



Universidad Nacional de Mar del Plata
Facultad de Ingeniería



Proyecto Final

Desarrollo de nuevas formulaciones de
materiales compuestos resistentes a la ablación

Alumna: Mariela Colombo

Director: Dr. Exequiel Rodríguez

Codirectora: Ing. Lucía Asaro

Fecha de Entrega: 17 de marzo de 2015



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/).

Índice

1.	Resumen-----	3
2.	Introducción	
	2.1. Materiales compuestos utilizados en la industria aeroespacial-----	4
	2.2. Partículas mesoporosas de sílice-----	12
3.	Objetivos-----	15
4.	Materiales y métodos-----	16
5.	Partículas mesoporosas de sílice	
	5.1. Síntesis-----	19
	5.2. Caracterización-----	28
6.	Síntesis, procesamiento y caracterización de matrices	
	6.1. Síntesis y procesamiento de resina fenólica-----	33
	6.2. Procesamiento de resina fenólica modificada-----	37
	6.3. Caracterización-----	40
7.	Material compuesto	
	7.1. Procesamiento del material compuesto reforzado con fibras de carbono-----	65
	7.2. Caracterización-----	68
8.	Conclusiones-----	79
9.	Dificultades y trabajos futuros-----	80
10.	Referencias-----	83
11.	Agradecimientos-----	86
12.	Anexo I: Datos placas ensayadas con antorcha oxiacetilénica-----	87

1. Resumen

El Plan Espacial Nacional tiene como uno de los 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 cohete 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, este proyecto se propone encontrar una alternativa a los materiales compuestos tradicionalmente utilizados como sistemas de protección térmica (basados en resinas fenólicas, fibras de carbono y negro de humo).

Para lograr el objetivo, se propuso reemplazar al negro de humo por partículas mesoporosas de sílice debido a su alta resistencia térmica y a su porosidad interior. De esta manera, se optimizó el proceso síntesis por sol-gel de este tipo de partículas, asegurando, mediante técnicas de caracterización específicas, la composición y la morfología adecuadas. También se trabajó sobre el proceso de síntesis de resinas y procesamiento de materiales compuestos, para luego evaluar el comportamiento del material en condiciones de servicio simuladas (exposición a llama oxiacetilénica). En la caracterización de los materiales sin fibras 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. Sin embargo, en los resultados obtenidos para los materiales compuestos no se apreciaron diferencias significativas. Esto podría deberse al alto contenido de fibras y el aparentemente bajo peso porcentual de las cargas incorporadas.

Si bien deben llevarse adelante nuevas etapas de trabajo antes de poder emplear el material en condiciones reales de operación, se cumplieron exitosamente las etapas iniciales del proceso de desarrollo de un nuevo material.

2. Introducción

2.1. Materiales compuestos utilizados 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 [1]. De hecho, 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. 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 combustible adicional [2]. 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 [2,3].

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. [2]. Los compuestos basados en fibras de carbono además, poseen propiedades a la fatiga en algunos casos superiores a las de los metales.

Fibras de Carbono

Estructuralmente, las fibras de carbono están compuestas de una mezcla de carbono amorfo y grafito, siendo éste último el responsable del alto módulo a la tracción. En la forma gráfica los átomos de carbono se arreglan formando una estructura cristalográfica de planos paralelos o láminas. Estos átomos de carbono en cada plano se encuentran en los vértices de hexágonos regulares interconectados, como se muestra en la **Figura 1**. Los átomos de carbono están unidos entre sí con fuertes enlaces covalentes mientras que la unión entre planos es debido a interacciones de Van der Waals, que son mucho más débiles. Esto resulta en una alta anisotropía en las propiedades físicas y mecánicas de este tipo de fibras. [3]

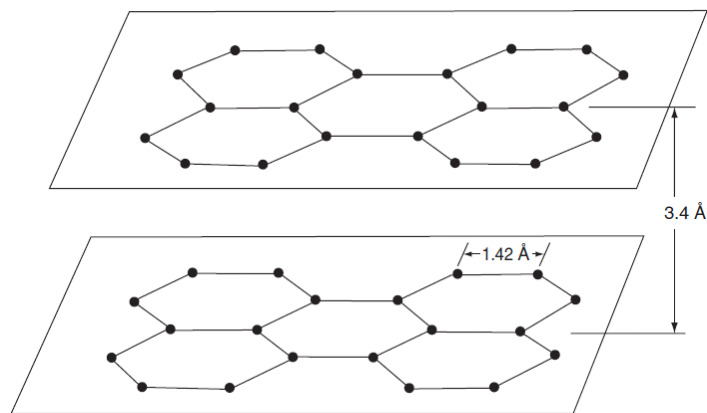


Figura 1 - Arreglo de carbonos en un cristal de grafito.

Las fibras de carbono están comercialmente disponibles en una gran variedad de módulos que van desde 207 GPa hasta 1035 GPa. Las fibras de menor módulo suelen tener menor densidad, menor costo, mayores resistencias a la tracción y a la compresión y mayor deformación a la rotura en tracción, que las de mayor módulo.

Entre las ventajas de las fibras de carbono se encuentra su excepcionalmente alta relación resistencia/peso, bajo coeficiente de expansión térmica lineal (mayor

estabilidad dimensional), alta resistencia a la fatiga y alta conductividad térmica, aunque esta última en algunos casos puede resultar una desventaja. Otras desventajas son su baja deformación a la rotura y su baja resistencia al impacto.

El crecimiento inicial de la industria de las fibras de carbono fue impulsado casi exclusivamente por la industria aeroespacial y su deseo de mejorar la performance de sus estructuras a través de la utilización de materiales compuestos reforzados con dichas fibras. Hoy en día, las fibras de carbono se usan tanto en estructuras primarias como secundarias. Su alto costo hace, sin embargo, que se encuentren excluidas de las aplicaciones comerciales masivas, pero para el caso de la industria aeroespacial, el peso de la estructura resulta mucho más crítico que su costo.

Las fibras de carbono se obtienen a partir de precursores orgánicos a través de un proceso de carbonización. El *bulk* de las fibras de carbono en la industria aeroespacial y otras aplicaciones estructurales, en general se forma a partir de fibras de poliacrilonitrilo (PAN). Las fibras de carbono finales poseen diámetros entre 5-10 μm [2].

Materiales Ablativos

En ambientes con temperaturas extremadamente altas, como los presentes en vuelos atmosféricos hipersónicos o en la propulsión de los cohetes, el uso de materiales ingenieriles convencionales 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 las temperaturas de la capa límite del orden de 5000 °C son usuales en el ingreso hipersónico de vehículos a la atmósfera planetaria. Sin embargo, los 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:

- *Reutilizable*. 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. Usualmente, sus aplicaciones se limitan a ambientes de entrada relativamente leves y para aplicaciones a largo plazo. Estos sistemas son diseñados para eyectar el máximo calor y para conducir el mínimo calor posible. 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 y confiable ampliamente utilizado.

En el proceso de ablación los intensos flujos de calor son disipados por el material a través de una serie de procesos endotérmicos que finalmente llevan a la pérdida y el consumo del material en sí. El material ablativo mantiene la temperatura superficial dentro de un cierto rango, y como consecuencia un aumento en el flujo de calor no causa un aumento consistente de temperatura, pero causa un aumento de la velocidad de retroceso de la superficie [4].

La selección del material ablativo adecuado está directamente relacionado con las propiedades del ambiente en el cual el SPT trabajará: Un único material no puede satisfacer todas las condiciones operacionales de una manera altamente eficiente. Por lo tanto, durante los últimos 50 años se han desarrollado varios tipos de materiales ablativos, principalmente poliméricos [5]. En general, los parámetros principales a considerar a la hora de seleccionar un SPT ablativo son su temperatura de ablación, es decir, la temperatura para la cual el material comienza a degradarse, y su densidad [6].

La mayoría de los materiales ablativos utilizados como SPT son materiales compuestos reforzados con resinas orgánicas como matrices. Cuando se calientan, la resina piroliza generando productos gaseosos (principalmente hidrocarburos) que permean a través del sólido, difundiendo hacia la superficie externa y proceden hacia la capa límite, donde los procesos de transferencia de calor ocurren. 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 2**.

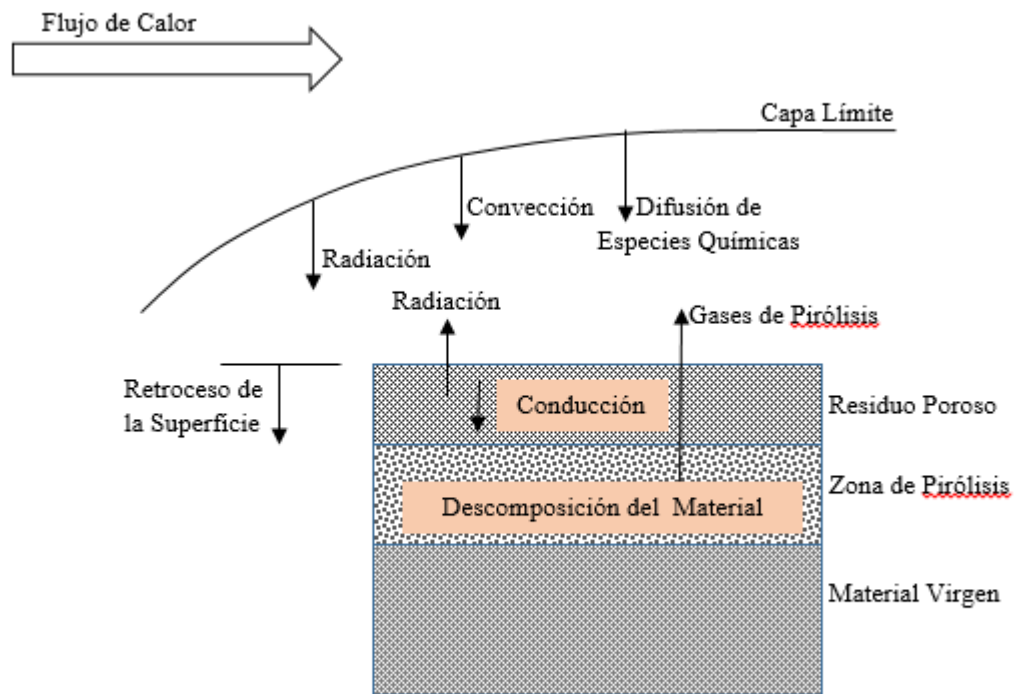


Figura 2 – Mecanismos de balance de energía en SPT ablativos.

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 [6].

En general, las resinas fenólicas son consideradas como las más adecuadas para esta aplicación debido a su elevada habilidad de formación de *char* y sus altos valores de calor de pirólisis, es decir, de calor absorbido para su descomposición en *char* o gases. Además de su excepcional estabilidad térmica, poseen otras características como lo son su elevada estabilidad dimensional y su aislación térmica. Estas propiedades pueden relacionarse directamente con su elevada densidad de entrecruzamiento y su estructura química, compuesta por unidades estructurales altamente estables, como lo son los anillos aromáticos con unos o más grupos hidroxilos unidos a un anillo [1,5,6]. Esto explica por qué, los compuestos a base de resina fenólica son ampliamente utilizados como sistemas de protección térmica para aplicaciones aeroespaciales [7].

Resina Fenólica

Cuando el fenol se condensa con formaldehído en condiciones alcalinas o ácidas, ocurre la polimerización. El producto depende fuertemente de la naturaleza del catalizador, de su cantidad, de la relación molar de los reaccionantes, el pH y la temperatura. Si el sistema se controla cuidadosamente, se puede frenar la polimerización obteniéndose un prepolímero, el cual, cuando se obtiene bajo condiciones básicas, se lo conoce como resol (con relación molar Formaldehído/Fenol > 1). Si se lo continúa polimerizando, bajo la influencia del calor o de catalizadores se obtiene un material densamente entrecruzado con una estructura química compleja, como se muestra en la **Figura 3:**

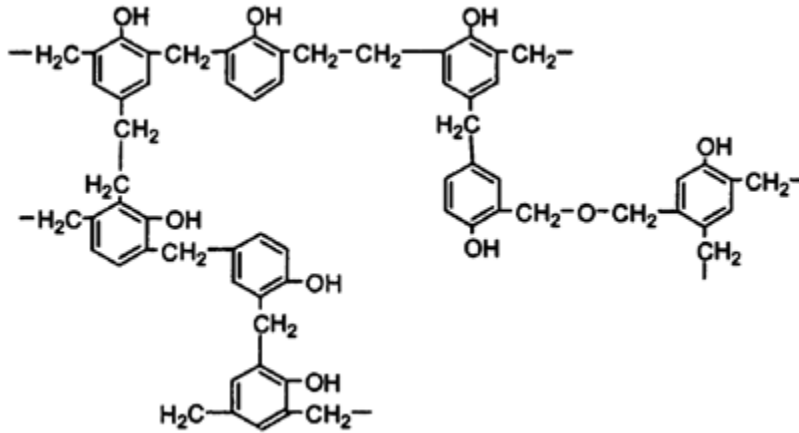


Figura 3 – Estructura de la resina fenólica entrecruzada (Resol).

Agua y otros productos volátiles se forman en esta reacción, lo que requiere que la polimerización se lleve a cabo bajo condiciones de alta presión para evitar la formación de un material altamente poroso.

Si la pre-polimerización se lleva a cabo bajo condiciones ácidas, se sigue un camino de polimerización distinto, y se produce una resina novolaca (con relación molar Formaldehído/Fenol entre 0,75-0,85). La novolaca no se auto-polimerizará, pero puede entrecruzarse bajo la influencia de una amina compleja, para dar una estructura como se muestra en la **Figura 4**. Nuevamente, la polimerización de este pre-polímero debe llevarse a cabo bajo presión debido a la formación de productos volátiles.

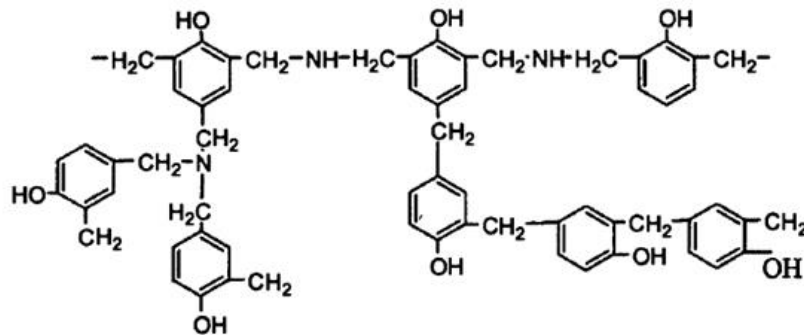


Figura 4 – Estructura de la resina fenólica entrecruzada (Novolaca).

La principal ventaja de la resina fenólica es su excelente resistencia a altas temperaturas, especialmente bajo condiciones oxidantes. Los compuestos a base de ésta resina presentan un mejor desempeño al exponerlos al fuego, en comparación con compuestos basados en resinas epoxi o vinil-éster. Su resistencia al fuego está relacionada con sus propiedades ablativas, en otras palabras, con la velocidad a la cual se queman cuando se las exponen directamente a una llama o algún otro modo de alto flujo de calor, las cuales son superiores a las del resto de las resinas termorrígidas. Bajo estas condiciones la resina fenólica absorbe el calor a expensas de su degradación, además de generar rápidamente un residuo carbonoso (*char*), poroso, superficial, el cual aísla y protege el material subyacente, mientras que el carbono se va quemando lentamente. A su vez, produce una baja evolución de humo con poca o sin emisión de gases tóxicos, sumado a su capacidad de retener significativamente su resistencia. La mayoría de las aplicaciones de las resinas fenólicas en materiales compuestos son paneles no estructurales donde los requerimientos térmicos son más críticos que las propiedades mecánicas [9].

La principal desventaja de la resina fenólica es su pobre procesabilidad debido a la evolución de agua y formaldehído durante el curado, lo cual dificulta la obtención de componentes estructurales de materiales compuestos de matriz fenólica. Los compuestos fabricados con esta resina suelen exhibir elevados contenidos de poros, lo que produce bajas eficiencias de transferencia hacia las fibras y bajas propiedades mecánicas [7,2]. La mayoría de las investigaciones referidas a estas resinas se centran en la mejora de la estabilidad térmica, sin ningún interés en su procesamiento, por lo que no se ha avanzado en el desarrollo de resina fenólica con una procesabilidad mejorada [7].

Aun utilizando una resina con alta retención del *char* como la resina fenólica en un SPT ablativo, la matriz quemada es relativamente débil y el polímero con el residuo carbonoso puede ser removido mecánicamente por la acción de la fricción causada por los gases atmosféricos o por los productos de combustión del cohete. Para asistir a la retención del residuo carbonoso se incorporan refuerzos a la matriz, entre los que se encuentran, generalmente, fibras de carbono, de dióxido de silicio,

óxidos refractarios, asbestos minerales o vidrio. En el caso particular de las fibras de carbono, estas proveen una estabilidad dimensional excepcional, y a diferencia de las fibras de nylon y sílice, prácticamente no se ven afectadas por las altas temperaturas [4,5,10].

Actualmente, los materiales ablativos no tradicionales basados en la nanotecnología están cambiando rápidamente la tecnología aplicada para los SPT. A diferencia de los materiales compuestos convencionales que contienen refuerzos micrométricos, los nanocompuestos (*Nanocomposite Rocket Ablative Materials - NRAMs*) incorporan refuerzos como silicatos laminares o nano-sílice, llevando a un aumento en la resistencia a la ablación. Entre los aditivos nanométricos, los refuerzos de carbono juegan un papel importante en los materiales ablativos y de hecho, mucho antes de la aparición del término nanocompuesto, el negro de humo era ampliamente utilizado en su producción. Por ejemplo, la formulación MX-4926 es un material estándar de la NASA, compuesta por 50% en peso de fibras de carbono, 15% en peso de negro de humo y 35% en peso de resina fenólica, y se utiliza principalmente en toberas de cohetes [10,11].

2.2. Partículas mesoporosas de sílice

Últimamente han atraído la atención de los investigadores los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos, especialmente los compuestos de matriz polimérica con unidades inorgánicas nanométricas, debido a la posibilidad que ofrecen de combinar las superiores propiedades mecánicas y térmicas de las fases inorgánicas con la flexibilidad y procesabilidad de los polímeros orgánicos [12]. 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 [13]. Los refuerzos inorgánicos de escala nanométrica normalmente utilizados incluyen los nanotubos de carbono, silicato

laminar y nanoarcillas. Un nuevo tipo de material son las partículas mesoporosas de sílice, que 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, aunque las principales aplicaciones que se han investigado son como adsorbedores, separadores, sensores y liberadores de droga, entre otros [14, 15, 16]. La estructura, composición, y tamaño de poro de estos materiales pueden ser adaptados durante la síntesis a través de variaciones en la estequiometría del reactivo, la naturaleza de la molécula del surfactante, los químicos auxiliares, las condiciones de reacción o a través de técnicas de funcionalización post-síntesis [17].

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 [18]. 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 TEM y patrones de DRX [17].

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 [17], 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, su no toxicidad y a que no generan gases tóxicos durante su combustión [19].

Como se mencionó previamente, la excelente estabilidad térmica, la generación de un *char* con buenas propiedades, buena resistencia a los solventes, etc., hace que las resinas fenólicas sean irremplazables en varias aplicaciones. Sin embargo, sus propiedades pueden verse mejoradas con la incorporación de refuerzos. Existe una gran cantidad de literatura acerca de la preparación y las 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 [14].

3. Objetivos

El objetivo general de este proyecto es el de desarrollar nuevas formulaciones de materiales compuestos resistentes a la ablación térmica para aplicaciones en la industria aeroespacial. Se propuso sintetizar y optimizar las propiedades de partículas mesoporosas de sílice mediante la técnica de sol-gel e incorporarlas a materiales compuestos de matriz fenólica reforzados con fibras de carbono, a fin de incrementar su resistencia a la ablación.

Los objetivos específicos de este proyecto son:

- Sintetizar y caracterizar partículas mesoporosas de sílice.
- Obtener y caracterizar materiales compuestos de resina fenólica modificada con partículas de sílice. Evaluar su resistencia térmica y a la ablación.
- Obtener materiales compuestos a base de resina fenólica reforzada con partículas de sílice y fibras de carbono. Evaluar su resistencia térmica y a la ablación.

4. Materiales y métodos

4.1. Materiales

Materiales utilizados en la síntesis de partículas mesoporosas de sílice:

- Tetraetil Ortosilicato (TEOS), 98%, Pro-análisis, Sigma Aldrich.
- Cetiltrimetilamonio Bromuro (CTAB), $\geq 98\%$, Pro-análisis, Sigma Aldrich.
- Alcohol etílico absoluto 99,5%, Pro-análisis, Cicarelli.
- Amonio Hidróxido, 25-30%, Pro-análisis, Cicarelli.
- Ácido Clorhídrico, 36,5-38%, Por-análisis, Cicarelli.

Materiales empleados en la síntesis de resina fenólica:

- Fenol en cristales, 99,8%, Pro-análisis, Anedra.
- Formaldehido 37%, Pro-análisis, Anedra.
- Hidróxido de sodio, Pro-análisis, Anedra.
- Ácido bórico, PA, Químicos Essiod.

Refuerzos:

- Tejido de fibras de carbono bidireccional 282 Carbono 3k, Hexcel.
- Negro de humo, Monarch 570, Cabot.

4.2. Caracterización de partículas mesoporosas de sílice

- **Termogravimetría (TGA).** Los ensayos se realizaron en un equipo TA Instruments Q500. Los mismos fueron desde temperatura ambiente hasta 700 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min en atmósfera de nitrógeno. Se utilizaron muestras de 10 mg aproximadamente.
- **Difracción de Rayos X (DRX).** Se obtuvieron espectros de difracción de rayos X a temperatura ambiente en un difractómetro Panalytical X'PERT PRO, con accesorios para mediciones de incidencia rasante en películas

delgadas. Las muestras se pasaron en ángulo rasante (GIXRD) a 10°/min. Se utilizó radiación de CuK α ($\lambda=1,54$ Å).

- **Microscopía electrónica de barrido (SEM).** Se obtuvieron imágenes con un equipo JEOL JSM-6460LV. La preparación de las muestras se llevó a cabo a través de la dispersión de las partículas en agua bidestilada con un baño ultrasónico. La solución se depositó en un vidrio, y se dejó a temperatura ambiente por 24 horas para permitir la evaporación del solvente. Una vez secas, las muestras fueron metalizadas con una lámina de oro de 300 Å.
- **Microscopía electrónica de transmisión (TEM).** Se obtuvieron imágenes en un equipo de FE-TEM JEM-2100F, JEOL. Las mismas fueron adquiridas a través del Grupo de Materiales Funcionales (FNM) del KTH *Royal Institute of Technology* (Suecia).
- **Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).** Se obtuvieron espectros en un equipo Nicolet 6700 adquiridos en ATR (*Attenuated Total Reflectance*). Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente, con 32 barridos y 4 cm⁻¹ de resolución.

4.3. Caracterización de los materiales de resina fenólica modificada

- **FTIR.** Las condiciones del ensayo fueron las mismas que explicadas anteriormente.
- **TGA.** Se utilizó un equipo TA Instruments Q500. Los ensayos se realizaron desde temperatura ambiente hasta 900 °C a 10 °C/min, en atmósfera de nitrógeno. En todos los casos se utilizaron muestras de 10 mg aproximadamente.
- **Ensayos mecánico dinámicos (DMA).** Se realizaron ensayos en un equipo TA Instruments Q800, con un accesorio de flexión en tres puntos, de 20 mm de espesor, a 1Hz desde 100 hasta 350 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

- **Ensayo de antorcha oxiacetilénica.** Los materiales fueron ensayados según la Norma ASTM E285-80 en un equipo diseñado y calibrado previamente por el grupo. 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. Los materiales fueron instrumentados con una termocupla en el centro de la cara posterior.
- **Inspección del residuo carbonoso.** Se obtuvieron imágenes de la superficie de las probetas quemadas con una lupa estereoscópica Olympus SZH10, y con el Microscopio Electrónico de Barrido mencionado anteriormente.

4.3 Caracterización de los materiales compuestos

- **Ensayo de antorcha oxiacetilénica.** El ensayo se llevó a cabo en las mismas condiciones que las enumeradas anteriormente.
- **Análisis por microscopía óptica.** Las probetas de material compuesto fueron incluidas en resina poliéster y pulidas a espejo utilizando una pulidora con lijas al agua de distinta granulometría y por último con alúmina. Una vez obtenidas las muestras se observaron en un microscopio metalográfico Leica, con un aumento de 5x.
- **Inspección del residuo carbonoso.** Al igual que para las placas de resina fenólica modificada, se obtuvieron imágenes de la superficie de las probetas quemadas con la lupa estereoscópica, y con el Microscopio Electrónico de Barrido mencionados anteriormente.
- **FTIR.** Se realizaron ensayos en el modo ATR de las placas de material compuesto, luego de ser sometidas al ensayo de antorcha oxiacetilénica, con las mismas condiciones que las mencionadas previamente.

5. Partículas mesoporosas de sílice

5.1. Síntesis

La síntesis de las partículas se llevó a cabo siguiendo como referencia el trabajo de Laurent Bippus y col. [16], 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 5-a**). Luego, se incorporaron 34 mL de etanol y 6,4 mL de amoníaco (**Figura 5-b**) y se mantuvo la mezcla por 10 minutos bajo agitación, a 30 °C. Pasados estos 10 minutos (**Figura 5-c**) se incorporaron 2,55 mL de tetraetil ortosilicato (TEOS) (**Figura 5-d**) y 35 segundos después se vertió la mezcla reactiva en 100 mL de agua bidestilada (**Figura 5-e**). Luego de 180 segundos, manteniendo la agitación, se neutralizó la solución (con pH inicial = 11) agregando una solución 0,1 M de ácido clorhídrico hasta alcanzar pH final = 9,5. De esta manera se obtuvo una suspensión coloidal estable (**Figura 5-f**).

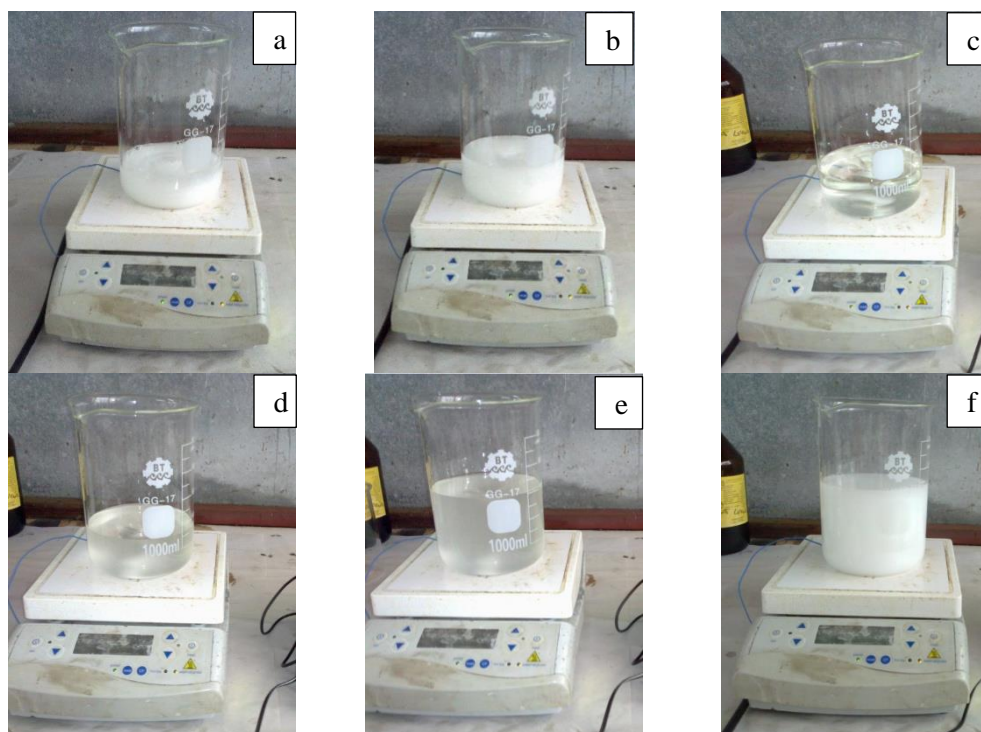


Figura 5 – Síntesis de partículas mesoporosas de sílice.

La suspensión se mantuvo en heladera de 2 a 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 6**):

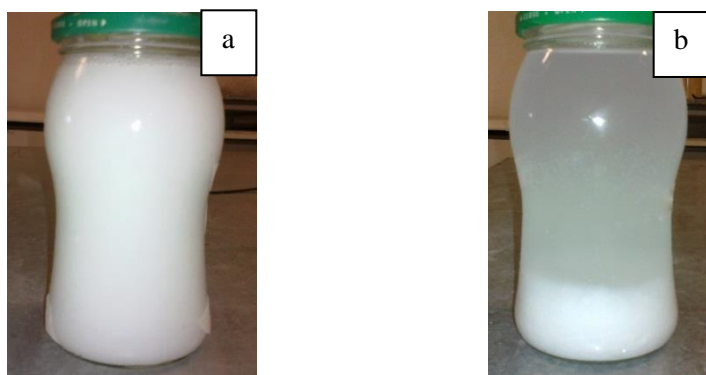


Figura 6 – a) Suspensión estable de partículas, b) Suspensión luego de 2-3 días en heladera.

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, las partículas 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 (sección 5.2.).



Figura 7 – Partículas luego del tratamiento térmico.

Finalmente, las partículas fueron molidas en un mortero durante 10 minutos para eliminar los grandes aglomerados, obteniendo un polvo fino que se almacenó a temperatura a ambiente hasta el momento de su utilización.

Químicamente, en el mecanismo de formación de las partículas de sílice MCM-41 se parte de los iones anfífilicos 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 (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 8**.

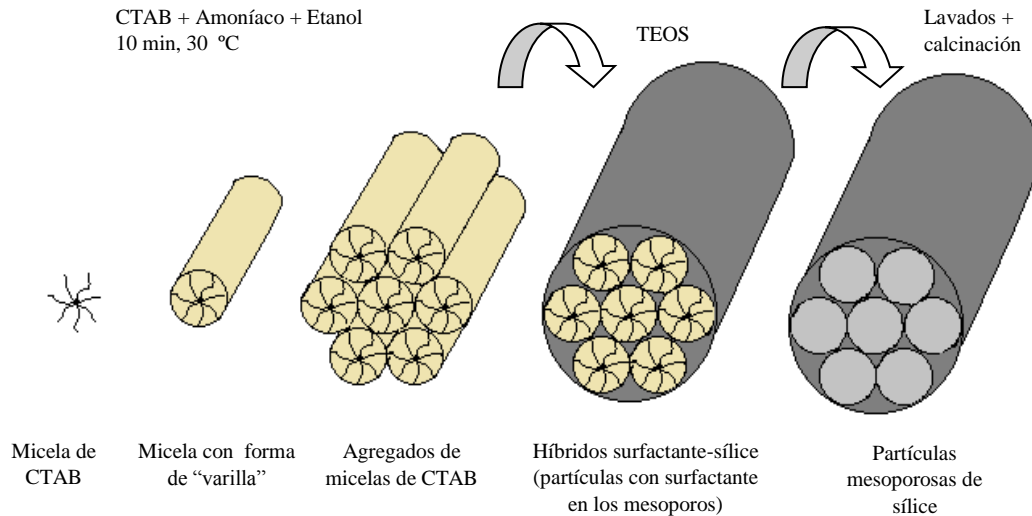


Figura 8 – Etapas involucradas en la síntesis de las partículas.

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* [18]. 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 [14]. 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 pequeño tamaño en una suspensión coloidal estable [16]. 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 centrífuga y sometidas a un tratamiento térmico.

Partiendo de los procedimientos planteados en la bibliografía, se buscaron alternativas en cuanto a la obtención de las partículas de la solución coloidal, y el posterior lavado de las mismas, para obtener las condiciones óptimas de síntesis. Dichas condiciones fueron seleccionadas considerando la rapidez y la facilidad de obtención de las partículas mesoporosas de sílice, sin alterar sus características químicas y morfológicas.

Teniendo esto en cuenta, en un principio lo que se analizó fue cómo variaban las partículas obtenidas al modificar los tiempos de nucleación (t_1) y/o el tiempo de crecimiento (t_2) de las mismas. De acuerdo a la referencia [16] $t_1=35$ s y $t_2=180$ s; este fue el primer sistema analizado (A). En el segundo sistema (B) se trabajó con $t_1=70$ s y $t_2=180$ s. Por último, en el tercer sistema (C) los tiempos seleccionados fueron $t_1=35$ s y $t_2=360$ s. A continuación se muestran las imágenes de SEM (**Figura 9**) y los espectros de FTIR (**Figura 10**) obtenidos para los 3 sistemas:

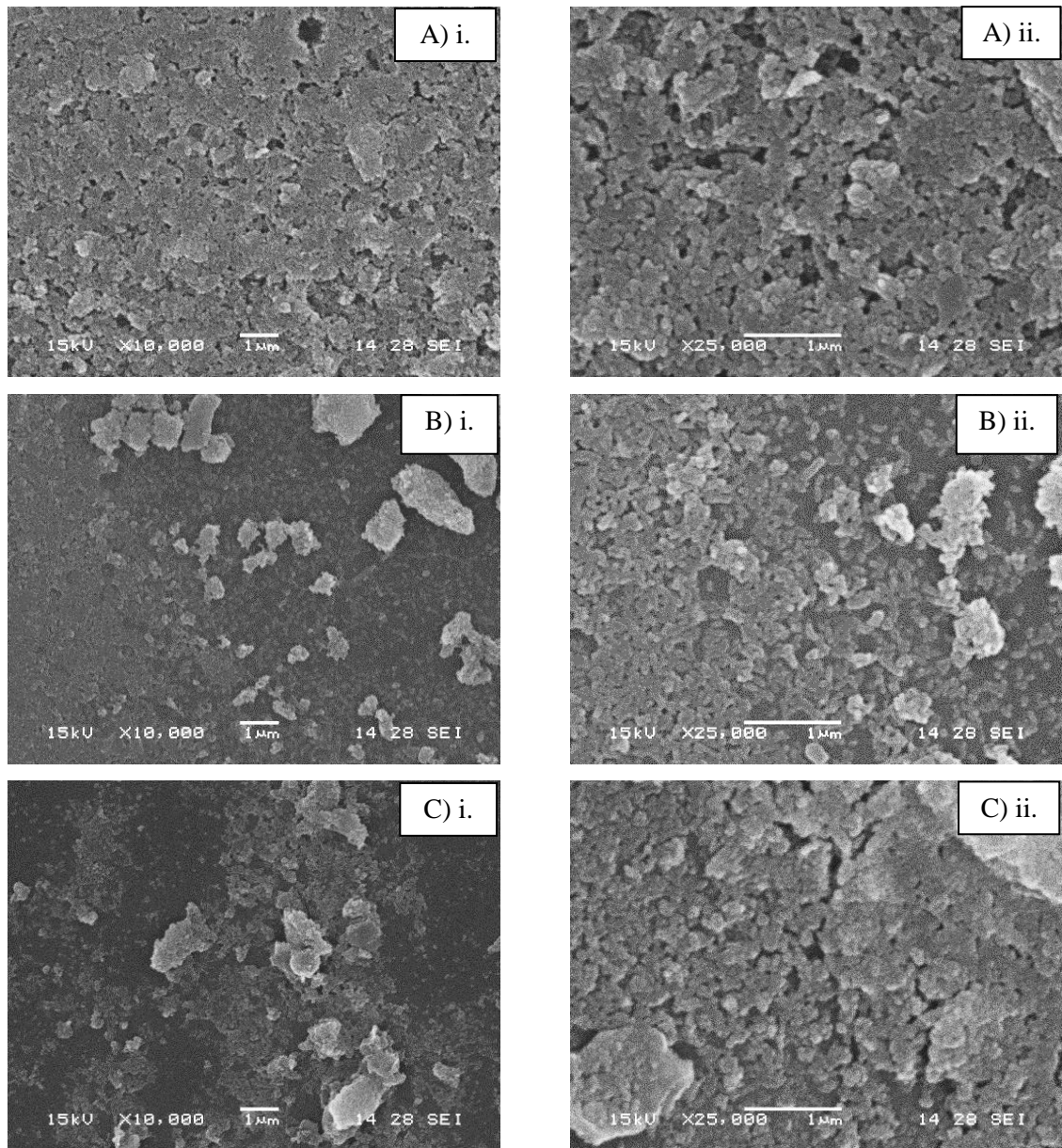


Figura 9 – Imágenes de SEM. Partículas mesoporosas de sílice para Sistemas A, B y C, i) 10000x, ii) 25000x.

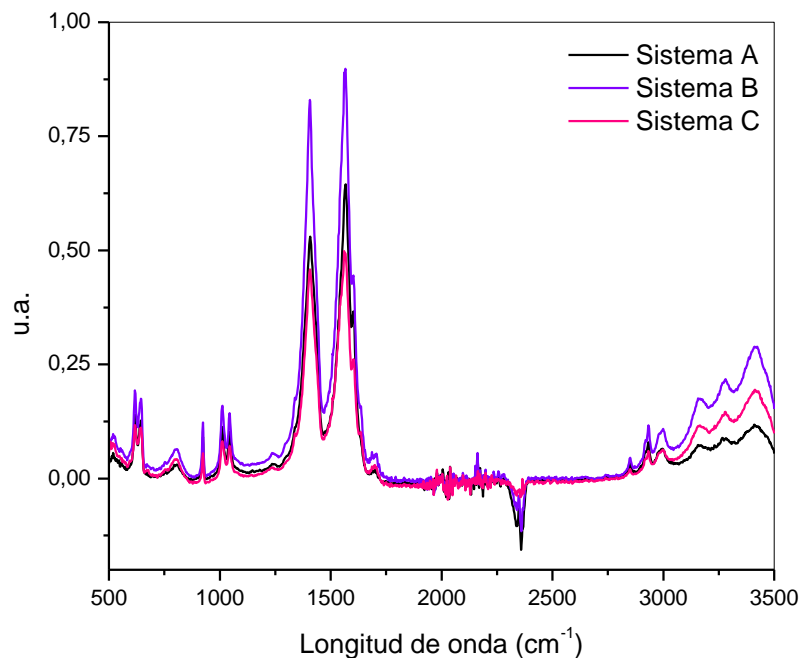


Figura 10 – FTIR de partículas de sistemas A, B y C.

Si bien era esperado que no haya ninguna diferencia en la química del material (**Figura 10**), tampoco se apreció una diferencia en cuanto al aspecto de las partículas ni de sus agregados (**Figura 9**), por lo que se optó por utilizar los tiempos del Sistema A, que eran los menores.

A su vez, se analizó la utilización de un floculante para la obtención de las partículas precipitadas a partir de la solución coloidal estable. Si bien en la referencia [16] se utiliza Poliacrilato de Sodio (NaPA), en este caso se trabajó con Acetato de Sodio por ser un reactivo disponible en el laboratorio. Este se incorporó en una proporción de 1 g de floculante cada 15 mL de solución. Luego de agregar el floculante, se colocó la solución en un agitador por unos minutos y una vez producida la floculación, las partículas fueron secadas a 70 °C por 4 días (es importante recordar que después del secado aún deben ser sometidas a un lavado y un tratamiento térmico). Sin embargo, se observó que dejando la solución en heladera por 2 o 3 días (sin incorporación de floculante) se lograba la sedimentación

de las partículas, y que las mismas podían obtenerse directamente retirando el sobrenadante. Este último procedimiento, al ser más sencillo y no requerir un reactivo adicional, fue el elegido.

En cuanto al lavado de las partículas, se evaluaron dos opciones. En una de ellas el lavado se llevó a cabo con 3 ciclos de 20 minutos a 5000 r.p.m. en una centrífuga. Entre los ciclos se redispersaron las partículas con agua bidestilada. La evaporación del sobrenadante final se llevó a cabo en una estufa a 70 °C. En la otra opción el lavado se realizó con 3 etapas de secado en estufa a 100 °C y redispersión de las partículas en agua bidestilada. En ambos casos las partículas fueron sometidas a un tratamiento térmico en mufla hasta 600 °C por 4 horas, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Las partículas lavadas por estos dos mecanismos fueron caracterizadas con SEM (**Figura 11**) y FTIR (**Figura 12**).

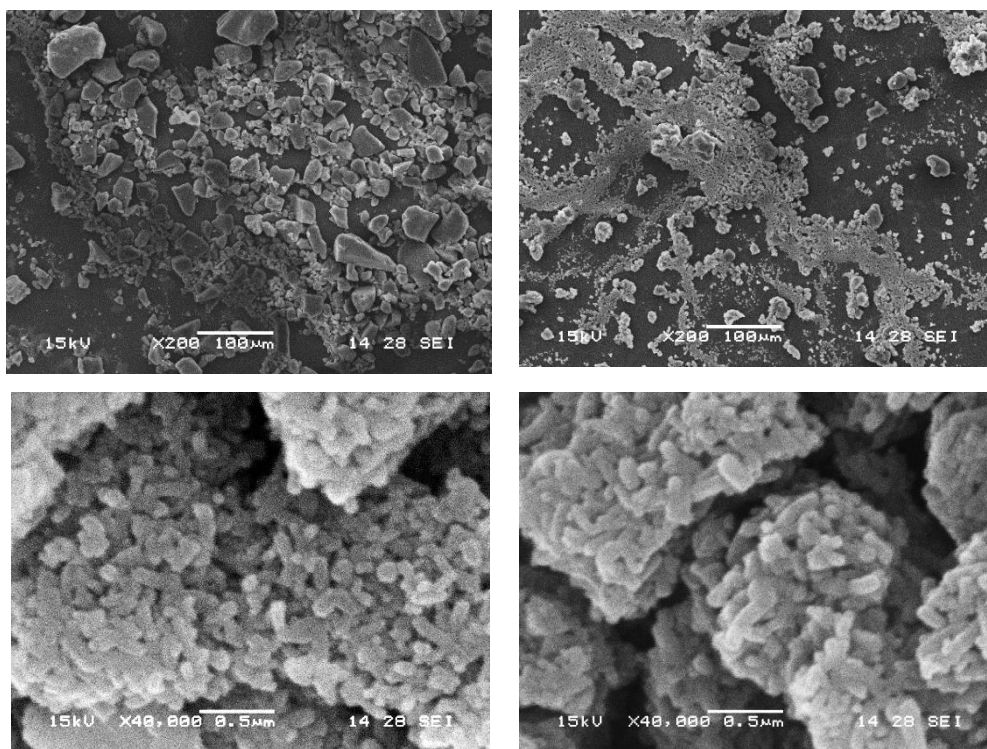


Figura 11 - Imágenes de SEM, 200x y 40000x para partículas lavadas con centrífuga (a la izquierda) y con estufa (a la derecha), después del tratamiento térmico.

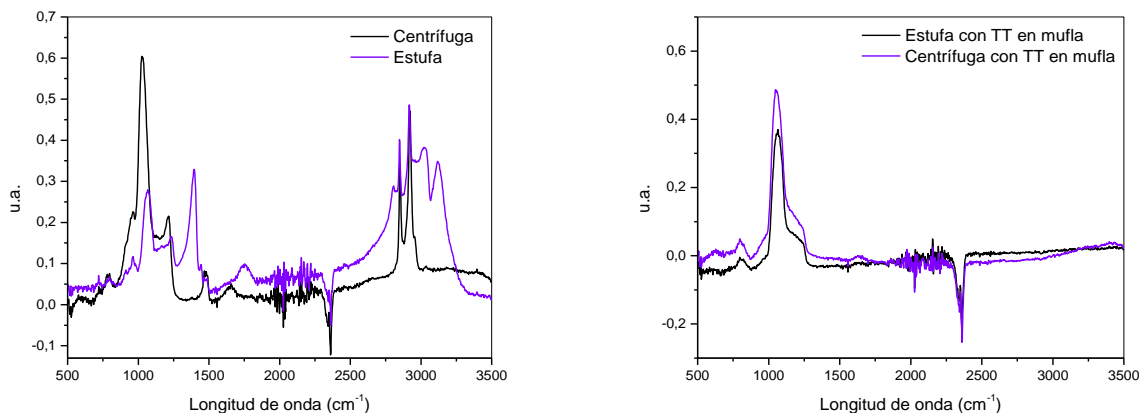


Figura 12 – FTIR partículas lavadas (izquierda) y partículas sometidas a tratamiento en mufla (derecha).

Nuevamente, en las imágenes de SEM (**Figura 11**) no se puede apreciar una diferencia significativa en cuanto al aspecto de las partículas ni de los agregados. Sin embargo, sí se observa una diferencia en la banda de longitudes de onda entre 2500-3500 cm^{-1} para las partículas lavadas sin tratamiento en mufla (**Figura 12**). Esta banda se corresponde principalmente con las especies orgánicas que son eliminadas en la calcinación, por lo tanto no hay una diferencia en las partículas finales obtenidas con los distintos lavados, que es lo que se debía confirmar para poder seleccionar el más eficiente. La selección del lavado de las partículas en estufa se basó en dos motivos: que se pueden lavar grandes cantidades de partículas en simultáneo y que los tiempos involucrados son significativamente menores que con el lavado en centrífuga.

Como ya se mencionó previamente, a la hora de evaluar las condiciones óptimas para la síntesis se priorizó la reducción del tiempo de obtención de las partículas. Esto fue fundamental, ya que para la fabricación de las placas de resina fenólica modificada y de material compuesto con partículas se requirieron grandes cantidades. Por ejemplo, por cada placa de resina fenólica con 20 % en peso de partículas, de 10 cm x 10 cm x 0,4 cm fueron necesarios 20 g de partículas, mientras que por síntesis se obtenían aproximadamente 0,70 g. Además, optimizar

el proceso de obtención de las partículas mesoporosas de sílice es fundamental si la intención es, eventualmente, pasar a una escala industrial en su producción.

5.2. Caracterización

Una vez optimizado el proceso de síntesis, las partículas mesoporosas de sílice fueron caracterizadas mediante TGA, DRX, FTIR, DTA, SEM y TEM. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

Análisis Termogravimétrico (TGA)

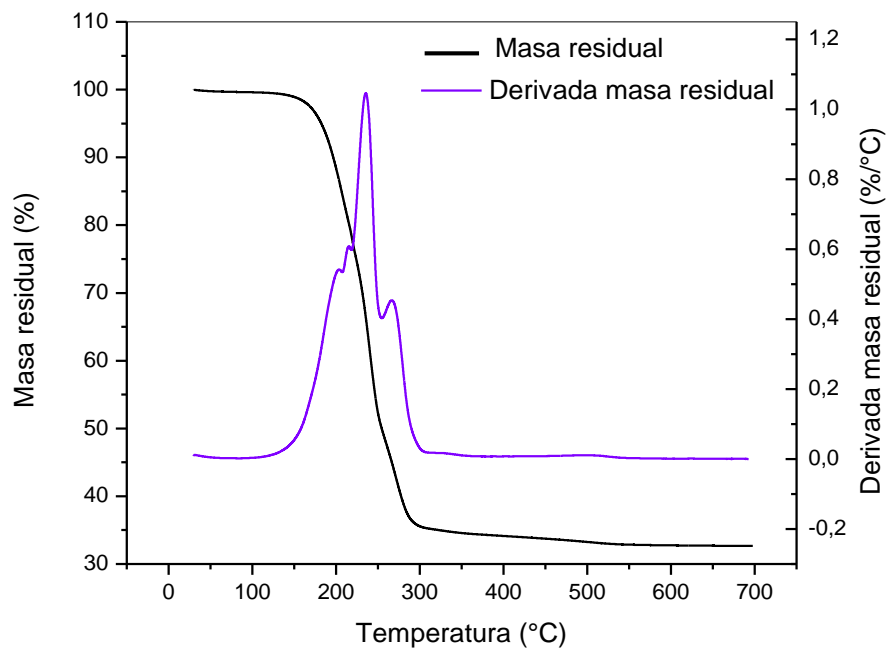


Figura 13 – TGA partículas mesoporosas de sílice lavadas.

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. Esta última debe permitir la completa eliminación del surfactante de los mesoporos.

En la **Figura 13** se muestran las curvas obtenidas de masa residual 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.

Difracción de rayos X (DRX)

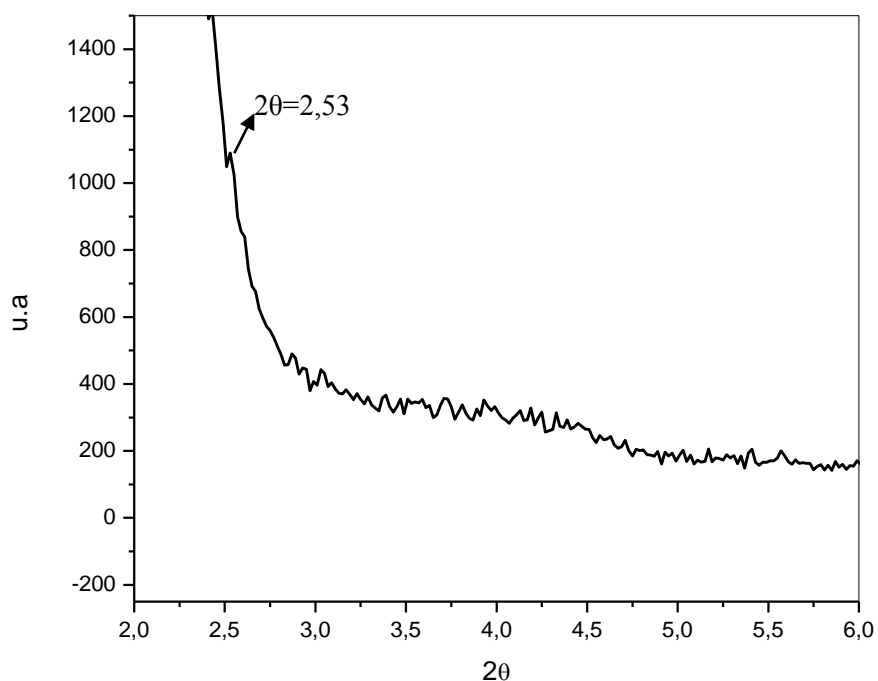


Figura 14 – Patrón de DRX de partículas mesoporosas de sílice calcinadas.

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 [19]. En este caso se

observa un pico para $2\theta=2,53$ (**Figura 14**). 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 [14,16].

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

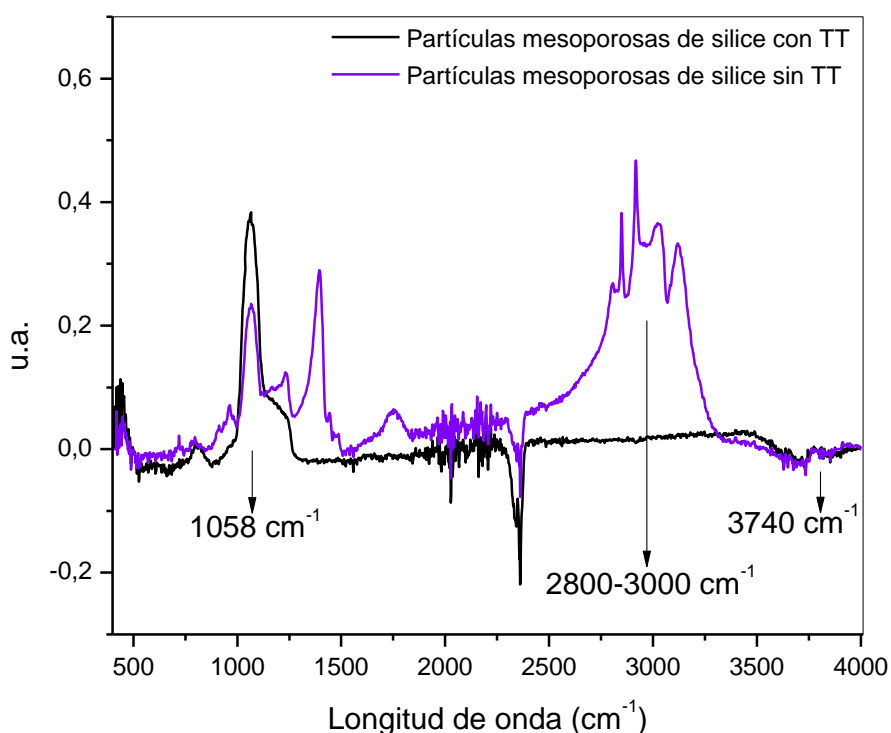


Figura 15 – Espectro de FTIR de las partículas con y sin tratamiento térmico.

En los espectros de FTIR de las partículas lavadas (previo a la calcinación) y ya calcinadas se encuentra un pico a 1058 cm^{-1} que se corresponde con las vibraciones del enlace Si-O-Si, y un pico a 3740 cm^{-1} que se corresponde con los grupos Si-OH. 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, ya que aún dentro de los mesoporos se encuentran las micelas del surfactante orgánico (CTAB).

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

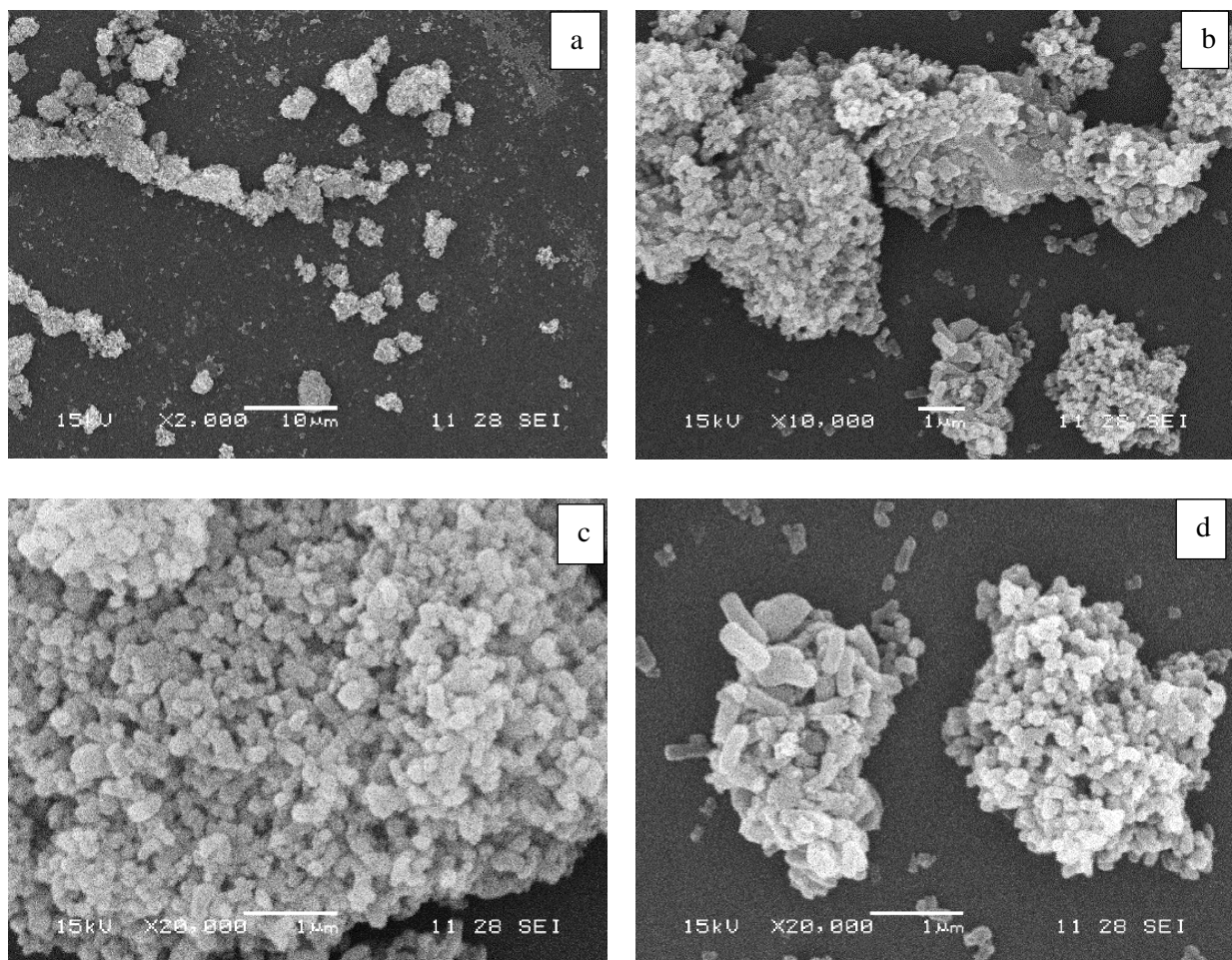


Figura 16 – Imágenes de SEM de las partículas mesoporosas de sílice.

Las imágenes de SEM (**Figura 16**) de las partículas ya tratadas 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 (**Figura 16, c y d**).

Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)

La estructura de mesoporos se pudo visualizar a través de TEM (**Figura 17**). Las imágenes obtenidas demuestran la presencia de una estructura de poros regular

en las partículas. Estos canales uniformes se corresponden con lo reportado [14,15,16,17].

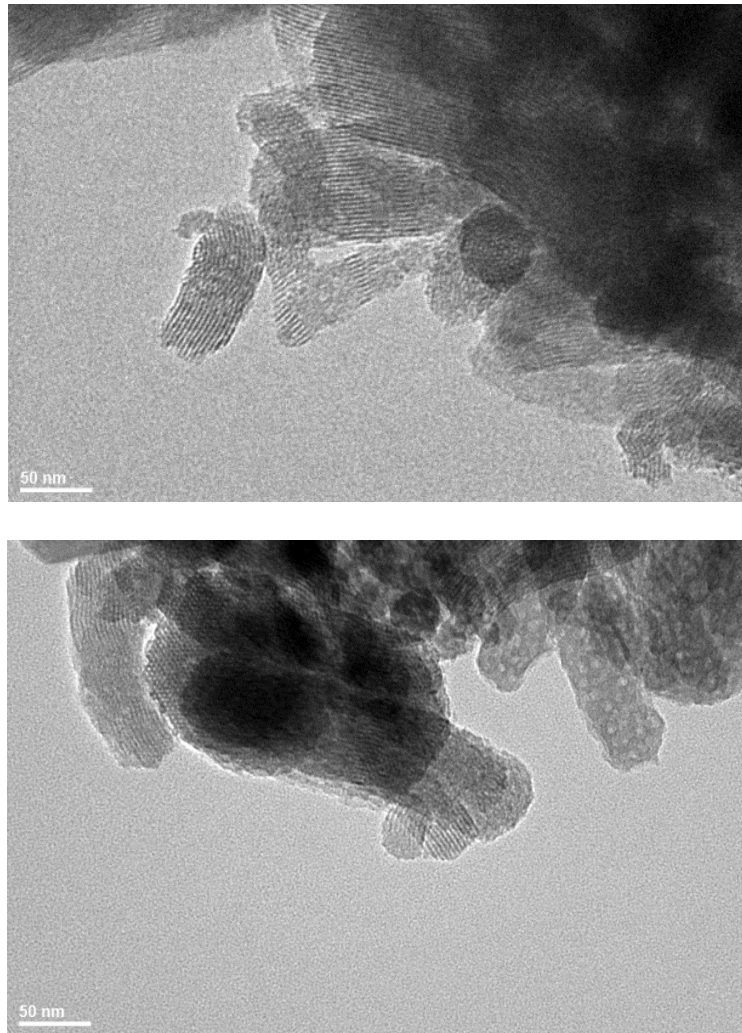


Figura 17 - Imágenes de TEM de las partículas mesoporosas de sílice.

A partir de las imágenes de TEM se pudieron obtener, utilizando el programa *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.

6. Síntesis, procesamiento y caracterización de matrices

6.1. Síntesis y procesamiento de resina fenólica

Se sintetizó resina fenólica de tipo resol con una relación molar formaldehído/fenol (F/Ph)=1.3 en medio básico. Esta relación se seleccionó por ser la que permite obtener resol con una mayor densidad de entrecruzamiento [23].

La síntesis se llevó a cabo en un reactor de 1 L de acero inoxidable como se muestra en la **Figura 18**. Se incorporó un agitador, un termómetro y un sistema de refrigeración con agua.

Primero se introdujo el fenol en el reactor y se esperó a que funde (a 55 °C). Luego se incorporó el formaldehído en solución (37% p/p) y una solución de hidróxido de sodio hasta alcanzar un pH final de 9. Esta mezcla se dejó reaccionar por 2 horas a 90 °C y luego se neutralizó con una solución de ácido bórico hasta que se alcanzó un pH de 6,8-7.



Figura 18 – Reactor utilizado con termómetro, sistema de refrigeración y agitador.

Es importante tener presente que para la síntesis fueron requeridos elementos de seguridad entre los que se incluyen guantes, máscaras y protectores visuales debido a la alta toxicidad de los reactivos.

Para la fabricación de las placas se requirió un paso previo de deshidratación de la resina. La misma se llevó a cabo en un rotavapor Buchi R-114 (**Figura 19**) conectado a una bomba de vacío, con un baño de agua a 70 °C. A medida que el agua era extraída de la resina, se fue midiendo la viscosidad del sistema con un viscosímetro de plato y cono Brookfield HBTDV-IIICP a 25 °C, hasta alcanzar una viscosidad final de 1100 cp. Este valor de viscosidad es el adecuado para el posterior procesamiento de las placas de resina modificada y de material compuesto.



Figura 19 – Deshidratación de la resina en un rotavapor.

Una vez finalizada la deshidratación, la resina se mantuvo a -18 °C hasta el momento de utilización, para evitar el avance de la reacción de entrecruzamiento. En la **Figura 20** se muestra el aspecto de la resina fenólica obtenida.



Figura 20 – Resina fenólica.

Como se mencionó en la introducción, el curado de la resina fenólica se ve acompañado de 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 se debe realizar el curado a velocidades muy bajas y en condiciones de alta presión. Estas condiciones se obtuvieron empleando la técnica de moldeo por compresión, realizando el curado con una primera etapa a molde abierto, y luego a molde cerrado, manteniendo por largos períodos de tiempo cada temperatura, para lograr así una eliminación gradual y completa de los volátiles. La tapa se colocó en el momento en el cual la resina estaba por gelar de manera tal de que ya se había eliminado el mayor porcentaje de volátiles pero aún podía fluir, adquiriendo la forma del molde.

Para la obtención de las placas de resina fenólica de 10 cm x 10 cm x 0,4 cm se coló la resina en un molde de acero rectangular de 10 cm x 12 cm (**Figura 21**) con desmoldante de teflón y silicona para optimizar la etapa de desmolde, y se la colocó en una estufa programable para realizar el curado. El ciclo de curado utilizado (**Figura 22**) 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 23** se muestra una de las placas de resina fenólica obtenida.



Figura 21 - Molde.

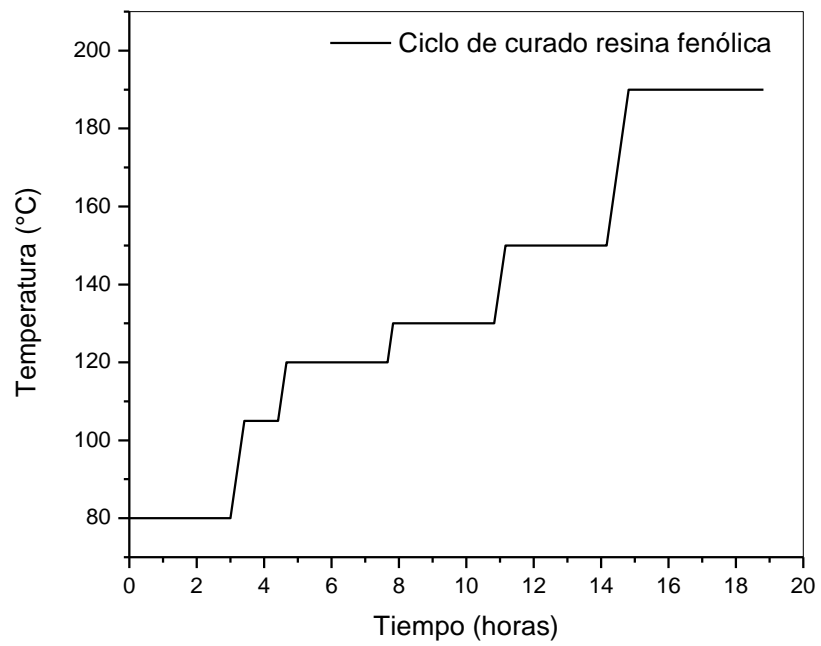


Figura 22 – Ciclo de curado para las placa de resina fenólica.



Figura 23 – Placa de resina fenólica.

6.2. Procesamiento de resina fenólica modificada

Para las placas de resina fenólica modificada, es decir, resina fenólica con partículas mesoporosas de sílice y resina fenólica con negro de humo, se partió de la resina sintetizada y se le incorporó el modificador correspondiente en un 20% en peso del total de la mezcla.

Para la resina fenólica reforzada con partículas mesoporosas de sílice, se realizó la mezcla incorporando las partículas a la resina con agitación mecánica. Fue necesario utilizar un solvente (en este caso se trabajó con acetona) para disminuir la viscosidad de la mezcla y lograr así una dispersión adecuada de las partículas. Una vez realizada la mezcla, se la mantuvo por 20 minutos en un baño ultrasónico a 60 °C (**Figura 24-b**), para facilitar el proceso de dispersión de las partículas en la resina. Luego se procedió a la colada de la mezcla en el molde de acero (**Figura 24-c**). 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 para el cual la mezcla estaba próxima a gelar pero aún

poseía cierta fluidez que le permitía copiar la forma del molde (**Figura 24-d**). 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 y presionar los separadores (**Figura 25**). En **Figura 26** se muestra el ciclo de curado completo, y la **Figura 27** se corresponde con la imagen de una placa de resina fenólica con partículas mesoporosas de sílice.

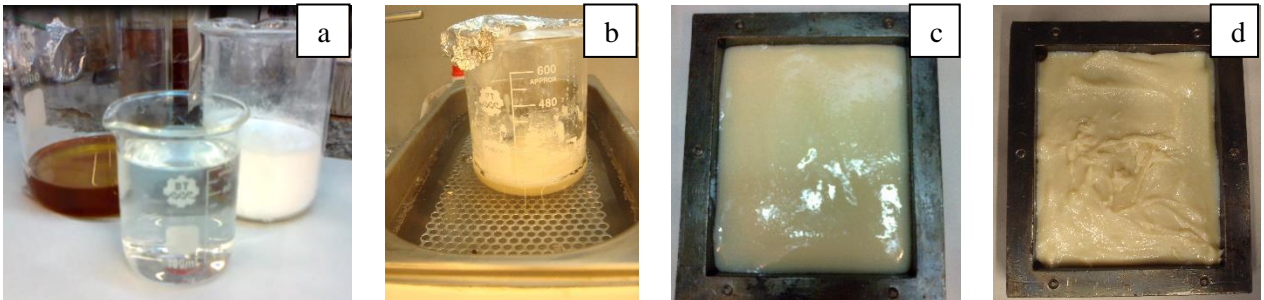


Figura 24 – Etapas del procesamiento de la placa: a) Partículas mesoporosas de sílice, resina fenólica y acetona, b) Mezcla en equipo de ultrasonido por 20 minutos a 60 °C c) Mezcla colada en el molde, d) Mezcla después de 16 horas a 80 °C.



Figura 25 – Molde cerrado con pinzas dentro de la estufa.



Figura 26 – Ciclo de curado para las placas de resina fenólica modificada.



Figura 27 - Placa de resina fenólica con 20% en peso de partículas mesoporosas de sílice.

La fabricación de las placas de resina fenólica con negro de humo se llevó a cabo siguiendo los mismos pasos que para las placas de resina fenólica con partículas, tanto para el mezclado de los componentes como para el curado (**Figura 26**). En la **Figura 28** se muestran las distintas etapas involucradas en el

procesamiento de estas placas, y en la **Figura 29** se muestra una placa de resina fenólica con 20% en peso de negro de humo.

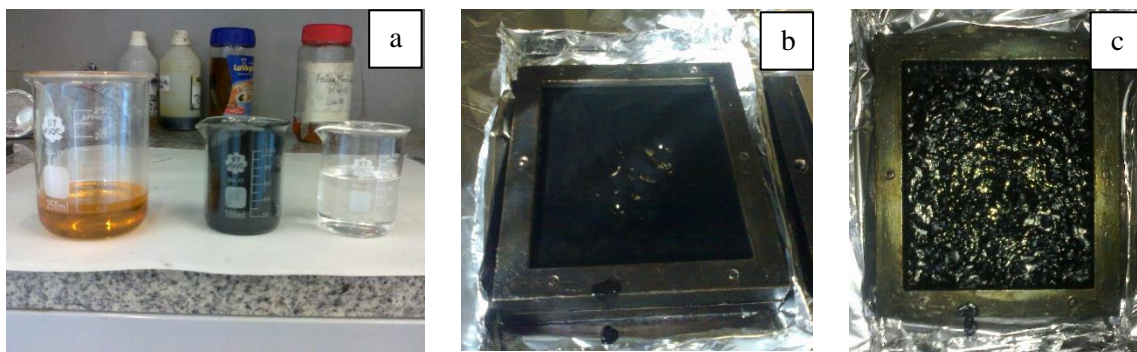


Figura 28 – Etapas del procesamiento de la placa: a) Negro de humo, resina fenólica y acetona, b) Mezcla colada en el molde, c) Mezcla después de 16 horas a 80 °C.



Figura 29 - Placa de resina fenólica con 20% en peso de negro de humo.

6.3. Caracterización

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Se adquirieron espectros de FTIR de la resina fenólica y de las resinas fenólicas modificadas curadas utilizando el modo ATR. Estos se muestran en la **Figura 30**. Los mismos fueron normalizados a partir de la banda a 1610 cm^{-1} que

se corresponde con el estirado del enlace C=C del anillo de benceno, que debe mantenerse constante en todas las muestras.

Este ensayo se llevó a cabo para analizar la densidad de entrecruzamiento de la resina modificada en comparación con la resina fenólica original. Para esto, se analizó la estructura química del polímero a partir de los grupos típicos de la resina fenólica como los puentes metileno entre los anillos fenólicos, los cuales se forman durante las reacciones de entrecruzamiento que involucran 2 metilolfenoles o 1 metilolfenol con una posición *orto* o *para* libre en el anillo de benceno [8]. Las bandas correspondientes a los puentes de metileno se encuentran en longitudes de onda 1450 y 1480 cm^{-1} , para puentes *para-para* y *orto-para* respectivamente. La cantidad relativa de esos puentes se obtiene a partir de los espectros normalizados. Los valores obtenidos se muestran en la **Tabla 1**.

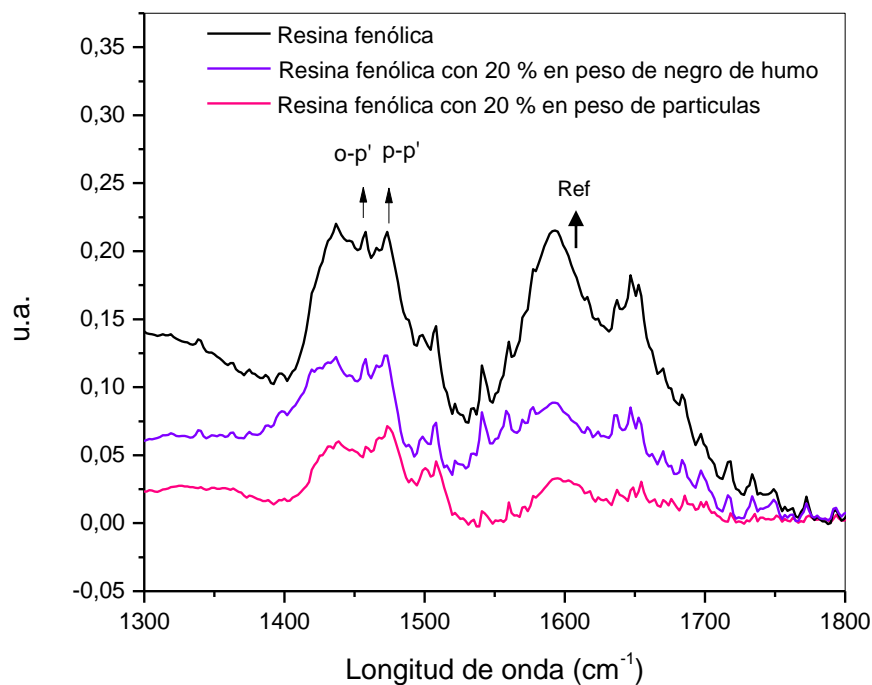


Figura 30 – ATR placas de resina y resina modificada.

Tabla 1 – Magnitud relativa de los picos correspondientes a los puentes de metileno.

Enlace	Resina fenólica con		Resina fenólica con negro de humo
	Resina fenólica	partículas mesoporosas de sílice	
p-p'	1,50	1,52	1,4
o-p'	1,39	2,14	1,37

A partir de estos resultados se observa que la incorporación de negro de humo lleva a una disminución en la densidad de entrecruzamiento. Esto puede deberse al impedimento físico para el entrecruzamiento producido por las partículas de negro de humo. En cambio, para la resina fenólica modificada con partículas mesoporosas de sílice, se observa un aumento en el contenido de puentes de metileno, lo que se corresponde con una mayor a densidad de entrecruzamiento de la resina. Esto se debe, de acuerdo a la investigación de Haragichi [25], a que los grupos hidroxilos de la resina fenólica reaccionan con los grupos silanoles (Si-OH) de las partículas llevando a un aumento de la densidad total de entrecruzamiento.

Termogravimetría (TGA)

Se realizaron ensayos de termogravimetría para evaluar cómo varía la estabilidad térmica de la resina modificada con respecto a la resina fenólica original. En la **Figura 31** se muestra la masa porcentual en función de la temperatura, y en la **Figura 32** su derivada respecto de la temperatura, en función de la temperatura, para los 3 materiales analizados.

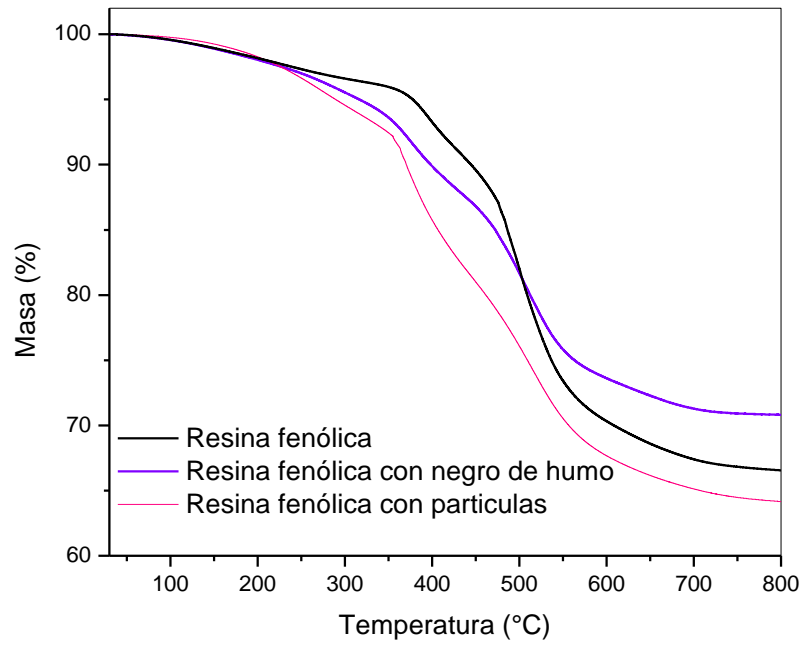


Figura 31 – TGA de resina fenólica y resina fenólica modificada.

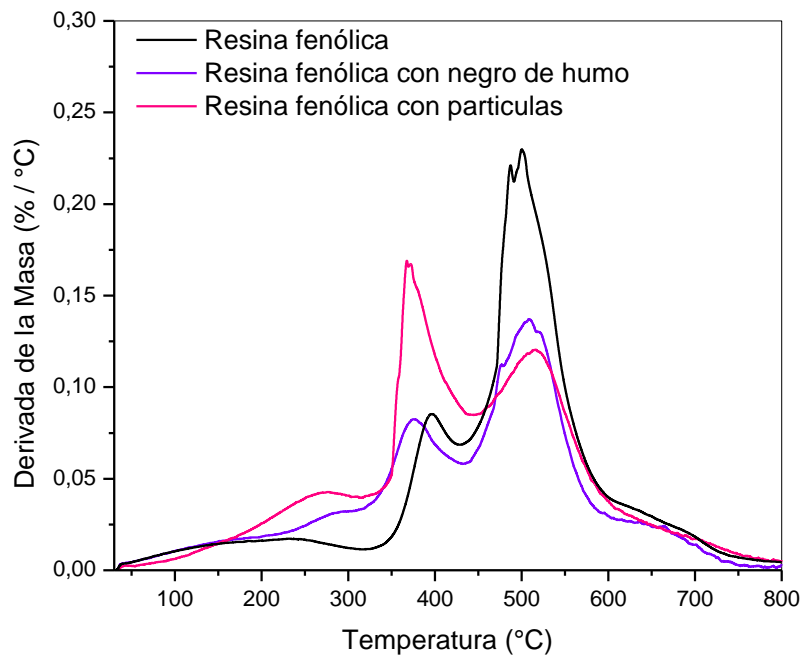


Figura 32 – DTGA de resina fenólica y resina fenólica modificada.

Lo que se observa en la **Figura 31** es que las etapas de pérdida de masa permanecen iguales o se desplazan levemente a menores temperaturas, y por lo tanto, ninguno de los refuerzos agregados en 20% en peso aumenta la estabilidad térmica de la resina fenólica original. En dicha figura también se puede apreciar que la incorporación de negro de humo favorece la formación del residuo carbonoso, ya que la masa final es mayor que para el resto de los materiales. Esto último era lo esperado ya que es uno de los principales motivos por el que se incorpora como refuerzo en materiales ablativos.

La temperatura para la cual se da el máximo de la derivada de la masa residual (**Figura 32**) se corresponde con la temperatura de máxima velocidad de degradación. En este caso, el pico se encuentra en la temperatura para la cual ocurre la pirolisis de la matriz fenólica. Tanto como para la resina fenólica como para la resina modificada con negro de humo esta temperatura es de 560 °C aproximadamente. Además, la incorporación del negro de humo disminuye la velocidad de degradación a dicha temperatura, ya que el valor de la derivada en ese punto es menor en comparación con el correspondiente para la resina fenólica. En cambio, en la **Figura 32** lo que se observa es que para el caso de resina fenólica modificada con partículas mesoporosas de sílice el pico de derivada máxima se desplaza a una temperatura menor, siendo esta cercana a los 390 °C.

La disminución en la temperatura de degradación para la resina fenólica modificada con partículas mesoporosas de sílice no implica una disminución en la resistencia a la ablación. Es importante recordar que la hipótesis de este trabajo fue que las partículas podrían incrementar la resistencia a la ablación gracias a un aumento en la capacidad de aislación del material y a su elevada estabilidad térmica, la cual podría incrementar la resistencia mecánica del *char*.

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 $\tan\delta$ (que es el cociente entre el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida). 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 $\tan\delta$ se corresponde con la T_g del material, la cual es muy difícil de medir por DSC para los materiales estudiados. 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 33** se muestran algunas de las probetas utilizadas.

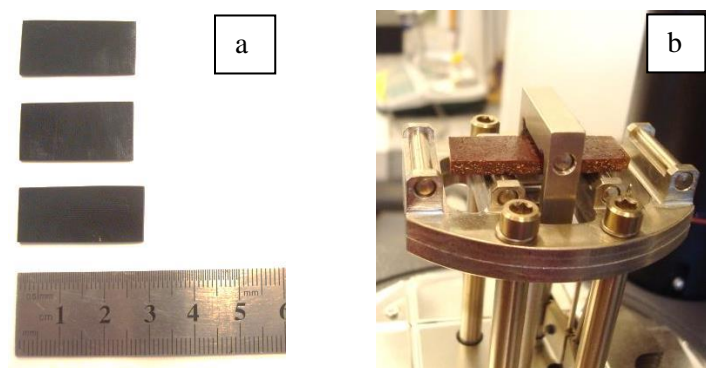


Figura 33 – Probetas para ensayo de DMA, a) Resina fenólica, b) Resina fenólica modificada con partículas colocada en el equipo de DMA.

A continuación se muestran las curvas de $\tan\delta$ en función de la temperatura (**Figura 34**) y de módulo de almacenamiento en función de la temperatura (**Figura 35**) para los 3 materiales.

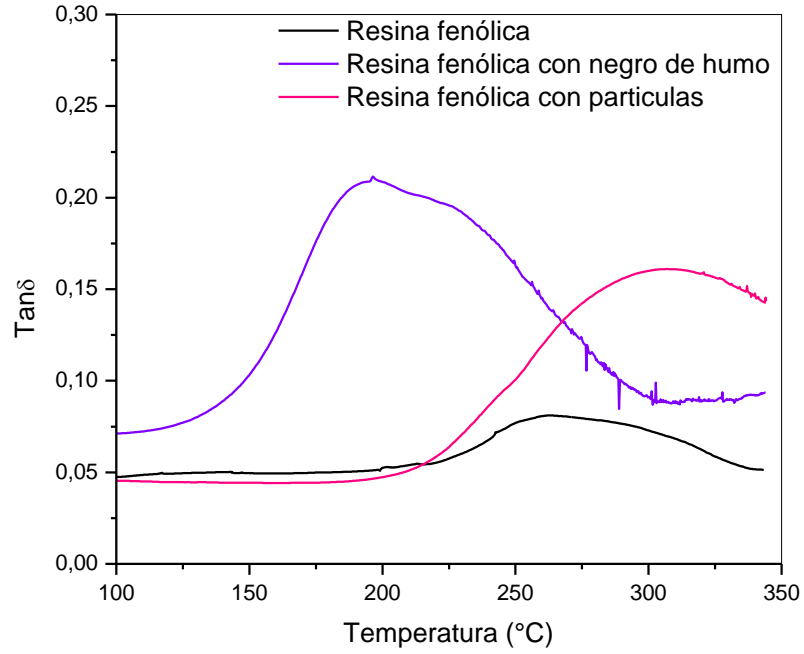


Figura 34 – Tanδ en función de la temperatura para resina fenólica y resina fenólica modificada.

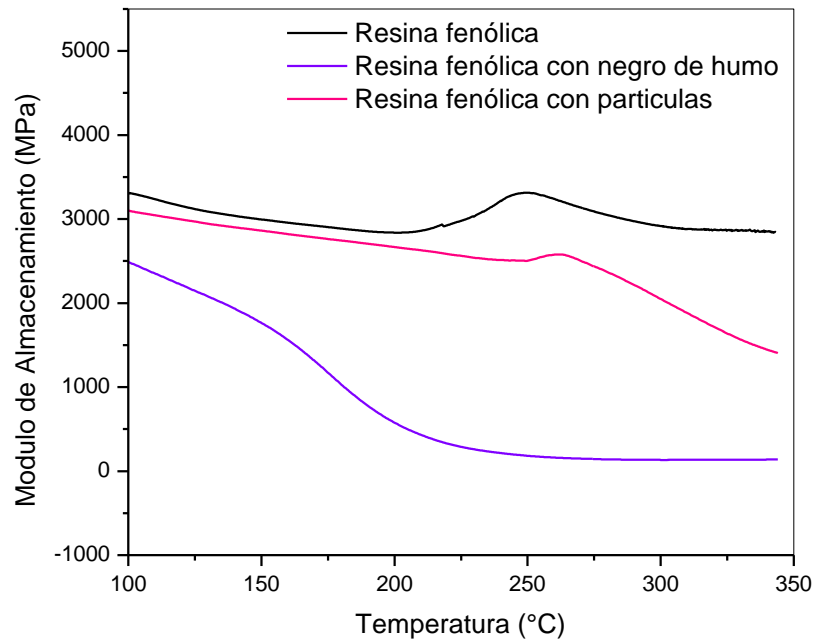


Figura 35 – Módulo de almacenamiento en función de la temperatura para resina fenólica y resina fenólica modificada.

En la **Figura 34** lo primero que se observa es un único pico de $\tan\delta$ lo que indica que los sistemas son homogéneos. Esto verifica que hay una buena compatibilidad entre la resina fenólica y los refuerzos. En este mismo gráfico se puede apreciar que el pico de $\tan\delta$ se encuentra desplazado para ambos sistemas de resina modificada con respecto a la resina fenólica original. Sin embargo, se desplaza a valores menores para el caso de la resina fenólica con negro de humo, y a valores mayores para la resina modificada con partículas. Esto indicaría que este último sistema posee una mayor Tg. Estos resultados concuerdan con lo obtenido en el FTIR de las placas de los 3 materiales, ya que una de las variables que afecta el valor de la Tg es la densidad de entrecruzamiento.

Si se analizan estos resultados, junto con lo obtenido en los espectros de FTIR de las placas, se confirma la diferencia de las interacciones entre las partículas mesoporosas de sílice y el negro de humo, con la resina fenólica. La baja interacción entre el negro de humo y la resina genera una interface débil (con menor Tg), mientras que la elevada interacción de las partículas con la resina, junto con la mayor rigidez del refuerzo resulta en una mayor Tg. Si bien no se puede establecer una relación directa entre la Tg 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.

En cuanto a la **Figura 35** se ve una disminución del módulo del almacenamiento para ambos sistemas de resina modificada en comparación con la resina fenólica original, pero esta es significativamente menor para el caso de resina fenólica modificada con partículas.

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 los esfuerzos de corte generados por los gases de combustión. La manera más común de caracterizar estos materiales se basa en simular (parcialmente) el severo ambiente al que estará sometido 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 [10].

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 36**. Los gases utilizados en el ensayo son oxígeno y acetileno. Ambos gases provienen de tubos a presión colocados en una habitación contigua a la del equipo. Se conectan a los tubos reguladores de presión de dos etapas para el control de la misma en las líneas de alimentación.

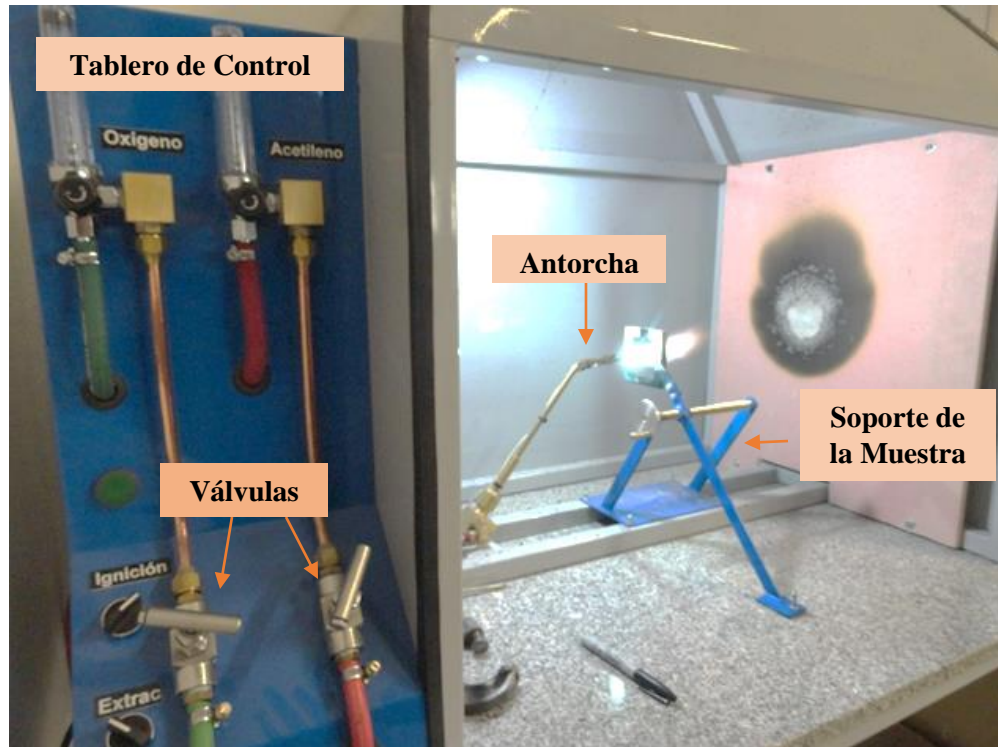


Figura 36 - Vista general del equipamiento.

El ensayo consiste en someter una probeta instrumentada con una termocupla (**Figura 37**), a una llama oxiacetilénica hasta el agujereado de la misma. La termocupla conectada a un sistema de adquisición permitió obtener los valores de temperatura en función del tiempo en la cara opuesta a la llama, durante el desarrollo del ensayo.



Figura 37 – Placa instrumentada.

El ensayo se llevó a cabo de acuerdo a la Norma ASTM E285-80. En este ensayo, los gases calientes de combustión son dirigidos en dirección normal a la

superficie de la placa hasta que se da el agujereado de la misma. Las dimensiones de las placas fueron de 10 cm x 10 cm x 0,4 cm, aproximadamente. 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.

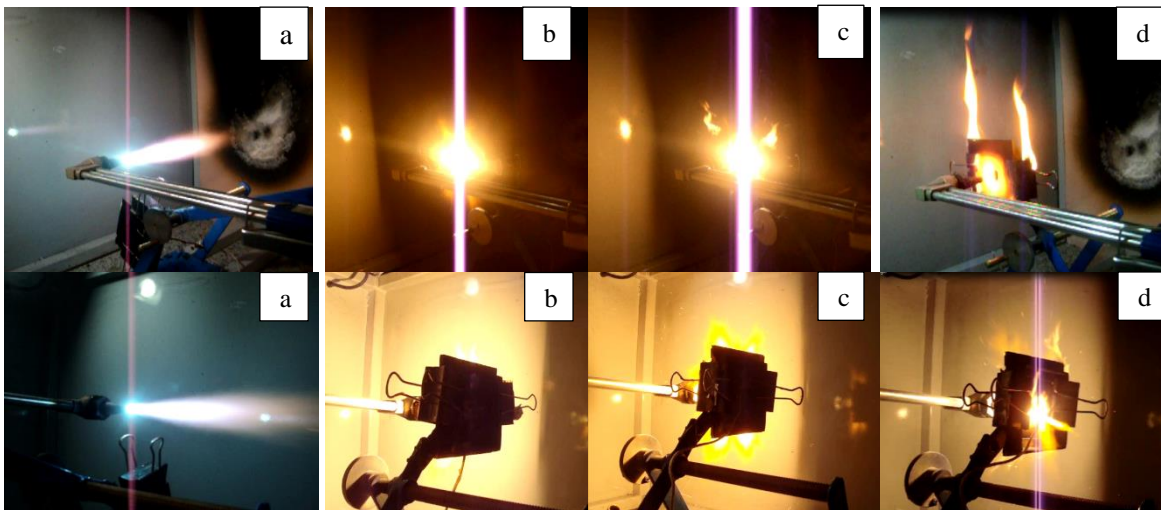


Figura 38 – Ensayo de antorcha oxiacetilénica visto desde ambas caras de la muestra, a) Llama, b) Inicio del ensayo, c) Desarrollo del ensayo, d) Placa agujereada.

Cabe aclarar que el tiempo de agujereado se obtuvo observando la cara posterior de la placa, hasta que se la llama atravesó la misma. Este tiempo fue verificado con los videos que se grabaron durante cada ensayo (uno para cada cara del material ensayado). En la **Figura 38** se muestran imágenes obtenidas durante el desarrollo del mismo.

Los resultados obtenidos en el ensayo de antorcha oxiacetilénica se presentan a continuación. En la **Tabla 2** se muestran los valores promedio de la

velocidad de erosión, y en la **Tabla 3** los índices de aislación obtenidos para cada material. En el **Anexo I** se encuentran tablas con los tiempos de agujereado para cada placa, junto con sus dimensiones y masas antes y después del ensayo.

Tabla 2 – Velocidad de erosión resina fenólica y resina fenólica modificada.

Material	Velocidad de erosión (mm/s)	Velocidad de erosión (g/s)
Resina fenólica	0,20 ± 0,05	0,57 ± 0,25
Resina fenólica con negro de humo	0,18 ± 0,02	0,35 ± 0,08
Resina fenólica con partículas	0,14 ± 0,02	0,24 ± 0,07

Tabla 3 – Índices de aislación resina fenólica y resina fenólica modificada.

Material	I ₈₀ (s/m)	I ₁₈₀ (s/m)	I ₃₈₀ (s/m)
Resina fenólica	1368 ± 530	1858 ± 554	2160 ± 546
Resina fenólica con negro de humo	1398 ± 294	2907 ± 263	3827 ± 40
Resina fenólica con partículas	1925 ± 96	3429 ± 180	4137 ± 70

Lo que se observa en la **Tabla 2** es que se produce una disminución de la velocidad de erosión para las placas de resina modificada con respecto a la resina fenólica. A su vez, se ve que la menor velocidad de erosión se corresponde con la resina fenólica reforzada con partículas.

En la **Tabla 3** se muestran los índices de aislación para cada material. Nuevamente, las placas de resina fenólica modificada resultan superiores que la

resina fenólica sin modificar. Otra conclusión evidente es que la resina fenólica con partículas es el material con mayor capacidad de aislación, es decir, con un mayor retardo en alcanzar las temperaturas evaluadas (80, 180 y 380 °C). Sin embargo, 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. Además, las temperaturas evaluadas en los índices de aislación se alcanzan rápidamente, es decir, se analiza la parte inicial del ensayo. El comportamiento global del material se puede apreciar en la **Figura 39**, en la cual se muestran algunas de las curvas de temperatura en función del tiempo dividido el espesor, para las placas de resina fenólica y resina modificada. En dicho gráfico se puede apreciar el “retardo” por parte de las placas de resina modificada para aumentar su temperatura, lo cual está directamente asociado a su capacidad de aislación, como fue discutido previamente al analizar la **Tabla 3**.

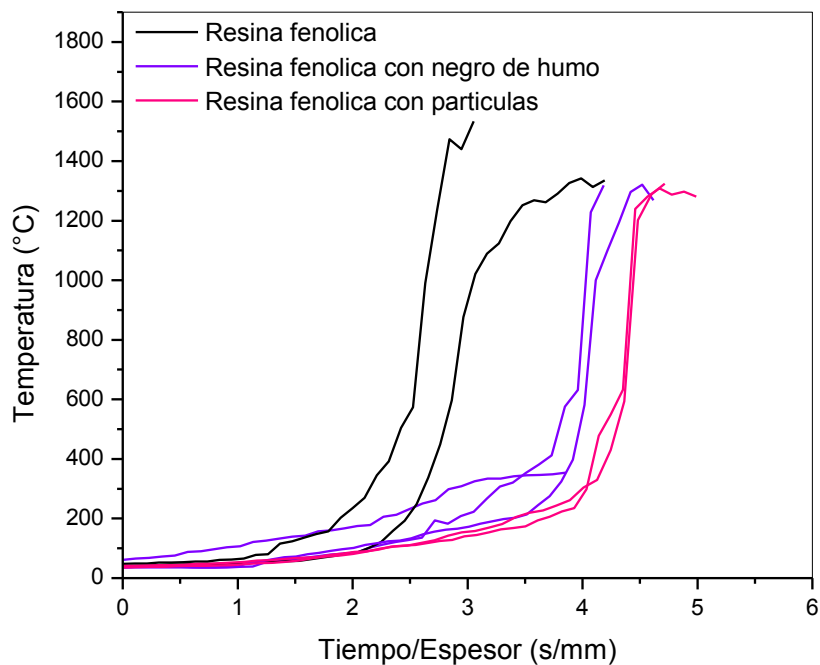


Figura 39 – Curvas obtenidas para placas de resina fenólica y resina fenólica modificada en el ensayo de antorcha oxiacetilénica.

A continuación se muestran imágenes de las placas antes y después del ensayo (**Figura 40, 41 y 42**). Estas placas, al no poseer un refuerzo de fibras, difícilmente mantienen la integridad luego del agujereado. Es por esto que los valores de velocidad de erosión calculados a partir de la variación en la masa suelen presentar mayores desviaciones debido a la pérdida de porciones de la placa o la ruptura de la misma, lo cual lleva a grandes errores en el peso posterior al ensayo.

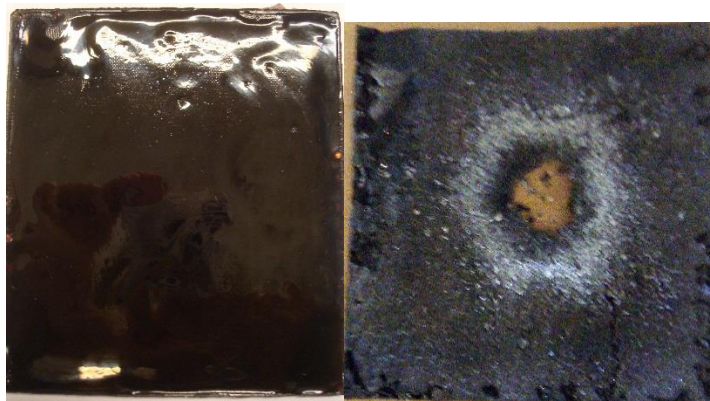


Figura 40 – Resina fenólica.

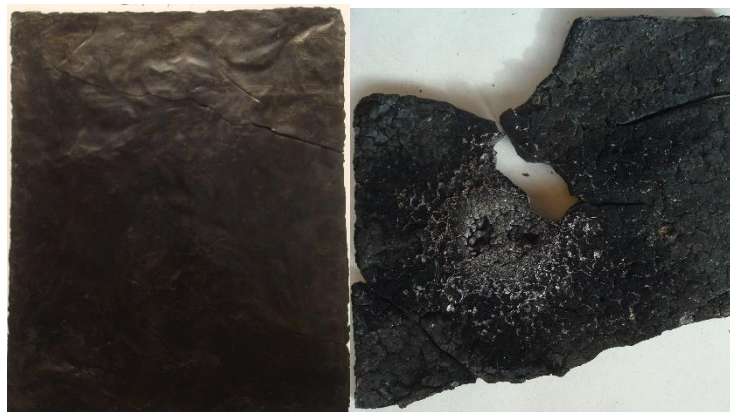


Figura 41 - Resina fenólica con negro de humo.



Figura 42 - Resina fenólica con partículas mesoporosas de sílice.

Inspección del residuo carbonoso

El residuo carbonoso actúa como una capa que aísla al material virgen, limitando la conducción de calor y la difusión de oxígeno hacia el *bulk* del mismo, reduciendo las reacciones de degradación de la matriz polimérica. Por lo tanto, 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 generados por la resina fenólica y resina fenólica modificada luego de ser expuestos a la antorcha oxiacetilénica por 5 segundos y hasta agujereado. Para esto se realizó una caracterización por microscopía óptica de la superficie de las probetas ensayadas, utilizando una lupa, y una caracterización por microscopía electrónica de barrido

Se trabajó con placas de 5 cm x 5 cm x 0,4 cm (**Figura 43**) que fueron obtenidas a partir de placas de 10 cm x 10 cm x 0,4 cm cortadas en 4 partes.



Figura 43 –Placas de 5 cm x 5 cm x 0,4 cm.

Para la resina fenólica, lo primero a destacar es la gran debilidad del *char* presente en las muestras ensayadas. En la preparación de las muestras para SEM se apreció la baja integridad del residuo carbonoso, además de la separación del mismo con respecto al material virgen. Esta delaminación entre la capa de *char* y el material virgen tiene un efecto significativo en el comportamiento al fuego del material, ya que se generan interfaces libres, sin unión. Es fundamental que el *char* se adhiera fuertemente al material base, en caso contrario, se puede desprender exponiendo directamente al material virgen a la llama. En la **Figura 44** se muestran las imágenes de lupa y de SEM obtenidas para la resina fenólica sometida a la antorcha por 5 segundos, y en la **Figura 45** el mismo material, sometido a llama hasta su agujereado.

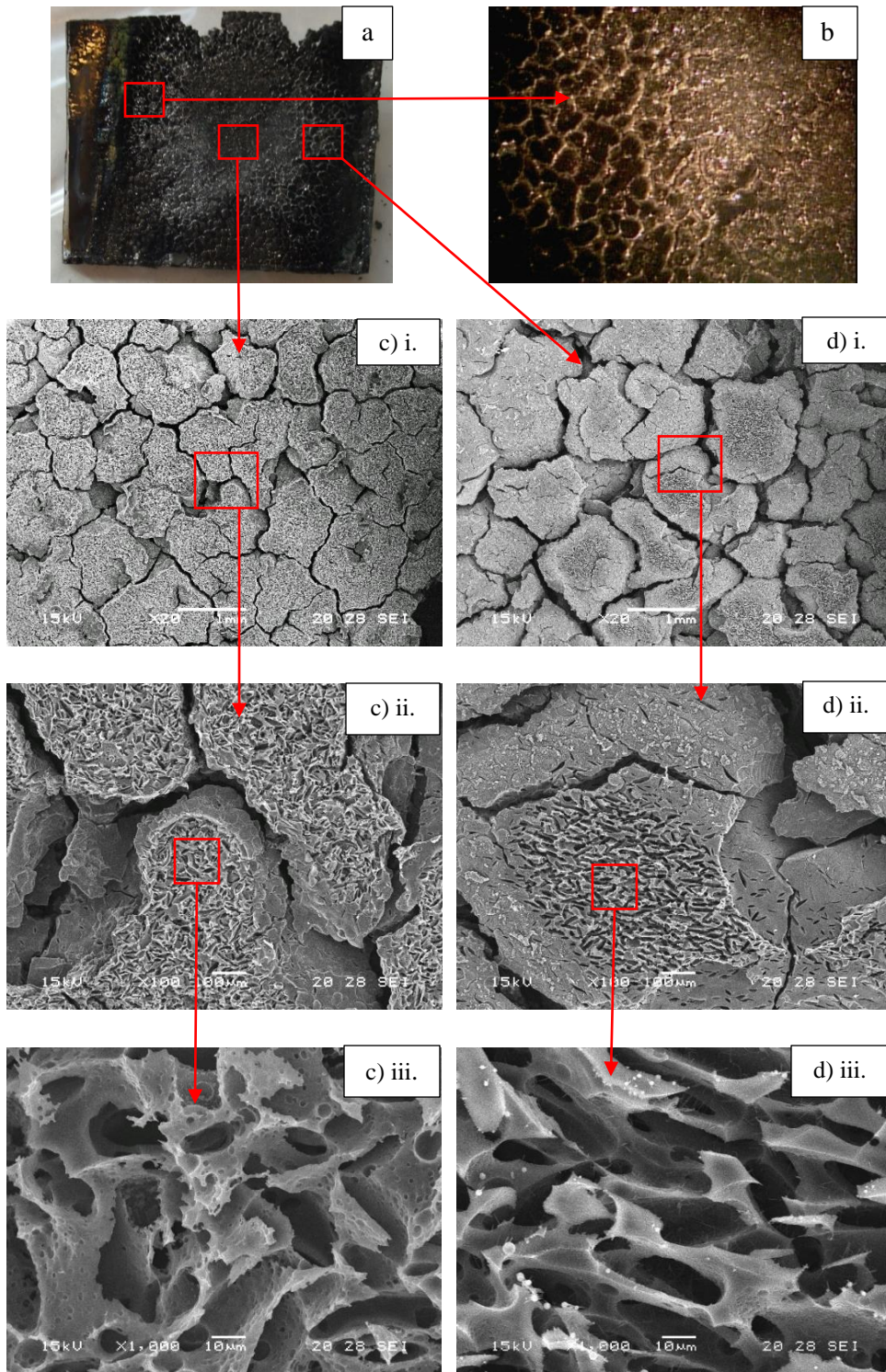


Figura 44 – Resina fenólica sometida a llama por 5 segundos, a) Placa post ensayo, b) Imagen de lupa 3,5x. Imágenes de SEM: c) Zona más cercana a la llama, d) Zona más alejada de la llama; i) 20x, ii) 100x, iii) 1000x.

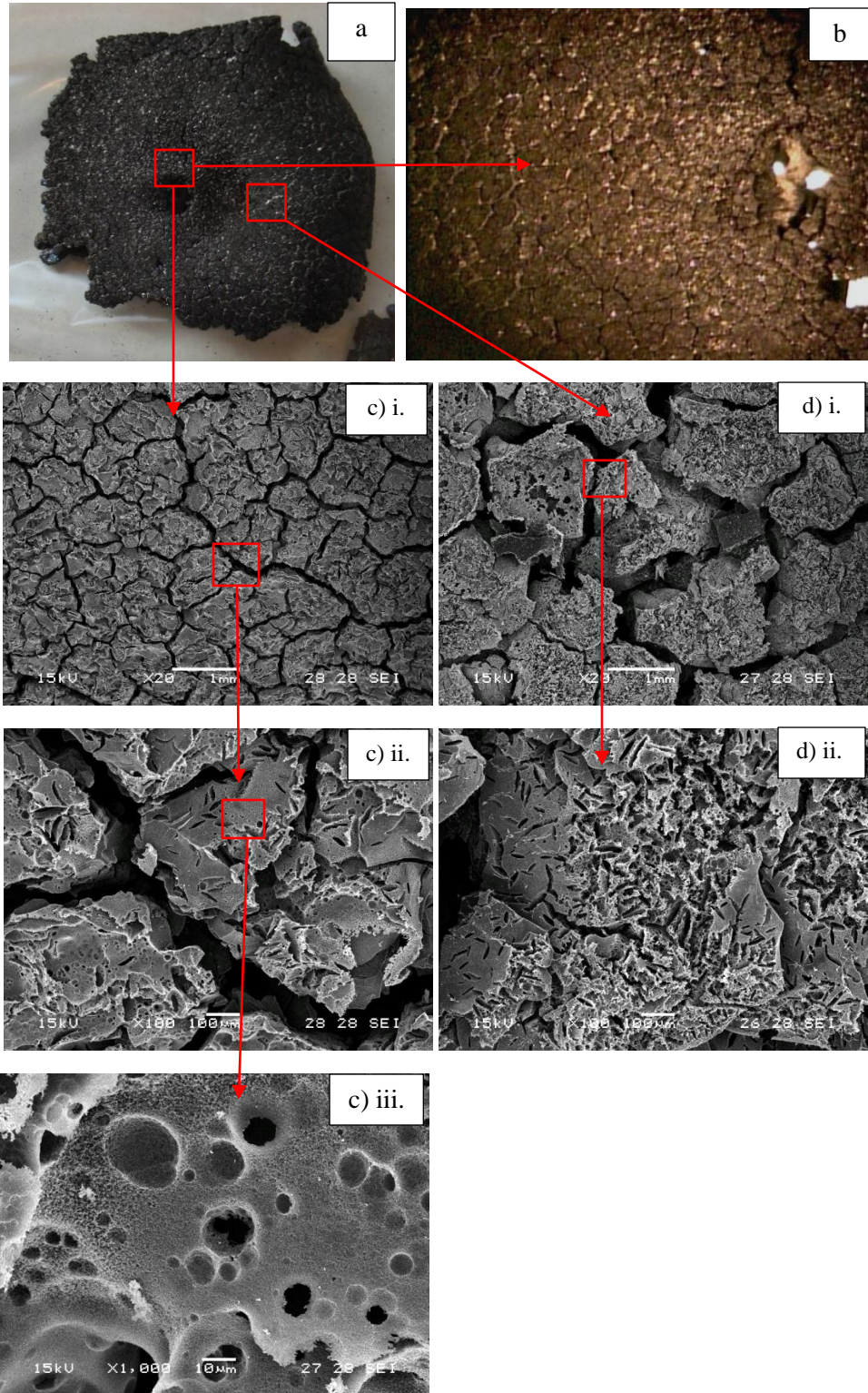


Figura 45 – Resina fenólica sometida a llama hasta agujereado, a) Placa post ensayo, b) Imagen de lupa 3,5x. Imágenes de SEM: c) Zona más cercana a la llama, d) Zona más alejada de la llama; i) 20x, ii) 100x, iii) 1000x.

La morfología del residuo carbonoso, como se puede apreciar en las imágenes de lupa (**Figura 44-b** y **45-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 44-c**ii., **d**)ii. y **Figura 45-d**)ii.) se pueden observar, a mayores magnificaciones, micro-fisuras. Estas últimas se encuentran en mayor cantidad, como era de esperarse, en la zona más afectada por el calor. Por último, en las imágenes de mayor magnificación (**Figura 44-c**)iii. y **d**)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 las referencias como una superficie con aspecto a “piel de naranja” [26]. 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 micro-fisuras 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.

Es importante remarcar que las morfologías observadas para ambos tiempos de exposición son muy similares, lo que implica que rápidamente se produce un daño generalizado.

A continuación se muestran las imágenes para resina fenólica modificada en un 20% en peso con negro de humo.

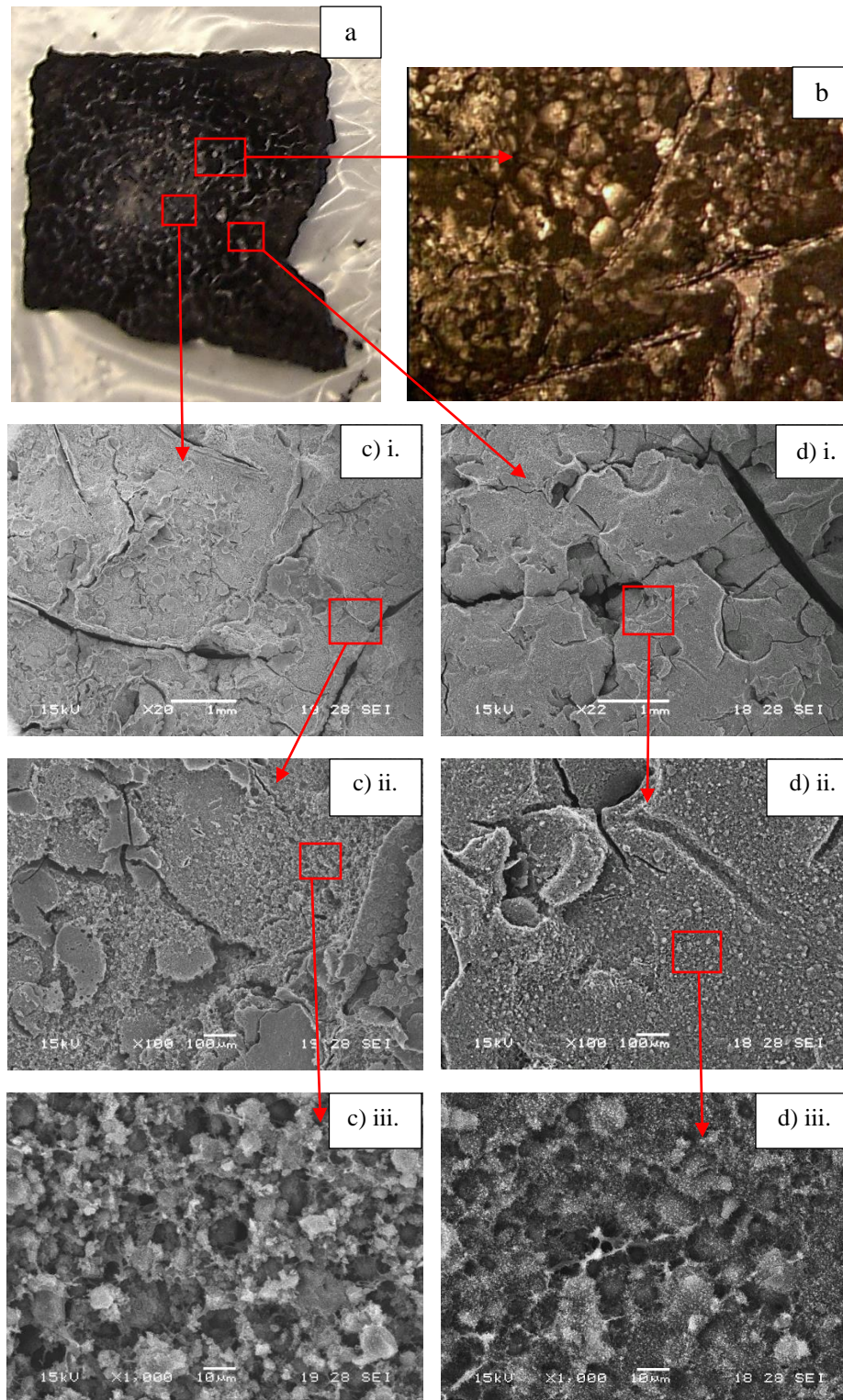


Figura 46 – Resina fenólica con 20% en peso de negro de humo sometida a llama hasta agujereado, a) Placa post ensayo, b) Imagen de lupa 15x. Imágenes de SEM: c) Zona más cercana a la llama, d) Zona más alejada de la llama; i) 20x, ii) 100x, iii) 1000x.

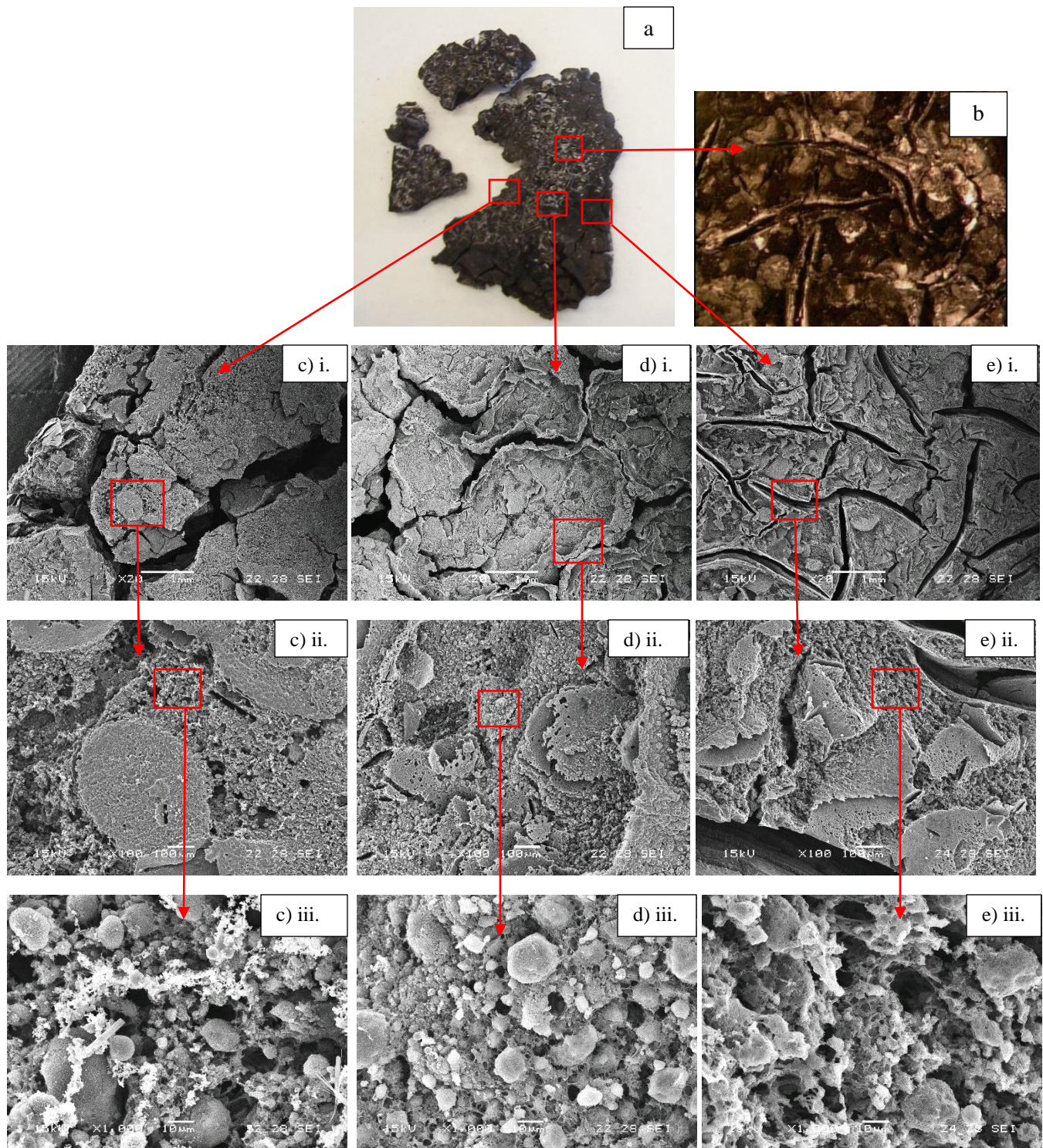


Figura 47 – Resina fenólica con 20% en peso de negro de humo sometida a llama hasta agujereado, a) Placa post ensayo, b) Imagen lupa 15x. Imágenes de SEM: a) Zona más cercana a la llama, b) Zona media, c) Zona más alejada de la llama; i) 20x, ii) 100x, iii) 1000x.

En la **Figura 46** se encuentran las imágenes obtenidas para la muestra de resina fenólica con un 20% en peso de negro de humo sometida a la antorcha por 5 segundos. Lo que se observó es la presencia de macro-fisuras, aunque no se apreciaron micro-fisuras, a diferencia de los observado para la resina fenólica. Estas macro-fisuras, sin embargo, no se generaron por la exposición a la antorcha sino que se produjeron en el curado de las muestras, debido a la elevada contracción involucrada en dicha etapa. No obstante, no significan un inconveniente para la aplicación final que ya la resina modificada sin refuerzo sólo resulta de interés para poder comprender los mecanismos involucrados en el proceso de ablación, pero finalmente el material que se utiliza en el industria aeroespacial es el material compuesto, que se evalúa más adelante. A bajos aumentos (**Figura 46-c**i. y **d**i.), la superficie tiene un aspecto liso y no parece estar dañada, sin embargo a mayores magnificaciones (**Figura 46-c**iii. y **d**iii.) se pueden apreciar los primeros poros que se generan para permitir la eliminación de los volátiles.

Para la muestra agujereada de este material (**Figura 47**) se observa que en la zona menos dañada, es decir más alejada del contacto de la llama, para el menor aumento, se encuentran macro-fisuras. Estas fisuras, al incrementar el daño van creciendo e intersectando, hasta que la superficie está compuesta por “granos” (**Figura 47-c**i. y **d**i.). Entre las tres zonas analizadas se aprecian diferencias. En la zona más cercana a la llama (**Figura 47-c**iii.), se observan partículas esféricas de negro de humo, prácticamente ya sin matriz. En la zona media (**Figura 47-d**iii.), la resina aún está presente, aunque se pueden apreciar las partículas de negro de humo. En la zona más alejada (**Figura 47-e**iii.) las temperaturas alcanzadas no son suficientes para producir la degradación 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 referencia [10].

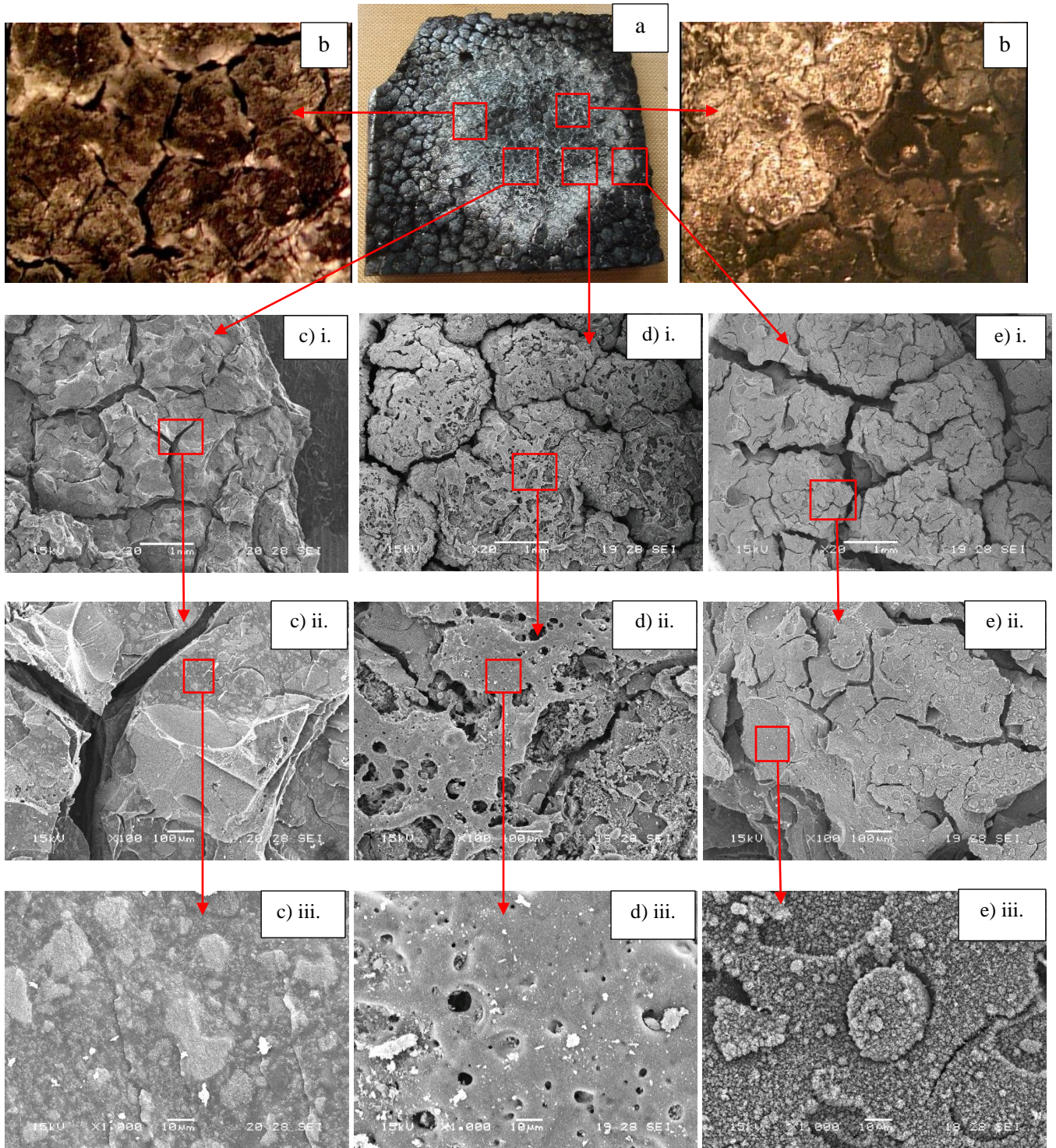


Figura 48 – Resina fenólica con 20% en partículas sometida a llama por 5 segundos, a) Placa post ensayo, b) Imagen lupa 3,5x. Imágenes de SEM a) Zona más cercana a la llama, b) Zona media, c) Zona más alejada de la llama; i) 20x, ii) 100x, iii) 1000x.

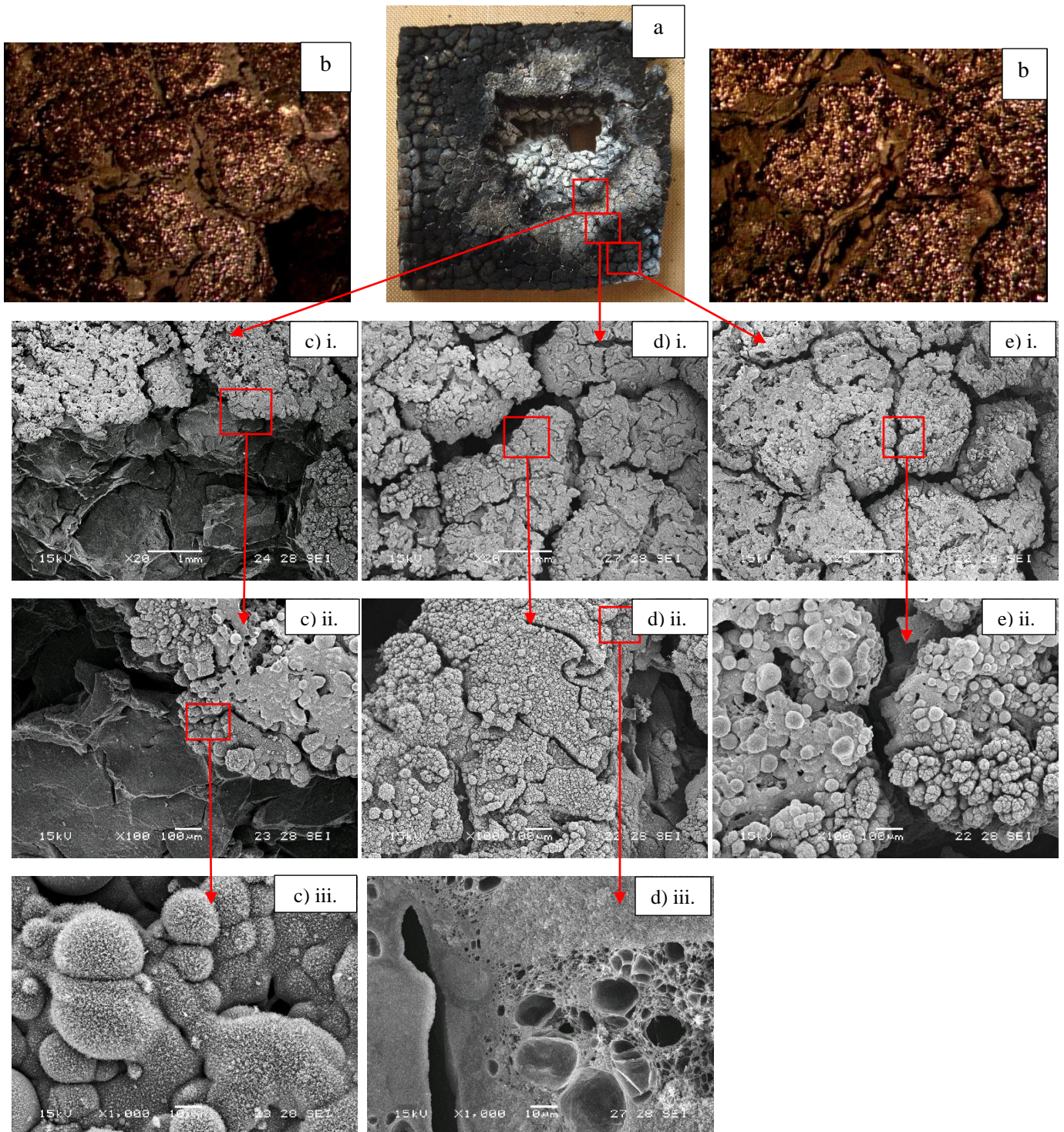


Figura 49 – Resina fenólica con 20% en peso de partículas sometida a llama hasta agujereado, a) Placa post ensayo, b) Imagen lupa 3,5x. Imágenes de SEM a) Zona más cercana a la llama, b) Zona media, c) Zona más alejada de la llama; i) 20x, ii) 100x, iii) 1000x.

En la **Figura 48** se muestran las imágenes obtenidas para una muestra de resina fenólica con 20% en peso de partículas mesoporosas de sílice sometida a antorcha por 5 segundos, y en la **Figura 49**, las correspondientes con el mismo material agujereado.

En las imágenes de lupa (**Figura 48-b** y **49-b**), para ambas muestras, se observó la presencia de fisuras que nuevamente fueron creciendo e intersectando, 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 para la muestra sometida a la llama por 5 segundos (**Figura 48**) se puede apreciar que la resina modificada se mantiene prácticamente intacta, y a pesar de la aparición de fisuras, no se observa una estructura porosa característica del proceso de degradación. En la placa agujereada (**Figura 49**), incluso a bajas magnificaciones se pueden apreciar esferas de sílice en la superficie, que a su vez van disminuyendo tamaño al acercarse a la llama (**Figura 49-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 49-c**iii.). En la zona media, en cambio, (**Figura 49-d**iii.) sí se observa la matriz la cual presenta una gran porosidad generada por el proceso de pirolisis. Por último, en la zona más alejada, no se halló ninguna característica remarcable.

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.

7. Material compuesto

7.1. Procesamiento del material compuesto reforzado con fibras de carbono

Se procesaron placas de resina fenólica modificada (con partículas mesoporosas de sílice y con negro de humo) reforzada con fibras de carbono. El porcentaje en volumen de fibras fue del 50% en todos los casos. 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 1**:

$$\Theta = 1 - \frac{n\zeta}{t\rho} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde Θ se corresponde con el contenido en volumen de fibras, n con el número de capas de fibras, ζ con la densidad superficial de las fibras, t con el espesor de la placa y ρ con la densidad de las fibras. En este caso, $\Theta=0,5$, $\zeta=203,129 \text{ g/m}^2$, $t=0,004 \text{ m}$ y $\rho= 1810000 \text{ g/m}^3$, obteniéndose $n=18$ capas.

Se trabajó con un molde de acero rectangular de 24 cm x 12 cm, por lo que se utilizaron 18 rectángulos de 23,5 cm x 11,5 cm de fibra de carbono bidireccional para procesar cada una de las placas (**Figura 50**).

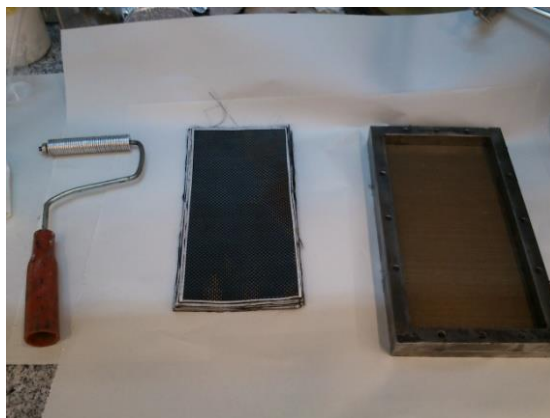


Figura 50 – Rodillo metálico, fibras de carbono y molde metálico utilizados para el procesamiento de los materiales compuestos.

Los materiales compuestos se procesaron mediante moldeo por compresión en una prensa calefaccionada. Para la obtención de las placas de resina fenólica con partículas mesoporosas de sílice, reforzada con fibras de carbono se partió de la mezcla de resina con partículas. La misma se realizó de la misma manera que la detallada en la sección 6.2. La impregnación de las fibras se llevó a cabo colocando las fibras en papel aluminio y con la ayuda de un rodillo metálico (**Figura 51-b**). Las fibras impregnadas se colocaron en una estufa a 60 °C por 30 minutos para permitir la evaporación del solvente y luego fueron apiladas en el molde metálico. El molde cerrado se llevó a una prensa hidráulica calefaccionada a 60 °C y se ejerció una presión de 20 bares por 3 horas (**Figura 51-c**) para lograr la correcta compactación de las fibras y alcanzar el espesor requerido (4 mm). Una vez pasadas las 3 horas en la prensa, se llevó el molde a una estufa programable para continuar con el proceso de curado con 3 horas a 80 °C, 3 horas a 100 °C, 3 horas a 130 °C, 3 horas a 150 °C y 4 horas a 190 °C (**Figura 51-d**) con velocidades de calentamiento de 1 °C/min en todas las etapas. En la **Figura 52** se muestra el ciclo de curado completo y en la **Figura 53** se muestra una de las placas obtenidas.

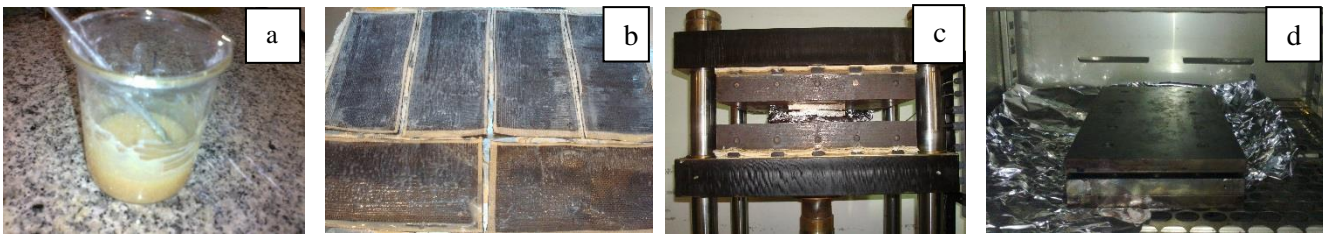


Figura 51 – Procesamiento del material compuesto con resina modificada con partículas: a) Mezcla, b) Fibras impregnadas, c) Molde en prensa hidráulica, d) Molde en la estufa.

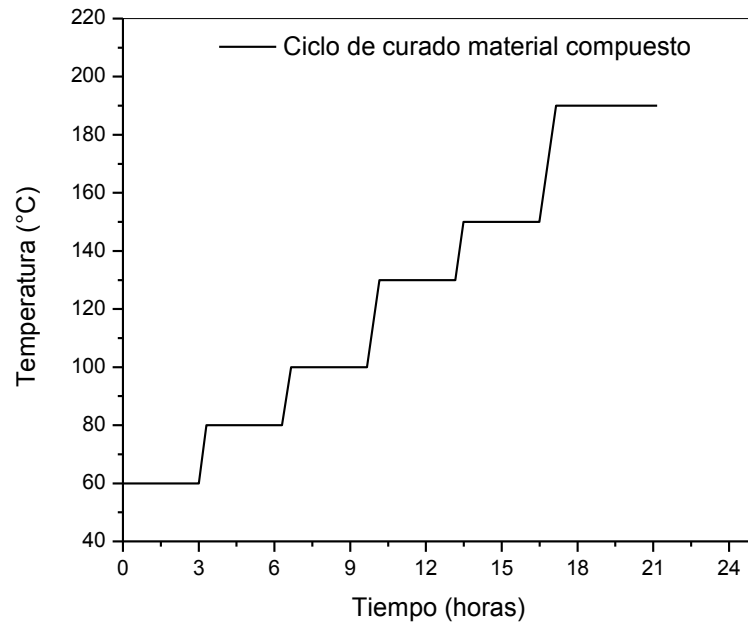


Figura 52 – Ciclo de curado para los material compuestos basados en resina fenólica modificada y fibras de carbono.



Figura 53 – Placa de resina fenólica con partículas mesoporosas de sílice reforzada con fibras de carbono.

El mismo procedimiento se siguió para la obtención de las placas de material compuesto con matriz de resina fenólica modificada con negro de humo. En la **Figura 54** se muestra una de las placas obtenidas para este sistema.



Figura 54 – Placa de resina fenólica con negro de humo reforzada con fibras de carbono.

7.2. Caracterización

Ensayo de antorcha oxiacetilénica

Las placas de material compuesto obtenidas fueron cortadas con una sierra de banco en cuadrados de 10 cm x 10 cm, y luego fueron instrumentadas con una termocupla en la cara posterior como se muestra en la **Figura 55**.



Figura 55 – Placa de material compuesto instrumentada.

Al igual que para las placas sin refuerzo, el ensayo se llevó a cabo de acuerdo a la Norma ASTM E285-80. En las **Tablas 4 y 5** se muestran los resultados

obtenidos. Nuevamente, en el **Anexo I** se encuentran los tiempos de agujereado, dimensiones y variaciones en la masa para cada placa de material compuesto ensayada.

Tabla 4 – Velocidades de erosión materiales compuestos.

Material	Velocidad de erosión (mm/s)	Velocidad de erosión (g/s)
Material compuesto con negro de humo	0,10 ± 0,01	0,22 ± 0,07
Material compuesto con partículas	0,11 ± 0,01	0,20 ± 0,08

Tabla 5 – Índices de aislación materiales compuestos.

Material	I ₈₀ (s/m)	I ₁₈₀ (s/m)	I ₃₈₀ (s/m)
Material compuesto con negro de humo	1180 ± 95	1890 ± 63	2620 ± 170
Material compuesto con partículas	1127 ± 423	1720 ± 547	2240 ± 407

El comportamiento obtenido para los materiales compuestos no es el mismo que para las placas de resina modificada. En este caso, como se puede apreciar en la **Tabla 4**, la velocidad de erosión resultó similar para ambos materiales, siendo levemente menor para el material compuesto con negro de humo. Para la velocidad de erosión másica también se obtuvieron valores semejantes.

En cuanto a los índices de aislación, detallados en la **Tabla 5**, se obtuvo nuevamente que ambos materiales presentaron un comportamiento similar, y los índices resultaron ligeramente superiores para el material compuesto con negro de humo, aunque los valores caen dentro del rango de error de los obtenidos para los materiales modificados con partículas mesoporosas. Como se mencionó

previamente, los índices de aislación suelen presentar valores elevados de desviación estándar. Una de las fuentes de error surge de la realización de ensayos consecutivos, ya que el soporte de la muestra permanece caliente y hace que la placa posterior inicie el ensayo a una temperatura superior a la ambiente.

En la **Figura 56** se muestran algunas las curvas adquiridas para las placas de material compuesto, normalizadas por el espesor. En este gráfico se aprecia la similitud en la respuesta de los dos materiales.

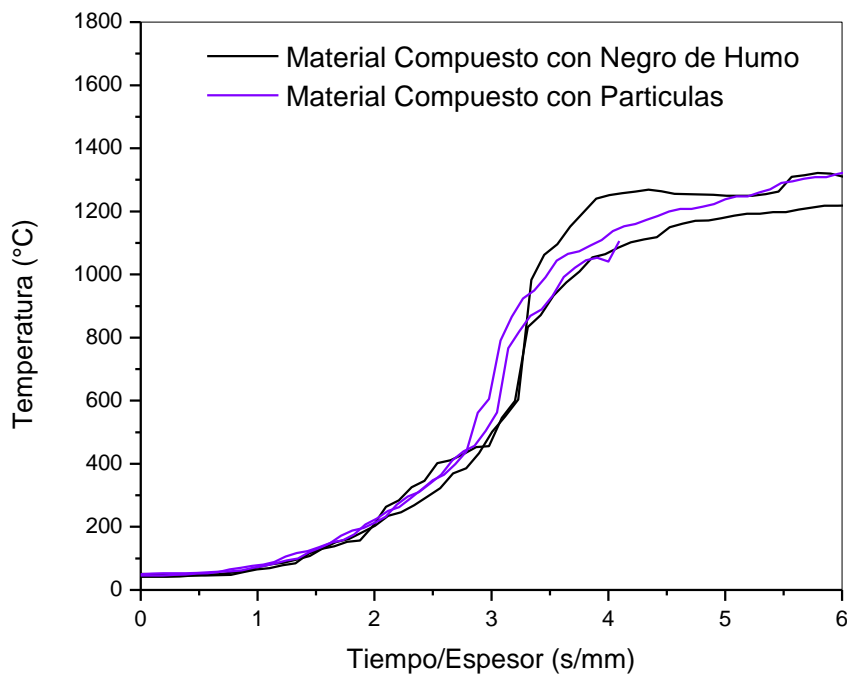


Figura 56 – Curvas obtenidas para las placas de material compuesto en el ensayo de antorcha.

Si bien los parámetros analizados se encuentran independizados del espesor de las placas, debe tenerse en cuenta que para calcular el número de capas requeridas para obtener un porcentaje de fibras del 50% en volumen se asumió un espesor de 4 mm. Sin embargo, las placas obtenidas difirieron de este valor, principalmente para el caso del material compuesto con partículas. En cuanto al

material compuesto con negro de humo se logró obtener un espesor promedio de 4,50 mm. lo cual dio un contenido de fibras del 45% en volumen. Las placas con partículas poseían un espesor promedio de 5,25 mm. obteniéndose un 39% en volumen de fibras de carbono. A pesar de que la diferencia del porcentaje en volumen de fibras entre ambos materiales fue sólo del 6%, podría ser el motivo por el cual el material compuesto con negro de humo muestra un comportamiento levemente superior al del reforzado con partículas.

Al comparar los resultados obtenidos en placas sin reforzar y reforzadas, se observa que la mayor resistencia hallada en los materiales modificados con partículas de sílice sin fibras no se ve reflejada al agregarle las fibras de carbono. Una explicación para este resultado es que el alto contenido de fibras y el aparentemente bajo peso porcentual de las cargas incorporadas hacen insensible al resultado del tipo de partícula empleada. Dado que se verificó que tanto las partículas de negro de humo como las de sílice tienen un efecto positivo sobre la resistencia a la ablación de la matriz del material, es probable que se deba aumentar su contenido porcentual para notar ese mismo efecto sobre el material compuesto final.

A continuación se muestran imágenes de las placas de material compuesto antes (Figura 57) y después del ensayo de antorcha (Figura 58).

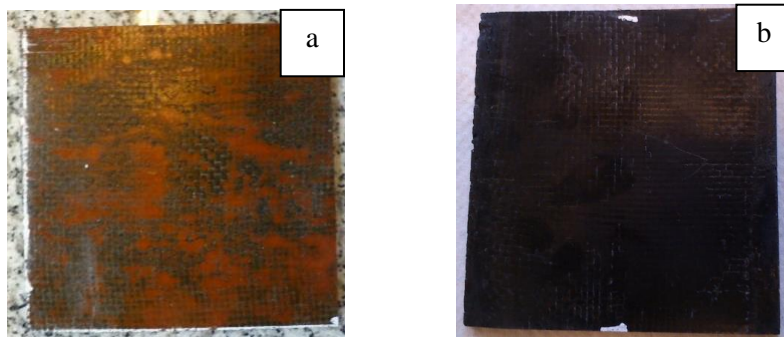


Figura 57 – Placas de material compuesto antes del ensayo de antorcha, a) Con partículas, b) Con negro de humo.

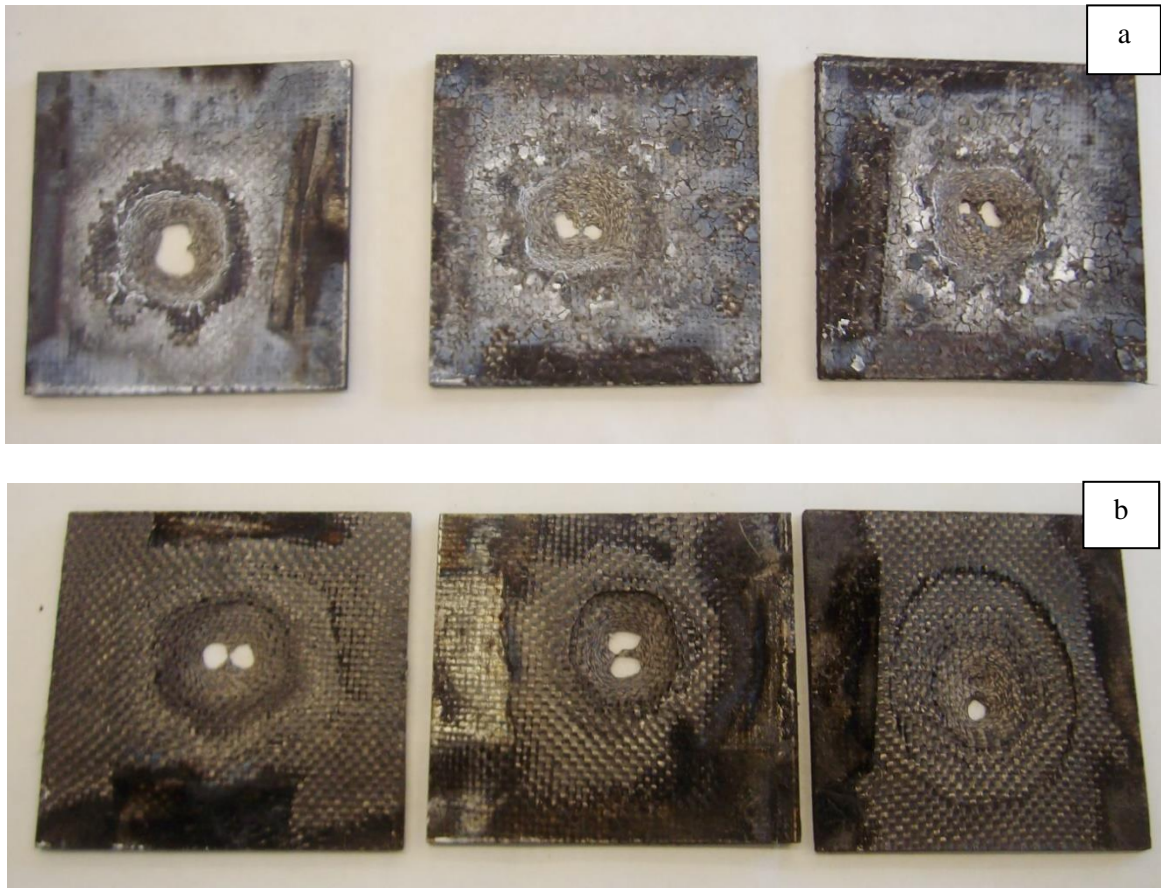


Figura 58 – Placas de material compuesto después del ensayo de antorcha, a) Con partículas, b) Con negro de humo.

Inspección visual

Se llevó a cabo la inspección visual de los materiales compuestos para detectar posibles zonas con mala impregnación o gran porosidad. En la **Figura 59** se muestran algunas de las imágenes obtenidas.

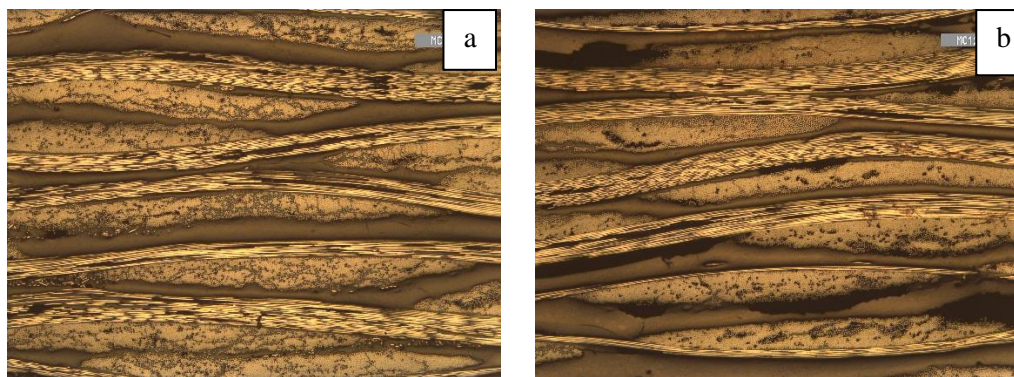


Figura 59 – Imágenes 5x obtenidas con el microscopio, a) Material compuesto con partículas, b) Material compuesto con negro de humo.

Para establecer el valor de porosidad presente en el material, se utilizó un analizador de imágenes (*Image Pro Plus*). En la **Tabla 6** se muestran los valores promedios calculados a partir de 5 imágenes de cada material:

Tabla 6 – Porosidad materiales compuestos.

Material	Porosidad (%)
Material compuesto con partículas	$5,78 \pm 2,2$
Material compuesto con negro de humo	$6,17 \pm 1,5$

Estos valores de porosidad, 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.

Inspección del residuo carbonoso

Se ensayaron placas de 5 cm x 5 cm x 0,4 cm, sometidas a 5 segundos y hasta agujereado a la antorcha oxiacetilénica, para poder evaluar el residuo carbono. Las superficies quemadas fueron analizadas con lupa y SEM.

Las **Figura 60** y **61** se corresponden con muestras sometidas a la antorcha por 5 segundos para material compuesto con negro de humo y con partículas, respectivamente.

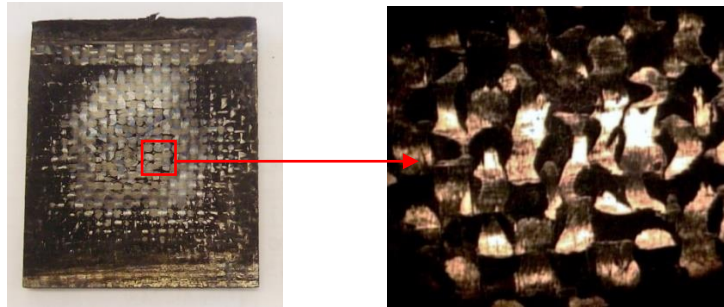


Figura 60 – Material compuesto con negro de humo sometido a llama por 5 segundos, a) Placa post ensayo, b) Imagen 3,5x.

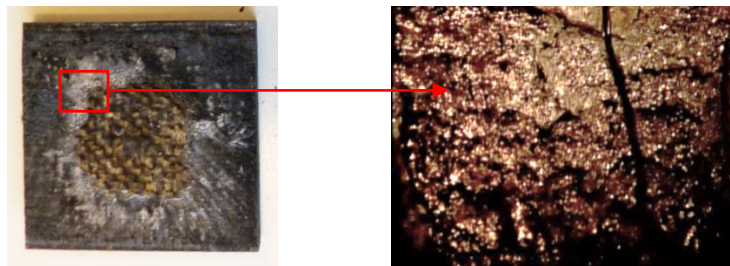


Figura 61 – Material compuesto con partículas sometido a la llama por 5 segundos, a) Placa post ensayo b) Imagen 15x.

Para ambos materiales, en un principio lo único que se pudo apreciar es una pequeña distorsión de las fibras debida a la corta exposición a la antorcha. En la **Figura 61**, a su vez, se observan nuevamente los puntos brillantes correspondientes con la fase vítrea que se genera en este material, al ser expuesto a la llama.

En la **Figura 63** se muestran las imágenes obtenidas para el material compuesto con negro de humo sometido a la antorcha hasta agujereado, y en la **Figura 64** las imágenes correspondientes para el material compuesto con partículas, ensayado en las mismas condiciones.

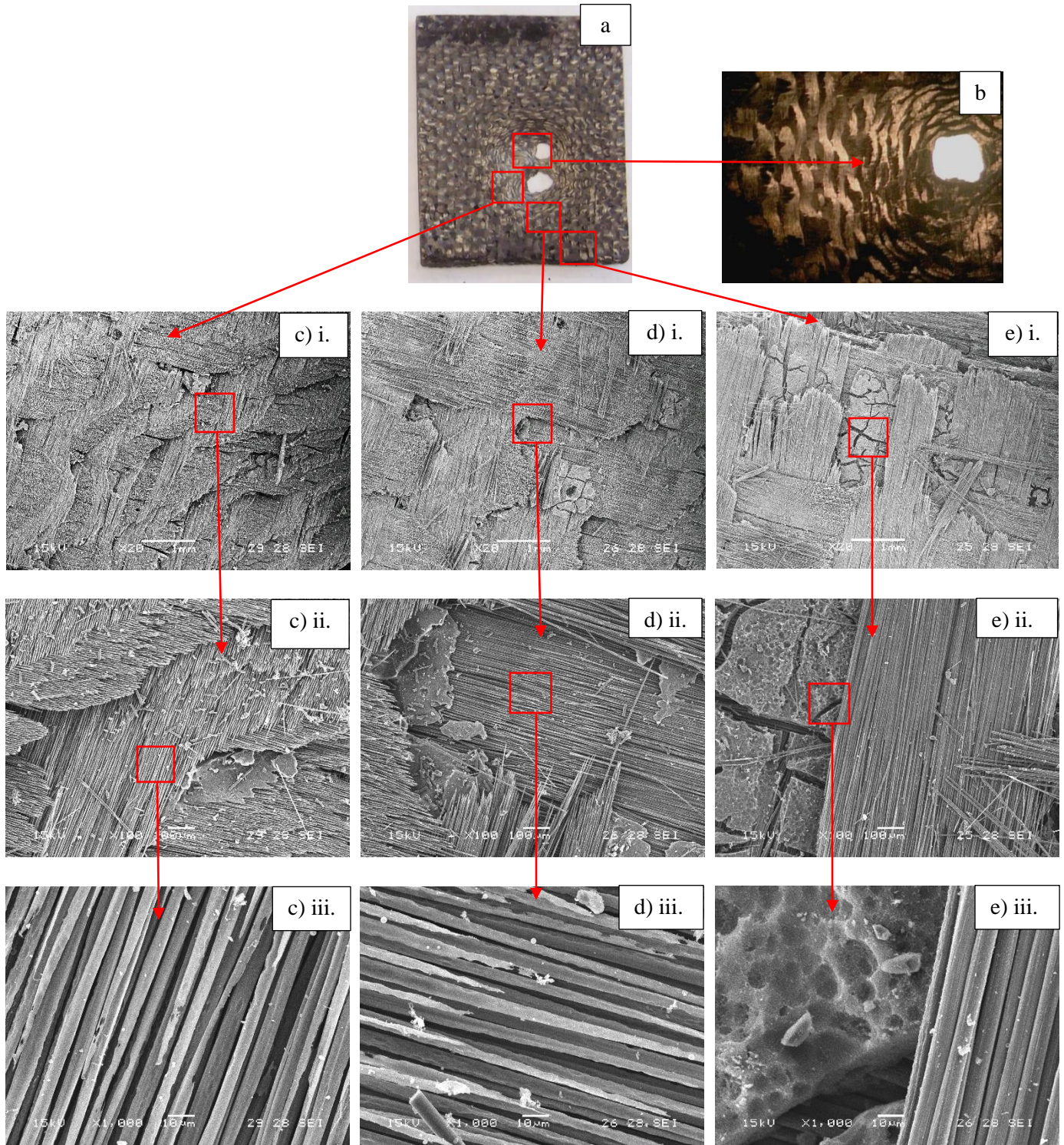


Figura 62 – Material compuesto con negro de humo sometido a llama hasta agujereado, a) Placa post ensayo, b) Imagen de lupa 3,5x. Imágenes de SEM: c) Zona más cercana a la llama, d) Zona media, e) Zona más alejada de la llama; i) 20x, ii) 100x, iii) 1000x.

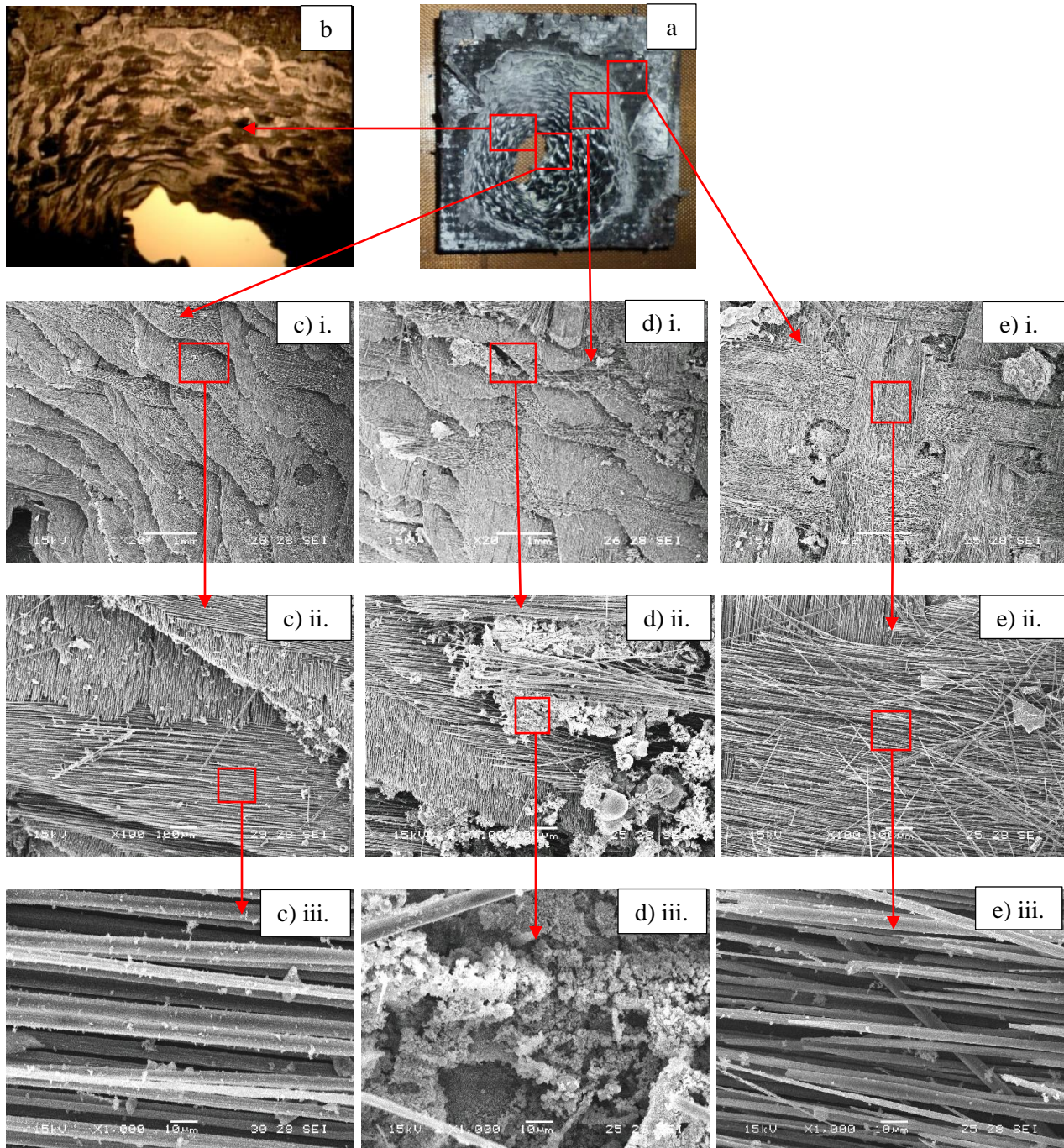


Figura 63 – Material compuesto con partículas sometido a llama hasta agujereado, a) Placa post ensayo, b) Imagen de lupa 3,5x. Imágenes de SEM: c) Zona más cercana a la llama, d) Zona media, e) Zona más alejada de la llama; i) 20x, ii) 100x, iii) 1000x.

Al comparar las imágenes con mayor magnificación de las muestras agujereadas, en la zona más cercana a la llama (**Figura 62 y 63-c**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 antorcha no las ha removido, lo cual podría contribuir a una mayor resistencia a la ablación que el negro de humo, en caso de incorporar mayor cantidad de partículas. Lo mismo se observa en la zona media, en la cual se hallaron las esferas de sílice entre las fibras de carbono.

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Se realizaron ensayos de ATR en las placas ensayadas con antorcha oxiacetilénica. En el **Figura 64** se muestran los espectros obtenidos para placas de material compuesto con negro de humo y con partículas. En el primer caso no se pudo apreciar ningún pico característico correspondiente a la presencia de enlaces de C, ya que la matriz orgánica se degradó durante el ensayo de antorcha. En cambio, para las placas de material compuesto con partículas se observaron los picos correspondientes con las vibraciones asimétricas del enlace Si-O-Si (1097 y 783 cm^{-1}), lo cual es lo esperado ya que la sílice permanece en el “char” luego del ensayo, y esto verifica lo analizado en la sección **Inspección del residuo carbonoso**.

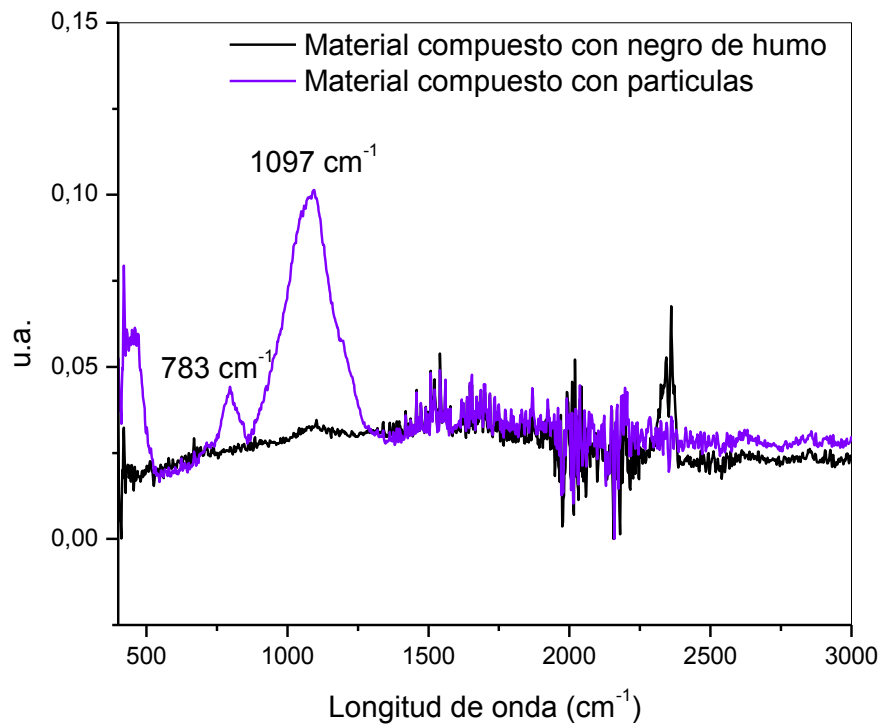


Figura 64 - ATR placas de material compuesto ensayadas con antorcha oxiacetilénica.

8. Conclusiones

En este trabajo se propuso como principal objetivo el desarrollo de un nuevo material compuesto con propiedades ablativas, que presente mejoras comparativas con respecto al estándar de materiales actualmente empleados en la industria aeroespacial. Al finalizar el proyecto, 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. En ensayos de exposición a la llama oxiacetilénica, para los materiales sin fibras, se observaron velocidades de erosión inferiores y niveles de aislación superiores para la resina con partículas mesoporosas de sílice. Sin embargo, para los materiales compuestos la respuesta fue insensible al tipo de partícula empleada (mesoporosas de sílice o negro de humo).

A lo largo del proyecto se desarrolló el proceso de síntesis por la técnica de sol-gel de las partículas mesoporosas de sílice, se sintetizó resina fenólica y se procesaron materiales compuestos, optimizando todas las variables involucradas en la obtención del material final. A su vez, se emplearon diversas técnicas de caracterización (FTIR, DMA, TGA, SEM, entre otras) que permitieron identificar los mecanismos de degradación involucrados al solicitar térmicamente los materiales estudiados.

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 estrategia 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.

9. Dificultades y trabajos futuros

Dificultades

Durante el desarrollo de este proyecto, surgieron varias dificultades entre las que se encuentran:

- Síntesis de la resina fenólica: Como se mencionó en la introducción el resultado de la síntesis de la resina es fuertemente dependiente de la temperatura y el pH. En particular, una pequeña variación en la temperatura del reactor (cerca de 100 °C en vez de 90 °C) desencadenó en una resina que presentaba separación de fases previo a la deshidratación, ya que en la parte superior del frasco se observaba un líquido transparente, y a pesar de que luego de la deshidratación sus características parecían las adecuadas, no se pudieron obtener buenos materiales con dichas partidas y tuvieron que ser descartadas (**Figura 65**).



Figura 65 – Placas obtenidas con batches de resina fenólica de mala calidad.

- Obtención del ciclo óptimo de curado para placas de resina modificada: Para hallar el ciclo de curado óptimo para la resina modificada, se tuvieron que hacer varios intentos. En primer lugar se utilizó un molde pequeño (**Figura 66**), y luego se pasó al molde que se utilizaría para procesar el material definitivo. Se realizaron varias pruebas hasta encontrar un compromiso entre

el tiempo de procesamiento con el molde destapado y la presión aplicada al cerrar el mismo. En la **Figura 67** se presentan dos de las pruebas realizadas antes de encontrar las condiciones óptimas.



Figura 66 – Primeras pruebas placa de resina fenólica modificada.

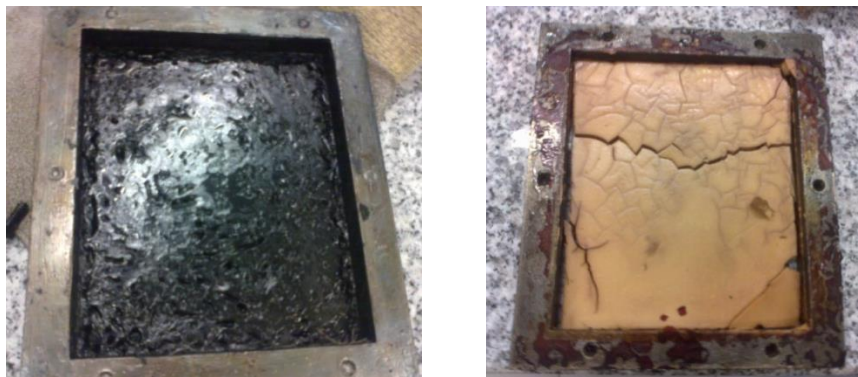


Figura 67 – Pruebas en molde rectangular de placas de resina fenólica modificada.

- Ensayo de antorcha oxiacetilénica: La principal dificultad es que es un ensayo destructivo y de gran intensidad, de manera tal de que si algo falla durante el desarrollo del mismo no se puede obtener ningún resultado, y se pierde el material. Durante este proyecto varios ensayos fallaron por dos motivos principales, uno de ellos fueron los problemas en la adquisición y el otro fue la falla del soporte de las placas, ya que al desprenderse del apoyo se “acercan” más a la llama, y ya no cumplen las condiciones requeridas para poder comparar los resultados obtenidos. En la **Figura 68** se muestran dos placas para las cuales falló el soporte y se ve que el patrón de agujereado es diferente al obtenido para las placas ensayadas correctamente.



Figura 68 - Placas luego del ensayo de antorcha fallido.

Trabajos futuros

- Placas de material compuesto con mayores porcentajes de partículas: En este proyecto se trabajó con un contenido de partículas del 20% en peso del total de la mezcla. Este porcentaje fue seleccionado por ser un valor acorde al utilizado en los refuerzos de los materiales estándares para esta aplicación, y es por esto mismo que se compararon los resultados obtenidos para los materiales con partículas con los modificados con negro de humo. Sin embargo, no se logró una diferencia significativa entre los materiales compuesto con negro de humo y con partículas. Se podrían realizar ensayos de antorcha oxiacetilénica sobre materiales con mayores porcentajes en peso de partículas (y de negro de humo) para analizar si existe una tendencia entre la velocidad de erosión y el contenido de partículas mesoporosas de sílice.
- Resistencia a la erosión: Los escudos térmicos ablativos no sólo son sometidos a flujos de temperatura extremos, sino también a partículas altamente abrasivas que se desplazan a grandes velocidades. Se podrían realizar ensayos de resistencia a la erosión de los materiales compuestos con partículas mesoporosas de sílice y con negro de humo, para evaluar su respuesta.

10. Referencias

- [1] ASM Handbook, Volumen 21, Compuestos. Editorial ASM International, 2001.
- [2] Alan Baker, Stuart Dutton, Donald Kelly. Composite Materials for Aircraft Structure, Second Edition. Editorial American Institute of Aeronautics and Astronautics, Virginia, 2004.
- [3] Mallick, P.K. Fiber-reinforced composites. Editorial CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [4] A.R. Bahramian, M. Kokabi. Polymer Nanocomposites as Ablative Materials, 2014.
- [5] Maurizio Natali, Luigi Torre. Composite Materials: Ablative, 2012.
- [6] G. Pulci, J. Tirillò, F. Marra, F. Fossati, C. Bartuli, T. Valente. Carbon–phenolic ablative materials for re-entry space vehicles: Manufacturing and properties, 2010.
- [7] Zuo-Jia Wang, Dong-Jun Kwon, Ga-Young Gu, Woo-Il Lee, Jong-Kyoo Park, K. Lawrence DeVries, Joung-Man Park. Ablative and mechanical evaluation of CNT/phenolic composites by thermal and microstructural analyses, 2013.
- [8] Guadalupe Rivero, Analía Vázquez, Liliana B. Manfredi. Resol/Montmorillonite Nanocomposites Obtained by In Situ Polymerization, 2009.
- [9] Debdatta Ratna. Handbook of thermoset resins. Editorial iSmithers, United Kingdom, 2009.
- [10] Maurizio Natali, Marco Monti, Debora Puglia, José Maria Kenny, Luigi Torre. Ablative properties of carbon black and MWNT/phenolic composites: A comparative study, 2011.

- [11] Joseph H. Koo, Holly Stretz, Jon T. Weispfenning, Zhiping Luo, Wilfred Wootan. Nanocomposite Rocket Ablative Materials: Processing, Microstructure, and Performance, 2004.
- [12] Michael R. Schütz, Katrin Sattler, Stefan Deeken, Otto Klein, Volker Adasch, Christian H. Liebscher, Uwe Glatzel, Jürgen Senker, Josef Breu. Improvement of thermal and mechanical properties of a phenolic resin nanocomposite by in situ formation of silsesquioxanes from a molecular precursor, 2010.
- [13] C. B. Yu, C. Wei, J. Lv, H. X. Liu, L. T. Meng. Preparation and thermal properties of mesoporous silica/phenolic resin nanocomposites via *in situ* polymerization, 2012.
- [14] Meng Xie, Hui Shi, Kun Ma, Haijun Shen, Bo Li, Song Shen, Xinshi Wang, Yi Jin. Hybrid nanoparticles for drug delivery and bioimaging: Mesoporous silica nanoparticles functionalized with carboxyl groups and a near-infrared fluorescent dye, 2013.
- [15] Colin Cooper, Robbie Burch. Mesoporous materials for water treatment, 1999.
- [16] Brian G. Trewyn, Igor I. Slowing, Supratim Giri, Hung-Ting Chen, Victor S.Y. Lin. Synthesis and Functionalization of a Mesoporous Silica Nanoparticle Based on the Sol–Gel Process and Applications in Controlled Release, 2007.
- [17] Zeid A. ALothman. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials, 2012.
- [18] Laurent Bippus, Maguy Jaber , Bénédicte Lebeau , Donald Schleich, Yves Scudeller. Thermal conductivity of heat treated mesoporous silica particles, 2014.
- [19] Yong Qian, Ping Wei, Pingkai Jiang , Zhi Li, Yonggang Yan, Kejian Ji. Aluminated mesoporous silica as novel high-effective flame retardant in polylactide, 2013.

[20] Sun-Mou Lai, Hui-Yu Lai, Mu-Yu Chou. A facile approach for the tunable wormlike or ordered pore morphology of mesoporous silica: Effect of catalyst types and polyethylene glycol, 2014.

[21] Vijay Patel, Nilesh Dharaiya, Debes Ray, Vinod K. Aswal, Pratap Bahadur. pH controlled size/shape in CTAB micelles with solubilized polar additives: A viscometry, scattering and spectral evaluation, 2014.

[22] T. Kimura, K. Kuroda. Mesoporous Silica, 2013.

[23] L. B. Manfredi, O. de la Osa, N. Galego Fernández, A. Vázquez. Structure-properties relationship for resols with different formaldehyde/phenol molar ratio, 1999.

[24] Jia-Min Lin, Chen-Chi M. MA, Nyan-Hwa Tai, Wen-Chi Chang, Chuan-Chung Tsai, Carbon Fiber Reinforced Phenolic Resin/Silica Ceramer Composites—Processing, Mechanical and Thermal Properties, 2000.

[25] Jia-Min Lin, Chen-Chi M. Ma. Thermal degradation of phenolic resin/silica hybrid ceramers, 2000.

[26] M. Bouslah, M. Salvia, I. Deschères, B. Berthel, S. Benayoun. Effect of microsphere content on fire performance and thermomechanical properties of phenolic resole syntactic foam composites, 2013.

11. Agradecimientos

A mi familia y amigos

Exequiel Rodriguez

Lucía Asaro

Raúl Procaccini

Sergio Pellice

Pablo Leiva

Diana Fasce

Clara abbastante

12. Anexo I: Datos placas ensayadas con antorcha oxiacetilénica.

Placas de 10 cm x 10 cm x 0,4 cm ensayadas hasta agujereado (Norma ASTM E285-80).

Placa							
Resina fenólica	Espesor promedio (mm)	Dimensiones (Largo x Ancho - mm ²)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	tiempo de agujereado (s)	Velocidad de erosión (mm/s)	Velocidad de erosión (g/s)
03/11/2014	4,89	98,25x100,65	54	38,45	33	0,15	0,47
17/03/2014	3,5	98,73x99,53	32,05	19,77	13	0,27	0,94
17/09/2014	4,75	98,28x101,41	50,09	34,69	26	0,18	0,59
23/09/2014	6,46	98,4x101,81	63,89	47,06	29	0,22	0,58
Promedio						0,20	0,57
Desviación						0,047	0,25
Resina fenólica con 20% wt de partículas	Espesor promedio (mm)	Dimensiones (Largo x Ancho - mm ²)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	tiempo de agujereado (s)	Velocidad de erosión (mm/s)	Velocidad de erosión (g/s)
08/10/2014	4,81	97,71x100,58	59,19	53,29	30	0,16	0,19
27/11/2014	4,24	96x81,6	37,55	27,63	34	0,125	0,29
Promedio						0,14	0,24
Desviación						0,02	0,07
Resina fenólica con 20% wt de negro de humo	Espesor promedio (mm)	Dimensiones (Largo x Ancho - mm ²)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	tiempo de agujereado (s)	Velocidad de erosión (mm/s)	Velocidad de erosión (g/s)
19/11/2014	4,96	98,90x65,36	30,33	21,34	31	0,16	0,29
07/11/2014	3,99	97,50x66,50	29,99	22,29	22	0,18	0,35
27/10/2014	4,41	91,6x91	39,55	30,57	22	0,20	0,41
Promedio						0,18	0,35
Desviación						0,02	0,08

Material compuesto con partículas	Espesor promedio (mm)	Dimensiones (Largo x Ancho - mm ²)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	tiempo de agujereado (s)	Velocidad de erosión (mm/s)	Velocidad de erosión (g/s)
25/11/2014	4,25	99,17x100,3	63,78	59,19	Falló ensayo	-	-
25/11/2014	4,23	97,04x100,3	61,8	53,8	Falló ensayo	-	-
09/12/2014	5,25	99,63x101,3	61,44	52,34	47	0,11	0,19
09/12/2014	5,22	100,3x104,0	59,63	49,45	41	0,13	0,18
18/12/2014	5,25	98,35x100,2	65,85	54,22	50	0,10	0,33
Promedio						0,11	0,21
Desviación						0,01	0,09
Material compuesto con negro de humo	Espesor promedio (mm)	Dimensiones (Largo x Ancho - mm ²)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	tiempo de agujereado (s)	Velocidad de erosión (mm/s)	Velocidad de erosión (g/s)
28/11/2014	4,08	99,15x100,19	63,12	53,79	42	0,1	0,22
28/11/2014	4,48	97,20x100,19	61,8	49,22	42	0,11	0,30
03/11/2014	4,09	100,2x100,3	60,23	51,78	42	0,1	0,21
Promedio						0,1	0,22
Desviación						0,01	0,07

Placas de 5 cm x 5 cm x 0,4 cm ensayadas.

Resina fenólica	Espesor promedio (mm)	Dimensiones (Largo x Ancho - mm ²)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Tiempo de ensayo (s)
Muestra 4	2,24	58,7x48,34	7,44	-	15
Muestra 1	2,53	60,13x48,72	7,55	5,16	5
Muestra 3	2	59,27x51,68	6,77	-	8
Muestra 2	2,14	51,01x59,8	6,85	2,38	10
Muestra 5	3,57	53,24x53,14	10,73	8,93	5
Muestra 6	4,12	45,97x53,63	11,20	5,11	23

Resina fenólica con 20% wt de partículas mesoporosas de sílice	Espesor promedio (mm)	Dimensiones (Largo x Ancho - mm ²)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Tiempo de ensayo (s)
Muestra 1	4,71	49,86x40,89	14,77	8,88	30
Muestra 2	4,98	47,03x50,57	15,74	14,47	5
Muestra 3	4,59	47,94x49,47	13,40	11,08	10
Muestra 4	4,9	49,72x47,97	14,10	11,14	15

Resina fenólica con 20% wt de negro de humo	Espesor promedio (mm)	Dimensiones (Largo x Ancho) mm ²	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Tiempo de ensayo (s)
Muestra 1	4,98	49x57	18,92	9,86	31
Muestra 2	4,52	59,4x56	15,65	12,45	10
Muestra 3	4,72	48x51	13,06	11,73	5
Muestra 4	5,19	48,3X52	21,73	18,07	15

Material compuesto con partículas	Espesor promedio (mm)	Dimensiones (Largo x Ancho) mm ²	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Tiempo de ensayo (s)
Muestra 1	5,18	48,56x50,56	15,74	9,36	52
Muestra 2	5,1775	48,85x52,14	16,29	15,09	5
Muestra 3	5,1775	52,32x48,53	16,59	14,02	10
Muestra 4	5,2075	48,75x48,5	15,13	10,40	30

Material compuesto con negro de humo	Espesor promedio (mm)	Dimensiones (Largo x Ancho) mm ²	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Tiempo de ensayo (s)
Muestra 1	4,53	49x60	17,05	9,84	57
Muestra 2	4,63	49,5x59,8	17,05	14,11	10
Muestra 3	4,65	57,11X49,02	17,87	12,29	30
Muestra 4	4,61	51,14X59,59	17,91	16,32	5

A continuación se muestran las curvas adquiridas en el ensayo de antorcha oxiacetilénica.

A partir de ellas se obtuvieron los índices de aislación para cada material.

