



Universidad Nacional de Mar del Plata
Facultad de Ingeniería



PROYECTO FINAL

*Desarrollo de materiales compuestos a partir
de prepregs para aplicaciones aeroespaciales
de alta temperatura*

Autor: Asaro Lucía

Directora: Dra. Vera Alejandra Álvarez

Codirector: Dr. Exequiel Rodríguez

Lugar de Trabajo: Grupo de Materiales Compuestos, INTEMA



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

Tabla de contenidos

<i>Resumen</i>	03
<i>1- Introducción</i>	04
1.1 Materiales compuestos	04
1.2 Fibras	05
1.3 Matrices	07
1.4 Nanocompuestos	09
1.5 Procesamiento de materiales compuestos	11
1.6 Aplicación de materiales compuestos en la industria aeroespacial	16
<i>2- Objetivos</i>	18
<i>3-Materiales y métodos</i>	19
3.1 Materiales	19
3.2 Caracterización de la resina	19
3.3 Caracterización de la arcilla	21
3.4 Caracterización de prepegs	21
3.5 Caracterización del material compuesto	22
<i>4- Síntesis de la resina fenólica</i>	24
4.1 Obtención de la resina	24
4.2 Caracterización de la resina	27
4.3 Obtención de la resina modificada	33
<i>5- Obtención y caracterización de prepegs</i>	38
5.1 Obtención de prepegs	38
5.2 Caracterización de prepegs	39
<i>6- Obtención y caracterización de materiales compuestos</i>	44
6.1 Obtención del material compuesto	44
6.2 Caracterización del material compuesto	45
<i>7- Conclusiones</i>	52
<i>8- Bibliografía</i>	53
<i>9- Dificultades y trabajos futuros</i>	56
<i>Anexo I: Datos obtenidos en los ensayos realizados</i>	57
<i>Anexo II: Hoja técnica tejido de fibras de carbono</i>	59

Resumen

Los compuestos de resinas fenólicas reforzadas con fibras de carbono han sido ampliamente utilizados en la industria aeroespacial por sus propiedades como materiales estructurales y su alta resistencia a la temperatura y a la ablación. Las características ablativas de las estas resinas se deben a que al quemarse, se crea una capa carbonosa aislante que protege al resto del material.

En este trabajo se sintetizó resina fenólica con una relación molar formaldehído/fenol de 1.3 en medio básico y se caracterizó según su cinética y reología.

Se obtuvieron prepegs (de fibra de carbono y resina fenólica, y de fibra de carbono y resina fenólica modificada en un 5% p/p con bentonita) por moldeo manual asistido por vacío. Al caracterizarlos se obtuvieron mejores propiedades en cuanto al *tack* y la rigidez en los prepegs modificados.

A partir de los prepegs se procesaron materiales compuestos simulando la utilización de un autoclave con una prensa calefaccionada.

Los materiales compuestos obtenidos fueron caracterizados mediante ensayos mecánicos y de resistencia al fuego. En lo referente a las propiedades mecánicas, los resultados obtenidos de los materiales compuestos sin modificar fueron superiores, tanto el módulo como la resistencia en flexión. En cuanto a la resistencia al fuego, los materiales compuestos modificados presentan menor desprendimiento de calor y a tiempos mayores que los materiales sin modificar, propagan menos el calor y la llama. Sin embargo, la velocidad y producción total de humos es mayor. Al comparar los resultados obtenidos en el cono calorimétrico con los resultados de materiales tradicionalmente utilizados en la industria aeroespacial, se encontró que los materiales desarrollados son muy superiores a los de referencia.

1. Introducción

Los materiales compuestos de matriz polimérica han sido elegidos desde hace décadas para aplicaciones de alto desempeño. Los mismos ofrecen un módulo y una resistencia que son similares e incluso superiores a las de muchos materiales metálicos. Al mismo tiempo, su baja densidad les otorga excelentes propiedades específicas [1]. También poseen alta resistencia a la fatiga y menores costos de procesamiento. En el caso puntual de la industria aeroespacial, los materiales utilizados deben cumplir requisitos específicos como estabilidad dimensional, alta tenacidad y resistencia a altas temperaturas. Los materiales compuestos reforzados con fibras de carbono surgen como los indicados para estas aplicaciones. A su vez, para alcanzar los estándares necesarios de propiedades mecánicas, es necesario asegurar un mínimo contenido de burbujas en el material compuesto. La técnica más adecuada para esto es el procesamiento por autoclave [2].

Un factor crítico para determinar el intervalo de temperaturas adecuado para utilizar un material compuesto es la elección matriz. Las matrices epoxi, típicamente utilizadas junto con las fibras de carbono por sus excelentes propiedades mecánicas, poseen una resistencia a la llama y a la ablación inferiores a otros sistemas químicos utilizados en la industria aeroespacial, como las resinas fenólicas [3]. Los compuestos de resinas fenólicas reforzadas con fibras de carbono han sido ampliamente utilizados en la industria aeroespacial por sus propiedades como materiales estructurales y su alta resistencia a la temperatura y a la ablación [4; 5]. Las características ablativas de las resinas fenólicas se deben a que al quemarse, se crea una capa carbonosa aislante que protege al resto del material [6]. Las principales aplicaciones para estos materiales son partes de vehículos y cohetes espaciales sometidas a altas temperaturas o de donde se requiere resistencia a la llama, como los tanques de combustibles y agentes oxidantes o las boquillas de los propulsores. También se utilizan materiales compuestos para proteger componentes estructurales que elevan su temperatura debido a efectos aerodinámicos, como consecuencia de las altas velocidades desarrolladas por los vehículos

1.1 Materiales compuestos

Los materiales compuestos reforzados con fibras consisten en fibras resistentes embebidas en una matriz de menor resistencia. De esta forma, la matriz y

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones aeroespaciales de alta temperatura

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 [1].

La forma más común en la que se utilizan los materiales compuestos reforzados con fibras en componentes estructurales son los **laminados**, los mismos consisten en un apilamiento de finas capas de fibras embebidas en una matriz (**Figura 1**). 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.

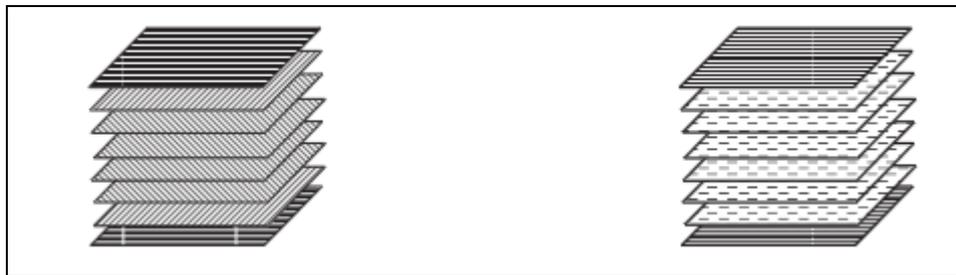


Figura 1. Apilamiento de fibras para formar materiales compuestos laminados

1.2 Fibras

Las fibras consisten en miles de filamentos, cada uno con un diámetro entre 5 y 15 micrones. Ocupan la mayor fracción volumétrica en el material y soportan la mayor parte de la carga aplicada. La selección de un tipo, fracción volumétrica, longitud y orientación de fibra adecuados es muy importante ya que todos estos parámetros determinan las propiedades del material compuesto final.

Las fibras pueden estar presentes en el material en forma de fibras cortas de pocos centímetros de longitud, o de fibras largas.

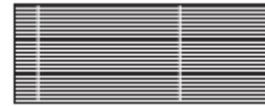
Los principales tipos de las fibras utilizadas en materiales compuestos son:

- Vidrio
- Kevlar
- Carbono
 - Boro
- Carburo de silicio

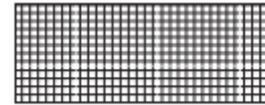
Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones aeroespaciales de alta temperatura

El conjunto de fibras en un material compuesto puede tener las siguientes configuraciones:

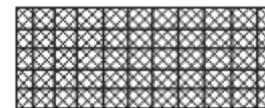
- Unidimensional: fibras en una sola dirección.



- Bidimensional: tejidos con fibras en dos direcciones.



- Tridimensional: tejidos con fibras orientadas en más de dos direcciones.



Fibras de carbono

Las fibras de carbono comerciales están disponibles en un amplio rango de módulos en tracción, con valores desde 207 GPa hasta 1035 GPa. En general, las fibras de menor módulo poseen menor densidad, menor costo, mayor resistencia a la tracción y compresión, y mayor deformación a la rotura que las de mayor módulo. Algunas de las ventajas de las fibras de carbono son su relación entre la resistencia a la tracción y el peso, como así también la relación entre el módulo y el peso, muy bajo coeficiente de expansión térmica (que provee alta estabilidad dimensional especialmente en aplicaciones aeroespaciales), elevada resistencia a la fatiga y elevada conductividad térmica (incluso más alta que la del cobre). Sus desventajas son su poca deformación a la rotura, baja resistencia al impacto, y su elevada conductividad eléctrica (que puede provocar cortocircuitos si no hay protección). Su elevado costo las ha excluido de aplicaciones comerciales generalizadas, es por esto que se usan mayormente en la industria aeroespacial donde el ahorro en el peso es más importante que el costo.

Desde el punto de vista estructural las fibras de carbono están formadas por una mezcla de grafito y carbono amorfo. Su elevado módulo en tracción resulta de la forma grafitica, en la cual los átomos de carbono están ordenados en una estructura cristalográfica de planos paralelos o en capas. En cada plano los átomos de carbono forman las esquinas de hexágonos regulares que están interconectados (**Figura 2**). La distancia entre los planos (3.4 Å) es mayor que la distancia entre los átomos adyacentes en cada plano (1.42 Å). Los átomos de carbono en cada plano

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones aeroespaciales de alta temperatura

están unidos por fuertes enlaces covalentes, mientras que los planos entre sí están unidos por fuerzas de Van der Waals, que son mucho más débiles. Es por esto que las fibras de carbono poseen propiedades físicas y mecánicas anisotrópicas.

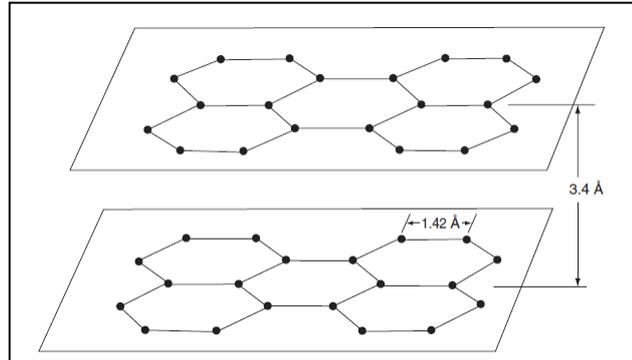


Figura 2. Estructura cristalográfica del Carbono

1.3 Matrices

En un material compuesto, la matriz juega un rol menor en la capacidad de soportar carga. Sin embargo, la selección de la matriz tiene gran influencia sobre la resistencia a la compresión, ya que la misma proporciona soporte lateral ante la posibilidad de que las fibras sufran pandeo. También tiene influencia sobre la resistencia al corte interlaminar que es importante en piezas que van a estar sometidos a flexión.

El procesamiento y los defectos de un material compuesto dependen fuertemente de las características de procesamiento de la matriz. Por ejemplo, en las resinas epoxi usadas como matriz de materiales compuestos para la industria aeroespacial algunas de estas características son la viscosidad y la temperatura y el tiempo de curado.

Las matrices de un material compuesto pueden ser:

- Polímeros: resinas termoplásticas (por ejemplo: polipropileno o poliamida.) o resinas termorrígidas (por ejemplo: poliéster, fenólica o epoxi).
- Cerámicos: alúmina, mulita, carburo de silicio, entre otros.
- Metales: aleaciones de aluminio, aleaciones de titanio, entre otros.

Resina fenólica

Las resinas fenólicas son polímeros termorrígidos que se obtienen por la reacción entre el fenol y el formaldehído. En medio ácido y con una relación molar formaldehído/fenol (F/Ph) entre 0.75 y 0.85 se obtienen novolacas, con cadenas largas de polímeros poco entrecruzadas. En cambio, si esta reacción se lleva a cabo en medio alcalino y con exceso de formaldehído (F/Ph mayor a 1), se denominan **resoles** [7].

Las resinas fenólicas han sido ampliamente estudiadas desde que fueron sintetizadas en 1907 debido a sus variadas aplicaciones en la industria, pero para tratar de mejorar sus características es necesario conocer como se desarrolla la formación del prepolímero y las características finales de la red. La estructura molecular y las propiedades de estas resinas dependen de muchos factores relacionados con la formación del prepolímero y las reacciones de curado tales como: la relación molar F/Ph, el tipo y la cantidad de catalizador, el pH y la temperatura.

Las resinas fenólicas son materiales resistentes al fuego con baja emisión de humos y de baja toxicidad, por lo tanto exhiben características muy favorables como retardantes de llama bajo condiciones de fuego. En particular, la degradación de las resinas fenólicas hasta temperaturas de 1000 °C ha sido ampliamente estudiada [8; 9; 10; 11; 12]. El análisis de la estructura molecular y de la alta densidad de entrecruzamiento de las resinas fenólicas completamente curadas es útil para entender su alta resistencia a la llama como así también la de sus compuestos. La estructura rígida tridimensional entrecruzada resiste altas temperaturas sin ablandarse o fundirse. Se producen reacciones de entrecruzamiento superpuestas con las de degradación, que consisten en procesos de degradación oxidativos y de fragmentación con liberación compuestos volátiles como vapor de agua, monóxido y dióxido de carbono, metano y compuestos derivados del fenol, entre otros. A temperaturas elevadas, mayores de 600 °C, se forma el residuo carbonoso o “*char*” que irradia calor y funciona como un excelente aislante. El incremento en la formación de “*char*” limita la producción de gases combustibles y/o tóxicos, decrece el calor liberado y la emisión de humos [13].

Las resinas fenólicas se usan como matriz en distintos segmentos del mercado de materiales compuestos dependiendo de las aplicaciones finales. La

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones aeroespaciales de alta temperatura

combinación de las características de una relación favorable de los parámetros fuego / humo / toxicidad, precio razonable y aplicabilidad en componentes de alto valor agregado han sido factores que provocaron un nuevo interés en las resinas fenólicas para fabricar materiales compuestos.

Las resinas fenólicas exhiben excelente estabilidad dimensional en un amplio intervalo de temperaturas y elevada resistencia química, a la humedad y al calor. En las décadas del 80 y 90, la evolución de muchos ensayos bajo condiciones de fuego corroboraron la superioridad de las resinas fenólicas frente a las viniléster, epoxi o poliéster [14], además de las bismaleimidas y poliimidas [15]. Estas ventajas en su respuesta frente al fuego incluyen la ignición y liberación de calor, humo / toxicidad, y resistencia al fuego. Los nuevos ensayos utilizados para determinar la resistencia al fuego de los materiales han permitido corroborar las ventajas de utilizar resinas fenólicas en interiores de aviones, para el transporte público y en plataformas “*off-shore*”, ya que un material de tales características y reforzado con fibras se puede usar para aplicaciones donde la seguridad de las personas está en juego en caso de incendio.

A pesar de las buenas propiedades frente al fuego de las resinas fenólicas, algunas de sus principales desventajas son que son frágiles y difíciles de procesar por la evolución de agua y formaldehído durante el curado [16].

1.4 Nanocompuestos

Incorporando un nano-refuerzo (refuerzo con al menos una de sus dimensiones en el orden del nanometro) inorgánico a una matriz polimérica se pueden optimizar algunas propiedades tales como las mecánicas, de barrera y la estabilidad térmica y reducir otras tales como la flamabilidad y la absorción de agua. Es importante destacar que estas propiedades se pueden modificar considerablemente con bajos contenidos de carga (menores al 10% en peso).

Las nanopartículas inorgánicas más utilizadas como refuerzos de materiales poliméricos son las arcillas, que 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 [17; 18]. En el espacio interlaminar se sitúan cationes como el sodio (Na^+) compensando la carga eléctrica,

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones
aeroespaciales de alta temperatura

que pueden ser fácilmente intercambiados con surfactantes catiónicos (**Figura 3**). Se define la *capacidad de intercambio iónico* (CEC) como el número de cationes interlaminares susceptibles de intercambio y suele medirse en miliequivalentes por cada 100 g de arcilla (meq/100g).

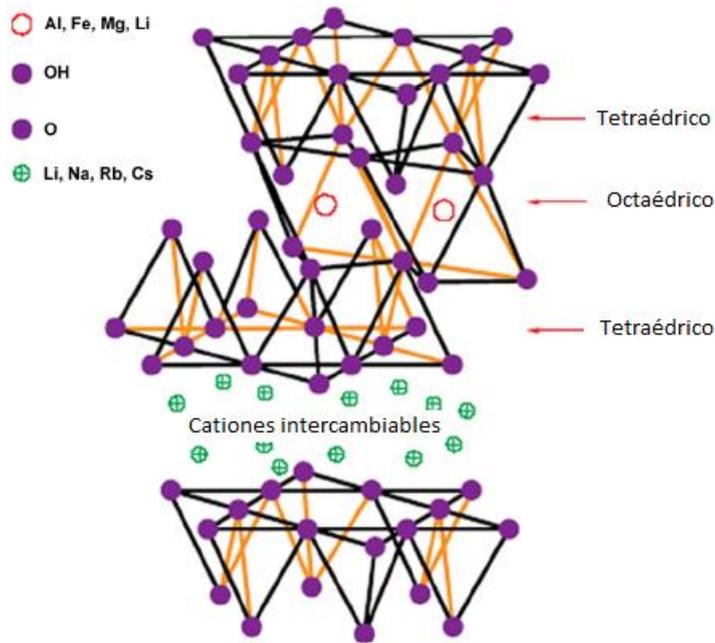


Figura 3. Estructura de la arcilla.

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 (**Figura 4**), en las cuales las láminas de arcilla están completa y uniformemente dispersas en una matriz polimérica continua [19].

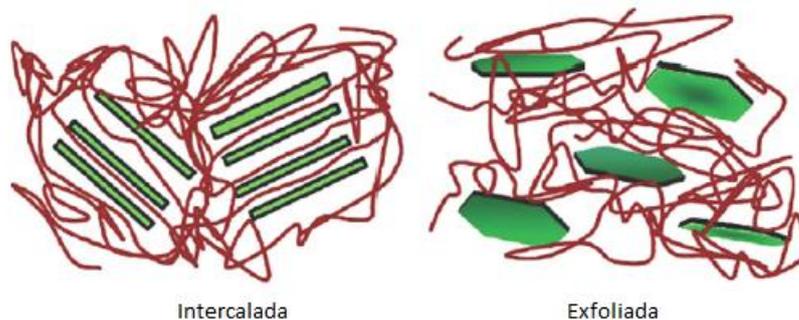


Figura 4. Estructura intercalada y exfoliada.

Debido a su carácter hidrofílico, las arcillas no son compatibles con la mayoría de 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 alquilfosfonio, mediante reacciones de intercambio iónico, (**Figura 5**) [19]. Como resultado, las fuerzas de atracción entre los aglomerados laminares disminuyen y la distancia interlaminar aumenta (d_{001}), posibilitando que las cadenas de polímero penetren entre las láminas de las arcilla bajo ciertas condiciones de procesamiento [18].

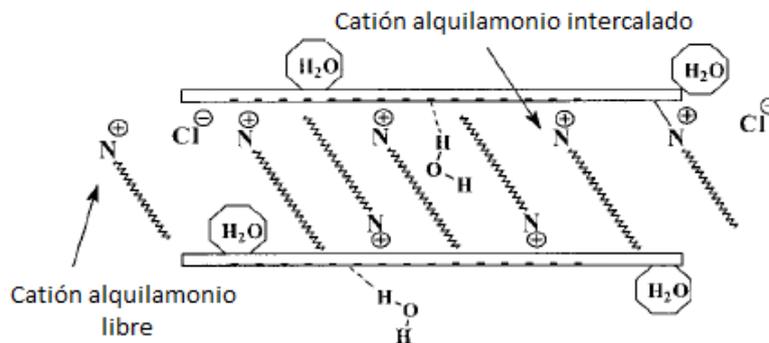


Figura 5. Estructura de la bentonita modificada

1.5 Procesamiento de materiales compuestos

Entre los métodos de procesamiento más utilizados actualmente se encuentran los siguientes [20]:

Moldeo manual (Figura 6): este tipo de procesamiento utiliza un molde abierto. Las fibras son colocadas sobre el molde e impregnadas con resina, luego se compactan con rodillos para eliminar el aire atrapado. Por medio de este método pueden obtenerse partes de gran tamaño.

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones aeroespaciales de alta temperatura

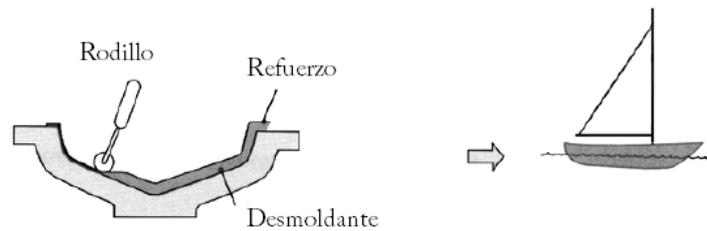


Figura 6. Moldeo manual

Moldeo por compresión (Figura 7): en este procesamiento las fibras impregnadas se disponen en un molde, luego se coloca el contramolde y el sistema completo es ubicado en una prensa donde se aplica presión. La polimerización puede llevarse a cabo a temperatura ambiente o a mayor temperatura. Se aplica en la industria automotriz y espacial.

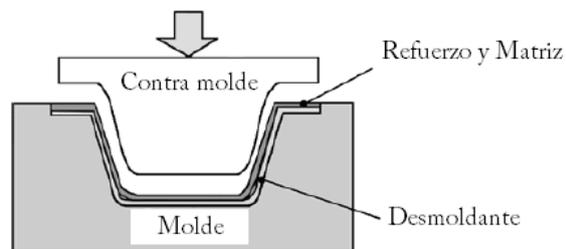


Figura 7. Moldeo por compresión

Moldeo asistido por vacío y autoclave (Figura 8): este tipo de procesamiento es en general llamado *bag molding*. Las fibras impregnadas son colocadas sobre un molde al cual se le ha aplicado desmoldante, y sobre ellas se coloca un film poroso, una tela absorbente y una bolsa sellada en todo su contorno. Luego se aplica vacío dentro de la bolsa, y de esta forma el sistema es compactado, eliminando el aire atrapado y el exceso de resina. La polimerización se lleva a cabo dentro de un autoclave en donde se aplica presión. Este procesamiento se utiliza para producir partes de aeronaves.

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones aeroespaciales de alta temperatura

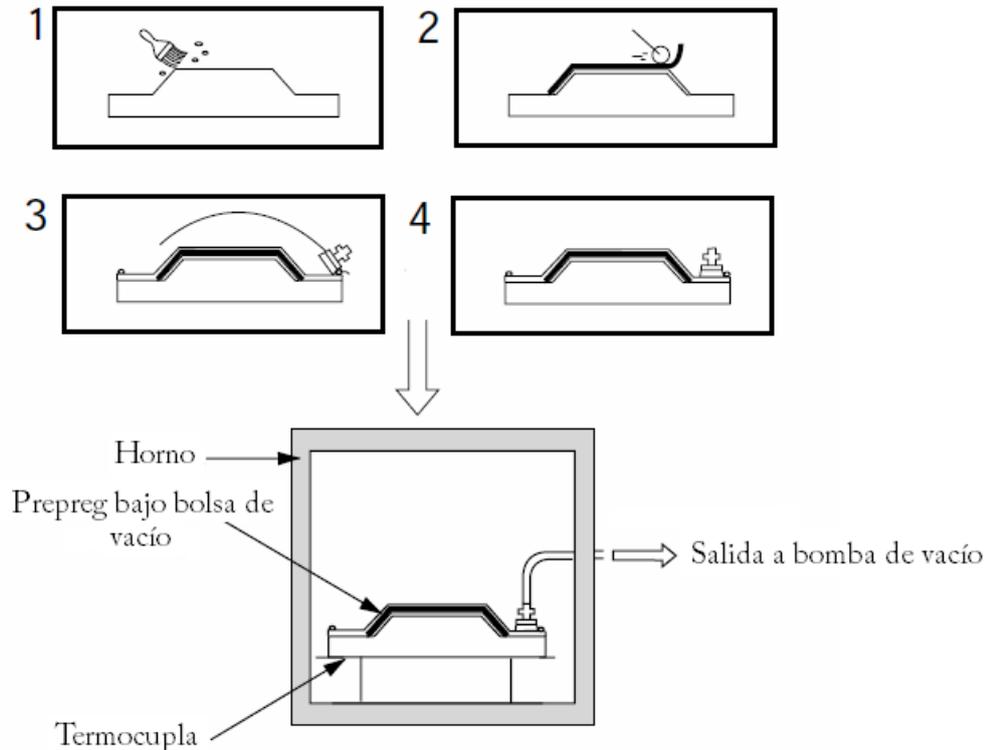


Figura 8. Moldeo asistido por vacío. 1) se coloca el agente desmoldante, 2) se aplica la resina sobre las fibras, 3) se cubre el sistema con la bolsa de vacío, 4) se sella el sistema para ser colocado en el horno.

SRIM (reaction injection molding) (Figura 9): en este procesamiento los refuerzos, en general tejidos, son colocados entre el molde y el contramolde y luego la resina es inyectada. La presión utilizada es baja en comparación con las presiones utilizadas en los procesos de conformado de polímeros termoplásticos. Se utiliza para producir partes de automóviles.



Figura 9. RIM

Filament winding (Figura 10): en este procesamiento las fibras impregnadas son aplicadas en un cierto ángulo sobre un mandril que gira. El curado puede realizarse luego en un horno. Mediante este procesamiento pueden producirse tubos de gran longitud.

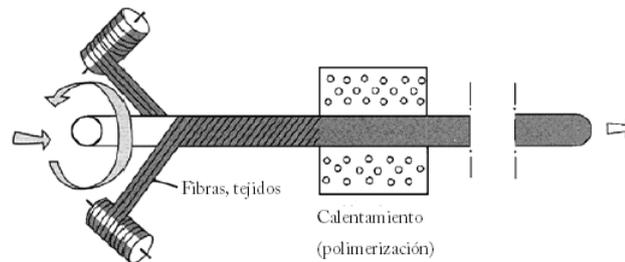


Figura 10. *Filament winding*

Por otro lado, los procesos para incorporar las fibras a la matriz se dividen en dos grandes categorías. En una de ellas las fibras y la matriz se procesan directamente durante la obtención del producto final, como por ejemplo en *filament winding* o pultrusión. En el segundo caso, las fibras son incorporadas a la matriz para preparar láminas que pueden ser almacenadas y luego procesadas en un autoclave o mediante moldeo por compresión para obtener estructuras laminadas. Estas láminas están disponibles en dos formas, los SMC (*Sheet Molding Compound*) y los prepegs. Los primeros son planchas gruesas de resina cargada con fibras cortas que se utilizan como material de partida en la técnica de moldeo por compresión. Durante dicho proceso, el SMC es compactado dentro de un molde hasta alcanzar la forma de la pieza deseada y luego calentado hasta lograr el curado de la resina. Por otro lado los *prepegs* son laminados ya impregnados en los que la resina posee una alta viscosidad (para evitar que se escurra de las fibras) pero no ha alcanzado el punto de gelación, por lo que puede fluir al aumentar la temperatura, y conformar la pieza. Dichos laminados pueden ser apilados según algún patrón de orientación determinado para otorgar valores de resistencia y módulo requeridos en las direcciones particulares.

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones aeroespaciales de alta temperatura

Uno de los procesamientos más utilizados para la obtención de prepegs es el “*bag molding*” explicado anteriormente. La función de cada uno de los materiales utilizados durante el procesamiento se detalla a continuación:

- **Desmoldante:** permite la extracción sin inconvenientes del prepeg una vez terminado el ciclo de curado en estufa.

- **Film poroso:** permite el pasaje de volátiles y aire hacia la tela absorbente que se encuentra por encima de él.

- **Tela absorbente:** absorbe el exceso de resina que posee el prepeg.

- **Bolsa de vacío:** bolsa sellada que permite la extracción del aire por medio de la aplicación de vacío dentro de ella.

La utilización de prepegs para una prestación particular se basa en el costo y la *performance* del material que se va a obtener [21]. Los prepegs son generalmente utilizados en las industrias automotriz, aeroespacial, marina y en la industria de generación de energía eólica, como se muestra en la **Figura 11**:



Figura 11. Utilización de prepegs para la obtención de materiales compuestos

1.6 Aplicación de materiales compuestos en la industria espacial

La reducción de peso es la principal razón para la utilización de materiales compuestos en vehículos espaciales. Algunos ejemplos de aplicaciones en la estructura de dichos vehículos se mencionan a continuación:

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones aeroespaciales de alta temperatura

- la estructura del fuselaje (aluminio reforzado con fibras de boro);
- la puerta de la bodega de carga (estructura sándwich de laminados de fibra de carbono con resina epoxi y núcleo de nido de abejas de aluminio);
- el brazo manipulador remoto (fibras de carbono de ultra alto módulo y resina epoxi);
- los recipientes a presión (epoxi reforzada con fibras kevlar) [1].

Además de los componentes estructurales, los materiales compuestos de matriz polimérica son utilizados para las estructuras de apoyo de muchos componentes más pequeños como paneles solares, antenas y plataformas ópticas, entre otros.

Un factor importante en la selección de estos materiales es la elevada estabilidad dimensional en un amplio rango de temperaturas. Muchos materiales compuestos de epoxi reforzados con fibra de carbono pueden ser diseñados para producir un coeficiente de expansión térmica (CTE) cercano a cero. Los compuestos de fibra de carbono poseen además baja densidad, alta resistencia y alta relación rigidez/peso. Esta combinación única de propiedades mecánicas y CTE han dado lugar a la utilización de este material en satélites artificiales. Una de estas aplicaciones se encuentra en la estructura de apoyo de los espejos y las lentes del telescopio espacial Hubble. Ya que la temperatura en el espacio puede variar entre $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, es sumamente importante que la estructura de soporte sea estable, o de lo contrario cambios en las posiciones relativas de los espejos o las lentes causados por la expansión térmica causarían problemas para enfocar el telescopio.

Los tubos de epoxi reforzada con fibra de carbono se utilizan en la construcción de estructuras de satélites de órbita terrestre baja (LEO) y satélites interplanetarios. Estas estructuras soportan bancos ópticos, paneles solares, reflectores de antenas y otros módulos.

Los materiales compuestos de epoxi reforzados con fibra de carbono son preferibles a los metales y a los materiales compuestos de matriz metálica por su bajo peso y bajo CTE. Sin embargo, uno de los principales problemas de los compuestos basados en epoxi en los satélites LEO es que son susceptibles a la degradación por absorción de oxígeno atómico (AO) de la atmósfera terrestre. Este

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones aeroespaciales de alta temperatura

problema se supera mediante la protección de los tubos de la exposición de AO, por ejemplo envolviéndolos con una fina capa de aluminio.

Otro motivo de preocupación en la utilización de polímeros reforzados con fibras en el espacio es la desgasificación de la matriz polimérica cuando está expuesta al vacío en el espacio y la fragilización causada por la radiación de partículas. La liberación de gases puede provocar cambios dimensionales y la fragilización puede llevar a la formación de microgrietas. Además si la especie desgasificada se deposita sobre los componentes del satélite, como pueden ser sensores o celdas solares, sus funciones pueden ser degradadas seriamente.

2- Objetivos

El objetivo general de este trabajo es: Desarrollar nuevos materiales compuestos, a partir de prepegs, que resistan altas temperaturas para ser utilizados en aplicaciones de alta prestación.

Los objetivos específicos de este trabajo son:

- Caracterizar la cinética y la reología de una resina fenólica sintetizada en el laboratorio.
- Adaptar la técnica de infusión por vacío para la fabricación de prepegs.
- Obtener prepegs de fibra de carbono y resina fenólica.
- Obtener prepegs de fibra de carbono y resina fenólica modificada con nanoarcillas.
- Determinar las condiciones de procesamiento de los prepegs para obtener el material compuesto final.
- Determinar las propiedades mecánicas y la resistencia a la llama de los materiales compuestos obtenidos.

3- Materiales y métodos

3.1- Materiales

Los materiales utilizados en este trabajo son:

- Fenol en cristales, Cicarelli Laboratorios
- Formaldehído en solución (37% p/p), Cicarelli Laboratorios
- Hidróxido de sodio, Anedra
- Ácido bórico, PA, Quimicos Essiod
- Tejido de fibras de carbono, Carbon fiber fabric (Toray T700SC-12000)
- Desmoldante, REN RP79-2
- Bentonita, Mirarmco S.A.
- Octadecilamina, Sigma
- Ácido clorhídrico, 36,5-38 %, Biopack
- Ácido sulfúrico, 91%, Biopack
- Agua oxigenada 30%, Anedra

3.2 Caracterización de la resina

- La extracción de agua de la resina se realizó en un rotavapor Buchi R-114 conectado a una bomba de vacío. El baño de glicerina del equipo se calentó hasta 75 °C y luego en él comenzó a rotar el balón con resina; por medio de una bomba se aplicó vacío en el sistema y el agua extraída se almacenó en un balón.

A medida que el agua era extraída de la resina, se tomaron muestras a distintos tiempos y se midió la viscosidad de las mismas en un viscosímetro de plato y cono Brookfield HBTDV-IICP a 25 °C.

Para la toma de muestras el rotavapor era apagado, el balón donde se encontraba la resina era extraído del equipo y desde ahí era tomada la muestra. Una vez realizada la medición se rearmaba el sistema y el balón comenzaba a girar en el baño nuevamente.

- Para la medición del tiempo de gel se utilizaron tubos de ensayo que contenían la resina y dentro de ella alambres en forma de resortes. Se colocó una

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones aeroespaciales de alta temperatura

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.



Figura 12. Medición de tiempo de gel de la resina

- Se determinó la cinética de reacción de la resina fenólica mediante FTIR utilizando un espectrómetro Nicolet 6700. Para ello se realizaron ensayos dinámicos, variando la temperatura desde 30 °C hasta 190 °C tomando espectros cada 10 °C, y ensayos isotérmicos a 80 °C y 190 °C tomando espectros cada 20 minutos (**Figura 13**).



Figura 13. Equipo, horno y muestra utilizada en el ensayo de IR

- Previamente se intentó medir la cinética de reacción realizando ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se realizó un ensayo dinámico en un DSC Shimadzu-50 desde temperatura ambiente hasta 250 °C a 10 °C / min en atmósfera de nitrógeno. Mediante esta técnica no pudieron obtenerse resultados representativos

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones aeroespaciales de alta temperatura

ya que se perdió aproximadamente la mitad de masa de la muestra durante el ensayo.

3.3 Caracterización de la arcilla

- Se obtuvieron espectros de difracción de rayos X a temperatura ambiente en un difractómetro *Panalytical X'PERT PRO*, con radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). La tensión del generador fue de 40 kV y la corriente de 40 mA.

- Se realizaron ensayos termogravimétricos desde temperatura ambiente hasta 1000 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno, a fin de evitar la degradación termo-oxidativa, en un equipo TGA-DTGA Shimadzu 50.

3.4 Caracterización de prepegs

- La densidad de los prepegs se determinó mediante picnometría.

Se pesó la muestra, el picnómetro con agua y el picnómetro con agua y muestra. La densidad se determinó utilizando la ecuación 1:

$$\rho = (m * \rho_{\text{H}_2\text{O}}) \div (pic + m - pic\ am) \quad (1)$$

donde:

ρ = densidad de la muestra (g/ml).

m = masa de la muestra (g).

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ = densidad del agua (g/ml).

pic = masa del picnómetro con agua (g).

$pic\ am$ = masa del picnómetro con agua y muestra (g).

- El contenido de fibras de los prepegs se determinó según la norma ASTM D3171, procedimiento B. La **Figura 14** muestra las distintas etapas de la técnica utilizada. Una vez pesada la muestra y determinada su densidad, se colocó en un vaso de precipitado (a) con ácido sulfúrico y se calentó a 165 °C durante 20 minutos aproximadamente (b). Luego se añadió peróxido de hidrógeno 50 volúmenes (c) y se esperó a que el color de la solución cambiara drásticamente. Las fibras obtenidas

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones aeroespaciales de alta temperatura

fueron filtradas y lavadas con agua y acetona (d), secadas en estufa a 100 °C y luego pesadas (e).

El contenido de fibras como porcentaje en volumen se calculó según la ecuación 2:

$$V_f = (M_f \div M_0) * 100 * (\rho_m \div \rho_r) \quad (2)$$

donde:

V_f = porcentaje en volumen de fibras.

M_f = masa final de la muestra (g).

M_0 = masa inicial de la muestra (g).

ρ_m = densidad de la muestra (g/ml).

ρ_r = densidad del refuerzo (g/ml).

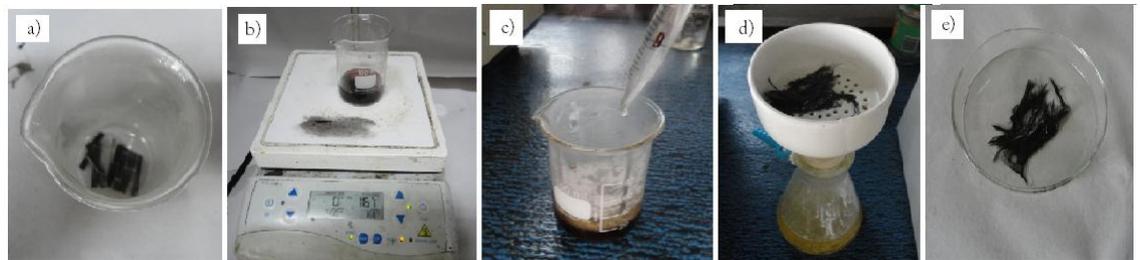


Figura 14. Pasos realizados para medir el contenido de fibras de los prepegs

- La rigidez en flexión de los prepegs se determinó según la norma ASTM D1388. Se utilizó una máquina de ensayos universal INSTRON - serie 4467. La celda de carga utilizada fue de 100 N. La velocidad de la travesa fue de 120 mm/min.

- El grado de “*tack*” de los prepegs se determinó según la norma ASTM D3167. Se utilizó una máquina de ensayos universal INSTRON - serie 4467. La celda de carga utilizada fue de 100 N. La velocidad de la travesa fue de 152 mm/min. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente.

3.5 Caracterización del material compuesto

- La densidad del material compuesto se determinó mediante picnometría, siguiendo el mismo procedimiento utilizado en el caso de los prepegs.

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones aeroespaciales de alta temperatura

- El contenido de fibras del material compuesto se midió de la forma descripta en el caso de los prepegs.

- Se determinó la resistencia y módulo en flexión del material compuesto siguiendo la norma ASTM D790. Se ensayaron 9 probetas del material modificado y 11 probetas del material sin modificar. Se utilizó una máquina de ensayos universal INSTRON - serie 4467. La celda de carga utilizada fue de 30 kN. El span y la velocidad fueron calculados para cada probeta según sus dimensiones.

- Se determinó la resistencia al fuego del material compuesto en un cono calorimétrico *Fire Testing Technology* con *ConeCalc software*, según la norma ASTM E 1354. Las placas fueron ensayadas en posición horizontal, con 25 mm de separación con el cono y un flujo de calor de 50 kW/m².

4- Síntesis y caracterización de la resina fenólica

4.1 Obtención de la resina

La resina fenólica fue sintetizada con una relación molar formaldehído/fenol de 1.3 en medio básico. La síntesis de la resina se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable de 1 litro, con agitador, termómetro y un sistema de refrigeración con agua, (**Figura 15**). 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. La mezcla se dejó reposar por dos horas a 90 °C y luego fue neutralizada por medio de la adición de ácido bórico hasta obtener un pH entre 6.8 y 7.

Luego de enfriarse, la resina fue almacenada en el freezer para evitar que la reacción avanzara.

Se utilizaron guantes, máscara y protectores visuales en todo momento debido a la toxicidad de los reactivos.



Figura 15. Reactor con agitador, termómetro y sistema de refrigeración.

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones aeroespaciales de alta temperatura

Durante la síntesis de la resina se presentaron algunos inconvenientes, ya que en las primeras partidas obtenidas, la misma mostraba un precipitado blanco que indicaba la presencia de productos de reacción indeseados. Luego de realizar dos síntesis que fueron desechadas, se detectó que la causa del problema era que el equipo para medir pH no era el correcto para el medio de trabajo, y por lo tanto las mediciones eran incorrectas. Esto llevaba a la adición en exceso de hidróxido de sodio para aumentar el pH, y también exceso de ácido bórico para la correspondiente neutralización.

En total se realizaron 8 síntesis, de las cuales las dos primeras fueron desechadas. En la **Tabla 1** se especifican las cantidades de reactivos y los pH alcanzados en cada caso:

Tabla 1. Cantidad de reactivos utilizados y pH alcanzados en cada síntesis realizada

Resina	Volumen (ml)	Fenol (g)	Formaldehído (ml)	NaOH (ml)	H ₃ BO ₃ (ml)	pH inicial	pH final
1	750	385,75	393	5,0	20	3,75	6,94
2	750	382,75	393	6,3	-	4,50	-
3	250	115,15	120	1,0	6	4,0	6,9
4	750	382,75	393	2,4	11	4,0	7,0
5	750	382,50	393	2,6	10	3,5	6,9
6	750	382,75	393	2,9	12	2,9	7,0
7	750	382,75	393	2,8	5	4,1	7,0
8	750	382,80	393	3,5	5	4,0	7,0

En forma comparativa se presentan dos imágenes, la **Figura 16 a** corresponde a la resina desechada y la **Figura 16 b** corresponde a la resina en buenas condiciones:

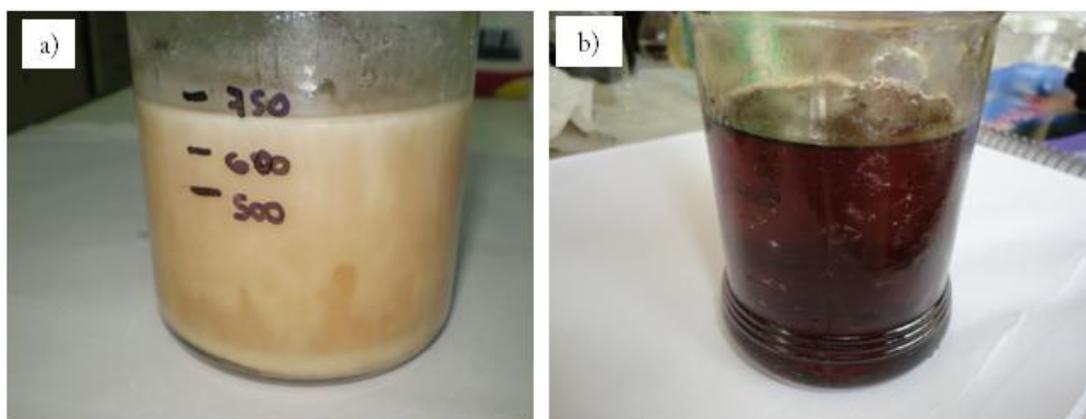


Figura 16. a) Resina fenólica desechada.

b) Resina fenólica en buenas condiciones.

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones
aeroespaciales de alta temperatura

La viscosidad adecuada para poder realizar el moldeo manual de los prepegs se encuentra alrededor de 1100 cp. Para alcanzar dicho valor se dividió la resina en *batches* de aproximadamente 300 ml. y se extrajo el agua de manera paulatina utilizando un rotavapor. A distintos tiempos de extracción se fue midiendo la viscosidad de la resina para evitar un aumento excesivo de dicho parámetro. Los resultados de las mediciones de viscosidad se presentan en la **Tabla 2**:

Tabla 2. Viscosidad de la resina fenólica.

Batch	Tiempo en el rotavapor (min)	η (cp)	w (rpm)	Batch	Tiempo en el rotavapor (min)	η (cp)	w (velocidad angular) (rpm)	
1	0	30,0	100	8	0	23,0	100	
	10	38,7	100		20	76,0	100	
	25	62,3	100		30	188,0	100	
	40	105,2	100		36	388,0	50	
	55	214,8	100		40	671,0	20	
	70	580,4	20		43	870,0	20	
	78	1108,0	20		45	1308,0	10	
2	0	30,0	100	9	0	25,0	100	
	30	219,2	100		20	50,5	100	
	60	19000	1		30	90,0	100	
3	0	30,0	100		42	189,0	100	
	32	290,0	50		52	469,0	50	
	42	1160,0	20		57	828,0	20	
4	0	30,0	100		58	916,0	20	
	30	125,0	100		59	1060,0	20	
	40	510,0	50		10	0	33,0	100
	45	2971,0	10	25		200,0	100	
5	0	30,0	100	35		600,0	20	
	30	218,0	100	37		1104,0	20	
6	0	390,0	50	11		0	33,0	100
	3	610,0	20			30	160,0	100
	6	750,0	20		40	324,0	50	
	9	870,0	20		45	650,0	20	
	12	1000,0	20		48	795,0	20	
	15	1170,0	20		50	860,0	20	
7	0	390,0	100		53	1176,0	20	
	20	110,0	100					
	28	215,0	100					
	34	730,0	20					
	37	1200,0	10					

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones aeroespaciales de alta temperatura

La cantidad inicial de resina y el volumen de agua extraído en cada *batch* se presentan en la **Tabla 3**:

Tabla 3. Volumen inicial de resina y agua extraída

Batch	Vol inicial resina (ml)	Agua Extraída (%)	%
1	250	22,4	9,0
2	250	32	12,8
3	250	20,8	8,3
4	250	26	10,4
5	250	23,2	9,3
6	300	2,7	0,9
7	198	25,3	12,8
8	300	20,7	6,9
9	360	21,4	5,9
10	300	20	6,7
11	370	20,8	5,6

Se observa que en las muestras que se dejaron cortos períodos de tiempo en el rotavapor la viscosidad aumenta lentamente, mientras que para las muestras que pasaron períodos largos (30 minutos o más), la viscosidad aumenta en forma abrupta. Esto se atribuye a que al extraer cada muestra y realizar la medición de viscosidad el sistema se enfría rápidamente y de esta forma se retrasa el proceso de extracción de agua en la resina.

4.2 Caracterización de la resina

Los resultados de los tiempos de gel de la resina fenólica sola y modificada con bentonita se muestran en la **Tabla 4**:

Tabla 4. Tiempo de gel de la resina fenólica original y modificada a diferentes temperaturas.

Resina original		
Temperatura (°C)	η inicial a Tamb (cp)	Tiempo gel promedio
80	1108	Mayor a 4 hs
100	1108	2 hs 57 min 36 s
120	1108	41 min
140	1108	18 min
Resina modificada		
Temperatura (°C)	η inicial a Tamb (cp)	Tiempo gel promedio
80	4143	Mayor a 4 hs
100	4143	2 hs 5 min
120	4143	34 min

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones aeroespaciales de alta temperatura

A partir de los resultados obtenidos se definió el tiempo y temperatura de procesamiento de los prepegs, el mismo fue de 4 horas a 80 °C, asegurando de esta manera que la resina no gelara, que es la principal condición de un prepeg.

Para determinar la cinética de la resina obtenida, se realizaron ensayos de espectroscopia infrarroja. A partir de la reacción que ocurre entre el fenol y el formaldehído, la cual se presenta en la **Figura 17**, se definieron los picos a seguir para el análisis de la cinética de la reacción. Los mismos son los picos correspondientes a los puentes metílenos, puente en posición para-para cuya longitud de onda es 1456 cm^{-1} y puente en posición orto-para cuya longitud de onda es 1473 cm^{-1} [22]. La normalización de los espectros se hizo en base al doble enlace carbono-carbono del anillo bencénico, cuya longitud de onda es de 1595 cm^{-1} que permanece constante durante toda la reacción.

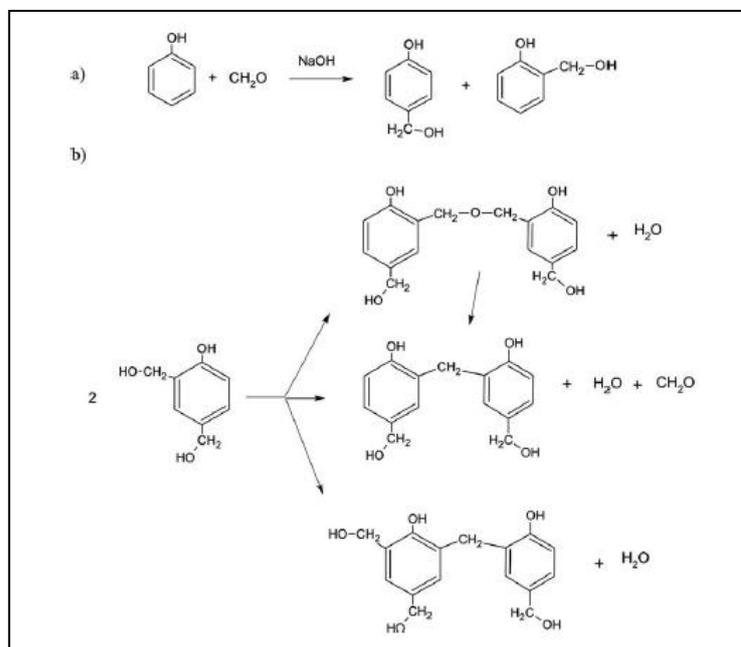


Figura 17. Reacción química entre el fenol y el formaldehído

El ensayo dinámico se realizó para ver la evolución de la reacción y fijar los límites de temperatura en los que la misma tiene lugar, así como también para determinar la variación de la conversión con la temperatura. Los espectros obtenidos se presentan en el **Figura 18**.

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones aeroespaciales de alta temperatura

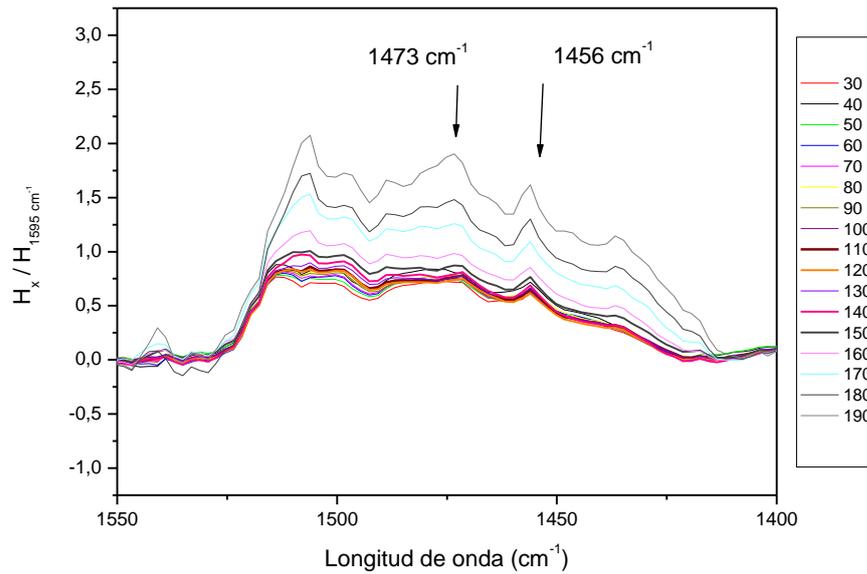


Figura 18. Espectros obtenidos por FTIR a diferentes temperaturas

La variación de la conversión con la temperatura se determinó mediante la relación de alturas de los picos seleccionados, utilizando la ecuación 3:

$$\alpha_T = H_T \div H_{m\acute{a}x} \quad (3)$$

donde:

α_T = conversión a cada temperatura.

H_T = altura del pico a cada temperatura.

$H_{m\acute{a}x}$ = altura máxima del pico.

Para determinar la altura máxima alcanzada por los picos durante la reacción, se realizó un ensayo isotérmico a 190 °C. Se consideró que el máximo de reacción se alcanza a los 20 minutos, ya que luego la variación de la altura de los picos no fue significativa como se observa en la **Figura 19**:

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones aeroespaciales de alta temperatura

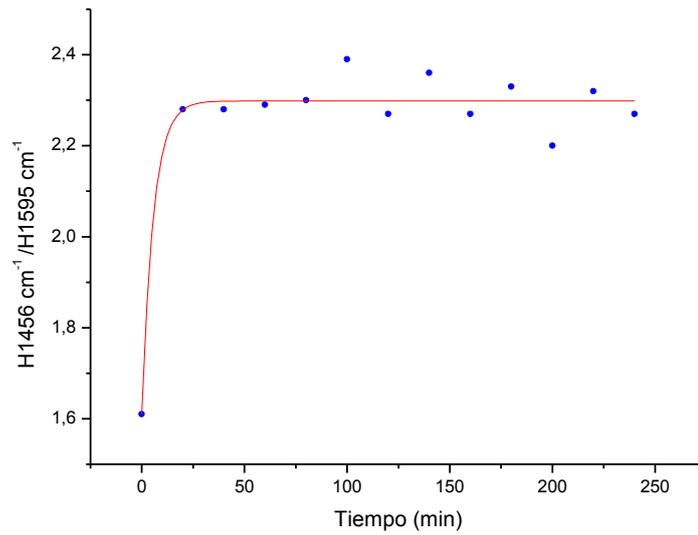


Figura 19. Relación de altura de picos en función de la temperatura a 190 °C

La variación de la conversión en función de la temperatura desde temperatura ambiente hasta 190 °C se presenta en las **Figuras 20 y 21**:

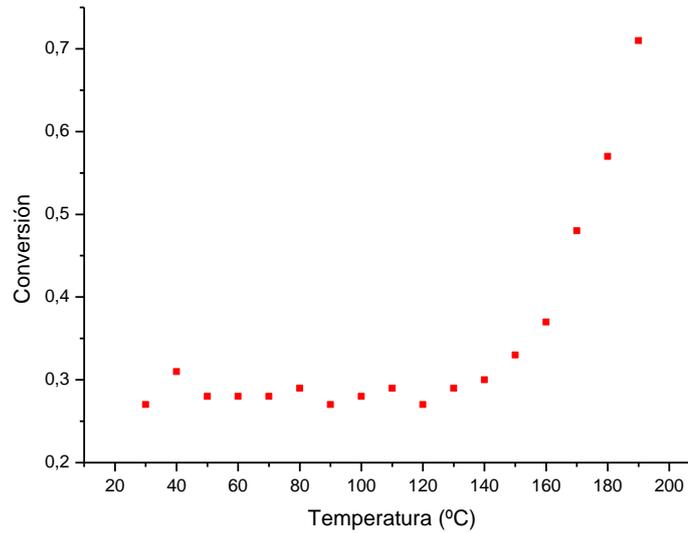


Figura 20. Gráfico de conversión en función de la temperatura para el pico correspondiente a 1456 cm⁻¹

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones aeroespaciales de alta temperatura

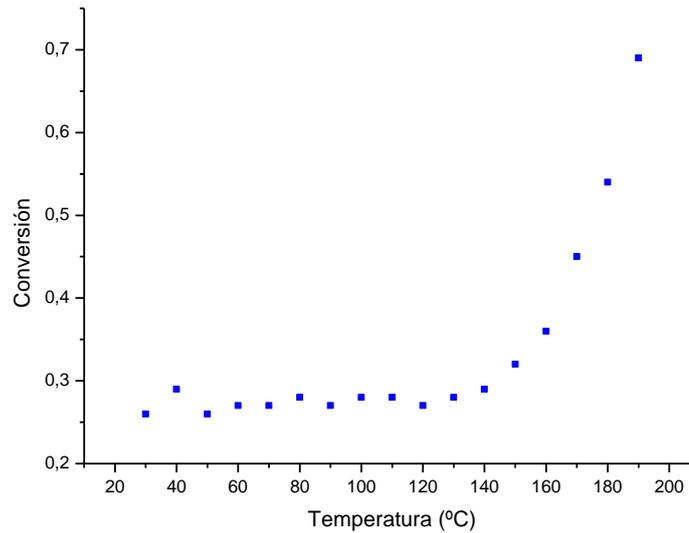


Figura 21. Gráfico de conversión en función de la temperatura para el pico correspondiente a 1473 cm^{-1}

La cinética de la reacción a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ se determinó según la ecuación 4, mediante la relación entre la altura de los picos a distintos tiempos y la conversión obtenida a dicha temperatura.

$$\alpha_t = \left(H_{T,t} \div H_{T,t=0} \right) * \alpha_{máx,T} \quad (4)$$

donde:

α_t = conversión a cada tiempo a temperatura constante.

$H_{T,t}$ = altura del pico a un determinado tiempo a temperatura constante.

$H_{t=0}$ = altura del pico en el tiempo inicial.

$\alpha_{máx,T}$ = conversión máxima del sistema a la temperatura de análisis.

En las **Figuras 22** y **23** se presentan los resultados, se puede ver que la resina luego de permanecer cuatro horas a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ llega a convertir un 35%.

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones aeroespaciales de alta temperatura

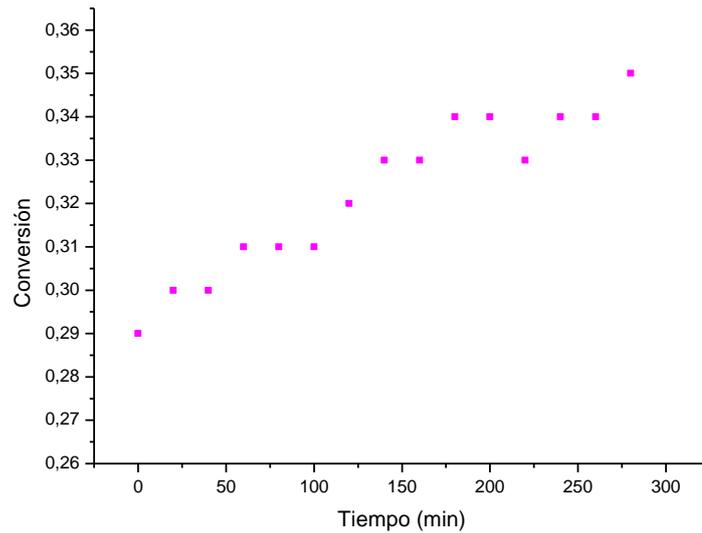


Figura 22. Gráfico de conversión en función del tiempo para el pico correspondiente a 1456 cm^{-1} obtenido a 80 °C

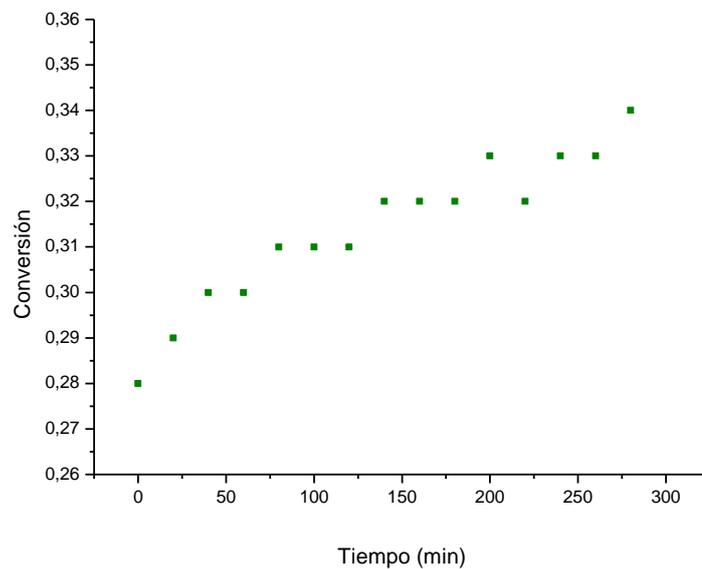


Figura 23. Gráfico de conversión en función del tiempo para el pico correspondiente a 1473 cm^{-1} obtenido a 80 °C

Se considera que los resultados obtenidos son consistentes, ya que se obtuvo el mismo grado de conversión al seguir dos picos correspondientes a grupos metilenos en distinta posición.

4.3 Obtención de la resina modificada

En este trabajo se empleó bentonita de origen nacional, la cual se caracteriza por tener una gran abundancia natural, carga negativa moderada y elevada resistencia térmica y mecánica.

Antes de incorporar la arcilla a la resina, se realizó una modificación química para ampliar su espacio interlamilar (d_{001}) y de esta manera favorecer la intercalación de la resina en la misma.

Modificación de la bentonita

Se determinó la capacidad de intercambio catiónico (CEC) de la bentonita comercial con el método de Intercambio Compulsivo descrito por Gillman y Sumpter [23], obteniéndose un valor de 28,73 meq/100 g de arcilla.

Se realizaron modificaciones químicas por medio de reacciones de intercambio catiónico con cloruro de octadecilamonio -ODA- ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3\text{Cl}$), con el fin de mejorar la compatibilidad de la arcilla con la matriz polimérica. La cantidad de modificador fue de 3.0 veces la CEC (90 meq/100 g de arcilla). La masa de modificador empleada en cada caso se calculó a partir de la ecuación 5 desarrollada por Upson y Burns [24]:

$$M_c = f.CEC.X.PMc.10^{-3} \quad (5)$$

donde: M_c es la masa de modificador o catión orgánico (g); f es la fracción de modificador orgánico empleado respecto de la CEC de la arcilla; CEC es la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla (meq/g arcilla); X es la masa de arcilla utilizada (g); PMc es el peso molecular del catión orgánico (g/mol).

La modificación de la arcilla se realizó según el siguiente procedimiento:

- Se pesó la octadecilamina (según la fracción de CEC deseada), **Figura 24** (a).
- Se mezcló la octadecilamina con ácido clorhídrico y agua destilada, y se calentó durante unos minutos para obtener la protonación completa de la amina (b). Las cantidades utilizadas fueron: 0.005902 moles de modif. --- 1 ml HCl --- 15 ml H₂O.

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones
aeroespaciales de alta temperatura

- Se dispersaron 10 g de arcilla en 400 ml de agua destilada (c) y se calentó a 80 °C hasta que la temperatura fue homogénea. Luego se agregó la solución de octadecilamina.
- Se agitó vigorosamente el sistema y se mantuvo a 80 °C por 30 minutos (d).
- Se filtró la arcilla modificada (e), se lavó con agua destilada y se congeló en el *freezer*.
- La arcilla modificada se liofilizó durante 72 horas.

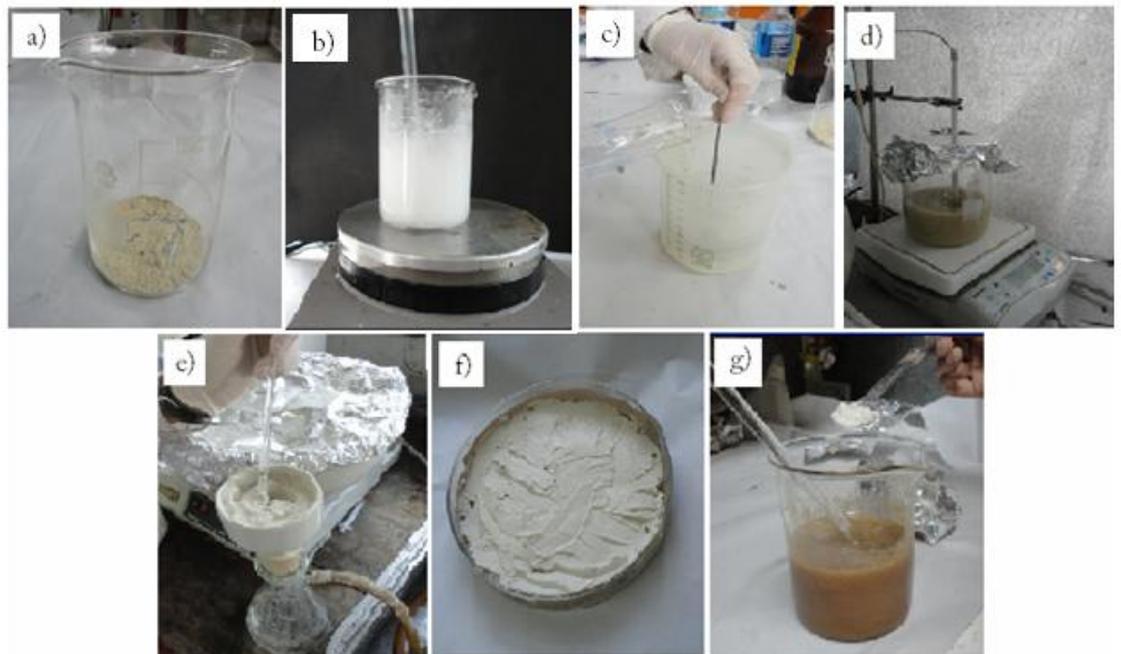


Figura 24. Modificación de la bentonita y adición de la arcilla a la resina.

Para comprobar que la modificación de la arcilla se haya hecho en forma correcta se realizaron ensayos de TGA y Difracción de Rayos X.

En el ensayo de DRX la distancia interlaminar (d_{001}) se calculó a partir de la posición del pico 001 utilizando la ecuación de *Bragg* (ecuación 6):

$$\boxed{n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta} \quad (6)$$

donde,

n = número entero.

λ = longitud de onda a la que aparece el pico.

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones
aeroespaciales de alta temperatura

d = distancia entre los planos de la red cristalina de la arcilla.

θ = ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

En la **Figura 25** se muestran los difractogramas de las bentonitas con sus respectivos espaciados interlaminares:

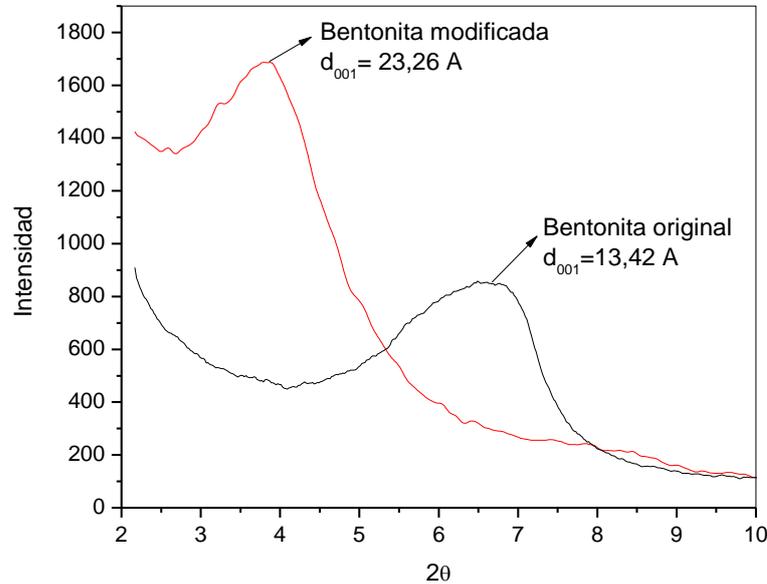


Figura 25. Espectro DRX de las arcillas original y modificada con ODA

Se puede ver que la bentonita modificada presenta un corrimiento del pico 001 hacia un menor ángulo de incidencia y, por lo tanto, un incremento en la distancia interlaminares en comparación a la arcilla original. Además, se ve un solo pico de difracción, lo cual indica un espaciado homogéneo y la ausencia de cationes Na^+ remanentes sin intercambiar. [25].

En cuanto al ensayo termogravimétrico, la curva de pérdida de masa en función de la temperatura (**Figura 26**) correspondiente a la bentonita sin modificar muestra dos transiciones de degradación térmica: a) El agua adsorbida superficialmente que se volatiliza a temperaturas bajas; y b) el agua de cristalización, que lo hace a mayores temperaturas. [26].

En el caso de las arcillas modificadas, en general, se pueden distinguir cuatro regiones de pérdida de masa:

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones aeroespaciales de alta temperatura

1. Debajo de los 150 °C, evolución del agua y especies gaseosas (por ejemplo CO₂ y N₂) adsorbidas físicamente.
2. Entre 150 y 550 °C, descomposición de las sustancias orgánicas.
3. Entre 550 y 700 °C, deshidroxilación de la bentonita por pérdida de agua estructural.
4. Entre 700 y 800 °C, evolución de productos asociados con residuos orgánicos carbonosos.

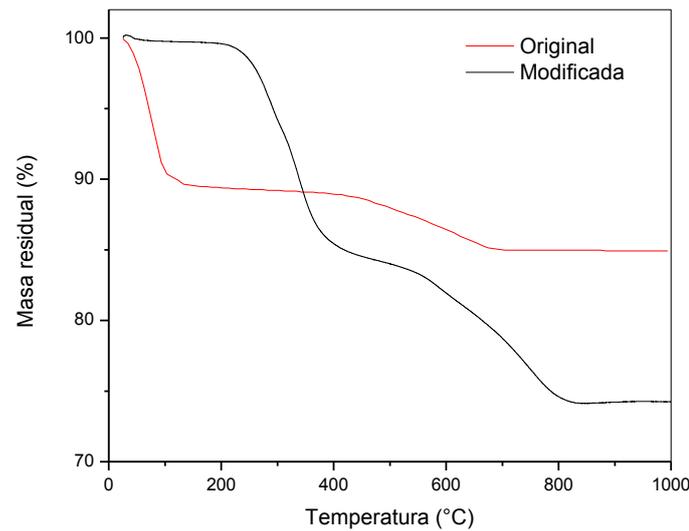


Figura 26. TGA de la bentonita original y de la bentonita modificada.

En la **Figura 27** se muestra la curva de DTGA de la arcilla sin modificar y de la arcilla modificada:

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones aeroespaciales de alta temperatura

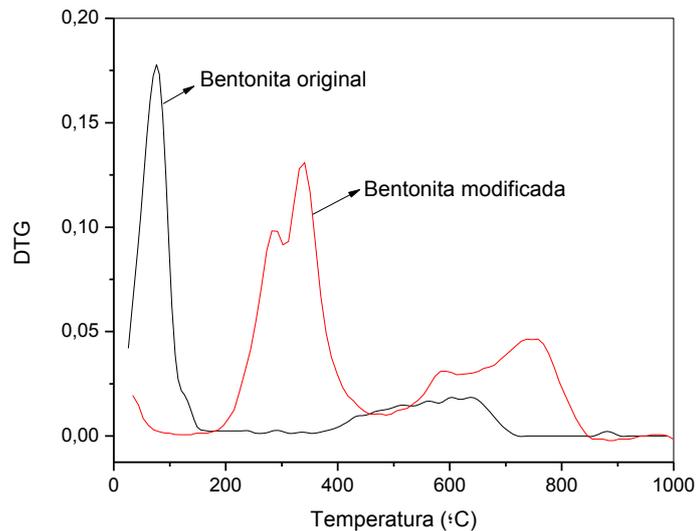


Figura 27. DTG de la bentonita original y de la bentonita modificada.

Luego de realizados los dos ensayos, se puede afirmar que la modificación de la arcilla se realizó correctamente, y que su espacio interlamilar fue ampliado. A su vez, también se puede confirmar que la arcilla modificada es más hidrofóbica que la arcilla original, al observar la desaparición casi por completo del pico correspondiente a la pérdida de agua (región 1).

Adición de la bentonita modificada a la resina fenólica

Una vez obtenida la bentonita modificada, se agregó a la resina en una proporción de 5% p/p.

El agregado se realizó lentamente mezclando en forma continua, y luego de obtener una mezcla homogénea se sonicó durante 30 minutos en un baño de ultrasonido para lograr una buena dispersión.

5- Obtención y caracterización de prepegs

5.1 Obtención de prepegs

Los prepegs de fibra de carbono y resina fenólica fueron obtenidos por moldeo manual asistido por vacío. El procedimiento para la obtención de los mismos se detalla a continuación (**Figura 28**):

- Se cortaron las fibras de carbono, tela sangrante, film poroso y bolsa de vacío en rectángulos de 45 cm. x 35 cm aproximadamente (a).

- Sobre una tabla recubierta con teflón y desmoldante se colocaron las fibras de carbono y luego se esparció manualmente sobre ellas resina fenólica en forma uniforme (b).

- Sobre el sistema antes mencionado, se colocó el film poroso, la tela sangrante y la bolsa de vacío (c, d).

- El sistema completamente armado se selló con cinta adhesiva de caucho (e).

- Se colocó en el centro del sistema una válvula para realizar el vacío.

- Se introdujo el sistema en una estufa a 80 °C (f).

- Se aplicó vacío mediante una bomba, y se dejó en estas condiciones por 4 horas.

- Una vez pasado el tiempo, se extrajo el prepeg de la estufa y se almacenó en el *freezer*.

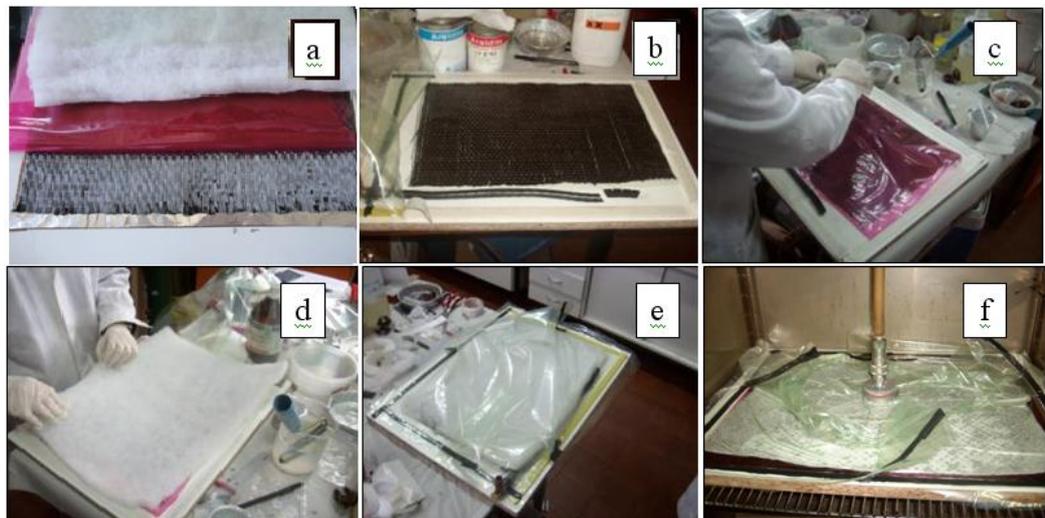


Figura 28. Pasos realizados para la obtención de un prepeg.

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones aeroespaciales de alta temperatura

En este trabajo se obtuvieron en total 18 prepegs, 9 de fibra de carbono y resina fenólica y 9 de fibra de carbono y resina fenólica modificada con bentonita. En la **Figura 29 a y b** se puede observar un prepeg de cada tipo:

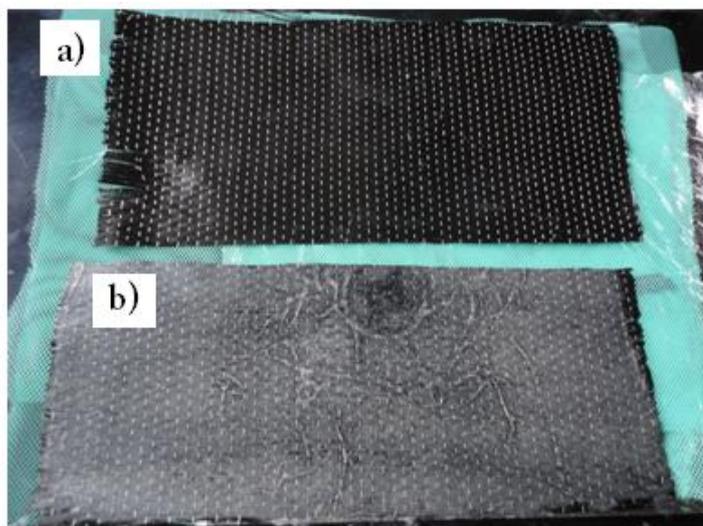


Figura 29. a) Prepeg sin modificar b) Prepeg modificado

5.2 Caracterización de prepegs

Las densidades y contenidos de fibras de los prepegs se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 5. Densidad y contenido de fibra de los prepegs

Muestra	Densidad (g/ml)	Contenido de fibras (% en volumen)
Sin modificar	$1,01 \pm 0,19$	43 ± 8
Modificado	$1,26 \pm 0,10$	45 ± 4

Se observa un aumento en la densidad de los prepegs de resina fenólica modificada debido al agregado de arcilla.

En general el contenido de fibra de los prepegs se encuentra alrededor del 45% en volumen, que es un valor adecuado porque permite que al conformar piezas, el exceso de resina fluya sin dejar puntos secos, incrementando la fracción de fibras en el compuesto final.

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones aeroespaciales de alta temperatura

La rigidez de los prepegs es una propiedad importante ya que indica la capacidad de los mismos para conformar piezas con curvaturas pronunciadas. Para efectuar los ensayos fue necesario construir un dispositivo especial (**Figura 30**) que permitiera el desplazamiento en voladizo del prepeg para registrar la distancia a la cual el mismo se curva 41,5°. Se utilizó una máquina de ensayos universales INSTRON – serie 4467 - para mover el prepeg a una velocidad controlada de 120 mm/min.



Figura 30. Dispositivo para realizar el ensayo de rigidez



Figura 31. Secuencia del ensayo de rigidez de un prepeg

En base a la distancia recorrida por el prepeg antes de tocar la superficie de la base (*overhang*), se calculó la longitud a la flexión ($overhang/2$) y la rigidez a la flexión se calculó con la ecuación 7:

$$Rigidez = 1.421 * 10^{-3} * longitud\ de\ flexión^3 * densidad\ superficial \quad (7)$$

El avance se efectuó en sentido paralelo a la dirección de las fibras.

Se ensayaron cuatro muestras de cada material y los resultados obtenidos se presentan en la **Tabla 6**. Se obtuvo que la rigidez de los prepegs de resina fenólica modificada con bentonita es menor que la de los prepegs con resina sin modificar,

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones
aeroespaciales de alta temperatura

por lo tanto el agregado de nanoarcilla es beneficioso en cuanto a la rigidez de los prepegs.

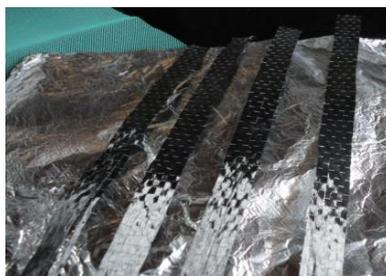


Figura 32. Muestras para el ensayo de rigidez de prepegs

Tabla 6. Resultados de ensayos de rigidez

Probeta	Longitud de flexión (mm)	Masa por unidad de área (g/m ²)	Rigidez (mJ/m)
normal 1a	197,75	234,78	25,80
normal 1b	156,55	234,78	12,80
normal 2a	159,15	243,48	13,95
normal 2b	199,30	243,48	27,39
normal 3a	191,05	234,78	23,26
normal 3b	156,65	234,78	12,82
normal 4a	172,45	244,54	17,82
normal 4b	161,15	244,54	14,54
Promedio			18,55
Desv. Est			6
mod 1ad	152,15	314,61	15,75
mod 1au	149,55	314,61	14,95
mod 2ad	150,15	302,22	14,54
mod 2au	164,25	302,22	19,03
mod 3ad	142,05	298,90	12,17
mod 3au	140,20	298,90	11,70
mod 4ad	133,95	304,35	10,39
mod 4au	139,85	304,35	11,83
Promedio			13,80
Desv. Est			3

El grado de *tack* de los prepegs también es una propiedad importante ya que determina la habilidad de los mismos para adherirse entre sí durante la formación del material compuesto. El grado de *tack* no debe ser muy bajo porque ocasionaría que los prepegs se muevan y deslicen durante el procesamiento. En el otro extremo, un grado de *tack* muy alto dificultaría la separación en el caso de que algún prepeg

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones
aeroespaciales de alta temperatura

quede en una posición incorrecta. A pesar de la importancia de esta propiedad no hay mucha información publicada acerca de la misma.

En la **Figura 33** se presenta el dispositivo utilizado para la realización del ensayo:

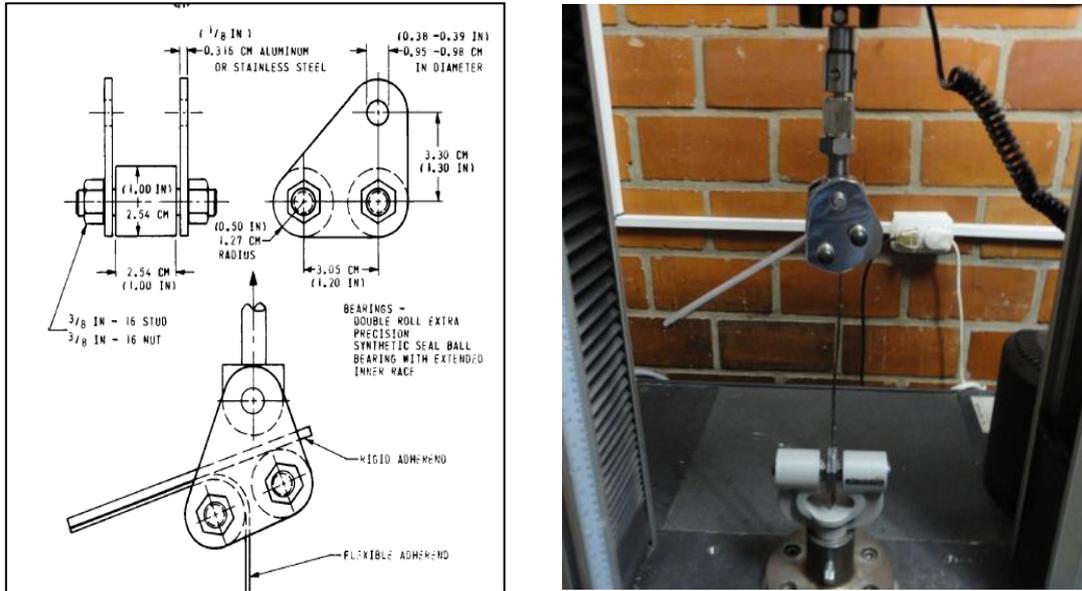


Figura 33. Dispositivo utilizado para medir el grado de *tack*

El grado de *tack* de los prepegs de fibra de carbono y resina fenólica no pudo medirse ya que los mismos no se adherían al dispositivo que debía usarse, esto significa que presentaban un *tack* muy bajo.

El resultado del *tack* de los prepegs de fibra de carbono y resina fenólica modificada con bentonita se presentan en la **Tabla 7**:

Tabla 7. Resultados de ensayos de *tack*

Probeta	Carga/distancia (N/m)
tackmod 1	3,82
tackmod 2	3,91
tackmod 3	4,39
tackmod 4	5,54
Promedio	4,4
Desv. Est.	0,79

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones aeroespaciales de alta temperatura

El aumento en el grado de *tack* de los prepegs con resina modificada con bentonita se atribuye al aumento de viscosidad que provocó el agregado de la arcilla a la resina.

En general el agregado de nanoarcilla a la resina fenólica provocó mejoras en las propiedades de los prepegs obtenidos. Esto puede deberse a un menor grado de conversión de la resina modificada con bentonita.

6- Obtención y caracterización de materiales compuestos

6.1 Obtención del material compuesto

El conformado de las placas se llevó a cabo en un molde de acero de dimensiones 10 cm x 12 cm (**Figura 34**).

El procedimiento para la obtención de las mismas fue el siguiente:

- Se cortaron los prepegs en rectángulos de 10 cm x 12 cm.
- Se colocaron tres capas de desmoldante en el molde de acero.
- Se apilaron las capas de prepreg dentro del molde, 12 capas para obtener placas de 2 mm de espesor aproximadamente y 24 capas para obtener placas del doble de espesor.
- Se cerró el molde.
- Se colocó el molde en una prensa calefaccionada con una presión aplicada de 1 Ton.

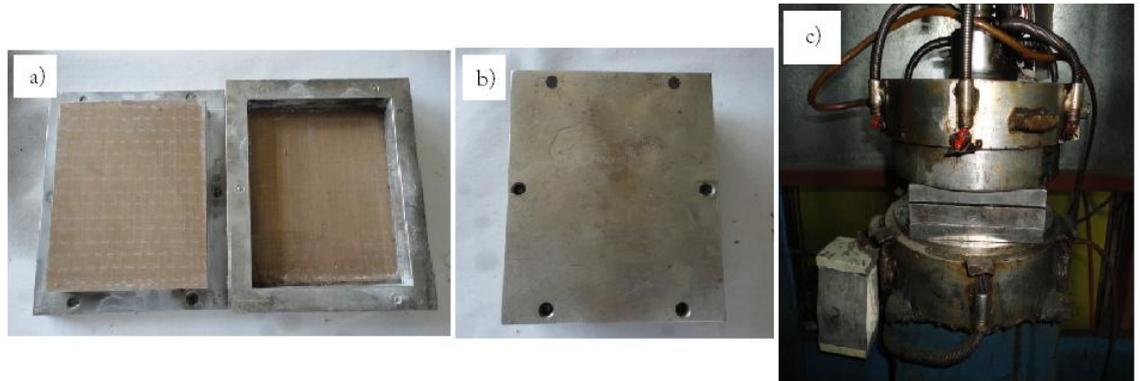


Figura 34. Molde y prensa calefaccionada para la obtención de placas de material compuesto. a) molde vacío, b) molde cerrado, c) prensa calefaccionada.

La presión aplicada al molde fue seleccionada simulando la presión que se aplica en un autoclave.

El ciclo de temperaturas se determinó con el objetivo de minimizar la porosidad en el material y eliminar el exceso de resina, el mismo se detalla a continuación:

- 15 minutos a 45 °C.
- 1 hora a 60 °C.

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones aeroespaciales de alta temperatura

- 4 horas a 80 °C
- 1 hora a 110 °C
- 1 hora a 150 °C
- Post curado en estufa, 2 horas a 190 °C

En este trabajo se obtuvieron 10 placas de material compuesto, 5 de resina fenólica reforzada con fibra de carbono, y 5 de resina fenólica modificada con bentonita reforzada con fibra de carbono. Del total, 4 placas fueron de 2 mm de espesor y el resto fueron de 4 mm de espesor aproximadamente.

6.2 Caracterización del material compuesto

Las densidades y contenido de fibras de los materiales compuestos obtenidos se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 8. Densidad y contenido de fibras del material compuesto

Muestra	Densidad (g/ml)	Contenido de fibras (% en volumen)
Sin modificar	1,6 + 0,04	82 + 1
Modificado	1,7 + 0,02	73 + 4

Por otro lado, se determinaron la resistencia y el módulo en flexión de los materiales compuestos. Se ensayaron entre 9 y 11 probetas de cada uno. En la **Figura 35** se puede observar una probeta durante el ensayo.

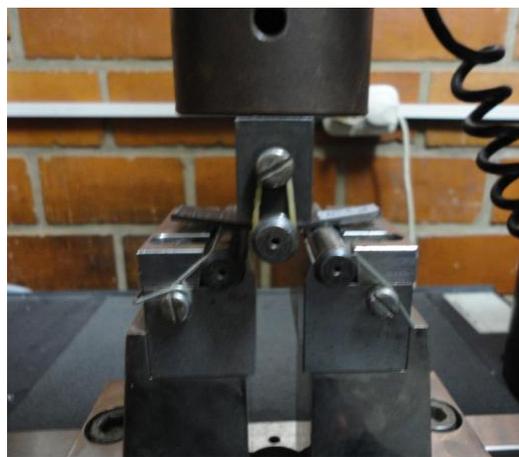


Figura 35. Probeta durante el ensayo de flexión.

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones
aeroespaciales de alta temperatura

A continuación se presentan las dimensiones, las condiciones de ensayo de cada probeta y los resultados obtenidos:

Tabla 9. Dimensiones de las probetas y resultados de ensayos de flexión en tres puntos

Probeta	Ancho (mm)	Espesor (mm)	Spam (mm)	Velocidad (mm/min)	Módulo (GPa)	Resistencia (MPa)
Nº1 a	12,89	1,71	27	0,73	122,7	1128,2
Nº1 b	12,72	1,73	28	0,74	121,3	1169,4
Nº1 c	12,43	1,69	27	0,72	125,6	1028,1
Nº1 d	12,73	1,73	28	0,74	138,0	1048,5
Nº1 e	12,82	1,68	27	0,72	133,5	1040,3
Nº1 f	12,63	1,69	27	0,72	135,4	1018,1
Nº1 g	12,72	1,69	27	0,72	137,4	1087,3
Nº1 h	13,00	1,65	26	0,71	120,3	988,7
Nº1 i	12,77	1,67	27	0,71	133,3	939,7
Nº1 j	12,70	1,69	27	0,72	128,4	1027,8
Nº1 k	12,84	1,68	27	0,72	133,8	1183,5
Promedio					130	1060
Desv. Est.					7	75
M Nº5 a	12,57	2,04	33	0,87	100,3	797,6
M Nº5 b	12,79	2,06	33	0,88	90,3	543,8
M Nº5 c	12,70	2,07	33	0,88	101,7	668,8
M Nº5 d	12,70	2,07	33	0,90	104,8	658,6
M Nº5 e	12,69	2,10	34	0,91	104,3	731,7
M Nº5 f	12,77	2,13	34	0,92	109,3	657,9
M Nº5 g	12,75	2,17	35	0,93	103,9	587,7
M Nº5 h	12,82	2,18	35	0,93	113,5	587,7
M Nº5 i	12,80	2,18	35	0,93	102,7	773,1
Promedio					104	679,31
Desv. Est.					6	90

El comportamiento del material durante el ensayo puede observarse en el gráfico de la tensión en función de la deformación. A continuación se presentan los resultados correspondientes a cada material:

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones aeroespaciales de alta temperatura

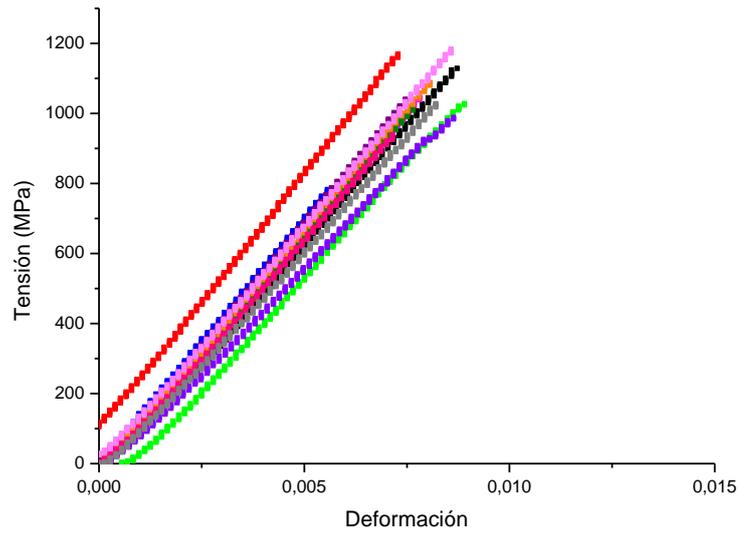


Figura 36. Curvas tensión - deformación del material compuesto

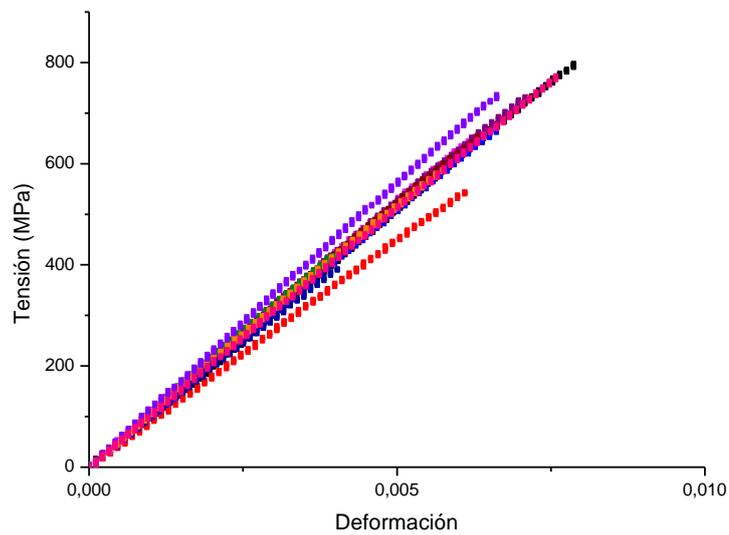


Figura 37. Curvas tensión - deformación del material compuesto con bentonita

Se observa una disminución significativa en la resistencia y el módulo en flexión para el material compuesto modificado con bentonita. La caída en el módulo se atribuye a la variación en el contenido de fibra de los materiales, en cambio, la

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones aeroespaciales de alta temperatura

caída en la resistencia se atribuye a la baja compatibilidad entre las fibras y la matriz.

Ya se mencionó que las resinas fenólicas se utilizan principalmente por su alta estabilidad térmica. La temperatura de degradación de estas resinas puede ser dividida en tres zonas. Desde 250 °C hasta 400 °C se encuentra la zona de postcurado y degradación oxidativa, con los siguientes productos: formaldehído libre, agua y dióxido de carbono. Desde 400 °C a 600 °C la zona de fragmentación térmica, con la producción de fenol, cresol y xilenol. Desde 500 °C a 750 °C se encuentra la zona de formación del char carbonoso, con el desarrollo de H₂, CO y CH₄. [27].



Figura 38. Ensayo de cono calorimétrico del material compuesto obtenido

Los resultados obtenidos en el ensayo de cono calorimétrico se presentan a continuación:

Tabla 10. Tiempos de ignición y duración de la llama de los materiales compuestos

Material	t ignición (seg)	t duración de la llama (seg)
Sin modificar	132,7	170
Modificado	129,0	343

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones aeroespaciales de alta temperatura

En cuanto a los tiempos característicos, mayor tiempo de ignición y menor tiempo de duración de la llama son deseables para mejorar la *performance* de un material. Se observa que al introducir las nanopartículas en la matriz polimérica, la ignición se adelanta ligeramente y la duración de la llama es mayor, este hecho puede estar relacionado con que las placas con nanopartículas tienen un mayor peso y permanecen durante más tiempo ardiendo (en el **Anexo 1** se encuentra la tabla con dimensiones y peso de cada placa).

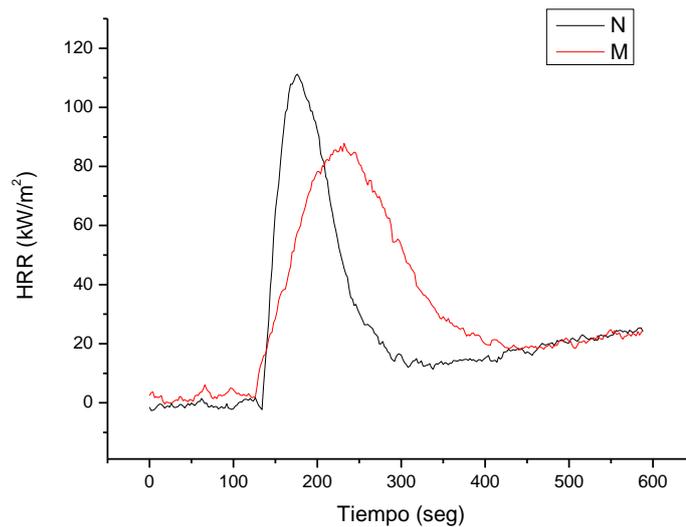


Figura 39. Curva HRR vs. tiempo para ambos materiales compuestos

En la **Figura 39** se observa claramente como el valor máximo de velocidad de desprendimiento de calor (pico *HRR*) disminuye al introducir la bentonita en la matriz polimérica. También se observa que la forma del pico cambia, se hace más ancho al agregar la arcilla en la matriz, denotando mayor duración de la llama.

Otro parámetro importante es la masa residual del material compuesto luego del fuego. En general, mayor porcentaje de masa residual indica mayor integridad estructural del material que fue quemado. Ambos materiales presentaron un porcentaje de masa residual mayor al 80%. Considerando que el contenido de fibra es 82% para el material compuesto modificado y 73% para el material compuesto sin modificar, el contenido de masa residual correspondiente a la matriz es mayor en el material modificado con bentonita. Esto puede deberse a que la arcilla promueve

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones aeroespaciales de alta temperatura

la formación del *char* que previene el quemado total del material durante la exposición al fuego.

Al finalizar los ensayos se pudo observar que las muestras modificadas con bentonita propagan menos el calor y la llama, esto puede deberse a que contienen más cantidad de resina que actúa como aislante. Una muestra de ello es que luego de ensayadas, el papel de aluminio que se coloca debajo de las muestras se mantiene íntegro en el caso de las muestras modificadas, destruyéndose prácticamente en el caso de las muestras sin modificar (**Figura 40**).

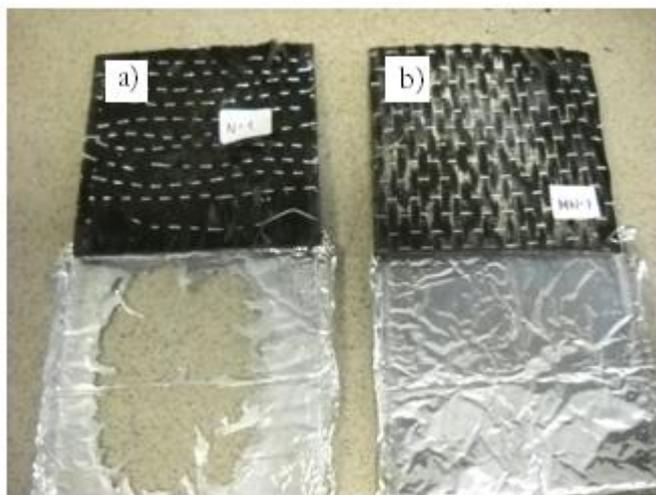


Figura 40. Placas luego del ensayo de fuego.

Los parámetros relacionados con los humos (*TSP: total smoke production* y *SPR: smoke production rate*) empeoran al introducir la bentonita, como se observa en la **Tabla 11**.

Tabla 11. Producción total de humos, y velocidad de producción de humos de los materiales compuestos obtenidos

Material	TSP (m²)	SPR (m²/s)
Sin modificar	0.9	0.0017
Modificado	2.4	0.0040

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones aeroespaciales de alta temperatura

En cuanto a la resistencia al fuego, algunos parámetros mejoran al agregar nanopartículas a la resina fenólica, sin embargo los parámetros relacionados con los humos empeoran, es decir que dependiendo de cuales sean las características necesarias para una determinada aplicación es óptima la utilización de un material u otro.

Para comparar los resultados obtenidos al ensayar los materiales desarrollados en este proyecto con los tradicionalmente utilizados en la industria aeroespacial, se analizaron valores de resistencia a la llama de otros compuestos encontrados en bibliografía. En la tabla 12 se muestran valores de tiempos de ignición, *THR*, *HRR peak* y masa residual de compuestos de resina epoxi (RTM6) reforzada con fibras de carbono (70% en peso) con y sin retardantes de llama [28] junto con los obtenidos en este trabajo. La resina RTM6 es la única calificada por los entes reguladores de la industria aeroespacial, para ser utilizada en la fabricación de componentes por la técnica de RTM. Se observa que los resultados obtenidos para los compuestos basados en resina fenólica son muy superiores a los de referencia, inclusive al compararlos con un material que posee retardante de llama.

Tabla 12. Comparación de resultados obtenidos en el cono calorimétrico

Material	t ignición (s)	pHRR (KW/m²)	THR (MJ/m²)	Masa residual (%)
RTM6-CF	51,0	347,0	26,2	72,8
RTM6-CF + DOPP	56,0	248,0	19,9	72,0
Sin modificar	132,7	111,0	16,7	88,0
Modificado	129,0	86,3	15,9	83,8

7- Conclusiones

Se pudo sintetizar resina fenólica a partir de fenol y formaldehído, y realizar la caracterización de la misma en cuanto a la cinética y la reología.

Pudieron obtenerse prepegs mediante la técnica de infusión en vacío. Al caracterizarlos se obtuvieron mejores propiedades en cuanto al *tack* y la rigidez en los prepegs procesados con resina fenólica modificada en un 5% p/p con bentonita.

A partir de los prepegs, utilizando como procesamiento el moldeo por compresión, pudieron obtenerse materiales compuestos de alto contenido de fibras.

A diferencia del comportamiento de los prepegs, los materiales compuestos obtenidos presentaron un comportamiento diverso. En lo referente a las propiedades mecánicas, los resultados obtenidos de los materiales compuestos sin modificar fueron superiores, tanto el módulo como la resistencia en flexión.

En cuanto a la resistencia al fuego, los materiales compuestos modificados presentan menor desprendimiento de calor y a tiempos mayores que los materiales sin modificar, propagan menos el calor y la llama. Sin embargo, la velocidad y producción total de humos es mayor. Al comparar los materiales obtenidos con materiales de resina epoxi reforzada con fibras de carbono, se concluye que las propiedades obtenidas son notablemente superiores, con mayores tiempos de ignición, menor desprendimiento de calor y mayor porcentaje de masa residual.

8- Bibliografía

- [1] Mallick, P.K. Fiber-reinforced composites. Editorial CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [2] Advani S.G., Sozer, E.M. Process modeling in composites manufacturing. Editorial Marcel Dekker, New York, 2003.
- [3] Hshieh, F-Y and Beeson H.D. Flammability testing of flame-retarded epoxy composites and phenolic composites. *Fire and materials*, 21:41-49, 1997.
- [4] Park J.K. and Kang T.J. Thermal and ablative properties of low temperature carbon fiber-phenol formaldehyde resin composites. *Carbon*, 40(12): 2125-2134, 2002.
- [5] Manfredi L.B., Rodríguez E., Wladyka-Przybyla M. and Vázquez A. Thermal properties and fire resistance of jute-reinforced composites. *Composite Interfaces*, 2009.
- [6] Srebrenkoska V., Bogoeva-gaceva G. and Dimeski D. Composite material based on an ablative phenolic resin and carbon fibers. *Journal of Servian Chemical Society*, 74(4): 441-453, 2009.
- [7] Knop A. and Pilato L.A.: "Phenolic Resins", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1985.
- [8] Lochte H., Strauss E. and Conley R.: *J.Appl.Polym.Sci.*, 9, pp2799, 1963.
- [9] Jackson W. and Conley R.: *J. Appl.Polym.Sci.*, 8, pp2163, 1964.
- [10] Shulman G.P. and Lochte H.W.: *J.Appl.Polym.Sci*, 10, pp619, 1966.
- [11] Chiantore O., Novák I. and Berek D.: *Anal.Chem.*, 60, pp638, 1988.
- [12] Chiantore O., Lazzari M. and Fontana M.: *IJPAC*, Gordon and Breach Publishers, vol 1, n°2, 1995.
- [13] Prime R.B. *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Ed. E.Turi, Academic Press, Vol.2, 1997.
- [14] Gardziella A., Pilato L.A. and Knop A. *Phenolic Resins*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000.

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones
aeroespaciales de alta temperatura

- [15] Kourtides D.A., Gilwee W.J., Parker J.A., *Polym.Eng.Sci.*, 19, pp24 y 226, 1979.
- [16] Manfredi L., *Materiales compuestos a partir de resoles modificados y su degradación térmica*, UNMdP, 2000.
- [17] 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.
- [18] Picard E., Gauthier H., Gérard J.-F., 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.
- [19] Pavlidou S., Papaspyrides C. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 2008.
- [20] Daniel Gay, Suong V. Hoa, Stephen W. Tsai. *Composite Materials design and applications*, CRC Press LLC, pag 27, 2003.
- [21] Hexcel, *Prepreg technology*, 2005.
- [22] Manfredi L., de la Osa O., Galego Fernández N., Vázquez A. Structure-properties relationship for resols with different formaldehyde/phenol molar ratio. *Polymer*, 1998.
- [23] Gillman G.P., Sumpter, E.A. Surface charge characteristics and lime requirements of soils derived from basaltic, granitic, and metamorphic rocks in high-rainfall tropical Queensland. *Aust. J. Soil Res.* 24 173–192, 1986.
- [24] Upson R.T, Burns S.E. Sorption of nitroaromatic compounds to synthesized organoclays. *Journal of Colloid and Interface Science*, 297: 70-76, 2006.
- [25] Mandalia T., Bergaya F. Organo clay mineral–melted polyolefin nanocomposites Effect of surfactant/CEC ratio. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67, 2006.
- [26] García-Lopez D., Gobernado-Mitre I. Fernández, J.F., Merino J.C., Pastor J.M. Influence of clay modification process in PA6-layered silicate nanocomposite properties. *Polymer* 46: 2758-2765, 2005.

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones
aeroespaciales de alta temperatura

- [27] D. Puglia, J. M. Kenny, L. B. Manfredi, A. Vazquez. Influence of the chemical composition on the thermal degradation and fire resistance of resol type phenolic resin. *Materials Engineering*, 2000.
- [28] B. Perret, B. Schartel, K. Stöß, M. Ciesielski, J. Diederichs, M. Döring, J. Krämer, V. Altstädt. Novel DOPO-based flame retardants in high-performance carbon fibre epoxy composites for aviation. *European Polymer Journal* 47, 2011.
- [29] Banks R., Mouritz A., John S., Coman F., Paton R. Development of a new structural prepreg: characterization of handling, drape and tack properties. *Composite Structures*, 2004.
- [30] Rivero G., Vázquez A., Manfredi L. Resol/Montmorillonite Nanocomposites Obtained by In Situ Polymerization. Wiley Inter Science, 2009.
- [31] Manfredi L., Rodríguez E., Wladyka-Przbylak M, Vázquez A. Thermal degradation and Fire resistance of unsaturated polyester, modified acrylic resins and their composites with natural fibres. *Polymer Degradation and Stability*, 2005.

9- Dificultades y trabajos futuros

Algunas de las dificultades encontradas durante la realización de este proyecto fueron:

- Dificultades en la medición de pH al sintetizar la resina, lo que llevo a desechar las dos primeras síntesis.
- El equipo de DSC disponible no era el adecuado para el análisis de la resina fenólica y por lo tanto la cinética debió obtenerse mediante FTIR.

Trabajos futuros:

- Realizar ensayos de flexión en tres puntos a las placas de material compuestos luego del ensayo de cono calorimétrico.
- Realizar distintas modificaciones de la arcilla, como por ejemplo con sales de fosfonio, y luego analizar las propiedades del material obtenido.

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones
aeroespaciales de alta temperatura

Anexo I: Datos obtenidos en los ensayos realizados

Datos utilizados para el cálculo de densidad y contenido de fibras de los prepegs:

Modificados					
Muestra	Picnómetro (g)	Picnómetro con agua (g)	Picnómetro con agua y muestra (g)	Masa inicial muestra (g)	Masa final muestra (g)
05/05/2011	41,92	75,46	75,53	0,32	0,22
05/05/2011	41,92	75,46	75,51	0,32	0,20
05/05/2011	41,92	75,46	75,53	0,27	0,18
28/04/2011	41,92	75,46	75,54	0,31	0,19
28/04/2011	41,92	75,46	75,48	0,22	0,14
28/04/2011	41,92	75,46	75,51	0,22	0,16
03/05/2011	41,92	75,46	75,51	0,27	0,18
03/05/2011	41,92	75,46	75,53	0,27	0,16
03/05/2011	41,92	75,46	75,55	0,31	0,20

Sin modificar					
22/12/2010	41,92	75,50	75,56	0,29	0,20
22/12/2010	41,92	75,50	75,54	0,27	0,22
08/02/2011	41,92	75,57	75,55	0,31	0,28
08/02/2011	41,92	75,57	75,56	0,23	0,18
28/01/2011	41,92	75,57	75,50	0,20	0,16
28/01/2011	41,92	75,57	75,56	0,38	0,27

Datos utilizados para el cálculo de densidad y contenido de fibras del material compuesto:

Modificados					
Muestra	Picnómetro (g)	Picnómetro con agua (g)	Picnómetro con agua y muestra (g)	Masa inicial muestra (g)	Masa final muestra (g)
M1	41,92	75,46	76,20	1,77	1,29
M2	41,92	75,46	76,05	1,43	1,15
Sin modificar					
1,00	41,92	75,46	75,94	1,27	1,17
2,00	41,92	75,46	75,90	1,22	1,15

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones
aeroespaciales de alta temperatura

Dimensiones y peso de las placas ensayadas en el cono calorimétrico:

Placa	Espesor (mm)	Masa (g)
N°1	3,5	54,9
N°2	3,3	53,2
N°3	3,5	55,1
M N°1	4,5	67,8
M N°2	4	61,3
M N°3	4,2	65,6

Resultados obtenidos en el ensayo de cono calorimétrico:

Muestra	Masa _{inicial}	Masa _{residuo}	t _{ig} (s)	t _f (s)	t _{duración} (s)	HRR _{peak} (kW/m ²)	t _{HRRpeak} (s)
N-1	54.9	47.18	135	312	177	99.3	190
N-2	53.2	47.4	135	301	166	111.21	176
N-3	55.1	49.09	128	296	168	122.63	170
MEDIA	54.4	47.89	132.7	303	170	111	178.7
MN-1	67.8	58.27	114	514	400	94.63	236
MN-2	61.3	54.45	127	417	290	87.80	232
MN-3	65.6	57.85	146	485	339	76.50	248
MEDIA	67.8	56.86	129	472	343	86.31	238.7

Muestra	HRR 180° (KW/m ²)	MARHE (KW/m ²)	EHC (MJ/Kg)	THR	TSP	SPR (m2/s)
N-1	49.48	31.6	30.21	22.2	0.6	0.0005
N-2	52.83	33.1	27.74	14.5	1.0	0.0022
N-3	53.57	35.5	24.79	13.5	1.1	0.0023
MEDIA	51.96	33.4	27.58	16.73	0.9	0.0017
MN-1	55.08	35.6	18.00	16.4	2.8	0.0026
MN-2	61.48	37.2	28.17	17.7	2.3	0.0050
MN-3	52.04	29.6	18.80	13.6	2.2	0.0043
MEDIA	56.2	34.1	21.66	15.9	2.4	0.0040

Desarrollo de materiales compuestos a partir de prepegs para aplicaciones
aeroespaciales de alta temperatura

Anexo II: Hoja técnica tejido de fibras de carbono

**YIXING HUAHENG HIGH PERFORMANCE FIBER TEXTILE
CO.,LTD**

*Address: 84# Gaocheng Road Private development Zone Heqiao Town
Yixing. City JiangSu Province China*

TEL: 0510-87887888

FAX: 0510-87887888

E-mail:sale2@huahengcf.com

Website: www.huahengcf.com

Product Specification

Name of product	Carbon fiber fabric (Toray T700SC-12000)
Type	H12K-CP3,H12K-CT3
Weave	Plain/Twill
Fiber count(picks/inch)	7.6
Tensile strength	3400MPa
Tensile modulus	220Gpa
Elongation	1.5%
Weight/sqm	480g/sqm
Thickness	0.53mm
Width	100cm-150cm
Length/roll	100meters
Price	USD 24.0/sqm FOB Shanghai

Agradecimientos!!!!

A mi Familia

Vera Álvarez

Exequiel Rodríguez

Guadalupe Rivero

Liliana Mandredi

Diana Fasce

Oscar Casemayor

Matías Lanfranconi

Emmanuel Faguaga

Romina Ollier

Ulises Casado

Pablo Fayó

Pablo Leiva

Juan Assareau

Luciano Molinelli