

Aplicación del cálculo fraccional en el modelado de la viscoelasticidad en polímeros

Parte II: Manifestación dieléctrica de la viscoelasticidad

Martín Edgar Reyes Melo, Carlos Alberto Guerrero Salazar, Ubaldo Ortiz Méndez

DIMAT FIME-UANL

Pedro de Alba S/N, San Nicolás de los Garza 66451, Nuevo León México.

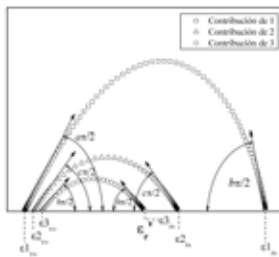
cguerrer@ccr.dsi.uanl.mx

Juan Jorge Martínez Vega

Laboratoire de Génie Électrique de Toulouse. Université Paul Sabatier

118, route de Narbonne 31062, Toulouse Cedex 4 France.

juan.martinez@lget.ups-tlse.fr



RESUMEN

La manifestación viscoelástica dieléctrica de los polímeros implica un almacenamiento y disipación parcial de la energía cuando se aplica un estímulo eléctrico a dichos materiales. A nivel molecular la disipación parcial de energía (fenómeno de relajación) está asociada a diversos tipos de movimientos de segmentos dipolares presentes en las cadenas poliméricas, lo que se traduce en variaciones importantes de sus propiedades macroscópicas, como la permitividad relativa, ϵ_r .

En este trabajo presentaremos el modelado de la permitividad relativa compleja (ϵ_r^*) de los materiales poliméricos. En dicho análisis se modificó el modelo clásico de Debye sustituyendo la resistencia eléctrica por un nuevo elemento fraccional eléctrico denominado “cap-resistor”, cuya ecuación constitutiva relaciona el voltaje aplicado con la carga eléctrica, por medio de un operador diferencial de orden fraccionario entre 0 y 1. Para la validación de dicho Modelo Fraccional Dieléctrico (MFD), fueron comparadas las predicciones teóricas con resultados experimentales de un polímero importante a nivel industrial; el Polinaftalato de etilen glicol o PEN.

PALABRAS CLAVE

Cálculo fraccional, viscoelasticidad, relajaciones dieléctricas, PEN.

ABSTRACT

The dielectric viscoelasticity of polymers is a simultaneous storage and dissipation of energy under an electric stress applied. At a molecular level, the partial energy dissipation (dielectric relaxation phenomenon) is

associated to several types of molecular motions of polymer chains. These molecular movements are manifested as important variations of the polymer macroscopic properties, as for example the complex permittivity, ϵ_r^* .

In the second part of this work the aim is the modeling of the complex permittivity, which represents the dielectric manifestation of the polymer viscoelasticity. The Dielectric Fractional Model is based on the concepts of differential and integral operators of arbitrary order (fractional calculus). With these fractional operators we have modified the classical Debye Model changing electric resistances for a new fractional element named "cap-resistor" to obtain a better description of the viscoelasticity than the classical models having differential equations of integer order. For the validation of this dielectric Fractional Model (DFM), theoretical predictions with experimental results of a polymeric material (PEN) were compared.

KEYWORDS

Fractional calculus, viscoelasticity, dielectric relaxations, PEN.

INTRODUCCIÓN

El comportamiento viscoelástico de los polímeros es producto de su compleja estructura semicristalina. Bajo la aplicación de un esfuerzo (mecánico, eléctrico, o térmico, entre otros) la parte amorfa presenta movilidad molecular relacionada con fenómenos de relajación, los cuales se definen como los ajustes de un sistema a nuevas condiciones de equilibrio, cuando una variable externa se modifica. Los movimientos moleculares se traducen en variaciones importantes de las propiedades macroscópicas de los polímeros. Es evidente, entonces, la importancia del estudio de la movilidad molecular en estos materiales y una vía es el modelado de algunas de sus propiedades macroscópicas, como por ejemplo, el módulo elástico complejo (E^*) y la permitividad relativa compleja (ϵ_r^*). Dichas propiedades se miden a partir de un análisis dinámico, en el cual el estímulo (mecánico o eléctrico) se aplica de una manera periódica sinusoidal.¹⁻³

En la Parte I de este trabajo⁴ se presentó el desarrollo del Modelo Fraccional Mecánico (MFM)

para la representación del $E^* = E' + iE''$. En ese caso se utilizaron nuevos elementos reológicos denominados "spring-pots". La ecuación constitutiva para un "spring-pot" define la relación esfuerzo-deformación bajo el marco del cálculo fraccional. Con el MFM, se obtuvieron espectros de las partes real (E') e imaginaria (E'') de E^* , que predicen de manera correcta la manifestación mecánica de la viscoelásticidad del Politereftalato de etilen glicol o PET. Dichos espectros de $E'(T)$ y de $E''(T)$ son producto de 3 tipos de movilidad molecular en un intervalo de temperatura entre -150 y 150°C .

En esta segunda parte presentaremos una extensión del MFM a las propiedades dieléctricas de los polímeros. Es decir, bajo el mismo marco del cálculo fraccional obtener un Modelo Fraccional Dieléctrico (MFD) para la representación de la ϵ_r^* en un amplio intervalo de frecuencias y temperaturas. Las mediciones de la ϵ_r^* se obtienen a partir del Analizador Dieléctrico Dinámico (ADD), cuyo principio de funcionamiento se esquematiza en la figura 1. En esta técnica, el polímero es sometido a una tensión eléctrica periódica de tipo sinusoidal (producida por el generador) a una frecuencia de pulsación angular, $\omega = 2\pi f$, en donde f es la frecuencia en Hertz. La corriente compleja, I^* , que atraviesa la película polimérica se convierte en un voltaje con la ayuda de una resistencia eléctrica, R , y con la ayuda de 2 voltímetros se miden los voltajes complejos V_1^* y V_2^* , de tal manera que la impedancia compleja Z^* se calcula con la ecuación de la figura 1.

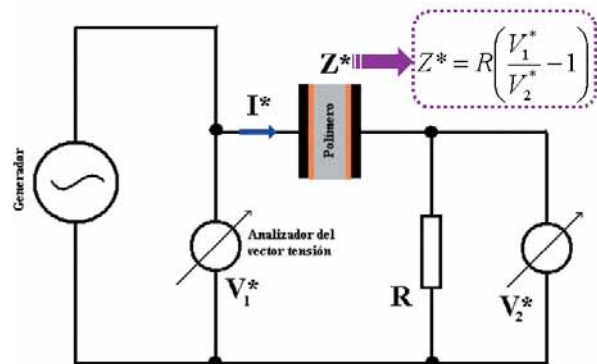


Fig. 1. Esquema del analizador dieléctrico dinámico.

Debido a la viscoelasticidad del polímero, el voltaje y la corriente tienen un ángulo de desfase, θ , lo que permite expresar dichas variables como números complejos, ver figura 2.

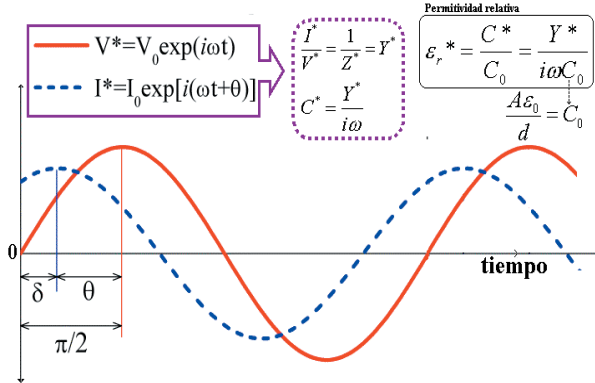


Fig. 2. Cálculo de ϵ_r^* , en donde $\delta = \frac{\pi}{2} - \theta$ es el factor de pérdida, A es el área de los electrodos (fig.1), d es el espesor de la película polimérica y ϵ_0 es la permitividad del vacío.

Entonces, la permitividad relativa también se puede expresar como un número complejo ($\epsilon_r^* = \epsilon_r' - i\epsilon_r''$). La parte real (ϵ_r') está asociada al almacenamiento de energía y la parte imaginaria (ϵ_r'') traduce la disipación de la misma. Las mediciones experimentales se pueden efectuar de dos maneras:

1. A temperatura constante, se obtienen los espectros de ϵ_r' y de ϵ_r'' en función de la frecuencia (condiciones isotérmicas)
2. A una frecuencia constante, se obtienen los espectros de ϵ_r' y de ϵ_r'' en función de la temperatura (condiciones isócronas).

Consecuentemente, el modelo que se necesita para describir la manifestación dieléctrica de la viscoelasticidad debe ser capaz de predecir el comportamiento en función de la frecuencia y en función de la temperatura. Cabe hacer mención que los espectros experimentales en función de la temperatura se obtienen con menor dificultad que los espectros en función de la frecuencia.

Los modelos que tradicionalmente se utilizan como una primera aproximación para el análisis de la ϵ_r^* son ecuaciones con operadores diferenciales e integrales de orden entero.⁵ Dichos modelos se

pueden representar a través de circuitos eléctricos análogos a base de elementos eléctricos simples: resistencias y condensadores, los cuales no pueden predecir de manera precisa los espectros de ϵ_r' y de ϵ_r'' de los sistemas poliméricos.

El objetivo de este trabajo es el desarrollo del MFD para la representación de los tres fenómenos de relajación dieléctrica que caracterizan a los materiales poliméricos que son de amplia utilización en la industria eléctrica y electrónica, tal es el caso del Polinaftalato de etilen glicol o PEN. La validación del modelo propuesto se efectuó comparando las predicciones teóricas con los resultados experimentales para el PEN obtenidos a partir del ADD.

Tal y como el PET, el PEN es un polímero termoplástico semicristalino que pertenece a la familia de los poliésteres, pero el PEN presenta dos anillos aromáticos en su unidad repetitiva, ver figura 3. El grupo naftalato del PEN es mucho más rígido que el grupo tereftalato del PET, lo que le confiere al PEN mejores propiedades⁶ térmicas, mecánicas y de barrera a los gases. El PEN presenta un punto de fusión $T_m \approx 267^\circ C$ el cual es $10^\circ C$ más elevado que el T_m del PET. La T_g es de $122^\circ C$ lo que representa $50^\circ C$ por encima de la T_g del PET. Con respecto a la barrera a los gases, la permeabilidad al oxígeno es una quinta parte de la del PET.

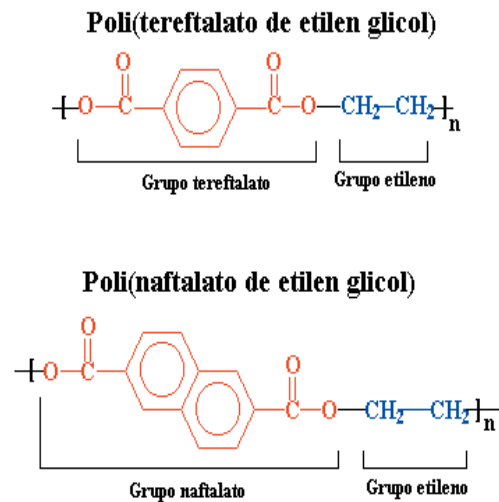


Fig. 3. Unidad repetitiva del PET y del PEN

PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras de PEN estudiadas son películas de 45µm de espesor, las cuales presentan su grado máximo de cristalización, $\chi = 43\%$. Dichas películas fueron recubiertas con una delgada capa de oro en ambas caras con la finalidad de obtener un mejor contacto con los electrodos del espectrómetro dieléctrico utilizado: DEA2970 TA-Instruments.

Las mediciones experimentales de ϵ_r^* se efectuaron en condiciones isócronas entre -100 y 180°C. La figura 4 muestra los espectros de ϵ_r' y de ϵ_r'' para el PEN ($\chi = 43\%$) a una frecuencia de 10 Hz.

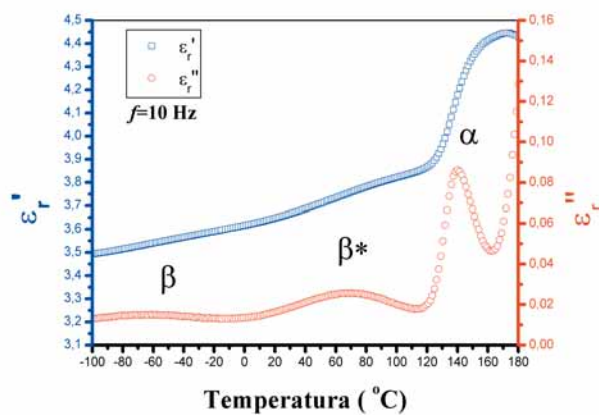


Fig. 4. $\epsilon_r'(T)$ y $\epsilon_r''(T)$ para una muestra de PEN con un estado de cristalinidad saturado $\chi \approx 43\%$.

Las relajaciones dieléctricas se identifican como picos en la curva $\epsilon_r''(T)$. Cada pico corresponde a un incremento importante de ϵ_r' cuando la temperatura aumenta. A bajas temperaturas ($T \approx -60^\circ\text{C}$) en $\epsilon_r''(T)$ se presenta un pico denominado β (de amplitud 0.015) asociado a un aumento de ϵ_r' (de 3.49 a 3.62) cuando la temperatura se incrementa. El proceso β se presenta a lo largo de un intervalo de temperaturas extenso y está relacionado con movimientos moleculares localizados de los grupos carboxilo de las cadenas de PEN^{7,8}. A $T \approx 70^\circ\text{C}$, $\epsilon_r''(T)$ presenta un pico β^* (de amplitud 0.026) asociado también a una variación de $\epsilon_r'(T)$ (de 3.62 a 3.86). La movilidad molecular relacionada con β^* corresponde a movimientos moleculares parcialmente cooperativos de los grupos naftalatos.^{7,8} Finalmente a $T \approx 140^\circ\text{C}$ $\epsilon_r''(T)$ presenta un máximo denominado α , que corresponde a la manifestación dieléctrica de la transición vítrea del

PEN. La movilidad molecular en α se efectúa de manera simultánea y coordinada (cooperatividad), estos movimientos son de largo alcance y son inducidos por rearrreglos conformacionales de toda la cadena^{7,8} y que se traducen por una variación importante de $\epsilon_r'(T)$ de 3.86 a 4.44.

Los espectros experimentales de la figura 4 son la manifestación dieléctrica del comportamiento viscoelástico del PEN. Dichos espectros no pueden obtenerse con los modelos clásicos análogos representados por circuitos de capacitores y resistencias eléctricas, tal como el modelo de Debye mostrado en la figura 5.

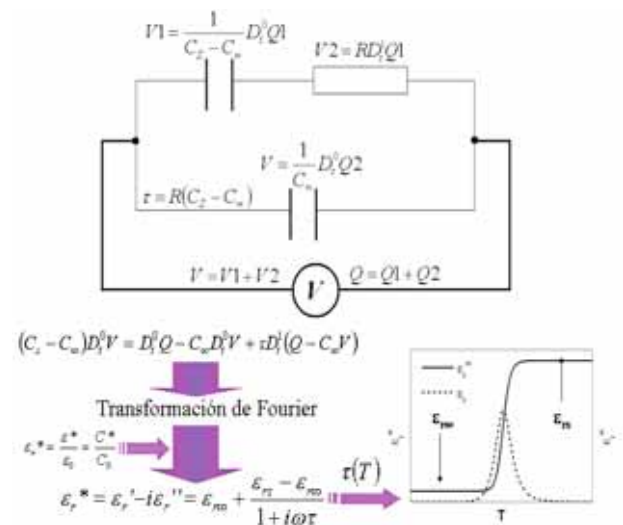


Fig. 5. Circuito eléctrico que representa el modelo clásico de Debye.

En la figura 5 se puede constatar que los espectros $\epsilon_r'(T)$ y $\epsilon_r''(T)$ calculados a partir del modelo de Debye no corresponden a la forma de las curvas experimentales del PEN presentadas en la figura 4. Esto se debe, en parte a que los operadores diferenciales en el modelo clásico de Debye son de orden entero. Además, solamente se obtiene un pico en $\epsilon_r''(T)$ que correspondería a un solo fenómeno de relajación dieléctrica. Ante esta problemática, los operadores diferenciales e integrales de orden fraccional son una alternativa para poder representar la manifestación dieléctrica de la viscoelasticidad de los polímeros, caracterizada por un comportamiento eléctrico intermedio entre un capacitor y una resistencia eléctrica.

En la figura 6 se presenta este nuevo elemento eléctrico denominado “cap-resistor”, cuya ecuación constitutiva presenta un operador diferencial de orden fraccionario entre 0 y 1.

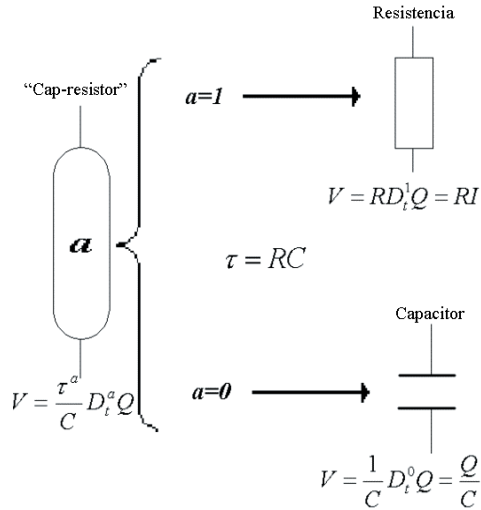


Fig. 6. El “cap-resistor”

En donde C y R son la capacitancia y la resistencia eléctrica, respectivamente, asociadas al “cap-resistor”. El operador diferencial $D_t^\alpha Q$ se define de la siguiente manera.^{5,9,10}

$$D_t^\alpha Q(t) = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} D \int_0^t (t-y)^{-\alpha} Q(y) dy \tag{1}$$

en donde Γ es la función gamma:

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

La ecuación 1 se obtiene a partir de la definición de una integral de orden fraccionario entre c y t , que se conoce con el nombre de operador de Riemann-Liouville y que se expresa de la siguiente manera:^{5,9,10}

$${}_c D_t^{-\alpha} Q(t) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_c^t (t-y)^{\alpha-1} Q(y) dy \tag{3}$$

Con un “cap-resistor” no es posible representar las curvas experimentales $\epsilon_r'(T)$ y $\epsilon_r''(T)$ del PEN.⁵ Sin

embargo, podemos recurrir de una manera análoga a como se hizo para la parte mecánica,⁴ es decir modificar el modelo de Debye reemplazando en este caso las resistencias eléctricas por “cap-resistors”, y como es necesario representar 3 relajaciones dieléctricas será necesario construir un circuito en paralelo de 3 modelos de Debye modificados con “cap-resistors”.

MODELO FRACCIONAL DIELECTRICO (MFD)

El Modelo Fraccional Dieléctrico propuesto (figura 7) está constituido por un arreglo en paralelo de 3 Modelos de Debye Modificados (MDM). Cada MDM está asociado a un proceso de relajación dieléctrica. El primer MDM está relacionado con los movimientos moleculares cooperativos de la relajación α , para lo cual ha sido necesario utilizar dos “cap-resistors”, a representa los tiempos de relajación cortos (a baja temperatura) de la relajación α y el “cap-resistor” b representa los tiempos largos (alta temperatura). El segundo MDM está asociado a

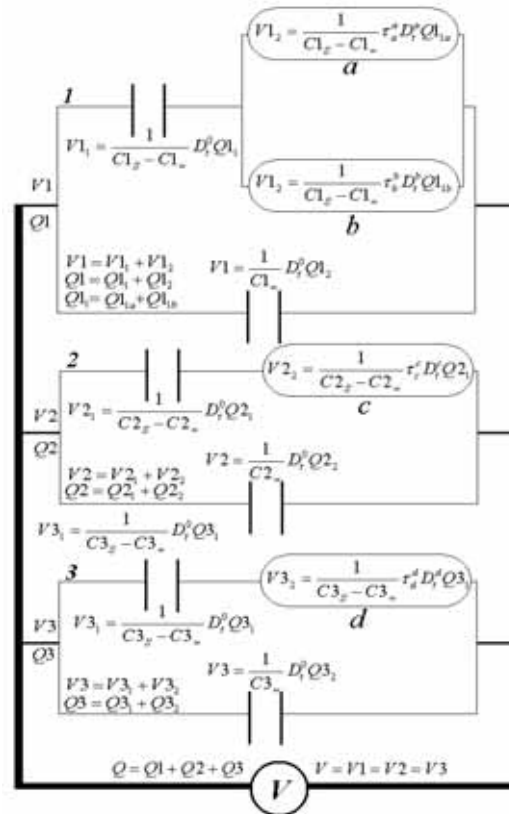


Fig. 7. Modelo Fraccional Dieléctrico (MFD).

la movilidad molecular de los grupos naftalato de las cadenas del PEN. En este caso, solamente se requiere un “cap-resistor”, *c*. El último MDM también con un solo “cap-resistor”, *d*, está asociado a la movilidad molecular de los grupos carboxilo del PEN.

La permitividad relativa compleja calculada para el MFD es igual a la suma de las permitividades relativas complejas individuales de los MDM 1, 2 y 3:

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - i\epsilon_r'' = \sum_{k=1}^3 \epsilon k_r^* = \sum_{k=1}^3 \epsilon k_r' - i \sum_{k=1}^3 \epsilon k_r'' \quad (4)$$

La ecuación 4 nos muestra que es posible calcular ϵ_r^* a partir de las permitividades individuales del MFD, lo cual puede hacerse a partir de las ecuaciones constitutivas individuales que representan a los MDM 1, 2 y 3.

Las ecuaciones 5, 6, y 7 corresponden respectivamente a los elementos 1, 2 y 3 de nuestro MFD¹⁴:

$$Q1 = C1_{\infty}V1 + (C1_s - C1_{\infty}) \left[\tau_a^{-a} D_t^{-a} \left(V1 - \frac{Q1 - C1_{\infty}V1}{C1_s - C1_{\infty}} \right) + \tau_b^{-b} D_t^{-b} \left(V1 - \frac{Q1 - C1_{\infty}V1}{C1_s - C1_{\infty}} \right) \right] \quad (5)$$

$$V2 = \frac{Q2 - C2_{\infty}V2}{C2_s - C2_{\infty}} + \frac{\tau_c^c}{C2_s - C2_{\infty}} D_t^c (Q2 - C2_{\infty}V2) \quad (6)$$

$$V3 = \frac{Q3 - C3_{\infty}V3}{C3_s - C3_{\infty}} + \frac{\tau_d^d}{C3_s - C3_{\infty}} D_t^d (Q3 - C3_{\infty}V3) \quad (7)$$

Aplicando la transformada de Fourier a las ecuaciones 5, 6 y 7, fueron calculadas las ecuaciones necesarias para definir ϵk_r^* (tabla I). La transformada de Fourier para un operador diferencial de orden fraccional *a* ($0 < a < 1$) es la siguiente:^{5,9,10,11}

$$F[D_t^a [f(t)]] = (i\omega)^a F[f(t)] \quad (8)$$

en donde $F[f(t)]$ se define de la siguiente manera:

$$F[f(t)] = \int_0^{\infty} f(t) \exp(-i\omega t) dt = f^*(i\omega) \quad (9)$$

A partir de las ecuaciones 10, 11 y 12 fueron calculadas las partes real e imaginaria de cada permitividad compleja individual, lo que

Tabla I. Permitividades relativas complejas individuales.

MDF número k	Permitividad relativa compleja (ϵk_r^*)
1 (α)	$\epsilon 1_r^* = \frac{\epsilon 1_{r\infty} + \epsilon 1_{rs} ((i\omega\tau_a)^{-a} + (i\omega\tau_b)^{-b})}{1 + (i\omega\tau_a)^{-a} + (i\omega\tau_b)^{-b}} \quad (10)$
2 (β^*)	$\epsilon 2_r^* = \epsilon 2_{r\infty} + \frac{\epsilon 2_{rs} - \epsilon 2_{r\infty}}{1 + (i\omega\tau_c)^c} \quad (11)$
3 (β)	$\epsilon 3_r^* = \epsilon 3_{r\infty} + \frac{\epsilon 3_{rs} - \epsilon 3_{r\infty}}{1 + (i\omega\tau_d)^d} \quad (12)$

permitió calcular las partes real e imaginaria de la permitividad compleja global (ϵ_r^*) del MFD.⁵ Los parámetros τ_a , τ_b , τ_c y τ_d son función de la temperatura y su expresión analítica depende de la naturaleza cooperativa o no cooperativa de la movilidad molecular correspondiente.^{5,12,13,14} Para los movimientos moleculares no cooperativos de la relajación β la expresión analítica de τ sigue un comportamiento de tipo Arrhenius.¹²⁻¹⁴

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{Ea}{k_B T}\right) \quad (12)$$

En donde E_a es la energía de activación, k_B es la constante de Boltzman, τ_0 es un factor pre-exponencial que presenta valores entre 10^{-16} y 10^{-13} segundos. Los valores de τ_0 alrededor de 10^{-13} segundos corresponden a los tiempos de relajación de la vibración atómica y los valores alrededor de 10^{-16} segundos están asociados a una contribución de la entropía del sistema.¹⁴

Para los movimientos cooperativos α y los parcialmente cooperativos β^* la expresión analítica sigue una ley de potencia (ecuación 13), en donde la energía de activación depende del número de entidades elementales (Z^*) que se mueven de una manera cooperativa.^{5,13,14}

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{Z^*(\Delta\mu)}{k_B T}\right) = \tau_0 \left[\exp\left(\frac{\Delta\mu}{k_B T}\right) \right]^{Z^*} \quad (13)$$

El término $\Delta\mu$ es la energía de activación individual de los movimientos de base que constituyen la movilidad cooperativa y $Z^*(\Delta\mu)$ representa la energía de activación del conjunto de movimientos cooperativos. El parámetro Z^* depende de la estructura del polímero y para su cálculo se utilizó la siguiente relación.^{5,13,14}

$$Z^* \approx \frac{T}{T^*} \frac{T^* - T_0}{T - T_0} \quad (14)$$

La temperatura T^* para el caso de polímeros en un estado semi-cristalino saturado es equivalente a la temperatura de fusión.¹³ T_0 es la temperatura por debajo de la cual el tiempo de relajación tiende a infinito, para el caso de la relajación α muchos polímeros^{13,14} presentan un valor de $T_0 \approx T - 50^\circ\text{C}$.

COMPARACIÓN ENTRE LAS PREDICIONES TEÓRICAS Y LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

La figura 8 muestra como nuestro MFD representa de una manera precisa los resultados experimentales del PEN estudiado, a excepción de la contribución de la conductividad^{5,7} que se presenta a temperaturas superiores a 160°C y que se manifiesta por un incremento de ϵ_r'' cuando T aumenta.

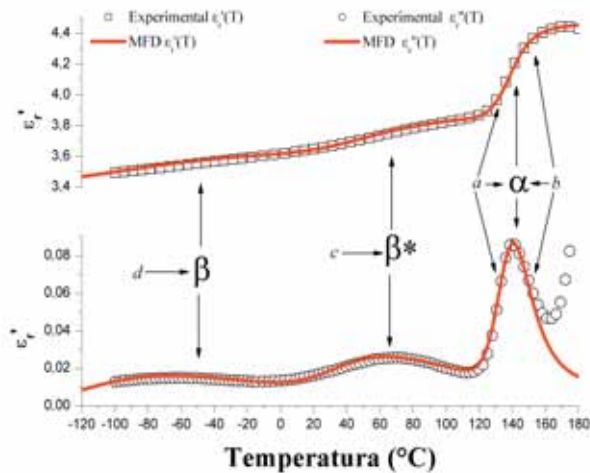


Fig. 8. Comparación de las predicciones teóricas y resultados experimentales de $\epsilon_r'(T)$ y de $\epsilon_r''(T)$ a una frecuencia de 10 Hz. Los resultados experimentales son los presentados en la figura 4.

La figura 9 muestra los diagramas de la figura 8 en el plano complejo, dichos diagramas se conocen como diagramas de Cole-Cole.

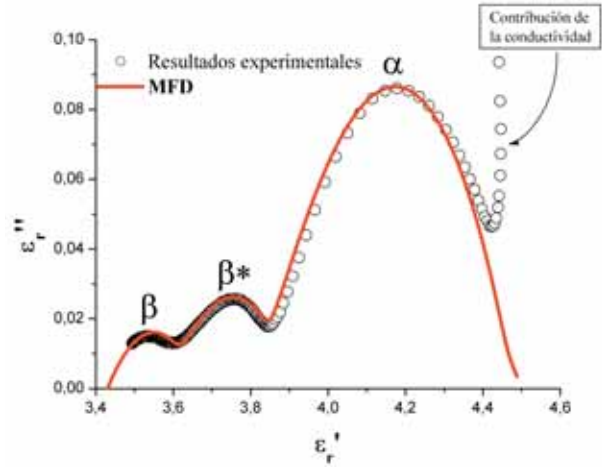


Fig. 9. Diagrama de Cole-Cole correspondiente a los espectros de la figura 8.

A partir de los diagramas experimentales de la figura 9 se calcularon los órdenes fraccionarios para cada “cap-resistor” del MFD. La figura 10 es un esquema en el que se muestra la relación que existe entre los órdenes fraccionarios b , a , c y d , y los diagramas de Cole-Cole individuales de los elementos 1, 2, y 3 del MFD.

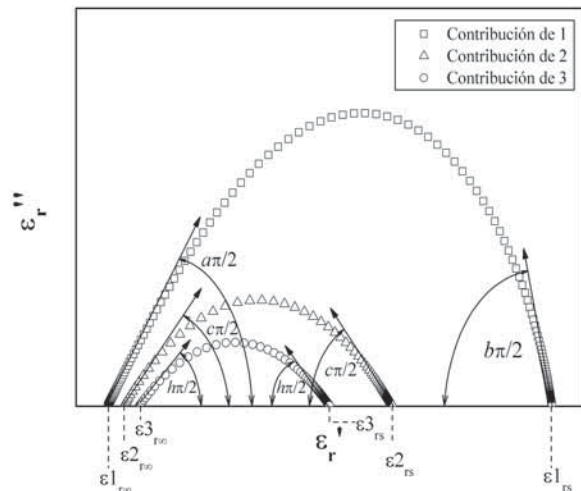


Fig. 10. Diagramas de Cole-Cole individuales del MFD.

Los valores numéricos de los parámetros del MFD que fueron utilizados para reproducir los valores experimentales se muestran en la tabla II.

Tabla II. Valores numéricos de los parámetros utilizados en las figuras 7, 8, y 9.

Movilidad molecular	Parámetros	
α Movimientos moleculares cooperativos	a	0.41
	b	0.24
	$\varepsilon_{1_{rs}} - \varepsilon_{1_{r\infty}}$	0.58
β^* Movimientos moleculares parcialmente cooperativos	c	0.19
	$\varepsilon_{2_{rs}} - \varepsilon_{2_{r\infty}}$	0.25
β Movimientos moleculares no cooperativos	d	0.17
	$\varepsilon_{3_{rs}} - \varepsilon_{3_{r\infty}}$	0.24

Los órdenes fraccionarios presentan la siguiente relación: $b > a > c > d$. El valor más pequeño d , corresponde a la relajación β que se presenta a muy bajas temperaturas (por debajo de -60°C), mientras que el valor más alto b , está asociado a los movimientos moleculares de la relajación α , a temperaturas ligeramente superiores a 120°C . El parámetro c corresponde a la relajación β^* .

En la figura 8 puede constatar que para la curva $\varepsilon_r''(T)$ el mínimo localizado entre β^* y α está asociado a los parámetros c y a . Por otra parte, el mínimo localizado entre β^* y β está asociado a los parámetros c y d . Se ha demostrado para otros polímeros amorfos que el mínimo entre la relajación principal α y una relajación secundaria es muy sensible al proceso de envejecimiento físico que sufren dichos materiales.¹⁰

En lo referente a los parámetros cinéticos utilizados para definir los tiempos de relajación τ_a , τ_b , τ_c y τ_d , podemos decir que para el caso de la relajación α , la energía de activación (en el intervalo $T^* > T > T_0$) depende de la temperatura, ver figura 11. Como referencia se tiene que la energía del enlace covalente carbono-carbono es de 334kJ/mol.

Para el caso de la relajación α , hemos podido constatar que $T_0^a \approx T_g - 50^\circ\text{C}$ y $T^* \approx T_m$ del PEN, estos valores concuerdan con los reportados para muchos polímeros semicristalinos.¹³ Con respecto a la relajación β^* , la dependencia en temperatura de la energía de activación es menos pronunciada, en este caso $T^* \approx T_m$ y $T_0^{\beta^*} < T_g - 50^\circ\text{C}$.

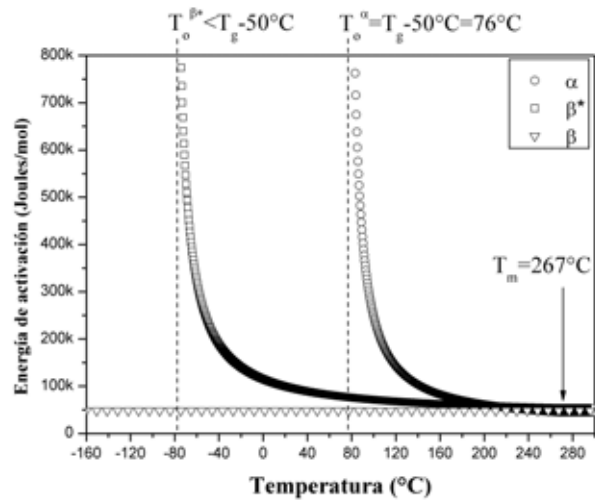


Fig. 11. Predicciones de las energías de activación calculadas a partir de los parámetros de activación utilizados en las figuras 8 y 9.

En el caso de la relajación β , la energía de activación es constante y de una magnitud tal que pueden asociarse a movimientos moleculares muy localizados, es decir, movimientos moleculares no cooperativos.

CONCLUSIÓN

Los operadores diferenciales e integrales de orden arbitrario han permitido desarrollar un modelo capaz de predecir la manifestación dieléctrica de la viscoelasticidad de un polímero que presenta tres fenómenos de relajación dieléctrica.

La comparación entre los resultados experimentales y los predicciones teóricas muestran que las mediciones experimentales son reproducidas por nuestro MFD.

Considerando que cuando el orden fraccionario de un “cap-resistor” se acerca a la unidad la disipación de energía se incrementa (comportamiento de una resistencia eléctrica) y por el contrario cuando dicho parámetro tiende a 0 la energía almacenada se hace más importante que la disipada (comportamiento de un capacitor), podemos concluir que a medida que la temperatura se incrementa los movimientos moleculares correspondientes disipan más energía ($b > a > c > d$).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecemos a los organismos ECOS (Francia), ANUIES y la UANL de México, por el apoyo financiero aportado durante la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

1. Ferry, J.D. "Viscoelastic properties of polymers", 3th edition, John Wiley & Sons, USA 1980.
2. Perez, J. "Matériaux non cristallins et science du désordre", Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lyon France 2001.
3. Carreau, P.J., De Kee, D.C.R., Chhabra, R.P., "Rheology of polymeric systems", Hanser/Gardner Publications, USA 1997.
4. Reyes Melo, M.E., Guerrero Salazar, C., Ortiz Méndez, U., Martínez Vega, J.J.; "Aplicación de los operadores diferenciales e integrales de orden arbitrario al modelamiento del comportamiento viscoelástico de materiales poliméricos. Parte I: Manifestación mecánica de la viscoelasticidad" Ingenierías, 2005, Vol. VIII, No. 27, pp. 7-15.
5. Reyes-Melo, M.E., "Modélisation des manifestations mécanique et diélectrique de la viscoélasticité des isolants organiques par la méthode de dérivation et d'intégration fractionnaire", Thèse (Doctorat), Université Paul Sabatier Toulouse, France Juillet 2004
6. Tonelli, A.E.; "PET versus PEN: what difference can a ring make?"; Polymer 2002, Vol.43, pp.637-642.
7. Martínez-Vega, J. J., Zouzou, N., Boudou, L., Guastavino, J.; "Molecular mobility in amorphous and partially crystalline PEN after isothermal crystallization", IEEE Tand. DEI, 2001, Vol.8, No.5, pp.776-784.
8. Hardy, L., Stevenson, I., Fritz, A., Boiteux, G., Seytre, G., Schönhals, A. ; "Dielectric and dynamic mechanical relaxation behaviour of poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate). II.Semicrystalline oriented films", Polymer, 2003, Vol.44, pp.4311-4323.
9. Koeller, R.C.; "Applications of fractional calculus to the theory of viscoelasticity", Journal of Applied Mechanics, Transactions ASME, 1984, Vol.51, No.2, pp.299-307.
10. Alcoutlabi, M., Martínez-Vega, J. J.; "Application of fractional calculus to viscoelastic behaviour modelling and to physical ageing phenomenon in glassy amorphous polymers", Polymer, 1998, Vol.39, No.25, pp.6269-6277.
11. Le Méhauté, A., Nigmatullin, R.R., Nivanen, L.; "Flèches du temps et géométrie fractale", Hermes, 2e édition, Paris, France, 1998.
12. Lewis, T.J., "Ageing-a perspective", IEEE Electrical Insulation Magazine, 2001, Vol.17, No.4, pp.6-16.
13. Rault, J., "Origin of the Voguel-Fulcher-Tammann law in glass-forming materials: the α - β bifurcation", Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, Vol.271, pp.177-217.
14. Matsuoka, S.; "Entropy, free volume, and cooperative relaxation", Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 1997, Vol.102, No.2, pp.213-228.