

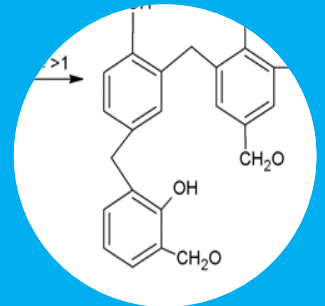
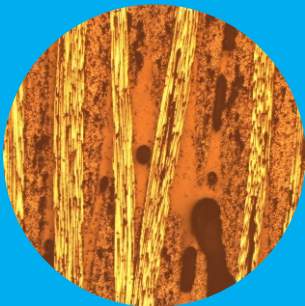


Facultad de Ingeniería
Instituto de Investigaciones en Ciencia y
Tecnología de Materiales (INTEMA)



Universidad
Nacional de
Mar del Plata

Desarrollo de nuevos materiales compuestos ablativos para aplicaciones de alto desempeño



Trabajo de Tesis presentado por

Asaro Lucía

para optar al grado académico de

Doctor en Ciencia de Materiales

Director: Dr. Exequiel Rodriguez

Co-Directora: Dra. Liliana Manfredi

Agradecimientos

A Exequiel y Liliana, mis directores, por su paciencia, su confianza y apoyo incondicional.

A todos los integrantes del grupo de materiales compuestos por su ayuda y compañía en el día a día.

A mi comisión de seguimiento, Mirna, Norma y Pablo por los aportes realizados.

A Mariela y Agustina por la ayuda brindada a través de sus proyectos finales.

A todo el personal técnico y administrativo del INTEMA.

A mis padres Juan Carlos y Marisa, mis hermanos Antonela y Francisco y a toda mi familia.

A mis amigas.

A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica; y al CONICET por el apoyo económico brindado para la realización de esta tesis.

Resumen

El Plan Espacial Nacional tiene como uno de sus principales objetivos el acceso al espacio desde Argentina, para poder poner en órbita satélites de construcción local. Para ello, la Comisión de Actividades Espaciales (CONAE) está desarrollando un vehículo lanzador (Tronador II) y se ha enfrentado a numerosos desafíos tecnológicos. Uno de ellos ha sido el de poder contar con un material para la protección térmica de los motores, que se ven sometidos a muy altas temperaturas y erosión por los gases de combustión expulsados a gran velocidad. En este marco, el objetivo de esta tesis es encontrar una alternativa a los materiales compuestos tradicionalmente utilizados como sistemas de protección térmica.

Para lograr el objetivo, se trabajó sobre el proceso de síntesis de resinas fenólicas y el procesamiento de materiales compuestos reforzados con fibras continuas para luego evaluar su comportamiento en condiciones de servicio simuladas (exposición a la llama oxiacetilénica). Con el fin de obtener una resistencia a la ablación superior y poder emplear menores espesores de recubrimiento protector, se estudió el efecto de incorporar nanorefuerzos a la matriz del material compuesto. En la caracterización de los materiales se obtuvieron resultados promisorios, en cuanto a que se logró disminuir la velocidad de erosión e incrementar el grado de aislación del material en relación a los sistemas tradicionales, incorporando partículas mesoporosas de sílice, cuya síntesis fue optimizada. Por lo tanto fue posible desarrollar formulaciones originales basadas en materiales compuestos con fibras aptas para ser utilizadas como sistemas de protección térmica ablativos.

Abstract

One of the main objectives of the National Space Plan is the access to the space from Argentina to put local satellites into orbit. To this end, the National Commission of Space Activities (CONAE) is developing a launch vehicle (Tronador II). One of the challenges has been to have a material for the thermal protection of motors, which are subjected to very high temperatures, heat fluxes and erosion. In this context, the objective of this thesis is to find an alternative to the traditionally used thermal protection systems.

For that, the synthesis of phenolic resins and the processing of continuous fiber reinforced composites were studied, evaluating their behavior under simulated conditions (oxyacetylene torch test). In order to obtain a superior ablation resistance and to use smaller thicknesses of protective coating, the effect of the incorporation of nanoreinforcements to the matrix was evaluated. From the characterization of the materials promising results were obtained, it was possible to reduce the erosion rate and increase the degree of insulation relative to the traditional systems by the incorporation of synthesized mesoporous silica particles. It was therefore possible to develop original formulations based on fiber reinforced composite materials suitable for use as ablative thermal protection systems.

Índice

CAPITULO 1 Introducción	4
1.1 Actividad aeroespacial en Argentina	5
1.2 Materiales compuestos en la industria aeroespacial	7
1.3 Materiales ablativos	10
1.4 Materiales utilizados en la construcción de las toberas	13
1.5 Estrategias para optimizar las propiedades ablativas	15
1.6 Partículas mesoporosas de sílice	19
1.7 Objetivos	21
1.8 Referencias	22
CAPITULO 2 Técnicas experimentales	27
2.1 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	28
2.2 Tiempo de gel	28
2.3 Contenido de sólidos	28
2.4 Dispersión de luz dinámica (DLS)	29
2.5 Termogravimetría (TGA)	29
2.6 Difracción de Rayos X (DRX)	29
2.7 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	29
2.8 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	30
2.9 Microscopia óptica	30
2.10 Ensayos mecánico dinámicos (DMA)	30
2.11 Picnometría	31
2.12 Ensayo de Antorcha Oxiacetilénica	31

CAPITULO 3 Síntesis y caracterización de la resina fenólica y los nanorefuerzos ..	34
3.1 Resina fenólica	35
3.1.1 Síntesis de la resina fenólica	37
3.1.2 Caracterización de la resina fenólica	39
3.2 Nanorefuerzos particulados	41
3.2.1 Negro de humo	41
3.2.2 Nanoarcilla	44
3.2.3 Partículas mesoporosas de sílice	47
3.2.3.1 Síntesis	48
3.2.3.2 Caracterización	51
3.3 Conclusiones parciales	57
3.4 Referencias	57
CAPITULO 4 Matrices modificadas con nanopartículas	60
4.1 Procesamiento de placas de resina fenólica	61
4.2 Procesamiento de los nanocompuestos	63
4.3 Caracterización de los nanocompuestos	67
4.3.1 Termogravimetría (TGA)	67
4.3.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	70
4.3.3 Ensayo mecánico–dinámico (DMA)	73
4.3.4 Ensayo de antorcha oxiacetilénica	76
4.3.5 SEM, análisis del <i>char</i> post antorcha oxiacetilénica	81
4.3.6 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	90
4.4 Conclusiones parciales	92
4.5 Referencias	93
CAPITULO 5 Materiales compuestos con fibras continuas	95
5.1 Procesamiento de los materiales compuestos	96
5.2 Caracterización de los materiales compuestos	100

5.2.1 Densidad	100
5.2.2 Porosidad	100
5.2.3 Ensayo de antorcha oxiacetilénica	102
5.2.4 SEM, análisis del <i>char</i> post antorcha oxiacetilénica	110
5.3 Conclusiones parciales	115
5.4 Referencias	115
CAPITULO 6 Conclusiones	117
ANEXO I Publicaciones y presentaciones en congresos	120
ANEXO II Trabajos futuros	125

CAPITULO 1

Introducción

1.1 Actividad aeroespacial en Argentina

En la última década Argentina ha logrado, a través de CONAE, ARSAT e INVAP, avanzar fuertemente en el desarrollo de la actividad aeroespacial. En 1991, el Poder Ejecutivo y el Congreso deciden crear la CONAE, como ente civil dependiendo de la Presidencia de la Nación, pasando en 1996 a depender del Ministerio de Relaciones Exteriores, Comercio Internacional y Culto. El 26 de Enero de 2016 la Comisión fue transferida a la órbita del Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva a través del Decreto 242/2016. La CONAE es el único organismo del Estado Nacional con capacidad para actuar pública y privadamente en el ámbito del espacio en los órdenes científico, técnico, industrial, comercial, administrativo y financiero [1]. En este marco, la CONAE diseña, ejecuta, controla y maneja proyectos en materia espacial en todo el ámbito de la República Argentina. La Comisión Nacional de Actividades Espaciales tiene como misión desarrollar el Plan Espacial Nacional, un programa que tiene por objeto proveer a los distintos sectores socio-productivos la información que la tecnología espacial puede ofrecerles para incrementar su productividad y competitividad. En dicho Plan, Argentina en el espacio 2004-2015, se referencia a Argentina como “país espacial” ya que por sus características hace uso de los productos de la ciencia y la tecnología espaciales. Por medio de la actividad espacial se sensa, recoge, transmite, almacena y procesa información acerca de las actividades económicas y productivas del medio ambiente y de las características geofísicas del territorio nacional. Esta Comisión ejecuta las misiones satelitales de este Plan, monitorea y comanda los satélites, como así también, y en función del conocimiento derivado de las acciones científicas y tecnológicas espaciales, contribuye al desarrollo de sectores económicos productivos, interviene en la gestión de emergencias y salud, y desarrolla los sectores científicos y educativos [2].

Uno de los cursos de acción del Plan Espacial Nacional es el Acceso al Espacio, que tiene como objetivo la puesta en órbita de satélites nacionales y promover la inserción de tecnología e industrias nacionales en el mercado de los medios del acceso al espacio y servicios de lanzamiento. Teniendo en cuenta que la industria de vehículos lanzadores ha visto triplicada su demanda en los últimos 10 años, Argentina está desarrollando desde la segunda mitad de la década pasada, el vehículo lanzador Tronador II. Dicho lanzador es un cohete de 6 toneladas de peso, proyectado para colocar satélites de 250 kg en órbita polar (600 Km). Ya en funcionamiento el sistema será capaz de realizar entre 5 y 10 lanzamientos por año, que cubrirán las necesidades nacionales y las de los países con los que existen acuerdos de cooperación [2].

El hecho de poseer un vehículo lanzador impulsa a Argentina a entrar en el grupo de los países que disponen de capacidad propia para colocar satélites en órbita. Cabe destacar la importancia del avance recién mencionado, ya que actualmente solo diez agencias espaciales cuentan con dicha capacidad: Estados Unidos, Rusia, Japón, Unión Europea, China, India, Israel, Irán, Corea del Norte y Corea del Sur [1].

Es de conocimiento general que las tecnologías en materia de desarrollo espacial no pueden ser adquiridas o transferidas de agencias extranjeras, por ser consideradas estratégicas por los países centrales. Es por ello que la meta que se han propuesto los científicos argentinos para el que se perfila como futuro primer vehículo espacial de América del Sur, es el desarrollo nacional tanto del vehículo como de sus facilidades de Tierra, maximizando la fabricación local de partes, componentes e insumos asociados así como el desarrollo de proveedores locales [2]. Uno de los puntos estratégicos a desarrollar es el campo de los materiales avanzados, que son indispensables para poder fabricar componentes de bajo peso, gran resistencia mecánica y a los ambientes agresivos.

Entre los años 2012 y 2014, el grupo de materiales compuestos de INTEMA ejecutó en conjunto con la CONAE el convenio denominado “Desarrollo de sistemas químicos de base polimérica que puedan emplearse en la manufactura de componentes de vuelo para el proyecto Tronador II”. En el proyecto se desarrollaron materiales resistentes a la ablación para emplear en las toberas del cohete Tronador, tomando como base la tecnología actualmente disponible en el mercado. La presente tesis es una derivación de dicho proyecto, y tiene como principal objetivo encontrar formulaciones de materiales compuestos originales, que presenten una mayor resistencia a la ablación.

1.2 Materiales compuestos en la industria aeroespacial

Las estructuras típicas utilizadas en la industria aeroespacial requieren alta rigidez, bajo coeficiente de expansión térmica y estabilidad dimensional a lo largo de su vida operativa. Los materiales compuestos de alto desempeño no sólo satisfacen estos requerimientos sino que además son los materiales que permiten obtener las estructuras de menor peso. Desde los años cincuenta se han desarrollado materiales compuestos para aeronaves, vehículos lanzadores, misiles y diversas estructuras de vehículos espaciales.

Los materiales compuestos reforzados con fibras consisten en fibras resistentes embebidas en una matriz de menor resistencia. De esta forma, la matriz y las fibras conducen a propiedades que no pueden ser alcanzadas por ninguno de los componentes en forma individual. En general las fibras son las que soportan la carga, mientras que la matriz sirve para distribuir las fibras y mantenerlas orientadas, así como también para transmitirles los esfuerzos y protegerlas del daño del medioambiente [3]. Una de las formas en las que se utilizan los materiales compuestos reforzados con fibras en componentes estructurales son los laminados, que consisten en un apilamiento de finas capas de fibras embebidas en una matriz. La orientación de las fibras en cada capa y la

forma de apilamiento de las capas pueden controlarse para obtener una amplia gama de propiedades físicas y mecánicas.

Al diseñar y seleccionar un material para aplicaciones aeroespaciales se debe tener en cuenta que: genere una reducción de peso y de complejidad de la estructura, mejore el rendimiento en cuanto a la relación entre su estructura y resistencia térmica y sea potencialmente menos costoso que las aleaciones metálicas utilizadas convencionalmente en el sector [4]. Si bien las mejoras mencionadas recientemente promueven el uso de los materiales compuestos, es la reducción en el peso el principal motivo por el cual son utilizados, ya que se traduce en una reducción del costo de lanzamiento. Teniendo en cuenta que el costo del kilogramo de carga útil colocado en el espacio se encuentra alrededor de los veinte mil dólares [5], cualquier reducción en el peso se traduce en una gran variación del costo. Por otro lado, la reducción de la masa estructural también se puede convertir en la obtención de una mayor funcionalidad mediante el uso de instrumentos o componentes electrónicos para una vida más larga, una mayor fiabilidad o capacidad adicional. Incluso un ahorro de peso en un área se puede aprovechar para almacenar mayor cantidad de combustible [6, 7]. Esto explica por qué los materiales compuestos son cada vez más utilizados en la industria aeroespacial tanto en aplicaciones estructurales como no estructurales. Estas aplicaciones incluyen estructuras de equipamiento, paneles, bancos ópticos, radiadores, estructuras de apoyo de paneles solares, reflectores y mástiles de antenas, recintos electrónicos y escudos de motores. En vehículos espaciales y misiles, los compuestos se utilizan principalmente en las carcasas del motor del cohete, toberas, estructuras de soporte de la carga útil, tanques de almacenamiento de combustible, presurizantes y para protección térmica del sistema [6]. Por otro lado, los materiales compuestos presentan mayor resistencia a la fatiga y a la corrosión que los metales tradicionalmente utilizados, lo que reduce el costo de mantenimiento y los gastos de reparación de las aeronaves [3].

Dentro de los materiales compuestos, los compuestos reforzados con fibras de carbono son los más utilizados en las aplicaciones estructurales. Esto se debe principalmente a la mayor rigidez y resistencia específica de estos sistemas, en comparación no sólo con compuestos reforzados con otras fibras, sino también con metales estructurales [6]. Las propiedades de dichos materiales compuestos varían según el tipo de fibra de carbono utilizado, siendo las fibras derivadas del poliacrilonitrilo (PAN) las que dominan el mercado ya que poseen el menor costo y las mejores características de manejo para el procesamiento. Los materiales que poseen fibras fabricadas con derivados de breas o subproductos de la refinación del coque, son mayormente empleados en satélites, por su mayor rigidez y propiedades térmicas como alta conductividad y bajo coeficiente de expansión [3]. Otro aspecto a tener en cuenta es la forma en la que se encuentran las fibras, ya que se fabrican en formas variadas como fibras cortas o telas tejidas con distintas orientaciones que pueden combinarse de múltiples maneras durante el procesamiento.

Los materiales compuestos basados en fibras de carbono también son utilizados en otras áreas como en electrónica, construcción, mobiliario, en accesorios para el deporte, la industria del petróleo, la industria médica, etc. [3].

Por último, en el análisis completo de un material compuesto se debe tener en cuenta la matriz, que además de mantener a las fibras en su correcto posicionamiento, transferir las cargas, proveer una barrera contra el medio ambiente y proteger a las fibras, juega un rol fundamental en la calidad del material a obtener y en la cantidad de defectos que poseerá [3]. Dentro de las matrices poliméricas, se encuentran las termoplásticas y termorrígidas, y dentro de las termorrígidas las más utilizadas en aplicaciones de alto desempeño son las fenólicas, bismaleimidias y epoxis.

1.3 Materiales ablativos

El uso de materiales ingenieriles convencionales en ambientes como los presentes en vuelos atmosféricos hipersónicos o en la propulsión de los cohetes, se ve fuertemente restringido por la posibilidad de degradación térmica y falla catastrófica. Por ejemplo, las llamas de combustión de los sistemas químicos de propulsión pueden alcanzar y hasta superar los 3000 °C, mientras que temperaturas de la capa límite del orden de 5000 °C son usuales en el ingreso hipersónico de vehículos a la atmósfera planetaria. Sin embargo, ciertos materiales pueden servir para el propósito deseado si son protegidos de los intensos flujos de calor y de la temperatura del ambiente. Una de las maneras de lograr esto es utilizando un Sistema de Protección Térmica (SPT). En general hay dos clases de SPT:

- Reutilizables: Luego de la exposición a un flujo de calor externo, en un SPT reutilizable no hay cambios en su masa, geometría o en sus propiedades. En general, se utilizan en objetos cuyas superficies se encuentran sometidas a calentamiento aerodinámico, tanto por su entrada en ambientes críticos (como el reingreso a la atmósfera), como por prolongadas y reiteradas exposiciones (utilización a largo plazo). Estos sistemas son diseñados para eyectar el máximo calor posible, reduciendo a un mínimo su conducción. Baja eficiencia catalítica, alta emisividad y baja difusividad térmica son deseados al diseñar un SPT reutilizable.
- Ablativos: En un SPT ablativo, en cambio, se equilibran las altas velocidades de calentamiento y las cargas térmicas a través de cambios de fase y pérdida de masa. Es decir, en este caso, las estructuras aeroespaciales son protegidas por el proceso de ablación, siendo éste un método muy efectivo, confiable y ampliamente utilizado [8].

Los materiales ablativos juegan un rol estratégico en la industria aeroespacial, ya que son utilizados para proteger estructuras en ambientes térmicos extremos. Dichos ambientes se caracterizan por tener temperaturas

extremadamente altas (mayores 2000 °C), altos flujos de calor y partículas abrasivas que se eyectan a altas velocidades [9]. Diversas clases de materiales ablativos son utilizadas para distintas aplicaciones, dentro de los cuales se encuentran los materiales compuestos de matriz polimérica, las espumas, los cerámicos de bajo peso, ciertos tipos de metales o los compuestos basados en elastómeros [10].

Los protectores térmicos elastoméricos son utilizados cuando el material ablativo tiene que actuar como aislante, y a su vez poseer la capacidad de sufrir grandes deformaciones [11]. Es decir que el aislante debe tener una gran elongación a la rotura y de ese modo absorber las tensiones mecánicas inducidas en el motor de la aeronave durante la emisión del propelente, su almacenamiento, transporte y vuelo. Estos materiales se basan en una matriz elastomérica termoplástica como las siliconas o los nitrilos y fibras como las de aramida, de sílice o kevlar. En los últimos años se han presentado trabajos sobre el desarrollo y la mejora de este tipo de ablativos [9, 12, 13].

En el caso de las misiones a Marte o a la Luna, los vehículos reingresan a la atmósfera terrestre a altas velocidades y son sometidos a altos flujos calóricos de convección y radiación, y a altos esfuerzos de corte. Para proteger a las aeronaves, los escudos térmicos que se utilizan son materiales ablativos cerámicos de bajo peso [14, 15]. Estos materiales consisten en sustratos cerámicos porosos que se impregnan con resinas orgánicas, de esta forma combinan la gran resistencia térmica y la capacidad aislante del material cerámico junto con la capacidad de formación de residuo carbonoso protector de la resina. Para su procesamiento se han desarrollado diversas técnicas de infiltración que permiten controlar la cantidad de resina que ingresa en el cerámico de modo de mantener la porosidad y la baja conductividad térmica [16]. Los principales tipos de materiales ablativos de este tipo son *Silicone Impregnated Reusable Ceramic Ablator* (SIRCA) y *Phenolic Impregnated Carbon Ablator* (PICA).

Los materiales compuestos ablativos de matriz termorrígida son los materiales utilizados en este trabajo de tesis. Es por esto, que su mecanismo de acción se describirá con más detalle. Dichos materiales con los más utilizados como sistemas de protección térmica en aeronaves. Desde la década del 60 el material de referencia utilizado por la NASA es el MX-4926, cuya composición es 50% en peso de fibras de carbono, 15% en peso de negro de humo y 35% en peso de resina fenólica. Dicho material se sigue utilizando actualmente y sirve para comparar el comportamiento de nuevas formulaciones. Cuando estos materiales se calientan, la resina piroliza generando productos gaseosos (principalmente hidrocarburos) que permean a través del sólido, difundiendo hacia la superficie externa. Allí llegan a la capa límite, donde ocurren los procesos de transferencia de calor. La pirólisis de la resina también produce un residuo carbonoso poroso conocido como *char*. El proceso es típicamente endotérmico y los gases de pirólisis son calentados a medida que se filtran hacia la superficie, transfiriéndose así la energía desde el sólido hacia el gas. Los mecanismos de transformación y de alojamiento de energía son ilustrados en la **Figura 1.1**.

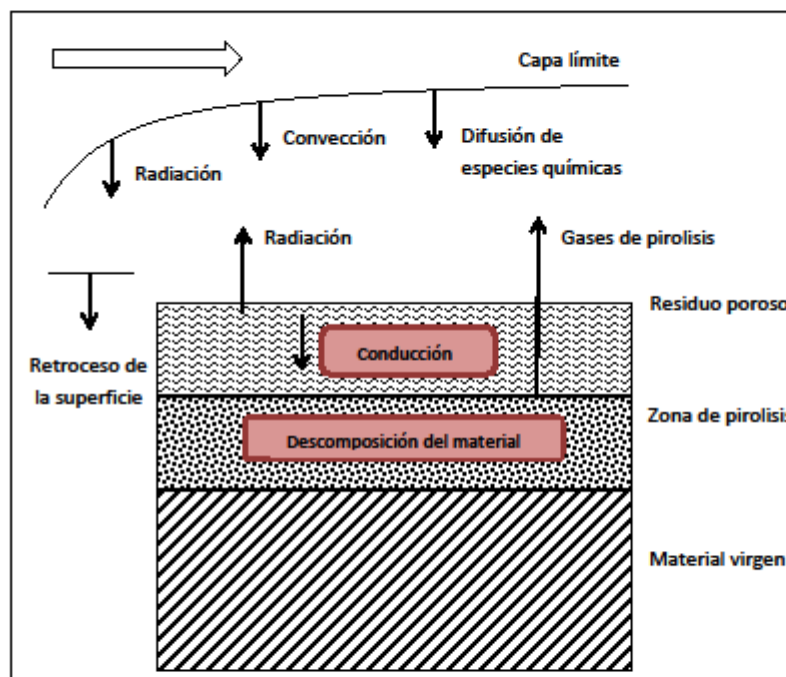


Figura 1.1. Mecanismos de balance de energía en SPT ablativos

El ingreso de los gases de pirólisis en la capa límite modifica sus propiedades, generalmente produciendo una reducción del calor convectivo. Además, los gases pueden reaccionar químicamente con otros gases presentes en la capa límite, influenciando la transferencia neta de energía hacia la superficie. Las reacciones pueden ser endotérmicas (vaporización, sublimación) o exotérmicas (oxidación) y tendrán un impacto muy importante en la energía neta dirigida a la superficie. Claramente, en comparación con los SPT reutilizables, la interacción del SPT ablativo con los gases presentes a su alrededor es mucho más compleja, ya que se activan numerosos mecanismos para equilibrar el intenso calentamiento [17].

En cuanto a las fibras, a medida que avanza el proceso ablativo, las mismas van quedando expuestas a la llama y su temperatura aumenta. En algunos casos lo que ocurre es la fusión, pero en otros sublimación o disociación química, es decir, que a medida que la resina se consume las fibras actúan como un disipador de calor [18].

Entre los polímeros más comúnmente utilizados, las resinas fenólicas son las que generan la mayor cantidad de residuo carbonoso durante la pirólisis y es por eso que son altamente utilizadas como matriz en materiales compuestos ablativos. Además de su excelente resistencia térmica, poseen gran estabilidad dimensional y poder de aislación, todas características que se asocian a su gran densidad de entrecruzamiento y su estructura química compuesta por unidades altamente estables como lo son los anillos aromáticos unidos a grupos hidroxilos [18, 19].

1.4 Materiales utilizados en la construcción de las toberas

La combinación de un diseño adecuado y el correcto procesamiento de los materiales compuestos ablativos para ser utilizados en las toberas de vehículos espaciales, tiene como consecuencia la protección asegurada de la estructura metálica de base.

El uso de un proceso de fabricación controlado da lugar a materiales con poca dispersión en los valores de densidad y contenido de fibras además de buenas propiedades mecánicas como resistencia a la compresión y al cizallamiento interlaminar, bajo coeficiente de expansión térmica y resistencia a la tracción, entre otros. Para llevar a cabo lo antes mencionado, las empresas hacen uso del modelado y de programas que permiten hacer un análisis predictivo del comportamiento del material. Algunos de los paquetes informáticos disponibles son *Charring Material Ablator (CMA)*, *Aerothermal Chemical Equilibrium (ACE)*, *Momentum and Energy Integral Techniques (MEIT)* and *PATRAN (geometry of nozzle, a general model for structural and thermal analysis)*. Dentro de las propiedades que se pueden analizar en dichos programas se encuentran la velocidad de erosión y la formación del residuo carbonoso (*char*) [20].

En las **Figuras 1.2 y 1.3** se presenta esquemáticamente la estructura de una tobera y los materiales que la componen. La estructura de aluminio se ve protegida por una serie de recubrimientos formados por resina fenólica reforzada con fibra de carbono y por resina fenólica reforzada con fibras de vidrio o sílice. Las fibras de vidrio o sílice proveen fundamentalmente aislación y protección ante la corrosión galvánica, las fibras de carbono proveen integridad estructural [21]. El proceso de fabricación de los materiales mencionados conlleva diversas etapas y es uno de los puntos que se encuentra en continuo desarrollo y perfeccionamiento.

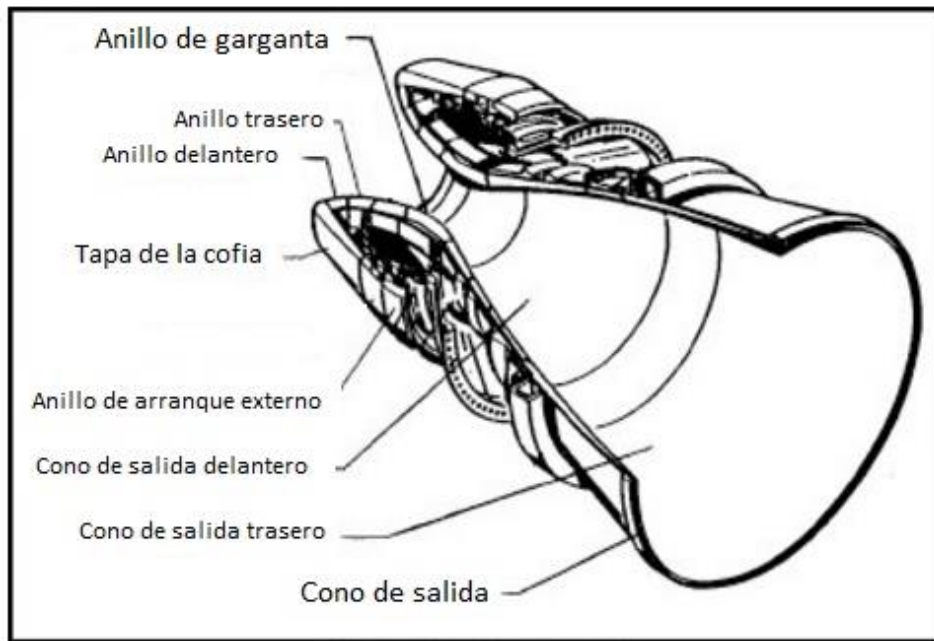


Figura 1.2. Tobera de vehículo espacial

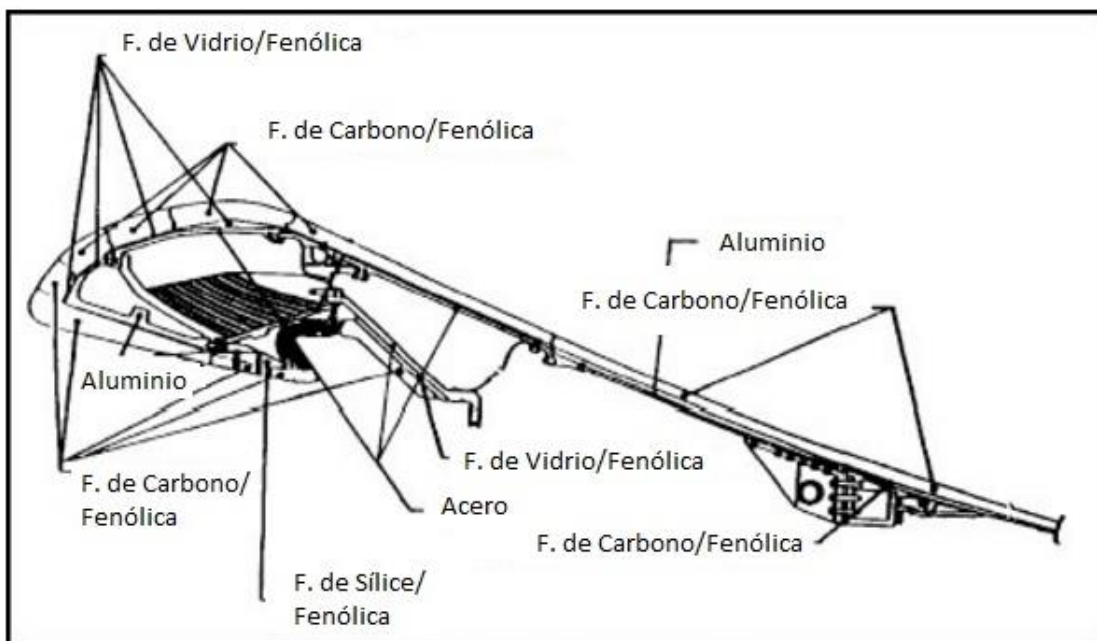


Figura 1.3. Detalle de los materiales utilizados en la construcción de una tobera

1.5 Estrategias para optimizar las propiedades ablativas

Diversas limitaciones asociadas a los materiales compuestos ablativos tradicionales, como la baja resistencia estructural del *char*, han motivado la

búsqueda de una nueva generación de materiales ablativos. Los materiales compuestos procesados con refuerzos en la escala nanométrica son conocidos como nanocompuestos y han dado lugar a un nuevo paradigma en lo referente a los materiales poliméricos ablativos. Dentro de ellos, han llamado la atención de los investigadores los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos, especialmente los compuestos de matriz polimérica con unidades inorgánicas nanométricas. Estos ofrecen la posibilidad de combinar las propiedades mecánicas y térmicas superiores de las fases inorgánicas, con la flexibilidad y procesabilidad de los polímeros orgánicos [22]. La mejora en el desempeño de estos compuestos depende de muchos factores, como las propiedades intrínsecas del polímero, la tecnología de procesamiento del compuesto, la dispersión del refuerzo en la matriz polimérica y la compatibilidad interfacial entre las nanopartículas y dicha matriz [23]. Los refuerzos inorgánicos de escala nanométrica normalmente utilizados incluyen los nanotubos de carbono, silicatos laminares, nanoarcillas y nanofibras de carbono. Por ser diferentes a los materiales tradicionales, los mecanismos de degradación que ocurren al someterlos al proceso ablativo aún deben ser estudiados.

Los nanocompuestos con nanoarcillas se obtienen combinando una matriz orgánica con un aluminosilicato estratificado como refuerzo. Dichos silicatos constan de estratos bidimensionales de 1 nm de espesor, donde una capa octaédrica central de alúmina o magnesio está unida a dos capas tetraédricas externas de sílice, de tal manera que los iones oxígeno de la capa octaédrica son compartidos con las capas tetraédricas [24, 25]. En el espacio interlaminar se sitúan cationes como el sodio (Na^+) compensando la carga eléctrica, que pueden ser fácilmente intercambiados con surfactantes catiónicos. La primera dificultad de agregar una arcilla a una matriz polimérica consiste en obtener una buena dispersión de la misma en la matriz, ya que si la distribución y la dispersión no son las adecuadas, pueden crearse agregados que actúan como defectos, lo cual a su

vez empeora las propiedades del material. Lo ideal es obtener estructuras totalmente exfoliadas, en las cuales las láminas de arcilla están completa y uniformemente dispersas en una matriz polimérica continua [26]. Dichas estructuras son muy difíciles de alcanzar en polímeros termorrígidos porque por su baja viscosidad no se pueden transferir tan eficazmente los esfuerzos de corte. Debido a su carácter hidrofílico, las arcillas no son compatibles con la mayoría de los polímeros y deben ser modificadas químicamente para hacer que su superficie se vuelva más hidrófoba. El tratamiento más común es reemplazar los cationes interlaminares de la arcilla, Na^+ , por cationes alquilamonio o alquifosfonio, mediante reacciones de intercambio iónico [26]. Como resultado, las fuerzas de atracción entre los aglomerados laminares disminuyen y la distancia interlaminar (d_{001}) aumenta, posibilitando que las cadenas de polímero penetren entre las láminas de la arcilla bajo ciertas condiciones de procesamiento [25].

Bahramian y col. [27] estudiaron la respuesta ablativa de un material compuesto basado en resina fenólica con nanoarcilla y fibras de asbestos mediante el ensayo de antorcha oxiacetilénica, analizando el proceso de descomposición térmica y la distribución de temperatura en el espesor. Se encontró que el material modificado presentaba un mejor comportamiento que el mismo material sin arcilla. La razón es que dicho material forma una capa protectora cerámica durante el proceso ablativo y posee la capacidad de irradiar mayor cantidad de energía al ser sometido a flujos de calor y temperaturas extremas, disminuyendo el flujo que llega al material de base y extendiendo la vida del ablativo.

Schartel y col. [28] encontraron el mismo comportamiento al estudiar la respuesta de nanocompuestos basados en resina epoxi y nanoarcillas, resaltando que los mecanismos son distintos en los materiales con nanorefuerzos y que la buena dispersión de dichos agregados durante el procesamiento es fundamental.

Koo y col. [29] estudiaron el comportamiento de materiales compuestos basados en resina fenólica y cargas nanométricas como nanoarcillas, nanofibras de carbono y cargas inorgánicas (silsesquioxano oligomérico poliédrico, POSS). Dichos materiales fueron ensayados ante la llama mediante un banco de pruebas de motores de cohetes hecho a escala laboratorio, al cual se le agregaron partículas de sílice eyectadas a alta velocidad. Se encontró que los materiales con nanofibras de carbono presentaban menor velocidad de erosión y menor temperatura en la cara del material opuesta a la llama que el resto de los materiales. Todos los nanocompuestos estudiados presentaron un comportamiento superior al reportado por el material estándar utilizado por la NASA (MX-4926).

Wang y col. [19] estudiaron el mecanismo de ablación de nanomateriales basados en resina fenólica con nanotubos de carbono en distintas cantidades y los compararon con el de la resina fenólica sola. Luego de someter a los materiales al ensayo de antorcha, encontraron que los nanomateriales mostraban un mejor comportamiento y menor velocidad de erosión. Este hecho se asoció a la formación de una capa protectora que reduce la incidencia de la llama en el interior del material, y a que conduce que el proceso ablativo ocurra capa por capa. En dicho trabajo también se remarcó que es fundamental generar una buena dispersión de las nanocargas en la matriz polimérica para poder lograr cambios en su comportamiento.

Natali y col. [10] compararon los mecanismos de ablación de nanomateriales basados en resina fenólica y negro de humo o nanotubos de carbono. Luego del ensayo de antorcha oxiacetilénica y del análisis de las superficies post-llama, se concluyó que el material con negro de humo genera una gran superficie de residuo carbonoso que protege al material virgen, a diferencia de los nanotubos de carbono que permiten la penetración de la llama generando eliminación de grandes porciones de material. Dicho comportamiento se asocia a

la mayor conductividad y difusividad térmica de los nanotubos comparados con el negro de humo.

Dentro de los nanorefuerzos mencionados se encuentran las cargas de sílice. Dichas partículas han sido utilizadas por varios autores para mejorar la respuesta ablativa de la resina fenólica. Mirzapour y col. [30] estudiaron la estabilidad térmica y la resistencia a la ablación de materiales compuestos basados en resina fenólica con distintos contenidos de partículas de sílice y fibras de carbono. Luego del ensayo de antorcha oxiacetilénica y del análisis del residuo carbonoso, observaron que la coloración de los materiales había cambiado de negro a blanquecino y que las partículas de sílice habían generado, mediante su fusión, una capa protectora compuesta por cristobalita, tridimita y carburo de silicio. Dicha capa es la que actuó como protectora del material, generando una menor velocidad de erosión, más notablemente en el material con mayor contenido de sílice.

1.6 Partículas mesoporosas de sílice

Un nuevo tipo de material son las partículas mesoporosas de sílice, que se obtienen mediante el proceso sol-gel y contienen una porosidad con un arreglo similar al de un panel de abejas con canales vacíos (mesoporos). Sus propiedades únicas como elevada área superficial, alto volumen de poros de tamaño pequeño y distribución angosta (2-10 nm) y buena estabilidad química y térmica hacen que sean potencialmente adecuadas para aplicaciones de aislación térmica. Sin embargo, las principales aplicaciones que se han investigado son como separadores, sensores y liberadores de droga, entre otras [31, 32, 33]. La estructura, composición, y tamaño de poro de estos materiales pueden ser regulados durante la síntesis a través de variaciones en la estequiometría del reactivo, la naturaleza de la molécula del surfactante, las condiciones de reacción o a través de técnicas de funcionalización post-síntesis [34].

Uno de los mecanismos fundamentales de formación de partículas mesoporosas de sílice, conocido como MCM-41 (*Mobile Crystalline Material*), involucra la utilización de un surfactante catiónico como el CTAB (Bromuro de Cetiltrimetilamonio), que interactúa con las fuentes inorgánicas de silicato. Cuando las micelas cilíndricas de surfactante son extraídas o removidas a través de calcinación, dejan una estructura hexagonal de poros. Esta estructura es obtenida a partir de las micelas cilíndricas de surfactante desarrolladas y la subsecuente agregación de las micelas/oligómeros de silicatos [35]. Este mecanismo es una ruta versátil para la producción de las partículas mesoporosas de sílice con características remarcables como lo son sus poros de tamaño definido y de forma uniforme que presentan un cierto grado de ordenamiento por longitudes micrométricas, lo que da origen a arreglos de canales hexagonales que no se intersectan. Esta estructura se identifica a través de imágenes de microscopía electrónica y patrones de Difracción de Rayos X [34]. Los materiales mesoporosos basados en MCM-41 poseen canales con paredes de SiO₂ amorfas y su porosidad puede ser tan alta como un 80% de su volumen [34], es por esto que presentan excelente estabilidad térmica, hidrotérmica e hidrolítica. Además, los derivados del silicio siempre han resultado atractivos como retardantes de llama debido a su excelente resistencia térmica y a que no generan gases tóxicos durante su combustión [36].

Existe una gran cantidad de literatura acerca de la preparación y determinación de propiedades de compuestos polímero-partículas mesoporosas de sílice utilizando resinas epoxi y poliolefinas, sin embargo, aún hay pocos reportes acerca de éste tipo de materiales compuestos con resinas fenólicas. Tampoco se encuentra en la literatura una correlación entre la respuesta de materiales compuestos con fibras de carbono con diferentes matrices constituidas por nanocompuestos, frente a la ablación y el análisis de su morfología luego del proceso de quemado.

En esta tesis se hizo un estudio detallado del proceso de síntesis y caracterización de nanocompuestos de matriz fenólica con diferentes tipos y porcentajes de nanopartículas. Se correlacionaron los resultados de caracterización química y morfológica con la respuesta a la ablación obtenida mediante el ensayo de antorcha acetilénica. El análisis se extendió sobre materiales compuestos procesados con dichas matrices y fibras de carbono.

1.7 Objetivos

Objetivo General:

El objetivo general de este plan de trabajo es desarrollar nuevos materiales compuestos de matriz polimérica resistentes a la ablación, que puedan emplearse como sistemas de protección térmica en aplicaciones de la industria aeroespacial.

Objetivos específicos:

- Optimizar la resistencia a las altas temperaturas de la resina fenólica a utilizar como matriz del material compuesto: seleccionar el tipo y contenido óptimo de nanocargas a incorporar en la resina.
- Determinar las variables óptimas para el procesamiento de los materiales.
- Analizar los mecanismos de degradación térmica de los nanocompuestos estudiados.
- Determinar la respuesta a la ablación de los materiales desarrollados.
- Determinar el efecto de la incorporación de un refuerzo continuo sobre la respuesta a la ablación y a la llama de las matrices desarrolladas, y correlacionarlo con la caracterización química y morfológica.
- Comparar los resultados obtenidos con los de materiales estándar utilizados en el sector aeroespacial.

1.8 Referencias

- [1] El sector espacial argentino, Instituciones, empresas y desafíos. 1a ed. Benavidez: ARSAT-Empresa Argentina de Soluciones Satelitales (2014).
- [2] Plan Espacial Nacional, Argentina en el Espacio 2004-2015. Actualización Plan Espacial Nacional 2010 – 2015. Comisión Nacional de Actividades Espaciales.
- [3] Mallik PK. Fiber Reinforced Composites, Materials, Manufacturing and Design. Department of Mechanical Engineering, University of Michigan-Dearborn (2008).
- [4] ASM Handbook, Volumen 21, Composites. Editorial ASM International. The Materials Information Company, ISBN: 0-87170-703-9 (2001).
- [5] Coopersmith J. The cost of reaching orbit: Ground-based launch systems. Space Policy 27, 77-80 (2011).
- [6] Baker A, Dutton S, Kelly D. Composite Materials for Aircraft Structure, Second Edition. Editorial American Institute of Aeronautics and Astronautics, Virginia, (2004).
- [7] Drechsler K, Heine M, Mitschang P, Baur W, Gruber U, Fischer L, Ottinger O, Heidenreich B, Lutzenburger N, Voggenreiter H. Carbon reinforced composites, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2009).
- [8] Bahramian AR, Kokabi M. Polymer Nanocomposites as Ablative Materials, Polymer Green Flame Retardants (2014).
- [9] Allcorn EK, Natali M, Koo JH. Ablation performance and characterization of thermoplastic polyurethane elastomer nanocomposites. Composites: Part A 45, 109–118 (2013).
- [10] Natali M, Monti M, Puglia D, Kenny JM, Torre L. Ablative properties of carbon black and MWNT/phenolic composites: A comparative study. Composites: Part A 43, 174–182 (2012).

- [11] Jaramillo M, Koo JH, Natali M. Compressive char strength of thermoplastic polyurethane elastomer nanocomposite. *Polymers for Advanced Technologies* 25, 742–751 (2014).
- [12] Natali M, Rallini M, Puglia D, Kenny JM, Torre L. An Armadillo-like flexible thermal protection system for Inflatable Decelerators: A novel paradigm. *Macromolecular materials and engineer* (2013).
- [13] Bassyouni M, Iqbal N, Iqbal SS, Abdel-hamid SM, Abdel-Aziz MH, Javaid U, Khan MB. Ablation and thermo-mechanical investigation of short carbon fiber impregnated elastomeric ablative materials for ultrahigh temperature applications. *Polymer Degradation and Stability* 110, 195-202 (2014).
- [14] Tran HK, Raskyf DJ, Esfahani L. Thermal response and ablation characteristics of lightweight ceramic ablators. *Journal of spacecraft and rocket*, 31, 6, Nov- Dec (1994).
- [15] Parmenter KE, Shuman K, Milstein F, Szalai CE, Tran HK, Rasky DJ. Compressive Response of Lightweight Ceramic Ablators: Silicone Impregnated Reusable Ceramic Ablator. *Journal of spacecraft and rocket*, 39, 2, March–April (2002).
- [16] Tran HK. Development of Lightweight Ceramic Ablators and Arc-Jet Test Results. NASA, Ames Research Center Moffett Field, California 94035-1000 (January 1994).
- [17] Pulci G, Tirillò J, Marra F, Fossati F, Bartuli C, Valente T. Carbon–phenolic ablative materials for re-entry space vehicles: Manufacturing and properties. *Composites: Part A* 41, 1483–1490 (2010).
- [18] Natali M and Torre L. Composite materials: Ablative. University of Perugia, Italy. *Wiley Encyclopedia of Composites* (2012).
- [19] Wang ZJ, Kwon DJ, Gu GY, Lee W, Park JK, DeVries KL, Park JM. Ablative and mechanical evaluation of CNT/phenolic composites by thermal and microstructural analyses. *Composites: Part B* 60, 597–602 (2014).

- [20] NASA Lesson Number 672. Application of Ablative Composites to Nozzles for Reusable Solid Rocket Motors (1999).
- [21] Lawrence T, Beshears R, Burlingame S, Peters W, Prince M, Suits M, Tillery S, Burns L, Kovach M, Roberts K. Fabrication of Composite Combustion Chamber/Nozzle For Fastrac Engine. Thiokol Propulsion Group. 4th Conference on Aerospace Materials, Processes, and Environmental Technology; (NASA/CP-2001-210427).
- [22] Schütz MR, Sattler K, Deeken S, Klein O, Adasch V, Liebscher CH, Glatzel U, Senker J, Breu J. Improvement of thermal and mechanical properties of a phenolic resin nanocomposite by in situ formation of silsesquioxanes from a molecular precursor. *Journal of Applied Polymer Science*, 117, 2272–2277 (2010).
- [23] Yu CB, Wei C, Lv J, Liu HX, Meng LT. Preparation and thermal properties of mesoporous silica/phenolic resin nanocomposites via in situ polymerization. *EXPRESS Polymer Letters* 6, 10, 783–793 (2012).
- [24] Alexandre M. and Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering* 28, 1-63 (2000).
- [25] Picard E, Gauthier H, Gérard JF, Espuche E. Influence of the intercalated cations on the surface energy of montmorillonites: Consequences for the morphology and gas barrier properties of polyethylene/montmorillonites nanocomposites. *Journal of Colloid and Interface Science* 307, 364–376 (2007).
- [26] Pavlidou S, Papaspyrides C. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science* (2008).
- [27] Bahramian AR, Kokabi M. Ablation mechanism of polymer layered silicate nanocomposite heat shield. *Journal of Hazardous Materials* 166, 445–45 (2009).

- [28] Schartel B, Weib A, Sturm H, Kleemeier M, Hartwig A, Vogt C, Fischer RX. Layered silicate epoxy nanocomposites: formation of the inorganic-carbonaceous fire protection layer. *Polymers for Advanced Technologies* 22, 1581–1592 (2011).
- [29] Koo JH, Stretz H, Weispfenning JT, Luo Z, Wootan W. Nanocomposite Rocket Ablative Materials: Processing, Microstructure, and Performance. 45th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics & Materials Conference 19 - 22 April 2004, Palm Springs, California.
- [30] Mirzapour A, Asadollahi MH, Baghshaei S, Akbari M. Effect of nanosilica on the microstructure, thermal properties and bending strength of nanosilica modified carbon fiber/phenolic Nanocomposites. *Composites: Part A* 63, 159–167 (2014).
- [31] Xie M, Shi H, Ma K, Shen H, Li B, Shen S, Wang X, Jin Y. Hybrid nanoparticles for drug delivery and bioimaging: Mesoporous silica nanoparticles functionalized with carboxyl groups and a near-infrared fluorescent dye. *Journal of Colloid and Interface Science* 395, 306–314 (2013).
- [32] Cooper C, Burch R. Mesoporous materials for water treatment processes. *Water Research* 33, 18, 3689-3694 (1999).
- [33] Trewyn BG, Slowing II, Giri S, Chen HT, Lin VS. Synthesis and Functionalization of a Mesoporous Silica Nanoparticle Based on the Sol–Gel Process and Applications in Controlled Release. *Accounts of Chemical Research* 40, 846–853 (2007).
- [34] AlOthman ZA. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials*, 5(12), 2874-2902 (2012).
- [35] Bippus L, Jaber M, Lebeau B, Schleich D, Scudeller Y. Thermal conductivity of heat treated mesoporous silica particles. *Microporous and Mesoporous Materials* 190, 109–116 (2014).

[36] Qian Y, Wei P, Jiang P, Li Z, Yan Y, Ji K. Aluminated mesoporous silica as novel high-effective flame retardant in polylactide. *Composites Science and Technology* 82, 1–7 (2013).

CAPITULO 2

Técnicas experimentales

A continuación se describen las técnicas experimentales utilizadas durante el desarrollo de esta tesis. Los puntos específicos relacionados con la preparación de las muestras y condiciones en que fue realizado cada ensayo, se explican en los capítulos correspondientes.

2.1 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica se utilizó en el rango medio (400 a 4000 cm^{-1}), en la modalidad de reflexión total atenuada (ATR), para la caracterización de los nanorefuerzos y de las placas de matrices modificadas. Se empleó un espectrofotómetro Nicolet 6700 Thermo-Scientific. Los ensayos se realizaron con 32 barridos y 4 cm^{-1} de resolución. Los espectros de las placas basadas en resina fenólica fueron normalizados con la banda a 1595 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento del enlace C=C del anillo bencénico, que se supone constante en todas las muestras.

2.2 Tiempo de gel

Para la medición del tiempo de gel de la matriz polimérica se utilizaron tubos de ensayo que contenían la resina y dentro de ella alambres en forma de resortes. Se colocó una gradilla con tres tubos en un baño de aceite a distintas temperaturas y se controló mediante el movimiento de los alambres el tiempo en el cual la resina dejó de ser líquida para formar un gel. Los ensayos se realizaron a distintas temperaturas (80 , 100 , 120 y 140 °C), controlando que la misma fuera homogénea en todo el baño.

2.3 Contenido de sólidos

La determinación del contenido de sólidos de la resina fenólica se realizó según la Norma ASTM D-4426; para ello se pesaron muestras de resina, se mantuvieron a 125 °C durante 105 minutos en un horno y luego se volvieron a pesar. A partir de la diferencia de masas se calculó el contenido de sólidos con la siguiente ecuación:

$$\text{Material no volátil} = \left(\frac{A}{B}\right) * 100 \quad (\text{Ec. 2.1})$$

donde, A = masa del residuo [g] y B = masa inicial de resina [g].

2.4 Dispersión de luz dinámica (DLS)

Esta técnica se utilizó para determinar el tamaño de partículas de uno de los nanorefuerzos utilizados (negro de humo). Las mediciones se realizaron con la muestra en solución acuosa con un tensioactivo no iónico (Triton X-100.) El equipo utilizado fue un Zetasizer Nano S90 equipado con un láser de 632,8 nm.

2.5 Termogravimetría (TGA)

Esta técnica se utilizó para la determinación de las etapas de pérdida de masa de los nanorefuerzos utilizados, de la resina fenólica, así como también de los nanocompuestos procesados.

Se empleó un analizador termogravimétrico Q500 TA Instruments. El rango de temperatura de los ensayos fue entre 30 y 900 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. La atmósfera fue de nitrógeno y se utilizaron muestras de aproximadamente 10 mg en todos los casos.

2.6 Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica se utilizó para la caracterización de los nanorefuerzos.

Se empleó un difractómetro PANalytical X'Pert Pro, con una fuente de radiación CuK α ($\lambda = 0,1546$ nm), operado a 40 kV y 40 mA.

2.7 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica se utilizó para la caracterización de uno de los nanorefuerzos sintetizados (partículas mesoporosas de sílice) y también para realizar el análisis morfológico de los nanocompuestos y los materiales compuestos con fibras luego de ser sometidos a la llama a través del ensayo de antorcha oxiacetilénica.

Se utilizó un microscopio JEOL JSM-6460LV, para la obtención de las imágenes. Todas las muestras fueron recubiertas previamente con una lámina de oro de aproximadamente 300 Å.

2.8 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Esta técnica se utilizó para el estudio de la morfología y distribución de la porosidad de uno de los nanorefuerzos sintetizados (partículas mesoporosas de sílice).

Se utilizó un microscopio FE-TEM JEM-2100F, JEOL. Las imágenes fueron adquiridas a través del Grupo de Materiales Funcionales (FNM) del KTH Royal Institute of Technology (Suecia).

También se utilizó para estudio de la distribución de las cargas en los nanocompuestos. En ese caso se utilizó un microscopio TEM JEOL 100 CX-II. Para la observación, las muestras fueron cortadas con un ultra micrótopo a temperatura ambiente; el espesor de las mismas fue de 100 nm aproximadamente.

2.9 Microscopia óptica

Esta técnica se utilizó para medir la porosidad de los materiales compuestos procesados. Para ello se cortaron probetas de los mismos, se incluyeron en resina poliéster y se pulieron a espejo utilizando una pulidora con lijas al agua de distinta granulometría y por último con una suspensión de alúmina de 1 µm. Luego se obtuvieron imágenes en un microscopio Leica DMI 3000 M y se analizaron en el software *ImageProPlus* para obtener la información deseada.

2.10 Ensayos mecánico dinámicos (DMA)

Esta técnica se utilizó para determinar el módulo de almacenamiento y la temperatura de transición vítrea de los nanocompuestos.

Se utilizó un equipo Q800 TA Instruments con una geometría de flexión en tres puntos con un span de 20 mm. Los ensayos fueron realizados entre 30 y 350 °C,

con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, a frecuencia constante de 1 Hz. Las condiciones de ensayo fueron: deformación= 0,05 %; pre-carga= 0,01 N; fuerza= 125 %.

2.11 Picnometría

La densidad de los materiales compuestos se midió mediante picnometría. Para ello se pesó el picnómetro vacío, el picnómetro con ciclohexano (Cicarelli), la muestra y por último el picnómetro con el ciclohexano y la muestra. Para el cálculo de la densidad se utilizó la **Ecuación 2.2**. Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente. La medición se realizó por lo menos 3 veces para cada sistema.

$$\rho = (m * \rho_c) \div (pic + m - pic_{cm}) \quad (\text{Ec. 2.2})$$

donde:

ρ : densidad de la muestra [g/m]

m : masa de la muestra [g]

ρ_c : densidad del ciclohexano [g/ml]

pic : masa del picnómetro con ciclohexano [g]

pic_{cm} : masa del picnómetro con ciclohexano y muestra [g]

2.12 Ensayo de Antorcha Oxiacetilénica

Este ensayo se realizó para determinar las propiedades ablativas de los nanocompuestos y los materiales compuestos con fibras.

Los ensayos fueron realizados según la Norma ASTM E285-80 en un equipo diseñado y calibrado previamente por el grupo de materiales compuestos, construido especialmente para caracterizar los materiales desarrollados en esta tesis.

El equipo utilizado para el ensayo de antorcha oxiacetilénica consta de una estructura destinada a dar soporte a la antorcha, un tablero de control y un sistema de posicionamiento de probeta, que además proveen de un espacio cerrado desde donde se extraen los gases de combustión. Una vista general del equipo se puede apreciar en la **Figura 2.1**. Los gases utilizados en el ensayo son oxígeno y acetileno que provienen de tubos a presión colocados en una habitación contigua a la del equipo, y que se conectan a reguladores de presión de dos etapas para el control del caudal en las líneas de alimentación.

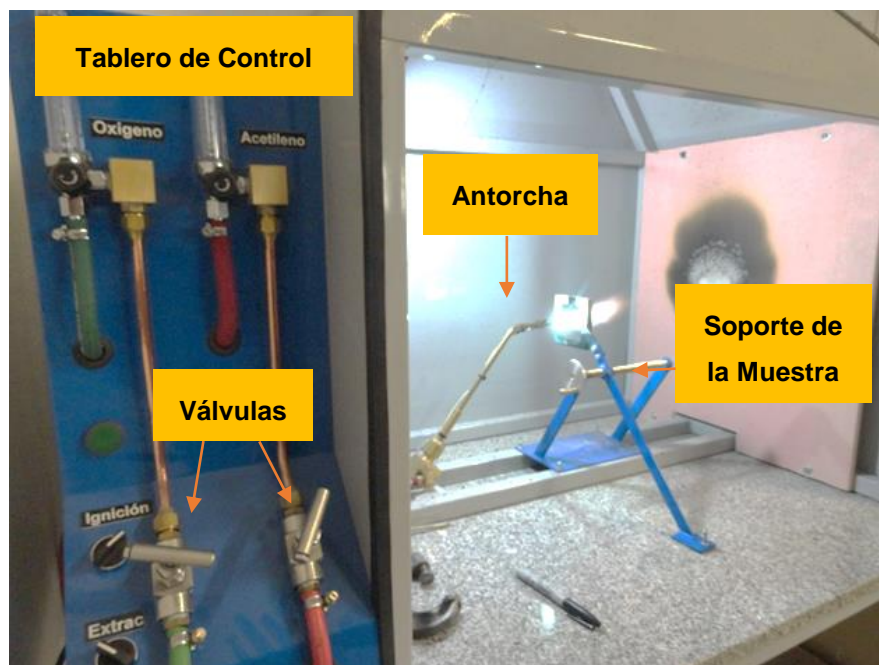


Figura 2.1 Vista general del equipamiento para el ensayo de antorcha oxiacetilénica

El ensayo consiste en someter una probeta, instrumentada con una termocupla tipo k (**Figura 2.2**), a una llama hasta el agujereado de la misma. La termocupla conectada a un sistema de adquisición de datos permite obtener los valores de temperatura en función del tiempo en la cara opuesta a la llama, durante el desarrollo del ensayo.

Se utilizaron placas de 10 cm x 10 cm x 0,4 cm y de 5 cm x 5 cm x 0,4 cm, ubicadas a una distancia de 1,9 cm de la antorcha, sometidas a un flujo calórico de 550 W/cm².

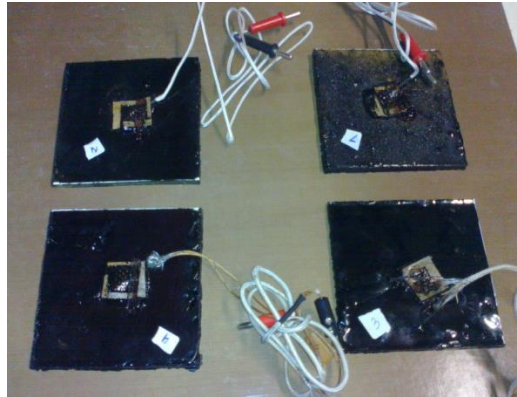


Figura 2.2 Placas instrumentadas

CAPITULO 3

Síntesis y caracterización de la resina fenólica y los nanorefuerzos

En este Capítulo se describe la síntesis y caracterización de la resina fenólica de tipo resol, que se utilizó como matriz de los materiales compuestos desarrollados. Además, se muestra la caracterización de los tres tipos de nanorefuerzos que se utilizaron para la formulación de las matrices modificadas con nanopartículas, y luego en los materiales compuestos con fibras continuas. Los tres tipos de cargas utilizadas fueron: negro de humo, que se seleccionó por ser parte de la formulación del protector térmico referente en la industria aeroespacial; la arcilla comercial Cloisite® 30B (C30B), en base a los reportes referentes al aumento de la resistencia térmica de matrices poliméricas mediante el agregado de arcillas bien dispersas y compatibles con el polímero; y partículas mesoporosas de sílice sintetizadas en el laboratorio, por su gran resistencia térmica y porosidad interna.

3.1 Resina fenólica

La resina fenólica de tipo resol se obtiene mediante la reacción entre el fenol y el formaldehído en medio básico, con una relación molar de formaldehído a fenol (Fo/Fe) que varía entre 1 y 3. La reacción se produce mediante una polimerización en etapas, obteniéndose un polímero termorrígido altamente entrecruzado. La síntesis está influenciada por diversos parámetros como el tipo y la cantidad de catalizador, la relación molar formaldehído a fenol, el tiempo y la temperatura de condensación y el pH inicial [1]. En la obtención de la resina fenólica se pueden distinguir las tres etapas que se detallan a continuación:

- a) La adición del formaldehído al fenol: la reacción del formaldehído con el fenol en un medio básico consiste en la adición del formaldehído al ion fenolato, generando *orto* y *para* metilolfenoles. La relación de anillos sustituidos en la posición *orto* con respecto a la posición *para*, depende de la naturaleza del catión del catalizador y del pH. La sustitución en *para* se favorece con iones K^+

y Na^+ y altos pH, mientras que en *orto*, a bajos pH y con cationes divalentes como Ba^{+2} , Ca^{+2} y Mg^{+2} [2].

- b) La condensación: a bajas temperaturas (60 °C) solamente ocurre la adición del formaldehído al fenol, y a temperaturas entre 60 y 100 °C, ocurren las reacciones de condensación entre dos metilolfenoles para formar puentes metileno, agua y formaldehído; entre dos metilolfenoles para formar puentes éteres y agua; o entre metilolfenoles y sitios libres (2, 4, 6) de los fenoles o metilolfenoles para formar puentes metileno y agua (**Figura 3.1**).

La formación de puentes metileno es la predominante en un medio fuertemente alcalino y a temperaturas mayores a 130 - 150°C. En cambio, bajo condiciones neutras o levemente ácidas y a menores temperaturas, se ve favorecida la formación de puentes éteres [2, 3].

- c) El entrecruzamiento o curado: el proceso de curado puede realizarse por calentamiento o mediante el agregado de distintas bases o ácidos. Otros tipos especiales de curado incluyen el uso de ácidos carboxílicos, ésteres, anhídridos, amidas y carbonatos. A medida que se desarrolla el curado, el peso molecular en peso comienza a crecer hasta alcanzar el estado de gel. Se incrementa el módulo y el polímero se rigidiza y entrecruza. Una resina fenólica completamente curada es un material que tiene un módulo alto, alta T_g y densidad de entrecruzamiento, y presenta excelente resistencia al calor y la humedad.

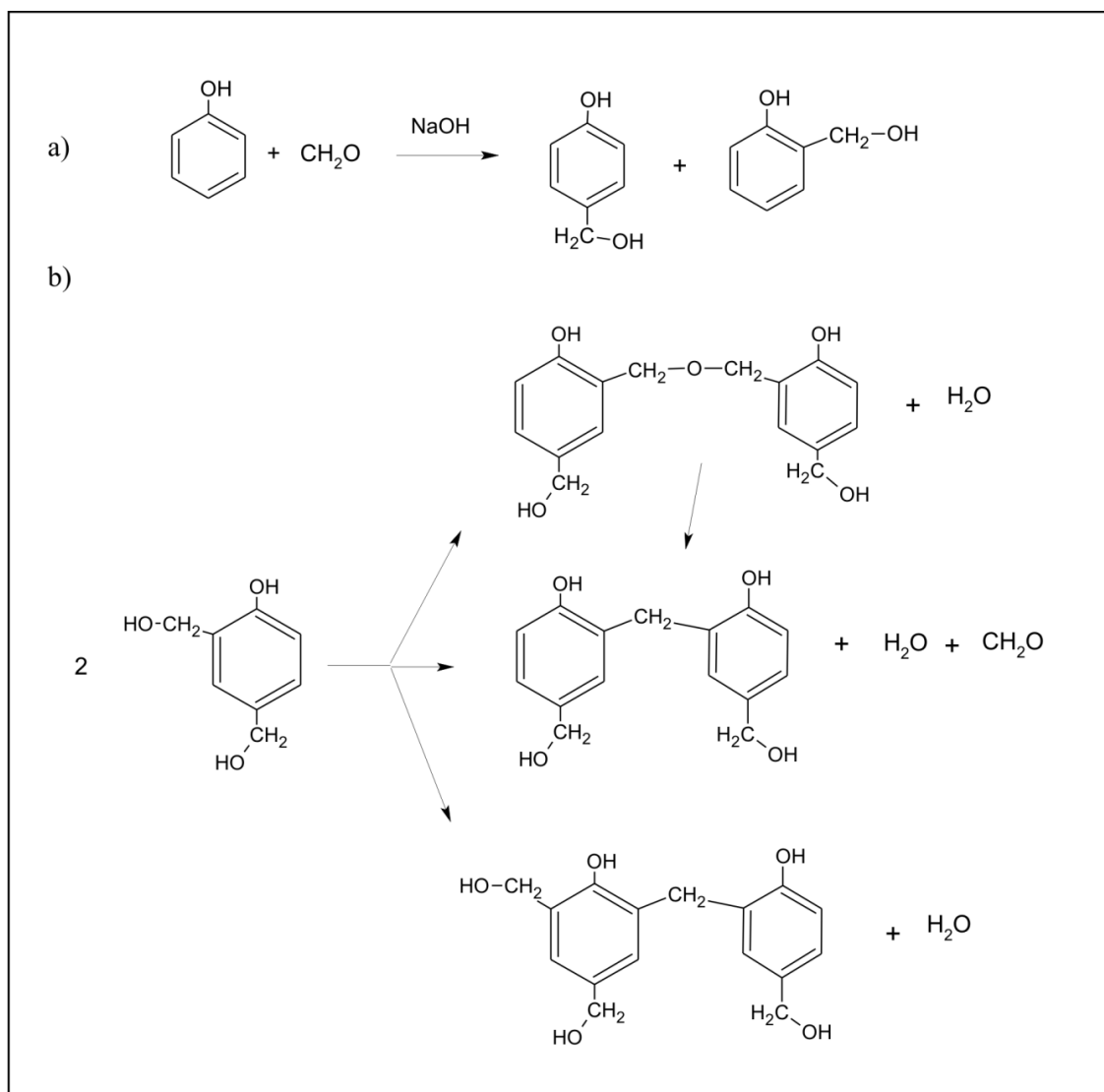


Figura 3.1 Reacciones de a) adición y b) condensación entre el fenol y el formaldehído

3.1.1 Síntesis de la resina fenólica

La resina fenólica se sintetizó con una relación molar formaldehído/fenol igual a 1,3. Dicha relación se seleccionó teniendo en cuenta el trabajo realizado por Manfredi y col. [4] en donde se estudiaron las propiedades estructurales y viscoelásticas de resinas fenólicas con distinta relación formaldehído/fenol y se determinó que con el valor inicial de $Fo/Fe=1,3$ se obtiene el resol más

entrecruzado. La síntesis se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable de 1 litro, con agitador, termómetro y un sistema de refrigeración con agua. Una vez verificado el funcionamiento del termostato, se introdujo el fenol y se esperó a que fundiera completamente. Luego se agregó formaldehído en solución (37% p/p) y se llevó el pH hasta 9 por medio del agregado de solución de hidróxido de sodio al 40% p/v. La medición del pH se realizó con un pH-metro apto para el medio y cintas de pH simultáneamente. La mezcla se dejó reaccionar por dos horas a 90 °C y luego fue neutralizada por medio de la adición de una solución de ácido bórico hasta obtener un pH entre 6,8 y 7. Luego de enfriarse, la resina fue almacenada a -18 °C para evitar el avance de la reacción. En la **Figura 3.2** se pueden visualizar los pasos detallados anteriormente.

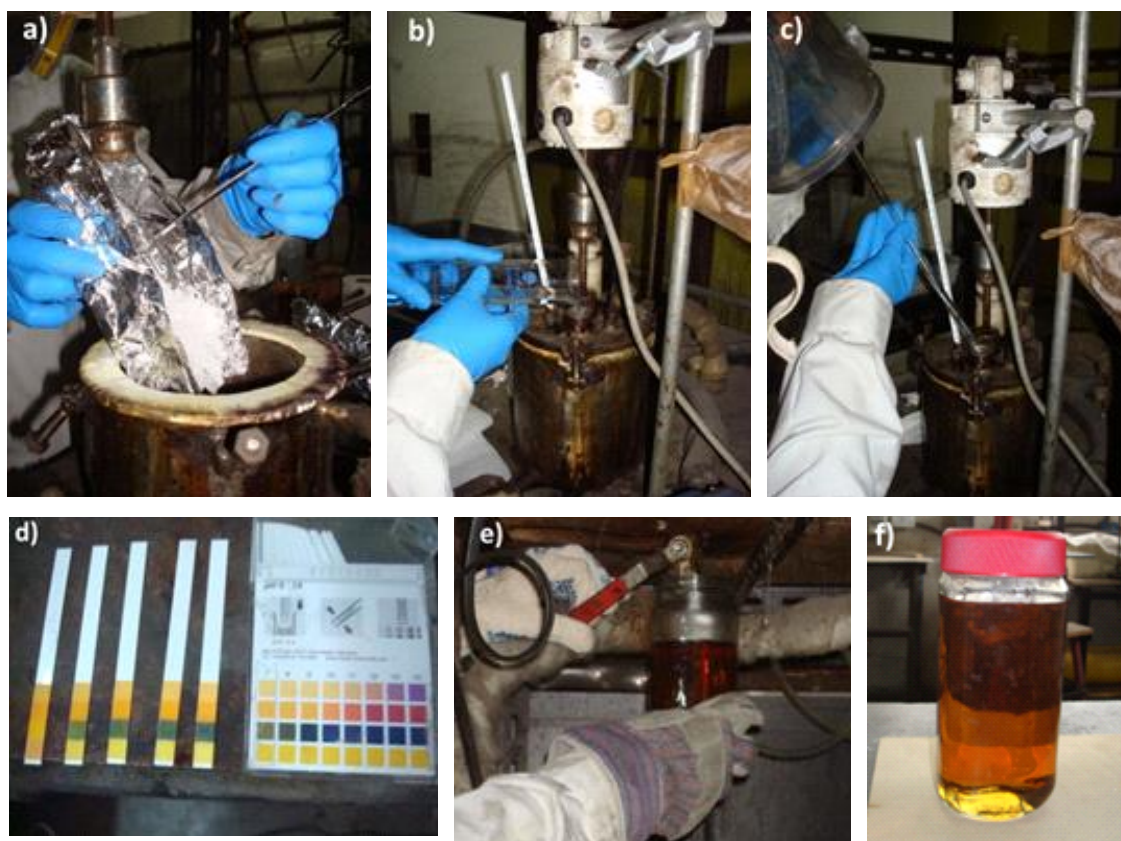


Figura 3.2 a) Agregado del fenol, b) Agregado del formaldehído, c) Agregado de hidróxido de sodio d) Medición de pH, e) Extracción de la resina del reactor, f) Resina fenólica

Previo al curado, la resina fue deshidratada a 70 °C en un rotavapor conectado a una bomba de vacío (**Figura 3.3**). Durante la deshidratación se extrajeron muestras a distintos tiempos y se realizaron mediciones de viscosidad en un viscosímetro Brookfield. Dicho proceso se continuó hasta alcanzar un valor de viscosidad de 1100 cP aproximadamente, valor adecuado para el procesamiento de los materiales compuestos.



Figura 3.3. Deshidratación de la resina

3.1.2 Caracterización de la resina fenólica

La resina fenólica sintetizada se caracterizó determinando su viscosidad a temperatura ambiente, su contenido de sólidos y el tiempo de gel medido a 80, 100, 120 y 140 °C.

La viscosidad a temperatura ambiente se midió con un viscosímetro Brookfield durante el proceso de deshidratación. En todos los casos se obtuvieron valores entre 1100 y 1400 cP.

Otra forma de caracterizar a la resina fenólica fue mediante la medición del contenido de sólidos. Dicho contenido se determinó en distintas muestras, obteniéndose un promedio de 78%, que es un valor similar al reportado en

bibliografía por autores que trabajan con sistemas similares [1,5]. Las mediciones realizadas se presentan en la **Tabla 3.1**.

Tabla 3.1. Contenido de sólidos de la resina fenólica

Muestra	Contenido de sólidos [%]
1	77,21
2	77,89
3	77,52
4	77,90
5	78,46
6	78,45
Promedio	77,90 ± 0,49

El tiempo de gel es considerado físicamente como el punto en el que la viscosidad del sistema tiende a infinito [6]. En los polímeros termorrígidos el proceso de gelificación es irreversible y genera que la resina deje de fluir, por lo tanto, es una característica importante a tener en cuenta en el procesamiento de dichos materiales. El tiempo de gel se midió para poder seleccionar las etapas iniciales de procesamiento en los materiales compuestos sin fibras, los resultados a distintas temperaturas se presentan en la **Tabla 3.2**.

Tabla 3.2. Tiempo de gel de la resina fenólica

Temperatura [°C]	Tiempo de gel
80	Mayor a 4 h
100	2 h 37 min
120	41 min
140	18 min

El ciclo de curado para realizar el entrecruzamiento de la resina se obtuvo de bibliografía y de trabajos previos realizados en el grupo [4]. El mismo se detalla en el capítulo correspondiente al procesamiento de materiales.

3.2 Nanorefuerzos particulados

3.2.1 Negro de humo

El negro de humo es carbono puro elemental en forma de partículas coloidales que se produce por la combustión incompleta de hidrocarburos en condiciones controladas [7]. El que se utilizó en esta tesis es un producto comercial de Cabot Argentina SAIC, de tipo Monarch 570. El mismo fue caracterizado mediante DLS, DRX y TGA.

En cuanto a la caracterización, no es común referirse al diámetro de partícula cuando el material a tratar es negro de humo. La explicación radica en que el producto obtenido luego de la combustión o descomposición térmica de los hidrocarburos contiene partículas ultra finas que tienden a coalescer formando agregados (**Figura 3.4**). Estos agregados luego forman aglomerados y esas son finalmente las unidades indivisibles de negro de humo [7]. Es decir, durante la caracterización lo adecuado es referirse en forma directa a los aglomerados.

El análisis mediante DLS se realizó para obtener la distribución y el tamaño promedio de los aglomerados de partículas. En la **Figura 3.5** se presentan los resultados obtenidos de las mediciones realizadas con el negro de humo en solución acuosa con un surfactante. De la curva se extrae que el tamaño promedio de los aglomerados es de 300 nm y que la distribución es angosta.

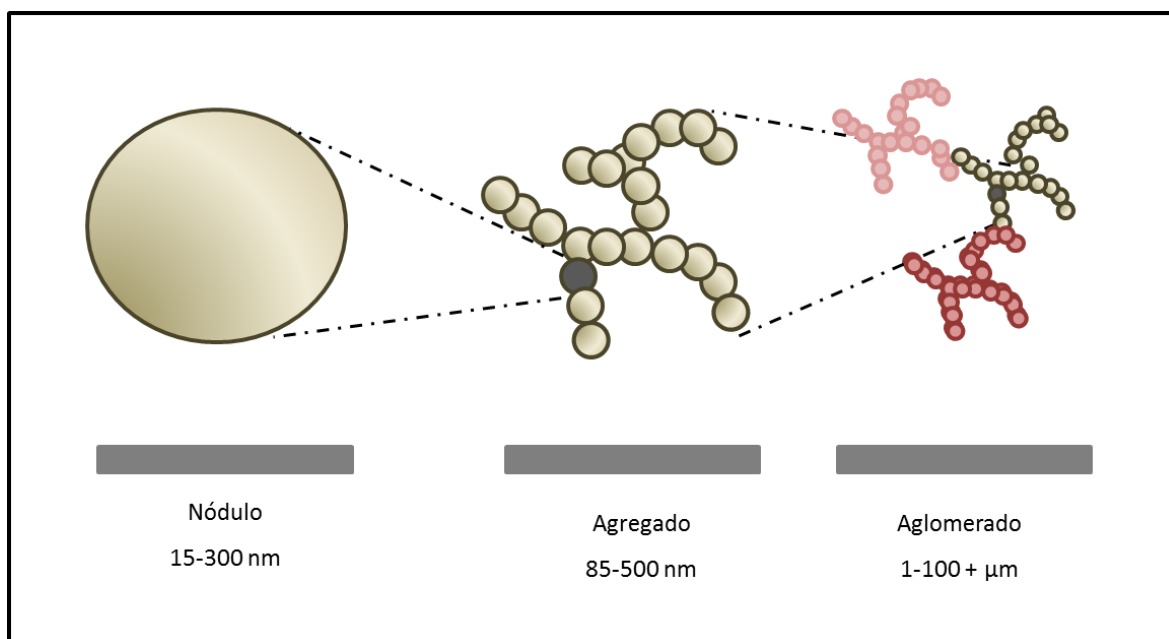


Figura 3.4. Disposición de las partículas de negro de humo

Mediante la técnica de Difracción de Rayos X se obtuvo el espectro correspondiente al negro de humo (**Figura 3.6**). Se puede observar un pico principal en 2θ igual a 23° y un segundo pico en 2θ igual a 44° , lo que se corresponde con lo reportado en bibliografía en donde se presentan difractogramas de materiales de carbono con diferente orden estructural [8]. En cuanto a los aglomerados de partículas se espera que sean de geometría esférica y de orientación puntual.

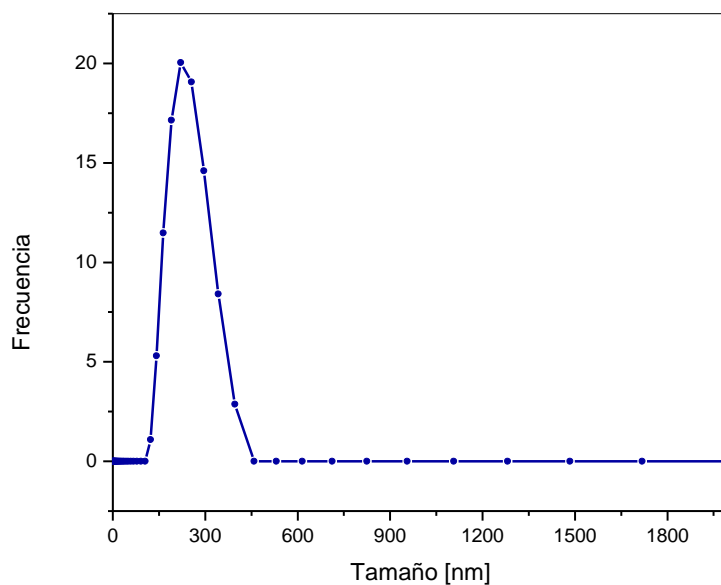


Figura 3.5. Resultados de DLS obtenido para el negro de humo

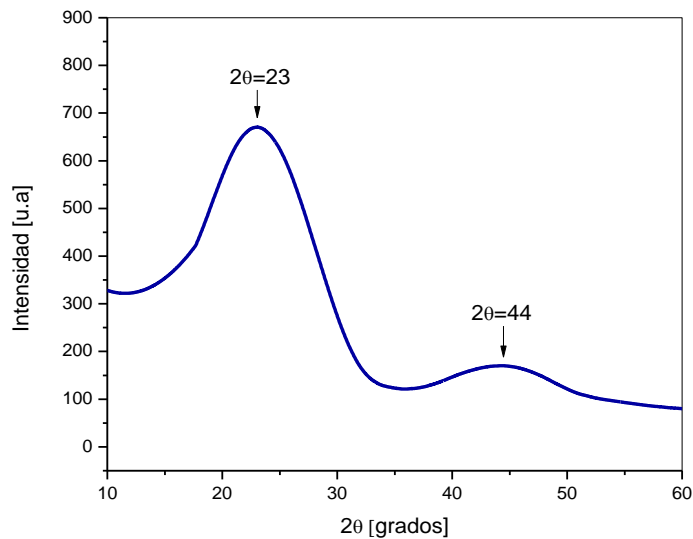


Figura 3.6. Resultados de DRX obtenido para el negro de humo

En cuanto al ensayo termogravimétrico en atmósfera de nitrógeno, en la Figura 3.7 se puede observar que el negro de humo pierde solo un 2,35 % de su

masa al ser sometido a un calentamiento hasta 900 °C a una velocidad de 10 °C/min. Es decir que es un material muy estable incluso a altas temperaturas.

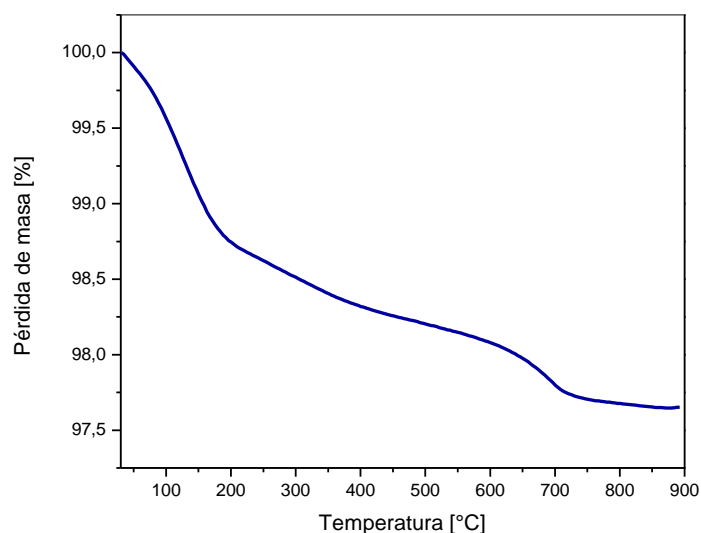


Figura 3.7 Resultados de TGA obtenidos para el negro de humo en atmósfera de nitrógeno

3.2.2 Nanoarcilla

La arcilla Cloisite®30B es una montmorillonita comercial químicamente modificada, su modificador orgánico se presenta en la **Figura 3.8**. Para caracterizarla se realizaron ensayos de DRX, FTIR y TGA.

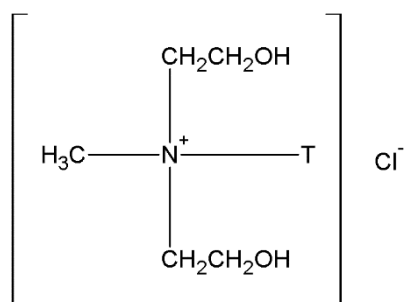


Figura 3.8 Modificador orgánico de la arcilla Cloisite® 30B

En la **Figura 3.9** se presenta el patrón de Rayos X obtenido para dicha arcilla, en este caso se observa un pico para $2\theta=4,6$. Aplicando la Ley de Bragg y considerando que $\lambda=1,54 \text{ \AA}$, se obtuvo $d=1,9 \text{ nm}$, este valor se corresponde con el espaciado interlaminar de la arcilla (d_{001}).

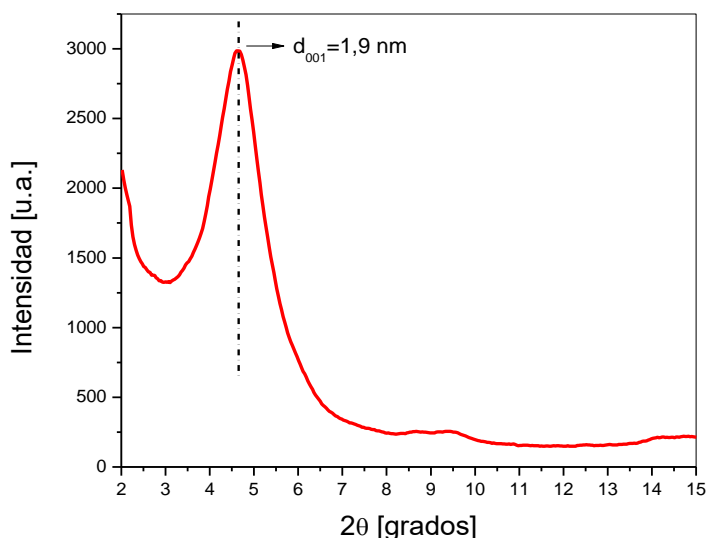


Figura 3.9 Patrón de DRX obtenido para la arcilla C30B

El ensayo de FTIR se realizó en la modalidad ATR sobre el material tal como fue recibido. En la **Figura 3.10** se presenta el espectro obtenido, el pico que se encuentra en 993 cm^{-1} corresponde a la vibración del enlace Si-O-Si del silicato; y los picos situados en 2850 y 2923 cm^{-1} se asocian a la vibración del enlace C-H de los grupos metileno correspondientes al modificador [9].

El ensayo de TGA se realizó bajo atmosfera de nitrógeno. En la **Figura 3.11** se presenta el porcentaje de pérdida de masa y su derivada en función de la temperatura para la arcilla analizada. Se pueden observar dos etapas de pérdida de masa, la primera a 275 °C y la segunda a 400 °C , las mismas se asocian a eliminación de agua y a la descomposición del modificador, respectivamente. Se

observa además, que queda un porcentaje de masa residual de 70% al final del ensayo.

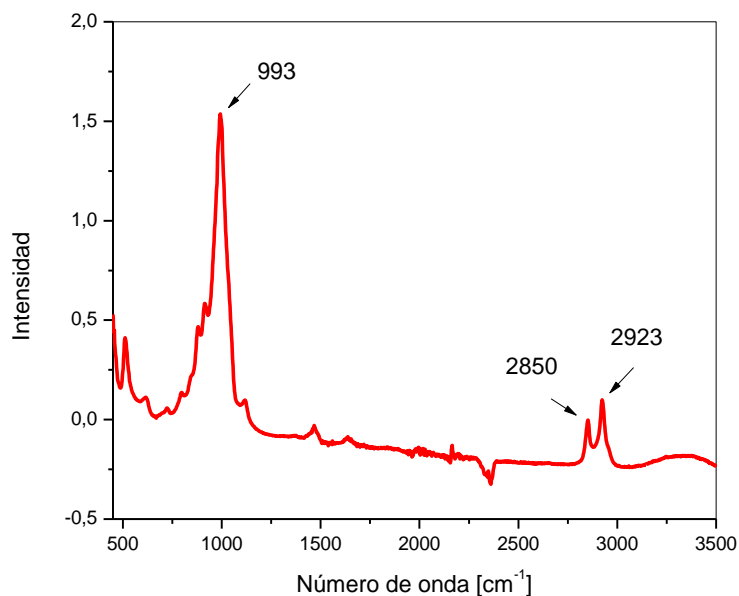


Figura 3.10 Espectro de FTIR obtenido para la arcilla C30B

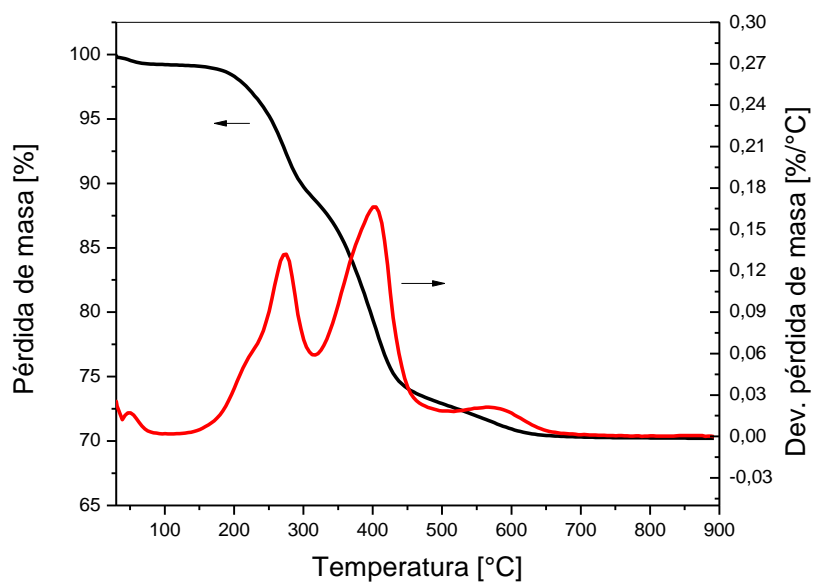


Figura 3.11 Resultados de TGA obtenidos para la arcilla C30B en atmósfera de nitrógeno

3.2.3 Partículas mesoporosas de sílice

Las partículas de sílice fueron el único refuerzo sintetizado en el laboratorio y por lo tanto, su descripción y caracterización es más exhaustiva que para los demás refuerzos. Se explicará el mecanismo químico de formación de las mismas, luego la síntesis y su caracterización.

Químicamente, en el mecanismo de formación de las partículas de sílice MCM-41 se parte de los iones anfifílicos de cetiltrimetilamonio (CTA+) que, en soluciones acuosas, tienden a formar agregados de forma regular llamados micelas. Estas moléculas interactúan con los oligómeros de sílice que se forman a partir de la hidrólisis-condensación de la fuente de sílice tetraetilortosilicato (TEOS). La condensación de las especies de sílice ocurre en la interface de las moléculas del surfactante CTA+ que forman las micelas, las cuales al mismo tiempo crecen. Las micelas de CTA+ rodeadas por las especies de sílice dan lugar a una mesofase híbrida, como se muestra en la **Figura 3.12**.

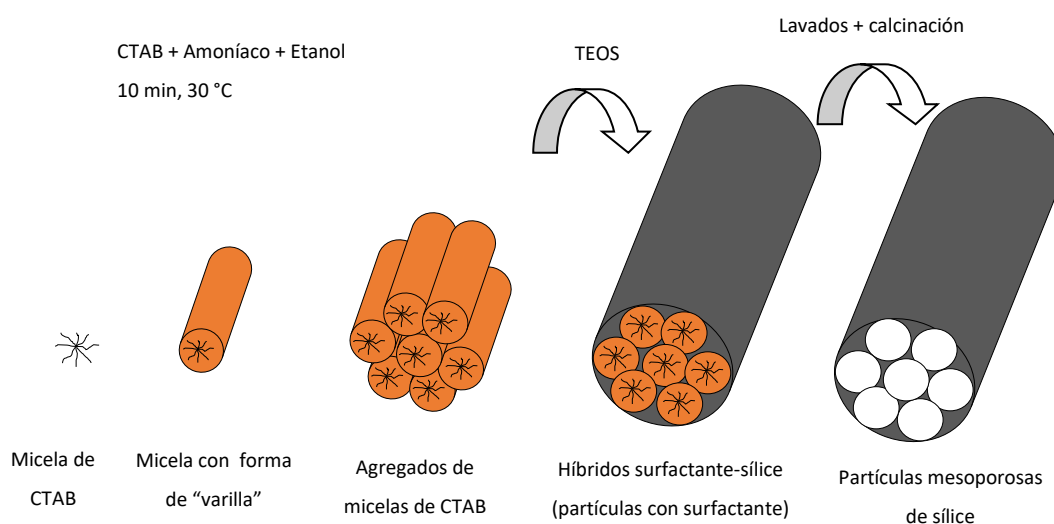


Figura 3.12 Etapas involucradas en la síntesis de las partículas mesoporosas de sílice

En un principio, el agregado de las micelas se ve determinado por el pH de la solución, ya que para pH altos (≥ 10) se forman micelas vermiculares, o *worm-like* [10]. Estas micelas en forma de “varilla” se agregan formando una supramolécula que actúa como base estructural para la formación de la mesofase. Este mecanismo de formación de mesofase se da en síntesis con condiciones de pH altos, ya que en estos casos, las moléculas de surfactante se organizan para formar estructuras hexagonales, laminares o cúbicas. En otras palabras, hay una relación directa entre la simetría de la mesofase y el producto final. Por último, la mesofase hexagonal compuesta se forma a través de la condensación de las especies de sílice (formación de un sol-gel) alrededor de los arreglos hexagonales de surfactante ya formados [11]. En el procedimiento que se utiliza en este trabajo, el sistema se congela en esta etapa (la condensación de las redes de sílice se desacelera o hasta se frena), y las partículas híbridas surfactante-sílice formadas poseen una porosidad vermicular ocluida por las moléculas del surfactante. De esta manera, la porosidad es regular en tamaño pero no en su arreglo espacial. Este mecanismo utilizado permite obtener partículas de tamaño pequeño en una suspensión coloidal estable [12]. Para recuperar la fase sólida, en la bibliografía se recurre a un floculante, el cual favorece la formación de flóculos, que rápidamente precipitan. Luego, las partículas floculadas son filtradas utilizando un *Buchner*, lavadas con centrifuga y sometidas a un tratamiento térmico.

3.2.3.1 Síntesis

La síntesis de las partículas se llevó a cabo siguiendo como referencia el trabajo de Laurent Bippus y col. [10], con algunas modificaciones tendientes a optimizar el proceso. Para ello, se disolvieron 1,6 g de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) en 64 mL de agua bidestilada (**Figura 3.13a**). Luego, se incorporaron 34 mL de etanol y 6,4 mL de amoníaco (**Figura 3.13b**) y se mantuvo la mezcla por 10 minutos bajo agitación, a 30 °C. Pasados estos 10 minutos (**Figura**

3.13c) se incorporaron 2,55 mL de TEOS (**Figura 3.13d**) y 35 segundos después se vertió la mezcla reactiva en 100 mL de agua bidestilada (**Figura 3.13e**). Luego de 180 segundos, manteniendo la agitación, se neutralizó la solución (con pH inicial = 11) agregando una solución 0,1 mol/L de ácido clorhídrico hasta alcanzar pH final = 9,5. De esta manera se obtuvo una suspensión coloidal estable (**Figura 3.13f**).

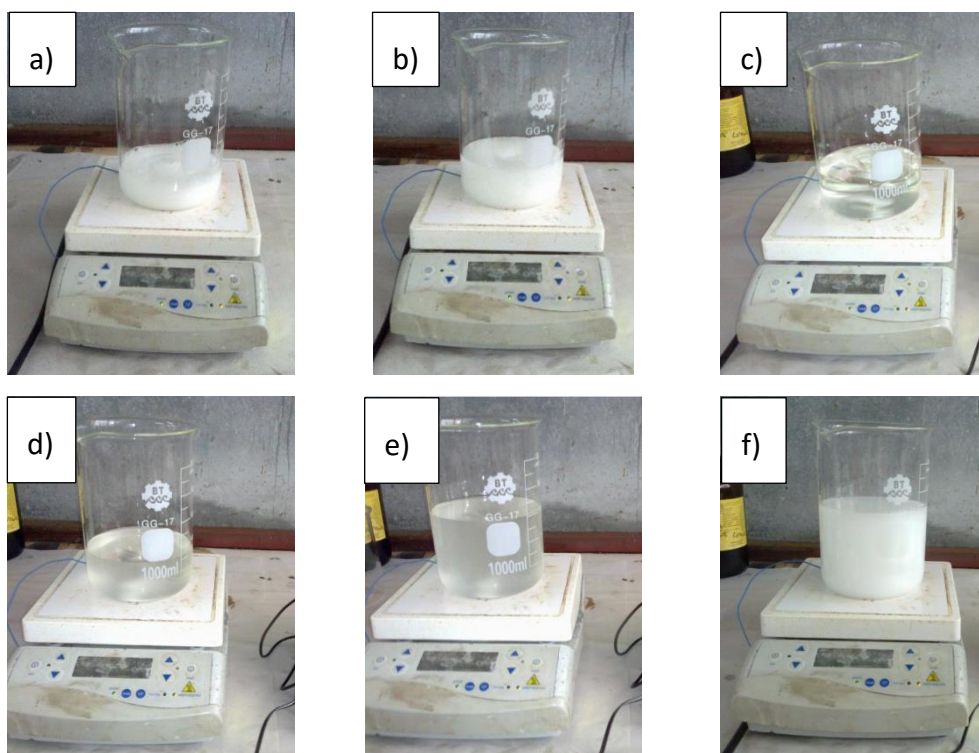


Figura 3.13 Síntesis de partículas mesoporosas de sílice

La suspensión se mantuvo en heladera durante 3 días para permitir la sedimentación de las partículas. Al retirar la suspensión de la heladera se observó un sobrenadante transparente y las partículas sedimentadas en el fondo (**Figura 3.14**):

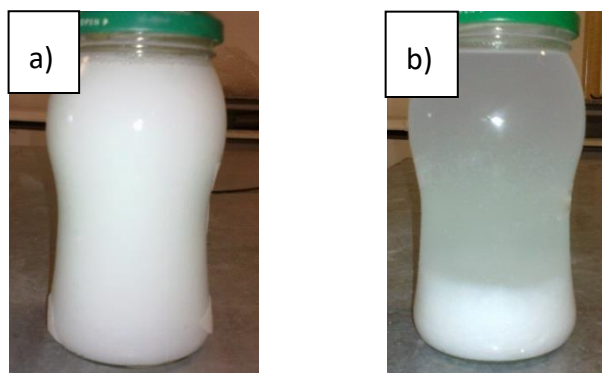


Figura 3.14 a) Suspensión estable de partículas, b) Suspensión luego de 3 días en heladera

El sobrenadante fue retirado y las partículas se colocaron en una estufa a 100 °C para su secado. El proceso de redispersión en agua bidestilada y secado en estufa a 100 °C se repitió tres veces, con el objetivo de lograr un lavado superficial de las partículas. Una vez lavadas, se colocaron en una estufa a 70 °C por 24 horas para la completa remoción del solvente. Por último, fueron sometidas a un tratamiento térmico en una mufla, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta 600 °C, manteniéndolas a esta temperatura durante 4 horas. Utilizando una balanza analítica, se realizaron mediciones de la masa de la muestra antes y después del tratamiento en mufla y se obtuvo que la masa residual fue del 32% con respecto a la masa inicial. Esto último guarda relación con lo obtenido en los ensayos de TGA (se detalla a continuación).

Finalmente, las partículas fueron molidas en un mortero para eliminar los grandes aglomerados, se obtuvo un polvo fino (**Figura 3.15**) que se almacenó a temperatura ambiente hasta el momento de su utilización.



Figura 3.15 Partículas luego del tratamiento térmico

3.2.3.2 Caracterización

Las partículas mesoporosas de sílice fueron caracterizadas mediante TGA, DRX, FTIR, SEM y TEM.

El análisis termogravimétrico se realizó para estudiar la estabilidad térmica de las partículas mesoporosas de sílice lavadas, y para seleccionar la temperatura adecuada del tratamiento térmico que permita la completa eliminación del surfactante de los mesoporos. En la **Figura 3.16** se muestran las curvas obtenidas de la pérdida de masa y su derivada, en función de la temperatura. Entre 30 y 150 °C se observa una pequeña pérdida de masa (del 1,5%) asociada a la remoción del agua físicamente adsorbida. Entre 150 y 300 °C se produce la descomposición oxidativa de la mayor parte del CTAB, asociada con una pérdida de masa del 65%. El CTAB restante se termina de eliminar entre los 300 y 550 °C. A partir de este resultado se seleccionó la temperatura adecuada para la eliminación del surfactante de los mesoporos, siendo esta igual a 600°C.

En la **Figura 3.17** se presentan las curvas de pérdida de masa y su derivada para las partículas después del tratamiento térmico. Se puede observar que las mismas pierden aproximadamente el 3% de su masa hasta los 100 °C lo que se asocia a pérdida de humedad, y luego no hay etapas marcadas de pérdida de

masa. A los 900 °C la masa residual es del 95%, valor que representa su gran estabilidad térmica.

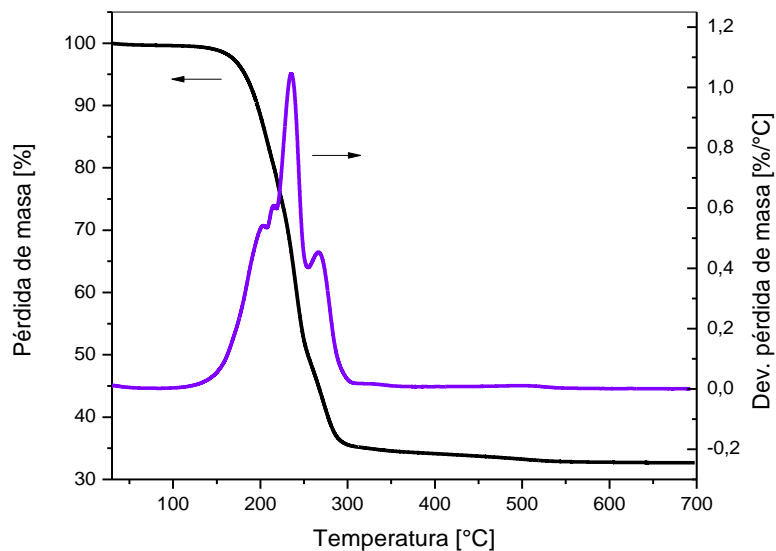


Figura 3.16 Pérdida de masa y su derivada en función de la temperatura para las partículas mesoporosas de sílice lavadas

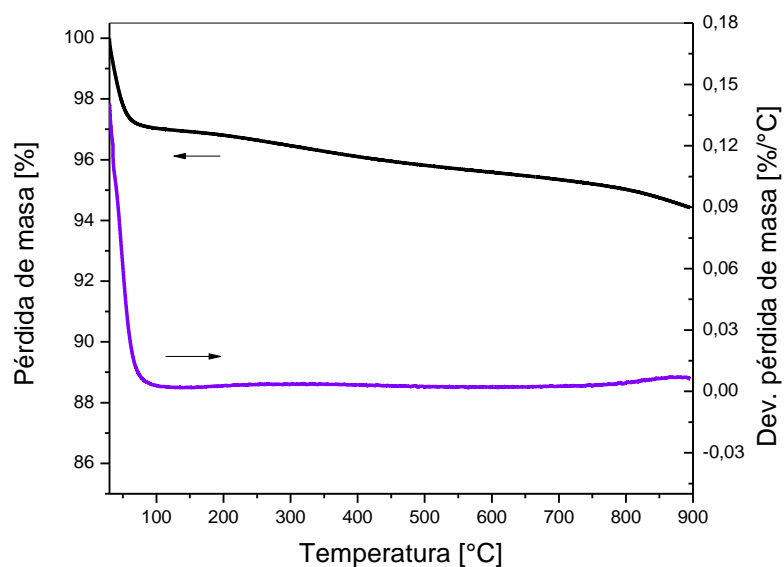


Figura 3.17 Pérdida de masa y su derivada en función de la temperatura para las partículas mesoporosas de sílice luego del tratamiento térmico

En un patrón de Difracción de Rayos X de materiales mesoporosos periódicos, los picos de difracción relacionados con la presencia de un orden mesoestructural se observan a bajos 2θ , a diferencia de lo que se observa en la caracterización de estructuras cristalinas convencionales [13]. En este caso se observa un pico para $2\theta=2,53$ (**Figura 3.18.a**). Aplicando la Ley de Bragg y considerando que $\lambda=1,54 \text{ \AA}$, se obtuvo $d=3,49 \text{ nm}$. Este valor se corresponde con la distancia entre las paredes de dos canales de poros vecinos, es decir con el espaciamiento de los mesoporos presentes en la estructura y coincide con los valores de bibliografía [12].

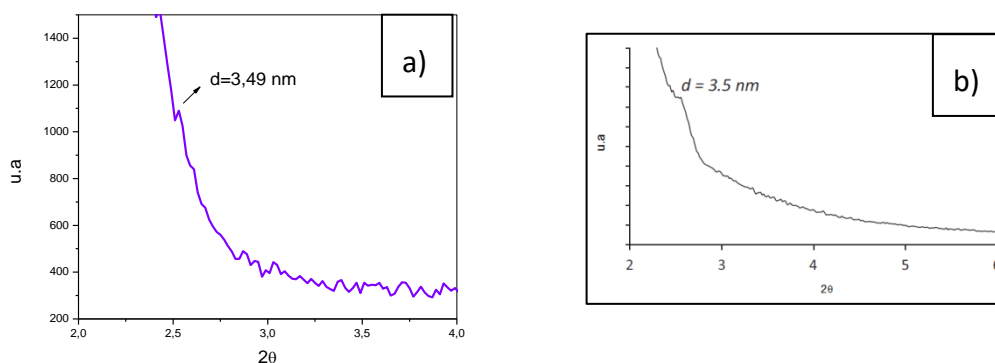


Figura 3.18 Patrón de DRX correspondiente a: a) partículas mesoporosas de sílice calcinadas, b) partículas reportadas en la referencia [12]

En la **Figura 3.19** se presentan los espectros obtenidos por FTIR correspondientes a las partículas con y sin tratamiento térmico. En ambos casos se encuentra un pico ubicado a 1058 cm^{-1} que se corresponde con las vibraciones del enlace Si-O-Si. En cuanto a las partículas lavadas además, hay una banda de picos entre $2800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ que se corresponde con el enlace C-H, y pertenece a las micelas del surfactante orgánico (CTAB) que se encuentran dentro de los mesoporos.

Las imágenes de SEM fueron tomadas para poder observar la morfología de las partículas sintetizadas. Estas imágenes (**Figura 3.20**) muestran aglomerados con una distribución de tamaño del orden de los micrones. A su vez, también se puede apreciar la morfología alargada, o *worm-like* de las partículas al igual que lo reportado en bibliografía [10] (**Figura 3.20, c y d**).

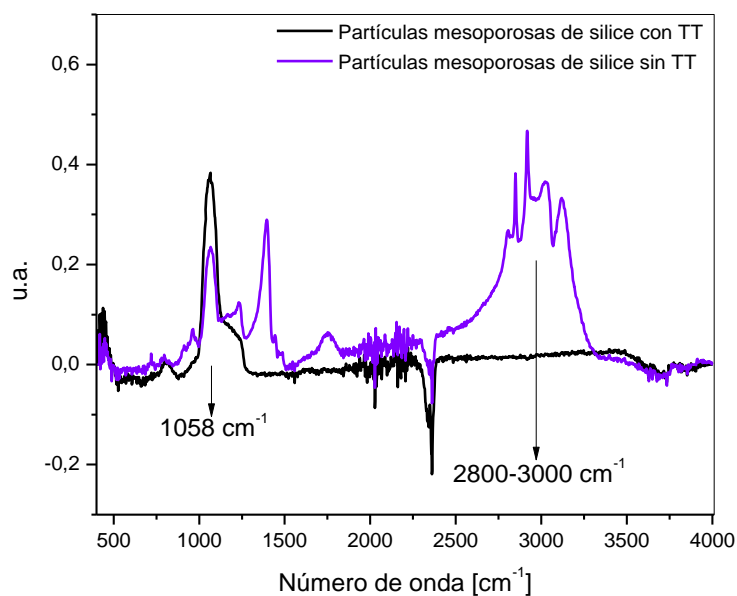


Figura 3.19 Espectro de FTIR de las partículas con y sin tratamiento térmico (TT)

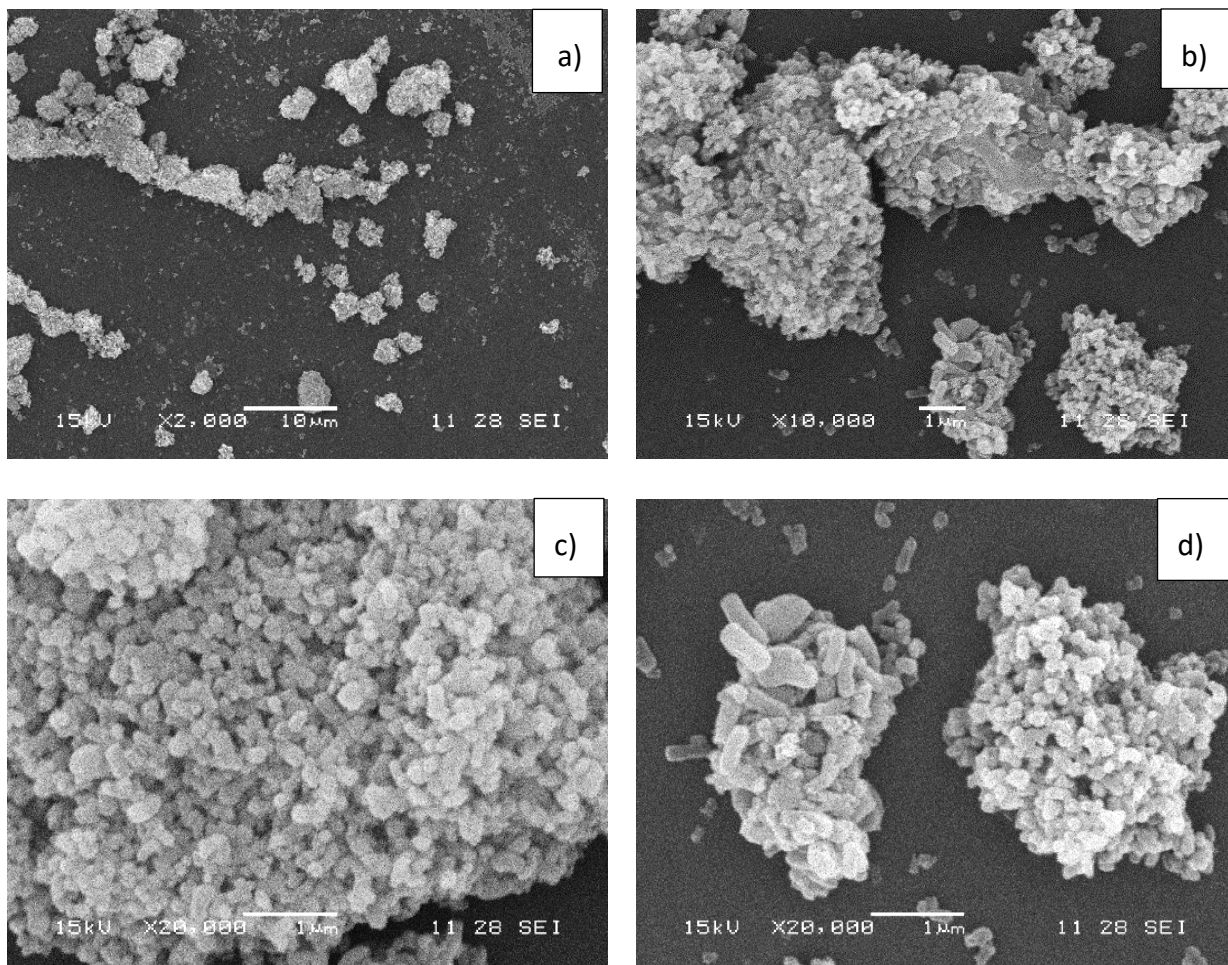


Figura 3.20 Imágenes obtenidas mediante SEM de las partículas mesoporosas de sílice

Para completar el análisis, la estructura de mesoporos se pudo visualizar a través de TEM (**Figura 3.21**). Las imágenes obtenidas demuestran la presencia de una estructura de poros regular en las partículas. Estos canales uniformes se corresponden con lo reportado en bibliografía [11- 14].

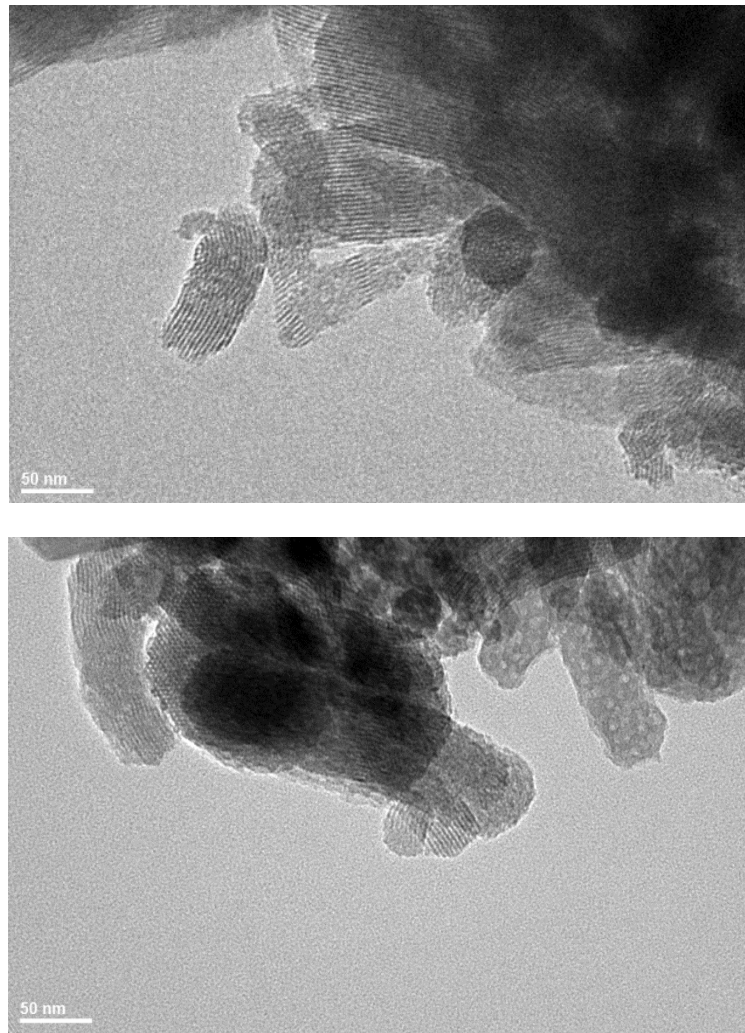


Figura 3.21 Imágenes de TEM de las partículas mesoporosas de sílice

A partir de las imágenes de TEM se pudieron obtener, utilizando el software *Image Pro Plus*, valores promedios de las dimensiones de las partículas y de los mesoporos. Si se modela a la partícula como un cilindro, su ancho o “diámetro” promedio es de 55 nm. A su vez, se halló que el valor promedio del ancho de los canales de poros internos es de 2 nm.

3.3 Conclusiones parciales

Fue posible sintetizar y caracterizar la resina fenólica que luego se usará como matriz de los materiales compuestos. Se determinó que posee una viscosidad a temperatura ambiente entre 1100 y 1400 cP luego del proceso de deshidratación, y un contenido de sólidos promedio de 78%. Fue posible sintetizar partículas nanoporosas de sílice, logrando una estructura regular de poros nanométricos dentro de las partículas, observada por TEM. De la caracterización del negro de humo se determinó que se encuentra en forma de aglomerados de un tamaño promedio de 300 nm, con una distribución angosta, y que pierde solo un 2,35 % de su masa al ser sometido a un calentamiento hasta 900 °C en atmósfera de nitrógeno. En cuanto a la arcilla comercial, se determinó que posee un espaciado interlaminar (d_{001}) igual a 1,9 nm, por medio de DRX. Muestra dos etapas de pérdida de masa en el ensayo de TGA bajo atmosfera de nitrógeno, que fueron atribuidas a la eliminación de agua y a la descomposición del modificador, quedando una masa residual de 70% al final del ensayo.

3.4 Referencias

- [1] Frollini E, Silva CG, Ramires EC. Phenolic resins as a matrix material in advanced fiber reinforced polymer (FRP) composites. *Advanced Fibre-Reinforced Polymer Composites for Structural Applications* 7–43 (2013).
- [2] Gardziella A, Pilato LA, Knop A. *Phenolic resins, Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology*. Springer, ISBN 978-3-642-08484-3 (2000).
- [3] Phenolic resins. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Copyright John Wiley & Sons Inc (2000).

- [4] Manfredi LB, de la Osa O, Galego Fernández N, Vázquez A. Structure–properties relationship for resols with different formaldehyde/phenol molar ratio. *Polymer* 40, 3867–3875 (1999).
- [5] Mirzapour A, Hossein Asadollahi M, Baghshaei S, Akbari M. Effect of nanosilica on the microstructure, thermal properties and bending strength of nanosilica modified carbon fiber/phenolic nanocomposite. *Composites: Part A* 63, 159–167 (2014).
- [6] Mallik PK. *Fiber Reinforced Composites, Materials, Manufacturing and Design*. Department of Mechanical Engineering, University of Michigan-Dearborn (2008).
- [7] Carbon Black User's Guide Safety, Health, & Environmental Information. International Carbon Black Association (June 2004).
- [8] Luo K, Guo X, Shi N, Sun C. Materiales de carbono, estructuras y formas, Synthesis and characterization of core–shell nanocomposites of polyaniline and carbon black. *Synthetic Metals* 151, 293–296 (2005).
- [9] Cervantes JM, Cauch-Rodriguez JV, Vazquez-Torres H, Garfias-Mesias LF. Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA–FTIR. *Thermochimica Acta* 457, 92–102 (2007).
- [10] Bippus L, Jaber M, Lebeau B, Schleich D, Scudeller Y. Thermal conductivity of heat treated mesoporous silica particles. *Microporous and Mesoporous Materials* 190, 109–116 (2014).
- [11] Xie M, Shi H, Ma K, Shen H, Li B, Shen S, Wang X, Jin Y. Hybrid nanoparticles for drug delivery and bioimaging: Mesoporous silica nanoparticles functionalized with carboxyl groups and a near-infrared fluorescent dye. *Journal of Colloid and Interface Science* 395, 306–314 (2013).

[12] Trewyn BG, Slowing II, Giri S, Chen H, Lin VSY. Synthesis and Functionalization of a Mesoporous Silica Nanoparticle Based on the Sol–Gel Process and Applications in Controlled Release. *Accounts of Chemical Research* 40, 846–853 (2007).

[13] Qian Y, Wei P, Jiang P, Li Z, Yan Y, Ji K. Aluminated mesoporous silica as novel high-effective flame retardant in polylactide. *Composites Science and Technology* 82, 1–7 (2013).

[14] ALothman ZA. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials* 5(12), 2874-2902 (2012).

CAPITULO 4

Matrices modificadas con nanopartículas

En este capítulo se describen el procesamiento y la caracterización de las matrices modificadas con nanopartículas. Con el fin de evaluar el efecto de las distintas cargas sobre la degradación térmica, el grado de entrecruzamiento y la resistencia a la ablación de la matriz y comprender los mecanismos de degradación involucrados, se procesaron placas de resina fenólica con distintos porcentajes de cargas (5 y 20 % en peso). Los sistemas de trabajo se presentan en la **Tabla 4.1**. Estos nanocompuestos se utilizarán posteriormente como matriz para la obtención de materiales compuestos con fibras de carbono (Capítulo 5).

Tabla 4.1. Formulaciones utilizadas para la obtención de nanocompuestos

Formulaciones	Nomenclatura
Resina fenólica	F
Resina fenólica + 5% en peso de Negro de humo	F5NH
Resina fenólica + 20% en peso de Negro de humo	F20NH
Resina fenólica + 5% en peso de nanoarcilla (Cloisite®30B)	F5NA
Resina fenólica + 20% en peso de nanoarcilla (Cloisite®30B)	F20NA
Resina fenólica + 5% en peso de partículas mesoporosas de sílice	F5SI
Resina fenólica + 20% en peso de partículas mesoporosas de sílice	F20SI

4.1 Procesamiento de placas de resina fenólica

Durante el curado de la resina fenólica se produce una elevada eliminación de volátiles. Esto implica que la obtención de placas gruesas de resina sin reforzar, con baja concentración de defectos macroscópicos y con baja porosidad sea muy difícil, por lo que el curado se debe realizar a velocidades muy bajas y en condiciones de alta presión. Para determinar las condiciones óptimas de procesamiento se realizaron diversas pruebas, entre ellas, colada vertical y horizontal, utilizando distintos tipos de moldes, ciclos de curado con y sin aplicación de vacío, con o sin empleo de diluyentes, con mezclado manual y

mecánico. Finalmente la técnica utilizada fue la de moldeo por compresión como se detalla a continuación.

Para la obtención de las placas, se utilizaron moldes rectangulares de acero (**Figura 4.1**), a los cuales se les colocó desmoldante de teflón en la base y en la tapa, y grasa siliconada en los bordes para optimizar la etapa de desmolde. En el caso de la resina fenólica sola, se coló la misma en el molde y se la colocó en una estufa programable para realizar el curado. El curado de los materiales se realizó con una primera etapa a molde abierto, y luego a molde cerrado, manteniendo por largos períodos de tiempo cada temperatura, logrando así la eliminación gradual y completa de los volátiles. La tapa se colocó en el momento justo previo a la gelación de la resina de manera tal de que ya se había eliminado el mayor porcentaje de volátiles pero aún podía fluir, adquiriendo la forma del molde.

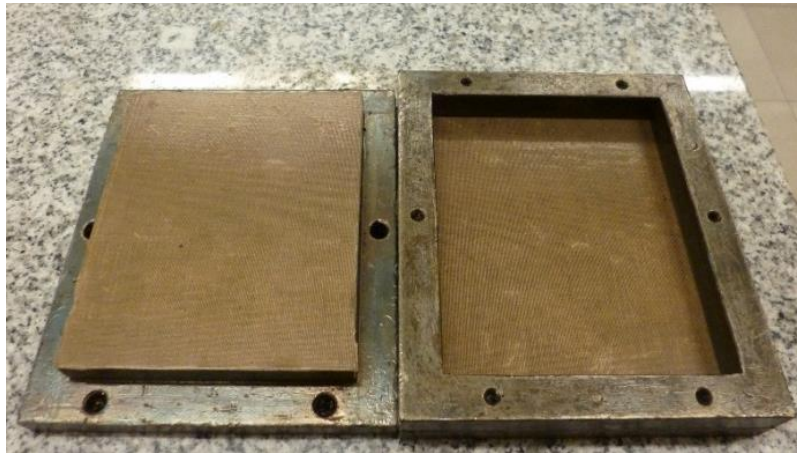


Figura 4.1. Molde de acero con desmoldante de teflón

El ciclo de curado utilizado (**Figura 4.2**) comenzó con el molde abierto durante 3 horas a 80 °C y 1 hora a 105 °C, luego se colocó la tapa y el curado continuó con 3 horas a 120 °C, 3 horas a 130 °C, 3 horas a 150 °C y 4 horas a 190 °C. En la **Figura 4.3** se muestra una de las placas de resina fenólica obtenida.

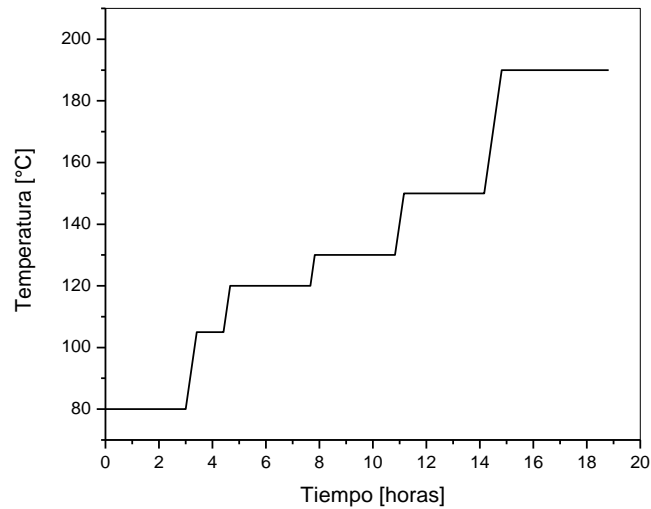


Figura 4.2 Ciclo de curado para las placas de resina fenólica



Figura 4.3 Placa de resina fenólica

4.2 Procesamiento de los nanocompuestos

Para el procesamiento de los nanocompuestos, es decir, resina fenólica con negro de humo, arcilla o partículas mesoporosas de sílice, se partió de la resina sintetizada y se le incorporaron las cargas en la cantidad correspondiente (5 o 20 % en peso). Se comenzó con un porcentaje bajo de cargas para poder evaluar el efecto de la interacción de las mismas con la matriz, minimizando los efectos de

aglomeración y las dificultades de procesamiento. El porcentaje más alto se seleccionó porque, debido a la agresividad del ensayo de antorcha oxiacetilénica que se explica posteriormente, se requieren altos contenidos de cargas para poder observar cambios en la respuesta de la matriz original.

Para lograr un buen mezclado de la resina con las cargas particuladas fue necesario utilizar un diluyente, que en este caso fue acetona. Una vez pesadas las cantidades correspondientes de resina y cargas (**Figura 4.4i**), se realizó un mezclado manual y luego un mezclado mecánico con un mezclador de varilla. Luego se colocó la mezcla durante 20 minutos en un baño ultrasónico a 40 °C para facilitar el proceso de dispersión de las cargas en la resina. Finalizado el procedimiento anterior, se procedió a la colada de la mezcla en el molde de acero (**Figura 4.4ii**). Nuevamente, se realizó un curado con una etapa a molde abierto y otra a molde cerrado. El ciclo de curado óptimo resultó distinto al obtenido para la resina fenólica sola, ya que constó de 16 horas a 80 °C con el molde abierto, luego se colocó la tapa y se continuó el curado por 3 horas a 120 °C, 3 horas a 130 °C, 3 horas a 150 °C y 4 horas a 190 °C. Al igual que para la obtención de la placa de resina fenólica, la tapa se colocó en el momento en el cual la mezcla estaba próxima a gelar pero aún poseía cierta fluidez que le permitía copiar la forma del molde (**Figura 4.4iii**). En este caso, para lograr un espesor final de 4 mm (requerido para el ensayo de antorcha oxiacetilénica) se realizó el cerrado del molde aplicando 4 pinzas para ejercer la presión necesaria en los separadores (**Figura 4.5**). En **Figura 4.6** está representado el ciclo de curado completo, y en la **Figura 4.7** se muestran las imágenes de las placas obtenidas.

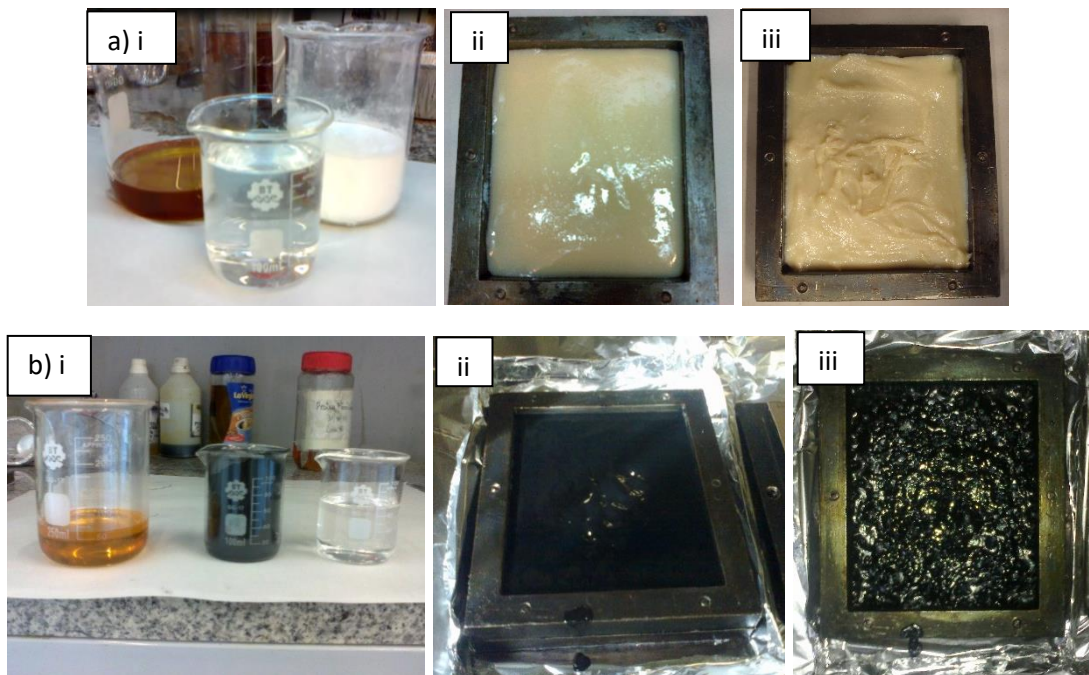


Figura 4.4 Etapas del procesamiento de la placa: a) Material con partículas mesoporosas de sílice y b) Material con negro de humo. i) Carga, resina fenólica y acetona, ii) colada en el molde, iii) mezcla después de 16 horas a 80 °C



Figura 4.5 Molde cerrado con pinzas dentro de la estufa

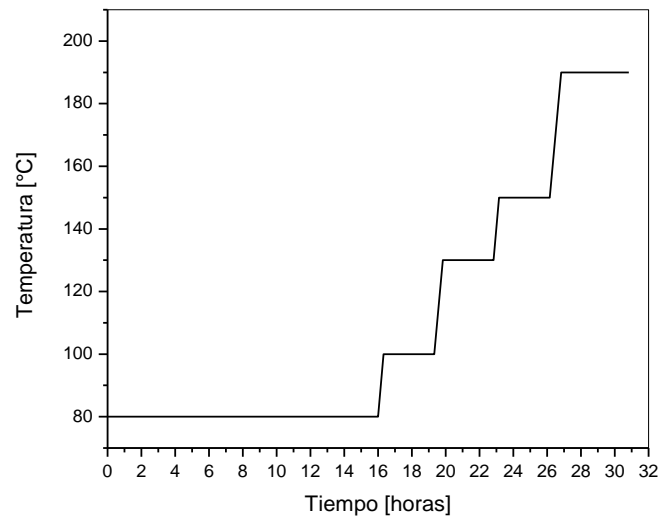


Figura 4.6 Ciclo de curado completo para los nanocompuestos

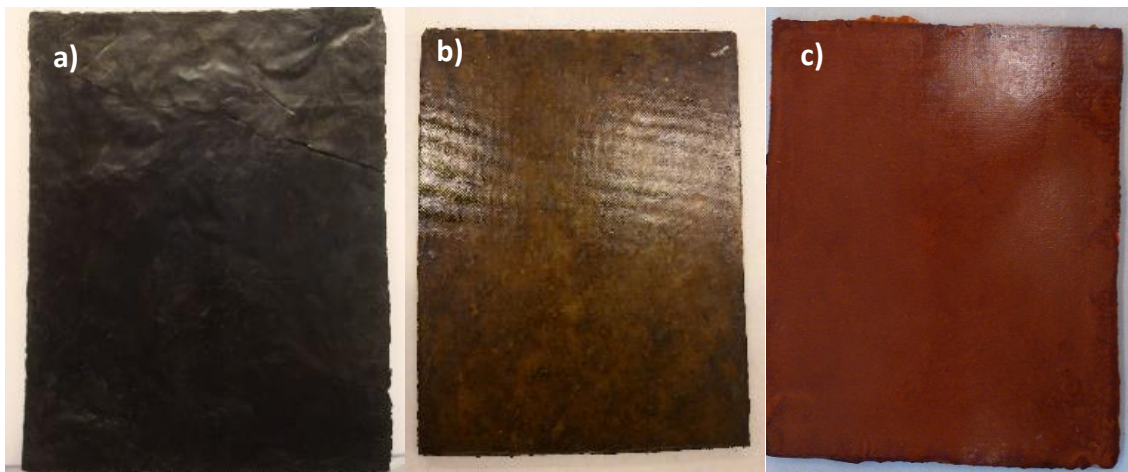


Figura 4.7 Placas obtenidas: a) F20NH, b) F20NA, c) F20SI

Se puede observar que las placas no presentan porosidad ni fisuras superficiales, y al observarlas en el espesor se comprueba que no hay separación de fases entre la resina y las cargas agregadas. Como se mencionó anteriormente, encontrar las condiciones óptimas de moldeo para obtener placas homogéneas, de buena calidad y gran espesor requirió un extenso trabajo experimental.

4.3 Caracterización de los nanocompuestos

Los nanocompuestos obtenidos fueron caracterizados mediante TGA, FTIR, DMA, el ensayo de antorcha oxiacetilénica, SEM y TEM. Los resultados obtenidos fueron relacionados entre sí y se presentan a continuación.

4.3.1 Termogravimetría (TGA)

Se realizaron ensayos de termogravimetría para evaluar la variación de la estabilidad térmica de los nanocompuestos con respecto a la resina fenólica original.

En las **Figuras 4.8 y 4.9** se presenta la pérdida de masa y su derivada en función de la temperatura para la resina fenólica y los nanocompuestos con 5% y 20% en peso de cargas, respectivamente. Globalmente el proceso de degradación térmica de la resina fenólica se divide en tres etapas. La primera, entre 100 y 400 °C se asocia a una degradación oxidativa con evolución de formaldehído, agua y dióxido de carbono [1]. En la segunda, entre 400 y 600 °C, ocurre fragmentación y se libera fenol, cresol, xilenol, etc. Y entre 500 y 750 °C comienza la formación del residuo carbonoso y se libera hidrógeno, metano y monóxido de carbono, entre otros [2]. Para la resina sin modificar la pérdida de masa hasta los 800 °C es del 34%.

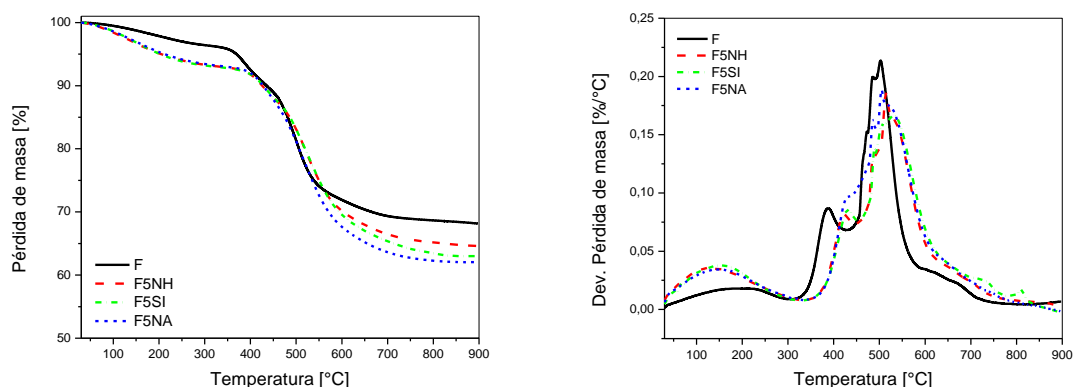


Figura 4.8 Pérdida de masa y su derivada en función de la temperatura para la resina fenólica y los nanocompuestos con 5% en peso de cargas

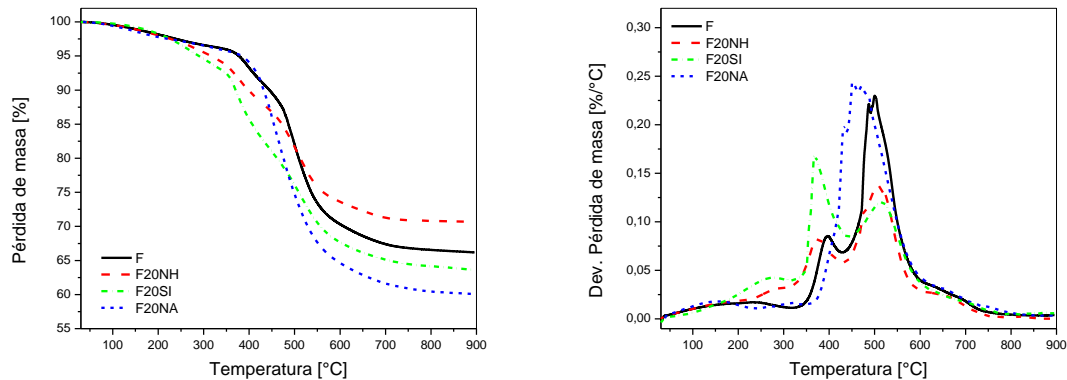


Figura 4.9 Pérdida de masa y su derivada en función de la temperatura para la resina fenólica y los nanocompuestos con 20% en peso de cargas

Al agregar una partícula a una resina termorrígida, su degradación térmica se puede modificar según varios factores, entre ellos:

- ❖ la resistencia térmica de la partícula
- ❖ la modificación que genera la partícula en el grado de entrecruzamiento
- ❖ la interacción entre la partícula y el polímero
- ❖ la variación que genera la partícula en la masa residual

De la comparación de las curvas, se observó que el agregado de los refuerzos en las cantidades especificadas no genera grandes cambios en las etapas de pérdida de masa de la resina fenólica, es decir, que no modifican apreciablemente sus mecanismos de degradación. Inclusive las etapas iniciales se desplazan levemente hacia menores temperaturas en algunos casos y aumenta la velocidad de degradación. En el caso de los nanocompuestos con 5% de cargas, se observa en los tres materiales una etapa inicial de pérdida de masa hasta aproximadamente 300 °C que se asocia con la eliminación de agua, oligómeros y monómeros libres, proveniente de la resina fenólica.

El material con 20% de partículas mesoporosas de sílice presenta mayor velocidad de degradación en la primera etapa, hasta los 500 °C, mientras que la

masa residual al final del ensayo resultó menor que para la resina fenólica sola. Por otro lado, el material con 5% de C30B presenta un comportamiento muy similar al de la resina sola, mientras que el que contiene 20% tiene una velocidad de degradación mayor a partir de los 450 °C. La presencia de la arcilla interfiere en las reacciones de curado del resol ya que los oligómeros pueden entrar entre las capas e interactuar con el modificador, variando la relación molar Fo/Fe dentro y fuera de las galerías y por lo tanto, la densidad de entrecruzamiento de la resina fenólica. Esta variación en la estructura química del resol parece ser más notoria al aumentar el contenido de C30B, ya que se observa una diferencia en el comportamiento frente a la degradación térmica. En cuanto al material con negro de humo, el que contiene 5% presenta un comportamiento muy similar al de la resina fenólica sola, mientras que el que contiene 20% presenta un aumento en la masa residual al final del ensayo (**Tabla 4.2**). Este comportamiento se puede asociar al hecho que el negro de humo promueve la formación de *char*, creando una capa protectora que actúa como barrera entre el material y la fuente de calor. Esta es una de las principales razones por la cual se utiliza este refuerzo en materiales ablativos [3]. En el caso de los nanomateriales con partículas de sílice o nanoarcilla se observó una disminución en la masa residual a los 800 °C, lo que se relaciona con un menor entrecruzamiento de la resina y está en concordancia con los resultados obtenidos mediante FTIR que se analizan a continuación.

Si bien el agregado de la arcilla y de las partículas mesoporosas de sílice no genera cambios significativos en el ensayo presentado anteriormente, su utilización no se descarta, ya que el trabajo se orienta a la incidencia de los mismos en la estabilización y refuerzo del residuo carbonoso que se analizará más adelante.

Tabla 4.2 Masa residual obtenida mediante termogravimetría

Material	Residuo a 800 °C [%]
F	66
F5NH	65
F20NH	71
F5CNA	62
F20CNA	60
F5SI	63
F20SI	64

4.3.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Este ensayo se llevó a cabo para analizar el efecto del agregado de las partículas en la densidad de entrecruzamiento de la resina fenólica original. Se adquirieron espectros de FTIR de las placas de resina fenólica y los nanocompuestos utilizando el modo ATR, identificando los grupos funcionales característicos.

Para estimar el grado de entrecruzamiento de la resina fenólica se midieron las alturas de las bandas correspondientes a los puentes metileno entre los anillos fenólicos, los que se forman durante las reacciones de entrecruzamiento que involucran 2 metilolfenoles o 1 metilolfenol con una posición *orto* o *para* libre en el anillo bencénico [4]. Dichas bandas se encuentran a las longitudes de onda de 1456 y 1473 cm^{-1} , para puentes *para-para'* y *orto-para'*, respectivamente. Se tomó como referencia el valor de la altura de los puentes para la resina fenólica sola, y se consideró que un aumento o disminución en dicho valor se corresponde con un aumento o disminución en la densidad de entrecruzamiento de los materiales. El espectro normalizado para la resina fenólica se presenta en la **Figura 4.10** y para los nanocompuestos en la **Figura 4.11**. Los valores de las alturas de los picos mencionados se presentan en la **Tabla 4.3**.

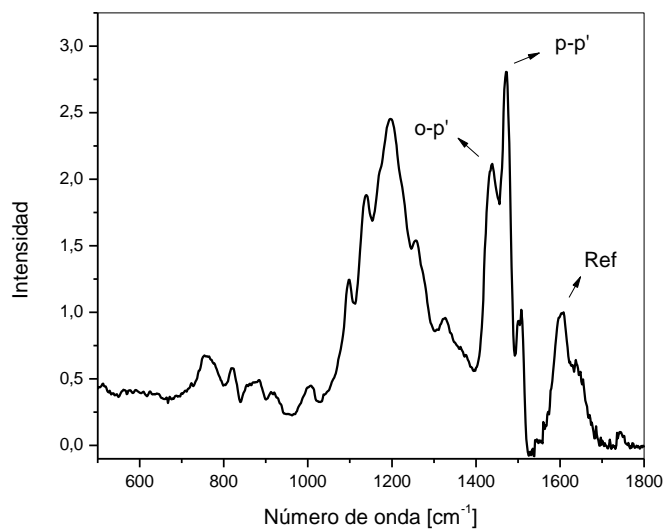


Figura 4.10 Espectro obtenido mediante FTIR (ATR) para la resina fenólica

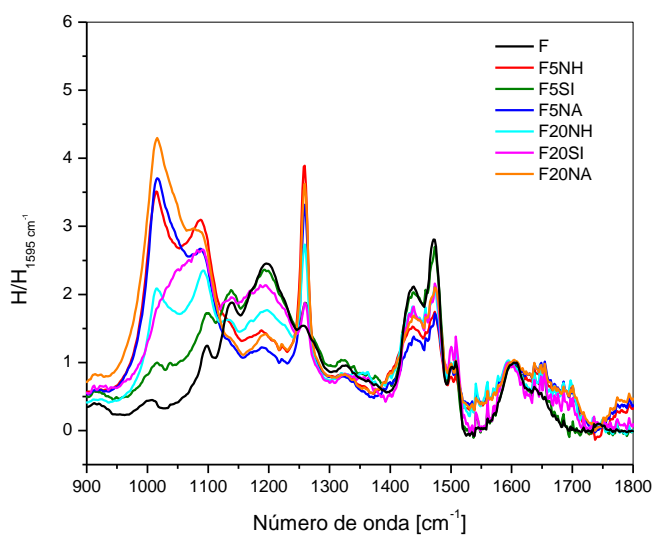


Figura 4.11 Espectros obtenidos mediante FTIR (ATR) para los nanocompuestos

Tabla 4.3 Alturas de los picos correspondientes a los puentes metilenos

Material / Puente	<i>p-p'</i>	<i>o-p'</i>
F	1,81	2,80
F5NH	1,44	1,64
F5SI	2,00	2,69
F5NA	1,35	1,70
F20NH	1,36	1,39
F20SI	1,70	2,16
F20NA	1,60	2,10

En cuanto al puente en posición *o-p'*, se halló que en todos los materiales con nanopartículas el valor de su altura es menor, es decir, que la cantidad de puentes disminuyó con el agregado de los refuerzos. En el caso de los materiales con negro de humo, la disminución de la cantidad de puentes puede deberse a un impedimento físico causado por dichas partículas que actúan como barrera obstruyendo la formación de enlaces entre las cadenas poliméricas. De esta manera se obtiene un material con un entrecruzamiento menor. En el caso del material con partículas mesoporosas de sílice, la disminución en el entrecruzamiento fue más leve. Dicho comportamiento se puede deber a la interacción química entre los hidroxilos de la resina fenólica y los grupos silanoles de las partículas, que crea una buena interacción partícula-polímero [5]. Se espera que una mayor cantidad de este tipo de uniones genere un aumento en la Tg del material por rigidizar la estructura de la red, a pesar de que el entrecruzamiento sea menor. En el caso de la nanoarcilla, según lo reportado en bibliografía [6], el agregado de la misma afecta la estructura química del resol, y el efecto depende principalmente del tipo de modificador de la arcilla y su cantidad. En el caso del material con C30B, la disminución en el entrecruzamiento se puede deber a parte de los oligómeros pueden ingresar en las galerías entre las capas de la arcilla y por

lo tanto, se modificaría la relación molar Fo/Fe dentro y fuera de las galerías. Además durante el curado, la arcilla sufre una gran contracción y las galerías en donde se encuentra el modificador colapsan, de este modo la formación de una mayor cantidad de puentes queda impedida y por lo tanto el material presenta una disminución en la densidad de entrecruzamiento.

4.3.3 Ensayo mecánico–dinámico (DMA)

Los ensayos de DMA se realizaron para analizar el comportamiento de los materiales procesados a través de dos parámetros: el módulo de almacenamiento y $\tan\delta$. El registro del módulo de almacenamiento durante el ensayo permite obtener información acerca de la evolución del comportamiento mecánico a medida que se calienta el material. Por su parte, la temperatura para la cual se da el máximo del pico de $\tan\delta$ corresponde a la temperatura de transición vítrea (T_g) del material, la cual es muy difícil de medir por DSC para los materiales estudiados debido a la eliminación de volátiles durante el calentamiento y al elevado grado de entrecruzamiento de la resina. A su vez, se analizó si los picos obtenidos eran únicos o si se producía un desdoblamiento asociado con una inhomogeneidad del material. En la **Figura 4.12** se muestran algunas de las probetas utilizadas y el accesorio del equipo.

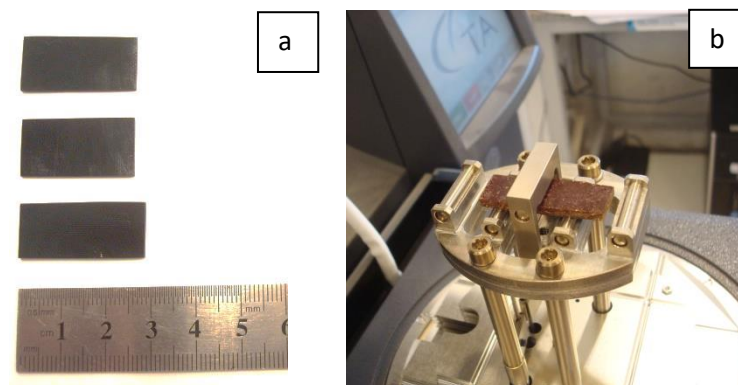


Figura 4.12 Probetas para ensayo de DMA, a) Resina fenólica, b) Resina fenólica modificada con partículas colocada en el equipo

En la **Tabla 4.4** se resumen los resultados obtenidos y en la **Figura 4.13** se presentan las curvas de $\tan\delta$ en función de la temperatura para la resina fenólica y los materiales con 20% en peso de refuerzos.

La T_g de las placas de resina fenólica sola es de 269 °C, valor que se corresponde con lo reportado en bibliografía [7, 8]. En cuanto a los materiales modificados, el nanocompuesto con 20% de C30B presenta un comportamiento similar al de la resina fenólica sola, el material con 20% de negro de humo presenta la T_g más baja, siendo de 200 °C y los demás materiales presentan una T_g mayor, obteniéndose el mayor valor (316 °C) para el material con 20% de partículas de sílice. Al observar las curvas de $\tan\delta$ aparece un único pico, lo que indica que los sistemas son homogéneos y, en consecuencia, se verifica que hay una buena compatibilidad entre la resina fenólica y los tres refuerzos utilizados.

Si se analizan estos resultados, junto con lo obtenido en los espectros de FTIR de las placas, se confirma la diferencia de interacción entre las distintas cargas con la resina fenólica. La baja interacción entre el negro de humo y la resina genera una interface débil (con menor T_g), mientras que la elevada interacción de las partículas de sílice con la resina, junto con la mayor rigidez del refuerzo resulta en una mayor T_g . Si bien no se puede establecer una relación directa entre la T_g y la resistencia a la ablación del material, este resultado podría indicar una mayor estabilidad mecánica en las etapas iniciales del calentamiento para la resina fenólica modificada con partículas mesoporosas de sílice. Esto último podría ser vital para retardar el daño en las condiciones operativas de estos materiales.

Otro de los parámetros analizados es la altura del pico de $\tan\delta$ (**Figura 4.13**), o lo que se llama más comúnmente *damping* de la red, que se relaciona con el grado de entrecruzamiento de la red (menor altura del pico del $\tan\delta$ = mayor entrecruzamiento). Se halló que la altura de dicho parámetro disminuye para los tres nanomateriales con 20% de partículas. La disminución es en mayor medida para el material con negro de humo y en menor medida para el material con

partículas mesoporosas de sílice. Lo que indica un menor grado de entrecruzamiento de los mismos con respecto a la resina fenólica original y coincide con lo hallado mediante FTIR [7].

En cuanto al módulo del almacenamiento, que se midió a 35 °C, presenta menores valores para todos los sistemas estudiados en comparación con el de la resina sola. Sin embargo, si bien el DMA otorga información valiosa sobre la evolución de las propiedades mecánicas con la temperatura, el valor del módulo a una temperatura fija es de difícil comparación, ya que los resultados pueden variar fuertemente con pequeños cambios en las dimensiones de las probetas, los cuales se magnifican por el tamaño reducido de las muestras.

Tabla 4.4 Resultados obtenidos en el ensayo de DMA

Material	Módulo de almacenamiento [GPa]	Tg a 35 °C [°C]
F	4,5	269
F5NH	2,9	286
F5SI	3,5	287
F5NA	3,0	296
F20NH	3,4	200
F20SI	3,6	316
F20NA	2,5	268

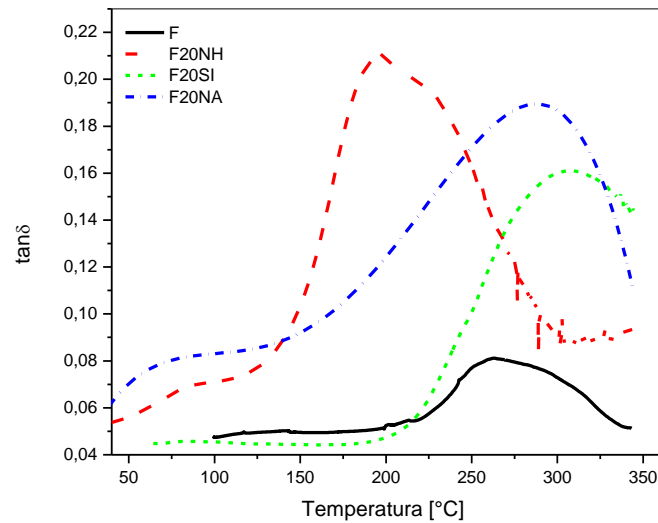


Figura 4.13 Curvas de $\tan\delta$ versus temperatura para los nanomateriales con 20% en peso de refuerzos

4.3.4 Ensayo de antorcha oxiacetilénica

Para poder evaluar correctamente un material ablativo, se necesita un ambiente hipertérmico, con un elevado flujo de calor. Esto no se puede reproducir con un TGA debido a la elevada velocidad de calentamiento requerida, además del hecho de que es imposible reproducir el fenómeno de termo-erosión que generan los gases de combustión. La manera más común de caracterizar estos materiales se basa en simular (parcialmente) el severo ambiente al que estarán sometidos utilizando una antorcha oxiacetilénica. Dicho dispositivo es capaz no sólo de producir una llama de alta temperatura (de hasta 3000 °C), sino también un elevado flujo de calor [3].

En el transcurso del ensayo se registró el tiempo de agujereado, que es el tiempo que tarda la llama en atravesar el material, y se calculó la velocidad de erosión como el cociente entre el espesor inicial y dicho tiempo. A su vez, se calculó una velocidad de erosión “másica” como el cociente entre la variación en la masa antes y después del ensayo y el espesor inicial del material. La eficiencia de

aislación se determinó a través de los valores de temperatura capturados por la termocupla. Se calcularon índices de aislación a partir del cociente entre el tiempo para que la temperatura de la placa alcance 80, 180 y 380 °C, y el espesor inicial de la muestra.

Cabe aclarar que el tiempo de agujereado se obtuvo observando la cara posterior de la placa, hasta que la llama atravesó la misma. Este tiempo fue verificado con los videos que se grabaron durante cada ensayo. En la **Figura 4.14** se muestran imágenes obtenidas durante el desarrollo del mismo.

Los resultados obtenidos se presentan a continuación. En la **Tabla 4.5** se muestran los valores promedio de la velocidad de erosión, y en la **Tabla 4.6** los índices de aislación obtenidos para cada material.

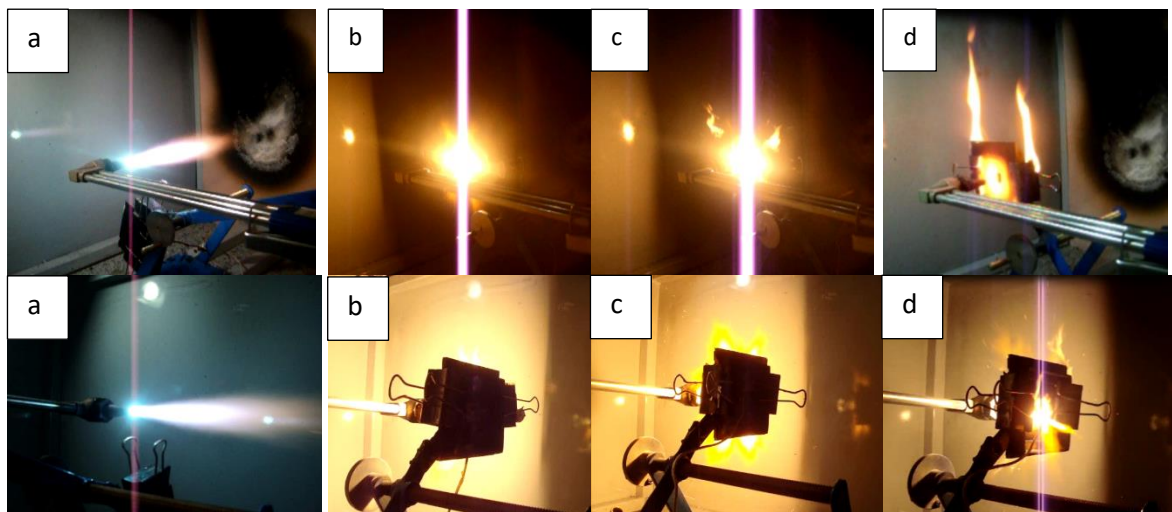


Figura 4.14 Ensayo de antorcha oxiacetilénica visto desde ambas caras de la muestra, a) Llama, b) Inicio del ensayo, c) Desarrollo del ensayo, d) Placa agujereada

Tabla 4.5 Valores de velocidad de erosión obtenidos en el ensayo de antorcha oxiacetilénica

Material	Velocidad de erosión	Velocidad de erosión másica
	[mm/s]	[g/s]
F	0,19 ± 0,05	0,57 ± 0,06
F5NH	0,22 ± 0,04	0,52 ± 0,04
F5SI	0,20 ± 0,01	0,71 ± 0,16
F5NA	0,24 ± 0,02	0,39 ± 0,04
F20NH	0,18 ± 0,02	0,35 ± 0,08
F20SI	0,14 ± 0,02	0,24 ± 0,07
F20NA	0,21 ± 0,01	0,35 ± 0,06

En la **Tabla 4.5** se observa que por un lado, en los materiales con nanopartículas la velocidad de erosión disminuye al pasar del 5% al 20% en peso en todos los casos (**Figura 4.15**), es decir que el comportamiento mejora con una mayor cantidad de nanopartículas en la matriz fenólica. Por otro lado, al comparar la respuesta de los nanomateriales respecto a la resina fenólica sola se encontró que el agregado de arcilla Cloisite 30B no genera una mejora en cuanto a la velocidad de erosión lineal, siendo que en los dos casos estudiados se hallaron valores de velocidad mayores. En el caso del agregado de negro de humo, se obtuvo menor velocidad de erosión solo en el material con 20% en peso, es decir que el agregado de menores cantidades no retrasa el consumo del material en las condiciones estudiadas. Y en el caso de las partículas mesoporosas de sílice, solo se ve un efecto favorable en el material con 20% en peso de partículas, siendo éste el que presenta la menor velocidad de erosión de todos los sistemas. Por otro lado, la velocidad de erosión másica da idea del nivel de expansión del daño (o de la zona afectada) en la probeta. Este parámetro complementario es importante para estimar el desempeño de los recubrimientos en servicio, ya que el ángulo de las llamas en las toberas es casi paralelo a la superficie del material y no con una

incidencia a 90°, generando un daño deslocalizado. Prácticamente en todos los casos se hallaron valores menores de velocidad de erosión que para las placas de resina sola, lo que implica que los materiales con nanorefuerzos pierden menor cantidad de masa y son más estables estructuralmente al ser expuestos a la antorcha oxiacetilénica. En el caso del sistema con 20% de partículas de sílice, la reducción es aún más marcada, llegando a valores por debajo del 50% del original.

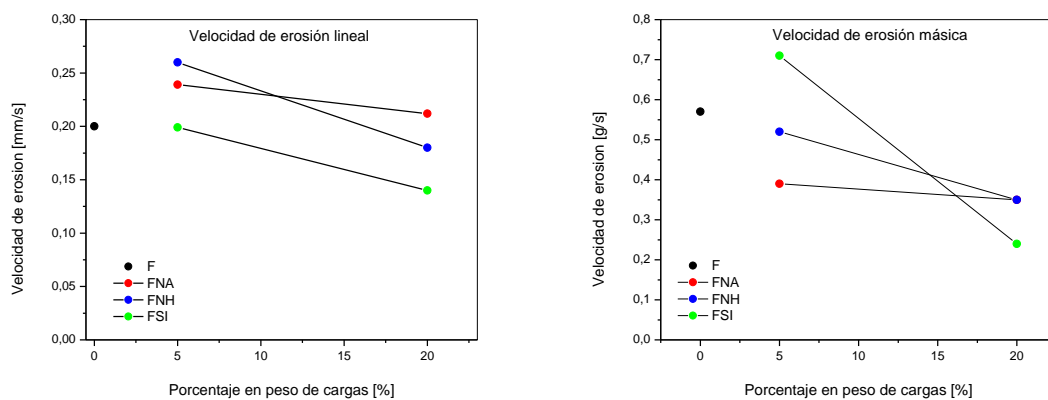


Figura 4.15 Velocidad de erosión en función del porcentaje en peso de nanopartículas

Finalmente, los últimos resultados a analizar son los correspondientes a los índices de aislación (**Tabla 4.6**), los mismos reflejan cuánto tiempo tarda el material en llegar a determinadas temperaturas, y por lo tanto cuál es su capacidad para actuar como aislante. Es importante tener en cuenta que a la hora de evaluar estos índices se debe lidiar con grandes valores de desviación estándar, que están asociados directamente con la precisión y la velocidad de adquisición de la temperatura durante el ensayo. Y además, las temperaturas evaluadas se alcanzan rápidamente, es decir, solo se analiza la parte inicial del ensayo. Para evaluar el proceso global, el análisis se realizó en conjunto con las curvas de ascenso de temperatura versus tiempo/espesor (**Figura 4.16**).

Tabla 4.6 Índices de aislación obtenidos durante el ensayo de antorcha oxiacetilénica

Material	I_{80}	I_{180}	I_{380}
	[s/m]	[s/m]	[s/m]
F	1368 ± 530	1858 ± 554	2160 ± 456
F5NH	1142 ± 847	2442 ± 780	3762 ± 928
F5SI	1689 ± 127	2631 ± 70	3385 ± 187
F5NA	1819 ± 90	2693 ± 109	3628 ± 120
F20NH	1398 ± 294	2907 ± 263	3827 ± 40
F20SI	1925 ± 96	3429 ± 180	4137 ± 70
F20NA	1777 ± 657	3144 ± 413	3928 ± 514

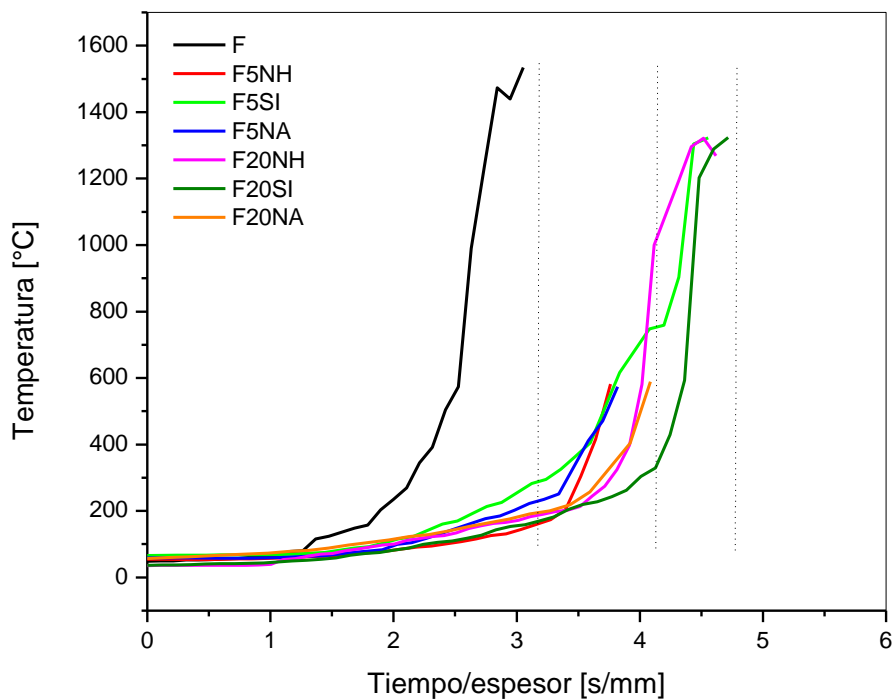


Figura 4.16 Curvas de temperatura versus tiempo/espesor obtenidas durante el ensayo de antorcha oxiacetilénica

Dado que la adquisición de datos se realizó hasta que las termocuplas se despegaron del material por acción de la llama, no todas las curvas llegan a la

misma temperatura. De todos modos, se pudo realizar la comparación entre los distintos sistemas. Lo primero que se observa es un desplazamiento de todas las curvas correspondientes a los nanomateriales hacia la derecha y se refleja en valores mayores para los tres índices de aislación calculados en comparación con los que se obtuvieron para las placas de resina sola. Esto indica que el agregado de las cargas generó materiales con mayor capacidad de aislación y que retardan el ascenso de temperatura de los mismos al ser sometidos a la llama.

Al analizar los nanomateriales, se puede dividir el comportamiento entre los que poseen 5% en peso de cargas y los que poseen el 20% (grupos de curvas separados por líneas punteadas en la **Figura 4.16**), obteniendo el mejor comportamiento para el material con 20% en peso de partículas mesoporosas de sílice que es el que retrasa en mayor medida el ascenso de temperatura y por lo tanto, posee los índices de aislación más altos. Esto puede deberse a alto contenido de poros de las partículas de sílice y a la baja conductividad térmica de la sílice amorfa.

4.3.5 SEM, análisis del *char* post antorcha oxiacetilénica

El residuo carbonoso que se forma durante el proceso ablativo actúa como una capa que aísla al material virgen, limitando la conducción de calor y la difusión de oxígeno hacia el *bulk* del mismo y reduciendo las reacciones de degradación de la matriz polimérica. Es por esto que las características del *char* son de gran importancia a la hora de evaluar un material ablativo. Para analizarlo, el ensayo de antorcha oxiacetilénica es el que provee las condiciones más severas: el *char* formado es susceptible a una rápida remoción o fisuración debido a la erosión generada por la llama, lo cual llevaría a una reducción en su capacidad de aislación térmica.

En este caso, se estudió la morfología del residuo carbonoso generado por la resina fenólica y por los nanomateriales con 20% en peso de cargas luego de ser

expuestos a la antorcha oxiacetilénica hasta agujereado. Para esto se realizó una caracterización por microscopía óptica de la superficie de las probetas ensayadas, utilizando una lupa, y una caracterización más profunda por microscopía electrónica de barrido.

Para la resina fenólica, lo primero a destacar es la gran debilidad del *char* presente en las muestras ensayadas. Durante la preparación de las muestras para realizar el ensayo de SEM se apreció la baja integridad del residuo carbonoso, además de la separación del mismo con respecto al material virgen. Esta separación entre la capa de *char* y el material virgen tiene un efecto significativo en el comportamiento ante el fuego del material, ya que en caso de desprenderse el residuo carbonoso queda expuesto el material virgen a la llama. En la **Figura 4.17** se muestran las imágenes de lupa y de SEM obtenidas para la resina fenólica sometida a la antorcha hasta su agujereado.

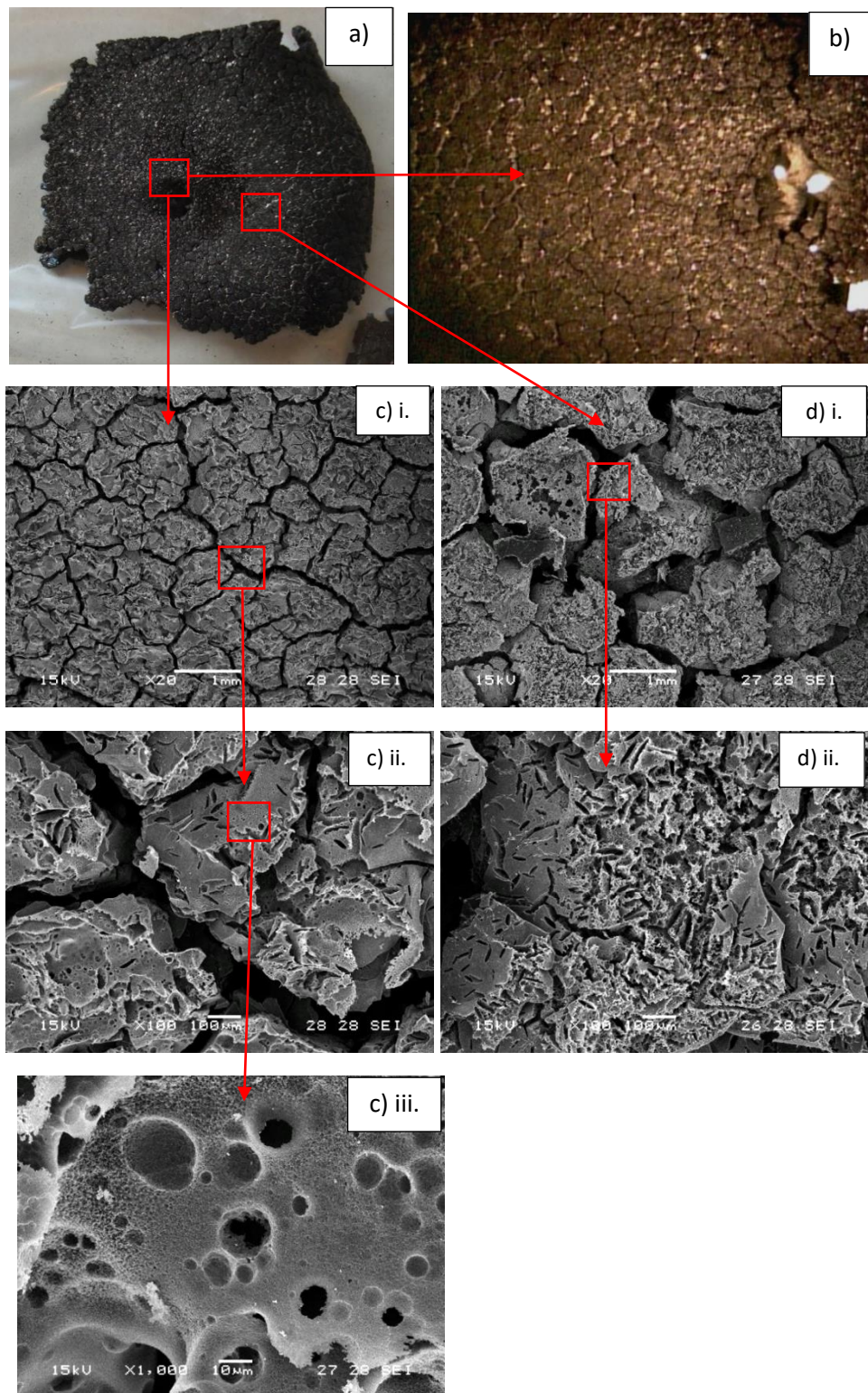


Figura 4.17 Resina fenólica sometida a llama hasta agujereado, a) Placa post ensayo, b) Imagen de lupa 3,5x. Imágenes de SEM: c) Zona más cercana a la llama, d) Zona más alejada de la llama; i) 20x, ii) 100x, iii) 1000x

La morfología del residuo carbonoso, como se puede apreciar en la imagen de lupa (**Figura 4.17-b**), es de “granos” que van disminuyendo su tamaño a medida que es mayor la cercanía a la llama. Además, dentro de dichos granos (**Figura 4.17-d**)ii) se pueden observar, a mayores magnificaciones, microfisuras [9]. Estas últimas se encuentran en mayor cantidad, como era de esperarse, en la zona más afectada por el calor. Por último, en la imagen de mayor magnificación (**Figura 4.17-c**)iii) se observa el esqueleto de resina que presenta un aspecto similar a una espuma de celdas abiertas, con una elevada porosidad. Esta morfología observada es característica de este material y suele describirse en la bibliografía como una superficie con aspecto a “piel de naranja” [10]. El mecanismo de formación también es conocido: bajo el efecto de calor se generan grandes presiones internas, debido a la formación de volátiles y de la vaporización del agua, llevando a un “hinchamiento” de la matriz polimérica. Este fenómeno lleva a la formación de microfisuras que por propagación e intersección con otras le dan al material este aspecto de “piel de naranja”. En la zona en contacto con la llama este fenómeno es más violento, por lo que la formación y propagación de fisuras es mayor, dando lugar a “granos” más pequeños. Claramente, esta estructura discontinua con fisuras, que son las encargadas de proveer el camino para el escape de los gases, posee una baja efectividad como protección al fuego.

Para la muestra agujereada del material con negro de humo (**Figura 4.18**) se observa que en la zona menos dañada, es decir más alejada del contacto de la llama, para el menor aumento, se encuentran macrofisuras. Estas fisuras, al incrementar el daño van creciendo e intersectándose, hasta formar una superficie compuesta por “granos” (**Figura 4.18-c**)i y d)i). Entre las tres zonas analizadas se aprecian diferencias. En la zona más cercana a la llama (**Figura 4.18-c**)iii), se observan partículas esféricas de negro de humo, prácticamente ya sin matriz. En la zona media (**Figura 4.18-d**)iii), la resina aún está presente, aunque se pueden apreciar las partículas de negro de humo. En la zona más alejada (**Figura 4.18-e**)iii)

las temperaturas alcanzadas no son suficientes para producir la degradación completa de la matriz y no se pueden apreciar las partículas de negro de humo, ya que aún permanecen embebidas en la resina fenólica. Las imágenes de lupa muestran, además, pequeñas zonas brillantes que se podrían corresponder con agregados de partículas de negro de humo. La morfología observada para este material coincide con lo reportado en la bibliografía [3].

En la **Figura 4.19** se presentan las imágenes obtenidas para el material con partículas mesoporosas de sílice. El aspecto blanquecino del material especialmente en la zona más afectada por la llama denota a simple vista una diferencia con los analizados anteriormente. En las imágenes de lupa (**Figura 4.19-b**), se observó la presencia de fisuras que nuevamente fueron creciendo e intersectándose, y pequeños puntos brillantes que se corresponderían con esferas de sílice amorfa que se generaron durante el ensayo de antorcha. En las imágenes de SEM, incluso a bajas magnificaciones, se pueden apreciar esferas de sílice en la superficie, que a su vez van disminuyendo su tamaño al acercarse a la llama (**Figura 4.19-ii**). La zona más cercana a la llama presenta una estructura de esferas coalescentes, y no se aprecia resina fenólica ya que la temperatura en esta zona produjo su degradación (**Figura 4.19-c**iii). En la zona media, en cambio, (**Figura 4.19-d**iii) sí se observa la matriz, la cual presenta una gran porosidad generada por el proceso de pirólisis.

Un aspecto muy importante a considerar es que las esferas generadas a partir de la sílice aportada por las partículas mesoporosas, permanecen en la superficie a pesar de la erosión que genera la llama durante el ensayo. Esto explicaría por qué aumenta la resistencia a la ablación para este material, según lo obtenido en el ensayo de antorcha oxiacetilénica.

En el caso del material con nanoarcilla (**Figura 4.20**) se observa un color levemente blanquecino en la zona más cercana a la llama, y al igual que en los demás casos una morfología de granos que aumentan su tamaño al alejarse de la zona más

dañada. Solo se observan macrofisuras que dividen la estructura de granos. En las **Figuras 4.20-c) y d)** se pueden observar esferas con una distribución de tamaños, que se relacionan con el punto de fusión de las arcillas que es cercano a 1200 °C [11]. Dichas esferas se pueden corresponder con restos de nanoarcilla que a causa de la elevada temperatura del ensayo funde y permanece formando parte del residuo carbonoso.

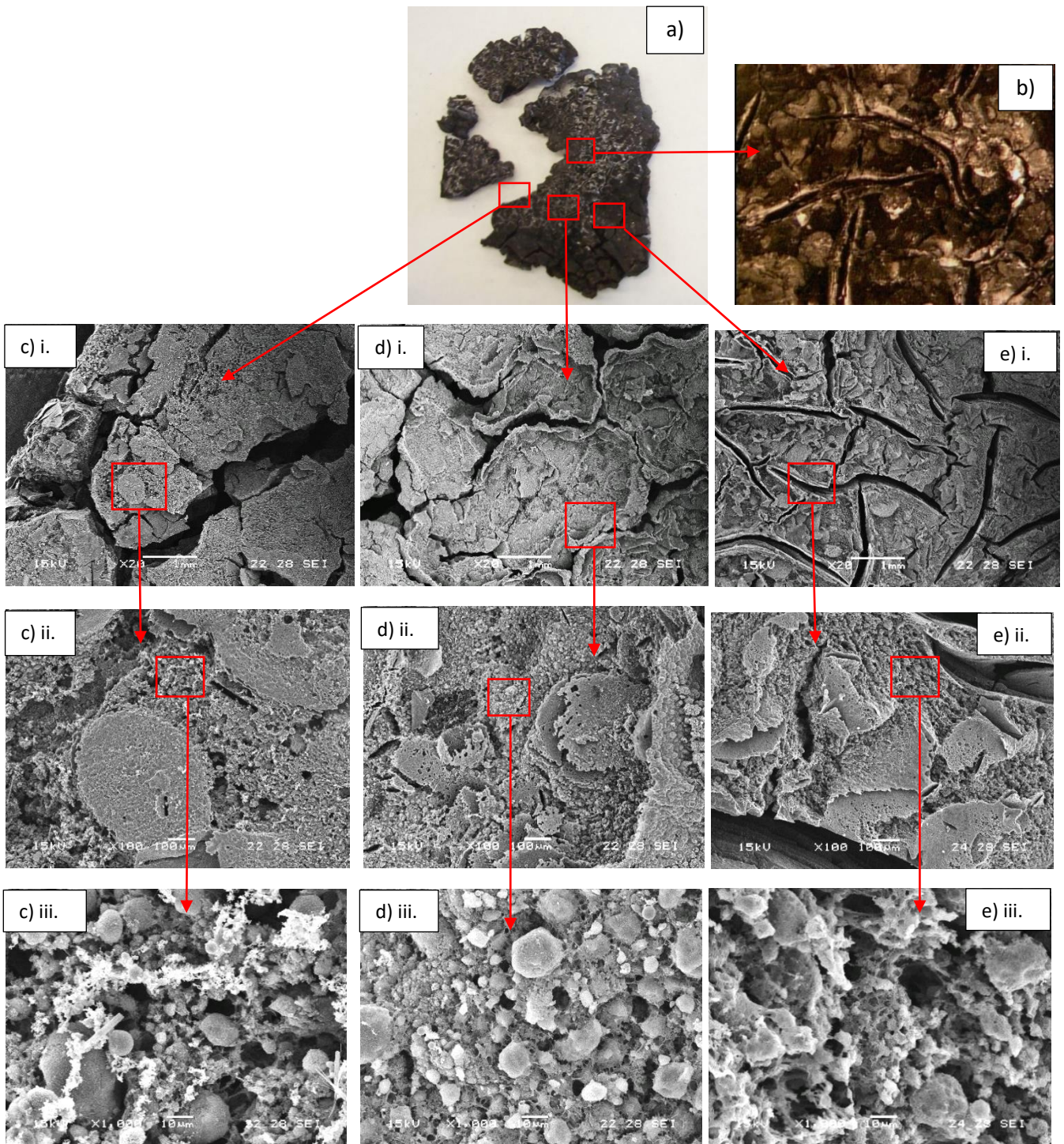


Figura 4.18 Resina fenólica con 20% en peso de negro de humo sometida a llama hasta agujereado, a) Placa post ensayo, b) Imagen lupa 15x. Imágenes de SEM: c) Zona más cercana a la llama, d) Zona media, e) Zona más alejada de la llama; i) 20x, ii) 100x, iii) 1000x

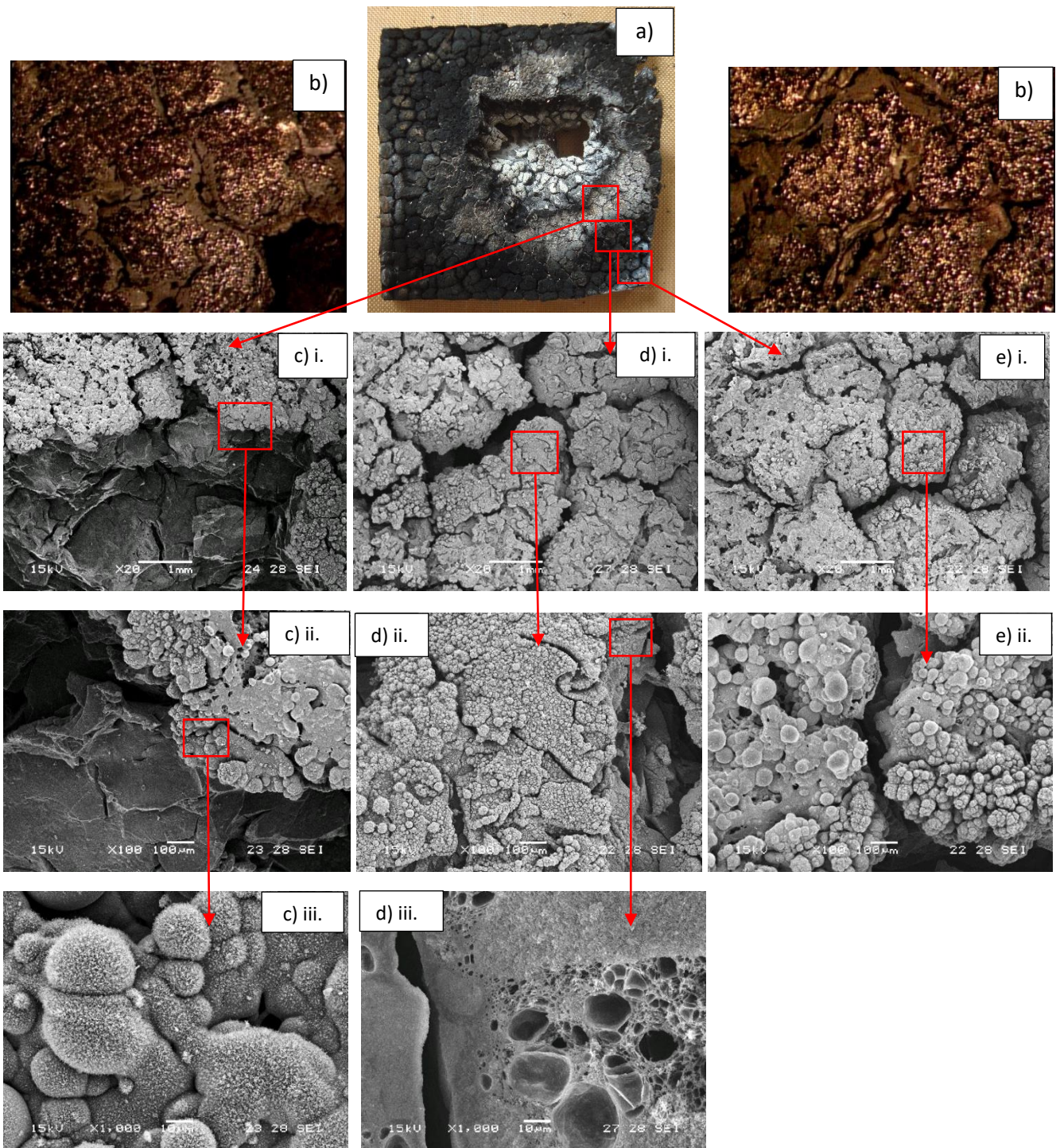


Figura 4.19 Resina fenólica con 20% en peso de partículas sometida a llama hasta agujereado, a) Placa post ensayo, b) Imagen lupa 3,5x. Imágenes de SEM c) Zona más cercana a la llama, d) Zona media, e) Zona más alejada de la llama; i) 20x, ii) 100x, iii) 1000x

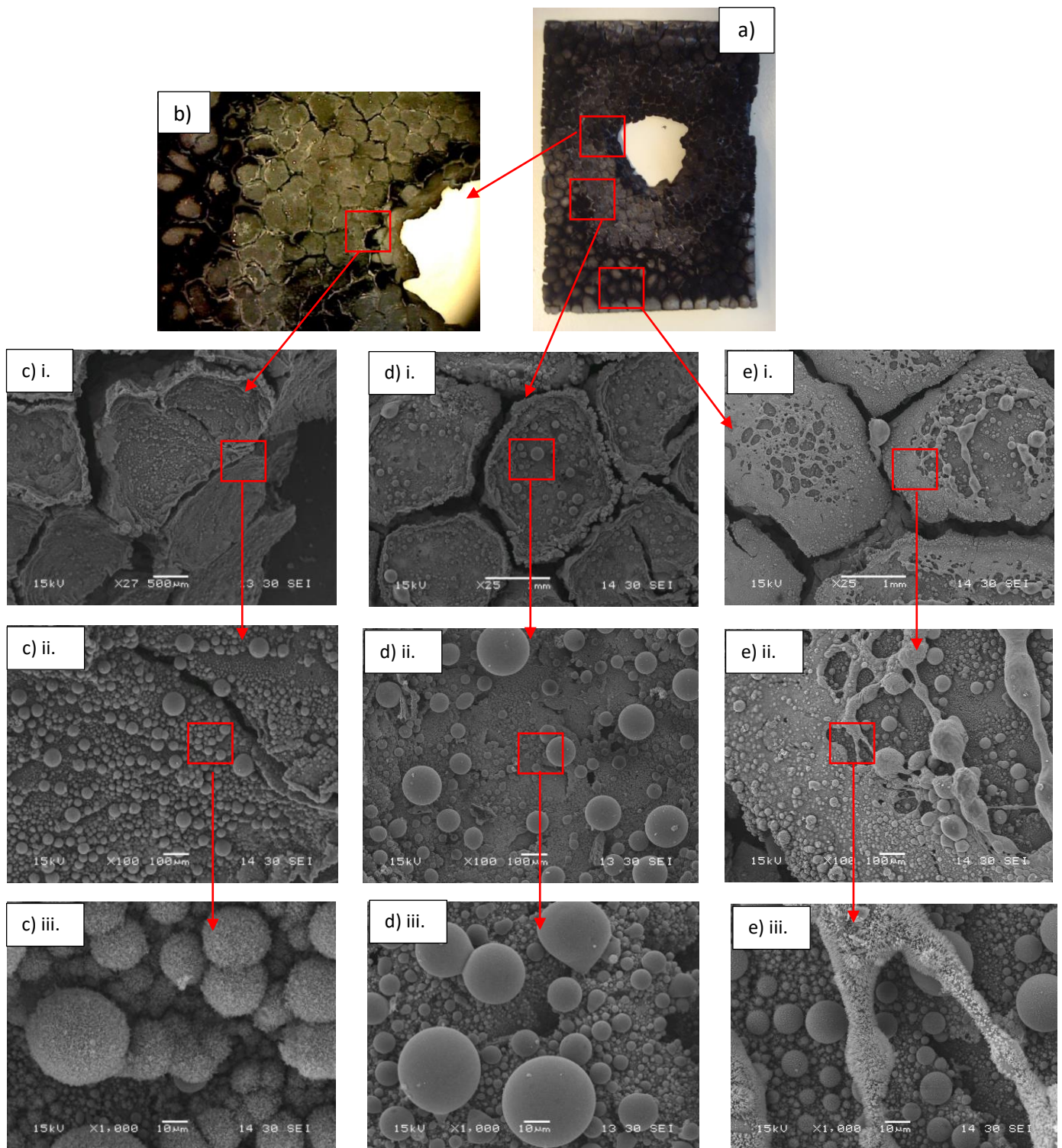


Figura 4.20 Resina fenólica con 20% en peso de nanoarcilla sometida a llama hasta agujereado, a) Placa post ensayo, b) Imagen lupa 3,5x. Imágenes de SEM c) Zona más cercana a la llama, d) Zona media, e) Zona más alejada de la llama; i) 20x, ii) 100x, iii) 1000x

4.3.6 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

La distribución de las cargas en los nanocompuestos se analizó mediante TEM. Para ello las placas fueron cortadas con un ultra micrótopo a temperatura ambiente. En este caso sólo se analizaron los materiales con 20% en peso de cargas porque son los que podían presentar mayor aglomeración y mala distribución de las mismas. Las imágenes obtenidas se presentan en la **Figura 4.21**.

En las imágenes correspondientes al material con negro de humo se puede observar la distribución de las partículas, tal como se aclaró en el Capítulo 3, los nódulos y la conexión de los mismos formando aglomerados. Se puede inferir que el negro de humo se encuentra bien disperso en la matriz fenólica a pesar de presentar zonas de aglomeración.

En el caso del material con partículas mesoporosas de sílice, se puede observar una buena distribución de las mismas en la matriz y a su vez su porosidad interna. Existen zonas más oscuras que corresponden al solapamiento de dos o más partículas.

El material con nanoarcilla posee la única carga con estructura laminar o de estratos, por lo que dependiendo de la interacción entre la arcilla y el polímero es posible obtener materiales intercalados o exfoliados [12]. Lo ideal es obtener estructuras totalmente exfoliadas, en las que las láminas de arcilla están completa y uniformemente dispersas en una matriz continua. En la **Figura 4.21-c** se puede observar que la nanoarcilla se encuentra intercalada en la matriz, y que sus láminas no han sido completamente separadas, del mismo modo que en lo reportado según Koo y col. [13]. En este caso la dispersión no es buena y puede deberse al impedimento de la red tridimensional que forma la resina fenólica a ingresar a las galerías de la arcilla.

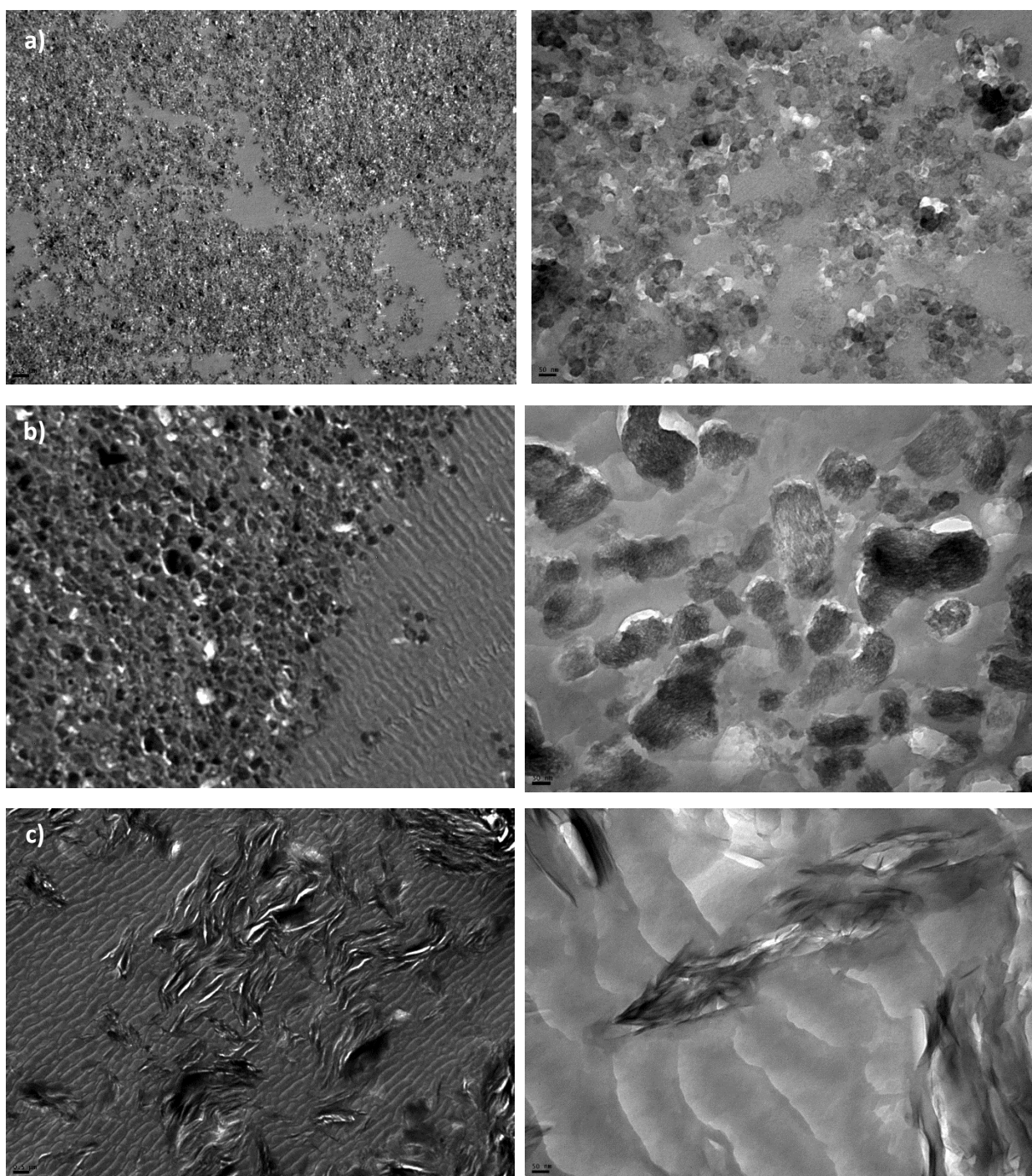


Figura 4.21 Imágenes de TEM correspondientes a los nanocompuestos: a) F20NH, b) F20SI, c) F20NA

4.4 Conclusiones parciales

Se procesaron materiales basados en resina fenólica con distintos contenidos de nanopartículas (5 y 20% en peso). A través de un ciclo de curado paulatino y con bajas velocidades de calentamiento se obtuvieron placas homogéneas sin fisuras o porosidad en la superficie ni en el espesor. Se emplearon diversas técnicas de caracterización (FTIR, DMA, TGA, SEM, entre otras) que permitieron identificar los distintos tipos de interacción de las nanopartículas con la matriz fenólica. Mediante TGA se halló que ninguna de las nanopartículas agregadas en las cantidades correspondientes modifica apreciablemente el mecanismo de degradación de la resina fenólica. El material con 20% de negro de humo presentó un aumento en la masa residual al final del ensayo, lo que se asoció a una mayor formación de residuo carbonoso. El grado de entrecruzamiento de la resina disminuyó con el agregado de los tres tipos de cargas, en mayor medida para el material con negro de humo y en menor medida para el material con partículas mesoporosas de sílice. Por otro lado, la baja interacción entre el negro de humo y la resina generó una interface débil, lo que generó una disminución en la Tg de dichos materiales, mientras que la elevada interacción de las partículas de sílice con la resina, junto con la mayor rigidez del refuerzo resultó en una mayor Tg. En ensayos de exposición a la llama oxiacetilénica, se observaron velocidades de erosión inferiores y niveles de aislación superiores para los materiales de resina fenólica con partículas mesoporosas de sílice. Mediante las imágenes de SEM de los materiales luego del ensayo de antorcha se observaron esferas de sílice que permanecen a pesar de la erosión generada por la llama durante el ensayo, y estabilizan el residuo carbonoso otorgándole al material mayor resistencia a la ablación.

4.5 Referencias

- [1] Puglia D, Kenny JM, Manfredi LB, Vazquez A. Influence of the chemical composition on the thermal degradation and fire resistance of resol type phenolic resins. *Materials engineering* 12, 55-72 (2011).
- [2] Puglia D, Manfredi LB, Vazquez A, Kenny JM. Thermal degradation and fire resistance of epoxy-amine-phenolic blends. *Polymer Degradation and Stability* 73, 521-527 (2011).
- [3] Natali M, Monti M, Puglia D, Kenny JM, Torre L. Ablative properties of carbon black and MWNT/phenolic composites: A comparative study. *Composites: Part A* 43, 174–182 (2012).
- [4] Rivero G, Vázquez A, Manfredi LB. Resol/Montmorillonite Nanocomposites Obtained by In Situ Polymerization. *Journal of Applied Polymer Science* 114, 32–39 (2009).
- [5] Jia-Min Lin, Chen-Chi M. Thermal degradation of phenolic resin/silica hybrid ceramers. *Polymer Degradation and Stability* 69, 229-235 (2000).
- [6] Manfredi LB, Puglia D, Tomasucci A, Kenny JM, Vazquez A. Influence of Clay Modification on the Properties of Resol Nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering* 293 (11), 887-886 (2008).
- [7] Manfredi LB, de la Osa O, Galego Fernandez N, Vazquez A. Structure–properties relationship for resols with different formaldehyde/phenol molar ratio. *Polymer* 40, 3867–3875 (1999).
- [8] Manfredi LB, Fraga AN, Vazquez A. Influence of the Network Structure and Void Content on Hygrothermal Stability of Resol Resin Modified with Epoxy–Amine. *Journal of Applied Polymer Science* 102, 588 –597 (2006).

- [9] Wang ZJ, Kwon DJ, Gua GY, Lee WI, Park JK, DeVries L, Park JM. Ablative and mechanical evaluation of CNT/phenolic composites by thermal and microstructural analyses. *Composites: Part B* 60, 597–602 (2014).
- [10] Bouslah M, Salvia M, Deschères I, Berthel B, Benayoun S. Effect of microsphere content on fire performance and thermomechanical properties of phenolic resole syntactic foam composites. *ICCM19*, 4531-4542 (2013).
- [11] Material safety datasheet. Southern Products, Cloisite 30B.
- [12] Pavlidou S, Papaspyrides CD. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 1119–1198 (2008).
- [13] Koo JH, Stretz H, Weispfenning JT, Luo Z, Wootan W. Nanocomposite Rocket Ablative Materials: Processing, Microstructure, and Performance. 45th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics & Materials Conference, Palm Springs, California (19 - 22 April 2004).

CAPITULO 5

Materiales compuestos con fibras continuas

Para evaluar el comportamiento de los materiales para la aplicación propuesta, se procesaron materiales compuestos con altos contenidos de fibra (50 % en volumen). Como matrices se utilizaron los sistemas analizados en el Capítulo 4 de resina fenólica sola y con nanopartículas. Como refuerzo se utilizó en todos los casos un tejido bidireccional de fibras de carbono. Los materiales obtenidos fueron caracterizados principalmente por su comportamiento ante la llama mediante el ensayo de antorcha oxiacetilénica.

5.1 Procesamiento de los materiales compuestos

En la **Tabla 5.1** se detallan los sistemas con los cuales se trabajó. Cabe aclarar que se descartaron los sistemas con matriz de resina fenólica con 5% en peso de cargas por no haber mostrado mejoras significativas en los ensayos de llama durante su caracterización en el Capítulo 4, y se agregaron sistemas con 30% en peso de cargas para evaluar el efecto de una mayor cantidad de las mismas. Estos materiales no fueron caracterizados previamente porque no fue posible obtener placas homogéneas de nanocompuestos con un contenido de partículas tan elevado.

El contenido de fibras buscado en todos los casos fue del 50% en volumen. El cálculo de la cantidad de capas de fibras requeridas para obtener placas de 4 mm de espesor se realizó a partir de la **Ecuación 5.1**:

$$\Theta = 1 - \frac{n \cdot \xi}{t \cdot \rho} \quad (\text{Ec. 5.1})$$

donde:

Θ : contenido en volumen de resina

n : número de capas de fibras

ξ : densidad superficial de las fibras [g/m^2]

t : espesor de la placa [m]

ρ : densidad de las fibras [g/m^3]

Tabla 5.1 Materiales Compuestos

Sistemas de trabajo	Nomenclatura
Resina fenólica + Fibra de carbono	CF
Resina fenólica +20% en peso de Negro de humo + Fibra de carbono	CF20NH
Resina fenólica + 30% en peso de Negro de humo + Fibra de carbono	CF30NH
Resina fenólica + 20% en peso de nanoarcilla (Cloisite® 30B) + Fibra de carbono	CF20NA
Resina fenólica + 30% en peso de nanoarcilla (Cloisite® 30B) + Fibra de carbono	CF30NA
Resina fenólica + 20% en peso de partículas mesoporosas de sílice + Fibra de carbono	CF20SI
Resina fenólica + 30% en peso de partículas mesoporosas de sílice + Fibra de carbono	CF30SI

En este caso, $\Theta=0,5$, $\xi=203,129 \text{ g/m}^2$, $t=0,004 \text{ m}$ y $\rho= 1810000 \text{ g/m}^3$, dando como resultado $n=18$ capas.

Los materiales compuestos se procesaron mediante moldeo por compresión en una prensa calefaccionada y se utilizaron los mismos moldes de acero que los empleados para procesar placas sin refuerzos continuos, descritos en el Capítulo 4. Para el caso de los materiales con matriz de resina fenólica sola, una vez preparado el molde y cortadas las fibras, se procedió a la impregnación de las mismas con un rodillo metálico y al apilado de las capas impregnadas dentro del molde (**Figura 5.1**). Luego el mismo se cerró, se le colocaron los separadores de 4 mm de espesor y se llevó a la prensa para permanecer durante 3 horas a 80 °C con 20 Bares de presión para lograr la correcta compactación de las fibras y alcanzar el espesor requerido (4 mm). Finalmente el molde se extrajo de la prensa y se cerró con cuatro pinzas para que la presión se siga ejerciendo aunque en menor medida, y se llevó a una estufa programable donde se completó el ciclo de curado con 3 horas a 100 °C,

3 horas a 130 °C, 3 horas a 150 °C y 4 horas a 190 °C con velocidades de calentamiento de 1 °C/min en todas las etapas **Figura 5.2**.



Figura 5.1 Rodillo metálico, fibras de carbono y molde metálico utilizados para el procesamiento de los materiales compuestos

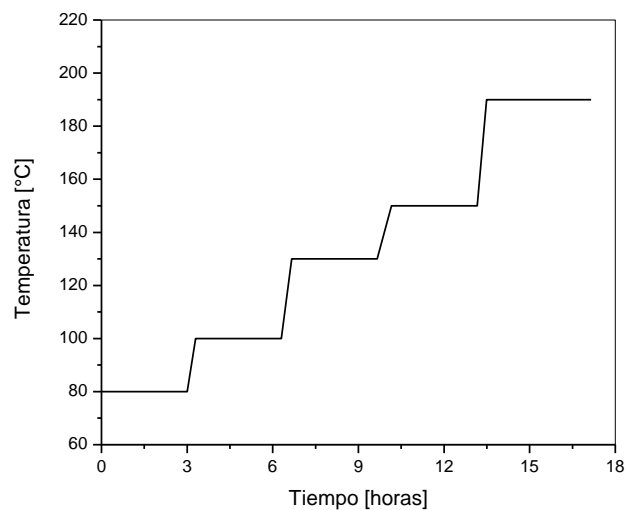


Figura 5.2 Ciclo de curado para los materiales compuestos

Para el caso de los materiales con matriz de resina fenólica con cargas particuladas, el primer paso fue la preparación de la mezcla, que se realizó de la misma manera que fue descrita en la sección 4.2, utilizando acetona como diluyente en todos los casos. La impregnación de las fibras se llevó a cabo colocando las mismas en papel de aluminio y con la ayuda del rodillo metálico.

Las fibras impregnadas se colocaron en una estufa a 60 °C por 30 minutos para permitir la evaporación del diluyente y luego fueron apiladas en el molde metálico. El molde cerrado con los separadores de 4 mm se llevó a una prensa hidráulica calefaccionada y se continuó de la misma forma que para los materiales con matriz de resina fenólica sin cargas. En la **Figura 5.3** se resumen todos los pasos explicados anteriormente y en la **Figura 5.4** se muestran algunas de las placas obtenidas.

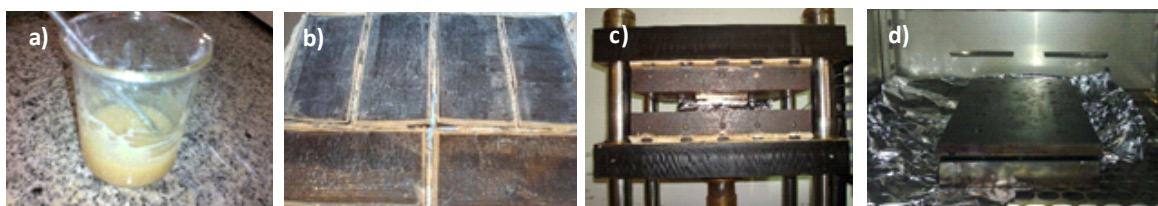


Figura 5.3 Procesamiento del material compuesto con resina modificada: a) Mezcla, b) Fibras impregnadas, c) Molde en prensa hidráulica, d) Molde en la estufa

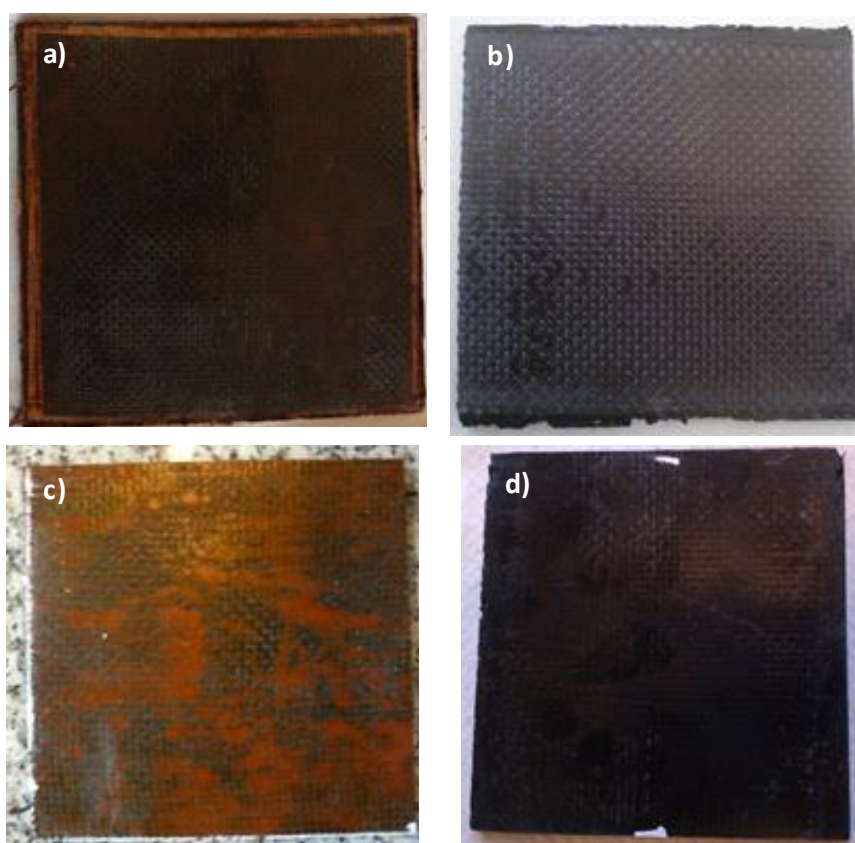


Figura 5.4 Placas de material compuesto obtenidas: a) CF, b) CF30NA, c) CF30SI y d) CF30NH

5.2 Caracterización de los materiales compuestos

Se determinó la densidad y porosidad de los materiales compuestos procesados y se evaluaron sus propiedades ante la llama mediante el ensayo de antorcha oxiacetilénica. La morfología de los materiales luego de ser expuestos a la llama se analizó mediante SEM.

5.2.1 Densidad

En la aplicación de los materiales compuestos como protectores térmicos ablativos no sólo es crítico el comportamiento térmico del material, sino que también se deben tener en cuenta otras propiedades tal como la densidad, ya que ésta contribuye al peso total de la nave. Una disminución en el peso total tendrá como consecuencia una reducción en la cantidad de combustible a utilizar o un aumento en la carga útil del cohete.

Como se explicó en capítulos previos, los valores de densidad se obtuvieron por picnometría. Los resultados se muestran en la **Tabla 5.2** y son similares a los reportados en bibliografía [1-3], se puede observar que el error obtenido en todos los casos fue muy bajo. Las variaciones en los valores medidos de densidad se deben a variaciones en el contenido final de fibras obtenido en las placas y a la variación en la densidad de los componentes por el agregado de cargas.

5.2.2 Porosidad

Para el análisis de porosidad, las imágenes tomadas al azar de las muestras pulidas y observadas en el microscopio óptico (utilizando un aumento de 5x) fueron analizadas utilizando el software *Image PRO plus*.

Tabla 5.2 Valores de densidad para todas las formulaciones de materiales compuestos

Sistema	Densidad [g/cm ³]
CF	1,30 ± 0,04
CF20NH	1,45 ± 0,03
CF30NH	1,46 ± 0,05
CF20NA	1,46 ± 0,01
CF30NA	1,50 ± 0,01
CF20SI	1,32 ± 0,01
CF30SI	1,41 ± 0,01

En la micrografía del material compuesto CF (**Figura 5.5 a**) se pueden ver los poros como las zonas negras; en la **Figura 5.5 b**) se observa la misma imagen luego de ser analizada por el software. Para el cálculo de la porosidad (**Tabla 5.3**), se consideró un promedio entre los valores obtenidos con 4 imágenes de cada sistema. Se puede observar que los valores de desviación estándar son del mismo orden que los de porosidad; esto se debe principalmente a que el método es estadístico, y en una misma muestra se encontraron tanto zonas con gran cantidad de poros como zonas de porosidad baja o nula.

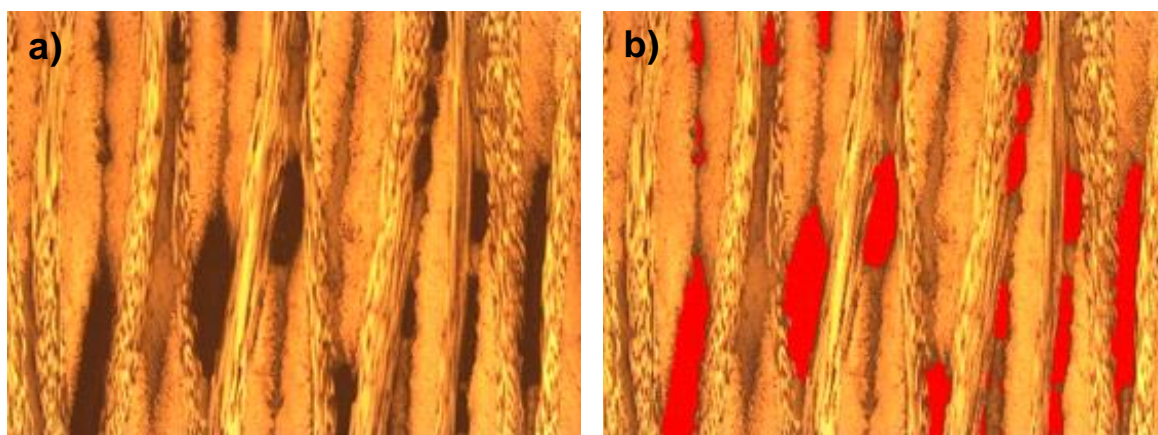


Figura 5.5 a) Micrografía (5x) **b)** Micrografía analizada en *Image PRO plus* para el material CF

Tabla 5.3 Valores de porosidad para todas las formulaciones de materiales compuestos

Sistema	% Porosidad
CF	7,5 ± 4,07
CF20NH	2,5 ± 2,1
CF30NH	< 2,5
CF20NA	8,2 ± 2,9
CF30NA	< 2,5
CF20SI	5,7 ± 2,2
CF30SI	7,8 ± 1,4

En los casos de los materiales CF30NH y CF30NA no se observaron poros en las imágenes analizadas, y por lo tanto se estimó una porosidad menor al mínimo valor obtenido para el resto de los materiales compuestos. Los valores de porosidad hallados, si bien son elevados en comparación a los requeridos para aplicaciones estructurales en la industria aeroespacial ($\leq 2\%$), resultan satisfactorios para la aplicación del desarrollo, teniendo en cuenta además las condiciones de procesamiento, acordes a los equipos disponibles.

5.2.3 Ensayo de antorcha oxiacetilénica

Las placas de material compuesto obtenidas fueron instrumentadas con una termocupla tipo k (**Figura 5.6**) y al igual que las placas sin fibras, fueron ensayadas de acuerdo a la Norma ASTM E285-80.

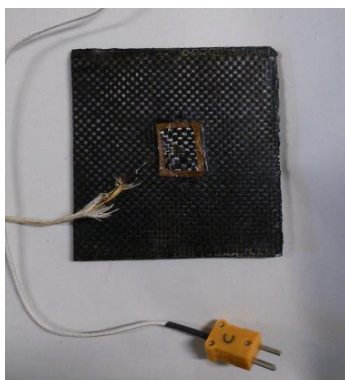


Figura 5.6 Placa instrumentada para el ensayo de antorcha oxiacetilénica

Previo al análisis de los resultados generales, se presenta un estudio realizado para conocer el efecto del contenido de fibra sobre la respuesta del material compuesto ante la llama. Para ello se realizó el ensayo de antorcha oxiacetilénica sobre placas de material compuesto de resina fenólica y distintos porcentajes en volumen de fibra de carbono (sin nanorefuerzos). Se procesaron materiales con 11, 14 y 18 capas de fibra. La velocidad de erosión en todos los casos fue calculada como el cociente entre el espesor inicial y el tiempo de agujereado; cabe aclarar que el espesor se tomó como el promedio de los valores medidos en las 4 caras de la placa y en ambos extremos de la cara. El porcentaje en volumen de fibra fue calculado utilizando la **Ecuación 5.1**, teniendo como dato la cantidad de láminas de fibra y el espesor de las placas obtenidas.

En la **Figura 5.7** se detalla la velocidad de erosión para los tres materiales con distinto porcentaje en volumen de fibra y para el material de resina fenólica sola obtenida en el Capítulo 4. Se puede observar que el sistema con 18 capas de fibra (mayor % en volumen) es aquel que posee la menor velocidad de erosión, existiendo un notable aumento de dicha velocidad al decrecer el contenido de fibra. El comportamiento encontrado remarca la gran incidencia del contenido de fibras de carbono en la respuesta de los materiales.

Al analizar los resultados obtenidos es necesario tener en cuenta que todos los materiales compuestos fueron procesados con 18 capas de fibras de carbono, y con separadores en el molde de 4 mm. Sin embargo, se registraron variaciones en los espesores de las placas debido a la diferencia en la viscosidad de la matriz y la compresibilidad del tejido de fibras, lo que redundó en una dificultad para extraer el exceso de resina durante la etapa de compresión que varía entre los distintos sistemas estudiados. Para poder comparar los resultados se utilizó la **Ecuación 5.1** invertida, y a partir del espesor obtenido se recalculó el contenido de fibras para todos los materiales compuestos. Dicho valor se presenta junto con los resultados en la **Tablas 5.4**.

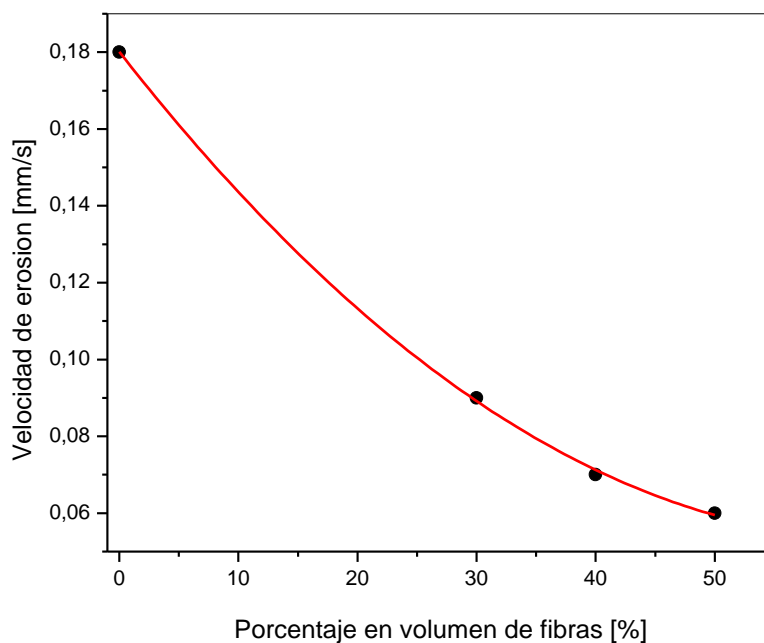


Figura 5.7 Efecto del contenido de fibra sobre la velocidad de erosión en materiales compuestos de resina fenólica y fibra de carbono

Tabla 5.4 Velocidades de erosión y contenido de fibra para todas las formulaciones de materiales compuestos

Sistema	% Volumen fibra	Velocidad de erosión [mm/s]	Velocidad de erosión másica [g/s]
CF	49,2 ± 0,7	0,061 ± 0,004	0,149 ± 0,008
CF20NH	43,3 ± 1	0,063 ± 0,007	0,150 ± 0,005
CF30NH	44,6 ± 0,7	0,058 ± 0,009	0,140 ± 0,024
CF20NA	52,9 ± 0,7	0,066 ± 0,003	0,149 ± 0,011
CF30NA	48,9 ± 0,5	0,079 ± 0,005	0,170 ± 0,019
CF20SI	45,0 ± 1	0,064 ± 0,004	0,129 ± 0,007
CF30SI	39,9 ± 1	0,065 ± 0,005	0,136 ± 0,012

A partir de los datos mostrados en la **Tabla 5.4** se puede determinar que los sistemas con menor velocidad de erosión lineal son los que contienen negro de humo y partículas de sílice, con diferencias entre los mismos que se encuentran dentro del rango de error. El material con resina fenólica sin nanopartículas presenta una velocidad de erosión lineal baja. Sin embargo, al analizar el contenido de fibras y considerando la **Figura 5.7** se observa que si dicho material tuviera un contenido de fibras similar al obtenido en las formulaciones de negro y humo y partículas (alrededor del 45%) su velocidad de erosión sería mayor.

En el caso del material con negro de humo, el comportamiento se justifica por la capacidad del mismo para favorecer la formación del *char*, que retarda la degradación del sustrato sin reaccionar, disminuyendo la velocidad de erosión. En cambio en el caso del que contiene partículas mesoporosas de sílice, se atribuye a su menor conductividad térmica, dada por la porosidad interna, y a su permanencia sobre las fibras luego de la degradación completa de la resina. La tendencia observada en el comportamiento de los materiales ante la llama es la misma que la del Capítulo 4, a pesar de que el efecto de las nanopartículas no es tan marcado. En este punto se debe tener en cuenta que el contenido de las mismas es el 20 o 30 % de la masa de resina y no del 100 % de la masa del material y que el alto contenido de fibras enmascara los distintos efectos.

Al analizar la velocidad de erosión másica, que representa la pérdida estructural de material durante el ensayo, se observa una disminución de dicho valor en los materiales con partículas mesoporosas de sílice. Dicho dato es de gran importancia ya que representa la estabilización del residuo carbonoso por el agregado de las partículas a la matriz y se puede inferir que en una aplicación donde la exposición a la llama no es localizada el material podría presentar un excelente comportamiento. En este aspecto se debe considerar que durante el ensayo realizado la llama impacta con el material compuesto de forma perpendicular, dando la situación más agresiva, en las toberas de vehículos

espaciales las fibras que conforman el material compuesto se encuentran ubicadas de manera que tanto las llamas como las partículas erosivas que se eyectan a altas velocidades impactan prácticamente de forma paralela, menos localizada [4].

En la **Figura 5.8** se presentan imágenes de las placas para cada formulación luego de haber sido ensayadas en la antorcha oxiacetilénica. En algunas de ellas se puede observar un agujereado muy localizado y en otras un daño más general, las mismas concuerdan con las imágenes de materiales compuestos de formulaciones similares presentadas en bibliografía [5].

Los valores de temperatura adquiridos durante los ensayos se graficaron en función del tiempo/espesor, la normalización de los datos con respecto al espesor se realizó para poder comparar todas las curvas obtenidas. En la **Figura 5.9** se presentan las curvas para los materiales compuestos de resina fenólica con 11, 14 y 18 capas de fibra. Al analizar dicho gráfico se puede determinar que el sistema con 18 capas de fibra es aquel que se comporta como mejor aislante, ya que es el que tarda más tiempo en alcanzar una determinada temperatura.

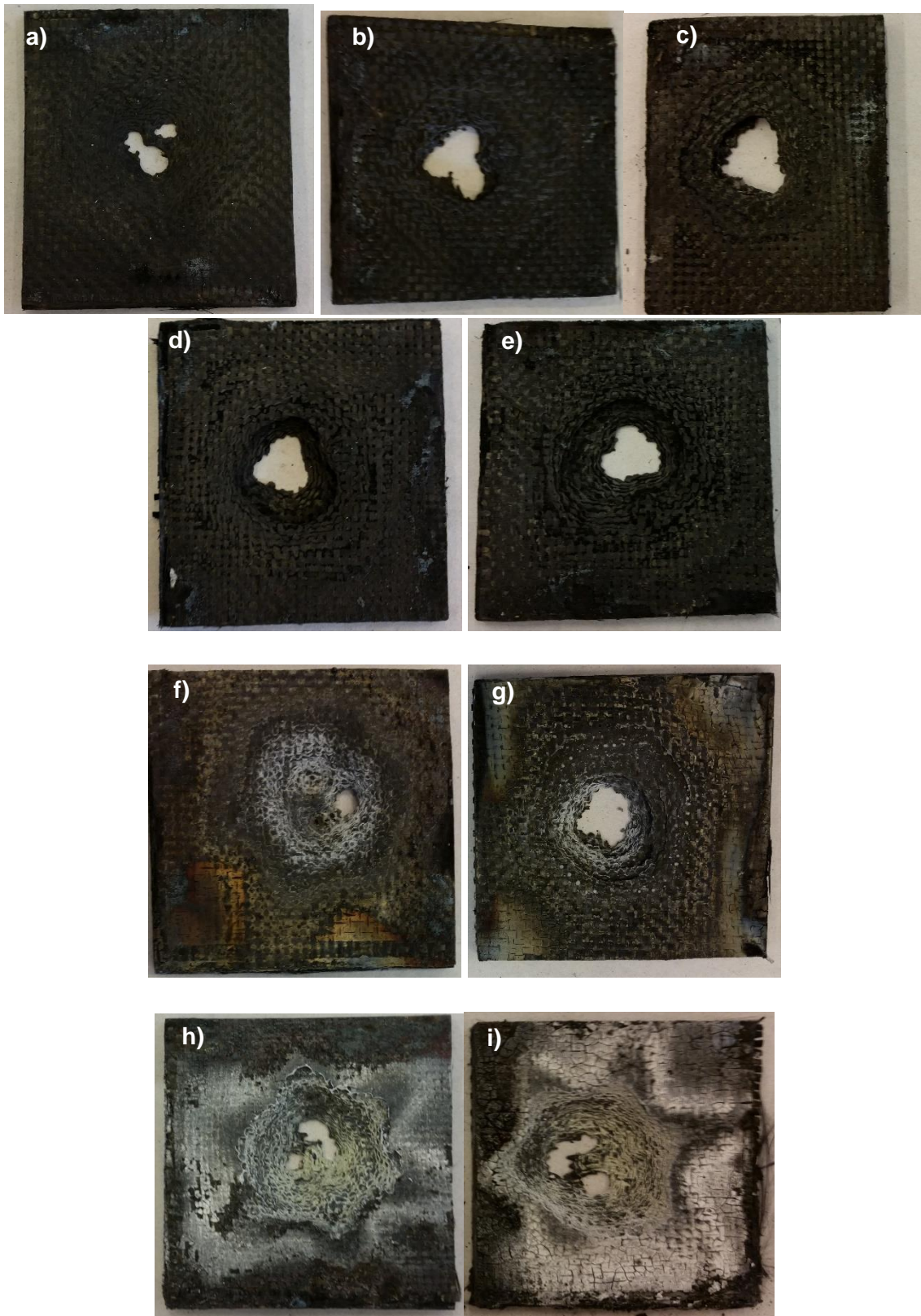


Figura 5.8 Imágenes de las placas luego de ser ensayadas en la antorcha a) CF con 18 capas de fibra b) CF con 14 capas de fibra c) CF con 11 capas de fibra d) CF20NH e) CF30NH f) CF20NA g) CF30NA h) CF20SI i) CF30SI

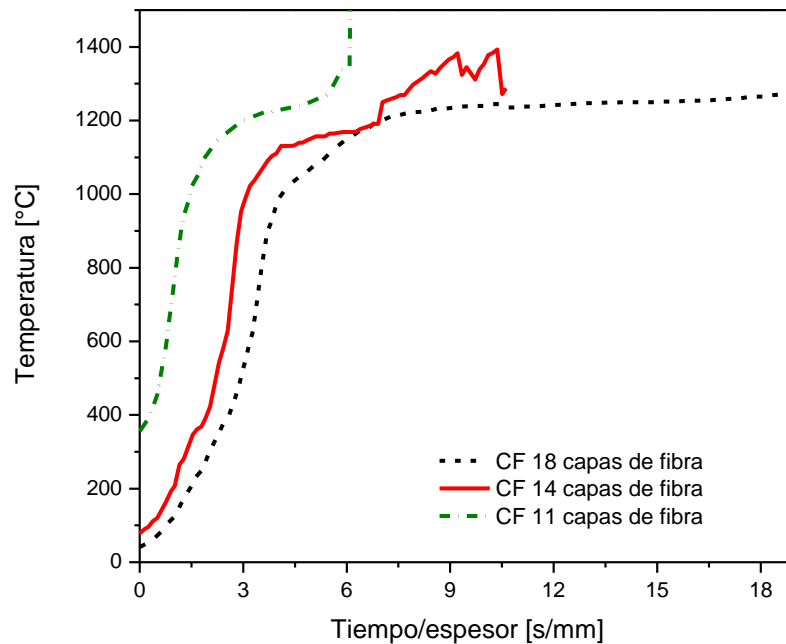


Figura 5.9 Temperatura en función del tiempo/espesor para los materiales compuestos de resina fenólica con 11,14 y 18 capas de fibra de carbono

En la **Figura 5.10** se presentan las curvas de temperatura en función del tiempo/espesor para los sistemas de material compuesto con resina fenólica y cargas. Se decidió graficar una sola curva para cada material, considerando el porcentaje de nanopartículas que genera mayor aislación. Entre ellos se observa que los sistemas más aislantes son aquellos que poseen 30% de NA y 30% de NH. Ambas curvas poseen zonas de solapamiento. A baja temperatura el NH es aquel más aislante mientras que a temperaturas más altas la nanoarcilla actúa aislando aún más. Si bien los índices de aislación aportan información sobre el comportamiento de aislación a bajas temperaturas, los resultados se ven afectados por fenómenos locales propios del ensayo y no siempre representan una propiedad intrínseca del material. Por ejemplo, un material en el que se separan las láminas de material compuesto por acción de la llama tendrá muy poca resistencia a la ablación, pero puede que los índices de aislación sean

altos, dado que las capas separadas (pero aún no desprendidas) pueden actuar de escudo térmico durante los primeros segundos del ensayo.

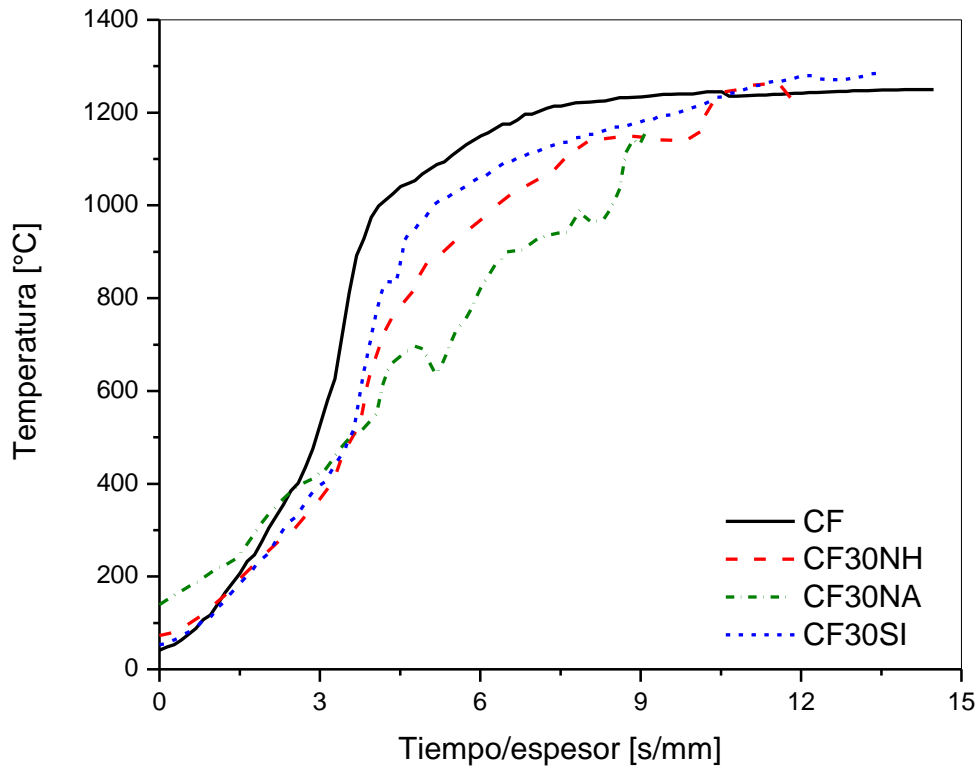


Figura 5.10 Temperatura en función del tiempo/espesor para los materiales compuestos con cargas

Dado que para varios de los materiales compuestos las curvas se encuentran solapadas, se decidió utilizar un parámetro para comparar la capacidad de aislación de cada uno. Para ello se definió un Índice de aislación como el tiempo, en segundos, que tarda una placa en aumentar su temperatura de 250 a 900 °C por unidad de longitud durante el ensayo de antorcha. El intervalo de temperaturas en el cual se informa dicho índice fue definido con el fin de analizar sólo al tramo correspondiente exclusivamente a fenómenos de conducción. Los valores obtenidos para cada sistema se detallan en la **Tabla 5.5**.

Tabla 5.5 Índices de aislación para los materiales compuestos

Sistema	% Volumen fibra	Índice de aislación [s/m]
CF	49,2 ± 0,7	1693 ± 132
CF20NH	43,3 ± 1	1916 ± 120
CF30NH	44,6 ± 0,7	3321 ± 376
CF20NA	52,9 ± 0,7	1980 ± 230
CF30NA	48,9 ± 0,5	5270 ± 620
CF20SI	45,0 ± 1	2780 ± 560
CF30SI	39,9 ± 1	2570 ± 207

Al analizar los datos de la **Tabla 5.5**, se puede determinar que los sistemas más aislantes (mayor índice de aislación) son el CF30NA, seguido por el CF30NH. Estos resultados se condicen perfectamente con lo predicho por la **Figura 5.10**. El sistema menos aislante corresponde al CF, por lo que en cualquiera de los casos el agregado de nanopartículas genera un aumento en la capacidad de aislar del material compuesto con resina fenólica.

5.2.4 SEM, análisis del *char* post antorcha oxiacetilénica

Luego de ser ensayadas, las placas agujereadas fueron examinadas mediante una lupa y SEM con el objetivo de identificar diferencias en el residuo carbonoso generado por los distintos sistemas.

En las **Figuras 5.11-5.13** se muestran las imágenes obtenidas para el material compuesto con matriz de resina fenólica con 20% de negro de humo, con 20% de partículas mesoporosas de sílice y con 20% de nanoarcilla, respectivamente. Lo que se observa de forma general es que el daño se produce por capas, es decir, una vez que la resina piroliza y es consumida por el proceso ablativo, las fibras de carbono comienzan a dañarse, y mediante la erosión generada durante el proceso las capas de fibra también van siendo degradadas

para dar lugar a nuevas superficies que luego serán consumidas por dicho proceso. A su vez, a medida que se genera la remoción de material, se permite que el oxígeno ingrese más fácilmente y el proceso de oxidación y degradación se acelere [1, 6, 7]. En las imágenes presentadas con menor aumento (**Figuras 5.11b-5.13b**) se puede observar claramente dicho comportamiento y zonas con fibras dañadas y cortadas [8]. A diferencia de los demás, el material con partículas mesoporosas de sílice (**Figura 5.12**) presenta un residuo color blanco que es producto del contenido de sílice de la matriz, el aspecto es similar al reportado en materiales compuestos basados en resina fenólica con cargas inorgánicas y fibras de carbono luego de ser expuestos a la llama [1].

Al comparar las imágenes con mayor magnificación de las muestras agujereadas, en la zona más cercana a la llama (**Figura 5.11-5.13c**iii.), se halló que para el material compuesto con negro de humo las fibras de carbono estaban prácticamente “limpias”, es decir, sin restos de resina o partículas de negro de humo. En cambio, sí se hallaron restos de partículas en la superficie de las fibras en el caso del material con partículas mesoporosas de sílice. Esto indicaría que la llama de la antorcha no las ha removido, lo cual podría contribuir a una mayor resistencia a la ablación en comparación con el material sin refuerzos. El material compuesto con nanoarcilla presenta algunos residuos sobre las fibras aunque en menor medida que el material con partículas, estos podrían corresponderse con restos de arcilla sin modificar que permanecen luego de la exposición a la llama.

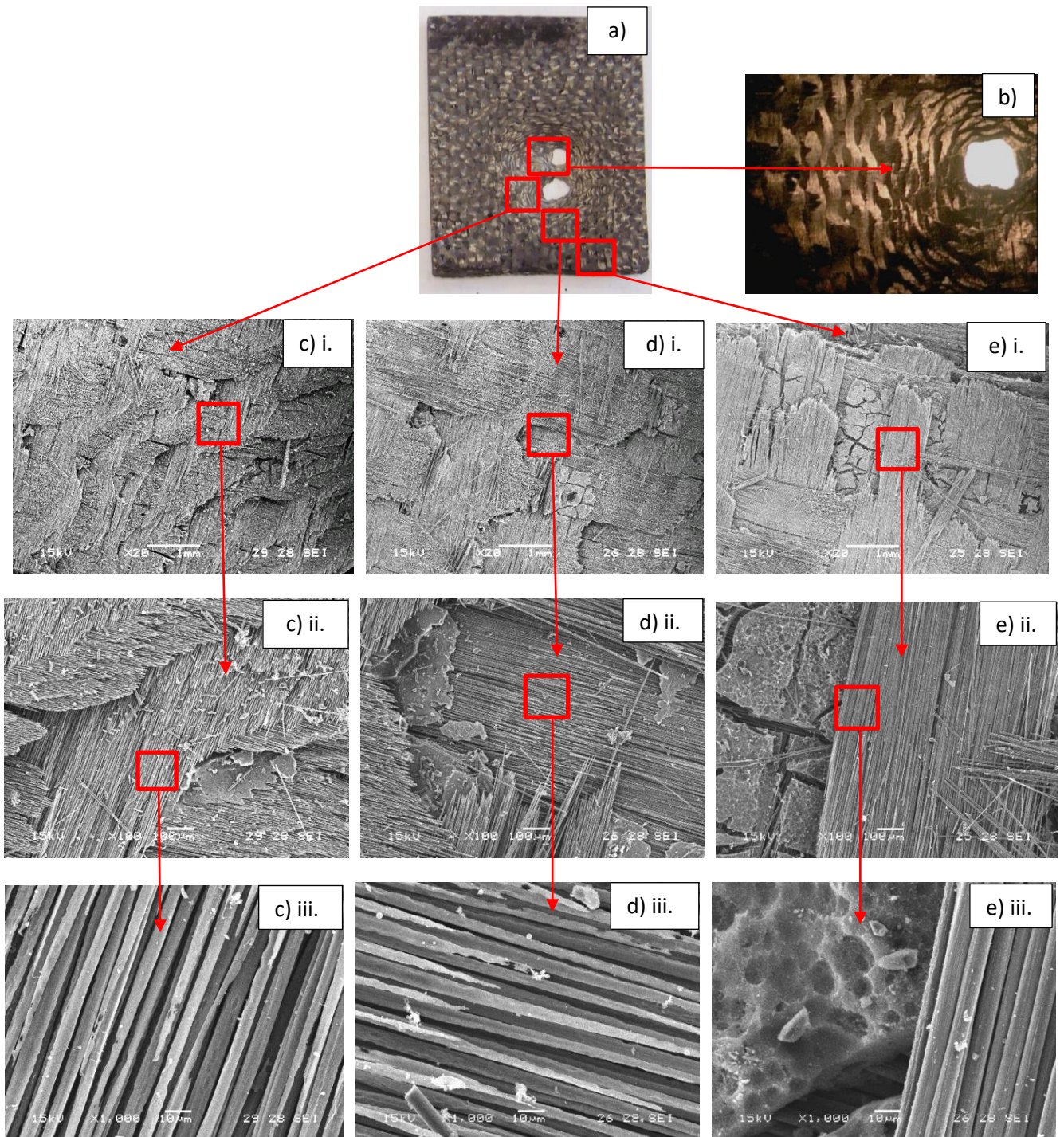


Figura 5.11 Material compuesto con negro de humo sometido a llama hasta agujereado, a) Placa post ensayo, b) Imagen de lupa 3,5x. Imágenes de SEM: c) Zona más cercana a la llama, d) Zona media, e) Zona más alejada de la llama; i) 20x, ii) 100x, iii) 1000x

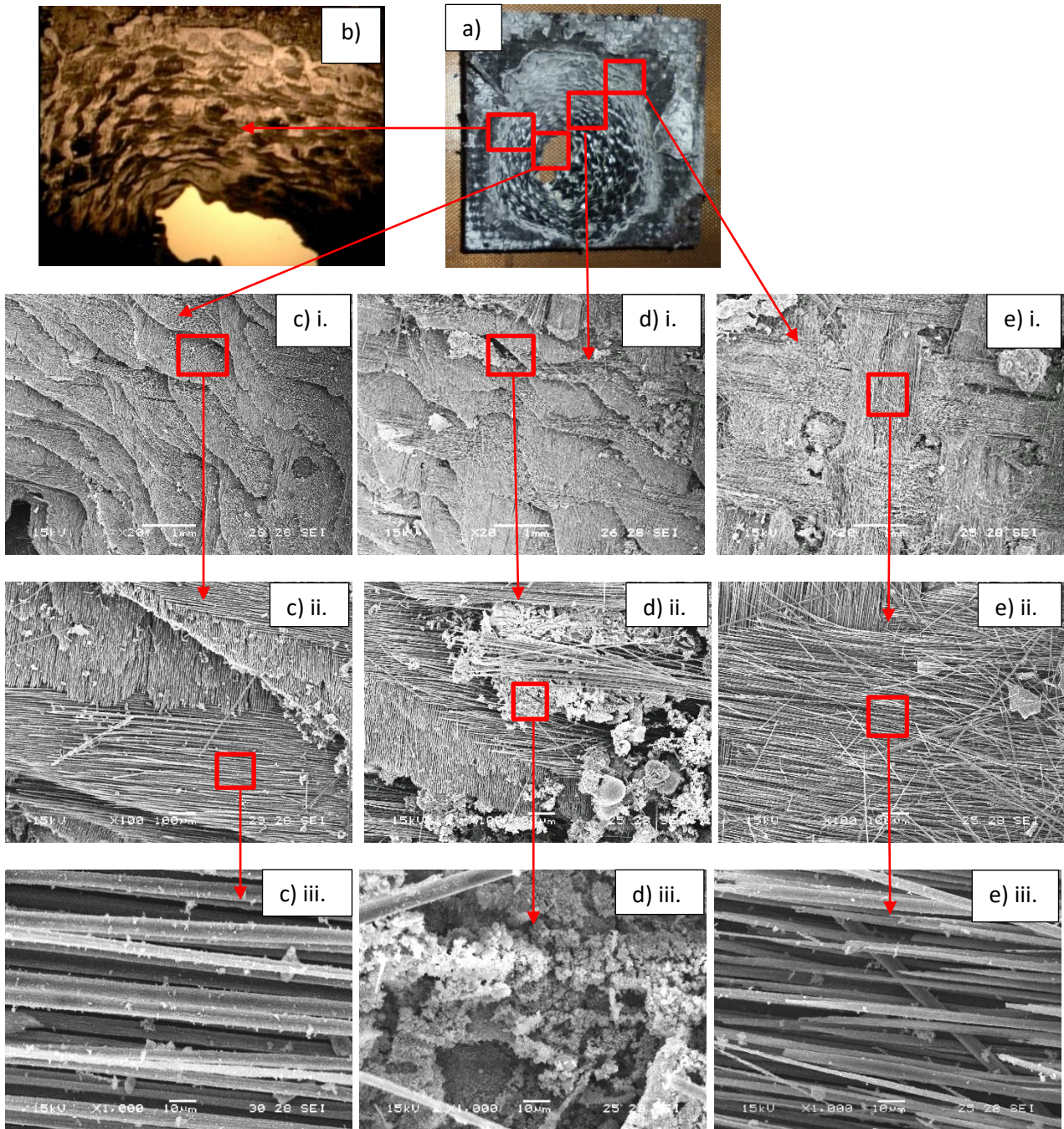


Figura 5.12 Material compuesto con partículas de sílice sometido a llama hasta agujereado, a) Placa post ensayo, b) Imagen de lupa 3,5x. Imágenes de SEM: c) Zona más cercana a la llama, d) Zona media, e) Zona más alejada de la llama; i) 20x, ii) 100x, iii) 1000x

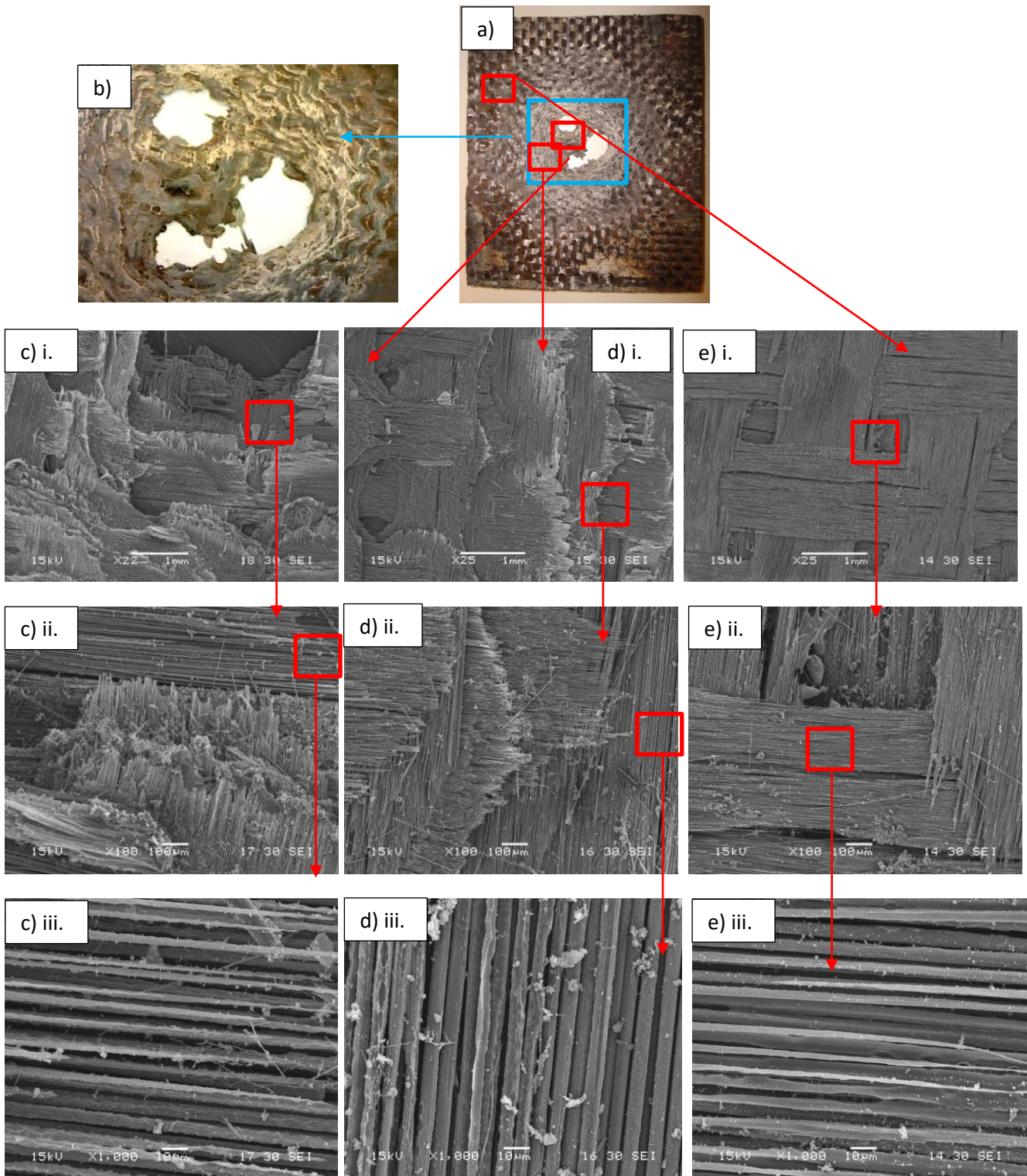


Figura 5.13 Material compuesto con nanoarcilla C30B sometido a llama hasta agujereado, a) Placa post ensayo, b) Imagen de lupa 3,5x. Imágenes de SEM: c) Zona más cercana a la llama, d) Zona media, e) Zona más alejada de la llama; i) 20x, ii) 100x, iii) 1000x

5.3 Conclusiones parciales

Se procesaron materiales compuestos basados en resina fenólica, resina fenólica con nanopartículas y fibras de carbono. Se los caracterizó mediante distintas técnicas y principalmente según su comportamiento ante la llama. El contenido de fibras de los materiales procesados fue recalculado para poder realizar el análisis de los resultados teniendo en cuenta dicho parámetro. Al analizar sus propiedades se encontró que los materiales con negro de humo generan una gran cantidad de residuo carbonoso lo que les otorga buena capacidad de aislación y baja velocidad de erosión. Por otro lado, los materiales con partículas mesoporosas de sílice presentaron baja velocidad de erosión lineal y másica, lo cual es de gran importancia ya que representa la estabilización del residuo carbonoso por el agregado de las partículas a la matriz y se puede inferir que en una aplicación donde la exposición a la llama no es localizada el material podría presentar un excelente comportamiento. En las imágenes del residuo carbonoso de dicho material se pudieron observar restos de partículas entre las fibras, hecho que indica su buen comportamiento al permanecer aún luego de la exposición a la llama.

5.4 Referencias

- [1] Mirzapour A, Asadollahi MH, Baghshaei S, Akbari M. Effect of nanosilica on the microstructure, thermal properties and bending strength of nanosilica modified carbon fiber/phenolic nanocomposites. *Composites: Part A* 63, 159–167 (2014).
- [2] Eslami Z, Yazdani F, Mirzapour MA. Thermal and mechanical properties of phenolic-based composites reinforced by carbon fibres and multiwall carbon nanotubes. *Composites: Part A* 72, 22–31 (2015).

- [3] Bian L, Xiao J, Zeng J, Xing S, Yin C. Microstructural interpretation of the ablative properties of phenolic–quartz hybrid fabric reinforced phenolic resin composites. *Materials and Design* 62, 424–429 (2014).
- [4] Lawrence T, Beshears R, Burlingame S, Peters W, Prince M, Suits M, Tillery S, Burns L, Kovach M, Roberts K, Thiokol Propulsion Group. Fabrication of Composite Combustion Chamber/Nozzle For Fastrac Engine. 4th Conference on Aerospace Materials, Processes, and Environmental Technology; (NASA/CP-2001-210427).
- [5] Park JM, Kwon DJ, Wang ZJ, Roh JU, Lee WI, Park JK, DeVries KL. Effects of carbon nanotubes and carbon fiber reinforcements on thermal conductivity and ablation properties of carbon/phenolic composites. *Composites: Part B* 67, 22–29 (2014).
- [6] Chen Y, Chen P, Hong C, Zhang B, Hui D. Improved ablation resistance of carbon–phenolic composites by introducing zirconium diboride particles. *Composites: Part B* 47, 320–325 (2013).
- [7] Ding J, Huang Z, Qin Y, Shi M, Huang C, Mao J. Improved ablation resistance of carbon phenolic composites by introducing zirconium silicide particles. *Composites Part B* 82, 100-107 (2015).
- [8] Cho D, Yoon BI. Microstructural interpretation of the effect of various matrices on the ablation properties of carbon-fiber-reinforced composites. *Composites Science and Technology* 61, 271±280 (2001).

CAPITULO 6

Conclusiones

En este trabajo de tesis se propuso como principal objetivo el desarrollo de un nuevo material compuesto con propiedades ablativas, que sea apto para emplearse como sistema de protección térmica en la industria aeroespacial.

Para ello se procesaron materiales basados en resina fenólica con distintos tipos de cargas (negro de humo, partículas mesoporosas de sílice y nanoarcilla). Luego dichos sistemas se utilizaron como matriz de materiales compuestos reforzados con fibras de carbono.

Para los materiales sin fibras, mediante TGA se halló que ninguna de las nanopartículas agregadas en las cantidades correspondientes modifica apreciablemente el mecanismo de degradación de la resina fenólica. El material con 20% de negro de humo presentó un aumento en la masa residual al final del ensayo, lo que se asoció a una mayor formación de residuo carbonoso. El grado de entrecruzamiento de la resina disminuyó con el agregado de los tres tipos de cargas, en mayor medida para el material con negro de humo y en menor medida para el material con partículas mesoporosas de sílice. En ensayos de exposición a la llama oxiacetilénica, se observaron velocidades de erosión inferiores y niveles de aislación superiores para los materiales de resina fenólica con partículas mesoporosas de sílice. Mediante las imágenes de SEM de los materiales luego del ensayo de antorcha se observaron esferas de sílice que permanecen a pesar de la erosión generada por la llama durante el ensayo, y estabilizan el residuo carbonoso otorgándole al material mayor resistencia a la ablación.

Para los materiales compuestos con fibras continuas se encontró que los materiales con negro de humo generan una gran cantidad de residuo carbonoso lo que les otorga buena capacidad de aislación y baja velocidad de erosión. Por otro lado, los materiales con partículas mesoporosas de sílice presentaron baja velocidad de erosión lineal y másica, dicho dato es de gran importancia ya que representa la estabilización del residuo carbonoso por el agregado de las

partículas a la matriz y se puede inferir que en una aplicación donde la exposición a la llama no es localizada el material podría presentar un excelente comportamiento. En las imágenes del residuo carbonoso de dicho material se pudieron observar restos de partículas entre las fibras, hecho que indica su buen comportamiento al permanecer aún luego de la exposición a la llama.

Al finalizar el trabajo, se cuenta con una formulación original basada en partículas mesoporosas de sílice y resina fenólica con potencial de emplearse para la protección de componentes sometidos a muy altas temperaturas, como es el caso de los motores de cohetes espaciales.

Como conclusión general, se pudo llevar adelante un procedimiento estandarizado de desarrollo de un nuevo material para una aplicación estratégica y de alto valor agregado, cumpliendo las primeras etapas a nivel laboratorio y planta piloto. Este desarrollo deberá continuarse con etapas de validación de los resultados a través de estudios a escala de prototipo y el escalado de los métodos de obtención a fin de evaluar la viabilidad industrial del material. La importancia estratégica del proyecto se debe a que está en línea con las necesidades tecnológicas del Plan Espacial Nacional, que se encuentra desarrollando un vehículo lanzador de satélites para ganar acceso al espacio desde el territorio argentino.

Anexo I

Publicaciones y participaciones en congresos

Publicaciones

- Asaro L, Rivero G, Manfredi LB, Álvarez VA and Rodríguez ES. Development of carbon fiber/phenolic resin prepregs modified with nanoclays. **Journal of Composite Materials**, 2016, 50 (10) pp. 1287 - 1300.
- Asaro L, Villanueva S, Alvarez VA, Manfredi LB, Rodríguez ES. Fire performance of composites made from carbon/phenolic prepregs with nanoclays. Enviado a **Journal of Composite Materials**, Abril de 2016.
- Asaro L, D'Amico DA, Alvarez VA, Rodriguez ES and Manfredi LB. Impact of different nanoparticles on the thermal degradation kinetics of phenolic resin nanocomposites. Enviado a **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, mayo de 2016.
- Asaro L, Procaccini R, Pellicce S, Manfredi LB, Rodriguez ES. Improvement in the ablation resistance of phenolic resins by the addition of mesoporous silica particles. Enviado a **Composites parte B**, noviembre de 2016.

Patentes

- **Patente de Invención:** "Material compuesto de protección térmica para cohetes espaciales y método de fabricación". Universidad Nacional de Mar del Plata - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Inventores: Exequiel Rodríguez, Lucía Asaro, Mariela Colombo, Liliana Manfredi, Sergio Pellicce, Raúl Procaccini. Instituto Nacional de la Propiedad Intelectual, 2015.

Participaciones en congresos

- Desarrollo de nuevos sistemas de protección térmica basados en resinas fenólicas modificadas y fibras de carbono. L. Asaro, LB. Manfredi, E. S. Rodríguez, 16 SAM CONAMET Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, Noviembre de 2016, Córdoba, Argentina.
- New ablative composite materials based on mesoporous silica nanoparticles. L. Asaro, LB. Manfredi, E. Rodríguez, SAMPE EUROPE 2015, Septiembre 2015, Amiens, Francia.
- New ablative composite materials based on mesoporous silica nanoparticles. L. Asaro, M. Colombo, A. Stochi, S. Pelicce, R. Procaccini, LB. Manfredi, E. Rodríguez, COMAT2015, Mayo 2015, Buenos Aires, Argentina.
- Desarrollo de una metodología sistemática para el diseño y fabricación de materiales compuestos de alto desempeño para aplicaciones aeroespaciales. L. Asaro, P. Leiva y E. Rodríguez. VIII Congreso Argentino de Tecnología Espacial, Mayo 2015, Buenos Aires, Argentina.
- Nanocompuestos basados en una resina furánica y nanocelulosa: síntesis y caracterización. L. Asaro, I. T. Seoane, D. Puglia, V. A. Alvarez, V. P. Cyras, L. B. Manfredi, M. Pracella. XIV Encuentro de superficies y Materiales Nanoestructurados, Mayo 2014, San Carlos de Bariloche, Argentina.
- Carbon fiber reinforced composites for high temperature applications. L. Asaro, L. Manfredi, V. Álvarez, E. Rodríguez. 13^{er} Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales, Agosto 2013, Puerto Iguazú, Argentina.
- Study of the thermal degradation mechanism of nanoclay modified phenolic resin. L. Asaro, V. Álvarez, E. Rodríguez. 13^{er} Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales, Agosto 2013, Puerto Iguazú, Argentina.

- Development high temperature resistant materials using carbon/phenolic prepregs with nanoclays. L. Asaro, L.B. Manfredi, V. Álvarez and E.S. Rodríguez. 19th International Conference on composite materials, Agosto 2013, Montreal, Canadá.
- Nanoclay modified phenolic resin for high temperature applications. L. Asaro, E. Rodríguez, V. Alvarez. XV International Clay Conference, Julio 2013, Río de Janeiro, Brasil.
- Aplicaciones industriales de materiales compuestos reforzados con fibras modificados con nanoarcillas. L. Asaro, P. Montemartini, V. Álvarez, E. Rodríguez. XIII Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados, Mayo 2013, Mar del Plata, Argentina.
- Desarrollo de Materiales Compuestos para aplicaciones aeroespaciales de alta temperatura. L. Asaro, V.A. Álvarez y E. S. Rodríguez. 4º Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia de Materiales, Octubre 2012, Mar del Plata, Argentina.
- Fire resistance composite materials for the aerospace industry. L. Asaro, G. Rivero, S. Villanueva Díez, L. B. Manfredi, V. A. Álvarez y E. S. Rodríguez. . IX Simposio argentino de polímeros, Noviembre 2011, Bahía Blanca, Argentina.
- Obtention of high temperature resistant prepregs. L. Asaro, G. Rivero, L. B. Manfredi, E. S. Rodríguez, y V. A. Álvarez. IX Simposio argentino de polímeros, Noviembre 2011, Bahía Blanca, Argentina.

Premios y Distinciones

- Premio INNOVAR 2015, Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva. Proyecto: Sistemas de protección térmica basados en

nanocompuestos para aplicación en cohetes espaciales (Categoría investigación aplicada). E. Rodríguez, L.B. Manfredi, L. Asaro y M. Colombo.

- Mención de honor 2015, Universidad Nacional de Mar del Plata. Por la participación como inventora en la solicitud de patente "Material compuesto de protección térmica para cohetes espaciales y método de fabricación", presentada en el Instituto Nacional de la Propiedad Intelectual.

Anexo II

Trabajos Futuros

Como trabajos futuros se proponen:

- La validación de los resultados encontrados a través de estudios a escala de prototipo, realizando estudios en bancos de pruebas de motores a fin de evaluar la viabilidad industrial de los materiales.
- El análisis del residuo carbonoso (*char*) generado en los materiales estudiados, mediante técnicas como espectroscopia por resonancia magnética nuclear (*NMR*) para poder identificar las especies químicas presentes.
- El estudio de la estabilidad mecánica del residuo carbonoso (*char*) generado en los materiales estudiados y su adherencia a un sustrato metálico.
- El estudio de nuevas formulaciones de materiales compuestos basados en resina fenólica con otros tipos de nanorefuerzos como grafeno.