



# RELACIÓN ESTRUCTURA, PROPIEDADES Y PROCESAMIENTO DEL MATERIAL COMPUESTO BIODEGRADABLE OBTENIDO A PARTIR DE POLICAPROLACTONA/ALMIDÓN Y FIBRA SISAL

Viviana Paola Cyras

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales INTEMA  
Universidad Nacional de Mar del Plata – CONICET  
Av. Juan B. Justo 4302 – B7602FDQ Mar del Plata – Argentina

Directora: Dra. Analía Vázquez

Trabajo de tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias de Materiales  
Fecha de defensa: 29 de junio de 2001

## Introducción

La industria de los polímeros desarrolló materiales durables para adaptarlos a usos específicos. Su utilización se ha extendido a un gran número de aplicaciones por las ventajas que presentan frente a otros materiales utilizados tradicionalmente, como cerámicos, metales, madera, etc.. Entre otras cabe mencionar: menores costos de producción y favorable relación peso-resistencia. Estos plásticos son, casi todos, basadas en petróleo y su costo comenzará a subir en cuanto el petróleo comience a escasear (Johnson, K. y col, 1993). Otro inconveniente es la acumulación de plásticos y residuos en general, en basureros. Una alternativa para que a los basureros llegue la menor cantidad de basura posible es la recuperación de los materiales que son aptos para el reciclado, como papel, vidrio, aluminio y polímeros termoplásticos. Esto es posible según el grado de pureza, la suciedad y el tamaño de los desechos. Todos los materiales compiten permanentemente, por lo cual el éxito de un material depende de cómo mejor cumpla con las exigencias de propiedades mecánicas, económicas, ecológicas y la relación costo/beneficio.

Los polímeros biodegradables no representan una solución definitiva para la eliminación de los residuos plásticos, debido a su alto costo y a que por el momento sólo pueden reemplazar a algunos polímeros en usos específicos. Las tendencias en el futuro se deben dirigir a controlar el proceso de biodegradación para la obtención de productos útiles. La solución más racional sería una situación intermedia, donde los polímeros biodegradables se utilicen en aplicaciones específicas cuando aporten beneficios adicionales. Algunos ejemplos de usos son: en bolsas para la basura, en agricultura (como sistema de dosificación controlada de herbicidas, fertilizantes o nutrientes), en la industria alimenticia (como embalajes de alimentos orgánicos), en medicina (para suturas quirúrgicas que sean reabsorbidas en el cuerpo humano, como sistema de dosificación de drogas, implantes reabsorbibles, etc). Por lo tanto, existen razones para el desarrollo de nuevos materiales poliméricos biodegradables.

Actualmente se entiende por polímero biodegradable a aquellos que después de ser usados se descomponen bajo condiciones normales en un período relativamente breve, desapareciendo como material visible.

*Lo que se busca es que estos nuevos polímeros puedan reemplazar a los convencionales, que puedan ser procesados en los mismos equipos (inyectoras,*

*extrusoras, prensas) y que tengan propiedades similares. Actualmente las ventajas que ofrecen los materiales biodegradables están limitadas fundamentalmente por su costo. Una alternativa a disminuir el costo de los mismos es que se usen como matrices de materiales compuestos totalmente biodegradables.*

Al obtener un material compuesto se pretende encontrar un material con propiedades mecánicas y funcionales (por ejemplo dieléctricas) diferentes a las del polímero solo. Los factores de los que dependen las propiedades de un material compuesto son: características, estructura química y propiedades de la matriz, características físicas y química de las cargas y refuerzo, porcentajes de la matriz y carga, naturaleza de la interfase y morfología del sistema. Las razones para el empleo de materiales compuestos están dadas por las características técnicas que éstas aportan Mayor rigidez, resistencia y estabilidad dimensional, mayor resistencia al impacto, modificación de las propiedades de permeabilidad a los gases y líquidos y cambio de las propiedades eléctricas (Bledski A. y col, 1996; Joseph, K. y col, 1996; Nabi Saheb, D., Jog J., 1999).

*Un aspecto que puede modificar las propiedades mecánicas del material es la cristalinidad del mismo. Esta cristalinidad puede estar afectada por la presencia de las fibras. El estudio de la cinética de cristalización es muy importante en el procesamiento de polímeros. En particular, el estudio de la cinética de cristalización es función de las condiciones de procesamiento (Kenny, J.M. y col, 1989).*

Las propiedades mecánicas del material compuesto están influenciadas además por otros parámetros como: forma, tamaño, concentración y grado de dispersión de las fibras en la matriz polimérica, y esto está directamente afectado por las condiciones de procesamiento. Las condiciones de procesamiento deben ser elegidas para obtener propiedades óptimas del compuesto final. (Davidson, V. y col, 1984).

Otro parámetro a tener en cuenta es la dispersión y orientación de las fibras en la matriz termoplástica. Las propiedades de los compuestos están gobernadas por la esbeltez de las fibras, la interfase fibra-matriz y las propiedades de la matriz y las fibras (Nabi Saheb, D., Jog J., 1999).

La compatibilidad de un polímero hidrofóbico y las fibras celulósicas hidrofílicas afectan tanto a la posibilidad de mezcla como a sus propiedades mecánicas. Esta compatibilidad puede mejorarse modificando el polímero o la superficie de la fibra mediante compatibilizadores o modificadores (Bledski A. y col, 1996; Gassan, Ch. y Bledzki, A., 1999)

*Por otro lado, el comportamiento de degradación de un compuesto es muy difícil de predecir conociendo únicamente la degradación de los componentes por separado. Los distintos componentes pueden influir en forma positiva o negativa, ya que pueden darse fenómenos de co-reacción entre los componentes poliméricos y/o sus productos de reacción y el proceso puede estar afectado por la reactividad de los aditivos (Pospisil, J. y col, 1999).*

En el presente trabajo se obtuvieron y estudiaron compuestos con matriz y relleno biodegradable. La matriz utilizada fue MaterBiZ, nombre comercial de una mezcla de policaprolactona (PCL) con almidón y aditivos y el refuerzo utilizado para obtener los materiales compuestos fueron fibras cortas de sisal.

Considerando los puntos anteriormente descriptos, los objetivos del trabajo son:

- Obtener y caracterizar compuestos completamente biodegradables a partir de una matriz comercial (PCL/almidón) y fibras cortas naturales (sisal), estudiando el efecto de las variables de procesamiento sobre las fibras: tamaño y su dispersión,

relacionándolas con las propiedades mecánicas: tracción, flexión y creep, mediante el modelado de las mismas.

- Estudiar la cristalización del mismo y el efecto que produce el agregado de fibras naturales a fin de contar con un modelo que permita predecir en un trabajo futuro las condiciones óptimas de proceso,
- Estudiar el efecto de la modificación de las fibras sobre la interfase y las propiedades finales,
- Estudiar la degradación hidrolítica y en suelos de la PCL y la influencia del agregado de almidón y fibras sisal.

## Materiales

### Matriz Biodegradable (MaterBiZ)

Se pudieron identificar los componentes de la matriz (PCL/almidón): policaprolactona, almidón y aditivos (Tabla 1). Se determinaron las propiedades térmicas de la matriz termoplástica, por medio de difracción de rayos X (RX), calorimetría diferencial dinámica (DSC) y análisis dinámico mecánico (DMA) (Tabla 2).

Tabla 1. Porcentaje de cada componente en el sistema PCL/almidón

Componente	%
aditivos	14
almidón	18
PCL	68

Tabla 2. Caracterización por RX, DSC y DMA de PCL y PCL/almidón

Muestra	$\Delta H$ (J/g)	$X_c$	$T_g$ ( $^{\circ}C$ )	$T_m$ ( $^{\circ}C$ )
	PCL	(RX)		
PCL	71.7	0.53	-59	59
PCL/almidón	39.9	0.41	-51	58

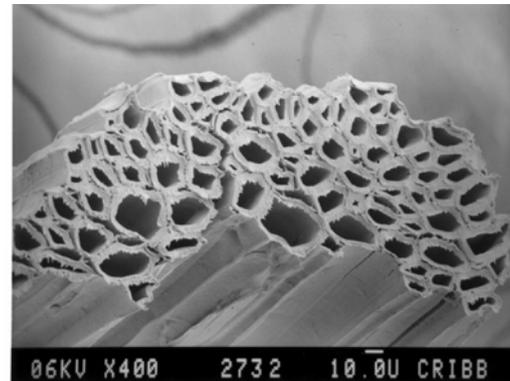
### Fibras sisal

Las fibras sisal son fibras naturales, se obtienen de la planta ágave sisalana (planta tropical). Los principales componentes de las fibras de sisal son: celulosa, lignina, hemicelulosa y pectinas. Se determinó el módulo, tensión y elongación a la rotura de las fibras de sisal, así como los valores de la longitud, diámetro y densidad. En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos. En la Figura 1 se ve un corte transversal de las fibras tomadas por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Fibras de sisal	Sin tratar
Módulo (GPa)	7.5
Resistencia (MPa)	190
Elongación %	3.2
Longitud (mm)	7.2 ± 0.6
diámetro (mm)	0.30 ± 0.05
Densidad (g/ml)	1.376

**Tabla**

3: Ensayo de tracción, longitud y diámetro de las fibras de sisal.



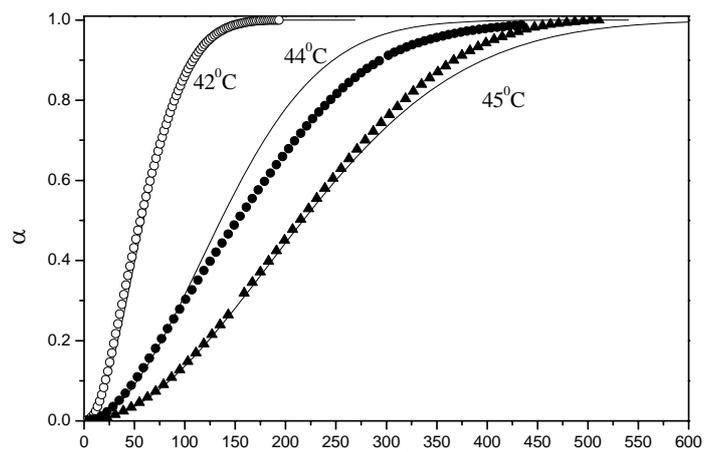
**Figura 1.** Fotografía de SEM de las fibras transversales.

## Estudio de la cristalización

Se desarrolló un modelo cinético de cristalización del sistema PCL/almidón y del compuesto con 30% en peso de fibras sisal, a partir de los resultados obtenidos por calorimetría diferencial (DSC). Se estudió la nucleación y el crecimiento de los cristales, en condiciones isotermas y no-isotermas, analizando el efecto de la fibra de sisal. Para analizar el incremento de la cristalinidad relativa (en condiciones isotérmicas) en el tiempo, se utilizó la teoría de Avrami cuya expresión es:  $\alpha = 1 - \exp(-kt^n)$ . Donde:  $\alpha$  es la fracción volumétrica de cristales referida a la cantidad máxima de cristalinidad desarrollada ( $\Delta H_t/\Delta H_\infty$ ),  $k$  es la constante cinética, que depende de la temperatura de cristalización y está relacionada con la velocidad de crecimiento y  $n$  es el exponente de Avrami, que depende de la geometría de crecimiento de los cristales y del tipo de nucleación (Wunderlich, B., 1973; Torre y col, 1995, Iannace y Nicolais, 1997).

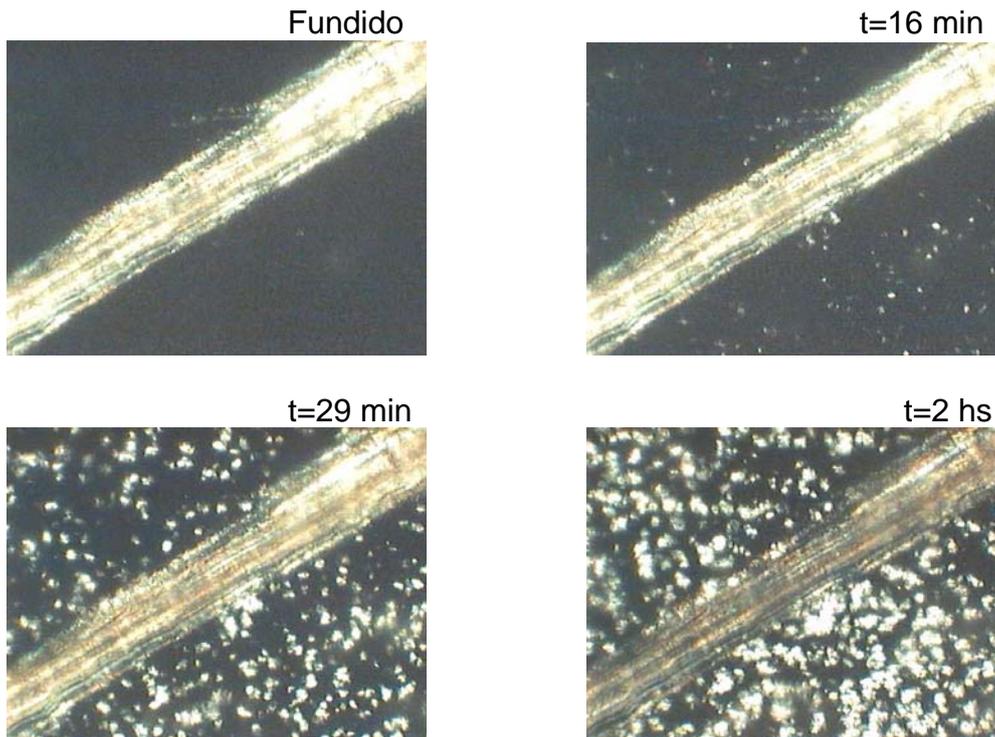
El exponente de Avrami encontrado fue de 2.0, tanto para la cristalización de PCL/almidón y como para el compuesto reforzado con fibra de sisal. Las fibras sisal no afectan el tiempo de inducción ni la velocidad de cristalización.

En la Figura 2 se muestra  $\alpha$  en función del tiempo para las diferentes temperaturas de cristalización, comparando el ajuste del modelo con los datos experimentales. Como puede verse la cristalización está fuertemente afectada por la temperatura. Cuando más se acerca la temperatura de cristalización a la de fusión, más tarda en cristalizar. Por ejemplo, el sistema PCL/almidón fundido a 110°C, cristaliza en 500 s a 45°C, mientras que tarda 150 s, a 42°C.



**Figura 2.**  $\alpha$  en función del tiempo de cristalización, a las  $T_c$  indicadas, para PCL/Almidón  
En puntos: datos exp.. En línea llena el modelo.

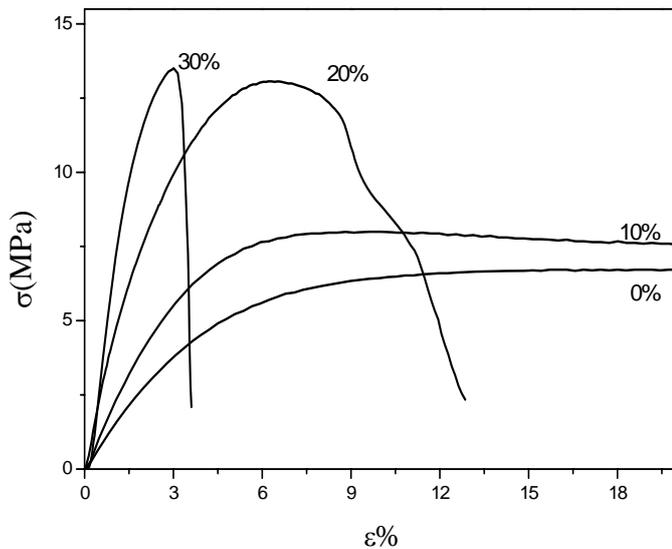
La Figura 3 muestra la cristalización isotérmica a 42°C, seguida por microscopía óptica con polarizadores, a diferentes tiempos de cristalización. En la foto de la Figura 3, se puede observar el material fundido, que al no presentar birrefringencia se ve oscuro por los polarizadores. A los 16 minutos a 42°C ya empiezan a aparecer los núcleos en el seno del material. Estos núcleos crecen en número a medida que pasa el tiempo de exposición a la temperatura de cristalización fija. En estas fotografías se ve que la cristalización no comienza en la fibra, sino en el seno del material. Esto confirma que la fibra no afecta la cristalización.



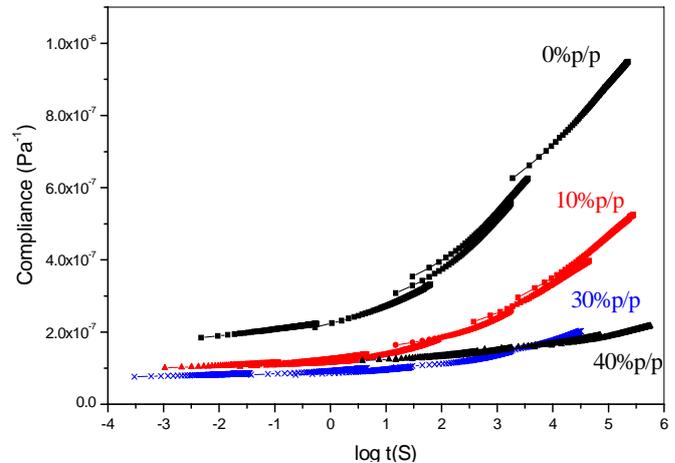
**Figura 3.** Seguimiento de la cristalización de PCL/almidón con una fibra sisal por medio de microscopía óptica con polarizadores (x 200).

### Propiedades de los materiales compuestos

Se obtuvieron por extrusión y calandrado, compuestos biodegradables formados por PCL/almidón y distinto porcentaje en peso de fibras cortas lavadas y mercerizadas. Se estudiaron las propiedades del material compuesto obtenidos, por medio de tracción uniaxial. (Figura 4). El módulo elástico, la tensión y la resistencia la creep aumentan con el contenido de las fibras, lo que indica que las fibras actúan de refuerzo. Al agregarle fibras de sisal a la matriz, el módulo aumenta y cambia el aspecto del diagrama tensión-deformación, donde la fractura ocurre a un valor mucho menor de deformación y un valor mayor de tensión. Este comportamiento es debido a que las fibras, que no son capaces de deformar, evitan la formación de cuello.



**Figura 4.** Curva tensión deformación para los compuestos de PCL/almidón con distintos porcentajes de sisal.



**Figura 5.** Curva maestra de compliance a la temperatura de referencia. (T= 28°C).

Se analizaron las teorías existentes para la predicción del comportamiento mecánico en compuestos con fibras cortas. Se utilizaron modelos sencillos y se contrastaron los ajustes con las propiedades medidas experimentalmente (modelo de Halpin-Tsai modificado y el modelo de Browyer-Bader).

Los ensayos de creep son indicativos de la estabilidad dimensional de un material. El creep es el aumento de la deformación de un material sometido a un esfuerzo constante, a través del tiempo, medidos a una temperatura constante. El comportamiento de creep es representado por la “compliance”  $J(t)$ , definida por:  $J(t) = \frac{\epsilon}{\sigma}$ , donde  $\sigma$  es la

tensión constante aplicada y  $\epsilon$  es la deformación en el tiempo. En la Figura 5 se muestran las curvas maestras de la compliance a la temperatura de referencia indicada. Puede observarse que un aumento en el porcentaje de fibras mejora la resistencia al creep, excepto para los compuestos con 40% en peso de fibras, probablemente por la menor cristalinidad que tiene esta muestra, inducido por las altas tensiones de corte que soportó la muestra al ser procesada y que produjo extracción de la lignina a la matriz y por aglomeración de las fibras.

### Efecto de las condiciones de procesamiento

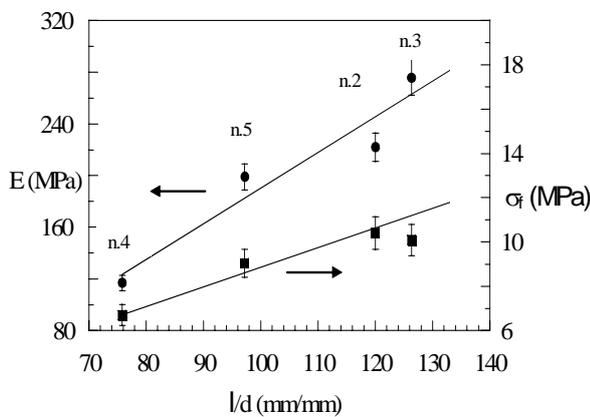
Se estudió el efecto de las condiciones de procesamiento sobre la distribución estadística del tamaño de fibra del sisal después de mezclar las fibras con la matriz biodegradable. Se analizó la fragmentación y disgregación de las fibras correlacionando la reducción de tamaño de fibra con el tiempo, temperatura y velocidad de rotación al mezclar (Tabla 4). Del estudio del efecto de las revoluciones por minuto, el tiempo y la temperatura en una mezcladora tipo Haake sobre la fragmentación de las fibras se encontró que: a) la longitud y diámetro de las fibras iniciales disminuye durante el mezclado y este efecto está en relación con los mayores esfuerzos de cortes

desarrollados al mezclar, b) al aumentar la velocidad de rotación del tornillo y/o reducir la temperatura de mezclado las fibras presentan menores dimensiones pero mayores valores de  $l/d$ .

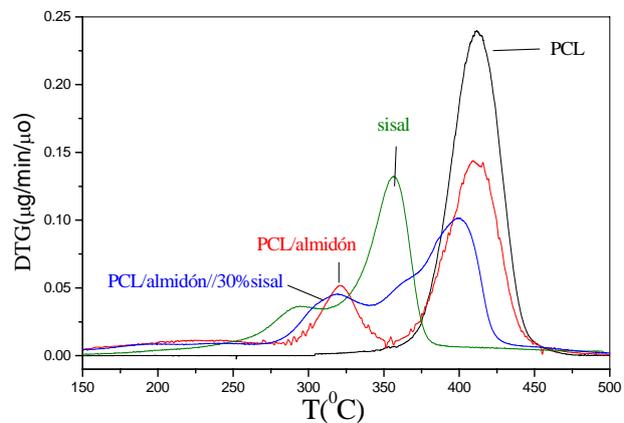
**Tabla 4.** Condiciones de procesamiento de los compuestos y esbeltez de las fibras.

Muestra n.	Fibras sisal	T (°C)	Veloc de rot (rpm)	tiempo (min)	l/d
1	-----	120	60	2	-----
2	20 % p/p	120	110	6	120
3	20 % p/p	140	110	6	126
4	20 % p/p	120	60	6	76
5	20 % p/p	120	110	2	97

Desde el punto de vista mecánico, el aumento en la relación  $l/d$  aumenta el área de la superficie específica disponible para transferir tensiones de la matriz a las fibras, lo que resulta en un mayor módulo (Figura 6). También la respuesta al creep mejora con el aumento de  $l/d$ .



**Figura 6.** Módulo y tensión de fluencia de los compuestos en función de la esbeltez de las fibras.



**Figura 7:** Derivada de la masa residual en función de la temperatura ( $v=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )

### Degradación térmica de PCL/almidón y los compuestos con fibras sisal

A partir de las medidas de pérdida de masa obtenidas por termogravimetría (TGA), se estudió la estabilidad térmica del sistema PCL/almidón y los compuestos con fibras de sisal. De los estudios de TGA, se concluye que: a) la PCL es la más estable térmicamente, b) que el agregado de almidón, aditivos y fibras disminuye levemente la temperatura de degradación térmica de la PCL, c) las fibras sisal son las menos estables térmicamente, sin embargo en el compuesto obtenido por extrusión se produce una interacción positiva con el material comercial que hace que degraden a mayor temperatura. Por lo que se demuestra que existe o extracción de la lignina de las fibras y

mayor cristalinidad, o un efecto de puentes de hidrógeno con el almidón. Se aplicó un modelo cinético global a fin de determinar la energía de activación de la degradación de la PCL y se obtuvo que la energía de activación disminuye con el agregado de almidón y fibras. En la Figura 7 se muestran las derivadas de la masa residual para las distintas muestras en función de la temperatura.

### Tratamiento químico de las fibras

Se estudió el efecto del tratamiento químico de las fibras (mercerización y acetilación) sobre las propiedades y morfología de las mismas, la procesabilidad de los compuestos y el comportamiento a la tracción y flexión de los compuestos. Del estudio del efecto del lavado, mercerización y acetilación de las fibras, se observó que los tratamientos realizados no sólo modifican la composición química, sino que modifican las dimensiones (longitud, diámetro y esbeltez) y las propiedades mecánicas de las fibras. En cuanto al módulo de las fibras individuales, se observó que la mercerización aumenta el módulo de las fibras y que la acetilación produce una disminución del módulo. Ambos tratamientos producen disminución de la longitud y diámetro de las fibras.

Se observa un aumento en la elongación de los compuestos con fibras tratadas químicamente (Figura 8 y Tabla 5). El tratamiento de mercerización provoca una mayor exposición de  $\text{OH}^-$  y produce una disminución de las propiedades mecánicas (en tracción y flexión en cuatro puntos), posiblemente debido a la menor compatibilidad con la matriz. En cuanto a la acetilación, a pesar de tener mejor compatibilidad con la matriz, las fibras poseen bajo módulo y este efecto es más pronunciado. Las fibras de sisal acetiladas muestran una ventaja decisiva durante el procesamiento para obtener el compuesto, ya que se incorporan más fácilmente en la matriz. El compuesto con fibras sisal mercerizadas da menor deformación y consecuentemente, mejor resistencia al creep. El tratamiento alcalino de las fibras mejora el comportamiento al creep.

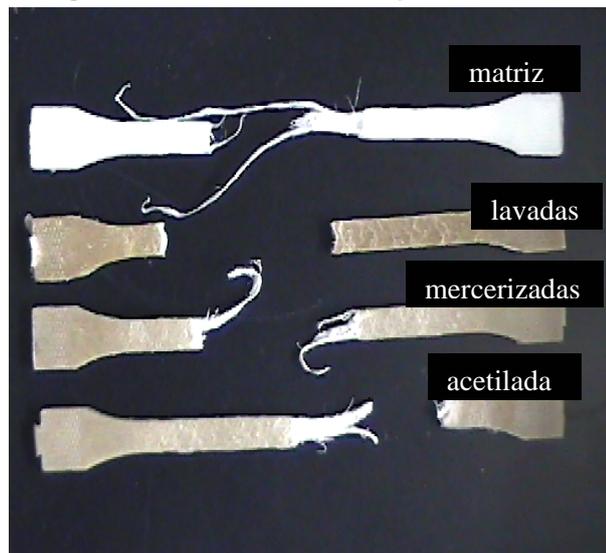


Figura 8. Probetas ensayadas en tracción: PCL/almidón y compuestos con 20% en peso de fibras.

**Tabla 5.** Módulo elástico, tensión de fluencia y deformación a la fractura de la matriz (PCL/almidón) y los materiales compuestos reforzados con 20% en peso de fibras tratadas como se indica.

Muestra	E (MPa)	$\sigma_f$ (MPa)	$\varepsilon$ (%)
PCL/almidón	123 ± 6	9.81 ± 0.06	89.1 ± 20.1
Lavadas	373 ± 26	16.7 ± 0.7	10.1 ± 0.5
Acetiladas	166 ± 5	12.2 ± 0.1	69.2 ± 5.1
Mercerizada	219 ± 6.4	14.2 ± 0.1	24.2 ± 1.5

### Degradación hidrolítica abiótica y biodegradación de PCL/almidón y compuestos con fibras sisal

Se estudió la degradación del sistema PCL/almidón y los compuestos con fibras sisal en distintas condiciones.

Las muestras de PCL/almidón y los compuestos con 15% en peso de fibras fueron degradados en agua con azida (en ausencia de microorganismos). Al estudiar la degradación hidrolítica se encontró que: a) la PCL que está en las distintas muestras no degradó hidrolíticamente en el tiempo de ensayo estudiado, b) la absorción de agua es mayor para los compuestos que para el sistema PCL/almidón. Sin embargo no hay diferencias significativas entre 5 y 15 % en peso de fibras sisal debido a las diferencias morfológicas al aumentar el contenido de fibras, c) los cambios de la pérdida de masa se deben mayormente a la pérdida de los aditivos que contiene la mezcla PCL/almidón comercial. La ruptura del enlace éster por hidrólisis no-enzimática muestra que el termoplástico PCL/almidón es estable a temperatura ambiente.

Se ha realizado el estudio de la biodegradación de PCL/almidón y PCL/almidón-15% en peso fibras sisal en dos suelos: Balcarce y Pinocha. En tierra la pérdida de masa total es levemente mayor para el compuesto, mostrando que la velocidad de degradación es mayor para el material compuesto, debido a la presencia de fibras, ya que estas actúan como soporte para el ataque de los microorganismos. Además los canales que se forman al ser eliminados los aditivos, favorecen la entrada de agua y la hidrólisis del almidón, que es el componente más bio-susceptible.

Las muestras degradadas en tierra (biodegradación) muestran una cinética de degradación más rápida que en medio líquido (degradación hidrolítica abiótica), debido a la acción sinérgica de bacterias y hongos.

### Conclusiones

Se ha caracterizado el sistema a estudiar verificando que es una mezcla de PCL, almidón y aditivos; obteniéndose una aproximación de la composición de la matriz, que por ser comercial, no se conoce con exactitud su formulación.

De los estudios de cristalización, se concluyó que la cristalización está fuertemente afectada por la temperatura. A partir de los estudios de cristalización isotérmica se obtuvo



que la nucleación está activada térmicamente y que los cristales crecen en dos dimensiones. La energía de activación de nucleación es mayor que la energía del crecimiento cristalino. No se observan diferencias significativas al agregar fibras.

Del estudio de las propiedades mecánicas se concluye que el módulo elástico aumenta con el contenido de fibras, al igual que la tensión. Esto indica que las fibras actúan como material de refuerzo. Del estudio del efecto de las revoluciones por minuto, el tiempo y la temperatura en una mezcladora (Haake) sobre la fragmentación de las fibras se encontró que aumentar la velocidad de rotación del tornillo y/o aumentar el tiempo de residencia y/o reducir la temperatura de mezclado las fibras presentan menores dimensiones pero mayores valores de  $l/d$ . Desde el punto de vista mecánico, el aumento en la relación  $l/d$  aumenta el área de la superficie específica disponible para transferir tensiones de la matriz a las fibras, lo que resulta en un mayor módulo. La respuesta al creep mejora con el aumento de  $l/d$ .

Del estudio de creep, los resultados muestran que un aumento en el porcentaje de fibras mejora la resistencia al creep. El tratamiento alcalino de las fibras mejora el comportamiento al creep.

De los estudios de termogravimetría, se concluye que: a) la PCL es la más estable térmicamente, b) que el agregado de almidón, aditivos y fibras disminuye levemente la temperatura de degradación térmica de la PCL, c) las fibras sisal son las menos estables térmicamente. Se aplicó un modelo cinético global a fin de determinar la energía de activación de la degradación de la PCL y se obtuvo que la energía de activación disminuya con el agregado de almidón y fibras.

Del estudio del efecto del lavado, mercerización y acetilación de las fibras, se observó que los tratamientos realizados modifican la composición química, las dimensiones (longitud, diámetro y esbeltez) y las propiedades mecánicas. En cuanto al módulo de las fibras individuales, se observó que la mercerización aumenta el módulo de las fibras y que la acetilación produce una disminución del módulo. Se observa un aumento en la elongación de los compuestos con fibras tratadas químicamente.

Del estudio de la degradación hidrolítica y en suelos de los materiales con y sin fibras, se encontró que en la degradación hidrolítica (abiótica), a) la PCL no degradó hidrolíticamente en el tiempo de ensayo estudiado, b) la absorción de agua es mayor para los compuestos que para el sistema PCL/almidón. Sin embargo no hay diferencias significativas entre 5 y 15 % en peso de fibras sisal debido a las diferencias morfológicas al aumentar el contenido de fibras, c) los cambios de la pérdida de masa se deben mayormente a la pérdida de los aditivos que contiene la mezcla PCL/almidón comercial. En los estudios de biodegradación de PCL/almidón y PCL/almidón-15% en peso de fibras sisal, la pérdida de masa total es levemente mayor para el compuesto, mostrando que la velocidad de degradación es mayor por la presencia de fibras. Las muestras degradadas en tierra (biodegradación) muestran una cinética de degradación más rápida que en medio líquido (degradación hidrolítica abiótica), debido a la acción sinérgica de bacterias y hongos.

## Referencias

1. Bledski A., Reihmane S. and Gassan J., "Journal of Applied Polymer Sciens", Vol 59,1329, (1996).
2. Josheph, K., Siby Varghese, Kalaprasad G., Sabu Thomas, Prasannakumari L., Koshy P., Pavitharan C., "Eur. Polymer", vol 32, n° 10, pp 1243-1250, (1996).
3. Nabi Saheb, D., Jog J.; "Advances in Polymer Technology", vol 18, n°4, 351-363 (1999).



4. Davidson, V., Paton, D., Diosady, L. y Rubin, L.; "Journal of Food Science", vol 49, 1154-1157, (1984).
5. Gassan, Ch. y Bledzki, A., "Journal of Applied Polymer Science", vol 71, 623-629 (1999)
6. Pospisil, J., Horak, Z., Krulis, Z., nespurek, S. y Kurod, S.; " Polymer Degradatio and Stability", 65, 405-414 (1999).
7. Wunderlich, B. En "The basic of thermal Analysis" Cap 2 . Pág 245-255.(1973).
8. Torre, L., Maffezzoli A., and Kenny J., "Thermochimica Acta", 227, 83-95, (1993).
9. Iannace, S. y Nicolais L. "Journal of Applied Polymer Science", Vol 64, 911-919, (1997).