PREDICCIÓN DEL MÓDULO DE ELASTICIDAD DE LA POLIAMIDA RECICLADA REFORZADA CON FIBRA DE VIDRIO

S. Diego^{1*}, J.A. Casado¹, I. Carrascal¹

¹LADICIM (Laboratorio de la División de Ciencia e Ingeniería de los Materiales). Universidad de Cantabria. E.T.S. de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Av/ Los Castros 44, 39005 Santander, España. *Persona de contacto: 1

RESUMEN

Este trabajo plantea un modelo para predecir el módulo de elasticidad de la poliamida 6.6 reforzada con un 35% en peso de fibra corta de vidrio reciclada, en estado seco, en función del número de reinyecciones. El estudio se basa en una modificación del modelo analítico simplificado de Templeton. La aproximación planteada propone la incorporación de dos nuevos coeficientes que consideran la degradación sufrida por la matriz termoplástica.

El modelo analítico desarrollado mantiene los efectos asociados a la fibra como su desorientación y acortamiento durante la reinyección así como la eficacia del agente adherente en la interfase fibra – matriz, ya evaluado por otros autores. La novedad de este estudio radica en aportar el efecto añadido de la degradación de la matriz polimérica, medida a través de la variación de su viscosidad y temperatura de transición vítrea sobre el comportamiento mecánico del compuesto.

PALABRAS CLAVE: Predicción, modelo, módulo de elasticidad, viscosidad, temperatura

ABSTRACT

This work proposes a model to predict the modulus of elasticity of recycled polyamide 6.6 reinforced with 35% by weight of short fiberglass, in the dry as moulded (DAM) conditions, which is based on the number of reinjections. The study is a modification of the simplified analytical model of Templeton. The proposed approach incorporates two new coefficients that consider the degradation suffered by the thermoplastic matrix.

The developed analytical model maintains the effects associated to the fiber as its disorientation and shortening during reinjection as well as the effectiveness of the adherent agent in the fiber - matrix interface, already evaluated by other authors. The novelty of this study is that provides the added effect of degradation of the polymer matrix, measured through the variation of its viscosity and glass transition temperature, on the mechanical behavior of the compound.

KEYWORDS: Prediction, model, elastic modulus, viscosity, temperature

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVO

En trabajos anteriores [1] se ha observado que el reciclado sucesivo de la poliamida 6.6 reforzada con un 35% en peso de fibra corta de vidrio procedente de placas acodadas de sujeción del carril a la traviesa produce una pérdida de prestaciones del material compuesto. Durante el proceso de reciclado, la matriz sufre un deterioro en el proceso de reinyección reflejado por la disminución de dos propiedades características como son el número de viscosidad y la temperatura de transición vítrea debido a la rotura y consiguiente acortamiento de las cadenas poliméricas. Esta merma de propiedades se ve incrementada con el número de procesos de reciclaje al igual que la atrición y desorientación de las fibras y, adicionalmente, en el

caso particular de la matriz, la exposición ambiental a los rayos UV que acentúa la caída de las propiedades.

En caso particular, se puso de manifiesto la influencia de la interfase refuerzo-matriz en la transmisión de esfuerzos desde la matriz a la fibra, hecho ya plasmado diferentes estudios [2-3]. Conociendo en las propiedades de la interfase se puede determinar la distribución de esfuerzos y deformaciones de un polímero reforzado en función del tipo, de la morfología, de la distribución y de la fracción volumétrica de las fibras así como de las propiedades elásticas de las fibras y de la matriz. No obstante, este cálculo no es trivial y viene acompañado de una cierta complejidad que hace necesario utilizar fórmulas determinadas empíricamente y modelos matemáticos.

Por tanto, la formulación y la modelización analítica es una herramienta útil para predecir y comprender el comportamiento de los materiales compuestos en función de las características de sus constituyentes [4].

1.1. Descripción de modelos clásicos

En lo referente a un material compuesto moldeado por inyección, como es este caso, un modelo matemático adecuado puede ser suficientemente eficaz para predecir las propiedades, tales como el módulo de elasticidad y la resistencia mecánica. Hay que tener en consideración que la morfología de la fibra, longitud y orientación en el material compuesto, se ve afectada por el flujo reológico y los esfuerzos de cizalla que tienen lugar durante el proceso de inyección, y que causan atrición de las longitudes de fibra, característica que debe ser tenida en cuenta en el desarrollo de un modelo matemático.

Asimismo, hay que tener en cuenta que los modelos se definen acorde con el tipo de refuerzo incorporado. Así por ejemplo, en los modelos para los laminados unidireccionales o en disposición aleatoria con fibras largas se puede ignorar los efectos asociados a los extremos de fibra, excepto en los procesos de fractura, no pudiendo hacerlo en el caso de trabajar con fibras cortas. Una teoría analítica ampliamente utilizada para pronosticar las propiedades a esfuerzos de tracción de compuestos con fibra larga es la Regla de las mezclas.

En lo referente a los materiales reforzados con fibras cortas se emplean otras teorías basadas en la Regla de las mezclas introduciendo un parámetro que depende de la geometría de las fibras. Estas teorías tienen en cuenta que la eficiencia del refuerzo de fibra corta es menor que el de las fibras largas. En este sentido, la tensión generada en un material compuesto sometido a esfuerzos de tracción se transfiere de la matriz a la fibra a través de tensiones de cizallamiento en la interfase. El nivel de tensión transferido depende, entre otros, de la calidad de la unión fibra-matriz y de la orientación de la fibra. Estos conceptos, que la teoría de la Regla de las mezclas clásica no tiene en cuenta, se introducen en estas teorías mediante la definición de factores que hacen mención a la eficiencia de refuerzo, en función de su longitud y orientación.

Estas teorías modificadas son empleadas en conocidos modelos micromecánicos como el modelo de Cox conocido en la literatura como *shear-lag theory* [5]. Este modelo asume para su desarrollo un comportamiento elástico-lineal de la matriz, un alineamiento de las fibras y propone que la tensión máxima transferida a la fibra por cortadura en la interfase está limitada a la diferencia entre la deformación real en un punto de la interfase, a una distancia del extremo de la fibra, y la deformación hipotética que se observaría si no hubiera fibras.

Aunque la ecuación de Cox se referencia con frecuencia en la literatura de materiales reforzados con fibra corta, su exactitud en la predicción de la transferencia de esfuerzos y energía en materiales con problemas de asimetría fibra/matriz no es adecuada. En este sentido, Nairn [6] propone una optimización del parámetro shear lag que se basa en considerar las ecuaciones de elasticidad para los estados tensionales asimétricos en materiales transversalmente isótropos.

Otro modelo es el modelo de Kelly–Tyson [7] que considera asimismo, la alineación de las fibras con el esfuerzo y el comportamiento elástico–lineal de las fibras. Por otro lado, asume que la matriz se comporta como un plástico rígido.

Por su parte, Bowyer y Bader [8] y [9] extendieron el concepto original de Kelly-Tyson para modelar la curva de tensión–deformación del material compuesto antes de su rotura introduciendo un factor numérico referente a la orientación de las fibras.

Otro modelo expuesto por Fukuda y Chou [10], modelo de la Zona de daño Crítico tiene en cuenta, en su formulación, la función de distribución de la orientación y de la longitud de las fibras a lo largo del material compuesto. El trabajo de estos autores adopta un enfoque probabilístico para examinar los efectos de la longitud de la fibra y la distribución de la orientación sobre la resistencia de los materiales compuestos de fibra corta.

De una forma más simplista, Templeton [11] verificó la eficacia de predicción de la Regla de las mezclas modificada para el cálculo de la resistencia a la tracción axial de compuestos moldeados por inyección reforzados con fibra de vidrio corta (σ_{cu}), introduciendo un nuevo factor (B) que tiene en consideración la eficiencia de unión interfacial. Quedando la Regla de las mezclas modificada según la expresión (1)

$$\sigma_{cu} = \left[\sigma_f \cdot V_f \left(1 - \frac{L_c}{2 \cdot L_{media}}\right) \cdot C_0 + \sigma_m \cdot V_m\right] \cdot B$$
(1)

Donde:

 $\begin{aligned} &\sigma_f \; y \; \sigma_m: \text{tensiones en fibra y matriz.} \\ &V_f \; y \; V_m: \text{Fracción volumétrica de fibra y matriz} \\ &C_0: \text{ factor de orientación} \\ &L_{\text{media}}: \text{longitud media de las fibras en el compuesto} \\ &L_c: \text{longitud crítica} \end{aligned}$

Esta ecuación predice la resistencia, dentro del 2% de error, para todas las poliamidas. El valor de la eficiencia de adhesión (B) para la poliamida reforzada con fibras de vidrio corta es 1,0 puesto que se considera una unión interfacial buena y los resultados experimentales obtenidos indican que el porcentaje de diferencia entre la tensión experimental y la calculada por la expresión analítica es alrededor del 1,3 %. Una revisión crítica del modelo matemático, realizada por este autor, revela que tanto la fracción volumétrica (V_f) como la orientación (C_0) de las fibras juegan un papel más predominante en el control de la resistencia que los otros parámetros. Por el simple aumento de la fracción volumétrica de las fibras, la resistencia del material compuesto mejora. Además, resalta la importancia de estudiar los parámetros que controlan la orientación de la fibra.

1.2. Objetivo

Los modelos analíticos estudiados de la literatura tienen en consideración sólo los efectos asociados a la fibra como la desorientación y el acortamiento durante el proceso de inyección así como la eficacia del agente adherente en la interfase fibra-matriz.

Por tanto, el objetivo de este trabajo ha sido desarrollar un modelo analítico que predice el módulo de elasticidad del material compuesto reciclado contemplando, además de las variables de los modelos clásicos, el efecto de una posible degradación de la matriz, su influencia en el comportamiento del material compuesto, y la variación de todos los parámetros en el caso del reciclado del material.

2. ADAPTACIÓN MODELO DE TEMPLETON PARA MATERIAL RECICLADO

Se plantea un modelo para predecir el módulo de elasticidad de la poliamida reforzada con fibra corta de vidrio reciclada (E_{CR}), basado en el modelo analítico simplificado presentado por Templeton, para condiciones DAM (dry as moulded), en función del número de inyecciones (i) e incorporando tres nuevos coeficientes (C_{η} , C_{Tg} y C_{din}); los dos primeros consideran la degradación sufrida por la matriz, para ajustar con mayor fiabilidad el comportamiento del material compuesto a medida que se recicla y el tercero, C_{din} como caso particular, contempla el efecto que la temperatura puede ejercer en el material compuesto cuando solicitaciones mecánicas de fatiga son aplicadas sobre el mismo. Estos condicionantes se indican en la expresión (2), donde se introducen dichos coeficientes en la ecuación del cálculo de la resistencia mecánica del material compuesto reciclado (σ_{CR}).

$$\sigma_{CR(i)} = \left[\sigma_{f} \cdot V_{f} \cdot \left(\frac{C_{Li} + C_{\beta i}}{2}\right) + \sigma_{m} \cdot V_{m} \cdot \left(\frac{C_{i} - C_{Tgi}}{2}\right)\right] B \cdot C_{din}$$
(2)

 C_L y C_β son los factores debidos al acortamiento de la fibra y a la desorientación de la fibra, respectivamente.

Por otro lado, la Sociedad Americana para Ensayos de Materiales (ASTM) ha elaborado una Norma D671-90 [12] en la que desarrolla un método que mide la capacidad de un material plástico a resistir el deterioro mecánico frente a cargas cíclicas, y en la que ha definido el fallo a fatiga como la variación de amplitud de tensión constante que ocasiona una reducción del 30% del módulo de elasticidad aparente respecto al valor que poseía al comienzo del ensayo. Teniendo en cuenta la existencia de normativa que establece límites al parámetro del módulo de elasticidad para garantizar la vida operacional del material, se optó por el ajuste del modelo de Templeton en términos de módulos de elasticidad. Luego considerando condiciones de isodeformación en el tramo elástico-lineal, se puede obtener el módulo de elasticidad (E_{CRi}), de acuerdo a la expresión (3).

$$E_{CR(i)} = \left[E_f \cdot V_f \cdot \left(\frac{C_{Li} + C_{fi}}{2} \right) + E_m \cdot V_m \cdot \left(\frac{C_i - C_{Tgi}}{2} \right) \right] \cdot B \cdot C_{din}$$
(3)

Una vez definido el modelo se hace necesario llevar a cabo una validación puesto que se han simplificado, en gran medida, las funciones de distribución clásicas de la literatura lo que puede condicionar la precisión del modelo. La validación del modelo planteado se realizó mediante la comparación de los parámetros mecánicos experimentales obtenidos hasta un tercer reciclado en placa acodada y hasta un décimo reciclado en probeta en los anteriores trabajos [1] con los valores teóricos predichos por el modelo.

En cuanto a los parámetros de entrada al modelo, la fracción volumétrica de fibra (V_f) se calcula por la ecuación (4) y la de la matriz, $V_m = 1 - V_f$.

$$V_f = \frac{W_f / \rho_f}{W_f / \rho_f + W_m / \rho_m}$$
(4)

donde:

 $W_f y W_m$: fracciones másicas de la fibra (65%) y de la matriz (35%) respectivamente, como valores nominales. $\rho_f y \rho_m$: densidades de la fibra (2,6 g/cm³) [13] y de la matriz (1,1 g/cm³) [14]} respectivamente.

El factor de longitud (C_L) tiene en cuenta el efecto negativo que sobre las propiedades mecánicas del material compuesto, produce el acortamiento de la longitud de las fibras de vidrio por la acción de la molienda en cada reciclado. En la Tabla 1 se recogen los factores de longitud determinados a partir de las longitudes medias de las fibras en cada reciclaje [1]. Por otro lado, en la Figura 1 se han representado los factores de longitud y se ha determinado una curva de ajuste logarítmica para calcular la tendencia de variación de este factor con el proceso de reciclaje.

El factor debido a la inclinación de las fibras (C_{β}) se obtuvo a través del valor medio de la distribución de ángulos de las fibras. Este es un factor negativo para el material compuesto que al igual que el factor de

longitud afecta sólo a la fibra. En la Tabla 2 se muestran los factores debidos a la desorientación de la fibra y en la Figura 2 la curva ajuste logarítmica de la evolución del mismo con el proceso de reciclaje.

Nº reciclados	(i)*	l _{media} (µm)	$C_{L} = l_{Ri}/l_{LR0}$ (factor de longitud)	Caída (%)
R0	1	211	$C_{LR0} = 1$	-
R1	2	199	$C_{LR1} = 0,94$	5,7
R2	3	183	$C_{LR2} = 0,87$	13,3
R3	4	147	$C_{LR3} = 0,70$	30,3

* N^{o} inyecciones, (n^{o} reciclados+1)

Tabla 2 Factores debido a la desorientación				
Nº reciclados	(i)*	${\scriptstyle eta_{ m media} \ (^{ m o})}$	$C_{\beta} = \beta_{Ri} / \beta_{R0}$ (factor de orientación)	Caída (%)
R0	1	83	$C_{\beta R0} = 1$	-
R1	2	76	$C_{\beta R1} = 0.92$	8,4
R2	3	73	$C_{\beta R2} = 0.88$	12,0
R3	4	63	$C_{\beta R3} = 0,76$	20,1

 N° invecciones, (n° reciclados+1)

Los factores de viscosidad (C_η) y de temperatura (C_{Tg}) se determinan relacionando los valores medios del número de viscosidad y de la temperatura de transición vítrea obtenidos en los sucesivos reciclajes con respecto al valor del material sin reciclar. Aprovechando que en el caso del número de viscosidad, se dispone de los valores para diez reciclajes [1], la curva ajuste tendrá una mayor precisión. En la gráfica de la Figura 3 se muestra el ajuste tipo tangente hiperbólica después de haber normalizado el descenso del número de viscosidad con respecto al de referencia. Asimismo en la Tabla 3 se recogen los valores correspondientes a los factores de temperatura y en la Figura 4 la curva ajuste de su tendencia.

Tabla	3	Factores	de	temperatura
ravia	5	ruciores	ue	iemperaiara

Nº reciclados	(i)*	Т _g (°)	$C_{Tg} = T_{gRi}/T_{gR0}$ (factor de temperatura)	Caída (%)
R0	1	67,4	$C_{TgR0} = 1$	-
R1	2	65,5	$C_{TgR1} = 0,97$	2,8
R2	3	63,8	$C_{TgR2} = 0,95$	5,3
R3	4	60,2	$C_{TgR3} = 0,89$	10,7

 N^{o} inyecciones, (n^{o} reciclados+1)



Figura 1.- Curva ajuste del factor de longitud



Figura 2.- Curva ajuste del factor de la desorientación



Figura 3.- Curva ajuste factor de viscosidad



Figura 4.- Curva ajuste del factor de temperatura

5)

3. RÉGIMEN ESTÁTICO

En este caso, el coeficiente que hace alusión a estados tensionales variables en el tiempo (C_{din}) no se tuvo en cuenta en el cálculo del módulo de elasticidad igualándolo a la unidad. La determinación del coeficiente de eficiencia (B) se llevó a cabo como indica la expresión (5) comparando los valores medios de los módulos de elasticidad experimentales del compuesto obtenidos en el ensavo de resistencia bajo carga lateral (RCL) [1] sobre las placas acodadas secas para cada condición de reciclado (E_{CRexp(i)}) con los módulos teóricos $(E_{CR(i)})$ obtenidos a partir de la expresión (3) en la que se han introducido los valores nominales, considerados constantes, referidos a las propiedades de la fibra y la matriz que se muestran en la Tabla 4 para los tres procesos de reciclaje. Los valores calculados del coeficiente de eficiencia se muestran en la Tabla 5.

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{\mathrm{CRexp(i)}} &= \mathbf{E}_{\mathrm{CR(i)}} \\ \mathbf{E}_{\mathrm{CRexp(i)}} &= \left[E_f \cdot V_f \cdot \left(\frac{C_{Li} + C_{\beta i}}{2} \right) + E_m \cdot V_m \cdot \left(\frac{\mathbf{C}_{i^{-}} + \mathbf{C}_{\mathsf{Tgi}}}{2} \right) \right] \cdot B \\ \mathbf{E}_{\mathrm{CRexp(i)}} &= \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{B} \\ & \left[E_f \cdot V_f \cdot \left(\frac{C_{Li} + C_{\beta i}}{2} \right) + E_m \cdot V_m \cdot \left(\frac{\mathbf{C}_{i^{-}} + \mathbf{C}_{\mathsf{Tgi}}}{2} \right) \right] \cdot B \end{aligned}$$

$$m_i = \begin{bmatrix} 2 \\ 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2 \\ 2 \end{bmatrix}$$

Tabla 4.- Parámetros constantes de la fibra (f) y de la matriz (m) en estado seco

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
$E_f(GPa)$	72,50 [13]	E _m (GPa)	3,50 [14].
$\mathbf{V_{f}}$	0,22	Vm	0,78

N° Inyecciones	E _{CRexp(i)} (GPa)	(m _i)	Bi	$\overline{B} = \sum B_i / n$
1	11,00	16,94	0,65	
2	9,88	15,18	0,65	0.65+0.02
				$0,05\pm0,03$

14,11

13,32

0,69

0,62

9,68

8,31

3

4

Tabla 5.- Determinación del coeficiente de eficiencia (B)

Una vez calculadas las expresiones que marcan la tendencia de variación de los factores que condicionan la pérdida de propiedades de la fibra y de la matriz en función del número de inyecciones, se incorporaron al modelo de predicción obteniéndose la expresión (6).

$$E_{CR(i)} = \begin{bmatrix} 72,5 \cdot 0,19 \cdot \frac{(1,03 - 0,45 \log i) + (1,01 - 0,36 \log i)}{2} + \\ 3,5 \cdot 0,81 \cdot \frac{(0,9 - 0,095 tanh(1,44 - 6,21/i)) + (1,01 - 0,16 \log i)}{2} \end{bmatrix} \cdot 0.65$$
(6)

En este sentido, en la Figura 5 se han representado los valores experimentales del módulo de elasticidad obtenido, en condiciones estáticas a compresión para las

tres condiciones de reciclaje planteadas en el ensayo de resistencia bajo carga lateral con las placas acodadas. En el mismo gráfico se ha dibujado la curva teórica analítica predictiva del módulo de elasticidad del compuesto obtenida. Se puede observar cómo el modelo de regresión de la curva predictiva se ajusta a los datos experimentales con un alto coeficiente de correlación.



Figura 5.- Ajuste de curva predictiva y datos experimentales en régimen estático bajo cargas de compresión bajo condiciones secas (5.1)

Al representar el modelo predictivo del módulo de elasticidad con los datos experimentales del módulo de elasticidad determinado en el ensayo a tracción de las probetas recicladas hasta en diez ocasiones, se observa también un buen ajuste. Para generalizar el modelo no se ha tenido en cuenta el cambio de geometría y sentido de la solicitación, siendo el comportamiento de las placas acodadas, cargas de compresión y el de las probetas cargas de tracción en régimen estático. En el gráfico de la Figura 6 se representan los datos experimentales del módulo de elasticidad a tracción obtenidos con las probetas y el modelo predictivo del módulo de elasticidad extrapolando para los diez reciclajes llevados a cabo, observándose también un alto coeficiente de relación.



Figura 6.- Ajuste de curva predictiva y datos experimental en régimen estático bajo cargas de tracción bajo condiciones secas

Si por otro lado, se grafica la curva predictiva sin considerar el factor que hacen referencia al deterioro de la matriz polimérica con el reciclaje, es decir, factor de viscosidad ($C_{\eta} = 1$), y se compara con la curva predictiva calculada que tiene en cuenta los efectos sobre la matriz, se observa que este último ajuste se aproxima levemente más a los valores experimentales, como se muestra en la Figura 7 Luego se comprueba que la degradación de la matriz, representada por la caída de la viscosidad, influye de un modo liviano en el cálculo del módulo del compuesto en régimen estático.



Figura 7.- Curvas predictivas sin considerar los factores que afectan a la matriz

4. CONCLUSIONES

Se ha determinado un modelo que predice el módulo de elasticidad del material compuesto reciclado, E_{CR} , parámetro que establece los condicionantes de su comportamiento mecánico general, en régimen estático, con un alto coeficiente de aproximación a los valores reales experimentales. Las expresiones calculadas se encuentran dependientes del número de inyección.

El modelo analítico estudiado tiene en consideración los efectos asociados a la fibra como su desorientación y acortamiento durante el proceso de reinyección así como la eficacia del agente adherente en la interfase fibra – matriz, ya evaluado por otros autores [152], [75]-[165]. En esta trabajo el modelo desarrollado contempla además, como novedad, el efecto de la degradación de la matriz polimérica y su influencia en el comportamiento del material compuesto mediante la

variación del número de viscosidad y la variación de la temperatura superficial del material. No obstante, se ha establecido que el factor de acortamiento de la longitud de la fibra, es el parámetro más variable y, por lo tanto, el que mayor efecto ejerce sobre la pérdida de capacidad resistente del material compuesto reciclado.

REFERENCIAS

- S. Diego. Estudio de viabilidad de reutilización de poliamida reforzada con fibra de vidrio corta para inyectar placas de sujeción de vía de ferrocarril para alta velocidad española (AVE). Tesis doctoral. Universidad de Cantabria, 2014.
- [2] E. Plueddema, Mechanism of adhesion through silane coupling agents, Composite Materials, vol. 6, pp. 217-284, 1974.
- [3] J. Mandell, F. McGarry, and et al., Some effects of matrix and interface properties on the fatigue of short fiber-reinforced thermoplastics, Polymer Composites, vol. 4, pp. 32-9, 1983.
- [4] R. F. Gibson, Principles of composite material mechanics, 3rd ed. New York: CRC Press. Taylor&Francis Group, 2012.
- [5] H. L. Cox, The elasticity and strength of paper and other fibrous materials, Br J Appl Phys, vol. 3, pp. 72–79, 1952.
- [6] J. A. Nairn, "On the use of shear-lag methods for analysis of stress transfer in unidirectional composites," Mechanical Materials, vol. 26, pp. 63-80, 1997.
- [7] A. Kelly and W. R. Tyson, Tensile properties of fibre-reinforced metals copper/tungsten and copper/molybdenum, J. Mech. Phys. Sol., vol. 13, pp. 989-91, 1965.
- [8] W. H. Bowyer and M. G. Bader, On the reinforcement of thermoplastics by imperfectly aligned discontinuous fibres, Journal of Materials Science, vol. 7, no. 11, pp. 1315-1321, 1972.
- [9] M. G. Bader and W. H. Bowyer, An improved method of production for high strength fibrereinforced thermoplastics, Composites, vol. 4, pp. 150-6, 1973.
- [10] H. Fukuda and T. W. Chou, A probabilistic theory of the strength of short-fibre composites with variable fibre length and orientation, Journal of Materials Science, vol. 17, no. 4, pp. 1003-1011, 1982.