

# Comportamiento viscoelástico de sistemas poliméricos y el cálculo fraccional: Propiedades mecánicas, dieléctricas y magnéticas

Martín Edgar Reyes Melo

FIME-UANL

mreyes@gama.fime.uanl.mx

Juan Jorge Martínez Vega

Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie, Université Paul Sabatier

juan.martinez@laplace.univ-tlse.fr

## RESUMEN

En este trabajo se muestra de manera simple cómo la utilización de operadores diferenciales y/o integrales de orden no entero (fraccionales) permiten describir de manera precisa tanto aspectos mecánicos, como dieléctricos y magnéticos del comportamiento viscoelástico de determinados sistemas poliméricos. Con la ayuda de elementos fraccionales: mecánico “spring-pot”, dieléctrico “cap-resistor” y magnético “resistor-inductor”, se construyen circuitos a partir de los cuales se calculan las partes real e imaginaria del módulo elástico, la permitividad relativa y la susceptibilidad magnética. La comparación de los resultados teóricos con los resultados experimentales muestran que mediante estos nuevos modelos de cálculo fraccional se abre la posibilidad de relacionar los diversos fenómenos que se presentan en los materiales viscoelásticos.

## PALABRAS CLAVE

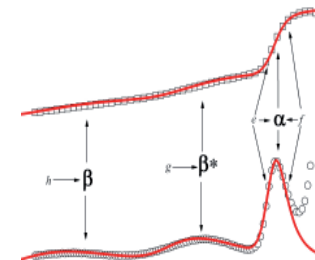
Cálculo fraccional, dieléctrico, magnético, sistemas poliméricos, viscoelasticidad.

## ABSTRACT

A simple way of application of not integer (fractional) differential and/or integral operators allow describing in a precise way mechanic, dielectric and magnetic aspects of the viscoelastic behavior of given polymeric systems is presented in this work. Complex elastic modulus relative permittivity and magnetic susceptibility are calculated from circuits builded with the aid of fractional elements: mechanic “spring-pot”, dielectric “cap-resistor” and magnetic “resistor-inductor”. Comparison of theoretical results against experimental results showed that these new fractional calculus models opens the possibility to correlate several phenomena presented by viscoelastic materials.

## KEYWORDS

Fractional calculus, dielectric, magnetic, polymer systems, viscoelasticity.



## INTRODUCCIÓN

Por lo general los materiales poliméricos presentan una estructura de base que es de tipo macromolecular en forma de cadenas, las cuales muy comúnmente tienen cierto grado de ramificaciones. Dicha estructura tiene como consecuencia un comportamiento macroscópico muy diferente al que presentan los materiales cuyas moléculas no son de gran tamaño (conformadas por algunos cuantos átomos), pudiendo representarse estos últimos desde un punto de vista reológico como un sólido elástico ideal (resorte-ley de Hooke), o bien como un líquido viscoso puro (siguiendo la ley de Newton-amortiguador), según la naturaleza química de su estructura molecular, de la temperatura y de la presión, entre otros factores.

Lo anterior ha llevado a que para describir al menos como una primera aproximación al comportamiento reológico o viscoelástico de los sistemas poliméricos, se tengan que desarrollar combinaciones lineales de la ley de Hooke y de la ley de Newton, obteniéndose expresiones matemáticas con operadores diferenciales y/o integrales de orden entero. Con estos modelos clásicos (entre los cuales tenemos el modelo de Maxwell, el de Voigt-Kelvin y el de Zener, entre otros) se llevan a cabo las interpretaciones de las curvas experimentales que definen la viscoelasticidad de los polímeros.

Como una consecuencia de su comportamiento viscoelástico, los sistemas poliméricos son la sede de varios fenómenos de relajación, los cuales están asociados a diversos tipos de movilidad molecular. A nivel macroscópico un fenómeno de relajación se manifiesta como un ajuste de alguna propiedad (mecánica, dieléctrica o magnética) a las nuevas condiciones de equilibrio cuando una variable externa al sistema polimérico se ha modificado. Por lo anterior, resulta más que evidente la necesidad de estudiar el comportamiento viscoelástico de los sistemas poliméricos. Sin embargo, debido a que los modelos clásicos solamente son una primera aproximación, existe mucha información en las curvas experimentales que no logra interpretarse de manera correcta. Entre otras razones, la pobre descripción que se obtiene de los modelos clásicos se debe a que las ecuaciones de base se fundamentan en operadores diferenciales de orden entero.<sup>1-5</sup>

Un operador diferencial de orden cero define a la ley de Hooke y un operador diferencial de orden uno se utiliza para definir la ley de Newton, ante tal situación, surge la idea de que un operador diferencial de orden no entero y de magnitud entre cero y uno, debe poder describir un comportamiento reológico intermedio entre un resorte (ley de Hooke) y un amortiguador (ley de Newton).<sup>1-6</sup> Con esta idea surge un elemento reológico de tipo fraccional, análogo al resorte y al amortiguador, al que se le da el nombre de “spring-pot” y cuya ecuación constitutiva se muestra en la figura 1.

$$\sigma = E \tau^n D_t^n s$$

$$\tau = \frac{\eta}{E}$$

$$\sigma = E \tau^0 D_t^0 s = E s \quad \sigma = E \tau^1 D_t^1 s = \eta D_t^1 s$$

Fig. 1. El “spring-pot”, comportamiento intermedio entre un resorte y un amortiguador.

En la expresión matemática que se muestra en la figura 1 cuando el orden  $n$  del operador diferencial es igual a cero se obtiene la ley de Hooke, y cuando toma el valor de uno se obtiene la ley de Newton. El parámetro  $\tau$  es un tiempo característico que define el tiempo de respuesta del “spring-pot”,  $E$  es el módulo del resorte y  $\eta$  la viscosidad del fluido contenido en el amortiguador. Sin embargo, por sí solo un “spring-pot” no es capaz de describir el comportamiento reológico de los sistemas poliméricos. Son varios los trabajos que muestran que arreglos de “spring-pots” con amortiguadores y resortes conducen a nuevos modelos fraccionales,<sup>1,2,7,8,9,10,11</sup> como el Modelo Fraccional Mecánico o MFM, el cual es un ensamble en paralelo de tres modelos de Zener modificados, (figura 2), en el que cada uno representa un fenómeno de relajación.

El MFM fue desarrollado para describir el comportamiento reológico de un polímero que

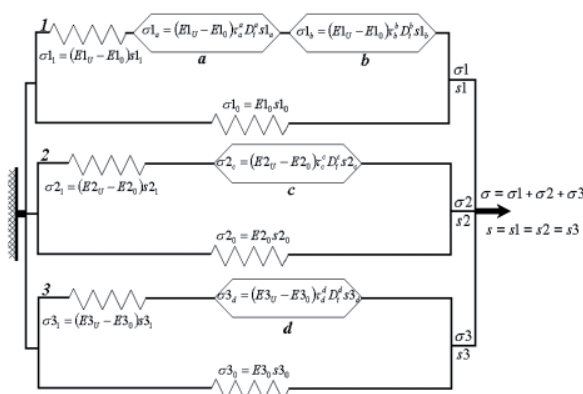


Fig. 2. Modelo Fraccional Mecánico, MFM.

muestra una relajación principal denominada  $\alpha$  y dos relajaciones secundarias  $\beta_1$  y  $\beta_2$ , se trata del Politereftalato de etilenglicol o PET, en la referencia<sup>12</sup> se encuentra a detalle la manera como se construyó este MFM. A partir de las ecuaciones constitutivas de cada uno de los elementos del MFM se establece una ecuación diferencial, a partir de la cual, aplicando la transformación de Fourier, se calculan las ecuaciones que definen al Módulo Elástico Complejo,  $E^* = E' + iE''$ , tanto en función de la frecuencia como de la temperatura y que por motivos de espacio no se presentan aquí.

A partir del MFM fue posible describir de manera precisa las mediciones experimentales del  $E^*$ , las cuales fueron obtenidas mediante el Análisis Mecánico Dinámico, y cuyas curvas de la parte real,  $E'$ , y de la parte imaginaria,  $E''$ , reflejan los tres fenómenos de relajación del PET, ver figura 3. En las figuras 3a y 3b las líneas continuas son las que se calcularon a partir del MFM, en ambos casos los resultados se presentan en función de la temperatura a una frecuencia constante de 0.1 Hz, y se observa como describen de manera precisa los resultados experimentales tanto para  $E'$  (figura 3a) como para  $E''$  (figura 3b).

Los parámetros fraccionarios  $a$  y  $b$  están asociados a la relajación  $\alpha$ , la cual está relacionada con movimientos moleculares a gran distancia que constituyen la transición vítrea del PET. El parámetro  $c$ , se relaciona con la relajación  $\beta_1$  que está relacionada con los movimientos moleculares del anillo aromático que presentan las unidades repetitivas de las cadenas poliméricas del PET. El parámetro  $d$  describe la relajación  $\beta_2$  que depende de la movilidad molecular de los grupos carboxilo del PET.

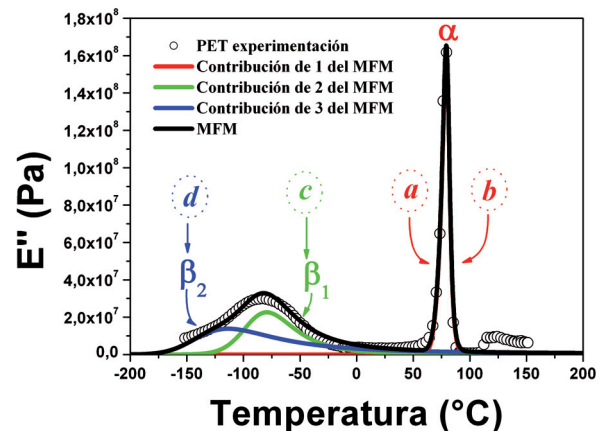
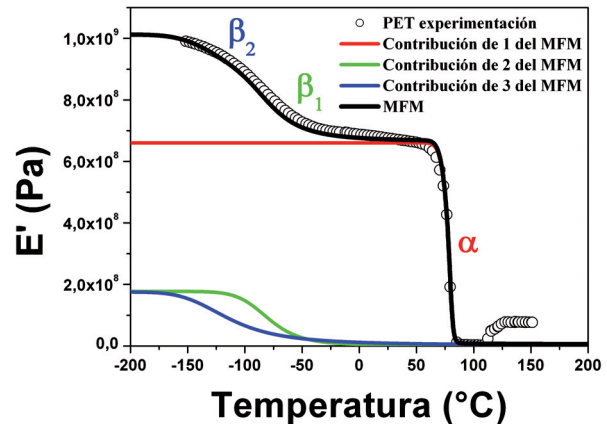


Fig. 3. Comparación de resultados experimentales con los resultados teóricos del MFM. para una frecuencia de 0.1 Hz, (a) Parte real y (b) Parte imaginaria.

De este trabajo se concluye que la magnitud de cada orden fraccionario puede ser considerada como una medida relativa de la movilidad molecular asociada a cada fenómeno de relajación mecánica.

De lo anteriormente expuesto, y como se puede observar en las figuras 1 y 2, los operadores diferenciales de orden no entero definen la relación entre el esfuerzo,  $\sigma$ , y la deformación,  $s$ . En general cuando se habla de operadores diferenciales y/o integrales de orden no entero se hace referencia a lo que se conoce como “cálculo fraccional”. El cálculo fraccional es una rama del análisis matemático que estudia la posibilidad y consecuencias de dar valores reales al índice  $n$  de iteraciones del operador diferencial,  $D_x^n = \frac{d^n}{dx^n}$ , y del operador integral  $\int$  al cual, en este trabajo por conveniencia tipográfica, se denota por  $D_x^{-n}$ .

El cálculo fraccional tiene una larga historia, pues ya en 1695 Leibniz discutió el significado de

una derivada de orden  $\frac{1}{2}$  en una carta a L'Hôpital. Leibniz escribió que esto era "una aparente paradoja de la cual algún día se obtendrán consecuencias útiles". Muchos de los matemáticos distinguidos de generaciones posteriores han contribuido a la teoría; entre ellos se deben resaltar los trabajos de Riemann y Liouville, cuya definición de derivada e integral de orden arbitrario es la más utilizada. La ecuación 1 es la definición de Riemann-Liouville<sup>1-5</sup> para una integral de orden fraccional  $n$  entre  $t_0$  y  $t$ .

$${}_t D_t^{-n} x(t) = \int_{t_0}^t \frac{(t-y)^{n-1}}{\Gamma(n)} x(y) dy \quad (1)$$

Donde la función gamma se define como:

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

A partir de la ecuación 1 se obtiene la expresión matemática que define a un operador diferencial de orden fraccional  $n$ , tal y como se utilizó en la ecuación constitutiva del "spring-pot" mostrado en la figura 1.

$$D_t^n S = \frac{1}{\Gamma(1-n)} \frac{d}{dt} \int_0^t (t-y)^{-n} S(y) dy \quad (3)$$

Es importante mencionar aquí que el concepto de una derivada fraccional provee una herramienta útil para la descripción del efecto memoria y/o de las propiedades hereditarias de los sistemas poliméricos y sus procesos, algo que no se toma en cuenta cuando se usan modelos basados en operadores de orden entero.<sup>5,9,10,11,12,13</sup>

El objetivo del presente trabajo es mostrar que con el cálculo fraccional se puede abordar el estudio de las nuevas aplicaciones que tienen hoy en día los sistemas poliméricos. Primeramente, la utilización de los polímeros como materiales dieléctricos, y en segundo término su utilización como matriz polimérica para la dispersión de nanopartículas de magnetita, es decir sistemas poliméricos con propiedades magnéticas. En resumen se trata de extender la aplicación del cálculo fraccional al estudio de los aspectos dieléctricos y magnéticos del comportamiento viscoelástico o reológico de los sistemas poliméricos.

Como ya se mencionó anteriormente, para el caso de las propiedades dieléctricas se requiere de un elemento fraccional que defina el comportamiento intermedio entre una resistencia eléctrica y un

capacitor. Para el caso de las propiedades magnéticas se requiere de un nuevo elemento que describa el comportamiento intermedio entre una resistencia eléctrica y un inductor magnético. Cabe hacer mención, que en ambos casos las ecuaciones constitutivas tanto para el "cap-resistor", como para el "resistor-inductor", son análogas a la ecuación fraccional del "spring-pot". En la siguiente sección se presentan estas dos ecuaciones constitutivas de orden fraccional, una que describe el comportamiento eléctrico del "cap-resistor", y otra que describe al "resistor-inductor".

### PROPIEDADES DIELECTRICAS Y MAGNETICAS DE SISTEMAS POLIMERICOS

Para poder establecer una ecuación constitutiva que describa un comportamiento intermedio entre una resistencia eléctrica y un capacitor, se puede utilizar un operador diferencial de orden no entero entre cero y uno, de una manera análoga a como se construyó el "spring-pot". En la figura 4 se muestra este elemento denominado "cap-resistor",<sup>10,11,13</sup> en esta figura se observa que cuando el parámetro  $m$  toma el valor de uno el comportamiento eléctrico es el de una resistencia y cuando  $m=0$  el "cap-resistor" describe a un capacitor. El parámetro  $\tau$  es un tiempo característico asociado al "cap-resistor",  $V$  es un voltaje,  $C$  es la capacitancia,  $R$  una resistencia eléctrica e  $I$  es una corriente eléctrica.

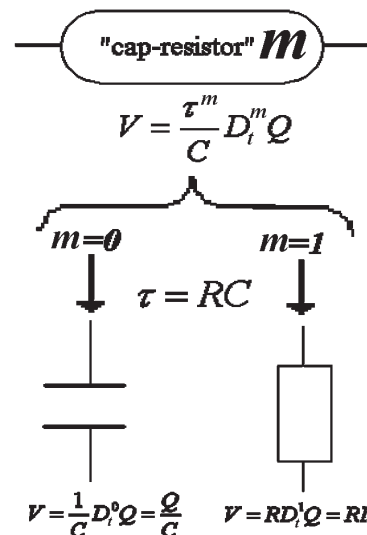


Fig. 4. El "cap-resistor".

En lo referente a las propiedades magnéticas, para este caso también se puede utilizar un operador diferencial de orden fraccional cuya magnitud toma valores entre cero y uno, lo que permite describir el comportamiento intermedio entre una resistencia eléctrica y un inductor magnético.<sup>14</sup> En este caso, cuando el orden del operador diferencial toma el valor de  $p=1$  se obtiene el comportamiento de un inductor magnético y cuando  $p=0$  se obtiene el comportamiento de una resistencia eléctrica. De manera similar al caso anterior, el parámetro  $\tau$  es un tiempo característico asociado a este nuevo elemento denominado “resistor-inductor”, ver figura 5, y el cual fue propuesto muy recientemente en la referencia.<sup>14</sup> En las ecuaciones mostradas en la figura 5,  $V$  es un voltaje,  $R$  una resistencia eléctrica,  $I$  la corriente eléctrica y  $L$  la inductancia magnética.

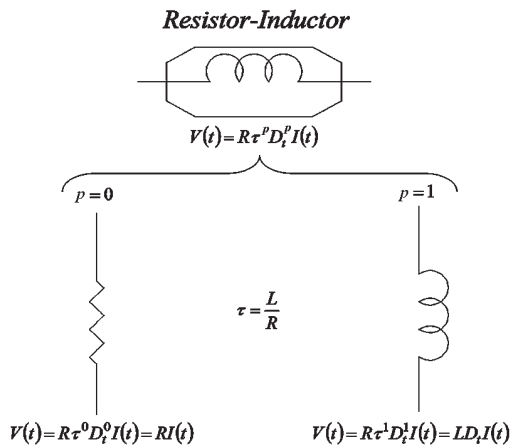


Fig. 5. El resistor-inductor.

Al igual que en el caso del “spring-pot”, tanto el “cap-resistor” como el “resistor-inductor” no son capaces por sí solos de describir los fenómenos de relajación dieléctrica y magnética respectivamente, los cuales se pueden presentar en determinados sistemas poliméricos. Sin embargo, se ha demostrado que con la ayuda de capacitores y resistencias eléctricas es posible construir circuitos eléctricos análogos al modelo clásico de Debye, que a su vez es análogo al Modelo clásico de Zener.<sup>10,11,13,14</sup>

Con estos nuevos circuitos eléctricos se describen de manera precisa la permitividad relativa compleja y la susceptibilidad magnética compleja de ciertos sistemas poliméricos. Cabe hacer mención aquí, que la analogía de estos circuitos con el Modelo de Zener, se fundamenta en que un amortiguador es análogo a una resistencia eléctrica (ambos elementos disipan

energía durante el proceso de relajación), mientras que un resorte es análogo tanto a un capacitor como a un inductor magnético, ya que estos tres elementos están asociados a un almacenamiento de energía. En la siguiente sección se muestran los dos modelos fraccionales (circuitos eléctricos) desarrollados. Uno de ellos, el Modelo Fraccional Dieléctrico (MFD) se utiliza para describir las propiedades dieléctricas, y el otro denominado Modelo Fraccional Magnético (MFmag) describe las propiedades magnéticas de dos sistemas poliméricos. Con la finalidad de validar dichos modelos, los resultados teóricos se comparan con resultados experimentales.

Para el caso del MFD, se utilizaron mediciones experimentales del polinaftalato de etilen glicol o PEN, cuya estructura semicristalina tiene propiedades que permiten su utilización como material dieléctrico.<sup>10,13</sup> Para el caso del MFMag el sistema estudiado es un ferrofluido, constituido de nanopartículas magnéticas dispersas en una solución polimérica acuosa, las propiedades magnéticas de este sistema lo hacen muy atractivo para diversas aplicaciones.<sup>14</sup>

## MODELOS DE ORDEN FRACCIONAL PARA LAS PROPIEDADES DIELECTRICAS Y MAGNETICAS

En esta sección se presentan los dos modelos fraccionales que son utilizados para el análisis de los sistemas poliméricos estudiados. Primeramente se presenta el Modelo Fraccional Dieléctrico (MFD) que describe la permitividad relativa compleja,  $\epsilon^*$ . Posteriormente se muestra el Modelo Fraccional Magnético (MFMag) que es utilizado para modelar la susceptibilidad magnética compleja,  $\chi^*$ .

### El Modelo Fraccional Dieléctrico (MFD)

En este caso en particular se busca modelar el comportamiento dieléctrico del polinaftalato de etilen glicol o PEN, cuyas mediciones experimentales de la permitividad dieléctrica compleja (obtenidas mediante el análisis dieléctrico dinámico), nos muestran tres fenómenos de relajación dieléctrica ( $\alpha$ ,  $\beta^*$  y  $\beta$ ), y para su modelado se propone un circuito eléctrico formado por un arreglo en paralelo de tres circuitos de Debye modificados con “cap-resistors”, tal y como se muestra en la figura 6. A este ensamble de circuitos eléctricos lo denominamos Modelo

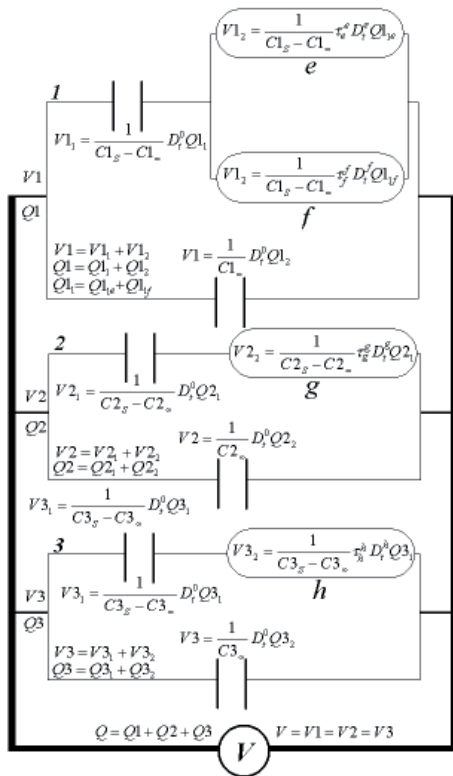


Fig. 6. El Modelo Fraccional Dieléctrico o MFD.

Fraccional Dieléctrico (MFD). Las ecuaciones 4, 5 y 6 son las ecuaciones diferenciales de los circuitos 1, 2 y 3 de la figura 6. El circuito 1 representa a la relajación  $\alpha$ , el 2 a  $\beta^*$  y el 3 a  $\beta$ . La relajación  $\alpha$  es el aspecto dieléctrico de la transición vítrea del PEN, y está relacionada con movimientos de dipolos eléctricos a gran distancia. La relajación  $\beta^*$  está relacionada con movimientos moleculares de los dobles anillos aromáticos de las unidades repetitivas de las cadenas poliméricas del PEN. Finalmente la relajación  $\beta$  está asociada a movimientos más localizados por parte de los grupos carboxilos de las unidades repetitivas del PEN.

$$Q_1 = C_{1\infty} V_1 + (C_1 - C_{1\infty}) \left( \tau_1^{-\alpha} D_1^{-\alpha} \left( V_1 - \frac{Q_1 - C_{1\infty} V_1}{C_1 - C_{1\infty}} \right) + \tau_1^{-\beta} D_1^{-\beta} \left( V_1 - \frac{Q_1 - C_{1\infty} V_1}{C_1 - C_{1\infty}} \right) \right) \quad (4)$$

$$V_2 = \frac{Q_2 - C_{2\infty} V_2}{C_2 - C_{2\infty}} + \frac{\tau_2^{\beta^*}}{C_2 - C_{2\infty}} D_2^{\beta^*} (Q_2 - C_{2\infty} V_2) \quad (5)$$

$$V_3 = \frac{Q_3 - C_{3\infty} V_3}{C_3 - C_{3\infty}} + \frac{\tau_3^{\beta}}{C_3 - C_{3\infty}} D_3^{\beta} (Q_3 - C_{3\infty} V_3) \quad (6)$$

Para el cálculo de la permitividad relativa compleja,  $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ , se aplica la transformación de Fourier a las ecuaciones 4, 5 y 6, tal y como se describe en las referencias.<sup>11 y 13</sup> De esta manera se pueden obtener expresiones matemáticas en función de la frecuencia y de la temperatura tanto para la parte real,  $\epsilon'$ , como para la parte imaginaria,  $\epsilon''$ .

La figura 7 muestra la comparación de los resultados teóricos de la parte real y de la parte imaginaria de  $\epsilon^*$  con los resultados experimentales del sistema polimérico estudiado, estos resultados corresponden a una frecuencia de 10 Hz. Se observa como las líneas continuas que corresponden a las descripciones teóricas del MFD coinciden con los resultados experimentales del PEN.

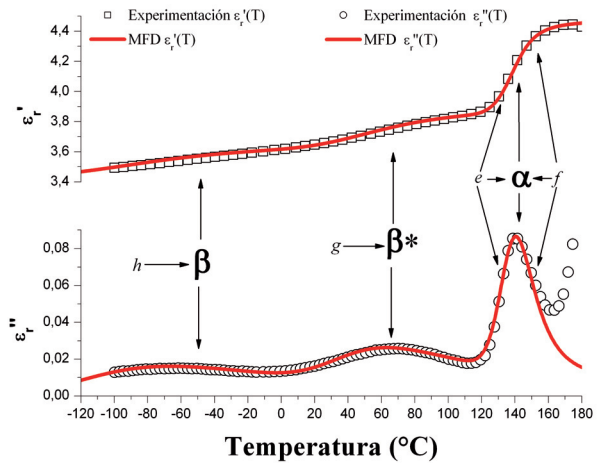


Fig. 7. Comparación entre resultados experimentales y las descripciones teóricas calculadas a partir del MFD para una frecuencia de 10 Hz.

Los parámetros  $f = 0.41$  y  $e = 0.24$ , pueden considerarse como una medida relativa de la movilidad molecular a gran distancia de los dipolos que se encuentran a lo largo de las cadenas poliméricas y que en conjunto son la manifestación dieléctrica de la transición vítrea del PEN. El parámetro  $g = 0.19$  se relaciona con la relajación secundaria  $\beta^*$ , la cual se identifica con movimientos moleculares de los dobles anillos aromáticos que se encuentran formando parte de las unidades repetitivas de las cadenas del PEN. Finalmente el parámetro  $h = 0.17$  se asocia con movimientos moleculares de los grupos carboxilo en las unidades repetitivas de las cadenas del PEN y que constituyen la relajación dieléctrica denominada  $\beta$ .

### El Modelo Fraccional Magnético (MFMag)

En esta sección se aborda el estudio del comportamiento magnético de un ferrofluido, el cual está constituido de nanopartículas de magnetita disueltas en una solución polimérica acuosa. En este caso en particular solamente se desea modelar un fenómeno de relajación, el cual es de tipo magnético y que está asociado a la movilidad molecular que surge cuando las nanopartículas se mueven a través de la solución polimérica acuosa, como resultado de la aplicación de un campo magnético externo. Las mediciones experimentales se obtienen a partir de un análisis magnético dinámico, tal y como se explica en la referencia.<sup>14</sup>

Estos resultados se expresan como una susceptibilidad magnética compleja,  $\chi^* = \chi' - i \chi''$ . En la figura 8 se muestra el circuito eléctrico que se propone, al cual denominamos Modelo Fraccional Magnético o MFMag, y que será utilizado para describir tanto a la parte real,  $\chi'$ , como a la parte imaginaria,  $\chi''$ , de  $\chi^*$ .

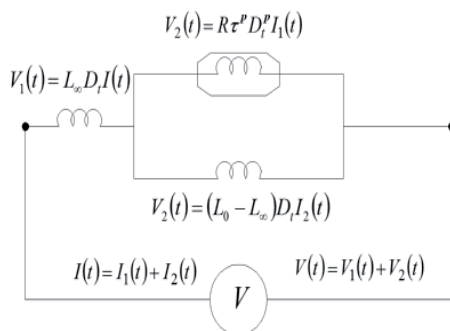


Fig. 8. El Modelo Fraccional Magnético (MFMag).

La ecuación 7 es la expresión matemática que se obtiene para el circuito eléctrico (MFMag) de la figura 8, aplicando la transformada de Fourier a esta ecuación se obtienen las expresiones matemáticas tanto para la parte real  $\chi'$ , como para la parte imaginaria,  $\chi''$ , en ambos casos en función de la frecuencia, es decir a una temperatura constante (temperatura ambiente), por razones de espacio estas ecuaciones no se muestran aquí. Es importante mencionar, que los espectros teóricos de  $\chi'$  y de  $\chi''$  en función de la temperatura a una frecuencia constante, también se pueden calcular si se toma en cuenta la dependencia en temperatura del parámetro  $\tau$  del “resistor-inductor” que forma parte del MFMag, ver figura 8. Para efectos de este estudio, recurriremos a

resultados experimentales en función de la frecuencia a una temperatura fija, la razón de esto es porque para este tipo de sistemas es relativamente más simple obtener resultados experimentales en función de la frecuencia que en función de la temperatura.

$$V - R \tau^p D_t^p [I(t) - I_2(t)] - L_2 D_t I(t) = 0 \quad (7)$$

En la figura 9 se muestra la comparación entre los resultados teóricos y los experimentales, las líneas continuas corresponden a los resultados teóricos, se observa como el MFMag describe de manera precisa este fenómeno de relajación magnética. En recuadro, se muestra un diagrama en el plano complejo de  $\chi'$  y de  $\chi''$ , este diagrama también se conoce como de Cole-Cole y es un gráfico importante para determinar la magnitud del orden fraccionario del modelo en cuestión, en las referencias<sup>12, 13 y 14</sup> se explica a detalle cómo se calcula este parámetro, que para los diagramas teóricos mostrados en la figura 9 tiene un valor de  $p=0.4$ , lo que confirma que el comportamiento magnético de este sistema es intermedio entre el de una resistencia eléctrica y el de un inductor magnético, dicho en otras palabras existe una disipación y/o almacenamiento parcial de la energía cuando la muestra es sometida a un campo magnético externo.

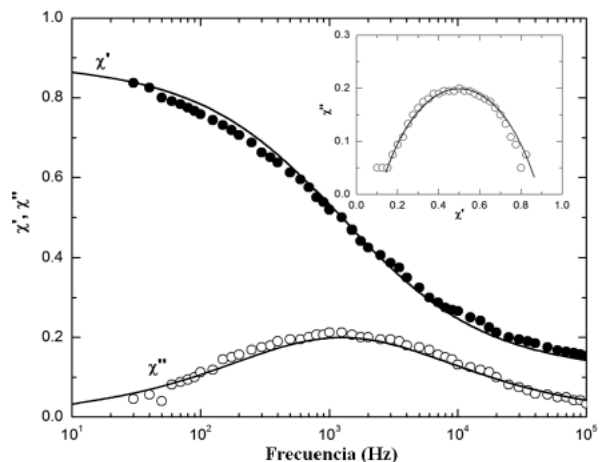


Fig. 9. Comparación entre resultados experimentales y resultados teóricos calculados a partir del MFMag.

### CONCLUSIÓN

Utilizando las nociones del cálculo fraccional es posible describir de manera precisa las manifestaciones mecánicas, dieléctricas y magnéticas del comportamiento reológico o viscoelástico de sistemas poliméricos.

Con esta nueva herramienta, se abre la posibilidad de poder relacionar los diversos fenómenos de relajación que se pueden presentar en los sistemas poliméricos con los diferentes tipos de movilidad molecular que caracterizan a cada fenómeno de relajación.

Con la ayuda de estos nuevos modelos fraccionales, se debe llevar a cabo una mejor interpretación de las curvas experimentales del módulo elástico complejo, de la permitividad relativa compleja y de la susceptibilidad magnética compleja para los sistemas poliméricos bajo estudio.

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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