



REOLOGÍA DE POLÍMEROS: PARTE 1. NOCIONES BÁSICAS Y MODELOS REOLÓGICOS

Fernando G. Torres

*Polymer Engineering Research Laboratory, UMIST,
Manchester, M60 1QD, United Kingdom*

1. INTRODUCCIÓN

La reología estudia los fenómenos relacionados con la deformación de los materiales. "Reo" ($\rho\epsilon\omega$) en griego significa fluir. En general, todos los cuerpos sufren deformaciones, y por lo tanto fluyen al ser sometidos a un esfuerzo mecánico. Algunos de estos tipos de deformación son fácilmente perceptibles e identificables, por ejemplo, en el caso de cuerpos en estado líquido o semi-líquido, tales como el agua, la miel, el aceite, etc. Los cuerpos sólidos no muestran la deformación de la misma manera, sin embargo, hay evidencia de que dichos cuerpos también fluyen, por ejemplo, el vidrio, las rocas, etc. Lo que varía en estos casos es la escala de tiempo en que estos cambios ocurren.

En numerosas industrias químicas, tales como la industria de alimentos, la industria de los polímeros, pinturas, etc., es de gran importancia poseer una descripción adecuada del comportamiento reológico del material a procesar. Es decir, es necesario saber cómo se va a deformar el material al ser sometido a esfuerzos mecánicos y térmicos.

La relación entre esfuerzos mecánicos y deformaciones, así como velocidades de deformación, está dada generalmente por ecuaciones

constitutivas. Dichas ecuaciones constitutivas pueden estar basadas en teorías moleculares o en la mecánica del medio continuo.

La estructura de los polímeros les confiere propiedades reológicas especiales, lo cual hace complejo el análisis y descripción de las mismas.

En general, se considera a los polímeros fundidos y a las soluciones poliméricas como fluidos no Newtonianos, ya que no siguen la ley de Newton de los fluidos viscosos, la cual está dada por:

$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma} \quad (1)$$

donde:

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial u}{\partial y} \quad (2)$$

es la velocidad de deformación por corte (para un flujo unidireccional). τ es el esfuerzo de corte en el fluido, u es la velocidad del fluido y μ es la viscosidad del fluido.

Importantes conceptos físicos y químicos han sido desarrollados para explicar el comportamiento de los materiales poliméricos en el estado de fluidez. Algunos de estos conceptos tales como los enmarañamientos y la teoría de reptación son revisados en la siguiente sección.

Para analizar y entender la reología de los materiales poliméricos es necesario revisar algunas nociones básicas:

- **Esfuerzo:** es la relación entre fuerza y área de aplicación de la misma.
- **Deformación:** la deformación puede definirse en su forma más simple, como el cambio de dimensión de un elemento, respecto de su dimensión inicial.
- **Velocidad de deformación:** es la rapidez con la que se produce la deformación, y puede expresarse como la derivada de la función (tensor) de deformación. Dependiendo del tipo de flujo, puede ser por corte o extensional.

- Tipos de flujo: los tipos de fuerzas actuando sobre un elemento de fluido, que pueden ser normales o de corte, determinan el tipo de flujo, el cual puede ser extensional (elongacional) o por corte, respectivamente.
- Viscosidad: la viscosidad es la relación entre el esfuerzo y la velocidad de deformación. Dependiendo del tipo de flujo, la viscosidad puede ser extensional o por corte.

Descripciones y definiciones más complejas de los conceptos mencionados anteriormente pueden encontrarse en los tratados que cubren la mecánica de los medios continuos [1].

2. Modelos reológicos

2.1 Generalidades

Los siguientes modelos son frecuentemente usados para predecir la viscosidad de los fluidos no Newtonianos [1, 3, 4].

A) Ley de potencia (Ostwald and de Waele)

La ley de potencia es uno de los modelos más conocidos para expresar el comportamiento no-Newtoniano de los polímeros fundidos. La ley de potencia en su forma básica, relaciona el esfuerzo de corte en el fluido con la velocidad de deformación de la siguiente manera:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (3)$$

donde: τ es el esfuerzo cortante, K es una constante del material llamada factor de consistencia, $\dot{\gamma}$ es la velocidad de deformación, y n es el exponente de la ley de potencia. La viscosidad del fluido puede ser expresada entonces como:

$$\mu = K \cdot (\dot{\gamma})^{n-1} \quad (4)$$

donde μ es la viscosidad aparente del fluido a una velocidad de deformación (por corte) específica. Para evitar problemas dimensionales, la ley de potencia se puede expresar de la siguiente forma:

$$\mu = \mu_0 \cdot \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0} \right)^{n-1} \quad (5)$$

donde μ_0 es la viscosidad del fluido a una velocidad de deformación de referencia, $\dot{\gamma}_0$, como n es menor que 1, $n-1$ es negativo. Para evitar singularidades, la ley de potencia se suele usar en su forma truncada, es decir, para velocidades de deformación menores a la de referencia, la viscosidad toma un valor constante. Esta arbitrariedad representa cualitativamente el comportamiento real de varios polímeros fundidos.

B) Modelo de Carreau

El modelo constitutivo de Carreau está representado por la siguiente ecuación:

$$\mu = A / (1 + B \dot{\gamma})^C \quad (6)$$

donde A , B y C son constantes, A describe la viscosidad del fluido a una velocidad de deformación igual a cero. B es la velocidad de transición recíproca, y C es la pendiente de la curva de viscosidad cuando $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$. El espectro de aplicación de este modelo es más amplio que el de la ley de potencia.

C) Modelo de Bingham (Herschey-Bulkley)

Este modelo describe el comportamiento de fluidos tales como la salsa de tomate (ketchup) y algunos polímeros, especialmente los elastómeros, en los cuales es necesario vencer un esfuerzo inicial, o de fluencia, antes de que se produzca movimiento. Estos fluidos son llamados fluidos de Bingham. Para esfuerzos por debajo del esfuerzo de fluencia requerido para iniciar el movimiento τ_0 , no se observa deformación aparente en el fluido. El esfuerzo cortante y la viscosidad en un fluido de Bingham están dados por:

$$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n \quad (7)$$

$$\mu = (\tau - \tau_0) / \dot{\gamma} \quad (8)$$

D) Función universal de Vinogradov y Malkin

Este modelo es una función regresiva de la viscosidad normalizada (μ/μ_o), la cual es dibujada en función de una velocidad de deformación normalizada ($\dot{\gamma}\mu_o$). Es independiente de la temperatura, presión y de la estructura del material. La viscosidad está dada por:

$$\mu(\dot{\gamma}) = \mu_o / (1 + A_1 (\mu_o \dot{\gamma})^\alpha + A_2 (\mu_o \dot{\gamma})^{2\alpha}) \quad (9)$$

donde μ_o es la viscosidad a la velocidad de deformación cero, $A_1 = 1,386 \times 10^{-2}$, $A_2 = 1,462 \times 10^{-3}$, $\alpha = 0,355$.

Efecto de la temperatura sobre la viscosidad

a) Ley de Andrade

La ley de Andrade es una expresión de tipo Arrhenius que permite predecir la variación de la viscosidad en función de la temperatura (T). La ley de Andrade para viscosidades está dada por:

$$\mu = \mu_o e^{E/R(1/T_o - 1/T)} \quad (10)$$

donde μ_o es la viscosidad a la temperatura de referencia T_o , E es la energía de activación, R es la constante de Rydberg. Esta ecuación es recomendable para temperaturas por encima de $T_g + 100$ °C, donde T_g es la temperatura de transición vítrea del polímero.

b) Relación de Williams, Landel y Ferry (WLF)

Williams, Landel y Ferry (WLF) [2, 3], propusieron una relación empírica que permite estimar el cambio en las propiedades físicas de un polímero en intervalos de temperaturas entre T_g y $T_g + 100$ °C [1]. Ciertas propiedades, tales como volumen específico y viscosidad, pueden ser estimadas a varias temperaturas usando la relación WLF, en función del valor de las respectivas propiedades a una temperatura de referencia y de un factor de desplazamiento (a_T), el cual está dado por:

$$\log a_i = \log (\mu(T) / \mu(T_g)) = - (C_1 (T - T_g) / (C_2 + (T - T_g))) \quad (11)$$

donde C_1 , C_2 son constantes del material, y T es la temperatura del polímero.

Efecto de la presión sobre la viscosidad

Michaeli [4] propone el uso de relaciones tipo Arrhenius (eq. 12) y tipo WLF (eq. 13) para evaluar el efecto de la presión sobre la viscosidad de un fluido polimérico:

$$\mu (T, p) = A e^{B/T} e^{\gamma p} \quad (12)$$

$$T_g (p) = T_g (p_0) + \xi p \quad (13)$$

donde A , B , γ son constantes y T y p son la temperatura y presión del fluido, respectivamente. T_g es la temperatura de transición vítrea del polímero a las presiones p y p_0 (atmosférica), y ξ es la pendiente obtenida del gráfico p - V - T del material. Para mayor información sobre las ecuaciones 12 y 13, y su uso en el diseño de equipos para el procesamiento de polímeros, el lector debe consultar la referencia [4].

2.2 Modelos moleculares

2.2.1 Teoría molecular de la viscosidad de los líquidos (Teoría de Eyring)

Glasstone, Laidler y Eyring [5] fueron los primeros en proponer una teoría de la viscosidad basada en la mecánica estadística. Esta teoría sirve para describir el transporte de la viscosidad en los líquidos compuestos de moléculas pequeñas. Las moléculas están representadas como esferas unidas por fuerzas de van der Waals. Se asume movimiento Browniano de las moléculas, con una frecuencia igual a la de un oscilador armónico de energía $k_b T$, la cual está dada por:

$$v_b = k_b T/h \quad (14)$$

donde k_b y h son las constantes de Boltzmann y Planck, respectivamente.

Eyring, *et al.* [5], propusieron que las moléculas se transportan aleatoriamente por difusión a través del líquido, cambiando de posiciones relativas, tal como se puede apreciar en la Fig. 1.

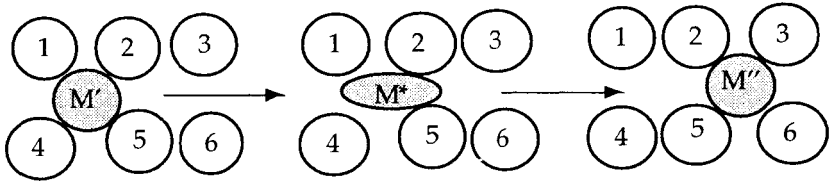


Figura 1: Difusión molecular en líquidos (adaptado de [1]).

2.2.2 Dependencia del peso molecular

Se ha determinado experimentalmente [1, 3, 6, 7, 8, 9] que la viscosidad de un líquido polimérico depende de la masa molecular del mismo (Fig. 2). Para polímeros de bajo peso molecular, es decir, menor a un peso molecular crítico (M_c), la viscosidad aumenta linealmente con el peso molecular. En este caso, se considera que estos fluidos se comportan casi como fluidos Newtonianos. Para polímeros con un peso molecular superior al valor crítico (M_c), esta dependencia puede expresarse de la siguiente forma [3]:

$$\mu = K M_w^{3.4} \quad (15)$$

donde K es una constante, M_w es el peso molecular promedio y μ es la viscosidad del fluido.

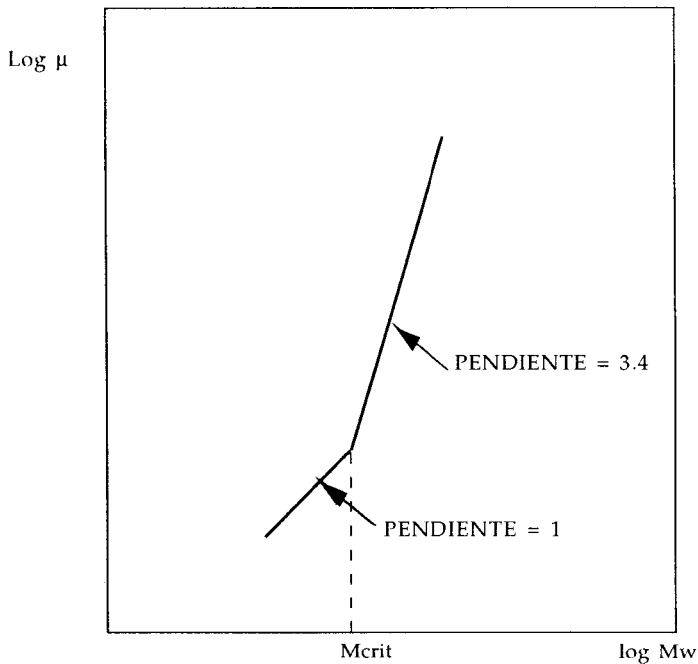


Figura 2: Dependencia del peso molecular en la viscosidad.

2.2.3 Modelos tipo mancuerna (*dumb-bell*)* [10]

Una de las formas más simples de representar las moléculas poliméricas es mediante el uso de modelos tipo mancuerna. En éstos, las moléculas se representan por esferas conectadas por barras (modelo rígido) o resortes (modelo elástico) (Fig. 3). Se asume que las moléculas están inmersas en un medio viscoso. Además, se asume que las fuerzas de arrastre del medio viscoso están concentradas en las esferas, y que las fuerzas entrópicas tienden a mantener la molécula en su posición original (conformación estadística más probable), resultando en que la dirección del vector de fuerza coincide con la dirección del vector fin-fin del segmento.

* El término mancuerna (*dumb-bell*) es usado debido a la similitud que presentan el modelo molecular y las pesas usadas para ejercitar los músculos, especialmente los de los brazos.

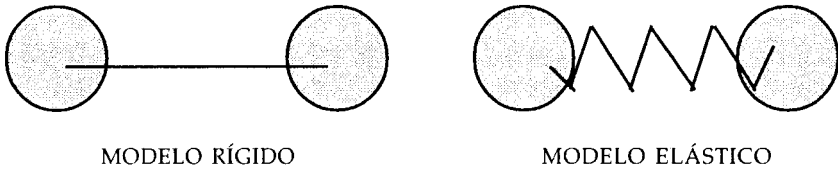


Fig. 3. Modelos tipo "mancuerna" (dumb-bell).

Uno de los modelos de mancuernas más usados es el modelo de Rouse. Este describe la dinámica de las moléculas en un polímero fundido sin entrecruzamientos físicos.

2.2.4 Teoría de Bueche y entrecruzamientos físicos o enmarañamientos

Los enmarañamientos (entanglements) son uniones físicas temporales entre las cadenas. En el caso de polímeros sólidos elastómeros y termoendurecibles, las uniones entre las cadenas son de naturaleza química y suelen llamarse entrecruzamientos (crosslinks).

Diferentes tipos de enmarañamientos pueden formarse por movimiento Browniano, y éstos se crean y destruyen durante el flujo del material. La Fig. 4 muestra dos moléculas M1 y M2 enmarañadas en un punto E.

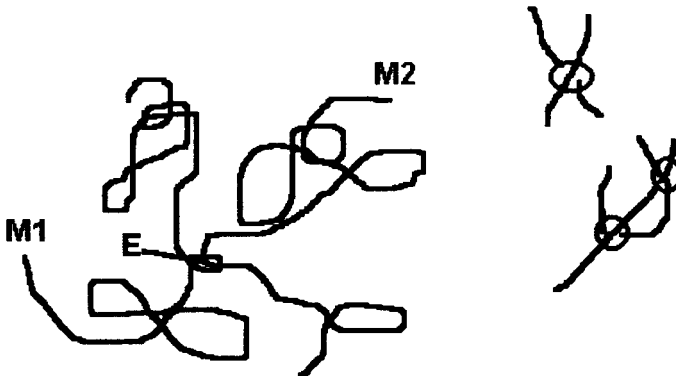


Figura 4: Enmarañamientos o entrecruzamientos físicos (entanglements) (adaptado de [9]).

Bueche definió un factor de fricción molecular, que es un concepto sumamente útil para expresar la función de los enmarañamientos en el flujo de las sustancias poliméricas [11]. El factor de fricción molecular (N^*f_0) se define como la fuerza necesaria para jalar una molécula enmarañada con una velocidad unitaria. De esta forma se expresa que los enmarañamientos producen una fricción adicional entre las moléculas, imponiendo resistencia al movimiento.

Otro concepto interesante definido por Bueche es el factor de deslizamiento (s). Al jalar una molécula enmarañada con otras moléculas, éstas se moverán a velocidades menores a la de la molécula original (primitiva). Esto se debe a que se producen deslizamientos en las uniones entre las moléculas, debido a que éstas no están completamente fijas. El factor de fricción molecular es la relación entre la velocidad de las moléculas conectadas y la velocidad de la molécula primitiva. Puede tomar un valor entre 0 y 1 [11].

2.2.5 *Reptación de moléculas poliméricas*

Para explicar el comportamiento reológico de las soluciones poliméricas concentradas, es decir, de aquellas en las que las uniones entre las moléculas determinan la reología del polímero, se han propuesto las teorías de redes. Estas permiten modelar sustancias en las que la interacción entre las moléculas es sumamente importante en el comportamiento del material.

Como se ha mencionado anteriormente, Bueche propuso la idea de enmarañamientos (entanglements), para explicar los enlaces temporales entre las moléculas poliméricas, los cuales producen una fuerza adicional de fricción entre las moléculas al producirse movimiento relativo. Edwards introdujo en 1967 una idea un tanto diferente de los enmarañamientos. La presencia de enmarañamientos en una red de cadenas poliméricas es equivalente a un número reducido de configuraciones de las cadenas individuales, las cuales están encasilladas por las otras cadenas (Fig. 5.a). Los enmarañamientos forman una red de obstáculos para la "cadena primitiva", es decir, aquella cadena en la configuración definida como primitiva. La cadena primitiva define un eje curvilíneo, el cual está rodeado por un "tubo" (Fig. 5.b). Este tubo representa el efecto de encasillamiento en un sistema enmarañado [12, 13].

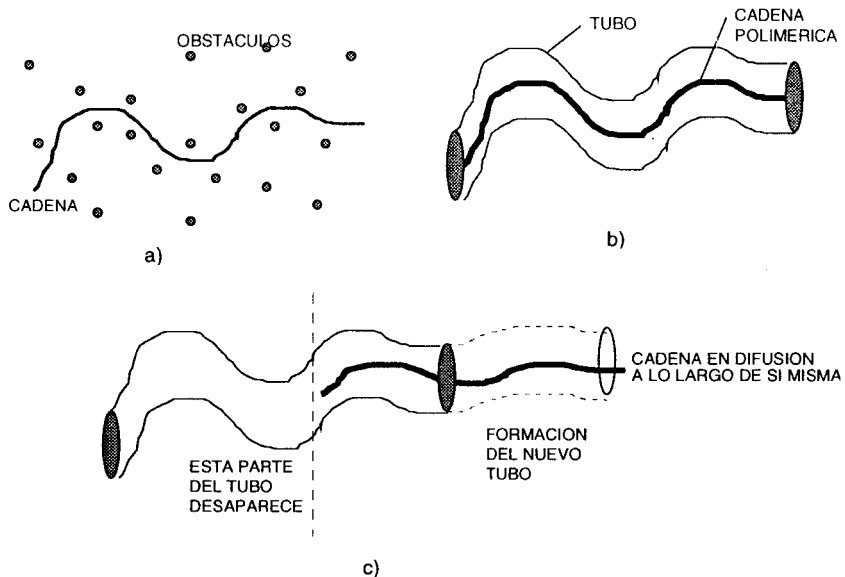


Figura 5: Reptación de moléculas poliméricas (adaptado de [9]).

Usando el concepto del tubo definido por Edwards, De Gennes propuso las bases del movimiento de las cadenas poliméricas en un sistema enmarañado. Dado que una solución polimérica es al fin y al cabo un líquido, es razonable pensar que las cadenas poliméricas deben poder moverse por difusión distancias considerables. De Gennes llamó a este tipo de movimiento “reptación” por su similitud con el movimiento de los reptiles [14]. De manera simplificada, las cadenas se mueven por difusión longitudinalmente a lo largo del tubo (Fig. 5.c), es decir, reptan a lo largo del tubo. Los tubos se crean y destruyen aleatoriamente durante este proceso. Doi [15] propone la siguiente definición para el movimiento de reptación: “El polímero (la cadena) usa el grado de libertad en su extremo para cambiar su configuración gradualmente durante su movimiento a lo largo de sí mismo”.

2.2.6 Otros modelos

Un modelo molecular que ha tenido mucha aceptación recientemente es el modelo tipo “pom-pom”, propuesto por Tom McLeish de la

universidad de Leeds, UK [16]. Este modelo presenta una buena descripción de la reología de los polímeros ramificados fundidos, tales como el polietileno de baja densidad (LDPE), en flujos por corte y extensionales.

Por otro lado, Torres [9, 17] extendió un modelo propuesto originalmente por Bush [18]. Este modelo está basado en el transporte convectivo de la función de orientación de las cadenas poliméricas. De esta forma, la morfología del polímero a escala microscópica determina sus propiedades reológicas a escala macroscópica.

2.3 Modelos mecánicos viscoelásticos

Los modelos mecánicos están basados en la mecánica del medio continuo y las ecuaciones presentan funciones de los tensores de esfuerzo, deformación y velocidad de deformación.

2.3.1 Modelos de fluidos newtonianos generalizados [1]

Este tipo de modelos consiste en una generalización de la ley de Newton de los fluidos viscosos. Para tomar en cuenta los efectos viscoelásticos, se introduce en los modelos derivadas de varios grados del tensor de velocidad de deformación. Uno de los modelos más comunes es el del fluido de segundo orden:

$$\sigma = -p' \delta + 2\mu \dot{\epsilon} + \lambda_1 \frac{\partial \dot{\epsilon}}{\partial t} + \lambda_2 \dot{\epsilon} \cdot \dot{\epsilon} \quad (16)$$

donde σ es el tensor de esfuerzos, p' es la presión en el fluido, μ es la viscosidad y $\dot{\epsilon}$ es el tensor de velocidad de deformación.

2.3.2 Modelos diferenciales

Este tipo de modelos incluye derivadas del tensor de esfuerzos en las ecuaciones. Generalmente se les considera más completos que los fluidos newtonianos generalizados, y más simples de usar numéricamente (en simulaciones de flujos complejos) que los modelos integrales. Los modelos de este tipo más importantes han sido propuestos por: De Witt (1955), Oldroyd (1958), y White y Metzner (1963) [1, 7]. Otros

modelos diferenciales como los de Giesekus y Phan-Tien y Tanner están basados en teorías moleculares y de redes, y por lo tanto no pueden ser considerados como modelos puramente mecánicos [1, 7, 19, 20]

2.3.3 Modelos integrales

Los modelos viscoelásticos incluyen funciones de memoria o de relajación. Estos han sido usados ampliamente para describir el comportamiento viscoelástico de los polímeros. En general, los modelos integrales pueden escribirse de la siguiente forma:

$$\sigma = \int_{-\infty}^t m(t-t') S(t') dt' \quad (17)$$

donde $m(t-t')$ es una función de memoria, y S es un tensor de deformación, que a su vez depende de los tensores de deformación de Cauchy y Finger. Los modelos integrales más usados son los de: Lodge [21], Kearsley-Bernstein-Kaye-Zappas (K-BKZ) [22, 23], Wagner [24], y Papathanasiou-Scriven-Macosko [25].

3. FENÓMENOS VISCOELÁSTICOS E INESTABILIDADES EN EL FLUJO DE POLÍMEROS

3.1 Hinchazón del extruido al salir del dado (*Die swell*)

Por extruido nos referimos a la masa polimérica que abandona un dado de extrusión. La hinchazón del extruido al salir de un dado de extrusión se conoce en la literatura inglesa como “die swell” (hinchazón del dado). En este caso preferimos usar el término hinchazón del extruido, ya que es éste el que aumenta en tamaño, y no el dado de extrusión. En efecto, es posible observar que un polímero en estado de fluidez, al ser extruido a través de un dado, deja el mismo con una dimensión en su sección transversal mayor a la del dado (ver Fig. 6). Este fenómeno ha sido estudiado por varios autores [19], y sigue siendo un tema fundamental en diversas investigaciones sobre la viscoelasticidad de los materiales poliméricos. En general, se cree que la hinchazón del extruido se debe a dos causas principales: (a) la reorganización de las moléculas al dejar el dado de extrusión y (b) la presencia de esfuer-

zos normales en los líquidos poliméricos [19, 26]. Al pasar por el dado de extrusión las cadenas poliméricas se alinean en la dirección del flujo, sin embargo, al dejar el dado, las mismas vuelven a su configuración anterior, es decir, formando una maraña enrollada (ver Fig. 7). La presencia de esfuerzos normales es otro fenómeno viscoelástico ampliamente documentado en el caso de los polímeros y fue estudiado ampliamente por Weissenberg [1, 7, 19, 20].

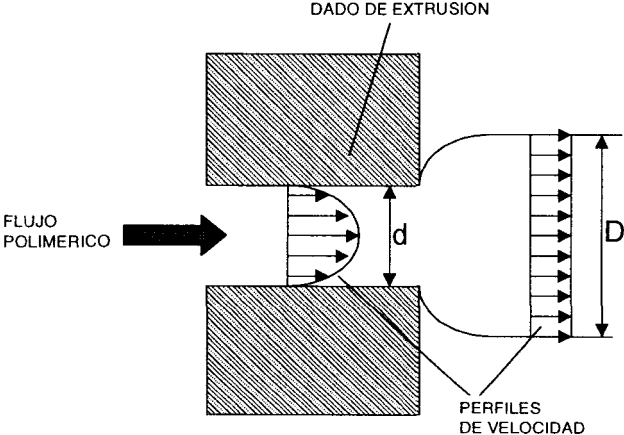


Fig. 6. Hinchazón del extruido: fenomenología y perfiles de velocidad.

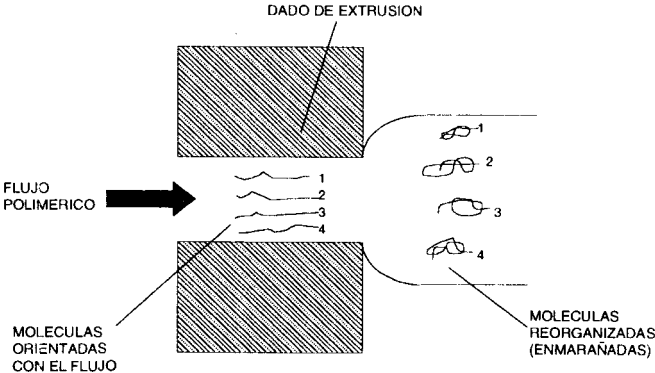


Figura 7: Reorganización de las cadenas en el extruido al salir del dado.

3.2 Fractura del polímero fundido o fractura del extruido (melt fracture)

La fractura del extruido se da cuando un polímero es extruido a una velocidad de deformación mayor que la crítica. En dicho caso, el extruido presenta diferentes tipos de distorsiones. Por ejemplo, las distorsiones pueden ser superficiales y periódicas, en este caso se le llama "piel de tiburón" (sharkskin). En otros casos las distorsiones pueden tomar formas helicoidales, tal como se puede apreciar en la Fig. 8. Estos tipos de distorsiones no ocurren solamente en condiciones de laboratorio, sino suelen ocurrir durante el procesamiento de diferentes polímeros, cuando el proceso no ha sido diseñado adecuadamente [1, 27, 28].

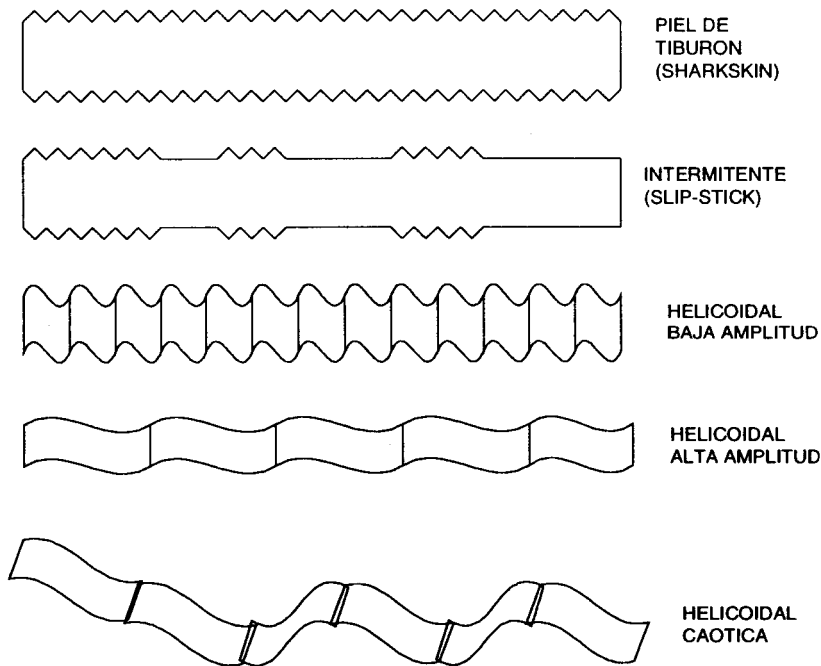


Figura 8: Tipos de distorsiones en el extruido (adaptado de [1]).

3.3 Resonancia en el estirado de fibras

Este fenómeno se puede presentar cuando un polímero es extruido y a la vez jalado por un tren de rodillos, tal como ocurre en el procesado de fibras poliméricas. Se ha observado que, en ciertas condiciones, la superficie de la fibra deja de ser lisa y se vuelve más bien rugosa, con las rugosidades (o variaciones en el diámetro de la fibra) presentándose de manera periódica. Se ha encontrado, tanto para líquidos puramente viscosos así como viscoelásticos, que el diámetro del filamento (fibra) puede variar considerablemente y de manera periódica [1]. Estudios detallados sobre la resonancia en el estirado se pueden encontrar en las referencias [29-31].

BIBLIOGRAFÍA

1. Agassant, J.-F., Avenas, P., Sergent, J.-Ph., Carreau, P.J., *Polymer Processing, Principles and Modelling*, Hanser Pub., Munich, 1991
2. Williams, M.L., Landel, R.F., Ferry, J.D., *J. Amer. Chem. Soc.*, (1955), **77**, 3701.
3. Ferry, J. D., *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3. Edición, John Wiley, New York, 1980.
4. Michaeli, W., *Extrusion Dies*, Hanser Pub., Munich, 1992.
5. Glasstone, S., Laidler, K., Eyring, H., *The theory of rate processes*, McGraw Hill, New York, 1941.
6. Cogswell, F. N., *Polymer Melt Rheology*, George Godwin Limited, London, 1981.
7. White, J. L., *Principles of Polymer Engineering Rheology*, John Wiley, New York, 1990.
8. Young, R. J. y Lovell, P. A., *Introduction to Polymers*, 2. Edición., Ed. Chapman & Hall, London, 1991.
9. Torres, F. G., Tesis de Maestría, Univ. of Manchester Inst. of Science and Technology (UMIST), Manchester, UK, 1997.
10. Bird, R. B., Armstrong, R. C., Hassager, O. and Curtiss, C. F., *Dynamics of Polymeric Liquids. Vol 2. Kinetic Theory*, John Wiley & Sons, New York, 1987.
11. Bueche, F., *Physical Properties of Polymers*, Interscience Pub., New York, 1962.
12. Doi, M., Edwards, S.F., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, (1978), **74**, 1818-1832.

13. Doi, M., Edwards, S.F., *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press, Oxford, 1986.
14. de Gennes, P.-G., *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, 1979.
15. Doi, M., *Introduction to Polymer Physics*, Oxford University Press, Oxford, 1996.
16. Mc Leish, T.C.B., Larson, R.G., *J. Rheol.*, (1998), **42**, 81-110.
17. Bush, S.F., Torres, F.G., *Numerical Modelling of Molecular Chain Conformations in Polymer Flow*, Polymer Processing Society 14th Annual Meeting PPS-14, Yokohama, Japan, 8-12 June, 1998-Paper G9-03.
18. Bush, S.F., *Representation of Polymer Chain Shape in Injection Moulding Simulation*, Poly. Proc. Soc. (PPS European Regional Mtg.), Sept. 1988, Brunel Univ., UK.
19. Tanner, R.I., *Engineering Rheology*, Clarendon Press, Oxford, 1985.
20. Petrie, C.J.S., *Elongational Flows*, Pitman Publishing, London, 1979.
21. Lodge, A.S., *Elastic Liquids*, Academic Press, London, 1960.
22. Kaye, A., *Non-Newtonian Flow in Incompressible Fluids*, College of Aeronautics, Cranfield, CoA Note No. 134, 1962.
23. Bernstein, B., Kearsley, E.A., Zapas, L.J., *Trans. Soc. Rheol.*, (1963), **7**, 391.
24. Wagner, M.H., *Rheol. Acta*, (1976), **15**, 136.
25. Papanastasiou, A.C., Scriven, L.E., Mackosko, C.W., *J. Rheol.*, (1983), **27(4)**, 387.
26. Tanner, R.I., *J. Polym. Sci.*, (1970), **18**, 2067.
27. den Otter, J.L., *Plast. Polym.*, (1970), **38**, 155.
28. den Otter, J.L., *Rheol. Acta*, (1971), **10**, 200.
29. Pearson, J.R.A., *Ann. Revs. Fluid Mech.*, (1976), **8**, 163-181.
30. Petrie, C.J.S., *Rheol. Acta*, (1975), **14**, 955-957.
31. Petrie, C.J.S., Denn, M.M., *AIChE J.*, (1976), **22**, 521-527.

