



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Micro-caracterización de materiales viscoelásticos
por pruebas dinámicas y de relajación

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Físico

PRESENTA:

Samuel Alexander Amat Shapiro

TUTOR:

Dr. Mathieu Christian Anne Hautefeuille

Ciudad Universitaria, Ciudad de México, 2021





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

Gracias a mi madre Mindy y mis herman@s Paola, Luis, Antonio y Carmen por el cariño, la honestidad, la ayuda, los consejos, los buenos ratos, sin ustedes no habría llegado a este punto. Las palabras se quedan cortas para expresar lo que siento.

A Mathieu Hautefeuille, por la ayuda y motivación tan sincera que me ofreciste desde que te conocí y que trasciende este trabajo, me quedo con la dicha de haber conocido a un buen amigo.

A l@s LaNSBioDyTas, en especial la gente de unTec que siempre apoyó con buenas críticas este trabajo. A Daniel Pérez Calixto y a Diego Zamarrón Hernández por introducirme en el tema y aportar ideas para resolver los problemas que fueron surgiendo al implementar el trabajo.

A Uziel Linares por su amistad y en particular por discutir ampliamente este trabajo y compartirme sus ideas para la implementación del código computacional.

A Pierre-Henri Puech, por discutir los resultados y ayudarme a idear la validación del modelo.

También quiero agradecer a mis sinodales por haber leído y criticado la tesis para bien: Karla Paola García Pelagio, Rubén Fossion, Francisco Sánchez Arévalo y Asaf Paris Mandoki.

Dedicatoria

Este trabajo está dedicado a las personas del LaNSBioDyT que requieran caracterizar sus muestras mediante pruebas de relajación de esfuerzos; espero no haber fallado (tanto) en compartir una rutina computacional fácil de utilizar sin importar la formación que tengas.

Resumen

En el presente trabajo se implementó una rutina computacional para analizar los datos experimentales obtenidos al realizar pruebas de relajación de esfuerzos sobre materiales y/o muestras biológicas disponibles en el Laboratorio Nacional de Soluciones Biomiméticas para Diagnóstico y Terapia (LaNSBioDyT).

El objetivo principal de esta tesis es lograr caracterizar las propiedades mecánicas mediante la obtención del módulo de almacenamiento, el módulo de pérdidas y el coeficiente de pérdida mecánica de los materiales mencionados dentro del marco viscoelástico lineal utilizando el *Modelo Generalizado de Maxwell* (MGM).

La razón por la que se escogió MGM es que a diferencia de otros modelos viscoelásticos lineales más sencillos, este último permite construir un modelo agregando grados de libertad (elementos de Maxwell) que el usuario puede controlar durante el análisis de sus datos para obtener una mejor aproximación al comportamiento real del material.

El objetivo secundario de este trabajo es obtener una rutina computacional implementada en el lenguaje orientado a objetos: Python, que es totalmente abierta y editable para el usuario, permitiendo evaluar los resultados al momento de ejecutar el código mediante el entorno dinámico de colab. El fin es permitir a los diversos usuarios dentro del LaNSBioDyT analizar sus datos de micro-caracterización de una manera didáctica y dinámica.

Los datos analizados corresponden a pruebas de relajación obtenidas con un micro-indentador disponible dentro del LaNSBioDyT, en donde se aplica una deformación constante con una punta micrométrica en la muestra de interés y se registra el esfuerzo en el tiempo con el que responde el material.

En el presente trabajo se estudia la validez del modelo utilizado en función de los parámetros que el usuario puede controlar durante el experimento y el análisis de los datos, que son: *velocidad de indentación*, *distancia de indentación*, *duración de la relajación* y *número de elementos de Maxwell*.

Por último se evalúa la capacidad de predicción que tiene el modelo; primero

comparando los módulos de almacenamiento y pérdida que se obtienen de MGM contra los mismos módulos de almacenamiento y pérdida obtenidos mediante otro tipo de ensayo mecánico conocido como *prueba dinámica* donde la carga que se aplica sobre el material con el micro-indentador es oscilatoria (de ahí que se conozca como prueba dinámica). En segundo lugar se utilizan los datos de un artículo de investigación y se comparan los resultados que se obtienen con MGM contra los que obtienen los autores de dicho artículo[1].

Es importante aclarar que las conclusiones alcanzadas en este trabajo corresponden a casos particulares de muestras que habían disponibles en el laboratorio al momento de realizar esta tesis. Para todo efecto práctico, estas pruebas deberían en principio repetirse por cada material nuevo que se quiera caracterizar. Sin embargo, la automatización de este análisis no es inmediato y excede los límites planteados en este trabajo.

Objetivo general

Lograr caracterizar mecánicamente a los siguientes materiales: Hidrogel de poliacrilamida con módulo de Young nominal de 5kPa, 20kPa y 40kPa, Polidimetilsiloxano (PDMS) sylgard 184 (10:1) y discos viscoelástico de resina fotopolimerizable IP-Q de la marca Nanoscribe, dentro del marco viscoelástico lineal.

Objetivos particulares

- Realizar pruebas de relajación de esfuerzos y pruebas dinámicas sobre los materiales mencionados arriba utilizando el micro-indentador FT-MTA03 (FT)[2].
- Implementar una rutina computacional con el lenguaje Python para analizar los datos provenientes de pruebas de relajación mediante el *Modelo Generalizado de Maxwell* (MGM) dentro del marco viscoelástico lineal.
- Obtener los módulos de almacenamiento E' y pérdida E'' de los materiales mencionados arriba para caracterizarlos mecánicamente.
- Analizar la relación que existe entre los módulos de almacenamiento y pérdida obtenidos con MGM con respecto a los parámetros que controla el

usuario durante la prueba de relajación, así como durante el análisis de los datos. Estos parámetros son: distancia de indentación, velocidad de indentación, tiempo de duración de la fase de relajación y el número de elementos de Maxwell que el usuario decida utilizar al definir el modelo durante el análisis de los datos.

- Comparar los módulos de almacenamiento y de pérdida obtenidos de una prueba experimental de relajación de esfuerzos mediante el análisis con MGM contra los mismos módulos reportados en la literatura así como los obtenidos de manera experimental al realizar un conjunto de pruebas dinámicas. Ambos tipos de pruebas se realizarán con el mismo equipo micro-indentador sobre el mismo material respectivamente.

Hipótesis

La propiedad mecánica más reportada para caracterizar muestras biológicas y biomateriales ha sido el módulo de Young, que es un número que representa la resistencia con la que se opone una muestra linealmente elástica bajo una prueba de carga donde se aplica un esfuerzo en la dirección normal a una de sus caras. Sin embargo, las células no pueden ser representadas con modelos linealmente elásticos principalmente porque el citoesqueleto, que es la estructura que organiza y mantiene la forma celular, se encuentra compuesto por un entramado de proteínas que son, en principio, estructuras complejas de polímeros.

Este complejo entramado de cadenas poliméricas puede disipar parte de la energía que se le aplique. Es así que un modelo elástico lineal como el de Hertz, que no considera la naturaleza disipativa de las células, no es suficiente para caracterizar la respuesta mecánica de las células, así como de otras muestras blandas.

Ahora bien, el tiempo que transcurre entre la excitación y la respuesta de las cadenas largas que conforman un polímero cuando se le aplica un esfuerzo constante se conoce como *tiempo de relajación* y puede ser obtenido, por ejemplo, al modelar la respuesta mecánica del material dentro del marco de la teoría viscoelástica lineal.

Existen muchos modelos viscoelásticos lineales que pueden ser utilizados para estudiar la respuesta mecánica de los materiales y la selección de uno de ellos en particular dependerá de la naturaleza de la prueba experimental disponible para la obtención de los datos.

En este trabajo se decidió utilizar el Modelo Generalizado de Maxwell (MGM)

ya que este modelo asume que el material puede contar con más de un tiempo de relajación y este es un supuesto importante de considerar en materiales con estructuras complejas, como lo es la célula y otros materiales suaves como los hidrogeles o las resinas parcialmente polimerizadas con las que se suele trabajar en el Laboratorio Nacional de Soluciones Biomiméticas para Diagnóstico y Terapia (LaNSBioDyT).

Para obtener los datos experimentales utilizados para poder validar el Modelo Generalizado de Maxwell (MGM) implementado en este trabajo, se realizaron pruebas de micro-indentación conocidas como *relajación de esfuerzos* sobre las siguientes muestras:

- Muestra de Polidimetilsiloxano (PDMS) (sylgard 184 con relación *prepolímero:agente curante* de 10:1, curado a una temperatura de 60° C durante 2 horas en horno de convección) de un grosor aproximado de 2 mm.
- Membranas de Hidrogel de poliacrilamida (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) de módulos de Young nominales[3]
 - 5kPa ($4.47 \pm 1.19 \text{ kPa}$, 5 % acrilamida, 0.15 % Bis-acrilamida)
 - 20kPa ($19.66 \pm 1.19 \text{ kPa}$, 10 % acrilamida, 0.15 % Bis-acrilamida)
 - 40kPa ($40.40 \pm 2.39 \text{ kPa}$, 10 % acrilamida, 0.225 % Bis-acrilamida).
- Disco viscoelástico (300 μm de diámetro por 100 μm de altura) de resina fotopolimerizable *IP-visio* de la marca *Nanoscribe* que fue fotopolimerizado con potencia de 50mW a una velocidad de barrido de 30000 μ/s utilizando el equipo PPGT de la marca *Nanoscribe*.

Índice general

1. Antecedentes	11
1.1. Técnicas de micro-caracterización mecánica de materiales	12
1.2. Micro indentación	13
1.3. Modelo de Hertz	16
1.4. Dificultades y limitaciones del modelo de Hertz	18
1.4.1. Punto de contacto	18
1.4.2. Adhesión entre punta y muestra	20
1.4.3. Fenómenos viscoelásticos	21
2. Conceptos básicos de elasticidad y viscoelasticidad	23
2.1. Elasticidad	23
2.1.1. Esfuerzo y deformación	24
2.1.2. Límite elástico	26
2.1.3. Límite viscoso	27
2.2. Viscoelasticidad	28
2.2.1. Viscoelasticidad lineal	30
2.2.2. Módulo de relajación y fluencia	30
2.2.3. Principio de superposición de Boltzmann	31
2.2.4. Pruebas dinámicas	32
2.2.5. Módulo complejo de relajación	33
2.2.6. Relación entre el módulo de relajación y el módulo complejo de relajación	34
2.3. Modelos viscoelásticos	35
2.3.1. Elementos básicos	36
2.3.2. Modelo de Maxwell	38
2.3.3. Sólido Lineal Estándar	40
2.3.4. Sólido de Maxwell Generalizado	42
2.4. Espectro de relajación	45

2.5.	Tratamiento de datos experimentales	46
2.5.1.	Factor de forma	46
3.	Desarrollo experimental	48
3.1.	Nano indentador FT-MTA03	48
3.2.	Pruebas de relajación	50
3.3.	Pruebas dinámicas	51
4.	Resultados	54
4.1.	Curva de datos de prueba de relajación	54
4.2.	Pre-procesamiento de datos crudos	56
4.3.	Determinación del punto de contacto	58
4.4.	Ajuste de la fase de relajación con Modelo Generalizado de Maxwell	60
4.5.	Espectro de relajación	62
4.6.	Obtención del módulo complejo de relajación	63
5.	Discusión	65
5.1.	Número de elementos de Maxwell	66
5.2.	Barrido de velocidad y fuerza máxima	71
5.3.	Variación de t_{max}	76
5.4.	Validación de MGM mediante pruebas dinámicas	81
6.	Conclusiones	89

Lista de símbolos

F	Fuerza de indentación
E	Módulo de Young
R	Radio de punta de indentación
ν	Coefficiente de Poisson
δ	Distancia de indentación
a	Radio de contacto
γ	Tensión superficial
σ	Esfuerzo
ε	Deformación
$\bar{\sigma}$	Tensor de esfuerzo
$\bar{\varepsilon}$	Tensor de deformación
k	Rigidez
η	Viscosidad
$\dot{\varepsilon}$	Rapidez de deformación
t	Tiempo
$H(t)$	Función de Heaviside
ε_0	Deformación constante
σ_0	Esfuerzo constante
i	Unidad imaginaria
exp	Función exponencial
ω	Frecuencia de indentación
$E^*(\omega)$	Módulo complejo de relajación
E_1, E'	Módulo de almacenamiento
E_2, E''	Módulo de pérdida
$\tan(\delta)$	Pérdida mecánica
$\delta(t)$	Función delta de Dirac

τ	Tiempo de relajación
k_e, k_l	Rigidez de equilibrio
$H(\tau)$	Espectro de relajación
r	Factor de forma

Panta rei

Heráclito

Capítulo 1

Antecedentes

En la última década, los estudios mecánicos de las células y de otros tejidos biológicos han cobrado un creciente interés dentro del campo de la biología celular y dentro de la comunidad biomédica. Dichos estudios son fundamentales para entender cómo las interacciones mecánicas afectan diversas funciones de estos organismos, como son: la forma, motilidad, diferenciación, división y adhesión a la matriz extra celular donde se encuentran embebidos, entre otras.

La rigidez de las células y de los tejidos, por ejemplo, ha ido ocupando un lugar cada vez más importante como uno de los factores que determinan o caracterizan las enfermedades patofisiológicas[4, 5] y parece indicar cierto grado de patología en fibrosis, envejecimiento y cáncer.

Sin embargo, debido a la complejidad de la materia biológica, es importante contar con herramientas de medición precisas y robustas así como modelos físicamente apropiados para interpretar esas mediciones. En particular, es la propiedad de viscoelasticidad la que nos interesa en este trabajo, que ha sido poco aprovechada por el campo de la biomedicina. En el presente capítulo se dan a conocer brevemente algunas de las técnicas experimentales más utilizadas en el estudio mecánico de tejidos. En particular se explica con más detalle la indentación con Microscopio de Fuerza Atómica (AFM-Bio)¹ y en qué consiste el análisis de los datos obtenidos con dicha técnica.

¹Se explica el funcionamiento del AFM porque es el estándar de oro utilizado en la comunidad biomédica para la caracterización mecánica.

1.1. Técnicas de micro-caracterización mecánica de materiales

La reología estudia cómo es la deformación de materiales capaces de fluir cuando se aplican esfuerzos y/o deformaciones sobre ellos y uno de los objetivos de dicha rama de la física es encontrar la ecuación que relación que existe entre el esfuerzo y la deformación, dicha ecuación se conoce como *ecuación constitutiva* [6]. Un ejemplo límite de este estudio es la descripción que hizo Robert Hooke del comportamiento idealmente elástico que sufren los sólidos, donde el cambio en la dimensión del material es proporcional a la fuerza que se ejerce sobre el mismo, el cual además, recupera su dimensión inicial en el instante que deja de aplicarse la fuerza. La constante de proporcionalidad es la rigidez del sólido. El otro ejemplo límite se encuentra en la descripción, también ideal, que hizo Newton de los fluidos, donde es el ritmo de la deformación el que es proporcional a la fuerza aplicada, y aquí, la constante de proporcionalidad es la viscosidad del fluido. Ahora bien, los materiales reales, especialmente los materiales suaves, no se comportan como un sólido ideal ni como un líquido ideal, sino que se encuentran en un punto intermedio y responden tanto de forma elástica como de manera viscosa y es por esto que se les estudia dentro del marco de la teoría viscoelástica², dando como resultado ecuaciones que relacionan la fuerza y la deformación que no están simplemente definidas por constantes elásticas o viscosas sino que además pueden depender del tiempo, de la magnitud de la deformación o incluso de la dirección en la que se deforma el material.

Para caracterizar por completo las propiedades viscoelásticas de los materiales es necesario conocer la relación que existe entre la fuerza y la deformación en un intervalo de frecuencias si la prueba que realizamos es oscilatoria (dinámica), ya que en este tipo de prueba la muestra es excitada de manera periódica y su respuesta también es en principio periódica, por lo tanto es natural suponer que la respuesta depende de la frecuencia o periodo de la excitación. Ahora bien, si la prueba que realizamos no es periódica, entonces nos interesa conocer cómo es la respuesta del material a lo largo del tiempo que dure la excitación. La Figura 1.1 muestra algunas de las técnicas experimentales más utilizadas actualmente para conocer las propiedades viscoelásticas de los materiales, junto con el intervalo de frecuencias en que se puede aplicar cada una de ellas. La caracterización viscoelástica se

²La introducción a la teoría viscoelástica y en particular al modelo viscoelástico lineal utilizado en este trabajo se encuentra en el capítulo 2

encuentra representada en este ejemplo por el módulo de almacenamiento E' , el cual se describe a detalle en la sección 2.2.4.

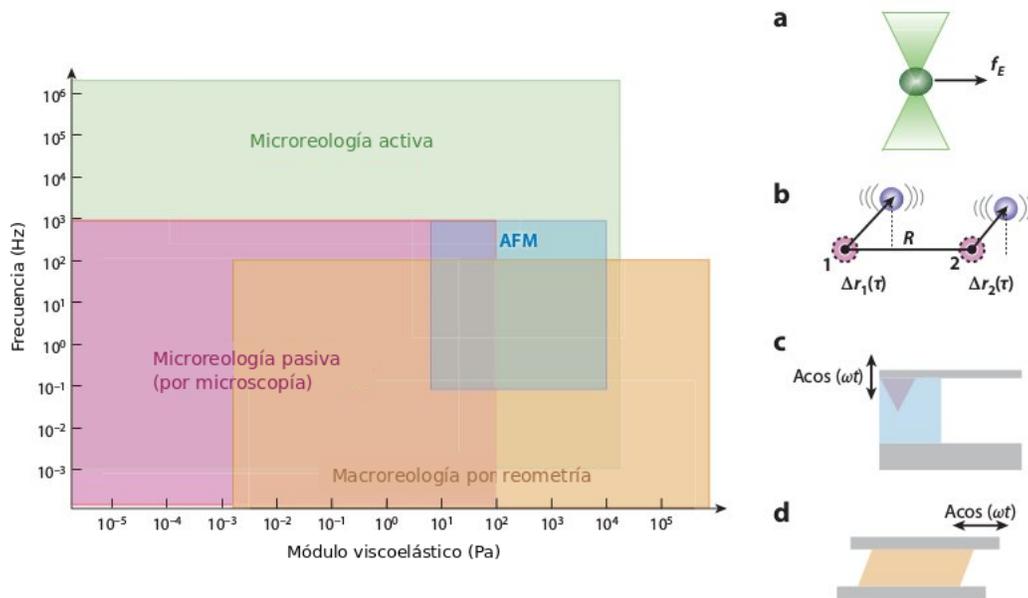


Figura 1.1: Técnicas de caracterización mecánica empleadas en materiales suaves. Ilustraciones esquemáticas (a) microreología activa utilizando pinzas ópticas. (b) microreología pasiva de dos puntas utilizando rastreo de partículas por imagenología. (c) Micro-indentación con Microscopio de Fuerza Atómica (AFM). (d) Macroreología oscilatoria. Traducido de [6]

Dado que la técnica utilizada en el presente trabajo entra en el marco de la indentación, nos centraremos en explicar en qué consiste esta última.

1.2. Micro indentación

En la micro indentación se controla y registra el movimiento longitudinal de una punta micrométrica, este control tiene que ser suficientemente sensible para lograr indentar distancias micrométricas de manera repetible por lo que usualmente se utiliza un actuador piezo-eléctrico. Durante la prueba de indentación se penetra (indenta) la muestra con la punta mientras se registra la fuerza que se opone al movimiento de la punta. Es así como se obtiene una curva de fuerza vs desplazamiento (distancia de indentación) que posteriormente se analiza con ayuda de un modelo físico para obtener características intrínsecas del material.

Una herramienta, y quizá la más utilizada para realizar pruebas de indentación es el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) que desde sus inicios en 1986 se utiliza para observar la topografía de materiales con una alta resolución espacial, así como para obtener información dinámica o dependiente del tiempo, de sistemas biológicos[7, 8].

El AFM cuenta con una punta al extremo de una pequeña viga voladiza (cantilever en inglés) que puede desplazarse en el plano XY sobre la muestra que se encuentra montada en un piezo de cristal. Los cambios en la altura (el eje Z) debidos a la interacción de la punta del AFM con la muestra son detectados usualmente de manera óptica, dando como resultado una imagen topográfica de la muestra que se busca investigar. La Figura 1.2 es una representación esquemática del AFM.

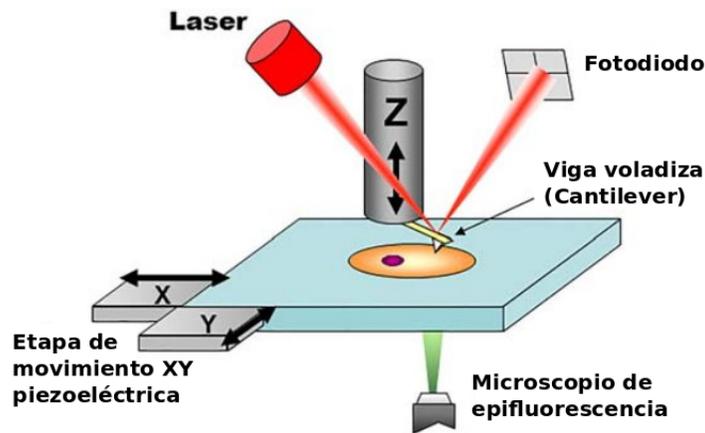


Figura 1.2: Elementos de un AFM. La punta interactúa con la muestra y la fuerza de interacción hace que el cantilever se deforme. La deformación se registra haciendo incidir un haz láser sobre una capa de oro depositada en la parte trasera del cantilever y midiendo la posición del spot de luz reflejado con un foto-diodo de cuatro cuadrantes. La muestra se puede desplazar con alta resolución en el plano XY mientras que la punta se desplaza en el eje Z. Traducido de [4]

Presentamos arriba el AFM ya que es el instrumento más reportado por la comunidad científica para realizar pruebas de micro indentación, sin embargo, en el presente trabajo se utilizó el nano indentador comercial FT-MTA03 (FemtoTools, Suiza) [2] (FT).

El FT que permite caracterizar muestras tanto biológicas a escalas nanométricas aunque en este trabajo se haya utilizado en la escala micrométrica. A su vez, el FT permite el intercambio de puntas de indentación, esto permite al FT cubrir un espectro más grande de materiales en función de su rigidez, de Pa hasta MPa, que en comparación con el AFM (ver Figura 1.1) presenta una ventaja de usabilidad.

El FT cuenta con una punta intercambiable montada en un cabezal que puede desplazarse en la dirección vertical (eje Z) y con una plataforma donde se coloca la muestra que puede desplazarse de manera independiente en el plano (plano XY) a través de actuadores piezo-eléctricos con resolución nanométrica, todos los movimientos son controlados mediante una Interfaz Gráfica de Usuario (GUI) en la computadora. A su vez el FT cuenta con un microscopio que puede girar sobre una circunferencia a lo largo 180° sobre la muestra, lo que permite observar la muestra que se desea indentar a distintos ángulos, evitando que el cabezal donde se monta la punta obstruya la vista de la muestra. Se muestra el FT-MTA03 en la Figura 1.3.

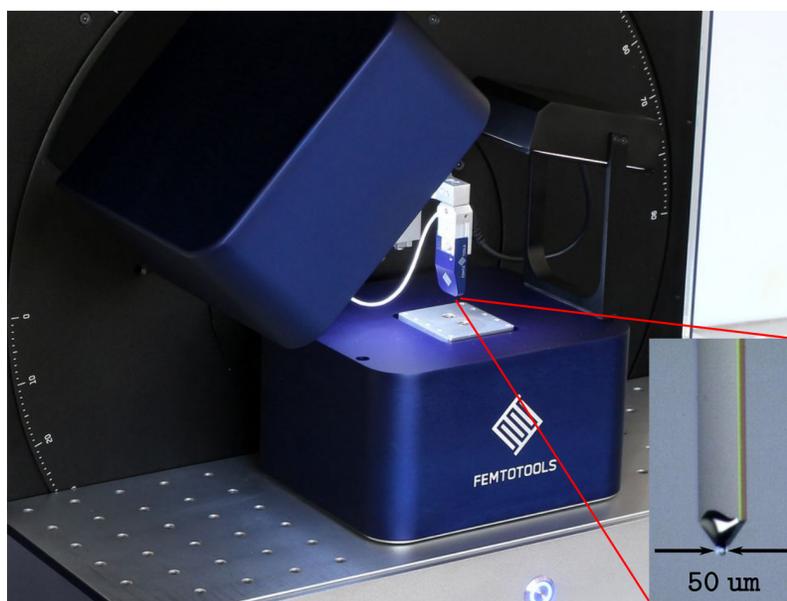


Figura 1.3: nano indentador comercial FT-MTA03. La imagen interior muestra un acercamiento a la punta micrométrica. Esta puede ser intercambiada dependiendo de la aplicación. En el presente trabajo se utilizó una punta de vidrio esférica de un diámetro de $50\mu m$

En la Figura 1.4 se muestra la rutina de movimiento del microindentador durante una prueba de indentación con el FT. Las flechas sobre la curva experimental marcan el sentido temporal de la prueba, es decir, primero se indenta aplicando presión sobre la muestra hasta alcanzar un valor máximo de fuerza registrada por la punta y a partir de este punto se retira la punta de la muestra.

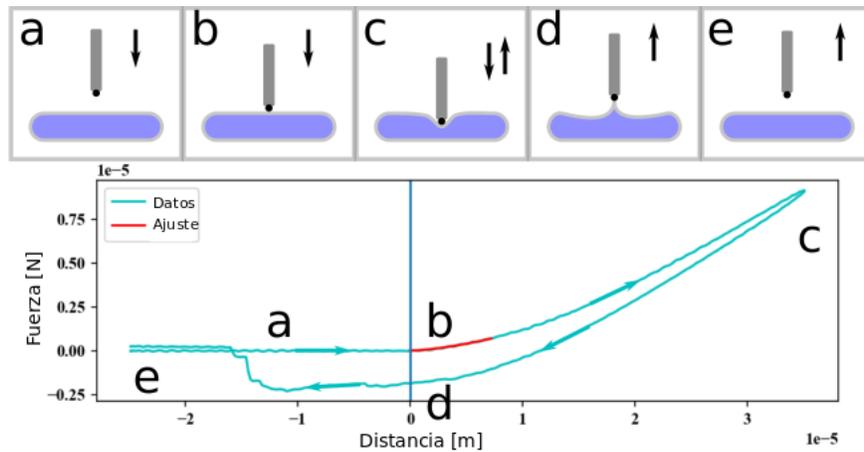


Figura 1.4: El panel superior muestra el movimiento vertical de la punta. La posición vertical de la punta es registrada durante toda la prueba. La punta empieza el movimiento desde un punto *a* unas cuantas micras arriba de la muestra. Mientras la punta se acerca a la muestra, la distancia de indentación es nula hasta alcanzar el punto *b*, que es cuando la punta entra en contacto con la superficie de la muestra. De *b* a *c*, la punta indenta la muestra hasta alcanzar un valor máximo de fuerza registrado por la misma y establecido por el operador. Después de alcanzar dicho valor, la punta se retira de la muestra; durante este movimiento la punta usualmente es jalada por la muestra (esto se observa en el punto *d*) debido a la adhesión existente entre ambas. La prueba termina cuando la punta regresa a su posición inicial *e*.

1.3. Modelo de Hertz

Hemos visto en la sección anterior que de una prueba de micro-indentación se obtienen curvas de fuerza vs distancia de indentación. Para analizar estos datos y caracterizar a partir de estas curvas experimentales el material en cuestión es necesario utilizar un modelo físico que relacione estos datos y permita extraer información intrínseca del material.

El modelo más utilizado actualmente para esto es el modelo de Hertz, quizás porque es el más fácil de implementar e interpretar de entre todos los disponibles, que permite extraer información intrínseca del material como lo es el módulo de Young, sin embargo, como se verá a continuación, este modelo no es suficiente para poder describir el comportamiento de materiales suaves y de estructuras complejas que no responden de manera elástica ante una excitación.

Este modelo explica cómo es la deformación de un semiplano indentado por una esfera rígida y fue tratado por Hertz en 1881 (de ahí su nombre) y por Boussinesq en 1885[5]. Otras personas han contribuido al desarrollo teórico de modelos de contacto para analizar los resultados de las pruebas de indentación, de ahí que existan extensiones del modelo de Hertz e incluso otros modelos para analizar di-

chos datos. Muchas de las soluciones de estos modelos pueden ser representadas por la relación fuerza-indentación generalizada[9] $F = \lambda \delta^\beta$. Donde F es la fuerza que siente la punta de indentación, δ es la distancia de indentación, es decir, la longitud que penetra la punta en la muestra, λ y β son coeficientes reales. Es decir, la fuerza es proporcional a una potencia de la distancia de indentación. En particular, para el caso de una punta esférica utilizando la solución del modelo de Hertz[9] la fuerza punta-superficie F y el radio de contacto a entre ambas, son respectivamente:

$$F = \frac{4ER^{1/2}}{3(1-\nu^2)}\delta^{3/2} \quad (1.1)$$

$$a = \sqrt{R\delta} \quad (1.2)$$

Con E el módulo de Young asociado al material indentado, R el radio de la punta, ν es el coeficiente de Poisson del material, que usualmente se considera $\nu = 0.5$ y a es el radio de contacto entre la punta y la muestra y se esquematiza en la Figura 1.5.

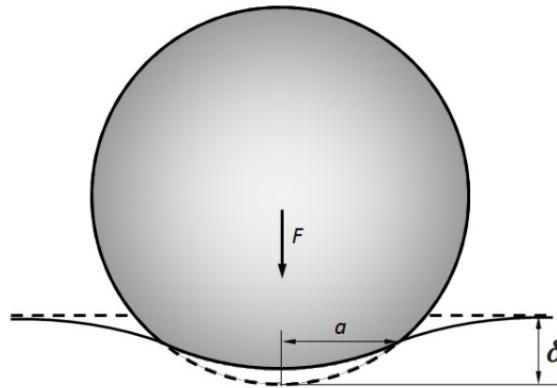


Figura 1.5: Esquema del contacto entre la punta indentadora y la muestra a indentar según el modelo de Hertz donde no se considera la adhesión entre ambas y los materiales son enteramente elásticos. Traducido de Bricolux <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=35157671>

Vemos de la ecuación 1.2 que, conociendo el radio de la punta, la fuerza de interacción entre la punta de indentación y la muestra y la distancia de indentación de la punta, es posible determinar el módulo de Young que es un número que caracteriza la rigidez de un material puramente elástico, es decir, a partir de la medición se obtiene una característica mecánica que es intrínseca del material.

1.4. Dificultades y limitaciones del modelo de Hertz

Aunque el modelo de Hertz es ampliamente utilizado en la investigación[4, 5, 10] en el análisis de datos de micro indentación, éste cuenta con algunas limitaciones de aplicabilidad y dificultades en su implementación que comprometen la reproducibilidad de los resultados.

1.4.1. Punto de contacto

Uno de los pasos que no es trivial de implementar al utilizar el modelo de Hertz³, aunque parece sencillo corresponde a encontrar el punto de contacto entre la punta del indentador y la superficie a indentar. El valor de este punto es crucial para el análisis de los datos, ya que a partir de éste es que se realiza el ajuste con la ecuación 1.1. Existen distintas formas de implementar esto reportadas en la literatura[9] que van desde escoger el punto de contacto por inspección visual, hasta correcciones en serie de potencias[11] a la expresión 1.1, pasando por realizar ajustes lineales por pedazos de la curva[5].

Vemos entonces que determinar el punto de contacto con suficiente precisión es un problema abierto que puede influir negativamente en la reproducibilidad de los resultados, como se muestra en la Figura 1.6

³Esto no sólo es una dificultad presente en el modelo de Hertz, para el análisis realizado en este trabajo fue también necesario determinar dicho punto y se discute a detalle la obtención de dicho punto en la sección 4.3

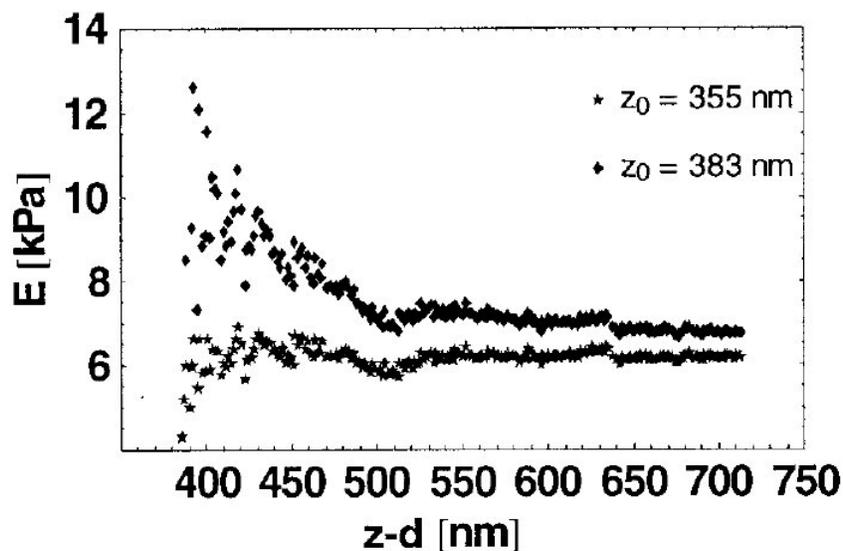


Figura 1.6: Se observa la discrepancia que existe entre los valores calculados para el módulo de Young utilizando los mismos datos experimentales pero dos puntos de contacto z_0 distintos. Tomado de [5]

Encontrar el punto de contacto es equivalente a encontrar dónde cambia la tendencia de la curva: *fuerza vs distancia de indentación*, ya que en el contacto de la punta con la superficie, la fuerza que registra la punta se dispara. Ahora bien, el cambio en el comportamiento de una curva se puede conocer a partir de las derivadas de la misma. La primera derivada nos permite determinar máximos y mínimos, mientras que la segunda derivada nos permite encontrar puntos de inflexión. Después de un análisis y prueba de varios métodos, en el laboratorio se decidió trabajar con el criterio de la segunda derivada[12]. Esto se muestra en la Figura 1.7, donde se observa una curva experimental de fuerza vs distancia de indentación ajustada con el modelo de Hertz (superior), junto con el criterio de la segunda derivada para encontrar el punto de contacto (inferior). Uno de los inconvenientes de este criterio es que es necesario suavizar los datos experimentales aplicando algún tipo de filtro para poder obtener curvas suaves en las derivadas, esto limita la credibilidad de los resultados obtenidos ya que no se están procesando los datos reales⁴.

La muestra indentada en la Figura 1.7 corresponde a un hidrogel de poliacrilamida, el cual es un material frecuentemente utilizado para el cultivo celular, de ahí

⁴La relación que existe entre el filtrado y los resultados obtenidos se estudia en la sección 5.2

la necesidad de conocer sus propiedades mecánicas.

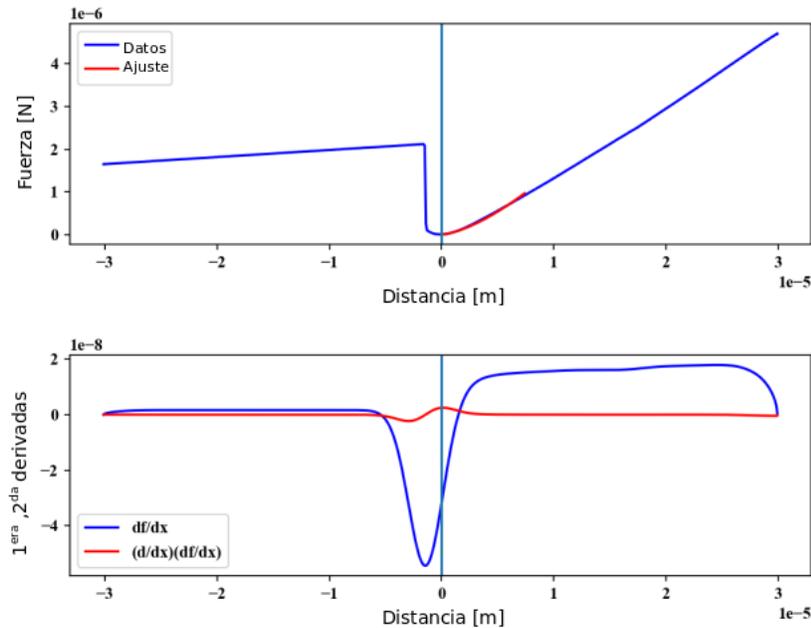


Figura 1.7: Datos experimentales de indentación obtenidos en el laboratorio **Superior**: La curva azul representa los datos experimentales de fuerza (Load) que detecta la punta de indentación en función de la distancia de indentación (Distance). En rojo se muestra el ajuste de los datos experimentales utilizando el modelo de Hertz. La línea vertical marca el punto de contacto encontrado con el criterio de la segunda derivada. **Inferior**: El punto de contacto corresponde al máximo de la segunda derivada (curva roja) de la fuerza respecto de la distancia de indentación. Sin embargo el máximo se encuentra después de suavizar los datos, por lo que el punto de contacto tiene un error asociado a la información que se pierde al filtrar los datos. El salto abrupto de la fuerza justo antes del contacto se explica en la siguiente sección.

1.4.2. Adhesión entre punta y muestra

Una limitación del modelo de Hertz es que no considera la adhesión que puede existir entre la punta de indentación y el material a indentar. Sin embargo este fenómeno sucede frecuentemente en la micro indentación debido principalmente a las fuerzas de Van der Waals presentes a estas escalas entre la punta y la muestra. Esto se nota, por ejemplo, en la Figura 1.7. La adhesión se observa en la disminución súbita de la fuerza en la zona de contacto, esta disminución se da justamente por la atracción molecular entre la muestra y la punta.

Una estrategia comúnmente utilizada, pero que implica manipular la punta de in-

terrogación con el riesgo de dañarla consiste en pasivar⁵ su superficie para quitar estos efectos de adhesión parásitos. Cuando no es deseado o imposible de implementar, se necesita añadir correcciones al modelo de Hertz que incorporan el fenómeno de adhesión, entre ellas, se encuentra el modelo de Johnson-Kendall-Roberts (JKR)[13] y el modelo de Derjaguin-Muller-Toporov (DMT)[14], donde los radios de contacto entre punta y superficie cambian respecto al modelo de Hertz.

En este trabajo se utilizó en particular el modelo JKR para determinar el radio de contacto a entre la muestra y la punta indentadora para el caso de muestras suaves[15], ya que este es válido para materiales suaves y puntas con un radio grande, mientras que DMT es aplicable en materiales duros y puntas con radios pequeños[16], como en este trabajo las distancias de indentación son mucho menores que el radio de la punta (i.e. la mitad), consideramos el primer caso[13].

$$\delta = \frac{a^2}{R} - \frac{4}{3} \sqrt{\frac{3a\pi\gamma\delta}{2F}} \quad (1.3)$$

Donde δ es la distancia de indentación durante la prueba de relajación, γ es la tensión superficial del material a indentar, R es el radio de la punta indentadora y F es la fuerza máxima que detecta la punta durante la prueba. Es decir, estos modelos toman en cuenta la interacción entre la punta y la superficie debida a la tensión superficial, lo que a su vez aumenta el radio de contacto entre ambas en comparación con el modelo de Hertz.

1.4.3. Fenómenos viscoelásticos

Otra limitación del modelo de Hertz y quizá la más fuerte, es que supone que los materiales son enteramente elásticos, sin embargo, en muchas de las ocasiones los materiales a caracterizar no responden de manera puramente elástica sino que disipan internamente parte de la energía que se les proporciona durante la indentación, provocando que los resultados no sean del todo correctos. Este fenómeno viscoelástico se observa, por ejemplo, en la histeresis presente en la poliacrilamida indentada en la Figura 1.4. La histeresis corresponde al área comprendida entre la curva de bajada de la punta de indentación y la curva de subida de la misma[17] y muestra que el material responde de distinta forma entre la fase de carga (subida)

⁵La pasivación consiste en adherir una película delgada e inerte sobre la superficie del material en cuestión, dicho proceso generalmente se lleva a cabo un baño por inmersión del material a pasivar dentro de la sustancia inerte

y la fase de descarga (bajada), lo cual sería imposible en un material linealmente elástico⁶, ya que en estos materiales toda la energía suministrada al sistema durante la fase de carga debe ser recuperada íntegramente durante la fase de descarga. A su vez, existen ciertos materiales (en particular los polímeros o muestras fibrosas) para los cuales las curvas de indentación son sensibles a cambios en la velocidad y/o distancia de indentación.

Esto tiene que ver con el hecho de que en este tipo de materiales existe un reajuste de la estructura o composición del mismo que da lugar a que parte de la energía suministrada sea disipada en dichos reajustes, sin embargo, el tiempo que tardan en suceder estos es un sello de las propiedades mecánicas del material y está relacionado con la composición molecular del mismo.

Si aumentamos demasiado la velocidad de indentación quizá no alcancemos a notar los reajustes que tardan más tiempo y por el contrario, si indentamos muy despacio, el material tendrá suficiente tiempo para reajustarse y perderemos información del material en bulto debido a estos reajustes.

Este fenómeno se describe con más detalle en la sección 2.2.

Por otro lado, la dependencia de la respuesta del material respecto de la longitud de indentación tiene que ver con que ciertos materiales pueden estar estratificados, entonces la resistencia que presenten a la indentación variará en función de la distribución de la densidad de masa, por ejemplo, este hecho es sumamente importante en estructuras tan complejas como la célula, sería absurdo suponer que la distribución de masa de la célula no afecta las mediciones mecánicas que podamos realizar sobre ella.

⁶Este concepto se explica a detalle en la sección 2.1.2

Capítulo 2

Conceptos básicos de elasticidad y viscoelasticidad

En el presente capítulo se introducen algunos conceptos de elasticidad preliminares que se necesitan para poder entender el modelo viscoelástico que se eligió para caracterizar los materiales del Laboratorio Nacional de Soluciones Biomiméticas para Diagnóstico y Terapia (LaNSBioDyT). Posteriormente se hace una presentación exhaustiva de dicho modelo (el modelo generalizado del sólido de Maxwell) y se deriva la ecuación constitutiva del mismo en el espacio de Laplace. A partir de la ecuación constitutiva en el espacio del tiempo se define el módulo de relajación. La expresión matemática para el módulo de relajación se utiliza para ajustar los datos experimentales que se obtienen de las pruebas de relajación realizadas con el micro-indentador FT, dichos ajustes se presentan y discuten en los capítulos: 4 y 5 respectivamente. En la última parte de este capítulo se definen los módulos de almacenamiento y pérdida que se pueden obtener a partir del ajuste de las curvas experimentales de relajación y que se comparan contra valores experimentales obtenidos directamente de pruebas dinámicas realizadas con el micro-indentador (ver sección 5.4 para la discusión de dichos resultados).

2.1. Elasticidad

Una forma de conocer experimentalmente las propiedades mecánicas de los materiales como su rigidez o respuesta ante excitaciones periódicas, consiste en aplicar fuerzas sobre ellos y medir los cambios en las dimensiones de los mismos. Matemáticamente, los cambios dimensionales que sufre el material en respuesta

a la fuerza que se aplica sobre él se explican con las relaciones que surgen del principio de conservación¹ y con la **ecuación constitutiva** (esta relaciona la deformación que sufre el material con la fuerza que se ejerce sobre el mismo).

Las ecuaciones que surgen del principio de conservación, son ecuaciones generales que no dependen de las propiedades intrínsecas del material, mientras que la ecuación constitutiva se encuentra determinada por las propiedades internas del mismo.

Dado que el objetivo del presente trabajo es lograr caracterizar las propiedades mecánicas de los materiales del LaNSBioDyT, este capítulo se centrará en obtener la ecuación constitutiva asociada al modelo viscoelástico que usaremos para el estudio de los materiales.

2.1.1. Esfuerzo y deformación

Antes de introducir el modelo es necesario hablar brevemente de dos conceptos claves de la elasticidad, éstos son el **esfuerzo** y la **deformación**.

La magnitud del cambio en las dimensiones de un material sobre el que ejercemos una fuerza, depende de la magnitud de la fuerza, pero también depende del área sobre el que se encuentra distribuida esta fuerza. Si el área de contacto disminuye es natural pensar que el material sufrirá un mayor cambio en sus dimensiones. Por eso es conveniente hablar del esfuerzo σ , definido como la fuerza F ejercida por unidad de área A (el área sobre el que actúa esta fuerza), es decir

$$[\sigma] = \left[\frac{F}{A} \right]$$

por otro lado, la deformación ε se define como el cambio en la longitud ΔL dividido entre la longitud inicial L_0 , esto es,

$$[\varepsilon] = \left[\frac{\Delta L}{L_0} \right]$$

es decir, ε es una cantidad adimensional que cuantifica qué tanto ha cambiado la longitud inicial del material después de haberlo deformado.

Ahora bien, un material es un objeto tridimensional y en ese sentido puede sufrir

¹Los principios de conservación de masa y de momento dan lugar a las ecuaciones de continuidad y de movimiento respectivamente. Una tercera ecuación que surge del principio de conservación de energía puede ser omitida si el proceso sucede a temperatura constante. Se omiten las expresiones matemáticas porque estas no son relevantes para el presente trabajo

cambios en cada una de las direcciones definidas por un sistema coordenado (x, y, z). De forma análoga, podemos aplicar una fuerza en cada una de estas direcciones o en una combinación arbitraria de ellas, es por ésto que tanto σ como ϵ en el caso más general son tensores de segundo orden.

La Figura 2.1 muestra las componentes del tensor de esfuerzo $\bar{\bar{\sigma}}$ en tres dimensiones. En forma matemática, el tensor de esfuerzo $\bar{\bar{\sigma}}$ y el tensor de deformación $\bar{\bar{\epsilon}}$, se escriben:

$$\bar{\bar{\sigma}} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad \bar{\bar{\epsilon}} = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \end{bmatrix}$$

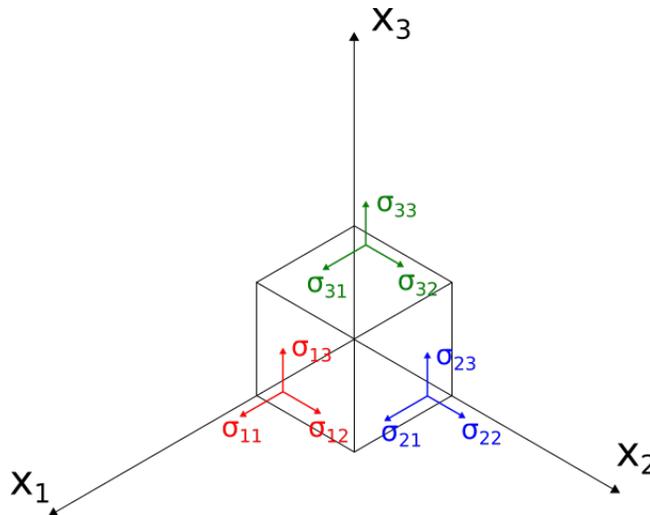


Figura 2.1: Componentes del tensor de esfuerzos en tres dimensiones.

donde σ_{ij} es la componente paralela a la dirección x_j , de la fuerza por unidad de área, que actúa sobre el plano de un elemento cúbico cuyo vector normal es paralelo a la dirección x_i .

Debido a que en todas las pruebas experimentales del trabajo la fuerza se aplicó en una sola dirección (en la dirección vertical, o el eje x_3 de la Figura 2.1) y dado que sólo se consideró la deformación en ese mismo eje, la forma de los tensores de esfuerzo y de deformación se vio drásticamente simplificada a una cantidad escalar, por lo que, en adelante, $\sigma =: -\sigma_{33}$ y $\epsilon =: -\epsilon_{33}$.

2.1.2. Límite elástico

Un sólido linealmente elástico (o Hookeano) es aquél que obedece la ley de Hooke, que indica que el tensor de esfuerzo es linealmente proporcional al tensor de deformación, es decir,

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (2.1)$$

Donde σ_{ij} y ε_{kl} son el tensor de esfuerzo y deformación respectivamente, discutidos arriba y C_{ijkl} es un tensor de cuarto orden que describe las propiedades elásticas del material y es independiente del esfuerzo y de la deformación, por lo que es constante si las demás variables que afectan la estructura interna del material (i.e., temperatura) se mantienen constantes.

Pensando en un experimento que se lleve a cabo sobre una sola dirección, como es el caso de la elongación de un resorte lineal, la ecuación 2.2 se verá simplificada de la siguiente forma

$$\sigma = k\varepsilon \quad (2.2)$$

donde k es la constante de rigidez asociada al resorte. Si el valor de dicha constante incrementa, el resorte presentará mayor resistencia para deformarse.

Ahora bien, un material elástico responde linealmente ante cualquier esfuerzo, sin embargo, no olvidemos que esto es una idealización y en la práctica algunos materiales se comportan de manera no lineal después de un cierto esfuerzo crítico, a este punto se le conoce como el límite elástico. Este límite se ejemplifica gráficamente en la Figura 2.2.

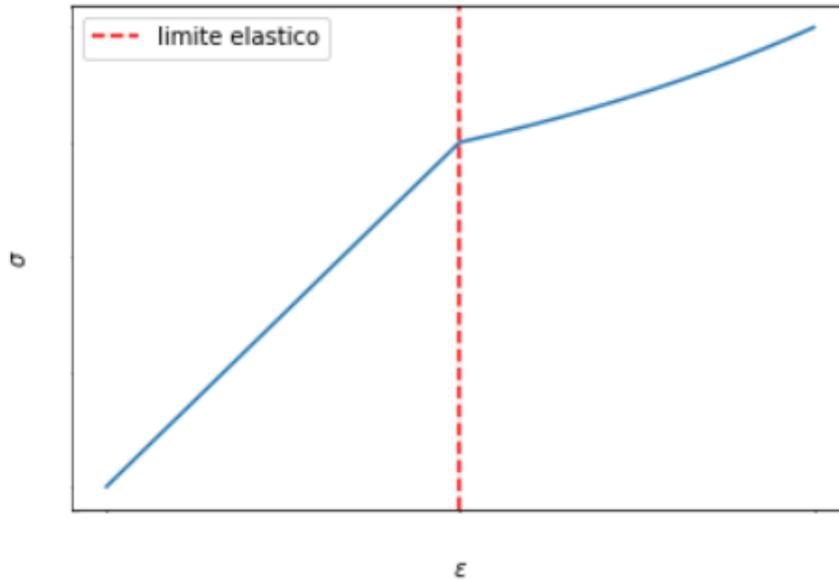


Figura 2.2: Ejemplo de una gráfica de esfuerzo vs deformación, observar que a partir del límite elástico definido por las características intrínsecas del material, la relación entre esfuerzo y deformación es no lineal.

2.1.3. Límite viscoso

Para lograr explicar la curvatura que se observa en la Figura 2.2 podemos considerar un límite viscoso definido a partir del fluido de Newton[18].

En el modelo de Newton el material se considera como un amortiguador, una forma de visualizar dicho elemento es pensar en una prensa francesa de café, es decir, un pistón unido en un extremo a una lámina perforada al operar el pistón, el fluido se verá forzado a pasar a través del mismo. Al aumentar el esfuerzo aplicado sobre el pistón la rapidez del flujo aumentará, el modelo de Newton considera que la rapidez del flujo $\frac{d\varepsilon}{dt}$ (o el ritmo de la deformación) es proporcional al esfuerzo σ aplicado, matemáticamente

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} = \eta \dot{\varepsilon} \quad (2.3)$$

donde η es la viscosidad del fluido, es decir, entre más viscoso sea el fluido, mayor será la resistencia que éste presente a fluir.

Los fluidos que cumplen con la ecuación 2.3 se conocen como **fluidos newtonianos** mientras que los que no responden de manera lineal ante un esfuerzo dado son fluidos no newtonianos.

La Figura 2.3 muestra el comportamiento de algunos fluidos ante un esfuerzo.

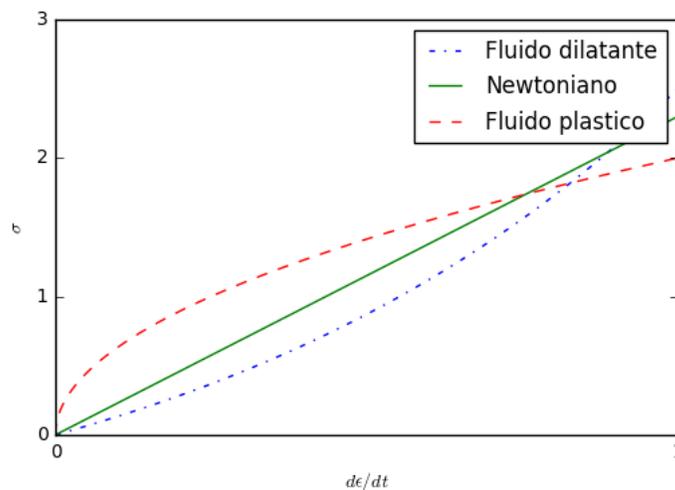


Figura 2.3: Ejemplo de una gráfica de esfuerzo vs rapidez de la deformación, los fluidos newtonianos son aquellos en los que el ritmo de la deformación es proporcional al esfuerzo aplicado. Algunos tipos de fluidos no newtonianos son los dilatantes, plásticos, etc.

2.2. Viscoelasticidad

Vimos en la sección anterior que en un material elástico, el esfuerzo es proporcional a la deformación independientemente de la rapidez con la que se ejerza este esfuerzo, mientras que en un fluido newtoniano el esfuerzo es proporcional a la rapidez de la deformación, independientemente de la deformación misma. Estas categorías son idealizaciones. Es cierto que bajo ciertas condiciones muchos materiales se comportan de manera elástica, así como muchos fluidos se aproximan a un fluido newtoniano, pero cuando ciertos supuestos no se cumplen, se observan desviaciones en los comportamientos reales. Así, existen materiales que no se comportan puramente como sólidos elásticos ni como fluidos newtonianos, sino que combinan ciertas características de un fluido y ciertas otras de un sólido. Por ejemplo, un material que no es puramente sólido no mantiene una deformación constante bajo la aplicación de un esfuerzo constante, sino que se

sigue deformando lentamente, a esto se le conoce como **fluencia lenta**. Una vez que el esfuerzo sobre el material cesa de aplicarse este **recupera** su forma inicial de manera gradual, es decir, no instantáneamente como sucede con un material puramente elástico. Estos fenómenos se ejemplifican en la Figura 2.4. Por otro lado, hay materiales que cuando se les aplica una deformación constante, el esfuerzo necesario para mantener dicha deformación no se mantiene constante sino que disminuye lentamente, a esto se le conoce como **relajación** y se muestra en la Figura 2.4. Estos materiales son muy sensibles ante cambios en la rapidez con la que se ejerce el esfuerzo, por ejemplo, si aplicamos un esfuerzo que incrementamos de manera constante; entre mayor sea el tiempo que transcurra hasta alcanzar el esfuerzo máximo que se decida aplicar, más grande será la deformación final que el material sufra, aún cuando el esfuerzo final sea siempre el mismo. Los materiales que presentan este tipo de respuestas ante estímulos externos se conocen como viscoelásticos debido a que parte de la energía que se transfiere al material se recupera de manera elástica, mientras que otra parte se pierde internamente en forma de calor.

Las Figura 2.4 muestra una comparación de la respuesta de un material elástico y otro viscoelástico ante un esfuerzo y deformación constantes.

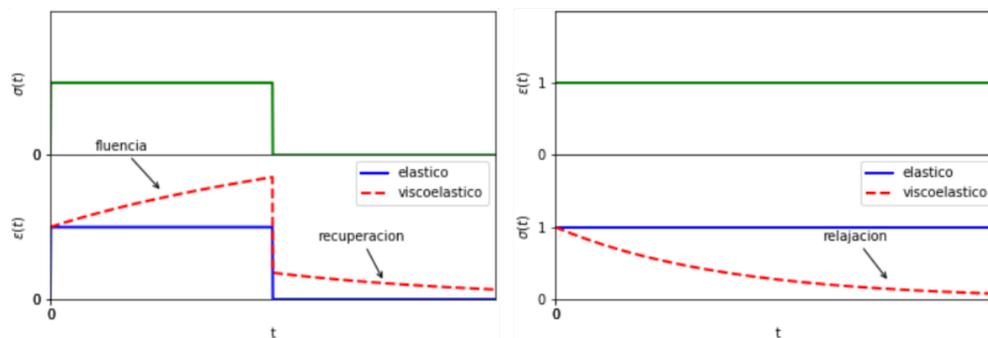


Figura 2.4: **Izquierda:** fluencia ante $\sigma = \text{cte}$. **Derecha:** relajación ante $\varepsilon = \text{cte}$.

En conclusión, las características que exhiben estos materiales se deben a que la relación entre el esfuerzo y la deformación **depende a su vez del tiempo**. No es de sorprenderse que los materiales poliméricos en general sean mejor descritos con un modelo viscoelástico que con la teoría de la elasticidad clásica. Recordemos que los polímeros están compuestos por cadenas flexibles de moléculas simples llamadas monómeros, estas cadenas se pueden desplazar y torcer, lo que en principio da lugar a un comportamiento viscoso dentro del material. Si quisiéramos describir exhaustivamente las configuraciones posibles de un polímero

bajo cierto esfuerzo externo tendríamos que considerar primero las torceduras y desplazamientos de las cadenas, después movimientos localizados dentro de las mismas cadenas hasta llegar a la orientación de los enlaces en la cadena vertebral del polímero.[19]. Esto da lugar a un espectro de respuestas con distintas escalas de tiempo.

2.2.1. Viscoelasticidad lineal

En particular, se dice que un material es linealmente viscoelástico si el esfuerzo es proporcional a la deformación a un tiempo fijo y si el principio de superposición se cumple, matemáticamente esto es[20]

$$\varepsilon [c\sigma(t)] = c\varepsilon [\sigma(t)] \quad (2.4)$$

$$\varepsilon [\sigma_1(t) + \sigma_2(t - t_1)] = \varepsilon [\sigma_1(t)] + \varepsilon [\sigma_2(t - t_1)] \quad (2.5)$$

Donde ε y σ son la deformación resultante del esfuerzo aplicado respectivamente y c es una constante.

La ecuación 2.4 establece que la deformación resultante de aplicar el esfuerzo $c\sigma(t)$ es equivalente a c veces la deformación resultante de aplicar el esfuerzo $\sigma(t)$. La ecuación 2.5 establece que la deformación resultante de una combinación de dos esfuerzos aplicados a partir de dos tiempos distintos t y $t - t_1$ es equivalente a la suma de las deformaciones resultantes de aplicar los dos esfuerzos de manera separada. La ecuación 2.5 se conoce usualmente como el principio de superposición de Boltzmann.

En lo que resta del trabajo se tratará siempre de modelos viscoelásticos lineales aún cuando no se mencione esta última palabra por brevedad.

2.2.2. Módulo de relajación y fluencia

Si un material viscoelástico lineal es sujeto a una **prueba de relajación**, es decir, aquella donde $\varepsilon = \varepsilon_0 H(t)$,² y se mide el esfuerzo $\sigma(t)$ como respuesta a

² $H(t)$ es la función de Heaviside:

$$H(t) = \begin{cases} 0, & \text{si } t < 0 \\ 1, & \text{si } t \geq 0 \end{cases}$$

dicha deformación (ver Figura 2.4), entonces la relación entre ambos es

$$\begin{aligned}\sigma(t) &= \varepsilon_0 E(t) \\ E(t) &=: \sigma(t)/\varepsilon_0\end{aligned}\tag{2.6}$$

Donde $E(t)$ se conoce como **módulo de relajación**. Esta función es la respuesta en esfuerzo por unidad de deformación aplicada. A su vez, para **pruebas de fluencia** (ver Figura 2.4), donde $\sigma = \sigma_0 H(t)$ se tiene

$$\begin{aligned}\varepsilon(t) &= \sigma_0 J(t) \\ J(t) &=: \varepsilon(t)/\sigma_0\end{aligned}\tag{2.7}$$

Se define el **módulo de fluencia** $J(t)$ como la respuesta en deformación por unidad de esfuerzo aplicado.

Ambas funciones son de suma importancia para los estudios viscoelásticos debido a que son diferentes para cada material y por ende, conocerlas permite caracterizar las propiedades viscoelásticas del mismo. En particular, en esta tesis sólo se trabajó con pruebas de relajación, por lo que, sólo se hablará del módulo de relajación.³

2.2.3. Principio de superposición de Boltzmann

Supongamos que se aplica una deformación constante ε_1 al tiempo $t = \tau_1$, entonces la deformación en el tiempo será un escalón instantáneo a partir del tiempo $t = \tau_1$, es decir, $\varepsilon(t) = \varepsilon_1 H(t - \tau_1)$. El esfuerzo que se obtiene como respuesta tendrá la forma:

$$\sigma(t) = \varepsilon_1 E(t - \tau_1) H(t - \tau_1)$$

Ahora bien, si a un material viscoelástico lineal se le aplica primero una deformación ε_0 al tiempo $t = 0$ y después se le aplica otra deformación ε_1 al tiempo $t = \tau_1$. El esfuerzo resultante en cualquier tiempo subsecuente a τ_1 será la suma de los esfuerzos resultantes a ese tiempo de haber aplicado las deformaciones ε_0 y ε_1 de manera independiente. Esto se conoce como el principio de superposición de Boltzmann.

Si la deformación que se aplica al material es arbitraria (es decir que varía en el

³Se incluye la definición del módulo de fluencia para mostrar la simetría que existe entre las pruebas de relajación y de fluencia

tiempo), es posible aproximarla con una serie de deformaciones que son constantes en el tiempo, es decir

$$\varepsilon(t) = \sum_i \Delta\varepsilon_i H(t - \tau_i)$$

Por el principio de superposición de Boltzmann, el esfuerzo resultante de la deformación anterior, será

$$\sigma(t) = \sum_i \sigma_i(t - \tau_i) = \sum_i \Delta\varepsilon_i E(t - \tau_i) H(t - \tau_i)$$

En el límite cuando el número de pasos tiende a infinito, el esfuerzo resultante es

$$\sigma(t) = \int_0^t E(t - \tau) H(t - \tau) d[\varepsilon(\tau)]$$

Como $\tau \leq t$ dentro de la región de integración, entonces la función $H(t - \tau) = 1$, además, como $\varepsilon(\tau)$ depende del tiempo, la diferencial total es $d[\varepsilon(\tau)] = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau} d\tau$. Por lo que la ecuación anterior queda como:

$$\sigma(t) = \int_0^t E(t - \tau) \frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau} d\tau \quad (2.8)$$

2.2.4. Pruebas dinámicas

Hemos visto hasta ahora que para caracterizar a un material viscoelástico basta con realizar una prueba de fluencia o de relajación y utilizando algún modelo viscoelástico, determinar el módulo de fluencia 2.7 o el módulo de relajación 2.6 asociado al material. Dichos módulos cargan toda la información de las características viscoelásticas del material (tiempos de relajación y por ende, coeficientes de viscosidad y de rigidez).

En ambas pruebas la excitación que se le aplica al material (deformación y esfuerzo en pruebas de fluencia y de relajación respectivamente) se mantiene constante a lo largo de la misma. Sin embargo, existe otro tipo de pruebas de las cuales se puede extraer la información que caracteriza al material y en donde la excitación varía periódicamente en el tiempo. Estas son las **pruebas dinámicas**.

La Figura 2.5 muestra un ejemplo de la deformación periódica aplicada a un material y el esfuerzo resultante en una prueba dinámica.

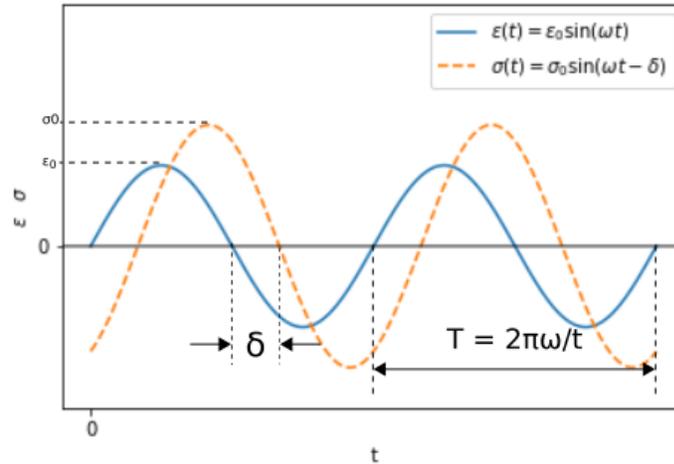


Figura 2.5: Representación de una prueba dinámica en donde se aplica una deformación periódica (senoidal) y se obtiene un esfuerzo que oscila con la misma frecuencia que la excitación pero desfasado un ángulo δ

Al momento de aplicar la excitación inicial, la respuesta del material pasa por un estado transitorio en donde la respuesta no es periódica, hasta que se alcanza un estado estacionario que es el que se muestra arriba, en donde la respuesta oscila en el tiempo con la misma frecuencia que la excitación pero desfasada un ángulo δ .

2.2.5. Módulo complejo de relajación

Supongamos entonces una excitación periódica en forma de deformación $\epsilon(t)$ que es posible representar con ayuda de una exponencial compleja:

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 e^{i\omega t} \quad (2.9)$$

Donde i es la unidad imaginaria y además $e^{ix} = \cos x + i \sin x$.

Aplicando dicha deformación al material se obtiene una respuesta en esfuerzo $\sigma(t)$ de la forma

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (2.10)$$

$$\sigma(t) = \sigma^* e^{i\omega t} \quad (2.11)$$

Donde σ^* es la amplitud debida al desfase δ , es decir, $\sigma^* = \sigma_0 e^{i\delta}$.

Así, es posible definir la función análoga al módulo de relajación para pruebas

dinámicas, ésto es **módulo complejo de relajación** $E(\omega)$, tal que

$$E^*(\omega) =: \frac{\sigma^*}{\varepsilon_0} \quad (2.12)$$

$$E^*(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos \delta + i \sin \delta) =: E_1 + iE_2 \quad (2.13)$$

Donde E_1 y E_2 denotan la parte real e imaginaria del módulo complejo de relajación respectivamente, y son conocidos como **módulo de almacenamiento** y **módulo de pérdida**, ya que el primero carga con la información de la respuesta elástica, que se traduce en la energía que se recupera después de excitar el material, en la fase de la recuperación, mientras que el segundo denota la respuesta viscosa, que en términos energéticos representa una pérdida en forma de calor dentro del material.

Al cociente de E_2 entre E_1 se le conoce como **pérdida mecánica**

$$\frac{E_2}{E_1} = \tan \delta \quad (2.14)$$

Es importante notar que el módulo complejo de relajación caracteriza por completo a un material viscoelástico. Tal como lo hace el módulo de relajación o el de fluencia.

2.2.6. Relación entre el módulo de relajación y el módulo complejo de relajación

Sabemos que para caracterizar a un material viscoelástico es suficiente conocer su módulo de relajación, o bien, su módulo complejo de relajación, por lo que es posible recuperar uno a partir del otro.

Considerese la ecuación 2.8 que da cuenta de la evolución del esfuerzo $\sigma(t)$ en el tiempo para una excitación arbitraria en forma de deformación $\varepsilon(t)$. Redefiniendo el límite inferior de integración a $-\infty$ y haciendo un cambio de variable $\tau' = t - \tau$ en dicha ecuación, se obtiene

$$\sigma(t) = - \int_0^\infty E(\tau') \frac{\partial \varepsilon(t - \tau')}{\partial \tau'} d\tau' \quad (2.15)$$

Considérese ahora la deformación dinámica de la ecuación 2.9, que para este caso, se lee:

$$\varepsilon(t - \tau') = \varepsilon_0 e^{i\omega t} e^{-i\omega \tau'} \quad (2.16)$$

Además, recordando la definición del módulo complejo de relajación, la ecuación 2.13, se tiene

$$\sigma(t) = E^*(\omega)\varepsilon(t) = E^*(\omega)\varepsilon_0 e^{i\omega t} \quad (2.17)$$

Introduciendo 2.17 y la derivada parcial respecto de τ' de 2.16 del lado izquierdo y derecho de la ecuación 2.15 respectivamente, se obtiene:

$$\begin{aligned} E^*(\omega)\varepsilon_0 e^{i\omega t} &= - \int_0^\infty E(\tau')\varepsilon_0 e^{i\omega t} (-i\omega) e^{-i\omega\tau'} d\tau' \\ E^*(\omega) &= i\omega \int_0^\infty E(\tau') e^{-i\omega\tau'} d\tau' \end{aligned} \quad (2.18)$$

Notemos que el lado derecho de la ecuación 2.18 es la transformada de Laplace de la variable $s = i\omega$ multiplicada por la constante $i\omega$, es decir:

$$E^*(\omega) = i\omega \mathcal{L}[E(\tau')]_{s=i\omega} \quad (2.19)$$

Es decir el módulo complejo de relajación, no es más que la transformada de Laplace (o la transformada «de un sólo lado» de Fourier), es decir, el módulo de relajación dinámico es el módulo de relajación transformado al espacio de frecuencias, salvo una constante.

Este módulo es de suma importancia en este trabajo dado que da lugar a las dos funciones que caracterizan por completo al material: el módulo de almacenamiento (la parte real de $E(\omega)$) y el módulo de pérdida (la parte imaginaria de $E(\omega)$). En la tesis se logró obtener estos dos módulos dinámicos a partir de una solo ensayo experimental: la prueba de relajación de esfuerzos. Los obtención de dichos módulos se explica a detalle en la sección 4.6.

2.3. Modelos viscoelásticos

A continuación se discuten algunos de los principales modelos viscoelásticos lineales y los elementos básicos que los constituyen, obteniéndose la ecuación constitutiva del modelo generalizado del sólido de Maxwell, que se utiliza posteriormente para el análisis de los datos experimentales, esta sección se basa en las estupendas referencias de [20, 21, 19, 22].

2.3.1. Elementos básicos

En los sistemas lineales físicos siempre es posible distinguir elementos *pasivos* y *activos*. Los elementos pasivos almacenan o disipan energía mientras que los elementos activos son la fuente de dicha energía. En los sistemas eléctricos por ejemplo, las fuentes de energía son la corriente o el voltaje (diferencia de potencial). El dualismo que existe entre la excitación y la respuesta en un sistema lineal permite que se puedan intercambiar los papeles del voltaje como excitación y corriente como respuesta a la configuración inversa: corriente como excitación y voltaje como respuesta. La decisión depende de la naturaleza del problema a resolver.

Los elementos pasivos de un sistema eléctrico lineal son los *inductores*, los *condensadores* y las *resistencias*. La energía se almacena en forma cinética en los primeros, potencial en los segundos y es disipada en los terceros[22]. De manera análoga[23], en los modelos viscoelásticos lineales existen dos tipos de elementos pasivos: los resortes lineales que obedecen la ecuación 2.2 y almacenan la energía en forma potencial y los amortiguadores lineales (newtonianos) que obedecen la ecuación 2.3 y disipan la energía en forma de calor. Y también hay dos elementos activos que son el esfuerzo y la deformación. Se asume que la respuesta de los resortes es puramente elástica (la energía no se disipa y su masa es despreciable) y la respuesta del amortiguador es puramente viscosa (i.e. es rígido y su masa es despreciable). Los símbolos para representar los elementos pasivos y la respuesta de los mismos ante esfuerzo y deformación de tipo escalón se muestran en las Figuras 2.6 y 2.7 respectivamente.

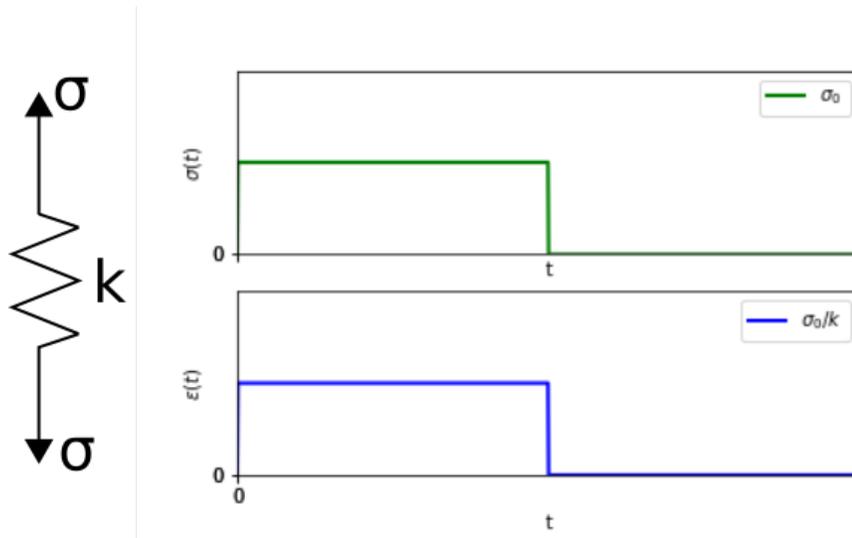


Figura 2.6: Símbolo para representar un sólido linealmente elástico con rigidez k (izquierda). Se muestra la respuesta del mismo ante un esfuerzo $\sigma(t) = \sigma_0$ constante. Notar que si el input es una deformación constante, la respuesta en esfuerzo también lo es. Ver ecuación 2.2

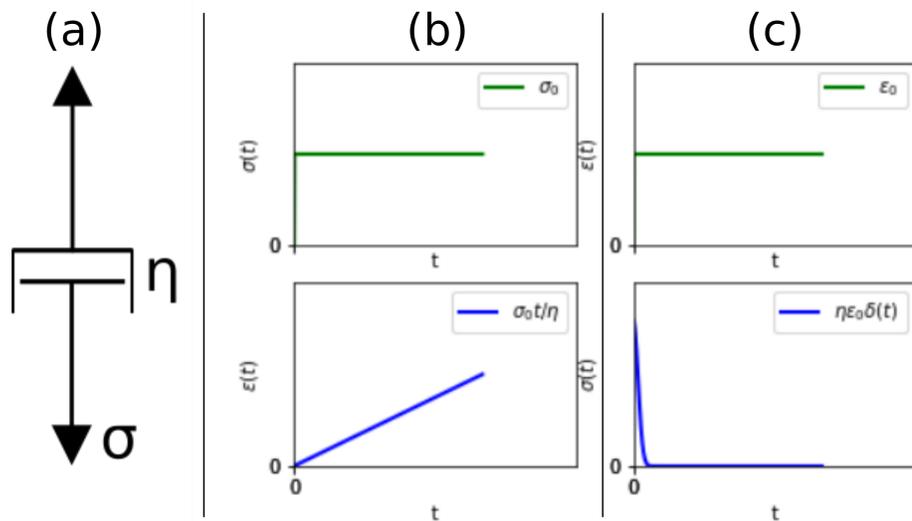


Figura 2.7: (a) Símbolo para representar un amortiguador lineal (fluido newtoniano) con viscosidad η . (b) y (c) muestran la respuesta del mismo ante un esfuerzo $\sigma(t) = \sigma_0$ constante y una deformación $\epsilon(t) = \epsilon_0$ constante respectivamente. Ver ecuación 2.3

Como se muestra en la Figura 2.6 (derecha), los resortes responden instantáneamente ante un esfuerzo aplicado y se recuperan a su vez de forma instantánea

cuando se retira dicho esfuerzo. Por otro lado, cuando un amortiguador es sometido a un esfuerzo de tipo escalón (i.e. $\sigma(t) = 0$ para $t = 0$, $\sigma(t) = \sigma_0$ para $t > 0$) éste se deformará continuamente con una rapidez constante, mientras que si se aplica una deformación en forma de escalón (i.e. $\varepsilon(t) = 0$ para $t = 0$, $\varepsilon(t) = \varepsilon_0$ para $t > 0$), el esfuerzo resultante será infinito en $t = 0$ y disminuirá rápidamente a cero para $t = 0+$, esto se puede representar matemáticamente con la función delta de Dirac $\delta(t) = 0$ para $t \neq 0$, $\delta(t) = \infty$ para $t = 0$. Por lo que el esfuerzo que resulta de aplicar una deformación ε_0 en forma de escalón es

$$\sigma(t) = \eta \varepsilon_0 \delta(t)$$

En la práctica un esfuerzo infinito es irrealizable, así como tampoco es posible aplicar una deformación que pase instantáneamente de cero a un valor determinado.

2.3.2. Modelo de Maxwell

El modelo de Maxwell se constituye por un resorte y un amortiguador conectados en serie, a esta unidad se le conoce como elemento de Maxwell, este elemento se muestra en la Figura 2.8

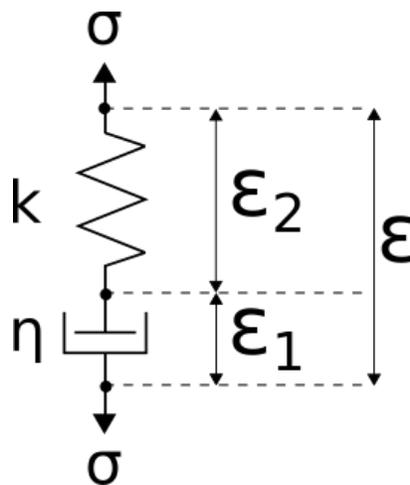


Figura 2.8: Elemento de Maxwell constituido por un resorte un amortiguador conectados en serie

La deformación total ε del elemento de Maxwell es la suma de las deformaciones del amortiguador ε_1 y del resorte ε_2 , ya que se encuentran conectados en

serie, ésto es

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$$

Por lo que la rapidez de la deformación total es

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_1 + \dot{\varepsilon}_2 \quad (2.20)$$

Por otro lado, el esfuerzo en cada elemento es el mismo y utilizando las ecuaciones 2.2 y 2.3 se tiene:

$$\sigma = k\varepsilon_2 \quad (2.21)$$

$$\sigma = \eta\dot{\varepsilon}_1 \quad (2.22)$$

Sustituyendo 2.22 y la derivada de 2.21 para los valores de $\dot{\varepsilon}_1$ y $\dot{\varepsilon}_2$ respectivamente en 2.20, se obtiene

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{k} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (2.23)$$

Estableciendo una condición inicial para $\varepsilon(t)$ o para $\sigma(t)$ se puede resolver la ecuación diferencial 2.23 para determinar la ecuación constitutiva del modelo de Maxwell. Por ejemplo, si se aplica un esfuerzo constante $\sigma = \sigma_0$ a $t = 0$, entonces $\dot{\sigma}(t) = 0$ y la ecuación 2.23 queda

$$\dot{\varepsilon}(t) = \frac{\sigma_0}{\eta} \quad (2.24)$$

Luego, integrando 2.24 y utilizando la condición inicial $\sigma(t = 0) = \sigma_0 = k\varepsilon_0$, se obtiene:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{k} + \frac{\sigma_0}{\eta}t \quad (2.25)$$

2.25 es la ecuación constitutiva del modelo de Maxwell para las **pruebas de fluencia** (i.e. $\sigma(t) = \sigma_0$).

Si ahora se considera una **prueba de relajación**, es decir se aplica una deformación constante ε_0 a $t = 0$ para el cual el valor inicial del esfuerzo es σ_0 , la ecuación 2.23 queda

$$\dot{\sigma}(t) = -\frac{k}{\eta}\sigma(t) \quad (2.26)$$

Separando variables e integrando la ecuación 2.26 se obtiene

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma} \frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{1}{\tau} \int_0^t dt$$

$$\ln(\sigma) - \ln(\sigma_0) = -\frac{t}{\tau}$$

$$\sigma(t) = k\varepsilon_0 e^{-t/\tau} = \sigma_0 e^{-t/\tau} \quad (2.27)$$

Donde $\tau = \frac{\eta}{k}$ y se conoce como **tiempo de relajación**, ya que es el tiempo necesario para que el esfuerzo decaiga a $1/e$ su valor inicial.

La Figura 2.9 muestra el esfuerzo resultante para una prueba de relajación

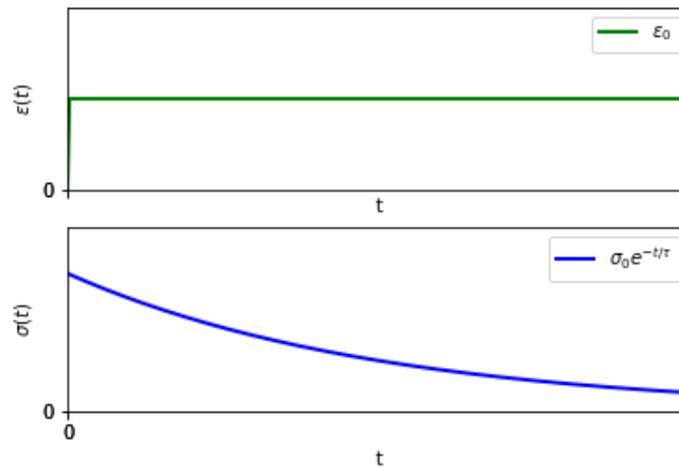


Figura 2.9: Esfuerzo que resulta de aplicar una deformación constante ε_0 (i.e. prueba de relajación), el esfuerzo decae de forma exponencial con un tiempo de relajación τ desde un valor inicial σ_0 , ver ecuación 2.27

Para el modelo de Maxwell (ver sección 2.3.2), es evidente que si se divide la primera igualdad de la ecuación 2.27 entre ε_0 , el módulo de relajación es

$$E_m(t) = k e^{-t/\tau} \quad (2.28)$$

2.3.3. Sólido Lineal Estándar

Este modelo consiste en el modelo de Maxwell con un resorte de rigidez k_e en paralelo, como se muestra en la Figura 2.10.

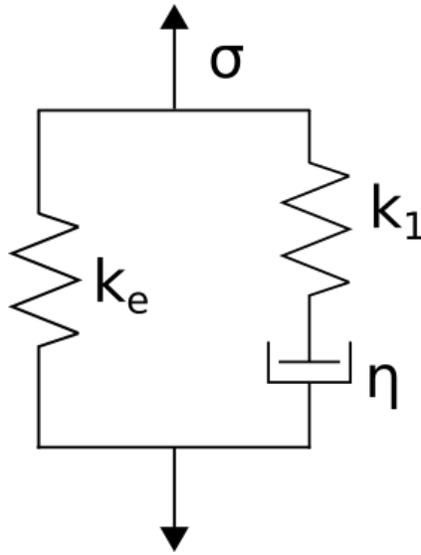


Figura 2.10: diagrama del Sólido Lineal Estándar

De la sección 2.3.2, sabemos que para una prueba de relajación, el esfuerzo en el elemento de Maxwell como función del tiempo relajará a cero, esto quiere decir que si $t \rightarrow \infty \implies \sigma \rightarrow 0$, sin embargo, si se tiene un resorte adicional en paralelo, en vez de que el esfuerzo decaiga a cero, decae a un valor constante $k_e \epsilon_0$, de ahí el subíndice de la rigidez del resorte, que denota un esfuerzo en *equilibrio*. Para este modelo, la deformación ϵ es idéntica en cada brazo, mientras que los esfuerzos σ_e debido al resorte y σ_m debido al elemento de Maxwell son diferentes pero aditivos, es decir, el esfuerzo total es $\sigma = \sigma_e + \sigma_m$. Para encontrar la ecuación en este caso, conviene pasar la ecuación 2.23 al espacio de Laplace, ya que así, logramos que de ser una ecuación diferencial pase a una ecuación algebraica. El operador de Laplace \mathcal{L} actúa sobre las derivadas del esfuerzo y deformación como sigue:

$$\mathcal{L}(\dot{\epsilon}) = s\bar{\epsilon}$$

$$\mathcal{L}(\dot{\sigma}) = s\bar{\sigma}$$

Donde s es la variable de Laplace.

La ecuación 2.23 en el espacio de Laplace es

$$k_1 s \bar{\epsilon} = s \bar{\sigma}_m + \frac{1}{\tau} \bar{\sigma}_m$$

Despejando $\bar{\sigma}_m$:

$$\bar{\sigma}_m = \frac{k_1 s}{s + 1/\tau} \bar{\varepsilon} \quad (2.29)$$

Agregando el esfuerzo del resorte aislado, obtenemos la ecuación constitutiva en el espacio de Laplace, ésto es

$$\bar{\sigma} = k_e \bar{\varepsilon} + \frac{k_1 s}{s + 1/\tau} \bar{\varepsilon} = \left(k_e + \frac{k_1 s}{s + 1/\tau} \right) \bar{\varepsilon} \quad (2.30)$$

Para el caso de una prueba de relajación, donde $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 H(t)$, la deformación en el espacio de Laplace queda como $\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_0}{s}$, sustituyendo esta expresión en la ecuación 2.30 y dividiendo entre ε_0 , se obtiene el modulo de relajación en el espacio de Laplace o *modulo de relajación asociado* \mathcal{E}

$$\mathcal{E}(s) = \frac{\bar{\sigma}}{\varepsilon_0} = \frac{k_e}{s} + \frac{k_1}{s + 1/\tau} \quad (2.31)$$

Podemos conocer el modulo de relajación del modelo SLS, aplicando la transformada de Laplace inversa \mathcal{L}^{-1} a la ecuación 2.31, notando que $\mathcal{L}^{-1} \left(\frac{1}{s+a} \right) = e^{-at}$, con a una constante, se obtiene el módulo de relajación del Sólido Lineal Estándar (SLS):

$$E_{SLS}(t) = k_e + k_1 e^{-t/\tau} \quad (2.32)$$

2.3.4. Sólido de Maxwell Generalizado

Si un material fuera bien descrito por el modelo de Maxwell y se hiciera una prueba de relajación sobre el mismo, entonces éste relajaría lentamente con un tiempo de relajación $\tau = \eta/k$ asociado. Este tiempo de relajación tiene que ver con cómo es que el material se reacomoda ante la deformación que se aplica sobre él.

Si $\tau \ll 1$ entonces la exponencial de la ecuación 2.27 decae inmediatamente, por lo que el material deja de presentar resistencia ante la deformación casi instantáneamente, comportándose como un material puramente elástico. Lo contrario sucede si $\tau \gg 1$, es decir, el material tarda mucho tiempo en reacomodarse ante la deformación, en el límite cuando $\tau \rightarrow \infty$ el material fluiría.

Ahora bien, es natural pensar que los polímeros o las fibras sintéticas e incluso tejidos vivos no cuenten con un sólo tiempo de relajación, sino que cuenten con un conjunto de tiempos de relajación, con un *espectro de relajación*. Recordemos que un polímero está constituido por un conjunto de cadenas de moléculas simples llamadas monómeros, estas cadenas en principio pueden torcerse y/o desplazarse, por lo que al aplicar una deformación sobre el polímero, cada una de las cadenas eventualmente relajará con un tiempo de relajación asociado. Relacionar los tiempos de relajación con las propiedades microscópicas del material excede por mucho los límites de esta tesis, pero es la idea de que un único tiempo de relajación no basta para explicar la respuesta de los materiales del laboratorio la que nos lleva a buscar implementar el Modelo Generalizado de Maxwell (MGM), que se describe a continuación y en donde el material cuenta con un conjunto de N tiempos de relajación distintos.

Este modelo se construye colocando N elementos de Maxwell en paralelo con un resorte con rigidez k_e (también k_l del inglés *long*, ya que se refiere a la rigidez a tiempos largos). Esto se muestra en la Figura 2.11

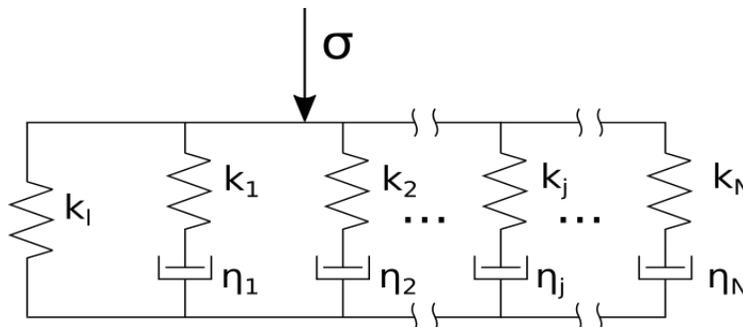


Figura 2.11: diagrama del Modelo Generalizado de Maxwell, éste consta de N elementos de Maxwell conectados en paralelo con un resorte lineal

El esfuerzo total σ transmitido por el modelo es la suma del esfuerzo en el resorte (de rigidez k_e) más la suma de cada uno de los esfuerzos en cada elemento de Maxwell, esto es

$$\sigma = \sigma_e + \sum_{j=1}^N \sigma_j$$

de la ecuación 2.29 sabemos que el esfuerzo en cada elemento de Maxwell es

$$\bar{\sigma}_j = \frac{k_j s}{s + 1/\tau_j} \bar{\epsilon}$$

por lo que

$$\bar{\sigma} = \bar{\sigma}_e + \sum_{j=1}^N \bar{\sigma}_j = \left[k_e + \sum_{j=1}^N \frac{k_j s}{(s + 1/\tau_j)} \right] \bar{\epsilon} \quad (2.33)$$

ahora bien, en pruebas de relajación se tiene

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \implies \bar{\epsilon}(s) = \frac{\epsilon_0}{s}$$

$$\bar{\sigma}(s) = \left[k_e + \sum_{j=1}^N \frac{k_j s}{(s + 1/\tau_j)} \right] \frac{\epsilon_0}{s} = \left[\frac{k_e}{s} + \sum_{j=1}^N \frac{k_j}{(s + 1/\tau_j)} \right] \epsilon_0$$

$$\sigma(t) = \mathcal{L}^{-1}(\bar{\sigma}(s)) = \left[k_e + \sum_{j=1}^N k_j e^{-t/\tau_j} \right] \epsilon_0 \quad (2.34)$$

el último paso se obtiene al aplicar la transformada inversa de Laplace, utilizando el hecho de que el operador de Laplace es un operador lineal.

Al dividir la ecuación 2.34 entre ϵ_0 se obtiene el módulo de relajación del Modelo Generalizado de Maxwell, que es

$$E(t) = k_e + \sum_{j=1}^N k_j e^{-t/\tau_j} \quad (2.35)$$

a su vez, el módulo complejo de relajación del modelo generalizado de Maxwell se puede calcular utilizando la ecuación 2.19.

La transformada de Laplace de la ec. 2.35 es:

$$L[E(t)] = \frac{k_e}{s} + \sum_{j=1}^N \frac{k_j}{s + \tau_j^{-1}} \quad (2.36)$$

sustituyendo 2.36 en 2.18 y evaluando $s = i\omega$ se obtiene el módulo complejo de relajación:

$$E^*(\omega) = k_e + \sum_{j=1}^N \frac{i\omega k_j}{i\omega + \tau_j^{-1}} \quad (2.37)$$

multiplicando por el complejo conjugado para separar la parte real y la imaginaria:

$$E^*(\omega) = k_e + \sum_{j=1}^N \frac{k_j(\omega^2 \tau_j^2 + i\omega \tau_j)}{1 + \omega^2 \tau_j^2} \quad (2.38)$$

separando la parte real e imaginaria de la ec. 2.38 se obtienen los módulos de almacenamiento (llamado así porque es el representa la parte conservativa o elástica del material) y pérdida (llamado así porque es el representa la parte disipativa o viscosa del material) respectivamente:

$$E_1(\omega) = k_e + \sum_{j=1}^N \frac{k_j \omega^2 \tau_j^2}{1 + \omega^2 \tau_j^2} \quad (2.39)$$

$$E_2(\omega) = \sum_{j=1}^N \frac{k_j \omega \tau_j}{1 + \omega^2 \tau_j^2} \quad (2.40)$$

2.4. Espectro de relajación

Hemos discutido al final de la sección 2.2 que cuando ciertos materiales son expuestos a esfuerzos y/o deformaciones, su respuesta se puede representar a partir de un espectro de tiempos. En particular, el Modelo Generalizado del sólido de Maxwell (MGM) descrito en la sección anterior, se representa a partir de un espectro discreto de tiempos de relajación $\{\tau_j\}_{j \in 1, \dots, N}$, cada uno de ellos asociado a una intensidad espectral $\{k_j\}_{j \in 1, \dots, N}$. De esta forma, uno puede considerar que el módulo de relajación $E(t)$ se compone de una distribución de exponenciales, donde [24]

$$E(t) - E_e = \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) e^{-t/\tau} d(\ln(\tau)) = \int_0^{\infty} \frac{H(\tau)}{\tau} e^{-t/\tau} d\tau \quad (2.41)$$

donde $H(\tau)$ es conocido como el espectro de relajación y $E_e = \lim_{t \rightarrow \infty} E(t)$ que para el caso de MGM $E_e = k_e$ es el módulo de equilibrio, es decir, la rigidez del material después de un tiempo de relajación infinito (muy largo en términos prácticos).

En este trabajo se utilizó en particular MGM, el cual, tiene asociado como espectro de relajación, la expresión [24, 25]

$$\frac{H(\tau)}{\tau} = \sum_{j=1}^N k_j \delta(\tau - \tau_j) \quad (2.42)$$

donde τ_j y k_j son los tiempos de relajación y las rigideces de MGM respectivamente, mientras que $\delta(x)$ es la función delta de Dirac que tiene área unitaria y es cero siempre que $x \neq 0$

2.5. Tratamiento de datos experimentales

Hasta ahora, toda la derivación teórica que se ha tratado en este capítulo, considera que la excitación al sistema es en forma de un esfuerzo (i.e. $[F/A]$), sin embargo, el equipo con el que se cuenta en el laboratorio para realizar las pruebas de relajación es un nano-indentador que registra la fuerza que se opone al movimiento de la punta. Por lo que es necesario determinar un factor de forma r que transforme la fuerza a un esfuerzo.

2.5.1. Factor de forma

En las pruebas de relajación realizadas en el laboratorio, la fuerza aplicada sobre las muestras siempre actúa en la dirección z , i.e. $|\vec{F}| = F_z$. Considerando esto y escribiendo una relación entre la fuerza y la rigidez del material se tiene:

$$F(t) = k(t) \delta \quad (2.43)$$

donde $k(t)$ es la rigidez de la superficie durante una prueba de relajación donde se ha indentado una distancia δ . Esta rigidez es igual al modulo de relajación salvo un factor de forma r . Es decir $k(t) = r E(t)$.

En el material suplementario del trabajo [26], encuentran el factor r de la expresión anterior. En particular, para el caso de una indentación sobre un área circular normal a una superficie puramente elástica, la expresión es

$$r = \frac{4\pi R}{7(1+\nu)(1-\nu)} \quad (2.44)$$

Donde R es el radio de contacto entre el elemento indentador y la superficie, ν es el coeficiente de Poisson que representa el cociente de la deformación transversal (ortogonal a la dirección de indentación) y deformación axial (paralela a la dirección de indentación).

Para una primera aproximación al factor de forma, se consideró que los materiales que se indentan en el laboratorio son incompresibles, es decir, que no existe un cambio en el volumen de los mismos durante la indentación (lo que se comprime

en una dirección se expande en las direcciones ortogonales), entonces $\nu = 0.5$, por lo que el factor de forma en este caso es:

$$r = \frac{16\pi R}{21} \quad (2.45)$$

Como $F(t) = r\delta E(t) \implies E(t) = F(t)/r\delta$ Utilizando el factor r es posible transformar las mediciones de fuerzas a mediciones de esfuerzos:

$$E(t) = \frac{21}{16\pi a \delta} F(t) \quad (2.46)$$

Para el caso de materiales que no presentan fenómenos de adherencia durante las pruebas de relajación, el radio de contacto a que se utilizó en la ecuación 2.45 fue el radio de contacto dado por el modelo de Hertz (ec. 1.2), mientras que para las muestras suaves se utilizó el radio de contacto que surge del modelo de JKR (ecuación 1.3), que considera el fenómeno de adherencia entre punta y muestra

Capítulo 3

Desarrollo experimental

En el trabajo se realizaron dos tipos de pruebas experimentales: las **pruebas de relajación de esfuerzos** de las que se obtienen las curvas de relajación que se ajustan con el Modelo Generalizado de Maxwell (MGM) para posteriormente caracterizar al material y las **pruebas de indentación dinámicas** donde se excitó al material con un movimiento senoidal de la punta indentadora y de las que se obtuvo directamente los módulos de almacenamiento y pérdida que posteriormente se compararon contra los mismos módulos obtenidos del ajuste de las curvas de relajación con MGM para evaluar la capacidad predictiva del modelo.

Para realizar ambas pruebas se utilizó el nano-indentador FT-MTA03.

En el presente capítulo se hace una breve descripción de dicho equipo, las diferentes opciones de medición y parámetros experimentales que el equipo permite manipular a través de su Interfaz Gráfica de Usuario (GUI), así como la metodología experimental seguida para realizar las pruebas.

3.1. Nano indentador FT-MTA03

La herramienta utilizada para realizar las pruebas de relajación y las pruebas dinámicas del presente trabajo es el nano indentador comercial FT-MTA03 (FemtoTools, Suiza) [2] (FT). que se desglosa en la Figura 3.1.

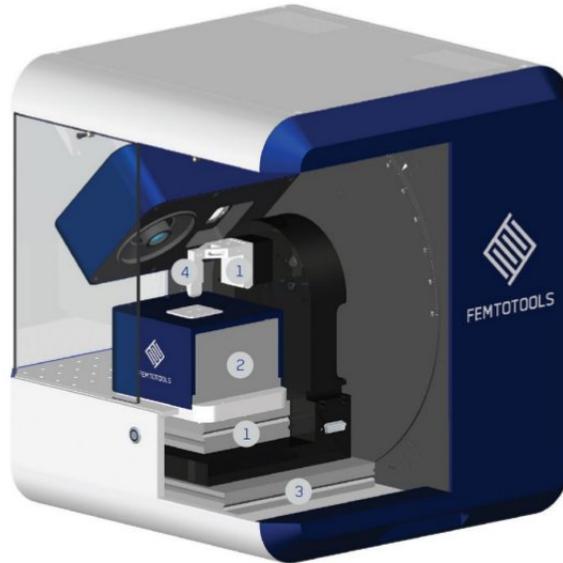


Figura 3.1: Esquema del nano indentador FT-MTA03. Cuenta con una etapa de nanoposición de tres ejes (1) compuesta por una mesa XY y un eje Z que pueden ser desplazados hasta 29 mm, un sensor piezoeléctrico (2) de tres ejes con resolución de 0.1 nm, una etapa de posición de dos ejes (3) para desplazar un microscopio y un juego de adaptadores mecánicos y eléctricos (4) para conectar las puntas FT-S capaces de detectar micro-fuerzas. Tomado del manual de usuario del FT-MTA03.

El FT cuenta con un sistema de puntas de indentación intercambiables, esto permite indentar una amplia gama de superficies que varían en rigidez. Algunas de las puntas disponibles para el FT se muestran en la Figura 3.2.

Measurement force range		
FT-S200	$\pm 200 \mu\text{N}$	
FT-S2000	$\pm 2000 \mu\text{N}$	
FT-S20000	$\pm 20000 \mu\text{N}$	
FT-S200000	$\pm 200000 \mu\text{N}$	
Smallest force resolution ²		
FT-S200	0.5 nN	
FT-S2000	5 nN	
FT-S20000	50 nN	
FT-S200000	500 nN	
Measurement frequency	up to 96 kHz	
Probe tip options		
Tungsten probe	tip radius $< 5 \mu\text{m}$, $< 2 \mu\text{m}$ or $< 0.1 \mu\text{m}$	
Diamond probe tip	Berkovich Conical ($2 \mu\text{m}$ tip radius)	
Glass sphere	Radius = $25 \pm 1 \mu\text{m}$	
Ruby sphere	Radius = $125 \pm 1.3 \mu\text{m}$	

Figura 3.2: Puntas disponibles para el FT, en verde se destacan las que fueron utilizadas en este trabajo para muestras suaves (FT S200) y duras (FT S20000). Estas puntas cuentan con una esfera de vidrio de $25 \mu\text{m}$ de radio (inserto inferior) con la que se indenta la superficie de las muestras. En el inserto superior se muestra la sonda entera que se monta en el FT.

En el presente trabajo se utilizaron las puntas FT-S200 y FT-S20000, la primera se utiliza para indentar muestras blandas no adherentes y la máxima fuerza que puede registrar corresponde a los $200\mu\text{N}$ mientras que la segunda se utiliza en muestras rígidas y adherentes y límite superior es de $20000\mu\text{N}$.

3.2. Pruebas de relajación

El FT se opera utilizando la Interfaz Gráfica de Usuario (GUI) que el equipo provee, en dicha interfaz el usuario elige el tipo de prueba a realizar. Para las pruebas de relajación se utilizó la opción de *Compression Test*, una vez elegida esta opción, la GUI despliega el panel que se muestra en la Figura 3.3

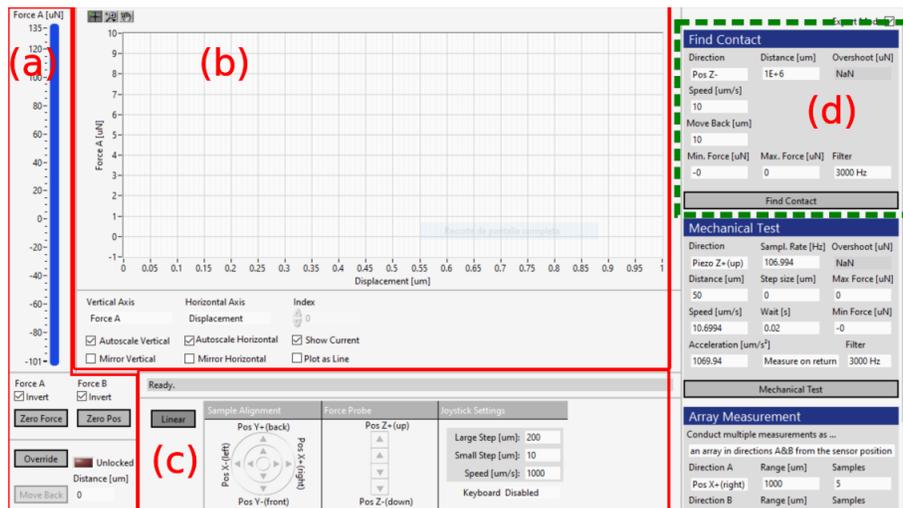


Figura 3.3: Opciones del FT durante una prueba de relajación. (a) Escala de lectura del sensor así como opciones para ajustar a cero la lectura. (b) Canvas donde se despliega la curva de indentación durante la medición. (c) Control tanto del movimiento vertical de la punta, como del movimiento lateral de la superficie donde está la muestra. (d) Opciones de medición. Remarcado en verde se encuentra la opción utilizada para realizar las pruebas de relajación

Para las pruebas de relajación se utiliza la opción de medición *Find Contact* (Cuadro verde, Figura 3.3). En este tipo de prueba el usuario puede controlar la distancia de indentación de manera directa con el parámetro *Distance* o de manera indirecta con el parámetro *Max. Force*. En este trabajo se utilizó el parámetro *Max. Force* ya que muchas de las muestras indentadas en el laboratorio son suaves y adherentes y es difícil conocer la posición exacta de la superficie para estas muestras, por lo que, utilizando el control directo de *Distance* no es posible asegurar que la punta indenta la misma distancia siempre. Sin embargo, al utilizar la

Max. Force aseguramos que siempre se indenta la misma distancia en la muestra, no importando dónde se encuentre la punta inicialmente.

Al utilizar el parámetro *Max. Force* la punta continuará su movimiento de indentación siempre que el sensor de Fuerza que está integrado en la sonda de indentación haya registrado un valor menor que *Max. Force*, de esta manera, realizando una indentación de inspección inicial obtenemos la equivalencia entre distancia de indentación y Fuerza de indentación y podemos conocer aproximadamente a qué longitud de indentación corresponde una determinada fuerza registrada por el indentador, posteriormente fijamos la distancia de indentación que recorrerá la punta fijando la fuerza máxima para detener el movimiento con el parámetro *Max. Force*.

En una prueba de relajación la punta debe detener su movimiento y permanecer estática durante toda la fase de relajación, por lo que el parámetro *Move Back* siempre se iguala a cero. De esta forma, una prueba de relajación con el FT consiste en indentar la superficie en la *Dirección -Z* a una *Velocidad* determinada hasta que el sensor de fuerza detecte una *Fuerza Max.* y se detenga el movimiento, sin *Retroceder* la punta.

Una vez que se inicia una prueba de relajación, se abre un cuadro de diálogo donde el usuario elige el *tiempo total* (t_{max}) que durará la toma de datos así como la *frecuencia de muestreo* con la se registraran los mismos.

3.3. Pruebas dinámicas

Para realizar las pruebas dinámicas que sirvieron para evaluar la capacidad predictiva del MGM (ver sección 5.4) se utilizó la opción *Dynamical Mechanical Analysis* de la GUI del FT.

En este tipo de ensayos experimentales la punta del FT oscila en la dirección vertical una cierta amplitud de manera periódica (senoidal) con una frecuencia especificada por el usuario, siempre dentro del rango de operación del equipo que es: (0.1 – 100) Hz.

El usuario tiene además la posibilidad de elegir el tipo de control sobre la punta: un control por posición o por la fuerza que registra la punta. Aquí se optó por el control mediante fuerza porque, como ya se indicó en la sección anterior, este tipo de control permite repetir la prueba indentando siempre la misma distancia, sin importar la posición inicial de la punta ni la posición de la interfaz muestra-aire.

Una vez elegida la opción de control por fuerza hay dos tipos de control adicional que corresponden al modo *Force Direct* y *Force Amplitude*. El manual de usuario

no detalla qué es lo que distingue a dichas opciones pero recomienda usar *Force Direct* para ensayos que se hagan a frecuencias por debajo de los 5 Hz y utilizar *Force Amplitude* para frecuencias por arriba de los 5 Hz. Por lo que en los ensayos dinámicos realizados se siguió esta recomendación y siempre que se hizo un barrido de frecuencias, se dividió en dos pruebas: una a frecuencias bajas que correspondió al intervalo de (0.1 – 1.0) Hz *Force Direct* y otra a frecuencias altas que correspondió al intervalo de (1.1 – 100) Hz utilizando *Force Amplitude*.

Durante la prueba dinámica, la punta oscila periódicamente entre el valor de *Offset* (ver las opciones del apartado *Cyclic Test* en la Figura 3.4) y el valor de *Offset* más la amplitud establecida por el usuario a una frecuencia especificada con el parámetro *Frequency* durante un número de ciclos establecidos con el parámetro *Averaging Cycles*.

Una vez establecido el tipo de control y los parámetros *Offset*, *Frequency* y *Averaging Cycles*, el usuario puede realizar varias pruebas dinámicas haciendo un barrido de frecuencias (ver apartado *Dynamic Mechanical Analysis* en la Figura 3.4) especificando la frecuencia inicial y final con los parámetros *Start* y *Stop* respectivamente, así como el número de pruebas a realizar con *Data Points*. Se puede pedir que el intervalo de espaciamiento dentro del rango de frecuencia especificado sea logarítmico o lineal con el *check box* respectivo.

El cuadro de opciones y resultados que despliega la GUI y que el usuario puede consultar durante la prueba dinámica se muestran en la Figura 3.4

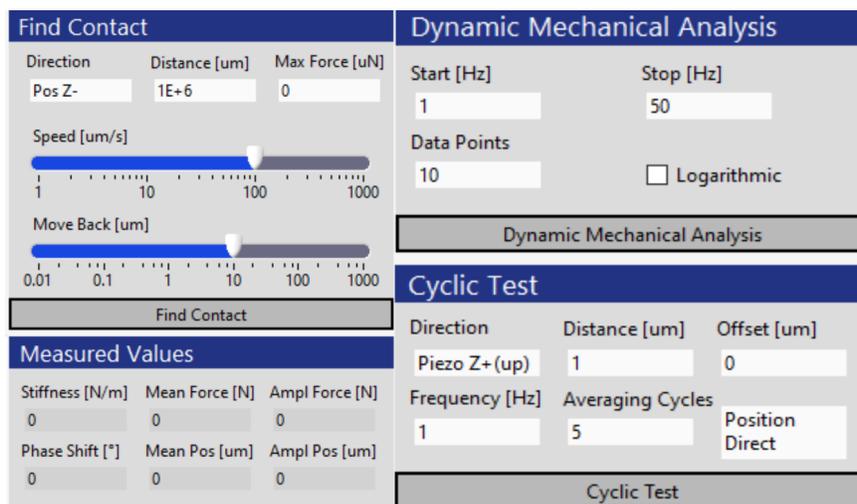


Figura 3.4: Opciones de control y de resultados que ofrece la GUI del FT durante una prueba dinámica.

En la sección 5.4 se presentan los resultados obtenidos de las pruebas dinámicas realizadas en este trabajo.

Dichos resultados se obtuvieron de realizar un barrido de frecuencias en todo el rango de operación del FT que es de (0.1 – 100) Hz, separando en dos fases dichas pruebas: un barrido de 10 frecuencias bajas comprendidas en el intervalo (0.1 – 1.0) Hz utilizando la opción de control *Force Direct* y realizando 5 ciclos por cada frecuencia y otro barrido de 10 frecuencias altas que correspondió al intervalo de (1.1 – 100) Hz utilizando la opción de control *Force Amplitude* y realizando 50 ciclos por cada frecuencia. Para este caso, se utilizaron muchos más ciclos porque la opción de control *Force Amplitude* especifica que transcurre por un estado transitorio durante los primeros ciclos de medición, por lo que sugiere utilizar muchos ciclos para permitir que la medición se estabilice, por eso es recomendada para frecuencias altas, donde uno puede realizar muchos ciclos sin perder tanto tiempo.

Capítulo 4

Resultados

Para lograr caracterizar las propiedades mecánicas de los sustratos utilizados en el LaNSBioDyT se escribió un programa[27] de código abierto en Python 3.4, utilizando el entorno gratuito de *Google Colaboratory* para analizar los datos experimentales obtenidos de pruebas de relajación y dinámicas, vía el Modelo Generalizado de Maxwell (GMM 2.3.4).

En este capítulo se presentan las partes principales del programa, desde el tratamiento de los datos crudos utilizando un filtro gaussiano y la posibilidad de remuestreo¹, modificar la velocidad de adquisición de los datos de datos, pasando por el algoritmo implementado para encontrar el punto de contacto de la punta indentadora con la muestra, hasta la obtención de los parámetros mediante el ajuste de los datos experimentales en el dominio del tiempo (i.e. k_e , k_j y τ_j que aparecen en la ecuación 2.35) y en el dominio de la frecuencia (E' , E'' , $\tan(\delta)$), ecuaciones: 2.39, 2.40 y 2.14 respectivamente).

4.1. Curva de datos de prueba de relajación

Una vez que se ha realizado una prueba de relajación de el material de interés con el FT, este último regresa al usuario un archivo .txt que contiene, en particular, tres arreglos (columnas) de datos: **Fuerza** (F [μN]) detectada por la punta, **desplazamiento** (d [μm]) de la punta y el **tiempo** (t [s]) que dura la prueba completa. Estas tres columnas de datos son las que se utilizaron para realizar el análisis de los mismos a través del Modelo Generalizado de Maxwell (MGM) que se detalló en la sección 2.3.4.

¹es decir, modificar la velocidad de adquisición de los datos

La Figura 4.1 muestra un ejemplo de los datos obtenidos de una prueba de relajación usual con el FT.

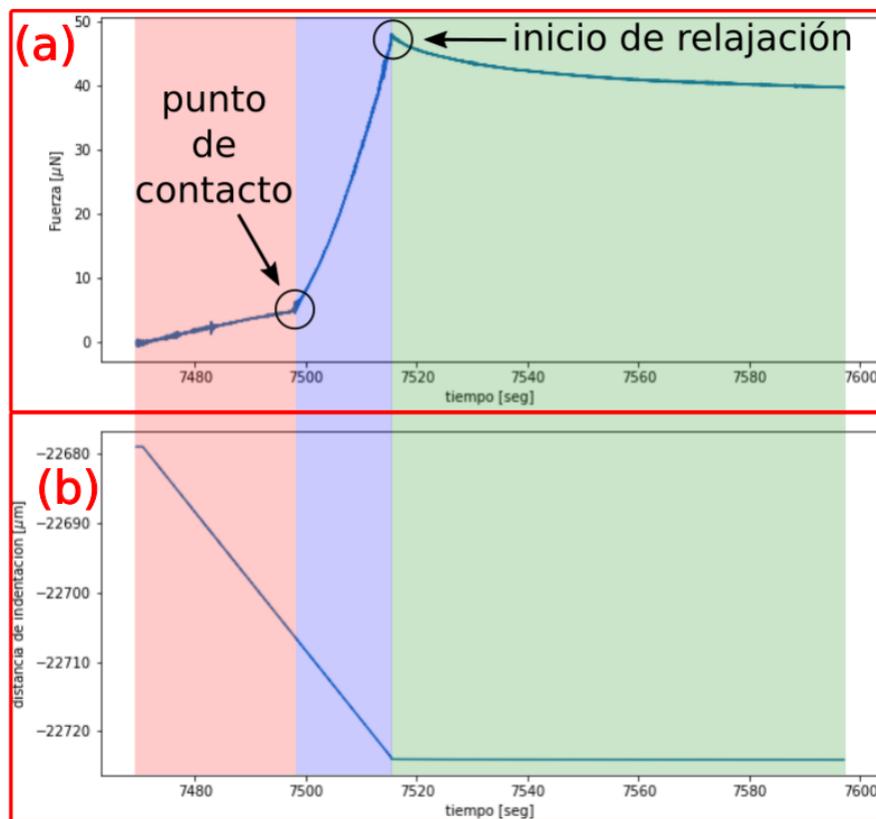


Figura 4.1: Datos obtenidos de una prueba de relajación con el FT sobre Hidrogel de poliacrilamida de 40kPa. **(a)** Fuerza detectada por la punta en función del tiempo. **(b)** Desplazamiento de la punta en función del tiempo. En rojo se muestra la indentación inicial en donde la punta del FT no está en contacto todavía con la muestra. El incremento de la fuerza en esta zona se debe a la resistencia que presenta el líquido dentro del que usualmente se encuentra la muestra (agua, medio de cultivo, etc.), posteriormente la punta hace contacto con la superficie de la muestra, esto se observa en el cambio abrupto de la pendiente de la curva: *fuerza vs tiempo*. A partir de aquí la punta se encuentra dentro de la muestra (azul). Por último la punta alcanza el valor máximo de fuerza establecido por el operador del FT y se detiene. A partir de este punto inicia la fase de relajación (verde) que se ajustará utilizando MGM para encontrar los parámetros viscoelásticos que caracterizan al material.

Para analizar la fase de relajación se utilizó un programa escrito en Python 3.4,

utilizando las bibliotecas: `numpy`, `pandas`, `scipy`, `lmfit` y `sklearn`, mediante el entorno interactivo de *google colab* [28] que permite ejecutar código y/o texto escrito en celdas independientes, lo cual, entre otras cosas, vuelve más entendible el código y facilita su operación por parte de usuarios que no están familiarizados con la programación.

Se utilizó la ecuación 2.35 que representa el módulo de relajación del Modelo Generalizado de Maxwell (MGM) para ajustar la fase de relajación de la curva de indentación (curva *fuerza vs tiempo*). Una vez estimada la familia de parámetros $\{k_e, k_j, \tau_j\}_{j \in \{1, 2, \dots, N\}}$, los parámetros k_e, k_j se transformaron utilizando el factor de forma (ec. 2.45) que considera dos tipos de muestras: **suaves**, en donde el radio de contacto entre punta y muestra se estima con la expresión asociada al modelo JKR (ec. 1.3) que considera que la muestra es adherente y muestras rígidas en donde se utilizó la expresión del modelo de Hertz (ec. 1.2) para estimar el radio de contacto.

Con dichos parámetros se construyó el espectro de relajación que corresponde a una suma de deltas de Dirac centradas en los tiempos de relajación. Una vez conocidos los parámetros anteriores se obtuvo el módulo de relajación complejo, con su parte real (módulo de almacenamiento) e imaginaria (módulo de pérdida) utilizando las ecuaciones 2.39 y 2.40 respectivamente, que como se mencionó en el capítulo 2 representan la parte conservativa y disipativa del material respectivamente. Por último estos dos módulos se representaron conjuntamente con la expresión de la pérdida mecánica (ecuación 2.14) que es el cociente de ambos módulos.

4.2. Pre-procesamiento de datos crudos

Antes de realizar el ajuste con el MGM sobre los datos de la fase de relajación se incluyó la opción de filtrado y re-muestreo de los datos.

El filtrado es necesario para poder encontrar con precisión tanto el punto de contacto entre la superficie y la muestra como el punto de inicio de la fase de relajación, particularmente en materiales muy rígidos (como el PDMS o algunas resinas fotopolimerizables que se analizan en este trabajo).

En estos casos, la punta de indentación experimenta un efecto de rebote cuando cruza la interfaz aire-muestra (i.e. punto de contacto) así como cuando se detiene súbitamente (i.e. inicio de la fase de relajación).

Este efecto corresponde al cambio instantáneo en la fuerza que registra la punta y esto se magnifica debido a que la muestra, por ser muy rígida, no amortigua dicho

cambio en la fuerza y termina introduciendo ruido alrededor de dichos puntos. Este ruido se propaga en las operaciones que se hacen sobre los datos y la consecuencia final es que al aplicar el criterio de la segunda derivada, terminamos con puntos de contacto espurios, que no corresponden al contacto real sino más bien a inflexiones locales debidas a dicho ruido.

Por otro lado la opción del re-muestreo corresponde a un hecho de practicidad; ya que a pesar de que el usuario puede seleccionar la frecuencia de muestreo desde la toma de datos experimental, a veces el usuario que analiza los datos no es el mismo que el que los adquirió y puede ser necesario considerar menos datos que los adquiridos inicialmente.

Los parámetros σ y `sample_freq` controlan estas operaciones y se pueden modificar por el usuario. La Figura 4.2 muestra los efectos que tienen tanto el re-muestreo de los datos crudos, como el filtro gaussiano que sirve para suavizarlos

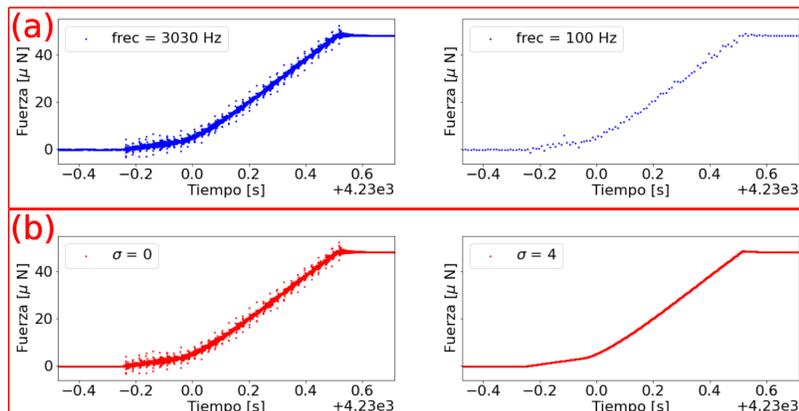


Figura 4.2: **Arriba** se observa el mismo conjunto de datos experimentales adquiridos experimentalmente a una frecuencia de muestreo de 3030 Hz (izquierda) y re-muestreados a una frecuencia de 100Hz (derecha). **Abajo** se muestran los mismos datos experimentales no-filtrados (izquierda) y filtrados (derecha) con un filtro gaussiano de ancho $\sigma = 4$. Es posible manipular estos dos parámetros de pre-procesamiento antes de ajustar los datos experimentales con MGM.

La frecuencia de muestreo corresponde a la cantidad de datos que se guardan por unidad de tiempo. Aunque el FT permite definir la frecuencia de muestreo durante la medición experimental, hay veces que es necesario re-muestrear los datos crudos después de la medición experimental. El usuario puede definir una nueva frecuencia de muestreo arbitraria, utilizando el parámetro `sample_freq` y

el programa automáticamente redondea dicho valor hacia el submúltiplo entero más cercano del total de datos originales.

Por otro lado, para filtrar los datos se utilizó un filtro gaussiano mediante la función `gaussian_filter` de la librería de `scipy` [29]². Al utilizar dicha función se realiza la convolución de los datos experimentales con una gaussiana con desviación estándar σ . De esta forma, aumentando el valor de σ se aumenta el grado de suavizado de los datos, mientras que si $\sigma = 0$, los datos se mantienen sin filtrar.

La razón principal de utilizar un filtro gaussiano es atenuar el posible ruido de los datos experimentales que se describió arriba. Si se transforma la señal original al espacio de frecuencias mediante una transformada de Fourier, este ruido se encuentra generalmente dentro de la región de frecuencias altas. Como la transformada de Fourier de una gaussiana centrada en cero es nuevamente una gaussiana centrada en cero, el filtro atenúa las frecuencias altas y la frecuencia de corte se puede modificar si se modifica la σ de la gaussiana. El atenuado de frecuencias altas se observa claramente en la comparación de los datos no-filtrados $\sigma = 0$ y los datos filtrados $\sigma = 4$ de la Figura 4.2.

No es recomendable re-muestrear o filtrar los datos crudos porque en principio se alteran los datos experimentales y disminuye la veracidad de los parámetros que se encontrarán al ajustar los datos con el modelo, sin embargo, en ocasiones es necesario realizar este pre-procesamiento de los datos crudos para poder encontrar de manera confiable el punto de contacto entre la punta y la muestra y así obtener la distancia de indentación δ que es necesaria en el cálculo del factor de forma descrito en la sección 2.5.1.

4.3. Determinación del punto de contacto

Para poder calcular la distancia de indentación de la punta sobre la muestra y poder, con esta última, calcular el factor de forma (ecuación 2.45) que regresa las dimensiones adecuadas (esfuerzo, i.e. fuerza por unidad de área) a los parámetros del modelo.

El punto de contacto se encontró utilizando la fase de indentación inicial de los datos experimentales, es decir, se utilizaron solamente los datos registrados por el FT antes de la fase de relajación. En dicho segmento de la curva de indentación (fuerza vs Tiempo) se interpolaron los datos experimentales con polino-

²El efecto del filtro sobre el resultado obtenido se estudia en la sección 5.2

mios cúbicos por pedazos³ para obtener una función analítica que represente los datos. La interpolación se realizó con la función `CubicSpline` de la librería `scipy.interpolate` [30], posteriormente se obtuvo la primera y segunda derivada analítica de los datos interpolados. A continuación se extrajo el tiempo donde ocurrió el contacto t_{cto} que fue donde la segunda derivada alcanzó su máximo; dicho valor corresponde al tiempo donde ocurrió la máxima inflexión de la curva de indentación y eso sucede cuando la punta toca la muestra, ya que la fuerza registrada por la punta en ese momento aumenta abruptamente. Por último se evaluó el arreglo de desplazamientos en el punto de contacto $d(t_{cto})$ y se obtuvo la distancia del punto de contacto a la posición inicial de la punta. Por otro lado, para obtener el punto donde inicia la fase de relajación se encontró el valor máximo F_{max} de la fuerza registrada por el FT y se extrajo el tiempo t_{relax} donde ocurrió dicho valor; al evaluar nuevamente el arreglo de desplazamientos en el punto de la máxima fuerza $d(t_{relax})$ se obtuvo la distancia desde la posición inicial de la punta a la posición de la punta al momento del inicio de la fase de relajación. Por último, se evaluó la diferencia de dichas distancias para obtener la distancia de indentación δ , es decir, $\delta = d(t_{relax}) - d(t_{cto})$.

La Figura 4.3 muestra una curva de indentación inicial en donde se utilizó el criterio de la segunda derivada descrito arriba para encontrar el punto de contacto.

³Se utilizó este tipo de interpolación para construir una función analítica que cargue la información de los datos experimentales y no se tenga que recurrir a un tipo de derivación numérica sobre estos últimos, la cual podría introducir errores numéricos considerables si la frecuencia de muestreo es baja. Se utilizó un orden cúbico para el polinomio para garantizar suficiente flexibilidad para que la interpolación ajuste por completo los datos

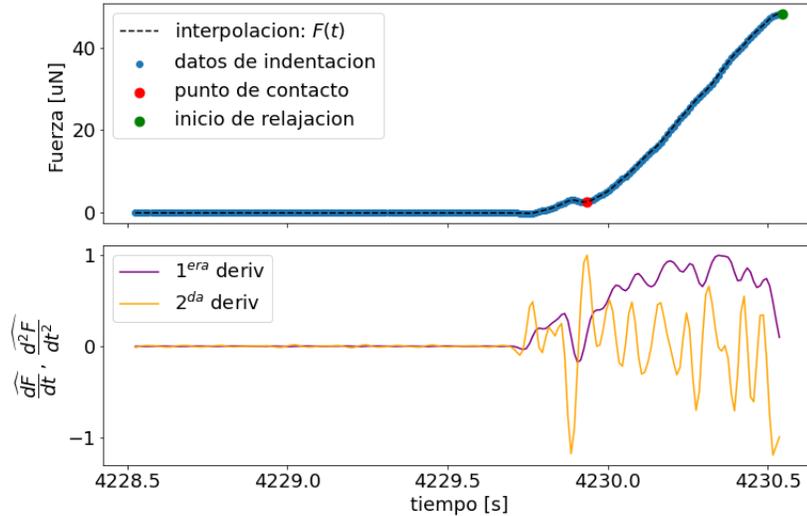


Figura 4.3: **Arriba** se muestra una curva de indentación inicial en donde se determinó el punto de contacto mediante el criterio de la segunda derivada en hidrogel de poliacrilamida de 40kPa. **Abajo** se muestra la primera y segunda derivada de la función $F(t)$ que resulta de interpolar (línea punteada) con polinomios de tercer grado por partes los datos de indentación. El punto de contacto (rojo) corresponde al máximo de la segunda derivada, mientras que el inicio de la relajación (verde) corresponde al máximo de la fuerza registrada en la curva de indentación. El primer pico que se observa en la segunda derivada corresponde al contacto de la punta con el agua en donde se encuentra inmerso el hidrogel, de ahí que se note un ligero y monótono incremento en la fuerza a partir de este punto debido a la resistencia con que el agua se opone al movimiento de la punta. El segundo pico en la segunda derivada corresponde al contacto con el hidrogel.

4.4. Ajuste de la fase de relajación con Modelo Generalizado de Maxwell

Una vez calculado el factor de forma con la ecuación 2.45, se realizó el ajuste de la fase de relajación de los datos experimentales. Dicha fase comienza a partir del punto donde la fuerza registrada por la punta alcanza el valor máximo (punto verde en la Figura 4.3) y termina hasta un tiempo t_{max} que el usuario puede definir. Este último parámetro se dejó a decisión del usuario para los casos en los que se desea conocer sólo la primera parte de la relajación.

Posteriormente, se normalizaron los valores de fuerza dividiendo dicho arreglo entre la fuerza máxima que coincide con la fuerza inicial de la relajación F_{max} , esto da lugar al arreglo de fuerzas normalizadas en función del tiempo $F(t)/F_{max}$. De esta forma, se utilizó la ecuación del modulo de relajación de MGM (ec. 2.35) pa-

ra ajustar los datos experimentales de la fase de relajación. En este paso el usuario puede decidir el número de elementos de Maxwell (N en la ec. 2.35) que utilizará para realizar el ajuste mediante el parámetro `N_maxwell`⁴. El ajuste se realizó utilizando la función `Model.fit` de la librería `lmfit` [31] que utiliza el método de optimización por mínimos cuadrados no-lineales de Levenberg-Marquardt[32]. Una vez obtenida la familia de parámetros: $[k_e, k_j, \tau_j \{j \in 1, 2, \dots, N\}]$ se escalan los parámetros k_e, k_j multiplicándolos por el factor de forma (ecuación 2.45). El ajuste sobre la fase de relajación descrito arriba se muestra en la Figura 4.4

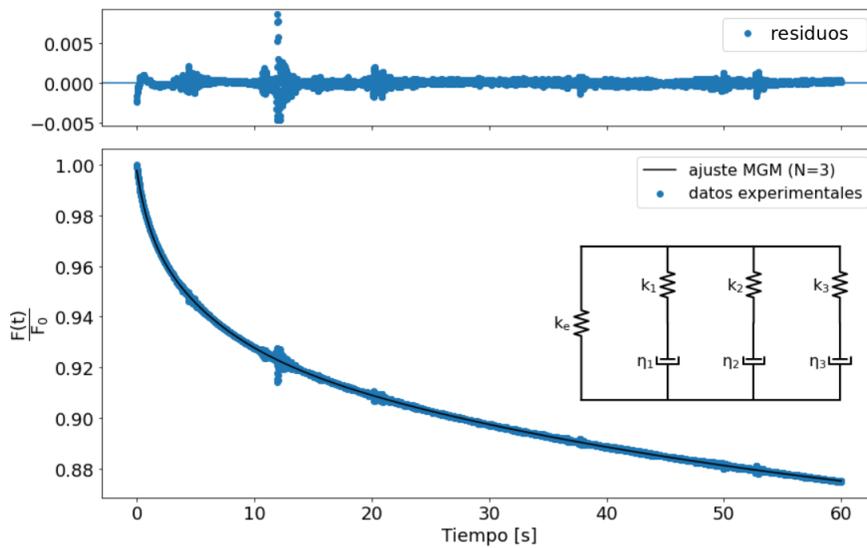


Figura 4.4: **Abajo** se muestran los datos experimentales de la fase de relajación ajustados por MGM con tres elementos de Maxwell (i.e. $N = 3$). **Arriba** se muestran los residuos del ajuste (i.e. $f_{exp} - f_{MGM}$). El inserto es una representación del modelo utilizado para ajustar los datos.

El ajuste mostrado en la Figura anterior corresponde a un hidrogel de poliacrilamida que se fabricó en el laboratorio con un valor de rigidez nominal de 5 kPa⁵. Se utilizó el factor de forma que considera que la muestra es suave (ver 2.5.1). Los parámetros utilizados para realizar el ajuste anterior fueron:

- filtro gaussiano con desviación estandar: $\sigma = 2$
- frecuencia de muestreo: $\text{sample_freq} = 100 \text{ [Hz]}$

⁴La elección de dicho parámetro y su relación con el nivel de confianza en el ajuste se estudian en la sección 5.1

⁵para especificaciones de fabricación ver sección

parametro	valor	error estandar
k_e	0.843901	0.000542
τ_1	0.983210	0.016779
k_1	0.019836	0.000231
τ_2	5.800310	0.061075
k_2	0.042872	0.000183
τ_3	55.966047	0.719757
k_3	0.091031	0.000293

Cuadro 4.1: Familia de parámetros obtenidos (donde $\tau_j = \eta_j/k_j$) del ajuste de la fase de relajación del hidrogel de poli-acrilamida de 5 kPa utilizando MGM

- tensión superficial de la muestra⁶ $\gamma = 31000 [J/m^2]$
- número de elementos de Maxwell durante el ajuste: $N_{\text{maxwell}} = 3$
- tiempo total de la fase de relajación ajustada: $\tau_{\text{max}} = 60 [s]$

Los parámetros obtenidos para el ajuste del hidrogel de poli-acrilamida de 5 kPa, junto con la incertidumbre de dichos parámetros calculada a partir de la matriz de covarianzas durante el ajuste de los datos experimentales se muestra en el Cuadro 4.1

4.5. Espectro de relajación

Una primera representación del material a través de la familia de parámetros viscoelásticos calculados en la sección anterior se hizo utilizando el espectro de relajación (ecuación 2.42). Este espectro discreto de relajación representa cada uno de los tiempos de relajación τ_j con su respectiva intensidad espectral k_j asociada a la altura del pico. Dicho espectro se muestra en la Figura 4.5

⁶consultada para la poli-acrilamida en [33]

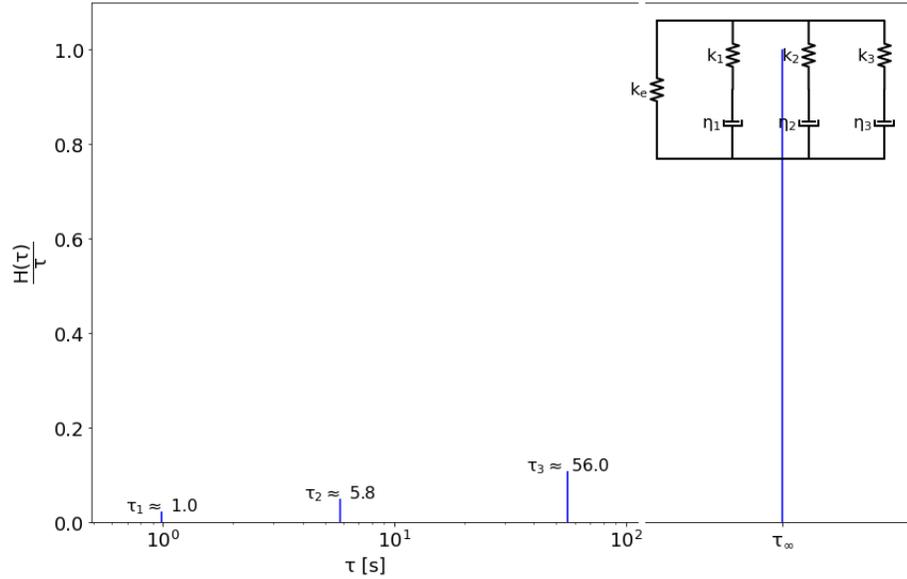


Figura 4.5: Espectro de relajación $H(\tau)$ que se obtuvo a partir de los parámetros τ_j y k_j que se encontraron al ajustar los datos de relajación del Hidrogel de 5 kPa de la sección anterior. La posición de los picos corresponde al tiempo j -ésimo de relajación $\tau_j = \eta_j/k_j$. La altura corresponde a la intensidad k_j de dicho tiempo de relajación. Adicionalmente se muestra el pico asociado a la configuración de equilibrio del sistema, es decir, cuando $t \rightarrow \infty$, el cual tiene una intensidad k_e . El inserto es una representación del modelo utilizado para ajustar los datos.

4.6. Obtención del módulo complejo de relajación

Por último se calculó el módulo complejo de relajación, insertando la familia de parámetros $\{k_e, k_j, \tau_j\}_{j \in \{1, 2, \dots, N\}}$ obtenida del ajuste de la fase de relajación en la ecuación 2.38. En particular se obtuvo el módulo de almacenamiento E' y el de pérdidas E'' que corresponden a la parte real e imaginaria del módulo complejo, así como la pérdida mecánica $\tan(\delta)$ que corresponde al cociente E''/E' . Dichos resultados se muestran en la Figura 4.6

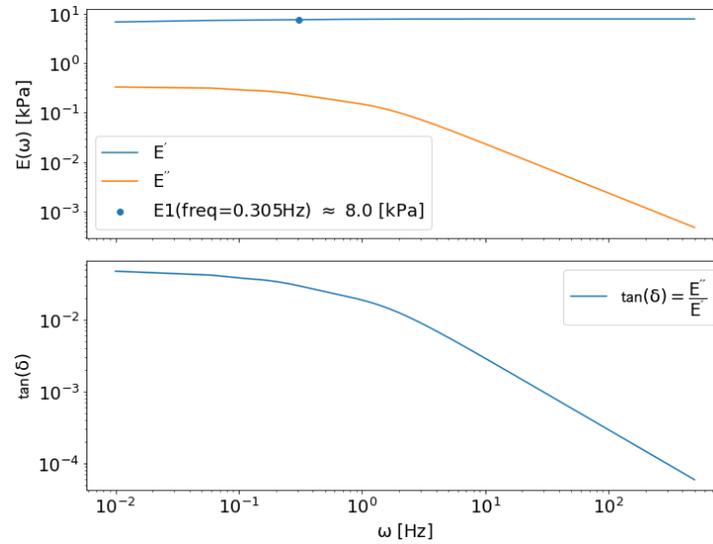


Figura 4.6: **Arriba** se muestran el módulo de almacenamiento E' y el de pérdida E'' que son la parte real e imaginaria del módulo complejo respectivamente. **Abajo** se muestra la pérdida mecánica $\tan(\delta)$ que es el cociente de dichos módulos. Se observa que el módulo de pérdida disminuye conforme aumenta la frecuencia de la indentación dinámica, esto se debe a que dado que las indentaciones ocurren muy rápido, el material no tiene tiempo de disipar parte de la energía con la que se aplica la excitación. Por otro lado, el módulo de almacenamiento permanece prácticamente constante debido a que el material tiene un comportamiento mayoritariamente elástico.

Capítulo 5

Discusión

Hasta ahora se han mostrado los resultados que se obtienen al utilizar el Modelo Generalizado de Maxwell (MGM) para ajustar los datos experimentales de las pruebas de relajación de los materiales del laboratorio, asumiendo que el comportamiento de dichos materiales es viscoelástico. Sin embargo, es necesario conocer el grado de validez que tienen los resultados del modelo.

Es natural suponer que la validez de los resultados se encuentra delimitada en una cierta región de los parámetros libres que el usuario define durante la prueba de relajación experimental, así como durante el ajuste con el modelo. Esto es porque fuera de dicha región las suposiciones iniciales para utilizar el modelo no se cumplen; podría ocurrir por ejemplo que la distancia de indentación sea excesiva provocando efectos de deformación no deseados debido a la influencia del borde del sustrato, o que la velocidad de indentación sea, por un lado, muy baja permitiendo que el material se relaje antes de la propia fase de relajación, o muy alta, implicando la pérdida de información de la relajación que ocurre a intervalos de tiempo cortos (i.e. frecuencias de indentación altas en pruebas dinámicas). Incluso puede ocurrir que la duración de la relajación no sea suficiente, sea excesiva o más aún, que el número de elementos de Maxwell utilizados para el ajuste sea muy grande o muy pequeño.

Para entender la influencia que ejerce la elección de estos parámetros en los resultados que se obtienen del modelo, en este capítulo se busca estudiar el rango de validez en función de los parámetros que el usuario puede manipular durante la prueba experimental de relajación, así como durante el ajuste de los datos al utilizar MGM. Estos parámetros son:

- Distancia de indentación d
- Velocidad de indentación v
- Duración de la relajación t_{\max}
- Número de elementos de Maxwell N_{\maxwell}

Una vez estudiado el efecto que tiene cada uno de los parámetros anteriores sobre la validez de los resultados, se presentará una sección final donde se compararán los valores del módulo elástico E' , el módulo viscoso E'' y la pérdida mecánica $\tan \delta$ obtenidos del ajuste con MGM contra los valores experimentales de las mismas variables obtenidos a partir de pruebas dinámicas. Esto se realiza para evaluar la capacidad predictiva de MGM al utilizarlo sobre algunos de los materiales del laboratorio.

5.1. Número de elementos de Maxwell

Para evaluar la utilidad del modelo MGM en función de los elementos de Maxwell (términos de decaimiento exponencial en dicho ajuste) se utilizaron dos criterios de selección: el método de validación cruzada de k -iteraciones y el Criterio de Información de Akaike (AIC en inglés).

Se eligió utilizar estos dos criterios porque ambos permiten estudiar la bondad de ajuste del modelo en función de los grados de libertad¹.

El criterio de validación cruzada permite conocer si el modelo incurre en un sobre-ajuste de los datos al aumentar arbitrariamente los grados de libertad y el AIC incluye una penalización que depende del número de grados de libertad, por lo que, a su vez, desalienta aquellos modelos donde se incurre en un sobre-ajuste.

Ahora bien, en la validación cruzada de k -iteraciones implementada en el trabajo, el conjunto de datos experimentales se subdividió en $k = 100$ muestras aleatorias del mismo tamaño. Posteriormente se seleccionó una de dichas muestras (datos de prueba o validación) y se ajustó el modelo MGM sobre todos los datos que corresponden a las $k - 1$ muestras restantes (datos de entrenamiento), con los parámetros obtenidos del ajuste a los datos de entrenamiento, se predijo el comportamiento de los datos de validación y se calculó el Error Cuadrático Medio (MSE en inglés)

¹nos referimos con esto a los parámetros libres que se determinan a partir del ajuste de los datos, en nuestro caso específico, estos son: $\{k_e, k_j, \tau_j\}_{j \in \{1, 2, \dots, N\}}$

de dicho ajuste. Este proceso se repitió iterando sobre las muestras y se obtuvo un promedio del MSE.

El método se muestra, esquemáticamente, en la Figura 5.1

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(Y_i^{test} - \hat{Y}_i^{test} \right)^2$$

$$\hat{Y}_i^{test} = GMM(X_i^{test}; \alpha^{train})$$

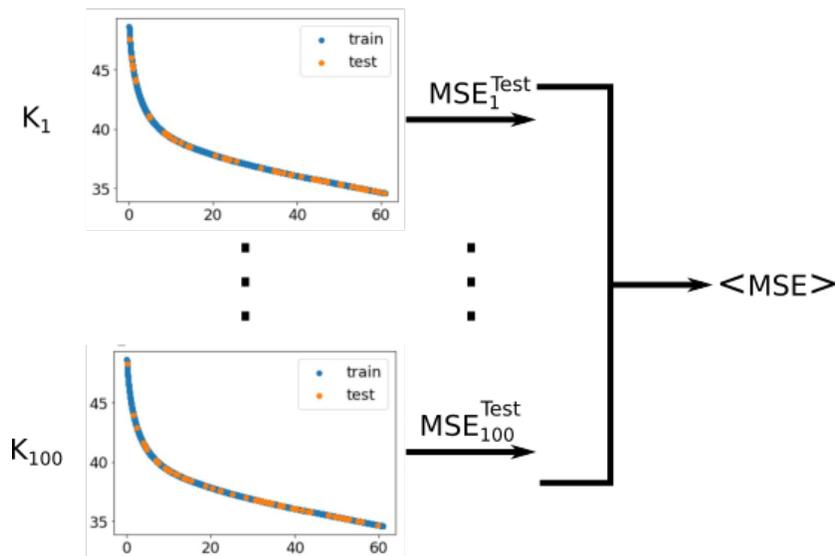


Figura 5.1: Esquema de la técnica de validación cruzada de k -iteraciones. Los datos originales se subdividen en k muestras aleatorias. Cada una de ellas se utiliza como un conjunto de validación (test), es decir, los datos de las $k-1$ muestras (train) se ajustan con MGM (GMM en inglés) y se obtienen los parámetros α^{train} del modelo, posteriormente, con estos parámetros se ajustan los datos de validación y se calcula el MSE_i^{Test} del conjunto de validación. Este proceso se itera cambiando en cada paso los conjuntos de validación y prueba y por último se promedia el MSE de validación como medida de la calidad del ajuste.

Este método sirve para simular que tan buena es la predicción del modelo cuando se utiliza en datos desconocidos, es por esta razón que los datos experimentales de una curva de relajación se subdividen en muestras de validación, es decir, primero se obtienen los parámetros del modelo con un subconjunto de los datos experimentales (los llamados datos de prueba) y luego se evalúa la calidad de predicción del modelo en datos que no fueron vistos previamente por el mismo (los llamados datos de validación).

Para evaluar el efecto que tiene el aumentar el número de elementos de Maxwell

en el modelo, se implementó el método de validación cruzada así como el cálculo del AIC para cuatro conjuntos de datos experimentales de relajación de Mediciones de Hidrogel de Poliacrilamida, con un módulo de Young nominal de 20kPa fabricados en el laboratorio, variando, por cada conjunto de datos experimentales, el número de elementos de Maxwell desde $N = 1$ hasta $N = 6$. Los resultados del MSE calculado para cada curva de relajación así como el AIC se muestran en la Figura 5.2.

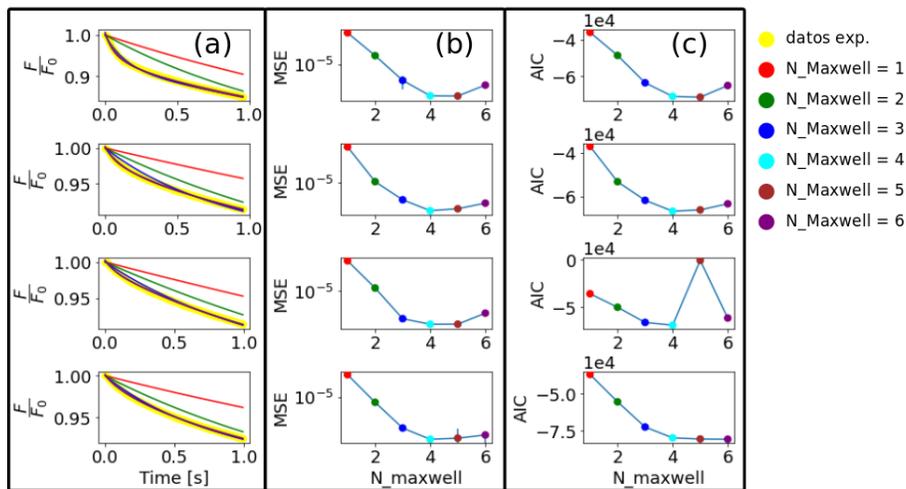


Figura 5.2: (a) Cuatro curvas de datos experimentales de relajación junto con los respectivos ajustes dados por el MGM al variar el número de elementos de Maxwell. (b) Error Cuadrático Medio (MSE en inglés) calculado para cada uno de los ajustes. (c) Criterio de Información de Akaike (AIC en inglés) nuevamente como función del número de elementos de Maxwell

Los valores graficados en la Figura anterior se muestran en el Cuadro 5.1

MSE					
$N = 1$	$N = 2$	$N = 3$	$N = 4$	$N = 5$	$N = 6$
0.000168	2.723105e-06	4.077978e-07	1.634092e-07	9.342743e-08	1.104749e-07
0.000094	2.610685e-06	9.277896e-08	3.930698e-08	1.836865e-07	1.525486e-07
0.000069	2.163243e-06	1.624762e-07	1.605915e-07	1.616760e-07	2.741914e-07
0.000035	5.887542e-07	2.060203e-08	1.133933e-08	8.893979e-09	1.371172e-08
AIC					
$N = 1$	$N = 2$	$N = 3$	$N = 4$	$N = 5$	$N = 6$
-8127.090951	-11968.422129	-13631.305177	-14527.507741	-14897.326768	-14678.883079
-12503.983981	-17377.154460	-21895.310805	-23042.474059	-20754.311163	-23184.308394
-12925.934883	-17634.057058	-21134.423072	-21147.982088	-21134.427912	-20448.931184
-9247.338424	-12937.963875	-15927.212028	-16452.935123	-16749.161567	-16312.183841

Cuadro 5.1: Arriba se muestran los valores promediados del MSE obtenidos de la validación cruzada al variar el número de elementos de maxwell de 1 a 6 y abajo los del AIC.

De la Figura 5.2 se observa que el MSE disminuye de manera exponencial (notar la escala logarítmica en el eje Y) para una N_{maxwell} menor que 4. Este comportamiento es natural ya que, si el modelo tiene más grados de libertad², entonces la curva del ajuste es más flexible logrando acercarse más a los datos experimentales y reduciendo por ende los residuos de dicho ajuste. Sin embargo, cuando $4 \leq N \leq 5$ se observa que la curva alcanza un mínimo y a partir de este punto el error empieza a aumentar. Este hecho puede deberse a que se están sobre-ajustando los datos de entrenamiento al utilizar mas de cuatro elementos de Maxwell, es decir, si aumentamos arbitrariamente los grados de libertad el modelo ajusta muy bien los datos de entrenamiento, pero cuando ajustamos los datos de validación (“vistos” anteriormente por el modelo) con los parámetros obtenidos del ajuste de los datos de entrenamiento, los residuos aumentan. En esta misma línea, es importante notar que el comportamiento del AIC también es decreciente hasta $N = 4$ donde se observa el mismo cambio de pendiente e incluso en el caso 3 un “codo”, esto respalda la idea de que existe un sobre-ajuste a partir de este punto ya que el AIC penaliza el modelo si el número de parámetros libres es muy alto.

Además del MSE y el AIC como medidas de validez del modelo, se consultó a su vez la incertidumbre de cada parámetro que regresa la función de ajuste de python,

²Parámetros libres durante el ajuste

dicha incertidumbre se calcula a partir de la matriz de covarianzas de los parámetros libres del modelo. El comportamiento de la incertidumbre para k_l se muestra como función del número de elementos de Maxwell para los mismos conjuntos de datos experimentales anteriores en la Figura 5.3 para ejemplificar cómo cambia dicha incertidumbre al aumentar el número de parámetros libres del modelo.

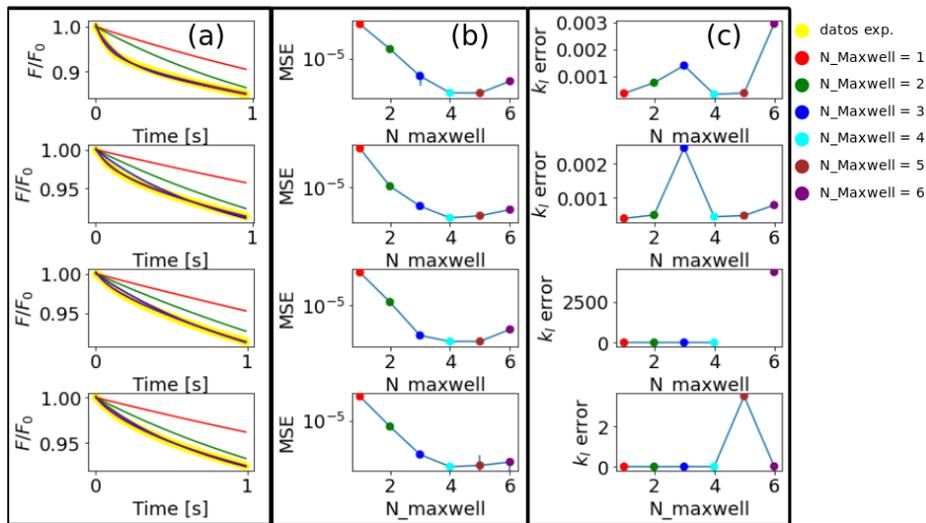


Figura 5.3: (a) Cuatro curvas de datos experimentales de relajación junto con los respectivos ajustes dados por el MGM al variar el número de elementos de Maxwell. (b) Error Cuadrático Medio (MSE). (c) Incertidumbre del parámetro k_l calculado a partir de la matriz de covarianzas de los parámetros calculados con MGM, como función del número de elementos de Maxwell

Es notorio que a pesar de que el MSE tiene una tendencia que baja hasta $N = 5$, la incertidumbre del parámetro k_l no cumple con esta tendencia y más bien aumenta en general cuando aumenta el número de elementos de Maxwell.

A partir de este análisis se determinó fijar la incertidumbre máxima permisible por el modelo como el 10% del valor del parámetro, de esta forma se evita reportar parámetros que cuenten con una incertidumbre excesiva.

Si el usuario no especifica cuántos elementos de Maxwell se deben de utilizar en el modelo y en su lugar declara la variable `N_maxwell = None`, entonces el algoritmo implementado iterará sobre el número de elementos de Maxwell y detendrá la iteración cuando alguna incertidumbre de algún parámetro sea mayor o igual que el 10% del valor del parámetro. La elección de este porcentaje se encuentra

en concordancia con el MSE reportado arriba, es decir, eligiendo el 10% de incertidumbre como cota inferior coincide con que los modelos lleguen, en el mejor de los casos a $N_{maxwell} = 5$ que como se vio arriba, es el valor para el cual el modelo ya no reduce considerablemente el MSE, y en ciertos casos alcanza su mínimo.

5.2. Barrido de velocidad y fuerza máxima

Para conocer el efecto que tienen dos de los parámetros físicos que se controlan durante una prueba experimental de relajación con el micro-indentador FT; a saber, la velocidad de indentación v y la distancia de indentación δ , se realizaron pruebas de relajación en Polidimetilsiloxano (PDMS)³ (sylgard 184 con relación de Base:Curante de 10:1 y curado en horno de convección a 60° durante 2 horas), que se muestra en la Figura 5.4

³El PDMS es un elastómero ampliamente utilizado dentro del campo biomédico así como en el campo de la microfluídica debido a su gran biocompatibilidad, la estabilidad de sus propiedades mecánicas y la similitud de dichas propiedades con respecto a algunos tejidos biológicos. Para preparar PDMS se mezcla la base (B) y el agente entrecruzante (C) en una proporción $A : B$ determinada que después de un tiempo de curado da lugar a un silicón rígido con un valor nominal del módulo de Young. Para acelerar el proceso anterior se puede introducir esta mezcla en un horno a una temperatura mayor que la ambiental.

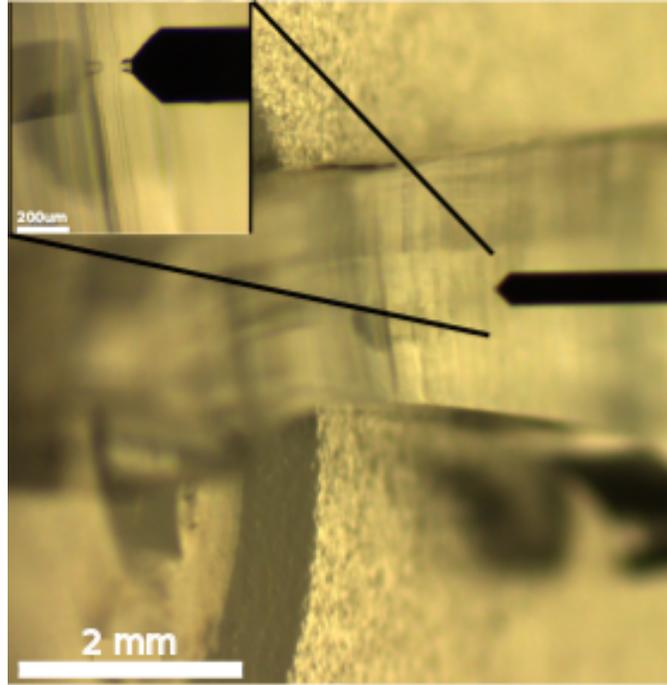


Figura 5.4: Se muestra la punta de indentación con una esfera de vidrio de $50 \mu\text{m}$ de diámetro por encima de la una muestra rectangular de PDMS estudiada para conocer el efecto que tienen los parámetros de longitud de indentación y velocidad de indentación sobre el modelo. El inserto muestra un acercamiento a la punta y la superficie del PDMS indentada.

En las pruebas de relajación realizadas en PDMS, la duración de la relajación se fijó a $t_{max} = 30 [s]$ y los parámetros de velocidad y fuerza máxima de indentación F_{max} (i.e. longitud de indentación) se variaron en el rango:

$$v [\mu\text{m}/s] \in \{20, 40, 60, 80, 100\} \quad (5.1)$$

$$F_{max} [\mu\text{N}] \in \{20, 40, 60, 80, 100, 120, 140\} \quad (5.2)$$

Además se buscó observar el efecto que tiene el filtrado de los datos sobre el valor que se obtuvo del ajuste con MGM para el módulo de almacenamiento $E'(\omega_0)$ evaluado en $\omega_0 = 1 \text{ Hz}$, por lo que las curvas de relajación ajustadas para cada pareja de parámetros anteriores se repitieron variando el ancho del filtro gaussiano en el conjunto: $\sigma \in \{2, 3, 4, 5\}$.

Después de realizar dichos ajustes, se graficó un mapa de calor en donde las coordenadas del plano representan a la velocidad y a la fuerza máxima F_{max} registrada por el indentador justo antes de la fase de relajación y el color representa el valor de $E'(\omega_0)$ obtenido del ajuste con MGM.

Recordemos que F_{max} es un parámetro que configura el usuario del FT antes de

realizar la prueba experimental de relajación e indica el punto a partir del cual iniciará la fase de relajación. A su vez, esta fuerza está relacionada de manera directa con la distancia de indentación δ que penetra la punta del indentador sobre la muestra, es decir, a mayor fuerza máxima: mayor será la distancia de indentación. La expresión que relaciona ambos parámetros se dedujo anteriormente y puede ser consultada en la sección 2.5.1.

En la Figura 5.5 se muestra el análisis descrito arriba y es importante notar que en el eje vertical hay dos escalas distintas, una corresponde a la fuerza máxima F_{max} que es el parámetro que se manipula directamente y la otra corresponde a la distancia de indentación δ equivalente.

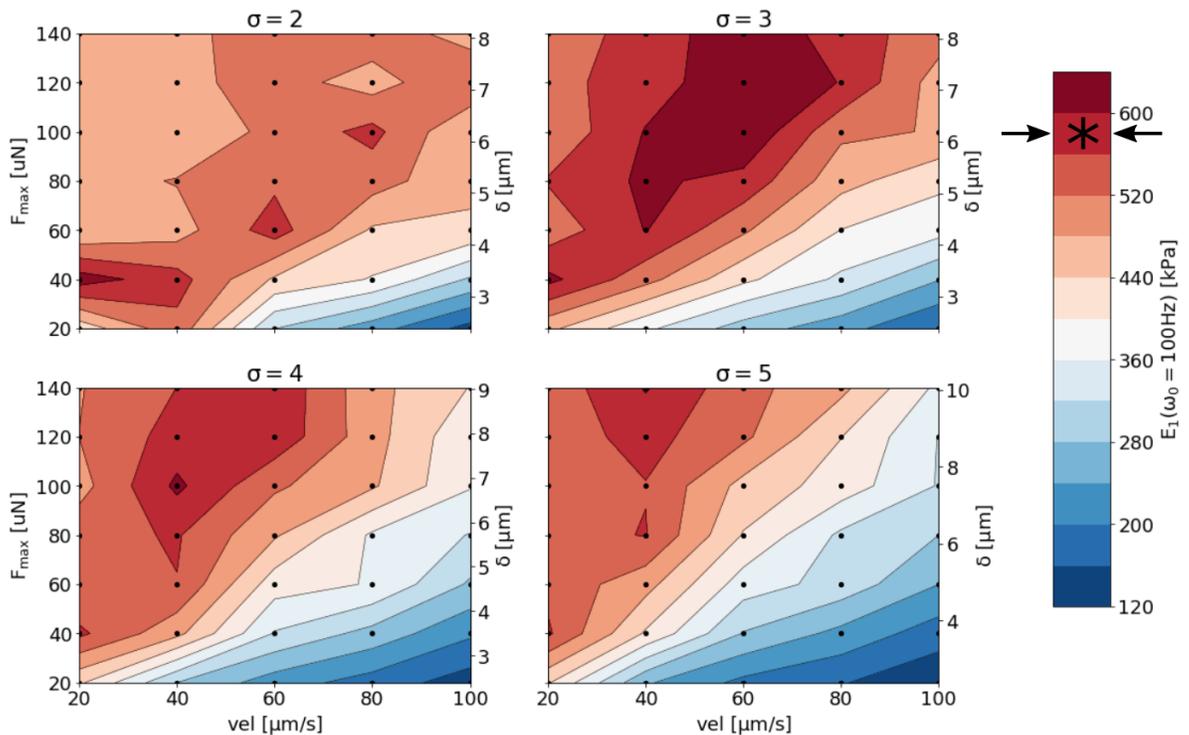


Figura 5.5: Variación del módulo de almacenamiento evaluado en 100 Hz cuando cambian la fuerza máxima F_{max} (distancia de indentación δ) y la velocidad de indentación v . Se observa, a su vez, el cambio que sufren dichos mapas de calor al aumentar el ancho del filtro gaussiano que se utiliza para suavizar las curvas experimentales. El valor marcado en la escala de colores es el valor nominal de una membrana de PDMS sylgard 10:1 de 2 mm de grosor, según el trabajo de [34].

En la Figura anterior vemos que el valor del módulo de almacenamiento es dependiente de los dos parámetros experimentales que se controlan durante la medición: la **velocidad** con la que se desplaza la punta del FT y la **distancia** que

recorre desde su contacto con la muestra hasta el inicio de la fase de relajación.

Observamos de manera general que, si se utilizan distancias de indentación altas en combinación con velocidades de indentación bajas, el módulo de almacenamiento obtenido incrementa su valor. Consideramos que esto se debe a el *endurecimiento por deformación*[35] que es un efecto de plasticidad en donde el material endurece por la deformación plástica a nivel macroscópico debido a que aumentan las dislocaciones del mismo, es decir, conforme la punta penetra más material, aumenta la densidad de dislocaciones en la red y esto crea una resistencia a la deformación, aumentando así el valor del módulo de almacenamiento. Por otro lado, si se utilizan distancias de indentación bajas en combinación con velocidades de indentación altas, el módulo de almacenamiento obtenido disminuye su valor. Esto puede deberse a efectos inerciales sobre la punta que disminuyen la fuerza que detecta esta última al indentar el material debido a que el proceso de carga deja de ser un proceso cuasiestático, en donde el material pasa por estados de equilibrio sucesivos.

Notamos además que filtrar los datos también tiene un efecto en general sobre el valor del módulo de almacenamiento; conforme el ancho del filtro gaussiano aumenta, el mapa de calor se recorre hacia la esquina superior izquierda, es decir, que si se opta por un filtrado muy alto, el valor que obtengamos para E' será un valor correspondiente a una medición en donde hubieramos indentado una menor distancia a una mayor velocidad.

Ahora bien, si se opta por aplicar el menor filtrado necesario para poder ajustar los datos experimentales de relajación (i.e. $\sigma = 2$) existen pequeñas regiones del mapa de calor en donde el valor del módulo de almacenamiento coincide con el valor reportado en [34, 36, 37] que es ≈ 600 kPa, 750 kPa, y 594.62 kPa respectivamente⁴ y además estas regiones se encuentran por abajo del valor máximo que está en la coordenada $(v, F_{max}) = (20, 40)$, indicando que son mesetas donde el

⁴Los autores de [34] no reportan el valor exacto sino un estimado de ≈ 600 kPa para PDMS Sylgard 10:1 de ≈ 1.8 mm de grosor (no indican temperatura ni tiempo de curado). El valor del módulo lo obtienen mediante pruebas de tracción uniaxial con el instrumento *Tytron™ 250 Microforce Testing System*, siguiendo la norma ASTM D 412 para caucho vulcanizado y elastómeros termoplásticos.

En [36] se utiliza PDMS Sylgard 10:1 curado a 90° durante 15 min. Obtienen el módulo de Young midiendo el desplazamiento de una viga voladiza de PDMS utilizando teoría de deformaciones pequeñas.

En [37] caracterizan PDMS Sylgard 10:1 de 2 mm de grosor y curado a 90° (no indican temperatura ni tiempo de curado), aquí obtienen los valores mediante una medición dinámica tipo DMA (Dynamic Mechanical Analysis) realizada a temperatura ambiente.

valor de E' se vuelve uniforme, manteniendo estas últimas una tendencia lineal. Cuando $\sigma = 3$ Estas mesetas se unen en una región más grande que rodea el valor máximo, por lo que se pierde dicha estabilidad, denotando más bien una transición gradual del valor mínimo al valor máximo de E' , a su vez se observa que en general los valores bajos (tonos azules) del módulo de almacenamiento empiezan a ocupar espacio del mapa de calor.

Al seguir incrementando el ancho de filtro gaussiano en unidades de 1σ , se observa que incrementa la región del mapa donde el valor del módulo de almacenamiento es sub-estimado. Por ejemplo, en el filtrado máximo (i.e. $\sigma = 5$), sólo hay una pequeña región $(v, F_{max}) \in \{(40, 120), (40, 140)\}$ en donde el valor del módulo de almacenamiento obtenido de MGM coincide con la literatura, que es el valor que se encuentra marcado con un asterisco en la barra de color y que comprende el rango 550 – 600 kPa.

En conclusión, para muestras de PDMS Sylgard 10:1 de un grosor aproximado de 2 mm es conveniente utilizar cualquier pareja de parámetros de velocidad y fuerza máxima $(v[\mu/s], F_{max}[\mu N])$ que se encuentren en el conjunto: $\{(40, 40), (60, 60), (80, 100)\}$ con un filtro gaussiano de desviación estándar en el rango: $\sigma = 2 - 3$.

Dentro de este rango de filtrado, no es recomendable medir con parejas $(v \geq 70, F_{max} \leq 80)$ ya que, obtendremos valores por debajo del valor real del módulo de almacenamiento con errores de hasta el 80% para el caso extremo en que $(v, F_{max}) = \{(100, 20)\}$.

El valor de la literatura marcado en la Figura 5.5 se consultó en el artículo de [34], donde miden el módulo de Young de membranas de PDMS Sylgard 10:1, en función del grosor (30-1800 μm), mediante pruebas de tracción uniaxial hasta su ruptura.

La muestra que se estudió en este trabajo y que se presenta en la Figura 5.4, tiene aproximadamente un grosor de 2 mm, y su módulo de Young correspondiente en el artículo citado se encuentra en el rango 550 – 600 kPa.

Es importante aclarar que se comparó el módulo de Young de la literatura contra el módulo de almacenamiento evaluado en 100 Hz, y no contra k_e que cumple con la condición $E(t \rightarrow \infty) = k_e$ y que sería el equivalente al módulo de Young para un material puramente elástico como es el PDMS porque, como se verá en la sección 5.3, el valor de k_e es fuertemente dependiente de la duración de la relajación y en particular si las pruebas de relajación son de corta duración (como es el caso, ya que $t_{max} = 30$ s) el valor de k_e es sub-estimado, mientras que el módulo de almacenamiento no cuenta con este inconveniente. Además, se evaluó en una frecuencia alta (i.e. 100 Hz) porque, como se puede revisar en la ecuación

2.39 $E'(\omega \rightarrow \infty) = k_e + \sum_j k_j$, por lo que si el material es puramente elástico, los valores de las k_j 's son cercanos a cero y recuperamos un valor más real de k_e .

5.3. Variación de t_{max}

Para entender la relación que tiene la duración de la relajación con los parámetros que se obtienen del ajuste de los datos experimentales con MGM, se analizaron archivos de relajación tanto de hidrogel de poliacrilamida (PAM) como de la resina fotopolimerizable *IP-VISIO* (ver Figura 5.6) utilizada en el laboratorio para fabricar moldes mediante la técnica de manufactura aditiva conocida como fotolitografía.

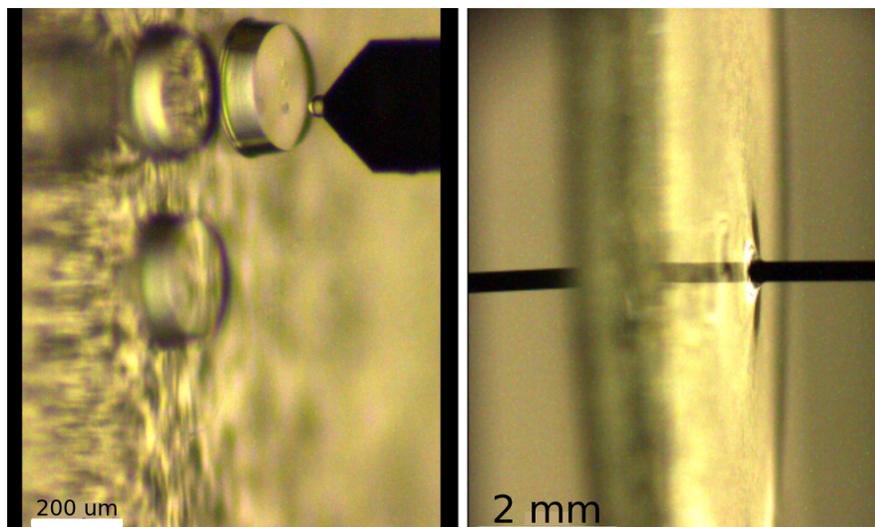


Figura 5.6: A la izquierda se ve la muestra de IP-VISIO analizada en esta sección que corresponde a una estructura en forma de disco de $300\mu\text{m}$ de diámetro por $100\mu\text{m}$ de altura y que consta de una resina IP-VISIO parcialmente polimerizada para lograr un interior viscoelástico. La capa exterior de la estructura se encuentra totalmente polimerizada y por ende es sólida mientras que el interior se encuentra en forma líquida, ya que no fue polimerizado. Estas estructuras se fabrican así para poder simular un comportamiento viscoelástico debido a la combinación de respuesta elástica que tiene el exterior sólido de la estructura junto con la respuesta viscosa que tiene el interior líquido. Los parámetros de polimerización que garantizan la repetibilidad de la estructura se encuentran detallados en . A la derecha se encuentra la muestra de hidrogel de poliacrilamida analizado en esta sección.

Los archivos de relajación se analizaron variando el tiempo t_{max} de duración de la relajación en el arreglo: $t_{max} \in [10 : 10 : 120][s]$ ⁵ para el caso del hidrogel y en

⁵la notación $[a : b : c]$ representa el arreglo que va de a a c en pasos de ancho b , p. ej. $[0 : 2 :$

el arreglo $t_{max} \in [10 : 5 : 60][s]$ para el caso de la resina IP-VISIO. Para cada tiempo t_{max} se obtuvo la familia de parámetros que arroja MGM: $k_e, \{k_j, \tau_j\}_{j=1,2,3}$. Para el caso del hidrogel se analizaron seis archivos de relajación por cada t_{max} . Los valores de la familia de parámetros mostrados en la Figura 5.7 corresponde a los promedios de los seis archivos analizados y las barras de error corresponden a la desviación estándar de dichos promedios.

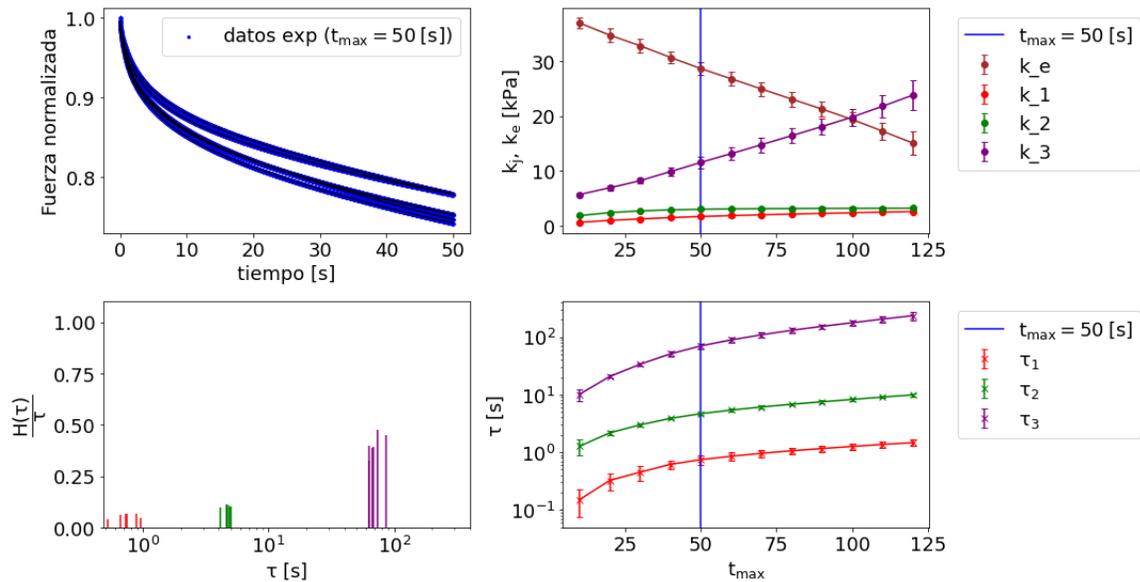


Figura 5.7: Se muestra un set de curvas de relajación en azul ajustadas cada una con MGM hasta un tiempo $t_{max} = 50$ seg (sup. izq.), así como el espectro de relajación asociado a dicho ajuste (inf. izq.). Se eligió desplegar el ajuste de los datos cuando $t_{max} = 50$ para propósitos de comparación con la resina IP-VISIO, sin embargo se realizaron los mismos ajustes con MGM variando la duración de la relajación desde $t_{max} = 10$ [s] hasta $t_{max} = 120$ [s] en pasos de 10 segundos. A la derecha se muestran los promedios de las k_j 's y k_e (arriba) como función de la duración de la relajación, así como las respectivas τ_j 's. Las barras de error representan la desviación estándar de los promedios obtenidos del análisis de seis archivos distintos de relajación de la misma muestra. La línea azul representa los parámetros que corresponden al set de curvas de la izquierda.

Para el caso de la resina IP-VISIO⁶ sólo se analizó un archivo de relajación ya que sólo se contaba con dichos datos, por lo que en este caso no se cuentan con promedios ni barras de error sino datos puntuales, como se muestra en la Figura 5.8

⁶ $[0, 2, 4, 6]$
⁶ver características en sección

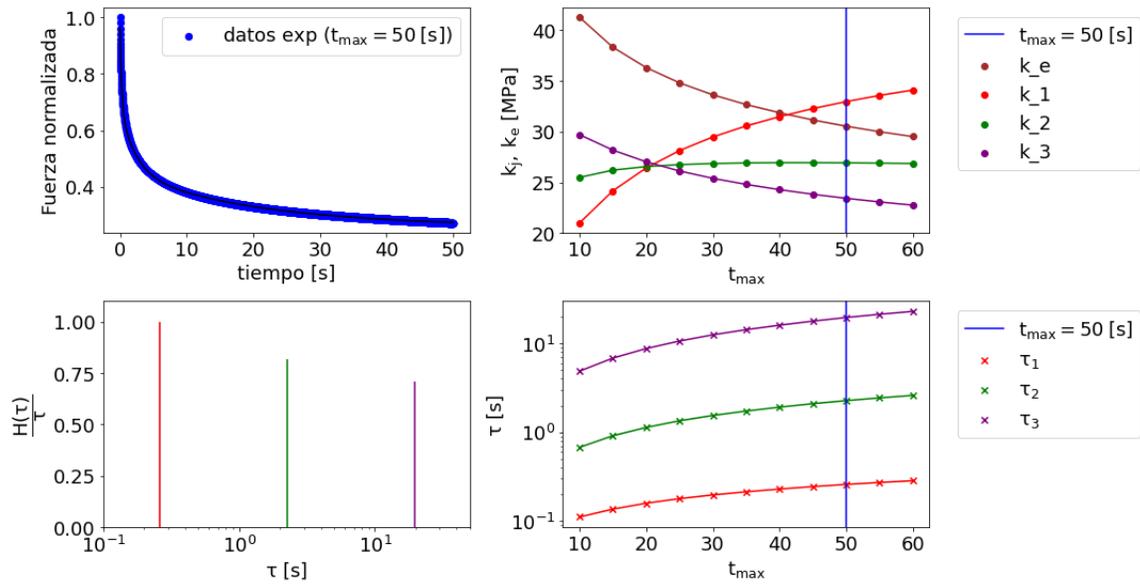


Figura 5.8: Se muestran como ejemplo una curva de relajación en azul ajustada con MGM hasta un tiempo $t_{max} = 50$ seg (sup. izq.), así como el espectro de relajación asociado a dicho ajuste (inf. izq.). Se eligió desplegar el ajuste de los datos cuando $t_{max} = 50$ para propósitos de comparación con el hidrogel, sin embargo se realizaron los mismos ajustes con MGM variando la duración de la relajación desde $t_{max} = 10$ [s] hasta $t_{max} = 60$ [s] en pasos de 5 segundos. A la derecha se muestran los parámetros k_j 's y k_e (arriba) como función de la duración de la relajación, así como las respectivas τ_j 's. La línea azul representa los parámetros que corresponden a la curva de la izquierda.

Al comparar las Figuras 5.7 y 5.8 se observa, de manera general, que la resina IP-VISIO se relaja más que el hidrogel y dicha relajación es más rápida. Que la resina relaja más queda claro al comparar los porcentajes de relajación de los datos experimentales (curva azul); mientras que el hidrogel se relaja a un 80% de su rigidez inicial en los primeros 20 segundos de la relajación, la resina en cambio relaja hasta alcanzar el 40% de su rigidez inicial.

El intervalo de tiempo en el que sucede la relajación de ambos materiales también es diferente; si nos fijamos en los parámetros que se obtienen cuando $t_{max} = 50$ seg (línea vertical azul) veremos que para el hidrogel el tiempo de relajación más pequeño es $\tau_1 \approx 0.7$ seg, mientras que para la resina es $\tau_1 \approx 0.3$ seg, a su vez, al comparar cualitativamente las curvas de relajación se nota que a $t = 10$ seg la resina ha relajado un 60% del esfuerzo aplicado mientras que el hidrogel sólo ha relajado un 15% del esfuerzo aplicado. Esto se observa claramente en la siguiente Figura:

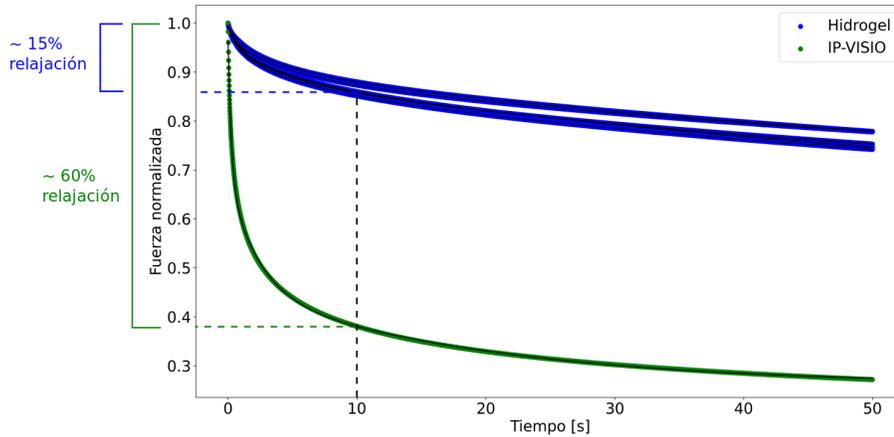


Figura 5.9: Comparación entre las curvas de relajación del hidrogel (azul) y la curva de relajación de la estructura de resina IP-VISIO. Se observa que a los 10 segundos (línea vertical negra) del inicio de la relajación, la resina ha relajado un 60% del esfuerzo aplicado mientras que el hidrogel sólo ha relajado un 15% del esfuerzo aplicado.

Este hecho es un factor que determina la tendencia que tienen la familia de parámetros obtenida de los ajustes conforme t_{max} aumenta.

En el caso del hidrogel, se observa que k_3 es linealmente proporcional a t_{max} mientras que k_e es inversamente proporcional, por lo que estos parámetros se encuentran en un estado transitorio, es decir, falta esperar más tiempo para alcanzar el estado estacionario (donde el material se ha relajado por completo) y así obtener un valor real para dichos parámetros. Esto se puede verificar visualmente en que la “cola” de la curva de relajación no es lo suficientemente plana. Esto es un punto importante ya que algunos autores[38] reportan el valor de k_e como el equivalente del módulo de Young para materiales viscoelásticos, sin embargo, vemos arriba, que si la relajación no es lo suficientemente larga entonces el valor de k_e no es el valor estacionario que el modelo predice. Por otro lado, $t_{max} = 100$ es suficiente para que los valores de k_1 y k_2 alcancen su estado estacionario, lo cual es de esperarse ya que estas k 's representan los tiempos de relajación cortos.

El comportamiento de las τ_j 's refuerza lo dicho arriba; si nos fijamos con detenimiento veremos que los tres tiempos de relajación crecen de manera asintótica, sin embargo, al tiempo $t_{max} = 120$ seg, τ_1 y τ_2 se encuentran más cerca de sus respectivas asíntotas que τ_3 .

En conclusión podemos decir que si realizamos una prueba de relajación sobre

hidrogel donde la duración sea de menos de 2 minutos, no alcanzaremos a determinar de manera correcta su tiempo de relajación más largo, que es a su vez, el que influye más en el comportamiento global de la relajación (véase la altura de las deltas en el espectro de relajación en la Figura 5.7).

Ahora bien, en el caso de la resina fotopolimerizable, también observamos que para pruebas cortas (t_{max} pequeño), k_1 y k_e son directa e inversamente proporcionales a t_{max} respectivamente, sin embargo, conforme este último aumenta, dichas k 's empiezan a tener un comportamiento asintótico precisamente donde la asíntota representaría el estado estacionario. Cabe señalar que quien juega el papel más fuerte en la relajación de esta resina es k_1 , en contraposición al hidrogel (donde el tiempo de relajación largo pesa más), de ahí que la relajación de la resina es más “rápida” que la del hidrogel. Para esta resina bastaría realizar pruebas de relajación de 120 segundos (que es el doble del tiempo máximo estudiado) para encontrarnos en el estado estacionario.

Hemos visto que la familia de parámetros que se obtiene directamente de aplicar MGM sobre las curvas de relajación depende de la duración de la prueba. Recordemos que con la combinación de estos parámetros podemos construir el módulo complejo de relajación $E(\omega)$ en el espacio de frecuencias. La Figura 5.10 muestra los valores tanto del módulo de almacenamiento E_1 (también nombrado E') (la parte conservativa) como del módulo de pérdida E_2 (también nombrado E'') (la parte disipativa) evaluados en tres diferentes valores de frecuencia $\omega \in \{0.1, 1, 100\}$ Hz como función de t_{max} para el hidrogel y la resina IP-VISIO estudiados arriba.

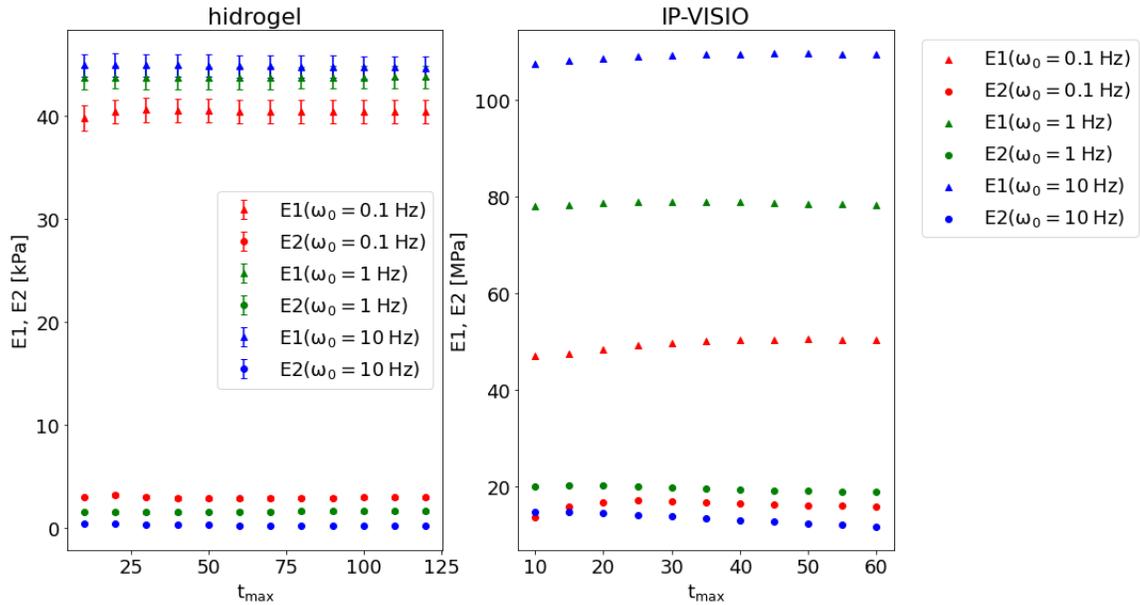


Figura 5.10: Parte real (E_1) e imaginaria (E_2), evaluados en tres diferentes frecuencias y como función de la duración de la prueba de relajación

Vemos de la Figura anterior que a pesar de los cambios en la familia de parámetros cuando aumentamos la duración de la prueba de relajación, el módulo dinámico no tiene cambios significativos a lo largo de tres órdenes de magnitud (0.1, 1 y 10 Hz) en el espectro de frecuencias. Esto quiere decir que a pesar de que los parámetros cambien sus valores individuales, la combinación de los mismos se mantiene significativamente constante. Esto sugiere que es mejor reportar el valor del módulo dinámico evaluado en una frecuencia específica como un equivalente del módulo de Young en lugar de considerar el valor de k_e , siempre que la duración de la relajación no haya sido suficiente y que por lo tanto los parámetros del ajuste no hayan alcanzado sus valores estacionarios, ya que como se vio arriba, si este es el caso, el parámetro k_e sí depende fuertemente de la duración de la prueba de relajación.

5.4. Validación de MGM mediante pruebas dinámicas

El modelo MGM implementado en este trabajo nos permite conocer el módulo de almacenamiento E' y el módulo de pérdida E'' a partir de una prueba de

relajación, sin embargo, como se vio en el capítulo 2 este no es el único camino experimental para conocer dichos módulos. En particular podemos obtener esta misma información si excitamos la muestra de manera dinámica (ver sección 2.2.4).

Para evaluar entonces la capacidad predictiva que tiene el modelo, se compararon los valores de los módulos elástico y viscoso obtenidos con MGM contra los mismos valores obtenidos mediante pruebas dinámicas. Sin embargo, así como los resultados de las pruebas de relajación dependen de los parámetros que podemos manipular durante el experimento, también es natural pensar que los resultados de las pruebas dinámicas dependerán de la forma en que realicemos el experimento. Es por esto que además de comparar los resultados de MGM contra pruebas dinámicas realizadas con nuestro indentador y que dependen de la forma en la que se realizan, también se compararon dichos resultados contra pruebas dinámicas realizadas en [1], logrando así una comparación más completa de los resultados obtenidos.⁷

La primera comparación corresponde a mediciones realizadas en la misma muestra de PDMS (sylgard 184 10:1) analizada en la sección 5.2. Para realizar las pruebas dinámicas en dicha muestra se indentó aproximadamente la misma distancia que se había indentado en la prueba de relajación, que en este caso, fue de $6 - 8\mu\text{m}$. Una vez alcanzada esta posición, la punta empieza su movimiento oscilatorio con una amplitud de aproximadamente $2\mu\text{m}$, y realiza cinco ciclos oscilatorios. Esta prueba dinámica se realizó a diez frecuencias distintas, separadas en escala logarítmica, en el rango ($0.1 - 1\text{Hz}$) y también a diez frecuencias distintas, separadas en escala lineal, en el rango ($1.1 - 10\text{Hz}$) pero para este rango de frecuencias se realizaron cincuenta ciclos oscilatorios. A partir de dichas

⁷En [1] los autores obtienen, mediante dos métodos diferentes, el módulo complejo de una solución tipo-gel de poliacrilamida (18x106MW, Polysciences Inc., Warrington) en agua desionizada en proporción masa/volumen del 5%.

Como primer método, realizan una prueba de relajación de esfuerzos utilizando un AFM (NanoWizard II) con una punta de sílice esférica de $4.74\mu\text{m}$ de diámetro y obtienen una curva de relajación asociada a dicha prueba (análoga a la curva de relajación obtenida en este trabajo), utilizando un modelo viscoelástico lineal obtienen el módulo complejo de relajación a partir de dichos datos.

Como segundo método, los autores miden directamente el módulo de almacenamiento y pérdida del mismo hidrogel pero ahora utilizando un reómetro MCR 302 (Anton Paar) equipado con placas paralelas de 25mm de diámetro y realizan mediciones oscilatorias de esfuerzos cortantes en el rango de frecuencias $0.1 \leq \omega \leq 100$ rad/s a temperatura ambiente.

mediciones, el microindentador FT regresa un archivo de datos que contiene el valor de los coeficientes de rigidez de almacenamiento k' y de pérdida k'' , ambos con dimensiones de fuerza por unidad de longitud, es decir, estos módulos son iguales al módulo de almacenamiento E' y viscoso E'' respectivamente, salvo una constante que tiene dimensiones de longitud⁸ calculado a partir de la distancia de indentación utilizando la teoría de Hertz para muestras duras y la teoría de JKR para muestras adherentes. Ahora bien, para poder comparar ambos valores se optó por normalizar los valores de k' y k'' respecto al máximo de cada uno de ellos respectivamente, con el fin de obtener valores adimensionales que fueron multiplicados posteriormente por el factor de forma de la ecuación 2.45 que les regresa las dimensiones de fuerza por unidad de área y que corresponden a las mismas dimensiones de E' y E'' .

Los resultados comparativos entre los valores de E' y E'' medidos con la prueba dinámica descrita arriba y obtenidos a partir de una prueba de relajación analizada con MGM se muestran en la Figura 5.11.

⁸La razón por la que el micro-indentador regresa coeficientes de rigidez (i.e. fuerza por unidad de longitud) es porque asume que la indentación es puntual, por lo que no considera que la punta indenta en realidad un área. Para obtener las unidades correctas se consideró el área de indentación a partir del factor de forma descrito en la sección 2.5.1

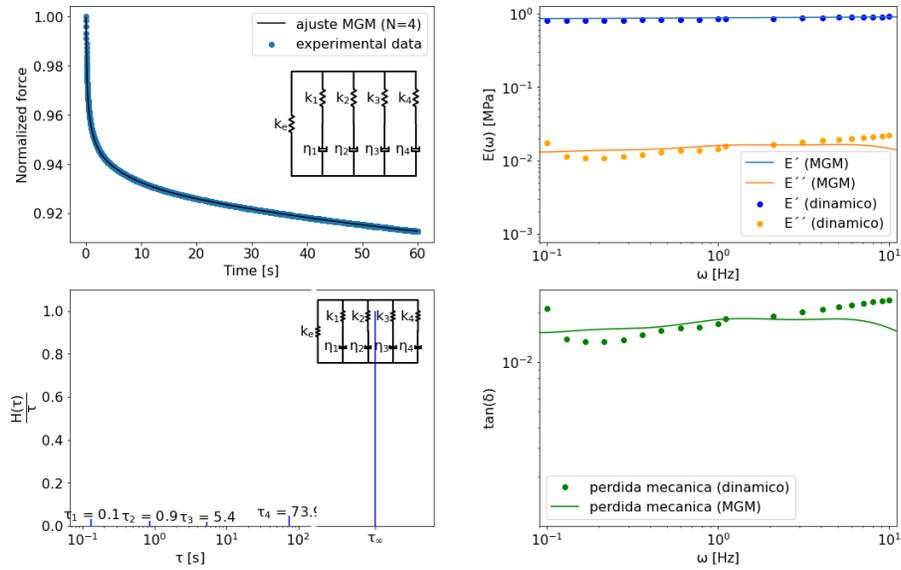


Figura 5.11: Se realizó una prueba de relajación en PDMS (10:1) y se ajustó con MGM (sup. izq.) obteniéndose el espectro de relajación del material (inf. izq.), del ajuste se obtuvieron los módulos dinámicos (líneas continuas) E'_{MGM} y E''_{MGM} que se comparan con los módulos $E'_{dinamico}$ y $E''_{dinamico}$ (datos puntuales) obtenidos de 20 pruebas dinámicas distintas realizadas en el rango de frecuencias (0.1 – 10) Hz (sup. der.). Por último se comparan las pérdidas mecánicas obtenidas del ajuste con MGM y de las pruebas dinámicas.

Del espectro de relajación (gráfica inferior izquierda) se observa que el valor del módulo de relajación cuando $t \rightarrow \infty$, es decir, k_e determina casi por completo la respuesta en relajación que presenta el PDMS, esto es claro cuando comparamos las alturas de las deltas del espectro de relajación y notamos que las que corresponden a $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$, tienen un valor de menos del 10% respecto de la que corresponde a τ_∞ . Esto es completamente intuitivo para un material propiamente elástico como lo es el PDMS, ya que su respuesta es independiente del tiempo y en principio se relaja inmediatamente al valor de k_e .

Ahora bien, al comparar los módulos elásticos E' se observa que son casi idénticos, con el módulo de las pruebas dinámicas un poco por debajo del valor predicho por MGM, aunque esta diferencia podría no ser significativa⁹. Sin embargo, al observar el módulo de pérdida E'' vemos que los valores de $E''_{dinamico}$ oscilan alrededor de E''_{MGM} conforme aumenta la frecuencia. Ahora bien, como se indicó arriba: el PDMS es un elástomero, que en principio no debería disipar energía en forma de desplazamientos internos, es decir, en principio el módulo de pérdida

⁹para conocer si la discrepancia es significativa se tendría que contar con repeticiones de la medición dinámica para obtener una incertidumbre asociada a los datos pero esto no se pudo realizar por falta de tiempo.

debería ser nulo pero en la práctica podemos observar que esto no es así, y aunque pequeña, existe una contribución viscosa, sin embargo, la discrepancia entre el modelo y los datos dinámicos podría deberse al ruido (en una medición que requiere ser muy sensible) más que a un cambio real en el parámetro. Por último en la pérdida mecánica podemos corroborar que en efecto el PDMS es un material bastante elástico ya que la pérdida mecánica es del orden del 1.5 %.

En el siguiente Cuadro se muestra una comparación de los valores obtenidos para el módulo de almacenamiento, pérdida y la pérdida mecánica calculados con MGM, medidos experimentalmente con el FT y provenientes de la referencia [39]¹⁰

	$E'(1 Hz)$	$E''(1 Hz)$	$\tan(\delta)$
GMM	0.880	0.016	0.018
FT dinámico	0.846	0.015	0.017
[39]	1.845	0.115	0.062

Cuadro 5.2: Comparación entre los resultados del módulo de almacenamiento, pérdida y la pérdida mecánica obtenidos para PDMS sylgard 10:1 evaluado a una frecuencia de 1 Hz. Se muestran los valores obtenidos con el modelo GMM, los valores medidos directamente con el FT y los que corresponden a la referencia [39]

Del Cuadro 5.2 se observa que el error relativo del módulo dinámico obtenido con GMM y obtenido directamente mediante la prueba dinámica con el FT y evaluado en $\omega = 1$ Hz es menor al 4 % y en el caso del módulo de pérdida es menor al 7 %, esto quiere decir que la predicción coincide muy bien con los datos experimentales. Sin embargo al comparar los módulos obtenidos con GMM contra los reportados en [39] se observa un error del 52 % para el módulo de almacenamiento y del 86 % para el módulo de pérdida. Dicha discrepancia se debe parcialmente al tiempo y la temperatura de curado del PDMS; en este trabajo el PDMS se curó a 60° durante 2 horas, mientras que en [39] el PDMS se curó a 65° durante 4 horas, esto quiere decir que en [39] el PDMS tuvo más tiempo y más energía para entrecruzarse y por ende el módulo de almacenamiento tenga un valor mayor que el reportado para nuestra muestra. Por otro lado la muestra de PDMS de [39] tiene un grosor de ≈ 3.75 mm, mientras que nuestra muestra tiene un grosor de ≈ 2

¹⁰En [39] los autores obtienen el módulo de almacenamiento de muestras de 3.75mm de grosor de PDMS sylgard 10:1 curado a una temperatura de 65° durante 4 hrs. La medición de los módulos la realizan mediante DMA (Dynamic Mechanical Analysis)

mm, esta diferencia de casi el doble puede explicar porqué el módulo de pérdida sea mayor en [39], ya que en principio existe mayor libertad de movimiento para hebras largas del polímero en una muestra de mayor tamaño y esto permite disipar más energía, lo que aumenta el valor del módulo de pérdida.

La segunda comparación corresponde a los datos de pruebas dinámicas realizadas con reómetro¹¹ sobre un hidrogel de poliacrilamida y reportadas en el artículo [1].

En dicho artículo, los autores determinan los módulos cortantes elástico G' y viscoso G'' que corresponden al esfuerzo periódico realizado sobre la muestra con un reómetro. Para convertir dichos módulos a los correspondientes módulos E' y E'' analizados en este trabajo, se utilizó la ecuación: $E = 2G(1 + \nu)$ donde E es el módulo de Young, G es el módulo de esfuerzos cortantes y ν es el coeficiente de Poisson. Dicha ecuación es reportada dentro del artículo y permite transformar de manera directa módulos cortantes a módulos de compresión.

Se obtuvieron los datos de mismo artículo correspondientes a las mediciones reométricas del panel B de la Figura (2) de [1] que corresponden a una solución tipo-gel de poliacrilamida al 5% según la información del pie de Figura.

Dichos datos se compararon con los valores de los módulos dinámicos obtenidos de aplicar MGM a los datos de la prueba de relajación del mismo material que los autores reportan en la Figura (1) del material suplementario del artículo.

La comparación entre los datos reométricos obtenidos por los autores del artículo y los obtenidos de MGM implementado en este trabajo se muestran en la Figura 5.12.

¹¹Instrumento utilizado para aplicar esfuerzos cortantes, es decir, en dirección tangencial a la superficie del material. El instrumento básico consta de dos placas paralelas entre las cuales se coloca el material. Las placas giran en sentido opuesto aplicando así un esfuerzo cortante sobre el mismo.

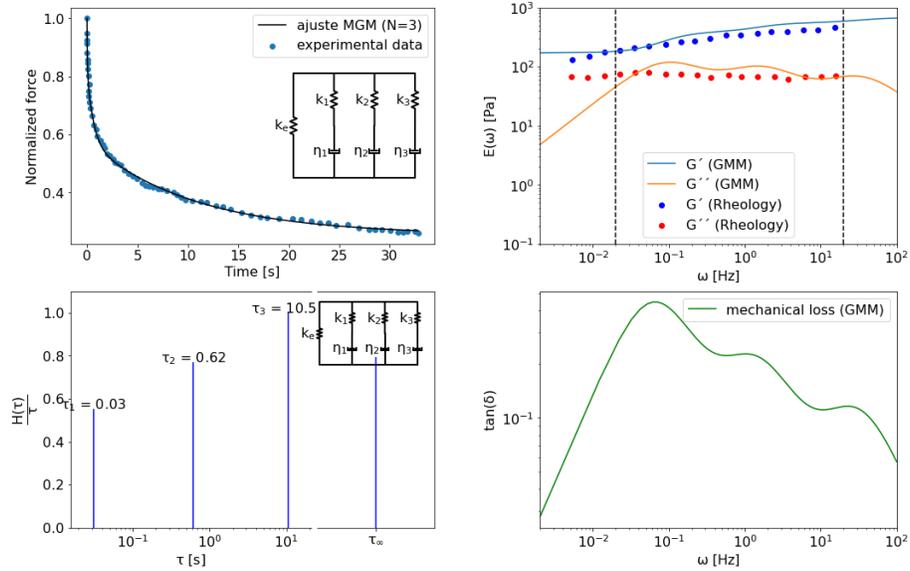


Figura 5.12: Comparación entre los resultados reométricos del artículo [1] y MGM. Se muestra la curva de relajación de un gel de poliacrilamida reportada en el material suplementario del artículo y ajustada con MGM (sup. izq.). El espectro de relajación del material obtenido del ajuste con MGM. Las líneas punteadas negras delimitan la región donde el comportamiento cualitativo de los módulos obtenidos con MGM coincide con los módulos obtenidos con reómetro (inf. izq.). La comparación entre los módulos elástico y viscoso obtenidos de MGM contra los reportados en el artículo utilizando un reómetro (sup. izq.). Por último se muestra la pérdida mecánica obtenida de los valores de los módulos debidos a MGM

De la Figura anterior se observa que MGM reproduce de forma muy cercana los valores experimentales de los módulos elástico y viscoso que los autores obtuvieron de sus pruebas reométricas para frecuencias que se encuentran aproximadamente comprendidas en el intervalo (0.03 – 20) Hz (líneas punteadas negras), lo cual comprende casi dos órdenes de magnitud.

Sin embargo, observamos que, dentro de este intervalo de frecuencias, los valores de E' y E'' obtenidos con MGM se encuentran ligeramente por debajo de los valores reométricos, las discrepancias son siempre menores que el 30% del valor que los autores obtienen por reometría, esto puede deberse a que el factor de forma que se utilizó en este trabajo (ver ecuación 2.45) no es suficientemente preciso ya que la diferencia entre los valores reportados por MGM y los reportados por el reómetro (en ambos módulos), se mantiene prácticamente constante, es decir, si reescaláramos ambos módulos por una constante recuperaríamos los valores reométricos.

No obstante, el comportamiento cualitativo de ambos módulos es similar y se nota un crecimiento en el módulo de almacenamiento conforme la frecuencia aumenta donde este se duplica de ≈ 300 Pa hasta ≈ 600 Pa.

Las tres oscilaciones que se observan en el módulo de pérdida obtenido de MGM, sin duda no corresponden a un comportamiento real y se deben a que el modelo consta de tres elementos de Maxwell. Si aumentáramos el número de elementos de Maxwell estas oscilaciones serían cada vez menores y en el límite cuando $N_{Maxwell} \rightarrow \infty$ dejaríamos de observarlas, sin embargo estamos limitados para seguir aumentando el número de elementos de Maxwell porque esto supone más grados de libertad en el modelo y por ende más errores en el ajuste de los datos, como se vio en la sección 5.1.

Recordemos que el modelo representa una aproximación del comportamiento real. Para mejorar esta aproximación tendríamos que considerar espectros de relajación continuos (en nuestro caso tenemos una suma de deltas de Dirac que representan tiempos de relajación discretos). Este tipo de espectros se consiguen, por ejemplo, con el modelo de potencias (ver [6]), donde el espectro de relajación es una función continua y la relajación está determinada por una ley de potencias, o el modelo tipo *spring-pot* (*resor-tiguador* en español), en donde los elementos del sistema tienen un comportamiento intermedio entre una respuesta puramente elástica (resorte) y una respuesta puramente viscosa (amortiguador) y se modelan con derivadas fraccionales (ver [40], donde además desarrollaron una librería entera para construir modelos viscoelásticos lineales, en el lenguaje de programación Julia). Sin embargo la implementación y análisis de dichos modelos excede por mucho los límites propuestos en este trabajo y podría fungir como trabajo a futuro.

Capítulo 6

Conclusiones

En el presente trabajo se logró implementar una rutina computacional para analizar los datos experimentales obtenidos al realizar pruebas de relajación sobre materiales y/o muestras biológicas disponibles en el LaNSBioDyT.

Se cumplió con el objetivo principal de esta tesis que era lograr caracterizar las propiedades mecánicas de los materiales mencionados, mediante la obtención de los módulos de almacenamiento E' y pérdida E'' dentro del marco viscoelástico lineal utilizando el Modelo Generalizado de Maxwell (MGM).

Para lograr implementar, corregir y optimizar la rutina computacional final que permite analizar curvas de relajación con el MGM, se realizaron múltiples pruebas de relajación y pruebas dinámicas en distintos sustratos disponibles en el LaNSBioDyT, con estos ensayos experimentales y el análisis de los mismos fue posible escribir una rutina que permite a un usuario, que no cuente con conocimientos previos en programación, la posibilidad de obtener las propiedades mecánicas que caracterizan a la muestra que sea de su interés dentro del marco de la teoría viscoelástica lineal.

En particular las propiedades que se obtienen con la implementación del MGM son el *módulo de almacenamiento* y el *módulo de pérdida*. Estos dos módulos caracterizan por completo la respuesta mecánica del material en función de la frecuencia de la excitación utilizada y representan una aproximación más cercana al comportamiento real del mismo en comparación con el módulo de Young, ya que este último se obtiene convencionalmente utilizando el modelo de Hertz (descrito

en la sección 1.3) que asume que la respuesta del material es puramente elástica y que el material no puede disipar la energía que se utiliza para excitarlo; supuesto que no se cumple para varios materiales suaves utilizados en el laboratorio y más aún para la célula que es un objeto de estudio clave en la mecanobiología.

La validez del MGM implementado aquí se evaluó en función de los parámetros que se pueden modificar durante la prueba experimental de relajación y durante el análisis de los datos con el MGM.

En particular se encontró que **el número elementos de Maxwell $N_{maxwell}$ que minimizan el error del ajuste sin caer en un sobre-ajuste de los datos es de 3 a 5 elementos** en muestras de hidrogel de poliacrilamida, dependiendo de la suavidad de los datos experimentales. No es recomendable exceder este rango, ya que conforme aumentan los grados de libertad del modelo, aumenta a su vez el error de los parámetros obtenidos.

Al estudiar el efecto que tienen tanto la velocidad como la longitud de indentación sobre los resultados obtenidos del MGM se encontró, para muestras de elastómero PDMS, que la combinación de **velocidades altas y distancias de indentación bajas dan lugar a módulos elásticos menores que los nominales** (ver Figura 5.5).

A su vez, **un filtrado excesivo de los datos disminuye el valor del módulo de almacenamiento**, contribuyendo al efecto mencionado arriba en donde el valor de dicho módulo se encuentra por debajo del valor nominal.

La duración del ensayo o prueba de relajación también influye en los resultados que se obtienen del análisis con MGM y al estudiar este fenómeno en muestras de hidrogel de poliacrilamida así como en estructuras viscoelásticas de resina fotopolimerizable IP-VISIO se encontró que **los parámetros del modelo que se obtienen del ajuste transcurren por valores transitorios y tienden a valores estacionarios de manera asintótica conforme el tiempo de duración de la relajación aumenta** (ver Figuras 5.8 5.7). Sin embargo este fenómeno no ocurre con los módulos elástico y viscoso (ver Figura 5.10), ya que estos módulos se construyen a partir de la combinación de los parámetros que se obtienen directamente del ajuste de la relajación con el MGM. Por lo que si se decide hacer ensayos de relajación de corta duración (aquellos donde la "cola" de la curva de relajación

no sea plana) en materiales elásticos, es recomendable reportar los valores de los módulos elástico y viscoso en lugar del parámetro k_e .

Por último, para evaluar la capacidad predictiva del MGM implementado, se compararon los resultados obtenidos del modelo con resultados que se obtienen directamente de pruebas dinámicas realizadas con el micro-indentador del laboratorio así como con datos de un artículo de investigación, encontrándose que en efecto los módulos elástico y viscoso obtenidos del MGM coinciden de manera cualitativa con las mediciones experimentales dentro del rango de frecuencias de $\approx (0.01 - 10)$ Hz. Las discrepancias cuantitativas de dichos módulos se atribuyen a la aproximación del factor de forma utilizado para transformar las dimensiones de Fuerza por unidad de longitud (valores que obtenemos al utilizar una punta indentadora que en principio aplica deformaciones puntuales) a dimensiones de Fuerza por unidad de área.

Es importante aclarar que las conclusiones que han sido descritas arriba y a las que se llegó mediante el análisis de los resultados de este trabajo corresponden a casos particulares de sustratos que habían disponibles en el laboratorio. Para todo efecto práctico, estas pruebas deberían en principio repetirse por cada material nuevo que se quiera caracterizar. Sin embargo, la automatización de este análisis no es inmediato y excede los límites planteados en este trabajo, pero abre una puerta de colaboración para aquellas personas que deseen ampliar y mejorar este trabajo.

A partir del trabajo desarrollado en esta tesis, las personas que necesiten caracterizar los materiales y/o muestras biológicas del laboratorio podrán hacerlo sin tener que entrar en los detalles de la implementación del código, razón que en ocasiones llega a truncar la investigación. Sin embargo, aquellas personas que quieran contribuir a desarrollar, corregir u optimizar el código podrán hacerlo, ya que este último está contenido en un entorno de colaboración abierto y editable hasta donde lo permite *google laboratory*.

Bibliografía

- [1] Y. H. Chim, L. M. Mason, N. Rath, M. Olson, M. Tassieri, and H. Yin, “A one-step procedure to probe the viscoelastic properties of cells by atomic force microscopy,” *Scientific Reports*, vol. 8, 2018.
- [2] <https://www.femtotools.com/products/ft-mta03/description>.
- [3] J. R. Tse and A. J. Engler, “Preparation of hydrogel substrates with tunable mechanical properties,” *Current Protocols in Cell Biology*, vol. 47, no. 1, pp. 10.16.1–10.16.16, 2010.
- [4] N. Gavara, “A beginner’s guide to atomic force microscopy probing for cell mechanics,” *Microscopy Research and Technique*, vol. 80, no. 1, pp. 75–84.
- [5] E. K. Dimitriadis, F. Horkay, J. Maresca, B. Kachar, and R. S. Chadwick, “Determination of elastic moduli of thin layers of soft material using the atomic force microscope,” *Biophysical journal*, vol. 82, pp. 2798–810, May 2002.
- [6] D. Chen, Q. Wen, P. Janmey, J. Crocker, and A. Yodh, “Rheology of soft materials,” *Condensed Matter Physics*, vol. 1, 2010.
- [7] A. Vinckier and G. Semenza, “Measuring elasticity of biological materials by atomic force microscopy,” *FEBS letters*, vol. 430, pp. 12–6, Jun 1998.
- [8] N. A. Burnham and R. J. Colton, “Measuring the nanomechanical properties and surface forces of materials using an atomic force microscope,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 7, no. 4, pp. 2906–2913, 1989.
- [9] D. Lin, E. Dimitriadis, F. Horkay, *et al.*, “Robust strategies for automated afm force curve analysis-i. non-adhesive indentation of soft, inhomogeneous materials,” *TRANSACTIONS-AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL*

ENGINEERS JOURNAL OF BIOMECHANICAL ENGINEERING, vol. 129, no. 3, p. 430, 2007.

- [10] E. Moeendarbary and A. R. Harris, “Cell mechanics: principles, practices, and prospects,” *Wiley Interdisciplinary Reviews: Systems Biology and Medicine*, vol. 6, no. 5, pp. 371–388, 2014.
- [11] Y. M. Kolambkar, “Extracting mechanical properties of cells/biomaterials using the atomic force microscope,” 2004.
- [12] L. R. Nyland and D. W. Maughan, “Morphology and transverse stiffness of drosophila myofibrils measured by atomic force microscopy,” *Biophysical journal*, vol. 78, pp. 1490–7, Mar 2000.
- [13] K. L. Johnson, K. Kendall, and A. Roberts, “Surface energy and the contact of elastic solids,” *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 324, pp. 301 – 313, 1971.
- [14] B. Derjaguin, V. Muller, and Y. Toporov, “Effect of contact deformations on the adhesion of particles,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 53, 1975.
- [15] D. C. Lin, E. K. Dimitriadis, and F. Horkay, “Robust strategies for automated afm force curve analysis-ii: adhesion-influenced indentation of soft, elastic materials,” *Journal of biomechanical engineering*, vol. 129, pp. 904–12, Dec 2007.
- [16] P. Prokopovich and S. Perni, “Comparison of jkr- and dmt-based multi-asperity adhesion model: Theory and experiment,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 383, no. 1, 2011.
- [17] Z. CHUNYU, *CHARACTERIZATION OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF VISCO-ELASTIC AND VISCO-ELASTIC-PLASTIC MATERIALS BY NANOINDENTATION TESTS*. PhD thesis, M. Eng., Tongji University, China, B. Eng., National University of Defense Technology, NUDT, China, 2007.
- [18] K. Menard, *Dynamic mechanical analysis: a practical introduction*. CRC, 2008.

- [19] J. D. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers*. New York: Wiley VCH, 1980.
- [20] W. N. Findley, *creep and relaxation of nonlinear viscoelastic materials*. North Holland: Elsevier, 1976.
- [21] D. Roylance, *Engineering viscoelasticity*. MIT Cambridge, October 24, 2001.
- [22] N. W. Tschoegl, *The phenomenological theory of linear viscoelastic behavior: an introduction*. Springer-Verlag Berlin, 1989.
- [23] F. H. Olson, *Dynamical analogies*. D. Van Nostrand Company, Inc., 1943.
- [24] R. S. Lakes, *Viscoelastic materials*. Cambridge University Press, 2009.
- [25] M. B. H. Winter, “Interrelation between continuous and discrete relaxation time spectra,” *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 44, 1992.
- [26] S. Walcott and S. X. Sun, “A mechanical model of actin stress fiber formation and substrate elasticity sensing in adherent cells,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2010.
- [27] https://colab.research.google.com/drive/1orA5LKfcZ4rjItGkmGcZyDx7xD1Lt_7S?usp=sharing.
- [28] https://colab.research.google.com/notebooks/welcome.ipynb?hl=es_US.
- [29] C. R. Harris, K. J. Millman, S. J. van der Walt, R. Gommers, P. Virtanen, D. Cournapeau, E. Wieser, J. Taylor, S. Berg, N. J. Smith, R. Kern, M. Picus, S. Hoyer, M. H. van Kerkwijk, M. Brett, A. Haldane, J. Fernández del Río, M. Wiebe, P. Peterson, P. Gérard-Marchant, K. Sheppard, T. Reddy, W. Weckesser, H. Abbasi, C. Gohlke, and T. E. Oliphant, “Array programming with NumPy,” *Nature*, vol. 585, p. 357–362, 2020.
- [30] <https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.interpolate.CubicSpline.html>.
- [31] <https://lmfit.github.io/lmfit-py/model.html>.

- [32] K. Levenberg, "A method for the solution of certain non-linear problems in least squares," *Quarterly of Applied Mathematics*, vol. 2, 7 1944.
- [33] http://www.accudynetest.com/polymer_surface_data/other_polymers.pdf.
- [34] M. Liu, J. Sun, Y. Sun, C. Bock, and Q. Chen, "Thickness-dependent mechanical properties of polydimethylsiloxane membranes," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 19, no. 3, p. 035028, 2009.
- [35] F. Javaid, *Indentation Size Effect: Analysis of Underlying Mechanisms in (001) oriented Strontium Titanate Single Crystal via Chemical Etching and EBSD*. PhD thesis, Eng. Dr., Department of Materials and Geosciences, Technical University of Darmstadt, 2017.
- [36] D. Armani, C. Liu, and N. Aluru, "Re-configurable fluid circuits by pdms elastomer micromachining," *Technical Digest. IEEE International MEMS 99 Conference. Twelfth IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (Cat. No.99CH36291)*, pp. 222–227, 1999.
- [37] R. R. Gidde and P. M. Pawar, "On effect of viscoelastic characteristics of polymers on performance of micropump," *Advances in Mechanical Engineering*, vol. 9, no. 2, p. 1687814017691211, 2017.
- [38] M. M. Fitzgerald, K. Bootsma, J. A. Berberich, and J. L. Sparks, "Tunable stress relaxation behavior of an alginate-polyacrylamide hydrogel: Comparison with muscle tissue," *Biomacromolecules*, vol. 16, no. 5, pp. 1497–1505, 2015. PMID: 25812913.
- [39] V. Placet and P. Delobelle, "Mechanical properties of bulk polydimethylsiloxane for microfluidics over a large range of frequencies and aging times," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 25, p. 035009, feb 2015.
- [40] A. Bonfanti, J. Fouchard, N. Khalilgharibi, G. Charras, and A. Kabla, "A unified rheological model for cells and cellularised materials," *Royal Society Open Science*, vol. 7, no. 1, p. 190920, 2020.