



## MATERIALES COMPUESTOS A PARTIR DE RESOLES MODIFICADOS Y SU DEGRADACIÓN TÉRMICA

**Liliana Beatriz Manfredi**

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: 25 de agosto de 2000

### Introducción

Las resinas fenólicas son polímeros termorrígidos que se obtienen por la reacción entre el fenol y el formaldehído. Si esta reacción se lleva a cabo en medio alcalino y con una relación molar formaldehído/fenol (F/Ph) entre 1 y 3, se denominan *resoles* [1]. La estructura molecular y las propiedades de estas resinas dependen de muchos factores relacionados con la formación del prepolímero y las reacciones de curado como: la relación molar F/Ph, tipo y cantidad de catalizador, pH y temperatura. La influencia de estos parámetros durante la síntesis y curado fue ampliamente estudiado por diversas técnicas [2-13]. Las resinas fenólicas son materiales resistentes al fuego con baja emisión de humos y de baja toxicidad, por lo tanto exhiben características muy favorables como retardantes de llama bajo condiciones de fuego. El análisis de la estructura molecular y de la alta densidad de entrecruzamiento de las resinas fenólicas completamente curadas es útil para entender su alta resistencia a la llama y la de sus compuestos. La degradación de las resinas fenólicas hasta temperaturas de 1000 °C ha sido estudiada [14-18] y se encontró que a temperaturas elevadas, mayores de 600 °C, se forma un residuo carbonoso o "char" que irradia calor y funciona como un excelente aislante. El incremento en la formación de "char" limita la producción de gases combustibles y/o tóxicos, decrece el calor liberado y la emisión de humos [19].

Las principales ventajas de los polímeros termorrígidos son su resistencia química y estabilidad térmica pero debido a su baja rigidez y resistencia mecánica se los utiliza como matrices para la fabricación de materiales compuestos [20]. Las resinas fenólicas, en particular, se usan como matriz en distintos segmentos del mercado de compuestos dependiendo de las aplicaciones finales. Estas resinas exhiben una excelente estabilidad dimensional con una temperatura de uso entre 180-200°C, excelente resistencia química, a la humedad y al calor y una relación favorable de tres parámetros: fuego / humo / toxicidad. La combinación de estas ventajas además de un precio razonable y aplicaciones direccionadas a los mercados emergentes han sido factores que provocaron un nuevo interés en las resinas fenólicas para fabricar materiales compuestos.

La industria de los compuestos se puede estructurar según los siguientes segmentos: "commodity", alta performance y compuestos avanzados. En los "commodity" las fenólicas participan como materiales de moldeo y "hand lay up". Los de alta performance se pueden lograr por pultrusión o "filament winding" con fibras de vidrio para alcanzar los requisitos de fuego / humo / toxicidad para aplicaciones en el área de las

petroleras (tuberías, plataformas “off-shore”) o construcción donde la seguridad de las personas está en juego en caso de incendio. Los compuestos avanzados combinan las altas Tg de la matriz con la alta resistencia de las fibras para aplicaciones críticas. Gracias a las características de las fenólicas como formadoras de “char” se las utiliza para la fabricación de productos ablativos. Estos productos caros se usan principalmente en aplicaciones aeroespaciales, militares y aviación comercial [21].

La pultrusión es el segmento que está creciendo más rápidamente dentro de la industria de los materiales compuestos. La creciente utilización de materiales pultruidos en paneles exteriores e interiores y otros componentes para aplicaciones en el transporte de gran volumen demuestra su estabilidad dimensional en grandes secciones, resistencia al impacto y a la corrosión.

A pesar de las buenas propiedades frente al fuego de las resinas fenólicas, éstas son frágiles y difíciles de procesar por la evolución de agua y formaldehído durante el curado. Debido a esto y por las estrictas normas con respecto al fuego que fueron impuestas recientemente sobre el tipo de compuestos que pueden usarse en aplicaciones con alto riesgo al fuego, ha resurgido el interés en el desarrollo de resinas fenólicas con mejores propiedades para usarse en compuestos reforzados con fibras de vidrio por medio de tratamientos superficiales de las fibras y en el procesamiento [21].

Las resinas fenólicas fueron ampliamente estudiadas pero aún no se ha determinado como se modifica el desarrollo de la reacción y cuales son las propiedades del material curado al variar la relación molar F/Ph al inicio de la reacción. Tampoco se ha relacionado la energía de activación del proceso degradativo con la estructura química de los resoles. La mayor parte del trabajo realizado hasta el momento sobre materiales compuestos con fenólicas se refiere a la modificación de novolacas [22, 23] o al uso de catalizadores ácidos durante el curado de los resoles [24]. Los estudios realizados sobre mezclas de fenólicas se basan en el curado de sistemas como novolaca – epoxi [25] o resol – epoxi [26, 27], aunque aún no se conoce exactamente la estequiometría de la reacción ni tampoco se han desarrollado estudios sobre el comportamiento de estos sistemas frente a la degradación.

Por lo tanto, los **objetivos** generales del trabajo son:

- Estudiar la relación entre la estructura química de resoles con distinta relación molar F/Ph y las propiedades mecánicas, con la resistencia a la temperatura
- Obtener conocimientos sobre la respuesta de los materiales a la degradación térmica y al fuego.
- Obtener materiales compuestos con fibra de vidrio por pultrusión que posean buena resistencia al fuego y procesabilidad.

## Resoles y su caracterización

Se caracterizaron resoles sintetizados variando la relación molar formaldehído/fenol (F/Ph) al inicio de la reacción entre 1.2 y 2.5. La reacción se llevó a cabo a pH=9 durante 2 horas y en presencia de NaOH como catalizador. También se caracterizaron dos resoles comerciales de relación molar F/Ph=1.0 y 2.0. Se estudió la estructura química de cada uno de ellos por medio de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), sus propiedades viscoelásticas por medio de análisis mecánico–dinámicos (DMA) y sus propiedades mecánicas luego de su curado completo con temperatura, a fin de relacionar sus propiedades finales con la estructura química. Por medio de FTIR se encontró que en los resoles líquidos existe un máximo de fenoles

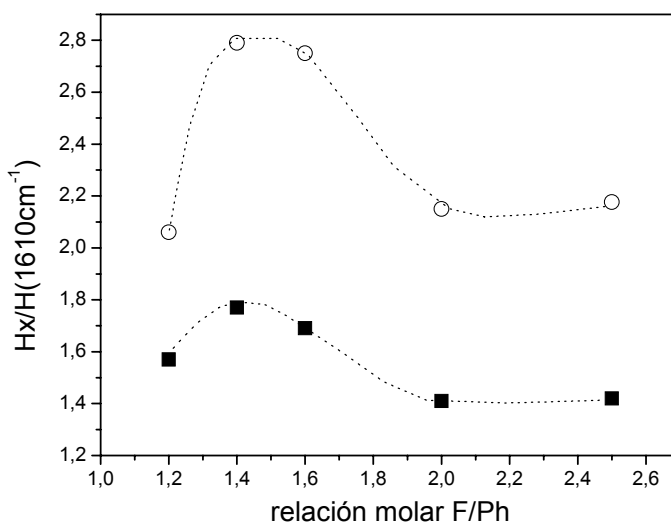
sustituídos en *orto* y *para* para una relación molar F/Ph entre 1.3 y 1.6. En los resoles curados, donde la etapa predominante de la reacción es la condensación, se encontró que el orden de formación de los puentes metileno es:  $p-p' > o-p' \gg o-o'$ , y que las resinas con mayor contenido de puentes metileno son las de relación molar F/Ph entre 1.4 y 1.6 (Figura 1).

Se determinaron las propiedades viscoelásticas y mecánicas de los resoles curados y se encontró que el módulo a temperatura ambiente medido en flexión en tres puntos en DMA y en compresión disminuye a medida que aumenta la relación molar F/Ph. Este comportamiento se puede atribuir a varios efectos tales como volumen libre y estructura química.

Se obtuvo un máximo en el valor de  $T_g$ , medida como la temperatura del máximo de la curva de  $\tan \delta$ , para una relación molar F/Ph aproximadamente igual a 1.6. Los valores de la altura del pico de  $\tan \delta$  y del módulo de pérdida en la zona de goma, medidos en DMA, presentan un mínimo para una relación molar F/Ph entre 1.3 y 1.6, que corresponden a la resina más entrecruzada (Figura 2). Esto es coincidente con los resultados obtenidos por FTIR. También se encontró que el módulo de almacenamiento en la zona de goma presenta un máximo para una relación molar F/Ph entre 1.3 y 1.6, relacionado con la máxima concentración de cadenas elásticamente activas.

El ancho del pico de  $\tan \delta$  medido en la altura media, muestra un máximo para la relación molar F/Ph entre 1.3 y 1.4, indicando que es mayor la densidad de entrecruzamiento para esa relación molar.

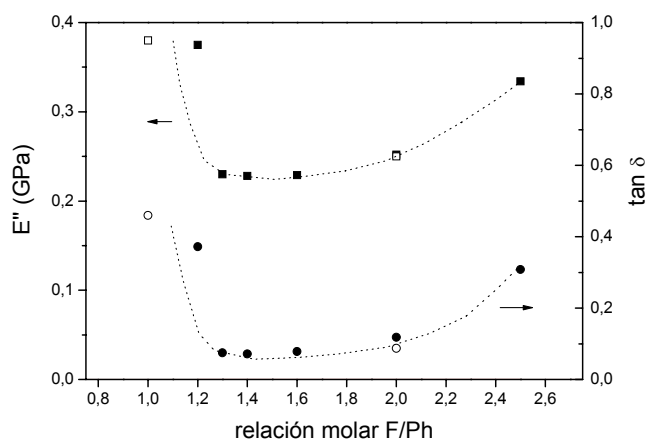
Por lo tanto, se determinó que los resoles más entrecruzados son los de relación molar F/Ph entre 1.4 y 1.6. Se analizaron también dos resoles comerciales y mostraron la misma tendencia que los sintetizados en las propiedades medidas. Entonces, podemos concluir que la formulación inicial del resol es el parámetro que más afecta las propiedades viscoelásticas y mecánicas de los resoles curados.



**Figura 1:** Intensidades relativas de puentes metileno  $o-p'$  ( $\circ$ ) y  $p-p'$  ( $\blacksquare$ )

El ancho del pico de  $\tan \delta$  medido en la altura media, muestra un máximo para la relación molar F/Ph entre 1.3 y 1.4, indicando que es mayor la densidad de entrecruzamiento para esa relación molar.

Por lo tanto, se determinó que los resoles más entrecruzados son los de relación molar F/Ph entre 1.4 y 1.6. Se analizaron también dos resoles comerciales y mostraron la misma tendencia que los sintetizados en las propiedades medidas. Entonces, podemos concluir que la formulación inicial del resol es el parámetro que más afecta las propiedades viscoelásticas y mecánicas de los resoles curados.



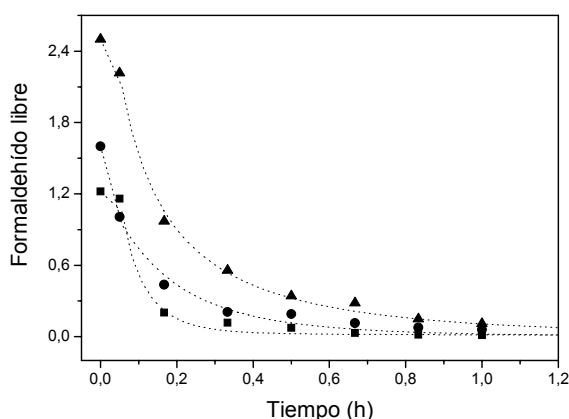
**Figura 2:** Módulo de pérdida ( $E''$ ) y altura del pico de  $\tan \delta$  en función de la relación molar F/Ph para los resoles sintetizados ( $\blacksquare$ ,  $\bullet$ ) y comerciales ( $\square$ ,  $\circ$ )

## Modelado de la reacción entre el fenol y el formaldehído en medio alcalino

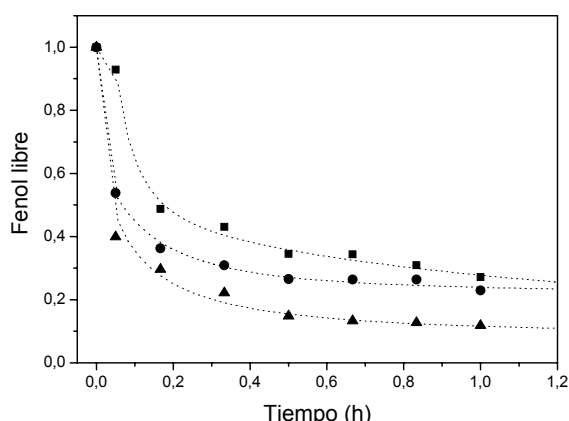
Se tomó como base un modelo cinético estadístico desarrollado para la reacción entre el formaldehído y el fenol en medio alcalino. Este tiene en cuenta las distintas reactividades de los sitios *orto* y *para* del fenol y los efectos de sustitución. El modelo postula la presencia de 19 especies en el medio de reacción, para las cuales se plantearon las ecuaciones de balance de masa y se resolvieron numéricamente.

Se calcularon las concentraciones relativas de las distintas especies reactivas a distintos tiempos y se encontró que la concentración de metiloles aumenta rápidamente al comienzo de la reacción, alcanza un máximo y luego disminuye. Se ve que los monómeros desaparecen a expensas de los dímeros y que al progresar el tiempo, la especie con tres puentes metileno aumenta su concentración.

Se compararon los resultados obtenidos experimentalmente de concentración relativa de fenol y formaldehído libre en función del tiempo con los derivados del modelo y se encontró buena concordancia entre ellos (Figuras 3 y 4).



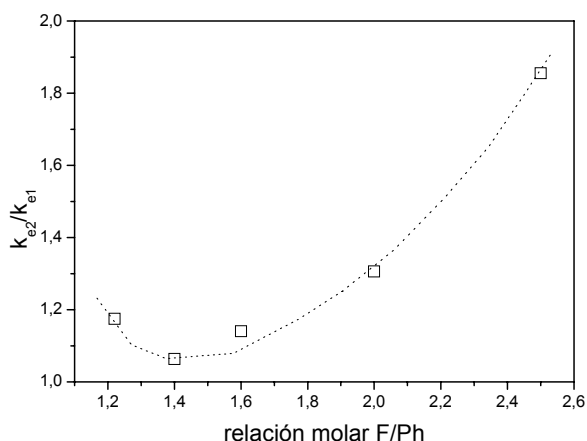
**Figura 3:** Concentración relativa de formaldehído en función del tiempo para las diferentes relaciones molares  $F/Ph = 1.2$  (■),  $1.6$  (●) y  $2.5$  (▲) experimental y (---) modelo.



**Figura 4:** Concentración relativa de fenol en función del tiempo para las diferentes relaciones molares  $F/Ph = 1.2$  (■),  $1.6$  (●) y  $2.5$  (▲) experimental y (---) modelo.

Las relaciones de reactividades determinadas son similares a las reportadas en la bibliografía. Del análisis de la relación entre las constantes  $k_{e2}/k_{e1}$  que corresponden a los equilibrios del ion fenolato y del metilenglicol, respectivamente, se determinó que en el resol con relación molar  $F/Ph = 1.4$  la reacción de condensación sucede en mayor proporción (Figura 5).

Las tendencias en la variación de las concentraciones relativas de las especies sustituidas obtenidas



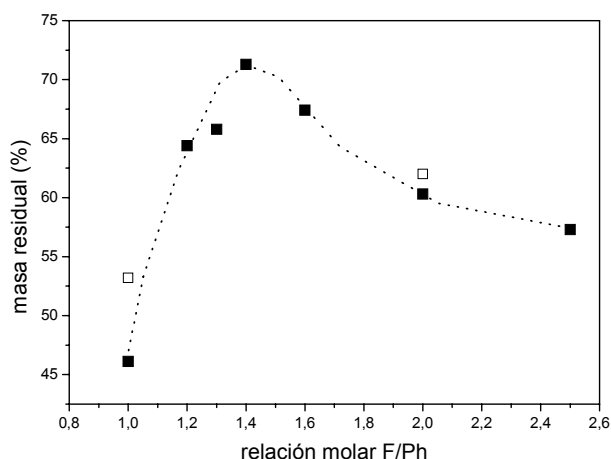
**Figura 5:** Relación de  $k_{e2}/k_{e1}$  en función de la relación molar  $F/Ph$

mediante el modelo son similares a las calculadas mediante FTIR. También la variación en el índice de polidispersidad sigue la misma variación al modificar la relación molar F/Ph.

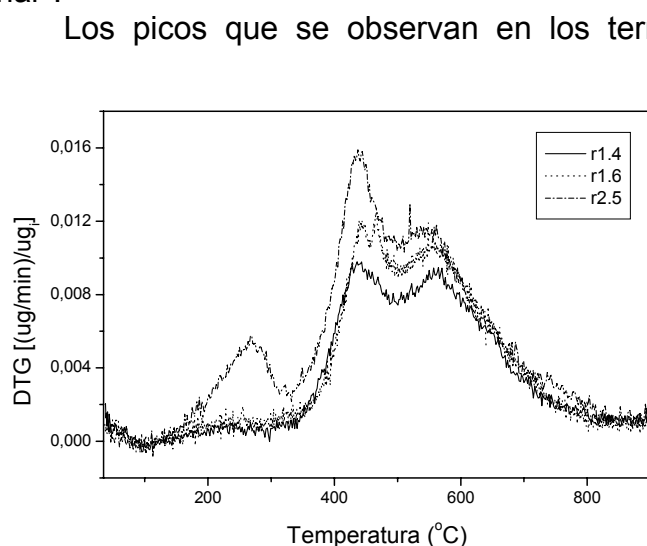
## Degradación térmica de los resoles

A la misma serie de resoles sintetizados se les determinó su comportamiento frente a la degradación térmica y a la llama.

Del estudio de la degradación térmica por termogravimetría (TGA) se encontró que la velocidad de pérdida de masa es mayor en el rango de temperaturas entre 400 y 600°C. Los resoles que conservan un menor porcentaje de masa residual, luego de degradarlos hasta 900°C, son los que poseen una red menos entrecruzada (Figura 6). El proceso de degradación de los resoles se puede dividir en tres etapas: i) hasta 300°C, en donde se liberan agua y monómeros que han quedado sin reaccionar; ii) entre 300 y 600°C, que corresponde a la degradación general del polímero; y iii) más de 600°C, donde se forma un residuo carbonoso o "char".



**Figura 6:** Porcentaje de masa residual en función de la relación molar F/Ph para resoles sintetizados (■) y comerciales (□)



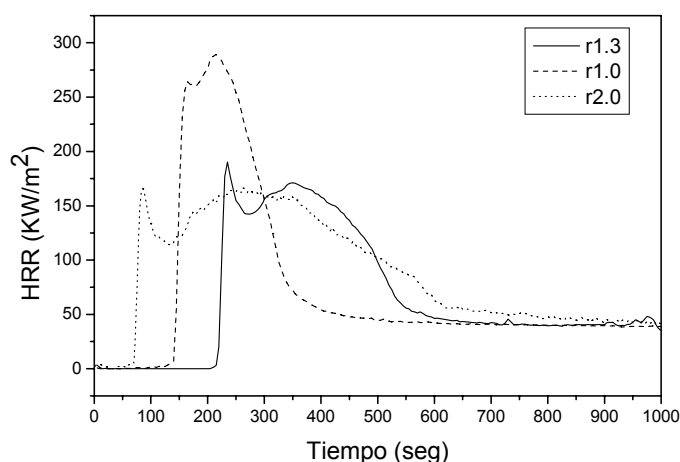
**Figura 7:** Derivada de la masa residual en función de la temperatura para los resoles con relación F/Ph= 1.4, 1.6 y 2.5.

Los picos que se observan en los termogramas aparecen en parte solapados (Figura 7), por lo que se deconvolucionaron utilizando un software adecuado para poder analizarlos. La etapa ii) es la de mayor importancia en el proceso degradativo. En esa región se observan dos picos, a aproximadamente 400 y 600°C: la altura del primero es menor para el resol de relación molar F/Ph = 1.4 y la altura del segundo no presenta una diferencia significativa entre los distintos resoles. Para tratar de identificar a las reacciones responsables de la aparición de cada pico, de acuerdo con lo reportado en la bibliografía, se analizaron por FTIR los residuos de los resoles luego de

pirolizarlos a 400 y 600°C. Se determinó que a las dos temperaturas estudiadas aparecen todos los productos propuestos para la degradación indicando que todas las reacciones de degradación suceden a las dos temperaturas estudiadas.

También se determinó la energía de activación del proceso de degradación analizando los dos picos a 400 y 600°C, utilizando un modelo cinético simple con orden de reacción igual a uno, y los modelos propuestos por Flynn y Wall [28, 29], Friedman [30] y Kissinger [31]. Por medio del modelo simple se determinó que la energía de activación para ambos picos presenta un máximo para el resol de relación molar F/Ph=1.6, que corresponde al que presenta una red más entrecruzada. Los otros tres modelos aplicados coinciden en que la energía de activación aumenta al aumentar la conversión. Esto indica que se producen simultáneamente reacciones de degradación y entrecruzamiento y por lo tanto, al entrecruzarse más la red a medida que aumenta la temperatura, es necesaria mayor energía para degradarla.

Se hicieron ensayos en un calorímetro de cono del resol 1.3 y de los comerciales con relación molar F/Ph = 1.0 y 2.0 para determinar su resistencia a la llama. En la Figura 8 se muestra la velocidad de pérdida de calor (HRR - Heat Release Rate) en función del tiempo para los distintos resoles. El resol con relación molar F/Ph = 1.3 resultó ser el más resistente al fuego, como consecuencia de su mayor tiempo de ignición, su menor calor liberado, mayor tiempo del pico de propagación, menor producción de humos y liberación de CO<sub>2</sub> y ausencia de monóxido de carbono (Tabla I). Al comparar los resultados obtenidos con los otros dos resoles comerciales, se



**Figura 8:** Velocidad de pérdida de calor (HRR) en función del tiempo para los distintos resoles

determinó que el que produce menos humos es el de relación molar F/Ph = 1.0, mientras que el que tarda más tiempo en encenderse es el de relación molar F/Ph = 2.0.

**Tabla I:** Resultados del ensayo en calorímetro de cono para los resoles estudiados

F/Ph	Tiempo de ignición (s)	Calor total liberado (kJ)	Emisión de CO medio (kg/kg)	Emisión de CO <sub>2</sub> medio (kg/kg)
1.0	70	600.5	0	0.20
1.3	222	469.8	0	0.18
2.0	148	588.4	1.32	0.45

### Resoles modificados con epoxi-amina y su degradación térmica

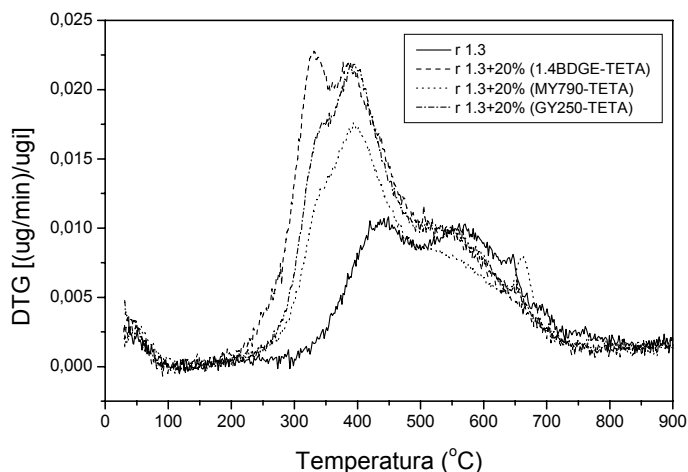
Con el fin de mejorar las propiedades mecánicas y la procesabilidad de los resoles, se realizaron mezclas de los resoles con el sistema epoxi – amina. Se estudió el efecto de la adición de este sistema sobre las propiedades térmicas y resistencia a la llama del resol de relación molar F/Ph=1.3. Se utilizaron la epoxi alifática 1,4-butanodioldiglicidileter (1,4BDGE) y dos epoxis aromáticas de tipo diglicidileter de bisfenol A (MY790 y GY250, de Ciba Geigy®) mezcladas en relación estequiométrica con la amina trietilentetramina (TETA).

En primer lugar se analizó cada sistema epoxi – amina y se encontró que el proceso de degradación ocurre en un paso a aproximadamente 370 °C para los tres sistemas y que hay una diferencia considerable en el porcentaje de masa residual al final del ensayo. La epoxi alifática pierde prácticamente toda la masa mientras que la GY250 queda con un 40% de su masa inicial. Esta diferencia se puede asociar con el contenido de anillos aromáticos.

Luego se analizaron mezclas del resol 1.3 con 15, 20 y 25 % de 1,4-BDGE – TETA. La pérdida de masa fue mayor con el aumento del porcentaje de epoxi – amina. En las curvas de las derivadas de la masa residual con respecto a la temperatura aparecen dos picos a menores temperaturas que no aparecen en los resoles solos. La aparición de estos nuevos picos indica que están ocurriendo otras reacciones además del resol - resol y la epoxi con la amina.

Se estudiaron también mezclas del resol con un 20% de GY250-TETA y MY790-TETA. Aparecieron los mismos picos a menores temperaturas para las mezclas con las epoxis aromáticas pero estas mostraron una mayor estabilidad térmica comparadas con la mezcla del resol con la epoxi alifática (Figura 9).

También se realizaron ensayos en el calorímetro de cono de las mezclas con 20% de las distintas epoxis (Tabla II) y los resultados fueron coincidentes con los anteriores. Las mezclas más resistentes al fuego resultaron ser las que contenían a las epoxis aromáticas, ya que presentaron menor emisión de humos, mayor tiempo de ignición y menor calor liberado comparadas con la de la alifática. Entre las mezclas con las dos epoxis aromáticas la GY250 muestra una leve superioridad.



**Figura 9:** Derivada de la masa residual para el resol 1.3 y los diferentes sistemas epoxi-amina

**Tabla II:** Resultados del ensayo en calorímetro de cono para el resol1.3 y sus mezclas con 20% de epoxi-amina

Muestra	Tiempo de ignición (s)	Emisión de CO medio (kg/kg)	Emisión de CO <sub>2</sub> medio (kg/kg)
r1.3	222	0	0.18
r1.3+1,4BDGE-TETA	51	0.78	0.78
r1.3+1,4MY790-TETA	60	0	0.48
r1.3+1,4GY250-TETA	85	0	0.54

Los resultados obtenidos indican que usando un resol con una alta densidad de entrecruzamiento modificado con el sistema epoxi – amina es posible obtener un material con propiedades frente al fuego superiores a otros resoles comerciales. Inclusive la mezcla con la epoxi alifática liberó menor cantidad de CO que el resol comercial.

## Materiales compuestos con fibras de vidrio

Se obtuvieron materiales compuestos pultruidos con fibra de vidrio como refuerzo y matriz de resol comercial de F/Ph=2.0 y mezclas del resol con epoxi-amina (1,4-BDGE-TETA).

Se realizaron ensayos de "short beam shear" y de impacto sobre los distintos compuestos con modificaciones en las fibras y en la matriz.

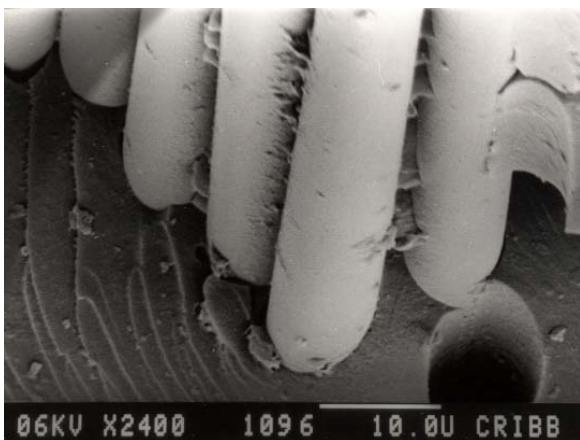
En los ensayos de "short beam shear" se observó que la resistencia al corte interlaminar es mayor para una matriz de resol modificada con epoxi-amina en comparación con una de resol solo. Esto indica que la fuerza de unión entre la resina epoxi y la fibra de vidrio es mayor que entre la fibra de vidrio y el resol.

Se estudió también el comportamiento de materiales compuestos donde las fibras se trataron previamente, lavándolas para extraerles parte del "sizing" superficial e impregnándolas con resina epoxi. Se determinó que la resistencia al corte interlaminar aumenta al epoxidar las fibras para una matriz determinada. Esto indica que mejora la adhesión fibra / matriz al pasar de la fibra comercial a la lavada y a la epoxidada (Tabla III).

**Tabla III:** Resistencia al corte interlaminar [MPa] por "short beam shear"

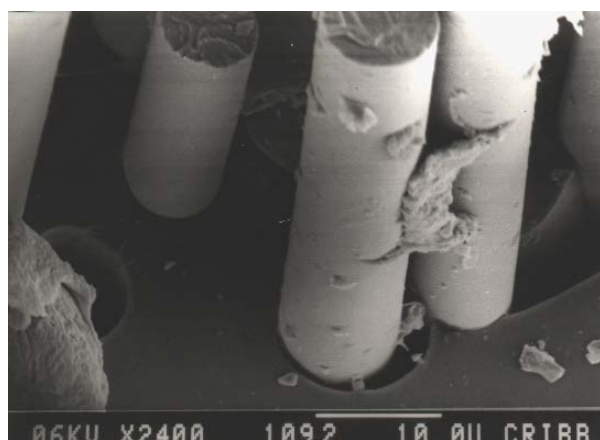
Muestra	Fibra comercial	Fibra lavada	Fibra epoxidada
r2.0	22.9±2.2	28.4±1.9	34.1±2.2
r2.0+30%1,4BDGE-TETA	30.2±2.9	38.9±2.3	

Las superficies de fractura se observaron por microscopía electrónica para determinar el lugar de la falla, y se encontró que existe "pull-out" en todos los casos, sin embargo hay mayor desunión en las muestras con fibras lavadas (Figura 10 y 11). En los ensayos de impacto, se determinó que con el incremento de epoxi-amina la energía de iniciación a la fractura aumenta y la energía total disminuye. Esto indica que hay un aumento en la fragilidad de las probetas con el agregado de epoxi-amina debido a la mayor adhesión interfacial.



**Figura 10:** Foto por SEM de probeta de resol 2.0 y fibra de vidrio *pretratada con epoxi* fracturada por "short beam test".

Ampliación 2400 x



**Figura 11:** Foto por SEM de probeta de resol 2.0 y fibra de vidrio *lavada* con epoxi fracturada por "short beam test".

Ampliación 2400 x



También se ensayó la resistencia a la llama de estos materiales compuestos con matriz de resol y mezclas con epoxi-amina por medio del ensayo de respuesta a la ignición por exposición a una pequeña llama (ASTM D3713-95). Se determinó, como era de esperar, que la resistencia a la llama disminuye con el agregado de epoxi-amina. Con la adición de un 20% de epoxi-amina al resol la resistencia al fuego del compuesto baja considerablemente, mientras que con un 30% ya no resiste la presencia de la llama. El tratamiento superficial de la fibra de vidrio con epoxi no disminuye la resistencia a la llama del material compuesto.

## Conclusiones

Se determinó que los resoles más entrecruzados son los que poseen una relación molar F/Ph entre 1.3 y 1.6 al inicio de la reacción, de acuerdo con el contenido de puentes metileno y las propiedades mecánico-dinámicas medidas. Los resoles comerciales muestran la misma tendencia que los sintetizados en las propiedades determinadas.

Mediante un modelo estadístico desarrollado para la reacción del formaldehído con el fenol en medio alcalino se determinaron las concentraciones relativas de las distintas especies sustituidas, sus relaciones de reactividades y el índice de polidispersidad. Se encontró una buena concordancia entre los resultados experimentales y los obtenidos mediante el modelo.

Se encontró que los resoles que se degradan en menor proporción son los que poseen una red más entrecruzada, con relación molar F/Ph entre 1.4 y 1.6 y también es mayor para ellos la energía de activación para el proceso de degradación.

El resol de relación molar F/Ph = 1.3 resultó ser el más resistente a la llama con respecto a los otros dos estudiados, por su mayor tiempo de ignición, su menor calor liberado, menor producción de humos y liberación de CO<sub>2</sub> y CO.

Se determinó que utilizando un resol con una alta densidad de entrecruzamiento modificado con hasta un 20% del sistema epoxi – amina es posible obtener un material con propiedades frente al fuego superiores a otros resoles comerciales. Inclusive la mezcla con la epoxi alifática liberó menor cantidad de CO que el resol comercial.

Se estudiaron materiales compuestos pultruidos con fibra de vidrio y matriz de resol comercial y mezclas con epoxi alifática – amina. Con la adición de un 20% de epoxi – amina a la matriz de resol disminuye la resistencia al fuego pero se mejoran la procesabilidad y las propiedades mecánicas. Sin embargo, la modificación superficial de la fibra de vidrio con epoxi permite mejorar las propiedades mecánicas sin disminuir la resistencia a la llama del material compuesto.

## Referencias

1. Knop, A. and Pilato, L.A.: *"Phenolic Resins"*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1985)
2. Grenier-Loustalot, M.F.; Larroque,S.; Grande,D.; Grenier,P. and Bedel D.: *Polymer*, **37**, 8, pp1363 (1996)
3. Grenier-Loustalot, M.F.; Larroque,S.; Grenier,P. and Bedel D.: *Polymer*, **37**, 6, pp939 (1996)
4. Grenier-Loustalot, M.F.; Larroque,S.; Grenier,P. and Bedel D.: *Polymer*, **37**, 6, pp955 (1996)
5. Grenier-Loustalot, M.F.; Larroque,S.; Grenier,P.; Leca,J.P. and Bedel D.: *Polymer*, **35**, 14, pp3046 (1994)
6. Werstler D.D.: *Polymer*, **27**, pp750 (1986)
7. So,S and Rudin,A.: *J.Appl.Polym.Sci.*, **41**, pp205 (1990)
8. Fisher T.H., Chao P., Upton C.G. and Day A.J.: *Magn.Reson.Chem.*, **29**, pp966 (1991)



9. Kenny, J.M.; Pisaniello, G.; Farina, F. and Puzziello, S.: *Thermochimica Acta* 269/270, pp201 (1995)
10. Follensbee R.A., Koutsky J.A. Christiansen A.W. Myers G.E. and Geimer R.L.: *J.Appl.Polym.Sci*, **47**, pp1481 (1993)
11. Astarloa-Aierbe, G.; Echeverría, J.M.; Egiburu, J.L.; Ormaetxea, M. and Mondragón, I.: *Polymer*, **39**, 14, pp3147 (1998)
12. Astarloa-Aierbe, G.; Echeverría, J.M.; Martín, M.D. and Mondragón, I.: *Polymer*, **39**, 15, pp3467 (1998)
13. Astarloa-Aierbe, G.; Echeverría, J.M.; Vázquez, A. and Mondragón, I.: *Polymer*, **41**, pp3311 (2000)
14. Lochte H., Strauss E. and Conley R.: *J.Appl.Polym.Sci.*, **9**, pp2799 (1963)
15. Jackson W. and Conley R.: *J. Appl.Polym.Sci.*, **8**, pp2163 (1964)
16. Shulman G.P. and Lochte H.W.: *J.Appl.Polym.Sci*, **10**, pp619 (1966)
17. Chiantore O., Lazzari M. and Fontana M.: *IJPAC*, Gordon and Breach Publishers, vol 1, n°2 (1995)
18. Chiantore O., Novák I. and Berek D.: *Anal.Chem.*, **60**, pp638 (1988)
19. Prime, R.B.: *"Thermal Characterization of Polymeric Materials"*, Ed. E.Turi, Academic Press, Vol.2 (1997)
20. Mallick P.K.: *"Fiber Reinforced Composites, Materials, Manufacturing and Design"*, segunda edición, Marcel Kikker inc. (1993)
21. Gardziella, A.; Pilato, L.A. and Knop, A.: *"Phenolic Resins"*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2000)
22. Wu, H-D.; Ma, C-C.M. and Chu, P.P.: *Polymer*, **38**, pp5415 (1997)
23. Kuzak, S.G.; Hiltz, J.A. and Waitkus, P.A.: *J.Appl.Polym.Sci.*, **67**, pp349 (1998)
24. St. John, N.A. and Brown, J.R.: *Composites PartA*, **29**<sup>a</sup>, pp939 (1998)
25. Mika, T.F. and Bauer, R.S.: *"Epoxy Resins. Chemistry and Technology"*, segunda edición, ed. May, C.A., Marcel Dekker, New York (1988)
26. Shechter, L. and Wynstra, J.: *Ind.and Eng.Chem.*, **48**, pp86 (1956)
27. Ashcroft, W.R.: *"Chemistry and Technology of Epoxy Resins"*, primera edición, Ed. B. Ellis, Chapman & Hall (1993)
28. Flynn, J.H. and Wall, L.A.: *J.Polym.Sci., Part.B*, **4**, pp323 (1966)
29. Flynn, J.H. and Wall, L.A.: *J.Res.Natl.Bur.Stand., Sect.A*, **70**, pp487 (1966)
30. Friedman, H.L.: *J.Polym.Sci., Part.C*, **6**, pp183 (1964)
31. Kissinger, H.E.: *Anal.Chem.*, **29**, 11, pp1702 (1957)