



Modelo fraccional que describe el comportamiento reológico de materiales poliméricos amorfos

MARTÍN ÉDGAR REYES MELO***, FELIPE GARCÍA CAVAZOS**

El modelado de las propiedades reológicas de materiales poliméricos es fundamental en el análisis de la relación estructura-propiedades reológicas de estos materiales. La reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de los materiales. En el caso de los polímeros, su reología es muy compleja y, en general, las propiedades reológicas son viscoelásticas,^{1,3,5,7} es decir, son función del tiempo. Como consecuencia de su viscoelasticidad, los polímeros requieren de cierto tiempo para responder a la acción de una fuerza externa, a lo anterior se le denomina fenómeno de relajación.^{2,4,8,9} A nivel molecular, los fenómenos de relajación se asocian a diversos tipos de movilidad molecular de las entidades químicas que conforman las unidades repetitivas de las cadenas poliméricas.^{1, 13}

Una alternativa para estudiar estos fenómenos de relajación, en lo particular, y el comportamiento reológico, en lo general, es el análisis de mediciones experimentales de alguna propiedad reológica, por ejemplo, el módulo elástico complejo, $E^* = E' + iE''$. Las mediciones experimen-

tales de E' y E'' se obtienen mediante el análisis mecánico dinámico (AMD),^{1,5,7} y para su interpretación se recurre al apoyo de un modelo matemático. Para tal efecto, los modelos reológicos clásicos que suelen utilizarse son arreglos de resortes (Ley de Hooke) y amortiguadores (Ley de Newton de los líquidos viscosos puros). Con estos modelos clásicos sólo pueden describirse de manera cualitativa las curvas experimentales de E^* .^{1,7} En este trabajo de investigación se desarrolla un modelo reológico basado en la derivada e integral de orden no entero. Este nuevo modelo describe de manera más precisa el comportamiento reológico de polímeros amorfos, y toma en cuenta tanto la transición vítrea como el comportamiento del flujo. Lo anterior es de suma importancia para los diversos procesos de transformación de estos materiales: extrusión, inyección, moldeo, etc.

* Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología CIIDIT-UANL.

** Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales, FIME-UANL.

Aplicación del cálculo fraccional a la reología

Las derivadas e integrales de orden no entero son una generalización de las derivadas e integrales clásicas, y pueden calcularse a partir de la fórmula de Cauchy (ecuación 1), para una integral iterada n veces, o de orden n :

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

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

En la ecuación 1, el factorial es función del orden de integración y toma solamente valores enteros, este factorial puede generalizarse a valores no enteros de n , por medio de la función gama, Γ :

$$(n-1)! \rightarrow \Gamma(\alpha) = \int_0^\infty \exp(-u) \cdot u^{\alpha-1} du \quad (2)$$

Al sustituir el factorial en la fórmula de Cauchy por la función gama, y restringiendo el valor de α , entre 0 y 1, se obtiene una integral de orden fraccional entre 0 y 1:

$$(n-1)! \rightarrow \Gamma(\alpha) = \int_0^\infty \exp(-u) \cdot u^{\alpha-1} du \quad (3)$$

Al aplicar la derivada clásica de orden 1, a la integral fraccional de orden $1 - \alpha$, se obtiene la derivada de orden fraccional entre 0 y 1:

$${}_0D_t^\alpha f(t) = D_t^1 \int_0^t \frac{(t-t')^{-\alpha}}{\Gamma(1-\alpha)} f(t') dt' \quad (4)$$

$0 < \alpha < 1$

Las ecuaciones 3 y 4 son la versión de Riemann de las integrales y derivadas fraccionarias, con las que se ha definido en trabajos anteriores un nuevo elemento reológico denominado *spring-pot*.^{10,14} El *spring-pot* se utilizará para construir nuestro nuevo modelo, el cual se fundamenta en adicio-

narle en serie al modelo de zener Fraccional otro *spring-pot*, tal y como se describe a continuación, y se genera el nuevo modelo que denominaremos modelo de Zener fraccional extendido.

El modelo de Zener fraccional extendido (MZFE)

En trabajos anteriores se ha modificado la configuración del modelo clásico de Zener al reemplazar al amortiguador por un *spring-pot*.^{8,14} El esquema del modelo de Zener modificado con un *spring-pot* se muestra en la figura 1. En este esquema, σ_1 es el esfuerzo en la rama del *spring-pot*, y el resorte ensamblado en serie σ_2 es el esfuerzo en el otro resorte; γ_{sp} es la deformación del *spring-pot*; E_u y γ_u son el módulo elástico y la deformación del resorte en serie con el *spring-pot*; E_o y γ_o son el módulo elástico y la deformación del otro resorte. Finalmente, τ es el tiempo característico del modelo, y a es el orden fraccional del *spring-pot*. A partir de la ecuación diferencial del modelo de la figura 1 (ecuación 5), se deduce el módulo complejo (ecuación 6) al aplicar la transformada de Fourier a la ecuación 5.

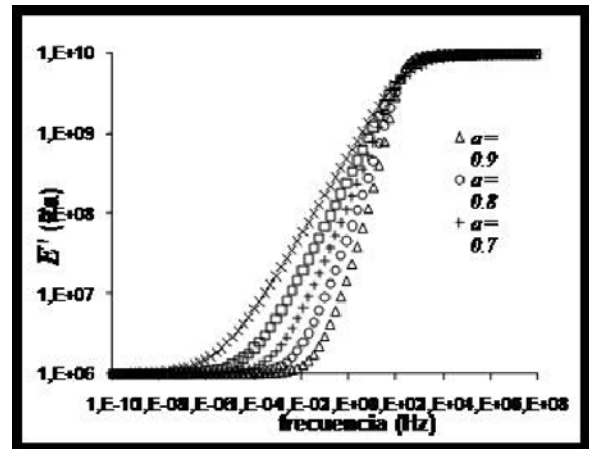


Fig. 2. Espectro isotérmico de E' , del MZF con un *spring-pot* al variar el orden a , $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^9$ Pa, $\tau = 1 \times 10^{-3}$ s.

$$\sigma + \tau^{-a} {}_0 D_t^{-a} \sigma = E_u \gamma + E_o \tau^{-a} {}_0 D_t^{-a} \gamma \quad (5)$$

$$E^*(i\omega) = \frac{E_u + E_o (i\tau\omega)^{-a}}{1 + (i\tau\omega)^{-a}} \quad (6)$$

A partir de la ecuación 6 se pueden obtener las ecuaciones de E' y E'' , por motivos de espacio estas ecuaciones no se muestran aquí. En la figura 2 y 3 se muestran los espectros isotérmicos de E' y $\tan(\delta) = \frac{E''}{E'}$ para el modelo de la figura 1.

Los espectros teóricos de la figuras 2 y 3 son muy similares a los espectros que describen la transición vítrea de un polímero amorfo, una variación importante de E' , la cual se asocia con un valor máximo de $\tan(\delta)$.

Cuando el valor del orden fraccionario del *spring-pot* es igual a la unidad, los espectros de E' y $\tan(d)$ corresponden a los del modelo clásico de Zener. El resultado más importante de estos diagramas es que la forma de las curvas, tanto para E' como para $\tan(\delta)$, se pueden modificar al variar el orden fraccionario del *spring-pot*. Sin embargo, estos resultados no describen las típicas curvas asimétricas de la transición vítrea, y no describen el flujo de los polímeros, razón por

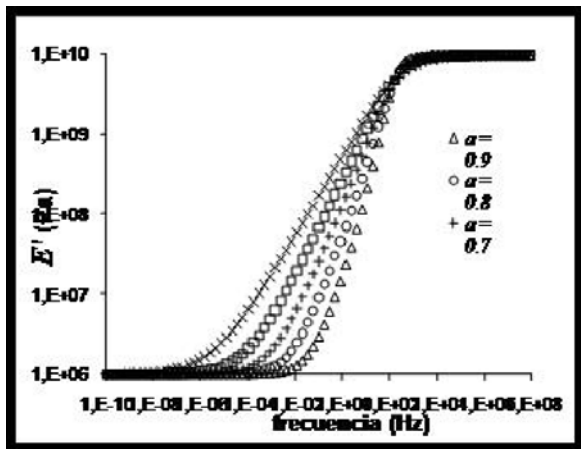


Fig. 2. Espectro isotérmico de E' , del MZF con un *spring-pot* al variar el orden a , $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^9$ Pa, $t = 1 \times 10^{-3}$ s.

la cual este modelo será nuevamente modificado con la finalidad de poder describir de manera correcta la transición vítrea y el flujo del polímero.

Nuestro modelo resultante (modelo de Zener fraccional extendido-MZFE) resulta de modificar el MZF, con la finalidad de modelar tanto la transición vítrea como el comportamiento de flujo del polímero. La figura 4 muestra el arreglo que corresponde al MZFE, en el cual se observan dos

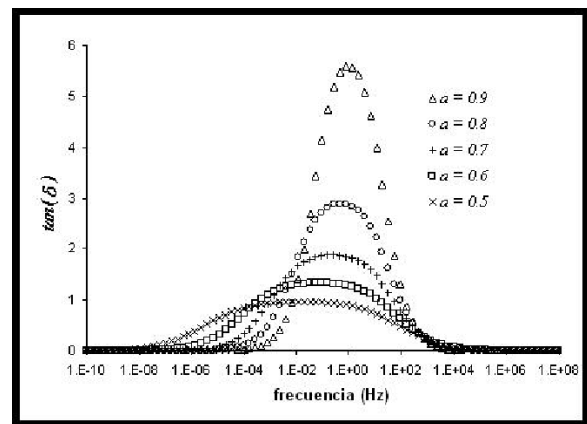


Fig. 3. Espectro isotérmico de $\tan(\delta)$, del MZF con un *spring-pot*, al variar el orden a , para $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^9$ Pa, $t = 1$ s.

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 las curvas asimétricas de la transición vítrea, y el *spring-pot* de orden c deberá describir el comportamiento del flujo.

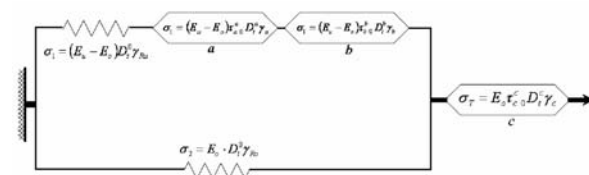


Fig. 4 Modelo de Zener fraccional extendido (MZFE).

La ecuación 7 es la diferencial que relaciona la deformación y el esfuerzo para el MZFE, donde g y t_c son la deformación y tiempo característico del *spring-pot* de orden c .

$$\sigma + \tau_a^{-a} D_t^{-a} \sigma + \tau_b^{-b} D_t^{-b} \sigma + (E_u/E_o) \tau_c^{-c} D_t^{-c} \sigma + \tau_a^{-a} \tau_c^{-c} D_t^{-a-c} \sigma + \tau_b^{-b} \tau_c^{-c} D_t^{-b-c} \sigma = E_u \gamma + E_o \tau_a^{-a} D_t^{-a} \gamma + E_o \tau_b^{-b} D_t^{-b} \gamma \quad (7)$$

Al aplicar la transformación de Fourier a la ecuación 7 se obtiene la expresión analítica del módulo elástico complejo, en función de la frecuencia angular.

$$E^*(i\omega) = \frac{E_u + E_o \tau_a^{-a} (i\omega)^{-a} + E_o \tau_b^{-b} (i\omega)^{-b}}{1 + \tau_a^{-a} (i\omega)^{-a} + \tau_b^{-b} (i\omega)^{-b} + \frac{E_u}{E_o} \tau_c^{-c} (i\omega)^{-c} + \tau_a^{-a} \tau_c^{-c} (i\omega)^{-a-c} + \tau_b^{-b} \tau_c^{-c} (i\omega)^{-b-c}} \quad (8)$$

A partir de la ecuación 8 se obtienen la parte real (ecuación 9), la parte imaginaria (ecuación 10) del módulo complejo y el factor de pérdida (ecuación 11):

$$E'(\omega) = \frac{A_1 A_3 + A_2 A_4}{A_3^2 + A_4^2} \quad (9)$$

$$E''(\omega) = \frac{A_2 A_3 - A_1 A_4}{A_3^2 + A_4^2} \quad (10)$$

$$\tan(\delta) = \frac{A_2 A_3 - A_1 A_4}{A_1 A_3 + A_2 A_4} \quad (11)$$

En las ecuaciones 9, 10 y 11, A_1, A_2, A_3 y A_4 , quedan definidas de la siguiente manera:

$$A_1 = E_u + E_o (\tau_a \omega)^{-a} \cos\left(a \frac{\pi}{2}\right) + E_o (\tau_b \omega)^{-b} \cos\left(b \frac{\pi}{2}\right) \quad (12)$$

$$A_2 = -E_o (\tau_a \omega)^{-a} \text{sen}\left(a \frac{\pi}{2}\right) - E_o (\tau_b \omega)^{-b} \text{sen}\left(b \frac{\pi}{2}\right) \quad (13)$$

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

$$A_4 = -(\tau_a \omega)^{-a} \text{sen}\left(a \frac{\pi}{2}\right) - (\tau_b \omega)^{-b} \text{sen}\left(b \frac{\pi}{2}\right) - \frac{E_u}{E_o} (\tau_c \omega)^{-c} \text{sen}\left(c \frac{\pi}{2}\right) - \tau_a^{-a} \tau_c^{-c} (\omega)^{-a-c} \text{sen}\left((a+c) \frac{\pi}{2}\right) - \tau_b^{-b} \tau_c^{-c} (\omega)^{-b-c} \text{sen}\left((b+c) \frac{\pi}{2}\right) \quad (15)$$

A continuación se presentan los resultados teóricos obtenidos, considerando condiciones isotérmicas, es decir, E' y $\tan(\delta)$ en función de la frecuencia. En las figuras 5 y 6 se muestran dichos espectros isotérmicos de E' y $\tan(\delta)$. En estos espectros se logran identificar claramente, tanto, la transición vítrea como al comportamiento del flujo. La transición vítrea se manifiesta como una disminución de E' cuando la frecuencia disminuye, 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.

Un aspecto importante a recalcar en los espectros de las figuras 5 y 6 es que se presentan dos regiones en las cuales E' es prácticamente independiente de la frecuencia, y corresponde a valores muy cercanos a cero en el espectro de $\tan(\delta)$. Una de estas regiones se manifiesta cuando $E' \sim E_u$, y se observa a altas frecuencias, mayores al intervalo en el que se observa la transición vítrea, este valor casi constante de E' puede con-

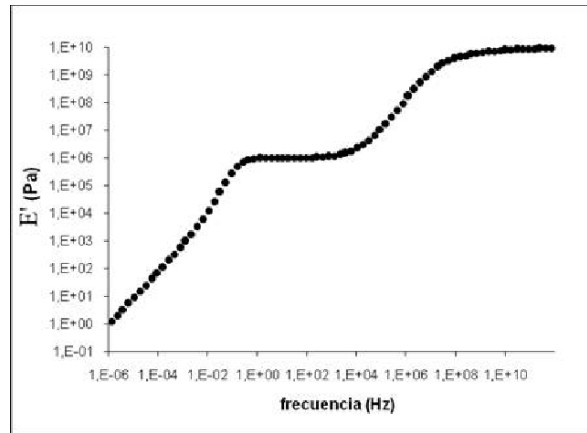


Fig. 5. Espectro isotérmico de E' , del MZFE para $a = 0.3$, $b = 0.9$, $\gamma = 0.95$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b = 1 \times 10^{-8}$ s, $\tau_c = 1$ s.

siderarse como una manifestación elástica del comportamiento vítreo del polímero. La otra región se percibe 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 conoce a este comportamiento como cauchótico.

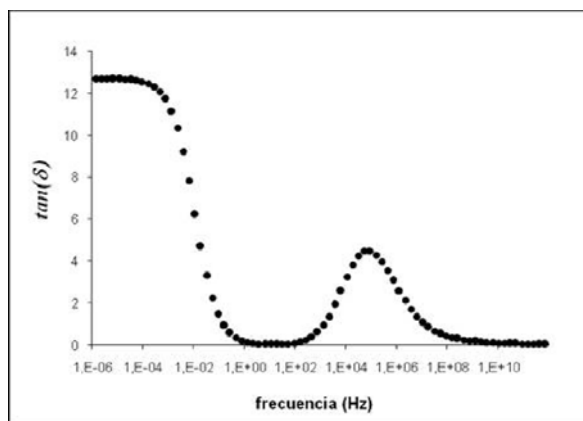


Fig. 6. Espectro isotérmico de $\tan(\delta)$, del MZFE para $a = 0.3$, $b = 0.9$, y $c = 0.95$, $E_u = 1 \times 10^{10}$ Pa, $E_o = 1 \times 10^6$ Pa, $\tau_a = 1 \times 10^{-9}$ s, $\tau_b = 1 \times 10^{-8}$ s, $\tau_c = 1$ s.

Comparación entre resultados teóricos y experimentales

Con el objetivo de dar validez al modelo desarrollado, se compararon los resultados teóricos obtenidos con resultados experimentales extraídos de la bibliografía, para materiales poliméricos amorfos, cuyos espectros experimentales muestran los dos fenómenos estudiados en este trabajo: la transición vítrea y el comportamiento del flujo. Los resultados experimentales utilizados corresponden a un poliestireno atáctico.⁵

Las figuras 7 y 8 muestran que el MZFE predice de manera correcta los resultados experimentales antes mencionados. Los parámetros del MZFE utilizados para obtener las curvas teóricas de las figuras 7 y 8 se presentan en la tabla I.

Tabla I. Parámetros del MZFE isotérmico para la comparación con los espectros experimentales del poliestireno.

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

Tal y como se puede constatar en las figuras 7 y 8, el MZFE es capaz de describir los espectros isotérmicos del poliestireno, desde la transición vítrea hasta el flujo. En general, hay una coincidencia aceptable entre los espectros teóricos y los experimentales. 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 a los que se asocian a la transición vítrea. Esto indica que los órdenes fraccionales pueden considerarse como una medida relativa de movilidad molecular en polímeros.

En el intervalo de frecuencias que corresponden a la transición vítrea, la forma de las curvas, tanto para $\tan(\delta)$ como E' , se definen por el orden fraccional, $a=0.33$, este valor es el más cercano a cero (en comparación con b y c), y en el polímero se asocia a un comportamiento macroscópico del *spring-pot*, que es más cercano al de un sólido elástico ideal, el cual se relaciona con movimientos moleculares muy localizados. El orden fraccional b define la forma de las curvas teóricas también en la transición vítrea, pero a valores de frecuencias más bajas, con respecto a las frecuencias donde el parámetro a define la forma de las curvas. En este caso, la magnitud de b es más próxima a 1, lo que implica que el com-

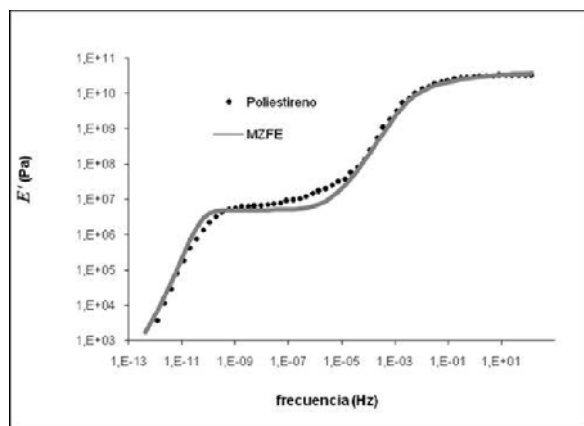


Fig. 7. Comparación de E' , isotérmica del poliestireno y del MZFE, según los parámetros de la tabla I.

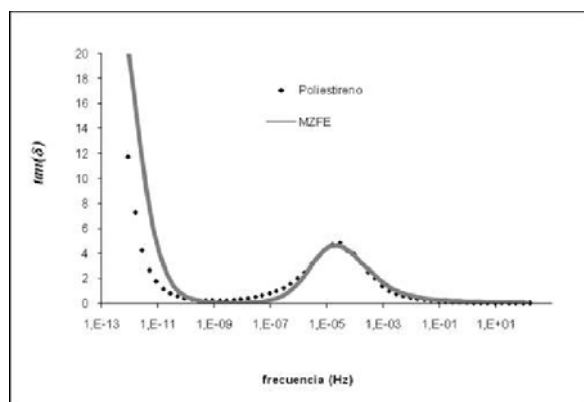


Fig. 8. Comparación de $\tan(\delta)$, isotérmica del poliestireno y del MZFE, según los parámetros de la tabla I.

portamiento macroscópico es más cercano al de un amortiguador, el cual corresponde a líquido viscoso puro. Este comportamiento se asocia a los movimientos conformacionales de largo alcance en la transición vítrea. Finalmente, el orden fraccional c es el valor más cercano a 1, modela el comportamiento en flujo, y se relaciona con el deslizamiento de las cadenas poliméricas, unas con respecto a otras, y que dan origen al comportamiento reológico del polímero en forma de flujo.

Las magnitudes de los tiempos característicos, t_a y t_b , pueden asociarse a los tiempos característicos de las cadenas poliméricas, en los movimientos conformacionales de gran escala, durante la transición vítrea. El tiempo característico t_c , el cual

se relaciona al flujo, puede asociarse a un tiempo característico que requieren las cadenas poliméricas para deslizarse unas sobre otras cuando el flujo se manifiesta en el polímero.

Conclusiones

Por medio de la derivada e integral de orden fraccional fue posible desarrollar un modelo MZFE, que describe el comportamiento reológico de un polímero amorfo en la transición vítrea y en el flujo, en términos del análisis mecánico dinámico.

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

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

Resumen

En este trabajo se presenta un modelo reológico fraccional, el cual describe de manera precisa el módulo elástico complejo de polímeros amorfos. Toma en cuenta tanto a la transición vítrea como el comportamiento del flujo. Lo anterior es de suma importancia para los diversos procesos de transformación a los que pueden ser sometidos estos materiales.

Palabras clave: Reología, Polímeros amorfos, Cálculo fraccional.

Abstract

In this work a rheologic fractional model was developed, which describes in a precise manner the elastic complex modulus for amorphous polymers, taking into account the glass transition and flow of these materials. This is very important for the various transformation processes in the polymer industry.

Keywords: Rheology, Amorphous polymers, Fractional calculus.

Referencias

1. Alcoutlabi M., Martínez-Vega J.J.; Modeling of the viscoelastic behavior of amorphous polymers by the differential and integration fractional method: the relaxation spectrum $H(\tau)$. *Polymer*, 2003, Vol. 44, No. 23, pp. 7199-7208.
2. Reyes-Melo E., Martínez-Vega J., Guerrero-Salazar C., Ortiz-Méndez, U. On the modelling of the dynamic-elastic modulus in polymer materials under isochronal conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, Vol. 94, pp. 657-670.
3. Heymans N. Constitutive equations for polymer viscoelasticity derived from hierarchical models in cases of failure of time-temperature superposition. *Signal Processing*, 2003, Vol. 83, No. 11, pp. 2345-2357.
4. Lakshmikanthama V., Vatsala A.S.; "Basic theory of fractional differential equations. *Nonlinear Analysis: Theory, Methods & Applications*, 2008, Vol. 69, No. 8, pp. 2677-2682.
5. Cafagna D. Past and Present - Fractional Calculus: A mathematical tool from the past for present engineers. *IEEE Industrial Electronics Magazine*, 2007, Vol. 1, No. 2, pp. 35-40.
6. Kaczorek T. Fractional positive continuous time linear systems and their reachability. *Int. J. Appl. Math. Comput. Sci.*, 2008, Vol. 18, No. 2, pp. 223-228.
7. Sierociuk D., Dzieliński A. Fractional Kalman filter algorithm for the states, parameters and order of fractional system estimation. *Int. J. Appl. Math. Comput. Sci.*, 2006, Vol. 16, No. 1, pp.129-140.
8. Sierociuk D., Dzieliński A. Estimation and control of discrete fractional order states-space systems. *Proceedings of SPIE-The international Society for Optical Engineering*, 2006, Volume 6159 II, Article Number 61593N.
9. Reyes-Melo M.E., González-González V.A., Guerrero Salazar C.A., García Cavazos F., Ortiz-Méndez U. Application of Fractional Calculus to the Modeling of the Complex Rheological Behavior of Polymers: From the Glass Transition to Flow Behavior. I. The theoretical Mode. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, Vol. 108, pp. 731-737.
10. Reyes-Melo M.E., Martínez-Vega, J.J., Guerrero-Salazar C.A., Ortiz-Méndez, U. Mechanical and Dielectric Relaxation Phenomena of Poly(ethylene-2,6-naphthalene dicarboxylate) by Fractional Calculus Approach. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, Vol. 102, pp. 3354-3368.
11. Reyes-Melo M.E., Martínez-Vega J.J., Guerrero-Salazar C.A., Ortiz-Méndez, U. Modelling of relaxation phenomena in organic dielectric materials. Application of differential and integral operators of fractional order. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2004, Vol. 6, No. 3, pp. 1037-1043.
12. Reyes Melo M.E., Guerrero Salazar C.A., Ortiz-Méndez, U., Martínez-Vega J.J. Aplicación del cálculo fraccional en el modelado de la viscoelasticidad en polímeros. Parte I. Manifestación mecánica de la viscoelasticidad. *Ingenierías*, abril-junio 2005, Vol. VIII, No. 27, pp. 7-15.
13. Reyes Melo M.E., Guerrero Salazar C.A., Ortiz-Méndez, U., Martínez-Vega J.J. Aplicación del cálculo fraccional en el modelado de la viscoelasticidad en polímeros. Parte II. Manifestación dieléctrica de la viscoelasticidad. *Ingenierías*, julio-septiembre 2005, Vol. VIII, No. 28, pp. 47-55.
14. Reyes-Melo M.E., Garza-Navarro M.A., González-González V.A., Guerrero-Salazar C.A., Martínez-Vega J., Ortiz-Méndez, U. Application of fractional calculus to the modeling of the complex magnetic susceptibility for polymeric-magnetic nanocomposites dispersed into a liquid". *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, Vol. 112, pp.1943-1948.

Recibido: 16 de agosto de 2009

Aceptado: 10 de septiembre de 2009