



Saltillo, Coahuila a 25 de febrero de 2022

**Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros**

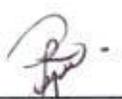
**Coordinación de Posgrado  
Presente**

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por CARLA MARÍA HERNÁNDEZ RAMÍREZ titulado Modificación superficial de las nanopartículas de carburo de boro mediante polimerización por plasma y su influencia como agente de refuerzo en el desarrollo de compuestos laminados de FC/Epoxi-CB el cual fue presentado el día 17 de febrero de 2022, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

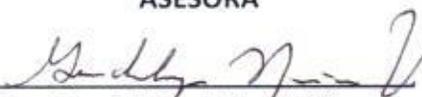
**SINODALES**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Ernesto Hernández Hernández**  
Presidente

  
\_\_\_\_\_  
**Dra. Raquel Ledezma Rodríguez**  
Secretario

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Roberto Benavides Cantú**  
Vocal

**ASESORA**

  
\_\_\_\_\_  
**Dra. Guadalupe Neira Velázquez**

## TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

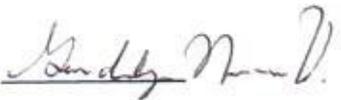
---

AUTOR: CARLA MARÍA HERNÁNDEZ RAMÍREZ

FIRMA 

TITULO: Modificación superficial de las nanopartículas de carburo de boro mediante polimerización por plasma y su influencia como agente de refuerzo en el desarrollo de compuestos laminados de FC/Epoxi-CB.

ASESOR: Dra. María Guadalupe Neira Velázquez

FIRMA 

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 17 de Febrero de 2022



Sello de la Institución



---

Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández  
Director General del CIQA



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**  
**Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros**

***TESIS***

**Modificación superficial de las nanopartículas de carburo de boro mediante  
polimerización por plasma y su influencia como agente de refuerzo en el desarrollo de  
compuestos laminados de FC/Epoxi-CB**

***Presentada por:***

**CARLA MARÍA HERNÁNDEZ RAMÍREZ**

***Para obtener el grado de:***

**Maestro en Tecnología de Polímeros**

***Asesorada por:***

**Dra. Ma. Guadalupe Neira Velázquez**

**Saltillo, Coahuila. México.**

**Febrero, 2022**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**  
**Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros**

**TESIS**

**Modificación superficial de las nanopartículas de carburo de boro mediante  
polimerización por plasma y su influencia como agente de refuerzo en el desarrollo de  
compuestos laminados de FC/Epoxi-CB**

*Presentada por:*

**CARLA MARÍA HERNÁNDEZ RAMÍREZ**

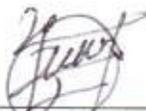
*Para obtener el grado de:*

**Maestro en Tecnología de Polímeros**

*Asesorada por:*

**Dra. Ma. Guadalupe Neira Velázquez**

**SINODALES**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Ernesto Hernández Hernández**  
Presidente

  
\_\_\_\_\_  
**Dra. Raquel Ledezma Rodríguez**  
Secretario

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Roberto Benavides Cantú**  
Vocal

## DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 17 de febrero de 2022



CARLA MARÍA HERNÁNDEZ RAMÍREZ

Nombre y Firma

## **DEDICATORIA**

A Dios por permitirme esta oportunidad, a mi familia, a mis padres Salvador Hernández y Dora Ramírez, a mi hermano Jesús Salvador Hernández y su familia, a mi tía Lorena Ramírez, así como a mi abuela Delia Peña por todo el apoyo que me brindaron para llegar a la conclusión de este proyecto.

## AGRADECIMIENTOS

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo otorgado a través de la beca nacional y proyecto 6524.
- Al Centro de Investigación de Química Aplicada (CIQA) por permitirme ser parte del postgrado.
- A mi asesora Dra. María Guadalupe Neira por su gran apoyo.
- Al Dr. Gustavo Soria Arguello por su contribución en el desarrollo del proyecto y al Dr. José de Jesús Kú Herrera por su apoyo.
- A mis evaluadores el Dr. Roberto Benavidez, el Dr. Ernesto Hernández y la Dra. Raquel Mendoza, por su retroalimentación en el trabajo.
- Al Dr. José Alberto Rodríguez Gonzáles por su valioso apoyo en la asesoría de mezclas y morfología por Microscopía de SEM de los compuestos laminados.
- Al Dr. Erick Martínez Ruiz por el apoyo en la explicación de la técnica de XPS.
- Al Dr. Salvador Fernández Tavizón por el préstamo de sus equipos; SEM, FTIR y TGA.
- Al Dr. Ramón Díaz de León y Dr. J. Noé Díaz de León Hernández. en pruebas de XPS.
- A la Dra. Esmeralda Montserrat Saucedo por el apoyo en evaluaciones TGA, DMA y uso del microscopio óptico.
- A la Dra. Graciela Morales por el préstamo del horno para curar los materiales.
- Al Ing. Rodrigo Cedillo García por su excelente apoyo para la realización de las pruebas de ángulo de contacto y evaluaciones de tensión de los nanocompuestos ASTM-D638 y al Ing. Juan José López Rivera por el préstamo de los hornos.
- En apoyos a solicitud de evaluaciones requeridas de evaluaciones de FTIR, TGA y XRD en polvos; al IQ. Jesús Alfonso Mercado Silva.
- Evaluaciones de los ensayos térmicos del TGA en polvos y compuestos, además del DMA de los compuestos; a la Mtra. Myrna Salinas Hernández y a LCQ. María Guadalupe Méndez Padilla, por su valioso apoyo.
- Apoyo en explicación de la técnica FTIR y ajuste de línea base a María del Rosario Rangel Ramírez.
- Apoyo en el ensayo de tensión ASTM-D3039 al QFB. José Luis Saucedo Morales.

- Apoyo en las tomas de SEM y STEM de las nanopartículas, así como del microscopio óptico; al QFB. Jesús Ángel Cepeda Garza, Myriam Lozano Estrada y al Dr. Jesús Francisco Lara.
- A la I.Q. Beatriz Elvira Reyes Vielma por su apoyo en el laboratorio.
- En servicio de la información y biblioteca a José Luis de La Peña Solís y a Daniel Alejandro Alvarado Medrano.
- A todo el personal de la Dirección de Posgrado, en especial a la M.C. Aída Esmeralda García Valdez, por el apoyo brindado durante mi estancia en CIQA. Así como a Nancy G. Espinosa Pinales, por toda la ayuda brindada durante los trámites y documentación en CIQA.
- A todos y cada uno de mis profesores que contribuyeron en la parte de formación para adquirir las bases para la realización de este proyecto en especial al Dr. Francisco Javier Rodríguez Gonzáles, al Dr. Carlos Alberto Gallardo y al Dr. Luis Francisco Ramos.
- A mi compañera del grupo de investigación; Mtra. Erika Elizabeth García por su valioso apoyo en detalles del plasma.
- Al Mtro. Luis Osvaldo Molina por su apoyo complementario en mejores prácticas para la redacción de la tesis y por su compañerismo.
- A la Dra. Abril Fonseca y al Dr. Abraham González por su apoyo y compañerismo.
- A mis compañeros y amigos de formación Alan Hernández, Leonel Robles, Katia Dafne Martínez, Marisol Gálvez, Marco Antonio Dircio, David Zuluaga, Rony Alexis y Emily Vianey, por su apoyo y compañerismo durante el periodo compartido.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

<b>DEDICATORIA</b> .....	i
<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	ii
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	vii
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	x
<b>1. RESUMEN</b> .....	1
<b>2. INTRODUCCIÓN</b> .....	2
<b>3. ANTECEDENTES</b> .....	4
3.1. Compuestos laminados .....	4
3.2 Métodos para mejorar el desempeño de los compuestos de FC/Epoxi .....	5
3.3 Aspectos de adhesión de los compuestos de fibra de carbono .....	6
3.3.1 Teorías de adhesión .....	7
3.3.2 Compuestos y nanocompuestos poliméricos .....	9
3.3.3 Estructura química de los silanos.....	11
3.3.4 Mecanismo básico de modificación química por silanos en solución .....	11
3.3.5 Monómero Glymo .....	12
3.4 Modificación de nanopartículas por plasma.....	13
3.4.1 Plasma.....	13
3.4.2 Plasmas de radiofrecuencias (RF) .....	14
3.4.3 Polimerización por plasma .....	15
3.4.4 Modificación superficial del carburo de boro y de la fibra de vidrio.....	18
3.5 Fibras de Carbono.....	19
3.6 Carburo de boro .....	21
3.7 Resina epoxi .....	25
3.7.1 Agentes de curado.....	26
3.7.2 Mecanismos de polimerización de Resinas Epóxicas .....	28
3.7.3 Propiedades en el curado de las resinas .....	29
3.8 Preparación de los compuestos laminados de FC/Epoxi .....	30
<b>4. OBJETIVO</b> .....	31
4.1 General .....	31
4.2 Específicos.....	31
<b>5. HIPÓTESIS</b> .....	32

<b>6. CONTRIBUCIÓN CIENTÍFICA .....</b>	<b>32</b>
<b>7. METODOLOGÍA.....</b>	<b>32</b>
7.1 Materiales.....	32
7.2 Procedimiento .....	33
7.3 Modificación superficial por plasma de las nanopartículas de CB.....	35
7.4 Caracterización de las nanopartículas.....	35
7.4.1 Caracterización fisicoquímica de las nanopartículas .....	36
7.4.2 Difracción de rayos X (XRD) .....	36
7.4.3 Ángulo de contacto .....	37
7.4.4 Análisis termogravimétrico (TGA) .....	38
7.4.5 Caracterización morfológica.....	38
7.5 Preparación de los nanocompuestos Epoxi-CB para los ensayos de tensión.....	39
7.5.1 Ensayos de tensión del compuesto Epoxi y de los nanocompuestos Epoxi-CB	40
7.5.2 Análisis de SEM del compuesto Epoxi y de los nanocompuestos Epoxi-CB ....	40
7.6 Fabricación de los compuestos laminados .....	40
7.7 Caracterización de las fibras de carbono y de los compuestos laminados.....	42
7.7.1 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR) .....	42
7.7.2 Ensayo de tensión de los compuestos laminados .....	42
7.7.3 Análisis dinámico mecánico (DMA).....	43
7.7.4 Caracterización morfológica de los compuestos laminados .....	43
<b>8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>44</b>
8.1 Parte 1. Modificación superficial de las nanopartículas por plasma .....	44
8.1.1 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR) .....	44
8.1.2 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....	45
8.1.3 Difracción de rayos X (XRD) .....	49
8.1.4 Ángulo de contacto .....	51
8.1.5 Análisis Termogravimétrico (TGA) .....	52
8.1.6 Morfología de las nanopartículas .....	54
8.2 Parte 2. Ensayos de tensión de los nanocompuestos Epoxi-CB.....	55
8.3 Parte 3. Compuestos laminados FC/Epoxi–CB .....	60
8.3.1 Espectroscopia de infrarrojo de las fibras de carbono (FTIR).....	60
8.3.2 Resistencia a la tensión de los compuestos de FC/Epoxi-CB .....	61
8.3.3 Análisis dinámico-mecánico (DMA).....	64

8.3.4 Análisis estructural de los compuestos laminados .....	68
<b>9. CONCLUSIONES</b> .....	<b>72</b>
<b>10. TRABAJO FUTURO</b> .....	<b>73</b>
<b>11. REFERENCIAS</b> .....	<b>74</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estructura tipo sándwich. ....	2
<b>Figura 2.</b> Componentes de un compuesto laminado. ....	4
<b>Figura 3.</b> Mecanismos de interacción en los compuestos laminados a) FC/Epoxi y b) FC/Epoxi-CB adaptadas de la referencia [16]. ....	7
<b>Figura 4.</b> Representación de la unión mecánica en los compuestos laminados: a) FC/Epoxi-partículas y b) FC/Epoxi-Partículas modificadas adaptadas de la referencia [16]. ....	8
<b>Figura 5.</b> Escalas de los compuestos. ....	9
<b>Figura 6.</b> Estructura química de un agente de acoplamiento de tipo silano [44]. ....	11
<b>Figura 7.</b> Proceso de modificación de los refuerzos con silanos en solución acuosa [43]. ....	12
<b>Figura 8.</b> Estructura química del monómero Glymo: 3-glicidiloxipropil trimetoxisilano. ....	12
<b>Figura 9.</b> Esquema de modificación superficial de las nanopartículas por plasma de radiofrecuencia (RF) [51]. ....	14
<b>Figura 10.</b> Mecanismo de modificación de nanopartículas por plasma [56]. ....	15
<b>Figura 11.</b> Representación esquemática del mecanismo de polimerización por plasma [57]. ....	16
<b>Figura 12.</b> Diagrama del proceso de polimerización por plasma, donde los ciclo I y II representan las especies ionizadas adaptadas de la referencia [58] ....	17
<b>Figura 13.</b> Estructura cristalográfica de las fibras de carbono. ....	19
<b>Figura 14.</b> Diagrama del proceso de fabricación de las fibras de carbono. ....	20
<b>Figura 15.</b> Estructura cristalina del Carburo de Boro (CB) [72]. ....	21
<b>Figura 16.</b> Diagrama de fases del B-C de acuerdo al porcentaje de carbono [11]. ....	22
<b>Figura 17.</b> 1,2 epóxido. ....	25
<b>Figura 18.</b> Mecanismo de poliadición de las resinas epóxicas [86]. ....	28
<b>Figura 19.</b> Mecanismo de homopolimerización de las resinas epóxicas [91]. ....	28
<b>Figura 20.</b> Representación esquemática del método de VARTM. ....	30
<b>Figura 21.</b> Metodología general del proyecto. ....	34
<b>Figura 22.</b> Arreglo experimental del reactor de plasma usado para la modificación superficial de las nanopartículas de CB. ....	35
<b>Figura 23.</b> Imágenes del a) Goniómetro y b) Muestras de CB comprimidas depositadas en portaobjetos de vidrio. ....	37

<b>Figura 24.</b> Microscopio electrónico de transmisión modelo JEOL JSM-7401F. ....	38
<b>Figura 25.</b> Preparación de los nanocompuestos de a) Epoxi y b) Epoxi-CB.....	39
<b>Figura 26.</b> Montaje de la preforma a) Capas de la preforma y b) Preforma final.....	40
<b>Figura 27.</b> Fabricación de los compuestos laminados a) FC/Epoxi y b) FC/Epoxi-CB.....	41
<b>Figura 28.</b> Probetas empleadas para el ensayo de tensión a) Vista frontal y b) Vista lateral.....	42
<b>Figura 29.</b> Espectros obtenidos por FTIR de las nanopartículas de a) CB, b) CB-G, c) P-Glymo y d) Glymo.....	44
<b>Figura 30.</b> Espectros de baja resolución de a) CB y b) CB-G obtenidos mediante la técnica de XPS. ....	46
<b>Figura 31.</b> Espectros de C1s de alta resolución de a) CB y b) CB-G obtenidos mediante la técnica de XPS. ....	48
<b>Figura 32.</b> Difractogramas de rayos X de las nanopartículas de CB y CB-G. ....	49
<b>Figura 33.</b> Acercamiento de los difractogramas de rayos X de las nanopartículas de CB y CB-G. ....	50
<b>Figura 34.</b> Imágenes del ángulo de contacto de las nanopartículas de a) CB y b) CB-G.	51
<b>Figura 35.</b> Termogramas de las nanopartículas a) Curvas de TGA; b) Derivadas de pérdida de peso con respecto a la temperatura (%/C). ....	52
<b>Figura 36.</b> Imágenes de SEM de las nanopartículas de a) CB, b) CB-G e imágenes de STEM de las nanopartículas de c) CB y d) CB-G.....	54
<b>Figura 37.</b> Mecanismo del proceso de polimerización por poliadición de las nanopartículas con el agente de curado de tipo amina. ....	55
<b>Figura 38.</b> Curvas de esfuerzo-deformación del compuesto Epoxi y los nanocompuestos preparados con nanopartículas de CB y CB-G. ....	56
<b>Figura 39.</b> Propiedades mecánicas de a) Tensión y b) Tenacidad del compuesto Epoxi y de los nanocompuestos preparados con nanopartículas de CB y CB-G. ....	57
<b>Figura 40.</b> Módulo de Young de los nanocompuestos preparados con nanopartículas de CB y CB-G.....	58
<b>Figura 41.</b> Imágenes de SEM de la zona de fractura del compuesto a) Epoxi, de los nanocompuestos b) Epoxi-0.1% CB y c) Epoxi-0.1% CB-G. ....	58
<b>Figura 42.</b> Espectro de FTIR de las Fibras de carbono. ....	60
<b>Figura 43.</b> Estructura química de las fibras de carbono obtenidas del precursor (PAN) [138]. ....	60

<b>Figura 44.</b> Curvas de esfuerzo-deformación de los compuestos de FC/Epoxi y preparados con nanopartículas de CB y CB-G. ....	61
<b>Figura 45.</b> Propiedades mecánicas de los compuestos de FC/Epoxi-CB de a) Tensión y b) Módulo de Young.....	62
<b>Figura 46.</b> Tenacidad de los compuestos de FC/Epoxi-CB. ....	63
<b>Figura 47.</b> Módulo almacenamiento ( $E'$ ) de los compuestos laminados obtenidos del DMA. ....	64
<b>Figura 48.</b> Densidad de entrecruzamiento ( $\lambda$ ) de los compuestos laminados calculada con el módulo de almacenamiento ( $E'$ ) obtenido por DMA. ....	65
<b>Figura 49.</b> Propiedades de los compuestos laminados evaluadas mediante el a) Módulo de pérdida ( $E''$ ) y la b) Tan ( $\delta$ ). ....	66
<b>Figura 50.</b> Imagen de SEM del compuesto laminado de FC/Epoxi.....	68
<b>Figura 51.</b> Imágenes de SEM de los compuestos laminados de a) FC/Epoxi-0.1%CB, b) FC/Epoxi-0.1% CB-G, c)FC/Epoxi-0.3% CB y d) FC/Epoxi-0.3% CB-G.....	69
<b>Figura 52.</b> Imágenes de SEM de los compuestos de a)FC/Epoxi-0.5% CB y b) FC/Epoxi-0.5% CB-G. ....	70
<b>Figura 53.</b> Representación esquemática del mecanismo de reforzamiento de los compuestos laminados a) FC/Epoxi, b) FC/Epoxi-0.3% CB y c) FC/Epoxi-0.1% CB-G....	71

## ÍNDICE DE TABLAS

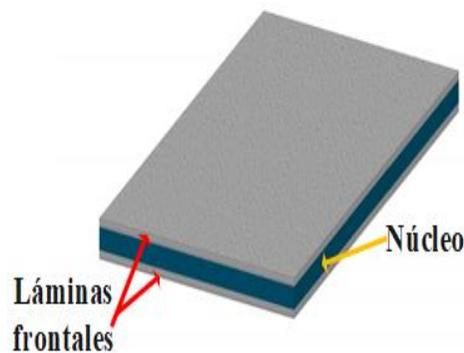
<b>Tabla 1.</b> Propiedades del CB y algunas de sus aplicaciones. ....	23
<b>Tabla 2.</b> Algunas resinas epóxicas. ....	26
<b>Tabla 3.</b> Agentes de curado para resinas epóxicas. ....	27
<b>Tabla 4.</b> Efectos en la flexibilidad de la resina epoxi [83]. ....	29
<b>Tabla 5.</b> Componentes de la resina epóxica [87,89]. ....	33
<b>Tabla 6.</b> Porcentajes composicionales de los elementos químicos de las nanopartículas de CB y CB-G obtenidos de los espectros de baja resolución de XPS. ....	46
<b>Tabla 7.</b> Composición superficial de las nanopartículas de CB y CB-G obtenidos de los espectros de alta resolución de C1s mediante la técnica de XPS. ....	47
<b>Tabla 8.</b> Temperaturas de los eventos térmicos y sus correspondientes pérdidas en peso. ....	53
<b>Tabla 9.</b> Resumen de los datos obtenidos mediante el ensayo de tensión de los nanocompuestos preparados con nanopartículas de CB y CB-G. ....	59
<b>Tabla 10.</b> Resumen de los datos obtenidos mediante el ensayo de tensión de los compuestos FC/Epoxi con incorporación de nanopartículas de CB y CB-G. ....	63
<b>Tabla 11.</b> Resultados de los compuestos FC/Epoxi-CB obtenidos mediante la caracterización de DMA. ....	67

## 1. RESUMEN

Este trabajo describe una estrategia, para el mejoramiento interfacial del compuesto de FC/Epoxi, empleando como agente de refuerzo las nanopartículas de carburo de boro que se modificaron por polimerización por plasma (CB-G), con el monómero Glymo (3-gliciloxipropil trimetoxisilano). Se evaluó el carburo de boro (CB) y el CB-G, por las técnicas de FTIR, XPS, XRD, ángulo de contacto, TGA, microscopía electrónica (SEM, STEM), demostrando que en el CB-G se formó un recubrimiento ultradelgado del polímero de plasma (Glymo), para mejorar su compatibilidad con la resina epoxi. En la preparación de los compuestos de FC/Epoxi, se utilizaron el CB y el CB-G, variando su concentración (0.1, 0.3 y 0.5%), luego se dispersaron en la matriz epóxica por agitación mecánica, se utilizaron las mezclas anteriores para producir los compuestos laminados (FC/Epoxi-CB), por el proceso de resina asistida con vacío (VARTM), por último, estos se evaluaron mediante ensayos de tensión, DMA y SEM. Se obtuvo, en el compuesto de FC/Epoxi-0.1%CB-G, una mejor dispersión, la cual contribuyó a un aumento en la resistencia a la tensión en un 2.3% y, en la tenacidad de un 2.9%, pero también se observó una ligera disminución de la Tg, en comparación al compuesto de FC/Epoxi. Los resultados anteriores, pueden ser atribuidos a que con la modificación por plasma del CB-G, se promueve la unión interfacial de los constituyentes en el compuesto.

## 2. INTRODUCCIÓN

En el desarrollo de materiales estructurales, para aplicaciones como las láminas frontales (compuestos laminados) de las turbinas eólicas de eje vertical (VAWT, por sus siglas en inglés), que conforman la estructura tipo sándwich (Figura 1). Se ha encontrado, que algunas de las propiedades requeridas, son ligereza, resistencia a esfuerzos de tensión y compresión [1], resistencia al impacto [2], durabilidad ante condiciones ambientales como la degradación solar, ya que los materiales actuales pierden sus propiedades mecánicas por la degradación térmica inducida por el sol, lo cual reduce su tiempo de vida útil [3-4].



**Figura 1.** Estructura tipo sándwich.

Los compuestos de fibras de carbono, son materiales de baja densidad, alta resistencia a la tensión, alto módulo, pero con bajos porcentajes de elongación [1,5-6]. Es por ello, que se han centrado algunos estudios en el mejoramiento interfacial de las fibras de carbono, en la que una de las estrategias, ha sido la adición de un constituyente adicional en la matriz epoxi para impartir una nueva funcionalidad [1]. Por lo que se han utilizado el carburo de boro [7], los nanotubos de carbono [8-9], el grafeno [10], entre otros, para desarrollar este tipo de compuestos. El carburo de boro (CB), se caracteriza por poseer alta dureza, baja densidad, es fotosensible; ya que sus átomos de boro pueden absorber la radiación [11-12]. Murildara y col. (2019) encontraron que en el compuesto de FC/Epoxi-CB con el 1% de CB, el CB le confirió reforzamiento estructural al compuesto, por lo que aumento la resistencia a la tensión, pero haciéndolo más frágil [7,13], en comparación con el compuesto de FC/Epoxi.

Sin embargo, para maximizar el reforzamiento estructural de las fibras de carbono, la adición de partículas modificadas por algún método en la matriz epoxi, benefician las propiedades interlaminares del compuesto [4, 7,14-15]. Yu y col. (2014) reportaron que en la preparación de compuestos de FC/Epoxi con nanotubos de carbono modificados por silano, se promueve la adhesión interlaminar, lo que se traduce en un incremento de la resistencia a la tensión en un 23%, mejorando también el porcentaje de elongación, en comparación al compuesto de FC/Epoxi [16]. Para la fabricación de este tipo de compuestos, no se han encontrado trabajos previos empleando el carburo de boro modificado químicamente, por lo que para este trabajo se propuso, la modificación de éste, por polimerización por plasma para adicionarlo en la matriz epoxi, posteriormente los compuestos finales se caracterizaron mediante los ensayos de tensión, en el análisis dinámico-mecánico (DMA) y también se analizaron por microscopía electrónica de transmisión (SEM). Adicionalmente, se analizaron los mecanismos de reforzamiento del CB y el CB-G, en los compuestos laminados.

### 3. ANTECEDENTES

#### 3.1. Compuestos laminados

La definición general de un compuesto laminado (Figura 2); es un conjunto de fibras embebidas en una matriz plástica. En la que el rol principal de las fibras es conferir rigidez, alta resistencia y dureza al material, por su parte la matriz da la forma geométrica del compuesto, lo protege ante ambientes químicos, además; es el medio por el cual se transmiten los esfuerzos de tensión, de una fibra a otra [5]. Las propiedades también dependen del sentido en el que se evalúen los compuestos, en el sentido unidireccional  $0^\circ$  (dirección de la fibra); su resistencia es fuerte porque la resistencia a la tensión la soportan las fibras, en cambio, en el sentido a  $90^\circ$  (transversal); su resistencia es débil porque es soportada por la matriz [6,17].



**Figura 2.** Componentes de un compuesto laminado.

Cabe mencionar que las propiedades, no solo dependen de los constituyentes del compuesto laminado, sino también de la interacción que éstos tengan, por lo que la interfase de las fibras y la matriz ha resultado ser la parte más débil del compuesto. Por lo que se ha recurrido al reforzamiento estructural; el cual consiste en adicionar un nuevo componente a la matriz polimérica, con el objetivo de mejorar y obtener nuevas propiedades; formando así los compuestos laminados híbridos, que se caracterizan por contener más de dos componentes.

Los componentes del compuesto laminado híbrido son:

- **Fibras:** Estas pueden ser carbono o de vidrio, el rol de las fibras unidireccionales es proveer rigidez, resistencia a la tensión y, dureza, como se mencionó anteriormente [5]. Las propiedades dependen del tipo de fibra utilizada; las fibras de carbono (FC) se caracterizan por ser de baja densidad, alto módulo, resistentes a la fatiga, pero con bajos porcentajes de elongación y resistencia al impacto [6].
- **La matriz:** Es el medio por el que se transfieren los esfuerzos mecánicos entre las fibras, la cual brinda resistencia interlaminar y es una barrera ante factores ambientales, químicos y de humedad [5-6]. Las matrices epóxicas son las más utilizadas para compuestos fibrosos, sus propiedades dependen principalmente del grado de entrecruzamiento, módulo, resistencia química, buena adhesión a las fibras y, a otros sustratos, entre otras [1].
- **Refuerzos:** Estos son utilizados para conferir propiedades adicionales a la interacción que tiene la matriz con las fibras, como puede ser el incremento del módulo [5]. Algunos refuerzos que han sido utilizados en los compuestos de fibras de carbono, para el mejoramiento del desempeño mecánico han sido; el carburo de boro (CB) [7], nanotubos de carbono (NTC) [8-9] y el grafeno [10], entre otros. En este trabajo de tesis serán utilizadas las nanopartículas de CB, las cuales se caracterizan por ser rígidas, de alta dureza, de baja densidad y de alto blindaje a la radiación de neutrones [11-12].

### 3.2 Métodos para mejorar el desempeño de los compuestos de FC/Epoxi

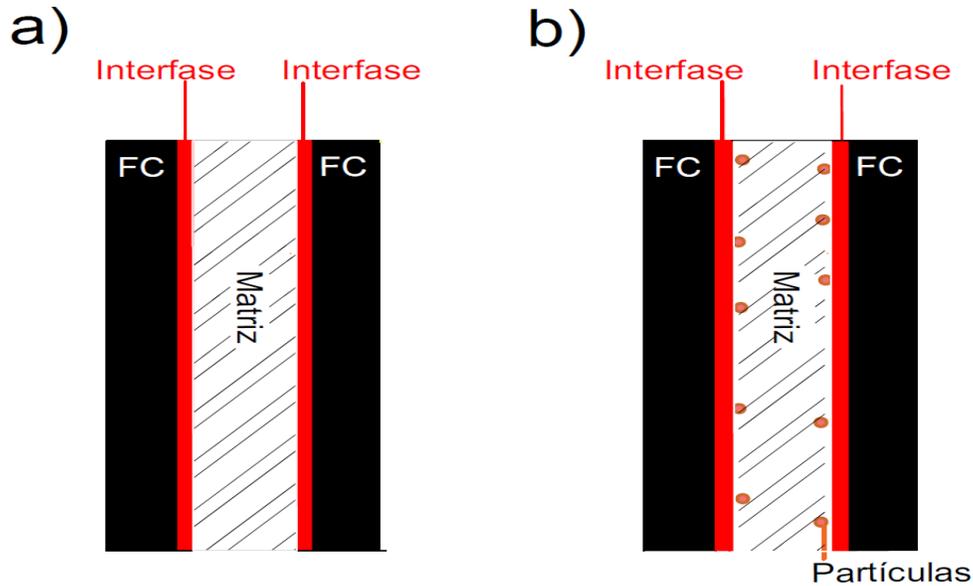
De manera general, el mejoramiento de las propiedades puede llevarse a cabo por los métodos descritos a continuación:

- a) **Modificación de las fibras de carbono:**
  - **Métodos oxidativos:** Estos se pueden llevar a cabo en estado líquido o gaseoso. En el líquido las fibras de carbono son sumergidas directamente en alguna solución; como ácido nítrico para producir la oxidación [18] o por el proceso de electroquímica; para producir la electro-oxidación en las fibras [19]. Por su parte, la oxidación en estado gaseoso, puede llevarse a cabo con el plasma, empleando gases como ozono, oxígeno o aire, entre otros [19]. Otro método utilizado, es por la radiación de UV con generación de ozono [20].
  - **No oxidativos:** Por polimerización por plasma con monómeros como; alil amina, 1,7-octadieno ácido acrílico, metil-trimetoxisilano, entre otros.

- b) Incorporación de refuerzos nanométricos en la matriz, antes de la fabricación de las preformas de las fibras de carbono:
- Sin modificar: En el compuesto de FC/Epoxi-1%CB [7], en comparación con el de FC/Epoxi, presento mejoramiento interlaminar, lo cual se reflejó en el aumento la resistencia a la tensión en un 5.88%, el módulo de Young en un 40%, pero una disminución de la tenacidad del compuesto (porcentaje de elongación). Por otra parte, en las propiedades térmicas, del compuesto de FC/Epoxi-1%CB, en relación al de FC/Epoxi, incremento el módulo de almacenamiento en un 6.25% y la Tan ( $\delta$ ), pero disminuyó la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) en un 1.11%, debido a que el CB aumenta la movilidad molecular de la resina polimérica, al restringir el entrecruzamiento [20].
  - Refuerzos modificados: En estudios reportados de compuestos de FC/Epoxi, con nanotubos de carbono modificados (CNT-m) por algunos métodos como; el plasma [21], silanos [9,16], entre otros, los CNT-m se dispersan mejor en la resina [16], además de producir un aumento en su densidad de entrecruzamiento y, en sus propiedades mecánicas [9,16], lo cual indica que promueven la unión química. Por otra parte, la rugosidad inducida de los refuerzos modificados en la interfase de las fibras de carbono, contribuye a una mejor transferencia de esfuerzos mecánicos, al retrasar la iniciación o propagación de la ruptura, lo cual se ve reflejado en el mejoramiento de las propiedades de tenacidad (% elongación), así como, la resistencia a la tensión, lo cual justifica la unión mecánica de las partículas con las fibras de carbono [16,21].

### 3.3 Aspectos de adhesión de los compuestos de fibra de carbono

Como se ha mencionado anteriormente, las propiedades de un compuesto no solo dependen de la naturaleza de los constituyentes, sino también de las interacciones químicas que estos tengan en la interfase de las fibras (Figura 3) [22]. La interfase es el límite efectivo (líneas rojas) entre los constituyentes en los compuestos [23-24]. Por lo que es importante controlarla, ya que, si la interacción entre los constituyentes es buena, ante una carga aplicada, esto retrasará, la iniciación y la propagación de la fractura; lo cual se traducirá en una mayor tenacidad y resistencia a la tensión [16,25]. La humectabilidad (unión mecánica) en la interfase, también puede contribuir en el mejoramiento en sus propiedades mecánicas [16,25].



**Figura 3.** Mecanismos de interacción en los compuestos laminados a) FC/Epoxi y b) FC/Epoxi-CB adaptadas de la referencia [16].

### 3.3.1 Teorías de adhesión

La adhesión superficial se define como las fuerzas que mantienen unidas a dos superficies a lo largo de la interfase, por interacciones intermoleculares de tipo Van Der Waals, fuerzas dipolo-dipolo o de dispersión [24,26]. Existen algunos mecanismos que definen como se lleva a cabo la unión entre las dos superficies, como son la humectabilidad (unión mecánica), la unión química y la electroestática. Es difícil describir los mecanismos mediante los cuales se lleva la adhesión como uno solo, porque pueden actuar varios de ellos [24,26].

La buena humectabilidad (unión mecánica), es un parámetro microscópico relacionado a la capacidad que tiene la matriz en estado líquido para extenderse sobre la superficie de los constituyentes del compuesto, también se relaciona a la adhesión superficial, ya que, si ambas son buenas, contribuirán positivamente a las propiedades mecánicas [24,26]. La teoría de la humectabilidad puede ser descrita desde el punto de vista termodinámico como la energía superficial ( $W_A$ ); la cual es la resistencia que opone un líquido a deformarse o romperse al estar en contacto con un refuerzo y, está relacionada con las fuerzas intermoleculares, como se describe en la ecuación de Dupre (1) [24,26].

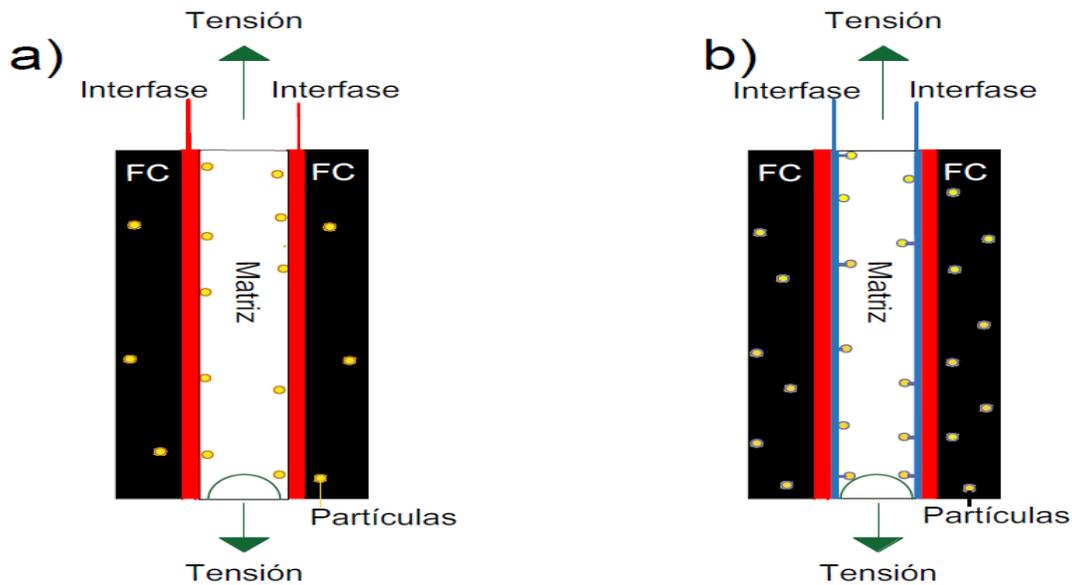
$$W_A (\text{erg/cm}^2) = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (1)$$

Donde: ( $Y_1$ ) representa la tensión superficial del líquido, ( $Y_2$ ) la tensión superficial del sólido, por último;  $Y_{12}$  la tensión superficial en la interfase del sólido-líquido. La energía superficial total del refuerzo ( $Y$ ), puede dividirse en dos componentes por el tipo de interacciones que tienen, como se menciona en la ecuación de Fowkes (2) [26].

$$Y \text{ (erg/cm}^2\text{)} = Y_p + Y_d \text{ (2)}$$

En la que ( $Y_p$ ), representa los componentes polares y, ( $Y_d$ ) los de dispersión. De los cuales los componentes polares ( $Y_p$ ); son las interacciones de puentes de hidrógeno, dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido, en cambio los componentes de dispersión ( $Y_d$ ); representan las fuerzas de atracción de London [26].

La unión mecánica en las fibras de carbono, se representa con las rugosidades que brindan las partículas sobre la superficie de las fibras (Figura 4), las cuales pueden actuar como barrera en la micropropagación de fracturas en la interfase de las fibras [26], presentando una variante en las partículas modificadas. La principal razón de esa variante es que mejoran la dispersión de las fibras como reporta la literatura [16], lo cual se puede ver reflejado también en una mayor rugosidad, que puede ser debida a la formación de enlaces covalentes, que contribuyen a una mejor distribución de esfuerzos mecánicos por tensión, lo que se traduce en el mejoramiento de la tenacidad y la resistencia a la tensión del compuesto laminado [9].



**Figura 4.** Representación de la unión mecánica en los compuestos laminados: a) FC/Epoxi-partículas y b) FC/Epoxi-Partículas modificadas adaptadas de la referencia [16].

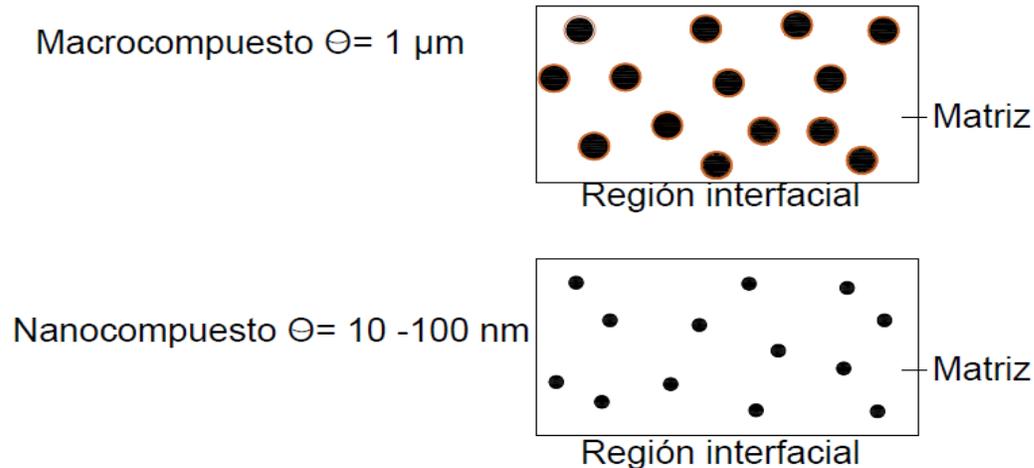
La unión química, tiene lugar cuando la superficie del refuerzo (partículas) posee grupos funcionales compatibles con los de la matriz, los cuales forman los enlaces covalentes entre los constituyentes [24,26]. En los compuestos de resinas epóxicas, dichas partículas, incrementan la densidad de entrecruzamiento, la cual representa el número de uniones en la red tridimensional, por lo que tiene una estrecha relación con el mejoramiento de propiedades, como la resistencia a la tensión y el módulo de Young.

La unión electrostática, se genera por la diferencia de cargas en el material compuesto, en la que una fase es fuertemente electropositiva y la otra fuertemente electronegativa [24].

### 3.3.2 Compuestos y nanocompuestos poliméricos

Un compuesto, es un sistema que contiene dos o más fases; una discontinua (partícula) y la otra continua (matriz), cuyas características de diseño en una mezcla, son que las propiedades en conjunto sean superiores a su estado independiente [27-28].

Ahora bien, un compuesto polimérico, se caracteriza porque las partículas que lo conforman tienen un diámetro ( $\Theta$ ) micrométrico, cuya característica importante es que la interfase de las partículas está muy cerca de la frontera de la matriz (Figura 5). En cambio, en un nanocompuesto las nanopartículas que lo conforman; tienen un diámetro de entre 10 a 100 nm, poseen una alta área interfacial por unidad de volumen y, brindan una frontera de contacto en la matriz extremadamente pequeña [29-30].



**Figura 5.** Escalas de los compuestos.

Algunas de las características de las nanopartículas que influyen en las propiedades de los nanocompuestos son; el tamaño, la forma [31], las interacciones que tengan con la matriz [31] y, su alta relación superficial de área por unidad de volumen ( $A/V$ ) [32]. De las cuales, la última es una de las características más importantes, ya que maximizando la región interfacial se maximiza el potencial, definiendo nuevas propiedades como son la reducción del tamaño de las partículas y la tensión superficial [30-31]. Para el caso de las partículas, la relación superficial se define como  $3/R$  (Radio), en la que a medida que el tamaño disminuye su relación se incrementa [31]. Además, en los nanocompuestos poliméricos se obtienen mejores propiedades físico-mecánicas en más bajas concentraciones, que los compuestos convencionales (partículas tamaño micrométrico) [33].

Luego otros de los aspectos que influyen en los nanocompuestos mencionados anteriormente; son la concentración utilizada y el tipo de interacciones que tengan los constituyentes. En relación a la concentración; fracciones altas propician la separación de fases en el nanocompuesto, al formar agregados o aglomerados de nanopartículas, lo cual se traducirá en la disminución de sus propiedades mecánicas [31]. Por otro lado, si las interacciones (nanopartícula-matriz) son débiles, por su diferencia de naturaleza inorgánica-orgánica son incompatibles, en la que para mejorar sus interacciones se recurre a la compatibilización, entre ambas fases, para formar una nueva interfase, la cual se caracteriza por una mejora en la dispersión de las nanopartículas y, esto se puede ver reflejado en mejores propiedades físico-mecánicas en el nanocompuesto.

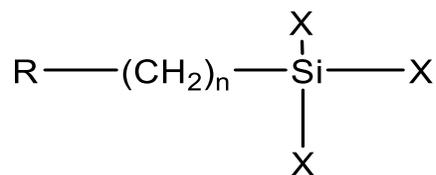
En la compatibilización; los métodos químicos tienen por objeto la formación de nuevos grupos funcionales en la interfase, para promover la interacción con la matriz, dentro de los cuales se dividen en métodos oxidativos o no oxidativos [34]. En los oxidativos se han empleado; el plasma [34-35], tratamiento corona [34], la irradiación de luz UV con emisión de ozono [34], entre otros. En cambio, en los no oxidativos se han utilizado; pretratamientos con solventes como tolueno o xileno [34], tratamientos con plasma de gases nobles o que no contengan oxígeno, polimerización por plasma [36-37] y, silanos en solución [38-39]. El último, ha sido mayormente utilizado, por su doble funcionalidad, al formar enlaces covalentes entre las partículas y la matriz, lo cual contribuye al mejoramiento de sus propiedades mecánicas [38-39].

### 3.2.3 Agentes de acoplamiento de tipo silano

Los silanos se caracterizan por ser moléculas cortas que tienen doble funcionalidad; una de tipo organofuncional y la otra de tipo inorgánica [40-41]. La parte inorgánica del silano se caracteriza por formar puentes químicos en la superficie del refuerzo nanopartícula, mientras que la parte organofuncional mejora las interacciones químicas con la matriz polimérica, brindando así, un mejor desempeño en las propiedades físico-mecánicas del nanocompuesto final y su durabilidad [42].

### 3.3.3 Estructura química de los silanos

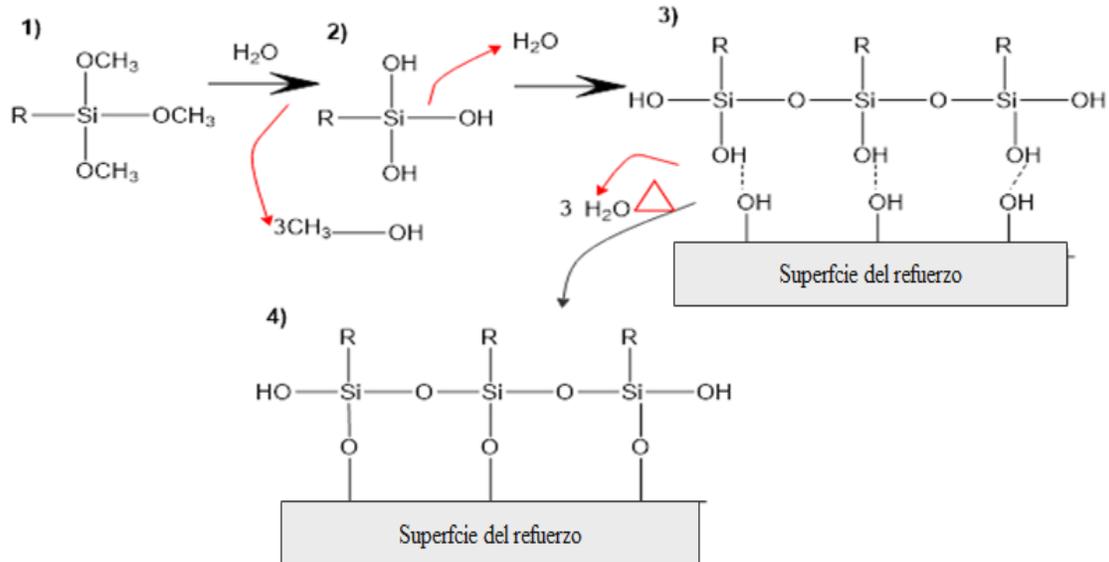
Como ya se mencionó anteriormente, los agentes de acoplamiento son muy empleados para mejorar las interacciones químicas entre las nanopartículas. Un agente de tipo silano (Figura 6) es un monómero, que tiene tres grupos alcoxi (X) hidrolizables (metoxi o etoxi) unidos al silicio y, el grupo organofuncional (R) es un grupo reactivo (amino, epoxi, metacrilato) [41,43]. El grupo alcoxi hidrolizable (Si-X) se une a la superficie de la nanopartícula inorgánica formando enlaces covalentes, en cambio el grupo organofuncional (R) puede interactuar con la matriz polimérica, a la que esta se incorpore [43]. Uno de los criterios de selectividad para el agente de acoplamiento, es que el grupo organofuncional (R) reaccione químicamente con la matriz polimérica a la que se le incorporara [44].



**Figura 6.** Estructura química de un agente de acoplamiento de tipo silano [44].

### 3.3.4 Mecanismo básico de modificación química por silanos en solución

El mecanismo de reacción de los silanos en solución, consta de cuatro etapas como se puede observar en la Figura 7; en la primera se lleva a cabo el proceso de hidrólisis en la que el metoxi (OCH<sub>3</sub>) en solución acuosa forma el silanol, en la segunda, por auto condensación se forma una red tridimensional de oligómeros, en la tercera suceden interacciones fuertes de puentes de hidrógeno y menos fuertes del tipo Van Der Waals, la cuarta por calentamiento se condensan los silanoles para formar enlaces covalentes del oligómero con el refuerzo (nanopartícula) con un grupo organofuncional (R) y (OH), lo cual puede mejorar la afinidad del refuerzo con la matriz polimérica [43].

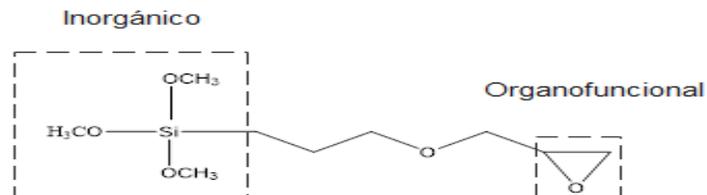


**Figura 7.** Proceso de modificación de los refuerzos con silanos en solución acuosa [43].

Algunas de las ventajas de la modificación de las nanopartículas con silanos son; la formación de puentes químicos entre la superficie de la nanopartícula y la matriz polimérica, así como un aumento en la hidrofobicidad, lo cual evita la penetración de la humedad, mejorando también las propiedades físico-mecánicas con una reducción aparente de la viscosidad de la mezcla durante el procesado [43].

### 3.3.5 Monómero Glymo

El monómero Glymo (3-glicidiloxipropil trimetoxisilano), se caracteriza por tener doble funcionalidad como se puede ver en la Figura 8; el grupo inorgánico de silicio está unido a tres grupos metoxi y el grupo organofuncional epoxi se encuentra al final de la cadena del monómero. El grupo metoxi se une bien a las nanopartículas inorgánicas creando una red tridimensional, mientras que el grupo epoxi podría reaccionar con aminas, alcoholes, entre otros, para formar enlaces covalentes y otros tipos de interacciones químicas [44].



**Figura 8.** Estructura química del monómero Glymo: 3-glicidiloxipropil trimetoxisilano.

### 3.4 Modificación de nanopartículas por plasma

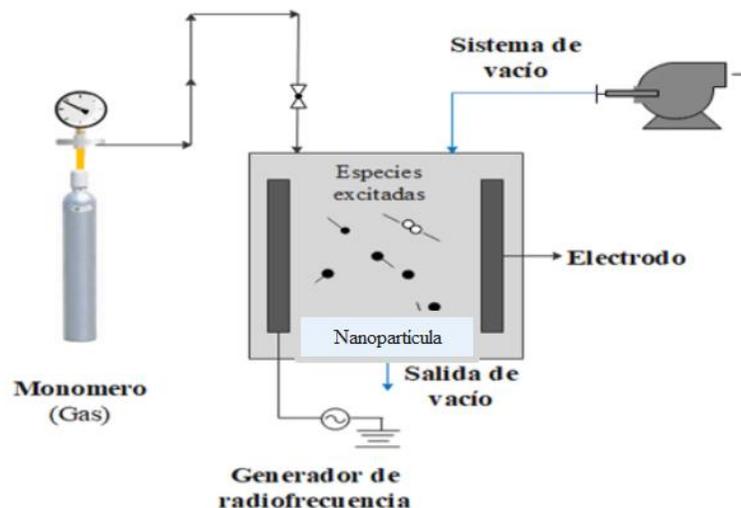
#### 3.4.1 Plasma

El estado de plasma puede ser considerado como una mezcla de gases con partículas cargadas (cargas positivas y negativas) y una carga eléctrica neta igual a cero [45]. El proceso de ionización, puede ocurrir cuando las moléculas de gas son sometidas a radiación de alta energía, ya sea por campos eléctricos o por alta energía calorífica [46]. Durante este proceso, hay un incremento en los niveles de energía de las partículas dando como resultado la liberación de electrones y, por consiguiente, la generación de especies ionizadas [47]. Entonces un plasma es un gas parcialmente ionizado y compuesto principalmente de iones, electrones, átomos moléculas, metaestables, radiación UV, etc. Estas especies excitadas del plasma pueden modificar químicamente la superficie de diversos materiales, tales como polímeros, metales, así como también partículas y nanopartículas.

Los plasmas pueden ser clasificados en dos categorías: i) Plasma caliente (cerca de equilibrio térmico) temperaturas de todas las especies es la misma, ii) Plasma frío (no equilibrio) temperaturas más elevadas en los electrones que en el resto de las otras partículas que conforman el plasma, el estado de equilibrio térmico (plasma caliente) se refiere a que todas las partículas del plasma es la misma [48-49]. Los plasmas calientes incluyen arcos eléctricos, motores para propulsión de cohetes espaciales, plasmas generados por reacción termonuclear, entre otros, los cuales requieren altas temperaturas o energías (eléctrica o térmica) para ionizar el gas y, formar las diferentes especies excitadas del plasma, cercanos a altos grados de ionización (100%). Por su parte los plasmas fríos pueden generarse por corrientes directas (DC), descargas de radiofrecuencias (RF), descargas de fluorescencia (neón) o descargas de tipo corona; los cuales requieren bajas temperaturas para formar electrones asociados a bajos grados de ionización ( $10^{-4}$ -10%) [48,50].

### 3.4.2 Plasmas de radiofrecuencias (RF)

Las descargas por radiofrecuencias son iniciadas y sostenidas por la colisión de los electrones, debido a la acción de un campo electromagnético. El mecanismo de modificación por plasma de radiofrecuencias consiste en introducir un gas dentro de un sistema de vacío (Figura 9), seguido por la aplicación de la descarga de RF (13.56 MHz), en la que los electrones acelerados por la acción del campo electromagnético generan la ionización, fragmentación y excitación de las moléculas del gas dando lugar a una mezcla compleja de electrones, iones, radicales y productos metaestables, que posteriormente pueden recombinarse e interactuar con las superficie de un sustrato o la nanopartícula, para producir grupos químicos superficiales o reticulaciones, los cuales son depositados por el proceso de polimerización por plasma a la superficie de la nanopartícula [51].

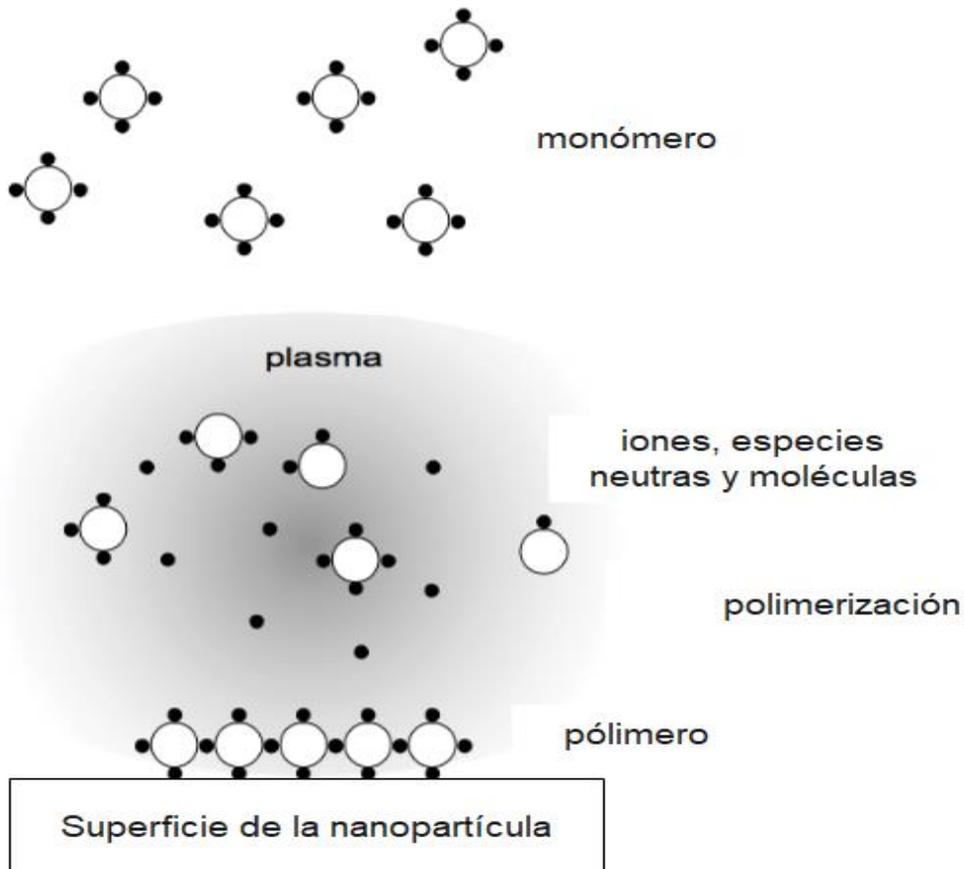


**Figura 9.** Esquema de modificación superficial de las nanopartículas por plasma de radiofrecuencia (RF) [51].

Las descargas de radiofrecuencia (RF) emplean intervalos de frecuencia entre 1 KHz y un GHz. Sin embargo, se han estandarizado los equipos de plasma de RF para operar a una frecuencia de 13.56 MHz, para evitar la interferencia de la RF con las redes de comunicación [52]. Estas descargas de RF, son caracterizadas por presentar bajos grados de en gases y operar en ambientes con presiones relativamente bajas (10-500 mTorr). Las descargas de RF presentan ciertas ventajas, respecto a las descargas de corriente directa (DC), debido a que su mecanismo de ionización es más eficiente y generan plasmas más uniformes espacialmente (por lo tanto, superficies modificadas más homogéneas).

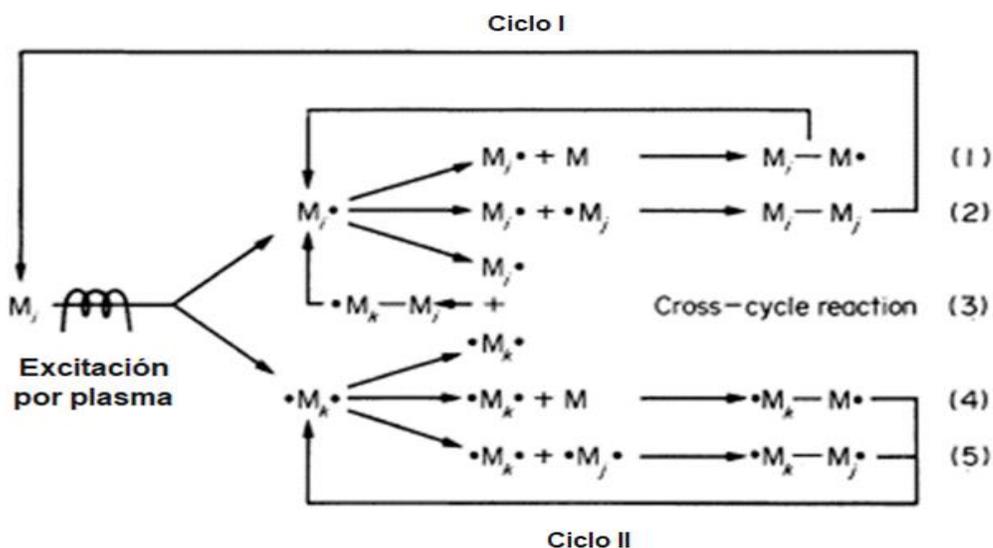
### 3.4.3 Polimerización por plasma

La polimerización por plasma (Figura 10) consiste en la formación de polímeros de alto peso molecular, empleando monómeros orgánicos o inorgánicos, en una fuente de excitación por plasma para generar especies reactivas, tales como: iones, especies neutras, electrones, productos metaestables y moléculas, etc., que se recombinan en la fase gaseosa, para producir un polímero ultradelgado [53-54] y, depositarlo sobre la superficie de la nanopartícula formando enlaces covalentes [55] y enlaces no covalentes, donde en esta última parte, el polímero sólo se deposita físicamente, sobre la superficie de la nanopartícula, sin reaccionar químicamente con la misma [47,51]. Por su parte algunos de los parámetros más importantes, que influyen en la formación del polímero son; el flujo del monómero, el tipo de reactor (su geometría), la frecuencia de descarga, la presión dentro del sistema, el tiempo de residencia, la potencia, pero principalmente la potencia o energía del plasma, entre otras.



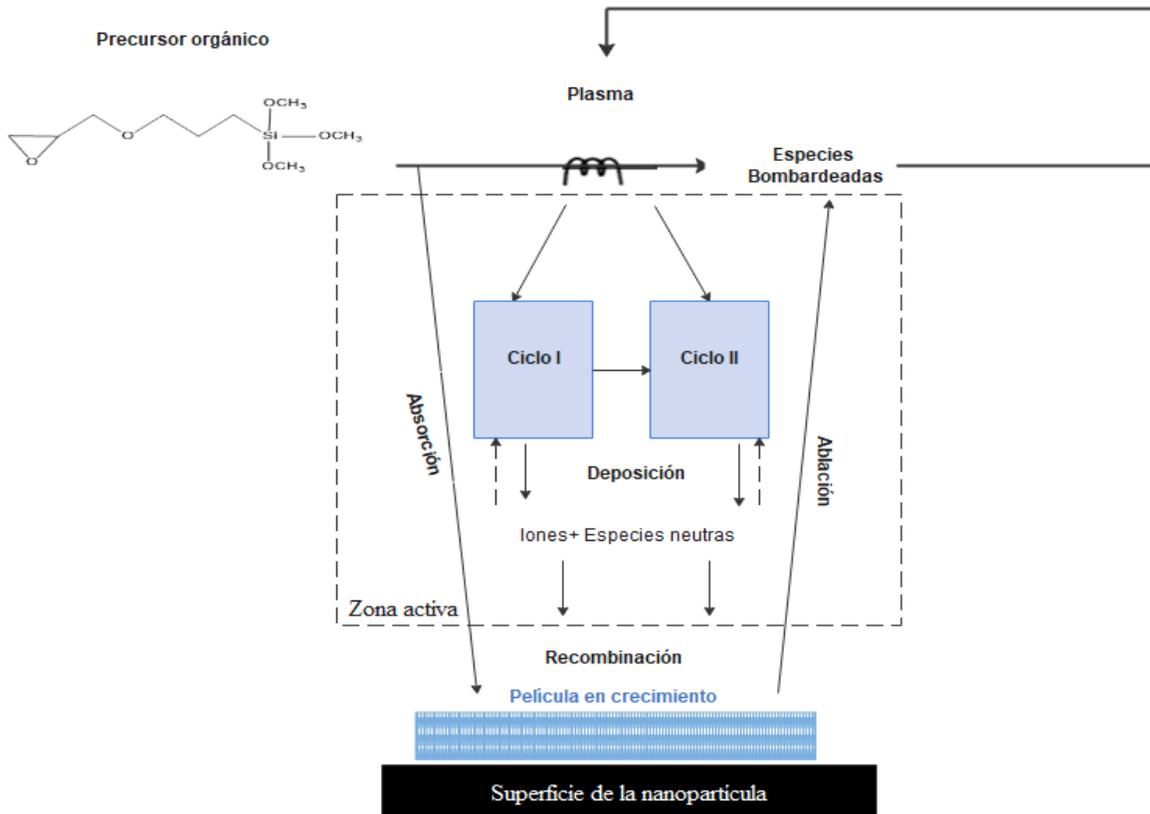
**Figura 10.** Mecanismo de modificación de nanopartículas por plasma [56].

El mecanismo general de reacción de polimerización por plasma, se presenta en la Figura 11; en la que un monómero (gaseoso o líquido) es sometido a excitación por plasma, generando así, la ionización de las especies; las cuales pueden seguir el proceso de polimerización, por algunos de los dos ciclos, dependiendo del sitio activo presente. El ciclo I, representa las especies mono funcionales ( $M^0$ ) que poseen un sitio activo, que pueden ser iones o moléculas, que reaccionan en cadena (1), (2) y que (2) pueden reactivarse; por efecto del plasma para seguir reaccionando y, de esta forma va creciendo la cadena del polímero. En el ciclo II, las especies bifuncionales ( $^0M^0$ ) contienen dos sitios activos; provenientes de dobles o triples enlaces, o de estructuras cíclicas, las cuales reaccionan en cadena (4), (5) produciendo un polímero de alto peso molecular [57]. En ambos casos, los productos formados pueden sufrir reacciones de propagación (3), (5).



**Figura 11.** Representación esquemática del mecanismo de polimerización por plasma [57].

El proceso de polimerización por plasma general (Figura 12); involucra varios pasos dentro del proceso general, como el transporte de las especies ionizadas a la zona activa, para producir fragmentos activos y subproductos, que reaccionan en cadena, después, estas especies, son transportadas de la fase gaseosa a la superficie de la nanopartícula [58]. Además, pueden ocurrir otros dos efectos; la adsorción en la que las especies que no reaccionan se unan físicamente con la nanopartícula y, la erosión (ablación) en la cual se remueven impurezas de la superficie de la nanopartícula [58].



**Figura 12.** Diagrama del proceso de polimerización por plasma, donde los ciclo I y II representan las especies ionizadas adaptadas de la referencia [58] .

El objetivo más importante de este proceso es producir recubrimientos poliméricos en la superficie de la nanopartícula, para promover la adhesión superficial con la matriz polimérica, en la cual se incorporará posteriormente [50]. Algunas de las características del tratamiento por plasma son; la formación de un recubrimiento polimérico ultradelgado (0.05 a 0.1  $\mu\text{m}$ ), el cambio de sus propiedades interfaciales; que pueden ser observadas en la prueba de ángulo de contacto con agua, las cuales pueden cambiar de hidrofílico o hidrofóbico, dependiendo del gas usado durante la modificación por plasma [59-60]. Una superficie hidrofílica representa una alta energía superficial, mientras que una superficie hidrofoba representa una superficie con baja energía superficial, con presencia de pocos grupos polares y el ángulo de contacto, dependerá entonces de los grupos químicos presentes en la superficie, pero también de la rugosidad de la superficie [60].

#### 3.4.4 Modificación superficial del carburo de boro y de la fibra de vidrio

En la literatura, no se encontraron reportes de modificación superficial del carburo de boro (CB) utilizando el método de polimerización por plasma con silanos. Sin embargo, Rodrigues y Broughton [61] reportaron la modificación superficial del carburo de boro (CB) con un monómero de tipo silano (Glymo) en solución acuosa, para mejorar la adhesión superficial del CB con la resina epoxi. Las mejores condiciones de la modificación se obtuvieron en los pHs de 5 y 7, en las concentraciones de 0.5 y 1 % del Glymo; dichas modificaciones químicas, fueron corroboradas con el análisis de FTIR; la señal en  $1462\text{ cm}^{-1}$  se adjudicó al enlace de C-O-C, la señal en  $1250\text{ cm}^{-1}$  fue debida al anillo epoxi, la señal en  $1152\text{ cm}^{-1}$  se adjudicó al enlace de Si-OH, por último, en  $941\text{ cm}^{-1}$  se obtuvieron los enlaces correspondientes a B-O-Si. Se encontró que el compuesto Epoxi-CB-G (pH 7 y 0.5% Glymo), en relación al compuesto Epoxi-CB; presentó un aumento de la resistencia a la tensión en un 18%, por su parte en comparación al control (compuesto epoxi) fue de un 2.08 %, porque los grupos funcionales creados en la superficie de las partículas modificadas, interactuaron químicamente con la resina epoxi.

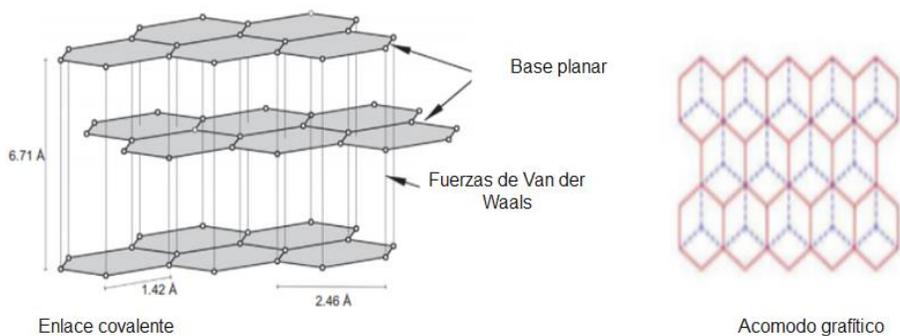
En un estudio de Wang y col. [62], se reportó la modificación superficial de las partículas de CB por el método de silano en solución, empleando el monómero Glymo en solución de etanol: agua (1:1), para evaluar la dispersión de las fibras en la resina epóxica. La modificación se verificó por la técnica de FTIR; en los enlaces característicos mencionados en el trabajo anterior, además por la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS); se analizó, la formación de enlaces del tipo B-O y C-O, también en la técnica de microscopía de transmisión (TEM); se presentó un recubrimiento ultradelgado que no estaba presente en el CB sin modificar. Además, las partículas modificadas mejoraron su dispersión en los compuestos epoxi, en comparación con las que no se modificaron.

Se encontró un reporte de Sever y col. [63], en el cual modificaron las fibras de vidrio por el método de polimerización por plasma con un monómero de tipo silano (Glymo), para mejorar la compatibilidad de las fibras de vidrio en la resina epóxica. En el cual encontraron, que los parámetros que afectaron el grado de modificación fueron la potencia y los tiempos de residencia; para formar los enlaces de C-Si y C-O-C; los cuales se observaron por XPS, la presencia de dichos grupos, mejoraron la interacción de las fibras con la resina epoxi, por lo cual aumento la resistencia a la flexión del compuesto en un 25%, en relación al compuesto de fibras de vidrio sin modificar.

### 3.5 Fibras de Carbono

Las fibras de carbono (FC), se caracterizan por tener un tamaño aproximado de 5 a 10 micrómetros de diámetro, conformadas por altos contenidos de carbono (~99 %), derivados de su proceso de fabricación, exhibiendo además, altos módulos (207 GPa a 1035 GPa) [1-2,64], alta rigidez, alta resistencia a la tracción, baja densidad (1.75 a 2 g/cm<sup>3</sup>) [65], buena resistencia química, resistencia a altas temperaturas, baja expansión térmica, así como también presentan buena conductividad térmica (>15 W/mK) [65] y eléctrica [66].

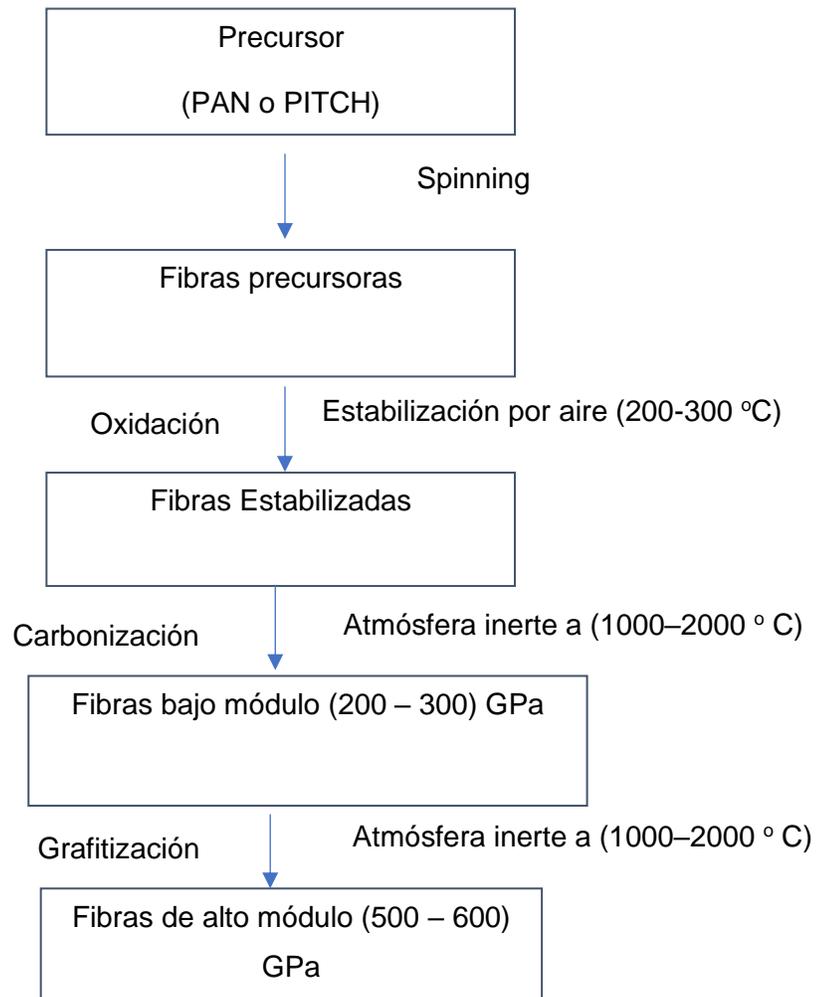
Su estructura, está compuesta de varias capas de átomos de carbono como se puede ver observar en la Figura 13, arregladas en una estructura cristalográfica hexagonal. Los átomos que la conforman en la base planar, están unidos por enlaces covalentes, luego entre las capas existen interacciones del tipo Van Der Waals [67]. De acuerdo a los precursores y al proceso de fabricación de las FC, éstas pueden poseer distintas formas; turbos traticos (las capas se apilan de forma irregular) o en forma de acoplamiento gráfico, las cuales están unidas a las capas del centro del hexágono; y ambas estructuras, están relacionadas con sus propiedades. Las de acoplamiento turbostrático brindan alta resistencia a la tracción, en cambio las de acoplamiento gráfico brindan alto módulo de Young y alta conductividad térmica [68].



**Figura 13.** Estructura cristalográfica de las fibras de carbono.

Las fibras de carbono se han utilizado para fabricar compuestos poliméricos (FC/Epoxi), para aplicaciones de alto desempeño ingenieril, como por ejemplo para el área aeroespacial, automotriz, electrónicas, entre otras, ya que son aplicaciones donde se requieren materiales de baja densidad, altos módulos, alta dureza y buena estabilidad térmica, entre otros [69-70].

La producción de las FC comienza con un precursor, de entre los cuales los más utilizados han sido el poliacrilonitrilo (PAN) y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PITCH); provenientes del alquitrán de hulla o cloruro de polivinilo. De entre los cuales, el precursor PAN ha sido utilizado para producir fibras estructurales muy resistentes, en cambio, con el precursor PITCH se obtienen fibras con menor resistencia mecánica. Ambos precursores, siguen el mismo proceso de fabricación (Figura 14), el cual se compone de varias etapas: en la primera etapa, el precursor se adiciona en solución acuosa para formar las fibras, en la segunda etapa, las fibras son estabilizadas por oxidación, en la tercera etapa, se lleva a cabo la carbonización para obtener fibras de bajo módulo [1,6], mientras que la cuarta etapa, aplica solo para obtener fibras de altos módulos y, este proceso es llevado a cabo con la grafitización [1,6].



**Figura 14.** Diagrama del proceso de fabricación de las fibras de carbono.

### 3.6 Carburo de boro

El carburo de boro (CB) exhibe generalmente una estructura romboédrica (Figura 15), compuesta por 8 unidades de icosaedros distribuidos a lo largo de los vértices y un sitio central inter-icosaedrico; formado por tres átomos de C-B-C, así como enlaces de C-B-B, e interacción de átomos B-B (vacancia) [71-72]. El icosaedro es un poliedro regular con 20 caras triangulares equiláteras idénticas, 30 aristas y 12 vértices equivalentes, formando una jaula de 12 átomos que, dependiendo de la posición en la celda unitaria, varía su composición ( $B_{12}$  o  $B_{11}C$ ). Sin embargo, las unidades de icosaedros de CB están distorsionadas en relación a la simetría ideal, debido a la presencia de sitios cristalográficos polares (átomos que mantienen unidos al icosaedro) y ecuatoriales (átomos de enlace a la cadena central). Los doce átomos del icosaedro ( $B_{12}$  o  $B_{11}C$ ) localizados en los vértices, forman una simetría trigonal (grupo espacial  $R\bar{3}m$ ) y están unidos a los átomos centrales de C-B-C en el eje (111) de una red de Bravais romboédrica [71].

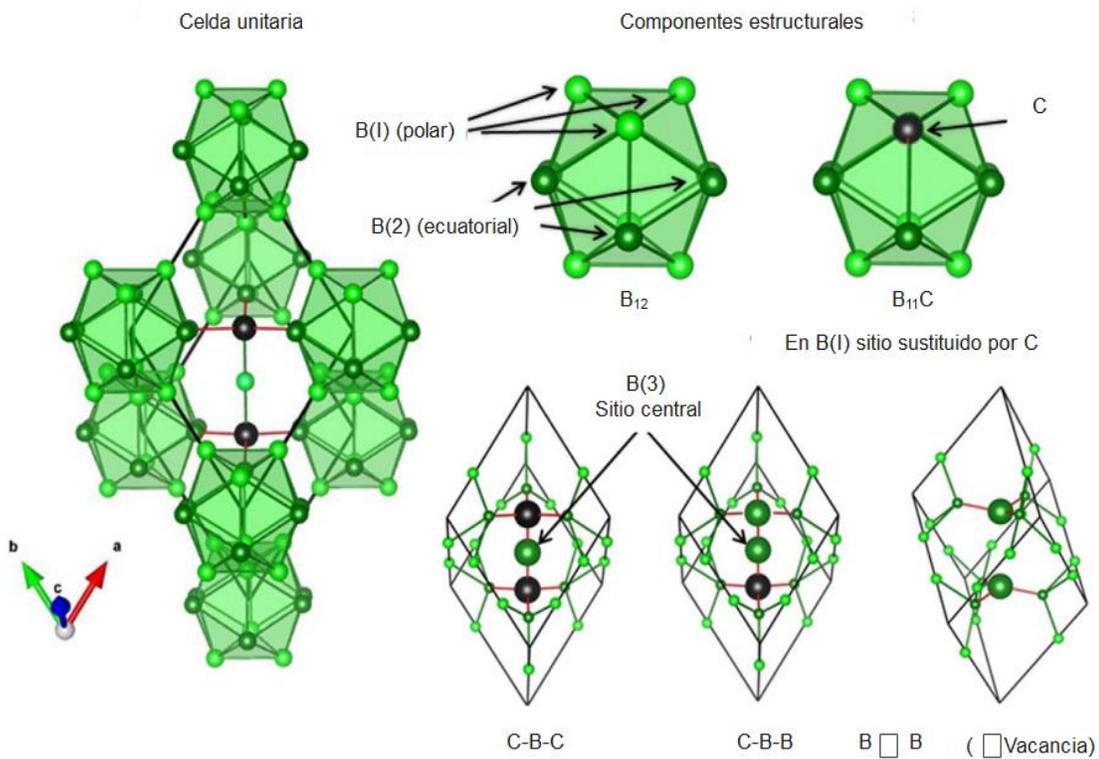
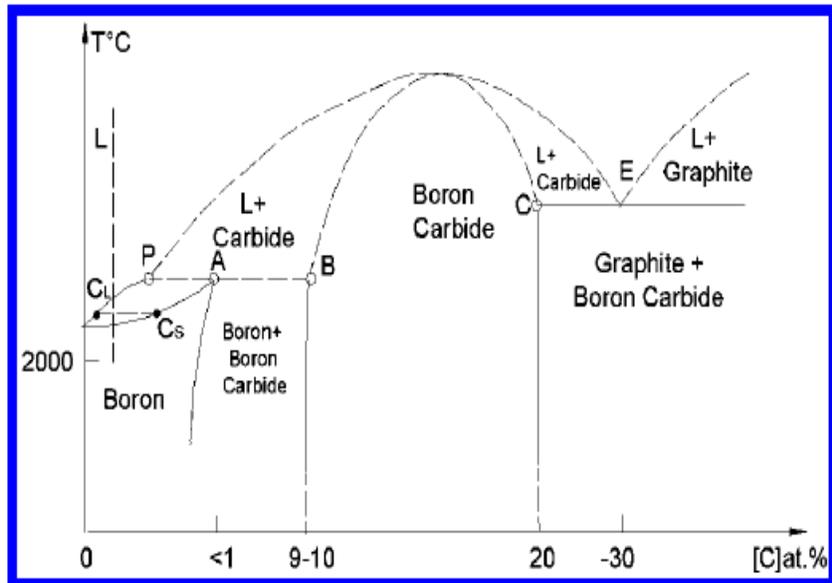


Figura 15. Estructura cristalina del Carburo de Boro (CB) [72].

El enlace entre los átomos del icosaedro ( $B_{11}C$  o  $B_{12}$ ) y los átomos de C-B-C de la línea principal juegan un papel importante, para definir la estructura cristalina y las propiedades del carburo de boro (CB), ya que este es un material desordenado que existe en la fase romboédrica en un rango de composición de carbono (Figura 16) que se extiende del 8.8% C ( $B_{10.4}C$ ) al 20% C ( $B_4C$ ), sin embargo arriba del 20% de carbono, se encuentra una mezcla estable del carburo de boro, con mayor concentración de carbono (grafito) en la relación estequiométrica  $B_{11}C_3$  que contiene el 21.42% de C, además de contener un punto eutéctico en el 30% de C a 2350 °C [11].



**Figura 16.** Diagrama de fases del B-C de acuerdo al porcentaje de carbono [11].

En la que como se mencionó anteriormente, de acuerdo a los átomos que puede contener el icosaedro, en función del contenido de carbono dentro de la estructura cristalográfica ( $B_{12}$  o  $B_{11}C$ ) con la cadena central C-B-C, se pueden obtener las siguientes relaciones estequiométricas;  $B_{13}C_2=B_{6.5}C$  (14% C),  $B_{12}C_3=B_4C$  con (20% C) y, otra relacionada a la sustitución adicional de un carbono  $B_{10}C_2$  con C-B-C, para obtener la relación  $B_{11}C_3$  (21% C), las cuales están relacionadas con el método de síntesis de las partículas, así como del tipo de sinterización utilizado [73]. Siendo el método más utilizado para la producción del carburo de boro, el de la reducción carbotérmica del carbono con ácido bórico u óxido de boro, las partículas se producen en un horno a temperatura de 1800 °C durante 3h, y se obtiene el carburo de boro ortorrómbico ( $B_4C$ +Grafito) [74].

El CB es un material cerámico, con una estructura cristalina compleja, típica de los boruros a base de icosaedros. El CB es adecuado para muchas aplicaciones de alto rendimiento, debido a su atractiva combinación de propiedades como; alta dureza (29.1 GPa), baja densidad (2.54 g/cm<sup>3</sup>), alto punto de fusión (2450 °C), alto módulo elástico (448 GPa), alta sección transversal de absorción de neutrones (600 barnes) y, excelentes propiedades termoeléctricas [11]. Por lo que el CB, ha sido utilizado en compuestos con matrices metálicas (MMC) o poliméricas (MP), en diversas aplicaciones avanzadas, y algunas de ellas son mostradas en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Propiedades del CB y algunas de sus aplicaciones.

<b>Propiedades</b>	<b>Aplicaciones</b>	<b>Matriz</b>	<b>Ref.</b>
Alta dureza	Carrocerías de vehículo	Metálica	[11-12, 74-75]
Resistencia a la abrasión	En máquinas, herramientas y piezas de trabajo, para hacer recubrimientos duros con resistencia al desgaste.	Metálica	[12, 74,76]
Alto módulo elástico	Carcasas de rotor para la industria aeroespacial y, mejorar su vida útil. En aplicaciones, que están sometidas a condiciones extremas de abrasión.		
Baja densidad	Carrocerías de vehículos y armaduras para la protección personal.	Metálica (Deuterio o Mg)	[11-12, 76-77]
Buena resistencia química	Recubrimientos duros, para proteger las superficies del desgaste y la corrosión, así como para mejorar la resistencia a la fricción.	Metálica	[71,78]
Absorción de neutrones	Material de blindaje de radiación de neutrones	Polimérica (Resina epoxi)	[11-12, 79]

La complejidad y el alto costo asociado con el proceso de sinterización requerido para obtener el CB, seguramente ha limitado su aplicación en muchos sectores industriales. Sin embargo, se ha utilizado en la preparación de compuestos metálicos (MMC) y poliméricos (PMC), los cuales son empleados para aplicaciones nucleares, militares, aeroespaciales y automotrices [80]. Por otra parte, sus propiedades en compuestos poliméricos, han brindado; resistencia a la radiación, resistencia abrasiva, resistencia mecánica, protección en la aplicación balística, en donde también se han aprovechado su alta dureza y baja densidad.

En un estudio reportado de Abejonar y col. (2009) [81], se obtuvo que en el compuesto Epoxi-CB, en relación al compuesto Epoxi, mejoró la resistencia a la Flexión en un 10.7%, pero disminuyó el módulo de almacenamiento ( $E'$ ) y el porcentaje de elongación, ya que se encontró por SEM que las partículas no tenían adhesión superficial con la matriz epóxica, porque presentaron huecos y, estos actuaron como puntos potenciales de falla en el compuesto. Por otra parte, el módulo de almacenamiento ( $E'$ ) de la región flexible del DMA, se relaciona con la densidad de entrecruzamiento, de la cual se determinó que la presencia de las partículas de CB la disminuyen, ya que fomentan el movimiento molecular de las cadenas poliméricas de la resina epoxi, por lo cual la Tan ( $\delta$ ) aumentó y la Tg disminuyó; debido al aumento del volumen libre.

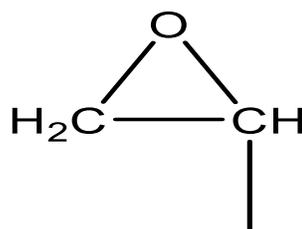
En otro estudio, se reportaron las propiedades bidireccionales del compuesto FC/Epoxi-1%CB, en referencia al compuesto de FC/Epoxi, en el cual se mejoraron las propiedades como la dureza en un 6%, resistencia a la tensión en un 5.88%, módulo de Young en un 40%, pero disminuyó el porcentaje de elongación [7]. En las propiedades térmicas de los compuestos anteriores, el compuesto de FC/Epoxi-1%CB presentó un mejoramiento del módulo de almacenamiento ( $E'$ ) en un 11%, en relación al compuesto de FC/Epoxi, debido a que el CB le confiere rigidez al compuesto, pero disminuye la Tg en un 1.11% porque con la disminución de la densidad de entrecruzamiento, aumenta el movimiento molecular de la resina epóxica, por lo cual la Tan ( $\delta$ ) aumento [13].

También, Rallini y col. (2013) encontraron que los compuestos de FC/Epoxi-CB, en relación al compuesto de FC/Epoxi, mejoraron la resistencia a la Flexión en un 5.9%, debido a la presencia de las partículas de CB en la resina epoxi, mejorando también la resistencia a la flama ya que el CB se oxida en altas temperaturas, actuando como un adhesivo en las fibras, lo cual ayuda a mantener la integridad de las fibras en el compuesto, y esto se ve reflejado en la mejora de la resistencia a la flamabilidad observada [82].

### 3.7 Resina epoxi

Las resinas epóxicas, son muy utilizadas para aplicaciones de alto desempeño, principalmente en el área aeroespacial y aeronáutica [1]. Las moléculas se unen químicamente por entrecruzamiento, formando una red tridimensional. Sus principales propiedades son; buena resistencia mecánica, estabilidad química ante ambientes de humedad o calor, alta durabilidad y buena resistencia a la corrosión [69]. Poseen también buena estabilidad estructural, son fáciles de procesar y, presentan buena adhesión hacia diferentes tipos de fibras.

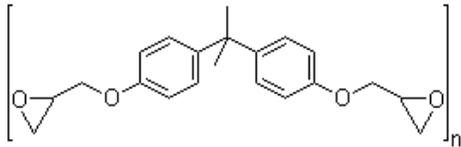
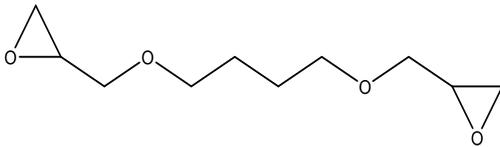
El término epoxi, se refiere a un grupo reactivo de componentes de un miembro cíclico del grupo éter conocido como 1, 2 epóxido (oxirano) (Figura 17), el cual forma un anillo, que consiste de un átomo de oxígeno unido a dos átomos de carbono [83-86]. La resina puede contener dos o más grupos oxiranos por molécula, los cuales representan su funcionalidad, estos pueden estar presentes al centro o al final de la estructura y, pueden formar una red entrecruzada con los agentes de curado.



**Figura 17.** 1,2 epóxido.

La formulación depende de las características buscadas para la aplicación final, en este proyecto se han empleado tres componentes, los cuales se muestran en la Tabla 2. El Bisfenol-A, ha sido muy utilizado como el componente principal de la resina, por las propiedades que brinda su estructura química; por ejemplo, los anillos aromáticos le confieren resistencia química, el grupo alquiló; le da flexibilidad, en cambio el grupo epoxi le proporciona una excelente reactividad y adhesión [83]. Además, los diluyentes reactivos como las resinas alifáticas; se han utilizado en pequeñas proporciones en la resina epóxica, para disminuir la flexibilidad y la velocidad de curado [83–84]. En cambio, los flexibilizantes son grupos moleculares largos, que se utilizan también en pequeñas cantidades, para reducir el grado de entrecruzamiento de la resina, así como para aumentar su flexibilidad, pero su desventaja es que disminuyen la temperatura de transición vítrea (Tg) del polímero [83].

**Tabla 2.** Algunas resinas epóxicas.

Nombre de la resina y Estructura química	Características
<p>1) Bisfenol- A (DGEBA)</p> 	Componente principal
<p>2) 1,4-Bis (2,3-epoxipropoxi) butano</p> 	Diluyentes
<p>3) Oxirano, mono [(C12-14-alkiloxi) metil]</p> 	Flexibilizantes

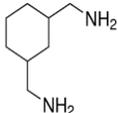
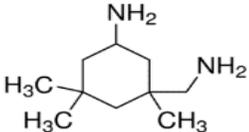
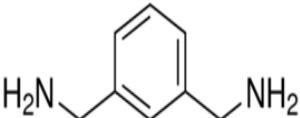
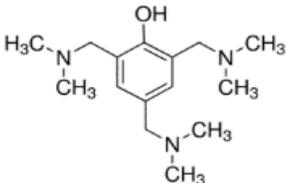
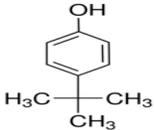
### 3.7.1 Agentes de curado

La elección de los agentes de curado para las resinas epóxicas, depende de las condiciones del proceso (viscosidad, método de uso, tiempo de curado, reactividad, proporción de mezclado), así como, de los requerimientos finales de acuerdo a las propiedades buscadas, como pueden ser tenacidad, resistencia química o térmica. Los agentes de curado que pueden utilizarse son aminas (alifáticas, ciclo alifáticas y aromáticas), tiol, poliamidas, fenol, ácidos carboxílicos, anhídridos y polymercaptanos.

Algunos agentes de curado y sus características, son mostrados en la Tabla 3, de los cuales los principales son las aminas. En la misma tabla se presentan también algunos catalizadores empleados en la síntesis de las resinas epóxicas.

Las aminas, por el número de hidrógenos unidos al nitrógeno, se dividen en primarias, secundarias o terciarias [85-88], la reactividad sucede en las aminas primarias y secundarias, de acuerdo a su estructura química en el siguiente orden: Alifáticas > Ciclo alifáticas > Aromáticas [84]. Por otra parte, las aminas terciarias son catalizadores, las cuales actúan como iniciadores de las reacciones de entrecruzamiento, en conjunto con las aminas aromáticas [85]. En cambio, los fenoles, se utilizan como aceleradores reactivos de otros agentes de curado [88].

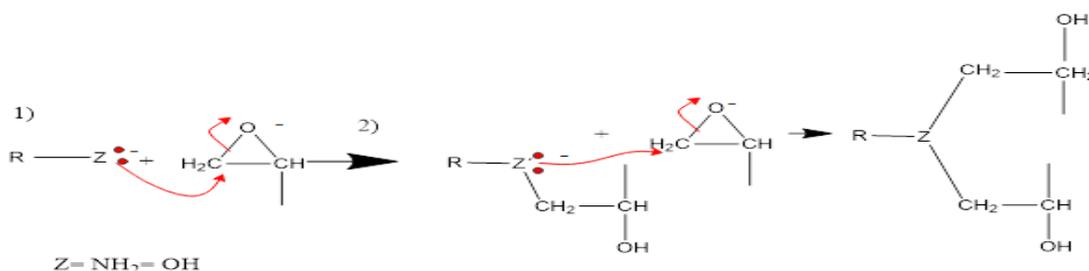
**Tabla 3.** Agentes de curado para resinas epóxicas.

Nombre y estructura química	Características	Concentración
1) 1,5- Diamino- 2- Metilpentano 	Curado a temperatura ambiente, baja viscosidad y resistencia química [80,83,88].	Alta
2) 1,3- Ciclohexanodimetanamina 	Curado a temperatura ambiente, tenacidad, propiedades térmicas y larga vida útil [80,83,88].	Baja
3) Isoforondiamina 		Media
4) 1,3 Bencenodimetamina 	Requiere alta temperatura de curado ~150 °C, alta T <sub>g</sub> , incrementa la temperatura y la resistencia química, extendiendo su vida útil [80,83,88].	Baja
5) 2,4,6-tri (dimetilaminometil) fenol 	Se utiliza como catalizador. Brinda resistencia, tenacidad, elongación y, una temperatura de distorsión (70 a 80) °C [80,83,88].	Mínima
6) 4- Terc-Butilfenol 	Acelerador reactivo con otros agentes de curado [88].	Mínima

### 3.7.2 Mecanismos de polimerización de Resinas Epóxicas

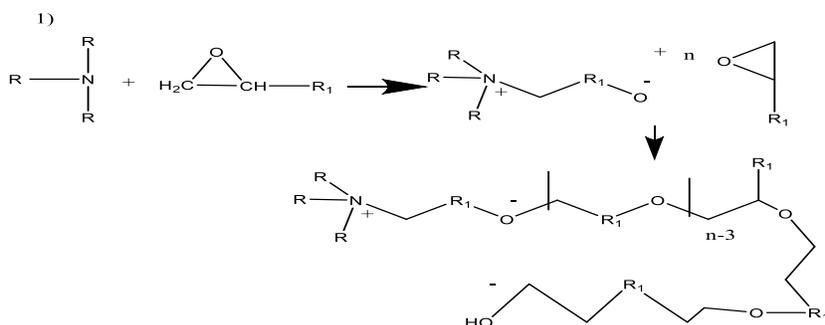
Durante el proceso de curado o polimerización, la resina se vuelve más viscosa y forma un polímero amorfo de alto peso molecular con alta densidad de entrecruzamiento [83]. El proceso de polimerización es exotérmico, siendo conducido principalmente por poliadición o homopolimerización, para generar un heteropolímero [86-91].

El proceso por poliadición se lleva a cabo con agentes de curado como aminas primarias, fenoles o ácidos [86,90]. El proceso de polimerización (Figura 18) sucede en dos etapas: en la primera un nucleófilo ataca al carbono menos impedido para romper el anillo, en la segunda el nucleófilo forma un enlace covalente y, vuelve a reaccionar con otro anillo epoxi para formar una amina terciaria, la reacción concluye cuando la concentración de los grupos epoxi es menor que la concentración de los agentes de curado [86,90-91].



**Figura 18.** Mecanismo de poliadición de las resinas epóxicas [86].

En el proceso de homopolimerización (Figura 19), se utilizan catalizadores terciarios como aminas terciarias, que interaccionan con el metileno para formar un zwitterión activo, el cual ataca a otros anillos epoxi, para seguir el proceso de propagación [90-91].



**Figura 19.** Mecanismo de homopolimerización de las resinas epóxicas [91].

### 3.7.3 Propiedades en el curado de las resinas

Los factores que afectan la resistencia cohesiva están relacionados en dos aspectos; en el primero al peso molecular y, en el segundo el grado de entrecruzamiento de las moléculas, ya que los dos determinan las propiedades como rigidez y la resistencia química de la resina epóxica [83]. Generalmente, la rigidez estructural no se desempeña bien en la resistencia al impacto o la fatiga. La densidad de entrecruzamiento, es el número efectivo de entrecruzamientos por unidad de volumen para formar la red tridimensional, la cual depende del número de sitios reactivos, de la distancia molecular y, de la movilidad de la cadena entre los sitios activos; ya que está inversamente relacionada con el peso molecular ( $M_c$ ). Por lo tanto, la flexibilidad y la tenacidad de la resina, se incrementa con el incremento de  $M_c$ , pudiendo disminuir la resistencia al calor. El efecto en las propiedades mecánicas se muestra en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Efectos en la flexibilidad de la resina epoxi [83].

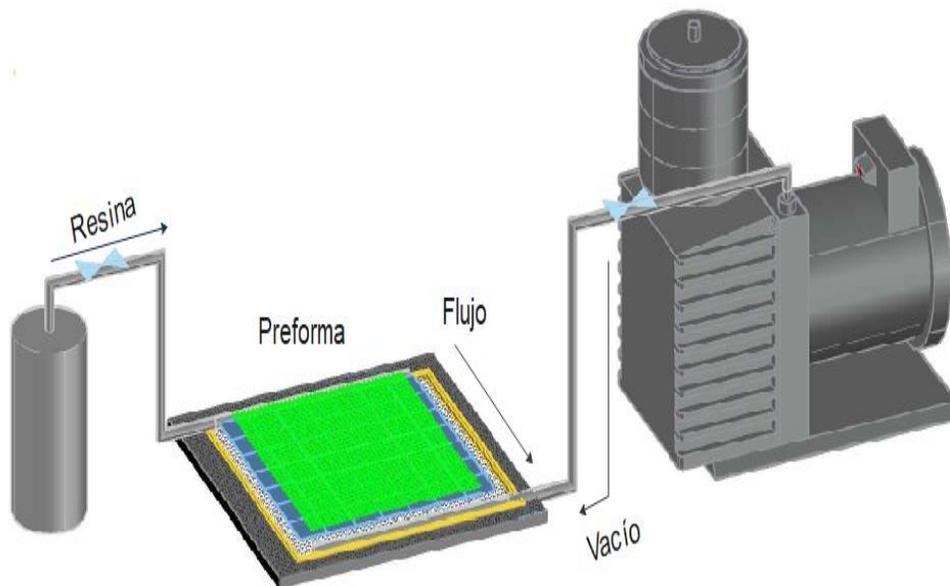
<b>Incrementando parámetro</b>	<b>Efecto en la flexibilidad</b>
Peso molecular ( $M_c$ )	Generalmente se incrementa
Incrementando la densidad de entrecruzamiento	Disminuye
Ramificación de cadena	Incrementa
Transición vítrea ( $T_g$ )	Disminuye
Elongación	Aumenta

La flexibilidad de las cadenas en la resina, se caracteriza por el aumento del porcentaje de elongación, debido a la disminución del grado de entrecruzamiento algunos métodos para mejorar la flexibilidad son dos; en uno la adición de grupos químicos flexibles en la estructura epoxi y, en el segundo la incorporación de flexibilizantes para crear compuestos híbridos. Los métodos más importantes para medir la influencia del grado de entrecruzamiento, han sido la medición de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y la determinación de las propiedades dinámico mecánicas (DMA), ya que ambos métodos, son muy sensibles a los movimientos moleculares [83,92].

### 3.8 Preparación de los compuestos laminados de FC/Epoxi

Los compuestos laminados de fibras de carbono ofrecen propiedades de alta resistencia, por lo que son utilizados en aplicaciones aeroespaciales, automotrices y aeronáuticas. Para la fabricación de los compuestos laminados, el método de transferencia de resina asistido por vacío (VARTM) ha sido muy utilizado para compuestos de fibra de carbono y de vidrio, porque es un método de producción a bajo costo [93-94]. Es un método competitivo para manufacturar, debido al menor herramental y costo de capital para la fabricación de piezas integrales, grandes y complejas [94].

El proceso de transferencia de resina asistido por vacío (VARTM) se realiza, en un molde cerrado. El método consiste en poner las fibras de carbono, dentro de una preforma (Figura 20), en la que a través del vacío el material se compacta y, la resina es introducida en la preforma a través de succión por vacío, para cubrir las fibras [95-97]. Por lo tanto, el proceso se puede separar en cuatro pasos; en el primero se lleva a cabo la preparación de la preforma con las fibras, en el segundo la preforma es llenada con la infusión de la resina epoxi mediante vacío, en el tercero, se cierran los flujos el de la alimentación de la resina y luego el del vacío dejándose reposar para que se lleve el proceso de curado a temperatura ambiente y, en el cuarto el material es llevado a post-curado [96].



**Figura 20.** Representación esquemática del método de VARTM.

## 4. OBJETIVO

### 4.1 General

Modificar las nanopartículas de carburo de boro (CB) mediante polimerización por plasma, empleando un monómero de tipo silano para mejorar la interacción superficial de las nanopartículas en una matriz de resina epóxica y evaluar la influencia de la modificación de las nanopartículas, en las propiedades mecánicas de los compuestos laminados de fibra de carbono y resina epóxica con CB (FC/Epoxi-CB).

### 4.2 Específicos

- Modificación superficial de las nanopartículas de CB mediante polimerización por plasma utilizando el monómero: Glymo (3-Glicidiloxipropil trimetoxisilano). Caracterización fisicoquímica de CB y CB-G.
- Fabricar los nanocompuestos de Epoxi-CB con las nanopartículas sin modificar (CB) y modificadas (CB-G) a concentraciones de 0.1, 0.3 y 0.5% en peso. Evaluar la influencia de la incorporación de las nanopartículas en las propiedades mecánicas (tensión) del compuesto.
- Fabricar los compuestos laminados con 4 capas de fibras de carbono (FC) unidireccional en la resina epóxica y con concentraciones del 0.1, 0.3 y 0.5% en peso de las nanopartículas modificadas de (CB-G) y sin modificar (CB). Estudiar el efecto de las nanopartículas en los compuestos laminados mediante los ensayos de tensión, análisis dinámico-mecánico (DMA) y morfología mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

## 5. HIPÓTESIS

La modificación por plasma de las nanopartículas de CB, mejorará la compatibilización con una resina epoxi y con las fibras de carbono en los compuestos laminados de FC/Epoxi-CB-G favoreciendo su dispersión y distribución entre los constituyentes, lo cual se verá reflejado en las propiedades de resistencia a la tensión y la tenacidad.

## 6. CONTRIBUCIÓN CIENTÍFICA

El trabajo contribuyó al mejoramiento del reforzamiento estructural de los compuestos de fibras de carbono con las nanopartículas de carburo de boro, las cuales se modificaron superficialmente por polimerización por plasma, para mejorar su compatibilidad con la resina epoxi y con las fibras de carbono, que comprenden el compuesto híbrido final. Adicionalmente, es la primera vez que se emplea este tipo de modificación por polimerización por plasma, en la preparación de este tipo de compuestos, en la que se logró promover una mejor dispersión de las nanopartículas de CB, en la resina epoxi y brindando un efecto positivo en las propiedades finales del compuesto híbrido, específicamente en la resistencia a la tensión y la tenacidad.

## 7. METODOLOGÍA

### 7.1 Materiales

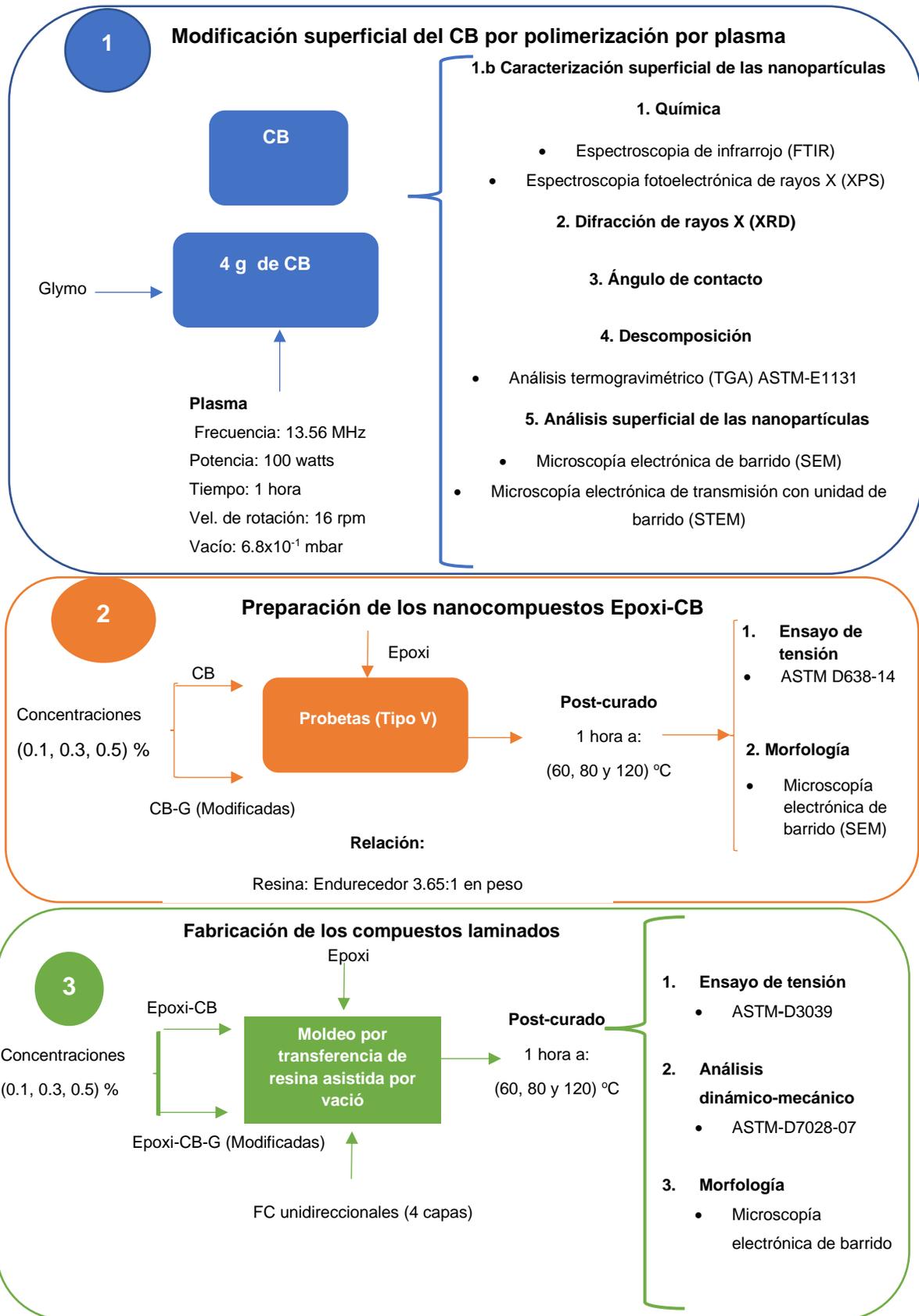
El monómero utilizado fue Glymo (3-glicidiloxipropil trimetoxisilano) proveído por Sigma-Aldrich con una pureza del 98 % y un punto de ebullición de 320 °C [98]. Las nanopartículas de CB fueron adquiridas en la empresa US Research Nanomaterials, las cuales tenían un diámetro promedio de 45 a 55 nm, un área superficial de 80-120 m<sup>2</sup>/g y una resistencia a la flexión de  $\geq 4000$  MPa [99]. La resina epóxica utilizada fue la INF-114 y el agente de curado (endurecedor) empleado fue la INF-210, las cuales se adquirieron en la empresa Pro-Set (Tabla 5), utilizando la relación de mezclado de resina a endurecedor de 3.65:1 en peso. Las fibras de carbono (FC) unidireccionales del nombre comercial HexForce GA045 fueron suministradas en rollo por el proveedor Hexcel (GA045-24”), con tamaño de filamento  $>4$   $\mu\text{m}$  y espesor de 0.17 mm [100]. En la Tabla 5, se describen los principales componentes de la resina epóxica.

**Tabla 5.** Componentes de la resina epóxica [87,89].

<b>Material</b>	<b>Componentes</b>	<b>Composición</b>
INF-114 Resina epóxica	Bisfenol- A (DGEBA)	Alta
	1,4-Bis (2,3-epoxipropoxi) butano	Baja
	Oxirano, mono [(C12-14-alkiloxi) metil]	Baja
INF-210 Endurecedor	1,5- Diamino- 2- Metilpentano	Alta
	1,3- Ciclohexanodimetamina	Baja
	Isoforondiamina	Media
	1,3 Bencenodimetamina	Baja
	4- Terc-Butilfenol	Media
	2,4,6-tri (dimetilaminometil) fenol	Baja

## 7.2 Procedimiento

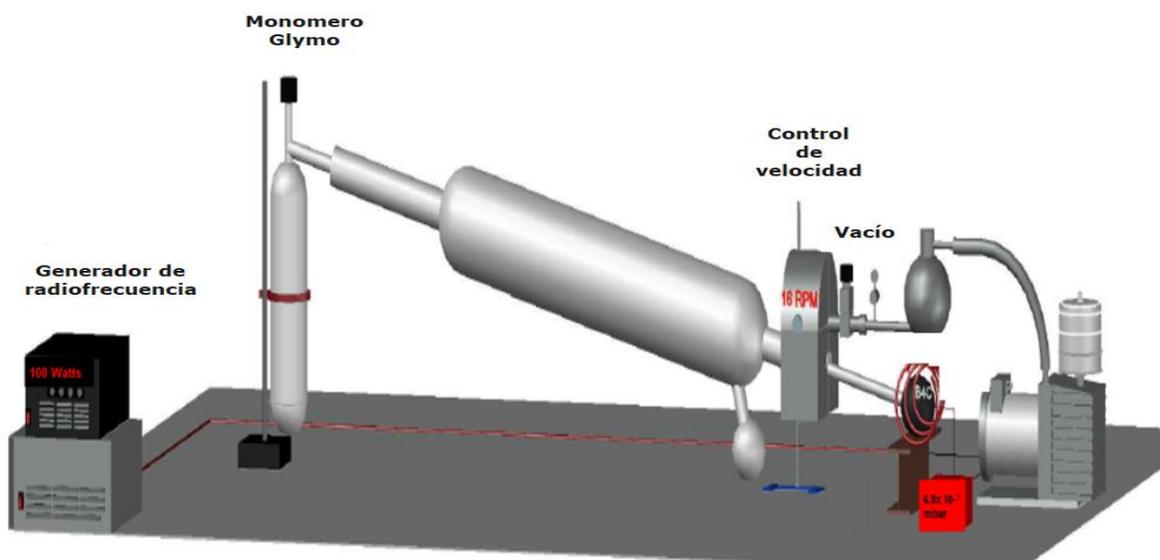
La metodología empleada en el desarrollo del proyecto fue llevada a cabo en tres partes, como se muestra en la Figura 21. Primero se realizó la modificación superficial de las nanopartículas de CB por el método de polimerización por plasma con un monómero de tipo silano (Glymo), lo cual se realizó, para mejorar la compatibilización de las nanopartículas con la matriz epóxica, luego se caracterizaron las nanopartículas (CB y CB-G) (Figura 21 1.b). Segundo se realizaron los nanocompuestos de CB y CB-G a concentraciones de 0.1, 0.3 y 0.5% en peso en la resina epoxi, los cuales se evaluaron mediante el ensayo de tensión y SEM. Tercero se fabricaron los compuestos laminados de FC/Epoxi y FC/Epoxi-CB con las nanopartículas modificadas y sin modificar a concentraciones de 0.1, 0.3 y 0.5 % en peso; en estos últimos se evaluaron las propiedades mecánicas por el ensayo de tensión, análisis dinámico-mecánico (DMA), así como también se evaluó su morfología mediante SEM.



**Figura 21.** Metodología general del proyecto.

### 7.3 Modificación superficial por plasma de las nanopartículas de CB

La deposición del polímero por plasma en las nanopartículas consistió (Figura 22) en introducir 4 g de las nanopartículas CB en el matraz rotatorio el cual estaba acoplado a una bobina de cobre, que era el electrodo externo, al matraz, se le aplicó una velocidad de giro de 16 rpm, se generó vacío lentamente en el reactor con la ayuda de una bomba mecánica (Edwards RV12), hasta que se logró regularizar la presión en el sistema, se abrió la alimentación del monómero Glymo y, se generó la de descarga de plasma, empleando el generador de RF (13.56 MHz) y se realizó la polimerización por plasma a 100 W durante un tiempo de 60 minutos y a una presión de operación de  $6.8 \times 10^{-1}$  mbar. Una vez transcurrido el tiempo de polimerización, las nanopartículas fueron removidas del reactor y almacenadas en frascos de vidrio, para su posterior uso y caracterización.



**Figura 22.** Arreglo experimental del reactor de plasma usado para la modificación superficial de las nanopartículas de CB.

### 7.4 Caracterización de las nanopartículas

Las nanopartículas de CB y CB-G, fueron evaluadas mediante las técnicas de; espectroscopia de infrarrojo (FTIR), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), difracción de rayos X (XRD), ángulo de contacto, análisis termogravimétrico (TGA), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión con unidad de barrido (STEM).

#### 7.4.1 Caracterización fisicoquímica de las nanopartículas

La técnica de espectroscopia de infrarrojo (FTIR) se utilizó para observar los grupos funcionales, mediante la técnica ATR (reflexión atenuada total) utilizando el espectrofotómetro modelo Thermo Fisher Nicolet-is5 con disco de germanio. Las nanopartículas se analizaron en la región espectral de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$  a 32 barridos con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

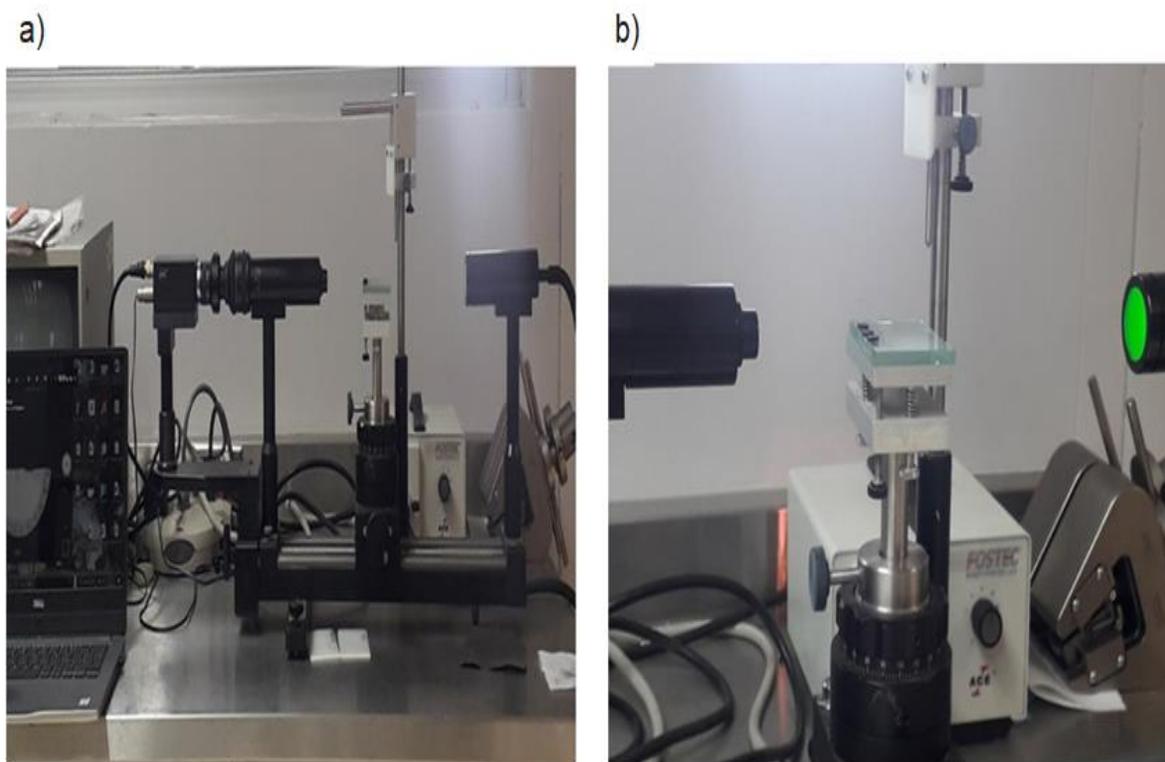
Se empleó la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) para determinar la composición superficial química de las nanopartículas de CB y CB-G, empleando el espectrofotómetro modelo Riber LDM-32 con una fuente de rayos X monocromática de aluminio y, utilizando una energía de radiación de 1486.7 eV. Los espectros de baja resolución se obtuvieron en el rango de energía de enlace de 1300 a 0 eV, el porcentaje composicional se obtuvo empleando el software denominado casaXPS y, ajustando la línea base mediante el método de Shirley. Los espectros de alta resolución para C1s fueron deconvolucionados en el software de Origin empleando un ajuste del tipo gaussiano.

#### 7.4.2 Difracción de rayos X (XRD)

La cristalinidad de las nanopartículas fue evaluada mediante difracción de rayos X (XRD), empleando un equipo modelo Ultima IV Rigaku, utilizando una radiación de Cu K $\alpha$  ( $\lambda=0.154059$  nm) con la siguiente configuración: se usaron aproximadamente 0.1 g en el portamuestras para cada determinación, la exploración angular se realizó de 5 a 60° con un tamaño de paso de 5°  $\text{min}^{-1}$ , y el generador estaba trabajando a 40 mA, tensión de 45 kV, a temperatura ambiente. Los espectros obtenidos fueron ajustados mediante corrección de línea base en el software de Origin.

### 7.4.3 Ángulo de contacto

El ángulo de contacto se utilizó para evaluar el cambio superficial de las nanopartículas, para la evaluación de polvos no existe como tal una metodología establecida, sin embargo, la de compresión de polvos [101] ha sido la más práctica de utilizar. Antes de la preparación de las muestras de CB y CB-G, se homogeneizaron los polvos en un mortero durante un minuto y se secaron en un horno a 80°C durante un día. Luego, se comprimieron los polvos de las nanopartículas en un equipo modelo MTS-43 a 18 kgf y 1 mm [102] de espesor aprox, y se colocaron en el molde de la pastilladora empleada para preparar pastillas de KBR para el infrarrojo. Se tuvo cuidado con la manipulación de las muestras para evitar las afectaciones de la humedad. Las mediciones del ángulo de contacto se realizaron bajo condiciones hidrodinámicas en un Goniómetro modelo 100-00 (mostrado en la Figura 23), las pruebas se realizaron en tres muestras depositando en la superficie de la muestra, una gota de 10 µl de agua desionizada [101], los resultados de las mediciones se obtuvieron utilizando el programa Imagej.



**Figura 23.** Imágenes del a) Goniómetro y b) Muestras de CB comprimidas depositadas en portaobjetos de vidrio.

#### 7.4.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

La técnica se utilizó para observar la degradación térmica de las nanopartículas. El análisis de TGA se llevó a cabo en un analizador modelo Q500 de TA Instruments, las muestras se corrieron por triplicado, utilizando una atmósfera de nitrógeno en el rango de 15 a 600°C y, para el rango de 600 a 700°C una atmósfera de oxígeno. Utilizando una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto.

#### 7.4.5 Caracterización morfológica

La caracterización morfológica se obtuvo mediante las técnicas de SEM y STEM, las cuales se emplearon para observar la rugosidad y el recubrimiento superficial de las nanopartículas. Los análisis, se realizaron en un equipo JEOL JSM-7401F (Figura 24), para SEM se llevaron a cabo en modo SEI y para STEM en modo LEI, en 3 kV de voltaje y alto vacío. En los acercamientos de 150,00x para SEM y 200,000 para STEM, respectivamente.



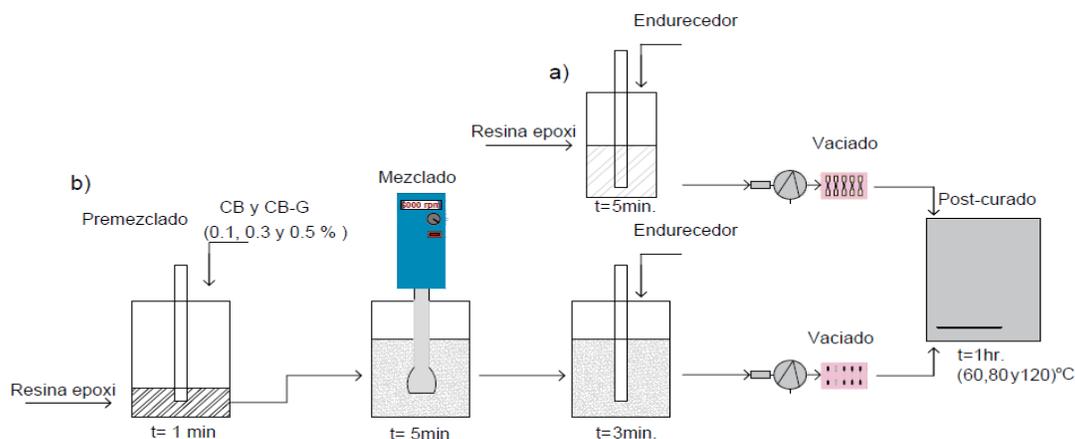
**Figura 24.** Microscopio electrónico de transmisión modelo JEOL JSM-7401F.

## 7.5 Preparación de los nanocompuestos Epoxi-CB para los ensayos de tensión

Se fabricaron las probetas en moldes de tipo V como se muestra en la Figura 25, para comparar la probeta de referencia, con los nanocompuestos de CB y CB-G. Se realizaron las probetas de referencia, así como las de los nanocompuestos de CB, en la proporción en peso (3.65:1) de resina y endurecedor. Para el compuesto de referencia (Figura 25 a), se realizó la mezcla de la resina con el endurecedor, agitándose manualmente con un agitador de vidrio durante 5 minutos, las burbujas generadas durante la agitación se retiraron empleando un sistema de vacío por 4 minutos, posteriormente se hizo el vaciado en los moldes tipo V.

Para el desarrollo experimental de los nanocompuestos de Epoxi-CB, se utilizaron las nanopartículas de CB y CB-G en concentraciones de 0.1, 0.3 y 0.5%, las cuales se adicionaron a la resina como se muestra en la Figura 25 b, esto se realizó mediante premezclado manual durante 1 minuto, luego se vació la mezcla, en el mezclador mecánico modelo IKA TV5, el mezclado se realizó a 6000 rpm durante 5 minutos, luego, se incorporó el endurecedor en la mezcla agitándose manualmente con un agitador de vidrio durante 3 minutos, las burbujas generadas durante la agitación se retiraron mediante un sistema de vacío por 4 minutos y finalmente se realizó el vaciado de la resina obtenida en los moldes.

El proceso de curado de las probetas se llevó a cabo a temperatura ambiente durante 24 horas. Posteriormente, se llevaron a post-curado en un horno en un proceso que se llevó a cabo en tres etapas consecutivas (60, 80 °C y 120 °C), durante una hora para cada etapa. Finalmente se pulieron las probetas con una lijadora, para evaluarlas en el ensayo de tensión.



**Figura 25.** Preparación de los nanocompuestos de a) Epoxi y b) Epoxi-CB.

### 7.5.1 Ensayos de tensión del compuesto Epoxi y de los nanocompuestos Epoxi-CB

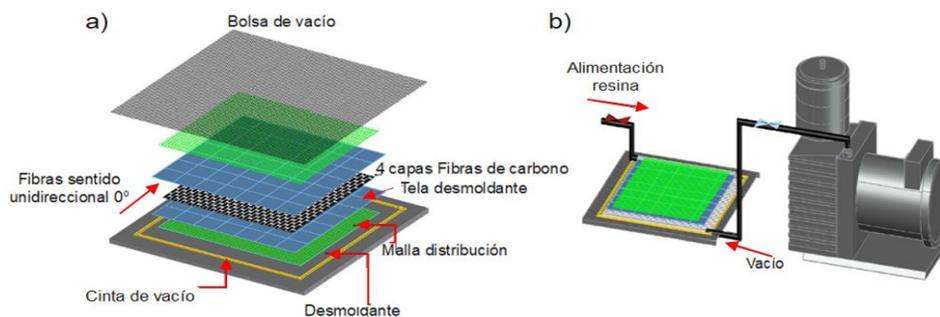
Las propiedades mecánicas del compuesto de resina Epoxi y los nanocompuestos de carburo de boro, se obtuvieron del ensayo de tensión, mediante las probetas tipo V, preparadas de acuerdo a la norma ASTM-D638. Utilizando un tensiómetro modelo MTS-43 con una celda de carga de 5 kN, a una velocidad de prueba de 1 mm/min y una longitud de ruptura en las probetas de 7.64 mm. Empleando cinco probetas para cada tipo de análisis.

### 7.5.2 Análisis de SEM del compuesto Epoxi y de los nanocompuestos Epoxi-CB

Para complementar el estudio se realizó el análisis morfológico del compuesto Epoxi y los nanocompuestos (Epoxi-CB 0.1%) en un equipo de microscopía SEM modelo JEOL JSM-6000 en modo SEI, en un acercamiento de 1300x, en alto vacío a 15kV de voltaje.

### 7.6 Fabricación de los compuestos laminados

Los compuestos laminados fueron fabricados mediante el proceso de moldeo por transferencia de resina asistido por vacío (VARTM). El desarrollo experimental consistió; en el montaje de las preformas (Figura 26) y la fabricación de los compuestos laminados. El montaje de las preformas de fibra de carbono (FC) consistió (Figura 26 a) en poner la cinta de vacío en las fronteras de la preforma comenzando por el centro y hasta concluir, luego se adiciono desmoldante en el centro de la preforma, entonces se acomodaron los materiales de la preforma en el orden siguiente: malla de distribución, tela desmoldante, las 4 capas de FC en sentido unidireccional 0°, tela desmoldante y malla de distribución. Posteriormente, se pusieron las mangueras de alimentación y de vacío, después se puso la bolsa de vacío. Finalmente, se verificó que no tuviera fugas el sistema (Figura 26 b) cerrando la entrada de alimentación y, alimentando el vacío en la preforma, luego se cerró el vacío durante 20 minutos, para observar que la preforma se mantuviera completamente compactada.

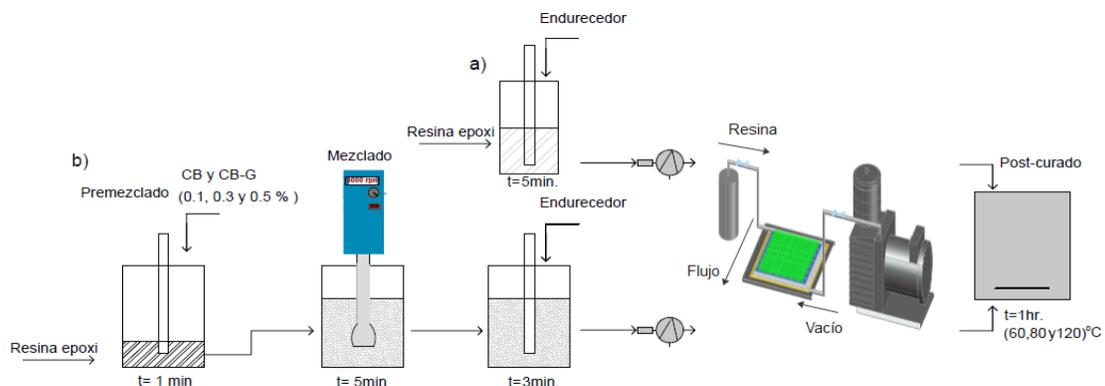


**Figura 26.** Montaje de la preforma a) Capas de la preforma y b) Preforma final.

Para la fabricación de los compuestos, se siguió una metodología similar a la de los nanocompuestos, luego el proceso de moldeo de resina asistido por vacío (VARTM), como se muestra en la Figura 27. Las proporciones en peso, que se utilizaron de resina y endurecedor fueron (3.65:1), para todos los compuestos. En el compuesto de referencia (Figura 27a), se mezcló únicamente la resina con el endurecedor, la agitación se realizó con un agitador de vidrio durante 5 minutos, posteriormente se retiraron las burbujas de la mezcla con vacío y, se procedió al llenado de la preforma de fibra de carbono mediante vacío, por último, se cerró el vacío y la alimentación.

Los compuestos de FC/Epoxi-CB (Figura 27b), se fabricaron con las nanopartículas de CB y CB-G a concentraciones de 0.1, 0.3 y 0.5% en peso. Primero se incorporaron las nanopartículas en la resina epoxi, mediante un premezclado manual empleando para esto, un agitador de vidrio, durante 1 minuto, segundo, la mezcla anterior, se llevó al mezclador mecánico modelo IKA TV5, donde se mezcló a 6000 rpm durante 5 minutos para promover la dispersión de las nanopartículas en la resina, tercero se incorporó el endurecedor y se mezcló durante 3 minutos, las burbujas generadas durante la agitación se retiraron con vacío durante 4 minutos, cuarto se hizo el llenado de la preforma de fibra de carbono y, al final se cerró el vacío y la alimentación de la resina.

El proceso de curado se llevó a cabo a temperatura ambiente durante 24 horas. Posteriormente, los compuestos fueron introducidos en un horno para el proceso de post-curado, el cual consistió de un proceso que se desarrolló en tres etapas consecutivas (60, 80 y 120 °C), durante una hora para cada etapa. Finalmente, los compuestos fueron desmoldados de la preforma de carbono.



**Figura 27.** Fabricación de los compuestos laminados a) FC/Epoxi y b) FC/Epoxi-CB.

## 7.7 Caracterización de las fibras de carbono y de los compuestos laminados

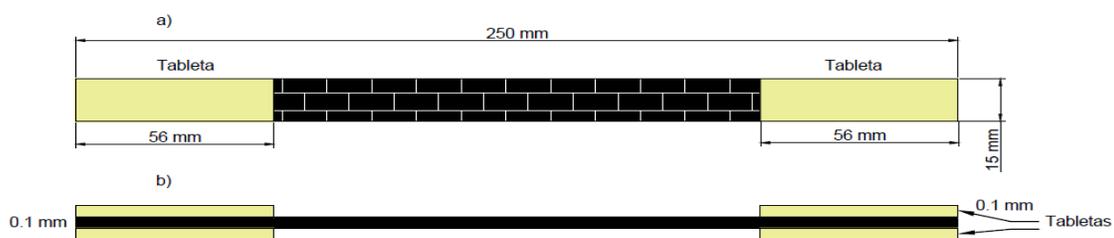
Se obtuvo el espectro de infrarrojo (FTIR) de las fibras de carbono y se evaluaron los compuestos laminados mediante el ensayo de tensión, análisis dinámico-mecánico (DMA) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

### 7.7.1 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

La técnica de espectroscopia de infrarrojo (FTIR) se utilizó para observar los grupos funcionales de las fibras de carbono mediante la técnica de ATR (reflexión atenuada total), utilizando el espectrofotómetro modelo Thermo Fisher Nicolet-is5 con disco de germanio. Las fibras de carbono se analizaron en la región espectral de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$  a 32 barridos con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### 7.7.2 Ensayo de tensión de los compuestos laminados

Se pueden obtener las propiedades mecánicas de los compuestos por el ensayo de tensión en sentido unidireccional  $0^\circ$  (sentido de las fibras) bajo las condiciones especificadas por la norma ASTM-D3029/D3039M-08. Esta norma abarca la preparación de las probetas y las condiciones de prueba requeridas en el equipo de tensión. Para la preparación de las probetas se utilizaron las dimensiones presentadas en la Figura 28, las cuales tenían colocadas en ambos extremos tabletas de fibra de vidrio (Figura 28 b). Las tabletas fueron pegadas con un adhesivo de grado aeroespacial de la marca Fiber-glast 1101, en la proporción de peso (50:50) de resina y endurecedor, luego se dejaron reposar durante un día y se secaron en un horno, mediante un proceso de tres etapas consecutivas (60, 80 y 100  $^\circ\text{C}$ ), durante una hora para cada temperatura. Los ensayos de tensión para los compuestos, se realizaron en un tensiómetro modelo UNITED SFM100KNLE con un extensómetro de baja deformación, empleando una celda de carga de 20,000 lb, la separación de las mordazas utilizada fue de 136 mm y una velocidad de prueba de 2 mm/min. Se utilizó un promedio de cinco probetas para cada tipo de análisis.



**Figura 28.** Probetas empleadas para el ensayo de tensión a) Vista frontal y b) Vista lateral.

### 7.7.3 Análisis dinámico mecánico (DMA)

Se pueden obtener las propiedades viscoelásticas y la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de los compuestos laminados, mediante el análisis dinámico-mecánico (DMA) de acuerdo a la norma ASTM-D7028. Para este estudio, se utilizó un equipo modelo Q800 TA en el modo de single cantiléver, en un tamaño de probetas requeridas de 19x12x1(mm), en el rango de temperaturas de 30°C a 170°C, a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y una frecuencia de 1 Hz. Se utilizó un promedio de dos probetas para cada tipo de análisis.

Por otra parte, del módulo de almacenamiento ( $E'$ ) en la región flexible donde el compuesto es estable mecánicamente, se obtuvo la densidad de entrecruzamiento  $\lambda$  (mol/cm<sup>3</sup>) de acuerdo a la ecuación (3) [103-105]; donde R corresponde a la constante de los gases (8.314472 JK<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>) y T corresponde a la temperatura en Kelvin (K). En la que para los experimentos de este trabajo  $E'$  se obtuvo a 130 °C.

$$\text{---} \quad (3)$$

### 7.7.4 Caracterización morfológica de los compuestos laminados

La caracterización morfológica se llevó a cabo para observar el efecto de la incorporación de las nanopartículas en los compuestos laminados empleando el SEM. Para la preparación de las muestras, se realizó la fractura criogénica, luego se montaron en el portamuestras, después se les adiciono plata coloidal y se recubrieron con oro paladio durante 45 s. Se utilizó un equipo de SEM modelo JEOL JSM-6000, en modo SEI, en un acercamiento de 1300x, en alto vacío y 15 kV de voltaje.

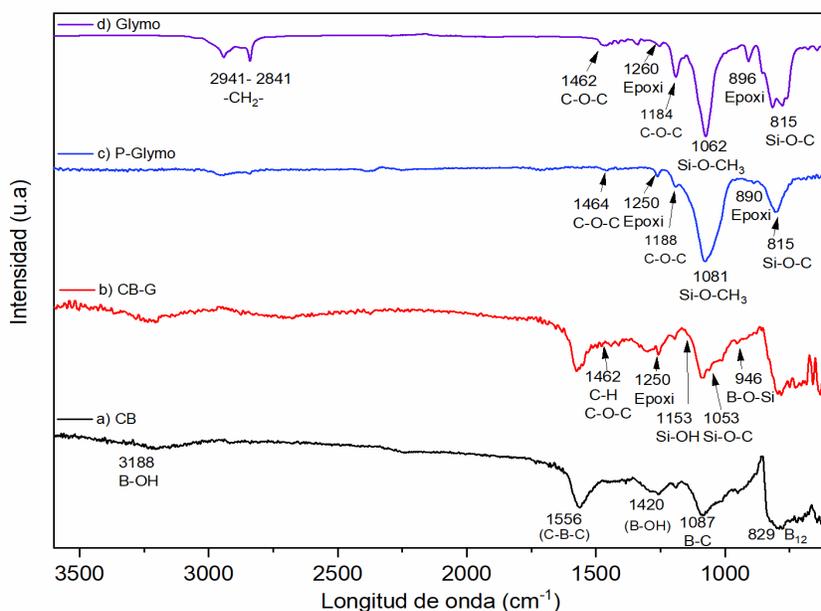
## 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección del documento, se presentan los resultados obtenidos del trabajo de investigación, los resultados se dividieron en tres secciones: la primera sección corresponde a la modificación superficial por plasma de las nanopartículas de CB con el monómero Glymo, en la segunda sección, se presentan los resultados de las propiedades mecánicas; obtenidas del ensayo de tensión de los nanocompuestos de Epoxi-CB, en la tercera sección, se presentan los resultados de los ensayos realizados en los compuestos laminados.

### 8.1 Parte 1. Modificación superficial de las nanopartículas por plasma

#### 8.1.1 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

La modificación superficial de las nanopartículas de carburo de boro (CB), se comprobó mediante el análisis de FTIR usando la técnica de ATR (Reflectancia Total Atenuada), los espectros se presentan en la Figura 29. En el CB-G (Figura 29b), se encuentran las cinco señales características del CB (Figura 29a); las de 3188 y 1420  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden al enlace B-OH, luego las señales en 1556 y 1087  $\text{cm}^{-1}$ ; correspondientes a los enlaces del tipo C-B-C y B-C [106-107]. La última señal localizada en 829  $\text{cm}^{-1}$ ; corresponde al enlace B-B del romboedro icosaédrico ( $\text{B}_{12}$ ), presente en la estructura cristalográfica del carburo de boro [106].



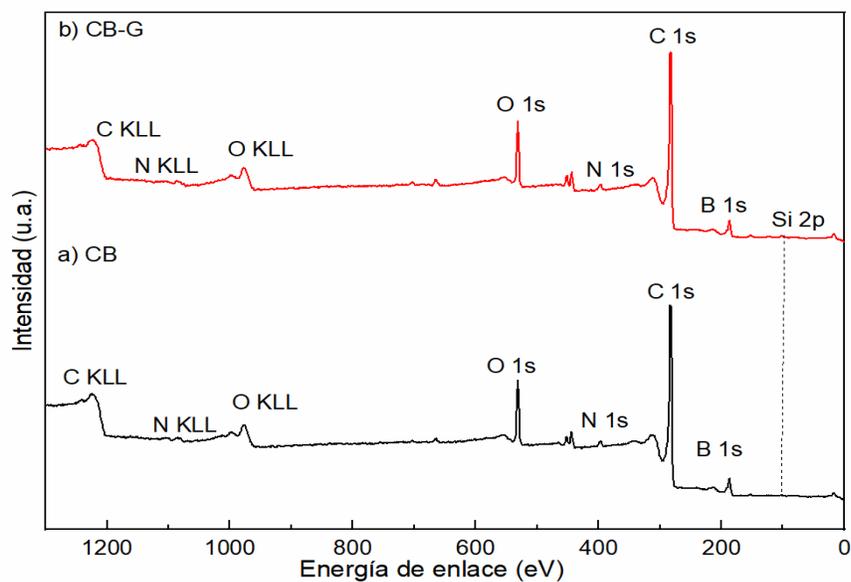
**Figura 29.** Espectros obtenidos por FTIR de las nanopartículas de a) CB, b) CB-G, c) P-Glymo y d) Glymo.

La principal contribución de la modificación por polimerización con plasma en las nanopartículas de CB-G, se presentan en las señales del polímero de plasma (P-Glymo) de la Figura 29c, localizadas en la región espectral en el rango de 1462 a 946  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales corresponden también a las señales del monómero precursor (Glymo) de la Figura 29d [61,108-109]. Estas son presentadas en el CB-G (Figura 29b); en 1462  $\text{cm}^{-1}$  y debidas a la formación del enlace de C-O-C [61,68], luego en 1250  $\text{cm}^{-1}$ , la señal corresponde a la presencia del grupo epoxi [61-62], después en 1153 y 1053  $\text{cm}^{-1}$ ; estas señales corresponden a los enlaces del tipo Si-OH [61-62] y Si-O-C [61-62]. Por último, en 946  $\text{cm}^{-1}$  se presenta la señal del enlace B-O-Si [62,110].

Cabe mencionar que en la polimerización por plasma del Glymo, ocurren dos fenómenos importantes; el primero relacionado con la formación del enlace Si-O-C [63,111], debido a que también por ser el enlace más débil del monómero Glymo se rompe primero por el efecto del plasma, siendo un sitio activo importante por el cual se lleva a cabo el mecanismo de la polimerización, para la formación del polímero entrecruzado (P-Glymo). El segundo fenómeno, está relacionado con la formación de enlaces covalentes en la superficie del CB-G; debido a la estabilización de las especies activas desarrolladas por la acción del plasma (iones y moléculas) con los radicales activos presentes en la superficie de la nanopartícula [58,110,112], para formar los enlaces del tipo B-O-Si [62,110] y borato  $\text{B}(\text{OH})_3$  [35]; lo cual se vio reflejado en un ligero incremento en la señal de 3188  $\text{cm}^{-1}$  del B-OH.

### 8.1.2 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Para comprender la influencia de la modificación química por plasma de las nanopartículas de CB, se obtuvieron los espectros de baja resolución del CB y de CB-G (Figura 30). En ambos espectros se presentan cinco señales, las cuales corresponden al C 1s en 282.196 eV, B 1s en 189.196 eV, O 1s en 531.196 eV, N 1s en 444.196 eV y Si 2p en 103.3 eV [113-115]. Además, se presentan también las señales de Auger de CKLL en 1223 eV, NKLL en 1107 eV y OKLL en 1013 eV [113]. El principal cambio que se puede observar, en el CB-G (Figura 30b) en comparación al de CB (Figura 30a), es el incremento en la intensidad de la señal asociada a los silicios, relacionado a la formación de enlaces del tipo C-O-Si durante el proceso de polimerización por plasma, el cual se corrobora anteriormente en el espectro de IR del CB-G (Figura 29b) [62,111].



**Figura 30.** Espectros de baja resolución de a) CB y b) CB-G obtenidos mediante la técnica de XPS.

En la Tabla 6, se presentan los datos obtenidos de los espectros de baja resolución, de los cuales; los principales cambios presentados son el incremento de los grupos del silicio, los cuales representan la formación de enlaces covalentes del tipo C-Si [63,111], además de la disminución del carbono; éste efecto es atribuido a la eliminación del carbono grafítico de la superficie del CB-G [35], debido a la acción del plasma, ya que el plasma también puede erosionar las impurezas localizadas en la superficie del material.

**Tabla 6.** Porcentajes composicionales de los elementos químicos de las nanopartículas de CB y CB-G obtenidos de los espectros de baja resolución de XPS.

Muestra	C %	B%	O%	Si%	N%
a) CB	71.05	15.63	11.37	0.33	1.61
b) CB-G	68.21	14.53	11.19	0.65	1.13

Se procedió a la identificación de las señales del C1s del espectro de alta resolución, de las nanopartículas, las cuales fueron asignadas de acuerdo con lo reportado en la literatura, esos resultados se dividieron en cinco ambientes químicos de acuerdo con los átomos unidos al carbono y, localizados en sus respectivas energías de enlaces (eV):

C1) Dos átomos de carbono unidos al boro (C-B-C), los cuales se encuentran en la diagonal principal de la estructura cristalográfica y aparecen en 281.6 eV [62,115-116].

C2) El carbono unido a once átomos de boro en el romboedro icosaédrico ( $B_{11}C$ ), los cuales están en contacto con la línea principal de átomos de (C-B-C) de la estructura cristalográfica, para formar la estructura estequiométrica de  $B_{12}C_2=B_4C$ , la cual aparece en 286.76 eV [62,117].

C3) Un átomo de carbono unido a uno de hidrógeno o carbono (C-H, C-C), los cuales corresponden a los enlaces del carbono grafitico respectivamente en ~284.2 eV [117-118].

C4) Los átomos de carbono enlazados a átomos de oxígeno e hidroxilo (O-C-O, C-OH) aparecen en ~286 eV [37, 114,117].

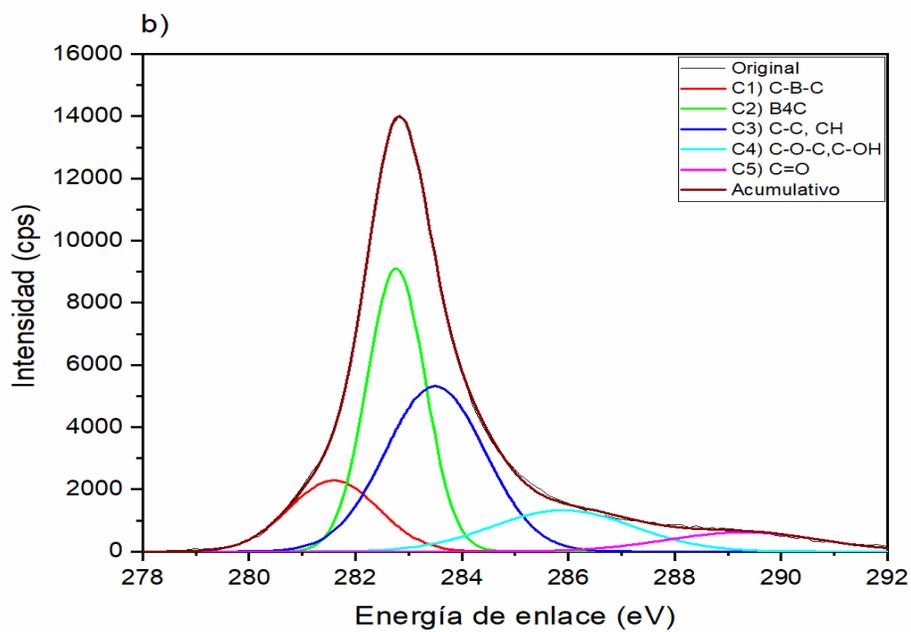
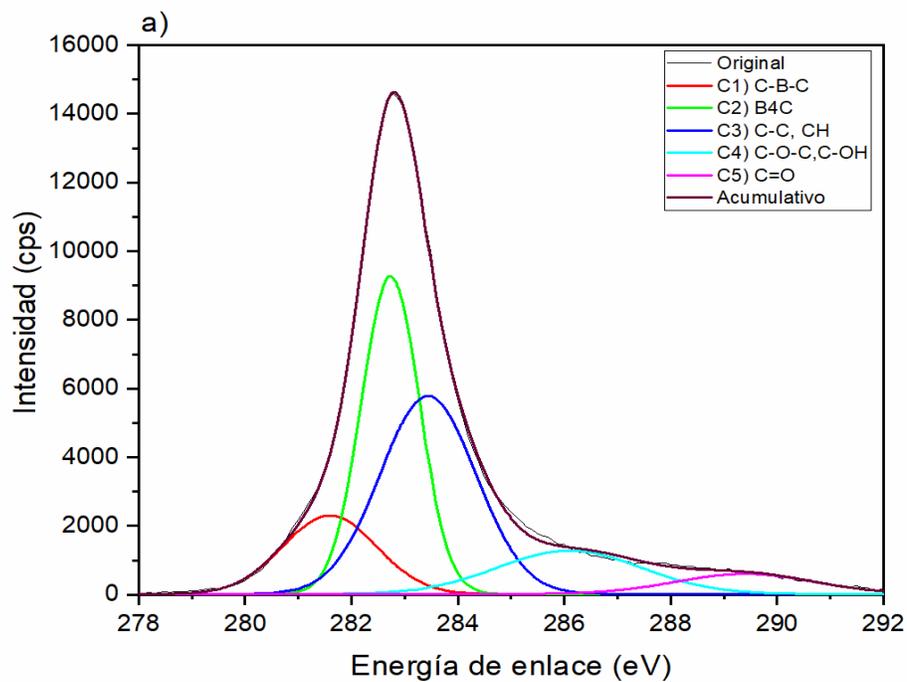
C5) El grupo carbonilo (C=O) aparece en ~288.3 eV [114,118-119].

Para elucidar mejor el efecto del mecanismo de polimerización por plasma, se presentan los datos obtenidos de los espectros de alta resolución del C1s obtenidos por XPS, en la Tabla 7. En la que por dicho efecto en el CB-G, se presentan dos cambios importantes en relación al CB; el primero relacionado al incremento del C4) C-O-C [111] y al C5) C=O [102,111], este último es debido a que por efecto del plasma se abre el anillo epoxi y da lugar a ese tipo de enlace. Mientras, que el segundo efecto está relacionado a la disminución del C3) C-C, por la eliminación del carbono grafitico que contenía la estructura original del CB [62].

**Tabla 7.** Composición superficial de las nanopartículas de CB y CB-G obtenidos de los espectros de alta resolución de C1s mediante la técnica de XPS.

Muestra	C1) C-B-C	C2) $B_4C$	C3) C-C, C-H	C4) O-C-O, C-OH	C5) C=O
a) CB	13.59	34.36	35.17	11.56	5.13
b) CB-G	13.65	33.15	34.29	12.59	6.33

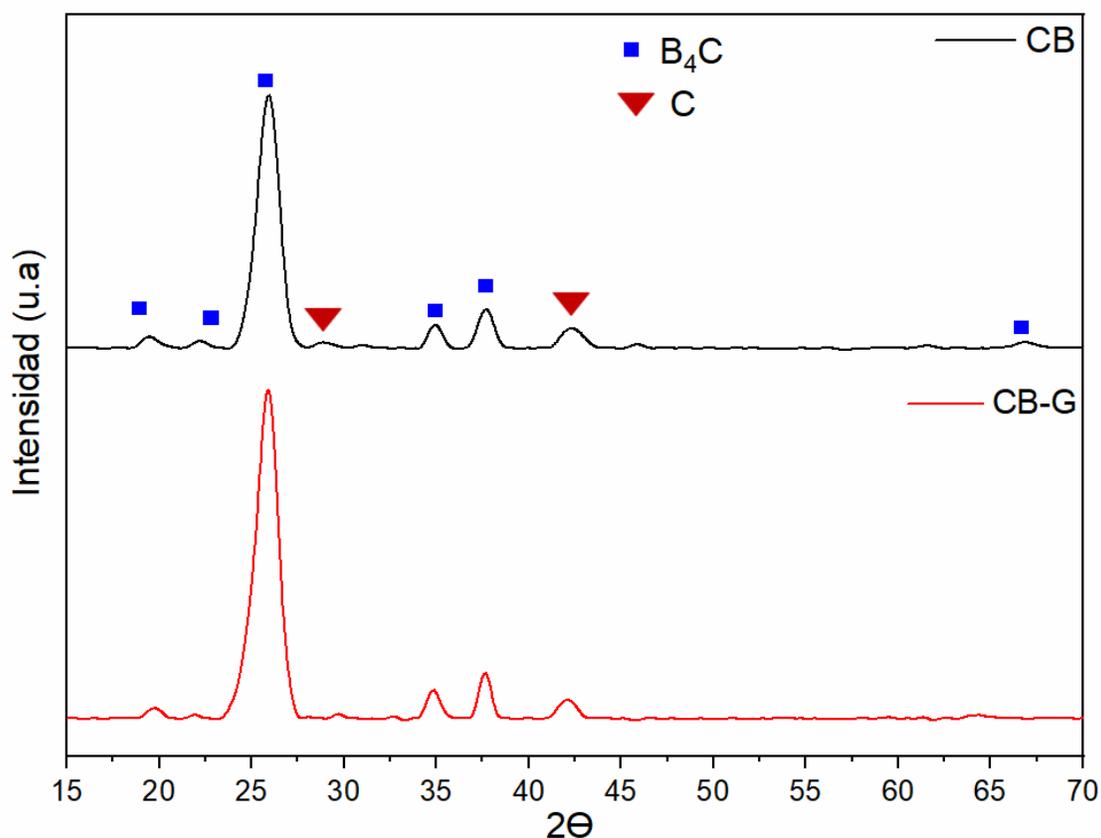
En función de lo planteado anteriormente se puede observar en los espectros de la Figura 31, los cinco ambientes químicos presentes en el CB y el CB-G. Es evidente, que para las nanopartículas de CB-G, sucedieron algunos de los efectos descritos por el mecanismo de polimerización por plasma reportados por la literatura [58]. Los cuales fueron corroborados en el incremento de las señales (C4 y C5) y, están relacionadas a la formación de enlaces, adicionalmente se observó, una disminución de la señal (C3) por la eliminación del carbono grafitico, el cual fue removido por el efecto del plasma.



**Figura 31.** Espectros de C1s de alta resolución de a) CB y b) CB-G obtenidos mediante la técnica de XPS.

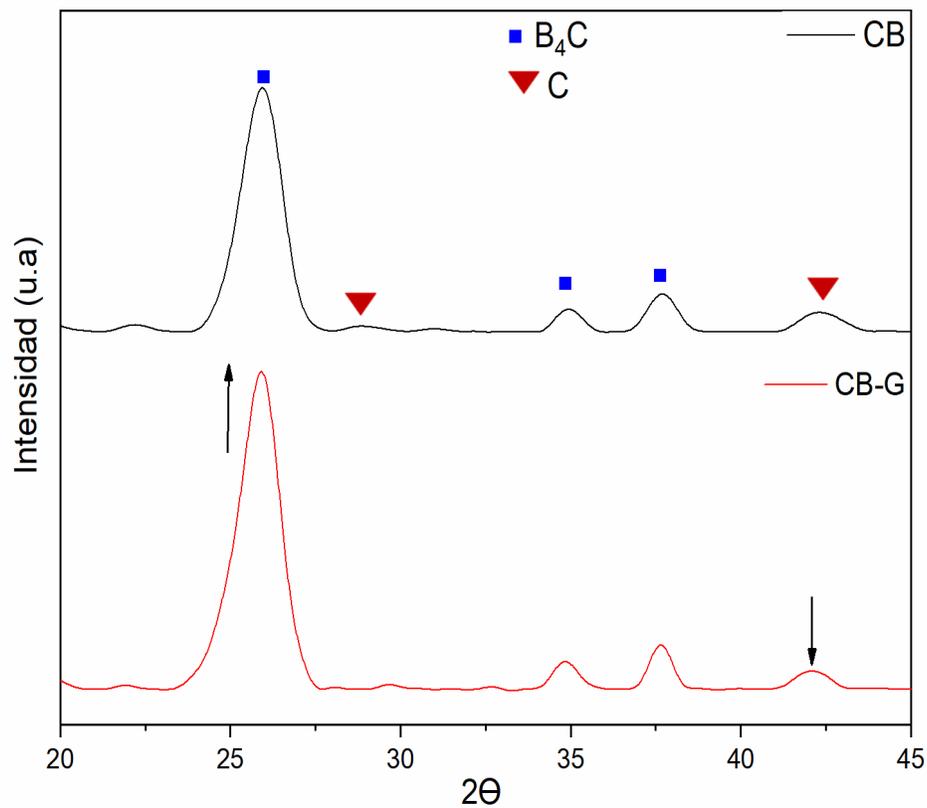
### 8.1.3 Difracción de rayos X (XRD)

En la Figura 32 se muestran los difractogramas del CB y CB-G, observándose los mismos picos de difracción del  $B_4C$  localizados en  $19.7^\circ$ ,  $22^\circ$ ,  $25.6^\circ$ ,  $31.9^\circ$ ,  $34.9^\circ$ ,  $37.8^\circ$  y  $66.8^\circ$ , que corresponden a los planos cristalográficos; (1 0 1), (0 0 3), (0 1 2), (1 1 0), (1 0 4), (1 0 0), (2 2 0), como consecuencia en el CB-G la modificación superficial no afecto mucho su estructura cristalográfica, aunque si se aprecian diferencias en las intensidades de las señales. También, se observan los picos del carbono gráfico (C) en  $28.02^\circ$  y  $43^\circ$ ; el cual es un componente residual del proceso de fabricación de las nanopartículas de CB, que como es indicado en la literatura, puede estar presente en proporciones muy bajas y, por eso en la Figura 32 aparece en picos de muy baja intensidad [62, 120-123].



**Figura 32.** Difractogramas de rayos X de las nanopartículas de CB y CB-G.

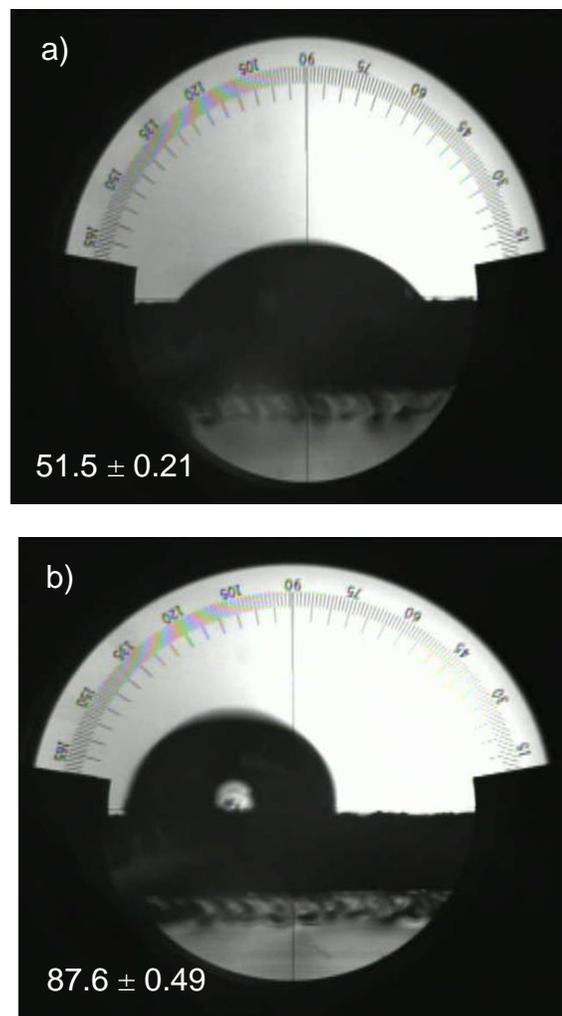
Sin embargo, en los acercamientos de los difractogramas (Figura 33), en el CB-G; se observa que con la eliminación del contenido del carbono grafítico (28.02 y 43°) [121]; por los efectos del plasma, se presenta el aumento de la intensidad del  $B_4C$  localizada en 25.6° (0 0 2), al formar el  $B_4C$  en la fase amorfa, lo cual quiere decir que aumenta el contenido de boro. Lo anterior puede ser confirmado con el aumento de la intensidad del  $B_4C$  en 25.6° (0 0 2) y la disminución de la intensidad de las señales correspondientes al carbono grafítico (28.02 y 43°) [124].



**Figura 33.** Acercamiento de los difractogramas de rayos X de las nanopartículas de CB y CB-G.

#### 8.1.4 Ángulo de contacto

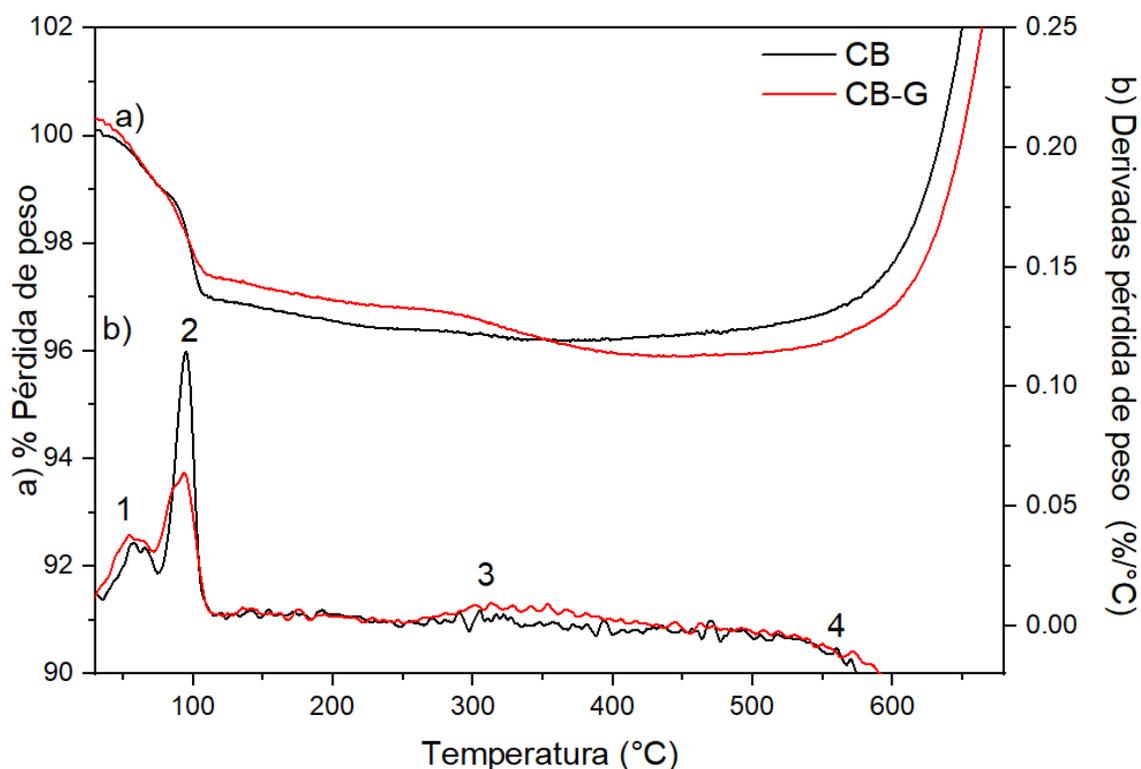
En la Figura 34 se muestran los ángulos de contacto de las nanopartículas de carburo de boro, en la que el ángulo de contacto de las nanopartículas sin tratar es de  $\sim 51^\circ$  lo que corresponde con lo reportado en la literatura [61]. Las nanopartículas modificadas (CB-G), en relación al CB, presentan un cambio de ángulo de contacto  $51.5$  a  $87.6^\circ$ , lo que sugiere que la modificación superficial por plasma cambió el carácter hidrofílico a hidrofóbico de las nanopartículas. El efecto anterior, es debido a que el recubrimiento depositado en el CB-G, es de carácter hidrofóbico, lo cual le impide la adsorción del agua a las nanopartículas, ya que dicho recubrimiento está conformado principalmente por grupos no polares [16].



**Figura 34.** Imágenes del ángulo de contacto de las nanopartículas de a) CB y b) CB-G.

### 8.1.5 Análisis Termogravimétrico (TGA)

La Figura 35 muestra los termogramas (TGA) y sus derivadas (DTG), del CB y CB-G, obtenidas bajo atmosfera inerte y oxidante. En la que para el CB-G, se presentan cuatro eventos térmicos, mientras que en el CB solamente tres, de los cuales las primeras son pérdidas graduales y la última de ganancia en  $\sim 600^{\circ}\text{C}$ , debido a la oxidación que ocurre en el  $\text{B}_4\text{C}$  [125], en presencia de oxígeno que se incorpora en el análisis, promoviendo la difusión y dando lugar a la pasivación; en la que se forma un recubrimiento delgado de  $\text{B}_2\text{O}_3$  sobre la superficie de las nanopartículas que puede actuar como barrera de difusión [125-127]. Se puede observar también de las curvas de las derivadas, que la menor velocidad de degradación térmica ( $\%/^{\circ}\text{C}$ ) que se obtiene del pico máximo (2) se presenta en el CB-G, favoreciendo procesos de descomposición más lentos por lo cual se puede ver que este se oxida a una temperatura mayor que el CB, ya que la modificación superficial en las nanopartículas de CB-G le brinda una mayor estabilidad térmica.



**Figura 35.** Termogramas de las nanopartículas a) Curvas de TGA; b) Derivadas de pérdida de peso con respecto a la temperatura ( $\%/^{\circ}\text{C}$ ).

En la Tabla 8, se presentan los datos de los eventos térmicos obtenidos de la Figura 35 y las pérdidas correspondientes durante cada evento. El primero evento sucede en ~56 °C y corresponde a la pérdida de solventes residuales que contenían las nanopartículas del proceso de fabricación [128]. El segundo evento, se presenta en ~100 °C, por la desorción de agua fisioabsorbida [82]; en la que para el CB-G se presenta una disminución del porcentaje, debido a un cambio superficial al hacerse hidrofóbico, el cual se pudo verificar también en la prueba de ángulo de contacto (Figura 34b). El tercer evento sucede únicamente en el CB-G, en el rango de temperaturas de 325 a 400 °C por la degradación del recubrimiento polimérico ultradelgado (P-Glymo) [128-129] que estaba unido químicamente a la superficie del CB-G. Por último, en el cuarto evento sucede la oxidación de las nanopartículas en altas temperaturas, presentándose menor formación de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el CB-G, debido a que con la modificación se disminuyó el porcentaje composicional del B<sub>4</sub>C (C2 del XPS) que pudo participar en la formación del recubrimiento ultradelgado de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

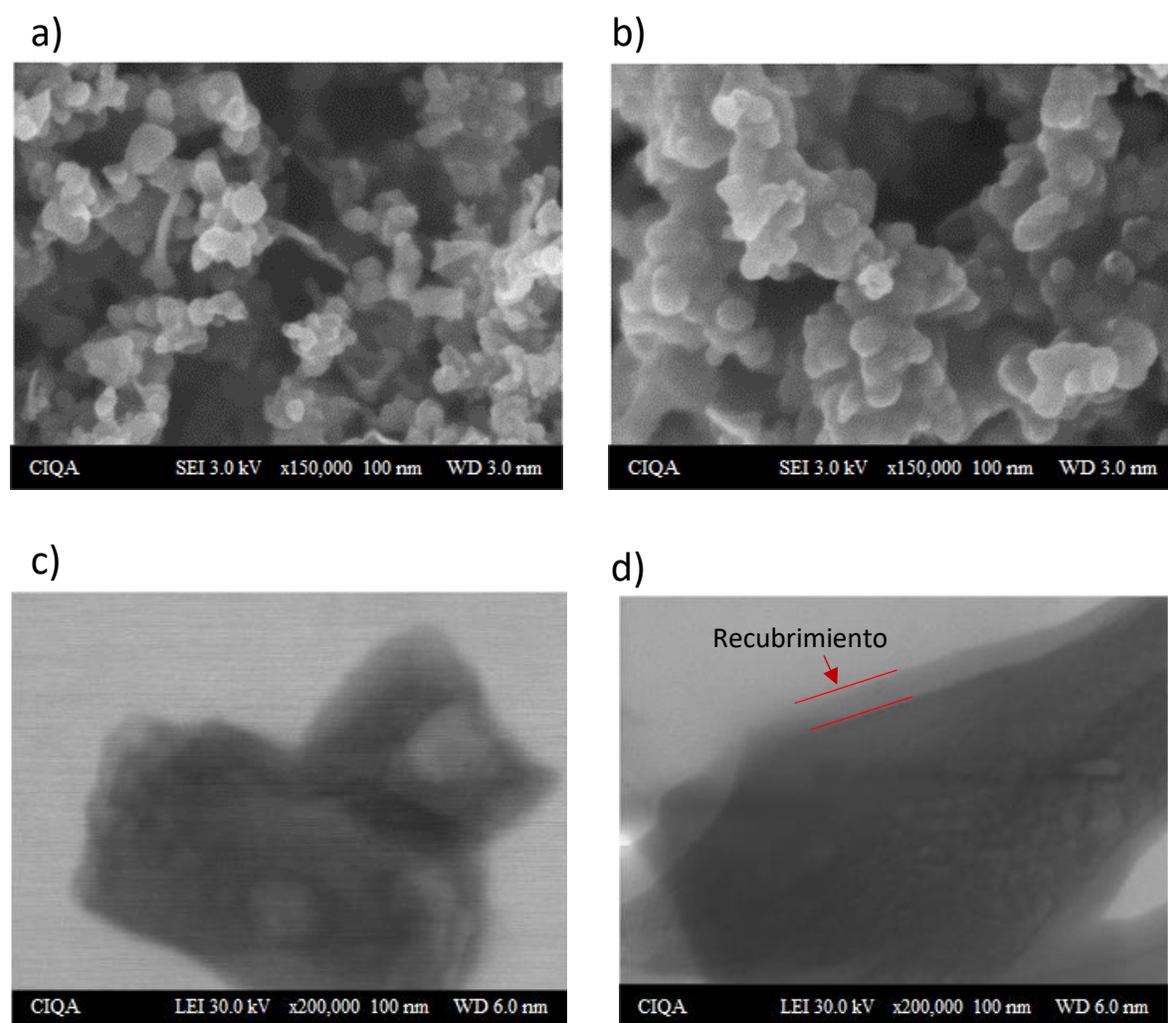
**Tabla 8.** Temperaturas de los eventos térmicos y sus correspondientes pérdidas en peso.

Material	<u>1.<sup>a</sup></u>		<u>2.<sup>a</sup></u>		<u>3.<sup>a</sup></u>		<u>4.<sup>a</sup></u>	
	T (° C)	%						
CB	56	1.1	98	2.5	N/P*		558	101.8
CB-G	55	0.9	97	2.1	325-500	1.1	572	101.1

\*N/P no presenta descomposición en esa zona.

### 8.1.6 Morfología de las nanopartículas

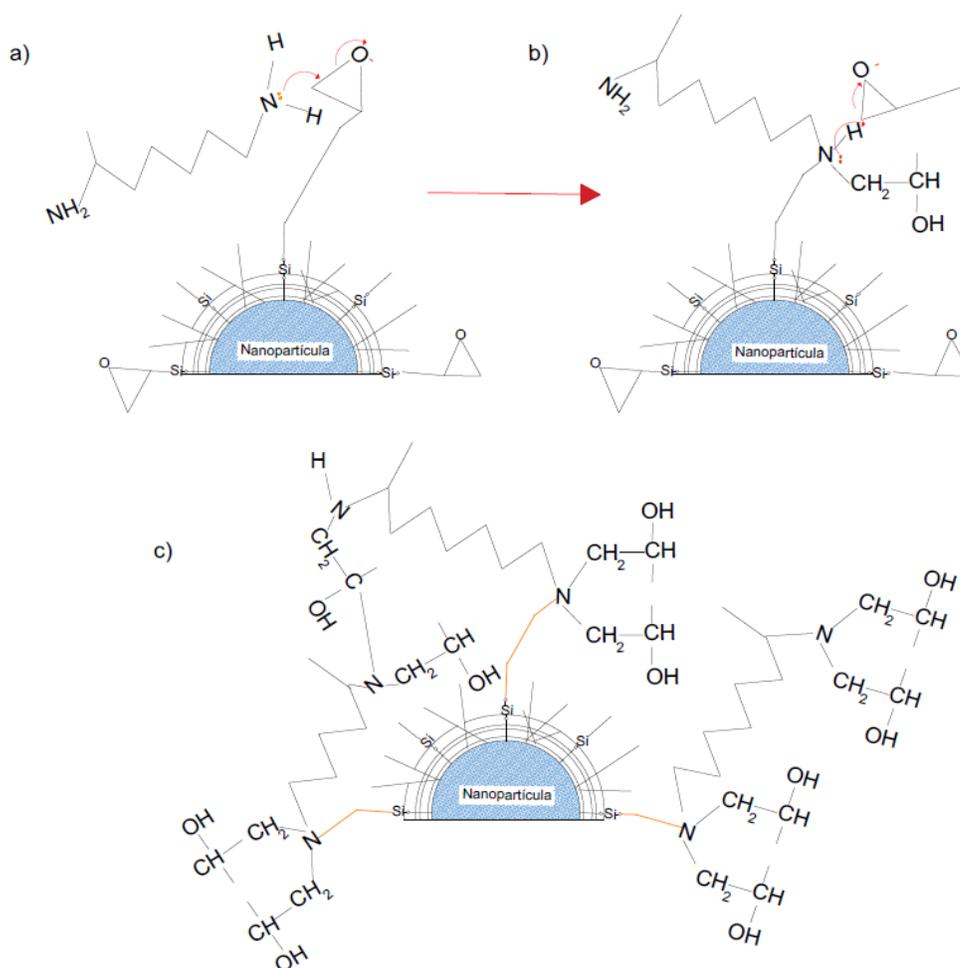
Las nanopartículas de carburo de boro CB y CB-G, se presentan en la Figura 36. Por la técnica de SEM, se pudo observar que el CB (Figura 36a), posee una forma romboédrica poligonal, característica de su estructura cristalográfica [61,130]; mientras que en las de CB-G (Figura 36b), presentaron la misma morfología pero se aprecian más aglomeradas, con un cambio en su rugosidad debido a la formación de un recubrimiento polimérico localizado en la superficie de las nanopartículas [62]. En cambio, por la técnica de STEM, se puede observar que el CB-G (Figura 35d); presentó un cambio en el contraste sobre la superficie de la nanopartícula, debido a la presencia de un recubrimiento polimérico de espesor no muy uniforme y, que no fue observado en las de CB (Figura 35c).



**Figura 36.** Imágenes de SEM de las nanopartículas de a) CB, b) CB-G e imágenes de STEM de las nanopartículas de c) CB y d) CB-G.

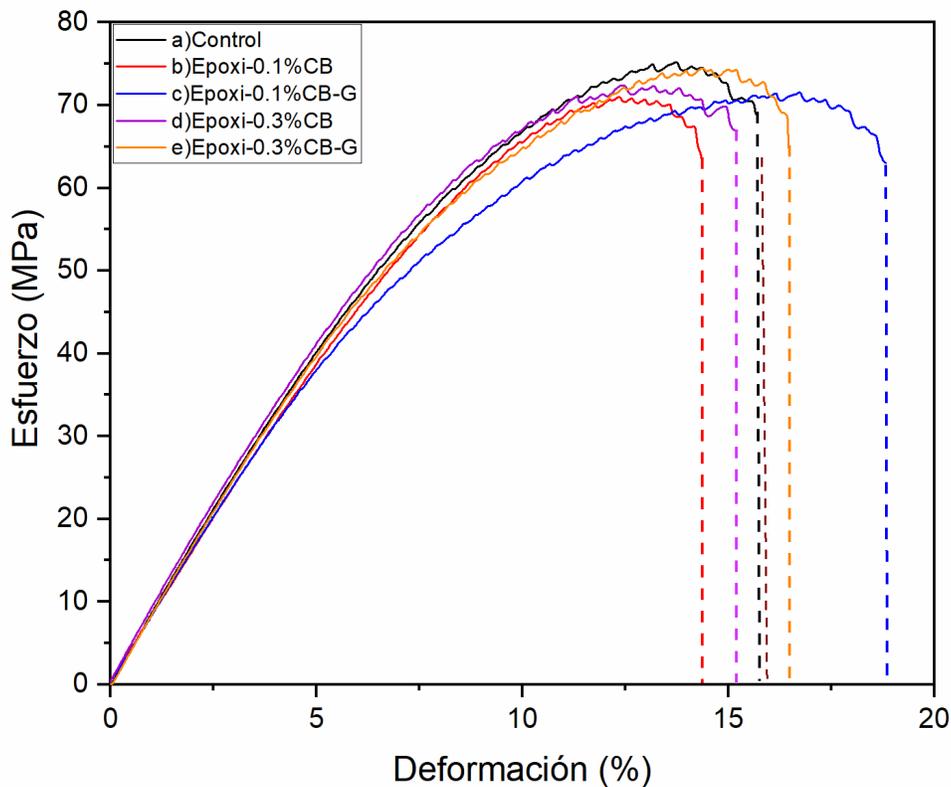
## 8.2 Parte 2. Ensayos de tensión de los nanocompuestos Epoxi-CB

En cuanto a la formación de un recubrimiento polimérico superficial, en las nanopartículas de CB-G que se comprobó anteriormente, las cuales contenían grupos epoxi, se puede esquematizar en la Figura 37 el posible mecanismo de polimerización que se llevó a cabo. El cual es llevado a cabo por poliadición; en presencia de una amina primaria, la cual actúa como nucleófilo, atacando al carbono menos impedido del grupo epoxi, para dar lugar a una amina secundaria, que a su vez vuelve a reaccionar con otro grupo epoxi, formando una amina terciaria, dando lugar así, a una red tridimensional con alta densidad de entrecruzamiento [83]; la cual está relacionada con el mejoramiento de las propiedades mecánicas como lo son, la resistencia a la tensión, la tenacidad y el módulo de Young [131].



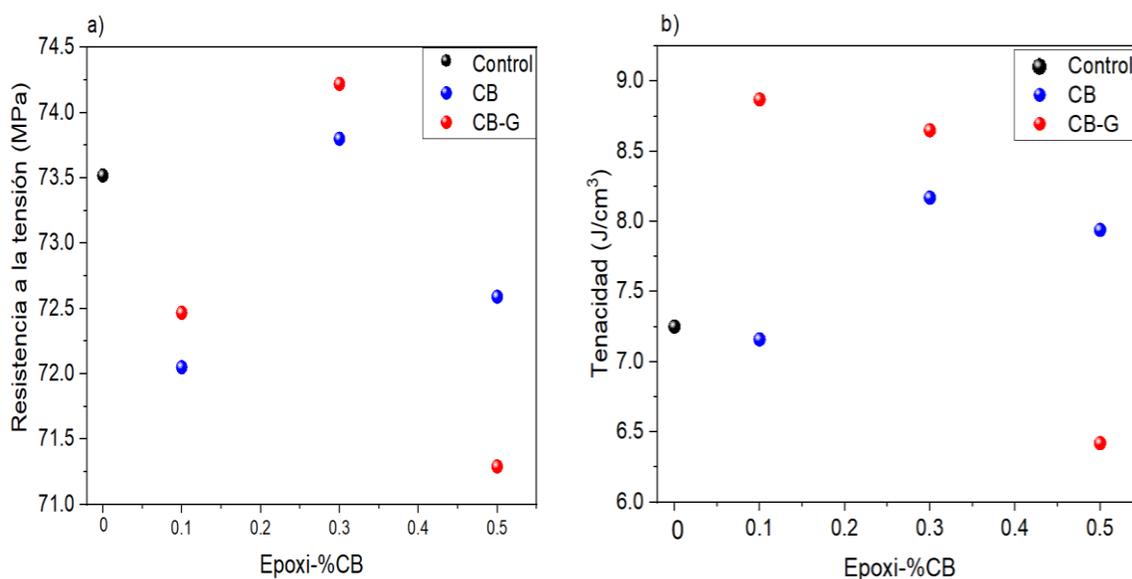
**Figura 37.** Mecanismo del proceso de polimerización por poliadición de las nanopartículas con el agente de curado de tipo amina.

En la Figura 38 se presentan las curvas de esfuerzo-deformación del control (compuesto epoxi) y los nanocompuestos (CB y CB-G); que se obtuvieron, para evaluar sus propiedades mecánicas. En la que, respecto al control, pueden observarse dos efectos; en los nanocompuestos: el primero relacionado a la influencia del CB en la matriz; en la que éste le confiere un incremento de pendiente (módulo de Young) y una disminución en su % de elongación [81], el segundo efecto está relacionado con la unión química del CB-G en la matriz polimérica. El último, está relacionado a la formación de enlaces covalentes entre la superficie de la nanopartícula y la matriz, los cuales absorben la energía (tenacidad) requerida para la propagación de la fractura; incrementándose así, el porcentaje de elongación [131]. La tenacidad; se caracteriza por ser el área total bajo la curva del diagrama esfuerzo-deformación y, en otro contexto se define como la energía total requerida en los materiales bajo esfuerzos de deformación para fracturarse.



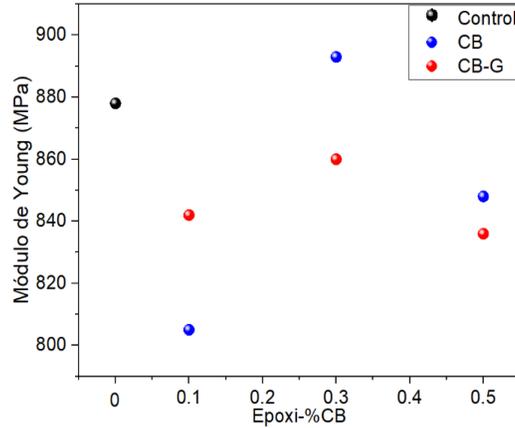
**Figura 38.** Curvas de esfuerzo-deformación del compuesto Epoxi y los nanocompuestos preparados con nanopartículas de CB y CB-G.

Los efectos de la incorporación de las nanopartículas a distintas concentraciones en los nanocompuestos, se presentan en la Figura 39. En relación al control, los nanocompuestos de CB y CB-G al 0.3%, superaron la resistencia a la tensión, presentándose el efecto contrario en los nanocompuestos del 0.5% (CB y CB-G), en el cual disminuyeron la resistencia porque promueven la separación de fases. Por otra parte, los nanocompuestos de CB-G, presentaron mejor resistencia a la tensión y tenacidad que aquellos que contenían las nanopartículas sin modificar. El efecto es debido al cambio superficial del CB-G, que contenía grupos epoxi, que promovió la unión química con la matriz epóxica [61,131]; fortaleciendo la interfase, lo cual contribuyo a una mejor transferencia de esfuerzos, que se pudo observar en el mejoramiento de las propiedades mecánicas (tensión y tenacidad).



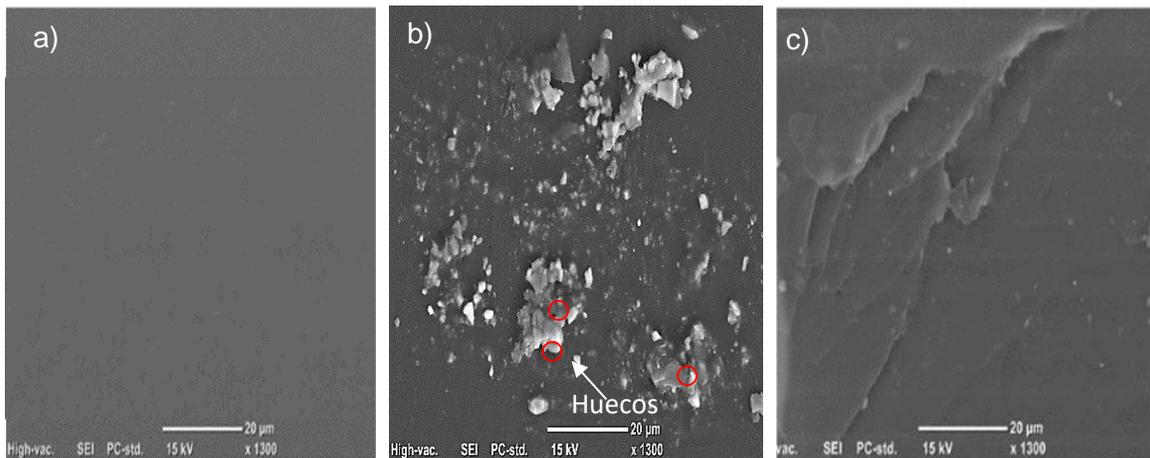
**Figura 39.** Propiedades mecánicas de a) Tensión y b) Tenacidad del compuesto Epoxi y de los nanocompuestos preparados con nanopartículas de CB y CB-G.

En este trabajo también se obtuvo el módulo de Young (Figura 40), el cual es definido como la deformación máxima reversible que un material resiste y está relacionada con la rigidez del nanocompuesto. En la que, en relación al control, el nanocompuesto de CB al 0.3 %; le confirió un mayor módulo de Young debido a que el CB le confirió rigidez [81]. En cambio, en el nanocompuesto de 0.3% de CB-G, incremento el módulo de Young en comparación con el nanocompuesto al 0.1% CB-G, pero no supero al control, debido a que el puente químico creado en la interfase de la nanopartícula y la matriz [132], le confirió elasticidad, haciendo el nanocompuesto un tanto dúctil.



**Figura 40.** Módulo de Young de los nanocompuestos preparados con nanopartículas de CB y CB-G.

Para complementar; se obtuvieron las micrografías de los nanocompuestos (Figura 41); en el de CB-G, en cuanto al de CB; presenta una mejor dispersión en la resina y forma una fase entre los constituyentes (Figura 41c). Este efecto fue debido al recubrimiento superficial formado en el CB-G y al cambio de su rugosidad (sección 8.1.6); que promovió una mejor humectabilidad [83] y unión química entre las fases [132]; las cuales tienen efecto en el mejoramiento de las propiedades (resistencia a la tensión y tenacidad). Por el contrario, en el nanocompuesto de CB (Figura 41c); el CB presenta poca adhesión con la matriz, debido a la presencia de aglomerados y huecos; que potencialmente representan puntos de falla [81], lo que se traduce en una disminución de la tenacidad, en cuanto al CB-G, como se corroboró anteriormente cuando se presentaron los resultados de esta propiedad.



**Figura 41.** Imágenes de SEM de la zona de fractura del compuesto a) Epoxi, de los nanocompuestos b) Epoxi-0.1% CB y c) Epoxi-0.1% CB-G.

Podríamos resumir en la Tabla 9; lo mencionado anteriormente que los nanocompuestos al 0.3 % (CB y CB-G), superan algunas de las propiedades mecánicas en relación al control. En cuanto a los porcentajes de mejora del nanocompuesto Epoxi-0.3% CB-G, respecto al nanocompuesto Epoxi-0.3% CB y el control, que se reporta en la Tabla 9, el más importante fue el de la tenacidad, el cual tiene una ventaja positiva ya que absorbe la energía que requiere antes de fracturarse, debido al mejoramiento de la dispersión de las nanopartículas de CB-G en el nanocompuesto [133]. Por otra parte, en el CB-G, en cuanto a su concentración, el incremento que sigue la resistencia a la tensión y el módulo de Young, parecen ser no tan significativas, porque el tratamiento superficial de las nanopartículas no fue uniforme como se apreció anteriormente en la sección 8.1.6, ya que éstas se modifican en racimos en lugar de hacerlo como nanopartículas individuales y, por ese motivo estas también se tienden a aglomerar más que las nanopartículas de CB.

**Tabla 9.** Resumen de los datos obtenidos mediante el ensayo de tensión de los nanocompuestos preparados con nanopartículas de CB y CB-G.

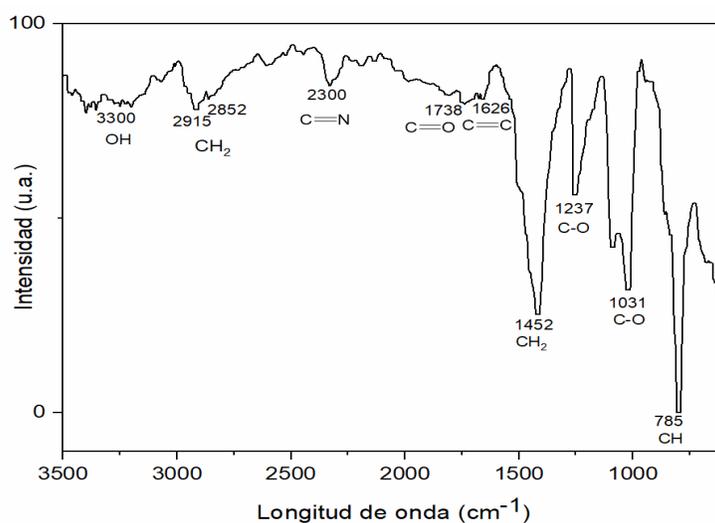
Epoxi- % CB	Resistencia a la tensión			Módulo de Young (MPa)			Tenacidad (J/cm <sup>3</sup> )		
	CB (MPa)	CB-G (MPa)	Mejo ra (%)	CB (MPa)	CB-G (MPa)	Mejora (%)	CB (J/cm <sup>3</sup> )	CB-G (J/cm <sup>3</sup> )	Mejora (%)
0.1	72.1 ± 1.9	72.5 ± 0.8	0.5	805 ± 21.9	842 ± 24.7	4.39	7.16 ± 1.2	8.87 ± 1.1	19.2
0.3	73.8 ± 2.2	74.2 ± 1.3	0.5	893 ± 17.5	860 ± 26.7	-3.83	8.17 ± 0.5	8.65 ± 0.4	5.54
Control	73.5 ± 3.2			878 ± 14.2			7.25 ± .6		
0.3	CB (% Mejora)	CB-G (%Mejora)		CB (% Mejora)	CB-G (%Mejora)		CB (% Mejora)	CB-G (%Mejora)	
	0.4	0.9		1.7	-2		12.6	19.3	

Cabe mencionar que las propiedades no solo dependen de la interacción entre los componentes, sino también de la distribución de las nanopartículas en la matriz; por lo que se cree que las propiedades podrían ser mejoradas estudiando su distribución bajo ciertas condiciones de mezclado, ya que el rompimiento de los aglomerados de las nanopartículas, impactaría positivamente en las propiedades mecánicas del compuesto [134], pero desafortunadamente, esas evaluaciones no fueron objeto de estudio en el presente trabajo, por lo que se dejan para un trabajo futuro.

### 8.3 Parte 3. Compuestos laminados FC/Epoxi-CB

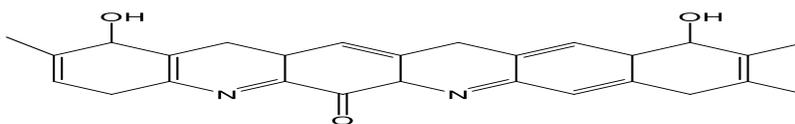
#### 8.3.1 Espectroscopia de infrarrojo de las fibras de carbono (FTIR)

Se identificó el tipo de fibra de carbono utilizada mediante el análisis de FTIR usando la técnica de ATR (Reflectancia Total Atenuada) como se aprecia en la Figura 42. En la que las principales señales obtenidas se encuentran en  $3300\text{ cm}^{-1}$ , la cual corresponde a la vibración del grupo OH, además en  $2300\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la vibración de C=N, en  $1738\text{ cm}^{-1}$  está la vibración correspondiente al grupo C=O, en  $1626\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la vibración del grupo C=C, luego en  $1237\text{ cm}^{-1}$  está la vibración del C-O que está ligada a los carbonos primarios, y en  $2915$  y  $1452\text{ cm}^{-1}$  se encuentran las vibraciones del metileno ( $\text{CH}_2$ ), también en  $785\text{ cm}^{-1}$  está la vibración del grupo CH, dichas señales o picos, representan las señales características de las fibras de carbono obtenidas, mediante el precursor de poliacrilonitrilo (PAN) [135 -137].



**Figura 42.** Espectro de FTIR de las Fibras de carbono.

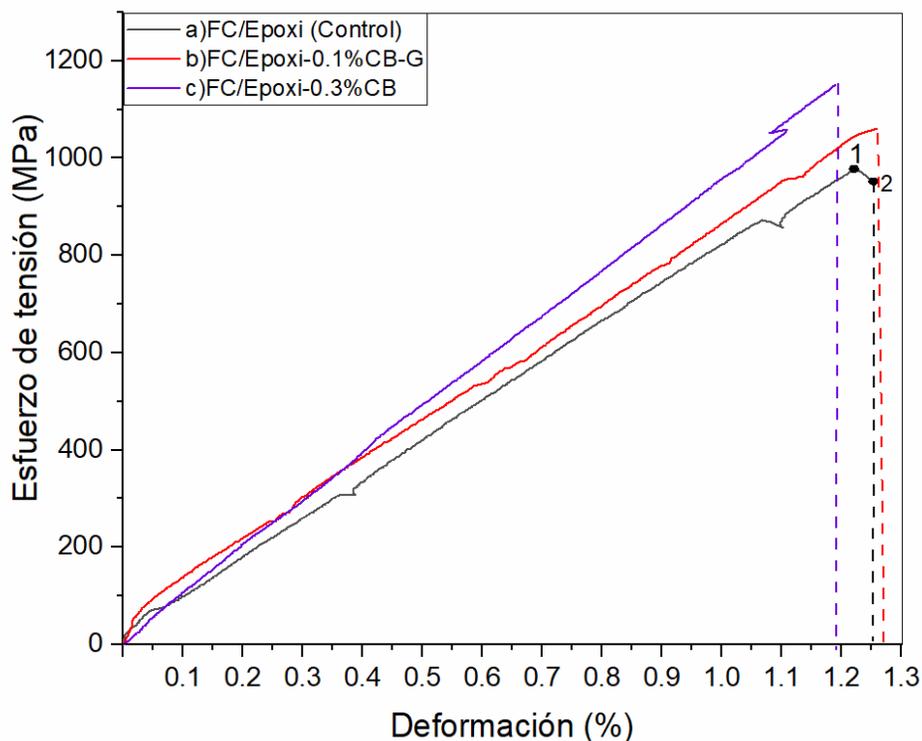
Los enlaces corresponden a la estructura de las fibras de carbono, obtenidas del precursor (PAN) [138], los cuales son presentados en la Figura 43, en la que se puede observar que, sobre la superficie, únicamente cuenta con algunos grupos OH y que son los que pudieran interactuar con la resina epoxi.



**Figura 43.** Estructura química de las fibras de carbono obtenidas del precursor (PAN) [138].

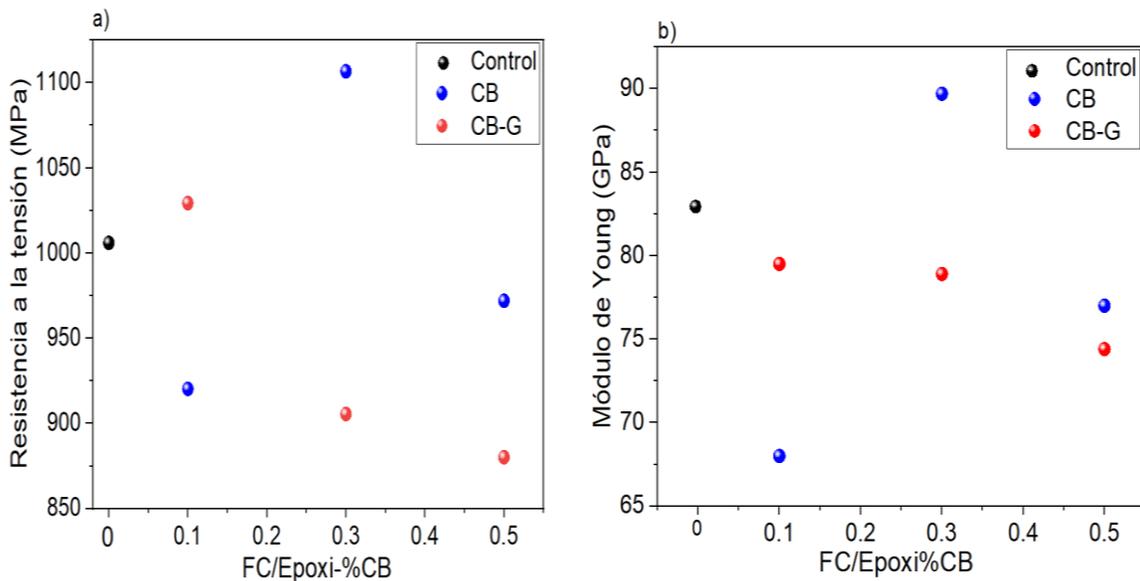
### 8.3.2 Resistencia a la tensión de los compuestos de FC/Epoxi-CB

En la Figura 44; se presentan las curvas de esfuerzo-deformación de los compuestos más representativos, en la que el compuesto de FC/Epoxi; sigue un comportamiento casi lineal, en el cual se propagan las microfracturas en la interfase, ocasionando la desunión laminar entre las fases, hasta llegar al punto máximo (1); posteriormente sigue el desprendimiento de las fibras hasta fracturar el compuesto (2) [16,139]. Sin embargo, los compuestos de FC/Epoxi-0.3%CB y FC/Epoxi-0.1%CB-G, presentan un comportamiento similar [140], adicionalmente las nanopartículas le confieren un incremento en la resistencia a la tensión por el reforzamiento estructural, presentando una variante en el porcentaje de elongación. La principal razón de esta variante, es que el CB; le confiere una disminución en la elasticidad del compuesto [7], mientras que el CB-G; la incrementa, debido a que, si se promueve la unión química entre los constituyentes, esto se traduce en una mejor transmisión de los esfuerzos de tensión de la matriz a las fibras, es decir en un aumento en el porcentaje de elongación [9,141].



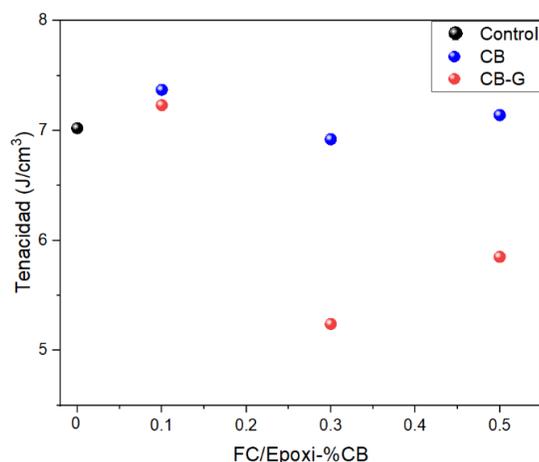
**Figura 44.** Curvas de esfuerzo-deformación de los compuestos de FC/Epoxi y preparados con nanopartículas de CB y CB-G.

Para complementar los resultados anteriores, se puede observar en la Figura 45, que el reforzamiento del compuesto sucede en el 0.3% de CB y el 0.1% de CB-G, posteriormente disminuyen sus propiedades, debido a la separación de fases. En función de su naturaleza, el compuesto al 0.3% de CB, incrementa la resistencia a la tensión y el módulo de Young, pero disminuye su elasticidad como se verificó anteriormente (Figura 44). En cambio, en los compuestos al 0.1% (CB y CB-G), el de CB-G, en cuanto al de CB, incrementa la resistencia a la tensión y el módulo de Young, debido a que promueve la unión química [9,16], lo cual se verificará más adelante en el incremento de la densidad de entrecruzamiento (sección 8.3.3) y el mejoramiento de la dispersión (sección 8.3.4). Pero pese a esa tendencia, no supera el módulo de Young del control, ya que también depende de la distribución de las nanopartículas en el compuesto [13].



**Figura 45.** Propiedades mecánicas de los compuestos de FC/Epoxy-CB de a) Tensión y b) Módulo de Young.

Por otra parte, la naturaleza del CB y el CB-G en los compuestos, tienen impacto también en la tenacidad (Figura 46), ya que dependiendo de su interacción en la interfase (FC-matriz), contribuirá a un mecanismo distinto de fractura. Por lo que, en relación al control, el compuesto al 0.3 % de CB, se puede sospechar que su interacción es débil, ya que disminuye su tenacidad. En cambio, en el compuesto al 0.1% de CB-G, una mejor interacción, debido a la formación de enlaces covalentes, que se traduce en una mejor transmisión de esfuerzos; lo cual se ve reflejado en una mayor tenacidad [133,142].



**Figura 46.** Tenacidad de los compuestos de FC/Epoxi-CB.

Para efectos comparativos se presentan los resultados de las propiedades mecánicas, en la Tabla 10. En cuanto al control, en el compuesto de FC/Epoxi-0.1%CB-G, el CB-G le brinda un mejoramiento interfacial, que se vio reflejado en el aumento de la resistencia a la tensión y en la tenacidad, en un 2.3% y 2.9% respectivamente. Por otro lado, el módulo de Young de los compuestos al 0.1 % (CB y CB-G), el de CB-G, en cuanto al de CB, presenta un aumento, pero no supera al del control, debido a no solo es sensible a las interacciones, sino también a su distribución. Como se encontró por SEM de los nanocompuestos (Figura 41), las nanopartículas se tienden a aglomerar, lo cual impacta al módulo de Young [8], Murildara y col. (2019) reportaron que una mejor distribución y dispersión de las nanopartículas en el compuesto, maximizan esta propiedad [7,13], pero desgraciadamente no fueron objeto de estudio del presente trabajo por lo que se dejaron para un trabajo futuro.

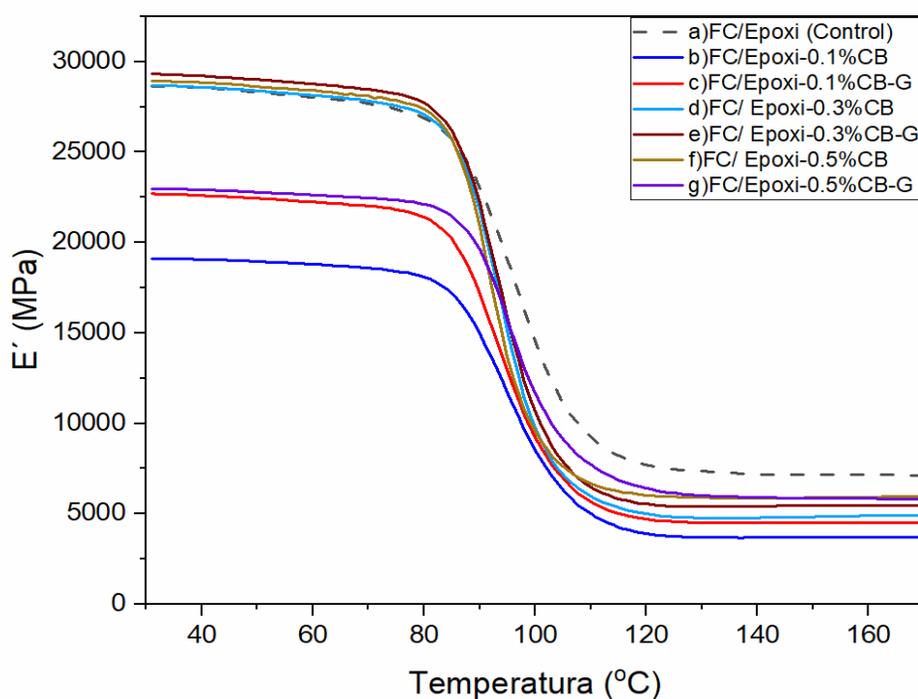
**Tabla 10.** Resumen de los datos obtenidos mediante el ensayo de tensión de los compuestos FC/Epoxi con incorporación de nanopartículas de CB y CB-G.

Compuestos	Resistencia a la tensión	Módulo de Young	Tenacidad
	MPa	GPa	J/cm <sup>3</sup>
a) Control (FC/Epoxi)	1006 ± 50.5	82.6 ± 5.1	7.02 ± 0.7
b) FC/Epoxi-0.1%CB	920 ± 48.1	67.9 ± 7.67	7.37 ± 2.2
c) FC/Epoxi-0.1%CB-G	1029 ± 20.6	79.5 ± 4.6	7.23 ± 0.5
d) FC/Epoxi-0.3%CB	1107 ± 56.9	89.7 ± 5.2	6.9 ± 0.6
e) FC/Epoxi-0.3%CB-G	905 ± 22.6	78.9 ± 4.8	5.2 ± 0.4

### 8.3.3 Análisis dinámico-mecánico (DMA)

Para complementar los resultados anteriores, se obtuvieron mediante DMA las propiedades viscoelásticas de los compuestos: el módulo de almacenamiento ( $E'$ ), la densidad de entrecruzamiento ( $\lambda$ ), el módulo de pérdida ( $E''$ ), la transición vítrea ( $T_g$ ) y la  $Tan$  ( $\delta$ ).

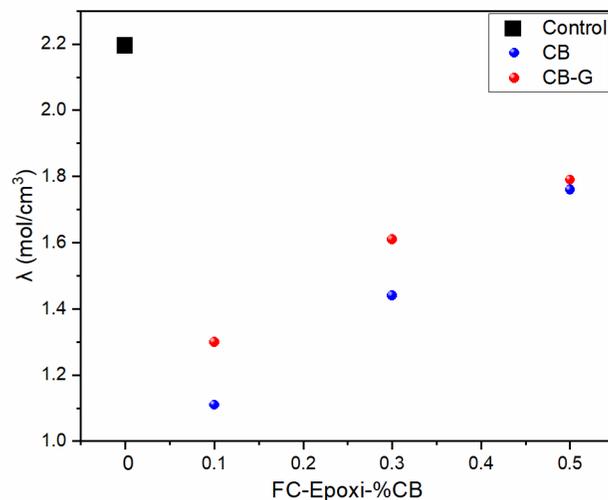
De las curvas de la Figura 47 de los compuestos laminados, se obtuvo el módulo de almacenamiento ( $E'$ ) en la región vítrea a  $30^\circ\text{C}$  y, el módulo de la región flexible en  $\sim 130^\circ\text{C}$ , del cual se calculó la densidad de entrecruzamiento ( $\lambda$ ) conforme a la ecuación (3).



**Figura 47.** Módulo almacenamiento ( $E'$ ) de los compuestos laminados obtenidos del DMA.

De acuerdo a la Figura 47, se puede observar en relación al control, un ligero incremento del módulo de almacenamiento ( $E'$ ) del compuesto de FC/Epoxi-0.3%CB, debido a que las nanopartículas restringen el movimiento molecular, ya que por su naturaleza le confieren rigidez al compuesto [13], como se verificó también en el módulo de Young (Tabla 10). Además, de los compuestos al 0.1% (CB y CB-G), el de CB-G, presenta un incremento del módulo ( $E'$ ), lo cual puede estar relacionado con el mejoramiento interfacial (unión química), que promueve un aumento en la densidad de entrecruzamiento de la resina epoxi ( $\lambda$ ) [139].

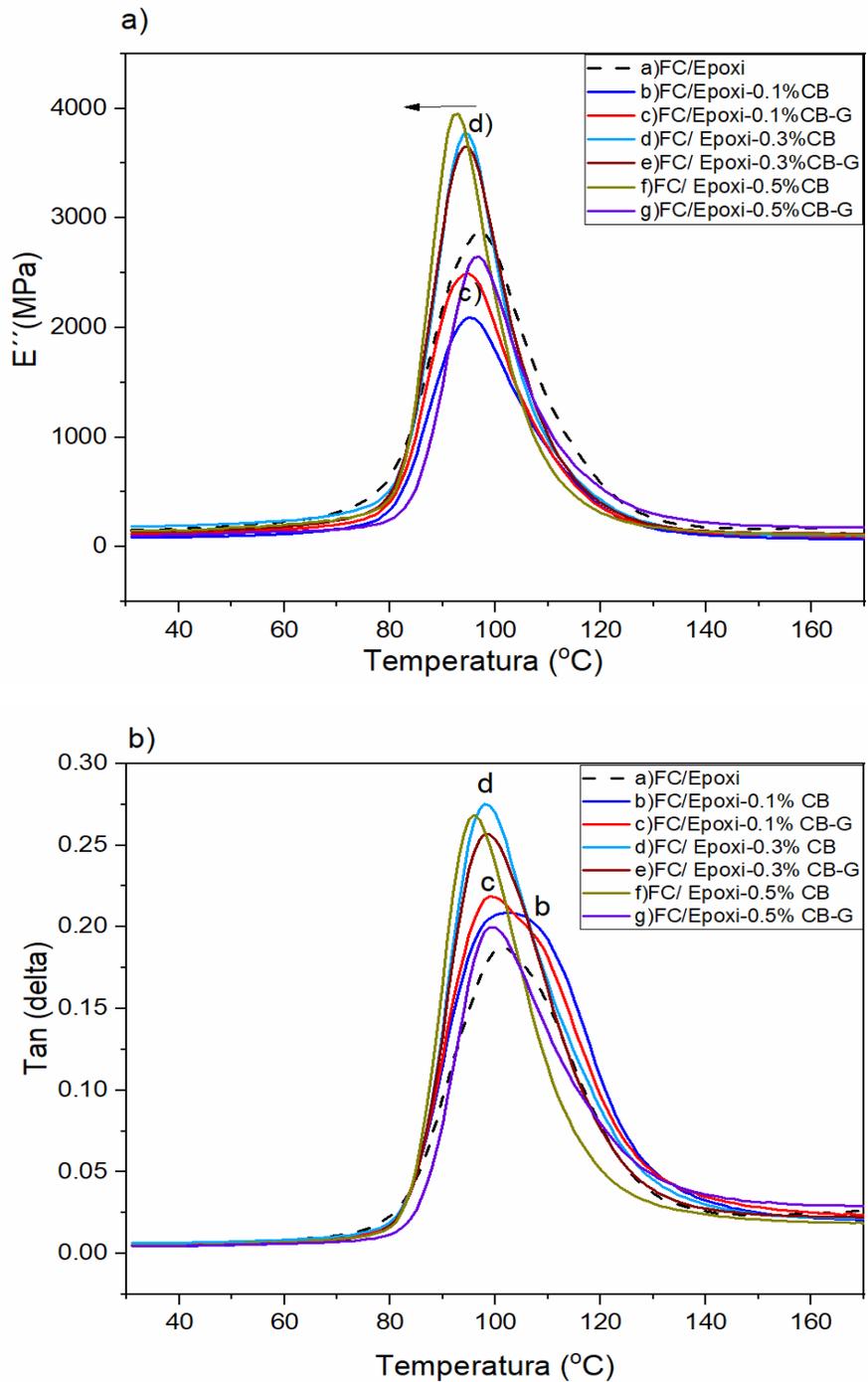
Por otra parte, la  $\lambda$  que se muestra en la Figura 48, se define como la relación de moles por unidad de volumen ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ). En relación al control, los compuestos reforzados presentaron una disminución en la densidad de entrecruzamiento, ya que la presencia de las nanopartículas en la resina restringe el entrecruzamiento [81]. Si comparamos, el efecto de las nanopartículas de CB y CB-G en los compuestos, se puede observar en la Figura 48 que los compuestos preparados con CB-G presentaron un mayor grado de entrecruzamiento, presentando un efecto positivo en concentraciones bajas (0.1%), al promover la unión química entre las fases (debido a la modificación superficial), lo cual se tradujo en un mejor módulo de almacenamiento ( $E'$ ) y, en los resultados del ensayo de tensión (Tabla 10). Contrariamente, en concentraciones superiores (0.3 y 0.5 % del CB-G), debido a la aglomeración de las nanopartículas [143], éstas pueden restringir el movimiento molecular de la resina [144], impactando negativamente en las propiedades mecánicas del compuesto como se pudo observar anteriormente (Figura 44).



**Figura 48.** Densidad de entrecruzamiento ( $\lambda$ ) de los compuestos laminados calculada con el módulo de almacenamiento ( $E'$ ) obtenido por DMA.

En la Figura 49, se presentan el módulo de pérdida ( $E''$ ) del cual se obtuvo la  $T_g$  y, la  $\text{Tan}(\delta)$ ; la cual está asociada a los movimientos moleculares. De las curvas de  $E'$  (Figura 49a), se puede observar que los compuestos con nanopartículas, en referencia al control, presentan un desplazamiento a la izquierda; que indica la disminución de la  $T_g$ , por el aumento del movimiento molecular, que se verificó en el incremento de la intensidad de la  $\text{Tan}(\delta)$  (Figura 49b) [139,143]. Lo anterior puede ser sustentado, con el hecho de que, las propiedades térmicas pueden depender del tipo de dispersión de las

nanopartículas, así como del tipo de interacciones; si éstas son débiles, reducirán el entrecruzamiento de la resina epoxi (Figura 48), ya que no forman enlaces covalentes, ambos efectos se traducen en el aumento de los movimientos moleculares y, en la disminución de la Tg.



**Figura 49.** Propiedades de los compuestos laminados evaluadas mediante el a) Módulo de pérdida ( $E''$ ) y la b) Tan (delta).

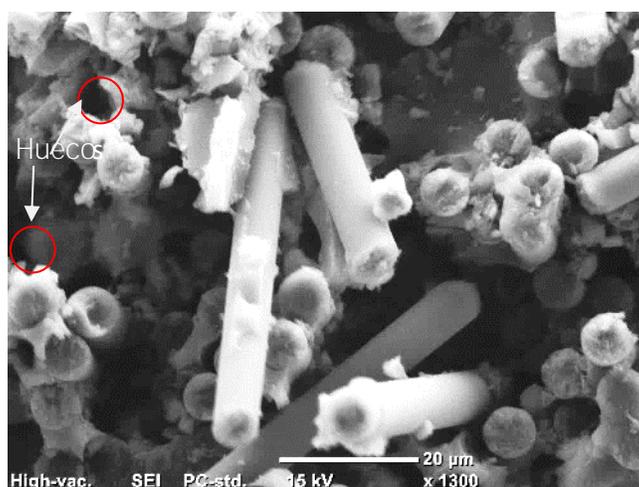
Por último, en la Tabla 11 se presenta el resumen de los resultados de DMA obtenidos de los compuestos. Se puede observar que la Tg disminuye conforme incrementan la concentración del CB y CB-G, con una excepción en el compuesto de 0.5% de CB-G que la aumenta, disminuyendo también la Tan (delta) en relación a la concentración anterior (0.3% CB-G), debido a la degradación de la matriz [145-146]. Por lo tanto, la disminución menos considerable de la Tg se obtiene en el 0.1 % del CB-G, que en comparación al compuesto de 0.1% de CB, su diferencia es poco significativa, en términos de adhesión superficial, aumentó la densidad de entrecruzamiento, por la formación de enlaces covalentes entre los constituyentes, lo cual se tradujo en el mejoramiento de las propiedades mecánicas. Por otra parte, en las concentraciones donde sucede la separación de fases de los compuestos, Goyanes y col. (2012) comentaron que se pueden presentar dos efectos debido a la presencia de los aglomerados en los compuestos; en el primer efecto que estos impidan el movimiento molecular en la interfase de los compuestos (0.3% CB-G y 0.5% CB) y por eso aumenten E' en una proporción mayor que con una buena dispersión [143], en el segundo efecto (0.5% de CB-G) que estos debiliten la interfase del compuesto y disminuyan E' por la degradación de la matriz [146], en ambos casos esto se puede correlacionar con la disminución de las propiedades mecánicas que se obtuvieron anteriormente (Figura 44).

**Tabla 11.** Resultados de los compuestos FC/Epoxi-CB obtenidos mediante la caracterización de DMA.

FC/Epoxi- %CB	Módulo almacenamiento (E') A 30° C(MPa)		$\lambda$ (mol/cm <sup>3</sup> )		Tg (°C) Módulo de pérdida		Tan (delta)	
	CB	CB-G	CB	CB- G	CB	CB-G	CB	CB- G
Control	28637 ± 4312		2.2		95.7		0.19	
0.1	19111 ± 379	22687 ± 4197	1.1	1.3	94.6	94.8	0.20	0.22
0.3	28703 ± 1177	29551 ± 2472	1.4	1.6	94.1	94.4	0.27	0.25
0.5	28972 ± 1710	22964 ± 8220	1.8	1.8	93.7	96.3	0.26	0.20

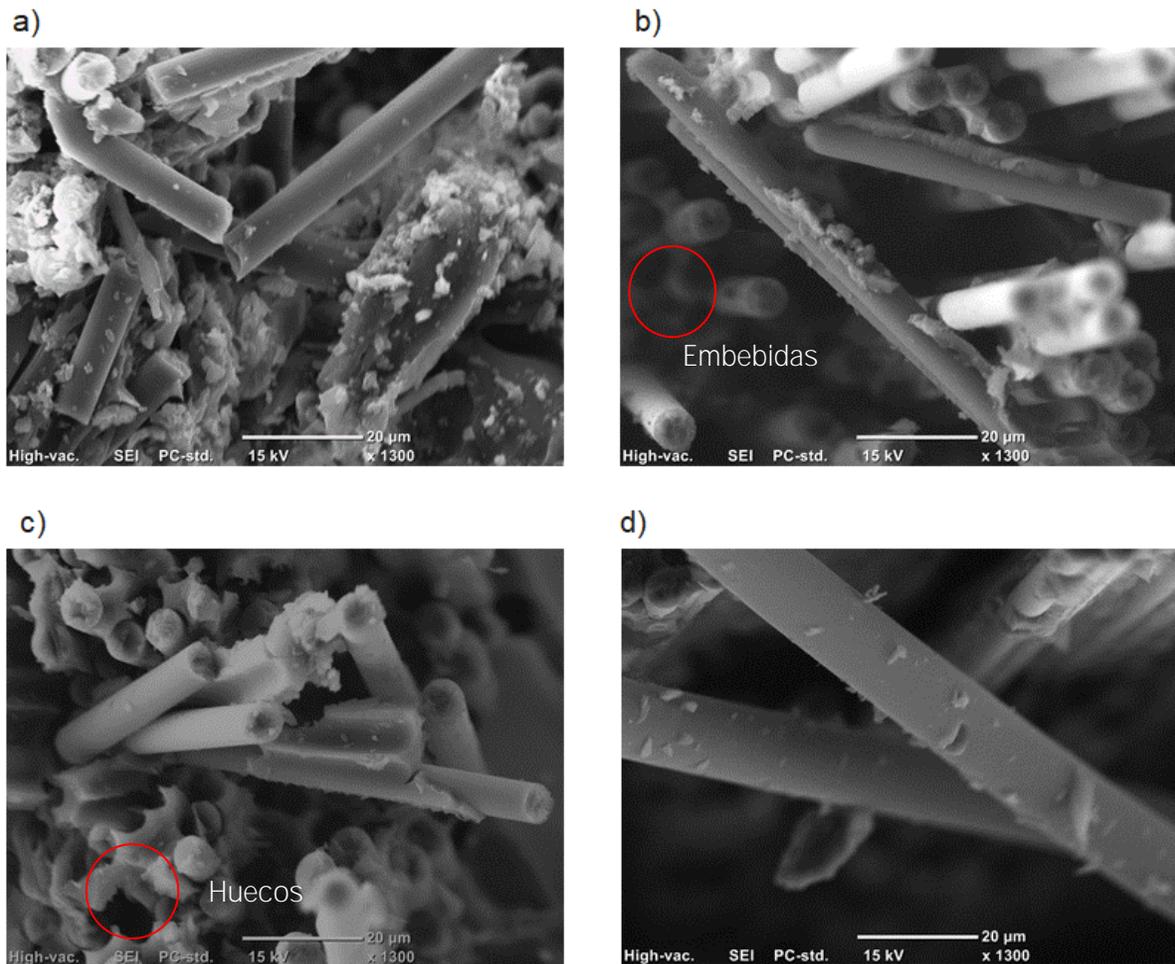
### 8.3.4 Análisis estructural de los compuestos laminados

Para entender el efecto de la interacción entre los constituyentes en los compuestos laminados, se obtuvieron las micrografías por SEM. En el compuesto de FC/Epoxi (Figura 50), se puede observar que no existe una buena dispersión entre las fibras de carbono y la matriz epoxi, porque se observan huecos en la estructura del compuesto laminado, con lo que se puede inferir que no tienen buena adhesión interlaminar. Además, las superficies de las fibras de carbono se observan casi lisas.



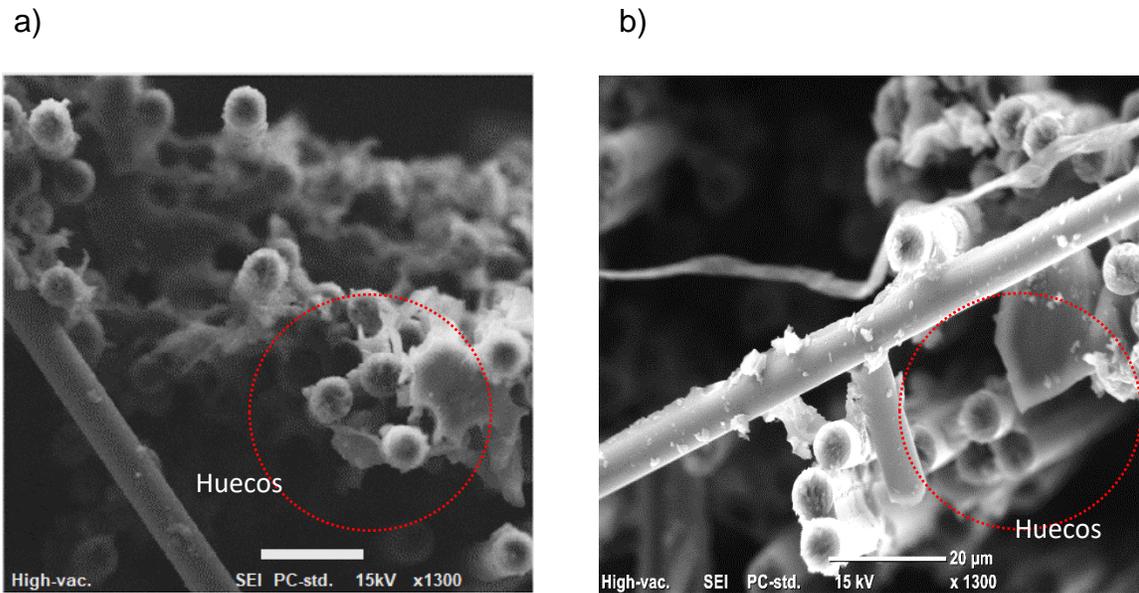
**Figura 50.** Imagen de SEM del compuesto laminado de FC/Epoxi.

También, se presentan los compuestos laminados con reforzamiento de CB y CB-G en la Figura 51. Se puede observar que la superficie de las fibras de carbono de los compuestos de la Figura 51(a, b, c y d) están más rugosas, por la presencia de las nanopartículas [16,139], siendo este efecto más notorio en el compuesto de FC/Epoxi-0.3% CB (Figura 51c) por efecto de la concentración y, en el compuesto de FC/Epoxi-0.1% CB-G (Figura 51b) por el mejoramiento de las interacciones químicas, experimentando cierto grado de aglomeración, mostrando una diferencia en ambos compuestos en su dispersión. La razón de esa diferencia, es que en el compuesto de FC/Epoxi-0.3% CB (Figura 51c) las fibras solo le dan soporte en la interfase, pero no mejoran la adhesión interlaminar ya que se pueden ver huecos, por el contrario, en el compuesto de FC/Epoxi-0.1% CB-G (Figura 51b) se observa una fase entre los constituyentes, ya que las nanopartículas de CB-G promueven la adhesión interlaminar de las fibras de carbono [139]; debido a la unión química, al formar enlaces covalentes entre los constituyentes, lo cual se pudo corroborar anteriormente en el aumento de la densidad de entrecruzamiento obtenida por DMA, así como también en las propiedades mecánicas.



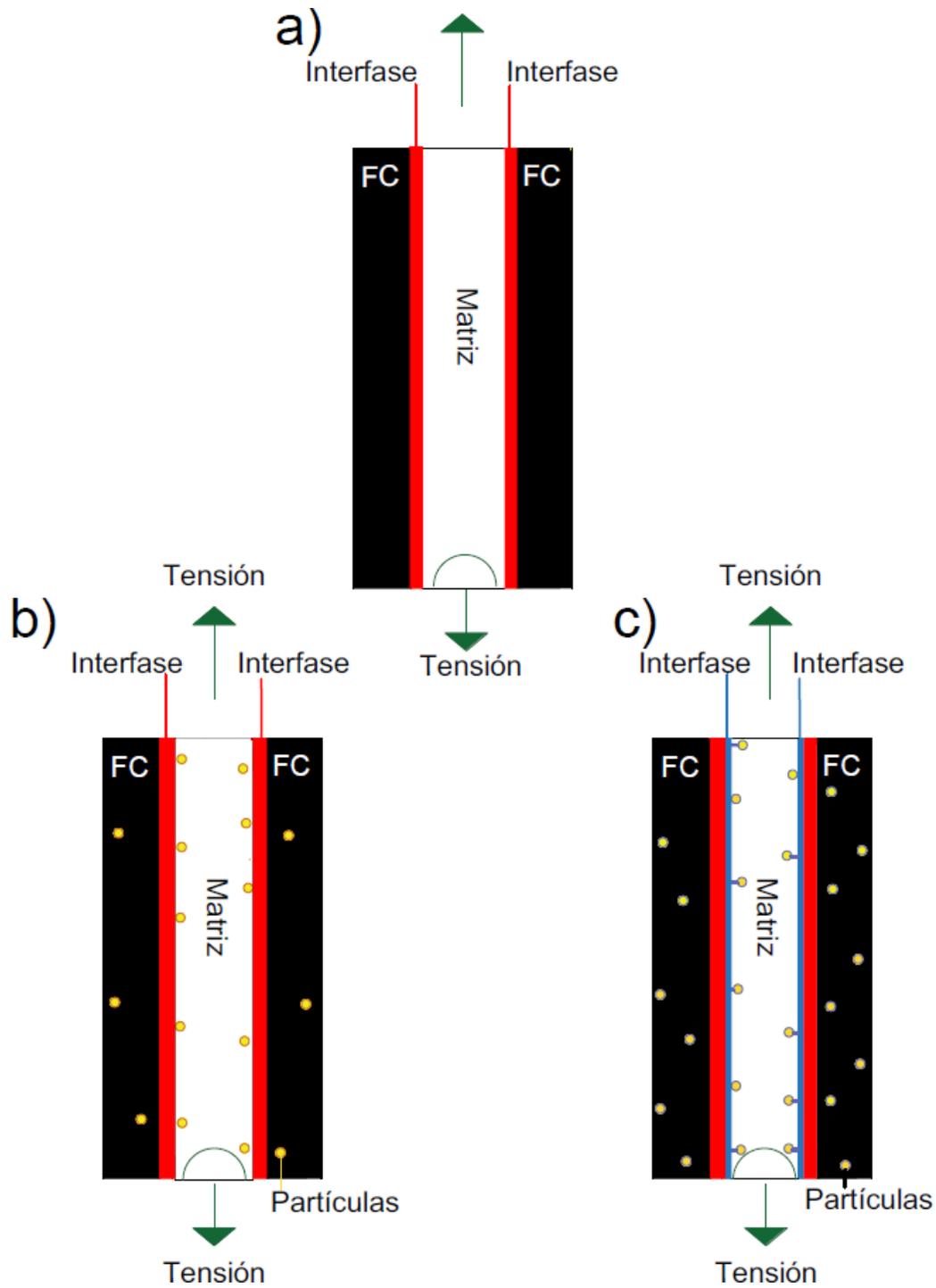
**Figura 51.** Imágenes de SEM de los compuestos laminados de a) FC/Epoxi-0.1%CB, b) FC/Epoxi-0-1% CB-G, c)FC/Epoxi-0.3% CB y d) FC/Epoxi-0.3% CB-G.

En la Figura 52, se muestran los compuestos laminados al 0.5% (CB y CB-G), en los que se notan aglomerados en la superficie de las fibras de carbono [147], siendo más evidente éste comportamiento en la Figura 52b (FC/Epoxi-0.5% CB-G) [148], porque la alta concentración disminuyo más su interacción con la matriz y, dicho comportamiento, evito más la adhesión de la matriz a las fibras, por lo que se observan más huecos en la estructura, dando como resultado menores propiedades mecánicas en comparación al compuesto de la Figura 52a (FC/Epoxi-0.5% CB).



**Figura 52.** Imágenes de SEM de los compuestos de a)FC/Epoxi-0.5% CB y b) FC/Epoxi-0.5% CB-G.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se presenta la esquematización de los compuestos más representativos en la Figura 53. La principal diferencia entre el de las fibras de carbono y los que contenían nanopartículas, es la rugosidad que generan en la superficie de las fibras [16], lo cual restringe el movimiento interlaminar del compuesto ante los esfuerzos de tensión, lo cual no sucede en el compuesto de FC/Epoxi (Figura 53a). En comparación del compuesto de 0.1% CB-G (Figura 53c) con el de 0.3% CB (Figura 53b), el de CB-G presenta una mayor rugosidad y dispersión entre las fibras de carbono, lo cual puede sugerir que las nanopartículas modificadas promueven la unión química entre las fases al formar enlaces covalentes entre la matriz y las fibras [9], como se vio anteriormente en el mejoramiento de la tenacidad [16], que el compuesto de CB no presento, ya que este solo le confiere un reforzamiento estructural, pero no se une químicamente a las fibras.



**Figura 53.** Representación esquemática del mecanismo de reforzamiento de los compuestos laminados a) FC/Epoxi, b) FC/Epoxi-0.3% CB y c) FC/Epoxi-0.1% CB-G.

## 9. CONCLUSIONES

De acuerdo al presente trabajo, se puede concluir en base al desarrollo experimental en tres partes:

1. Se obtuvo un recubrimiento polimérico ultradelgado en las nanopartículas de CB-G, debido a la polimerización por plasma; modificando sus características superficiales y composición química, sin afectar su estabilidad térmica.
2. En relación a los nanocompuestos; los de CB al 0.3%, presentaron un mejoramiento en la resistencia a la tensión y el módulo de Young respecto al compuesto control, por su parte en el nanocompuesto de CB-G al 0.3%; una mejor dispersión y resistencia a la tensión, debido a la formación de enlaces covalentes entre ambos constituyentes, incrementando también su tenacidad.
3. Por otra parte, el compuesto de FC/Epoxi-0.1% CB-G, en relación al de FC/Epoxi-0.1% CB; presentó mejor resistencia a la tensión y propiedades térmicas. Además, los compuestos de FC/Epoxi-0.1% CB-G y FC/Epoxi-0.3% CB, en referencia al control; brindaron mejor resistencia a la tensión, pero el principal efecto en el reforzamiento; es que el CB-G mejoró la tenacidad, porque promovió la unión química entre los tres constituyentes, al mejorar la adhesión interlaminar de las fibras de carbono en la matriz epóxica.

## 10. TRABAJO FUTURO

1. Sería conveniente realizar otros ensayos de modificación del CB con algunos otros monómeros a base de silano, que tengan bajo punto de ebullición.
2. En lo que respecta a los nanocompuestos de CB en la resina epoxi, se podría mejorar la distribución de las nanopartículas con mayor tiempo de mezclado u otro tipo de mezclado, considerando utilizar un baño de agua con hielo durante el mezclado, ya que por el esfuerzo de corte que se genera durante el mezclado, la mezcla se calienta mucho y esto puede degradar la resina polimérica.
3. Los resultados del análisis dinámico-mecánico se podrían complementar con la evaluación también del compuesto de la resina epoxi. Así como también con evaluaciones de los compuestos laminados por DMA en modo de tensión.
4. Sería interesante evaluar la fotosensibilidad de los compuestos laminados con las nanopartículas de CB y CB-G, y compararlas con las propiedades de un compuesto comercial.

## 11. REFERENCIAS

- [1] Mallick, P.K. (2007). *Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design*, Third Edition (3rd ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420005981>
- [2] Parameswaranpillai, J., Rangappa, S.M., Siengchin, S., & Kroll, L. (2020). *Lightweight Polymer Composite Structures: Design and Manufacturing Techniques* (1st ed.). CRC Press. 131- 162. <https://doi.org/10.1201/9780429244087>
- [3] Mishnaevsky, L., Branner, K., Petersen, H. N., Beauson, J., McGugan, M., & Sørensen, B. F. (2017). Materials for wind turbine blades: An overview. *Materials*, 10(11), 1–24. <https://doi.org/10.3390/ma10111285>
- [4] Thomas, L., & Ramachandra, M. (2018). Advanced materials for wind turbine blade- A Review. *Materials Today: Proceedings*, 5(1), 2635–2640. doi: 10.1016/j.matpr.2018.01.043
- [5] Staab, G. H. (1999). *Laminar Composites*, Second Edition (2nd edition.). Elsevier. ISBN: 9780750671248
- [6] Campbell, F. C (2004). *Manufacturing Processes for Advanced Composites*. Elsevier. ISBN 9781856174152. <https://doi.org/10.1016/B978-185617415-2/50001-0>
- [7] Muralidhara, B., Kumaresh babu, S. P., & Suresha, B. (2019). The effect of boron carbide on the mechanical properties of bidirectional carbon fiber/epoxy composites. *Materials Today: Proceedings*, 27(3) 2340-2345. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.09.124>
- [8] Zhang, J., Ju, S., Jiang, D., & Peng, H.-X. (2013). Reducing dispersity of mechanical properties of carbon fiber/epoxy composites by introducing multi-walled carbon nanotubes. *Composites Part B: Engineering*, 54, 371–376. doi: 10.1016/j.compositesb.2013.05.046
- [9] Zhang, F.-H., Wang, R.-G., He, X.-D., Wang, C., & Ren, L.-N. (2009). Interfacial shearing strength and reinforcing mechanisms of an epoxy composite reinforced using

- a carbon nanotube/carbon fiber hybrid. *Journal of Materials Science*, 44(13), 3574–3577. doi:10.1007/s10853-009-3484-x
- [10] Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Dommett, G. H. B.; Kohlhaas, K. M.; Zimney, E. J.; Stach, E. A.; Piner, R. D.; Nguyen, S. B. T.; Ruoff, R. S. Graphene-based composite materials. *Nature* 2006, 442, 282– 286
- [11] Suri, A. K., Subramanian, C., Sonber, J. K., & Ch Murthy, T. S. R. (2010). Synthesis and consolidation of boron carbide: A review. In *International Materials Reviews* (Vol. 55, Issue 1). <https://doi.org/10.1179/095066009X12506721665211>
- [12] May, P. W., Rosser, K. N., Fox, N. A., Younes, C. M., & Beardmore, G. (1997). Deposition of CVD diamond onto boron carbide substrates. *Diamond and Related Materials*, 6(2–4), 450–455. [https://doi.org/10.1016/s0925-9635\(96\)00635-8](https://doi.org/10.1016/s0925-9635(96)00635-8)
- [13] Muralidhara, B., Kumaresh babu, S. P., & Suresha, B. (2020). Studies on dynamic mechanical and thermal properties of boron carbide filled carbon fiber/epoxy composites. *Materials Today: Proceedings*. doi: 10.1016/j.matpr.2019.12.204
- [14] Rahman M., Hussein M.R., Shaikat A.S., Tasnim R. (2020) Composite Materials for Wind Turbine Structure. In: Siddiquee S., Gan Jet Hong M., Mizanur Rahman M. (eds) *Composite Materials: Applications in Engineering, Biomedicine and Food Science*. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-45489-0\\_8](https://doi.org/10.1007/978-3-030-45489-0_8)
- [15] National Research Council. 1991. *Assessment of Research Needs for Wind Turbine Rotor Materials Technology*. Washington, DC: The National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/1824>.
- [16] Yu, B., Jiang, Z., Tang, X.-Z., Yue, C. Y., & Yang, J. (2014). Enhanced interphase between epoxy matrix and carbon fiber with carbon nanotube-modified silane coating. *Composites Science and Technology*, 99(2014), 131–140. doi: 10.1016/j.compscitech.2014.05.021

- [17] Gamstedt, E. K., & Berglund, L. A. (2003). *Fatigue of thermoplastic composites. Fatigue in Composites*, 314–338. doi:10.1533/9781855738577.3.314
- [18] Pamula, E., & Rouxhet, P. G. (2003). Bulk and surface chemical functionalities of type III PAN-based carbon fibres. *Carbon*, 41(10), 1905–1915. doi:10.1016/s0008-6223(03)00177-5
- [19] Vautard, F., Ozcan, S., & Meyer, H. (2012). Properties of thermo-chemically surface treated carbon fibers and of their epoxy and vinyl ester composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43(7), 1120–1133. doi:10.1016/j.compositesa.2012.02
- [20] Osbeck, S., Bradley, R. H., Liu, C., Idriss, H., & Ward, S. (2011). Effect of an ultraviolet/ozone treatment on the surface texture and functional groups on polyacrylonitrile carbon fibres. *Carbon*, 49(13), 4322–4330. doi:10.1016/j.carbon.2011.06.005
- [21] Krushnamurty, K., Reddy, P. M. K., Srikanth, I., Prasad, P. S. R., Ghosal, P., & Subrahmanyam, C. (2014). The Reinforcement Ability of Plasma-Etched Carbon Nanofibers on Mechanical Properties of C-Epoxy Composites. *Plasma Processes and Polymers*, 11(6), 588–595. doi:10.1002/ppap.201400014
- [22] Vilatela, J. J., & Eder, D. (2012). *Nanocarbon Composites and Hybrids in Sustainability: A Review. ChemSusChem*, 5(3), 456–478. doi:10.1002/cssc.201100536
- [23] Praveen, K. M., Pious, C. V., Thomas, S., & Grohens, Y. (2019). Relevance of Plasma Processing on Polymeric Materials and Interfaces. *Non-Thermal Plasma Technology for Polymeric Materials*, 1–21. doi:10.1016/b978-0-12-813152-7.00001-9
- [24] Kim, J., & W, Yiu. (1998). *Engineered interfaces in fiber reinforced*. ISBN 0-08-042695

- [25] Jing Zhang. Different surface treatments of carbon fibers and their influence on the interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites. *Materials*. Ecole Centrale Paris, 2012. English. ffNNT:2012ECAP0038ff. fftel-01146459f
- [26] Ebnesajjad, S. (2011). Surface Tension and Its Measurement. *Handbook of Adhesives and Surface Preparation*, 21–30. doi:10.1016/b978-1-4377-4461-3.10003-3
- [27] Koo, J. (2016). *Fundamentals, Properties, and Applications of Polymer Nanocomposites*. Cambridge: Cambridge University Press. doi:10.1017/CBO9781139342766
- [28] Sulawan Kaewkuk, Wimonlak Sutapun, Kasama Jarukumjorn, Effects of interfacial modification and fiber content on physical properties of sisal fiber/polypropylene composites, *Composites: Part B, Volume 45*, pp. 544–549 (2013)
- [29] Kennel, E., Kwang, K., & Rakesh, K. (2009). *Polymer nanocomposites Handbook's*. ISBN: 0849397774,9780849397776
- [30] Huang, T.-C., Yeh, J.-M., & Lai, C.-Y. (2012). Polymer nanocomposite coatings. *Advances in Polymer Nanocomposites*, 605–638. doi:10.1533/9780857096241.3.605
- [31] Crosby, A. J., & Lee, J. (2007). Polymer Nanocomposites: The “Nano” Effect on Mechanical Properties. *Polymer Reviews*, 47(2), 217–229. doi:10.1080/15583720701271278
- [32] Ajitha A.R., Mathew, L. P., & Thomas, S. (2020). Compatibilization of polymer blends by micro and nanofillers. *Compatibilization of Polymer Blends*, 179–203. doi:10.1016/b978-0-12-816006-0.00006-2
- [33] Dantas de Oliveira, A., & Augusto Gonçalves Beatrice, C. (2019). Polymer Nanocomposites with Different Types of Nanofiller. *Nanocomposites - Recent Evolutions*. doi:10.5772/intechopen.81329

- [34] Awaja, F., Gilbert, M., Kelly, G., Fox, B., & Pigram, P. J. (2009). Adhesion of polymers. *Progress in Polymer Science*, 34(9), 948–968. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.04.007
- [35] Mortensen, M. W., Sørensen, P. G., Björkdahl, O., Jensen, M. R., Gundersen, H. J. G., & Bjørnholm, T. (2006). Preparation and characterization of Boron carbide nanoparticles for use as a novel agent in T cell-guided boron neutron capture therapy. *Applied Radiation and Isotopes*, 64(3), 315–324. doi: 10.1016/j.apradiso.2005.08.003
- [36] Lee, J. H., Roh, J. H., Yoon, T. H., Roh, J. H., & Plasma, T. H. Y. (2016). Plasma polymerization coating of silica fillers for Epoxy Molding Compounds ( EMCs ) for Epoxy Molding Compounds ( EMCs ). 4243(February). <https://doi.org/10.1163/156856103762864688>
- [37] Roh, J. H., Lee, J. H., & Yoon, T. H. (2002). Enhanced adhesion of silica for epoxy molding compounds (EMCs) by plasma polymer coatings. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 16(11), 1529–1543. doi:10.1163/156856102320252958
- [38] Mittal, Vikas (2011) SURFACE MODIFICATION OF NANUTUBE FILLERS. Surface Modification of Boron Carbide for Improved Adhesion to an Epoxy Matrix. doi.org/10.1002/9783527670260.ch2
- [39] Kango, S., Kalia, S., Celli, A., Njuguna, J., Habibi, Y., & Kumar, R. (2013). Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review. *Progress in Polymer Science*, 38(8), 1232–1261. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.0
- [40] Koberstein, J. T. (1996). *Polymer surfaces from physics to technology*. By Fabio Garbassi, Macro Morra, and Ernesto Occhiello, Wiley, New York. *AIChE Journal*, 42(9), 2699–2700. doi:10.1002/aic.690420934
- [41] Pape, P. G. (2017). Adhesion Promoters: Silane Coupling Agents. *Applied Plastics Engineering Handbook*, 555–572. doi:10.1016/b978-0-323-39040-8.00026-2

- [42] Witucki, G. L. (1992). BACK TO BASICS A Silane Primer: Chemistry and Applications of Alkoxy Silanes. October, 65(822), 57–60. <http://www.mendeley.com/research/a-silane-primer-chemistry-and-applications-of-alkoxy-silanes/>
- [43] Comyn, J. (2006). Theories of Adhesion. Adhesives and Sealants - General Knowledge, Application Techniques, New Curing Techniques, 1–50. doi:10.1016/s1874-5695(06)80012-6
- [44] Plueddeman, E. (1991). Silane coupling agents. Chap 6, Performance of coupling agents, 159. ISBN: 0-306-43473-3
- [45] Manory, R. R. (1990). Some principles for understanding surface modification of metals by glow discharge processes. *Materials and Manufacturing Processes*, 5(3), 445–470. <https://doi.org/10.1080/10426919008953265>
- [46] Neyman, E., Dillard, J. G., & Dillard, D. A. (2006). Plasma and silane surface modification of SiC/Si: Adhesion and durability for the epoxy-SiC system. *Journal of Adhesion*, 82(4), 331–353. <https://doi.org/10.1080/00218460600683498>
- [47] Friedrich, J., & Applications, T. (2012). Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids. Plasma Technology for Hyperfunctional Surfaces Synthesis of Polymers Low Temperature Plasmas Plasma Nanoscience Introduction to Plasma Technology High Energy Crosslinking Polymerization Block Copolymers. ISBN: 978-3-527-64803-0
- [48] Manolache, F.S.D.a.S., Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science. *Prog. Polym. Sci.* 29 (2004) 815-885, 2004. 29: p. 815-885.
- [49] Gan, J. A., & Berndt, C. C. (2015). Plasma surface modification of metallic biomaterials. In *Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials*. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-303-4.00004-1>

- [50] Heras, E. D. Las, & Ybarra, G. (2009). Surface Modification by Plasma-Based Processes. *Functional Properties of Bio-Inspired Surfaces*, 343-378. doi:10.1142/9789812837028\_0012
- [51] Ebnesajjad, S. (2014). Plasma Treatment of Polymeric Materials. *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding*, 227–269. doi:10.1016/b978-0-323-26435-8.00009-5
- [52] Chan, C. M., Ko, T. M., & Hiraoka, H. (1996). Polymer surface modification by plasmas and photons. *Surface Science Reports*, 24(1–2), 1–54. [https://doi.org/10.1016/0167-5729\(96\)80003-3](https://doi.org/10.1016/0167-5729(96)80003-3)
- [53] Gorjanc, M. (2019). Plasma Treatment of High-Performance Fibrous Materials. *Non-Thermal Plasma Technology for Polymeric Materials*, 341–366. doi:10.1016/b978-0-12-813152-7.00013-5
- [54] Li, R., Ye, L., & Mai, Y.-W. (1997). Application of plasma technologies in fibre-reinforced polymer composites: a review of recent developments. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 28(1), 73–86. doi:10.1016/s1359-835x(96)00097-8
- [55] De Geyter, N., & Morent, R. (2014). Cold plasma surface modification of biodegradable polymer biomaterials. In *Biomaterials for Bone Regeneration: Novel Techniques and Applications*. Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1533/9780857098104.2.202>
- [56] Midwest tungsten service (1958). Plasma polymerized coatings. <https://www.tungsten.com/tips/plasma-polymerized-coatings/>
- [57] Yasuda, H. (1985). Fundamental Aspects of Polymerization. *Plasma Polymerization*, 44–71. doi:10.1016/b978-0-12-768760-5.50008-6

- [58] Hegemann, D., Hossain, M. M., Körner, E., & Balazs, D. J. (2007). Macroscopic Description of Plasma Polymerization. *Plasma Processes and Polymers*, 4(3), 229–238. doi:10.1002/ppap.200600169
- [59] Chau, T. T., Bruckard, W. J., Koh, P. T. L., & Nguyen, A. V. (2009). A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 150(2), 106–115. doi: 10.1016/j.cis.2009.07.003
- [60] Alghunaim, A., Kirdponpattara, S., & Newby, B. Z. (2016). Techniques for determining contact angle and wettability of powders. *Powder Technology*, 287, 201–215. doi: 10.1016/j.powtec.2015.10.002
- [61] Rodrigues, D. D., & Broughton, J. G. (2013). Silane surface modification of boron carbide in epoxy composites. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 46, 62–73. doi: 10.1016/j.ijadhadh.2013.05.014
- [62] Wang, J., He, Y., Xie, Z., Chen, C., Yang, Q., Zhang, C., Zhao, T. (2017). Functionalized boron carbide for enhancement of anticorrosion performance of epoxy resin. *Polymers for Advanced Technologies*, 29(2), 758–766. doi:10.1002/pat.4181
- [63] Sever, K., Sarikanat, M., Seki., Yoldas., Gülec., Hacı, A., Mutlu, M., Tavman., İsmail, H. (2010). Improvement of Interfacial Adhesion of Glass Fiber/Epoxy Composite by Using Plasma Polymerized Glass Fibers. *The Journal of Adhesion*, 86(9), 915–938. doi:10.1080/00218464.2010.506160
- [64] Maxineasa, S. G., & Taranu, N. (2018). Life cycle analysis of strengthening concrete beams with FRP. *Eco-Efficient Repair and Rehabilitation of Concrete Infrastructures*, 673–721. doi:10.1016/b978-0-08-102181-1.00024-1
- [65] Newcomb, B. A. (2016). Processing, structure, and properties of carbon fibers. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 91, 262-282

- [66] Rahman, R., & Putra, S. Z. F. S. (2018). Tensile properties of natural and synthetic fiber-reinforced polymer composites. In *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102292-4.00005-9>
- [67] Estrada, H., & Luke., Lee. (2013). The International Handbook of FRP Composites in Civil Engineering CRC Press. FRP Composite Constituent Materials. <https://www.routledgehandbooks.com/doi/10.1201/b15806-5>
- [68] Gunyaev, G. M., Zhigun, I. G., Sorina, T. G. & Yakushin, V. A. ( 1975). Shear strength of composites based on whiskerized fibers. *Polym. Mech.* 9, 437-444
- [69] Fiore, V., & Valenza, A. (2013). Epoxy resins as a matrix material in advanced fiber-reinforced polymer (FRP) composites. In *Advanced Fibre-Reinforced Polymer (FRP) Composites for Structural Applications*. <https://doi.org/10.1533/9780857098641.1.88>
- [70] Magnant, J., Maillé, L., Paillet, R., Ichard, J. C., Guette, A., Rebillat, F., & Philippe, E. (2012). Carbon fiber/reaction-bonded carbide matrix for composite materials - Manufacture and characterization. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(16), 4497–4505. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.06.009>
- [71] Lazzari, R., Vast, N., Besson, J. M., Baroni, S., & Dal Corso, A. (1999). Atomic Structure and Vibrational Properties of IcosahedralB<sub>4</sub>C Boron Carbide. *Physical Review Letters*, 83(16), 3230–3233. doi:10.1103/physrevlett.83.3230
- [72] Hushur, A., Manghnani, M. H., Werheit, H., Dera, P., & Williams, Q. (2016). High-pressure phase transition makes B<sub>4</sub>C boron carbide a wide-gap semiconductor. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(4), 045403. doi:10.1088/0953-8984/28/4/045403
- [73] Domnich, V., Reynaud, S., Haber, R. A., & Chhowalla, M. (2011). Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(11), 3605–3628. doi:10.1111/j.1551-2916.2011.04865.x

- [74] Thevenot, F. (1990). Boron Carbide. State of the Art, 66(1), 117.  
<https://doi.org/10.1149/1.3498064>
- [75] A. Lipp: 'Boron carbide: production properties and application', Technische Rundschau, 1965, 14, 28, 33 and 1966, 7
- [76] Jimbou, R., Kodama, K., Saidoh, M., Suzuki, Y., Nakagawa, M., Morita, K., & Tsuchiya, B. (1997). Thermal conductivity and retention characteristics of composites made of boron carbide and carbon fibers with extremely high thermal conductivity for first wall armour. Journal of Nuclear Materials, 241-243, 1175–1179.  
doi:10.1016/s0022-3115(97)80216-4
- [77] Tekumalla, S., Joo Yuan, N., Haghshenas, M., & Gupta, M. (2019). Enhancing Properties of Aerospace Alloy Elektron 21 Using Boron Carbide Nanoparticles as Reinforcement. Applied Sciences, 9(24), 5470. doi:10.3390/app9245470
- [78] Ahn, H. S., Cuong, P. D., Shin, K. H., & Lee, K. S. (2005). Tribological behavior of sputtered boron carbide coatings and the influence of processing gas. *Wear*, 259(7–12), 807–813. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.02.096>
- [79] Huang, Y., Liang, L., Xu, J., & Zhang, W. (2012). The design study of a new nuclear protection material. Nuclear Engineering and Design, 248, 22–27. doi: 10.1016/j.nucengdes.2012.03.016
- [80] Mittal, Vikas (2011). Surface modification of nanotube fillers. Surface Modification of Boron Carbide for Improved Adhesion to an Epoxy Matrix. Polymer nano- micro- & macrocomposites 1. doi.org/10.1002/9783527670260.ch2
- [81] Abenojar, J., Martínez, M. A., Velasco, F., Pascual-Sánchez, V., & Martín-Martínez, J. M. (2009). Effect of Boron Carbide Filler on the Curing and Mechanical Properties of an Epoxy Resin. The Journal of Adhesion, 85(4-5), 216–238.  
doi:10.1080/00218460902881782

- [82] Rallini, M., Natali, M., Kenny, J. M., & Torre, L. (2013). Effect of boron carbide nanoparticles on the fire reaction and fire resistance of carbon fiber/epoxy composites. *Polymer*, 54(19), 5154–5165. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.07.038>
- [83] Petrie, E. M. (2006b). *Epoxy Adhesive Formulations*. McGraw-Hill Companies, Chapter 1-2, 1-42.
- [84] Ratna, D. (2009). *Handbook of Thermoset Resins*. Smithers Rapra Technology, ISBN: 978-1-84735-410-5.
- [85] Ellis, B. (1993). *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*. Springer, ISBN: 978-94-011-2932.
- [86] Pascault, J.-P., & Williams, R. J. J. (2010). General Concepts about Epoxy Polymers. *Epoxy Polymers*, 1–12. doi:10.1002/9783527628704.ch1
- [87] PRO SET. (2014). *INF- 114 ® Infusion*. Material Safety Data data sheet Version INF-114-2019 a, Revision date: 01/25/2019
- [88] Brostow, W., Goodman, S. H., & Wahrmund, J. (2014). Epoxies. *Handbook of Thermoset Plastics*, 191–252. doi:10.1016/b978-1-4557-3107-7.00008-7
- [89] PRO SET. (2014). *INF- 210 ® Hardener*. Material Safety Data data sheet Version INF-210-2019 a, Revision date: 01/25/2019
- [90] Pham, H. Q., & Marks, M. J. (2004). Epoxy Resins. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. doi:10.1002/0471440264.pst119
- [91] Vidil, T., Tournilhac, F., Musso, S., Robisson, A., & Leibler, L. (2016). Control of reactions and network structures of epoxy thermosets. *Progress in Polymer Science*, 62, 126–179. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2016.06.003
- [92] Nielsen, L., & Landel, R. (1994). *Mechanical properties of polymers and composites*. Marcel Dekker. ISBN: 0-8247-8964-4

- [93] Ulven, C., Vaidya, U. K., & Hosur, M. V. (2003). Effect of projectile shape during ballistic perforation of VARTM carbon/epoxy composite panels. *Composite Structures*, 61(1–2), 143–150. [https://doi.org/10.1016/S0263-8223\(03\)00037-0](https://doi.org/10.1016/S0263-8223(03)00037-0)
- [94] Menta, V., Vuppalapati, R., Chandrashekhara, K., Schuman, T., & Sha, J. (2013). Elevated-temperature vacuum-assisted resin transfer molding process for high performance aerospace composites. *Polymer International*, 62(10), 1465–1476. doi:10.1002/pi.4444
- [95] El-Hajjar, R., Tan, H., & Pillai, K. M. (2013). Advanced processing techniques for composite materials for structural applications. *Developments in Fiber-Reinforced Polymer (FRP) Composites for Civil Engineering*, 54–77e. doi:10.1533/9780857098955.1.54
- [96] Hsiao, K.-T., & Heider, D. (2012). Vacuum assisted resin transfer molding (VARTM) in polymer matrix composites. *Manufacturing Techniques for Polymer Matrix Composites (PMCs)*, 310–347. doi:10.1533/9780857096258.3.310
- [97] Kang, M. K., Lee, W. I., & Hahn, H. T. (2001). Analysis of vacuum bag resin transfer molding process. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 32(11), 1553–1560. doi:10.1016/s1359-835x(01)00012-4
- [98] Sigma.Aldrich. (2020). (3-Glycidyloxypropyl) trimethoxysilane. Safty Data Sheet: 440167
- [99] Us Research Nanomaterials, Inc. (2018). *Boron carbide*. Safty Data Sheet: US2140
- [100]HexForce. (2017). *HexForce® Reinforcements*. Technical Fabrics Handbook: WTU3992FB17
- [101]Buckton, G. (1990). Contact angle, adsorption and wettability — a review with respect to powders. *Powder Technology*, 61(3), 237–249. doi:10.1016/0032-5910(90)80090-I

- [102]Rodrigues, D. (2013). Silane Surface modification of boron carbide in epoxy composites (PhD, Oxford Brookes University). Wettability Test,19-21. <https://radar.brookes.ac.uk/radar/file/346c2ce6cadb4612a666e796b852ddeb/1/rodrigues2013silane.pdf>
- [103]Nielsen, L., & Landel, R. (1994). Mechanical properties of polymers and composites. Chapter 4, Dynamical mechanical properties, 167- 176. ISBN: 0-8247-8964-4
- [104] Abdalla, M., Dean, D., Adibempe, D., Nyairo, E., Robinson, P., & Thompson, G. (2007). The effect of interfacial chemistry on molecular mobility and morphology of multiwalled carbon nanotubes epoxy nanocomposite. *Polymer*, 48(19), 5662–5670. doi:10.1016/j.polymer.2007.06.073
- [105] Lee, C.-H., & Park, J.-J. (2010). The Properties of DSC and DMA for Epoxy Nano-and-Micro Mixture Composites. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 11(2), 69–72. doi:10.4313/teem.2010.11.2.069
- [106] Ghosh, D., Subhash, G., Lee, C. H., & Yap, Y. K. (2007). Strain-induced formation of carbon and boron clusters in boron carbide during dynamic indentation. *Applied Physics Letters*, 91(6), 061910. doi:10.1063/1.2768316
- [107] Mondal, S., & Banthia, A. K. (2005). Low-temperature synthetic route for boron carbide. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(2-3), 287–291. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.08.011
- [108]Bertelsen, C., & Boerio, F. (2001). Linking mechanical properties of silanes to their chemical structure: an analytical study of  $\gamma$ -GPS solutions and films. *Progress in Organic Coatings*, 41(4), 239–246. doi:10.1016/s0300-9440(01)00135-7
- [109] Johnsen, B. B., Olafsen, K., & Stori, A. (2003). Reflection-absorption FT-IR studies of the specific interaction of amines and an epoxy adhesive with GPS treated aluminium surfaces. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 23(2), 155–163. doi:10.1016/s0143-7496(03)00008-3

- [110]Rao, X., Hassan, A., Guyon, C., Ognier, S., & Tatoulian, M. (2019). Plasma deposited high density amines on surface using (3-aminopropyl) triethoxysilane for assembling particles at sub-nano size. *Materials Chemistry and Physics*, 121974. doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.12
- [111]Sever, K., Seki, Y., Güleç, H. A., Sarikanat, M., Mutlu, M., & Tavman, I. (2009). Preparation and characterization of thin films by plasma polymerization of glycidoxypropyltrimethoxysilane at different plasma powers and exposure times. *Applied Surface Science*, 255(20), 8450–8457. doi: 10.1016/j.apsusc.2009.05.153
- [112]Gandhiraman, R., Volcke, C., Gubala, V., Doyle, C., Basabe, L., Dotzler, C., Williams, D. E. (2010). High efficiency amine functionalization of cycloolefin polymer surfaces for biodiagnostics. *Journal of Materials Chemistry*, 20(20), 4116. doi:10.1039/b925737c
- [113]Briggs, D. (1981). *Handbook of X - ray Photoelectron Spectroscopy*. Standard spectra of the elements, 3(4),37-57
- [114]Jacobsohn, L. G., Schulze, R. K., Maia da Costa, M. E. H., & Nastasi, M. (2004). X-ray photoelectron spectroscopy investigation of boron carbide films deposited by sputtering. *Surface Science*, 572(2-3), 418–424. doi: 10.1016/j.susc.2004.09.020
- [115]Brack, N., Rider, A. N., Halstead, B., & Pigram, P. J. (2005). Surface modification of boron fibres for improved strength in composite materials. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 19(10), 857–877. doi:10.1163/1568561054929928
- [116]Kokai, F., Taniwaki, M., Takahashi, K., Goto, A., Ishihara, M., Yamamoto, K., & Koga, Y. (2001). Laser ablation of boron carbide: thin-film deposition and plume analysis. *Diamond and Related Materials*, 10(3-7), 1412–1416. doi:10.1016/s0925-9635(00)00409-x

- [117]Velamakanni, A., Ganesh, K. J., Zhu, Y., Ferreira, P. J., & Ruoff, R. S. (2009). Catalyst-Free Synthesis and Characterization of Metastable Boron Carbide Nanowires. *Advanced Functional Materials*, 19(24), 3926–3933. doi:10.1002/adfm.200901146
- [118]Ma, P. C., Kim, J.-K., & Tang, B. Z. (2006). Functionalization of carbon nanotubes using a silane coupling agent. *Carbon*, 44(15), 3232–3238. doi: 10.1016/j.carbon.2006.06.032
- [119] Xu, D. (2004). Durability and adhesion of a model epoxy adhesive bonded to modified silicon substrates (Doctoral dissertation, Virginia Polytechnic Institute and State University).
- [120]He, J. L., Shen, Z. Q., Wu, E., Liu, Z. Y., He, L. L., Yu, D. L., ... Tian, Y. J. (2007). Carbon-rich boron carbide in the eutectic product synthesized by resistance heating of B<sub>2</sub>CN in graphite. *Journal of Alloys and Compounds*, 437(1-2), 238–246. doi: 10.1016/j.jallcom.2006.07.097
- [121]Mishra, A., Rakesh, K. S., Saroj, K. S., & Mishra, K. B. (2015). Synthesis of low carbon boron carbide powder using a minimal time processing route: Thermal plasma. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3(4), 373–376. doi: 10.1016/j.jascer.2015.08.004
- [122]Mohanty, R., Balasubramanian, K., & Seshadri, S. (2011). Evolution of crystallographic structures and phases in micropyrethically formed boron rich boron carbide a new material system. *IntechOpen*(7), 127-136. doi: 10.5772/17981.
- [123]Rakhmatullin, I. A., Sivkov, A. A., & Makarova, A. F. (2014). Boron carbide nanopowder synthesized using electrical discharge plasma. *Journal of Physics: Conference Series*, 552, 012008. doi:10.1088/1742-6596/552/1/012008

- [124]Xie, K. Y., Domnich, V., Farbaniec, L., Chen, B., Kuwelkar, K., Ma, L., ... Hemker, K. J. (2017). Microstructural characterization of boron-rich boron carbide. *Acta Materialia*, 136, 202–214. doi: 10.1016/j.actamat.2017.06.063
- [125]Y.Q. Li; T. Qiu (2007). Oxidation behaviour of boron carbide powder., *A 444*(1-2), 184–191. doi: 10.1016/j.msea.2006.08.068
- [126]Shanholtz, R., Lasalvia, C., Behler, D., Walck, D., Giri, A., & Kuwelkar, K. (2017). Chemical Interactions in B<sub>4</sub>C/WC Powder Mixtures Heated Under Inert and Oxidizing Atmospheres. *Advances in Ceramic Armor, Bioceramics, and Porous Materials*, 37(4), 57–64. doi: 10.1002/9781119321682.ch7
- [127]Xue-Long, F., Yu-Bing, H., Hua-Guan L., & Jie, Tao., Study on the thermal and mechanical properties of novel neutron shielding composite laminates at elevated temperature. *Materials Science & Engineering A*, 694, 101-110. doi.org/10.1016/j.msea.2017.04.100
- [128]Murphy, Zachary; Kent, Malachi; Freeman, Christian; Landge, Shainaz; Koricho, Ermias (2020). Halloysite nanotubes functionalized with epoxy and thiol organosilane groups to improve fracture toughness in nanocomposites. *SN Applied Sciences*, 2(12), 2130–. doi:10.1007/s42452-020-03909-2
- [129]Peixoto, Andreia F.; Fernandes, Ana C.; Pereira, Clara; Pires, João; Freire, Cristina (2015). Physicochemical characterization of organosilylated halloysite clay nanotubes. *Microporous and Mesoporous Materials*, (), S1387181115004321–.doi:10.1016/j.micromeso.2015.08.002
- [130]Lau, K. C., Yap, Y. K., & Pandey, R. (2009). Boron and Boron Carbide Materials: Nanostructures and Crystalline Solids. *B-C-N Nanotubes and Related Nanostructures*, 271–291. doi:10.1007/978-1-4419-0086-9\_9
- [131]Wang, X., Xing, W., Zhang, P., Song, L., Yang, H., & Hu, Y. (2012). Covalent functionalization of graphene with organosilane and its use as a reinforcement in

epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 72(6), 737–743. doi:10.1016/j.compscitech.2012.0

- [132]Abenojar, J., del Real, J. C., Martinez, M. A., & de Santayana, M. C. (2009). Effect of Silane Treatment on SiC Particles Used as Reinforcement in Epoxy Resins. *The Journal of Adhesion*, 85(6), 287–301. doi:10.1080/00218460902880131
- [133]Ma, P. C., Kim, J.-K., & Tang, B. Z. (2007). Effects of silane functionalization on the properties of carbon nanotube/epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 67(14), 2965–2972. doi: 10.1016/j.compscitech.2007.05.006
- [134]Montazeri, A., Montazeri, N., Pourshamsian, K., & Tcharkhtchi, A. (2011). The Effect of Sonication Time and Dispersing Medium on the Mechanical Properties of Multiwalled Carbon Nanotube (MWCNT)/Epoxy Composite. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 16(7), 465–476. doi:10.1080/1023666x.2011.600517
- [135]Ribeiro, R. F., Pardini, L. C., Alves, N. P., & Brito Júnior, C. (2015). Thermal Stabilization study of polyacrylonitrile fiber obtained by extrusion. *Polímeros*, 25(6), 523–530. doi:10.1590/0104-1428.1938
- [136]Elagib, T. H. H., Hassan, E. A. M., Liu, B., Han, K., & Yu, M. (2019). Evaluation of composite PAN fibers incorporated with carbon nanotubes and titania and their performance during the microwave-induced pre-oxidation. *Carbon Letters*, 30(3), 235–245. doi:10.1007/s42823-019-00092-2
- [137]Song, J., Yuan, Q., Liu, X., Wang, D., Fu, F., & Yang, W. (2015). Combination of Nitrogen Plasma Modification and Waterborne Polyurethane Treatment of Carbon Fiber Paper Used for Electric Heating of Wood Floors. *BioResources*, 10(3). doi:10.15376/biores.10.3.5820-5829
- [138]Konstantopoulos, G., Soulis, S., Dragatogiannis, D., & Charitidis, C. (2020). Introduction of a Methodology to Enhance the Stabilization Process of PAN

- Fibers by Modeling and Advanced Characterization. *Materials*, 13(12), 2749. doi:10.3390/ma13122749
- [139] Yu, K., Wang, M., Wu, J., Qian, K., Sun, J., & Lu, X. (2016). Modification of the Interfacial Interaction between Carbon Fiber and Epoxy with Carbon Hybrid Materials. *Nanomaterials*, 6(5), 89. doi:10.3390/nano6050089
- [140] Bheemreddy, V., Chandrashekhara, K., Dharani, L. R., & Hilmas, G. E. (2013). Modeling of fiber pull-out in continuous fiber reinforced ceramic composites using finite element method and artificial neural networks. *Computational Materials Science*, 79, 663–673. doi:10.1016/j.commatsci.2013.07.
- [141] Petrie, E. M. (2006b). *Epoxy Adhesive Formulations*. McGraw-Hill Companies, Chapter 3.4.2, 62-63.
- [142] Li, M., Gu, Y., Liu, Y., Li, Y., & Zhang, Z. (2013). Interfacial improvement of carbon fiber/epoxy composites using a simple process for depositing commercially functionalized carbon nanotubes on the fibers. *Carbon*, 52, 109–121. doi:10.1016/j.carbon.2012.09.011
- [143] Gültekin, K., Uğuz, G., Topcu, Y., & Özel, A. (2021). Structural, thermal, and mechanical properties of silanized boron carbide doped epoxy nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(42), 51244. doi:10.1002/app.51244
- [144] Goyanes, S. N., König, P. G., & Marconi, J. D. (2003). Dynamic mechanical analysis of particulate-filled epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 88(4), 883–892. doi:10.1002/app.11678
- [145] Bashir, M. A. (2021). Use of Dynamic Mechanical Analysis (DMA) for Characterizing Interfacial Interactions in Filled Polymers. *Solids*, 2(1), 108–120. doi:10.3390/solids2010006
- [146] Kumaresan, K., Chandramohan, G., Senthilkumar, M., & Suresha, B. (2012). Dynamic mechanical analysis and three-body wear of carbon–epoxy

composite filled with SiC particles. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 31(21), 1435–1448. doi:10.1177/0731684412459250

[147]Kim, S., Kim, J., Kim, H., Rhee, K., & Kathi, J. (2011). Thermal and Mechanical Properties of Epoxy/Carbon Fiber Composites Reinforced with Multi-walled Carbon Nanotubes. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 51(2), 358–367. doi:10.1080/00222348.2011.596799

[148]Kamae, T., & Drzal, L. T. (2012). Carbon fiber/epoxy composite property enhancement through incorporation of carbon nanotubes at the fiber–matrix interphase – Part I: The development of carbon nanotube coated carbon fibers and the evaluation of their adhesion. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43(9), 1569–1577. doi: 10.1016/j.compositesa.2012.02