

INSTITUTO SUPERIOR DE CALKINI EN EL ESTADO DE CAMPECHE

“Desarrollo de Materiales Compuestos jerárquicamente Estructurados a Base de una Resina Epóxica Reforzada con Fibras de Aramida Decoradas con Óxido de Zinc”

TESIS PARA TITULACIÓN INTEGRAL

INGENIERÍA EN MATERIALES

EGRESADO:

JOSÉ EZEQUIEL MARIN CAN

DIRECTOR Y CO-DIRECTOR:

DR. OSCAR PACHECO SALAZAR

DR. JOSÉ DE JESÚS KU HERRERA

Calkiní, Campeche, México 2025



Educación
Secretaría de Educación Pública



INSTITUTO TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO



Instituto Tecnológico Superior de Calkiní
Subdirección de Planeación y Desarrollo

Instituto Tecnológico Superior de Calkiní
Departamento de Administración y
Apoyo al Estudiante

Calkiní, Campeche 245729
P/03/25/757

INGENIERIA EN MATERIALES

CONSTANCIA DE NO INCONVENIENCIA

MODALIDAD: TESIS

C. JOSE EZEQUIEL MARIN CAN 7482
PASANTE DE LA CARRERA DE
INGENIERIA EN MATERIALES.
PRESENTE

Con relación a lo establecido en el Reglamento de Estudios de Licenciatura, capítulo VII, fracción I, vigente en este Instituto, y una vez emitido el fallo favorable por el director DR. OSCAR FERNANDO PACHECO SALAZAR, y el co-director DR. JOSE DE JESUS KU HERRERA, respectivamente, este Instituto consta de no tener inconveniencia para la realización del acto protocolario de titulación integral de su trabajo profesional titulado: **"DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS JERÁRQUICAMENTE ESTRUCTURADOS A BASE DE UNA RESINA EPÓXICA REFORZADA CON FIBRAS DE ARAMIDA DECORADAS CON ÓXIDO DE ZINC**

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®
Sabiduría, Fortaleza de Nuestra Cultura®



INSTITUTO TECNOLÓGICO SUPERIOR
DE CALKINÍ
DEPARTAMENTO DE ADMINISTRACIÓN
ESCOLAR Y APOYO A
ESTUDIANTES
CLAVE: 04MSU0013P
CALKINÍ, CAMPECHE, MÉXICO

Dr. Jorge Alfonso Hau Puc.
Departamento de Administración y
Apoyo al Estudiante.

C.c.p. Archivo



2025
Año de
La Mujer
Indígena

Av. Ah Canul 8/N por Carretera Federal, Calkiní, Campeche,
C.P. 24900 Tel. 996-8134870,
e-mail: se_calkini@tecnm.mx | itescam.edu.mx



Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que, de una u otra manera, contribuyeron al desarrollo de este trabajo y me acompañaron a lo largo de este proceso

Al **Profesor Óscar Pacheco**, por sus valiosas orientaciones, por confiar en mis capacidades y por fomentar en mí el entusiasmo por aprender y mejorar constantemente.

A **mis mama y papa juntos con mis hermanos y novia**, cuya ayuda y palabras de ánimo fueron un sostén en los momentos más complicados. Su apoyo y amistad hicieron este camino más llevadero.

CONTENIDO

Lista de figuras	5
Lista de Tablas	9
Resumen	10
1. Introducción	11
2. Objetivos.....	13
2.1. General	13
2.2. Específicos.....	13
3. Antecedentes.....	14
3.1. Fibras de aramida	14
3.2. Modificación superficial de las fibras de Kevlar®.	18
3.2.1.2 Estructura cristalina de ZnO	22
3.2.2 Modificación superficial.	23
3.3. Materiales híbridos.....	27
3.4. Aplicaciones de compuestos fibrorreforzadosCPFR	31
1. Metodología experimental	40
1.1. Materiales.....	40
1.2. Modificación superficial de fibras de aramida.....	40

1.3.	Síntesis de nanopartículas de óxido de zinc sobre fibras de aramida	41
1.4.	Caracterización morfológica del óxido de zinc sobre las fibras de aramida	42
1.5.	Caracterización mecánica a tensión de las fibras de aramida-ZnO	43
1.6.	Manufactura de compuestos	44
2.	Resultados.....	45
2.1.	Análisis morfológico	45
2.2.	Difracción de rayos X	47
2.3.	Comportamiento termo-mecánico de materiales compuestos laminados	51
	Conclusiones y perspectivas	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química del poli (p-fenileno tereftalamida), Kevlar ®.

Figura 2. El modelo de estructura tipo wurtzita hexagonal de ZnO, donde se muestra la coordinación tetraédrica de ZnO.

Figura 3. Deconvolución de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) nivel C1s espectros del control y las fibras de aramida modificadas por plasma inducida por polimerización de injerto de fase vapor (PIVPGP) de ácido acrílico (AA) con diferentes tiempos de tratamiento con plasma (100 W, N₂): a) control, b) 5 minutos, c) 10 minutos y d) 20 minutos.

Figura 4. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de fibra de poli (p-fenileno tereftalamida) (5 mmx5 mm): a) fibras PPTA no tratadas, b) fibras PPTA tratadas en dióxido de carbono supercrítico sin diisocianato de hexametileno y c) fibras PPTA tratadas en ScCO₂ con HDI.

Figura 5. Ilustración esquemática del procedimiento para la fabricación de compuesto de PMIA-PDA/Ag por recubrimiento de plata sin electricidad asistido por poli (dopamina)

Figura 6. Ejemplos de polímeros híbridos orgánicos-inorgánicos bien definidos

Figura 7. Notación de estructuras y símbolos de Si

Figura 8. Diagrama que muestra cómo se "enrolla" una hoja hexagonal de grafito para formar un nanotubo de carbono.

Figura 9. Uso de compuestos de polímero reforzado con fibra en Airbus 380

Figura 10. Soporte SMC moldeado por compresión de solsticio Cadillac

Figura 11. Tapa de válvula SMC moldeada por compresión para motor de maletero

Figura 12. Una caja de carga de una pieza para una camioneta fabricada por el proceso SRIM

Figura 13. Suspensión de epoxi reforzada con fibra de carbono y caja de cambios en un auto de carreras de Fórmula 1.

Figura 14. Esquema del sistema de modificación por plasma de aire.

Figura 15. Procedimiento para la síntesis de ZnO sobre fibras kevlar.

Figura 16 Especímenes de tensión y ensayo de tensión.

Figura 17. Sistema de infusión de resina. a) esquema del orden de apilamiento y b) esquema del flujo de la resina.

Figura 18. Micrográficas SEM de fibras de aramida a) prístinas (referencia) y tratadas secuencialmente con TEOS-plasma y con nanopartículas de ZnO sintetizadas en su superficie a diferentes temperaturas, b) a 80 °C, c) 100 °C y d) a 120 °C.

Figura 19. Micrográficas SEM de fibras de aramida tratadas secuencialmente con APTES-plasma y con ZnO sintetizadas en su superficie a diferentes temperaturas. a) a 80 °C, b) 100 °C y c) a 120 °C.

Figura 20. Difractogramas de rayos X de las fibras de aramida con y modificación superficial. a) Plasma-TEOS y síntesis de ZnO a diferentes temperaturas, y b) Plasma-APTES y síntesis de ZnO a diferentes temperaturas.

Figura 21. Difractogramas de rayos X de muestras de fibras de aramida prístinas y modificadas por Plasma-TEOS a diferentes temperaturas. a) sin recubrimiento, b) TEOS-080, c) TEOS-100, d) TEOS-120.

Figura 22. Difractogramas de rayos X de muestras de fibras de aramida prístinas y modificadas por Plasma-APTES a diferentes temperaturas. a) sin recubrimiento, b) APTES-080, c) APTES-100, d) APTES-120.

Figura 23. Comportamiento termo-mecánico de los materiales compuestos laminados. a) Modulo de almacenamiento (E'), b) $\tan \delta$.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades únicas de la fibra de kevlar sobre otras fibras.

Tabla 2. Propiedades típicas de Kevlar 29 y Kevlar 49 fibras.

Tabla 3. Aplicaciones tempranas de polímeros reforzados con fibra en aviones militares.

Tabla 4. Posición de planos 110 y 200 característicos de las aramidas con y sin modificación.

RESUMEN

En este documento se reporta el estudio y desarrollo de un prototipo de material jerárquicamente estructurado, conformado por una resina epóxica reforzada con fibras de Kevlar® 49 recubiertas por nanoestructuras de óxido de zinc. El desempeño estructural de los materiales compuestos laminados será aprovechado en estructuras tipo sándwich con núcleo espumado LDPE/EVA también desarrollado en CIQA. Las fibras de Kevlar® se modificaron secuencialmente usando agentes de acoplamiento tipo silano y plasma de aire, posteriormente, se sintetizaron sobre estas las nanopartículas de ZnO. La síntesis de las nanoestructuras de ZnO en la superficie de las fibras de Kevlar® se llevó a cabo por un proceso híbrido por dos etapas: sembrado de nanopartículas de ZnO asistido por ultrasonido y crecimiento de las nanoestructuras por microondas. La caracterización morfológica de las fibras de Kevlar® modificadas se llevó a cabo mediante microscopia electrónica de barrido, mientras que la caracterización de la estructura cristalina se llevó a cabo por difracción de rayos X. Los materiales compuestos laminados de Kevlar®-ZnO/resina epóxica se manufacturaron por transferencia de resina asistida por vacío. El efecto de la modificación superficial de las fibras sobre el desempeño termo-mecánico de los materiales compuestos se realizó via análisis mecánico-dinámico. Los resultados indican que las nanopartículas de ZnO solo crecen de manera uniforme sobre las fibras de Kevlar® cuando ésta se trata previamente con un aminosilano y por plasma de aire. Por su parte, por difracción de rayos x se corroboró que las estructuras formadas corresponden al óxido de zinc en su forma de Wurtzita. Finalmente, los resultados del DMA demuestran que los materiales compuestos reforzados con fibras de Kevlar® recubiertas con nanopartículas de ZnO exhiben mayor módulo de almacenamiento en comparación con los materiales reforzados con fibras sin modificar.

1. INTRODUCCIÓN

El uso de materiales compuestos poliméricos fibroreforzados (FRPs) ha ido incrementando progresivamente en las últimas décadas fundamentalmente en aplicaciones que demandan simultáneamente un alto desempeño estructural y ligereza, como en el caso de la industria automotriz y aeronáutica. A pesar de que el uso de matrices termoplásticas ha ido incrementando en las últimas décadas para su uso en compuestos fibrorreforzados, cuando la aplicación demanda alta rigidez estructural y estabilidad térmica, las matrices termoestables (resinas epóxicas, fenólicas, poliéster y vinil éster) son preferentemente utilizadas. En cuanto a las fibras de ingeniería, las fibras de vidrio, carbono y aramida dominan el mercado de materiales de refuerzo en materiales compuestos poliméricos. En particular, las fibras de aramida (Kevlar® y Twaron®) pueden alcanzar resistencias mecánicas comparables a las que poseen las fibras de carbono (~3.5 GPa, Torayca ® T300) pero con mucha mayor tenacidad a la fractura. Sin embargo, las fibras de aramida presentan gran susceptibilidad a la degradación por radiación ultravioleta y, debido a su alta cristalinidad, estas presentan una superficie inerte, por lo que su adhesión con la matriz es en general deficiente.

Los avances en nanotecnología en los últimos años y el descubrimiento de nanomateriales con características excepcionales han motivado múltiples investigaciones enfocadas en el desarrollo de materiales que combinen las propiedades estructurales de los FRPs convencionales con las propiedades multifuncionales que exhiben los nanomateriales. A estos materiales se les denominan compuestos multiescala, ya que resulta de la combinación de un material de refuerzo de escala micrométrica (típicamente fibras de ingeniería) y un relleno nanométrico (nanotubos de carbono, grafeno, ZnO, BaTiO₃, entre otros) embebidos en una matriz polimérica. Cuando las fibras estructurales y las nanopartículas están organizadas jerárquicamente dentro del compuesto, se dice que este material es un compuesto jerárquico multiescala. En este caso, las

propiedades del material resultante no dependerán únicamente de las propiedades de los componentes y sus interacciones fisicoquímicas, sino también de su arquitectura y organización jerárquica en las diferentes escalas dimensionales. Un par de ejemplos de materiales jerárquicos de origen natural son el bambú y el hueso, los cuales exhiben simultáneamente alta resistencia mecánica, rigidez estructural, tenacidad, resiliencia y ligereza, como resultado de su alto grado de organización jerárquica. Las características sobresalientes de estos materiales jerárquicamente estructurados han motivado a la comunidad científica al desarrollo de una nueva generación de materiales sintéticos, que exploten de manera eficiente cada uno de sus constituyentes a nivel nano, micro y macro escala. Esta filosofía ha sido explorada en compuestos de fibras de vidrio/nanotubos de carbón/vinil éster para el monitoreo de daño estructural a través de los cambios de resistencia eléctrica que experimenta el compuesto al ser deformado/fracturado; en compuestos fibra de carbono-BaTiO₃/resina epóxica, donde se ha explotado la arquitectura jerárquica del compuesto y las características piezoeléctricas de las nanopartículas de BaTiO₃ para la conversión eficiente de energía mecánica en eléctrica. La conversión de energía mecánica a eléctrica también ha sido explorada muy recientemente en compuestos de fibra de aramida/ZnO/resina epóxica tomando ventaja las propiedades piezoeléctricas de las partículas de ZnO.

2. OBJETIVOS

4.1 General

Obtener un material jerárquicamente estructurado con propiedades multifuncionales, constituido por una resina epóxica reforzada con fibras de aramida recubiertas con nanopartículas de óxido de zinc para aplicaciones de alto desempeño estructural.

4.2 Específicos

- Sintetizar nanopartículas de Óxido de Zinc (ZnO) sobre fibras de aramida, de tal forma que el recubrimiento con ZnO sea homogéneo.
- Establecer metodologías para la síntesis de ZnO sobre las fibras, con morfología preferentemente cilíndrica.
- Estudiar la morfología y contenido de ZnO sobre las fibras de aramida.
- Estudiar las propiedades fisicoquímicas de las fibras recubiertas por ZnO .
- Estudiar el comportamiento termo-mecánico de los materiales compuestos de fibra aramida- ZnO /resina epóxica.

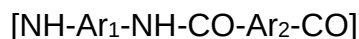
3. ANTECEDENTES

4.3 Fibras de poli(p-fenileno-tereftalamida)

Las poliamidas totalmente aromáticas a menudo se denominan "aramidas" no solo por abreviación, sino también para distinguirlas de las poliamidas alifáticas convencionales, como el nylon. La palabra aramida es un término genérico para "una fibra manufacturada en la que la sustancia formadora de fibra es una poliamida sintética de cadena larga, en la que al menos el 85% de los enlaces amida están unidos directamente a dos anillos aromáticos". La ventaja que ofrecen las poliamidas aromáticas es que típicamente exhiben mejor estabilidad térmica y resistencia química, mayor transición vítrea y temperaturas de fusión que las poliamidas alifáticas. Algunas de las fibras de aramida también presentan mayor resistencia a la tracción y mayor módulo de elongación que las fibras de poliamida alifática. Al igual que con las poliamidas alifáticas, las poliamidas aromáticas característicamente contienen grupos amida, -NH-CO- , en la cadena principal del polímero. Hay dos formas generales de poliamidas aromáticas: una poliamida autocondensada de:



Y una poliamida simétricamente condensada de:



Donde Ar_1 y Ar_2 son las mismas o diferentes unidades aromáticas.

Las unidades aromáticas contienen anillos de fenileno y naftaleno y, en algunos casos, anillos heterocíclicos fusionados. Por definición, el 85% de los segmentos de cadenas repetidas de una aramida deben ser unidades de anillos aromáticos, por lo que, las fibras de Kevlar® cuentan con una resistencia a la

tracción y una rigidez muy alta en la dirección axial de la fibra, pero una resistencia a la tracción y una rigidez relativamente bajas en la dirección transversal [1]

En conclusión, la fibra de aramida, es una fibra orgánica de la familia de las poliamidas aromáticas, posee una combinación única de alta resistencia, alto módulo de elongación, dureza y estabilidad térmica. Se puede hilar en cuerdas o láminas de tela que se pueden utilizar en la construcción de componentes compuestos. El Kevlar se utiliza en una amplia gama de aplicaciones; desde bicicletas hasta chalecos antibalas, esto debido a su alta relación resistencia/peso, ya que es cinco veces más resistente que el acero en una base de igual peso [2].

4.4 Desarrollo y estructura molecular de Kevlar®

En 1965, los científicos de DuPont descubrieron un nuevo método para producir una extensión perfecta de la cadena de polímeros. Se encontró que el polímero poli-p-benzamida formaba soluciones cristalinas líquidas debido a la repetitividad simple de su cadena principal molecular. El requisito estructural clave para la columna vertebral fue la orientación “*Para*” en el anillo de benceno, lo que permite la formación de estructuras moleculares tipo varilla. Estos desarrollos llevaron a la formulación actual del Kevlar®. DuPont desarrolló la fibra de poli (p-fenileno-tereftalamida), que se introdujo como fibra de aramida (Kevlar ®) de alta resistencia en 1971 (Ver Figura 1). En la fibra de aramida, la sustancia formadora de fibra es una poliamida sintética de cadena larga en la que al menos el 85% de los enlaces amida, como antes se mencionó, están unidos directamente a dos anillos aromáticos. Así, en una aramida, la mayoría de los grupos amida están directamente conectados a dos compuestos aromáticos sin que intervenga otra cosa. [3]

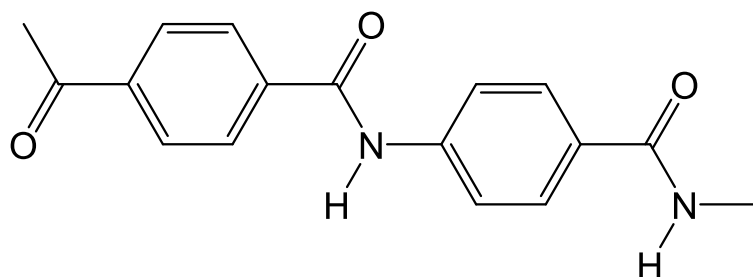


Figura 1. Estructura química del poli (p-fenileno tereftalamida), Kevlar ®.

Las propiedades de las fibras de Kevlar pueden explicarse sobre la base de sus microestructuras físicas y químicas. Durante el proceso de hilado, las cadenas de polímero se orientan en la dirección de extracción produciendo cristalitas de cadena que presentan una relación de aspecto muy alta. Las cadenas dentro de los cristalitas se encuentran interconectadas por enlaces de hidrógeno que hacen que estas fibras sean extremadamente fuertes. La única manera de romper estas fibras por tensión, es romper todos los enlaces de hidrógeno a la vez, lo cual es difícil de lograr, debido a la gran cantidad de estos en una fibra. A continuación, se enlistan algunas de las principales ventajas que se presentan al utilizar Kevlar ® para fabricar fibras.

- Debido a su estructura altamente aromática y ordenada, las aramidas presentan una alta estabilidad térmica.
- Estas fibras son resistentes a la flama, pero pueden encenderse.
- La fibra de Kevlar® posee inercia química y baja conductividad eléctrica en comparación con las fibras de vidrio recubiertas con carbono.
- Los compuestos de fibra de Kevlar presentan las mayores resistencias específicas entre todos los materiales compuestos. A pesar de que los materiales compuestos de las fibras más nuevas han adquirido esa posición, las aramidas todavía ofrecen excelentes combinaciones de propiedades, tales como alta resistencia específica, tenacidad, resistencia a la fluencia y costo moderado, para aplicaciones específicas (Tabla 1).

Tabla 1. Propiedades únicas de la fibra de Kevlar® sobre otras fibras.

<i>Propiedades</i>	<i>Nylon 66</i>	<i>Kevlar 29</i>	<i>k</i>	<i>E-Glass</i>	<i>Steel</i>
			e		
			v		
			l		
			a		
			r		
			4		
			9		
<i>Gravedad específica</i>	1.14	1.44	1	2.55	7.86
			.		
			4		
			5		
<i>Resistencia a la tracción (MPa)</i>	1000	2750	2	1700	1960
			7		
			6		
			0		
<i>Módulo de tracción (GPa)</i>	5.52	82.7	1	68.9	200
			3		
			1		
<i>Alargamiento a la rotura %</i>	18	5.2	2	3	2.4
			.		
			4		

Nuevas formas de Kevlar y otras fibras de aramida se introducen continuamente en el mercado. En la actualidad hay al menos ocho grados diferentes de fibra Kevlar®, cada uno con una combinación diferente de propiedades y costo. El Kevlar 49, por ejemplo, se usa con mayor frecuencia en las PMC, aunque en ocasiones también se utiliza la menos costosa fibra de Kevlar 29. Las propiedades mecánicas y físicas nominales para las fibras de Kevlar 29 y 49 se enumeran en la

Tabla 2. De particular interés es el coeficiente negativo de expansión térmica que estas fibras exhiben en la dirección axial [1].

Tabla 2. Propiedades típicas de Kevlar 29 y Kevlar 49 fibras.

<i>Propiedades</i>	<i>Kevlar 29</i>	<i>Kevlar 49</i>
<i>Densidad g/cm³</i>	1.44	1.44
<i>(lb/in³)</i>	0.052	0.052
<i>Módulo elástico, GPa</i>	70	112
<i>(Msi)</i>	10	16
<i>Resistencia a tensión, Mpa</i>	2920	3000
<i>(Ksi)</i>	424	435
<i>Deformación última a tensión, %</i>	3.6	2.4
<i>coeficiente de expansión térmica, $\mu\text{m/m}/^{\circ}\text{C}$</i>	-3.9	-4.9
<i>$\mu\text{in/in}/^{\circ}\text{F}$</i>	-2.2	-2.7

Nota: Todas las propiedades medidas en la dirección axial de la fibra

4.5 Modificación superficial de las fibras de Kevlar®

Los recientes avances en materiales compuestos livianos han llevado a la sustitución de metales y aleaciones como el componente principal para aplicaciones estructurales en la industria aeroespacial, automotriz y de energía. [4,5] Los compuestos poliméricos reforzados con fibras continuas (CFRP) ofrecen una ventaja sobre los metales y otros compuestos isotrópicos debido a su alta resistencia, peso ligero y capacidad de adaptación a un diseño basado en aplicaciones [6]. Entre muchas fibras de ingeniería utilizadas en CFRP, las fibras de aramida comunes como Kevlar® y Twaron® ofrecen un alto módulo y una alta resistencia específica debido a sus pequeños diámetros que oscilan entre 5 y 15 μm . Estas fibras se procesan mediante la solidificación de cadenas de polímeros de

cristal líquido que conduce a abundantes enlaces de hidrógeno intermoleculares y un alto grado de cristalinidad mediante el apilamiento π - π del carbono aromático. Aunque esta formación molecular conduce a altas propiedades mecánicas, también crea una superficie lisa, químicamente resistente e inerte una vez que la fibra se procesa por completo. La inercia química es una propiedad de fibra valiosa para aplicaciones independientes; sin embargo, contrarresta la capacidad de la fibra para unirse a otros materiales, lo que limita la adhesión en una interfaz creada en un compuesto CFRP. Para compuestos estructurales, la adhesión interfacial es crítica para la resistencia al corte de la interfaz, el grado en que se puede transferir la tensión entre los componentes y, en última instancia, las propiedades mecánicas generales del compuesto fabricado.

Para combatir la mala unión de las matrices poliméricas a las fibras de aramida, se han introducido una serie de modificaciones superficiales para reforzar la interfaz a nivel macro y molecular mediante procesos aditivos y destructivos. Los tratamientos químicos de superficie han sido uno de los métodos más comunes para mejorar las propiedades interfaciales de los compuestos al introducir nuevos grupos funcionales en la superficie o bien crear una superficie áspera en la fibra. Diferentes técnicas, como plasma de gas [7–9], tratamientos de solución ácida y básica [9], injertos químicos, oxidación electroquímica [10–12] y varios otros tratamientos [13], han sido empleados en una amplia gama de fibras estructurales para desarrollar una superficie de fibra más reactiva. Las principales ventajas de estas técnicas son: i) el grabado (aspereza) de la superficie de la fibra puede crear enclavamiento mecánico y una mejor humectación del material de matriz y ii) que los grupos funcionales añadidos se pueden adaptar a una química de matriz específica que produce un enlace covalente. Sin embargo, las condiciones para estas reacciones pueden incluir catalizadores reactivos [14], condiciones de pH severo [15], y altas temperaturas, los cuales pueden penetrar la capa externa de las fibras de aramida y dañar el núcleo interior, disminuyendo la resistencia a la tracción. Otro inconveniente importante de las fibras de aramida es su susceptibilidad al daño por radiación UV. Las fibras de aramida consisten en cadenas largas altamente

alineadas de poli (parafenilen tereftalamida) (PPTA), que se polimeriza a través de la formación de enlaces amida; sin embargo, las longitudes de onda UV pueden romper estos enlaces, destruyendo las capas externas de PPTA con el tiempo y debilitando las propiedades mecánicas de la fibra. Para corregir esta debilidad, las fibras de aramida han sido protegidas por diferentes tipos de recubrimientos resistentes a los rayos UV. Aunque algunas técnicas poliméricas pueden proporcionar una protección UV adecuada, contienen una vida útil finita ya que el material cambia con la exposición a los rayos UV, a diferencia de los compuestos inorgánicos que pueden absorber indefinidamente los rayos UV debido a su estructura inherente.

4.6 Nanopartículas de óxido de Zinc (ZnO)

En lugar de las deficiencias inherentes de las fibras de aramida, el ZnO proporciona una solución tanto para la superficie químicamente inerte como para la susceptibilidad a los rayos UV como un aditivo multifuncional para preparar CFRP. Las nanopartículas de ZnO se utilizan como un medio novedoso y conveniente para reforzar la interfaz de los compuestos de fibra de aramida, al tiempo que conservan las propiedades mecánicas originales de las fibras, evitan los desafíos asociados con el crecimiento de nanocables en telas de gran escala. Con la simple adición de nanopartículas de ZnO sobre la superficie de las fibras, se presenta un aumento en la resistencia interfacial y se parte de la hipótesis de que se debe a una mayor rugosidad superficial y una mayor interacción intermolecular a través de la interfaz. Asimismo, se puede presentar una mejora en la interacción interfacial a medida que aumenta la concentración de grupos funcionales de oxígeno. En segundo lugar, al adaptar el tamaño de estas nanopartículas mediante la modificación de los parámetros de síntesis, las propiedades de absorción se correlacionan con las de las fibras de aramida para proteger a estas de la radiación UV. La simple aplicación de un tamaño de nanopartículas de ZnO a las fibras de aramida a través del recubrimiento por inmersión muestra el potencial de una mejor integridad y durabilidad en los compuestos de CFRP.

En los últimos años, las nanopartículas han sido un material común para el desarrollo de nuevas aplicaciones de vanguardia en comunicaciones, almacenamiento de energía, detección, almacenamiento de datos, óptica, transmisión, protección ambiental, cosméticos, biología y medicina, y debido a su importante capacidad óptica, en aplicaciones donde se demandan mejores propiedades eléctricas y magnéticas. En particular, las propiedades únicas y la utilidad de las nanopartículas también surgen de una variedad de atributos, incluyendo el tamaño similar de nanopartículas y biomoléculas tales como proteínas y ácidos polinucleicos. [16].

A diferencia de sus contrapartes en masa, las nanopartículas presentan un tamaño reducido asociado con altas relaciones superficie/volumen que aumentan a medida que disminuye el tamaño de las nanopartículas. A medida que el tamaño de partícula disminuye hasta cierto punto, se puede encontrar una gran cantidad de átomos constituyentes alrededor de la superficie de las partículas, lo que hace que las partículas sean altamente reactivas con propiedades físicas prominentes. Sin embargo, la síntesis de nanopartículas con forma y tamaño uniformes a través de rutas sintéticas fáciles es el principal problema para la obtención de nanopartículas. La síntesis de nanopartículas puede ser posible a través de medios líquidos (método químico), sólidos y gaseosos, [17–22] pero debido a varias ventajas sobre los otros métodos, los métodos químicos son los métodos más populares debido a su bajo costo, confiabilidad y rutas sintéticas respetuosas con el medio ambiente, además de proporcionar un control riguroso del tamaño y la forma de las nanopartículas. En general, se necesitan nanopartículas con una alta relación superficie/volumen, pero la aglomeración de pequeñas partículas precipitadas en solución es la principal preocupación en ausencia de cualquier estabilizador. En este sentido, la preparación de coloides estables es importante para el crecimiento de nanopartículas. Además, las nanopartículas generalmente se estabilizan por repulsión estérica entre ellas debido a la presencia de surfactante, moléculas de polímero o cualquier molécula orgánica unida a la superficie de las nanopartículas.

A veces, la repulsión de Vander Waals (repulsión electrostática) también juega un papel importante en la estabilización de nanopartículas.

Las nanopartículas de óxido metálico se destacan como uno de los materiales más versátiles, debido a sus diversas propiedades y funcionalidades. Más preferentemente, entre las diferentes nanopartículas de óxido de metal, las nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) tienen su propia importancia debido a su amplia área de aplicaciones, por ejemplo, sensor de gas, sensor químico, biosensor, cosméticos, almacenamiento, dispositivos ópticos y eléctricos, materiales de ventana para pantallas, células solares y administración de fármacos. [23–25]

3.3.1. Estructura cristalina de ZnO

El ZnO tiene una estructura cristalina tipo wurtzita (B4) en condiciones ambientales. La estructura de wurtzita de ZnO tiene una celda de unidad hexagonal con dos parámetros reticulares, a y c , y pertenece al grupo espacial de C_{6v}^{46} o $P6_3mc$. La Figura 2 muestra claramente que la estructura está compuesta por dos subcadenas hexagonales de interconexión cerrada (hcp), en las que cada una consiste en un tipo de átomo (Zn u O) desplazado uno respecto del otro a lo largo del eje c triple. Puede explicarse simplemente de forma esquemática como un número de planos alternados apilados capa por capa a lo largo de la dirección del eje c y compuestos por Zn^{2+} y O^{2-} coordinados tetraédricamente. La coordinación tetraédrica de ZnO da lugar a la estructura nocentrosimétrica. En wurtzita hexagonal ZnO , cada anión está rodeado por cuatro cationes en las esquinas del tetraedro, que muestra la coordinación tetraédrica y, por lo tanto, exhibe la unión covalente sp^3 . [26]

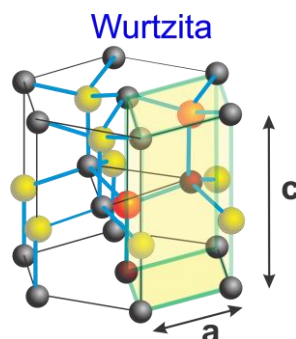


Figura 2. El modelo de estructura tipo wurtzita hexagonal de ZnO, donde se muestra la coordinación tetraédrica de Zn-O. [26]

3.3.2 *Modificación superficial*

Las fibras de aramida se utilizan típicamente en aplicaciones compuestas exigentes, donde se necesita una fuerte unión interfacial entre la fibra de refuerzo y la matriz polimérica, así como la alta capacidad de control de la adhesión interfacial, como su aplicación en chalecos antibalas.[27] La estructura química de la fibra de aramida es tal que existen anillos aromáticos y enlaces amínicos unidos a la cadena principal del polímero que inducen una alta cristalinidad y rigidez. La superficie de la fibra es muy lisa y químicamente inerte, ya que no tiene grupos funcionales en la superficie [28,29]. Por lo tanto, es difícil lograr una buena adhesión con la matriz polimérica, ya que no puede formar enlaces covalentes fuertes con la matriz. La mala adhesión en la interfaz fibra-matriz limita en gran medida el rendimiento estructural de la estructura compuesta completa.

La posibilidad de modificar la superficie de las fibras de aramida de forma controlada ha interesado a los investigadores durante mucho tiempo, particularmente por su interés en establecer fibras de aramida como agentes de refuerzo para materiales compuestos de alto rendimiento. [9,30,31]

Se han estudiado varios métodos de modificación de superficie, como la técnica de plasma, la pulverización iónica, la oxidación y la descarga en corona [32,33]. Un ejemplo de la modificación de fibras es la investigación llevada a cabo

por Li [34], que abarcó el tratamiento con plasma de amoníaco de fibras de aramida. La estrategia de Li para mejorar el rendimiento de la adhesión y la humectabilidad de la superficie consistió en la introducción de grupos funcionales polares que contienen nitrógeno. Por otro lado, un informe sobre el uso de dopamina como agente modificador de superficie biomimético de fibras de meta-aramida describe una mejor adhesión de la fibra a una matriz de caucho, alcanzando un incremento en la fuerza de adhesión de un 62.5 %, cuando se compara con su equivalente no tratado [35]. Wang et al. [31], examinaron el efecto que surge de la polimerización de injerto en fase de vapor de ácido acrílico inducido por plasma. El proceso generó un aumento constante en $\text{O}=\text{C}-\text{OH}$ e incrementó la rugosidad de la superficie. En la Figura 3 se muestran los espectros obtenidos por Wang utilizando espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) del control y la fibra modificada. Las diferencias entre el control y las fibras de aramida modificadas son evidentes en función de la composición química de la superficie. Esto no es sorprendente considerando que la polimerización de injerto inducida por plasma es un proceso confiable para injertar cadenas moleculares sobre la superficie de las fibras.

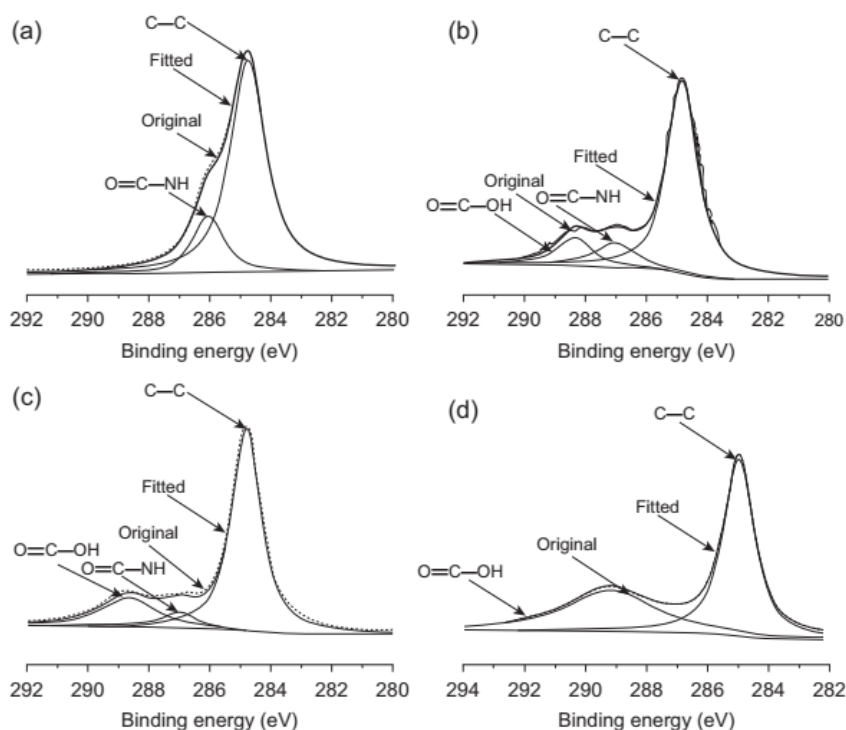


Figura 3. Deconvolución de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) nivel C1s espectros del control y las fibras de aramida modificadas por plasma inducida por polimerización de injerto de fase vapor (PIVPGP) de ácido acrílico (AA) con diferentes tiempos de tratamiento con plasma (100 W, N₂): (a) control, (b) 5 minutos, (c) 10 minutos y (d) 20 minutos [31].

Por su parte, Kong et al. [36] estudiaron la adhesión entre una resina epóxica y fibra de PPTA utilizando un tratamiento con dióxido de carbono supercrítico (ScCO₂) en presencia de hexametileno diisocianato (HDI). En la Figura 4 se muestran las imágenes de microscopía de fuerza atómica de las fibras tratadas, donde, se observa una mejora del 22% en las propiedades interfaciales de los compuestos de epóxica/PPTA. Tal mejora se asocia, de acuerdo a estos autores, con la morfología de rugosidad superior en las fibras tratadas, que es causada por una posible nueva capa de polímero obtenida a partir de reticulación superficial y reacciones de injerto del HDI con el grupo amida en la superficie de las fibras [37,38].

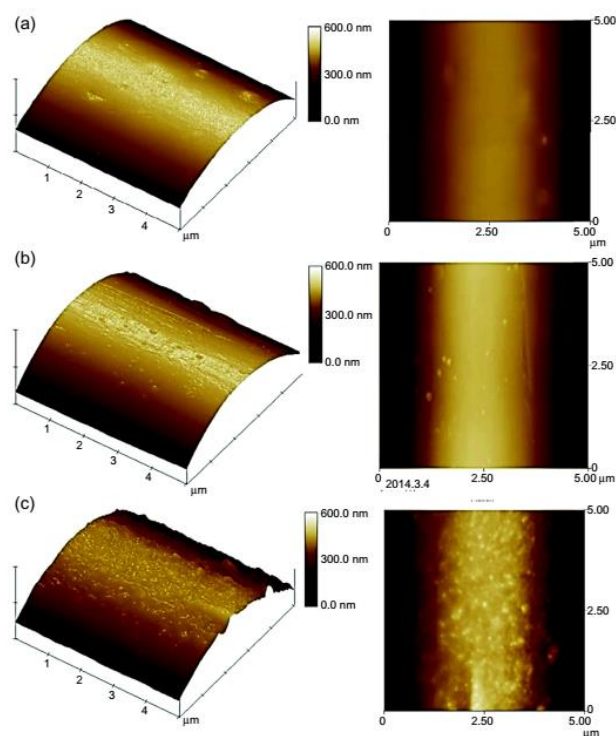


Figura 4. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de fibra de PPTA: a) fibras PPTA no tratadas, b) fibras PPTA tratadas con ScCO_2 sin HDI y c) fibras PPTA tratadas por ScCO_2 con HDI [36].

Cabe mencionar que para evaluar y comprender la adhesión interfacial en todos los sistemas de aramida/matriz polimérica se torna complicado. Sin embargo, se han desarrollado diferentes tratamientos superficiales para promover el enlace físico o químico entre la fibra y la matriz [39–42], donde, la mayoría de ellos mostraron poca mejora, lo que motivó la presente investigación para construir una interpretación común del tema.

Además de ser utilizados como agentes de refuerzo, las fibras de aramida se han modificado ampliamente en el nivel superficial para nuevas empresas, y los textiles protectores para la defensa de agentes biológicos y químicos han atraído una gran atención. En este ámbito, mediante el uso de polimerización de injerto inducida por plasma atmosférico, se ha demostrado que los radicales libres se pueden unir a la superficie de Kevlar para mejorar su actividad antimicrobiana a través de una reducción de colonias de bacterias [43]. Una investigación sistemática realizada por Salter de Nomex quienes modificaron fibras de aramida con N-cloramida, mostró una propiedad regenerable autodescontaminadora adecuada para textiles usados por la milicia en situaciones donde se utilizan armas químicas [44].

Wang et al. [45] por su parte, han preparado con éxito una fibra de meta-aramida (PMIA) altamente conductora de la electricidad para aplicaciones microelectrónicas o biomédicas. El método de Wang, consiste primero en la funcionalización de la fibra de aramida con poli(dopamina) seguida de un plateado no electrolítico. Los materiales obtenidos por estos autores, mostraron una resistividad eléctrica de $0,61\text{m}\Omega\text{ cm}$. Otros científicos en la literatura han intentado recubrir las capas conductoras de la fibra de aramida en el pasado utilizando técnicas como la electrodeposición, el chapado sin electricidad, el autoensamblaje y la pulverización catódica. [46–48]. Sin embargo, estos métodos son ineficaces en

cuanto a costos, laboriosos y tediosos con una adhesión limitada entre la capa de metal y las fibras de aramida. El método descrito por Wang es directo, simple y respetuoso con el medio ambiente, como lo muestra la ilustración de la Figura 5.

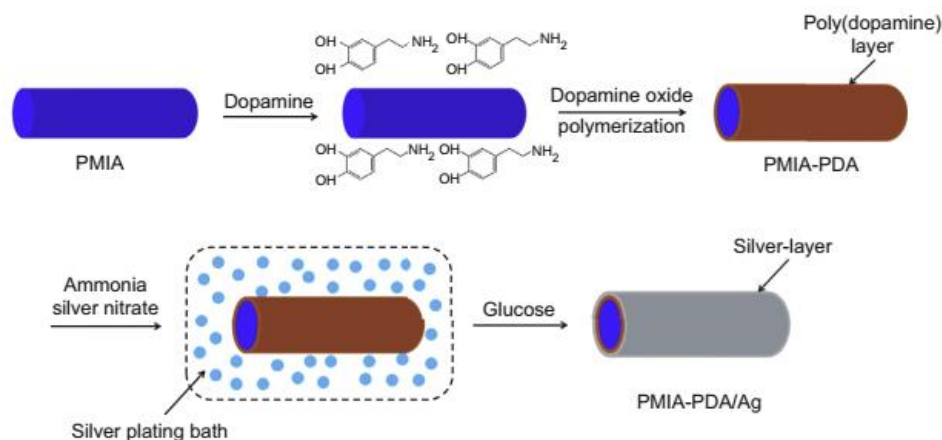


Figura 5. Ilustración esquemática del procedimiento para la fabricación de un compuesto de PMIA-PDA/Ag por recubrimiento de plata no electrolítico asistido por poli (dopamina) [50].

4.7 Materiales híbridos

Las palabras "materiales híbridos" representan una combinación de un mínimo de dos materiales de diferente naturaleza en uno nuevo que presentará las propiedades combinadas de los materiales de partida junto con algunos valores agregados. Las propiedades de los materiales híbridos a menudo son superiores a la suma de las propiedades intrínsecas de los componentes y a menudo presentan una funcionalidad que no existe en ninguno de los materiales individuales. [49]

La construcción de polímeros híbridos orgánicos-inorgánicos bien definidos a menudo requiere polímeros con estructuras precisas, lo que podría lograrse mediante técnicas de polimerización viviente [50,51] (ver Figura 6). Últimamente, se han desarrollado muchos tipos de polímeros híbridos bien definidos con una variedad de arquitecturas mediante polimerizaciones vivientes por radicales libres controlados en presencia de compuestos inorgánicos, o mediante la reacción de

acoplamiento de polímeros funcionales con nanopartículas inorgánicas [52]. Estas técnicas de polimerización viviente han implicado la polimerización por radicales de transferencia atómica (ATRP) [43,53], la polimerización por transferencia de cadenas de fragmentación por adición reversible (RAFT) y las reacciones de acoplamiento que proporcionan una alta flexibilidad para preparar materiales híbridos con estructuras y propiedades prediseñadas [60]. Las propiedades de los nanomateriales híbridos orgánicos e inorgánicos bien definidos están profundamente influenciadas por su nanoestructura utilizando las técnicas de polimerización viviente por radicales libres como se muestra en la Figura 6 [51].

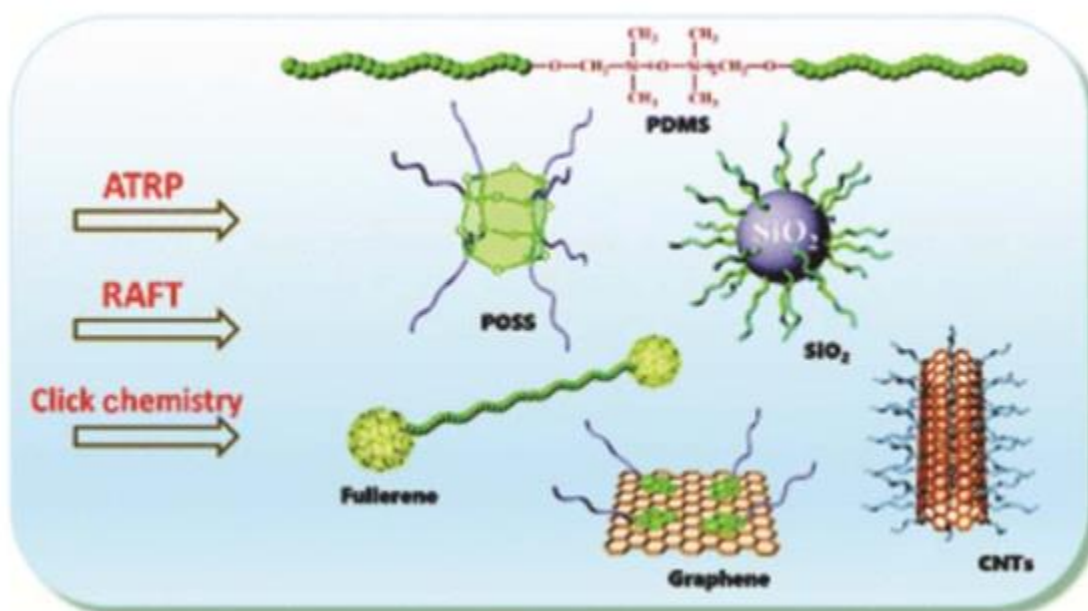


Figura 6. Ejemplos de polímeros híbridos orgánicos-inorgánicos bien definidos [51].

3.4.1 Materiales híbridos: PDMS-SiO₂

Los materiales híbridos basados en el sistema binario polidimetilsiloxano-sílice (PDMS-SiO₂) se han identificado como prometedores para aplicaciones tan diversas como revestimientos [51], biomateriales y fotónica. [54] Esta diversidad de aplicaciones está relacionada con la flexibilidad que presenta este sistema en

términos de microestructuras que van desde sólidos macroporosos hasta películas transparentes con microporosidad.

En la Figura 6, citado por Almeida et al. [55], se muestran estructuras y símbolos de Si propuestos por Glaser et al. [56] según el tipo de síntesis y los materiales híbridos obtenidos por hidrólisis del ortosilicato de tetraetilo (TEOS) y PDMS (o sus precursores), y la posterior condensación simultánea de los grupos terminales Si-OH y Si(CH₃)₂-OH, conducen a la formación de grupos estructurales tales como unidades estructurales Q_n (n = 3,4) tetrafuncionales (SiO₄) reticuladas a unidades estructurales difuncionales D_n (n = 1,2) [(CH₃)₂-SiO₂], donde n es el número de puentes de átomos de oxígeno que rodean el Si.

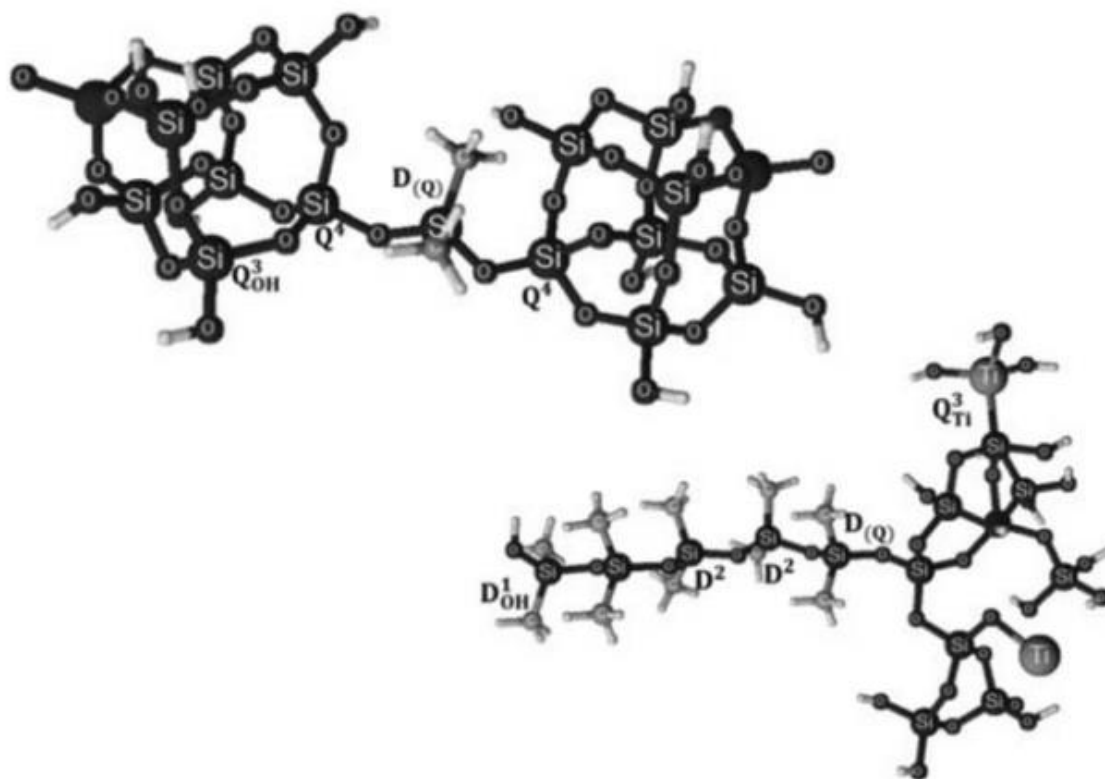


Figura 7. Notación de estructuras y símbolos de Si [56].

Se sabe que en un proceso acuoso de sol-gel en condiciones ácidas, la hidrólisis de TEOS y la posterior reticulación con unidades difuncionales hidrolizadas son muy rápidas, lo que impide el desarrollo de largas cadenas de PDMS [57,58]. Un aumento en el contenido de ácido y agua da como resultado un aumento de la velocidad de gelificación y un xerogel monolítico poroso con área superficial mejorada. Por lo tanto, se pueden obtener diferentes tipos de microestructuras variando los parámetros experimentales tales como el contenido de agua y ácido, el peso molecular de PDMS, el tipo de disolvente o la temperatura de procesamiento. Almeida et al. [55] produjeron dos grupos diferentes de materiales híbridos PDMS-SiO₂ por sol-gel utilizando diferentes contenidos de agua y catalizador ácido. Observaron que un aumento de los contenidos de agua y ácido dio como resultado un aumento del área superficial específica de estos materiales, desde monolitos transparentes (contenidos bajos) a porosos (contenidos altos).

3.4.2 Nanocompuestos poliméricos con nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (CNT) son cilindros largos de átomos de carbono unidos covalentemente. Hay dos tipos básicos de CNT: CNT de una sola pared (SWNT) y CNT de múltiples paredes (MWNT). Los SWNT puede considerarse como una sola lámina de grafeno (el grafeno es una monocapa de átomos de carbono con hibridación sp²) enrollada en un cilindro sin costura. Los átomos de carbono en el cilindro tienen un carácter sp³ parcial que aumenta a medida que disminuye el radio de curvatura del cilindro. MWNT consiste en cilindros de grafeno anidados coaxialmente dispuestos alrededor de un núcleo central hueco con separaciones entre capas de ~0.34 nm, indicativo de la separación interplanar de grafito [59]. Un caso especial de MWNT son los nanotubos de pared doble (DWNT) que consisten en dos cilindros concéntricos de grafeno. Se espera que los DWNT muestren un módulo de flexión más alto que SWNT debido a las dos paredes y mayor tenacidad que el MWNT regular debido a su tamaño más pequeño. Los nanotubos pueden doparse con elementos o compuestos extraños, por ejemplo, con moléculas C60,

para producir nanomateriales híbridos con propiedades de transporte [60]. Estos nanomateriales híbridos tienen actualmente una disponibilidad limitada, pero a medida que aumenta la producción, esta podría ser una nueva oportunidad para los nanocompuestos de polímeros. En la Figura 8, es posible visualizar el corte de la hoja de grafito a lo largo de las líneas punteadas [61].

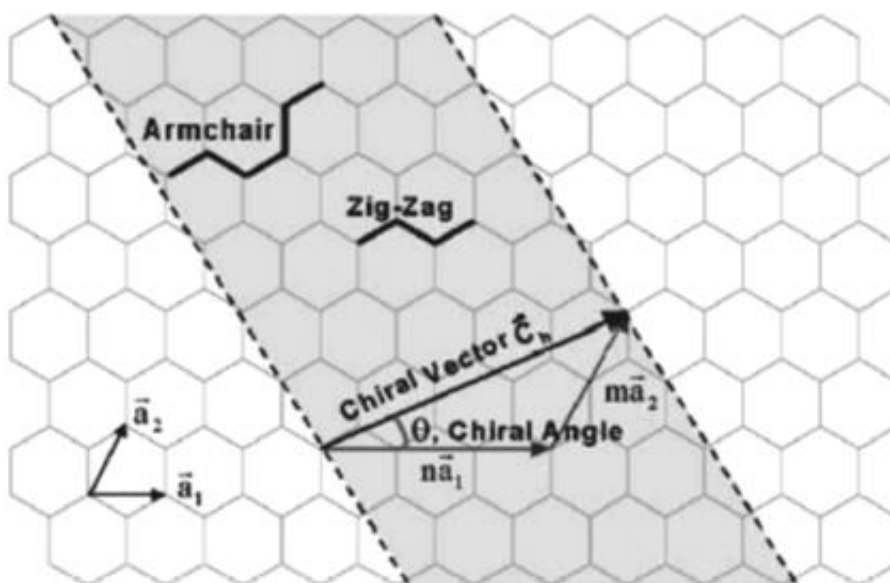


Figura 8. Diagrama que muestra cómo se "enrolla" una hoja hexagonal de grafito para formar un nanotubo de carbono.[61]

4.8 Aplicaciones de compuestos fibrorreforzados

Los materiales compuestos de polímeros reforzados con fibras se han usado durante aproximadamente 70 años, primero en la industria de la defensa, particularmente para uso en aplicaciones aeroespaciales y navales. Los materiales compuestos de polímeros poseen no solo propiedades mecánicas superiores, sino que también no son magnéticos y tienen una buena resistencia eléctrica. La industria de compuestos ha mostrado un crecimiento considerable en la última década y un mercado en crecimiento. En los últimos años, los compuestos termoplásticos y termoestables se han utilizado en muchos sectores, como el

aeroespacial (satélites y estructuras de aviones), automotriz (piezas moldeadas, combustible y tanques de gas), ferrocarriles, defensa, construcción, deportes, médicos (accesorios dentales, dispositivos protésicos), eléctricos, petróleo/gas, energía y agua [62].

Respecto a los principales tipos de fibras en uso comercial estas son de vidrio, carbono (o grafito) y aramida. Durante la última década se ha desarrollado una creciente conciencia ambiental, lo que ha incrementado el interés de utilizar fibras naturales en lugar de fibras artificiales en materiales compuestos. El rendimiento de cualquier material compuesto no solo depende de los materiales con los que se fabrica el material compuesto, y la disposición de la parte primaria de soporte de carga del material compuesto (fibras de refuerzo), sino de la interacción entre los materiales (fibra-matriz) también tiene gran influencia en la eficiencia de refuerzo [63].

Además del refuerzo de fibra, se puede usar una gran variedad de aditivos en materiales compuestos para modificar las propiedades del material y adaptar el rendimiento de los productos finales. Mediante la adición de rellenos (40-65% del compuesto en peso) se puede reducir el costo de los materiales compuestos, y también con frecuencia imparten mejoras de rendimiento que de otro modo no podrían lograrse solo con el refuerzo y los ingredientes de resina, por ejemplo, resistencia a la intemperie, suavidad de la superficie, rigidez, estabilidad dimensional, estabilidad de la temperatura, etc.

3.5.1 Aeronaves y aplicaciones militares

Las principales aplicaciones estructurales de los materiales compuestos reforzados con fibras se encuentran en el campo de los aviones militares y comerciales, para los cuales la reducción de peso es fundamental para velocidades más altas y mayores cargas útiles. Desde la aplicación de la producción de partes exteriores utilizando resinas epóxicas reforzadas con fibra de boro (RERFB) para los estabilizadores horizontales F-14 en 1969, el uso de polímeros reforzados con

fibra ha experimentado un crecimiento constante en la industria aeronáutica. Con la introducción de las fibras de carbono en la década de 1970, la resina epóxica reforzada con fibra de carbono (RERFC) se convirtió en el material principal en muchos componentes de ala, fuselaje y empenaje (Tabla 3). La integridad estructural y la durabilidad de estos componentes han aumentado la confianza en su rendimiento y han impulsado desarrollos de otros componentes estructurales de aeronaves, lo que resulta en una mayor cantidad de compuestos que se utilizan en aviones militares.

Tabla 3. Aplicaciones de resina epóxica reforzada con fibra en aviones militares.

Aeronave	Componente	Material	Ahorro de peso sobre el componente de metal (%)
F-14 (1969)	Cubierta en la caja estabilizadora horizontal	RERFB	19
F-11	Debajo de los carenados del ala	RERFC	
F-15 (1975)	Aleta, timón y estabilizador	RERFB	25
F-16 (1977)	Cubierta en la caja de aleta vertical, aleta de vanguardia	RERFC	23
F/A-18 (1978)	Protectores de alas, cajas de cola horizontales y verticales: superficies de control de ala y cola, etc.	RERFC	35
AV-8B (1982)	Cubiertas y subestructuras del ala; fuselaje delantero; estabilizador horizontal; aletas; alerones	RERFC	25

Las aplicaciones compuestas en aviones comerciales comenzaron con unos pocos componentes estructurales secundarios selectivos, todos los cuales estaban

hechos de un RERFC de alta resistencia [64]. En la Figura 9 se muestra esquemáticamente el uso de compuestos en Airbus A380 introducido en 2006. Alrededor del 25% de su peso está hecho de materiales compuestos. Entre los principales componentes compuestos en el A380 se encuentran la caja de torsión central (que une las alas izquierda y derecha debajo del fuselaje), el mamparo de presión trasera (una división en forma de domo que separa la cabina de pasajeros de la parte trasera del avión que no está presurizado), la cola y las superficies de control de vuelo, como las aletas y alerones.

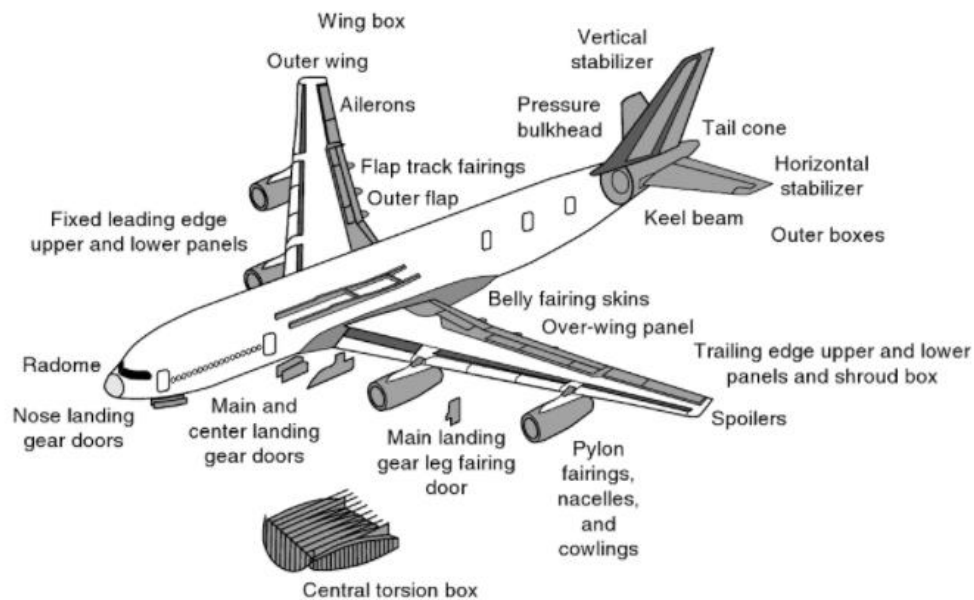


Figura 9. Uso de compuestos de resina epóxica reforzada con fibra de carbono en el Airbus 380 [74].

Hay varios ejemplos pioneros de usar cantidades más grandes de materiales compuestos en aviones más pequeños. Uno de estos ejemplos es el Lear Fan 2100, un avión comercial construido en 1983, en el que una RERFC combinada con fibra de Kevlar 49. En ese caso, la resina epóxica representaba aproximadamente el 70% del peso del fuselaje de la aeronave. Los componentes compuestos en este avión

incluyeron revestimientos de alas, larguero principal, fuselaje, empenaje y varias superficies de control [65].

3.5.2 Aplicaciones automotrices

Las aplicaciones de los CPFR en la industria del automóvil se pueden clasificar en tres grupos: componentes del cuerpo, componentes del chasis y componentes del motor. Los componentes exteriores del cuerpo, como el capó o los paneles de las puertas, requieren una alta rigidez y tolerancia al daño (resistencia a la abolladura), así como un acabado superficial de "clase A" para la apariencia. El material compuesto utilizado para estos componentes es un compuesto moldeable reforzado con fibra de vidrio en forma de lámina (SMC, por sus siglas en inglés, *sheet molding compound*), en el que las fibras discontinuas de vidrio (típicamente de 25 mm de longitud) se dispersan aleatoriamente en una resina de poliéster o éster de vinílico. La fibra de vidrio se utiliza en lugar de fibra de carbono debido a su costo significativamente menor. El proceso de fabricación utilizado para fabricar partes a base de un SMC es el moldeo por compresión. Ejemplos de tales componentes en los que se utiliza SMC incluyen soportes de radiadores, vigas de parachoques, marcos de techo, marcos de puertas, cubiertas de válvulas de motor, cubiertas de cadena de distribución, recipientes de aceite, etc. Dos de estas aplicaciones se muestran en las Figuras 10 y 11.

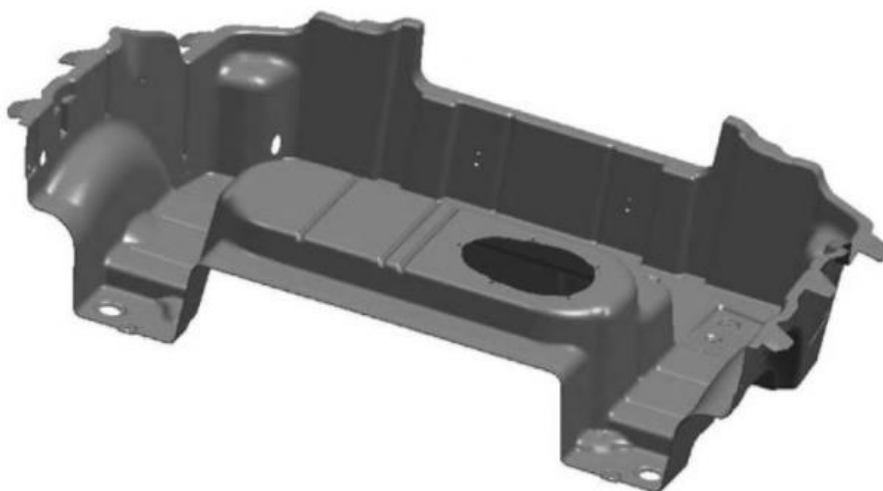


Figura 10. Soporte a base de SMC moldeado por compresión del solsticio Cadillac [65].

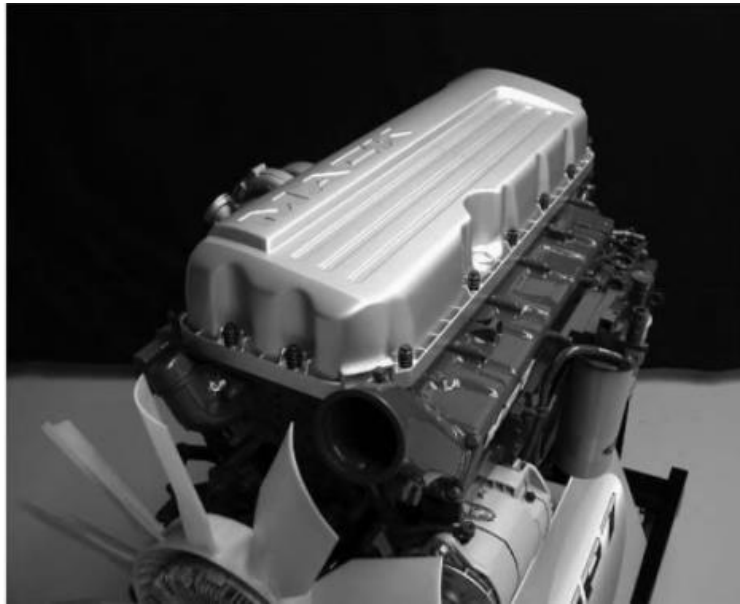


Figura 11. Tapa de válvulas SMC moldeada por compresión para motor [66].

Las principales ventajas de utilizar SMC en lugar de acero en estos componentes incluyen no solo la reducción de peso, sino también un menor costo de herramientas e integración de partes. Por ejemplo, el soporte del radiador a base de SMC se constituye típicamente de dos partes unidas mediante un adhesivo en lugar de 20 o más piezas de acero ensambladas juntas por una gran cantidad de tornillos. Otro ejemplo de integración de partes se puede encontrar en el conjunto de la quinta puerta (puerta trasera) de una furgoneta [66], que tiene importantes requisitos de soporte de carga en posición abierta. La puerta trasera a base de SMC reemplaza un ensamblaje de puerta trasera de acero de siete piezas, a aproximadamente un tercio de su peso. El material para la carcasa exterior e interior es un poliéster reforzado con fibras de vidrio discontinua orientada al azar.

Otro proceso para fabricar paneles compuestos de carrocería en la industria automotriz se llama moldeo por inyección de reactiva estructural (SRIM, por sus siglas en inglés, *Structural Reactive Injection Molding*). Las fibras en estas partes

suelen ser fibras de vidrio discontinuas orientadas al azar y la matriz es un poliuretano o poliurea. En la Figura 12 se muestra la imagen de una caja de carga de una pieza de 2 m de largo que se moldea utilizando este proceso [66].



Figura 12. Una caja de carga de una pieza para una camioneta fabricada por el proceso SRIM [66].

Por otro lado, comercialmente la fabricación de muelles con resina epóxica reforzados con fibra de vidrio de Unileaf se han utilizado para reemplazar muelles múltiples con hasta un 80% de reducción de peso. La aplicación de compuestos reforzados con fibra en los componentes del motor no ha sido tan exitosa como los componentes del cuerpo y del chasis. Las cargas de fatiga a temperaturas muy altas plantean el mayor desafío en estas aplicaciones. El desarrollo de polímeros de alta temperatura, así como de compuestos de matriz cerámica o matriz metálica mejoraría enormemente el potencial para el uso de materiales compuestos en esta área.

La matriz de polímero utilizada en aplicaciones de automoción es un poliéster, un éster de vinilo o poliuretano, todos los cuales requieren un tiempo de curado significativamente menor que las resinas epóxicas. Aunque los polímeros

reforzados con fibra de vidrio son los principales materiales compuestos utilizados en los automóviles actuales, es bien sabido que se puede lograr una reducción significativa del peso del vehículo para mejorar la eficiencia del combustible con polímeros reforzados con fibra de carbono, ya que presentan una alta relación módulo-peso.

Los compuestos reforzados con fibra se han convertido en el material de elección en el deporte del motor, donde la estructura ligera se usa para obtener una ventaja competitiva de mayor velocidad y el costo no es un factor de decisión importante para la selección de los materiales. Hoy en día, el material compuesto utilizado en los autos de carrera (Formula 1 y otros) es del tipo RERFC. Entre los componentes que se pueden mencionar en tales vehículos fabricados a partir de RERFC se encuentran, el chasis, el interior y la suspensión. En la Figura 13 se muestra un ejemplo de compuesto reforzado con fibra de carbono utilizado en la caja de cambios y la suspensión trasera de un auto de carreras de Fórmula 1. Una aplicación de seguridad y muy importante en los autos de Fórmula 1 es la célula de supervivencia que protege al conductor en caso de un choque, la cual también se fabrica a base de RERFC. El cono de la nariz ubicado en frente de la célula de supervivencia también está hecho de RERFC, siendo el comportamiento por aplastamiento controlado fundamental para la supervivencia del conductor [66].



Figura 13. Suspensión y caja de cambios en un auto de carreras de Fórmula 1, fabricadas con RERFC [66].

4 METODOLOGÍA

4.9 Materiales

Para el proceso de síntesis de nanopartículas de óxido de zinc sobre las fibras de aramida se utilizó acetato de zinc dihidratado (AZn) 99%, hidróxido de sodio (NaOH) 97%, hidróxido de potasio. La modificación superficial se llevó a cabo usando agentes de acoplamiento tipo silano, glicidiloxipropil trimetoxisilano (GLYMO) 98% y aminopropil trietoxisilano (APTES) 99%, adquiridos comercialmente de la compañía Sigma-Aldrich. La síntesis de las partículas de ZnO se realizó en metanol destilado mientras la silanización se realizó en una mezcla metanol/agua. Para ajustar el pH de la solución se utilizó ácido acético al 99.9% (Fermont). Las fibras de aramida fueron Kevlar 49 ®.

4.10 Modificación superficial de fibras de aramida

Las propiedades estructurales de compuestos poliméricos reforzados con fibras de aramida se pueden mejorar aumentando la adherencia interfacial con la matriz a través de modificaciones de la superficie de la fibra. En este trabajo de tesis, la modificación superficial de las fibras se llevó a cabo a través de dos procesos secuenciales: 1) modificación mediante agentes de acoplamiento aminopropiltriethoxisilano (APTES) o tetraetilortosilicato (TEOS) y 2) plasma atmosférico de aire. Previo a la modificación superficial, las fibras de aramida se lavaron con acetona y cloroformo en un baño ultrasónico a fin de remover el recubrimiento “sizing” que se les aplica típicamente.

El tratamiento usando agentes de acoplamiento se llevó a cabo mezclando 80 mL de metanol y 20 mL de agua deionizada. Enseguida se homogenizó la mezcla en una placa de agitación por 5 minutos se le agregó 5 ml de ácido acético para ajustar el pH~5. Posteriormente se le agregó 0.3 ml del agente de acoplamiento (APTES o TEOS) a la mezcla metanol/agua (80/20) y se continuó con agitación por

ultrasonido por 30 minutos a 40 °C para hidrolizar el agente de acoplamiento. Las fibras fueron lavadas con agua destilada para remover el exceso de silano y se secaron a 40°C en una estufa de convección forzada. La segunda etapa de la modificación superficial involucró un tratamiento por plasma de aire a presión atmosférica (ver Fig. 14). Un tejido de fibras de 5 cm x 5 cm es tratado por un minuto por cada lado manteniendo una distancia de 20 mm entre la boquilla del plasma y las fibras. El sistema de plasma fue operado a 125 W, 65 kHz, y manteniendo un flujo de aire de 20 L/min.

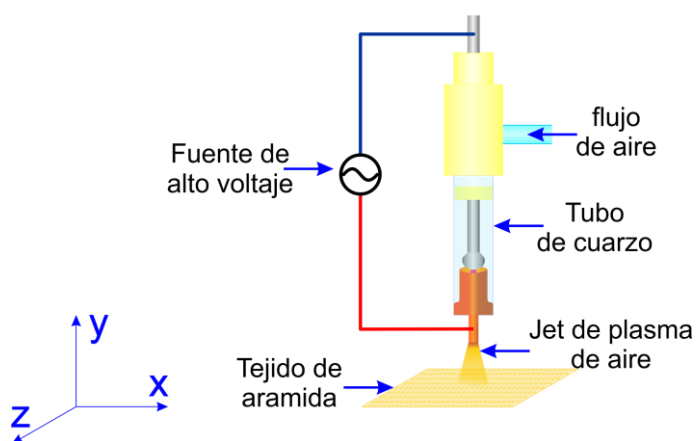


Figura 14. Esquema del sistema de modificación por plasma de aire.

4.11 Síntesis de nanopartículas de óxido de zinc sobre fibras de aramida

El recubrimiento de las fibras de aramida con nanopartículas de óxido de zinc, como se mencionó antes, se llevó a cabo a través de dos etapas secuenciales (Fig. 15, paso 1) sembrado por ultrasonido de una capa ultradelgada de ZnO (Fig. 15 Izquierda) y 2) crecimiento solvotérmico asistido por microondas (Fig. 15, derecha). Para la primera etapa se empleó acetato de zinc dihidratado en una concentración 1.7 mM e hidróxido de sodio al 5.4 mM como precursores. Los precursores disueltos en metanol destilado se calentaron por separado a 60 °C y luego se agregaron 72

mL de acetato de Zinc en 28 mL de hidróxido de sodio. La solución se mantiene a 60 °C en agitación por ultrasonido mientras se realiza la modificación de las fibras por plasma de aire (sección 4.2). Inmediatamente después del tratamiento superficial, las fibras se sumergen la solución con los precursores del óxido de zinc (paso 1, Fig. 15). Las fibras se mantienen en esta solución por 10 min a 60 °C con agitación ultrasónica y luego a 20 min 60 °C sin la agitación ultrasónica. Este último paso se repitió 3 veces a fin de promover un recubrimiento homogéneo de ZnO sobre las fibras de aramida. La segunda etapa de la síntesis de ZnO sobre las fibras de aramida inició mezclando 45 mL de una solución de acetato de zinc al 15 mM en metanol y 25 mL de hidróxido de potasio al 30 mM en metanol. Las fibras obtenidas de la etapa I se sumergen en esta mezcla y se someten al crecimiento por microondas (Paso 5 en la Fig. 15). Las temperaturas de síntesis exploradas fueron 80 °C, 100 °C y 120 °C. Al finalizar la síntesis de las ZnO en la superficie de las fibras, éstas se extraen del reactor de microondas y se someten a un tratamiento térmico a 120 °C por 2 h en un horno de convección forzada (paso 6 en la Fig. 15).

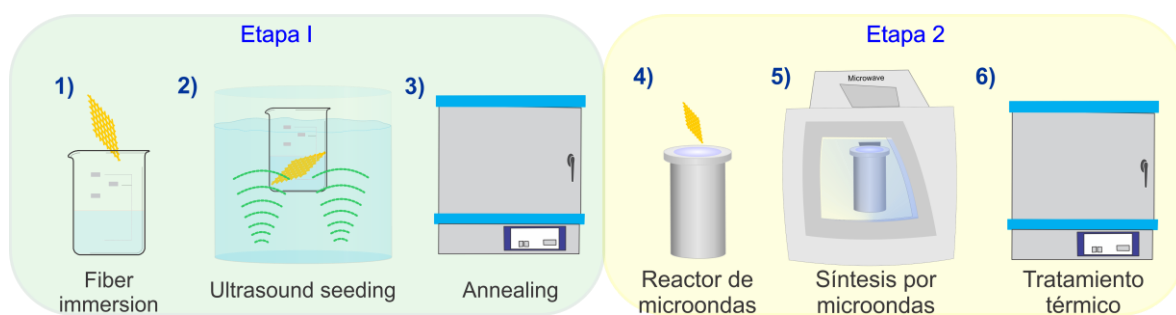


Figura 15. Procedimiento para la síntesis de ZnO sobre fibras kevlar.

4.12 Caracterización morfológica del óxido de zinc sobre las fibras de aramida

Para el análisis de las nanopartículas de óxido de zinc con modificación superficial por plasma de aire se observó mediante microscopia electrónica de barrido (SEM). Una sección del tejido de fibras se colocó en un porta-muestras de

aluminio para posteriormente ser recubiertas con Au-Pd para proveerlas de conductividad eléctrica.

4.13 Difracción de rayos X de las fibras de aramida-ZnO

Para determinar la estructura cristalina y posición de los átomos del óxido de zinc en la superficie de las fibras de aramida se empleó la técnica de difracción de rayos X (XRD). Los cambios en la cristalinidad de las fibras de aramida debido a la modificación superficial también se monitorearon por medio de esta técnica. Para ello las muestras se analizaron en difractómetro Siemens D-500 en un intervalo de 10-65° con una rapidez de barrido de 0.02°/s; la radiación empleada fue de cobre $K\alpha$ con una longitud de onda de 1.5406 Å.

4.14 Caracterización mecánica a tensión de las fibras de aramida-ZnO

Las propiedades mecánicas a tensión de fibras de aramida individuales con y sin nanopartículas de óxido de zinc fueron analizada siguiendo el procedimiento recomendado en la norma ASTM D3379. Los especímenes de tensión consistieron en fibras individuales de 25 mm de longitud fijadas en un cartón con un adhesivo, a fin de evitar daño durante su manipulación (Fig. 16, izquierda). El espécimen se fija en las mordazas en la máquina de ensayos universales y se corta el marco de cartón (Fig. 16, centro) dejando la fibra libre para posteriormente ser cargada (Fig. 16, derecha). De estos ensayos se obtuvo el módulo elástico (E) y la resistencia mecánica a tensión ($\sigma_{\max}$).

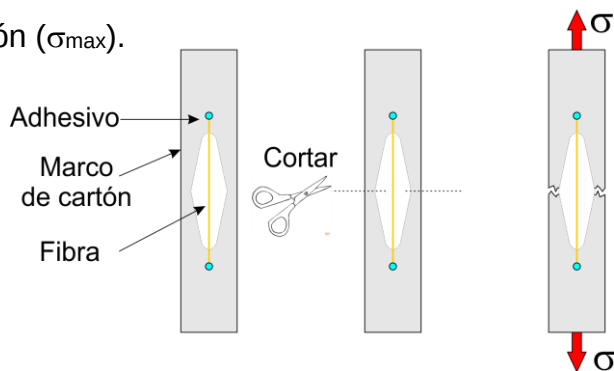


Figura 16. Especímenes de tensión y ensayo de tensión.

4.15 *Manufactura de compuestos*

La manufactura de los compuestos jerárquicos (fibras de aramida-ZnO y resina epóxica) se llevó a cabo por transferencia de resina asistida por vacío (VARTM, por sus siglas en inglés), como se muestra en la Fig. 17. La matriz que se utilizó para la manufactura de los compuestos fue una resina epóxica D.E.R 324 en combinación con el agente de entrecruzamiento Ancamine 2489 en una proporción de 70:30 en peso. Para la manufactura de los laminados, se empleó una preforma constituida por ocho capas de fibra de aramida-ZnO. De material de referencia se obtuvo un laminado con fibras de aramida sin ningún tipo de tratamiento superficial. El ciclo de curado de la resina fue de 2 h a temperatura ambiente (25-30 °C) y luego a 100 °C en un horno de convección forzada.

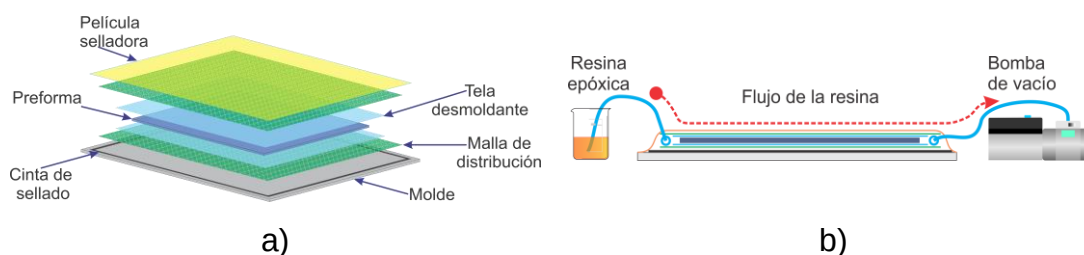


Figura 17. Sistema de infusión de resina. a) esquema del orden de apilamiento y b) esquema del flujo de la resina.

4.16 *Análisis mecánico-dinámico.*

A fin de estudiar el papel de la modificación de las fibras a través de la síntesis de partículas de ZnO en su superficie sobre las propiedades termo-mecánicas de los materiales compuestos fibras de aramida-ZnO/resina epóxica, estos fueron sometidos a un análisis mecánico dinámico. Los ensayos se llevaron a cabo siguiendo las recomendaciones indicadas en el estándar ASTM D7028. Los especímenes fueron de 56 mm de largo, 12 mm de ancho y 0.8 mm de espesor. El análisis de las muestras se realizó por duplicado. Se realizó un barrido de temperaturas de 30-150°C a una frecuencia de 1Hz y amplitud de 15 μm en modo de doble viga en voladizo.

5 RESULTADOS

4. *Análisis morfológico*

El análisis de morfológico de las fibras de aramida recubiertas con ZnO se llevó a cabo por microscopía electrónica de barrido. En la Fig. 18 a se muestran micrografías de la superficie de las fibras de Kevlar® sin recubrimiento (como se recibe del proveedor, y modificadas por TEOS-plasma y recubiertas con ZnO sintetizado a diferentes temperaturas (Fig. 18 b-d). En la Fig. 18a se observa que las fibras sin recubrimiento presentan una superficie lisa y uniforme. Por otro lado, en la Fig. 18b, se observa que la presencia de las nanopartículas de ZnO aumentan la rugosidad de las fibras de Kevlar.

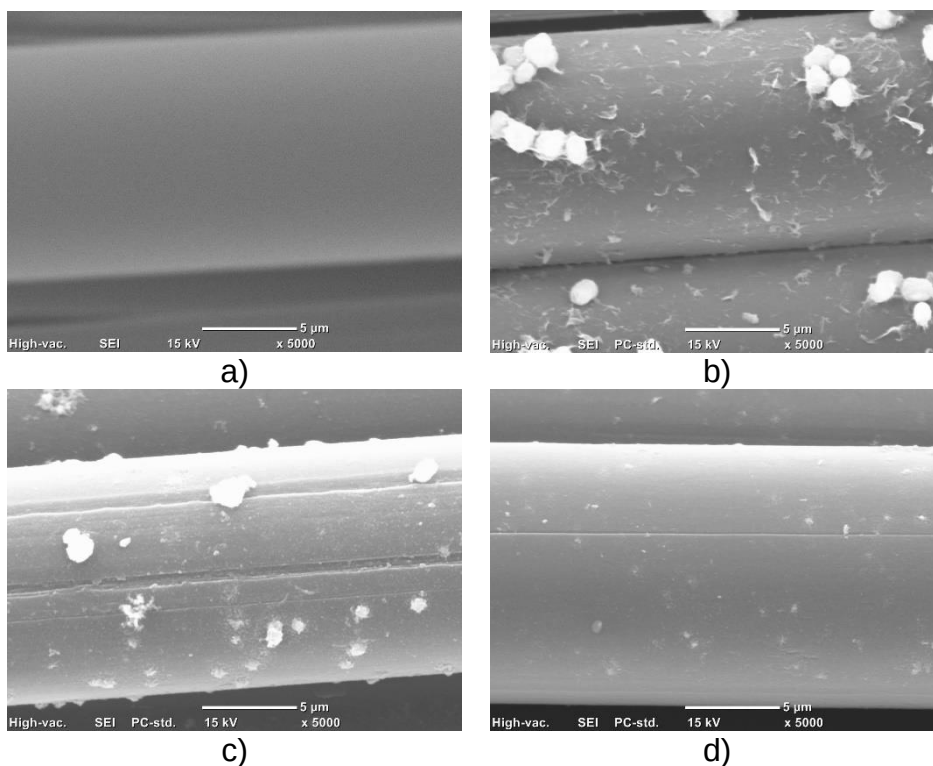


Figura 18. Micrografías SEM de fibras de aramida a) prístinas (referencia) y tratadas secuencialmente con TEOS-plasma y con nanopartículas de ZnO sintetizadas en su superficie a diferentes temperaturas, b) a 80 °C, c) 100 °C y d) a 120 °C.

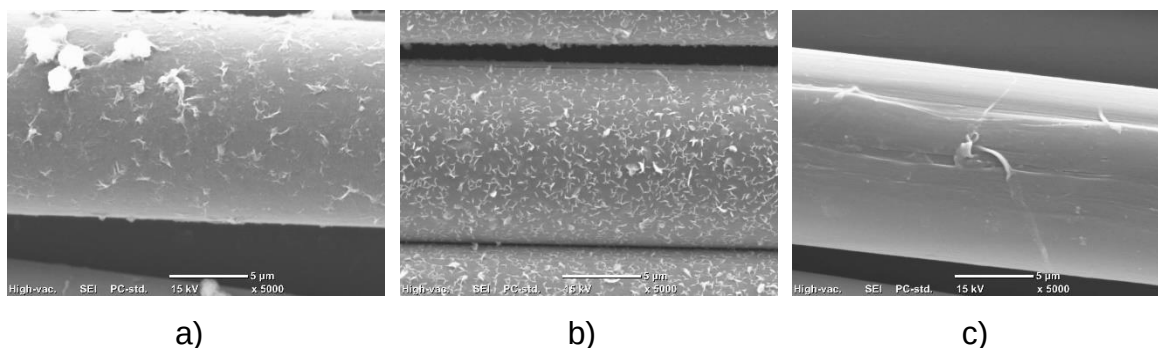


Figura 19. Micrografías SEM de fibras de aramida tratadas secuencialmente con APTES-plasma y con $n\text{ZnO}$ sintetizadas en su superficie a diferentes temperaturas. a) a 80 °C, b) 100 °C y c) a 120 °C.

5.2. Tensión de fibras individuales

Los resultados de los ensayos de tensión de las fibras individuales se presentan en la Fig. 20. En la Fig. 20a se observa que el módulo elástico de las muestras de referencia y aquellas modificadas superficialmente no presentan diferencia significativa. El módulo elástico promedio de todas las muestras estuvo ~ 130 GPa. Sin embargo, como se puede observar en la Fig. 20b, en la resistencia mecánica si se observaron diferencias significativas. La muestra que presentó una disminución en la resistencia mecánica fue aquella modificada con APTES-Plasma, lo que sugiere que este tratamiento superficial deteriora la integridad estructural de las fibras. Las muestras tratadas con plasma, y TEOS-Plasma no exhibieron diferencias significativas con respecto a las fibras de referencia.

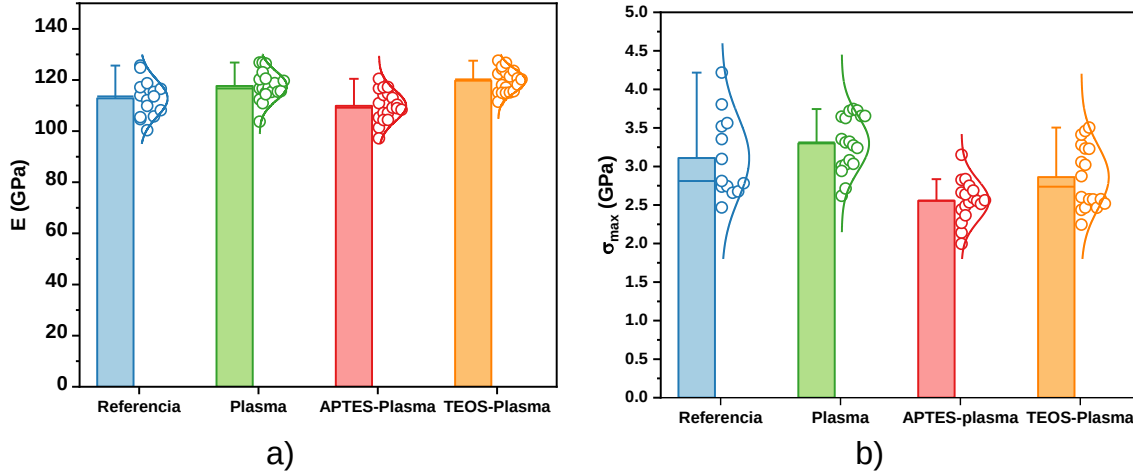


Figura. 20. Propiedades a tensión de las muestras tratadas y sin tratamiento superficial. a) Modulo elástico (E), b) resistencia mecánica (σ_{max}).

5.3. Difracción de rayos X

Los resultados de la caracterización de las fibras de aramida prístina y aquella secuencialmente por un silano-plasma y luego mediante la síntesis de ZnO en su superficie. En la Fig. 20 se presentan los difractogramas de rayos X de las fibras tratadas por TEOS-plasma y la síntesis de ZnO a 80, 100 y 120 °C. En esta figura, también se presenta el difractograma de rayos X de las fibras prístinas como referencia. Las fibras de aramida exhiben dos picos característicos que se superponen y que corresponden a los planos (110) y (200), los cuales están ubicados a $\sim 20.5^\circ$ y $\sim 22.8^\circ$.

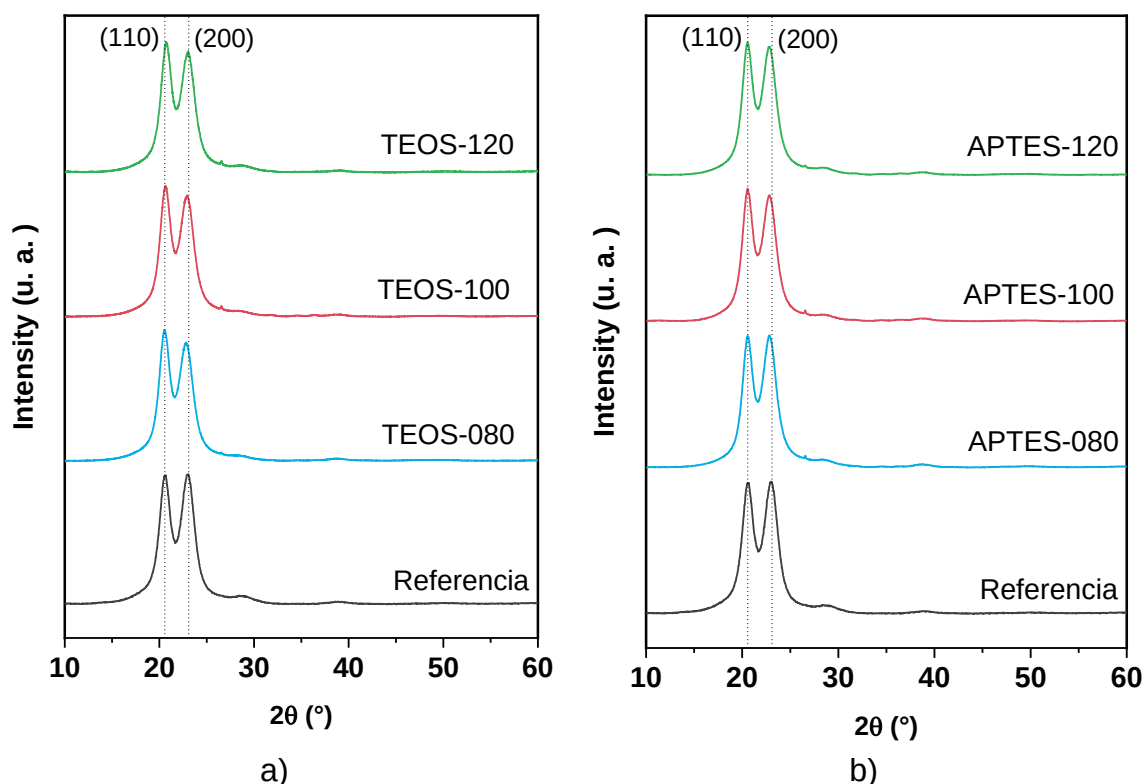


Figura 20. Difractogramas de rayos X de las fibras de aramida con y modificación superficial. a) Plasma-TEOS y síntesis de ZnO a diferentes temperaturas, y b) Plasma-APTES y síntesis de ZnO a diferentes temperaturas.

En la Tabla 4. Se resume la posición de los planos (110) y (200) así como las distancias interplanares de las fibras de aramida con y sin recubrimientos de ZnO. Los planos (110) y (200) de la fibra de referencia son detectadas en las posiciones de 20.69 ° y 22.98 °, los cuales corresponde a un interplanar de 4.28 y 3.86 nm, respectivamente. Para el caso de las muestras con ZnO sintetizado sobre las fibras tratadas con TEOS-plasma, se observa que la posición del plano (110) y (200) se desplazó a un mayor ángulo cuando la temperatura de síntesis de ZnO aumenta. Lo cual sugiere una disminución entre el espaciamiento interplanar. Por su parte cuando las fibras son tratadas con APTES-Plasma, las señales del plano (110) permanecen sin cambio al aumentar la temperatura de las síntesis de las nanopartículas de ZnO.

Tabla 4. Posición de planos (110) y (200) característicos de las aramidas con y sin modificación.

Muestra	Plano (110)	Plano (200)	$\bar{D}(110)$	$\bar{D}(200)$
Referencia	20.69	22.98	4.28	3.86
TEOS-080	20.53	22.77	4.32	3.90
TEOS-100	20.61	22.92	4.30	3.87
TEOS-120	20.73	23.04	4.28	3.85
APTES-080	20.55	22.85	4.32	3.88
APTES-100	20.55	22.83	4.32	3.89
APTES-120	20.55	22.77	4.32	3.90

La Fig. 21 presenta una acercamiento de los difractogramas de rayos X de las muestras con y sin ZnO.

Las ZnO presentan tres picos intensos localizados a 31.7°, 34.3° y 36.1° los cuales son característicos de los planos (100), (002) y (101) de la fase wurtzita [20]. Como se puede observar en la Fig. 21a, las fibras pristinas no presentan señales que puedan traslaparse con aquellas correspondientes a las ZnO. La muestra TEOS-80 (Fig. 21b), muestra una señal que exhibe tres picos a 31.7°, 34.3° y 36.1°, aunque con muy poca intensidad. Lo que sugiere que las fibras contienen una cantidad de ZnO muy baja, bajo estas condiciones de síntesis, lo cual corresponde a lo observado en las micrografías por SEM. Cuando se aumenta la temperatura de síntesis a 100 (muestra TEOS-100, Fig. 21c) las señales se intensifican, indicando un mayor contenido de ZnO depositado en esta muestra con respecto a las ZnO sintetizadas a 80 °C. Sin embargo, a 120 °C (TEOS-120) las señales de las nZnO desaparecen prácticamente (Fig. 21d). Esto puede deberse a que a 120 °C las partículas crecen y no logran mantenerse en la superficie de las fibras y se quedan suspendidas en el medio durante la síntesis, por lo que la muestra analizada contiene cantidades de ZnO no detectables por rayos X.

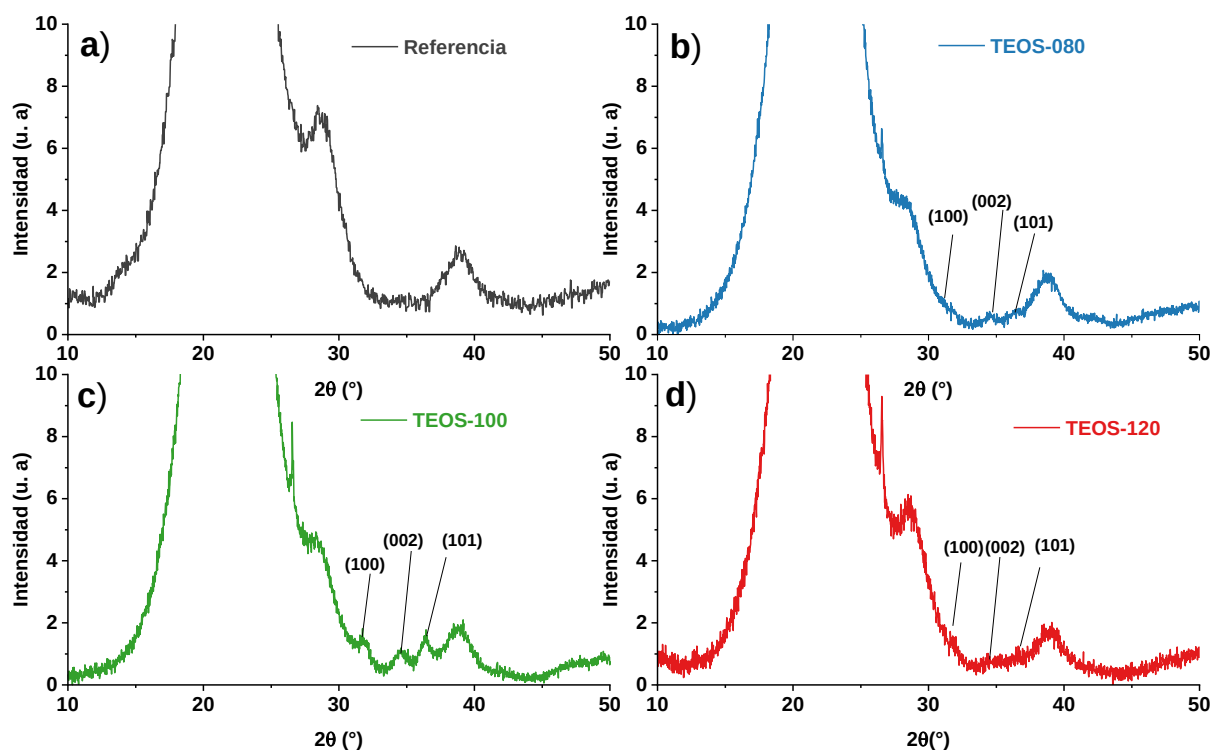


Figura 21. Difractogramas de rayos X de muestras de fibras de aramida prístinas y modificadas por Plasma-TEOS a diferentes temperaturas. a) sin recubrimiento, b) TEOS-080, c) TEOS-100, d) TEOS-120.

En la Fig. 22 se presentan los difractogramas de rayos X de las muestras de referencia y de las tratadas secuencialmente con APTES-plasma y recubiertas con ZnO mediante su síntesis a diferentes temperaturas. Con fines comparativos, se grafica de nuevo las fibras de referencia en esta figura. Las muestras con ZnO sintetizadas a 80°C (APTES-080, Fig. 22b) muestran picos de muy baja intensidad localizados a 31.7°, 34.3° y 36.1°, los cuales corresponden a la señal de óxido de zinc. Por su parte las muestras con ZnO sintetizado a 100 °C (APTES-100, Figura 22c) muestran picos mejor definidos y con mayor intensidad, indicando un mayor contenido de ZnO en la superficie de las fibras comparado con la muestra APTES-080 y TEOS-80. A 120° (APTES-120, Fig. 22d), los picos también son evidentes, aunque en las micrografías parece presentar menor contenido de ZnO . Esto puede

deberse a ZnO atrapadas en el tejido de la tela, pero sin estar adherido a su superficie como en el caso de la muestra APTES-100. La muestra que tuvo un recubrimiento más uniforme y con mayor contenido de ZnO fue la APTES-100, por lo que fue utilizada para manufacturar los compuestos de fibra de aramida-ZnO/resina epóxica.

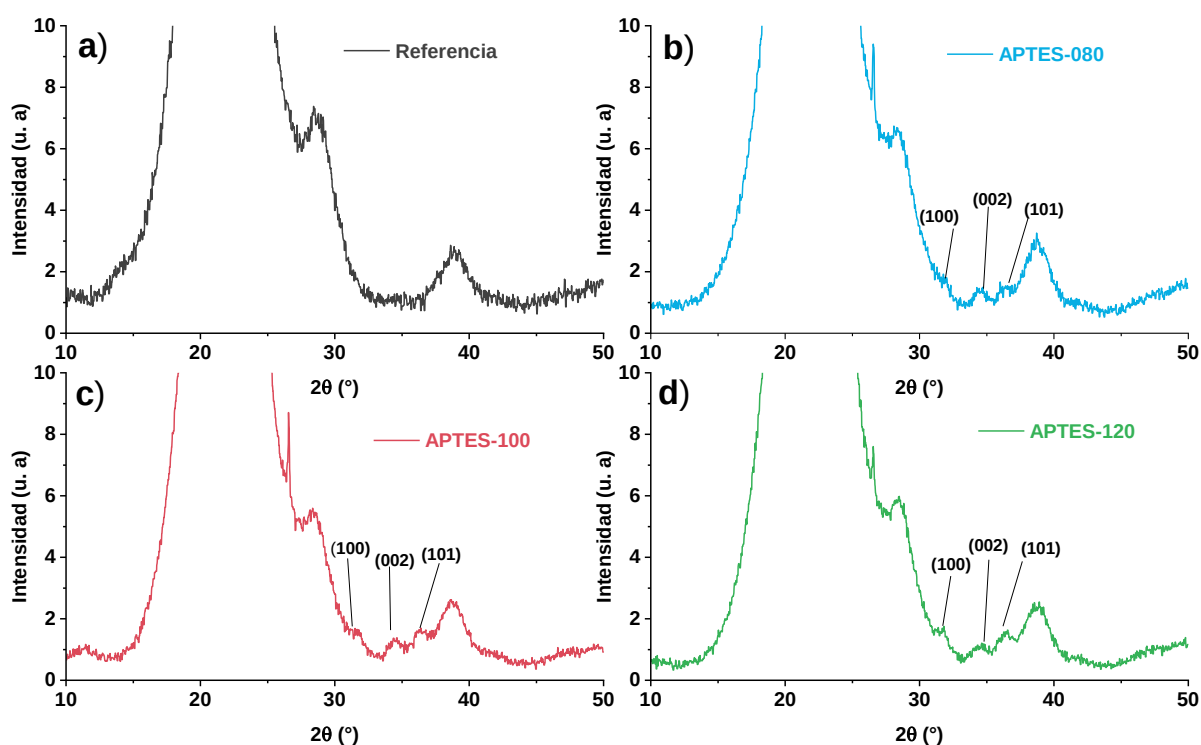


Figura 22. Difractogramas de rayos X de muestras de fibras de aramida prístinas y modificadas por Plasma-APTES a diferentes temperaturas. a) sin recubrimiento, b) APTES-080, c) APTES-100, d) APTES-120.

5.4. Comportamiento termo-mecánico de materiales compuestos laminados

Para estudiar el efecto de la modificación superficial de las fibras con ZnO sobre las propiedades termo-mecánicas de los materiales compuestos jerarquicos laminados Kevlar®-ZnO/epóxica, se llevó a cabo un análisis mecánico dinámico (DMA). También se realizó el mismo análisis sobre los materiales compuestos

fabricados a partir de las fibras de Kevlar® sin recubrimiento. En la Figura 23 se presenta el módulo de almacenamiento (E' , Figura 23a), y la tangente delta ($\tan \delta$, Figura 23b) de los compuestos con fibras sin tratamiento (azul) y con fibras recubiertas con ZnO (rojo).

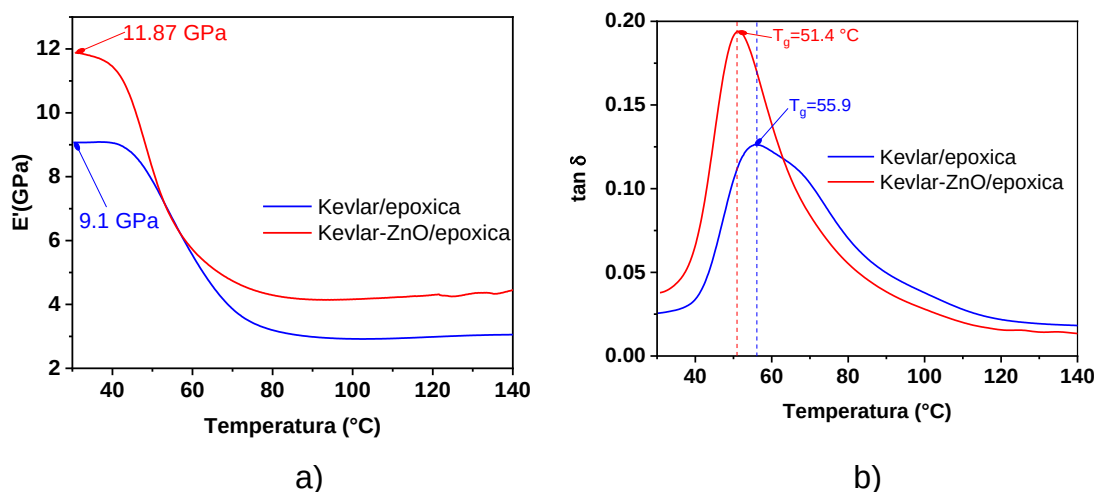


Figura 23. Comportamiento termo-mecánico de los materiales compuestos laminados. a) Módulo de almacenamiento (E'), b) $\tan \delta$.

En esta figura, se observa que los compuestos fabricados a partir de las fibras de Kevlar recubiertas con ZnO presentan propiedades termo-mecánicas superiores. Los materiales fabricados con fibras recubiertas con ZnO exhiben un E' de 11.87 GPa mientras que aquellos manufacturados usando fibras sin recubrimiento el E' fue de 9.1 GPa. Asimismo, mediante el análisis de $\tan \delta$ se observó un desplazamiento de la T_g de las fibras de Kevlar® hacia menor temperatura, desde 55.9°C para el Kevlar® sin tratamiento a 51.4°C para el Kevlar® recubierto con ZnO. Adicionalmente, los compuestos con fibras sin recubrimiento exhiben una transición adicional alrededor de 70°C , lo cual podría estar asociado deformaciones en la región interfacial, debido a la pobre adherencia entre las fibras y la matriz. Asimismo, a medida que se va aumentando la temperatura, se nota un descenso del módulo de almacenamiento en estos materiales, siendo más drástico en los compuestos con fibras sin recubrimiento (línea azul). De acuerdo con lo anterior con respecto al incremento en E' y la disminución en T_g , permite indicar una mejor

transferencia de carga entre las fibras y la matriz epóxica debido a la presencia de las ZnO .

6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Se realizó la modificación de fibras de Kevlar® mediante el uso de un silano, plasma de aire y la síntesis/deposición superficial de ZnO en la superficie de las mismas. Los materiales compuestos laminados fabricadas a partir de estas fibras modificadas exhibieron un mejor desempeño termo-mecánico que aquellos fabricados con fibras sin modificar. Los materiales desarrollados con mejoras en las propiedades termo-mecánicas tienen uso potencial en aplicaciones que demandan alto desempeño estructural.

REFERENCIAS

- [1] M. Tuttle, Structural Analysis of Polymeric Composite Materials, (2003) 650. doi:10.1201/9780203913314.
- [2] S.J. Kadohph, A. Langford, Textiles, Prentice Hall, 2001.
- [3] S.T. Peters, ed., Handbook of Composites, Springer US, Boston, MA, 1998. doi:10.1007/978-1-4615-6389-1.
- [4] C.E. Bakis, L.C. Bank, V.L. Brown, E. Cosenza, J.F. Davalos, J.J. Lesko, A. Machida, S.H. Rizkalla, T.C. Triantafillou, Fiber-reinforced polymer composites for construction - State-of-the-art review, J. Compos. Constr. 6 (2002) 73–87. doi:10.1061/(ASCE)1090-0268(2002)6:2(73).

- [5] K. Liao, C.R. Schultesiz, D.L. Hunston, L.C. Brinson, Long-Term Durability of Fiber-Reinforced Polymer-Matrix Composite Materials for Infrastructure Applications: A Review, *J. Adv. Mater.* 30 (1998).
- [6] P.K. Mallick, *Fiber-reinforced composites : materials, manufacturing, and design*, CRC Press, 2008.
- [7] J.R. Brown, P.J.C. Chappell, Z. Mathys, Plasma surface modification of advanced organic fibres, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 3167–3172.
doi:10.1007/BF01116006.
- [8] G.S. Sheu, S.S. Shyu, Surface properties and interfacial adhesion studies of aramid fibres modified by gas plasmas, *Compos. Sci. Technol.* 52 (1994) 489–497. doi:10.1016/0266-3538(94)90031-0.
- [9] J.R. BROWN, Z. MATHYS, Plasma surface modification of advanced organic fibres: Part V Effects on the mechanical properties of aramid/phenolic composites, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 2599–2604.
doi:10.1023/A:1018654501851.
- [10] J.-S. Lin, Effect of surface modification by bromination and metalation on Kevlar fibre-epoxy adhesion, *Eur. Polym. J.* 38 (2002) 79–86.
doi:10.1016/S0014-3057(01)00176-8.
- [11] T.-M. Liu, Y.-S. Zheng, J. Hu, Surface Modification of Aramid Fibers with New Chemical Method for Improving Interfacial Bonding Strength with Epoxy Resin, *J Appl Polym Sci.* 118 (2010) 2541–2552. doi:10.1002/app.32478.
- [12] G.J. Ehlert, Y. Lin, H.A. Sodano, Carboxyl functionalization of carbon fibers through a grafting reaction that preserves fiber tensile strength, *Carbon N. Y.* 49 (2011) 4246–4255. doi:10.1016/j.carbon.2011.05.057.
- [13] G.S. Shed, T.K. Lin, S.S. Shyu, J.Y. Lai, Improvement of adhesion of Kevlar fiber to epoxy by chemical modification, *J. Adhes. Sci. Technol.* 8 (1994)

511–530. doi:10.1163/156856194X00203.

- [14] E. Kim, S. An, H. Kim, Graft Copolymerization of ϵ -Caprolactam onto Kevlar-49 Fiber Surface and Properties of Grafted Kevlar Fiber Reinforced Composite, (1996) 99–107.
- [15] J.M. Park, D.S. Kim, S.R. Kim, Improvement of interfacial adhesion and nondestructive damage evaluation for plasma-treated PBO and Kevlar fibers/epoxy composites using micromechanical techniques and surface wettability, *J. Colloid Interface Sci.* 264 (2003) 431–445. doi:10.1016/S0021-9797(03)00419-3.
- [16] Ming Zheng, and Fredric Davidson, X. Huang*, Ethylene Glycol Monolayer Protected Nanoparticles for Eliminating Nonspecific Binding with Biological Molecules†, (2003). doi:10.1021/JA0350278.
- [17] D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai, J.E. Hoelscher, R.E. Sherriff, R.J. Molnar, Strain variation with sample thickness in GaN grown by hydride vapor phase epitaxy, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 1460. doi:10.1063/1.373839.
- [18] M.T. Mohammad, A.A. Hashim, M.H. Al-Maamory, Highly conductive and transparent ZnO thin films prepared by spray pyrolysis technique, *Mater. Chem. Phys.* 99 (2006) 382–387. doi:10.1016/j.matchemphys.2005.11.009.
- [19] Y.H. Yoo, J.H. Hong, J.G. Kim, H.Y. Lee, J.G. Han, Effect of Si addition to CrN coatings on the corrosion resistance of CrN/stainless steel coating/substrate system in a deaerated 3.5 wt.% NaCl solution, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 9518–9523. doi:10.1016/J.SURFCOAT.2007.04.005.
- [20] J. Zhang, L. Sun, J. Yin, H. Su, C. Liao, C. Yan, Control of ZnO morphology via a simple solution route, *Chem. Mater.* 14 (2002) 4172–4177. doi:10.1021/cm020077h.

- [21] S.J. Park, M.K. Seo, T.J. Ma, D.R. Lee, Effect of chemical treatment of Kevlar fibers on mechanical interfacial properties of composites, *J. Colloid Interface Sci.* 252 (2002) 249–255. doi:10.1006/jcis.2002.8479.
- [22] R. Radoi, P. Fernandez, J. Piqueras, M.S. Wiggins, J. Solis, Luminescence properties of mechanically milled and laser irradiated ZnO, *Nanotechnology.* 14 (2003) 794–798. doi:10.1088/0957-4484/14/7/317.
- [23] J.B. Baxter, E.S. Aydil, Nanowire-based dye-sensitized solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 1–3. doi:10.1063/1.1861510.
- [24] Z.L. Wang, FUNCTIONAL OXIDE NANOBELTS: Materials, Properties and Potential Applications in Nanosystems and Biotechnology, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 55 (2004) 159–196. doi:10.1146/annurev.physchem.55.091602.094416.
- [25] J. Sawai, S. Shoji, H. Igarashi, A. Hashimoto, T. Kokugan, M. Shimizu, H. Kojima, Hydrogen peroxide as an antibacterial factor in zinc oxide powder slurry, *J. Ferment. Bioeng.* 86 (1998) 521–522. doi:10.1016/S0922-338X(98)80165-7.
- [26] S.C. Minne, S.R. Manalis, C.F. Quate, Parallel atomic force microscopy using cantilevers with integrated piezoresistive sensors and integrated piezoelectric actuators, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 3918–3920. doi:10.1063/1.115317.
- [27] G. Nilakantan, J.W. Gillespie, Ballistic impact modeling of woven fabrics considering yarn strength, friction, projectile impact location, and fabric boundary condition effects, *Compos. Struct.* 94 (2012) 3624–3634. doi:10.1016/j.compstruct.2012.05.030.
- [28] J.M. García, F.C. García, F. Serna, J.L. de la Peña, High-performance aromatic polyamides, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 623–686.

doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.09.002.

- [29] M. Trigo-López, J.M. García, J.A.R. Ruiz, F.C. García, R. Ferrer, Aromatic Polyamides, 2018. doi:10.1002/0471440264.pst249.pub2.
- [30] Y. Zhang, Y. Huang, J. He, L. Wu, Z. Xu, Influence of γ -ray radiation grafting on interfacial properties of aramid fibers and epoxy resin composites, *Compos. Interfaces*. 15 (2008) 611–628. doi:10.1163/156855408785971281.
- [31] C.X. Wang, M. Du, J.C. Lv, Q.Q. Zhou, Y. Ren, G.L. Liu, D.W. Gao, L.M. Jin, Surface modification of aramid fiber by plasma induced vapor phase graft polymerization of acrylic acid. I. Influence of plasma conditions, *Appl. Surf. Sci.* 349 (2015) 333–342. doi:10.1016/J.APSUSC.2015.05.036.
- [32] U. Plawky, M. Lonschien, W. Michaeli, Surface modification of an aramid fibre treated in a low-temperature microwave plasma, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 6043–6053. doi:10.1007/BF01152157.
- [33] M. Stepankova, J. Šašková, J. Grégr, J. Wiener, Using of DSCBD plasma for treatment of Kevlar and Nomex fibers, *Chem. List*. 102 (2008).
- [34] S. Li, K. Han, H. Rong, X. Li, M. Yu, Surface modification of aramid fibers via ammonia-plasma treatment, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014) n/a-n/a. doi:10.1002/app.40250.
- [35] R. Sa, Y. Yan, Z. Wei, L. Zhang, W. Wang, M. Tian, Surface Modification of Aramid Fibers by Bio-Inspired Poly(dopamine) and Epoxy Functionalized Silane Grafting, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 21730–21738. doi:10.1021/am507087p.
- [36] K. Haijuan, Y. Peng, T. Cuiqing, Y. Muhuo, Surface modification of poly(p-phenylene terephthalamide) fibers with HDI assisted by supercritical carbon dioxide, *RSC Adv.* 5 (2015) 58916–58920. doi:10.1039/c5ra07919e.

- [37] J. Mahy, L.W. Jenneskens, O. Grabandt, The fibre/matrix interphase and the adhesion mechanism of surface-treated TwaronR aramid fibre, *Composites*. 25 (1994) 653–660. doi:10.1016/0010-4361(94)90198-8.
- [38] A. Garton, The crosslinking of epoxy resins at interfaces. I. Germanium, germanium dioxide, and silane-treated germanium, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 22 (1984) 1495–1506. doi:10.1002/pol.1984.170220628.
- [39] J. Kalantar, L.T. Drzal, The bonding mechanism of aramid fibres to epoxy matrices, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 4186–4193. doi:10.1007/BF00581071.
- [40] M. Materials, S. Centre, G. Street, Review The interfacial properties of aramid / epoxy model composites, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 3893–3913. doi:10.1007/BF00352650.
- [41] P.J. de Lange, P.G. Akker, A.J.H. Maas, A. Knoester, H.H. Brongersma, Adhesion activation of Twaron[®] aramid fibres studied with low-energy ion scattering and x-ray photoelectron spectroscopy, *Surf. Interface Anal.* 31 (2001) 1079–1084. doi:10.1002/sia.1147.
- [42] X. Zhang, P. Chen, Q. Yu, K. Ma, Z. Ding, X. Zhu, Effects of plasma-induced epoxy coatings on surface properties of Twaron fibers and improved adhesion with PPESK resins, *Vacuum*. 97 (2013) 1–8. doi:10.1016/J.VACUUM.2013.03.005.
- [43] M. Widodo, A. El-Shafei, P.J. Hauser, Surface nanostructuring of kevlar fibers by atmospheric pressure plasma-induced graft polymerization for multifunctional protective clothing, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 50 (2012) 1165–1172. doi:10.1002/polb.23098.
- [44] B. Salter, J. Owens, R. Hayn, R. McDonald, E. Shannon, N-chloramide modified Nomex[®] as a regenerable self-decontaminating material for protection against chemical warfare agents, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 2069–

2078. doi:10.1007/s10853-008-3114-z.

- [45] W. Wang, R. Li, M. Tian, L. Liu, H. Zou, X. Zhao, L. Zhang, Surface Silverized *Meta* -Aramid Fibers Prepared by Bio-inspired Poly(dopamine) Functionalization, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 5 (2013) 2062–2069. doi:10.1021/am302956h.
- [46] J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo, G.M. Whitesides, Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology, 2005. doi:10.1021/cr0300789.
- [47] Yoshio Kobayashi, and Verónica Salgueiriño-Maceira, L.M. Liz-Marzán*, Deposition of Silver Nanoparticles on Silica Spheres by Pretreatment Steps in Electroless Plating, (2001). doi:10.1021/CM001240G.
- [48] C. Peng, J. Jin, G.Z. Chen, A comparative study on electrochemical co-deposition and capacitance of composite films of conducting polymers and carbon nanotubes, *Electrochim. Acta*. 53 (2007) 525–537. doi:10.1016/J.ELECTACTA.2007.07.004.
- [49] P. Gomez-Romero, Hybrid Organic-Inorganic Materials—In Search of Synergic Activity, *Adv. Mater.* 13 (2001) 163–174. doi:10.1002/1521-4095(200102)13:3<163::AID-ADMA163>3.0.CO;2-U.
- [50] G. Kickelbick, Hybrid Materials – Past, Present and Future., *Hybrid Mater.* 1 (2014). doi:10.2478/hyma-2014-0001.
- [51] Z. Zhang, P. Zhang, Y. Wang, W. Zhang, Recent advances in organic–inorganic well-defined hybrid polymers using controlled living radical polymerization techniques, *Polym. Chem.* 7 (2016) 3950–3976. doi:10.1039/C6PY00675B.
- [52] L. Wu, U. Glebe, A. Böker, Surface-initiated controlled radical polymerizations from silica nanoparticles, gold nanocrystals, and

bionanoparticles, *Polym. Chem.* 6 (2015) 5143–5184.
doi:10.1039/C5PY00525F.

- [53] V. Coessens, T. Pintauer, K. Matyjaszewski, Functional polymers by atom transfer radical polymerization, *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 337–377.
doi:10.1016/S0079-6700(01)00003-X.
- [54] T. Yamashita, K. Deguchi, S. Nagotani, K. Abe, Vascular protection and restorative therapy in ischemic stroke., *Cell Transplant.* 20 (2011) 95–7.
doi:10.3727/096368910X532800.
- [55] J.C. Almeida, A. Wacha, A. Bóta, L. Almásy, M.H. Vaz Fernandes, F.M.A. Margaça, I.M. Miranda Salvado, PDMS-SiO₂ hybrid materials – A new insight into the role of Ti and Zr as additives, *Polymer (Guildf)*. 72 (2015) 40–51. doi:10.1016/j.polymer.2015.06.053.
- [56] R.H. Glaser, G.L. Wilkes, C.E. Bronnimann, Solid-state ²⁹Si NMR of TEOS-based multifunctional sol-gel materials, *J. Non. Cryst. Solids*. 113 (1989) 73–87. doi:10.1016/0022-3093(89)90320-7.
- [57] Y. Hoshino, J.D. Mackenzie, Viscosity and structure of Ormosil solutions, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 5 (1995) 83–92. doi:10.1007/BF00487724.
- [58] F. Babonneau, L. Bois, J. Livage, S. Dire, Structural Investigation of Sol-Gel-Derived Hybrid Siloxane-Oxide Materials Using ²⁹Si MAS-NMR Spectroscopy, *MRS Proc.* 286 (1992) 289. doi:10.1557/PROC-286-289.
- [59] K. Awasthi, A. Srivastava, O.N. Srivastava, Synthesis of carbon nanotubes., *J. Nanosci. Nanotechnol.* 5 (2005) 1616–36.
- [60] M. Monthieux, Filling single-wall carbon nanotubes, *Carbon N. Y.* 40 (2002) 1809–1823. doi:10.1016/S0008-6223(02)00102-1.
- [61] F. Yan, L. Liu, M. Li, M. Zhang, L. Xiao, Y. Ao, Preparation of carbon

nanotube/copper/carbon fiber hierarchical composites by electrophoretic deposition for enhanced thermal conductivity and interfacial properties, J. Mater. Sci. 53 (2018) 8108–8119. doi:10.1007/s10853-018-2115-9.

- [62] M. Lechkov, S. Prandzheva, Encyclopedia of polymer composites : properties, performance and applications, Nova Science Publishers, 2010.
- [63] H. Hargitai, I. Rácz, R. Anandjiwala, Development of hemp fiber reinforced polypropylene composites, (2007) 189–198.
- [64] C.E. Harris, J.H. Starnes, M.J. Shuart, Design and Manufacturing of Aerospace Composite Structures, State-of-the-Art Assessment, J. Aircr. 39 (2002) 545–560. doi:10.2514/2.2992.
- [65] J. V. Noyes, Composites in the construction of the Lear Fan 2100 aircraft, Composites. 14 (1983) 129–139. doi:10.1016/S0010-4361(83)80008-1.
- [66] Composite Materials Technology in Formula 1 Motor Racing. G. Savage Honda Racing F1 Team, n.d.