

Tecno Lógicas

ISSN: 0123-7799

tecnologicas@itm.edu.co

Instituto Tecnológico Metropolitano

Colombia

Jaramillo-Zapata, Leyla Y.; Patiño-Arcila, Iván D.

Selección de Resinas de Poliéster Insaturado para Procesos de Transferencia de Resina en Molde Cerrado

Tecno Lógicas, núm. 28, julio, 2012, pp. 109-127

Instituto Tecnológico Metropolitano

Medellín, Colombia

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=344234328007>

- ▶ Cómo citar el artículo
- ▶ Número completo
- ▶ Más información del artículo
- ▶ Página de la revista en redalyc.org

Artículo de Investigación/Research Article

Selección de Resinas de Poliéster Insaturado para Procesos de Transferencia de Resina en Molde Cerrado

Selection of Unsaturated Polyester Resins for Closed Resin Transfer Moulding Processes

Leyla Y. Jaramillo-Zapata¹
Iván D. Patiño-Arcila²

Fecha de recepción: 06 de febrero de 2012
Fecha de aceptación: 28 de mayo de 2012

1 Grupo de Investigación en Materiales Avanzados y Energía,
Instituto Tecnológico Metropolitano, Medellín-Colombia
leylajaramillo@itm.edu.co

2 Grupo de Investigación en Materiales Avanzados y Energía,
Instituto Tecnológico Metropolitano, Medellín-Colombia
ivandavidpatino@gmail.com

Resumen

En este artículo se analizan tres tipos de resinas poliéster insaturado comerciales de amplio uso en el mercado nacional y se evalúa su conveniencia de uso en procesos de transferencia de resina en molde cerrado (RTM), de acuerdo con criterios de viscosidad y reactividad. Se compara la viscosidad de las resinas entre 15 y 50°C, así como la reactividad mediante curvas de curado a temperatura ambiente, con porcentajes de catalizador del 1, 1.5 y 2%. De acuerdo con los resultados se determinó que algunas de las resinas son susceptibles de uso en procesos RTM, por su apropiada viscosidad, estabilidad en la reactividad y su velocidad de curado. Estas características son de gran importancia al momento de seleccionar las resinas poliéster insaturado, de acuerdo con las condiciones del proceso en molde cerrado.

Palabras clave

Resinas de poliéster insaturado; proceso RTM; viscosidad; curado.

Abstract

In this paper three commercial unsaturated polyester resins of wide use in Colombia are analyzed and it is evaluated the convenience of their use in resin transfer molding processes according to viscosity and reactivity criteria. The resin viscosities are compared between 15 and 50°C, in the same way as the reactivity by mean of the curing curves at room temperature, using catalyst at 1, 1.5 and 2%. In agreement with the results, it was determined that some resins are suitable for RTM process, because of their appropriate viscosity, consistent reactivity and curing velocity. These features are of great importance in the unsaturated polyester resin selection, according to conditions of closed mold processes.

Keywords

Unsaturated polyester resin; RTM process; viscosity; curing.

1. INTRODUCCIÓN

Los plásticos reforzados son materiales compuestos obtenidos por la impregnación de un refuerzo generalmente fibroso con una resina polimérica, que pasa del estado líquido al sólido, por la acción de un sistema de catálisis adecuado. Existe una diversidad de métodos de fabricación que son aplicables a este tipo de materiales (Chalita Fajel, 2001).

El moldeo cerrado es una amplia categoría de procesos de fabricación en los cuales el compuesto se produce en la cavidad de un molde formado por la unión de dos o más piezas herramientales. El Moldeo por Transferencia de Resina (RTM) es una variación del moldeo cerrado donde la resina líquida es transferida a un molde con cavidad cerrada, una vez se ha ubicado el material de refuerzo (CCP, 2009). Desde principio de los años noventa, se ha generado gran interés en el proceso RTM debido que ofrece bajos costos para formas complejas, rápidos ciclos de fabricación y menores impactos ambientales y laborales por ser un proceso de molde cerrado (Mazumdar, 2001).

La resina usada en el proceso RTM forma la matriz del composite después de la solidificación, como resultado de la polimerización. Su selección y formulación depende de varios factores, atendiendo necesidades específicas tanto del proceso como de la pieza a fabricar.

Para el adecuado desarrollo del proceso RTM, el cambio reológico y la cinética de curado de la resina son los factores de mayor atención y están representados en características como la viscosidad y el ciclo de curado que serán abordadas en el presente artículo. Por consideraciones de proceso, la resina debe tener baja viscosidad (hasta 500 cps) durante todo el proceso de inyección; si la viscosidad de la resina es demasiado alta, la fibra puede tener tendencia a moverse o a impregnarse muy despacio y existe el riesgo de que el molde se llene antes de que el refuerzo este totalmente impregnado (Miravete, 2000).

Las resinas poliéster constituyen una de las familias más importante de resinas termoestables usadas en la fabricación de materiales compuestos. Con la adición de un catalizador, las cadenas poliméricas de estas resinas se entrecruzan mediante el

estireno, formando una red tridimensional, infusible y termoestable, obteniéndose así la pieza sólida en los procesos (Andercol S.A., 2011).

En el presente artículo se evaluará la conveniencia de usar resinas poliéster insaturado comerciales de amplio uso en el mercado nacional, en procesos RTM de acuerdo con criterios de viscosidad y reactividad.

2. METODOLOGÍA

2.1 Localización

La presente investigación se llevó a cabo en el Laboratorio de Materiales Compuestos del **INSTITUTO TECNOLÓGICO METROPOLITANO** de la ciudad de Medellín.

2.2 Materiales

Existen muchos tipos de resina de poliéster insaturado que se pueden emplear en procesos RTM. Las principales características que se deben tener en cuenta para la selección de una resina para esta clase de procesos son viscosidad y la variación de la misma con la temperatura, ciclo de curado, pot-life, compatibilidad con las fibras reforzantes y baja volatilidad y emisión de gases (Miravete, 2000). Como se expuso anteriormente, se analizan las dos primeras propiedades mencionadas en tres resinas de poliéster insaturado comerciales para evaluar si las mismas pueden ser implementadas en procesos RTM. Las principales características de las resinas usadas se resumen en la Tabla 1.

2.3 Métodos para Curvas de Viscosidad

La viscosidad es una de las propiedades más importantes para la selección de las resinas de poliéster insaturado en procesos RTM. En general, se buscan resinas con baja viscosidad para esta clase de procesos. Viscosidades por encima de 500 cps se consideran inadecuadas, pues los requerimientos de potencia de inyección

aumentan considerablemente; viscosidades por debajo de 10 cps no son recomendables pues hay posibilidad de que la resina no impregne adecuadamente la preforma al tomar caminos de flujo de menos resistencia (Antequera et al., 1994).

Tabla 1. Características de las resinas empleadas. Fuente: Autores

Características	Resina 1	Resina 2	Resina 3
Naturaleza	Ortoftálica	Ortoftálica	Ortoftálica
Estado	Líquida preacelerada	Líquida preacelerada	Líquida preacelerada
Contenido de sólidos (%)	45-50	56	56-60
Viscosidad (cp)	218@23°C	530@25°C	670@25°C
Reactividad a 25°C			
Tiempo de gel (min)		19	7-9
Pico exotérmico (°C)	100 @1.1%MEK- P,0.6%CoB	154 @1%DDM-P	160-185 @1.5%Butanox M-50

La viscosidad de una resina UP puede variar de acuerdo a varios aspectos, entre los cuales se destacan la naturaleza de la resina de poliéster (ortoftálica, isoftálica, viniléster, diciclopentadiénica, entre otras), el contenido de sólidos y el contenido de estireno (Rudd et al., 1993). La viscosidad también puede ser modificada por el usuario con el objetivo de obtener características específicas para procesos industriales. En el caso particular de procesos RTM, se busca bajar la viscosidad de la resina mediante dos prácticas, la adición controlada de estireno (máximo 5% en peso de la resina) y la aplicación de temperatura en el proceso evitando el gelado temprano de la resina (Potter, 1997). Como esta última es una práctica muy usada a nivel industrial, se estudiará la influencia de la temperatura en la viscosidad de la resina.

La relación entre la viscosidad de la resina y la temperatura depende del acoplamiento entre los fenómenos de infiltración y curado. Si en el proceso de inyección es válido considerar que la temperatura de la resina durante el llenado de la pieza no se ve

afectada por la reacción de curado, la relación entre la viscosidad y la temperatura puede expresarse mediante un modelo exponencial que se presenta en (1), donde μ_0 y α son constantes determinadas experimentalmente (Rudd et al, 1997):

$$\mu = \mu_0 e^{\alpha T} \quad (1)$$

En este caso particular, se supone que los fenómenos de infiltración y de curado pueden ser tratados en forma independiente, por lo que (1) resulta válida. Bajo esta premisa, la viscosidad a varias temperaturas de una resina UP puede ser medida mediante viscosímetros comerciales, los cuales tienen adaptado un baño termostatado para modificar la temperatura de la resina. A la curva que representa el comportamiento de la viscosidad de la resina con la temperatura se le denomina "Curva de viscosidad". Esta curva es hecha para cada una de las resinas mencionadas en la Tabla 1 mediante un viscosímetro Brookfield LVDV-II+PRO adaptado a un baño termostatado TC-502 a través del software Rheocalc. Se realizaron mediciones entre 15°C y 50°C.

2.4 Métodos para Curvas de Curado

Al proceso de unión de las cadenas poliméricas debido a la reacción de monómeros u oligómeros que ocurre por un mecanismo de adición o condensación, se le denomina la reacción de curado de la resina (Dave & Loss, 2000). En el caso particular de resinas UP, esta reacción puede activarse tanto térmicamente, calentando la resina, como químicamente, adicionando a la misma un agente catalizador.

Las familias de catalizadores más usados en resinas UP para procesos RTM son peróxidos de cetona, peróxidos de benzoilo, y peroxiésteres (Resina PQ Chile, 2003). Para algunos catalizadores, la reacción de curado en resinas UP es demasiado lenta, por lo que es necesario acelerar dicha reacción para fines productivos. Para esto, son empleados métodos químicos (adición de agentes aceleradores) y/o métodos físicos (adición de temperatura o radiación UV). Al igual que en el caso de la activación de la reacción, la aceleración de la misma suele hacerse por métodos químicos, por razones

económicas. Los sistemas catalizador/acelerador de mayor uso en resinas UP son mostrados en la Tabla 2 (Akzo Nobel, 2000; UPB, 2003).

Tabla 2. Sistemas catalizador/acelerador de mayor uso en resinas UP.
Fuente: UPB, 2003

Agente catalizador	Agente acelerador
MEK-P y/o AAP	Octoato de cobalto
MEK-P y/o AAP	Octoato de cobalto + Dimetilanilina
MEK-P y/o AAP	Vanadio

Las principales curvas que describen el curado de una resina termoestable son dos: curva de temperatura vs tiempo y curva de grado de curado vs tiempo. La primera de estas curvas es la que se determina para cada una de las resinas consideradas, analizando la influencia del contenido del sistema MEK-P/Octoato de cobalto en la resina. Estas curvas se realizaron a temperatura ambiente (24°C), se empleó una cantidad de 100 gr de resina por cada ensayo y un termómetro digital Fluke 50 Serie II. Las mediciones fueron realizadas cada minuto, para porcentajes de catalizador de 1, 1.5 y 2%, que se encuentran dentro de los rangos recomendados en la literatura (CCP, 2009; Scott, 1988; UPB, 2003).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Curvas de Viscosidad vs Temperatura

En general, los principales factores que influyen en la viscosidad de una resina UP son la naturaleza química de la resina, el contenido de sólidos y el contenido de estireno, los cuales han sido estudiados con detalle por muchos autores. Respecto a la naturaleza química de la resina, es importante destacar las investigaciones de Hanemman (2006), en las cuales se estudió primero la influencia de aditivos polares oligoméricos y citratos en el comportamiento de la viscosidad con la temperatura en resinas isoftálicas y posteriormente, se estudió la influencia de la adición de disper-

santes de ésteres alquílicos de polietilén glicol en el comportamiento de esta misma variable con la temperatura y con la concentración del dispersante. Respecto a la cantidad de estireno, algunos trabajos han estudiado el comportamiento de la viscosidad con el contenido de este monómero (Boreau et al., 2001; La Scala et al., 2004, Massardier-Nageote et al., 2004). En el trabajo de Boreau et al., (2001) se demostró experimentalmente que la variación de la viscosidad con la temperatura puede distar de ser totalmente logarítmica conforme el contenido de estireno aumenta, y que dicha variación es un indicativo de la fragilidad de la resina. Como se observará más adelante en los resultados de las curvas de viscosidad, la resina con mayor contenido de estireno (Resina 1), es la que menos se ajusta a un comportamiento logarítmico.

La investigación conducida por La Scala et al., (2004) está centrada en el estudio de la influencia de la emisión de estireno en algunas propiedades de la resina de poliéster, entre las cuales está la temperatura de transición vítrea y la viscosidad; respecto a esta última propiedad. Los autores concluyen que altas emisiones de estireno conducen a una reducción en la viscosidad y proponen el uso de monómeros a base de ácidos grasos en lugar de estireno para reducir dichas emisiones y garantizar estabilidad de la curva de viscosidad. En la Resina 1, se presentó un fenómeno de aumento de viscosidad con la temperatura que se atribuye precisamente a la emisión de volátiles. El trabajo de Massardier Nageote et al., (2004) se centra básicamente en el desarrollo de un modelo matemático para predecir el comportamiento del curado de resinas termoestables, obteniendo los parámetros cinéticos por DSC; para los fines de la presente investigación, es importante destacar que la influencia del contenido de estireno y su evaporación en la viscosidad de la resina es también modelada por los autores.

Las curvas de viscosidad vs temperatura obtenidas para cada una de las resinas y las curvas exponenciales de tendencia con sus respectivas ecuaciones de aproximación se presentan en la Fig. 1.

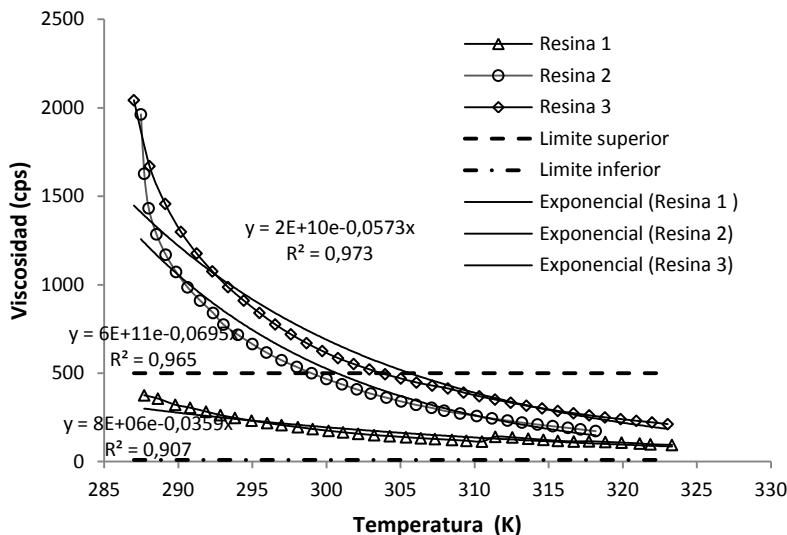


Fig. 1. Curvas de viscosidad vs. temperatura para las resinas 1, 2 y 3.

Fuente: Autores

Considerando un error relativo permisible del 13%, los errores relativos entre las curvas de aproximación exponenciales y los datos experimentales indican que para las Resinas 2 y 3 el ajuste de datos a un comportamiento exponencial es aceptable en la mayoría de los puntos, caso contrario a lo que sucede para la Resina 1, que es la que mayor contenido de estireno tiene, confirmando lo obtenido por Boreau et al., (2001). Para la Resina 1 sólo el 47% de los puntos se ajustan al error relativo permisible, mientras que para las Resinas 2 y 3, el 85% y el 94%, respectivamente.

Lo anterior puede explicarse analizando más detalladamente la curva para la Resina 1. De acuerdo a la Fig. 2, a una temperatura de 310 K, se origina un cambio abrupto en el comportamiento de la curva, pues la viscosidad se incrementa con el aumento de la temperatura. Una posible explicación de este fenómeno es un aumento en la tasa de evaporación del estireno a esta temperatura (La Scala et al., 2004). Esta tasa de evaporación en una resina UP depende principalmente de la naturaleza química de la resina, el

proceso de manufactura, el equipo y herramientas usadas y la temperatura de la resina (UP Resin Group, 2008).

Con respecto a esta última variable, es importante mencionar que la tasa de evaporación del estireno aumenta conforme aumenta la temperatura, y dicho aumento depende de la composición química de la resina (CEDRE, 2004). Es probable que el fenómeno presentado en la curva de viscosidad de la Resina 1 se deba a que el aumento en la tasa de evaporación del estireno a una temperatura de 310 K es tan relevante que el efecto de dicho aumento en el incremento de la viscosidad debido a la pérdida del monómero se impone al efecto de separación intermolecular originado por el aumento de la temperatura que tiende a reducir la viscosidad. Una verificación de esta afirmación puede ser hecha midiendo la tasa de evaporación del estireno (WWAC, 1996). Para las otras dos resinas, no ocurre el fenómeno descrito, lo que es un indicio de que el fenómeno de separación de las moléculas se impone al fenómeno de pérdida de estireno.

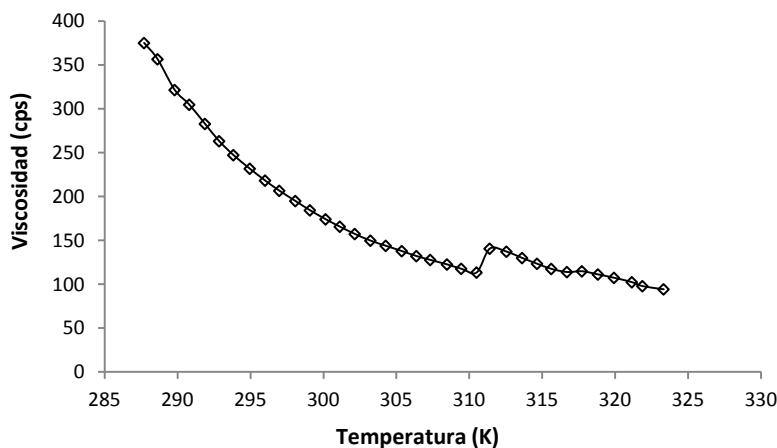


Fig. 2. Curva de viscosidad vs. Temperatura para Resina 1. Fuente: Autores

Los límites superior e inferior de viscosidad para procesos RTM se muestran también en la Fig. 1. En el rango de temperaturas evaluado, la Resina 1 puede ser usada a cualquier temperatu-

ra, pero se debe tener especial cuidado en temperaturas cercanas a 310 K, donde se produce el aumento de viscosidad ya mencionado, que si no es considerado en el diseño del llenado de la pieza, puede producir efectos inesperados en los patrones de flujo. La resina 2 puede ser usada a partir de una temperatura de 298 K, muy aproximada a una temperatura ambiente; esto indica que aunque dicha resina podría requerir un proceso de calentamiento (de la misma resina, del molde o de ambos), éste no sería energéticamente considerable, por lo menos en Medellín y otras zonas del país. La resina 3 resulta ser la menos adecuada para ser empleada en el proceso RTM de acuerdo al comportamiento de la viscosidad, pues alcanza el límite superior estipulado de los 500 cps a 304 K, lo cual implica que su uso está supeditado a la aplicación considerable de calor en el proceso, lo que aumenta el costo del mismo.

3.2 Curvas de Curado

El proceso de curado de las resinas poliéster ha sido ampliamente estudiado a través de diferentes técnicas como calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR), espectroscopía de resonancia de espín electrónico (ESR), reometría, entre otras, (Cao & Lee, 2003; Grunden & Sung, 2003; Jankovic, 2010; Liu & Gao, 2002). Estos métodos revelan que la cinética de curado de resinas UP es compleja debido a la cantidad de procesos de reacción que ocurre simultáneamente. Sin embargo, el progreso de la reacción se ha estudiado de manera simple, teniendo en cuenta el mecanismo de radicales libres en dos fases, en la primera el iniciador se descompone químicamente, formando radicales libres; en la fase de propagación o polimerización, estos radicales libres reaccionan fácilmente con el estireno o con el poliéster, (Rouison et al., 2004; Vargas et al., 2012).

Para las tres resinas usadas, se analizó el sistema catalítico MEK-P/Octoato de cobalto y su influencia en el proceso de reacción. Dos de los factores a considerar para el análisis de la reactividad de las resinas tienen que ver con la estabilidad de la reactividad y el curado rápido después del gelado (CCP, 2009). Las cur-

vas obtenidas para las tres resinas, con diferentes cantidades de iniciador MEK-P, se pueden observar en las Fig. 3, 4 y 5.

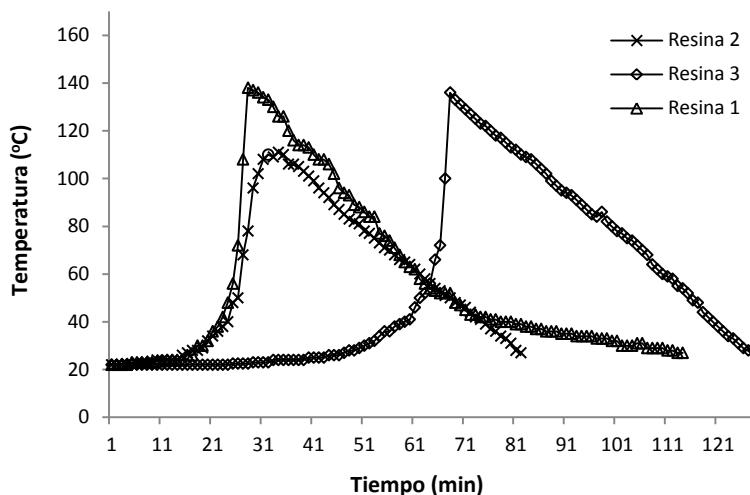


Fig. 3. Curvas de curado para resinas 1, 2 y 3 con 1% MEK-P. Fuente: Autores

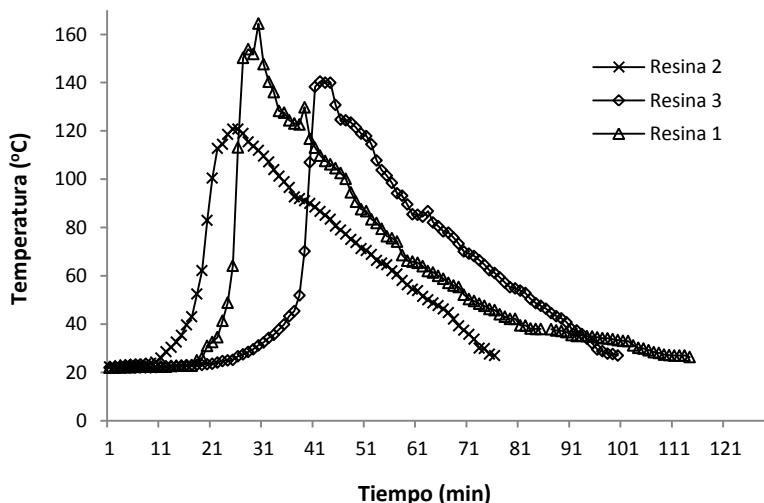


Fig. 4. Curvas de curado para resinas 1, 2 y 3 con 1,5% MEK-P. Fuente: Autores

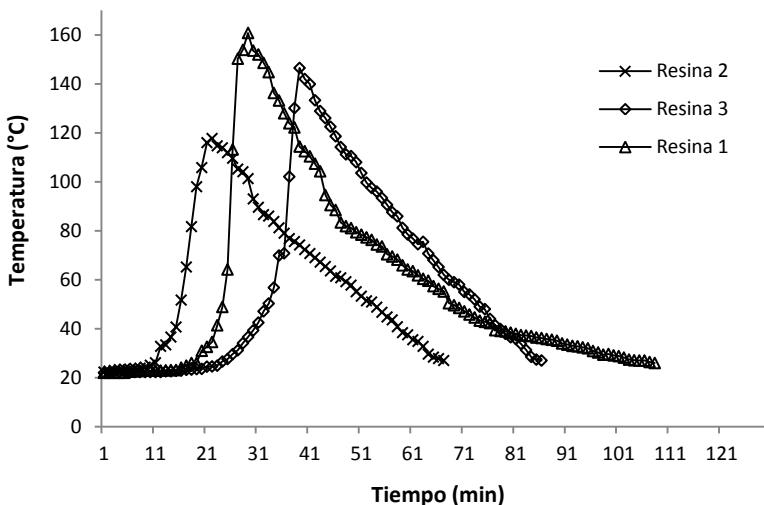


Fig. 5. Curvas de curado para resinas 1, 2 y 3 con 2% MEK-P. Fuente: Autores

El proceso de reacción obtenido concuerda con lo reportado en la literatura, presentando la fase de inicio y de polimerización; también se da el cambio en la reacción de polimerización con la variación de la relación resina/catalizador. Un aumento del catalizador genera mayores pendientes al inicio de la fase de endurecimiento por el aumento en la velocidad de reacción. En consecuencia se consiguen tiempos de polimerización más cortos (Kosar & Gomzi, 2004).

La Resina 1 es la que presenta mayor estabilidad en la reactividad ya que sufre variaciones razonables en la curva de curado con el aumento del catalizador, si comparamos por ejemplo los tiempos de exotermia y los de curado. En este caso, la naturaleza de la resina podría ser un factor influyente en este comportamiento, haciéndola más apta para procesos RTM. Los componentes propios de una resina UP que mayor influencia tienen en la reacción de curado de la misma son el ácido saturado, el ácido insaturado y el monómero reticulante (normalmente, estireno). Una forma de expresar la reactividad de una resina UP es como el radio entre el contenido de ácido insaturado y el contenido de ácido saturado, y entre mayor sea este radio, mayor será también el pico

exotérmico alcanzado en la reacción de curado (Kendall et al., 1992).

Puede notarse también en las figuras anteriores, un mayor desplazamiento en la curva de curado de la Resina 3 al realizar aumentos en la cantidad de catalizador en el sistema, con respecto a las resinas 1 y 2. En este aspecto, autores han reportado que ciertas concentraciones de iniciador pueden dar lugar a bajos pesos moleculares e inferiores propiedades mecánicas del material curado, así como también a reducciones notorias en los tiempos de gel, como sucede en este caso para la Resina 3 cuando pasa de ser catalizada al 1% a serlo a 1.5% (Li et al., 2004).

En cuanto a los picos exotérmicos, se observa que la Resina 2 muestra los menores valores para las diferentes concentraciones de catalizador en la mezcla. También muestra menores tiempos de gelado y velocidades de reacción al adicionar mayor cantidad de catalizador. En la Fig. 6 se comparan tres tiempos importantes en las reacciones de curado para las resinas empleadas, usando los tiempos promedios obtenidos entre el 1% y el 2% de MEK-P.

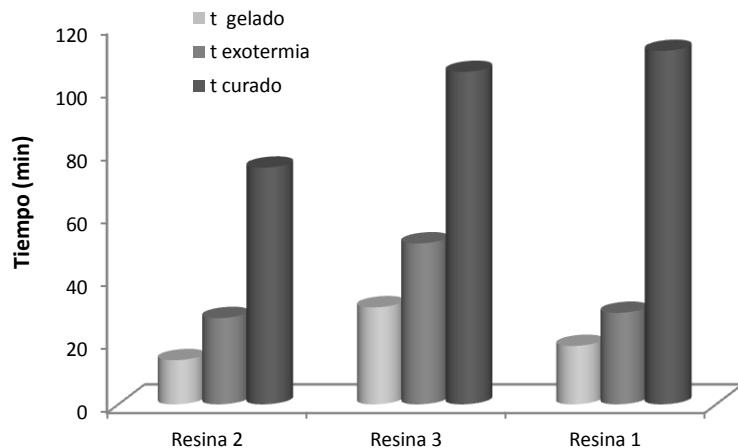


Fig. 6. Tiempos promedios de reactividad para resinas 1, 2 y 3. Fuente: Autores

Los mayores tiempos de exotermia y gelado los presenta la resina 3, aunque presenta tiempo de curado similares con la Resina

1. La Resina 2 presenta los menores tiempos de las resinas analizadas, pudiendo tener curado rápido después del gelado. Esta resina podría ser susceptible de utilizar en procesamientos que requieran tiempos cortos. Teniendo en cuenta que la Resina 1 tiene la mayor estabilidad en la reactividad por la variación suave de la curva de curado con la temperatura y presenta tiempos de gelado cortos y de curado más largos, podría ser adecuada para aplicaciones con velocidades de producción menos altas.

4. CONCLUSIONES

De acuerdo a las viscosidades obtenidas a diferentes temperaturas, las resinas más adecuadas para ser empleadas en un proceso RTM, en orden descendente de conveniencia son la Resina 1, que no implica adición de calor en el proceso, y Resina 2, donde la adición de calor es mínima y eventual. La resina 3 no es adecuada para ser usada en este tipo de procesos pues su viscosidad a una temperatura ambiente de 25°C está muy encima del límite superior estipulado de 500 cps. Es importante destacar que el fenómeno de incremento de la viscosidad con la temperatura que se presenta en la Resina 1 y que es atribuido a un aumento en la tasa de evaporación del estireno, debe ser tenido en cuenta si durante el proceso de llenado por RTM es posible alcanzar temperaturas cercanas al punto donde dicho fenómeno se presenta, pues porosidades pueden aparecer si este fenómeno no es considerado al establecer los parámetros de inyección. En general, debido a que este cambio abrupto es un indicio de un aumento considerable en la tasa de evaporación de compuestos orgánicos volátiles (VOC), es recomendable no calentar la Resina 1 por encima de 310 K si dicha tasa de evaporación no está completamente controlada durante la inyección.

Para las condiciones de procesamiento por RTM, es fundamental conocer el comportamiento del sistema de reacción de la resina a utilizar. De acuerdo con las curvas de curado, la Resina 1 puede ser utilizada en procesos RTM donde no se requieran altas velocidades de producción, pero sí buena estabilidad en la reacción. Esta estabilidad podría atribuirse a la naturaleza de la resina, que es

uno de los factores más influyentes en la reacción de curado, y que en el caso de la resina 1 parece tener una relación ácidos saturados/ácidos insaturados más alto, como lo indican los picos exotérmicos.

La resina 2 es adecuada para procesos que requieran tiempos cortos de producción, ya que presenta un rápido curado después de la gelificación. La resina 3 tiene una reactividad inestable, sus tiempos se ven notoriamente modificados con pequeños cambios del porcentaje de catalizador y además tiene tiempos de gel muy largos inapropiados para producir piezas por RTM en cantidades considerables.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Centro de Investigación del **INSTITUTO TECNOLÓGICO METROPOLITANO** de Medellín por su apoyo financiero en la ejecución del presente trabajo. También agradecen al Sr. Jaime Adrián Rua, Técnico del Laboratorio de Materiales Compuestos, por la realización de las pruebas de viscosidad y curado.

6. REFERENCIAS

- Akzo Nobel Co., (2000). BUFA: Curing agents for polyester resins. Amsterdam, Netherland.
- Andercol S.A., (2011). La química del poliéster insaturado. Medellín: s.n., 2011.
- Antequera, P., Jiménez, L., Miravete, A., Ullod, J., (1994). Procesos de transformación de la fibra de vidrio (I). Vetrotex España S.A.
- Boreau, E., Chebli, K., Cabot, C., Saiter, J.M., Dreux, F., Marais, S., Metayer, M., (2001). Fragility of unsaturated polyester resins cured with styrene: influence of the styrene concentration. European Polymer Journal, 37, 2169-2176.

- Cao, X., Lee, L.J., (2003). Control of volume shrinkage and residual styrene of unsaturated polyester resins cured at low temperatures. II. Effect of comonomer, *Polymer*, 44, 1507–1516.
- CCP, Cook Composites and Polymers, (2009). Guía de aplicación de composites. Kansas City: s.n., 2009.
- CEDRE, Center of Documentation, Research and Experimentation on Accidental Pollution, (2004). Styrene Chemical Response Guide. Paris, France.
- Chalita, R., (2001). Una nueva visión hacia los plásticos reforzados con fibra de vidrio. Barranquilla: Universidad del Atlántico, 2001.
- Dave, R.D., Loos ,A.C., (2000). Proccesing of composites. Hanser Publishers, Munich.
- Grunden, B.L., Sung, C.S.P., (2003). Cure characterization of unsaturated polyester resin by near-IR and mid-IR spectroscopy, *Macromolecules*, 36, 3166–3173.
- Haneman, T., (2006a). Influence of dispersants on the flow behavior of unsaturated polyester-alumina-composites, *Composites Part A*, 37(5), 735-741.
- Haneman, T., (2006b). Viscosity change of unsaturated polyester-alumina composites using polyethylene glycol alkyl ether based dispersants, *Composites Part A*, 37, 2155-2163.
- Jankovic, B., (2010). The kinetic analysis of isothermal curing reaction of an unsaturated polyester resin: estimation of the density distribution function of the apparent activation energy, *Chemical Engineering Journal*, 162, 331–340.
- Kosar, V., Gomzi, Z., (2004). In-depth analysis of the mathematical model of polyester thermosets curing, *European polymer journal*, 40, 2793-2802.
- La Scala, J., Sands, J.M., Orlicki, J.A., Robinette, E.J., Palmese, G., (2004). Fatty acid-based monomers as styrene replacement for liquid molding resins, *Polymer*, 45, 7729-7737.

- Li, L., Cao, X., Lee, L.J., (2004). Effect of dual-initiator on low temperature curing of unsaturated polyester resins, *Polymer*, 45, 6601-6612.
- Liu, Y.F., Gao, J.G., (2002). Curing kinetics of boron-containing phenol-formaldehyde resin formed from paraformaldehyde, *International Journal of Chemical Kinetics*, 34, 638–644.
- Massardier-Nageote, V., Cara, F., Maazouz, A., Seytre, G., (2004). Prediction of the curing behavior for unsaturated polyester-styrene systems used for monitoring sheet moulding compounds (SMC) process, *Composites Science and Technology*, 64, 1855-1862.
- Mazumdar, S.K., (2001). *Composites manufacturing*. s.l. CRC Press, 2001.
- Miravete, A., (2000). *Materiales Compuestos II*. Sección 4.14: Moldeo por Transferencia de Resina (RTM)
- Potter, K., (1997). *Resin transfer moulding*. Chapman & Hall. London, UK.
- Resinas PQ Chile, (2003). *Catalizadores y aceleradores para resinas UP*, Santiago de Chile, Chile.
- Rouison, D., Sain, M., Couturier, M., (2004). Resin transfer molding of natural fiber reinforced composites: cure simulation. *Composites Science and Technology*, 64, 629–644.
- Rudd, C.D., Long, A.C., Kendall, K.N., Magin, C.G., (1997). *Liquid Moulding Technologies*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK.
- Rudd, C.D., Rice, E.V., Bulmer, L.J., Long, A.C., (1993). Process modeling and design for Resin Transfer Moulding, *Plastics, rubber and composites processing applications*, 20, 67-76.
- Scott, F.N., (1988). *Processing Characteristics of the polyester resin in resin transfer moulding process*, PhD Thesis, University of Nottingham.
- UP Resin Group, (2008). *Occupational exposure to styrene*, CEFIC, Technical Bulletin, Brussels, Belgium.

UPB, Grupo de investigación sobre nuevos materiales, (2003). Memorias del curso El poliéster insaturado: un mundo de posibilidades.

Vargas, M.A., Sachsenheimer, K., Guthausen, G., (2012). In-situ investigations of the curing of a polyester resin, Polymer Testing, 31, 127–135.

WWAC, Work Safe Western Australian Commission, (1996). Styrene: Code of practice. Perth, Australia.

