

Método de derivación e integración de orden arbitrario en el modelado mecánico y dieléctrico de materiales poliméricos

Martín Edgar Reyes Melo, Carlos Alberto Guerrero Salazar
Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales, FIME-UANL
Pedro de Alba S/N, San Nicolás de los Garza, 66451, N.L., México.
e-mail

RESUMEN

En este trabajo se presenta el desarrollo de un Modelo Fraccional Mecánico y un Modelo Fraccional Dieléctrico, con la finalidad de describir las manifestaciones mecánicas y dieléctricas de la viscoelasticidad de un polímero semicristalino (PEN) que presenta 3 fenómenos de relajación. La comparación entre los resultados teóricos y los experimentales nos muestran que los órdenes fraccionarios de los modelos desarrollados están relacionados con la movilidad molecular.

PALABRAS CLAVE

Cálculo fraccional, viscoelasticidad, PEN.

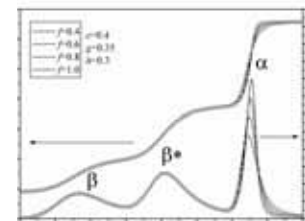
ABSTRACT

We developed a Mechanical Fractional Model and a Dielectric Fractional Model with the purpose of describing the mechanical and dielectric manifestations of the viscoelasticity behavior of a semicrystalline polymer (PEN) which displays 3 phenomena of relaxation. The comparison between the theoretical and experimental results shows that the fractional orders of these Fractional Models are related to molecular mobility of PEN.

KEYWORDS

Fractional calculus, viscoelasticity, PEN.

En las diferentes disciplinas de la ciencia así como en las diversas áreas del sector industrial, el método científico de previsión toma la forma de un modelo físico o fenomenológico. Estos modelos son descripciones matemáticas en las que se hacen algunas suposiciones y se consideran algunas simplificaciones de la realidad. Por lo general las ecuaciones presentan operadores diferenciales e integrales de orden entero (cálculo tradicional) y no pueden describir de manera precisa ciertos fenómenos físicos con propiedades de escalamiento;¹⁻⁴ como por ejemplo, los fenómenos de relajación no exponenciales que se presentan en los materiales poliméricos y que son consecuencia del comportamiento viscoelástico



Proyecto galardonado con el Premio de Investigación UANL 2004, en la categoría de Ciencias Exactas, otorgado en la Sesión Solemne del Consejo Universitario de la UANL el 14 de Septiembre de 2005.

de su compleja estructura semicristalina (ver figura 1).⁵⁻²² Es evidente entonces, la problemática de predecir la viscoelasticidad de los polímeros en una gran gama de temperaturas o de frecuencias (tiempo).

Existe suficiente evidencia experimental que muestra que la estructura semicristalina de los polímeros (responsable de la viscoelasticidad) presenta un sinnúmero de irregularidades estructurales a diferentes escalas.¹⁻⁴ La dinámica de esta morfología es difícil de describir con operadores diferenciales e integrales de orden entero (cálculo tradicional), y en este sentido los operadores diferenciales o integrales de orden arbitrario (cálculo fraccional), son una alternativa para describir los fenómenos de relajación que se presentan en estos materiales. Un fenómeno de relajación es un proceso de ajuste de una propiedad macroscópica a nuevas condiciones de equilibrio cuando una variable exterior ha sido modificada. A nivel molecular un fenómeno de relajación está asociado a movimientos moleculares de las cadenas poliméricas. Dichos movimientos son función de la estructura y morfología y tienen lugar con una rapidez que se incrementa con la temperatura. En los polímeros la movilidad molecular se lleva a cabo buscando maximizar la entropía del sistema (segunda ley de la termodinámica), lo que corresponde en la mayoría de los casos a una estructura conformacional de las cadenas con un nivel energético menor (disipación de energía). Entonces, los fenómenos de relajación son una manifestación de la disipación parcial de energía cuando a dichos materiales se les aplica un

esfuerzo, y para su estudio, una alternativa es realizar mediciones experimentales en forma dinámica de alguna propiedad macroscópica. Las pruebas dinámicas consisten en aplicar un estímulo periódico de tipo sinusoidal que puede ser mecánico o eléctrico. Para el caso de un estímulo mecánico (análisis mecánico dinámico) la propiedad macroscópica a analizar es el módulo elástico complejo, $E^* = E' + iE''$, y cuando el estímulo es de tipo eléctrico (análisis dieléctrico dinámico) es la permitividad relativa compleja, $\epsilon_r^* = \epsilon_r' - i\epsilon_r''$. Las partes reales de E^* y de ϵ_r^* se relacionan con el almacenamiento parcial de energía y las partes imaginarias E'' y ϵ_r'' están asociadas a la energía que se disipa. Para el análisis cuantitativo de E^* y de ϵ_r^* se requiere de modelos capaces de describir las curvas experimentales de E^* y de ϵ_r^* , lo cual es difícil de obtener utilizando como herramientas de base al cálculo tradicional. Bajo este contexto, el objetivo principal de este trabajo es el desarrollo de modelos matemáticos para la descripción tanto del E^* como de ϵ_r^* . Teniendo como hipótesis de base, que con los operadores diferenciales o integrales de orden fraccionario es posible representar el comportamiento mecánico intermediario entre un sólido elástico perfecto y el de un líquido viscoso ideal; así como también el comportamiento eléctrico intermediario que se presenta entre un capacitor y una resistencia eléctrica. Ambos comportamientos intermediarios son consecuencia de la viscoelasticidad de los materiales poliméricos. Los espectros de E^* son una manifestación mecánica de la viscoelasticidad y los espectros de ϵ_r^* son la manifestación dieléctrica.

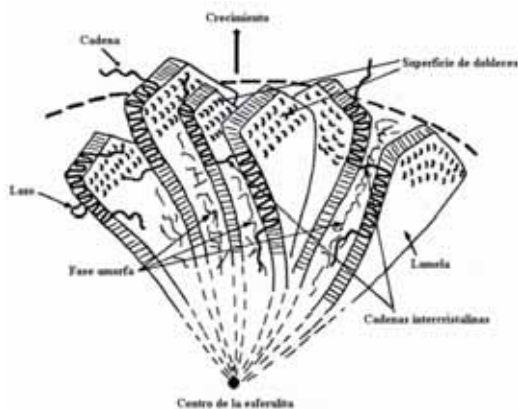


Fig. 1. Estructura semicristalina de los polímeros. Se observa el crecimiento radial de las estructuras laminares que conforman a las esferulitas.

LOS MODELOS CLÁSICOS DEL COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO

Los modelos que tradicionalmente se utilizan como una primera aproximación tanto para el análisis de E^* como para el análisis de la ϵ_r^* son ecuaciones con operadores diferenciales e integrales de orden entero.^{10,12,23,24} La figura 2 es un esquema del modelo clásico de Zener, con el cual se obtiene una descripción aproximada del módulo elástico de materiales poliméricos en el estado "sólido". Este modelo es un arreglo en paralelo del modelo de Maxwell (recuadro superior en la figura 2) con un resorte. En la misma figura se muestran los espectros $E'(T)$ y $E''(T)$ calculados a partir de dicho

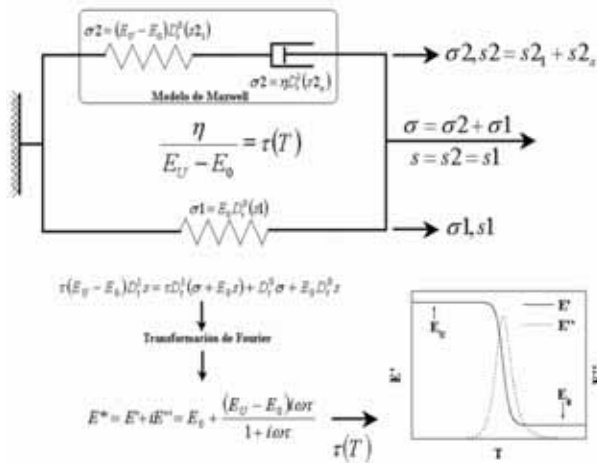


Fig. 2. El modelo clásico de Zener

modelo. Estos espectros son típicos de un fenómeno de relajación y no corresponden a la forma de las curvas experimentales que presentan los polímeros semicristalinos, caracterizados por al menos 3 fenómenos de relajación.

Para la descripción de la manifestación dieléctrica de la viscoelasticidad el modelo clásico que más se utiliza para el análisis de la ϵ_r^* , es el modelo de Debye, ver figura 3. En la misma figura se muestran los espectros $\epsilon_r'(T)$ y $\epsilon_r''(T)$ que describe el modelo de Debye y que corresponden también a un solo fenómeno de relajación.

El hecho de que los modelos clásicos de Zener y de Debye no puedan describir de manera precisa los espectros de E^* y de ϵ_r^* de los sistemas poliméricos, se debe en parte a que los operadores diferenciales

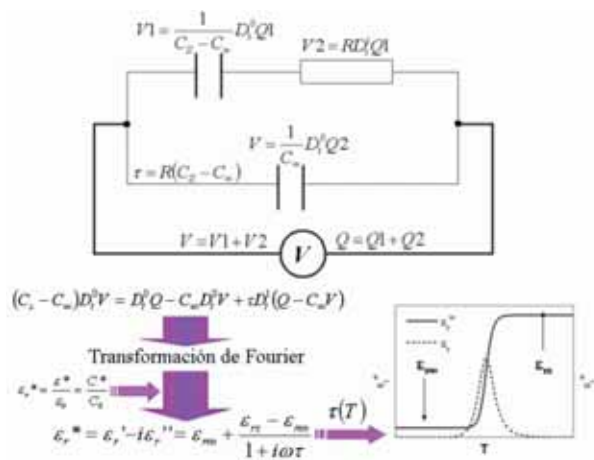


Fig. 3. El modelo de Debye para la descripción de la ϵ_r^* .

en ambos modelos clásicos son de orden entero. En la siguiente sección se presentan los conceptos de base utilizados en este trabajo, así como también los modelos fraccionarios desarrollados.

MODELADO DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO Y DIELECTRICO DE LOS MATERIALES POLIMÉRICOS

Los operadores diferenciales e integrales de orden arbitrario describen de una manera más apropiada el comportamiento mecánico y dieléctrico de los polímeros. En este trabajo se utilizó como herramienta de base el operador de Riemann-Liouville, que es una generalización de la fórmula de Cauchy para las integrales múltiples.²⁵⁻³⁷

$${}_c D_t^{-n} x(t) = \int_c^t \frac{(t-y)^{n-1}}{\Gamma(n)} x(y) dy \quad (1)$$

En la ecuación anterior Γ es la función Gamma, la cual se define de la siguiente manera:

$$\Gamma(m) = \int_0^\infty e^{-u} u^{m-1} du, \quad \text{en donde } m > 0 \quad (2)$$

A partir de la integral de Riemann-Liouville se puede definir la derivada de orden fraccionario entre 0 y 1.

$$D^n x(t) = DD^{n-1}(x(t)) = D \int_0^t \frac{(t-y)^{-n}}{\Gamma(1-n)} x(y) dy \quad n \in (0,1) \quad (3)$$

En este trabajo también utilizaremos la transformada de Fourier para un operador fraccionario, $D_t^n x(t)$, la cual se define como el producto de $(i\omega)^n$ por la transformada de Fourier de la función $x(t)$. Utilizando la ecuación 3 se pueden establecer ecuaciones constitutivas que describan el comportamiento mecánico intermediario entre un sólido elástico perfecto y un líquido viscoso puro, así como también el comportamiento eléctrico intermediario entre un capacitor y una resistencia eléctrica, ver figura 4.

En el “spring-pot” y en el “cap-resistor”, τ es un tiempo característico denominado “tiempo de relajación”, el cual puede ser asociado al tiempo requerido por los segmentos de cadena en movimiento en algún fenómeno de relajación. Note que para un “spring-pot” cuando $b=0$ se obtiene la ley de Hooke y cuando $b=1$ se obtiene la ley de Newton. Por otra parte en un “cap-resistor” cuando $\alpha=1$ se obtiene el comportamiento eléctrico de una resistencia,

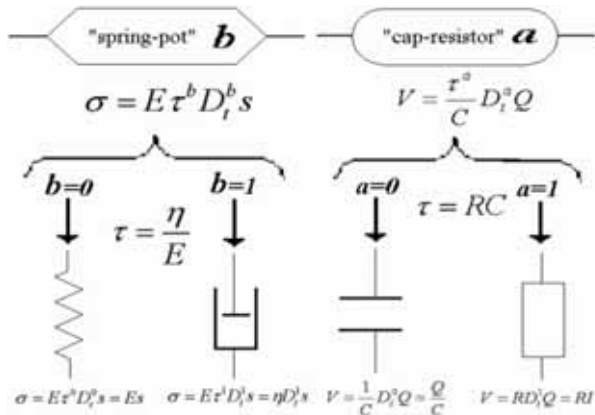


Fig. 4. Elementos fraccionarios obtenidos utilizando el cálculo fraccional.

y cuando $\alpha=0$ se obtiene el de un capacitor. Utilizando los elementos fraccionarios de la figura 4 se desarrollaron, un Modelo Fraccional Mecánico (MFM) y un Modelo Fraccional Dieléctrico (MFD) para la descripción de los 3 fenómenos de relajación que caracterizan a los polímeros semicristalinos. En este caso se seleccionó como material polimérico modelo, al Poli(naftalato de etilen glicol) o PEN. El PEN es un polímero que se caracteriza por presentar al menos 3 fenómenos de relajación.¹⁹ En la figura 5 se presenta el MFM y en la figura 6 se presenta el MFD.

Los primeros elementos tanto en el MFM como en el MFD están asociados principalmente con la relajación α del PEN. Los segundos elementos se relacionan con la relajación β^* , y finalmente los elementos número 3 se relacionan con la relajación β .

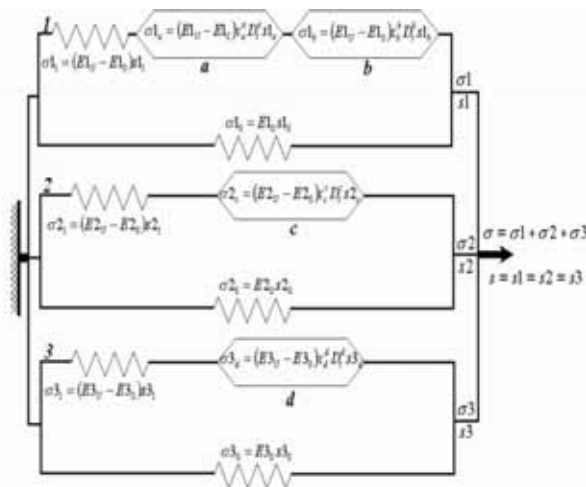


Fig. 5. Modelo Fraccional Mecánico (MFM)

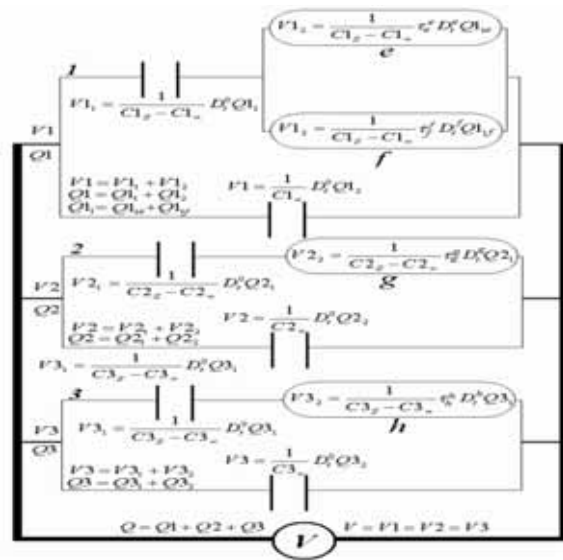


Fig. 6. Modelo Fraccional Dieléctrico (MFD)

En un análisis dinámico, debido a que el polímero es sometido a un esfuerzo de tipo sinusoidal que puede ser de tipo mecánico o eléctrico, la respuesta que se obtiene puede expresarse como un número complejo. La parte real corresponde a la respuesta “inmediata” al estímulo aplicado, y la imaginaria se encuentra en desfase y corresponde a la disipación parcial de energía. Cuando el estímulo aplicado es mecánico se calcula el módulo complejo (E^*), y para el caso de un estímulo eléctrico es la permitividad relativa compleja (ϵ_r^*), ambas propiedades fueron calculadas a partir de las ecuaciones diferenciales de cada modelo fraccional. En la tabla I se presentan las ecuaciones diferenciales del MFM y en la tabla 2 las ecuaciones del MFD. En ambos casos los parámetros τ están relacionados con los tiempos de relajación de los movimientos moleculares de cada fenómeno de relajación.

Tabla I. Ecuaciones diferenciales de los 3 elementos del MFM

	Ecuaciones diferenciales
1	$(E_{1U}-E_{10})s(t) = E_{10} s(t) + \tau_1^c D_t^c s(t) + \tau_1^b D_t^b s(t) + E_{10} s(t)$
2	$\sigma_2(t) + \tau_2^c D_t^c \sigma_2(t) = E_{20} s(t) + E_{2U} \tau_2^c D_t^c s(t)$
3	$\sigma_3(t) + \tau_3^d D_t^d \sigma_3(t) = E_{30} s(t) + E_{3U} \tau_3^d D_t^d s(t)$

Tabla II. Ecuaciones diferenciales de los 3 elementos del MFD.

Ecuaciones diferenciales	
1	$Q1 = C1_{\infty}V1 + (C1_s - C1_{\infty}) \left[\tau_c^* D_t^c \left(V1 - \frac{Q1 - C1_{\infty}V1}{C1_s - C1_{\infty}} \right) + \tau_f^* D_t^f \left(V1 - \frac{Q1 - C1_{\infty}V1}{C1_s - C1_{\infty}} \right) \right]$
2	$V2 = \frac{Q2 - C2_{\infty}V2}{C2_s - C2_{\infty}} + \frac{\tau_g^g}{C2_s - C2_{\infty}} D_t^g (Q2 - C2_{\infty}V2)$
3	$V3 = \frac{Q3 - C3_{\infty}V3}{C3_s - C3_{\infty}} + \frac{\tau_h^h}{C3_s - C3_{\infty}} D_t^h (Q3 - C3_{\infty}V3)$

Aplicando la transformación de Fourier a las ecuaciones de las tablas I y II, se obtuvieron expresiones matemáticas tanto para E^* como para ϵ_r^* .

$$E^* = E1^* + E2^* + E3^*$$

$$E^* = \frac{E1_c + E1_{\infty} ((i\omega\tau_c)^{-a} + (i\omega\tau_b)^{-b})}{1 + (i\omega\tau_c)^{-a} + (i\omega\tau_b)^{-b}} + \frac{E2_c + E2_{\infty} (i\omega\tau_c)^f}{1 + (i\omega\tau_c)^f} + \frac{E3_c + E3_{\infty} (i\omega\tau_d)^d}{1 + (i\omega\tau_d)^d} \quad (4)$$

$$\epsilon_r^* = \epsilon1^* + \epsilon2^* + \epsilon3^*$$

$$\epsilon_r^* = \frac{\epsilon1_c + \epsilon1_{\infty} ((i\omega\tau_c)^c + (i\omega\tau_f)^f)}{1 + (i\omega\tau_c)^c + (i\omega\tau_f)^f} + \frac{\epsilon2_c + \epsilon2_{\infty} (i\omega\tau_e)^e}{1 + (i\omega\tau_e)^e} + \frac{\epsilon3_c + \epsilon3_{\infty} (i\omega\tau_g)^g}{1 + (i\omega\tau_g)^g} \quad (5)$$

A partir de las ecuaciones 4 y 5 se obtuvieron la dependencia en temperatura de las partes real e imaginaria tanto para E^* como para ϵ_r^* . Sin embargo, primero fue necesario definir la dependencia en temperatura de los tiempos de relajación para el MFM y para el MFD, la cual depende de la naturaleza cooperativa o no cooperativa de los movimientos moleculares correspondientes en cada fenómeno de relajación. La movilidad cooperativa implica movimientos simultáneos y coordinados de segmentos de cadena. Mientras que los no cooperativos se llevan a cabo de una manera muy localizada. Para el caso del PEN, los movimientos moleculares relacionados con α son cooperativos, los movimientos moleculares relacionados con β^* son parcialmente cooperativos y la movilidad en β es de tipo no cooperativo. Los tiempos de relajación para la movilidad molecular no cooperativa (relajación β) siguen un comportamiento de tipo Arrhenius:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (6)$$

En donde E_a es la energía de activación aparente, k_B es la constante de Boltzman, T es la temperatura absoluta y τ_0 es un factor pre-exponencial que se

encuentra en el intervalo $10^{-16} s \leq \tau_0 \leq 10^{-13} s$, cuyos valores más pequeños corresponden a la vibración atómica y los valores de mayor magnitud están relacionados con una contribución adicional de la entropía. Para los movimientos cooperativos α y los parcialmente cooperativos β^* , la expresión analítica sigue una ley de la potencia (ecuación 7), en donde la energía de activación depende del número de entidades elementales (Z^*) que se mueven de una manera cooperativa.^{16,21}

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{Z^* (\Delta\mu)}{k_B T}\right) = \tau_0 \left[\exp\left(\frac{\Delta\mu}{k_B T}\right) \right]^{Z^*} \quad (7)$$

En donde $\Delta\mu$ es la energía de activación individual de los movimientos de base que constituyen la movilidad cooperativa y $Z^* (\Delta\mu)$ representa la energía de activación del conjunto de movimientos cooperativos. El parámetro Z^* depende de la estructura del polímero y para su cálculo se utilizó la siguiente relación:^{16,21}

$$Z^* \approx \frac{T}{T^*} \frac{T^* - T_0}{T - T_0} \quad (8)$$

La temperatura T^* para el caso de polímeros con un estado semi-cristalino saturado (máximo grado de cristalinidad que puede alcanzar un polímero) es equivalente a la temperatura de fusión¹⁶. T_0 es la temperatura por debajo de la cual el tiempo de relajación tiende a infinito, para el caso de la relajación α muchos polímeros^{16,21} presentan un valor de $T_0 \approx T_g - 50^\circ C$.

Para poder verificar el comportamiento en temperatura (comportamiento isócrono) de los modelos MFM y MFD, se procedió a variar sistemáticamente el orden fraccionario de los "spring pots" y también el de los "cap-resitors", recordemos que dichos parámetros solamente pueden tomar valores entre 0 y 1. En la figura 7 se presenta un ejemplo de espectros isócronos obtenidos a partir del MFM (ecuación 4) en el que se le asignaron valores diferentes a b , mientras que los parámetros a , c y d permanecieron constantes. En la figura 8 se muestran los espectros isócronos de ϵ_r^* obtenidos a partir del MFD, en este caso se le asignaron valores diferentes al parámetro f , mientras que e , g , y h permanecieron constantes. Tanto en la figura 7 como en la 8 se consideró que la movilidad molecular en α es cooperativa, mientras que en β^* son parcialmente cooperativos los movimientos

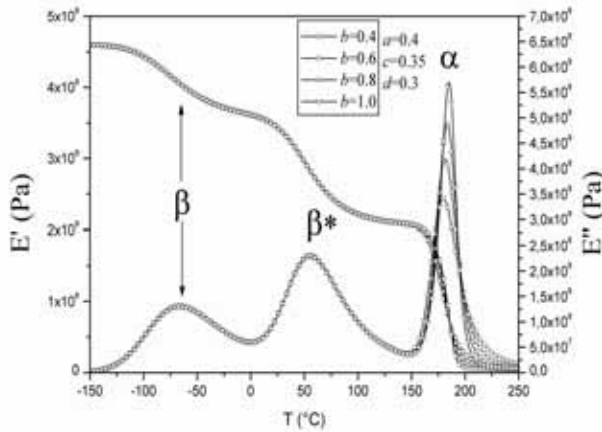


Fig. 7. Comportamiento en temperatura de E' y de E'' obtenidos para el MFM.

moleculares, finalmente la movilidad molecular en β es de tipo no cooperativa. Cada fenómeno de relajación se manifiesta por un incremento de ϵ_r'' y una disminución de E' cuando la temperatura aumenta. Estos comportamientos están asociados a tres máximos en los diagramas de E'' y de ϵ_r'' . El pico que se presenta a bajas temperaturas corresponde a la relajación β , el segundo pico es el de β^* y el máximo que se presenta a altas temperaturas corresponde a la relajación α . En cuanto a la figura 7 se observa que b y a definen la forma de las curvas en el intervalo de temperaturas donde se manifiesta α , c define la forma de las curvas en la región de β^* y d se relaciona con la forma de las curvas en la región de temperaturas donde se manifiesta mecánicamente β . Por otra parte un comportamiento similar se observa en la figura 8, en este caso e y f afectan a la manifestación dieléctrica de α , g define la forma de las curvas en la región de β^* , y finalmente h afecta la forma de las curvas en la región de β .

En la siguiente sección se comparan los espectros teóricos con resultados experimentales obtenidos para muestras de PEN. En el análisis mecánico dinámico se utilizaron películas semicristalinas con un espesor de $70\mu\text{m}$, las mediciones de E^* fueron hechas utilizando un equipo DMAA2980-TA. Para el caso de las mediciones dieléctricas se utilizaron muestras de PEN con un espesor de $45\mu\text{m}$, en este caso fue necesario un proceso de metalización al oro en ambas caras de la película de PEN, con la finalidad de mejorar el contacto con los electrodos del analizador dieléctrico utilizado: DEAA2970-TA.

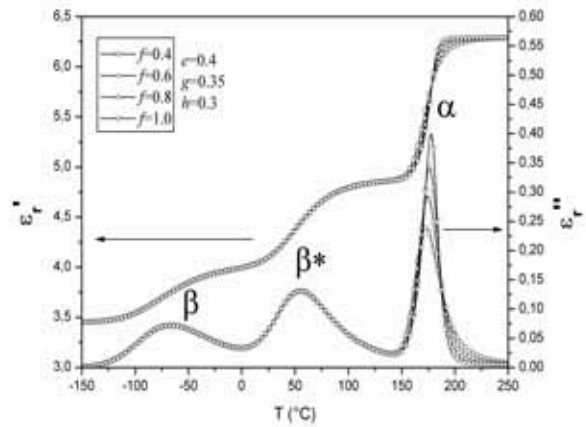


Fig. 8. Comportamiento en temperatura de E' y de E'' obtenidos para el MFM

COMPARACIÓN ENTRE LOS RESULTADOS TEÓRICOS Y LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

La figura 9 muestra como el MFM describe de una manera precisa los resultados experimentales de las partes: real e imaginaria del E^* para una muestra de PEN que fue sometida a un tratamiento térmico de 170°C durante 180 minutos, lo que le confirió un estado semicristalino saturado. La figura 10 muestra como nuestro MFD representa de una manera precisa los resultados experimentales del PEN estudiado, a excepción de la contribución de la conductividad^{19,38,39}, que se presenta a temperaturas superiores a 160°C y que se manifiesta por un incremento de ϵ_r'' cuando T aumenta.

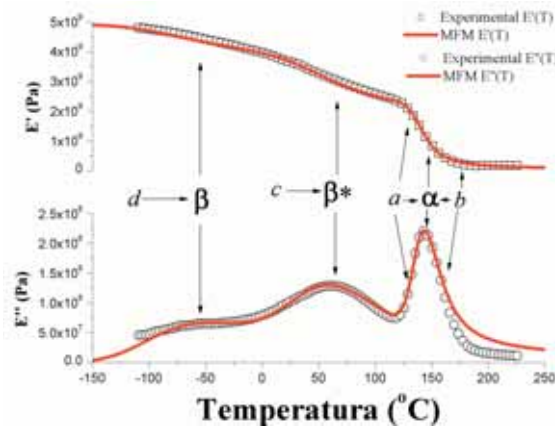


Fig. 9. Comparación de las predicciones teóricas y resultados experimentales de $E'(T)$ y de $E''(T)$ a una frecuencia de 10Hz. Para una muestra de PEN con un estado semicristalino saturado.

Los parámetros del MFM y del MFD que fueron utilizados para reproducir los espectros experimentales mostrados en las figuras 9 y 10 se muestran en la tabla III.

Con respecto al MFM los órdenes fraccionarios presentan la siguiente relación: $b > a > c > d$. El valor más pequeño d , corresponde a la relajación β que se presenta a muy bajas temperaturas (por debajo de -50°C), mientras que el valor más alto b , está asociado a los movimientos moleculares cooperativos de la relajación α , a temperaturas ligeramente superiores a 150°C . El parámetro c corresponde a la relajación β^* .

En la figura 9 puede constatar que para la curva $E''(T)$ el mínimo localizado entre β^* y α está asociado a los parámetros c y a . Por otra parte el mínimo localizado entre β^* y β , está asociado a los parámetros c y d . Se ha demostrado para polímeros amorfos que el mínimo entre la relajación principal α y una relajación secundaria es muy sensible al proceso de envejecimiento físico que sufren dichos materiales³².

En lo referente a la manifestación dieléctrica de la viscoelasticidad. Los órdenes fraccionarios presentan la siguiente relación: $f > e > g > h$. El valor más pequeño h , corresponde a la relajación β que se presenta a muy bajas temperaturas (por debajo de -60°C), mientras que el valor más alto f , está asociado a los movimientos moleculares de la relajación α , a

Tabla III. Parámetros del MFM y del MFD.

Relajación	MFM	DFM
α Movimientos cooperativos	$a=0.17$	$e=0.24$
	$b=0.27$	$f=0.41$
	$E_{1U}-$ $E_{10}=1.96 \times 10^9 \text{Pa}$	$\epsilon_{1rs}-\epsilon_{1ro}=0.58$
	$\tau_0=1 \times 10^{-18} \text{s}$	$\tau_0=1 \times 10^{-14} \text{s}$
	$\Delta\mu=0.66 \text{eV}$	$\Delta\mu=0.47 \text{eV}$
	$T^*=267^\circ\text{C}$	$T^*=267^\circ\text{C}$
	$T_0=77^\circ\text{C}$	$T_0=76^\circ\text{C}$
β^* Movimientos parcialmente cooperativos	$c=0.142$	$g=0.19$
	$E_{2U}-$ $E_{20}=1.64 \times 10^9 \text{Pa}$	$\epsilon_{2rs}-\epsilon_{2ro}=0.25$
	$\tau_0=1 \times 10^{-34} \text{s}$	$\tau_0=1 \times 10^{-14} \text{s}$
	$\Delta\mu=2.04 \text{eV}$	$\Delta\mu=0.56 \text{eV}$
	$T^*=267^\circ\text{C}$	$T^*=267^\circ\text{C}$
β Movimientos no cooperativos	$d=0.13$	$h=0.17$
	$E_{3U}-$ $E_{30}=1.35 \times 10^9 \text{Pa}$	$\epsilon_{3rs}-\epsilon_{3ro}=0.24$
	$\tau_0=1 \times 10^{-18} \text{s}$	$\tau_0=1 \times 10^{-14} \text{s}$
	$E_\beta=0.715 \text{eV}$	$E_\beta=0.5 \text{eV}$

temperaturas ligeramente superiores a 120°C . El parámetro g corresponde a la relajación β^* .

Con respecto a los parámetros cinéticos que definen los tiempos de relajación tanto para el caso de la manifestación dieléctrica como la mecánica, se observa que para la relajación α , hemos podido constatar que $T_0^\alpha \approx T_g - 50^\circ\text{C}$ y $T^* \approx T_m$ del PEN, estos valores concuerdan con los reportados para muchos polímeros semicristalinos¹⁶. Con respecto a la relajación β^* la dependencia en temperatura de las energías de activación es menos pronunciada, en este caso $T^* \approx T_m$ y $T_0^{\beta^*} < T_g - 50^\circ\text{C}$. En el caso de la relajación β la energía de activación es constante y de una magnitud tal que pueden asociarse a movimientos moleculares muy localizados, es decir movimientos moleculares no cooperativos. Cabe recalcar que las energías de activación para las relajaciones mecánicas y las dieléctricas presentan magnitudes diferentes, esto se debe a que son aspectos diferentes del mismo fenómeno.

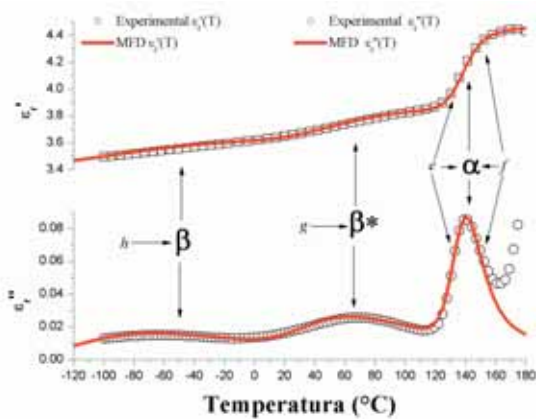


Fig. 10. Comparación de las predicciones teóricas y resultados experimentales de $\epsilon_r'(T)$ y de $\epsilon_r''(T)$ a una frecuencia de 10 Hz. Para una muestra de PEN con un estado semicristalino saturado

CONCLUSIONES

Los operadores diferenciales e integrales de orden arbitrario nos han permitido desarrollar modelos que describen el comportamiento mecánico y dieléctrico de materiales poliméricos como el PEN caracterizados por al menos 3 fenómenos de relajación. La forma de las curvas teóricas de los espectros mecánicos y dieléctricos puede modificarse haciendo variar los órdenes fraccionarios de los “spring-pots” y de los “cap-resistors” que constituyen al MFM y al MFD. La comparación entre los resultados experimentales y las predicciones teóricas muestran que los resultados experimentales de los espectros mecánicos y dieléctricos son reproducidos respectivamente por el MFM y por el MFD. Lo anterior nos ha permitido relacionar cuantitativamente los espectros mecánicos y dieléctricos con la movilidad molecular del PEN, ya que los órdenes fraccionarios pueden considerarse como una medida relativa de la movilidad molecular asociada a cada fenómeno de relajación.

REFERENCIAS

1. Reyes Melo, M.E., “Autoafinidad de superficies de fractura en materiales plásticos”, Tesis de Maestría 1999, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la UANL.
2. Guerrero, C., Reyes, E., González, V.; “Fracture surface of plastic materials: the roughness exponent”, *Polymer*, 2002, Vol.43, pp.6683-6693.
3. González, V.A., Alanís, M., Guerrero, C., and Ortiz, U.; “Surface roughness in dynamically crystallized isotactic polypropylene films”, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2004, Vol.42, No.4, pp.646-655.
4. Novikov, V.U., Kozlov, G.V.; “Structure and properties of polymers in terms of the fractal approach”, *Russian Chemical Reviews*, 2000, Vol.69, No.6, pp.523-549.
5. Schiessel, H., Blumen, A.; “Hierarchical analogues to fractional relaxation equations”, *Journal Phys. A: Math. Gen.*, 1993, Vol.26, pp.5057-5069.
6. Mantas, P.Q.; “Dielectric Response of Materials: Extension to the Debye Model”, *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, Vol.19, pp.2079-2086.
7. Ngai, K.L.; “Dynamic and thermodynamic properties of glass-forming substances”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, Vol.275, pp.7-51.
8. Novikov, V.V., Wojciechowski, K.W., Privalko, V.P.; “Anomalous dielectric relaxation of inhomogeneous media with chaotic structure”, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2000, Vol.12, pp.4869-4879.
9. Feldman, Y., Puzenko, A., Ryabov, Y.; “Non-Debye dielectric relaxation in complex materials”, *Chemical Physics*, 2002, Vol.284, pp.139-168.
10. Ferry, J.D.; “Viscoelastic properties of polymers”, Ed. John Wiley & Sons, third edition, 1980.
11. Perez, J.; “Physique et mécanique des polymères amorphes”, Ed. Lavoisier, Paris France 1992.
12. Rault, J.; “Les polymères solides : amorphes, élastomères, semi-cristallins. Propriétés microscopiques et macroscopiques”, Cépaduès-Editions, Paris, France, 2002.
13. Etienne, S., Lamorlette, C., David, L.; “Molecular mobility and structural state relationship in amorphous polymer”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, Vol.235-237, pp.628-634.
14. Martínez-Vega, J.J., Zouzou, N., Boudou, L., Guastavino, J.; “Molecular mobility in amorphous and partially crystalline PEN after isothermal crystallization”, *IEEE Trans. DEI*, 2001, Vol.8, No.5, pp.776-784.
15. Havriliak S. Jr., Havriliak, S.; “Dielectric and mechanical relaxation in materials, analysis and interpretation to polymer”, Edit. Hanser, Gottingen Germany, 1997.
16. Rault, J., “Origin of the Vogel-Fulcher-Tammann law in glass-forming materials: the α - β bifurcation”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, Vol.271, pp.177-217.
17. Matsuoka, S.; “Relaxation phenomena in polymers”, Hanser Publishers, USA 1992.
18. Ngai, K.L.; “Relation between some secondary relaxations and the α relaxations in glass-forming materials according to the coupling model”, *Journal of Chemical Physics*, 1998, Vol.109, No.16, pp.6982-6994.
19. Zouzou, N.; “Etude de la mobilité moléculaire du PEN destiné à la fabrication des condensateurs : influence de la microstructure”, Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2002.

20. Wübbenhorst, M., de Rooij, A.L., van Turnhout, Tacx, J., Mathot, V.; "New dielectric relaxation process reveals mesomorphic ordering in rapidly cooled poly(ethylene naphthalate)", *Colloid. Polym. Sci.*, Vol.279, pp.525-531.
21. Matsuoka, S.; "Entropy, free volume, and cooperative relaxation", *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 1997, Vol.102, No.2, pp.213-228.
22. Martínez-Vega, J.J., Lacabanne, C.; "Thermal-stimulated creep spectroscopy in the study of physicochemical ageing of LDPE", *Thermochimica acta*, 1993, Vol.226, pp.51-64.
23. Havriliak S., Havriliak, S. Jr.; "A rigorous comparison of the theoretical autocorrelation functions with dielectric relaxation parameters for the alpha process of polymers", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 1997, Vol.35, pp.1887-1897.
24. Hilfer, R.; "Analytical representations for relaxation functions of glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002, Vol.305, pp.122-126.
25. Koeller, R.C.; "Applications of fractional calculus to the theory of viscoelasticity", *Journal of Applied Mechanics, Transactions ASME*, 1984, Vol.51, No.2, pp.299-307.
26. Bagley, R.L., Torvik, P.J.; "On the fractional calculus model of viscoelastic behavior", *Journal of Rheology*, 1986, Vol.30, No.1, pp.133-155.
27. Butzer, P.L., Westphal, U., "An introduction to fractional calculus", *Applications of fractional calculus in physics*, World Scientific Editor R. Hilfer, London GB 2000, pp.1-85.
28. Sirvastava, H.M., Saxena, R.K.; "Operators of fractional integration and their applications", *Applied Mathematics and Computation*, 2001, Vol.118, pp.1-52.
29. Bagley, R.L., Torvik, P.J.; "A theoretical basis for the application of fractional calculus to viscoelasticity", *Journal of Rheology*, 1983, Vol.27, No.3, pp.201-210.
30. Moshrefi-Torbati, M., Hammond, J.K.; "Physical and geometrical interpretation of fractional operators", *J. Franklin Inst.*, 1998, Vol.335B, No.6, pp.1077-1086.
31. Carpinteri, A., Cornetti, P.; "A fractional calculus approach to the description of stress and strain localization in fractal media", *Chaos, Solitons and Fractals*, 2002, Vol.13, pp.85-94.
32. Alcoutlabi, M., Martínez-Vega, J.J.; "Application of fractional calculus to viscoelastic behaviour modelling and to physical ageing phenomenon in glassy amorphous polymers", *Polymer*, 1998, Vol.39, No.25, pp.6269-6277.
33. Le Méhauté, A., Nigmatullin, R.R., Nivanen, L.; "Flèches du temps et géométrie fractale", *Hermes*, 2^e édition, Paris, France, 1998.
34. Reyes-Melo, E., Martínez-Vega, J., Guerrero-Salazar, C., Ortiz-Méndez, U.; "Modélisation de la viscoélasticité des polymères à l'état solide. Application du calcul fractionnaire", *Revue des Composites et des Matériaux Avancés*, 2002, Vol.12, No.2, pp.337-359.
35. Reyes-Melo, M.E., Martínez-Vega, J.J., Salvia, M.; "Modélisation du module dynamique en conditions isochrones des isolants organiques à l'état solide. Application du calcul fractionnaire", *Electrotechnique du Futur (EF'2003) Supélec*, Gif-sur-Yvette, Paris 2003.
36. Reyes-Melo, E., Martínez-Vega, J., Guerrero-Salazar, C., Ortiz-Méndez, U.; "On the modelling of the dynamic-elastic modulus in polymer materials under isochronal conditions", *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, Vol.94, pp.657-670.
37. Reyes-Melo, M.E., Martínez-Vega, J.J., Guerrero-Salazar, C.A., Ortiz-Méndez, U.; "Modelling of relaxation phenomena in organic dielectric materials. Application of differential and integral operators of fractional order", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2004, Vol.6, No.3, pp.1037-143..
38. Hardy, L., Stevenson, I., Fritz, A., Boiteux, G., Seytre, G., Schönhals, A. ; "Dielectric and dynamic mechanical relaxation behaviour of poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate). II.Semicrystalline oriented films", *Polymer*, 2003, Vol.44, pp.4311-4323.
39. Mayoux, C., Martínez-Vega, J.J., Guastavino, J., Laurent, C.; "Towards a better knowledge of insulating polymers under stress", *IEEE Transactions on dielectrics and electrical insulation*, 2001, Vol.8, No.1, pp.58-71.