

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1. CARACTERÍSTICAS DE LOS TERMOESTABLES	
1.1 TERMOESTABLES	7
1.2 RESINAS DE POLIÉSTER INSATURADO	13
1.2.1 Fabricación	13
1.2.2 Propiedades de las resinas líquidas sin catalizar	16
1.2.3 Propiedades de las resinas líquidas catalizadas	17
1.2.4 Propiedades de las resinas curadas	18
1.2.4.1 Propiedades mecánicas	18
1.2.4.2 Propiedades térmicas. Transición vitrea	18
1.2.4.3 Medición de la transición vitrea	20
1.2.4.4 Degradación térmica	21
1.2.4.5 Evaluación de la resistencia térmica	22
1.2.5 Inhibidores	24
1.2.6 Curado	25
1.2.7 Curva exotérmica	27
1.2.8 Curado mediante DSC	28
1.2.9 Catalizadores y promotores	29
2. MATERIALES Y MÉTODOS	
2.1 INSTRUMENTACIÓN	31
2.1.1 Calorimetría diferencial de barrido	31
2.1.2 Equipo DSC	32
2.1.2.1 Partes del equipo	32
2.1.2.2 Calibrado del aparato	33
2.1.3 Análisis termogravimétrico	34
2.1.4 Equipo TG	34
2.1.4.1 Partes del equipo	34
2.1.4.2 Calibrado del aparato	35
2.1.5 Cromatografía de gel permeable	35

2.1.6 Equipo GPC	36
2.1.6.1 Partes del equipo	36
2.1.6.2 Calibrado pesos moleculares	36
2.2 PRODUCTOS	37
2.2.1 Resinas	37
2.2.2 Monómeros	38
2.2.3 Iniciadores	38
2.2.4 Promotores	39
2.2.5 Inhibidores	39
2.3 MÉTODOS	40
2.3.1 Curados en DSC. Determinación de calores de reacción	40
2.3.2 Determinación de la temperatura de transición vitrea T _g	42
2.3.3 Degradación térmica en TG	42
2.3.4 Análisis por GPC	43
2.3.5 Ensayo de flexión	43
3. CINÉTICA DE CURADO. ANÁLISIS CINÉTICO	
3.1 ECUACIÓN CINÉTICA Y MECANISMO DE REACCIÓN	45
3.2 CINÉTICA DE CURADO DE LOS MATERIALES TERMOESTABLES	48
3.3 DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA CINÉTICA DE CURADO EN RESINAS TERMOESTABLES MEDIANTE DSC	50
3.3.1 Grado de conversión a y velocidad de reacción $d\alpha/dt$ a partir del calor de reacción	50
3.3.2 Calor de reacción ΔH_R	51
3.3.3 Grado de conversión a y velocidad de reacción $d\alpha/dt$ en curados isotérmicos	52
3.3.4 Grado de conversión a y velocidad de reacción $d\alpha/dt$ en curados dinámicos	58
3.4 MÉTODOS DE ANÁLISIS CINÉTICO	59
3.4.1 Métodos isotérmicos	60
3.4.1.1 Método tradicional	60
3.4.1.2 Ajuste $\ln t = A + E/RT$ $\alpha = \text{cte}$	61
3.4.1.3 Ajuste $\ln(d\alpha/dt) = \ln[k_0 f(\alpha)] - E/RT$ $\alpha = \text{cte}$	62

3.4.2 Métodos dinámicos	63
3.4.2.1 Ajuste $\ln(d\alpha/dt)=\ln[k_0 f(\alpha)]-E/RT$ $\alpha=cte$	68
3.4.2.2 Método de Ozawa	68
3.4.2.3 Método de Kissinger	70
3.4.2.4 Método de Ozawa aplicado al pico	71
3.5 ESTUDIO COMPARATIVO DE LA CINÉTICA DE CURADO DE UNA RESINA DE POLIÉSTER INSATURADO UTILIZANDO DIFERENTES MÉTODOS PARA EVALUAR PARÁMETROS CINÉTICOS	73
3.5.1 Parte experimental	74
3.5.2 Calores de reacción	78
3.5.3 Grado de conversión a y velocidad de reacción $d\alpha/dt$	80
3.5.4 Análisis cinético isotérmico	88
3.5.4.1 Ajuste autocatalítico	88
3.5.4.2 Ajuste $\ln t=A+E/RT$ $\alpha=cte$	92
3.5.4.3 Ajuste $\ln(d\alpha/dt)=\ln[k_0 f(\alpha)]-E/RT$ $\alpha=cte$	99
3.5.5 Análisis cinético dinámico	102
3.5.5.1 Ajuste $\ln(d\alpha/dt)=\ln[k_0 f(\alpha)]-E/RT$ $\alpha=cte$	102
3.5.5.2 Método de Ozawa	104
3.5.5.3 Método de Kissinger	106

4. INICIACIÓN TÉRMICA. INICIACIÓN QUÍMICA

4.1 INICIACIÓN	113
4.1.1 Descomposición térmica del iniciador	113
4.1.2 Eficiencia del iniciador	118
4.1.3 Descomposición química del iniciador (iniciación redox)	121
4.1.4 Iniciación térmica pura	126
4.2 ESTUDIO CALORIMÉTRICO SOBRE LA INFLUENCIA DE LOS DISTINTOS MECANISMOS DE INICIACIÓN EN EL CURADO DE UNA RESINA DE POLIÉSTER INSATURADO	129
4.2.1 Introducción	129
4.2.2 Parte experimental	130
4.2.3 Resultados y discusión	132
4.2.3.1 Descomposición térmica del iniciador	132

4.2.3.2	Iniciación térmica pura	133
4.2.3.3	Iniciación por descomposición térmica del iniciador	135
4.2.3.4	Iniciación por descomposición térmica del iniciador y por descomposición térmica pura	139
4.2.3.5	Iniciación redox y por descomposición térmica del iniciador	144
4.2.3.6	Influencia de la velocidad de calentamiento	151
4.2.3.7	Iniciación redox, térmica pura y por descomposición térmica del iniciador	157
4.2.3.8	Influencia de la formulación en los tres tipos de polimerización	162

5. INFLUENCIA DEL ESTIRENO

5.1	INTRODUCCIÓN	173
5.2	CALORES TEÓRICOS Y EXPERIMENTALES DE REACCIÓN	183
5.2.1	Parte experimental	183
5.2.2	Resultados y discusión	189
5.3	CÁLCULO DEL GRADO DE CONVERSIÓN POR GPC	203
5.3.1	Parte experimental	203
5.3.2	Resultados y discusión	203
5.4	MÓDULO ELÁSTICO	209
5.4.1	Parte experimental	209
5.4.2	Resultados y discusión	210
5.5	TRANSICIÓN VÍTREA	213
5.5.1	Parte experimental	213
5.5.2	Resultados y discusión	214
5.6	DEGRADACIÓN TÉRMICA DE RESINAS DE POLIESTER	217
5.6.1	Introducción	217
5.6.2	Parte experimental	218
5.6.3	Resultados y discusión	219
5.6.3.1	Influencia de la estructura de la resina	219
5.6.3.2	Influencia del contenido de estireno	221

6. EFECTO DEL PROMOTOR	
6.1 INTRODUCCIÓN	229
6.2 ESTUDIO CINÉTICO DEL EFECTO DE TRES PROMOTORES EN EL CURADO DE UNA RESINA DE POLIESTER INSATURADO	231
6.2.1 Parte experimental	231
6.2.2 Tiempo de inducción y tiempo de pico	233
6.2.3 Calores de reacción, grados de conversión y velocidades de reacción	241
6.2.4 Análisis cinético isotérmico	244
6.2.4.1 Ajuste $\ln t = A + E/RT$ $\alpha = \text{cte}$	245
6.2.4.2 Ajuste autocatalítico	261
7. EFECTO DEL INHIBIDOR	
7.1 INTRODUCCIÓN	267
7.2 ESTUDIO CINÉTICO DEL EFECTO DE UN INHIBIDOR SOBRE EL CURADO DE UNA RESINA DE POLIESTER INSATURADO	284
7.2.1 Parte experimental	284
7.2.2 Determinación de la constante de descomposición del iniciador y del contenido de hidroquinona en la resina comercial	290
7.2.3 Calores de reacción, grados de conversión y velocidades de reacción	294
7.2.4 Análisis cinético isotérmico	298
7.2.4.1 Ajuste $\ln t = A + E/RT$ $\alpha = \text{cte}$	299
7.2.4.2 Ajuste autocatalítico	309
7.2.5 Análisis cinético dinámico	316
7.2.5.1 Método de Kissinger	317
7.2.5.2 Método de Ozawa	318
RESUMEN Y CONCLUSIONES	325
BIBLIOGRAFÍA	331