

VISCOSIDAD DE SUSPENSIONES DE  
DIOLES Y FIBRAS ULTIMAS DE  
HENEQUEN

Manuel de J. Aguilar Vega y Carlos A. Cruz Ramos  
Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C.  
Departamento de Polimeros. División de Química.  
Apartado Postal 87  
Cordemex, Yuc., C.P. 97310  
M E X I C O

ABSTRACT

Experimental results of the changes occurring on the viscosity of -- suspensions of organic diols and henequen are presented. The henequen fibers contain high quantities of cellulose, and are hollow and flexible. All measurements were carried out in a Weissenberg Rheogoniometer -- using a cone and plate arrangement. Viscosity was measured as a function of shear rate, temperature and concentration of fibers inside the suspension with a maximum fiber concentration of 1% in volume. The experiments show that even at this low concentrations, there is a notorious increase on the apparent viscosity of the suspensions, which -- grows as the concentration of fibers increases. The behaviour of the fiber suspension is Non-Newtonian, especially at low shear rates. As -- the shear rate increases the apparent viscosity decreases. This effect -- is attributed to the rearrangement of fibers inside the fluid. The effect of temperature on the suspension can be fitted using an Arrhenius-type dependence. In general the characteristics of these suspensions are close to the -- general behaviour of other similar suspension systems.

SINOPSIS

Se presentan los resultados experimentales de los cambios que ocu -- rren en la viscosidad de suspensiones de fibras últimas de henequén -- en una mezcla de tres diferentes dioles orgánicos. Las fibras empleadas son huecas, tienen un elevado contenido de celulosa y se flexio -- nan con relativa facilidad. En el estudio se empleo un sistema de cono y plato en un Reogonió -- metro Weissenberg y se definieron como variables independientes la ta -- sa de corte ( $\dot{\gamma}$ ), la temperatura (T), y la concentración de fibras -- en las suspensiones, cuya fracción volumétrica no excedió del 1%. Se -- observó que aún en concentraciones bajas, hay un marcado aumento -- en la viscosidad relativa de las suspensiones, y este continua al au -- mentarse el contenido de la fibra. Por otra parte el comportamiento de las suspensiones de las fibras es

No-Newtoniano, sobre todo a tasas de corte bajas; conforme aumenta la tasa de corte, la viscosidad aparente disminuye. Este efecto probablemente se debe al reacomodo de las partículas dentro de la suspensión.

El cambio de la viscosidad con la temperatura se ajusta a una dependencia del tipo Arrhenius.

En general las características de flujo de este tipo de suspensiones -- son análogas a las que se han observado en sistemas similares.

## INTRODUCCION

La alternativa de producir materiales compuestos de poliuretanos y fibras últimas de henequén usando el proceso de Moldeo por Inyección Reactiva (RIM) se ha planteado con el fin de utilizar los subproductos derivados del henequén. Este tipo de procesamiento de polímeros por reacción in situ ha sido ampliamente estudiado (1), principalmente en la producción de poliuretanos dentro de un molde a partir de los monómeros líquidos, con lo que se reducen a un mínimo los consumos energéticos y se obtienen materiales en tiempos sumamente reducidos (2).

Se pretende que las fibras últimas de henequén actúen como refuerzo de la matriz de poliuretano. Esta variante se ha realizado con fibra de vidrio, demostrándose que se pueden mejorar las propiedades mecánicas del material (3). Sin embargo la introducción de un material sólido dentro de las corrientes de monómero líquido en el proceso RIM, produce una elevación marcada en la viscosidad e impide predecir -- las propiedades de flujo de las corrientes y, por tanto, ofrece dificultades adicionales para controlar el llenado del molde.

Los principales problemas encontrados son: a) las suspensiones concentradas de fibras presentan un comportamiento altamente No-Newtoniano, b) las propiedades de flujo de las suspensiones son sensibles a la orientación de las fibras en suspensión y, por ende, a la geometría del conducto por el que fluyen (4).

Los estudios de suspensiones de partículas basados en la teoría hidrodinámica predicen el comportamiento de suspensiones diluidas en fluidos Newtonianos (5-9). Sin embargo no logran predecir el comportamiento de suspensiones concentradas. El obstáculo más importante para desarrollar un modelo teórico adecuado para suspensiones concentradas, estriba en la dificultad para tomar en cuenta las interacciones de las partículas en el fluido más allá de las interacciones entre pares de ellas.

Debido a este problema se han desarrollado varias ecuaciones semiempíricas para predecir la viscosidad de suspensiones concentradas o moderadamente concentradas con parámetros ajustables que pueden determinarse experimentalmente. Así, se encuentran en la literatura la descripción de modelos para varios tipos de partículas (7,8).

Con objeto de caracterizar detalladamente, observar su comportamiento y encontrar las principales dificultades en su manejo, se decidió -- estudiar experimentalmente los cambios que ocurren en la viscosidad de uno de los monómeros, la mezcla de dióles, al agregarle diferentes concentraciones de fibras últimas de henequén, tomando en cuenta al

mismo tiempo los cambios que tienen lugar al variar la temperatura - y tasa de corte.

**PARTE EXPERIMENTAL**

La composición y propiedades de la mezcla de dioles usada para efectuar las mediciones de viscosidad se muestra en la Tabla 1. Esta consta de un diol de cadena larga Pluracol 497; un diol de cadena intermedia Pluracol 496, suministrados por Polioles S.A. y un diol de cadena corta 1,4 Butanodiol, suministrado por Polyscience Inc.

Las fibras últimas de henequén constituidas por microfibrillas, de celulosa, contienen trazas de hemicelulosa y lignina que no se pueden eliminar totalmente, cuando estas se obtienen a partir de una digestión alcalina de la fibra de henequén. Las características de las fibras últimas de henequén se reportan en la Tabla 2.

El procedimiento para preparar las suspensiones de fibra fue el siguiente: en primer lugar, las fibras últimas de henequén se secaron en una estufa de vacío, con el fin de eliminar la humedad contenida en ellas; en seguida las fibras se adicionaron a un volumen de 100 ml de mezcla de dioles previamente desgasada hasta conseguir una concentración en volumen del 1%. A partir de ésta se efectuaron diluciones para obtener suspensiones con concentraciones de 0,2, 0,4, 0,6 y 0,8 por ciento en volumen.

Las mediciones de viscosidad se efectuaron en un Reogoniómetro -- Weissenberg R-19 (Sangamo Ltd.). El Reogoniómetro consta de un sistema mecánico basado en un motor sincronizado con una caja de cambios, en el cual se pueden obtener hasta 60 diferentes tasas de corte, desde  $6 \times 10^{-5}$  hasta 47 rad/seg. Las mediciones de viscosidad para nuestras suspensiones se efectuaron con un sistema de cono y plato, que tiene un ángulo de 1.9 grados y un diámetro de 75 mm. Las tasas de corte elegidas fueron 3.4 hasta 429  $\text{seg.}^{-1}$ , con mediciones puntuales en aumentos de dos veces en cada medición.

para observar el efecto de la temperatura sobre la viscosidad de las suspensiones de fibra, se hicieron mediciones a tres diferentes temperaturas: 20, 40 y 60°C, para cada una de las concentraciones y tasas de corte mencionadas.

**TABLA I**

MEZCLA DE DIOLES COMPOSICION Y PROPIEDADES					
DIOLES	%W	Mn	Nº OH	n (cp)	
PLURACOL 496	80	425	265	75	
PLURACOL 497	5	1050	107	150	
BDO	15	90	1247	85	

TABLA 2

CARACTERISTICAS DE FIBRAS ULTIMAS DE HENEQUEN	
LONGITUD EQUIVALENTE MEDIA $l_e$ (mm.)	1.2844
DIAMETRO MEDIO $d$ (mm.)	0.0158
DENSIDAD APARENTE (gr/cc)	1.5500
RAZON ( $l_e/d$ )	81.30
POROSIDAD (%W)	40

## RESULTADOS Y DISCUSION

En un principio se pensó que sería sencillo preparar las suspensiones de fibra en la mezcla de dioles. Sin embargo, se presentaron problemas para mantener las fibras en suspensión debido a la tendencia que tienen las fibras de formar aglomerados, lo cual ocurre también en las fibras de vidrio (10); esto puede deberse en parte a cierta atracción electrostática aunque se ha mencionado en la literatura que existen varios tipos de fuerzas que mantienen unidas a las fibras (8), y son difíciles de separar unas de otras. Además, debido a que la densidad de las fibras es mayor que la del líquido que las contiene, estas tienden a sedimentarse por gravedad al eliminar la agitación. Para obtener un sistema homogéneo durante las pruebas de viscosidad las suspensiones de fibra se mantuvieron en agitación hasta el momento de transferirlas al Reogoniómetro.

La concentración máxima de fibras que puede agregarse a un volumen dado de la mezcla de dioles se ha calculado experimentalmente, siguiendo el método usado en otros experimentos con fibras que proponen correlaciones empíricas (12, 13 y 14). A partir de estos datos experimentales la concentración máxima de fibras últimas de henequén, en porcentaje en volumen, que puede agregarse a la mezcla de dioles es de 6% (15).

El comportamiento de los dioles con respecto a la tasa de corte es Newtoniano como lo muestra la Fig; es decir, la viscosidad aparente no cambia al variar la tasa de corte. En esta misma figura puede apreciarse el efecto que tiene la temperatura sobre la viscosidad de la mezcla de dioles; la viscosidad disminuye conforme aumenta la temperatura, siguiendo una ecuación del tipo Arrhenius.

$$\eta(T) = A \eta \exp E_{\eta} \quad (1)$$

Al agregar la fibra y formar la suspensión aún a concentraciones del orden del 0.2% hay un cambio drástico en la viscosidad de la mezcla--

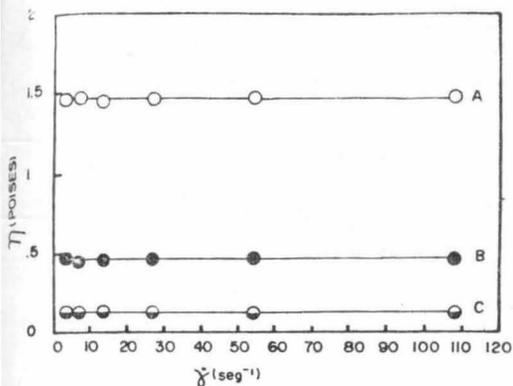


Fig. 1 Efecto de la tasa de corte ( $\dot{\gamma}$ ) sobre la viscosidad aparente de la mezcla de dioles: (A) a 20°C, (B) a 40°C, (C) a 60°C.

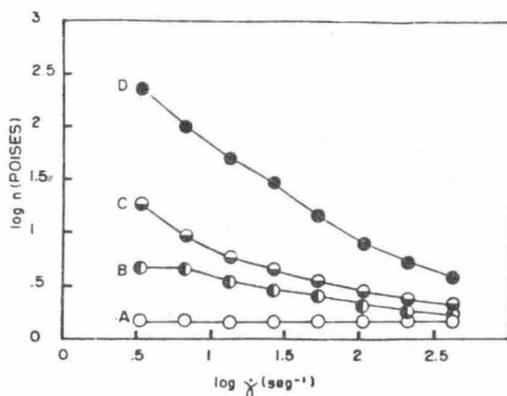


Fig. 2 Efecto de la tasa de corte sobre la viscosidad aparente de suspensiones de mezcla de dioles y fibras últimas de henqueñ (A) 0%v, (B) 0.2%v, (C) 0.6%, (D) 1%v.

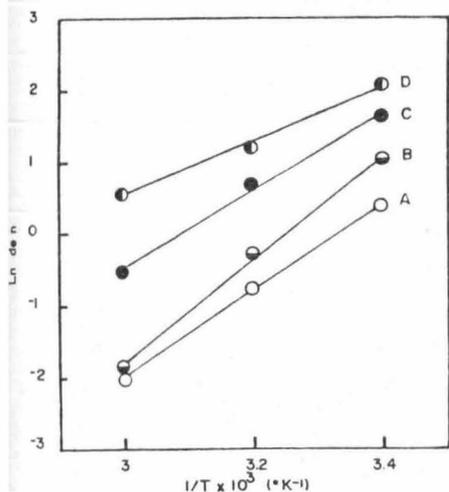


Fig. 3 Efecto de la temperatura sobre la viscosidad aparente de suspensiones de mezcla de dioles y fibras últimas de henqueñ; (A) 0%v, (B) 0.4%v; (C) 0.8%v; (D) 1%v.

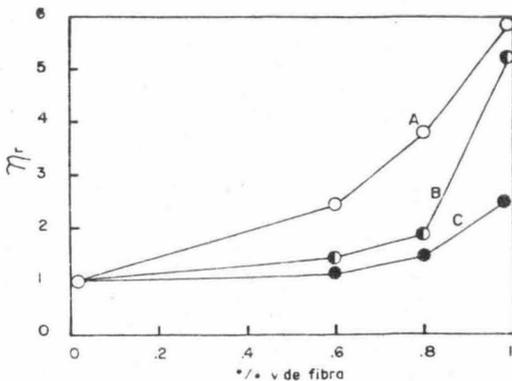


Fig. 4 Aumento de la viscosidad relativa con la concentración de fibras últimas de henqueñ; (A) 13  $\text{seg}^{-1}$ , (B) 108  $\text{seg}^{-1}$ , (C) 429  $\text{seg}^{-1}$ .

de dioles. Como puede observarse en la Fig. 2, la viscosidad aparente de las suspensiones presenta un comportamiento tixotrópico y marcadamente No-Newtoniano a tasas de corte bajas de 3 a 40  $\text{seg}^{-1}$  que tiende a ser menos pronunciado a tasas de corte altas, entre 50 y 400  $\text{seg}^{-1}$ . Este fenómeno, denominado "adelgazamiento viscoso", podría explicarse de la siguiente manera: dada la tendencia que las fibras tienden a aglutinarse a tasas de corte bajas, los aglomerados requieren de una mayor cantidad de esfuerzo para fluir y, por tanto, la viscosidad aparente de la suspensión aumenta en forma considerable; pero cuando la tasa de corte aumenta, los aglomerados se reacomodan y, al mismo tiempo las fibras tienden a alinearse con las líneas de flujo creadas dentro del fluido. En la misma Fig. 2 puede apreciarse como el comportamiento No-Newtoniano de las suspensiones aumenta conforme se incrementa la concentración de fibra y, además que este prevalece a diferencias de corte aún mayores al aumentar la concentración de fibra, el efecto de la temperatura sobre la viscosidad es muy similar para la mezcla con o sin fibra. Solo se observa una disminución de la viscosidad con la temperatura que puede expresarse con una ecuación del tipo Arrhenius, en donde la energía de activación viscosa ( $E_\eta$ ) cambia ligeramente y es menor conforme aumenta la concentración de fibra. Este fenómeno se ha observado en otras suspensiones y se atribuye a que las fibras actúan como pozos de calor, permitiendo que la energía de activación viscosa sea menor (16). La Fig. 3 ilustra este comportamiento.

El efecto que tiene un aumento en la concentración de fibras últimas de henequén sobre la viscosidad aparente de la suspensión se puede visualizar más fácilmente usando el término de viscosidad relativa ( $\eta_r$ ). la viscosidad relativa se define en este caso, como la razón de viscosidades de la mezcla, y se expresa de la forma siguiente:

$$\eta_r = \frac{\eta_a}{\eta_0}$$

donde ( $\eta_a$ ) es la viscosidad aparente de la suspensión de la mezcla de dioles y fibras últimas de henequén y ( $\eta_0$ ) es la viscosidad de la mez-

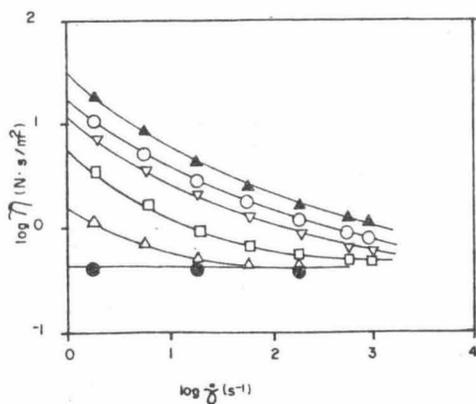


Fig. 5 Composición del comportamiento de suspensiones de fibras últimas de henequén con los datos obtenidos por Hansen en Indopola L100 con esferas de vidrio.

cla de dioles sin fibra. La expresión anterior nos permite conocer el orden de magnitud en el que cambia la viscosidad aparente de la mezcla de dioles cuando se le agregan las fibras últimas de henequén y, además, si existe alguna relación funcional entre esta magnitud y el aumento de la concentración de fibras en suspensión. La Fig. 4 muestra el aumento de la viscosidad relativa a diferentes tasas de corte conforme aumenta la concentración de fibra.

Por último la Fig. 5 muestra una comparación de nuestros datos con los obtenidos por otro autor (16). En este caso, se puede apreciar que la tendencia en el comportamiento de las suspensiones es la misma en los dos casos, a pesar de tratarse de suspensiones diferentes y de que las mediciones se realizaron en diferentes aparatos.

## CONCLUSIONES

En general podemos decir, que las suspensiones de fibras últimas de henequén tienen un comportamiento tixotrópico muy parecido a otras suspensiones de partículas. Las propiedades de flujo de la mezcla de dioles, de ser Newtonianas, cambian a un comportamiento No-Newtoniano al agregarse las fibras últimas de henequén, siendo éste más marcado a tasas de corte bajas y tendiendo a nivelarse a tasas de corte altas.

El aumento de la temperatura disminuye la viscosidad de las suspensiones. Esta disminución se puede calcular usando una expresión del tipo Arrhenius y conforme cambia la concentración se observan cambios de la energía de activación viscosa ( $E_{\eta}$ ) debidos posiblemente a la absorción de calor por las fibras.

## AGRADECIMIENTOS

El presente estudio se realizó bajo los auspicios del proyecto de Desarrollo Tecnológico IVT/QU/NAL/81/1655 del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. Los autores también manifiestan su agradecimiento a los Doctores Carlos Rangel Nafaile y Andres García Rejón por las facilidades otorgadas para hacer uso del Reogoniómetro Weissenberg.

## REFERENCIAS

- 1.- Sweeney M.F. "Introduction to Reaction Injection Molding", Technomic Pub., 1979.
- 2.- Chapman J.F., "Plast. Rubb. Process Appl!", V. 1, 239, (1983).
- 3.- Liedtka M.W., "Comunicación Directa Preimpresión".
- 4.- Maschemeyer R.O., C.T. Hill, "Advances in Chem, Series, No. 134, Filler & Reinforcement for Plastics", (1974).

- 5.- Batchelor G.K., "J. of Fluid Mech", V. 41, 545-70, 91970).
- 6.- Frankel N.A., A. Acrivos, "J. of Fluid Mech", V. 44, 65-78, (1970).
- 7.- Batchelor G.K., "J. of Fluid Mech", V. 46, 813-29, (1971).
- 8.- Utracki L.A., B. Fisa, "Pol. Comp.", V. 3, 193-211, 91982).
- 9.- Kamal M., M.E. Ryan, "Proc. IX Congress Rheology", V.1, 67-101 (1984).
- 10.- Coates P.D. y A.F. Johnson, "Plast. Rubb. Appl". V. 1, 239, (1983).
- 11.- Smith T.L., "Jour of Paint Tech", V. 44, No. 575, 71-79, (1972).
- 12.- Milweski J.V., "Handbook of Fillers & Reinforcement for Plastics" Ch. 4, 66-78, (1978). Van Nostrand Reinhold.
- 13.- Nielsen L.E., "Predicting the Properties of Mixtures", Ch. 3, 53-55 (1978).
- 14.- Cross M. et al, "Pol. Mat. Sci. & Eng. V. 49, 531-35, (1983).
- 15.- Cruz-ramos et al, "Evaluaciones Fisico-Mecánicas de la Fibra del Henequén para su Utilización en Materiales Compuestos", Reporte Interno CICY, Junio (1985).
- 16.- Han C.D., "Multiphase flow in Polymer Processing", Cap. 3, Academic Press, (1981).