

EFFECTO DE LA DEGRADACIÓN POR INMERSIÓN EN ACIDO NÍTRICO SOBRE LAS PROPIEDADES DE UN POLIÉSTER REFORZADO CON FIBRAS DE VIDRIO

(Effect of the acid degradation on the properties of polyester reinforced with glass fibers)

Luis Ángel Lara González

Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Grupo de Investigación GEAM,
luisangel.lara@uptc.edu.co, geam@yahoo.com

(Recibido 9 de septiembre de 2009 y aceptado 3 de marzo de 2010)

<p>Resumen: El presente artículo se centra en evaluar el efecto de la degradación de un medio ácido en las propiedades mecánicas y térmicas, y en la integridad estructural de un poliéster reforzado con fibras de vidrio, en dos tipos diferentes de orientación: Mat, en tejidos tafetán, y Multiaxial, después del proceso de inmersión en ácido nítrico al 5% en volumen.</p>	<p>Abstract: The current article focuses on evaluating the effect of the half acid degradation in the mechanical and other properties and in the structural integrity of a polyester fiber-reinforced glass in two different orientation types: Mat, in taffeta and multiaxial fabrics, after the immersion process in nitric acid to 5 % of volume.</p>
<p>Palabras clave: resina, test de materiales, plásticos, tecnología de materiales, efectos químicos.</p>	<p>Key words: resin, test materials, plastics, materials technology, chemical effects.</p>

1. INTRODUCCIÓN

En la última década, los materiales compuestos, en especial los reforzados con fibras, han tenido un amplio crecimiento no solo en uso, sino en aplicaciones industriales, desplazando eventualmente a materiales tradicionales como el acero, el aluminio, las maderas y algunos cerámicos. Según el estudio (SESSI) del Ministerio de Economía de Francia, para el año 2008, el mercado mundial de materiales compuestos ha alcanzado una producción significativa cercana a los 10 millones de toneladas para compuestos de gran difusión, notándose que los composites a base de resinas termoplásticas proyectan un crecimiento del 9%, frente al de resinas termoestables, con un 3%. Las aplicaciones más usuales para este tipo de materiales se presentan en la industria aeronáutica, automotriz y de construcción civil, con porcentajes de utilización del 33%, 22% y 17%, respectivamente. El uso de materiales compuestos en lugar de los materiales tradicionales se debe, en gran medida, a las propiedades que estos manifiestan en servicio.

Es importante tener en cuenta que muchos de estos materiales prestan servicio a la intemperie, quedando expuestos a fenómenos ambientales, por ejemplo el de la lluvia ácida, que presenta concentraciones de ácido nítrico y ácido sulfúrico en su composición. Otros estarán sometidos a condiciones rigurosas de uso a nivel industrial, siendo el caso de la industria química, de explosivos y/o de fertilizantes, entre otras, haciendo parte de estructuras para el almacenamiento de ácidos o de derivados de compuestos altamente corrosivos, lo que

puede estar afectando sus propiedades y limitando su tiempo de vida útil.

Muchas de las investigaciones realizadas a este tipo de composites se han dedicado a evaluar los efectos de ambientes alcalinos y bases (Segovia et al., 2000) y el efecto de las mismas sobre las propiedades del material. Otros han encontrado interesante comparar y clasificar las resinas de poliéster y los diferentes efectos que sobre ellas prestan los medios de degradación químicos (Aparicio, et al., 2007); sin embargo, ningún estudio se ha dedicado por completo a verificar el efecto que tiene un medio acuoso ácido sobre las propiedades mecánicas y estructurales de este tipo de materiales y lo que sucede con las fibras hacia el interior del mismo, sus efectos en las propiedades mecánicas y térmicas y en la integridad físico estructural, hablando específicamente de la interface refuerzo matriz y la disposición de las fibras dentro de la misma.

En el presente artículo se dan a conocer los resultados obtenidos al realizar pruebas mecánicas y térmicas a un material de tipo poliéster – fibra de vidrio fabricado por el método *Hand Lay Up*, reforzado en orientaciones Mat Tafetán y Mat Multiaxial, después de un proceso de inmersión en ácido nítrico, en solución acuosa al 5% en volumen, a diferentes intervalos de tiempo, medidos entre las 720, 1440 y 2160 horas.

Los métodos utilizados condujeron a determinar un modelo de degradación para este tipo de materiales, verificándose que los mismos responden sensiblemente al ataque de ácidos, con una severa disminución en sus propiedades.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento inició con la fabricación de un material compuesto a base de resina poliéster, suministrada por BASF, del tipo PALATAL® -P4, con base en ácido ftálico y glicoles, disuelta en estireno al 15% y pre acelerada con cobalto de 1,21 gr/cm³, que fue llevada a punto de gelificación, mediante el uso de un catalizador de peróxido de metiletil cetona (MEKP), reforzado con fibras de vidrio, dispuestas en telas de tipo Mat, en orientaciones tafetán y multiaxial, suministradas por SAINT GOBAIN; la primera, del tipo TRB-600, de mechas continuas de hilos de tipo E, con una construcción bidireccional de masa superficial de 600 g/cm² y, la segunda, del tipo U-750, de fibras continuas 25/50/8% y humedad <0,15%, con una densidad superficial de 750 g/m².

Posteriormente, se dispuso de una capa de resina sobre un molde de vidrio de 40 x 40 x 0,5 cm, previamente humedecido con un agente de desmolde. Las posteriores capas de resina se aplicaron con un rodillo metálico, para disminuir la cantidad de burbujas presentes por el efecto catalítico, adicionando capas de Mat de fibra de vidrio, intercaladas con una relación de 3:1, para el caso de poliéster – tafetán, y de 4:1, para el caso de poliéster – multiaxial. La polimerización del material se realizó a temperatura ambiente, con un tiempo de curado de 24 horas.

De los laminados, se obtuvieron probetas de tipo M1, para realizar los ensayos de tracción y flexión, por medio de corte con sierra sin fin, mecanizadas con disco diamantado, según la Norma Técnica Colombiana (NTC) 595 y la norma ASTM D638-38:2003.

Las probetas mecanizadas se sometieron a inmersión en HNO₃ al 5% en volumen. Como estándar de comparación, se separaron 20 probetas, que no sufrieron ningún proceso de degradación, con el fin de caracterizar el material fabricado. Las probetas se extrajeron del medio ácido (HNO₃) a intervalos de 30 (720 horas), 60 (1440 horas) y 90 días (2160 horas) respectivamente, sometiéndose a un proceso de secado al medio ambiente en un período de 24 horas.

Inicialmente, se realizaron los ensayos de flexión a 3 puntos, según la NTC 3201 y la norma ASTM D790 y, posteriormente, los ensayos de tracción, según la NTC 595 y la norma ASTM D638-38:2003. Para la realización de los ensayos, se utilizó una máquina universal de ensayos Shimadzu, equipada con un extensómetro SG de 50 mm, con una célula de carga de 500KN.

Posterior a los ensayos de tracción, se procedió a evaluar la integridad estructural y los efectos de la degradación sobre la interface fibra/matriz, mediante microscopia óptica de barrido MEB. Inicialmente, se seleccionaron cuatro especímenes, al azar, fallados a tracción para cada uno de los tiempos de estudio, y se recubrieron con grafito, con el fin de garantizar su conductividad. Los ensayos MEB se realizaron con un microscopio electrónico de barrido LEO 430 a 10 KeV. Todos los ensayos se realizaron a una temperatura de 20± 2°C y 71±2% de humedad relativa.

Conjuntamente con la realización de las pruebas mecánicas, se realizaron las pruebas térmicas, específicamente las de termogravimetría, a cuatro muestras seleccionadas al azar, para cada uno de los tiempos de inmersión y para una muestra de referencia sin ataque por el medio ácido. El equipo utilizado fue un analizador termogravimétrico TGA 2950, basando el ensayo en la norma ASTM E1-131, bajo las siguientes condiciones de ensayo (ver tabla 1).

Tabla 1. Condiciones experimentales análisis por TGA.

Condiciones de operación	Valor
Temperatura inicial °C	50
Velocidad de calentamiento (°C/min)	50
Módulo de alta resolución	3
Temperatura final	900
Atmósfera utilizada de 50°C a 550°C	Nitrógeno
Caudal de nitrógeno (ml/min)	100
Atmósfera utilizada 550°C a 950°C	Oxígeno
Caudal de oxígeno (ml/min)	100

3. RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos a partir de los ensayos de tracción y flexión, la caracterización realizada por medio de microscopia electrónica de barrido MEB y la evaluación del comportamiento térmico del material compuesto. Con base en estos resultados, se establecieron las relaciones entre el medio de degradación y su incidencia en las propiedades mecánicas y la integridad estructural del material evaluado.

3.1 Comportamiento mecánico

En primera instancia, se obtuvieron los módulos de tracción en las probetas reforzadas con Mat-tafetán y Mat-multiaxial, antes y después del ataque por el medio ácido. Los ensayos de flexión se realizaron para cinco probetas normalizadas de tipo M1, por cada tiempo de exposición, tomándose los valores medios de cada propiedad.

La velocidad de ensayo se determinó a partir de las dimensiones originales de la probeta, mediante la siguiente ecuación:

$$R = ZL^2 / 6d \quad (1)$$

La resistencia a la máxima a la tracción, para una viga apoyada en dos puntos y para un material elástico homogéneo, se calcula encontrando el esfuerzo máximo en las fibras, mediante el uso de la ecuación 2.

$$S = 3PL/2bd^2 \quad (2)$$

La tabla 2 resume la evolución de los módulos de elasticidad, frente a la resistencia máxima a la tracción para el material evaluado.

Tabla 2. Evolución de los módulos de flexión contra resistencia máxima, a la flexión a diferentes intervalos de tiempo.

Tiempo (h)	Multiaxial		Tafetán	
	Módulo EH (Mpa)	RT (Mpa)	Módulo EH (Mpa)	RT (Mpa)
0	5142,309525	131,527004	6334,108251	145,8515625
720	4736,722052	78,8789063	6125,653957	157,3860398
1440	2599,389133	60,5541457	5729,57731	137,6666109
2160	1723,685829	53,578125	4634,542128	125,456543

Como se puede apreciar, los módulos de elasticidad a flexión *EH* para ambos tipos de refuerzo decrecen con respecto al tiempo de inmersión en el medio de ataque HNO_3 , sucediendo lo mismo para la resistencia a la tracción. Es evidente que el refuerzo Mat-tafetán presenta módulos de elasticidad más altos que el multiaxial. Sin embargo, el decrecimiento de esta propiedad y de la resistencia se manifiestan de manera más intensiva para este tejido.

Se verifica que las propiedades del poliéster insaturado, reforzado con fibras de vidrio (PRFV), superan en todos los casos al poliéster sin refuerzo (resina en estado de suministro), obteniéndose incrementos, en los módulos y en las resistencias, superiores al 100% para el tiempo cero. Sin embargo, se hace evidente que en el poliéster reforzado con tejido Mat-multiaxial las propiedades decrecen alarmantemente, con respecto al poliéster en suministro, por efecto de la inmersión en ácido nítrico, ya que estas se reducen en un 40% para el módulo elástico y en un 45% para la resistencia a la flexión, después de 1440 horas de inmersión, y en un 60% y 50%, respectivamente, después de las 2000 horas.

Si se hace la misma comparación para el poliéster reforzado con Mat-tafetán, se puede verificar que las propiedades no sufren alteraciones significativas en el módulo de flexión ni la resistencia, puesto que, después de las 2000 horas de inmersión, estas presentan resultados superiores al estado de la resina sin refuerzo en valores de suministro.

Por lo anterior, se puede concluir que existe mayor sinergia entre el poliéster insaturado y el refuerzo de tipo Mat-tafetán, ya que presenta mejor comportamiento mecánico con respecto a las propiedades a flexión.

En las figuras 1 y 2, se puede apreciar que las propiedades mecánicas evaluadas a flexión decrecen de manera más crítica, por efecto de la degradación, para el refuerzo multiaxial

que para el de tipo tafetán. Dicha degradación se hace más intensiva en las primeras horas de ataque, mostrando un decrecimiento menos intensivo en los otros intervalos de tiempo. Es importante destacar que esta degradación se deriva de los efectos de la hidrólisis producida al romperse los enlaces de tipo Ester [RCOOR] en el polímero, por lo que la degradación tiende a reducir su efecto sobre las propiedades mecánicas del material, al haber debilitado la integridad estructural del mismo.

Después de determinar las variaciones en los módulos de flexión, se procedió a evaluar el efecto del medio de ataque ácido sobre las propiedades mecánicas del poliéster reforzado sometido al ensayo de tracción.

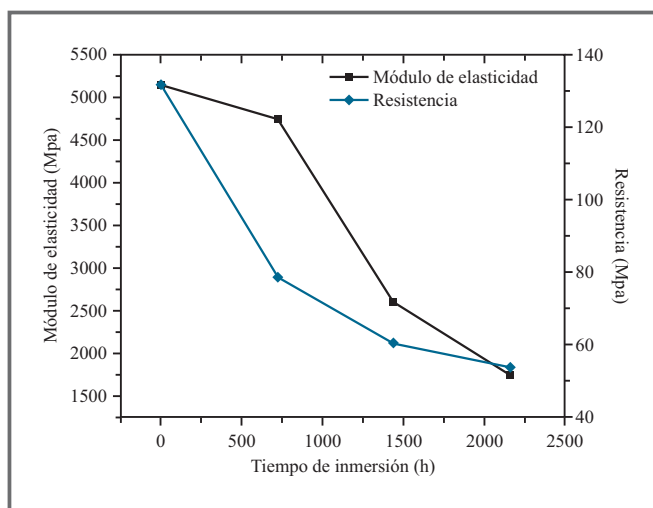


Figura 1. Evolución de los módulos de elasticidad y de la resistencia a la flexión para poliéster reforzado con tejidos Mat-multiaxial.

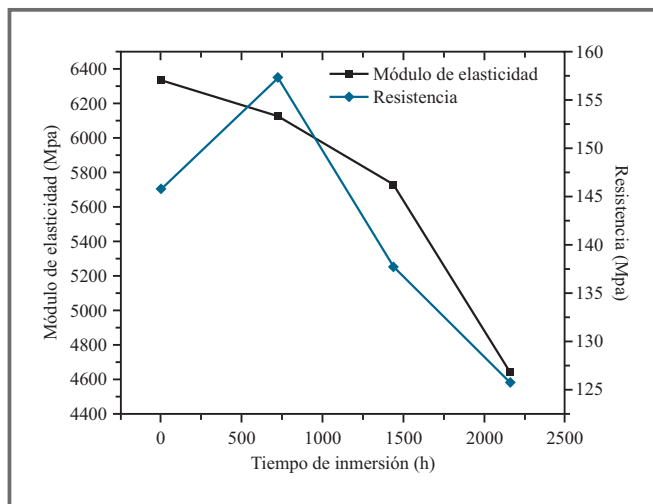


Figura 2. Evolución de los módulos de elasticidad y de la resistencia a la flexión para poliéster reforzado con tejidos Mat-tafetán a diferentes intervalos de inmersión en HNO_3 .

Los ensayos se realizaron para cinco probetas, para cada uno de los tiempos de evaluación; los especímenes se ubicaron en la máquina universal de ensayos, obteniéndose los datos de extensión mediante el uso de un extensómetro SG de 50 mm de longitud calibrada. Los ensayos se realizaron utilizando una velocidad de 3,75 mm/min según la norma ASTM D638:2003.

La tabla 3 resume la evolución de las propiedades mecánicas del poliéster reforzado con fibras de vidrio. El módulo de Young se calculó después de realizar una calibración en las curvas carga-deformación, con el objeto de reducir los errores derivados del acomodamiento de la probeta al inicio del proceso de carga (figuras 3 y 4).

Tabla 3. Evolución de los módulos de tracción contra resistencia máxima a la tracción, a diferentes intervalos de tiempo.

Tiempo (h)	Multiaxial		Tafetán	
	Módulo (Young) (Mpa)	RT (Mpa)	Módulo EH (Young) (Mpa)	RT (Mpa)
0	4401,508011	61,06055625	7759,63364	133,7168
720	3966,345213	54,0351625	6969,771269	115,181675
1440	3249,772744	43,009775	6507,313975	115,888656
2160	3089,505527	40,71875625	6198,70548	98,00000

El poliéster reforzado con tejido Mat-tafetán registró módulos de elasticidad superiores al 100%, con respecto a la resina en estado de suministro, y esta propiedad se redujo solamente en un 20% después de las 2160 horas de ataque en el medio ácido, con respecto al tiempo cero. Se logró una resistencia a la tracción del material reforzado superior al 80%, con base en la resina de referencia, y esta propiedad sólo se redujo en un 27% después del ataque, siendo superior a los valores de referencia.

Para el material reforzado con Mat-multiaxial se observa que los valores de las propiedades mecánicas son mucho menores que los del material de referencia después de la inmersión en el medio ácido, reduciéndose el módulo de Young en un 29%. Sin embargo, la resistencia a la tracción presenta valores críticos frente a la resina de referencia sin refuerzo, ya que esta propiedad se reduce en un 43%

3.2 Análisis micro estructural

Al realizar un análisis por medio de MEB, se puede apreciar que el acoplamiento y la adherencia que realiza la matriz sobre las fibras de vidrio en el material compuesto antes de la inmersión (Tiempo 0) (figura 5) es mucho mayor que el acoplamiento al transcurrir un período de inmersión de 2160 horas (90 días) (figura 6). De allí que se pueda justificar que el efecto de la degradación por inmersión en el medio ácido afecta y reduce directamente las propiedades mecánicas manifestadas por el material, ya que después de transcurrida la

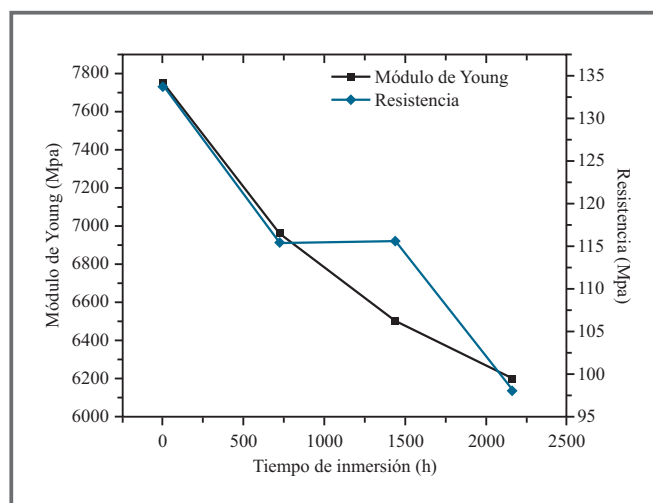


Figura 3. Evolución de los módulos de elasticidad y de la resistencia a la tracción en el ensayo de tracción para poliéster reforzado con tejidos Mat-tafetán, a diferentes intervalos de inmersión en HNO₃.

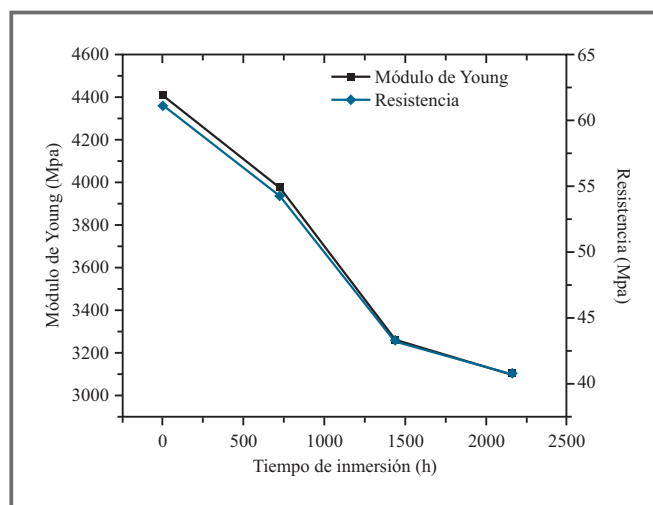


Figura 4. Evolución de los módulos de elasticidad y de la resistencia a la tracción en el ensayo de tracción para poliéster reforzado con tejidos Mat-multiaxial, a diferentes intervalos de inmersión en HNO₃.

exposición prolongada en HNO₃, el polímero sufre un proceso de hidrólisis, desprendiéndose de las fibras y dejando toda la carga al agente de refuerzo, debido a la lixiviación en las mismas.

El ataque producido por el medio ácido HNO₃, no sólo se centra en la hidrólisis de la resina, sino en el agresivo ataque al agente de acoplamiento y posterior lixiviación del mismo en las fibras de vidrio, tal como se muestra en las siguientes microfotografías (figuras 7 y 8), donde se observa la uniformidad superficial de las mismas.

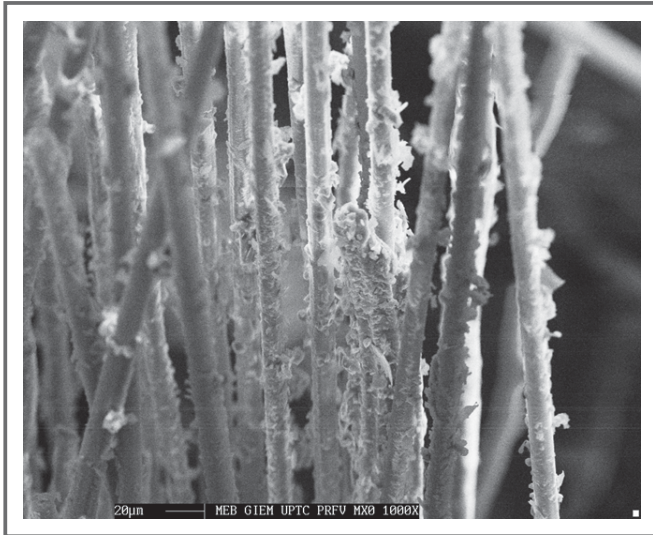


Figura 5. Estado de las fibras en el refuerzo, sin ataque por el medio ácido HNO_3

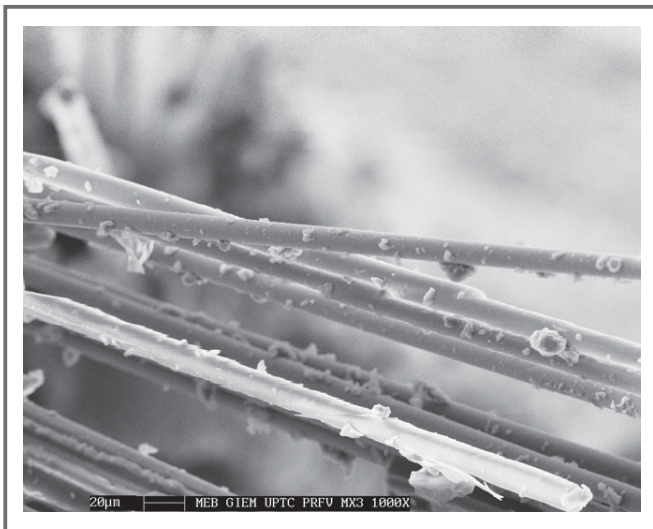


Figura 6. Estado de las fibras en el refuerzo, después de 2160 horas de ataque por el medio ácido HNO_3

En la figura 7 se puede apreciar que el poliéster recubre totalmente las fibras, y llena plenamente los espacios entre el refuerzo, a la vez que la matriz no presenta imperfecciones superficiales ni poros.

En la figura 8 se puede apreciar la total degradación de la matriz y la aparición de porosidades y defectos superficiales, por lo que el efecto derivado del ataque del ácido es la lixiviación de las fibras, mostrando un polímero totalmente disperso y sin agarre, suficiente para soportar los cargas mecánicas de los ensayos realizados. Se puede apreciar, además, que las fibras de vidrio después del ataque químico aparecen altamente desordenadas, debido a que el agente de acoplamiento desapareció de su superficie.

En todos los casos, se puede comprobar que las propiedades mecánicas se reducen significativamente, ya que no existe una sinergia entre la matriz y el refuerzo, puesto que al realizar las pruebas mecánicas, después de las 2160 horas, el polímero se desprende totalmente de las fibras, dejando toda la carga al agente de refuerzo.

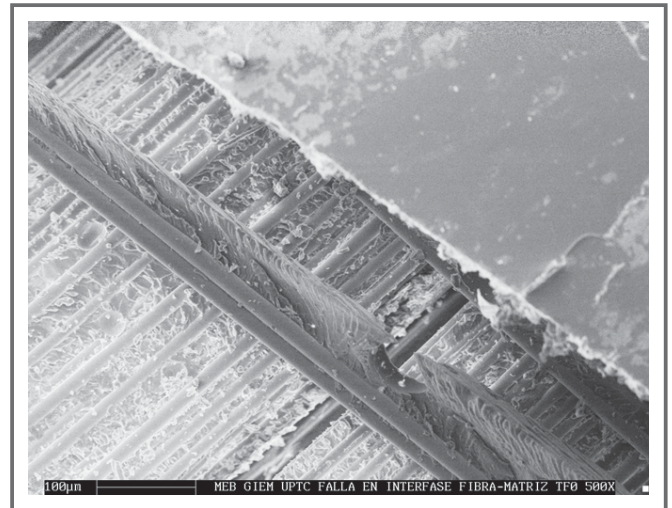


Figura 7. Estado de la interface fibra/matriz antes de la inmersión en HNO_3

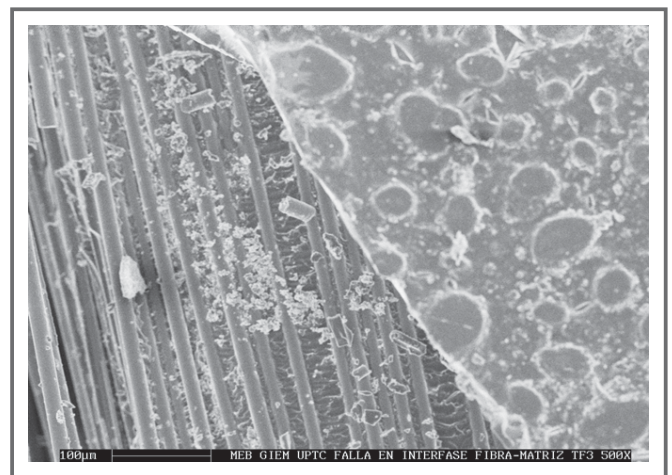


Figura 8. Estado de la interface fibra/matriz después de 2160 horas de inmersión en HNO_3

3.3 Comportamiento térmico

Con el fin de verificar el comportamiento térmico del material compuesto del tipo resina de poliéster, reforzado con fibras de vidrio, se realizaron análisis termogravimétricos TGA, con el fin de establecer las temperaturas en servicio del material, antes y después del ataque por el medio ácido.

En todos los casos, es decir para cada una de las muestras sometidas al análisis, antes y después del ataque químico, a 720, 1440 y 2160 horas, se verificó una seria disminución en la masa de la muestra, frente al material de referencia. Dicho efecto se justifica, ya que el ácido nítrico reacciona mediante un proceso de hidrólisis, rompiendo los enlaces de tipo Ester [RCOOR] (ver figura 9), dejando la superficie del material y el agente de refuerzo sin resina suficiente para soportar las cargas mecánicas en servicio, ya que se presentan porosidades y defectos superficiales que indican una seria pérdida de material orgánico en el polímero, hecho que se corrobora al verificar cada uno de los siguientes termogramas, en los que las cenizas producidas después del proceso de calentamiento contienen bajos porcentajes del mismo.

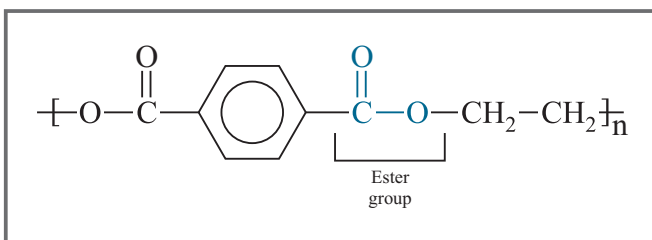


Figura 9. Estructura del poliéster insaturado con el grupo funcional éster, que se pierde después del proceso de hidrólisis.

La figura 10 representa el análisis TGA para la muestra de tipo poliéster reforzado sin inmersión en HNO_3 , en la que es posible observar que, con el aumento de la temperatura, se volatilizan inicialmente los materiales de bajo peso molecular, como el agua y parte del plastificante. Entre los 34,47 °C y los 281,18 °C se observa una pérdida de masa del 3,25%, asociada a la evaporación del agua contenida en el material. Entre los 281,18 °C y los 520,19 °C se presenta una pérdida de masa mayor, puesto que en este rango de temperatura se descomponen la resina de poliéster y sus cenizas, obteniéndose una pérdida de masa superior al 58,07%. Cuando la temperatura alcanza los 762,42 °C queda un residuo de material inorgánico correspondiente al 34,39% (cenizas) del peso de la muestra.

Los resultados anteriores muestran una variación importante en el peso de la muestra por efecto de la temperatura derivada del proceso de degradación por inmersión en HNO_3 .

En el siguiente termograma, correspondiente a la figura 11, se hace evidente que la pérdida de peso se incrementa por efectos de la degradación, después de 1440 horas de inmersión en el ácido, ya que -al incrementar la temperatura- se volatilizan los compuestos de bajo peso molecular, registrando una pérdida de peso del 5,62%, mayor que en los estados anteriores. El polímero y sus cenizas presentan una pérdida de peso del 53,83%, superior al estado anterior. Finalmente, los compuestos inorgánicos registran un 36,35% de porcentaje en peso, lo que puede indicar que el polímero se volatiliza, por efecto de la temperatura, mucho más rápido que por efecto de la degradación en el ácido (figura 11).

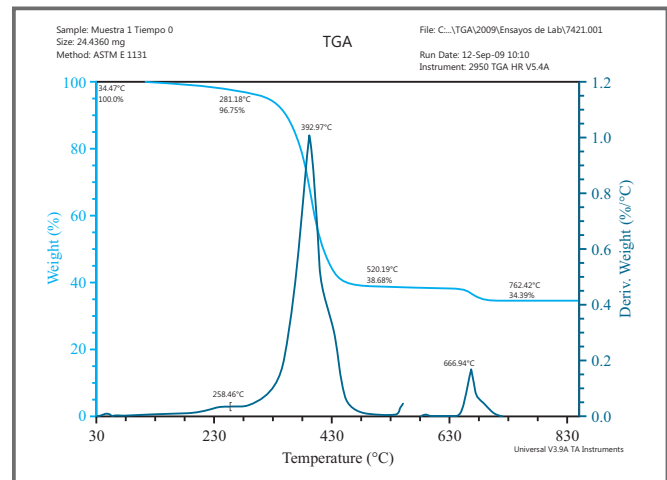


Figura 10. Termograma poliéster reforzado, sin ataque por inmersión en HNO_3 .

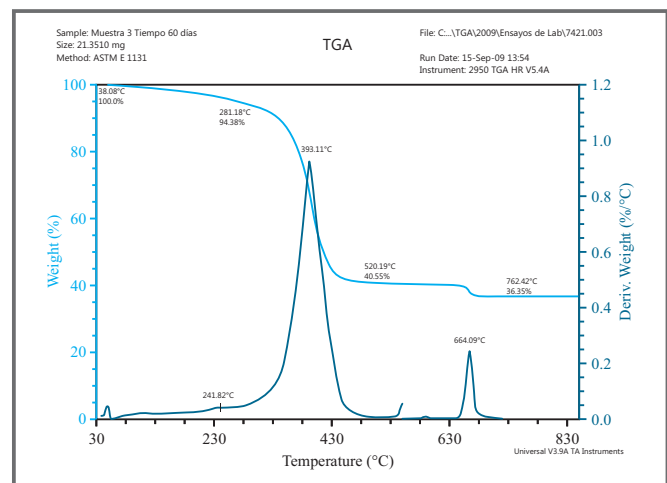


Figura 11. Termograma poliéster reforzado, después de 1440 horas de inmersión en HNO_3 .

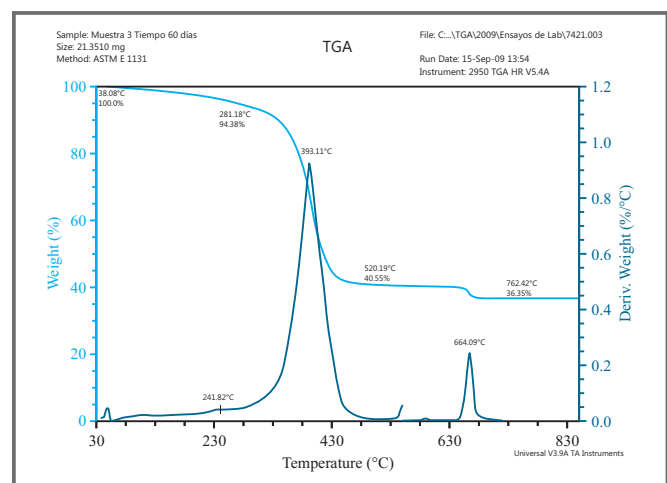


Figura 12. Termograma poliéster reforzado, después de 2160 horas de inmersión en HNO_3 .

Es evidente que los porcentajes de pérdida de masa son mayores en la muestra de poliéster después de un tiempo de inmersión de 2160 horas (figura 12), ya que el polímero registra una pérdida de peso del 67,33% y una volatilización de materiales inorgánicos mucho menor que en los estados anteriores, con el 21,7% de porcentaje en peso.

A partir de las pérdidas de masa obtenidas por termogravimetría, se puede concluir que la degradación por inmersión en el medio ácido HNO_3 afecta significativamente el comportamiento térmico del poliéster reforzado con fibras de vidrio, confirmando la pérdida de masa en la matriz polimérica y, en consecuencia, su incidencia en el comportamiento estructural del material.

Mediante el análisis termogravimétrico, se pudo determinar que la respuesta térmica de estos materiales se ve afectada a medida que avanza el ataque del medio ácido, puesto que los compuestos poliméricos que forman parte de la matriz de refuerzo se volatilizan rápidamente, por efecto de la temperatura, lo que reduce significativamente la resistencia térmica del compuesto y limita sus aplicaciones en procesos industriales con gradientes térmicos elevados.

4. CONCLUSIONES

- El proceso de hidrólisis originado por la reacción del ácido nítrico (HNO_3), con la matriz, ocasiona la degradación de la interface, con avance del ataque, desde afuera hacia adentro, a través de la porosidad generada por la degradación del polímero.

- Un incremento en el tiempo de inmersión ocasiona un aumento en la degradación del polímero hasta alcanzar niveles en los que la fibra de refuerzos se desprende completamente de la matriz.

- En procesos de degradación en medio ácido, las pérdidas en las propiedades mecánicas decrecen a falta de sinergia entre las propiedades mecánicas aportadas por la matriz y la fibra que tiene lugar por pérdida de adhesión y de contacto entre la fibra y la matriz.

- El poliéster reforzado con Mat-tafetán presenta mejores resultados que el reforzado con Mat-multiaxial, lo que lo hace idóneo para aplicaciones industriales más intensivas.

- Las variaciones estadísticas en los promedios de la muestras, particularmente en los módulos de elasticidad a tracción y en la

resistencia a la tracción, se deben principalmente a los efectos derivados por la degradación en HNO_3 , que sufre el material y por las propiedades mecánicas aportadas por cada uno de los constituyentes del material, específicamente por el tipo de refuerzo.

- Se evidencia una pérdida significativa de masa por efecto de la temperatura derivada de la degradación de la matriz polimérica, a diferentes intervalos de tiempo, lo que influye directamente en la integridad estructural del material y, en consecuencia, en las propiedades manifestadas por el mismo.

5. REFERENCIAS

- Lara L. A., Pineda Y., Vera E. (2009) *Evaluación de la degradación en un medio ácido de un poliéster reforzado con fibras de vidrio* En: Memorias Tercer Simposio Internacional de Ingeniería Industrial 2009. Septiembre 2-4 de 2009. Tunja: Universidad de Boyacá; ISSN: 1856-83-43 p 187-196.
- Lara L. A., Pineda Y., (2009) *Evaluación del efecto de un ambiente de degradación ácido sobre las propiedades mecánicas de un poliéster reforzado con fibras de vidrio* En: Memorias Primer Congreso Internacional de Integridad y X Congreso Nacional de Corrosión y Protección 2009. Agosto 12-14 de 2009. Bogotá, D.C.: Universidad Libre de Colombia, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia; CDD 620.13723/C749.
- Segovia F., Ferrer C., Salvador Md. y Amigó V. (2000) *Influence of processing variables on mechanical characteristics of sunlight aged composites*. Polym. Degrad. Stabil. 71, 1, pp179- 186.
- Pérez Rodríguez, Á. (2002). *Polímeros y Materiales Compuestos*. Universidad de Holguín, Cuba.
- Van den Abeele K., Van de Velde K. y Carmeliet J. (2001). *Inferring the degradation of pultruded composites from dynamic nonlinear resonance measurements*. Polym. Composite, 22, 4, pp555- 566.
- Aparicio Carrillo, Díaz Camacho, Rivas B y D' Armas. (2007). *Evaluación del efecto del ambiente de exposición en las propiedades mecánicas de poliésteres reforzados* Memorias 8º Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica, Cuzco, 23 al 25 de Octubre de 2007
- Boixa, M. D. Salvador Moyab, F. Segovia López b, V. Amigó Borrás b, A. C. Sanz, T. Pérez Rodríguez c. (2002). *Degradación química de plásticos reforzados en medios básicos* VII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos Grandia.