

# COMPORTAMENT REOLÒGIC D'ADITIUS DEPRESSORS DEL PUNT DE CONGELACIÓ.

Marc Barracó i Serra (\*)  
Màrius Gorchs i Altarriba (\*)

Quaderns  
d'enginyeria

4(1983)1 p. 149-154

## INTRODUCCIO.

Les propietats dels olis industrials es veuen modificades, notablement, per la quantitat i naturalesa dels aditius incorporats.

Les condicions exigides en les seves prestacions són, cada cop, més extremes, la qual cosa fa que s'hagi d'esbrinar, acuradament, l'elecció dels esmentats aditius en el camp de llurs propietats físiques i químiques.

El comportament reològic de la barreja: oli-base i aditiu és, també, diferent en cada cas.

Es parla, correntment, de dos tipus, distints, d'aditius:

- Aditius inorgànics. Són, generalment, formes del carboni (grafit per exemple) i òxids de molibdè o elements semblants.

Les barrees per a concentracions baixes no presenten característiques no-newtonianes apreciables, ajustant-se prou bé als models teòrics enunciats a la Mecànica de Fluids.

- Aditius sintètics. Són els de tipus orgànic. Els compostos més emprats són els productes obtinguts per un procés de polimerització parcial.

En aquest cas les propietats reològiques ja no són concordants amb les d'un fluid newtonià i el comportament de la barreja és funció de la concentració d'aditiu i de les condicions ambientals (pressió i temperatura, fonamentalment).

Una de les aplicacions més àmpliament feta és la de cercar un comportament vàlid de l'oli i el paquet d'aditius per a temperatures de funcionament extremes. Això comporta, normalment, una pèrdua de les propietats newtonianes, però, cal pensar que el que més importa, en aquests casos, és l'existència de certa consistència viscosa per a temperatures molt altes o molt baixes.

Aquest treball presenta el comportament reològic d'un aditiu orgànic depressor del punt de congelació. L'aditiu tractat és un copolímer de metacrilat.

## DESCRIPCIO DELS COPOLIMERS.

Els copolímers són el resultat de la polimerització de dos tipus diferents de monòmers (heteropolímers) o del mateix polímer (homopolímer).

El resultat de la polimerització és funció de les quantitats i tipus de monòmers i de llurs reactivitats.

Els copolímers de l'acid metacrílic, i el més utilitzat el metacrilat de metil, s'obté per polimerització per radicals lliures. Aquest procés necessita petites quantitats de monòmers inicials, creixent part de les cadenes polimèriques quedant en forma de monòmer la resta.

La viscositat del medi de la reacció pot impedir el procés normal de polimerització, havent-la de disminuir augmentant la temperatura, per tal de facilitar el naixement de cadenes polimèriques per la incorporació de monòmers i concloure la reacció.

La polimerització dels metacrilats es controla fins compostos intermedis, que presenten consistència de xa-

(\*) Mecànica de Fluidos. E.T.S.E.I. Barcelona.

rop, essent els productes finals de la polimerització de consistència sòlida-elàstica (les varietats finals són conegudes com plexiglas, lucita o perpex).



### CONTRIBUCIÓ.

Per tal de determinar les característiques reològiques d'un depressor del punt de congelació s'han efectuat assaigs utilitzant un concentrat de copolímer de metacrilat en dissolució d'un oli base neutre de baixa viscositat.

Les propietats del fluid emprat han estat:

- Densitat a 15°C.,.....0,90.
- Punt d'inflamació (ASTM).....198,8°C.
- Punt de fluidesa (ASTM).....-6,6°C.
- Color (ASTM).....3.
- Nombre de neutralització (ASTM).....0,2

Aquestes proves han estat realitzades al Laboratori de Reologia de la Càtedra de Mecànica de Fluids de l'ETSEIB, havent consistit en:

- Traçat de reogrames: s'ha fet ús de la instal·lació de viscosimetria de con-plat, tipus Ferranti-Shirley, tot grafiant els resultats mitjançant l'enregistrador XY incorporat.

Les temperatures escollides per a comprovar la variació reogràmica amb la temperatura han estat:

- 13,5°C., -9°C., -6,5°C., -4°C., -1°C., 4°C., 8,5°C., 24°C., 30°C., 45°C., 55°C., 65°C., 75°C., 80°C., 100°C., 163,5°C. i 182°C.

Aquestes temperatures han estat aconseguïdes i mantingudes durant els assaigs amb el sistema de termostatació i criostatació del sistema de viscosimetria.

- Traçat de tixogrames: s'han determinat en condicions anàlogues a les dels reogrames per a les temperatures: -13°C., -11,5°C., -5°C., -0,5°C., 4°C., 9,5°C., 19°C., 30°C., 45°C., 60°C., 75°C., 90°C. i 100°C.

El propòsit d'obtenir resultats per a temperatures més baixes de les indicades no s'ha pogut realitzar per les dificultats en evitar la condensació de l'humitat ambient sobre el plat del viscosímetre.

### CARACTERITZACIÓ REOGRÀMICA.

La inspecció dels reogrames i de les seves aproximacions per polinomis ortogonals, fetes per micro-ordinador, mostren les propietats d'un fluid pseudoplàstic per a baixes temperatures minvant aquest comportament en augmentar la temperatura per a arribar a assolir una característica, sensiblement, newtoniana a les temperatures més altes

Aquest comportament complex s'ha quantificat de dues formes:

a) Per paràmetres reogràmics. De tots els possibles s'ha definit l'índex logarítmic de pseudoplàsticitat (I.L.P.):

$$I.L.P. = \log \left| 1 / \frac{d^2 z}{d \dot{\theta}^2} \right|$$

Els valors calculats de l'(I.L.P.), ajustats per polinomis ortogonals, ha produït, amb error d'aproximació petit i prescindint dels punts corresponents a les dues temperatures més altes -que presenten un comportament anòmal- una llei lineal definida per:

$$I.L.P. = 1,86 \cdot 10^{-2} T + 1,12$$

b) Per l'equació reogràmica. De l'examen de les equacions definidores dels diferents comportaments reològics, els més utilitzats per a fluids pseudoplàstics són:

- llei d'Oswald:  $\dot{\theta} = K \cdot z^n$

- llei de Steiger-Ory:  $\dot{\theta} = K_1 \cdot z^3 + K_2 \cdot z$

- llei d'Ellis:  $\dot{\theta} = K_1 \cdot z^n + K_2 \cdot z$

Aquesta darrera llei, que és generalització de les anteriors, coincideix amb l'equació de Newton per a  $K_1=0$  i coincideix, també amb la d'Oswald per a  $K_2=0$ , essent coincident amb la de Steiger-Ory si  $n=3$ . En el cas present es proposa com model teòric una simplificació de la llei d'Ellis del tipus:

$$\dot{\theta} = K_1 \cdot \dot{\gamma}^2 + K_2 \cdot \dot{\gamma}$$

on  $K_1$  i  $K_2$  són el primer i segon coeficient de fluidesa respectivament.

La variació d'aquests coeficients amb la temperatura s'adjunta, ajustada, prescindint dels punts corresponents a les temperatures més elevades per apartar-se del traçat general de la resta.

#### CARACTERITZACIÓ TIXOTRÒPICA.

S'han representat els tixogrames, ajustant les seves corbes definitòries per expressions quadràtiques en dues sèries (temperatures superiors o inferiors a  $9,5^\circ \text{C}$ ).

Es detecta un comportament reopèctic per a temperatures baixes, essent tixotròpic per a les altes, tot produint-se el canvi, aproximadament, a l'esmentada temperatura de  $9,5^\circ \text{C}$ .

La quantificació d'aquesta evolució es fa manifesta mitjançant l'anomenat índex d'acceleració tixotròpica (I.A.T.):

$$\text{I.A.T.} = \frac{d^2\dot{\gamma}}{dt^2}$$

Els valors  $< 0$  indiquen el comportament reopèctic identificant-se el comportament tixotròpic per a la resta de valors.

#### CONCLUSIONS GENERALS.

L'aditiu sintètic experimentat manifesta una zona vàlida d'utilització per a temperatures inferiors a les usuals perdent, però, les seves condicions de fluid quasi-newtonià que mostra a temperatures elevades. Les característiques de tixotropia analitzades indiquen un canvi de comportament de reopèctic a tixotròpic en passar de temperatures d'utilització altes fins les prestacions de temperatures baixes. Varia, doncs, la seva característica tixotròpica.

#### INDEX DE GRAFICS.

- fig. 1: Reogrames, ajustats, de l'aditiu al llarg de la gamma de temperatures d'assaig.
- fig. 2: Representació, detallada, de reogrames fets a altes temperatures (de  $45^\circ \text{C}$ . fins  $182^\circ \text{C}$ ).
- fig. 3: Variació, ajustada, del paràmetre I.L.P. amb la temperatura.
- fig. 4: Variació, en funció de la temperatura, dels coeficients de fluidesa.
- fig. 5: Representació, ajustada, de tixogrames per a temperatures baixes (de  $-11,5^\circ \text{C}$ . fins  $9,5^\circ \text{C}$ ).
- fig. 6: Representació, ajustada, de tixogrames fets a temperatures altes ( $9,5^\circ \text{C}$ ).
- fig. 7: Variació de l'índex I.A.T. en funció de la temperatura prèvia una aproximació polinòmica.

#### BIBLIOGRAFIA.

- Allinger i Col. "Química Orgànica". Ed. Reverté. 1974.
- Barracó, M. "Comportament de certs lubricants líquids aplicats a tecnologies espacials" IX Setmana de l'Astronàutica. Barcelona. 1981. (en premsa).
- Càtedra de Mecànica de Fluids E.T.S.E.I.B. "Curs de Reologia". Barcelona 1981. (publicació interna).
- Eirich, F. "Rheology: Theory and applications". Prentice-Hall. Londres. 1967.
- Frederickson. "Principles and applications of Rheology". Prentice-Hall. Londres. 1964.
- Mundi Crespo. "Los lubricantes y sus aplicaciones". Interciencia. 1972.
- Persoz. "Introduction a l'etude de la Rheologie". Dunod. París. 1960.
- Reiner, M. "Rheologie theorique". Dunod. París. 1965.

AGRAIMENTS.

- A la Catedra de Mecanica de Fluids de l'ETSEIB i, molt especialment a A. Manich, E. Codina i J. Gallés, per la col.laboració en la realització de reogrames i tixogrames i l'anàlisi dels resultats obtinguts.
- A la Catedra de Físico-Química de la Facultat de Farmàcia de la U.B. pel seu assessorament químic i ajut en la realització experimental.
- A la Catedra de Mecanica de l'ETSEIB per la seva cooperació en el tractament de resultats per microordinador.
- A l'empresa Brugarolas, S.A. i, especialment a J.M. Albiñana pel subministre de l'aditiu d'assaig i l'assessorament general sobre el comportament dels esmentats compostos per variació de les condicions d'ús.

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} + \frac{E_a}{RT_0 T}$$

Fig.1

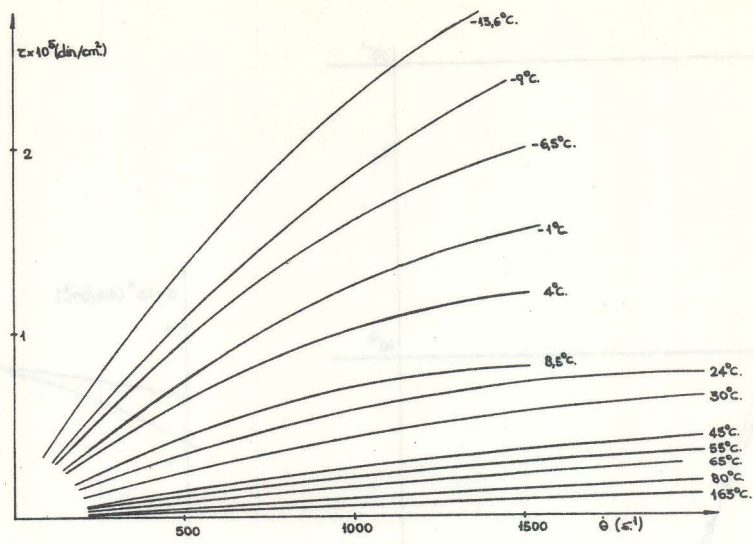


Fig.2

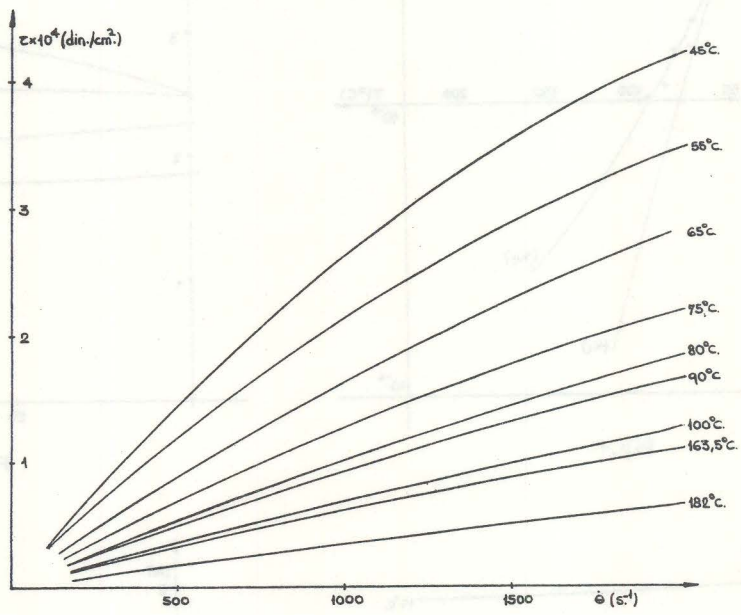
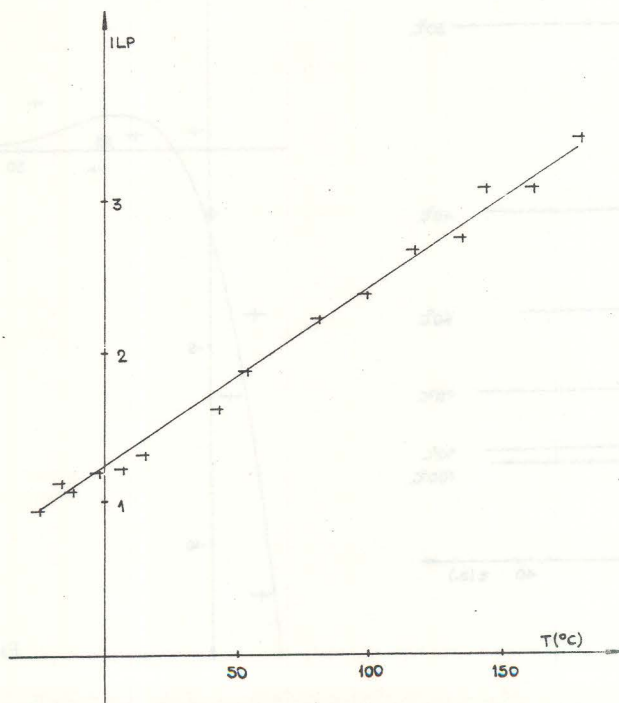


Fig.3



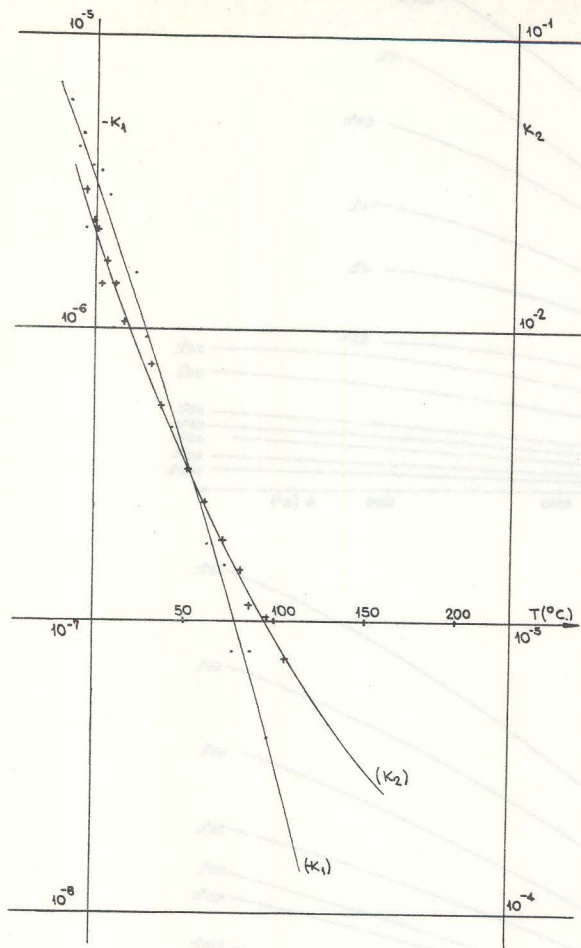


Fig.4

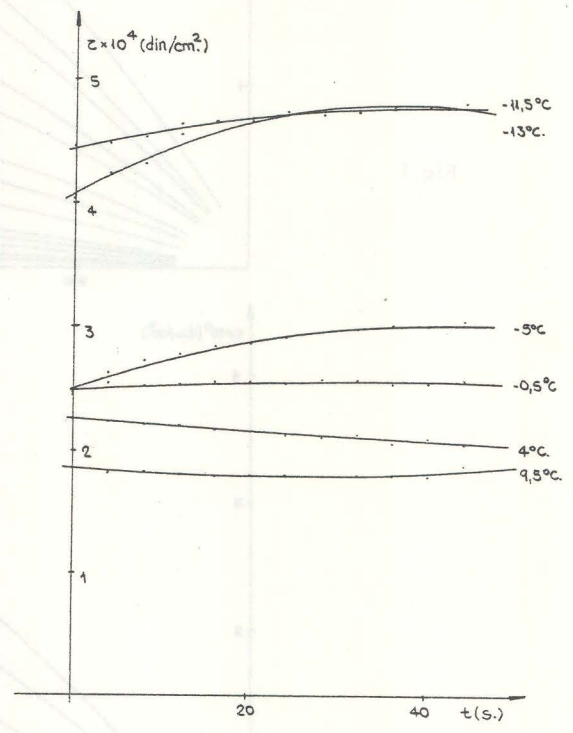


Fig.5

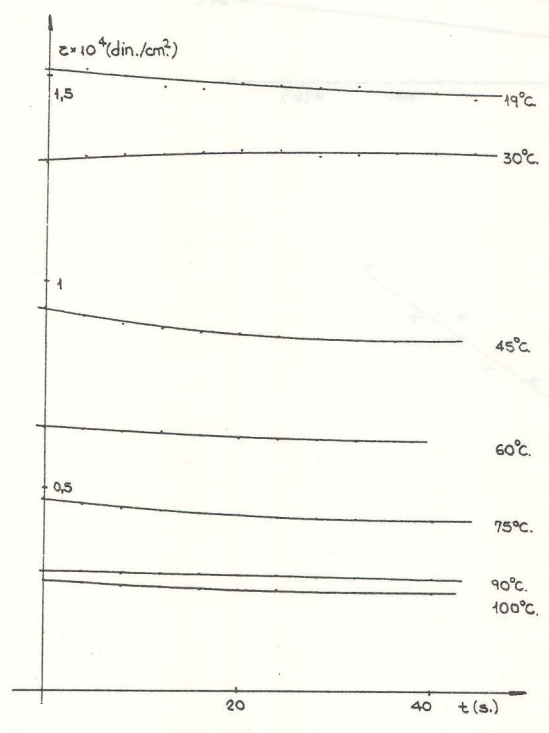


Fig.6

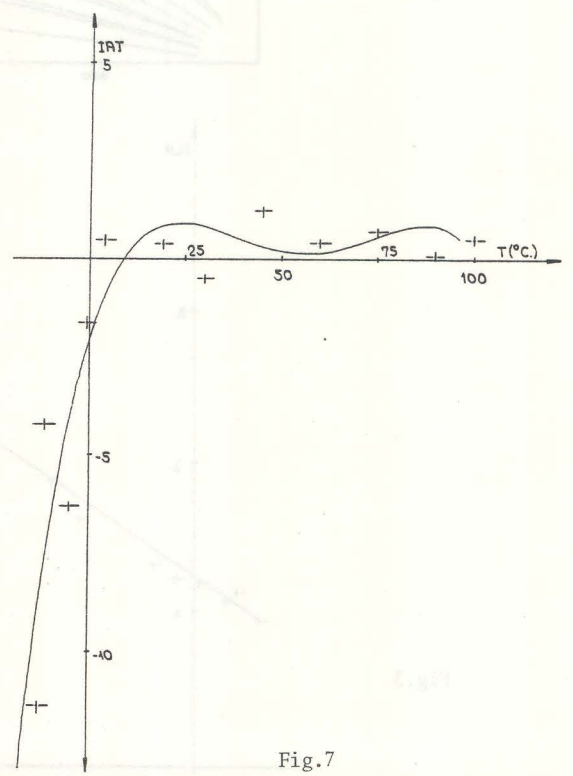


Fig.7