

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.

ABSTRACT

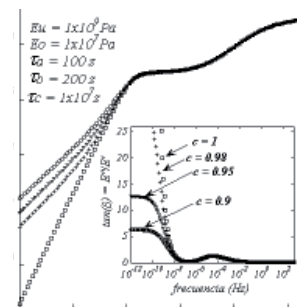
In this work we propose a rheological model using mechanical fractional elements named “spring-pots”. The proposed model is an Extended Fractional Zener Model, EFZM, which describes the behaviour of amorphous polymeric materials in a very large frequency range, from sub-vitreous behaviour to a frequency in which the polymer reaches the flowing properties. From EFZM we computed theoretical spectra of the real (E') and imaginary (E'') parts of complex modulus, $E^* = E' + iE''$, in addition $\tan(\delta) = E''/E'$ was also computed. To validate the EFZM the theoretical results were compared with experimental data of an amorphous polymer. We have associated the frequency dependence of both E' and $\tan(\delta)$ to molecular mobility of polymer chains.

KEYWORDS

Polymers, rheology, glass transition, flow, modelling, fractional calculus.

INTRODUCCIÓN

Los materiales poliméricos tienen características estructurales complejas que presentan fenómenos de relajación asociados a diferentes tipos de movimientos



moleculares. Esto se traduce en una difícil descripción de sus propiedades reológicas.

Para el estudio de la reología de polímeros, una alternativa es el análisis de una propiedad macroscópica, como el módulo elástico, sea en función del tiempo (frecuencia) y/o de la temperatura. Para interpretar estos resultados experimentales es necesario apoyarse en algún modelo matemático que relacione las propiedades reológicas con la naturaleza del polímero, sin embargo, este es un problema aún sin resolver.

Tradicionalmente se utilizan modelos mecánicos análogos, desarrollados a partir de resortes y amortiguadores para modelar la reología de los polímeros.¹ Sin embargo, estos modelos están limitados a la descripción de fenómenos de relajación que en la mayoría de los casos no corresponden al comportamiento reológico de los polímeros, entre otras razones, porque los modelos clásicos se fundamentan en el cálculo tradicional (operadores diferenciales y/o integrales de orden entero). Entre estos modelos reológicos clásicos se encuentran el de Maxwell, el de Voigt-Kelvin y el de Zener; este último es el que comúnmente se utiliza como una primera aproximación para describir la reología de los polímeros a temperaturas alrededor de la temperatura de transición vítrea (Tg).

Por otra parte por medio del cálculo fraccional²⁻⁸ ha sido posible definir un nuevo elemento reológico: el “spring-pot”, el cual puede ser representado como un arreglo jerarquizado de tipo fractal de un número infinito de resortes y amortiguadores. El “spring-pot” tiene características reológicas intermedias entre las de un resorte y las de un amortiguador,⁹ sin embargo por si solo no describe la reología de los polímeros.¹⁰

Utilizando el “spring-pot” se ha propuesto el Modelo de Zener Fraccional (MZF), mediante el cual es posible describir con mejor precisión la manifestación mecánica de la relajación principal (transición vítrea) de los polímeros.¹¹ El MZF describe el comportamiento reológico en un amplio intervalo de frecuencias (temperatura constante) pero no puede describir el comportamiento reológico alrededor del punto de fusión (lo que equivale a valores de frecuencias muy pequeñas) para el caso de los polímeros semicristalinos.¹¹

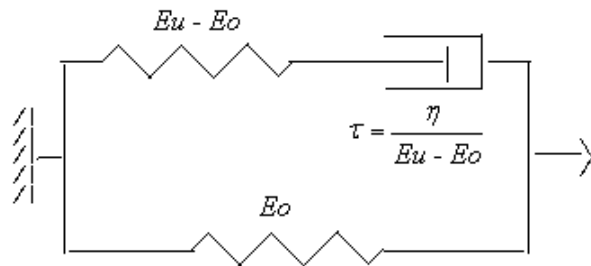


Fig. 1. Modelo clásico de Zener (MZ).

En este trabajo se propone extender el MZF de tal manera que sea posible estudiar la reología de los polímeros desde frecuencias por debajo de la frecuencia donde se presenta la transición vítrea, hasta frecuencias donde el polímero presenta características de flujo.

EL MODELO CLÁSICO DE ZENER

El modelo clásico de Zener, MZ, consta de tres elementos reológicos, como se muestra en la figura 1.

La ecuación diferencial del MZ presenta operadores diferenciales y/o integrales de orden entero (0 y 1):

$$E_u D_t^0 \gamma + E_o \tau^{-1} D_t^{-1} \gamma = D_t^0 \sigma + \tau^{-1} D_t^{-1} \sigma \quad (1)$$

El parámetro τ es el tiempo de respuesta del MZ. Aplicando la transformación de Fourier a la ecuación del MZ se obtiene el módulo complejo:

$$E^*(i, \omega) = E'(\omega) + iE''(\omega) = \frac{E_u + E_o (i\omega\tau)^{-1}}{1 + (i\omega\tau)^{-1}} \quad (2)$$

Donde $\omega = 2\pi f$, f es la frecuencia en Hz y ω es la frecuencia angular en rad/s. A partir de la ecuación

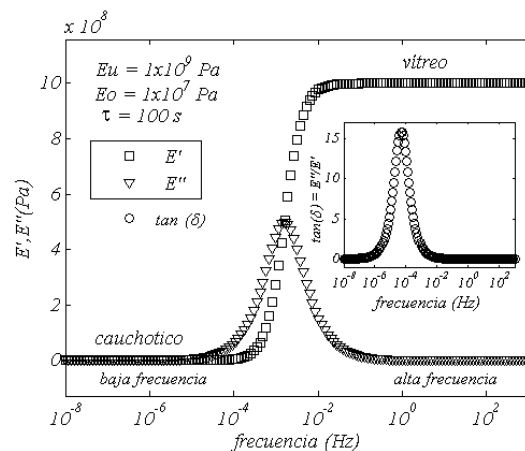


Fig. 2. $E'(f)$ y $E''(f)$ del módulo complejo y $\tan(\delta)$ vs f del MZ.

2 se obtienen los diagramas teóricos del modelo que corresponden a un ensayo dinámico en función de la frecuencia (fig. 2). Los parámetros τ , E_u y E_o se escogieron de manera arbitraria, con la finalidad de obtener las gráficas descriptivas de la figura 2.

En la figura 2, en el gráfico de $E'(f)$, a alta frecuencia el MZ presenta una respuesta elástica, (módulo independiente de la frecuencia), esta parte se asocia al comportamiento elástico del estado vítreo del polímero. A baja frecuencia, el modelo describe otra respuesta elástica asociada al comportamiento elástico de un polímero en su estado cauchótico. Los comportamientos elásticos corresponden a una disminución de $\tan(\delta)$ (fig.2). La zona intermedia entre estos dos comportamientos corresponde a un valor máximo de la $\tan(\delta)$, el cual está asociado a la respuesta viscoelástica del MZ, que se puede relacionar como una primera aproximación, con la manifestación mecánica de la transición vítrea de un polímero que no presenta relajaciones secundarias (figura 2). Para obtener una mejor aproximación de la descripción de la reología de polímeros, el cálculo fraccional ha mostrado ser una potente herramienta.

CÁLCULO FRACCIONAL EN LA DEFINICIÓN DE ELEMENTO REOLÓGICO VISCOELÁSTICO:

La definición de Reimann-Liouville para la integral y derivada de orden fraccionario es una generalización de la formula de Cauchy (integración múltiple) para valores no enteros:

$${}_0D_t^{-a} f(t) = \int_0^t \frac{(t-y)^{a-1}}{\Gamma(a)} f(y) dy \tag{3}$$

$$D_t^a f(t) = D_t^1 \int_0^t \frac{(t-y)^{-a}}{\Gamma(1-a)} f(y) dy \tag{4}$$

donde $a \in (0,1)$

El orden fraccionario de una integral está asociado a la cuantificación de la disipación o almacenamiento parcial de energía, y el de una derivada se relaciona con la tasa de disipación de energía.¹² Estas características hacen posible la modelación de sistemas con almacenamiento y disipación parcial de energía como los polímeros, y definen la ecuación constitutiva del “spring-pot” (figura 3), a partir del cual no es posible obtener

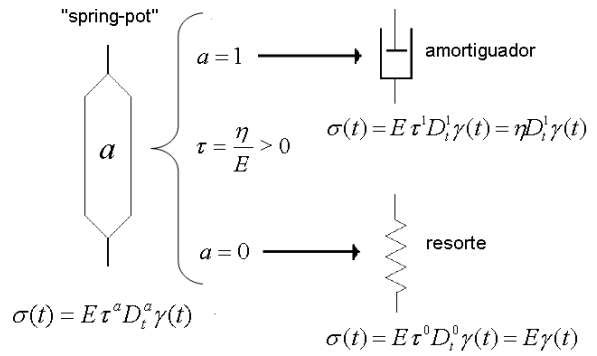


Fig. 3. “Spring-pot”.

diagramas como los mostrados en la figura 2, sin embargo si se utiliza en conjunto con resortes y amortiguadores se puede obtener una respuesta similar a las curvas mostradas en la figura 2, que se aproxima mejor al comportamiento real de ciertos polímeros.

El comportamiento real de los polímeros, produce gráficos similares a los presentados en la figura 2, pero con cierta disimetría.¹³ Para obtener una mejor aproximación de dicho comportamiento el MZ se modifica intercambiando el amortiguador por 2 “spring-pots”,¹⁴⁻¹⁶ ver figura 4.

A partir de la ecuación del MZF:

$$E_u \gamma + E_o \tau_a^{-a} D_t^{-a} \gamma + E_o \tau_b^{-b} D_t^{-b} \gamma = \sigma + \tau_a^{-a} D_t^{-a} \sigma + \tau_b^{-b} D_t^{-b} \sigma \tag{5}$$

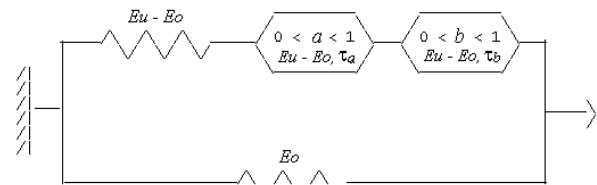


Fig. 4. Modelo de Zener Fraccional con dos “spring-pots”.

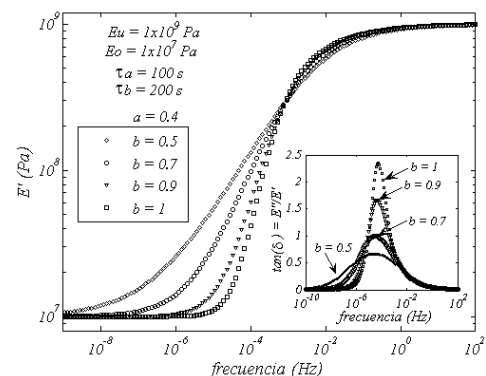


Fig. 5. $E'(f)$ del módulo complejo y $\tan(\delta)$ vs f del MZF con dos “spring-pots”.

aplicando la transformada de Fourier, se obtiene el módulo complejo:

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

el cual genera curvas disimétricas, ver figura 5. El grado de disimetría depende de los valores de los órdenes fraccionarios a y b .

Con la finalidad de describir el estado fundido, el MZF es extendido adicionándole 1 “spring-pot” en serie, para obtener el Modelo de Zener Fraccional Extendido (MZFE) el cual se presenta en la siguiente sección.

MODELO DE ZENER FRACCIONAL EXTENDIDO (MZFE)

A temperaturas superiores a la de T_g o región de bajas frecuencias, se manifiesta el estado fundido o de flujo como una caída de E' cuando la frecuencia disminuye, esto corresponde a una tendencia a incrementarse los valores de $\tan(\delta)$, como se muestra en los datos experimentales de la figura 6, los cuales fueron tomados de Ferry.¹⁷

El modelo propuesto (MZFE) debe ser capaz de describir los gráficos presentados en la figura 6. En la figura 7 se presenta el MZFE.

La relación del esfuerzo con la deformación, la cual presenta operadores de orden no entero, tiene la forma:

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

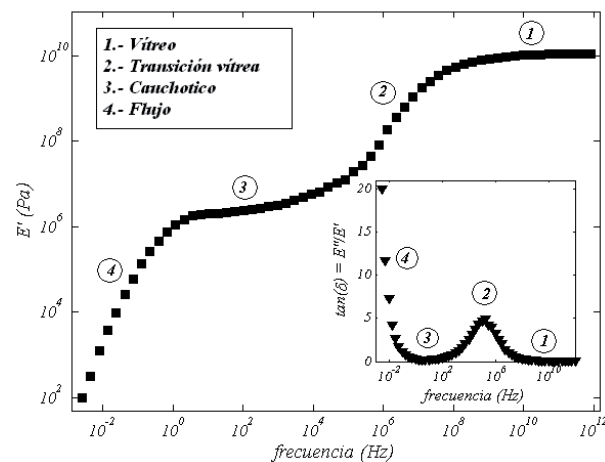


Fig 6. $E'(f)$ y $\tan(\delta)$ típicas de un polímero que manifiesta la transición vítrea y el flujo.

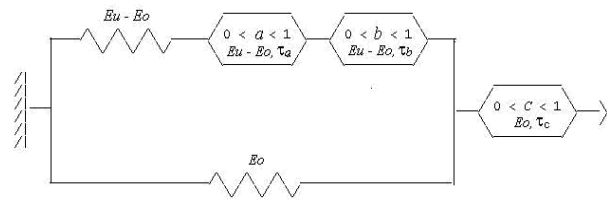


Fig. 7. Modelo de Zener Fraccional Extendido (MZFE).

Aplicando la transformación de Fourier a la ecuación del MZFE, ecuación 7, se obtiene el módulo complejo:

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

A partir de la ecuación 8 se obtienen las curvas teóricas del MZFE, ver figura 8, las cuales son similares a los datos experimentales presentados en la figura 6.

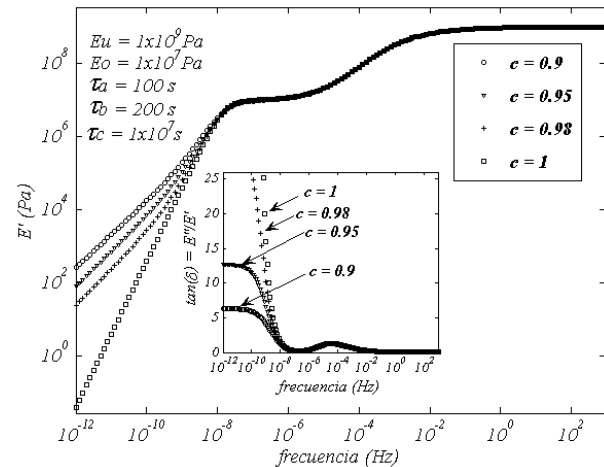


Fig. 8. $E'(f)$ del módulo complejo y $\tan(\delta)$ vs f del MZFE.

El “spring pot” c define la zona de frecuencia que corresponde al flujo y cuando c toma el valor de 1 este representa a un amortiguador. A medida que c se aleja de 1, la componente elástica del flujo se hace más importante y su comportamiento se asemeja más al de un “líquido elástico”, en este caso $\tan(\delta)$ tiende a un valor límite. Con la finalidad de validar el MZFE comparamos las curvas experimentales de la figura 6, con las curvas teóricas obtenidas a partir del MZFE (figura 9). En la tabla I se presentan los valores utilizados de los parámetros del MZFE para obtener las curvas teóricas de la figura 9.

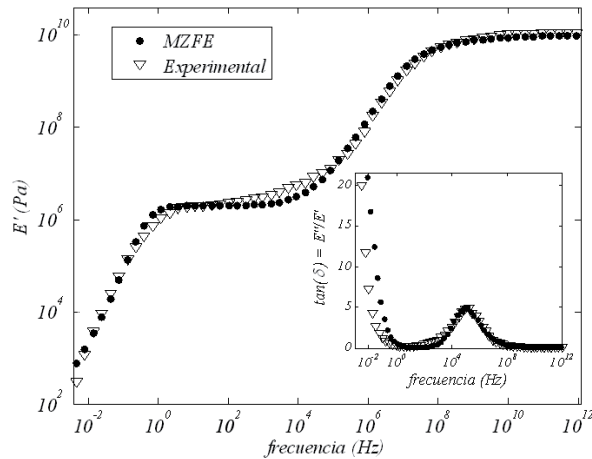


Fig. 9. Comparación de las curvas teóricas del MZFE con datos experimentales.

Tabla I. Parámetros utilizados en el MZFE en la comparación con las curvas experimentales.

Comportamiento reológico	Parámetros del MZFE	
Transición vítrea	<i>a</i>	0.33
	<i>b</i>	0.915
	<i>E_U</i>	1x10 ¹⁰ Pa
	<i>E_O</i>	2x10 ⁶ Pa
	τ_a	5x10 ⁻⁹ s
	τ_b	7x10 ⁻⁹ s
Flujo	<i>c</i>	0.98
	τ_c	3x10 ⁻¹ s

A partir de la figura 9 y de la tabla I, podemos establecer que el MZFE puede describir tanto la transición vítrea como el flujo de los polímeros amorfos, por otra parte se observa que los órdenes fraccionarios de los “spring-pots” se incrementan conforme disminuye la frecuencia, *a* y *b* describen principalmente la transición vítrea. El orden del “spring-pot” *a* con un valor de 0.33 describe la transición vítrea a altas frecuencias e indica una respuesta más elástica y menor disipación de energía, mientras que el orden del “spring-pot” *b* que modela la transición vítrea a baja frecuencia tiene un valor de 0.915 e indica una respuesta más cercana a un amortiguador (mayor disipación de energía), ambos parámetros *a* y *b* definen el pico de la transición vítrea. El orden del “spring-pot” *c* asociado al flujo tiene un valor cercano a 1.

Desde un punto de vista de la movilidad molecular estos valores fraccionarios pueden considerarse como una medida relativa de los movimientos moleculares asociados al comportamiento en frecuencia del módulo complejo. Cuando el valor del orden fraccionario disminuye los movimientos moleculares son más localizados.

CONCLUSIONES

Por medio del cálculo fraccional ha sido posible extender el MZF para desarrollar un modelo matemático denominado MZFE con el cual es posible estudiar las propiedades reológicas de materiales poliméricos amorfos en un intervalo de frecuencia que abarca la transición vítrea y el flujo del material. Los resultados teóricos del MZFE son consistentes con datos experimentales.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecemos al CONACYT (Beca No. 195203) y a la UANL (Proyecto PAICYT CA1264-06) por el apoyo proporcionado para el desarrollo del presente trabajo.

REFERENCIAS

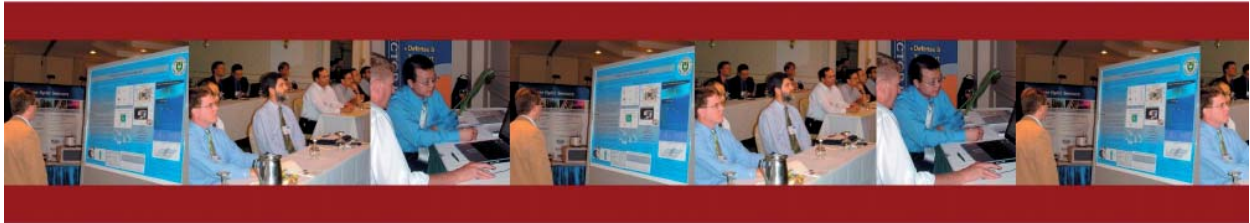
1. M. Ward; Mechanical properties of solid polymers. Wiley, 1993.
2. Heymans N; Podlubny I Rheol Acta.2006, 45, 765.
3. Carpinteri A; Chiaia B; Cornetti P Z. Angew. Math. Mech. 2004, 84, 128.
4. Debnath L IJMMS. 2003, 54, 3413.
5. Hilfer R Fractals. 2003, 11, 251.
6. Podlubny I Fractional Calculus and Applied Analysis. 2002, 5.
7. Schmit A; Lothar G Nonlinear Dynamics. 2002, 29, 37.
8. Novikov V; Wojciechowski K. J Phys. Condens. Matter. 2000, 12, 4869.
9. Schiessel H; Metzler R; Blumen A; Nonnenmacher T Phys: A. Math. Gen. 1995, 28, 6567.
10. Heymans N Signal processing. 2003, 83, 2345.
11. Reyes M; Martinez J; Guerrero C; Ortiz U. Journal of Applied Science. 2006, 102, 3354.

12. Moshrefi M; Hammond J J. Franklin Inst. 1998, 335B, 1077.
13. Matsuoka S J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 1997, 102, 213.
14. Alcoutlabi M; Martínez J Polymer. 2003, 44, 7199.
15. Alcoutlabi M; Martínez J Polymer. 1998, 25, 6269.
16. Reyes M; Martínez J; Guerrero C; Ortiz U. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 94, 657.
17. D Ferry, Viscoelastic Properties of Solid Polymers, John Wiley & Sons, 1980.



The international organization for the exchange of information on microwave and RF heating technologies

41ST Annual Microwave Symposium



August 1-3, 2007
Hyatt Regency
Vancouver, BC, Canada

International Microwave Power Institute

Phone: 804.559.6667 Fax: 804.559.4087 meetings@impi.org

www.impi.org