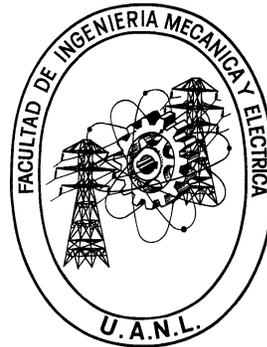


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



**“MODELADO DE PROPIEDADES REOLÓGICAS DE MATERIALES
POLIMÉRICOS APLICANDO EL CÁLCULO FRACCIONAL”**

POR

FELIPE RAYMUNDO GARCÍA CAVAZOS

TESIS

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

CIUDAD UNIVERSITARIA

JULIO 2008

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica

División de Estudios de Postgrado

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis “Modelado de Propiedades Reológicas de Materiales Poliméricos Aplicando el Cálculo Fraccional”, realizada por el Ing. Felipe Raymundo García Cavazos, con número de matrícula 0934285 sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis

Dr. Martín Edgar Reyes Melo

Director

Dr. Carlos Guerrero Salazar

Revisor

Dr. Tomas Lozano Ramírez

Revisor Externo

Vo. Bo.

Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez

División de Estudios de Postgrado

Ciudad Universitaria, a Julio de 2008.

La conclusión del asunto, habiéndose oído todo, es:
Teme al Dios verdadero y guarda sus mandamientos.
Porque este es todo el deber del hombre.

Eclesiastés 12:13

DEDICATORIAS

A mi abuelita Mere.

A mi papá, Mario Antonio García Rodríguez.

A mi mamá, Maria Concepción Cavazos de García.

A mi tío, Víctor Rogelio García Rodríguez.

A mi tía, Gloria García Rodríguez.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica por haberme dado la invaluable oportunidad de desarrollarme profesionalmente y abrirme mejores oportunidades.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su invaluable apoyo prestado durante la realización de este trabajo.

A mi Director de Tesis, Dr. Martín Edgar Reyes Melo, por su asesoría y por los interesantes conocimientos transmitidos.

A mi Revisor de Tesis, Dr. Carlos Guerrero Salazar por su colaboración para la realización de este trabajo.

A mi Revisor Externo de Tesis, Dr. Tomas por su colaboración para la realización de este trabajo.

PROLOGO

En el lenguaje que utilizamos diariamente un adjetivo resulta suficiente para determinar las características de un objeto. Así cuando alguien dice “la casa roja”, inmediatamente viene a nuestra mente el objeto y su color, sin que haya gran problema con las variaciones que pudiera haber entre la visión que cada persona se hace. Si quisiéramos dar más detalles podemos agregar otras palabras y ahora podemos decir que la casa es “roja fuerte” o “roja intenso”.

Además de las palabras, todo se puede medir de manera que es posible definir con precisión cierta característica en un objeto, por ejemplo para el color, además de los patrones que utilizan los pintores para igualar la pintura, está la longitud de onda.

Así se puede afirmar que describimos las cosas con la precisión que la situación requiera, y en la ciencia y en la ingeniería usualmente se requiere mucha, ya que la tolerancia se reduce y los términos ambiguos prácticamente no tienen lugar.

El diseño es una actividad común que se realiza en ingeniería y básicamente consiste en crear lo que nunca ha sido basándonos en lo que conocemos. Algo que es indispensable conocer para el diseño son las propiedades de los materiales o de las sustancias y cómo evolucionan conforme las condiciones cambian, cuál es su comportamiento, y esto es algo que simplemente no se puede describir con palabras, aunque sean muchas.

Entonces para describir y predecir el comportamiento de una sustancia dada se utilizan los modelos, los cuales están formados por ecuaciones que

describen los fenómenos que en conjunto lo rigen. Si por ejemplo se habla de la elasticidad de un polímero, como es el caso de este trabajo, ésta tiene que ver con la manera en que las moléculas están acomodadas, la manera en que están unidas, la energía que involucra cambiar su estado básico, la manera en la que la energía se almacena o se disipa en el material y un millón de cosas más. En general se buscan las contribuciones principales a un fenómeno y con ellas se construye un modelo que describe el comportamiento que se esté estudiando, pero dado que no es posible tomar todas las contribuciones, ya sea porque su aportación es pequeña, ya sea porque aun no se han identificado y no se toman dentro de un sistema o sencillamente por simplificación para fines de soluciones analíticas o para la implementación de algoritmos computacionales, lo que se tiene al final son aproximaciones ya que las ecuaciones tienen que cargar con aquellos elementos que no hemos tomado en cuenta, pero que en la naturaleza están, porque en el comportamiento real están incluidos todos los fenómenos, no solamente aquellos que consideramos más relevantes.

Un modelo que se evalúa con los mismos datos siempre da el mismo resultado mientras que en la realidad existen desviaciones porque un experimento no es igual a otro por mucho que nos esforcemos; la igualdad es estadística. La validez de un modelo tiene que ver con lo bien que predice este comportamiento estadístico cuando sus resultados se comparan con los que el experimento proporciona.

Este trabajo es un ejemplo de cómo se toma en cuenta todo lo anterior al utilizar palabras que ilustran y explican claramente porqué es necesario modelar el comportamiento reológico de polímeros amorfos, junto con las ecuaciones que constituyen el modelo que describe y predice este comportamiento que involucra varios fenómenos. Así como en un escrito a veces se necesitan otras palabras para explicar mejor las cosas, aquí el autor agregó el cálculo fraccional para modelar el comportamiento reológico de la manera más sencilla posible.

Veamos los diagramas teóricos que produjo para que apreciemos como logra además la precisión que ordinariamente se necesita en la ciencia y en la ingeniería.

Juan Antonio Aguilar Garib

Marzo 2008

INDICE

RESUMEN	1
CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN.....	13
CAPITULO 2 ANTECEDENTES	18
2.1 Aspectos generales de los polímeros.	18
2.2 Caracterización del comportamiento reológico de polímeros amorfos.	26
2.2.1 El Análisis Mecánico Dinámico (AMD).	26
2.2.2 Espectros dinámicos de los polímeros amorfos.	28
2.3 Modelos empíricos que describen un fenómeno de relajación.	32
2.4 Linealidad de los modelos reológicos.	35
2.5 Modelos reológicos clásicos.	35
2.6 Modelos reológicos fraccionales.	45
2.6.1 Cálculo fraccional.	45
2.6.2 Interpretación física.	47
2.6.3 El elemento reológico fraccional: el 'spring-pot'.	50
2.6.4 Modelos reológicos fraccionales basados en el spring-pot.	55
2.6.4.1 Modelo de Maxwell Fraccional.	55
2.6.4.2 Modelo de Voigt-Kelvin Fraccional.	58
2.6.4.3 Modelo de Zener Fraccional (MZFE).	60
2.7 Interpretación molecular de los espectros del módulo complejo.	67
2.7.1 Movilidad molecular no-cooperativa y cooperativa.	67
2.7.2 Modelo de dos sitios.	68
2.7.3 Modelo de cooperatividad de Matsuoka.	71
 CAPITULO 3 DESARROLLO DE UN MODELO FRACCIONAL QUE DESCRIBE LA TRANSICIÓN VÍTREA Y EL COMPORTAMIENTO DEL FLUJO DE POLÍMEROS AMORFOS	 75
3.1 Desarrollo del Modelo de Zener Fraccional Extendido (MZFE).	76
3.2 Modelo de Zener Fraccional Extendido (MZFE), espectros en función de la temperatura.	90
 CAPITULO 4 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS A PARTIR DEL MODELO FRACCIONAL	 95
4.1 Efecto de los órdenes fraccionales del MZFE relacionados con la transición vítrea.	96

4.2. Efecto de los órdenes fraccionales del MZFE en el flujo.	105
CAPITULO 5 COMPARACIÓN DE RESULTADOS TEÓRICOS CON RESULTADOS EXPERIMENTALES	110
5.1 Análisis bajo condiciones isotérmicas.	111
5.2 Estimación de los espectros de, E' , γ , $\tan(\delta)$, bajo condiciones isócronas.	122
CAPITULO 6 LA FUNCIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE TIEMPOS DE RELAJACIÓN	128
6.1 Desarrollo de la función de distribución de tiempos de relajación.....	128
6.2 Efecto de variar los órdenes fraccionales del MZFE en la función de distribución de los tiempos de relajación.....	134
CAPITULO 7 CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	140
7.1 Conclusiones.....	140
7.2 Trabajo futuro.....	141
REFERENCIAS	143
LISTA DE FIGURAS	150
LISTA DE TABLAS	158
APENDICE 1 TRANSFORMADA DE FOURIER Y SU APLICACIÓN A MODELOS REOLÓGICOS	159
APENDICE 2 ECUACIONES DE LOS MODELOS REOLÓGICOS CLÁSICOS Y FRACCIONALES	167
APENDICE 3 DEDUCCIÓN DE LA ECUACIÓN DEL PARÁMTERO, Z, EN EL MODELO DE COOPERATIVIDAD	175
APENDICE 4 DEDUCCIÓN DE LAS ECUACIONES DEL MZFE	178
APENDICE 5 DEDUCCIÓN DE LA FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE TIEMPOS DE RELAJACIÓN	189
APENDICE 6 TERMODINÁMICA DE LOS MODELOS REOLÓGICOS	196
APENDICE 7 RESPUESTA DEL MZFE BAJO CONDICIONES DE RELAJACIÓN DE ESFUERZOS Y DE FLUENCIA	200
APENDICE 8 PRESENTACIONES EN ARTICULOS	215
Y CONGRESOS	215

NOMENCLATURA	221
SIMBOLOGÍA	230
RESUMEN AUTOBIOGRAFICO	232

RESUMEN

Utilizando como herramienta de base la derivada y la integral de orden fraccional se desarrolló un modelo (MZFE) capaz de describir el comportamiento reológico de un polímero amorfo bajo un ensayo mecánico dinámico a temperatura constante, desde la elasticidad vítrea hasta el comportamiento de flujo. Además, utilizando en conjunto con el modelo desarrollado, los conceptos de movilidad molecular cooperativa, fue posible describir las propiedades reológicas del polímero amorfo manteniendo fija la frecuencia y haciendo variar la temperatura. Se variaron en forma sistemática cada uno de los órdenes fraccionales del MZFE con el fin de verificar su efecto en los espectros teóricos de la parte real del módulo complejo y el factor de pérdida, con lo cual se corroboró que cada orden fraccional se relaciona con cierto tipo de movilidad molecular. Se comprobó que los espectros teóricos del MZFE son consistentes con los espectros experimentales obtenidos de la literatura para poliestireno y polibutadieno. Finalmente, utilizando la transformación inversa de Stieltjes se calculó la función de la distribución de tiempos de relajación, esencial para el cálculo de las propiedades reológicas. En la distribución de tiempos de relajación también se corroboró que cada uno de los órdenes fraccionales del MZFE afecta dicha distribución relacionándose con la movilidad molecular.

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

El modelado de las propiedades reológicas de los materiales poliméricos es fundamental para lograr una mejor comprensión de la compleja relación que existe entre la estructura de estos materiales y su comportamiento reológico. La reología es la ciencia que se encarga del estudio del flujo y la deformación de la materia. En el caso de los polímeros, el comportamiento reológico es de tipo viscoelástico y en general las propiedades de estos materiales dependen tanto del tiempo como de la temperatura [1-3,5-7]. Como consecuencia de su viscoelasticidad, los polímeros requieren de un tiempo para responder a la acción de una fuerza externa, a lo anterior se le conoce como fenómeno de relajación [2,4,45,62]. A nivel molecular este fenómeno está asociado a diversos tipos de movilidad molecular de las entidades químicas que conforman las cadenas poliméricas [45,62].

Una alternativa para estudiar estos fenómenos de relajación en lo particular, y el comportamiento reológico en lo general, es mediante el análisis de mediciones experimentales de una propiedad reológica, como por ejemplo el módulo elástico complejo, $E^* = E' + iE''$, el cual puede expresarse en función de la frecuencia (tiempo) o bien en función de la temperatura, estas mediciones experimentales se obtienen mediante el Análisis Mecánico Dinámico (AMD) [1,5-7]. Sin embargo es importante mencionar que para el análisis de los

espectros experimentales del módulo complejo se recurre al apoyo de un modelo matemático. Para tal efecto, tradicionalmente se utilizan modelos reológicos análogos, los cuales son arreglos de resortes (ley de Hooke) y amortiguadores (ley de Newton de los líquidos viscosos puros). Estos modelos clásicos solamente pueden describir de manera cualitativa el comportamiento reológico complejo que presentan los polímeros [6,7,18,19]. Entre otras razones esto se debe a que las ecuaciones diferenciales de estos modelos clásicos están basadas en operadores diferenciales de orden entero, en este sentido el cálculo fraccional con el cual se definen operadores diferenciales de orden no entero, ha mostrado ser una potente herramienta. Mediante el cálculo fraccional ha sido posible definir un nuevo elemento reológico denominado spring-pot.

El spring-pot es un elemento reológico basado en un operador diferencial de orden fraccionario de magnitud entre 0 y 1 [24,37,38]. El spring-pot representa un comportamiento intermedio entre el de un sólido elástico ideal (ley de Hooke) y el de un líquido viscoso puro (ley de Newton). Por si solo un spring-pot no es capaz de describir el comportamiento reológico de los polímeros, sin embargo se ha demostrado que en conjunto con resortes y amortiguadores pueden representar procesos de disipación parcial de energía. Este tipo de procesos son característicos del comportamiento reológico de los materiales poliméricos [42]. En este sentido, en trabajos recientes se ha propuesto modificar los modelos clásicos mediante el spring-pot con la finalidad de describir de una manera más precisa el comportamiento reológico de materiales poliméricos que presentan varios fenómenos de relajación [27,33-53,81-83].

Uno de los estudios más relevantes es el análisis de los fenómenos de relajación de películas delgadas de tipo poliéster, como lo son el Politereftalato de etilen glicol o PET y el Polinaftalato de etilen glicol o PEN, utilizando para tal efecto el Modelo Fraccional Mecánico (MFM). El MFM es un arreglo de tres Modelos de Zener Fraccionales (MZF). Cada MZF se modificó sustituyendo el amortiguador del Modelo de Zener Clásico por uno o dos spring-pots. Con este

modelo se describen de manera precisa tres fenómenos de relajación, la transición vítrea y dos relajaciones secundarias [45-48]. Es importante recalcar que con el MFM se ha logrado obtener una mejor descripción e interpretación de los espectros experimentales de los polímeros, los cuales están asociados a la compleja relación estructura-propiedades de estos materiales. Estos resultados sugieren que debe existir una cierta relación entre el grado de cristalinidad del polímero y la magnitud de los órdenes de los operadores fraccionales del MFM [45], sin embargo en este estudio no se tomó en cuenta el comportamiento reológico a temperaturas mayores a la, T_g , en donde el polímero tiene un comportamiento de flujo y que por lo general es de tipo no Newtoniano.

Con respecto al flujo que se presenta en los polímeros, debemos mencionar que en la literatura se encuentran algunos modelos basados en la derivada e integral de orden fraccional que describen únicamente el flujo en polímeros, es decir no toman en cuenta a la relajación principal o transición vítrea. [9,24,34,36,69,83]. Bajo este contexto en este trabajo de tesis se plantea la siguiente hipótesis y objetivo:

Hipótesis:

La utilización de la derivada e integral fraccional, permitirán el desarrollo de un modelo mecánico análogo a base de resortes y spring-pots, con el cual se debe poder describir de manera precisa tanto la transición vítrea como el comportamiento del flujo de materiales poliméricos amorfos.

Objetivo:

Desarrollar un modelo reológico utilizando como herramienta matemática de base a la derivada e integral de orden no entero (cálculo fraccional), con la

finalidad de describir tanto a la transición vítrea como al comportamiento del flujo de materiales poliméricos amorfos.

Lo anterior es de suma importancia en el entendimiento de la relación estructura-propiedades de los polímeros, y en el procesamiento de estos materiales, puesto que es necesario para tal efecto pasar de una temperatura sub-vítrea hasta temperaturas donde el polímero se debe hacer fluir, aspecto importante en los diversos procesos de transformación de estos materiales: extrusión, inyección, moldeo, etc.

El presente trabajo se divide en siete capítulos:

En el capítulo 1 se da un panorama general de el tema a desarrollar.

En el capítulo 2 se plantean los antecedentes del presente trabajo, lo cual incluye los principios básicos de la viscoelásticidad en los polímeros y la descripción de los principales modelos reológicos desarrollados hasta la actualidad.

En el capítulo 3 se presenta el desarrollo del modelo reológico planteado en la hipótesis y objetivo.

En el capítulo 4 se efectúa el análisis teórico del modelo desarrollado.

En el capítulo 5 se hace una comparación de los resultados teóricos del modelo desarrollado y los resultados experimentales de un polímero.

En el capítulo 6 se presenta el desarrollo y análisis teórico de la función de la distribución de tiempos de relajación del modelo desarrollado.

En el capítulo 7 se presentan las conclusiones en base a los resultados obtenidos y un posible trabajo futuro en línea con los resultados obtenidos en el presente trabajo.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Aspectos generales de los polímeros.

Los materiales poliméricos son macromoléculas que se forman a partir de la unión mediante enlaces covalentes de moléculas más simples denominadas unidades repetitivas. La base química de las cadenas poliméricas es el carbono, el hidrógeno y el oxígeno principalmente [1-3,6]. El tamaño o longitud de las macromoléculas varía, dependiendo del número de unidades repetitivas en la molécula, pudiendo ser del orden de 10^2 a 10^5 unidades [3], además la morfología de las cadenas puede ser lineal o bien presentar cierto grado de ramificación y/o entrecruzamiento [1-3,6] tal como se ejemplifica en la figura 2.1

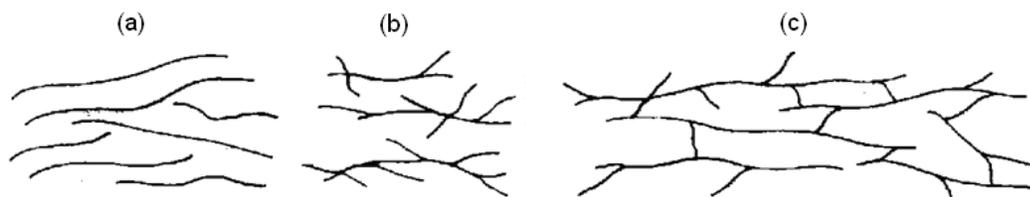


Figura 2.1 Esquema de las diferentes morfologías que se pueden presentar en las cadenas poliméricas, a) lineales, b) ramificadas, c) entrecruzadas.

Por otra parte, dependiendo de la morfología, de la presión y de la temperatura a la que se encuentre el polímero, las cadenas pueden presentar

varios grados de libertad de movimiento. En la figura 2.2 se muestra un esquema de algunos de estos posibles movimientos. La figura 2.2a representa los movimientos posibles de los átomos de carbono que conforman la cadena principal de un determinado polímero, estos movimientos a lo largo de la cadena dan origen a la relajación principal. En la figura 2.2b se muestra una unidad repetitiva del poliestireno, cuyo grupo químico lateral (grupo benceno) puede presentar dos tipos de movimientos rotacionales, y que dan origen a dos tipos de relajaciones secundarias.

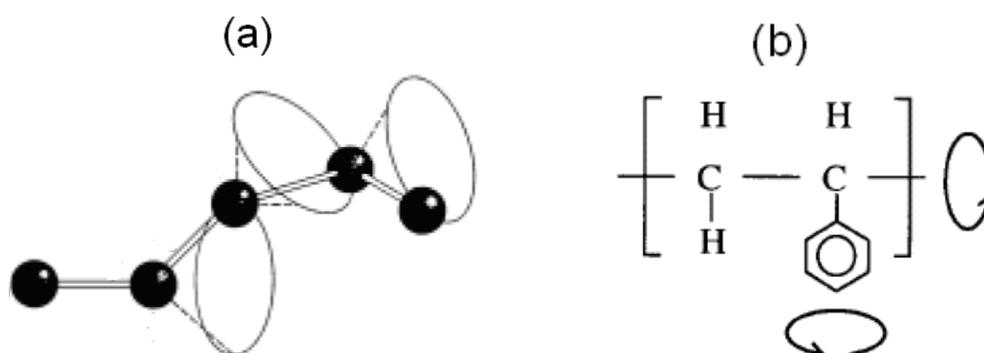


Figura 2.2 Movilidad en de una cadena ideal (a) y rotaciones en los grupos funcionales en una unidad repetitiva del poliestireno (b).

El enlace covalente entre dos unidades repetitivas permite cierto giro (figura 2a), el cual depende de los grupos químicos laterales de la cadena, de la presión y de la temperatura, lo que a su vez permite que una cadena polimérica pueda tener movimientos de largo alcance y adquirir diferentes estructuras conformacionales en el espacio. Un movimiento de largo alcance se considera a aquel que se lleva acabo a distancias superiores al tamaño de una unidad repetitiva [3]. A escalas más pequeñas (inferiores al tamaño de una unidad repetitiva) se pueden presentar movimientos más localizados (figura 2b), en los grupos químicos de las cadenas [3]. Cabe hacer mención que la interacciones entre cadenas vecinas son de tipo puentes de hidrógeno y fuerzas de tipo Van der Waals, las cuales son demasiado importantes en los diferentes tipos de conformaciones que pueden adquirir las cadenas poliméricas. Una

conformación es un determinado tipo de arreglo espacial que puede presentar una cadena. El número de conformaciones que puede adquirir una cadena polimérica aumenta considerablemente con el número de unidades repetitivas de la cadena polimérica. Lo anterior nos da una idea del grado de complejidad que presenta la estructura y morfología de los polímeros.

Por otra parte, a temperaturas elevadas las cadenas poliméricas presentan movimientos tanto de largo como de corto alcance. Sin embargo, a medida que la temperatura desciende (a presión constante), los espacios entre las cadenas se reducen, y los movimientos moleculares también. Si la estructura de la cadena lo permite, algunos polímeros pueden formar estructuras ordenadas (cristales) de largo alcance, sin embargo está comprobado que estos materiales no pueden cristalizar en un 100%. La temperatura a la cual se funden las estructuras ordenadas para pasar de su estado sólido cristalino al líquido es la temperatura de fusión, T_m , [2].

Por otra parte, cuando la estructura de las unidades repetitivas no permite la cristalización, el polímero es completamente amorfo. En un polímero semicristalino o completamente amorfo, la temperatura de transición vítrea, T_g , es aquella a la cual se observa una “transición” de un estado amorfo con movimientos de largo alcance a un estado amorfo vítreo en el cual ya no se pueden desarrollar movimientos de largo alcance (fenómeno conocido como relajación principal) [5,10,57-60], sin embargo es posible que existan movimientos moleculares muy localizados, que se reflejan como fenómenos de relajación secundarios [57-60]. Los polímeros completamente amorfos no presentan punto de fusión, mientras que un polímero semicristalino presenta tanto, T_m , como, T_g .

Con la finalidad de poder identificar de manera clara lo que es la transición vítrea y el punto de fusión en los polímeros, describiremos primeramente lo que pasa en un material no polimérico que puede cristalizar en un 100%,

posteriormente lo que se presenta en un polímero 100% amorfo (el cual no puede cristalizar) y finalmente el caso de un polímero semicristalino.

En un diagrama volumen-temperatura, para un material 100% cristalino, la, T_m , es la temperatura donde se presenta un cambio abrupto del volumen específico a temperatura constante (figura 2.3), este fenómeno va acompañado de un flujo de calor latente debido al cambio de fase (sólido-líquido) [2]. La situación es diferente para un polímero amorfo, al disminuir la temperatura desde condiciones de "líquido" no se observa un cambio abrupto en el volumen específico, sino más bien un cambio gradual en la pendiente del diagrama volumen-temperatura (figura 2.4), este cambio gradual corresponde a la "transición vítrea", la temperatura a la cual se presenta este proceso se le conoce como, T_g , Cabe hacer mención que este cambio gradual depende de la rapidez de enfriamiento (figura 2.4).

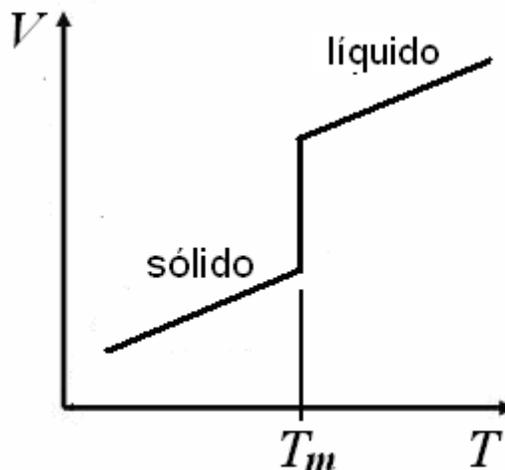


Figura 2.3 Diagrama volumen-temperatura para un material cristalino.

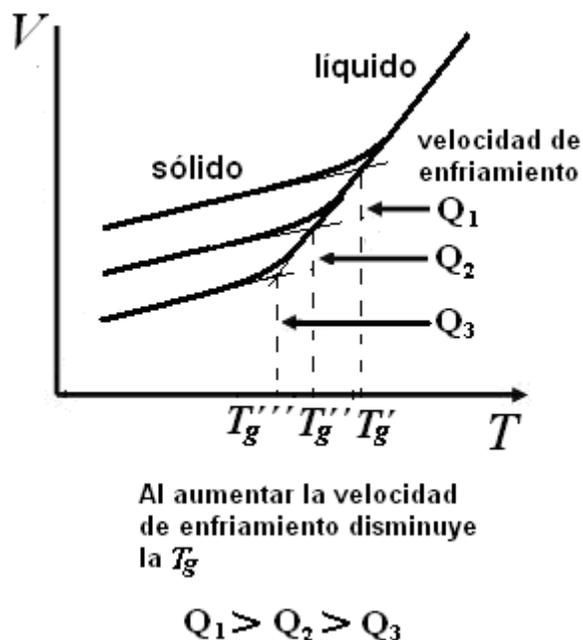


Figura 2.4 Diagrama volumen-temperatura para un material amorfo.

En la figura 2.4 se muestra como la, T_g , depende de la velocidad de enfriamiento, $Q = dT/dt$. Por esta razón la transición vítrea no se le considera como una verdadera transición termodinámica.

Para el caso de los polímeros semicristalinos las unidades repetitivas tienen una estructura tal que cuando el polímero se enfría a una determinada rapidez, las cadenas pueden adquirir cierto ordenamiento periódico de largo alcance, formando una estructura cristalina saturada (máximo grado de cristalinidad que puede presentar un polímero) [45]. Como resultado se obtiene una estructura semicristalina muy compleja que se puede definir como una íntima mezcla de una fase amorfa y otra cristalina. En este caso, los polímeros presentan tanto, T_g , como, T_m .

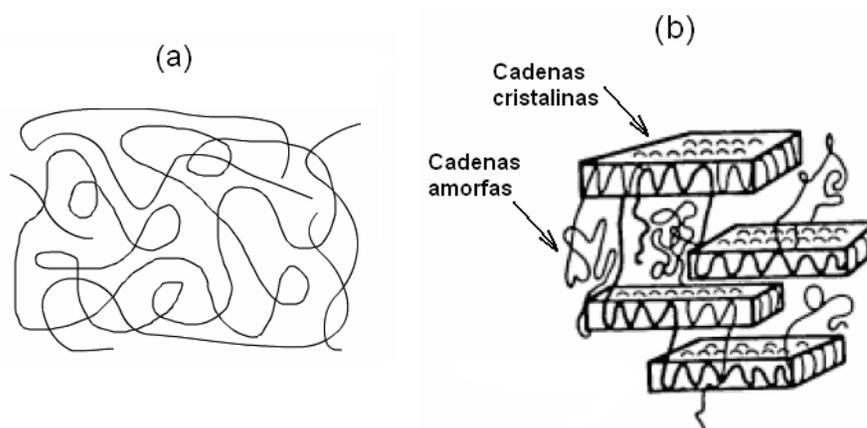


Figura 2.5 Cadenas poliméricas amorfas (a) y semicristalinas (b).

En las partes cristalinas, las cadenas poliméricas se ordenan formando pliegues, lo que corresponde a la formación de estructuras laminares. En la figura 2.5 se ilustran las cadenas poliméricas formando estructuras amorfas y semicristalinas. Mediante microscopía electrónica de transmisión se ha demostrado que el espesor de las laminitas puede ser del orden de 100 nm, y fuera de estas estructuras laminares las cadenas forman una estructura amorfa. A manera de ejemplo en las figuras 2.6 y 2.7, se muestra la estructura semicristalina del polipropileno isotáctico [20]:

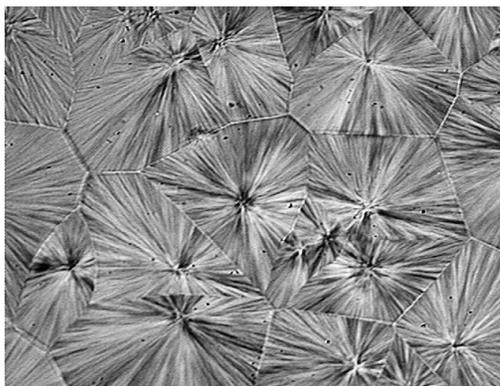


Figura 2.6 Imagen 2D de la morfología esferulítica del polipropileno.

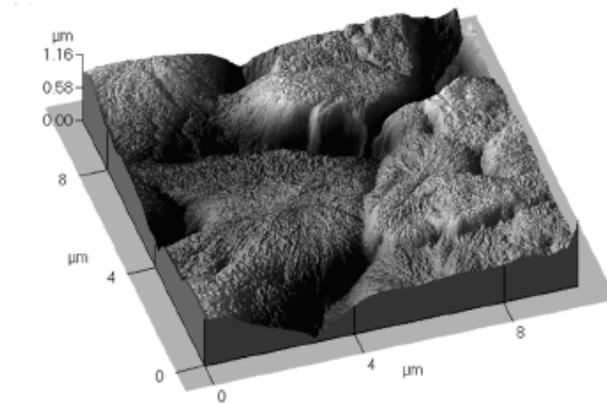


Figura 2.7 Imagen 3D de la superficie de una muestra de polipropileno [21].

Las laminitas crecen formando diversas estructuras cuyas geometrías dependen de las condiciones termodinámicas, generalmente forman esferulitas. En la figura 2.6 se muestra una imagen de la morfología de un polímero semicristalino, el polipropileno, cabe hacer mención que mediante esta técnica no es posible ver el material amorfo. Por el contrario, en la figura 2.7 se observa a más detalle la íntima mezcla de material amorfo y cristalino que constituyen la superficie del polipropileno, esta última imagen fue obtenida mediante microscopía de fuerza atómica y nos permite identificar de manera más clara el carácter esferulítico de un polímero semicristalino, así como también efectuar un análisis cuantitativo de la rugosidad debida al carácter esferulítico de los polímeros.

En general la estructura semicristalina de los polímeros es muy compleja, por lo cual el modelado de sus propiedades macroscópicas en lo general y las reológicas en lo particular requiere de herramientas matemáticas que sean capaces de describir dicho comportamiento reológico complejo. En este sentido, se ha demostrado que la utilización de operadores diferenciales y/o integrales de orden no entero (cálculo fraccional) es una alternativa interesante para el modelado de las propiedades reológicas de los polímeros [9,33-53,81-83].

Es importante mencionar que el comportamiento reológico complejo de los polímeros también es una consecuencia directa de que la fase amorfa se encuentra alejada del equilibrio termodinámico, por lo que los polímeros presentan propiedades con un comportamiento reológico de tipo viscoelástico, y por ende son la sede de varios fenómenos de relajación. Desde un punto de vista macroscópico, un fenómeno de relajación se define como el ajuste en el tiempo por parte de un sistema cuando una variable exterior ha sido modificada [2]. A escalas pequeñas, inferiores al tamaño de una cadena polimérica, un fenómeno de relajación está relacionado con cambios conformacionales o bien movimientos moleculares más localizados, con los cuales se busca obtener una estructura con menor contenido de energía, es decir la búsqueda del equilibrio termodinámico.

Por lo anterior, resulta más que evidente la necesidad de estudiar el comportamiento reológico de estos materiales. Para tal efecto una alternativa es el análisis de una de sus propiedades macroscópicas, como lo es el módulo elástico en función del tiempo (frecuencia) a temperatura constante, o bien en función de la temperatura a una frecuencia constante. Para poder interpretar los espectros experimentales del módulo, es de vital importancia contar con un modelo matemático que sea capaz de relacionar las propiedades macroscópicas con la estructura o morfología de los polímeros. Razón por la cual en este trabajo de tesis se aborda el desarrollo de un modelo matemático que sea capaz de describir el comportamiento reológico de un polímero amorfo en un amplio intervalo de temperaturas, desde temperaturas inferiores a la transición vítrea hasta temperaturas donde se tiene un comportamiento de flujo. En base a lo anterior podemos establecer que la ausencia de una fase cristalina deberá hacer menos complejo el análisis del comportamiento de las propiedades reológicas.

2.2 Caracterización del comportamiento reológico de polímeros amorfos.

Una de las técnicas más importantes para la caracterización del comportamiento reológico de los materiales poliméricos es el Análisis Mecánico Dinámico (AMD) [1,5-7]. En realidad a esta técnica se le considera como una verdadera sonda de los diversos tipos de movilidad molecular que se pueden presentar en los materiales poliméricos. En la siguiente sección se describe el principio físico del AMD.

2.2.1 El Análisis Mecánico Dinámico (AMD).

En el Análisis Mecánico Dinámico se aplica a la muestra un estímulo mecánico (deformación) de manera periódica y se mide experimentalmente la respuesta obtenida (esfuerzo), lo que permite determinar un módulo elástico complejo, $E^* = E' + iE''$, sea en función de la frecuencia (tiempo) a una temperatura constante (ensayo isotérmico), o bien sea en función de la temperatura a una frecuencia constante (ensayo isócrono). En el ensayo isotérmico, el polímero se somete a una deformación sinusoidal (ecuación 2.1), a una determinada frecuencia angular en radianes/segundo, $\omega = 2\pi f$, donde, f , es la frecuencia en Hertz.

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \quad (2.1)$$

La respuesta que se obtiene es un esfuerzo (ecuación 2.2) que también es de forma sinusoidal, pero se encuentra en desfase un ángulo, δ , con respecto a la deformación aplicada.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (2.2)$$

Consecuentemente el módulo elástico calculado a partir del esfuerzo y la deformación se puede separar en dos partes, una que está en fase con la deformación aplicada y otra que está en desfase $\pi/2$, por lo tanto dicho módulo se puede expresar como un número complejo (ecuación 2.3).

$$E^*(i\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega) \quad (2.3)$$

Posteriormente se repite el análisis manteniendo la temperatura constante pero a otra frecuencia angular, con la finalidad de obtener diagramas en función de la frecuencia, tanto para la parte real, E' , como para la parte imaginaria, E'' . A partir de la parte real y la imaginaria del módulo complejo, se calcula el factor de pérdida, $\tan(\delta)$, en función de la frecuencia angular (ecuación 2.4).

$$\tan(\delta) = E''(\omega)/E'(\omega) \quad (2.4)$$

La parte real del módulo complejo se asocia al almacenamiento de energía en forma elástica, la ecuación 2.5 representa la energía almacenada por cada ciclo, U , [6]:

$$U = \frac{1}{2} E'(\omega) \gamma_o \quad (2.5)$$

La parte imaginaria se asocia a la disipación de energía en forma viscosa, ΔU , y la ecuación 2.6 es la energía disipada por cada ciclo [6]:

$$\Delta U = \frac{1}{2} E''(\omega) \gamma_o \quad (2.6)$$

El factor de pérdida también puede interpretarse como la relación que existe entre la energía disipada y la energía almacenada y se representa mediante la ecuación 2.7 [6]:

$$\tan(\delta) = \frac{\Delta U}{2\pi U} \quad (2.7)$$

En el ensayo isotérmico la frecuencia del estímulo mecánico aplicado induce diferentes tipos de movimientos moleculares, en el ensayo isócrono los movimientos moleculares se activan manteniendo fija la frecuencia, ω_o , y haciendo variar la temperatura, T . De esta manera se obtiene un módulo complejo en función de la temperatura, T , ecuación 2.8:

$$E^*(i, \omega_o, T) = E'(\omega_o, T) + iE''(\omega_o, T) \quad (2.8)$$

Es importante mencionar que, experimentalmente, el rango de frecuencias del AMD está limitado a aproximadamente 0.1 Hz a 10 Hz. Los espectros experimentales de, E' , y, $\tan(\delta)$, en un amplio intervalo de frecuencias se obtienen a partir de ensayos isócronos a varias frecuencias fijas dentro del rango de 0.1 Hz a 10 Hz, [5,6].

Adicionalmente, cabe aclarar que tradicionalmente en la literatura, E^* , se refiere a un ensayo en tensión mientras que, G^* , se utiliza para representar el módulo complejo calculado a partir de un ensayo de corte, cuando las deformaciones aplicadas son pequeñas, los módulos en corte y en tensión se relacionan de la siguiente manera: $E^* = 3 \cdot G^*$. Los modelos reológicos que se presentarán en este trabajo se pueden utilizar indistintamente en términos del módulo complejo en tensión o en corte. En la siguiente sección se describen los espectros típicos que se pueden obtener experimentalmente para un polímero amorfo a partir del AMD.

2.2.2 Espectros dinámicos de los polímeros amorfos.

Como se mencionó anteriormente, la parte real del módulo complejo nos representa la energía almacenada, y tanto la parte imaginaria como el factor de

pérdida están relacionados con la disipación de energía. Por esta razón y solamente con la finalidad de hacer menos complejo el análisis de los espectros obtenidos mediante AMD, en este trabajo de tesis se seleccionaron los espectros de, E' , y, $\tan(\delta)$, para el estudio del comportamiento reológico complejo que se pretende modelar. Los espectros típicos de, E' , y, $\tan(\delta)$, para un polímero amorfo de alto peso molecular en condiciones isotérmicas (figura 2.8) e isócronas (figura 2.9) son los siguientes:

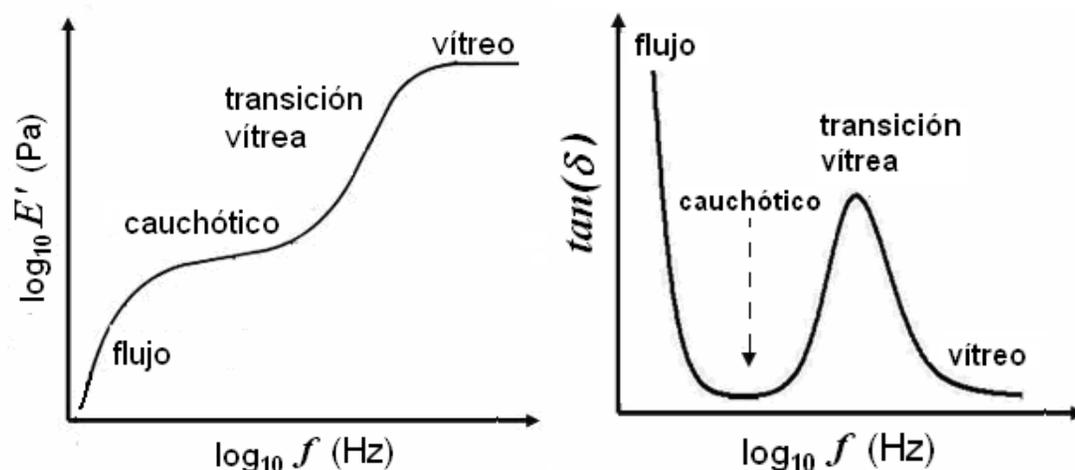


Figura 2.8 Espectros isotérmicos de, E' , y, $\tan(\delta)$, de un polímero amorfo de alto peso molecular.

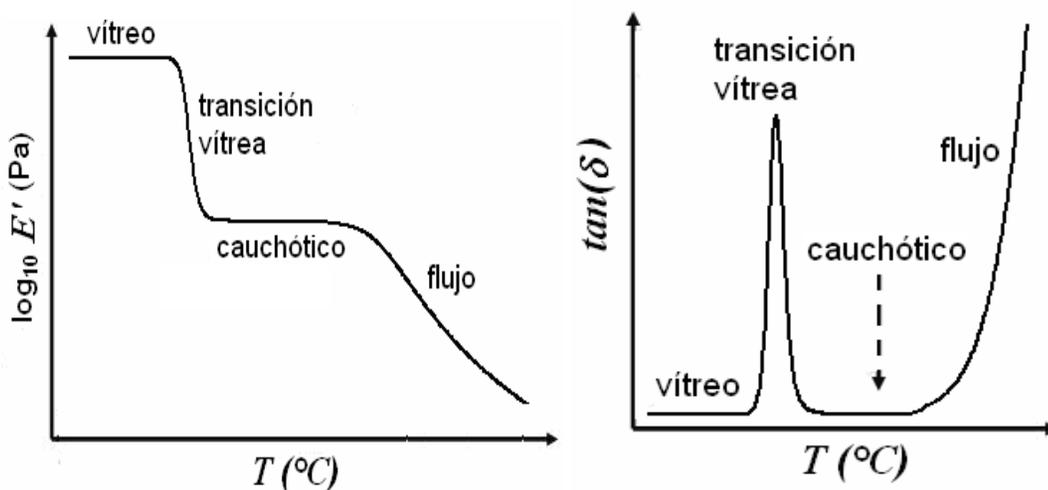


Figura 2.9 Espectros isócronos de, E' , y, $\tan(\delta)$, de un polímero amorfo de alto peso molecular.

A muy altas frecuencias (figura 2.8), lo que corresponde a las más bajas temperaturas (figura 2.9), se observa el comportamiento vítreo, en el cual, E' , y, $\tan(\delta)$, son independientes de la frecuencia y de la temperatura. Macroscópicamente el polímero se comporta como un sólido y puede decirse que no se presentan movimientos moleculares de largo alcance. A estas frecuencias tan altas el periodo del ensayo del AMD es sumamente corto, lo que equivale a una temperatura muy baja, de tal forma que las cadenas poliméricas no tienen el tiempo o la energía suficiente para poder relajarse, a este tipo de respuesta se le conoce como estado vítreo, aunque en realidad no es un estado ya que el polímero se encuentra alejado del equilibrio termodinámico.

Tanto en los espectros isotérmicos (figura 2.8) como en los isócronos (figura 2.9), la transición vítrea se observa como una variación importante de, E' , que corresponde con un máximo en el espectro de, $\tan(\delta)$, a este comportamiento se le asocia con movimientos conformacionales (de largo alcance) de las cadenas poliméricas [5,10, 57-60].

Por otra parte a las frecuencias más bajas (figura 2.8) que corresponden a las temperaturas más altas (figura 2.9), se presenta el comportamiento del flujo del polímero, para este caso, E' , presenta una caída importante cuando la frecuencia disminuye (figura 2.8) o bien cuando la temperatura aumenta (figura 2.9), esta caída de, E' , corresponde a un aumento considerable de, $\tan(\delta)$. Este comportamiento del flujo tiene su origen en el deslizamiento de las cadenas unas sobre otras, lo cual es posible a bajas frecuencias (tiempos largos) o bien a altas temperaturas [5,7].

A frecuencias mayores o temperaturas inferiores a las que se presenta la transición vítrea, pueden existir relajaciones secundarias, las cuales están asociadas a movimientos moleculares cada vez más localizados por parte de ciertos grupos químicos que forman parte de las cadenas poliméricas [45-50],

estas relajaciones corresponden a variaciones en, E' , y a máximos en, $\tan(\delta)$, de mucho menor magnitud que la transición vítrea y no se muestran en las figuras 2.8 y 2.9..

Finalmente abordemos el fenómeno del comportamiento cauchótico, el cual se observa en los espectros de, E' , y, $\tan(\delta)$, entre la transición vítrea y el flujo, en este caso tanto, E' , es prácticamente independiente de la frecuencia y/o de la temperatura mientras que, $\tan(\delta)$, disminuye considerablemente, sin embargo debemos aclarar que la presencia o no de este comportamiento es función del grado de polidispersidad del polímero [5-7], así como también del número de entrecruzamientos físicos que se presentan en las cadenas poliméricas. A medida que la polidispersidad aumenta este fenómeno es menos observable en los espectros (figura 2.10c). Los entrecruzamientos físicos o fuerzas de tipo Van der Waals se rompen al incrementarse la temperatura o con el paso del tiempo lo cual se refleja macroscópicamente como un flujo del polímero (figura 2.10b). Los polímeros entrecruzados químicamente no presentan flujo (figura 2.10a).

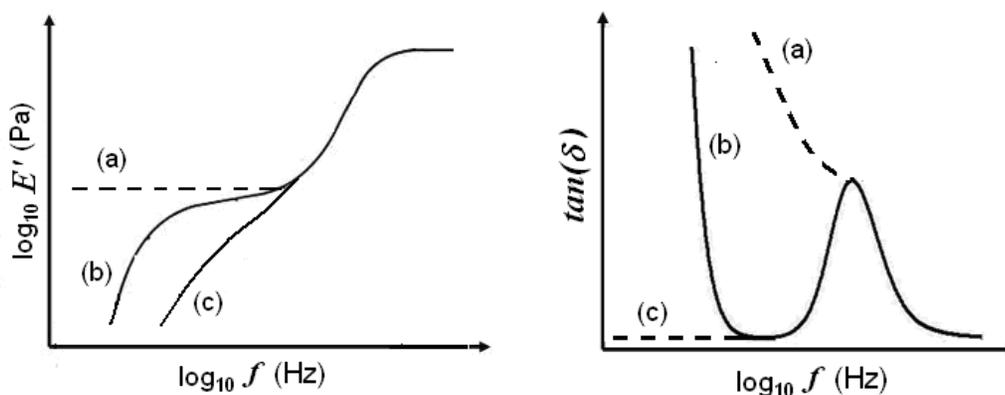


Figura 2.10 Espectros isotérmicos de, E' , y, $\tan(\delta)$, para un polímero amorfo entrecruzado químicamente (a), un polímero amorfo de alto peso molecular monodisperso (b) y un polímero amorfo de bajo peso molecular polidisperso (c).

En el presente trabajo, el modelado del comportamiento reológico de los polímeros se limita al estudio de un polímero amorfo que presente solamente la

transición vítrea y el flujo, sin considerar las relajaciones secundarias. También es importante mencionar que los espectros para un polímero semicristalino son más complejos, pues reflejan además de las relajaciones de la fase amorfa, las interacciones entre ambas fases [5,6,8,11,12,45-48] la cristalina y la amorfa. En la siguiente sección se describen los modelos clásicos más importantes que se utilizan de manera tradicional para el estudio de los espectros de, E' , y , $\tan(\delta)$, para materiales poliméricos.

2.3 Modelos empíricos que describen un fenómeno de relajación.

La manera más simple de estudiar un fenómeno de relajación es mediante una prueba de relajación de esfuerzos, la cual consiste en aplicar una deformación constante, γ_0 , durante un intervalo de tiempo determinado y monitorear la evolución del esfuerzo, σ . El modelo más simple que describe un fenómeno de relajación [10] establece que la variación del esfuerzo en el tiempo es directamente proporcional a la magnitud del esfuerzo, siendo, τ , el factor de proporcionalidad.

$$\tau \frac{d\sigma}{dt} = -\sigma \quad (2.9)$$

La solución de la ecuación diferencial de este modelo simple (ecuación 2.9) establece que el esfuerzo decae siguiendo una función exponencial:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.10)$$

Una relajación que sigue a la ecuación 2.10 se dice que es de tipo exponencial, la relajación de tipo exponencial en un ensayo dinámico queda definida por la siguiente ecuación [6,22]:

$$\sigma^*(i\omega) = \sigma_0 \frac{1}{1+i\tau\omega} \quad (2.11)$$

En la ecuación 2.10, σ_o , se interpreta como el esfuerzo inicial al aplicarse la deformación constante, γ_o , condición necesaria para una prueba de relajación de esfuerzos. En la ecuación 2.11, σ_o , se interpreta como la amplitud máxima de esfuerzo en el ensayo dinámico. Como es de esperarse los polímeros presentan un comportamiento reológico que se aleja de este modelo, tanto para la transición vítrea [10,44-52,69] como para el comportamiento del flujo [9,13-17,53,69,71,73,86], en base a esto se dice que los polímeros presentan fenómenos de relajación no exponenciales. En la literatura se pueden encontrar varias correcciones hechas a este modelo con la finalidad de describir de una manera más precisa el comportamiento no exponencial que caracteriza a los polímeros, entre los modelos corregidos más importantes tenemos a las ecuaciones de Kolhraush [10,15,16,71] (ecuación 2.12), la de Colé-colé [31,36,41] (ecuación 2.13) y la de Havriliak-Negami [11,12] (ecuación 2.14).

$$\sigma(t) = \sigma_o \cdot \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\alpha\right) \quad (2.12)$$

$$\sigma^*(i\omega) = \sigma_o \frac{1}{1+(i\tau\omega)^\alpha} \quad (2.13)$$

$$\sigma^*(i\omega) = \sigma_o \frac{1}{(1+(i\tau\omega)^\alpha)^\beta} \quad (2.14)$$

Las funciones empíricas de Kolhrausch (ecuación 2.12), Colé-colé (ecuación 2.13) contienen un exponente, α , el cual caracteriza la no exponencialidad del comportamiento reológico; experimentalmente se ha observado que este exponente varía entre 0 y 1 [10,15,16,31,36,41,71]. La ecuación de Havriliak-Negami (ecuación 2.14) además del exponente, α , contiene un segundo exponente, β , mediante el cual se puede lograr una mejor descripción del comportamiento real de los polímeros. Aunque estos modelos en algunos casos

se pueden ajustar a los datos experimentales con relativa precisión, en la mayoría de los casos no se obtiene más que una primera aproximación.

Los fenómenos de relajación no exponenciales en polímeros se asocian a la existencia de fuertes irregularidades morfológicas al cambiar la escala, en este sentido, algunos autores [63,64] han demostrado que los fenómenos de relajación no exponenciales se pueden describir siguiendo un modelo de tipo ley de potencia son un reflejo de cierta jerarquización de los diferentes tipos de movilidad molecular.

Otra alternativa para abordar el modelado del comportamiento reológico de los polímeros es utilizar modelos a base de combinaciones de elementos reológicos análogos (resortes y amortiguadores), a continuación se describen los modelos clásicos más importantes.

2.4 Linealidad de los modelos reológicos.

En el presente trabajo los modelos viscoelásticos se analizan y desarrollan en el marco de la viscoelasticidad lineal, en la cual se cumple el principio de superposición de Boltzmann [6]:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t E(t-t') \frac{d\gamma(t')}{dt'} dt' \quad (2.15)$$

El principio de superposición implica que cada estímulo aplicado de deformación, $d\gamma(t)/d\tau$, en el intervalo de tiempo de, $-\infty$, a, t , hace una contribución independiente a la respuesta o historial de esfuerzo, $\sigma(t)$, y que este historia de esfuerzo depende de todo el historial de deformaciones, $\gamma(t)$. El módulo de relajación, $E(t-\tau)$, representa la respuesta del material en términos de esfuerzo a un estímulo de deformación.

Para el cumplimiento de la linealidad en el polímero es necesario que las deformaciones en el ensayo dinámico no superen el 1%. Para que la linealidad se cumpla en los modelos reológicos es necesario que los parámetros del modelo, como el modulo elástico, E , y tiempo característico, τ , sean independientes del estímulo aplicado.

2.5 Modelos reológicos clásicos.

Tradicionalmente y solo como una primera aproximación, se utilizan modelos mecánicos análogos (resortes y amortiguadores) para describir el comportamiento reológico de los materiales poliméricos. La ley de Hooke de los sólidos elásticos ideales se representa mediante un resorte (figura 2.11):



Figura 2.11 Resorte.

En la ecuación constitutiva que describe el comportamiento mecánico de un resorte (ecuación 2.16), el esfuerzo, σ , es proporcional a la deformación, γ , la cual se puede expresar como una derivada de orden cero de la deformación respecto al tiempo (ecuación 2.17), el factor de proporcionalidad es el módulo elástico, E .

$$\sigma = E\gamma \quad (2.16)$$

$$\sigma = E \cdot D_t^0 \gamma \quad (2.17)$$

Por otra parte, la ley de Newton de los líquidos viscosos puros se representa mediante un amortiguador (figura 2.12) y en este caso la ecuación constitutiva del amortiguador (ecuación 2.18) es una expresión en el que el esfuerzo es directamente proporcional a la derivada de primer orden de la deformación con respecto al tiempo, y el factor de proporcionalidad es la viscosidad, η .



Figura 2.12 Amortiguador.

$$\sigma = \eta D_t^1 \gamma \quad (2.18)$$

Un sólido elástico ideal, representado por un resorte (figura 2.11, ecuación 2.16-17) responde a un esfuerzo con una deformación casi inmediata. Al retirar la fuerza que genera el esfuerzo el resorte recupera sus dimensiones originales también de manera casi inmediata. Se almacena energía al deformar y se libera al retirar el esfuerzo, por esta razón a este tipo de elasticidad se le conoce

como elasticidad energética. En los materiales que se aproximan al comportamiento elástico, los átomos mantienen posiciones de equilibrio, y ante la aplicación de un estímulo externo los átomos tienden a buscar el equilibrio correspondiente en una nueva configuración estructural de mínima energía [2]. En consecuencia, el módulo elástico, E , puede considerarse como un reflejo de las fuerzas entre los átomos que mantienen un equilibrio termodinámico.

Sin embargo, en los materiales poliméricos existe un segundo tipo de elasticidad que está asociado con la entropía de las cadenas poliméricas [5-7]. La deformación asociada a este tipo de elasticidad no es inmediata, y al eliminar la fuerza que produce la deformación, el polímero recupera sus dimensiones originales de una manera que no es inmediata, es decir hay un tiempo respuesta. En este tipo de elasticidad la deformación no produce un almacenamiento de energía en la deformación, sino que se produce una disminución de la entropía, y de acuerdo con la segunda ley de la termodinámica, al eliminar la fuerza que produjo la deformación el polímero tiende a incrementar su entropía, recuperando sus dimensiones originales. Es importante mencionar que este tipo de elasticidad no se puede representar con un resorte. Por otra parte, un líquido viscoso puro responde a un esfuerzo con una deformación irreversible que se incrementa indefinidamente conforme el tiempo avanza, la energía de deformación se disipa por fricción entre sus moléculas, y la viscosidad, η , refleja las fuerzas que se oponen al flujo [2].

Es bien conocido que la combinación de resortes y amortiguadores da como resultado la obtención de un comportamiento reológico intermediario entre un resorte y un amortiguador [6,7,18,19], lo cual corresponde como una primera aproximación al comportamiento reológico de los materiales poliméricos. A continuación se describen los principales modelos clásicos que se encuentran en la literatura y que son construidos a partir de los comportamientos ideales de Hooke y de Newton; son los modelos de Voigt-Kelvin [6,7,18,19], Maxwell

[6,7,18,19], Zener [6] y Burgers [18,19], cuyos esquemas se presentan en la figura 2.13:

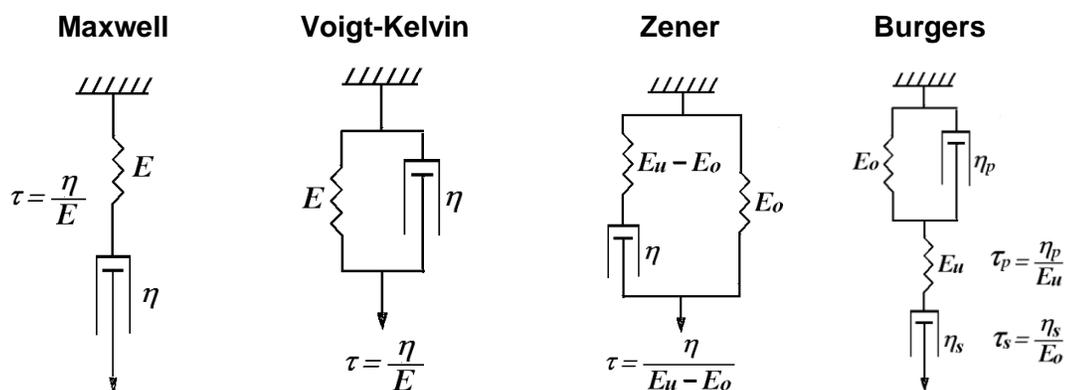


Figura 2.13. Esquemas de los principales modelos reológicos clásicos.

A partir de los esquemas de la figura 2.13, nos podemos dar cuenta que el modelo de Maxwell y el de Voigt-Kelvin, son modelos constituidos por dos elementos reológicos (un resorte y un amortiguador), mientras que el de Zener está compuesto por un arreglo de 3 elementos reológicos y el de Burgers consta de 4 elementos. En general a medida que se incrementa el número de elementos en estos modelos, la descripción del comportamiento reológico se acerca más al comportamiento real de los polímeros, sin embargo la complejidad matemática aumenta y el número de parámetros empíricos también se incrementa, no teniéndose un significado físico para cada parámetro.

Los espectros isotérmicos teóricos de, E' , y, $\tan(\delta)$, en función de la frecuencia, f , en Hertz, de los modelos de Maxwell, Voigt-Kelvin, Zener y Burgers se presentan en las figuras 2.14 a la 2.21, estos espectros se obtienen aplicando la transformada de Fourier a las ecuaciones diferenciales de los modelos antes mencionados, procedimiento el cual se expone información mas detallada sobre la transformada de Fourier en el Apéndice 1. Tanto las ecuaciones diferenciales como las expresiones del modulo complejo para cada uno de estos modelos clásicos se presentan en el Apéndice 2.

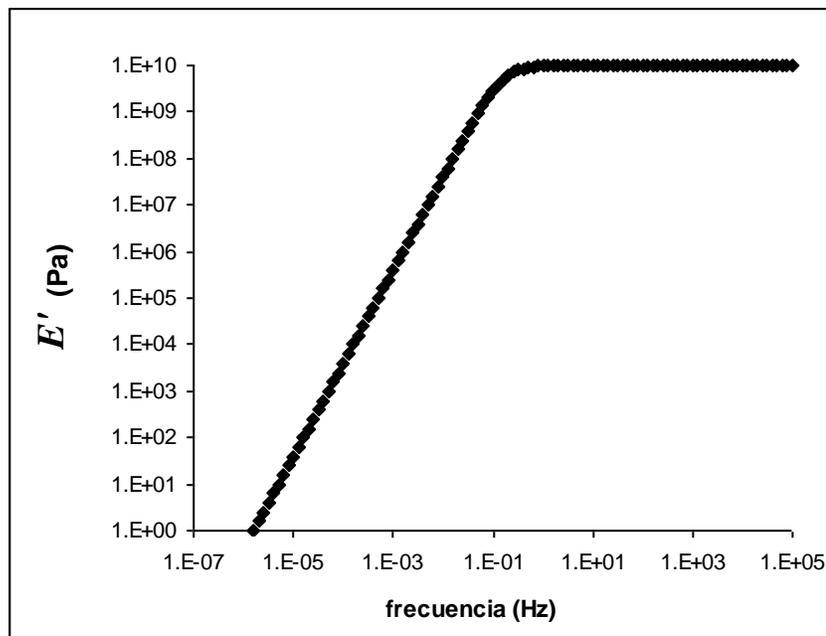


Figura 2.14 Espectro isotérmico de, E' , del modelo de Maxwell clásico para, $E = 1 \times 10^{10}$ Pa, y, $\tau = 1$ s.

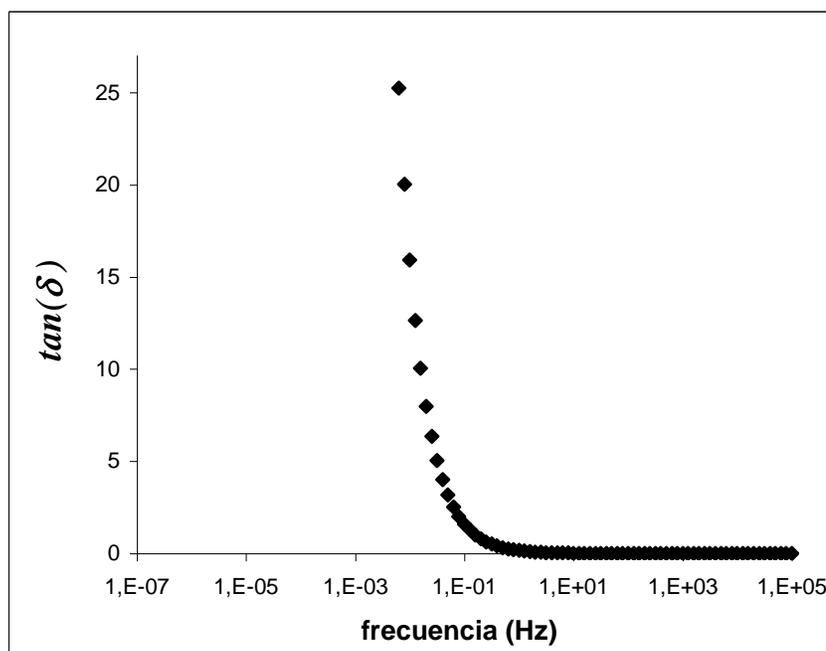


Figura 2.15 Espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del modelo de Maxwell clásico para, $E = 1 \times 10^{10}$ Pa, $\tau = 1$ s.

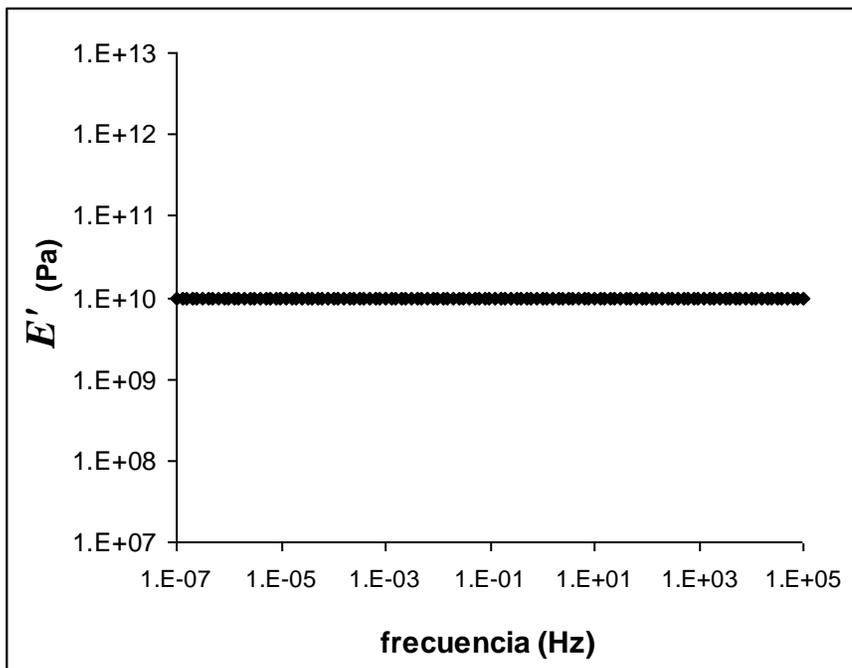


Figura 2.16 Espectro isotérmico de, E' , del modelo de Voigt-Kelvin clásico para, $E = 1 \times 10^{10}$ Pa, y, $\tau = 1$ s.

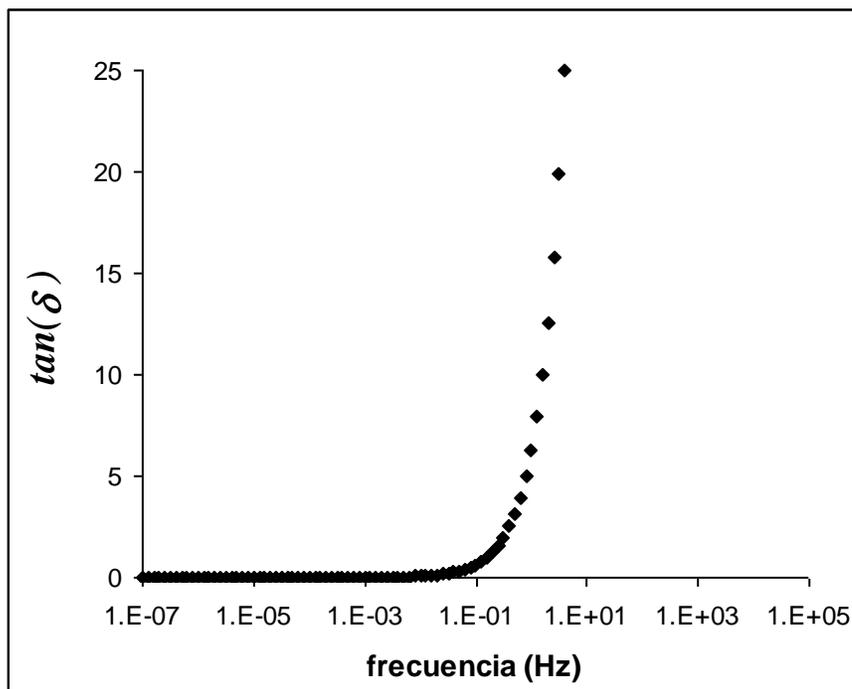


Figura 2.17 Espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del modelo de Voigt-Kelvin clásico para, $E = 1 \times 10^{10}$ Pa, y, $\tau = 1$ s.

En la figuras 2.14 y 2.15 se observa que a alta frecuencia, $f > 1/\tau$, el modelo de Maxwell clásico describe una respuesta elástica ya que, E' , es independiente de la frecuencia y, $\tan(\delta)$, tiene valores muy cercanos a cero. Por el contrario a frecuencias bajas, $f < 1/\tau$, se observa una disminución de, E' , cuando la frecuencia disminuye, lo que corresponde con un incremento importante en, $\tan(\delta)$, este comportamiento continua indefinidamente al disminuir la frecuencia y corresponde al de un líquido viscoso puro. En el modelo de Maxwell, τ , es un tiempo característico alrededor del cual se da el comportamiento en flujo. El modelo de Maxwell es similar al modelo reológico más simple que describe un fenómeno de relajación que sigue una función exponencial (ver sección 2.3). El modelo de Voigt-Kelvin describe un respuesta elástica, ya que, E' , es independiente de la frecuencia (figura 2.16), mientras que, $\tan(\delta)$, se incrementa indefinidamente al aumentar la frecuencia (figura 2.17).

Si comparamos la forma de estas curvas con los espectros típicos de un polímero amorfo (figura 2.8), resulta más que evidente que los modelos de Maxwell y de Voigt-Kelvin no pueden ser utilizados para modelar tanto a la transición vítrea como el comportamiento del flujo. Si se utilizan mas elementos reológicos, se puede mejorar la descripción reológica de estos modelos, tal es el caso del modelo de Zener y del modelo de Burgers, cuyos espectros teóricos se muestran en figuras 2.18 y 2.21.

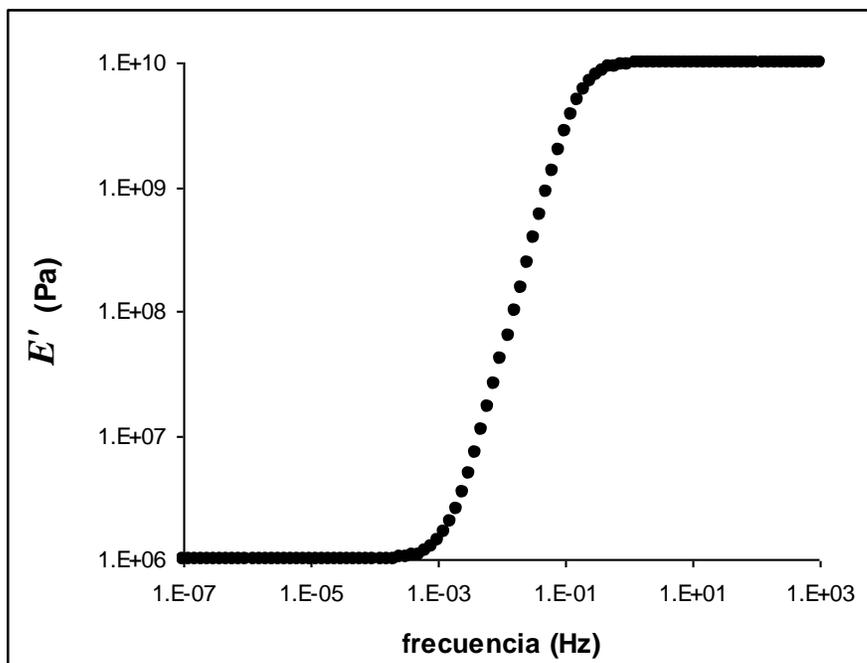


Figura 2.18 Espectro isotérmico de, E' , del modelo de Zener clásico para, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau = 1$ s.

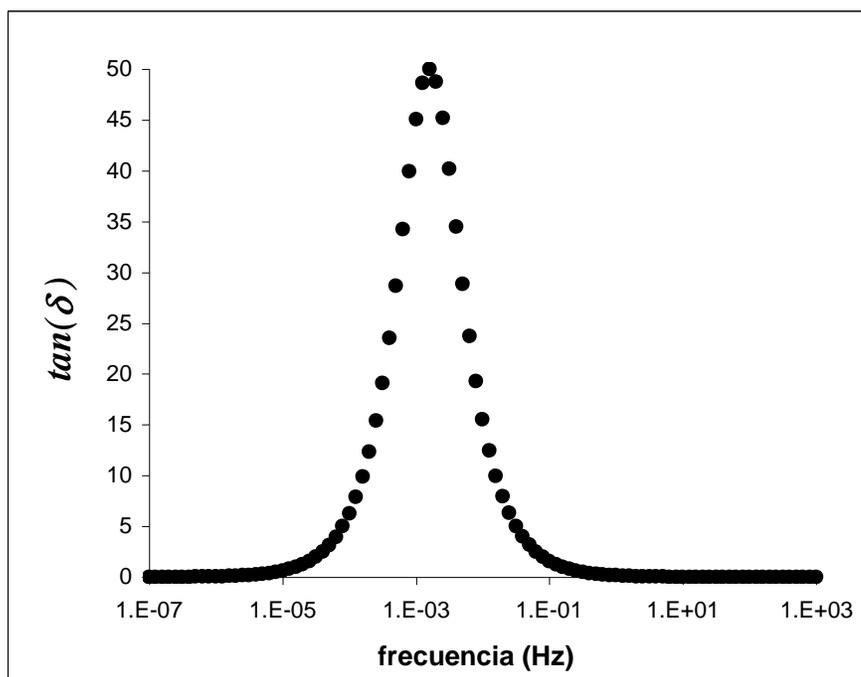


Figura 2.19 Espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del modelo de Zener clásico para, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau = 1$ s.

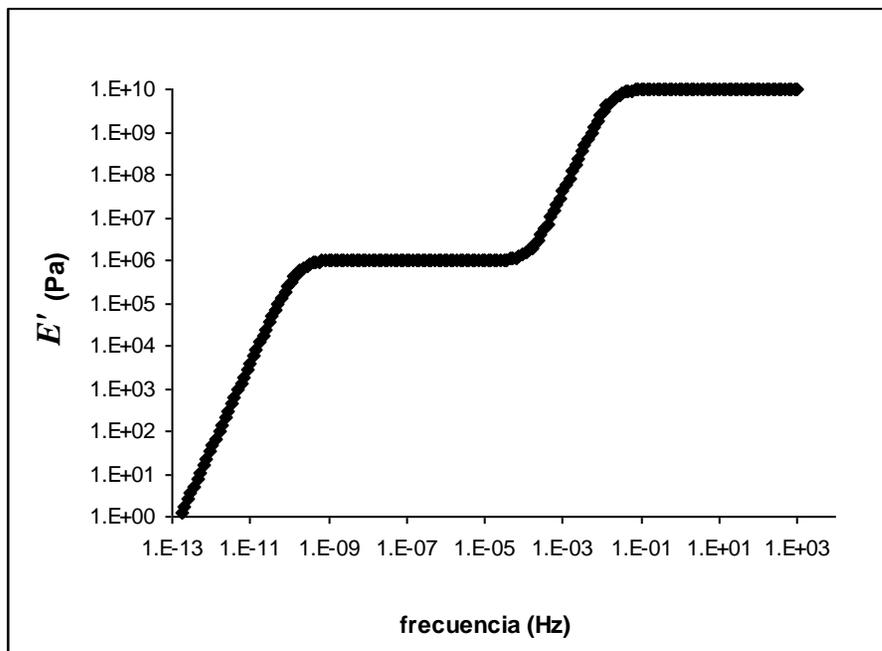


Figura 2.20 Espectro isotérmico de, E' , del modelo de Burgers para, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_p = 1 \times 10^9$ s, $\tau_s = 10$ s.

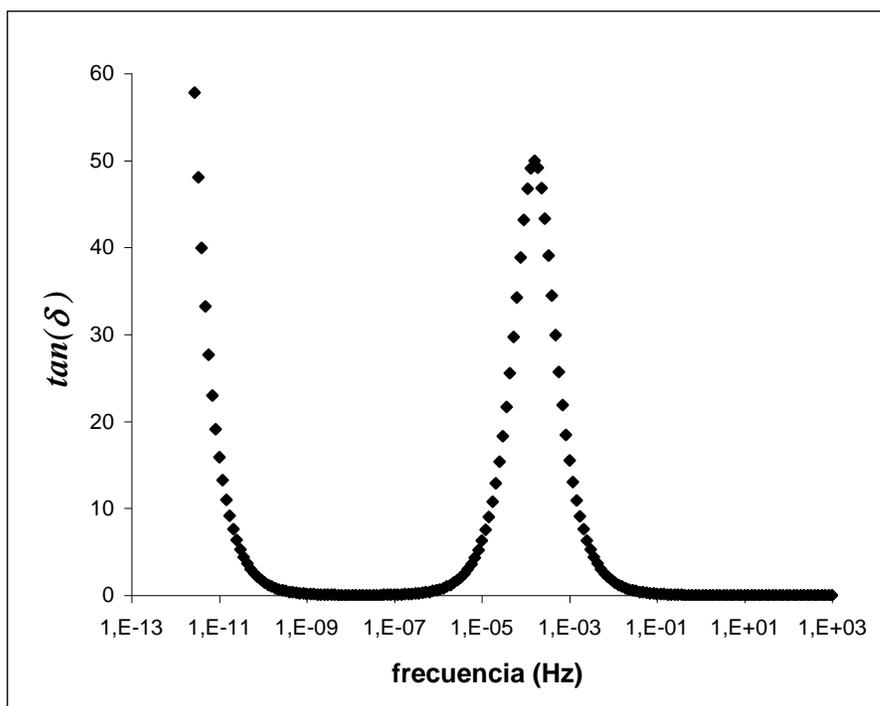


Figura 2.21 Espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del modelo de Burgers para, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_p = 1 \times 10^9$ s, $\tau_s = 10$ s.

En modelo de Zener presenta dos comportamientos elásticos, uno a alta frecuencia, $f > 1/\tau$, y otro a baja frecuencia, $f \ll 1/\tau$, a frecuencias intermedias, hay una variación de, E' , que corresponde con un máximo en, $\tan(\delta)$, este comportamiento es similar al correspondiente a la transición vítrea (figuras 2.18 y 2.19). En el modelo de Zener, τ , es un tiempo característico el cual se puede relacionar al tiempo alrededor del cual inicia la transición vítrea. Sin embargo con este modelo no se puede representar al comportamiento del flujo.

Para el modelo de Burgers, en el espectro de, E' , se observa una transición entre dos comportamientos elásticos, esta variación de, E' , corresponde a un máximo en, $\tan(\delta)$. Por otra parte, a frecuencias bajas, el modelo describe el comportamiento de un líquido viscoso puro, E' , disminuye cuando la frecuencia disminuye mientras que, $\tan(\delta)$, se incrementa. (figuras 2.20 y 2.21).

El modelo de Zener puede representar en forma cualitativa la transición vítrea en un polímero amorfo utilizando 3 elementos reológicos. El modelo de Burgers con 4 elementos reológicos es capaz de describir al menos en forma cualitativa la transición vítrea y el flujo de un polímero amorfo. De esta forma se observa como al incrementarse el número de elementos reológicos los modelos clásicos se acercan más a describir la reología del polímero. Hacer una descripción cuantitativa de los espectros experimentales de los polímeros mediante modelos clásicos requeriría de utilizar arreglos con una cantidad muy grande de elementos reológicos y de parámetros que sería difícil de darles algún significado físico.

En la siguiente sección se describen los modelos reológicos fraccionales, los cuales se fundamentan en la utilización de derivadas e integrales de orden no entero. Estos modelos fraccionales deben describir de manera más precisa los espectros reológicos de un polímero amorfo, que los modelos clásicos no pueden describir.

2.6 Modelos reológicos fraccionales.

A continuación se analizan las bases de los operadores diferenciales e integrales de orden no entero (cálculo fraccional) por medio de los cuales se define un elemento reológico fraccionario, denominado spring-pot, el cual sirve de base para el desarrollo de los modelos reológicos fraccionales.

2.6.1 Cálculo fraccional.

En el cálculo tradicional los operadores diferenciales o derivadas solamente tienen un orden entero $(0,1,2,3,\dots,n)$, lo cual también se aplica para los operadores integrales o antiderivadas. La derivada de primer orden [77] puede definirse mediante la ecuación 2.19:

$$D_t^1 f(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{f(t + \Delta t) - f(t)}{\Delta t} \quad (2.19)$$

Considerando que, $f(t)$, representa a una variable que depende del tiempo, t , la derivada clásica representa la razón de cambio de la variable en un instante de tiempo. Por otra parte, la integral clásica [77] puede definirse de la siguiente manera (ecuación 2.20).

$${}_0 D_t^{-1} f(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \sum_{j=1}^{\infty} f(t_j) \cdot \Delta t_j \quad (2.20)$$

La integral clásica puede considerarse como el área bajo la curva de la función, $f(t)$, en un cierto intervalo. En forma más general, la integral clásica se considera la operación inversa a la derivación (ecuación 2.19) o antiderivada.

Las derivadas e integrales de orden no entero son una generalización de la derivada e integral clásicas, y pueden definirse a partir de la fórmula de Cauchy [24], la cual sirve para calcular una integral clásica de orden, n , (ecuación 2.21).

$${}_0D_t^{-n} f(t) = \int_0^t \frac{(t-t')^{n-1}}{(n-1)!} f(t') dt' \quad (2.21)$$

$$n = 0, 1, 2, \dots, \infty$$

En la fórmula de Cauchy (ecuación 2.21) el factorial, $(n-1)!$, es función del orden de integración y toma solamente valores enteros, este factorial puede generalizarse a valores no enteros de por medio de la función gama [75] (ecuación 2.22).

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^{\infty} \exp(-u) \cdot u^{\alpha-1} du \quad (2.22)$$

$$n-1 < \alpha < n \quad n = 0, 1, 2, \dots, \infty \quad (2.23)$$

La función gamma, Γ , (ecuación 2.22) es función del parámetro, α , el cual puede tomar valores positivos, fraccionales o enteros (ecuación 2.23). Sustituyendo el factorial de la fórmula de Cauchy por la función gama y restringiendo el valor de, α , entre 0 y 1, se obtiene la integral de orden fraccional entre 0 y 1 (ecuación 2.24).

$${}_0D_t^{\alpha} f(t) = \int_0^t \frac{(t-t')^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)} f(t') dt' \quad (2.24)$$

$$0 < \alpha < 1$$

Aplicando la derivada clásica de orden 1 a la integral fraccional de orden, $1 - \alpha$, (ecuación 2.25).

$${}_0D_t^{\alpha} f(t) = D_t^1 {}_0D_t^{-(1-\alpha)} f(t) \quad (2.25)$$

Por medio de la ecuación 2.25 se obtiene la derivada de orden fraccional entre 0 y 1 (ecuación 2.26).

$${}_0D_t^\alpha f(t) = D_t^1 \int_0^t \frac{(t-t')^{-\alpha}}{\Gamma(1-\alpha)} f(t') dt' \quad (2.26)$$

$$0 < \alpha < 1$$

Los operadores fraccionales presentados (ecuaciones 2.24 y 2.26) son la versión de Riemann de la integral y derivada de orden fraccional [23-24], existen otras definiciones de los operadores fraccionales que consideran un límite inferior diferente de cero [23-26], en el marco teórico de la viscoelasticidad lineal siempre se considera que el material bajo estudio está completamente relajado, es decir que no tiene historia térmica ni mecánica antes de iniciar el experimento y que la excitación se aplica a partir de un tiempo, $t > 0$, por lo cual se puede hacer uso del operador de Riemann.

2.6.2 Interpretación física.

Para poder darle un significado físico a los operadores fraccionales, éstos pueden considerarse como operaciones de convolución [29], La integral de orden fraccional (ecuación 2.27) sería la convolución, $*$, de la función, $f(t)$, con una función de ley de potencia, (ecuación 2.29) y la derivada de orden fraccional (ecuación 2.28) sería la convolución, $*$, de la derivada de primer orden de la función, $f(t)$, con una función de ley de potencia, (ecuación 2.29).

$${}_0D_t^{-\alpha} f(t) = h_{-\alpha}(t) * f(t) \quad (2.27)$$

$${}_0D_t^\alpha f(t) = h_{-\alpha}(t) * D_t^1 f(t) \quad (2.28)$$

$$h_{-\alpha}(t) = \frac{t^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)} \quad (2.29)$$

La función, $h_{-\alpha}$, representa la respuesta del sistema físico a una excitación. Entonces mediante las integrales de convolución [74], se obtiene la respuesta del sistema físico a una excitación arbitraria representada en este caso por, $f(t)$.

Algunas de las características más importantes de la derivada e integral de orden fraccional vistas como integrales de convolución son las siguientes:

- La convolución es una integral de memoria, por lo cual los operadores fraccionales recuerdan o toman en cuenta todo el historial de la excitación del sistema físico [23,26,27,29].
- La función, $h_{-\alpha}$, (ecuación 2.29) define el tipo de memoria de los operadores fraccionales, al ser ley de potencia le da más peso al estado presente de la excitación del sistema físico y pesos menores y decrecientes a los estados pasados de la excitación. Cuando el orden fraccional, α , se acerca al 1, el operador fraccional tiende a dar más peso a los estados pasados de la excitación y cuando el orden fraccional se acerca al cero, el operador fraccional tiende a dar menos peso a los estados pasados de la excitación. [26,27,29].
- En un sistema con almacenamiento y pérdida de energía como es el caso de los polímeros, el orden de la integral fraccional puede asociarse a la energía acumulada y el orden de la derivada fraccional puede asociarse a la razón de pérdida de energía [29].

Estas características de la derivada y la integral de orden fraccional tienen su contraparte en la física de la mayoría de los polímeros: se ha observado experimentalmente que el historial de estímulos aplicados a un polímero influye en las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas [42,49,50,78], asimismo la evolución en el tiempo de estas propiedades se aproxima a leyes de potencia [9,13-17,33,35,36,41,42,44-53,64,69,71].

Otra característica importante de la derivada e integral de orden fraccional es su relación con los fractales [24,25,28-32]. Un fractal se caracteriza por la repetición de un patrón geométrico a cada nivel de escala hasta infinito. Estas características se reflejan en las dimensiones geométricas no enteras de estos objetos matemáticos.

Uno de los fractales más conocidos y que permite dar cierta interpretación física a los operadores fraccionales es el conjunto de Cantor [29,45], el cual se representa en la figura 2.24. La construcción del conjunto de Cantor que inicia con una barra de largo, t , en la primera etapa, $n = 0$; en la siguiente etapa, $n = 1$, se retira la parte central de la barra, quedando dos barras de largo, $\varepsilon \cdot t$, donde, $\varepsilon < 1/2$, a estas dos barras se les llama conjunto generador, en la etapa, $n = 2$, cada una de las dos barras de largo, $\varepsilon \cdot t$, se divide de la misma manera y el proceso continua así hasta, $n = \infty$.

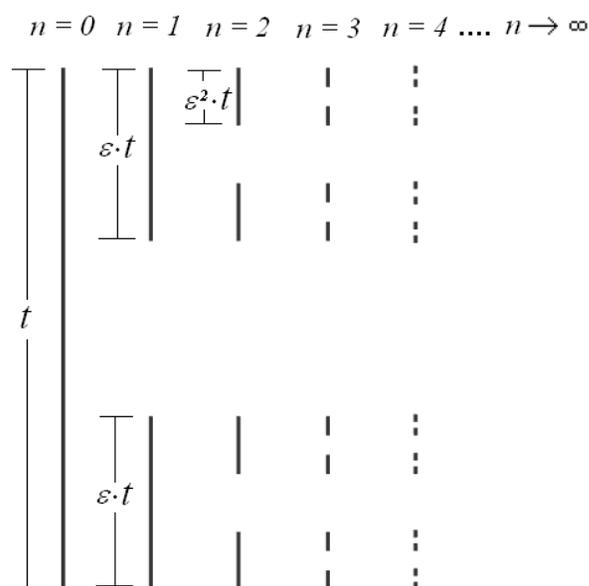


Figura 2.22 Construcción el conjunto de Cantor.

Algunas de relaciones entre el conjunto de Cantor y la integral fraccional son las siguientes [29]:

- El conjunto de Cantor puede considerarse como una versión discreta de la función, $h_{-\alpha}$, que como se mencionó anteriormente puede relacionarse con el efecto memoria que presentan los polímeros y que definen a los operadores de orden fraccional.
- En el límite, cuando, $n = \infty$, el conjunto de Cantor de dimensión fractal, α , converge a una integral fraccional de orden, α , de una función escalón.
- La dimensión fractal del conjunto de Cantor es una medida de la densidad de las fracciones de barra que se preservan. Si interpretamos a las barras del conjunto de Cantor como energía, la dimensión fractal, α , sería una indicación de la energía almacenada durante el proceso de construcción del conjunto.

2.6.3 El elemento reológico fraccional: el ‘spring-pot’.

Por medio de un operador diferencial de orden no entero se define un elemento reológico adicional al resorte y al amortiguador con propiedades viscoelásticas, este elemento reológico se denomina spring-pot [24,37,38,43,45-52]. La ecuación 2.30 es la ecuación constitutiva del “spring-pot” que relaciona al esfuerzo con la derivada de orden fraccional, α , entre 0 y 1 de la deformación, el modulo elástico, E , y el tiempo, τ , son parámetros de este elemento.

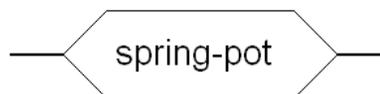


Figura 2.23 Representación del spring-pot.

$$\sigma = E\tau^a {}_0D_t^a \gamma \quad (2.30)$$

$$0 < a < 1 \quad \tau = \eta/E \quad (2.31)$$

El spring-pot representa un comportamiento intermedio entre el de un sólido elástico ideal de Hooke (figura 2.11) y el de un líquido viscoso puro de Newton (figura 2.12), cuando el orden fraccional en la ecuación del spring-pot (ecuación 2.30) toma el valor de 0 se obtiene la ley de Hooke (ecuación 2.16) y cuando toma el valor de 1 se obtiene la ley de Newton (ecuación 2.17). Valores del orden fraccional, a , entre 0 y 1 corresponden a un comportamiento intermedio entre la ley de Hooke y la ley de Newton. En la figura 2.24 se muestra la respuesta de deformación de un spring-pot, cuando es sometido a una fuerza que genera un esfuerzo constante, σ_0 , durante cierto tiempo (a este ensayo mecánico también se le conoce como fluencia).

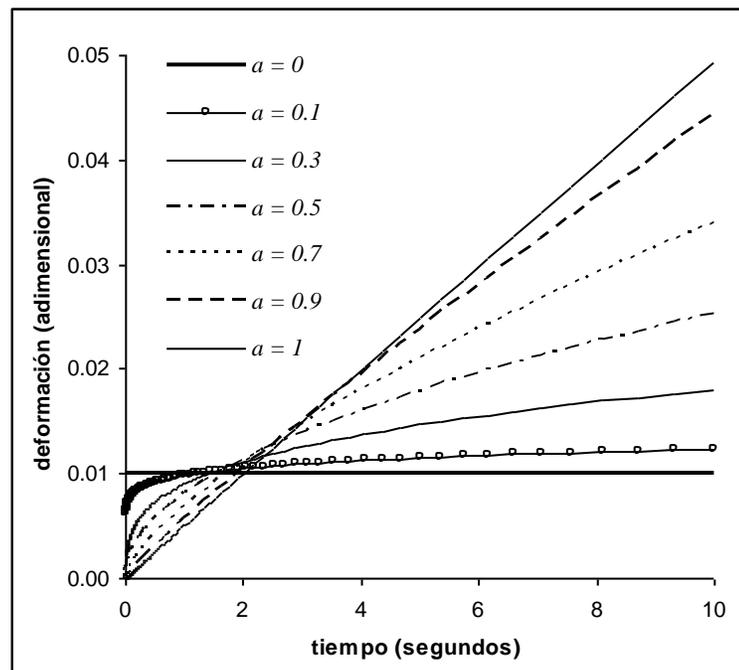


Figura 2.24 Respuesta de deformación en fluencia del spring-pot para, $\sigma_0 = 1 \times 10^7$ Pa, $E = 1 \times 10^9$ Pa, $\tau = 2$ s.

La gráfica de la figura 2.24 pueden calcularse mediante la ecuación 2.32 la cual es la solución para el ensayo de fluencia de la ecuación del spring-pot [24]; en esta ecuación, E , y , τ , son los parámetros del spring-pot, a , es el orden fraccional y, Γ , es la función gama.

$$J(t) = \frac{(t/\tau)^a}{E \cdot \Gamma(1+a)} \quad (2.32)$$

La deformación que se obtiene como respuesta al someter al spring-pot a un ensayo de fluencia sigue un comportamiento de tipo ley de potencia (figura 2.24), para tiempos largos, $t > \tau$, Un aspecto muy importante a mencionar es que tanto en la ley de Hooke como en la de Newton, el esfuerzo en un instante de tiempo depende solamente de la deformación en ese instante de tiempo, tal como la derivada clásica (ecuación 2.19) depende solamente del instante de tiempo en que se evalúa, mientras que en el spring-pot, el esfuerzo en un instante de tiempo depende de todo el historial de deformaciones, tal como la derivada de orden fraccional (ecuación 2.26) depende de un intervalo de tiempo. Este último punto es muy importante ya que nos podría permitir describir el efecto memoria que tienen los materiales poliméricos.

Ahora veamos el comportamiento de un spring-pot al someterse a una prueba de Análisis Mecánico Dinámico. Para este caso, el módulo complejo se obtiene aplicando la transformación de Fourier (Apéndice 1) a la ecuación diferencial del spring-pot (ecuación 2.30 y 2.31), estas ecuaciones se presentan en la tabla 2.1 junto con el módulo complejo del resorte y del amortiguador, para fines de comparación. En las figuras 2.25 y 2.26 se muestran los espectros teóricos de, E' , y , $\tan(\delta)$, para un spring-pot.

Tabla 2.1 Ecuaciones del resorte, spring-pot y del amortiguador para el análisis mecánico dinámico (AMD).

	resorte	spring-pot	amortiguador
modulo complejo	$E^*(i\omega) = E + i \cdot 0$	$E^*(i\omega) = E \cdot (i\tau\omega)^a$	$E^*(i\omega) = 0 + i \cdot (\eta\omega)$
parte real	$E'(\omega) = E$	$E'(\omega) = E \cdot (\tau\omega)^a \cos\left(a \frac{\pi}{2}\right)$	$E'(\omega) = 0$
parte imaginaria	$E''(\omega) = 0$	$E''(\omega) = E \cdot (\tau\omega)^a \operatorname{sen}\left(a \frac{\pi}{2}\right)$	$E''(i\omega) = i \cdot (\eta\omega)$
factor de pérdida	$\tan(\delta) = 0$	$\tan(\delta) = \tan\left(a \frac{\pi}{2}\right)$	$\tan(\delta) = \infty$

La, E' , del spring-pot varía como una ley de potencia que depende del orden fraccional; conforme el orden fraccional se acerca a 0 la respuesta es más elástica y al acercarse a 1 la respuesta es más viscosa (figura 2.26). Por otra parte, $\tan(\delta)$, es independiente de la frecuencia y su magnitud depende solamente de orden fraccional (figura 2.29).

Las ecuaciones y los espectros del spring-pot describen un comportamiento viscoelástico, sin embargo este tipo de viscoelasticidad no corresponde a la de un polímero amorfo [40,43] como el que se pretende modelar en este trabajo de tesis, por esta razón una alternativa es combinar el spring-pot con otros elementos reológicos como resortes, amortiguadores u otros spring-pots para describir el comportamiento reológico de un polímero amorfo. A continuación se presentan los modelos reológicos fraccionales que se encuentran en la literatura.

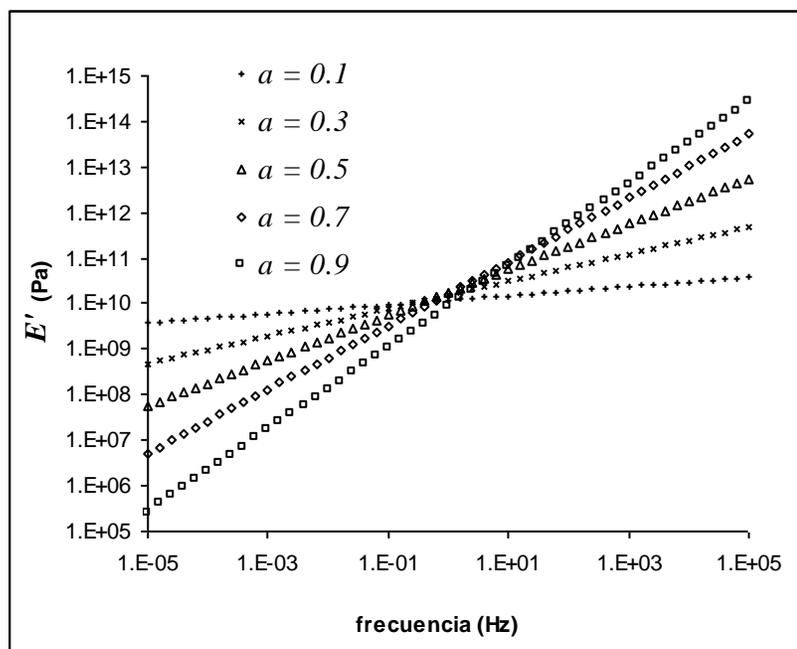


Figura 2.25. Espectro isotérmico de, E' , del spring-pot al variar el orden fraccional, a , para: $E = 1 \times 10^{10}$ Pa, $\tau = 1$ s.

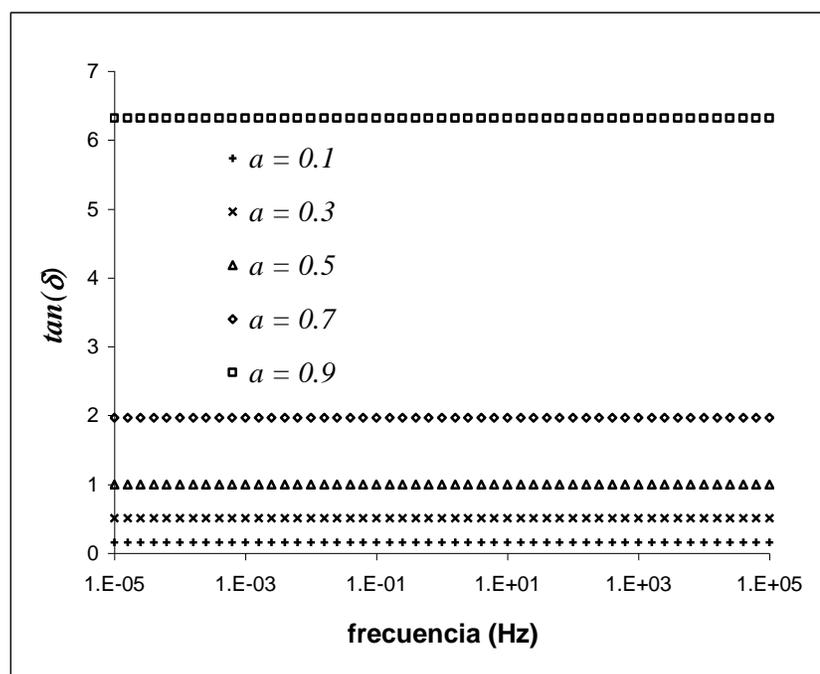


Figura 2.26. Espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del spring-pot al variar el orden fraccional, a , para: $E = 1 \times 10^{10}$ Pa, $\tau = 1$ s.

2.6.4 Modelos reológicos fraccionales basados en el spring-pot.

En la siguiente sección se exponen algunos de los modelos reológicos fraccionales, los cuales son el resultado de modificar los modelos reológicos clásicos, sustituyendo alguno de los elementos mecánicos (resorte o amortiguador) por un spring-pot. Estos modelos fraccionales han sido utilizados con éxito para describir de manera precisa la viscoelásticidad de ciertos materiales poliméricos, sin embargo ninguno de ellos puede describir a la vez tanto a la transición vítrea como al comportamiento del flujo de estos materiales.

2.6.4.1 Modelo de Maxwell Fraccional.

El modelo de Maxwell Fraccional [24] (figura 2.27) es un modelo de Maxwell modificado en el cual se ha sustituido el amortiguador por un spring-pot.

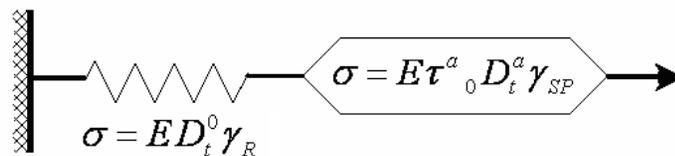


Figura 2.27. Modelo de Maxwell Fraccional con un spring-pot.

En la figura 2.27, σ , es el esfuerzo, E , es el módulo elástico, τ , es el tiempo característico del modelo, γ_{SP} , es la deformación del spring-pot, γ_R , es la deformación del resorte y, a , es el orden fraccional. La ecuación diferencial que representa a este modelo es la siguiente:

$$\sigma + \tau^{-a} {}_0 D_t^{-a} \sigma = E \gamma \quad (2.33)$$

En la ecuación 2.33, γ , es la deformación total del modelo. Aplicando la transformada de Fourier (Apéndice 1) a la ecuación 2.33, se obtiene la expresión analítica que define al módulo elástico complejo, (ecuación 2.34). Las

ecuaciones de, E' , E'' , y, $\tan(\delta)$, del modelo de Maxwell fraccional se presentan en el Apéndice 2.

$$E^*(i\omega) = \frac{E}{1 + (i\tau\omega)^{-a}} \quad (2.34)$$

Tal y como se observa en las figuras 2.28 y 2.29 el modelo de Maxwell fraccional a alta frecuencia, $f > 1/\tau$, presenta un comportamiento elástico donde, E' , es independiente de la frecuencia y, $\tan(\delta)$, es casi cero. Por otra parte, a baja frecuencia, $f < 1/\tau$, disminuye, E' , considerablemente cuando la frecuencia disminuye, este comportamiento reológico corresponde al del flujo de un material viscoelástico cuando el orden fraccional es menor a 1. En el espectro de la figura 2.29, se observa que la, $\tan(\delta)$, se incrementa en forma mas pronunciada al acercarse el orden fraccional a 1 y se incrementa en forma menos pronunciada al acercarse el orden fraccional a 0, a frecuencias mas bajas se observa que la, $\tan(\delta)$, es independiente de la frecuencia.

En conclusión podemos decir que el modelo de Maxwell Fraccional, describe curvas teóricas de, E' y $\tan(\delta)$, que no corresponden a los espectros típicos de un polímero amorfo. A continuación se describe el modelo de Voigt-Kelvin el cual al igual que el modelo de Maxwell ha sido modificado sustituyendo el amortiguador por un spring pot.

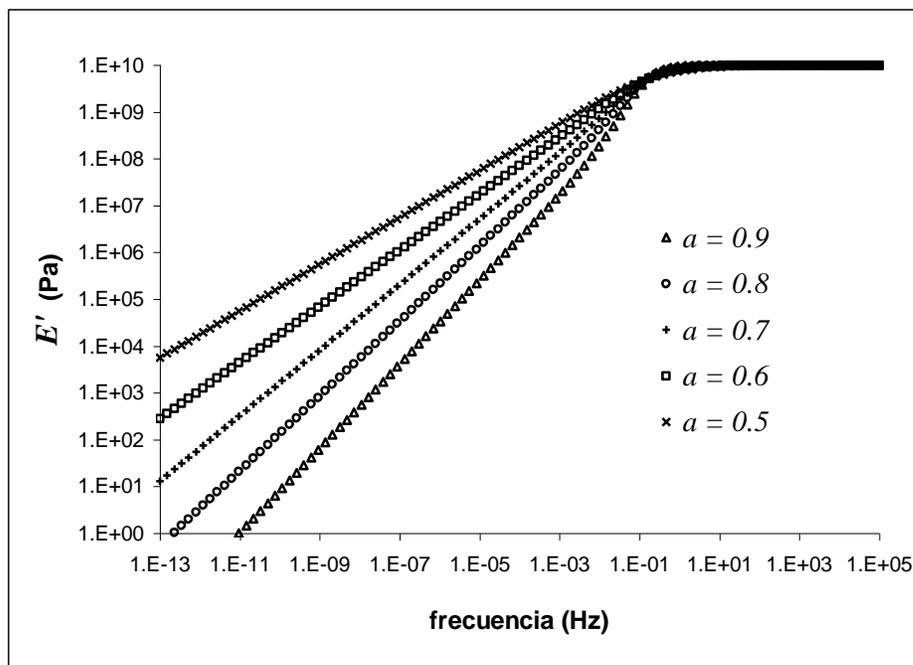


Figura 2.28. Espectro isotérmico de, E' , del modelo de Maxwell fraccional al variar el orden, a , para: $E = 1 \times 10^{10}$ Pa, $\tau = 1$ s.

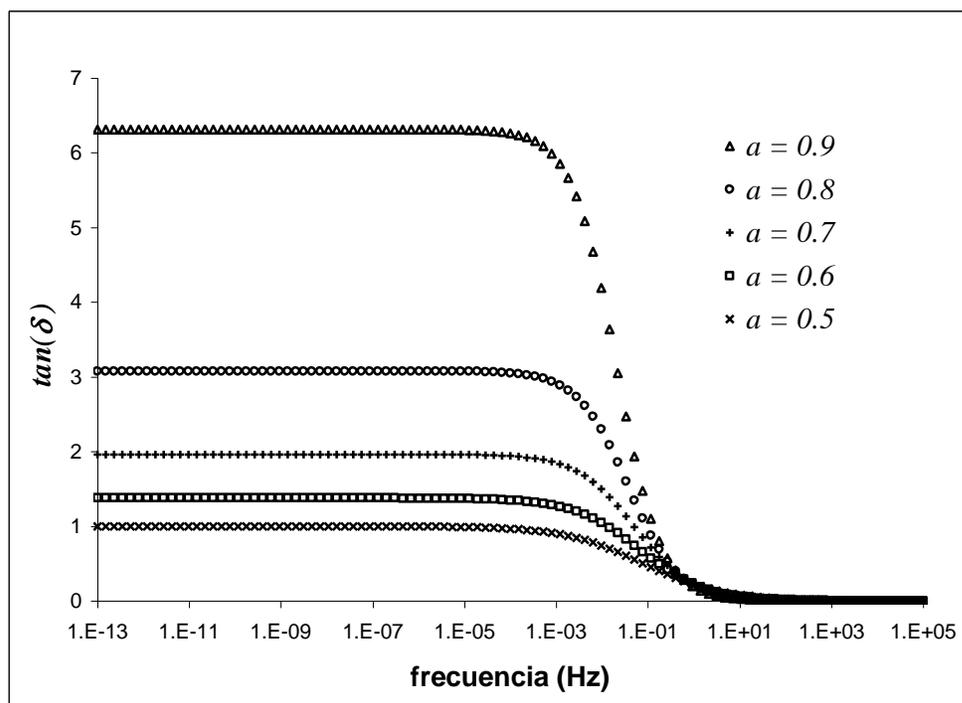


Figura 2.29. Espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del modelo de Maxwell fraccional al variar el orden, a , para: $E = 1 \times 10^{10}$ Pa, $\tau = 1$ s.

2.6.4.2 Modelo de Voigt-Kelvin Fraccional.

El modelo de Voigt-Kelvin fraccional [24], es un arreglo que consiste de un resorte y un spring-pot en paralelo, ver figura 2.30.

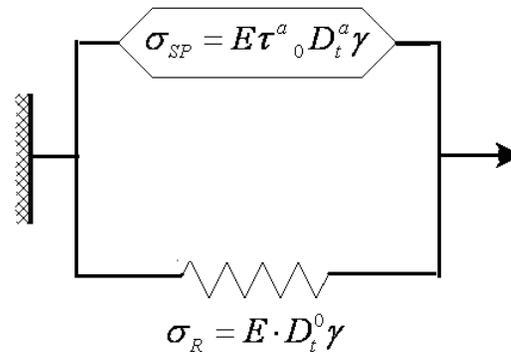


Figura 2.30 Modelo de Voigt-Kelvin fraccional.

En la figura 2.30, σ_{SP} , es el esfuerzo del spring-pot, σ_R , es el esfuerzo del resorte, γ , es la deformación total del modelo. La ecuación diferencial que representa al modelo de Voigt-Kelvin fraccional donde, σ , es el esfuerzo total del modelo y, a , es el orden fraccional, es la siguiente:

$$\sigma = E\gamma + E\tau_0^a D_t^a \gamma \quad (2.35)$$

Aplicando la transformada de Fourier (Apéndice 1) a la ecuación 2.35 se obtiene la expresión analítica del módulo complejo (ecuación 2.36).

$$E^*(i\omega) = E + E \cdot (i\tau\omega)^a \quad (2.36)$$

A partir de la ecuación 2.36 se obtienen las expresiones analíticas tanto para, E' , como para, $\tan(\delta)$, las cuales se presentan en el Apéndice 2 y cuyos gráficos se muestran en la figuras 2.31 y 2.32, para diferentes valores del orden fraccional, a .

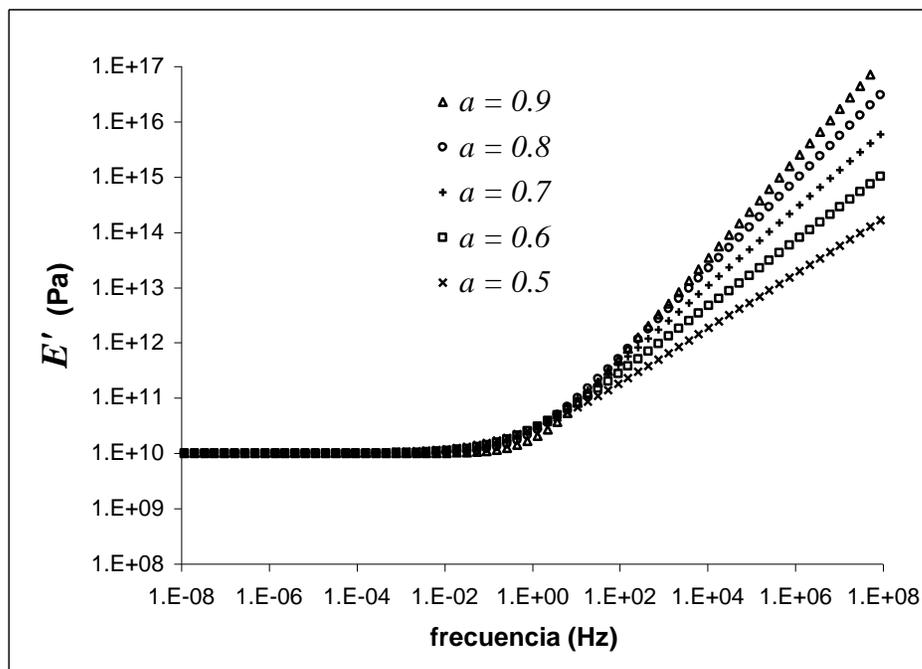


Figura 2.31. Espectro isotérmico de, E' , del modelo de Voigt-Kelvin fraccional al variar el orden, a , para: $E = 1 \times 10^{10}$ Pa, $\tau = 1$ s.

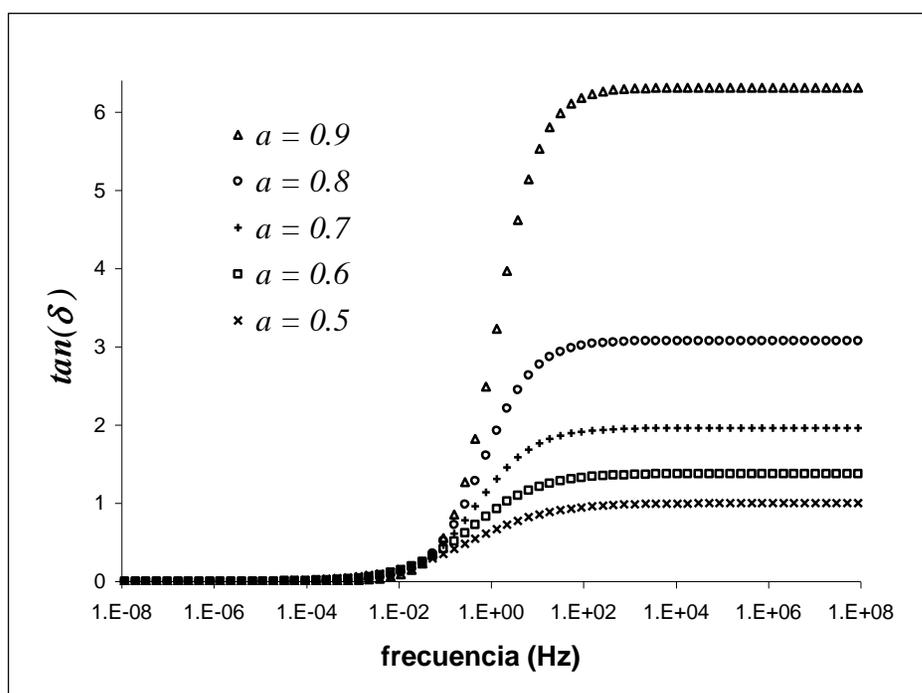


Figura 2.32 Espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del modelo de Voigt-Kelvin fraccional al variar el orden, a , para: $E = 1 \times 10^{10}$ Pa, $\tau = 1$ s.

Tal y como se observa en las curvas teóricas de la figura 2.31 y 2.32, estos espectros son muy diferentes a los espectros típicos del comportamiento reológico del polímero amorfo que se pretende modelar en este trabajo de tesis (ver figura 2.8 capítulo 2). A continuación se describe el modelo de Zener fraccional, el cual es una modificación del modelo clásico de Zener.

2.6.4.3 Modelo de Zener Fraccional (MZF).

A partir de la configuración del modelo clásico de Zener (figura 2.13) se desarrolló el modelo de Zener fraccional (MZF) [45-50] reemplazando el amortiguador por un spring-pot. El esquema del modelo de Zener con un spring-pot se muestra en la figura 2.33 donde, σ_1 , es el esfuerzo del spring-pot y del resorte con módulo $E_u - E_o$, el esfuerzo σ_2 , es del resorte de modulo, E_o , la deformación, γ_{SP} , es del spring-pot, la deformación, γ_{Ru} , del resorte con modulo, $E_u - E_o$, la deformación, γ_{Ro} , corresponde al resorte de módulo, E_o , el tiempo característico del modelo es, τ , y, a , es el orden fraccional.

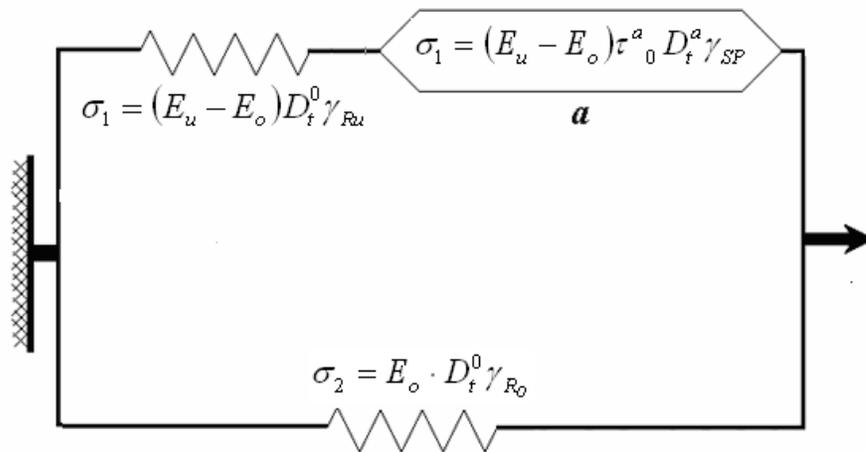


Figura 2.33 Modelo de Zener fraccional (MZF) con un spring-pot.

De la ecuación del MZF con 1 spring-pot (ecuación 2.37) se deduce el modulo complejo (ecuación 2.38) aplicando la transformada de Fourier (Apéndice 1). Las ecuaciones para E' , γ , $\tan(\delta)$, se presentan en el Apéndice 2.

$$\sigma + \tau^{-a} {}_0 D_t^{-a} \sigma = E_u \gamma + E_o \tau^{-a} {}_0 D_t^{-a} \gamma \quad (2.37)$$

$$E^*(i\omega) = \frac{E_u + E_o (i\tau\omega)^{-a}}{1 + (i\tau\omega)^{-a}} \quad (2.38)$$

En la figura 2.34 y 2.35 se muestran los espectros isotérmicos de, E' , y, $\tan(\delta)$, para el MZF con un spring-pot.

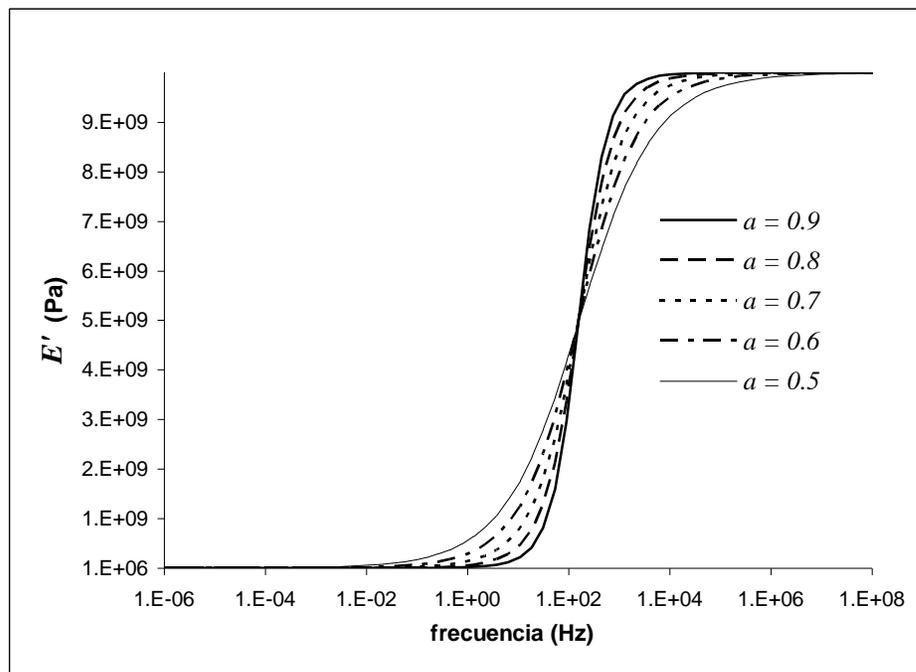


Figura 2.34. Espectro isotérmico de, E' , del MZF con un spring-pot al variar el orden, a , para: $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau = 1 \times 10^{-3}$ s.

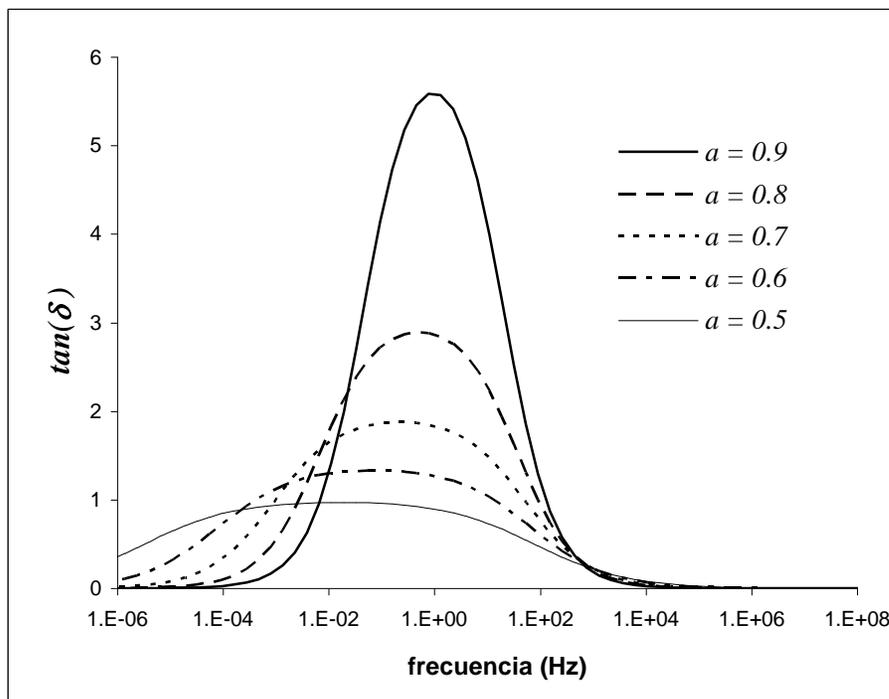


Figura 2.35. Espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del MZF con un spring-pot al variar el orden, a , para, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau = 1 \times 10^{-3}$ s.

Los espectros teóricos de la figuras 2.34 y 2.35, son muy similares a los espectros que describen la transición vítrea de un polímero amorfo, es decir una variación importante de, E' , la cual está asociada con un valor máximo de, $\tan(\delta)$. El resultado más importante de estos espectros es que su forma se puede modificar haciendo variar el orden fraccional del spring-pot.

Se ha demostrado en trabajos anteriores [45-50] que la principal desventaja de este modelo es que los espectros de, E' y $\tan(\delta)$, son muy simétricos, y los espectros reales de los polímeros presentan cierto grado de disimetría. Para resolver este problema, Alcoutlabi [49,50] propuso utilizar dos spring-pots, el esquema de este modelo se muestra en la figura 2.36.

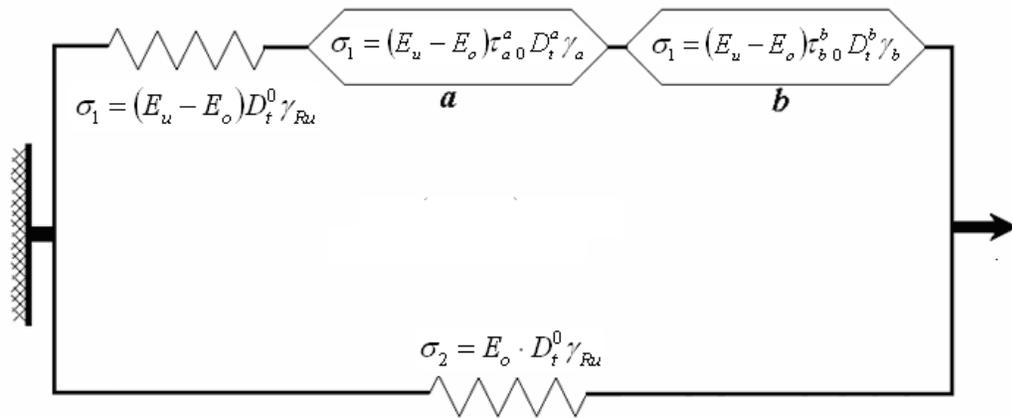


Figura 2.36 Modelo de Zener fraccional (MZF) con dos spring-pot.

El significado de los parámetros del esquema de la figura 2.36 son similares a los del esquema de la figura 2.33, solo que ahora aparece un spring-pot adicional de orden, b . La ecuación 2.39 es la ecuación del MZF con dos spring-pots.

$$\sigma + \tau_{a0}^{-a} D_t^{-a} \sigma + \tau_{b0}^{-b} D_t^{-b} \sigma = E_u \gamma + E_o \tau_{a0}^{-a} D_t^{-a} \gamma + E_o \tau_{b0}^{-b} D_t^{-b} \gamma \quad (2.39)$$

La ecuación 2.40 es el módulo complejo de este modelo el cual se obtiene a partir de la ecuación 2.39 por medio de la transformada de Fourier (Apéndice 1). Las ecuaciones para E' , y , $\tan(\delta)$, se presentan en el Apéndice 2.

$$E^*(i\omega) = \frac{E_u + E_o (i\tau_a \omega)^{-a} + E_o (i\tau_b \omega)^{-b}}{1 + (i\tau_a \omega)^{-a} + (i\tau_b \omega)^{-b}} \quad (2.40)$$

En la figura 2.37 y 2.38 se muestran los espectros de, E' , y , $\tan(\delta)$, para valores constantes del orden fraccional, b , haciendo variar el orden fraccional, a . En la figura 2.39 y 2.40 se muestran los espectros de, E' , y , $\tan(\delta)$, para valores constantes del orden fraccional, a , haciendo variar el orden fraccional, b .

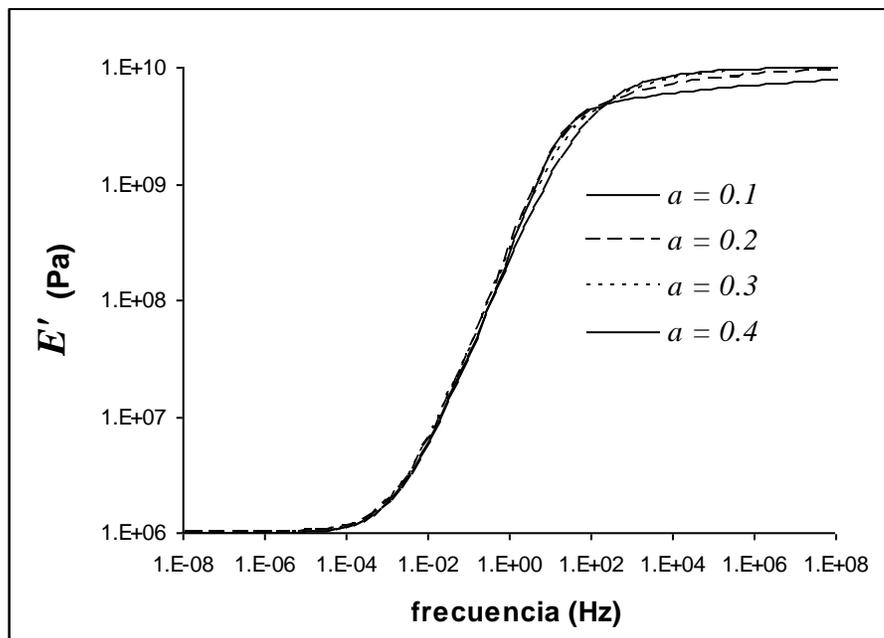


Figura 2.37. Espectro isotérmico de, E' , del MZF con dos spring-pot al variar el orden, a , para: $b = 0.8$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-3}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-3}$ s.

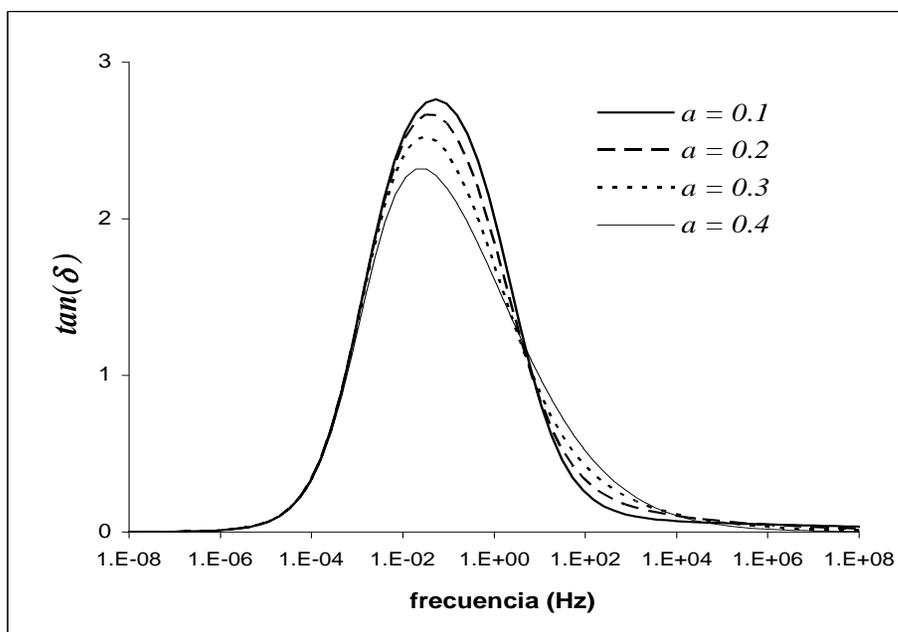


Figura 2.38 Espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del MZF con dos spring-pot al variar el orden, a , para: $b = 0.8$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-3}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-3}$ s

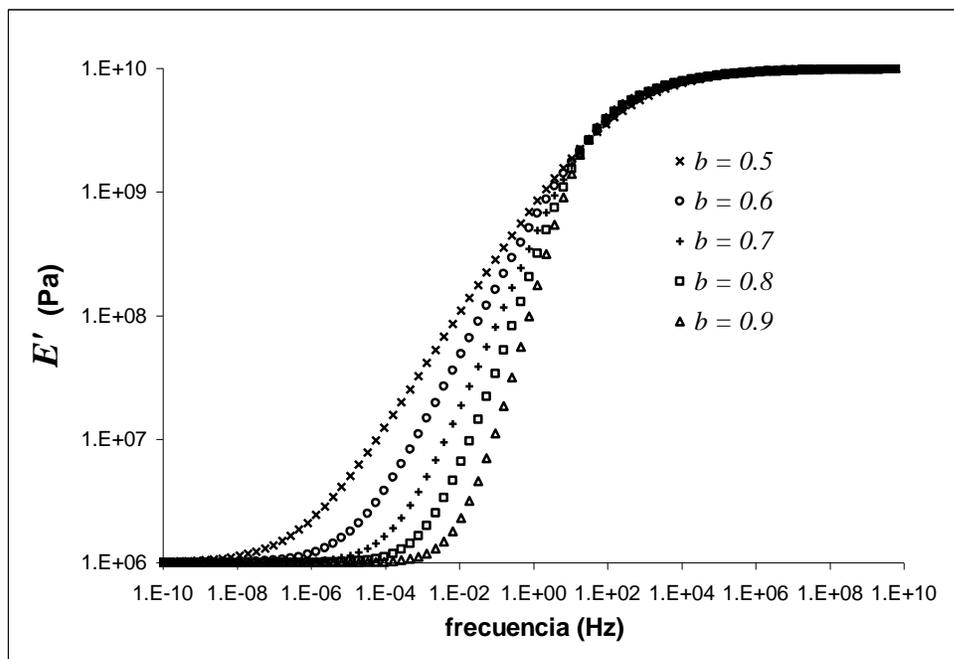


Figura 2.39. Espectro isotérmico de, E' , del MZF con dos spring-pot al variar el orden, b , para: $a = 0.3$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-3}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-3}$ s.

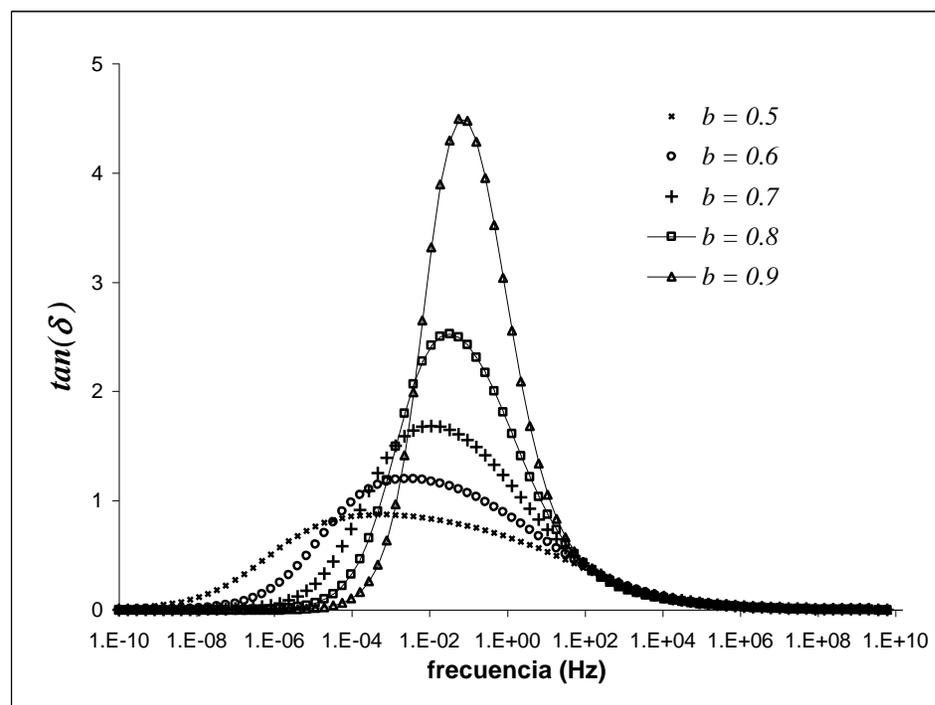


Figura 2.40 Espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del MZF con dos spring-pot al variar, el orden, b , para: $a = 0.3$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-3}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-3}$ s.

Se observa en las figuras 2.37-2.40 como los ordenes fraccionales, a , y , b , definen la forma de los espectros de, E' y $\tan(\delta)$. Puede decirse que ambas versiones del MZF describen espectros de tipo no exponencial lo cual es más cercano al comportamiento real de los polímeros. Entre estos dos modelos quien describe mejor a la transición vítrea es el Modelo Fraccional de Zener con 2 spring pots, sin embargo, este modelo no es capaz de describir el comportamiento del flujo de los polímeros.

Como se verá más adelante, el Modelo de Zener Fraccional con 2 spring-pots, puede extenderse para así poder describir también al comportamiento del flujo de los polímeros amorfos, sin embargo antes de abordar el desarrollo del modelo que se pretende construir en este trabajo de tesis, se abordará los conceptos de base necesarios para poder relacionar la estructura o morfología de los polímeros con su comportamiento reológico. Estos conceptos también nos servirán para poder obtener los espectros de, E' , y , $\tan(\delta)$, en función de la temperatura a una frecuencia fija.

2.7 Interpretación molecular de los espectros del módulo complejo.

Todos los espectros teóricos de, E' , y , $\tan(\delta)$, presentados hasta este momento son función de la frecuencia (inverso del tiempo), lo anterior se debe a que el o los parámetros, τ , en los modelos reológicos se consideran con un valor constante (esto es válido a temperatura constante), este parámetro representa el tiempo de respuesta de dicho modelo y puede relacionarse con el tiempo de relajación que presentan los distintos tipos de movilidad molecular que puede tener un polímero. En este caso, el tiempo de relajación es función de la temperatura.

A continuación se describe los conceptos que definen el comportamiento en temperatura del tiempo de relajación, el cual puede seguir un comportamiento similar al que define la teoría de movimientos cooperativos o no cooperativos. En este trabajo de tesis utilizaremos estas ideas o herramientas para poder calcular los espectros de, E' , y , $\tan(\delta)$, en función de la temperatura a una frecuencia fija.

2.7.1 Movilidad molecular no-cooperativa y cooperativa.

En los polímeros los tiempos de relajación pueden seguir dos tipos de comportamientos [54-60,70,72]:

1. Uno de tipo no-cooperativo en el cual los tiempos de relajación son función de la temperatura siguiendo una ecuación tipo Arrhenius (figura 2.41).
2. Otro de tipo cooperativo, en la cual los tiempos de relajación se incrementan considerablemente al disminuir la temperatura (figura 2.41), este comportamiento se aleja considerablemente de lo que describe una ecuación de tipo Arrhenius.

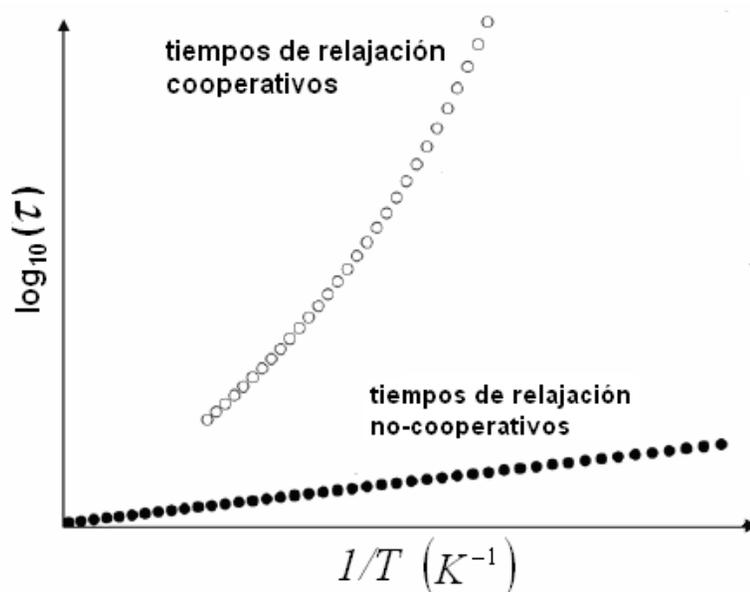


Figura 2.41 Tiempos de relajación cooperativos y no-cooperativos.

Para poder modelar los tiempos de relajación no-cooperativos recurriremos al modelo de dos sitios [6,45], el cual se describe a continuación.

2.7.2 Modelo de dos sitios.

La idea básica del modelo de dos sitios [6] se muestra en la figura 2.42. En este modelo un fenómeno de relajación implica el paso de un estado termodinámico de mínima energía o un sitio, X_1 , a otro estado termodinámico de más baja energía o un sitio, X_2 .

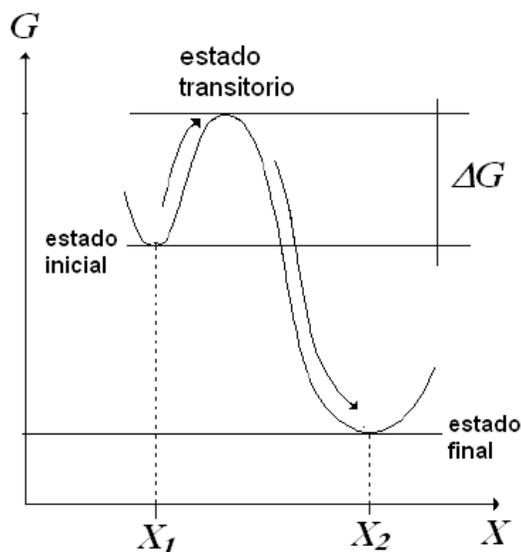


Figura 2.42 Esquema del modelo de dos sitios.

Para pasar de un estado a otro es necesario pasar por un nivel de energía mas elevado o "saltar" una barrera de potencial, ΔG , (figura 2.42). El modelo de dos sitios considera que el tiempo de relajación, τ , es el inverso de la probabilidad, P , de pasar de un estado a otro (ecuación 2.41).

$$P = \frac{1}{\tau} \quad (2.41)$$

La probabilidad de cambiar el estado termodinámico se puede estimar mediante el principio de equipartición de energía de Maxwell-Boltzmann (ecuación 2.42).

$$P \propto \exp\left(\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \quad (2.42)$$

En la ecuación 2.42, k_B , es la constante de Boltzmann y, T , es la temperatura absoluta. En base a las ecuaciones 2.41 y 2.42 se establece que el tiempo de

relajación en el modelo de dos sitios corresponde a una ecuación tipo Arrhenius (ecuación 2.43).

$$\tau = \tau_o \exp\left(\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \quad (2.43)$$

La temperatura absoluta es una medida de la fluctuación térmica que debe aportarse para que haya un cambio de estado termodinámico saltando la barrera de potencial. En factor preexponencial, τ_o , (ecuación 2.43) toma valores entre 10^{-16} y 10^{-13} donde el valor más alto se asocia a la vibración atómica y el valor mas bajo se asocia a una contribución de la entropía [79] tal y como lo establece el Modelo de Eyring [80], en el cual la expresión para los tiempos de relajación es la siguiente:

$$\tau = \frac{h}{k_B T} \exp\left(\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \quad (2.44)$$

En el modelo de Eyring (ecuación 2.44), ΔG , es la energía libre de activación entre los estados activos y no activos y, h , es la constante de Plank. Por medio de la expresión de la energía libre de Gibbs (ecuación 2.45):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.45)$$

La energía libre de activación se expresa en términos de la entalpía de activación, ΔH , y de la entropía de activación, ΔS , (ecuación 2.46).

$$\tau = \frac{h}{k_B T} \exp\left(-\frac{\Delta S}{k_B}\right) \exp\left(\frac{\Delta H}{k_B T}\right) \quad (2.46)$$

Al comparar las expresiones para el tiempo de relajación de la teoría de dos sitios (ecuación 2.43) con la teoría de Eyring (ecuación 2.46) se obtiene una ecuación para el factor preexponencial en términos de la entropía de activación (ecuación 2.47).

$$\tau_o = \frac{h}{k_B T} \exp\left(-\frac{\Delta S}{k_B}\right) \quad (2.47)$$

La entropía de activación es proporcional al número de estados activos posibles, Ω , (ecuación 2.48).

$$\Delta S = k_B \ln(\Omega) \quad (2.48)$$

El modelo de dos sitios es el modelo más simple para describir la movilidad molecular de tipo no-cooperativa implica que los movimientos moleculares involucrados son completamente independientes unos de otros. El modelo de dos sitios es valido para el caso de movimientos muy localizados, de corto alcance, por lo que la transición vítrea cuyos movimientos moleculares son de largo alcance no pueden ser representados por este modelo.

Para poder describir los movimientos moleculares cooperativos de la transición vítrea utilizaremos las ideas de Matsuoka, las cuales se describen a continuación.

2.7.3 Modelo de cooperatividad de Matsuoka.

El modelo de cooperatividad de Matsuoka [10,65-68] considera los efectos en la movilidad molecular de las interacciones entre las moléculas vecinas. Este modelo considera que los segmentos de las cadenas poliméricas requieren del movimiento simultaneo de los segmentos adyacentes para poder moverse, como si se tratara de una red de engranes (figura 2.43).

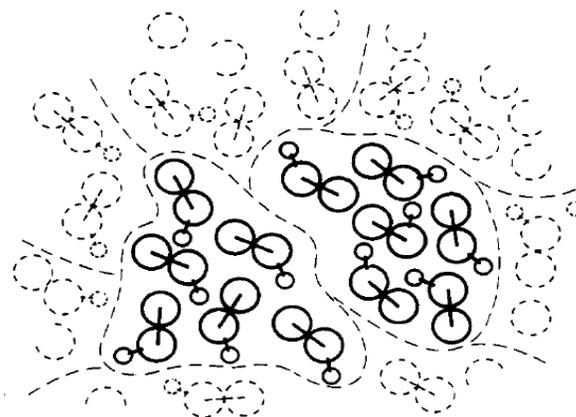


Figura 2.43 Modelo de cooperatividad de Matsuoka.

El modelo de cooperatividad de Matsuoka considera que el modo de movilidad molecular más elemental en los polímeros es el de rotación de los enlaces principales de las cadenas poliméricas entre los estados gauche y trans. Al segmento de cadena polimérica que efectúa este movimiento elemental se le llama conformero. La probabilidad y tiempo de relajación de que un conformero efectúe el movimiento elemental en forma independiente de los demás conformeros que lo rodean está dada por el modelo de dos sitios (ecuación 2.43).

Debido a la interacción de los conformeros adyacentes, existen grupos de conformeros que deben moverse (o rotar) simultáneamente. Entonces, La probabilidad de movimiento de, z , conformeros se define mediante la ecuación 2.49, donde, τ_{elem} , es el tiempo de relajación del movimiento elemental de un conformero.

$$P = P_1 P_2 \dots P_z = (P)^z = \left(\frac{1}{\tau_{elem}} \right)^z \quad (2.49)$$

El inverso de la probabilidad de los movimientos cooperativos define el tiempo de relajación para estos movimientos (ecuación 2.50).

$$\tau_{cop} = \tau_o \left(\frac{\tau_{elem}}{\tau_o} \right)^z \quad (2.50)$$

En la ecuación 2.50, τ_{cop} , es el tiempo de relajación de los movimientos cooperativos y, τ_o , es el factor preexponencial. Sustituyendo, τ_{elem} , de la ecuación 2.50 por la ecuación 2.43 queda la ecuación 2.51.

$$\tau_{cop} = \tau_o \exp\left(\frac{\Delta E \cdot z}{k_B T}\right) \quad (2.51)$$

A partir de la ecuación 2.51 se observa que la energía de activación, ΔE , del movimiento simultaneo de, z , conformeros es, z , veces la energía de activación del movimiento elemental. El parámetro, z , define el número de conformeros que se mueven simultáneamente y depende de la temperatura, pudiéndose estimar con la ecuación 2.52.

$$z(T) = \frac{T^* - T_o}{T^*} \frac{T}{T - T_o} \quad T_o \leq T \leq T^* \quad (2.52)$$

A la temperatura, T_o , todos los conformeros forman una estructura muy compacta donde la probabilidad del movimiento es cero y el tiempo de relajación es infinito, de hecho la ecuación 2.52 se deduce asumiendo que la entropía configuracional decae a cero a la temperatura, T_o , (ver Apéndice 3) lo cual implicaría equilibrio termodinámico a esta temperatura, esto no es posible en un polímero. A temperaturas superiores a la de transición vítrea el modelo considera una temperatura, T^* , a la cual, $z = 1$, a esta temperatura los conformeros pueden moverse en forma independiente de los demás.

La ecuación 2.52 es válida solamente en el rango de temperaturas de, T_o , a, T^* . En el presente trabajo las temperaturas, T_o , y, T^* , se calculan a partir de las siguientes ecuaciones empíricas válidas para los polímeros amorfos [60]:

$$T_o \approx T_g - 50 \quad (2.53)$$

$$T^* \approx 1.3 \cdot T_g \quad (2.54)$$

Las ecuaciones presentadas para el modelo de cooperatividad de Matsuoka consideran un número de conformeros, z , el cual forma un dominio de cooperatividad. Por el tipo de estructura de los polímeros debe considerarse la existencia de una distribución de dominios de cooperatividad, cada uno con número diferente de conformeros y por ende con un tiempo de relajación diferente.

En el presente trabajo se hará uso de las ecuaciones 2.50 a la 2.54 para definir las expresiones analíticas de los tiempos de relajación en función de la temperatura.

CAPITULO 3

DESARROLLO DE UN MODELO FRACCIONAL QUE DESCRIBE LA TRANSICIÓN VÍTREA Y EL COMPORTAMIENTO DEL FLUJO DE POLÍMEROS AMORFOS

El Modelo de Zener Fraccional (MZF) describe de una manera muy aproximada la manifestación mecánica de la transición vítrea. Además, es importante mencionar que la magnitud de los órdenes fraccionales de las derivadas o integrales del MFZ se pueden relacionar con los movimientos moleculares asociados a la transición vítrea de los polímeros [45]. Sin embargo el MZF no puede describir el comportamiento del flujo que presentan estos materiales a temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea, T_g , es decir el comportamiento del flujo.

Por lo general, el modelado del comportamiento del flujo de los polímeros, tradicionalmente se realiza de manera individual, es decir sin tomar en cuenta la transición vítrea. Además, los modelos empíricos que se utilizan tradicionalmente [7,19,73], tienen parámetros los cuales difícilmente se pueden relacionar con la movilidad molecular de las cadenas poliméricas, aspecto

importante para poder establecer una relación entre propiedades y estructura de los polímeros.

En esta sección se plantea el desarrollo de un modelo reológico utilizando como herramienta matemática de base a las derivadas e integrales de orden no entero (cálculo fraccional), con la finalidad de describir tanto la transición vítrea como al comportamiento del flujo. Tal y como se planteó en la hipótesis, el uso de estos operadores fraccionales nos permitirá analizar el efecto de los parámetros fraccionales del modelo a desarrollar sobre la forma de los espectros teóricos del módulo complejo. Los resultados teóricos serán comparados con resultados experimentales, lo que permitirá aportar algunas ideas que relacionen los parámetros fraccionales con la movilidad y estructura que presentan las cadenas poliméricas.

3.1 Desarrollo del Modelo de Zener Fraccional Extendido (MZFE).

Para el desarrollo del modelo que describa tanto a la transición vítrea como al comportamiento del flujo en un polímero amorfo, se propone extender el Modelo de Zener Fraccional (MZF). Mediante la adición de otro elemento reológico (resorte, amortiguador o un spring-pot). Ante esta situación es más que evidente que adicionar un resorte al MZF no es una opción viable, ya que lo que se quiere describir además de la transición vítrea, es un comportamiento de flujo, que está más relacionado con un amortiguador o bien con un spring-pot.

En este trabajo se analizan las dos opciones (amortiguador y spring-pot), en una primera parte se presentan los resultados teóricos que resultan de haber considerado un amortiguador y posteriormente serán presentados los resultados obtenidos cuando el elemento reológico adicionado fue un spring-pot.

Para el primer caso, es decir, adicionar un amortiguador al MZF, como punto de partida es importante determinar si el amortiguador debe ensamblarse en serie o en paralelo. Este cuestionamiento se resuelve comparando el arreglo que se obtiene con los arreglos clásicos de los modelos de Voigt-Kelvin y de Maxwell. Primeramente analizaremos los resultados obtenidos cuando se adiciona un amortiguador en paralelo al MZF y posteriormente cuando el arreglo se hace en serie.

Si se agrega un amortiguador al MZF en paralelo se obtiene una configuración tipo Voigt-Kelvin (figura 3.1) en la cual la parte elástica del resorte ha sido remplazada por el MZF.

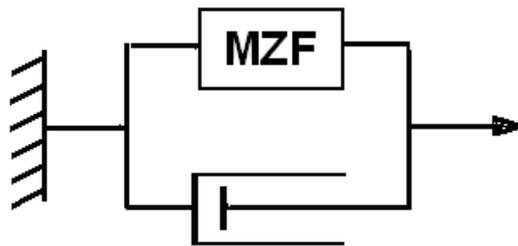


Figura 3.1 Configuración tipo Voigt-Kelvin.

Las ecuaciones 3.1 y 3.2 representan las relaciones entre los esfuerzos y las deformaciones de los componentes de la configuración tipo Voigt-Kelvin de la figura 3.1.

$$\gamma_T = \gamma_{MZF} = \gamma_A \quad (3.1)$$

$$\sigma_T = \sigma_{MZF} + \sigma_A \quad (3.2)$$

En el arreglo de la figura 3.1, el MZF se utiliza para representar la transición vítrea y el amortiguador para representar el flujo, recordemos que un amortiguador describe el comportamiento del flujo de un fluido Newtoniano, es decir un fluido viscoso puro, cuya viscosidad es constante (ver sección 2.5).

Debido al arreglo en paralelo del MZF y del amortiguador, tanto la transición vítrea como el comportamiento del flujo se llevan a cabo de manera paralela, esto equivale a que ambos fenómenos se llevan a cabo en el mismo intervalo de tiempo o en el mismo intervalo de temperatura, lo cual no corresponde a los resultados experimentales que muestran los materiales poliméricos (ver sección 2.2.2), el flujo se presenta a temperaturas mayores a la, T_g .

Este análisis cualitativo nos demuestra de una manera muy clara que el arreglo tipo Voigt-Kelvin no es una alternativa viable para describir de manera precisa ambos fenómenos, la transición vítrea y el flujo, los cuales se presentan en intervalos de tiempo (frecuencia) y temperatura diferentes para cada fenómeno reológico.

A diferencia del arreglo en paralelo mostrado en la figura 3.1, la configuración tipo Maxwell (figura 3.2) es un arreglo en serie de un amortiguador con el MZF.

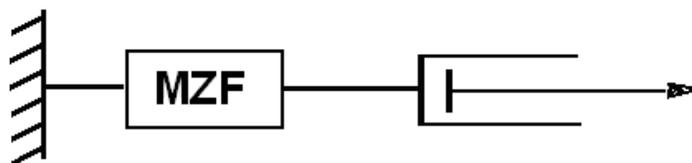


Figura 3.2 Configuración tipo Maxwell.

Las ecuaciones 3.3 y 3.4 representan la relación entre los esfuerzos y deformaciones de los componentes de la configuración tipo Maxwell.

$$\sigma_T = \sigma_{MZF} = \sigma_A \quad (3.3)$$

$$\gamma_T = \gamma_{MZF} + \gamma_A \quad (3.4)$$

El esquema de la figura 3.3 es el mismo arreglo de la figura 3.2, solo que aquí se muestran los elementos reológicos que forman parte del MZF, tal y

como se ha demostrado en trabajos anteriores el MZF que mejor representa a la transición vítrea es aquel que presenta 2 spring-pots [45-50], razón por la cual utilizaremos este MZF. En la figura 3.3 se muestran también las ecuaciones constitutivas de cada uno de los elementos reológicos.

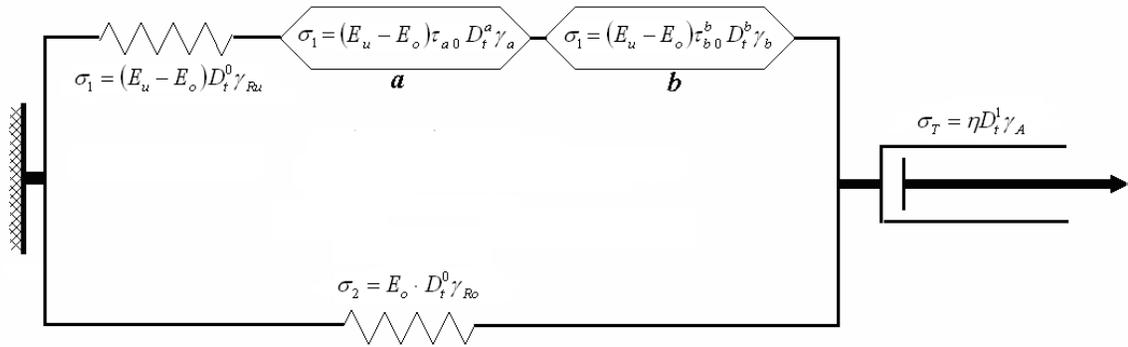


Figura 3.3 Modelo de Zener Fraccional extendido por un amortiguador.

A partir de las ecuaciones 3.3 y 3.4, y de las ecuaciones constitutivas de cada uno de los elementos reológicos del MZF extendido por un amortiguador se dedujo su ecuación integro-diferencial (ecuación 3.5) la cual se muestra a continuación.

(3.5)

$$\sigma + \tau_a^{-a} D_t^{-a} \sigma + \tau_b^{-b} D_t^{-b} \sigma + (E_u / \eta) D_t^{-1} \sigma + \tau_a^{-a} (E_o / \eta) D_t^{-a-1} \sigma + \tau_b^{-b} (E_o / \eta) D_t^{-b-1} \sigma =$$

$$E_u \gamma + E_o \tau_a^{-a} D_t^{-a} \gamma + E_o \tau_b^{-b} D_t^{-b} \gamma$$

En el esquema de la figura 3.3 y la ecuación 3.5, η , es la viscosidad, γ_A , es la deformación del amortiguador y, σ_T , es el esfuerzo total del modelo, los demás parámetros tienen el mismo significado que en el MZF (ver sección 2.6.4.3). La ecuación 3.5 se basa principalmente en los operadores diferenciales e integrales de orden no entero del MZF, además de la ecuación constitutiva del amortiguador (ley de Newton), la cual se define mediante un operador diferencial de orden 1.

A partir de la ecuación 3.5 se calculó el módulo complejo (ecuación 3.6) aplicando la transformada de Fourier (Apéndice 1) a dicha ecuación, el procedimiento detallado se muestra en el Apéndice 4.

$$E^*(i\omega) = \frac{E_u + E_o \tau_a^{-a} (i\omega)^{-a} + E_o \tau_b^{-b} (i\omega)^{-b}}{1 + \tau_a^{-a} (i\omega)^{-a} + \tau_b^{-b} (i\omega)^{-b} + (E_u/\eta)(i\omega)^{-1} + \tau_a^{-a} (E_o/\eta)(i\omega)^{-a-1} + \tau_b^{-b} (E_o/\eta)(i\omega)^{-b-1}}$$

A partir de la ecuación 3.6 y apoyándonos en la ecuación 3.7 se obtienen la parte real (ecuación 3.8), la parte imaginaria (ecuación 3.9) y el factor de pérdida (ecuación 3.10), en el Apéndice 4 se describe de manera detallada como fueron obtenidas estas ecuaciones.

$$i^{\pm\alpha} = \cos\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right) \pm i \cdot \text{sen}\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right) \quad (3.7)$$

$$E'(\omega) = \frac{A_1 A_3 + A_2 A_4}{A_3^2 + A_4^2} \quad (3.8)$$

$$E''(\omega) = \frac{A_2 A_3 - A_1 A_4}{A_3^2 + A_4^2} \quad (3.9)$$

$$\tan(\delta) = \frac{A_2 A_3 - A_1 A_4}{A_1 A_3 + A_2 A_4} \quad (3.10)$$

En las ecuaciones 3.8, 3.9 y 3.10, A_1 , A_2 , A_3 y A_4 , quedan definidas de la siguiente manera:

$$A_1 = E_u + E_o (\tau_a \omega)^{-a} \cos\left(a \frac{\pi}{2}\right) + E_o (\tau_b \omega)^{-b} \cos\left(b \frac{\pi}{2}\right) \quad (3.11)$$

$$A_2 = -E_o (\tau_a \omega)^{-a} \text{sen}\left(a \frac{\pi}{2}\right) - E_o (\tau_b \omega)^{-b} \text{sen}\left(b \frac{\pi}{2}\right) \quad (3.12)$$

$$A_3 = 1 + (\tau_a \omega)^{-a} \cos\left(a \frac{\pi}{2}\right) + (\tau_b \omega)^{-b} \cos\left(b \frac{\pi}{2}\right) + \quad (3.13)$$

$$\tau_a^{-a} \left(\frac{E_o}{\eta}\right) (\omega)^{-a-1} \cos\left((a+1) \frac{\pi}{2}\right) + \tau_b^{-b} \left(\frac{E_o}{\eta}\right) (\omega)^{-b-1} \cos\left((b+1) \frac{\pi}{2}\right)$$

$$A_4 = -(\tau_a \omega)^{-a} \operatorname{sen}\left(a \frac{\pi}{2}\right) - (\tau_b \omega)^{-b} \operatorname{sen}\left(b \frac{\pi}{2}\right) - \left(\frac{E_u}{\eta}\right)(\omega)^{-1} - \tau_a^{-a} \left(\frac{E_o}{\eta}\right)(\omega)^{-a-1} \operatorname{sen}\left((a+1) \frac{\pi}{2}\right) - \tau_b^{-b} \left(\frac{E_o}{\eta}\right)(\omega)^{-b-1} \operatorname{sen}\left((b+1) \frac{\pi}{2}\right) \quad (3.14)$$

A partir de las ecuaciones 3.8 a 3.14 se obtienen los espectros isotérmicos de, E' , y, $\tan(\delta)$, los cuales se muestran en las figuras 3.4 y 3.5 respectivamente. Estos espectros teóricos son muy similares a los espectros típicos que se obtienen experimentalmente para un polímero amorfo.

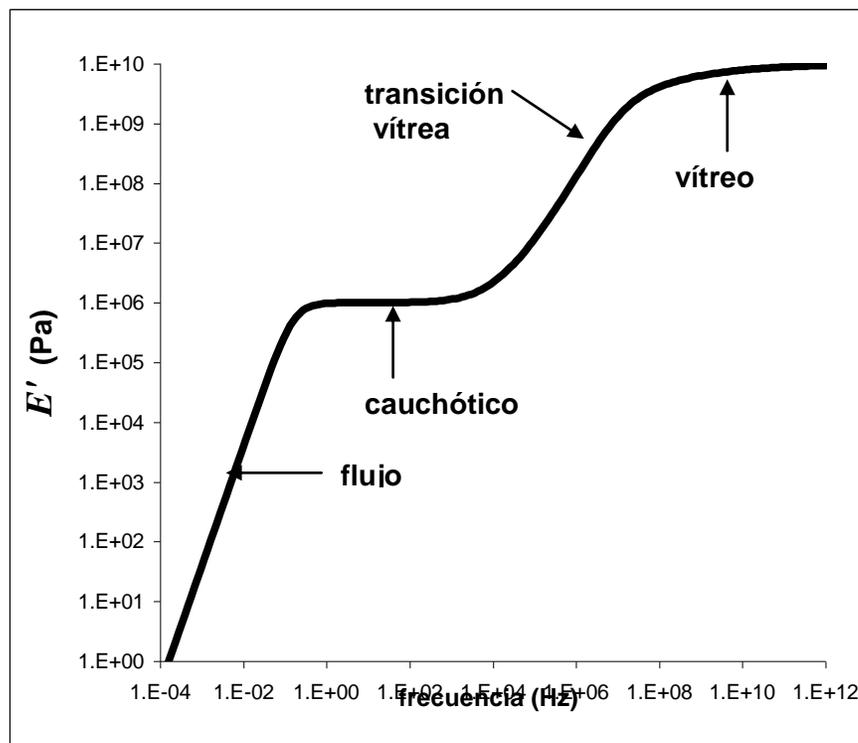


Figura 3.4 Espectro isotérmico de, E' , del MZF extendido con amortiguador para: $E_u = 1 \times 10^{10} \text{ Pa}$, $E_o = 1 \times 10^6 \text{ Pa}$, $a = 0.3$, $b = 0.9$, $\tau_a = 1 \times 10^{-9} \text{ s}$, $\tau_b = 5 \times 10^{-9} \text{ s}$, $\eta = 1 \times 10^7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

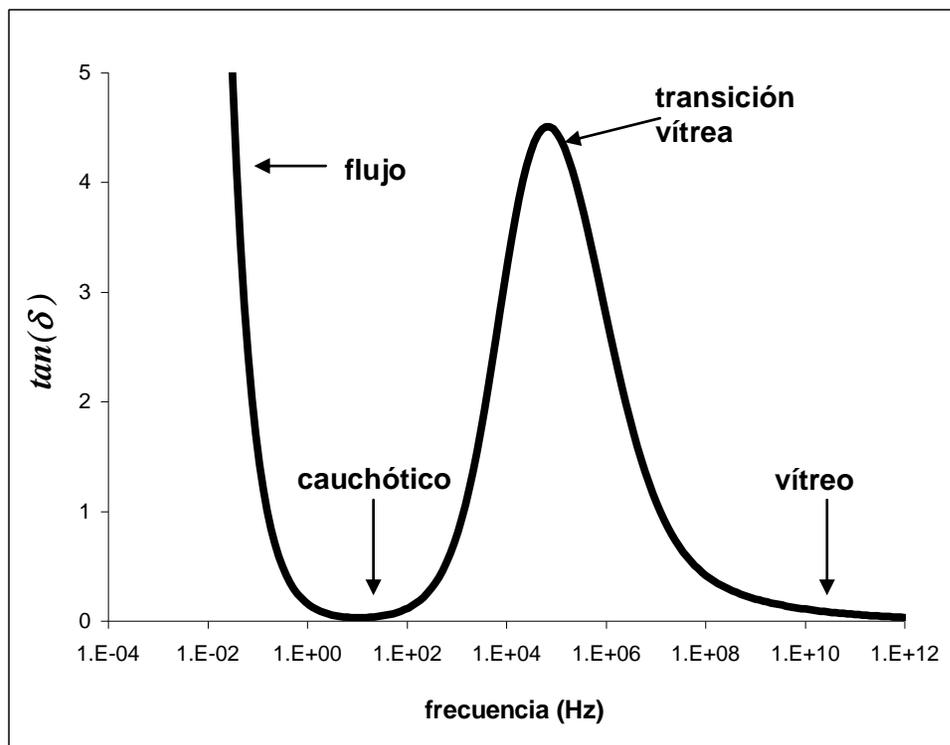


Figura 3.5 Espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del MZF extendido con un amortiguador para: $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $a = 0.3$, $b = 0.9$, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-9}$ s, $\eta = 1 \times 10^7$ Pa-s.

En estos espectros teóricos (figuras 3.4 y 3.5) se muestran de manera muy clara, tanto a la transición vítrea como al comportamiento del flujo, que como se puede corroborar, cada fenómeno reológico se presenta a intervalos de frecuencia (tiempo) diferentes. A muy bajas frecuencias se presenta el comportamiento del flujo y a frecuencias mayores la transición vítrea. El flujo que modela el amortiguador es de tipo newtoniano, y es función únicamente del valor de la viscosidad.

Las figuras 3.6 y 3.7 muestran respectivamente los espectros de, E' , y, $\tan(\delta)$, para diferentes valores de viscosidad del amortiguador y se puede observar como al variar la viscosidad, el comportamiento del flujo se desplaza hacia bajas o altas frecuencias según la viscosidad disminuya o aumente. Recordemos que conforme un fluido es más viscoso, éste tardará más en fluir.

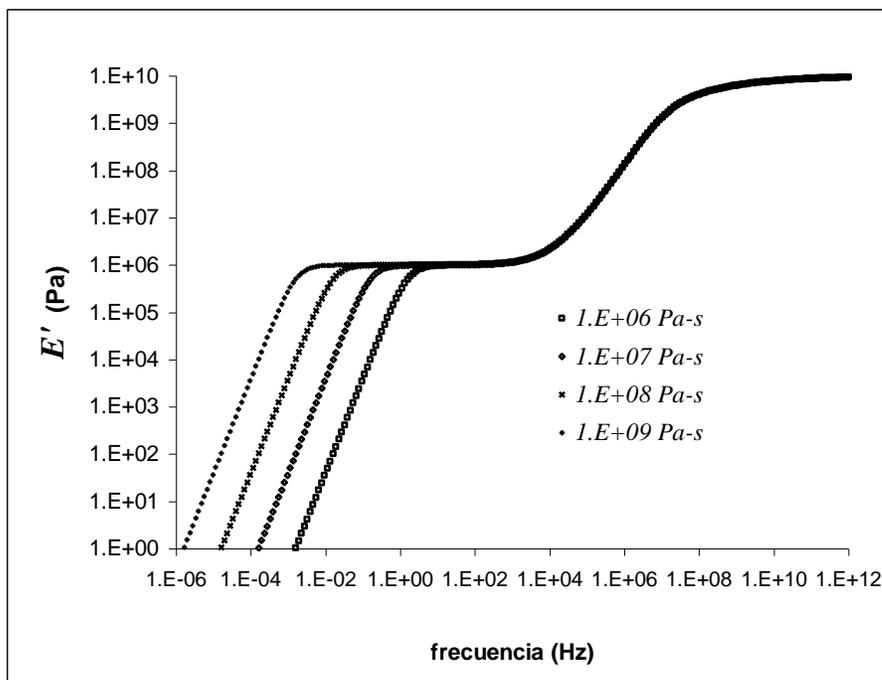


Figura 3.6. Espectro isotérmico de, E' , del MZF extendido con un amortiguador al variar la viscosidad, η , para, E_u , E_o , a , b , τ_a , τ_b , de la figura 3.4.

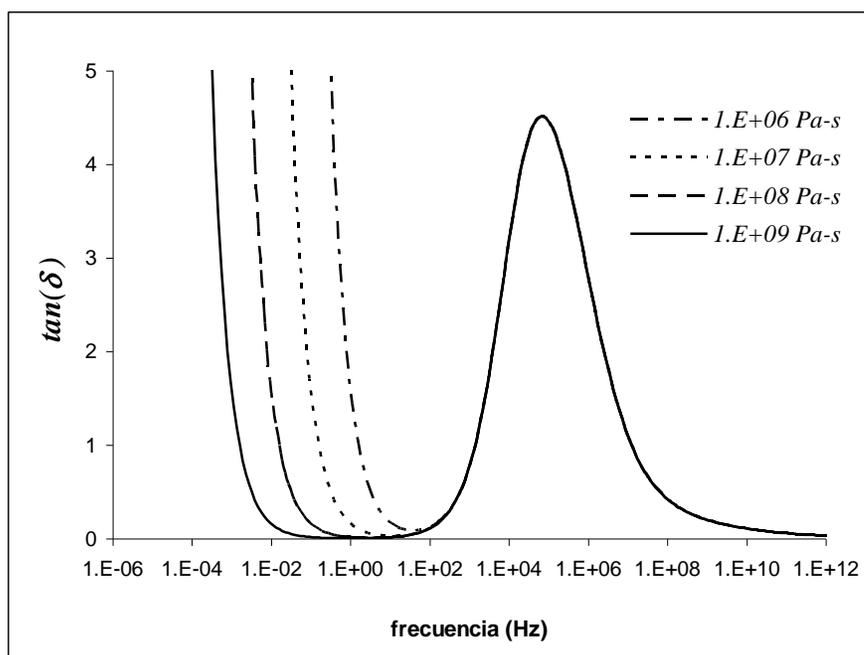


Figura 3.7. Espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del MZF extendido con un amortiguador al variar la viscosidad, η , para, E_u , E_o , a , b , τ_a , τ_b , de la figura 3.4.

En las figuras 3.6 y 3.7, debido a que es un amortiguador (fluido newtoniano) el que representa al flujo, a bajas frecuencias las pendientes tanto de la parte real del módulo complejo así como en el factor de pérdida son constantes, y se definen mediante las ecuaciones 3.15 y 3.16 respectivamente [19,86].

$$\frac{d \log_{10} E'}{d \log_{10} f} = 2 \quad (3.15)$$

$$\frac{d \log_{10} \tan(\delta)}{d \log_{10} f} = -1 \quad (3.16)$$

Diversos espectros experimentales de polímeros amorfos muestran que las ecuaciones 3.15 y 3.16 no se cumplen, ya que por lo general el comportamiento del flujo a baja frecuencia es de tipo no-newtoniano [19,86]. Esto implica que para un polímero amorfo la forma de los espectros tanto de la parte real como el del factor de pérdida cambian a baja frecuencia según el grado de viscoelásticidad [13-17,86], por lo que estos espectros teóricos no pueden considerarse como una descripción precisa del comportamiento reológico de los polímeros amorfos, particularmente en el intervalo de frecuencias que corresponde al flujo.

Una alternativa para resolver esta problemática es extender el MZF con un spring-pot, mediante un arreglo en serie en lugar de utilizar un amortiguador, a este nuevo modelo lo denominaremos Modelo de Zener Fraccional Extendido o MZFE. Un spring-pot, tal como se mostró en la figura 2.24 del capítulo 2, puede modelar un flujo no-newtoniano, cuando el orden fraccional del spring-pot toma valores muy cercanos a 1.

La figura 3.8 muestra el arreglo que corresponde al MZFE, en el cual se observan dos spring-pots de órdenes, a y b , y un resorte de módulo, $E_u - E_o$, unidos en serie, éstos a su vez se unen en paralelo a otro resorte de módulo E_o , este arreglo corresponde a un MZF y se encuentra unido en serie a otro spring-

pot de orden, c . El MZF deberá describir a la transición vítrea y el spring-pot de orden, c , deberá describir el comportamiento del flujo.

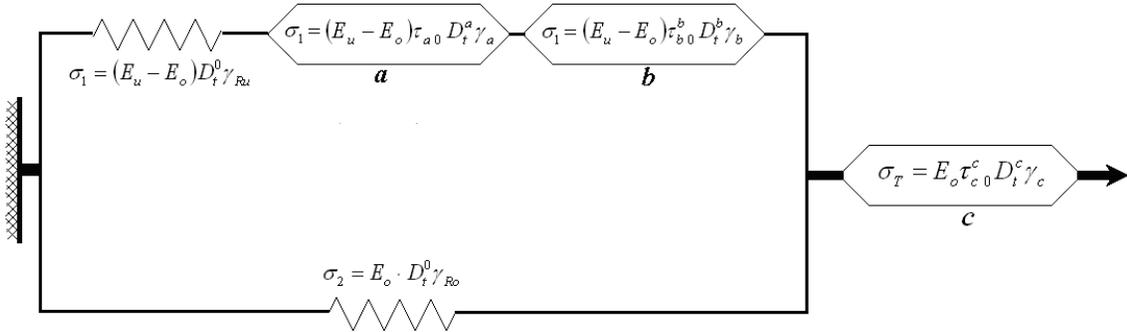


Figura 3.8 Modelo de Zener Fraccional Extendido (MZFE).

La ecuación 3.17 es la ecuación integro-diferencial que relaciona la deformación y el esfuerzo para el MZFE, donde, γ_c , y , τ_c , son la deformación y tiempo característico del spring-pot de orden, c , los demás parámetros tanto del esquema de la figura 3.8 y de la ecuación 3.17 corresponden con los del MZF con dos spring-pot's (ver sección 2.6.4.3). La deducción detallada de esta ecuación se presenta en el apéndice 4.

(3.17)

$$\sigma + \tau_a^{-a} D_t^{-a} \sigma + \tau_b^{-b} D_t^{-b} \sigma + (E_u/E_o) \tau_c^{-c} D_t^{-c} \sigma + \tau_a^{-a} \tau_c^{-c} D_t^{-a-c} \sigma + \tau_b^{-b} \tau_c^{-c} D_t^{-b-c} \sigma = E_u \gamma + E_o \tau_a^{-a} D_t^{-a} \gamma + E_o \tau_b^{-b} D_t^{-b} \gamma$$

Aplicando la transformación de Fourier (apéndice 1) a la ecuación 3.17 se obtiene la expresión analítica del módulo elástico complejo en función de la frecuencia angular para el MZFE (ecuación 3.18).

$$E^*(i\omega) = \frac{E_u + E_o \tau_a^{-a} (i\omega)^{-a} + E_o \tau_b^{-b} (i\omega)^{-b}}{1 + \tau_a^{-a} (i\omega)^{-a} + \tau_b^{-b} (i\omega)^{-b} + \frac{E_u}{E_o} \tau_c^{-c} (i\omega)^{-c} + \tau_a^{-a} \tau_c^{-c} (i\omega)^{-a-c} + \tau_b^{-b} \tau_c^{-c} (i\omega)^{-b-c}} \quad (3.18)$$

A partir de la ecuación 3.18, se obtienen la parte real (ecuación 3.19), y la parte imaginaria (ecuación 3.20) del módulo complejo, así como también el factor de pérdida (ecuación 3.21), el procedimiento detallado se describe en el Apéndice 4.

$$E'(\omega) = \frac{A_1 A_3 + A_2 A_4}{A_3^2 + A_4^2} \quad (3.19)$$

$$E''(\omega) = \frac{A_2 A_3 - A_1 A_4}{A_3^2 + A_4^2} \quad (3.20)$$

$$\tan(\delta) = \frac{A_2 A_3 - A_1 A_4}{A_1 A_3 + A_2 A_4} \quad (3.21)$$

En las ecuaciones 3.19, 3.20 y 3.21, A_1 , A_2 , A_3 y A_4 , quedan definidas de la siguiente manera:

$$A_1 = E_u + E_o (\tau_a \omega)^{-a} \cos\left(a \frac{\pi}{2}\right) + E_o (\tau_b \omega)^{-b} \cos\left(b \frac{\pi}{2}\right) \quad (3.22)$$

$$A_2 = -E_o (\tau_a \omega)^{-a} \operatorname{sen}\left(a \frac{\pi}{2}\right) - E_o (\tau_b \omega)^{-b} \operatorname{sen}\left(b \frac{\pi}{2}\right) \quad (3.23)$$

$$A_3 = 1 + (\tau_a \omega)^{-a} \cos\left(a \frac{\pi}{2}\right) + (\tau_b \omega)^{-b} \cos\left(b \frac{\pi}{2}\right) + \frac{E_u}{E_o} (\tau_c \omega)^{-c} \cos\left(c \frac{\pi}{2}\right) + \tau_a^{-a} \tau_c^{-c} (\omega)^{-a-c} \cos\left((a+c) \frac{\pi}{2}\right) + \tau_b^{-b} \tau_c^{-c} (\omega)^{-b-c} \cos\left((b+c) \frac{\pi}{2}\right) \quad (3.24)$$

$$A_4 = -(\tau_a \omega)^{-a} \operatorname{sen}\left(a \frac{\pi}{2}\right) - (\tau_b \omega)^{-b} \operatorname{sen}\left(b \frac{\pi}{2}\right) - \frac{E_u}{E_o} (\tau_c \omega)^{-c} \operatorname{sen}\left(c \frac{\pi}{2}\right) - \tau_a^{-a} \tau_c^{-c} (\omega)^{-a-c} \operatorname{sen}\left((a+c) \frac{\pi}{2}\right) - \tau_b^{-b} \tau_c^{-c} (\omega)^{-b-c} \operatorname{sen}\left((b+c) \frac{\pi}{2}\right) \quad (3.25)$$

A partir de las ecuaciones 3.19 a la 3.25, pueden calcularse los espectros teóricos del modulo complejo, sea en función de la frecuencia (a temperatura constante) o bien sea en función de la temperatura (a frecuencia constante). A continuación se presentan los resultados teóricos que se obtienen cuando se consideran condiciones isotérmicas, y en la sección 3.2 de este capítulo se abordan los resultados teóricos que se obtienen bajo condiciones isócronas. En la figuras 3.9 y 3.10 se muestran los espectros isotérmicos de, E' , γ , $\tan(\delta)$, del MZFE.

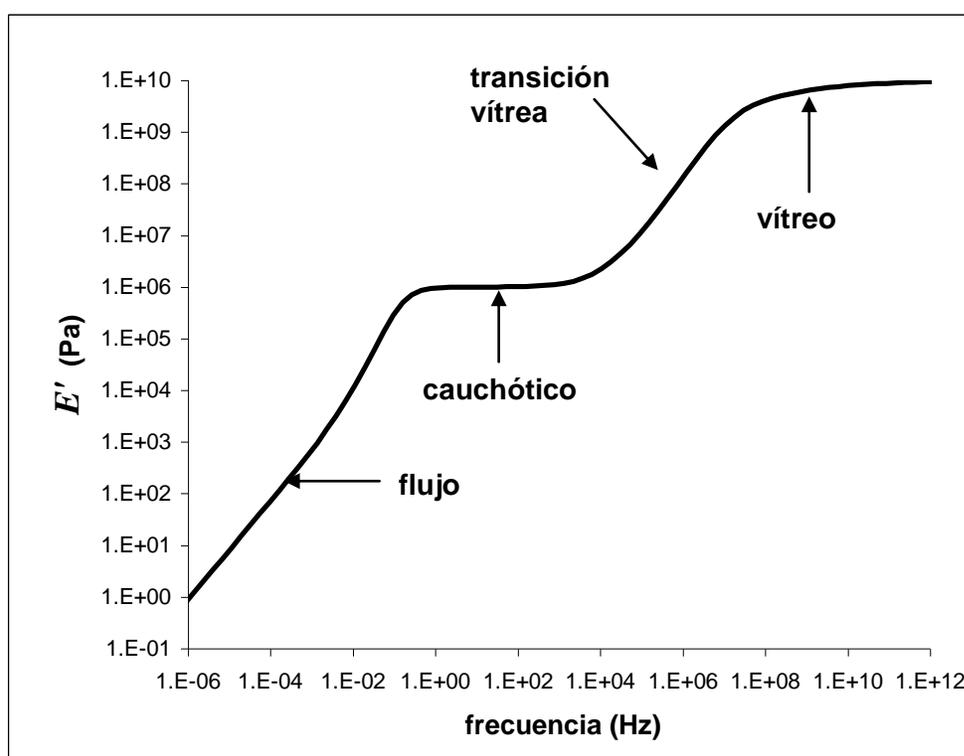


Figura 3.9. Espectro isotérmico de, E' , del MZFE para, $a = 0.3$, $b = 0.9$, γ , $c = 0.95$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-9}$ s, $\tau_c = 1$ s.

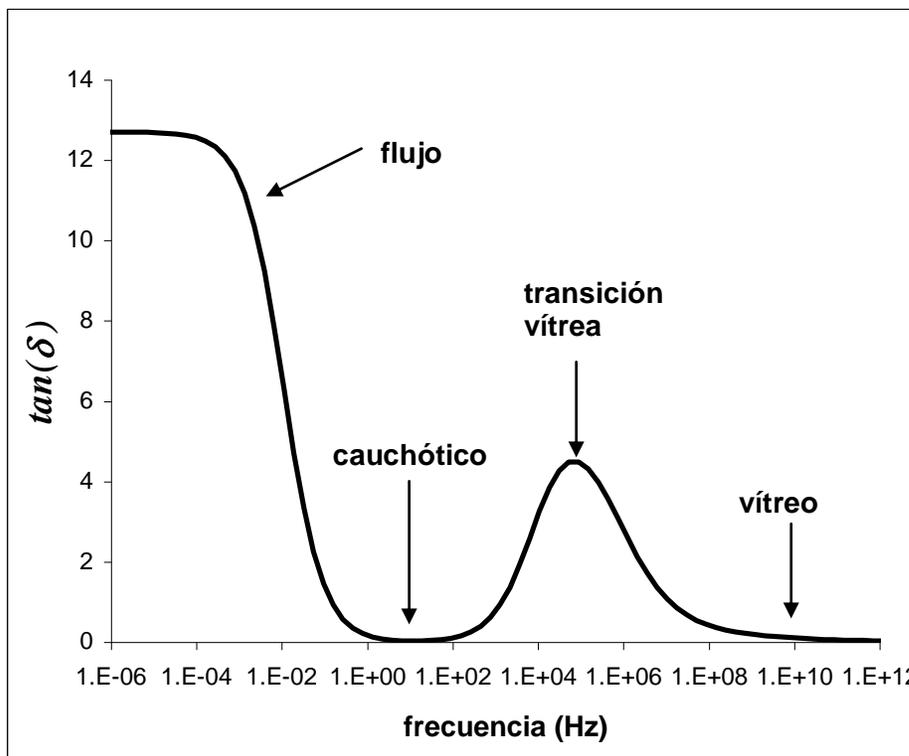


Figura 3.10. Espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del MZFE para, $a = 0.3$, $b = 0.9$, y, $c = 0.95$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-9}$ s, $\tau_c = 1$ s.

En los espectros de las figuras 3.9 y 3.10 se logra identificar claramente, tanto la transición vítrea como al comportamiento del flujo. La transición vítrea se manifiesta como una variación de, E' , lo cual corresponde a un valor máximo en el espectro de, $\tan(\delta)$. Por otra parte, el comportamiento del flujo se observa a bajas frecuencias como una disminución de, E' , y un incremento pronunciado en, $\tan(\delta)$, cuando la frecuencia disminuye, a muy bajas frecuencias, $\tan(\delta)$, tiende a un valor que depende de la magnitud del orden fraccional, c .

Un aspecto importante a recalcar en los espectros de las figuras 3.9 y 3.10, es que se presentan dos regiones en las cuales, E' , es prácticamente independiente de la frecuencia y que corresponden a valores muy cercanos a cero en el espectro de, $\tan(\delta)$. Una de estas regiones es cuando, $E' \sim E_u$, y se observa a altas frecuencias, mayores al intervalo donde se observa la transición vítrea, este valor casi constante de, E' , puede considerarse como una

manifestación elástica del comportamiento vítreo del polímero. La otra región es cuando, $E' \sim E_o$, y se presenta en un intervalo de frecuencias localizado entre la transición vítrea y el flujo, en este caso dicho comportamiento puede asociarse a la elasticidad de tipo entrópico que presentan los polímeros, también se le conoce a este comportamiento como cauchótico.

El efecto que tienen los órdenes, a , y , b , sobre la forma de los espectros teóricos presentados en la figuras 3.9 y 3.10 es más notable en el intervalo de frecuencias donde se presenta la transición vítrea. Por otra parte el efecto del orden, c , se refleja principalmente en el intervalo de frecuencias donde se manifiesta el flujo. El efecto de los órdenes fraccionales sobre la forma de las curvas teóricas del MZFE se analizará con más detalle en el capítulo 4.

La magnitud de cada uno de los ocho parámetros del MZFE afecta la forma de los espectros teóricos de, E' , y , $\tan(\delta)$. En el caso de los espectros experimentales, la forma de éstos depende de la estructura y morfología del material así como también de la temperatura. Por lo anterior, es muy importante analizar el efecto de cada uno de los parámetros sobre los espectros teóricos y hacer una comparación con espectros experimentales, lo que nos deberá permitir asociar los parámetros del MFZE con las variables estructurales y/o morfológicas que definen el comportamiento reológico de los polímeros. Pero antes de abordar este análisis, en la siguiente sección se describe la manera como se calculan los espectros de, E' , y , $\tan(\delta)$, en función de la temperatura a una frecuencia constante. Esto es muy importante ya que en la práctica es menos complicado obtener espectros isócronos que isotérmicos.

3.2 Modelo de Zener Fraccional Extendido (MZFE), espectros en función de la temperatura.

Como se mencionó anteriormente a partir de las ecuaciones 3.19 a la 3.25 se pueden obtener tanto el comportamiento en frecuencia (isotérmico) como el comportamiento en temperatura (isócrono), en esta sección se describe la manera como se obtienen los espectros isócronos de, E' , y, $\tan(\delta)$. Para tal efecto es necesario considerar la dependencia en temperatura de los parámetros, τ , del MZFE.

Tal y como se describió anteriormente los parámetros, τ , del MZFE deben estar asociados a los tiempos de relajación de los movimientos moleculares que se presentan tanto en la transición vítrea como en el comportamiento del flujo. En la ecuación 3.26 se representa en forma resumida la dependencia del módulo complejo del MZFE de sus ocho parámetros y de la temperatura, T ,

$$E^*(i, \omega, T) = f(E_u, E_o, a, b, c, \tau_a(T), \tau_b(T), \tau_c(T)) \quad (3.26)$$

Específicamente los tiempos de relajación pueden relacionarse con la temperatura por medio de la teorías moleculares (ecuación 3.27).

$$\tau_a(T), \tau_b(T), \tau_c(T) \rightarrow \begin{pmatrix} \text{teoría} \\ \text{molecular} \end{pmatrix} \quad (3.27)$$

Basándonos en los modelos de dos sitios y el de la teoría de cooperatividad los cuales se detallan en la sección 2.6 del capítulo 2, se proponen las ecuaciones que relacionan los tiempos de relajación del MZFE, τ_a, τ_b, τ_c , con la temperatura.

Tanto la transición vítrea como el comportamiento del flujo deben presentar movilidad de tipo cooperativa, ya que son movimientos moleculares de largo

alcance, por lo que deben efectuarse de manera simultánea y coordinada. La ecuación 3.28 define los tiempos de relajación en la transición vítrea, τ_a , τ_b , con la temperatura y la ecuación 3.29 describe los tiempos de relajación del flujo, τ_c , con la temperatura.

$$\tau_a \approx \tau_b = \tau_o \left[\exp\left(\frac{\Delta E_{Tg}}{k_B T}\right) \right]^z \quad (3.28)$$

$$\tau_c = \tau_o \left[\exp\left(\frac{\Delta E_{Flujo}}{k_B T}\right) \right]^z \quad (3.29)$$

En el modelo isócrono del MZFE se asumirá que los tiempos de la relajación cortos, τ_a , y largos, τ_b , de la transición vítrea son del mismo orden de magnitud, pero no iguales, teóricamente se ha encontrado que estos tiempos difieren en menos de una década [45-50].

Es necesario mencionar que en el comportamiento del flujo los movimientos moleculares pueden considerarse principalmente como deslizamientos de cadenas por lo que se requiere de mayor energía que los movimientos conformacionales que se suscitan en la transición vítrea, los cuales se presentan a menor temperatura, por lo que en el MZFE isócrono se considera válida la siguiente condición entre las energías de activación de la transición vítrea y del flujo (ecuación 3.30).

$$\Delta E_{Flujo} > \Delta E_{Tg} \quad (3.30)$$

El parámetro, z , se calcula con las ecuaciones 2.52 a 2.54 del capítulo 2. Según las ecuaciones 3.28-3.30, existirán dos curvas de tiempos de relajación en función de la temperatura, una para los tiempos de relajación asociados a la transición vítrea, (ecuación 3.28) y otra para los tiempos de relajación asociados al flujo (ecuación 3.29). Las graficas de, $\tau_a \sim \tau_b$, y τ_c , en función de la

temperatura se muestran en las figuras 3.11 y 3.12 para un polímero con una temperatura de transición vítrea de 100°C.

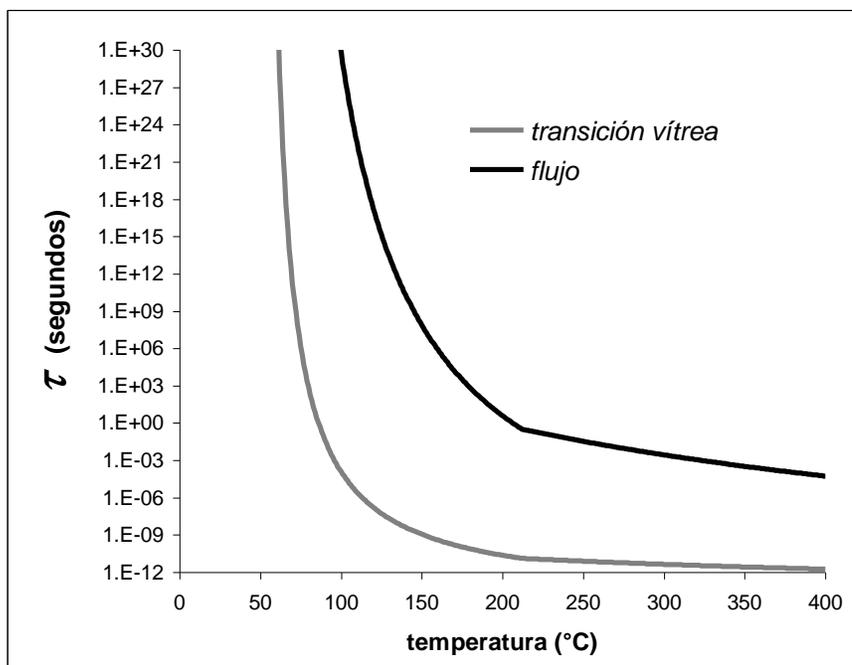


Figura 3.11. Gráfica de los tiempos de relajación asociados a la transición vítrea, $\tau_a \sim \tau_b$, y al flujo, τ_c , en función de la temperatura para: $\Delta E_{T_g} = 6.92$ KCal/mol, $\Delta E_{flujo} = 29.98$ KCal/mol, $T_o = 50^{\circ}\text{C}$, $T^* = 211.9^{\circ}\text{C}$, $\tau_o = 1 \times 10^{-14}$ s.

A temperaturas alrededor de la, T_g , e inferiores, los tiempos de relajación de la transición vítrea y el flujo tienden a aumentar demasiado (figura 3.11), en el modelo esto es consecuencia del incremento de z , ya que a temperaturas inferiores a la, T_g , el modelo de cooperatividad predice que a la temperatura, T_o , el parámetro, z , tiende a infinito, consecuentemente los tiempos de relajación también tienden a infinito, en términos físicos esto implica a la temperatura, T_o , la entropía conformacional del polímero decae a cero y alcanza el equilibrio termodinámico. (ver sección 2.7 del capítulo 2 y Apéndice 3). En la realidad es difícil confirmar si un polímero alcanza el equilibrio termodinámico a la temperatura, T_o , por lo cual el modelo de cooperatividad es solo una aproximación. En las figuras 3.12 y 3.13 se muestran los espectros isócronos de, E' , y, $\tan(\delta)$, para el MZFE para los tiempos de relajación de la figura 3.11.

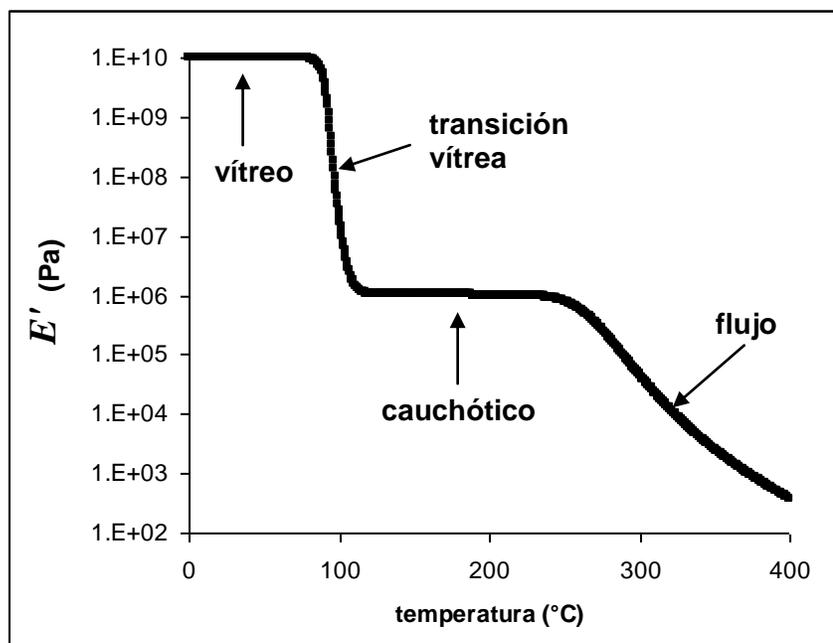


Figura 3.12. Espectro isócrono de, E' , del MZFE para, $f_o = 10$ Hz, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $a = 0.3$, $b = 0.9$, $c = 0.95$ y, τ_a , τ_b , τ_c , de la figura 3.11.

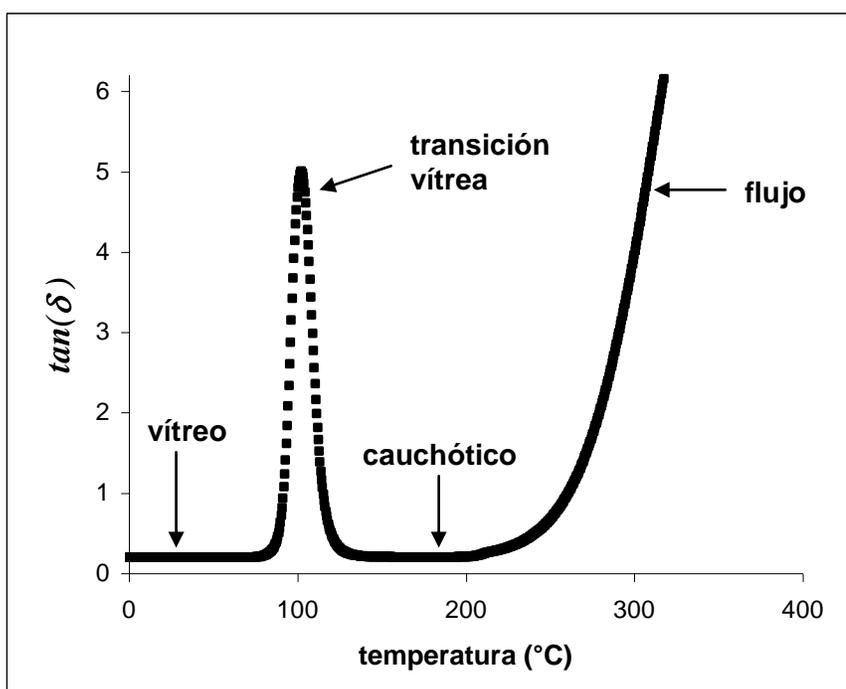


Figura 3.13 Espectro isócrono de, $\tan(\delta)$, del MZFE para, $f_o = 10$ Hz, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $a = 0.3$, $b = 0.9$, $c = 0.95$ y, τ_a , τ_b , τ_c , de la figura 3.11.

La versión isocróna del MZFE predice los cuatro comportamientos esenciales de un polímero amorfo al igual que la versión isotérmica: la transición vítrea como una baja de, E' , y un máximo en, $\tan(\delta)$, alrededor de 100°C y a mayor temperatura, $\approx 211^{\circ}\text{C}$, el flujo como una caída en, E' , y una elevación en $\tan(\delta)$, a temperaturas más bajas que la temperatura de transición vítrea se observa la elasticidad vítrea y a temperaturas intermedias entre la transición vítrea y el flujo se observan la elasticidad retardada o de tipo cauchótico en las cuales, E' , es prácticamente independiente de la temperatura y, $\tan(\delta)$, tiene valores muy pequeños. Es importante mencionar que el intervalo de temperatura en el que se presenta la transición vítrea y el comportamiento del flujo en las figuras 3.11 y 3.12 son función de la magnitud de los parámetros del MFZE que fueron utilizados, los cuales fueron escogidos para este caso de una manera tal que no representan el comportamiento reológico de algún polímero en particular.

Al comparar los espectros isócronos (figuras 3.10 y 3.11) con los espectros isotérmicos del MZFE se observa que el comportamiento reológico corresponde en alta frecuencia (tiempos cortos) a baja temperatura y en baja frecuencia (tiempos largos) a alta temperatura.

En forma equivalente al caso isotérmico los órdenes fraccionales, a , y , b , deben tener un efecto principalmente en el intervalo de temperaturas desde la elasticidad vítrea, la transición vítrea y la elasticidad cauchótica y el orden fraccional, c , debe afectar principalmente en el intervalo de temperaturas donde se observa el comportamiento en flujo. El efecto de variar los órdenes fraccionales del modelo se analizara en detalle en el capítulo 4.

CAPITULO 4

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS A PARTIR DEL MODELO FRACCIONAL

En este capítulo se presenta un análisis del efecto de los órdenes fraccionales, a , b , γ , c , del MZFE sobre los espectros teóricos de, E' , γ , $\tan(\delta)$. La parte real, E' , representa el almacenamiento elástico de energía debido a la deformación y, $\tan(\delta)$, se relaciona con la disipación de la misma (ver sección 2.2.1, capítulo 2). Es importante mencionar que los órdenes fraccionales pueden tomar solamente valores entre 0 y 1 (ver sección 2.6, capítulo 2)

El MZFE fue desarrollado con la finalidad de describir tanto la transición vítrea como el comportamiento del flujo, bajo este contexto, el análisis de los espectros de, E' , γ , $\tan(\delta)$, se efectúan en dos partes. En una primera parte se analiza el efecto de los parámetros relacionados con la transición vítrea, en la segunda parte se analiza el efecto de los órdenes fraccionales relacionados con el comportamiento del flujo. En ambas partes se consideran tanto a las condiciones isotérmicas (espectros en función de la frecuencia) como a las condiciones isócronas (espectros en función de la temperatura).

En el capítulo 5 se comparan los espectros teóricos del MZFE y resultados experimentales extraídos de la literatura, esto con la finalidad de validar los resultados teóricos obtenidos.

En el capítulo 6 se presenta un análisis complementario que consiste en calcular la función de la distribución de tiempos de relajación, $H(\tau)$. Esta función se calcula a partir de la ecuación integro-diferencial del MZFE y es indispensable para definir a todas las propiedades reológicas de los materiales poliméricos.

4.1 Efecto de los órdenes fraccionales del MZFE relacionados con la transición vítrea.

Tal y como ya se ha mencionado en secciones anteriores, los órdenes fraccionales, a , y , b , deben estar relacionados principalmente con la transición vítrea. Con la finalidad de corroborar dicho comportamiento, en esta sección se procede a variar sistemáticamente los valores tanto del orden fraccional, a , como el de el orden fraccional, b , asignándole diferentes valores entre 0 y 1, mientras que el orden fraccional, c , se mantiene constante, ya que este parámetro en particular debe estar relacionado con el comportamiento del flujo. Con la finalidad de identificar el efecto de los ordenes, a , y , b , sobre los espectros calculados, primeramente se hace variar, b , manteniendo, a , y c constantes, y finalmente se hace variar, a , manteniendo, b , y , c , constantes.

Los espectros de, E' , y , $\tan(\delta)$, del MZFE se muestran en su versión isotérmica en las figuras 4.1 y 4.2 y en su versión isócrona en las figuras 4.3 y 4.4 al variar el orden fraccional, b , manteniendo fijos los ordenes fraccionales, a , y , c .

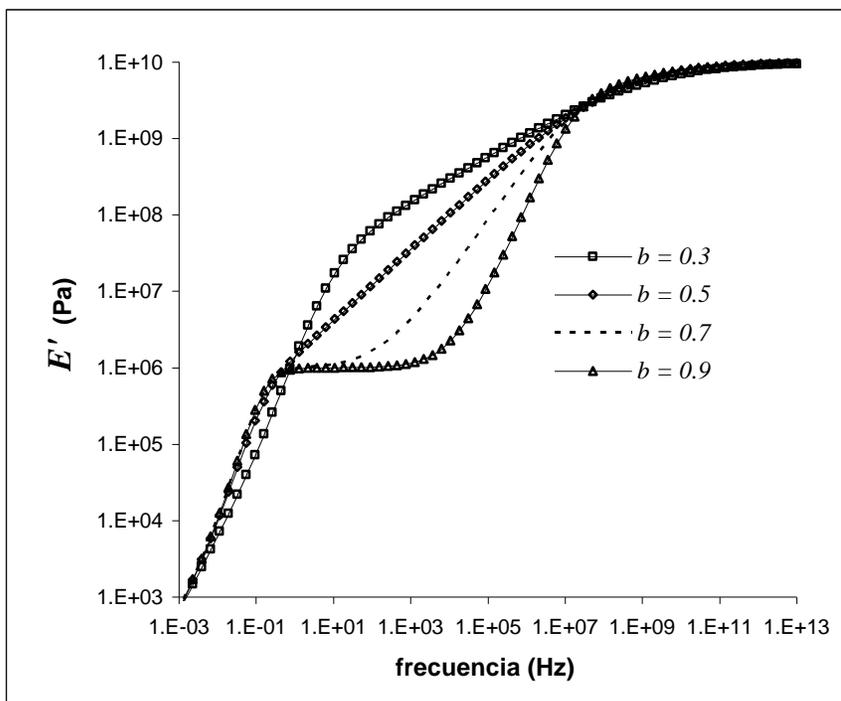


Figura 4.1 Espectro isotérmico de, E' , del MZFE al variar el orden, b , para $a = 0.3$, $c = 0.95$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-9}$ s, $\tau_c = 1$ s.

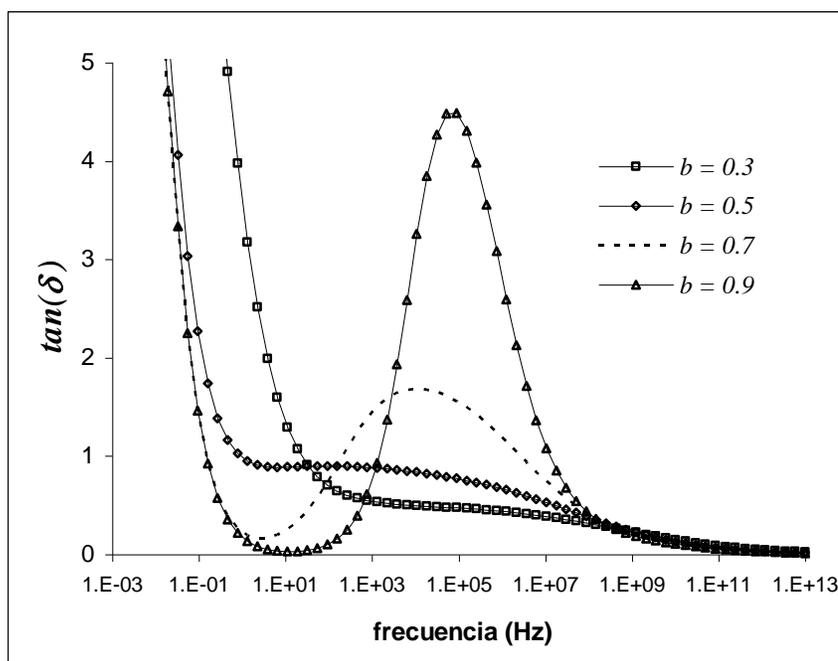


Figura 4.2. Espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del MZFE al variar el orden, b , para $a = 0.3$, $c = 0.95$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-9}$ s, $\tau_c = 1$ s.

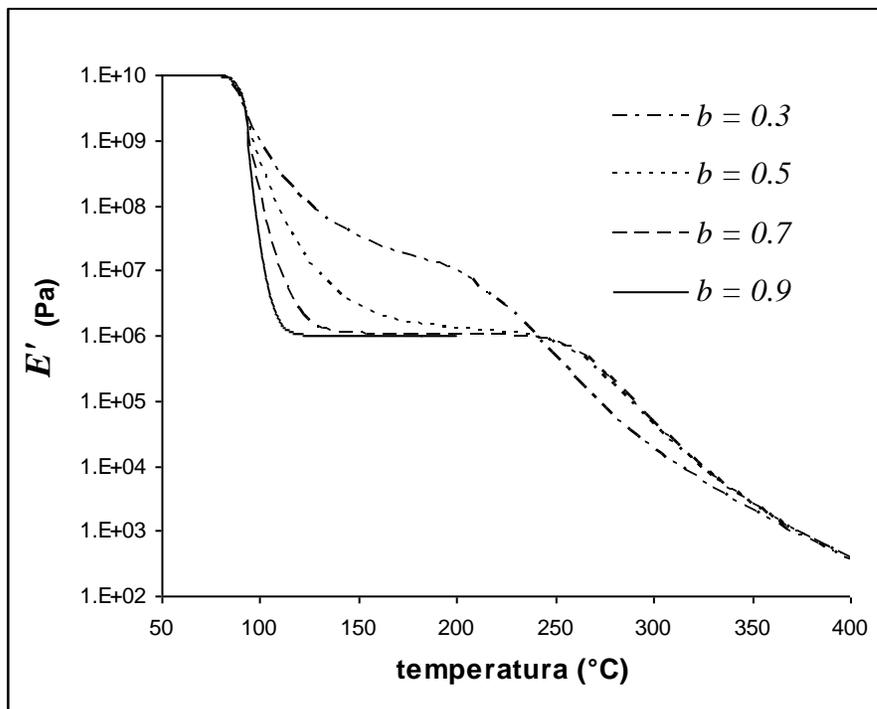


Figura 4.3 Espectro isócrono de, E' , del MZFE al variar el orden, b , para $a = 0.3$, $c = 0.95$, $f_o = 10$ Hz, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, y, τ_a , τ_b , τ_c , de la figura 3.11

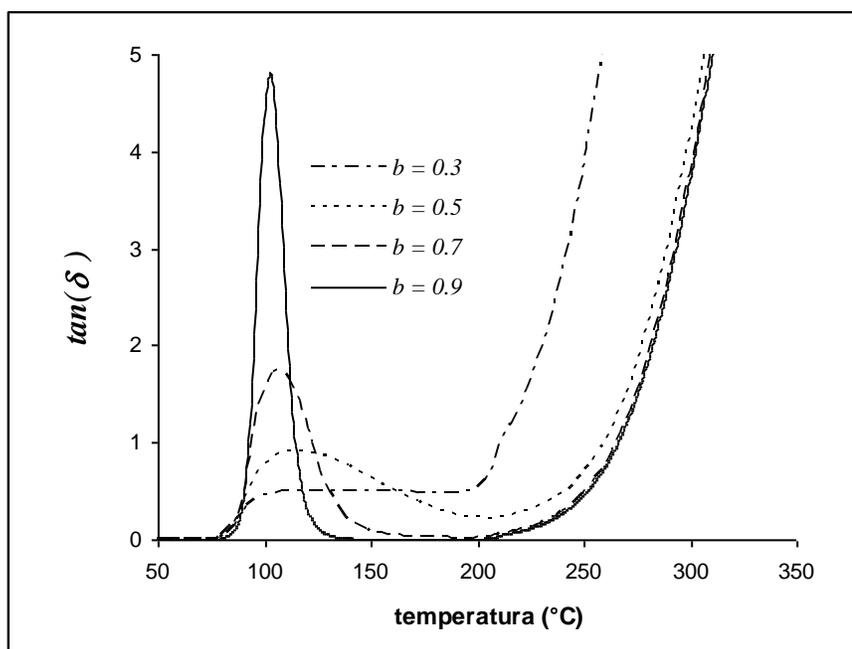


Figura 4.4 Espectro isócrono de, $\tan(\delta)$, del MZFE al variar el orden, b , para $a = 0.3$, $c = 0.95$, $f_o = 10$ Hz, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, y, τ_a , τ_b , τ_c , de la fig. 3.11

Los efectos del orden fraccional, b , son más notables en la transición vítrea a baja frecuencia (figura 4.1 y 4.2) o alta temperatura (figura 4.3 y 4.4), en la cual hay movimientos de gran escala (a distancias del orden de una cadena polimérica). Cuando la magnitud del orden fraccional, b , se acerca a 0 la variación de, E' , es menos pronunciada y disminuye la amplitud del pico de, $\tan(\delta)$, lo cual indica una respuesta más elástica y por ende menor disipación de energía en la transición vítrea, al acercarse el orden fraccional, b , a 1 la variación de, E' , se hace más pronunciada y aumenta la amplitud del pico de, $\tan(\delta)$, indicando una respuesta más viscosa y por ende mayor disipación de energía en la transición vítrea (figuras 4.1-4.4).

Cuando el orden fraccional, b , se encuentra cerca del 0 tiene un efecto considerable en el rango de frecuencia (figura 4.1 y 4.2) y temperatura (figura 4.3 y 4.4) donde se presenta la elasticidad cauchótica ya que ésta tiende a desaparecer, debido a que la transición vítrea y el flujo tienden a sobreponerse. La elasticidad cauchótica depende del peso molecular del polímero (ver sección 2.2.2, capítulo 2). A su vez la magnitud de, E' , en la elasticidad cauchótica depende del número de entrecruzamientos fijos [5-7]. Por lo anterior el orden fraccional, b , pudiera asociarse además de los movimientos conformacionales de la transición vítrea, al peso molecular y número de entrecruzamientos físicos del polímero.

En los espectros de las figuras 4.1 a 4.4 queda corroborado que el orden fraccional, b , está relacionado con la transición vítrea y la elasticidad cauchótica del polímero, en lo siguiente de esta sección se muestra el efecto del orden fraccional, a , en los espectros teóricos de, E' , y, $\tan(\delta)$.

Los espectros de, E' , y, $\tan(\delta)$, del MZFE al variar el orden fraccional, a , manteniendo fijo el orden fraccional, b , y, c , se muestran en versión isotérmica en las figuras 4.5 y 4.6 y en su versión isócrona en las figuras 4.7 y 4.8.

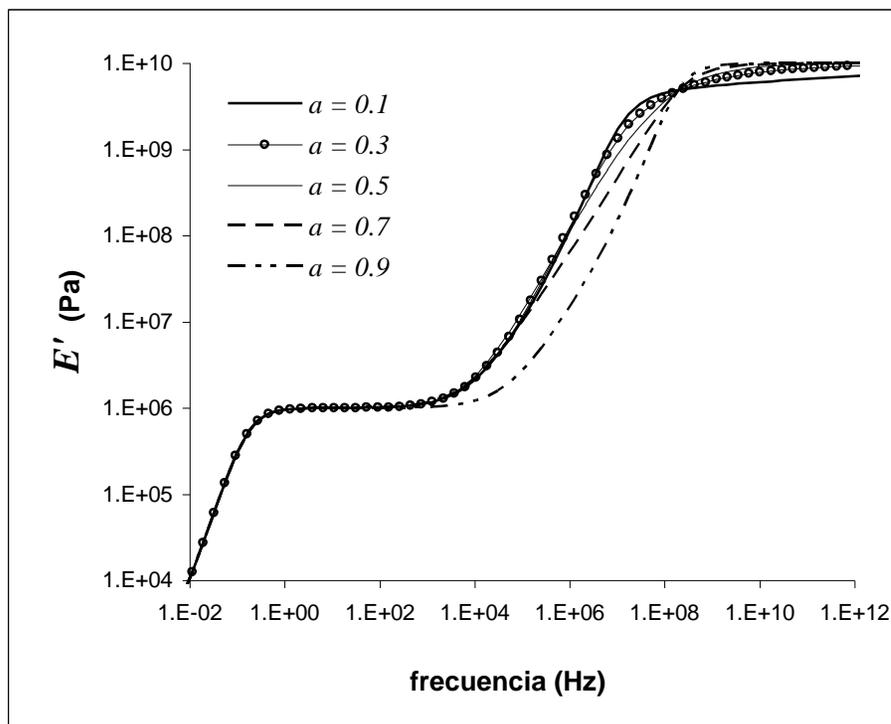


Figura 4.5 Espectro isotérmico de, E' , del MZFE al variar el orden, a , para $b = 0.9$, $c = 0.95$, $E_u = 1 \times 10^{10} \text{ Pa}$, $E_o = 1 \times 10^6 \text{ Pa}$, $\tau_a = 1 \times 10^{-9} \text{ s}$, $\tau_b = 5 \times 10^{-9} \text{ s}$, $\tau_c = 1 \text{ s}$.

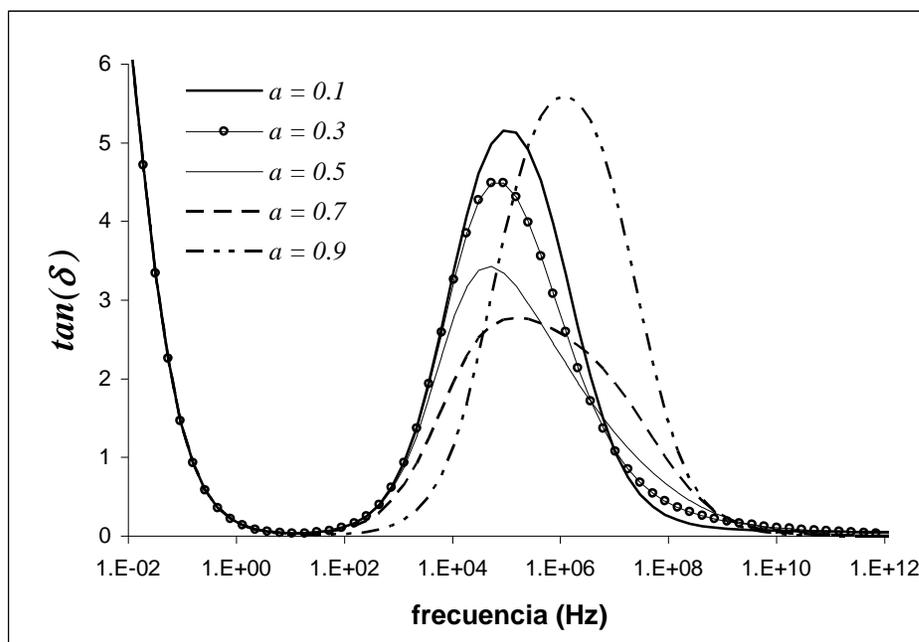


Figura 4.6 Espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del MZFE al variar el orden, a , para: $b = 0.9$, $c = 0.95$, $E_u = 1 \times 10^{10} \text{ Pa}$, $E_o = 1 \times 10^6 \text{ Pa}$, $\tau_a = 1 \times 10^{-9} \text{ s}$, $\tau_b = 5 \times 10^{-9} \text{ s}$, $\tau_c = 1 \text{ s}$.

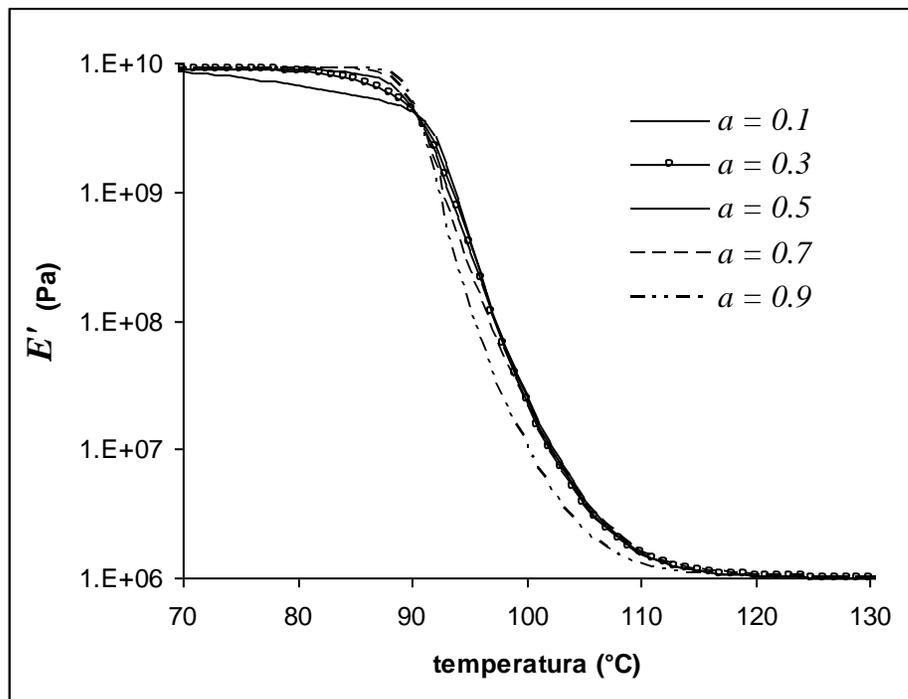


Figura 4.7 Espectro isócrono de, E' , del MZFE al variar el orden, a , para $b = 0.9$, $c = 0.95$, $f_o = 10$ Hz, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, y, τ_a , τ_b , τ_c , de la figura 3.11.

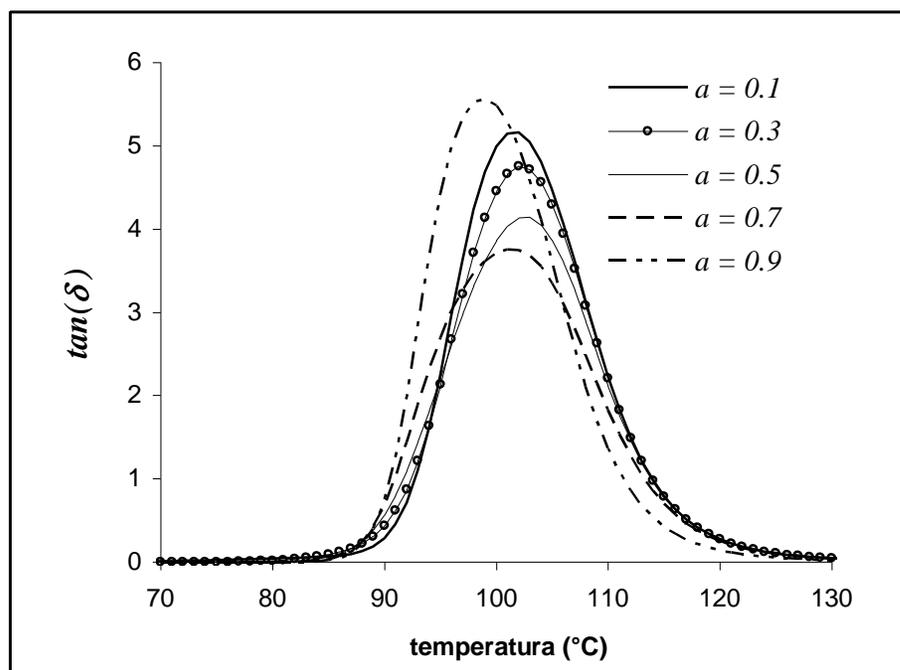


Figura 4.8 Espectro isócrono de, $\tan(\delta)$, del MZFE al variar el orden, a , para $b = 0.9$, $c = 0.95$, $f_o = 10$ Hz, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, y, τ_a , τ_b , τ_c , de la fig. 3.11

Cuando la magnitud el orden fraccional, a , se acerca al 1 la variación de, E' , se hace más pronunciada e indica una respuesta mas viscosa y cuando, a , se acerca al 0 la variación de, E' , es menos pronunciada indicando una respuesta mas elástica tal como se observa en las figuras 4.5 a la 4.8.

El efecto del orden fraccional, a , es de menor magnitud que el efecto del orden fraccional, b , y tiende a hacerse mas pronunciado en la región de alta frecuencia (figuras 4.5 y 4.6) o baja temperatura (figura 4.7 y 4.8) de la transición vítrea, lo anterior se explica porque el orden fraccional, a , representa a los movimientos moleculares más localizados asociados a la transición vítrea.

Cuando el orden fraccional, a , disminuye y es menor a, 0.7, la amplitud de los espectros isotérmicos e isócronos de, $\tan(\delta)$, se incrementa (figuras 4.6 y 4.8), esto inconsistente desde el punto de vista reológico y termodinámico ya que indicaría una mayor disipación de energía al disminuir el orden fraccional, a . Este efecto inconsistente se debe a que los ordenes fraccionales, a , y , b , no pueden variar en forma independiente.

Para verificar la posible relación entre los órdenes fraccionales, a , y , b , se hicieron variar ambos ordenes fraccionales manteniendo constante la diferencia entre ellos, estos resultados se muestran en las figuras 4.9 y 4.10 para los espectros isotérmicos de, E' , y , $\tan(\delta)$, y en las figuras 4.11 y 4.12 para los espectros isocronicos, E' , y , $\tan(\delta)$.

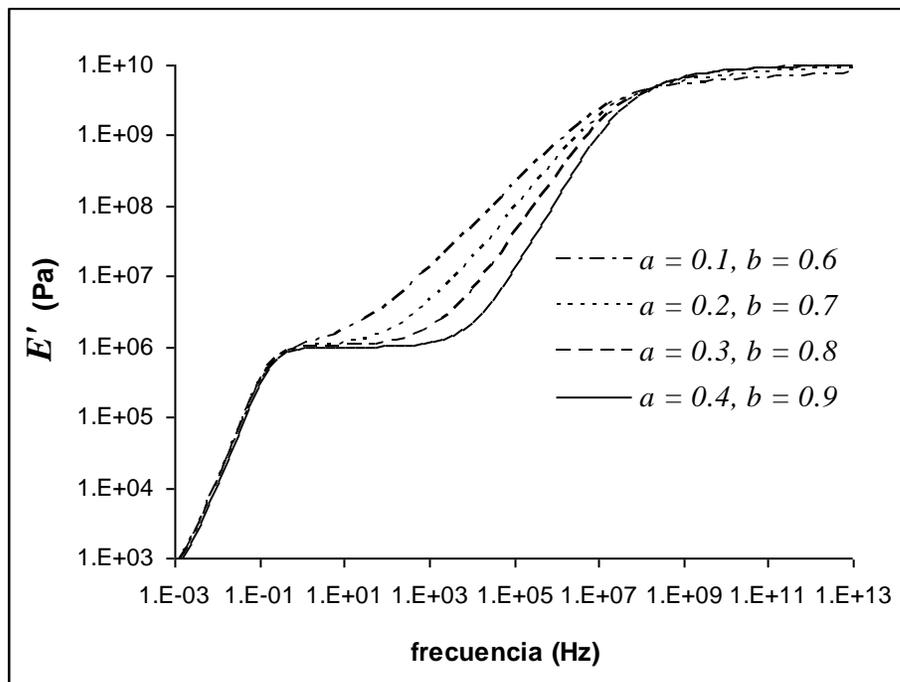


Figura 4.9 Espectro isotérmico de, E' , del MZFE al variar los órdenes, a , y , b , para: $c = 0.95$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-9}$ s, $\tau_c = 1$ s.

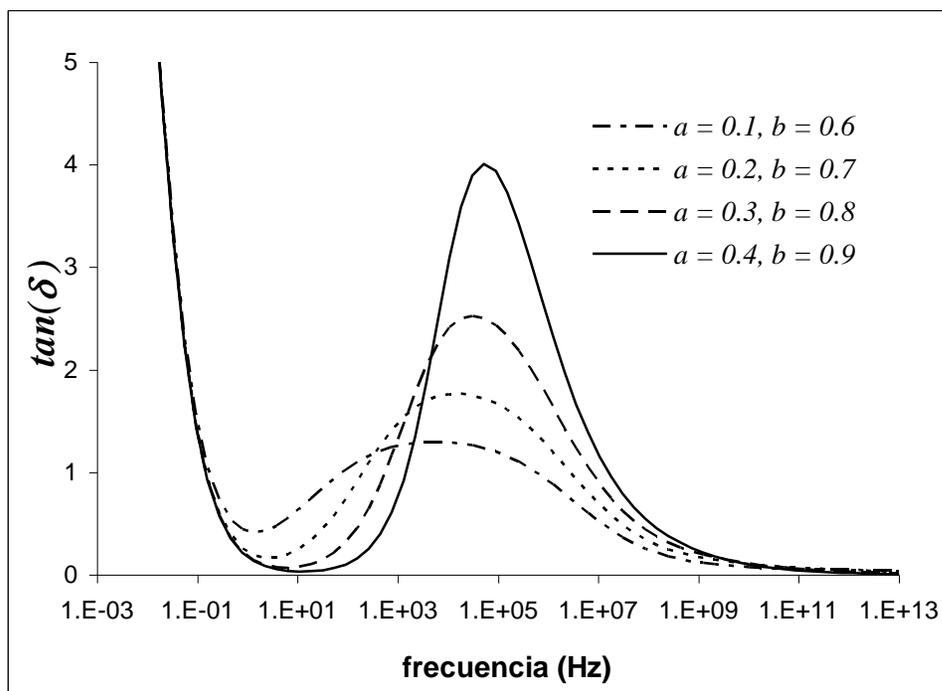


Figura 4.10 Espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, al variar los órdenes, a , y , b , para: $c = 0.95$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-9}$ s, $\tau_c = 1$ s.

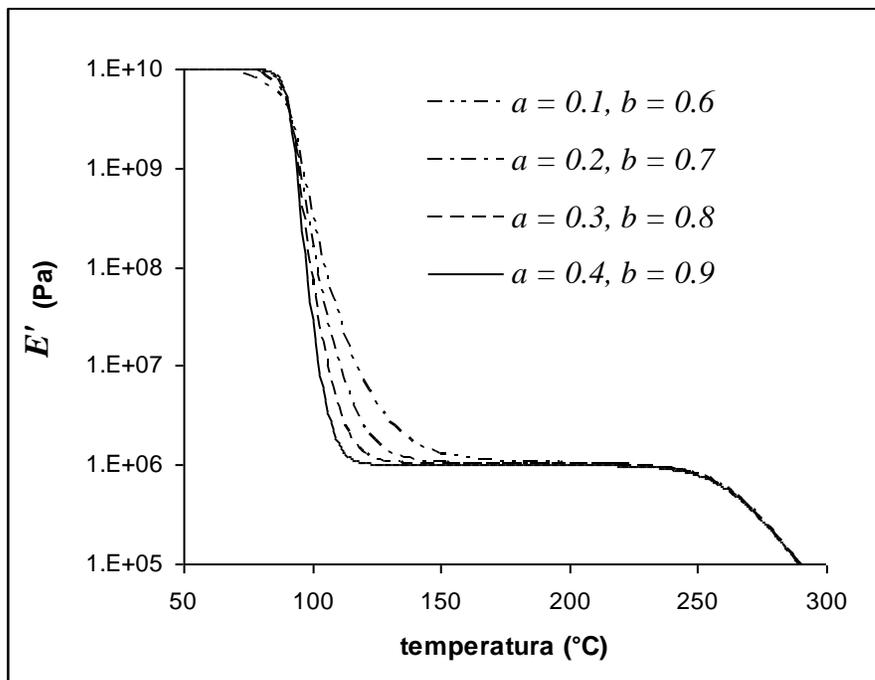


Figura 4.11 Espectro isócrono de, E' , del MZFE al variar los órdenes, a , y , b , para: $c = 0.95$, $f_o = 10$ Hz, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, y , τ_a , τ_b , τ_c , de la fig. 3.11

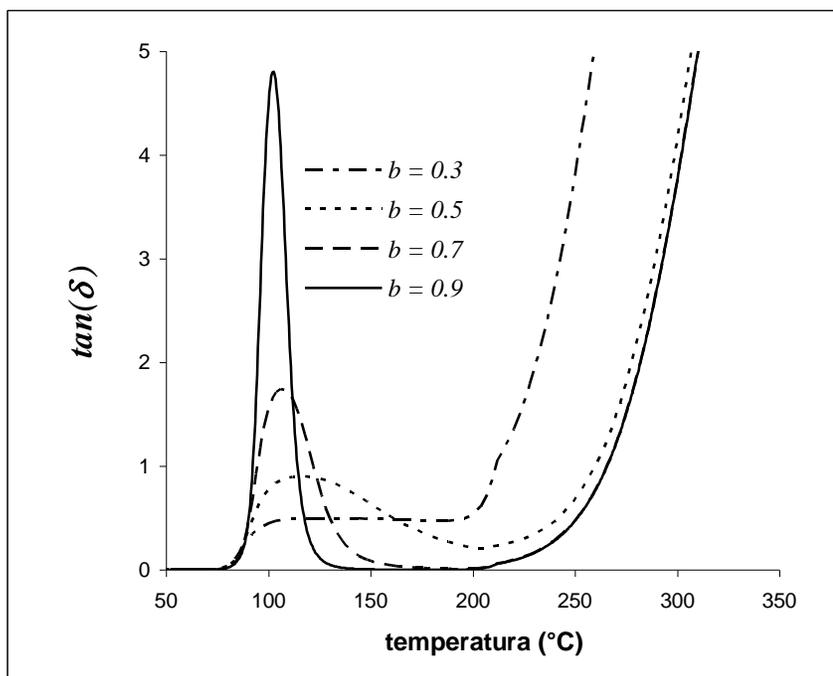


Figura 4.12 Espectro isócrono de, $\tan(\delta)$, del MZFE al variar los órdenes, a , y , b , para: $c = 0.95$, $f_o = 10$ Hz, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, y , τ_a , τ_b , τ_c , de la fig. 3.11

Tal como se observa en los espectros de la figuras 4.9 a la 4.12, el efecto de variar los ordenes fraccionales, a , y , b , manteniendo constante, la diferencia, $b-a$, es consistente desde el punto de vista termodinámico y reológico ya que conforme ambos órdenes se acercan a 1 la transición vítrea es más viscosa y con mayor disipación de energía y al acercarse al 0 la transición vítrea es más elástica y con menor disipación energía, se observa el mismo comportamiento tanto en frecuencia (figuras 4.9 y 4.10) como en temperatura (figuras 4.11 y 4.12), lo anterior permite pensar que estos ordenes fraccionales no son independientes, sino que debe existir alguna relación entre ellos.

Desde el punto de vista de movilidad molecular la independencia de los órdenes fraccionales, a , y , b , implicaría la independencia de los movimientos moleculares de alta frecuencia y baja frecuencia en la transición vítrea, esto no es posible ya que los movimientos de baja frecuencia (movimientos conformacionales) deben estar relacionados con los movimientos a alta frecuencia (movimientos localizados en los grupos funcionales), por ejemplo, un movimiento localizado en un grupo funcional puede inducir resonancia y movimientos a gran escala o de largo alcance en la cadena polimérica.

Para determinar una relación mas aproximada entre los órdenes fraccionales, a , y , b , se requiere de un estudio a más profundidad de la movilidad molecular en el polímero y entender el significado físico de la posible relación matemática entre ambos ordenes fraccionales.

4.2. Efecto de los órdenes fraccionales del MZFE en el flujo.

Los espectros, E' , y , $\tan(\delta)$, al variar el orden fraccional, c , manteniendo los ordenes fraccionales, a , y , b , constantes se muestran en las figuras 4.13 y 4.14 para condiciones isotérmicas y en las figuras 4.15 y 4.16 para las condiciones isócronas.

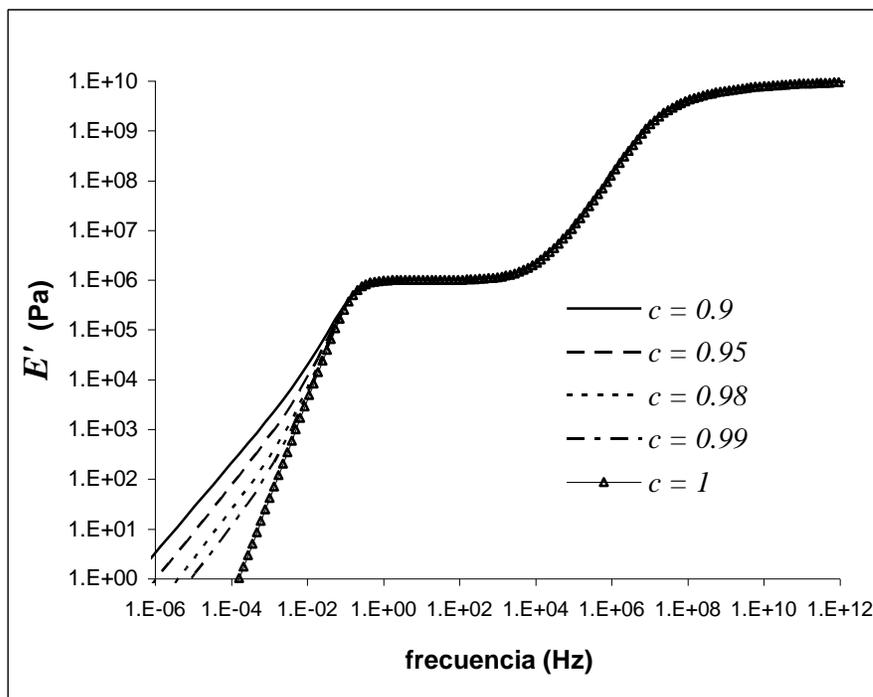


Figura 4.13 Espectro isotérmico de, E' , del MZFE al variar el orden, c , para: $a = 0.3$, $b = 0.9$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-9}$ s, $\tau_c = 1$ s.

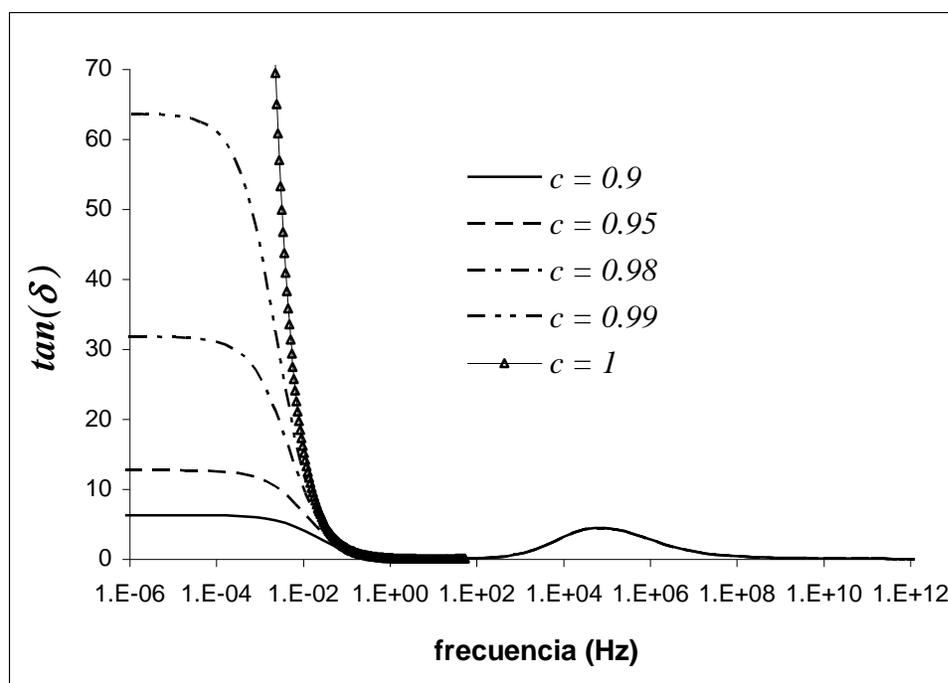


Figura 4.14 Espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del MZFE al variar el orden, c , para: $a = 0.3$, $b = 0.9$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-9}$ s, $\tau_c = 1$ s.

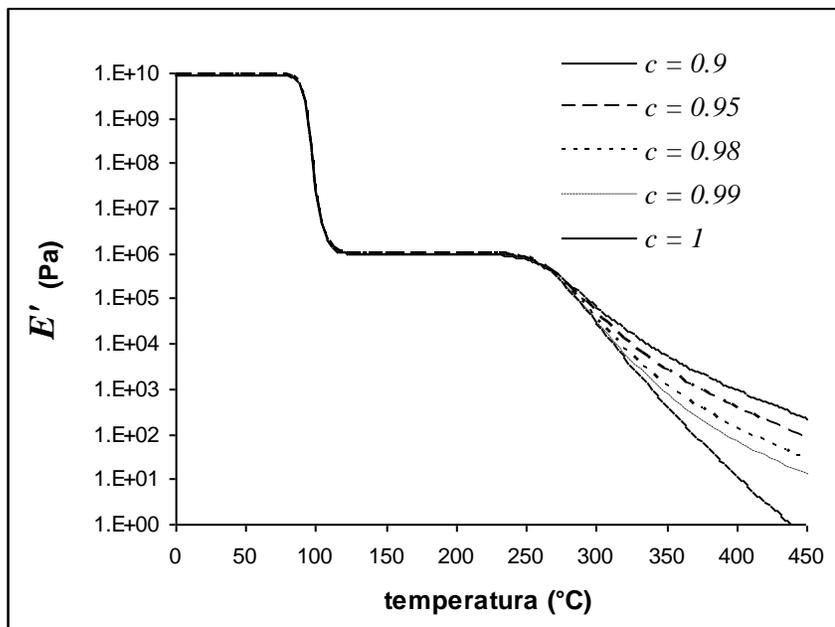


Figura 4.15 Espectro isócrono de, E' , al variar el orden, c , para: $a = 0.3$, $b = 0.9$, $f_o = 10$ Hz, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, y para, τ_a , τ_b , τ_c , de la figura. 3.11.

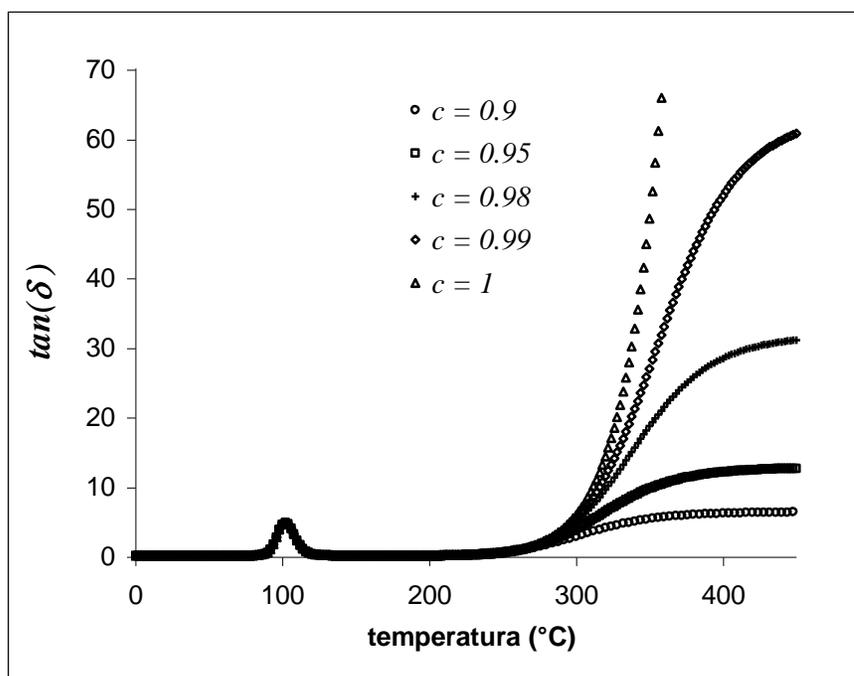


Figura 4.16 Espectro isócrono de, $\tan(\delta)$, del MZFE al variar el orden, c , para: $a = 0.3$, $b = 0.9$, $f = 10$ Hz, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, y, τ_a , τ_b , τ_c , de la fig. 3.11

Se observa en los espectros de las figuras 4.13 a la 4.16 que el orden fraccional, c , afecta solamente el intervalo de frecuencia y temperatura donde se presenta el comportamiento en flujo, se espera que al modelar un flujo, el orden, c , se mantenga cercano a 1. En el intervalo de frecuencia o temperatura donde se presenta el flujo, E' , decae y, $\tan(\delta)$, se incrementa lo cual indica que el polímero se hace mas viscoso y disipa cada vez mas energía.

Si el orden fraccional, c , es igual a 1 el MZFE predice un flujo de tipo Newtoniano (figura 4.13-4.16), el comportamiento viscoso puro se alcanza cuando, $E' = 0$, y, $\tan(\delta) = \infty$, según los resultados teóricos del MZFE, la tendencia es que el comportamiento viscoso puro se alcanza a frecuencia cero (tiempo infinito) o temperaturas muy elevadas, a frecuencias mayores o temperatura menores, el flujo tiene una componente elástica.

Cuando el orden fraccional, c , es menor a 1 el MZFE predice un flujo de tipo no-Newtoniano viscoelástico (figura 4.13-4.16), en este caso al disminuir la frecuencia o incrementarse la temperatura la caída de, E' , y la elevación de, $\tan(\delta)$, se hacen menos pronunciadas indicando que la componente elástica del flujo se incrementa y que disminuye la disipación de energía, este incremento de la elasticidad tiene su origen en la estructura del polímero en la cual los tiempos de respuesta se incrementan debido a la cooperatividad en el movimiento de las macromoléculas.

El comportamiento en flujo en frecuencia se observa alrededor de una frecuencia de, $f \approx 1/\tau_c$, por lo tanto el tiempo característico, τ_c , del MZFE puede estar relacionado con los movimientos moleculares que contribuyen al flujo. Si el polímero presenta elasticidad cauchotica antes del flujo, entonces, τ_c , también podría asociarse a la duración de los enlaces físicos en los cuales se origina la elasticidad cauchotica ya que primero deben romperse estos enlaces para que el flujo se presente.

Cuando el orden fraccional, c , es menor a 1 y cierto intervalo de frecuencia o temperatura después de iniciado el comportamiento de flujo, $\tan(\delta)$, tiende a un límite cuya magnitud depende solamente del orden fraccional, c , en este mismo intervalo de frecuencia y temperatura, E' , varia como una ley de potencia que depende solamente del orden fraccional, c , (figura 4.14 y 4.16). Este tipo de comportamiento de, E' , y, $\tan(\delta)$, es similar al de un solo spring-pot (ver sección 2.6.3 del capítulo 2).

El que, $\tan(\delta)$, sea independiente de la frecuencia (tiempo) y de la temperatura, implica que la disipación de energía es independiente de la frecuencia (tiempo) o de la temperatura. Este resultado se puede interpretar como un flujo en equilibrio termodinámico, el cual hasta el momento no se ha observado experimentalmente en el caso de un polímero. En este sentido podemos mencionar que los geles presentan un valor de, E' , la el cual se comporta como una ley de potencia en frecuencia y temperatura y una, $\tan(\delta)$, independiente de la frecuencia y de la temperatura, por lo tanto el comportamiento del MZFE a baja frecuencia o alta temperatura podría representar la gelación de un polímero. El que un polímero presente gelación depende de su estructura química.

CAPITULO 5

COMPARACIÓN DE RESULTADOS TEÓRICOS CON RESULTADOS EXPERIMENTALES

Con el objetivo de dar validez al modelo desarrollado (MZFE) en este trabajo de tesis, en este capítulo se hace una comparación de los resultados teóricos obtenidos a partir del MZFE con resultados experimentales extraídos de la literatura para materiales poliméricos amorfos y cuyos espectros experimentales muestran los dos fenómenos estudiados en este trabajo de tesis: la transición vítrea y el comportamiento del flujo. Los resultados experimentales utilizados corresponden al poliestireno el cual se caracteriza por ser un polímero amorfo. Adicionalmente se hace una comparación de los espectros experimentales con el modelo de Burgers, el cual es el modelo clásico que más se aproxima a describir la transición vítrea y el flujo, con el fin de ver la ventaja del modelo fraccional desarrollado (MZFE).

A pesar que este polímero también puede presentar fenómenos de relajación secundaria en este trabajo no se toman en cuenta, ya que el intervalo de frecuencias analizado solamente muestra la transición vítrea y el comportamiento del flujo. Los espectros analizados son los de la parte real del módulo complejo, E' , y el factor de pérdida, $\tan(\delta)$. Para ambos casos primeramente se hace un análisis bajo condiciones isotérmicas y en una

segunda parte se estiman los espectros isócronos tanto para, E' , como para, $\tan(\delta)$.

5.1 Análisis bajo condiciones isotérmicas.

Los espectros experimentales isotérmicos son de poliestireno [5], y de dos polibutadienos de diferentes pesos moleculares [53,88] los cuales se presentan en la forma, G' , y, $\tan(\delta)$, en función de la frecuencia angular, ω , a una temperatura de referencia de 100°C para el poliestireno y de 25°C para los polibutadienos. El espectro de, E' , se calculó a partir de la relación, $E^* = 3 \cdot G^*$, (ver sección 2.2.1, capítulo 2) y los datos de frecuencia en Hertz, f , se calcularon a partir de la relación, $\omega = 2\pi f$.

Los espectros experimentales se comparan con los espectros teóricos calculados a partir del MZFE, en las figuras 5.1-5.6. Los parámetros utilizados para obtener los espectros teóricos se del MZFE se muestran en las tablas 5.1-5.3.

Tabla 5.1 Parámetros utilizados en la comparación de los espectros teóricos del MZFE con los espectros experimentales del poliestireno con un peso molecular en numero (M_n) de 600,000 (figuras 5.1 y 5.2)

parámetro	magnitud
a	0.33
b	0.91
c	0.98
τ_a (seg.)	3
τ_b (seg.)	20
τ_c (seg.)	3×10^9
E_u (Pa)	4×10^{10}
E_o (Pa)	5×10^6

Tabla 5.2 Parámetros utilizados en la comparación de los espectros teóricos del MZFE con los espectros experimentales de polibutadieno con peso molecular en numero (M_n) de 161,600. (figuras 5.3 y 5.4)

parámetro	magnitud
<i>a</i>	0.1
<i>b</i>	0.79
<i>c</i>	0.97
τ_a (seg.)	1×10^{-11}
τ_b (seg.)	3.5×10^{-11}
τ_c (seg.)	1.7×10^{-1}
E_u (Pa)	3.6×10^9
E_o (Pa)	3.6×10^6

Tabla 5.3 Parámetros utilizados en la comparación de los espectros teóricos del MZFE con los espectros experimentales de polibutadieno con peso molecular en numero (M_n) de 76,600. (figuras 5.5 y 5.6)

parámetro	magnitud
<i>a</i>	0.15
<i>b</i>	0.77
<i>c</i>	0.97
τ_a (seg.)	1×10^{-12}
τ_b (seg.)	4.5×10^{-11}
τ_c (seg.)	2.5×10^{-1}
E_u (Pa)	4.5×10^9
E_o (Pa)	6×10^6

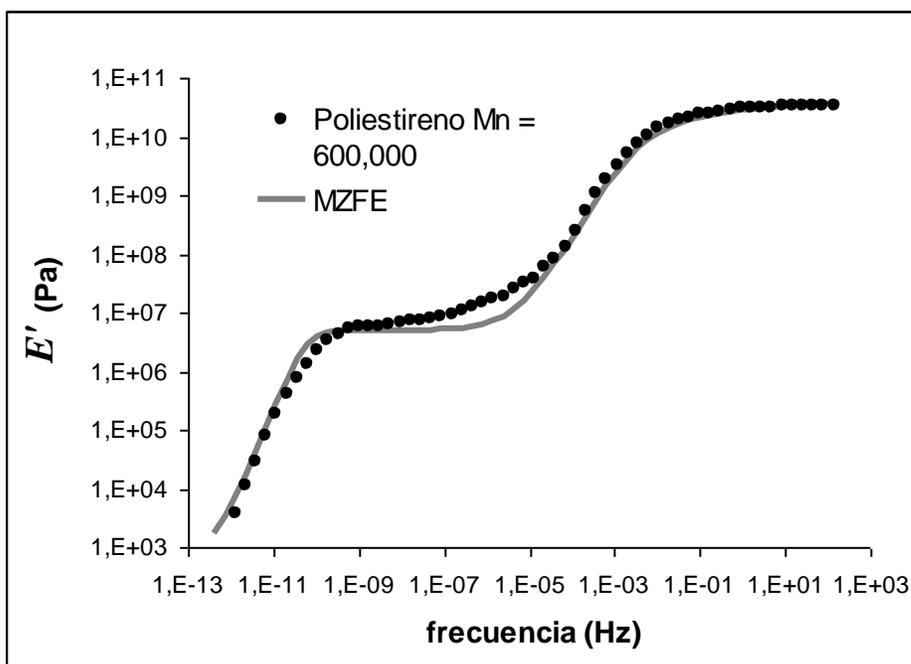


Figura 5.1 Comparación del espectro isotérmico de, E' , del poliestireno y del MZFE según los parámetros de la tabla 5.1.

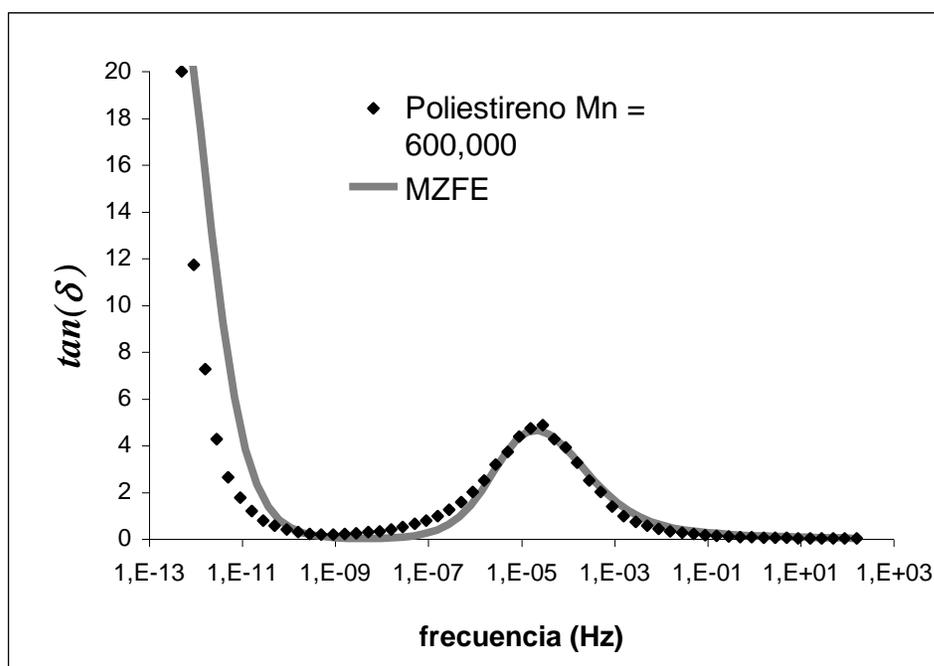


Figura 5.2 Comparación del espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del poliestireno y del MZFE según los parámetros de la tabla 5.1.

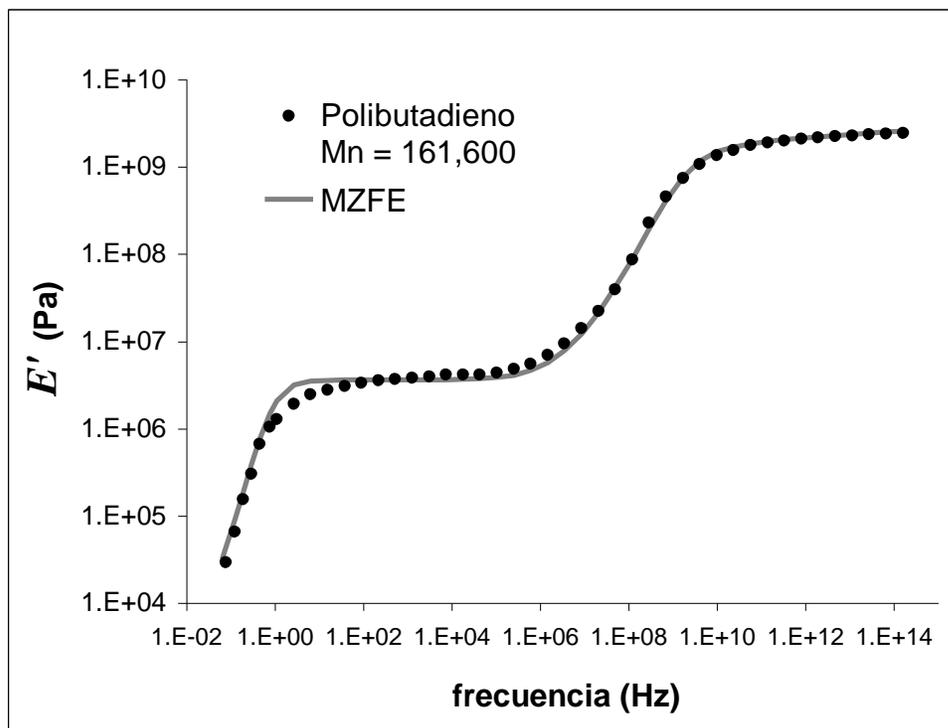


Figura 5.3 Comparación del espectro isotérmico de, E' , de polibutadieno y del MZFE según los parámetros de la tabla 5.2.

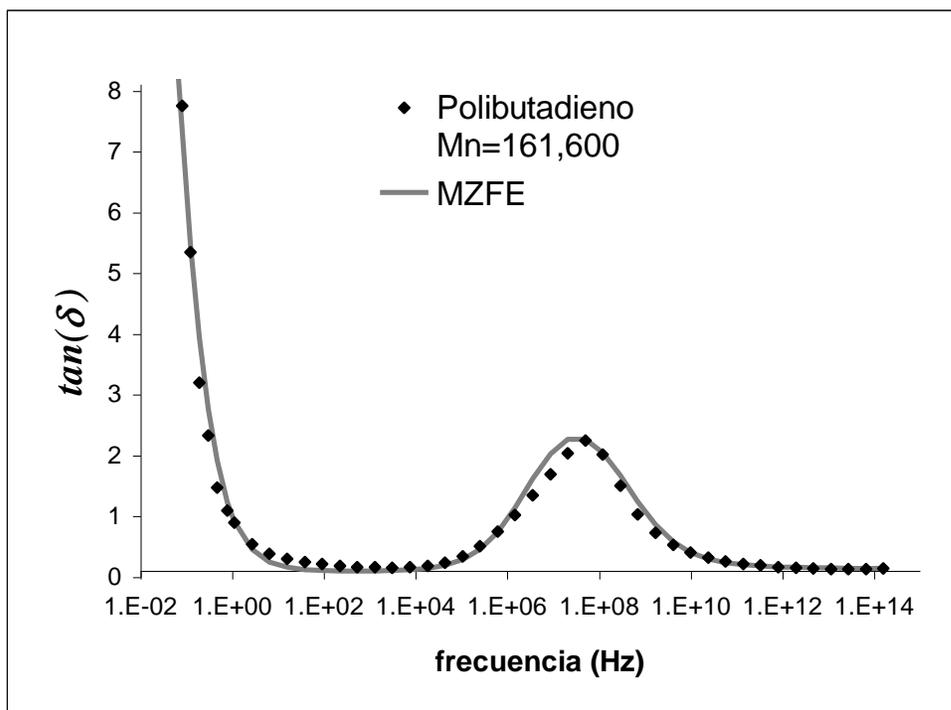


Figura 5.4 Comparación del espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del polibutadieno y del MZFE según los parámetros de la tabla 5.2.

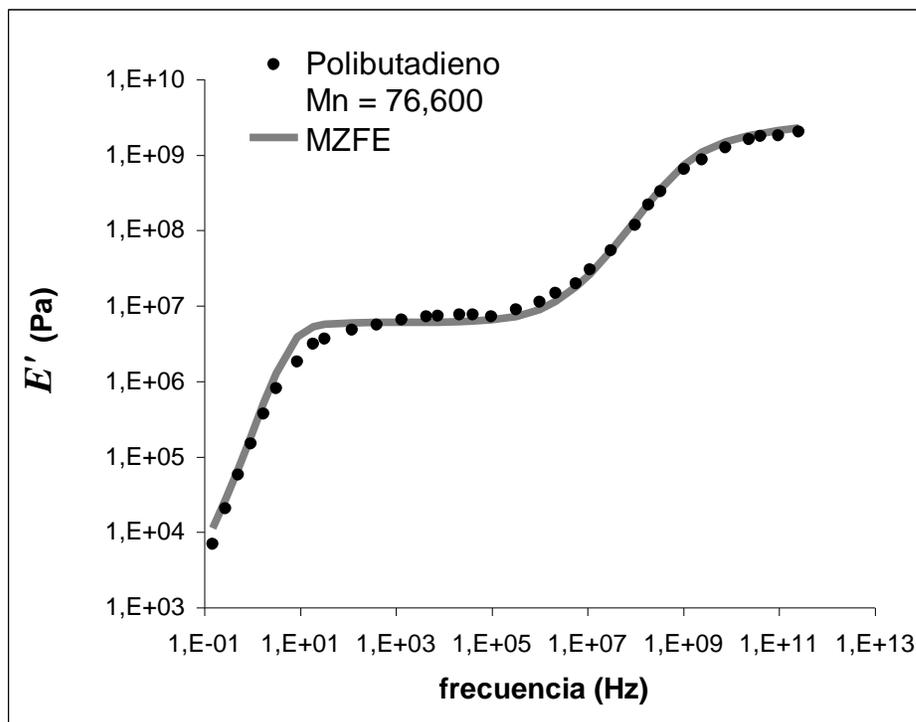


Figura 5.5 Comparación del espectro isotérmico de, E' , del polibutadieno y del MZFE según los parámetros de la tabla 5.3.

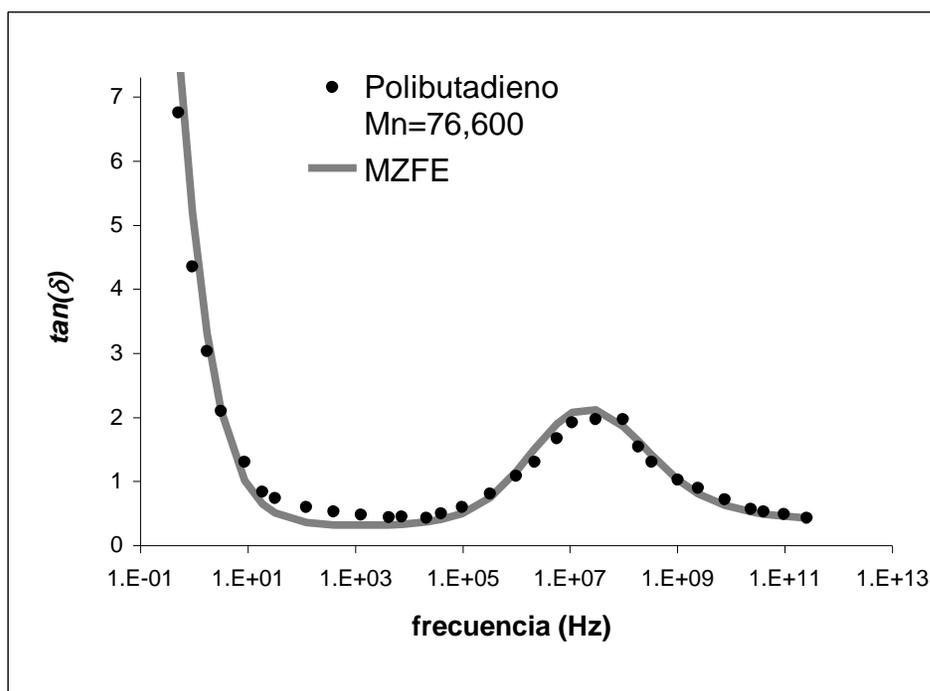


Figura 5.6 Comparación del espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del polibutadieno y del MZFE según los parámetros de la tabla 5.3.

Tal y como se puede constatar en las figuras 5.1-5.6, el MZFE es capaz de describir los espectros isotérmicos del poliestireno y de polibutadieno desde la elasticidad vítrea hasta el flujo. En general se puede decir que existe una buena predicción por parte del MZFE del comportamiento reológico de estos polímeros amorfos. Debemos hacer mención que para obtener los espectros teóricos de, E' , y , $\tan(\delta)$, se utilizaron los mismos parámetros, este hecho presenta una gran ventaja sobre los modelos clásicos, ya que para poder ajustar estos espectros experimentales normalmente se utilizan parámetros diferentes. Esta ventaja se hace evidente en las figuras 5.7-5.12 en las cuales se hace una comparación de los espectros teóricos del modelo de Burgers con los espectros experimentales del poliestireno y polibutadieno previamente comparados con el MZFE.

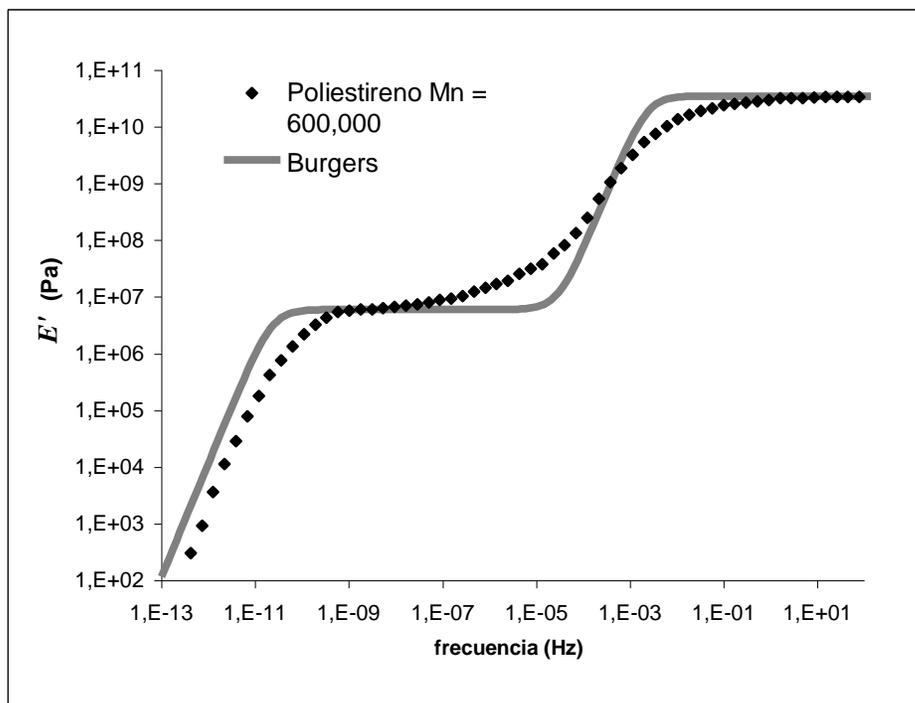


Figura 5.7 Comparación del espectro isotérmico de, E' , del poliestireno y del modelo de Burgers para, $E_u = 3.5 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 6 \times 10^6$ Pa, $\tau_p = 7 \times 10^1$ s, $\tau_s = 7 \times 10^9$ s.

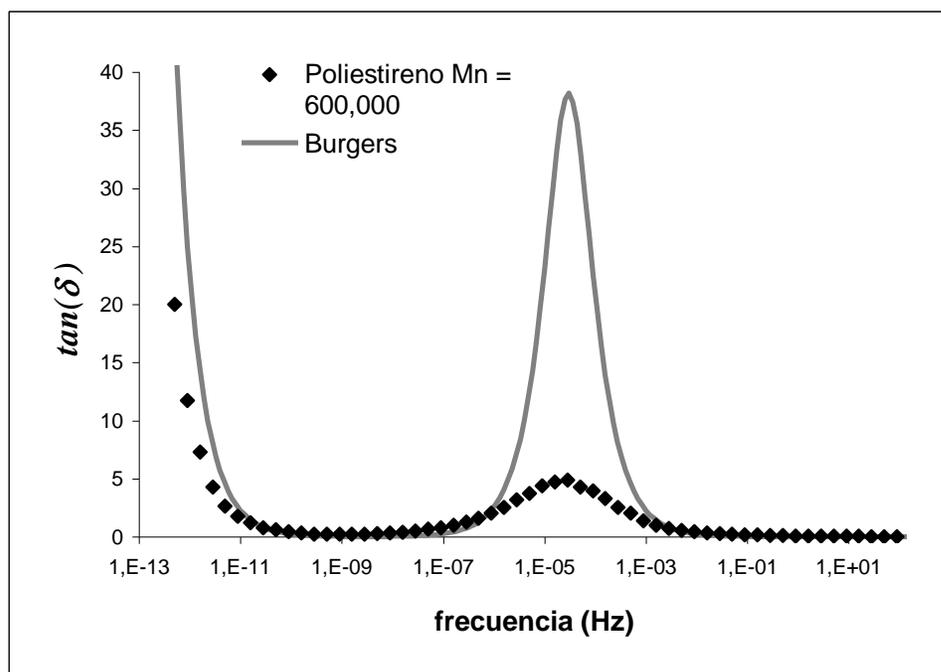


Figura 5.8 Comparación del espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del poliestireno y del modelo de Burgers para, $E_u = 3.5 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 6 \times 10^6$ Pa, $\tau_p = 7 \times 10^1$ s, $\tau_s = 7 \times 10^9$ s.

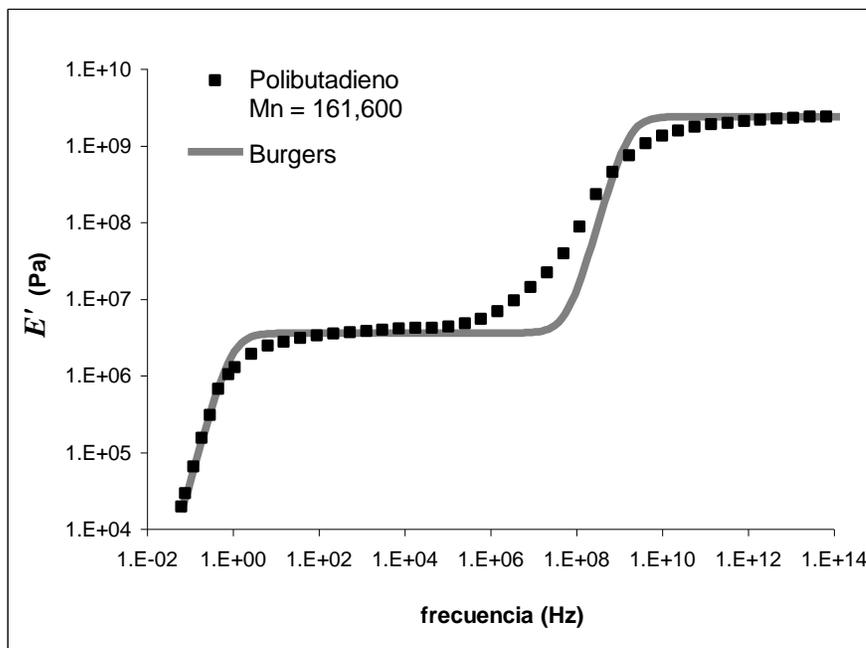


Figura 5.9 Comparación del espectro isotérmico de, E' , del polibutadieno y del modelo de Burgers, $E_u=2.4 \times 10^9$ Pa, $E_o=3.4 \times 10^6$ Pa, $\tau_p=1 \times 10^{-10}$ s, $\tau_s=1.7 \times 10^{-1}$ s.

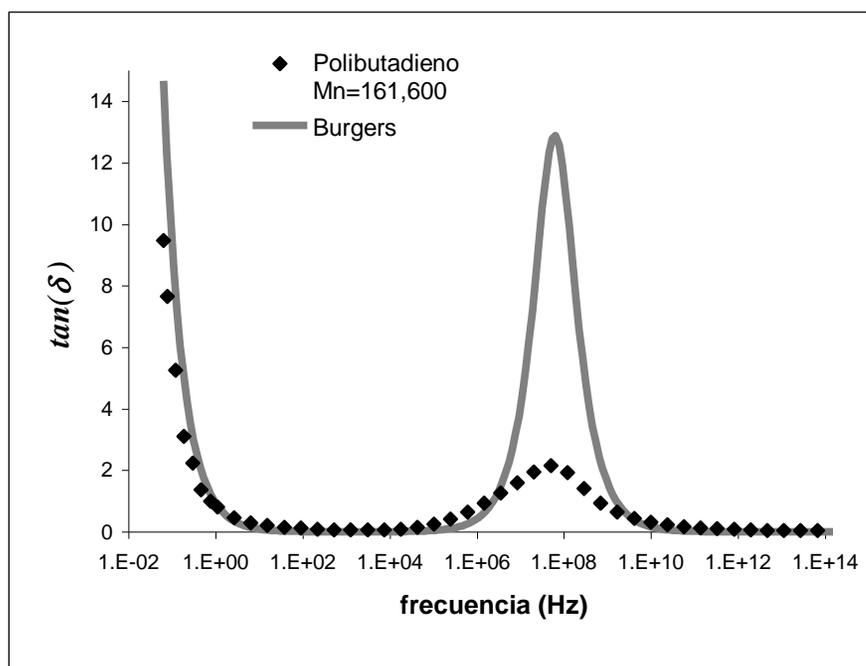


Figura 5.10 Comparación del espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del polibutadieno y del modelo de Burgers para, $E_u=2.4 \times 10^9$ Pa, $E_o=3.4 \times 10^6$ Pa, $\tau_p=1 \times 10^{-10}$ s, $\tau_s=1.7 \times 10^{-1}$ s.

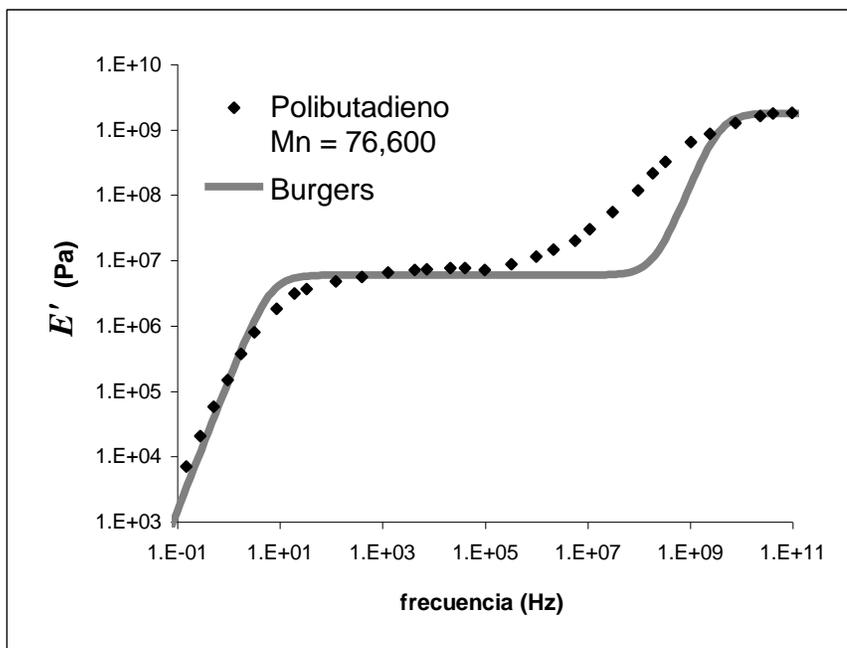


Figura 5.11 Comparación del espectro isotérmico de, E' , del polibutadieno y del modelo de Burgers, $E_u=1.8 \times 10^9$ Pa, $E_o=6 \times 10^6$ Pa, $\tau_p=4.5 \times 10^{-11}$ s, $\tau_s=2.5 \times 10^{-2}$ s.

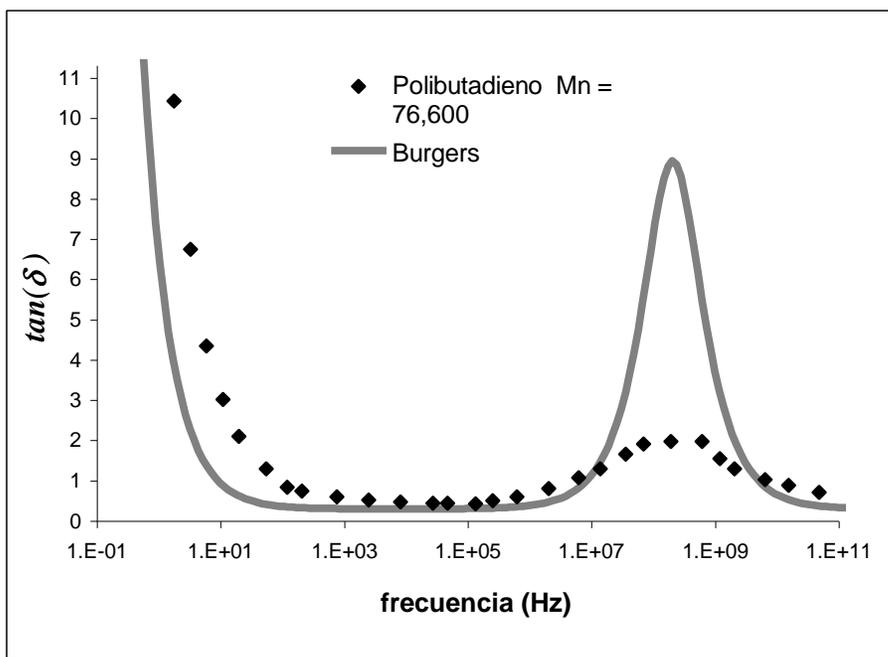


Figura 5.12 Comparación del espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del polibutadieno y del modelo de Burgers para, $E_u=1.8 \times 10^9$ Pa, $E_o=6 \times 10^6$ Pa, $\tau_p=4.5 \times 10^{-11}$ s, $\tau_s=2.5 \times 10^{-2}$ s.

Tal como se observa en las figuras 5.7-5.12 el modelo clásico de Burgers no puede ajustarse a los espectros de, E' , y , $\tan(\delta)$, con el mismo conjunto de parámetros, adicionalmente el modelo de Burgers se ajusta a los espectros de, E' , y , $\tan(\delta)$, en forma mucho menos precisa que el MZFE. De esta manera queda evidente que el modelo desarrollado en base a los operadores fraccionales (MZFE) describe mucho mejor la reología del poliestireno amorfo que el modelo de Burgers en base a los operadores diferenciales e integrales clásicos.

En el caso del MZFE las magnitudes de los parámetros, τ_a , y , τ_b , pueden relacionarse a los tiempos característicos de los movimientos conformacionales (o de largo alcance) que están asociados a la transición vítrea. Por otra parte el parámetro, τ_c , el cual se relaciona al flujo puede asociarse al tiempo característico que requieren las cadenas poliméricas para deslizarse unas sobre otras, lo que se refleja macroscópicamente como un flujo del material polimérico. Los parámetros utilizados son consistentes con el hecho de que al disminuir la frecuencia los movimientos moleculares son de mayor escala en espacio y tiempo, por esta razón los órdenes fraccionales y los tiempos característicos asociados al flujo son mayores que los que se asocian a la transición vítrea (ecuaciones 5.1 y 5.2).

$$c > b > a \quad (5.1)$$

$$\tau_c > \tau_b > \tau_a \quad (5.2)$$

Lo indicado por las ecuaciones 5.1 y 5.2 es una indicación de que los ordenes fraccionales pueden considerarse como una medida relativa de movilidad molecular en polímeros de acuerdo con lo indicado en la tabla 5.2.

Tabla 5.4 Relación de los ordenes fraccionales a la movilidad molecular.

orden fraccional	tipo de movilidad molecular relacionada
<i>a</i>	movimientos localizados en las cadenas.
<i>b</i>	movimientos conformacionales de las cadenas.
<i>c</i>	deslizamiento de las cadenas.

5.2 Estimación de los espectros de, E' , y , $\tan(\delta)$, bajo condiciones isócronas.

En las figuras 5.13-5.18 presentan los espectros isócronos de, E' , y , $\tan(\delta)$, del MZFE, los cuales corresponden a los espectros isotérmicos teóricos y experimentales del poliestireno (figuras 5.1 y 5.2) y de los polibutadienos (figuras 5.3-5.6), los parámetros utilizados para calcular los espectros isócronos muestran en la tabla 5.5-5.7.

Tabla 5.5 Parámetros del MZFE para calcular los espectros isócronos teóricos del poliestireno (figuras 5.13 y 5.14).

parámetro	magnitud
a	0.33
b	0.91
c	0.98
E_u (Pa)	4×10^{10}
E_o (Pa)	5×10^6
ΔE_{Tg} (KCal/mol)	6.9
ΔE_{Flujo} (KCal/mol)	30
τ_o (seg.)	1×10^{-14}
T_o (°C)	50
T^* (°C)	211.9
f_o (Hz)	10

Tabla 5.6 Parámetros del MZFE para calcular los espectros isócronos teóricos del polibutadieno de peso molecular, $M_n = 161,600$. (figuras 5.15 y 5.16).

parámetro	magnitud
a	0.1
b	0.79
c	0.97
E_u (Pa)	3.6×10^9
E_o (Pa)	3.6×10^6
ΔE_{Tg} (KCal/mol)	6.9
ΔE_{Flujo} (KCal/mol)	20.8
τ_o (seg.)	1×10^{-14}
T_o (°C)	-140
T^* (°C)	-35
f_o (Hz)	10

Tabla 5.6 Parámetros del MZFE para calcular los espectros isócronos teóricos del polibutadieno de peso molecular, $M_n = 76,600$. (figuras 5.17 y 5.18).

parámetro	magnitud
a	0.15
b	0.77
c	0.97
E_u (Pa)	4.5×10^9
E_o (Pa)	6×10^6
ΔE_{Tg} (KCal/mol)	6.9
ΔE_{Flujo} (KCal/mol)	20.8
τ_o (seg.)	1×10^{-14}
T_o (°C)	-140
T^* (°C)	-35
f_o (Hz)	10

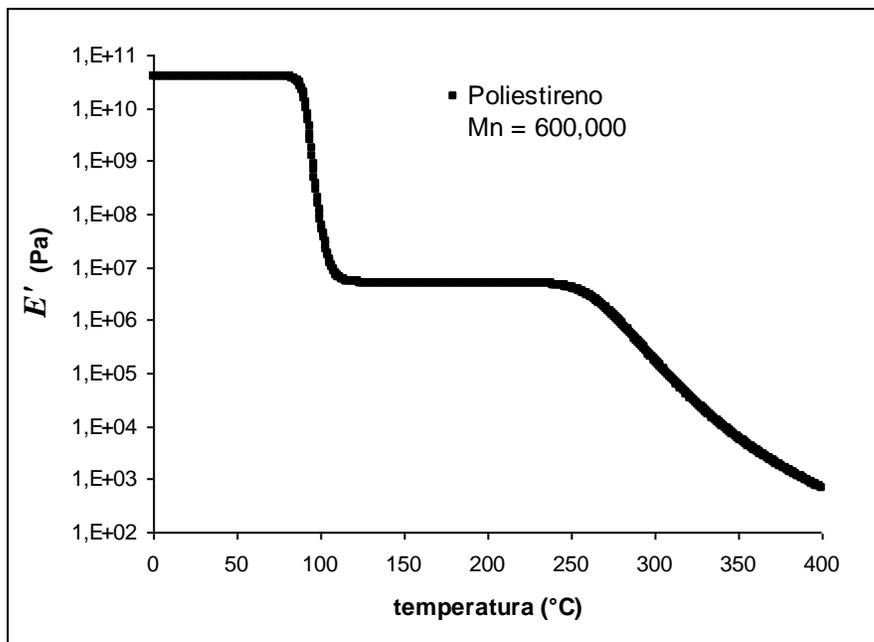


Figura 5.13 Espectro teórico isócrono de, E' , del MZFE correspondiente a los espectros isotérmicos del poliestireno de la figura 5.1

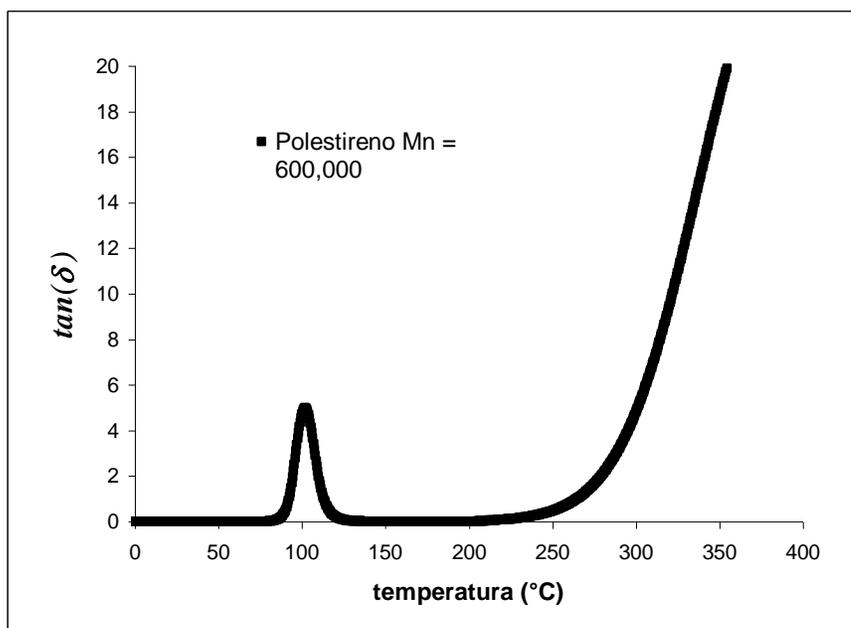


Figura 5.14 Espectro teórico isócrono de, $\tan(\delta)$, del MZFE correspondiente al espectro isotérmicos del poliestireno de la figura 5.2.

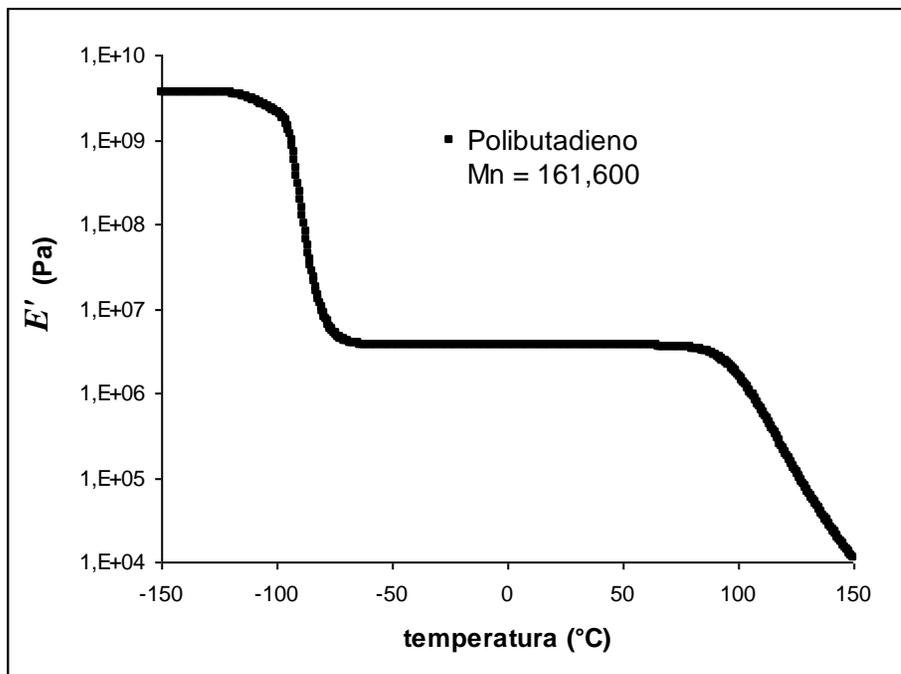


Figura 5.15 Espectro teórico isócrono de, E' , del MZFE correspondiente a los espectros isotérmicos del polibutadieno ($M_n = 161,600$) de la figura 5.3

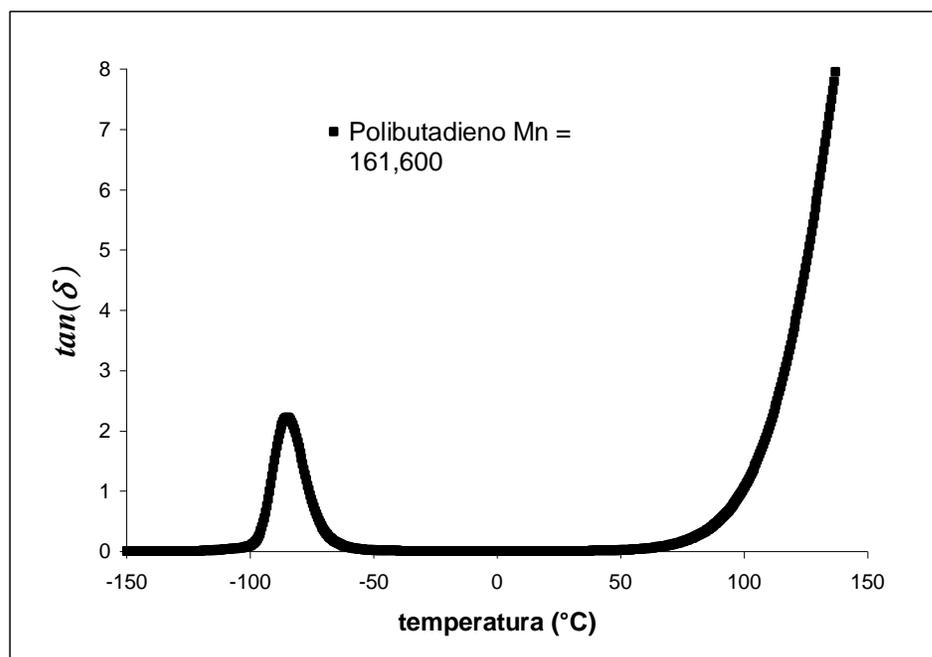


Figura 5.16 Espectro teórico isócrono de, $\tan(\delta)$, del MZFE correspondiente a los espectros isotérmicos del polibutadieno ($M_n = 161,600$) de la figura 5.4.

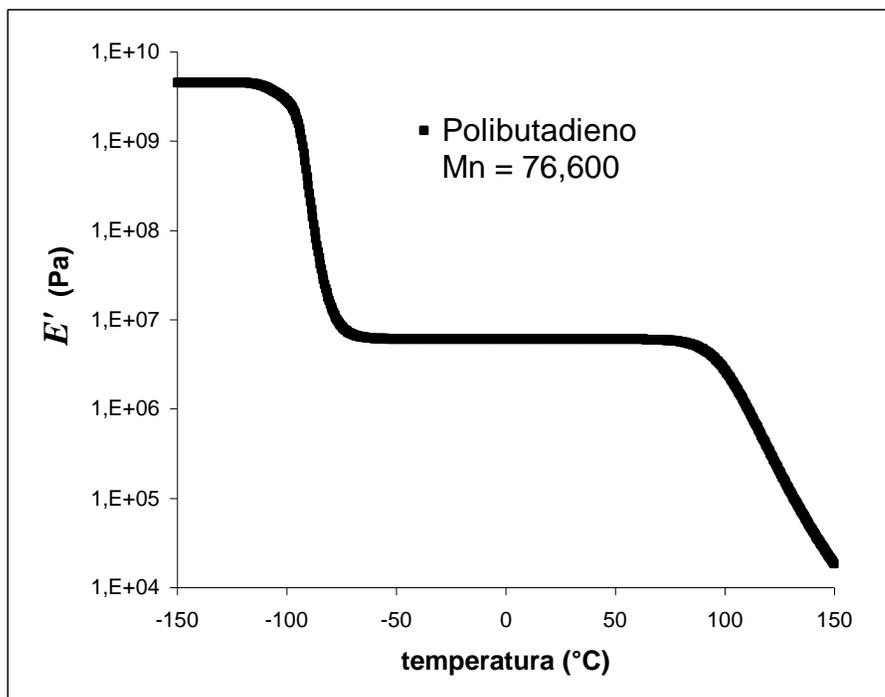


Figura 5.17 Espectro teórico isócrono de, E' , del MZFE correspondiente a los espectros isotérmicos del polibutadieno ($M_n = 76,600$) de la figura 5.5

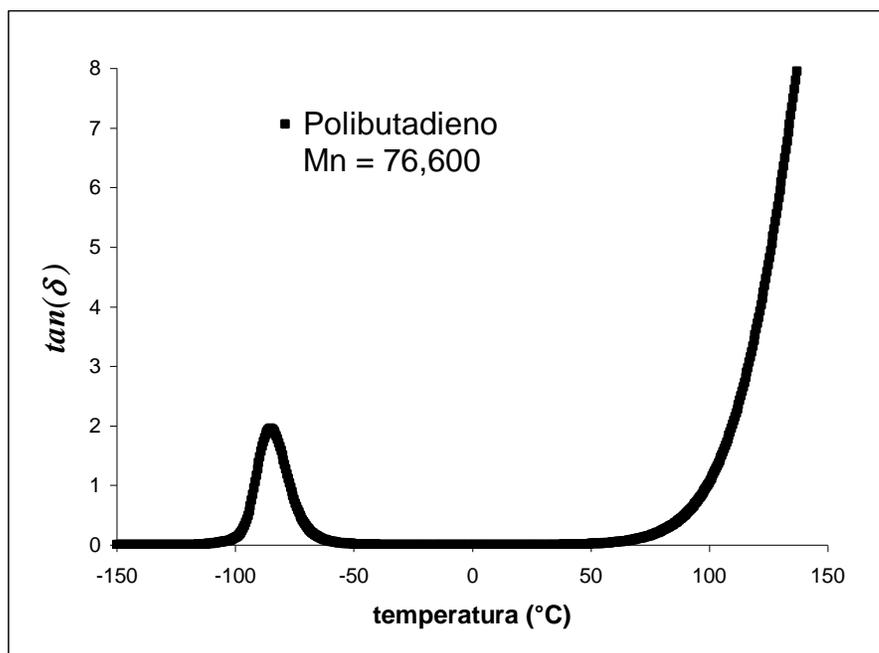


Figura 5.18 Espectro teórico isócrono de, $\tan(\delta)$, del MZFE correspondiente a los espectros isotérmicos del polibutadieno ($M_n = 76,600$) de la figura 5.6.

Tal como se observa en las figuras 5.13-5.18 el MZFE es capaz de describir el comportamiento reológico del poliestireno en un amplio intervalo de temperatura, desde la elasticidad vítrea hasta el flujo.

En el caso isócrono los órdenes fraccionales y las energías de activación asociadas con el flujo son mayores que los asociados con la transición vítrea, ya que en el flujo los movimientos de las cadenas poliméricas son de mayor escala en espacio y tiempo y requieren de mayor energía, por lo cual en la versión isócrona del MZFE también se cumple la relación de la ecuación 5.1 para los órdenes fraccionales, además de la relación de la ecuación 3.30 del capítulo 3 para las energías de activación. Esto también es consistente con considerar a los órdenes fraccionales como una medida relativa de la movilidad molecular en polímeros de acuerdo con lo expuesto en la tabla 5.4.

En esta sección han sido comparados espectros experimentales con los resultados teóricos del modelo, y se ha corroborado como el MZFE puede describir de manera satisfactoria tanto la transición vítrea como el comportamiento del flujo. Adicionalmente a esto a partir de las ecuaciones del MZFE es posible calcular la función de distribución de tiempos de relajación, esta función es muy importante ya que a partir de ella se definen todas las propiedades reológicas de un polímero. En la siguiente sección se describe la manera como se calcula la función de distribución de tiempos de relajación para nuestro nuevo modelo el MZFE.

CAPITULO 6

LA FUNCIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE TIEMPOS DE RELAJACIÓN

6.1 Desarrollo de la función de distribución de tiempos de relajación.

El comportamiento reológico de los polímeros puede definirse mediante el análisis de las funciones matemáticas que caracterizan a las propiedades viscoelásticas de estos materiales y que son accesibles experimentalmente hablando. En este caso en particular, la caracterización de las propiedades reológicas se estudio desde el punto de vista del Análisis Mecánico Dinámico.

Una de las funciones matemáticas que caracterizan a las propiedades reológicas de los polímeros es la función que define al espectro de los tiempos de relajación, $H(\tau)$. La determinación de esta función es el principal objetivo de esta sección de la tesis.

Como ya se vio en los capítulos 3, 4 y 5, el modelo propuesto, MZFE, describe de manera satisfactoria el comportamiento reológico de los polímeros amorfos en un amplio intervalo de frecuencias y/o temperaturas que abarca tanto a la transición vítrea como el comportamiento del flujo. A partir de las expresiones analíticas del MZFE, se pretende tener acceso a la función de la distribución de tiempos de relajación, para tal efecto se aplicará la transformada

inversa de Stieltjes, tal y como ha sido propuesto por Alcoutlabi [50]. El espectro continuo de los tiempos de relajación de los polímeros amorfos, $H(\tau)$, se puede relacionar con el módulo complejo mediante la siguiente ecuación [5-7]:

$$E^*(i\omega) = \int_0^{\infty} H(\tau) \frac{i\tau\omega}{1+i\tau\omega} d\tau \quad (6.1)$$

Para poder calcular, $H(\tau)$, a partir de la ecuación 6.1, es necesario invertir la integral de esta ecuación. En la literatura existen varios trabajos [17,83] en los cuales se calcula la función, $H(\tau)$, a partir de datos experimentales pero solamente en el intervalo de frecuencias o temperaturas característicos del flujo. Más recientemente, Alcoutlabi [50], calculó el espectro continuo, $H(\tau)$, tomando en cuenta la relajación secundaria y la transición vítrea de un polímero amorfo. En este trabajo de tesis, aplicaremos la misma metodología para estimar la función, $H(\tau)$, tanto para la transición vítrea como para el comportamiento del flujo de los polímeros amorfos. La metodología en cuestión se basa principalmente en la aplicación la transformada inversa de Stieltjes [36], la cual es una transformada de Laplace iterada 2 veces [87].

La transformada de Laplace, L , de una función, $f(t)$, se define de la siguiente manera [74,76]:

$$L[f(t)] = f(s) = \int_0^{\infty} f(t) \exp(-s) ds \quad (6.2)$$

En la ecuación 6.2, s , es la variable de Laplace. La transformada de Laplace para un operador diferencial fraccional y para un operador integral fraccional, se pueden escribir de acuerdo con la siguiente ecuación [24]:

$$L[{}_0D_t^\alpha] = s^\alpha L[f(t)] = s^\alpha f(s) \quad (6.3)$$

$$L[{}_0D_t^{-\alpha}] = s^{-\alpha} L[f(t)] = s^{-\alpha} f(s) \quad (6.4)$$

Cabe aclarar que las ecuaciones 6.3 y 6.4 son validas solamente para condiciones iniciales cero, que en el caso de los polímeros implica deformación y esfuerzo iniciales igual a cero.

Recordemos que la ecuación diferencial de nuestro nuevo modelo el MZFE (ecuación 3.17, capítulo 3) es la siguiente:

$$\begin{aligned} \sigma(t) + \tau_a^{-a} {}_0 D_t^{-a} \sigma(t) + \tau_b^{-b} {}_0 D_t^{-b} \sigma(t) + (E_u/E_o) \tau_c^{-c} {}_0 D_t^{-c} \sigma(t) + \\ \tau_a^{-a} \tau_c^{-c} {}_0 D_t^{-a-c} \sigma(t) + \tau_b^{-b} \tau_c^{-c} {}_0 D_t^{-b-c} \sigma(t) = \\ E_u \gamma(t) + E_o \tau_a^{-a} {}_0 D_t^{-a} \gamma(t) + E_o \tau_b^{-b} {}_0 D_t^{-b} \gamma(t) \end{aligned} \quad (6.5)$$

A partir de la ecuación 6.5 se obtiene una relación, $Q(s)$, la cual es equivalente a la Ley de Hooke en el dominio de Laplace:

$$Q(s) = \frac{E(s)}{\gamma(s)} \quad (6.6)$$

Entonces aplicando la transformada de Laplace a la ecuación del MZFE por medio de las ecuaciones 6.3 y 6.4 y considerando a la ecuación 7.6 se obtiene, $Q(s)$, para el MZFE:

$$Q(s) = \frac{E_u + E_o \tau_a^{-a} s^{-a} + E_o \tau_b^{-b} s^{-b}}{1 + \tau_a^{-a} s^{-a} + \tau_b^{-b} s^{-b} + (E_u/E_o) \tau_c^{-c} s^{-c} + \tau_a^{-a} \tau_c^{-c} s^{-a-c} + \tau_b^{-b} \tau_c^{-c} s^{-b-c}} \quad (6.7)$$

Aplicando la transformada inversa de Stieltjes a la ecuación 6.7 es posible determinar, $H(\tau)$, el procedimiento se resume mediante la siguiente ecuación [36]:

$$H(\tau) = \pm \frac{1}{\pi} \text{Im} \{ Q(s), s = (1/\tau) \cdot \exp(\pm i\pi) \} \quad (6.8)$$

Por medio del procedimiento indicado en la ecuación 6.8 se puede obtener una expresión analítica para la función de la distribución de tiempos de relajación, $H(\tau)$, del MZFE, la cual está definida mediante la siguiente ecuación:

$$H(\tau) = -\left(\frac{1}{\pi}\right) \frac{B_2 B_3 - B_1 B_4}{B_3^2 + B_4^2} \quad (6.9)$$

En la ecuación 6.9, B_1 , B_2 , B_3 , y, B_4 , quedan definidas de la siguiente manera:

$$B_1 = E_u + E_o \left(\frac{\tau_a}{\tau}\right)^{-a} \cos(a\pi) + E_o \left(\frac{\tau_b}{\tau}\right)^{-b} \cos(b\pi) \quad (6.10)$$

$$B_2 = E_o \left(\frac{\tau_a}{\tau}\right)^{-a} \text{sen}(a\pi) + E_o \left(\frac{\tau_b}{\tau}\right)^{-b} \text{sen}(b\pi) \quad (6.11)$$

$$B_3 = 1 + \left(\frac{\tau_a}{\tau}\right)^{-a} \cos(a\pi) + \left(\frac{\tau_b}{\tau}\right)^{-b} \cos(b\pi) + \frac{E_u}{E_o} \left(\frac{\tau_c}{\tau}\right)^{-c} \cos(c\pi) + \left(\frac{\tau_a}{\tau}\right)^{-a} \left(\frac{\tau_c}{\tau}\right)^{-c} \cos((a+c)\pi) + \left(\frac{\tau_b}{\tau}\right)^{-b} \left(\frac{\tau_c}{\tau}\right)^{-c} \cos((b+c)\pi) \quad (6.12)$$

$$B_4 = \left(\frac{\tau_a}{\tau}\right)^{-a} \text{sen}(a\pi) + \left(\frac{\tau_b}{\tau}\right)^{-b} \text{sen}(b\pi) + \frac{E_u}{E_o} \left(\frac{\tau_c}{\tau}\right)^{-c} \text{sen}(c\pi) + \left(\frac{\tau_a}{\tau}\right)^{-a} \left(\frac{\tau_c}{\tau}\right)^{-c} \text{sen}((a+c)\pi) + \left(\frac{\tau_b}{\tau}\right)^{-b} \left(\frac{\tau_c}{\tau}\right)^{-c} \text{sen}((b+c)\pi) \quad (6.13)$$

El procedimiento detallado para la obtención de la función, $H(\tau)$, se presenta en el Apéndice 5. Por medio de las ecuaciones 6.9 a 6.13 se obtienen los gráficos de, $H(\tau)$, del MZFE, estos gráficos se muestran en las figuras 6.1-6.3. En este caso se utilizaron los mismos parámetros utilizados para calcular los espectros teóricos de, E' , y, $\tan(\delta)$, correspondientes al poliestireno y polibutadieno los cuales se muestran de las figuras 5.1-5.6 del capítulo 5 por lo cual estas son las funciones de la distribución de tiempos de relajación que corresponden a estos espectros.

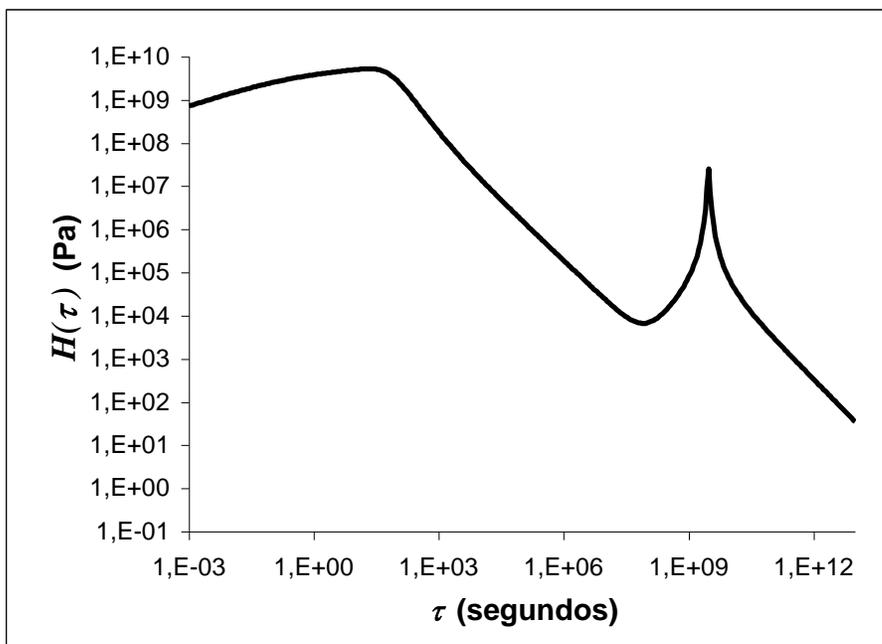


Figura 6.1 Distribución de tiempos de relajación del MZFE para el poliestireno. $a = 0.33$, $b = 0.91$, $c = 0.98$, $E_u = 4 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 5 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 3$ s, $\tau_b = 20$ s, $\tau_c = 3 \times 10^9$ s.

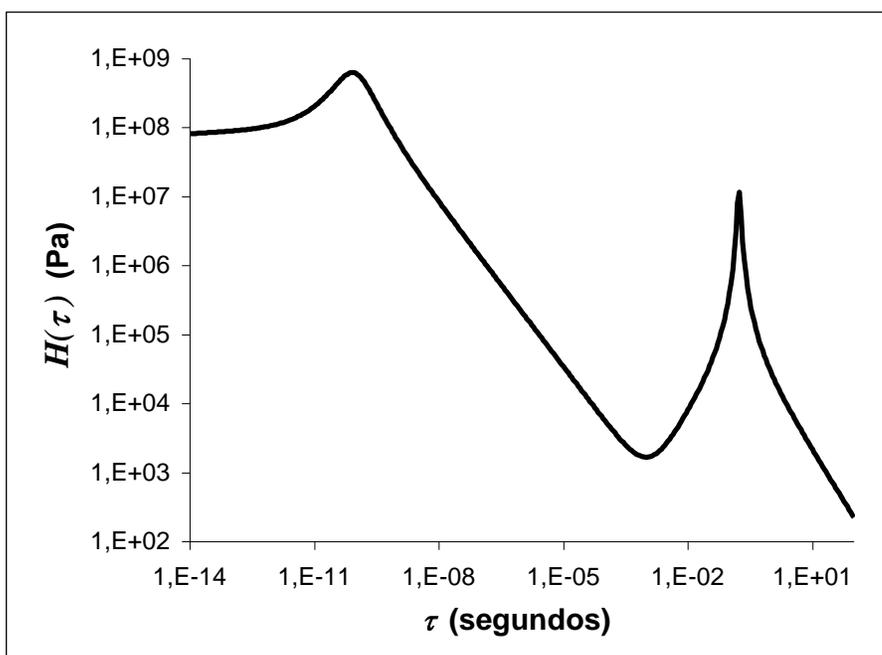


Figura 6.2 Distribución de tiempos de relajación del MZFE para el polibutadieno de, $M_n = 161,600$. $a = 0.1$, $b = 0.79$, $c = 0.97$, $E_u = 3.6 \times 10^9$ Pa, $E_o = 3.6 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-11}$ s, $\tau_b = 3.5 \times 10^{-11}$ s, $\tau_c = 1.7 \times 10^{-1}$ s.

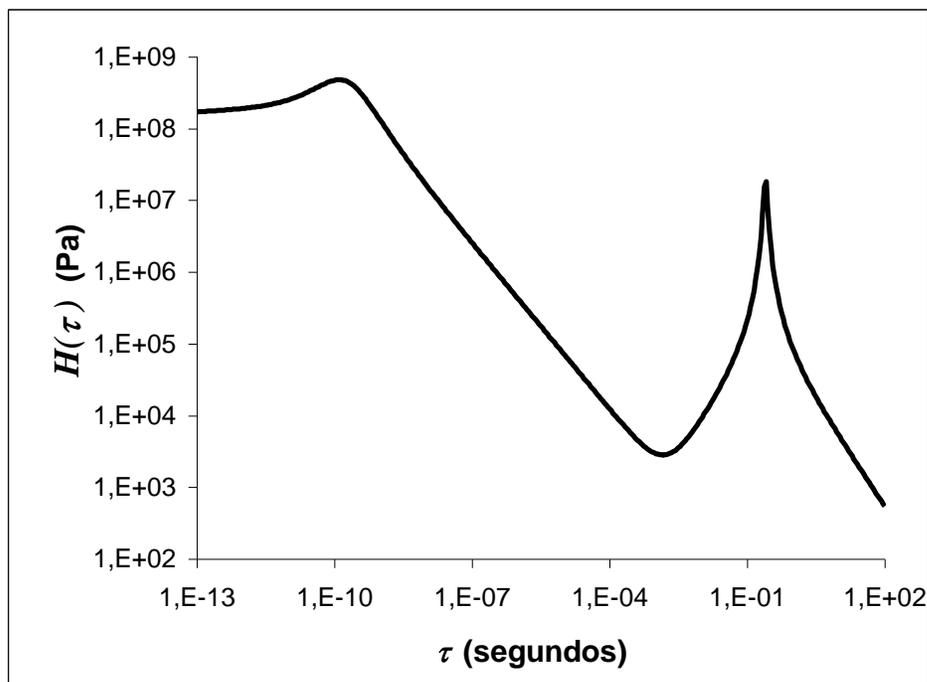


Figura 6.3 Distribución de tiempos de relajación del MZFE para el polibutadieno de $M_n = 76,600$. $a = 0.15$, $b = 0.77$, $c = 0.97$, $E_u = 4.5 \times 10^9$ Pa, $E_o = 6 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-12}$ s, $\tau_b = 4.5 \times 10^{-11}$ s, $\tau_c = 2.5 \times 10^{-1}$ s.

Al comparar las gráficas de, $H(\tau)$, (figura 6.1-6.3) con los espectros de, E' , y, $\tan(\delta)$, correspondientes (figuras 5.1-5.3, capítulo 5), y tomando en cuenta que la frecuencia puede considerarse como el inverso del tiempo, se observa que los tiempos de relajación alrededor de la cúspide de mayor magnitud contribuyen principalmente a la transición vítrea, y que esta cúspide coincide aproximadamente con las magnitudes de, τ_a , y, τ_b , y que los tiempos de relajación alrededor de la cúspide de menor magnitud contribuyen principalmente al flujo, y que esta segunda cúspide coincide aproximadamente con, τ_c .

La magnitud de, $H(\tau)$, se puede interpretar como la abundancia relativa de los segmentos o entidades químicas que se mueven con determinado tiempo de relajación, en este caso en las gráficas de las figuras 6.1-6.3 indica que los tiempos de relajación asociados al flujo son menos frecuentes que los tiempos

de relajación asociados a la transición vítrea, esto es consistente con el hecho de que los movimientos moleculares en el flujo deben requerir de mayor energía que los movimientos moleculares asociados a la transición vítrea y por lo tanto los tiempos de relajación relacionados con el flujo son más escasos que los asociados a la transición vítrea.

Un aspecto importante que se observa es que la, $H(\tau)$, no toma valor cero en rangos de tiempo que corresponden a frecuencias donde se presenta la elasticidad vítrea y cauchótica (figura 6.1-6.3), esto indica que estas elasticidades no son perfectas y que aun en estos rangos de frecuencia existen tiempos de relajación que se asocian a cierto tipo de movilidad molecular.

Solo a manera de ejemplo en la siguiente sección se muestra la manera en que afectan a la distribución de tiempos de relajación los órdenes fraccionales del MZFE, en estas gráficas se utilizan parámetros típicos de, E_u , E_o , τ_a , τ_b , γ , τ_c , los cuales no corresponden a un polímero en particular.

6.2 Efecto de variar los órdenes fraccionales del MZFE en la función de distribución de los tiempos de relajación.

En la figura 6.4 se muestra la, $H(t)$, al variar el orden fraccional, a , y manteniendo constante el orden fraccional, b , y en la figura 6.5 se grafica la, $H(t)$, al variar el orden fraccional, b , y manteniendo constante el orden fraccional, a .

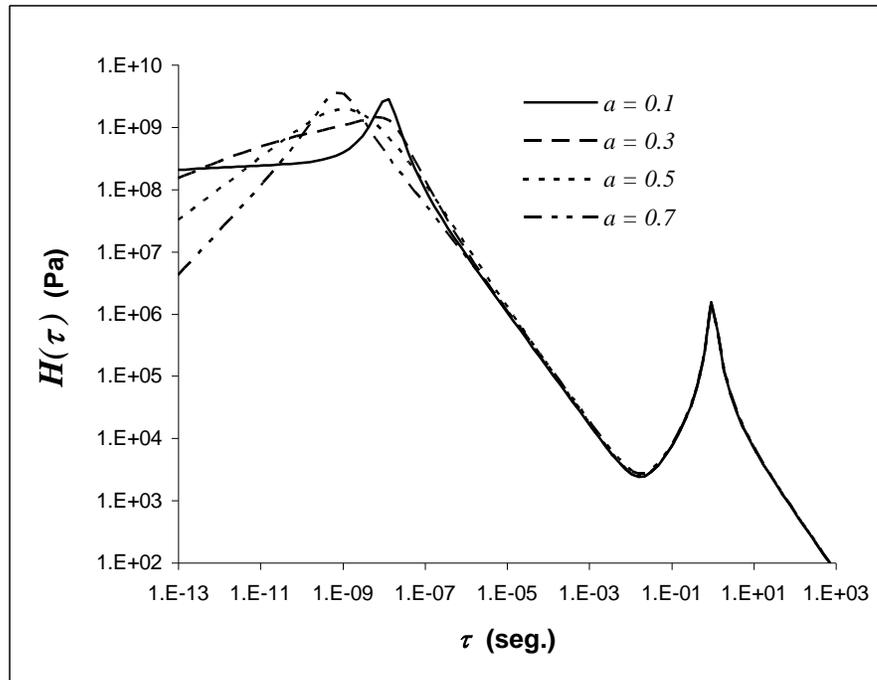


Figura 6.4. Grafica de, $H(\tau)$, del MZFE al variar el orden, a , para: $b = 0.9$, $c = 0.95$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-9}$ s, $\tau_c = 1$ s.

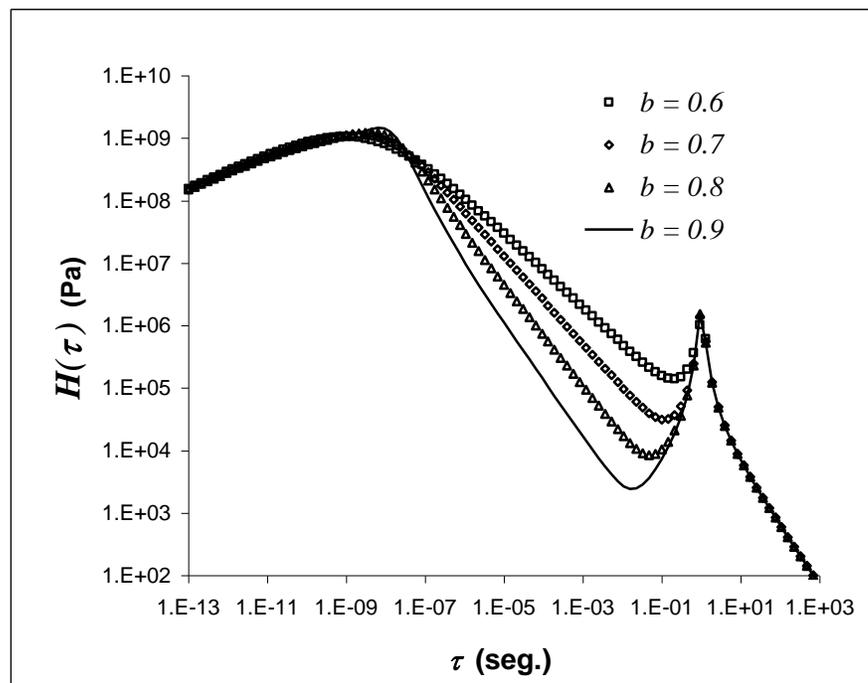


Figura 6.5 Grafica de, $H(\tau)$, del MZFE al variar el orden, b , para: $a = 0.3$, $c = 0.95$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-9}$ s, $\tau_c = 1$ s.

Se observa claramente que el orden fraccional, a , afecta principalmente los tiempos de relajación cortos de la transición vítrea, $\tau < \tau_a$, (figura 6.4) y el orden fraccional, b , afecta principalmente los tiempos de relajación largos de la transición vítrea, $\tau_b < \tau < \tau_c$ (figura 6.5). Al disminuir el orden fraccional, a , la pendiente de la, $H(\tau)$, para los tiempos de relajación cortos de la transición vítrea disminuye lo cual implica que los movimientos moleculares localizados en las cadenas poliméricas, tienen una mayor contribución a la transición vítrea.

Al disminuir el orden fraccional, b , la pendiente de la, $H(\tau)$, para tiempos largos de la transición vítrea disminuye (figura 6.5), esto implica una mayor contribución de tiempos largos o de movimientos moleculares de gran escala en las cadenas poliméricas en la transición vítrea. Al acercarse al 0 el orden fraccional, b , tienden a sobreponerse las cúspides asociadas a la transición vítrea y al flujo (figura 6.5), de la misma forma que en los espectros isotérmicos e isócronos de, E' y $\tan(\delta)$, se da un paso más directo de la transición vítrea al flujo (ver figuras 4.1 y 4.3 del capítulo 4). En la figura 6.6 se grafica la, $H(\tau)$, del MZFE al variar el orden fraccional, c , manteniendo constante los órdenes, a , y, b .

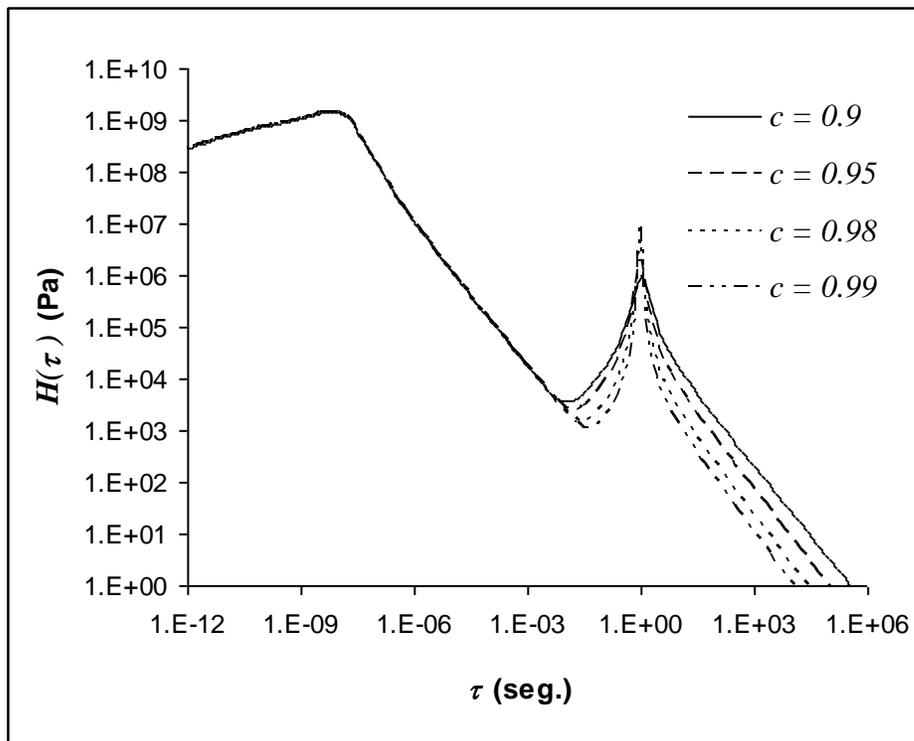


Figura 6.6 Gráfica de, $H(\tau)$, del MZFE al variar el orden, c , para: $a = 0.3$, $b = 0.9$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-9}$ s, $\tau_c = 1$ s.

El orden fraccional, c , afecta solamente el rango de tiempos de relajación asociados al flujo, (figura 6.6) alrededor de la cúspide de menor magnitud de, $H(\tau)$. Conforme el orden fraccional, c , se aleja de 1 esta parte de, $H(\tau)$, se ensancha dándole mas peso relativo a los tiempos de relajación mas cortos y mas largos que el tiempo característico del flujo, τ_c . por lo tanto hay una mayor contribución de diferentes tipos de movilidad molecular al flujo.

Cuando el orden fraccional, c , vale exactamente 1 la parte de, $H(\tau)$, asociada al flujo tiende convertirse en una delta (figura 6.7), es decir, $H(\tau)$, tiende a un solo tiempo de relajación de magnitud, τ_c , este es el caso de un solo tiempo de relajación en un flujo newtoniano ideal.

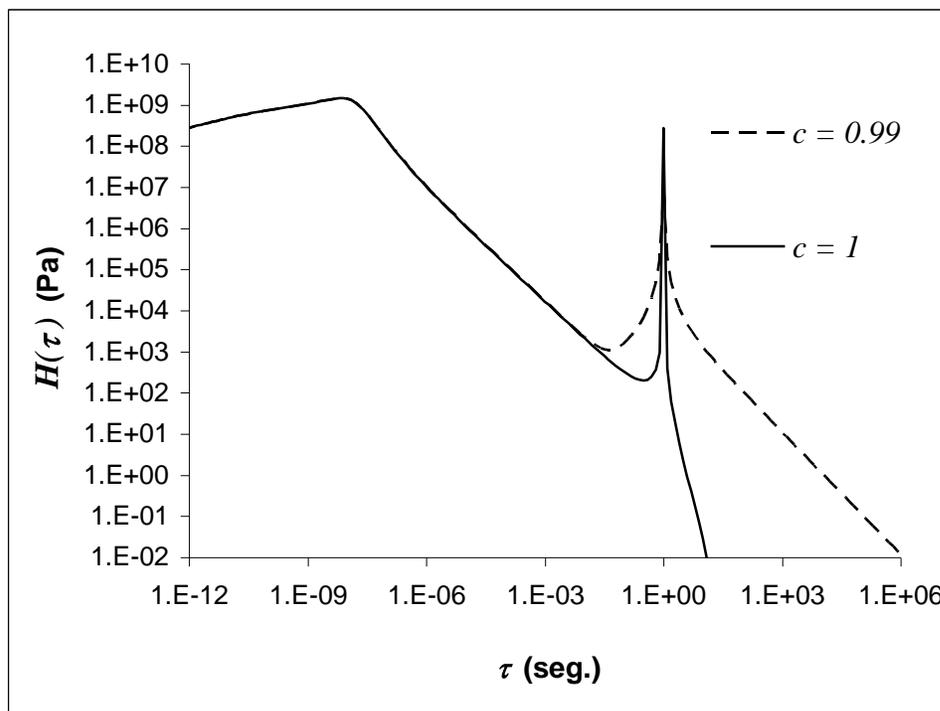


Figura 6.7 Gráfica de, $H(\tau)$, del MZFE comparando, $c = 0.99$, y, $c = 1$, para: $a = 0.3$, $b = 0.9$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-9}$ s, $\tau_c = 1$ s.

Para tiempos de relajación mayores a, τ_c , la, $H(\tau)$, sigue una ley de potencia proporcional al orden fraccional, c , este tipo de distribución podría indicar un tipo específico de jerarquización de la movilidad molecular en la cual se origina la respuesta tipo gel o de líquido en equilibrio termodinámico que genera el MZFE a muy baja frecuencia. (ver figuras 4.14 y 4.16 del capítulo 4)

La respuesta del MZFE bien puede descomponerse en otro tipo de respuestas diferentes a la exponencial, por lo cual pueden existir diferentes tipos de funciones, $H(\tau)$, que satisfagan a la ecuación 6.1. Es muy importante aclarar que experimentalmente es difícil determinar, $H(\tau)$, en forma directa y que dada la complejidad de la estructura del polimero los tiempos de relajación pueden distribuirse de diferentes maneras.

La, $H(\tau)$, teórica que se ha obtenido en el presente trabajo es útil para dar una idea de los diferentes tipos de movilidad molecular que pueden estar originando la respuesta a nivel macro del polímero y para una comparación del modelo fraccional con otros modelos que expliquen la movilidad a nivel molecular.

CAPITULO 7

CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

7.1 Conclusiones.

Por medio de la derivada e integral de orden fraccional fue posible desarrollar un modelo, el MZFE, que representa el comportamiento reológico de un polímero amorfo, tomando en cuenta tanto a la transición vítrea como al flujo en términos del análisis mecánico dinámico (AMD) bajo condiciones isotérmicas.

Al considerar la naturaleza cooperativa o no-cooperativa de los movimientos moleculares fue posible que el MZFE modelara el comportamiento reológico en función de la temperatura tanto de la transición vítrea como del flujo (condiciones isócronas).

Los resultados teóricos del MZFE son consistentes con los resultados experimentales del poliestireno y polibutadieno.

Los órdenes fraccionales del MZFE pueden interpretarse como una medida relativa de la movilidad molecular en el polímero.

El uso de la derivada e integral de orden fraccional permitió determinar una función de distribución de tiempos de relajación para un polímero amorfo que incluye a la transición vítrea y el flujo.

Mediante el análisis teórico del MZFE se determinó que los órdenes fraccionales, a , y , b , los cuales se relacionan a la transición vítrea, no son independientes.

El comportamiento del MZFE a baja frecuencia y alta temperatura presenta un factor de pérdida constante lo cual se podría asociar a un proceso de gelación o a un líquido en equilibrio termodinámico.

7.2 Trabajo futuro.

Relacionar en forma cuantitativa los órdenes fraccionales del MZFE con la estructura y morfología del polímero, por medio de comparar los resultados teóricos del modelo con resultados experimentales y con resultados de simulación molecular de las cadenas poliméricas.

Extender el MZFE para la modelación de las relajaciones secundarias a temperaturas inferiores a la temperatura de transición vítrea.

Adaptar el MZFE para la modelación de las propiedades eléctricas, magnéticas y térmicas de polímeros amorfos y relacionar entre si estas propiedades.

Calcular partir del MZFE la viscosidad en función de la velocidad de corte para modelar al polímero durante el procesamiento y relacionar este comportamiento con los ordenes fraccionales.

Estudiar los polímeros semicristalinos y las mezclas de polímeros mediante el MZFE o mediante una modificación de este modelo.

Buscar una posible evidencia experimental de la gelación o el líquido en equilibrio termodinámico que predice el MZFE a baja frecuencia o alta temperatura.

REFERENCIAS

- 1.-M. Uribe-Velasco and P.Y. Mehrenberger, *Los polímeros* (Instituto Politécnico Nacional, México, 1996).
- 2.-B.M. Yavorski and A.A. Detlaf, *Manual de física* (Mir, Moscu, 1977).
- 3.-M.E. Reyes-Melo and M.H. Hinojosa Rivera, *Estructura de sólidos amorfos*, Revista Ingenierías **9**, 7-14 (2000).
- 4.-F. Kisslinger, *Self-study notes for metallurgical thermodynamics* (1978).
- 5.-J.D. Ferry, *Viscoelastic properties of solid polymers* (John Wiley & Sons, New York, 1980).
- 6.-I.M. Ward and D.W. Haley, *An introduction to the mechanical properties of solid polymers* (John Wiley & Sons, New York, 1993).
- 7.-J.M. Dealy and K.F. Wissbrun, *Melt rheology and its role in plastics processing* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1990).
- 8.-J. Militky, J. Cernochova and A.P. Aneja, *Dynamic thermomechanical spectra of PEN/PET fibers*, Departament of textile materials, Textile Faculty, Technical University of Liberec, Liberec, Czech Republic.
- 9.-M. García-Leiner, O. Manero and R. Herrera, *Rheological characterization and modeling of end-functionalized polybutadienes*, Rheol Acta **42**, 171-183, (2003).
- 10.-S. Matsuoka, *Relaxation phenomena in polymers*, (Hanser, Munich, 1992).
- 11.-A. Nogales, Z. Denchev, I. Sics and T.A. Ezquerra, *Influence of the crystalline structure in the segmental mobility of semicrystalline polymers: poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate)*, Macromolecules **33**, 9367-9375 (2000).
- 12.-M. Wubbenhorst and J. van-Turnhout, *Analysis of complex dielectric spectra. 1. One dimensional derivative techniques and three dimensional modelling*, Journal of Non-Crystalline Solids **305**, 40-49 (2002).
- 13.-M. Baumgaertel, A. Schausberger and H.H. Winter, *The relaxation of polymers with linear flexible chains of uniform length*, Rheol Acta **29**, 400-408 (1990).

- 14.-M. Baumgaertel, M.E. De-Rosa, J. Machado, M. Masse and H.H. Winter, *The relaxation time spectrum of nearly monodisperse polybutadiene melts*, *Rheol Acta* **31**, 75-82 (1992).
- 15.-C.A. Bero and C.M. Roland, *Terminal relaxations in linear and three-arm star polyisoprenes*, *Macromolecules* **29**, 1562-1568 (1996).
- 16.-P.G. Santangelo and C.M. Roland, *Temperature dependence of mechanical and dielectric relaxation in cis-1,4-polyisoprene*, *Macromolecules* **31**, 3715-3719 (1998).
- 17.-L.L. Luca-Freitas and R. Standler, *Thermoplastic elastomers by hydrogen bonding. 3. interrelations between molecular parameters and rheological properties*, *Macromolecules* **20**, 2478-2485.
- 18.-E. Levi, *Mecánica el medio continuo* (Limusa-Wiley, México, 1971).
- 19.-I.I. Rubin, *Injection molding theory and practice* (John Wiley & Sons, New York, 1972).
- 20.-F.J. Garza, M.A. Pinales, V. González and M.Hinojosa, *Geometría de fronteras intercristalinas: un modelo alternativo*, *Revista Ingenierias* **26**, 6-11 (2005).
- 21.-C. Guerrero, E. Reyes and V. González, *Fracture surface of plastic materials: the roughness exponent*, *Polymer* **43**, 6683-6693 (2002).
- 22.-P.Q. Mantas, *Dielectric response of materials: extension to the debye model*, *Journal of European Ceramic Society* **19**, 2079-2086 (1999).
- 23.-L. Debnath, *Recent applications of fractional calculus to science and engineering*, *IJMMS* **54**, 3413-3442 (2003).
- 24.-R. Hilfer, *Applications of fractional calculus in physics* (World Scientific, Singapore, 2000).
- 25.-A. Carpinteri and F. Mainardi, *Fractals and fractional calculus in continuum mechanics* (Springer Wein, New York, 1997).
- 26.-A. Schmidt and L. Gaul, *Finite element formulation of viscoelastic constitutive equations using fractional time derivatives*, *Nonlinear Dynamics* **29**, 37-55 (2002).
- 27.-G.W. Bohannon, *Interpretation of complex permittivity in pure and mixed crystals*, Department of Physics, Montana State University.
- 28.-H. Schiessel and A. Blumen, *Mesoscopic pictures of sol-gel transition: ladder models and fractal networks*, *Macromolecules* **28**, 4013-4019 (1995).

- 29.-M. Moshrefi-Torbati and J.K. Hammond, *Physical and geometrical interpretation of fractional operators*, J. Franklin Inst. **335B**, 1077-1086 (1998).
- 30.-V.V. Novikov, K.W. Wojciechowski and V.P. Privalko, *Anomalous dielectric relaxation of inhomogeneous media with chaotic structure*, J. Phys.: Condens. Matter **12**, 4869-4879 (2000).
- 31.-Y.E. Ryabov and Y. Feldman, *The relationship between the scaling parameter and relaxation time for non-exponential relaxation in disordered systems*, Fractals **11**, 173-183 (2003).
- 32.-A. Carpintieri, B.Chiaia and P.Cornetti, *A Disordered microstructure material model based on fractal geometry and fractional calculus*, Z. Angew. Math. Mech. **84**, 128-135 (2004).
- 33.-R.L. Bagley and P.J. Torvik, *On the fractional calculus model of viscoelastic behavior*, Journal of Rheology **30**, 133-155 (1986).
- 34.-C. Friedrich, *Relaxation and retardation functions of the Maxwell model with fractional derivatives*, Rheol Acta **30**, 151-158 (1991).
- 35.-W.G. Glocke and T.F. Nonnenmacher, *Fractional integral operators and fox functions in the theory of viscoelasticity*, Macromolecules **24**, 6426-6434, (1991).
- 36.-C. Friedrich and H. Braun, *Generalized cole-cole behavior and its rheological relevance*, Rheol Acta **31**, 309-322 (1992).
- 37.-H. Schiessel, R. Metzler, A. Blumen and T.F. Nonnenmacher, *Generalized viscoelastic models: their fractional equations with solutions*, J. Phys. A: Math. Gen. **28**, 1995.
- 38.-N. Heymans, *Hierarchical models for viscoelasticity: dynamic behaviour in the linear range*, Rheol Acta **35**, 508-519 (1996).
- 39.-R. Hilfer, *On the fractional relaxation*, Fractals **11**, 251-257 (2003).
- 40.-N. Heymans, *Constitutive equations for polymer viscoelasticity derived from hierarchical models in cases of failure of time-temperature superposition*, Signal Processing **83**, 2345-2357 (2003).
- 41.-R.R. Nigmatullin and S.I Osokin, *Signal processing and recognition of true kinetic equations containing non-integer derivatives from raw dielectric data*, Signal Processing **83**, 2433-2453 (2003).

- 42.-A.M. Vinogradov, V.H. Schmidt, G.F. Tuthill and G.W. Bohannon, *Damping and electromechanical losses in the piezoelectric polymer PVDF*, *Mechanics of Materials* **36**, 1007-1016 (2004).
- 43.-N. Heymans and I. Podlubny, *Physical interpretation of initial conditions for fractional differential equations with Riemann-Liouville fractional derivatives*, *Rheol Acta* **45**, 765-771 (2006).
- 44.-R. Metzler, W. Schick, H. Kilian and T.F. Nonnenmacher, *Relaxation in filled polymers: a fractional calculus approach*, *J. Chem. Phys.* **103**, 7180-7186 (1995).
- 45.-M.E. Reyes Melo, *Modelisation des manifestations mécanique et diélectrique de la viscoélasticité des isolants organiques par la méthode de dérivation et d'intégration fractionnaire*, (Phd. Thesis, Université Paul Sabatier, 2004).
- 46.-M.E. Reyes Melo, J.J. Martinez-Vega, C.A. Guerrero Salazar and U. Ortiz-Méndez, *Modeling of relaxation phenomena in organic dielectric materials, application of differential and integral operators of fractional order*, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **6**, 1037-1043 (2004).
- 47.-E. Reyes-Melo, J. Martínez-Vega, C. Guerrero-Salazar and U. Ortiz-Méndez, *On the modeling of the dynamic-elastic modulus for polymers materials under isochronal conditions*, *Journal of Applied Polymer Science* **94**, 657-670 (2004).
- 48.-M.E. Reyes-Melo, J.J. Martinez-Vega, C.A. Guerrero-Salazar and U. Ortiz-Mendez, *Mechanical and dielectric relaxation phenomena of poly(ethylene-2,6-naphthalene dicarboxylate) by fractional calculus approach*. *Journal of Applied Polymer Science*, **102**, 3354-3368 (2006).
- 49.-M. Alcoutlabi and J.J. Martinez-Vega, *Application of fractional calculus to viscoelastic behavior modelling and to the physical ageing phenomenon in glassy amorphous polymers*. *Polymer* **39**. 6269-6277 (1998).
- 50.-M. Alcoutlabi and J.J. Martinez-Vega, *Modeling the viscoelastic behavior of amorphous polymers by the differential and integration fractional method: the relaxation spectrum $H(\tau)$* , *Polymer* **44**, 7199-7208 (2003).
- 51.-A. Hernandez-Jimenez, J. Hernandez-Santiago, A. Macias-García and J. Sanchez-Gonzalez, *Relaxation modulus in PMMA and PTFE fitting by fractional maxwell model*, *Polymer Testing* **21**, (2002).
- 52.-A. Hernandez-Jimenez, B. Vinagre-Jara and J. Hernandez-Santiago, *Relaxation modulus in the fitting of polycarbonate and poly(vinylchloride) viscoelastic polymers by a fractional maxwell model*, *Colloid Polym. Sci.* **280**, 485-489 (2002).

- 53.-L. Palade, V. Verney and P. Attané, *A modified fractional model to describe the entire viscoelastic behavior of polybutadienes from flow to glassy regime*, *Rheol Acta* **35**, 265-273 (1996).
- 54.-C.M. Roland and P.G. Santangelo, *Effect of temperature on the terminal relaxation of branched polydimethylsiloxane*, *Journal of Non-Crystalline Solids* **307-310**, 835-841 (2002).
- 55.-C.M. Roland, K.L. Ngai, X.H. Qiu, M.D. Edinger, and D.J. Plazek, *Temperature dependence of segmental and terminal relaxation in atactic polypropylene melts*, *Macromolecules* **34**, 6159-6160 (2001).
- 56.-P.G. Santangelo and C.M. Roland, *Molecular weight dependence of fragility in polystyrene*, *Macromolecules* **31**, 4581-4585 (1998).
- 57.-C.A. Angell, *The glass transition*, *Current Opinion in Solid State & Material Science* **1**, 578-585 (1996).
- 58.-A. P. Sokolov, *The glass transition: new ideas in an age-old field*, *Endeavour* **21**, 109-113 (1997).
- 59.-C.A. Angell, K.L. Ngai, G.B. McKenna, P.F. McMillan, S.W. Martin, *Relaxation in glass forming liquids and amorphous solids*, *Journal of Applied Physics* **88**, 3113-3157 (2000).
- 60.-J. Rault, *Origin of the vogel-fulcher-tamann law in glass forming materials: the α - β bifurcation*, *Journal of Non-Crystalline Solids* **271**, 177-217 (2000).
- 61.-G.P. Johari, *Decrease in the configurational and vibrational entropies on supercooling a liquid and their relations with excess entropy*, *Journal of Non-Crystalline Solids* 387-392 (2002).
- 62.-L. Hartshorn, N.J.L. Megson and E. Rushton, *Molecular relaxation and the elastic and dielectric properties of plastics*, *Proc. Phys. Soc.* **52** 817-821 (1940).
- 63.-R.A. Pethrik, *Molecular motion in polymer systems*, *Current opinion in Solid State & Materials Science* **6**, 221-225 (2002).
- 64.-K. Abbes, G. Vigier, J.Y. Cavaille, L. David, A. Faivre and J. Perez, *Isoconfigurational state dependent molecular mobility in the glass temperature range*, *Journal of Non-Crystalline Solids* **274**, 286-292 (1998).
- 65.-S. Matsuoka and X. Quan, *A model for intermolecular cooperativity in conformational relaxations near the glass transition*, *Macromolecules* **24**, 2770-2779 (1991).

- 66.-S. Matsuoka and A. Hale, *Cooperative relaxation processes in polymers*, J. Appl. Polym. Sci. **64**, 77-93 (1997).
- 67.-S. Matsuoka, *Entropy, free volume, and cooperative relaxation*, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. **102**, 213-228 (1997).
- 68.-K. Adachi, *A molecular model for cooperative local motions in amorphous polymers*, Macromolecules **23**, 1816-1821 (1990).
- 69.-J. F. Douglas and J.B. Hubbard, *Semiempirical theory of relaxation: concentrated polymer solution dynamics*, Macromolecules **24**, 3163-3177 (1991).
- 70.-C.M. Roland, P.G. Santangelo and K.L. Ngai, *The application of the energy landscape model to polymers*, Journal of Chemical Physics **111**, 5593-5598 (1999).
- 71.-P.G. Santangelo, K.L. Ngai and C.M. Roland, *The coupling model approach to the terminal relaxation*, Polymer **39**, 681-687 (1998).
- 72.-P.G. Santangelo and C.M. Roland, *Test of the energy landscape model interpretation of fragility in polymers*, Physical Review B **58**, 121-123 (1998).
- 73.-R.G. Owens and T.N. Phillips, *Computational Rheology* (Imperial College Press, London, 2002).
- 74.-F.H. Raven, *Mathematics of engineering systems*, (McGraw-Hill, New York, 1966).
- 75.-H.W. Redick and F.H. Miller, *Advanced mathematics for engineers* (John Wiley & Sons, New York, 1947).
- 76.-S.J. Farlow, *Partial differential equations for scientists and engineers* (Dover Publications, New York, 1993).
- 77.-I. Suvorov, *Calculo diferencial e integral con geometría analítica en el plano* (Instituto Politécnico Nacional, México, 2001).
- 78.-I.M. Hodge, *Effects of annealing and prior history on enthalpy relaxation in glassy polymers*, Macromolecules **16**, 898-902 (1983).
- 79.-K.L. Ngai, *Relation between some secondary relaxations and the α relaxations in the glass-forming materials according to the coupling model*, The Journal of Chemical Physics **109**, 6982-6994 (1998).
- 80.-E. Eyring, *Viscosity, plasticity and diffusion as example of absolute reaction rates* Journal of Chemical Physics **4**, 283-291 (1936).
- 81.-T.F. Nonnenmacher, *Fractional relaxation equations for viscoelasticity and related phenomena*, Lecture Notes in Physics **381**, 309-320 (1991).

- 82.-N.Heymans, J.C. Bauwens, *Fractal rheological models and fractional differential equations for viscoelastic behavior*, Rheol Acta **33**, 210-219 (1994).
- 83.-C. Friedrich, H. Braun, J. Wesse, *Determination of relaxation time spectra by analytical inversion using a linear viscoelastic model with fractional derivatives*, Polymer engineering and science **35**, 1661-1669 (1995).
- 84.- J.C. Maxwell, *On the dynamical theory of gases*, Proceedings of the Royal society of London **15**, 167 (1867).
- 85.- I. Podlubny, *Matrix approach to discrete fractional calculus*, Fractional Calculus & Applied Analysis **3**, (2000).
- 86.-A. Jigounov, M. Ilavsky and Z. Seldlakova, *Structure and physical behavior of thermotropic polybutadiene-diols with mesogenic groups in the side chains*, WDS'05 Proceedings of contributed papers **Part III**, 565-568 (2005).
- 87.-J.H. Schwartz, *The generalized Stieltjes transform and its inverse*, Journal of Mathematical Physics **46**, (2005).
- 88.- T. I. Mohammad, A.A. Lynden, *Linear Rheology of Entangled Six-Arm and Eight Arm Polybutadienes*, Macromolecules **34**, 6438-6449 (2001).

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Esquema de las diferentes morfologías que se pueden presentar en las cadenas poliméricas, a) lineales, b) ramificadas, c) entrecruzadas.	18
Figura 2.2 Movilidad en de una cadena ideal (a) y rotaciones en los grupos funcionales en una unidad repetitiva del poliestireno (b).	19
Figura 2.3 Diagrama volumen-temperatura para un material cristalino.	21
Figura 2.4 Diagrama volumen-temperatura para un material amorfo.	22
Figura 2.5 Cadenas poliméricas amorfas (a) y semicristalinas (b).	23
Figura 2.6 Imagen 2D de la morfología esferulítica del polipropileno.	23
Figura 2.7 Imagen 3D de la superficie de una muestra de polipropileno [21].	24
Figura 2.8 Espectros isotérmicos de, E' , y, $\tan(\delta)$, de un polímero amorfo de alto peso molecular.	29
Figura 2.9 Espectros isócronos de, E' , y, $\tan(\delta)$, de un polímero amorfo de alto peso molecular.	29
Figura 2.10 Espectros isotérmicos de, E' , y, $\tan(\delta)$, para un polímero amorfo entrecruzado químicamente (a), un polímero amorfo de alto peso molecular monodisperso (b) y un polímero amorfo de bajo peso molecular polidisperso (c).	31
Figura 2.11 Resorte.	36
Figura 2.12 Amortiguador.	36
Figura 2.13. Esquemas de los principales modelos reológicos clásicos. ...	38
Figura 2.14 Espectro isotérmico de, E' , del modelo de Maxwell clásico para, $E = 1 \times 10^{10}$ Pa, y, $\tau = 1$ s.	39
Figura 2.15 Espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del modelo de Maxwell clásico para, $E = 1 \times 10^{10}$ Pa, $\tau = 1$ s.	39

Figura 2.16 Espectro isotérmico de, E' , del modelo de Voigt-Kelvin clásico para, $E = 1 \times 10^{10}$ Pa, y, $\tau = 1$ s.....	40
Figura 2.17 Espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del modelo de Voigt-Kelvin clásico para, $E = 1 \times 10^{10}$ Pa, y, $\tau = 1$ s.....	40
Figura 2.18 Espectro isotérmico de, E' , del modelo de Zener clásico para, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau = 1$ s.....	42
Figura 2.19 Espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del modelo de Zener clásico para, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau = 1$ s.....	42
Figura 2.20 Espectro isotérmico de, E' , del modelo de Burgers para, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_p = 1 \times 10^9$ s, $\tau_s = 10$ s.....	43
Figura 2.21 Espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del modelo de Burgers para, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_p = 1 \times 10^9$ s, $\tau_s = 10$ s.....	43
Figura 2.22 Construcción el conjunto de Cantor.....	49
Figura 2.23 Representación del spring-pot.....	50
Figura 2.24 Respuesta de deformación en fluencia del spring-pot para, $\sigma_o = 1 \times 10^7$ Pa, $E = 1 \times 10^9$ Pa, $\tau = 2$ s.....	51
Figura 2.25. Espectro isotérmico de, E' , del spring-pot al variar el orden fraccional, a , para: $E = 1 \times 10^{10}$ Pa, $\tau = 1$ s.....	54
Figura 2.26. Espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del spring-pot al variar el orden fraccional, a , para: $E = 1 \times 10^{10}$ Pa, $\tau = 1$ s.....	54
Figura 2.27. Modelo de Maxwell Fraccional con un spring-pot.....	55
Figura 2.28. Espectro isotérmico de, E' , del modelo de Maxwell fraccional al variar el orden, a , para: $E = 1 \times 10^{10}$ Pa, $\tau = 1$ s.....	57
Figura 2.29. Espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del modelo de Maxwell fraccional al variar el orden, a , para: $E = 1 \times 10^{10}$ Pa, $\tau = 1$	57
Figura 2.30 Modelo de Voigt-Kelvin fraccional.....	58
Figura 2.31. Espectro isotérmico de, E' , del modelo de Voigt-Kelvin fraccional al variar el orden, a , para: $E = 1 \times 10^{10}$ Pa, $\tau = 1$ s.....	59
Figura 2.32 Espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del modelo de Voigt-Kelvin fraccional al variar el orden, a , para: $E = 1 \times 10^{10}$ Pa, $\tau = 1$ s.....	59

Figura 2.33 Modelo de Zener fraccional (MZF) con un spring-pot.	60
Figura 2.34. Espectro isotérmico de, E' , del MZF con un spring-pot al variar el orden, a , para: $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau = 1 \times 10^{-3}$ s.	61
Figura 2.35. Espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del MZF con un spring-pot al variar el orden, a , para, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau = 1 \times 10^{-3}$ s.	62
Figura 2.36 Modelo de Zener fraccional (MZF) con dos spring-pot.	63
Figura 2.37. Espectro isotérmico de, E' , del MZF con dos spring-pot al variar el orden, a , para: $b = 0.8$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-3}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-3}$ s.	64
Figura 2.38 Espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del MZF con dos spring-pot al variar el orden, a , para: $b = 0.8$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-3}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-3}$ s.	64
Figura 2.39. Espectro isotérmico de, E' , del MZF con dos spring-pot al variar el orden, b , para: $a = 0.3$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-3}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-3}$ s.	65
Figura 2.40 Espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del MZF con dos spring-pot al variar, el orden, b , para: $a = 0.3$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-3}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-3}$ s.	65
Figura 2.41 Tiempos de relajación cooperativos y no-cooperativos.	68
Figura 2.42 Esquema del modelo de dos sitios.	69
Figura 2.43 Modelo de cooperatividad de Matsuoka.	72
Figura 3.1 Configuración tipo Voigt-Kelvin.	77
Figura 3.2 Configuración tipo Maxwell.	78
Figura 3.3 Modelo de Zener Fraccional extendido por un amortiguador.	79
Figura 3.4 Espectro isotérmico de, E' , del MZF extendido con amortiguador para: $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $a = 0.3$, $b = 0.9$, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-9}$ s, $\eta = 1 \times 10^7$ Pa-s.	81

- Figura 3.5 Espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del MZF extendido con un amortiguador para: $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $a = 0.3$, $b = 0.9$, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-9}$ s, $\eta = 1 \times 10^7$ Pa-s.82
- Figura 3.6. Espectro isotérmico de, E' , del MZF extendido con un amortiguador al variar la viscosidad, η , para, E_u , E_o , a , b , τ_a , τ_b , de la figura 3.4.83
- Figura 3.7. Espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del MZF extendido con un amortiguador al variar la viscosidad, η , para, E_u , E_o , a , b , τ_a , τ_b , de la figura 3.4.83
- Figura 3.8 Modelo de Zener Fraccional Extendido (MZFE).85
- Figura 3.9. Espectro isotérmico de, E' , del MZFE para, $a = 0.3$, $b = 0.9$, y , $c = 0.95$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-9}$ s, $\tau_c = 1$ s.87
- Figura 3.10. Espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del MZFE para, $a = 0.3$, $b = 0.9$, y , $c = 0.95$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-9}$ s, $\tau_c = 1$ s.88
- Figura 3.11. Gráfica de los tiempos de relajación asociados a la transición vítrea, $\tau_a \sim \tau_b$, y al flujo, τ_c , en función de la temperatura para: $\Delta E_{Tg} = 6.92$ KCal/mol, $\Delta E_{flujo} = 29.98$ KCal/mol, $T_o = 50^\circ\text{C}$, $T^* = 211.9^\circ\text{C}$, $\tau_o = 1 \times 10^{-14}$ s.92
- Figura 3.12. Espectro isócrono de, E' , del MZFE para, $f_o = 10$ Hz, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $a = 0.3$, $b = 0.9$, $c = 0.95$ y, τ_a , τ_b , τ_c , de la figura 3.11.93
- Figura 3.13 Espectro isócrono de, $\tan(\delta)$, del MZFE para, $f_o = 10$ Hz, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $a = 0.3$, $b = 0.9$, $c = 0.95$ y, τ_a , τ_b , τ_c , de la figura 3.11.93
- Figura 4.1 Espectro isotérmico de, E' , del MZFE al variar el orden, b , para $a = 0.3$, $c = 0.95$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-9}$ s, $\tau_c = 1$ s.97

- Figura 4.2. Espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del MZFE al variar el orden, b , para $a = 0.3$, $c = 0.95$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-9}$ s, $\tau_c = 1$ s.97
- Figura 4.3 Espectro isócrono de, E' , del MZFE al variar el orden, b , para $a = 0.3$, $c = 0.95$, $f_o = 10$ Hz, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, y, τ_a , τ_b , τ_c , de la figura 3.1198
- Figura 4.4 Espectro isócrono de, $\tan(\delta)$, del MZFE al variar el orden, b , para $a = 0.3$, $c = 0.95$, $f_o = 10$ Hz, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, y, τ_a , τ_b , τ_c , de la fig. 3.1198
- Figura 4.5 Espectro isotérmico de, E' , del MZFE al variar el orden, a , para $b = 0.9$, $c = 0.95$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-9}$ s, $\tau_c = 1$ s. 100
- Figura 4.6 Espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del MZFE al variar el orden, a , para: $b = 0.9$, $c = 0.95$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-9}$ s, $\tau_c = 1$ s. 100
- Figura 4.7 Espectro isócrono de, E' , del MZFE al variar el orden, a , para $b = 0.9$, $c = 0.95$, $f_o = 10$ Hz, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, y, τ_a , τ_b , τ_c , de la figura 3.11. 101
- Figura 4.8 Espectro isócrono de, $\tan(\delta)$, del MZFE al variar el orden, a , para $b = 0.9$, $c = 0.95$, $f_o = 10$ Hz, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, y, τ_a , τ_b , τ_c , de la fig. 3.11 101
- Figura 4.9 Espectro isotérmico de, E' , del MZFE al variar los órdenes, a , y, b , para: $c = 0.95$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-9}$ s, $\tau_c = 1$ s. 103
- Figura 4.10 Espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, al variar los órdenes, a , y, b , para: $c = 0.95$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-9}$ s, $\tau_c = 1$ s. 103

- Figura 4.11 Espectro isócrono de, E' , del MZFE al variar los órdenes, a , y , b , para: $c = 0.95$, $f_o = 10$ Hz, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, y , τ_a , τ_b , τ_c , de la fig. 3.11..... 104
- Figura 4.12 Espectro isócrono de, $\tan(\delta)$, del MZFE al variar los órdenes, a , y , b , para: $c = 0.95$, $f_o = 10$ Hz, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, y , τ_a , τ_b , τ_c , de la fig. 3.11..... 104
- Figura 4.13 Espectro isotérmico de, E' , del MZFE al variar el orden, c , para: $a = 0.3$, $b = 0.9$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-9}$ s, $\tau_c = 1$ s..... 106
- Figura 4.14 Espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del MZFE al variar el orden, c , para: $a = 0.3$, $b = 0.9$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-9}$ s, $\tau_c = 1$ s..... 106
- Figura 4.15 Espectro isócrono de, E' , al variar el orden, c , para: $a = 0.3$, $b = 0.9$, $f_o = 10$ Hz, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, y para, τ_a , τ_b , τ_c , de la figura. 3.11..... 107
- Figura 4.16 Espectro isócrono de, $\tan(\delta)$, del MZFE al variar el orden, c , para: $a = 0.3$, $b = 0.9$, $f = 10$ Hz, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, y , τ_a , τ_b , τ_c , de la fig. 3.11..... 107
- Figura 5.1 Comparación del espectro isotérmico de, E' , del poliestireno y del MZFE según los parámetros de la tabla 5.1. 113
- Figura 5.2 Comparación del espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del poliestireno y del MZFE según los parámetros de la tabla 5.1. 113
- Figura 5.3 Comparación del espectro isotérmico de, E' , de polibutadieno y del MZFE según los parámetros de la tabla 5.2. 114
- Figura 5.4 Comparación del espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del polibutadieno y del MZFE según los parámetros de la tabla 5.2. 114
- Figura 5.5 Comparación del espectro isotérmico de, E' , del polibutadieno y del MZFE según los parámetros de la tabla 5.3. 115

Figura 5.6 Comparación del espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del polibutadieno y del MZFE según los parámetros de la tabla 5.3.	115
Figura 5.7 Comparación del espectro isotérmico de, E' , del poliestireno y del modelo de Burgers para, $E_u=3.5 \times 10^{10}$ Pa, $E_o=6 \times 10^6$ Pa, $\tau_p=7 \times 10^1$ s, $\tau_s=7 \times 10^9$ s.	117
Figura 5.8 Comparación del espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del poliestireno y del modelo de Burgers para, $E_u=3.5 \times 10^{10}$ Pa, $E_o=6 \times 10^6$ Pa, $\tau_p=7 \times 10^1$ s, $\tau_s=7 \times 10^9$ s.	117
Figura 5.9 Comparación del espectro isotérmico de, E' , del polibutadieno y del modelo de Burgers, $E_u=2.4 \times 10^9$ Pa, $E_o=3.4 \times 10^6$ Pa, $\tau_p=1 \times 10^{-10}$ s, $\tau_s=1.7 \times 10^{-1}$ s.	118
Figura 5.10 Comparación del espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del polibutadieno y del modelo de Burgers para, $E_u=2.4 \times 10^9$ Pa, $E_o=3.4 \times 10^6$ Pa, $\tau_p=1 \times 10^{-10}$ s, $\tau_s=1.7 \times 10^{-1}$ s.	118
Figura 5.11 Comparación del espectro isotérmico de, E' , del polibutadieno y del modelo de Burgers, $E_u=1.8 \times 10^9$ Pa, $E_o=6 \times 10^6$ Pa, $\tau_p=4.5 \times 10^{-11}$ s, $\tau_s=2.5 \times 10^{-2}$ s.	119
Figura 5.12 Comparación del espectro isotérmico de, $\tan(\delta)$, del polibutadieno y del modelo de Burgers para, $E_u=1.8 \times 10^9$ Pa, $E_o=6 \times 10^6$ Pa, $\tau_p=4.5 \times 10^{-11}$ s, $\tau_s=2.5 \times 10^{-2}$ s.	119
Figura 5.13 Espectro teórico isócrono de, E' , del MZFE correspondiente a los espectros isotérmicos del poliestireno de la figura 5.1 ...	124
Figura 5.14 Espectro teórico isócrono de, $\tan(\delta)$, del MZFE correspondiente al espectro isotérmicos del poliestireno de la figura 5.2.	124
Figura 5.15 Espectro teórico isócrono de, E' , del MZFE correspondiente a los espectros isotérmicos del polibutadieno ($M_n = 161,600$) de la figura 5.3.	125

- Figura 5.16 Espectro teórico isócrono de, $\tan(\delta)$, del MZFE correspondiente a los espectros isotérmicos del polibutadieno ($M_n = 161,600$) de la figura 5.4. 125**
- Figura 5.17 Espectro teórico isócrono de, E' , del MZFE correspondiente a los espectros isotérmicos del polibutadieno ($M_n = 76,600$) de la figura 5.5..... 126**
- Figura 5.18 Espectro teórico isócrono de, $\tan(\delta)$, del MZFE correspondiente a los espectros isotérmicos del polibutadieno ($M_n = 76,600$) de la figura 5.6. 126**
- Figura 6.1 Distribución de tiempos de relajación del MZFE para el poliestireno. $a = 0.33$, $b = 0.91$, $c = 0.98$, $E_u = 4 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 5 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 3$ s, $\tau_b = 20$ s, $\tau_c = 3 \times 10^9$ s. 132**
- Figura 6.2 Distribución de tiempos de relajación del MZFE para el polibutadieno de, $M_n = 161,600$. $a = 0.1$, $b = 0.79$, $c = 0.97$, $E_u = 3.6 \times 10^9$ Pa, $E_o = 3.6 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-11}$ s, $\tau_b = 3.5 \times 10^{-11}$ s, $\tau_c = 1.7 \times 10^{-1}$ s. 132**
- Figura 6.3 Distribución de tiempos de relajación del MZFE para el polibutadieno de $M_n = 76,600$. $a = 0.15$, $b = 0.77$, $c = 0.97$, $E_u = 4.5 \times 10^9$ Pa, $E_o = 6 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-12}$ s, $\tau_b = 4.5 \times 10^{-11}$ s, $\tau_c = 2.5 \times 10^{-1}$ s. 133**
- Figura 6.4. Grafica de, $H(\tau)$, del MZFE al variar el orden, a , para: $b = 0.9$, $c = 0.95$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-9}$ s, $\tau_c = 1$ s. 135**
- Figura 6.5 Grafica de, $H(\tau)$, del MZFE al variar el orden, b , para: $a = 0.3$, $c = 0.95$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-9}$ s, $\tau_c = 1$ s. 135**
- Figura 6.6 Gráfica de, $H(\tau)$, del MZFE al variar el orden, c , para: $a = 0.3$, $b = 0.9$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-9}$ s, $\tau_c = 1$ s. 137**

Figura 6.7 Gráfica de, $H(\tau)$, del MZFE comparando, $c = 0.99$, y, $c = 1$, para:
 $a = 0.3$, $b = 0.9$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b =$
 5×10^{-9} s, $\tau_c = 1$ s.138

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1 Ecuaciones del resorte, spring-pot y del amortiguador para el análisis mecánico dinámico (AMD).....	53
Tabla 5.1 Parámetros utilizados en la comparación de los espectros teóricos del MZFE con los espectros experimentales del poliestireno con un peso molecular en número (M_n) de 600,000 (figuras 5.1 y 5.2).....	111
Tabla 5.2 Parámetros utilizados en la comparación de los espectros teóricos del MZFE con los espectros experimentales de polibutadieno con peso molecular en número (M_n) de 161,600. (figuras 5.3 y 5.4).....	112
Tabla 5.3 Parámetros utilizados en la comparación de los espectros teóricos del MZFE con los espectros experimentales de polibutadieno con peso molecular en número (M_n) de 76,600. (figuras 5.5 y 5.6).....	112

Tabla 5.4 Relación de los ordenes fraccionales a la movilidad molecular.	121
Tabla 5.5 Parámetros del MZFE para calcular los espectros isócronos teóricos del poliestireno (figuras 5.13 y 5.14).	122
Tabla 5.6 Parámetros del MZFE para calcular los espectros isócronos teóricos del polibutadieno de peso molecular, $M_n = 161,600$. (figuras 5.15 y 5.16).	123
Tabla 5.7 Parámetros del MZFE para calcular los espectros isócronos teóricos del polibutadieno de peso molecular, $M_n = 76,600$. (figuras 5.17 y 5.18).	123

APENDICE 1

TRANSFORMADA DE FOURIER Y SU APLICACIÓN A MODELOS REOLÓGICOS

A1.1 Definición de la transformada de Fourier.

La transformada de Fourier [74,76] se calcula de la siguiente manera:

$$\mathfrak{F}(f(t)) = f(i\omega) = \int_0^{\infty} \exp(-i\omega t) f(t) dt \quad (\text{A1.1})$$

$$\exp(-i\omega t) = \cos(\omega t) - i \operatorname{sen}(\omega t) \quad (\text{A1.2})$$

La transformada de Fourier, \mathfrak{F} , (ecuación A1.1) es una integral donde se convoluciona una función que depende del tiempo, $f(t)$, con un exponencial complejo definido por la ecuación A1.2, el resultado es una función que depende de la frecuencia y del número imaginario, $f(i\omega)$. En la transformada de Fourier los límites van desde menos infinito hasta infinito pero para la transformación de variables físicas el límite inferior se toma como cero ya que no tiene sentido hablar de tiempos negativos.

Por medio de esta transformada es posible analizar un sistema sometido a una excitación periódica de tipo circular (senoidal o cosenoidal) (figura A1.1), en términos de la frecuencia, ω . La transformada de Fourier no es aplicable a sistemas excitados por otro tipo de funciones periódicas como por ejemplo: las ondas cuadradas (Figura A1.2) u ondas triangulares (Figura A1.3).

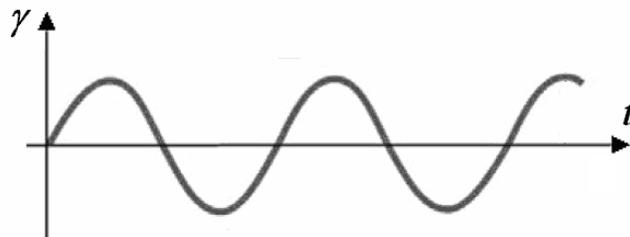


Figura A1.1 Onda senoidal.

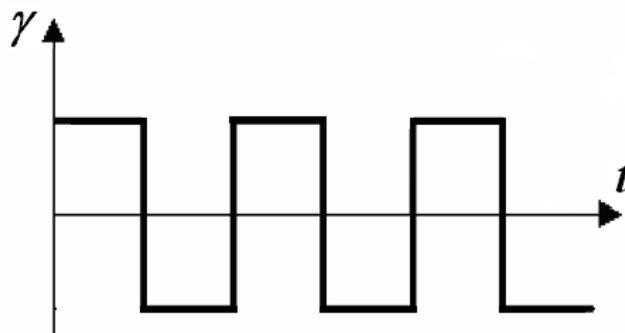


Figura A1.2 Onda cuadrada.

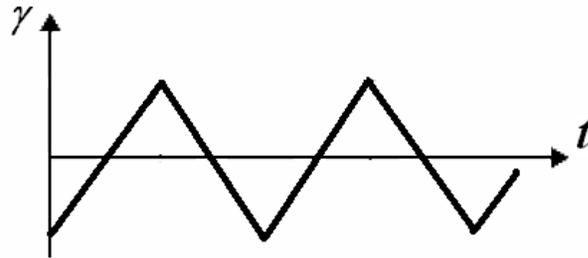


Figura A1.3 Onda triangular.

La ecuación A1.3 y A1.4 representan las transformadas de Fourier de la derivada e integral clásica (de primer orden), respectivamente.

$$\mathfrak{F}(D_t^1 f(t)) = (i\omega)\mathfrak{F}(f(t)) = (i\omega)f(i\omega) \quad (\text{A1.3})$$

$$\mathfrak{F}({}_0 D_t^{-1} f(t)) = (i\omega)^{-1} \mathfrak{F}(f(t)) = (i\omega)^{-1} f(i\omega) \quad (\text{A1.4})$$

La transformada de Fourier de la derivada de orden fraccional [24] (ecuación A1.5) y de la integral de orden fraccional [24] (ecuación A1.6) se pueden considerar como generalizaciones de las transformadas de Fourier de los operadores clásicos.

$$\mathfrak{F}({}_0 D_t^\alpha f(t)) = (i\omega)^\alpha \cdot \mathfrak{F}(f(t)) = (i\omega)^\alpha f(i\omega) \quad 0 < \alpha < 1 \quad (\text{A1.5})$$

$$\mathfrak{F}({}_0 D_t^{-\alpha} f(t)) = (i\omega)^{-\alpha} \cdot \mathfrak{F}(f(t)) = (i\omega)^{-\alpha} f(i\omega) \quad 0 < \alpha < 1 \quad (\text{A1.6})$$

La potencia fraccional del número imaginario puede expresarse mediante la siguiente identidad:

$$i^{\pm\alpha} = \cos\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right) \pm i \cdot \text{sen}\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right) \quad (\text{A1.7})$$

Geoméricamente el numero imaginario, i , representa una rotación de 90° en el plano complejo, por lo que la potencia fraccional del numero, i^α , representa una rotación entre 0° y 90° en el plano complejo según la potencia, α , que varía entre cero y uno. La identidad representada por la ecuación A1.7 es útil en la separación de las partes real e imaginaria de una ecuación diferencial o integral a la que se le ha aplicado la transformada de Fourier.

A1.2 Aplicación de la transformada de Fourier a un modelo reológico clásico.

En lo siguiente se ilustra la aplicación de la transformada de Fourier para obtener el modulo complejo de un modelo reológico clásico, para lo cual se usa como ejemplo el modelo de Zener clásico (ver sección 2.5 del capítulo 2). La ecuación diferencial del modelo de Zener clásico es la siguiente:

$$D_t^0 \sigma(t) + \tau D_t^1 \sigma(t) = E_o \cdot D_t^0 \gamma(t) + E_u \tau D_t^1 \gamma(t) \quad (\text{A1.8})$$

Aplicando la transformada de Fourier a la ecuación A1.8, considerando que la derivada de orden cero de una función es la función misma, la ecuación A1.8 queda como sigue:

$$\sigma(i\omega) + \tau \cdot (i\omega)\sigma(i\omega) = E_o \gamma(i\omega) + E_u \tau \cdot (i\omega)\gamma(i\omega) \quad (\text{A1.9})$$

La ecuación A1.9 representa al modelo de Zener clásico en el dominio de la frecuencia. Asumiendo que estamos en la región del comportamiento lineal, entonces se puede considerar que la relación entre esfuerzo y deformación en

el dominio de la frecuencia define a un modulo elástico complejo, definido por la ecuación A1.10.

$$E^*(i\omega) = \frac{\sigma(i\omega)}{\gamma(i\omega)} \quad (\text{A1.10})$$

La ecuación A1.10 representa a la ley de Hooke transformada por Fourier o en el dominio de la frecuencia. El modulo elástico complejo del modelo de Zener se determina aplicando la ecuación A1.10, a la ecuación A1.9, entonces el modulo elástico complejo queda definido de la siguiente manera:

$$E^*(i\omega) = \frac{E_o + E_u \cdot (i\tau\omega)}{1 + (i\tau\omega)} \quad (\text{A1.11})$$

Para separar la parte real e imaginaria de la ecuación A1.11, el denominador y numerador la ecuación A1.11 se multiplica por el conjugado complejo del denominador de la misma ecuación A1.11:

$$E^*(i\omega) = \frac{E_o + E_u(i\tau\omega)}{1 + (i\tau\omega)} \cdot \frac{1 - (i\tau\omega)}{1 - (i\tau\omega)} \quad (\text{A1.12})$$

Desarrollando las operaciones algebraicas en la ecuación A1.12:

$$E^*(i\omega) = \frac{E_o + E_u(\tau\omega)^2}{1 + (\tau\omega)^2} + i \frac{(E_u - E_o)(\tau\omega)}{1 + (\tau\omega)^2} \quad (\text{A1.13})$$

Las partes real e imaginaria del modulo complejo y el factor de pérdida del modelo clásico de Zener de acuerdo con la ecuación A1.13 son las siguientes:

$$E'(\omega) = \frac{E_o + E_u(\tau\omega)^2}{1 + (\tau\omega)^2} \quad (\text{A1.14})$$

$$E''(\omega) = \frac{(E_u + E_o)(\tau\omega)}{1 + (\tau\omega)^2} \quad (\text{A1.15})$$

$$\tan(\delta) = \frac{(E_u + E_o)(\tau\omega)}{E_o + E_u(\tau\omega)^2} \quad (\text{A1.16})$$

A1.3 Aplicación de la transformada de Fourier a modelos reológicos fraccionales.

Ahora se ilustrara el procedimiento de aplicación de la transformada de Fourier para obtener el modulo elástico complejo de un modelo fraccional, en este caso se ejemplifica con el modelo de Zener Fraccional (MZF) con un spring-pot (ver sección 2.6.4.3 del capítulo 2).

$$\sigma(t) + \tau^{-a} {}_0D_t^{-a} \sigma(t) = E_u \gamma(t) + E_o \tau^{-a} {}_0D_t^{-a} \gamma(t) \quad (\text{A1.17})$$

La ecuación A1.17 representa la ecuación en el dominio del tiempo del MZF con un spring-pot, aplicando la transformada de Fourier a la ecuación A1.17, esta queda de la siguiente forma:

$$\sigma(i\omega) + \tau^{-a} (i\omega)^{-a} \sigma(i\omega) = E_u \gamma(i\omega) + E_o \tau^{-a} (i\omega)^{-a} \sigma(i\omega) \quad (\text{A1.18})$$

Aplicando la ecuación A1.10 a la ecuación A1.17 se obtiene el modulo complejo del MZF:

$$E^*(i\omega) = \frac{E_u + E_o (i\tau\omega)^{-a}}{1 + (i\tau\omega)^{-a}} \quad (\text{A1.19})$$

A continuación debemos sustituir el número imaginario elevado a un exponente fraccionario en la ecuación A1.19 por la ecuación A1.7:

$$E^*(i\omega) = \frac{E_u + E_o \cos\left(a \frac{\pi}{2}\right) (\tau\omega)^{-a} - i \cdot E_o \text{sen}\left(a \frac{\pi}{2}\right) (\tau\omega)^{-a}}{1 + \cos\left(a \frac{\pi}{2}\right) (\tau\omega)^{-a} - i \cdot \text{sen}\left(a \frac{\pi}{2}\right) (\tau\omega)^{-a}} \quad (\text{A1.20})$$

En la ecuación A1.20 el denominador y numerador se multiplican por el conjugado del denominador para separar las partes real e imaginaria, en los modelos reológicos fraccionales esta operación se complica demasiado, especialmente para los modelos con dos y tres spring pot. Por esta razón la separación de la parte real e imaginaria del modulo complejo se efectúa en forma simbólica, para esto primeramente el modulo complejo (ecuación A1.19) se expresa de la siguiente forma:

$$E^*(i\omega) = \frac{A_1 + iA_2}{A_3 + iA_4} \quad (\text{A1.21})$$

En la ecuación A1.21, A_1, A_2, A_3 , y A_4 , tienen el siguiente significado:

$$A_1 = E_u + E_o \cos\left(a \frac{\pi}{2}\right)(\tau\omega)^{-a} \quad (\text{A1.22})$$

$$A_2 = -E_o \text{sen}\left(a \frac{\pi}{2}\right)(\tau\omega)^{-a} \quad (\text{A1.23})$$

$$A_3 = 1 + \cos\left(a \frac{\pi}{2}\right)(\tau\omega)^{-a} \quad (\text{A1.24})$$

$$A_4 = -\text{sen}\left(a \frac{\pi}{2}\right)(\tau\omega)^{-a} \quad (\text{A1.25})$$

La ecuación A1.21 se multiplica por del conjugado complejo del denominador:

$$E^*(i\omega) = \frac{(A_1 + iA_2)}{(A_3 + iA_4)} \cdot \frac{(A_3 - iA_4)}{(A_3 - iA_4)} \quad (\text{A1.26})$$

Después de efectuar las operaciones algebraicas expresadas en la ecuación A1.26 queda la siguiente ecuación:

$$E^*(i\omega) = \frac{A_1 A_3 + A_2 A_4}{A_3^2 + A_4^2} + i \frac{A_2 A_3 - A_1 A_4}{A_3^2 + A_4^2} \quad (\text{A1.27})$$

Las partes real e imaginaria del modulo complejo y el factor de pérdida del MZF de acuerdo con la ecuación A1.27 son las siguientes:

$$E'(\omega) = \frac{A_1 A_3 + A_2 A_4}{A_3^2 + A_4^2} \quad (\text{A1.28})$$

$$E''(\omega) = \frac{A_2 A_3 - A_1 A_4}{A_3^2 + A_4^2} \quad (\text{A1.29})$$

$$\tan(\delta) = \frac{A_2 A_3 - A_1 A_4}{A_1 A_3 + A_2 A_4} \quad (\text{A1.30})$$

Si se sustituyen, A_1 , A_2 , A_3 , y, A_4 , en las ecuaciones A1.28 a la A1.30 y se desarrollan las expresiones, se pueden obtener expresiones explicitas para la parte real, la parte imaginaria y el factor de perdida del MZF con un spring-pot, aunque se debe tomar en cuenta que las operaciones algebraicas para obtener expresiones explicitas del modulo complejo y sus componentes se complican demasiado para modelos con dos o mas spring-pots.

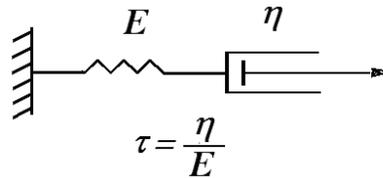
Siguiendo los procedimientos expuestos en el presente apéndice se determino el modulo complejo y sus componentes para todos los modelos reológicos clásicos y fraccionales analizados en el presente trabajo. Las ecuaciones correspondientes a los modelos que se analizaron en el capítulo de antecedentes se presentan en el Apéndice 2 y las ecuaciones para el modelo desarrollado en el presente trabajo (MZFE) se presenta en el Apéndice 4.

APENDICE 2

ECUACIONES DE LOS MODELOS REOLÓGICOS CLÁSICOS Y FRACCIONALES

En el presente apéndice se hace un resumen de las ecuaciones diferenciales y/o integrales y del modulo complejo, E^* , y sus componentes: parte real, E' , parte imaginaria, E'' , y factor de pérdida, $\tan(\delta)$, de los modelos reológicos clásicos y fraccionales presentados en el capítulo de antecedentes de esta tesis (ver secciones 2.5 y 2.6 del capítulo 2), también se presenta el esquema de cada modelo para una mayor claridad, el significado de los parámetros de las ecuaciones se presentan en la sección de se presentan además del capítulo 2, en la sección de Nomenclatura.

A2.1 Modelo de Maxwell clásico.



$$\sigma + \tau D_t^1 \sigma = E \tau D_t^1 \gamma \quad (\text{A2.1})$$

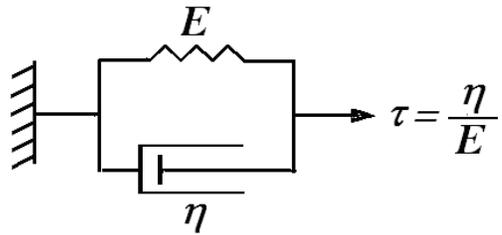
$$E^*(i\omega) = \frac{E \cdot (i\tau\omega)}{1 + (i\tau\omega)} \quad (\text{A2.2})$$

$$E'(\omega) = \frac{E \cdot (\tau\omega)^2}{1 + (\tau\omega)^2} \quad (\text{A2.3})$$

$$E''(\omega) = \frac{E \cdot (\tau\omega)}{1 + (\tau\omega)^2} \quad (\text{A2.4})$$

$$\tan(\delta) = \frac{1}{\tau\omega} \quad (\text{A2.5})$$

A2.2 Modelo de Voigt-Kelvin clásico.



$$(1/E)\sigma = \tau D_t^1 \gamma + \gamma \quad (\text{A2.6})$$

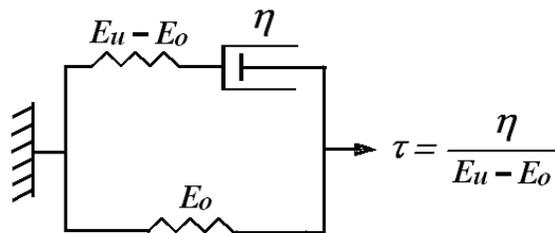
$$E^*(i\omega) = E + E \cdot (i\tau\omega) \quad (\text{A2.7})$$

$$E'(i\omega) = E \quad (\text{A2.8})$$

$$E''(i\omega) = E\tau\omega \quad (\text{A2.9})$$

$$\tan(\delta) = \tau\omega \quad (\text{A2.10})$$

A2.3 Modelo de Zener clásico.



$$\sigma + \tau D_t^1 \sigma = E_o \gamma + E_u \tau D_t^1 \gamma \quad (\text{A2.11})$$

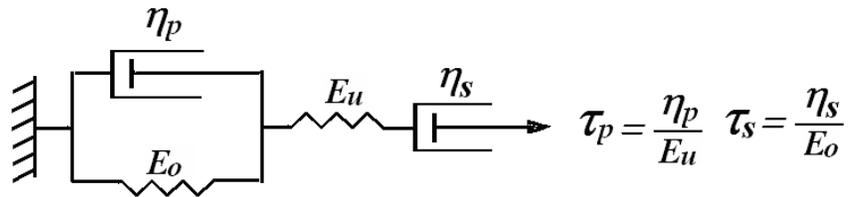
$$E^*(i\omega) = \frac{E_o + E_u(i\tau\omega)}{1 + (i\tau\omega)} \quad (\text{A2.12})$$

$$E'(\omega) = \frac{E_o + E_u(\tau\omega)^2}{1 + (\tau\omega)^2} \quad (\text{A2.13})$$

$$E''(\omega) = \frac{(E_u - E_o)\tau\omega}{1 + (\tau\omega)^2} \quad (\text{A2.14})$$

$$\tan(\delta) = \frac{(E_u - E_o)\tau\omega}{E_o + E_u(\tau\omega)^2} \quad (\text{A2.15})$$

A2.4 Modelo de Burgers clásico.



$$K\sigma + \tau_p D_t^1 \sigma + \tau_s^{-1} D_t^{-1} \sigma = E_u \tau_p D_t^1 \gamma + E_o \gamma \quad (\text{A2.16})$$

$$K = 1 + \frac{E_o}{E_u} + \frac{E_u \tau_p}{E_o \tau_s}$$

$$E^*(i\omega) = \frac{E_u(i\tau_p \omega) + E_o}{K + (i\tau_p \omega) + (i\tau_s \omega)^{-1}}$$

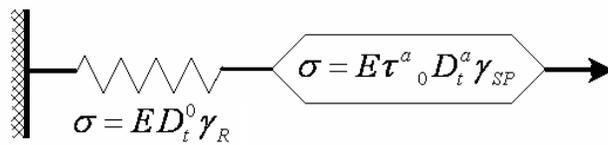
(A2.17)

$$E'(\omega) = \frac{E_u (\tau_p \tau_s \omega)^2 + E_o K \tau_s^2 - E_u \tau_p \tau_s}{(\tau_p \tau_s \omega)^2 + (K \tau_s)^2 + (1/\omega)^2 - 2 \cdot \tau_p \tau_s} \quad (\text{A2.18})$$

$$E''(\omega) = \frac{\tau_p \tau_s^2 \omega^3 (E_u K - E_o)}{(\tau_p \tau_s \omega)^2 + (K \tau_s)^2 + (1/\omega)^2 - 2 \cdot \tau_p \tau_s} \quad (\text{A2.19})$$

$$\tan(\delta) = \frac{\tau_p \tau_s^2 \omega^3 (E_u K - E_o)}{E_u (\tau_p \tau_s \omega)^2 + E_o K \tau_s^2 - E_u \tau_p \tau_s} \quad (\text{A2.20})$$

A2.5 Modelo de Maxwell fraccional con 1 spring-pot.



$$\sigma + \tau^{-a} {}_0 D_t^{-a} \sigma = E \gamma \quad (\text{A2.21})$$

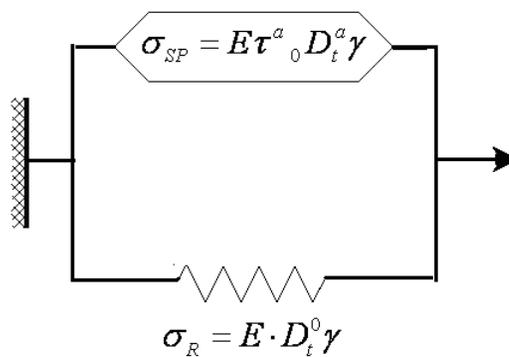
$$E^*(i\omega) = \frac{E}{1 + (i\tau\omega)^{-a}} \quad (\text{A2.22})$$

$$E'(\omega) = \frac{E + E(\tau\omega)^{-a} \cos\left(a \frac{\pi}{2}\right)}{1 + 2(\tau\omega) \cos\left(a \frac{\pi}{2}\right) + (\tau\omega)^{-2a}} \quad (\text{A2.23})$$

$$E''(\omega) = \frac{E \cdot (\tau\omega)^{-a} \operatorname{sen}\left(a \frac{\pi}{2}\right)}{1 + 2(\tau\omega) \cos\left(a \frac{\pi}{2}\right) + (\tau\omega)^{-2a}} \quad (\text{A2.24})$$

$$\tan(\delta) = \frac{(\tau\omega)^{-a} \operatorname{sen}\left(a \frac{\pi}{2}\right)}{1 + (\tau\omega)^{-a} \cos\left(a \frac{\pi}{2}\right)} \quad (\text{A2.25})$$

A2.6 Modelo de Voigt-Kelvin fraccional.



$$\sigma = E\gamma + E\tau^a {}_0D_t^a \gamma \quad (\text{A2.26})$$

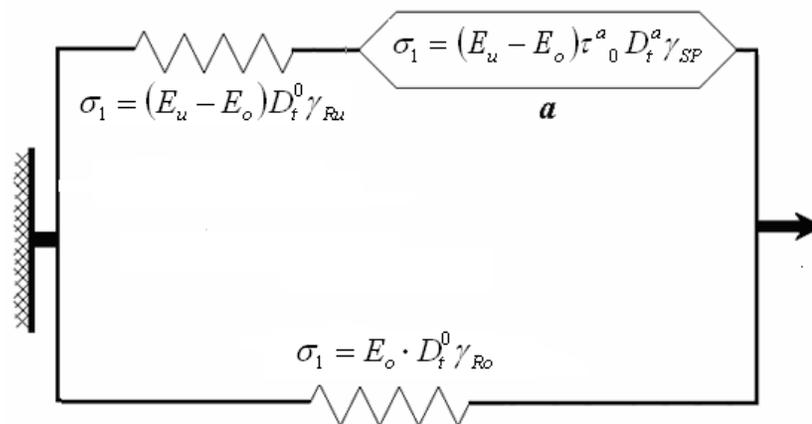
$$E^*(i\omega) = E + E \cdot (i\tau\omega)^a \quad (\text{A2.27})$$

$$E'(\omega) = E + E \cdot (\tau\omega)^a \cos\left(a \frac{\pi}{2}\right) \quad (\text{A2.28})$$

$$E''(\omega) = E \cdot (\tau\omega)^a \operatorname{sen}\left(a \frac{\pi}{2}\right) \quad (\text{A2.29})$$

$$\tan(\delta) = \frac{(\tau\omega)^a \operatorname{sen}\left(a \frac{\pi}{2}\right)}{1 + (\tau\omega)^a \cos\left(a \frac{\pi}{2}\right)} \quad (\text{A2.30})$$

A2.7 Modelo de Zener Fraccional (MZF) con un spring-pot.



$$\sigma + \tau^{-a} {}_0 D_t^{-a} \sigma = E_u \gamma + E_o \tau^{-a} {}_0 D_t^{-a} \gamma$$

(A2.31)

$$E^*(i\omega) = \frac{E_u + E_o (i\tau\omega)^{-a}}{1 + (i\tau\omega)^{-a}} \quad (\text{A2.32})$$

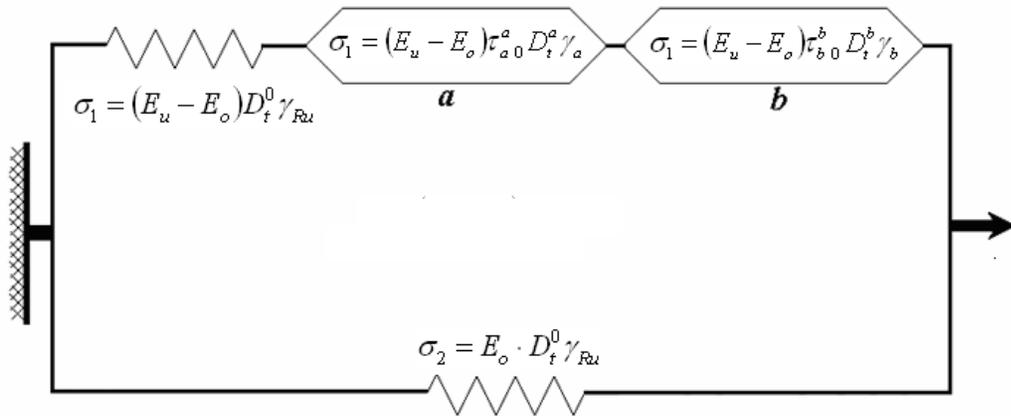
$$E'(\omega) = \frac{E_u + (E_u + E_o)(\tau\omega)^{-a} \cos\left(a \frac{\pi}{2}\right) + E_o (\tau\omega)^{-2a}}{1 + 2(\tau\omega) \cos\left(a \frac{\pi}{2}\right) + (\tau\omega)^{-2a}} \quad (\text{A2.33})$$

$$E''(\omega) = \frac{(E_u + E_o)(\tau\omega)^{-a} \operatorname{sen}\left(a \frac{\pi}{2}\right)}{1 + 2(\tau\omega) \cos\left(a \frac{\pi}{2}\right) + (\tau\omega)^{-2a}} \quad (\text{A2.34})$$

$$\tan(\delta) = \frac{(E_u + E_o)(\tau\omega)^{-a} \operatorname{sen}\left(a \frac{\pi}{2}\right)}{E_u + (E_u + E_o)(\tau\omega)^{-a} \cos\left(a \frac{\pi}{2}\right) + E_o (\tau\omega)^{-2a}} \quad (\text{A2.35})$$

A2.8

Modelo de



Zener Fraccional (MZF) con 2 spring-pots.

$$\sigma + \tau_a^{-a} D_t^{-a} \sigma + \tau_b^{-b} D_t^{-b} \sigma = E_u \gamma + E_o \tau_a^{-a} D_t^{-a} \gamma + E_o \tau_b^{-b} D_t^{-b} \gamma \quad (\text{A2.36})$$

$$E^*(i\omega) = \frac{E_u + E_o (i\tau_a \omega)^{-a} + E_o (i\tau_b \omega)^{-b}}{1 + (i\tau_a \omega)^{-a} + (i\tau_b \omega)^{-b}} \quad (\text{A2.37})$$

$$(\text{A2.38})$$

$$E'(\omega) = \frac{E_u + E_o (\tau_a \omega)^{-2a} + E_o (\tau_b \omega)^{-2b} + (E_u + E_o) (\tau_a \omega)^{-a} \cos\left(a \frac{\pi}{2}\right) + (E_u + E_o) (\tau_b \omega)^{-b} \cos\left(b \frac{\pi}{2}\right) + 2 \cdot E_o (\tau_a \omega)^{-a} (\tau_b \omega)^{-b} \cos\left((a-b) \frac{\pi}{2}\right)}{1 + (\tau_a \omega)^{-2a} + (\tau_b \omega)^{-2b} + 2(\tau_a \omega)^{-a} \cos\left(a \frac{\pi}{2}\right) + 2(\tau_b \omega)^{-b} \cos\left(b \frac{\pi}{2}\right) + 2(\tau_a \omega)^{-a} (\tau_b \omega)^{-b} \cos\left((a-b) \frac{\pi}{2}\right)} \quad (\text{A2.39})$$

$$E''(\omega) = \frac{(E_u + E_o) \left[(\tau_a \omega)^{-a} \operatorname{sen}\left(a \frac{\pi}{2}\right) + (\tau_b \omega)^{-b} \operatorname{sen}\left(b \frac{\pi}{2}\right) \right]}{1 + (\tau_a \omega)^{-2a} + (\tau_b \omega)^{-2b} + 2(\tau_a \omega)^{-a} \cos\left(a \frac{\pi}{2}\right) + 2(\tau_b \omega)^{-b} \cos\left(b \frac{\pi}{2}\right) + 2(\tau_a \omega)^{-a} (\tau_b \omega)^{-b} \cos\left((a-b) \frac{\pi}{2}\right)} \quad (\text{A2.40})$$

$$\tan(\delta) = \frac{(E_u + E_o) \left[(\tau_a \omega)^{-a} \operatorname{sen}\left(a \frac{\pi}{2}\right) + (\tau_b \omega)^{-b} \operatorname{sen}\left(b \frac{\pi}{2}\right) \right]}{E_u + E_o (\tau_a \omega)^{-2a} + E_o (\tau_b \omega)^{-2b} + (E_u + E_o) (\tau_a \omega)^{-a} \cos\left(a \frac{\pi}{2}\right) + (E_u + E_o) (\tau_b \omega)^{-b} \cos\left(b \frac{\pi}{2}\right) + 2 \cdot E_o (\tau_a \omega)^{-a} (\tau_b \omega)^{-b} \cos\left((a-b) \frac{\pi}{2}\right)}$$

APENDICE 3

DEDUCCIÓN DE LA ECUACIÓN DEL PARÁMTERO, Z, EN EL MODELO DE COOPERATIVIDAD

La entropía configuracional, S_c , [61] sin considerar efectos de cooperatividad se calcula por medio la teoría del estado isométrico rotacional [67] según las ecuaciones A3.1 y A3.2.

$$S_c = -6k_B[\phi \ln \phi + (1 - \phi) \ln(1 - \phi)] \quad (\text{A3.1})$$

$$\phi = \frac{2 \exp(-\Delta\Gamma/k_B T)}{1 + 2 \exp(-\Delta\Gamma/k_B T)} \quad (\text{A3.2})$$

La entropía configuracional sin cooperatividad depende la concentración el estado gauche, ϕ , (ecuación A3.2) que a su vez depende de la diferencia de energía con el estado trans, $\Delta\Gamma$, y de la temperatura, T .

En la figura A3.1 se grafican las entropías configuracionales sin considerar efectos de cooperatividad, S_c , y considerando efectos de cooperatividad, S_z , en función de la temperatura absoluta.

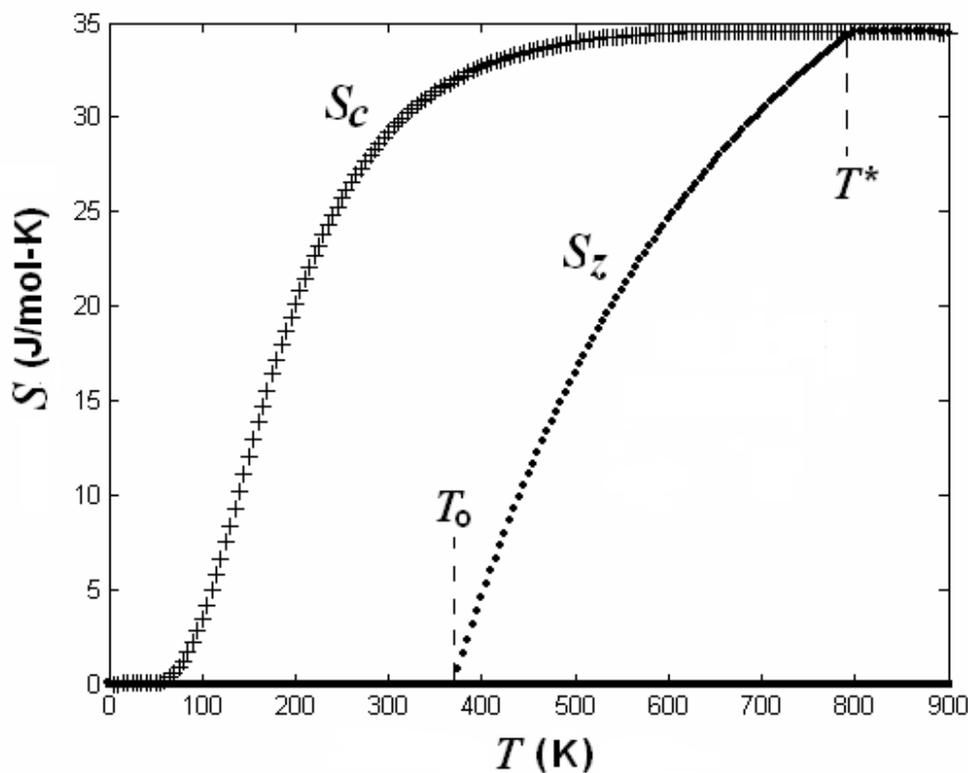


Figura A3.1 Entropía configuracional para el estado isomérico rotacional, S_c , y para la teoría de cooperatividad, S_z .

En la teoría del estado isomérico rotacional el polímero alcanza el equilibrio termodinámico, $S_c = 0$, a una temperatura de cero Kelvin, en la teoría de cooperatividad la entropía con efecto de cooperatividad, S_z , llega a cero a una temperatura superior a los cero Kelvin (figura A3.1), temperatura a la cual se alcanza el equilibrio termodinámico. Las entropías con y sin cooperatividad convergen a la temperatura, T^* .

El modelo de cooperatividad asume que la forma de la curva de, S_z , es similar a la forma de la curva de, S_c , es decir, que el equilibrio termodinámico se alcanza de la misma manera con y sin efectos de cooperatividad y que la diferencia entre ambos casos es la escala de temperatura [10]. La entropía configuracional al considerar los efectos de cooperativos, S_z , se define de la siguiente manera a partir de la entropía sin cooperatividad y del parámetro, z :

$$S_z = \frac{S_c}{z(T)} \quad (\text{A3.3})$$

Al efectuar un cambio en la escala de temperatura del rango de, 0, a, T^* , al rango de, T_o , a, T^* , se obtiene la dependencia en temperatura del parámetro, z , la cual queda definida por la siguiente ecuación [10]:

$$\frac{S_c}{S_z} = z(T) = \frac{T^* - T_o}{T^*} \frac{T}{T - T_o} \quad T_o \leq T \leq T^* \quad (\text{A3.4})$$

La ecuación A3.4 relaciona al parámetro, z , con la temperatura y se presenta en el capítulo 2 como la ecuación 2.52.

APENDICE 4

DEDUCCIÓN DE LAS ECUACIONES DEL MZFE

A4.1 Ecuación constitutiva del MZFE.

A continuación se describe la manera en como se obtuvo la ecuación integro-diferencial del MZFE la cual es una expresión matemática que relaciona el esfuerzo con la deformación. El desarrollo parte de considerar las conexiones entre los elementos reológicos del MZFE según se muestra en el esquema del modelo el cual se presenta en la figura 3.8 del capítulo 3 y que se repite aquí por conveniencia:

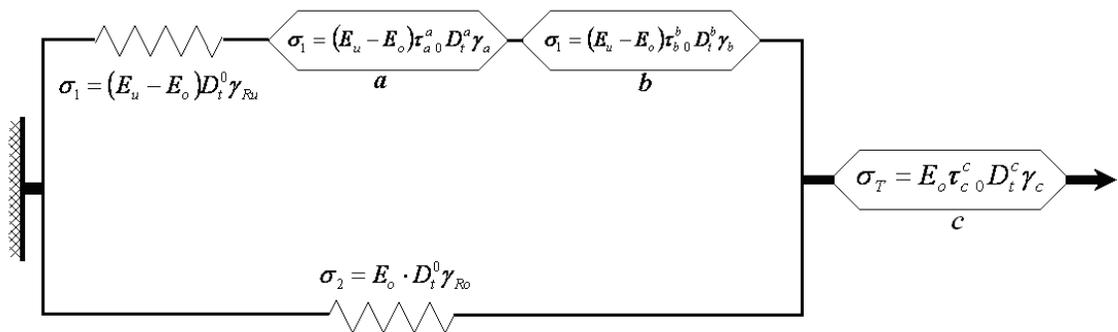


Figura A4.1 Arreglo del MZFE

Del esquema del MZFE (figura A4.1) se deducen las siguientes relaciones para los esfuerzos y las deformaciones entre los elementos reológicos que constituyen al MZFE (ecuaciones A4.1-A4.3).

$$\gamma_T = \gamma_{Ru} + \gamma_a + \gamma_b + \gamma_c \quad (\text{A4.1})$$

$$\gamma_T = \gamma_{Ro} + \gamma_c \quad (\text{A4.2})$$

$$\sigma_T = \sigma_1 + \sigma_2 \quad (\text{A4.3})$$

En las ecuaciones A4.1 a A4.3, γ_T , es la deformación total del modelo, γ_a , γ_b , y, γ_c , son respectivamente las deformaciones de los spring pots de ordenes, a , b , y, c . Las deformaciones, γ_{Ru} , γ , γ_{Ro} , son de los resortes con modulo, $E_u - E_o$, y con modulo, E_o , respectivamente. σ_T , es el esfuerzo total del modelo, σ_1 , el esfuerzo en la rama con el resorte y dos spring pots en serie y, σ_2 , es el esfuerzo en el resorte con modulo, E_o .

Adicionalmente, es necesario considerar la ecuación constitutiva del spring-pot, definida mediante un operador integral [24,38] (ecuación A4.4).

$$\gamma = \frac{1}{E} \tau^{-\alpha} {}_0 D_t^{-\alpha} \sigma \quad (\text{A4.4})$$

$$\begin{aligned} \gamma(t=0) &= 0 \\ \sigma(t=0) &= 0 \end{aligned}$$

La ecuación constitutiva del spring-pot definida mediante un operador integral (ecuación A4.4) es valida solamente cuando la deformación y el esfuerzo iniciales son cero. La ecuación del resorte en términos del esfuerzo es:

$$\gamma = \frac{1}{E} D_t^0 \sigma \quad (\text{A4.5})$$

Primeramente, para la deducción de la ecuación integro-diferencial del MZFE, se sustituye a la ecuación A4.1 por medio de la ecuaciones A4.4 y A4.5, dando como resultado la ecuación A4.6.

$$\gamma_T = \frac{1}{E_u - E_o} D_t^0 \sigma_1 + \frac{1}{E_u - E_o} \tau_a^{-a} {}_0 D_t^{-a} \sigma_1 + \frac{1}{E_u - E_o} \tau_b^{-b} {}_0 D_t^{-b} \sigma_1 + \frac{1}{E_o} \tau_c^{-c} {}_0 D_t^{-c} \sigma_T \quad (\text{A4.6})$$

La ecuación A4.6 se multiplica a ambos lados por, $E_u - E_o$, quedando la ecuación A4.7:

$$(E_u - E_o) \gamma_T = D_t^0 \sigma_1 + \tau_a^{-a} {}_0 D_t^{-a} \sigma_1 + \tau_b^{-b} {}_0 D_t^{-b} \sigma_1 + \frac{E_u - E_o}{E_o} \tau_c^{-c} {}_0 D_t^{-c} \sigma_T$$

(A4.7)

En la ecuación A4.7, γ_T , esta expresada en términos de, σ_T , y de, σ_I . Es necesario expresar, σ_I , en términos de, σ_T , esto se efectúa por medio de la ecuación A4.3, para lo cual primeramente se sustituye en esta ecuación, σ_2 , con la ayuda de la ecuación A4.5, quedando la siguiente ecuación:

$$\sigma_1 = \sigma_T - E_o \cdot D_t^0 \gamma_{Ro} \quad (A4.8)$$

Antes de sustituir, σ_I , en A4.7 con la ecuación A4.8 es necesario expresar en esta ecuación, γ_{Ro} , en términos de, γ_T , y, σ_T , para lo cual se hace uso de la ecuación A4.2, en la cual primero se despeja, γ_{Ro} , y, γ_c , se sustituye con la ecuación A4.4 quedando la siguiente ecuación:

$$\gamma_{Ro} = \gamma_T - \frac{1}{E_o} \tau_c^{-c} D_t^{-c} \sigma_T \quad (A4.9)$$

La ecuación A4.9 se sustituye en la ecuación A4.8 quedando:

$$\sigma_1 = \sigma_T - E_o \cdot D_t^0 \left(\gamma_T - \frac{1}{E_o} \tau_c^{-c} D_t^{-c} \sigma_T \right) \quad (A4.10)$$

Simplificando la ecuación A4.10:

$$\sigma_1 = \sigma_T - E_o \cdot D_t^0 \gamma_T + \tau_c^{-c} D_t^{-c} \sigma_T \quad (A4.11)$$

Ahora la ecuación A4.11 se sustituye en la ecuación A4.7 con lo cual queda la ecuación A4.12:

$$\begin{aligned}
(E_u - E_o)\gamma_T &= D_t^0(\sigma_T - E_o \cdot D_t^0 \gamma_T + \tau_c^{-c} D_t^{-c} \sigma_T) \\
&+ \tau_a^{-a} D_t^{-a} (\sigma_T - E_o D_t^0 \gamma_T + \tau_c^{-c} D_t^{-c} \sigma_T) \\
&+ \tau_b^{-b} D_t^{-b} (\sigma_T - E_o D_t^0 \gamma_T + \tau_c^{-c} D_t^{-c} \sigma_T) \\
&+ \frac{E_u - E_o}{E_o} \tau_c^{-c} D_t^{-c} \sigma_T
\end{aligned} \tag{A4.12}$$

En la ecuación A4.12 solo hay deformaciones totales, γ_T , y esfuerzos totales, σ_T , y se han incluido las ecuaciones de todos los elementos reológicos del MZFE. El siguiente paso es simplificar la ecuación A4.12, para lo cual primeramente se aplican los operadores diferenciales e integrales a los términos dentro de los paréntesis.

$$\begin{aligned}
(E_u - E_o)\gamma_T &= \sigma_T - E_o \gamma_T + \tau_c^{-c} D_t^{-c} \sigma_T \\
&+ \tau_a^{-a} D_t^{-a} \sigma_T - E_o \tau_a^{-a} D_t^{-a} \gamma_T + \tau_a^{-a} \tau_c^{-c} D_t^{-a-c} \sigma_T \\
&+ \tau_b^{-b} D_t^{-b} \sigma_T - E_o \tau_b^{-b} D_t^{-b} \gamma_T + \tau_b^{-b} \tau_c^{-c} D_t^{-b-c} \sigma_T \\
&+ \frac{E_u - E_o}{E_o} \tau_c^{-c} D_t^{-c} \sigma_T
\end{aligned} \tag{A4.13}$$

En la ecuación A4.13 el término de la izquierda se puede simplificar con el segundo término de la derecha y el tercer término de la derecha se puede simplificar con el último término de la derecha, con lo cual queda la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned}
&E_u \gamma_T = \sigma_T \\
&+ \tau_a^{-a} D_t^{-a} \sigma_T - E_o \tau_a^{-a} D_t^{-a} \gamma_T + \tau_a^{-a} \tau_c^{-c} D_t^{-a-c} \sigma_T \\
&+ \tau_b^{-b} D_t^{-b} \sigma_T - E_o \tau_b^{-b} D_t^{-b} \gamma_T + \tau_b^{-b} \tau_c^{-c} D_t^{-b-c} \sigma_T \\
&+ \frac{E_u}{E_o} \tau_c^{-c} D_t^{-c} \sigma_T
\end{aligned} \tag{A4.14}$$

Finalmente se agrupan los términos de esfuerzo y los términos de deformación en la ecuación A4.14 y se elimina el subíndice, T , para obtener la ecuación del MZFE.

$$\begin{aligned} & \sigma + \tau_a^{-a} {}_0D_t^{-a} \sigma + \tau_b^{-b} {}_0D_t^{-b} \sigma + (E_u/E_o) \tau_c^{-c} {}_0D_t^{-c} \sigma & (A4.15) \\ & + \tau_a^{-a} \tau_c^{-c} {}_0D_t^{-a-c} \sigma + \tau_b^{-b} \tau_c^{-c} {}_0D_t^{-b-c} \sigma = \\ & E_u \gamma + E_o \tau_a^{-a} {}_0D_t^{-a} \gamma + E_o \tau_b^{-b} {}_0D_t^{-b} \gamma \end{aligned}$$

La ecuación A4.15 la ecuación integro-diferencial del MZFE la cual se presenta como la ecuación 3.17 en capítulo 3.

A4.2 Modulo complejo del MZFE.

A continuación se efectúa el procedimiento detallado para la deducción del modulo complejo del MZFE (ecuaciones 3.18-3.25, capítulo 3) a partir de la ecuación constitutiva (ecuación A4.15, ecuación 3.17 del capítulo 3) para lo cual se utiliza el procedimiento expuesto en el Apéndice 1 por medio de la transformada de Fourier.

Primeramente se aplica la transformada de Fourier a cada uno de los términos de la ecuación A5.15 quedando la ecuación A4.16.

$$\sigma(i\omega) + \tau_a^{-a} (i\omega)^{-a} \sigma(i\omega) + \tau_b^{-b} (i\omega)^{-b} \sigma(i\omega) + (E_u/E_o) \tau_c^{-c} (i\omega)^{-c} \sigma(i\omega) \quad (\text{A4.16})$$

$$+ \tau_a^{-a} \tau_c^{-c} (i\omega)^{-a-c} \sigma(i\omega) + \tau_b^{-b} \tau_c^{-c} (i\omega)^{-b-c} \sigma(i\omega) =$$

$$E_u \gamma(i\omega) + E_o \tau_a^{-a} (i\omega)^{-a} \gamma(i\omega) + E_o \tau_b^{-b} (i\omega)^{-b} \gamma(i\omega)$$

El modulo elástico complejo se obtiene a partir de la ley de Hook en el dominio de la frecuencia (ecuación A1.10, Apéndice 1) la cual se repite aquí por conveniencia:

$$E^*(i\omega) = \frac{\sigma(i\omega)}{\gamma(i\omega)} \quad (\text{A4.17})$$

Aplicando la ecuación A4.17 a la ecuación A4.16 queda lo siguiente:

$$\frac{\sigma(i\omega) + \tau_a^{-a} (i\omega)^{-a} \sigma(i\omega) + \tau_b^{-b} (i\omega)^{-b} \sigma(i\omega) + (E_u/E_o) \tau_c^{-c} (i\omega)^{-c} \sigma(i\omega)}{\gamma(i\omega)} + \quad (\text{A4.18})$$

$$\frac{\tau_a^{-a} \tau_c^{-c} (i\omega)^{-a-c} \sigma(i\omega) + \tau_b^{-b} \tau_c^{-c} (i\omega)^{-b-c} \sigma(i\omega)}{\gamma(i\omega)} =$$

$$\frac{E_u \gamma(i\omega) + E_o \tau_a^{-a} (i\omega)^{-a} \gamma(i\omega) + E_o \tau_b^{-b} (i\omega)^{-b} \gamma(i\omega)}{\gamma(i\omega)}$$

Al efectuar las divisiones indicadas en la ecuación A4.18 queda lo siguiente:

$$E^* + \tau_a^{-a} (i\omega)^{-a} E^* + \tau_b^{-b} (i\omega)^{-b} E^* + (E_u/E_o) \tau_c^{-c} (i\omega)^{-c} E^* + \quad (\text{A4.19})$$

$$\tau_a^{-a} \tau_c^{-c} (i\omega)^{-a-c} E^* + \tau_b^{-b} \tau_c^{-c} (i\omega)^{-b-c} E^* =$$

$$E_u + E_o \tau_a^{-a} (i\omega)^{-a} + E_o \tau_b^{-b} (i\omega)^{-b}$$

El modulo complejo, E^* , se despeja de la ecuación A4.19 y queda la siguiente ecuación:

$$E^*(i\omega) = \frac{E_u + E_o \tau_a^{-a} (i\omega)^{-a} + E_o \tau_b^{-b} (i\omega)^{-b}}{1 + \tau_a^{-a} (i\omega)^{-a} + \tau_b^{-b} (i\omega)^{-b} + \frac{E_u}{E_o} \tau_c^{-c} (i\omega)^{-c} + \tau_a^{-a} \tau_c^{-c} (i\omega)^{-a-c} + \tau_b^{-b} \tau_c^{-c} (i\omega)^{-b-c}} \quad (\text{A4.20})$$

La ecuación A4.20 es el modulo complejo del MZFE el cual se presenta en el capitulo 3 como la ecuación 3.18. La parte real e imaginaria del modulo complejo del MZFE (ecuación A4.20) se separan por medio de la siguiente identidad (ecuación A1.7, apéndice 1) la cual se repite aquí por conveniencia:

$$i^{\pm\alpha} = \cos\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right) \pm i \cdot \text{sen}\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right) \quad (\text{A4.21})$$

Sustituyendo la ecuación A4.21 en cada uno de los términos con número imaginario de la ecuación A4.20, el modulo complejo del MZFE puede expresarse de la siguiente manera:

$$E^*(i\omega) = \frac{E_u + X_1 + X_2}{1 + X_3 + X_4 + X_5 + X_6 + X_7} \quad (\text{A4.22})$$

Donde, $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7$, representan:

$$X_1 = E_o \tau_a^{-a} \omega^{-a} \cos\left(a \frac{\pi}{2}\right) - i \cdot E_o \tau_a^{-a} \omega^{-a} \text{sen}\left(a \frac{\pi}{2}\right) \quad (\text{A4.23})$$

$$X_2 = E_o \tau_b^{-b} \omega^{-b} \cos\left(b \frac{\pi}{2}\right) - i \cdot E_o \tau_b^{-b} \omega^{-b} \text{sen}\left(b \frac{\pi}{2}\right) \quad (\text{A4.24})$$

$$X_3 = \tau_a^{-a} \omega^{-a} \cos\left(a \frac{\pi}{2}\right) - i \cdot \tau_a^{-a} \omega^{-a} \text{sen}\left(a \frac{\pi}{2}\right) \quad (\text{A4.25})$$

$$X_4 = \tau_b^{-b} \omega^{-b} \cos\left(b \frac{\pi}{2}\right) - i \cdot \tau_b^{-b} \omega^{-b} \operatorname{sen}\left(b \frac{\pi}{2}\right) \quad (\text{A4.26})$$

$$X_5 = \left(\frac{E_u}{E_o}\right) \tau_c^{-c} \omega^{-c} \cos\left(c \frac{\pi}{2}\right) - i \cdot \left(\frac{E_u}{E_o}\right) \tau_c^{-c} \omega^{-c} \operatorname{sen}\left(c \frac{\pi}{2}\right) \quad (\text{A4.27})$$

$$X_6 = \tau_a^{-a} \tau_c^{-c} \omega^{-a-c} \cos\left((a+c) \frac{\pi}{2}\right) - i \cdot \tau_a^{-a} \tau_c^{-c} \omega^{-a-c} \operatorname{sen}\left((a+c) \frac{\pi}{2}\right) \quad (\text{A4.28})$$

$$X_7 = \tau_b^{-b} \tau_c^{-c} \omega^{-b-c} \cos\left((b+c) \frac{\pi}{2}\right) - i \cdot \tau_b^{-b} \tau_c^{-c} \omega^{-b-c} \operatorname{sen}\left((b+c) \frac{\pi}{2}\right) \quad (\text{A4.29})$$

Agrupando los términos reales e imaginarios en el numerador y en el denominador de la ecuación A4.22, esta ecuación puede expresarse de la siguiente manera:

$$E^*(i\omega) = \frac{A_1 + iA_2}{A_3 + iA_4} \quad (\text{A4.30})$$

$$A_1 = E_u + E_o (\tau_a \omega)^{-a} \cos\left(a \frac{\pi}{2}\right) + E_o (\tau_b \omega)^{-b} \cos\left(b \frac{\pi}{2}\right) \quad (\text{A4.31})$$

$$A_2 = -E_o (\tau_a \omega)^{-a} \operatorname{sen}\left(a \frac{\pi}{2}\right) - E_o (\tau_b \omega)^{-b} \operatorname{sen}\left(b \frac{\pi}{2}\right) \quad (\text{A4.32})$$

$$A_3 = 1 + (\tau_a \omega)^{-a} \cos\left(a \frac{\pi}{2}\right) + (\tau_b \omega)^{-b} \cos\left(b \frac{\pi}{2}\right) + \frac{E_u}{E_o} (\tau_c \omega)^{-c} \cos\left(c \frac{\pi}{2}\right) + \quad (\text{A4.33})$$

$$\tau_a^{-a} \tau_c^{-c} (\omega)^{-a-c} \cos\left((a+c) \frac{\pi}{2}\right) + \tau_b^{-b} \tau_c^{-c} (\omega)^{-b-c} \cos\left((b+c) \frac{\pi}{2}\right)$$

$$\begin{aligned}
A_4 = & -(\tau_a \omega)^{-a} \operatorname{sen}\left(a \frac{\pi}{2}\right) - (\tau_b \omega)^{-b} \operatorname{sen}\left(b \frac{\pi}{2}\right) - \frac{E_u}{E_o} (\tau_c \omega)^{-c} \operatorname{sen}\left(c \frac{\pi}{2}\right) \\
& - \tau_a^{-a} \tau_c^{-c} (\omega)^{-a-c} \operatorname{sen}\left((a+c) \frac{\pi}{2}\right) - \tau_b^{-b} \tau_c^{-c} (\omega)^{-b-c} \operatorname{sen}\left((b+c) \frac{\pi}{2}\right)
\end{aligned} \quad (\text{A4.34})$$

Para separar la parte real e imaginaria del modulo complejo (ecuación A4.30-A4.34) es necesario multiplicar el numerador y denominador de la ecuación A4.30 por el conjugado complejo del denominador, tal como lo indica la siguiente ecuación:

$$E^*(i\omega) = \frac{A_1 + iA_2}{A_3 + iA_4} \cdot \frac{A_3 - iA_4}{A_3 - iA_4} \quad (\text{A4.35})$$

Después de efectuar las operaciones indicadas en la ecuación A4.35 quedan separadas las partes real e imañaría del modulo complejo del MZFE:

$$E^*(i\omega) = \frac{A_1 A_3 + A_2 A_4}{A_3^2 + A_4^2} + i \frac{A_2 A_3 - A_1 A_4}{A_3^2 + A_4^2} \quad (\text{A4.36})$$

Las partes real, imaginaria y factor de pérdida del modulo complejo del MZFE son según la ecuación A4.36 son:

$$E'(\omega) = \frac{A_1 A_3 + A_2 A_4}{A_3^2 + A_4^2} \quad (\text{A4.37})$$

$$E''(\omega) = \frac{A_2 A_3 - A_1 A_4}{A_3^2 + A_4^2} \quad (\text{A4.38})$$

$$\tan(\delta) = \frac{A_2 A_3 - A_1 A_4}{A_1 A_3 + A_2 A_4} \quad (\text{A4.39})$$

Las ecuaciones A4.37-A4.39 y A4.31-A4.34 son las mismas que se presentan en el capítulo 3 como las ecuaciones 3.19-3.25, para las componentes del módulo complejo del MZFE.

APENDICE 5

DEDUCCIÓN DE LA FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE TIEMPOS DE RELAJACIÓN

A5.1 Transformada de Laplace y transformada inversa de Stieltjes.

La transformada de Laplace [75,76] de una función, $L[f(t)]$, se define de la siguiente manera:

$$L[f(t)] = f(s) = \int_0^{\infty} f(t) \exp(-s)t \, dt \quad (\text{A5.1})$$

$$s = \nu + i\omega \quad (\text{A5.2})$$

La transformada de Laplace, es una convolución una función, $f(t)$, con un exponencial de argumento complejo, $\exp(s)$. La función se transforma del dominio del tiempo, t , al dominio de Laplace, s , la cual es una variable compleja (ecuación A5.2). Cuando, $\nu = 0$, en la ecuación A5.2, la transformada de Laplace coincide con la transformada de Fourier (Apéndice 1). Aunque estrictamente hablando, el límite inferior de la integral de la transformada de Laplace es menos infinito, en este caso se toma como cero ya que desde un punto de vista físico no tiene sentido hablar de tiempos negativos.

La transformada de Laplace de la derivada e integral de orden fraccional [23,24,35,36] se define de la siguiente manera:

$$L[{}_0D_t^\alpha] = s^\alpha L[f(t)] = s^\alpha f(s) \quad (\text{A5.3})$$

$$L[{}_0D_t^{-\alpha}] = s^{-\alpha} L[f(t)] = s^{-\alpha} f(s) \quad (\text{A5.4})$$

El operador diferencial fraccional en el dominio de Laplace es una multiplicación por, s^α , (ecuación A5.3) y el operador integral en el dominio de Laplace es una división por, s^α , (ecuación A5.4) ambos operadores actúan sobre la función en el dominio de Laplace, $f(s)$. La ecuación A5.4 es valida solamente para condiciones iniciales cero, que desde el punto de vista de un polímero implica cero esfuerzo y cero deformación iniciales.

La función de la distribución de tiempos de relajación de los modelos reológicos fraccionales se calcula por medio de la transformada inversa de Stieltjes [36]:

$$H(\tau) = \pm \frac{1}{\pi} \text{Im}\{Q(s), s = (1/\tau) \cdot \exp(\pm i\pi)\} \quad (\text{A5.5})$$

La transformada inversa de Stieltjes (ecuación A5.5) se aplica a la transformada de Laplace de la ecuación diferencial y/o integral del modelo reológico, $Q(s)$.

A5.2 Deducción de la función de la distribución de tiempos de relajación del MZFE.

La ecuación integro-diferencial del MZFE en el dominio del tiempo es la ecuación 3.17 del capítulo 3, la cual se repite aquí por conveniencia:

$$\sigma(t) + \tau_a^{-a} {}_0D_t^{-a} \sigma(t) + \tau_b^{-b} {}_0D_t^{-b} \sigma(t) + (E_u/E_o) \tau_c^{-c} {}_0D_t^{-c} \sigma(t) \quad (\text{A5.6})$$

$$+ \tau_a^{-a} \tau_c^{-c} {}_0D_t^{-a-c} \sigma(t) + \tau_b^{-b} \tau_c^{-c} {}_0D_t^{-b-c} \sigma(t) =$$

$$E_u \gamma(t) + E_o \tau_a^{-a} {}_0D_t^{-a} \gamma(t) + E_o \tau_b^{-b} {}_0D_t^{-b} \gamma(t)$$

Aplicando la transformada de Laplace a la ecuación integro-diferencial del MZFE, esta ecuación queda como sigue:

$$\begin{aligned} \sigma(s) + \tau_a^{-a} s^{-a} \sigma(s) + \tau_b^{-b} s^{-b} \sigma(s) + (E_u/E_o) \tau_c^{-c} s^{-c} \sigma(s) \\ + \tau_a^{-a} \tau_c^{-c} s^{-a-c} \sigma(s) + \tau_b^{-b} \tau_c^{-c} s^{-b-c} \sigma(s) = \\ E_u \gamma(s) + E_o \tau_a^{-a} s^{-a} \gamma(s) + E_o \tau_b^{-b} s^{-b} \gamma(s) \end{aligned} \quad (\text{A5.7})$$

La ecuación A5.7 es la ecuación del MZFE en el dominio de Laplace. Por medio de la siguiente ecuación, la cual es equivalente a la Ley de Hook en el dominio de Laplace se obtiene, $Q(s)$.

$$Q(s) = \frac{\sigma(s)}{\gamma(s)} \quad (\text{A5.8})$$

Aplicar la ecuación A5.8 a la ecuación A5.7 equivale a dividir la ecuación A5.6 por la deformación en el dominio de Laplace, $\gamma(s)$:

$$\begin{aligned} \frac{\sigma(s) + \tau_a^{-a} s^{-a} \sigma(s) + \tau_b^{-b} s^{-b} \sigma(s) + (E_u/E_o) \tau_c^{-c} s^{-c} \sigma(s)}{\gamma(s)} + \\ \frac{\tau_a^{-a} \tau_c^{-c} s^{-a-c} \sigma(s) + \tau_b^{-b} \tau_c^{-c} s^{-b-c} \sigma(s)}{\gamma(s)} = \\ \frac{E_u \gamma(s) + E_o \tau_a^{-a} s^{-a} \gamma(s) + E_o \tau_b^{-b} s^{-b} \gamma(s)}{\gamma(s)} \end{aligned} \quad (\text{A5.9})$$

Al efectuar la división en la ecuación A5.9 queda la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} Q(s) + \tau_a^{-a} s^{-a} Q(s) + \tau_b^{-b} s^{-b} Q(s) + (E_u/E_o) \tau_c^{-c} s^{-c} Q(s) + \\ \tau_a^{-a} \tau_c^{-c} s^{-a-c} Q(s) + \tau_b^{-b} \tau_c^{-c} s^{-b-c} Q(s) = \\ E_u + E_o \tau_a^{-a} s^{-a} + E_o \tau_b^{-b} s^{-b} \end{aligned}$$

(A5.10)

De la ecuación A5.10 se despeja, $Q(s)$:

$$Q(s) = \frac{E_u + E_o \tau_a^{-a} s^{-a} + E_o \tau_b^{-b} s^{-b}}{1 + \tau_a^{-a} s^{-a} + \tau_b^{-b} s^{-b} + (E_u/E_o) \tau_c^{-c} s^{-c} + \tau_a^{-a} \tau_c^{-c} s^{-a-c} + \tau_b^{-b} \tau_c^{-c} s^{-b-c}} \quad (\text{A5.11})$$

A la ecuación A5.11 se aplica la transformada inversa de Stieltjes (ecuación A5.5) para determinar la función de la distribución de tiempos de relajación. El primer paso es sustituir, s , en, $Q(s)$, según la ecuación A5.5:

(A5.12)

$$Q[(1/\tau)\exp(\pm i\pi)] = \frac{E_u + E_o \tau_a^{-a} [(1/\tau)\exp(\pm i\pi)]^{-a} + E_o \tau_b^{-b} [(1/\tau)\exp(\pm i\pi)]^{-b}}{1 + \tau_a^{-a} [(1/\tau)\exp(\pm i\pi)]^{-a} + \tau_b^{-b} [(1/\tau)\exp(\pm i\pi)]^{-b} + (E_u/E_o) \tau_c^{-c} [(1/\tau)\exp(\pm i\pi)]^{-c} + \tau_a^{-a} \tau_c^{-c} [(1/\tau)\exp(\pm i\pi)]^{-a-c} + \tau_b^{-b} \tau_c^{-c} [(1/\tau)\exp(\pm i\pi)]^{-b-c}}$$

En la ecuación A5.12 se aplican los exponentes, a , b , c , a las expresiones dentro de los paréntesis quedando de la siguiente manera:

(A5.13)

$$Q[(1/\tau)\exp(\pm i\pi)] = \frac{E_u + E_o (\tau_a/\tau)^{-a} \exp(\mp i a \pi) + E_o (\tau_b/\tau)^{-b} \exp(\mp i b \pi)}{1 + (\tau_a/\tau)^{-a} \exp(\mp i a \pi) + (\tau_b/\tau)^{-b} \exp(\mp i b \pi) + (E_u/E_o) (\tau_c/\tau)^{-c} \exp(\mp i c \pi) + (\tau_a/\tau)^{-a} (\tau_c/\tau)^{-c} \exp(\mp i (a+c)\pi) + (\tau_b/\tau)^{-b} (\tau_c/\tau)^{-c} \exp(\mp i (b+c)\pi)}$$

Los exponenciales complejos de la ecuación A5.13 se pueden expresar en una parte real y otra imaginaria según la siguiente identidad:

$$\exp(\mp i \alpha \pi) = \cos(\alpha \pi) \mp i \cdot \text{sen}(\alpha \pi) \quad (\text{A5.14})$$

Sustituyendo los exponenciales complejos de la ecuación A5.13 con la ecuación A5.14 la ecuación A5.13 se puede expresar como sigue:

$$Q[(1/\tau)\exp(\pm i\pi)] = \frac{E_u + W_1 + W_2}{1 + W_3 + W_4 + W_5 + W_6 + W_7}$$

(A5.15)

$$W_1 = E_o(\tau_a/\tau)^{-a} \cos(a\pi) \mp i \cdot E_o(\tau_a/\tau)^{-a} \operatorname{sen}(a\pi) \quad (\text{A5.16})$$

$$W_2 = E_o(\tau_b/\tau)^{-b} \cos(b\pi) \mp i \cdot E_o(\tau_b/\tau)^{-b} \operatorname{sen}(b\pi) \quad (\text{A5.17})$$

$$W_3 = (\tau_a/\tau)^{-a} \cos(a\pi) \mp i \cdot (\tau_a/\tau)^{-a} \operatorname{sen}(a\pi) \quad (\text{A5.18})$$

$$W_4 = (\tau_b/\tau)^{-b} \cos(b\pi) \mp i \cdot (\tau_b/\tau)^{-b} \operatorname{sen}(b\pi) \quad (\text{A5.19})$$

$$W_5 = (E_u/E_o)(\tau_c/\tau)^{-c} \cos(c\pi) \mp i \cdot (E_u/E_o)(\tau_c/\tau)^{-c} \operatorname{sen}(c\pi) \quad (\text{A5.20})$$

$$W_6 = (\tau_a/\tau)^{-a} (\tau_c/\tau)^{-c} \cos((a+c)\pi) \mp i \cdot (\tau_a/\tau)^{-a} (\tau_c/\tau)^{-c} \operatorname{sen}((a+c)\pi) \quad (\text{A5.21})$$

$$W_7 = (\tau_b/\tau)^{-b} (\tau_c/\tau)^{-c} \cos((b+c)\pi) \mp i \cdot (\tau_b/\tau)^{-b} (\tau_c/\tau)^{-c} \operatorname{sen}((b+c)\pi) \quad (\text{A5.22})$$

Seguido de esto se agrupan los términos reales e imaginarios en el numerador y en el denominador de la ecuación A5.15, la cual queda de la siguiente forma:

$$Q[(1/\tau)\exp(\pm i\pi)] = \frac{B_1 \mp iB_2}{B_3 \mp iB_4} \quad (\text{A5.23})$$

$$B_1 = E_u + E_o \left(\frac{\tau_a}{\tau}\right)^{-a} \cos(a\pi) + E_o \left(\frac{\tau_b}{\tau}\right)^{-b} \cos(b\pi) \quad (\text{A5.24})$$

$$B_2 = E_o \left(\frac{\tau_a}{\tau}\right)^{-a} \operatorname{sen}(a\pi) + E_o \left(\frac{\tau_b}{\tau}\right)^{-b} \operatorname{sen}(b\pi) \quad (\text{A5.25})$$

$$B_3 = 1 + \left(\frac{\tau_a}{\tau}\right)^{-a} \cos(a\pi) + \left(\frac{\tau_b}{\tau}\right)^{-b} \cos(b\pi) + \frac{E_u}{E_o} \left(\frac{\tau_c}{\tau}\right)^{-c} \cos(c\pi) + \left(\frac{\tau_a}{\tau}\right)^{-a} \left(\frac{\tau_c}{\tau}\right)^{-c} \cos((a+c)\pi) + \left(\frac{\tau_b}{\tau}\right)^{-b} \left(\frac{\tau_c}{\tau}\right)^{-c} \cos((b+c)\pi) \quad (\text{A5.26})$$

$$B_4 = \left(\frac{\tau_a}{\tau}\right)^{-a} \text{sen}(a\pi) + \left(\frac{\tau_b}{\tau}\right)^{-b} \text{sen}(b\pi) + \frac{E_u}{E_o} \left(\frac{\tau_c}{\tau}\right)^{-c} \text{sen}(c\pi) + \left(\frac{\tau_a}{\tau}\right)^{-a} \left(\frac{\tau_c}{\tau}\right)^{-c} \text{sen}((a+c)\pi) + \left(\frac{\tau_b}{\tau}\right)^{-b} \left(\frac{\tau_c}{\tau}\right)^{-c} \text{sen}((b+c)\pi) \quad (\text{A5.27})$$

Es necesario obtener la parte imaginaria de la ecuación A5.23 según lo indica la ecuación A5.5, para lo cual el numerador y el denominador de la ecuación A5.23 se multiplican por el conjugado complejo del denominador de la misma ecuación A5.23 según se expresa como sigue:

$$Q[(1/\tau)\exp(\pm i\pi)] = \frac{B_1 \mp iB_2}{B_3 \mp iB_4} \cdot \frac{B_3 \pm iB_4}{B_3 \pm iB_4} \quad (\text{A5.28})$$

Al efectuar las operaciones algebraicas indicadas en la ecuación A5.28 quedan separadas la parte real e imaginaria de la ecuación A5.23:

$$Q[(1/\tau)\exp(\pm i\pi)] = \frac{B_1 B_3 + B_2 B_4}{B_3^2 + B_4^2} + i \frac{\mp B_2 B_3 \pm B_1 B_4}{B_3^2 + B_4^2} \quad (\text{A5.29})$$

La ecuación A5.29 se sustituye en la definición de la transformada inversa de Stieltjes (ecuación A5.5):

$$H(\tau) = \pm \frac{1}{\pi} \text{Im} \left(\frac{B_1 B_3 + B_2 B_4}{B_3^2 + B_4^2} + i \frac{\mp B_2 B_3 \pm B_1 B_4}{B_3^2 + B_4^2} \right) \quad (\text{A5.30})$$

Se toma solamente la parte imaginaria de la expresión dentro del paréntesis de la ecuación A5.30:

$$H(\tau) = \pm \frac{1}{\pi} \left(\frac{\mp B_2 B_3 \pm B_1 B_4}{B_3^2 + B_4^2} \right) \quad (\text{A5.31})$$

Al simplificar los signos de la ecuación A5.31 queda la siguiente expresión para la función de la distribución de tiempos de relajación del MZFE:

$$H(\tau) = -\frac{1}{\pi} \left(\frac{B_2 B_3 - B_1 B_4}{B_3^2 + B_4^2} \right) \quad (\text{A5.32})$$

En la ecuación A5.32, B_1 , B_2 , B_3 , B_4 , quedan definidos por las ecuaciones A5.24 a la A5.27.

Si se compara la ecuación A5.32 con la expresión para la parte imaginaria del modulo complejo (ecuaciones 3.20, 3.22-3.25, capítulo 3), se observa que la función de la distribución de tiempos de relajación puede definirse a partir de la parte imaginaria modulo complejo sustituyendo, ω , por, $1/\tau$, y, $\pi/2$, por, π , tal como lo indica la siguiente ecuación:

$$H(\tau) = -\frac{1}{\pi} E'' \left(\omega, \text{sen} \left(\alpha \frac{\pi}{2} \right) \right) \quad (\text{A5.33})$$

$$\omega \rightarrow (1/\tau)$$

$$\pi/2 \rightarrow \pi$$

El hecho que la función de la distribución de tiempos de relajación pueda definirse de acuerdo con la ecuación A5.33 le da sustento físico a la función de la distribución de tiempos de relajación, ya que es en la parte imaginaria del modulo complejo, E'' , quien cuantifica la disipación viscosa de energía del polímero y por lo tanto es quien cuantifica el retardo del material ante la aplicación de un estímulo externo.

APENDICE 6

TERMODINÁMICA DE LOS MODELOS REOLÓGICOS

A6.1 Principios básicos de termodinámica.

La primera ley de la termodinámica establece la conservación de la energía [2,4] (ecuación A6.1):

$$dU = \delta W - \delta Q \quad (\text{A6.1})$$

La segunda ley impone una restricción sobre los procesos físicamente realizables: solamente son posibles los procesos donde la entropía se incrementa, además establece que la entropía de un sistema en equilibrio es cero (ecuación A6.2).

$$dS = \delta Q/T \geq 0 \quad (\text{A6.2})$$

Por medio de un potencial termodinámico [2,4] se impone la restricción de la segunda ley sobre la primera ley, en este caso se considera como potencial a la libre de Gibbs, válida para procesos a temperatura y presión constante (ecuación A6.3):

$$dG = dH - TdS \quad (\text{A6.3})$$

La energía libre de Gibbs (ecuación A6.3) debe ser negativa para que un proceso sea físicamente realizable, es cero para un sistema en equilibrio, y el proceso no es posible si la energía libre de Gibbs es positiva (ecuación A6.4).

$$dG \leq 0 \quad (\text{A6.4})$$

A6.2 Aplicación de principios termodinámicos a los modelos reológicos.

Para una muestra de polímero que se somete a un análisis mecánico dinámico (AMD) puede plantearse una expresión similar a la de energía libre de Gibbs asumiendo que la presión y temperatura son constantes (ecuación A6.5),

$$\psi = w - q \quad (\text{A6.5})$$

Se puede asumir la condición de temperatura constante cuando la muestra de polímero es pequeña y la deformación aplicada es uniforme y de estado estable [31]. En la ecuación A6.5, ψ , es la razón de cambio en la energía libre, w , es la razón de cambio del trabajo mecánico interno y, q , es la razón de cambio en la disipación de trabajo mecánico interno.

Para que un modelo reológico cumpla con la primera y segunda ley de la termodinámica es necesario que la energía libre sea negativa, para que esta condición se cumpla, es necesario que el modelo reológico prediga un trabajo mecánico interno positivo (ecuación A6.6).

$$w > 0 \quad (\text{A6.6})$$

La condición representada por la ecuación A6.6 es posible solamente si el modelo reológico predice una disipación de trabajo mecánico interno positiva (ecuación A6.7) [33-34].

$$q > 0 \quad (\text{A6.7})$$

Las condiciones sobre el trabajo mecánico y la disipación de energía se cumplen en el modelo reológico cuando la parte real del modulo complejo, E' , es una función positiva y creciente de la frecuencia (ecuaciones A6.8 y A6.9) y el factor de pérdida, $\tan(\delta)$, es una función positiva de la frecuencia (ecuación A6.10) [33, 34]. Cuando el modelo reológico en la frecuencia predice un comportamiento elástico, E' , no presenta crecimiento, $dE'/d\omega = 0$

$$E'(\omega) > 0 \quad (\text{A6.8})$$

$$\frac{dE'(\omega)}{d\omega} \geq 0 \quad (\text{A6.9})$$

$$\tan(\delta) > 0 \quad (\text{A6.10})$$

Los modelos reológicos en el dominio del tiempo cumplen con la compatibilidad termodinámica cuando el modulo elástico, E , es una función positiva y decreciente del tiempo (ecuación A6.11 y A6.12) [33, 34]. Si el modelo reológico en el tiempo predice un comportamiento elástico, E' , no presenta decrecimiento, $dE'/dT = 0$

$$E(t) > 0 \quad (\text{A6.11})$$

$$\frac{dE(t)}{dt} \leq 0 \quad (\text{A6.12})$$

En base a las condiciones resumidas por las ecuaciones A6.8 a la A6.12 se puede determinar la compatibilidad termodinámica de un modelo reológico ya sea clásico o fraccional en el dominio de la frecuencia o del tiempo.

APENDICE 7

RESPUESTA DEL MZFE BAJO CONDICIONES DE RELAJACIÓN DE ESFUERZOS Y DE FLUENCIA

A7.1 Definición de los ensayos de relajación y fluencia.

En este apéndice se presenta la respuesta del MZFE en los ensayos de relajación y fluencia, es decir, la respuesta del modelo en el tiempo a una deformación constante, γ_0 , o a un esfuerzo constante, σ_0 , los cuales se mantienen durante cierto intervalo de tiempo.

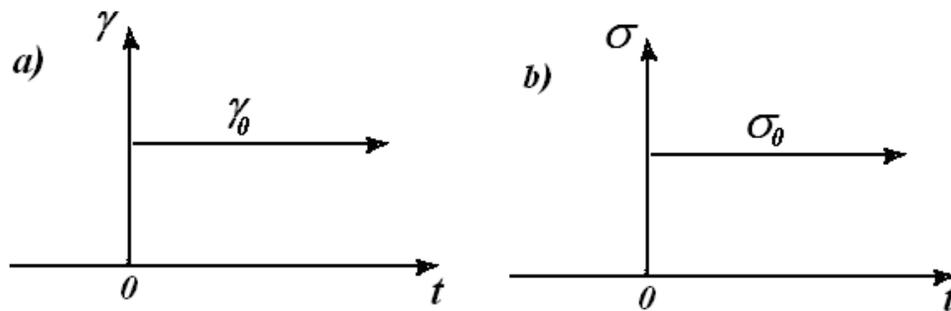


Figura A7.1 Condiciones iniciales para los ensayos de relajación de esfuerzos, a), y fluencia, b).

$$\gamma(t) = \begin{cases} 0, & t \leq 0 \\ \gamma_0, & t > 0 \end{cases} \quad (\text{A7.1})$$

$$\sigma(t) = \begin{cases} 0, & t \leq 0 \\ \sigma_o, & t > 0 \end{cases} \quad (\text{A7.2})$$

Las condiciones iniciales para el ensayo de relajación de esfuerzos se presentan gráficamente en la figura A7.1a y matemáticamente en la ecuación A7.1 y las condiciones iniciales para el ensayo de fluencia se presentan gráficamente en la figura A7.1b y matemáticamente en la ecuación A7.2.

Cabe señalar que las condiciones iniciales para relajación y fluencia se están modelando (ecuaciones A7.1 y A7.2) mediante funciones escalón [74,75] las cuales asumen que la excitación se aplica instantáneamente después de un tiempo, $t = 0$, esta alternativa es una aproximación ya que las deformaciones y los esfuerzos no pueden ser aplicados en forma instantánea.

A7.2 Consideraciones sobre los métodos de solución analíticos y numéricos.

La respuesta que se obtiene del MZFE en un ensayo de relajación de esfuerzos requiere encontrar una función (ecuación A7.4) que relacione el esfuerzo con el tiempo y con los parámetros del MZFE y que satisfaga a la ecuación del MZFE (ecuación A7.3) y a las condiciones iniciales de deformación (ecuación A7.1).

$$D_t^0 \sigma(t) + \tau_a^{-a} {}_0 D_t^{-a} \sigma(t) + \tau_b^{-b} {}_0 D_t^{-b} \sigma(t) + (E_u/E_o) \tau_c^{-c} {}_0 D_t^{-c} \sigma(t) + \tau_a^{-a} \tau_c^{-c} {}_0 D_t^{-a-c} \sigma(t) + \quad (\text{A7.3})$$

$$\tau_b^{-b} \tau_c^{-c} {}_0 D_t^{-b-c} \sigma(t) = E_u D_t^0 \gamma(t) + E_o \tau_a^{-a} {}_0 D_t^{-a} \gamma(t) + E_o \tau_b^{-b} {}_0 D_t^{-b} \gamma(t)$$

$$\sigma = f(t, \gamma_o, a, b, c, \tau_a, \tau_b, \tau_c, E_u, E_o) \quad (\text{A7.4})$$

$$\gamma = f(t, \sigma_o, a, b, c, \tau_a, \tau_b, \tau_c, E_u, E_o) \quad (\text{A7.5})$$

Por otra parte, la respuesta que se obtiene del MZFE en un ensayo de fluencia requiere encontrar una función (ecuación A7.5) que relacione la deformación con el tiempo y con los parámetros del MZFE y que satisfaga a la ecuación del MZFE (ecuación A7.3) y a las condiciones iniciales de esfuerzo (ecuación A7.2).

Los métodos de solución en el dominio del tiempo de una ecuación como la del MZFE se dividen esencialmente en analíticos y numéricos, en los métodos analíticos las ecuaciones integro-diferenciales fraccionales se resuelven mediante transformaciones como las de Laplace, Mellin y Fourier, la solución que se obtiene mediante estos métodos se basa en series infinitas de potencias. Hasta ahora muchas ecuaciones de modelos reológicos fraccionales se han resuelto mediante estos métodos [24,33-37,81,82], sin embargo la principal desventaja de estos métodos es que las soluciones fallan para tiempos cortos, $t < \tau$, y para tiempos largos, $t > \tau$, estas soluciones se pueden evaluar solamente para intervalos de tiempo alrededor del tiempo característico, τ .

De acuerdo con el ajuste del MZFE a los espectros isotérmicos experimentales del poliestireno presentados en el capítulo 5, la razón entre las magnitudes del tiempo característico del flujo y el tiempo característico largo de la transición vítrea es de varias décadas, que para este caso: $\tau_c / \tau_b \approx 10^9$. Las soluciones analíticas de modelos reológicos fraccionales desarrolladas hasta ahora fallan cuando el intervalo de tiempo analizado difiere en más de una década del tiempo característico, $t/\tau > 10^1$ [82], por esta razón no se desarrolló la solución analítica para el MZFE y se ha optado por desarrollar una solución numérica.

A7.3 Método para la solución de la ecuación del MZFE.

La solución numérica de la ecuación del MZFE se basa en la generalización de la diferencia finita de la derivada e integral clásica para las derivadas e integrales de orden fraccional según la ecuación A7.6 y A7.7.

$${}_0D_t^\alpha f(t) \approx \left[\left(\frac{t}{N} \right)^{-\alpha} \sum_{j=0}^{N-1} A_{j+1} f\left(t - j \frac{t}{N}\right) \right] \quad (\text{A7.6})$$

$$A_{j+1} = \frac{\Gamma(j-\alpha)}{\Gamma(-\alpha)\Gamma(j+1)} \quad (\text{A7.7})$$

La ecuación A7.6 es la definición Grunwald de la derivada de orden fraccional [24,26], esta misma definición es valida para la integral de orden fraccional cuando el exponente, α , es negativo. En el limite, cuando, $N = \infty$, la definición de Grunwald converge a la derivada fraccional o integral fraccional de Riemann (sección 2.6.1 del capítulo 2) para una amplia variedad de funciones [24,26].

La definición de Grunwald de los operadores fraccionales (ecuación A7.6) es una convolución discreta de una función evaluada en puntos discretos de tiempo, $f(t - j \cdot (t/N))$, con los coeficientes de Grunwald, A_{j+1} , (ecuación A7.7) los cuales son una versión discreta de la función de ley de potencia de los operadores fraccionales de Riemann (ecuaciones 2.29, capítulo 2). La interpretación física de los operadores de Grunwald es análoga a la de los operadores de Riemann (ver sección 2.6.2, capítulo 2).

Con el objetivo de desarrollar un procedimiento más general para la solución de los modelos reológicos fraccionales la definición de Grunwald se implemento según un método recientemente desarrollado en base a matrices [83]. En este método la derivada de orden fraccional de una función se expresa de la siguiente manera (ecuación A7.8).

$$\begin{array}{c}
 \text{(1)} \qquad \qquad \text{(2)} \qquad \qquad \text{(3)} \qquad \qquad \qquad \text{(4)} \qquad \qquad \qquad \text{(5)} \\
 {}_0D_t^\alpha f(t) \approx \left\{ \begin{array}{l} {}_0D_{t_0}^\alpha f(t_0) \\ {}_0D_{t_1}^\alpha f(t_1) \\ {}_0D_{t_2}^\alpha f(t_2) \\ \vdots \\ \vdots \\ {}_0D_{t_{N-1}}^\alpha f(t_{N-1}) \\ {}_0D_{t_N}^\alpha f(t_N) \end{array} \right\} = \left(\frac{t}{N} \right)^{-\alpha} \begin{bmatrix} A_0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ A_1 & A_0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ A_2 & A_1 & A_0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 & \cdots & \cdots \\ \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \cdots & \cdots \\ A_{N-1} & \ddots & \ddots & A_2 & A_1 & A_0 & 0 \\ A_N & A_{N-1} & \ddots & \ddots & A_2 & A_1 & A_0 \end{bmatrix} \left\{ \begin{array}{l} f(t_0) \\ f(t_1) \\ f(t_2) \\ \vdots \\ \vdots \\ f(t_{N-1}) \\ f(t_N) \end{array} \right\} \quad (\text{A7.8})
 \end{array}$$

La derivada fraccional de una función, A7.8 (1), se aproxima en, N , instantes de tiempo, A7.8 (2), por medio de multiplicar la matriz de coeficientes de Grunwald, A7.8 (4), con el vector de la función evaluada en, N , instantes de tiempo, A7.8 (5), y con el intervalo de tiempo elevado al exponente fraccional, A7.8 (3). En la siguiente ecuación se presenta en forma compacta la ecuación A7.8:

$${}_0D_t^\alpha f(t) \approx \left\{ {}_0D_{t_N}^\alpha f(t_N) \right\} = (t/N)^{-\alpha} [A] \{f(t_N)\} \quad (\text{A7.9})$$

Según la notación de la ecuación A7.9 la derivada de orden fraccional de una función, ${}_0D_t^\alpha f(t)$, se aproxima en, N , instantes de tiempo, $\left\{ {}_0D_{t_N}^\alpha f(t_N) \right\}$, por medio de multiplicar la matriz de coeficientes de Grunwald, $[A]$, con el vector de la función evaluada en, N , instantes de tiempo, $\{f(t_N)\}$, y con el intervalo de tiempo elevado al exponente fraccional, $(t/N)^{-\alpha}$.

De acuerdo con las ecuaciones A7.8 y A7.9 el operador diferencial fraccional en su versión discreta esta definido de la siguiente manera:

$$[{}_0D_t^\alpha] = (t/N)^{-\alpha} [A] \quad (\text{A7.10})$$

La versión discreta del operador integral fraccional es el inverso del la ecuación A7.10:

$$[{}_0D_t^{-\alpha}] = (t/N)^\alpha [A]^{-1} \quad (\text{A7.11})$$

Para obtener la solución numérica de la ecuación del MZFE, primeramente se sustituyen las derivadas e integrales del MZFE por los operadores discretos (ecuaciones A7.10 y A7.11) quedando de la siguiente manera la ecuación del MZFE:

$$\begin{aligned} & [D_t^0] \{\sigma(t_N)\} + \tau_a^{-a} [{}_0D_t^{-a}] \{\sigma(t_N)\} + \tau_b^{-b} [{}_0D_t^{-b}] \{\sigma(t_N)\} + \left(\frac{E_u}{E_o}\right) \tau_c^{-c} [{}_0D_t^{-c}] \{\sigma(t_N)\} + \\ & \tau_a^{-a} \tau_c^{-c} [{}_0D_t^{-a-c}] \{\sigma(t_N)\} + \tau_b^{-b} \tau_c^{-c} [{}_0D_t^{-b-c}] \{\sigma(t_N)\} = \\ & E_u [D_t^0] \{\gamma(t_N)\} + E_o \tau_a^{-a} [{}_0D_t^{-a}] \{\gamma(t_N)\} + E_o \tau_b^{-b} [{}_0D_t^{-b}] \{\gamma(t_N)\} \end{aligned} \quad (\text{A7.12})$$

La ecuación A7.12 representa la versión discreta de la ecuación del MZFE para, N , instantes de tiempo. El operador diferencial discreto de orden 0 es igual a la matriz identidad, $[D_t^0] = [I]$, la cual es una matriz cuadrada con 1's en la diagonal y 0's todos los demás coeficientes.

Ahora, en la ecuación discreta del MZFE (ecuación A7.12), se agrupan los operadores fraccionales que actúan sobre el esfuerzo y los operadores fraccionales que actúan sobre la deformación quedando de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} & \left[[I] + \tau_a^{-a} [{}_0D_t^{-a}] + \tau_b^{-b} [{}_0D_t^{-b}] + \left(\frac{E_u}{E_o}\right) \tau_c^{-c} [{}_0D_t^{-c}] + \tau_a^{-a} \tau_c^{-c} [{}_0D_t^{-a-c}] + \tau_b^{-b} \tau_c^{-c} [{}_0D_t^{-b-c}] \right] \{\sigma(t_N)\} = \\ & [E_u [I] + E_o \tau_a^{-a} [{}_0D_t^{-a}] + E_o \tau_b^{-b} [{}_0D_t^{-b}]] \{\gamma(t_N)\} \end{aligned} \quad (\text{A7.13})$$

Los operadores y parámetros que actúan sobre el esfuerzo pueden agruparse en una sola matriz a la igual que los operadores y parámetros que

actúan sobre la deformación de tal forma que la ecuación A7.13 puede expresarse de la siguiente manera:

$$[{}_0 E_t^\sigma] \{\sigma(t_N)\} = [{}_0 E_t^\gamma] \{\gamma(t_N)\} \quad (\text{A7.14})$$

En la ecuación A7.14 la matriz, $[{}_0 E_t^\sigma]$, representa a los operadores fraccionales y parámetros que actúan sobre el esfuerzo y, $[{}_0 E_t^\gamma]$, representa a los operadores fraccionales y parámetros que actúan sobre la deformación.

Si se despeja el esfuerzo de la ecuación A7.14, esta ecuación se puede expresar de la siguiente manera:

$$\{\sigma(t_N)\} = [{}_0 E_t] \{\gamma(t_N)\} \quad (\text{A7.15})$$

$$[{}_0 E_t] = [{}_0 E_t^\sigma]^{-1} [{}_0 E_t^\gamma] \quad (\text{A7.16})$$

Finalmente la relación deformación-esfuerzo discreta para, N , instantes de tiempo del MZFE queda representada por la ecuación A7.15. En la matriz, $[E]$, (ecuación A7.16) se agrupan todos los operadores fraccionales y parámetros de la ecuación constitutiva en su versión discreta del MZFE y es esta matriz quien define la respuesta del modelo ante el esfuerzo o la deformación, lo cual le da significado físico.

Las condiciones iniciales para relajación de esfuerzos y fluencia deben definirse en forma discreta, según las siguientes ecuaciones:

$$\{\gamma(t_N)\} = [I_N] \gamma_0 \quad (\text{A7.17})$$

$$\{\sigma(t_N)\} = [I_N] \sigma_0 \quad (\text{A7.18})$$

La ecuación A7.17 representa la condición inicial de deformación para relajación de esfuerzos y la ecuación A7.18 representa la condición inicial de esfuerzo para fluencia, ambas ecuaciones son validas para, N , instantes de tiempo. Las ecuaciones A7.17 y A7.18 se definen mediante una matriz identidad de orden, N , multiplicada por la magnitud de la deformación, γ_o , o del esfuerzo, σ_o . Las condiciones iniciales se aplican por medio de sustituir las ecuaciones A7.17 y A7.18 en la ecuación A7.15:

$$\{\sigma(t_N)\} = [{}_0E_t][I_N]\gamma_o \quad (\text{A7.19})$$

$$\{\gamma(t_N)\} = [{}_0E_t]^{-1}[I_N]\sigma_o \quad (\text{A7.20})$$

Al evaluar las ecuaciones A7.19 y A7.20 se obtiene la respuesta del MZFE en relajación de esfuerzos (ecuación A7.19) y en fluencia (ecuación A7.20).

Si en las ecuaciones A7.19 y A7.20 se consideran esfuerzos y deformaciones unitarias, $\sigma_o = 1$, y, $\gamma_o = 1$, se obtiene la respuesta del MZFE en términos del modulo de relajación, $E(t_N)$, (ecuación A7.21) y de la complianza, $J(t_N)$, (ecuación A7.22).

$$\{E(t_N)\} = [{}_0E_t][I_N](1) \quad (\text{A7.21})$$

$$\{J(t_N)\} = [{}_0E_t]^{-1}[I_N](1) \quad (\text{A7.22})$$

La solución numérica del MZFE tiende a ser menos aproximada para los instantes de tiempo iniciales t_0, t_1, \dots , la razón de esto es que en la aproximación de los operadores fraccionales en base a matrices (ecuación A7.8) el numero de los coeficientes de Grunwald es menor para los instantes de tiempo iniciales que para los instantes de tiempo finales tal como se observa en la ecuación A7.8. El error inducido por este efecto es mínimo para intervalos de tiempo relativamente cortos de alrededor de una década pero se hace muy considerable para intervalos de tiempo mayores a una década. Para minimizar

este error es necesario que las ecuaciones A7.21 y A7.22 se apliquen a intervalos de tiempo crecientes, tal como se ejemplifica a continuación para relajación de esfuerzos en términos del modulo de relajación:

$$\begin{aligned}
 \{E(0 \rightarrow 10^0 \text{ seg.})\} &= \left[{}_0 E_{10^0 \text{ seg.}} \right] [I_N] (1) \\
 \{E(0 \rightarrow 10^1 \text{ seg.})\} &= \left[{}_0 E_{10^1 \text{ seg.}} \right] [I_N] (1) \\
 &\bullet \\
 &\bullet \\
 &\bullet \\
 \{E(0 \rightarrow 10^n \text{ seg.})\} &= \left[{}_0 E_{10^n \text{ seg.}} \right] [I_N] (1)
 \end{aligned} \tag{A7.23}$$

En las ecuaciones A7.23 se indica que el modulo se evalúa a intervalos de tiempo crecientes de década en década iniciando cada intervalo desde el tiempo cero. Después de calcular el modulo para los intervalos de tiempo indicados en las ecuaciones A7.23, se toman los módulos de la ultima década de tiempo de cada uno de los intervalos, y se unen estos datos para así obtener la respuesta de relajación en todo el intervalo de tiempo considerado, tal como se indica en la siguiente ecuación donde, \cup , indica la unión de conjuntos de datos.

$$\{E(0 \rightarrow 10^n \text{ seg.})\} = \{E(0 \rightarrow 10^0 \text{ seg.})\} \cup \{E(10^0 \text{ seg.} \rightarrow 10^1 \text{ seg.})\} \cup \dots \cup \{E(10^{n-1} \text{ seg.} \rightarrow 10^n \text{ seg.})\} \tag{A7.24}$$

El mismo procedimiento descrito por las ecuaciones A7.23 y A7.24 se aplica para el cálculo de la fluencia en términos de la complianza:

$$\begin{aligned}
 \{J(0 \rightarrow 10^0 \text{ seg.})\} &= \left[{}_0 E_{10^0 \text{ seg.}} \right]^{-1} [I_N] (1) \\
 \{J(0 \rightarrow 10^1 \text{ seg.})\} &= \left[{}_0 E_{10^1 \text{ seg.}} \right]^{-1} [I_N] (1) \\
 &\bullet \\
 &\bullet \\
 &\bullet \\
 \{J(0 \rightarrow 10^n \text{ seg.})\} &= \left[{}_0 E_{10^n \text{ seg.}} \right]^{-1} [I_N] (1)
 \end{aligned} \tag{A7.25}$$

En el caso de fluencia la complianza se evalúa a intervalos de tiempo crecientes de década en década, iniciando cada intervalo desde el tiempo cero (ecuaciones A7.25), posteriormente se toma la complianza de la última década de tiempo de cada intervalo de tiempo de las ecuaciones A7.25 y se unen estos datos de complianza para así obtener la respuesta de fluencia para todo el intervalo de tiempo considerado tal como se expone en la siguiente ecuación:

$$\{J(0 \rightarrow 10^n \text{ seg.})\} = \{J(0 \rightarrow 10^0 \text{ seg.})\} \cup \{J(10^0 \text{ seg.} \rightarrow 10^1 \text{ seg.})\} \cup \dots \cup \{J(10^{n-1} \text{ seg.} \rightarrow 10^n \text{ seg.})\} \quad (\text{A7.26})$$

A7.4 Resultados del MZFE en relajación de esfuerzos y fluencia.

Aplicando el procedimiento descrito en la sección A7.3 ha sido posible obtener la respuesta del MZFE para el ensayo de relajación de esfuerzos en términos del módulo de relajación (figuras A7.2 y A7.3) y para el ensayo de fluencia en términos de la complianza (figura A7.4 y A7.5).

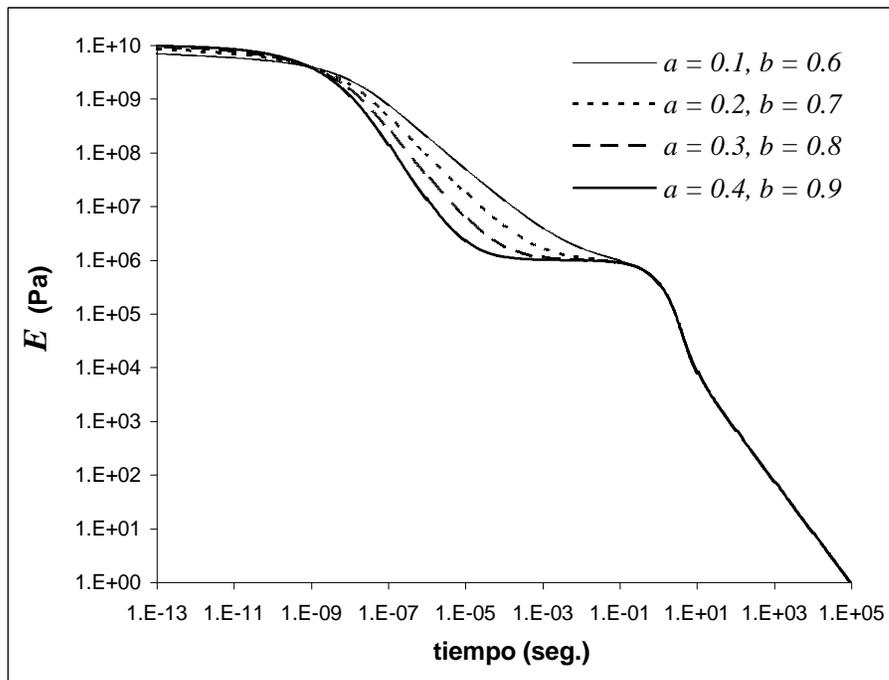


Figura A7.2 MZFE en relajación de esfuerzos al variar los ordenes, a , y , b , para, $c = 0.95$, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-9}$ s, $\tau_c = 1$ s, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa.

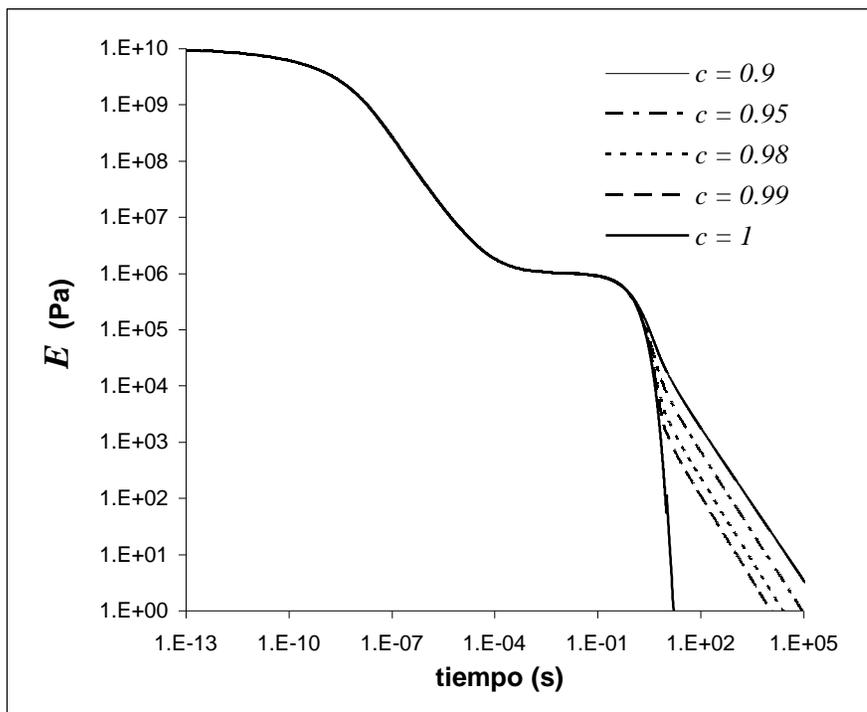


Figura A7.3. MZFE en relajación de esfuerzos al variar el orden, c , para: $a = 0.3$, $b = 0.8$, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-9}$ s, $\tau_c = 1$ s, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, y , $E_o = 1 \times 10^6$ Pa.

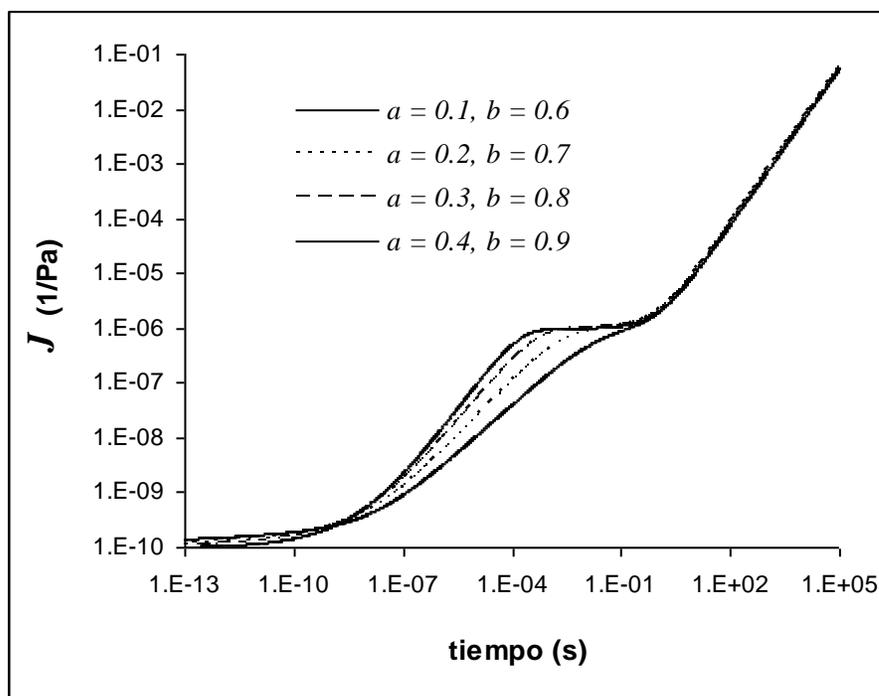


Figura A7.4. MZFE en fluencia al variar los ordenes, a , y , b , para: $c = 0.95$, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-9}$ s, $\tau_c = 1$ s, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, y , $E_o = 1 \times 10^6$ Pa.

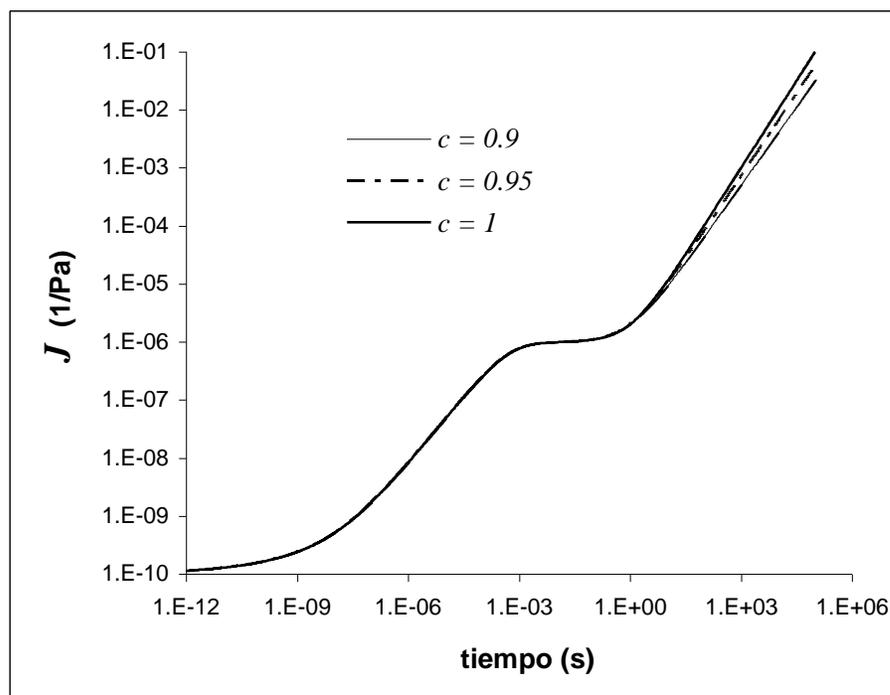


Figura A7.5. MZFE en fluencia al variar el orden, c , para $a = 0.3$, $b = 0.8$, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b = 5 \times 10^{-9}$ s, $\tau_c = 1$ s, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa y $E_o = 1 \times 10^6$ Pa.

El MZFE en relajación de esfuerzos (figuras A7.2 y A7.3) y fluencia (figuras A7.4 y A7.5) muestra los cuatro comportamientos reológicos de un polímero amorfo: la elasticidad vítrea, la transición vítrea, la elasticidad cauchotica y el flujo. Tanto en relajación de esfuerzos así como en fluencia los comportamientos elásticos se muestran como intervalos de tiempo donde la variación del esfuerzo o de la deformación con el tiempo es mínima, la transición vítrea se muestra como una caída del modulo de relajación o un crecimiento de la complianza entre la elasticidad vítrea y la elasticidad cauchotica, el flujo se muestra como una reducción del modulo elástico con el tiempo o un crecimiento con el tiempo de la complianza.

Al igual que en el MZFE en el ensayo dinámico (AMD) ya sea isotérmico o isócrono (ver capítulo 6), en el MZFE en el dominio del tiempo (relajación y fluencia) los ordenes fraccionales, a , y , b , tienen efecto en el rango de tiempo donde se presenta la transición vítrea (figuras A7.2 y A7.4) y el orden fraccional, c , tiene efecto principalmente en el rango de tiempo donde se presenta el flujo (figuras A7.3 y A7.5).

Asimismo los efectos de variar los ordenes fraccionales en el MZFE en el tiempo concuerdan con los efectos de variar los ordenes fraccionales en el MZFE en ensayo dinámico (AMD) isotérmico e isócrono: cuando los ordenes fraccionales, a , y , b , se acercan al 0 la respuesta en la transición vítrea es mas elástica y tiende a desaparecer la elasticidad cauchotica y a darse un paso mas directo de la transición vítrea al flujo (figuras A7.2 y A7.4) y cuando los ordenes fraccionales, a , y , b , se acercan al 1 la transición vítrea es mas viscosa y es mas definido el efecto de la elasticidad cauchotica (figuras A7.2 y A7.4), en el caso de flujo, cuando el orden fraccional, c , es menor a 1 el MZFE predice un flujo de tipo no-newtoniano (figuras A7.3 y A7.5), y cuando el orden fraccional, c , es igual a 1 el MZFE predice un flujo de tipo newtoniano.

A7.5 Comparación del MZFE en el dominio del tiempo con espectros experimentales.

Con el objetivo de validar la solución desarrollada para el MZFE en el dominio del tiempo se hace una comparación del espectro teórico el MZFE en fluencia con un espectro experimental de un polímero amorfo, el cual se obtuvo de la estos referencia 5. Los datos experimentales de fluencia son de poliestireno a una temperatura de referencia de 100°C y se comparan con el MZFE en la figura A7.6. En la tabla A7.1 se presentan los parámetros del MZFE que se utilizaron para la comparación con el espectro experimental de fluencia.

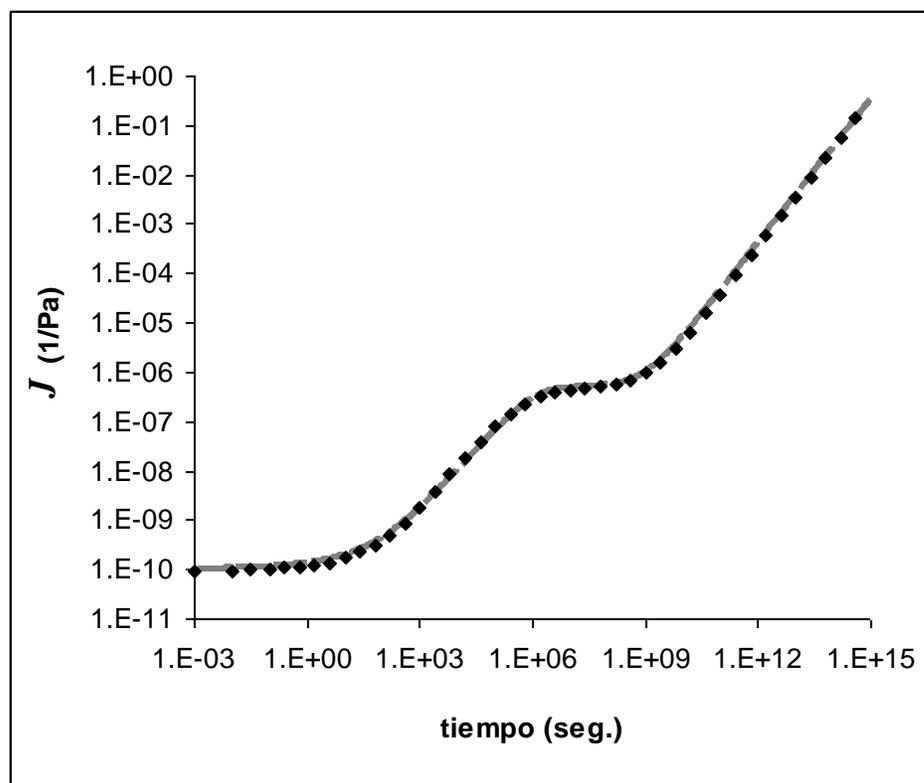


Figura A7.7 Comparación de complianza del MZFE (línea gris) con la complianza del poliestireno (puntos negros).

Tabla A7.1 Parámetros utilizados en la comparación del MZFE en fluencia con datos experimentales.

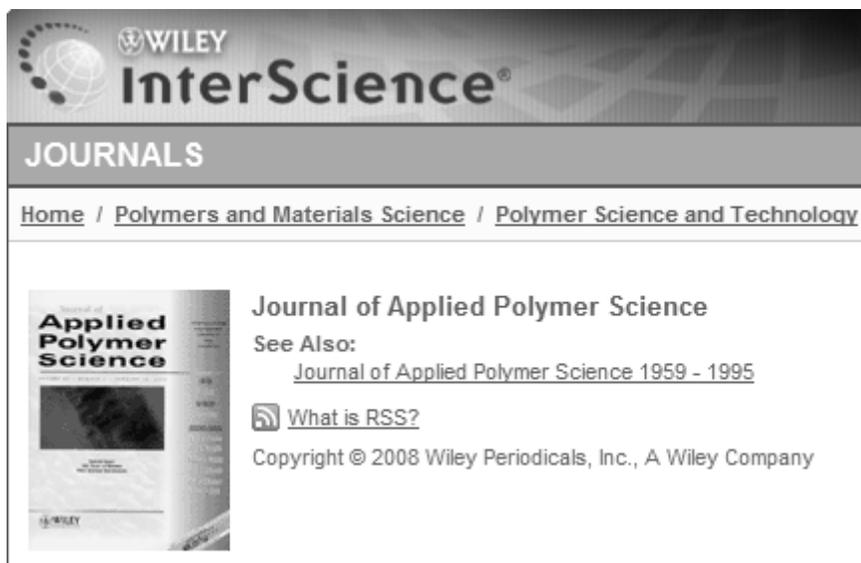
parámetro	magnitud
a	0.33
b	0.85
c	0.97
τ_a (seg.)	40
τ_b (seg.)	50
τ_c (seg.)	1×10^9
E_u (Pa)	1×10^{10}
E_o (Pa)	2×10^6
σ_o (Pa)	1

El MZFE en fluencia muestra buena concordancia con los datos experimentales desde la elasticidad vítrea hasta el flujo (figuras A7.6). Los ordenes fraccionales y tiempos característicos del MZFE en relajación de esfuerzos y fluencia también cumplen con las relaciones expresadas en las ecuaciones 5.1 y 5.2 del capítulo 5 las cuales también se cumplen para el MZFE en análisis mecánico dinámico isotérmico e isócrono. Estas relaciones indican que en el MZFE en relajación de esfuerzos y fluencia también se puede considerar a los ordenes fraccionales como una medida relativa de la movilidad molecular en polímeros amorfos de acuerdo con lo expuesto en la tabla 5.4 del capítulo 5.

APENDICE 8

PRESENTACIONES EN ARTICULOS Y CONGRESOS

A8.1 Publicaciones en revistas internacionales:



The image is a screenshot of the Wiley InterScience website. At the top, there is a navigation bar with the Wiley logo and the text "WILEY InterScience®". Below this, a grey bar contains the word "JOURNALS". Underneath, a breadcrumb trail reads "Home / Polymers and Materials Science / Polymer Science and Technology". The main content area features a thumbnail of the "Journal of Applied Polymer Science" cover on the left. To the right of the thumbnail, the text reads "Journal of Applied Polymer Science", followed by "See Also:" and a link to "Journal of Applied Polymer Science 1959 - 1995". Below this is a link with an RSS icon that says "What is RSS?". At the bottom of the page, the copyright notice "Copyright © 2008 Wiley Periodicals, Inc., A Wiley Company" is visible.

Application of fractional calculus to the modeling of the complex rheological behavior of polymers: From the glass transition to flow behavior. I. The theoretical model

M. E. Reyes-Melo*, V.A. González-González, C.A. Guerrero-Salazar, F. García-Cavazos, U. Ortiz-Méndez

Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, Avenida Universidad Sin/Número, Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León 66450, México

email: M. E. Reyes-Melo (mreyes@gama.fime.uanl.mx)

*Correspondence to M. E. Reyes-Melo, Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, Avenida Universidad Sin/Número, Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León 66450, México

Funded by:

Programa de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica, Universidad Autónoma de Nuevo León

Keywords

amorphous • glass transition • modeling • modulus • rheology

Abstract

A model based on the concept of fractional calculus is proposed for the description of the dynamic elastic modulus ($E^* = E' + iE''$, where E^* is the complex modulus, E' is the storage modulus, or real part of the complex modulus, and E'' is the loss modulus, or imaginary part of the complex modulus) under isothermal and isochronal conditions for amorphous polymers, including both the glass transition process and the flow behavior. The differential equations obtained for this model, which we call the extended fractional Zener model (EFZM), have differential and/or integral operators of fractional order between 0 and 1. The application of the Fourier transform to the fractional equation of the EFZM, the association of their parameters to the relaxation times of the cooperative or noncooperative molecular movements of polymer chains, and the isothermal and isochronal diagrams of E' and $\tan(\delta) = E''/E'$ were evaluated. These theoretical diagrams were typical curves that clearly showed the glass-transition (α -relaxation) and flow behavior. The EFZM will enable us to analyze the complex rheological behavior of amorphous polymers. © 2008 Wiley Periodicals, Inc. J Appl Polym Sci, 2008

A8.2 Publicaciones en revistas nacionales:

Ingenierías

Revista de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León

Aplicación del cálculo fraccional a la reología de materiales poliméricos

Felipe R. García Cavazos, Martín E. Reyes Melo,
Virgilio A. González González, Carlos A. Guerrero Salazar,
Antonio García Loera

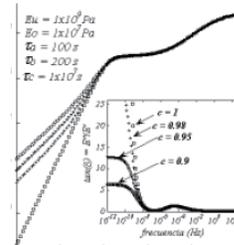
Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales, FIME-UANL
mreyes@gama.fime.uanl.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se propone un modelo reológico a base de elementos mecánicos fraccionarios denominados "spring-pots". El modelo propuesto es un Modelo de Zener Fraccional Extendido, MZFE, que describe el comportamiento reológico de materiales poliméricos amorfos en un amplio intervalo de frecuencias que abarcan desde el estado vítreo hasta la frecuencia donde el polímero presenta propiedades de flujo. A partir del MZFE se construyen diagramas teóricos de la parte real (E') y de la parte imaginaria (E'') del módulo complejo, $E^* = E' + iE''$, así como también de $\tan(\delta) = E''/E'$. Los diagramas teóricos son validados comparándolos con datos experimentales de un polímero amorfo (poliestireno). Lo anterior nos permitió aportar algunas ideas acerca de la movilidad molecular que se asocia a la variación que presentan E' y $\tan(\delta)$ en función de la frecuencia.

PALABRAS CLAVE

Polímeros, reología, transición vítrea, flujo, modelación, cálculo fraccional.



A8.3 Presentaciones en congresos internacionales:



Application of Fractional Calculus to Modelling the Mechanical Manifestation of Viscoelasticity in Polymeric Materials

F. García-Cavazos, M.E. Reyes-Melo, C. Guerrero-Salazar, V. González-González, A. García-Loera

Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León

Avenida Universidad S/N Ciudad Universitaria, C.P. 66450, Apartado Postal 076
 Suc. "F" San Nicolás de los Garza, N.L., México
 E-mail: mreyes@gama.fime.uanl.mx

The viscoelasticity is manifested by relaxation phenomena in polymers. An alternative to study these phenomena is by experimental measurements of a mechanical property, like complex modulus, measured by Dynamical Mechanical Analysis. These experimental results must be interpreted using a mathematical model. The Mechanical Fractional Model is a powerful tool to describe the relaxation phenomena of polymers in a very large temperature range, from sub-vitreous temperature to slightly greater temperature to glass transition temperature (T_g). In this work we proposed to extend the Mechanical Fractional Model for modelling the viscoelastic behaviour in a greater temperature range in order to describe also the melt behaviour of polymer materials. From this new Extended Mechanical Fractional Model (EMFM) we have computed the real and imaginary parts of the complex modulus. The fractional parameters of the Model are associated to nature cooperative or not cooperative of molecular motions of polymer chains. Keywords: Fractional calculus, viscoelasticity, polymers, modelling

Received: 17 April 2007; Accepted: 3 October 2007

A8.4 Presentaciones en congresos nacionales:



XVII Escuela Nacional de Optimización y Análisis Numérico
Gómez Palacio, Durango, del 22 al 27 de abril del 2007

Modelamiento de propiedades reológicas de materiales poliméricos en un amplio intervalo de temperatura mediante operadores integrales y diferenciales de orden no entero.

Tesista: Ing. Felipe García.

Asesor: Dr. Edgar Reyes-Melo

Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Programa Doctoral en Ingeniería de los Materiales.

La viscoelásticidad en los polímeros se manifiesta a través de fenómenos de relajación. Una alternativa para estudiar estos fenómenos es por medio de la medición experimental de una propiedad mecánica, como por ejemplo el modulo complejo, estimado por medio del Análisis Mecánico Dinámico. Los espectros experimentales del modulo complejo deben interpretarse apoyándose en un modelo matemático. En trabajos recientes se ha propuesto modificar el modelo clásico de Zener por medio de operadores diferenciales o integrales de orden no entero, con la finalidad de describir de una manera más precisa las propiedades mecánicas de los polímeros. De tal manera que el Modelo de Zener Fraccional es una poderosa herramienta que describe los fenómenos de relajación de los polímeros en un amplio intervalo de temperatura, desde la temperatura subvítrea hasta una temperatura ligeramente mayor a la temperatura de transición vítrea (T_g). En el presente trabajo se pretende extender el Modelo de Zener Fraccional para describir el comportamiento viscoelástico en un intervalo de temperatura mayor que describa también el comportamiento en flujo de los materiales poliméricos. A partir de este Modelo de Zener Fraccional Extendido (MZFE) hemos podido calcular la parte real e imaginaria del modulo complejo. Los parámetros fraccionarios del modelo están asociados a la naturaleza cooperativa o no cooperativa de los movimientos moleculares de las cadenas poliméricas.



APLICACIÓN DEL CÁLCULO FRACCIONAL A LA REOLOGÍA DE MATERIALES POLIMÉRICOS

F. García Cavazos¹, E. Reyes Melo^{1*}, V. González González¹, C. Guerrero Salazar¹, A. García Loera¹

¹*Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica. Universidad Autónoma de Nuevo León. Avenida Universidad S/N, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L. C.P. 66450 México. *mreyes@gama.fime.uanl.mx*

Resumen.- En el presente trabajo se propone un modelo reológico utilizando como base elementos fraccionarios mecánicos denominados "spring-pots". Este nuevo modelo fraccionario denominado "Modelo de Zener Modificado Extendido, MZME, describe el comportamiento reológico de materiales poliméricos en un amplio intervalo de frecuencias que abarcan desde el estado vítreo hasta la frecuencia donde el polímero presenta propiedades de flujo. A partir del MZME se construyen diagramas teóricos de la parte real (E') y de la parte imaginaria (E'') del módulo complejo, $E^* = E' + iE''$, así como también de $\tan(\delta) = E''/E'$. Los diagramas teóricos son validados comparándolos con datos experimentales para un determinado polímero. Lo anterior nos permitió aportar algunas ideas acerca de la movilidad molecular que se asocia a la variación que presentan E' y $\tan(\delta)$ en función de la frecuencia.

Palabras clave: Polímeros, reología, modelación, cálculo fraccional.

Abstract.- In this work we proposed a rheological model using mechanical fractional elements named "spring-pots". This fractional model, named "Extended Zener Modified Model", EZMM, describes the rheological behaviour of polymers in a very large frequency range, from sub-vitreous behaviour to frequency in which the polymer reaches the flow behaviour. From EZMM we computed theoretical spectra of the real part (E') and imaginary (E'') parts of complex modulus, $E^* = E' + iE''$, in addition $\tan(\delta) = E''/E'$ also was computed. To valid the EZMM the theoretical results were compared with experimental data and we have associated the frequency dependence of both E' and $\tan(\delta)$ to molecular mobility of polymer chains.

NOMENCLATURA

a, b, c – ordenes fraccionales de las derivadas e integrales de los modelos reológicos.

A – matriz de coeficientes de Grunwald.

A_1, A_2, A_3, A_4 – componentes de las ecuaciones de la parte real e imaginaria del modulo complejo del MZF y del MZFE.

A_{j+1} – coeficientes de Grunwald.

B_1, B_2, B_3, B_4 – componentes de la ecuación de la distribución de tiempos de relajación del MZFE.

\cos – función coseno.

dG – diferencial exacta de energía libre de Gibbs.

dU – diferencial exacta de energía interna.

$d/d\omega$ – derivada de primer orden respecto a la frecuencia angular.

D_t^{-1} – integral de primer orden respecto a, t .

E – modulo elástico.

E_o – modulo elástico relajado.

E_u – modulo elástico no relajado.

${}_0E_t$ – matriz de elasticidad del MZFE.

${}_0E_t^\sigma$ – matriz de esfuerzo del MZFE.

${}_0E_t^\gamma$ – matriz de deformación del MZFE.

E^* – modulo elástico complejo.

E' – parte real del modulo elástico complejo.

E'' – parte imaginaria del modulo elástico complejo.

exp – función exponencial.

f – frecuencia en Hertz.

\mathfrak{F} – transformada de Fourier.

G – energía libre de Gibbs.

G^* – modulo elástico complejo en corte.

h – constante de Plank.

Hz – Hertz.

H – distribución de tiempos de relajación.

$h_{-\alpha}$ – función de potencia de la derivada e integral de orden fraccional.

i – número imaginario.

I – matriz identidad.

Im – parte imaginaria.

j – puntos de evaluación de la función en la integral clásica.

j – puntos de evaluación de la definición de Grunwald de la derivada o integral de orden fraccional.

J – complianza o módulo de fluencia.

k – proporcionalidad elevada a cierta potencia.

k_B – constante de Boltzmann.

L – transformada de Laplace.

lim – límite.

\ln – logaritmo base natural.

\log_{10} – logaritmo base 10.

n – orden entero de la integral.

n – número de etapas en la construcción del conjunto de Cantor.

N – total de puntos de evaluación de la definición de Grunwald de la derivada o integral de orden fraccional.

P – probabilidad de cambiar el estado termodinámico.

Pa – Pascal.

q – razón de cambio en la disipación de trabajo mecánico interno.

Q_1, Q_2, Q_3 – velocidades de enfriamiento.

$Q(s)$ – transformada de Laplace de ecuación de modelo reológico.

s – variable de Laplace.

s – segundos.

seg. – segundos.

sen – función seno.

S_c – entropía configuracional sin cooperatividad.

S_z – entropía configuracional con cooperatividad.

t – tiempo.

t – largo inicial de la barra del conjunto de Cantor.

t' – cambio de variable.

t' – instante de tempo.

t_N – instantes de tiempo.

\tan – función tangente.

$\tan(\delta)$ – factor de pérdida

T – temperatura absoluta.

T_g – temperatura de transición vítrea.

T_g', T_g'', T_g''' – temperaturas de transición vítrea a diferentes velocidades de enfriamiento.

T_m – temperatura de fusión.

T_o – temperatura a la cual, z , tienden a infinito.

T^* – temperatura a la cual, $z = 1$.

u – variable de integración en la función gamma.

U – máxima energía almacenada por ciclo.

V – volumen.

w – razón de cambio de trabajo mecánico interno.

X – variable termodinámica de configuración.

X_1 – estado termodinámico 1.

X_2 – estado termodinámico 2.

$X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7$ – componentes del modulo complejo en la separación de las partes real e imaginaria.

z – numero de conformeros que se mueven cooperativamente.

α – exponentes de modelo reológico empírico.

α – orden fraccional de la derivada e integral.

γ – deformación.

γ_a – deformación del spring-pot de orden, a .

γ_A – deformación del amortiguador.

γ_b – deformación del spring-pot de orden, b .

γ_c – deformación del spring-pot de orden, c .

γ_o – amplitud de deformación, deformación constante.

γ_R – deformación del resorte.

γ_{Ro} – deformación del resorte de modulo elástico, E_o .

γ_{Ru} – deformación del resorte de modulo elástico, $E_u - E_o$.

γ_{MZF} – deformación del MZF.

γ_T – deformación total.

ε – fracción de fragmento retirado en cada etapa de la construcción del conjunto de Cantor.

η – viscosidad.

ν – parte real de la variable de Laplace.

τ – tiempo de característico, tiempo de relajación.

τ_a – tiempo característico del spring-pot de orden a .

τ_b – tiempo característico del spring-pot de orden b .

τ_c – tiempo característico del spring-pot de orden c .

τ_{cop} – tiempo de relajación con cooperatividad.

τ_{elem} – tiempo de relajación elemental.

τ_o – factor preexponencial.

τ_p – tiempo de respuesta del resorte y del amortiguador en paralelo en el modelo de Burgers.

τ_s – tiempo de respuesta del resorte y del amortiguador en serie en el modelo de Burgers.

Ψ -- razón de cambio en la energía libre.

β – exponente de modelo reológico empírico.

δ – ángulo de desfaseamiento.

δQ – diferencial inexacta de calor.

δS – diferencial exacta de entropía.

δW – diferencial inexacta de trabajo.

π – número pi.

σ – esfuerzo.

σ_A – esfuerzo en el amortiguador.

σ_o – amplitud de esfuerzo.

σ_o – esfuerzo constante.

σ_R – esfuerzo en el resorte.

σ_T – esfuerzo total.

ω – frecuencia angular.

ω_o – frecuencia angular constante.

Γ – función gamma.

Φ – concentración del estado gauche.

ΔE – energía de activación del movimiento elemental.

ΔG – diferencia de energía libre de Gibbs.

ΔH – diferencia de entalpía.

ΔH – entalpía de activación.

ΔU – máxima energía disipada por ciclo.

ΔS – diferencia de entropía.

ΔS – entropía de activación.

Δt – intervalo de tiempo.

$\Delta \Gamma$ – diferencia de energía entre los estados gauche y trans.

Ω – número de estados activos posibles.

SIMBOLOGÍA

d/dt – derivada de primer orden respecto a, t .

D_t^1 – derivada de primer orden respecto a, t .

\int_0^t – integral de primer orden respecto a, t .

D_t^{-1} – integral de primer orden respecto a, t .

$*$ – operación de convolución.

\rightarrow – tiende a.

\rightarrow – sustitución.

\propto – proporcionalidad.

Σ – sumatoria.

$[]$ – matriz cuadrada.

$[]^{-1}$ – matriz cuadrada inversa.

$\{ \}$ – vector.

\cup – unión de conjuntos de datos.

RESUMEN AUTOBIOGRAFICO

Felipe Raymundo García Cavazos. Nacido el 4 de Mayo de 1980 en la ciudad de Monterrey, N.L., Hijo del Sr. Mario Antonio García Rodríguez y la Sra. Maria Concepción Cavazos de García. Inicio sus estudios de educación media superior en 1995 en la Universidad Autónoma de Nuevo León en la Preparatoria No.15 Unidad Florida, finalizándolos en 1997. En el año de 1999 inicio sus estudios de educación superior en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) de la Universidad Autónoma de Nuevo León, mismos que concluyo en Junio de 2004, a partir de Enero de 2004 comenzó a prestar su servicio social en el Programa Doctoral de Ingeniería de Materiales de la FIME como colaborador del Dr. Juan Antonio Aguilar Garib en la simulación por elemento finito de procesos de transferencia de calor. En Mayo de 2005 obtuvo el grado de Ingeniero Mecánico Electricista en la FIME por medio de la tesis "Análisis del Calentamiento de un Material Semiconductor Mediante Microondas". Continúo con estudios de Postgrado en el Programa Doctoral de Ingeniería de Materiales de la FIME a partir de Enero de 2005 donde llevo a cabo la Tesis: "Modelación de Propiedades Reológicas de Materiales Poliméricos Aplicando el Cálculo Fraccional" la cual presento en abril de 2008. Desde junio de 2007 a la fecha presta sus servicios en la empresa Voltrak, S.A de C.V, en el departamento de Estudios Especiales, efectuando estudios de corto circuito y coordinación de protecciones.

INDICE

RESUMEN 1

CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN.....13

CAPITULO 2 ANTECEDENTES18

2.1 Aspectos generales de los polímeros.	18
2.2 Caracterización del comportamiento reológico de polímeros amorfos.	26
2.2.1 El Análisis Mecánico Dinámico (AMD).	26
2.2.2 Espectros dinámicos de los polímeros amorfos.	28
2.3 Modelos empíricos que describen un fenómeno de relajación.	32
2.4 Linealidad de los modelos reológicos.	35
2.5 Modelos reológicos clásicos.	35
2.6 Modelos reológicos fraccionales.	45
2.6.1 Cálculo fraccional.	45
2.6.2 Interpretación física.	47
2.6.3 El elemento reológico fraccional: el 'spring-pot'.	50
2.6.4 Modelos reológicos fraccionales basados en el spring-pot.	55
2.6.4.1 Modelo de Maxwell Fraccional.	55
2.6.4.2 Modelo de Voigt-Kelvin Fraccional.	58
2.6.4.3 Modelo de Zener Fraccional (MZFE).	60
2.7 Interpretación molecular de los espectros del módulo complejo.	67
2.7.1 Movilidad molecular no-cooperativa y cooperativa.	67
2.7.2 Modelo de dos sitios.	68
2.7.3 Modelo de cooperatividad de Matsuoka.	71

CAPITULO 3 DESARROLLO DE UN MODELO FRACCIONAL QUE

DESCRIBE LA TRANSICIÓN VÍTREA Y EL COMPORTAMIENTO

DEL FLUJO DE POLÍMEROS AMORFOS75

3.1 Desarrollo del Modelo de Zener Fraccional Extendido (MZFE).	76
3.2 Modelo de Zener Fraccional Extendido (MZFE), espectros en función de la temperatura.	90

CAPITULO 4 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS A PARTIR DEL

MODELO FRACCIONAL95

4.1 Efecto de los órdenes fraccionales del MZFE relacionados con la transición vítrea.	96
---	----

4.2. Efecto de los órdenes fraccionales del MZFE en el flujo.	105
CAPITULO 5 COMPARACIÓN DE RESULTADOS TEÓRICOS CON RESULTADOS EXPERIMENTALES	110
5.1 Análisis bajo condiciones isotérmicas.	111
5.2 Estimación de los espectros de, E' , γ , $\tan(\delta)$, bajo condiciones isócronas.	122
CAPITULO 6 LA FUNCIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE TIEMPOS DE RELAJACIÓN.....	128
6.1 Desarrollo de la función de distribución de tiempos de relajación.....	128
6.2 Efecto de variar los órdenes fraccionales del MZFE en la función de distribución de los tiempos de relajación.....	134
CAPITULO 7 CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	140
7.1 Conclusiones.....	140
7.2 Trabajo futuro.	141
REFERENCIAS	143
LISTA DE FIGURAS	150
LISTA DE TABLAS	158
APENDICE 1 TRANSFORMADA DE FOURIER Y SU APLICACIÓN A MODELOS REOLÓGICOS.....	159
APENDICE 2 ECUACIONES DE LOS MODELOS REOLÓGICOS CLÁSICOS Y FRACCIONALES	167
APENDICE 3 DEDUCCIÓN DE LA ECUACIÓN DEL PARÁMTERO, Z, EN EL MODELO DE COOPERATIVIDAD	175
APENDICE 4 DEDUCCIÓN DE LAS ECUACIONES DEL MZFE.....	178
APENDICE 5 DEDUCCIÓN DE LA FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE TIEMPOS DE RELAJACIÓN	189
APENDICE 6 TERMODINÁMICA DE LOS MODELOS REOLÓGICOS.....	196
APENDICE 7 RESPUESTA DEL MZFE BAJO CONDICIONES DE RELAJACIÓN DE ESFUERZOS Y DE FLUENCIA	200
APENDICE 8 PRESENTACIONES EN ARTICULOS	215
Y CONGRESOS.....	215
NOMENCLATURA	221

SIMBOLOGÍA	230
RESUMEN AUTOBIOGRAFICO	232