



CICY

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

**ESTUDIO DE LA INCORPORACIÓN DE NANOTUBOS
DE CARBONO EN LAS PROPIEDADES
INTERFACIALES AL CORTANTE DE UN MATERIAL
COMPUESTO MULTI-ESCALA DE RESINA EPÓXICA
REFORZADA CON FIBRAS DE CARBONO**

Tesis que presenta

MINERVA LUCÍA HERRERA SOSA

En opción al título de

**DOCTOR EN CIENCIAS EN MATERIALES
POLIMÉRICOS**

Mérida, Yucatán, México, Julio de 2017

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

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



M. en C. Minerva Lucía Herrera Sosa

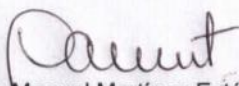
CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN MATERIALES POLIMÉRICOS



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de Minerva Lucía Herrera Sosa titulado **ESTUDIO DE LA INCORPORACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO EN LAS PROPIEDADES INTERFACIALES AL CORTANTE DE UN MATERIAL COMPUESTO MULTI-ESCALA DE RESINA EPÓXICA REFORZADA CON FIBRAS DE** fue realizado en la Unidad de Materiales, de la línea de Materiales Compuestos y Nanomateriales del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr. Pedro Jesús Herrera Franco, dentro de la opción de Programa de Doctorado perteneciente al Posgrado en Ciencias en Materiales Poliméricos de este Centro.

Atentamente



Dr. Manuel Martínez Estévez

Director de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 7 de julio de 2017

DEDICATORIA

A **NATHAN** mi adorado bebé, este tiempo contigo ha sido un aprendizaje, cada día a tu lado en estos meses son incomparables, este logro académico es para ti, eres la mejor razón de levantarme y querer continuar para ser una mejor persona. Espero siempre te sientas orgulloso de mi. Te amo y no existe amor más grande en el mundo que el que siento por ti.

A **Dios**, por todas las bendiciones que me ha otorgado, por esa fuente infinita de amor, paz y energía que me acompaña.

A mis papás, **María Jacinta y José Raúl**, porque han sido el parteaguas de mi crecimiento académico y personal, sin su esfuerzo y apoyo no hubiese sido posible este logro en mi vida profesional. Cada día desde que tengo memoria me inculcaron el amor al estudio y la dedicación hacia lo que hago.

A mi esposo, **Luis Ángel**, porque ha estado a mi lado tomándome de la mano todo este tiempo, por su amor que ha llegado en el momento preciso a mi vida, la amistad, compañerismo, comprensión y apoyo incondicional que me ha ayudado a concluir esta etapa. Te amo amor. Los mejores momentos son con ustedes dos.

AGRADECIMIENTOS

A mi director de Tesis, **Dr. Pedro Jesús Herrera Franco** por sus enseñanzas en el transcurso de estos años, por confiar en mí y permitirme ser su estudiante. Por su guía, sus consejos, sus conocimientos, orientaciones y su motivación en este trabajo de investigación, realmente han sido fundamentales para concluir con éxito esta Tesis Doctoral.

Al **CONACYT**, por el apoyo económico brindado en la Beca No. 334318 otorgada durante el desarrollo de mis estudios de doctorado.

A mis hermanos **José Manuel** y **Rosario** por ser parte fundamental en mi vida.

A mi amiga **Nora**, porque en los momentos complicados me ha escuchado y alentado a continuar, por su amistad, sus palabras que han servido de apoyo y comprensión. Gracias infinitas.

Al **M. en C. Javier Cauich** por haberme brindado su amistad, disponibilidad y colaboración desinteresada en la elaboración de la parte experimental de este trabajo.

Al **M. en C. Santiago Duarte**, por la realización de las micrografías MEB en la parte experimental de este trabajo.

Al Técnico del departamento de Energía Renovable del CICY, **M. en C. Martin Baas**, por la ayuda con la realización de los análisis BET en la parte experimental de este trabajo.

Al **Laboratorio de Mecánica y Materiales Compuestos** por las facilidades, colaboración y los apoyos otorgados durante el desarrollo de este trabajo.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE TABLAS	xii
RESUMEN	xiii
ABSTRACT	xv
INTRODUCCIÓN	1
HIPÓTESIS	3
OBJETIVO GENERAL	3
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
CAPITULO I. ANTECEDENTES	7
1.1. IMPORTANCIA DE LOS MATERIALES COMPUESTOS	7
1.2. MATERIALES COMPUESTOS	8
1.3. MATERIALES COMPUESTOS MULTIESCALA O HÍBRIDOS	8
1.4. ELEMENTOS QUE CONFORMAN AL MATERIAL COMPUESTO	9
1.4.1. MATRIZ	9
1.4.2. RESINA EPÓXICA	10

1.4.3. REFUERZOS	11
1.4.4. FIBRA DE CARBONO	12
1.4.4.1. COMPOSICIÓN Y CLASIFICACIÓN DE LAS FIBRAS DE CARBONO	14
1.4.4.2. PROPIEDADES DE LA FIBRA DE CARBONO	16
1.4.4.3. TRATAMIENTOS DE LA FIBRA DE CARBONO	17
1.4.5. NANOTUBOS DE CARBONO	19
1.4.5.1. ESTRUCTURA Y CLASIFICACIÓN DE LOS NANOTUBOS	19
1.4.5.2. PROPIEDADES DE LOS NANOTUBOS	21
1.5. TRATAMIENTOS PARA LA FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO	22
1.5.1. PURIFICACIÓN	22
1.5.2. FUNCIONALIZACIÓN	23
1.6. REGIÓN INTERFACIAL FIBRA-MATRIZ	24
1.6.1. TEORÍAS DE ADHESIÓN	26
1.6.2. CARACTERIZACIÓN INTERFACIAL	30
1.6.3. CARACTERIZACIÓN MICRO-ESTRUCTURAL	30
1.6.4. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA	31
1.6.5. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA	32

1.7. FRAGMENTACIÓN DE UNA SOLA FIBRA	32
1.8. DISTRIBUCIÓN ESTADÍSTICA DE WEIBULL	36
1.9. FOTOELASTICIDAD	37
 CAPÍTULO II. METODOLOGÍA	 40
2.1. MATERIALES	41
2.2. FIBRA DE CARBONO	43
2.2.1. TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE LAS FIBRAS DE CARBONO	43
2.2.2. TRATAMIENTO DE LA FIBRA DE CARBONO CON SILANO	44
2.2.3. TRATAMIENTO DE LA FIBRA DE CARBONO CON PAMAM	44
2.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS FIBRAS DE CARBONO	45
2.3.1. ANÁLISIS SUPERFICIAL POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	45
2.3.2. MICROANÁLISIS DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDX)	45
2.3.3. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)	45
2.3.4. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA FIBRA DE CARBONO	46

2.4. NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED MÚLTIPLE	46
2.4.1. FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO	47
2.4.1.1. OXIDACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO POR ÁCIDOS	47
2.4.1.2. OXIDACIÓN CON POLIELECTROLITOS	48
2.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO	49
2.5.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE NANOTUBOS DE CARBONO	49
2.5.2. MICROANÁLISIS DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDX) DE NANOTUBOS DE CARBONO	49
2.5.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DE NANOTUBOS DE CARBONO	50
2.5.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) DE NANOTUBOS DE CARBONO	50
2.5.5. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)	50
2.6. PROCESO DE INJERTO DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO SOBRE LAS FIBRAS DE CARBONO	51
2.6.1. DEPÓSITO DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO	51

2.6.2. INJERTO QUÍMICO DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO	52
2.7. CARACTERIZACIÓN DE FIBRA DE CARBONO CON NANOTUBOS DE CARBONO	53
2.7.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) DEL REFUERZO FIBRA-NANOTUBO DE CARBONO	53
2.7.2. MICROANÁLISIS DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDS)	53
2.7.3. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)	53
2.7.4. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA	54
2.7.5. MEDICIONES DE ÁREA SUPERFICIAL BRUNAUER-EMMETT-TELLER (BET)	54
2.8. MATERIALES COMPUESTOS	54
2.8.1. ELABORACIÓN DE MATERIAL COMPUESTO	54
2.8.2. ELABORACIÓN DE MATERIAL COMPUESTO HÍBRIDO	55
2.9. PRUEBA DE FRAGMENTACIÓN DE UNA SOLA FIBRA	56
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIONES	58
3.1. FIBRA DE CARBONO	59

3.1.1. ANÁLISIS SUPERFICIAL POR MICROSCOPIA	59
ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE FIBRA DE CARBONO	
3.1.2. MICROANÁLISIS DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X	60
(EDX)	
3.1.3. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X	62
(XPS)	
3.1.4. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LA FIBRA DE	72
CARBONO A TENSION	
3.2. NANOTUBOS DE CARBONO	81
3.2.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE MWCNT's	82
3.2.2 MICROANÁLISIS DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X	82
(EDX)	
3.2.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR	84
TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DE MWCNT/L	
3.2.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA) DE MWCNT's	86
3.2.5. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X	89
(XPS) DE MWCNT	
3.3. FIBRAS DE CARBONO CON LOS DEPÓSITOS DE MWCNT'S	102
3.3.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE FC-MWCNT	102

3.3.2. MICROSCOPIA DE FUERZA ATOMICA	105
3.3.3. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA DE RAYOS X (XPS) DE LAS FC RECUBIERTAS CON MWCNT'S	108
3. 4. AREA SUPERFICIAL BET	111
3.5. FRAGMENTACION DE UNA SOLA FIBRA	113
3.5.1. DETERMINACION DE LA DISTRIBUCION DE LOS FRAGMENTOS	113
3.5.2. ESFUERZO A TENSION DE FC Y FC-MWCNT A LA LONGITUD CRITICA (Lc).	118
3.5.3. ESFUERZO CORTANTE INTEFACIAL DE LOS MATERIALES COMPUESTOS	120
3.5.4. FOTOELASTICIDAD DE LOS MATERIALES COMPUESTOS	123
CONCLUSIONES	128
ANEXO I	131
BIBLIOGRAFIA	136

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Resina epóxica basada en Bisfenol A	11
Figura 1.2.	Estructura cristalina del grafito	13
Figura 1.3.	Imagen de fibra de carbono, obtenida por microscopía electrónica de barrido	14
Figura 1.4.	Diagrama esquemático de la lámina de grafeno	20
Figura 1.5.	Estructura de los nanotubos de carbono: a) Armchair, b) Zig-zag y c) Quiral	21
Figura 1.6.	Esquema de las características de la interfase	25
Figura 1.7.	Ángulo de contacto y tensiones superficiales para dos materiales	28
Figura 1.8.	Unión entre moléculas por Interdifusión	28
Figura 1.9.	Unión por atracción electrostática	29
Figura 1.10.	Enlace químico formado por grupos funcionales	29
Figura 1.11.	Adhesión por unión mecánica	29
Figura 1.12.	Prueba de fragmentación de una fibra	33
Figura 1.13.	Patrones de la interface utilizando luz polarizada	38
Figura 2.1.	Imagen de SEM de MWNTC proporcionada por Mer Corporation	42

Figura 3.1.	Micrografías por SEM de la fibra de carbono, a) FC, b) FC-SILANO y c) FC-PAMAM	60
Figura 3.2.	Espectro XPS de la Fibra de carbono	63
Figura 3.3.	Deconvolución del C1s para a) FC-RAW, b) FC-SILANO y c) FC-PAMAM	66
Figura 3.4.	Deconvolución XPS de N1s para a) FC-RAW, b) FC-SILANO y c) FC-PAMAM	68
Figura 3.5.	Deconvolución del XPS de O1s para a) FC-RAW, b) FC-SILANO y c) FC-PAMAM	71
Figura 3.6.	Deconvolución XPS de Si2p para FC-SILANO	72
Figura 3.7.	Gráfica de esfuerzo a tensión vs longitud analizada de la FC-RAW	73
Figura 3.8.	Módulo de elasticidad vs longitud analizada de la FC-RAW	74
Figura 3.9.	Deformación a la ruptura vs longitud analizada de la FC-RAW	75
Figura 3.10	Gráfica comparativa del esfuerzo a tensión vs longitud analizada de las FC-RAW, FC-SILANO y FC-PAMAM	76
Figura 3.11.	Comparación del módulo de elasticidad vs longitud analizada de las FC-RAW, FC-SILANO y FC-PAMAM	77
Figura 3.12.	Regresión lineal del esfuerzo a tensión de a)FC-RAW, b)FC-SILANO y c)FC-PAMAM	80
Figura 3.13.	Micrografías de los nanotubos de carbono: a) y b)	82

	MWCNT-RAW, c) MWCNT-HNO ₃ , d) MWCNT-H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ , e) MWCNT-UV y f) MWCNT-UV/PEI	
Figura 3.14.	Espectro FTIR de los MWCNT/L	84
Figura 3.15.	Curva termogravimétrica para MWCNT's a) Largos y b) Cortos	87
Figura 3.16.	Espectro XPS de a) MWCNT largos y b) MWCNT cortos sin tratamiento y con tratamiento superficial	90
Figura 3.17.	Deconvolución XPS en la zona C1s para MWCNT/L: a) Raw, b) HNO ₃ y c) PEI	94
Figura 3.18.	Deconvolución XPS en la zona C1s para MWCNT/S: a) Raw, b) HNO ₃ y c) PEI	96
Figura 3.19.	Deconvolución XPS en la zona O1s para MWCNT/L: a) Raw, b) HNO ₃ y c) PEI	98
Figura 3.20.	Deconvolución XPS en la zona O1s para MWCNT/S: a) Raw, b) HNO ₃ y c) PEI	100
Figura 3.21.	Deconvolución en la zona N1s para a) MWCNT/L-PEI y b) MWCNT/S-PEI	101
Figura 3.22.	Micrografías SEM de las FC con los depósitos de MWCNT a) FCs-MWCNT/L, b) FCp-MWCNT/L, c) FCs-MWCNT/S y d) FCp-MWCNT/S	104
Figura 3.23.	Micrografías de fuerza atómica en el modo altura, amplitud y en fase de los materiales: a) FC-RAW, b) FCp + MWCNT/L, c) FCp + MWCNT/S, d) FCs + MWCNT/L y e) FCs + MWCNT/S	107

Figura 3.24.	Espectros XPS de las FC tratadas con SILANO y PAMAM, y recubiertas con MWCNT (largos y cortos), inciso a) y b) respectivamente	109
Figura 3.25.	Gráfica de área superficial BET de FC-MWCNT's	111
Figura 3.26.	Histograma de la distribución de fragmentos para la FC sin tratamiento y con tratamientos	115
Figura 3.27.	Histograma de la distribución de fragmentos para la FC con los depósitos de los MWCNT	118
Figura 3.28.	Resistencia cortante interfacial (IFSS) de los materiales compuestos híbridos	121
Figura 3.29.	Imagen de análisis de fotoelasticidad de: a) FC-RAW, b) FC-SILANO y c) FC-PAMAM	125
Figura 3.30.	Imágenes de fotoelasticidad de los materiales compuestos híbridos a) FCs + MWCNT/L, b) FCs + MWCNT/S, c) FCp +MWCNT/L y d) FCp + MWCNT/S	126

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1.	Comparación en porcentaje atómico de: FC-RAW, FC-SILANO (no lavada y lavada) y FC-PAMAM	61
Tabla 3.2.	Energías de enlace y porcentajes atómicos presentes en las FC-RAW y tratadas superficialmente	64
Tabla 3.3.	Comparación de propiedades mecánicas para la fibra de carbono a una longitud de $\frac{1}{2}$ de pulgada	78
Tabla 3.4.	Composición elemental de varias muestras de MWCNT'S	83
Tabla 3.5.	Medición de absorbancias para las bandas características en las muestras	85
Tabla 3.6.	Valores de masas residuales en los diferentes tratamientos de los MWCNT'S	88
Tabla 3.7.	Porcentajes atómicos obtenidos por XPS de MWCNT'S	91
Tabla 3.8.	Valores de rugosidad obtenidos por AFM	108
Tabla 3.9.	Valores XPS en porcentaje atómico de varias muestras de FC con MWCNT por los diferentes depósitos	110
Tabla 3.10.	Área superficial BET de las FC recubiertas de MWCNT's	112
Tabla 3.11.	Esfuerzo a tensión y longitud crítica de los diferentes materiales compuestos	119
Tabla 3.12.	Resistencia cortante interfacial (IFSS) de materiales compuestos híbridos	122

RESUMEN

En el siguiente trabajo se evalúa el comportamiento de la interface fibra-matriz en un material compuesto de monofilamento (fibra de carbono/resina epóxica) por la formación de un material compuesto multiescala con la incorporación de dos diferentes agentes de refuerzo, fibras de carbono en orden de micrómetros y los nanotubos de carbono en orden de los nanómetros. En primera instancia se realizó la activación de la superficie de la fibra por medio de la eliminación del recubrimiento de fábrica con metil etil cetona y la oxidación química con ácido nítrico. Seguidamente, las fibras oxidadas con ácido nítrico fueron modificadas con dos diferentes tratamientos químicos: 1) con un agente silano Z6040 (3-glicidoxipropiltrimetoxi-silano) que es capaz de interactuar con la resina epóxica creando enlaces covalentes y con los refuerzos de nanotubos de carbono; 2) una poliamidoamina (PAMAM) de generación 0 que provee de un incremento en el área superficial a la fibra de carbono. Una vez realizados los tratamientos, se analizaron las propiedades mecánicas a tensión de las fibras tratadas superficialmente.

Las fibras de carbono tratadas superficialmente fueron modificadas por medio de la incorporación de dos tipos de nanotubos de carbono: a) nanotubos de carbono largos; y b) los nanotubos de carbono cortos, que hacen referencia a su relación de aspecto (longitud/diámetro). Ambos nanotubos de carbono recibieron dos diferentes tratamientos superficiales de: a) oxidación con el ácido nítrico produciendo grupos funcionales sobre las paredes de los tubos y b) tratamiento con un polímero catiónico (PEI, polietilenimina). Consecuentemente, se obtuvieron 4 muestras de nanotubos de carbono: de los largos MWCNT/L (HNO_3 y PEI) y con los cortos MWCNT/S (HNO_3 y PEI). Se realizó un análisis por medio de técnicas como microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis termogravimétrico (TGA) y Espectroscopía de rayos-X (XPS) para evaluar el nivel de funcionalización y generación de grupos funcionales.

Se procedió al depósito de los nanotubos de carbono tratados sobre las fibras de carbono con tratamientos superficiales utilizando dos métodos de depósito. El primero consistió en atracciones electrostáticas entre las fibras y los nanotubos de carbono. El segundo método se realizó por medio de la formación de enlaces químicos entre las fibras de carbono y los nanotubos de carbono oxidados con ácido nítrico. En total se obtuvieron 4 refuerzos jerárquicos, dos con nanotubos de carbono largos depositados sobre la superficie de la fibra (una por atracción electrostática y la otra por reacción química) y las siguientes dos con nanotubos de carbono cortos depositados de manera análoga.

Obtenidas las fibras jerárquicas se elaboraron análisis por XPS, los resultados mostraron que después de los depósitos de los nanotubos de carbono disminuye la intensidad y concentración de los grupos con contenido de oxígeno, mismo que se atribuye a las reacciones químicas entre los grupos funcionales de las fibras y los grupos funcionales de los tubos. Las micrografías SEM aportaron evidencias de que las fibras tratadas con PAMAM y recubiertas con los nanotubos de carbono con L/D menor, presentan un total recubrimiento y dispersión de los tubos. Los análisis por la teoría Brunauer–Emmett–Teller (BET) revelaron que las fibras con Pamam y con los injertos de los nanotubos cortos producen un incremento sustancial en el área superficial. Se llevó a cabo la prueba de micromecánica de fragmentación de una sola fibra para la caracterización de la región de la interface para la comparación de las propiedades entre los materiales en los materiales compuestos híbridos fibra/nanotubos de carbono/resina epóxica. Se determinó que las fibras tratadas con el Pamam presentan longitudes críticas menores de 0.2789 mm en comparación a un 0.4588 mm de las fibras sin tratamiento indicando mejor adhesión entre las diferentes fases del compuesto, así mismo se concluye que la incorporación de los nanotubos de carbono cortos sobre las fibras tratadas con Pamam mejoran en un 43.45% la resistencia cortante interfacial con respecto a las fibras de carbono sin tratamiento.

ABSTRACT

In the following research, the behavior of the interface in the composite (carbon fiber/epoxy resin) is evaluated, due to influence that is obtained by the incorporation of two different materials used as reinforcements, with different scales, i.e. carbon fiber in micrometers and carbon nanotubes in nanometers. First, the activation of the surface of the fiber was carried out by the methyl ethyl ketone and nitric acid chemical reagents, after oxidation, the fibers were modified with two treatments: 1) Silane Z6040 (3-glycidyloxypropyl- trimethoxysilane) able to interact creating covalent bonds with the epoxy resin and carbon nanotubes; 2) PAMAM (Polyamidoamine) dendrimers of generation 0 which provides an increase in surface area to the carbon fiber, able of interacting chemically with the molecules amino and carboxylic groups of carbon fiber and carbon nanotubes. The mechanical properties of the surface treated carbon fibers were analyzed.

The surface treated carbon fibers were modified by the incorporation of two types multiwalled carbon nanotubes: a) long carbon nanotubes (MWCNT/L) and b) short carbon nanotubes (MWCNT/S), with respect to their aspect ratio (length/diameter). The functionalization of two types of MWCNT's were performed by oxidation with nitric acid and polyethyleneimine producing functional groups on the walls the tubes. Consequently, four sample of MWCNT were obtained: MWCNT/L-HNO₃, MWCNT/L-PEI, MWCNT/S-HNO₃ and MWCNT/S-PEI. SEM, TGA and XPS measurements have were been performed to evaluate the functionalization and generation of functional groups.

Subsequently, the functionalized MWCNT were deposited onto the surface treated carbon fiber by two different methodologies. The first mechanism consisted in electrostatic attractions between the carbon nanotubes and carbon fibers. In the second processes, MWCNT were grafted on the carbon fiber by formation of chemical bonds between the functional groups. Finally, four hierarchical reinforcements were obtained, two with length tubes deposited onto the fiber (one

by Van der Waals forces and the other by chemicals reactions) and two short tubes deposited analogously way.

After obtaining the hierarchical reinforcements were made, XPS analyzes. The results showed a decrease in the intensity and concentration of functional groups, attributed to the chemical reactions between the functional groups of the fiber and the groups in the walls of the tubes. The SEM micrographs provided a visual response of possible morphological changes due to the presence the MWCNT, the MWCNT/S + CF show total coating and good dispersion of the carbon nanotubes. The BET analysis revealed that grafted MWCNT/S onto CF produced a substantial increase in the specific area. The single fiber fragmentation test was performed for the characterization of the interface region for comparison of the properties between the different hybrid composites. It was determined that the fibers treated with polyamidoamine have lower critical lengths indicating better adhesion between the different phases of the composite. It is also concluded the MWCNT/S grafted in the surface of the fiber treated with PAMAM improves the interfacial shear resistance.

INTRODUCCIÓN

La necesidad de mejorar las propiedades mecánicas y la durabilidad de los materiales compuestos existentes ha conllevado a la utilización de diferentes tipos de refuerzo incluyendo el estudio de materiales a diferentes escalas [1]. Los materiales compuestos convencionales muestran propiedades pobres a cargas aplicadas en dirección fuera del plano y éstas son dominadas por las propiedades de la matriz y la interface fibra-matriz [2,3]. Las propiedades dominadas por la matriz o por la región interfacial, se ven afectadas debido a un debilitamiento de la interface fibra-matriz [4] que disminuye la transferencia de cargas de la matriz al refuerzo [5], al hinchamiento de la matriz, el proceso de curado de la resina epóxica [6], la humedad absorbida, entre otros. Por lo tanto el desempeño del compuesto se ve afectado, debido a que son susceptibles a la formación de daños, como, inicios de grietas en la matriz, ruptura de fibras, desprendimiento interfacial, delaminación y su durabilidad es por ende disminuida [7].

Estos problemas dan lugar a diversas investigaciones encaminadas a resolver los problemas expuestos [2,8]. Por ejemplo, varios de estos trabajos se enfocan en la necesidad de mejorar la adhesión interfacial, para lograr un material compuesto que cumpla con las condiciones para su uso y lograr una buena resistencia a la fractura [9]. En la última década se han desarrollado materiales compuestos híbridos que incluyen materiales a nanoescala como nanotubos de carbono, nanopartículas y nanofibras [9-11], los cuales tienen propiedades excepcionales y ofrecen una oportunidad para mejorar los sistemas ya existentes [12].

Zhang demostró que al utilizar sistemas híbridos resina/nano-materiales/fibras las propiedades mecánicas y eléctricas son superiores que en los materiales compuestos con refuerzos de fibras [13]. Los resultados obtenidos por el uso de los nanotubos de carbono como refuerzo han sido insuficientes en el aprovechamiento de todo el potencial de este tipo de refuerzos, debido a que

presentan desventajas, por ejemplo, una dispersión inadecuada y la falta de procesabilidad adecuada [13-15], baja fracción volumétrica de los nano-refuerzos, pobre adhesión y pobre transferencia de carga [16].

Para obtener un rendimiento adecuado de las propiedades de los materiales es necesario comprender las características interfaciales y los niveles de adhesión en el material compuesto híbrido [5]. Se han llevado a cabo diversos tratamientos superficiales a los nanotubos de carbono en matrices poliméricas [1,13,15,16] que producen una mayor interacción entre las fases del material compuesto. Esto produce que la dispersión de los refuerzos mejore y que su distribución sea más homogénea. Así, sí existe buena adhesión entre los nanotubos de carbono y la resina, es posible retardar la aparición de grietas y fallas en el material compuesto [12,13,16]. Esto resulta del incremento de la resistencia cortante interfacial [10] y como consecuencia que los problemas de delaminación disminuyan.

Por lo tanto, este estudio pretende evaluar el efecto del método de incorporación de nanotubos de carbono en materiales compuestos reforzados con fibras de carbono sobre sus propiedades mecánicas a tensión y de la adhesión interfacial de la fibra de carbono con la matriz polimérica.

HIPÓTESIS

Es posible mejorar la adhesión interfacial de la fibra de carbono con la matriz polimérica mediante la incorporación de nanotubos de carbono modificados con un tratamiento superficial para permitir la interacción en la interface fibra de carbono/nanotubos de carbono/resina epóxica y mejorar así las propiedades mecánicas de un material compuesto híbrido o multi-escala reforzado con fibras de carbono.

OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto de la incorporación de nanotubos de carbono con diferentes L/D sobre la fibra de carbono en las propiedades interfaciales al cortante de un material compuesto modelo a base de resina epóxica reforzada con fibras de carbono en la resistencia interfacial.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Tratar superficialmente a las fibras de carbono mediante un agente de acoplamiento de tipo silano Z6040 y el PAMAM para producir una mayor interacción entre las fases del material compuesto.
2. Caracterizar las propiedades superficiales de las fibra de carbono utilizando la Microscopia electrónica de barrido (SEM), el Análisis termogravimétrico (TGA) y la Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).

3. Determinar las propiedades mecánicas a tensión de las fibras de carbono como la resistencia a tensión máxima, el módulo de elasticidad y la deformación máxima, antes y después del tratamiento superficial.
4. Modificar la superficie de los nanotubos de carbono con L/D mayor con soluciones ácidas y polímero catiónico para mejorar el grado de adhesión con la matriz y la fibra de carbono. Consecuentemente, se funcionalizará la superficie de los nanotubos de carbono cortos, por medio del tratamiento oxidativo y por tratamiento con el mismo polielectrolito decidido previamente para los nanotubos de carbono largos.
5. Caracterizar las propiedades superficiales de los nanotubos de carbono tratados superficialmente por SEM, Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), TGA y XPS, para determinar cuál tratamiento ácido se llevará a cabo para los tubos cortos para corroborar la generación de grupos funcionales.
6. Realizar el depósito de los nanotubos de carbono (con dos L/D) sobre la fibra de carbono por medio de dos vías para su inclusión (atracción electrostática y reacción química).
7. Analizar las propiedades superficiales fibra de carbono con los depósitos de los nanotubos de carbono cortos y largos tratados superficialmente SEM y XPS.
8. Realizar el análisis BET a las fibras con los depósitos de los nanotubos de carbono cortos y largos para determinar las áreas superficiales específicas.
9. Elaborar los materiales compuestos híbridos con un filamento, en el cual las fibras de carbono están recubiertas con nanotubos de carbono cortos y largos.

10. Evaluar las propiedades de resistencia cortante interfacial de los materiales compuestos híbridos (con una sola fibra) mediante la prueba de fragmentación de una sola fibra, para determinar el cambio en las propiedades mecánicas de la interfase.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

CAPITULO I. ANTECEDENTES

1.1. IMPORTANCIA DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

La necesidad por obtener materiales con propiedades mecánicas altas, es decir, que sean más resistentes durante su tiempo de vida, ha dado la pauta para la generación de nuevos materiales compuestos que presenten mejores propiedades que la de los existentes. Desde los inicios de la civilización se han utilizado una amplia variedad de materiales reforzados; entre los primeros materiales que se manejaron como refuerzo se encuentra la paja, utilizada para darle resistencia a los adobes, posteriormente se encuentra el concreto al cual se le introduce un sistema de varillas de acero para proporcionarle resistencia, como también para reforzar las matrices poliméricas se emplean fibras de vidrio, mismos que se han utilizado en aplicaciones de transporte y aeroespaciales, entre otros.

Debido a que en varios sectores de ingeniería, tales como la industria aeronáutica, aeroespacial, automotriz, de construcción, etc., han incrementado el uso de este tipo de materiales como partes de sus productos, se establecen nuevos desafíos en la manufactura de un material que satisfaga los requerimientos de durabilidad, resistencia mecánica [17]. Lo cual ha llevado a centrar varias investigaciones, con la finalidad de reforzar y/o mejorar los materiales actuales. En las últimas décadas se dio inicio al uso de los nanomateriales, debido a la creciente demanda tecnológica, la cual se ve reflejada en un mejor conocimiento [18] y en la optimización de las combinaciones de los materiales en diferentes escalas de dimensión, y su trabajo en conjunto, proporcionando materiales compuestos híbridos con propiedades únicas, que revolucionan a los materiales compuestos típicos, prometiendo una mejora en su rendimiento.

1. 2. MATERIALES COMPUESTOS

Los materiales compuestos, son aquellos que consisten en dos o más materiales, insolubles el uno en el otro, que poseen ciertas propiedades no presentadas por sus constituyentes. Este tipo de materiales aportan varias propiedades ventajosas en los diferentes campos industriales, al proporcionar materiales con propiedades mecánicas superiores a las de los materiales que lo conforman, como también presentan buena resistencia a ambientes corrosivos, al ataque ambiental y humedad, entre otros, mismas que le permiten su uso en diferentes aplicaciones ingenieriles.

Las propiedades de un material compuesto dependen de los factores de sus elementos (fibra, matriz e interface) [4,7,19] de la geometría y distribución de las fases. La manera en la cual se encuentra distribuido refuerzo determina la homogeneidad del material compuesto. Los refuerzos que se encuentran distribuidos de manera heterogénea en el material compuesto tendrán una mayor probabilidad de falla en las zonas débiles o en zonas con concentraciones de esfuerzo. La geometría y orientación del refuerzo afecta la anisotropía del sistema. La tecnología en un material compuesto reforzados con fibras tiene como objetivo el aprovechamiento de la alta resistencia y rigidez que presentan las fibras.

1.3. MATERIALES COMPUESTOS MULTI-ESCALA O HÍBRIDOS

Actualmente muchas investigaciones son dedicadas a la mejora de los materiales compuestos, por medio de la incorporación de nanorefuerzos (tales como nanotubos, nanofibras, nanopellets) en el material compuesto, siendo estos los llamados materiales compuestos híbridos. Este término es utilizado para los materiales fabricados con dos diferentes fibras en una misma matriz de resina. Las principales razones para la hibridación es mejorar la tenacidad y rigidez del sistema [20]. De tal manera, se predice que se obtendrán excelentes propiedades

mecánicas comparándolos con los materiales compuestos avanzados de fibras continuas [9]. Variando la escala de los refuerzos en el material compuesto es posible adaptar las propiedades físicas y mecánicas de los materiales compuestos [1].

Una de las características principales de los nanorefuerzos son sus dimensiones en escalas nanométricas. El desempeño de este tipo de materiales depende del grado de dispersión y la calidad de adhesión entre sus componentes que lo forman. Estos aspectos dependen en parte de factores químicos de los componentes y los factores de procesamiento. Los nanomateriales ofrecen a los materiales compuestos tradicionales una gran interface con la posibilidad de que exista una mayor interacción entre el nanorefuerzo y el polímero a nivel molecular, produciendo una modificación sustancial de las propiedades del sistema.

Este tipo de nanomateriales compuestos resultan prometedores para la resolución de algunos problemas ingenieriles, especialmente en su uso como refuerzos en puntos débiles y en regiones con altas concentraciones de esfuerzo en los materiales compuestos. Varios materiales presentan microdefectos e inclusiones débiles o zonas no homogéneas, tales como bordes afilados en estructuras y grietas respectivamente [9]. Sin embargo, hasta ahora los resultados obtenidos no son los esperados, y esto es debido a una inadecuada dispersión y alineación de los nanorefuerzos, la baja fracción volumétrica, pobre unión y transferencia de cargas en la interface.

1.4. ELEMENTOS QUE CONFORMAN AL MATERIAL COMPUESTO

1.4.1. MATRIZ

Cualquier sólido que pueda ser reforzado es llamado matriz. Está es de carácter continuo y es la responsable de las propiedades físicas y químicas en un material compuesto [6,7]. Actúa como revestimiento de protección para las fibras y entre sus funciones principales [21,22], destacan las siguientes:

1. Transmiten los esfuerzos a las fibras de refuerzo a través de la interfase, la cual debe de ser lo suficientemente fuerte para evitar que ocurra una separación entre ellas.
2. Unen las diferentes fibras de refuerzo por medio de fuerzas adhesivas.
3. Protegen a las fibras de los ataques externos como humedad, ataque químico, etc.
4. Y protegen a las fibras contra el deterioro mecánico evitando que se agrieten o quiebren en todas direcciones del material.

Las matrices poliméricas se clasifican en dos grupos, los termofijos o termoplásticos. En la actualidad, predominan las resinas termofijas, que en su proceso de curado se producen entrecruzamientos formando una red tridimensional en sus cadenas, siendo irreversible su proceso. Entre las ventajas más importantes que ofrecen se tiene que no hay liberación de volátiles durante el proceso de curado y pueden ser moldeados a bajas presiones y a temperatura ambiente [23]. En aplicaciones estructurales de altos requerimientos de resistencia, son de carácter isotrópico y son considerados sólidos frágiles [24]; mientras que los termoplásticos son utilizados en aplicaciones donde se requiere de una menor resistencia, se compone de cadenas largas de monómero y requieren de temperaturas altas o solventes para ser procesados, al ser sometidos a temperaturas elevadas se ablandan, son fáciles de reciclar, presentan un comportamiento dúctil y plástico [19].

1.4.2. RESINA EPÓXICA

Una resina epóxica es un polímero termoestable, el cual se entrecruza cuando se mezcla con un agente catalizador. Estas resinas son las más utilizadas en la industria de los materiales compuestos, se caracteriza por tener más de un grupo epoxi en su estructura molecular. Los compuestos epóxicos son el producto de la reacción de la epíclorohidrina y el bisfenol-A [25], ver Figura 1.1. La molécula de la resina epóxica se puede también ampliar o reticular con otras moléculas para

formar una amplia variedad de productos de la resina, cada uno con características de funcionamiento distintas. Estas resinas son compatibles con la mayoría de los procesos de fabricación de los materiales compuestos, especialmente el moldeo y el laminado [26].

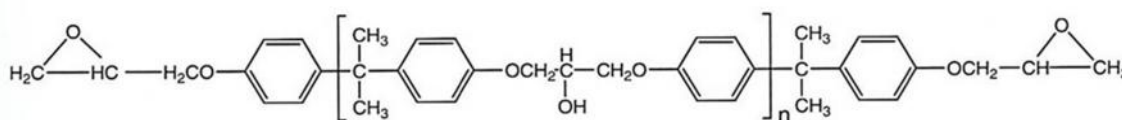


Figura 1.1. Resina epóxica basada en Bisfenol A

Las principales ventajas de este tipo de resinas son la alta resistencia a la corrosión, sus excelentes propiedades mecánicas y térmicas, excelente adhesión a diferentes sustratos, bajos coeficientes de contracción durante el proceso de curado, flexibilidad, buenas propiedades eléctricas, y facilidad para procesarlas a diferentes condiciones [6].

Existe una amplia variedad de agentes de curado con la que se puede entrecruzar la resina epóxica, tales como aminas, poliamidas, resinas fenólicas, anhídridos, isocianatos y catalíticos.

1.4.3. REFUERZOS

Los refuerzos son inclusiones utilizadas para modificar las características estructurales de un material. Los refuerzos utilizados en materiales compuestos se encuentran en diferentes formas, éstos pueden ser continuos en forma de fibras, filamentos, textiles, cintas o discontinuos en forma de fibrillas, hojuelas o partículas. Estos materiales se combinan con la matriz a una escala macroscópica, para dar lugar a los materiales compuestos. Un refuerzo sirve para mejorar la resistencia a los esfuerzos externos de una matriz dada, éste debe ser más fuerte y más resistente que la matriz. También debe ser capaz de modificar el mecanismo de ruptura de una manera ventajosa.

Las materiales con escala nanométrica han sido de gran interés para su uso como refuerzos en los materiales compuestos poliméricos durante las últimas décadas. Esto es debido a que ofrecen excelentes propiedades, tales como, alto módulo y razón de aspecto a bajas concentraciones del refuerzo. A pesar de que presentan excelentes propiedades, aún hay muy poco entendimiento entre las propiedades que presentan y sus características (relación de aspecto, módulo, orientación y dispersión dentro del material polimérico) [27].

1.4.4. FIBRA DE CARBONO

Las fibras de carbono se refiere a las fibras las cuales presentan al menos un 92% en peso de carbono en su composición [28]. La creación de estas surge debido a la necesidad de sustituir a las fibras de vidrio utilizadas satisfactoriamente en industria aeroespacial, automotriz, marina, en aislamiento térmico entre otras. Se cree que las primeras fibras de carbono fueron realizadas en 1879 por Thomas A. Edison como filamentos para formar parte de la bombilla de tungsteno, él fabricaba los filamentos con hilos de algodón y láminas de bambú que están conformados por celulosa, polímero natural con alto contenido de carbono [17]. Más tarde las fibras de carbono se descubrieron en 1880 y Edison patentó su uso como materiales de filamentos para las lámparas eléctricas.

Los materiales de carbono son sólidos a temperatura ambiente y tienen diversas formas moleculares o cristalinas [29], las formas alotrópicas del carbono conocidas de acuerdo a la manera como se formaron son: el diamante, grafito, fullerenos, fibras de carbono y nanotubos de carbono [30]. Estas formas alotrópicas presentan diferentes propiedades como derivación de su forma y estructuras únicas. Las diversas formas estructurales se debe a que el carbono puede formar distintos enlaces de valencia, donde los enlaces químicos se refieren a las hibridaciones de los orbitales. Las fibras de carbono pueden ser continuas o cortas, su estructura puede ser cristalina, amorfa o parcialmente cristalina. En la forma cristalina tiene la estructura de un cristal de grafito, figura

1.2, es una estructura en capas compuesto de átomos de carbono dispuestos hexagonalmente, presentan hibridación sp^2 en una estructura de panal de abeja bidimensional en el plano XY.

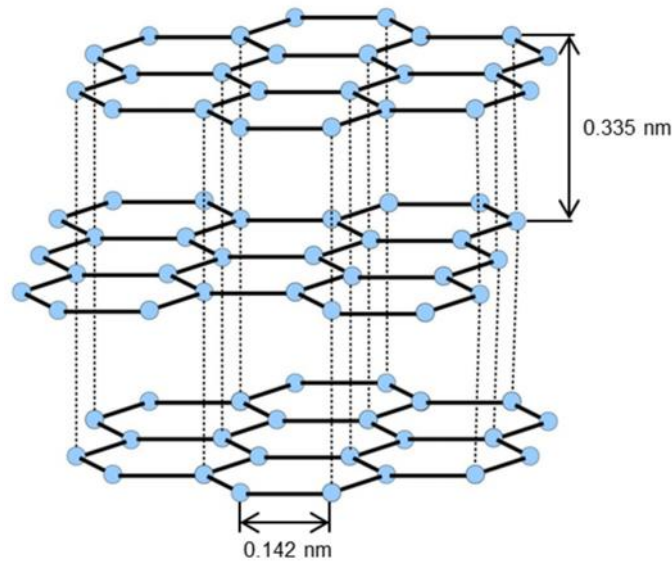


Figura 1.2. Estructura cristalina del grafito.

Las uniones entre los átomos de carbono en una capa se deben a dos tipos de enlaces: 1) a los enlaces covalentes proporcionados por el solapamiento de los orbitales híbridos sp^2 ; y 2) a los enlaces metálicos dados por las deslocalizaciones de los orbitales p_z , es decir de los electrones π . Las uniones entre capa y capa del grafito son posibles por las fuerzas de atracción, fuerzas de Van der Waals, siendo estas uniones débiles, las capas se pueden deslizar una con respecto de la otra. El grafito es buen conductor eléctrico y térmico en el plano X-Y. Debido a estas diferencias de uniones que existen entre el plano y fuera del plano, las fibras de carbono presentan un alto módulo elástico paralelo al eje de la fibra, debido a que existe una orientación preferente cristalográfica paralela al eje de la fibra conocido como textura de la fibra, y en la dirección perpendicular tienen bajo módulo, es decir, por lo cual un grafito es altamente anisotrópico.

Las fibras de carbono, ver Figura 1.3. proporcionada por E. Sheshin [31], con alta resistencia y módulo elástico poseen un diámetro aproximado entre 5 y 8 μm . El módulo de elasticidad de las fibras depende del grado de perfección de la orientación, la cual varía considerablemente con las condiciones y proceso de fabricación. Son resistentes química y térmicamente, presentan alta conductividad eléctrica y estabilidad dimensional; en un sistema matriz/fibra su principal función es proveer resistencia.



Figura 1.3. Imagen de fibra de carbono, obtenida por microscopía electrónica de barrido.

1.4.4.1. COMPOSICIÓN Y CLASIFICACIÓN DE LAS FIBRAS DE CARBONO

Las fibras de carbono son producidas a partir de polímeros precursores como el poliacrilonitrilo (PAN) siendo el más común, cloruro de polivinilideno, alcohol polivinílico, rayón y alquitrán [28]. En los años 60's en Japón da la producción de la FC a partir del polímero PAN en tres etapas: estabilización, carbonización y grafitización. Se inicia con un proceso de calentamiento del polímero precursor, haciendo que los grupos ciano formen anillos, estas fibras son nuevamente sometidas a temperaturas mayores y se liberan hidrógenos formando los carbonos anillos aromáticos, formando anillos piridínicos fusionados. Un calentamiento posterior de 400 – 600°C va uniando las cadenas contiguas y se va liberando H_2 produciendo un polímero que consta de anillos fusionados en forma de cinta. Al

incrementar la temperatura de 600 – 1300°C se generan la unión de cintas, y genera cintas más anchas liberando nitrógeno. El polímero obtenido contiene nitrógeno en los extremos de su estructura química, los cuales se pueden unir a otras cintas e ir generando cintas más anchas, a medida que se van uniendo cintas, y se libera más nitrógeno, por lo que finalmente se obtienen cintas anchas con menor cantidad de N, quedando una estructura en su mayoría de carbono puro en la forma alotrópica del grafito.

Las fibras de carbono disponibles comercialmente están divididas en tres categorías, llamadas Propósito general (GP)*, Alto rendimiento (HP)* y Fibras de carbono activado (ACF)*. Las de propósito general están caracterizadas por una estructura amorfa e isotrópica, resistencia a tensión baja, módulo elástico a tensión bajo y bajo costo. Las fibras de tipo alto rendimiento se caracterizan por una resistencia y módulo elástico altos. Las fibras de carbono activado tienen un gran número de microporos abiertos que actúan como sitios de adsorción. También pueden clasificarse basándose en su resistencia y rigidez, y su nomenclatura está dada por la IUPAC [29]:

- o UHM (Ultra alto módulo): fibras con módulos mayores a 500 GPa.
- o HM (Alto módulo): fibras con módulos mayores a 300 GPa y razón resistencia/módulo de menos del 1%.
- o IM (Módulo intermedio): fibras con módulos superiores a 300 GPa y razón resistencia/módulo superior a 1×10^{-2} .
- o Bajo módulo: fibras con módulos menores a 100 GPa y con resistencia baja, tienen una estructura isotrópica.
- o HT (Alta resistencia): fibras de carbono con resistencias mayores a 3 GPa y razón resistencia/módulo entre 1.5 y 2×10^{-2} .

1.4.4.2. PROPIEDADES DE LA FIBRA DE CARBONO

Las propiedades que presentan las fibras de carbono varían dependiendo de su estructura. Los aspectos estructurales importantes son: el grado de cristalinidad, el tamaño de los cristales, la textura paralela y perpendicular a los ejes de la fibra (orientación principal de la fibra de carbono), y la fracción en volumen. En general sus propiedades [28] son:

- ✓ Baja densidad
- ✓ Módulo elástico a tensión alto
- ✓ Alta resistencia
- ✓ Bajo coeficiente de expansión térmica
- ✓ Estabilidad térmica en ausencia de oxígeno superior a 3000°C
- ✓ Excelente resistencia a la fluencia
- ✓ Estabilidad térmica, particularmente en medios ácidos
- ✓ Biocompatibilidad
- ✓ Conductividad térmica alta
- ✓ Resistividad eléctrica baja

Sin embargo, a continuación se exhiben las desventajas que presentan:

- ✓ Anisotropía (en la dirección axial versus transversal)
- ✓ Deformación a la ruptura baja
- ✓ Resistencia a compresión baja comparada con la resistencia a tensión
- ✓ Tendencia a ser oxidado y convertirse en gas bajo calentamiento en aire a temperaturas superiores a 400°C

(*) *por su designación en inglés.*

1.4.4.3. TRATAMIENTOS DE LA FIBRA DE CARBONO

Las fibras de carbono han llamado mucha atención en los últimos años por su potencial como refuerzos en diferentes materiales de matriz debido a sus propiedades, procesabilidad y reciclabilidad. No obstante, las FC prístinas requieren tratamientos superficiales para mejorar la compatibilidad con los demás materiales, porque exhiben bajas uniones con las matrices poliméricas. Los tratamientos son esenciales y se emplean para mejorar la adhesión interfacial entre la fibra y la matriz, cuando las fibras forman parte de un material compuesto. Las propiedades interfaciales, químicas o físicas de los materiales compuestos matriz- fibras de refuerzo están significativamente influenciadas por las características interfaciales que existen entre las fibras y la matriz. Los tipos de tratamiento son de acuerdo al material de la matriz la cual puede ser un polímero termoplástico o termofijo, una matriz de metal, de carbono o una matriz cerámica. Los tratamientos pueden clasificarse en oxidativos o no oxidativos. Los de tipo oxidativos se subdividen en fase gaseosa o líquida (solución, electroquímica y plasma).

La oxidación en seco normalmente se emplean oxígeno, ozono, aire y dióxido de carbono como agentes oxidantes, la fase de oxidación gaseosa ha sido empleada para mejorar la unión entre fibra-matriz, mostrando ventajas en bajos costos con la oxidación en aire, también son de operación simple, buena homogeneidad y a diferencia de la oxidación con ácido no tienen residuos de los reactivos de los tratamientos [29]. Para tener buenos resultados en la oxidación en aire es necesario controlar de temperatura de 350 a 600°C, ya que a temperaturas muy elevadas las fibras pueden degradarse. En trabajos realizados por Herrick *et al.* [32] las fibras de carbono basadas en rayón como precursor fueron sometidas a una temperatura de 500°C en una atmosfera de aire durante 16 horas, se encontró una ligera mejora en la resistencia cortante interlaminar (ILSS), obtuvieron una mejor del 45% cuando se aumentó la temperatura a 600°C: sin embargo, se produjo una seria pérdida de peso.

Los tratamientos por oxidación en húmedo son más severos y proporcionan rugosidad en la superficie de la fibra misma que sirven para el anclaje mecánico entre la fibra y la matriz [28]. Las oxidaciones químicas y electroquímicas promueven la producción de grupos funcionales carbonilos, carboxilos e hidroxilos sobre la superficie de la fibra contribuyendo poco a la adhesión entre fibra y matriz. Los efectos que producen los tratamientos varían con respecto a los materiales poliméricos utilizados. Existen un numerosos de agentes oxidantes para la fase líquida (permanganato de potasio, peróxido de hidrogeno, hidróxido de sodio, etc.) el ácido nítrico es el más utilizado.

Entre los métodos no oxidativos para el tratamiento de las fibras de carbono se encuentra la deposición de carbono en sus formas más activas, carbono pirolítico, la polimerización por plasma e injerto de polímeros sobre la superficie de la fibra. La *whiskerizing* implica el crecimiento de una delgada capa de monocristales de alta resistencia como el carburo de silicio (SiC), nitruro de silicio (Si₃N₄) y dióxido de titanio (TiO₂) perpendiculares a la superficie de la fibra, para promover la unión entre la fibra y matriz. Existen varios vapores orgánicos polimerizables que se utilizan en el proceso de polimerización por plasma como la poliamida, organosilanos, propileno y monómeros de estireno, este tipo de tratamiento aumenta el componente polar de la superficie de la FC.

Otra motivación que lleva a la investigación de estas fibras, surgen a partir de las necesidades de la industria aeroespacial, de obtener fibras resistentes, rígidas y de ligeras, de tal manera que podrían ser utilizados para la construcción de materiales compuestos ligeros con propiedades mecánicas superiores a los existentes [33].

1.4.5 NANOTUBOS DE CARBONO

En 1991 se dieron a conocer los nanotubos de carbono por Sumio Iijima [34], y han sido denominados como “Materiales del siglo XXI”. Con su descubrimiento se dio inicio a numerosas investigaciones que permitieron conocer las excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de estos nanomateriales [35]. Los nanotubos de carbono son una forma alotrópica del carbono, consiste en láminas de grafeno enrolladas en cilindros huecos, unidos por hibridaciones de átomos de carbono sp^2 donde cada átomo de carbono se encuentra unido a otros 3 átomos de carbono por enlaces covalentes formando ángulos de 120° [36] en el plano XY y enlaces débiles en la orientación Z, permitiendo de esta manera una estructura de arreglos hexagonales, siendo éstas las responsables de las propiedades eléctricas y mecánicas de los nanotubos de carbono. Los cuales pueden ser vistos como una molécula simple con diámetros en el orden de los nanómetro y con longitud en micrómetros [37].

1.4.5.1. ESTRUCTURA Y CLASIFICACIÓN DE LOS NANOTUBOS

Existen dos tipos de nanotubos de carbono, pueden ser de pared simple (*single-walled carbon nanotubes*, SWCNT) o bien una hoja de grafito enrollado en un tubo cilíndrico y los nanotubos de carbono de pared múltiple (*multi-walled carbon nanotube*, MWCNT) que comprenden dos o más láminas de grafito dispuestos en cilindros concéntricos y unidos por fuerzas de van der Waals [30] la separación entre las paredes de dos tubos es aproximadamente $3.35 \text{ \AA}$.

La estructura atómica de los nanotubos se debe a las diferentes maneras en que una lámina de grafeno puede ser enrollada para formar los tubos. Se describe en términos de la quiralidad del tubo, definida por un vector quiral ($\vec{C}_h$) siendo el vector que guía el enrollamiento del tubo y por un ángulo quiral (θ) que determina

el giro en el tubo. El vector se puede describir por medio de la siguiente ecuación [30]:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1.1)$$

Donde n y m son los números de pasos a lo largo de los enlaces del carbono zig-zag, $\vec{a}_1$ y $\vec{a}_2$ son los vectores unitarios, ver figura 1.4 proporcionada por E.T.Thostenson *et al.* [35].

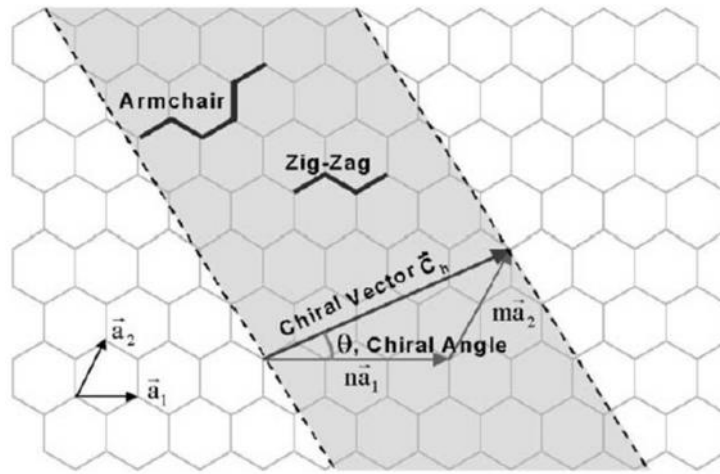


Figura 1.4. Diagrama esquemático de la lámina de grafeno.

Los nanotubos de carbono de pared única pueden tener tres tipos de estructuras [33]: zig-zag, quiral y de tipo sillón, ver figura 1.5 (proporcionada por S. Iijima [38]). Para la estructura en zig-zag se enrollan formando un ángulo de 0° y el tipo sillón a 30° .

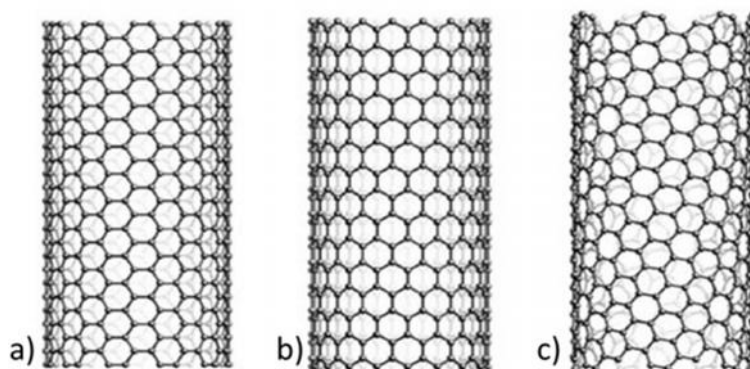


Figura 1.5. Estructura de los nanotubos de carbono a) armchair, b) zig-zag y c) quiral.

El vector de enrollamiento también define los diámetros de los nanotubos de carbono desde el espaciado atómico de los átomos de carbono. Las propiedades de los nanotubos dependen de los arreglos atómicos, diámetro, longitud, morfología o nanoestructura de los tubos [35]. La quiralidad tiene implicaciones sobre las propiedades de los materiales, es decir influye fuertemente en las propiedades eléctricas de los nanotubos de carbono. Los nanotubos de carbono pueden ser conductores metálicos o semiconductores dependiendo de la quiralidad; sin embargo, la lámina de grafito se considera semimetal.

1.4.5.2. PROPIEDADES DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO

Los nanotubos de carbono tienen excelentes propiedades eléctricas, magnéticas y térmicas. Varios investigadores han reportado resultados tanto teóricos como experimentales de las propiedades mecánicas, mostrando módulos de Young elevados con valores mayores a 1 TPa, una resistencia a la tensión con valores que van entre 50 y 200 GPa. Estas propiedades lo hacen más rígido, más fuerte que el acero y a su vez es más ligero, como también son flexibles, excelentes conductores térmicos y eléctricos, bajo umbral de percolación y altas razones de aspecto. Se ha encontrado que los nanotubos de carbono al ser parte

de un material compuesto híbrido (MWCNT/FC/EPOXI), estos alcanzan módulos de elasticidad en el rango de 179-450 GPa. Entre las desventajas o bien retos que presentan estos nano-refuerzos se encuentra la distribución y alineación uniforme en una matriz [39].

1.5. TRATAMIENTOS PARA FUNCIONALIZACION DE NANOTUBOS DE CARBONO

Para que un material compuesto con refuerzo en escala nano-métrica muestre una mejora considerable en diversas propiedades físicas y mecánicas, los nano-refuerzos deben cumplir ciertos parámetros, tales como una dispersión homogénea y buena interacción con la matriz. Los nanotubos de carbono poseen gran área superficial y constan de fuerzas de Van der Waals en su estructura, es debido a esto que su dispersión no se lleva a cabo fácilmente en la mayoría de los solventes comunes. Estos materiales de acuerdo al método de obtención contienen impurezas, tales como, carbono amorfo, residuos de sus precursores, entre otros, que deben removerse para obtener un material puro. Las fuerzas de interacción partícula-partícula y partícula-polímero son factores muy importantes para determinar el rendimiento del material compuesto con nanoreforzos final y la facilidad de formación de los mismo.

1.5.1. PURIFICACIÓN

La ruta principal para una purificación adecuada es mediante el tratamiento con soluciones ácidas, siendo las más utilizadas la solución con ácido sulfúrico y ácido nítrico; sin embargo, este tipo de tratamiento genera defectos y puede dañar la superficie de las paredes del nanotubo de carbono. Estos defectos que se producen en las superficies de los nanotubos pueden reaccionar y en algunas

ocasiones generar grupos funcionales [40], tales como ácidos carboxílicos, hidroxilos, lactonas, cetonas, anhídridos, carboxílicos, fenoles, etc. Paralelo a este tratamiento se encuentra el no oxidativo (ácido clorhídrico)

1.5.2. FUNCIONALIZACIÓN

Los desafíos al incluir a los nanomateriales como parte de un material compuesto son: lograr una buena dispersión y obtener una alineación preferencial. El proceso de dispersión está directamente relacionado con las fuerzas existentes entre las nanopartículas. Existen dos enfoques para lograr la dispersión de los nanotubos de carbono: el método mecánico y métodos físicos (no covalentes) ó químicos (covalentes). Los métodos mecánicos se llevan a cabo por medio de máquinas de dispersión, tales como ultrasonidos, aplicando ondas de ultrasonido en el que los altos esfuerzos de corte generados pueden fragmentar a los nanotubos disminuyendo de esta manera su relación de aspecto. La funcionalización de los nanotubos por medio de tratamientos químicos, son utilizados para mejorar la compatibilidad químicas de su superficie con la matriz polimérica, mejorando de esta manera la humectación y contrarrestando la facilidad de aglomeración que presentan. Se ha encontrado que el tratamiento por medio de oxidación resulta en la formación de grupos carboxílicos (-COOH), alcoholes (C-OH) y cetonas (C=O), dando la oportunidad de interaccionar con los grupos funcionales de polímeros para lograr mejores adhesiones [41].

En sus investigaciones Datsyuk y colaboradores [42] estudiaron el efecto de las oxidación de los nanotubos de carbono mediante el uso de soluciones ácidas y básicas, encontraron que la oxidación con reflujo de ácido nítrico bajo condiciones extremas incrementan los defectos en la superficie de los nanotubos de carbono, y se observó la disminución de su longitud. Y con la aplicación de la solución piraña (mezcla de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno) se genera menor contenido de hidrógeno a diferencia del ácido nítrico. En otras investigaciones sugieren que la

cantidad de oxígeno en el nanotubo de pared múltiple oxidado, depende del tipo de nanotubo virgen, y en menor cantidad al tipo de oxidación [40]. Se ha encontrado que al oxidar con ácidos (ácido nítrico, solución piraña) las superficies de los nanotubos permanecen intactas y se reducen algunos defectos, sin que se produzca mucha destrucción en las paredes del nanotubo. Y las dispersiones llevadas a cabo en solventes poco polares tienen baja habilidad de formar enlaces de hidrógeno que resultan en reaglomeraciones y precipitación de los agregados.

1.6. REGION INTERFACIAL FIBRA-MATRIZ

En apartados anteriores se define a los materiales compuestos, constituidos por una fase continua conocida como *matriz*, que es menos rígida y débil; y también por una fase discontinua llamada *refuerzo* que es rígida y resistente; en vez, de es de importancia hacer mención de una fase adicional que se forma debido; a las interacciones químicas o por efectos producidos durante el procesamiento entre el refuerzo y la matriz, usualmente llamada región interfacial [7].

En varios trabajos realizados por diversos autores [42,43] se ha propuesto la existencia de una región formada por la unión entre la fibra y la matriz, la cual tiene una morfología y composición química diferente a ambos materiales. A esta región referida como la interfase, (como se ilustra en la figura 1.6), se define como una región tridimensional existente entre la fibra y la matriz; que a su vez incluye una región bidimensional que es la región de contacto entre fibra y matriz llamado interface, también incorpora una región de espesor finito que se extiende a ambos lados de la interface fibra y matriz [45].

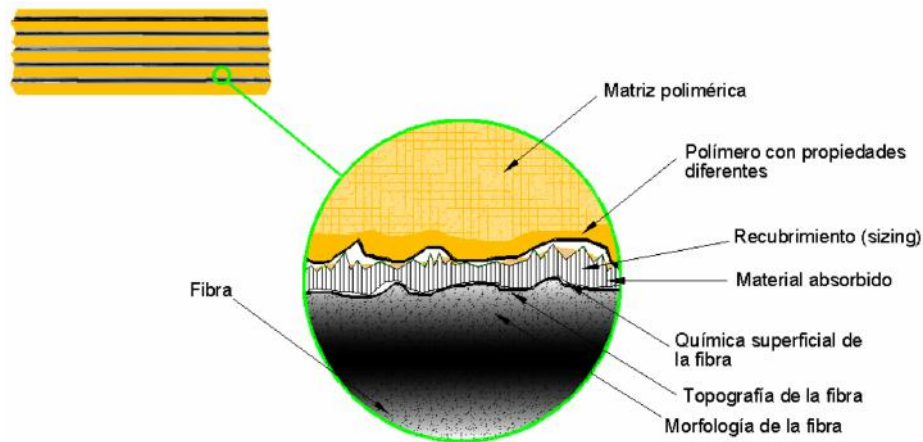


Figura 1.6. Esquema de las características de la interfase.

En el esquema anterior se observa la complejidad que presenta la zona de la interface, misma que contiene parte de la matriz y puede tener características químicas y morfológicas diferentes a las de la matriz pudiendo ser impurezas del polímero que no reaccionó, etc., también puede existir interacciones físicas y químicas entre fibra y matriz, gases absorbidos y grupos químicos concentrados. La parte de la fibra contenida en la interface puede presentar características físicas y morfológicas diferentes a la fibra. Con base en varias investigaciones se concluye que la interface puede poseer las siguientes características [43]:

- ✚ Una dimensión finita o espesor
- ✚ Respuesta elástica o inelástica
- ✚ Un grado de anisotropía
- ✚ Resistencia a tensión asociada con la adhesión a las fibras
- ✚ Resistencia a tensión asociada con la adhesión a la matriz
- ✚ Valores de módulo a tensión, coeficiente de expansión térmica, relación de Poisson, y resistencia cohesiva.

La importancia de la interface radica en que las propiedades físicas y mecánicas finales de un material compuesto tienen una dependencia inherente de esta región. En el año 1963 se concluyó que el rendimiento mecánico no únicamente depende de la fibra y de matriz sino también de una unión efectiva entre estos. Las propiedades de una interface son gobernadas por la naturaleza química/morfológica y la compatibilidad termodinámica/física existente entre sus dos constituyentes [46]. Siendo que la estructura y las propiedades que posee la interfase afectan las propiedades del material compuesto como en la transferencia de los esfuerzos aplicados de la matriz a las fibras de refuerzo a través de la interface.

En un material compuesto es necesario tener una buena adhesión y unión en la región de la interface para obtener una alta resistencia cortante interfacial y resistencia fuera del eje. Los materiales que presentan interfaces débiles exhiben resistencia y rigidez relativamente bajas, mientras que los materiales que presentan interfaces fuertes tienen una rigidez y resistencia muy elevadas pero son materiales muy frágiles. Para comprender mejor el rendimiento del material compuesto se requiere caracterización de la interface y del nivel de adhesión. El incremento en el uso de materiales compuestos reforzados con fibras para aplicaciones de ingeniería, ha provocado el interés por comprender la composición, propiedades y los efectos de la interface.

1.6.1. TEORÍAS DE ADHESIÓN

Para una comprensión más adecuada de los mecanismos de transferencia del esfuerzo de la matriz a la fibra, las propiedades del material compuesto resultante y las características físico-químicas de la interface, son necesario numerosos estudios.

La unión fibra-matriz no solo depende de la disposición atómica, conformación molecular y de la constitución química, sino también de la morfología de la fibra y de la difusividad de cada elemento que lo conforma, por lo cual la interface es específica para cada sistema fibra-matriz. La naturaleza entre la unión fibra-matriz, es considerada en términos de la adhesión y puede ser atribuida a seis mecanismos principales que pueden tener lugar en la interfase, ya sea aisladamente o en combinación para producir la unión [7]:

1) Adsorción y humectación: Cuando dos superficies eléctricamente neutras se encuentran lo suficientemente juntas hay una atracción física, que se desarrolla en la interface garantizando la adhesión y no hay límites claros entre difusión y adsorción termodinámica. Cuando se forma una unión adhesiva existe contacto en entre la superficie sólida y el líquido conocido este proceso como humectación. Las fuerzas que se involucran en la adsorción son las fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno, enlaces iónico y covalentes. La humectación puede ser expresada por la ecuación del trabajo termodinámico de adhesión, W_A :

$$W_A = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{LS} \quad (1.2)$$

Donde γ_L , γ_S y γ_{LS} son la energía libre superficial o tensión superficial del líquido y sólido y de la interface sólido-líquido respectivamente. Representan el trabajo necesario para producir una superficie líquido-vapor, sólido-vapor y separando la interface sólido-líquido. Para lograr una buena humectación es necesario que la energía superficial libre de la fibra sea mayor a la de la matriz. La técnica de ángulo de contacto (ver figura 1.7, proporcionada por D. Hull [7]) es una herramienta para medir la energía superficial libre, mediante la cual se observa el ángulo formado por un líquido sobre el material. Esta es una característica interfacial independiente del líquido depositado o de sus propiedades reológicas. Se requiere un ángulo de 0° para que se produzca una humectación espontánea. Si el ángulo es $<90^\circ$ se considera que el líquido moja a un sólido, es decir, solo se

produce cuando la energía superficial del líquido es igual o menor a la del sólido, en caso contrario no hay humectación.

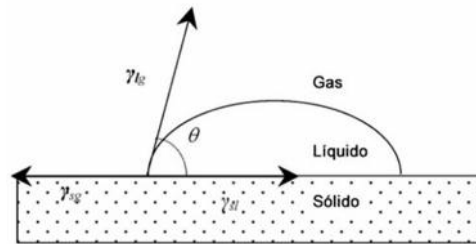


Figura 1.7. Ángulo de contacto y tensiones superficiales para dos materiales.

2) Interdifusión: Se forma una unión entre dos superficies de polímeros por la difusión de moléculas de una de las superficies en la red molecular de la otra, ver figura 1.8, proporcionada por D. Hull. La fuerza de la unión dependerá del grado de enlace molecular y del número de las moléculas implicadas.



Figura 1.8. Unión entre moléculas por Interdifusión.

3) Atracción electrostática: Las fuerzas de atracción entre la fibra y la matriz se produce cuando una de estas tiene carga positiva y la otra posee carga negativa. La fuerza interfacial dependerá de la densidad existente de la carga (ver Figura 1.9 proporcionada por D. Hull).

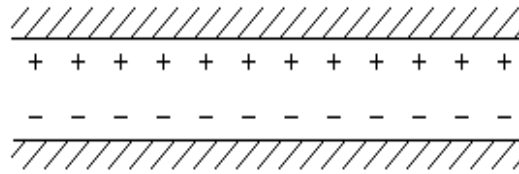


Figura 1.9. Unión por atracción electrostática.

4) Enlace químico: Las uniones químicas entre un grupo funcional de la superficie de la fibra y un grupo funcional compatible de la matriz, (ver figura 1.10, proporcionada por D. Hull), se producen en la región de la interface. La fuerza de la unión va a depender del número y del tipo de enlace formado.

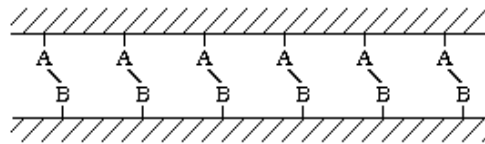


Figura 1.10. Enlace químico formado por grupos funcionales.

5) Adhesión mecánica: Es la interacción mecánica de dos superficies y da como resultado un bajo grado de unión, como se ve en la figura 1.11, proporcionada por D. Hull. La resistencia de la interface dependerá del número de entrantes y salientes en la superficie de la fibra, la resistencia a cortante puede ser significativa y dependerá del grado de rugosidad.

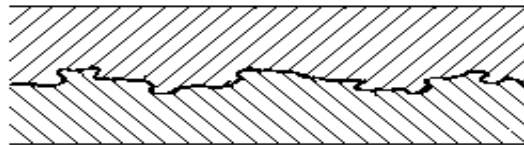


Figura 1.11. Adhesión por unión mecánica.

6) Esfuerzo residual: El estado de esfuerzos que resulta de procesar al material puede influir en el contacto interfacial fibra-matriz. Durante el proceso de curado existen diferencias entre los coeficientes de expansión térmica entre la fibra y la matriz que producen los esfuerzos residuales en el compuesto.

1.6.2. CARACTERIZACIÓN INTERFACIAL

La región interfacial al ser una zona compleja implica retos científicos y tecnológicos; su complejo diseño influye directamente sobre las propiedades de material compuesto controlando su rendimiento [47]. Entre los principales objetivos en la ciencia de los materiales es el control del nivel de adhesión entre la fibra (generalmente es la más rígida) y la matriz (relativamente dúctil) [48].

Existe una amplia variedad en formas de interfaces en los materiales compuestos, para una caracterización adecuada de la interface fibra-matriz diversos investigadores [16,43,45] proponen el empleo de tres principales métodos: micro-estructural, químico y mecánico.

1.6.3. CARACTERIZACIÓN MICRO-ESTRUCTURAL

Este método consiste en analizar las superficies del material de refuerzo embebido en una matriz, se lleva a cabo analizando las superficies de los materiales de manera individual, combinados y después de su fractura. La superficie del material compuesto solo presenta una pequeña porción del volumen total de material, pero la estructura y composición para una superficie local generalmente difiere del material completo, sin embargo, pueden proporcionar información crítica para predecir las propiedades y rendimiento del material compuesto.

En el análisis de la superficie se debe tener en cuenta los parámetros desconocidos, tales como: composición química, profundidad, pureza y distribución de los constituyentes y sus estructuras atómico/microscópicas. Para tener una imagen directamente de la estructura física y del entorno de la interface, existen varios tipos de microscopios para la obtención de las imágenes, entre los que se encuentran los siguientes: microscopio electrónico de barrido (SEM)*, microscopio electrónico de transmisión (TEM)* y microscopio por escaneo de sonda (STM)*.

1.6.4. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

Con la finalidad de mejorar la adhesión entre fibra y matriz se llevan a cabo varios procesos que promueven una mayor interacción entre los materiales, haciendo necesario analizar la química resultante de la interfase para entender los factores que contribuyen a mejorar la adhesión.

Las técnicas utilizadas para estudiar la constitución química de la interfase comenzaron como métodos analíticos superficiales los cuales han ido evolucionando al paso de los años. Las técnicas más utilizadas son:

1. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)
2. Espectroscopía de Raman
3. Espectroscopía de Fotoelectrón (XPS)
4. Espectroscopía de resonancia magnética (NMR)
5. Medición del ángulo de contacto

(*) *por su designación en inglés.*

1.6.5. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

Aún hoy día no existe un método que mida directamente la rigidez, la resistencia y propiedades térmicas de la interfase. Sin embargo, con el transcurrir de los años se han propuesto varios métodos para la medición de la resistencia de la interface. Estos métodos son efectuados como una medida cuantitativa de las propiedades mecánicas interfaciales y de adhesión entre una fibra y la matriz que lo rodea. Se pueden dividir en dos grupos dependiendo del espécimen utilizado y de la escala del experimento. El primer grupo se refiere a los métodos que utilizan una sola fibra (o más de una fibra) embebidos en un bloque de matriz, como *Pull-out*, Microgota, Fragmentación de una sola fibra y Microidentación. Estas técnicas no reflejan el complejo estado del esfuerzo producido sino que dan una idea de lo que sucede en el material compuesto real, dado que en éste existen: influencia de fibra a fibra, espacios irregulares entre fibras y las variaciones en la morfología de la matriz. El siguiente grupo hace referencia a los materiales compuestos laminados para medir las propiedades interfaciales interláminares. Las técnicas existentes para los laminados son cortante en viga corta, análisis mecánico dinámico, Iosipescu y Tensión a $\pm 45^\circ$ [45]. Para propósitos de este trabajo, se enfocará únicamente a la técnica de fragmentación de sola fibra.

1.7. FRAGMENTACIÓN DE UNA SOLA FIBRA

La fragmentación de un monofilamento es actualmente un método muy popular y el interés de la prueba se basa en los resultados obtenidos para medir cuantitativamente a la resistencia cortante interfacial (IFSS) de un material compuesto, es decir mide una propiedad fundamental para caracterizar el nivel de adhesión entre una fibra y una matriz [49]. Una de las condiciones para poder realizar esta técnica es que la elongación a la ruptura que sufra la matriz a consecuencia de una fuerza externa debe ser al menos tres veces mayor que la de la fibra para evitar la falla prematura de la probeta.

En esta prueba se requiere la preparación de un espécimen en forma de hueso, en el cual una fibra es embebida axialmente en una matriz. La probeta es sometida a un esfuerzo a tensión uniaxial y la fuerza es transferida de la matriz a la fibra, mediante un mecanismo de transferencia de esfuerzos de cortante en la interface fibra-matriz. A medida que se incrementa la deformación y se alcanza la resistencia última de la fibra se observa una fractura múltiple. A medida que va incrementando la deformación aplicada, la fibra se irá fragmentando cada vez en longitudes más pequeñas, hasta llegar a una longitud en donde la fibra deja de fragmentarse aún con el incremento de la deformación. Esta etapa es llamada “saturación”, a esta longitud mínima se le llama “longitud crítica”, l_c , [45], este proceso se observa en la figura 1.12, proporcionada por D. Tripathi y F.R. Jones [50].

Una de las ventajas de esta técnica es cuando la matriz es transparente, se puede observar y analizar el proceso de fractura de la fibra por medio de microscopios ópticos junto con luz polarizada; se requieren pocos parámetros en la caracterización. Entre las desventajas se encuentra que la matriz debe tener una deformación mayor a la fibra y la resistencia de la fibra se conoce hasta el momento en que se alcanza la longitud crítica.

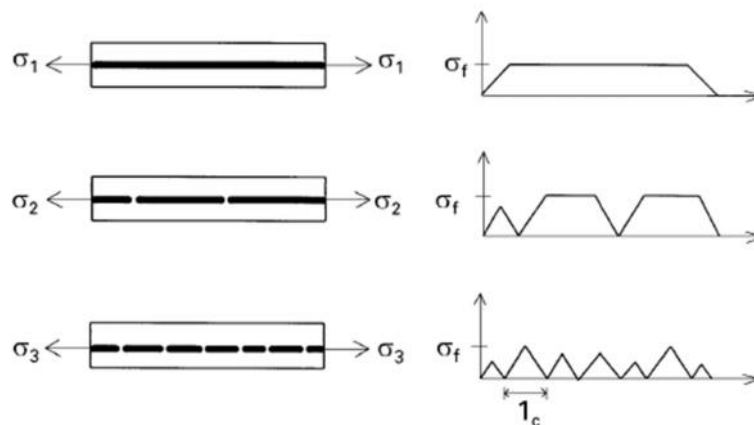


Figura 1.12. Prueba de fragmentación de una fibra.

El modelo micro-mecánico se basa en un simple balance de fuerzas en un fragmento de fibra, generalmente llamado Análisis de retraso en cortante (*Shear lag analysis*) y fue propuesto por Kelly y Tyson [51] quienes argumentaron que la longitud máxima que una fibra fragmentada puede tener, l_c , a se refiere, como la longitud crítica y está dada por [50]:

$$\tau = \frac{\sigma_f d}{2l_c} \quad (1.3)$$

Donde:

τ = es el esfuerzo cortante interfacial.

d = es el diámetro de la fibra.

σ_f = es el esfuerzo de fractura de la fibra para la longitud crítica

l_c = longitud crítica de la fibra, está definida como la longitud máxima fragmentada.

En el modelo se asume las propiedades elásticas ideales de la fibra, una distribución uniforme del esfuerzo aplicado de la matriz a la fibra, esfuerzo cortante constante en los extremos de la fibra, se considera a la matriz como un sólido rígido y plástico, donde el cortante y el esfuerzo de la fibra son constantes.

La relación l_c/d , es llamada como la razón de aspecto crítica. El esfuerzo transferible a la fibra para una distancia x a partir del extremo de la fibra, está dado por [48]:

$$\sigma_x = \frac{4\tau}{d} x \quad (1.4)$$

Cuando el espécimen es elongado a una distancia más larga, el esfuerzo para la fibra, σ_x , incrementa hasta que se alcanza la resistencia máxima de la fibra, σ_f . Si el valor de x para este punto particular, designado x_0 , se sigue la siguiente relación:

$$\sigma_f = \frac{4\tau}{d} x_0 \quad (1.5)$$

La fibra puede fracturarse en cualquier punto a lo largo de su longitud a partir del extremo de la fibra por x_0 . Si un fragmento de la fibra excede $2x_0$ en longitud, la fractura se repite, por el mismo mecanismo. Una vez que todos los fragmentos tienen una longitud menos a $2x_0$, cualquier elongación del espécimen no causará la transferencia del esfuerzo a tensión a la fibra x_0 , para llegar a la última resistencia a tensión, σ_f , ya no tendrá más fragmentación. La longitud de la fragmentación de las fibras, l , debe encontrarse en el intervalo $x_0 < l < 2x_0$, y el valor promedio esta dado por:

$$\bar{l} = \frac{1}{2}(x_0 + 2x_0) = \frac{3}{2}x_0 \quad (1.6)$$

Donde x_0 es la longitud necesaria para obtener la última resistencia a la tensión, la longitud de la fibra critica es igual a $2x_0$. Sustituyendo en la relación anterior, la longitud critica de la fibra es obtenida a partir de la siguiente ecuación [52]:

$$l_c = \frac{4}{3}\bar{l} \quad (1.7)$$

Donde $\bar{l}$ es la longitud promedio del fragmento. Para la medición del esfuerzo cortante interfacial se depende de la resistencia máxima de la fibra, σ_f . Se realiza la medición de las longitudes fragmentadas en la fase de saturación. De estos resultados se obtiene la longitud crítica de la fibra y se puede obtener la resistencia cortante interfacial. Se concluye que al haber una fuerte unión entre la fibra y la matriz se obtendrá longitudes de los fragmentos de fibra más cortos.

1.8. DISTRIBUCIÓN ESTADÍSTICA DE WEIBULL

La resistencia de las fibras de ingeniería presentan variaciones considerables a lo largo de su longitud [53], que se deben a los defectos que se producen durante su fabricación, procesado y manipulación. Estas fallas generan variaciones que podrían producir fracturas ó bien que no se fracture al alcanzar la resistencia máxima de la fibra, de tal manera que si la longitud del fragmento es mayor a la longitud crítica ($l > l_c$) el fragmento se dividirá en dos, obteniendo de esta forma una distribución aleatoria de las longitudes de los fragmentos entre $l_c/2$ y l_c .

Varias distribuciones estadísticas pueden ser utilizadas para la interpretación de los resultados, Drzal [45] encontró que la distribución aleatoria de los fragmentos se ajusta a la distribución de Weibull de 2 parámetros y ajustó la ecuación de Kelly y Tyson exhibiendo una modificación para calcular la resistencia cortante interfacial como se muestra en la siguiente ecuación [5,53]:

$$\tau = \frac{\sigma_f}{2\beta^2} \Gamma\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) \quad (1.8)$$

Donde:

α = es el parámetro que define la forma de la distribución

β = es el parámetro de escala ó dispersión de la distribución de Weibull

Γ = es la función Gamma.

De las ecuaciones 1.1. y 1.6 se obtiene la longitud crítica media:

$$l_c = \beta * \Gamma\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right) \quad (1.9)$$

Se asume que los esfuerzos interfaciales son uniformes a lo largo de la longitud del fragmento de la fibra.

1.9. FOTOELASTICIDAD

El principio de la fotoelasticidad fue descubierto en 1816 por Sir David Brewster. La técnica fotoelástica permite el análisis de un gran número de fenómenos físicos, que son perturbados por una agente externo, por medio del microscopio óptico bajo la luz polarizada. Es un método utilizado para caracterizar los campos de esfuerzo y deformaciones a los que es sometido un material durante ensayos de pruebas estáticas o dinámicas.

La medición de las longitudes de los fragmentos son obtenidos a través de la prueba de fragmentación de una sola fibra. Y estas longitudes pueden ser monitoreadas y medidas por un sistema convencional de microscopio óptico bajo lentes polarizadores. Este método requiere que la matriz sea transparente para evaluar e interpretar la distribución espacial de los esfuerzos en la matriz alrededor de la fibra y cerca de los extremos fracturados [46]. Cuando se tienen materiales de matrices que son opacas, tales como los cerámicos, metales, entre otras, las longitudes de los fragmentos no son observables ni medibles, existe otras técnicas que permiten la medición como la Emisión Acústica (AE) [55].

En la literatura varios investigadores han reportado la determinación del esfuerzo cortante interfacial por medio del análisis de fotoelasticidad, en los cuales se ha estudiado los efectos del esfuerzo alrededor de una fibra única embebida en una matriz, que cumpla con las propiedades de birrefringencia. En la prueba de fragmentación se observa un área de luz intensa alrededor de la interface fibra-matriz en vez de franjas. Generalmente en la práctica se utiliza como fuente luminosa, luz blanca, con un microscopio óptico polarizado, y da como resultado un patrón de franjas isocromáticas en un área muy pequeña. En la figura 1.13 se observa la región alrededor de la fibra fragmentada la cual exhibe patrones de luz, comúnmente llamado birrefringencia o patrones fotoelásticos, imagen proporcionada por S. Feih *et al.* [48]. El esfuerzo ocurre simétricamente alrededor

de la fibra fracturada, las imágenes indican la transferencia de esfuerzo cortante sobre la longitud del fragmento.

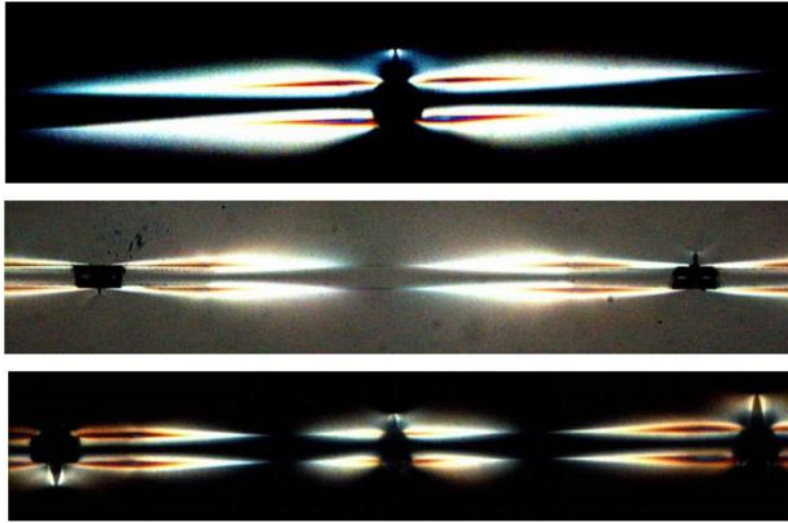


Figura 1.13. Patrones en la interface utilizando luz polarizada.

La forma que exhiben las fibras fragmentadas da una indicación de la fuerza de la unión entre la fibra y la matriz. Cuando se tiene una unión fuerte entre la fibra y la matriz, generalmente se produce un daño a la matriz en el área donde se tiene rotura de fibras, podría producirse una propagación de grietas en la matriz y conllevar a la fractura de la probeta. Para una unión débil las grietas de las fibras no dañan a la matriz, es decir existe un desprendimiento de la fibra y la matriz.

Entre estas investigaciones se encuentra el realizado por Tyson *et al.* [51] que demostró que la magnitud para el pico del esfuerzo cortante fue significativamente mayor que los análisis predichos por el análisis de retraso en cortante. La variación en los resultados teóricos se debe a que sólo se consideró una distancia equivalente, a partir del extremo de la fibra a dos diámetros de las fibras debido a la concentración del esfuerzo en los bordes de las fibras para los extremos de estas.

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

2.1. MATERIALES

- ✚ Fibra de carbono IM7 de HexTow® de 12,000 filamentos, basadas en el Poliacrilonitrilo (PAN) como precursor, fibras continuas, de módulo intermedio y alto rendimiento. Tratada superficialmente para mejorar sus propiedades cortantes interlaminar, de manejo y sus propiedades estructurales. Presentan alto módulo a tensión de 276 GPa, resistencia a la tensión 5.67 GPa, como una buena resistencia de corte y elongación última de 1.9%.
- ✚ Metil-Etil-Cetona de Sigma-Aldrich, fórmula C_4H_8O , con una concentración $\leq 100\%$, peso molecular 72.11 g/mol, líquido, incoloro y punto inicial de ebullición a 80°C.
- ✚ Ácido Nítrico de Fermont, fórmula HNO_3 , concentración al 70%, peso molecular 63.0 g/mol, líquido y punto de ebullición a 121°C.
- ✚ Silano Z6040 Dow Corning®, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, fórmula $C_9H_{20}O_5Si$, es un silano bifuncional con grupos reactivos orgánicos glicidoxi e inorgánicos trimetoxi, y estos grupos permiten que reaccione con pares de polímeros orgánicos en superficies inorgánicas.
- ✚ PAMAM (Poliamidoamina) de Sigma-Aldrich, fórmula $C_{22}H_{48}N_{10}O_4$, es un dendrímero de generación 0 que contiene núcleos de etilendiamina y grupos superficiales aminos.
- ✚ Hatu de GL Biochem Ltd, 1-[Bis (dimetilamino) metileno]-1H-1,2,3-triazolo [4,5-b] piridinio 3-óxido hexafluorofosfato, fórmula $C_{10}H_{15}F_6N_6OP$, agente de acoplamiento.
- ✚ N,N Dimetilformamida de Sigma Aldrich, fórmula $(CH_3)_2NCHO$, peso molecular 73.09 g/mol.
- ✚ Nanotubos de carbono múltiple pared (MWNTC) catalítico, MRCSD de MER Corporation (ver figura 2.1). Producidos por el método de deposición química de vapor (CVD). Con diámetro de 140 ± 30 nm y una longitud de 7 ± 2 μm , con una pureza mayor a 90%.

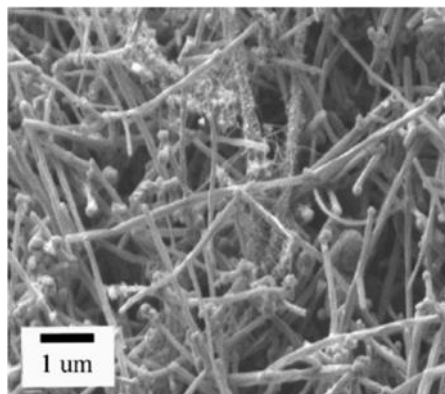


Figura 2.1. Imagen de SEM de MWNTC proporcionada por Mer Corporation.

- ✚ Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTC): Cortos: 0.5~2 μm / 8~15 μm , de mKANO.
- ✚ Acetona grado reactivo de Sigma-Aldrich.
- ✚ Polietilenimina (PEI) de Aldrich. Polímero ramificado obtenido a partir de monómeros de etilenimina, peso molecular promedio en número de 1,800 por GPC y peso molecular promedio en masa de 2,000 por LS, polímero líquido con una concentración de 50% peso en H₂O, densidad de 1.08 g/ml a 25°C.
- ✚ Dimetilformamida (DMF) de Sigma-Aldrich.
- ✚ Resina Epóxica D.E.R. 331, de Dow Company. Resina líquida producto de la reacción del bisfenol A y de la epiclorhidrina, es clara sin diluir. La cual tiene un valor promedio de n igual a 15, peso molecular de 378 gr/mol, peso equivalente de epóxidos de 189 y un porcentaje de epóxidos del 23%.
- ✚ Agente de curado etilendiamina de Sigma-Aldrich.

PARTE EXPERIMENTAL

2.2. FIBRA DE CARBONO

2.2.1. TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE LAS FIBRAS DE CARBONO

Las fibras de carbono prístinas (como se reciben de fábrica) fueron sometidas a tratamientos superficiales de oxidación [56, 57] y finalmente fueron tratadas con dos diferentes reactivos para la activación de los grupos funcionales. El procedimiento fue llevado a cabo en tres etapas en las cuales 1 y 2 son parte común para ambos tratamientos y se describen a continuación:

Etapas 1. Tratamiento con Metil-Etil-Cetona

Las fibras de carbono fueron sometidas a un tratamiento con la solución de Metil-etil-cetona de grado reactivo para la eliminación del recubrimiento (sizing) que traen de fábrica. Durante el proceso las fibras son sumergidas en el reactivo durante 12 horas a una temperatura de 80° C con agitación mecánica, proceso llevado a cabo en un reactor Kettle en condiciones de reflujo, (ver Anexo I). Seguidamente, las fibras fueron retiradas de la solución, y lavadas durante 1 hora con acetona y agua destilada para la eliminación del exceso de residuos, y posteriormente se colocaron en un horno de convección a 100°C durante 24 horas.

Etapas 2. Tratamiento con ácido nítrico

Al concluir la etapa 1 las fibras de carbono fueron sumergidas en una solución de ácido nítrico al 70% de pureza a una temperatura de 100°C durante 6 horas, bajo condiciones de reflujo en un reactor Kettle. Concluido el tiempo las fibras fueron lavadas con agua destilada durante dos horas, para la eliminación de las

trazas de ácido y fueron secadas en un horno de convección a 100°C durante 6 horas.

2.2.2. TRATAMIENTO DE LA FIBRA DE CARBONO CON SILANO

Seguido al tratamiento con HNO_3 se llevó a cabo el tratamiento de las fibras de carbono con el silano de nombre comercial Z6040. El proceso se llevó a cabo en un vaso de precipitado, para el cual se prepararon 500 ml de metanol- agua al 50-50% en volumen. Se agregó 5% del silano Z6040 con respecto al peso de la fibra y por medio de una solución diluida de ácido acético se ajustó el pH entre 3.5 – 4.5 y se dejó en agitación mecánica durante 30 min para la hidrólisis del silano. Se agregó la fibra de carbono y se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente, posteriormente las fibras fueron retiradas de la solución para eliminar el exceso de la solución y se colocaron en un horno de convección a 100°C durante 6 horas.

2.2.3. TRATAMIENTO DE LA FIBRA DE CARBONO CON PAMAM

Otra parte del haz de fibras de carbono previamente oxidadas con ácido nítrico fueron sometidas a un tratamiento con una poliamidoamina (PAMAM) el cual es un dendrímero de generación 0. En una solución de 30 ml de dimetilformamida (DMF) se agregó 77.5 μL (microlitros) de PAMAM y 5 mg de Hatu como agente de acoplamiento, la solución se mezcló durante 15 min a 50 Watts utilizando una punta ultrasónica. A continuación las fibras de carbono previamente tratadas con ácido nítrico fueron sumergidas en la solución de DMF [58-60] durante un periodo de 4 horas a temperatura ambiente, al término se lavaron las fibras en agua destilada y se secaron a vacío durante toda la noche.

2.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS FIBRAS DE CARBONO

2.3.1. ANÁLISIS SUPERFICIAL POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Se realizó un análisis superficial por medio del microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-636OLV, para las fibras de carbono con los diferentes tipos de tratamiento:

- 1) Fibra de carbono prístina (FC-RAW)
- 2) Fibra de carbono tratada con silano (FC-SILANO)
- 3) Fibra de carbono tratada con PAMAM (FC-PAMAM)

Las fibras de carbono fueron colocadas y alineadas en los porta-muestras de aluminio, previamente se le fijaron cintas de cobre, y con cinta doble cara se sujetaron en los extremos de las fibras para evitar que pudiesen moverse. Seguido fueron recubiertas con oro.

2.3.2. MICROANÁLISIS DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDX)

Se efectuó el análisis superficial para determinar la composición elemental de las fibras de carbono con los diferentes tratamientos realizados. Se utilizó un espectrómetro de energía dispersiva (EDS) Oxford Inca Energy 200 acoplado al microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-636OLV.

2.3.3. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

El análisis de la química superficial se realizó mediante emisión de fotoelectrones de rayos X llevada a cabo en un equipo XPS K-Alpha de Thermo Scientific, con una presión de base de 1×10^{-9} mbar. La muestra fue excitada con rayos X, con una línea de $K\alpha$ monocromada de aluminio. Este análisis se realizó

en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (Cinvestav), Unidad Mérida.

2.3.4. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA FIBRA DE CARBONO

Se seleccionaron al azar fibras de carbono no tratadas (FC-RAW) y tratadas superficialmente con FC-SILANO y FC-PAMAM; y estas se adhirieron individualmente sobre marcos de opalina con orificios rectangulares con diferentes medidas de longitud (25.4, 19.05, 12.7 y 6.35 mm). Cada fibra fue alineada y sujeta con un adhesivo, como se muestra en el Anexo I. La prueba de tensión de la fibra de carbono fue llevada a cabo en el micro-tensómetro, con una celda de carga de 250 g, un actuador marca Newport, modelo PMC 200OP.

La prueba se llevó a cabo con una velocidad constante de 0.02 mm/seg y la información obtenida es de carga y desplazamiento. Antes de comenzar con la prueba se cortaron los bordes de opalina paralelos a la fibra de carbono, de tal manera que se pueda medir el esfuerzo de la fibra.

2.4. NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED MÚLTIPLE

En este apartado se indican los tratamientos realizados para la funcionalización de los nanotubos de carbono. Se utilizaron dos tipos de nanotubos de carbono de múltiple capa con respecto a sus razones de aspecto (L/D):

) Tipo 1. MWCNT/L (Largos): $7 \pm 2 \mu\text{m}$ / $140 \pm 30 \text{ nm}$

) Tipo 2. MWCNT/S (Cortos): $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ / $8 \sim 15 \text{ nm}$

2.4.1. FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO

Inicialmente el tratamiento de funcionalización de los nanotubos de carbono fue realizado para los denominados largos. Para la funcionalización de los nanotubos de carbono se siguieron dos rutas de oxidación siendo estas las siguientes: el tratamiento por soluciones ácidas [42,61] y el tratamiento por medio de radiación ultravioleta-poliélectrolito [16] con la finalidad de comparar y decidir cuál de estas dos vías de oxidación promueve la mayor cantidad de grupos activos en la superficie de los nanotubos con el menor daño posible.

2.4.1.1. OXIDACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO POR ÁCIDOS

Este tipo de funcionalización por oxidación química es una de las más utilizadas para la modificación de la superficie de los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT), inicialmente estos tratamientos fueron realizados para los nanotubos de carbono denominados largos, de tal manera se pueda decidir el tratamiento que produzca mayor generación de grupos funcionales. Entre las soluciones ácidas que se utilizarán se encuentran los siguientes tratamientos:

- *Tratamiento A (Ácido nítrico) [42]:* Para la oxidación química mediante el ácido nítrico (HNO_3) a 65% de pureza, se preparó una disolución acuosa de 25 ml y se agregaron 0.3 g de nanotubos de carbono, el proceso se realizó en un matraz balón de fondo plano equipado con un condensador. Se dejó en agitación mecánicamente en una placa de calentamiento durante 48 horas a temperatura ambiente, (ver Anexo I), posteriormente los nanotubos de carbono fueron lavados con agua destilada hasta obtener un pH neutro. Para filtrarlos se utilizó un filtro millipore con 0.22mm de poro, y se secaron en un horno de convección a 40°C en un ambiente de vacío.

- *Tratamiento B (Ácido sulfúrico + Peróxido de hidrógeno)* [42]: Se preparó una disolución de 25 ml con relación de 70:30 vol./vol. de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) respectivamente, se agregaron 0.15 g de nanotubos de carbono de pared múltiple (largos) y se dejan en agitación mecánica a temperatura ambiente durante 5 horas en condiciones de reflujo. Al término, los nanotubos de carbono fueron lavados hasta obtener un pH neutro, se filtraron y secaron en horno de convección a 40°C durante 12 horas.

2.4.1.2. OXIDACIÓN CON POLIELECTROLITOS

De acuerdo a la metodología reportada por Drzal *et al.* [16] los nanotubos de carbono de pared múltiple (cortos y largos) se trataron con polietilenimina (PEI). A continuación se describe el procedimiento realizado:

- Los nanotubos de carbono fueron expuestos a una radiación ultravioleta (UV) con longitud de onda de 254 nm durante 120 minutos. La distancia entre la lámpara ultravioleta y la muestra fue de 20 mm.
- Seguido a la irradiación con UV se llevó a cabo la preparación de la solución acuosa. En un vaso de precipitado se prepararon 50 ml de solución, que consta del 0.10% en peso de cloruro de sodio (NaCl), 0.014% de polietilenimina (PEI) y 0.070% en peso de nanotubos de carbono; se mezclaron durante 2 horas por medio de una punta ultrasónica, el equipo utilizado fue Procesador Ultrasónico Cole Palmer 750 W con 1 pulgada de diámetro en la punta, se utilizó a una potencia de 100 W. La solución se filtró para eliminar el exceso de PEI y NaCl , seguido a esto los MWCNT/PEI se mezclaron durante 15 min en 50 ml de H_2O con la ayuda del sonicador a

una potencia de 20 W. Este proceso de filtrado y mezclado se repitió hasta obtener una solución homogénea con nanotubos de carbono tratados con el polielectrolito, (ver Anexo I).

2.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO

2.5.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE NANOTUBOS DE CARBONO

Se examinó la morfología superficial y la dispersión de los nanotubos de carbono, mediante el uso del microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-636OLV. Las muestras analizadas fueron evaluadas dispersando una pequeña cantidad del material sobre el portamuestras, seguido fue colocado en el microscopio electrónico.

2.5.2. MICROANÁLISIS DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDX) DE NANOTUBOS DE CARBONO

Se analizaron superficialmente los elementos presentes en los nanotubos de carbono para las cinco diferentes muestras de nanotubos de carbono de pared múltiple. Para lo cual se utilizó un espectrómetro de energía dispersiva (EDS) Oxford Inca Energy 200 acoplado al microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-636OLV.

2.5.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DE NANOTUBOS DE CARBONO

El análisis de infrarrojo se realizó por medio de la espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR), en la región media ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) y se llevó a cabo el análisis físico-químico de las muestras. Cada muestra fue mezclada con 100 mg de KBr (previamente seco), y estas mezclas fueron trituradas y homogenizadas en un mortero de ágata. Posteriormente fueron sometidas a compresión en una prensa mecánica Carver, mismas que fueron analizadas en el espectrofotómetro de infrarrojo marca ThermoScientific, modelo 912AOE43. Los espectros se obtuvieron con una resolución de 4 cm^{-1} y un promedio de 100 barridos, utilizando la técnica de transmisión.

2.5.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) DE NANOTUBOS DE CARBONO.

Para el análisis térmico se utilizó un equipo TGA-7 Perkin-Elmer. Para el inicio de la prueba se colocaron 1.5 mg de las muestras en el porta-muestras del analizador térmico. Durante la prueba se fue incrementando la temperatura de 30 a $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bajo una atmósfera de nitrógeno.

2.5.5. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS).

El análisis de la química superficial de las muestras de nanotubos de carbono, se realizó mediante emisión de fotoelectrones de rayos X llevada a cabo en un equipo ESCA/SAM modelo 560 de Perkin Elmer, con una presión de base de 1×10^{-9} Torr. La muestra fue excitada con un haz de rayos X de línea $\text{K}\alpha$ monocromada de aluminio.

2.6. PROCESO DE INJERTO DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO SOBRE LAS FIBRAS DE CARBONO

En la siguiente sección se presentan las técnicas llevadas a cabo para lograr el depósito de los nanotubos de carbono (cortos y largos) sobre las fibras de carbono. Se utilizaron dos tipos de nanotubos de carbono de múltiple capa con respecto a sus razones de aspecto (L/D):

) Tipo 1. MWCNT Largos: $7 \pm 2 \mu\text{m}$ / $140 \pm 30 \text{ nm}$

) Tipo 2. MWCNT Cortos: $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ / $8 \sim 15 \text{ nm}$

Los nanotubos fueron tratados previamente como se describe en las secciones anteriores, posteriormente depositados sobre las fibras de carbono por medio de 2 diferentes técnicas denominadas:

- ❖ Depósito por atracción electrostática
- ❖ Injerto por reacciones químicas.

2.6.1. DEPÓSITO DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO

Para lograr el depósito de los nanotubos de carbono cortos y largos tratados con UV-PEI [16] sobre la fibra de carbono silanizada se realizó en un molde rectangular de orientación adicionado con electrodos para promover un campo eléctrico, ver Anexo I. Las fibras de carbono de aproximadamente 15 cm de longitud fueron sujetadas en un extremo del molde correspondiente al cátodo con la ayuda de papel aluminio. Se prepararon 50 ml de solución acuosa que consta del 0.10% en peso de NaCl, 0.014% de PEI y 0.070% de MWCNT; la reacción fue dispersada con un sonicador durante 2 horas a 100 watts. La solución se filtró y seguido a esto los MWCNT/UV-PEI se redispersaron y filtraron hasta obtener una solución homogénea de agua con nanotubos de carbono tratados con el

polielectrolito, finalizando con una redispersión de los nanotubos en agua a la cual se le adicionó 0.1mM de NaCl. De manera similar se preparó la solución acuosa correspondiente a las nanotubos de carbono de múltiple capa cortos. Posteriormente, se vertió la solución acuosa (MWCNT-PEI/NaCl) en el recipiente y se sometió a un campo eléctrico de 25 W durante 10 min, para lograr el depósito de los nanotubos sobre la fibra. Pasado el tiempo, la fibra fue colocada en un horno de convección a 120°C durante 2 horas para eliminar el exceso de la solución. El proceso se realizó de la misma forma tanto para los nanotubos de carbono de múltiple capa largos como para los cortos, obteniendo los siguientes materiales:

- a) FC/silano - MWCNT/UV-PEI Largos (FCs -MWCNT/L)
- b) FC/silano - MWCNT/UV-PEI Cortos (FCs -MWCNT/S)

2.6.2. INJERTO QUÍMICO DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO

Se preparó una solución [58,59] de 50 ml de acetona, a la cual se le adicionaron 50 mg de nanotubos de carbono (largos o cortos) tratados previamente con ácido nítrico y 5 mg de Hatu. La reacción fue mezclada utilizando una punta sónica a 50 watts durante 10 min. Para llevar a cabo el depósito de los nanotubos, la fibra de carbono FC-PAMAM se sumergió en la solución Acetona-MWCNT durante 4 horas a temperatura ambiente, finalizando con un lavado de acetona para eliminar los residuos que no reaccionaron, y las fibras se secaron en un horno de convección a 100°C durante toda la noche.

El proceso se realizó de la misma forma tanto para los nanotubos de carbono de múltiple capa largos como para los cortos, obteniendo los siguientes materiales:

- c) FC/PAMAM - MWCNT/HNO₃ Largos (FCp -MWCNT/L)
- d) FC/PAMAM - MWCNT/HNO₃ Cortos (FCp -MWCNT/S)

2.7. CARACTERIZACIÓN DE FIBRA DE CARBONO CON NANOTUBOS DE CARBONO

2.7.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) DEL REFUERZO FIBRA-NANOTUBO DE CARBONO

Para la verificación del depósito de los nanotubos de carbono sobre la fibra de carbono, se llevó a cabo en análisis superficial de la fibra mediante el microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-636OLV.

Las muestras fueron colocadas en un horno de convección a 120°C durante 2 horas, las fibras correspondientes al número 2 fueron lavadas en agua destilada previamente para observar si se produjo el anclaje químico de los nanotubos de carbono.

2.7.2. MICROANÁLISIS DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDS)

Se examinó superficialmente a los elementos presentes en las fibras con nanotubos de carbono en su superficie para las diferentes muestras de los nanotubos de carbono y las fibras con nanotubos de carbono. Para esto se utilizó un espectrómetro de energía dispersiva (EDS) Oxford Inca Energy 200 acoplado al microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-636OLV.

2.7.3. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

El análisis de la química superficial de las muestras correspondientes a las fibras con los depósitos de nanotubos de carbono, se realizó mediante emisión de fotoelectrones de rayos X llevada a cabo en un equipo ESCA/SAM modelo 560 de Perkin Elmer, con una presión de base de 1×10^{-9} Torr. La muestra fue excitada

con un haz de rayos X de línea $K\alpha$ monocromada de aluminio. Las pruebas fueron realizadas en el Centro de Investigación y Estudios Avanzados, Unidad Mérida.

2.7.4. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

Las micrografías fueron obtenidas por el Microscopio de fuerza atómica MultiMode 8 de Bruker. En porta muestras de vidrio se alinearon 3 fibras individuales de carbono con la ayuda de cinta doble cara para evitar movimiento de las mismas. Las imágenes fueron obtenidas utilizando el modo de contacto intermitente. Las imágenes fueron analizadas con un software llamado NanoScope Analysis V1.40.

2.7.5. MEDICIONES DE ÁREA SUPERFICIAL BRUNAUER-EMMETT-TELLER (BET)

El área superficial de las fibras de carbono recubiertas de nanotubos de carbono (cortos y largos) fue determinada por medio de la adsorción del gas nitrógeno a -196°C durante 4 horas de desgasificado. El análisis fue llevado a cabo en un aparato de adsorción NOVA 2200e de Quantachrome Instruments y el área superficial fue evaluada por medio de la ecuación BET.

2.8. MATERIALES COMPUESTOS

2.8.1. ELABORACIÓN DE MATERIAL COMPUESTO

Los especímenes con forma de hueso para el estudio interfacial fueron producidos utilizando moldes de silicón abiertos. Los materiales utilizados para la realización de material compuesto fueron resina epóxica DER 331 y el catalizador

etilendiamina en una relación de 1:1.75, y los refuerzos utilizados fueron fibras de carbono sin tratamiento, tratadas con silano, tratadas con PAMAM. Se pesaron 50 gr de resina epóxica y se colocaron seguidamente en un horno de convección a 60°C durante 1 hora para la eliminación de la humedad, y luego se mezcló con 6.90 gr de etilendiamina.

Las fibras de carbono individuales fueron colocadas en los orificios del molde a lo largo de la longitud axial y sujetadas con pegamento (ver Anexo I), posteriormente la mezcla DER331/ETILENDIAMINA preparada se vertió cuidadosamente en el molde de silicón y se dejó a temperatura ambiente hasta alcanzar el punto gel, en aproximadamente 1 hora, y seguido se sometió a un proceso de curado con incrementos en la temperatura que fueron de 50, 70, 90, 120°C durante 1 hora y a 150°C durante 3 horas. Los diferentes especímenes elaborados del material compuesto se enumeran a continuación:

1. FC-RAW
2. FC-SILANO
3. FC-PAMAM

2.8.2. ELABORACIÓN DE MATERIAL COMPUESTO HÍBRIDO

Para la fabricación de las probetas de materiales compuestos híbridos, se utilizaron fibras de carbono las cuales tienen en su superficie nanotubos de carbono. Estas fibras fueron tomadas de manera individual y fueron alineadas longitudinalmente en los moldes de silicón y sujetadas con pegamento de resina epóxica. Seguidamente, se preparó y vertió la mezcla de resina epóxica DER 331 y el catalizador Etilendiamina con una relación de 1:1.75 equivalente. El proceso de curado fue a través de una rampa de temperaturas de 50, 70, 90 y 120°C durante una hora, y finalizando con 3 horas a 150°C, realizado en un horno de convección marca Felisa.

Las fibras de carbono utilizadas para la elaboración de los materiales fueron las que contienen los depósitos e injertos de los nanotubos de carbono, tanto los denominados cortos como los largos, sobre su superficie. Los diferentes especímenes elaborados del material compuesto híbridos se enumeran a continuación:

1. FCs -MWCNT/L
2. FCs -MWCNT/S
3. FCp -MWCNT/L
4. FCp -MWCNT/S

2.9. PRUEBA DE FRAGMENTACIÓN DE UNA SOLA FIBRA

Para evaluar las propiedades interfaciales en los materiales compuestos de resina epóxica reforzada con fibra de carbono sin tratar, tratada y recubierta con nanotubos de carbono, se llevaron a cabo pruebas de fragmentación de una sola fibra. Fue necesaria la elaboración de probetas con forma de hueso, ver apartado anterior, en las cuales fue embebida longitudinalmente una fibra de carbono.

La prueba se llevó a cabo en una máquina de pruebas Shimadzu modelo AGS-X, equipado con una celda de carga de 1000N, la prueba fue realizada a una velocidad constante de 0.075 mm/min. A la probeta se le aplicó una fuerza de tensión y fue sometida a una deformación del 10%.

Finalmente, la medición de los fragmentos se realizó después de someter a las muestras a tensión y fragmentar la fibra, para determinar la longitud mínima del fragmento (L_c). Las imágenes capturadas correspondientes a los fragmentos fueron posibles haciendo uso de un microscopio (con lentes de amplificación 20X y 50X de marca Olympus, Neo Plan 50), y apoyados por el uso de la birrefringencia del material, pasando luz polarizada a la muestra, se realizó un

barrido de la longitud analizada. Se midieron las longitudes de los fragmentos utilizando el programa ImageJ.

1. FC-RAW
2. FC-SILANO
3. FC-PAMAM
4. FCs -MWCNT/L
5. FCs -MWCNT/S
6. FCp -MWCNT/L
7. FCp -MWCNT/S

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIONES

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. FIBRA DE CARBONO

3.1.1. ANÁLISIS SUPERFICIAL POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE FIBRA DE CARBONO

Las micrografías realizadas en la superficie de las fibras de carbono obtenidas a través del microscopio electrónico de barrido se presentan a continuación, en la Figura 3.1 inciso a) corresponde a las fibras como son recibidas del fabricante (FC-RAW) se observa una fibra de sección transversal circular y una superficie lisa sin imperfecciones visibles. En los incisos b) y c) pertenecientes a las fibras de carbono tratadas con el silano Z6040 (FC-SILANO) y con poliamidoamina (FC-PAMAM) respectivamente, en las fibras que recibieron tratamiento con el silano son evidentes surcos a lo largo de su superficie, lo cual podría deberse a que fue sometida a un tratamiento con ácido nítrico.

Después del tratamiento con ácido nítrico las fibras fueron funcionalizadas con el reactivo PAMAM y en la micrografías es posible observar una superficie con adherencias a lo largo de su longitud, con una superficie similar a la tratada con el silano previamente oxidada con ácido nítrico, significando que la absorción del PAMAM no proporciona un cambio significativo en la superficie de la fibra [62]. Se sugiere que el recubrimiento de PAMAM es en escala nanométrica, y la rugosidad que presenta la fibra es atribuida al proceso de oxidación con el ácido nítrico.

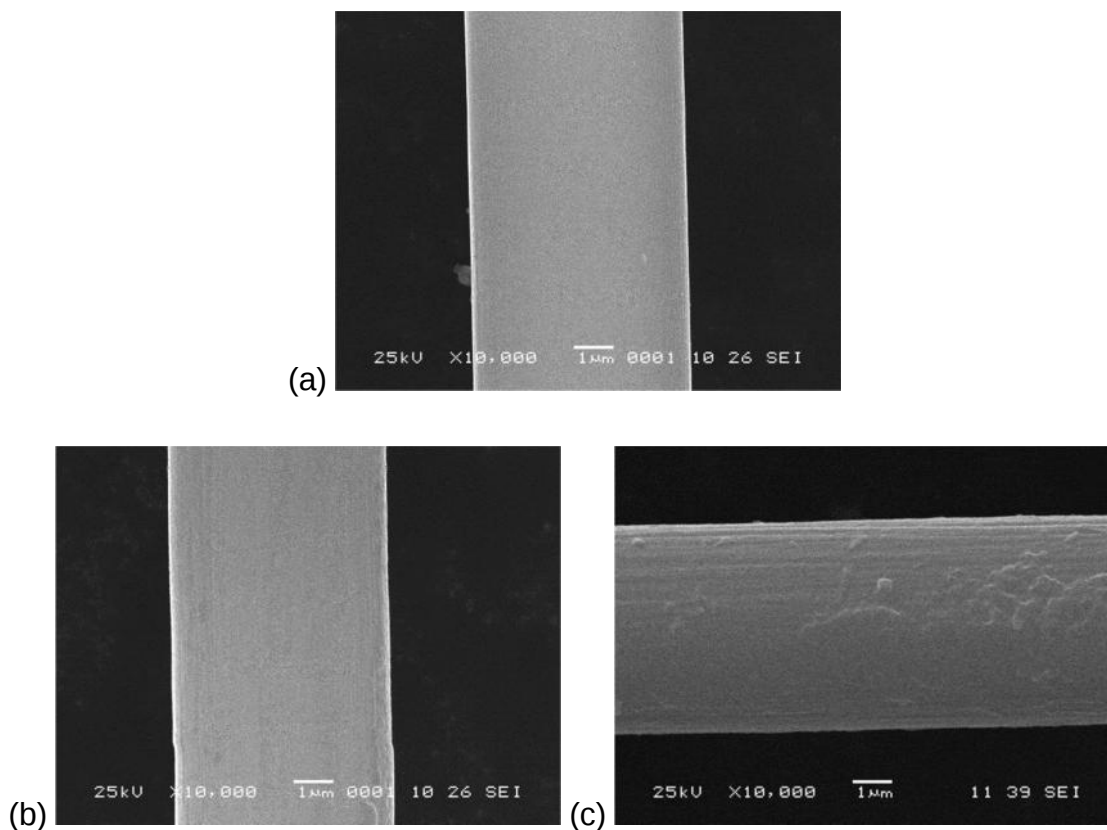


Figura 3.1. Micrografías por SEM de la fibra de carbono, a) FC-RAW, b) FC-SILANO y c) FC-PAMAM.

3.1.2. MICROANÁLISIS DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDX)

Con la ayuda del Microscopio electrónico de barrido se realizó la espectroscopía analítica EDX para la cuantificación de elementos presentes en las FC-RAW, FC-SILANO (no lavadas y lavadas) y las FC-PAMAM. En la Tabla 3.1 se puede verificar que las cuatro muestras de fibras están compuestas principalmente por átomos de carbono, debido a su estructura química, en menor porcentaje se encuentra el oxígeno, pudiendo esto deberse a la absorción de agua.

Tabla 3.1. Porcentaje atómico de: FC-RAW, FC-SILANO (no lavada y lavada) y FC-PAMAM

	Porcentaje Atómico			
Elemento	FC-RAW	FC-SILANO (NL)	FC-SILANO (L)	FC-PAMAM
C	96.79	96.45	92.48	87.45
O	3.21	3.45	7.47	9.68
Si	-	0.10	0.05	-
N	-	-	-	2.87

Al tratar las fibras de carbono con el HNO_3 y posteriormente con el silano, se observó un aumento en el porcentaje de oxígeno, el cual debe su incremento a la generación de grupos hidrófilos ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$) procedentes de la oxidación con el ácido nítrico. Se observa la aparición del elemento silicio en la estructura molecular de la fibra debido al tratamiento superficial con el Silano Z6040, mismo que corrobora su presencia en menor cantidad después de haber sido lavadas las fibras de carbono denotando de esta manera que se está adhiriendo el silano sobre la fibra.

En el caso de las fibras tratadas con PAMAM se muestran porcentajes de nitrógeno (2.87) presentes en la fibra, debido a la funcionalización con la poliamidoamina, y se logra un incremento del oxígeno del 200% debido a la oxidación con ácido nítrico y a su posterior proceso con el PAMAM, mismo que genera grupos químicos sobre la superficie de la fibra de carbono.

3.1.3. ESPECTROSCOPÍA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS).

Los resultados de los espectros generales obtenidos de las fibras se muestran en la figura 3.2. Las energías de enlace de los picos de emisión del carbono, oxígeno y nitrógeno de la FC-RAW se encuentran a 284.75, 532.45 y 400.15 eV respectivamente. La presencia del carbono es fundamental de la estructura de la fibra, y el nitrógeno forma parte en el proceso de obtención de la fibra [56], de tal manera que su presencia en las fibras no tratadas podrían ser debido a residuos de los catalizadores que no reaccionaron. Las variaciones en las intensidades de los picos se deben a los cambios producidos por la modificación química en la superficie de las fibras de carbono. En la tabla 3.2 se observa un incremento del 0.67 al 2.58, 0.82 y 0.71 en el contenido de O/C en las FC-RAW, FC-HNO₃, FC-SILANO y FC-PAMAM respectivamente, determinado a partir del área integrada de los picos correspondientes, es un resultado del proceso de oxidación y tratamiento de las fibras, es indicativo de la generación y adición de grupos funcionales con contenido de oxígeno, estableciendo que la oxidación de la fibra fue realizada efectivamente [29,60].

En la tabla 3.2 se observan los porcentajes atómicos correspondientes a las muestras de las fibras, se puede ver que disminuye la concentración del carbono del 86.48 % presente en las FC-RAW a un 40.52, 72.24 y 77.65 % para las fibras que recibieron tratamientos superficiales (FC-HNO₃, FC-SILANO y FC-PAMAM) pudiendo deberse a la unión de grupos con contenido de oxígeno en la superficie de la fibra producido a causa del tratamientos de oxidación con el ácido nítrico [63].

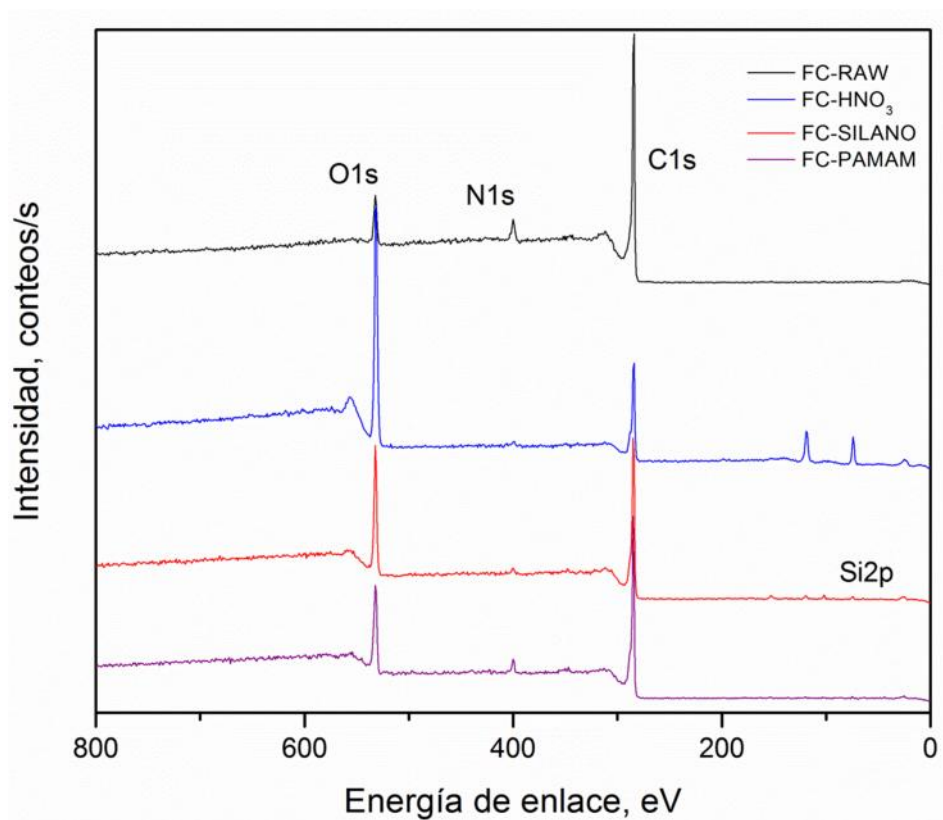


Figura 3.2. Espectro XPS de la Fibra de carbono.

Se observa un incremento en el contenido del O1s del 8.31% en la FC-RAW al 42.38, 23.91 y 18.46% en las FC-HNO₃, FC-SILANO y FC-PAMAM respectivamente, siendo que el mayor contenido se encuentra en la fibra con oxidación HNO₃ debido a que se tiene una mayor densidad de grupos de tipo carboxilos e hidroxilos presentes en la superficie de la fibra, mismos que reaccionan con los grupos funcionales del silano Z6040 y los grupos aminos del PAMAM [62] pudiendo ser derivado de la eliminación de H₂O como subproducto de la reacción.

Tabla 3.2. Energías de enlace y porcentajes atómicos presentes en las FC-RAW y tratadas superficialmente.

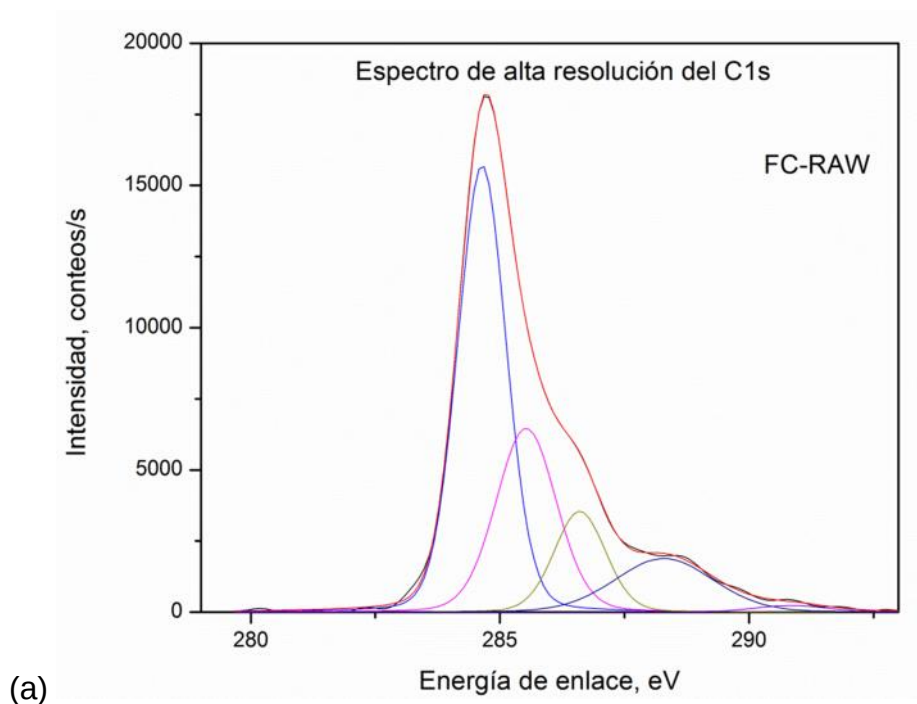
TIPO DE FIBRAS	ELEMENTOS SUPERFICIALES								
	C1s		O1s		N1s		Si2p		O/C
	E.E., eV	%	E.E.,eV	%	E.E.,eV	%	E.E.,eV	%	
FC-RAW	284.75	86.48	532.45	8.31	400.15	5.21	-	-	0.67
FC-HNO₃	284.76	40.52	531.86	42.38	406.69	1.4	-	-	2.58
FC-SILANO	284.78	72.24	532.07	23.91	400.01	2.31	101.85	1.55	0.82
FC-PAMAM	284.77	77.65	531.64	18.46	399.91	3.88	-	-	0.71

Se observa un pico a 101.85 eV en las fibras con tratamiento superficial del silano Z6040 el cual es asociado a los compuestos Si-C, denotando la presencia del silicio propio de silano con el que fue tratada la fibra. El porcentaje de nitrógeno presente en las fibras disminuye de un 5.21% a un 1.4, 2.31 y 3.88 % para las FC-HNO₃, FC-SILANO y FC-PAMAM respectivamente, medida que se va incrementando el tratamiento superficial la fibra [64].

En las fibras que recibieron tratamiento superficial con el PAMAM se nota que disminuye el carbono debido a las reacciones o enlaces químicos que se producen durante el tratamiento e incremento el O y N presente en las reacciones que se generan en el proceso de oxidación y recubrimiento. Después del tratamiento con la poliamidoamina se observa un incremento del 3.88% en el porcentaje del nitrógeno [59], a partir de un 1.4% después de haber sido tratada oxidada con el HNO₃. Se nota una disminución del oxígeno de un 42.38% obtenido como producto de la oxidación con el ácido a un 18.46% en las FC-PAMAM se sugiere

que se debe a las reacciones con los grupos aminos del PAMAM para formar grupos amidos.

Para detectar las diferencias de las reacciones y enlaces que se producen, se realizó la descomposición de los picos de emisión del C, N, O y Si para las FC. En la figura 3.3. se muestran la deconvolución de los picos del C1s para las fibras: el inciso a) FC-RAW se observa una emisiones principal a 284.64 eV del C y que corresponde a enlaces C—C de hidrocarburos alternantes deslocalizados y 285.52 eV asociados a los enlaces C—H de hidrocarburos alternantes localizados [59,62]. La emisiones de energía a 286.60 eV OH pertenecen a los hidroxilos, éteres y grupos con contenido de nitrógeno C-NR₂ con hibridaciones sp³ de radicales libres [64,65]. El pico a 288.29 eV se asocia a los grupos funcionales carboxilos [56,66,67] y la energía de enlace a 290.84 eV son enlaces de tipo $\pi^*-\pi$ asociado a 284.64 eV [64,68].



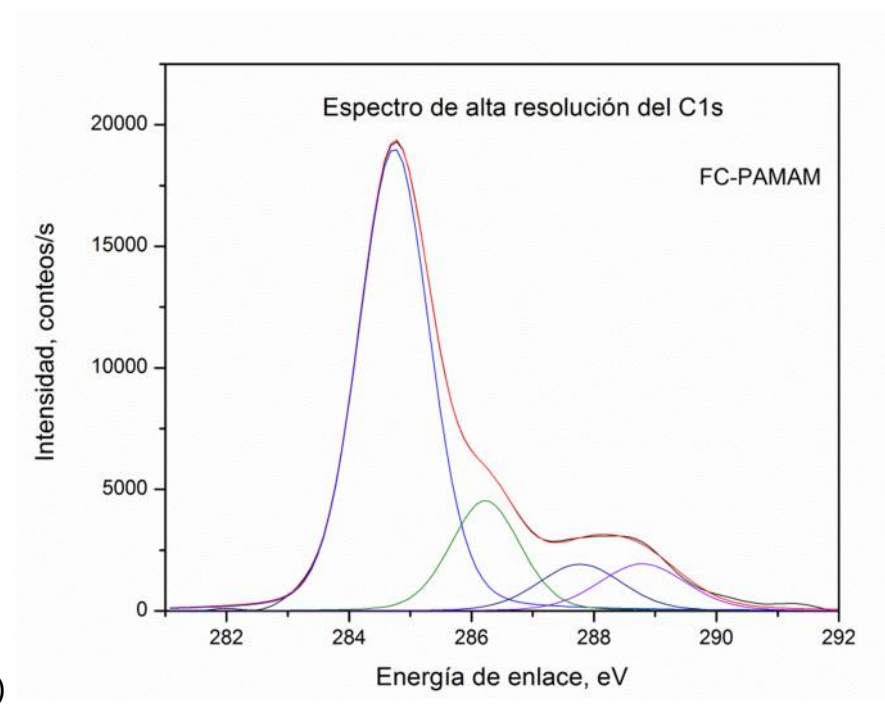
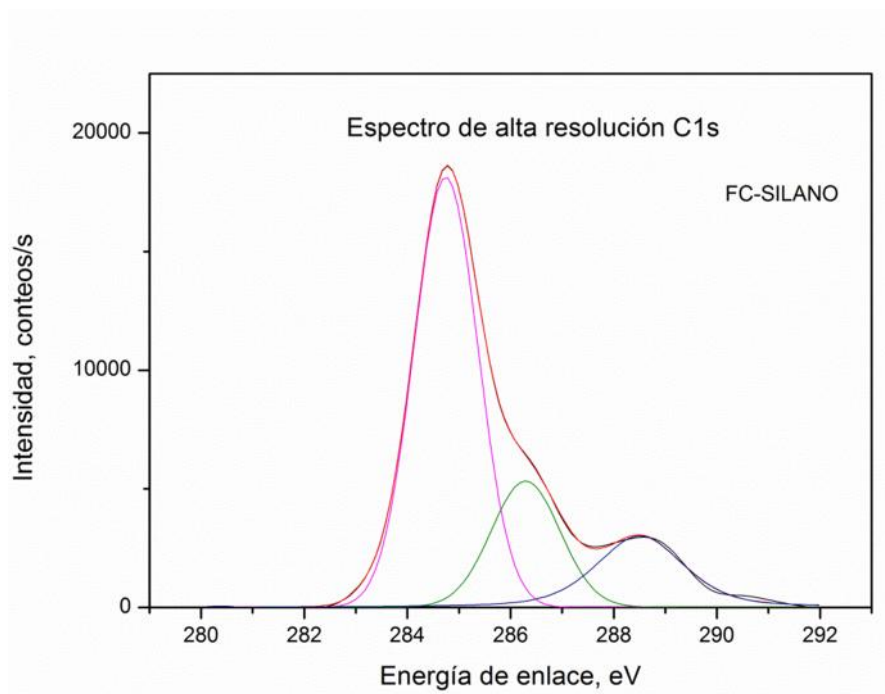
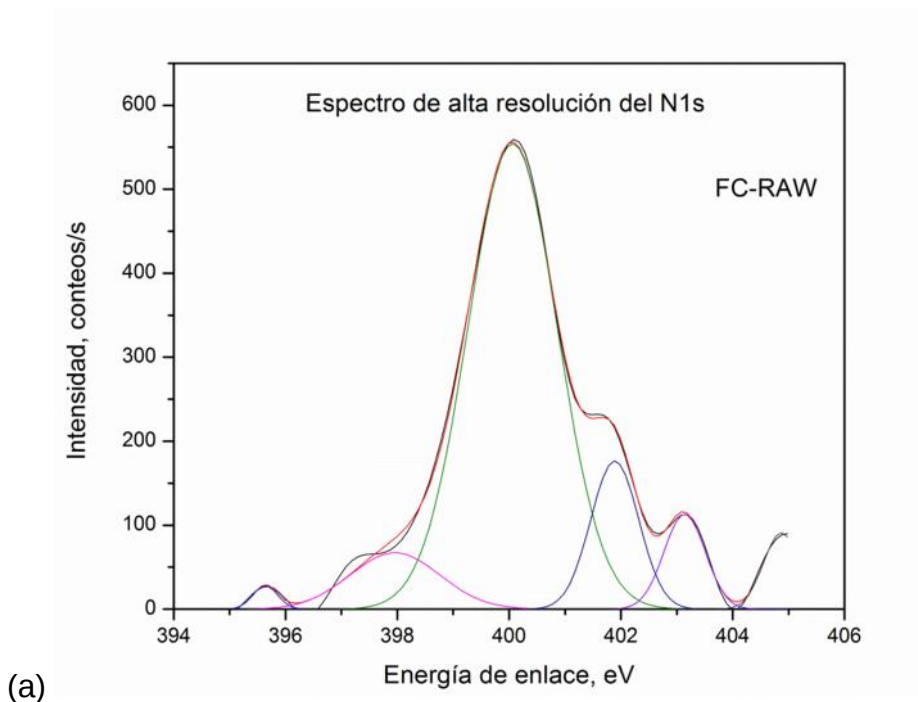


Figura 3.3. Deconvolución del C1s para a) FC-RAW, b) FC-SILANO y c) FC-PAMAM.

En el inciso b) FC-SILANO se observan 3 emisiones a 284.76, 286.29 y 288.50 eV mismos que se encuentran alrededor de los picos de la FC-RAW, el pico con un intervalo de energía a 283.9 – 285.59 eV es asociado a los grupos funcionales hidroxilos como consecuencia de la oxidación en las fibras tratadas.

Las fibras recubiertas con PAMAM inciso c) se tienen energías a 284.73 y 286.2 eV similares a los observados en las fibras prístinas y asociados a enlaces C—C y grupos OH. El pico alrededor de 285.33 -286 eV el cual está asociado a los enlaces aminos (C-N) lo que confirma la presencia de aminas $\text{CH}_2\text{—NH}_2$ [69], y aparece un nuevo grupo alrededor de 287.77 eV grupos de N-C=O asignado a amidas e incrementa la intensidad de esta emisión [62], de la manera que se dio el incremento, disminuye la intensidad de los picos a 288.79 eV asociado a los grupos carboxilos, COOH , (288.40 – 289.9eV), los cuales al reaccionar con las aminas se forman amidas [62,70], ver Anexo I.



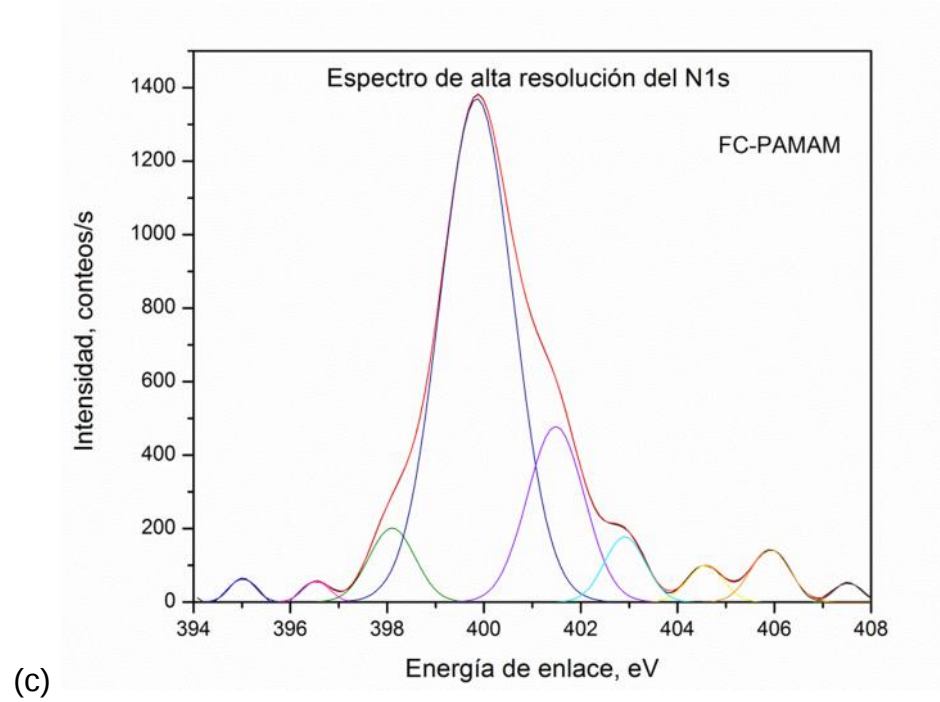
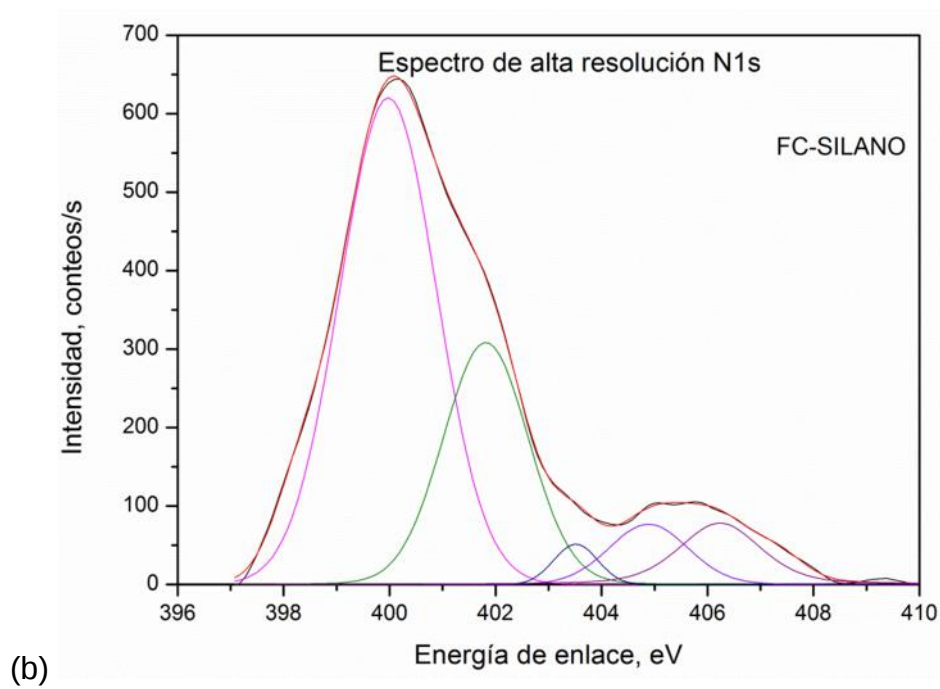


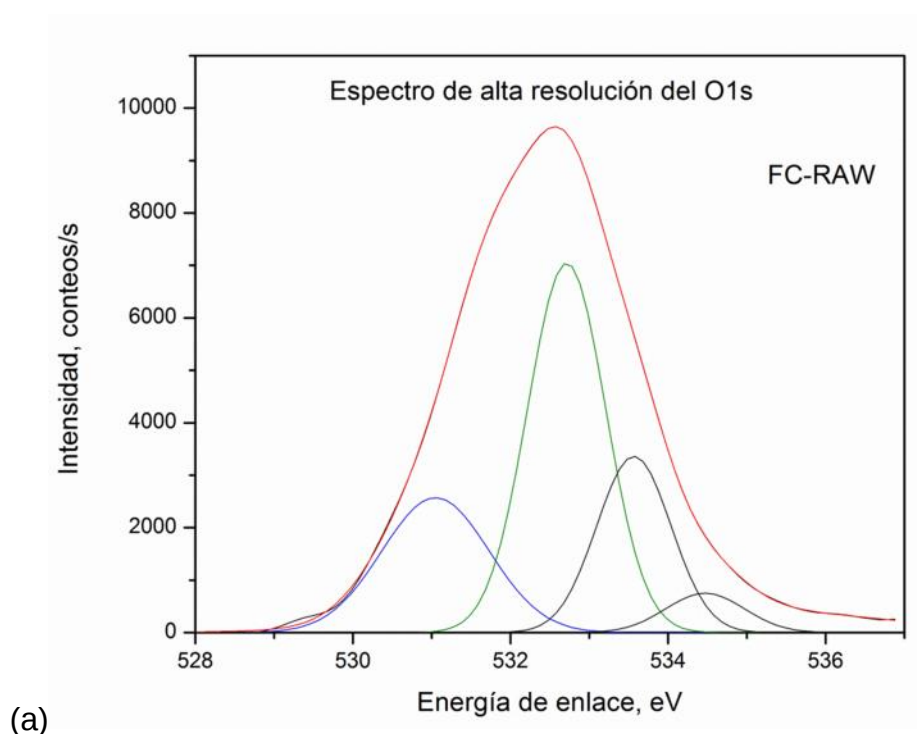
Figura 3.4. Deconvolución XPS de N1s para a) FC-RAW, b) FC-SILANO y c) FC-PAMAM.

La figura 3.4 muestra la deconvolución de la zona del N1s correspondiente a las fibras Raw, Silano y PAMAM con emisiones de 394 a 406 eV. En las FC-RAW, como son recibidas de fábrica, se aprecia una energía de enlace alrededor de 397.38 eV atribuido al nitrógeno en estructuras cíclicas de tipo piridina, el siguiente pico que se observa es a 399.82 a 400 eV se atribuye a amidas en estructuras cíclicas por ejemplo a las lactamas y a las aminas. La tercera emisión se encuentra alrededor de 401.78 eV son óxidos de nitrógeno no atribuido [64]. La energía de enlace alrededor de los 403 eV se consideran amidas protonadas [56]. Para las fibras tratadas con el silano Z6040, se observa un aumento en la intensidad del pico a 401.8 eV el cual se asocia a la adición de grupos nitrosos durante la oxidación con el ácido nítrico.

Después del tratamiento superficial de las fibras de carbono con el PAMAM se tiene la aparición de energías de enlace a 399.8-400.5 eV [62,65,69] este emisión se le atribuye a las amidas (N-C=O) que se generan como producto de la reacción de los grupos carboxílicos sobre la superficie de la FC y los grupos aminos del PAMAM, sugiriendo de esta manera que se ha presentado una interacción entre los grupos COOH y los grupos NH_2 del reactivo PAMAM y de acuerdo al pico a 285.33 eV del espectro C1s indicando la conversión de la amina a amida [59]. El aumento en la intensidad del pico del N1s de las FC funcionalizadas con PAMAM es atribuido a una modificación de la superficie de la fibra con la poliamidoamina y se sugiere que existen enlaces químicos (tipo covalentes), interacciones ácido-base e interacciones de Bronsted-Lowry entre los grupos carboxilos de sobre la FC y los aminos del PAMAM [58–60, 62].

La zona correspondiente al O1s se encuentra de 525 a 538 eV, en la figura 3.5 referente a la FC-RAW se puede apreciar 4 picos de emisión, el primer pico con intervalo de 531-532 eV corresponde a átomos de oxígeno pertenecientes a los grupos de aminas, ésteres, amidas, anhídridos. El segundo pico con energía de enlace alrededor de 532.17 a 533.0 eV se asocian a carbonilos (C=O), los alcoholes (COH), carboxilos (COOH) y éteres (—O—). La energía de enlace a

533.56 eV del tercer pico hace referencia a los átomos de oxígeno asociados a los ésteres y lactonas [40]. Y el último pico con una energía de enlace a 534.5 eV se asocia a los grupos carboxílicos. Después del tratamiento superficial con el silano confirma la presencia e incremento de grupos funcionales con contenido de oxígeno de tipo carboxilos e hidroxilos siendo evidente un incremento en el contenido del oxígeno, para las fibras silanizadas se tiene la aparición de dos nuevos picos a 530.84 eV asociado a los átomos de oxígeno de grupos funcionales C=O carbonilos, esterres, amidas y anhídridos [40] y del pico a 535.76 eV de enlaces simples éster y a grupos carboxílicos. En las fibras funcionalizadas con la poliamidoamina se tiene un aumento de los grupos con átomos de oxígeno de un 18.46 % el cual presentó una disminución respecto a las fibras oxidadas con el HNO_3 denotando de esta manera que existe reacción entre los COOH y las aminas NH_2 .



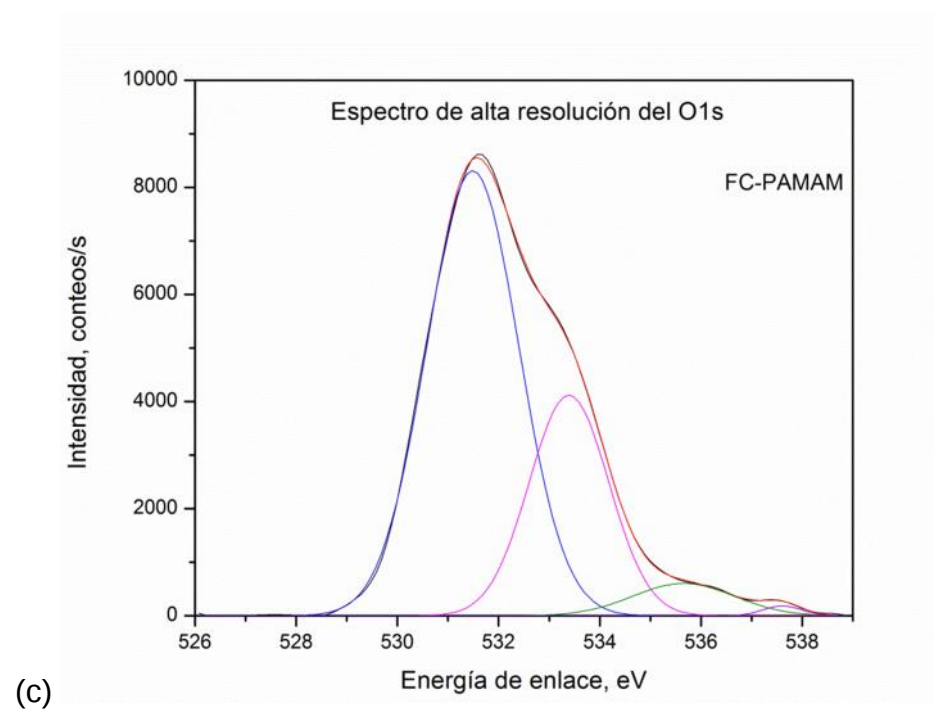
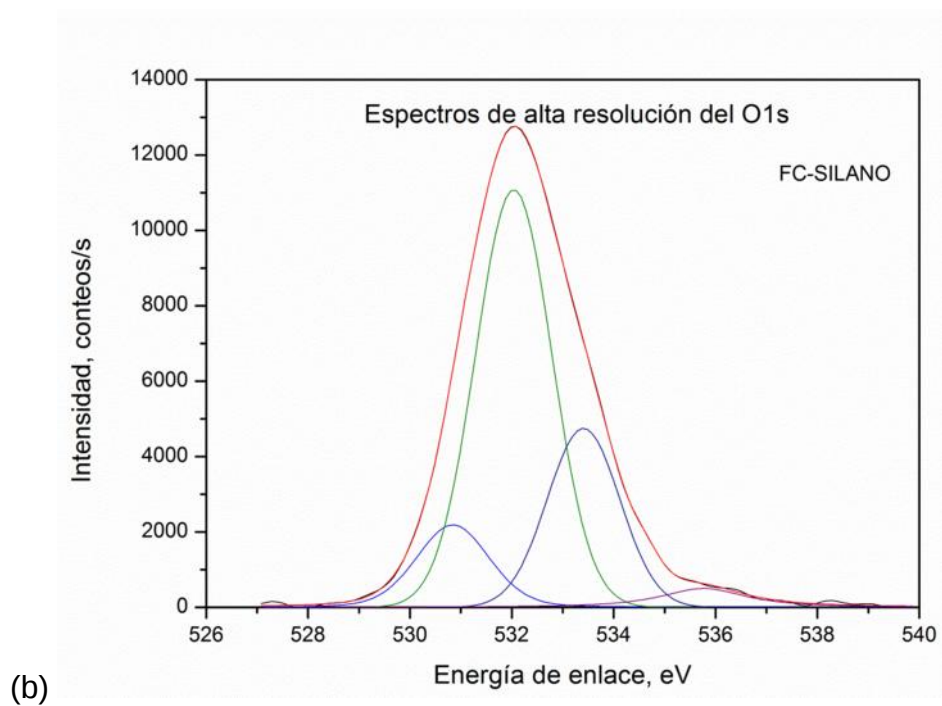


Figura 3.5. Deconvolución del XPS de O1s para a) FC-RAW, b) FC-SILANO y c) FC-PAMAM.

La figura 3.6 muestra la deconvolución del pico del Si2p a una energía de enlace de 99.18 a 104.18 eV en las fibras silanizadas sugiriendo la presencia de átomos de silicio [71]. El pico a 101.8 – 102.3 eV corresponde a los enlaces Si-O-C y las emisiones a 102.5 – 103 eV se refiere a enlaces Si-O-Si eV [72]. En la tercera emisión a 104.8 eV se asocia a dióxidos de silicio (SiO_2). Se sugiere que después de la oxidación de las fibras de carbono tuvo lugar una reacción entre los grupos activos con contenido de oxígeno con los grupos funcionales propios del silano Z6040 durante el proceso de hidrólisis.

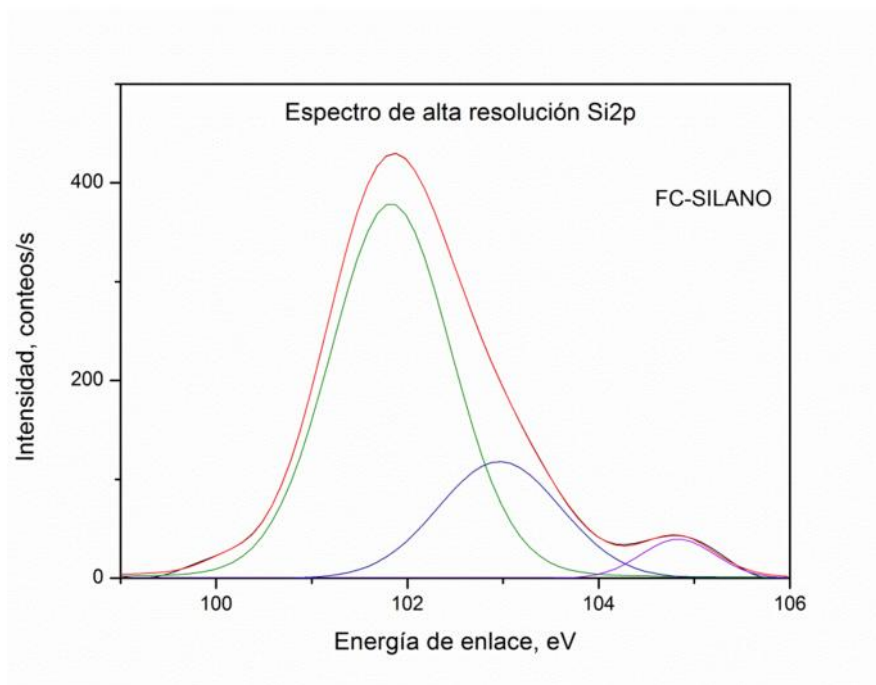


Figura 3.6. Deconvolución XPS de Si2p para FC-SILANO.

3.1.4. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LA FIBRA DE CARBONO A TENSIÓN

Los resultados obtenidos para las FC-RAW, FC-SILANO y FC-PAMAM fueron analizados y se representan en la curva de esfuerzo - deformación hasta el

momento de su fractura. En la figura 3.7 se exhiben los resultados de las pruebas mecánicas de la fibra de carbono sin tratamiento (FC-RAW), la resistencia a la tensión, para conocer si existe algún cambio en sus propiedades luego de los tratamientos superficiales a los que fueron sometidas, dichas gráficas se encuentran en función de la longitud analizada con la cual se realizaron las pruebas mecánicas a tensión de la fibra de carbono.

En la resistencia a la tensión con respecto a la longitud analizada de la fibra de carbono (FC-RAW) se aprecia un aumento del esfuerzo con respecto al decremento de la longitud analizada, debido a la probabilidad de encontrar menos defectos superficiales a menor longitud de la fibra.

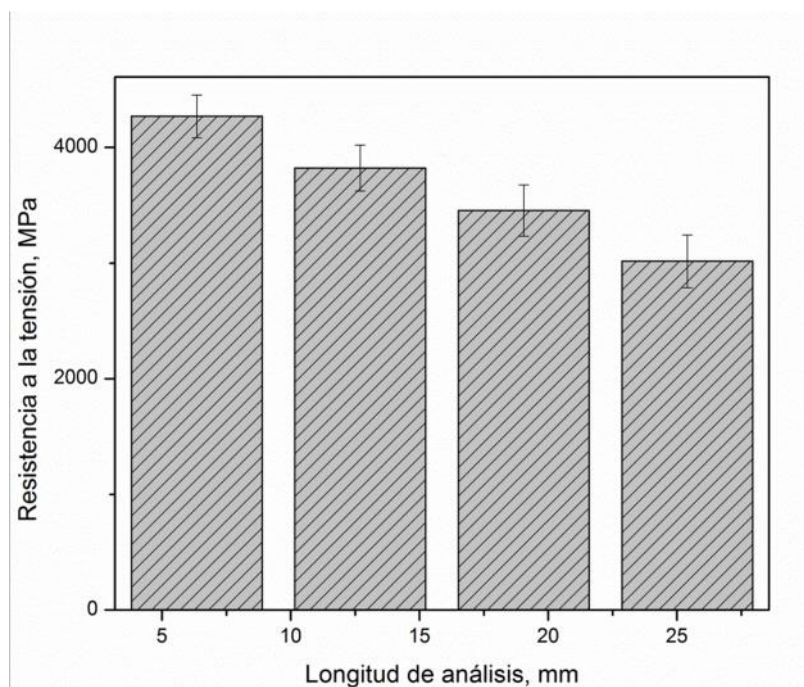


Figura 3.7. Gráfica de resistencia a la tensión vs longitud analizada de la FC-RAW.

En la figura 3.8 se grafican los valores obtenidos del módulo de elasticidad, es observable que siguen la misma tendencia por el margen que presentan las desviaciones estándar no permite afirmar que exista diferencia; demostrando que

ciertamente el módulo es una propiedad intrínseca y característica de cada material, por lo que es independiente de la longitud a la cual sea analizada la muestra.

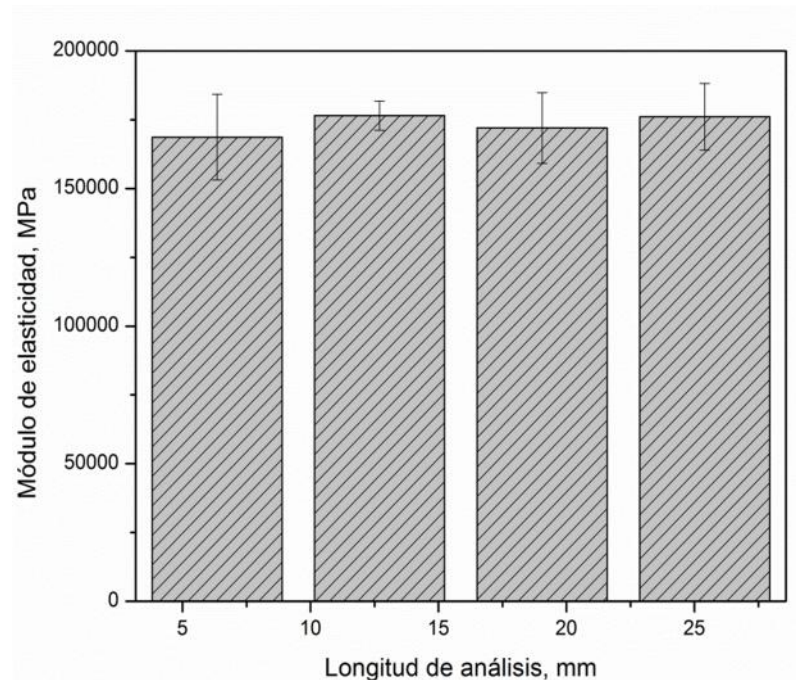


Figura 3.8. Módulo de elasticidad vs longitud analizada de la FC-RAW.

La deformación a la ruptura de la fibra para las longitudes analizadas muestra un incremento a medida que la longitud disminuye, ver figura 3.9. La deformación de las fibras expresa la variación de la longitud analizada al ser sometida a un esfuerzo a tensión, el incremento a menor longitud analizada es debido a la presencia de menor cantidad de fallas o defectos sobre la fibra de carbono. La deformación se debe a la rigidez de los materiales, la fibra de carbono exhibe poca capacidad a presentar cambios de forma ante la presencia de una fuerza externa.

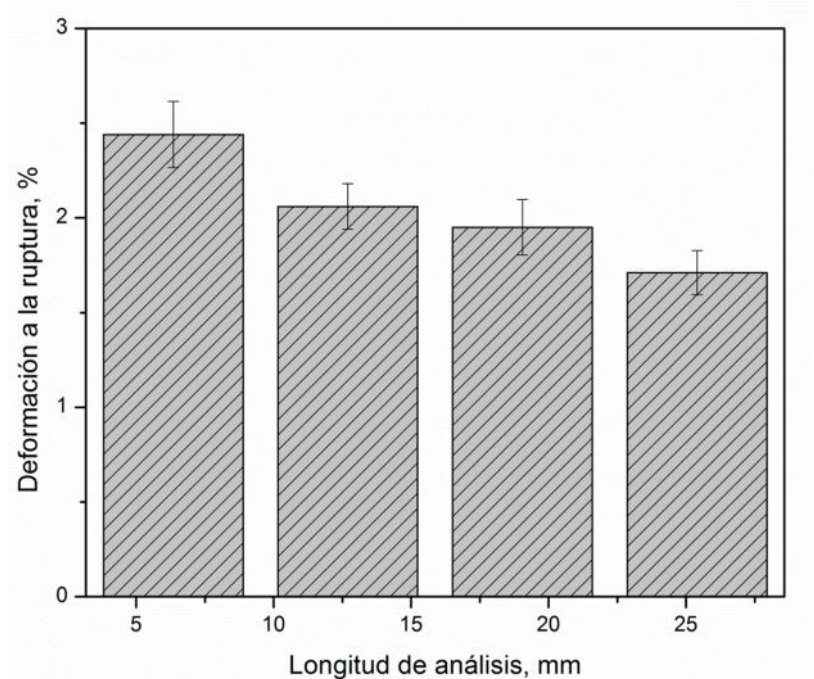


Figura 3.9. Deformación a la ruptura vs longitud analizada de la FC-RAW.

Las fibras de carbono fueron oxidadas con HNO_3 y seguido se les dio un tratamiento superficial con el Silano Z6040 y con el PAMAM. A continuación se presentan los resultados de la caracterización mecánica bajo la condiciones de tratamiento. Se obtuvo la resistencia a la tensión, el módulo elástico y la deformación máxima de las fibras de carbono tratadas con el FC-SILANO y FC-PAMAM, dichas gráficas se encuentran en función de la longitud analizada de la fibra.

En la figura 3.10 se exhibe la comparación de los esfuerzos promedios máximos de las fibras de carbono con y sin tratamiento superficial, se observa que la resistencia a la tensión presenta un incremento conforme la longitud disminuye para todos los casos, sugiriendo un comportamiento similar las diferentes muestras. La disminución del esfuerzo respecto al incremento en la longitud analizada se debe a que probabilidad de encontrar mayor número de

imperfecciones en la superficie de la fibra de carbono cuando se tienen mayores longitudes de ensayo.

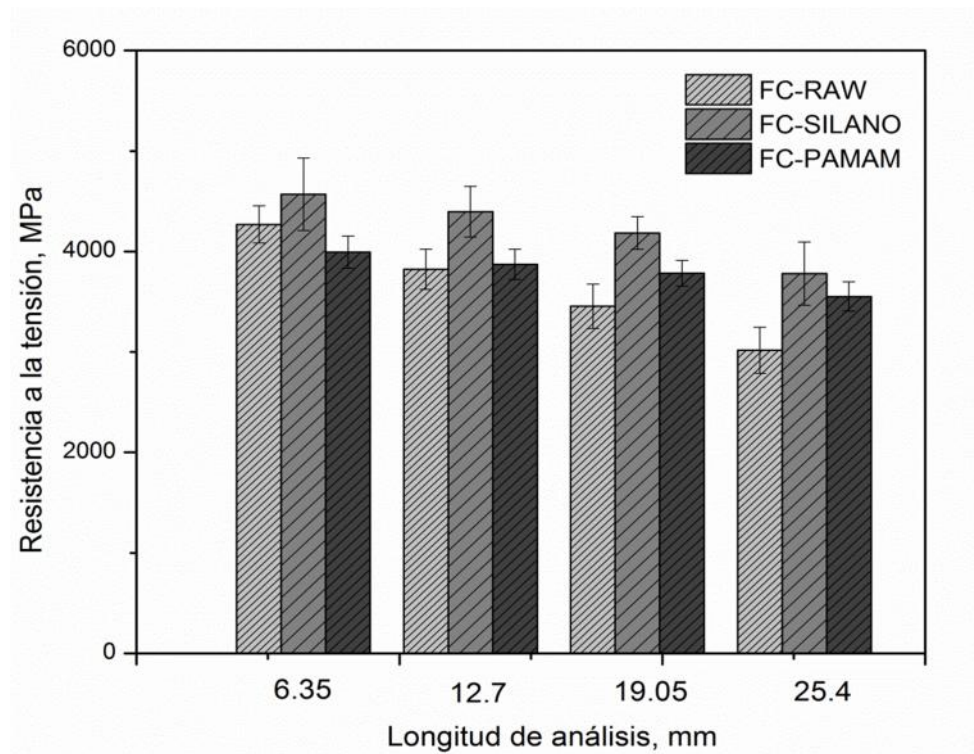


Figura 3.10. Gráfica comparativa del esfuerzo a tensión vs longitud analizada de las FC-RAW, FC-SILANO y FC-PAMAM.

Se determinó el módulo elástico para las FC-RAW, FC-SILANO y FC-PAMAM, ver Figura 3.11. No se observan variaciones de rigidez considerando cada conjunto de muestras por separado, lo cual es esperado ya que esta es una propiedad inherente de cada material, por lo cual no se esperarían cambios drásticos. Ya que el módulo de elasticidad depende en gran medida de los planos grafiticos a lo largo del eje de la fibra. La resistencia a la oxidación de las fibras de carbono incrementa el grado de grafitización. Sin embargo, existe un incremento pequeño del módulo elástico para las fibras que fueron tratadas superficialmente.

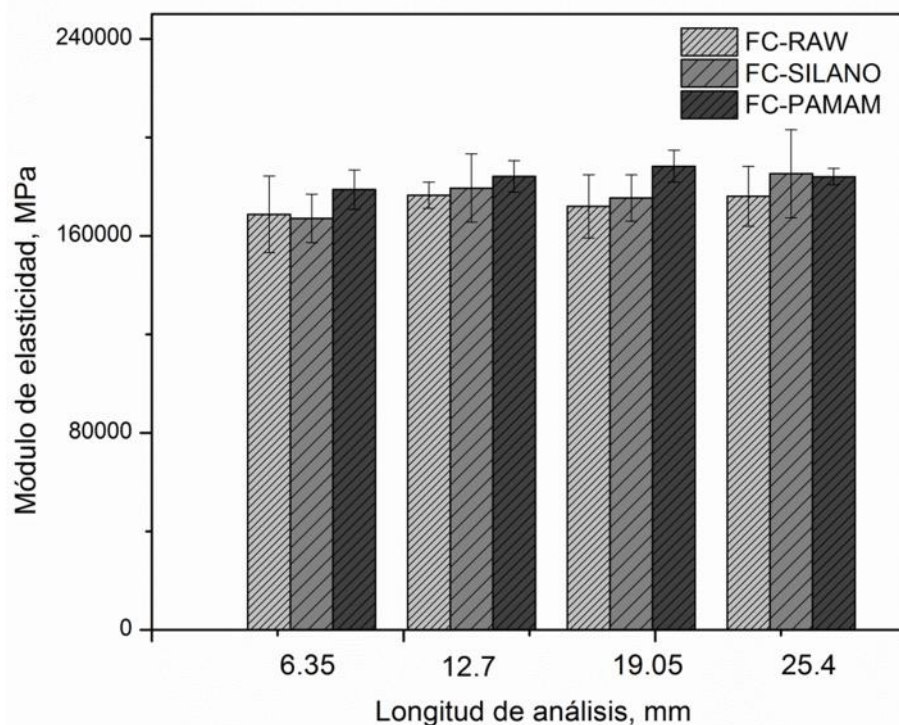


Figura 3.11. Comparación del módulo de elasticidad vs longitud analizada de las FC-RAW, FC-SILANO y FC-PAMAM.

El propósito del tratamiento es la incorporación de grupos funcionales polares, con contenido de oxígeno. En la Tabla 3.3 se presenta la comparación de los valores obtenidos para las fibras de carbono a una longitud de $\frac{1}{2}$ pulgada tanto para las que no tienen tratamiento, como para las fibras que fueron tratadas superficialmente. Es observable un ligero incremento de las propiedades para las fibras de carbono tratadas superficialmente.

Tabla 3.3. Comparación de propiedades mecánicas para la fibra de carbono a una longitud de ½ de pulgada.

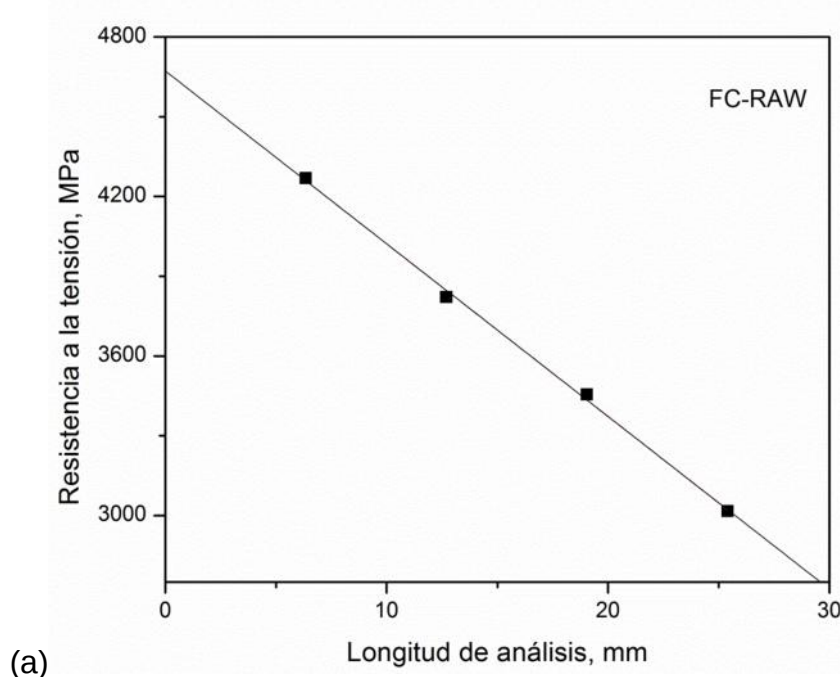
	FC-RAW	D.E.	FC-SILANO	D.E.	FC-PAMAM	D.E.
Resistencia a la tensión (MPa)	3821.74	198.92	4395.24	252.25	3871.18	159
Módulo Elástico (GPa)	176.45	5.26	179.38	13.85	184.15	6.4
Deformación a la ruptura (%)	2.06	0.12	2.76	0.19	2.72	0.002

Algunas investigaciones [63] han mencionado la posibilidad de que el tratamiento produzca una disminución en el peso y un ablandamiento superficial de la fibra, e implicaría el aumento de la resistencia a la tensión, de acuerdo a la concentración del ácido y los tiempos del tratamiento. La oxidación severa hace que las fibras de carbono pierdan peso debido a la evolución de los gases CO y CO₂. Sin embargo, una ligera oxidación como la producida en este trabajo, puede hacer que las fibras aumenten ligeramente de peso debido a la formación de enlaces químicos con diversos grupos funcionales que contienen oxígeno sobre la superficie de las fibras.

Sin embargo, a pesar del incremento no se observó una diferencia significativa entre las propiedades de las fibras con tratamiento y sin tratamiento. Basándonos en los resultados de la microscopía electrónica y los análisis XPS se puede concluir que las fibras de carbono tratadas sufren un cambio en su superficie, que no modifican sus propiedades mecánicas. La eficacia del tratamiento de oxidación-silanización requiere tener un control de tiempos y concentraciones de los reactivos para no afectar las propiedades mecánicas de las fibras de carbono. Los resultados obtenidos presentan tendencias similares a los reportados por Cauich y Moreno [56,57] y se encuentran entre el rango establecido en la hoja técnica del

fabricante. Con el tratamiento de la FC con ácido nítrico y posteriormente con la absorción del PAMAM no se obtuvieron cambios significativos en las propiedades mecánicas, es decir, no sufren afectación las fibras de carbono con este tratamiento.

Con referencia a la gráfica esfuerzo-deformación se generó la regresión lineal de las fibras de carbono sin tratamiento y tratadas superficialmente (Figura 3.12). La regresión permitió determinar la pendiente y la resistencia a tensión entre los valores de las longitudes analizadas previamente y calcular los valores de la resistencia a valores menores de $\frac{1}{4}$ pulgada. El valor de la pendiente es de -64.96 MPa, -40.59 MPa y -33.15 MPa de las FC-RAW, FC-SILANO y FC-PAMAM respectivamente, mostrando que las fibras de carbono sin tratamiento presentan mayor rigidez a diferencia de las fibras tratadas con disminución en sus pendientes.



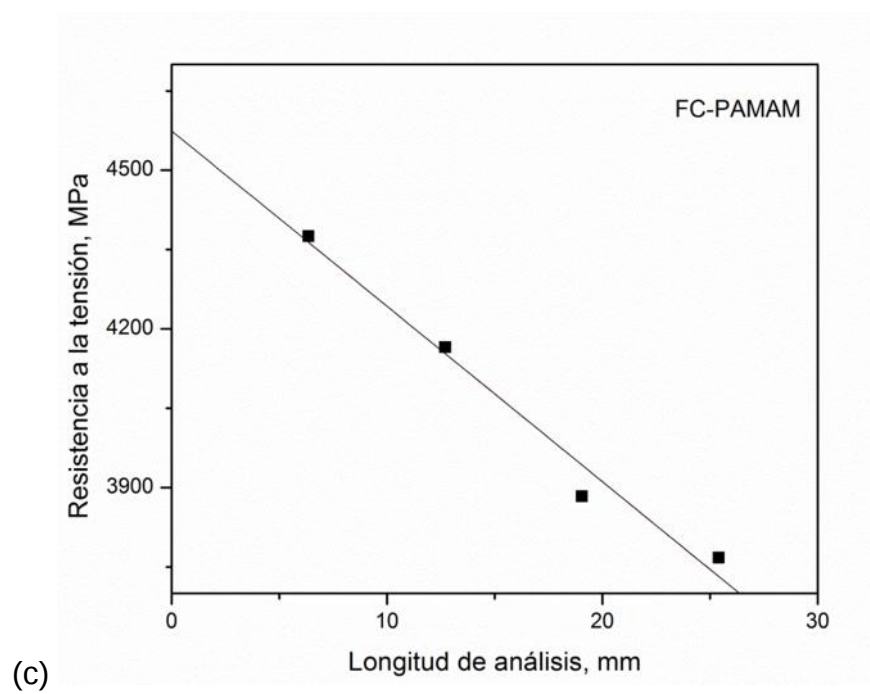
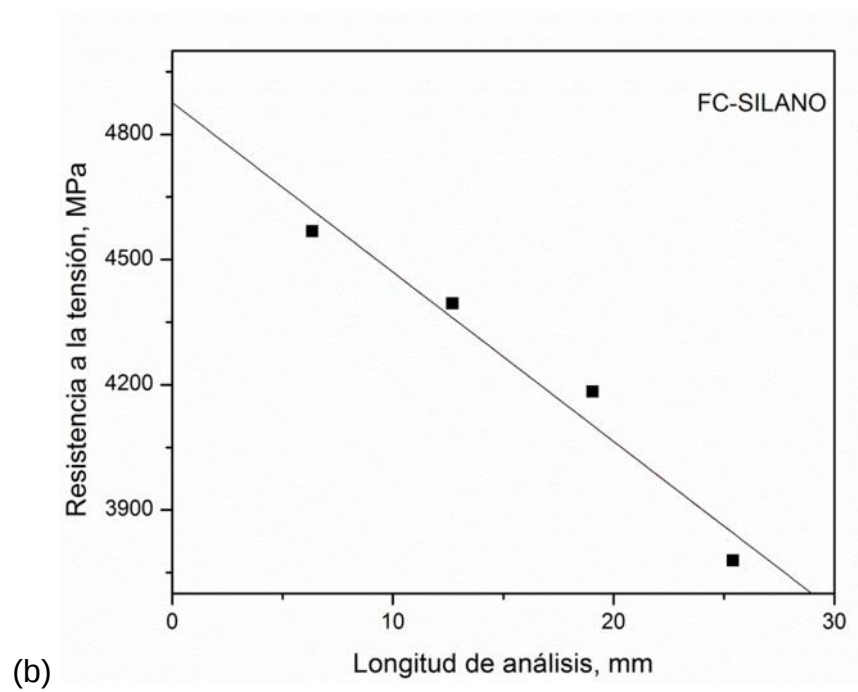
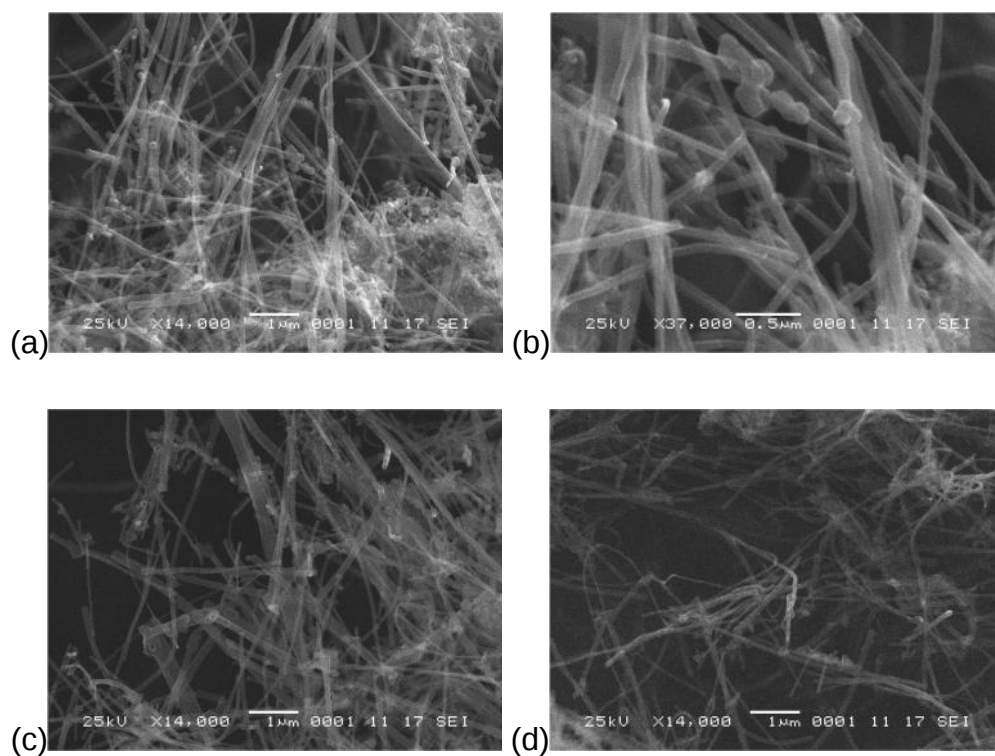


Figura 3.12. Regresión lineal del esfuerzo a tensión de a) FC-RAW, b) FC-SILANO y c) FC-PAMAM.

3.2. NANOTUBOS DE CARBONO

3.2.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE MWCNT'S

Por medio del microscopio electrónico de barrido se observó la morfología tubular de los nanotubos de carbono, antes y después de los tratamientos. En la figura 3.13 a) y b) se ilustran los nanotubos de carbono prístinos, sin ningún tratamiento químico, en las cuales se aprecian mayores aglomeraciones y longitudes de los tubos mayores a 6 μm . También es notoria la presencia de impurezas en las paredes del tubo.



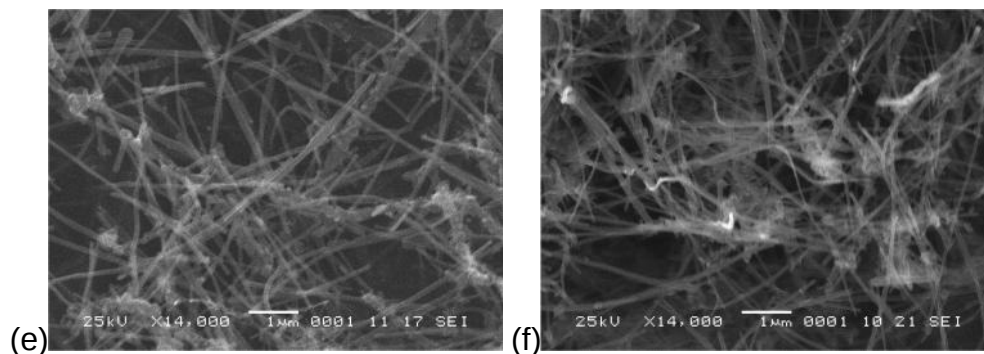


Figura 3.13. Micrografías de los nanotubos de carbono: a) y b) MWCNT-RAW, c) MWCNT-HNO₃, d) MWCNT-H₂SO₄+H₂O₂, e) MWCNT-UV y f) MWCNT-PEI.

Después de los tratamientos con soluciones ácidas, se observan ligeramente pequeños cambios en la morfología superficial de los nanotubos de carbono, asimismo, presentan menores impurezas e indican daños y acortamiento en la longitud de 3 y 4 μm . Con el tratamiento con la solución piraña [42] se observa un decremento en el diámetro de los tubos, debido a lo agresivo del tratamiento y destruye algunas paredes del mismo y es consistente a los efectos reportados [73]. En las micrografías de los nanotubos tratados con UV y PEI se observan impurezas aunque en menor cantidad a diferencia de los MWCNT/L-RAW [16].

3.2.2 MICROANÁLISIS DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDX)

En la tabla 3.4 se observan los resultados obtenidos del microanálisis de los nanotubos de carbono largos y cortos (MWCNT/L y MWCNT/S); de las muestras sin tratamiento y de los tratados superficialmente. La muestra de MWCNT/L-RAW confirma que la concentración de carbono es la que predomina, lo que era de esperarse debido a la composición de los tubos, también se observa un porcentaje de oxígeno. En el caso de los MWCNT/L oxidados con la solución piraña (mezcla

del H_2SO_4 y del H_2O_2) y con tratamiento con polietilenimina (PEI) se aprecian la aparición del elemento azufre siendo remanentes de las reacciones de los tratamientos de oxidación a los que se sometieron los tubos y nitrógeno característicos de cada tratamiento respectivamente. Se observa un ligero incremento en el contenido de oxígeno en los nanotubos de carbono que recibieron tratamiento superficial, mismos que son indicios que los nanotubos presentan un cierto grado de oxidación.

Tabla 3.4. Composición elemental de varias muestras de MWCNT'S.

MUESTRA	Porcentaje Atómico			
	C	O	S	N
MWCNT/L-RAW	95.02	4.97	0	0
MWCNT/L-HNO ₃	93.26	6.73	0	0
MWCNT/L-PIRAÑA	94.19	5.73	0.07	0
MWCNT/L-UV	94.27	5.72	0	0
MWCNT/L-PEI	87.72	6.76	0	5.51
MWCNT/S-RAW	97.5	2.0	0	0.5
MWCNT/S-HNO ₃	92.03	7.96	0	0
MWCNT/S-PEI	85.35	8.01	0	6.64

3.2.3. ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DE MWCNT/L

En la Figura 3.14 se comparan los espectros de absorción correspondientes a las muestras: MWCNT largos puros y los nanotubos de carbono tratados superficialmente (MWCNT/L-HNO₃ y MWCNT/L-PEI). En el espectro IR de los nanotubos prístinos se observan bandas a 3445 cm⁻¹ característicos de la vibración de estiramiento de los grupos hidroxilos (O—H) [70,73,74]. En el espectro de los MWCNT/L-PEI se observa la aparición de nuevos picos a 2853 y 2917 cm⁻¹ simétricos y antisimétricos representan los estiramientos de los enlaces C—H [75] de los metilenos del PEI. Las bandas a 1630 cm⁻¹ corresponden al estiramiento conjugado de enlaces C=C [73] cercanos a los grupos con contenido de oxígeno y el pico alrededor de 1715 cm⁻¹ corresponde a estiramientos C=O característicos de los grupos éster, pertenecientes al grupo de los carbonilos (C=O). Las bandas a 3446 y a 1434 cm⁻¹ presente en todas las muestras corresponden al estiramiento y a la flexión de los hidroxilos, los cuales podrían ser el resultado de los tratamientos a los que se sometieron o de las impurezas o contaminación del ambiente.

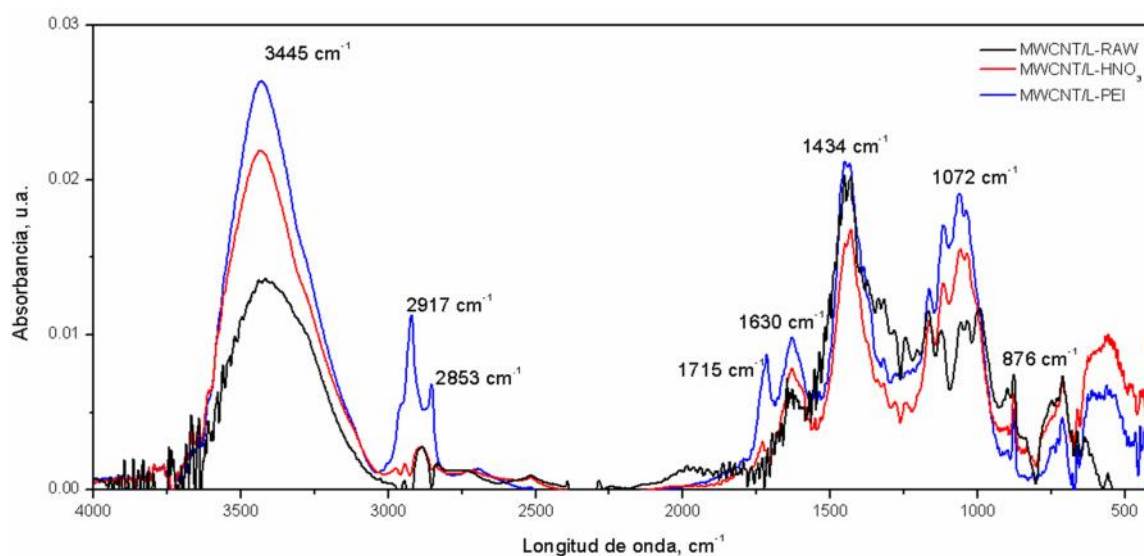


Figura 3.14. Espectro FTIR de los MWCNT/L.

Las muestras analizadas de nanotubos de carbono tratadas con HNO_3 también resultan con picos similares, la banda a 1434 cm^{-1} que corresponde a flexiones OH. La banda a 1072 cm^{-1} estiramiento del C-O en alcoholes que se encuentra acoplado a un C-C en estiramiento, muestra la presencia del grupo éster (dos bandas una de mayor intensidad que la otra, es estiramiento simétrico y asimétrico). El pico a 870 cm^{-1} podría indicar vibraciones de enlaces C—H. En la tabla 3.5 se presentan los cambios en las absorbancias. Después de los tratamientos se esperaría un incremento en la intensidad de los picos y que surjan nuevas bandas.

Tabla 3.5. Medición de absorbancias para las bandas características en las muestras.

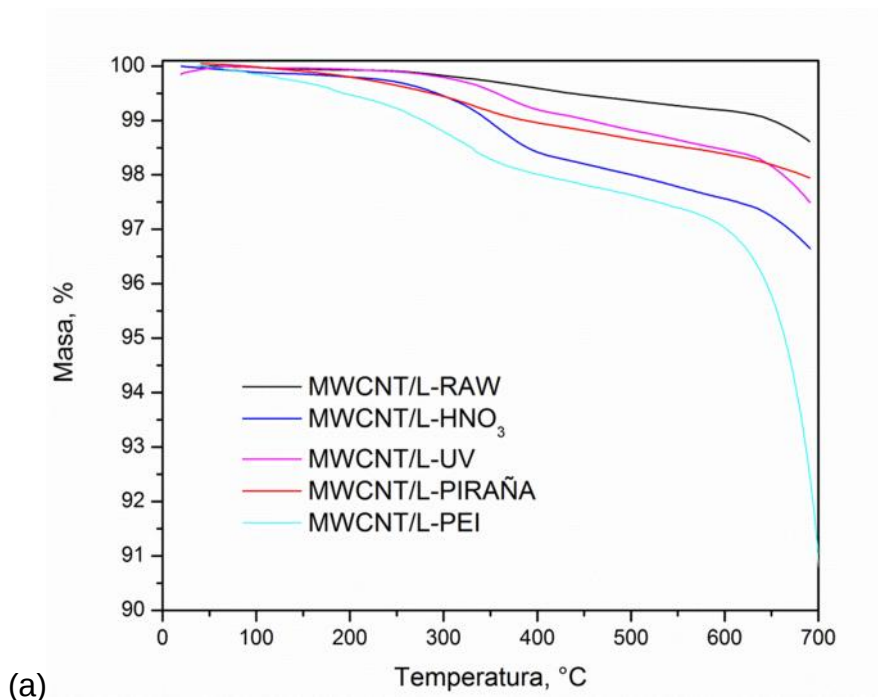
	Absorbancia			Grupos característicos
Bandas (cm^{-1})	MWCNT/L-RAW	MWCNT/L- HNO_3	MWCNT/L-PEI	
3445	0.0133	0.0218	0.0171	-OH estiramiento
2917-2853	0.0025	0.0026	0.0047	C-H estiramiento
1715	-	-	0.0030	C=O (éster)
1590-1630	0.0059	0.0075	0.0061	C=C
1434	0.0194	0.0164	0.0208	-OH flexión
1072	0.0104	0.0152	0.0188	C-O estiramiento

La presencia de estos grupos funcionales en los nanotubos de carbono puro son indicativos que presentan defectos en sus paredes o fueron introducidos durante su manufactura, pudiendo reaccionar con el ambiente y producir grupos

con cantidades de oxígeno. Para las muestras tratadas superficialmente se observan pequeños picos alrededor de 1400cm^{-1} y a 3500 cm^{-1} corroborando que existe oxidación y la baja intensidad que presentan los indican algún nivel de oxidación sobre las paredes de los tubos [70].

3.2.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRÍCO (TGA) DE MWCNT'S.

Se llevó a cabo el análisis térmico de los MWCNT/L y MWCNT/S para verificar la oxidación de los nanotubos y la degradación que presentan los materiales si es debida a los defectos que contienen. Los resultados obtenidos se presentan en las curvas termogravimétricas de la Figura 3.15, correspondientes a: inciso a) MWCNT-largos y b) MWCNT-cortos correspondiente a los nanotubos de carbono sin tratamiento y tratados superficialmente en ambas se observa que la degradación térmica ocurre en varias etapas.



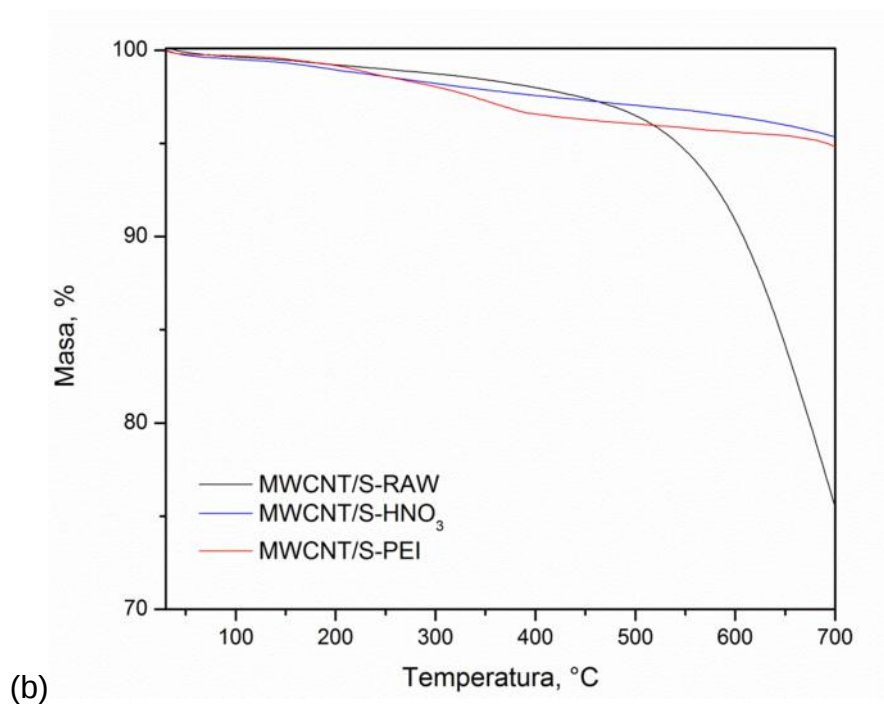


Figura 3.15. Curva termogravimétrica para MWCNT's a) Largos y b) Cortos.

En la tabla 3.6 se desglosan los porcentajes de la masa residual para cada tratamiento realizado a los MWCNT largos y cortos. La primera etapa comprende al intervalo de 0 a 150°C, el porcentaje más alto de pérdida de masa en este intervalo es de 0.15% y 0.50% asociado a las muestras de los MWCNT/L-HNO₃ y MWCNT/S-HNO₃ respectivamente, corresponde a la evaporación de agua absorbida, ocurre mayormente con los nanotubos oxidados debido a que presentan un comportamiento hidrófilo y con alta polaridad [40]. La segunda etapa que comprende el intervalo de temperatura de 150 a 350°C, se tiene las mayores pérdidas de masa determinadas en 0.80% y 1.44% para los nanotubos de carbono tratados con PEI tanto largos y cortos respectivamente y pudiendo atribuirse a la descarboxilación de los grupos carboxílicos presentes en las superficies de los tubos [42]. Para los MWCNT/L-UV se tiene una pérdida de masa de 0.12% similar a los nanotubos prístinos debido a que la funcionalización con ultravioleta es menos agresivo a diferencia de los tratamientos con ácidos.

Tabla 3.6. Valores de masa residuales en los diferentes tratamientos de los MWCNT'S.

MWCNT	Masa Residual en los diferentes intervalos de temperatura (%)		
	0 a 150°C	150-350	350-550
MWCNT/L-RAW	0.06	0.12	0.43
MWCNT/L-HNO ₃	0.15	0.34	1.63
MWCNT/L-UV	0.04	0.12	0.83
MWCNT/L-PIRAÑA	0.05	0.04	1.08
MWCNT/L-PEI	0.14	0.80	1.75
MWCNT/S-RAW	0.34	1.04	1.99
MWCNT/S-HNO ₃	0.50	1.43	2.43
MWCNT/S-PEI	0.35	1.44	3.43

La mayor pérdida de masa ocurre a temperaturas entre 350- 550°C (etapa 3), corresponde a la eliminación de las funcionalidades de los hidroxilos, como también a la eliminación de las impurezas y del carbono amorfo [76], el porcentaje de pérdida es mayor para los MWCNT/L-PEI y MWCNT/S-PEI con porcentajes de 2.21 y 3.43 respectivamente, lo cual podría atribuirse a que después de haber sido tratadas con UV y al incorporarle nuevos grupos funcionales de tipo amino se tiene mayores grupos funcionales mismos que actúan como defectos estructurales sobre las superficies de los tubos. Los MWCNT-HNO₃ presentan las segundas mayores pérdidas de masa ya que éste purifica y elimina con mayor efectividad las impurezas de los mismos, como también los tubos cortos tienen un mayor % de

pureza los largos que es notorio en la pérdida de la masa en el intervalo. Indicando que la pérdida de masa se debe a la presencia de una mayor cantidad de grupos hidroxilos y defectos estructurales en las superficies de los nanotubos como respuesta del tratamiento de oxidación [77]. MWCNT/L-RAW presentan una mayor estabilidad térmica con una pérdida de masa del 1.38% a una temperatura de 690°C, previo se observa un descenso en la masa. Los nanotubos de carbono largos con tratamiento superficial muestran mayores pérdidas de 3.34%, 2.5%, 2.04% y 7.5% para MWCNT-HNO₃, MWCNT-UV, MWCNT-PIRAÑA y MWCNT-PEI.

En tanto los MWCNT/S-RAW de manera similar a los largos en la curva térmica se observa una mayor estabilidad térmica (i.e. que no sufre pérdida de masa considerable) y es asociada a menor número de impurezas e imperfecciones sobre las paredes de los tubos, el inicio de la pérdida de masa significativa se genera aproximadamente a los 450°C y después se tiene una pérdida de masa mayor a un 20% por encima de 500°C y se relaciona con la eliminación del carbono amorfo o desordenado, catalizadores metálicos y nanopartículas de carbono [42,70,76], a diferencia de los tubos tratados superficialmente mismos que contienen mayores defectos y grupos funcionales con contenido de oxígeno unidos en las superficies de los nanotubos de carbono.

3.2.5. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS) DE MWCNT

Los espectros generales de las muestras de MWCNT's se muestran en la figura 3.16, para determinar la composición química y los grupos funcionales de los nanotubos de carbono, se realizó el análisis XPS. El inciso a) pertenece a los tubos con L/D mayor, i.e. nanotubos largos (MWCNT/L) como son recibidos de fábrica y funcionalizados, es posible notar las energías de enlace de los picos de emisión del carbono a 284.34 eV, del oxígeno a una energía de 532.81 eV y del

nitrógeno a 400.40 eV no se tienen cambios significativo en la superficie de los tubos que fueron tratados superficialmente [40,42,78].

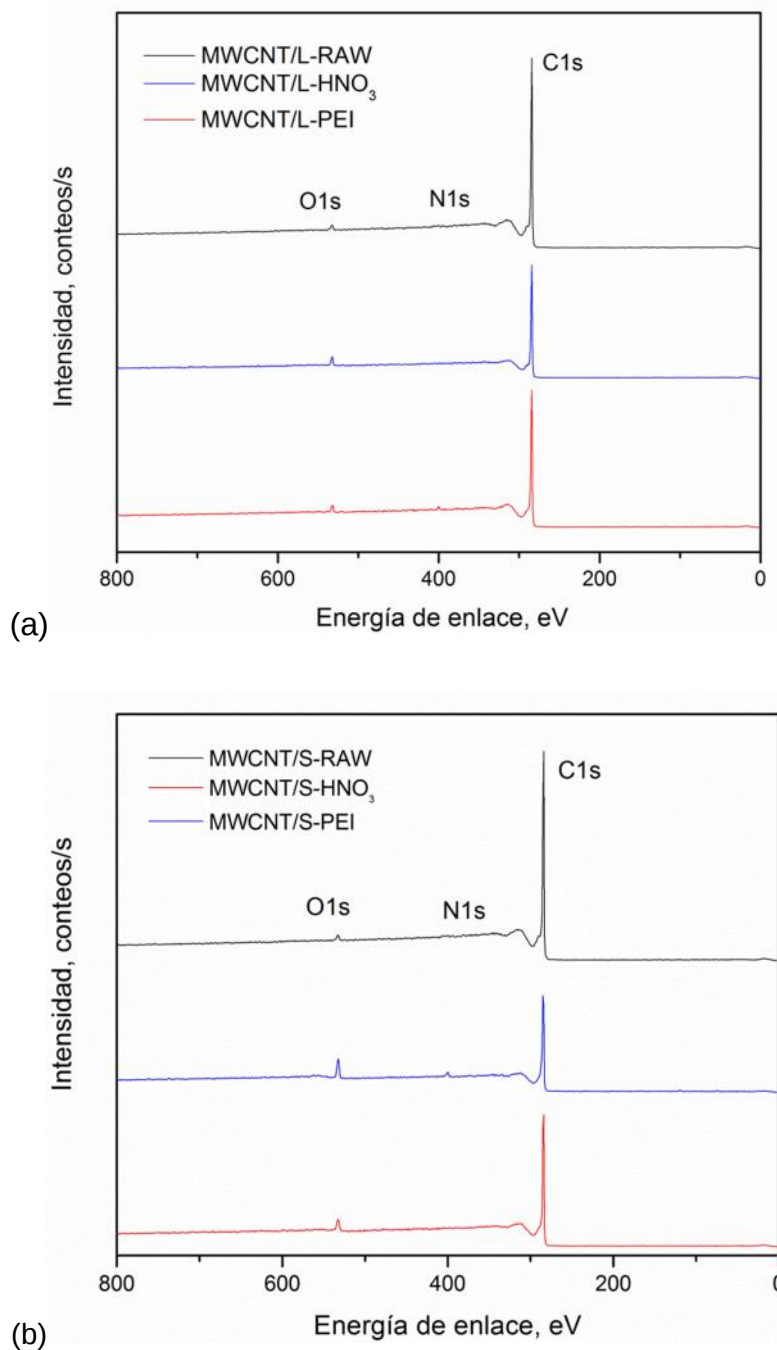


Figura 3.16. Espectro XPS de a) MWCNT largos y b) MWCNT cortos sin tratamiento y con tratamiento superficial.

El inciso b) corresponde a los MWCNT cortos de manera análoga; se observan picos a alrededor de 284.34, 532.81 y 400.4 eV del C, O y N respectivamente, picos que se toman como referencia para el análisis de los espectros [40,42]. El contenido de oxígeno sobre la superficie de los nanotubos tratados tiene un incremento del 1.94 al 4.24% y del 2 al 5.8% en los largos y cortos respectivamente, ver tabla 3.7, haciendo referencia a los grupos funcionales con contenido de oxígeno generados sobre las paredes de estos. Las muestras oxidadas con HNO₃ muestran una disminución del nitrógeno del 0.74 al 0.45 % en los tubos largos y se nota una eliminación para los tubos cortos, aludiendo a una purificación de los nanotubos de carbono por el tratamiento ácido.

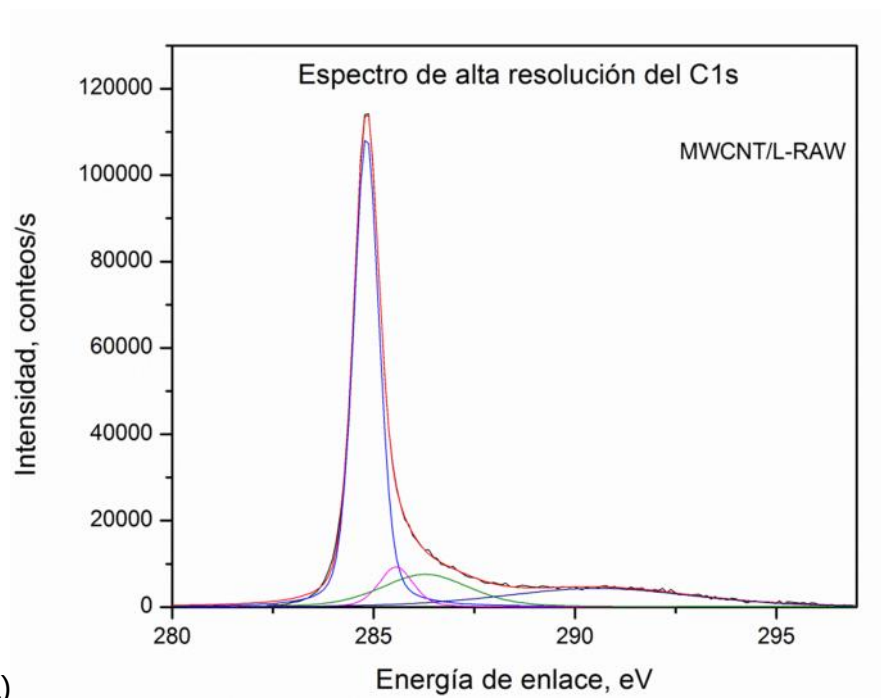
Tabla 3.7. Porcentajes atómicos obtenidos por XPS de MWCNT'S.

MWCNT	C1s		O1s		N1s	
	E.E. eV	%Atómico	E.E. eV	%Atómico	E.E. eV	%Atómico
MWCNT/L-Raw	284.34	98.19	532.81	1.94	400.40	0.74
MWCNT/L-HNO ₃	284.35	95.31	532.45	4.24	396.02	0.45
MWCNT/L-PEI	284.39	94.63	532.25	3.18	399.85	2.18
MWCNT/S-Raw	284.30	97.5	532.68	2.0	400	0.5
MWCNT/S-HNO ₃	284.79	94.2	532.89	5.80	-	-
MWCNT/S-PEI	284.77	86.03	536.18	9.59	400.26	2.86

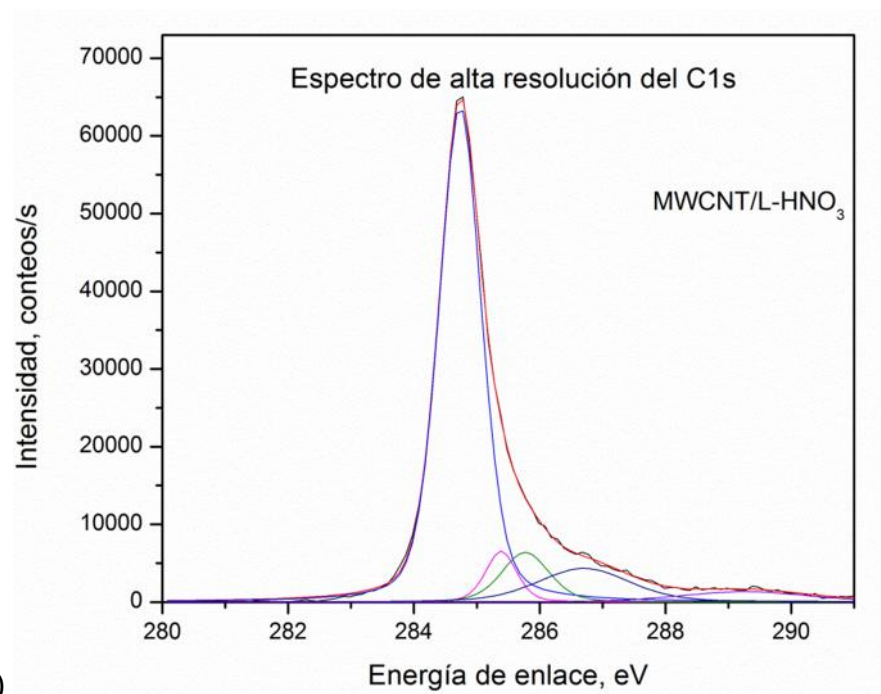
En los nanotubos tratados con PEI la disminución del C es mayor respecto a la del HNO₃ debido a la reacción con las aminas y se corrobora con el pico del N denotado por un incremento que va del 0.74 (tomado como insignificante y siendo impurezas) a un 2.18% para los tubos largos y de 0.5 al 2.86 para los nanotubos cortos que hace referencia en los grupos carboxilos e hidroxilos que han

reaccionado con el nitrógeno perteneciente a la molécula del PEI para convertirse en amidas.

La deconvolución realizada a la zona del C1s para los nanotubos de carbono largos se presenta en la figura 3.17. La emisión alrededor de 284.1-284.87 eV es en el espectro se considera carbono grafitico (enlaces C=C y C-C), siendo carbono que no sufrió modificación, es decir las paredes de los tubos [40,68]. Los picos a 285.22-285.50 son hidrocarburos alternantes localizados, con átomos de carbono unidos a hidrógenos con hibridaciones sp^3 [62,79] o estructuras que se encuentran presentes en los nanotubos. Estas emisiones se observan en las MWCNT-RAW y en las muestras funcionalizadas con PEI, siendo este último debido a que la oxidación por irradiación de ultravioleta no purifica al tubo, en caso contrario la intensidad disminuye en los nanotubos de carbono oxidados con ácido nítrico. El tercer pico de emisión a 286.2-287.0 eV son grupos funcionales de tipo lactonas (C=O), grupos fenólicos, alcoholes, éter y aminas, en las muestras recubiertas con PEI se observa que la energía de enlace a 286.34 podría atribuirse a los grupos amidas. En los nanotubos tratados con el PEI se nota la aparición de un nuevo pico alrededor de 287.92 eV esta emisión corresponde a amidas. La emisión con intervalo de 288.7 a 290.5 eV corresponden a los grupos funcionales carboxilos (COOH) y carbonatos siendo los últimos presentes en los oxidados con ácido, y por lo tanto se verifica que sí están siendo tratados [79].



(a)



(b)

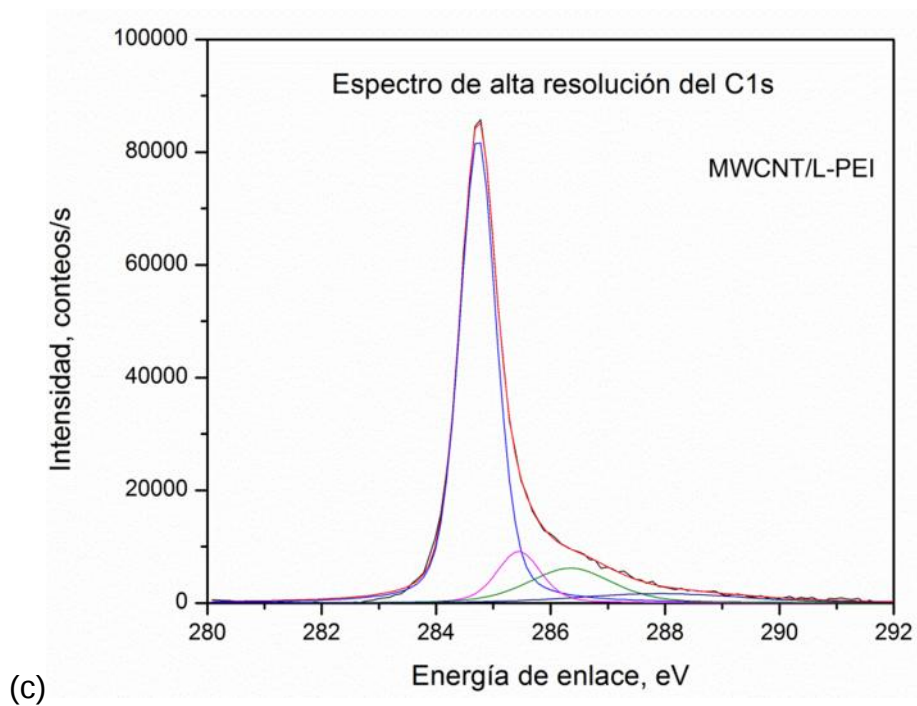
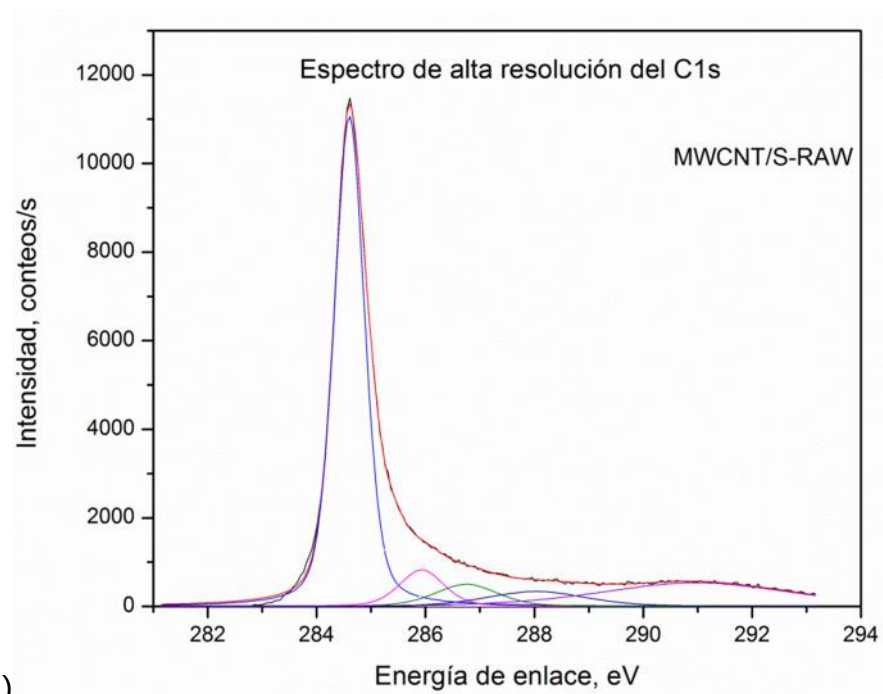
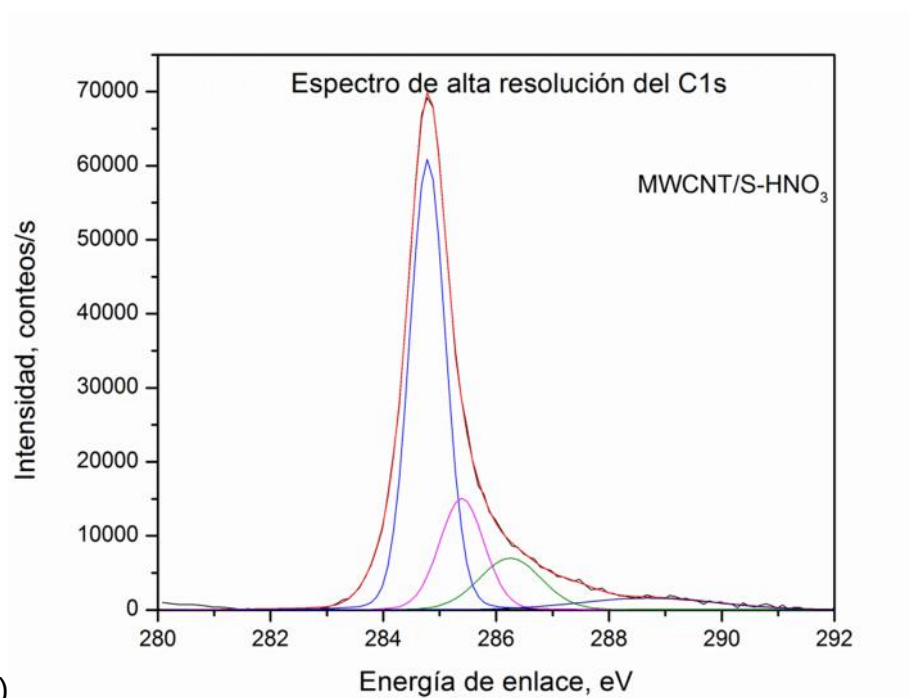


Figura 3.17. Deconvolución XPS en la zona C1s para MWCNT/L: a) Raw, b) HNO_3 y c) PEI.

Simultáneamente se realizaron las deconvoluciones de los nanotubos cortos, MWCNT/S sin tratamiento, oxidadas con HNO_3 y recubiertas con PEI, ver figura 3.18. La región del pico del C1s se descompone en picos similares a los tubos largos, 284.62 eV se considera carbono grafítico y es la de mayor intensidad en las tres muestras, la región de 286.24 a 286.94 eV se asocian a los átomos de carbono que se encuentran unidos a átomos de oxígeno en sus diferentes funcionalidades, como lactonas, grupos éter y alcoholes [80], en los MWCNT/S-PEI el pico a 286.46 se puede asociar a los grupos aminas y amidas producidos por el tratamientos con el PEI [60,65]. La energía de enlace alrededor de 288.0 – 288.6 eV se asocian a los grupos carboxilos, anhídridos ésteres y se encuentran en los nanotubos de carbono RAW y los tratados con HNO_3 [42]. Las energías a 289.19 y 290.78 eV se asocian a carbonatos presentes en las muestras RAW y PEI.



(a)



(b)

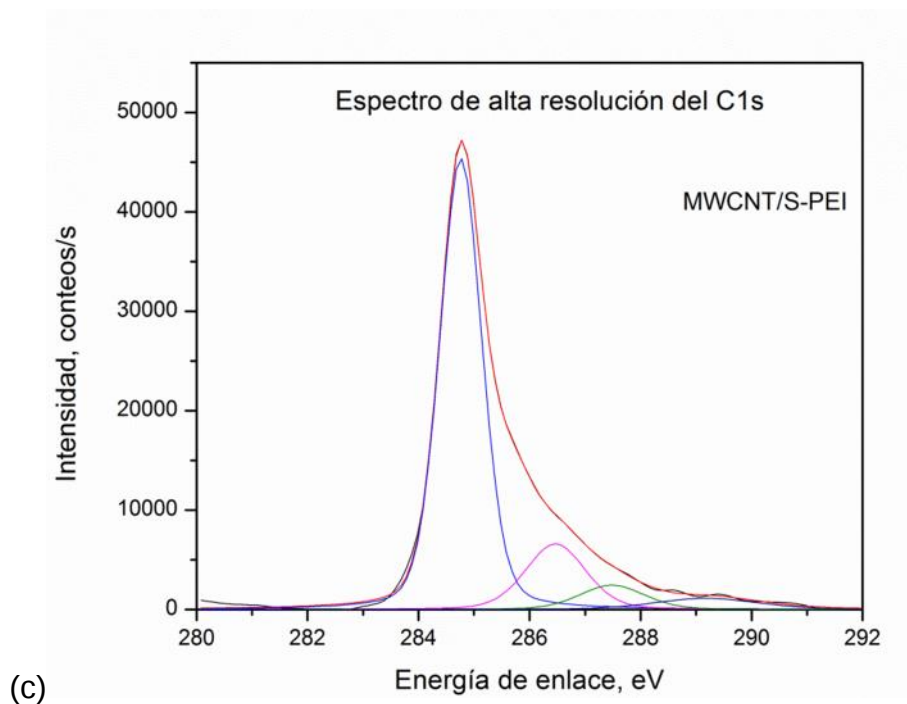
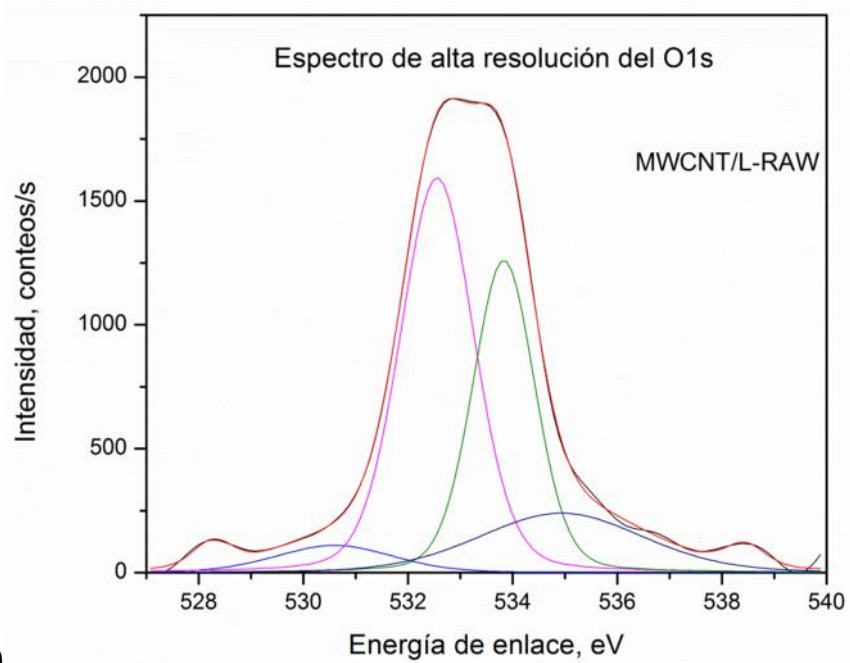
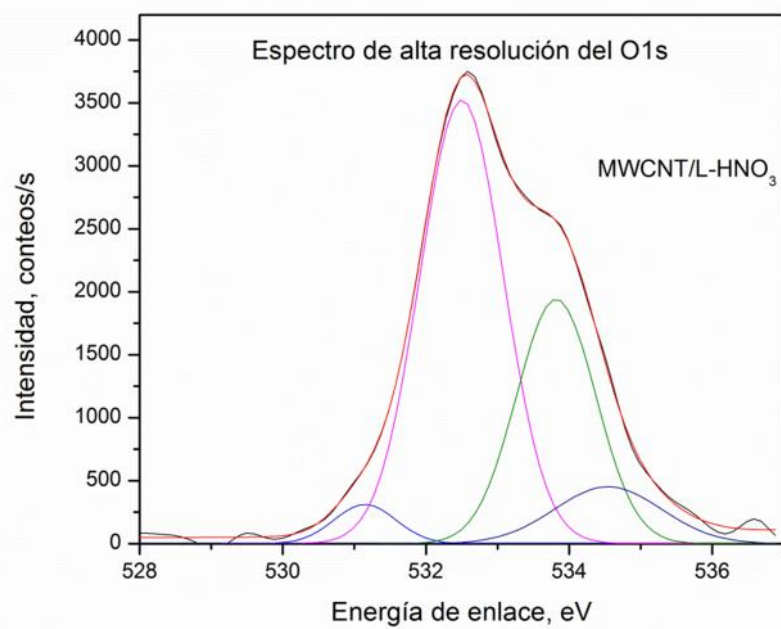


Figura 3.18. Deconvolución XPS en la zona C1s para MWCNT/S: a) Raw, b) HNO_3 y c) PEI.

En la figura 3.19 se muestra la emisión del oxígeno 1s, y el contenido de los grupos funcionales obtenidos mediante deconvolución. Se observa entre 4 y 5 estados del oxígeno. Es evidente el incremento de intensidad en los nanotubos tratados superficialmente, es decir existe un incremento de los grupos con cantidades de oxígeno en las superficies de los nanotubos de carbono. La energía de enlace a 530-537 eV corresponde al oxígeno 1s. La información a detalle de la composición del contenido de Oxígeno de los grupos funcionales se presenta en la figura 3.20 de la deconvolución de esta región. Claramente se aprecia un incremento en intensidad de los picos, ver Tabla 3.7, después de ser funcionalizados los nanotubos de carbono (largos y cortos). De 530.2 a 530.6 eV se encuentra el oxígeno absorbido físicamente y carbonatos, estos picos se pueden encontrar en los MWCNT/L-RAW, MWCNT/L-PEI y MWCNT/S-RAW.



(a)



(b)

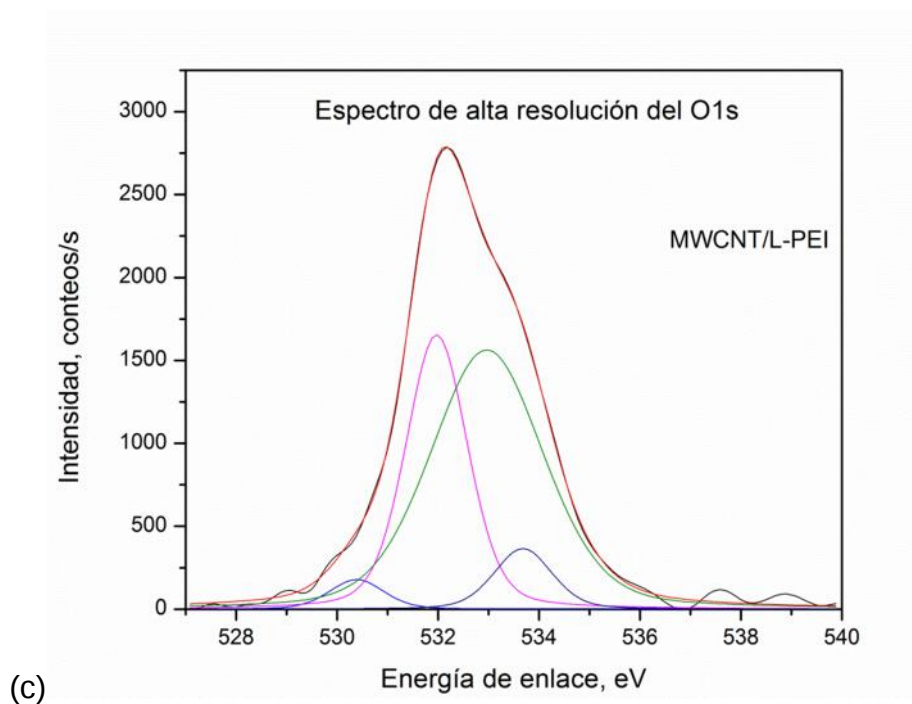
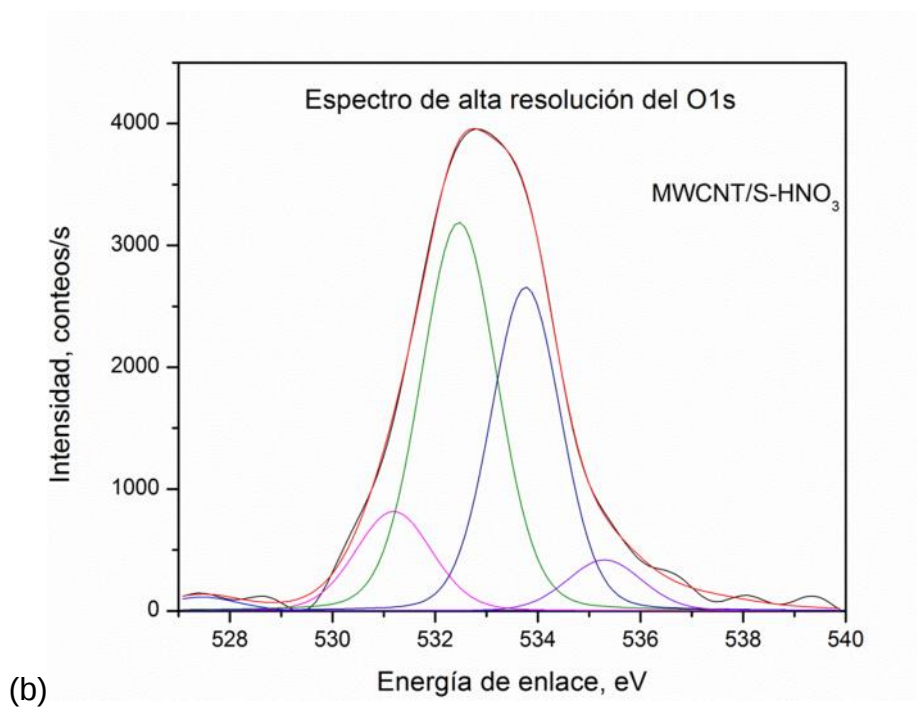
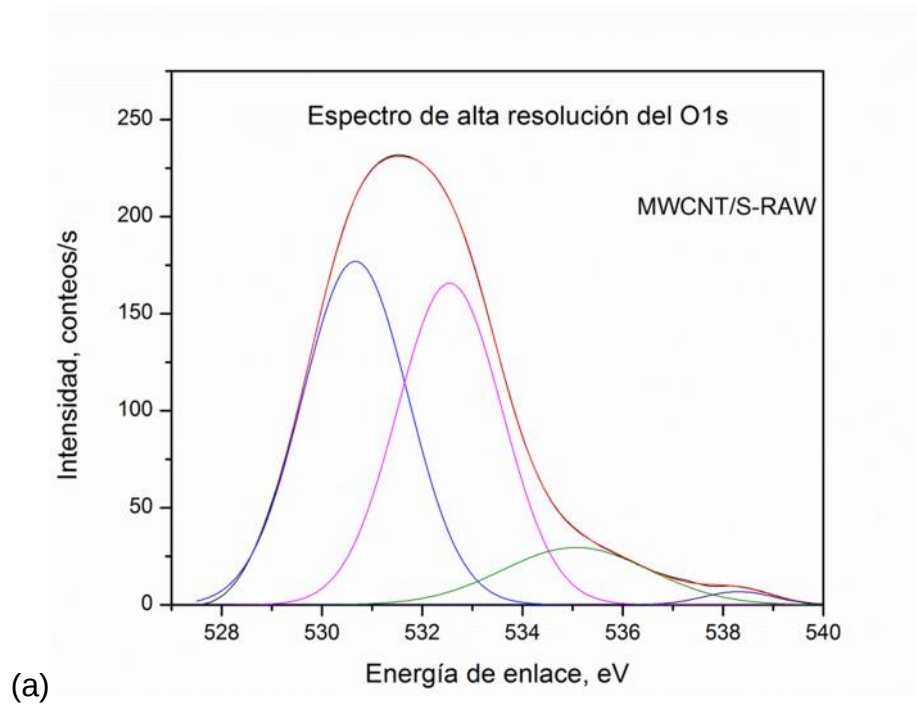


Figura 3.19. Deconvolución XPS en la zona O1s para MWCNT/L: a) Raw, b) HNO_3 y c) PEI.

Las muestras funcionalizadas presentan la aparición de un nuevo pico a 531.1-531.9 eV se encuentran doble enlaces $\text{C}=\text{O}$, alcoholes aislados, carboxilos e hidroxilos [40]. El intervalo de energía de enlace aproximadamente a 532.2 a 532.8 eV se encuentra presente en todas las muestras, con incrementos en las intensidades correspondientes a los grupos hidroxilos (OH) y al grupo $\text{C}=\text{O}$ de las quinonas, cetonas y aldehídos [40], se encuentra presente en las muestras de los tubos y de acuerdo a los tratamientos, en los oxidados con HNO_3 se obtiene el mayor incremento. Los MWCNT- HNO_3 y MWCNT-PEI tanto para cortos y largos, tienen un incremento en las emisiones de 533.3-533.9 eV correspondientes a los carboxilos (COOH), éter ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) y OH para los tratados superficialmente [42]. En los MWCNT/L-RAW aparece un pico a 534.2 a 534.5 eV correspondientes a grupos con contenido de nitrógeno; se sugiere que es de sus catalizadores o contaminación, mismos que al ser tratados con ácido nítrico disminuyen, esta

emisión no se observa en los tubos cortos posiblemente por el grado de pureza que contienen.



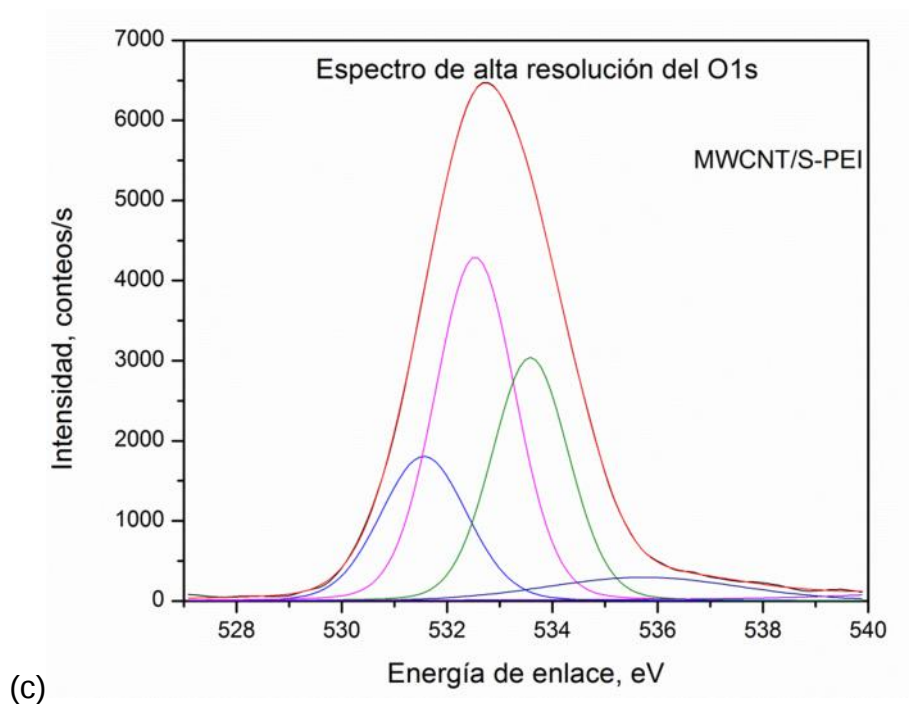


Figura 3.20. Deconvolución XPS en la zona O1s para MWCNT/S: a) RAW, b) HNO_3 y c) PEI.

La última emisión que aparece en esta región del O1s es para el agua físicamente absorbida con energías de enlace de 535.1 a 536.4 eV y se observan en las muestras de MWCNT/S. La descomposición del pico del nitrógeno se realizó para conocer la composición y el contenido del nitrógeno presente en las muestras funcionalizadas con el PEI. Como producto de la reacción de los grupos con contenido de oxígeno sobre la superficie de los tubos después de haber sido irradiados con UV y de la polietilenimina se observa un incremento en la intensidad del N respecto a las muestras sin tratamiento.

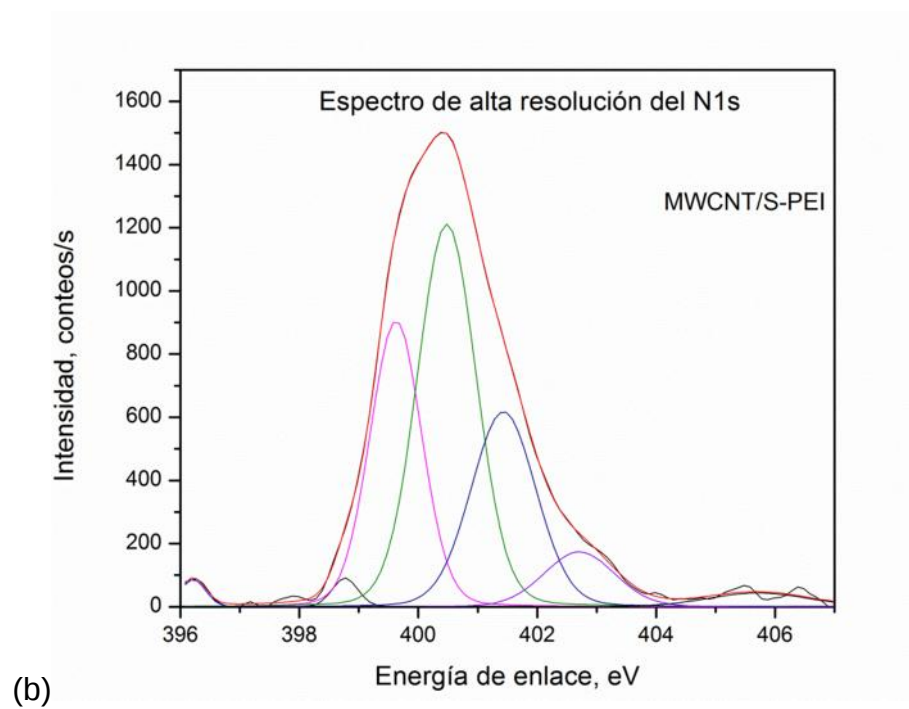
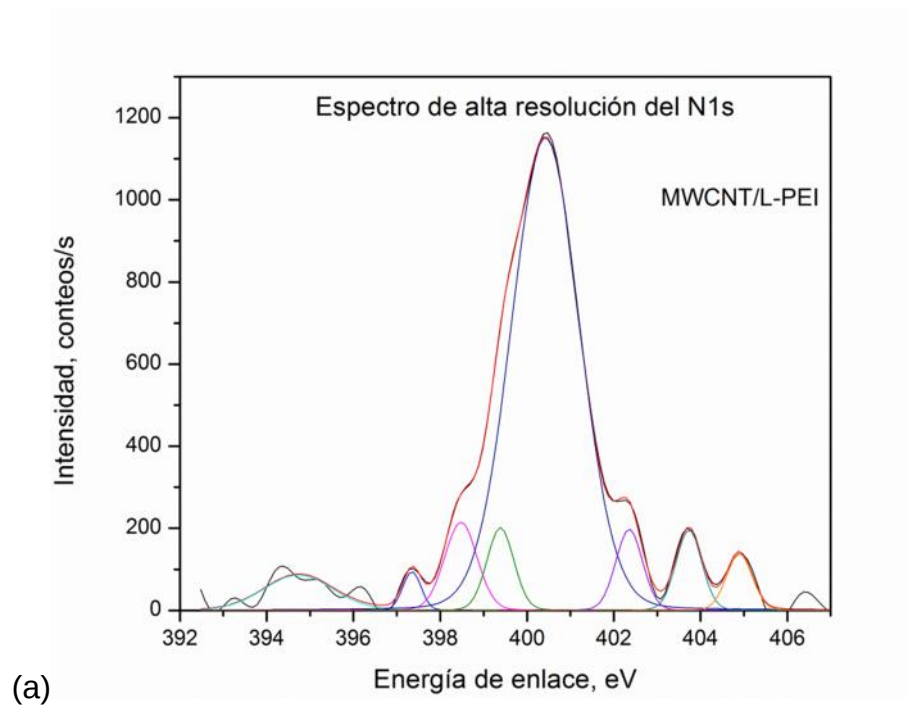


Figura 3.21. Deconvolución en la zona N1s para a) MWCNT/L-PEI y b) MWCNT/S-PEI.

En la figura 3.21 se observan 4 emisiones asociadas a los enlaces del N. La energía alrededor de 398.47 a 398.62 eV sobre los MWCNT/L y MWCNT/S respectivamente, se asocian a los grupos funcionales amidas en las estructuras cíclicas y a las aminas. El segundo pico con picos a 399.38 eV se encuentran las aminas C-NH. Las energía de enlace de 400.42 a 400.48 eV y de 402.35 a 402.35 son grupos amidas y confirman la reacción de carboxilo con los amino del PEI, la aparición de estos picos sugiere la modificación de las superficie de los MWCNT por medio del PEI.

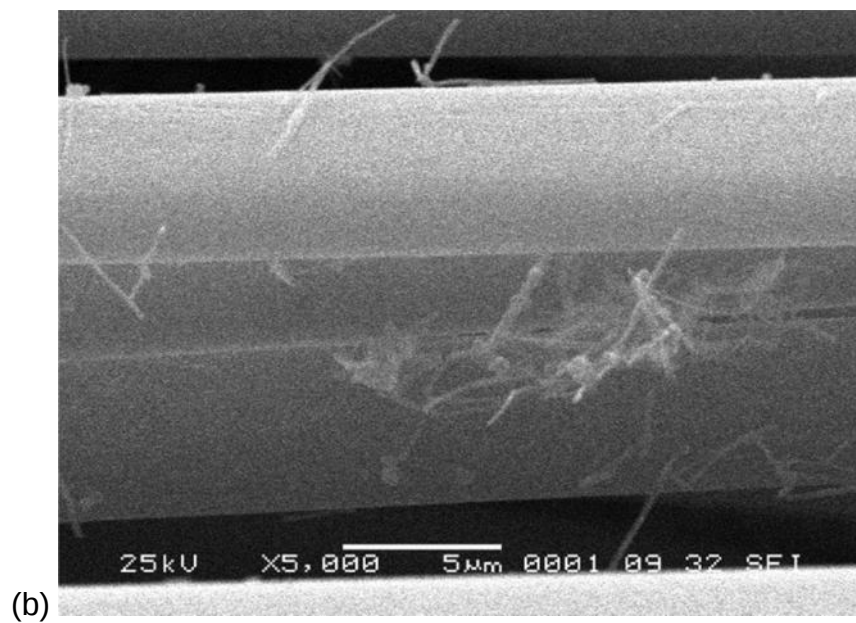
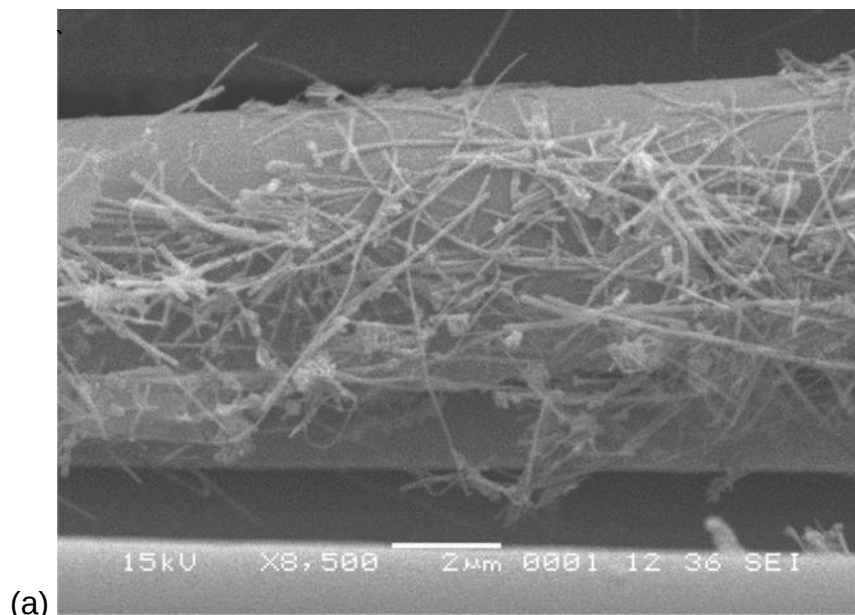
3.3. FIBRAS DE CARBONO CON LOS DEPÓSITOS DE MWCNT'S

3.3.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE FC-MWCNT

Las micrografías de las fibras de carbono recubiertas de nanotubos de carbono se presentan en la Figura 3.22. En el inciso a) se puede notar que los nanotubos de carbono se encuentran superficialmente sobre la fibra de carbono, lo cual no es indicativo que se encuentren anclados covalentemente, de igual manera no se observan dispersos ni homogéneos sobre la fibra.

Se examinaron las superficies de las FC-MWCNT por medio del SEM. En las micrografías 3.22 inciso a) y b) se observan a las FC-Silano y FC-PAMAM con las inclusiones de los nanotubos largos por las dos vías de depósito FCs-MWCNT/L y FCp-MWCNT/L, se demuestra que se logró el depósito por ambos métodos, sin embargo en las FC-SILANO, inciso a), se observa una mayor densidad de los nanotubos, mismos que están esparcidos a lo largo de la longitud de la fibra, además se notan áreas en las cuales no hay presencia de estos; se sugiere que debido al tamaño de los nanotubos respecto a la fibra, la cantidad de nanotubos es menor y se encuentran aglomeraciones de los nanotubos, esto difiere de lo reportado por otros autores [16]. En el inciso b) correspondientes a los nanotubos largos anclados por reacciones químicas se tiene una menor densidad de los

nanotubos sobre la fibra, es de observarse que algunos se encuentran perpendiculares con respecto a la fibra, podría deberse al campo eléctrico al que fue sometida después del proceso de injerto.



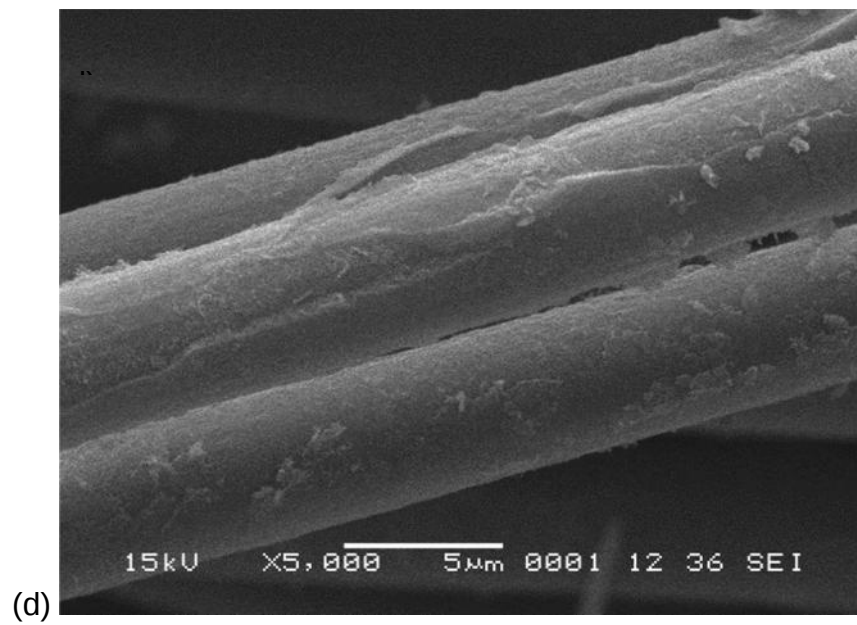
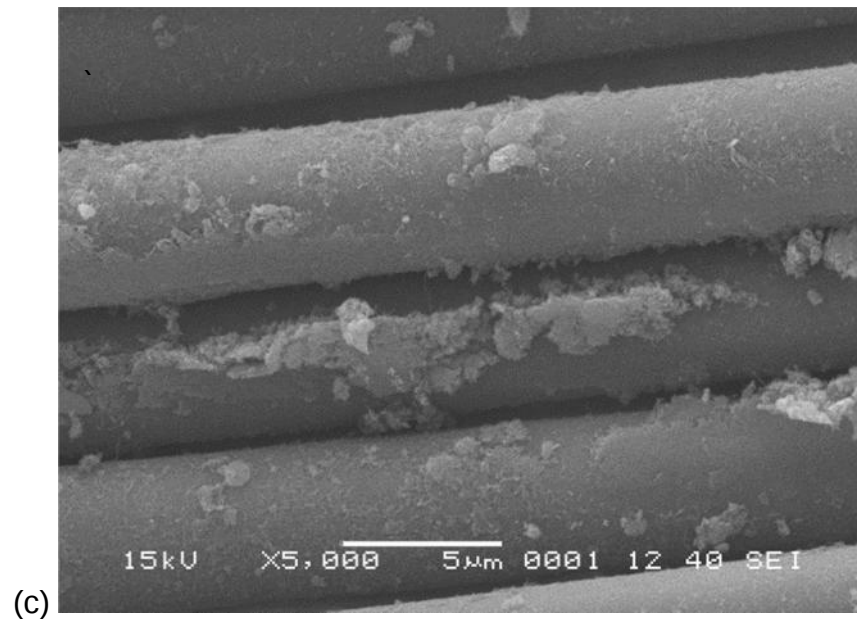
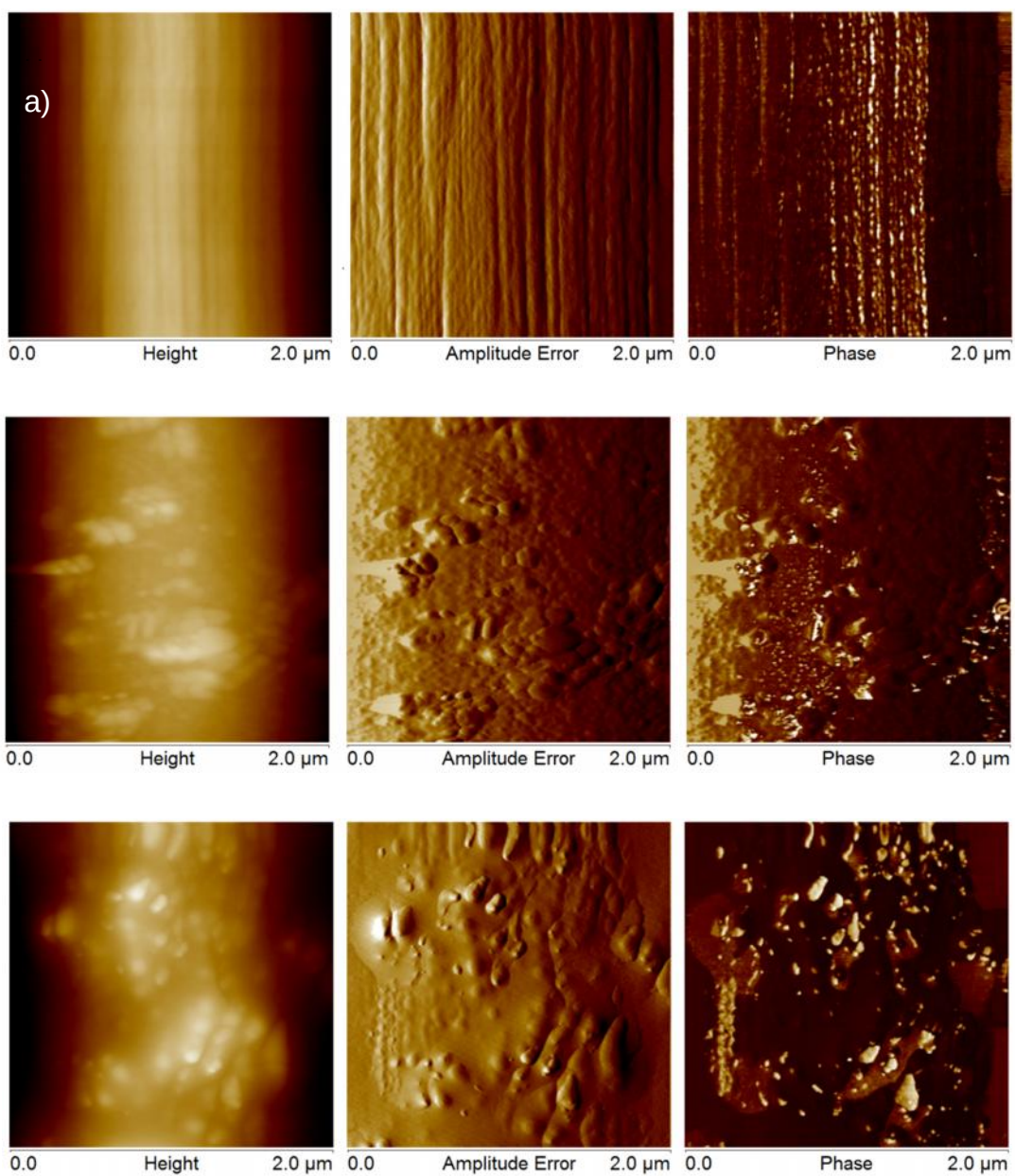


Fig. 3.22. Micrografías SEM de las FC con los depósitos de los MWCNT's: a) FCs-MWCNT/L, b) FCp-MWCNT/L, c) FCs-MWCNT/S y d) FCp-MWCNT/S.

Las imágenes c) y d) son correspondientes a las fibras silanizadas y tratadas con PAMAM con los depósitos de nanotubos cortos FCs-MWCNT/S y FCp-MWCNT/S respectivamente, se observa una mayor cantidad y una mejor distribución de los nanotubos, a diferencia de los que se anclaron por reacciones químicas se nota un recubrimiento total de la fibra, debido al tamaño de los nanotubos es mayor el área superficial y esto promueve un mayor depósito de estos sobre las fibras, a mayor área mayor probabilidad de reaccionar.

3.3.2. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

La comparación de las imágenes de la fibra no tratada con respecto a las fibras que recibieron tratamiento superficial y depósito de los nanotubos de carbono de múltiple capa en su superficie permite observar cambios en la rugosidad de la topografía de las fibras con nanotubos de carbono. La figura 3.23. a) corresponde a las fibras de carbono sin tratamiento, b), c), d) y e) a las fibras con injertos de nanotubos de carbono, se presentan en el modo de altura, amplitud y en fase de izquierda a derecha respectivamente. Como se muestra en el inciso a), la superficie de la fibra de carbono sin tratamiento presenta surcos paralelos en la dirección longitudinal de la fibra y no presenta impurezas. En los incisos b) y c) son imágenes de la fibra de carbono recubierta con el PAMAM y con injertos de nanotubos de carbono largos y cortos respectivamente, en las cuales se aprecia una superficie rugosa uniformemente distribuida, ver los valores obtenidos de las rugosidades de las fibras de carbono en la Tabla 3.8.



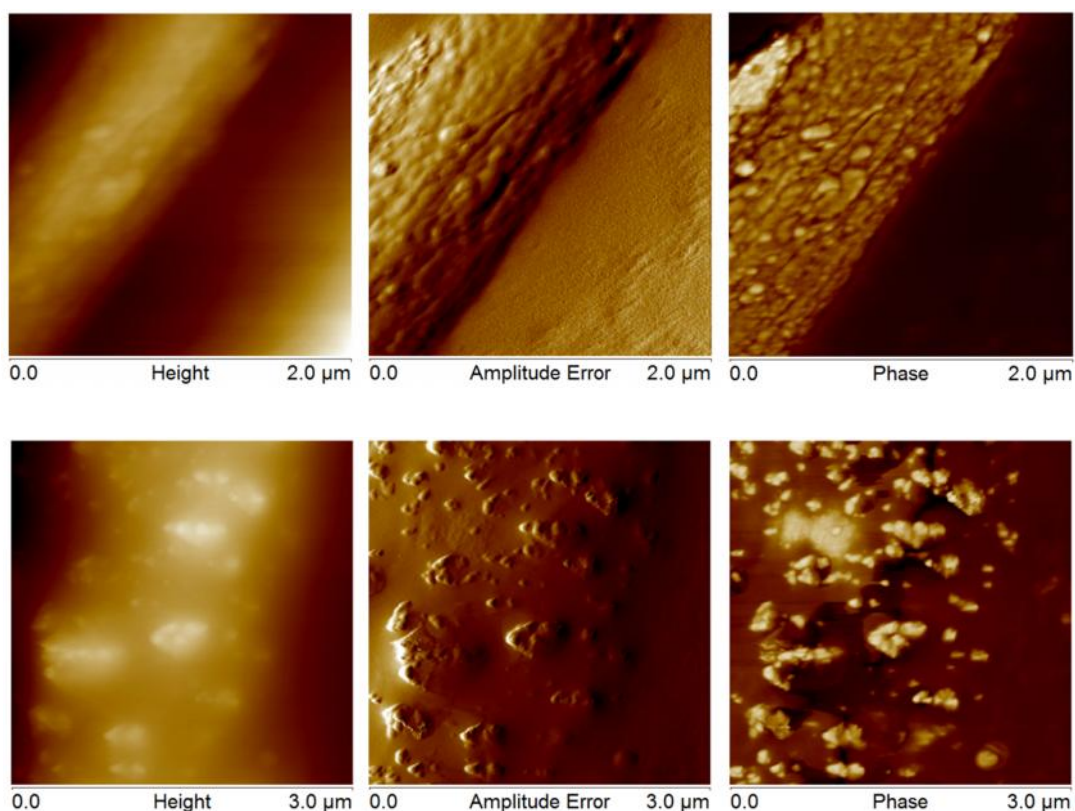


Figura 3.23. Micrografías de fuerza atómica en el modo altura, amplitud y en fase de los materiales: a) FC-RAW, b) FCp -MWCNT/L, c) FCp -MWCNT/S, d) FCs -MWCNT/L y e) FCs -MWCNT/S.

Después del injerto de los nanotubos de carbono cortos sobre las fibras de carbono se muestra un incremento de la rugosidad máxima de 90.44 nm y presentan una mejor distribución de los nanotubos, también se denota que sobresalen picos los cuales son aglomeraciones de nanotubos cortos, a diferencia de la fibra con nanotubos largos tiene menor rugosidad (rugosidad máxima, R_{max}) de 22.45 nm y existen zonas características de las fibras sin tratar.

Tabla 3.8. Valores de rugosidad obtenidos por AFM.

	Ra (nm)	Rq (nm)	Rmax (nm)
FC-RAW	3.08	2.54	13.96
FCp -MWCNT/L	5.98	6.57	22.45
FCp -MWCNT/S	15.86	12.68	90.44
FCs -MWCNT/L	5.42	4.38	28.08
FCs -MWCNT/S	10.69	8.05	72.95

Los incisos d) y e) corresponden a las fibras de carbono tratadas con silano y recubiertas con nanotubos de carbono largos y cortos respectivamente. Después del depósito de los nanotubos de carbono se observan áreas sin la presencia de los nanotubos, sin embargo en los injertos cortos se tiene un mejor depósito de estos y una rugosidad de 72.95 nm. Se sugiere que debido al incremento en las rugosidades de la fibra de carbono se podría incrementar la adhesión interfacial de la fibra.

3.3.3. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS) DE LAS FC RECUBIERTAS CON MWCNT'S

Se realizaron los análisis XPS a las fibras con los depositos de los nanotubos de carbono (cortos y largos), como una medida de cuantificar los grupos presentes en las superficies. En la fig. 3.24 se muestran los espectros generales de las FC inciso a) deposito por atracción electrostatica, y b) por reacciones químicas.

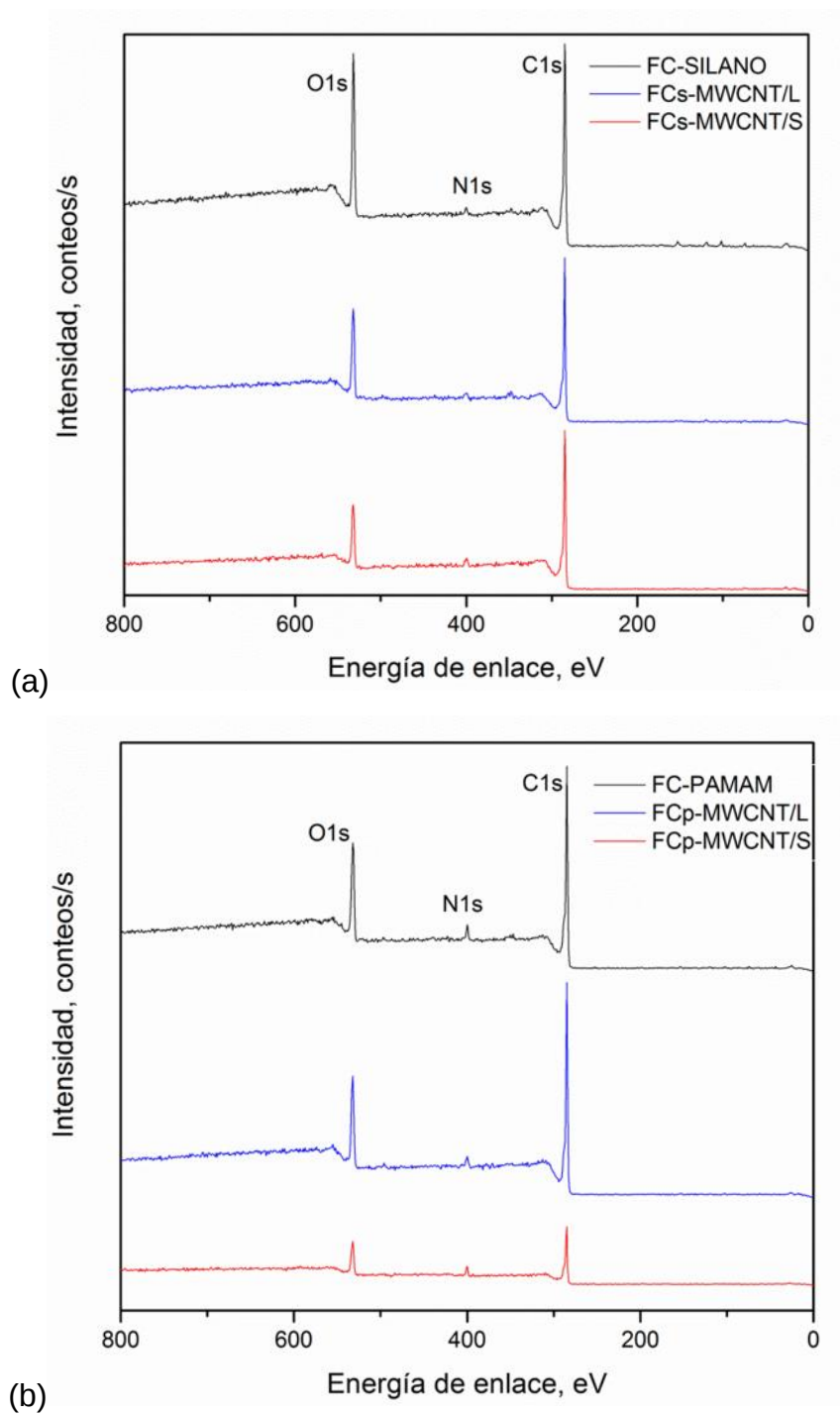


Figura 3.24. Espectros XPS de las FC tratadas con SILANO y PAMAM, y recubiertas con MWCNT (largos y cortos), inciso a) y b) respectivamente

Después del recubrimiento con los MWCNT/S sobre las FC-PAMAM se tiene un incremento en 0.72% y 2.14% en el contenido del O y N respectivamente denotando una mayor densidad de los nanotubos a diferencia de los largos, ver Tabla 3.9.

En las energías de enlace a 286.32-286 eV correspondiente a grupos OH y a 287.90-287.95 eV a las amidas(N-C=O) presentes en las FCPAMAM -MWCNT se observa el aumento de las intensidades cuando se trata de nanotubos cortos [59], sugiriendo una mayor densidad de estas uniones de enlace, el incremento a 287.95 eV (N-C=O) indica que existe entre los grupos COOH y NH₂ produciendo amidas.

Tabla 3.9 Valores XPS en porcentaje atómico de varias muestras de FC con MWCNT por los diferentes depósitos.

	C1s	%	O1s	%	N1s	%	Si2p	%	C/O
FC-SILANO	284.98	72.04	532.02	22.65	400.09	2.9	102.12	2.4	3.18
FCs -MWCNT/L	285.13	76.18	532.24	21.41	399.57	2.41	-	-	3.55
FCs -MWCNT/S	285.03	80.45	532.28	16.07	400.13	3.49	-	-	5
FC-PAMAM	285.1	77.75	532	19.42	399.92	2.83	-	-	4
FCp -MWCNT/L	285.11	78.11	532.26	16.96	400.38	4.93	-	-	4.60
FCp -MWCNT/S	285.37	71.55	532.28	19.56	400.27	8.89	-	-	3.65

En las FCp-MWCNT/S la energía a 288 eV tiene un incremento a diferencia de las otras fibras e indica la funcionalización de los MWCNT con grupos COOH. El pico a 285.66 presente en la FC-PAMAM disminuye significativamente cuando se

tiene el injerto de los MWCNT debido a la conversión de las amina a las amidas [57,58,61].

3. 4. ÁREA SUPERFICIAL BET

Como complemento a los análisis presentados por las técnicas de microscopía, se estudiaron las características del área de la superficie específica de las FC (sin tratamiento, tratadas con Silano y PAMAM) y los refuerzos híbridos FC-MWCNT (largos y cortos) fueron determinados haciendo uso de la adsorción del nitrógeno a -196°C sobre las muestras, ver figura 3.25 y tabla 3.10.

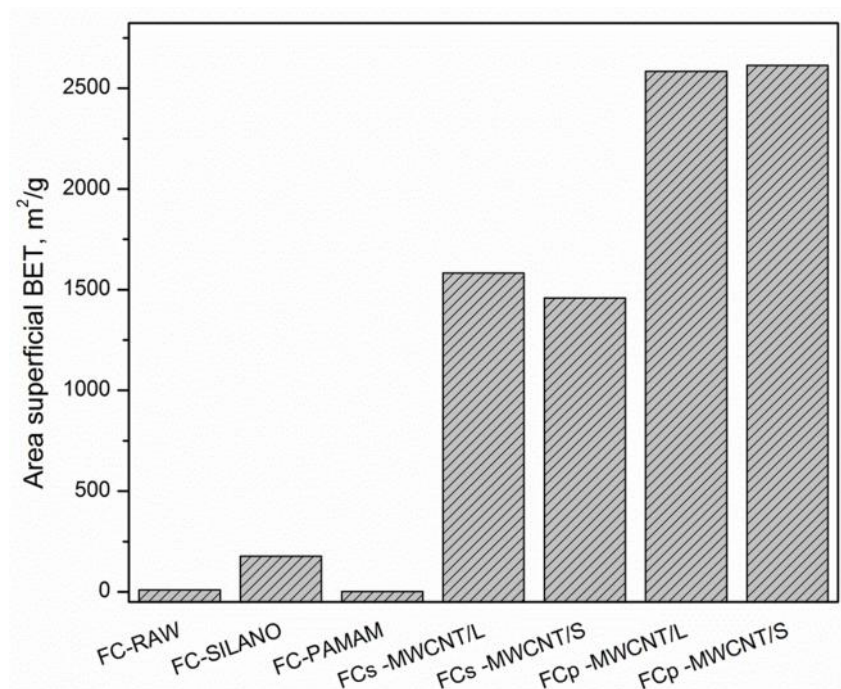


Figura 3.25. Gráfica de área superficial BET de FC-MWCNT's.

El área superficial específica para las fibras de carbono sin tratar y tratadas se muestran en la Tabla 3.9, con respecto a las FC-RAW (superficie microporosa,

con un tamaño de poro de 5.96 Å) en las fibras silanizadas se logra un incremento del 9.8 al 177 m²/g atribuido a los grupos funcionales adheridos durante el tratamiento superficial, mientras que las fibras recubiertas con el PAMAM tiene una disminución al 1.7 m²/g; este suceso indica que la incorporación del dendrímero PAMAM produce sobre una superficie mesoporosa (tamaño del poro 1.963 x10² Å) de la fibra limitando la adsorción del gas [81].

Tabla 3.10. Área superficial BET de las FC recubiertas de MWCNT's.

Muestras	Área Superficial BET (m ² /g)
FC-RAW	9.811
FC-SILANO	177.733
FCs -MWCNT/L	1583.298
FCs -MWCNT/S	1459.459
FC-PAMAM	1.731
FCp -MWCNT/L	2583.354
FCp -MWCNT/S	2614.205

Después del depósito de los nanotubos de carbono (largos y cortos) por atracción electrostática (FCs +MWCNT) se observaron incrementos en el área superficial específica que va de 177 a 1583 y 1459 m²/g para las FCs +MWCNT/L y FCs +MWCNT/S, se sugiere que las FC-SILANO y con los depósitos de los tubos largos existen más zonas de la fibra sin la presencia de los tubos recubiertos con el PEI y se obtiene una mayor adsorción del N₂ a diferencia de los MWCNT/S

que tienen una mayor dispersión sobre la FC. En las FC-PAMAM se obtuvo un incremento en el área superficial (calculada por la ecuación de BET) obteniendo un aumento del área en las FCp + MWCNT/S lo cual se le atribuye que injerto de los nanotubos sobre la superficie de la FC-PAMAM, al ser depositados sobre la fibra se produce un incremento en el área superficial [82-84].

3.5. FRAGMENTACIÓN DE UNA SOLA FIBRA

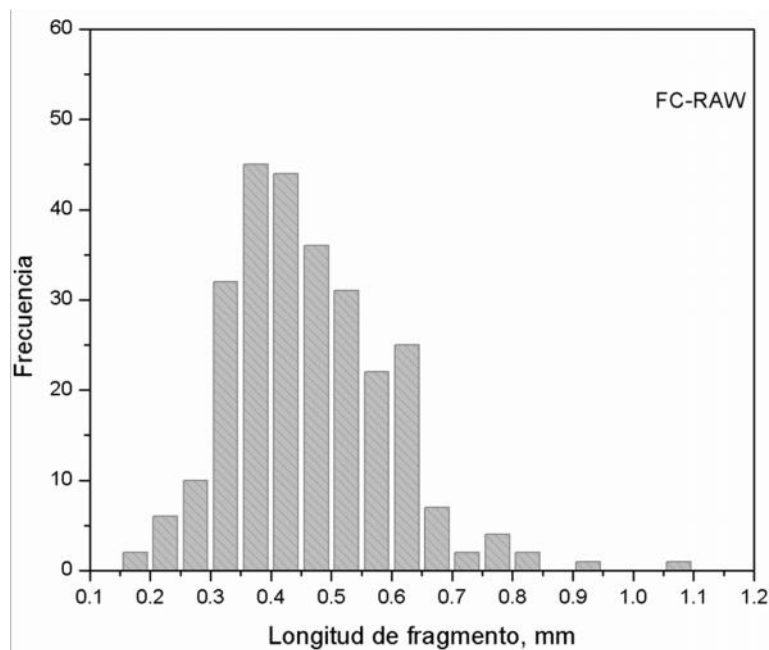
La prueba fragmentación es realizada para evaluar la resistencia cortante interfacial (IFSS) de los materiales compuestos híbridos de resina epóxica y refuerzos de fibras de carbono recubiertas con MWCNT/L y MWCNT/S largos y cortos respectivamente, mediante dos procesos de incorporación por fuerzas de atracción electrostática y por reacciones químicas, por la aplicación de un esfuerzo cortante.

3.5.1. DETERMINACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE LOS FRAGMENTOS.

Las fibras de carbono a lo largo de sus superficies no son homogéneas, sino presentan defectos, imperfecciones geométricas, heterogeneidades superficiales entre otras, por lo tanto, las longitudes de los fragmentos siguen una distribución estadística. En la Figura 3.26 y 3.27 se muestran la distribución de la longitud de los fragmentos de las fibras de carbono (FC-RAW, FC-SILANO y FC-PAMAM) y de las fibras de carbono recubiertas con nanotubos de carbono (FCs -MWCNT/L, FCs -MWCNT/S, FCp -MWCNT/L y FCp-MWCNT/S) respectivamente, las cuales se obtuvieron al aplicarle un esfuerzo de tensión sobre los materiales compuestos fibroreforzados para medir las longitudes de los fragmentos de la fibra y obtener la longitud crítica (l_c) de la fibra de carbono, que es parámetro fundamental para el

esfuerzo cortante interfacial, siendo una medida para conocer el nivel de adhesión entre las fases del material compuesto.

En las imágenes se observa el histograma distribución de las longitudes no son simétricas, sino se encuentran sesgadas a un extremo y se ajustan a la distribución de Weibull. Para las FC-RAW y las FC-SILANO ambas tienen longitudes de fragmentos de 0.3 mm a 0.6 mm con distribuciones amplias a diferencia de las FC-PAMAM que es más estrecha y presenta longitudes de fragmento más cortas que van 0.1 mm a 0.4 mm haciendo que la distribución se desplace hacia la izquierda (longitudes más pequeñas) y sea de amplitud estrecha.



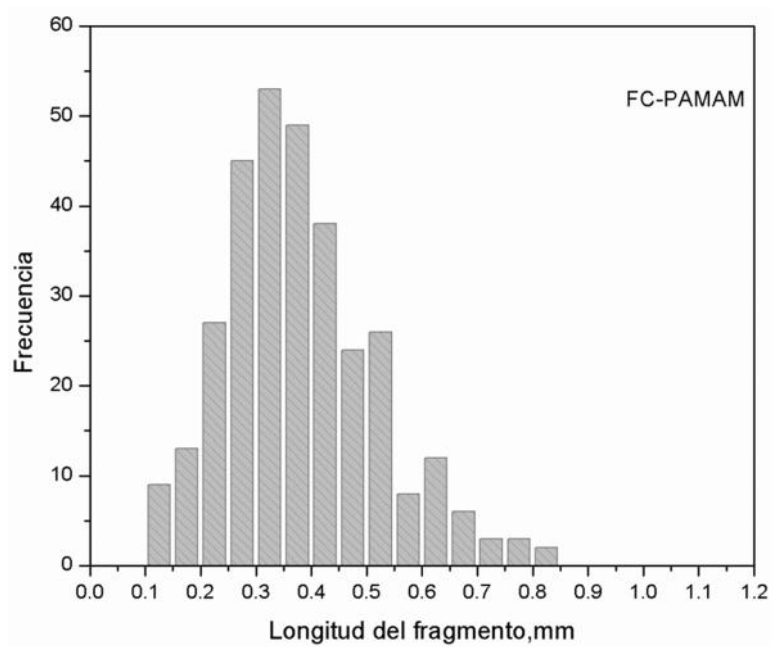
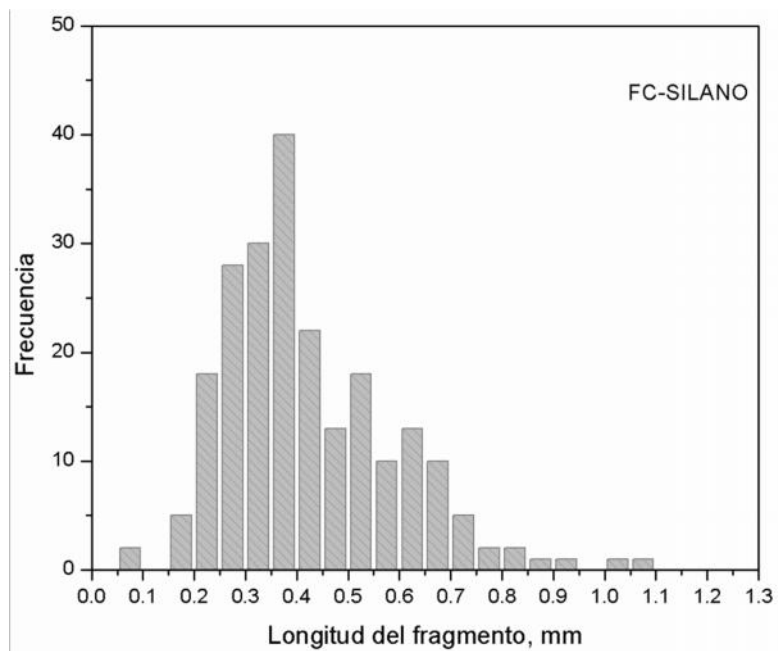
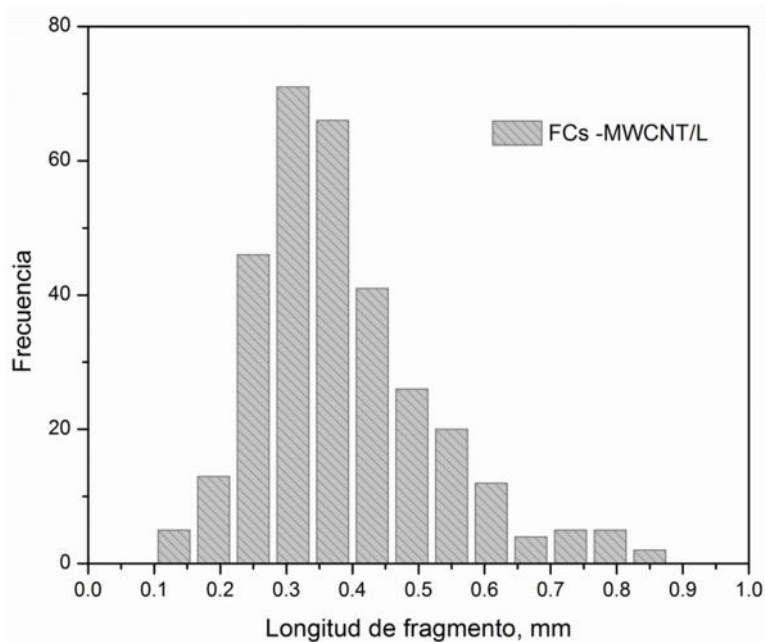
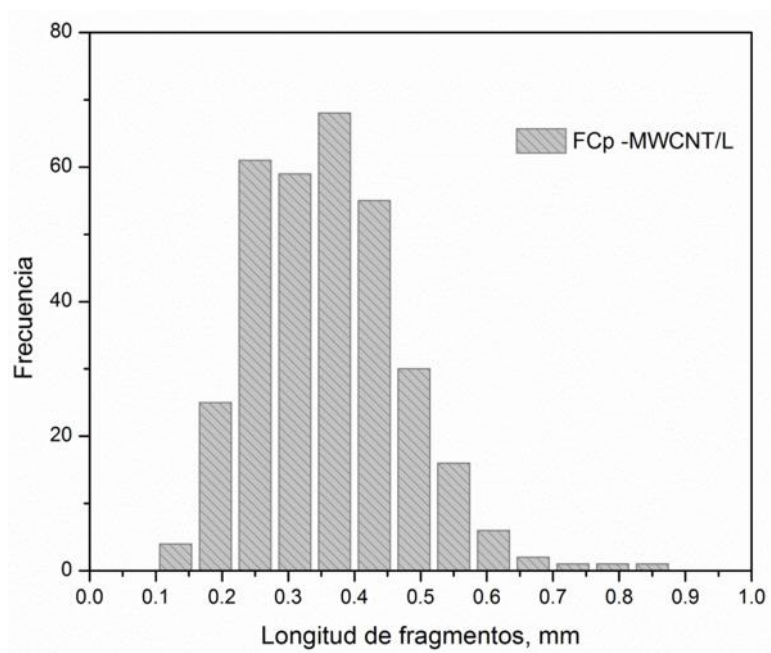
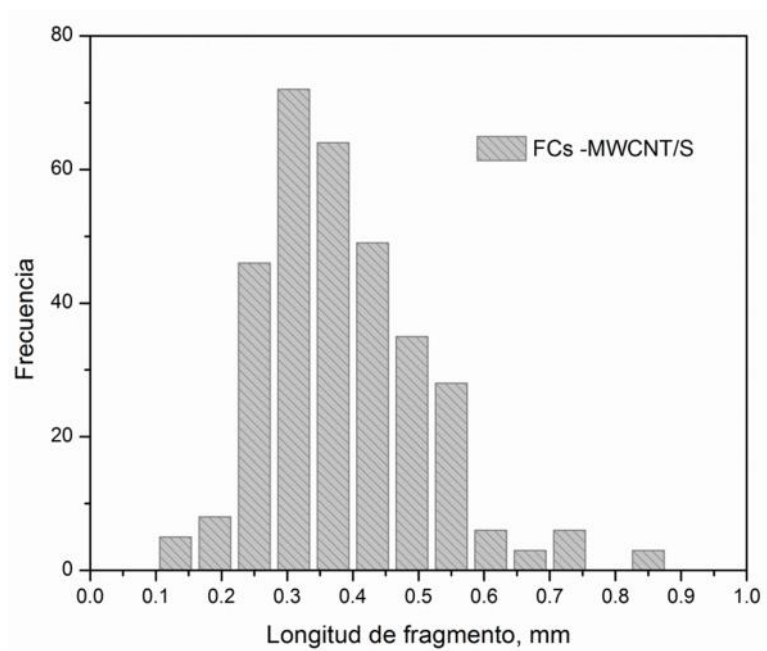


Figura 3.26. Histograma de la distribución de fragmentos para la FC sin tratamiento y con tratamientos.

La Figura 3.27 muestra el histograma de las longitudes de los fragmentos para las fibras que fueron injertadas con los nanotubos de carbono cortos y largos. En los histogramas de las FC silanizadas y con los depósitos de los MWCNT tanto cortos como largos se observaron que los tamaños de las longitudes se encuentran entre 2.5 y 4.5 mm ambas son sesgadas a la derecha, con los MWCNT/S la distribución se hace ligeramente más estrecha. Después de realizar el injerto de MWCNT/S sobre las fibras de carbono tratadas con PAMAM se obtuvieron las longitudes de los fragmentos más cortas a diferencia de los demás materiales, esto es observable en el histograma, con tamaños de fragmentos que varían de 0.1 a 0.3 mm.





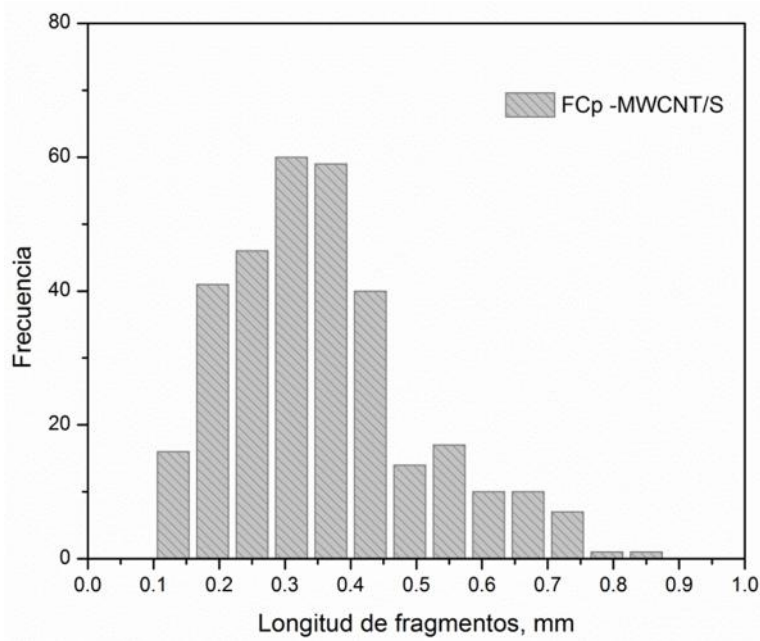


Figura 3.27. Histograma de la distribución de fragmentos para la FC con los depósitos de los MWCNT

3.5.2. ESFUERZO A TENSIÓN DE FC Y FC-MWCNT A LA LONGITUD CRÍTICA (LC).

Haciendo uso de las gráficas realizadas de regresión lineal presentadas en el apartado 3.1.4, se interpolaron los valores de las longitudes críticas de los materiales analizados. Las longitudes críticas medidas por la prueba de fragmentación de una fibra fueron posibles utilizando luz polarizada, los valores de L_c que se obtuvieron para cada uno de los materiales sirvieron para calcular la resistencia a tensión final de los materiales compuestos. En la tabla 3.11 se exhiben los resultados de las longitudes críticas y sus respectivos esfuerzos a tensión finales de las fibras con los diferentes tratamientos e injertos de los nanotubos de carbono.

Tabla 3.11. Esfuerzo a tensión y longitud crítica de los diferentes materiales compuestos.

M.C.	Lc(mm)	Esfuerzo a tensión (MPa)	D.E.
FC-RAW	0.4588	4642.48	0.41
FC-SILANO	0.4223	4859.00	0.99
FC-PAMAM	0.3839	4143.30	0.45
FCs -MWCNT/L	0.3854	4859.79	0.98
FCs -MWCNT/S	0.3876	4860.36	0.74
FCp -MWCNT/L	0.3157	4144.98	0.42
FCp -MWCNT/S	0.2789	4145.53	0.40

Las fibras funcionalizadas con el PAMAM (FC-PAMAM) muestran las longitudes críticas menores indicando una mejor adhesión entre la fibra y la matriz. En el caso de las fibras funcionalizadas y posteriormente recubiertas con nanotubos de carbono existe claramente una disminución de las longitudes críticas con respecto a las fibras únicamente tratadas. Las FCp +MWCNT/S muestra la menor Lc de los materiales indica que los injertos de los nanotubos de carbono cortos promueven un buen nivel de adhesión entre las fases de los materiales.

3.5.3. ESFUERZO CORTANTE INTEFACIAL DE LOS MATERIALES COMPUESTOS.

La resistencia cortante interfacial (IFSS) es medida por las pruebas de fragmentación de los diferentes materiales compuestos híbridos se presenta en la Fig. 3.28, las propiedades de cortante y las longitudes críticas obtenidas de los materiales son listadas en la Tabla 3.11. El esfuerzo cortante interfacial fue calculado utilizando la ecuación propuesta por Weibull, mediante la longitud crítica (L_c) siendo una medida del nivel de adhesión fibra-matriz. Las fibras de carbono que fueron tratadas superficialmente en primera instancia con el silano Z6040 y con el PAMAM (FC-SILANO y FC-PAMAM) mostraron reducción de las longitudes críticas, indicando que existe una mejora en la adhesión entre la fibra y la matriz. El incremento en la resistencia cortante interfacial establece que se obtiene una mejor adhesión entre las fases de los materiales a diferencia de la fibra de carbono sin tratar, sabiendo que al ser tratada superficialmente se da la activación de grupos funcionales sobre la fibra y se promueve la interacción con los grupos funcionales procedentes del Silano [67] y del PAMAM ocasionan que exista una mayor interacción con la matriz epóxica [56,57].

En el caso de las fibras tratadas con el silano y con los depósitos de los MWCNT (largos y cortos) recubiertos con PEI por medio de atracción electrostática se logra un incremento significativo del 10% y 9% en la resistencia cortante interfacial (IFSS) respectivamente [16], debido a la debilidad de los enlaces de Van der Waals que se forman con los ácidos carboxílicos e hidroxilos en los MWCNT y los grupos funcionales de las fibras de carbono. La mejoría en la adhesión interfacial FC/MWCNT-PEI/ resina epóxica es probablemente por las interacciones que se producen al activar positivamente la superficie de la fibra por medio del silano Z6040 (generando grupos funcionales con contenido de oxígeno de tipo carboxilos e hidroxilos) y los nanotubos de carbono (largos y cortos) funcionalizados con un polímero catiónico, mismos que al hacerlos interaccionar por medio de un campo eléctrico se forman enlaces débiles de tipo Van der Waals.

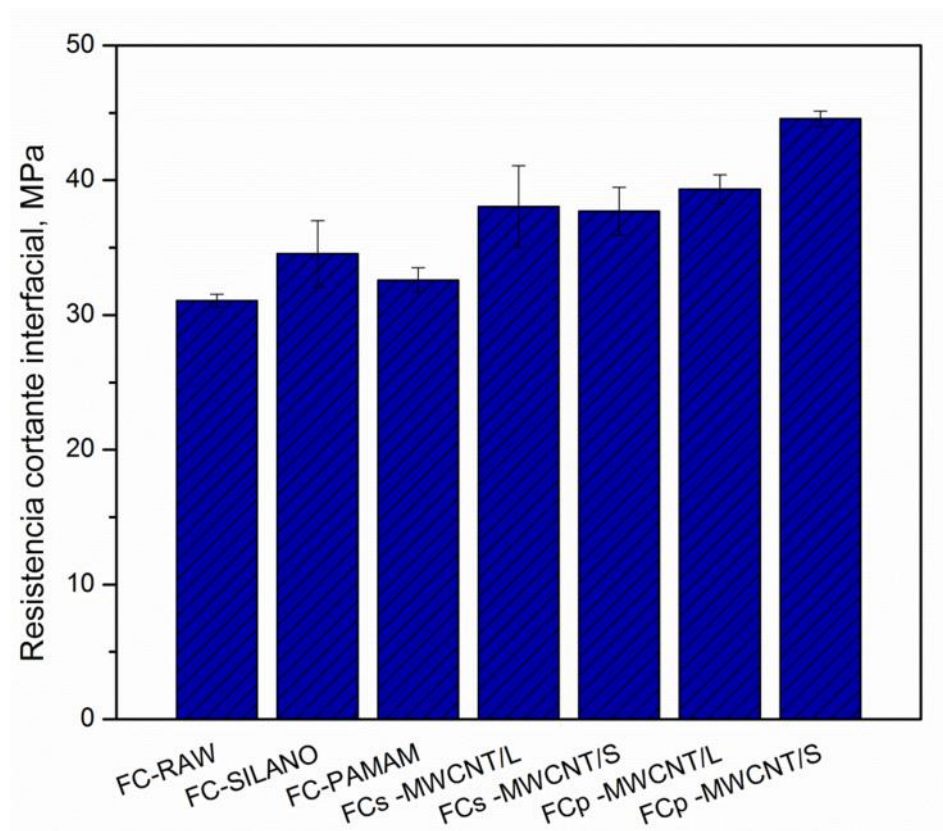


Figura 3.28 Resistencia cortante interfacial (IFSS) de los materiales compuestos híbridos.

Como se muestran en las imágenes por SEM y AFM se obtuvo baja densidad de los MWCNT/Largos sobre la fibra dando como resultado el recubrimiento parcial de los tubos a diferencia de los cortos que se tiene mayor densidad, se alcanzó una I_c menor a la fibra sin tratamiento mismo que se traduce en una mejoría en la adhesión interfacial.

Tabla 3.12. Resistencia cortante interfacial (IFSS) de materiales compuestos híbridos.

M.C.	Lc(mm)	τ (MPa)	D.E.
FC-RAW	0.4588	31.07	0.48
FC-SILANO	0.4223	34.54	2.47
FC-PAMAM	0.3839	32.59	0.92
FCs-MWCNT/L	0.3854	38.05	3.03
FCs-MWCNT/S	0.3876	37.71	1.77
FCp-MWCNT/L	0.3157	39.33	1.07
FCp-MWCNT/S	0.2789	44.57	0.57

En la Tabla 3.12 se muestran los resultados de la resistencia cortante interfacial, se observó que el injerto de los nanotubos de carbono (MWCNT/L Y MWCNT/S) sobre la fibra tratada con PAMAM presenta un incremento de la IFSS de un 26% y 43% respectivamente, debido a la formación de enlaces covalentes producidos entre los sitios activos de las FC-PAMAM que actúan como puente y se unen a los MWCNT-HNO₃ por reacciones químicas [58,60].

El mayor incremento de la IFSS es observado cuando se realiza el injerto de los nanotubos de carbono cortos (MWCNT/S) sobre la fibra de carbono, ver Tabla 3.11, podría atribuirse a un recubrimiento total de los tubos sobre la superficie de la fibra, de tal manera que los tubos se encuentran anclados sobre estas, debido a las reacciones químicas que se producen entre los grupos funcionales (carboxilos

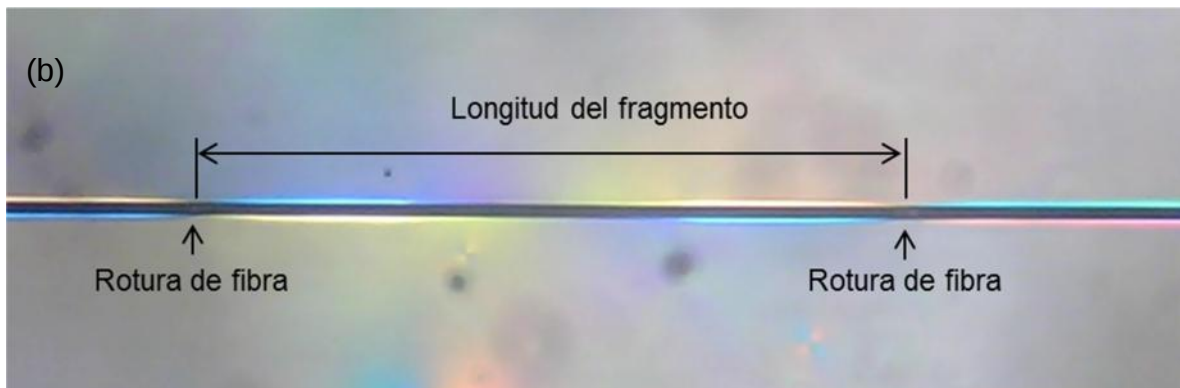
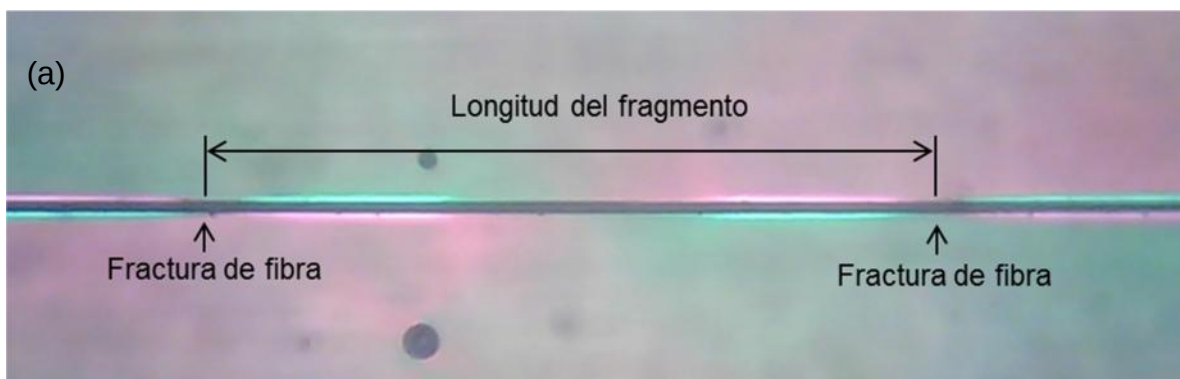
e hidroxilos que se producen por la oxidación con el ácido nítrico) en las paredes de los tubos y los grupos funcionales (aminos) de las fibras tratadas con el PAMAM, de manera que se promueven enlaces covalentes, aumentando la resistencia de la interface. De tal manera, que la mejoría de la interface entre los refuerzos fibra de carbono-nanotubo de carbono y matriz epóxica podría deberse a dos factores. El primero involucra a los cambios mecánicos, producidos por la rugosidad que se genera por el recubrimiento total de la fibra por los nanotubos de carbono cortos y que se corrobora por los análisis AFM y SEM. Como también por las reacciones químicas que surgen entre las diversas fases de los materiales compuestos híbridos, y se comprobaron por los análisis XPS, al tener reacción entre los grupos carboxílicos y los grupos aminos.

No obstante, cabe señalar que las FC que se trataron con el PAMAM y fueron recubiertas por MWCNT-cortos condujeron a una adhesión interfacial efectiva. Debido que al tratar las FC con el PAMAM y por la estructura misma del dendrímero, se obtiene una mayor activación de la superficie de la fibra [85], estos tienen una mayor probabilidad de interaccionar con los carboxilos e hidroxilos de los MWCNT-Cortos, por tener una mayor área superficial a diferencia de los MWCNT-largos se propicia el una mayor interacción de entre los grupos funcionales propiciando un recubrimiento total a la FC, a la vez que ayudaría a una mejor interacción con la matriz polimérica.

3.5.4. FOTOELASTICIDAD DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

En las figuras 3.30 se muestran las micrografías ópticas después de la prueba de fragmentación de las fibras (FC-RAW, FC-SILANO y FC-PAMAM), y son notorias las concentraciones de los esfuerzos alrededor de los extremos de la fibra fragmentada. Estas imágenes corresponden a las fibras sin la presencia de los

nanotubos de carbono. Durante la prueba, la fibra se ve sometida a un esfuerzo externo, y por birrefringencia es posible visualizar la distribución de los esfuerzos, ya que antes de la rotura se tiene esfuerzos uniformes, pero cuando la fibra alcanza su máximo esfuerzo ésta se fractura, momento en el cual la distribución del esfuerzo se ve afectada por la rotura de la fibra. La birrefringencia permite conocer y evaluar la distribución de los esfuerzos y la falla entre la fibra y matriz.



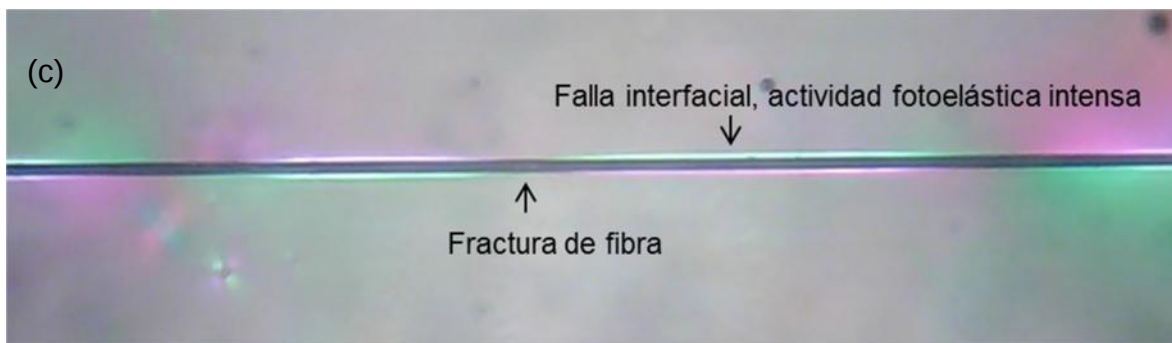
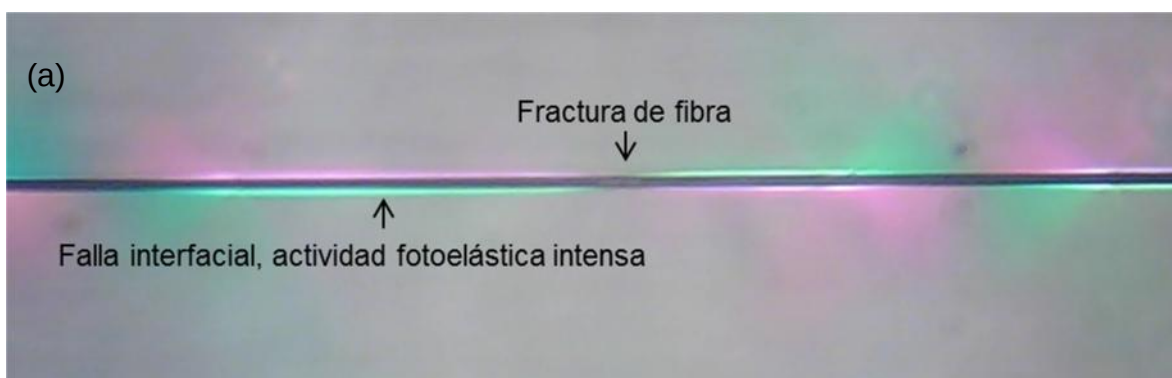


Figura 3.29. Imagen de análisis de fotoelasticidad de: a) FC-RAW, b) FC-SILANO y c) FC-PAMAM.

En las imágenes se observa el punto de fractura de la fibra con una región oscura, el área cercana a la rotura de la fibra se muestra una zona iluminada, intensa a lo largo de la fibra en la interface fibra-matriz. Para las fibras silanizadas y tratadas con el PAMAM se observa una zona de falla interfacial que se extiende por la interface.

En la figura 3.30 se observan las fibras con los MWCNT's se observan patrones fotoelásticos diferentes para las muestras: no se observa área de desprendimiento interfacial, se nota una zona de falla interfacial en la cual hay evidencia fotoelástica.



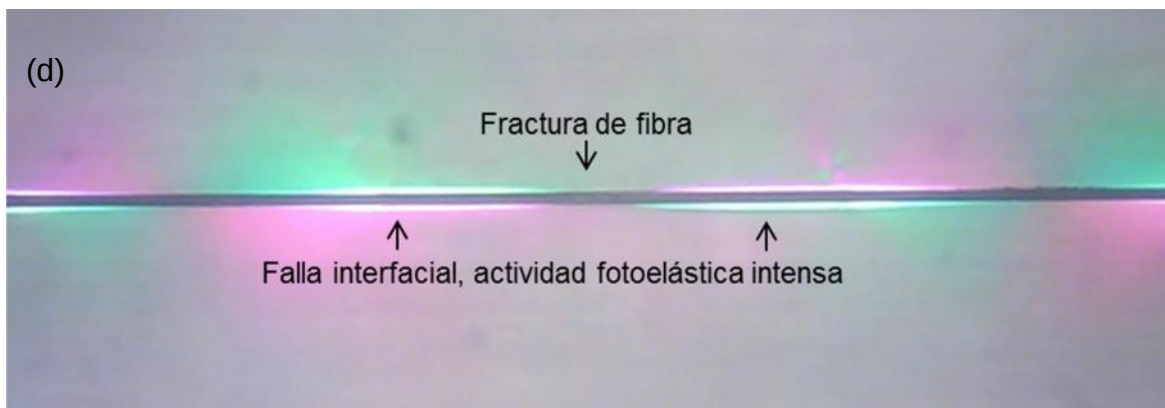
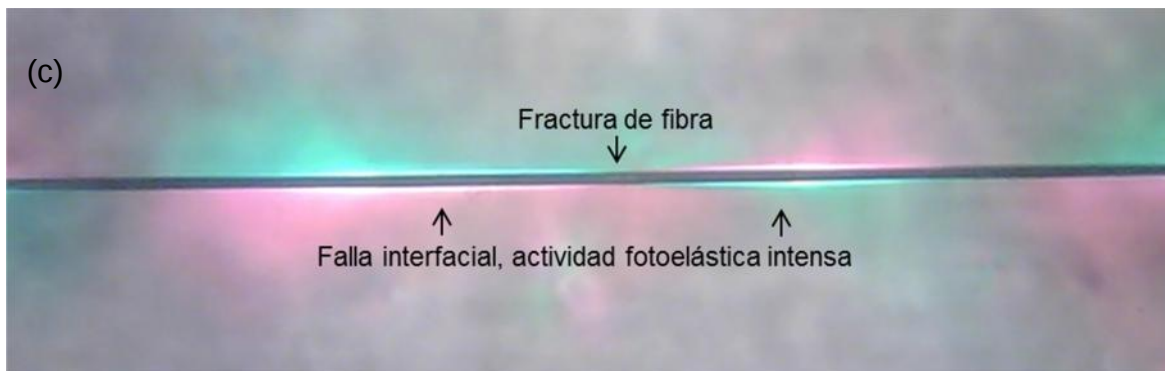


Figura 3.30. Imágenes de fotoelasticidad de los materiales compuestos híbridos a) FCs -MWCNT/L, b) FCs -MWCNT/S, c) FCp -MWCNT/L y d) FCp -MWCNT/S

Es notorio que la actividad de la birrefringencia en la matriz circundando a la fibra, y que es mayor para aquellas a las que se les depositaron los nanotubos de carbono y que se extiende hacia la matriz. Asimismo, la intensidad en la zona luminosa inmediatamente rodeando a la fibra es más intensa para las fibras de carbono a las que se les depositaron los nanotubos de carbono con los tratamientos con PEI y con PAMAM. Es evidente que los enlaces químicos formados con los tratamientos a la fibra de carbono, así como a los nanotubos de carbono con ambos tratamientos, resultan además en un incremento en el área de contacto con la matriz epóxica. Luego, se puede decir que los incrementos observados en la resistencia interfacial al cortante (IFSS) por la incorporación de los nanotubos de carbono tiene no solo componentes físico-químicas, sino también existe una componente mecánica debido al mayor área de contacto evidenciado con la microscopía de fuerza atómica sino por el análisis BET. Dicho incremento en área superficial también resulta en un incremento en la componente de fricción de la adhesión en el material compuesto híbrido.

CONCLUSIONES

1. Los tratamientos químicos a los que fueron sometidas las fibras de carbono por medio del Silano Z6040 y del PAMAM se realizaron. En las micrografías SEM es visible un incremento en la rugosidad de la superficie de las fibras tratadas, mismos que se asocian al tratamiento con el ácido nítrico.
2. Por medio de los análisis XPS realizados a las FC-RAW, Silanizadas y tratadas con el PAMAM se observó la adición de grupos funcionales con contenido de oxígeno sobre la superficie de las fibras tratadas superficialmente, se sugiere que podría existir una mayor afinidad entre los grupos funcionales de las fibras tratadas superficialmente y los grupos pertenecientes a la resina epóxica.
3. En las propiedades mecánicas a tensión de las fibras sin tratar y tratadas superficialmente se concluye que los tratamientos superficiales no afectan las propiedades de las fibra. Se observa un incremento en la resistencia a tensión a medida que disminuye la longitud analizada de las fibras de carbono que se asume a menos de defectos encontrados en la superficie de la fibra para una longitud analizada menor. No se observaron cambios significativos en el módulo elástico, es decir, no se observan variaciones en la rigidez considerando cada muestra por separado.
4. Después de los tratamientos de oxidación con soluciones ácidas (ácido nítrico y solución piraña) para los MWCNT con L/D mayor, se observó por las micrografías SEM un deterioro en las paredes de los tubos y disminución de sus longitudes para los tratados con solución Piraña.
5. En los resultados de TGA se observa una mayor pérdida de masa de los nanotubos tratados con la solución de HNO_3 , lo que se reflejaría en una mayor cantidad de grupos funcionales de tipo carboxilos e hidroxilos que se incorporaron en la superficie de los MWCNT/L, los que pueden ser utilizados para reaccionar con los demás materiales.

6. Entre las dos soluciones consideradas para funcionalizar a los MWCNT/L, el ácido nítrico ha demostrado ser más eficiente en la generación de los grupos con contenidos de oxígeno sin gran destrucción de las paredes de los tubos, se concluyó descartar la solución piraña como medio de oxidación de los nanotubos de carbono.
7. La funcionalización de los MWCNT/S cortos por medio del HNO_3 y del PEI se realizó efectivamente, generando grupos con contenido de oxígeno en las paredes de los nanotubos. Se corroboró la incorporación de los grupos activos por medio de las caracterizaciones de EDS, XPS y TGA.
8. Los resultados de los análisis XPS realizados a los MWCNT/L y MWCT/S mostraron incrementos en el contenido del oxígeno para las muestras tratadas superficialmente, sugiriendo que al ser tratados superficialmente los MWCNT se adhirieron grupos funcionales activos sobre las paredes de los tubos mismos que podrían ser utilizados para obtener una mejor adhesión química entre los nanotubos y la fibra, y los nanotubos y la matriz epóxica.
9. Se realizó el recubrimiento de las FC con los MWCNT's (largos y cortos). Las micrografías SEM muestran los cambios morfológicos de las fibras, comprobando un recubrimiento total y uniforme de MWCNT/S sobre la superficie de la fibra.
10. En las imágenes del AFM se puede observar la presencia de los nanotubos de carbono sobre la superficie de las FC-SILANO y FC-PAMAM.
11. En los análisis de XPS realizados a las FC - MWCNT, se encontró que las FC-PAMAM con los MWCNT/S aumenta el contenido del O y del N presente en la superficie de la fibra, lo que incrementa la densidad de los tubos a diferencia de los MWCNT/L. Se sugiere la formación de grupos amidos como producto de las interacciones entre los carboxilos de los tubos y los grupos aminos de las fibras.

12. Se determinó el área superficial específica de las fibras de carbono con las inclusiones de los MWCNT, se determinó que para las FC-PAMAM con los injertos de los MWCNT/S se produce un área superficial mayor.
13. El comportamiento de las inclusiones de MWCNT en las FC muestran una mejoría en la región interfacial, la resistencia al cortante incrementa a un 22.46— 43.45% para los materiales compuestos híbridos, con los refuerzos jerárquicos de fibras, por lo tanto, se tiene una mejor adhesión entre los refuerzos y la matriz del material compuesto a diferencia del material compuesto con refuerzo de fibra sin tratamiento.
14. El uso de MWCNT/S y del PAMAM resulta en una Resistencia cortante interfacial alta, se obtuvo un incremento de la resistencia del 43.45%, debido a la formación de enlaces covalentes, siendo estos los más fuertes, y estos son promovidos por el uso del dendrímero, con grupos aminos que reaccionan con los grupos con contenido de oxígeno de los MWCNT para formar amidas.

ANEXO I

Equipo y proceso del tratamiento superficial a las fibras de carbono.

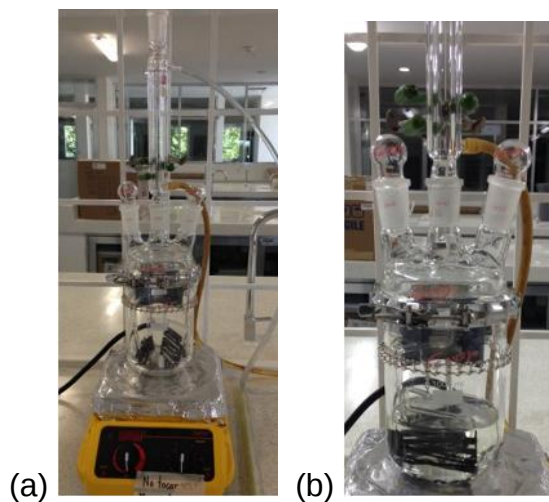


Figura 1. Tratamiento superficial a las FC: a) Proceso de eliminación de sizing y b) Tratamiento con HNO_3 de las FC.

Preparación de las muestras de fibras de carbono sobre marcos de opalina para efectuar las pruebas mecánicas a tensión.

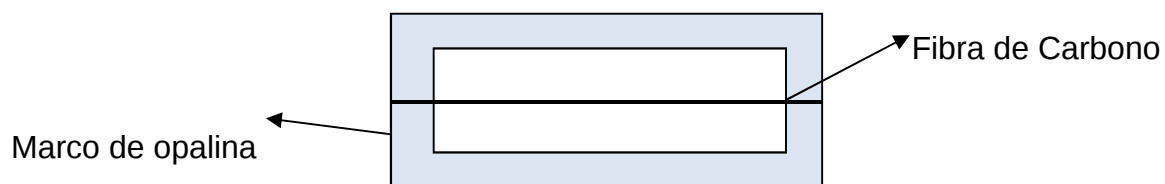


Figura 2. Marco de opalina con fibra de carbono.

Representación esquemática del equipo utilizado para efectuar la caracterización mecánica de las fibras de carbono.

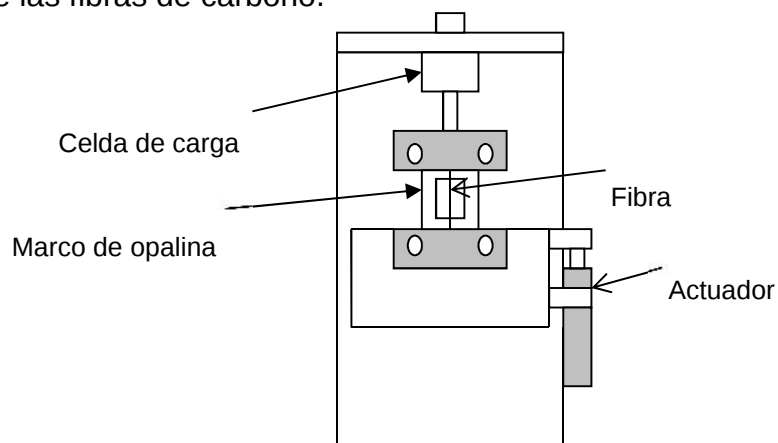


Figura 3. Esquema de Microtensómetro

Procedimiento de funcionalización para los nanotubos de carbono de pared múltiple.

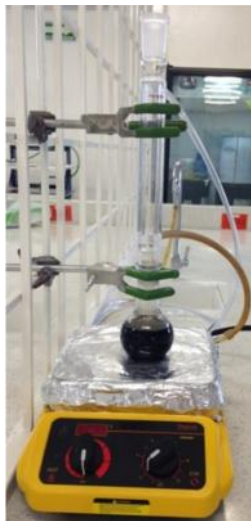


Figura 4. Tratamiento de oxidación de nanotubos de carbono.

Representación esquemática del proceso de dispersión, filtrado y redispersión de la solución de MWCNT tratados con PEI.

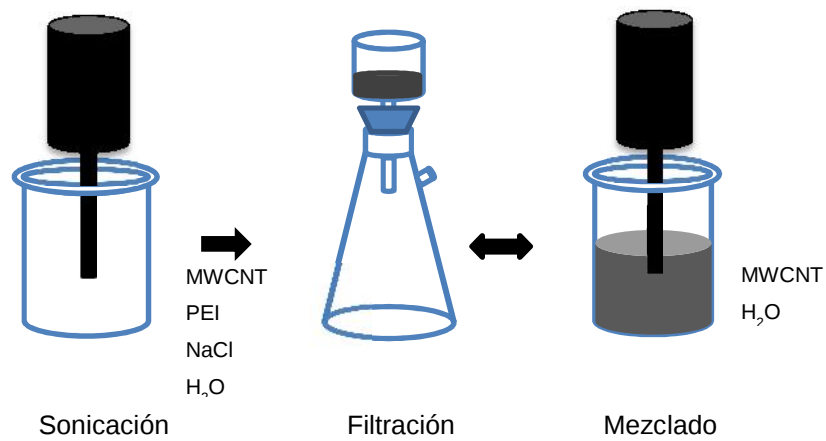


Figura 5. Proceso de preparación de solución acuosa.

Equipo utilizado durante el depósito de los nanotubos de carbono sobre las fibras de carbono.

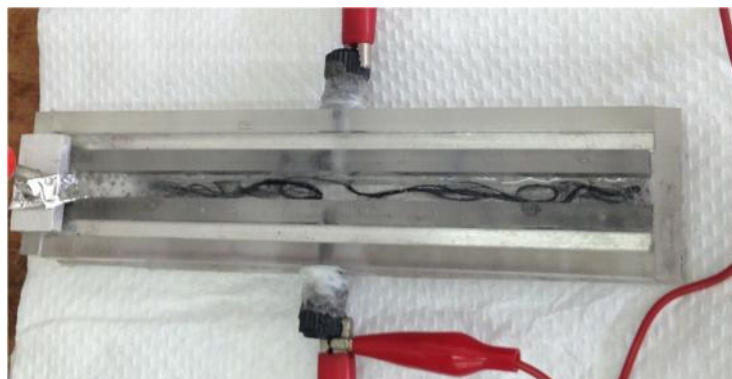


Figura 6. Molde de orientación para las fibras de carbono.

Imagen del molde de silicón con la forma de hueso utilizado para la elaboración del material compuesto monofilamento.

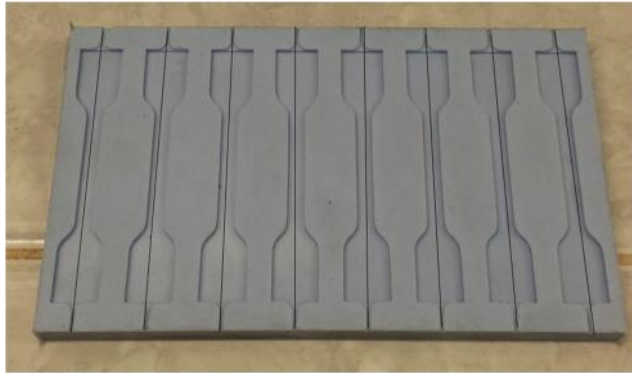


Figura 7. Molde de silicón con monofilamentos de fibra de carbono alineados en el centro.

Esquema experimental basado en el tratamiento superficial de la fibra de carbono con el PAMAM y su posterior injerto de los MWCNT's oxidados con HNO_3 sobre la fibra de carbono. Se sugiere que podrían producirse enlaces químicos, interacciones de tipo acido-base e interacciones Bronsted-Lowry [58–60, 62].

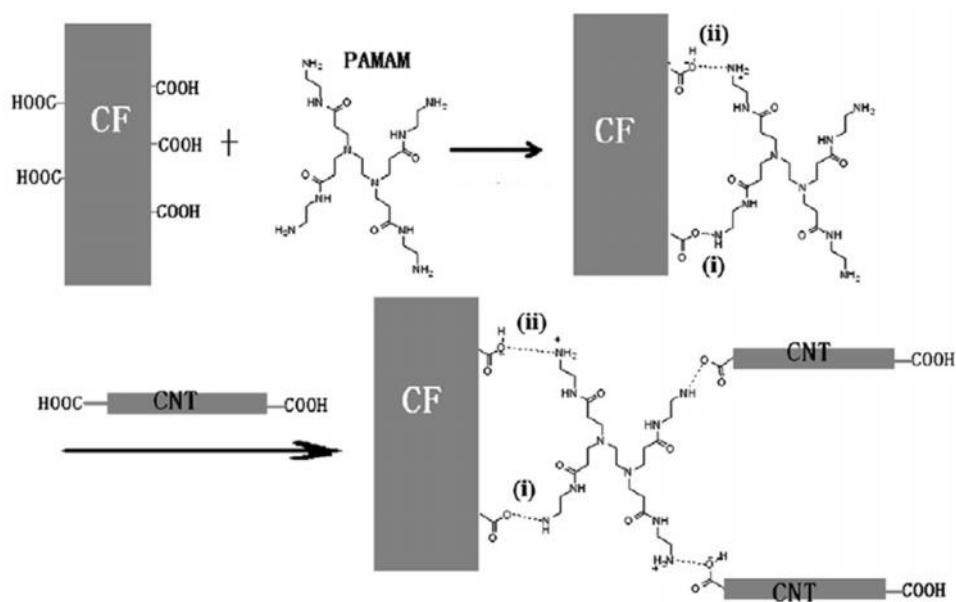


Figura 8. Esquema de los tipos de interacciones formados en la preparación de las FC-PAMAM y FCp-MWCNT/ HNO_3 , i) Interacciones acido-base, y ii) Interacciones Bronsted- Lowry.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. T. Thostenson, W. Z. Li, D. Z. Wang, Z. F. Ren, and T. W. Chou, "Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale composites," *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 9, pp. 6034–6037, 2002.
- [2] E. Bekyarova *et al.*, "Multiscale Carbon Nanotube- Carbon Fiber Reinforcement for Advanced Epoxy Composites," *Langmuir*, vol. 23, no. 7, pp. 3970–3974, 2007.
- [3] P. Arsenovic, "Nonlinear elastic characterization of carbon fiber," in *Fiber, Matrix, and Interface Properties*, L. T. Drzal and C. J. Spragg, Eds. ASTM STP 1290, 1996, pp. 2–8.
- [4] E. Pérez-Pacheco, J. I. Cauich-Cupul, A. Valadez-González, and P. J. Herrera-Franco, "Effect of moisture absorption on the mechanical behavior of carbon fiber/epoxy matrix composites," *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 5, pp. 1873–1882, 2013.
- [5] V. Rao, P. Herrera Franco, a. D. Ozzello, and L. T. Drzal, "A Direct Comparison of the Fragmentation Test and the Microbond Pull-out Test for Determining the Interfacial Shear Strength," *J. Adhes.*, vol. 34, pp. 65–77, 1991.
- [6] E. M. Yorkgitis, N. S. Eiss Jr, C. Tran, G. L. Wilkes, and J. E. McGrath, "Siloxane-modified epoxy resins," *Epoxy Resins Compos. I*, pp. 79–109, 1985.
- [7] D. Hull, *Materiales Compuestos*. Reverte S.A., 1998.
- [8] G. Romhány and G. Szabényi, "Interlaminar fatigue crack growth behavior of MWCNT/carbon fiber reinforced hybrid composites monitored via newly

developed acoustics emission method,” *Express Polym. Lett.*, vol. 6, no. 7, pp. 572–580, 2012.

- [9] Y. A. Dzenis, “MATERIALS SCIENCE: Structural Nanocomposites,” *Science* (80-.), vol. 319, no. 5862, 2008.
- [10] H. Qian, A. Bismarck, E. S. Greenhalgh, and M. S. P. Shaffer, “Carbon nanotube grafted carbon fibres: A study of wetting and fibre fragmentation,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, no. 9, pp. 1107–1114, 2010.
- [11] R. J. Johnson, J. Tang, and R. Pitchumani, “Characterization of damping in carbon-nanotube filled fiberglass reinforced thermosetting-matrix composites,” *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 13, pp. 4545–4554, 2011.
- [12] M. M. Shokrieh and R. Rafiee, “A REVIEW OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF ISOLATED CARBON NANOTUBES AND CARBON NANOTUBE COMPOSITES,” *Mech. Compos. Mater.*, vol. 46, no. 2, pp. 155–172, 2010.
- [13] J. G. Zhang, “The effect of carbon fibers and carbon nanotubes on the mechanical properties of polyimide composites,” *Mech. Compos. Mater.*, vol. 47, no. 4, pp. 447–450, 2011.
- [14] R. H. Baughman, “Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications,” *Science* (80-.), vol. 297, no. 5582, pp. 787–792, 2002.
- [15] J. H. Du, J. Bai, and H. M. Cheng, “The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites,” *Express Polym. Lett.*, vol. 1, no. 5, pp. 253–273, 2007.
- [16] T. Kamae and 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,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 43, no. 9, pp. 1569–1577, 2012.

- [17] K. K. Chawla, *Composite Materials: Science and Engineering*, Third Edit. Springer, 1998.
- [18] R. A. Vaia and H. D. Wagner, “Framework for nanocomposites,” *Mater. Today*, vol. 7, no. 11, pp. 32–37, 2004.
- [19] D. R. Askeland, *Ciencia e Ingeniería de los materiales*, Tercera Ed. Thomson, 1998.
- [20] B. J. P. Adohi, A. Mdarhri, C. Prunier, B. Haidar, and C. Brosseau, “A comparison between physical properties of carbon black-polymer and carbon nanotubes-polymer composites,” *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 7, pp. 1–12, 2010.
- [21] E. J. Barbero, *Introduction to Composite Materials Design*. CRC Press, 2010.
- [22] C. Foreman, *Advanced Composites*, Second Edi. Jeppesen Maintenance, 2002.
- [23] R. J. Crawford, *Plastics Engineering*, Third Edit. 1998.
- [24] A. M. Besednjak Dietrich, *Materiales compuestos. Procesos de fabricación de embarcaciones*, 1st ed. Edicions UPC, 2005.
- [25] M. S. Bhatnagar, “EPOXY RESINS (Overview),” *Polym. Mater. Encycl.*, pp. 1–11, 1996.
- [26] C. May, *Epoxy resins: chemistry and technology*. CRC Press, 1987.
- [27] Y. Termonia, “Structure-property relationships in nanocomposites,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 48, no. 23, pp. 6948–6954, 2007.

- [28] D. D. L. Chung, *Carbon Fiber Composites*. Butterworth-Heinemann, 1994.
- [29] S.-J. Park, *Carbon Fibers*. Springer, 2015.
- [30] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avourius, *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications*, 1st ed. Springer, 2001.
- [31] E. P. Sheshin, "Properties of carbon materials, especially fibers, for field emitter applications," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 215, no. 1–4 SPEC., pp. 191–200, 2003.
- [32] J. W. Herrick, P. E. Gruber, and F. T. Mansur, "Surface treatments for fibrous carbon reinforcements," 1966.
- [33] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R. Saito, "Physical Properties of Carbon Nanotubes," *Carbon N. Y.*, vol. 33, no. 7, pp. 883–891, 1995.
- [34] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, 1991.
- [35] E. T. Thostenson, T.-W. Chou, and R. Zhifeng, "Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, pp. 1899–1912, 2001.
- [36] L. Vaisman, H. D. Wagner, and G. Marom, "The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 128–130, no. 2006, pp. 37–46, 2006.
- [37] C. J. Espinoza González, A. B. Espinoza Martínez, C. A. Ávila Orta, and G. Martínez Colunga, "Dispersión de nanotubos de carbono en polímeros . Limitaciones y retos," *Ide@s Concyteg*, vol. 6, no. 72, pp. 760–771, 2011.
- [38] S. Iijima, "Carbon nanotubes : past , present , and future," *Phys. B*, vol. 323, pp. 1–5, 2002.
- [39] A. M. K. Esawi and M. M. Farag, "Carbon nanotube reinforced composites:

Potential and current challenges,” *Mater. Des.*, vol. 28, no. 9, pp. 2394–2401, 2007.

- [40] I. Mazov *et al.*, “Oxidation behavior of multiwall carbon nanotubes with different diameters and morphology,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 17, pp. 6272–6280, 2012.
- [41] L. Stobinski *et al.*, “Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods,” *J. Alloys Compd.*, vol. 501, no. 1, pp. 77–84, 2010.
- [42] V. Datsyuk *et al.*, “Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes,” *Carbon N. Y.*, vol. 46, no. 6, pp. 833–840, 2008.
- [43] K. Jayaraman, K. L. Reifsnider, and R. E. Swain, “Elastic and thermal effects in the interphase: part comments on the characterization methods,” *J. Compos. Technol. Res.*, vol. 15, no. 1, 1993.
- [44] L. T. Drzal, M. J. Rich, and P. F. Lloyd, “Adhesion of Graphite Fibres to Epoxy Matrices: I. The Role of Fibre Surface Treatment,” *J. Adhes.*, vol. 16, pp. 1–30, 1982.
- [45] P. J. Herrera Franco and L. T. Drzal, “Comparison of Methods for the Measurement of Fiber Matrix Adhesion in Composites,” *Composites*, vol. 23, no. 1, pp. 2–27, 1992.
- [46] J.-K. Kim and Y.-W. Mai, *Engineered interfaces in fiber reinforced composites*, vol. 2, no. 1. 1998.
- [47] M. Narkis, J. H. Chen, and R. B. Pipes, “Review of Methods for Characterization of Interfacial Fiber-Matrix interactions,” *Polym. Compos.*, vol. 9, no. 4, pp. 245–251, 1988.
- [48] S. Feih, K. Wonsyld, D. Minzari, P. Westermann, and H. Lilholt, “Testing

procedure for the single fiber fragmentation test," *Risoe Natl. Lab.*, vol. 1483, no. December, p. Risø-R-1483(EN), 2004.

- [49] G. A. Holmes, J. H. Kim, S. Leigh, and W. McDonough, "The single Fiber Composite Test: A comparison of E-Glass Fiber Fragmentation Data with Statistical Theories," *Appl. Polym. Sci.*, vol. 117, pp. 509–516, 2010.
- [50] D. Tripathi and F. R. Jones, "Review Single fibre fragmentation test for assessing adhesion in fibre reinforced composites," *J. Mater. Sci.*, vol. 33, pp. 1–16, 1998.
- [51] A. Kelly and W. R. Tyson, "Tensile properties of Fibre-Reinforced Metals: Copper/Tungsten and Copper/Molybdenum," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 13, pp. 329–350, 1965.
- [52] Y. I. Yilmaz, "Analyzing Single Fiber Fragmentation Test Data by Using Stress Transfer Model," *J. Compos. Mater.*, vol. 36, no. 5, pp. 537–551, 2002.
- [53] A. N. Netravali, R. B. Henstenburg, S. L. Phoenix, and P. Schwartz, "Interfacial Shear Strength Studies Using the Single-Filament-Composite Test. Part I: Experiments on Graphite Fibers in Epoxy," *Polym. Compos.*, vol. 10, no. 4, pp. 226–241, 1989.
- [54] L. T. Drzal, M. J. Rich, J. D. Camping, and W. J. Park, "Interfacial shear strength and failure mechanisms in graphite fiber composites," in *Conference, Annual Technical Conference, Reinforced Plastics/Composites Institute The Society of the Plastics Industry, Inc.*, 1980, vol. 35.
- [55] A. N. Netravali, Z. F. Li, and W. Sachse, "Determination of fibre/matrix interfacial shear strength by an acoustic emission technique," *J. Mater. Sci.*, vol. 26, pp. 6631–6638, 1991.

- [56] M. V. Moreno Chulim, "Caracterización físico-química de la interface fibra de carbono/resina epóxica.," Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., 2004.
- [57] Cauich Cupul Javier, "Estudio de la degradación de la interface de un material compuesto fibra de carbono/resina por efectos higrotérmicos," Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., 2004.
- [58] X. He *et al.*, "Direct measurement of grafting strength between an individual carbon nanotube and a carbon fiber," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 10, pp. 3782–3788, 2012.
- [59] Q. Peng *et al.*, "Chemically and uniformly grafting carbon nanotubes onto carbon fibers by poly(amidoamine) for enhancing interfacial strength in carbon fiber composites," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 13, p. 5928, 2012.
- [60] L. Mei, X. He, Y. Li, R. Wang, C. Wang, and Q. Peng, "Grafting carbon nanotubes onto carbon fiber by use of dendrimers," *Mater. Lett.*, vol. 64, no. 22, pp. 2505–2508, 2010.
- [61] J. Zhang *et al.*, "Effect of Chemical Oxidation on the Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 16, pp. 3712–3718, 2003.
- [62] Q. Peng *et al.*, "Interfacial enhancement of carbon fiber composites by poly(amido amine) functionalization," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 74, pp. 37–42, 2013.
- [63] O. B. Bahl, R. B. Mathur, and T. L. Dhami, "Effects of surface treatment on the mechanical properties of Carbon fiber," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 24, pp. 455–459, 1984.
- [64] G. Zhang, S. Shuhui, D. Yanga, J.-P. Dodeletb, and E. Sachera, "The

surface analytical characterization of carbon fibers functionalized by H₂SO₄/HNO₃ treatment,” *Carbon N. Y.*, vol. 28, pp. 196–205, 2008.

- [65] X. He, F. Zhang, R. Wang, and W. Liu, “Preparation of a carbon nanotube/carbon fiber multi-scale reinforcement by grafting multi-walled carbon nanotubes onto the fibers,” *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 13, pp. 2559–2563, 2007.
- [66] W. H. Leea, J. G. Leea, and P. J. Reeucroftb, “XPS Study of carbon fiber surfaces treated by thermal oxidation in gas mixture of O₂/(O₂-N₂),” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 171, pp. 136–142, 2001.
- [67] U. Zielke, K. J. Hüttinger, and W. P. Hoffman, “Surface-Oxidized carbon fibers: I. Surface structure and Chemistry,” *Carbon N. Y.*, vol. 34, no. 8, pp. 983–998, 1996.
- [68] K. A. Wepasnick, B. A. Smith, J. L. Bitter, and D. Howard Fairbrother, “Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 396, no. 3, pp. 1003–1014, 2010.
- [69] R. L. Zhang, B. Gao, J. Zhang, H. Z. Cui, and D. W. Li, “Propagation of PAMAM dendrimers on the carbon fiber surface by in situ polymerization : a novel methodology for fiber / matrix composites,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 359, pp. 812–818, 2015.
- [70] F. Avilés, J. V. Cauich-Rodríguez, L. Moo-Tah, A. May-Pat, and R. Vargas-Coronado, “Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization,” *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 13, pp. 2970–2975, 2009.
- [71] M. Abdelmouleh, S. Boufi, A. Ben Salah, M. Naceur, and A. Gandini, “Interaction of silane coupling agents with Cellulose,” *Langmuir*, vol. 18, pp. 3203–3208, 2002.

- [72] B. Yu, Z. Jiang, X. Z. Tang, C. Y. Yue, and J. Yang, "Enhanced interphase between epoxy matrix and carbon fiber with carbon nanotube-modified silane coating," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 99, pp. 131–140, 2014.
- [73] E. Najafi, J. Y. Kim, S. H. Han, and K. Shin, "UV-ozone treatment of multi-walled carbon nanotubes for enhanced organic solvent dispersion," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 284–285, pp. 373–378, 2006.
- [74] W. Zou, Z. jie Du, Y. xin Liu, X. Yang, H. quan Li, and C. Zhang, "Functionalization of MWNTs using polyacryloyl chloride and the properties of CNT-epoxy matrix nanocomposites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, no. 15–16, pp. 3259–3264, 2008.
- [75] A. G. Osorio, I. C. L. Silveira, V. L. Bueno, and C. P. Bergmann, "H₂SO₄/HNO₃/HCl-Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 5 PART 1, pp. 2485–2489, 2008.
- [76] P. Hou, C. Liu, Y. Tong, S. Xu, M. Liu, and H. Cheng, "Purification of single-walled carbon nanotubes synthesized by the hydrogen arc-discharge method," *J. Mater. Res.*, vol. 16, no. 9, pp. 2526–2529, 2001.
- [77] B. Gao, R. Zhang, and C. Wang, "Enhanced mechanical properties of carbon fiber composites by grafting different structural poly(amido amine) onto fiber surface," *Polym. Test.*, vol. 56, pp. 192–199, 2016.
- [78] S. Lee, T. Oda, P.-K. Shin, and B.-J. Lee, "Chemical modification of carbon nanotube for improvement of field emission property," *Microelectron. Eng.*, vol. 86, no. 10, pp. 2110–2113, 2009.
- [79] Y. C. Chiang, W. H. Lin, and Y. C. Chang, "The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by H₂SO₄/HNO₃ oxidation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 6, pp. 2401–2410, 2011.

- [80] H. Ago *et al.*, "Work Functions and Surface Functional Groups of Multiwall Carbon Nanotubes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 38, pp. 8116–8121, 1999.
- [81] C. Te Hsieh, W. M. Hung, and W. Y. Chen, "Electrochemical activity and stability of Pt catalysts on carbon nanotube/carbon paper composite electrodes," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 16, pp. 8425–8432, 2010.
- [82] P. Lv, Y. Y. Feng, P. Zhang, H. M. Chen, N. Zhao, and W. Feng, "Increasing the interfacial strength in carbon fiber/epoxy composites by controlling the orientation and length of carbon nanotubes grown on the fibers," *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 14, pp. 4665–4673, 2011.
- [83] F. An *et al.*, "Preparation and characterization of carbon nanotube-hybridized carbon fiber to reinforce epoxy composite," *Mater. Des.*, vol. 33, no. 1, pp. 197–202, 2012.
- [84] B. Gao *et al.*, "Effect of a multiscale reinforcement by carbon fiber surface treatment with graphene oxide/carbon nanotubes on the mechanical properties of reinforced carbon/carbon composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 90, pp. 433–440, 2016.
- [85] L. Sun *et al.*, "Mechanical properties of surface-functionalized SWCNT/epoxy composites," *Carbon N. Y.*, vol. 46, no. 2, pp. 320–328, 2008.