



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

Caracterización eléctrica de fibras de vidrio
modificadas con nanotubos de carbono y fibras de
nanotubos de carbono para su aplicación en el auto-
sensado de fenómenos viscoelásticos en materiales
compuestos multiescala

Tesis que presenta
Alejandro Emmanuel Can Ortiz

En opción al título de
Maestro en Ciencias en Materiales Poliméricos

Mérida, Yucatán, México, Mayo de 2017

Declaración de propiedad

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos Experimentales, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.



I.M.T. Alejandro Emmanuel Can Ortiz

Esta tesis se realizó en la Unidad de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., bajo la dirección del Dr. Francis Avilés Cetina y con el financiamiento del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

Dedicatoria

Dedico esta Tesis a mi familia, en especial a mi mamá quien me motiva a ser cada día mejor.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el financiamiento de este trabajo a través de los proyectos Ciencia Básica No. 220513, CIAM No. 188089 y “Apoyo al Fortalecimiento y Desarrollo de la Infraestructura Científica y Tecnológica”, N° 268595, todos a cargo del Dr. Avilés, así como por la beca otorgada (No. 576652).

Al Centro de Investigación Científica de Yucatán A. C. (CICY) y a la Unidad de Materiales Poliméricos por permitirme realizar esta tesis en sus laboratorios.

A los profesores del posgrado en Materiales Poliméricos del CICY por los conocimientos impartidos.

A mi director de tesis, el Dr. Francis Avilés Cetina por ser guía y consejero durante el desarrollo de la tesis.

A mi honorable comité tutorial conformado por los doctores María Ortencia González Díaz, Carlos Velasco Santos, Emmanuel Flores Johnson y Andrés Oliva Avilés por sus valiosas observaciones y comentarios sobre el trabajo.

Al Dr. Alejandro May Pat por su invaluable apoyo técnico brindado durante toda la realización de este proyecto.

Al Dr. Juan Valerio Cauich y a la IQ. Rossana Vargas Coronado por su apoyo en la determinación del punto de carga cero de los nanotubos de carbono. Al IQ. Santiago Duarte Aranda por su apoyo con la microscopia electrónica de barrido.

Al Dr. Juan José Alvarado Gil y al M.C. José Bante Guerra del CINVESTAV-Mérida por su apoyo en las pruebas Raman preliminares.

Al Dr. Fidel Gamboa Perera del CINVESTAV-Mérida por su apoyo con el desarrollo de la celda electroforética, así como en el potencial Z.

Al Dr. José de Jesús Kú Herrera y al M.C. Omar Eduardo Rodríguez Uicab por enseñarme las bases y brindarme asesorías y consejos durante el desarrollo experimental de la tesis.

Al M.C. Marco Antonio Cen Puc por el apoyo brindado durante el desarrollo de este trabajo, así como por su invaluable amistad.

A mis amigos y compañeros del grupo del Dr. Avilés por sus consejos, que de una u otra manera aportaron a este trabajo.

Contenido

Contenido.....	i
Lista de tablas.....	iii
Lista de figuras.....	iv
Lista de acrónimos.....	viii
Resumen.....	ix
Abstract.....	x
Objetivos.....	xi
Introducción.....	1
Capítulo 1: Antecedentes	4
1.1. Propiedades de los nanotubos de carbono y las fibras de nanotubos de carbono ...	4
1.2. Enlaces atómicos del carbono, alotropía y su efecto sobre la conductividad eléctrica.....	7
1.3. Comportamiento viscoelástico en materiales poliméricos	8
1.4. Materiales inteligentes a base de nanotubos de carbono.....	12
1.5. Depósito de nanotubos de carbono sobre fibras de ingeniería.....	14
1.6. Materiales compuestos multiescala con capacidades sensoriales	18
1.7. Auto-sensado de fenómenos viscoelásticos por medio de la técnica de resistencia eléctrica.....	21
Capítulo 2. Depósito electroforético de nanotubos de carbono sobre la superficie de fibras de vidrio	26
2.1. Materiales	26
2.2. Metodología.....	26
2.2.1. Oxidación química de nanotubos de carbono.....	26
2.2.2. Determinación del punto de carga cero de los nanotubos y medición del potencial Z	26
2.2.3. Depósito electroforético de nanotubos de carbono sobre la fibra de vidrio	28
2.2.4. Caracterización del depósito de nanotubos sobre la fibra de vidrio	29
2.2.5. Mediciones de resistencia eléctrica para mechas de fibra de vidrio con nanotubos	31
2.3. Resultados.....	32
2.3.1. Punto de carga cero y potencial Z de nanotubos de carbono oxidados	32

2.3.2. Resistencia eléctrica de mechas de fibra de vidrio cubiertas con nanotubos ..	33
2.3.3. Caracterización morfológica de fibras modificadas con nanotubos de carbono	38
2.3.4. Espectroscopia Raman de fibras modificadas con nanotubos de carbono	42
Capítulo 3. Autosensado de fenómenos viscoelásticos en materiales compuestos multiescala.....	48
3.1. Materiales	48
3.2. Metodología.....	49
3.2.1. Caracterización morfológica de fibras.....	49
3.2.2. Caracterización eléctrica a corriente directa de fibras individuales	49
3.2.3. Caracterización eléctrica a corriente alterna de fibras individuales	51
3.2.4. Fabricación de materiales compuestos monofilamento	53
3.2.5. Caracterización piezorresistiva ante relajación de materiales compuestos monofilamento.....	54
3.3. Resultados.....	57
3.3.1. Caracterización morfológica de las fibras	57
3.3.2. Caracterización eléctrica en corriente directa de fibras individuales	59
3.3.3. Caracterización eléctrica en corriente alterna de fibras individuales	65
3.3.4. Comportamiento piezorresistivo inducido por relajación en compuestos multiescala	69
3.3.5. Descripción del comportamiento de relajación mediante modelos viscoelásticos	75
Conclusiones.....	81
Apéndices	84
Apéndice A. Comparación de mediciones eléctricas a 2 y 4 puntas.....	84
Apéndice B. Validación de curvas <i>I-V</i> con una resistencia comercial	86
Referencias.....	87

Lista de tablas

Tabla 1.1. Sistemas de depósito electroforético reportados en la literatura para el recubrimiento de fibras de vidrio o carbono con CNTs.	17
Tabla 2.1. Valores RMS de la rugosidad (en nm) y coeficiente de variación para fibras con y sin CNTs, para distintos valores de E	42
Tabla 2.2. Posiciones e intensidades promedio de las bandas D y G para los MWCNTs y FV-CNT a diferentes campos eléctricos.	44
Tabla 3.1. Valores RMS de la rugosidad (en nm) y coeficiente de variación para FC, FCNT y FV-CNT.....	58
Tabla 3.2. Propiedades eléctricas de la FC, FCNT y FV-CNT.	63
Tabla 3.3. Valores promedio de L , RL , C y RC de acuerdo al modelo RLC de la Figura 3.3 para FC, FCNT y FV-CNT.	67
Tabla 3.4. Módulo elástico (E) y factor de galga (FG) para las fibras estudiadas.	70
Tabla 3.5. Constantes viscoelásticas promedio correspondientes al modelo de Burgers para materiales compuestos monofilamento.	76
Tabla 3.6. Constantes eléctricas promedio correspondientes a la Ec. (1.7) para predecir el comportamiento eléctrico ante relajación de materiales compuestos monofilamento.	79

Lista de figuras

Figura 1.1. Aplicaciones de materiales compuestos piezorresistivos con CNTs. a) Sensor de deformación macroscópica [11], b) sensor de movimiento humano [12].....	2
Figura 1.2. Sensores desarrollados con CNTs. a) Químico [28], b) de temperatura [30],	5
Figura 1.3. Espectroscopia electrónica de barrido de una FCNT [34].....	6
Figura 1.4. Efecto de la porosidad en la conductividad eléctrica y la resistividad en las FCNTs [34].	6
Figura 1.5. Fenómenos viscoelásticos que ocurren en los polímeros. a) Fluencia en el tiempo (“creep”), b) relajación de esfuerzos.....	8
Figura 1.6. Esquemas de dos modelos viscoelásticos comunes. a) Modelo de Maxwell, b) modelo de Kelvin-Voigt.	9
Figura 1.7. Comportamiento de dos modelos viscoelástico comunes. a) Modelo de Maxwell para relajación, b) modelo Kelvin-Voigt para fluencia en el tiempo.....	10
Figura 1.8. Modelo viscoelástico de Burgers.	11
Figura 1.9. Sensor de SWCNTs desarrollado para detección de la respiración [12].....	13
Figura 1.10. Comportamiento de los CNTs (metálicos) en campo eléctrico DC.....	16
Figura 1.11. Esfuerzo y cambio fraccional de resistencia eléctrica como función de la deformación para una FV cubierta de CNTs embebida en una matriz de resina epóxica [17].	19
Figura 1.12. Material multiescala de FV/CNTs/resina vinil éster para el auto-sensado de acumulación de daño. a) CNTs dispersos en la matriz, b) CNTs depositados sobre la fibra [33]	19
Figura 1.13. Aplicación de FCNTs como sensores de flexión en materiales compuestos. a) Esquema de la prueba, b) respuesta mecánica y eléctrica del compuesto [81].	21
Figura 1.14. Prueba de fluencia en el tiempo para un material compuesto de negro de humo y goma de silicona. a) Cambio de la deformación en el tiempo, b) cambio de la resistencia eléctrica en el tiempo [85].....	22
Figura 1.15. Comportamiento de la carga mecánica y la resistencia eléctrica en un sistema de negro de humo y goma de silicona ante una deformación constante en un experimento de relajación [87].....	23

Figura 1.16. Cambio relativo de la resistencia eléctrica ($\Delta RR0$) como función del tiempo durante experimentos de relajación a diferentes niveles de deformación inicial para un compuesto de fibras cortas de carbono y polietileno de alta densidad [91].	24
Figura 2.1. Esquema de las capas de Stern y difusa, así como pZ el para una partícula con carga negativa.	27
Figura 2.2. Celda electroforética diseñada para el depósito de MWCNTs sobre la superficie de FV.	28
Figura 2.3. Esquema del análisis por AFM de rugosidad de fibras de vidrio con y sin MWCNTs.	30
Figura 2.4. Representación del barrido de espectros Raman realizados a lo largo de fibras individuales FV-CNT.	31
Figura 2.5. Especímenes conformados de mechas de FV-CNT para mediciones eléctricas a dos puntas. Dimensiones en mm. El espesor de la fibra no está a escala.	32
Figura 2.6. Mediciones de pH para determinar el PCC en dispersiones de MWCNTs en agua destilada, ajustando diferentes valores de pH inicial.	32
Figura 2.7. Resistencias eléctricas por unidad de longitud para diferentes tiempos de depósito en mechas FV-CNT de 2 cm de largo efectivo. Campo eléctrico de 3.0 kV y temperatura ambiente (25 °C).	34
Figura 2.8. Resistencias eléctricas por unidad de longitud para dos temperaturas de depósito en mechas de FV-CNT de 2 cm de largo efectivo. Campo eléctrico de 3.0 kV/m y tiempo de depósito de 30 min.	36
Figura 2.9. Resistencias eléctricas por unidad de longitud para diferentes campos eléctricos de depósito en mechas de FV-CNT de 2 cm de largo efectivo. Tiempo de depósito de 30 min, temperatura de depósito de 50 °C.	37
Figura 2.10. SEM de FV-CNT para diferentes tiempos de depósito electroforético ($E = 3.0$ kV/m, $T = 25$ °C). a) 20 min, b) 30 min, c) 40 min.	38
Figura 2.11. SEM de FV-CNT para diferentes temperaturas de depósito electroforético ($t = 30$ min, $E = 3.0$ kV/m). a) 25 °C, b) 50 °C	39
Figura 2.12. SEM de FV-CNT para diferentes intensidades de campo eléctrico ($t = 30$ min, $T = 50$ °C). a) Sin campo, b) 1.5 kV/m, c) 3.0 kV/m, d) 4.5 kV/m, e) 6.0 kV/m.	40

Figura 2.13. Microscopías por AFM de fibras de vidrio sin (a) y con (b-d) MWCNTs. a) Sin CNTs, b) $E = 3.0$ kV/m, c) $E = 4.5$ kV/m, d) $E = 6.0$ kV/m.	41
Figura 2.14. Espectros Raman de la FV y FV-CNT a diferentes magnitudes de campo eléctrico. El inserto muestra el espectro de los MWCNTs.	43
Figura 2.15. Distribución de las bandas D y G de los MWCNTs a lo largo de FV para diferentes magnitudes de campo eléctrico. a) 3.0 kV/m, b) 4.5 kV/m y c) 6.0 kV/m.	45
Figura 2.16. Intensidades de las bandas Raman de FV-CNT depositadas usando tres campos eléctricos, como función de la posición sobre la fibra. a) Banda D, b) banda G. ...	46
Figura 3.1. Imagen SEM de la FCNT.....	48
Figura 3.2. Especímenes de fibra individual para mediciones eléctricas DC a cuatro puntas. Dimensiones en mm (la fibra no está a escala).	50
Figura 3.3. Modelo RLC en paralelo de 4 elementos utilizado para representar el comportamiento en AC de las fibras.....	52
Figura 3.4. Esquema de los compuestos monofilamento FV-CNT/RV, FCNT/RV, FC/RV para la caracterización electromecánica inducida por relajación. Dimensiones en mm.	53
Figura 3.5. Ensayos mecánicos realizados a los compuestos monofilamento. a) Ejemplo de una curva esfuerzo (σ)-deformación (ϵ) para FC/RV hasta la fractura del compuesto, b) ensayo de relajación.	55
Figura 3.6. Micrografía SEM de las fibras individuales. a) FC, b) FCNT, c) FV-CNT.	57
Figura 3.7. AFM de fibras individuales. a) FC, b) FCNT, c) FV-CNT.....	58
Figura 3.8. Barrido I - V en un intervalo de corriente de 0.1 a 2.5 μ A para las fibras individuales investigadas. a) FC, b) FCNT, c) FV-CNT.	59
Figura 3.9. Barrido I - V en un intervalo de corriente de 0.1 a 12 μ A para las fibras individuales investigadas. a) FC, b) FCNT, c) FV-CNT.	61
Figura 3.10. Barrido de I - V de 0.1 μ A hasta la falla eléctrica para las fibras individuales investigadas. a) FC, b) FCNT.....	62
Figura 3.11. Análisis de la falla eléctrica en fibras. a) FC, b) FCNT.....	64

Figura 3.12. Comportamiento del módulo de la impedancia (Z) y el ángulo de fase (θ) en las mediciones a corriente alterna, y su ajuste al modelo RLC de la Figura 3.3. a) FC, b) FCNT, c) FV-CNT.....	66
Figura 3.13. Comportamiento piezorresistivo inducido por relajación de compuestos monofilamento. a) FC/RV, b) FCNT/RV, c) FV-CNT/RV.....	70
Figura 3.14. Concentración radial de esfuerzos durante carga monotónica y relajación en las fibras estudiadas. a) FC, b) FCNT, c) FV-CNT.....	73
Figura 3.15. Relajación de esfuerzos y ajuste al modelo de relajación de Burgers (Ec. (1.5)). a) FC/RV, b) FCNT/RV, c) FV-CNT/RV.	76
Figura 3.16. Cambio fraccional de la resistencia eléctrica y ajuste al modelo de Zheng y colaboradores (Ec. (1.7)) [91]. a) FC/RV, b) FCNT/RV, c) FV-CNT/RV.	78

Lista de acrónimos

- AC = Corriente directa.
- AFM = Microscopía de fuerza atómica.
- CF = Carbon fiber.
- CNT = Nanotubos de carbono.
- CNTF = Carbon nanotube fiber yarn.
- CV = Coeficiente de variación.
- DC = Corriente directa.
- EPD = Depósito electroforético.
- FC = Fibra de carbono.
- FCNT = Fibra de nanotubos de carbono.
- FG = Factor de galga.
- FV = Fibra de vidrio.
- FV-CNT = Fibra de vidrio modificada con nanotubos de carbono.
- GF = Glass fiber.
- MWCNT = Nanotubos de carbono de pared múltiple.
- PCC = Punto de carga cero.
- RLC = Resistencia, inductancia, capacitancia.
- RMS = Raíz media cuadrática.
- RV = Resina vinil éster.
- SEM = Microscopía electrónica de barrido.
- SWCNT = Nanotubos de carbono de pared simple.
- VR = Vinyl ester resin.

Resumen

Se desarrolló un método de depósito electroforético de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) sobre la superficie de fibra de vidrio (FV), estudiando los efectos del tiempo de depósito (10, 20, 30, 40, 50 y 60 min), la magnitud del campo eléctrico (0, 15, 30, 45 y 60 kV/m) y la temperatura (25 y 50 °C) sobre la cantidad y distribución de los CNTs sobre la FV, así como en sus propiedades eléctricas. Los resultados de microscopia electrónica de barrido, microscopia de fuerza atómica, análisis Raman y la medición de resistencia eléctrica a dos puntas realizados a mechas de fibras mostraron que las fibras con mayor cantidad de MWCNTs y menor resistencia eléctrica se obtienen para las condiciones de depósito de 30 min, 4.5 kV/m y una temperatura de 50 °C. Posteriormente, se caracterizaron eléctricamente estas fibras individuales (denominadas FV-CNT), junto con fibras individuales de MWCNTs (FCNT) y fibras de carbono convencionales (FC), tanto en corriente directa como en corriente alterna. Mientras que la FC mostró un comportamiento predominantemente Óhmico, las FV-CNT y FCNT mostraron variaciones no lineales en sus curvas corriente-voltaje, influencia de efectos capacitivos (FV-CNT) e incluso ligeramente inductivos (FCNT y FC); estos comportamientos dependen del intervalo de corriente y frecuencia aplicadas. La densidad de corriente máxima que soporta la FC fue 160-260 MA/m², y 31-38 MA/m² para FCNT. Estos tres tipos de fibras se utilizaron para sensar fenómenos de relajación viscoelástica en materiales compuestos monofilamento de resina vinil éster (RV), usando el método de resistencia eléctrica. Los resultados de las pruebas de piezorresistividad inducida por relajación de esfuerzos en compuestos monofilamento mostraron que ante la aplicación de una deformación constante de 0.4 %, la resistencia eléctrica del material FC/RV incrementa con el transcurso del tiempo, mientras que para FCNT/RV y FV-CNT/RV la resistencia decrece con el tiempo. El comportamiento mecánico de los tres materiales compuestos monofilamento fue ajustado al modelo de relajación viscoelástica de Burgers, determinando sus constantes elásticas y viscosas. Los cambios en la resistencia eléctrica bajo el ensayo de relajación fueron también ajustados a un modelo eléctrico análogo al modelo de Burgers, obteniendo también los parámetros de ajuste para cada material. De este modo, se demostró que estos materiales pueden sensar fenómenos viscoelásticos mediante cambios en su resistencia eléctrica efectiva y que su respuesta eléctrica ante relajación polimérica depende fuertemente de la arquitectura y nanoestructura de la fibra.

Abstract

A method for electrophoretic deposition of multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) on the surface of glass fibers (GFs) was developed. The effects of deposition time (10, 20, 30, 40, 50 and 60 min), electric field magnitude (0, 15, 30, 45 and 60 kV/m) and temperature (25 and 50 °C) on the amount and distribution of MWCNTs on the GF, as well as on their electrical properties were studied. The results of scanning electron microscopy, atomic force microscopy, Raman spectroscopy and two-point resistance measurements of fiber tows, show that the highest density of MWCNTs and the lowest electrical resistance of fiber tows are obtained using 30 min, 4.5 kV/m and 50 °C as the deposit conditions. Subsequently, these individual fibers (named GF-CNT) were electrically characterized under both direct and alternating current, along with individual carbon nanotube fiber yarns (CNTFs) and conventional carbon fibers (CFs). While CFs showed a predominantly Ohmic behavior, GF-CNT and CNTF showed nonlinear variations in the current-voltage curves, influence of capacitive effects (GF-CNT) and also small inductive effects (CNTF and CF); these behaviors depend on the current range and frequency applied. The maximum current density supported by the CFs was between 160-260 MA/m², while for CNTF a maximum current density of 31-38 MA/m² was measured. These three types of fibers were then used to sense viscoelastic relaxation phenomena in monofilament vinyl ester resin (VR) composites, using the electrical resistance method. The results of the relaxation-induced piezoresistivity tests of monofilament composites showed that the electrical resistance of the CF/VR system increases with time, whereas that of CNTF/VR and GF-CNT/VR decreases with time, in response to the stress relaxation pattern. The mechanical behavior of the three monofilament composites fits well to the viscoelastic Burgers' relaxation model, determining its elastic and viscous constants. The electrical resistance changes during the relaxation tests were also fitted to an electric model similar to the Burgers' creep model, obtaining also the fitting constants for each material. In this way, it was demonstrated that these multiscale materials can be used for sensing viscoelastic phenomena by means of their changes in electrical resistance, and that its electric response upon polymeric relaxation is strongly dependent on the fiber architecture and its nanostructure.

Objetivos

General

Caracterizar eléctricamente el comportamiento de fibras de vidrio modificadas con nanotubos de carbono y fibras de nanotubos de carbono y examinar su desempeño para el auto-sensado de fenómenos viscoelásticos que ocurren en materiales compuestos jerárquicos multiescala, utilizando sistemas modelo de tipo monofilamento.

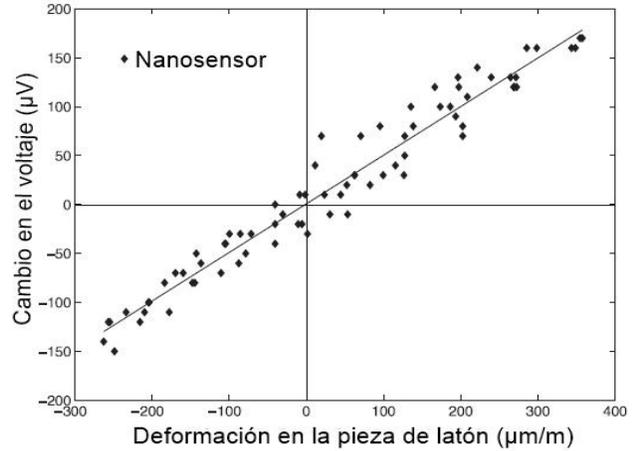
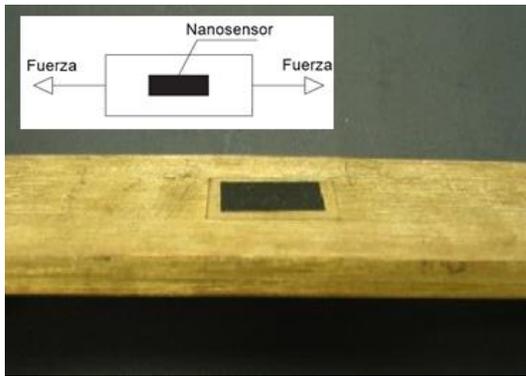
Específicos

- Depositar nanotubos de carbono de pared múltiple en la superficie de fibra de vidrio usando un método de depósito electroforético continuo asistido por ultrasonido.
- Caracterizar morfológica y físico-químicamente el depósito de nanotubos de carbono de pared múltiple sobre la fibra de vidrio.
- Caracterizar a través de curvas corriente-voltaje el comportamiento eléctrico de fibras de vidrio modificadas con nanotubos de carbono, fibras de nanotubos de carbono y fibras de carbono.
- Caracterizar a través de mediciones en corriente alterna la resistencia, inductancia, y capacitancia eléctrica de fibras de vidrio modificadas con nanotubos de carbono, fibras de nanotubos de carbono y fibras de carbono.
- Investigar el comportamiento eléctrico durante ensayos de relajación viscoelástica de materiales compuestos poliméricos monofilamento fabricados con estas fibras.
- Obtener las constantes viscosas y elásticas de los materiales compuestos monofilamento, a través del ajuste de su comportamiento viscoelástico a un modelo teórico.

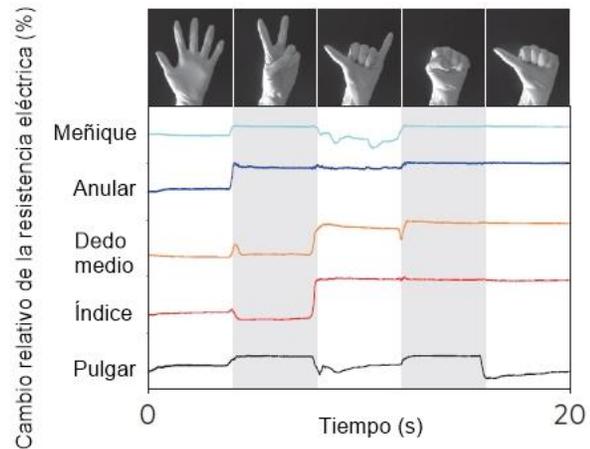
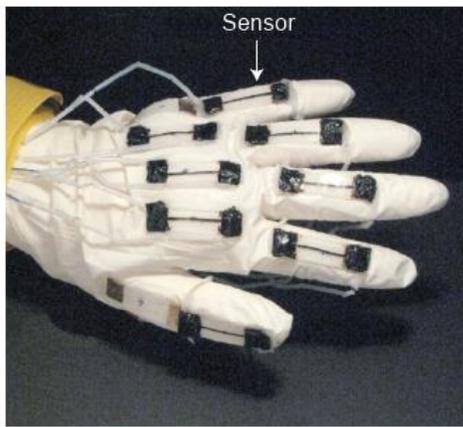
Introducción

El uso de la nanotecnología ha dado origen a nuevos materiales. En este rubro, los nanotubos de carbono (CNTs por sus siglas en inglés) son de especial interés debido a sus excelentes propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas, lo cual ha permitido su uso para el desarrollo de sensores y actuadores [1]. Dentro del área de sensado, los CNTs han tenido particular interés debido a que estos pueden ser embebidos dentro del material a sensar [2]. Con la finalidad de desarrollar materiales con capacidades sensoriales, los CNTs han sido utilizados para modificar diferente matrices poliméricas [2-6]. Cuando pequeñas fracciones de volumen de CNTs son agregadas a una matriz polimérica eléctricamente aislante, se tienden a formar redes de CNTs dentro del material; si la concentración de CNTs es lo suficiente para formar lo que se le conoce como redes percolativas, el material se vuelve electroconductor. En este escenario, la conductividad eléctrica del material nanocompuesto aumenta significativamente, permitiendo el flujo eléctrico a través de la red de CNTs. Más allá de adquirir la capacidad de electroconducción, al aplicar una deformación a este tipo de materiales compuestos se produce un cambio en la morfología de la red de CNTs, lo cual se traduce en cambios en la resistencia eléctrica del mismo, fenómeno conocido como piezorresistividad [3,5,7,8]. La piezorresistividad en los nanocompuestos puede ser utilizada para el desarrollo de sensores de deformación y daño *in situ* [5,9-11], como se muestra en la Figura 1.1a, así como para el desarrollo de sensores de detección de movimiento humano [12] (Figura 1.1b).

Este fenómeno piezorresistivo puede ser llevado un paso más adelante, en la aplicación de lo que se conoce como monitoreo de salud estructural en materiales compuestos jerárquicos o multiescala, los cuales pueden soportar elevadas cargas mecánicas. Estos materiales presentan un creciente uso en aplicaciones multifuncionales y especializadas dentro de la industria aeroespacial [7], de la construcción [13] y en aplicaciones navales [3], entre otras, donde conocer la salud estructural del material en tiempo real puede ser un factor crítico.



a)



b)

Figura 1.1. Aplicaciones de materiales compuestos piezorresistivos con CNTs. a) Sensor de deformación macroscópica [11], b) sensor de movimiento humano [12].

En el caso de los materiales compuestos que están conformados por fibras eléctricamente conductoras, como por ejemplo la fibra de carbono [14,15] y las fibras de CNTs [16], el efecto piezorresistivo de las fibras puede ser empleado para sensar el daño o la deformación del compuesto [14-16] en tiempo real. Para los materiales compuestos conformados por fibras eléctricamente aislantes, es necesaria la previa modificación de la fibra para poder sensar daño a través de ella. Algunos trabajos recientes reportan el desarrollo de materiales compuestos que emplean fibras de ingeniería originalmente aislantes modificadas mediante el depósito de CNTs sobre su superficie, de tal forma que se logra que las fibras adquieran un carácter electro-conductor. Estas fibras electro-conductoras al ser embebidas en una matriz polimérica pueden ser usadas como sensores de deformación y daño del material compuesto en tiempo real de modo no invasivo [9,17,18].

Si bien es importante sensar daño y/o deformación en los materiales jerárquicos multiescala, en muchas aplicaciones estos compuestos requieren estar sometidos a esfuerzos y/o deformaciones constantes por largos períodos de tiempo, por lo que se hacen presentes los fenómenos viscoelásticos. De este modo, es evidente que un correcto monitoreo de la salud estructural de un material compuesto avanzado requiere del auto-sensado de fenómenos viscoelásticos, para conocer su estado o “salud” en tiempo real y prevenir fallas catastróficas. Es por ello que en este trabajo se investigó la capacidad de auto-sensado de fenómenos viscoelásticos en materiales compuestos multiescala a través de los cambios en su resistencia eléctrica. Para ello, primeramente se depositaron CNTs sobre fibras de vidrio mediante la técnica de depósito electroforético, y se caracterizaron eléctricamente tanto las fibras de vidrio modificadas con CNTs en su superficie, como fibras de CNTs, y fibras de carbono (consideradas como material de referencia). Posteriormente las fibras se emplearon en la fabricación de tres grupos de materiales compuestos monofilamento utilizando una matriz de resina vinil éster con la fibra orientada en la dirección de aplicación de la carga, los cuales fueron sometidos a relajación mecánica.

Capítulo 1: Antecedentes

1.1. Propiedades de los nanotubos de carbono y las fibras de nanotubos de carbono

Los CNTs, descritos por primera vez en la literatura científica internacional en 1991 [19], juegan un papel importante en el desarrollo de nuevas tecnologías en las áreas de química, ingeniería, electrónica y materiales, entre otras. Dependiendo del número de capas, los nanotubos de carbono son típicamente clasificados en dos grupos, nanotubos de pared simple (SWCNTs por sus siglas en inglés) y nanotubos de pared múltiple (MWCNTs por sus siglas en inglés) [20]. Un SWCNT se puede conceptualizar como un cilindro hueco formado a partir de una hoja de grafeno, mientras que un MWCNT se puede visualizar como un grupo de SWCNTs coaxiales [20]. De acuerdo a su geometría los SWCNTs pueden clasificarse como quirales y no quirales. Dependiendo de la quiralidad y el diámetro, la conductividad eléctrica de los SWCNTs puede estar en el orden de la conductividad eléctrica de materiales metálicos o semiconductores [21]. Las mediciones eléctricas de los MWCNTs individuales han mostrado un comportamiento metálico o de semimetal, debido a la compleja interacción que existe entre las diversas capas que lo conforman [20,22]. Además del comportamiento eléctrico, otras características a considerar en los nanotubos son su longitud, diámetro y módulo elástico. Los SWCNTs tienen diámetros típicos de entre los 0.6 a 2.0 nm [21], longitudes de entre los 5 a 20 μm [20], presentan conductividades eléctricas en el orden de 10^2 a 10^6 S/cm [23] y cuentan con un módulo elástico de entre 1 a 3 TPa [24]. Por otro lado, los MWCNTs tienen diámetros internos mayores a 2 nm y externos menores a 100 nm [21], longitudes de entre los 0.1 a 50 μm [25], presentan conductividades eléctricas en orden de 10^3 a 10^5 S/cm y cuentan con un módulo elástico de entre los 0.27 a 0.95 TPa [26]. Entre las aplicaciones de los CNTs destacan la fabricación de sensores, transistores y separadores químicos, entre otros [20]. Entre los sensores desarrollados con CNTs (Figura 1.2) se encuentran sensores químicos (Figura 1.2a) [27,28], de temperatura (Figura 1.2b, donde wt. % representa el porcentaje en peso) [29,30], de flujo (Figura 1.2c, donde V representa voltaje eléctrico) [31] y de deformación macroscópica [32,33], entre otros.

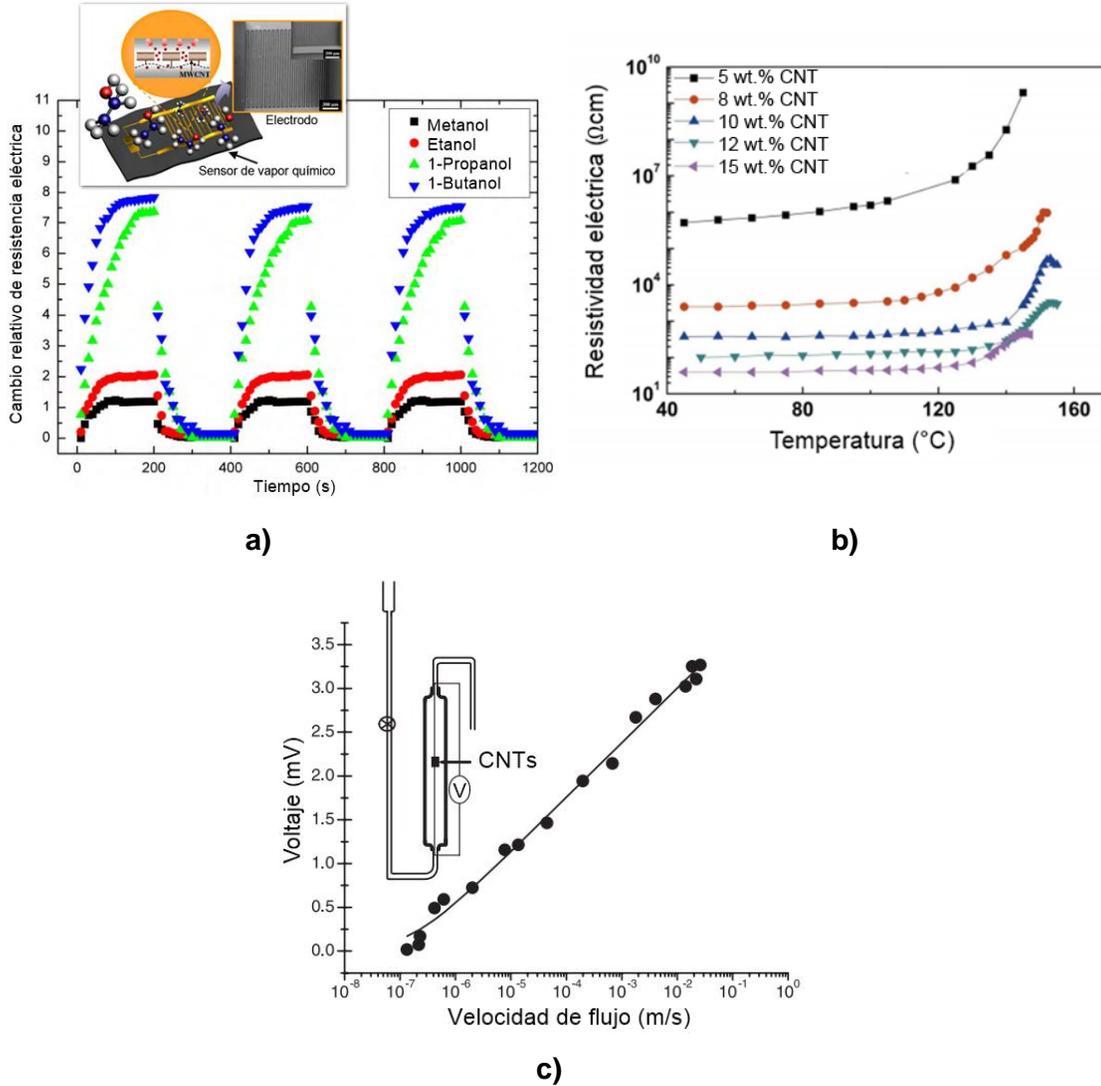


Figura 1.2. Sensores desarrollados con CNTs. a) Químico [28], b) de temperatura [30], c) de flujo [31].

Por otro lado, un nuevo tipo de material formado a base de CNTs es la fibra de nanotubos de carbono (FCNT). Para obtener las fibras, los CNTs son dispuestos en arreglos para formar una red, que posteriormente es enrollada para formar hilos [16]. Esos hilos contienen miles de CNTs en su sección transversal y son empleados para obtener las FCNTs que están conformados por uno o más hilos (Figura 1.3) [16,34,35].

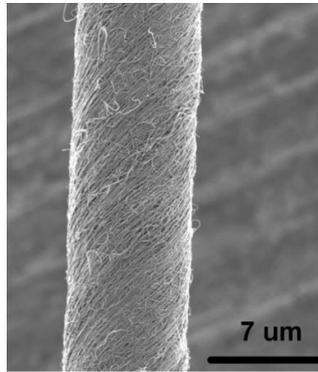


Figura 1.3. Espectroscopia electrónica de barrido de una FCNT [34].

Las propiedades mecánicas y eléctricas de las FCNTs son fuertemente dependientes de la nanoestructura de las fibras [34,36]. Por ejemplo, el módulo elástico de las fibras es fuertemente dependiente de su ángulo de torsión, a mayor ángulo de torsión, menor será el módulo elástico resultante [36]. Por otro lado, las propiedades eléctricas de las fibras son fuertemente dependientes de su porosidad [34] (Figura 1.4), definida como la fracción de espacios huecos entre los CNTs que conforman la fibra [34].

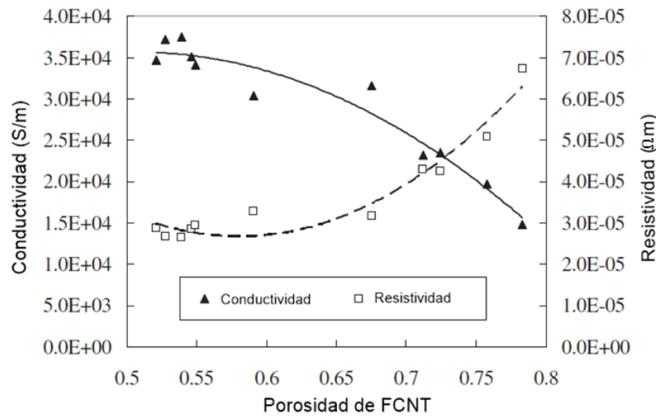


Figura 1.4. Efecto de la porosidad en la conductividad eléctrica y la resistividad en las FCNTs [34].

Como se puede observar en la Figura 1.4, la conductividad de la FCNT decrece cuando la porosidad de la fibra aumenta, y viceversa. Debido a que el ángulo de torsión y la porosidad de la fibra dependen del proceso de fabricación de las fibras, las propiedades mecánicas y eléctricas varían dependiendo de este proceso. Los módulos elásticos a tensión de las FCNTs son típicamente de uno a tres órdenes de magnitud menores que el de los CNTs individuales y se encuentran típicamente en un intervalo de entre 3 a 70 GPa [16,37,38]; estos valores están por debajo de los reportados para MWCNTs individuales

(0.27 a 0.95 TPa [26]) y los reportados para fibras de carbono (FC, 140 a 820 GPa [39]). En cuanto a la conductividad eléctrica, las FCNTs presentan valores en el orden de 10^5 a 10^6 S/m, la cual es menor que la conductividad de los MWCNTs [16] (reportada en el orden de 10^7 S/m [16]); sin embargo la conductividad eléctrica de las FCNTs es mayor que las reportadas para FCs (en el orden de 10^4 S/m [40]).

1.2. Enlaces atómicos del carbono, alotropía y su efecto sobre la conductividad eléctrica

Las estructuras y propiedades de los materiales a base de carbono dependen fuertemente de su estructura atómica y de los enlaces que la conforman [20]. Como es bien sabido, los átomos de carbono están conformados por seis electrones, de los cuales dos ocupan el orbital $1s$ y los otros cuatro electrones (de valencia) pueden ocupar los orbitales híbridos sp^3 , sp^2 y sp , los cuales son responsable de formar las diferentes estructuras alotropas de carbono (diamante, grafito, nanotubos, fulerenos) [20]. Cuando los átomos ocupan el orbital híbrido sp^3 forman cuatro enlaces covalentes σ con otros cuatro átomos de carbono en las cuatro direcciones tetragonales [20]. Este arreglo tridimensional es característico del diamante, que debido a que está conformado por cuatro enlaces covalentes σ y por ningún enlace deslocalizado π es eléctricamente aislante [20]. Por otro lado, cuando tres electrones de valencia del carbono ocupan el orbital híbrido sp^2 se forman enlaces σ en el plano y un enlace π fuera de él, lo cual da lugar a una red plana hexagonal [20]. Debido a las fuerzas de van der Waals, varias hojas de redes hexagonales se apilan de forma paralela, lo cual da lugar al grafito [20]. Debido a la existencia del orbital π fuera del plano esta estructura de carbono es eléctricamente conductora [20]. Los MWCNTs puede ser conceptualizados como cilindros huecos formados a partir de hojas de grafito enrolladas; los enlaces en los átomos de carbono que conforman los nanotubos son esencialmente sp^2 [20]. Debido a su curvatura se produce una re-hibridación de los enlaces σ y π ; los tres enlaces σ se encuentran ligeramente fuera del plano, y por compensación, el enlace π se encuentra aún más deslocalizado fuera del tubo [20]. Lo anterior produce que los MWCNTs sean eléctricamente más conductores que el grafito [20].

Las fibras de carbono están conformadas por al menos 92 % en peso de carbono, y pueden ser cristalinas, amorfas o parcialmente cristalinas [39]. Las fibras de carbono están formadas por capas de grafito (no necesariamente planas) que tienden a acomodarse de forma paralela al eje de la fibra y están unidas entre sí mediante enlaces de van der Waals;

los electrones de valencia de los átomos de carbono que conforman estas capas ocupan el orbital híbrido sp^2 formando enlaces σ en el plano y un enlace π fuera de él, lo cual permite que sean eléctricamente conductoras; sin embargo, la conductividad eléctrica (como otras propiedades) depende fuertemente del grado de cristalinidad, la separación entre las capas, y el tamaño de la zona cristalina, entre otros factores [39]. Finalmente, las FCNT al estar formadas por miles de MWCNTs enrollados entre sí [16], tienen la capacidad de ser eléctricamente conductoras; sin embargo, esta propiedad depende fuertemente de la separación que existe entre los CNTs que la conforman, es decir de la porosidad o el grado de interconexión entre los CNTs [34].

1.3. Comportamiento viscoelástico en materiales poliméricos

Casi sin excepción, los polímeros pertenecen al tipo de materiales conocidos como materiales viscoelásticos. Como su nombre lo indica, estos materiales responden a las fuerzas externas de una manera intermedia entre el comportamiento de un sólido elástico y un líquido viscoso [41]. Dos de los fenómenos viscoelásticos más comunes que un sólido viscoelástico puede experimentar son la fluencia en el tiempo (“creep”) y relajación de esfuerzos (Figura 1.5). Se le conoce como fluencia en el tiempo (Figura 1.5a) al fenómeno viscoelástico en el cual un cuerpo es sometido a un esfuerzo constante (σ_0) y como consecuencia ocurre un aumento en la deformación como función del tiempo, $\varepsilon(t)$. El fenómeno opuesto es conocido como relajación (Figura 1.5b); en él, un cuerpo es sometido a una deformación constante (ε_0), y se observa una disminución del esfuerzo como función del tiempo, $\sigma(t)$ [42].

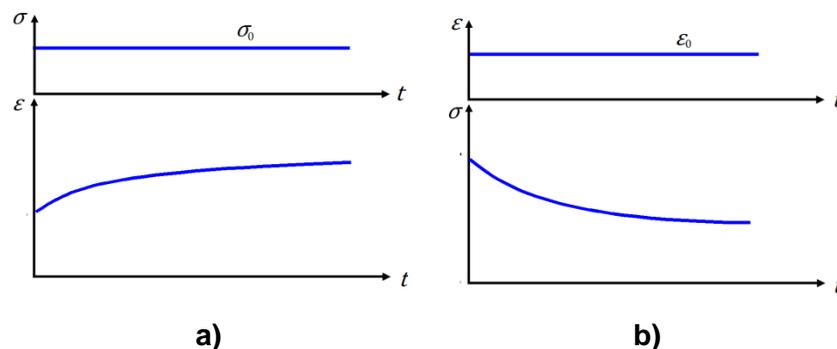


Figura 1.5. Fenómenos viscoelásticos que ocurren en los polímeros. a) Fluencia en el tiempo (“creep”), b) relajación de esfuerzos.

En la literatura se han reportado algunos modelos para describir el comportamiento de los sólidos viscoelásticos. Estos modelos parten de la combinación de dos tipos de elementos simples, el resorte y el amortiguador. El resorte es utilizado para representar el comportamiento elástico puro, mientras que el amortiguador es usado para representar el comportamiento viscoso puro. La combinación de dichos elementos es usada para representar materiales con comportamientos viscoelásticos, y los modelos más simples incluyen un elemento de cada tipo. El modelo constituido por un resorte y un amortiguador en serie es conocido como el modelo de Maxwell (Figura 1.6a), mientras que el modelo constituido por esos dos elementos en paralelo es conocido como modelo de Kelvin-Voigt (Figura 1.6b) [42].

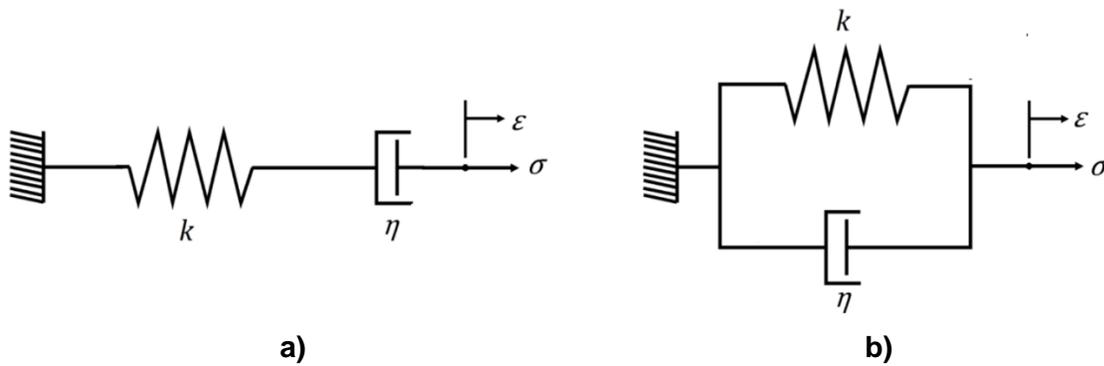


Figura 1.6. Esquemas de dos modelos viscoelásticos comunes. a) Modelo de Maxwell, b) modelo de Kelvin-Voigt.

La ecuación diferencial que rige el modelo de Maxwell [42] es,

$$\sigma + \frac{\eta}{k} \frac{d\sigma}{dt} = \eta \frac{d\epsilon}{dt} \quad (1.1)$$

donde σ es el esfuerzo, η el coeficiente de viscosidad del amortiguador, k la constante elástica del resorte, ϵ la deformación unitaria y t el tiempo. Resolviendo la Ec. (1.1) para relajación de esfuerzos ante una deformación constante ϵ_0 correspondiente a un esfuerzo inicial $\sigma_0 = k\epsilon_0$, se tiene que el esfuerzo como función del tiempo está dado por,

$$\sigma(t) = k\epsilon_0 e^{-t/\tau_1} \quad (1.2a)$$

donde el tiempo de relajación (τ_1) representa la constante viscoelástica del material que controla la caída exponencial del esfuerzo es decir, el tiempo que le lleva al material para relajarse, o más precisamente para que el esfuerzo haya caído hasta un ~37% del valor del esfuerzo inicial (σ_0) y está dado por,

$$\tau_1 = \frac{\eta}{k} \quad (1.2b)$$

Por otro lado, la ecuación diferencial que rige el modelo de Kelvin-Voigt (Figura 1.6b) es [42],

$$\sigma = k\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (1.3)$$

resolviendo la Ec. (1.3) para fluencia en el tiempo ante un esfuerzo constante σ_0 , se obtiene que la deformación unitaria como función de tiempo es,

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{k} (1 - e^{-t/\tau_1}) \quad (1.4)$$

Las curvas de los modelos de Maxwell y Kelvin-Voigt para relajación y fluencia en el tiempo, respectivamente, se presentan en la Figura 1.7.

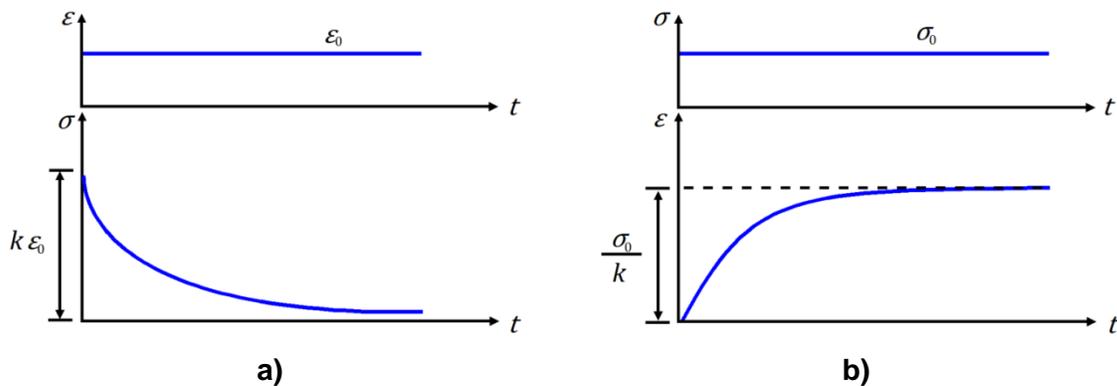


Figura 1.7. Comportamiento de dos modelos viscoelástico comunes. a) Modelo de Maxwell para relajación, b) modelo Kelvin-Voigt para fluencia en el tiempo.

Como se puede observar en la Figura 1.7a, para relajación en el modelo de Maxwell, el esfuerzo tiende a cero para tiempos (t) largos, mientras que para un material real (Figura 1.5b) el esfuerzo tiende a estabilizarse a un valor mayor que cero. Por otro lado, para fluencia en el tiempo en el modelo de Kelvin-Voigt (Figura 1.7b), la deformación inicial ($t=0$) es igual a cero, mientras que para un material real (Figura 1.5a) la deformación inicial ($t=0$) es un valor mayor que cero. Debido a que los modelos de Maxwell y Kelvin-Voigt no describen fielmente el comportamiento real viscoelástico de los materiales, es necesario introducir modelos viscoelásticos más complejos, que pueden ser formados a partir de combinaciones de los dos modelos antes mencionados. Como ejemplo de ello, en la Figura 1.8 se presenta el modelo de Burgers conformado por dos resortes y dos amortiguadores

[42], el cual es utilizado para representar un comportamiento viscoelástico (ante relajación o “creep”) más apegado al comportamiento real de los materiales.

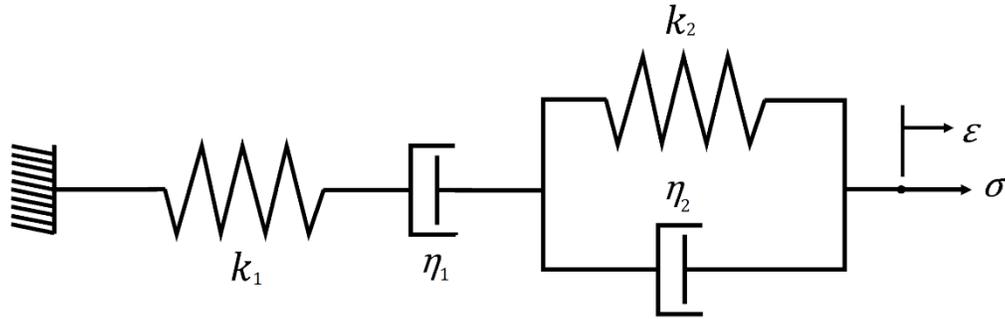


Figura 1.8. Modelo viscoelástico de Burgers.

La ecuación que describe el decaimiento del esfuerzo como función del tiempo ($\sigma(t)$) ante una deformación constante (ε_0) para el modelo de Burgers es [43],

$$\sigma(t) = \frac{\varepsilon_0}{S} [(\eta_1 - q_1 r_1) e^{-r_1 t} - (\eta_1 - q_1 r_2) e^{-r_2 t}] \quad (1.5a)$$

con,

$$p_1 = \frac{\eta_1}{k_1} + \frac{\eta_1}{k_2} + \frac{\eta_2}{k_2} \quad (1.5b)$$

$$p_2 = \frac{\eta_1 \eta_2}{k_1 k_2} \quad (1.5c)$$

$$q_1 = \frac{\eta_1 \eta_2}{k_2} \quad (1.5d)$$

$$r_1 = \frac{(p_1 - S)}{2p_2} \quad (1.5e)$$

$$r_2 = \frac{(p_1 + S)}{2p_2} \quad (1.5f)$$

$$S = \sqrt{p_1^2 - 4p_2} \quad (1.5g)$$

donde k_1 y k_2 son las constantes elásticas de los resortes, η_1 y η_2 los coeficientes de viscosidad de los amortiguadores esquematizados en la Figura 1.8.

El modelo de Burgers puede usarse también para representar el fenómeno de fluencia de las deformaciones en el tiempo (“creep”), en donde $\varepsilon(t)$ crece ante la aplicación de un

esfuerzo constante σ_0 . De este modo, la ecuación que describe la fluencia en el tiempo para el modelo de Burgers es [43],

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 \left(\frac{k_1 + k_2}{k_1 k_2} + \frac{1}{k_2} e^{-t/\tau_R} + \frac{1}{\eta_1} t \right) \quad (1.6a)$$

donde τ_R representa el tiempo de relajación del material (análogo a τ_1 de la Ec. (1.2)) y está dado por,

$$\tau_R = \frac{\eta_2}{k_2} \quad (1.6b)$$

1.4. Materiales inteligentes a base de nanotubos de carbono

Debido a sus propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas, los CNTs son utilizados para el desarrollo de sensores y actuadores [1]. Entre los potenciales sensores que se pueden desarrollar utilizando CNTs destacan los sensores de temperatura, de flujo, químicos, de presión y de deformación macroscópica, entre otros [1]. Por ejemplo, Yun y Kim [28] reportan el uso de una película compuesta de MWCNTs y celulosa como sensor de vapor químico. Este material puede detectar moléculas como metanol, etanol, 1-proanol y 1-butanol, presentando un cambio en su resistencia eléctrica dependiendo del tipo de molécula y su concentración (Figura 1.2a) [28]. Zeng y colaboradores [30] desarrollaron un termistor a base de MWCNTs y polietileno de alta densidad y reportan que la resistividad eléctrica del compuesto incrementa con el aumento de la temperatura (Figura 1.2b), demostrando así el potencial uso del material como un sensor de temperatura. Fung y colaboradores [29] reportan también la aplicación de MWCNTs como sensores de temperatura; ellos depositaron una capa de MWCNTs sobre un sustrato de silicona, y encontraron que la resistencia eléctrica del material decrece conforme la temperatura aumenta [29]. Ghosh y colaboradores [31] reportan la aplicación de una película de SWCNTs como sensor de flujo (Figura 1.2c); el principio de funcionamiento de este sensor se basa en que el flujo de un líquido polar sobre los CNTs induce un voltaje en la muestra a lo largo de la dirección de flujo, el cual incrementa con el incremento de la velocidad de flujo [31]. Wood y Wagner [44] reportan el potencial uso de SWCNTs como sensores de presión molecular. Esto debido a que el pico D^* (sobretono de la banda D inducido por el desorden en la estructura del CNT) del espectro Raman asociado a los SWCNTs sufre un corrimiento significativo (con respecto a su posición medida en una atmosfera de aire) cuando los CNTs son inmersos en diferentes líquidos como consecuencia de la presión

interna del medio [44]. Ellos encontraron una relación entre el corrimiento del pico D^* y las fuerzas intermoleculares, por lo que concluyen que los CNTs pueden ser utilizados como sensores de presión molecular [44].

Otro grupo de sensores desarrollados con CNTs se basan en el efecto piezorresistivo, el cual se define como un cambio en la resistencia eléctrica de un material debido a la aplicación de un esfuerzo o una deformación. Dentro de este grupo de sensores destacan los de detección de movimiento humano [12], sensores de daño y sensores de deformación [11,45,46]. Yamada y colaboradores [12] proponen el uso de materiales flexibles y con capacidad de estirarse sobre la ropa o directamente sobre el cuerpo humano para detectar movimiento. Los sensores que ellos proponen están conformados por una película delgada de SWCNTs alineados, depositados sobre un sustrato con capacidad de estirarse [12]. La red eléctrica formada por los SWCNTs sufre modificaciones cuando los sensores son sometidos a deformaciones, por lo que se puede sentir la deformación a través de los cambios en la resistencia eléctrica del material [12]. Dentro de las aplicaciones que ellos le dan a este tipo de sensores se encuentra la detección del movimiento de los dedos de la mano (Figura 1.1b) y la detección de respiración (Figura 1.9) [12].

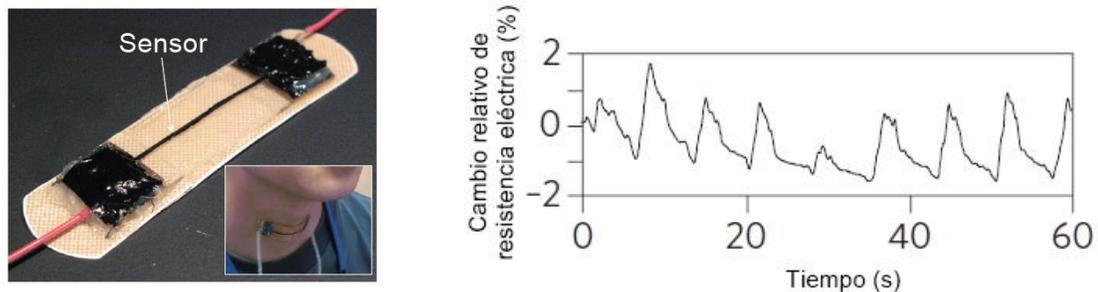


Figura 1.9. Sensor de SWCNTs desarrollado para detección de la respiración [12].

Las propiedades electromecánicas de los CNTs han sido aprovechadas para el desarrollo de sensores de deformación mecánica; por ejemplo, Rein y colaboradores [47] emplearon una película hecha de MWCNTs, la cual fue adherida a la superficie de un material hecho de resina epóxica que fue sometido a deformación. Los cambios en la resistencia eléctrica de la película de MWCNTs mostraron dependencia con el nivel de deformación de la matriz polimérica, por lo que la película puede ser utilizada como sensor de deformación [47]. Dharap y colaboradores [11] estudiaron el uso de una película formada por SWCNTs depositados en un sustrato de policloruro de vinilo como sensor de deformación. Esta película fue adherida a una pieza de latón, la cual fue sometida a cargas

de tensión y compresión [11]. Los cambios en la resistencia eléctrica mostraron una dependencia con el nivel de deformación (Figura 1.1a) [11]. Si bien los sensores de deformación anteriores son sensores externos que se aplican a los materiales, las matrices poliméricas aislantes que contienen CNTs adquieren una conductividad eléctrica considerable y presentan propiedades piezorresistivas [7,17]. La red conductora de CNTs formada dentro de la matriz polimérica actúa como un sensor debido a que la resistencia eléctrica del compuesto presenta una dependencia con su nivel de deformación [48-50].

1.5. Depósito de nanotubos de carbono sobre fibras de ingeniería

Los CNTs al ser agregados a matrices poliméricas y a fibras de ingeniería producen materiales compuestos eléctricamente conductores [5,8,17,18,48]. Esto es posible gracias a la existencia del fenómeno denominado percolación eléctrica. La percolación eléctrica ocurre en mezclas de materiales eléctricamente conductores y no conductores, y se presenta cuando la concentración de partículas conductoras es suficiente para formar caminos conductores dentro de una matriz no conductora [51]. A la concentración crítica de partículas conductoras para formar dichos caminos se le conoce como el umbral de percolación [8]. Al igual que para matrices poliméricas, este fenómeno aplica a la superficie de fibras de ingeniería; cuando las fibras son modificadas con CNTs se forman caminos percolativos a través de los cuales ocurre la conducción eléctrica. Dentro de las fibras que han sido modificadas con CNTs se encuentra principalmente la FC [52-55]; debido a que esta fibra es eléctricamente conductora, este procedimiento es utilizado principalmente para mejorar la resistencia interfacial y la transferencia de carga entre la fibra y la matriz polimérica [52,54]. También se han modificado fibras eléctricamente aislantes, como por ejemplo la fibra de vidrio (FV) [17,56,57]; la FV ha sido modificada con la finalidad de mejorar la interfaz fibra/matriz al mismo tiempo que se provee de conductividad eléctrica superficial a la fibra [17,56-60]. Existen básicamente tres métodos para depositar o crecer CNTs en fibras, a saber, por crecimiento de CNTs sobre las mismas, por depósito físico-químico o inmersión simple, y por depósito asistido por electroforesis. La deposición de vapor químico es uno de los métodos más usados para crecer CNTs sobre las fibras. Este método consiste en la descomposición química de un vapor de hidrocarburos en presencia de un catalizador metálico para sintetizar CNTs sobre la misma fibra [55,61]. Debido a la alta temperatura y los tratamientos químicos empleados, este método típicamente ocasiona la degradación de la fibra, además de ser difícil de escalar [62]. Otros métodos de depósito consisten en dispersar CNTs en resinas, y/o recubrimientos de tipo silano, para

posteriormente aplicar una capa de la dispersión a la fibra a manera de recubrimiento superficial [17,59,60]. Una de las desventajas que se ha encontrado en este método es que a mayor concentración de CNTs, es más difícil lograr una dispersión uniforme de los mismos, lo cual genera concentraciones de esfuerzos en la interfaz de la fibra [60,62]. Otro método más simple es el depósito por inmersión, el cual consiste en sumergir fibras en un medio líquido con CNTs dispersos en él. Se ha observado que funcionalizar los CNTs, por ejemplo mediante una oxidación química, produce una distribución más homogénea de estos sobre la fibra. El proceso de oxidación promueve la aparición de grupos hidroxilos y carboxilos en los CNTs, que al interactuar con los grupos presentes en el recubrimiento superficial de las fibras generan un recubrimiento de CNTs uniforme y por tanto, resistencias eléctricas menores [53,57,63]. Finalmente, el método asistido por electroforesis (EPD) es prometedor en términos de practicidad, rentabilidad y escalabilidad [62]. En este método, la fibra es colocada en un medio líquido con CNTs dispersos al cual se le aplica un campo eléctrico. Cuando los CNTs (metálicos) son expuestos a un campo de corriente continua (DC), estos sufren diferentes fenómenos de transporte (Figura 1.10) [64]. Cuando el campo eléctrico es aplicado, se induce un momento dipolar sobre los CNTs, lo cual da como resultado una fuerza rotacional que tienda a orientarlos en la dirección del campo eléctrico [64]. Por otro lado, los CNTs interactúan como dipolos entre sí, experimentando entre sí atracción de tipo Coulómbica entre sus extremos con carga opuesta [64]. Finalmente, cuando el pH de los CNTs se encuentra por debajo del pH del medio en el que se encuentran, los grupos funcionales en la superficie de los CNTs (oxidados) sufren de deprotonación o disociación de H^+ por lo que surge una carga negativa neta en su superficie; esto ocasiona que, en este caso, experimenten un movimiento de traslación (atracción) dentro del depósito hacia el electrodo con carga opuesta a la suya (Figura 1.10) [64-66]. Desde luego la dirección de traslación puede invertirse dependiendo del pH y los grupos funcionales presentes en el CNT.

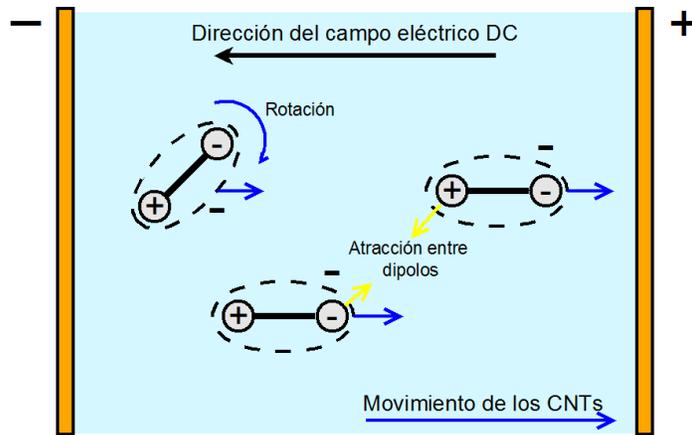


Figura 1.10. Comportamiento de los CNTs (metálicos) en campo eléctrico DC.

Se ha reportado que el método de EPD produce una distribución más uniforme de los CNTs sobre la superficie de la fibra comparado con el método de inmersión, además de mostrar mayor potencial para ser escalado [67,68]. Los principales parámetros que hay que tener en cuenta cuando se hace el depósito electroforético son el tiempo de depósito, la fracción de CNTs en el depósito y la magnitud del campo eléctrico entre los electrodos [69]. Se ha sugerido que aplicar ondas ultrasónicas al medio líquido mientras se lleva a cabo el depósito EPD mejora la distribución de los CNTs sobre la fibra [70]. Esto se debe a que las burbujas que se forman por la electrolisis del agua durante el EPD son expulsadas por efecto de las ondas ultrasónicas [70,71]. La Tabla 1.1 resume los trabajos realizados sobre depósitos electroforéticos utilizados para depositar CNTs sobre la superficie de fibras de ingeniería. Los trabajos más avanzados incluyen un avance continuo de la fibra y la aplicación de ondas ultrasónicas.

Otro factor importante a considerar al momento de depositar CNTs sobre la superficie de la FV, independientemente del método de depósito, es la interacción entre los CNTs y la FV. La fibra de vidrio comercial cuenta con un recubrimiento en el cual se encuentran presentes grupos hidroxilos, epóxicos y agentes de tipo silano, los cuales pueden reaccionar con los grupos oxigenados que típicamente contiene la superficie de los CNTs [57]. Por ejemplo, se ha reportado que cuando MWCNTs oxidados (con una mezcla de HNO_3 y H_2SO_4) son depositados sobre dicha fibra, los grupos hidroxilos y carboxilos presentes en los MWCNTs pueden reaccionar con los grupos hidroxilos presentes en el recubrimiento de la fibra mediante puentes de hidrógeno [57]. Se sugiere también la formación de puentes de hidrógeno con el silano hidrolizado [57,72] y reacciones a través de la apertura de anillo de los grupos epoxi presentes en el recubrimiento superficial de la fibra [72].

Tabla 1.1. Sistemas de depósito electroforético reportados en la literatura para el recubrimiento de fibras de vidrio o carbono con CNTs.

Tipo de fibra	Fracción de CNTs en el solvente (% peso)	Solvente	Campo eléctrico DC (V/cm)	Tiempo (min)	Depósito continuo	Aplicación de ultrasonido	Ref.
FV	0.05	Agua desionizada/Igepal CO 970/ 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano	N/R	10	No	No	[58]
	0.01	Polietilenimina	12-24	10-75	No	No	[73]
	0.05	Solución de dodecilsulfato sódico	20	3.5	No	No	[74]
FC	0.005	Alcohol etílico	15	1	Si	No	[67]
	0.005	Agua	10	N/R	No	No	[68]
	0.005	Agua desionizada	10	15	No	Si	[70]
	0.5	N/R	10	5	No	No	[69]
	0.016	N-dimetilformamida	4	1	Si	No	[75]
	0.006	Etanol	10	20	No	No	[76]
	1	Agua destilada/polietilenimina	N/R	5	No	No	[77]

N/R = Dato no reportado

1.6. Materiales compuestos multiescala con capacidades sensoriales

Debido al creciente uso de los materiales compuestos en aplicaciones de alta demanda mecánica, la necesidad de crear sistemas para monitoreo de salud estructural de los compuestos ha incrementado [9]. Los sistemas de monitoreo de salud estructural convencionales utilizan galgas de deformación, fibras óptica, acelerómetros y sensores piezoeléctricos para conocer el estado de los compuestos [9]. Para lograr este monitoreo de forma *in situ*, existen trabajos que reportan la modificación de materiales fibroreforzados eléctricamente aislantes mediante la adición de CNTs a las matrices [33] o mediante la modificación superficial con partículas electro-conductoras de las fibras para formar lo que se conoce como materiales compuestos jerárquicos multiescala con capacidades sensoriales de deformación y daño [17,33,78]. Alexopoulos y colaboradores [78] realizaron el depósito de MWCNTs sobre la superficie de fibras de alcohol polivinílico, para posteriormente embeber dichas fibras en un material compuesto laminado formado de FV y resina epóxica. La resistencia eléctrica de las fibras de alcohol polivinílico/MWCNTs presentó un cambio como función de la deformación aplicada al material compuesto [78]. Barber y colaboradores [56] demostraron el uso de SWCNTs en materiales compuestos multiescala como sensores de resistencia interfacial entre fibras de vidrio tipo E y matrices de polipropileno. En su trabajo los CNTs fueron aplicados sobre FVs a manera de recubrimiento, esta fibra fue embebida en una matriz polimérica de polipropileno y el material resultante fue sometido a pruebas mecánicas de fragmentación [56]. Durante las pruebas mecánicas, el corrimiento en Raman del pico correspondiente a la banda D* de los CNTs fue medido y correlacionado con los resultados de fragmentación de fibras individuales para los mismos compuestos, demostrando así la capacidad sensorial del material [56]. Liu y colaboradores [17] también propusieron el uso de FVs recubiertas con CNTs como sensores de deformación y daño, correlacionando el cambio de la resistencia eléctrica con el corrimiento Raman de la banda D*. La resistencia eléctrica de la fibra presentó un incremento (ΔR) respecto a su valor sin carga (R_0), cuando el material fue sometido a deformación (Figura 1.11), evidenciando una respuesta piezorresistiva que podría ser usada para monitorear deformación y daño en materiales compuestos [17].

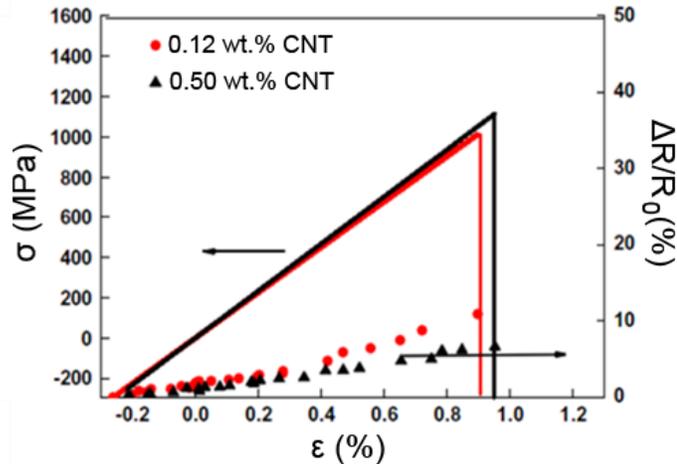


Figura 1.11. Esfuerzo y cambio fraccional de resistencia eléctrica como función de la deformación para una FV cubierta de CNTs embebida en una matriz de resina epóxica [17].

Por otro lado, Ku-Herrera y colaboradores [33] estudiaron el auto-sensado y acumulación de daño en materiales compuestos multiescala de FV/CNT/resina vinil éster sometidos a ciclos de carga (Figura 1.12); ellos investigaron dos arquitecturas dependiendo de la localización preferencial de los MWCNTs, una con los MWCNTs dispersos en la matriz polimérica (Figura 1.12a) y otra con fibras modificadas con MWCNTs sobre su superficie (Figura 1.12b) [33].

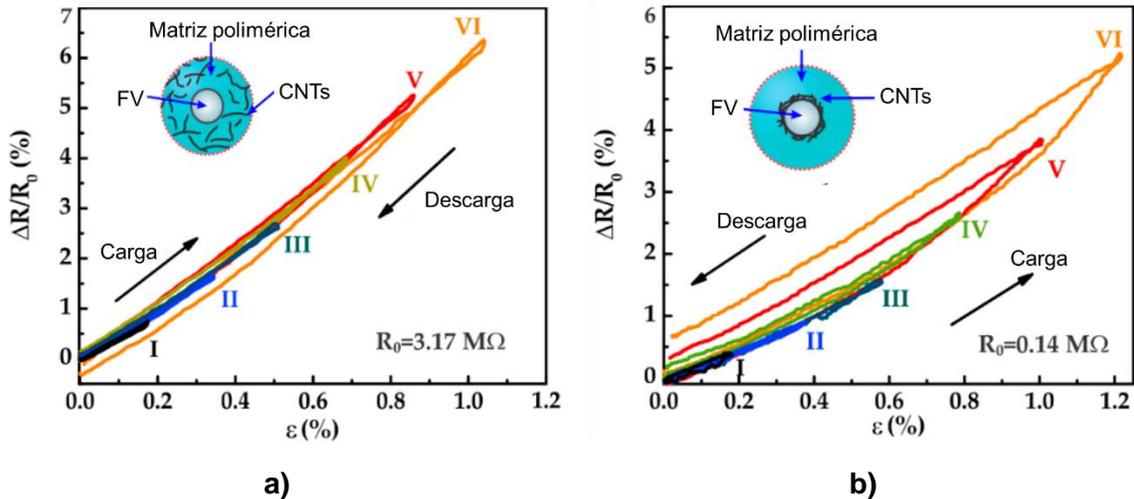


Figura 1.12. Material multiescala de FV/CNTs/resina vinil éster para el auto-sensado de acumulación de daño. a) CNTs dispersos en la matriz, b) CNTs depositados sobre la fibra [33].

Como se puede observar en la Figura 1.12, ambos compuestos presentan un incremento en su resistencia eléctrica cuando la deformación del compuesto incrementa, y los cambios irreversibles en la resistencia eléctrica son asociados al daño estructural del compuesto [33].

Otro material novedoso con capacidad sensorial formado a base de CNTs enrollados es la FCNT. Abot y colaboradores [16] estudiaron el comportamiento piezorresistivo de las FCNTs midiendo el cambio de resistencia eléctrica de la fibra como función de la deformación ante pruebas a tensión. En este estudio, las FCNTs presentaron un comportamiento piezorresistivo con coeficiente negativo (es decir, la resistencia eléctrica decrece cuando la deformación incrementa) evidenciando potencial uso de estas fibras como sensores de deformación [16]. Otros trabajos han estudiado el comportamiento de la resistencia eléctrica de las FCNTs cuando estas están embebidas en matrices poliméricas [79-81]. Zhao y colaboradores [80] reportan el uso de FCNTs como sensores de daño en el monitoreo de la salud estructural *in situ* de materiales poliméricos. En su investigación, una FCNT fue embebida en una resina epóxica la cual fue sometida a deformación mecánica a tensión, encontrando que la resistencia eléctrica de la fibra incrementa linealmente con la deformación a tensión del material [80]. Además, demostraron que las FCNTs pueden ser usadas para monitorear la iniciación y propagación de grietas en la estructura de materiales compuestos en tiempo real [80]. La dirección del cambio de la resistencia eléctrica de la FCNT (incremento o decremento) conforme la deformación aplicada incrementa ha sido investigada por el grupo del Dr. Abot [82]. Ellos reportan que esta dirección depende de la velocidad de deformación que se aplica a la fibra y es explicada a partir de dos fenómenos que gobiernan la respuesta mecánica y eléctrica de la FVCNT [82]. Ellos argumentan que durante un ciclo de carga, el primer fenómeno ocurre debido al incremento en la separación en la dirección longitudinal (dirección de la carga) entre los MWCNTs que conforman la FCNT, lo cual genera un incremento en la resistencia eléctrica de la misma; por otro lado, el segundo fenómeno lo propicia la contracción lateral generada por el efecto de Poisson en la fibra, lo cual genera una disminución en la separación transversal de los MWCNTs y como consecuencia una disminución de la resistencia eléctrica de la fibra. Cuando la FCNT es sometida a velocidades de deformación altas, el primer efecto domina y la resistencia eléctrica crece conforme incrementa la deformación aplicada a la fibra. Para velocidades de deformación bajas, el segundo efecto domina y por tanto se presenta una disminución de la resistencia eléctrica cuando la deformación aplicada a la fibra incrementa. Abot y colaboradores [81] también investigaron la capacidad de las FCNTs como sensores de

flexión en materiales compuestos (Figura 1.13). Para ello, una FCNT fue embebida en resina epóxica la cual fue sometida a pruebas de flexión a cuatro puntos (Figura 1.13a), sensando los cambios en la resistencia eléctrica [81]. En la Figura 1.13b se presentan la respuesta mecánica y eléctrica del material como función del tiempo, evidenciando que el cambio en la resistencia eléctrica de la FCNT sigue a la carga mecánica [81].

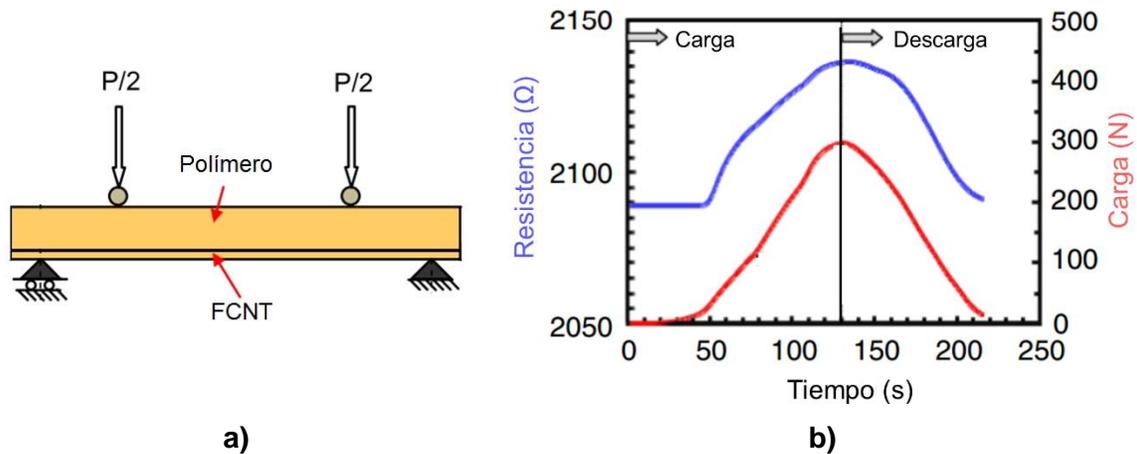


Figura 1.13. Aplicación de FCNTs como sensores de flexión en materiales compuestos. a) Esquema de la prueba, b) respuesta mecánica y eléctrica del compuesto [81].

1.7. Auto-sensado de fenómenos viscoelásticos por medio de la técnica de resistencia eléctrica

Si bien la mayoría de los trabajos reportados en la literatura están orientados a la detección de daño ante fenómenos cuasi-estáticos o en ocasiones, cíclicos, dentro de los fenómenos de importancia para los materiales compuestos poliméricos inteligentes que han sido menos atendidos se encuentran los fenómenos viscoelásticos. Dentro de los primeros trabajos orientados a investigar la capacidad de sensar fenómenos viscoelásticos de modo *in situ* en materiales compuestos, se encuentran los de goma de silicona con partículas de negro de humo dispersas aleatoriamente [83-87]. Para dicho sistema material, Wang y colaboradores [83] estudiaron el cambio de la resistencia eléctrica (R) en el transcurso del tiempo para la prueba viscoelástica de fluencia en el tiempo, aplicando una carga constante a compresión. Dichos autores reportaron que al aplicar una carga inicial al compuesto, la resistencia eléctrica del material sufre un cambio inicial [83]. Este cambio en la resistencia eléctrica inicial crece monótonicamente si la carga inicial se incrementa, pero la resistencia eléctrica decrece con el transcurso del tiempo cuando el esfuerzo se mantiene constante [83]. Min y colaboradores [84] también reportaron un comportamiento similar de la

resistencia eléctrica ante pruebas de fluencia en el tiempo para diferentes niveles de esfuerzo para el mismo sistema material (negro de humo/goma de silicona). Wang y Ding [85] estudiaron también la fluencia en el tiempo para el sistema material de negro de humo y goma de silicona; en la Figura 1.14 se presentan sus resultados, donde se puede observar que cuando la deformación aumenta con el tiempo ante un esfuerzo constante (Figura 1.14a), la resistencia eléctrica (R) decrece con el tiempo respecto a su valor inicial R_0 (Figura 1.14b).

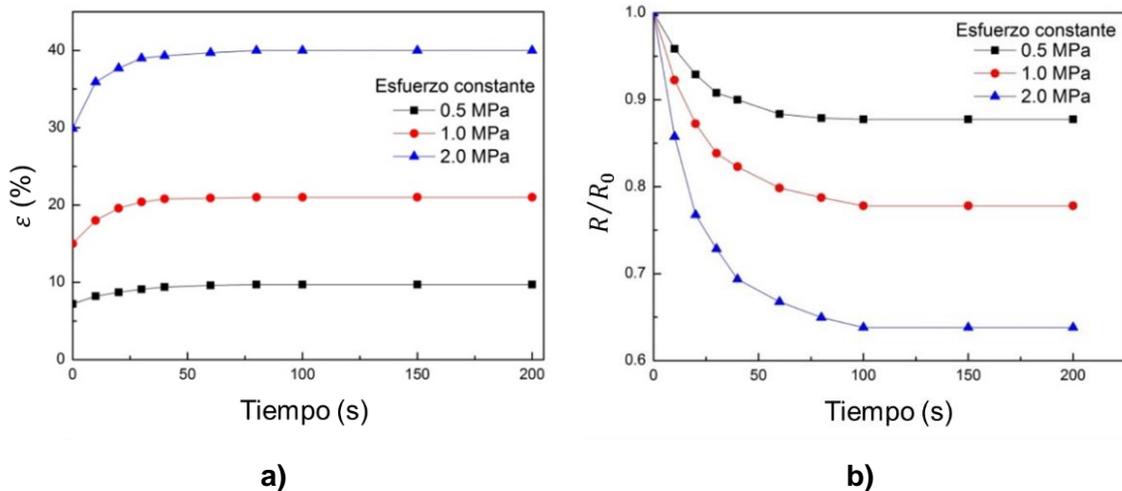


Figura 1.14. Prueba de fluencia en el tiempo para un material compuesto de negro de humo y goma de silicona. a) Cambio de la deformación en el tiempo, b) cambio de la resistencia eléctrica en el tiempo [85].

Para el mismo sistema material, Wang y colaboradores [86,87] estudiaron los cambios en la resistencia eléctrica del material en el transcurso del tiempo para la prueba viscoelástica de relajación, aplicando una deformación constante. Los resultados se muestran en la Figura 1.15, donde se puede observar que el valor de la resistencia eléctrica del material decrece con el transcurso del tiempo cuando la deformación se mantiene constante [86,87].

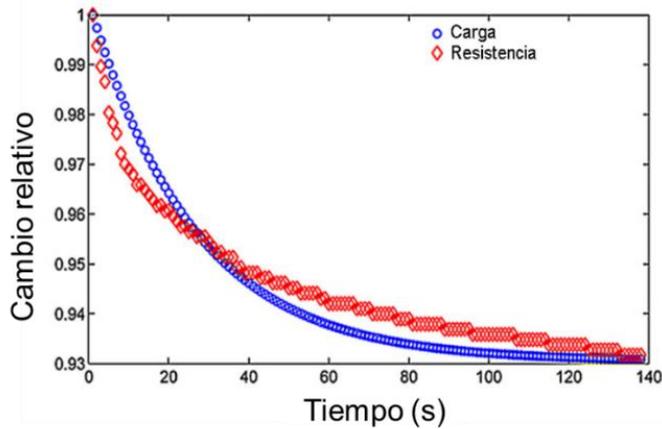


Figura 1.15. Comportamiento de la carga mecánica y la resistencia eléctrica en un sistema de negro de humo y goma de silicona ante una deformación constante en un experimento de relajación [87].

Wang y Han [88] realizaron pruebas de relajación a compresión en un material compuesto de goma de silicona con MWCNTs dispersos aleatoriamente. Ellos observaron que ante una deformación constante la resistencia eléctrica decrece con el transcurso del tiempo. Zhai y colaboradores [89] observaron el mismo comportamiento en un material compuesto de espuma de poliuretano con CNTs dispersos aleatoriamente. Linarts y Knite [90] estudiaron el comportamiento de la resistencia eléctrica en materiales compuestos híbridos conformados de poliisopreno, MWCNTs y partículas de negro de humo sometidos a fluencia en el tiempo. Ante una carga constante, encontraron que la resistencia eléctrica del material decrece en el transcurso del tiempo. Por su parte, Anike y colaboradores [82] estudiaron el efecto del tiempo en la dependencia entre las respuestas mecánica y eléctrica de FNCTs. Para esto, fibras individuales fueron sometidas a ciclos de deformación, carga-descarga, manteniendo la deformación aplicada a las fibras durante 15 min antes de la descarga [82]. Ellos observaron que cuando la deformación de la FCNT se mantiene constante entre ciclos, el esfuerzo en la fibra sufre relajación y su resistencia eléctrica decrece con el tiempo [82]. Finalmente, Zheng y colaboradores [91] estudiaron la dependencia en el tiempo de la piezorresistividad en sistema de fibras cortas de carbono y polietileno de alta densidad, estudiando los cambios en la resistencia eléctrica ante pruebas de relajación y fluencia [91]. La resistencia eléctrica de estos compuestos en experimentos de fluencia en el tiempo (“creep”) y relajación muestra dependencia en el tiempo, y la dirección de cambio de la resistencia (aumento o decremento) depende de la resistencia inicial (fracción de fibra en la matriz) y el esfuerzo o deformación inicial aplicados [91]. Por ejemplo, la Figura 1.16 presenta las curvas eléctricas para un experimento de relajación de

esfuerzos donde el material compuesto fue sometido a diferentes niveles de deformación inicial [91]. Como se puede observar, para deformaciones relativamente bajas ($\varepsilon = 10.93$ %), la resistencia eléctrica del material (R) presenta una dependencia negativa con el tiempo (t), con el cambio fraccional $\Delta R/R_0$ disminuyendo conforme transcurre el tiempo; para un nivel de deformación relativamente alto ($\varepsilon = 14.7$ %), la resistencia eléctrica del material presenta una dependencia positiva con el tiempo, mientras que para un nivel de deformación intermedio ($\varepsilon = 11.2$ %), la resistencia eléctrica del material no presenta una dependencia con el tiempo [91].

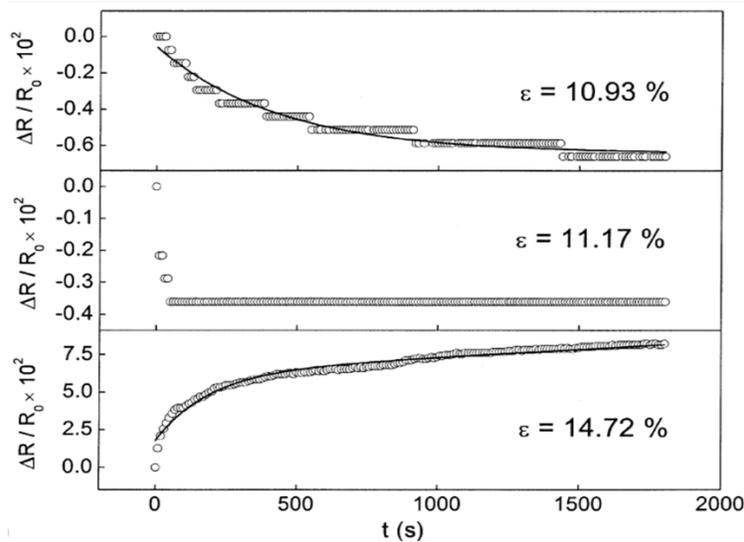


Figura 1.16. Cambio relativo de la resistencia eléctrica ($\Delta R/R_0$) como función del tiempo durante experimentos de relajación a diferentes niveles de deformación inicial para un compuesto de fibras cortas de carbono y polietileno de alta densidad [91].

Con la finalidad de describir el comportamiento eléctrico de sus especímenes, Zheng y colaboradores [91] propusieron un modelo eléctrico análogo al modelo mecánico de fluencia en el tiempo de Burgers (Ec. (1.6)), de la forma,

$$\frac{\Delta R}{R_0} = a + be^{-t/\tau_R} + ct \quad (1.7)$$

donde a , b y c son constantes de ajuste para cada material en particular, cuya magnitud depende, entre otros factores de la deformación o esfuerzo inicial aplicado y τ_R representa el tiempo de relajación viscoelástica del material el cual es definido en la Ec. (1.6b) y controla la caída exponencial del esfuerzo en el tiempo.

Este modelo predice que el cambio fraccional de resistencia eléctrica del material es una función gobernada por tres componentes: un cambio elástico inmediato de la resistencia (primer término constante, a), un cambio viscoelástico exponencial dependiente del tiempo, de magnitud b y dominado por el comportamiento exponencial del tiempo de relajación del material (τ_R), y finalmente un cambio permanente de la resistencia dependiente del tiempo (con constante de ajuste c). De acuerdo a su análogo mecánico, este último término es debido al flujo viscoso que se da a través del tiempo (dominado por el amortiguador en serie en la Figura 1.8) [43], y ha sido correlacionado con plasticidad [91].

Capítulo 2. Depósito electroforético de nanotubos de carbono sobre la superficie de fibras de vidrio

2.1. Materiales

Para el depósito electroforético de los CNTs sobre la FV, se utilizaron MWCNTs de la compañía Cheaptubes [92]. Estos MWCNTs cuentan con un diámetro externo de 30-50 nm, diámetro interno de 5-10 nm, pureza mayor a 95% y una longitud entre 1-6 μm [93]. La FV utilizada fue fibra de vidrio comercial tipo E unidireccional con diámetro promedio de 15 μm y densidad de 2.54 g/cm^3 , adquirida en forma de mechas de ~4000 filamentos/mecha [72].

2.2. Metodología

2.2.1. Oxidación química de nanotubos de carbono

Los MWCNTs utilizados en el depósito electroforético fueron previamente funcionalizados mediante una oxidación química en ácidos. Este método fue elegido ya que genera grupos hidroxilos y carboxilos suficientes en la superficie de los CNTs [94], los cuales promueven las interacciones entre los CNTs y la FV durante el depósito. Para la oxidación química se mezclaron 3 moles de HNO_3 , 3 moles de H_2SO_4 y agua destilada para formar un litro de solución. Posteriormente, 0.3 g de MWCNTs fueron dispersados en 70 ml de la solución ácida en un baño ultrasónico a 100 W y 42 kHz por 2 h. Seguidamente, los MWCNTs fueron filtrados y lavados con agua destilada hasta obtener un $\text{pH} = 7$. Finalmente, los MWCNTs fueron secados en una estufa de convección a una temperatura de 150 $^\circ\text{C}$, por un tiempo de 4 h.

2.2.2. Determinación del punto de carga cero de los nanotubos y medición del potencial Z

Para poder determinar la carga eléctrica de los MWCNTs dentro del medio líquido (agua destilada) el punto carga cero (PCC) fue determinado. El PCC se define como el valor del pH en el cual la carga neta total (externa e interna) de las partículas sobre la superficie del material es neutra, es decir, el número de sitios positivos y negativos es igual [95]. Para ello, ocho muestras de 40 ml de agua destilada fueron tomadas ajustando el pH de cada solución a diferentes valores entre 3 y 10 unidades, adicionando HCl o NaOH, ambos al 0.1 M, siguiendo reportes previos [95]. A esas soluciones se añadieron 5 mg de MWCNTs oxidados, los cuales fueron dispersados en un baño ultrasónico operado a 42 kHz y 70 W por 2 h. Transcurridas 24 h, el valor del pH final de cada dispersión y el valor de pH del agua destilada fueron medidos. Posteriormente se graficó la curva experimental de pH final

contra pH inicial. El PCC de los CNTs corresponde al valor del pH donde el pH final es igual al pH inicial, es decir, donde el pH de los MWCNTs es igual al pH de la solución. Este punto puede ser obtenido gráficamente trazando una línea recta a 45° y encontrando su intersección con la curva del pH experimental. El pH fue medido usando un medidor de mesa de la compañía Oakton® ion 510 series. La carga eléctrica y la estabilidad de la dispersión de los CNTs en el agua destilada también fueron determinadas mediante la medición del potencial Z (pZ). En un medio líquido, una partícula cargada negativamente actúa sobre los iones positivos de la solución [96]. Inicialmente, la carga negativa de la partícula hace que algunos iones positivos formen una capa rígida adyacente alrededor de ella, conocida como la capa de Stern [96]. Subsecuentemente, otros iones positivos adicionales son todavía atraídos por la partícula cargada, pero estos son ahora rechazados por la capa de Stern, formando lo que se conoce como la capa difusa, ver Figura 2.1 [96]. Existe un límite teórico dentro del cual los iones y la partícula forman una entidad estable [96] y la concentración de iones positivos disminuye gradualmente con la distancia a la superficie de la partícula [96]. El pZ se define como el potencial de unión que existe entre la capa de Stern y la capa difusa que rodean una partícula cargada [96].

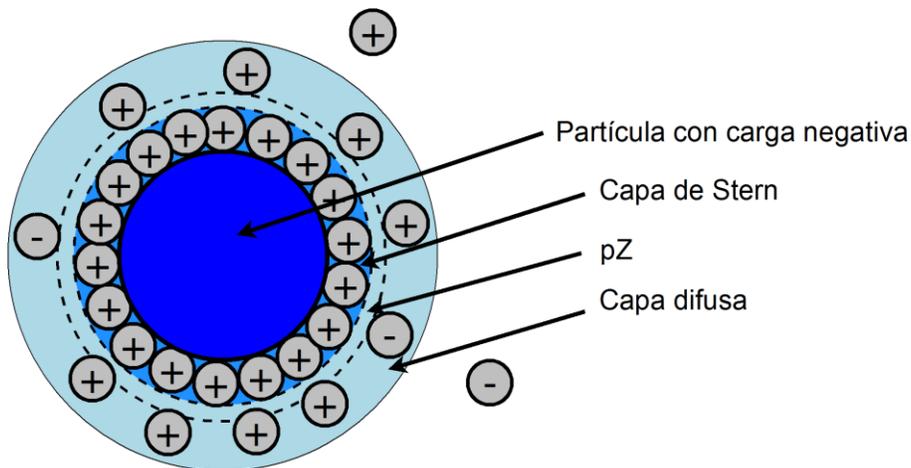


Figura 2.1. Esquema de las capas de Stern y difusa, así como pZ el para una partícula con carga negativa.

Para determinar el pZ , los MWCNTs oxidados fueron dispersados en agua destilada empleando un baño ultrasónico operado a 42 kHz con una potencia de 100 W por 2 h. La concentración en peso de CNTs fue de 0.0125 % con respecto al agua. Posteriormente, 1 ml de la suspensión fue depositado en la celda de inmersión de un quipo Zetasizer nano, modelo ZEN3600 de la compañía Malvern donde la medición del pZ fue llevada a cabo. Se

determinó el pZ para cinco muestras elegidas aleatoriamente. Posteriormente el valor promedio y la desviación estándar del pZ fueron calculados.

2.2.3. Depósito electroforético de nanotubos de carbono sobre la fibra de vidrio

Para el depósito electroforético, 50 mg de MWCNTs oxidados fueron previamente dispersos en 400 ml de agua destilada en un baño ultrasónico operado a 42 kHz y 100 W por 2 h a una temperatura de ~ 50 °C; el pH medido de la dispersión de agua destilada y MWCNTs fue de 8.0, el cual se encuentra por arriba del PCC medido para los CNTs (mismo que se presenta más adelante). La concentración de MWCNTs fue de 0.0125 % en peso con respecto al agua. Posteriormente, el depósito fue realizado en una celda electroforética la cual se esquematiza en la Figura 2.2. La celda electroforética tiene la característica de realizar el depósito de manera automatizada, lo cual se logra por medio de un embobinador automático a través del cual se controla la velocidad con la que circula la fibra dentro del depósito, y por lo tanto el tiempo que permanece la fibra dentro del mismo.

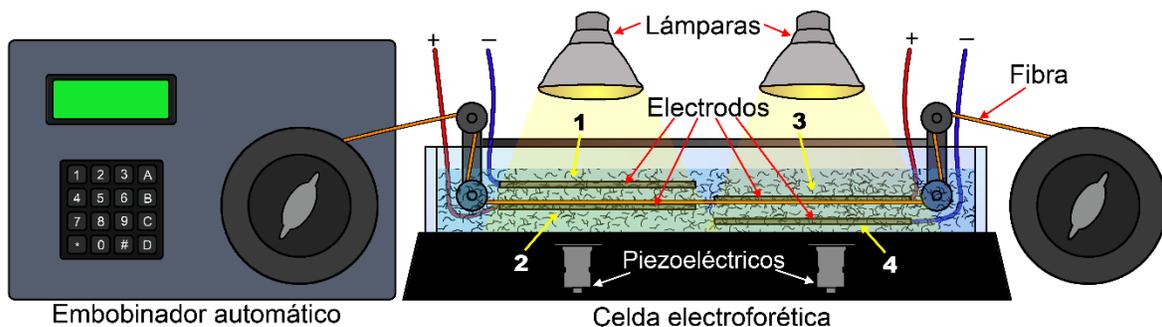


Figura 2.2. Celda electroforética diseñada para el depósito de MWCNTs sobre la superficie de FV.

En la Figura 2.2 se puede observar que la celda electroforética cuenta con un tanque de vidrio en el cual se vierte la suspensión de MWCNTs y agua destilada (0.0125 % en peso). La celda cuenta con 4 electrodos, dos del lado derecho y dos del lado izquierdo, separados una distancia vertical de 1 cm. Un potencial eléctrico variable fue aplicado entre los electrodos del lado izquierdo (“1” y “2”), siendo el electrodo inferior (“2”) positivo (esto es, con la dirección del campo eléctrico vertical hacia arriba); entre el otro par de electrodos (“3” y “4”) un potencial eléctrico de igual magnitud V pero con polaridad invertida fue aplicado, siendo el electrodo superior (“3”) positivo (esto es, con la dirección del campo eléctrico vertical hacia abajo). Ambos pares de electrodos contaron con una separación de 1 cm, de tal forma que el campo eléctrico (E) fue calculado dividiendo el voltaje aplicado

entre esta distancia de 1 cm. La fibra de vidrio fue colocada entre ambos pares de electrodos, pasando justo sobre la superficie de los electrodos positivos, con el fin de favorecer el movimiento de los MWCNTs (con carga neta negativa) hacia su superficie. El depósito fue realizado de forma continua y asistida por ondas ultrasónicas para mantener la dispersión de nanotubos, colisionar posibles burbujas resultantes del posible proceso de hidrólisis [71] y promover un depósito uniforme. Tal como se observa en la Figura 2.2, dos actuadores piezoeléctricos de 100 W y 40 kHz fueron colocados simétricamente al fondo de la celda electroforética para este fin. Con la finalidad de obtener una buena calidad en el depósito de MWCNTs sobre la superficie de la FV, primeramente los efectos del campo eléctrico (E), el tiempo de depósito (t) y la temperatura (T) del líquido dentro de la celda fueron estudiados. Para investigar el efecto del tiempo de depósito electroforético y partiendo de un trabajo previo de EPD de CNTs en FV reportado por An y colaboradores [73], un campo eléctrico de 3.0 kV/m fue fijado, realizando depósitos a 10, 20, 30, 40, 50 y 60 min en todos manteniendo el líquido de la celda a temperatura ambiente (25 °C). Para estudiar el efecto de la temperatura, un depósito electroforético con el líquido dentro de la celda a temperatura ambiente y uno a 50 °C fueron realizados manteniendo un campo eléctrico de 3 kV/m y con un tiempo de depósito de 30 min, previamente seleccionado de acuerdo a los resultados anteriores. La temperatura de 50 °C en el líquido dentro de la celda fue alcanzada colocando dos lámparas de 60 W sobre la celda electroforética, como se muestra en la Figura 2.2. Se realizaron pruebas preliminares en las cuales se observó que la temperatura alcanza el estado estacionario en 1 h después de encendida la fuente de calor (lámparas) y una variación espacial máxima de la temperatura dentro del sistema en el estado estacionario de 2 °C fue observada, la cual ocurrió entre el centro y los extremos de la celda. De este modo, para los depósitos realizados a 50 °C, la dispersión de MWCNTs en agua destilada fue vertida dentro de la celda con los piezoeléctricos encendidos para mantener la dispersión; seguidamente las lámparas fueron encendidas y transcurrida una hora (cuando T del líquido alcanza el estado estacionario) el EPD fue realizado. Finalmente, para estudiar el efecto de la magnitud del campo eléctrico dentro del intervalo propuesto por An y colaboradores [73], se realizaron depósitos de MWCNTs a 0.0, 1.5, 3.0, 4.5 y 6.0 kV/m a una temperatura de 50 °C, con un tiempo de depósito de 30 min.

2.2.4. Caracterización del depósito de nanotubos sobre la fibra de vidrio

Para analizar la dispersión y distribución de los MWCNTs depositados sobre la superficie de la FV, se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés), microscopía de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés) y espectroscopia Raman. La

caracterización SEM fue realizada en un equipo SEM JOEL JSM-630LV con un voltaje de aceleración de 20 kV. Las muestras consistieron en mechas de fibras elegidas aleatoriamente de cada condición de depósito, las cuales fueron fijadas a un soporte cilíndrico corto usando cinta de cobre. Debido a la naturaleza aislante de las FV, las muestras fueron recubiertas con un depósito delgado de oro (~10 nm) para mejorar su visualización. La caracterización por AFM fue utilizada para analizar la morfología en una mejor escala dimensional y calcular la rugosidad de las FV sin modificar y FV modificada con CNTs (FV-CNTs), para tres diferentes magnitudes de campo eléctrico (3.0, 4.5 y 6.0 kV/m). El análisis fue realizado usando un equipo AFM Bruker SPM8 sobre una superficie de fibra de $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$. Para el análisis estadístico, un área de $2.5 \mu\text{m} \times 2.5 \mu\text{m}$ de la sección central de la muestra fue dividido en 25 sub-áreas de $0.5 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$ como se observa en la Figura 2.3. Para cada sub-área el valor de la raíz media cuadrática (RMS) de la rugosidad fue calculada usando el software del AFM "NanoScope Analysis". Usando un total de cinco zonas de $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ elegidas aleatoriamente de tres fibras por configuración, los valores RMS de la rugosidad, el promedio y el coeficiente de variación (CV) fueron calculados sobre un total de 125 datos.

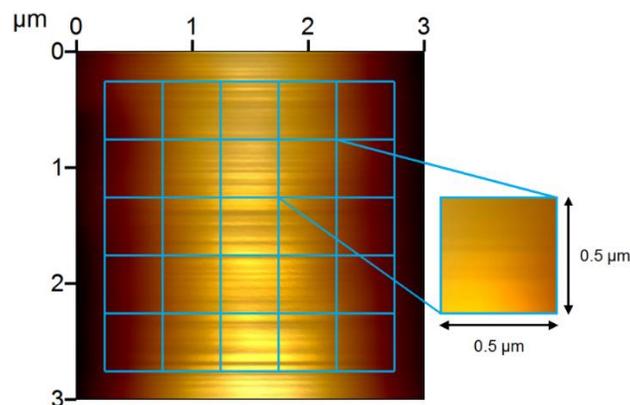


Figura 2.3. Esquema del análisis por AFM de rugosidad de fibras de vidrio con y sin MWCNTs.

La espectroscopia Raman se realizó en un equipo Witec Alpha 300 RA (AFM/Raman), con un láser Helio-Neón de longitud de onda de 632.81 nm. Para las pruebas un tiempo de integración de 10 s y tres acumulaciones fueron elegidas. Las muestras consistieron en fibras de vidrio individuales tomadas de manera aleatoria de las mechas depositadas a 50 °C, 30 min y campos eléctricos de 3.0, 4.5 y 6.0 kV/m. Con la finalidad de comparar la distribución de los CNTs sobre la FV a través de las intensidades de las bandas típicas de

los CNTs (“D” y “G”), se tomaron 101 espectros Raman a lo largo de 10 mm de fibra, con una separación de 0.1 mm entre cada punto de análisis, ver Figura 2.4. En la Figura 2.4 la variable “ ξ ” representa la posición del láser a lo largo de la fibra, la cual varió desde 0 hasta 10 mm.

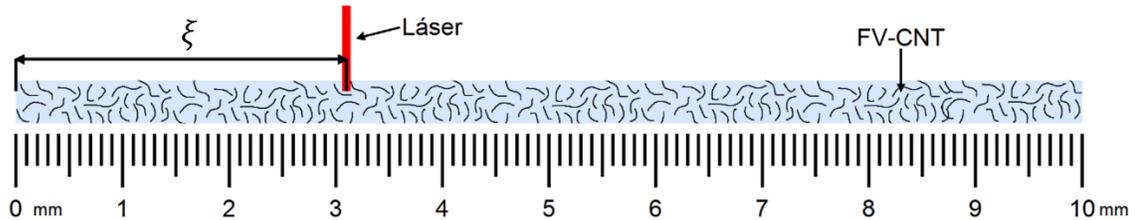


Figura 2.4. Representación del barrido de espectros Raman realizados a lo largo de fibras individuales FV-CNT.

2.2.5. Mediciones de resistencia eléctrica para mechas de fibra de vidrio con nanotubos

Se realizaron mediciones de resistencia eléctrica (R) para evaluar la calidad del depósito de MWCNTs sobre la FV, así como constituir un pre-requisito para las caracterizaciones eléctricas de las fibras y de relajación piezorresistiva de los materiales compuestos. Las mediciones fueron hechas a dos puntas sobre mechas de FV-CNT (Figura 2.5) utilizando un multímetro digital modelo Agilent 34411A el cual cuenta con 6 1/2 dígitos de resolución. Ocho muestras para cada condición de depósito escogidas aleatoriamente fueron consideradas. La configuración de los especímenes se muestra en la Figura 2.5, donde se observa la pintura de plata que fue colocada en los extremos de los especímenes para definir los electrodos de 10 mm de longitud cada uno, la longitud efectiva de la fibra (L) fue de 20 mm. Para esta medición, las muestras fueron asentadas sobre una superficie plana y se evitó la aplicación de fuerzas externas mediante la colocación de alambres de cobre en los electrodos a través de los cuales se conectaron las puntas del equipo de medición, ver Figura 2.5. En pruebas posteriores se comprobó que para estas FV modificadas con MWCNTs (resistencias eléctricas mayores a decenas de Ω) no existe diferencia significativa entre medir a dos o cuatro puntas (ver Apéndice A).

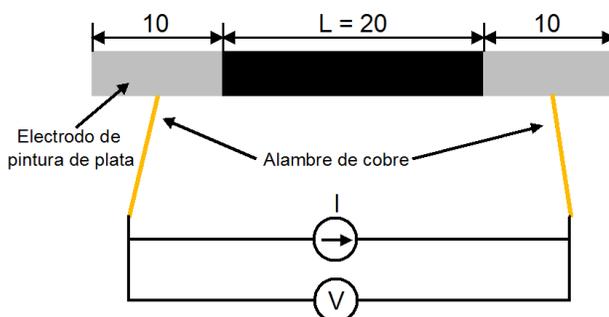


Figura 2.5. Especímenes conformados de mechas de FV-CNT para mediciones eléctricas a dos puntas. Dimensiones en mm. El espesor de la fibra no está a escala.

2.3. Resultados

2.3.1. Punto de carga cero y potencial Z de nanotubos de carbono oxidados

En la Figura 2.6 se muestra la gráfica de pH inicial contra pH final para dispersiones de MWCNTs en agua destilada a diferentes valores de pH inicial. El valor del PCC corresponde al valor del pH donde el pH inicial iguala al pH final, es decir a la intersección de la curva de ajuste de los datos medidos con una línea recta a 45° trazada como referencia.

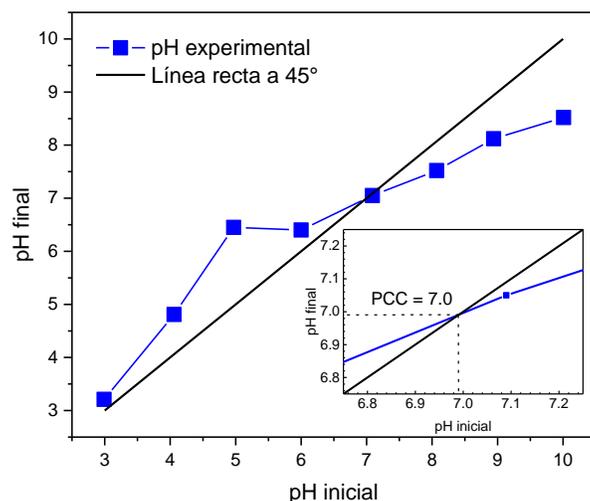


Figura 2.6. Mediciones de pH para determinar el PCC en dispersiones de MWCNTs en agua destilada, ajustando diferentes valores de pH inicial.

Como se puede observar en la Figura 2.6 el PCC de los MWCNTs (punto donde la diagonal a 45° corta la curva experimental) es de 7.0. Por otro lado, el valor de pH medido para el agua destilada utilizada fue de 7.9, por lo que el PCC de los MWCNTs está ligeramente por debajo del pH del medio de dispersión. De acuerdo a la literatura, una partícula cuyo PCC es menor que el pH del medio que lo rodea se comporta como una partícula con carga negativa [66,97]; por lo tanto, los CNTs se comportan como aniones en

el agua destilada y son atraídos hacia el electrodo positivo en el depósito electroforético, lo cual concuerda con nuestras observaciones experimentales en el caso de nuestra celda. En las mediciones de pZ se determinó que el valor promedio de los MWCNTs oxidados es de -22.0 ± 4.84 mV. Este valor negativo nos indica que los CNTs se comportan como partículas con carga negativa en el agua destilada, lo cual es consistente con lo encontrado en las mediciones de PCC. De igual forma, la carga negativa en los MWCNTs dispersos en agua destilada es esperada ya que la literatura reporta que los CNTs después de ser tratados con ácidos adquieren cargas negativas cuando son dispersos en medios neutros (pH ~ 7) [98,99]. Ma y colaboradores [100] reportan que a medida que el valor absoluto del pZ es mayor, mejor es la dispersión de los MWCNTs en el medio líquido; ellos recomiendan valores absolutos de pZ mayores a 25 mV para mantener una dispersión estable de MWCNTs en agua destilada (sin suministro de energía o agitación externa). En nuestro caso, el pZ es ligeramente por debajo de este valor mínimo pero la energía ultrasónica proporcionada por los piezoeléctricos al fondo del tanque mantiene la dispersión de los MWCNTs.

2.3.2. Resistencia eléctrica de mechas de fibra de vidrio cubiertas con nanotubos

Las mediciones de resistencia eléctrica a mechas de fibras se realizaron a dos puntas en muestras de mechas de fibra con $L = 2$ cm. Dentro de los parámetros más importantes que controlan la cinética del depósito electroforético se encuentran la estabilidad y concentración de la solución, la movilidad de las nanopartículas en la solución (controlada por el pZ), el tiempo de depósito y la magnitud del campo eléctrico aplicado [101,102]. En la Figura 2.7 se presentan las resistencia eléctrica normalizada entre la longitud efectiva (R/L) para el depósito realizado a 3.0 kV/m (correspondiente a un potencial de 30 V), temperatura ambiente (25 °C) y diferentes tiempos de depósito electroforético.

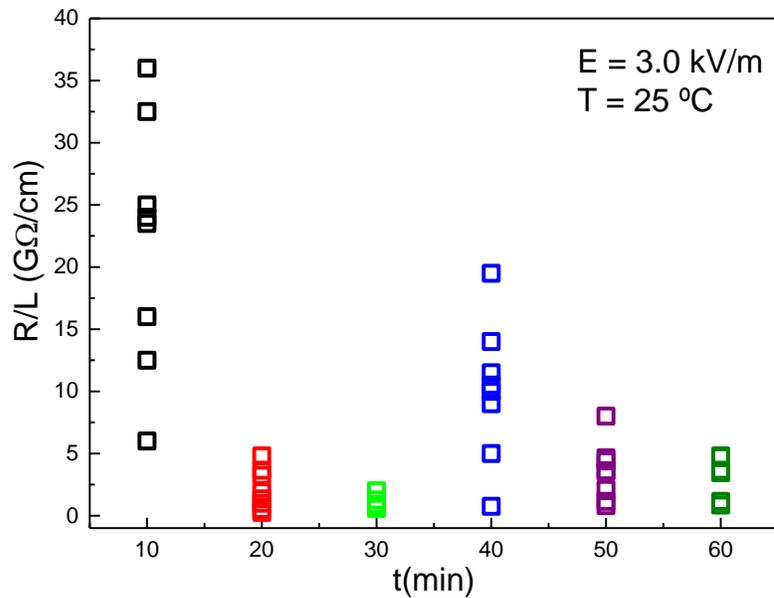


Figura 2.7. Resistencias eléctricas por unidad de longitud para diferentes tiempos de depósito en mechas FV-CNT de 2 cm de largo efectivo. Campo eléctrico de 3.0 kV y temperatura ambiente (25 °C).

Como se puede observar en la Figura 2.7, existen diferencias importantes entre las magnitudes de resistencias eléctricas obtenidas para los diferentes tiempos de depósito estudiados. En la Figura 2.7 se puede observar que para el menor tiempo de depósito utilizado (10 min) los valores de R/L obtenidos presentan las magnitudes más grandes; para este tiempo se observa también una mayor dispersión de los datos medidos para varias mechas, estando entre 6 y 36 GΩ/cm. Conforme el tiempo de depósito aumenta a 20 y 30 min, las R/L obtenidas y sus dispersiones disminuyen. Para un tiempo de depósito de 20 min los valores límite de R/L obtenidos se encuentran entre 0.5 y 3.7 GΩ/cm, mientras que para un tiempo de 30 min se obtienen los valores entre 0.6 y 2.0 GΩ/cm. Este efecto se atribuye a un mayor tiempo de interacción entre la FV y los CNTs, y está en concordancia con la ley de Hamaker [102,103]. Sin embargo, en la Figura 2.7 se observa que el comportamiento no es monotónico, ya que para tiempos mayores a 30 min los valores de resistencia eléctrica y sus dispersiones son mayores que los de 30 min. Las R/L medidas para tiempos de depósito de 40 min varían entre 0.75 y 19.5 GΩ/cm, mientras que para 50 y 60 min varían entre 0.8 y 8.0 GΩ/cm, y 0.9 y 4.8 GΩ/cm, respectivamente. Esta desviación no monotónica de la ley de Hamaker ha sido reportada, y las causas de este comportamiento han sido atribuidas a la combinación de al menos tres fenómenos, la inestabilidad de la suspensión durante el EPD, la electrolisis del agua, y la redistribución de los MWCNTs debido a la difusión Browniana [104,105]. La inestabilidad en la suspensión

es atribuida al cambio de concentración de los MWCNTs en el agua destilada con el tiempo debido a que la fracción de CNTs que se depositan sobre la fibra y los que quedan depositados sobre los electrodos no es compensada durante el proceso de depósito; de acuerdo a la ley de Hamaker, si la concentración de CNTs disminuye, la velocidad de depósito de los MWCNTs sobre fibra reduce con el tiempo de depósito. Por otro lado, la electrolisis del agua promueve la formación de burbujas de H_2 en los electrodos negativos y de O_2 en los electrodos positivos; las ondas ultrasónicas aplicadas al sistema ayudan a reducir la cantidad de burbujas; sin embargo, es posible que una cantidad de ellas se queden atrapadas entre los electrodos y este efecto tiende a aumentar con el tiempo de depósito. La formación de las burbujas promueve que la capa de MWCNTs depositados sobre la fibra sea débil y menos uniforme [105], además de que perjudican la llegada de los MWCNTs subsecuentes a la fibra. Por otro lado, la exposición por tiempos prolongados de la fibra con MWCNTs a las ondas ultrasónicas originadas por los piezoeléctricos en el fondo del tanque pueden ocasionar el desprendimiento de los MWCNTs ya depositados; esto, sumado a la difusión Browniana promueven que los nanotubos sean redistribuidos nuevamente en el medio líquido [104]. De este modo, para tiempos de depósito cortos la velocidad con que los MWCNTs llegan a la fibra es mayor que la velocidad con la que estos son recirculados al medio líquido, por lo que la cantidad de MWCNTs sobre la fibra aumenta con el tiempo. Para tiempos de depósitos mayores, la velocidad con la que los MWCNTs llegan a la fibra reduce debido a la disminución de la concentración de los mismos en el agua y a la posible hidrólisis del agua y es superada por la velocidad con la que estos son recirculados, lo cual puede explicar el comportamiento no monotónico.

Dados estos resultados, el tiempo de depósito de 30 min fue fijado para el posterior análisis del efecto de temperatura e intensidad de campo eléctrico. De este modo, en la Figura 2.8 se presentan las mediciones eléctricas de mechas de FV-CNT para un tiempo de depósito de 30 min, un campo eléctrico de 3.0 kV/m, y a dos temperaturas, 25 y 50 °C.

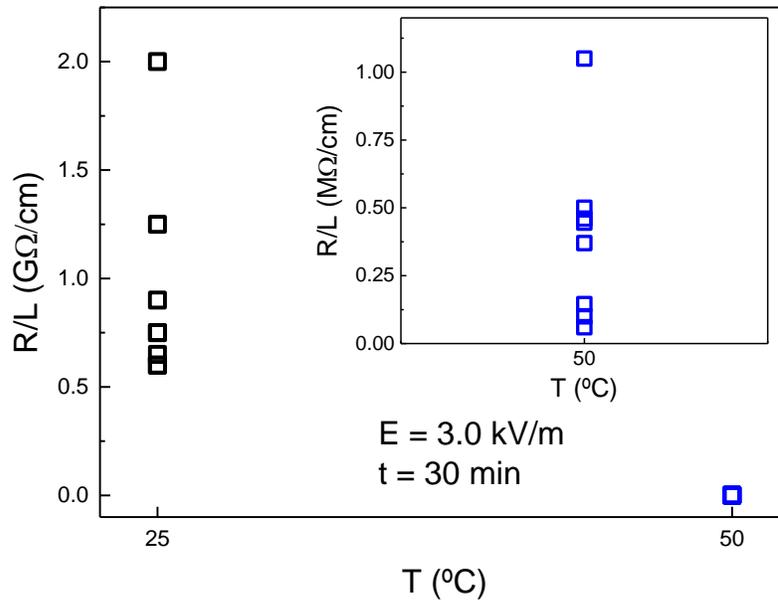


Figura 2.8. Resistencias eléctricas por unidad de longitud para dos temperaturas de depósito en mechas de FV-CNT de 2 cm de largo efectivo. Campo eléctrico de 3.0 kV/m y tiempo de depósito de 30 min.

Como se puede observar en la Figura 2.8, existen diferencias importantes entre las magnitudes de R/L obtenidas para las dos temperaturas de depósito estudiadas. En la Figura 2.8 se puede observar que para la temperatura de depósito de $25^{\circ}C$ los valores de R/L obtenidos se encuentran entre 0.6 y 2 $G\Omega/cm$. Cuando la temperatura de depósito aumenta a $50^{\circ}C$, las R/L obtenidas y su dispersión decrecen considerablemente, los valores límite de R/L obtenidos se encuentran entre 60 $k\Omega/cm$ y 1.05 $M\Omega/cm$, evidenciando que la resistencia eléctrica decrece tres órdenes de magnitud debido al aumento de la temperatura en el sistema. Lo anterior se debe a que la temperatura promueve las interacciones entre los grupos funcionales presentes en los CNTs, y los grupos funcionales presentes en el recubrimiento de la FV. Los grupos hidroxilos y carboxilos presentes en los MWCNTs pueden reaccionar con los grupos hidroxilos presentes en el recubrimiento de la fibra mediante puentes de hidrógeno [57]. Se sugiere también la posible formación de puentes de hidrógeno con el silano hidrolizado [57,72] y reacciones a través de la apertura de anillo de los grupos epoxi presentes en el recubrimiento de la fibra [72].

De este modo, la temperatura de $50^{\circ}C$ fue fijada para el análisis del efecto de la intensidad de campo eléctrico. En la Figura 2.9 se presentan las mediciones eléctricas de mechas de FV-CNT para un tiempo de depósito de 30 min, una temperatura de $50^{\circ}C$ y diferentes valores de campo eléctrico, 0, 1.5, 3.0, 4.5 y 6.0 kV/m.

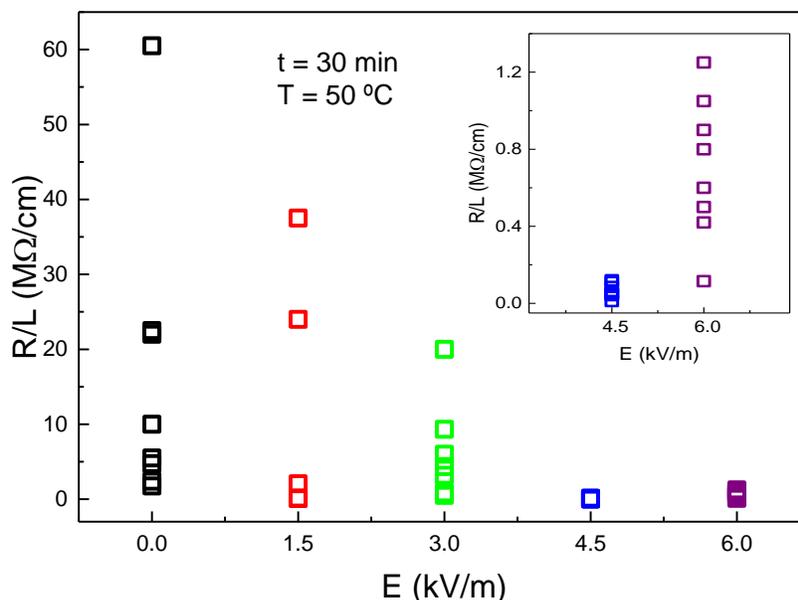


Figura 2.9. Resistencias eléctricas por unidad de longitud para diferentes campos eléctricos de depósito en mechas de FV-CNT de 2 cm de largo efectivo. Tiempo de depósito de 30 min, temperatura de depósito de 50 °C.

Como se puede observar en la Figura 2.9, para el depósito sin campo eléctrico, es decir por inmersión simple, se obtienen R/L entre 1.75 y 60.5 MΩ/cm, las cuales pueden ser aceptables pero sus valores presentan mucha dispersión, es decir, poca homogeneidad en la fibra. Como se puede observar, al aplicar campo eléctrico (de cualquier magnitud) los valores de R/L disminuyen y presentan menor dispersión que para el depósito por inmersión simple ($E = 0$ kV/m). Lo anterior demuestra que el proceso de electroforesis mejora la densidad y homogeneidad de depósito de MWCNTs sobre la fibra. Cuando se aplica un campo eléctrico al sistema los MWCNTs son forzados a moverse (en nuestro caso del electrodo negativo hacia el positivo), promoviendo una mayor interacción entre los nanotubos y la fibra que en el caso de inmersión simple (sin campo). Para el campo de 1.5 kV/m R/L está en el intervalo entre 0.1 y 37.5 MΩ/cm, lo cual disminuye aún más cerrando el intervalo entre 0.50 y 20 MΩ/cm para 3.0 kV/m. Cuando el campo eléctrico es de 4.5 kV/m los valores de R/L están entre 12.0 y 120 kΩ/cm, siendo estos menores y con menor dispersión que para campos eléctricos de menor intensidad. Esto se debe a que a mayor campo, los MWCNTs se mueven a mayor velocidad dentro de los electrodos, propiciado mayor movilidad la cual favorece el depósito, de acuerdo nuevamente a la ecuación de Hamaker [102,103]. Finalmente, cuando $E = 6.0$ kV/m, R/L está entre 0.11 y 1.25 MΩ/cm, es decir, fibras menos conductoras que para $E = 4.5$ kV/m. Nuevamente, este

comportamiento no monótonico se puede explicar por las desviaciones a la ley de Hamaker discutidas en la literatura [104,105], así como por una competencia entre la fuerza electroforética, las fuerzas de van der Waals entre los MWCNTs y la fuerza generada por los elementos piezoeléctricos utilizados para la dispersión ultrasónica [106]; estas fuerzas son las fuerzas gobernantes que participan en el proceso de depósito electroforético y compiten no sólo en magnitud y dirección, sino también en su tiempo de respuesta dinámica.

2.3.3. Caracterización morfológica de fibras modificadas con nanotubos de carbono

Con base en las mediciones eléctricas de la Figura 2.7, se seleccionaron algunos tiempos de depósito electroforético para realizar observaciones microscópicas por SEM de las FV-CNT, con el fin de correlacionar estas mediciones con la morfología de los MWCNTs sobre la fibra. La Figura 2.10 muestra dichas micrografías tomadas en secciones elegidas aleatoriamente para los tiempos de depósito de 20, 30 y 40 min.

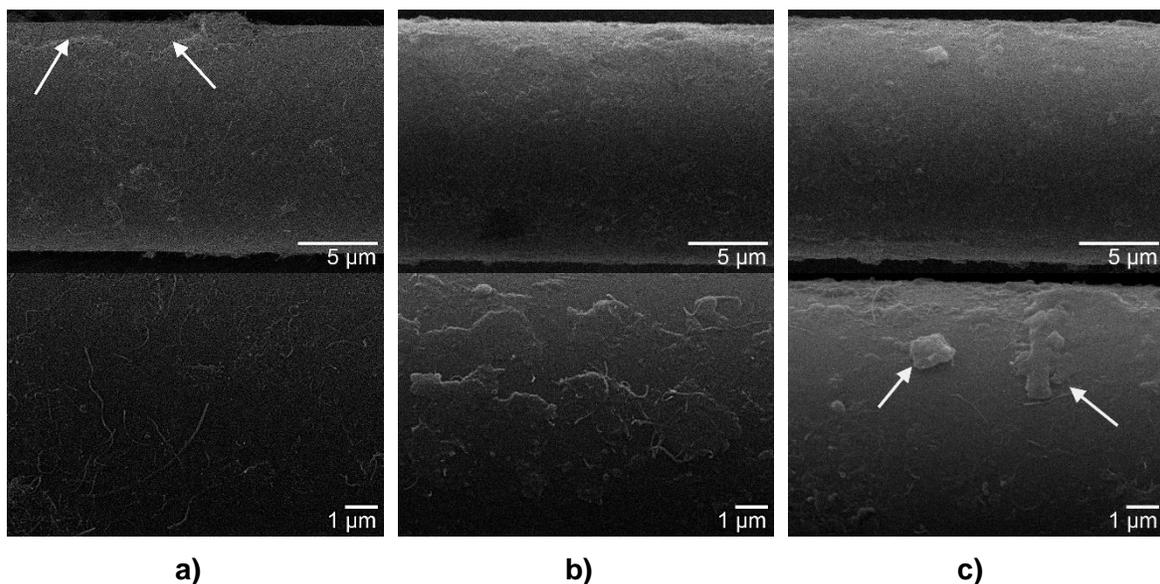


Figura 2.10. SEM de FV-CNT para diferentes tiempos de depósito electroforético ($E = 3.0$ kV/m, $T = 25$ °C). a) 20 min, b) 30 min, c) 40 min.

Como se puede observar en la Figura 2.10, todos los tiempos de depósitos analizados producen una capa de recubrimiento bastante uniforme de MWCNTs sobre la superficie de la FV. Para tiempos de 20 min (Figura 2.10a) existen algunas secciones de fibra carentes de dicha capa de nanotubos, las cuales han sido marcadas con flechas en la figura. Para 30 min de depósito (Figura 2.10b) la capa se observa más homogénea, recubriendo toda la

superficie de la fibra; este depósito homogéneo sugiere una disminución en la resistencia eléctrica de la fibra, lo cual está de acuerdo con las mediciones reportadas en la Figura 2.7. Para tiempos de depósito de 40 min (Figura 2.10c) existen zonas en donde se observa el desprendimiento de capas de nanotubos (ver flechas en la figura, debido al prolongado tiempo de exposición. De este modo, el depósito realizado a 30 min cubre de mejor manera la superficie de la FV con MWCNTs, lo cual es consistente con los resultados de la Figura 2.7 en donde para dicho tiempo de depósito se observan menores valores de resistencias eléctricas.

La Figura 2.11 muestra las micrografías de las FV-CNT para el depósito realizado a $t = 30$ min y $E = 3.0$ kV/m para las temperaturas de depósito de 25 y 50 °C.

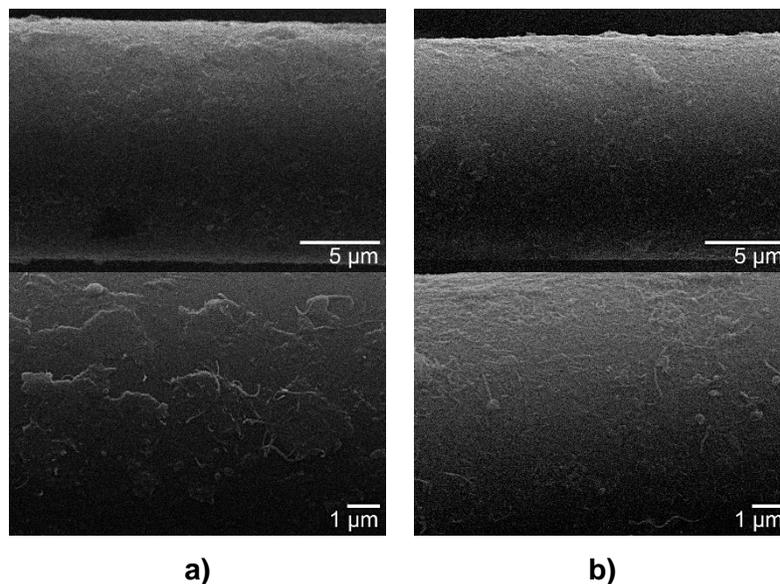


Figura 2.11. SEM de FV-CNT para diferentes temperaturas de depósito electroforético ($t = 30$ min, $E = 3.0$ kV/m). a) 25 °C, b) 50 °C

Como se puede observar en la Figura 2.11, para la temperatura de depósito de 25 °C (Figura 2.11a) existen secciones de fibra con menor espesor o desprovistas de capa de nanotubos. Por el contrario, para $T = 50$ °C (Figura 2.11b) el depósito es más homogéneo y con un mayor recubriendo superficial que para $T = 25$ °C, en concordancia con las mediciones eléctricas de la Figura 2.8. Tal como se explicó en la sección anterior, esto se debe a que la temperatura promueve las interacciones químicas entre los grupos funcionales presentes en los MWCNTs y el recubrimiento de la fibra.

La Figura 2.12 muestra micrografías SEM de FV-CNT para $T = 50$ °C, $t = 30$ min y los diferentes valores de campo eléctrico utilizados, 0, 1.5, 3.0, 4.5 y 6.0 kV/m.

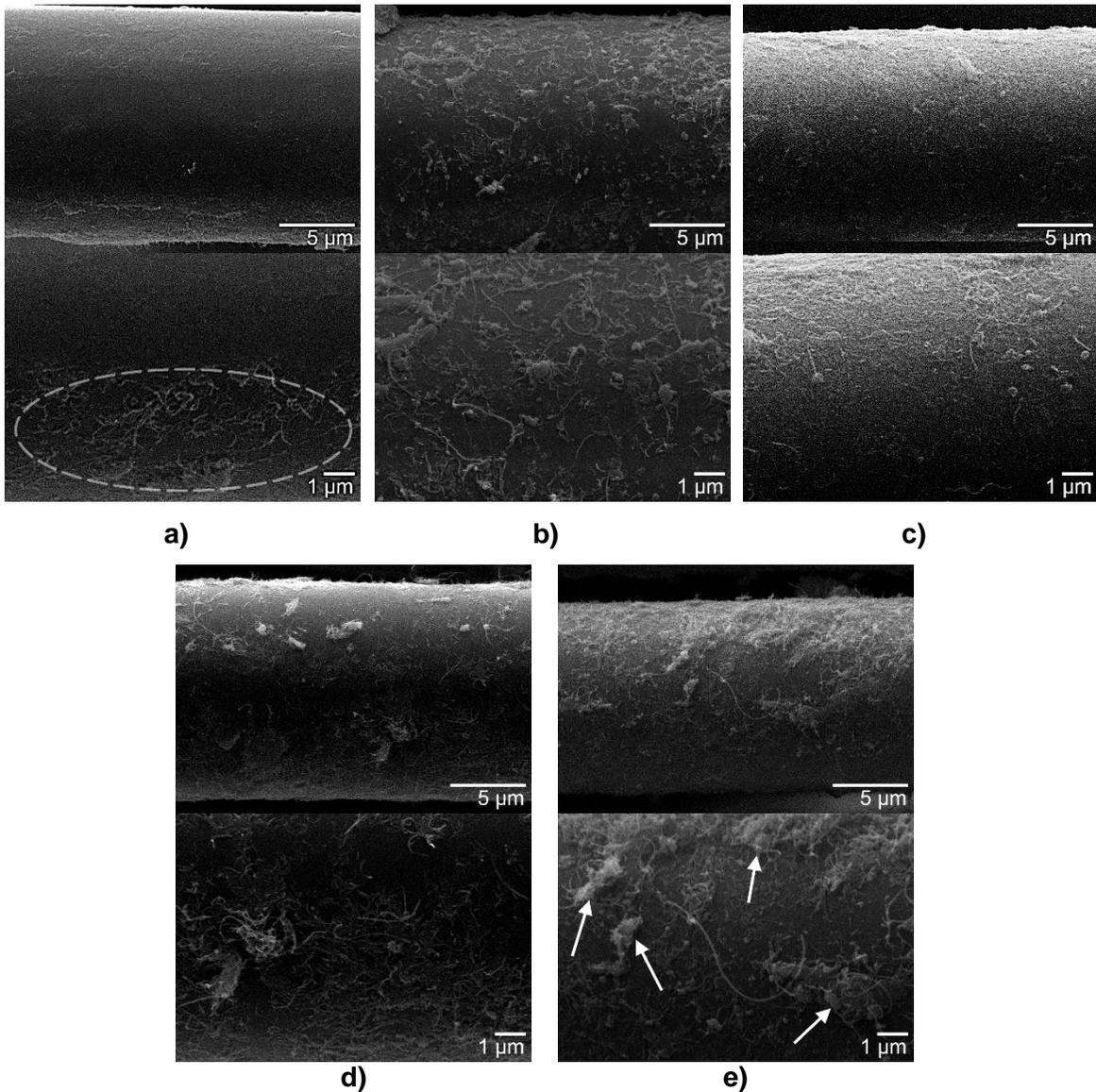


Figura 2.12. SEM de FV-CNT para diferentes intensidades de campo eléctrico ($t = 30$ min, $T = 50$ °C). a) Sin campo, b) 1.5 kV/m, c) 3.0 kV/m, d) 4.5 kV/m, e) 6.0 kV/m.

Para el depósito sin campo eléctrico (Figura 2.12a) existen algunas zonas con aglomeraciones de MWCNTs (ver ovalo punteado en la figura). Para $E = 1.5$ kV/m (Figura 2.12b) se observa una capa de MWCNTs mejor distribuida que para inmersión simple ($E = 0$); sin embargo, aún se observan zonas aisladas en las que hay carencia de MWCNTs. Esto nos indica que el depósito electroforético produce una mejor distribución de los MWCNTs sobre la superficie de la fibra que la inmersión simple, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura [67,68]. Para $E = 3.0$ kV/m (Figura 2.12c) y $E = 4.5$ kV/m (Figura 2.12d) la tendencia hacia una mayor densidad superficial de MWCNTs al aumentar el

campo se mantiene, en concordancia con las mediciones eléctricas de la Figura 2.9. Para $E = 6.0$ kV/m se observa que aunque la presencia de MWCNTs puede ser poco mayor, estos tienden a agruparse en zonas ricas (ver flechas en la figura) y pobres de CNTs en forma menos homogénea que para 4.5 y 3.0 kV/m; esto se debe probablemente a la competición de fuerzas propuesta en la sección anterior.

La micrografía AFM de zonas de $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ de la superficie de FV-CNT con diferentes campos eléctricos aplicados para el depósito se presenta en la Figura 2.13. La Figura 2.13a corresponde a la fibra sin depósito, la Figura 2.13b a la fibra depositada a 3.0 kV/m, la Figura 2.13c a la depositada con 4.5 kV/m y la Figura 2.13d a la depositada con 6.0 kV/m. Los valores RMS promedio de la rugosidad y los valores del CV se presentan en la Tabla 2.1.

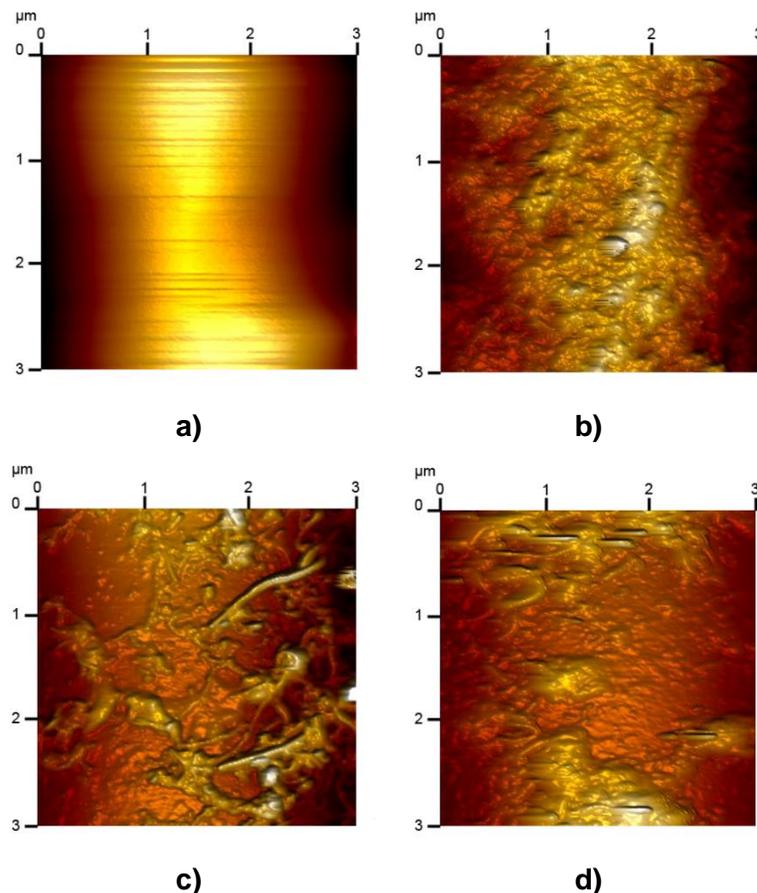


Figura 2.13. Microscopías por AFM de fibras de vidrio sin (a) y con (b-d) MWCNTs. a) Sin CNTs, b) $E = 3.0$ kV/m, c) $E = 4.5$ kV/m, d) $E = 6.0$ kV/m.

Tabla 2.1. Valores RMS de la rugosidad (en nm) y coeficiente de variación para fibras con y sin CNTs, para distintos valores de E .

Parámetro estadístico	Campo eléctrico del depósito			
	Fibra sin CNTs	3.0 kV/m	4.5 kV/m	6.0 kV/m
RMS	1.03	8.67	16.6	16.6
CV	0.14	0.21	0.36	0.27

Como se puede observar, las FV individuales sin MWCNTs (Figura 2.13a) presentan una rugosidad RMS promedio de 1.03 nm. Para la FV depositada utilizando $E = 3.0$ kV/m (Figura 2.13b) la rugosidad promedio aumenta a 8.67 nm, debido a la presencia de MWCNTs. Para la fibra depositada a 4.5 kV/m (Figura 2.13c) la rugosidad en las fibras es de 16.6 nm, la cual es mayor que la de las fibras depositadas con un campo de 3.0 kV/m. Este aumento en la rugosidad se debe al aumento de la cantidad de MWCNTs sobre la superficie de la fibra, y es consistente con las mediciones eléctricas de la Figura 2.9. Para las fibras depositadas a 6.0 kV/m (Figura 2.13d) la rugosidad es de 16.6 nm, la cual es similar que para 4.5 kV/m; sin embargo, en la Figura 2.13d se aprecian zonas con mayores aglomerados, aunque es necesario considerar que el área cubierta por estas imágenes es de tan solo $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$.

2.3.4. Espectroscopia Raman de fibras modificadas con nanotubos de carbono

Los análisis por espectroscopia Raman fueron realizados con la principal finalidad de estudiar la distribución de los CNTs sobre la FV. La Figura 2.14 presenta los espectros Raman de la FV sin CNTs, así como los espectros de FV-CNT obtenidos en secciones elegidas aleatoriamente usando los diferentes campos eléctricos previamente descritos (indicados con la magnitud del campo); el espectro Raman de los MWCNTs oxidados se muestra insertado en la esquina superior derecha de la figura.

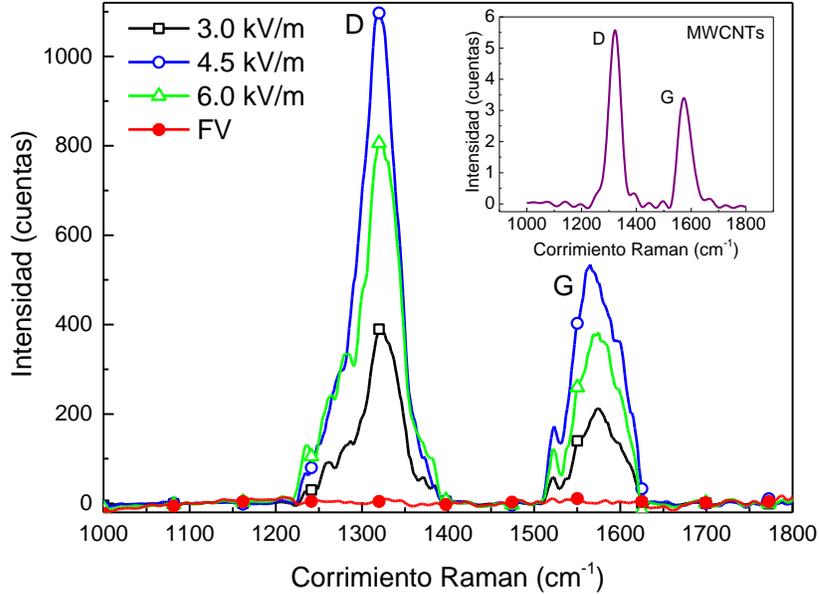


Figura 2.14. Espectros Raman de la FV y FV-CNT a diferentes magnitudes de campo eléctrico. El inserto muestra el espectro de los MWCNTs.

Como se puede observar en la Figura 2.14 el espectro de la FV carece de señal en el intervalo comprendido entre 1000 y 1800 cm^{-1} , que es justamente en el intervalo donde los MWCNTs presentan picos característicos correspondientes a las bandas D (1330 cm^{-1}) y G (1585 cm^{-1}) [107]. La banda D en los CNTs es inducida por los defectos (y grupos funcionales) en los nanotubos [72,108]. Por otro lado, la banda G está relacionada con las vibraciones tangenciales de los átomos de carbono [108]. Como se puede observar en la Figura 2.14, las fibras con MWCNTs depositados presentan dichas bandas, indicando la presencia de MWCNTs en su superficie. La razón de intensidades de la banda D a la banda G (I_D/I_G) es usada en ocasiones para evaluar el grado de defectos o de funcionalización de nanotubos modificados a través de enlaces covalentes [108]. En nuestro caso, la razón I_D/I_G presentó un valor de 0.84 para los MWCNTs, y un valor promedio de 0.85 para las FV-CNT. Esto indica que no hay un cambio estructural significativo en los MWCNTs durante el depósito electroforético.

En la Tabla 2.2 se presentan los resultados de la caracterización de las bandas D y G para los MWCNTs y para las FV-CNT con MWCNTs depositados utilizando los tres diferentes campos eléctricos presentados en la Figura 2.14. Los valores presentados en la Tabla 2.2 corresponden a un promedio de los 101 espectros tomados para cada condición de depósito a lo largo de 10 mm de fibra; los análisis de las repeticiones indicaron reproducibilidad, con un coeficiente variación máximo de 0.17.

Tabla 2.2. Posiciones e intensidades promedio de las bandas D y G para los MWCNTs y FV-CNT a diferentes campos eléctricos.

Banda	MWCNTs		3.0 kV/m		4.5 kV/m		6.0 kV/m	
	D	G	D	G	D	G	D	G
Posición del centro de la banda (cm⁻¹)	1321	1573	1326	1573	1322	1572	1326	1568
Ancho a la altura media (cm⁻¹)	48.6	55.1	50.0	71.3	52.3	65.9	49.4	75.1

En la Figura 2.14 y la Tabla 2.2 podemos observar que las bandas presentes en las fibras después del depósito corresponden a las bandas típicas de los nanotubos (D y G). En general en las FV-CNT se observan ligeros corrimientos en las posiciones centrales de las bandas con respecto a las bandas de los MWCNTs, en especial para la banda D. Estos corrimientos son de hasta $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$ hacia un número de onda mayor (corrimiento azul) para la banda D. Los corrimientos en los número de onda Raman se atribuyen a la interacción química entre los CNTs y la superficie de la fibra a través de la formación de enlaces químicos [109]; en este caso particular, se ha reportado que los grupos hidroxilos y carboxilos presentes en los MWCNTs pueden reaccionar a través de la apertura de anillo de los grupos epoxi presentes en el recubrimiento de la fibra [72]. Se puede observar también un incremento significativo en el ancho a la altura media (en especial de la banda G) para las tres fibras depositadas a diferentes campos eléctricos, con respecto a las bandas de los MWCNTs. Para las tres fibras, el aumento en el ancho a la altura media en la banda D se encuentra entre 1.4 y 3.7 cm^{-1} , mientras que para la banda G se observa un aumento entre 10.8 y 20 cm^{-1} con respecto a los anchos a la altura media de los MWCNTs. Debido a que la banda G está asociada a la estructura cristalina de los MWCNTs cualquier modificación química puede alterar dicha característica [110]. Por lo tanto, para las tres FV-CNTs, una banda G más ancha se asocia también a las interacciones fisicoquímicas entre los MWCNTs y el recubrimiento superficial de la fibra de vidrio [110].

Debido a que las intensidades de las bandas G y D dependen de la cantidad de MWCNTs sobre las fibras, se realizaron mapas espaciales de FV-CNT para los tres diferentes campos eléctrico utilizados en el depósito, 3.0 kV/m , 4.5 kV/m y 6.0 kV/m . Las pruebas se llevaron a cabo sobre fibras individuales. En la Figura 2.15 se presentan las distribuciones de las bandas D y G a lo largo de 1 cm de fibra (representado por la variable ξ en el esquema de la Figura 2.4), tomado un espectro cada $100 \mu\text{m}$, produciendo así un total de 101 espectros en 10 mm de fibra.

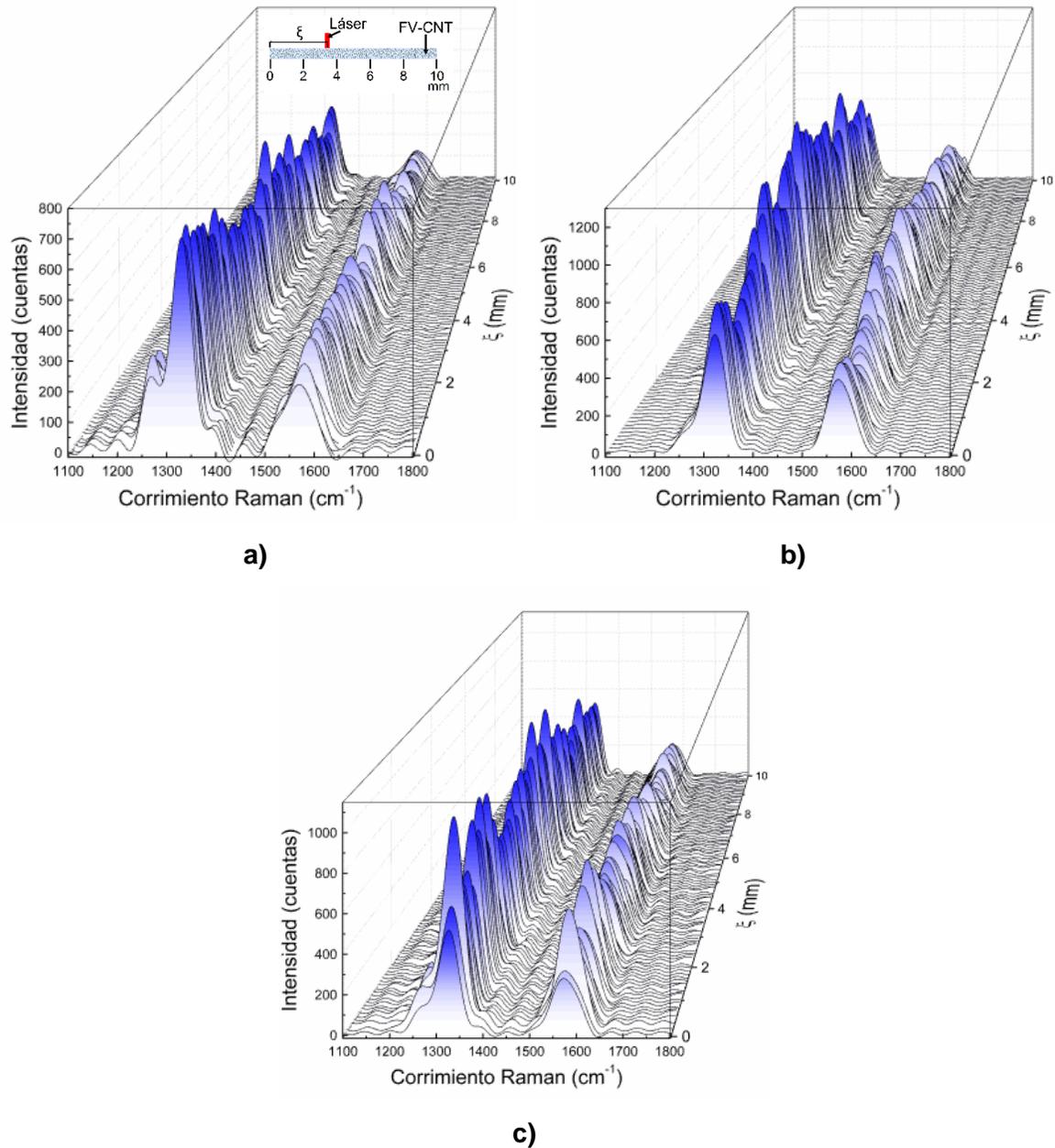


Figura 2.15. Distribución de las bandas D y G de los MWCNTs a lo largo de FV para diferentes magnitudes de campo eléctrico. a) 3.0 kV/m, b) 4.5 kV/m y c) 6.0 kV/m.

Como se puede observar en la Figura 2.15, la distribución de las intensidades de las bandas D y G a lo largo de fibras individuales de FC-CNT para los tres campos eléctricos de depósito (3.0 kV/m, 4.5 kV/m y 6.0 kV/m) no es uniforme. En la Figura 2.16 se presentan las intensidades de las bandas D (Figura 2.16a) y G (Figura 2.16b) como función de ξ .

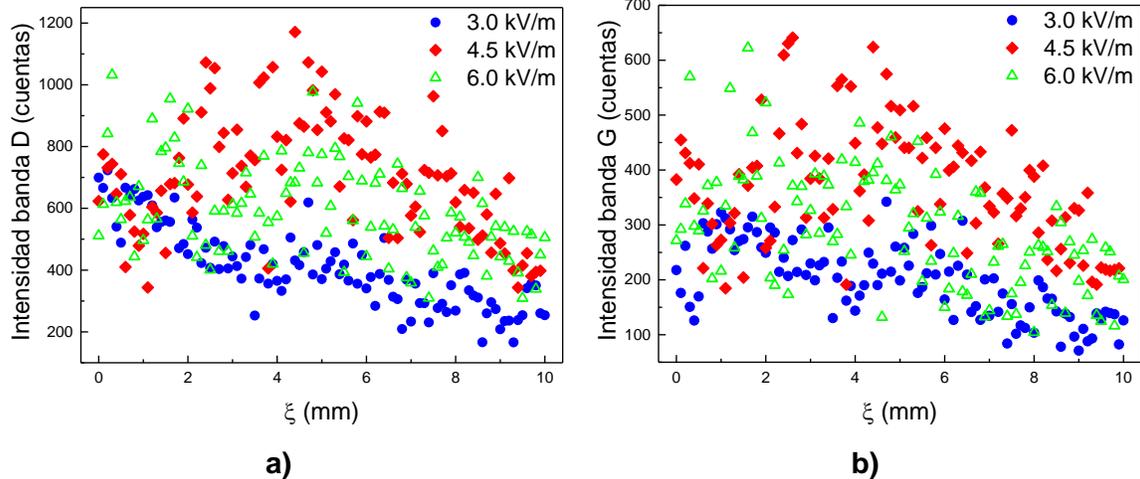


Figura 2.16. Intensidades de las bandas Raman de FV-CNT depositadas usando tres campos eléctricos, como función de la posición sobre la fibra. a) Banda D, b) banda G.

Para las fibras depositadas a 3.0 kV/m (Figura 2.15a) las intensidades de la banda D se encuentran entre 100 y 700 cuentas y las de la banda G entre 50 y 350 cuentas. La distribución de las intensidades no es del todo uniforme, lo cual nos indica que la cantidad de MWCNTs a lo largo de la fibra tampoco lo es. Para las fibras depositadas a 4.5 kV/m (Figura 2.15b) las intensidades de la banda D se encuentran entre 300 y 1200 cuentas y las de la banda G entre 150 y 650 cuentas, las cuales son mayores en comparación con la FV-CNT depositada a 3.0 kV/m. Para las fibras depositadas a 6.0 kV/m (Figura 2.15c) las intensidades de la banda D se encuentran entre 300 y 1050 cuentas y las de la banda G entre 100 y 600 cuentas. Las intensidades para esta fibra son menores en comparación con la FV-CNT depositada a 4.5 kV/m, lo cual indica una menor cantidad de CNTs sobre la fibra y una mayor resistencia eléctrica. Para una mejor apreciación de este efecto, la distribución de intensidades de las bandas D y G en función de ξ (Figura 2.16) indica que existen zonas de la fibra con mayor cantidad de MWCNTs que otras, lo cual resulta razonable para un depósito electroforético de este tipo, ver por ejemplo [58,74,104]. A pesar de la dispersión de los datos, en la Figura 2.16 se puede observar claramente que las intensidades de tanto la banda D (Figura 2.16a) como la G (Figura 2.16b) son mayores para un campo eléctrico de 4.5 kV/m que para 3.0 y 6.0 kV/m. Este resultado es consistente con los resultados observados en las mediciones de resistencias eléctricas de la Figura 2.9, indicando que el campo de 4.5 kV/m produce un depósito con mayor densidad superficial de MWCNTs sobre la superficie de la FV, mismo que se ve reflejado en menores magnitudes de resistencia eléctrica.

De este modo, la FV-CNT depositada con un campo eléctrico de 4.5 kV/cm, 30 min y 50 °C fue elegida para los trabajos de caracterización subsecuentes y para la fabricación de materiales compuestos monofilamento descritos en el Capítulo 3.

Capítulo 3. Autosensado de fenómenos viscoelásticos en materiales compuestos multiescala

3.1. Materiales

Para la obtención de FV-CNT se utilizaron MWCNTs de la compañía Cheaptubes [92] con un diámetro externo de 30-50 nm, diámetro interno de 5-10 nm, pureza mayor a 95% y una longitud entre 1-6 μm [93]. La FV utilizada fue fibra de vidrio comercial tipo E unidireccional con diámetro promedio de 15 μm y densidad de 2.54 g/cm^3 , adquirida en forma de mechas de ~ 4000 filamentos/mecha [72]. La FV-CNT fue obtenida mediante el EPD (4.5 kV/m, 30 min, 50 $^{\circ}\text{C}$), tal y como fue descrito en el Capítulo 2, ver Figura 2.12d. Las FCNTs adquiridas para este trabajo fueron sintetizadas por colaboradores de la Universidad de Cincinnati (Cincinnati, USA), fabricadas mediante hilado en seco a partir de arreglos de 500 μm altamente alineados de MWCNTs. Los MWCNTs fueron crecidos mediante deposición de vapor de carbono asistido por agua y cuentan con un diámetro aproximado de 15 nm. Las FCNTs cuentan con una densidad de 0.65 g/cm^3 , un ángulo de torsión de $\sim 30^{\circ}$ [16,111], con una porosidad calculada de 0.63 [34] y un diámetro promedio de $\sim 46 \mu\text{m}$, el cual fue calculado a partir de 10 mediciones realizadas por SEM a lo largo de 2 cm de fibra, ver Figura 3.1. La FC individual utilizada fue extraída de una mecha de fibras tipo TR30S de Mitsubishi Rayon Carbon Fiber and Composites Inc. (CA, USA) y está conformada por ~ 3000 filamentos/mecha. La densidad de la FC individual es de 1.79 g/cm^3 , cuenta con un diámetro de 7 μm [112] y su ficha técnica reporta una conductividad eléctrica de $\sim 5 \times 10^4 \text{ S}/\text{m}$ [40]. Para la elaboración de materiales compuestos, la matriz utilizada fue la resina vinil éster Hetron 992 FR de Ashland composites (Ohio, USA). Para el proceso de polimerización se utilizó como promotor de entrecruzamiento al naftenato de cobalto (CoNap) y peróxido de etil-metilcetona (conocido comercialmente como Norox® MEKP-925), en concentraciones de 0.2% y 0.6% en peso, respectivamente.

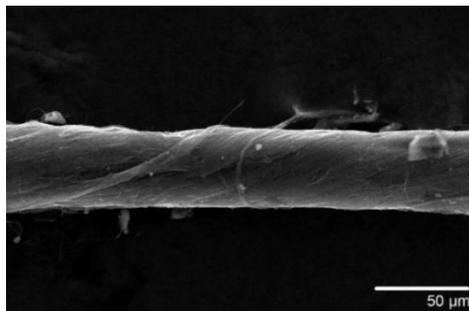


Figura 3.1. Imagen SEM de la FCNT.

3.2. Metodología

3.2.1. Caracterización morfológica de fibras

Con la finalidad de caracterizar las fibras a utilizar (FV-CNT, FCNT y FC), primeramente se realizó la caracterización morfológica de las mismas a través de SEM y AFM. La FV-CNT utilizada para esta parte del trabajo es aquella donde los MWCNTs se depositaron sobre la FV por EPD a 4.5 kV/m, 30 min, y 50 °C, cuyos detalles de depósito y caracterización se presentaron en el Capítulo 2. La caracterización SEM fue realizada con un equipo SEM JEOL JSM-630LV con un voltaje de aceleración de 20 kV. Para la FC la muestra consistió en una mecha de fibras mientras que para la FCNT la muestra consistió en una fibra individual, las cuales fueron fijadas a un soporte cilíndrico corto usando cinta de cobre. Las muestras fueron recubiertas con un depósito delgado de oro para mejorar su visualización. La caracterización por AFM fue realizada usando un equipo AFM Bruker SPM8 sobre una superficie de fibra de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$. El análisis estadístico fue realizado de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado 2.2.4, usando un total de cinco zonas de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ elegidas aleatoriamente de tres fibras por tipo de fibra. Los valores RMS de la rugosidad, el promedio y el coeficiente de variación (CV) de los datos fueron calculados sobre un total de 125 datos.

3.2.2. Caracterización eléctrica a corriente directa de fibras individuales

Con la finalidad de evaluar el comportamiento eléctrico de las fibras, primeramente fibras individuales de FV-CNT, FCNT y FC fueron caracterizadas eléctricamente a corriente directa (DC) utilizando barridos de corriente (I)-voltaje (V). Para esta prueba fibras individuales de FV-CNT (depositadas por EPD a 30 min, 4.5 kV/m y 50 °C), FC y FCNT fueron elegidas aleatoriamente, fijando la corriente aplicada a las fibras y monitoreando la caída de voltaje, para cada valor de corriente aplicada. Las pruebas fueron realizadas a cuatro puntas utilizando un equipo "Agilent B2911A Precision Source/Measure Unit", el cual opera como fuente de corriente y medidor de voltaje a la vez, y cuenta con una resolución de hasta 10 fA y 100 nV. En la preparación de la muestra (Figura 3.2) se utilizó papel a manera de soporte, el cual fue previamente recubierto con una capa aislante (cinta adhesiva) para que su resistencia eléctrica no interfiriera en las mediciones. Posteriormente fueron adheridos cuatro alambres de cobre calibre 40 sobre la hoja recubierta, y seguidamente una fibra individual fue colocada entre los alambres, fijando la fibra al papel con cinta adhesiva en los extremos. Finalmente, cuatro electrodos de pintura de plata ("E1",

“E2”, “E3”, “E4”) fueron colocados en las uniones fibra-alambre. La separación de la sección central de la fibra (distancia entre “E2” y “E3”) fue de 2 mm, mientras que la longitud de los extremos (distancia entre “E1” y “E2” y entre “E3” y “E4”) fue de 1 mm. Los electrodos contaron con una longitud de 1 mm cada uno. La corriente eléctrica fue inyectada a los especímenes a través de los electrodos externos (“E1” y “E4”) y la caída del voltaje entre los electrodos internos (“E2” y “E3”) fue medida. Para todas las fibras se realizaron barridos de corriente en el intervalo comprendido entre 0.1 y 2.5 μA , con pasos de 20 nA (125 mediciones) y, de forma independiente, barridos de corriente en el intervalo comprendido entre 0.1 y 12 μA , con pasos de 0.1 μA (120 mediciones). Adicionalmente, para fibras de carbono y fibras de CNTs un barrido desde 0.1 μA hasta la falla eléctrica de la fibra fue realizado, con pasos de 20 μA . Se ensayaron en total tres especímenes para cada intervalo por cada tipo de fibra.

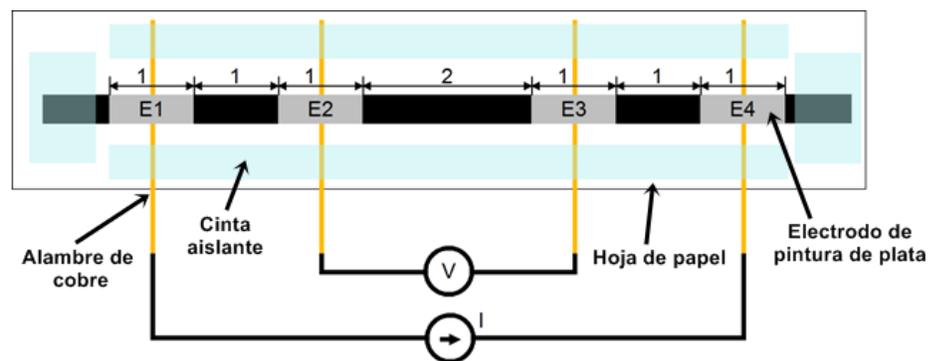


Figura 3.2. Especímenes de fibra individual para mediciones eléctricas DC a cuatro puntas. Dimensiones en mm (la fibra no está a escala).

Después de obtener las mediciones $I-V$ se graficó el voltaje en función de la corriente, realizando un ajuste lineal. La pendiente de la recta de dicho ajuste representa la resistencia efectiva (R_{ef}), la cual representa la resistencia del material en el caso en el que este es Óhmico. De igual forma, como una medida para cuantificar la pérdida de linealidad (esto es, de comportamiento Óhmico) en las curvas $I-V$, se cuantificó un parámetro χ definido como el cambio fraccional entre la razón V/I para cada valor de corriente aplicada respecto a la R_{ef} , es decir,

$$\chi = \frac{1}{R_{ef}} \left(\frac{V}{I} - R_{ef} \right) \quad (3.1)$$

de este modo, el valor de χ es utilizado para evaluar la desviación del comportamiento Óhmico de la fibra. Los valores de R_{ef} encontrados para cada intervalo estudiado fueron normalizados con la longitud efectiva (L_{ef}) de 2 mm de la fibra.

Posteriormente, se examinó por SEM la sección transversal de las FC y FCNT sometidas previamente a corrientes suficientemente altas para producir su falla eléctrica. La caracterización SEM fue realizada en un equipo SEM JEOL JSM-630LV con un voltaje de aceleración de 20 kV. Las muestras FV-CNT no produjeron falla eléctrica debido a que en ellas los CNTs se encuentran solamente sobre su superficie y su resistencia eléctrica es alta en comparación a las otras fibras estudiadas; por ende, los valores máximos de corriente alcanzados por el equipo no fueron lo suficientemente altos para producir la falla eléctrica en la fibra.

Para validar el método de caracterización eléctrica de las fibras a DC, se llevó a cabo la caracterización I - V en el intervalo de corriente entre 0.1 a 2.5 μ A de una resistencia eléctrica comercial de 10 k Ω , obteniendo resultados satisfactorios (ver Apéndice B).

3.2.3. Caracterización eléctrica a corriente alterna de fibras individuales

Con el fin de obtener una descripción eléctrica más completa de las tres fibras investigadas (FV-CNT, FCNT y FC), se caracterizó su comportamiento ante corriente alterna (CA) utilizando un equipo medidor de inductancia (L), capacitancia (C) y resistencia eléctrica marca Keysight modelo E4980A, el cual opera en un intervalo de frecuencias (f) entre 0 Hz y 2 MHz. Con este equipo RLC se caracterizaron eléctricamente fibras individuales a través de un barrido de frecuencia, obteniendo su módulo de impedancia compleja ($|Z|$) y su correspondiente ángulo de fase (θ). Las muestras fueron preparadas de manera similar a las utilizadas para los barridos I - V de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado 3.2.2, con las dimensiones de la Figura 3.2, donde la separación de la sección central de la fibra (distancia entre “E2” y “E3”) fue de 2 mm, mientras que la longitud de los extremos (distancia entre “E1” y “E2” y entre “E3” y “E4”) fue de 1 mm. Los electrodos contaron con una longitud de 1 mm cada uno. Para todas las fibras fueron realizados barridos de $f = 20$ Hz, 50 Hz, 100 Hz, 250 Hz, 500 Hz, 1 kHz, 2.5 kHz, 5 kHz, 10 kHz, 25 kHz, 50 kHz, 100 kHz, 250 kHz, 500 kHz, 1 MHz y 2 MHz. Finalmente, el comportamiento del módulo de la impedancia y del ángulo de fase como función de la frecuencia fueron ajustados al comportamiento teórico del modelo de cuatro elementos en paralelo mostrado en la Figura 3.3, el cual resultó ser el más apropiado para este fin después de intentos con

varios otros modelos; además de L y C , el ajuste con el modelo produce el valor de las dos resistencias en paralelo (R_L y R_C) conectadas cada una en serie con L y C , para cada tipo de fibra investigada. Se ensayaron en total tres muestras por cada tipo de fibra estudiado.

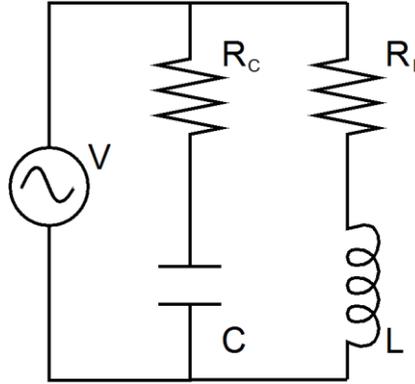


Figura 3.3. Modelo RLC en paralelo de 4 elementos utilizado para representar el comportamiento en AC de las fibras.

Utilizando las fórmulas de reducción de impedancias en serie y paralelo en circuitos eléctricos [113], la impedancia de este sistema queda representada como un número complejo (con $j = (-1)^{1/2}$) en función de la frecuencia circular $\omega = 2\pi f$ tal que,

$$Z = R_{eq} + jX_{eq} = |Z|e^{j\theta} \quad (3.1a)$$

donde,

$$R_{eq} = \frac{\left(R_L R_C + \frac{L}{C}\right)(R_L + R_C) + \left(\omega L R_C - \frac{R_L}{\omega C}\right)\left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)}{(R_L + R_C)^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)^2} \quad (3.1b)$$

$$X_{eq} = \frac{\left(\omega L R_C - \frac{R_L}{\omega C}\right)(R_L + R_C) - \left(R_L R_C + \frac{L}{C}\right)\left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)}{(R_L + R_C)^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)^2} \quad (3.1c)$$

El módulo de la impedancia y el ángulo de fase quedan definidos como,

$$|Z| = \sqrt{R_{eq}^2 + X_{eq}^2} \quad (3.2a)$$

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{X_{eq}}{R_{eq}} \right) \quad (3.2b)$$

Posteriormente, se cuantificó el cambio fraccional de $|Z|$ (κ) con la frecuencia, el cual es calculado mediante,

$$\kappa = \frac{(|Z| - |Z_0|)}{|Z_0|} \quad (3.3)$$

donde $|Z_0|$ es el módulo de la impedancia inicial correspondiente a $f = 20$ Hz.

3.2.4. Fabricación de materiales compuestos monofilamento

Los materiales compuestos examinados en este trabajo consistieron en tres grupos de compuestos de tipo monofilamento, conteniendo una sola fibra (FV-CNT, FCNT o FC) embebida en una resina vinyl éster (RV), como se esquematiza en la Figura 3.4. De acuerdo a la fibra que contienen, estos fueron denominados como FV-CNT/RV, FCNT/RV y FC/RV (utilizado como material de referencia).

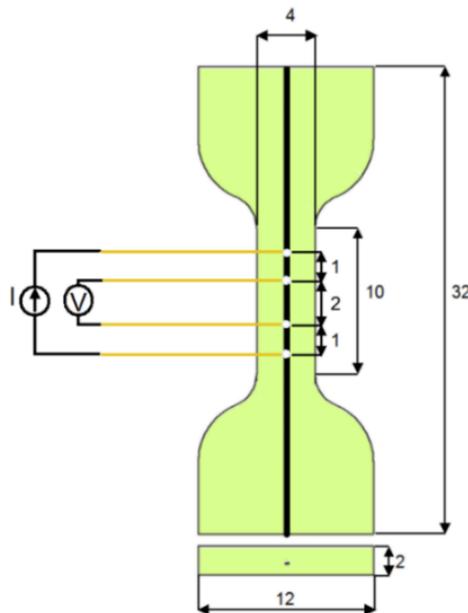


Figura 3.4. Esquema de los compuestos monofilamento FV-CNT/RV, FCNT/RV, FC/RV para la caracterización electromecánica inducida por relajación. Dimensiones en mm.

Los especímenes fueron preparados primero fijando la fibra individual dentro de un molde de silicón, agregándole 4 electrodos (a través de orificios hechos en el molde) a lo largo de la fibra para realizar mediciones eléctricas a cuatro puntas, como lo muestra la Figura 3.4. Estos electrodos consistieron en un alambre de cobre calibre 40 y estuvieron localizados a la mitad de la sección transversal. Como primer paso en la fabricación del material compuesto monofilamento, los 4 electrodos de cobre fueron fijados en el molde de silicón mediante orificios realizados para este fin; los electrodos a través de los cuales se introduce corriente al sistema (electrodos externos) se separaron 4 mm entre sí, mientras que los electrodos entre los cuales se mide la caída de voltaje (electrodos internos) se separaron 2 mm. Posteriormente, una fibra individual fue colada sobre los electrodos en dirección normal a los mismos y en su mismo plano, la cual fue fijada en el molde de silicón a través de orificios diseñados para este fin. Seguidamente, se aplicó pintura conductora sobre la unión fibra-alambre para garantizar el contacto entre estos elementos, y se dejó secar durante una hora. Paralelamente, se mezclaron 5 g de resina vinil éster con 10 mg de naftenato de cobalto aplicando agitación mecánica durante 3 min. Posteriormente, 30 mg de peróxido de etil-metilcetona fueron agregados a la mezcla y se aplicó agitación mecánica durante otros 3 min; seguidamente, se aplicó vacío por 1 min para posteriormente verter la RV en el molde, dejando curar los especímenes durante 24 h. Una vez transcurrido ese tiempo, los especímenes fueron desmoldados y se sometieron a un proceso de post-curado. El post-curado se realizó en una estufa de convección a una temperatura de 60 °C por 1 h, incrementando la temperatura a 80 °C durante la segunda hora, y a 100 °C durante 2 h más. Se fabricaron un total de 3 especímenes para cada sistema material.

3.2.5. Caracterización piezorresistiva ante relajación de materiales compuestos monofilamento

Para las pruebas mecánicas de relajación de esfuerzos a tensión uniaxial se empleó una máquina de pruebas universales Shimadzu AGS-X con una celda de carga de 1 kN como sensor de fuerza y una velocidad de desplazamiento de cabezal de 0.8 mm/min. En la Figura 3.5 se muestra un ejemplo de carga hasta fractura (Figura 3.5a) y relajación (Figura 3.5b) de los especímenes.

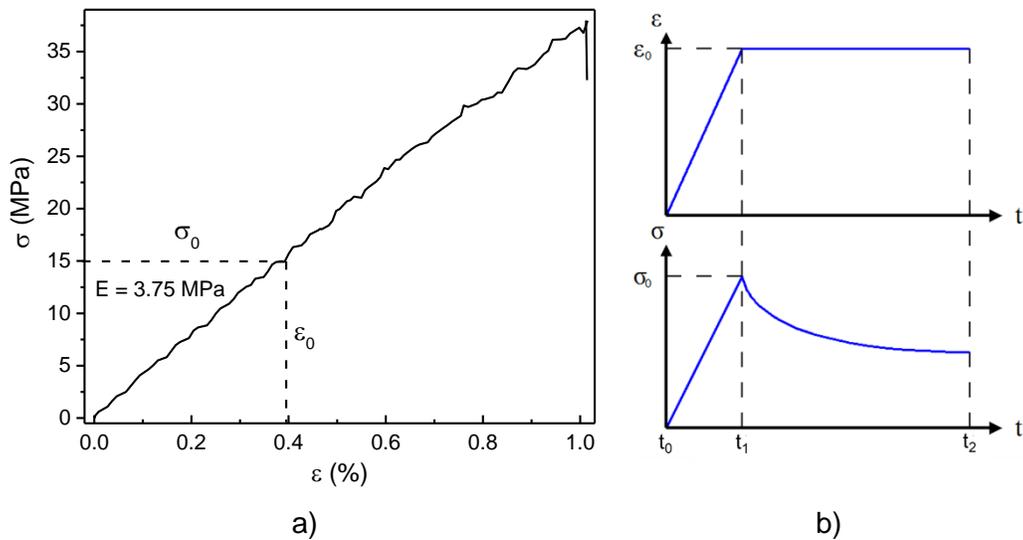


Figura 3.5. Ensayos mecánicos realizados a los compuestos monofilamento. a) Ejemplo de una curva esfuerzo (σ)-deformación (ε) para FC/RV hasta la fractura del compuesto, b) ensayo de relajación.

Como se observa en la Figura 3.5a, los especímenes fallaron a una deformación unitaria máxima promedio de $\sim 1\%$ (los tres tipos de materiales compuestos), lo cual fue medido por medio de una galga extensiométrica adherida a la sección media del espécimen. Una vez realizado el ensayo hasta falla, se decidió trabajar los experimentos de relajación a un nivel de deformación constante (ε_0) de 0.4 % (de acuerdo al valor medido con la galga extensiométrica), lo cual corresponde a un esfuerzo inicial (σ_0) de 15 MPa. En la Figura 3.5b se observa que en el instante t_0 previo a la carga, ε y σ son cero. En el tiempo t_0 se inició el proceso de carga (velocidad de cabezal de 0.8 mm/min) hasta llegar a un esfuerzo (σ_0) de 15 MPa ($\sim 40\%$ del esfuerzo último del material). Cuando el esfuerzo alcanzó el valor de σ_0 , (en el instante t_1) el desplazamiento de cabezal fue detenido, de tal forma que ε_0 se mantuvo constante durante las 2 h del experimento. Una vez alcanzado el tiempo t_1 , se inició el proceso de relajación de la probeta, manteniendo ε_0 constante y monitoreando los cambios en σ por medio de la celda de carga de la máquina de pruebas universales; finalmente, la prueba de relajación fue detenida en el tiempo $t_2 = 2$ h. La resistencia eléctrica de los especímenes (R) fue medida a cuatro puntas durante todo el ensayo usando un equipo de tipo fuente y medidor SMU Agilent B2911A con una corriente constante de 10 μ A. Para sincronizar las señales de carga, deformación (galga), y resistencia eléctrica se utilizó un sistema de adquisición de datos desarrollado por el grupo de trabajo. Para el análisis de datos, durante el proceso de carga (entre t_0 y t_1) se calculó el módulo elástico

del material (E) realizando un ajuste lineal a la curva σ contra ε ; de igual forma se calculó el cambio fraccional en la resistencia eléctrica ($\Delta R/R_0 = (R - R_0)/R_0$, siendo R_0 el valor de R en la probeta en t_0 , es decir, antes del inicio del proceso de carga). Posteriormente se graficó la curva $\Delta R/R_0$ contra ε y se calculó el factor de galga (FG) como la pendiente del ajuste lineal a la curva $\Delta R/R_0$ contra ε . Para el proceso de relajación (entre t_1 y t_2), los cambios fraccionales en la resistencia eléctrica fueron referenciados al valor de la resistencia eléctrica correspondiente a ε_0 (esto es en $t = t_1$, justo al inicio del proceso de relajación), la cual fue denominada R_0^r . De este modo, durante el experimento de relajación se registraron los cambios fraccionales de resistencia eléctrica $\Delta R/R_0^r = (R - R_0^r)/R_0^r$ y los correspondientes cambios fraccionales de esfuerzo respecto al valor del esfuerzo inicial de relajación ($\Delta\sigma/\sigma_0$), los cuales fueron graficados como función del tiempo transcurrido (t) en cada prueba. En pruebas preliminares de relajación se observó que el mayor porcentaje de cambio en el esfuerzo del material ocurre en un tiempo de 2 h, por lo que este tiempo fue elegido para las pruebas viscoelásticas reportadas en este trabajo. Un total tres muestras por cada sistema material fueron ensayadas.

Posterior a las pruebas de relajación, el comportamiento mecánico de los materiales fue ajustado al modelo viscoelástico de relajación de Burgers (Ec. (1.5)), encontrando los valores de las constantes elásticas k_1 , k_2 y las constantes viscosas η_1 y η_2 que conforman dicho sistema. El ajuste a este modelo se llegó después de intentar con varios modelos viscoelásticos, proporcionando este los mejores resultados con el menor número de elementos. Una vez obtenidas las constantes de los materiales, el cálculo de τ_R de acuerdo a la Ec. (1.6) fue realizado, la cual representa el tiempo de relajación del material. El valor de τ_R encontrado fue utilizado para realizar el ajuste de la resistencia eléctrica al modelo eléctrico propuesto por Zheng y colaboradores (Ec. (1.7)) [91], el cual es un modelo eléctrico análogo al modelo mecánico de fluencia en el tiempo de Burgers (ver sección 1.6), encontrando las constantes de ajuste a , b y c para cada material en particular.

3.3. Resultados

3.3.1. Caracterización morfológica de las fibras

Con la finalidad de tener una mejor descripción morfológica de los materiales utilizados, la Figura 3.6 presenta las micrografías SEM para la FC, la FCNT y la FV-CNT.

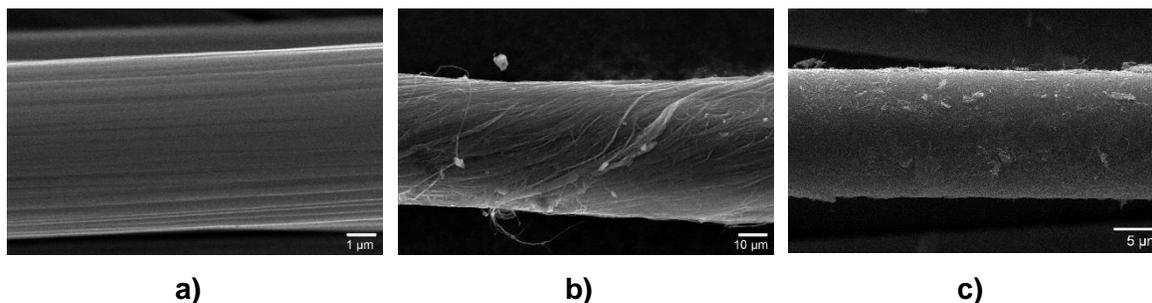


Figura 3.6. Micrografía SEM de las fibras individuales. a) FC, b) FCNT, c) FV-CNT.

Como se puede observar en la Figura 3.6a, la FC presenta una textura en su superficie con ciertos surcos la cual es típica de este tipo de fibras. Esta estructura se debe a la forma en que se orientan las diferentes capas de carbono que conforman la fibra la cual depende de las condiciones de síntesis de la misma [39], como por ejemplo la temperatura, el perfil de flujo y las condiciones de hilado durante el proceso de extrusión de la misma [39]. Por otro lado, en la Figura 3.6b se puede observar que la morfología de la FCNT es muy diferente a la de la FC, estando la FCNT conformada por miles de CNTs enrollados entre sí con un ángulo de torsión de $\sim 30^\circ$ para formar las fibras. Se puede observar también que la fibra no es un sólido con sección continua sino que existen ciertos espacios vacíos entre los CNTs que la conforman, lo cual define su porosidad. Todas estas características de las FCNT dependen fuertemente de su procesamiento. Finalmente, la FV-CNT (Figura 3.6c) presenta MWCNTs en su superficie, los cuales fueron depositados sobre la fibra por EPD con las condiciones de $E = 4.5 \text{ kV/m}$, $t = 30 \text{ min}$ y $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$; una discusión más amplia de la morfología de esta fibra se presenta en la sección 2.2.3.

La caracterización por AFM de la FC, la FCNT y la FV-CNT se presenta en la Figura 3.7. El eje vertical de esta figura está relacionado no solo con la rugosidad de las fibras, sino con su curvatura, por tratarse de superficies curvas.

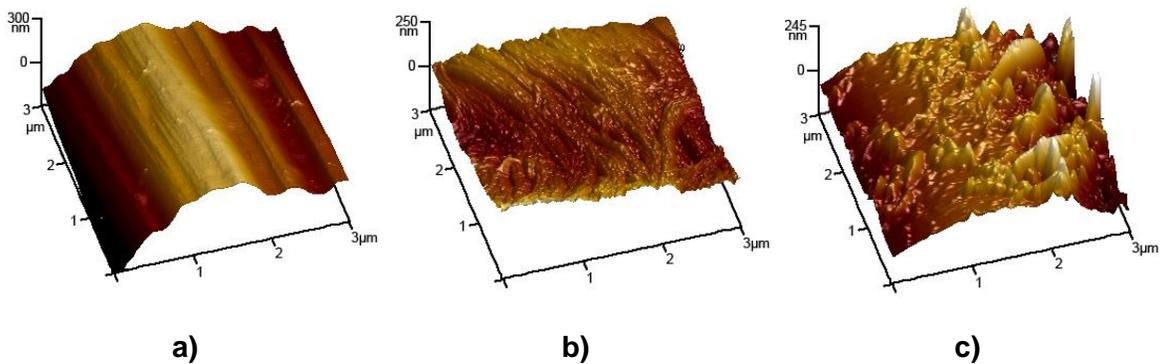


Figura 3.7. AFM de fibras individuales. a) FC, b) FCNT, c) FV-CNT.

Como se puede observar en la Figura 3.7a, la superficie de FC presenta los surcos típicos de la estructura de la fibra los cuales dependen de las condiciones de procesamiento de la fibra y fueron también observados por SEM. El análisis por AFM de la superficie de FCNT (Figura 3.7b) complementa el análisis SEM de la Figura 3.6b y pone en mayor evidencia la nanoestructura discontinua de la misma, en donde se pueden observar crestas y valles indicando el enrollado de los MWCNTs, y la porosidad de la fibra. Por otro lado, la superficie de la FV-CNT (Figura 3.7c) es muy diferente a las otras fibras y presenta una alta rugosidad debido a la capa de MWCNTs que fue previamente depositada por EPD, como fue indicado en la sección 2.2.3. Los valores RMS promedio y el CV de la rugosidad para las tres fibras se presentan en la Tabla 3.1; por completez se decidió repetir los valores de la FV-CNT en esta tabla, aunque estos se presentaron previamente en la sección 2.3.3.

Tabla 3.1. Valores RMS de la rugosidad (en nm) y coeficiente de variación para FC, FCNT y FV-CNT.

Parámetro estadístico	FC	FCNT	FV-CNT
RMS	11.8	9.05	16.6
CV	0.26	0.19	0.36

Como se puede observar, las FC individuales presentan una rugosidad RMS promedio de 11.8 nm, lo cual es relativamente elevado comparado con la rugosidad de otras fibras de ingeniería como la fibra de vidrio [114], debido a los surcos observados en SEM provenientes de su método de síntesis. La FCNT presenta una rugosidad promedio de 9.05 nm; sin embargo este valor de rugosidad para FCNT podría no ser representativo, ya que está afectado por la porosidad, enrollado y estructura discontinua de la fibra, y esta podría sufrir deformación al momento del análisis por AFM. Entre las tres fibras analizadas, la FV-

CNT presenta mayor rugosidad debido al proceso de depósito de CNTs al que fue sometido, ver [114].

3.3.2. Caracterización eléctrica en corriente directa de fibras individuales

En la Figura 3.8 se presentan los resultados del barrido I - V realizado a corriente directa sobre fibras individuales de 2 mm de longitud efectiva en un intervalo de corriente de 0.1 a 2.5 μ A.

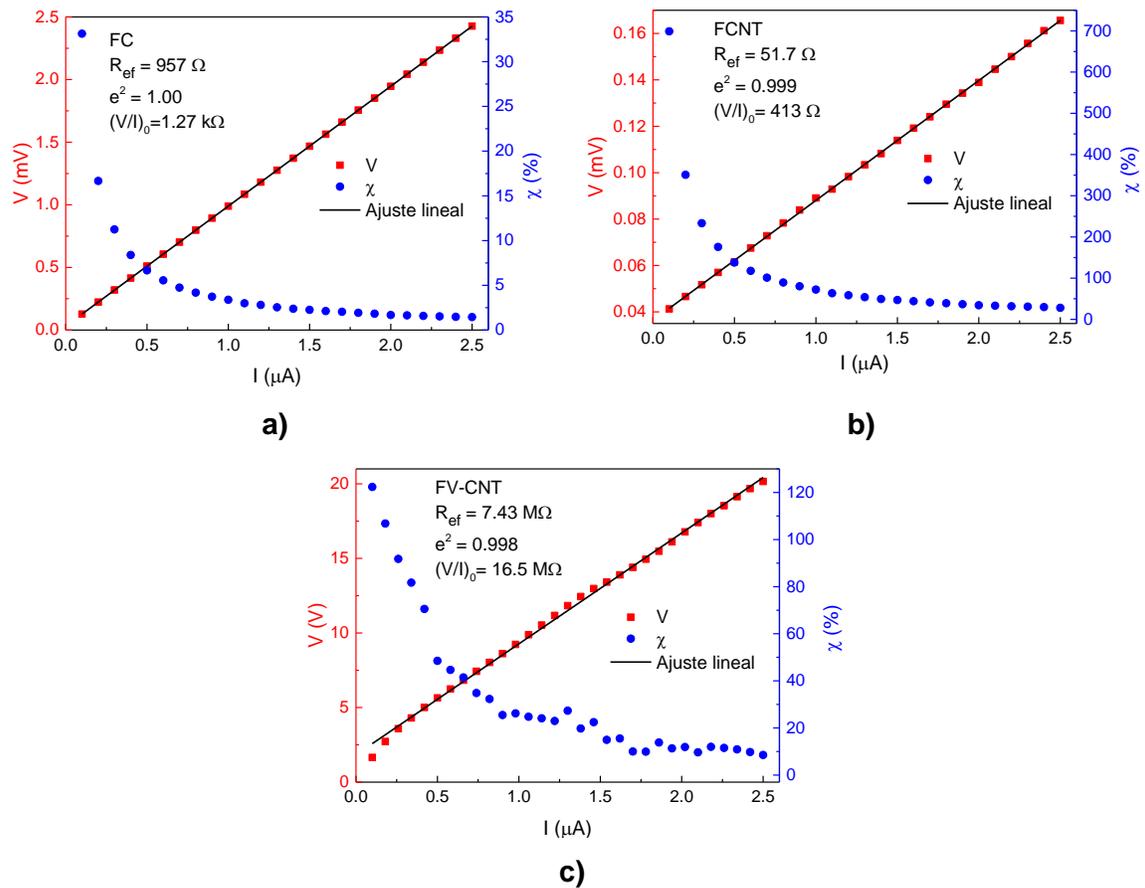


Figura 3.8. Barrido I - V en un intervalo de corriente de 0.1 a 2.5 μ A para las fibras individuales investigadas. a) FC, b) FCNT, c) FV-CNT.

Como se observa en la Figura 3.8 para los tres tipos de fibra, cuando la corriente aumenta, el voltaje también aumenta para mantener esta corriente constante. En este intervalo de corriente, el coeficiente de determinación (e^2) a un ajuste lineal a la curva global I - V es de 1.00 para FC (Óhmico perfecto), 0.999 para FCNT y 0.998 para FV-CNT, indicando que de modo global, los tres materiales pudiesen considerarse como predominantemente Óhmicos. Así, la pendiente de esta curva proporciona la resistencia

eléctrica efectiva del material (R_{ef} , listada dentro de la figura), es decir, la resistencia eléctrica asumiéndolo como un conductor Óhmico perfecto. Sin embargo, es importante notar que (a pesar de los altos valores de e^2) en este intervalo (0.1 a 2.5 μA) el comportamiento de la curva I - V no es perfectamente lineal, y la desviación de esta linealidad para cada pareja I - V es cuantificada mediante el parámetro χ descrito por la Ec. (3.1). De acuerdo a este parámetro, el error máximo con respecto a R_{ef} (graficado en el eje vertical derecho de la Figura 3.8) ocurre para corrientes bajas y va disminuyendo mientras la corriente que circula por las fibras aumenta. La razón V/I de las fibras disminuye conforme aumenta la I que circula por la fibra aumenta, siendo similar al valor de R_{ef} solo para corrientes altas. Esto también es notorio al comparar la R_{ef} con $(V/I)_0 = V_0/I_0$ (listado dentro de la Fig. 3.8) donde $I_0 = 0.1 \mu\text{A}$ es la corriente más baja utilizada y V_0 es el voltaje correspondiente a dicha corriente, observando que $(V/I)_0$ es significativamente mayor que R_{ef} . Para FC (Figura 3.8a) podemos observar que $R_{ef} = 957 \Omega$, mientras que $(V/I)_0 = 1.27 \text{ k}\Omega$ lo cual significa que $(V/I)_0$ es 33 % mayor R_{ef} . A medida que la corriente que circula por la FC aumenta, el valor de χ (diferencia entre R_{ef} y V/I) disminuye, tendiendo a cero al final del intervalo (2.5 μA). Para la FCNT (Figura 3.8b) se puede observar que $R_{ef} = 51.7 \Omega$, mientras que $(V/I)_0 = 413 \Omega$ lo cual significa que $(V/I)_0$ es 8 veces mayor que R_{ef} . A medida que la corriente que circula por la FCNT aumenta, χ disminuye, tendiendo a cero al final del intervalo (2.5 μA). Finalmente, para la FV-CNT (Figura 3.8c) se puede observar que $R_{ef} = 7.43 \text{ M}\Omega$, mientras que $(V/I)_0 = 16.5 \text{ M}\Omega$, es decir, 1.2 veces mayor que R_{ef} . Al igual que para la FC y FCNT, a medida que la corriente que circula por la FV-CNT aumenta, χ disminuye, tendiendo a cero al final del intervalo (2.5 μA). La disminución de la razón V/I en las fibras conforme aumenta la corriente indica que la resistencia al flujo electrónico en estos materiales no es totalmente constante sino que disminuye conforme la corriente aplicada aumenta; esto se puede deber a distintos factores tales como el efecto túnel entre CNTs [115,116], la activación térmica [117,118] y los efectos capacitivos presentes en las fibras [119].

Debido a este comportamiento, se decidió investigar un intervalo de corriente más amplio que el estudiado en la Figura 3.8, realizando nuevas mediciones I - V en un segundo intervalo comprendido entre los 0.10 y 12 μA , reportando los resultados en la Figura 3.9.

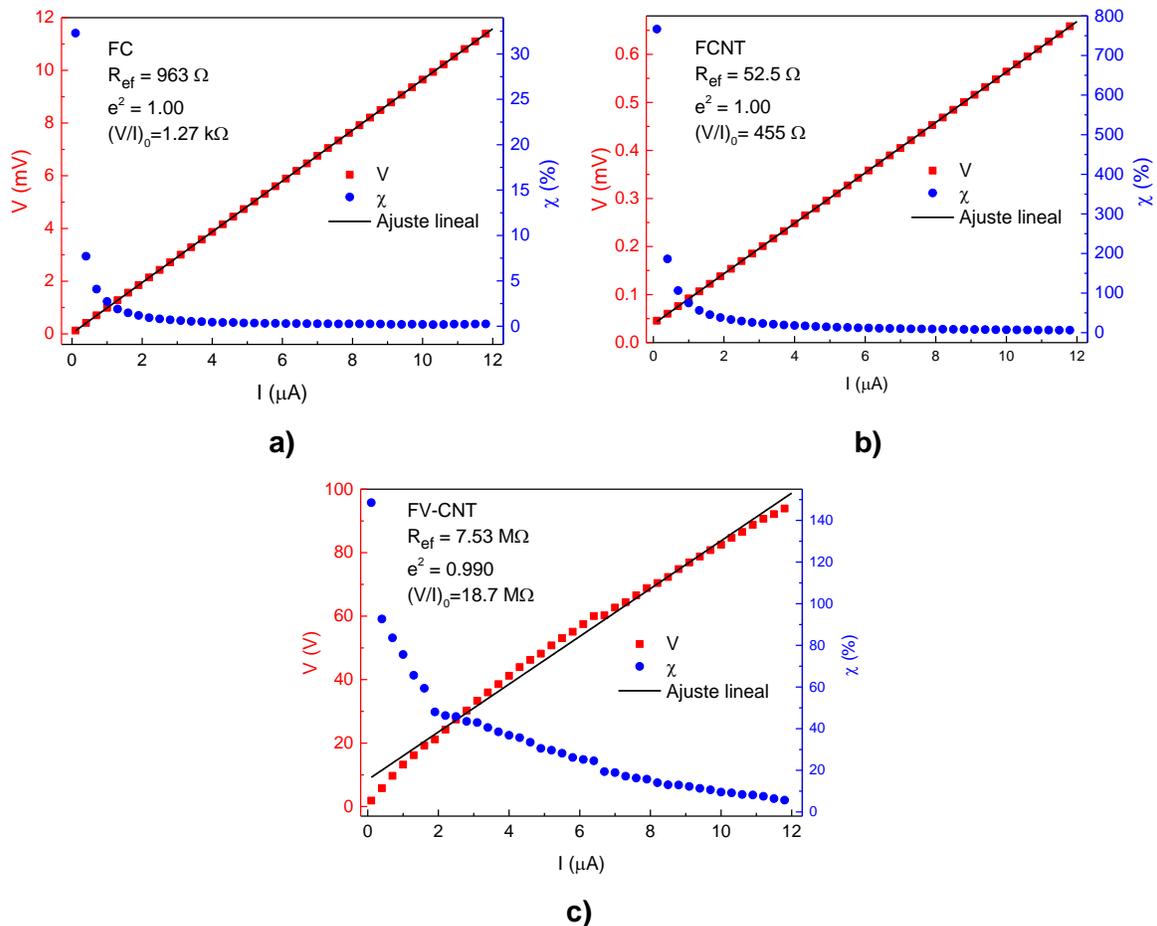


Figura 3.9. Barrido I - V en un intervalo de corriente de 0.1 a 12 μA para las fibras individuales investigadas. a) FC, b) FCNT, c) FV-CNT

En la Figura 3.9 se observa nuevamente un comportamiento global de la curva I - V aparentemente Óhmico con coeficientes de determinación para todo el intervalo (0.1 - 12 μA) de 1.00, a excepción de FV-CNT que se mantiene como el menos lineal, con un $e^2 = 0.99$. De modo consistente el más conductor de los tres materiales es la FCNT ($R_{ef} = 52.5 \Omega$), seguido de FC ($R_{ef} = 963 \Omega$) y finalmente FV-CNT ($R_{ef} = 7.53 \text{ M}\Omega$). Al igual que en la Figura 3.8, la razón V/I instantánea decrece conforme la corriente aumenta, siendo la diferencia máxima (χ) respecto al valor R_{ef} de 32% para FC, 766 % para la FCNT y 148 % para la FV-CNT medida en $I = 0.1 \mu\text{A}$ ($(V/I)_0$), conservando la tendencia de la Figura 3.8.

Sin embargo la mayoría de dicha caída se encuentra entre 0.1 y 2.5 μA para FC y FCNT, y a partir de los 2.5 μA χ se mantiene prácticamente constante hasta el final del intervalo (12 μA). Los valores mayores de χ ocurren para FCNT y FV-CNT, indicando que son estos materiales quienes presentan mayores variaciones respecto al comportamiento Óhmico. En la Figura 3.9c se puede observar que FV-CNT es quien se aleja más de la linealidad en la curva I - V . A diferencia de las otras dos fibras, los elementos conductores en FV-CNT no forman caminos continuos, sino que son constituidos por MWCNTs de largos discretos (\sim 1-6 μm) dispersos aleatoriamente sobre una fibra de vidrio de carácter aislante (ver Figura 2.12d). De este modo, es razonable que el voltaje necesario para mantener la corriente constante en estos materiales se vea afectado por efectos capacitivos entre los CNTs [119], corrientes túnel entre los mismos [115,116] y posiblemente otros fenómenos como la activación térmica [117,118].

Se investigó también la máxima densidad de corriente que pueden soportar estas fibras, realizando barridos de incremento de corriente desde 0.1 μA hasta la falla eléctrica de las mismas, definida como el punto en cual la fibra deja de conducir corriente eléctrica por daño. La densidad de corriente máxima (J_{max}) tanto para la FC como para la FCNT fue calculada asumiendo una sección transversal circular, con un diámetro de 7 μm para la FC y 46 μm para la FCNT. El barrido de corriente se realizó sobre fibras individuales de FC y FCNT; en el caso de las FV-CNT, debido a su alta resistencia eléctrica ($\text{M}\Omega$) y carácter conductor discontinuo, no se alcanzó falla eléctrica incluso a 210 V.

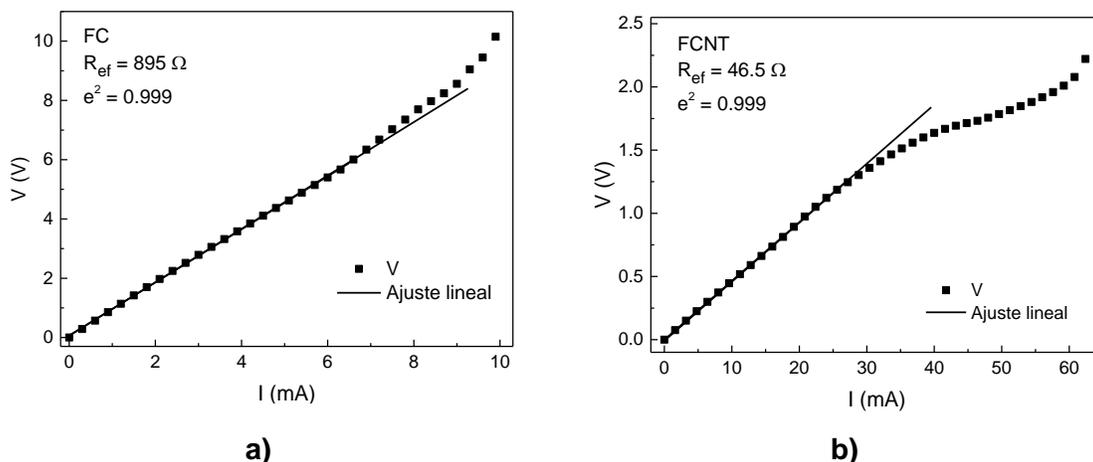


Figura 3.10. Barrido de I - V de 0.1 μA hasta la falla eléctrica para las fibras individuales investigadas. a) FC, b) FCNT.

La Figura 3.10 muestra los resultados de este ensayo. Para la FC (Figura 3.10a) la curva $I-V$ es bastante lineal hasta aproximadamente los 6 mA. Posteriormente, se observa un aumento en la pendiente de la curva $I-V$, indicando el inicio de la descomposición térmica. La descomposición térmica continúa hasta que la FC llega a la falla eléctrica, lo cual en esta muestra ocurrió a aproximadamente $I_{max} = 10$ mA ($J_{max} = 250$ MA/m²). Para la FCNT (Figura 3.10b) las corrientes alcanzadas son mucho mayores que para la FC. Se puede observar que la linealidad global de la curva $I-V$ se pierde a aproximadamente 25 mA. Posteriormente (entre 25 y 50 mA), se observa una disminución en la pendiente de la curva $I-V$. Después de los 50 mA inicia la descomposición térmica indicada por un cambio en la tendencia de la curva $I-V$ con un aumento abrupto de la pendiente V/I . La descomposición térmica continúa hasta que la FCNT llega a la falla eléctrica, lo cual en esta muestra ocurrió a aproximadamente $I_{max} = 62$ mA ($J_{max} = 37.3$ MA/m²), la cual es mucho menor que para la FC. Para la caracterización $I-V$ se emplearon un total de tres muestras por cada intervalo estudiado para cada tipo de fibra y los resultados son resumidos en la Tabla 3.2, la cual presenta los valores de R_{ef} normalizados con la longitud efectiva de la fibra (L_{ef}) de 2 mm. De igual forma se presenta el valor máximo de χ (χ_{max}) para cada intervalo de corriente.

Tabla 3.2. Propiedades eléctricas de la FC, FCNT y FV-CNT.

Fibra	I_{max} (mA)	J_{max} (MA/m ²)	Intervalo (μ A)	R_{ef}/L_{ef} (Ω /mm)	χ_{max} (%)
FC	10.2±0.5	266±14	0.1-2.5	520±94	30.0±2.9
			0.1-12	520±93	30.6±2.7
			0.1-10x10 ³	495±44	N/M
FCNT	61.2±4.2	36.8±2.5	0.1-2.5	27.0±3.5	670±77
			0.1-12	27.4±3.8	690±101
			0.1-70x10 ³	27.0±3.5	N/M
FV-CNT	N/M	N/M	0.1-2.5	4.13±2.1 M	65.6±39.9
			0.1-12	4.50±2.1M	84.1±47.5

N/M = No medido.

Con los valores de R_{ef} reportados en la Tabla 3.2 y considerando una distancia entre electrodos de 2 mm y el diámetro de la fibra de carbono de 7 μ m, la conductividad eléctrica correspondiente a esta fibra se encuentra entre 4-6x10⁴ S/m, la cual está dentro de los valores típicos reportados para FC (~5x10⁴ S/m) [40]. Para FCNT (porosidad estimada de ~0.63), la conductividad eléctrica efectiva se encontró considerándola como una fibra

sólida, con diámetro de $46 \mu\text{m}$ y está entre $1.85\text{-}2.60 \times 10^4 \text{ S/m}$; este valor se encuentra dentro de los valores efectivos reportados por Miao [34] comprendidos entre $1.5\text{-}3.70 \times 10^4 \text{ S/m}$ para porosidades entre 0.5 - 0.8.

Para corroborar el mecanismo de falla eléctrica que sufren las fibras, en la Figura 3.11 se presentas las imágenes SEM de las FC (Figura 3.11a) y FCNT (Figura 3.11b) después de la falla eléctrica.

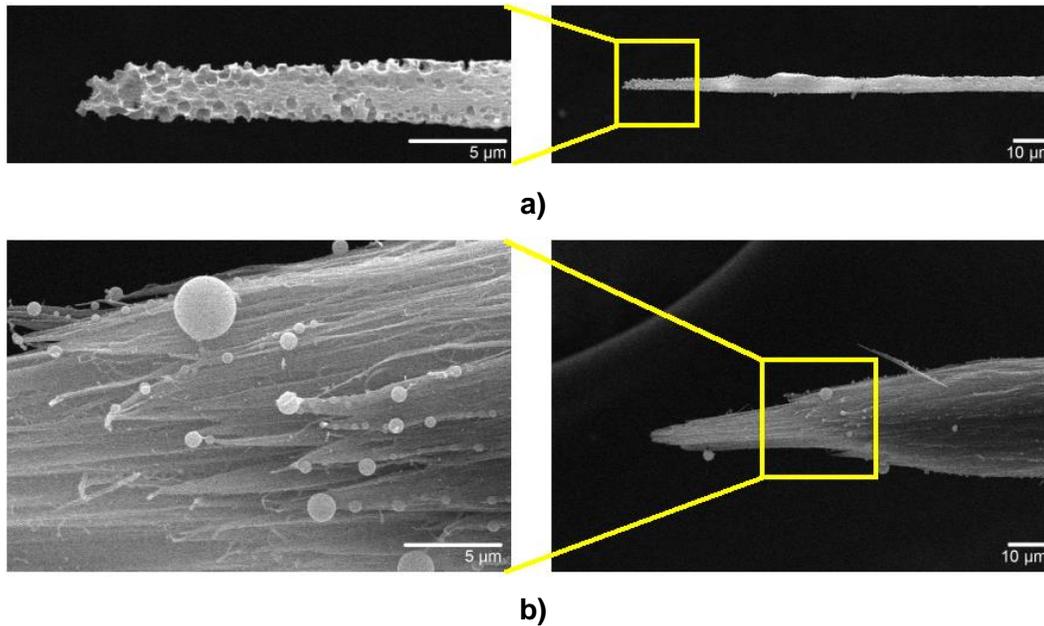


Figura 3.11. Análisis de la falla eléctrica en fibras. a) FC, b) FCNT.

Aunque con morfología muy diferente por la misma constitución de ambos materiales, para ambas fibras se observa la generación de una superficie porosa (Figura 3.11), la cual es característica de la descomposición térmica [35]. Esta descomposición térmica ocurre debido al efecto Joule, donde parte de la energía cinética de los electrones que circulan a través de las fibras se transforma en calor debido a los choques que sufren con los átomos de la misma, lo cual genera el incremento en la temperatura. Para la FC (Figura 3.11a), el aumento en la temperatura en presencia del oxígeno promueve la oxidación repentina de la fibra [120]. Durante el proceso de oxidación, la estructura de la fibra de carbono sufre daño y se genera un considerable número de agujeros a lo largo de la misma, pierde masa y aumenta grandemente su porosidad [120,121]. El aumento en la porosidad de la FC genera un decremento en el área de la sección transversal a través de la cual fluye la corriente eléctrica, y como consecuencia la resistencia eléctrica de la fibra aumenta abruptamente. Al disminuir al área de la sección transversal y al aumentar la corriente que

circula por la fibra, la temperatura sigue incrementando y el proceso de oxidación (aumento de porosidad en la fibra) continúa hasta que la fibra pierde continuidad y deja de conducir la corriente eléctrica. La morfología de la FCNT es muy diferente por estar constituida de MWCNTs trenzados entre sí con cierto volumen libre entre ellos (ver Figura 2.12d y Figura 2.13c); sin embargo, el mismo tipo de daño se puede observar en la Figura 3.11b, con una reducción del área de la sección transversal gradual hasta que se produce falla. El calentamiento debido al efecto Joule sobre la FCNT genera la descomposición térmica de los nanotubos debido al exceso de calor en presencia del oxígeno [35]. Cuando la descomposición eléctrica ocurre, el área de la sección transversal disminuye y como consecuencia, la resistencia eléctrica incrementa [35]. Este proceso continúa, mientras el flujo de corriente se mantenga o incremente en la fibra, hasta que la fibra pierde continuidad y deja de conducir corriente [35]. En la Figura 3.11b, se puede observar la existencia de esferas sobre la superficie de la FCNT. Mediante la técnica de EDX se determinó que la composición de dichas esferas es principalmente óxidos metálicos (oxígeno y hierro); esferas similares con esta misma composición fueron observada por Misak y colaboradores [35] en FCNTs después de someterlas por tiempos prolongados a corriente eléctrica. Ellos concluyeron que el aumento de la temperatura genera puntos de calentamiento en los cuales se da la descomposición térmica de la FCNT [35]. Esta descomposición causa la desintegración de los CNTs, lo cual genera residuos en forma de esferas de óxidos de hierro el cual es usado como catalizador durante la producción de los mismos [35]. Las densidades de corriente encontradas están entre 253 y 286 MA/m² para la FC y entre 33.3 y 39.3 MA/m² para la FCNT, siendo esta última comparable con los valores de densidad de corriente reportados para el cobre que están en decenas MA/m² [122].

3.3.3. Caracterización eléctrica en corriente alterna de fibras individuales

Para obtener un estudio más completo del comportamiento eléctrico de las fibras y poder estudiar los efectos capacitivos e inductivos presentes en ellas, se realizó una caracterización de las mismas en corriente alterna, manteniendo un voltaje fijo y estudiando el efecto de la frecuencia (f) sobre la impedancia (Z) y el ángulo de fase (θ) de las fibras. En la Figura 3.12 se muestra una curva representativa de impedancia y ángulo de fase cómo funciones de la frecuencia para cada tipo de fibra investigada.

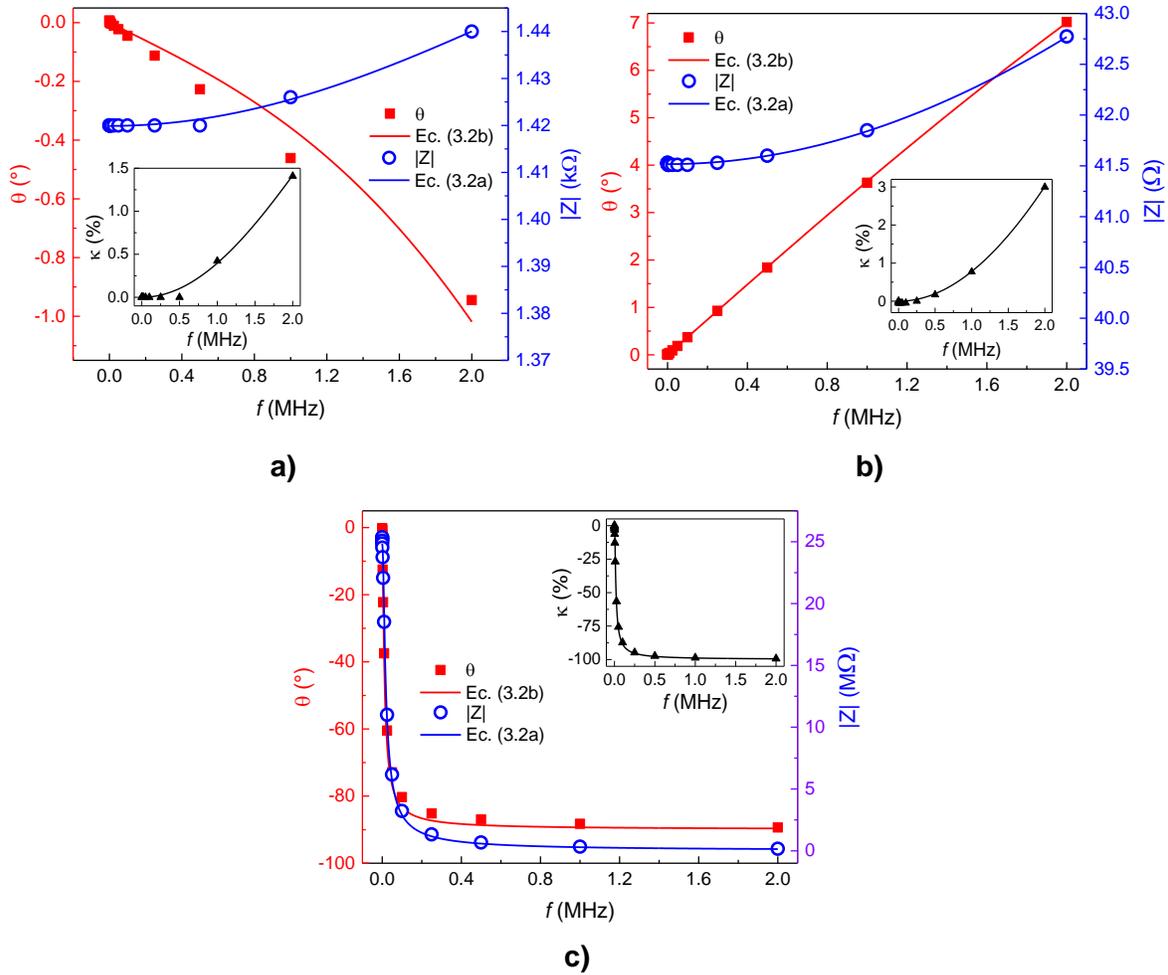


Figura 3.12. Comportamiento del módulo de la impedancia ($|Z|$) y el ángulo de fase (θ) en las mediciones a corriente alterna, y su ajuste al modelo RLC de la Figura 3.3. a) FC, b) FCNT, c) FV-CNT.

En la Figura 3.12 el inserto presenta la variable κ (definida en la Ec. (3.3)), la cual cuantifica el cambio fraccional de Z con la frecuencia. Los puntos representan los datos medidos mientras que las líneas solidas representan el ajuste al modelo del circuito RLC de cuatro elementos presentado en la Figura 3.3. Para la FC (Figura 3.12a) se observa que la impedancia se mantiene prácticamente constante para frecuencias bajas ($f < 0.5$ MHz) e incrementa muy ligeramente ($\sim 1.5\%$, de acuerdo al parámetro κ) para frecuencias mayores (entre 0.5 y 2.0 MHz). Para estas fibras, el ángulo de fase decrece conforme la frecuencia aumenta, pero estos cambios son también muy pequeños ($\sim 1^\circ$). Para la FCNT (Figura 3.12b) la impedancia se mantiene constante para frecuencias bajas ($f < 0.5$ MHz), e incrementa ligeramente ($\sim 3\%$) para frecuencias de hasta 2.0 MHz. A diferencia de FC, para FCNT el ángulo de fase incrementa conforme la frecuencia aumenta ($\sim 7^\circ$). El

comportamiento para la FV-CNT (Figura 3.12c) es muy diferente que para las otras dos fibras; para FV-CNT tanto la impedancia como el ángulo de fase decrecen significativamente como función de la frecuencia, decreciendo en mucha mayor proporción a frecuencias bajas ($f < 0.5$ MHz). Se realizaron tres repeticiones para cada tipo de fibra y se encontraron las mismas tendencias en todas las repeticiones, aunque con cierta variabilidad en los números del ajuste. Los coeficientes de variación de los parámetros de ajuste oscilaron entre 1.9-22 %, a excepción del parámetro L para la FV-CNT que presentó una variación del 77 %. Esta variabilidad se debe a la variabilidad natural entre las muestras (en especial para las FCNT y FV-CNT) y a lo detallado del proceso matemático de ajuste. Para cada repetición se calcularon los valores de L , R_L , C y R_C de acuerdo al modelo presentado en la Figura 3.3, y los valores promedio se presentan en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Valores promedio de L , R_L , C y R_C de acuerdo al modelo RLC de la Figura 3.3 para FC, FCNT y FV-CNT.

Fibra	L (mH)	R_L (kΩ)	C (pF)	R_C (Ω)
FC	2.06×10^{-2}	1.46	14.8	973
FCNT	2.35×10^{-3}	0.1	3.35×10^{38}	73.5
FV-CNT	366	30.3×10^3	0.57	88.9

De acuerdo a la Ec. (3.2) a mayor L mayor será el incremento de $|Z|$ como función de f . Por otro lado, $|Z|$ disminuye conforme C y/o la frecuencia aumentan. Entonces, para un circuito donde domina el efecto capacitivo, el valor de $|Z|$ y el valor de θ decrecen con la frecuencia. Por otro lado, para un circuito donde domina el efecto inductivo, el valor de $|Z|$ y el valor de θ crecen con la frecuencia. De acuerdo a esto, según los comportamientos de la Figura 3.12 y la Tabla 3.3, para la FC los efectos inductivo y capacitivo son bajos (L baja y C alta), siendo el comportamiento prácticamente dominado por R_L y R_C (note que el valor de R_L en la Tabla 3.3 es cercano al de $|Z|$ en la Figura 3.12). Esto indica que el comportamiento de FC es prácticamente resistivo y solo a frecuencias del orden de MHz presenta ligeros efectos inductivos (reflejados en el aumento de $|Z|$) y capacitivos (reflejados en el decremento de θ). Este comportamiento es razonable si pensamos en la morfología (Figura 3.6a y Figura 3.7a) y la conductividad eléctrica de la FC, la cual puede idealizarse como un cable conductor continuo. Para la FCNT los efectos inductivo y capacitivo también son relativamente bajos, pero el efecto inductivo es más importante que

para FC, en especial a altas frecuencias debido a que se presenta un aumento en $|Z|$ ($\kappa \sim 3\%$) y en el ángulo de fase ($\sim 7^\circ$). El hecho que FCNT presente un comportamiento inductivo ligeramente mayor que FC puede entenderse desde su nanoestructura (Figura 3.6b y Figura 3.7b). Las FCNT están constituidas por millones de MWCNTs (metálicos) enrollados entre sí con un cierto ángulo de torsión (aproximadamente 30° , en nuestro caso), formando micro-bobinas discontinuas. El ligero aumento de impedancia por efecto inductivo que se observa en la FCNT (y en menor medida, en la FC) se puede atribuir a que la corriente que fluye por la fibra no puede seguir instantáneamente al voltaje aplicado cuando se presentan altas frecuencias [123], y entonces, como consecuencia de este retardo se produce la acumulación de carga en la fibra y $|Z|$ aumenta. Por otro lado, para FV-CNT los efectos inductivos y capacitivos son mucho mayores que para el resto de las fibras (tiene la L más alta y la C más baja) y se observa una disminución tanto de $|Z|$ ($\kappa \sim -99\%$) como de θ ($\sim -90^\circ$) de modo importante con el aumento de la frecuencia, con una clara dominancia del efecto capacitivo. Esto puede explicarse de nuevo desde la nanoestructura de la red conductora sobre la FV; para el caso de FV-CNT los elementos conductores (MWCNTs) son de naturaleza discreta (algunas micras de largo) y se encuentran depositados sobre una superficie eléctricamente aislante (la FV) algunos en contacto directo pero otros separados por el recubrimiento superficial de la fibra, formando una red de micro-capacitores [124-126]. La formación de micro-capacitores en este tipo de sistemas materiales ha sido descrita para sistemas conformados por una matriz polimérica modificada con hojas grafénicas [124,125]. Esta configuración de dos elementos conductores de tamaño micrométrico separadas por una capa nanométrica de polímero aislante permite la polarización interfacial [124], lo cual produce el efecto capacitivo. Debido a que $|Z|$ de un capacitor disminuye con f , la impedancia total de la fibra también disminuye con f [126]. La conducción eléctrica entre estos elementos conductores discretos es desde luego afectada por el efecto túnel [115,116]. Al respecto, Ezquerro y colaboradores [127] estudiaron el cambio de Z con respecto a f (10^2 - 10^9 Hz) para sistemas conformados por negro de humo/polietileno de alta densidad, grafito/polietileno de baja densidad y laminados de FC continua/poli(éter-cetona-cetona). Ellos encontraron que para los sistemas con la fase conductora discontinua (negro de humo y grafito), la conductividad eléctrica del sistema era fuertemente dependiente de la frecuencia mientras menor fuera la concentración de dicha fase; es decir, la dependencia de $|Z|$ con f fue mayor a mayor separación entre las partículas conductoras (menor concentración), por lo que concluyeron

que estos cambios en $|Z|$ son dominados por el efecto túnel [127]. Sin embargo, para sistemas continuos (FC), debido a que existe una red eléctrica altamente interconectada, ellos no observaron una dependencia de la conductividad eléctrica con la frecuencia.

3.3.4. Comportamiento piezorresistivo inducido por relajación en compuestos multiescala

Los materiales compuestos monofilamento fueron sometidos a relajación de esfuerzos por 2 h siguiendo el programa de deformaciones descrito en la Figura 3.5b. De acuerdo a esta figura, en el instante t_0 se inicia el proceso de carga a tensión del espécimen hasta llegar a un esfuerzo (σ_0) de 15 MPa ($\varepsilon_0 = 0.4\%$). Cuando el esfuerzo alcanza σ_0 (en el instante t_1 en la Figura 3.5) el desplazamiento del cabezal se detiene manteniendo ε_0 constante durante las 2 h de duración del ensayo, monitoreando simultáneamente los cambios del σ y R en el material. Durante el proceso de carga (entre t_0 y t_1), el módulo elástico del material (E) fue calculado haciendo el ajuste lineal a la curva σ contra ε , de igual forma se calculó el FG realizando un ajuste lineal a la curva $\Delta R/R_0$ contra ε . Para el proceso de relajación (entre t_1 y t_2), los cambios fraccionales en la resistencia eléctrica ($\Delta R/R_0^r$, donde R_0^r es el valor de R al iniciar el proceso de relajación en t_1) y los correspondientes cambios fraccionales de esfuerzo respecto al valor del esfuerzo inicial de relajación ($\Delta\sigma/\sigma_0$) fueron graficados como función del tiempo transcurrido (t) en cada prueba. Los resultados se presentan en la Figura 3.13, donde los insertos en la figura presentan el comportamiento mecánico y piezorresistivo en la zona de inicial de carga hasta $\varepsilon_0 = 0.4\%$. E y FG promedio fueron calculados a partir de 3 muestras diferentes ensayadas para cada sistema material y se encuentran resumidos en la Tabla 3.4.

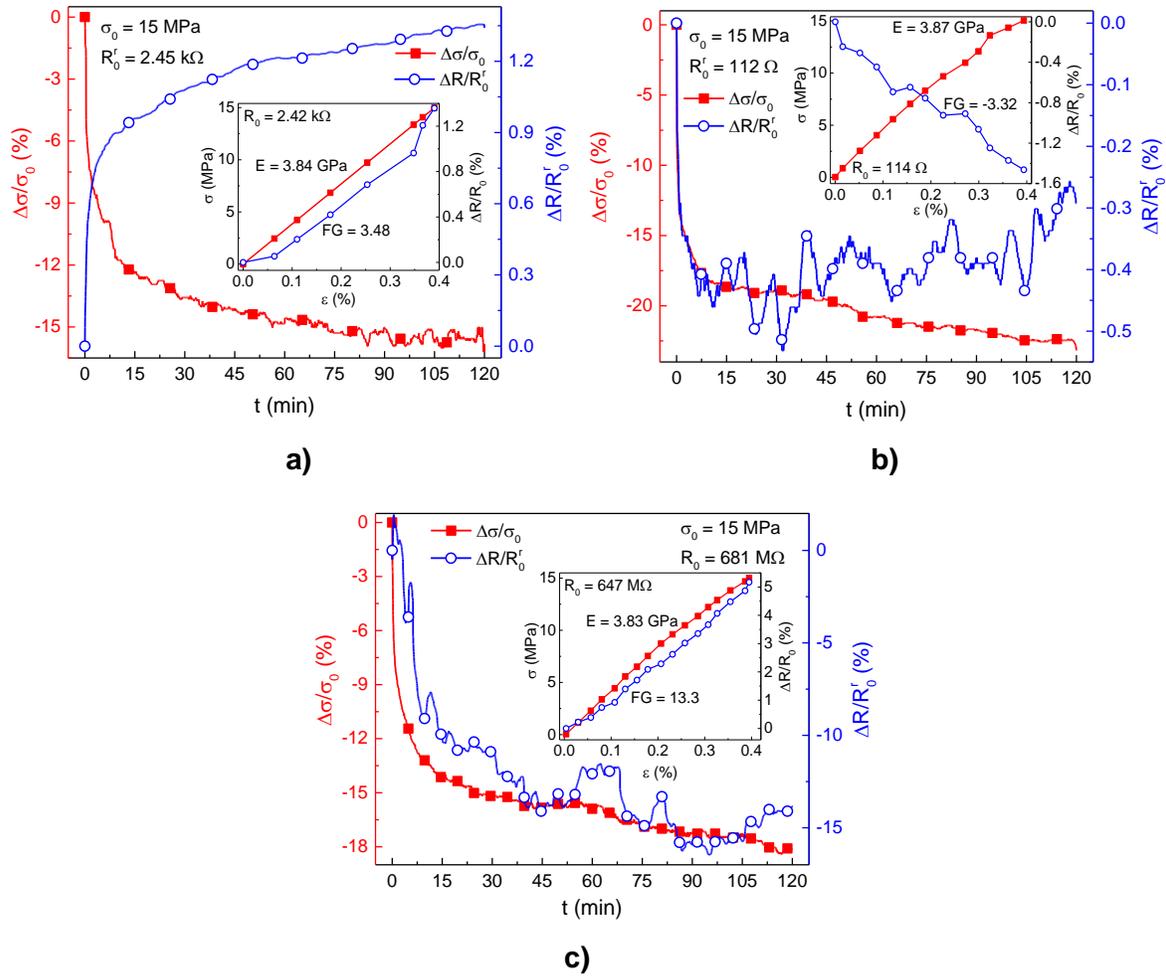


Figura 3.13. Comportamiento piezorresistivo inducido por relajación de compuestos monofilamento. a) FC/RV, b) FCNT/RV, c) FV-CNT/RV.

Tabla 3.4. Módulo elástico (E) y factor de galga (FG) para las fibras estudiadas.

Material	E (MPa)	FG
FC/RV	3.86±0.02	3.31±0.14
FCNT/RV	3.88±0.07	-3.14±0.36
FV-CNT/RV	3.84±0.06	12.3±1.23

Como se observa en la Tabla 3.4 y en la Figura 3.13, no existe diferencia significativa entre los módulos elásticos de los materiales estudiados (E se encuentra entre 3.84 y 3.88 MPa), debido a que al ser materiales monofilamento dominan las propiedades de la matriz. Para los tres compuestos monofilamento examinados, el comportamiento eléctrico ($\Delta R/R_0^r$) muestra una dependencia en el tiempo en respuesta a la relajación de esfuerzos ($\Delta\sigma/\sigma_0$).

Al momento de ser cargado, el compuesto FC/RV (Figura 3.13a) exhibe una piezorresistividad positiva ($FG = 3.48$ para esta muestra), mientras que su resistencia eléctrica aumenta $\sim 1.3\%$ ($R_0^r = 2.45\text{ k}\Omega$) para $\varepsilon_0 = 0.4\%$. A partir de ese valor, ε se mantiene constante en ε_0 pero el esfuerzo decrece hasta $\Delta\sigma/\sigma_0 = \sim -16\%$ indicando una relajación de esfuerzos; esta relajación de esfuerzos es acompañada de un incremento en la resistencia eléctrica, alcanzando valores máximos de $\Delta R/R_0^r = \sim 1.4\%$ para $t = 120\text{ min}$. Durante la carga, el compuesto FCNT/RV (Figura 3.13b) exhibe una piezorresistividad negativa ($FG = -3.32$ para esta muestra), disminuyendo su resistencia eléctrica hasta $\sim -1.5\%$ ($R_0^r = 112\ \Omega$) para $\varepsilon_0 = 0.4\%$. A partir de ese valor el esfuerzo decrece hasta $\Delta\sigma/\sigma_0 = \sim -22\%$ ante una ε constante, indicando una relajación de esfuerzos; esta relajación de esfuerzos es acompañada de un decremento en la resistencia eléctrica, alcanzando valores máximos de $\Delta R/R_0^r = \sim -0.5\%$ para $t = 40\text{ min}$; posteriormente la resistencia eléctrica del compuesto presenta ciertas oscilaciones que la hacen regresar hasta llegar a $\Delta R/R_0^r = \sim -0.3\%$ para $t = 120\text{ min}$. Estas oscilaciones indican la presencia de fenómenos súbitos irreversibles en la fibra como lo pueden ser ruptura de algunos puntos de conexión entre la red de los MWCNTs individuales que constituyen la FCNT o rearmado de los mismos, aumento en su porosidad por el aumento en su volumen libre, originados por sostener ese nivel de deformación por más de 40 min. Finalmente, el compuesto FV-CNT/RV (Figura 3.13c) exhibe una piezorresistividad positiva ($FG = 13.3$ para esta muestra, de magnitud mucho mayor que para las otras dos fibras) mientras que su resistencia eléctrica aumenta $\sim 5.0\%$ ($R_0^r = 681\text{ M}\Omega$) para $\varepsilon_0 = 0.4\%$, seguida de una relajación de esfuerzos; esta relajación de esfuerzos es acompañada de un decremento en la resistencia eléctrica, alcanzando valores máximos de $\Delta R/R_0^r = \sim -16\%$ para $t = 120\text{ min}$, lo cual es también un orden de magnitud mayor que los cambios observados en las otras dos fibras. Esta mayor sensibilidad eléctrica para FV-CNT se debe muy probablemente al carácter discontinuo de los elementos conductores (MWCNTs) sobre la FV para esta arquitectura.

El grupo de Deborah Chung [14] ha estudiado el comportamiento piezorresistivo de FCs individuales (T-300 fibras de poliacrilonitrilo) y materiales compuesto monofilamente de FC/resina epóxica; este grupo encontró factores de galga de ~ 1.9 (positivos) para la FC individual y ~ 17 (negativos) para el material compuesto monofilamente, aunque FGs positivos han sido también observados [128]. Ellos atribuyeron la dirección negativa (decremento de R) en los compuesto monofilamento a la reducción de esfuerzos de compresión residuales en la fibra que surgen durante el proceso de curado y por lo tanto el

valor de FG se espera que sea sensible a muchos factores como el tipo de fibra y matriz, la condición de la interfaz y la temperatura de post-curado. La velocidad con la que se aplica la deformación es otro factor que podría afectar la sensibilidad piezorresistiva de este tipo de compuestos, como lo ha reportado el grupo del Dr. Abot para FCNT [82]. Para sistemas materiales similares a FV-CNT/REV, el grupo de Peng-Cheng Ma [17] encontró un comportamiento electro-mecánico lineal con un FG ~ 7.5 tanto para FVs recubierta con 0.12 y 0.50 wt.% MWCNTs como para compuestos monofilamento de esta fibra con resina epóxica. Ellos atribuyen el valor positivo (aumento de R) a la modificación de la red conductora de MWCNTs en la superficie de la fibra al aplicar deformación al material. Utilizando un sistema material similar (FV-CNT/resina epóxica), el grupo de la Dra. Edith Mäder [74] encontró un comportamiento inicial lineal de $\Delta R/R_0$ contra ε seguido por no linealidades atribuidas a deformaciones plásticas de la interface. De acuerdo a los datos reportados, ellos obtuvieron un FG ~ 2.3 en la sección lineal [74]. Por otro lado, Zhao y colaboradores [80] estudiaron el comportamiento piezorresistivo de un material compuesto de FCNT tanto individual como embebido en una resina epóxica, encontrando un FG = 0.50 para la FCNT sola y de 0.38 para el material compuesto monofilamento. En nuestro caso, el FG del compuesto FCNT/RV es negativo, ya que la resistencia disminuyó con el incremento de la deformación en la zona inicial de carga. A diferencia del FG positivo observado por Zhao y colaboradores [81], el grupo del Dr. Jandro Abot [16] ha reportado consistentemente FG negativos para fibras de CNTs individuales, muy similares a las utilizadas en este trabajo (de hecho, nuestras FCNTs fueron obtenidas en colaboración con el Dr. Abot, por lo que son del mismo tipo). Más tarde [82] este mismo grupo encontró que el comportamiento piezorresistivo de las FCNTs individuales depende fuertemente de la velocidad de aplicación de la deformación, reportando FGs positivos y negativos, que pueden ser explicados a partir de dos fenómenos que compiten, la separación de los MWCNTs en la dirección de la fibra/carga, y la contracción radial por efecto Poisson [82].

En nuestro caso, los cambios en la resistencia eléctrica para los tres compuestos pueden ser explicados a través de la distribución de esfuerzos alrededor de la fibra durante el proceso carga y de relajación, y la diferencia entre la nanoestructura, arquitecturas y la distinta interface en las fibras, de acuerdo a los mecanismos propuestos en la Figura 3.14.

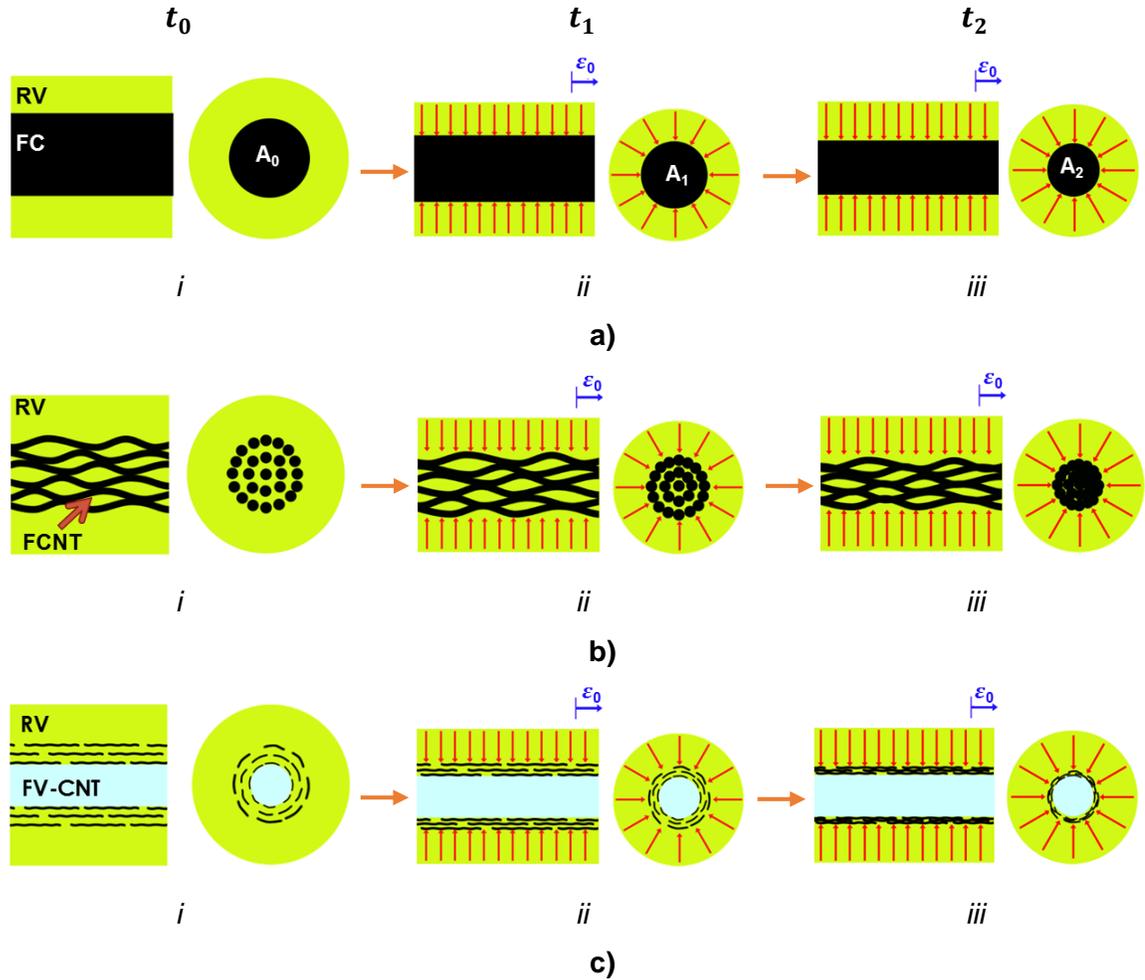


Figura 3.14. Concentración radial de esfuerzos durante carga monotónica y relajación en las fibras estudiadas. a) FC, b) FCNT, c) FV-CNT.

Es sabido que cuando un esfuerzo o deformación uniaxial a tensión es aplicado a un compuesto monofilamento, la diferencia entre las propiedades termo-mecánicas de la fibra y la matriz y la contracción debida al efecto Poisson generan un esfuerzo de compresión radial en la fibra [129-131]. Para el material FC/RV (Figura 3.14a) antes de iniciar la prueba (t_0 , paso *i*, ver también Figura 3.5b) el área de la sección transversal de la fibra es A_0 ; durante el proceso de carga monotónica del material compuesto, la fibra se va deformando longitudinalmente y el efecto Poisson hace que el área de la sección transversal disminuya. Esto genera un esfuerzo de compresión radial en la fibra conforme la carga aumenta, hasta finalizar el proceso inicial de aplicación de carga monotónica del material compuesto en t_1 , donde el área de la sección transversal ha disminuido a un valor A_1 (paso *ii* en la Fig. 3.14a). Este esfuerzo de compresión radial y la contracción del área transversal de la fibra, junto con la aplicación de la deformación longitudinal provocan un incremento en la resistencia

eléctrica del compuesto monofilamento FC/RV durante el proceso de carga, mismo que se puede observar en el inserto de la Figura 3.13a. Finalmente, para el proceso de relajación (de t_1 a t_2), el esfuerzo radial de compresión sobre la fibra se mantiene y continua disminuyendo el área de la sección transversal con el tiempo hasta llegar a un valor A_2 para $t = t_2$, lo cual se traduce en un incremento de la resistencia eléctrica con el tiempo.

El comportamiento es marcadamente diferente en el caso de la FCNT (Figura 3.13b), debido a su arquitectura porosa en la nanoescala. Las FCNTs están conformadas de millones de nanotubos discontinuos entre si enrollados en forma de fibra con alrededor de 20 puntos de contacto CNT-CNT por μm (dependiendo de varios factores de su morfología y síntesis) y un número elevado de volumen libre, lo cual define su porosidad [34], ver paso *i* de la Figura 3.14b. La porosidad de la FCNT es definida como la fracción de espacios entre CNTs, y se ha demostrado que la conductividad eléctrica de la fibra es fuertemente dependiente de dicha porosidad [34]. Cuando el material compuesto es cargado monótonicamente de modo axial, la fibra sufre una contracción radial que hace que los espacios entre CNTs disminuyan, por lo que su porosidad disminuye, con la consecuente reducción de su resistencia eléctrica, ver *ii* en Fig. 3.14b. Ante una deformación constante durante el proceso de relajación de esfuerzos (paso *ii-iii* en Figura 3.14b), el efecto Poisson y el esfuerzo de compresión radial sobre la fibra hacen que el volumen libre y por ende la porosidad continúen disminuyendo, aumentando el número de puntos de contacto entre CNTs y manteniendo así la tendencia de la resistencia eléctrica a decrecer. Es importante señalar que si la deformación axial aplicada se mantiene para tiempos largos (mayores a 40 min), el esfuerzo de compresión radial puede modificar la nanoestructura de la fibra e incluso producir daño interfacial en el compuesto, provocando pérdida de continuidad entre los MWCNTs que la conforman, con el consecuente aumento en la resistencia eléctrica [14,132], lo cual se observa en los incrementos súbitos hacia el final de la curva eléctrica de la Figura 3.13b (tendencia que fue reproducible para las todas las muestras ensayadas). En el caso de las FV-CNTs la red conductora formada por los MWCNTs forma una capa discontinua tanto radial como longitudinalmente, ver esquema *i* en Figura 3.14c. Los MWCNTs se apilan entre sí de forma radial sobre la superficie de la fibra de vidrio, formando una red discontinua sobre la superficie de la misma (ver Figura 2.12d y Figura 2.13c). La separación entre MWCNTs y entre dichas capas afecta la resistencia eléctrica efectiva de la fibras, a mayor separación entre CNTs menor conductividad. Antes de iniciar la prueba (t_0) los MWCNTs sobre la fibra tienen una separación inicial tanto radial como longitudinalmente (esquema *i* en Figura 3.14c); durante el proceso de carga monótonica del

material compuesto, los MWCNTs depositados sobre la fibra se van alejando longitudinalmente. Este fenómeno predomina durante el proceso inicial de carga y provoca el aumento de la resistencia eléctrica de la fibra hasta detener la aplicación de carga en t_1 (ii), tal y como se puede observar en el inserto de la Figura 3.13c. Sin embargo, durante el proceso de relajación (de t_1 a t_2), al sostener la deformación en $\varepsilon_0 = 0.4\%$ (ii), el efecto Poisson y el esfuerzo de compresión radial ejercido y mantenido sobre la fibra ocasiona un reacomodo de los MWCNTs de modo que la separación entre ellos disminuye, con la consecuente disminución en R . Esta tendencia continúa para tiempos prolongados de hasta 120 min (iii), con pequeñas oscilaciones en R para tiempos prolongados que pudieran indicar ruptura repentina de caminos conductores y el inicio de falla interfacial (Figura 3.13c) [14,58,132].

3.3.5. Descripción del comportamiento de relajación mediante modelos viscoelásticos

Para una mejor comprensión de los fenómenos viscoelásticos, se realizaron ajustes a los datos del experimento de relajación utilizando el modelo teórico descrito por la Ec. (1.5). En la Figura 3.15 se muestra el comportamiento de la relajación de esfuerzos ante $\varepsilon_0 = 0.4\%$ (constante) para cada material compuesto monofilamento examinado; los datos experimentales fueron unidos por una línea punteada de tendencia y la línea azul sólida gruesa representa la curva de ajuste al modelo de Burgers (Ec. (1.5)). Como se puede observar en la figura, el modelo de relajación de Burgers describe en buena medida el comportamiento de relajación de los tres sistemas materiales estudiados. A partir de este ajuste viscoelástico para los tres sistemas materiales sometidos a relajación se calcularon las constantes elásticas y viscosas promedio listadas en la Tabla 3.5. Este ajuste fue realizado para tres muestras diferentes por cada sistema material y los coeficientes de variación oscilaron entre 0.5 y 37 %, siendo el parámetro η_2 para la FV-CNT/RV el que presentó el mayor CV. Esta variabilidad se debe a la variabilidad natural entre las muestras, en especial FCNT y FV-CNT.

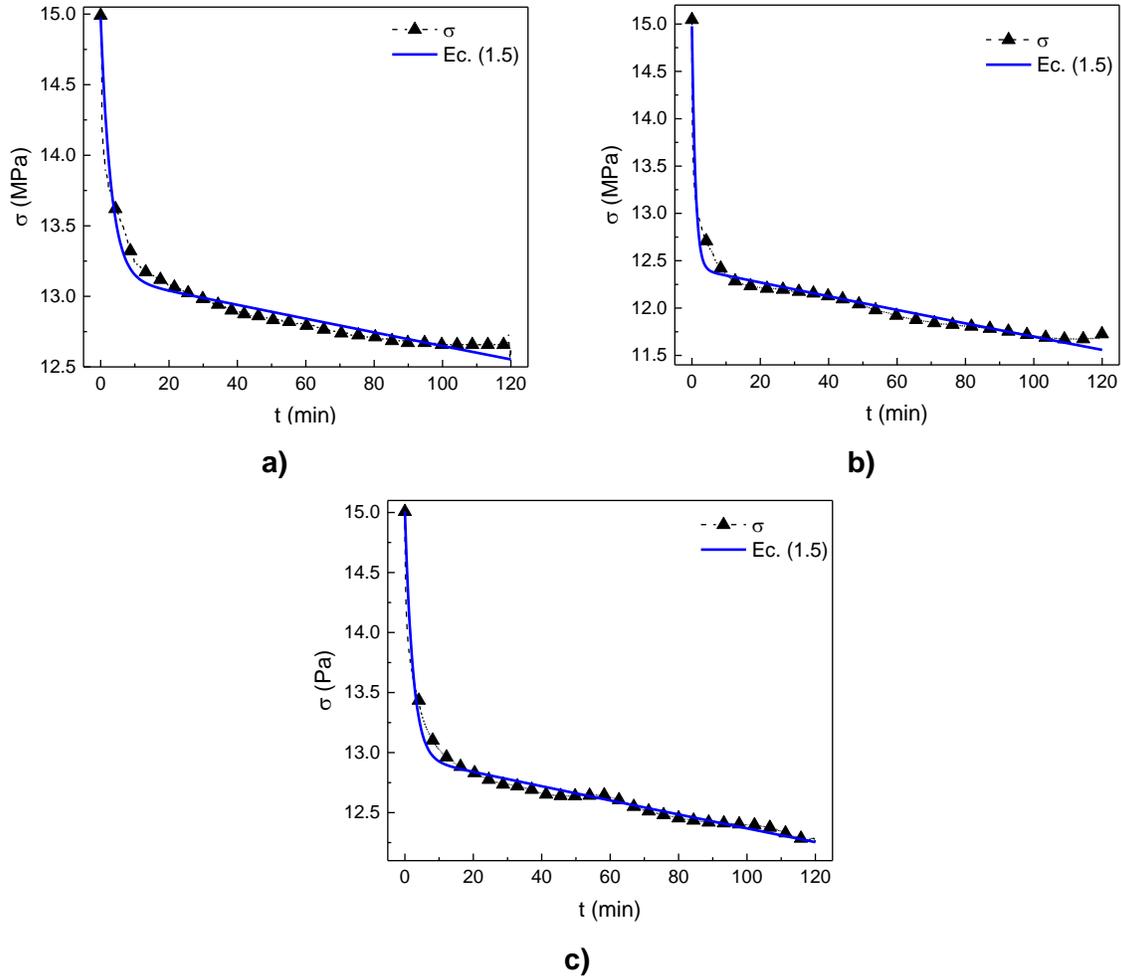


Figura 3.15. Relajación de esfuerzos y ajuste al modelo de relajación de Burgers (Ec. (1.5)). a) FC/RV, b) FCNT/RV, c) FV-CNT/RV.

Tabla 3.5. Constantes viscoelásticas promedio correspondientes al modelo de Burgers para materiales compuestos monofilamento.

Compuesto	k_1 (GPa)	k_2 (GPa)	η_1 (TPa·s)	η_2 (TPa·s)	τ_R (s)
FC/RV	3.88	32.6	512	4.92	156
FCNT/RV	3.84	24.5	482	4.26	181
FV-CNT/RV	3.80	30.8	694	4.35	144

Como se puede observar en la Tabla 3.5, las constantes elásticas y viscosas no presentan diferencias estadísticamente significativas (considerando el CV) entre las diferentes arquitecturas estudiadas, por lo que se concluye que el comportamiento viscoelástico entre los 3 compuestos monofilamento es similar y se ajusta al modelo viscoelástico de Burgers. Esto se debe a que dicho comportamiento es dominado por la

matriz, la cual es la misma en todos los casos. La contribución del módulo elástico de la fibra es minimizada debido a que hay una sola, lo cual es evidente en el módulo elástico efectivo del material compuesto medido durante la parte inicial de carga monotónica, el cual fue de 3.84 MPa. A partir de las constantes viscoelásticas encontradas, para cada muestra ensayada se realizó el cálculo de τ_R definida por la Ec. (1.6) y el promedio de las tres repeticiones por grupo se presenta en la Tabla 3.5; esta constante representa el tiempo de relajación del material [42], y domina la caída exponencial del comportamiento viscoelástico del mismo. De acuerdo a esta tabla, el valor promedio de τ_R es similar para los tres sistemas materiales estudiados (ligeramente mayor para FCNT/RV) y varió entre 144-181 s. Estos tiempos de relajación concuerdan razonablemente con las mediciones de la Figura 3.13, en donde se observa que para los primeros 3 min del experimento de relajación los esfuerzos han caído a un esfuerzo de alrededor del ~50 % de la caída total para $t = 2$ h, lo cual representa una parte considerable de la relajación de esfuerzos del material comprendido entre $t = 0$ y $t = \tau_R$. El valor del esfuerzo en $t = \tau_R$ es ligeramente mayor que lo que predice el modelo de Maxwell (37 % de σ_0) debido a que el modelo de Burgers (y el experimento) es más complejo e involucra otros elementos.

Un procedimiento similar fue realizado para describir el cambio fraccional de la resistencia eléctrica ocurrido durante el experimento de relajación. Para llevar a cabo dicho ajuste, los valores de τ_R encontrados para cada muestra en el ajuste con el modelo viscoelástico de Burgers fueron utilizados en la Ec. (1.7) para encontrar los parámetros de ajuste a , b y c . Para realizar el ajuste se restringió al sistema para que el valor de $b = -a$, de tal forma que el valor encontrado de $\Delta R/R_0^r = 0$ para $t = 0$. En la Figura 3.16 se muestra el cambio fraccional de la resistencia eléctrica en los compuestos monofilamento ($\Delta R/R_0^r$) durante el proceso de relajación, así como el ajuste empleando la Ec. (1.7) y representado por una línea sólida gruesa de color azul, correspondiente al modelo propuesto por Zheng y colaboradores [91].

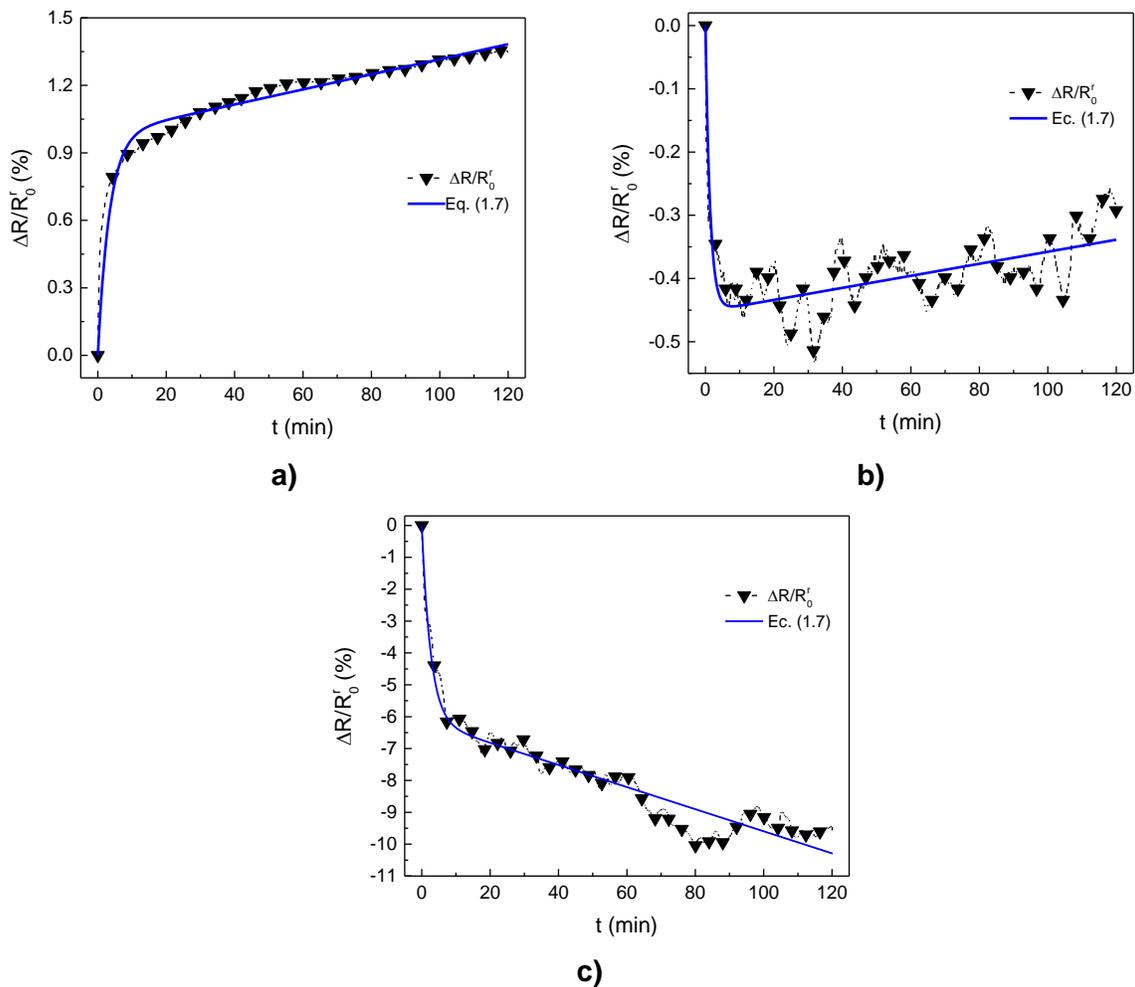


Figura 3.16. Cambio fraccional de la resistencia eléctrica y ajuste al modelo de Zheng y colaboradores (Ec. (1.7)) [91]. a) FC/RV, b) FCNT/RV, c) FV-CNT/RV.

Como se puede observar en la Figura 3.16, a pesar de que las tendencias en el comportamiento eléctrico son diferentes para los tres sistemas materiales, el modelo propuesto por Zheng y colaboradores [91] se ajusta a los tres casos. Esto es porque el modelo permite a través del signo del parámetro “ b ” ajustar el sentido del cambio en la R , siendo este creciente con el tiempo cuando “ b ” toma un valor negativo, y viceversa. A partir de este ajuste, para los tres sistemas materiales sometidos a relajación se calcularon las constantes “ a ”, “ b ” y “ c ” de la Ec. (1.7). Este ajuste fue realizado para tres muestras diferentes por cada sistema material, utilizando el correspondiente tiempo de relajación (τ_R) para cada sistema material calculado con la Eq. (1.6) a partir de los valores de η_2 y k_2 previamente discutidos. En la Tabla 3.6 se presentan los promedios de cada constante de

ajuste; los coeficientes de variación oscilaron entre 17-86 %, lo cual se debe a la variabilidad natural entre las muestras.

Tabla 3.6. Constantes eléctricas promedio correspondientes a la Ec. (1.7) para predecir el comportamiento eléctrico ante relajación de materiales compuestos monofilamento.

Compuesto	a (10 ⁻³)	b (10 ⁻³)	c (10 ⁻⁷ /s)
FC/RV	5.48	-5.48	3.19
FCNT/RV	-5.09	5.09	4.95
FV-CNT/RV	-51.4	51.4	-46.9

En el modelo eléctrico utilizando la Ec. (1.7), la constante “a” nos indica la dirección del cambio en el comportamiento viscoelástico de la resistencia; es decir un valor positivo indica que la resistencia eléctrica crece con el tiempo, y un valor negativo que decrece con el tiempo. La magnitud de la constante “b”, al ser la magnitud del término exponencial, se relaciona con la sensibilidad del sistema a los cambios viscoelásticos; es decir, a mayor magnitud de “b” mayor es el cambio de la resistencia eléctrica con el tiempo. La constante “c” define la dirección del cambio irreversible de resistencia eléctrica inducido por el flujo viscoso que se da en el material cuando es sometido a cargas y/o deformaciones constantes por periodos de tiempo prolongado; la influencia de este término es más notorio para tiempo altos. Si el término “c” es igualado a cero, entonces no existiría cambios en la resistencia eléctrica a tiempos de relajación relativamente altos y como consecuencia *R* tendería a estabilizarse, lo cual no sucede en los compuestos aquí estudiados, ver Figura 3.16; un valor positivo de *c*, indica que la resistencia eléctrica crece permanente con el tiempo, y viceversa. Como se puede observar en la Tabla 3.6, los valores de “a”, “b”, y “c” para los tres sistemas materiales son muy diferentes y no se traslapan, aun considerando su CV. FC/RV presenta un valor positivo para la constante “a”, por lo que la resistencia eléctrica debida al efecto viscoelástico (a tiempos relativamente cortos) crece con el tiempo, ver Figura 3.16a. Por el contrario, FCNT/RV y FV-CNT/RV presentan valores negativos de “a”, por lo que la resistencia eléctrica debido a efectos viscoelásticos (a tiempos relativamente cortos) decrece con el tiempo, ver Figura 3.16b y Figura 3.16c. La constante “b” tiene un valor promedio de -5.48×10^{-3} (CV = 63%) para el material de FC/RV, 5.09×10^{-3} (CV = 41%) para FCNT/RV y 51.4×10^{-3} (CV = 17%) para FV-CNT, todos dentro del mismo orden de magnitud. Esto significa que el sistema FV-CNT/RV presenta mayor sensibilidad

piezorresistiva (cambio en la resistencia eléctrica) ante eventos viscoelásticos que los sistemas de FC/RV y la FCNT/RV. Esta misma tendencia se puede observar en la Figura 3.16, donde el sistema de FV-CNT/RV presenta un cambio en su resistencia eléctrica diez veces mayor al cambio que se presenta en los sistemas de FC/RV y la FCNT/RV. Esto se debe a la naturaleza discontinua de los elementos conductores (MWCNTs) sobre la FV y el efecto de tunelamiento ante la aplicación de la deformación, en contraposición a la naturaleza continúa de la FC y FCNT. Ha sido observado que los compuestos de FC continua son menos sensibles piezorresistivamente que los de fibras cortas como los CNTs [133,134]. La constante “ c ” tanto para FC/RV (Figura 3.16a) como para FCNT/RV (Figura 3.16b) presenta un valor positivo, por lo que su resistencia eléctrica para tiempos de relajación altos aumenta con el tiempo, posiblemente debido a plasticidad y flujo viscoso en el material compuesto. Para FCNT/RV (Figura 3.16b) en tiempos cortos domina el efecto viscoelástico en la resistencia (valor de “ a ” negativo, la resistencia decrece para tiempos relativamente cortos), pero para tiempos mayores domina el cambio plástico inducido por la relajación de la resistencia eléctrica (valor de “ c ” positivo, la resistencia crece con el tiempo). Finalmente, el valor de “ c ” para FV-CNT/RV es negativo, por lo que la resistencia eléctrica para tiempos relativamente altos decrece con el tiempo, ver Figura 3.16c.

Conclusiones

Se investigó el depósito electroforético de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) sobre la superficie de fibra de vidrio (FV), llevando a cabo una caracterización eléctrica exhaustiva de estas fibras (FV-CNT) junto con fibras de nanotubos de carbono (FCNT), y como material de referencia fibras de carbono (FC). Posteriormente, se estudió el potencial de estas fibras como sensores piezorresistivos de fenómenos viscoelásticos en materiales compuestos monofilamento usando como matriz resina vinyl éster (RV). En lo que respecta al depósito de MWCNTs sobre FV, se diseñó y construyó un dispositivo especializado para el depósito electroforético, logrando un depósito satisfactorio de los MWCNTs sobre la FV. Se estudiaron los efectos del tiempo de depósito, la intensidad del campo eléctrico aplicado y la influencia de la temperatura en la calidad del depósito electroforético de los MWCNTs sobre la fibra. A través de caracterizaciones de microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica y análisis por espectroscopia Raman, se encontró una capa de MWCNTs más uniforme y con mayor cantidad de CNTs sobre la superficie de la FV para un tiempo de depósito de 30 min, una temperatura de 50 °C y un campo eléctrico de 4.5 kV/m, teniendo la temperatura un papel crítico en el depósito de los MWCNTs. Los resultados de estas caracterizaciones fisicoquímicas estuvieron en concordancia con una menor resistencia eléctrica para las fibras depositadas con estas condiciones, lo cual se le atribuyó a una mayor densidad superficial de MWCNTs sobre la fibra. La caracterización eléctrica de los tres grupos de fibras individuales se realizó tanto en corriente directa (DC) como en corriente alterna (AC). Para la caracterización eléctrica de las fibras a DC se realizó el barrido de corriente (I)-voltaje (V) en tres intervalos, entre 0.1 y 2.5 μA , 0.1 y 12 μA y 0.1 μA hasta alcanzar la falla eléctrica. La FC presenta un comportamiento global de tipo Óhmico con resistencias efectivas promedio por unidad de longitud de 520 Ω/cm , presentado desviaciones máximas de su razón V/I instantánea con respecto al valor de la resistencia efectiva del $\sim 30.6\%$. A medida que la corriente que circula por la FC aumenta, el valor de la diferencia entre R_{ef} y V/I disminuye, tendiendo a cero al final del intervalo (12 μA). La descomposición térmica de la FC ocasionó falla eléctrica a aproximadamente $I_{\text{max}} = 10.2 \text{ mA}$ ($J_{\text{max}} = 266 \text{ MA/m}^2$); esta falla termo-eléctrica ocurre debido a que las fibras sufren de calentamiento por efecto Joule, lo cual produce su oxidación y descomposición térmica. La FCNT presenta también un comportamiento global de tipo Óhmico con resistencias efectivas promedio (R_{ef}) por unidad de longitud de 27.4 Ω/cm , presentado desviaciones máximas de su razón V/I instantánea con respecto al valor

de la resistencia efectiva de 7.9 veces el valor de R_{ef} , pero esta discrepancia solo ocurre en un intervalo de corrientes muy bajas ($2.5 \mu A$). A medida que la corriente que circula por la FCNT aumenta ($> 2.5 \mu A$), el valor de la diferencia entre R_{ef} y V/I se hace casi despreciable. La descomposición térmica de la FCNT ocasionó falla eléctrica a aproximadamente $I_{max} = 61.2 \text{ mA}$ ($J_{max} = 36.8 \text{ MA/m}^2$), ocasionada también por su descomposición térmica debida al calentamiento por el efecto Joule. Por su parte, la FV-CNT presenta un comportamiento global de tipo no Óhmico para el intervalo de corriente analizado (entre 0.1 y $12 \mu A$) con resistencias efectivas promedio por unidad de longitud de $4.50 \text{ M}\Omega/\text{cm}$. A diferencia de las otras dos fibras, estas desviaciones del valor de V/I instantáneo respecto al valor de R_{ef} obtenido del ajuste lineal fueron considerables para todo el intervalo de corriente investigado, presentado desviaciones máximas de $\sim 148 \%$. Fenómenos como el efecto túnel, la activación térmica o efectos capacitivos e inductivos en la fibra pueden influenciar en el comportamiento eléctrico de esta fibra.

Para estudiar los efectos capacitivos e inductivos en las fibras se realizó una caracterización de fibras individuales ante AC obteniendo la impedancia y el ángulo de fase como función de la frecuencia del voltaje alterno aplicado. Para los tres tipos de fibra el comportamiento de la impedancia y el ángulo de fase se ajustaron al comportamiento eléctrico de un circuito de cuatro elementos resistor-inductor en paralelo con un circuito resistor-capacitor. El cambio en la impedancia de la FC ($\sim 1.5 \%$) no fue considerable en el intervalo de frecuencia estudiado ($20 \text{ Hz} - 2 \text{ MHz}$); sin embargo, el ligero aumento de la impedancia a altas frecuencias sugiere una ligera contribución de efectos inductivos en la fibra mientras que la disminución del ángulo de fase ($\sim 1^\circ$) sugiere una ligera contribución de efectos capacitivos. Para la FCNT el cambio en la impedancia tampoco fue considerable en el intervalo de frecuencia estudiado; sin embargo a altas frecuencias se observó un ligero aumento de la impedancia ($\sim 3\%$) y un ligero aumento en el ángulo de fase ($\sim 7^\circ$) por lo que se concluye que en este material la contribución de los efectos inductivos a la impedancia es de mayor relevancia que para FC. Finalmente, para la FV-CNT se observa una caída importante de la impedancia ($\sim 99\%$) en todo el intervalo estudiado, al igual que una caída considerable del ángulo de fase ($\sim 90^\circ$), indicando que los efectos capacitivos son de gran relevancia en el comportamiento eléctrico de esta fibra.

Con estos tres tipos de fibra se fabricaron compuestos multiescala de tipo monofilamento para estudiar su comportamiento viscoelástico y su relación con los cambios en la resistencia eléctrica del mismo. Se investigó el comportamiento ante relajación de esfuerzos

a una deformación del 0.4 % (~40% de la deformación última del material), lo que corresponde a un esfuerzo inicial de 15 MPa (~40 % del esfuerzo ultimo del material). Se encontró que el comportamiento viscoelástico de los tres grupos de materiales compuestos monofilamento (FV-CNT/RV, FCNT/RV y FC/RV) sometidos a relajación de esfuerzos se ajusta al comportamiento del modelo de relajación de Burgers, mientras que la resistencia eléctrica asociada a este fenómeno se ajusta a un modelo eléctrico análogo al modelo de fluencia en el tiempo de Burgers. De la caracterización piezorresistiva inducida por relajación se encontró que el sistema FC/RV presenta un ligero aumento de la resistencia (~1.3%) en el tiempo ante una deformación constante y el decaimiento de esfuerzos por relajación, mientras que para los compuestos FCNT/RV y FV-CNT/RV la resistencia eléctrica presenta un decremento del ~0.5% y ~16%, respectivamente. Se encontró que una gran parte de la relajación de esfuerzos (~50 % de σ_0) ocurre en un intervalo (tiempo de relajación) de ~3 min, y que exponer el material a tiempos de relajación mayores a 40 min a este nivel de deformación (0.4 %) tienden a producir fenómenos irreversibles en estos compuestos monofilamento que originan oscilaciones con repentinos aumentos en la resistencia eléctrica; estas oscilaciones y aumentos en la resistencia eléctrica a tiempos prolongados de relajación pueden deberse al reacomodo de los MWCNTs depositados sobre la superficie de la FV, modificaciones y daños en la estructuras de las FC y FCNTs y sus interfaces en el material compuesto. Entre los tres sistemas materiales investigados, el compuesto monofilamento FV-CNT/RV presentó una mayor sensibilidad ante los efectos viscoelásticos, indicado por mayores cambios en su resistencia eléctrica. Esto se debe a la naturaleza discontinua de los elementos conductores formando la red percolativa sobre la fibra de vidrio. La diferencia en las tendencias de la resistencia eléctrica efectiva en los materiales compuestos multiescala investigados se debe a la diferente arquitectura de las tres fibras en la nanoescala y la forma en que estas se ven afectadas por las compresiones radiales que ocurren en las mismas durante la relajación del material compuesto.

Apéndices

Apéndice A. Comparación de mediciones eléctricas a 2 y 4 puntas

Con la finalidad de evaluar la diferencia entre medir la conductividad eléctrica a 2 y 4 puntas, se realizaron mediciones eléctricas a los especímenes descritos en la Figura 3.2 utilizando ambas configuraciones. Las mediciones a 4 puntas se realizaron mediante un barrido I-V de acuerdo a la metodología descrita en la sección 3.2.2 del Capítulo 3 de este documento. Las pruebas a dos puntas consistieron en inyectar corriente a través de los electrodos E2 y E3 (Figura 3.2) y medir el voltaje en esos mismos electrodos. La prueba fue realizada en el intervalo comprendido entre 0.1 y 2.5 μA y los resultados se muestran en la Figura A.1.

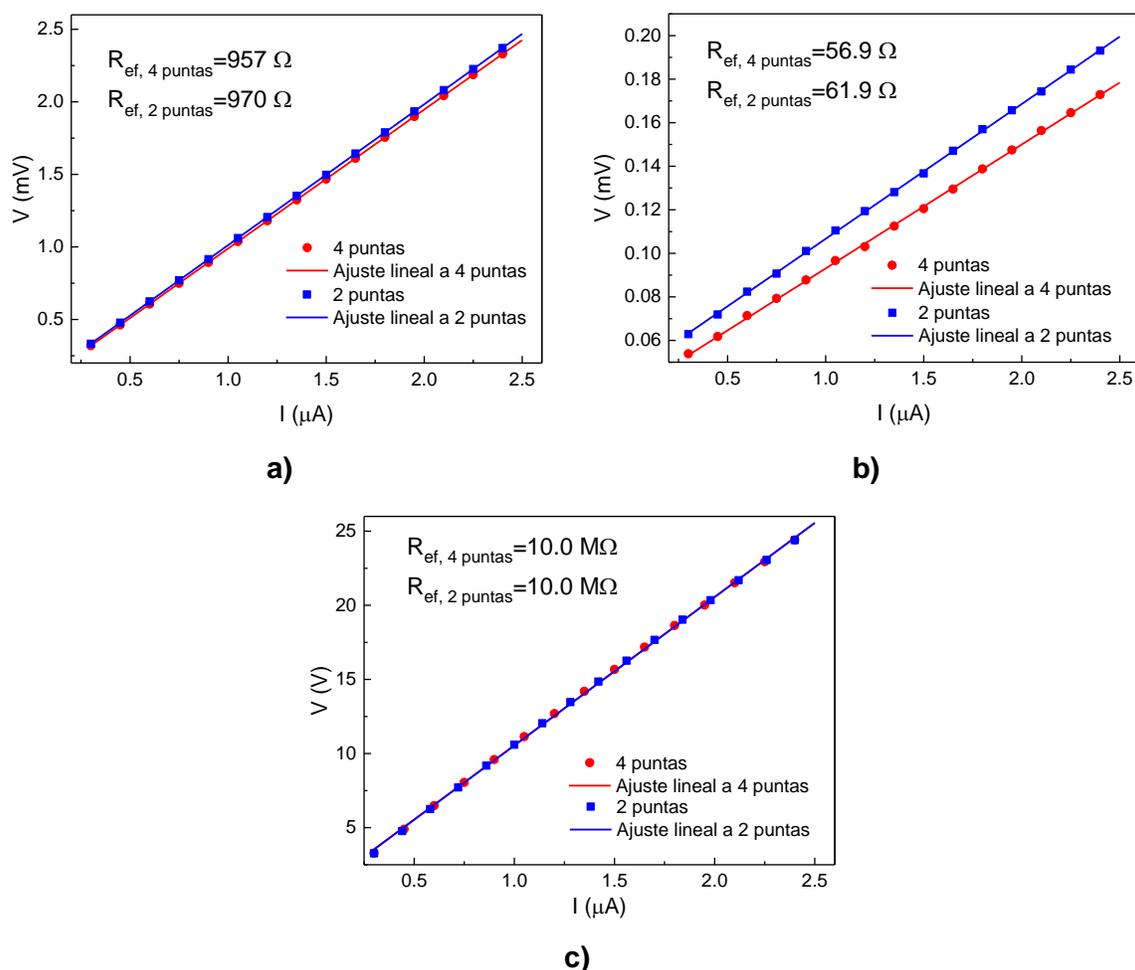


Figura A.1. Comparación entre las mediciones a 2 y 4 puntas. a) FC, b) FCNT, c) FV- CNT.

Las mediciones a 2 y 4 puntas para FC (Figura A.1a) muestran una diferencia de 13 Ω , lo que corresponde a una diferencia porcentual del 1.3% con respecto a la medición a 4

puntas, la cual no se considera significativa para mediciones de este tipo. Para FCNT (Figura A.1b) se observa una diferencia de 5Ω entre medir resistencias eléctricas a 2 y 4 puntas, lo que corresponde a una diferencia porcentual del 8.8% con respecto a la medición a 4 puntas, la cual pudiera ser significativa para una medición de este tipo; por lo tanto para FCNT se recomienda realizar mediciones eléctricas a 4 puntas. Finalmente, para FV-CNT (Figura A.1c) no se observa diferencia entre medir resistencias eléctricas a 2 y 4 puntas, debido a su alta resistencia ($M\Omega$). En general, se recomienda hacer mediciones a 4 puntas cuando la resistencia eléctrica está en el orden de Ohms o de decenas de Ohms.

Apéndice B. Validación de curvas I - V con una resistencia comercial

Con la finalidad de validar la técnica de medición I - V , inicialmente se caracterizó el comportamiento de una resistencia eléctrica comercial. La medición eléctrica I - V de una resistencia eléctrica comercial de 10 k Ω a 4 puntas en el intervalo comprendido entre 0.1 y 2.5 μ A se presenta en la Figura B.1.

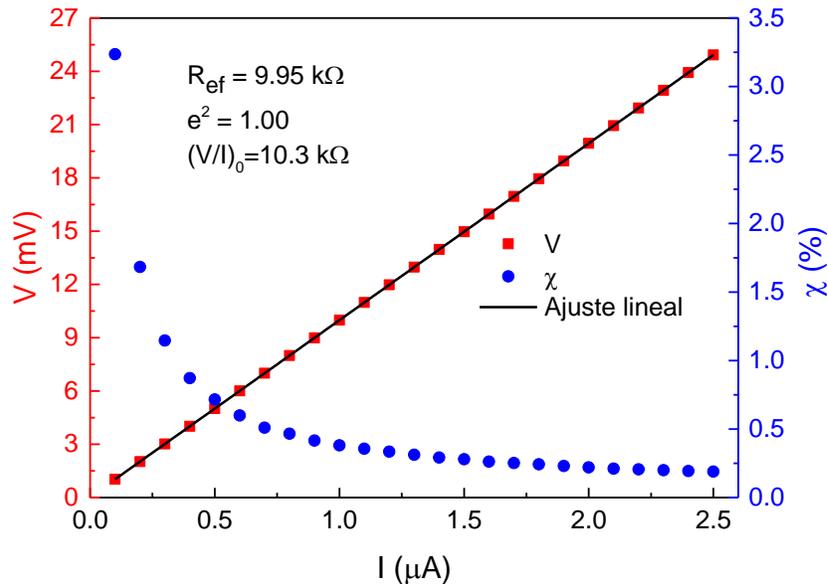


Figura B.1. Curva I - V para una resistencia eléctrica comercial de 10 k Ω

Como se puede observar en la Figura B.1 la resistencia eléctrica comercial (resistencia de carbón) presenta un comportamiento lineal en su curva I - V . La diferencia máxima entre la resistencia efectiva (R_{ef}) y el valor de resistencia instantánea (V/I) se da para $I = 0.1 \mu$ A) y es de solamente el 3.2 % con respecto a la R_{ef} . Debido a que el fabricante reporta una tolerancia de +/- 2%, estos resultados proporcionan confiabilidad al sistema experimental utilizado para las mediciones de I - V .

Referencias

- [1] Mahar B., Laslau C., Yip R., Sun Y. Development of Carbon Nanotube-Based Sensors - A Review. *IEEE Sensors* 2007; 7:266-284.
- [2] Knite M., Tupureina V., Fuith A., Zavickis J., Teteris V. Polyisoprene—multi-wall carbon nanotube composites for sensing strain. *Materials Science and Engineering: C*. 2007; 27:1125-1128.
- [3] Thostenson E. T., Ziaee S., Chou T.-W. Processing and electrical properties of carbon nanotube/vinyl ester nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 2009; 69:801-804.
- [4] Chafy R. R. A., Arafa M. H., Esawi A. M. K. Fabrication of Carbon Nanotube/Low Density Polyethylene Composites for Strain Sensing. *Key Engineering Materials*. 2012; 495:33-36.
- [5] Georgousis G., Pandis C., Kalamiotis A., Georgiopoulos P., Kyritsis A., Kontou E., et al. Strain sensing in polymer/carbon nanotube composites by electrical resistance measurement. *Composites Part B: Engineering*. 2015; 68:162-169.
- [6] Ku-Herrera J. J., Avilés F., Seidel G. D. Self-sensing of elastic strain, matrix yielding and plasticity in multiwall carbon nanotube/vinyl ester composites. *Smart Materials and Structures*. 2013; 22:085003-085009.
- [7] Paipetis A., Kostopoulos V. *Carbon Nanotube Enhanced Aerospace Composite Materials*. New York, USA: Springer; 2013.
- [8] Zhang C., Zhu J., Ouyang M., Ma C., Sumita M. Conductive network formation and electrical properties of poly(vinylidene fluoride)/multiwalled carbon nanotube composites: Percolation and dynamic percolation. *Journal of Applied Polymer Science*. 2009; 114:1405-1411.
- [9] Boehle M., Jiang Q., Li L., Lagounov A., Lafdi K. Carbon nanotubes grown on glass fiber as a strain sensor for real time structural health monitoring. *International Journal of Smart and Nano Materials*. 2012; 3:162-168.
- [10] Wu A. S., Na W. J., Yu W. R., Byun J. H., Chou T. W. Carbon nanotube film interlayer for strain and damage sensing in composites during dynamic compressive loading. *Applied Physics Letters*. 2012; 101:221909-221913.
- [11] Dharap P., Li Z., Nagarajaiah S., Barrera E. V. Nanotube film based on single-wall carbon nanotubes for strain sensing. *Nanotechnology*. 2004; 15:379-382.

- [12] Yamada T., Hayamizu Y., Yamamoto Y., Yomogida Y., Izadi-Najafabadi A., Futaba D. N., et al. A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection. *Nature nanotechnology*. 2011; 6:296-301.
- [13] Bakis C. E., Bank L. C., Brown V. L., Cosenza E., Davalos J. F., Lesko J. J., et al. Fiber-Reinforced Polymer Composites for Construction - State of the Art Review. *Journal of Composites for Construction*. 2002; 6:73-87.
- [14] Wang X., Fu X., Chung D. D. L. Strain sensing using carbon fiber. *Journal of Materials Research*. 1999; 14:790-802.
- [15] Wen J., Xia Z., Choy F. Damage detection of carbon fiber reinforced polymer composites via electrical resistance measurement. *Composites Part B: Engineering*. 2011; 42:77-86.
- [16] Abot J. L., Alesh T., Belay K. Strain dependence of electrical resistance in carbon nanotube yarns. *Carbon*. 2014; 70:95-102.
- [17] Liu L., Ma P.-C., Xu M., Khan S. U., Kim J.-K. Strain-sensitive Raman spectroscopy and electrical resistance of carbon nanotube-coated glass fibre sensors. *Composites Science and Technology*. 2012; 72:1548-1555.
- [18] Sebastian J., Schehl N., Bouchard M., Boehle M., Li L., Lagounov A., et al. Health monitoring of structural composites with embedded carbon nanotube coated glass fiber sensors. *Carbon*. 2014; 66:191-200.
- [19] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991; 354:56-58.
- [20] Meyyappan M. *Carbon Nanotubes: Science and Applications*. 1 ed. Florida, USA: CRC Press; 2005.
- [21] Terrones M. Science and technology of the twenty-first century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes. *Annual Review of Materials Research*. 2003; 33:419-501.
- [22] Roche S., Triozon F., Rubio A., Mayou D. Electronic conduction in multi-walled carbon nanotubes: role of intershell coupling and incommensurability. *Physics Letters A*. 2001; 285:94-100.

- [23] Ma P.-C., Siddiqui N. A., Marom G., Kim J.-K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2010; 41:1345-1367.
- [24] Ventra M. D., Evoy S., Heflin J. R. *Introduction to Nanoscale Science and Technology*. Boston, USA: Kluwer Academic Publishers; 2004.
- [25] Sinnott S. B., Andrews R. *Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications*. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2001; 26:145-249.
- [26] Yu M.-F., Lourie O., Dyer M. J., Moloni K., Kelly T. F., Ruoff R. S. Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load. *Science*. 2000; 287:637-640.
- [27] Kong J., Chapline M. G., Dai H. J. Functionalized carbon nanotubes for molecular hydrogen sensors. *Adv Mater*. 2001; 13:1384-1386.
- [28] Yun S., Kim J. Multi-walled carbon nanotubes–cellulose paper for a chemical vapor sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2010; 150:308-313.
- [29] Fung C. K. M., Wong V. T. S., Li W. J. Towards batch fabrication of bundled carbon nanotube thermal sensors. *Third IEEE Conference on Nanotechnology*. 2003; 2:866-869.
- [30] Zeng Y., Lu G., Wang H., Du J., Ying Z., Liu C. Positive temperature coefficient thermistors based on carbon nanotube/polymer composites. *Scientific reports*. 2014; 4:6684-6690.
- [31] Ghosh S., Sood A. K., Kumar N. Carbon nanotube flow sensors. *Science*. 2003; 299:1042-1044.
- [32] Zhao Q., Wood J. R., Wagner H. D. Stress fields around defects and fibers in a polymer using carbon nanotubes as sensors. *Applied Physics Letters*. 2001; 78:1748-1750.
- [33] Ku-Herrera J. J., Pacheco-Salazar O. F., Rios-Soberanis C. R., Dominguez-Rodriguez G., Aviles F. Self-Sensing of Damage Progression in Unidirectional Multiscale Hierarchical Composites Subjected to Cyclic Tensile Loading. *Sensors* 2016; 16:400-412.
- [34] Miao M. Electrical conductivity of pure carbon nanotube yarns. *Carbon*. 2011; 49:3755-3761.
- [35] Misak H. E., Mall S. Time-dependent electrical properties of carbon nanotube yarns. *New Carbon Materials*. 2015; 30:207-213.

- [36] Sugimoto Y., Shioya M., Matsumoto H., Minagawa M., Tanioka A. Structure changes during tensile deformation and mechanical properties of a twisted carbon nanotube yarn. *Carbon*. 2013; 60:193-201.
- [37] Sugano K., Kurata M., Kawada H. Evaluation of mechanical properties of untwisted carbon nanotube yarn for application to composite materials. *Carbon*. 2014; 78:356-365.
- [38] Bogdanovich A. E., Bradford P. D. Carbon nanotube yarn and 3-D braid composites. Part I: Tensile testing and mechanical properties analysis. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2010; 41:230-237.
- [39] Chung D. *Carbon Fiber Composites*. Boston, USA: Butterworth-Heinemann; 1994.
- [40] Zhang J., Terrones M., Park C. R., Mukherjee R., Monthieux M., Koratkar N., et al. Carbon science in 2016: Status, challenges and perspectives. *Carbon*. 2016; 98:708-732.
- [41] Shaw M. T., MacKnight W. J. *Introduction to Polymer Viscoelasticity*. 3 ed. Hoboken, New Jersey: Wiley-Interscience; 2005.
- [42] Reddy J. N. *An introduction to continuum mechanics: with applications*. Oxford, New York: Cambridge University Press; 2007.
- [43] Findley W. N., Lai J. S., Onaran K. *Creep and Relaxation of Nonlinear Viscoelastic Materials: With an Introduction to Linear Viscoelasticity*. New York, USA: Dover Publications, Inc.; 1989.
- [44] Wood J. R., Wagner H. D. Single-wall carbon nanotubes as molecular pressure sensors. *Applied Physics Letters*. 2000; 76:2883-2885.
- [45] Costa P., Silvia C., Viana J. C., Lanceros Mendez S. Extruded thermoplastic elastomers styrene-butadiene-styrene/carbon nanotubes composites for strain sensor applications. *Composites Part B: Engineering*. 2014; 57:242-249.
- [46] Lipomi D. J., Vosgueritchian M., Tee B. C., Hellstrom S. L., Lee J. A., Fox C. H., et al. Skin-like pressure and strain sensors based on transparent elastic films of carbon nanotubes. *Nature nanotechnology*. 2011; 6:788-792.
- [47] Rein M. D., Breuer O., Wagner H. D. Sensors and sensitivity: Carbon nanotube buckypaper films as strain sensing devices. *Composites Science and Technology*. 2011; 71:373-381.

- [48] Kuronuma Y., Takeda T., Shindo Y., Narita F., Wei Z. Electrical resistance-based strain sensing in carbon nanotube/polymer composites under tension: Analytical modeling and experiments. *Composites Science and Technology*. 2012; 72:1678-1682.
- [49] Wang L., Cheng L. Piezoresistive effect of a carbon nanotube silicone-matrix composite. *Carbon*. 2014; 71:319-331.
- [50] Kang J. H., Park C., Scholl J. A., Brazin A. H., Holloway N. M., High J. W., et al. Piezoresistive characteristics of single wall carbon nanotube/polyimide nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2009; 47:994-1003.
- [51] Bauhofer W., Kovacs J. Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Composites Science and Technology*. 2009; 69:1486-1498.
- [52] Kamae T., Drzal L. T. Carbon fiber/epoxy composite property enhancement through incorporation of carbon nanotubes at the fiber–matrix interphase – Part I: The development of carbon nanotube coated carbon fibers and the evaluation of their adhesion. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2012; 43:1569-1577.
- [53] Laachachi A., Vivet A., Nouet G., Ben Doudou B., Poilâne C., Chen J., et al. A chemical method to graft carbon nanotubes onto a carbon fiber. *Materials Letters*. 2008; 62:394-397.
- [54] Li M., Gu Y., Liu Y., Li Y., Zhang Z. Interfacial improvement of carbon fiber/epoxy composites using a simple process for depositing commercially functionalized carbon nanotubes on the fibers. *Carbon*. 2013; 52:109-121.
- [55] Wang C., Li Y., Tong L., Song Q., Li K., Li J., et al. The role of grafting force and surface wettability in interfacial enhancement of carbon nanotube/carbon fiber hierarchical composites. *Carbon*. 2014; 69:239-246.
- [56] Barber A. H., Zhao Q., Wagner H. D., Baillie C. A. Characterization of E-glass–polypropylene interfaces using carbon nanotubes as strain sensors. *Composites Science and Technology*. 2004; 64:1915-1919.
- [57] Ku-Herrera J. J., Cauich-Rodríguez J. V., Avilés F. On the Role of Fiber Coating in the Deposition of Multiwall Carbon Nanotubes Onto Glass Fibers. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*. 2014; 6:932-935.
- [58] Zhang J., Zhuang R., Liu J., Mäder E., Heinrich G., Gao S. Functional interphases with multi-walled carbon nanotubes in glass fibre/epoxy composites. *Carbon*. 2010; 48:2273-2281.

- [59] Sureeyatanapas P., Young R. J. SWNT composite coatings as a strain sensor on glass fibres in model epoxy composites. *Composites Science and Technology*. 2009; 69:1547-1552.
- [60] Siddiqui N. A., Li E. L., Sham M.-L., Tang B. Z., Gao S. L., Mäder E., et al. Tensile strength of glass fibres with carbon nanotube–epoxy nanocomposite coating: Effects of CNT morphology and dispersion state. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2010; 41:539-548.
- [61] Kumar M., Ando Y. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2010; 10:3739-3758.
- [62] Peng K., Wan Y.-J., Ren D.-Y., Zeng Q.-W., Tang L.-C. Scalable preparation of multiscale carbon nanotube/glass fiber reinforcements and their application in polymer composites. *Fibers and Polymers*. 2014; 15:1242-1250.
- [63] Tzounis L., Kirsten M., Simon F., Mäder E., Stamm M. The interphase microstructure and electrical properties of glass fibers covalently and non-covalently bonded with multiwall carbon nanotubes. *Carbon*. 2014; 73:310-324.
- [64] Monti M., Natali M., Torre L., Kenny J. M. The alignment of single walled carbon nanotubes in an epoxy resin by applying a DC electric field. *Carbon*. 2012; 50:2453-2464.
- [65] Sarkar P., Nicholson P. S. Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 1996; 79:1987-2002.
- [66] Sparks D. L. *Environmental Soil Chemistry*. 2 ed. Boston, USA: Academic Press; 2003.
- [67] Guo J., Lu C. Continuous preparation of multiscale reinforcement by electrophoretic deposition of carbon nanotubes onto carbon fiber tows. *Carbon*. 2012; 50:3101-3103.
- [68] Bekyarova E., Thostenson E. T., Yu A., Kim H., Gao J., Tang J., et al. Multiscale carbon nanotube-carbon fiber reinforcement for advanced epoxy composites. *Langmuir*. 2007; 23:3970-3974.
- [69] Wang Y.-q., Byun J.-h., Kim B.-s., Song J.-I. Optimizing electrophoretic deposition conditions for enhancement in electrical conductivity of carbon fiber/carbon nanotube/epoxy hybrid composites. *Journal of Central South University*. 2012; 19:3017-3022.

- [70] Guo J., Lu C., An F., He S. Preparation and characterization of carbon nanotubes/carbon fiber hybrid material by ultrasonically assisted electrophoretic deposition. *Materials Letters*. 2012; 66:382-384.
- [71] Zhou G., Byun J.-H., Wang Y.-Q., Cha H.-J., Lee J.-U., Jung B.-M., et al. Mechanism of sonication-assisted electrophoretic deposition of carbon nano-fiber on carbon fabrics. *Composites Science and Technology*. 2015; 107:29-35.
- [72] Ku-Herrera J. J., Avilés F., Nistal A., Cauich-Rodríguez J. V., Rubio F., Rubio J., et al. Interactions between the glass fiber coating and oxidized carbon nanotubes. *Applied Surface Science*. 2015; 330:383-392.
- [73] An Q., Rider A. N., Thostenson E. T. Hierarchical composite structures prepared by electrophoretic deposition of carbon nanotubes onto glass fibers. *ACS applied materials & interfaces*. 2013; 5:2022-2032.
- [74] Hao B., Ma Q., Yang S., Mäder E., Ma P.-C. Comparative study on monitoring structural damage in fiber-reinforced polymers using glass fibers with carbon nanotubes and graphene coating. *Composites Science and Technology*. 2016; 129:38-45.
- [75] Zhang S., Liu W. B., Hao L. F., Jiao W. C., Yang F., Wang R. G. Preparation of carbon nanotube/carbon fiber hybrid fiber by combining electrophoretic deposition and sizing process for enhancing interfacial strength in carbon fiber composites. *Composites Science and Technology*. 2013; 88:120-125.
- [76] Moaseri E., Karimi M., Maghrebi M., Baniadam M. Fabrication of multi-walled carbon nanotube–carbon fiber hybrid material via electrophoretic deposition followed by pyrolysis process. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2014; 60:8-14.
- [77] Lee W., Lee S.-B., Choi O., Yi J.-W., Um M.-K., Byun J.-H., et al. Formicary-like carbon nanotube/copper hybrid nanostructures for carbon fiber-reinforced composites by electrophoretic deposition. *Journal of Materials Science*. 2010; 46:2359-2364.
- [78] Alexopoulos N. D., Jaillet C., Zakri C., Poulin P., Kourkoulis S. K. Improved strain sensing performance of glass fiber polymer composites with embedded pre-stretched polyvinyl alcohol–carbon nanotube fibers. *Carbon*. 2013; 59:65-75.
- [79] Schulz M., Shanov V., Yin Z. *Nanotube Superfiber Materials*. 1 ed. Waltham, USA: Elsevier-William Andrew; 2014.

- [80] Zhao H., Zhang Y., Bradford P. D., Zhou Q., Jia Q., Yuan F. G., et al. Carbon nanotube yarn strain sensors. *Nanotechnology*. 2010; 21:305502-305506.
- [81] Abot J. L., Schulz M. J., Song Y., Medikonda S., Rooy N. Novel distributed strain sensing in polymeric materials. *Smart Materials and Structures*. 2010; 19:085007-085018.
- [82] Anike J., Bajar A., Abot J. Time-Dependent Effects on the Coupled Mechanical-Electrical Response of Carbon Nanotube Yarns under Tensile Loading. *Journal of Carbon research*. 2016; 2:1-13.
- [83] Wang L., Ma F., Shi Q., Liu H., Wang X. Study on compressive resistance creep and recovery of flexible pressure sensitive material based on carbon black filled silicone rubber composite. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2011; 165:207-215.
- [84] Min W., Ying H., Yunjian G., Xiulan F., Panfeng H. A Study of Resistance Relaxation Phenomenon Based on Carbon Black/Silicone Rubber System Flexible Tactile Sensor. *IEEE International Conference on Information Acquisition*. 2007:366-371.
- [85] Wang P., Ding T. Creep of electrical resistance under uniaxial pressures for carbon black–silicone rubber composite. *Journal of Materials Science*. 2010; 45:3595-3601.
- [86] Wang L., Ding T., Wang P. Effects of instantaneous compression pressure on electrical resistance of carbon black filled silicone rubber composite during compressive stress relaxation. *Composites Science and Technology*. 2008; 68:3448-3450.
- [87] Wang S. L., Wang P., Ding T. H. Development of wireless compressive/relaxation-stress measurement system integrated with pressure-sensitive carbon black-filled silicone rubber-based sensors. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2010; 157:36-41.
- [88] Wang L., Han Y. Compressive relaxation of the stress and resistance for carbon nanotube filled silicone rubber composite. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2013; 47:63-71.
- [89] Zhai T., Li D., Fei G., Xia H. Piezoresistive and compression resistance relaxation behavior of water blown carbon nanotube/polyurethane composite foam. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2015; 72:108-114.
- [90] Linarts A., Knite M. Piezoresistivity and Electrical Resistance Relaxation of Polyisoprene Nanostructured Carbon Allotrope Hybrid Composites. *Advanced Materials Research*. 2015; 1117:52-55.

- [91] Zheng Q., Zhou J. F., Song Y. H. Time-dependent uniaxial piezoresistive behavior of high-density polyethylene/short carbon fiber conductive composites. *Journal of Materials Research*. 2011; 19:2625-2634.
- [92] Cheap tubes Inc., Multi Walled Nanotubes-MWNTs 30-50nm Specifications. Grafton, USA, 2014. <http://www.cheaptubes.com/>. Fecha de consulta: Mayo del 2014.
- [93] Aviles F., May-Pat A., Canche-Escamilla G., Rodriguez-Uicab O., Ku-Herrera J. J., Duarte-Aranda S., et al. Influence of carbon nanotube on the piezoresistive behavior of multiwall carbon nanotube/polymer composites. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2014; 27:92-103.
- [94] Avilés F., Cauich-Rodríguez J. V., Moo-Tah L., May-Pat A., Vargas-Coronado R. Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization. *Carbon*. 2009; 47:2970-2975.
- [95] Mullet M., Fievet P., Szymczyk A., Foissy A., Reggiani J. C., Pagetti J. A simple and accurate determination of the point of zero charge of ceramic membranes. *Desalination*. 1999; 121:41-48.
- [96] Pujala R. K. Dispersion Stability, Microstructure and Phase Transition of Anisotropic Nanodiscs. 1 ed. New Delhi, India: Springer International Publishing; 2014.
- [97] Appel C., Ma L. Q., Dean Rhue R., Kennelley E. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma*. 2003; 113:77-93.
- [98] Sun Z., Nicolosi V., Rickard D., Bergin S. D., Aherne D., Coleman J. N. Quantitative Evaluation of Surfactant-stabilized Single-walled Carbon Nanotubes: Dispersion Quality and Its Correlation with Zeta Potential. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008; 112:10692-10699.
- [99] Esumi K., Ishigami M., Nakajima A., Sawada K., Honda H. Chemical treatment of carbon nanotubes. *Carbon*. 1996; 34:279-281.
- [100] Ma P.-C., Siddiqui N. A., Mäder E., Kim J.-K. Correlation between electrokinetic potential, dispersibility, surface chemistry and energy of carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*. 2011; 71:1644-1651.
- [101] Boccaccini A. R., Cho J., Roether J. A., Thomas B. J. C., Jane Minay E., Shaffer M. S. P. Electrophoretic deposition of carbon nanotubes. *Carbon*. 2006; 44:3149-3160.

- [102] Tamrakar S., An Q., Thostenson E. T., Rider A. N., Haque B. Z., Gillespie J. W., Jr. Tailoring Interfacial Properties by Controlling Carbon Nanotube Coating Thickness on Glass Fibers Using Electrophoretic Deposition. *ACS applied materials & interfaces*. 2016; 8:1501-1510.
- [103] Hamaker H. C. Formation of a deposit by electrophoresis. *Transactions of the Faraday Society*. 1940; 35:279-287.
- [104] An Q., Rider A. N., Thostenson E. T. Electrophoretic deposition of carbon nanotubes onto carbon-fiber fabric for production of carbon/epoxy composites with improved mechanical properties. *Carbon*. 2012; 50:4130-4143.
- [105] Diba M., Fam D. W. H., Boccaccini A. R., Shaffer M. S. P. Electrophoretic deposition of graphene-related materials: A review of the fundamentals. *Progress in Materials Science*. 2016; 82:83-117.
- [106] Dickerson J. H., Boccaccini A. R. *Nanostructure Science and Technology: Electrophoretic Deposition of Nanomaterials*. New York, USA: Springer-Verlag 2012.
- [107] Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Saito R., Jorio A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*. 2005; 409:47-99.
- [108] Gao Y., Li L., Tan P., Liu L., Zhang Z. Application of Raman spectroscopy in carbon nanotube-based polymer composites. *Chinese Science Bulletin*. 2010; 55:3978-3988.
- [109] Yan X., Itoh T., Kitahama Y., Suzuki T., Sato H., Miyake T., et al. A Raman Spectroscopy Study on Single-Wall Carbon Nanotube/Polystyrene Nanocomposites: Mechanical Compression Transferred from the Polymer to Single-Wall Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012; 116:17897-17903.
- [110] Kú Herrera J. J. Tailored self-sensing of strain and damage in glass fiber/carbon nanotube/vinyl ester hierarchical composites by controlling the location of the carbon nanotubes. Tesis de doctorado. Centro de investigación científica de Yucatán, Unidad de Materiales; 2015.
- [111] Jayasinghe C., Amstutz T., Schulz M. J., Shanov V. Improved Processing of Carbon Nanotube Yarn. *Journal of Nanomaterials*. 2013; 2013:1-7.
- [112] PYROFIL™, TR30S 3K. California, USA, 2014. <http://mrcfac.com/>. Fecha de consulta: Febrero del 2016.

- [113] Nilsson J. W., Riedel S. A. *Electric circuits*. 9 ed. Nueva Jersey, USA: Prentice Hall 2011.
- [114] Ku-Herrera J. J., May-Pat A., Avilés F. An Assessment of the Role of Fiber Coating and Suspending Fluid on the Deposition of Carbon Nanotubes onto Glass Fibers for Multiscale Composites. *Advanced Engineering Materials*. 2016; 18:963–971.
- [115] Bao W. S., Meguid S. A., Zhu Z. H., Weng G. J. Tunneling resistance and its effect on the electrical conductivity of carbon nanotube nanocomposites. *Journal of Applied Physics*. 2012; 111:093726-093732.
- [116] Li C., Thostenson E. T., Chou T.-W. Dominant role of tunneling resistance in the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites. *Applied Physics Letters*. 2007; 91:223114-223116.
- [117] Simmons J. G. Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. *Journal of Applied Physics*. 1963; 34:1793-1803.
- [118] Zhang J., Feng S., Wang X. DC current voltage characteristics of silicone rubber filled with conductive carbon black. *Journal of Applied Polymer Science*. 2004; 94:587-592.
- [119] Hu N., Karube Y., Yan C., Masuda Z., Fukunaga H. Tunneling effect in a polymer/carbon nanotube nanocomposite strain sensor. *Acta Materialia*. 2008; 56:2929-2936.
- [120] Ismail I. M. K. On the reactivity, structure, and porosity of carbon fibers and fabrics. *Carbon*. 1991; 29:777-792.
- [121] Marcuzzo J. S., Otani C., Polidoro H. A., Otani S. Influence of thermal treatment on porosity formation on carbon fiber from textile PAN. *Materials Research*. 2013; 16:137-144.
- [122] Armstrong Metalcrafts, AWG Copper Wire Properties. Oregon, USA, 2014. <http://www.armstrongmetalcrafts.com>. Fecha de consulta: Abril del 2017.
- [123] Zhao Y. P., Wei B. Q., Ajayan P. M., Ramanath G., Lu T. M., Wang G. C., et al. Frequency-dependent electrical transport in carbon nanotubes. *Physical Review B*. 2001; 64:201402-201405.

- [124] Hashemi R., Weng G. J. A theoretical treatment of graphene nanocomposites with percolation threshold, tunneling-assisted conductivity and microcapacitor effect in AC and DC electrical settings. *Carbon*. 2016; 96:474-490.
- [125] Xia X., Wang Y., Zhong Z., Weng G. J. A frequency-dependent theory of electrical conductivity and dielectric permittivity for graphene-polymer nanocomposites. *Carbon*. 2017; 111:221-230.
- [126] Lekawa-Raus A., Patmore J., Kurzepa L., Bulmer J., Koziol K. Electrical Properties of Carbon Nanotube Based Fibers and Their Future Use in Electrical Wiring. *Advanced Functional Materials*. 2014; 24:3661-3682.
- [127] Ezquerro T. A., Connor M. T., Roy S., Kuleszcza M., Fernandes-Nascimento J., Baltá-Calleja F. J. Alternating-current electrical properties of graphite, carbon-black and carbon-fiber polymeric composites. *Composites Science and Technology*. 2001; 61:903-909.
- [128] Crasto A. S., Kim R. Y. Using carbon fiber piezoresistivity to measure residual stresses in composites. *Proceedings of the American Society for Composites, Eighth Technical Conference*. 1994:162-173.
- [129] Ho H., Drzal L. T. Non-linear numerical study of the single-fiber fragmentation test. Part I: Test mechanics. *Composites Engineering*. 1995; 5:1231-1244.
- [130] Nairn J. A., Liu Y. C. Stress transfer into a fragmented, anisotropic fiber through an imperfect interface. *International Journal of Solids and Structures*. 1997; 34:1255-1281.
- [131] Nairn J. A. A variational mechanics analysis of the stresses around breaks in embedded fibers. *Mechanics of Materials*. 1992; 13:131-154.
- [132] Lee S. I., Yoon D. J., Lee S. S., Park J. M. Cure Monitoring and Stress-Strain Sensing of Single-Carbon Fiber Composites by the Measurement of Electrical Resistance. *Key Engineering Materials*. 2005; 297-300:676-684.
- [133] Wang X., Chung D. D. L. Short carbon fiber reinforced epoxy coating as a piezoresistive strain sensor for cement mortar. *Sensors and Actuators A: Physical*. 1998; 71:208-212.
- [134] Ehlert G. J., Sodano H. A. Fiber strain sensors from carbon nanotubes self-assembled on aramid fibers. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2014; 25:2117-2121.