



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C
Posgrado en Materiales Poliméricos

**“Efecto de la funcionalización y orientación de
nanotubos de carbono en la transferencia de cargas en la
interface fibra-matriz en un material compuesto
monofilamento”**

Tesis que presenta

David de Jesús Sánchez Flores

En opción al título

Maestro en Ciencias en Materiales Poliméricos

Mérida, Yucatán, Marzo de 2018

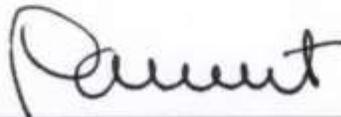
*CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN CIENCIAS EN MATERIALES POLIMÉRICOS*



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de David de Jesús Sánchez Flores titulado "Efecto de la funcionalización y orientación de nanotubos de carbono en la transferencia de cargas en la interface fibra-matriz en un material compuesto monofilamento", fue realizado en la Unidad de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr. Pedro Jesús Herrera Franco, dentro de la opción de Maestría, perteneciente al Programa de Posgrado en Ciencias en Materiales Poliméricos de este Centro.

Atentamente.



Dr. Manuel Martínez Estevez
Director de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 07 de febrero de 2018

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi asesor el Dr. Pedro Jesús Herrera Franco por el incondicional e invaluable apoyo académico, profesional y personal.

Agradezco al Dr. Alex Valadez González por sus aportaciones en el desarrollo de este trabajo.

A los miembros del comité tutorial, el Dr. Emilio Pérez Pacheco, la Dra. Claudia Guadalupe Espinoza González y el Dr. Carlos Rolando Ríos Soberanis por sus aportes y comentarios que enriquecieron el producto de este trabajo de investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada con número (CVU/Becario): 661700/576671 y al Centro de Investigación Científica de Yucatán por prestar sus instalaciones para el desarrollo de este proyecto.

A los técnicos de laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY), María Verónica Moreno Chulim, Javier Cauich Cupul, Silvia Andrade Canto por el apoyo y ayuda técnica en la realización de experimentos.

A mis compañeros por el apoyo y consejos brindados durante todo este proceso.

Agradezco a mis padres Jesús Alberto Sánchez Pérez y Elzibet Flores Cano, así como a mis hermanos Laura Alejandra y Eduardo Alberto, por el apoyo incondicional que siempre me brindan y la motivación a seguir adelante incluso en los momentos más difíciles.

Finalmente a Patricia Aracelly León Novelo por su incansable apoyo, paciencia y amor, quien se convirtió en pieza fundamental de la motivación para la realización de este proyecto profesional y personal.

Contenido

| | |
|--|-----|
| Lista de figuras..... | vii |
| Lista de Tablas..... | ix |
| RESUMEN..... | 1 |
| ABSTRACT | 2 |
| CAPITULO I. | 3 |
| INTRODUCCIÓN..... | 3 |
| HIPOTESIS | 7 |
| OBJETIVO GENERAL..... | 7 |
| Objetivos específicos..... | 7 |
| CAPITULO II. | 8 |
| ANTECEDENTES | 8 |
| 2.1. Resina Epóxica | 8 |
| 2.2. Fibra De Carbono | 10 |
| 2.3. Nanotubos De Carbono..... | 13 |
| 2.4. Dispersión y oxidación de CNTs..... | 15 |
| 2.5. Materiales compuestos de matriz polimérica/CNTs..... | 18 |
| 2.6. Modificación interfacial de compuestos de matriz polimérica/fibra de carbono..... | 19 |
| 2.7. Incorporación de CNTs en la interfase fibra-matriz. | 20 |
| 2.7.1. Recubrimiento químico, Silano como agente de acoplamiento | 24 |
| 2.7.2. Orientación de nanotubos de carbono | 27 |
| 2.7.3. Nanotubos de carbono funcionalizados con Polianilina (PANI) | 30 |
| CAPITULO III. | 32 |
| MATERIALES Y METODOLOGIA..... | 32 |
| 3.1. Matriz..... | 32 |

| | | |
|-----------------------------|---|----|
| 3.2. | Refuerzo..... | 32 |
| 3.3. | Nano-refuerzo | 32 |
| 3.4. | Agentes de acoplamiento..... | 32 |
| 3.5. | Funcionalización de las Fibras de carbono | 33 |
| 3.5.1. | Funcionalización con ácido nítrico..... | 33 |
| 3.5.2. | Silanización de las Fibras de carbono | 33 |
| 3.6. | Funcionalización de los nanotubos de carbono..... | 35 |
| 3.6.1. | Funcionalización con ácido nítrico y polietilenimía..... | 35 |
| 3.6.2. | Silanización de los nanotubos de carbono..... | 35 |
| 3.6.3. | Funcionalización de CNTs con polianilina (PANI)..... | 37 |
| 3.7. | Incorporación de los nanotubos de carbono en la superficie de las fibras de carbono | 37 |
| 3.7.1. | Orientación aleatoria..... | 38 |
| 3.7.2. | Orientación magnética..... | 38 |
| 1.1.1. | Movimiento de los nanotubos por acción del campo magnético | 41 |
| 3.8. | Caracterización mecánica de la resina epóxica | 41 |
| 3.9. | Caracterización morfológica de nanotubos de carbono y fibras de carbono | 42 |
| 3.10. | Caracterización mecánica del material compuesto..... | 43 |
| CAPITULO IV..... | | 47 |
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | | 47 |
| 5.1. | CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LA RESINA EPOXI..... | 47 |
| 5.2. | CARACTERIZACIÓN DE LA FIBRA DE CARBONO FUNCIONALIZADAS..... | 48 |
| 5.2.1. | Morfología de la superficie de la fibra | 48 |
| 5.3. | CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO..... | 50 |
| 5.3.1. | Morfología de los nanotubos de carbono | 50 |

| | |
|---|----|
| 5.3.2. Dispersión coloidal de los nanotubos de carbono..... | 53 |
| 5.4. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO DEPOSITADOS EN LA FIBRA DE CARBONO..... | 56 |
| 5.4.1. Fibras de carbono funcionalizadas con silano con nanotubos de carbono silanizados..... | 56 |
| 5.4.2. Fibras de carbono tratadas con HNO ₃ con nanotubos de carbono funcionalizados con PANI | 58 |
| 5.5. Fragmentación de una sola fibra..... | 60 |
| 5.6. Patrones de fotoelasticidad..... | 64 |
| CAPITULO V..... | 67 |
| CONCLUSIONES..... | 67 |
| PERSPECTIVAS | 69 |
| BIBLIOGRAFIA..... | 70 |

Lista de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Estructura química de la resina epóxi DGEBA | 9 |
| Figura 2. Mecanismo de reacción de la resina epoxi con aminas | 9 |
| Figura 3. Orientación preferencial de las capas de una fibra de carbono a lo largo del eje de la fibra [12] | 11 |
| Figura 4. Esquema del proceso de funcionalización de CNTs desde la oxidación hasta la fabricación del compuesto, 1. se oxida, 2. se funcionaliza y 3. forma nanocompuesto [26] | 16 |
| Figura 5. Esquema del proceso de depósito de CNTs en fibras de carbono [41]..... | 21 |
| Figura 6. Esquema del procedimiento experimental desarrollado por Kamae y Drzal para el depósito de CNTs en las fibras de carbono [42] | 22 |
| Figura 7. Micrografía SEM de los nanotubos de MWCNTs tratados con polietilenimina PEI y depositados en la fibra de carbono [42] | 22 |
| Figura 8. Mecanismos de falla para los tres compuestos utilizados por Feng et al. [44].. | 23 |
| Figura 9. A. Micrografía SEM de nanotubos de carbono alineados perpendicularmente a una superficie con áreas extensas, B. vista ampliada de la imagen A, en la cual se aprecia la uniformidad en altura, diámetro y densidad [53] | 28 |
| Figura 10. Micrografías de MWCNTs alineados bajo el efecto de un campo magnético de 12 T; a) corresponde a un polvo fino de nanotubos con partículas alrededor de 320 nm, b) y c) corresponden a polvos más gruesos con partículas entre 810 y 930 nm [56]..... | 29 |
| Figura 11. Proceso de hidrolización del silano Z6040, los grupos OCH_3 se convierten en grupos OH | 34 |
| Figura 12. Mecanismo de interacción del silano z6040 con la fibra de carbono..... | 34 |
| Figura 13. Hidrolización del 3 aminopropil trimetoxisilano | 36 |
| Figura 14. Esquema de reacción entre la fibra de carbono y el 3 aminopropil trimetoxisilano | 36 |
| Figura 15. Fibras de carbono colocadas en la pipeta para ser sometidas a campo magnético; a) solo fibras de carbono, b) con suspensión de nanotubos | 38 |
| Figura 16. Muestra de fibras de carbono y nanotubos de carbono al ser depositada en el equipo generador de campo magnético | 39 |
| Figura 17. Vista superior del equipo generador de pulsos de campo magnético | 39 |

| | |
|--|----|
| Figura 18. Esquema representativo del campo magnético producido por el magneto de alineación..... | 40 |
| Figura 19. Representación del efecto de la orientación de los CNTs al aplicarles un campo magnético; a) previo a la aplicación del campo magnético, b) después de la aplicación del campo magnético | 41 |
| Figura 20. Dimensiones de probeta tipo hueso para prueba de tensión..... | 44 |
| Figura 21. Representación esquemática de la prueba de fragmentación..... | 45 |
| Figura 22. Representación gráfica de los valores de resistencia a la tensión obtenidos de la resina epóxica..... | 47 |
| Figura 23. Imágenes de SEM de las fibras de carbono con los diferentes tratamientos de funcionalización: a) sin tratamiento, b) con HNO ₃ y c) con silano z6040 | 49 |
| Figura 24. Imágenes de SEM de los nanotubos de carbono con los diferentes tratamientos de funcionalización: a) sin tratamiento, b) con HNO ₃ y c) con silano | 52 |
| Figura 25. Dispersión coloidal de CNTs a), e) e i) Prístinos; b), f) y j) HNO ₃ ; c), g) y k) silanozados; d), h) y l) con PANI. Dispersos en metanol. | 55 |
| Figura 26. Nanotubos de carbono funcionalizados con silano depositados en fibras de carbono silanizadas; a), b) y c) nanotubos depositados aleatoriamente; d), e) y f) nanotubos de carbono depositados con ayuda del campo magnético | 57 |
| Figura 27. Nanotubos de carbono funcionalizados con PANI depositados en fibras de carbono oxidadas; a), b) y c) nanotubos depositados aleatoriamente; d), e) y f) nanotubos de carbono depositados con ayuda del campo magnético..... | 59 |
| Figura 28. Gráficas de Weibull para los diferentes tratamientos utilizados. | 61 |
| Figura 29. Representación gráfica de los valores de esfuerzo cortante interfacial obtenidos para los distintos tratamientos utilizados..... | 63 |
| Figura 30. Patrones de esfuerzo fotoelastico en la prueba de fragmentación de una fibra; a) FCox-CNTox, b) FCsil-CNTsil, c) FCsil-CNTsil-mg, d) FCox-CNTPANI y e) FCox-CNTPANI-mg | 65 |

Lista de Tablas

| | |
|--|----|
| Tabla 1 Propiedades de algunas fibras utilizadas como refuerzo en materiales compuestos [14] | 12 |
| Tabla 2 Resultado de EDS de las fibras de carbono de fábrica y con tratamientos | 50 |
| Tabla 3 Resultados de EDS de los nanotubos de carbono de fábrica y con tratamientos | 53 |
| Tabla 4 Resultados de esfuerzo cortante interfacial para los diferentes sistemas obtenidos y sus desviaciones estándar correspondientes | 62 |

RESUMEN

Se modificó la superficie de los nanotubos de carbono de pared múltiple utilizando ácido nítrico y 3 aminopropil trimetoxisilano. Se modificó la superficie de las fibras de carbono con ácido nítrico y silano z6040 (3 glicidiloxipropil trimetoxisilano). Se realizó la incorporación de nanotubos de carbono tratados ácido nítrico y polianilina (PANI) sobre la superficie de fibras de carbono oxidadas. Los nanotubos de carbono tratados con silano fueron incorporados a fibras de carbono tratadas con silano z6040. Los nanotubos de carbono se incorporaron a las fibras mediante un proceso de deposición libre y otro con ayuda de un campo magnético de 0.5 T (Tesla). Mediante SEM se comprobó la presencia y orientación de los nanotubos en las fibras de carbono.

Utilizando la técnica de fragmentación de una sola fibra se evaluó el efecto producido por la presencia y la orientación de nanotubos de carbono en la interfase fibra-matriz sobre las propiedades mecánicas del material compuesto. Respecto al sistema de nanotubos oxidados depositados en fibras oxidadas se obtuvo un incremento en la resistencia al cortante interfacial de 17% para el sistema con nanotubos silanizados, 23% para nanotubos tratados con PANI, ambos sistemas depositados de manera aleatoria; los nanotubos incorporados con el campo magnético obtuvieron un incremento en la resistencia al cortante interfacial de 32% para nanotubos silanizados y 22% para nanotubos tratados con PANI respecto al sistema de nanotubos oxidados depositados en fibras oxidadas.

El incremento en las propiedades mecánicas en la zona interfacial producido por la presencia de los nanotubos de carbono y por la orientación de los nanotubos, promovió un aumento en la adherencia fibra- matriz.

ABSTRACT

The surface of the multi-walled carbon nanotubes was modified using nitric acid and (3-aminopropyl) trimethoxysilane. The surface of the carbon fibers was modified with nitric acid and silane z6040 (3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane. Carbon nanotubes treated with nitric acid and polyaniline (PANI) were incorporated on the surface of oxidized carbon fibers. The carbon nanotubes treated with silane were incorporated into carbon fibers treated with silane z6040. The carbon nanotubes were incorporated to the fibers through a process of free deposition and another with the help of a magnetic field of 0.5 T (Tesla). Using SEM it was found the presence and orientation of the nanotubes in the carbon fibers.

Using single fiber fragmentation test, the effect produced by the presence and orientation of carbon nanotubes in the fiber-matrix interface on the mechanical properties of the composite was evaluated. An increase in the interfacial shear strength of 17% for the system with silanized nanotubes with respect the system of oxidized nanotubes deposited in a oxidized fiber was obtained, 23% for nanotubes treated with PANI, both systems randomly deposited, the nanotubes incorporated with the magnetic field obtained an increase in interfacial shear strength of 32% for silanized nanotubes and 22% for nanotubes treated with PANI with respect to the system of oxidized nanotubes deposited in oxidized fibers.

The increase in the mechanical properties in the interfacial zone produced by the presence and orientation of carbon nanotubes, promoted an increase in fiber-matrix adhesion.

CAPITULO I.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día el desarrollo de materiales compuestos avanzados ha tenido avances innovadores, debido a la enorme demanda que existe de materiales con una atractiva relación de rigidez y resistencia respecto al peso. Tanto la industria aeronáutica como la aeroespacial se han sido las más necesitadas de materiales innovadores con mejores propiedades, seguidos por las industrias de la construcción, la de transportes por mencionar algunas.

El uso de materiales fibro-reforzados y nano-reforzados se expande a pasos agigantados en las diversas aplicaciones donde los requerimientos de desempeño son cada vez más altos. Dichos materiales consisten principalmente de dos componentes, la matriz y el refuerzo. La primera casi siempre consiste en un material polimérico, mientras que el refuerzo generalmente está regido por fibras continuas. Las mejoras alcanzadas en las propiedades de los materiales avanzados se deben en gran medida a la relación que existe entre la matriz y el refuerzo, es decir, a las propiedades de la interface.

La interface juega un papel importante en el diseño de un material compuesto, ya que es el encargado de transferir las fuerzas desde la matriz al refuerzo, determinando de esta manera las propiedades mecánicas y químicas del material resultante, mientras mejor sea el enlace interfacial, se obtendrán mejores propiedades en los compuestos, tales como resistencia al corte interlaminar, resistencia a la corrosión, fatiga, tenacidad a la fractura, resistencia a la tensión.

Cuando se habla de las propiedades interfaciales entre la fibra de carbono y la matriz en un material compuesto, se habla de una zona de vital importancia, pues esta zona relaciona de manera fisicoquímica mediante la interacción de grupos químicos activos en la superficie de la fibra, con su microestructura y morfología con la matriz, etc.

Las propiedades presentes en la fibra pueden modificarse empleando diversos tratamientos superficiales como son la oxidación, tratamientos con plasma, recubrimientos o

electrodeposición, por mencionar algunos, esto con la finalidad de obtener mejoras significativas en las propiedades interfaciales [1].

Se han desarrollado diversos métodos para mejorar la interface fibra-matriz, Kowbel *et al.* [2], llevó a cabo tratamientos oxidativo con plasma de oxígeno y ácido nítrico, para introducir grupos funcionales en la superficie de la fibra, alterando de esta manera la morfología de la superficie, entre los resultados se destaca que la oxidación con plasma de oxígeno alteró circunstancialmente la morfología de la fibra, mientras el tratamiento con el ácido mantuvo la superficie casi sin alteraciones, introduciendo principalmente grupos hidroxilos, carboxilos y carbonilos.

Una variante para la mejora en las propiedades interfaciales es posible gracias a la incorporación de nano partículas en la superficie de la fibra, brindando una mayor porosidad a la superficie y aumentando la cantidad de sitios activos, los cuales permiten obtener una mejor adherencia entre la matriz y su refuerzo. Las nano partículas, especialmente los nanotubos de carbono (CNTs por sus siglas en inglés), como refuerzo en la resina epoxi se consideran actualmente como una matriz de alto potencial para obtener materiales reforzados con fibras ligeras y de alta resistencia para la aplicación estructural en la industria aeroespacial. Al preparar compuestos de resina reforzada con CNTs, existen muchos efectos críticos, como la dispersión, la unión interfacial de los CNTs con la matriz epóxica y el efecto de los CNTs sobre la cinética de curado de la matriz. Considerando lo anterior, la modificación en la estructura de materiales compuestos a escala nanométrica ha permitido obtener mejoras en propiedades tanto mecánicas como eléctricas, esto mediante la dispersión apropiada de nano partículas y la cantidad suficiente de las mismas. Se ha demostrado que los materiales reforzados con nanotubos de carbono presentan de manera particular una mejora significativa respecto al rendimiento mecánico [3,4].

En los últimos años, los nanotubos de carbono funcionalizados con grupos amino (CNTs-NH₂), han demostrado ser una especie de nano-refuerzo favorable para reforzar los sistemas epoxi-amina debido a su buena dispersión y fuerte unión con la matriz epoxi [3]. La introducción de compuestos de tipo silano como agentes de acoplamiento en el refuerzo de un material compuesto ha mostrado mejoras en la estructura interfacial. Peng Cheng Ma *et al.* [5], realizó la funcionalización de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs

por sus siglas en inglés) con un agente de acoplamiento de tipo silano, posteriormente vertió los nanotubos en la resina epóxica y con ayuda de una sonda ultrasónica obtuvo una mezcla que presentó mejoras en las propiedades mecánicas y eléctricas del material compuesto. Por su parte Bin yu *et al.* [6], obtuvo una mejora significativa en las propiedades mecánicas mediante la funcionalización de la superficie de la fibra de carbono con un agente de acoplamiento de tipo silano y posteriormente depositando nanotubos de carbono en la superficie de la fibra. De esta manera consiguió un incremento de 26.3% en el esfuerzo cortante interfacial (IFSS por sus siglas en inglés), esto gracias al recubrimiento de silano que proporciona una fuerte conexión entre la fibra de carbono y la matriz epóxica, junto con la incorporación de los nanotubos de carbono en la superficie del revestimiento de la fibra, el cual le brinda un aumento adicional a las propiedades mecánicas.

La orientación de CNTs en un material compuesto juega un papel importante en la estructura interfacial, ya que a través de dicha orientación es posible obtener un comportamiento anisotrópico en las propiedades del material compuesto. Se han estudiado diversos métodos de alineación de CNTs como la descarga de arco de carbono, fricción de películas, deposición de vapor químico, orientación con campo eléctrico y la orientación magnética, M. Fujiwara *et al.* [7] utilizaron CNTs purificados con ácido nítrico, los suspendieron en tetracloruro de carbono, con ayuda de un homogenizador ultrasonico durante dos horas, se realizaron pruebas para nanotubos flotantes donde se colocó la solución sobre un cubreobjetos en un recipiente de vidrio bajo los campos magnéticos a una temperatura de 310 K (Kelvin) por 4 horas. También probaron con nanotubos sedimentados, donde la solución se dejó en reposo sin campo magnético a 290 K durante 3 horas luego se expuso a los campos magnéticos a 310 K por 4 horas. En ambos casos se aplicaron campos de 80.0 kOe¹ mediante un imán superconductor con dirección horizontal del campo, logrando que los nanotubos de carbono se orienten en ambos casos en dirección paralela al campo magnético aplicado.

Por su parte B. K. Jang *et al.* [8] tomaron MWCNTs y los dispersaron en agua con ayuda de polietilenimina, hidróxido de amonio e hidróxido de sodio como agentes dispersantes y

¹ Oe (Oersted): unidad de intensidad d campo magnético en sistema cegesimal. 1 Oe multiplicado por la permeabilidad del vacío es igual a 0.1 mT.

ultrasonificación para romper los aglomerados. Una vez dispersos los nanotubos, se le aplicó a la suspensión un campo magnético fuerte de 12 T (Teslas) colocando la suspensión en el centro de un equipo generador de campo magnético durante periodos que van de 1 a 10 horas. Como resultado demostraron que la polietilenimina es un dispersante eficaz para preparar la dispersión de los CNTs, las suspensiones bien dispersas de nanotubos de carbono tienen mayor **potencial z**, por último, obtuvieron la alineación exitosa de los CNTs de pared múltiple con dirección al campo magnético aplicado.

El propósito de este trabajo es estudiar las interacciones interfaciales entre los nanotubos de carbono, la fibra de carbono y una resina epóxica, dichas interacciones son el resultado de funcionalizar fisicoquímicamente las superficies de los CNTs y de las fibras de carbono, con dos agentes de acoplamiento diferentes, ambos del tipo silano, permitiendo a los CNTs interactuar mediante un anclaje químico con la fibra de carbono. También se analizarán las propiedades que brinda la orientación radial de los CNTs sobre la fibra de carbono con ayuda de la aplicación de un campo magnético.

Este trabajo se compone de 3 capítulos, en el capítulo 1 se plantean los antecedentes relacionados al material compuesto, la importancia de la funcionalización de las fibras de carbono y de los CNTs, la importancia de la interface presente en estos materiales y la aplicación de campos magnéticos. En el capítulo 2 se describen los materiales empleados y la metodología experimental, el modo de funcionalización de los CNTs y la fibra de carbono, también se describen los fundamentos básicos de las técnicas empleados en este trabajo. En el capítulo 3 se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de la resina epóxica. Se realizó la caracterización interfacial fibra/matriz respecto a la funcionalización realizada y a la orientación con ayuda del campo magnético. Finalmente se mencionan las conclusiones de los resultados obtenidos.

HIPOTESIS

El tratamiento superficial de las fibras y nanotubos de carbono con un agente de acoplamiento del tipo silano y la orientación de nanotubos de carbono, permitirá mejorar las propiedades mecánicas de la interface de un material compuesto monofilamento resina epóxica – fibra de carbono- nanotubos de carbono (EPOXI-FC-CNT).

OBJETIVO GENERAL

Estudiar los efectos de la funcionalización con un agente de acoplamiento de tipo silano y la orientación de nanotubos de carbono sobre la superficie de la fibra de carbono sobre las propiedades mecánicas de la interface resina epóxica-fibra de carbono modificada con nanotubos de carbono.

Objetivos específicos

- Funcionalizar la superficie de la fibra de carbono con ayuda de un tratamiento ácido y la incorporación de un agente de acoplamiento del tipo silano.
- Modificar la superficie de CNTs con un tratamiento oxidativo y funcionalizarlos con un agente de acoplamiento del tipo aminosilano.
- Incorporar los CNTs en la superficie de la fibra de carbono mediante la presencia de un campo magnético.
- Caracterizar morfológicamente las fibras de carbono con CNTs.
- Caracterizar la resistencia interfacial mediante la técnica de fragmentación de una sola fibra.

CAPITULO II.

ANTECEDENTES

En los últimos años se ha incrementado notablemente el uso de materiales poliméricos compuestos reforzados con fibra o nano partículas en diversos sectores industriales, sobresaliendo por las destacadas propiedades finales que estos materiales poseen, sean propiedades mecánica, químicas, térmicas por mencionar algunas. Estos materiales se conforman generalmente de una matriz polimérica, y un refuerzo generalmente de fibras continuas, con altos módulos elásticos, alta resistencia y baja densidad. Permitiendo que el material compuesto adquiera gran porcentaje de estas propiedades. Para que esto sea posible es necesario mejorar la interacción que existe entre la matriz y su refuerzo, la cual tiene lugar en la interface del material. Es por ello que en este proyecto se estudió el efecto que produce la incorporación de nanotubos de carbono de pared múltiple en la superficie de las fibras, mediante interacciones químicas que tuvieron lugar gracias a las funcionalizaciones realizadas a las superficies de las fibras de carbono y nanotubos de carbono. Y la orientación de los nanotubos de carbono por efecto de la aplicación de un campo magnético.

2.1. Resina Epóxica

Las resinas epóxicas son una clase importante de resinas termoestables para aplicaciones de ingeniería debido a su alta resistencia y rigidez. Entre la principales aplicaciones podemos encontrar revestimientos protectores, adhesivos, materiales de embalaje electrónico y materiales compuestos de alto rendimiento, etc., debido a su buena resistencia mecánica, resistencia química sobresaliente, fuerte adhesión, estabilidad dimensional superior y amplia diversidad de formulaciones, además son resistentes a productos químicos, organismos microbianos y poseen una baja contracción durante su curado. Pueden curar con una amplia variedad de agentes de curado tales como aminas, poliaminas, resinas fenólicas, anhídridos, isocianatos, polimercaptanos y agentes de curado catalíticos (aquellos que no participan en la reacción). Por su naturaleza, la resina

epóxica es frágil y posee escasa resistencia a las grietas, factores que habían limitado sus aplicaciones en múltiples áreas. Un método común utilizado para mejorar la tenacidad de las resinas epóxicas fue introducir un modificador de la tenacidad, esto es, un compuesto modificador de un termoplástico como el caucho natural. La separación de fases del segundo componente de la resina epóxica provocó una mejora de la tenacidad cuyo resultado fue el retraso en la propagación de la grieta y provocando una deformación en el material, lo que se traduce como una mejora de la resistencia a la fractura de las resinas epoxi. Con el tiempo se ha realizado numerosos estudios para endurecer las resinas epoxi mediante la adición de agentes de curado flexibles [9, 10, 11].

La modificación química en la estructura rígida de la resina epoxi con ayuda de una estructura más flexible es una forma de modificar la resistencia a las grietas. Las estructuras flexibles más utilizadas son catalizadores a base de aminas, que interactúan con los grupos reactivos de la resina epoxi (Figura 1 y 2).

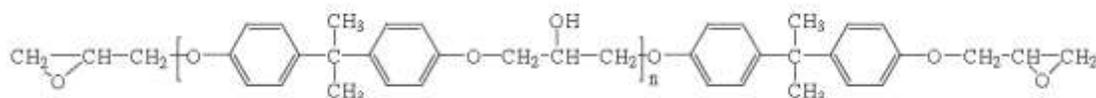


Figura 1. Estructura química de la resina epóxi DGEBA

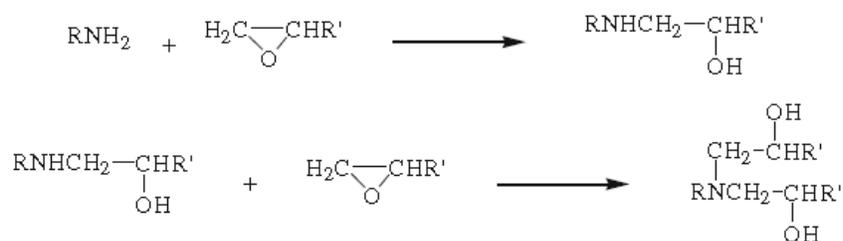


Figura 2. Mecanismo de reacción de la resina epoxi con aminas

Las resinas polieter diaminas de muy bajo peso molecular se han usado como agentes de curado para resinas epoxi DGEBA, en estudios sobre cinética de curación por DSC, reacciones de curación por fluorescencia y técnicas espectroscópicas IR, mediante la

adición de una pequeña cantidad de amina alifática aumenta la tenacidad, pero disminuye la rigidez y la temperatura de transición vítrea. [9]

2.2. Fibra De Carbono

Las fibras de carbono son hechas mediante la pirólisis de Poliacrilo nitrilo (PAN), un polímero en carbono. En la actualidad, las fibras de carbono que se fabrican comercialmente mediante pirólisis del poliacrilonitrilo, tienen un diámetro de alrededor de $7 \mu m$, y las capas que conforman a la fibra de carbono se unen entre sí por fuerzas de van der Waals, poseen diversos grados de cristalinidad dependiendo el proceso de fabricación. Cuanto mayor es la temperatura del tratamiento térmico mayor es el grado de cristalinidad, sin embargo pierden cristalinidad después de su carbonización, ya que se pierde la secuencia de apilamiento del grafito, su paralelismo y su extensión.

Las fibras de carbono tienen las capas alineadas paralelamente al eje de la fibra, esto implica que las propiedades de la fibra de carbono serán mejores en dirección axial, de tal forma que al diseñar un compuesto con fibras alineadas a lo largo las propiedades transversales al ser inferiores siempre presentaran un problema para el compuesto [12].

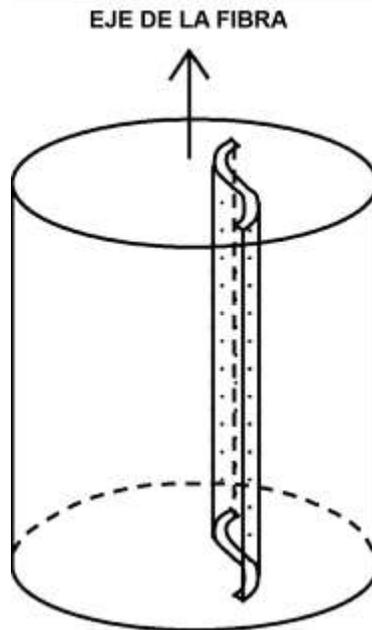


Figura 3. Orientación preferencial de las capas de una fibra de carbono a lo largo del eje de la fibra [12]

Las fibras de carbono son usadas en la tecnología por ser ligeras y poseer alto módulo de Young y resistencia a la tensión en dirección de la orientación de la fibra, además su resistencia a temperaturas elevadas las hace destacar en comparación con otras fibras utilizadas como refuerzo, por ejemplo, las fibras de vidrio que son resistentes pero a la vez son más rígidas que las fibras de carbono, o las fibras de tungsteno que son fuertes y rígidas, pero con mayor densidad. Las fibras de carbono también son resistentes a altas temperaturas. Estas propiedades son las que hacen de la fibra de carbono un material interesante y útil [13, 14].

Las fibras de carbono son poseedoras de buena conductividad térmica, conductividad eléctrica y bajo coeficiente de expansión térmica. En la actualidad se usan en sectores de alta tecnología como la ingeniería espacial y nuclear, y en sectores de ingeniería y transporte, desde la construcción de cojinetes, engranajes, levas, etc., hasta la construcción de carrocerías de automóviles [15].

En la tabla 1 se enlistan algunas propiedades de fibras de carbono comparadas con otros tipos de fibra y se puede observar que la fibra de carbono presenta altos valores de resistencia, alto módulo de elasticidad y a la vez poseen una densidad baja comparada con las otras fibras.

Hoy en día los plásticos reforzados con fibra de carbono se han desarrollado como materiales de ingeniería para múltiples aplicaciones, cuyo rendimiento final se encuentra asociado con la unión interfacial, pues es la encargada de asociar ambos materiales. Sin embargo, suele ser el componente más débil dentro del material compuesto, pues al no contar con una buena estructura interfacial, el rendimiento material quedara regido por las propiedades directas de alguno de sus componentes. Esto ha llevado a que muchos investigadores enfoquen sus estudios en mejorar las propiedades interfaciales, enfocándose principalmente en tratamientos superficiales de las fibras de carbono [6, 16, 17].

Tabla 1 Propiedades de algunas fibras utilizadas como refuerzo en materiales compuestos [14]

| Fibra | Densidad | | Resistencia a la tensión | | Módulo de elasticidad | | Deformación máxima |
|-----------------------------|--------------------|-------------------|---------------------------------|---------------|------------------------------|-------------------|---------------------------|
| | Lb/in ³ | g/cm ³ | Psi x 10 ³ | GPa | Psi x 10 ⁶ | GPa | |
| <i>Vidrio – E</i> | 0.094 | 2.6 | 500 | 3.44 | 10.5 | 72.40 | 4.8 |
| <i>Vidrio – S</i> | 0.090 | 2.5 | 665 | 4.58 | 12.6 | 86.87 | 5.7 |
| <i>Aramida – Kevlar® 49</i> | 0.052 | 1.44 | 525 | 3.62 | 18.0 | 124.10 | 2.9 |
| <i>Spectra® 900</i> | 0.035 | 0.96 | 375 | 2.58 | 17.0 | 117.21 | 3.5 |
| <i>Poliéster–COMPET®</i> | 0.049 | 1.35 | 150 | 1.03 | 1.4 | 9.65 | 22.0 |
| <i>Carbon - PAN</i> | 0.062- 0.065 | 1.71- 1.8 | 350- 700 | 2.41- 4.82 | 33-57 | 227.52- 393.00 | 0.38-2 |

Con el fin de obtener ventaja de las propiedades mecánicas de las fibras de carbono en materiales compuestos, como se ha mencionado anteriormente, se someten a diversos tratamientos con la finalidad de modificar su superficie. Entre los métodos más utilizados se encuentra la oxidación seca, la oxidación húmeda o líquida y la oxidación electrolítica, cuyo propósito es una oxidación superficial en la fibra, en la cual se introducen grupos funcionales que brindan mejoras en la adhesión de la matriz y el refuerzo, al mismo tiempo que aumenta la rugosidad en la superficie de la fibra, misma que aportan una mejora en la interacción interfacial [18]

Wu *et al.* [19] utilizaron ácido nítrico para oxidar la superficie de fibras de carbono basadas en PAN y como resultado obtuvieron unas cantidades significativas de grupos funcionales en la superficie de las fibras de carbono. Sin embargo, obtuvieron una disminución de 0.023 % en el peso de las fibras al igual que en la resistencia a la tensión.

E. Fitzer *et al.* [20] estudiaron el efecto de la oxidación con ácido nítrico en el ILSS, utilizando dos tipos de fibra de carbono derivadas de PAN, tipo I Sigrafil HM y tipo II Sigrafil HF, las cuales fueron oxidadas con ácido nítrico (68%) en ebullición, como matriz utilizaron resina epóxica Epokote 162. Como resultado obtuvieron que las fibras de tipo I presentaron un incremento en el esfuerzo cortante interlaminar (ILSS por sus siglas en inglés) mientras que para las fibras de tipo II hallaron que se debe optimizar el tratamiento de oxidación para poder maximizar el ILSS.

2.3. Nanotubos De Carbono

Los nanotubos de carbono representan uno de los mejores ejemplos de nanoestructuras novedosas derivadas de síntesis química ascendente. Desde su descubrimiento en 1991, han generado un gran desarrollo en numerosas áreas de la ciencia y la tecnología, gracias a las propiedades que poseen, ideales para la fabricación de actuadores electromecánicos y en una variedad de sensores aplicaciones, incluidos sensores de masa, sensores de humedad y sensores de tensión, también han destacado en la fabricación de baterías, almacenamiento de hidrógeno, etc. Esta combinación de propiedades mecánica, eléctrica

y térmica los hace candidatos ideales como relleno en materiales compuestos, redirigiendo la atención de los científicos hacia los materiales compuestos especialmente de polímeros reforzados haciendo de la investigación de compuestos un área muy prometedora. [21, 22, 23].

Los nanotubos pueden tener diámetros que van de 1 a 100 nm y longitudes de hasta milímetro. Sus densidades pueden ser tan bajas como 1.3 g/cm^3 y sus módulos de Young son superiores a todas las fibras de carbono, alcanzando valores superiores a 1 TPa, aunque la mayor resistencia medida ha sido de 63 GPa [21].

Existen diferentes maneras de fabricar CNTs, como la descarga de arco, ablación laser y deposición química de vapor que se han vuelto las tres principales formas de síntesis de CNTs, las dos primeras producen nanotubos con estructuras de alta calidad gracias a que proporcionan fuentes de carbono necesarias para el crecimiento de los nanotubos y se llevan a cabo a temperaturas alrededor de los 1200°C , por su parte, la deposición de vapor químico utiliza partículas de catalizador de metal como semillas para el crecimiento de los nanotubos, en conjunto con gases de hidrocarburos como fuentes de átomos de carbono, este proceso se efectúa a temperaturas de bajas comparadas con los procesos anteriores, temperaturas menores a 1000°C . Sin embargo, ninguno de los procesos mencionados es capaz de producir material con diámetros homogéneos y quiralidad, en otras palabras, un nanotubo de carbono no es una molécula bien definida, lo que ocasiona variaciones en la arquitectura molecular del nanotubo de carbono, propiciando una polidispersidad que conduce a propiedades no uniformes e impredecibles, debido a esto es muy difícil fabricar estructuras de CNTs macroscópicas funcionales que puedan utilizar propiedades individuales de los CNTs [24, 25].

Al considerar a los CNTs como refuerzo en materiales poliméricos, se tiene como propósito principal la transferencia de las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas que poseen los CNTs al material compuesto polimérico. Sin embargo existen dos factores principales a considerar para hacer esto posible, por un lado encontramos la adhesión interfacial y por otro lado se encuentra la dispersión adecuada de los CNTs en la matriz polimérica.

La adhesión interfacial puede mejorar llevando funcionalizando de manera química la superficie de los nanotubos. Por su parte la dispersión de los CNTs representa un mayor desafío a vencer, pues al tener partículas nanométricas se cuenta con mayor área superficial comparado con los refuerzos convencionales, haciendo factible la formación de aglomerados entre los CNTs [26].

2.4. Dispersión y oxidación de CNTs

Uno de los retos más grandes que han encontrado los investigadores al incorporar CNTs a los materiales compuestos es la dispersión homogénea, debido a que los nanotubos tienden a formar aglomeraciones que producirían una disminución en las propiedades del material compuesto. Pero dispersar CNTs en la matriz no es fácil, algunas de las técnicas que se han utilizado para realizar la dispersión son ultrasonidos, sonicación, agitación, adición de surfactante y modificación química de la superficie de los nanotubos. Para obtener una distribución uniforme de CNTs hay que considerar diversos factores como la longitud del nanotubo, el tipo de enredo de los nanotubos, la fracción de volumen, la viscosidad de la matriz y la atracción entre los tubos. Una opción para lograr una distribución adecuada es con el uso de sonicación, dispersando los CNTs en un disolvente apropiado como la acetona, que primero permite que los aglomerados se separen debido a la energía de vibración, dicha suspensión puede mezclarse con la matriz, mientras una pequeña elevación en la temperatura permitiría la evaporización del disolvente [22, 26, 27].

Una variante en la dispersión de CNTs en una matriz polimérica es mediante el uso de parámetros reológicos, que a su vez permiten tener una medida indirecta pero cuantificable de la calidad de la dispersión [28].

Una alternativa viable para la dispersión de nanotubos y evitar la reagrupación es mediante la modificación de su superficie, un método útil es mediante la adsorción de moléculas apropiadas al suspender los CNTs en soluciones de líquidos iónicos, pues mediante la adsorción de surfactantes anfífilos se pueden desdoblar los CNTs y estabilizar tubos individuales manteniendo sus propiedades intrínsecas. [29, 30].

Como se ha podido observar, la dispersión de los CNTs se encuentra fuertemente ligada a la funcionalización de su superficie, desde procesos oxidativos hasta recubrimientos superficiales que permitan alcanzar mejores resultados.

Muchos estudios se han centrado en analizar tanto la superficie externa de los CNTs como los extremos, esto gracias a que a través de estos se transfieren las propiedades de los nanotubos, por lo tanto es necesario realizar una modificación en su superficie para obtener mejoras en su rendimiento ya que una superficie inerte y lisa solo restringiría sus aplicaciones. Para mejorar la unión de los CNTs con la matriz, se pueden utilizar tratamientos oxidativos que permiten desarrollar grupos carboxílicos en la superficie y la apertura de la tapa de CNTs. Esto permitiría la unión directa entre nanotubos a través de los grupos funcionales, mismos que reaccionarían con aminas multifuncionales que se encuentran presentes en el catalizador de la resina epóxica [26, 27].

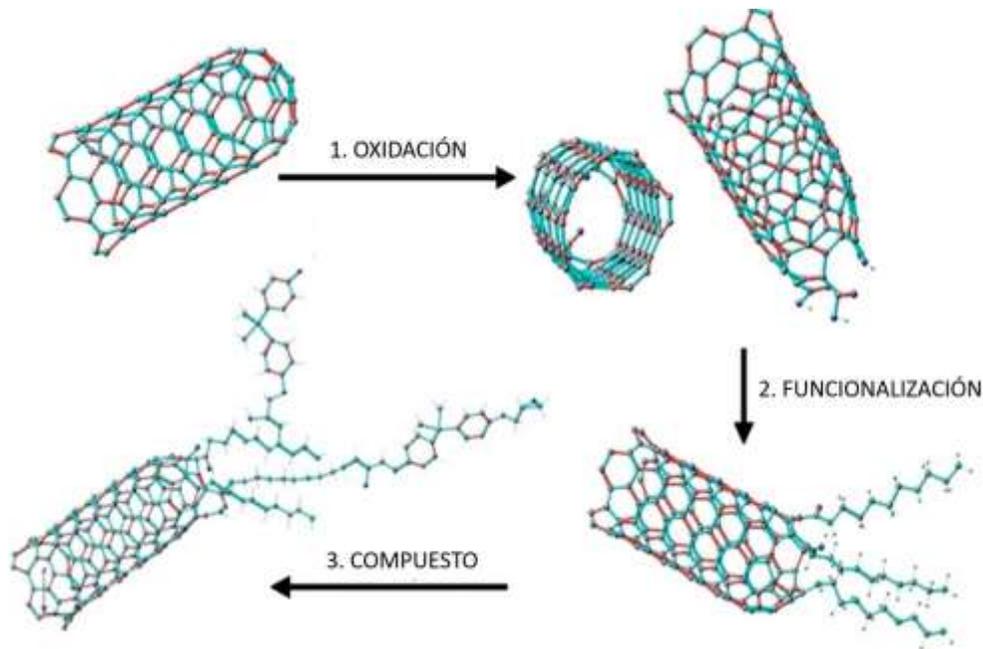


Figura 4. Esquema del proceso de funcionalización de CNTs desde la oxidación hasta la fabricación del compuesto, 1. se oxida, 2. se funcionaliza y 3. forma nanocompuesto [26]

A lo largo de la literatura es común encontrar el uso de ácido nítrico ampliamente para oxidar los CNTs, debido a la producción de grupos carboxílicos que permiten una mejor dispersión de los CNTs.

Zhang *et al.* [31] estudiaron el efecto de la oxidación química en nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs) usando tres diferentes procesos, el primero por reflujo de ácido nítrico (HNO_3), el segundo por reflujo de permanganato de potasio y el tercero con una suspensión de SWCNTs en una mezcla concentrada de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y HNO_3 sometida a sonicación. El resultado fue la introducción de diferentes grupos funcionales de acuerdo a los diferentes procesos de oxidación, el primer proceso ocasionó una oxidación suave introduciendo grupos de ácido carboxílico en los defectos que ya existían, por otra parte, en los SWCNTs que se sometieron a la mezcla de H_2SO_4 y HNO_3 se observó una mayor cantidad de grupos funcionales de ácido carboxílico en los defectos existentes. A diferencia de los procesos anteriores, el tratamiento con permanganato de potasio implica una oxidación que logró la introducción de grupos $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$ y $-\text{COOH}$.

Rosca *et al.* [32], se enfocaron en analizar la oxidación de MWCNTs en ácido nítrico bajo dos concentraciones 60 y 70% diferentes. Dispersaron los MWCNTs en el ácido nítrico con ayuda de un baño ultrasónico, posteriormente se sometió a reflujo dentro de un baño de aceite precalentado. Como resultado obtuvieron una solución de alta solubilidad después de un tiempo de exposición entre 24 y 48 horas en ácido concentrado al 60%. Con ayuda de espectroscopia Raman determinaron que la solubilidad de la solución resultante no se debe únicamente a los grupos funcionales introducidos por la oxidación, también por el carbono amorfo funcionalizado, el cual fue el resultado de la destrucción de nanotubos después de 48 horas de oxidación.

Mazov *et al.* [33] estudiaron los grupos que contienen oxígeno en la superficie de MWCNTs, utilizaron MWCNTs de tres diámetros diferentes, los cuales fueron oxidados químicamente usando ácido nítrico concentrado, una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico y una mezcla de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno (solución piraña). Entre los resultados obtenidos determinaron que la concentración de grupos funcionales que contienen oxígeno en la superficie de nanotubos se encuentra regida principalmente por su morfología y estructura, es decir, mientras más defectos estructurales posean los nanotubos, mayor será la

concentración de grupos funcionales al ser oxidados. Otro aspecto que rige la concentración de grupos funcionales es el tiempo de oxidación, pues mientras más prolongada sea la oxidación mayor daño sufrirá la estructura de los nanotubos. Todas las muestras oxidadas presentaron estabilidad de sedimentación en disolventes polares, gracias a la interacción entre las moléculas del disolvente y los grupos funcionales carboxílicos producidos en la superficie.

Datsyuk *et al.* [34] realizaron oxidación de MWCNTs en soluciones ácidas (ácido clorhídrico, ácido nítrico, una mezcla de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno) y agentes básicos (mezcla de hidróxido de amonio y peróxido de hidrogeno). En todos los tratamientos se obtuvieron suspensiones permanentes en medios polares, sin embargo, el proceso con ácido clorhídrico presentó pocos grupos funcionales contenedores de oxígeno, a diferencia del tratamiento con ácido nítrico, el cual incremento la cantidad de defectos en la superficie de los nanotubos así como el acortamiento de su longitud, aumentando de esta manera el contenido de grupos funcionales contenedores de oxígeno.

2.5. Materiales compuestos de matriz polimérica/CNTs

El uso de nano partículas como refuerzo de matrices poliméricas se ha vuelto más atractivo y frecuente, gracias a las propiedades mecánicas que poseen, obteniendo notables mejoras en el rendimiento de los compuestos finales. Por su parte los CNTs presentan propiedades únicas, como rigidez y resistencia excepcionalmente altas, también poseen alta conductividad térmica y buena conductividad eléctrica. Aun cuando se utilice una porción baja de CNTs, siempre se obtiene una mejora significativa en las propiedades mecánicas del compuesto como la rigidez y tenacidad a la fractura, sin embargo existen limitaciones que no permiten aprovechar al máximo las propiedades de los nanotubos, como son la ondulación, una mala dispersión, la relación de aspecto, los tipos de unión con el polímero, por mencionar algunos [35, 36].

Rahmanian *et al.* [35] Estudiaron la incorporación de CNTs y fibras cortas de carbono en una matriz epóxica, con la intención de fabricar un compuesto multilaminar de alto rendimiento, para ello oxidaron los nanotubos con una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico, los dispersaron en acetona con ayuda de un baño ultrasónico, la mezcla se agregó a la resina epoxi mediante agitación magnética a 80°C para eliminar el acetona. Para el compuesto multilaminar, se tomaron fibras cortas de 1 mm de longitud y se les hizo crecer fibras cortas (CSCF) mediante deposición de vapor químico, para el compuesto se utilizaron las fibras obtenidas y se mezclaron con CNTs-epoxi, con un agitador, posteriormente se agitó por ultrasonido y se agregó el endurecedor. Al final obtuvieron mejoras significativas al en las propiedades mecánicas como el modulo elástico y la resistencia al impacto, de los compuestos CNTs-CSCF-epoxi en comparación de los compuestos reforzados únicamente con CNTs.

Por su parte Hernández *et al.* [37] fabricaron compuestos con dos tipos de nanotubos diferentes, el primer tipo denominado CSD que posee un diámetro externo de 140 ± 30 nm y 7 ± 2 μm de longitud. El segundo tipo denominado CMW con diámetro externo de 35 ± 10 nm y longitud de 30 μm . Prepararon compuestos utilizando el 1% en peso de MWCNTs, dispersándolos por el método ultrasónico mecánico. De manera general concluyeron que a pesar de que las propiedades a tracción presentaron poca mejora, la tenacidad a la fractura y la resistencia al impacto mejoraron significativamente en especial con los CMW.

2.6. Modificación interfacial de compuestos de matriz polimérica/fibra de carbono

Es conocido que el comportamiento mecánico de los materiales compuestos fibroreforzados no depende únicamente de las propiedades de cada uno de los materiales que lo constituyen, también dependen de las características de la interfaz. En estos materiales las cargas se transfieren desde la matriz hacia la fibra a través de esfuerzos cortantes. Cuando existe poca resistencia interfacial son menores las cargas que se pueden transferir de la matriz al refuerzo, resultando en compuestos débiles. Existen diversos métodos para mejorar la resistencia interfacial y uno de ellos es recubrir fibras de carbono con CNTs que presenta un potencial para aumentar las propiedades mecánicas, al mismo

tiempo que brinda propiedades eléctricas y térmicas al material resultante. Gracias a que a la formación de refuerzos de escala múltiple, brinda mejoras en los compuestos reforzados con fibra, especialmente las fibras de carbono, mejoras en la interface fibra-matriz, que se traducen como mejoras en la resistencia cortante interfacial (IFSS), resistencia a la fatiga, temperatura de transición vítrea, conductividad eléctrica, entre otros.

Otro método efectivo es la modificación química de la adhesión de la fibra con la matriz, mediante la aplicación de alguna sustancia química como recubrimiento de la superficie de la fibra que brinde un equilibrio dinámico de creación y ruptura de enlaces en la interfaz capaz de mejorar su interacción con la matriz. Los agentes de acoplamiento de silano generalmente proporcionan una óptima unión entre los polímeros y superficies minerales hidrofílicas [38, 39, 40].

2.7. Incorporación de CNTs en la interfase fibra-matriz.

Sager *et al* [38] se enfocaron en el estudio de la resistencia cortante interfacial de fibras de carbono recubiertas con CNTs. En su trabajo hicieron crecer nanotubos orientados en la superficie de las fibras mediante deposición de vapor químico (CVD), obteniendo dos variantes, una fibra con MWCNTs orientados radialmente y otra con CNTs orientados aleatoriamente. Realizaron pruebas de fragmentación y obtuvieron que el procesamiento CVD reduce las propiedades interfaciales en un 37% para los MWCNTs alineados radialmente y un 30% en el caso de los MWCNTs orientados aleatoriamente. Esto fue atribuido a que el proceso de CVD pudo aumentar los defectos superficiales en la superficie de la fibra a través de una degradación térmica y la oxidación de la superficie.

Por su parte Sharma *et al.* [39] realizaron un estudio similar al de Sager [38], en el cual crecieron CNTs en la superficie de las fibras de carbono por medio de CVD a 700°C, con el fin de obtener compuestos unidireccionales. En su trabajo estudiaron la variación en las propiedades a compresión del material compuesto y obtuvieron una mejora significativa del 43% en la resistencia a la compresión longitudinal y 94% en la compresión transversal.

Li *et al* [41] utilizaron un método de deposición por inmersión en suspensión acuosa para incorporar los CNTs previamente funcionalizados con ácido carboxílico e hidroxilo en la superficie de las fibras de carbono. Utilizaron dos tamaños diferentes, T700SC y T300B, pues se cree que los grupos funcionales presentes en la superficie de CNTs son un factor clave en la estabilidad de la suspensión y para la incorporación efectiva de los nanotubos en la fibra. Como resultado obtuvieron un incremento del 43% en el esfuerzo cortante interfacial para materiales compuestos con T/00SC y un 12% para los compuestos con T300B. También se observaron mejoras en la resistencia a la tracción.

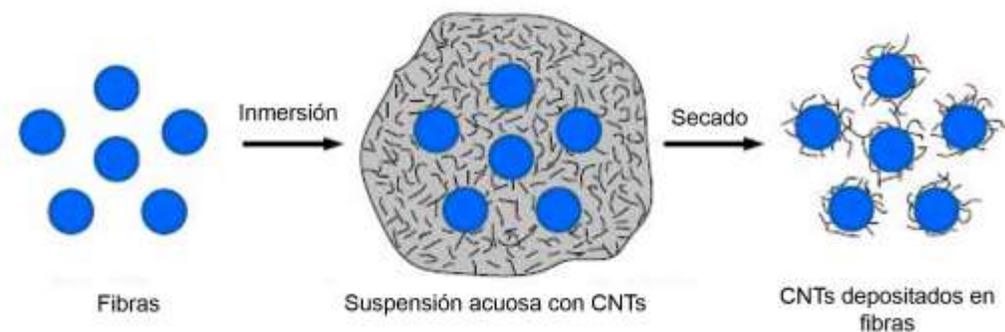


Figura 5. Esquema del proceso de depósito de CNTs en fibras de carbono [41]

Kamae *et al.* [42] desarrollaron un nuevo método para la incorporación de CNTs a fibras de carbono, permitiendo la fabricación de compuestos de fibra de carbono/epoxi con contenido de CNTs. Primero trataron los CNTs con un polímero catiónico, luego recubrieron las fibras con CNTs por inmersión en una solución contenedora de nanotubos y agua como se muestra en la figura 6. Demostraron que un recubrimiento uniforme de polímeros catiónicos como la polietilenimina (PEI) producen una repulsión entre los CNTs gracias a la carga positiva del recubrimiento generando soluciones estables. El material compuesto resultante fue caracterizado con fragmentación de una sola fibra y obtuvieron un alto IFSS gracias a la fuerte interacción entre los grupos amino del PEI y los grupos epoxi de la resina.

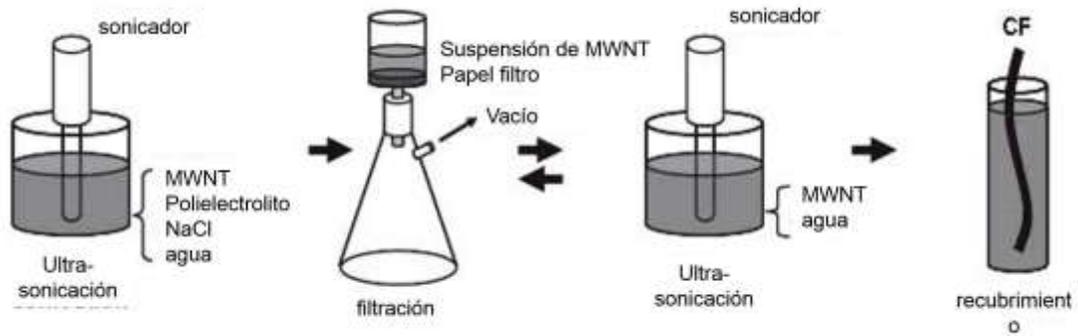


Figura 6. Esquema del procedimiento experimental desarrollado por Kamae y Drzal para el depósito de CNTs en las fibras de carbono [42]



Figura 7. Micrografía SEM de los nanotubos de MWCNTs tratados con polietilenimina PEI y depositados en la fibra de carbono [42]

Zhao *et al.* [43] enfocaron su trabajo en estudiar la diferencia que existe en incorporar de CNTs en la matriz y depositarlos en la superficie de la fibra de carbono. Para la modificación de la matriz, dispersaron CNTs en acetona con ayuda de un baño ultrasónico. La suspensión obtenida se mezcló con la resina y se dispersó nuevamente por sonicación para evaporar la acetona, a esta configuración se le llamó CF/EP-CNTs. Para el depósito en las fibras de carbono, se dispersaron los CNTs en agua desionizada utilizando un baño

ultrasonico para lograr una solución homogénea. La fibra de carbono se sumergió en la suspensión y se llevó a cabo el depósito de los nanotubos por medio de deposición electroforética, denominando a esta formulación como CF-CNTs/EP. Obtuvieron mejoras significativas en las propiedades mecánicas de ambas configuraciones, para CF/EP-CNTs aumentó un 10.41% la resistencia a la tracción, 10.22% la resistencia a la flexión y un 15.14% el módulo de flexión; por su parte CF-CNTs/EP presentó un 24.42% de aumento en la resistencia a la tracción, 18.43% en la resistencia a la flexión y 27.01% en el módulo de flexión.

Feng *et al* [44] lograron mejorar propiedades mecánicas como la resistencia a la flexión, la ductilidad a la flexión, la resistencia a la compresión y el esfuerzo cortante interlaminar, gracias a que lograron una mejor dispersión a distancia de las grietas a lo largo de la superficie de las fibras de carbono como se muestra en la figura 8. Lo anterior fue posible debido al depósito de pirocarbono en la superficie de las fibras por medio de infiltración química de vapor, antes de permitir el crecimiento de los CNTs en su superficie por medio de CVD.

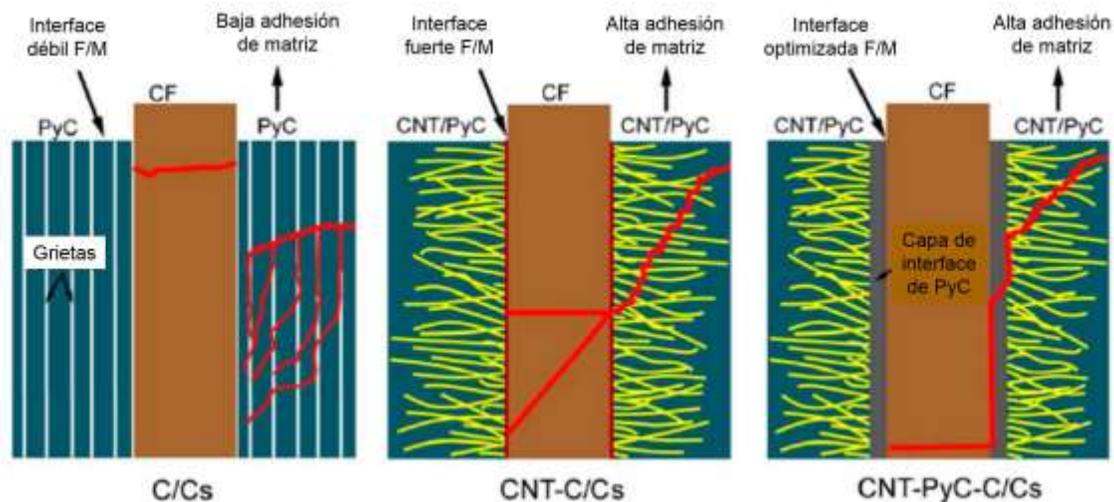


Figura 8. Mecanismos de falla para los tres compuestos utilizados por Feng *et al.* [44]

2.7.1. Recubrimiento químico, Silano como agente de acoplamiento

Como se ha mencionado antes, para poder aprovechar al máximo las propiedades de refuerzo en materiales compuestos debe existir una buena relación interfacial, algunos métodos que se han utilizado para mejorar dicha relación consisten en la modificación superficial de la fibra a través de métodos oxidativos, los cuales, en muchas ocasiones, en vez de mejorar las propiedades del compuesto terminan disminuyéndolas al ocasionar gran cantidad de daños estructurales en la fibra lo que se interpreta en la disminución de sus propiedades. Una manera de solucionar este problema es con el uso de agentes de acoplamiento. En los últimos años los agentes de acoplamiento de silano han brindado mejoras en la adhesión interfacial, ya que pueden reaccionar con los rellenos y al mismo tiempo con la matriz, formando un puente químico [6, 46].

Peng, Cheng Ma *et al.* [45] desarrollaron un nuevo método para funcionalizar MWCNTs en base a una reacción de silanización para usar como refuerzo en materiales compuestos de matriz polimérica. En su proyecto oxidaron los nanotubos con un tratamiento de luz ultravioleta en atmosfera de ozono (UV/O₃) para crear sitios activos y residuos en la superficie de los nanotubos. En un matraz de tres bocas dispersaron los MWCNTs por ultrasonido, agregaron el 1% en peso de 3-glicidoxipropiltrimetoxi silano (GPTMS), el exceso de silano fue neutralizado con metanol, se filtraron los CNTs y se lavaron con metanol, agua y acetona, se secaron en vacío a 80°C. Con la oxidación de UV/O₃ convirtieron la superficie de los nanotubos de hidrofóbica a hidrofílica. Lograron una buena dispersión y unión entre las moléculas de silano que contienen grupos terminales epoxi en la superficie de MWCNTs mediante la reacción de grupos OH del nanotubo y grupos OCH₃ de las moléculas de silano.

Jiang *et al.* [46] en su estudio, desarrollaron un proceso combinado para la silanización superficial de fibras de carbono y mejorar las propiedades del compuesto de poliuretano reforzado con fibras de carbono. Primero oxidaron las fibras de carbono con ácido nítrico, con la finalidad de introducir grupos funcionales -COOH, -OH, -C y =O en su superficie. Para la silanización se preparó una mezcla de metanol-agua en una relación de volumen 9:1, se agregó [3-(2-aminoetil) aminopropil] trimetoxisilano, se preparó una solución al 1.5% en peso, y se incorporaron la fibras. Los resultados mostraron una modificación en la

superficie, aumentando la polaridad, la humectabilidad y la rugosidad de las fibras sin disminuir su resistencia a la tracción. Por otra parte la resistencia a la tracción y al cortante mejoró significativamente, mejorando el rendimiento mecánico del material compuesto resultante.

Das *et al* [47] reciclaron fibras de carbono cortadas (CCF) a base de PAN, de residuos industriales como refuerzo de un compuesto de resina epoxi. Primero oxidaron con ácido nítrico las CCF, posteriormente las CCF oxidadas se remojaron en tolueno y se sometieron a baño ultrasónico mientras se le agregaba gota por gota una mezcla de tolueno con 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES) después la mezcla se llevó a reflujo a 80°C por 8 horas. De esta manera consiguieron mejorar la estabilidad térmica del compuesto a través de la formación de enlaces covalentes, también consiguieron una mejora significativa de 44% en la resistencia a la tracción, 25% en el módulo elástico y 38% en la resistencia a la fractura.

Vennerberg *et al.* [48] estudiaron el efecto en la variación de concentraciones de dos aminosilanos diferentes en la superficie de MWCNTs. Utilizaron N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano (ADMS) y N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (ATMS), para funcionalizar MWCNTs previamente oxidados. Los MWCNTs se suspendieron en agua con ayuda de un baño ultrasónico, donde se agregó ADMS y ATMS en concentraciones de 0.1, 0.5 y 1% p/p. Luego lavaron y secaron los nanotubos funcionalizados y se incorporaron a la resina con baño ultrasónico para la elaboración del compuesto. Los MWCNTs tratados con ATMS presentaron oligómeros de siloxano tridimensionales irregulares que interactuaron mal con la matriz, mientras que los tratados con ADMS se recubrieron de cepillos de siloxano lineales bien definidos, que interactúan fuertemente con la matriz. En todas las configuraciones se encontró mayor dureza en la resina y las que contienen MWCNTs tratados con ADMS presentaron mejoras, desviando las fisuras por una interfase de percolación altamente conectada que se formó alrededor de los nanotubos.

Kim *et al* [49] fabricaron materiales compuestos reforzados con fibra de basalto y MWCNTs. Los nanotubos fueron oxidados con una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico, posteriormente se silanizaron con 3-aminopropiltriethoxisilano mediante reflujo por 4 horas a 70°C. Los nanotubos silanizados se mezclaron con la resina usando el 1% en peso de CNTs

y se fabricaron los materiales compuestos. Realizaron pruebas de flexión y fractura y obtuvieron que para los materiales reforzados con CNTs silanizados, el módulo de flexión tuvo un incremento del 10%, la tenacidad a la fractura del 40% y resistencia aumentó en un 14% respecto a los compuestos de CNTs oxidados, debido a una mejor dispersión e interacción interfacial entre los CNTs modificados con silano y el epóxido.

Peng Cheng Ma *et al.* [50] investigaron los efectos de funcionalizar MWCNTs con silano en las propiedades del nanocompuesto CNTs/epoxi. Los nanotubos fueron oxidados con luz UV y silanizados con 3-glicidoxipropiltrimetoxi silano (GPTMS) [45], los materiales se prepararon a través de una resina epoxi con fenilendiamina como agente de curado, donde se dispersaron los CNTs antes de añadir el monómero epoxi. Como resultado lograron mejorar dispersión de CNTs al introducir moléculas de silano en la superficie de los nanotubos. Los compuestos con CNTs tratados con silano mostraron una mejor estabilidad térmica, una mejora en el módulo de flexión y resistencia a la fractura. Sin embargo la conductividad eléctrica disminuyó debido al recubrimiento con moléculas de silano no conductoras.

Hoon Lee *et al.* [51] fabricaron materiales compuestos laminados de matriz epoxi a base de bisfenol A, incorporando fibras de carbono tejidas en una solución de MWCNTs, previamente oxidados con ácido nítrico y modificados con 3-aminopropiltrióxidosilano dispersando CNTs en una solución de etanol y agua 95:5 v/v con una concentración de 2% en peso de silano.

Entre los resultados encontraron una mejora en el módulo elástico, y la resistencia a la tracción. El módulo elástico incrementó entre un 13 y 18% respecto a los compuesto que contenían CNTs únicamente oxidados y los no modificados. Por su parte la resistencia a la tracción se vio aumentada en 8.4 y 15.8% respectivamente.

2.7.2. Orientación de nanotubos de carbono

Gracias a las excelentes propiedades mecánicas con las que cuentan los CNTs hoy en día se han convertido en una buena opción de relleno en materiales compuesto, ocasionando que cada vez sean más los estudios que se enfocan en la forma de optimizar sus propiedades en los materiales compuestos. Debido a la anisotropía que presentan los CNTs, una opción viable para el aprovechamiento de sus propiedades es su orientación dentro del compuesto. Para ello se han desarrollado diversos métodos que permiten su orientación, sea dentro de la matriz, o como relleno en la interface del material compuesto, mejorando significativamente propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas. Algunos de esos métodos consisten en orientar los nanotubos con ayuda de campos eléctricos y campos magnéticos. En particular, conseguir CNTs alineados verticalmente representa un gran avance, gracias a que pueden proporcionar un área de superficie bien definida que les permite una mejor interacción con otros materiales a la vez que permite una aprovechar mejor sus propiedades en el sentido de la orientación que presenten [52, 53, 54].

Chen *et al.* [53] realizaron un trabajo en el cual aplicaron un campo eléctrico de CA en una suspensión de nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs) durante 15 minutos, sumergiendo en la suspensión dos electrodos de 50 nm, con una separación de 25 mm entre ellos, utilizaron una frecuencia de 5 MHz y 10V. Con ello lograron alinear los nanotubos a lo largo de la dirección del campo eléctrico, dicha alineación depende de la frecuencia y la magnitud del campo (figura 9). Sin embargo, lograron observar que los SWCNTs no solo se alinearon sino que también se unieron a los electrodos, lo cual sugiere que los nanotubos forman cuerdas largas durante la aplicación del campo.

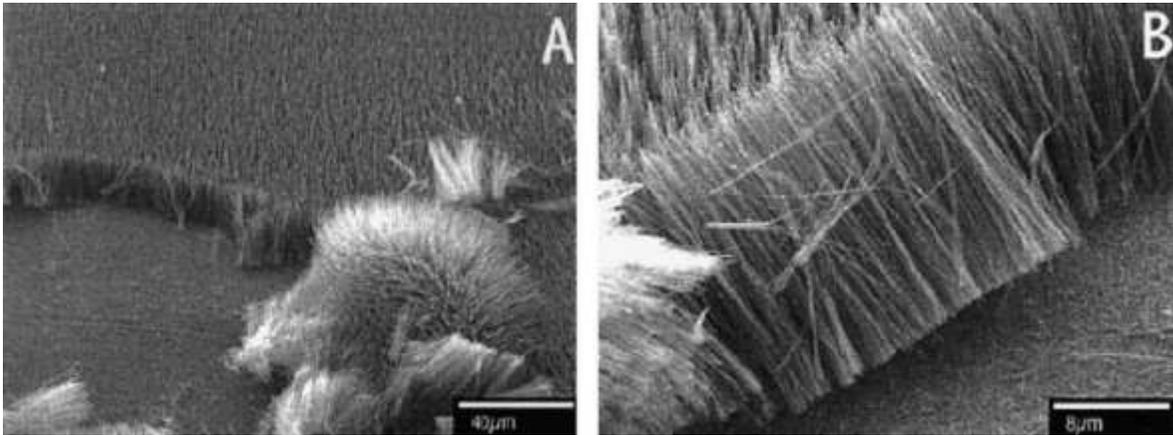


Figura 9. A. Micrografía SEM de nanotubos de carbono alineados perpendicularmente a una superficie con áreas extensas, B. vista ampliada de la imagen A, en la cual se aprecia la uniformidad en altura, diámetro y densidad [53]

Choi *et al.* [54] lograron mejorar las propiedades térmicas y eléctricas de su compuesto mediante la alineación de CNTs con ayuda de un campo magnético. Para hacerlo posible dispersaron CNTs en etanol con un baño ultrasónico, después mezclaron la suspensión con la resina epoxi que utilizaron de matriz por medio de ultrasonidos para lograr una buena distribución de los nanotubos en la superficie de la resina y evaporaron el etanol de la mezcla con un baño ultrasónico de agua caliente a 50°C. La mezcla fue colocada en tubos de cuarzo sellados que fueron colocados en un imán de alto campo. El compuesto se sometió a campos de 0, 15 y 25 T, durante dos horas a temperatura ambiente y luego 2 horas a 60°C. Consiguieron mejorar las propiedades térmicas y eléctricas del material entre un 10 y 35% en comparación con el nanocompuesto sin aplicación del campo magnético.

Park *et al.* [55] utilizaron un nuevo método para alinear SWCNTs en una matriz polimérica, para ello utilizaron dos polímeros, dimetacrilato de uretano (UDMA) y 1,6 dimetacrilato de hexanediol (HDDMA), polímeros que solidifican con aplicación de luz azul con alcanforquinona como fotoiniciador. Mezclaron los SWCNTs con los polímeros, posteriormente agregaron el fotoiniciador y N, N metacrilato de dimetilaminoetil como acelerador. La solución se depositó en una celda microcuvet para aplicarle el campo eléctrico. La intensidad de campo se varió de 10 a 250 V, el tiempo de 1 a 60 minutos y la frecuencia de 10^3 a 10^5 . Se llevó a cabo la polimerización mientras se aplicaba el campo.

Concluyeron que la conductividad y las propiedades dieléctricas se pueden modificar mediante el control de la intensidad de campo, la frecuencia y el tiempo.

Jang *et al.* [56] en su trabajo dispersaron MWCNTs en PEI hasta obtener una solución acuosa de CNTs con ayuda de un generador de ultrasonidos, después depositaron la solución en una oblea de silicio y aplicaron un campo magnético de 12 T de potencia durante 5 h, para posteriormente secar los nanotubos a temperatura ambiente. Como resultado obtuvieron una buena alineación de los nanotubos con respecto a la dirección en que se aplicó el campo magnético, sin embargo, pudieron observar que los nanotubos curvos y delgados presentaban menor alineación que aquellos de mayor grosor y más rectos.

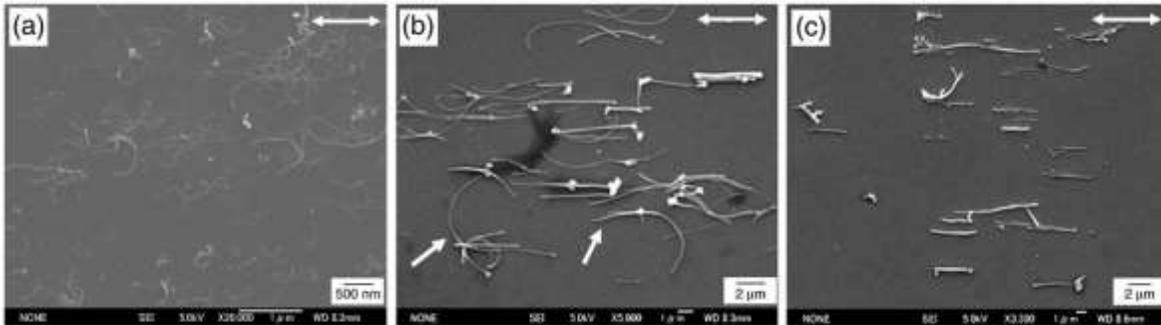


Figura 10. Micrografías de MWCNTs alineados bajo el efecto de un campo magnético de 12 T; a) corresponde a un polvo fino de nanotubos con partículas alrededor de 320 nm, b) y c) corresponden a polvos más gruesos con partículas entre 810 y 930 nm [56]

Algunos investigadores han comenzado a evaluar la idea de orientar CNTs con ayuda de campos magnéticos de baja intensidad, en algunos casos de hasta 0.1 T, esto mediante la aplicación de partículas diamagnéticas en la superficie de los nanotubos, mismas que pueden ser pequeñas partículas, incluso impurezas de catalizador de hierro, todo es cuestión de encontrar los sustratos adecuados que brinden las condiciones adecuadas para la orientación [57, 58, 59].

Kumar *et al.* [58] lograron la orientación magnética de MWCNTs con campos magnéticos de baja intensidad. Para ello oxidaron los nanotubos con ácido sulfúrico y ácido nítrico, los

nanotubos se doparon con nano partículas magnéticas de óxido de hierro previamente funcionalizados con 3- aminopropiltriétoxilano creando un enlace entre las partículas de la amina con los grupos carboxilos del nanotubo. Para la alineación se construyeron una celda de flujo sobre un portaobjetos de vidrio. Aplicaron un campo magnético con ayuda de dos imanes de barra. Como resultado lograron orientar los nanotubos con un campo magnético de baja intensidad (0.22T) gracias a la interconexión de los nanotubos con las nanopartículas de hierro.

2.7.3. Nanotubos de carbono funcionalizados con Polianilina (PANI)

En la actualidad el uso de polímeros intrínsecamente conductores ha ganado terreno gracias a su comportamiento piezo-resistivo, el cual permite que materiales compuestos con este tipo de polímeros tengan una respuesta electromecánica al momento de ser deformados. En la actualidad este tipo de polímeros se han incorporado en dispositivos biotransductores, útiles en aplicaciones médicas como la detección de colesterol. En particular, los sistemas basados en (PANI) se han incorporado satisfactoriamente en sistemas de detección de colesterol gracias a la alta estabilidad con la que cuentan y a su capacidad de incorporarse a diversos sistemas mediante enlaces covalentes. En la actualidad se intentan desarrollar materiales compuestos que permitan integrar las propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas de los CNTs en aplicaciones multifuncionales avanzadas, mediante el uso de polímeros que permitan potenciar estas propiedades. Entre los polímeros conductores, la polianilina (PANI) presenta propiedades únicas por lo que es ampliamente investigada debido a su constancia ambiental, fácil procesabilidad, entre otras propiedades. Al combinar las propiedades de CNTs con PANI resulta un nanocompuesto híbrido que proporciona oportunidades innovadoras desde la elaboración de sensores químicos hasta dispositivos electrónicos moleculares [60, 61, 62].

Ji Sun Im *et al.* [63] en su estudio fabricaron fibras a base de PANI modificadas con MWCNTs y oxido de polietileno (PEO) a través de electrohilado, con la finalidad de ser usado contra interferencias electromagnéticas. Primero incorporaron el PEO en una solución contenedora de PANI para posteriormente fabricar las fibras, esto permitió obtener

fibras de PANI uniformes sin afectar las propiedades eléctricas. Para incorporar los CNTs, se dispersaron en una solución de polímero hidrófobo que también sirvió como material aditivo pues permitió introducir grupos funcionales mediante un proceso de fluoración. Los MWCNTs sin tratar y tratados se agregaron a la solución de PANI/PEO, en proporciones máximas de 100% y 120% en peso respectivamente. Como resultado lograron aumentar la conductividad eléctrica al incorporar MWCNTs, en especial los tratados por fluoración. Alcanzando hasta 4.8×10^3 S/m.

CAPITULO III.

MATERIALES Y METODOLOGIA

3.1. Matriz

Resina DER331 de tipo DGEBA (Diglicidil éter de Bisfenol A) de la compañía Dow Chemical Company Inc. Como agente de entrecruzamiento se utilizó Etilendiamina (99% de pureza) de la compañía Sigma-Aldrich Co [64] en una relación de 100:13.81 p/p.

3.2. Refuerzo

Fibra de carbono de tipo IM7 de la compañía Hexcel Corporation. Fabricada a base de poliacrilonitrilo (PAN). Cuenta con 12000 filamentos con un área de sección transversal de 0.25 mm². Posee una resistencia a la tensión de 5.7 MPa, módulo elástico de 276 GPa y deformación a la ruptura de 1.8% [65].

3.3. Nano-refuerzo

Nanotubos de carbono de pared múltiple (MKN-MWCNT-S0815) de la compañía MKNANO, los cuales cuentan con una pureza del 95%, diámetro externo de 8 - 15 nm y una longitud de 0.5 - 2 μm.

3.4. Agentes de acoplamiento

Se utilizaron dos agentes de acoplamiento, el 3- aminopropil trimetoxisilano con una pureza del 97% para funcionalizar los nanotubos de carbono y el silano Z6040 (3- glicidiloxipropil) trimetoxisilano, con una pureza de 98%, para funcionalizar la superficie de las fibras de carbono, ambos de la compañía Sigma Aldrich.

3.5. Funcionalización de las Fibras de carbono

3.5.1. Funcionalización con ácido nítrico

Se eliminó el recubrimiento de fábrica de las fibras de carbono, para ello las fibras fueron colocadas en el interior de un reactor Kettler junto con metil- etil- cetona (MEK). Se llevó a una temperatura de 80 °C y se dejó reposar durante 12 horas, en una de las bocas del reactor se colocó un condensador de espiral con un flujo constante de agua para evitar la evaporación de líquido. Luego las fibras fueron lavadas con acetona y se secaron a una temperatura de 100 °C durante 2 horas.

Se colocaron nuevamente en el reactor, en esta ocasión fueron sumergidas en ácido nítrico (HNO_3) y se llevó a una temperatura de 100 °C durante un periodo de 6 horas. Concluido el tiempo, las fibras fueron retiradas y lavadas con agua destilada hasta obtener un pH neutro y se llevaron a secar a 100 °C durante 6 horas [66, 67]. A las fibras de carbono obtenidas se les identificó como FCox.

3.5.2. Silanización de las Fibras de carbono

Se elaboró una solución de metanol - agua destilada con una concentración de 50% en volumen, mientras era mezclada con ayuda de un agitador magnético se ajustó la acidez de la solución a un pH entre 4 y 5 con ayuda de ácido acético, se agregó el silano Z6040 (se utilizaron tres concentraciones diferentes, 5%, 7% y 10% respecto al peso de la fibra) con el propósito de hidrolizarlo y que de esta manera pueda reaccionar más fácilmente, se dejó en agitación durante 120 minutos para hidrolizar el silano. Transcurrido el tiempo, se incorporaron las fibras de carbono oxidadas en la solución, se mantuvieron ahí durante 120 minutos a temperatura ambiente con agitación mecánica. Al finalizar el proceso las fibras fueron retiradas de la solución y se dejaron escurrir para retirar el exceso de solución, acto seguido se dejaron secar a 120 °C en una estufa de convección durante 2 horas [68]. Con este proceso se obtuvieron fibras silanizadas identificadas como FCsil.

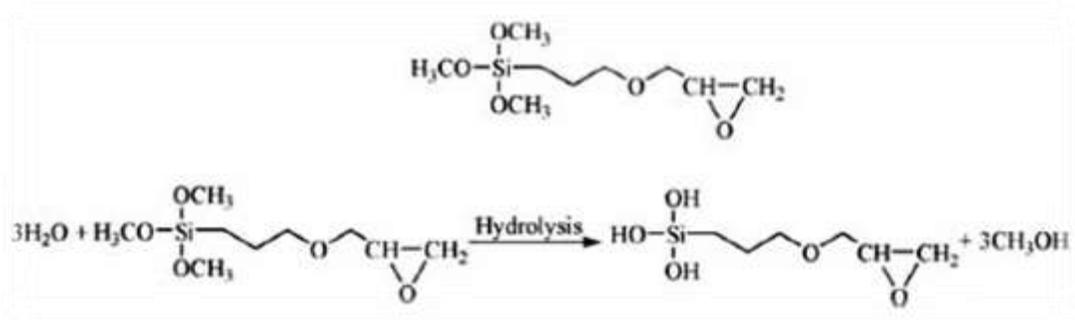


Figura 11. Proceso de hidrolización del silano Z6040, los grupos OCH₃ se convierten en grupos OH

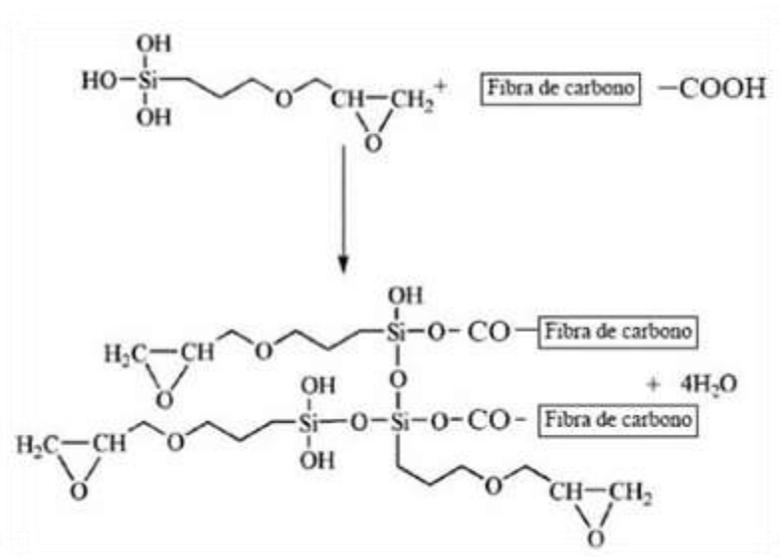


Figura 12. Mecanismo de interacción del silano z6040 con la fibra de carbono

3.6. Funcionalización de los nanotubos de carbono

3.6.1. Funcionalización con ácido nítrico y polietilenimina

Con la finalidad de incorporar grupos funcionales a la superficie de los CNTs, se sometieron a un tratamiento oxidativo. Se colocaron 0.3 gr de MWCNTs en 70 ml de ácido nítrico, la solución fue agitada mecánicamente a una temperatura de 60 °C durante 15 minutos. Posteriormente la solución fue colocada en un baño ultrasónico (Fisher Scientific FS2OD) de 40 KHz por un período de 2 horas. Al finalizar el proceso los nanotubos fueron filtrados y lavados con agua destilada hasta obtener un pH neutro (entre 6 - 7). El proceso se repitió sustituyendo el ácido nítrico por peróxido de hidrógeno (H₂O₂) para finalmente dejar los CNTs a secar en una estufa durante 24 horas a 100 °C [69, 70].

Los MWCNTs fueron tratados con una mezcla de polietilenimina (PEI), cloruro de sodio (NaCl) y agua destilada, en las siguientes concentraciones: 0.014, 0.1 y 0.07% p/p de PEI, NaCl y MWCNTs respectivamente, en un volumen total de 343 ml. La solución se agitó por 2 horas con una punta ultrasónica a una potencia de 100 W. Concluido el tiempo, los MWCNTs fueron filtrados con un filtro con poros de 0.045 μm para retirar el exceso de polímero y cloruro de sodio. Los nanotubos filtrados se dispersaron nuevamente en 343 ml de agua destilada a 20 W por un lapso de 15 min, repitiendo este proceso 3 veces hasta que se obtuvo una solución similar a tinta negra [42, 70]. Los nanotubos resultantes fueron identificados como CNTox.

3.6.2. Silanización de los nanotubos de carbono

Se preparó, una solución de metanol-agua destilada al 50% en volumen, se ajustó el pH entre 4 y 5 con ayuda de ácido acético, se les agregó el 3-Aminopropil-trimetoxisilano al 50% respecto al peso de los nanotubos de carbono y se dejó hidrolizar durante 2 horas, se agregó 0.1 gr de MWCNTs oxidados, se dispersaron por ultrasonificación. Posteriormente los nanotubos fueron filtrados con un filtro con tamaño de poro de 0.045 μm y se dejaron

secar en una estufa de convección durante dos horas a 120° C. los nanotubos funcionalizados con silano se identificaron como CNTsil.

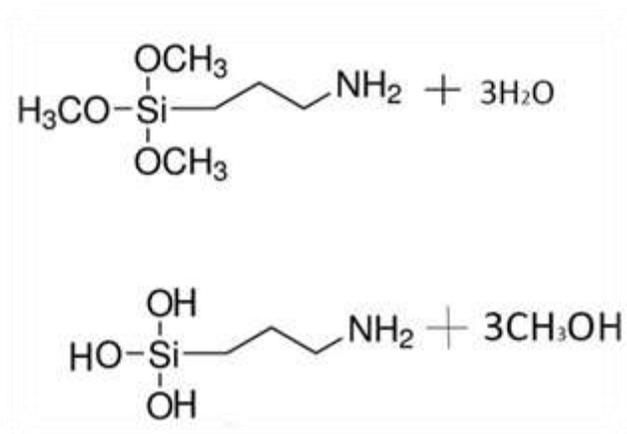


Figura 13. Hidrolización del 3 aminopropil trimetoxisilano

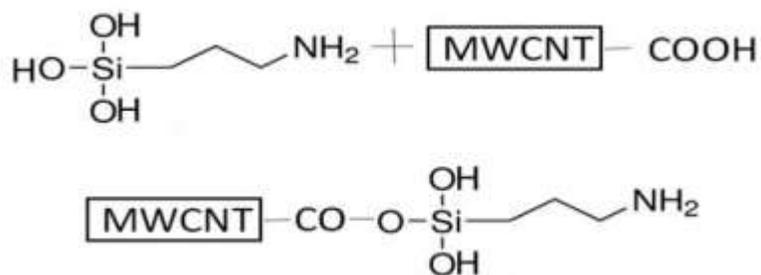


Figura 14. Reacción entre la fibra de carbono y el 3 aminopropil trimetoxisilano

3.6.3. Funcionalización de CNTs con polianilina (PANI)

En este estudio se utilizaron CNTs recubiertos con PANI para comprobar si las propiedades del PANI crecido al en la superficie de los CNTs puede presentar propiedades magnéticas que permitan la orientación de los nanotubos en dirección al eje de aplicación de un campo magnético. Los CNTs funcionalizados con PANI fueron proporcionados por la Doctora Teresa del Castillo Castro de la Universidad de Sonora.

Para la funcionalización con PANI se pesaron 1.252 g de persulfato de amonio (APS), se agregó a 20 ml de agua desionizada, se tapó con parafilm y se puso en agitación con ayuda de un agitador magnético. La solución se colocó en un embudo de adición. En un matraz de 3 bocas se colocaron 100 mg de CNTs, se les adicionó 30 ml ácido clorhídrico (0.5 M) y se puso en agitación magnética. Se adicionaron 3 ml de etanol y 500 μ l de anilina y se sometió a una atmosfera de nitrógeno, se enfrió durante 5 minutos con un baño de hielo. Se incorporó al embudo de adición y se dejó caer gota a gota la solución de APS. Para finalizar se dejó reaccionar por 24 horas.

3.7. Incorporación de los nanotubos de carbono en la superficie de las fibras de carbono

Se realizó la incorporación de los nanotubos oxidados y funcionalizados con silano y PANI en la superficie de las fibras mediante dos diferentes métodos, uno consiste en depositar los CNTs con una orientación aleatoria, otro método consistió en depositar los CNTs con una orientación radial respecto a la superficie de la fibra de carbono, aplicando un campo magnético de 0.5 T aproximadamente.

3.7.1. Orientación aleatoria

Se utilizó un método similar al descrito por Kamae *et al.* [42], los MWCNTs fueron suspendidos en agua por ultrasonificación (20W) durante una hora, posteriormente se incorporaron las fibras de carbono y se dejaron reposar 15 minutos en la solución, este método permitió depositar los nanotubos de carbono con una orientación aleatoria sobre la superficie de la fibra. Finalmente las fibras fueron llevadas a una estufa de convección y secadas a 100 °C durante 2 horas. De este proceso se obtuvieron 3 configuraciones de fibras con CNTs, FCox-CNTox, FCsil-CNTsil y FCox-CNTPANI.

3.7.2. Orientación magnética

Se dispersaron los MWCNTs funcionalizados con silano y PANI, en agua por ultrasonificación, se tomó una porción de la suspensión obtenida (2 ml aproximadamente) y se colocó en una probeta cilíndrica de vidrio de diámetro externo 1 cm aproximadamente y 7 cm de longitud [71], en la cual se fijó longitudinalmente un haz de fibras de carbono en los extremos de la probeta. La probeta fue rellena con la suspensión de nanotubos correspondiente (ver figura 15).

La probeta fue colocada en un equipo que genera pulsos de campo magnético (ver figura 16), mediante la activación alternada de dos pares de bobinas opuestas que permiten la aplicación de pulsos de campo magnético cuyo flujo se orienta en dirección de 0° y 90°. La muestra fue sometida a un campo magnético de 0.5 T aproximadamente durante 15 minutos a través de pulsos de 10 segundos con 5 segundos de descanso. Posteriormente las fibras fueron retiradas y secadas en una estufa a 100 °C durante 2 horas.

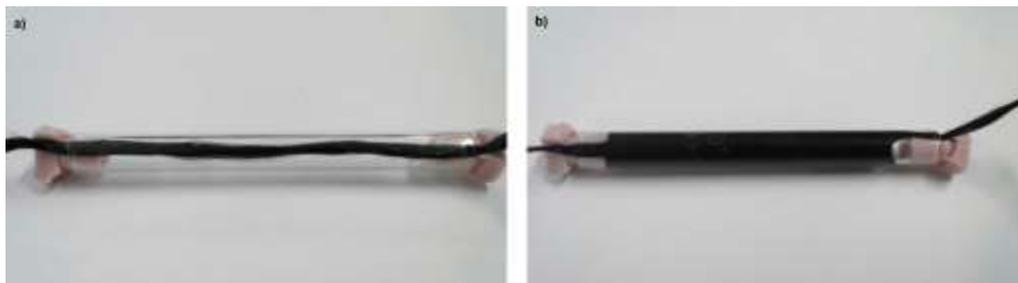


Figura 15. Fibras de carbono colocadas en la pipeta para ser sometidas a campo magnético; a) solo fibras de carbono, b) con suspensión de nanotubos



Figura 16. Muestra de fibras de carbono y nanotubos de carbono al ser depositada en el equipo generador de campo magnético

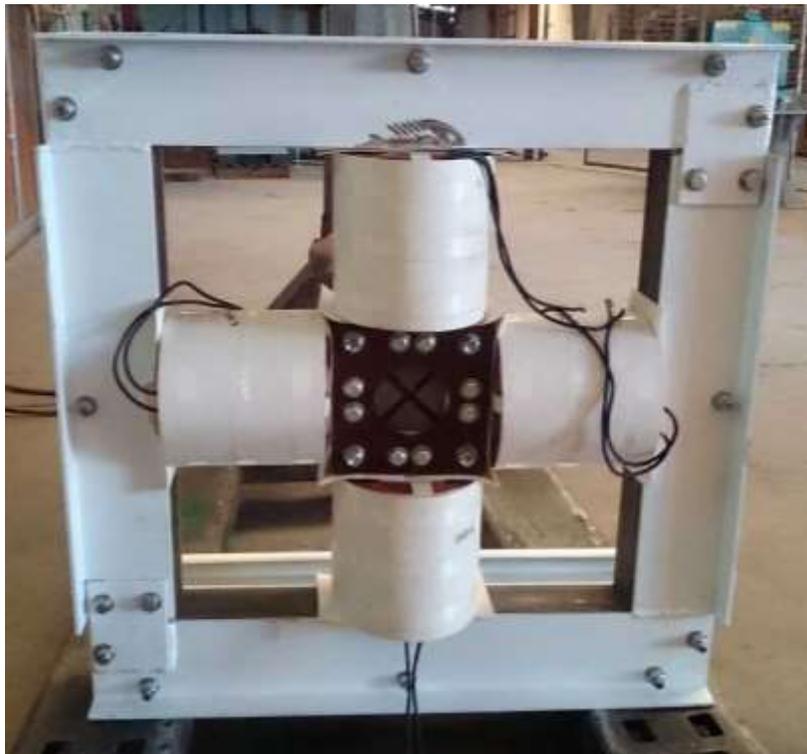


Figura 17. Vista superior del equipo generador de pulsos de campo magnético

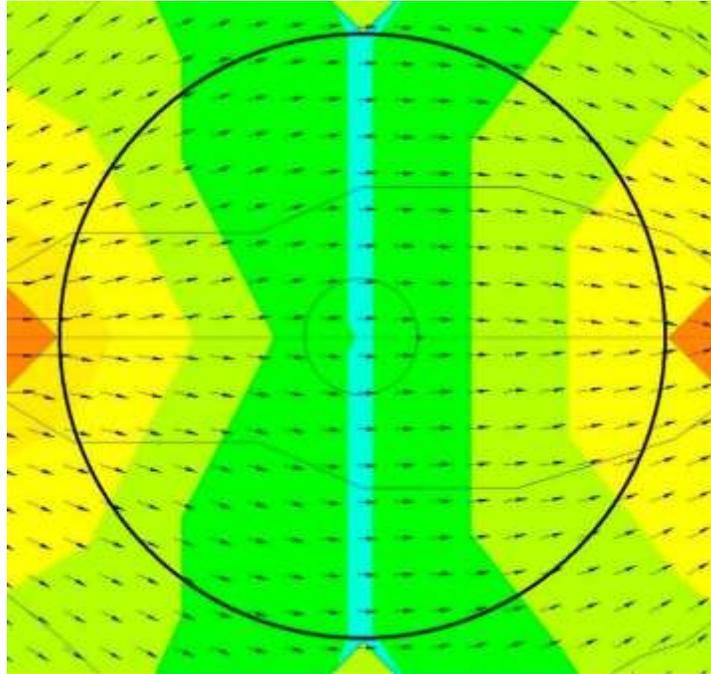


Figura 18. Esquema representativo del campo magnético producido por el magneto de alineación

El propósito de la aplicación del campo magnético es poder orientar a los nanotubos de carbono en dirección al campo aplicado, de manera que los extremos de los nanotubos sean los que interactúen con la superficie de la fibra, logrando que los nanotubos se depositen de manera radial, mejorando las propiedades interfaciales y a la su vez las propiedades mecánicas del compuesto.

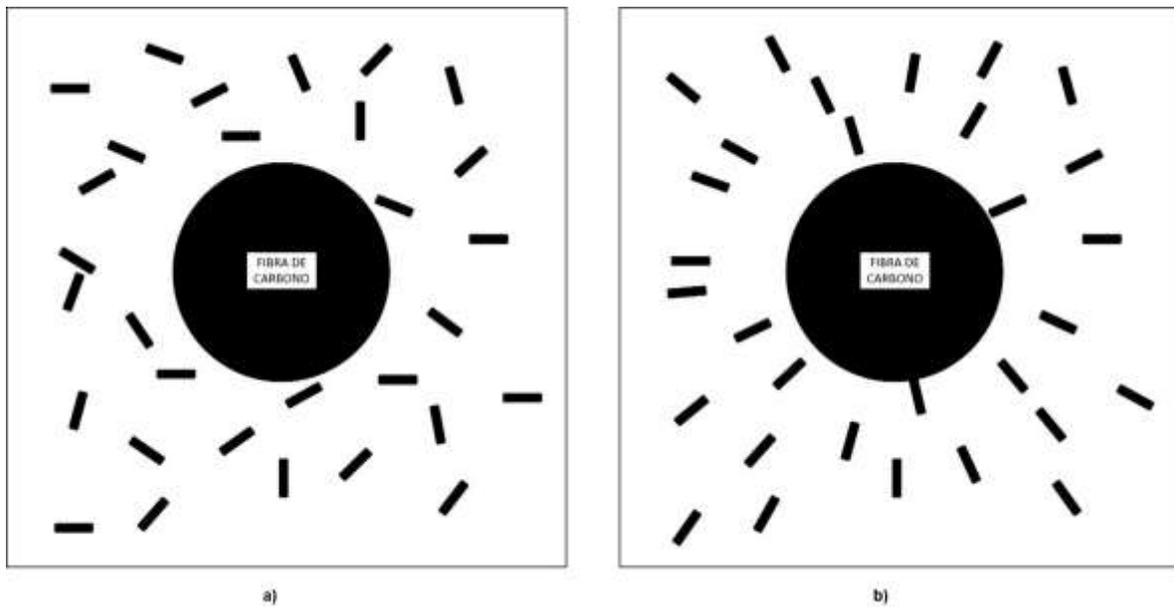


Figura 19. Representación del efecto de la orientación de los CNTs al aplicarles un campo magnético; a) previo a la aplicación del campo magnético, b) después de la aplicación del campo magnético

De este proceso se obtuvieron 2 configuraciones de fibras con CNTs, fibra de carbono silanizada- nanotubos de carbono silanizados depositados con orientación magnética FCsil-CNTsil-mg y fibra de carbono oxidada- nanotubos de carbono funcionalizados con PANI depositados con orientación magnética FCox-CNTPANI-mg.

1.1.1. Movimiento de los nanotubos por acción del campo magnético

3.8. Caracterización mecánica de la resina epóxica

Es importante conocer las propiedades de la resina, pues ocupa el papel de matriz en el material compuesto. Por tal razón es importante conocer el comportamiento del material, desde su resistencia a la tensión hasta su deformación, pues son propiedades que influyen de gran manera en el desempeño del compuesto.

Se elaboraron probetas de resina epóxica para pruebas a tensión y conocer propiedades como el módulo elástico. Para ello se utilizó resina epóxica DER 331 y etilendiamina como agente de curado. Se pesó la resina y el catalizador en una relación 100:13.8 respectivamente, la resina fue colocada en una estufa a 70 °C durante 10 minutos para disminuir su viscosidad y eliminar el exceso de humedad, luego se dejó reposar hasta alcanzar la temperatura ambiente, se incorporó la etilendiamina y se mezclaron suavemente durante 10 minutos. Posteriormente la mezcla se vierte en moldes de silicón para que comience el proceso de curado, el cual consiste en 45 minutos a temperatura ambiente, para luego ser incorporado en una estufa de convección y aplicar el siguiente ciclo de temperaturas T1= 50 °C (1 h), T2= 70 °C (1 h), T3= 90 °C (1h), T4= 120 °C (1h) y T5= 150 °C (3h) [70].

Cuando el tiempo de curado y poscurado de las probetas de resina se alcanzó, se retiraron de los moldes y se les realizaron ensayos de tensión de acuerdo a la norma ASTM D638-2a, en la cual se indican las dimensiones de las probetas y las velocidades con que se realizarán las pruebas. Las pruebas se realizaron en la máquina universal Shimadzu Modelo AGS-1KNX, empleando una celda de carga de 1000 N y una velocidad de 5 mm/min.

3.9. Caracterización morfológica de nanotubos de carbono y fibras de carbono

Las técnicas de Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia dispersiva de rayos X (EDS) se basan principalmente en la detección de variaciones de potencial en la superficie de la muestra causadas por la carga de electrones [72]. Ambas técnicas permitieron estudiar la morfología tanto de los nanotubos de carbono como de las fibras de carbono y así analizar los cambios que sufrieron después de ser sometidos a los diversos tratamientos, de igual manera se analizaron los cambios en la morfología de las fibras después de que se depositaron los nanotubos en su superficie. Por su parte el análisis EDS mostró las variaciones en los elementos que componen la superficie de las fibras, proporcionando una idea de los elementos que se encuentran en las fibras, así como la concentración de los mismos, permitiendo saber si existe una mejor generación de grupos

funcionales en la superficie a través del incremento en la cantidad de oxígeno y otros elementos presentes.

Las micrografías SEM y el análisis EDS fueron realizados con un microscopio electrónico de barrido, modelo JSM -6360 LV (JEOL EEUU.) y con un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo, modelo JEOL JSM – 7600 F. Para fibras y nanotubos de carbono se utilizó un potencial de aceleración de 5 y 25 kV, con ampliaciones entre 3,500 y 200,000.

3.10. Caracterización mecánica del material compuesto

Se realizaron probetas de material compuesto monofilamento, colocando una fibra de carbono en un molde de silicón que cuenta con 8 cavidades con geometría tipo hueso, con las dimensiones mostradas en la figura 20 según los estándares ASTM. Las fibras individuales fueron colocadas y sujetadas en los extremos para evitar que se muevan, se incorporó la resina epoxi previamente mezclada con el catalizador, levantando levemente un lado del molde para que la resina corra a lo largo de las probetas. Cuando los moldes se encontraron listos se dejó curar la resina, como se describe anteriormente.

Las configuraciones de fibras utilizadas fueron las siguientes:

- Fibra de carbono oxidada y nanotubos de carbono oxidados (FCox-CNTox)
- Fibra de carbono silanizada y nanotubos de carbono silanizados (FCsil-CNTsil)
- Fibra de carbono silanizada y nanotubos de carbono silanizados, depositados con campo magnético (FCsil-CNTsil-mg)
- Fibra de carbono oxidada y nanotubos de carbono funcionalizados con PANI (FCox-CNTPANI)

- Fibra de carbono oxidada y nanotubos de carbono funcionalizados con PANI, depositados con campo magnético (FCox-CNTPANI-mg)

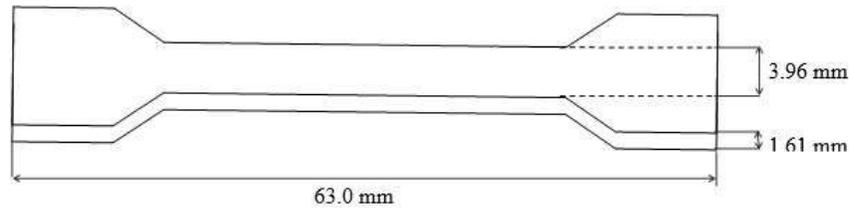


Figura 20. Dimensiones de probeta tipo hueso para prueba de tensión

Las probetas resultantes fueron sometidas a la técnica de fragmentación de una sola fibra con la finalidad de determinar la resistencia al contante interfacial (IFSS), en ella se evaluó la contribución de la incorporación de nanotubos y su orientación debido a la presencia del campo magnético en la interface, para cada uno de los sistemas antes mencionados.

Esta técnica consiste en transferir fuerzas de tensión a la fibra de carbono desde la resina epóxica, a través de la región interfacial, para ello incrementa gradualmente la deformación de la probeta sobrepasando la resistencia a la tensión de la fibra y se observa como la fibra se fractura múltiples veces hasta alcanzar una deformación en la que ya no exista más transferencia de cargas entre la matriz y la fibra, entonces podemos decir que la fibra alcanzó una longitud crítica (l_c), la cual representa la longitud mínima que puede alcanzar la fibra para que la matriz le transfiera cargas (ver figura 21). Dos son los requerimientos principales para poder efectuar este método, que la matriz sea transparente y que la deformación máxima de la fibra sea menor a la de la matriz.

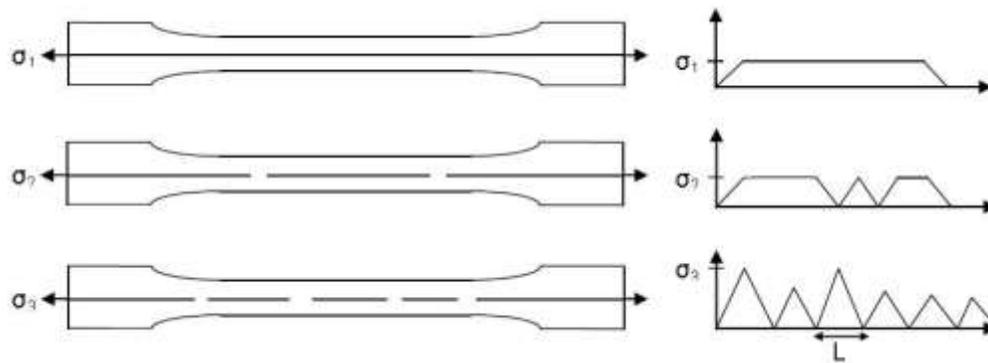


Figura 21. Representación esquemática de la prueba de fragmentación

La longitud crítica, también representa un indicador de la capacidad que la zona interfacial posee para transferir cargas entre los componentes del material. Los valores obtenidos de la longitud crítica permiten calcular la resistencia al cortante interfacial a través de la siguiente ecuación [73, 74]:

$$\tau = \frac{\sigma_f d}{2 l_c}$$

d : Diámetro de la fibra; σ_f : resistencia máxima a tensión de la fibra

Sin embargo, en este trabajo se utilizó la ecuación propuesta por Drzal *et al.* [75], la cual se ajusta a una distribución de longitudes la cual es ocasionada debido a las variaciones en las propiedades de la fibra así como defectos y variaciones geométricas. Es por ello que se ajusta a una evaluación estadística de tipo Weibull basada en dos parámetros, forma y escala, que surge como resultado de modificar la ecuación de Kelly y Tyson (anterior), la ecuación queda de la siguiente forma:

$$\tau = \frac{\sigma_f}{2\beta} \Gamma\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right)$$

Donde α y β son los parámetros de forma y escala de la distribución de l_c/d de tipo Weibull y Γ es la función gamma. Las pruebas se llevarán a cabo con una velocidad de deformación

de 0.02 mm/min, usando un equipo de aplicación de carga el cual cuenta con la adaptación de una cámara micrográfica y luz polarizada que permite observar los puntos de fractura de la fibra al producir un efecto fotoelástico [75].

CAPITULO IV.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LA RESINA EPOXI

En los materiales compuestos es necesario conocer las propiedades mecánicas de la matriz, debido a que siempre debe existir la siguiente relación $\varepsilon_m > \varepsilon_f$ con respecto a la fibra de lo contrario las propiedades del material compuesto dependería únicamente de las propiedades del refuerzo. Se realizaron ocho ensayos de tensión a probetas de resina epóxica y los resultados obtenidos muestran que luego del curado la resina adquirió una resistencia máxima a la tensión de 59.33 ± 3.24 MPa, una deformación unitaria de 6.66 ± 1.71 y un módulo elástico de 1.28 ± 0.54 GPa.

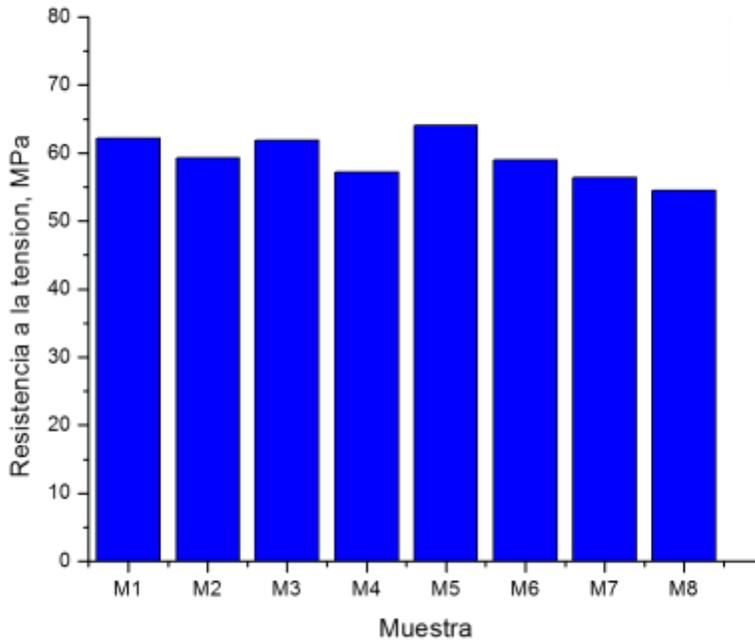


Figura 22. Representación gráfica de los valores de resistencia a la tensión obtenidos de la resina epóxica

5.2. CARACTERIZACIÓN DE LA FIBRA DE CARBONO FUNCIONALIZADAS

5.2.1. Morfología de la superficie de la fibra

Una forma de conocer las modificaciones que sufre la superficie de las fibras de carbono por los tratamientos aplicados es mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) gracias a que proporciona una vista ampliada de la superficie de la fibra, de esta manera se pueden conocer las irregularidades en la superficie de la fibra, es decir la rugosidad adquirida, la cual es capaz de proveer una mejora interacción fibra/matriz, sin embargo, la rugosidad puede jugar un papel en contra para las propiedades del material compuesto, ya que si las irregularidades van más allá de lo requerido se convertirán en imperfecciones capaces de reducir las propiedades de la fibra y con esto las propiedades del compuesto se verían comprometidas.

En la figura 23 se presentan las variaciones en la superficie de las fibras de carbono, la figura 23 a) corresponde a la fibra de carbono sin tratamiento, en esta imagen se puede observar una fibra bastante limpia con contenido de algunas impurezas en la superficie, en la figura 23 b) se puede observar la fibra de carbono después de haber sido sometida a un tratamiento oxidativo con ácido nítrico, en ella se puede observar que no existen variaciones notables en la morfología de la fibra, sin embargo, se puede apreciar la aparición de pequeñas rugosidades. Por su parte, la figura 23 c) muestra la superficie de la fibras después de haber sido oxidada y funcionalizada con silano, al hacer la comparación con la fibra únicamente oxidada se aprecia que no hubo variaciones en la superficie, esto indica que la funcionalización con el agente de acoplamiento de tipo silano no produce alteraciones en la superficie de la fibra.

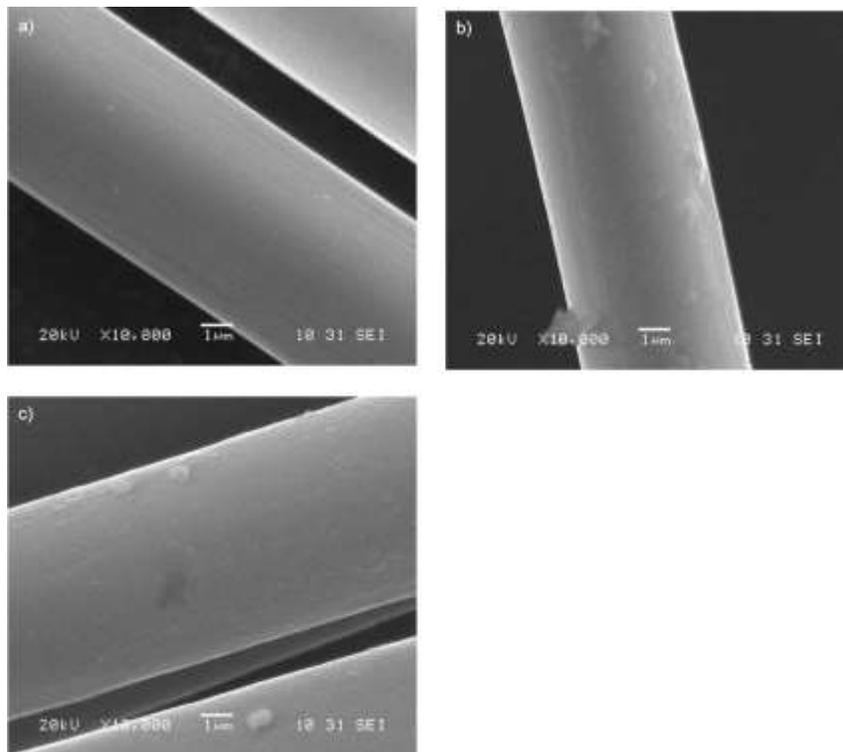


Figura 23. Imágenes de SEM de las fibras de carbono con los diferentes tratamientos de funcionalización: a) sin tratamiento, b) con HNO_3 y c) con silano z6040

A pesar de que las fibras tratadas superficialmente no presentan modificaciones físicas significativas es necesario conocer las variaciones en los elementos que componen la superficie de las fibras, en la tabla 2 se presenta la variación de oxígeno de acuerdo a los tratamientos realizados, presentando un leve incremento al realizar el tratamiento químico con HNO_3 , sin embargo al realizar el tratamiento con el silano, la presencia de silicio varió dependiendo de la concentración utilizada en cada funcionalización, presentando una máxima adsorción al utilizar el 7% p/p de silano. La disminución en la adsorción de silano al incrementar su porcentaje puede ser ocasionado por la presencia de reacciones de condensación que producen los polisiloxanos, pues se produce una disminución en los grupos OH en el monómero del silano, a su vez se forman cadenas poliméricas de gran tamaño las cuales ya no interactúan con los grupos activos en la superficie de la fibra [76].

Tabla 2 Resultado de EDS de las fibras de carbono de fábrica y con tratamientos

| | TRATAMIENTOS | | | | |
|----------------|---------------------|------------------|-----------|-----------|------------|
| | PRISTINA | HNO ₃ | SILANO 5% | SILANO 7% | SILANO 10% |
| | Peso (%) | | | | |
| <i>CARBONO</i> | 88.95 | 82.53 | 83.04 | 83.45 | 85.50 |
| <i>OXIGENO</i> | 11.05 | 17.47 | 16.88 | 16.33 | 14.38 |
| <i>SILICIO</i> | ----- | ----- | 0.08 | 0.18 | 0.11 |

Los resultados obtenidos de la prueba EDS, presentados en la tabla 2 proporcionaron una idea de la cantidad de silano presente en las superficies de las fibras, esto permitió elegir la concentración que presentó una mayor concentración para continuar con procedimientos como el depósito de nanotubos. Se eligieron las fibras que presentan una mayor concentración de silicio en la superficie pues esto indica que mientras mayor sea la cantidad de silano adsorbido por las superficies de las fibras, mayor serán la cantidad de grupos funcionales de tipo epóxico producidos por este tratamiento que reaccionaran con la funcionalización proporcionada a los CNTs. De esta manera las fibras de carbono tratadas con un 7% de silano respecto al peso de las fibras, fueron seleccionadas para dar continuidad a este trabajo.

5.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO

5.3.1. Morfología de los nanotubos de carbono

Al igual que con las fibras de carbono, los CNTs fueron sometidos a una caracterización morfológica con la finalidad de conocer el daño ocasionado a su superficie por los tratamientos químicos a los que fueron sometidos. En la figura 24 se presentan las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) obtenidas para los diferentes tratamientos realizados a los nanotubos de carbono, la figura 24 a) muestra a los nanotubos

prístinos. En la figura 5.3.124 b) y c), se muestran nanotubos después de haberles realizado oxidación química y funcionalización con silano respectivamente. Al realizar la comparación no se encontraron variaciones estructurales en las superficies de los nanotubos de carbono, lo cual indica que los tratamientos a los que fueron sometidos no provocaron alteraciones significativas en las superficies de los nanotubos. Sin embargo, en la figura 24 c) se puede apreciar que los nanotubos se encuentran más agrupados que en el caso de los nanotubos sin tratamiento y los nanotubos oxidados con ácido, esto puede ser ocasionado por la presencia del silano, que genera cadenas de polisiloxano en las cuales quedan embebidos los nanotubos.

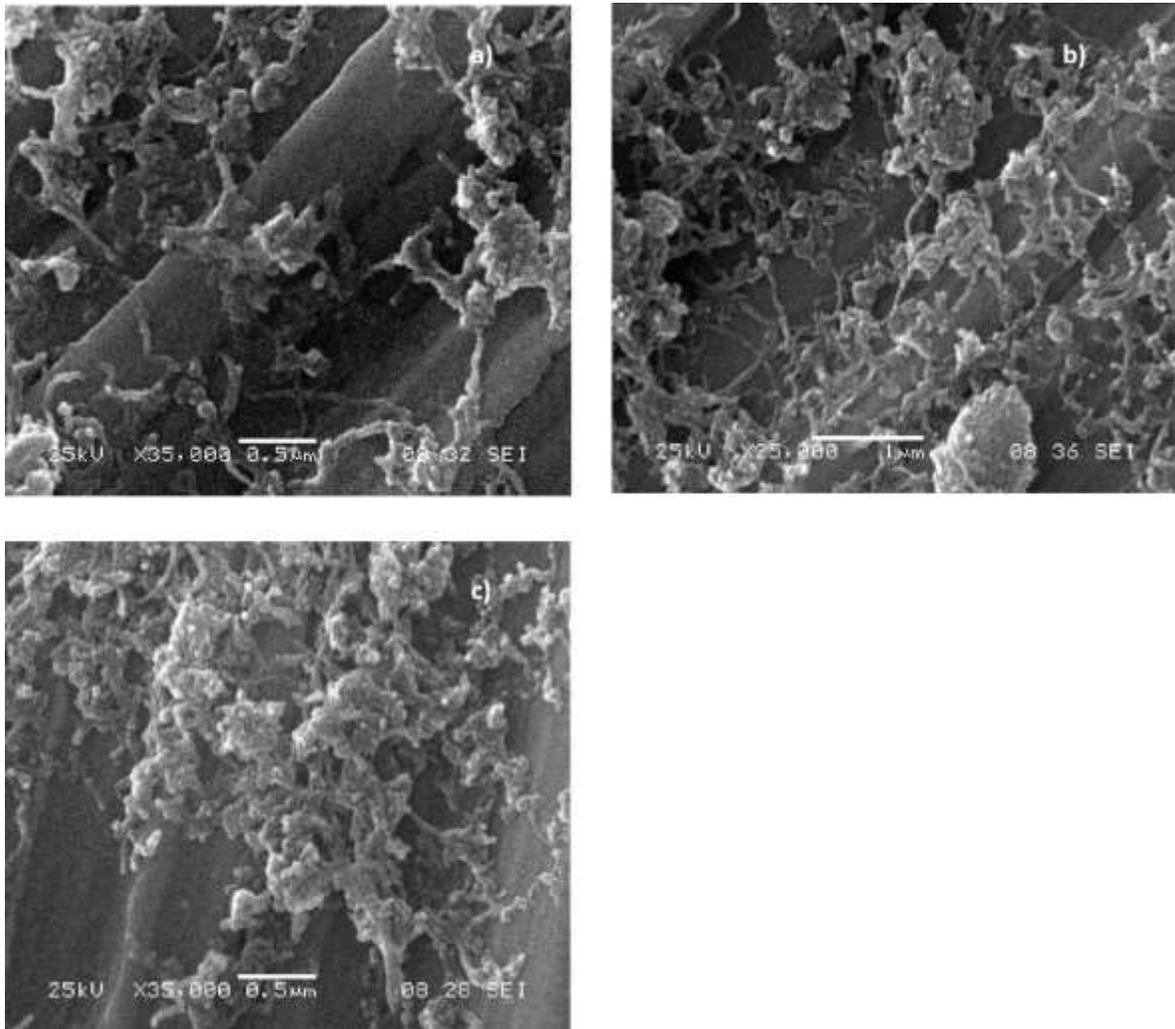


Figura 24. Imágenes de SEM de los nanotubos de carbono con los diferentes tratamientos de funcionalización: a) sin tratamiento, b) con HNO_3 y c) con silano

A pesar de que los nanotubos no presentan daño estructural significativo en sus superficies, es un hecho que los tratamientos ocasionaron variación en ellas, modificando los grupos funcionales presentes que permiten interactuar al nanotubo tanto con la resina como con la fibra de carbono. Para ello, los CNTs fueron caracterizados por EDS, y se analizaron los elementos presentes en sus superficies, los cuales son un indicativo de la formación de nuevos grupos funcionales. En la tabla 3 se presentan los resultados obtenidos del EDS realizado a los nanotubos, donde el tratamiento SILANO 1 posee una concentración de

0.005% de silano disuelto en la concentración metanol-agua, mientras que SILANO 2 cuenta con un 0.01% de silano en la solución.

Por otra parte, en la tabla 3 se muestran los resultados de EDS realizados a los nanotubos de carbono, siendo que la presencia de oxígeno se vio reducida levemente al realizar el tratamiento de oxidación química, sin embargo, al funcionalizar los nanotubos de carbono con el silano, este elemento se hace presente, significando que el tratamiento fue adecuado.

Tabla 3 Resultados de EDS de los nanotubos de carbono de fábrica y con tratamientos

| | TRATAMIENTOS | | | |
|----------------|--------------|------------------|----------|----------|
| | PRISTINOS | HNO ₃ | SILANO 1 | SILANO 2 |
| | PESO (%) | | | |
| <i>CARBONO</i> | 82.38 | 86.36 | 86.42 | 82.9 |
| <i>OXIGENO</i> | 17.62 | 13.44 | 13.06 | 16.05 |
| <i>SILICIO</i> | ----- | ----- | 0.51 | 1.04 |

Al igual que con las fibras de carbono, la prueba EDS permitió elegir entre los dos tratamientos de silano, al que tiene una mayor cantidad de grupos funcionales en la superficie de los nanotubos, basados en la presencia de silicio que arrojó la prueba. De esta manera el segundo tratamiento de silano fue el elegido para ser depositado en la superficie de las fibras de carbono.

5.3.2. Dispersión coloidal de los nanotubos de carbono

En la figura 25 se muestran los nanotubos dispersos en un medio polar, se colocaron nanotubos de carbono de los diferentes tratamientos en metanol en una proporción de 1.6 mg/ml, la solución fue llevada a baño ultrasónico durante 20 minutos. Las muestras se presentan en el siguiente orden: a), e), i) CNTs Pristinos, b), f), j) CNTs HNO₃, c), g), k)

CNTs Silanizados y d), h), l) CNTs PANI. Fueron fotografiados recién retiradas del baño ultrasónico, pasadas 72 horas y una semana después (168 horas).

En la imagen 25 incisos d), h) y l) se puede notar que los nanotubos funcionalizados con PANI no logran obtener una dispersión muy homogénea, pues desde el momento de ser retirados del baño ultrasónico la suspensión ya presenta un tono gris mucho más claro que cualquiera de las otras formulaciones, esto puede ser ocasionado por la funcionalización que tienen los nanotubos, donde la estructura de polianilina crea un recubrimiento de polímero que envuelve a los nanotubos, aumentando las dimensiones y peso que dan lugar a una sedimentación más rápida. Por su parte las otras tres formulaciones parecen haberse dispersado de manera adecuada, con el paso del tiempo los nanotubos prístinos tienden a sedimentar un poco más rápido que los tratados con ácido, esto puede deberse a la falta de funcionalización, ya que carece de la polaridad necesaria para repelerse entre ellos y mantener la dispersión, por tal razón terminan atrayéndose unos a otros hasta formar grupos de nanotubos lo suficientemente pesados para sedimentar. Los nanotubos funcionalizados con silano deberían mantener una buena dispersión por un tiempo más prolongado, sin embargo después de transcurrida una semana estos han sedimentado casi en su mayoría, quedando únicamente pequeños aglomerados suspendido, esto puede deberse al efecto del silano, ya que al transcurrir tanto tiempo el silano tiende a interactuar entre sí, creando tendencia a formar cadenas de polisiloxano, las cuales terminan agrupando a los nanotubos.

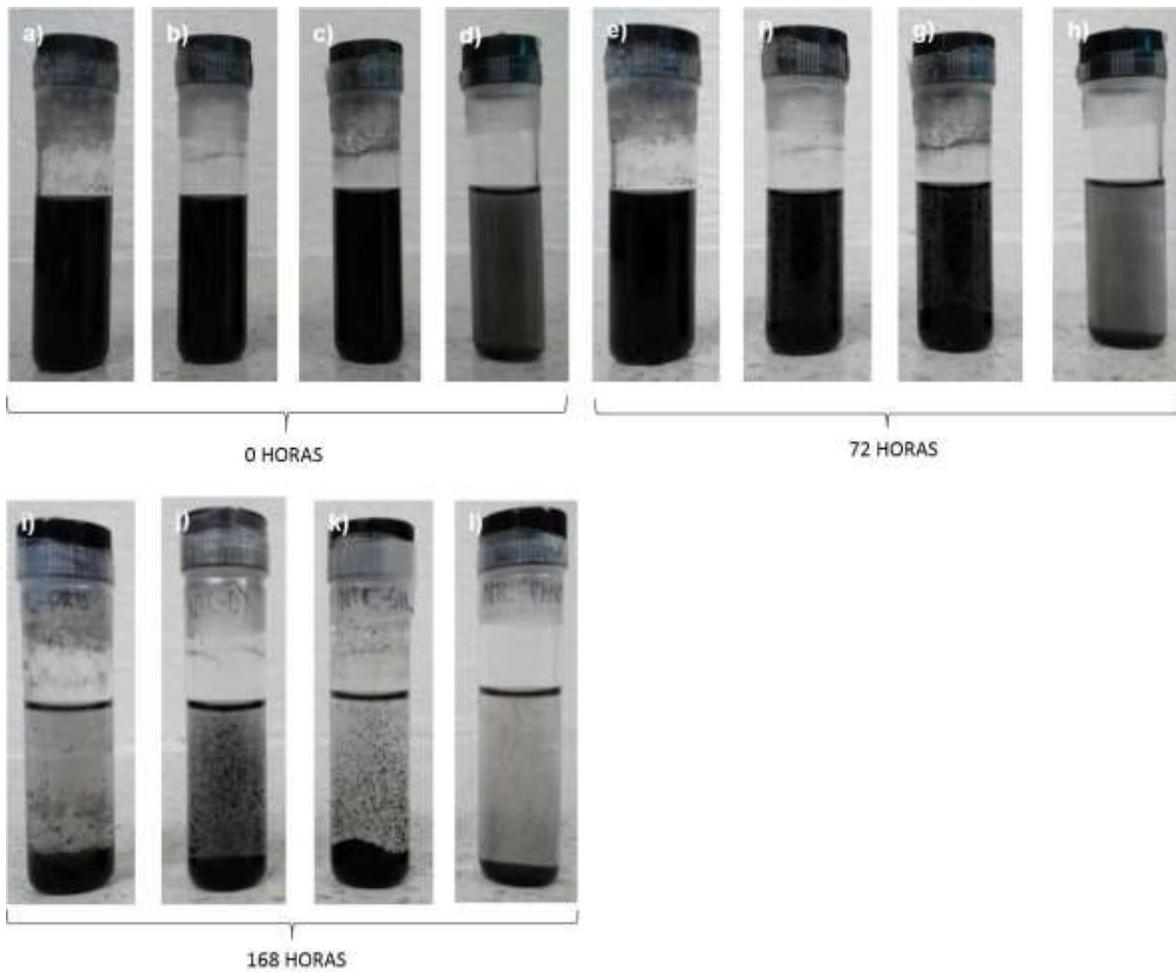


Figura 25. Dispersión coloidal de CNTs a), e) e i) Prístinos; b), f) y j) HNO_3 ; c), g) y k) silanzados; d), h) y l) con PANI. Dispersos en metanol.

5.4. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO DEPOSITADOS EN LA FIBRA DE CARBONO

5.4.1. Fibras de carbono funcionalizadas con silano con nanotubos de carbono silanizados

En las imágenes FE-SEM tomadas a las fibras de carbono después de ser sumergidas en la suspensión de nanotubos silanizados, en la figura 26 a) se aprecian grandes superficies de la fibra de carbono cubiertas con nanotubos, de manera bastante homogénea a pesar de encontrar algunas zonas con poca presencia de nanotubos. También se puede apreciar que los nanotubos se encuentran formando pequeñas colonias bien distribuidas sobre la superficie de la fibra, sin embargo aparecen ciertas aglomeraciones de gran tamaño.

Sin embargo al realizar un acercamiento hasta de 150 000x a la superficie de la fibra (figuras 26 b) y c), en los aglomerados de nanotubos es difícil observar los nanotubos depositados, ya que se encuentran cubiertos por una película de material formada por la interacción de las moléculas de silano entre sí, las cuales formaron cadenas poliméricas creando un recubrimiento en la superficie de los nanotubos. De la misma manera, los nanotubos silanizados fueron interactuando entre sí, permitiendo la formación de aglomerados recubiertos por una película de polímero formada por el silano.

Por otra parte las figuras d), e) y f), muestran el resultado de la aplicación del campo magnético para la orientación de los nanotubos en la superficie de las fibras. Las superficies de las fibras de carbono de las muestras sometidas al campo magnético no presentaron variaciones significativas, pero al acercar la superficie de las fibras se puede apreciar que algunos nanotubos de carbono que poseían superficies no cubiertas con polímero formado por el silano, tienen la tendencia a seguir la orientación del campo magnético.

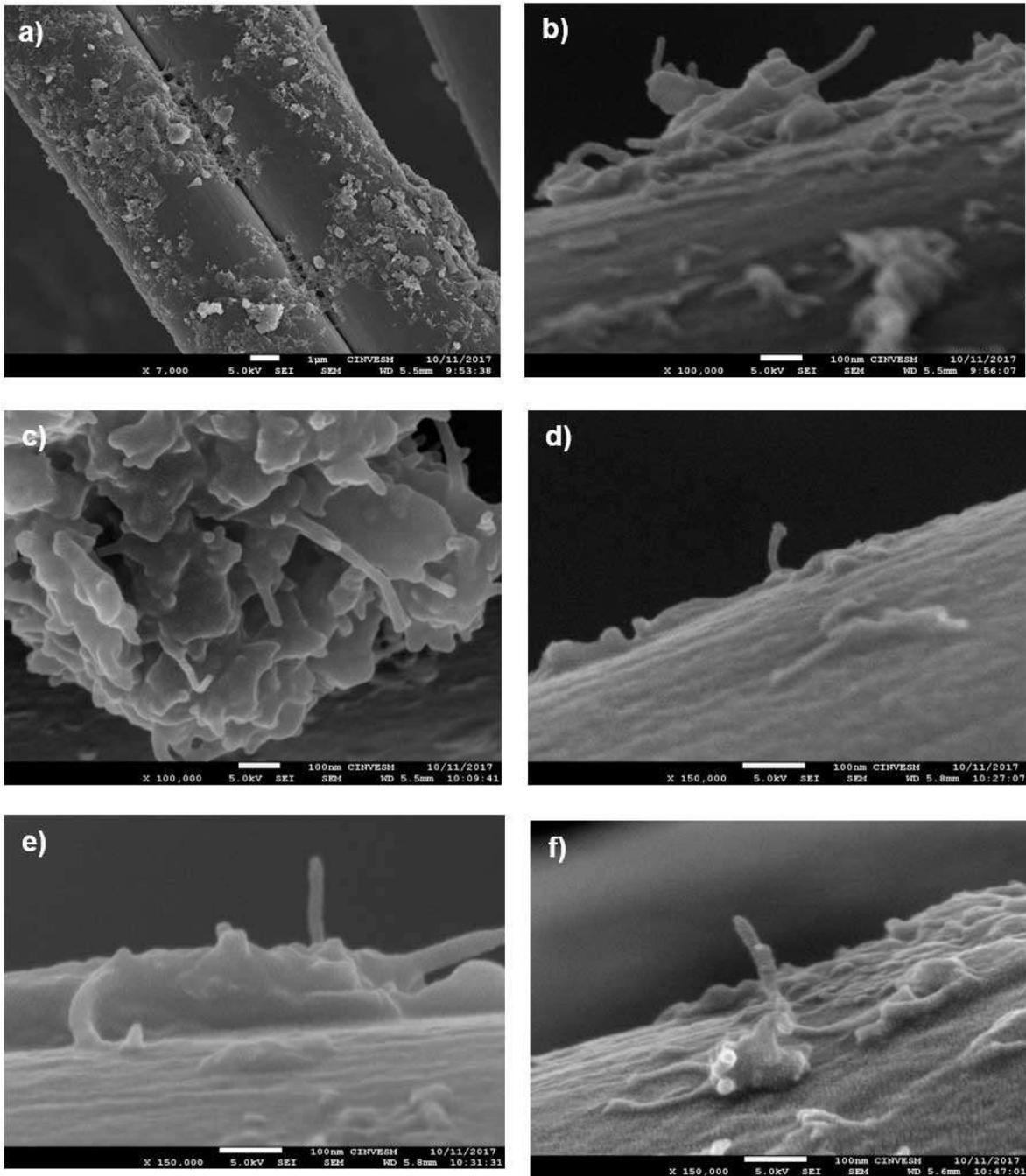


Figura 26. Nanotubos de carbono funcionalizados con silano depositados en fibras de carbono silanizadas; a), b) y c) nanotubos depositados aleatoriamente; d), e) y f) nanotubos de carbono depositados con ayuda del campo magnético

5.4.2. Fibras de carbono tratadas con HNO_3 con nanotubos de carbono funcionalizados con PANI

Por otra parte las fibras a las que se les depositaron nanotubos de carbono funcionalizados con PANI presentaron una cantidad muy escasa de nanotubos de carbono depositados en su superficie, se observan grandes espacios sin presencia de nanptubos, como se puede apreciar en la figura 27, esto pudo ser ocasionado por una mala dispersión de nanotubos de carbono en la suspensión utilizada o por una baja concentración de nanotubos de carbono en la suspensión, ya que los nanotubos funcionalizados con PANI tienen una capa de este polímero que recubre su superficie, de esta manera quedarían bloqueados muchos sitios activos presentes en la superficie de los nanotubos de carbono, implicando que menos grupos funcionales capaces de interactuar con las fibras de carbono, siendo los extremos de los nanotubos los únicos capaces de reaccionar de manera libre..

Ahora bien, al observar los nanotubos de carbono que se lograron depositar en las fibras se aprecia que la mayor parte de ellos se encuentran formando aglomeraciones en las cuales los nanotubos se encuentran entrelazados, como si formaran nudos entre ellos. Es difícil encontrar nanotubos de carbono de manera individual, esto se traduce como una dispersión poco eficiente de los CNTs.

Sin embargo, al analizar las imágenes donde los nanotubos se depositaron con ayuda del campo magnético 27 b) y c), se aprecia una mayor cantidad de nanotubos orientados de radialmente, eso significa que logran separarse de manera parcial o total de los aglomerados en los que se encuentran, el efecto del campo magnético junto con las propiedades que le brinda la funcionalización con PANI logren que los nanotubos se orienten en dirección al campo aplicado.

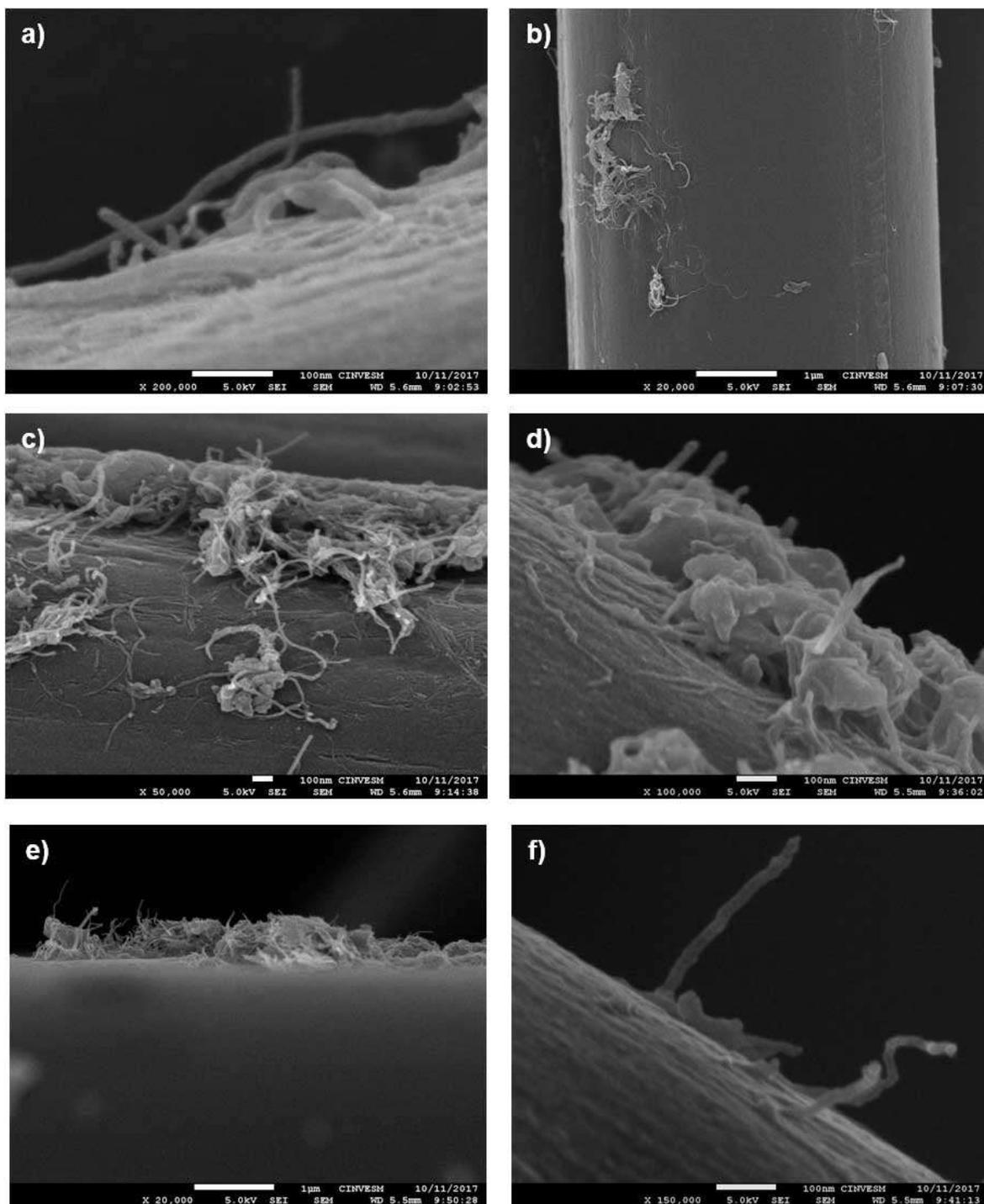


Figura 27. Nanotubos de carbono funcionalizados con PANI depositados en fibras de carbono oxidadas; a), b) y c) nanotubos depositados aleatoriamente; d), e) y f) nanotubos de carbono depositados con ayuda del campo magnético.

5.5. Fragmentación de una sola fibra

En la interface existen diversas formas de interacciones entre la fibra y la matriz, las principales son la adsorción física y las interacciones químicas, también se pueden encontrar espacios vacíos y los gases absorbidos al referirnos a la matriz, la incorporación de nanotubos es un factor importante al momento de hacer interactuar la fibra con la matriz, en la mayoría de los estudios realizados se han obtenido resultados favorables, llegando incluso a duplicar propiedades mecánicas como la resistencia a la tracción y grandes mejoras al hablar de cortante interfacial. De esta manera un incremento en el módulo de elasticidad en la zona interfacial promueve una mejor transferencia de cargas hacia la fibra hasta llevarla a fracturarse antes de que la resina pueda alcanzar su deformación plástica [37, 77, 78, 79]. Para conocer el efecto provocado por la incorporación de MWCNTs y la orientación aleatoria y preferencial con ayuda del campo magnético sobre la adhesión interfacial fibra-matriz, se utilizó la técnica de fragmentación de una sola fibra.

En la figura 28 se presenta la comparación de las gráficas de Weibull obtenidas para cada uno de los sistemas resultantes de los diversos tratamientos que se le dieron a las fibras y nanotubos de carbono, estas graficas permiten conocer y comparar la densidad de fragmentos existentes respecto a la relación l/d (longitud del fragmento/diámetro de la fibra), al mismo tiempo, muestran el comportamiento del IFSS que tienen lugar en la interface, donde los factores de escala y forma definen las características de cada grafica mostrando el comportamiento de la transferencia de cargas en la interfase del material compuesto.

Las gráficas muestran que los sistemas sometidos al campo magnético FCox-CNTPANI-mg y FCsil-CNTsil-mg, poseen parámetros de forma de mayor magnitud presentando graficas más simétricas y mejor definidas y a su vez, los valores más bajos en sus parámetros de escala, que se interpreta como una menor distancia entre las gráficas y el origen, esto es indicativo de una buena calidad interfacial, implicando mejores valores del IFSS. Este resultado pudo ser ocasionado por la presencia del campo magnético el cual promueve una orientación radial de los nanotubos de carbono en la superficie de las fibras, aun cuando la cantidad de nanotubos depositados en las fibras sea escasa como se aprecia en las micrografías presentadas en apartados anteriores.

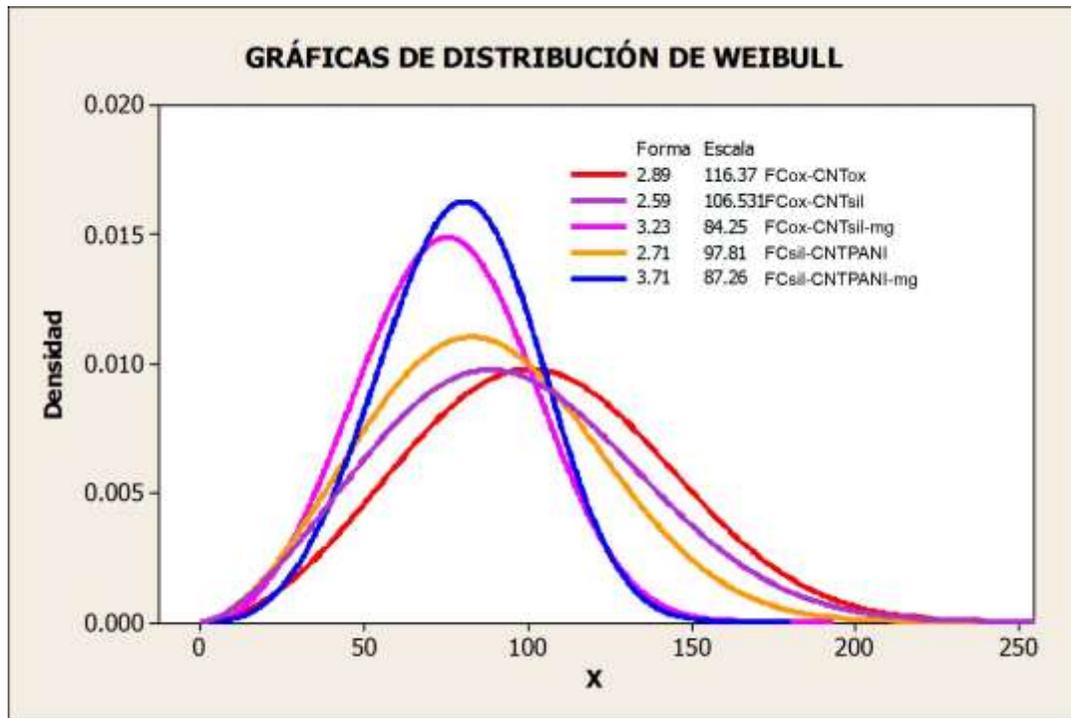


Figura 28. Gráficas de Weibull para los diferentes tratamientos utilizados.

En la tabla 4 se presentan los valores obtenidos de la prueba de fragmentación para cada uno de los tratamientos realizados a los nanotubos y fibras de carbono. Los resultados de cada uno de los diferentes tratamientos se obtuvieron de la caracterización de cinco probetas para cada tratamiento. De acuerdo a los resultados obtenidos del esfuerzo cortante interfacial, es claro observar que la incorporación de los nanotubos de carbono funcionalizados con silano y PANI produjo un efecto positivo en las propiedades finales de la interface. La incorporación de nanotubos de carbono silanizados a fibras de carbono funcionalizadas sin y con aplicación del campo magnético presentaron una mejora del 17 y 32% respectivamente en el esfuerzo cortante, por otra parte, la incorporación de nanotubos funcionalizados con PANI en fibras de carbono oxidadas, depositados sin y con aplicación de campo magnético presentaron mejoras del 23 y 22% respectivamente. Estas mejoras son el resultado de la introducción de grupos funcionales de tipo amino, carboxilo o glicidilo, que promueven la unión química entre las superficies de las fibras de carbono y nanotubos de carbono con la matriz epóxica, especialmente por la incorporación de agentes de

acoplamiento de tipo silano promueve una mejor adhesión con la matriz epoxi, promoviendo mejoras en las transferencias de carga interfaciales debido a una mejor dispersión de los nanotubos en la zona interfacial [79, 80].

Tabla 4 Resultados de esfuerzo cortante interfacial para los diferentes sistemas obtenidos y sus desviaciones estándar correspondientes.

| | l_c (mm) | α | β | τ (MPa) |
|------------------------|---------------|---------------|-----------------|----------------|
| <i>FCox-CNTox</i> | 0.769 (0.035) | 2.896 (0.207) | 116.379 (5.428) | 33.857 (1.899) |
| <i>FCsil-CNTsil</i> | 0.763 (0.034) | 2.596 (0.383) | 106.531 (5.256) | 39.882 (3.214) |
| <i>FCsil-CNTsil-mg</i> | 0.609 (0.044) | 3.235 (0.433) | 84.256 (6.754) | 44.879 (2.282) |
| <i>FCox-CNTPANI</i> | 0.645 (0.031) | 2.715 (0.358) | 97.810 (4.416) | 41.939 (2.293) |
| <i>FCox-CNTPANI-mg</i> | 0.587 (0.035) | 3.710 (0.625) | 87.263 (6.011) | 41.398 (0.841) |

Analizando los resultados de manera general, los tratamientos superficiales realizados a tanto a fibras de carbono como a nanotubos de carbono brindaron mejoras en las propiedades interfaciales fibra/matriz. Por una parte se tiene incorporación de nanotubos silanizados en fibras de carbono silanizadas, ambas funcionalizaciones permiten la formación de enlaces covalentes, gracias a la interacción de los grupos funcionales contenidos en cada agente de acoplamiento de tipo silano utilizado, por una parte el silano utilizado para las fibras contiene grupos epóxi los cuales interactúan de mejor manera con el grupo amino presente en el silano utilizado para funcionalizar los nanotubos de carbono.

La aplicación del campo magnético para orientar radialmente los nanotubos silanizados ocasionó que sean menos las aglomeraciones de nanotubos de carbono depositadas en la superficie de las fibras de carbono y de menor tamaño, lo que significó una reducción en la cantidad de sitios concentradores de esfuerzos, permitiendo mejorar el intercambio de cargas de la matriz a la fibra y obtener, lo que se traduce en mejores propiedades

interfaciales y un aumento en el IFSS, principalmente en el sistema con nanotubos silanizados.

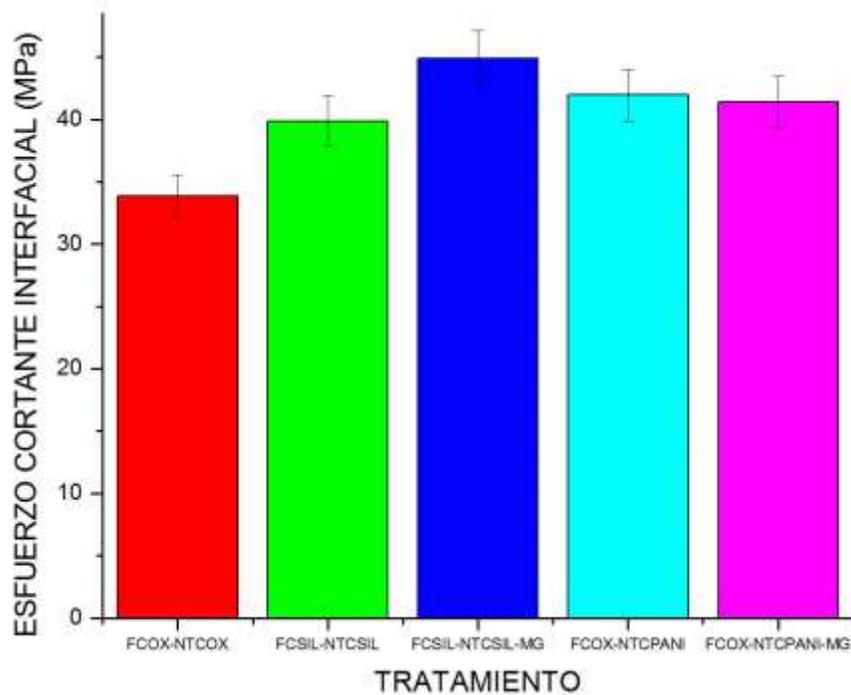


Figura 29. Representación gráfica de los valores de esfuerzo cortante interfacial obtenidos para los distintos sistemas.

La presencia de nanotubos funcionalizados con PANI a pesar de ser escasa también brindó mejoras en las propiedades interfaciales del material compuesto, sin embargo la presencia del campo magnético no marcó una diferencia significativa al comparar con el sistema en el que no se utilizó campo, a pesar de que existe una mínima disminución del 1% en el IFSS. Esta variación difícilmente se relacione a la aplicación del campo magnético, pues según lo observado en las micrográficas, los nanotubos sometidos al campo tienen a orientarse radialmente, lo cual representaría una mejora en las propiedades interfaciales,

sin embargo la escasa presencia de nanotubos de carbono puede ser un factor significativo en las propiedades de la interface fibra-matriz, pues son mínimas y de tamaño reducido las áreas en las que podría presentarse una mejora interfacial.

5.6. Patrones de fotoelasticidad

Los patrones de fotoelasticidad representan una herramienta muy útil para corroborar los datos obtenidos en la prueba de fragmentación de una fibra, ya que en ellos se visualiza una zona luminosa alrededor de las fracturas de la fibra, la cual se altera dependiendo del daño interfacial producido por la mejora o ausencia en las transferencias de cargas entre la fibra y la matriz.

Cuando las cargas aplicadas son bajas, la ruptura de la fibra es acompañada por una región fotoelástica intensa, conforme las cargas van incrementando la región iluminada se extiende a puntos alejándose del punto de ruptura [75].

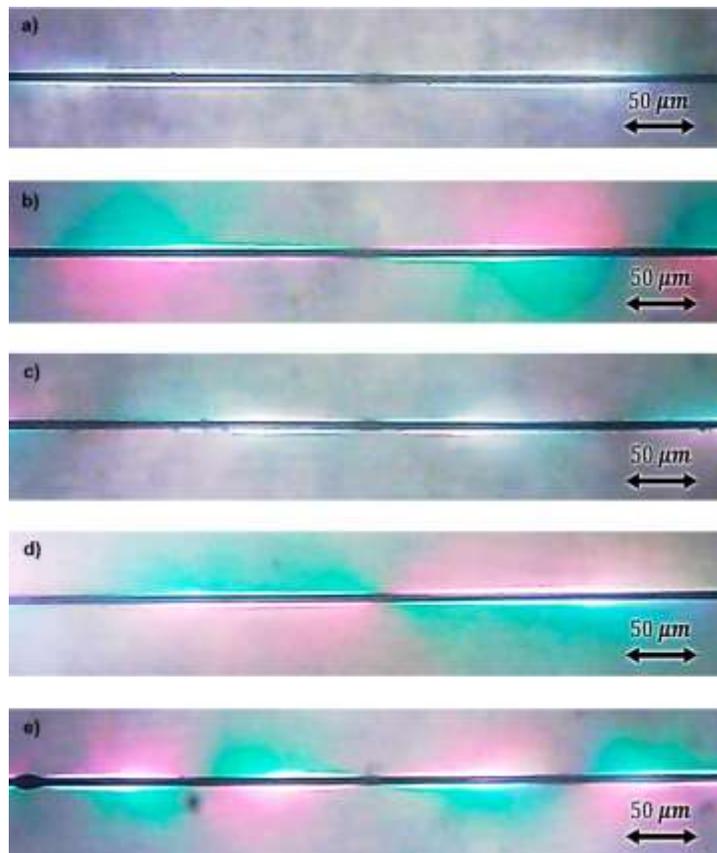


Figura 30. Patrones de esfuerzo fotoelastico en la prueba de fragmentación de una fibra; a) FCox-CNTox, b) FCsil-CNTsil, c) FCsil-CNTsil-mg, d) FCox-CNTPANI y e) FCox-CNTPANI-mg

En la figura 30 se muestran los patrones fotoelásticos obtenidos de cada sistema fibramatriz, los cuales fueron tomados a 20X. En ellos se puede apreciar que las imágenes b), c), d) y e) presentan zonas de daño más pequeñas en la vecindad de la fractura respecto a la imagen a), esto es debido a los tratamientos superficiales a los que fueron sometidos los refuerzos. Por su parte las imágenes c) y e) que fueron sometidas al campo magnético, son las que presentan zonas iluminadas de menor dimensión, siendo que en la imagen e), es posible observar la presencia de más de un fragmento, misma configuración que presentó la l_c más baja, y cuya grafica de distribución de Weibull fue la que presentó un mayor valor en su parámetro de forma, haciéndola más estrecha y mejor definida.

CAPITULO V.

CONCLUSIONES

En este proyecto se investigaron los efectos de la funcionalización química, de fibras de carbono y nanotubos de carbono de pared múltiple, con un tratamiento oxidativo de ácido nítrico y posteriormente la funcionalización superficial con dos agentes de acoplamiento de tipo silano, el silano z6040 (3 glicidiloxipropil- trimetoxisilano) para las fibras de carbono y el 3 (aminopropil) trimetoxisilano para los nanotubos de carbono. Luego se incorporaron los nanotubos a la superficie de las fibras mediante dos procesos el primero consistió en la inmersión de las fibras de carbono en una suspensión de nanotubos dispersos y el segundo la inmersión de las fibras de carbono en la misma suspensión y sometida a la aplicación de un campo magnético. Se estudió también el efecto de la incorporación de los nanotubos funcionalizados con silano y PANI, depositados con orientación aleatoria y orientación con campo magnético, en la interface del material compuesto y los efectos que produce dicha incorporación.

Con ayuda de la técnica de espectroscopia dispersiva de rayos X (EDS) se logró determinar una concentración óptima de silano en la superficie de las fibras y nanotubos de carbono, gracias a la presencia de silicio presente en dichas superficies, como resultado las fibras tratadas con silano al 7% respecto al peso de las fibras fueron las que presentaron una mayor adsorción de este agente. Por su parte, en los nanotubos de carbono tratados con el 50% de silano respecto a su peso, en 500 ml de agua, se obtuvo una mayor presencia del agente de acoplamiento.

Las imágenes obtenidas de la microscopia electrónica de barrido (SEM) mostraron la deposición de los nanotubos de carbono en la superficie de las fibras, donde los nanotubos de carbono funcionalizados con silano presentaron gran presencia en las fibras aunque la mayoría se encontraban en grandes aglomeraciones unidas por polímero producto de la polimerización del silano. Los nanotubos funcionalizados con PANI se encontraron en pequeñas escasas colonias distribuidas en la superficie de las fibras, de las cuales muchos nanotubos de carbono cambiaron su orientación al ser afectados por la presencia del campo magnético, obteniendo una orientación radial respecto a la superficie de la fibra.

La presencia de nanotubos funcionalizados con silano en la superficie de las fibras de carbono silanizadas, significó un incremento del 17 % en el esfuerzo cortante interfacial (IFSS) respecto a los nanotubos que únicamente fueron oxidados. Pero al realizar el depósito bajo la influencia del campo magnético, el IFSS mejoró un 12 % respecto a los nanotubos silanizados depositados por inmersión.

La incorporación de nanotubos funcionalizados con PANI en la superficie de las fibras de carbono oxidadas, permitió incrementar las el IFSS entre un 22 y 23 % respecto a los nanotubos oxidados. Sin embargo, no se apreciaron mejoras entre las propiedades interfaciales cuando se aplicó un campo magnético, sin embargo, los nanotubos que se sometieron al campo presentaron una mejor orientación radial. La falta de mejoras en las propiedades del material compuesto al utilizar el campo magnético es ocasionada por la escasa presencia de nanotubos de carbono en la superficie de las fibras.

La funcionalización química adecuada de las superficies de las fibras de carbono y de los nanotubos de carbono, sea a por medio de tratamientos oxidativos o recubrimientos superficiales, permite un mejor anclaje de los nanotubos en la superficie de las fibras, cuyo resultado deriva en la mejora significativa de las propiedades interfaciales del material compuesto fibra-matriz.

PERSPECTIVAS

La funcionalización química de los nanotubos de carbono incorporados a la superficie funcionalizada de fibras de carbono representó una mejora en las propiedades interfaciales del material compuesto, sin embargo, existen algunos factores por considerar para que dichas propiedades puedan ser mejoradas aún más.

Es necesario encontrar una concentración adecuada de silano para funcionalizar los nanotubos de carbono, tal que permita una buena funcionalización sin crear largas cadenas de polisiloxano en las cuales se vean atrapados los nanotubos de carbono, impidiendo una buena dispersión de los nanotubos, así como la orientación de los nanotubos en dirección a la aplicación del campo magnético aplicado.

Se debe incrementar la concentración de nanotubos de carbono funcionalizados con PANI en la suspensión utilizada para depositar los nanotubos de carbono en la superficie de las fibras, ya que en los nanotubos de carbono al estar recubiertos por una capa de PANI, se ve reducida la cantidad de grupos activos capaces de interactuar con las fibras de carbono, ocasionando la escasa presencia de nanotubos en la superficie de las fibras de carbono oxidadas, lo cual representa una afectación en las propiedades interfaciales del material compuesto.

Tomando en cuenta estas consideraciones las propiedades mecánicas de la interface fibra-matriz pueden incrementarse significativamente, obteniendo resultados superiores a los presentados en este proyecto.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Long-Gui Tang, Jhon L. Kardos, "A Review of Methods for Improving the Interfacial Adhesion Between Carbon Fiber and Polymer Matrix." *Polymer Composites*, 18, 100 -113, 1997.
- [2] W. Kowbel, C. H. Shan, "The Mechanism of Fiber-Matrix interactions in Carbon-Carbon Composites." *Carbon*, 28, 287-299, 1990.
- [3] L. Gao, Q. Zhang, J. Guo, H. Li, J. Wu, X. Yang, G. Sui, "Effects of the amine/epoxy stoichiometry on the curing behavior and glass transition temperatura of MWCNTs-NH₂/epoxy nanocomposites." *Thermochimica Acta*, 639, 98-107, 2016.
- [4] Florian H. Gojny, Malte H.G. Wichmann, Bodo Fiedler, Wolfgang Bauhofer, Karl Schulte, "Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites." *Composites Part A: applied science and manufacturing*, 36, 1525-1535, 2005.
- [5] Peng-Cheng Ma, Shan Yin Mo, Ben-Zhong Tang, Jang-Kyo Kim, "Dispersion, interfacial interaction and re-agglomeration of functionalized carbon nanotubes in epoxy composites." *Carbon*, 48, 1824-1834, 2010.
- [6] Bin Yu, Zhenyu Jiaang, Xiu-Zhi Tang, Chee Yoon Yue, Jinglei Yang, "Enhanced interphase between epoxy matrix and carbon fiber with carbon nanotube-modified silane coating." *Composites Science and Technology*, 99, 131-140, 2014
- [7] M. Fujiwara, E. Oki, M. Hamada, Y. Tanimoto, I. Mukouda, Y. Shimomura, "Magnetic orientation an magnetic properties of a single carbon nanotube." *The journal of physical chemistry A*, 105, 4383-4386, 2001.
- [8] B. K. Jang, Y Sakka, S. K. Woo, "Alignment of carbon nanotubes by magnetic field and aqueous dispersión." *Journal of Physics: Conference Series*, 156, 1-6, 2009.
- [9] G. Yang, S. Y. Fu, J. P. Yang, "Preparation and mechacnical properties of modified epoxy resins with flexible diamines." *Polymer*, 48, 302-310, 2007.

- [10] G. Wang, G. Jiang, J. Zhang, "Preparation, curing kinetic and properties of a novel amine with flexible polyoxypropylene side chain curing agent for epoxy resin." *Thermochimica Acta*, 589, 197-206, 2014.
- [11] Soo- Jin Park, "Carbon Fibers." Springer, 2015; pp. 74, 75
- [12] D. Chung, Composite materials: science and applications (engineering materials and processes), 2nd ed.; Springer, New York, 2010; p. 36-39.
- [13] W. Watt, "Production and properties of high modulus carbon fibers." *Proceedings of the Royal Society of London A*. 319, 5-15, 1970.
- [14] "Marine Composites." Eric Greene Associates, Annapolis, Maryland, 1999
- [15] S. Chand, "Review Carbon fibers for composites." *Journal of materials science*, 35, 1303-1313, 2000.
- [16] E. Totry, J. M. Molina Aldareguía, C. González, J. LLorca, "Effect of fiber, matrix and interface properties on the in-plane shear deformation of carbon-fiber reinforced composites." *Composites Science and Technology*, 70, 970-980, 2010.
- [17] N.S. Choi, J. E. Park, "Fiber/matrix interfacial shear strength measured by a quasi-disk microbond specimen." *Composites Science and Technology*, 69, 1615-1622, 2009.
- [18] O. P. Bahl, R. B. Mathur, T. L. Dhmi, "Effects of surface treatment on the mechanical properties of carbon fibers." *Polymer Engineering and Science*, 24, 455-459, 1984.
- [19] Z. Wu, C. U. Pittman Jr. "Nitric acid oxidation of carbon fibers and the effects of subsequent treatment in refluxing aqueous NaOH." *Carbon*, 33, 597-605, 1995.
- [20] E. Fitzer, K.-H. Geigl, W. Hüntner, R. Weiss, "Chemical interactions between the carbon fiber surface and epoxy resins." *Carbon*, 18, 389-393, 1980.
- [21] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, Y. K. Gun'ko, "Small but strong: A review of mechanical properties of carbon nanotube polymer composites." *Carbon*, 44, 1624-1652, 2006.
- [22] R. Yudianti, H. Onggo, Sudirman, Y. Saito, T. Iwata, J. Azuma, "Analysis of functional group sited on multi-wall carbon nanotube surface." *The Open Materials Science Journal*, 5, 242- 247, 2011.

- [23] E. T. Thostenson, T.W. Chou, "Carbon nanotube networks: Sensing of distributed strain and damage for life prediction and self healing." *Advanced Materials*, 18, 2837-2841, 2006.
- [24] H. Dai, "Carbon nanotubes: Synthesis, integration and properties." *Accounts of Chemical Research*, 35, 1035-1044, 2002.
- [25] O. Zhou, H. Shimoda, B. Gao, S. Oh, L. Fleming, G. Yue, "Materials science of carbon nanotubes: fabrication, integration and properties of macroscopic structures of carbon nanotubes." *Accounts of Chemical Research*, 35, 1045-1053, 2002.
- [26] B. Fiedler, F. H. Gojny, M. H.G. Wichmann, M. C.M. Nolte, K. Schulte. "Fundamental aspects of nano-reinforced composites." *Composites Science and Technology*, 66, 3115-3125, 2006.
- [27] X.-L. Xie, Y.-W. Mai, X.-P. Zhou, "Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review." *Materials Science and Engineering*, 49, 89-112, 2005.
- [28] A. Battisti, A. A. Skordos, I. K. Partridge, "Monitoring dispersión of nanotubes in a thermosetting polyester resin." *Composites Science and Technology*, 69, 1516-1520, 2009.
- [29] F. Lu, S. Zhang, L. Zheng, "Dispersion of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) by ionic liquid-based phosphonium surfactants in aqueous solution." *Journal of Molecular Liquids*, 173, 42-46, 2012.
- [30] H. Wang, "Dispersing carbon nanotubes using surfactants." *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14, 364-371, 2009.
- [31] J. Zhang, H. Zou, Q. Qing, Y. Yang, Q. Li, Z. Liu, X.Guo, Z. Du, "Effect of chemical oxidation on the structure of single-walled carbon nanotubes." *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, 3712-3718, 2003.
- [32] I. D. Rosca, F. Watari, M. Uo, T. Akasaka, "Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid." *Carbon*, 43, 3124-3131, 2005.
- [33] I. Mazov, V.L. Kuznetsov, I.A. Simonova, A.I. Stadnichenlo, A.V. Ishchenko, A.I. Romanenko, E. N. Tkachev, O.B. Anikeeva, "Oxidation behavior of multiwall carbon

nanotubes with different diameters and morphology.” *Applied Surface Science*, 258, 6272-6280, 2012.

[34] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, “Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes.” *Carbon*, 46, 833-840, 2008.

[35] S. Rahmanian, A.R. Suraya, M.A. Shazed, R. Zahari, E.S. Zainudin, “Mechanical characterization of epoxy with multiscale reinforcements: carbon nanotubes and short carbon fibers.” *Materials and Design*, 60, 34-40, 2014.

[36] F. H. Gojny, M. H.G. Wichmann, B. Fiedler, K. Schulte, “Influence of different carbon nanotubes on mechanical properties of epoxy matrix composites. A comparative study.” *Composites Science and Technology*, 65, 2300-2313, 2005.

[37] A. Hernández, F. Avilés, A. Mar-Pat, A. Valadez-González, P.J. Herrera-Franco, P. Bartolo-Perez, “Effective properties of multiwalled carbon nanotube/epoxy composites using two different tubes.” *Composites Science and Technology*, 68, 1422-1431, 2008.

[38] R.J. Sager, P.J. Klein, D.C. Lagoudas, Q. Zhang, J. Liu, L. Dái, J.W. Baur, “Effect of carbon on the interfacial shear strength of T650 carbon fiber an epoxy matrix.” *Composites Science and Technology*, 69, 898-904, 2009.

[39] S.P. Sharma, S.C. Lakkad, “Compressive strength of carbon nanotubes grown on carbon fiber reinforced epoxy matrix multi-scale hybrid composites.” *Surface & Coatings Technology*, 205, 350-355, 2010.

[40] E. P. Plueddemann. “Adhesion through silane coupling agents.” *The Journal of Adhesion*, 2, 184-201, 1970.

[41] M. Li, Y. Gu, Y. Li, Z. Zhang, “Interfacial improvement of carbon fiber/epoxy composites using a simple process of depositing commercially functionalized carbon nanotubes on the fibers.” *Carbon*, 52, 109-121, 2009.

[42] T. Kamae, L.T. Drzal, “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*, 49, 1569-1577, 2012.

- [43] Z. Zhao, K. Teng, N. Li, X. Li, Z. Xu, L. Chen, J. Niu, H. Fu, L. Zhao, Y. Liu, "Mechanical, thermal and interfacial performances of carbon fiber reinforced composites flavored by carbon nanotubes in matrix/interface." *Composite Structures*, 159, 761-772, 2017.
- [44] L. Feng, K. Li, B. Xue, Q. Fu, L. Zhang, "Optimizing matrix and fiber/matrix interface to achieve combination of strength, ductility and toughness in carbon nanotube-reinforced carbon/carbon composites." *Material and Design*, 113, 9-16, 2017.
- [45] P.C. Ma, J.K. Kim, B.Z. Tang, "Functionalization of carbon nanotubes using a silane coupling agent", *Carbon*, 44, 3232-3238, 2006.
- [46] S. Jiang, Q. Li, Y. Zhao, J. Wang, M. Kang, "Effect of surface silanization of carbon fiber on mechanical properties of carbon fiber reinforced polyurethane composites." *Composites Science and Technology*, 110, 87-94, 2015.
- [47] S. Das, S. Halder, J. Wang, M.S. Goyat, A.A. Kumar, Y. Fang, "Amending the thermo-mechanical response and mechanical properties of epoxy composites with silanized chopped carbon fibers." *Composites: Part A*, 102, 347-356, 2017.
- [48] D. Vennerberg, Z. Rueger, M. Kessler, "Effect of silane on the properties of silanized multiwalled carbon nanotube-epoxy nanocomposites." *Polymer*, 55, 1854-1865, 2014.
- [49] M.T. Kim, K.Y. Rhee, S.J. Park, D. Hui, "Effect of silane-modified carbon nanotubes on flexural and fracture behaviors of carbon nanotube-modified epoxy/basalt composites." *Composites: Part B*, 43, 2299-2302, 2012.
- [50] P.C. Ma, J.K. Kim, B.Z. Tang, "Effect of silane functionalization on the properties of carbon nanotube/epoxy nanocomposites." *Composites Science and Technology*, 67, 2965-2972, 2007.
- [51] J.H. Lee, K.Y. Rhee, S.J. Park, "Silane modification of carbon nanotubes and its effects on the material properties of carbon/CNT/epoxy Three-Phase composites." *Composites: Part A*, 42, 478-483, 2011.
- [52] X.Q. Chen, T. Saito, H. Yamada, K. Matsushige, "Aligning single-wall carbon nanotubes with an alternating-current electric field." *Applied Physics Letters*, 78, 3714-3716, 2001.

- [53] H. Chen, A. Roy, J.B. Baek, L. Zhu, J. Qu, L. Dai, "Controlled growth and modification of vertically-aligned carbon nanotubes for multifunctional applications." *Materials Science and Engineering R*, 70, 63-91, 2010.
- [54] E.S. Choi, J. S. Brooks, D. L. Eaton, M.S. Al-Haik, M.Y. Hussaini, "Enhancement of thermal and electrical properties of carbon nanotube polymer composites by magnetic field processing." *Journal of Applied Physics*, 94, 6034-6039, 2003.
- [55] C. Park, J. Wilkinson, S. Banda, Z. Ounaies, K.E. Wise, G. Sauti, P.T. Lillehei, J.S. Harrison, "Aligned single-wall carbon nanotube polymer composites using an electrical field." *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 44, 1751-1762, 2006.
- [56] B.K. Jang, Y. Sakka, "Influence of shape and size on the alignment of multi-wall carbon nanotubes under magnetic fields." *Material Letters*, 63, 2545-2547, 2009.
- [57] J. Tumpene, N. Karousis, N. Tagmatarchis, B. Nordén, "Alignment of carbon in weak magnetic fields." *Angewandte Chemie International*. 47, 5148- 5152, 2008.
- [58] S. Kumar, Harsimran Kaur, Harkiran Kaur, I. Kaur, K. Dharamvir, L.M. Bharadwaj, "Magnetic field-guided orientation of carbon nanotubes through their conjugation with magnetic nanoparticler." *Journal of Materials Science*, 47, 1489-1496, 2012.
- [59] M.A. Correa Duarte. M. Grzelczak, V. Salgueiriño-Maceira, M. Giersig, L.M. Liz.Marzán, M. FARle, K. Sierazdki, R. Diaz, "Aligment of carbon nanotubes under low magnetic fields through attachment of magnetic nanoparticles." *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 19060-19063, 2005.
- [60] C.L. Medrano Pesqueira, T. del Castillo-Castro, M.M. Castillo-Ortega, J.C. Encinas, "Chemochromic properties of neutral polyaniline throughout colesterol exposure." *Journal of Polymer Research*, 1-8, 2013.
- [61] T. Del Castillo Castro, M.M. Castillo Ortega, P.J. Herrera Franco, "Electrical, mechanical and piezo-resistive behavior of a polyaniline/poly(n-butyl methacrylate) composite." *Composites: Part A*, 40, 1573-1579, 2009.
- [62] A. Madhan Kumar, Z. M. Gasem, "Effect of functionalization of carbon nanotubes on mechanical and electromechanical behavior of polyaniline nanocomposite coatings." *Surface & Coatings Technology*, 276, 416-423, 2015.

- [63] J. Sun Im, J. Gu Kim, S.-H Lee, Y.-S. Lee, "Enhanced adhesion and dispersion of carbon nanotube in PANI/PEO electrospun fiber for shielding effectiveness of electromagnetic interference." *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 364, 151-157, 2010.
- [64] F. Mesa, A. Cuellar, C. Vargas, J. Perilla, "Kinetic and mechanism of diglycidyl ether of bisphenol A and trimetilen glicol di-p- aminobenzoate crosslinking." *Dyna*, 162, 21-29, 2010.
- [65] F. Vatuard, S. Ozcan, F. Paulauskas, J.E. Spruiell, H. Meyer, M.J. Lance, "Influence of the carbon fiber surface microestructure on the surface chemistry generated by a thermo-chemical surface treatment." *Applied Surface Science*, 261, 473-480, 2012.
- [66] Javier I. Cauich Cupul, "Estudio de la degradación de la interface de un material compuesto fibra de carbon-resina por efectos higrotérmicos." Mérida, Yucatán, México, Tesis de Maestría, Centro de Investigación Científica de Yucatán, 2004.
- [67] Abad Arcos Alomía, "Estudio de las interacciones interfaciales en un material compuesto de resina epoxica/nanotubos de carbono/fibra de carbono." Mérida, Yucatán, México, Tesis de Maestría, Centro de Investigación Científica de Yucatán, 2015.
- [68] María V. Moreno Chulim, "Caracterización fisicoquímica de la interfase fibra de carbon-resina epóxica." Mérida, Yucatán, México, Tesis de Maestría, Centro de Investigación Científica de Yucatán, 2006.
- [69] F. Avilés, J.V. Cauich- Rodríguez, L. Moo- Tah, A. May- Pat, R. Vargas- Coronado, "Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization." *Carbon*, 47, 2970-2975, 2009.
- [70] Mario F. Muñoz Vélez, "Estudio del comportamiento interfacial en un material compuesto epoxi/fibras de carbono y nanotubos de carbono sometido a cargas cíclicas." Mérida, Yucatán, México, Tesis de Doctorado, Centro de Investigación Científica de Yucatán, 2017.
- [71] Oscar I. Ake Pech, "Diseño de un sistema de alineación de nanotubos de carbono o partículas magnéticas por medio de un campo magnético." Mérida, Yucatán, México, Tesis de Maestría, Centro de Investigación Científica de Yucatán, 2016.

- [72] J. Z. Kovacs, K. Andresen, J. R. Pauls, C. Pardo Garcia, M. Schossig, K. Schulte, W. Bauhofer, "Analyzing the quality of carbon nanotube dispersions in polymers using scanning electron microscopy." *Carbon*, 45, 1279-1288, 2007.
- [73] L.T. Drzal P.J. Herrera-Franco, "Comparison of methods for the measurement of fibre/matrix in composite," *Composites*, 23, 1-26, 1992.
- [74] D. Tripathi, F. R. Jones, "single fibre fragmentation test for assessing adhesion in fibre reinforced composites." *Journal of Materials Science*, 33, 1-16, 1998.
- [75] L.T. Drzal, M. J. Rich, P.F. Lloyd, "Adhesion of graphite fibers to epoxy matrices: I. The role of fiber surface treatment." *The Journal of Adhesion*, 16, 1-30, 1982.
- [76] A. Valadez-Gonzalez, J.M. Cervantes Uc, R. Olayo, P.J. Herrera-Franco, "Chemical modification of henequén fibers with an organosilane coupling agent." *Composites: Part B*, 30, 321-331, 1999.
- [77] L.T. Drzal, "The effect of polymeric matrix mechanical properties on the fiber-matrix interfacial shear strength." *Materials Science and Engineering A*, 126, 289-293, 1990.
- [78] Meng-Kao Yeh, Tsung-Han Hsieh, Nyan-Hwa Tai. "Fabrication and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes/epoxy nanocomposites." *Materials Science and Engineering A*, 483-484, 289-292, 2008.
- [79] M. Sharma, S. Gao, E. Mädere, H. Sharma, L.Y. Wei, J. Bijwe, "Carbon fiber surfaces and composites interphases." *Composites Science and Technology*, 102, 35-50, 2014.
- [80] F.H. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler, K. Schulte, "Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites –A comparative study." *Composites Science and Technology*, 65, 2300-2313, 2015.

