

APLICACIÓN DEL MÉTODO DE DERIVACIÓN E INTEGRACIÓN AL MODELADO DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO Y DIELECTRICO DE MATERIALES POLIMÉRICOS

MARTÍN EDGAR REYES MELO, CARLOS ALBERTO GUERRERO SALAZAR*



El método científico de previsión toma la forma de un modelo físico o fenomenológico, el cual es una descripción matemática en la que se hacen algunas simplificaciones de la realidad. Estas ecuaciones presentan operadores diferenciales e integrales de orden entero (cálculo tradicional), y no describen de manera precisa ciertos fenómenos físicos con propiedades de escalamiento,^{1,2} por ejemplo, las relajaciones no exponenciales de los polímeros, que son consecuencia del comportamiento viscoelástico de su estructura semicristalina (ver figura 1).³⁻¹⁴ Es evidente, entonces, la problemática de predecir la viscoelasticidad de los polímeros en una gran gama de temperaturas o de frecuencias (tiempo).

La estructura semicristalina de los polímeros presenta un sinnúmero de irregularidades a diferentes escalas.^{1,2} La dinámica de esta morfología es difícil de describir con operadores diferenciales e integrales de orden entero (cálculo tradicional), y en este sentido los operadores diferenciales o integrales de orden arbitrario (cálculo fraccional) son una alternativa. Un fenómeno de relajación es un proceso de ajuste de una propiedad macroscópica a nuevas condiciones de equilibrio cuando una variable exterior ha sido modificada. A nivel molecular, un fenómeno de relajación está asociado a movimientos moleculares de las cadenas poliméricas. Dichos movimientos son funciones de la morfología y tienen lugar con una rapidez que se incrementa con la temperatura. En los polímeros, la movilidad molecular se lleva a cabo buscando maximizar la entropía del sistema, lo que corresponde en la mayoría de los casos a una estructura conformacional de las cadenas de un nivel energético menor. En-

□ El presente artículo está basado en la investigación «Aplicación del método de derivación e integración de orden arbitrario al modelado del comportamiento mecánico y dieléctrico de materiales poliméricos», galardonada con el Premio de Investigación UANL 2004 en la categoría de Ciencias Exactas, otorgado en sesión solemne del Consejo Universitario de la UANL, en septiembre de 2005.

* Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica UANL. Pedro de Alba S/N, San Nicolás de los Garza 66451, Nuevo León México.

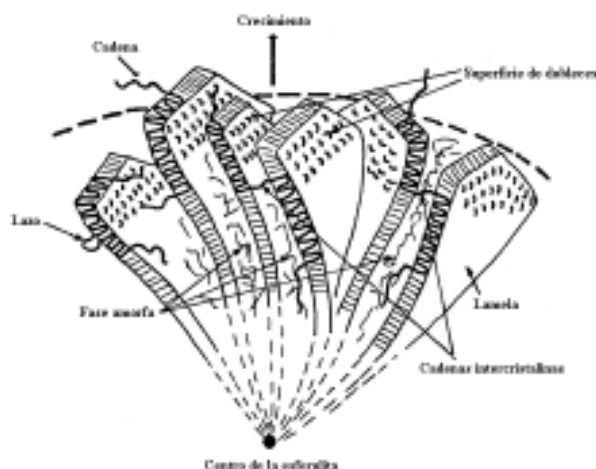


Fig. 1. Estructura semicristalina de los polímeros. Se observa el crecimiento radial de las estructuras laminares que conforman a las esferulitas.

tonces, los fenómenos de relajación son manifestaciones de la disipación parcial de energía cuando a dichos materiales se les aplica un esfuerzo, y para su estudio se realizan mediciones experimentales en forma dinámica de alguna propiedad macroscópica. En las pruebas dinámicas se aplica un estímulo periódico de tipo sinusoidal que puede ser mecánico o eléctrico. Para el caso de un estímulo mecánico (análisis mecánico dinámico), la propiedad macroscópica a analizar es el módulo elástico complejo, $E^* = E' + iE''$, y cuando el estímulo es de tipo eléctrico (análisis dieléctrico dinámico) es la permitividad relativa compleja, $\epsilon_r^* = \epsilon_r' - i\epsilon_r''$. Las partes reales de E^* y de ϵ_r^* se relacionan con el almacenamiento parcial de energía y las partes imaginarias E'' y ϵ_r'' están asociadas a la energía que se disipa. Un análisis cuantitativo de E y ϵ_r^* requiere de modelos capaces de describir las curvas experimentales de E y ϵ_r^* . Bajo este contexto, el objetivo de este trabajo es el desarrollo de modelos para la descripción de E y ϵ_r^* .

Los modelos clásicos del comportamiento viscoelástico

Los modelos clásicos para el análisis de E^* y ϵ_r^* son ecuaciones con operadores diferenciales e integrales de orden entero.^{6,15} La figura 2 es un esquema del modelo de Zener, con el cual se obtiene una descripción aproximada del módulo elástico. Este modelo es un arreglo en paralelo del modelo de Maxwell con un resorte.

En la figura 2 se muestran los espectros $E'(T)$ y $E''(T)$ calculados a partir de dicho modelo. Estos espectros son típicos de un fenómeno de relajación y no corresponden a la forma de las curvas experimentales que presentan los polímeros semicristalinos, caracterizados por al menos tres fenómenos de relajación. Para la descripción de la manifestación dieléctrica de la viscoelasticidad, el modelo clásico para el análisis de ϵ_r^* , es el modelo de Debye (ver figura 3). En la misma figura se muestran los espectros $\epsilon_r^{*'}(T)$ y $\epsilon_r^{*''}(T)$ que describe el modelo de Debye y que corresponden también a un solo fenómeno de relajación.

El hecho de que los modelos clásicos de Zener y de Debye no puedan describir de manera precisa los espectros de E^* y de ϵ_r^* de los sistemas poliméricos, se debe en parte a que los operadores diferenciales en ambos modelos clásicos son de orden entero. En la siguiente sección se presentan los conceptos de base utilizados en este trabajo, así como los modelos fraccionarios desarrollados.

Modelado del comportamiento mecánico y dieléctrico de los materiales poliméricos

En este trabajo se utilizó como herramienta de base el operador de Riemann-Liouville, una generaliza-



Fig. 2. Modelo clásico de Zener.

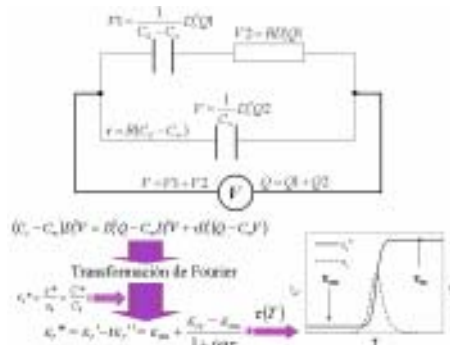


Fig. 3. El modelo de Debye para la descripción de la ϵ_r^* .

ción de la fórmula de Cauchy para las integrales múltiples.¹⁶⁻²⁷

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

En la ecuación anterior, Γ es la función Gamma, la cual se define de la siguiente manera:

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

A partir de la integral de Riemann-Liouville se obtiene la derivada de orden fraccionario entre 0 y 1.

$$D^n x(t) = DD^{n-1}(x(t)) = D \int_0^t \frac{(t-y)^{-n}}{\Gamma(1-n)} x(y) dy \quad n \in (0,1) \quad (3)$$

En este trabajo también se aplicará la transformada de Fourier para un operador fraccionario. $D_t^n x(t)$, la cual se define como el producto de $(i\omega)^n$ por la transformada de Fourier de la función $x(t)$. Aplicando la ecuación tres, se pueden establecer ecuaciones constitutivas que describan el comportamiento mecánico intermedio entre un sólido elástico ideal y un líquido viscoso puro, así como el comportamiento eléctrico intermedio entre un capacitor y una resistencia eléctrica (ver figura 4).

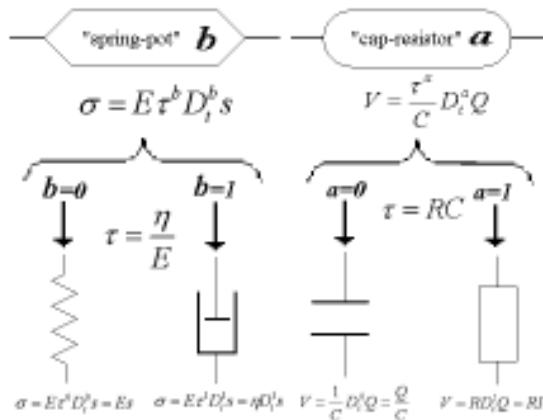


Fig. 4. Elementos fraccionarios obtenidos con el cálculo fraccionario.

En el "spring-pot" y en el "cap-resistor", τ es un tiempo característico que puede asociarse al tiempo requerido por los segmentos de cadena en movimiento en algún fenómeno de relajación. En un "spring-pot", cuando $b=0$ se obtiene la ley de Hooke y cuando $b=1$ se obtiene la ley de Newton. En un "cap-resistor", cuando $a=1$ se obtiene el comportamiento eléctrico de una resistencia, y cuando $a=0$ se obtiene el de un capacitor. Utilizando los elementos de la figura 4 se desarrollaron: un modelo fraccional mecánico (MFM) y un modelo fraccional dieléctrico (MFD) para la descripción de tres fenómenos de relajación. En este caso se seleccionó como polímero modelo al Poli (naftalato de etilen glicol) o PEN. El PEN es un polímero que se caracteriza por presentar al menos tres fenómenos de relajación.¹¹ La figura 5 es el MFM y la figura 6 es el MFD.

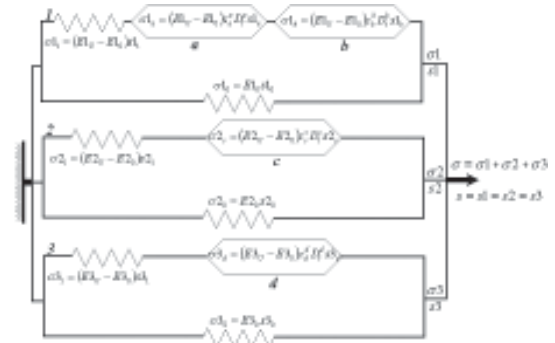


Fig. 5. Modelo fraccional mecánico (MFM).

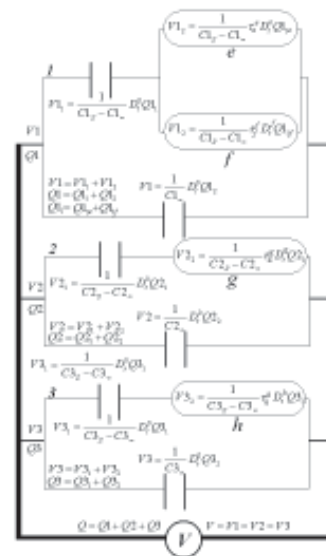


Fig. 6. Modelo fraccional dieléctrico (MFD).

Los elementos 1 del MFM y del MFD están asociados principalmente con la relajación α del PEN. Los elementos 2 se relacionan con β^* , y, finalmente, los elementos 3 se asocian con β .

En un análisis dinámico, el polímero es sometido a un esfuerzo de tipo sinusoidal (mecánico o eléctrico), y la respuesta se expresa como un número complejo. La parte real corresponde a la respuesta "inmediata" al estímulo aplicado; la imaginaria se encuentra en desfase y representa la disipación parcial de energía. Cuando el estímulo aplicado es mecánico, se calcula el módulo complejo (E^*), y para el caso de un estímulo eléctrico es la permitividad relativa compleja (ϵ_r^*), ambas propiedades fueron calculadas a partir de las ecuaciones diferenciales de cada modelo fraccionario. En la tabla I se presentan las ecuaciones diferenciales del MFM; en la tabla II, las ecuaciones del MFD. En ambos casos los parámetros τ están relacionados con los tiempos de relajación de los movimientos moleculares de cada fenómeno de relajación.

Tabla I. Ecuaciones diferenciales de los tres elementos del MFM.

Ecuaciones diferenciales	
1	$(E_{1v} - E_{10})s(t) = \sigma_1(t) - E_{10}s(t) + \tau_a D_a^\alpha [\sigma_1(t) - E_{10}s(t)] + \tau_b D_b^\beta [\sigma_1(t) - E_{10}s(t)]$
2	$\sigma_2(t) + \tau_c D_c^\alpha \sigma_2(t) = E_{20}s_2(t) + E_{2U} \tau_c D_c^\alpha s_2(t)$
3	$\sigma_3(t) + \tau_d D_d^\alpha \sigma_3(t) = E_{30}s_3(t) + E_{3U} \tau_d D_d^\alpha s_3(t)$

Tabla II. Ecuaciones diferenciales de los tres elementos del MFD.

Ecuaciones diferenciales	
1	$Q1 = C_{1v}V1 + (C_{1s} - C_{1v}) \left[\tau_1 D_1^\alpha \left(V1 - \frac{Q1 - C_{1v}V1}{C_{1s} - C_{1v}} \right) + \tau_2 D_2^\beta \left(V1 - \frac{Q1 - C_{1v}V1}{C_{1s} - C_{1v}} \right) \right]$
2	$V2 = \frac{Q2 - C_{2v}V2}{C_{2s} - C_{2v}} + \frac{\tau_g}{C_{2s} - C_{2v}} D_g^\alpha (Q2 - C_{2v}V2)$
3	$V3 = \frac{Q3 - C_{3v}V3}{C_{3s} - C_{3v}} + \frac{\tau_h}{C_{3s} - C_{3v}} D_h^\alpha (Q3 - C_{3v}V3)$

Aplicando la transformación de Fourier a las ecuaciones de las tablas I y II, se obtuvieron expresiones para E^* y ϵ_r^* :

$$E^* = E1^* + E2^* + E3^* \quad (4)$$

$$E^* = \frac{E_1 + E_{10} [(i\omega\tau_1)^\alpha + (i\omega\tau_1)^\beta]}{1 + (i\omega\tau_1)^\alpha + (i\omega\tau_1)^\beta} + \frac{E_2 + E_{2U} (i\omega\tau_1)^\alpha}{1 + (i\omega\tau_1)^\alpha} + \frac{E_3 + E_{3U} (i\omega\tau_1)^\alpha}{1 + (i\omega\tau_1)^\alpha}$$

$$\epsilon_r^* = \epsilon_1^* + \epsilon_2^* + \epsilon_3^* \quad (5)$$

$$\epsilon_r^* = \frac{\epsilon_{10} + \epsilon_{1U} [(i\omega\tau_1)^\alpha + (i\omega\tau_1)^\beta]}{1 + (i\omega\tau_1)^\alpha + (i\omega\tau_1)^\beta} + \frac{\epsilon_{20} + \epsilon_{2U} (i\omega\tau_1)^\alpha}{1 + (i\omega\tau_1)^\alpha} + \frac{\epsilon_{30} + \epsilon_{3U} (i\omega\tau_1)^\alpha}{1 + (i\omega\tau_1)^\alpha}$$

A partir de las ecuaciones (4) y (5), se calculó la dependencia de la temperatura de las partes real e imaginaria de E^* y ϵ_r^* . Sin embargo, primero fue necesario definir la dependencia de la temperatura de los tiempos de relajación para el MFM y el MFD, la cual depende de la naturaleza cooperativa o no cooperativa de los movimientos moleculares correspondientes en cada fenómeno de relajación. La cooperatividad implica movimientos simultáneos y coordinados de segmentos de cadena, mientras que los no cooperativos se llevan a cabo de una manera muy localizada. Para el PEN, los movimientos moleculares de α son cooperativos, la movilidad de β^* es parcialmente cooperativa y la movilidad en β es no cooperativa. Los tiempos de relajación para la movilidad no cooperativa (relajación β) siguen un comportamiento de tipo Arrhenius:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (6)$$

en donde E_a es la energía de activación aparente; k_B es la constante de Boltzman; T es la temperatura absoluta y τ_0 es un factor pre-exponencial que se encuentra en el intervalo $10^{-14} s \leq \tau_0 \leq 10^{-13} s$, cuyos valores más pequeños corresponden a la vibración atómica, y los valores de mayor magnitud están relacionados con una contribución adicional de la entropía. Para los movimientos cooperativos α y los parcialmente cooperativos β^* , la expresión analítica sigue una ley de la potencia (ecuación siete), donde la energía de activación depende del número de entidades elementales (Z^*) que se mueven de una manera cooperativa.^{9,13}

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{Z^*(\Delta\mu)}{k_B T}\right) = \tau_0 \left[\exp\left(\frac{\Delta\mu}{k_B T}\right) \right]^{Z^*} \quad (7)$$

En esta ecuación $\Delta\mu$ es la energía de activación individual de los movimientos de base que constituyen la movilidad cooperativa y $Z^*(\Delta\mu)$ representa la energía de activación del conjunto de movimientos cooperativos; Z^* depende de la estructura del polímero y para su cálculo se utilizó la siguiente relación:^{9,13}

$$Z^* \approx \frac{T}{T^*} \frac{T^* - T_0}{T - T_0} \quad (8)$$

La temperatura T^* , para el caso de polímeros con un estado semicristalino saturado (máximo grado de cristalinidad), es equivalente a la temperatura de fusión;⁹ T_0 es la temperatura por debajo de la cual el tiempo de relajación tiende a infinito, para el caso de α muchos polímeros^{9,13} presentan un valor de $T_0 \approx T_g - 50^\circ\text{C}$.

Para corroborar el comportamiento en temperatura o isócrono de MFM y MFD, se procedió a variar sistemáticamente el orden de los "spring pots" y también el de los "cap-resistors", recordemos que dichos parámetros solamente pueden tomar valores entre cero y uno. En la figura 7 se presenta un ejemplo de espectros isócronos obtenidos a partir de MFM (ecuación 4) en el que se le asignaron valores diferentes a b , mientras que a , c y d permanecieron constantes. En la figura 8 se muestran los espectros isócronos de ϵ_r^* , obtenidos a partir del MFD, en este caso se le asignaron valores diferentes a f , mientras que e , g y h permanecieron constantes. Tanto en la figura 7 como en la 8 se consideró que la movilidad en α es cooperativa, mientras que en β^* es parcialmente cooperativa, y, finalmente, en β es no cooperativa. Cada fenómeno de relajación se manifiesta por un incremento de ϵ_r' y una disminución de E' cuando la temperatura aumenta; dichos fenómenos están asociados a tres máximos en los diagramas de E' y de ϵ_r'' . El pico que se presenta a bajas temperaturas corresponde a β , el segundo pico es el de β^* y el máximo que se presenta a altas temperaturas corresponde a α . En cuanto a la figura 7, se observa que b y a definen la forma de las curvas en el intervalo de temperaturas donde se manifiesta α , c define la forma de las curvas en la región de β^* y d se relaciona con la forma de las curvas en la región de temperaturas donde se manifiesta mecánicamente β . Por otra parte, un comportamiento similar se observa en la figura 8, en este caso, e y f afectan a la manifestación dieléctrica de α , g define la forma de las curvas en la región de β^* , y, finalmente, h afecta la forma de las curvas en la región de β .

En la siguiente sección se comparan los espectros teóricos con resultados experimentales para el PEN. En el análisis mecánico dinámico se utilizaron películas de $70\mu\text{m}$ de espesor, las mediciones de E^* fueron hechas utilizando un equipo DMAA2980-

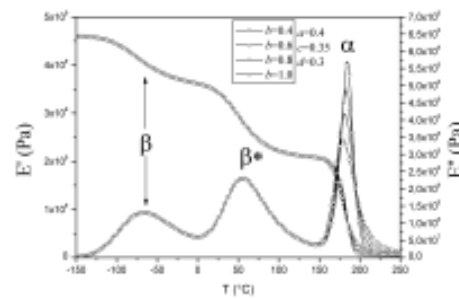


Fig. 7. Comportamiento en temperatura de E' y de E'' obtenidos para el MFM.

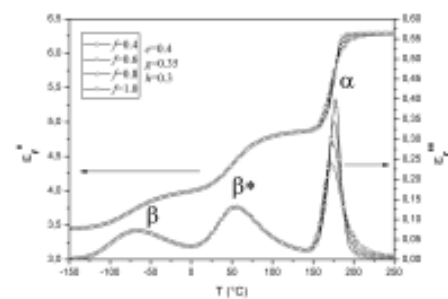


Fig. 8. Comportamiento en temperatura de E' y de E'' obtenidos para el MFM.

TA. Para las mediciones dieléctricas se utilizaron muestras con un espesor de $45\mu\text{m}$, en este caso fue necesario un proceso de metalización al oro en ambas caras de la película, con la finalidad de mejorar el contacto con los electrodos del analizador dieléctrico utilizado: DEAA2970-TA.

Comparación entre los resultados teóricos y los resultados experimentales

La figura 9 muestra cómo el MFM describe los resultados experimentales para una muestra de PEN con un estado semicristalino saturado. La figura 10 muestra cómo el MFD describe los resultados experimentales del PEN estudiado, a excepción de la contribución de la conductividad^{11,28,29} que se presenta a temperaturas superiores a 160°C y que se manifiesta por un incremento de ϵ_r'' cuando T aumenta.

Los parámetros de MFM y MFD utilizados para reproducir los espectros experimentales mostrados en las figuras 9 y 10 se muestran en la tabla III.

Para el MFM se obtiene que $b > a > c > d$. El valor más pequeño d corresponde a β , que se presenta a temperaturas por debajo de -50°C , mientras

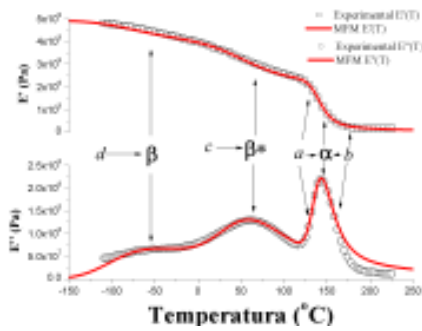


Fig. 9. Comparación de las predicciones teóricas y resultados experimentales de $E'(T)$ y de $E''(T)$ a una frecuencia de 10Hz. Para una muestra de PEN con un estado semicristalino saturado.

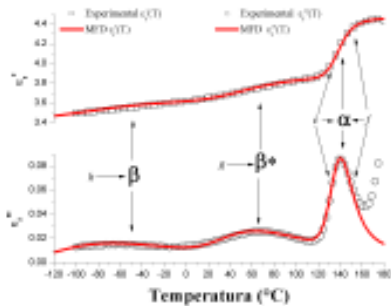


Figura 10. Comparación de las predicciones teóricas y resultados experimentales de $\epsilon_r'(T)$ y de $\epsilon_r''(T)$ a una frecuencia de 10 Hz. Para una muestra de PEN con un estado semicristalino saturado.

que el valor más alto b está asociado a los movimientos cooperativos de α , a temperaturas ligeramente superiores a 150°C . El parámetro c corresponde a β^* . En la curva $E''(T)$, el mínimo entre β^* y α está asociado a los parámetros c y a , y el mínimo entre β^* y β está asociado a c y d . Se ha demostrado, para polímeros amorfos, que el mínimo entre a y una relajación secundaria es sensible al proceso de envejecimiento físico que sufren dichos materiales.²³ Para el MFD se obtiene que $f > e > g > h$. El valor más pequeño h corresponde a β que se presenta a -60°C , mientras que el valor más alto f está asociado a la movilidad de α , a temperaturas ligeramente superiores a 120°C . Finalmente g corresponde a β^* .

Conclusiones

Los operadores diferenciales e integrales de orden arbitrario nos han permitido desarrollar modelos que describen el comportamiento mecánico y dieléctrico de materiales poliméricos como el PEN, caracterizados por al menos tres fenómenos de relajación. La forma de las curvas teóricas de los espectros mecánicos y dieléctricos puede modificarse haciendo variar los órdenes fraccionarios de los “spring-pots” y de los “cap-resistors”, que constituyen al MFM y al MFD. La comparación entre los resultados experimentales y las predicciones teóricas muestran que los resultados experimentales de los espectros mecánicos y dieléctricos son reproducidos, respectivamente, por el MFM y por el MFD. Lo anterior ha permitido relacionar cuantitativamente los espectros mecánicos y dieléctricos con la movilidad molecular del PEN, ya que los órdenes fraccionarios pueden considerarse como una medida relativa de la movilidad molecular asociada a cada fenómeno de relajación.

Resumen

En este trabajo se desarrolló un modelo fraccional mecánico y un modelo fraccional dieléctrico, con la finalidad de describir las manifestaciones mecánicas y dieléctricas de la viscoelasticidad de un polímero semicristalino (PEN) que presenta tres fenómenos de relajación. La comparación entre los resultados teóricos y los experimentales nos muestran que los órdenes fraccionarios de los modelos desarrollados están relacionados con la movilidad molecular.

Tabla III. Parámetros del MFM y del MFD.

Relajación	MFM	DFM
α Movimientos cooperativos	$a=0.17$	$e=0.24$
	$b=0.27$	$f=0.41$
	$E_{1U}-E_{10}=1.96 \times 10^9 \text{Pa}$	$\epsilon_{1_{18}}-\epsilon_{1_{10}}=0.58$
	$\tau_0=1 \times 10^{-18} \text{s}$	$\tau_0=1 \times 10^{-14} \text{s}$
	$E_{a \text{ single-movement}}=0.66 \text{eV}$	$E_{a \text{ single-movement}}=0.47 \text{eV}$
	$T^*=267^\circ\text{C}$	$T^*=267^\circ\text{C}$
β^* Movimientos parcialmente cooperativos	$c=0.142$	$g=0.19$
	$E_{2U}-E_{20}=1.64 \times 10^9 \text{Pa}$	$\epsilon_{2_{18}}-\epsilon_{2_{10}}=0.25$
	$\tau_0=1 \times 10^{-34} \text{s}$	$\tau_0=1 \times 10^{-14} \text{s}$
	$E_{a \text{ single-movement}}=2.04 \text{eV}$	$E_{a \text{ single-movement}}=0.56 \text{eV}$
	$T^*=267^\circ\text{C}$	$T^*=267^\circ\text{C}$
β Movimientos no cooperativos	$d=0.13$	$h=0.17$
	$E_{3U}-E_{30}=1.35 \times 10^9 \text{Pa}$	$\epsilon_{3_{18}}-\epsilon_{3_{10}}=0.24$
	$\tau_0=1 \times 10^{-18} \text{s}$	$\tau_0=1 \times 10^{-14} \text{s}$
	$E_{a \text{ apparent}}=0.715 \text{eV}$	$E_{a \text{ apparent}}=0.5 \text{eV}$
	$T_0=-238^\circ\text{C}$	$T_0=-83^\circ\text{C}$

Palabras clave: Cálculo fraccional, Viscoelasticidad, PEN.

Abstract

We developed a Mechanical Fractional Model and a Dielectric Fractional Model with the purpose of describing the mechanical and dielectric manifestations of the viscoelasticity behavior of a semi-crystalline polymer (PEN) that displays 3 phenomena of relaxation. The comparison between the theoretical and experimental results demonstrates that the fractional orders of these Fractional Models are related to molecular mobility of PEN.

Keywords: Fractional calculus, Viscoelasticity, PEN.

Referencias

- Guerrero, C., Reyes, E., González, V. "Fracture surface of plastic materials: the roughness exponent", *Polymer*, 2002, Vol.43, pp.6683-6693.
- González, V.A., Alanís, M., Guerrero, C., and Ortiz, U. "Surface roughness in dynamically crystallized isotactic polypropylene films"; *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2004, Vol.42, No.4, pp.646-655.
- Ngai, K.L. "Dynamic and thermodynamic properties of glass-forming substances", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, Vol.275, pp.7-51.
- Novikov, V.V., Wojciechowski, K.W., Privalko, V.P. "Anomalous dielectric relaxation of inhomogeneous media with chaotic structure", *J. Phys.: Condens. Matter*, 2000, Vol.12, pp.4869-4879.
- Feldman, Y., Puzenko, A., Ryabov, Y.; "Non-Debye dielectric relaxation in complex materials" *Chemical Physics*, 2002, Vol.284, pp.139-168.
- Ferry, J.D.; "Viscoelastic properties of polymers", Ed. John Wiley&Sons, third edition, 1980.
- Martínez-Vega, J.J., Zouzou, N., Boudou, L., Guastavino, J. "Molecular mobility in amorphous and partially crystalline PEN after isothermal crystallization", *IEEE Trans. DEI*, 2001, Vol.8, No.5, pp.776-784.
- Havriliak S. Jr., Havriliak, S. "Dielectric and mechanical relaxation in materials, analysis and interpretation to polymer", Edit. Hanser, Gottingen Germany, 1997.
- Rault, J., "Origin of the Voguel-Fulcher-Tammann law in glass-forming materials: the a-b bifurcation". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, Vol.271, pp.177-217.
- Ngai, K.L. "Relation between some secondary relaxations and the α relaxations in glass-forming materials according to the coupling model", *Journal of Chemical Physics*, 1998, Vol.109, No.16, pp.6982-6994.
- Zouzou, N. "Etude de la mobilité moléculaire du PEN destiné à la fabrication des condensateurs : influence de la microstructure", Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2002.
- Wübbenhorst, M., de Rooij, A.L., van Turnhout, Tacx, J., Mathot, V. "New dielectric relaxation process reveals mesomorphic ordering in rapidly cooled poly(ethylene naphthalate)", *Colloid Polym. Sci.*, Vol.279, pp.525-531.
- Matsuoka, S. "Entropy, free volume, and cooperative relaxation", *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 1997, Vol.102, No.2, pp.213-228.
- Martínez-Vega, J.J., Lacabanne, C. "Thermal-stimulated creep spectroscopy in the study of physicochemical ageing of LDPE", *Thermochimica acta*, 1993, Vol.226, pp.51-64.
- Hilfer, R. "Analytical representations for relaxation functions of glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002, Vol.305, pp.122-126.
- Koeller, R.C. "Applications of fractional calculus to the theory of viscoelasticity", *Journal of Applied Mechanics, Transactions ASME*, 1984, Vol.51, No.2, pp.299-307.
- Bagley, R.L., Torvik, P.J. "On the fractional calculus model of viscoelastic behavior", *Journal of Rheology*, 1986, Vol.30, No.1, pp.133-155.
- Butzer, P.L., Westphal, U. "An introduction to fractional calculus", *Applications of fractional calculus in physics*, World Scientific Editor R. Hilfer, London GB 2000, pp.1-85.
- Srivastava, H.M., Saxena, R.K. "Operators of fractional integration and their applications", *Applied Mathematics and Computation*, 2001, Vol.118, pp.1-52.
- Bagley, R.L., Torvik, P.J. "A theoretical basis for the application of fractional calculus to viscoelasticity", *Journal of Rheology*, 1983, Vol.27, No.3, pp.201-210.

21. Moshrefi-Torbati, M., Hammond, J.K. "Physical and geometrical interpretation of fractional operators", *J. Franklin Inst.*, 1998, Vol.335B, No.6, pp.1077-1086.
22. Carpinteri, A., Cornetti, P. "A fractional calculus approach to the description of stress and strain localization in fractal media", *Chaos, Solitons and Fractals*, 2002, Vol.13, pp.85-94.
23. Alcoutlabi, M., Martínez-Vega, J.J. "Application of fractional calculus to viscoelastic behaviour modelling and to physical ageing phenomenon in glassy amorphous polymers", *Polymer*, 1998, Vol.39, No.25, pp.6269-6277.
24. Reyes-Melo, E., Martínez-Vega, J., Guerrero-Salazar, C., Ortiz-Méndez, U.; "Modélisation de la viscoélasticité des polymères à l'état solide. Application du calcul fractionnaire", *Revue des Composites et des Matériaux Avancés*, 2002, Vol.12, No.2, pp.337-359.
25. Reyes-Melo, M.E., Martínez-Vega, J.J., Salvia, M. "Modélisation du module dynamique en conditions isochrones des isolants organiques à l'état solide. Application du calcul fractionnaire", *Electrotechnique du Futur (EF'2003) Supélec*, Gif-sur-Yvette, Paris 2003.
26. 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.
27. Reyes-Melo, M.E., Martínez-Vega, J.J., Guerrero-Salazar, C.A., Ortiz-Méndez, U. "Modelling of relaxation phenomena in organic dielectric materials. Application of differential and integral operators of fractional order", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2004, Vol.6, No.3, pp.1037-143..
28. Hardy, L., Stevenson, I., Fritz, A., Boiteux, G., Seytre, G., Schönhals, A. ; "Dielectric and dynamic mechanical relaxation behaviour of poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate). II.Semicrystalline oriented films", *Polymer*, 2003, Vol.44, pp.4311-4323.
29. Mayoux, C., Martínez-Vega, J.J., Guastavino, J., Laurent, C.; "Towards a better knowledge of insulating polymers under stress", *IEEE Transactions on dielectrics and electrical insulation*, 2001, Vol.8, No.1, pp.58-71.