



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

PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS EN MATERIALES POLIMÉRICOS

“Depósito de nanotubos de carbono sobre fibras de aramida para el monitoreo resistivo de deformación y falla en materiales compuestos laminados jerárquicos de polipropileno reforzados con fibras de aramida y nanotubos de carbono”

Tesis que presenta

Omar Eduardo Rodríguez Uicab

Director de tesis

Dr. Francis Avilés Cetina

Co-director

Dr. Iván González Chi

Mérida, Yucatán, Mayo de 2017



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis del M.C. Omar Eduardo Rodríguez Uicab titulado "Depósito de nanotubos de carbono sobre fibras de aramida para el monitoreo resistivo de deformación y falla en materiales compuestos laminados jerárquicos de polipropileno reforzados con fibras de aramida y nanotubos de carbono" fue realizado en los laboratorios de la Unidad de Materiales Poliméricos del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr. Francis Avilés Cetina, dentro de la opción de Doctorado, perteneciente al Programa de Posgrado en Ciencias en Materiales Poliméricos.

Atentamente.

Dr. Manuel Martínez Estévez
Director de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 19 de mayo de 2017

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al CONACYT por haberme otorgado la beca para realizar estudios de posgrado. Este trabajo fue financiado por el proyecto CONACYT-CIAM No. 188089 a cargo del Dr. Avilés. Financiamiento parcial para desarrollar este proyecto se obtuvo del proyecto CONACYT Ciencia Básica No. 220513. Se agradece también el apoyo del proyecto CONACYT de “Fortalecimiento y Desarrollo de la Infraestructura Científica y Tecnológica” No. 268595, a cargo del Dr. Avilés.

Al CICY y en especial a la Unidad de Materiales, por permitirme utilizar sus instalaciones para el desarrollo del trabajo de tesis.

A los técnicos Alejandro May Pat por su colaboración en la caracterización mecánica de las fibras de aramida y de los materiales compuestos multiescala, a César Martín Barrera por su colaboración en la elaboración de los materiales compuestos multiescala y a Santiago Duarte Aranda por su valioso apoyo en la caracterización por microscopía electrónica de barrido y el análisis por espectroscopía de infrarrojo.

Al Dr. Jorge Uribe Calderón, Dr. Victor Sosa Villanueva, Dr. Juan Valerio Cauch Rodríguez y al Dr. Gonzalo Canché Escamilla por sus comentarios y observaciones.

Al Dr. Andrés Nistal y a la Dra. Sandra Mazo del Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC) por la caracterización por espectroscopía de fotoelectrones por Rayos X así como por numerosas discusiones.

Al Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram y al Dr. Patricio Toro Estay de la Universidad de Chile por su apoyo y hospitalidad prestadas para el desarrollo de la estancia doctoral en sus laboratorios.

Al Dr. Iván González Chi por la asesoría en esta tesis.

Con infinito aprecio al Dr. Francis Avilés Cetina por la oportunidad de pertenecer a su grupo de trabajo. Sin su apoyo, consejos y comentarios, esta tesis no hubiera sido realizada.

A Joaquín, Omar y Keila por todo su apoyo

A mis padres

Dulce y Norberto

Contenido

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABLAS	iv
RESUMEN.....	v
ABSTRACT	vi
INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS	4
Capítulo 1 . ANTECEDENTES.....	5
1.1. Materiales compuestos multifuncionales con propiedades de sensado y actuación	5
1.2. Materiales compuestos a base de fibra de aramida y polipropileno.....	8
1.3. Tratamientos superficiales a fibras de aramida	10
1.4. Recubrimiento de fibras con nanotubos de carbono.....	12
1.5. Sensado de deformación y daño en materiales compuestos por el método de resistencia eléctrica	16
1.6. Piezorresistividad y autosensado de daño en materiales compuestos jerárquicos multiescala.....	19
Capítulo 2 . TRATAMIENTOS SUPERFICIALES A FIBRAS DE ARAMIDA Y DEPÓSITO DE NANOTUBOS DE CARBONO SOBRE LAS MISMAS.....	23
2.1. Materiales.....	23
2.2. Oxidación de nanotubos de carbono	23
2.3. Remoción del recubrimiento superficial de la fibra.....	24
2.4. Tratamientos superficiales a fibras de aramida	24
2.5. Depósito de nanotubos de carbono sobre fibras de aramida	25
2.6. Determinación de la fracción de nanotubos de carbono depositados sobre la fibra	27
2.7. Caracterización de los tratamientos superficiales y del depósito de nanotubos de carbono sobre fibras de aramida	27
2.8. Resultados y discusión.....	31

Capítulo 3 . PIEZORRESISTIVIDAD DE MATERIALES COMPUESTOS A BASE DE POLIPROPILENO Y NANOTUBOS DE CARBONO	49
3.1. Elaboración de materiales compuestos de polipropileno y nanotubos de carbono.....	49
3.2. Caracterización eléctrica	49
3.3. Caracterización piezorresistiva.....	50
3.4. Resultados y discusión.....	52
Capítulo 4 . AUTOSENSADO RESISTIVO DE DEFORMACIÓN Y FALLA EN LAMINADOS JERARQUICOS MULTIESCALA	57
4.1. Manufactura de materiales compuestos multiescala de polipropileno, fibras de aramida y nanotubos de carbono	57
4.1.1. Manufactura de materiales compuestos con fibra de aramida y polipropileno.....	58
4.1.2. Materiales compuestos con nanotubos de carbono dispersos en la matriz	60
4.1.3. Materiales compuestos con nanotubos de carbono dispersos en la matriz y depositados sobre la fibra	61
4.2. Caracterización eléctrica y piezorresistiva de materiales compuestos jerárquicos multiescala.....	62
4.3. Resultados y discusión	65
4.3.1. Conductividad eléctrica de materiales compuestos multiescala	65
4.3.2. Propiedades mecánicas de materiales compuestos multiescala	67
4.3.3. Análisis de las superficies de falla y confirmación de la localización de los nanotubos de carbono en el material compuesto	69
4.3.4. Auto-sensado de daño en materiales compuestos multiescala ensayados a tensión	71
CONCLUSIONES.....	74
APÉNDICE.....	77
Determinación de la fracción de volumen de fibra en el material compuesto	77
BIBLIOGRAFÍA	79

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1. Aplicaciones de CNTs desarrolladas por la empresa Zyvex corporation. a) Equipo deportivo reforzado con CNTs, b) adhesivo para partes automotrices con CNTs utilizado por el equipo Audi Racing.	1
Fig. 1.1. Algunas posibles combinaciones de propiedades en un material compuesto [35].	5
Fig. 1.2. Película polimérica modificada con MWCNT cementada en un espécimen de aluminio para el sensado de deformación [37].	6
Fig. 1.3. Esquema representativo de la piezoelectricidad (actuación) en nanocompuestos.	7
Fig. 1.4. Micrografía electrónica de prueba punzante por caída libre, a) Entramado de fibra de aramida, b) material compuesto de entramado de fibra de aramida y polietileno [54].	9
Fig. 1.5. Micrografías electrónicas de la superficie de fractura de materiales compuestos de fibras aramida y polipropileno. a) Fibras sin tratamiento, b) fibras fluoradas [65].	11
Fig. 1.6. Procesos principales en la elaboración de fibras de CNTs.	12
Fig. 1.7. Imagen SEM de una fibra de aramida cubierta con CNTs, tomada de [85].	15
Fig. 1.8. Imagen SEM de la superficie de fibra de aramida posterior a su inmersión en una solución de N-metilpirrolidona/MWCNT de acuerdo a [87].	15
Fig. 1.9. Sensor comercial de deformación aplicando el principio de piezorresistividad.	17
Fig. 1.10. Caminos eléctricamente conductores laterales formados en la sección transversal de un material compuesto fibra de carbono y matriz polimérica.	18
Fig. 1.11. Refuerzo a nivel micro-métrico (fibras) y nanométrico (nanotubos de carbono) en un material compuesto jerárquico multiescala, redibujado de [38].	20
Fig. 2.1. Reacción de hidrólisis ácida propuesta para la de fibra de aramida tratada con la mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico.	25
Fig. 2.2. Reacción propuesta para la modificación de la fibra de aramida con ácido clorosulfónico.	25
Fig. 2.3. Proceso de depósito de MWCNTs sobre las fibras de aramida.	26
Fig. 2.4. Esquema del soporte para fibras individuales utilizado en los ensayos a tensión. F señala la dirección de la carga.	29
Fig. 2.5. Determinación de la complianza del sistema (C_s) mediante la gráfica de la complianza aparente a distintas longitudes efectivas de fibra.	30
Fig. 2.6. Esquema del soporte con electrodos de cobre utilizado para la medición de la resistencia eléctrica de mechas de fibras de aramida con MWCNTs.	31
Fig. 2.7. Espectros Raman de la superficie de fibras de aramida sin y con modificación superficial.	32
Fig. 2.8. Espectros FT-IR de fibras de aramida sin y con tratamiento químico.	33

Fig. 2.9. XPS de fibras de aramida sin y con tratamiento químico. a) Espectros generales de fibras FT, FTCL y FTAC, b) orbital C1s de FT, c) orbital C1s de FTCL, d) orbital C1s de FTAC.	34
Fig. 2.10. Morfología de las fibras de aramida sin y con tratamiento químico.	36
Fig. 2.11. Imágenes topográficas por AFM de fibras de aramida sin y con tratamiento.	36
Fig. 2.12. Curvas esfuerzo-deformación de fibras individuales FT, FTCL y	37
Fig. 2.13. Espectros Raman de la superficie de la fibra de aramida. a) Espectros de los MWCNTs (CNT), FT-CNT, FTCL-CNT y FTAC-CNT, b) ventana de FT y FT-CNT, c) ventana de FTCL y FTCL-CNT, d) ventana de FTAC y FTAC-CNT.	39
Fig. 2.14. Espectros de infrarrojo de fibras de aramida con MWCNTs depositados.	41
Fig. 2.15. Espectro XPS de fibras de aramida con MWCNTs depositados. a) Espectros generales de fibras FT-CNT, FTCL-CNT y FTAC-CNT, b) orbital C1s para fibras FT-CNT, c) orbital C1s para fibras FTCL-CNT, d) orbital C1s para fibras FTAC-CNT.	42
Fig. 2.16. Reacción química propuesta entre los MWCNTs y el RSF. Rs representa la molécula principal constituyente del recubrimiento superficial de la fibra.	43
Fig. 2.17. Morfología de la fibra de aramida con MWCNTs depositados.....	44
Fig. 2.18. Imágenes topográficas por AFM de fibras sin y con tratamiento recubiertas con MWCNTs. a) FT-CNT, b) FTCL-CNT, c) FTAC-CNT.	45
Fig. 2.19. Mapas de intensidades Raman de la banda 2D de MWCNTs en la superficie de fibras de aramida. a) FT-CNT, b) FTCL-CNT, c) FTAC-CNT. Dimensiones en μm	46
Fig. 2.20. Resistencia eléctrica de fibras FT-CNT, FTCL-CNT y FTAC-CNT.	47
Fig. 3.1. Probetas para mediciones de resistencia eléctrica de materiales compuestos MWCNT/PP. a) Probeta de PP (sin MWCNTs), b) probeta de materiales compuestos MWCNT/PP.	50
Fig. 3.2. Esquema representativo de una probeta de MWCNT/PP para caracterización piezorresistiva.	51
Fig. 3.3. Conductividad eléctrica de materiales compuestos MWCNT/PP.	52
Fig. 3.4. Curvas esfuerzo (eje vertical izquierdo) y cambio de resistencia eléctrica normalizada (eje vertical derecho) en función de para materiales compuestos MWCNT/PP hasta fractura. a) 4 % p/p, b) 6 % p/p, c) 8 % p/p, d) 10 % p/p.	55
Fig. 4.1. Arquitecturas de los materiales compuestos multiescala investigados.	58
Fig. 4.2. Preformas de materiales compuestos FT/PP.	58
Fig. 4.3. Esquema del molde utilizado para fabricar probetas de materiales compuestos a tensión. a) Piezas que conforman el molde, b) conjunto armado.	59
Fig. 4.4. Esquema representativo de una probeta a tensión FT/PP.	60
Fig. 4.5. Preformas de materiales compuestos jerárquicos FT/MWCNT/PP.	61
Fig. 4.6. Preformas de materiales compuestos FT-CNT/MWCNT/PP.	62
Fig. 4.7. Probeta de materiales compuestos jerárquicos multiescala para el análisis de la conductividad eléctrica inicial (sin carga). a) Sobre tres secciones acotadas en la probeta	63

Fig. 4.8. Esquema representativo de una probeta a tensión para el ensayo piezorresistivo.	64
Fig. 4.9. Conductividad eléctrica de materiales compuestos multiescala con especímenes formando parte de la probeta de tensión (letras sin primar) y cortadas de modo individual (letras primadas). a) FT/MWCNT/PP, b) FT-CNT/MWCNT/PP	66
Fig. 4.10. Curvas esfuerzo – deformación de materiales compuestos jerárquicos representativos FT/PP, FT/MWCNT/PP y FT-CNT/MWCNT/PP.....	67
Fig. 4.11. Morfología de la superficie de fractura de materiales multiescala posterior al ensayo mecánico. a) FT/PP, b) FT/MWCNT/PP, c) FT-CNT/MWCNT/PP.	70
Fig. 4.12. Imagen SEM de la superficie de fractura de los materiales compuestos jerárquicos multiescala indicando la presencia de los MWCNTs.....	71
Fig. 4.13. Comportamiento piezorresistivo de materiales compuestos multiescala hasta fractura. a) Esfuerzo y cambio de resistencia eléctrica normalizada en función de la deformación para FT/MWCNT/PP, b) esfuerzo y cambio de resistencia eléctrica en.....	72

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1. Nomenclatura utilizada para las modificaciones químicas de la fibra y el posterior depósito de los nanotubos de carbono.	26
Tabla 2.2. Rugosidad superficial de fibras de aramida sin y con tratamiento superficial.	37
Tabla 2.3. Propiedades mecánicas a tensión de fibras FT, FTCL, FTAC.	38
Tabla 2.4. Área bajo la curva de la banda Raman a 1610 cm^{-1} normalizada con respecto a la banda a 1571 cm^{-1}	40
Tabla 2.5. Rugosidad de la superficie de fibras de aramida con MWCNTs depositados.	46
Tabla 3.1. Esfuerzo y deformación de cedencia (corrimiento al 0.20%) y factores de galga en zona elástica (F_G^E) y plástica (F_G^P) de materiales compuestos MWCNT/PP.	56
Tabla 4.1 Nomenclatura utilizada para los materiales compuestos de referencia (FT/PP) y los compuestos multiescala con matriz de PP y reforzados con FT y MWCNTs.	57
Tabla 4.2. Propiedades mecánicas de materiales compuestos jerárquicos y el sistema de referencia FT/PP.	67
Tabla 4.3. Factores de galga en la zona de deformación baja (F_G^I) y en la zona de deformación alta (F_G^{II}) de materiales compuestos jerárquicos multiescala.	73

RESUMEN

El proceso de deformación y falla ante carga de tensión uniaxial fue analizado mediante el monitoreo *in situ* de la señal piezorresistiva de materiales compuestos de matriz de polipropileno (PP) modificada con nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) y de materiales compuestos jerárquicos multiescala de PP reforzado con fibras unidireccionales de aramida conteniendo MWCNTs dispersos en la matriz o con MWCNTs depositados en la superficie de las fibras y dispersos en la matriz. Se utilizó un método de inmersión de las fibras en una solución de MWCNT/cloroformo asistido por agitación ultrasónica para depositar MWCNTs sobre las fibras de aramida. El depósito de los MWCNTs se realizó usando fibras de aramida sin tratamiento (es decir, manteniendo el recubrimiento superficial comercial), en fibras con un tratamiento con ácido clorosulfónico y en fibras con un tratamiento a base de una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico, con el objetivo de promover la interacción entre los MWCNTs y la superficie de la fibra de aramida. Las caracterizaciones morfológicas y fisicoquímicas por espectroscopía Raman e infrarrojo, así como por espectroscopía de fotoelectrones por rayos X corroboraron el aumento de grupos funcionales C-O, C=O y O=C-NH en la superficie de las fibras tratadas y el depósito de MWCNTs sobre la superficie de las mismas. Sin embargo, la resistencia eléctrica de las mismas no se vio grandemente modificada debido a los tratamientos químicos de la fibra, por lo que los materiales compuestos multiescala utilizaron las fibras sin tratamiento. Se encontró que el comportamiento piezorresistivo de los materiales compuestos multiescala está fuertemente influenciado por el comportamiento mecánico de la matriz modificada con MWCNTs, y que la sensibilidad piezorresistiva de los materiales jerárquicos conteniendo MWCNTs depositados sobre la fibra de aramida y además dispersos en la matriz de PP es mayor que la de los materiales jerárquicos conteniendo MWCNTs solamente dispersos en la matriz. Ambos materiales compuestos presentaron el desprendimiento de las fibras como mecanismo de falla inicial.

ABSTRACT

The deformation and failure processes under tensile uniaxial loading was monitored *in situ* by the piezoresistive signal of a polypropylene (PP) matrix modified with multiwall carbon nanotubes (MWCNTs), and then extending this technique to multiscale hierarchical composites reinforced with unidirectional aramid fibers. The multiscale composites contained MWCNTs either only dispersed within the matrix or MWCNTs deposited onto aramid fibers and dispersed within the matrix. To accomplish this aim, a procedure was implemented to deposit MWCNTs onto aramid fibers by dipping them into a MWCNT/chloroform solution, assisted by ultrasonic dispersion. To promote the interaction between MWCNTs and the aramid fiber surface, the MWCNTs were deposited on as-received aramid fibers (i.e., maintaining its commercial surface coating), on fibers treated with a mild acid treatment based on chlorosulfonic acid and on fibers with a more aggressive treatment based on a mixture of nitric and sulfuric acids. Extensive morphological and physicochemical characterizations by Raman and infrared spectroscopies, as well as by X-ray photoelectron spectroscopy showed an increase of C-O, C=O and O=C-NH functional groups on the treated fibers, and corroborated the MWCNTs deposition on the fiber surface. However, their electrical resistance was not greatly modified due to the fiber chemical treatments, and thus as-received fibers were used for manufacturing multiscale hierarchical composites. It was found that the piezoresistive behavior of the multiscale composites is strongly influenced by the mechanical behavior of the MWCNT-modified PP and that the piezoresistive sensitivity of the hierarchical composites containing MWCNTs deposited onto aramid fibers and also dispersed within the PP matrix is higher than that of the composites where the MWCNTs are only dispersed within the matrix. Both composite materials exhibited pull-out as the initial failure mechanism.

INTRODUCCIÓN

Las excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de los nanotubos de carbono (CNTs) han generado un extenso campo de aplicaciones, principalmente en el área de sensores, actuadores, paneles de emisión de campo, y almacenamiento de energía [1-3]. Estas propiedades de los CNTs y su alta relación de aspecto (largo/diámetro) han motivado trabajos relacionados con el incremento de propiedades mecánicas en materiales compuestos poliméricos como son el incremento en la rigidez, resistencia, ductilidad, resistencia a la fatiga, absorción de energía, y estabilidad térmica [2,4-7]. En relación a sus propiedades eléctricas, se ha demostrado que los CNTs poseen una extraordinaria capacidad de conducción de corriente eléctrica logrando densidades mayores a 10^9 A/cm² [8] y una conductividad eléctrica del orden de $\sim 10^6$ S/m [9,10]. Estas propiedades eléctricas han generado gran interés en aplicaciones relacionadas con dispositivos eléctricos, electrónicos y materiales poliméricos inteligentes [11-13]. Otra propiedad estudiada de los CNTs es su estabilidad térmica en aplicaciones donde se requiere la disipación y transferencia de energía térmica para un enfriamiento adecuado, por ejemplo, en sistemas electrónicos [2]. A la fecha, existen empresas dedicadas a la comercialización de materiales compuestos con CNTs (por ejemplo, Zyvex corporation, Texas, USA, www.zyvex.com) con aplicaciones en la fabricación de artículos deportivos con un desempeño superior, ver Fig. 1a. En la industria automotriz, se han desarrollado adhesivos modificados con CNTs, generando un notable desempeño en la unión de partes automotrices, ver Fig. 1b.

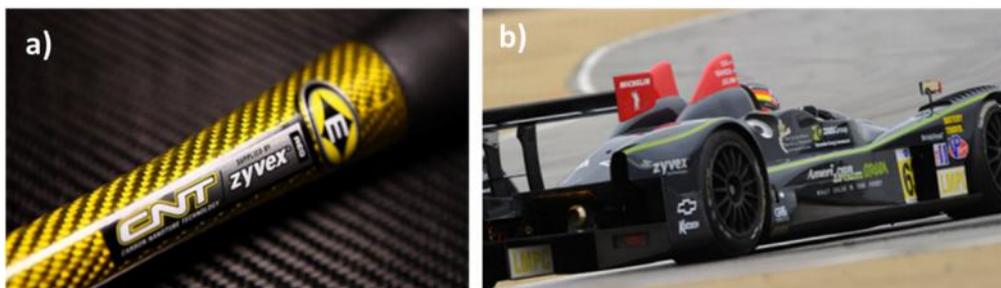


Fig. 1. Aplicaciones de CNTs desarrolladas por la empresa Zyvex corporation. a) Equipo deportivo reforzado con CNTs, b) adhesivo para partes automotrices con CNTs utilizado por el equipo Audi Racing.

Entre otras potenciales aplicaciones de los materiales poliméricos reforzados con CNTs se encuentra el “monitoreo de salud estructural” (MSE) [14]. Estas aplicaciones relacionan el

daño o estado de “salud” de una estructura con el cambio en la red eléctricamente conductora que forman los CNTs en el material compuesto cuando este es sometido a cargas estáticas y/o dinámicas [15]. Un material es conocido como jerárquico cuando cada componente desempeña cierto papel, y multiescala cuando los materiales que lo componen se encuentran en distintas escalas dimensionales. Mediante la asociación de los cambios en la configuración de la red conductora de los CNTs cuando el material compuesto es sometido a esfuerzos o deformaciones puede juzgarse el estado interno (y potencialmente el tiempo de vida) de un material jerárquico multiescala. Este enfoque proporciona una oportunidad para identificar los mecanismos de falla que afectan el desempeño del material compuesto mediante el análisis de su señal eléctrica. Esta señal puede provenir de una matriz o una fibra eléctricamente conductora. Para el análisis de las propiedades eléctricas de una matriz polimérica modificada con CNTs, existen trabajos que estudian los métodos de incorporación de los mismos, su estado de dispersión, fenómenos y procesos involucrados en la formación de la red eléctricamente conductora [16-18]. En el caso de las fibras de ingeniería existen trabajos previos que analizan el incremento en la conductividad eléctrica de ésta depositando CNTs en su superficie [19,20]. Entre los principales métodos de depósito de CNTs en la superficie de fibras de ingeniería se encuentra el crecimiento directo de CNTs por depósito químico en fase vapor [21-24], el depósito electroforético de los CNTs en la superficie de la fibra [25-27], el depósito de CNTs mediante un revestimiento en forma de capa delgada de CNT/polímero [28-30] y el depósito por inmersión simple [31]. Las fibras de vidrio [20,27,30,32] y de carbono [25,26,33,34] son las fibras más estudiadas para este fin, sin embargo, ambas fibras presentan un comportamiento mecánico frágil y dificultad para realizar dobleces, a diferencia de las tenaces fibras de aramida que son fáciles de doblar. El polipropileno (PP) por otro lado, es un material muy tenaz y de mucha utilidad no sólo como polímeros termoplásticos denominados “*comodites*” sino también es utilizado en interiores de vehículos y en aplicaciones sujetas a impactos, como lo son las estructuras secundarias en la industria automotriz y del transporte. Con esta motivación en mente, este trabajo pretende primero recubrir fibras de aramida con CNTs, para posteriormente utilizarlas en el monitoreo de salud estructural de materiales compuestos jerárquicos multiescala fabricados con estas fibras, mediante el análisis de los cambios en su señal eléctrica. Para nuestro caso de

estudio la fibra de aramida presenta una superficie bastante inerte, por lo que el depósito de los CNTs sobre la fibra de aramida representó un desafío. Para entender el complejo comportamiento piezorresistivo que ocurre en estos materiales jerárquicos que contienen tres tipos de materiales, primeramente se estudia el comportamiento piezorresistivo del sistema CNT/PP en tensión uniaxial. Seguidamente, se fabricaron materiales compuestos jerárquicos multiescala de matriz de PP reforzados con fibras de aramida, utilizando dos arquitecturas dependiendo de la localización de los CNTs: con CNTs solamente dispersos en la matriz de PP, o con CNTs previamente depositados sobre la fibra de aramida y dispersos en la matriz. Esta ubicación selectiva de los CNTs fue utilizada para evaluar el comportamiento piezorresistivo y monitoreo eléctrico de daño de los materiales compuestos jerárquicos cuando son sometidos a cargas de tensión uniaxial.

OBJETIVOS

Objetivo general

Obtener materiales compuestos jerárquicos multiescala con arquitectura controlada a base de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) y una matriz de polipropileno reforzada con fibras de Twaron (FT), que sean capaces de sensar selectivamente su propio daño mediante la medición de su resistencia eléctrica durante la aplicación de cargas mecánicas.

Objetivos específicos

- Depositar MWCNTs en la superficie de las fibras de aramida, y caracterizar mediante técnicas físico-químicas la distribución y morfología de los MWCNTs depositados.
- Investigar el papel de dos tratamientos químicos superficiales realizados a la FT en el depósito de MWCNTs sobre la misma, así como la conductividad eléctrica de la FT posterior al depósito de MWCNTs.
- Fabricar materiales compuestos jerárquicos multiescala FT/MWCNT/PP con localización preferencial de los MWCNTs sobre la fibra o dispersos en la matriz.
- Caracterizar la respuesta electromecánica (piezorresistiva) de los materiales compuestos multiescala FT/MWCNT/PP ante cargas de tensión uniaxial.
- Analizar las relaciones entre el cambio de resistencia eléctrica del material compuesto FT/MWCNT/PP y la generación y propagación de daño en estos materiales compuestos multiescala al ser cargados mecánicamente así como la posible influencia de la localización preferencial de los MWCNTs.

Capítulo 1 . ANTECEDENTES

1.1. Materiales compuestos multifuncionales con propiedades de sensado y actuación

La creciente demanda de dispositivos y sistemas electromecánicos a escala nanométrica se ha generado un creciente interés de desarrollar materiales que combinen varias propiedades al mismo tiempo (como por ejemplo, mecánicas y eléctricas), es decir, materiales multifuncionales. Las propiedades multifuncionales surgen por la combinación de diferentes propiedades en un material compuesto ante diferentes cargas y condiciones de operación. Estas propiedades multifuncionales pueden ser la resistencia del material compuesto ante cargas mecánicas, unida con una considerable estabilidad térmica, resistencia al desgaste o cierto nivel de conductividad eléctrica, que trabajen en conjunto para proporcionar valor agregado al material compuesto, o lo provean de características novedosas adicionales como sensado o actuación, ver Fig. 1.1.



Fig. 1.1. Algunas posibles combinaciones de propiedades en un material compuesto [35].

En muchas aplicaciones, los materiales compuestos de matriz polimérica son preferidos debido a que combinan las propiedades intrínsecas de los polímeros (bajo peso y alta resistencia a la degradación) con las propiedades de sus refuerzos (baja resistencia eléctrica, rigidez mecánica, entre otros). Los CNTs son excelentes candidatos para la manufactura de materiales con propiedades multifuncionales debido a la mejora en las propiedades eléctricas y térmicas de las matrices a las que son adicionados. Debido al incremento en estas propiedades se han desarrollado trabajos que han establecido las bases de aplicaciones prácticas en el área de sensado y actuación. Un enfoque propuesto para el MSE es el

análisis de los cambios en la resistencia eléctrica formada por la adición de CNTs en una matriz polimérica cuando esta es sometida a esfuerzos y deformaciones [36]. Para materiales eléctricamente conductores, la relación entre los cambios de resistencia eléctrica y la deformación (o esfuerzo) es conocida como piezorresistividad, la cual es aprovechada en materiales que varían su resistencia eléctrica cuando son sometidos a esfuerzos mecánicos o deformaciones. Cuando el material es sometido a una carga mecánica, la resistencia eléctrica del sensor de deformación presenta una variación proporcional a bajas deformaciones aplicadas en el material (las cargas a tensión aumentan la resistencia eléctrica y las de compresión la reducen). Esta propiedad que es aprovechada para el desarrollo de sensores de deformación y transductores de presión. La Fig. 1.2 muestra una película polimérica modificada con MWCNTs fijada a un espécimen de prueba para el sensado de deformación como una galga extensométrica comercial.



Fig. 1.2. Película polimérica modificada con MWCNT cementada en un espécimen de aluminio para el sensado de deformación [37].

Con respecto a los materiales compuestos con propiedades de actuación, estos se basan en la propiedad de piezoelectricidad, es decir presentan una deformación o desplazamiento ante la aplicación de un voltaje, el cual puede invertirse de polaridad a cierta frecuencia [38], ver la Fig. 1.3.

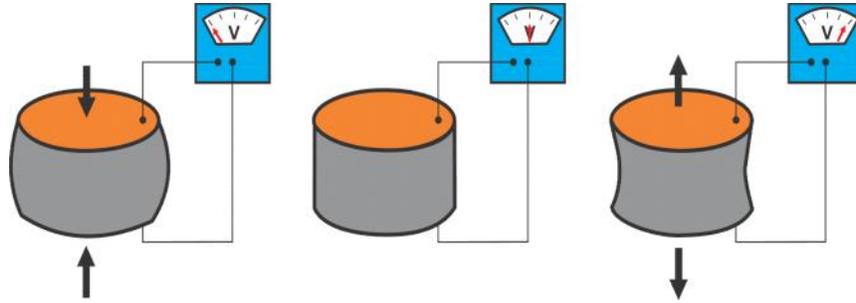


Fig. 1.3. Esquema representativo de la piezoelectricidad (actuación) en nanocompuestos.

Basado en estas propiedades electromecánicas se han desarrollado una variedad de sistemas micro-electromecánicos y nano-electromecánicos; estos sensores y actuadores tiene una continua demanda debido a lo reducido en el tamaño de los dispositivos y un desempeño mejorado, como mayores desplazamientos, intervalos de temperatura de funcionamiento más amplios y un incremento en los ciclos de operación [38]. En relación con aplicaciones de sensado con compuestos a base de CNTs, se encuentran en la literatura trabajos relacionados con el sensado de deformación [37,39,40], temperatura [41], sensado de presencia de productos químicos [42]. Así mismo, existen aplicaciones potenciales más allá del sensado, como el almacenamiento de energía [43,44] y aplicaciones en celdas solares [45]. El grupo de Ray Baughman se encuentra entre los pioneros en el área de investigación y desarrollo de las propiedades de actuación de CNTs, en forma individual o en forma de arreglos. Ellos han reportado, por ejemplo que los CNTs de pared simple en una película delgada presentan propiedades de actuación al ser utilizados como electrodos en una celda electrolítica [46]. Aplicando un voltaje entre los electrodos de la celda ellos observaron una deformación en la dirección perpendicular al espesor de la película, la cual depende del voltaje aplicado. Otra aplicación potencial se encuentra en la fabricación de pinzas basadas en CNTs para la manipulación de nano-estructuras [47]. Este trabajo se desarrolló utilizando dos CNTs de pared múltiple eléctricamente conductores, los cuales fueron fijados en el extremo de micro-pipetas de vidrio. La aplicación de 10 V entre los extremos de los CNTs ocasiona la apertura y el cierre de los extremos de los CNTs. Estos trabajos abren la posibilidad de aplicaciones de manipulación a nivel nanométrico. En relación con los trabajos de actuación de materiales compuestos CNT/polímero, Zhang *et al.* [48], adicionaron 1 % en peso (p/p) de CNTs a una matriz de un copolimero a base polivinil fluorado, y al aplicar 55 V/ μm se registró una deformación de ~ 2 % del material

compuesto. Courty *et al.* [49], adicionaron MWCNTs a una matriz elastomérica durante el proceso de entrecruzamiento, ésto promovió el alineamiento de los CNTs en el material compuesto. La aplicación de un voltaje de 1×10^6 V/m en el material compuesto propició una deformación de ~ 0.1 %. Estos trabajos demuestran que los materiales nanocompuestos poseen propiedades multifuncionales, y pueden ser usados en los campos de sensado y actuación de diversas variables físico-químicas.

1.2. Materiales compuestos a base de fibra de aramida y polipropileno

Los materiales compuestos reforzados con fibras de aramida se utilizan en aplicaciones estructurales debido a su alto soporte de cargas axiales [50], que en particular, estas fibras presentan aplicaciones en impacto y balística [51,52], así como en aplicaciones industriales donde se requiere alta tenacidad a bajo peso y resistencia al calor. Estas fibras presentan una buena estabilidad térmica a exposiciones de temperaturas alrededor de 500 °C por tiempos no muy prolongados, y una buena estabilidad térmica a exposiciones de temperatura prolongadas cercanas a 200 °C [53]. Estas propiedades hacen de las fibras de aramida una elección adecuada en aplicaciones en ropa de bomberos, soldadores y la manipulación de objetos filosos debido a su alta resistencia al rasgado [54]. Además, las fibras de aramida presentan una mayor tenacidad en comparación con las fibras de carbono; esta propiedad y su alta resistencia a altas temperaturas las hace candidatas adecuadas como refuerzo en la fabricación de recipientes a presión para la industria aeronáutica y aeroespacial [53]. Las fibras de aramida pueden reforzar diferentes tipos de matrices, como las epóxicas [55] y elastomérica [56]; sin embargo las matrices termofijas han sido utilizadas como una matriz por excelencia en materiales compuestos reforzados con fibras que requieren alto desempeño mecánico. Una alternativa de prestaciones intermedias la constituye el desarrollado de materiales compuestos fibro-reforzados a base de matrices termoplásticas [57]. A pesar de su menor desempeño mecánico, la utilización de matrices termoplásticas en materiales compuestos ofrece varias ventajas sobre las matrices termofijas, como una mayor resistencia al medio ambiente y a la humedad, una mayor tenacidad [58,59] y menor foto-degradación causada por la radiación ultravioleta [60,61]. Para la manufactura de materiales compuestos fibro-reforzados, las fibras de aramida adicionadas pueden ser cortas [62], en forma de entramado o tejido [52] o continuas [63].

Aunque no compiten con las fibras continuas, la adición de las fibras de aramida cortas (con razones de aspecto por encima de la razón crítica) incrementa las propiedades mecánicas del material compuesto, debido a que estas soportan gran parte de la carga aplicada cuando el material compuesto es sometido a esfuerzos o deformaciones [64]. Así mismo, la adición de fibras cortas en el material compuesto tiende a modificar la cristalinidad de la matriz en la periferia de la fibra debido a que las fibras cortas generan centros de nucleación en la matriz polimérica cercana a la fibra [65]. En relación a la adición de fibras de aramida en forma de entramado al material compuesto, estos materiales presentan aplicaciones potenciales en balística o carcasas de protección [52]. En la Fig. 1.4a se presenta una micrografía del daño de una prueba punzante por caída libre a un entramado de fibras de aramida solo y en la Fig. 1.4b se presenta una micrografía del daño del entramado de fibra de aramida y polietileno [54].

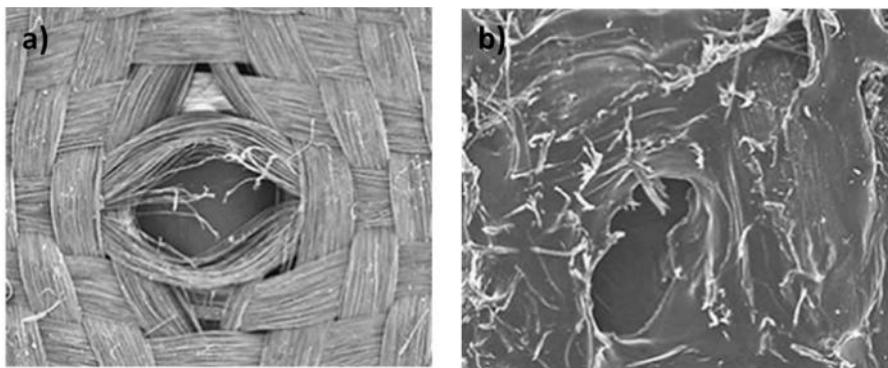


Fig. 1.4. Micrografía electrónica de prueba punzante por caída libre, a) Entramado de fibra de aramida, b) material compuesto de entramado de fibra de aramida y polietileno [54].

Es evidente que en la Fig. 1.4b existe una mayor absorción de energía cuando el material compuesto está formado por un entramado y matriz termoplástica. Esta absorción de energía durante pruebas de impacto puede ser atribuida a que la matriz termoplástica permite que las fibras se mantengan orientadas y en una posición específica, lo que promueve la distribución y absorción de la energía durante las pruebas de impacto en el material compuesto [52]. Con respecto a los materiales compuestos de matriz termoplástica a base de fibras continua de aramida orientadas en la dirección de la carga, estos materiales compuestos presentan considerables deformaciones plásticas cuando son sometidos a esfuerzos de tensión elevados, ocasionado por la naturaleza termoplástica de la fibra y la matriz [66]. El comportamiento plástico de la matriz ocasiona una cierta pérdida de

alineación de las fibras en la superficie del material compuesto [63], esto disminuye el efecto de torcedura de las fibras, lo cual limita la transferencia de carga en el material compuesto [67]. Los mecanismos de absorción de energía más comunes de estos materiales compuestos son la delaminación y el desprendimiento de fibras de la matriz. Además del mejoramiento de las propiedades mecánicas en el material compuesto, la adición de fibras de aramida comúnmente mejora otras propiedades como la flamabilidad debido a la estabilidad térmica de las fibras [68].

1.3. Tratamientos superficiales a fibras de aramida

El interés en la fabricación de materiales compuestos termoplásticos reforzados con fibras de ingeniería se centra principalmente en aplicaciones que requieren alta tenacidad y conformabilidad. Sin embargo, la adherencia interfacial de los materiales compuestos termoplásticos reforzados con fibras de ingeniería, y en particular de aramida, es usualmente débil, generando una pobre transferencia de esfuerzos de la fibra a la matriz [57]. Las fibras de aramida poseen una superficie relativamente lisa y con poca reactividad química, lo que origina una débil interacción entre la fibra y la matriz. Esto genera la necesidad de modificar química o físicamente la superficie de la fibra. Existen en la literatura varias técnicas relacionadas con el tratamiento superficial de la fibra de aramida, entre las cuales se encuentra la modificación por plasma [69], tratamientos ácidos [70], fluoración [71], y tratamientos con ácido clorosulfónico [72]. Estos tratamientos generan grupos funcionales reactivos en la superficie de la fibra y modifican su morfología superficial [73]. Así mismo, existen tratamientos que modifican considerablemente la naturaleza de los enlaces originales de la fibra de aramida, como pueden ser los tratamientos de fluoración. La evidencia experimental muestra que este tipo de tratamiento modifica los enlaces C-H presentes en los anillos aromáticos en la fibra por enlaces C-F, los cuales presentan una mayor estabilidad térmica que los enlaces C-H [62]. También se ha demostrado que los tratamientos superficiales promueven la adherencia interfacial entre la fibra y la matriz. Jia *et al.* [57] analizaron materiales compuestos utilizando fibras sin y con recubrimiento superficial (“*sizing*”), y adicionalmente estas fibras fueron sometidas a tratamiento superficial a base de plasma de aire. El análisis de la superficie de fractura de los materiales compuestos mostró que las fibras sin tratamiento a base de plasma de aire y

sin recubrimiento superficial presentan una menor adherencia entre fibra y matriz que las fibras tratadas [65]. Maity *et al.* [65] prepararon materiales compuestos con fibra de aramida sin y con tratamiento; la Fig. 1.5a presenta una micrografía de las fibras sin tratamiento desprendidas de la matriz de polipropileno, tomada de dicho trabajo; sin embargo, cuando se realiza un tratamiento de fluoración a las fibras de aramida (Fig. 1.5b) se observa que el largo de las fibras con tratamiento superficial desprendidas de la matriz de polipropileno es menor a la mostrada en la micrografía de fibras sin tratamiento; esta diferencia sugiere que el tratamiento superficial favorece la interacción entre la fibra tratada y la matriz, lo cual genera una mejor adherencia interfacial entre ambas.

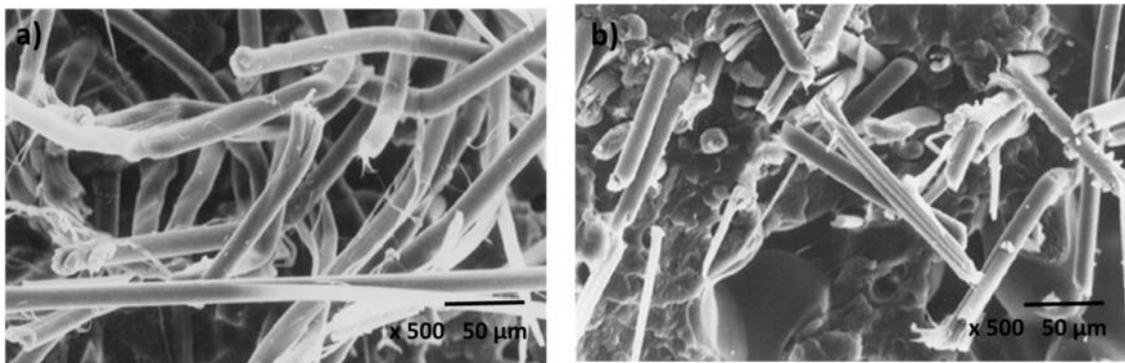


Fig. 1.5. Micrografías electrónicas de la superficie de fractura de materiales compuestos de fibras aramida y polipropileno. a) Fibras sin tratamiento, b) fibras fluoradas [65].

El tiempo de exposición y concentración de los tratamientos superficiales a las fibras utilizadas en materiales compuestos son factores importantes. Estos parámetros fueron analizados por Lin *et al.* [72], quienes analizaron tratamientos superficiales a fibras de aramida con ácido clorosulfónico a diferentes concentraciones. El análisis de la resistencia a cortante interlaminar de materiales compuestos hechos de las fibras de aramida con una matriz de resina bismaleimida presentó un incremento de 69.5 % en la resistencia interlaminar para las fibras con un tratamiento de ~ 150 s, respecto a los materiales compuestos con fibras sin tratamiento. Sin embargo, para tiempos mayores de exposición (250 s) se observó una resistencia a cortante similar a la presentada por materiales compuestos con fibras sin tratamiento. Esta disminución en esta propiedad mecánica sugiere que los tiempos prolongados de exposición al ácido clorosulfónico destruyen parcialmente la estructura interna de la fibra. Las altas concentraciones de los tratamientos químicos a las fibras de aramida es un factor importante a considerar, como lo analizó

Zhang *et. al* [74]. En su trabajo se disolvieron parcialmente fibras de aramida mediante su inmersión en ácido sulfúrico a concentraciones en peso de 75, 85 y 95 % para formar probetas con fibras embebidas en el mismo polímero disuelto. Como consecuencia de la inmersión en ácido sulfúrico, la resistencia a tensión de las probetas con fibras de aramida expuestas a 95 % de ácido sulfúrico presentaron una mayor disminución que las fibras expuestas a las menores concentraciones.

1.4. Recubrimiento de fibras con nanotubos de carbono

La combinación de propiedades mecánicas y eléctricas en fibras de ingeniería ha sido una necesidad requerida en innumerables aplicaciones en materiales compuestos fibroreforzados, como por ejemplo en las industrias automotriz y aeroespacial. Las fibras de carbono presentan una excelente rigidez y resistencia mecánica pero un comportamiento mecánico frágil, y tienen un pobre desempeño para soportar dobleces y formar entramados. En fechas recientes se han desarrollado fibras a base de CNTs; una forma de fabricar estas es dispersando CNTs en ácido clorosulfónico, para que posteriormente esta solución CNT/ácido sea extruida a través de un hilador formando fibras, las cuales alcanzan valores de conductividad eléctrica alrededor de 2.9×10^6 S/m, ver Fig. 1.6a [75]. Este método de producción tiene la ventaja de formar carretes de fibras, útiles para su aplicación en materiales compuestos, ver Fig. 1.6b. Sin embargo, los CNTs utilizados como materia prima deben ser de una alta pureza, y las propiedades mecánicas obtenidas a la fecha son inferiores a las de las fibras de carbono, lo cual no ha popularizado su uso en aplicaciones comerciales de materiales compuestos.

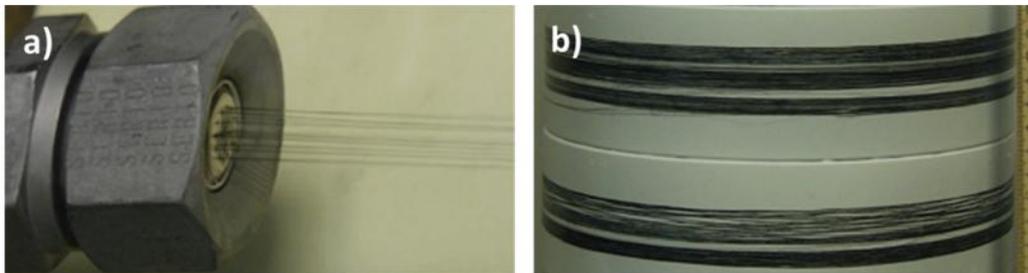


Fig. 1.6. Procesos principales en la elaboración de fibras de CNTs.
a) Extruido, b) fibras de CNTs enrolladas en carretes, [75].

De este modo, el recubrimiento de la superficie de una fibra de ingeniería como una fibra de vidrio o aramida con nanoestructuras eléctricamente conductoras pudiera ser una buena alternativa para obtener fibras eléctricamente conductoras sin modificar las propiedades mecánicas de las fibras. Los métodos más comunes de depósito de CNTs sobre fibras son el depósito por inmersión y el depósito electroforético (EPD, por sus siglas en inglés) [76]. El EPD se logra debido al movimiento de partículas cargadas, las cuales se encuentran dispersas en solución y posee un alto nivel de eficiencia en la producción de películas o recubrimientos con un espesor controlado [76]. Dichos depósitos muestran una buena homogeneidad en su estructura y alta densidad de empaquetado. El movimiento se logra a través de la aplicación de un voltaje de corriente directa entre electrodos y tiene como resultado la acumulación de partículas y por lo tanto la formación de depósitos rígidos y homogéneos en la superficie de un electrodo [76]. Para un EPD exitoso se requiere controlar, entre otros parámetros, una adecuada dispersión de las partículas para depósito. Otra alternativa para el depósito de CNTs en la superficie de fibras es el método de inmersión; esta técnica involucra inicialmente la dispersión de CNTs en una solución y posteriormente la fibra es inmersa en la solución que contiene los CNTs. Para promover el depósito o interacción entre los CNTs y la fibra se pueden utilizar funcionalizaciones, agentes del tipo silano afín a los CNTs y la fibra [67,68], o bien CNTs dispersos en un polímero que cubra la superficie de la fibra [77]. Una de las ventajas de este método es que el depósito de los CNTs en la superficie de las fibras es rápido, simple y puede hacerse de manera continua, es decir las fibras pueden ser inmersas en una solución con CNTs dispersos y jaladas mediante rodillos formando carretes, para la posterior manufactura de materiales compuestos [29]. Entre las ventajas que presenta el método de depósito por inmersión se encuentra su bajo costo; sin embargo, el recubrimiento puede no ser muy homogéneo, y de difícil control del espesor, y en ocasiones no se garantiza que toda la superficie de la fibra sea cubierta [78]. Entre los primeros estudios reportados para incrementar la conductividad eléctrica de fibras poliméricas se encuentra el trabajo de Orban [79]; en su trabajo, fibras de aramida fueron cubiertas con una capa delgada de Cu/Ni incrementando sus propiedades eléctricas y térmicas. Little *et al.* [80] depositaron partículas metálicas de oro sobre la superficie de fibras de aramida, utilizando un depósito electroquímico y alcanzando una conductividad eléctrica de ~ 1 S/cm. Sin embargo, este

proceso presenta un alto costo para aplicaciones comerciales. De manera similar se han intentado depositar partículas metálicas sobre fibras naturales alcanzando valores de conductividad eléctrica ~ 1 S/cm, con la desventaja de que las fibras naturales presentan bajas propiedades mecánicas en comparación con las fibras de ingeniería [81]. Otros trabajos han evaluado la posibilidad de incrementar las propiedades eléctricas de fibras de vidrio como lo analizó Zhang *et al.* [82]; en su trabajo, se depositaron CNTs en fibras de vidrio por el método electroforético y posteriormente se elaboraron materiales compuestos de matriz epóxica para aplicaciones de monitoreo de deformación *in situ*. Dentro del mismo grupo de trabajo, Rausch y Mäder [20], depositaron MWCNTs en la superficie de fibras de vidrio y posteriormente elaboraron materiales compuestos con matriz de polipropileno para el sensado interfacial entre fibra y matriz. Otros grupos de trabajo como el de Thostenson [83] también han depositado MWCNTs en la superficie de fibras de vidrio por el método electroforético, para posteriormente elaborar materiales compuestos jerárquicos con matriz epóxica y evaluar el cambio de la resistencia eléctrica de los materiales compuestos ante la aplicación de diversas cargas. Los materiales compuestos con MWCNTs depositados presentaron una fractura dúctil, en comparación con los materiales sin MWCNTs, los cuales presentaron una fractura frágil. También se ha reportado que los CNTs funcionalizados tienden a reaccionar con los grupos funcionales presentes en el recubrimiento superficial (“*sizing*”) de las fibras comerciales de ingeniería; para fibras de vidrio, se ha reportado que las interacciones físico-químicas más importantes entre los CNTs oxidados y el *sizing* pueden deberse a la apertura de grupos funcionales epoxi presentes en el recubrimiento superficial y los OH presentes en los CNTs a través de enlaces del tipo covalente y puente de hidrógeno [84]. Para el caso de las fibras de carbono, esta reacción se ha reportado entre grupos carboxilo e hidroxilo de los MWCNTs oxidados y grupos epoxi presentes en el *sizing* [34]. Respecto a las fibras de aramida, son pocos los esfuerzos de investigación existentes para depositar CNTs sobre las mismas. Por ejemplo Xiang *et al.* [85] recubrieron fibras de aramida por el método de inmersión, dispersando CNTs en diclorobenceno, alcanzando valores de conductividad eléctrica de 65 S/cm (Fig. 1.7 generada por microscopía electrónica de barrido [86]). Sin embargo, esta metodología para el depósito de CNTs sobre fibras de aramida depende del hinchamiento de la misma, lo cual puede atrapar disolvente en la fibra y modificar sus propiedades.

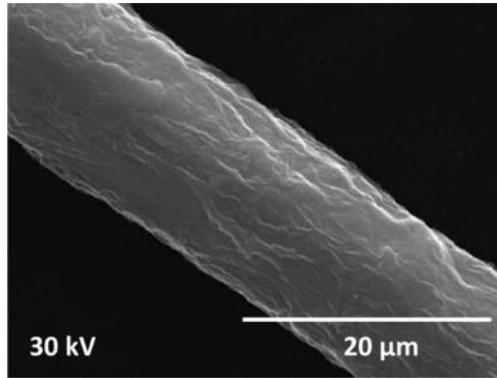


Fig. 1.7. Imagen SEM de una fibra de aramida cubierta con CNTs, tomada de [85].

Otra metodología para depositar MWCNTs en la superficie de fibras de aramida la desarrolló el grupo de trabajo de O' Connor *et al.* [87], utilizando la hipótesis del hinchamiento de la fibra de aramida mediante su inmersión en una solución de N-metilpirrolidona; en este método, los MWCNTs dispersos por agitación ultrasónica se infiltran en la porosidad superficial de la fibra a causa de su hinchamiento. Esto fue confirmado mediante un estudio de ganancia normalizada de masa a las fibras inmersas en la solución de N-metilpirrolidona/CNT. Conforme fue incrementándose el tiempo de inmersión de las fibras en la solución con CNTs, se observó un incremento en la masa de un 80 % para intervalos de exposición cercanos a 8 h. Así mismo, analizaron por SEM la superficie de las fibras de aramida, generando fibras con morfología como la que se observa en la Fig. 1.8 que corresponde a una fibra de aramida posterior a su inmersión en la solución con CNTs, notando que los CNTs se han infiltrado a través de la porosidad de la fibra que fue generada por el proceso de hinchamiento.

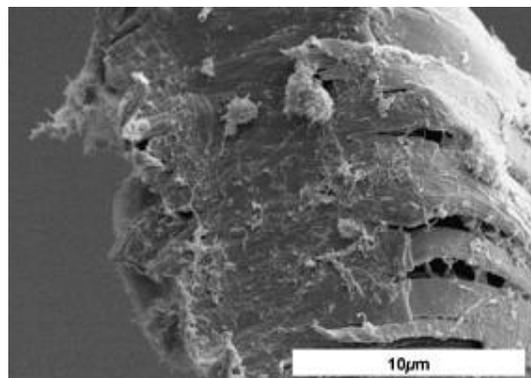


Fig. 1.8. Imagen SEM de la superficie de fibra de aramida posterior a su inmersión en una solución de N-metilpirrolidona/MWCNT de acuerdo a [87].

Al igual que en el caso anterior, esta metodología utiliza sustancias relativamente tóxicas para promover la infiltración de los CNTs y la fibra de aramida, y como se observa en la Fig. 1.8, el hinchamiento puede dañar la fibra. Además estos disolventes orgánicos tóxicos son difíciles de eliminar, y deben ser eliminados utilizando una metodología específica para poder utilizar las fibras en aplicaciones subsecuentes, lo cual vuelve el proceso de depósito complicado. Como una alternativa, es posible considerar un tratamiento químico tanto a los CNTs como a la superficie de la fibra como lo desarrolló Ehlert y Sodano [88]. En su trabajo realizaron una secuencia de tratamientos superficiales mediante la inmersión de la fibra en hidróxido de sodio y posteriormente en ácido clorhídrico, oxidando adicionalmente los MWCNTs a depositar mediante en una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico. Las fibras fueron inmersas en dimetilformamida donde previamente fueron dispersos los MWCNTs. Posterior a 4 días de inmersión, los MWCNTs formaron una capa en la superficie de la fibra a consecuencia de la reacción entre los grupos OH y COOH presentes en la superficie de la fibra y en los MWCNTs, argumentando interacciones por puentes de hidrógeno y de tipo de van der Waals entre CNTs y la superficie de la fibra. Sin embargo, esta capa de CNTs presentó una pobre adherencia con la fibra. La poca disponibilidad en la literatura de trabajos relacionados con el depósito de los CNTs en fibras de aramida abre la posibilidad al desarrollo de nuevas técnicas de depósito de CNTs utilizando metodologías sencillas, y en consecuencia desarrollar una fibra de ingeniería con buenas propiedades mecánicas y multifuncionales.

1.5. Sensado de deformación y daño en materiales compuestos por el método de resistencia eléctrica

El uso seguro de materiales compuestos que son sometidos a esfuerzos y deformaciones requiere de períodos de supervisión y de mantenimiento programado. Un monitoreo de forma *in situ* del estado interno de esfuerzos y deformaciones o “salud estructural” del material compuesto podría ahorrar costos de mantenimiento y reducir períodos de supervisión. Por ello, un material que pueda sensar su propia deformación es uno de los requisitos más atractivos para aplicaciones de MSE [89,90]. En este contexto, el monitoreo de deformación tuvo sus inicios con la fabricación de los primeros sensores externos, denominados galgas extensiométricas, las cuales se desarrollaron a mediados de 1940 por

Ruge [91]; éstas funcionan bajo el principio de piezorresistividad, la cual se define como la relación entre el cambio en la resistencia eléctrica y la deformación o esfuerzo en el material, ver Fig. 1.9.

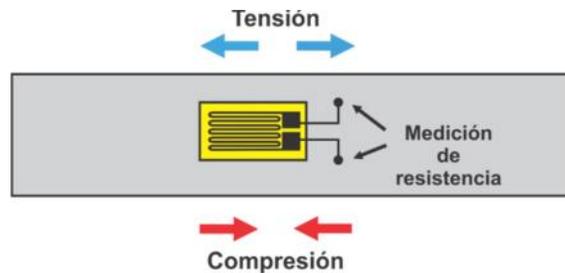


Fig. 1.9. Sensor comercial de deformación aplicando el principio de piezorresistividad.

Posteriormente, a mediados de la década de 1960 se desarrollaron otros sensores externos de deformación utilizando transductores electromecánicos a base de materiales semiconductores [92]; estos son adheridos al material a analizar y operan al igual que las galgas extensiométricas bajo el principio de piezorresistividad. Durante de la década de 1970 se desarrollaron transductores a base de sales iónicas como el tetracianoquinodimetano (un semiconductor orgánico), en ocasiones modificado con Li o Na [93]. Estas sales son depositadas en sustratos para su posterior fijación en el material a analizar. Las propiedades piezorresistivas de estas sales mostraron que la relación del cambio en la resistencia eléctrica con respecto a su deformación presenta una dependencia lineal, y que este comportamiento lineal está dominado por las condiciones de depósito. Estas observaciones generaron las primeras aplicaciones en sensores de presión. Sin embargo, se observó que el desempeño de los sensores a base de estas sales es muy sensible a la temperatura de operación. A finales de la década de 1980 se generaron los primeros trabajos utilizando el método de resistencia eléctrica de modo intrínseco para la detección de daño en un material compuesto, aprovechando la propia conductividad eléctrica de las propias fibras de carbono. Schulte y Baron [94] analizaron los cambios de la resistencia eléctrica de fibras de carbono y lo correlación con la generación de daño en un material compuesto de resina epóxica. La resistencia eléctrica de la mayoría de las matrices poliméricas comunes en este tipo de aplicaciones (resinas epóxicas, PP, etc.) es superior a 10^{14} Ω m, por lo que cuando son usadas en un material compuesto, los cambios en la resistencia eléctrica se asocian solamente a cambios en la resistencia eléctrica de las fibras

de carbono cuya resistencia es del orden de $\sim 1.5 \times 10^{-5}$ m [95]. La menor resistencia eléctrica a través de este material compuesto se logra a lo largo de las fibras de carbono (orientadas en una dirección, en el caso de un compuesto unidireccional), pero existen caminos conductores laterales en la sección transversal con respecto a la orientación de las fibras. Estos caminos conductores laterales se forman por contacto directo entre las fibras adyacentes a través del ancho y espesor, como lo esquematiza la Fig. 1.10.

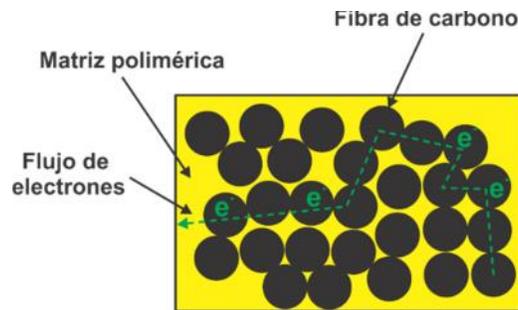


Fig. 1.10. Caminos eléctricamente conductores laterales formados en la sección transversal de un material compuesto fibra de carbono y matriz polimérica.

La medición de resistencia eléctrica en el material compuesto en la dirección de la fibra puede ser una herramienta para la detección del MSE *in situ*; así mismo la medición de la resistencia eléctrica en forma transversal a la dirección de las fibras pudiera analizar el daño en el material compuesto por delaminación o por desprendimiento de fibras [95,96]. El grupo de trabajo de Chung desarrolló numerosos trabajos en la década de 1990 relacionados con el monitoreo de deformación y daño utilizando el método de medición de resistencia eléctrica en materiales compuestos jerárquicos a base matriz epóxica y reforzados con fibras de carbono continuas [97-99]. En uno de sus trabajos, Chung analizó los cambios en la resistencia eléctrica en la dirección de alineación de las fibras y en forma transversal a la dirección de las fibras cuando estos son sometidos a cargas cíclicas a tensión [97]. Posterior a la aplicación del primer ciclo de carga, se observó un incremento irreversible en los valores de la resistencia eléctrica del material compuesto en la dirección de las fibras y en la dirección transversal. Este incremento en la resistencia eléctrica del material compuesto fue asociado a la modificación de la alineación de las fibras de carbono durante el ensayo mecánico. En estudios posteriores estos mismos materiales compuestos fueron ensayados ante carga de fatiga [100]. En dicho trabajo se observó un incremento considerable en los valores de resistencia eléctrica de los materiales compuestos, atribuido

a la ruptura de fibras de carbono durante las pruebas a fatiga. Dicha ruptura de las fibras inició al 50 % de la vida de fatiga (número de ciclos máximo soportado) de los materiales compuestos. Actualmente se han desarrollado otras técnicas de MSE para materiales compuestos, como la utilización de sensores de fibra óptica y sensores de emisión acústica [101,102]. Estas técnicas utilizan sensores embebidos dentro del material compuesto, los cuales son de dimensiones macro-métricas o micro-métricas. En general, para estas técnicas se debe considerar la inclusión invasiva de estos sistemas al material compuesto, con la característica de ser compatibles y en ocasiones debiendo ajustar el proceso de manufactura del material compuesto. La ventaja del método de resistencia eléctrica de modo intrínseco (es decir, utilizando un material constituyente eléctricamente conductor) en comparación con los métodos que utilizan dispositivos embebidos en el material compuestos es su bajo costo, alta durabilidad y nula pérdida de propiedades mecánicas por la adición de objetos externos en el material compuesto [103]. Sin embargo, este método tiene la desventaja que solo es sensible a fenómenos y mecanismos de falla que involucran a la fibra, siendo insensible a mecanismos en donde la deformación o falla de la matriz es de importancia. Debido a esto, la inclusión de nanoestructuras eléctricamente conductoras (ya sea en la fibra o en la matriz, en lo que hoy se conoce como un material compuesto jerárquico multiescala) representa una ruta interesante para el desarrollo de técnicas no invasivas para el MSE.

1.6. Piezorresistividad y autosensado de daño en materiales compuestos jerárquicos multiescala

El grupo de Karl Schulte [36] es reportado como el pionero de la utilización de CNTs para el MSE en materiales compuestos fibro-reforzados; siguiendo sus trabajos en fibra de carbono proponen algunas técnicas de medición de resistencia eléctrica de una forma no invasiva para monitorear el daño en el material compuesto con CNTs ante cargas estáticas y dinámicas. Los trabajos iniciales del grupo de Schulte fueron ampliados por los grupos de investigación de Chou y Thostenson en EUA [15,25,83] y los del grupo de Mäder en Alemania [20,27,78], así como de otros autores varios [32,104,105]. Debido a que los CNTs son nanoestructuras eléctricamente conductoras, la adición de una fracción de estas nanoestructuras permite correlacionar los cambios en la resistencia eléctrica en el material

compuesto con su deformación y estado de daño. Como lo explican Thostenson y Chou [15], las distintas escalas dimensionales de los componentes materiales, desde la matriz macroscópica las fibras de tamaño micrométrico hasta a los CNTs de diámetro en escala nanométrica, permite crear materiales con propiedades multifuncionales y capacidades de monitoreo *in situ*. La adición de refuerzos a diferentes escalas en el material compuesto ocurre, por ejemplo, cuando los CNTs son dispersos a través de la matriz que rodea las fibras individuales. Esta disposición permite establecer una red eléctricamente conductora entre las diferentes capas de fibras y en consecuencia dicha red puede funcionar como un sensor *in situ* no invasivo, ver Fig. 1.11.

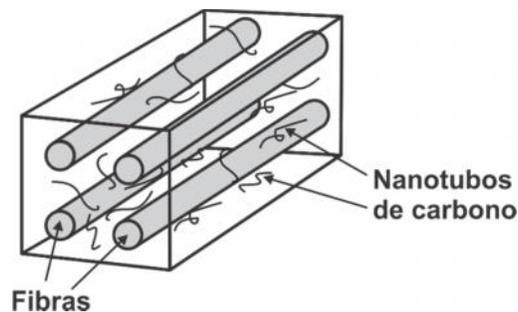


Fig. 1.11. Refuerzo a nivel micro-métrico (fibras) y nanométrico (nanotubos de carbono) en un material compuesto jerárquico multiescala, redibujado de [38].

Al respecto, Thostenson y Chou [15] demostraron que una red eléctricamente conductora de CNTs dispersos en una matriz epóxica entre fibras de vidrio es sensible al inicio de la falla de la matriz, funcionando como un sensor *in situ*; ellos diseñaron experimentos con materiales compuestos unidireccionales para promover los diferentes modos de falla del material compuesto y demostrar la fiabilidad de la identificación de la naturaleza y progreso del daño en el material compuesto en mecanismos de falla en los que interviene la falla de matriz. Durante los ensayos a tensión de los materiales compuestos se observó un incremento lineal de la resistencia eléctrica a bajas deformaciones, seguido de incrementos ligeros en la resistencia eléctrica por la formación de microgrietas en la matriz y finalmente cambios súbitos más pronunciados en la resistencia eléctrica indicando delaminación y falla del material compuesto. Sin embargo, la mayor parte de los trabajos en este tema han incluido los CNTs solamente en la matriz polimérica. Para inducir mayor sensibilidad en mecanismos de falla dominados por la fibra se necesita la presencia de fibras eléctricamente conductoras, o bien la presencia de nanoestructuras eléctricamente

conductoras sobre la superficie de la fibra. En relación a este tema, Ku-Herrera *et al.* [106] posicionaron de manera selectiva MWCNTs dispersos en la matriz de resina epóxica o depositados sobre la superficie de fibras de vidrio por el método de inmersión. Los valores de resistencia eléctrica de los materiales compuestos con MWCNTs depositados sobre las fibras presentaron una resistencia eléctrica menor que los materiales compuestos con los MWCNTs dispersos en la matriz polimérica. Esta menor resistencia eléctrica en los materiales con MWCNTs depositados en la fibra se atribuye a la formación de una red eléctricamente conductora más densa entre fibras adyacentes. Los materiales con MWCNTs depositados sobre la fibra registraron un incremento en su resistencia eléctrica asociado con el desprendimiento de fibra de la matriz, mientras que los materiales con MWCNTs dispersos en la matriz presentaron un incremento en la resistencia eléctrica asociado con fenómenos de fluencia, daño y viscoelasticidad de la matriz. Por otro lado, Mäder y Rausch [20] depositaron MWCNTs en la superficie de fibras de vidrio para posteriormente elaborar materiales compuestos jerárquicos multiescala con matriz de polipropileno con el objetivo de analizar la interfase fibra/matriz durante el desarrollo de pruebas mecánicas a tensión, observando un incremento en la resistencia eléctrica de los materiales compuestos asociado de forma indirecta a la modificación de la interfase fibra/matriz. En relación con el tema de depósito de CNTs en la superficie de fibras de ingeniería para MSE, existen en la literatura varios trabajos relacionados con el tema para fibras de vidrio [27,32,82] y de carbono [31,34], e incluso trabajos con fibras de nanotubos de carbono [107,108]. Sin embargo, son pocos los trabajos relacionados con el depósito de CNTs en la superficie de fibras de aramida. Entre estos pocos trabajos se encuentra el de Dai *et al.* [109], en su trabajo depositaron MWCNTs en la superficie de fibras de aramida orientadas aleatoriamente utilizando un recubrimiento comercial de fibras como agente de depósito, seguido por una infusión en resina epóxica para consolidar el material. Este material compuesto resultó con adecuadas propiedades mecánicas como sensor externo, y presentó una respuesta piezorresistiva lineal cuando los materiales compuestos fueron caracterizados a tensión, obteniendo factores de galga con un valor alrededor de 1.9 en su zona elástica. Por otro lado, Ehlert y Sodano [88] depositaron MWCNTs mediante la inmersión en dimetilformamida. La caracterización electromecánica fue realizada a fibras individuales ante carga cíclica, observando que la variación de la resistencia eléctrica de las

fibras fue consistente durante la prueba. Este trabajo demuestra que el depósito de MWCNTs en fibras de aramida tiene aplicaciones potenciales en el sensado de deformación. Estos y otros trabajos abren la oportunidad de utilizar nuevos materiales como las fibras de aramida en aplicaciones de MSE, y probablemente generar nuevos enfoques para mejorar la sensibilidad de los materiales compuestos que naturalmente requiere una mayor cantidad de evidencia experimental para comprobar si los fenómenos piezorresistivos como la morfología de la red conductora formada por los CNTs o la resistencia por efecto tunel entre CNTs presentan un papel dominante, independientemente del nivel de deformación, de la fibra o matriz a utilizar.

Capítulo 2 . TRATAMIENTOS SUPERFICIALES A FIBRAS DE ARAMIDA Y DEPÓSITO DE NANOTUBOS DE CARBONO SOBRE LAS MISMAS

2.1. Materiales

Las fibras de aramida utilizadas fueron Twaron 2200 de Teijin Aramid USA Inc (Georgia, USA). De acuerdo al fabricante, cada mecha posee 1000 fibras individuales, y las fibras individuales poseen un módulo elástico a tensión entre 130 y 180 GPa, una densidad de 1.45 g/cm^3 y un diámetro individual de $\sim 12 \text{ }\mu\text{m}$. Se utilizaron nanotubos de pared múltiple (MWCNTs) comerciales (Cheaptubes Inc, Vermont, USA) con un largo entre 1 y $6 \text{ }\mu\text{m}$, un diámetro interior entre 5-15 nm y un diámetro exterior entre 30-50 nm [110]. En el primer tratamiento superficial de la fibra de Twaron se utilizó una mezcla de H_2SO_4 al 97.9 % v/v y HNO_3 al 65.4 % v/v, ambos del mismo proveedor (J.T. Baker Chemical Co., Pennsylvania, USA). En el segundo tratamiento a la fibra de Twaron se utilizó ácido clorosulfónico al 97 % v/v (Merck & Co., New Jersey, USA) y diclorometano al 99.8 % v/v (Winkler LTDA, Santiago, Chile), ambos de grado reactivo. Para el lavado de las fibras se utilizó etanol y metanol al 98 % v/v (Merck & Co, New Jersey, USA), acetona al 98 % v/v (Winkler LTDA, Santiago, Chile) y diclorometano. Para el depósito de los MWCNTs en la superficie de la fibra se utilizó cloroformo al 99.9 % v/v (J.T. Baker Chemical Co, Pennsylvania, USA).

2.2. Oxidación de nanotubos de carbono

La oxidación química de los MWCNTs se realizó con una mezcla de 3.0 M de ácido nítrico y 3.0 M de ácido sulfúrico en un litro de solución utilizando un método previamente reportado [111]. Inicialmente, 80 ml de la mezcla ácida y 300 mg de MWCNTs fueron agitados mecánicamente por 15 min a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ y posteriormente fueron colocados en un baño ultrasónico a 70 W y 42 kHz por 2 h. Finalmente los MWCNTs fueron filtrados y lavados con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro. A continuación los MWCNTs oxidados fueron secados en una estufa de convección por 24 h a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, y fueron triturados en un mortero. Esta oxidación química fue realizada con el objetivo de generar grupos carboxilos e hidroxilos en la superficie de los MWCNTs, como se ha reportado previamente [111].

2.3. Remoción del recubrimiento superficial de la fibra

La remoción del recubrimiento superficial de la fibra (RSF) se realizó mediante extracciones Soxhlet y lavados secuenciales de la fibra en cloroformo, etanol, acetona y metanol, de acuerdo a procedimientos reportados en la literatura [72]. Entre cada tratamiento con los diferentes disolventes se realizó un secado a 70 °C en una estufa de convección. Inicialmente, las fibras fueron colocadas en un equipo Soxhlet haciendo circular cloroformo por un intervalo de 6 h y a continuación fueron secadas a 70 °C. Seguidamente, la extracción Soxhlet por 6 h fue repetida con etanol y la fibra fue secada. Posteriormente, la fibra fue inmersa en acetona a temperatura ambiente, agitada mecánicamente por 6 h y secada a 100 °C por 2 h. Finalmente el proceso con acetona fue repetido con metanol, secando el producto final. Posterior a la remoción del RSF se efectuaron dos tipos de tratamientos químicos a las fibras, como se describe en la siguiente sección.

2.4. Tratamientos superficiales a fibras de aramida

2.4.1. Tratamiento a base de una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico

Este tratamiento ácido fue realizado a fibras con remoción del RSF (sección 2.3) utilizando una mezcla al 3.0 M de HNO_3 y H_2SO_4 en la cual fue inmersa la fibra de aramida por 1 h a una temperatura ambiente de ~ 24 °C. Inmediatamente después la fibra fue lavada con 1.5 l de agua destilada y secada a 60 °C por 4 h. La fibra de aramida utilizada posee una gran fracción de fase cristalina (76-95 %) y solo una pequeña fracción de fase amorfa en su superficie (5-24 %) [112]. Se espera que este tratamiento actúe en esta fracción amorfa de la superficie de la fibra mediante la ruptura del enlace amida presente en la cadena principal de la fibra de aramida, con la consecuente generación de grupos amina y grupos COOH en algunas secciones de la misma (ver Fig. 2.1). Estos grupos podrían interactuar mediante enlaces de tipo puente de hidrógeno con los grupos COOH y OH presentes en la superficie de los MWCNTs previamente oxidados [113].

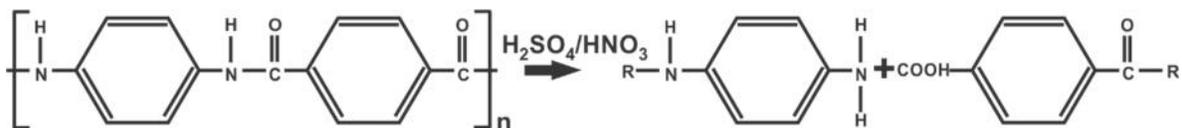


Fig. 2.1. Reacción de hidrólisis ácida propuesta para la de fibra de aramida tratada con la mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico.

2.4.2. Tratamiento a base de ácido clorosulfónico

La fibra de aramida sin RSF (sección 2.3) fue tratada con una solución de ácido clorosulfónico al 0.2 % p/p en diclorometano y agitados mecánicamente a temperatura ambiente ($\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) por 2 min; posteriormente la fibra de aramida fue inmersa en agua destilada y agitada mecánicamente por 2 min y finalmente fue secada por 1 h a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se espera que este tratamiento genere grupos de cloruro de sulfurilo (ClSO_2) en los sitios reactivos de los anillos aromáticos, ver Fig. 2.2. La inmersión en agua destilada promueve que los grupos ClSO_2 reaccionen y se conviertan en grupos sulfónicos (SO_3H), como lo discuten Lin *et al.* [72]. Se espera que este tratamiento actúe también sobre la fase amorfa de la superficie de la fibra [112,114], separando el grupo central amida debido a la sulfonación y formando grupos funcionales COOH (ver Fig. 2.2). Dichos grupos son capaces de interactuar con los grupos OH , COOH y C-O generados en la superficie de los MWCNTs oxidados, posiblemente mediante enlaces de tipo puente de hidrógeno [113].

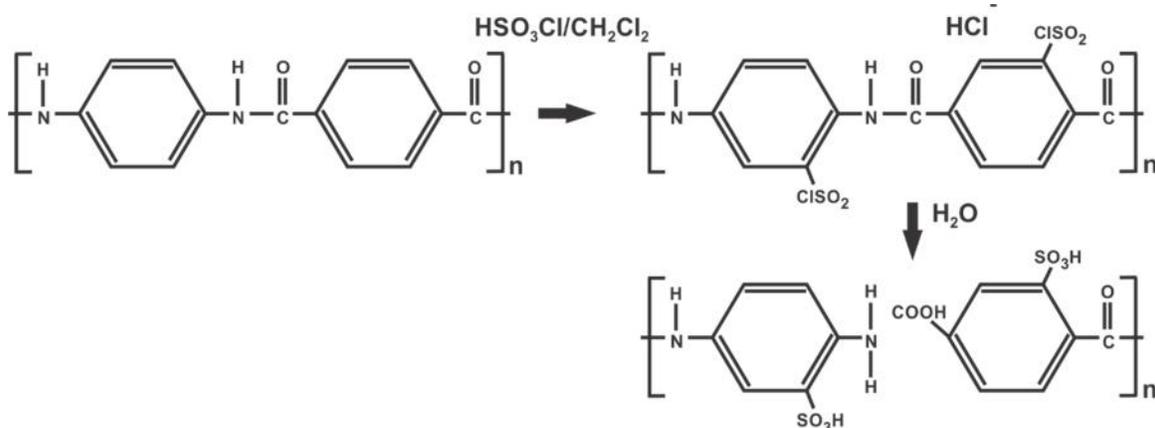


Fig. 2.2. Reacción propuesta para la modificación de la fibra de aramida con ácido clorosulfónico.

2.5. Depósito de nanotubos de carbono sobre fibras de aramida

La Fig. 2.3 esquematiza el procedimiento utilizado para el depósito de MWCNTs sobre fibras de aramida. Para este fin, 10 mg de MWCNTs previamente oxidados y $\sim 550\text{ mg}$ de

fibra de aramida fijada en un marco cilíndrico fueron colocados en un vaso de precipitado con 80 ml de cloroformo. Los MWCNTs fueron dispersados en cloroformo en presencia de las fibras con la ayuda de un agitador ultrasónico de tipo punta por 1 h a 165 W y 20 kHz, resultando en el depósito de los mismos sobre la fibra. Finalmente, las fibras fueron secadas en una estufa de convección por 2 h a 100°C.

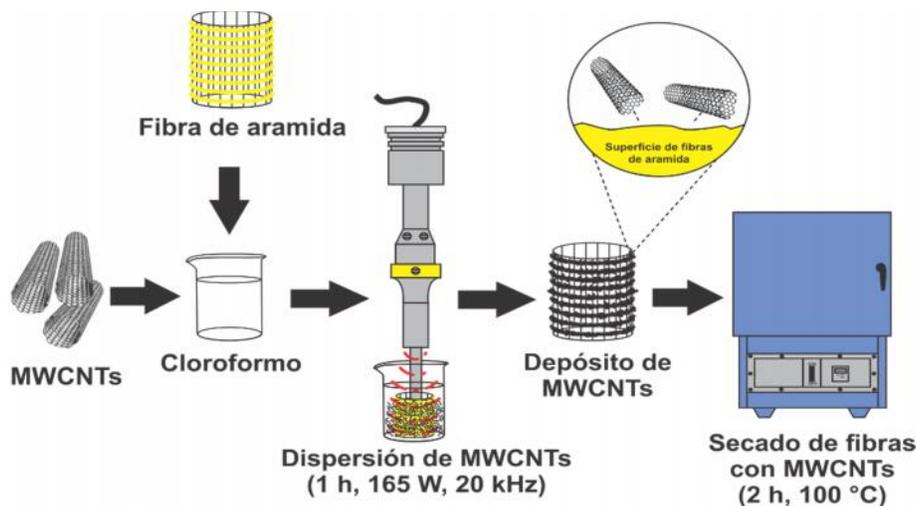


Fig. 2.3. Proceso de depósito de MWCNTs sobre las fibras de aramida.

La Tabla 2.1 describe la nomenclatura de las fibras utilizadas en este trabajo, sin y con depósito de MWCNTs.

Tabla 2.1. Nomenclatura utilizada para las modificaciones químicas de la fibra y el posterior depósito de los nanotubos de carbono.

Fibra	Descripción
FT	Fibra de Twaron sin tratamiento, tal y cómo se recibe del proveedor.
FTAC	Fibra de Twaron lavada para retirar el RSF y posteriormente tratada con una mezcla de ácido sulfúrico y nítrico.
FTCL	Fibra de aramida lavada para retirar el RSF y posteriormente tratada con una mezcla de ácido clorosulfónico/diclorometano.
FT-CNT	FT con MWCNTs depositados.
FTAC-CNT	FTAC con MWCNTs depositados.
FTCL-CNT	FTCL con MWCNTs depositados.

2.6. Determinación de la fracción de nanotubos de carbono depositados sobre la fibra

La fracción de MWCNTs depositados sobre la fibra fue determinada con el siguiente procedimiento. Inicialmente las fibras sin MWCNTs fueron colocadas en una estufa de convección a 105 °C por 24 h, para eliminar la mayor cantidad de humedad. Seguidamente, las fibras fueron colocadas en un desecador por 30 min para su enfriamiento y a continuación fueron pesadas. Esta metodología fue repetida hasta que las muestras no presentaron variaciones considerables en su peso (menores al 0.05 %). A continuación, las fibras fueron colocadas en un vaso de precipitado con una solución de cloroformo y MWCNTs en una proporción de 0.125 mg/ml. Para el depósito de los MWCNTs se utilizó la metodología descrita en la sección 2.5. Posteriormente las fibras con MWCNTs depositados en la fibra de aramida fueron puestas a peso constante como se describió anteriormente. El peso de las fibras antes del depósito de los MWCNTs fue designado como P_a y el peso de las fibras con MWCNTs depositados fue designado como P_b . De este modo, la fracción en peso de los MWCNTs sobre la fibra (FP_{MWCNTs}) se calculó como,

$$F_M = (P_b - P_a)/P_b \quad (2.1)$$

2.7. Caracterización de los tratamientos superficiales y del depósito de nanotubos de carbono sobre fibras de aramida

2.7.1. Espectroscopía de infrarrojo y espectroscopía Raman

El análisis de la superficie de las fibras de aramida por espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) se realizó en un espectrómetro Nicolet 8700 marca Thermo Fisher Scientific en el modo de absorbancia. Las muestras fueron analizadas en el intervalo de 650 a 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} . Los especímenes fueron elaborados con fibras cortas mezcladas en un mortero con KBr y posteriormente analizadas en forma de pastilla. El análisis por espectroscopía Raman se realizó en un espectrómetro micro-Raman con una cámara Andor DV401 CCD (50x), un láser de 35 mW de potencia y longitud de onda de 632.8 nm (1.96 eV). El espectro Raman fue analizado en un intervalo de 200-2000 cm^{-1} . Las mechas de fibras para el análisis se fijaron en un marco rectangular de papel de 30 mm de largo por 15 mm de ancho. Cada espectro fue generado con una exposición de las muestras de 20 min. Adicionalmente se analizó la superficie de la fibra con espectroscopía Raman confocal utilizando un equipo WITec ALPHA 300R. Se obtuvieron imágenes de alta resolución de la

distribución de los MWCNTs sobre la superficie de la fibra de 30 x 45 pixeles. En esta técnica, cada pixel es generado por la intensidad del espectro Raman de una banda específica; en este caso se seleccionó la banda 2D a $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ perteneciente a los MWCNTs [115].

2.7.2. *Espectroscopía de fotoelectrones por rayos X*

Para el análisis de la superficie de las fibras de aramida por espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS) se utilizó un espectrómetro Thermo Scientific™ modelo K-Alpha™, con una fuente monocromática de rayos X Al K , operado con una energía de 1,486.6 eV. El espectro completo fue realizado con una energía de paso de 1 eV, mientras que los espectros de alta resolución fueron realizados con una energía de paso de 0.1 eV. Las curvas de alta resolución de los orbitales C1s fueron corregidas utilizando la línea base Shirley [116,117], y los espectros fueron ajustados utilizando funciones Voigt [116].

2.7.3. *Microscopía electrónica de barrido*

El análisis morfológico del efecto de los tratamientos químicos sobre la superficie de la fibra así como por la presencia de los MWCNTs se realizó por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). Para esto las muestras de fibras tratadas (sin y con MWCNTs) fueron colocadas en soportes cilíndricos metálicos y analizadas con un equipo JEOL modelo JSM-630-LV. Las muestras fueron previamente metalizadas y analizadas en un intervalo de operación de 20-25 kV.

2.7.4. *Microscopía de fuerza atómica*

El análisis de la distribución de los MWCNTs sobre la superficie de la fibra de Twaron se realizó utilizando microscopía de fuerza atómica (AFM). El análisis AFM se realizó en un equipo Bruker SPM8 AFM en ambiente de aire a temperatura controlada con una frecuencia de resonancia de 320 kHz. Se utilizaron puntas en voladizo de silicio tipo TESP-SS de la marca Bruker, con una constante de 42 N/m, un ángulo de punta de 10° , un radio de 2 nm y una frecuencia de análisis de 1 Hz. Para el análisis estadístico la superficie de la fibra de $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ se dividió en 25 sub-áreas de $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ y la raíz media cuadrática (RMS) de la rugosidad de cada sub-área fue analizada utilizando el software comercial del equipo (“Nanoscope”). De este análisis de 5 muestras se obtuvo el promedio

de los valores RMS de la rugosidad y su coeficiente de variabilidad (CV), utilizando 40 datos por muestra.

2.7.5. Propiedades mecánicas a tensión de fibras individuales

Los ensayos a tensión de fibras individuales se realizaron sujetándolas en un marco de cartón al que fueron fijadas con cinta adhesiva y pegamento instantáneo comercial a base de cianoacrilato (ver Fig. 2.4). Para estos ensayos se utilizó una máquina de pruebas universales Shimadzu AGS-X con una celda de carga de 100 N y una velocidad de cabezal de 1 mm/min. Debido a que la deformación fue medida con el desplazamiento del cabezal, se realizó una corrección por flexibilidad (“*compliance*”) del módulo elástico (E) y la deformación unitaria máxima (ϵ_{max}) con especímenes de largos efectivos de 10, 20 y 40 mm.

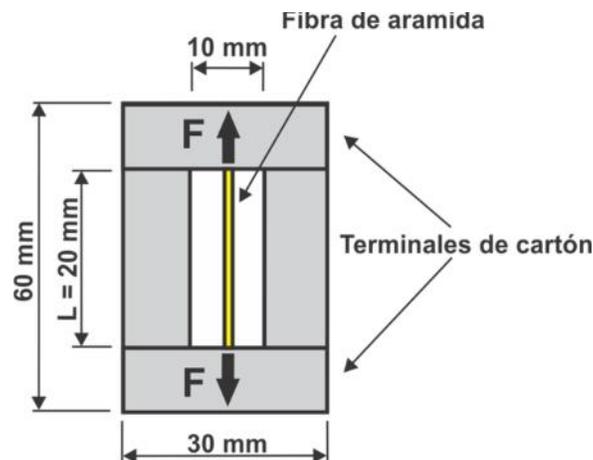


Fig. 2.4. Esquema del soporte para fibras individuales utilizado en los ensayos a tensión. F señala la dirección de la carga.

Un análisis lineal elástico indica que el módulo a tensión de fibras individuales se puede determinar de acuerdo a [118],

$$E = L / CA_f \quad (2.3)$$

donde E es módulo a tensión de las fibras individuales, L es el largo efectivo de la fibra (indicado en la Fig. 2.4) y A_f es el área de la sección transversal de la fibra. La complianza de la fibra (C) debe obtenerse eliminando la complianza del sistema (C_s), la cual incluye la contribución de la deformación de la celda de carga de la máquina y la del propio sistema de fijación utilizado; de este análisis la complianza efectiva de la fibra se obtiene de

sustraer C_s a la complianza aparente medida con el desplazamiento del cabezal de la máquina (C_a), es decir,

$$C = C_a - C_s \quad (2.4)$$

De acuerdo al método propuesto por Carlsson *et al.* [118], C_s es determinada graficando C_a contra L , y leyendo C_s del valor de C_a extrapolando para $L=0$, es decir, la intersección de la recta con el eje vertical, Fig. 2.5. En nuestro caso, se utilizaron tres largos efectivos de fibra $L = 10, 20$ y 40 mm como se esquematiza en la Fig. 2.5.

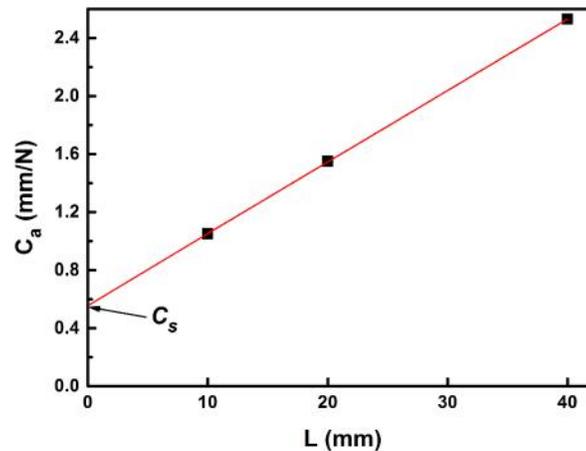


Fig. 2.5. Determinación de la complianza del sistema (C_s) mediante la gráfica de la complianza aparente a distintas longitudes efectivas de fibra.

2.7.6. Medición de la resistencia eléctrica a mechas de fibras

Posterior al depósito de los MWCNTs sobre la superficie de las fibras, se realizaron mediciones de resistencia eléctrica de mechas de fibras (~ 1000 fibras individuales) utilizando el método de dos puntas. Estas mediciones eléctricas se realizaron a mechas de 15 mm de largo sujetas por un soporte de cobre específicamente diseñado para este fin, con 10 mm de separación efectiva, ver Fig. 2.6. Las mechas de fibras se fijaron a los electrodos de cobre con pintura de plata conductora (Ted Pella Inc., tipo 16062, CA, USA) y las mediciones se efectuaron con un electrómetro marca Keithley modelo 7517B.

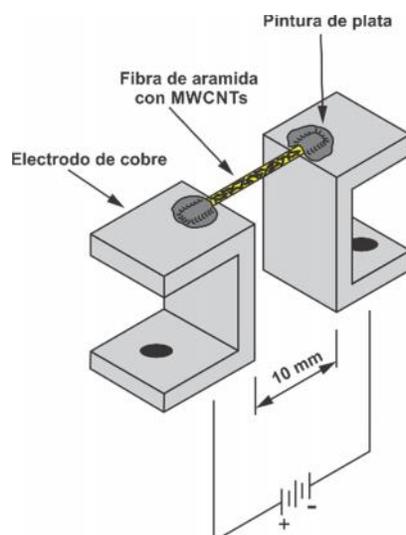


Fig. 2.6. Esquema del soporte con electrodos de cobre utilizado para la medición de la resistencia eléctrica de mechas de fibras de aramida con MWCNTs.

2.8. Resultados y discusión

2.8.1. Caracterización de los tratamientos superficiales a las fibras de aramida

La Fig. 2.7 presenta los resultados de la caracterización por espectroscopía Raman de las fibras FT, FTCL y FTAC. La Fig. 2.7a muestra las bandas a 1185, 1280, 1332, 1520 y 1610 cm^{-1} , que se relacionan con la vibración por el modo de estiramiento de los enlaces C=C de los anillos aromáticos presentes en la cadena principal de la fibra de aramida [119]. También se puede observar una banda a 1571 cm^{-1} , relacionada con la vibración combinada de los enlaces N-H [119]. Asimismo encontramos una banda a 1650 cm^{-1} que se atribuye a la vibración por el modo de estiramiento del enlace C=O de la cadena principal [119]. Los espectros de FTCL y FTAC son muy similares a la fibra FT, lo que sugiere que las fibras FTCL y FTAC no sufren cambios significativos en su estructura.

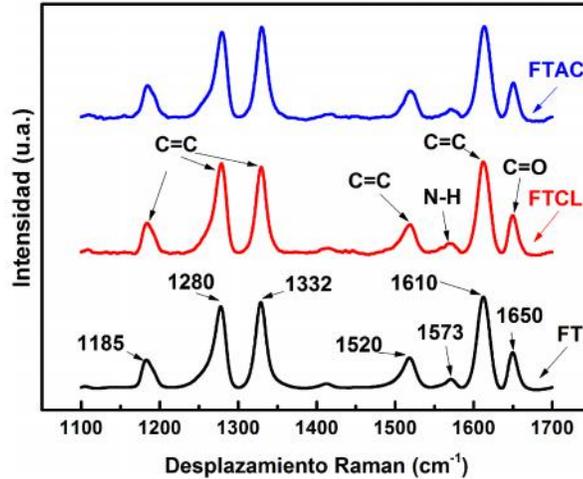


Fig. 2.7. Espectros Raman de la superficie de fibras de aramida sin y con modificación superficial.

La Fig. 2.8 presenta el análisis de FT-IR de las fibras tal y como se obtienen del proveedor y las modificadas con tratamiento químico (FTCL y FTAC), como se describe en la Tabla 2.1. La Fig. 2.8a muestra las bandas de absorción de las fibras FT, FTCL y FTAC. Las bandas a 1123 y 1305 cm^{-1} son atribuidas a la vibración por estiramiento de los enlaces C-N [65]. Las bandas a 1514 y 1636 cm^{-1} son atribuidas a la vibración por estiramiento de los enlaces N-H y C=O, respectivamente [65,120]. La banda a 1541 cm^{-1} está relacionada con la vibración del enlace C=C [121]. La banda a 3313 cm^{-1} está relacionada con la vibración por estiramiento del enlace N-H de los grupos amida [120]. Adicionalmente, la banda localizada a 820 cm^{-1} es asignada a la vibración por estiramiento fuera del plano de los enlaces C-H de los anillos aromáticos presentes en la cadena principal de la estructura de la fibra de aramida. Esta banda no presenta cambios significativos en su intensidad cuando las fibras son sometidas a tratamientos químicos [121], por lo cual fue seleccionada como referencia para la normalización de los espectros. Un análisis más detallado del intervalo 1200-1800 cm^{-1} es presentado en la Fig. 2.8b, donde las intensidades han sido normalizadas con la intensidad de la vibración de los enlaces C-H localizados a 820 cm^{-1} .

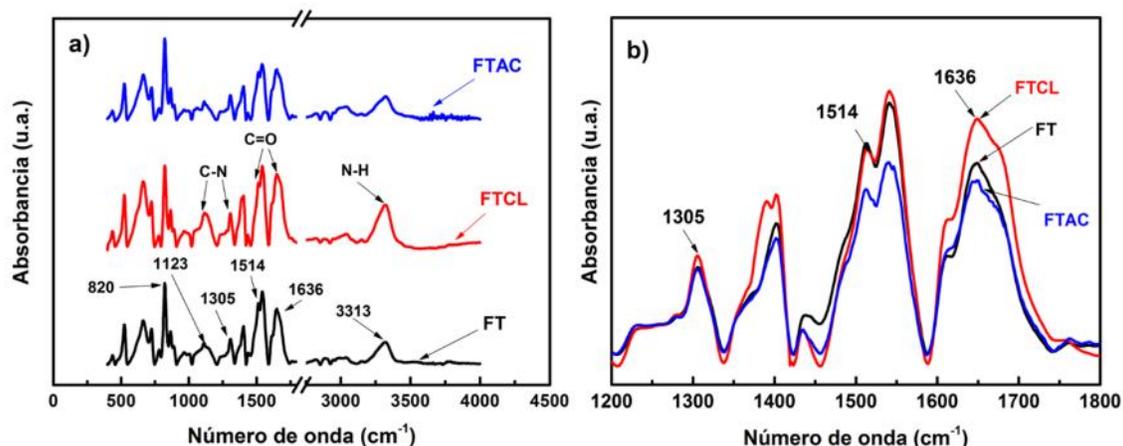


Fig. 2.8. Espectros FT-IR de fibras de aramida sin y con tratamiento químico.

- a) Espectros generales de fibras FT, FTCL y FTAC,
 b) ventana entre 1200 y 1800 cm^{-1} normalizada con la banda a 820 cm^{-1} .

La Fig. 2.8b presenta un ligero incremento en la intensidad de la banda a 1305 cm^{-1} (C-N) para las fibras FTCL en comparación con FT, lo cual puede ser atribuido por la sulfonación de los anillos aromáticos [122]. Otro indicio de la sulfonación es observada en una nueva banda de poca intensidad a 1389 cm^{-1} para FTCL. La banda a 1636 cm^{-1} presenta un incremento en la intensidad para las fibras FTCL en comparación con las fibras FT, indicando una oxidación de las fibras. Una ligera disminución de la banda de los enlaces C=O a 1636 cm^{-1} para los FTAC con respecto a FT es posiblemente causado por la oxidación de las fibras y la ruptura entre los enlaces C=O y N-H de la cadena principal ocasionado por lo agresivo del tratamiento [121]. Un indicio de la ruptura de los grupos amida para las fibras FTAC se observa en la disminución de la intensidad de las a 1514 y 1541 cm^{-1} , las cuales corresponden a los enlaces N-H y C=C respectivamente [122].

La Fig. 2.9 presenta el análisis de los espectros XPS de las fibras FT, FTCL y FTAC. En la Fig. 2.9a se observan tres bandas de alta intensidad correspondientes a los orbitales C1s, N1s y O1s, los cuales se encuentran a ~ 285, 400 y 532 eV, respectivamente [120,123].

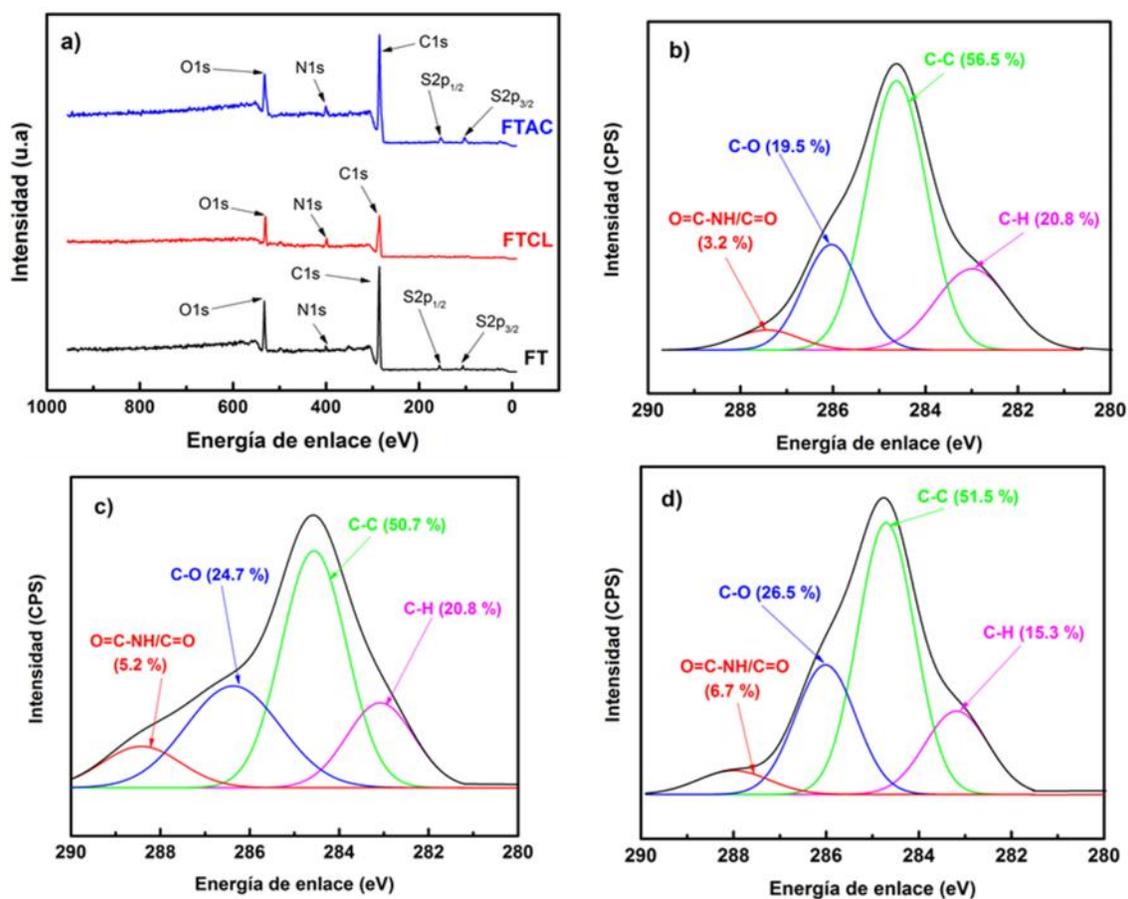


Fig. 2.9. XPS de fibras de aramida sin y con tratamiento químico. a) Espectros generales de fibras FT, FTCL y FTAC, b) orbital C1s de FT, c) orbital C1s de FTCL, d) orbital C1s de FTAC.

Las fibras FT presentan bandas de pequeña intensidad asignadas al azufre a 105 y 156 eV, las cuales pueden atribuirse a la exposición a ácido sulfúrico durante el proceso de manufactura de la fibra [123,124]. Estas mismas las bandas en las fibras FTAC fueron generadas por el tratamiento superficial ácido aplicado a las mismas, y por tanto, no se observan en las fibras FTCL. Para las fibras FTCL y FTAC se observa un ligero incremento en la intensidad del orbital N1s en comparación con las fibras FT. Este incremento es atribuido a la remoción del RSF, lo cual expone una gran cantidad de enlaces de nitrógeno presentes en el grupo amida de la cadena principal en la superficie de la fibra [57,125]. Las Fig. 2.9b-d muestran la deconvolución de los orbitales C1s (~ 285 eV) para todas las fibras. En la Fig. 2.9b se observan cuatro bandas, la primera de izquierda a derecha, localizada a ~ 287.8 eV, corresponde a la distribución de los enlaces O=C-N-H y C=O (3.2 %), provenientes del enlace amida y grupos funcionales carbonilo presentes en la estructura de la fibra de aramida [57]. Las bandas a ~286.0 y 284.6 eV son asociadas a los

enlaces C-O (19.5 %) y C=C (56.5 %), respectivamente, provenientes del RSF y de los anillos aromáticos de la fibra [57,125]. Las Figs. 2.9c y 2.9d presentan la deconvolución de los orbitales C1s para las fibras FTCL y FTAC, respectivamente. Los tratamientos superficiales cambian significativamente la proporción de los grupos funcionales de la superficie de la fibra con respecto a la fibra sin tratamiento. Para las fibras FTCL y FTAC la cantidad relativa de enlaces O=C-N-H/C=O es mayor en comparación con las fibras FT, alcanzando una distribución de enlaces del 5.2 y 6.7 % para las fibras FTCL y FTAC, respectivamente; esto sugiere que el RSF ha sido retirado [57,125]. Este análisis sugiere que el tratamiento a base de la mezcla ácida genera una mayor cantidad de grupos funcionales que contienen oxígeno, sin embargo, este es más agresivo en comparación con el tratamiento con ácido clorosulfónico. Evidencia adicional de la oxidación química de la fibra se observa en el incremento de los grupos funcionales C-O. Estos grupos funcionales tienen una contribución relativa al orbital C1s de 19.5 % para las fibras FT, y esta proporción se incrementa considerablemente a 24.7 % para las fibras FTCL y a 26.5 % para las fibras FTAC. Este incremento indica que las fibras FTAC presentan una mayor oxidación en comparación con las fibras FTCL y FT.

La Fig. 2.10 presenta la caracterización por SEM de mechales de fibras, las imágenes fueron tomadas a 1000 x, y 5000 x de magnificación (de izquierda a derecha). Las fibras FT (Fig. 2.10a) presentan una superficie relativamente lisa con ligeras marcas longitudinales producidas por el proceso de síntesis. Las fibras FTCL (Fig. 2.10b) presentan características similares a la FT, pero esta presenta pequeñas partículas de forma irregular en su superficie. Este material posiblemente corresponde a residuos del RSF (del cual siempre quedan trazas después de la extracción Soxhlet y los subsecuentes tratamientos aplicados a la fibra [126]. El tratamiento ácido de las fibras FTAC resultó ser más agresivo con la superficie de la fibra, ya que condujo al desprendimiento de capas superficiales de la misma (Fig. 2.10c).

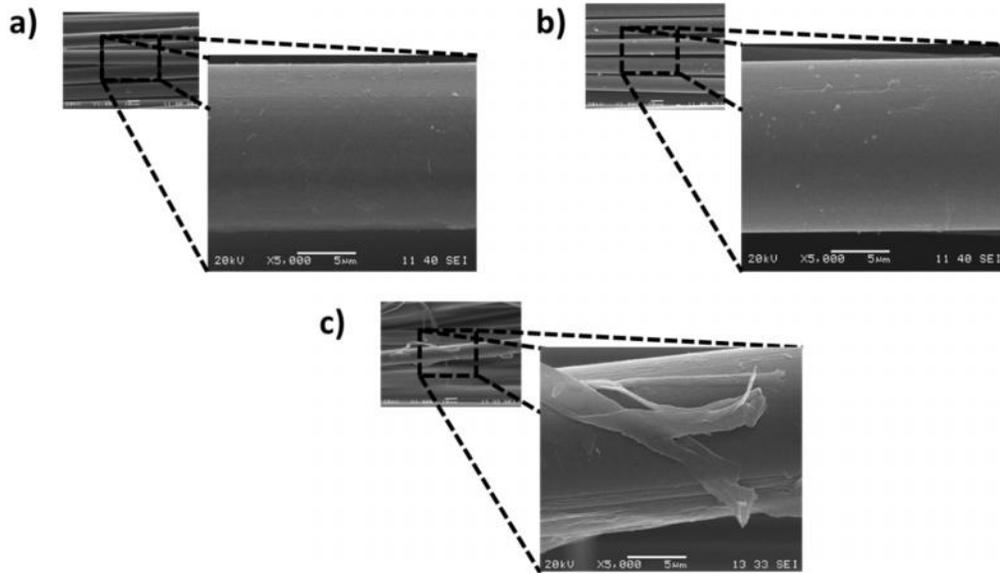


Fig. 2.10. Morfología de las fibras de aramida sin y con tratamiento químico.
a) FT, b) FTCL, c) FTAC.

La Fig. 2.11 presenta imágenes topográficas por AFM de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ de fibras de aramida sin y con tratamiento químico. El promedio de la RMS de la rugosidad y su CV correspondiente son presentados en la Tabla 2.2.

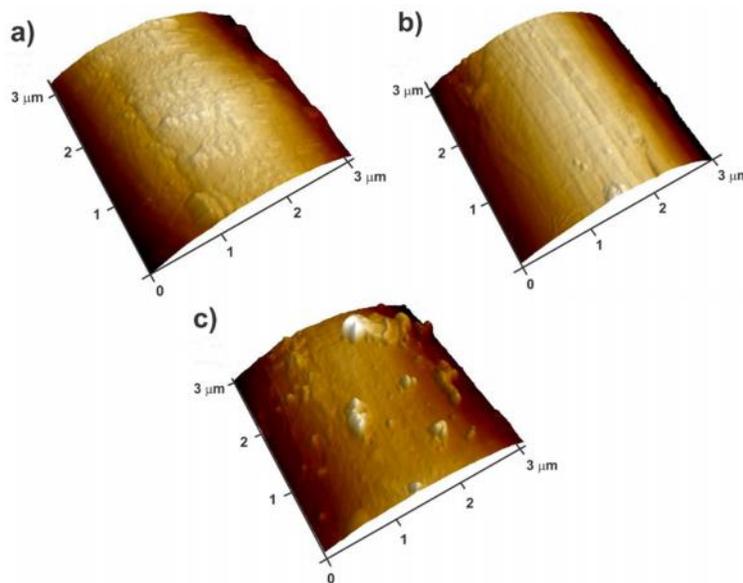


Fig. 2.11. Imágenes topográficas por AFM de fibras de aramida sin y con tratamiento.
a) FT, b) FTCL, c) FTAC.

La Fig. 2.11a muestra una superficie relativamente lisa para las fibras FT, con una rugosidad superficial promedio de 3.2 nm. Las fibras FTCL (Fig. 2.11b) y FTAC (Fig. 2.11c) presentaron valores de rugosidad similares a los de FT, considerando los datos estadísticos.

Tabla 2.2. Rugosidad superficial de fibras de aramida sin y con tratamiento superficial.

Parámetro	Fibra		
	FT	FTCL	FTAC
RMS (nm)	3.2	3.1	3.6
CV (nm)	0.34	0.35	0.60

La dispersión de los datos (CV) reportada para FT es relativamente alta, y es ocasionada por la propia naturaleza de la superficie de la fibra, formada por los valles y crestas provenientes del proceso de síntesis, así como por el formalismo del análisis estadístico realizado en este trabajo considerando 40 zonas de la superficie de la fibra. El CV de las fibras FTAC es mayor que el de las fibras FT y FTCL, debido a lo agresivo del tratamiento ácido.

La Fig. 2.12 presenta las curvas esfuerzo () contra deformación () a tensión de fibras sin tratamiento y fibras tratadas químicamente (FTAC y FTCL) correspondiente a las probetas de 20 mm de largo efectivo. El resumen de las propiedades mecánicas de las fibras se encuentra en la Tabla 2.3, en donde se reportan los valores promedio y desviación estándar del módulo elástico (E), la resistencia mecánica (σ_{max}) y la máxima deformación (ϵ_{max}) obtenidas de 10 probetas por cada tipo de fibra.

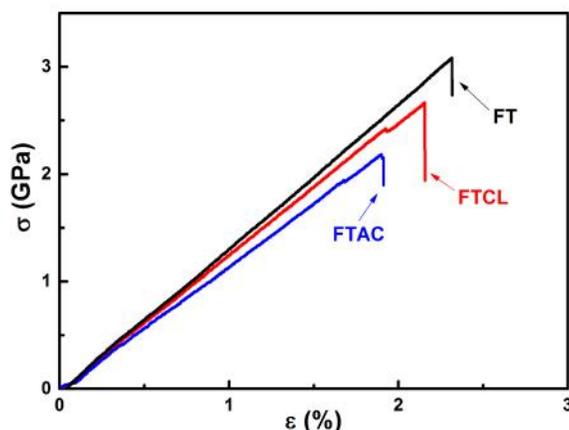


Fig. 2.12. Curvas esfuerzo-deformación de fibras individuales FT, FTCL y FTAC (largo efectivo 20 mm).

Tabla 2.3. Propiedades mecánicas a tensión de fibras FT, FTCL, FTAC.

Fibra	E (GPa)	^{max} (GPa)	^{max} (%)
FT	167 ± 25.3	2.70 ± 0.33	2.47 ± 0.50
FTCL	134 ± 10.8	2.56 ± 0.31	2.01 ± 0.22
FTAC	124 ± 5.0	1.97 0.40	1.76 ± 0.29

Los resultados de la Fig. 2.12 y de la Tabla 2.3 muestran que las fibras FT y FTCL presentan propiedades mecánicas estadísticamente similares entre sí, aunque las fibras con tratamiento ácido clorosulfónico presentan una ligera tendencia hacia propiedades mecánicas más bajas. Los valores de E , σ_{max} y ϵ_{max} para las fibras sin tratamiento son similares a los reportados en la literatura para la fibra de Twaron de este tipo [124]. Por otro lado, las fibras FTAC presentan una disminución más significativa en E , σ_{max} y ϵ_{max} en comparación con las fibras FT.

2.8.2. Caracterización del depósito de nanotubos de carbono sobre las fibras de aramida

La fracción de MWCNTs depositados sobre la fibra de aramida de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 2.6 y siguiendo la Ec. (2.1) proporcionó una fracción en peso estimada de 1.33 ± 0.35 % p/p, lo cual equivale a 3.3 ± 0.64 mg de MWCNTs en 150 cm de largo de FT. En relación a trabajos previos, Dzral y Kamae [31] alcanzaron valores de 2.93 % en peso de MWCNTs depositado en fibras de carbono utilizando el método de inmersión simple. Minaie *et al.* [128] depositaron nanofibras de carbono en la superficie de fibras de carbono por el método electroforético, la fracción de nanofibras de carbono depositadas fue de 25 % en peso. Mäder *et al.* [82] realizaron un trabajo similar, logrando depositar 1 % en peso de MWCNTs sobre la superficie de fibras de vidrio. Estas diferencias son atribuidas al tipo de fibra, al tipo de partícula y el método de depósito utilizado. El depósito de MWCNTs sobre la superficie de fibras de ingeniería es un desafío, lo que genera un campo de oportunidad para el desarrollo de nuevas metodologías experimentales. En esta sección se describen las caracterizaciones morfológicas y físico-químicas del depósito de MWCNTs en la superficie de fibras de aramida. La Fig. 2.13 presenta los espectros Raman de los MWCNTs depositados sobre la superficie de las fibras de aramida. La Fig. 2.13a presenta el espectro de los MWCNTs oxidados (etiquetado como

“CNT”) y los espectros de las fibras FT, FTCL y FTAC con MWCNTs depositados en su superficie (denominados FT-CNT, FTCL-CNT y FTAC-CNT, respectivamente).

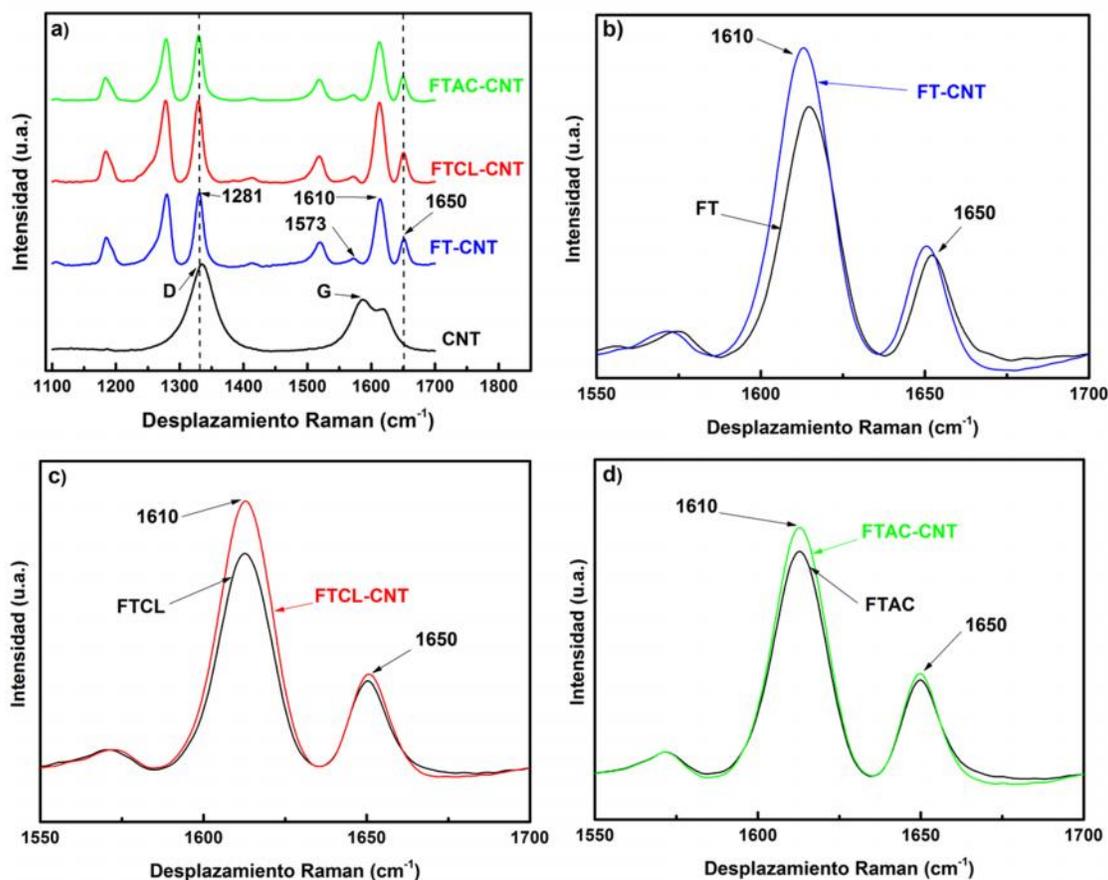


Fig. 2.13. Espectros Raman de la superficie de la fibra de aramida. a) Espectros de los MWCNTs (CNT), FT-CNT, FTCL-CNT y FTAC-CNT, b) ventana de FT y FT-CNT, c) ventana de FTCL y FTCL-CNT, d) ventana de FTAC y FTAC-CNT.

Las bandas D y G características de los MWCNTs se observan a 1335 y 1587 cm^{-1} , respectivamente [115]. El espectro de las fibras con MWCNTs, FT-CNT, FTCL-CNT y FTAC-CNT presentan dos bandas a 1281 y 1610 cm^{-1} , correspondientes a la vibración de los enlaces C-C presente en los anillos aromáticos de la cadena principal de la fibra de aramida. Estas bandas se traslapan con las bandas D y G de los MWCNTs y en consecuencia la intensidad y el ancho de las bandas a 1281 y 1610 cm^{-1} se incrementan cuando en la superficie de la fibra se depositan MWCNTs, como se muestra en la Fig. 2.13b-d, para ello la intensidad de la banda fue normalizada con respecto a la intensidad de la banda a 1571 cm^{-1} , que es atribuida a la vibración del enlace N-H. Como se observa en

las Fig. 2.13b-d, la presencia de los MWCNTs en la superficie de las fibras FT-CNT, FTCL-CNT y FTAC-CNT incrementa la intensidad y el ancho de la banda a 1610 cm^{-1} con respecto a las fibras sin MWCNTs. Para cuantificar esta observación, el área bajo la curva de la banda a 1610 cm^{-1} (A_{1610}) fue dividida entre la correspondiente área bajo la curva de a 1517 cm^{-1} (A_{1517}), tomada como referencia.

La Tabla 2.4 presenta los resultados de la razón de áreas, reportando el promedio y la desviación estándar para 5 réplicas. La última columna representa el incremento (respecto al valor promedio) de la razón A_{1610}/A_{1517} de la fibra con MWCNTs (por ejemplo, FT-CNT con respecto a su correspondiente fibra sin MWCNTs, FT). Este parámetro es un indicador de la cantidad de MWCNTs presentes en la superficie de la fibra. Como se observa, la fibra tal como se recibe y la fibra tratada con ácido clorosulfónico (FTCL) son las que presentan una mayor cantidad de MWCNTs depositados (20.3% y 18.7%, respectivamente). Para el caso de la FT, esto puede atribuirse a que los grupos funcionales presentes en los MWCNTs oxidados (OH, C-O y COOH) interactúan con los grupos funcionales presentes en el RSF de la fibra, como ha sido reportado para las fibras de vidrio y carbono [129-131]. Para el caso de las fibras FTCL y FTAC, los grupos funcionales de los MWCNTs tienden a interactuar con los grupos funcionales generados en la superficie de la fibra por los correspondientes tratamientos químicos. El análisis de la Tabla 2.4 sugiere también que las interacciones de los MWCNTs con el RSF (fibras FT) o bien el tratamiento con ácido clorosulfónico (FTCL-CNT) promueven una mayor densidad de MWCNTs en la superficie de la fibra en comparación con las interacciones de los MWCNTs con la superficie de las fibras FTAC, desprovistas de RSF.

Tabla 2.4. Área bajo la curva de la banda Raman a 1610 cm^{-1} normalizada con respecto a la banda a 1571 cm^{-1} .

Muestra	A_{1610}/A_{1571}	Incremento respecto a su correspondiente fibra sin CNTs (%)
FT	211 ± 4.6	-
FT-CNT	254 ± 9.8	20.3
FTCL	238 ± 10.3	-
FTCL-CNT	284 ± 11.5	18.7
FTAC	190 ± 2.6	-
FTAC-CNT	208 ± 8.8	9.6

La Fig. 2.14 presenta los resultados del análisis por espectroscopía infrarrojo de las fibras de aramida con depósito de MWCNTs. La Fig. 2.14a corresponde a los espectros de los MWCNTs y de las fibras FT-CNT, FTCL-CNT y FTAC-CNT.

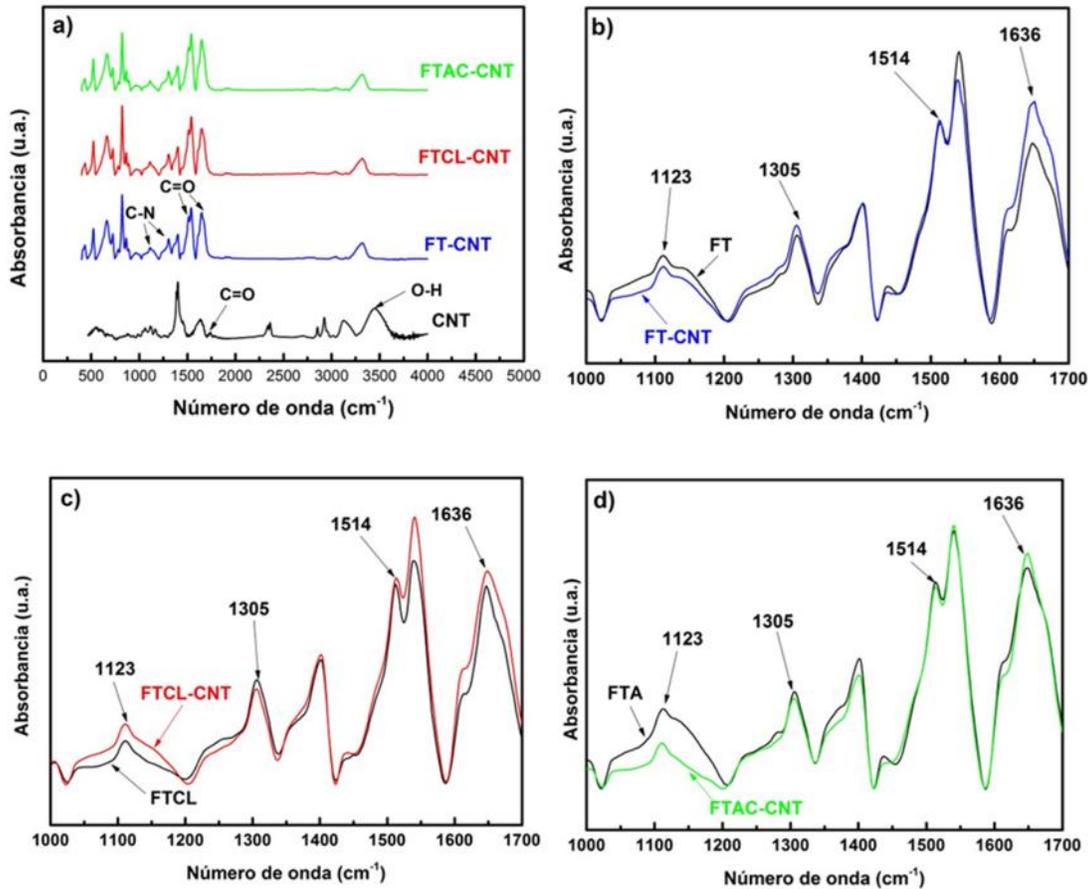


Fig. 2.14. Espectros de infrarrojo de fibras de aramida con MWCNTs depositados.
a) Espectro de CNTs, FT-CNT, FTCL-CNT y FTAC-CNT,
b) ventana de FT y FT-CNT, c) ventana de FTCL y FTCL-CNT,
d) ventana de FTAC y FTAC-CNT.

En la Fig. 2.14b se comparan los espectros de FT y FT-CNT. En ella se observa que las bandas a 1123 y 1305 cm^{-1} atribuidas a los enlaces C-N [120] no presentan una variación considerable; sin embargo la banda a 1636 cm^{-1} asignada a la vibración de los enlaces C=O [120], presentan un ligero incremento en intensidad con respecto al espectro de la fibra sin depósito de MWCNTs. Este incremento puede ser atribuido a la presencia de los MWCNTs en la superficie de la fibra [120]. La Fig. 2.14c presenta una ventana de los espectros de las fibras FTCL y FTCL-CNT, las bandas a 1123 y 1305 cm^{-1} no presentan cambios significativos, sin embargo nuevamente la banda a 1636 cm^{-1} presenta un ligero incremento

en intensidad y ancho de dicha banda, posiblemente atribuible a los enlaces C=O presentes en los MWCNTs. La Fig. 2.14d corresponde a los espectros de las fibras FTAC y FTAC-CNT, en los cuales no se observa un incremento en la banda a 1636 cm^{-1} , posiblemente debido a la poca presencia de los MWCNTs en la fibra.

La Fig. 2.15 presenta los resultados de XPS de las fibras FT-CNT, FTCL-CNT y FTAC-CNT. La Fig. 2.15a muestra los espectros completos de las fibras con MWCNTs depositados.

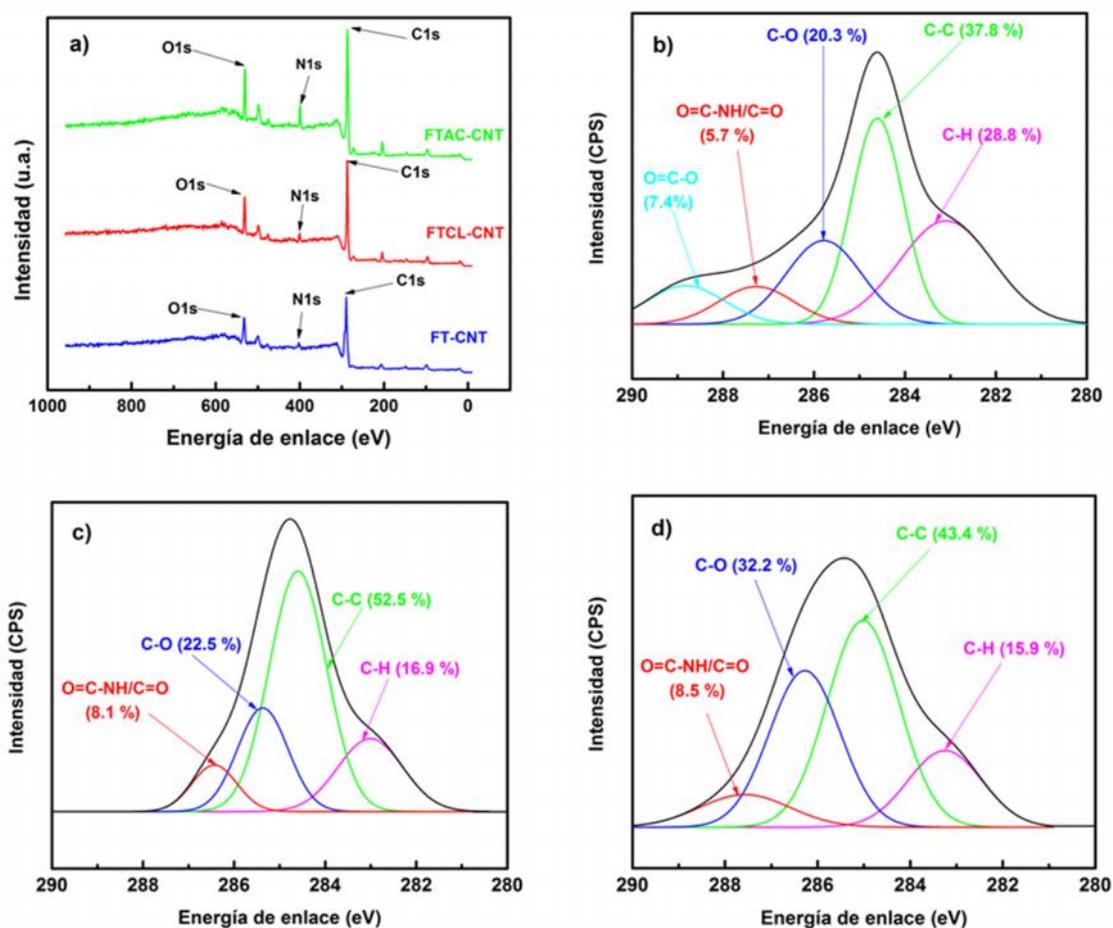


Fig. 2.15. Espectro XPS de fibras de aramida con MWCNTs depositados. a) Espectros generales de fibras FT-CNT, FTCL-CNT y FTAC-CNT, b) orbital C1s para fibras FT-CNT, c) orbital C1s para fibras FTCL-CNT, d) orbital C1s para fibras FTAC-CNT.

Estos espectros presentan bandas de considerable intensidad, las cuales corresponden a los orbitales C1s, N1s y O1s; adicionalmente, los espectros muestran algunas bandas de poca intensidad atribuidas a partículas metálicas utilizadas en el proceso de síntesis de los MWCNTs [13,132] o bien trazas del proceso de depósito, las cuales no son de relevancia

en este trabajo. Para un análisis detallado se realizó la deconvolución del orbital C1s, Fig. 2.15b-d. La Fig. 2.15b presenta cinco bandas correspondientes a los enlaces O=C-O (289 eV), O=C-NH/C=O (287.8 eV), C-O (286 eV), C=C (284.6 eV) y C-H (283 eV) [57,132]. La primera banda de izquierda a derecha (~ 289 eV) es atribuida a los enlaces C=O y C-O (7.4 %), probablemente provenientes de la interacción química entre los grupos funcionales de los MWCNTs oxidados y el RSF [34,84]. Esta banda no se observa en las Fig. 2.15c-d (FTCL-CNT y FTAC-CNT), en las cuales el RSF ha sido removido. Esta interacción pudiera atribuirse a los grupos de óxidos de etileno y propileno en los extremos de la molécula principal del RSF [133,134]. Los grupos funcionales hidroxilos presentes en los MWCNTs oxidados presentan una tendencia a interactuar con los óxidos de etileno (Fig. 2.16a) y propileno (Fig. 2.16b) presentes en los extremos de las moléculas principal del RSF [135]. Esta reacción catiónica ocurre por medio de la apertura del anillo epoxi presentes en los óxidos del RSF, lo cual puede generar enlaces covalentes entre los MWCNTs y el RSF [34]. Esta reacción genera nuevos grupos hidroxilos en los óxidos del RSF, los cuales pueden interactuar con otros grupos epoxi de los óxidos del RSF [136].

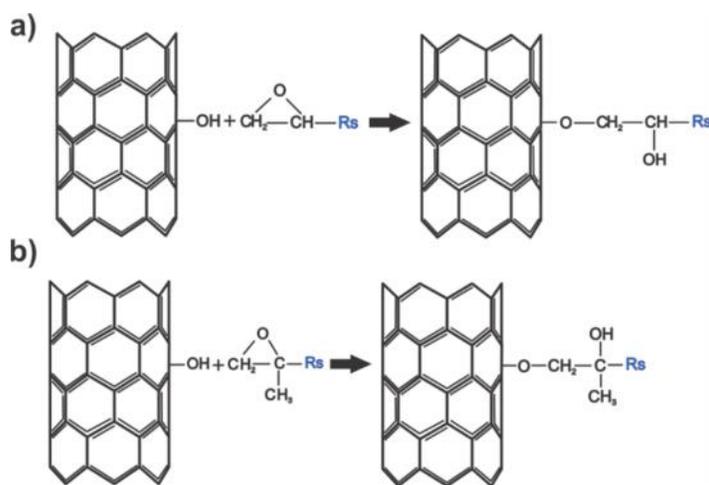


Fig. 2.16. Reacción química propuesta entre los MWCNTs y el RSF. Rs representa la molécula principal constituyente del recubrimiento superficial de la fibra.

a) Interacción entre grupos hidroxilo y óxidos de etileno, b) interacción entre grupos hidroxilo y óxidos de propileno.

Adicionalmente, los grupos carbonilo y carboxilo presentes en el RSF pueden interactuar mediante enlaces de tipo puente de hidrógeno con grupos similares presentes en la superficie de los MWCNTs [84]. El incremento en la intensidad de la banda a ~ 287.8 eV

(O=C-NH/C=O) en las Fig. 2.15b-d comparado con las fibras sin MWCNTs (Fig. 2.9b-d), sugiere la presencia de MWCNTs oxidados. Por otro lado, la banda a ~ 286 eV corresponde a los enlaces C-O; su intensidad es similar para las fibras FTCL-CNT (22.5 %, Fig. 2.15c) y FT-CNT (20.3 %, Fig. 2.15a) y aumenta su valor para las fibras FTAC-CNT (32.2 %, Fig. 2.15d). Esto confirma la mayor oxidación para FTAC, y sugiere que la proporción de los enlaces C-O son en parte debidos a la oxidación de la fibra de aramida y en parte debidos a la oxidación de los MWCNTs.

La Fig. 2.17 presenta las micrografías electrónicas de mechas de fibras de aramida con MWCNTs depositados en su superficie, las cuales fueron tomadas a ampliaciones de 1000x, y 5000x (de izquierda a derecha).

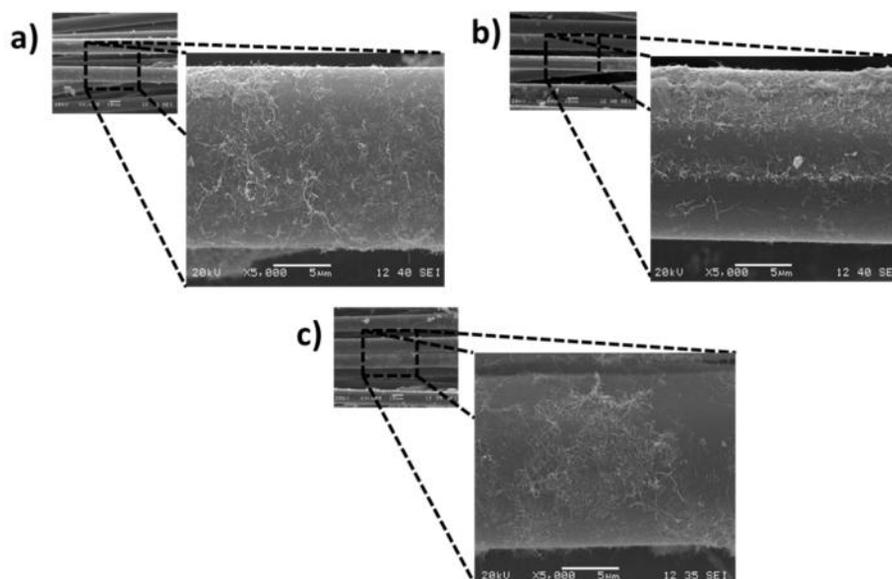


Fig. 2.17. Morfología de la fibra de aramida con MWCNTs depositados.
a) FT-CNT, b) FTCL-CNT, c) FTAC-CNT.

La Fig. 2.17a presenta las fibras sin tratamiento con MWCNTs depositados en su superficie (FT-CNT), las cuales presentan una distribución relativamente homogénea de MWCNTs, con aglomerados en algunas regiones de la fibra. La Fig. 2.17b presenta las micrografías de fibras FTCL-CNT, en donde se observa también una distribución similar a la Fig. 2.17a pero con ligeramente menor aglomeración. La Fig. 2.17c presenta fibras FTAC-CNT con tratamiento ácido y MWCNTs depositados; en dicha imagen se observa una menor homogeneidad en la distribución de los MWCNTs en comparación con las fibras FT-CNT y FTCL-CNT, debido probablemente al retiro de RSF y a la presencia de una alta densidad

de grupos funcionales en zonas específicas de la fibra. De este modo, el análisis SEM sugiere consistentemente que la interacción entre los grupos funcionales presentes en los MWCNTs y las fibras FT-CNT y FTCL-CNT es más homogénea en comparación con las fibras tratadas con la mezcla ácida (FTAC-CNT).

La Fig. 2.18 muestra las micrografías por AFM de fibras sin y con tratamiento químico, en las que se ha depositado MWCNTs. La Tabla 2.5 contiene los valores estadísticos de la RMS y el CV de la rugosidad de la superficie de la fibra de aramida recubiertas con MWCNTs. Las fibras FT-CNT (Fig. 2.18a) muestran mayor rugosidad en comparación con FTCL-CNT (Fig. 2.18b) y FTAC-CNT (Fig. 2.18c). Esta diferencia en rugosidad sugiere una mayor densidad de MWCNTs en la superficie de las fibras FT-CNT en comparación con las fibras FTCL-CNT y FTAC-CNT.

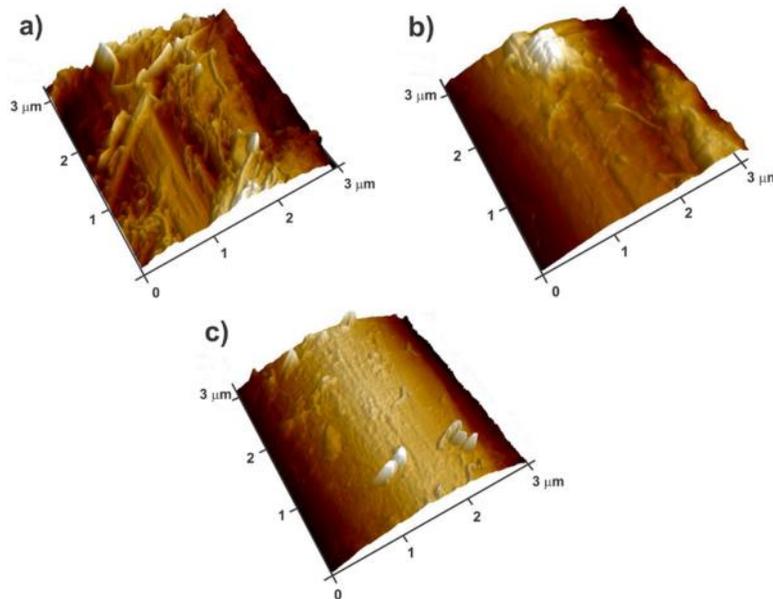


Fig. 2.18. Imágenes topográficas por AFM de fibras sin y con tratamiento recubiertas con MWCNTs. a) FT-CNT, b) FTCL-CNT, c) FTAC-CNT.

La rugosidad de la superficie de la fibra fue analizada estadísticamente y el promedio de los valores RMS y su CV se presenta en la Tabla 2.5. De acuerdo a esta tabla, las fibras FT-CNT muestran una rugosidad promedio de 21.3 nm a diferencia de las fibras tratadas con la mezcla ácida y ácido clorosulfónico, las cuales presentan valores de rugosidad de 11.1 y 12.3 nm, respectivamente. Asimismo, el valor del CV para las fibras FT-CNT es menor en comparación con FTCL-CNT y FTAC-CNT, lo cual sugiere una mayor homogeneidad en la distribución de los MWCNTs para las fibras sin tratamiento en comparación con las

fibras tratadas. Es importante notar que todos los valores de rugosidad de las fibras con MWCNTs son cerca de un orden de magnitud mayores que los de las fibras sin MWCNTs (Tabla 2.2 en la sección 2.8.1).

Tabla 2.5. Rugosidad de la superficie de fibras de aramida con MWCNTs depositados.

Parámetro	Fibra		
	FT-CNT	FTCL-CNT	FTAC-CNT
RMS (nm)	21.3	11.1	12.3
CV (nm)	0.32	0.43	0.56

Adicionalmente se realizó el análisis de la distribución de los MWCNTs en la superficie de la fibra de aramida por medio de la distribución de la intensidad de la banda Raman 2D de los MWCNTs sobre la superficie de la fibra de aramida. Estos mapas de espectroscopía Raman en zonas de $5\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ se presenta en la Fig. 2.19.

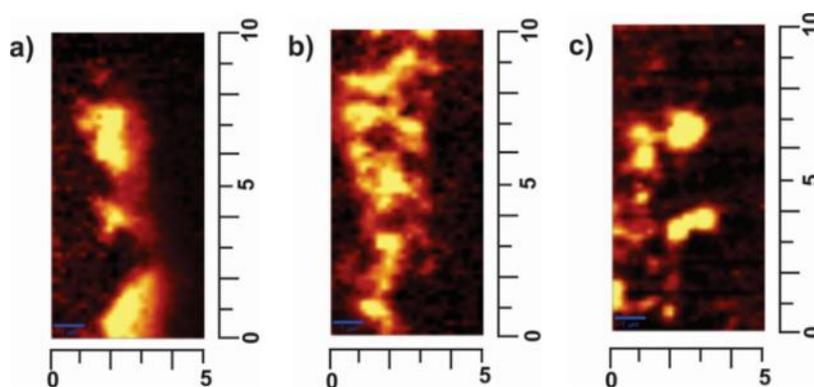


Fig. 2.19. Mapas de intensidades Raman de la banda 2D de MWCNTs en la superficie de fibras de aramida. a) FT-CNT, b) FTCL-CNT, c) FTAC-CNT. Dimensiones en μm .

Las zonas brillantes representan zonas de alta intensidad de la banda 2D, perteneciente a los MWCNTs. La Fig. 2.19a muestra la distribución de los MWCNTs en la superficie de las fibras FT-CNT, se observan zonas ricas de MWCNTs. Para las fibras FTCL-CNT (Fig. 2.19b) la distribución de los MWCNTs sobre la fibra tratada con ácido clorosulfónico parece más homogénea que para la fibra sin tratamiento. Sin embargo, cuando se utiliza el tratamiento con mezcla de ácidos (FTAC-CNT, Fig. 2.19c) las escasas y puntualmente localizadas zonas brillantes indican una distribución menos homogénea de MWCNTs, debido probablemente al retiro del RSF y a lo agresivo del tratamiento ácido.

Las fibras de aramida presentan una baja conductividad eléctrica, con una conductividad típica en el orden de los 10^{-15} S/cm [137]. Posterior al depósito de los MWCNTs, la superficie de las fibras de aramida se convierte en eléctricamente conductora. La Fig. 2.20 presenta los valores de las mediciones de resistencia eléctrica (superficial) de fibras de 10 mm de largo de FT-CNT, FTCL-CNT y FTAC-CNT.

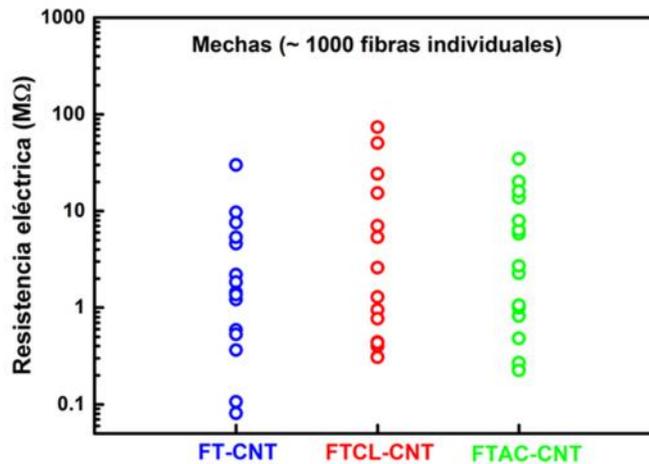


Fig. 2.20. Resistencia eléctrica de fibras FT-CNT, FTCL-CNT y FTAC-CNT.

Posterior al depósito de los MWCNTs la mayoría de los valores de resistencia eléctrica de las mechas se encuentran en el intervalo de 200 k Ω a 50 M Ω . Algunos valores medidos de resistencia eléctrica para las fibras FT-CNT se encuentran cerca de ~ 100 k Ω (para una mecha de fibras de 1 cm de largo efectivo). La dispersión de los valores es relativamente alta, pero esta dispersión experimental es razonable para este tipo de depósitos en fibras poliméricas considerando los desafíos que involucran el depósito de los MWCNTs en la superficie de fibras de ingeniería, y concuerda con la tendencia observada en la literatura [20]. Los MWCNTs depositados sobre la superficie de las fibras de aramida promueven la formación de caminos eléctricamente conductores, tanto sobre la superficie de las fibras individuales como entre las fibras adyacentes a lo largo de la mecha de las fibras; de acuerdo a los resultados de la Fig. 2.20, los tratamientos químicos no influyen en gran medida en la conductividad superficial efectiva de las mechas de fibras. Por lo tanto, para la aplicación de MSE en lo que resta del trabajo se decidió utilizar solamente la fibra de aramida sin tratamiento (FT-CNT), la cual mantiene el RSF y cuando son recubiertas con MWCNTs presentan una resistencia eléctrica que se encuentra cerca de ~ 100 k Ω (para una

mecha de fibras de 1 cm de largo efectivo). Así, todas las discusiones subsecuentes en esta tesis estarán basadas en la fibra FT-CNT, cuya descripción se encuentra en la Tabla 2.1.

Capítulo 3 . PIEZORRESISTIVIDAD DE MATERIALES COMPUESTOS A BASE DE POLIPROPILENO Y NANOTUBOS DE CARBONO

3.1. Elaboración de materiales compuestos de polipropileno y nanotubos de carbono

Previo al estudio de los materiales compuestos jerárquicos con tres componentes materiales (PP, fibra de aramida y nanotubos de carbono), se procedió a estudiar el comportamiento eléctrico y piezorresistivo de materiales compuestos MWCNT/PP, es decir sin fibra de aramida. Para la elaboración de los materiales compuestos se utilizó una matriz de polipropileno (PP) Valtec HP423M de la marca IDELPRO S.A. de C. V. (Altamira, Tamaulipas, México), el cual presenta un módulo elástico a tensión entre 0.7-1.6 GPa y una densidad de 0.95 g/cm³. Inicialmente se mezcló en forma manual 50 g de PP molido con los MWCNTs a concentraciones de 4, 6, 8 y 10 % p/p y posteriormente en una cámara de mezclado marca Brabender con tres zona de calentamiento (todas a 190 °C) por un intervalo de 10 min a 40 rpm. Una vez obtenido el material compuesto de la cámara de mezclado, se utilizó moldeo por compresión de 25 g de este material para obtener placas de 1 mm de espesor en una prensa marca Carver modelo 3851-0 (Carver Inc. Wabash IN, USA) aplicando una presión de 5 ksi a una temperatura de 190 °C. Entonces se activó el sistema de enfriamiento de la prensa haciendo circular agua hasta alcanzar temperatura ambiente y la placa fue desmoldada.

3.2. Caracterización eléctrica

La resistencia eléctrica del PP (sin MWCNTs) fue medida en probetas con la geometría mostrada en la Fig. 3.1a, utilizando un accesorio comercial (fijación Keithley 8009) del tipo jaula de Faraday especial para medir muestras eléctricamente aislantes. Las probetas de PP fueron analizadas con un electrómetro de alta impedancia marca Keithley modelo 6517B, conectado a una fijación metálica (Keithley 8009). Para los materiales compuestos MWCNT/PP, los extremos de las probetas fueron cubiertas con pintura de plata comercial (Ted Pella Inc., tipo 16062, CA, USA) como se muestra en la Fig. 3.1b. Estas probetas más conductivas fueron analizadas con un multímetro de alta resolución (Agilent modelo B2911A).

La conductividad eléctrica volumétrica (σ_e) de los materiales compuestos fue calculada de acuerdo a,

$$\sigma_e = L_e / (A R) \quad (3.1)$$

donde L_e es el largo efectivo de la probeta del material compuesto (distancia entre electrodos), A es el área de la sección transversal de la muestra y R es la resistencia eléctrica medida.

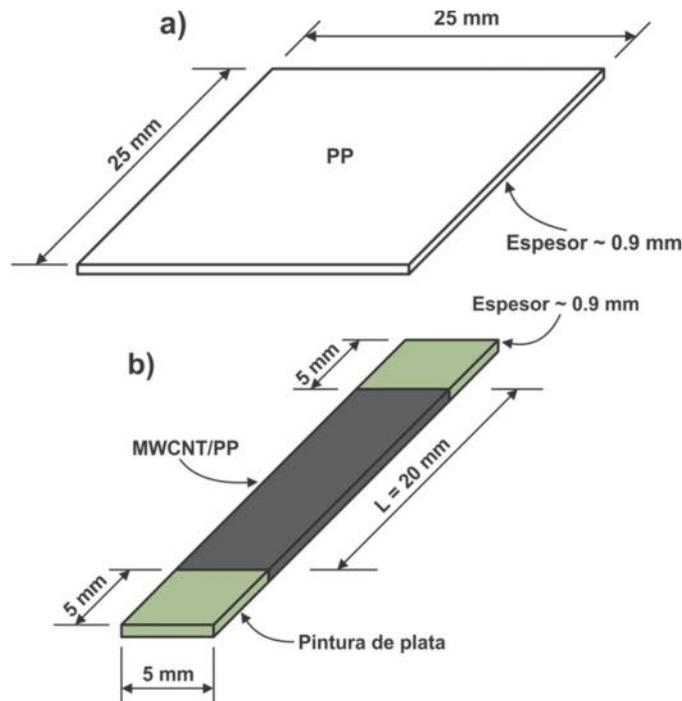


Fig. 3.1. Probetas para mediciones de resistencia eléctrica de materiales compuestos MWCNT/PP. a) Probeta de PP (sin MWCNTs), b) probeta de materiales compuestos MWCNT/PP.

3.3. Caracterización piezorresistiva

Para la caracterización piezorresistiva de los materiales compuestos MWCNT/PP, se elaboraron probetas tipo hueso de acuerdo a la norma ASTM D638 [138], utilizando probetas tipo IV. Estas probetas se obtuvieron a partir de placas de material compuesto MWCNT/PP obtenidos como se describe en la sección 3.2. En referencia a la Fig. 3.2 los valores de la longitud total de la probeta (L_T), su claro efectivo de prueba (L_0), y la distancia entre electrodos (L_e), son $L_T = 115$ mm, $L_0 = 33$ mm, $L_e = 20$ mm, el ancho de la sección reducida y espesor (t) son $W_c = 6$ mm y $t = 1$ mm.

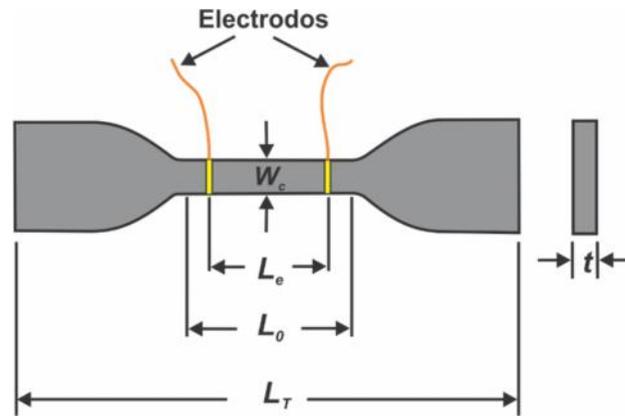


Fig. 3.2. Esquema representativo de una probeta de MWCNT/PP para caracterización piezorresistiva.

Las probetas fueron lijadas y se colocaron electrodos separados una distancia de 20 mm (L_e) en la zona central de la probeta, como se muestra en la Fig. 3.2. Estos electrodos fueron hechos con alambres de cobre cementados de manera superficial con pintura de plata comercial (Ted Pella Inc., tipo 16062, CA, USA), la cual abarcó toda la periferia alrededor de la sección transversal de la probeta, con el fin de promover conductividad volumétrica. Se ensayaron 8 probetas a tensión por cada tipo de material compuesto MWCNT/PP en una máquina de pruebas universales marca Shimadzu modelo AG1-100. En forma simultánea se registró el cambio en la resistencia eléctrica (R) de los materiales compuestos MWCNT/PP con un multímetro Agilent modelo B2911A y la deformación unitaria (ϵ) con un sistema de adquisición de datos. Para las pruebas mecánicas se adquirió una medición de R por segundo y se empleó una celda de carga de 500 N, con una velocidad de desplazamiento de cabezal de 1 mm/min. Esta velocidad fue seleccionada con el objetivo de obtener suficientes datos de la curva de esfuerzo (σ) en función de la deformación (ϵ). Para cuantificar la sensibilidad piezorresistiva se utilizó el cambio de resistencia normalizado ($\Delta R/R_0$), donde R_0 es la resistencia eléctrica de la probeta al inicio de la prueba mecánica (sin carga), y $\Delta R = R - R_0$ es la diferencia entre la resistencia eléctrica registrada a cada instante de la prueba y R_0 . Si se asume que esta relación es lineal, puede definirse un “factor de galga” (F_G) como la pendiente de la curva, es decir,

$$F_G = \Delta R / (\epsilon R_0) \quad (3.2)$$

De estas pruebas se determinó el F_G realizando un ajuste lineal en la curva de cambio normalizado en la resistencia eléctrica (R/R_0) en función de ϵ , en dos zonas de la curva que mostraron una tendencia razonablemente lineal, 0% $\leq \epsilon < 1\%$ y 2% $\leq \epsilon < 4\%$. La zona de transición (1% $\leq \epsilon < 2\%$) no fue incluida en las estimaciones de F_G , así como las oscilaciones abruptas de R cerca al 4% de deformación o superiores, las cuales se consideran producto de daño en el material compuesto y no de piezorresistividad.

3.4. Resultados y discusión

3.4.1. Caracterización eléctrica de materiales compuestos de polipropileno y nanotubos de carbono

La conductividad eléctrica de materiales compuestos MWCNT/PP fue determinada midiendo R y utilizando la Ec. (3.1.) Estos resultados se grafican en escala logarítmica en la Fig. 3.3. El PP solo presenta una conductividad eléctrica alrededor de 3.08×10^{-9} S/m en el intervalo de los materiales eléctricamente aislantes (alrededor de 1.43×10^{14} cm) [139]. Posterior a la adición de los MWCNTs se puede observar un incremento alrededor de 8 órdenes de magnitud de conductividad eléctrica con respecto al polímero solo. El establecimiento de esta red eléctricamente conductora depende de varios parámetros como son el tipo de CNT, su método de síntesis, tipo de tratamiento químico y su relación de aspecto; polímero utilizado, el método de dispersión y el tipo de procesamiento, entre otros [140].

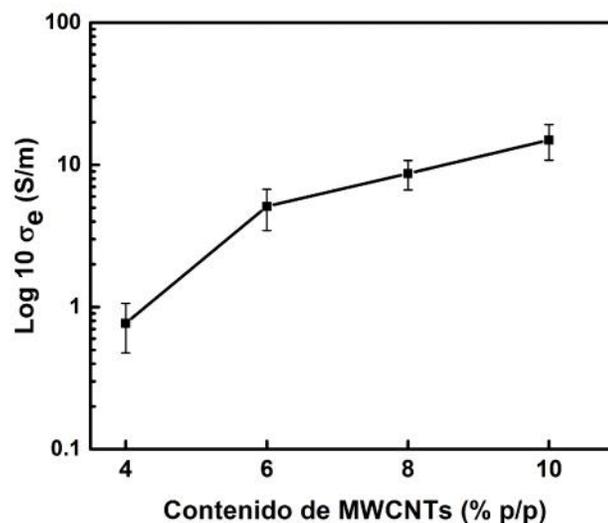


Fig. 3.3. Conductividad eléctrica de materiales compuestos MWCNT/PP.

Los valores medidos de conductividad eléctrica de los materiales de PP solo presentaron una conductividad del orden de $(1.91 \pm 0.22) \times 10^{-11}$ S/m. La adición del 4 % p/p de MWCNTs produce un incremento de 14 órdenes de magnitud en la conductividad eléctrica del material compuesto, alcanzando un valor promedio de 0.77 ± 0.52 S/m. Esto sugiere el establecimiento de una red MWCNTs a través del material compuesto [39]. Sin embargo, para valores de 6, 8 y 10 % p/p de MWCNTs no se observa un incremento tan pronunciado en los valores de la conductividad eléctrica respecto al valor correspondiente al 4 % p/p, indicando que estas concentraciones se encuentran ya muy por encima del límite percolativo. Por ejemplo, para el 6 % p/p se obtiene una conductividad eléctrica promedio de 5.10 S/m, tan solo un orden de magnitud por encima del 4 % p/p. Los materiales compuestos con mayor contenido de MWCNTs (10 % p/p) presentaron una conductividad promedio de 15.0 ± 4.23 S/m. Trabajos previos encontrados en la literatura [16,141] reportan valores de conductividad eléctrica para materiales compuestos de MWCNT/PP cercanos a 2 S/m con contenidos de 9 % p/p de MWCNTs, lo cual es similar a lo obtenido en este estudio. Mediciones adicionales del grupo de trabajo indicaron que, con condiciones de procesamiento similares a las descritas en este Capítulo 3, a 3 % p/p aún no se alcanza la percolación en el sistema MWCNT/PP. De este modo, es razonable asumir que el umbral de percolación se encuentra a concentraciones de MWCNTs entre 3 y 4 % p/p. De este análisis se determinó que el 4 % p/p será el porcentaje de MWCNTs a utilizar en el resto del trabajo, el cual produjo muestras con $R_0 = 5.77 \text{ k}$. Este valor fue seleccionado debido a que resultó ser la concentración mínima de MWCNTs por encima de la percolación, lo cual permitió realizar las pruebas piezorresistivas de los materiales compuestos MWCNT/PP de modo satisfactorio. Tal y como lo señala Chung [103], los valores recomendables de resistencia eléctrica para el MSE por equipos “convencionales” se encuentran en el intervalo de 0.1 a 1×10^6 , por lo que los materiales con 4 % p/p ($R_0 = 5.77 \text{ k}$) son satisfactorios para este fin.

3.4.2. Caracterización piezorresistiva de materiales compuestos de polipropileno y nanotubos de carbono

La Fig. 3.4 presenta las curvas representativas de esfuerzo () y R/R_0 ambas en función de la deformación unitaria () para materiales compuestos MWCNT/PP ensayados hasta fractura con 4, 6, 8 y 10 % p/p de MWCNTs. El comportamiento de la curva R/R_0 en

función de ϵ al inicio de la prueba para todos los materiales compuestos ($\epsilon < 1\%$) se puede atribuir al cambio en la morfología de la red eléctricamente conductora de los MWCNTs ocasionado por la aplicación de la deformación a tensión. En este estado la resistencia eléctrica del material compuesto tiende a ser dominada por los cambios en la red conductora y la resistencia de contacto entre MWCNTs [142]. Conforme aumenta el nivel de deformación ($\epsilon < 1\%$) la distancia entre los MWCNTs dispersos en el material compuesto se incrementa, resultando en un aumento en R . Para estos niveles de deformación se espera que el comportamiento eléctrico del material compuesto esté dominado por la resistencia de tunelamiento entre MWCNTs [143-145], por variaciones en la red eléctricamente conductora formada por los CNTs [143,146] o incluso por la piezorresistividad intrínseca de los CNTs [147-149]. Para deformaciones mayores, el flujo plástico en el PP y la generación irreversible de daño causan la ruptura de caminos conductores entre los MWCNTs y en consecuencia aumenta considerablemente la R , ya sea de forma gradual (flujo plástico) [150,151] o en forma súbita (microgrietas) [152]. Para motivo de análisis, las curvas R/R_0 en función de ϵ de la Fig. 3.4 fueron divididas en tres zonas, de acuerdo a su nivel de deformación unitaria ϵ . En la primera zona ($\epsilon < 1\%$) se encuentra la región donde la relación de R/R_0 en función de ϵ tiene un comportamiento lineal, con una pendiente pequeña. Dicha pendiente se incrementa considerablemente en el intervalo $1\% < \epsilon < 2\%$ (segunda zona o zona de transición). Para $\epsilon > 2\%$ (tercera zona, zona plástica) la relación R/R_0 en función de ϵ puede aproximarse nuevamente a una función lineal, pero con una pendiente mucho mayor en comparación con la primera zona. Esta zona puede atribuirse al inicio de la cedencia del material, lo cual fue verificado mediante experimentos de carga y descarga reportados en [142]. Para deformaciones mayores ($\epsilon > 4\%$, lo cual podría corresponder a una zona plástica inestable) algunas curvas R/R_0 en función de ϵ (Fig. 3.4b, c y d) presentan saltos abruptos en R ; este comportamiento puede ser ocasionado por la generación aleatoria de microgrietas y daño permanente en el material, y no es considerado piezorresistividad. Debido a esto, las curvas R/R_0 en función de ϵ fueron caracterizadas por la medición de dos factores de galga definidos por la Ec. (3.2), el primero asignado a la zona $0\% < \epsilon < 1\%$ (F_G^E), y el segundo en la zona $2\% < \epsilon < 4\%$ (F_G^P). Para este cálculo no se consideró la zona de transición ($1\% < \epsilon < 2\%$), tampoco fueron considerados los saltos en R cercanos o posteriores a $\epsilon = 4\%$,

debido a que no se consideran piezorresistividad, sino auto-sensado de daño. Los resultados de estos cálculos se encuentran en la Tabla 3.1, donde se incluye el esfuerzo de cedencia (σ_y) y la deformación a la cedencia (ϵ_y) estimados con un 0.20 % de corrimiento de la curva $\Delta R/R_0$ - [138].

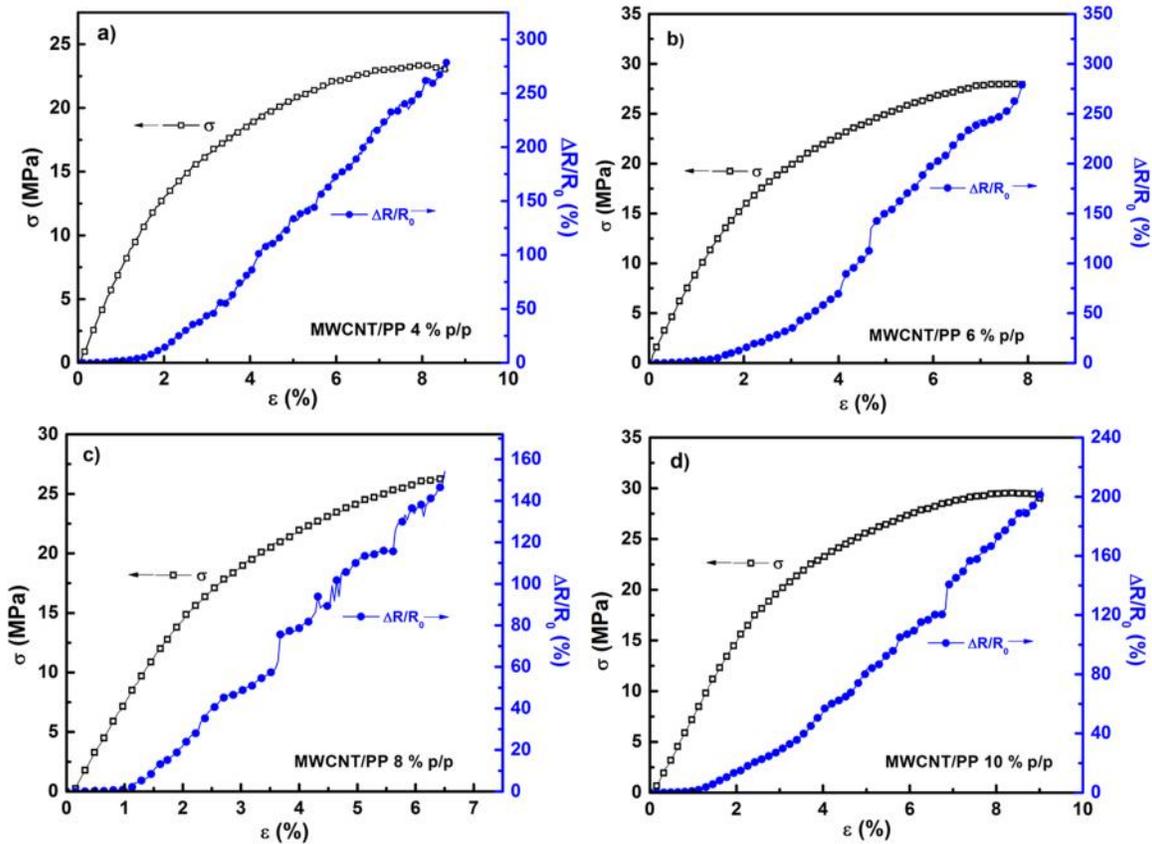


Fig. 3.4. Curvas esfuerzo (eje vertical izquierdo) y cambio de resistencia eléctrica normalizada (eje vertical derecho) en función de ϵ para materiales compuestos MWCNT/PP hasta fractura. a) 4 % p/p, b) 6 % p/p, c) 8 % p/p, d) 10 % p/p.

De acuerdo a la Tabla 3.1, la fluencia del polímero inicia a deformaciones ligeramente por debajo de $\epsilon = 2$ %, lo cual coincide con el segundo cambio en la pendiente de la curva $\Delta R/R_0$ en función de ϵ . Por lo tanto, el factor de galga F_G^E puede ser asociado con el comportamiento lineal elástico del material compuesto MWCNT/PP, mientras que el factor de galga F_G^P puede asociarse a deformaciones en la zona plástica del material compuesto. En la Tabla 3.1 se observa que tanto F_G^E como F_G^P disminuyen conforme aumenta el contenido de CNTs, como ha sido observado en la literatura para otros materiales [151,153,154]. Esto se puede explicar debido a que los materiales compuestos con una red

eléctricamente conductora poco interconectada (bajas concentraciones de CNTs) presentan muchos cambios en la R cuando son sometidos a deformaciones [150,151,155]. El valor de F_G^E para concentraciones de 4 % p/p de MWCNTs (cerca de 2.0) es del mismo orden de magnitud que los obtenidos en trabajos similares [143,150,151]. Sin embargo, los valores de F_G^P se encuentran en valores cercanos a 29 para los materiales compuestos con 4 % p/p. Este incremento en la sensibilidad piezorresistiva en la zona plástica es atribuido a las grandes deformaciones posteriores al punto de cedencia del material, ocasionando un reacomodo de las cadenas poliméricas y en consecuencia un reacomodo de la red conductora de los MWCNTs. Esta diferencia en los valores de factor de galga señala una clara dependencia con el nivel de deformación de los materiales compuestos. Paleo *et al.* [156], no encontraron influencia en los valores de factor de galga con la velocidad de deformación de los materiales compuestos de PP modificado con nanofibras de carbono estudiados, pero sí una clara influencia de los niveles de deformación. Existen estudios de polímeros termoplásticos que reportan que las cadenas poliméricas tienden a alinearse en la dirección de las cargas aplicadas cuando son sometidas a deformaciones elevadas y argumentan que los coeficientes de Poisson altos de la matriz polimérica termoplástica promueven considerables cambios en la configuración transversal de la red eléctricamente conductora de los MWCNTs [150,157].

Tabla 3.1. Esfuerzo y deformación de cedencia (corrimiento al 0.20%) y factores de galga en zona elástica (F_G^E) y plástica (F_G^P) de materiales compuestos MWCNT/PP.

Material	MWCNT (% p/p)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	F_G^E (= 0-1%)	F_G^P (= 2-4%)
MWCNT/PP	4	12.6±0.19	1.47±0.01	3.56±0.32	28.9±2.55
	6	15.0±0.49	1.79±0.02	2.49±0.31	22.3±3.13
	8	15.6±0.19	1.84±0.07	1.23±0.40	23.9±4.37
	10	15.9±0.70	1.93±0.02	1.28±0.39	15.2±1.03

Capítulo 4 . AUTOSENSADO RESISTIVO DE DEFORMACIÓN Y FALLA EN LAMINADOS JERARQUICOS MULTIESCALA

4.1. Manufactura de materiales compuestos multiescala de polipropileno, fibras de aramida y nanotubos de carbono

Para la manufactura de los materiales compuestos jerárquicos multiescala se utilizaron los MWCNTs y PP descritos en la sección 3.1, y fibras de aramida tipo Twaron 2200 de Teijin Aramid USA Inc (Georgia, USA), denominadas aquí como “FT”. Se investigaron tres arquitecturas de materiales compuestos (dos de ellos multiescala), como se detalla en la Tabla 4.1. Esta tabla presenta la nomenclatura utilizada para los materiales compuestos investigados (todos unidireccionales), de acuerdo a los esquemas de la Fig. 4.1.

Tabla 4.1 Nomenclatura utilizada para los materiales compuestos de referencia (FT/PP) y los compuestos multiescala con matriz de PP y reforzados con FT y MWCNTs.

Material	Descripción
FT/PP	Matriz de PP reforzada con FT como se recibe del fabricante (material de referencia).
FT/MWCNT/PP	Matriz de PP modificada con MWCNTs y reforzada con FT (como se recibe del fabricante).
FT-CNT/MWCNT/PP	Material multiescala con MWCNTs dispersos en la matriz de PP y además depositados sobre en la FT.

La primera arquitectura es el material de referencia, Fig. 4.1a donde las FT fueron impregnadas con PP previamente molido en un molino de cuchillas. Los MWCNTs fueron dispersados en la matriz de PP (como se describe en la sección 3.1) y para la segunda arquitectura se utilizó FT tal y como se recibe del fabricante para reforzar esta matriz, Fig. 4.1b; así, en la tercera y última arquitectura se utilizó FT recubierta con MWCNTs (de acuerdo a lo descrito en la sección 2.5) para reforzar la matriz con MWCNTs, Fig. 4.1c. Una descripción más detallada de los procesos utilizados para fabricar estos materiales se encuentra en las sub-secciones siguientes, divididos por arquitectura.

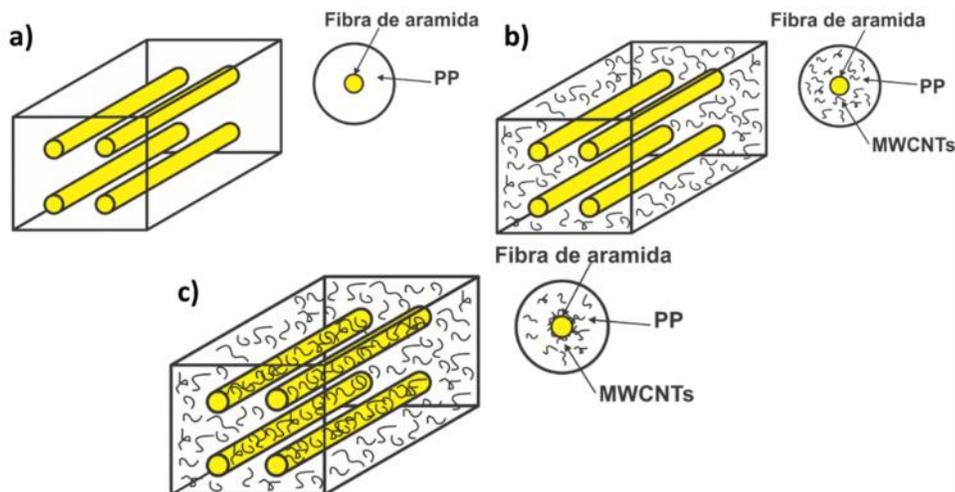


Fig. 4.1. Arquitecturas de los materiales compuestos multiescala investigados.
a) FT/PP, b) FT/MWCNT/PP, c) FT-CNT/MWCNT/PP.

4.1.1. *Manufactura de materiales compuestos con fibra de aramida y polipropileno*

La manufactura de materiales compuestos requirió que inicialmente se prepararan mechas de fibras de aramida sin tratamiento FT (tal y como se reciben del proveedor) impregnadas con polvo fino de PP molido, denominadas pre-formas. Para la elaboración de las preformas, las mechas de fibras de aramida fueron colocadas en un marco de metal de 140 mm de largo y fueron fijadas en los extremos por mordazas de metal y tornillos. Previamente, las fibras individuales de las mechas fueron separadas para favorecer una mejor distribución de las fibras en el material compuesto. Para la elaboración de los materiales FT/PP, cada una de las mechas de fibras fueron impregnadas con ~ 560 mg de PP. El PP fue previamente pulverizado en un molino de cuchillas (Brabender GmbH & Co., Duisburg Germany) y tamizado con una malla de 0.78 mm, ver Fig. 4.2.



Fig. 4.2. Preformas de materiales compuestos FT/PP.

Para la consolidación de las preformas, las fibras impregnadas con PP fueron colocadas en una estufa de convección a 190 °C por 5 min, retiradas de la estufa y enfriadas libremente hasta temperatura ambiente. La elaboración de los materiales compuestos FT/PP requirió el molde esquematizado en la Fig. 4.3a que presenta la vista frontal y superior, las 2 piezas de la parte media y la parte inferior del molde, mientras que la Fig. 4.3b presenta el conjunto armado del mismo molde que produce que una probeta que respeta la proporción y configuración de acuerdo a la norma ASTM D3039 [118,158], ver Fig. 4.4, pero con escala 2:1 con respecto a las dimensiones descritas en esta norma para probetas unidireccionales cargadas en la dirección de la fibra de refuerzo.

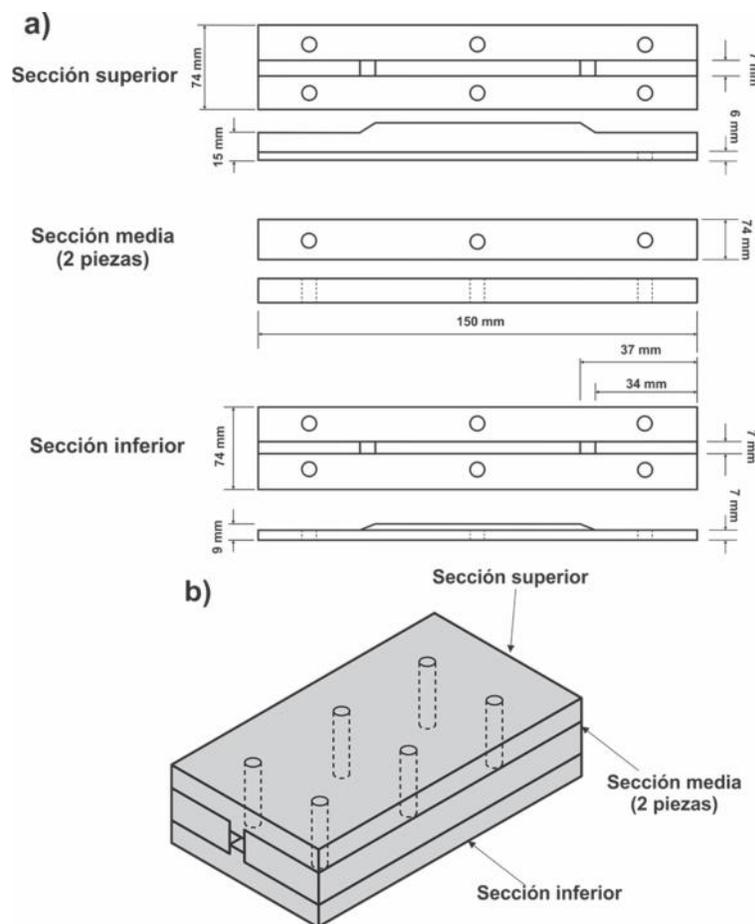


Fig. 4.3. Esquema del molde utilizado para fabricar probetas de materiales compuestos a tensión. a) Piezas que conforman el molde, b) conjunto armado.

Para la manufactura de los materiales FT/PP (Fig. 4.1a) las secciones del molde fueron cubiertas con papel aluminio comercial. Seguidamente se colocaron 50 mg de PP molido en

cada extremo del molde (sección de 37 mm) para formar la sección de sujeción de cada probeta. A continuación se apilaron 8 preformas FT/PP, una encima de otra en el espacio entre la secciones inferior y media, con la dirección de la fibra coincidiendo con la dimensión mayor del molde, para manufacturar materiales compuestos unidireccionales. Nuevamente se colocaron 50 mg de PP en cada extremo del molde, y posteriormente se colocó la sección superior del molde. Para la consolidación de las probetas el molde armado fue colocado en una prensa Carver modelo C (Carver Inc., Wabash, USA), la cual inició el calentamiento del molde desde temperatura ambiente (~ 23 °C) hasta 190 °C (en 25 min, aproximadamente). A continuación, fue aplicada paulatinamente la presión cada 2 min hasta alcanzar 120 psi. Una vez alcanzada esta presión, las resistencias de la prensa fueron apagadas para enfriar libremente hasta 120 °C; seguidamente la presión fue liberada y el molde de acero fue enfriado mediante su inmersión en agua fría. Finalmente el molde fue desarmado y la probeta fue pulida con lijas de tamaño de grano de 380 y 1000. Las probetas pulidas fueron colocadas en una estufa de convección a 105 °C por 2 h para su secado, obteniendo así probetas de materiales compuestos unidireccionales FT/PP con aproximadamente 7.2 % de fracción de fibra en peso, de acuerdo a las mediciones detalladas en el Apéndice. Un esquemático de la probeta de tensión obtenida con esta metodología se ilustra en la Fig. 4.4.

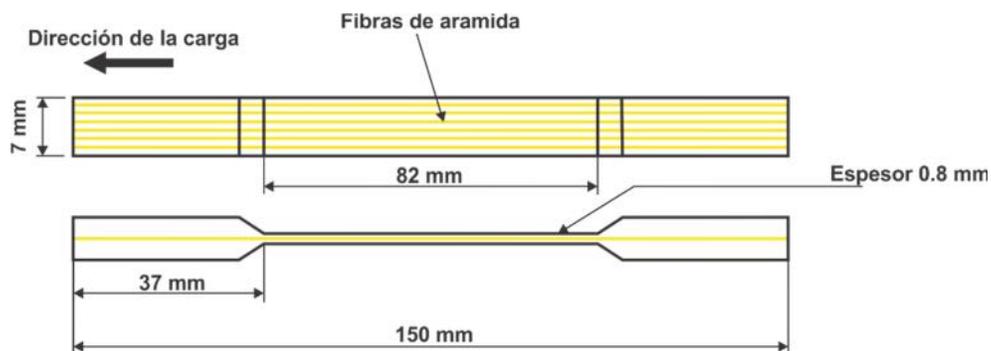


Fig. 4.4. Esquema representativo de una probeta a tensión FT/PP.

4.1.2. Materiales compuestos con nanotubos de carbono dispersos en la matriz

La manufactura de los materiales compuestos jerárquicos conteniendo nanotubos de carbono solamente dispersos en la matriz (FT/MMWCNT/PP, Fig. 4.1b) se realizó de modo similar a la descrita en la sección 4.1.1 para FT/PP. Sin embargo, para esta variante el PP con el que se impregnó la fibra y el utilizado en los extremos de la probeta para formar la

sección de sujeción de las probetas fue previamente mezclado con MWCNTs, pulverizado y tamizado como se describe en el Capítulo 3. Esto produjo preformas de FT impregnadas con polvo de MWCNT/PP tal y como lo muestra la fotografía de la Fig. 4.5. Estas preformas fueron consolidadas para fabricar materiales FT/MWCNT/PP de la misma forma como se describe en la sección 4.1.1, obteniendo fracciones de peso de fibra similares a los de FT/PP. Las dimensiones finales de estas probetas FT/MWCNT/PP fueron las mismas que las de la arquitectura FT/PP, y se muestran en la Fig. 4.4.

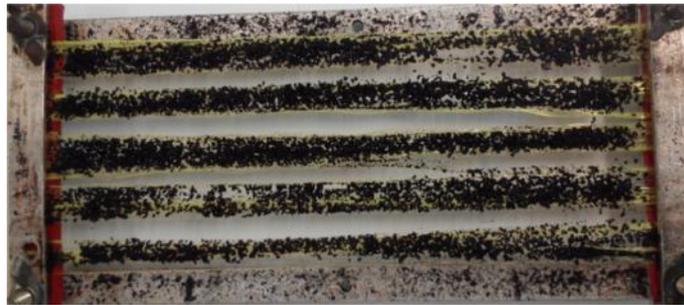


Fig. 4.5. Preformas de materiales compuestos jerárquicos FT/MWCNT/PP.

4.1.3. Materiales compuestos con nanotubos de carbono dispersos en la matriz y depositados sobre la fibra

La manufactura de los materiales compuestos jerárquicos conteniendo nanotubos de carbono dispersos en la matriz de PP y depositados en las fibras FT (FT-CNT/MWCNT/PP, Fig. 4.1c) se realizó de modo similar al descrito en la sección 4.1.1 para FT/PP. Para esta arquitectura el PP con el que se impregnó la fibra y el PP colocado en los extremos de la probeta para formar la sección de sujeción de las probetas fue también previamente mezclado con MWCNTs, pulverizado y tamizado como se describe en el Capítulo 3, ver Fig. 4.6. Adicionalmente, para esta arquitectura las fibras impregnadas con PP tuvieron MWCNTs en su superficie, los cuales fueron depositados como se describe en la sección 2.5. De esta metodología se produjeron preformas de FT-CNT impregnadas con polvo de MWCNT/PP, obteniendo materiales FT-CNT/MWCNT/PP con las mismas dimensiones finales que FT/PP, ver la Fig. 4.4.



Fig. 4.6. Preformas de materiales compuestos FT-CNT/MWCNT/PP.

4.2. Caracterización eléctrica y piezorresistiva de materiales compuestos jerárquicos multiescala

4.2.1. Medición de conductividad eléctrica

Se realizaron mediciones de resistencia eléctrica a corriente directa en las probetas de los materiales compuestos multiescala (FT/MWCNT/PP y FT-CNT/MWCNT/PP). En principio, estas mediciones de conductividad eléctrica inicial (es decir, sin deformación aplicada) podrían tomarse directamente del valor R_0 medido sobre una sección de la probeta de piezorresistividad tales como “A”, “B” o “C” en la Fig. 4.7a. Sin embargo, surge la duda si existen efectos del borde, es decir, si la conductividad medida de esta manera (sobre una sección de la probeta de piezorresistividad) es o no igual a la conductividad medida sobre probetas dedicadas para conductividad, sin secciones excedentes, tales como la sección A’ de la Fig. 4.7b.

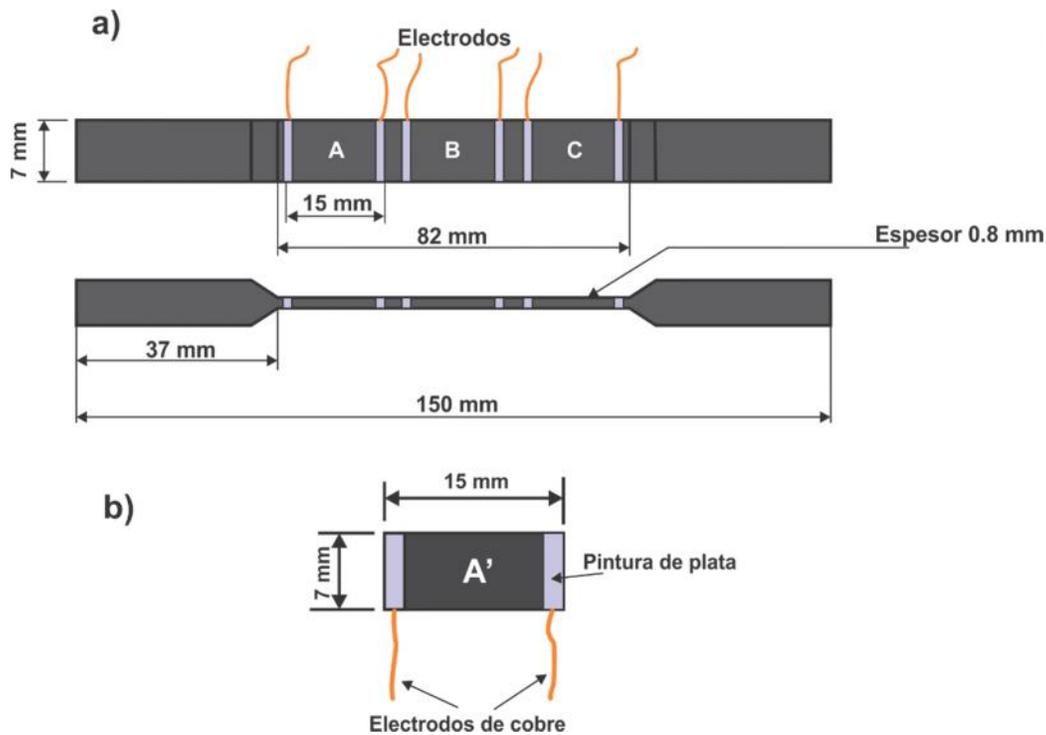


Fig. 4.7. Probeta de materiales compuestos jerárquicos multiescala para el análisis de la conductividad eléctrica inicial (sin carga). a) Sobre tres secciones acotadas en la probeta a tensión, b) sobre secciones separadas, cortadas de la probeta a tensión (la sección “A” se muestra como ejemplo).

Con el objetivo de examinar esta hipótesis, se realizaron primeramente mediciones de resistencia eléctrica (convertidas posteriormente a conductividad volumétrica) sobre 3 secciones de 15 mm x 7 mm de las probetas de tensión (sin ensayar) e identificadas como A, B, C en la Fig. 4.7a, delimitadas colocando electrodos de cobre con pintura de plata comercial. Las mediciones de resistencia eléctrica de cada sección de la probeta de tensión fueron realizadas con un multímetro de banco Agilent modelo B2911A, repitiendo las mediciones en 3 ocasiones. Posteriormente, estas secciones entre electrodos A, B, C fueron cortadas de la probeta de tensión para producir probetas rectangulares simples como se muestra en la Fig. 4.7b, identificadas de modo correspondiente como A', B', C', la resistencia eléctrica fue nuevamente medida entre los electrodos de cada probeta individual, repitiendo cada medición también en 3 ocasiones. Los cálculos de la conductividad eléctrica volumétrica (σ_e) de los materiales multiescala se realizaron de acuerdo a la Ec. (3.1).

4.2.2. Ensayos mecánicos a tensión y monitoreo eléctrico in situ

Las propiedades mecánicas y piezorresistivas de los materiales descritos en la Tabla 4.1 fueron obtenidas simultáneamente del ensayo de tensión uniaxial utilizando los especímenes cuyas dimensiones se describen en la Fig. 4.4. Para medir la deformación se utilizó un extensómetro SG 25-10 marca Shimadzu, fijado a la probeta de tensión a través de dos sujetadores propios del accesorio, como se muestra en la Fig. 4.8. En experimentos separados, se comprobó primeramente que las curvas esfuerzo-deformación obtenidas con galgas extensométricas comerciales cementadas sobre el material fueron muy similares a las obtenidas con el extensómetro, por lo que se decidió utilizar el extensómetro. Adicionalmente, la medición de la resistencia eléctrica durante la prueba de tensión requirió de electrodos, los cuales fueron definidos en la periferia de la sección transversal. A las probetas a tensión se les colocaron 2 electrodos de alambre de cobre por medio de pintura de plata comercial (Ted Pella Inc., tipo 16062, CA, USA) separados entre sí 20 mm, para realizar mediciones a 2 puntas, lo cual es pertinente debido al valor de resistencia de las probetas (16-23 k /cm para los materiales FT/MWCNT/PP, y 6-9 k /cm para los materiales FT-CNT/MWCNT/PP). Dichos electrodos fueron fijados con pintura de plata. Durante la caracterización eléctrica de los materiales compuestos multiescala se mantuvo fijo el valor del voltaje (10 V) y fueron medidos los valores de la corriente de las probetas analizadas utilizando un equipo SMU marca Agilent modelo B2911A. Con los valores conocidos de voltaje y corriente fue aplicada la ley de Ohm para obtener los valores de resistencia durante la caracterización eléctrica.

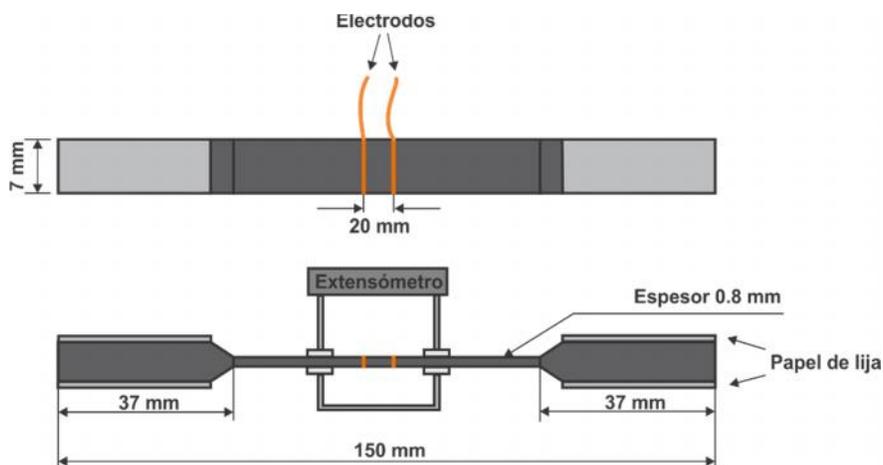


Fig. 4.8. Esquema representativo de una probeta a tensión para el ensayo piezorresistivo.

Las pruebas mecánicas a tensión se realizaron de modo simultáneo a las piezorresistivas con una máquina de pruebas universales marca Shimadzu modelo AG1-100, una celda de carga de 5 kN, una velocidad de desplazamiento del cabezal de 1 mm/min y un extensómetro SG 25-10 marca Shimadzu para la medición de la deformación de las probetas. Para evitar un corto circuito entre las probetas analizadas y las mordazas metálicas del equipo de prueba, las zonas de sujeción de las probetas fueron cubiertas con papel de lija comercial, fijado a las probetas con pegamento instantáneo comercial a base de cianoacrilato. Durante los ensayos de los materiales, los datos fueron obtenidos utilizando un sistema de adquisición de datos de manufactura propia.

4.2.3. Análisis por microscopía electrónica de las superficies de falla

El análisis de la superficie de fractura de los materiales compuestos jerárquicos así como la examinación de la presencia de los MWCNTs en los mismos se realizó por medio de SEM. Las muestras de los materiales compuestos fueron colocadas en soportes cilíndricos metálicos y la sección transversal fue analizada con un equipo JEOL modelo JSM-630-LV. Las muestras fueron previamente metalizadas evaporando una capa delgada de oro sobre ellas y analizadas en un intervalo de operación de 20-25 kV.

4.3. Resultados y discusión

4.3.1. Conductividad eléctrica de materiales compuestos multiescala

La Fig. 4.9 presenta los valores de conductividad eléctrica (σ) de las secciones de la probeta piezorresistiva (A, B, C, Fig. 4.7a) y de las mismas secciones pero cortadas de modo independiente (A', B', C', Fig. 4.7b).

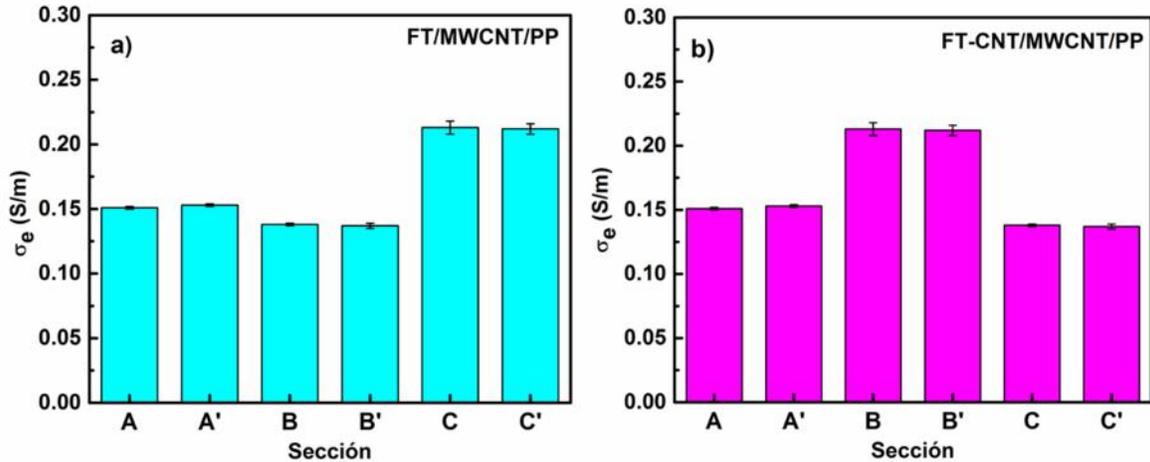


Fig. 4.9. Conductividad eléctrica de materiales compuestos multiescala con especímenes formando parte de la probeta de tensión (letras sin primar) y cortadas de modo individual (letras primadas). a) FT/MWCNT/PP, b) FT-CNT/MWCNT/PP

Se observa que la conductividad eléctrica de los materiales FT/MWCNT/PP (Fig. 4.9a) varía entre 0.15 y 0.22 S/m de acuerdo a la sección de la probeta; estas variaciones dentro de un misma probeta se consideran razonables en el caso de la conductividad eléctrica, en especial considerando la compleja arquitectura de estos materiales jerárquicos y que los valores se encuentran en el mismo orden de magnitud. Otra observación importante es que los valores son iguales para una misma sección, independientemente si se miden como parte de la probeta piezorresistiva (Fig. 4.7a) o como una sección aislada cortada de dicha probeta (Fig. 4.7b). Esto verifica la hipótesis planteada, probando que en futuras mediciones no es necesario tener probetas dedicadas para conductividad, sino que el valor de la R_0 medida sobre la probeta piezorresistiva puede utilizarse para determinar la conductividad eléctrica inicial del material. En la Fig. 4.9 se observa que los valores de conductividad eléctrica de los materiales FT-CNT/MWCNT/PP se encuentran en el mismo intervalo que los especímenes FT/MWCNT/PP, indicando que el depósito de MWCNTs sobre la fibra no modifica en gran medida la conductividad eléctrica efectiva del material. Estos valores de resistencia eléctrica son aceptables para un análisis piezorresistivo, como lo señalan estudios previos [103].

4.3.2. Propiedades mecánicas de materiales compuestos multiescala

La Fig. 4.10 presenta las curvas esfuerzo (σ) contra deformación (ϵ) a tensión de los materiales compuestos FT/PP, FT/MWCNT/PP y FT-CNT/MWCNT/PP. El resumen de las propiedades mecánicas de estos materiales compuestos se encuentra en la Tabla 4.2, en donde se reportan los valores promedio y una desviación estándar del esfuerzo máximo (σ_{max}), deformación máxima (ϵ_{max}) y módulo elástico (E), obtenidos de 9 probetas por material compuesto.

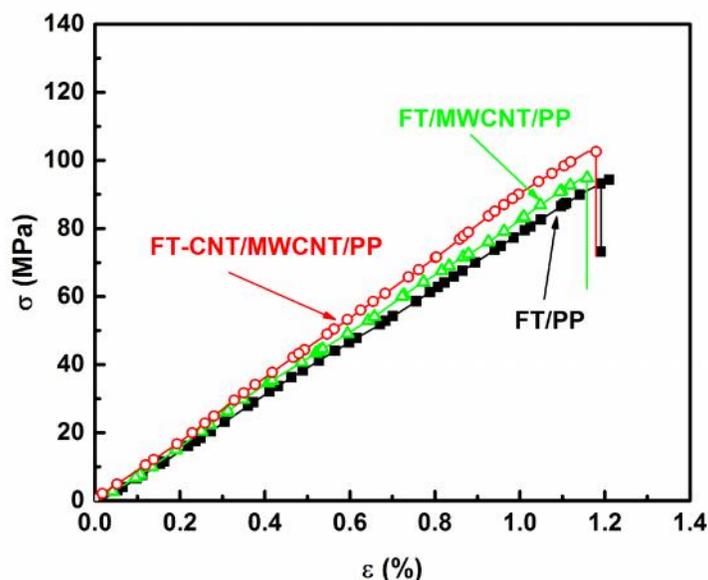


Fig. 4.10. Curvas esfuerzo – deformación de materiales compuestos jerárquicos representativos FT/PP, FT/MWCNT/PP y FT-CNT/MWCNT/PP.

Tabla 4.2. Propiedades mecánicas de materiales compuestos jerárquicos y el sistema de referencia FT/PP.

Material	σ_{max} (MPa)	ϵ_{max} (%)	E (GPa)
FT/PP	101.4±9.2	1.18±0.15	9.31±1.28
FT/MWCNT/PP	105.2±12.7	1.26±0.28	9.67±0.9
FT-CNT/MWCNT/PP	110.0±19.4	1.20±0.16	9.55±1.3

Se observa que ambos materiales jerárquicos multiescala presentan ligeras mejoras en sus propiedades mecánicas respecto al material de referencia FT/PP, aunque estas mejoras son muy limitadas. El aumento en la rigidez de polímeros por la inclusión de MWCNTs es ya bien conocido [150,159,160] y las ligeras mejoras en la resistencia mecánica pudiesen

deberse a un mejoramiento en la calidad interfacial por la presencia de MWCNTs [27,29,34]. Se observa también que los materiales compuestos jerárquicos presentan valores de ϵ_{max} menores que la FT (2.47 %, Fig. 2.12) y que el PP con MWCNTs (> 8.6 %, Fig. 3.4). Esto indica que no se alcanzó la deformación última de la fibra en el material compuesto, por lo que la posibilidad de que el mecanismo de falla haya sido iniciado por ruptura de fibra es prácticamente descartada. Del mismo modo, la predicción de la resistencia mecánica utilizando una regla de mezclas [161], produce valores muy por encima de la resistencia mecánica medida. Esto es, utilizando los valores promedio medidos de resistencia mecánica de la fibra de aramida (2.70 GPa, Tabla 2.3), la resistencia mecánica de la matriz de PP con MWCNTS (23.3 MPa, Fig. 3.4) y la fracción de fibra (7.1 %, Apéndice), la regla de mezclas arroja una predicción para la resistencia del material compuesto de 210 MPa. Este valor de resistencia es casi el doble del obtenido de manera experimental, ver Tabla 4.2. Esta diferencia entre los valores de resistencia mecánica del material compuesto es atribuible principalmente a que la regla de mezclas considera adherencia interfacial perfecta entre fibra y matriz, además de alineación y distribución perfecta de las fibras en el material compuesto [64]. Algo similar sucede con el módulo elástico (E), donde la regla de mezclas predice un valor de 11.6 GPa, que es un valor alrededor del 17 % por encima de los valores experimentales. El comportamiento de ϵ_{max} y σ_{max} indican que la ruptura de fibra no fue el mecanismo gobernante en el fallo del material compuesto (o bien el que inicia la falla), sugiriendo que es muy probable que el mecanismo de falla gobernante fuese el desprendimiento interfacial entre la fibra y la matriz. Es bien sabido que la adherencia entre la fibra de aramida y una matriz de PP está muy lejos de ser la óptima y que este sistema material sufre de problemas interfaciales [57,72,162]. Esta hipótesis de desprendimiento interfacial entre fibra y matriz fue verificada por SEM de las superficies de fractura de los materiales compuestos, como será discutido en la sección subsecuente. Una vez que el desprendimiento de fibra inicia (primer mecanismo de falla), la falla del material compuesto continua de forma secuencial. Conforme se incrementan los valores de deformación en el material compuesto, se tiende a generar el desprendimiento de una mayor cantidad de fibras. El desprendimiento de las fibras genera espacios vacíos entre la fibra y la matriz, lo cual promueve una redistribución de la carga del material compuesto de la fibra hacia la matriz, y esta redistribución de la carga genera esfuerzos considerables

en la matriz. La matriz al ser sometida a la mayor parte de esfuerzos soportados por el material compuesto inicia su proceso de falla mediante plasticidad o la generación de microgrietas; finalmente las fibras ya no son capaces de soportar la carga y se alcanza la fractura final del material completo [162].

4.3.3. Análisis de las superficies de falla y confirmación de la localización de los nanotubos de carbono en el material compuesto

Con el objetivo de analizar los mecanismos de falla de los materiales compuestos investigados y comprobar la hipótesis del desprendimiento de fibra de la matriz se obtuvieron imágenes generadas por SEM de la superficie de fractura de los materiales compuestos FT/PP, FT/MWCNT/PP y FT-CNT/MWCNT/PP posterior al ensayo a tensión. La Fig. 4.11 presenta las micrografías SEM de las superficies de fractura de estos materiales compuestos a 500 x (barra de escala de 50 μm) y 1000 x (barra de escala de 10 μm) de magnificación. La Fig. 4.11a presenta imágenes de la superficie de fractura de materiales compuestos FT/PP, mientras que las correspondientes a los materiales FT/MWCNT/PP y FT-CNT/MWCNT/PP se presentan en las Fig. 4.11b y 4.11c, respectivamente. En todas las imágenes son evidentes los agujeros generados por el desprendimiento interfacial de las fibras de la matriz, confirmando la hipótesis del mecanismo de falla propuesto. Este mecanismo fue muy similar en todos los compuestos con o sin nanotubos, ver Fig. 4.11c.

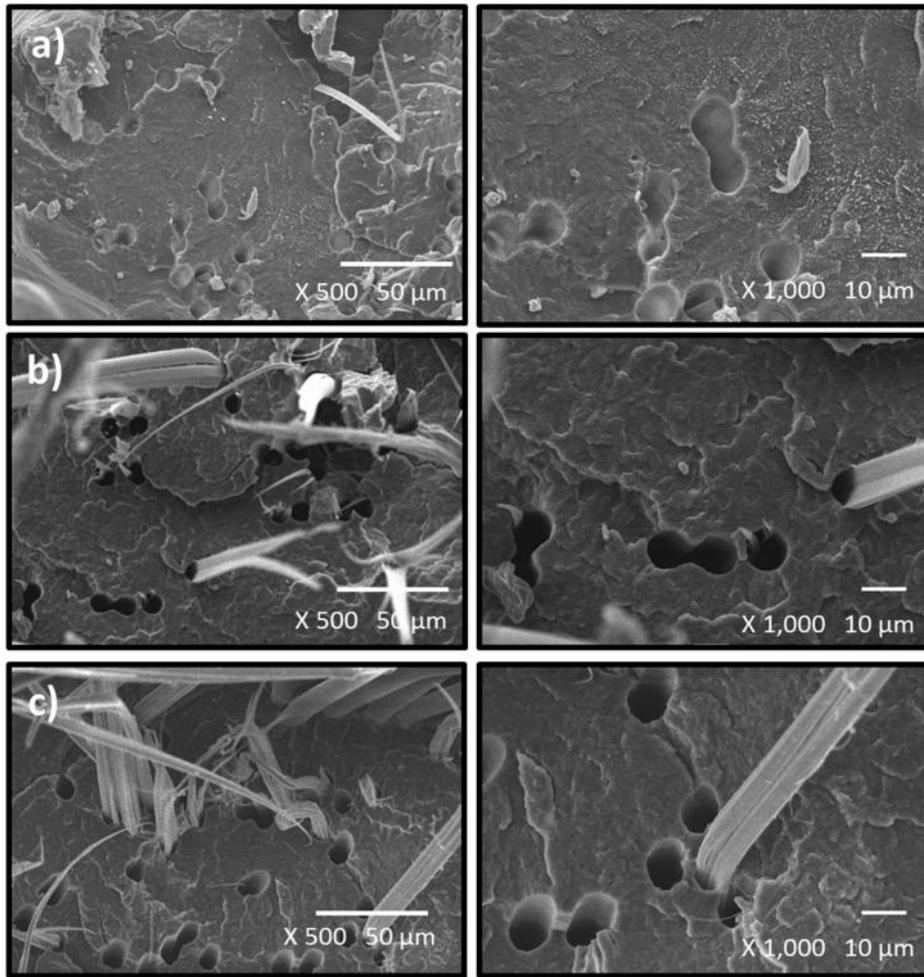


Fig. 4.11. Morfología de la superficie de fractura de materiales multiescala posterior al ensayo mecánico. a) FT/PP, b) FT/MWCNT/PP, c) FT-CNT/MWCNT/PP.

Con la finalidad de comprobar la localización de los MWCNTs en el material compuesto jerárquico, la Fig. 4.12 presenta imágenes generadas por SEM a 10,000 x de magnificación de la superficie de fractura de los materiales compuestos, en una zona cercana a un agujero generado por el desprendimiento de una fibra posterior al ensayo a tensión de los materiales compuestos jerárquicos multiescala. Para los materiales FT/MWCNT/PP (Fig. 4.12a) los MWCNTs se observan dispersos en la matriz de PP. Una distribución similar de MWCNTs en la matriz de PP se observa en la imagen Fig. 4.12b para los materiales FT-CNT/MWCNT/PP, además, para esta arquitectura se observan algunos MWCNTs sobresaliendo del borde del agujero en la matriz (indicados con flechas blancas), por lo tanto, los MWCNTs depositados sobre la fibra permanecieron en la matriz después de la

falla del material compuesto. Este análisis confirma la ubicación selectiva de los MWCNTs de acuerdo a los esquemas propuestos en la Fig. 4.1.

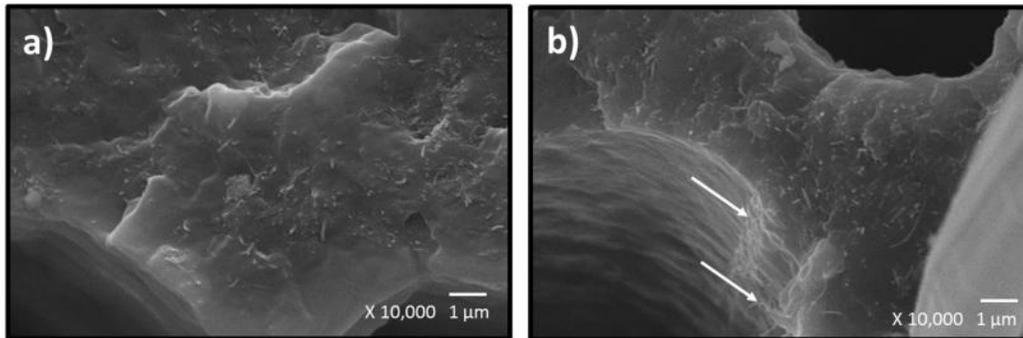


Fig. 4.12. Imagen SEM de la superficie de fractura de los materiales compuestos jerárquicos multiescala indicando la presencia de los MWCNTs.
a) FT/MWCNT/PP, b) FT-CNT/MWCNT/PP.

4.3.4. Auto-sensado de daño en materiales compuestos multiescala ensayados a tensión

La Fig. 4.13 presenta las curvas representativas de esfuerzo (σ , eje vertical izquierdo) y el cambio normalizado de la resistencia eléctrica (R/R_0 , eje vertical derecho), en función de la deformación unitaria (ϵ) para los materiales compuestos FT/MWCNT/PP y FT-CNT/MWCNT/PP. Se observa que cuando los MWCNTs se encuentran solamente en la matriz (Fig. 4.13a) la curva piezorresistiva es no lineal, probablemente ocasionado por la deformación elástica de la matriz [106,142]. Por el contrario, el comportamiento piezorresistivo es mucho más lineal en el caso en que los MWCNTs se encuentran no solo en la matriz sino también sobre la fibra (Fig. 4.13b), probablemente debido al sensado adicional de la deformación de las fibras; esto es, para el caso FT-CNT/MWCNT/PP la red percolativa formada en la interfase fibra/matriz y sobre la superficie de las fibras de aramida es modificada con la aplicación de una deformación axial, lo cual contribuye también a la señal piezorresistiva efectiva medida [163]. Se espera también que esta red percolativa formada entre la fibra y matriz promueva la adherencia interfacial [164]. Trabajos previos han demostrado que la ruptura de las fibras es reflejada en esta técnica eléctrica mediante cambios abruptos en la curva piezorresistiva [27,78,163]. En nuestros resultados experimentales estos cambios abruptos no son observados en ninguna sección de ambas curvas, indicando la ausencia de ruptura de fibra; esta observación del comportamiento eléctrico *in situ* concuerda con las observaciones de las secciones 4.3.2 y

4.3.3 sobre el mecanismo de falla por desprendimiento de fibra, más que por ruptura de fibra. Del mismo modo, al superponer las curvas piezorresistivas de ambas arquitecturas de los materiales compuestos en función de la deformación (Fig. 4.13c) o esfuerzo (Fig. 4.13d) es evidente que existe una mayor sensibilidad (pendiente de la curva) tanto en el sentido de deformaciones como de esfuerzos para la arquitectura con MWCNTs depositados sobre la fibra y dispersos en la matriz.

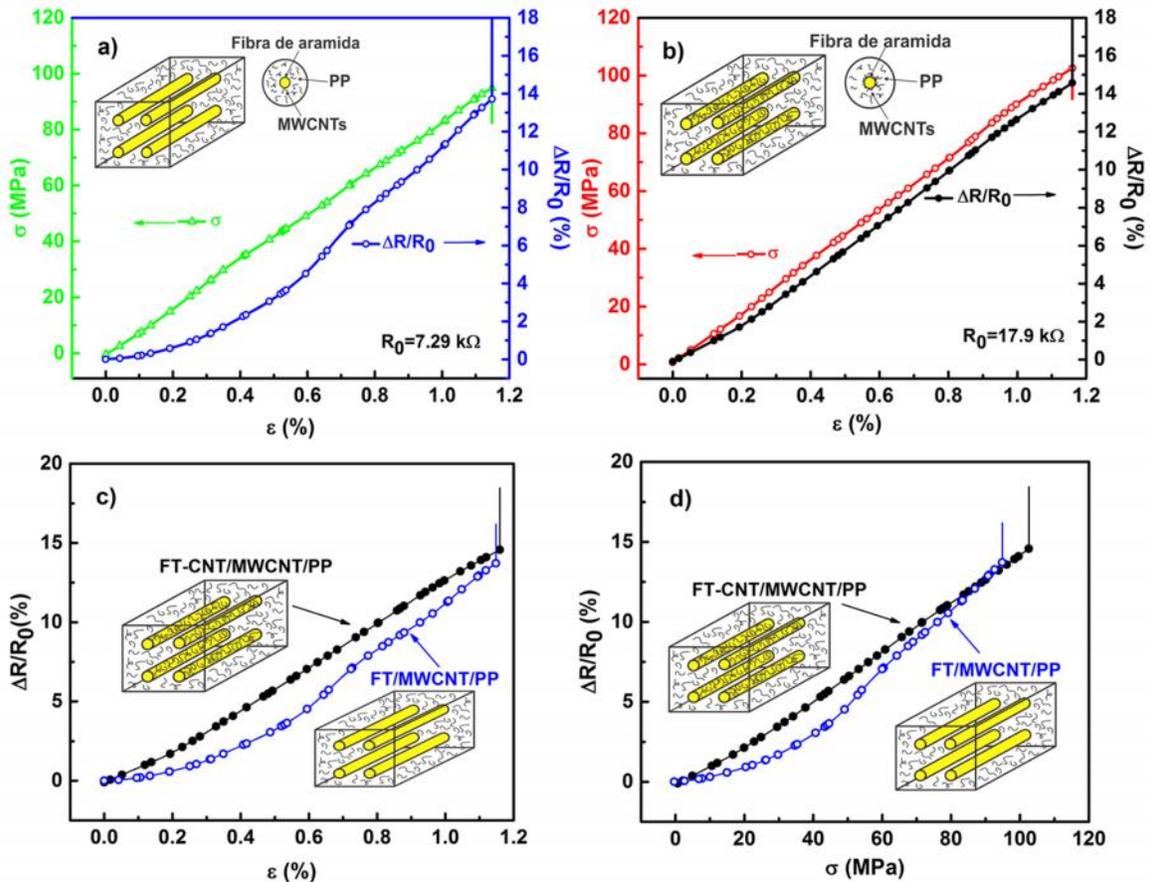


Fig. 4.13. Comportamiento piezorresistivo de materiales compuestos multiescala hasta fractura. a) Esfuerzo y cambio de resistencia eléctrica normalizada en función de la deformación para FT/MWCNT/PP, b) esfuerzo y cambio de resistencia eléctrica en función de la deformación para FT-CNT/MWCNT/PP, c) comparación de ambas curvas piezorresistivas en función de la deformación, d) comparación de ambas curvas piezorresistivas en función del esfuerzo.

El comportamiento de la curva R/R_0 en función de ϵ durante el ensayo a tensión para ambos materiales compuestos se dividió en tres zonas, de acuerdo a su nivel de deformación unitaria ϵ_u . La zona de carga inicial (I), correspondiente a $\epsilon < 0.25 \%$, una zona de transición correspondiente a $0.25 \% < \epsilon < 0.3 \%$ y una zona final (II) correspondiente a

> 0.3 %. La cuantificación del factor de galga (pendiente de la curva R/R_0 vs ϵ) para ambas arquitecturas en las zonas I (F_G^I) y II (F_G^{II}) se encuentran en la Tabla 4.3. En dicha tabla se observa que en el intervalo de ϵ entre 0 y 0.25 % la sensibilidad de los materiales FT-CNT/MWCNT/PP es mayor (casi el doble) que la de los materiales FT/MWCNT/PP; sin embargo a deformaciones mayores a 0.3 % los valores del factor de galga son similares, lo cual es atribuido a que a tales deformaciones el comportamiento eléctrico del material es gobernado por la deformación y plasticidad de la matriz.

Tabla 4.3. Factores de galga en la zona de deformación baja (F_G^I) y en la zona de deformación alta (F_G^{II}) de materiales compuestos jerárquicos multiescala.

Material	F_G^I ($\epsilon = 0-0.25\%$)	F_G^{II} ($\epsilon > 0.3\%$)
FT/MWCNT/PP	4.83 ± 1.30	13.2 ± 1.67
FT-CNT/MWCNT/PP	9.24 ± 1.33	14.0 ± 0.41

CONCLUSIONES

El presente trabajo examinó la respuesta piezorresistiva de materiales compuestos a base de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) y polipropileno (PP), y de materiales compuestos jerárquicos multiescala de PP, reforzado con fibras de aramida unidireccionales y modificado con MWCNTs. Se correlacionó dicha respuesta piezorresistiva *in situ* con la deformación y daño ocurrido en el material compuesto durante pruebas de tensión uniaxial. Para los materiales multiescala, se manufacturaron materiales compuestos con dos arquitecturas, la primera con MWCNTs solamente dispersos en la matriz y la segunda con MWCNTs dispersos en la matriz y depositados sobre la superficie de las fibras. Previo al depósito de los MWCNTs sobre la superficie de fibras de aramida fue evaluado el efecto de dos tratamientos químicos superficiales a las mismas, el primero a base de ácido clorosulfónico y el segundo a base de una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico. Este último tratamiento resultó ser más agresivo que el primero, generando una ligera disminución en las propiedades mecánicas de las fibras en comparación con las fibras con tratamiento con ácido clorosulfónico y sin tratamiento. Como resultado de ambos tratamientos químicos superficiales a las fibras de aramida se generaron grupos funcionales OH, C-O y C=O en su superficie, confirmando la oxidación de las mismas. El depósito de los MWCNTs en las fibras sin y con tratamiento químico fue realizado utilizando el método de inmersión de mechas de fibras en una solución de MWCNTs/cloroformo utilizando agitación ultrasónica para su dispersión. Independientemente del tratamiento químico, el depósito de los MWCNTs generó una reducción de entre 16 y 19 órdenes de magnitud en los valores de resistencia eléctrica de las fibras con y sin tratamiento, alcanzando valores del orden de $\sim 100 \text{ k } \Omega/\text{cm}$. De acuerdo a los análisis de microscopía de fuerza atómica, la fibra de aramida como se recibe del fabricante tiene una rugosidad superficial promedio de $\sim 3.2 \text{ nm}$ y esta se incrementa en un orden de magnitud cuando se depositan MWCNTs. Los estudios físico-químicos de espectroscopía Raman y de fotoelectrones por rayos X realizados a las fibras de aramida modificada con MWCNTs mostraron una mayor densidad superficial de MWCNTs sobre las fibras con tratamiento clorosulfónico y sin tratamiento, en comparación con las fibras con tratamiento con la mezcla ácida de nítrico y sulfúrico. La interacción entre los MWCNTs en la superficie de las fibras de aramida tratadas químicamente es atribuida a la interacción entre los grupos funcionales generados en la

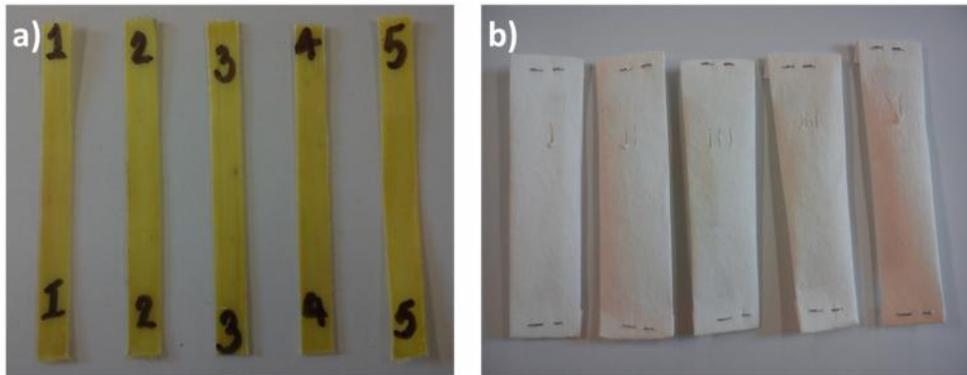
superficie de las fibras (OH, C-O y C=O) como consecuencia de los tratamientos y los grupos funcionales del mismo tipo presentes en la superficie de los MWCNTs oxidados. En el caso de las fibras sin tratamiento, dichas interacciones ocurren con los múltiples grupos funcionales oxigenados (C-O, C=O, óxidos de etileno y propileno) presentes en el recubrimiento superficial (“*sizing*”) de la fibra comercial. Sin embargo, la generación de grupos funcionales en la superficie de la fibra por el tratamiento químico, no contribuyó a la disminución de la resistencia eléctrica de las mismas, por lo que se decidió utilizar fibras sin tratamiento para los materiales jerárquicos multiescala. La caracterización eléctrica de los materiales compuestos jerárquicos multiescala reveló conductividades eléctricas similares para ambas configuraciones (0.15-0.22 S/m, correspondiente a 11-13 k /cm). Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos no se afectaron significativamente por la presencia de los nanotubos, aunque se observó una ligera tendencia hacia el incremento en las mismas para los compuestos con nanotubos. El comportamiento piezorresistivo de los materiales compuestos multiescala fue mucho más lineal para los materiales compuestos con MWCNTs dispersos en la matriz y depositados sobre las fibras que el de los materiales con MWCNTs solamente dispersos en la matriz, debido a que para este último la matriz modificada con MWCNTs gobierna la respuesta piezorresistiva. La sensibilidad piezorresistiva también fue mayor para los materiales compuestos multiescala con MWCNTs dispersos en la matriz y depositados sobre la fibra, presentando factores de galga con valores de 9.24 y 14.0 en las zonas de deformación entre 0 - 0.25% y mayor que 0.3 % de , respectivamente. En comparación, los factores de galga promedio para los materiales con MWCNTs solamente dispersos en la matriz fueron de 4.83 y 13.2, respectivamente para los mismos intervalos de deformación. Esta mayor sensibilidad se puede atribuir a que los MWCNTs depositados sobre la fibra interactúan con los MWCNTs dispersos en la matriz, extendiendo la red percolativa hasta la interfase del material compuesto. El mecanismo de falla de estos materiales compuestos fue gobernado por el desprendimiento de las fibras, lo cual fue confirmado por estimaciones de micromecánica simples y microscopía electrónica de barrido; de modo consistente, la señal eléctrica no mostró indicaciones de ruptura de fibra previo al colapso del material compuesto, como cambios abruptos en el incremento de la resistencia eléctrica. Los materiales compuestos jerárquicos multiescala constituyen una nueva generación de materiales compuestos

poliméricos, el desarrollo de una metodología exitosa para el depósito de MWCNTs sobre una fibra polimérica de ingeniería, utilizando una matriz termoplástica como el polipropileno, les otorga propiedades multifuncionales y la capacidad de sensar su propia deformación y daño de modo *in situ*, lo cual puede ser de mucho beneficio para potenciar el desarrollo y el monitoreo de salud estructural de estos materiales en aplicaciones que demanden bajo peso y elevada tenacidad.

APÉNDICE

Determinación de la fracción de volumen de fibra en el material compuesto

Para la determinación de la fracción en peso de fibra en el material compuesto se utilizó el método de digestión Soxhlet [165] utilizando el largo efectivo (82 mm) de probetas a tensión de materiales compuestos FT/PP. Estos materiales fueron colocados en un extractor Soxhlet conteniendo xileno, con periodos de circulación de 35 min aproximadamente. La Fig. A-1a presenta fotografías de cinco probetas utilizadas para la determinación de la fracción de fibra de los materiales compuestos. El largo efectivo de prueba de 82 mm de largo de 5 probetas de materiales FT/PP fue cortado y pulido con lijas con tamaño de grano de 360 y 60, ver Fig. A-1a. Posteriormente las probetas fueron puestas a peso constante como se describe en la sección 2.6. Este peso constante de las muestras en la Fig. A-1b fue denominado P_1 . El siguiente paso fue cubrir las muestras con papel filtro y repetir el procedimiento de poner las muestras a peso constante como se describió en la sección 2.6. Este peso constante de las muestras obtenidas mostradas en la Fig. A-1b (con el papel filtro) fue denominado P_2 .



A-1. Preparación de probetas para la determinación de la fracción de fibra en el material compuesto.
a) Probetas cortadas y pulidas, b) probetas cubiertas con en papel filtro previo a la extracción Soxhlet.

Posterior a la extracción Soxhlet, el peso de las muestras obtenidas fue designado como P_3 . Así, el peso del papel filtro (P_4) está dado por,

$$P_4 = P_2 - P_1 \quad (\text{A.1})$$

El peso de las fibras de aramida en el material compuesto, posterior a la extracción Soxhlet (P_5) fue determinada por:

$$P_5 = P_3 - P_4 \quad (\text{A.2})$$

De este modo, la fracción en peso de fibras en el material (FP_f) se calculó como:

$$F_f = (P_5/P_1) \quad (\text{A.3})$$

El resultado de este procedimiento efectuado a las 5 muestras arrojó que la fracción de peso de fibras promedio y su desviación estándar es 7.17 ± 2.74 .

BIBLIOGRAFÍA

- [1] B. Mahar, C. Laslau, R. Yip, Y. Sun. "Development of carbon nanotube-based sensors a review", *Sensors Journal, IEEE*, **7** (2007) 266-284.
- [2] R.F. Gibson. "A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures", *Composite Structures*, **92** (2010) 2793-2810.
- [3] M.F. De Volder, S.H. Tawfick, R.H. Baughman, A.J. Hart. "Carbon nanotubes: present and future commercial applications", *Science*, **339** (2013) 535-539.
- [4] U. Agarwal, A. Nisal, R. Joseph. "PET-SWNT nanocomposites through ultrasound assisted dissolution-evaporation", *European Polymer Journal*, **43** (2007) 2279-2285.
- [5] T. Gómez-del Río, P. Poza, J. Rodríguez, M.C. García-Gutiérrez, J. Hernández, T.A. Ezquerro. "Influence of single-walled carbon nanotubes on the effective elastic constants of poly (ethylene terephthalate)", *Composites Science and Technology*, **70** (2010) 284-290.
- [6] J.Y. Kim, H.S. Park, S.H. Kim. "Multiwall carbon nanotube reinforced poly (ethylene terephthalate) nanocomposites by melt compounding", *Journal of Applied Polymer Science*, **103** (2007) 1450-1457.
- [7] J. Hone, M. Llaguno, M. Biercuk, A. Johnson, B. Batlogg, Z. Benes, J. Fischer. "Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials", *Applied Physics A*, **74** (2002) 339-343.
- [8] B. Wei, R. Vajtai, P. Ajayan. "Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes", *Applied Physics Letters*, **79** (2001) 1172-1174.
- [9] W. Ding, L. Calabri, K. Kohlhaas, X. Chen, D. Dikin, R. Ruoff. "Modulus, fracture strength, and brittle vs plastic response of the outer shell of arc-grown multi-walled carbon nanotubes", *Experimental Mechanics*, **47** (2007) 25-36.
- [10] M.O. Lisunova, N.I. Lebovka, O.V. Melezhyk, Y.P. Boiko. "Stability of the aqueous suspensions of nanotubes in the presence of nonionic surfactant", *Journal of Colloid and Interface Science*, **299** (2006) 740-746.
- [11] K. Balasubramanian, M. Burghard. "Chemically functionalized carbon nanotubes", *Small*, **1** (2005) 180-192.
- [12] R.A. Hatton, A.J. Miller, S. Silva. "Carbon nanotubes: a multi-functional material for organic optoelectronics", *Journal of Materials Chemistry*, **18** (2008) 1183-1192.
- [13] V.N. Popov. "Carbon nanotubes: properties and application", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **43** (2004) 61-102.
- [14] C. Boller, F.-K. Chang, Y. Fujino, "Encyclopedia of Structural Health Monitoring", *John Wiley and Sons*, Hoboken, NJ, (2009).
- [15] E.T. Thostenson, T.W. Chou. "Carbon Nanotube Networks: Sensing of Distributed Strain and Damage for Life Prediction and Self Healing", *Advanced Materials*, **18** (2006) 2837-2841.
- [16] W. Bauhofer, J.Z. Kovacs. "A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites", *Composites Science and Technology*, **69** (2009) 1486-1498.
- [17] G. Liang, S. Tjong. "Electrical properties of low-density polyethylene/multiwalled carbon nanotube nanocomposites", *Materials Chemistry and Physics*, **100** (2006) 132-137.
- [18] E. Logakis, P. Pissis, D. Pospiech, A. Korwitz, B. Krause, U. Reuter, P. Pötschke. "Low electrical percolation threshold in poly (ethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites", *European Polymer Journal*, **46** (2010) 928-936.

- [19] N.A. Siddiqui, S.U. Khan, P.C. Ma, C.Y. Li, J.-K. Kim. "Manufacturing and characterization of carbon fibre/epoxy composite prepregs containing carbon nanotubes", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **42** (2011) 1412-1420.
- [20] J. Rausch, E. Mäder. "Health monitoring in continuous glass fibre reinforced thermoplastics: Manufacturing and application of interphase sensors based on carbon nanotubes", *Composites Science and Technology*, **70** (2010) 1589-1596.
- [21] E. Thostenson, W. Li, D. Wang, Z. Ren, T. Chou. "Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale composites", *Journal of Applied Physics*, **91** (2002) 6034-6037.
- [22] E.J. García, A.J. Hart, B.L. Wardle. "Long carbon nanotubes grown on the surface of fibers for hybrid composites", *AIAA Journal*, **46** (2008) 1405-1412.
- [23] R. Sager, P. Klein, D. Lagoudas, Q. Zhang, J. Liu, L. Dai, J. Baur. "Effect of carbon nanotubes on the interfacial shear strength of T650 carbon fiber in an epoxy matrix", *Composites Science and Technology*, (2009) 898-904.
- [24] H. Qian, A. Bismarck, E.S. Greenhalgh, M.S. Shaffer. "Carbon nanotube grafted carbon fibres: a study of wetting and fibre fragmentation", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **41** (2010) 1107-1114.
- [25] E. Bekyarova, E. Thostenson, A. Yu, H. Kim, J. Gao, J. Tang, H. Hahn, T.-W. Chou, M. Itkis, R. Haddon. "Multiscale carbon nanotube-carbon fiber reinforcement for advanced epoxy composites", *Langmuir*, **23** (2007) 3970-3974.
- [26] J. Guo, C. Lu. "Continuous preparation of multiscale reinforcement by electrophoretic deposition of carbon nanotubes onto carbon fiber tows", *Carbon*, **50** (2012) 3101-3103.
- [27] J. Zhang, R. Zhuang, J. Liu, E. Mäder, G. Heinrich, S. Gao. "Functional interphases with multi-walled carbon nanotubes in glass fibre/epoxy composites", *Carbon*, **48** (2010) 2273-2281.
- [28] A. Godara, L. Gorbatikh, G. Kalinka, A. Warriar, O. Rochez, L. Mezzo, F. Luizi, A. Van Vuure, S. Lomov, I. Verpoest. "Interfacial shear strength of a glass fiber/epoxy bonding in composites modified with carbon nanotubes", *Composites Science and Technology*, **70** (2010) 1346-1352.
- [29] N.A. Siddiqui, M.-L. Sham, B.Z. Tang, A. Munir, J.-K. Kim. "Tensile strength of glass fibres with carbon nanotube-epoxy nanocomposite coating", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **40** (2009) 1606-1614.
- [30] R.L.Y. P. Sureeyatanapas. "SWNT composites coatings as a strain sensor on glass fibres in model epoxy composites", *Composites Science and Technology*, **69** (2009) 1547-1552.
- [31] T. Kamae, L.T. Drzal. "Carbon fiber/epoxy composite property enhancement through incorporation of carbon nanotubes at the fiber matrix interphase Part I: The development of carbon nanotube coated carbon fibers and the evaluation of their adhesion", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **43** (2012) 1569-1577.
- [32] L. Liu, P.-C. Ma, M. Xu, S.U. Khan, J.-K. Kim. "Strain-sensitive Raman spectroscopy and electrical resistance of carbon nanotube-coated glass fibre sensors", *Composites Science and Technology*, **72** (2012) 1548-1555.
- [33] A. Todoroki, K. Omagari, Y. Shimamura, H. Kobayashi. "Matrix crack detection of CFRP using electrical resistance change with integrated surface probes", *Composites Science and Technology*, **66** (2006) 1539-1545.
- [34] M. Li, Y. Gu, Y. Liu, Y. Li, Z. Zhang. "Interfacial improvement of carbon fiber/epoxy composites using a simple process for depositing commercially functionalized carbon nanotubes on the fibers", *Carbon*, **52** (2013) 109-121.

- [35] K. Friedrich, U. Breuer, "Multifunctionality of polymer composites: challenges and new solutions", *William Andrew*, Oxford, UK, (2015).
- [36] B. Fiedler, F.H. Gojny, M.H. Wichmann, W. Bauhofer, K. Schulte. "Can carbon nanotubes be used to sense damage in composites?", *Annales de Chimie Science des Matériaux*, **29** (2004) 81-94.
- [37] J.R. Bautista-Quijano, F. Avilés, J.O. Aguilar, A. Tapia. "Strain sensing capabilities of a piezoresistive MWCNT-polysulfone film", *Sensors and Actuators A: Physical*, **159** (2010) 135-140.
- [38] C. Li, E.T. Thostenson, T.W. Chou. "Sensors and actuators based on carbon nanotubes and their composites: a review", *Composites Science and Technology*, **68** (2008) 1227-1249.
- [39] N. Hu, H. Fukunaga, S. Atobe, Y. Liu, J. Li. "Piezoresistive strain sensors made from carbon nanotubes based polymer nanocomposites", *Sensors*, **11** (2011) 10691-10723.
- [40] Q. Zhao, J.R. Wood, H.D. Wagner. "Stress fields around defects and fibers in a polymer using carbon nanotubes as sensors", *Applied Physics Letters*, **78** (2001) 1748-1750.
- [41] J.R. Wood, H.D. Wagner. "Single-wall carbon nanotubes as molecular pressure sensors", *Applied Physics Letters*, **76** (2000) 2883-2885.
- [42] J. Kong, M.G. Chapline, H. Dai. "Functionalized carbon nanotubes for molecular hydrogen sensors", *Advanced Materials*, **13** (2001) 1384-1389.
- [43] L. Dai, D.W. Chang, J.B. Baek, W. Lu. "Carbon nanomaterials: carbon nanomaterials for advanced energy conversion and storage", *Small*, **8** (2012) 1122-1122.
- [44] A.R. Köhler, C. Som, A. Helland, F. Gottschalk. "Studying the potential release of carbon nanotubes throughout the application life cycle", *Journal of Cleaner Production*, **16** (2008) 927-937.
- [45] M. Endo, M.S. Strano, P.M. Ajayan, "Potential applications of carbon nanotubes", *Springer International Publishing AG*, Cham, Switzerland, (2007).
- [46] R.H. Baughman, C. Cui, A.A. Zakhidov, Z. Iqbal, J.N. Barisci, G.M. Spinks, G.G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A.G. Rinzler. "Carbon nanotube actuators", *Science*, **284** (1999) 1340-1344.
- [47] P. Kim, C.M. Lieber. "Nanotube nanotweezers", *Science*, **286** (1999) 2148-2150.
- [48] S. Zhang, N. Zhang, C. Huang, K. Ren, Q. Zhang. "Microstructure and electromechanical properties of carbon nanotube/poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene) composites", *Advanced Materials*, **17** (2005) 1897-1901.
- [49] S. Courty, J. Mine, A. Tajbakhsh, E. Terentjev. "Nematic elastomers with aligned carbon nanotubes: new electromechanical actuators", *Europhysics Letters*, **64** (2003) 654.
- [50] A. Tabiei, G. Nilakantan. "Ballistic impact of dry woven fabric composites: a review", *Applied Mechanics Reviews*, **61** (2008) 010801.
- [51] A. Bhatnagar, "Lightweight ballistic composites: military and law enforcement applications", *Woodhead Publishing Limited*, Cambridge, UK, (2016).
- [52] J. Carrillo, R. Gamboa, E. Flores-Johnson, P. Gonzalez-Chi. "Ballistic performance of thermoplastic composite laminates made from aramid woven fabric and polypropylene matrix", *Polymer Testing*, **31** (2012) 512-519.
- [53] D. Tanner, J. Fitzgerald, P. Riewald, "High Technology Fibers Part B", *Woodhead Publishing Limited*, Cambridge, UK, (1989).

- [54] E.D.W. B. M. Jessie, M.V. Hosur, S. Jeelani. "Stab and puncture characterization of thermoplastic-impregnated aramid fabrics", *International Journal of Impact Engineering*, **36** (2009) 1095-1105.
- [55] P. Tarantili, A. Andreopoulos. "Mechanical properties of epoxies reinforced with chloride treated aramid fibers", *Journal of Applied Polymer Science*, **65** (1997) 267-276.
- [56] C. Vajrasthira, T. Amornsakchai, S. Bualek Limcharoen. "Fiber matrix interactions in aramid short fiber reinforced thermoplastic polyurethane composites", *Journal of Applied Polymer Science*, **87** (2003) 1059-1067.
- [57] C. Jia, P. Chen, B. Li, Q. Wang, C. Lu, Q. Yu. "Effects of Twaron fiber surface treatment by air dielectric barrier discharge plasma on the interfacial adhesion in fiber reinforced composites", *Surface and Coatings Technology*, **204** (2010) 3668-3675.
- [58] N. Oya, H. Hamada. "Mechanical properties and failure mechanisms of carbon fibre reinforced thermoplastic laminates", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **28** (1997) 823-832.
- [59] S. Bazhenov. "Dissipation of energy by bulletproof aramid fabric", *Journal of Materials Science*, **32** (1997) 4167-4173.
- [60] X. Liu, W. Yu, N. Pan. "Evaluation of high performance fabric under light irradiation", *Journal of Applied Polymer Science*, **120** (2011) 552-556.
- [61] M. Dobb, R. Robson, A. Roberts. "The ultraviolet sensitivity of Kevlar 149 and Technora fibres", *Journal of Materials Science*, **28** (1993) 785-788.
- [62] J. Maity, C. Jacob, C. Das, A. Kharitonov, R. Singh, S. Alam. "Fluorinated aramid fiber reinforced polypropylene composites and their characterization", *Polymer Composites*, **28** (2007) 462-469.
- [63] J. Mena Tun, P. Gonzalez Chi, A. Díaz Díaz. "Tensile properties of thermoplastic laminated composites based on a polypropylene matrix reinforced with continuous Twaron fibers", *Advances in Polymer Technology*, **32** (2013) 749-759.
- [64] P.K. Mallick, "Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design", *CRC Press*, Boca Raton, FL, (2007).
- [65] J. Maity, C. Jacob, C. Das, S. Alam, R. Singh. "Direct fluorination of Twaron fiber and the mechanical, thermal and crystallization behaviour of short Twaron fiber reinforced polypropylene composites", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **39** (2008) 825-833.
- [66] J. Mena-Tun, A. Díaz-Díaz, P. Gonzalez-Chi. "Non-linear characterization of PP/Twaron laminates based on a model of plasticity with damage", *Composite Structures*, **93** (2011) 2808-2816.
- [67] Z. Shao, A. Nakai, S. Okubayashi. "A simplified measurement of adhesion between p-aramid fiber and polypropylene", *The Journal of the Textile Institute*, **105** (2014) 129-135.
- [68] X.S. Chen, G.Z. Xu, S. Zhang, R. Zhang, J. Sun, M.Z. Dong, X.J. Zhu, W. Liu. "Improving the flame retardancy of the polypropylene/aramid fiber composites by the introduction of decabromodiphenyl ethane and antimony trioxide", *Journal of Applied Polymer Science*, **127** (2013) 1446-1453.
- [69] M. Xi, Y.-L. Li, S.-y. Shang, D.-H. Li, Y.-X. Yin, X.-Y. Dai. "Surface modification of aramid fiber by air DBD plasma at atmospheric pressure with continuous on-line processing", *Surface and Coatings Technology*, **202** (2008) 6029-6033.
- [70] T. Ai, R. Wang, W. Zhou. "Effect of grafting alkoxysilane on the surface properties of Kevlar fiber", *Polymer Composites*, **28** (2007) 412-416.

- [71] J. Gao, Y. Dai, X. Wang, J. Huang, J. Yao, J. Yang, X. Liu. "Effects of different fluorination routes on aramid fiber surface structures and interlaminar shear strength of its composites", *Applied Surface Science*, **270** (2013) 627-633.
- [72] T. Lin, S. Wu, J. Lai, S. Shyu. "The effect of chemical treatment on reinforcement/matrix interaction in Kevlar-fiber/bismaleimide composites", *Composites Science and Technology*, **60** (2000) 1873-1878.
- [73] S. Wu, G. Sheu, S. Shyu. "Kevlar fiber-epoxy adhesion and its effect on composite mechanical and fracture properties by plasma and chemical treatment", *Journal of Applied Polymer Science*, **62** (1996) 1347-1360.
- [74] J.M. Zhang, Z. Mousavi, N. Soykeabkaew, P. Smith, T. Nishino, T. Peijs. "All-Aramid Composites by Partial Fiber Dissolution", *ACS Applied Materials and Interfaces*, **2** (2010) 919-926.
- [75] N. Behabtu, C.C. Young, D.E. Tsentelovich, O. Kleinerman, X. Wang, A.W. Ma, E.A. Bengio, R.F. ter Waarbeek, J.J. de Jong, R.E. Hoogerwerf. "Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultrahigh conductivity", *Science*, **339** (2013) 182-186.
- [76] A.R. Boccaccini, J. Cho, J.A. Roether, B.J. Thomas, E.J. Minay, M.S. Shaffer. "Electrophoretic deposition of carbon nanotubes", *Carbon*, **44** (2006) 3149-3160.
- [77] Q. Zhao, M.D. Frogley, H.D. Wagner. "The use of carbon nanotubes to sense matrix stresses around a single glass fiber", *Composites Science and Technology*, **61** (2001) 2139-2143.
- [78] J. Rausch, E. Mäder. "Health monitoring in continuous glass fibre reinforced thermoplastics: Tailored sensitivity and cyclic loading of CNT-based interphase sensors", *Composites Science and Technology*, **70** (2010) 2023-2030.
- [79] R. Orban. "New metal-coated fibers and fabric lead to novel, practical products", *Journal of Industrial Textiles*, **18** (1989) 246-254.
- [80] B.K. Little, Y. Li, V. Cammarata, R. Broughton, G. Mills. "Metallization of kevlar fibers with gold", *ACS Applied Materials and Interfaces*, **3** (2011) 1965-1973.
- [81] X. Liu, H. Chang, Y. Li, W.T. Huck, Z. Zheng. "Polyelectrolyte-bridged metal/cotton hierarchical structures for highly durable conductive yarns", *ACS Applied Materials and Interfaces*, **2** (2010) 529-535.
- [82] J. Zhang, J. Liu, R. Zhuang, E. Mäder, G. Heinrich, S. Gao. "Single MWNT-Glass Fiber as Strain Sensor and Switch", *Advanced Materials*, **23** (2011) 3392-3397.
- [83] Q. An, A.N. Rider, E.T. Thostenson. "Hierarchical composite structures prepared by electrophoretic deposition of carbon nanotubes onto glass fibers", *ACS Applied Materials and Interfaces*, **5** (2013) 2022-2032.
- [84] J. Ku-Herrera, F. Avilés, A. Nistal, J. Cauich-Rodríguez, F. Rubio, J. Rubio, P. Bartolo-Pérez. "Interactions between the glass fiber coating and oxidized carbon nanotubes", *Applied Surface Science*, **330** (2015) 383-392.
- [85] C. Xiang, W. Lu, Y. Zhu, Z. Sun, Z. Yan, C.-C. Hwang, J.M. Tour. "Carbon nanotube and graphene nanoribbon coated conductive Kevlar fibers", *ACS Applied Materials and Interfaces*, **4** (2011) 131-136.
- [86] A. Jouyban, V. Panahi-Azar, F. Khonsari. "Solubility of salicylic acid in ethanol, propylene glycol, and N-methyl-2-pyrrolidone at various temperatures and their binary mixtures at 298.2 K", *Journal of Molecular Liquids*, **160** (2011) 14-16.
- [87] I. O'Connor, H. Hayden, J.N. Coleman, Y.K. Gun'ko. "High-strength, high-toughness composite fibers by swelling Kevlar in nanotube suspensions", *Small*, **5** (2009) 466-469.

- [88] G.J. Ehlert, H.A. Sodano. "Fiber strain sensors from carbon nanotubes self-assembled on aramid fibers", *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, (2014) 1-5.
- [89] C.A. Rogers. "Intelligent material systems the dawn of a new materials age", *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **4** (1993) 4-12.
- [90] R. Newnham, G.R. Ruschau. "Electromechanical properties of smart materials", *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **4** (1993) 289-294.
- [91] A.C. Ruge, "Strain gauge", *United States Patent Office*, Cambridge, Mass, (1944).
- [92] M. Sikorsky. "Application of pn junction semiconductor devices for measurement of pressure and deformations", *Physical Acoustics*, **1** (1967) 210-302.
- [93] A. Berlin, M. Brodzeli, R. Vlasova. "Piezoresistivity of the tetracyanoquinodimethane ion-radical salts", *Pisma v ZhT. F*, **4** (1978) 885-888.
- [94] K. Schulte, C. Baron. "Load and failure analyses of CFRP laminates by means of electrical resistivity measurements", *Composites Science and Technology*, **36** (1989) 63-76.
- [95] J.C. Abry, S. Bochart, A. Chateauminois, M. Salvia, G. Giraud. "In situ detection of damage in CFRP laminates by electrical resistance measurements", *Composites Science and Technology*, **59** (1999) 925-935.
- [96] O. Ceysson, M. Salvia, L. Vincent. "Damage mechanisms characterisation of carbon fibre/epoxy composite laminates by both electrical resistance measurements and acoustic emission analysis", *Scripta Materialia*, **34** (1996) 1273-1280.
- [97] X. Wang, D. Chung. "Continuous carbon fibre epoxy-matrix composite as a sensor of its own strain", *Smart Materials and Structures*, **5** (1996) 796-800.
- [98] X. Wang, D. Chung. "Short carbon fiber reinforced epoxy as a piezoresistive strain sensor", *Smart Materials and Structures*, **4** (1995) 363-367.
- [99] X. Wang , D. Chung. "An electromechanical study of the transverse behavior of carbon fiber polymer-matrix composite", *Composite Interfaces*, **5** (1997) 191-199.
- [100] X. Wang, D. Chung. "Real-time monitoring of fatigue damage and dynamic strain in carbon fiber polymer-matrix composite by electrical resistance measurement", *Smart Materials and Structures*, **6** (1997) 504-508.
- [101] D. Balageas, C.P. Fritzen, A. Güemes, "Structural Health Monitoring", *John Wiley and Sons*, Hoboken, NJ, (2006).
- [102] V. Giurgiutiu, "Structural health monitoring: with piezoelectric wafer active sensors", *Academic Press*, (2007).
- [103] D. Chung. "Damage detection using self-sensing concepts", *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering*, **221** (2007) 509-520.
- [104] Y. Okuhara, H. Matsubara. "Carbon-matrix composites with continuous glass fiber and carbon black for maximum strain sensing", *Carbon*, **45** (2007) 1152-1159.
- [105] S. Grammatikos, A. Paipetis. "On the electrical properties of multi scale reinforced composites for damage accumulation monitoring", *Composites Part B: Engineering*, **43** (2012) 2687-2696.
- [106] J. Ku-Herrera, O. Pacheco-Salazar, C. Ríos-Soberanis, G. Domínguez-Rodríguez, F. Avilés. "Self-sensing of damage progression in unidirectional multiscale hierarchical composites subjected to cyclic tensile loading", *Sensors*, **16** (2016) 400-413.
- [107] N. Alexopoulos, C. Bartholome, P. Poulin, Z. Marioli-Riga. "Structural health monitoring of glass fiber reinforced composites using embedded carbon nanotube (CNT) fibers", *Composites Science and Technology*, **70** (2010) 260-271.

- [108] N. Alexopoulos, C. Bartholome, P. Poulin, Z. Marioli-Riga. "Damage detection of glass fiber reinforced composites using embedded PVA-carbon nanotube (CNT) fibers", *Composites Science and Technology*, **70** (2010) 1733-1741.
- [109] H. Dai, E.T. Thostenson, T. Schumacher. "Processing and characterization of a novel distributed strain sensor using carbon nanotube-based nonwoven composites", *Sensors*, **15** (2015) 17728-17747.
- [110] F. Avilés, A. May-Pat, G. Canché-Escamilla, O. Rodríguez-Uicab, J.J. Ku-Herrera, S. Duarte-Aranda, J. Uribe-Calderon, P.I. Gonzalez-Chi, L. Arronche, V. La Saponara. "Influence of carbon nanotube on the piezoresistive behavior of multiwall carbon nanotube/polymer composites", *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, (2014) 1-12.
- [111] F. Avilés, J.V. Cauich-Rodríguez, L. Moo-Tah, A. May-Pat, V.-C. R. "Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization", *Carbon*, **47** (2009) 2970-2975.
- [112] E. Chatzi, J. Koenig. "Morphology and structure of Kevlar fibers: a review", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **26** (1987) 229-270.
- [113] I. O'Connor, H. Hayden, S. O'Connor, J.N. Coleman, Y.K. Gun'ko. "Kevlar coated carbon nanotubes for reinforcement of polyvinylchloride", *Journal of Materials Chemistry*, **18** (2008) 5585-5588.
- [114] R. Uppal, G.N. Ramaswamy, T. Loughin. "A novel method to assess degree of crystallinity of aramid filament yarns", *Journal of Industrial Textiles*, (2012) 3-19.
- [115] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio. "Raman spectroscopy of carbon nanotubes", *Physics Reports*, **409** (2005) 47-99.
- [116] S. Hofmann, "Practice of Surface and Interface Analysis with AES and XPS", Auger-and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science, *Springer International Publishing AG*, Cham, Switzerland, (2013), 409-449.
- [117] S. Tougaard, "Quantification of surface and near-surface composition by AES and XPS", *CRC Press*, Boca Raton, FL, (2009).
- [118] L.A. Carlsson, D.F. Adams, R.B. Pipes, "Experimental characterization of advanced composite materials", *CRC Press*, Boca Raton, FL, (2014).
- [119] L. Penn, F. Milanovich. "Raman spectroscopy of Kevlar 49 fibre", *Polymer*, **20** (1979) 31-36.
- [120] J. Zhao. "Effect of surface treatment on the structure and properties of para-aramid fibers by phosphoric acid", *Fibers and Polymers*, **14** (2013) 59-64.
- [121] G. Derombise, L. Vouyovitch Van Schoors, M.F. Messou, P. Davies. "Influence of finish treatment on the durability of aramid fibers aged under an alkaline environment", *Journal of Applied Polymer Science*, **117** (2010) 888-898.
- [122] T. Lin, B. Kuo, S. Shyu, S.-H. Hsiao. "Improvement of the adhesion of Kevlar fiber to bismaleimide resin by surface chemical modification", *Journal of Adhesion Science and Technology*, **13** (1999) 545-560.
- [123] L.E. Hamilton, P.M. Sherwood, B.M. Reagan. "X-ray photoelectron spectroscopy studies of photochemical changes in high-performance fibers", *Applied Spectroscopy*, **47** (1993) 139-149.
- [124] M. Jassal, S. Ghosh. "Aramid fibres-An overview", *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, **27** (2002) 290-306.

- [125] L. Liu, Q. Jiang, T. Zhu, X. Guo, Y. Sun, Y. Guan, Y. Qiu. "Influence of moisture regain of aramid fibers on effects of atmospheric pressure plasma treatment on improving adhesion with epoxy", *Journal of Applied Polymer Science*, **102** (2006) 242-247.
- [126] R. Gorowara, W. Kosik, S. McKnight, R. McCullough. "Molecular characterization of glass fiber surface coatings for thermosetting polymer matrix/glass fiber composites", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **32** (2001) 323-329.
- [127] S. Hussain, C. Yorucu, I. Ahmed, R. Hussain, B. Chen, M.B. Khan, N.A. Siddique, I.U. Rehman. "Surface modification of aramid fibres by graphene oxide nano-sheets for multiscale polymer composites", *Surface and Coatings Technology*, **258** (2014) 458-466.
- [128] A.J. Rodriguez, M.E. Guzman, C.-S. Lim, B. Minaie. "Mechanical properties of carbon nanofiber/fiber-reinforced hierarchical polymer composites manufactured with multiscale-reinforcement fabrics", *Carbon*, **49** (2011) 937-948.
- [129] Q. An, A.N. Rider, E.T. Thostenson. "Hierarchical Composite Structures Prepared by Electrophoretic Deposition of Carbon Nanotubes onto Glass Fibers", *ACS Applied Materials and Interfaces*, **5** (2013) 2022-2032.
- [130] J. Ku-Herrera, J. Cauich-Rodríguez, F. Avilés. "On the role of fiber coating in the deposition of multiwall carbon nanotubes onto glass fibers", *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, **6** (2014) 932-935.
- [131] J.D. Schaefer, A.J. Rodriguez, M.E. Guzman, C.-S. Lim, B. Minaie. "Effects of electrophoretically deposited carbon nanofibers on the interface of single carbon fibers embedded in epoxy matrix", *Carbon*, **49** (2011) 2750-2759.
- [132] S.H. Zhang, G.Q. He, G.Z. Liang, H. Cui, W. Zhang, B. Wang. "Comparison of F-12 aramid fiber with domestic aramid fiber III on surface feature", *Applied Surface Science*, **256** (2010) 2104-2109.
- [133] P. De Lange, P. Akker, A. Maas, A. Knoester, H. Brongersma. "Adhesion activation of Twaron® aramid fibres studied with low energy ion scattering and x ray photoelectron spectroscopy", *Surface and Interface Analysis*, **31** (2001) 1079-1084.
- [134] P.J. De Lange, E. Mäder, K. Mai, R.J. Young, I. Ahmad. "Characterization and micromechanical testing of the interphase of aramid-reinforced epoxy composites", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **32** (2001) 331-342.
- [135] M.S. Thompson, T.P. Vadala, M.L. Vadala, Y. Lin, J.S. Riffle. "Synthesis and applications of heterobifunctional poly(ethylene oxide) oligomers", *Polymer*, **49** (2008) 345-373.
- [136] W. Blank, Z.A. He, M. Picci. "Catalysis of the epoxy-carboxyl reaction", *Journal of Coatings Technology*, **74** (2002) 33-41.
- [137] K.K. Chang. "Aramid fibers", *ASM International*, (2001) 41-45.
- [138] "ASTM D638. Test method for tensile properties of plastics", *ASTM Intentional*, West Conshohocken, PA, (2002).
- [139] A. Szentés, C. Varga, G. Horvath, L. Bartha, Z. Kónya, H. Haspel, J. Szel, A. Kukovecz. "Electrical resistivity and thermal properties of compatibilized multi-walled carbon nanotube/polypropylene composites", *Carbon*, **7** (2012) 494-502.
- [140] L. Yang, F. Liu, H. Xia, X. Qian, K. Shen, J. Zhang. "Improving the electrical conductivity of a carbon nanotube/polypropylene composite by vibration during injection-moulding", *Carbon*, **49** (2011) 3274-3283.
- [141] M.-K. Seo, S.-J. Park. "Electrical resistivity and rheological behaviors of carbon nanotubes-filled polypropylene composites", *Chemical Physics Letters*, **395** (2004) 44-48.

- [142] O. Zetina-Hernández, S. Duarte-Aranda, A. May-Pat, G. Canché-Escamilla, J. Uribe-Calderon, P. Gonzalez-Chi, F. Aviles. "Coupled electro-mechanical properties of multiwall carbon nanotube/polypropylene composites for strain sensing applications", *Journal of Materials Science*, **48** (2013) 7587-7593.
- [143] M. Park, H. Kim, J.P. Youngblood. "Strain-dependent electrical resistance of multi-walled carbon nanotube/polymer composite films", *Nanotechnology*, **19** (2008) 1-7.
- [144] J.G. Simmons. "Electric tunnel effect between dissimilar electrodes separated by a thin insulating film", *Journal of Applied Physics*, **34** (1963) 2581-2590.
- [145] R. Zhang, M. Baxendale, T. Peijs. "Universal resistivity–strain dependence of carbon nanotube/polymer composites", *Physical Review B*, **76** (2007) 1-8.
- [146] G.T. Pham, Y.-B. Park, Z. Liang, C. Zhang, B. Wang. "Processing and modeling of conductive thermoplastic/carbon nanotube films for strain sensing", *Composites Part B: Engineering*, **39** (2008) 209-216.
- [147] P. Dharap, Z. Li, S. Nagarajaiah, E. Barrera. "Nanotube film based on single wall carbon nanotubes for strain sensing", *Nanotechnology*, **15** (2004) 379.
- [148] I. Kang, M.J. Schulz, J.H. Kim, V. Shanov, D. Shi. "A carbon nanotube strain sensor for structural health monitoring", *Smart Materials and Structures*, **15** (2006) 737.
- [149] W. Zhang, J. Suhr, N. Koratkar. "Carbon nanotube/polycarbonate composites as multifunctional strain sensors", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **6** (2006) 960-964.
- [150] F. Nanni, B.L. Mayoral, F. Madau, G. Montesperelli, T. McNally. "Effect of MWCNT alignment on mechanical and self-monitoring properties of extruded PET–MWCNT nanocomposites", *Composites Science and Technology*, **72** (2012) 1140-1146.
- [151] J. Ku-Herrera, F. Aviles. "Cyclic tension and compression piezoresistivity of carbon nanotube/vinyl ester composites in the elastic and plastic regimes", *Carbon*, **50** (2012) 2592-2598.
- [152] L. Gao, E.T. Thostenson, Z. Zhang, T.W. Chou. "Coupled carbon nanotube network and acoustic emission monitoring for sensing of damage development in composites", *Carbon*, **47** (2009) 1381-1388.
- [153] N. Hu, Y. Karube, C. Yan, Z. Masuda, H. Fukunaga. "Tunneling effect in a polymer/carbon nanotube nanocomposite strain sensor", *Acta Materialia*, **56** (2008) 2929-2936.
- [154] G. Yin, N. Hu, Y. Karube, Y. Liu, Y. Li, H. Fukunaga. "A carbon nanotube/polymer strain sensor with linear and anti-symmetric piezoresistivity", *Journal of Composite Materials*, **45** (2011) 1315-1323.
- [155] R. Rahman, P. Servati. "Effects of inter-tube distance and alignment on tunnelling resistance and strain sensitivity of nanotube/polymer composite films", *Nanotechnology*, **23** (2012) 1-10.
- [156] Y. Wang, L. Zhang, Y. Fan, D. Jiang, L. An. "Stress dependent piezoresistivity of tunneling percolation systems", *Journal of Materials Science*, **44** (2009) 2814-2819.
- [157] H. Koerner, W. Liu, M. Alexander, P. Mirau, H. Dowty, R.A. Vaia. "Deformation morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube thermoplastic polyurethane nanocomposites", *Polymer*, **46** (2005) 4405-4420.
- [158] "ASTM D3039. Test method for tensile properties of polymer matrix composite materials", *ASTM International*, West Conshohocken, PA, (2007).
- [159] E. Logakis, E. Pollatos, C. Pandis, V. Peoglos, I. Zuburtikudis, C. Delides, A. Vatalis, M. Gjoka, E. Syskakis, K. Viras. "Structure–property relationships in isotactic

polypropylene/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites", *Composites Science and Technology*, **70** (2010) 328-335.

[160] M.T. Müller, B. Krause, B. Kretzschmar, P. Pötschke. "Influence of feeding conditions in twin-screw extrusion of PP/MWCNT composites on electrical and mechanical properties", *Composites Science and Technology*, **71** (2011) 1535-1542.

[161] A.K. Kaw, "Mechanics of composite materials", *CRC Press*, Boca Raton, FL, (2005).

[162] J.-K. Kim, Y.-W. Mai, "Engineered interfaces in fiber reinforced composites", *Elsevier Science Ltd*, Oxford, U.K., (1998).

[163] J. Ku-Herrera, B. Pinto, V. La Saponara, R. Castro, F. Avilés. "Tailored self-sensing of failure mechanisms in glass fiber/carbon nanotube/vinyl ester multiscale hierarchical composites loaded in tension", *Journal of Multifunctional Composites*, **2** (2014).

[164] H. Zhou, L. Mishnaevsky, H. Yi, Y. Liu, X. Hu, A. Warrier, G. Dai. "Carbon fiber/carbon nanotube reinforced hierarchical composites: Effect of CNT distribution on shearing strength", *Composites Part B: Engineering*, **88** (2016) 201-211.

[165] M. Bolgar, J. Hubball, J. Groeger, S. Meronek, "Handbook for the chemical analysis of plastic and polymer additives", *CRC Press*, Boca Raton, FL, (2015).