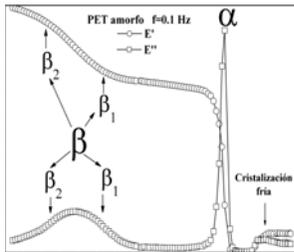


Aplicación del cálculo fraccional en el modelado de la viscoelasticidad en polímeros

Parte I. Manifestación mecánica 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

Los operadores diferenciales e integrales de orden arbitrario (cálculo fraccional) son una potente herramienta en el estudio del comportamiento viscoelástico de materiales poliméricos. Dichos operadores permiten una mejor descripción de la viscoelasticidad que los modelos tradicionales basados en ecuaciones diferenciales de orden entero. La viscoelasticidad de los polímeros implica simultáneamente el almacenamiento y disipación de energía bajo la aplicación de un esfuerzo (mecánico, eléctrico y/o térmico). A nivel molecular la disipación parcial de energía (fenómeno de relajación) está asociada a diversos tipos de movimientos de las cadenas poliméricas, los cuales se manifiestan a través de variaciones importantes de las propiedades macroscópicas.

En esta primera parte se presenta el modelado del módulo elástico complejo (E^*), es decir de la manifestación mecánica de la viscoelasticidad. Para la validación del Modelo Fraccional Mecánico (MFM), fueron comparadas las predicciones teóricas con resultados experimentales de un polímero importante a nivel industrial; el politereftalato de etilen-glicol o PET.

PALABRAS CLAVE

Cálculo fraccional, viscoelasticidad, relajaciones mecánicas, polímeros, PET.

ABSTRACT

Differential and integral operators of arbitrary order (fractional calculus) are a strong tool for the study of polymer viscoelastic behavior. These fractional

operators allow to obtain a better description of the viscoelasticity than with the classical models having differential equations of integer order. The polymer viscoelasticity implies a simultaneous storage and dissipation of energy under an applied stress (mechanic, electrical, thermal, etc). At molecular level, the partial energy dissipation (relaxation phenomenon) is associated to several types of molecular motions of polymer chains. These molecular movements are manifested as important variations of their macroscopic properties.

In this first part, the modeling of the dynamic elastic modulus, representing the mechanical manifestation of the polymer viscoelasticity is presented. For the validation of this Mechanical Fractional Model (MFM), theoretical predictions with experimental results of a polymer material (PET) were compared.

KEYWORDS

Fractional calculus, viscoelasticity, mechanical relaxations, polymers, PET.

INTRODUCCIÓN

La importancia de los polímeros desde el punto de vista científico y tecnológico puede resumirse en los 3 aspectos siguientes:

1. La facilidad (bajo costo y rapidez) con que pueden ser sometidos a procesos de cambio de forma, ejemplo: extrusión, rotomoldeo, calandreo, sinterizado y soplado, entre otras.
2. Propiedades mecánicas que le confieren una buena estabilidad dimensional.
3. Excelentes propiedades dieléctricas, por lo que pueden utilizarse también como materiales aislantes eléctricos.

Aunado a éstos tres puntos, existe la posibilidad de manipular la morfología de dichos materiales y por ende también de controlar sus propiedades. Estos aspectos hacen importantes a los polímeros en diversos campos de la industria, particularmente en la mecánica, eléctrica y electrónica. En la mayoría de los casos los dispositivos construidos a base de materiales poliméricos son sometidos simultáneamente a esfuerzos mecánicos, eléctricos y térmicos. Estos esfuerzos, pueden ocasionar cambios

importantes en sus propiedades macroscópicas, que son consecuencia de diversos tipos de movimientos en la cadenas poliméricas.

Los polímeros son materiales constituidos de cadenas macromoleculares de elevado peso molecular. Consecuentemente presentan una estructura semicristalina compleja (íntima mezcla de material amorfo y cristalino) que les confiere propiedades de viscoelasticidad.

Desde un punto de vista mecánico, los polímeros sometidos a deformaciones pequeñas ($s < 0.01$) presentan una relación esfuerzo-deformación con un comportamiento lineal. En este caso la viscoelasticidad puede interpretarse como un comportamiento intermedio entre un sólido elástico ideal (ley de Hooke) y un líquido viscoso puro (ley de Newton). Bajo la aplicación de un esfuerzo (mecánico o eléctrico) los movimientos moleculares involucrados en las cadenas poliméricas son función de su estructura y morfología y tienen lugar con una rapidez que se incrementa con la temperatura. Esta movilidad molecular se lleva a cabo buscando maximizar la entropía del sistema (segunda ley de la termodinámica), lo que corresponde en la mayoría de los casos a una estructura conformacional de las cadenas con un nivel energético menor (disipación de energía). Debido a esto último a dicho proceso se le conoce también como fenómeno de relajación. Un fenómeno de relajación puede ser definido como el ajuste a nuevas condiciones de equilibrio por parte de un sistema cuando una variable exterior ha sido modificada.

En la práctica una vía para el estudio de los movimientos moleculares o fenómenos de relajación en un material polimérico, es el análisis de algunas de sus propiedades macroscópicas, apoyándose en modelos matemáticos que sean capaces de predecir e interpretar de una manera cuantitativa el comportamiento viscoelástico.

En este trabajo, la propiedad macroscópica analizada fue el módulo elástico. Para lo cual se utilizó el Análisis Mecánico Dinámico (AMD), en este caso el polímero se somete a un esfuerzo mecánico periódico de tipo sinusoidal a una determinada frecuencia. La respuesta obtenida es una deformación macroscópica que también tiene una forma sinusoidal, pero que debido a la

viscoelasticidad de las cadenas tiene un ángulo de desfase (δ) con respecto al esfuerzo aplicado. El módulo elástico se calcula a partir de la deformación y el esfuerzo.

Debido a que tanto el esfuerzo como la deformación se pueden expresar como números complejos, el módulo elástico es también un número complejo ($E^* = E' + iE''$), en el que la parte real (E') está asociada al almacenamiento elástico de energía y la parte imaginaria (E'') representa la disipación viscosa de la misma. El ángulo de desfase puede ser calculado a partir de la siguiente relación $\delta = \tan^{-1}\left(\frac{E''}{E'}\right)$. Para un material completamente elástico (δ) presenta un valor nulo, para un viscoso puro $\delta = \pi/2$ y para un viscoelástico $0 < \delta < \pi/2$.

Los modelos clásicos^{1,2} utilizados para el análisis del E^* presentan ecuaciones con operadores diferenciales de orden entero. Entre dichos modelos podemos citar el de Maxwell, el de Voigt-Kelvin, el de Bürger y el de Zener, los cuales no pueden describir de manera precisa los espectros de E' y de E'' en un amplio intervalo de temperaturas o de frecuencias. Por otra parte existe abundante evidencia experimental que muestra que los polímeros presentan características con patrones

fractales caracterizados por fuertes irregularidades asociadas a cambios en la escala.³⁻⁵

Dichas irregularidades son el origen de dimensiones no enteras en los conjuntos fractales y explican en parte el porqué de la dificultad para poder manipularlos analíticamente. Los operadores diferenciales e integrales de orden entero (c culo tradicional) están limitados para la descripción de este tipo de estructuras y en ese sentido el uso de operadores diferenciales e integrales de orden arbitrario (orden fraccional) son una alternativa.

El objetivo de este trabajo es desarrollar un modelo basado en la utilización de operadores diferenciales e integrales de orden arbitrario que sea capaz de predecir el módulo elástico complejo ($E^* = E' + iE''$) en una gran gama de frecuencias y temperaturas.

La validación del modelo propuesto se efectuó comparando las predicciones teóricas con los resultados experimentales de un polímero ampliamente utilizado en la industria, el poli tereftalato de etilen-glicol o PET.

PARTE EXPERIMENTAL

El PET es un polímero que se obtiene por policondensación del ácido tereftálico y el etilenglicol. En la figura 1 se presenta la unidad repetitiva en las cadenas del PET. Las muestras utilizadas son placas de dimensiones 300mm x 300mm x 1mm, con bajo porcentaje de cristalinidad (PET amorfo).

El análisis mecánico dinámico se efectuó en condiciones isócronas a tres frecuencias (0.01, 0.1 y 1 Hz) entre -150 y 150 C con una rampa de 2 C/min. El dispositivo utilizado fue un péndulo de torsión Metravib.⁶



Analizador mecánico dinámico "Metravib DMA50".

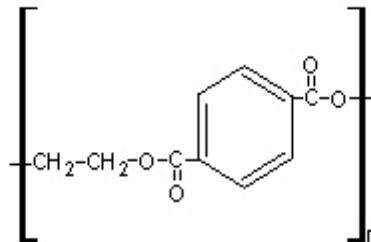


Fig. 1. Unidad repetitiva del PET

La figura 2 muestra los espectros de las partes real e imaginaria de E^* del PET amorfo a una frecuencia de 0.1 Hz. En dichos diagramas se observan las relajaciones mecánicas identificadas como picos en la curva $E''(T)$. Cada pico está asociado a una disminución importante de E' cuando la temperatura aumenta.

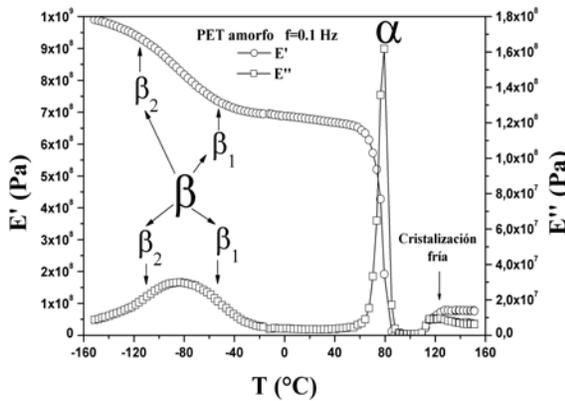


Fig. 2. $E'(T)$ y $E''(T)$ a una frecuencia de 0.1 Hz

A bajas temperaturas ($T=-83^\circ\text{C}$) y para una frecuencia de 0.1Hz en $E''(T)$ se presenta un pico denominado β (de amplitud $2.987 \times 10^7 \text{Pa}$) asociado a una disminución de E' (de $1 \times 10^9 \text{Pa}$ a 6.57×10^8) cuando la temperatura se incrementa. β se presenta a lo largo de un intervalo de temperaturas extenso y está relacionado con dos tipos de movilidad molecular. El lado de altas temperaturas del pico β , denominado β_1 corresponde a movimientos moleculares de los grupos fenilo de las cadenas de PET y el lado de bajas temperaturas de β , denominado β_2 está asociado al movimiento de los grupos carboxilo.⁷

Por otra parte a $T=80^\circ\text{C}$, $E''(T)$ presenta un pico α asociado a un cambio abrupto de $E'(T)$. Dichos comportamientos son la manifestación mecánica de la transición vítrea del PET. El pico α es menos disperso que β y su máximo es 5.4 veces el máximo de β . En este caso los movimientos moleculares involucrados en α se efectúan de manera simultánea y coordinada (cooperatividad), estos movimientos son de largo alcance y son inducidos por rearrreglos conformacionales de toda la cadena.

Un tercer pico en $E''(T)$ se observa a $T=121^\circ\text{C}$, el cual está asociado a un aumento de E' cuando

la temperatura se incrementa. Este comportamiento corresponde a la manifestación mecánica de un proceso de cristalización fría por parte del PET amorfo.⁶

La figura 3 es un diagrama obtenido a partir de un análisis de calorimetría diferencial de barrido. En dicho diagrama se corrobora la presencia de la relajación α y del proceso de cristalización fría, éste último es consecuencia de la baja cristalinidad de las muestras de PET analizadas. Las temperaturas correspondientes a dichos procesos presentan un ligero desfase con respecto a las temperaturas de α y de cristalización fría en los espectros de $E''(T)$, esto puede explicarse por el hecho de que, aunque son los mismos procesos analizados, las dos técnicas muestran aspectos diferentes del mismo fenómeno.

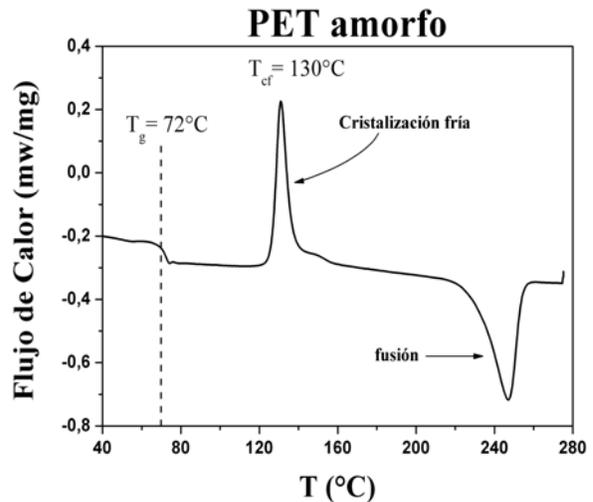


Fig. 3. Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido del PET amorfo.

Tal y como se mencionó anteriormente los espectros de la figura 2 pueden representarse utilizando modelos clásicos análogos a base de elementos mecánicos convencionales (resortes y amortiguadores). El modelo de Zener (figura 4) es el más utilizado como una primera aproximación para la representación del módulo elástico de materiales poliméricos en el estado "sólido". Dicho modelo es un arreglo en paralelo del modelo de Maxwell (recuadro superior en la figura 4) con un resorte y sus ecuaciones constitutivas presentan operadores diferenciales de orden entero, ver figura 4. Tal y como se puede constatar en la figura 4 los espectros $E'(T)$ y $E''(T)$ calculados a partir del

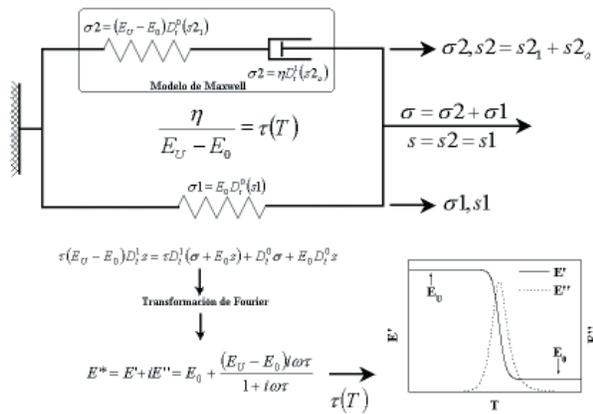


Fig. 4. El modelo clásico de Zener

modelo de Zener no corresponden a la forma de las curvas experimentales del PET presentadas en la figura 2, esto se debe en parte a que los operadores diferenciales en el modelo clásico de Zener son de orden entero, además solamente se obtiene un pico en $E''(T)$ que correspondería a un solo fenómeno de relajación mecánica.

MODELO FRACCIONAL MECÁNICO PROPUESTO

El modelo propuesto se fundamenta en la siguiente idea: utilizando un operador diferencial de orden fraccionario, es posible obtener una ecuación constitutiva que represente el comportamiento intermedio entre un resorte (ley de Hooke) y el de un amortiguador (ley de Newton). Este nuevo elemento reológico fraccional se denomina SPRING-POT y su ecuación constitutiva es la siguiente.⁸⁻¹⁴

$$\sigma = \eta^b E^{1-b} D_t^b s = E\tau^b D_t^b s \text{ con } 0 < b < 1 \quad (1)$$

En donde η y E son la viscosidad y el módulo asociados al "spring-pot". El operador diferencial se define de la siguiente manera:^{8, 9, 10, 14}

$$D^b s(t) = D \int_0^t \frac{(t-y)^{-b}}{\Gamma(1-b)} s(y) dy \quad (2)$$

en donde Γ es la función gamma:

$$\Gamma(m) = \int_0^\infty e^{-u} u^{m-1} du, \text{ con } m > 0 \quad (3)$$

La ecuación 2 se obtiene a partir de la definición de una integral de orden fraccionario entre c y t , dicha integral se conoce con el nombre de operador

de Riemann-Liouville y se expresa de la siguiente manera.^{8,9,10,14}

$${}_c D_t^{-b} s(t) = \int_c^t \frac{(t-y)^{b-1}}{\Gamma(b)} s(y) dy \text{ con } b > 0 \quad (4)$$

Un "spring-pot" (ecuación 1) puede ser considerado como un arreglo fractal de un número infinito de resortes y amortiguadores, tal y como se muestra en la figura 5. En este caso ha sido demostrado⁹⁻¹⁴ que el orden fraccionario es $b=0.5$. También ha sido demostrado que un solo "spring-pot" no es capaz de predecir la forma de las curvas de las partes real e imaginaria de E^* .

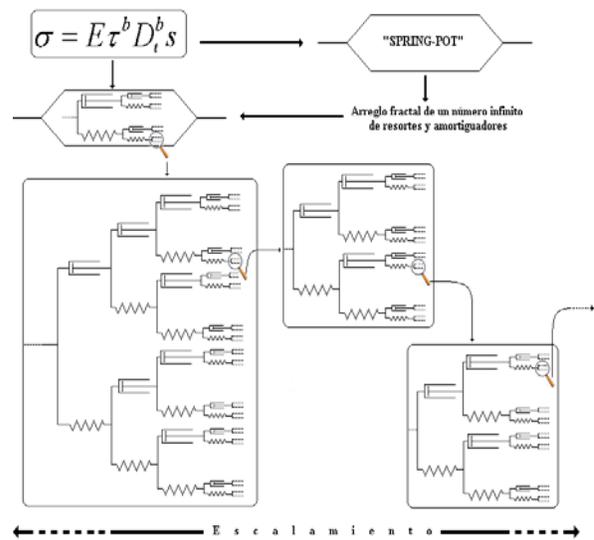


Fig. 5. Representación esquemática de un spring-pot para $b=0.5$

En trabajos de investigación previos a éste se ha modificado el modelo clásico de Zener sustituyendo el amortiguador de la figura 4 por "spring-pots", lo cual permite una mejor representación de las propiedades mecánicas de los polímeros.¹⁰⁻¹⁴

En el caso particular del PET el modelo propuesto (figura 6) está constituido por un arreglo en paralelo de 3 Modelos de Zener Modificados (MZM). Cada MZM está asociado a un tipo de movilidad molecular del PET. El primer MZM está relacionado con los movimientos moleculares cooperativos de la relajación α , para lo cual ha sido necesario utilizar dos "spring-pots", a representa los tiempos cortos (a baja temperatura) de la relajación α y el "spring-pot" b representa los tiempos largos (alta temperatura). El segundo MZM está asociado a la movilidad molecular de los grupos fenilo de las

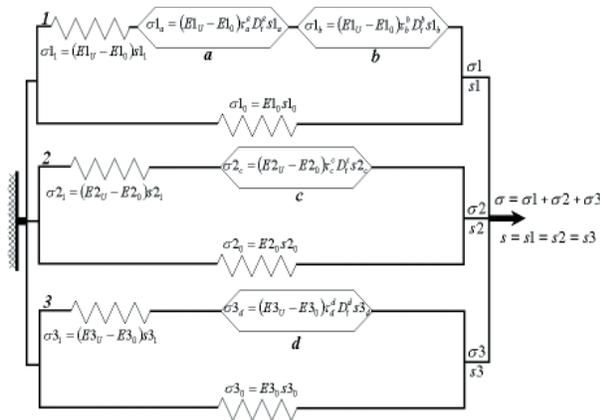


Fig. 6. Modelo Fraccional Mecánico (MFM).

cadena del PET, en este caso solamente se requiere un “spring-pot”, *c*. El último MZM también con un solo “spring-pot”, *d*, está asociado a la movilidad molecular de los grupos carboxilo del PET.

El módulo elástico complejo calculado para el Modelo Fraccional Mecánico, MFM, es igual a la suma de los módulos complejos individuales de los elementos 1, 2 y 3:¹⁴

$$E^* = E' + iE'' = \sum_{k=1}^3 Ek^* = \sum_{k=1}^3 Ek' + i \sum_{k=1}^3 Ek'' \quad (5)$$

La ecuación 5 nos muestra que es posible calcular *E** a partir de los módulos complejos individuales del MFM, lo cual puede hacerse a partir de las ecuaciones constitutivas individuales que representan a los MZM 1, 2 y 3. Las ecuaciones 6, 7, y 8 corresponden respectivamente a los elementos 1, 2 y 3 de nuestro MFM:¹⁴

$$(E1_U - E1_0)k_1(t) = [\sigma_1(t) - E1_0 s_1(t)] + \tau_a^{-c} D_t^{-c} [\sigma_1(t) - E1_0 s_1(t)] + \tau_b^{-b} D_t^{-b} [\sigma_1(t) - E1_0 s_1(t)] \quad (6)$$

$$\sigma_2(t) + \tau_c^c D_t^c \sigma_2(t) = E2_0 s_2(t) + E2_U \tau_c^c D_t^c s_2(t) \quad (7)$$

$$\sigma_3(t) + \tau_d^d D_t^d \sigma_3(t) = E3_0 s_3(t) + E3_U \tau_d^d D_t^d s_3(t) \quad (8)$$

Aplicando la transformada de Fourier a las ecuaciones 6, 7 y 8, fueron calculados los módulos complejos individuales (*Ek**) que se presentan en la tabla I.

La transformada de Fourier para un operador diferencial de orden fraccional *a* (0 < *a* < 1) es la siguiente.^{7,8}

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

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

Tabla I. Módulos complejos individuales del MFM.

Elemento número k	Módulo complejo individual (<i>Ek*</i>)
1 (α)	$E1^* = \frac{\sigma 1^*}{s 1^*} = \frac{E1_U + E1_0 ((i\omega\tau_a)^{-a} + (i\omega\tau_b)^{-b})}{1 + (i\omega\tau_a)^{-a} + (i\omega\tau_b)^{-b}}$ (10)
2 (β_1)	$E2^* = \frac{\sigma 2^*}{s 2^*} = \frac{E2_0 + E2_U (i\omega\tau_c)^c}{1 + (i\omega\tau_c)^c}$ (11)
3 (β_2)	$E3^* = \frac{\sigma 3^*}{s 3^*} = \frac{E3_0 + E3_U (i\omega\tau_d)^d}{1 + (i\omega\tau_d)^d}$ (12)

A partir de las ecuaciones 10, 11 y 12 fueron calculadas las partes real e imaginaria de cada módulo complejo individual, lo que permitió calcular las partes real e imaginaria del módulo complejo global (*E**) del MFM.¹¹⁻¹⁴ 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.¹⁴⁻¹⁶ Para los movimientos moleculares no cooperativos (β_1 y β_2) la expresión analítica de τ sigue un comportamiento de tipo Arrhenius.^{14,16}

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

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.¹⁴⁻¹⁶

Para los movimientos cooperativos 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.¹⁴⁻¹⁶

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

En donde $\Delta\mu$ es la energía de activación individual de los movimientos de base que

constituyen la movilidad cooperativa y $Z^*(\Delta\mu)$ representa la energía de activación del conjunto de movimientos cooperativos. El parámetro Z^* depende de la estructura del polímero y para su cálculo se utilizó la siguiente relación:^{15,16}

$$Z^* \approx \frac{T}{T^*} \frac{T^* - T_0}{T - T_0} \tag{14}$$

La temperatura T^* es del orden de $1.3T_g$ para los polímeros amorfos y en el caso de los semi-cristalinos saturados es equivalente a la temperatura de fusión.¹⁵ 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^{15,16} presentan un valor de $T_0 \approx T - 50^\circ C$.

COMPARACIÓN ENTRE LAS PREDICIONES TEÓRICAS Y LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las figuras 7 y 8 muestran como nuestro MFM describe de una manera precisa los resultados experimentales del PET amorfo estudiado, a excepción del proceso de cristalización fría. También se muestran las contribuciones individuales de los 3 MZM del MFM. Esta especie de deconvolución nos da una idea de como contribuyen individualmente cada tipo de movimiento molecular del PET al espectro global de relajación mecánica.

En las figuras 7 y 9 se muestra como pueden calcularse los parámetros E_U y E_0 (módulo relajado

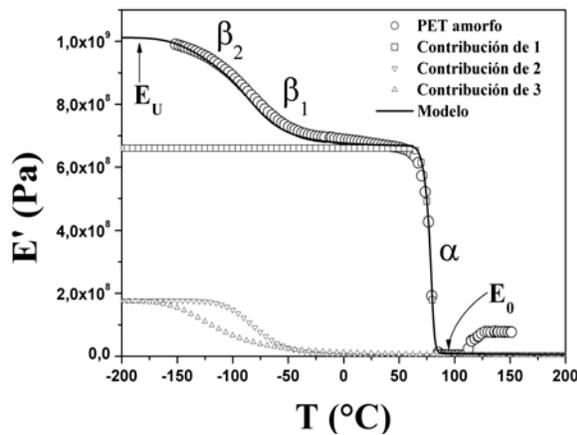


Fig. 7. Comparación de las preediciones teóricas y resultados experimentales de $E'(T)$ a una frecuencia de 0.1 Hz

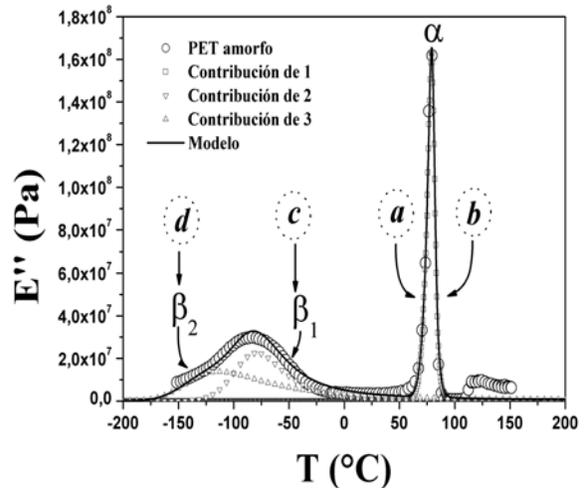


Fig. 8. Comparación de las preediciones teóricas y resultados experimentales de $E''(T)$ a una frecuencia de 0.1 Hz

y no relajado):

$$E_U = E1_U + E2_U + E3_U \tag{15}$$

$$E_0 = E1_0 + E2_0 + E3_0 \tag{16}$$

Estas ecuaciones son importantes porque nos permiten reducir los parámetros de nuestro MFM.

Los órdenes fraccionarios de cada “spring-pot” del MFM fueron calculados a partir de un diagrama de tipo Cole-Cole, el cual es un diagrama en el plano complejo de las curvas experimentales $E'(T)$ y $E''(T)$. La figura 9 es un esquema en el que se muestra la relación que existe entre los órdenes

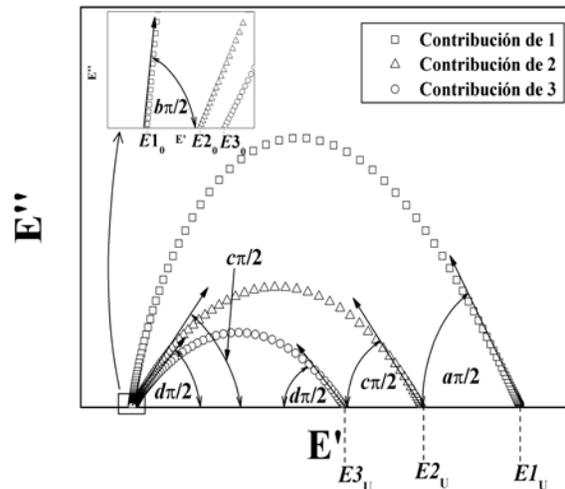


Fig. 9. Diagramas de Cole-Cole individuales del MFM.

fraccionarios b , a , c y d (ver figura 8) y los diagramas de Cole-Cole individuales.

Los valores numéricos de los parámetros del MFM que fueron utilizados para reproducir los valores experimentales se muestran en la tabla II. Los órdenes fraccionarios presentan la siguiente relación: $b > a > c > d$. El valor más pequeño d , corresponde a la relajación β_2 que se presenta a muy bajas temperaturas (por debajo de -83°C), mientras que el valor más alto b , está asociado a los movimientos moleculares de la relajación α , a temperaturas ligeramente superiores a 80°C .

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

Movilidad molecular	Parámetros	
α Movimientos moleculares cooperativos	a	0.34
	b	0.94
	$E_{1_U} - E_{1_0}$	$6.59 \times 10^8 \text{ Pa}$
β_1 Movimientos moleculares no cooperativos	c	0.32
	$E_{2_U} - E_{2_0}$	$1.76 \times 10^8 \text{ Pa}$
β_2 Movimientos moleculares no cooperativos	d	0.2
	$E_{3_U} - E_{3_0}$	$1.74 \times 10^8 \text{ Pa}$

En la figura 8 puede constatare que el mínimo localizado entre β_1 y α está asociado a los parámetros c y a . 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 10, como referencia se tiene que la energía del enlace covalente carbono-carbono es de 334 kJ/mol . En este caso hemos podido constatar que $T_0 = T_g - 50^\circ\text{C}$ y $T^* = 1.3T_g$, estos valores concuerdan con los reportados para muchos polímeros amorfos.^{15,16}

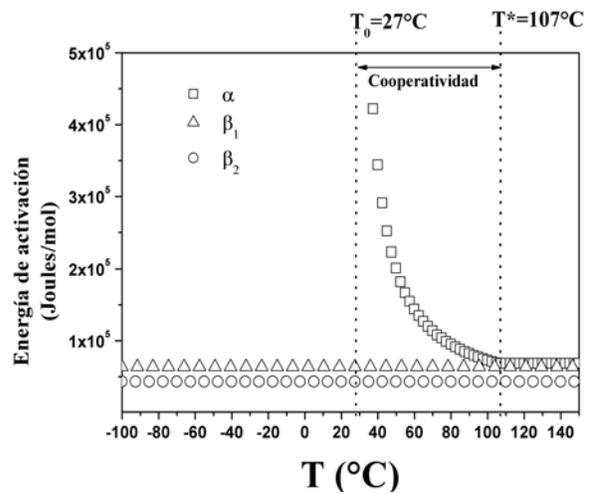


Fig. 10. Predicciones de las energías de activación calculadas a partir de los parámetros de activación utilizados en las figuras 7 y 8.

En el caso de β_1 y β_2 las energías de activación son constantes y de magnitudes que pueden asociarse a movimientos moleculares muy localizados es decir movimientos moleculares no cooperativos.

CONCLUSIÓN

Los operadores diferenciales e integrales de orden arbitrario nos han permitido desarrollar un modelo capaz de predecir la manifestación mecánica de la viscoelasticidad de un polímero caracterizado por tres tipos de movilidad molecular. La comparación entre los resultados experimentales y los cálculos teóricos muestran que las mediciones experimentales son reproducidas por nuestro MFM. Considerando que cuando el orden fraccional de un “spring-pot” se acerca a la unidad la disipación de energía se incrementa y por el contrario cuando dicho parámetro tiende a 0, la energía almacenada se hace más importante que la disipada, podemos concluir que a medida que la temperatura se incrementa los movimientos moleculares correspondientes disipan más energía ($b > a > c > d$).

Como continuación de este trabajo la segunda parte será dedicada al desarrollo de un modelo fraccional capaz de predecir la manifestación dieléctrica de la viscoelasticidad en los materiales poliméricos.

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

- Perez, J. "Matériaux non cristallins et science du désordre", Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lyon France 2001.
- Carreau, P.J., De Kee, D.C.R., Chhabra, R.P., "Rheology of polymeric systems", Hanser/Gardner Publications, USA 1997.
- Novikov, V.U., Kozlov, G.V.; "Structure and properties of polymers in terms of the fractal approach", Russian Chemical Reviews, 2000, Vol.69, No.6, pp.523-549
- Guerrero, C., Reyes, E., González, V., "Fracture surface of plastic materials: the roughness exponent", Polymers, 2002, Vol.43, pp.6683-6693.
- González, V.A., Alanís, M., Guerrero, C., and Ortiz, U.; "Surface roughness in dynamically crystallized isotactic polypropylene films"; Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2004, Vol.42, No.4, pp.646-655.
- Reyes-Melo, M.E., Martínez-Vega, J.J., Salvia, M.; "Modélisation du module dynamique en conditions isochores des isolants organiques à l'état solide. Application du calcul fractionnaire", Electrotechnique du Futur (EF'2003) Supélec, Gif-sur-Yvette, Paris 2003.
- Maxwell, A.S., Monnerie, L., Ward, I.M.; "Secondary relaxation processes in polyethylene terephthalate-additive blends: Dynamic mechanical and dielectric investigations"; Polymer; 1998, Vol.39; No.26, pp.6851-6859.
- Bagley, R.L., Torvik, P.J.; "A theoretical basis for the application of fractional calculus to viscoelasticity", Journal of Rheology, 1983, Vol.27, No.3, pp.201-210.
- Schiessel, H., Blumen, A.; "Hierarchical analogues to fractional relaxation equations", Journal Phys. A: Math. Gen., 1993, Vol.26, pp.5057-5069.
- 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
- Reyes-Melo, E., Martínez Vega, J., Guerrero-Salazar, C., Ortiz-Méndez, U.; "Modélisation de la viscoélasticité des polymères à l'état solide. Application du calcul fractionnaire", Revue des Composites et des Matériaux Avancés, 2002, Vol.12, No.2, pp.337-359.
- 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.
- Reyes-Melo, M.E., Martínez-Vega, J.J., Guerrero-Salazar, C.A., Ortiz-Méndez, U.; "Modelling of relaxation phenomena in organic dielectric materials. Application of differential and integral operators of fractional order", Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2004, Vol.6, No.3, pp.1037-143.
- 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.
- 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.
- 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.