



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

“EFECTO DE DIFERENTES CICLOS DE RADIACIÓN  
UV/CONDENSACIÓN Y EL TIEMPO DE EXPOSICIÓN SOBRE  
LA TENACIDAD A LA FRACTURA Y A LA RESISTENCIA AL  
CORTANTE DE UN MATERIAL COMPUESTO  
MULTIESCALA EPOXI/FIBRA DE CARBONO/NANOTUBOS  
DE CARBONO”

Tesis que presenta

PRISCILA ESTHER COLLI GÓNGORA

En opción al título de

MAESTRÍA EN CIENCIAS

EN MATERIALES POLIMÉRICOS

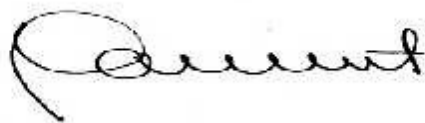
Mérida Yucatán, 05 de diciembre 2017

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 Priscila Esther Colli Góngora titulado EFECTO DE DIFERENTES CICLOS DE RADIACIÓN UV/CONDENSACIÓN Y EL TIEMPO DE EXPOSICIÓN SOBRE LA TENACIDAD A LA FRACTURA Y A LA RESISTENCIA AL CORTANTE DE UN MATERIAL COMPUESTO MULTIESCALA EPOXI/FIBRA DE CARBONO/NANOTUBOS DE CARBONO fue realizado en la Unidad de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr., Alex Valadez González, dentro de la opción de Maestría en Ciencias, perteneciente al Programa de Posgrado en Ciencias en Materiales Poliméricos de este Centro.



---

Dr. Manuel Martínez Estevez  
Director de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 04 de diciembre 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 dicha información le pertenece en términos de la Ley de la Propiedad Industrial, por lo que no me reservo ningún derecho sobre ello.

Atentamente.

Ing. Priscila Esther Colli Góngora

Mérida, Yucatán, México, a 05 de diciembre de 2017

Este trabajo se llevó a cabo en la Unidad de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán, y forma parte del proyecto titulado EFECTO DE DIFERENTES CICLOS DE RADIACIÓN UV/CONDENSACIÓN Y EL TIEMPO DE EXPOSICIÓN SOBRE LA TENACIDAD A LA FRACTURA Y A LA RESISTENCIA AL CORTANTE DE UN MATERIAL COMPUESTO MULTIESCALA EPOXI/FIBRA DE CARBONO/NANOTUBOS DE CARBONO en el que participaste bajo la dirección del Dr., Alex Valadez González.

## **DEDICATORIA**

Dedico la presente tesis especialmente a Dios por la sabiduría, por su apoyo incondicional en momentos difíciles, por estar presente en cada paso que doy, por haber puesto en mi camino a las personas que más amo en mi vida, por las bendiciones que me ha dado y por las que están por venir.

A mis padres Hilario Gamaliel Colli Chan<sup>†</sup> y Alma Rosa Góngora Chi por apoyarme siempre en cada momento de mi vida, por inculcarme valores y enseñarme a trabajar duro para alcanzar las metas propuestas.

A mis hermanas Finny, Paola, Ingrid y Avilia quienes han compartido conmigo momentos memorables.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada con número de CVU 700319.

Agradezco a mi asesor el Dr. Alex Valadez González por su invaluable apoyo académico, profesional y personal, durante mi estancia en el CICY.

De igual forma agradezco al Dr. Pedro Jesús Herrera Franco por su gran apoyo y aporte en el desarrollo de este trabajo de maestría.

A los miembros del comité tutorial, los Dres. Ricardo Herbé Cruz Estrada, Emilio Pérez Pacheco y José Manuel Vázquez Rodríguez por sus aportes y comentarios que enriquecieron el producto de este trabajo de investigación.

Un sincero agradecimiento a los técnicos de laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, María Verónica Moreno Chulim, Javier Cauich Cupul, Hugo Joel Carrillo Escalante y Silvia Andrade Canto, por su apoyo y ayuda técnica en la realización de experimentos.

A Antonio Abreu por estar a mi lado y que con su paciencia y amor se convirtió en una de las motivaciones para concluir este proyecto. Finalmente a mis compañeros de la maestría Abraham Balam, Juan Encalada, Juan Pablo Colli, Guido Zapata, Fernando Palma y Jesús Caamal, quienes de alguna manera con su amistad me motivaron e hicieron más ameno el camino.

## CONTENIDO

LISTA DE TABLAS .....	X
LISTA DE FIGURAS .....	XI
RESUMEN .....	1
INTRODUCCIÓN .....	5
CAPÍTULO I: ANTECEDENTES .....	8
1.1 Materiales compuestos multiescala .....	8
1.1.1 Resina epóxica .....	10
1.1.2 Fibras de carbono .....	11
1.1.3 Nanotubos de carbono .....	12
1.2 Materiales compuestos laminados .....	14
1.3 Laminado manual asistido por vacío .....	16
1.4 Degradación de los polímeros .....	18
1.5 Fotodegradación .....	19
1.5.1 Intemperismo acelerado .....	21
1.5.2 Fotodegradación en materiales compuestos .....	22
1.6 Caracterización de la degradación de laminados multicapa .....	24
1.6.1 Fractura interlaminar .....	24
1.6.2 Viga corta .....	27
1.6.3 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier .....	28
HIPÓTESIS .....	30
OBJETIVOS .....	30
CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS .....	32
2.1 Materiales .....	32
2.1.1 Resina epóxica .....	32
2.1.2 Fibra de carbono .....	32
2.1.3 Nanotubos de carbono .....	33
2.2 Parte experimental .....	33
2.2.1 Fabricación de materiales compuestos multiescala .....	33

2.2.2 Determinación de la fracción volumétrica de la fibra.....	40
2.2.3 Intemperismo acelerado .....	41
2.2.4 Fractura Interlaminar.....	43
2.2.5 Viga Corta .....	45
2.2.6 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier .....	46
2.2.7 Microscopio electrónico de barrido .....	47
CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	49
3.1 Caracterización de los nanotubos de carbono.....	49
3.1.1 Microscopía electrónica de barrido.....	49
3.1.3 Análisis elemental por dispersión de energía.....	50
3.1.2 Dispersión coloidal.....	50
3.2 Caracterización de las fibras de carbono oxidadas .....	53
3.2.2 Microscopía electrónica de barrido.....	53
3.2.1 Análisis elemental por dispersión de energía.....	54
3.3 Análisis de la incorporación de los nanotubos de carbono sobre las fibras pre-impregnadas .....	54
3.3.1 Microscopía electrónica de barrido.....	54
3.4 Caracterización del material compuesto laminado multicapa .....	56
3.4.1 Determinación de la fracción volumétrica de las fibras.....	56
3.4.2 Fractura interlaminar.....	56
3.4.3 Viga corta.....	58
3.4.4 Espectroscopia con transformada de Fourier .....	59
3.5 Caracterización mecánica de los materiales compuestos laminados expuestos a envejecimiento acelerado.....	61
3.5.1 Fractura Interlaminar.....	61
3.5.2 Viga corta.....	68
3.5.3 Espectroscopía con transformada de Fourier .....	72
3.6 Caracterización morfológica de las muestras fracturadas.....	75
3.6.1 Microscopía electrónica de barrido.....	75
3.7 Discusión .....	79



CONCLUSIONES.....	81
RECOMENDACIONES .....	83
REFERENCIAS .....	84

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 2.1</b> Distribución de las muestras expuestas para las diferentes pruebas. ....	43
<b>Tabla 3.1</b> Comparación de resultados de EDX de los nanotubos de Carbono prístinos y oxidados. ....	50
<b>Tabla 3.2.</b> Comparación de resultados de EDX de las Fibras de Carbono sin algún tratamiento y oxidados. ....	54
<b>Tabla 3.3</b> Resultados de cuantificación volumétrica de fibras, matriz y espacios vacíos de los laminados RE/FC. ....	56
<b>Tabla 3.4</b> Resultados generales de $\Delta$ y $G_{IC}$ . ....	58
<b>Tabla 3.5</b> Resultados de la máxima carga, deflexión en la carga máxima y la resistencia al cortante. ....	59
<b>Tabla 3.6</b> Resultados generales de $\Delta$ y $G_{IC}$ para ciclos 8UV/4COND y 4UV/4COND para muestras expuestas a envejecimiento acelerado. ....	66
<b>Tabla 3.7</b> Resultados del análisis de ANOVA para la Tenacidad a la fractura, $G_{IC}$ . ....	67
<b>Tabla 3.8</b> Resultados de la máxima carga y la resistencia al cortante utilizando viga corta para muestras expuestas a envejecimiento acelerado. ....	69
<b>Tabla 3.9</b> Resultados del análisis de ANOVA para la resistencia al cortante utilizando la viga corta. ....	70
<b>Tabla 3.10</b> Índice de Epoxi y Razón de curado a partir del estiramiento C-O-C del grupo oxirano, ubicado en la banda $831\text{ cm}^{-1}$ . ....	74

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1.1</i> Clasificación de los materiales compuestos de acuerdo a la forma que tenga el refuerzo.....	10
<i>Figura 1.2</i> Reacción química de la resina epóxica con etilendiamina.....	11
<i>Figura 1.3</i> Generación de grupos funcionales durante la purificación química de los nanotubos de carbono. ....	13
<i>Figura 1.4</i> Tipos de laminados de acuerdo a la orientación de las Fibras.....	15
<i>Figura 1.5</i> Modos de aplicación de la carga [47].....	25
<i>Figura 1.6</i> Dos métodos de ensayo de flexión de materiales a) flexión en tres puntos y b) flexión en cuatro puntos [59]. ....	28
<i>Figura 2.1</i> Tejido de Fibras de carbono orientado de manera unidireccional. ....	33
<i>Figura 2.2</i> Representación esquemática del proceso de la oxidación superficial de los nanotubos de carbono. ....	34
<i>Figura 2.3</i> Representación esquemática de la suspensión de nanotubos de carbono.....	35
<i>Figura 2.4</i> Representación esquemática de la oxidación de las Fibras de carbono.....	36
<i>Figura 2.5</i> Esquema del proceso del pre-impregnado de las Fibras de carbono. ....	36
<i>Figura 2.6</i> Esquema del proceso para depositar los MWCNT-O-P sobre las Fibras de carbono.....	37
<i>Figura 2.7</i> Técnica propuesta para la preparación de laminados compuestos multiescala. ....	38
<i>Figura 2.8</i> Esquema de procesamiento para la obtención del material compuesto RE/FC/MWCNT.....	39
<i>Figura 2.9</i> Representación esquemática de las dimensiones y prueba interlaminar de la doble viga en voladizo (DCB) [5]. ....	39
<i>Figura 2.10</i> Representación esquemática de las dimensiones para la prueba de viga corta. ....	40
<i>Figura 2.11</i> Disposición de las probetas para la prueba de resistencia a la delaminación en la cámara de intemperismo acelerado. ....	42

<b>Figura 2.12</b> Probeta para la prueba de fractura DCB.....	44
<b>Figura 3.1</b> Micrografías SEM de a) MWCNT-P y b) MWCNT-O.....	49
<b>Figura 3.2</b> Dispersión coloidal de a) MWCNT-P y b) MWCNT-O, en etanol.....	52
<b>Figura 3.3</b> Dispersión coloidal de a) MWCNT-P, b) MWCNT-O y c) MWCNT-O-PEI, en agua.....	53
<b>Figura 3.4</b> Micrografías SEM de a) FC-P y b) FC-O.....	53
<b>Figura 3.5</b> Micrografías SEM de a) FC pre-impregnadas con silano y resina epóxica y b) FC pre-impregnadas con nanotubos de carbono recubiertos en PEI.....	55
<b>Figura 3.6.</b> Probeta siendo ensayada en la prueba DCB.....	57
<b>Figura 3.7</b> a) Comportamiento Carga contra Desplazamiento durante el crecimiento de la grieta en la prueba DCB y b) Permitividad contra longitud de la fisura para determinar $\Delta$ .....	57
<b>Figura 3.8</b> Probeta siendo ensayada en la prueba de viga corta.....	58
<b>Figura 3.9</b> Espectro FTIR del material compuesto multiescala de la cara exterior y cara interior en el rango de 4000 a 700 $\text{cm}^{-1}$ .....	60
<b>Figura 3.10</b> Espectro FTIR del material compuesto multiescala de la cara exterior y cara interior en el rango de 1800 a 700 $\text{cm}^{-1}$ .....	60
<b>Figura 3.11</b> Comportamiento Carga contra Desplazamiento durante el crecimiento de la grieta en la prueba DCB para materiales compuestos expuestos a 8UV/4COND durante a) 0 semanas, b) 4 semanas, c) 8 semanas y d) 12 semanas.....	62
<b>Figura 3.12</b> Comportamiento Carga contra Desplazamiento durante el crecimiento de la grieta en la prueba DCB para materiales compuestos expuestos a 4UV/4COND durante a) 0 semanas, b) 4 semanas, c) 8 semanas y d) 12 semanas.....	63
<b>Figura 3.13</b> Comportamiento de la permitividad contra longitud de la fisura para determinar $\Delta$ , para muestras expuestas a 8UV/4COND.....	64
<b>Figura 3.14</b> Comportamiento de la permitividad contra longitud de la fisura para determinar $\Delta$ , para muestras expuestas a 4UV/4COND.....	65
<b>Figura 3.15</b> Comparación de los efectos principales de la tenacidad a la fractura.....	68

<b>Figura 3.16</b> Interacción ciclos contra tiempo de exposición de la tenacidad a la fractura. .....	68
<b>Figura 3.17</b> Efectos principales de la resistencia al cortante. ....	71
<b>Figura 3.18</b> Interacción ciclos contra tiempo de exposición sobre la resistencia al cortante. .....	71
<b>Figura 3.19</b> Espectro FTIR para la región 4000 a 700 $\text{cm}^{-1}$ del material compuesto multiescala expuesto a 8UV/4COND de la a) cara exterior y b) cara interior. ....	72
<b>Figura 3.20</b> Espectro FTIR para la región 4000 a 700 $\text{cm}^{-1}$ del material compuesto multiescala expuesto a 4UV/4COND de la a) cara exterior y b) cara interior. ....	72
<b>Figura 3.21</b> Espectro FTIR para la región 1800 a 700 $\text{cm}^{-1}$ del material compuesto multiescala expuesto a 8UV/4COND de la a) cara exterior y b) cara interior. ....	73
<b>Figura 3.22</b> Espectro FTIR para la región 1800 a 700 $\text{cm}^{-1}$ del material compuesto multiescala expuesto a 4UV/4COND de la a) cara exterior y b) cara interior. ....	74
<b>Figura 3.23</b> Micrografía de la cara exterior del material compuesto a) tiempo 0, b) 12 semanas expuesto a 8UV/4COND y c) 12 semanas, expuesto a 4UV/4COND.....	76
<b>Figura 3.24</b> Micrografía de la cara interior de muestras ensayadas mediante DCB a diferentes cercanías a) tiempo 0, b) 12 semanas de exposición a 8UV/4COND y c) 12 semanas de exposición a 4UV/4COND. ....	77
<b>Figura 3.25</b> Micrografía de la cara interior de muestras ensayadas mediante viga corta a diferentes cercanías a) tiempo 0, b) 12 semanas de exposición a 8UV/4COND y c) 12 semanas de exposición a 4UV/4COND. ....	78

## RESUMEN

En este trabajo se estudió el efecto combinado de la radiación Ultravioleta (UV) y la condensación (COND) sobre la tenacidad a la fractura en modo I mediante doble viga en voladizo (DCB) y la resistencia al cortante, de un material compuesto multiescala de resina epóxica (RE)/fibras de carbono (FC)/nanotubos de carbono multicapa (MWCNT, por sus siglas en inglés). Para ello se fabricaron especímenes a partir de laminados unidireccionales multicapa obtenidos utilizando la técnica de laminado manual asistido por vacío. Dichos especímenes fueron sometidos a un proceso de envejecimiento durante 12 semanas en una cámara de envejecimiento acelerado QUV-Panel bajo dos ciclos de radiación UV/condensación: 4UV/4COND y 8UV/4COND. Se retiraron especímenes a las 4, 8 y 12 semanas de exposición y se caracterizaron sus propiedades mecánicas, sus propiedades químicas superficiales por medio de FTIR y sus propiedades morfológicas superficiales por medio de SEM. Se realizó un análisis estadístico de varianza (ANOVA) para estimar los efectos principales y/o interacción de los factores estudiados: ciclos de radiación UV/COND y tiempo de exposición sobre las propiedades mecánicas. Se encontró que para la resistencia de cortante ambos factores y su interacción son estadísticamente significativos, mientras que para tenacidad a la fractura solamente el tiempo de exposición fue significativo. Por otra parte, los resultados de las pruebas mecánicas mostraron dos comportamientos distintos. La resistencia al cortante incrementa gradualmente durante las primeras 8 semanas de exposición y posteriormente disminuye para ambos ciclos, siendo los efectos más apreciables con el ciclo 8UV/4COND. En lo que respecta a la tenacidad a la fractura ésta se incrementa de manera monótona y tiende a

estabilizarse al final del tiempo de estudio, no encontrándose diferencias apreciables entre ambos ciclos de radiación/condensación. Los resultados de la caracterización por FTIR y SEM muestran que durante su exposición a los ciclos UV/COND la matriz polimérica (resina epóxica) continúa su proceso de reticulación y que esta polimerización adicional es mayor en las caras exteriores comparadas con el centro del laminado multicapa. De ahí las diferencias encontradas en los comportamientos de las pruebas de la resistencia al cortante y la tenacidad a la fractura.

## ABSTRACT

The related effect of ultraviolet (UV) and condensation (COND) on the fracture toughness, in Mode I, via double cantilever beam (DCB) and the shear strength of a multiscale multilayer epoxy resin (RE /carbon fibers (FC)/carbon nanotubes (MWCNT) composite was studied. The specimens were manufactured from multilayer unidirectional laminates obtained using vacuum-assisted manual lamination. These specimens were subjected to an aging process for 12 weeks in an accelerated aging chamber QUV-Panel under two cycles of UV/condensation: 4UV/4COND and 8UV/4COND. The specimens were removed at 4, 8 and 12 weeks of exposure and their surface chemical properties were characterized by means of FTIR, their surface morphological properties using SEM and their mechanical properties. A was performed to estimate. The main effects and/or interaction of the studied factors: UV/COND radiation cycles and time of exposure on the mechanical properties was assessed through statistical analysis of variance (ANOVA). It was found that both factors and their interaction are statistically significant for the for composite shear strength, while for fracture tenacity only the exposure time was significant. On the other hand, the results have shown two different behaviors. The shear strength increases gradually during the first 8 weeks of exposure and then decreases for both cycles, the effects being more appreciable with the 8UV/4COND cycle. With regard to fracture toughness, it increases monotonically and tends to stabilize at the end of the study time, with no appreciable differences between the two radiation/condensation cycles. The FTIR and SEM results show that during its exposure to UV/COND cycles the polymeric matrix (epoxy resin) continues its crosslinking process and that this



additional polymerization is greater on the outer faces compared to the center of the multilayer laminate. Hence the differences found in the shear and delamination composite resistance results.

## INTRODUCCIÓN

El uso de materiales compuestos multiescala avanzados con refuerzo fibroso, como ejemplo, la resina epóxica reforzada con fibras de carbono y nanotubos de carbono, se usan en muchas aplicaciones donde se requiere un alto desempeño, como en la fabricación de elementos estructurales, en la industria aeroespacial, en artículos deportivos, y en la industria automotriz; debido a las propiedades mecánicas favorables como alta resistencia a la tensión en función de la densidad del material, hace que sea un material con un rendimiento sumamente alto [1–4]. Sin embargo, estos materiales también son susceptibles a la formación de daños a una escala microscópica, tales como el desprendimiento interfacial fibra-matriz, agrietamiento de la matriz, ruptura de fibras y delaminación [5,6]. El inicio del daño a microescala tiene serias implicaciones en la durabilidad y el desempeño del material compuesto, de ahí que exista una preocupación por la durabilidad a largo plazo de estos materiales al estar expuestos a una combinación de condiciones ambientales como es la humedad, temperatura y radiación UV [6–9]. La radiación UV es potencialmente perjudicial para los materiales poliméricos y en presencia de oxígeno sus efectos se potencializan, a este fenómeno se le conoce como fotodegradación. Esta degradación oxidativa en la superficie de los materiales compuestos multiescala de resina epóxica, conduce a un daño estructural como resultado de la tensión y de la oxidación por efectos ambientales, térmicos y mecánicos [9–12]. Proporcionando como resultado el inicio y propagación de grietas. Siendo el agrietamiento la principal causa de deficiencia en las propiedades del compuesto. Con frecuencia es difícil de detectar la fragmentación estructural que conduce a reducciones en la resistencia, rigidez

y estabilidad dimensional, además es extremadamente difícil detectar y reparar los defectos estructurales y la delaminación que se forman dentro de la estructura. Algunos autores han informado que el fallo de materiales compuestos de resina epóxica se produce comúnmente por el agrietamiento de las fibras debido a la erosión de la resina epóxica. Además, al ser la matriz el punto principal de la degradación, resulta perjudicial en la resistencia a la compresión, resistencia al cizallamiento interlaminar, a la fatiga y la tolerancia al impacto. Consecuentemente, absorber la combinación de humedad y radiación a lo largo de la interfase entre la matriz y el refuerzo resulta una pérdida de integridad microestructural [11–13].

Como se ha hecho mención, debido a su ligereza y adaptabilidad, los materiales compuestos multiescala son cada vez más utilizados en el marco de la industria, como es la aeronáutica. Dichas estructuras son sometidas a vibraciones durante su vida útil debido al flujo turbulento aerodinámico alrededor de la misma. Actualmente existe una tolerancia al daño que pueda sufrir el material dentro de toda la vida útil de los aviones, pero esto no es suficiente. Uno de los factores limitantes de estructuras laminadas es una falla conocida como delaminación, que es la separación de capas individuales de la estructura laminada.

En consideración a los problemas de la fotodegradación en los materiales compuestos laminados a largo plazo, en este trabajo se estudió el comportamiento de un material compuesto laminado RE/FC/MWCNT sometido a envejecimiento acelerado, se optó por este método debido a que al evaluar este material compuesto por envejecimiento natural requeriría demasiado tiempo de exposición para que presente cambios. La finalidad de

este trabajo, fue observar cambios en sus propiedades físicas y mecánicas en tiempos más cortos. Se realizaron pruebas para calcular la tenacidad a la fractura en Modo I y la resistencia al cortante de viga corta, en muestras expuestas a 0, 4, 8 y 12 semanas bajo dos ciclos diferentes de radiación UV/Condensación, con el fin de evaluar las propiedades de la interfase fibra matriz. Por último, se estudió la caracterización morfológica y las propiedades químicas superficiales de materiales compuestos expuestos a envejecimiento acelerado mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.

# CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES

En este capítulo se presentan los antecedentes de este trabajo y su motivación. En primera instancia se presenta una revisión de la literatura relacionada con los materiales compuestos multiescala. A continuación se presenta la definición e importancia de la degradación en los materiales compuestos laminados. Posteriormente se describen las principales alternativas para estudiar la fotodegradación en materiales compuestos laminados. Por último, se describe como estudiar la caracterización morfológica y las propiedades químicas superficiales de materiales compuestos expuestos a envejecimiento acelerado.

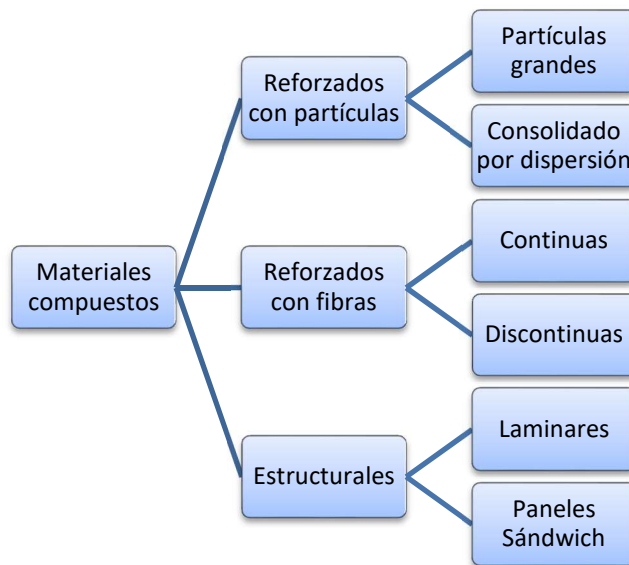
## 1.1 Materiales compuestos multiescala

Los materiales compuestos se definen como la composición de dos o más materiales unidas químicamente. Estos materiales poseen mejores propiedades que un material por sí solo. Los componentes principales de los materiales compuestos son el refuerzo y la matriz. En comparación con las aleaciones metálicas, los materiales compuestos conservan sus propiedades físicas, químicas así como las mecánicas, teniendo como principales ventajas su alta resistencia y rigidez [14]. Estas características provienen de la fase dispersa, como puede ser fibras de carbono. Existen diversas aplicaciones donde se utilizan, por ejemplo, el ramo automotriz y aeronáutico.

Los materiales compuestos suelen contar con varias clasificaciones de acuerdo al tipo de matriz, a la forma que tenga el refuerzo en el material compuesto, entre otros. En la figura 1.1 se presenta una de las clasificaciones. Con el propósito de mejorar el desempeño de los materiales compuestos, se ha

investigado y se ha encontrado métodos para lograr este objetivo, por ejemplo, incorporar materiales de escala nanométrica como los nanotubos, hojuelas de grafeno o nanofibras que pueden mejorar las propiedades, principalmente las mecánicas [15,16]. Esto es, debido a que los nanorefuerzos o nanopartículas cuentan con una alta área superficial, que promueve una transferencia de esfuerzos entre las fases del compuesto. Con una pequeña incorporación del nanomaterial, se puede obtener un material con mejores propiedades como, la tenacidad a la fractura [16–18]. Kamae y colaboradores reportaron que al utilizar fuerzas de atracción mediante procesos químicos entre los nanotubos y las fibras de carbono lograron una mejora significativa de la tenacidad a la fractura y una mayor resistencia [19]. Por otra parte, Sager y colaboradores depositaron nanotubos de carbono en fibras de carbono mediante deposición química de vapor (CVD) controlada para estudiar el efecto de la orientación de los nanotubos sobre la resistencia al cortante interfacial. Dichos autores reportaron incrementos del 71% y 11 % en la resistencia al cortante interfacial para especímenes conteniendo nanotubos orientados al azar y alineados radialmente respectivamente [20].

Debido a las buenas propiedades que se obtienen al incorporar nanorefuerzos, en este trabajo se decidió utilizar una metodología donde permitiese la adición de los nanotubos de carbono. Los materiales utilizados para la obtención del compuesto laminado multiescala, fue resina epóxica, fibras de carbono y nanotubos de carbono, por ello es indispensable mencionarlos.

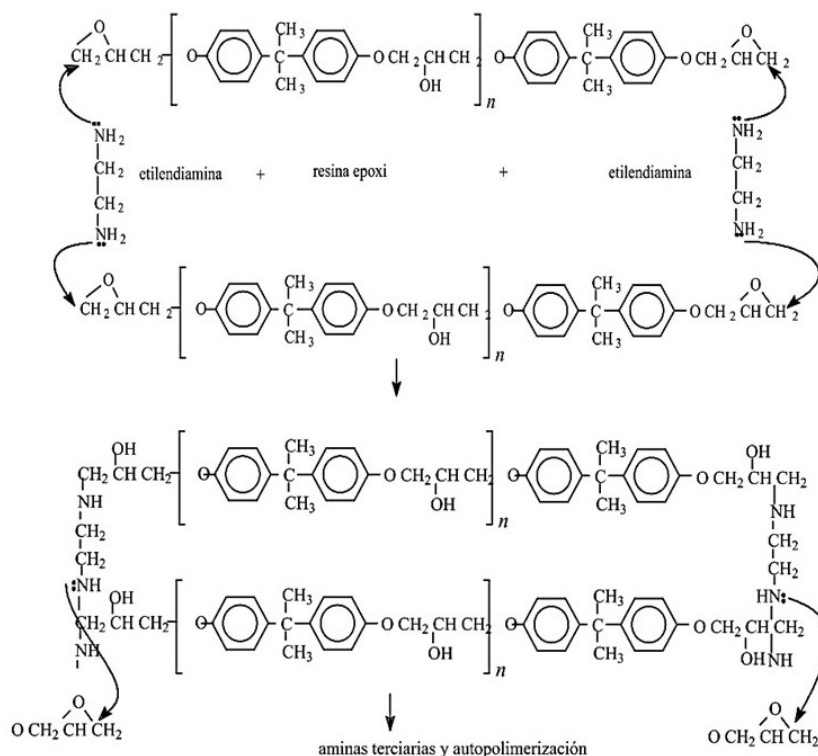


**Figura 1.1** Clasificación de los materiales compuestos de acuerdo a la forma que tenga el refuerzo.

### ***1.1.1 Resina epóxica***

En la actualidad, las resinas epóxicas son las resinas más utilizadas en los materiales compuestos de alto rendimiento, debido a que poseen mejores propiedades físicas y mecánicas que las resinas de poliéster y viniléster. Las resinas epóxicas tienen excelentes propiedades mecánicas, y buena resistencia térmica, resistencia a la abrasión, buenas propiedades eléctricas y resistencia al ataque de agentes. Se utilizan frecuentemente en estructuras que requieran máxima resistencia con el mínimo de peso [21]. También cuenta con una gran capacidad de adhesión con materiales de refuerzo, con lo cual se puede obtener laminados con un elevado contenido de fibra. Las resinas epóxicas son polímeros amorfos que al curar forman una red tridimensional y cuyas propiedades finales dependen del tipo de unidad repetitiva y del agente de entrecruzamiento utilizado. Existe diversos agentes de entrecruzamiento, entre ellos: agentes de curado por poliadición, que se caracteriza por contener átomos

de hidrogeno activos que reaccionan con los grupos epoxi del prepolimero; iniciadores iónicos, estos inician una polimerización de tipo catiónico o aniónico; y entrecruzante de cadena, el cual se caracteriza por usar los grupos hidroxilo presentes en el prepolimero derivados del Bisfenol A [22,23]. En la figura 1.2 se muestra la reacción química entre la resina epóxica y el entrecruzante de cadena, etilendiamina.



**Figura 1.2** Reacción química de la resina epóxica con etilendiamina.

### 1.1.2 Fibras de carbono

Las fibras de carbono desde los años sesenta han sido utilizadas principalmente para las industrias aeronáutica y aeroespacial. Debido a que, en estas áreas se requiere de desempeños sumamente altos. Posee características como baja densidad que hace de las propiedades específicas por unidad de peso sean muy



elevados; su resistencia a la tensión, así como su estabilidad dimensional debido a su bajo coeficiente de dilatación térmica y alta resistencia a la abrasión; estabilidad química; alta resistencia a la fatiga; y la elevada resistencia a la corrosión y alta conductividad eléctrica. Por lo tanto, al ser combinadas con matrices epóxicas, resultan materiales compuestos que se caracterizan por poseer una elevada resistencia y un elevado módulo de elasticidad. A pesar de estas propiedades, el material compuesto conserva la ventaja de ser un material ligero.

Las fibras de carbono tienen una estructura cristalina en capas de grafeno apiladas secuencialmente, esta unión entre capas se da mediante fuerzas de van der Waals, conduciendo así un deslizamiento entre las capas [16,24]. A pesar de que cuenta con buenas propiedades, las desventajas de estas fibras son su baja resistencia a la ruptura o al impacto; su alto costo es otra desventaja y esto ha limitado el uso en aplicaciones comerciales, sin embargo, en la industria aeroespacial, principalmente, es donde se considera más importante y mayormente se utiliza. Una de las principales razones es por el ahorro en el combustible ya que al utilizar los materiales compuestos de resina epóxica y fibras de carbono genera un material más ligero [25].

### ***1.1.3 Nanotubos de carbono***

Los nanotubos de carbono fueron observados por primera vez por los investigadores rusos L. V. Radushkevich y V. M. Lukyanoichen el año de 1952, sin embargo, fue hasta 1991 que Sumio Iijima publicó una investigación referente a los nanotubos de carbono, desde entonces para los especialistas en materiales avanzados se volvieron populares los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) y los nanotubos de carbono de pared simple (SWNCT),

debido a que se han estado desarrollado diversas investigaciones gracias a las propiedades que presentan. Su estructura única les proporciona buenas propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y ópticas. Se ha reportado que su módulo de elasticidad es  $> 1$  TPa. Sin embargo, en la superficie de los nanotubos de carbono tiende a presentar impurezas, principalmente metálicas, debido a los catalizadores utilizados en los procesos de obtención, lo que hace necesaria su purificación para reducir o inclusive eliminar las impurezas. La reacción química de los nanotubos de carbono con diversos reactivos oxidantes y el empleo de ultrasonido promueven la remoción de las impurezas y la generación de nuevos grupos funcionales como oxidrilos (OH), carbonilos (C=O) y ácidos carboxílicos (COOH), como se puede observar en la figura 1.3. Estos grupos funcionales mejoran la interacción de los nanotubos una matriz polimérica [26–29].



**Figura 1.3** Generación de grupos funcionales durante la purificación química de los nanotubos de carbono.

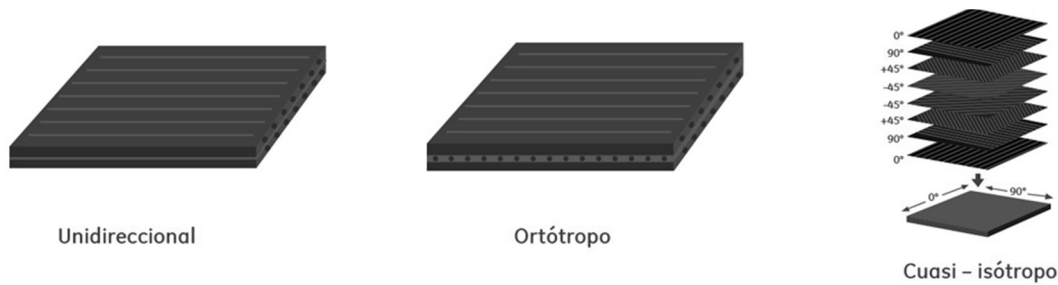
El procedimiento de purificación más utilizado consiste en el tratamiento de los nanotubos a temperaturas moderadas o altas en un medio ácido, que por lo general consiste en una disolución acuosa de ácido nítrico ( $\sim 3$ M) o incluso mezclas de ácido nítrico/ácido sulfúrico ( $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ). La disolución completa del carbono amorfo depende del tamaño de estos, temperatura, tiempo

de tratamiento y concentración del ácido empleada; adicionalmente, se puede producir el acortamiento de la longitud de los nanotubos por degradación oxidativa de enlaces carbono-carbono (C-C). Como resultado, los nanotubos de carbono se vuelven más cortos, de mayor pureza y con una alta funcionalización con grupos oxigenados [29]. Al ser incorporados en el material compuesto de RE/FC mejora aún más sus propiedades en la interfase fibra-matriz formando un material compuesto multiescala. Sin embargo existen diversos métodos para depositar los nanotubos de carbono en el material compuesto. Uno de ellos es adicionarlos sobre las fibras de carbono mediante una suspensión de nanotubos de carbono.

## **1.2 Materiales compuestos laminados**

Los laminados se forman a partir de un apilamiento de láminas, formadas de un refuerzo de fibras y una matriz polimérica, en cada una de las capas existe una pequeña capa de resina. La fabricación de materiales laminados puede ser mediante diversos métodos, depende del tipo de resina y el refuerzo o refuerzos que se utilicen. Existen tres tipos de laminados como se observa en la figura 1.4, de acuerdo a la orientación de las fibras. El primero es unidireccional, en la cual las fibras se orientan en una sola dirección ( $0^\circ$ ); el segundo, ortótropo, las fibras se orientan en dos direcciones ( $0^\circ$  y a  $90^\circ$ ); y por ultimo cuasi-isótropo, las fibras se orientan a  $0^\circ$ ,  $90^\circ$  y  $\pm 45^\circ$  [30].

Entre los procesos más idóneos en la construcción de materiales laminados que requieran un alto desempeño se puede mencionar Moldeo por contacto, Moldeo asistido por vacío, Moldeo por vía líquida y Moldeo con autoclave [14,21].



**Figura 1.4** Tipos de laminados de acuerdo a la orientación de las Fibras.

En la técnica de moldeo por contacto, el usuario juega un papel muy importante en la construcción del material compuesto, ya que debe tener el mayor cuidado posible durante su elaboración, de esto depende las características físicas y mecánicas que alcance el material. Dentro de este grupo se tiene la técnica de laminación por contacto, proyección simultánea y moldeo con impregnadores.

En la técnica de moldeo asistido por vacío se obtienen materiales compuestos con mejores propiedades físicas y mecánicas que los obtenidos por las técnicas del moldeo por contacto, aunque sus costes operativos suelen ser ligeramente superiores, el vacío utilizado en este moldeo se utiliza para compactar el material y optimiza así el contenido de matriz en material compuesto, mejorando la adhesión interlaminar entre capas y obteniendo un laminado con una densidad mayor. Los procesos suele ser más extensos y la resina, por lo general, requiere de curados o post curados a altas temperaturas. En este grupo se encuentra el laminado manual asistido por vacío, el laminado con preimpregnados y el laminado con preimpregnados parciales.

En el moldeo por vía líquida consiste en un molde cerrado en la cual se coloca el refuerzo seco, la resina con catalizador se introduce por medio de diferentes mecanismos en el interior del molde. La presión de compactación se consigue

mediante la utilización de controladores rígidos o la utilización de la técnica auxiliar de vacío. Dentro de este grupo se encuentra la transferencia de resina (RTM), el moldeo por transferencia de resina asistido por vacío (VARTM) y la técnica de Infusión.

Por último, en el moldeo con autoclave se emplea un recipiente donde se introducen laminados de materiales compuestos, generalmente preimpregnados, a efecto de someterlos a una mayor presión de compactación y a una temperatura de curado más elevado. Así mismo, es factible utilizar mayor presión para obtener un material más denso, con menos contenido de poros, y se obtenga un material más resistente. El manejo de temperaturas más elevadas tiene dos finalidades una es disminuir los tiempos de curado, y la otra mejorar las propiedades finales del laminado.

### **1.3 Laminado manual asistido por vacío**

La técnica de laminado manual asistido por vacío consiste en crear una presión adicional sobre el laminado durante su ciclo de curado. La función principal de la técnica consiste en optimizar la adhesión entre el refuerzo y la matriz. Algunas de las funciones de utilizar este método es remover el aire atrapado entre las capas generado por las burbujas presentes en la resina al momento de su preparación, compacta las capas de refuerzo por transmisión de fuerzas, proporcionando laminados más uniformes ya que también evita que se desorienten las capas durante el curado, también reduce la humedad presente en el material compuesto [21].

Este método es una evolución del laminado manual por contacto, con la diferencia que se aplica presión al laminado durante el proceso de curado mediante un equipo de vacío. El laminado manual por contacto consiste

primeramente, en limpiar la superficie del molde. El molde se cubre con una película desmoldante para facilitar la recuperación del material. A continuación, se aplica una capa de resina que ayuda a mejorar el aspecto superficial de la pieza. Posteriormente, se aplica sucesivas capas del material de refuerzo intercalado con resina sobre la base del molde. Las fibras se pueden impregnar gradualmente con resina mediante la ayuda de un rodillo o brocha. El fin de utilizar la brocha o el rodillo es para que pueda impregnarse el refuerzo con la matriz de manera uniforme y para evitar la formación de burbujas de aire entre las capas del laminado. Una vez finalizado el laminado manual por contacto, y con suficiente tiempo antes de que comience el proceso de gelificación de la matriz polimérica, se dispone sobre el laminado los materiales fungibles, los cuales son: Tejido pelables (*peel-plies*), tejido separador y tejido sangrador desmoldante, manta de absorción/aireación, película de plástico para bolsa de vacío y cinta de cierre (*tacky-tape*) [21].

Tejido pelables (*peel-plies*): Es el primer tejido que se coloca después de la última capa del laminado. Este elemento facilita la extracción de los materiales fungibles del laminado. Poseen un hilo de diferente color para poder identificarlo sobre la pieza una vez curada.

Tejido separador y tejido sangrador desmoldante: son utilizados para separar el laminado del resto de los materiales del proceso de vacío. Los films sangradores son los mismos films separadores pero perforados siguiendo un patrón establecido, que permiten absorber el exceso de resina existente en el laminado.

Por otro lado, la manta de absorción/aireación, está constituida de fibras de poliésteres reciclados que permiten circular el aire atrapado por todo el interior

de la bolsa hacia algún orificio de salida y actúa como absorbente del exceso de resina que emana por acción de la presión de compactación.

La película para bolsa de vacío es el encargado de sellar todo el laminado, incluido los fungibles anteriormente mencionados. Una vez sellados se realiza el vacío en el interior de la membrana creada sobre el laminado.

Finalmente, la cinta de cierre (tacky-tape) se utiliza para sellar el molde y la bolsa de vacío, esta cinta se coloca alrededor de una base de mayor tamaño del molde donde se fabrica el laminado.

#### **1.4 Degradación de los polímeros**

La degradación es cualquier cambio en las propiedades, que ocurre después de que el material ha sido fabricado. En los polímeros se puede reflejar la degradación física, química y/o mecánica. Existen diversos medios que puede promover a la degradación, debido a la interacción que el material tiene con su entorno, un ejemplo es la interacción mecánica que podría generar un desgaste, deformación o incluso fractura en el material. Esto depende sumamente de la naturaleza de los materiales presentes en los compuestos. Dependiendo del modo de iniciación, la degradación se denomina degradación térmica, mecánica, química, fotoquímica o biológica [31–34].

**Degradación Térmica:** Esta degradación ocurre cuando el polímero empieza a experimentar cambios químicos a temperaturas elevadas. Ya que la estabilidad térmica del material depende de un proceso reversible y representa el ablandamiento del material al estar expuesto a elevadas temperaturas.

**Degradación Mecánica:** La degradación inducida mecánicamente tiene que ver con los efectos macroscópicos que llevan a la fractura y la deformación

producidas por la influencia de fuerzas, así como cambios químicos inducidos por los esfuerzos mecánicos. La fabricación y los procesos de modificación atribuyen tensiones y deformaciones lo que causa una degradación mecánica.

**Degradación química:** Se refiere a los procesos que son inducidos por reactivos químicos, por ejemplo, ácidos, bases, solventes, gases reactivos, etc., que entren en contacto con los polímeros.

**Degradación Biológica:** La biodegradación consiste en la acción de las enzimas sobre los polímeros naturales. Sin embargo, como los polímeros sintéticos generalmente no son sensibles a las enzimas generadas por los microorganismos, la causa principal de la degradación biológica en los polímeros sintéticos son los microbios.

**Fotodegradación:** Los polímeros comúnmente son afectados por las radiaciones de alta energía, la luz visible y ultravioleta. Dando como resultado el entrecruzamiento intermolecular y la escisión irreversible.

Como se ha mencionado los materiales poliméricos, son un poco más resistentes al deterioro, y se degradan por el uso continuo al ser expuestos a ciertas condiciones específicas. Al estar expuestos a la intemperie son principalmente atacados por la combinación de la temperatura, la radiación UV y la condensación de humedad [34].

## **1.5 Fotodegradación**

La mayoría de los polímeros comerciales experimentan reacciones químicas cuando se irradian con luz ultravioleta (UV), porque poseen constituyentes o impurezas capaces de absorberla, a estas impurezas se les conoce como grupos cromóforos y puede ser residuos, por ejemplo, metálicos obtenidos mediante



los procesos de polimerización que frecuentemente utiliza catalizadores metálicos o bien por contaminación en el reactor. También irregularidades estructurales que resultan de reacciones laterales en los procesos de polimerización. Este hecho es fundamental porque la luz solar que llega a la tierra tiene en su espectro una porción que incluye la región UV. En general, las fotorreacciones dan lugar a cambios de color y cambio en las propiedades, principalmente las mecánicas. Para que ocurran estas reacciones, hay que considerar la interacción específica de la luz UV en los compuestos orgánicos y la ocurrencia aleatoria de las reacciones fotoquímicas; se le considera aleatorio porque los grupos cromóforos presentes en el polímero se encuentran de manera aleatoria [32,34–36]. Entonces, para que exista una degradación debe existir una interacción específica entre la energía que tiene la radiación y un grupo químico quien es capaz de absorberla.

Por otro lado, en presencia de oxígeno las reacciones fotolíticas dan lugar a reacciones de oxidación, llamado fotooxidativas. Este proceso involucra procesos de reacciones en cadena y puede ser iniciada por los grupos cromóforos. A través de la reacción de los radicales libres con el oxígeno se forman peróxidos que reaccionan con el hidrógeno de una cadena secundaria para formar hidroperóxidos, generándose a su vez otro radical libre, para continuar con la interacción en otros sitios de la cadena principal. Por lo tanto, las reacciones de degradación son catalogadas como reacciones de un solo paso o reacciones en cadena. Las reacciones de iniciación generan productos que por sí mismos son capaces de experimentar reacciones espontaneas con moléculas intactas [31,34].

### ***1.5.1 Intemperismo acelerado***

Como se ha hecho mención, en la actualidad es importante conocer la vida útil de los materiales expuestos a la intemperie, para obtener un estudio de la fotodegradación en polímeros, y para ello se requiere de tiempo suficientemente prolongados para observar cambios, estos estudios pueden llevarse meses inclusive hasta años, dependiendo de la naturaleza del material. Para obtener resultados en tiempos más cortos, se han desarrollado métodos que generan resultados confiables y similares que causa el exterior sobre los materiales. Los principales daños generados por la intemperie son causados por la luz solar, la lluvia y el rocío. El intemperismo acelerado tiene como objetivo reproducir estos factores, agilizando el comportamiento de los materiales en condiciones similares dentro de los equipos de envejecimiento acelerado (Accelerated Weathering Tester), por lo que es un procedimiento ideal para generar resultados de manera rápida y confiable. En estos equipos se simulan los efectos de la luz solar, generalmente, luz Ultravioleta (UV). Este efecto se logra con ayuda de lámparas. Otro aspecto que maneja es la humedad, presentado en forma de condensación a temperaturas elevadas, este aspecto de manera natural es lo que conocemos como rocío, siendo más perjudicial que la lluvia ya que genera una absorción mayor de la humedad en el material y que además, es muy rico en oxígeno debido a que tiene oxígeno del ambiente. La temperatura es otro factor importante que se puede controlar y de esta manera acelerar los efectos de la luz y la condensación [10,31,34,37].

Como se ha mencionado, la radiación ultravioleta es responsable de casi toda la fotodegradación en materiales durables expuestos a la intemperie. Existen diferentes fuentes que generan luz ultravioleta, entre ellas se encuentra las

Xenón, arco de carbono y las fluorescentes. Cada tipo de lámpara difiere en cuanto a la cantidad total de energía de UV emitida. Sin embargo, con las lámparas fluorescentes se obtienen resultados rápidos, el control de la radiación es simplificado, el espectro de la luz es estable, el costo es bajo y su utilización es prolongada. Las lámparas fluorescentes se utilizan con mayor frecuencia en las cámaras de envejecimiento acelerado y se clasifican como lámparas UVA O UVB, esto es por la región que se encuentra la mayor parte de su rendimiento [38]. Las lámparas UVA son especialmente útiles para comparar diferentes tipos de polímeros. Debido a que las lámparas UVA no tienen ninguna emisión UV por debajo del límite solar normal de 295 nm, generalmente no degradan los materiales con tanta rapidez como las lámparas UVB [38,39].

Las lámparas UVB son muy utilizadas para ensayos rápidos y rentables de materiales durables. La UVB-313 es la lámpara más utilizada para las exposiciones UVB. Es especialmente útil para lograr máxima aceleración cuando se ensayan productos muy durables, como los recubrimientos automotrices y los materiales de techado, también se utilizan frecuentemente para aplicaciones de control de calidad.

Otra de las características que se puede manipular dentro de los equipos de intemperismo es la temperatura. Los rangos de temperatura sugeridas en el ciclo de radiación se encuentra entre 45 a 80 °C, y en el ciclo de condensación la temperatura oscila entre 40 a 60 °C.

### ***1.5.2 Fotodegradación en materiales compuestos***

El efecto del envejecimiento es menor en los materiales compuestos termoestables, como las resinas epóxicas, que en materiales termoplásticos. Aun así, en la mayoría de los casos estos efectos no son críticos porque la mayor

transferencia de carga la reciben las fibras, donde el envejecimiento de estas es mínimo. En diversos estudios de fotodegradación en materiales compuestos, reportan un cambio de color y rugosidad en la superficie de las muestras expuestas, y a medida que el tiempo de exposición aumenta experimenta un cambio en las propiedades. Los principales mecanismos de degradación en los materiales compuestos a base de resinas epóxicas son, erosión de la matriz dando como resultado la pérdida de rigidez en la matriz y pérdida de confinamiento del refuerzo; la rotura de la fibra, que resulta en la reducción de la resistencia a la tracción y la rigidez a la flexión; el agrietamiento de la matriz que conduce a un cambio en el módulo; y las grietas interlaminares que reduce la rigidez a la flexión debido debilitamiento de la interface entre laminas [7,40–42].

En la literatura se reporta que en materiales compuestos laminados a base de resina epóxica y fibras de carbono, expuestos a diversas condiciones de radiación UV, humedad. Observaron que los especímenes expuestos a la combinación de radiación UV/condensación de humedad obtuvo una disminución en las propiedades mecánicas [42]. Otros reportes en la literatura señalan que muestras de materiales compuestos de resina epóxica reforzados con fibras de carbono expuestos a distintos tiempos de radiación UV y/o condensación, experimentaron una pérdida de peso durante los ciclos de irradiación UV, atribuido a la formación de productos de degradación volátiles y a la humedad residual del material y un incremento en el peso de los especímenes durante los ciclos de condensación debido a la absorción de agua [11,43]. Por otro lado, por medio de FTIR observaron una reducción en la intensidad de los picos característicos del grupo oxirano, pertenecientes al grupo epoxi, y se lo atribuyeron a reacciones de post-curado que experimenta el

material dentro de un ambiente de radiación/condensación[11,43]. Por último, se ha reportado que la radiación UV y la condensación operan de una manera sinérgica lo que conduce a la erosión extensa de la matriz, la microfisuración de la matriz, la separación de fibras, desunión de la interfase fibra/matriz, y la formación de vacíos [11,12,43].

## **1.6 Caracterización de la degradación de laminados multicapa**

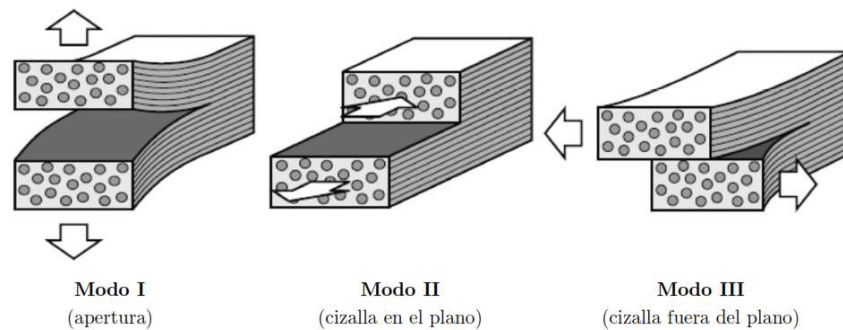
Los materiales compuestos laminados al ser fabricados mediante capas, hacen que sea importante conocer los mecanismos de daño y fallo en estos materiales, en comparación con los materiales convencionales, que suelen ser homogéneos. Los materiales compuestos laminados cuentan con una alta resistencia y rigidez, lo que los hace ideales para estructuras en las que el peso resulta una variable crítica, por eso la importancia de estudiar el comportamiento de estos materiales. Los daños en materiales compuestos laminados pueden reflejarse a escala microscópica donde se refleja principalmente en las fibras, por la rotura a tracción o torsión; en la matriz polimérica por la rotura transversal, longitudinal y fallo por agrietamiento angular entre capas y por degradación debido a causas ambientales como absorción de radiación, temperatura y humedad; y por último, en la interfase fibra/matriz.

### ***1.6.1 Fractura interlaminar***

Uno de los modos de falla de recurrentes en laminados multicapa es la separación o despegue en la interface de contacto entre capas. A escala macroscópica se puede observar mediante la iniciación y propagación de grietas entre las capas del compuesto laminado. Este modo de falla es conocido como delaminación.

La delaminación puede generar un fallo catastrófico en la estructura del material debido al crecimiento de la separación de las capas, lo que genera una disminución importante en la resistencia y rigidez de la estructura. Por ello, es importante conocer el comportamiento de los materiales frente a la delaminación, para que esta no sea una amenaza determinante en la falla a futuro de la estructura del compuesto.

El comportamiento interlaminar de un material compuesto viene caracterizado por su tenacidad a la fractura interlaminar de tres modos distintos que contempla la mecánica de la fractura elástica lineal (LEFM). Como lo muestra la figura 1.5, existen tres modos de falla que pueden inducir un crecimiento de la delaminación bajo distintos modos de aplicación de la carga [44–48].



**Figura 1.5** Modos de aplicación de la carga [47].

El Modo I o modo de apertura tiene lugar cuando la tensión es aplicada normalmente al plano de la fractura; el Modo II o modo deslizante, cuando existe una tensión cortante en el plano de fractura que desplaza la abertura de la grieta en una dirección normal al frente de la misma, longitudinalmente en el plano de fractura y en la misma dirección que el crecimiento de la grieta; y el Modo III, o modo de rotura transversal, produce un rasgado en la probeta

cuando la tensión cortante desplaza la abertura de la grieta en una dirección paralela al frente de la misma, en dirección normal al crecimiento de la grieta. La delaminación tiende a producirse en la capa de resina que hay entre cada una de las capas del material compuesto [49].

La disipación de energía durante el proceso de crecimiento de la grieta permite medir la tenacidad a la fractura por delaminación ( $G_{IC}$ ), esto es debido a la energía que se produce en el crecimiento de la grieta. Se ha comprobado que el aumento de la fracción de volumen de matriz conduciría a un aumento de la resistencia a la delaminación. Tales efectos fueron observados y comprobados para el Modo I dando la tasa de relajación de energía crítica  $G_{IC}$  mucho más alta para un material compuesto con un porcentaje mayor en resina que para el mismo material compuesto con menor contenido de resina. También se sabe que la contribución del Modo III en los fenómenos de delaminación es imperceptible. Por tanto es común asumir que la delaminación de un material compuesto laminado crece en una combinación de los Modos I y II, siendo principalmente, por el Modo I. El ensayo más utilizado para obtener el valor de  $G_{IC}$  para el Modo I, es el ensayo doble viga en voladizo (DCB) de acuerdo con la norma ASTM D-5528 [47,48,50–52].

Arai y colaboradores estudiaron el efecto de la incorporación de nanofibras de carbono utilizando el método DCB para determinar la tenacidad de fractura estática y la curva de propagación de grietas bajo fatiga en materiales compuestos epoxi-fibra de carbono. Dichos autores reportan que la presencia de los nanofibras incrementa la tenacidad a la fractura y la resistencia a la propagación de la grieta. [53]. Czabaj y Ratcliffe estudiaron el efecto del modo de iniciación de la grieta sobre la tenacidad a fractura inter e intralaminar en

materiales compuesto unidireccionales epoxi-fibra de carbono. Sus resultados muestran que la utilización de películas de teflón como iniciadores de grieta da lugar a un crecimiento de grieta inestable y valores iniciales anormalmente altos de la tenacidad a la fractura. Por otra parte, la utilización de pre-grietas inducidas por fatiga dieron lugar a procesos de propagación de la grieta estables y valores iniciales bajos de tenacidad a la fractura [54]. Li y colaboradores reportan que la incorporación de polvo de fibras de carbono obtenidas por deposición de vapor incrementa la tenacidad a la fractura de materiales compuestos laminados epoxi-fibra de carbono [55]. Por otro lado se han evaluado materiales compuestos de resina epóxica, fibras de carbono e incorporación de nanotubos de carbono mejorando del 20 al 60% la resistencia a la rotura interlaminar [56]. Además, para muestras de resinas epóxicas reforzada con nanotubos de carbono multicapa y fibras presentaron un aumento de hasta 25% en la máxima resistencia a la fractura interlaminar [57]. Por último, se ha reportado que la integración de nanotubos de carbono en microfibras mejora la resistencia a la tenacidad a la fractura en modo I y además demostraron que este aumento depende por el tipo de resina epóxica que se utilice [58].

### ***1.6.2 Viga corta***

Un método de ensayo generalmente utilizado para materiales frágiles es el ensayo a flexión. En este ensayo, generalmente, involucra la muestra que tiene una sección transversal rectangular y esta soportado en sus extremos. La carga es aplicada verticalmente, ya sea en un punto o dos. Se conocen como ensayos a flexión en tres o en cuatro puntos, como se observa en la figura 1.6. Los esfuerzos longitudinales en estos especímenes son a tensión en sus superficies



inferiores y a compresión en su superficie superiores. En estas pruebas se obtiene el modulo, el esfuerzo y la deformación a flexión [59].



**Figura 1.6** Dos métodos de ensayo de flexión de materiales a) flexión en tres puntos y b) flexión en cuatro puntos [59].

### ***1.6.3 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier***

La espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) es una técnica analítica bien establecida para el análisis cualitativo y cuantitativo de materiales polimérico, como por ejemplo en estudios de caracterización e identificación de polímeros, cinética de reacción, análisis estructural de polímeros, etc. Se basa en el principio de que cada tipo de enlace presente en un material absorbe radiación infrarroja a diferentes longitudes de onda. Existen dos principales tipos de vibraciones moleculares. Uno es el alargamiento o contracción de los enlaces, pero sin que cambie los ángulos de enlace. Y el otro, son las vibraciones a flexión, en este caso a pesar de las deformaciones de los ángulos de enlace no cambia la longitud [60–62]. La espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier se ha utilizado ampliamente para monitorear la formación o consumo de grupos funcionales característicos de las resinas epóxicas, como por ejemplo el grupo oxirano o anillo epóxico, durante su proceso de curado o de degradación de [11,43,63,64].

Una variante de la técnica de FTIR es la espectroscopia infrarroja fotoacústica (PAS-FTIR), la cual mide las variaciones de presión producidas en un gas inerte situado por encima de la muestra. Estas variaciones son causadas por la transferencia térmica desde la muestra al gas debido a la absorción de una radiación infrarroja modulada. La radiación absorbida se difunde en forma de calor a través de la muestra hacia la superficie de la misma donde calienta las capas de gas cercanas e induce el cambio de presión que resulta en la formación de una onda acústica. Las ventajas de utilizar esta técnica es que no requiere de una preparación de la muestra, la técnica es muy sensible, no destructiva y el espectro puede registrarse solo con uno o dos miligramos de muestra. Además que evita los efectos de la reflexión y dispersión de luz [65].

## **HIPÓTESIS**

La exposición combinada de radiación UV-Condensación-Temperatura propician cambios en las propiedades químicas de las resinas epóxicas y por lo tanto modifican las propiedades mecánicas de la tenacidad a la fractura y la resistencia al cortante de un material multiescala a base de resina epóxica, fibras de carbono y nanotubos de carbono (RE/FC/MWCNT).

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo General**

Estudiar el efecto de las condiciones de envejecimiento y del tiempo de exposición en una cámara de intemperismo acelerado sobre la resistencia al cortante y a la tenacidad a la fractura de un material compuesto RE/FC/MWCNT.

### **Objetivos Específicos**

- Implementar la metodología para la fabricación de un material laminado multiescala multicapa RE/FC/MWCNT usando el proceso de laminación manual asistida por vacío.
- Implementar la metodología para determinar la tenacidad a la fractura del laminado multiescala multicapa.
- Someter a envejecimiento acelerado de un material laminado multiescala multicapa RE/FC/MWCNT a dos diferentes ciclos de radiación UV/condensación en una cámara de intemperismo acelerado.

- Determinar la tenacidad a la fractura y la resistencia al cortante del laminado multicapa expuesto a diferentes tiempos de envejecimiento acelerado.
- Caracterizar la morfología y las propiedades químicas superficiales de los laminados multicapa sometidos a envejecimiento acelerado mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.

## CAPÍTULO 2: MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se detallan los materiales utilizados, los procedimientos experimentales seguidos y los métodos y técnicas analíticas empleados durante el desarrollo de este trabajo.

### 2.1 Materiales

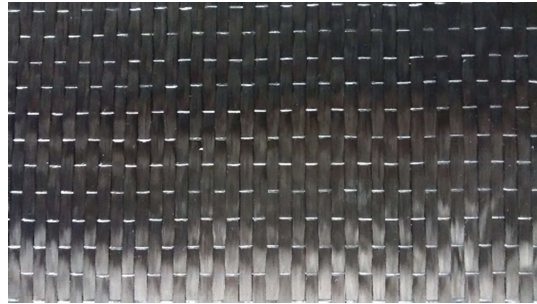
#### 2.1.1 Resina epóxica

Se utilizó como matriz una resina epóxica líquida DER-331 tipo Diglicidil Éter de Bisfenol A (DGBA), producida por Dow Chemical Inc. Ésta cuenta con propiedades como buena transparencia, viscosidad a 25°C y un peso equivalente entre 182 a 192 g/eq [66]. El agente de entrecruzamiento fue etilendiamina con un 99% de pureza, producido por la corporación Sigma-Aldrich. Este agente de entrecruzamiento reacciona fácilmente con la humedad del aire produciendo vapor corrosivo, tóxico e irritante, a los que incluso exposiciones cortas pueden causar graves daños a la salud. Se empleó una relación DER 331/etilendiamina de 100:13.81 p/p. El tiempo de curado aplicado fue de 7 horas distribuidos de la siguiente manera: 2.5 horas a temperatura ambiente y 2.5 horas a 120°C. Las dos horas restantes son al alcanzar la temperatura de 120°C y al bajar nuevamente a los 25°C de temperatura ambiente dentro de la estufa.

#### 2.1.2 Fibra de carbono

Se utilizó como refuerzo fibra de carbono IM7 (FC) de la marca Sika Wrap 301 C. Este es un tejido de fibra de carbono de muy alta resistencia, unidireccional, en la figura 2.1 se puede observar el tejido de FC. El tejido cuenta con una alta

resistencia a la tensión de 4,900MPa, módulo de elasticidad a tensión con un valor de 230,000MPa, deformación porcentual a la ruptura de 2.1% (nominal), densidad de 1.75 g/cm<sup>3</sup> y tiene un espesor de 0.166 mm [67].



**Figura 2.1** Tejido de Fibras de carbono orientado de manera unidireccional.

### ***2.1.3 Nanotubos de carbono***

Los nanotubos utilizados fueron nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) de la Corporación MKnano Co., obtenidos mediante la técnica deposición química de vapor (CVD) con diámetros entre 8 y 15 nm y de longitudes entre 0.5 y 2  $\mu$ m, teniendo un grado de pureza del 95%.

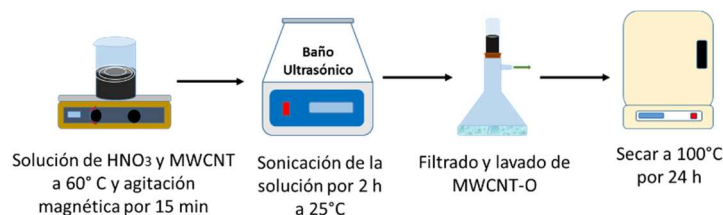
## **2.2 Parte experimental**

### ***2.2.1 Fabricación de materiales compuestos multiescala***

Para obtener el compuesto multiescala, se realizaron diversos procesos de modificación química. Los nanotubos de carbono fueron oxidados por medio de una solución ácida para posteriormente ser cargados positivamente mediante la incorporación de un polímero catiónico denominado Polietilenimina (PEI). Por su parte, las fibras de carbono fueron oxidadas superficialmente para luego ser recubiertas con resina epóxica, silano y nanotubos de carbono. A continuación se describirá cada uno de los procesos realizados.

## Purificación y Oxidación de los nanotubos de carbono

Para obtener nanotubos de carbono oxidados (MWCNT-O) fue necesario eliminar las impurezas que trae de fábrica el nanorefuerzo e incorporar grupos funcionales, como grupos hidroxilo y ácidos carboxílicos en la superficie de los nanotubos de carbono, para ello se dispersaron 0.9g de nanotubos de carbono en 210 ml de una solución de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , 70% v/v) a  $60^\circ\text{C}$  durante 15 min con agitación magnética. Posteriormente, la suspensión se llevó a un baño ultrasónico por 2 h, para luego recuperar los nanotubos de carbono en un filtro con un tamaño de poro de 4 a 8  $\mu\text{m}$ . Los nanotubos se lavaron con abundante agua destilada hasta alcanzar un pH entre 6 y 7, como se observa en la figura 2.2. Para continuar con la segunda fase se repitió el proceso anterior pero utilizando una solución de 210 ml de peróxido de hidrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30% v/v). Por último se secaron en una estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 24 h [29].

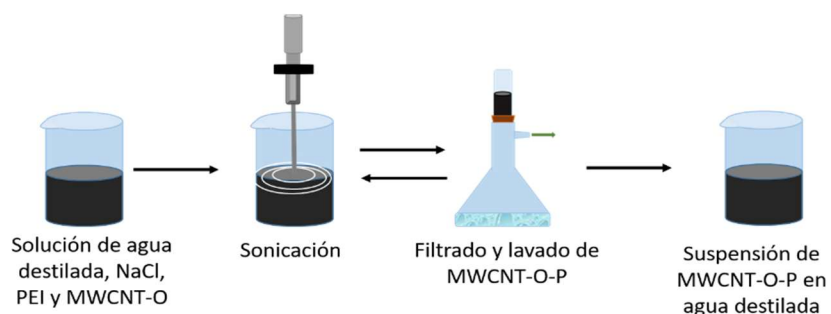


**Figura 2.2** Representación esquemática del proceso de la oxidación superficial de los nanotubos de carbono.

## Suspensión de nanotubos de carbono con Polietilenimina

Para obtener nanotubos de carbono cargados positivamente se preparó una solución acuosa con 643 ml de agua destilada, Cloruro de Sodio ( $\text{NaCl}$ , 1% p/p), PEI (0.014% p/p) y MWCNT (0.070% w/w). La mezcla se agitó con una punta ultrasónica por 2 h a 100 W para obtener una mezcla homogénea, como puede observarse en la figura 2.3. Así se formaron puentes de hidrógeno entre los

nitrógenos presentes en el PEI y los grupos funcionales de los nanotubos oxidados. Para remover el excedente de PEI y NaCl, los nanotubos se recuperaron a través de un filtro con un tamaño de poro 4 a 8  $\mu\text{m}$ , los nanotubos de carbono se dispersaron nuevamente en 643 ml solo de agua destilada con ultrasonido durante 15 min a 20 W. Se filtró nuevamente la solución y se repitió una vez más el procedimiento antes descrito para obtener nanotubos de carbono dispersos en agua destilada (MWCNT-O-PEI) [19].

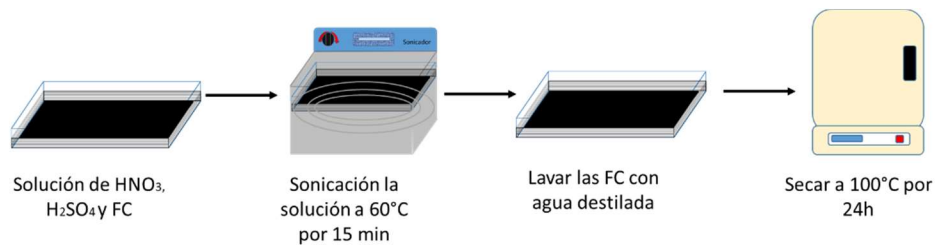


**Figura 2.3** Representación esquemática de la suspensión de nanotubos de carbono.

### **Oxidación de fibras de carbono**

Para oxidar superficialmente y generar la formación de grupos hidroxilo y ácidos carboxílicos en la superficie de las fibras de carbono y pueda existir una mejor interacción química entre los MWCNT-O-P, se realizó una solución de ácido sulfúrico/ácido nítrico (3:1 v/v), la cual se depositó en una bandeja para sumergir las fibras de carbono. Esta bandeja se llevó a un baño ultrasónico a 60°C por 15 min, posteriormente se lavaron las fibras con abundante agua destilada hasta obtener un pH entre 6 y 7. Después se secaron en una estufa de convección marca Felisa a 120°C por 12 h [68]. Este procedimiento se puede observar en la figura 2.4.

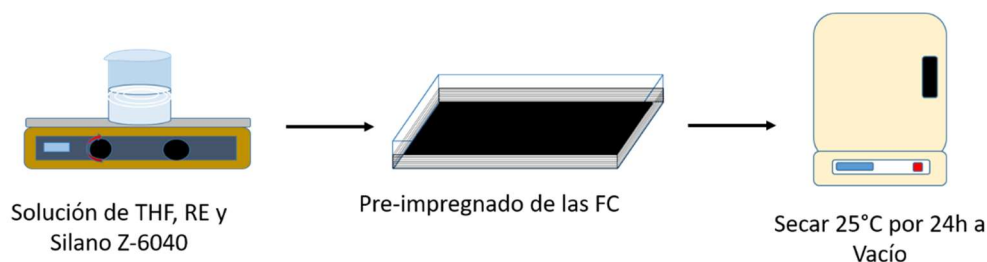




**Figura 2.4** Representación esquemática de la oxidación de las Fibras de carbono.

### Pre-impregnado de fibras de carbono

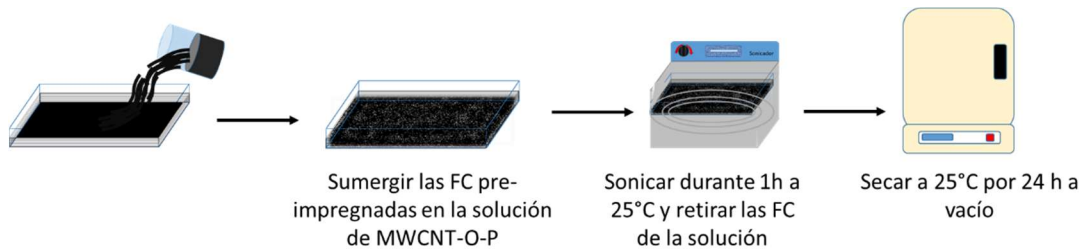
Las fibras de carbono oxidadas fueron recubiertas con un pre-impregnado epoxi-silano, esto con el fin de que exista una mayor interacción con los grupos funcionales que presenta la superficie de los MWCNT-O-P. Para este recubrimiento primero, se realizó una solución de resina epóxica/Tetrahidrofurano (THF) (1 gr/80 ml). Se dejó en agitación hasta obtener una mezcla homogénea. Posteriormente se agregó 5% v/v de silano 3-Glicidoxipropil-trimetoxisilano (Z-6040) en base a la resina diluida en la solución. Se esperó un tiempo en agitación por 30 min. A continuación, se sumergieron las fibras durante 20 min para que se pre-impregnen en la solución, se retiraron las fibras de la solución, como se puede observar en la figura 2.5. Por último, se colocaron en una estufa de vacío por 24 h a temperatura ambiente para eliminar la humedad y el solvente utilizado [16].



**Figura 2.5** Esquema del proceso del pre-impregnado de las Fibras de carbono.

## **Incorporación de los nanotubos de carbono en las fibras de carbono pre-impregnadas**

La incorporación de MWCNT-O-P sobre las fibras de carbono pre-impregnadas genera una interacción entre la amina del PEI y los grupos carboxílicos generados mediante la oxidación de las fibras así como los grupos epoxi que se pudieron formar por la incorporación del silano y la resina sobre las fibras de carbono pre-impregnadas, el método para depositar los nanotubos de carbono sobre las fibras de carbono fue similar al descrito por Kamae y colaboradores en el 2012 [19]; para ello se vertió en una bandeja los MWCNT-O-P para luego sumergir las fibras de carbono pre-impregnadas. Posteriormente, se llevó a un baño ultrasónico durante 1 h a temperatura ambiente. Se retiraron las fibras de la suspensión para secarlas en una estufa de vacío a temperatura ambiente por 24 horas. Este proceso puede verse en la figura 2.6.

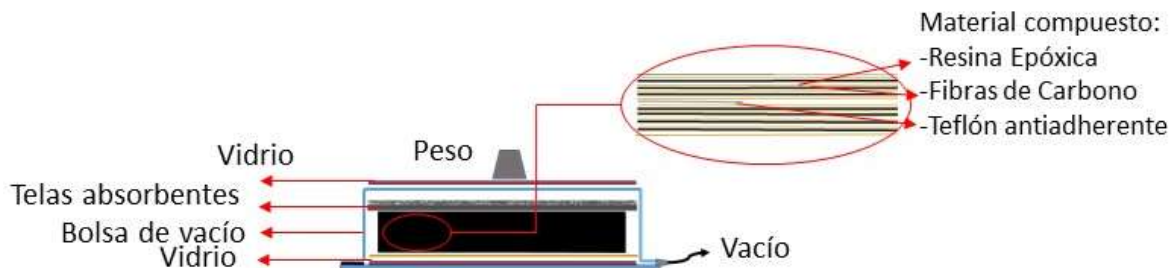


**Figura 2.6** Esquema del proceso para depositar los MWCNT-O-P sobre las Fibras de carbono.

## **Elaboración de los laminados unidireccionales**

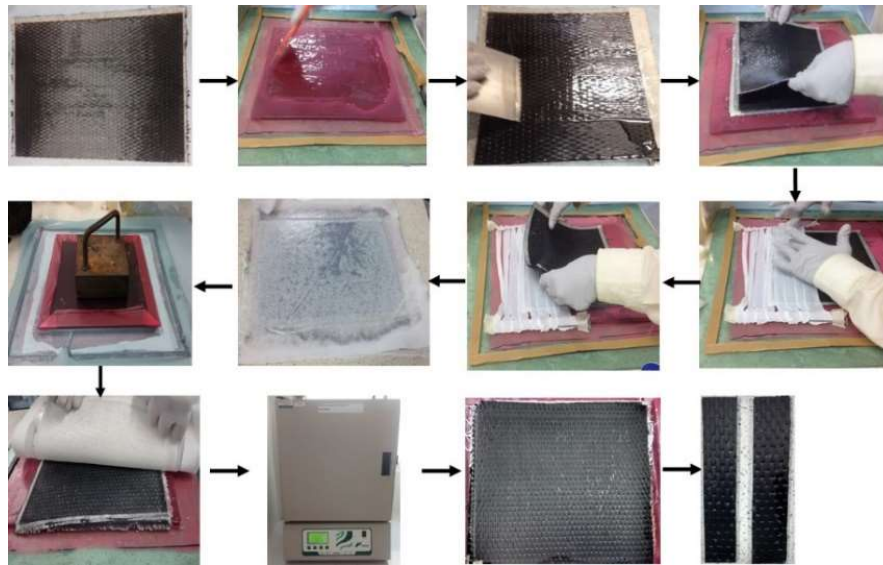
Para obtener un material compuesto multiescala se utilizó el método de laminación manual asistido por vacío, en el cual se cubrió la base de vidrio con una película que evita la adherencia de la resina para facilitar el desmoldado. Se colocó en una base de vidrio de mayor tamaño. Posteriormente, se aplicó una

capa de resina sin refuerzo, esto para dar un mejor acabado al material. Cuando se consiguió el espesor previsto, se completó la construcción del material compuesto, el cual se elaboró con 8 láminas de 25 cm cada lado, unidas unidireccionalmente. Después de colocar las primeras 4 láminas de fibra intercaladas con resina epóxica, se colocó una película de teflón en uno de los bordes del material con dimensiones de 0.075mm de espesor, 6 cm de ancho y 25 cm de largo. Esta cinta de teflón sirve para incitar la falla del material compuesto laminado en la prueba de DCB. Se continuó colocando las 4 láminas de fibra alternadas por una capa de resina epóxica. Por último se vertió una última capa de resina epóxica similar a la primera capa para conseguir una mayor calidad superficial. Se colocó una película antiadherente y sobre ella una película absorbente para remover el exceso de resina epóxica. Se cubrió con una bolsa de vacío por 2.5 h como se aprecia en la figura 2.7 [21].



**Figura 2.7** Técnica propuesta para la preparación de laminados compuestos multiescala.

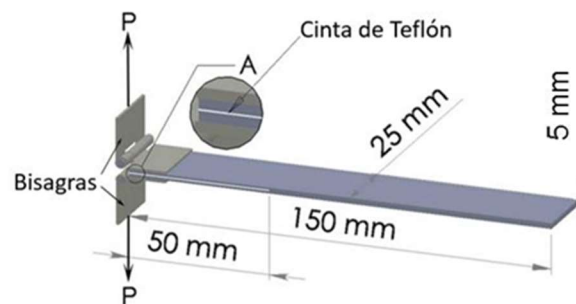
Posteriormente se retiró la tela antiadherente y la tela absorbente colocadas en el laminado. Se continuó con el post-curado del material compuesto, el cual consistió en introducir el laminado a una estufa por 2 h a 120°C. En la figura 2.8 se puede ver la metodología de laminación manual asistido por vacío.



**Figura 2.8** Esquema de procesamiento para la obtención del material compuesto RE/FC/MWCNT.

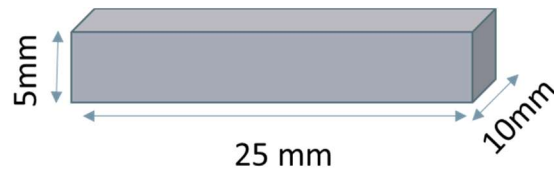
### Preparación de las probetas para las pruebas mecánicas

De las placas de laminado previamente obtenidas, se desbastó las orillas para eliminar las imperfecciones que tienen los laminados al ser fabricados. Las muestras para prueba de delaminación por DCB y viga corta, se obtuvieron cortando las probetas con un disco con punta de diamante.



**Figura 2.9** Representación esquemática de las dimensiones y prueba interlaminar de la doble viga en voladizo (DCB) [5].

Las dimensiones de las probetas que sugiere la norma ASTM D5528 para la prueba de delaminación en Modo I por DCB son de longitud total 150 mm, de los cuales 50 mm es la longitud de la cinta de teflón, 25 mm de anchura y de grosor 5 mm [52]. Cuyas características pueden observarse en la Figura 2.9.



**Figura 2.10** Representación esquemática de las dimensiones para la prueba de viga corta.

Para la prueba de viga corta, las muestras son seccionadas de acuerdo a la norma ASTM D2344 [69]. Las dimensiones de las probetas para la prueba son de 25 mm de largo, ancho 10 mm y un espesor de 5 mm, como puede verse en la figura 2.10.

Los bordes de las probetas se lijaron para eliminar relieves. Lo anterior se realizó con la finalidad de que al efectuar las pruebas, la superficie fuera lo más uniforme posible y así tratar de reducir algún tipo de imperfección superficial que pudiera existir.

### ***2.2.2 Determinación de la fracción volumétrica de la fibra***

Antes de exponer el material a la cámara de envejecimiento acelerado se cuantificó la fracción de volumen de fibra en el laminado, para ello se siguieron las recomendaciones dadas por la norma ASTM D3171 [70]. Para realizar la degradación química de la matriz primeramente, se midió y pesó el material compuesto, posteriormente, se agregó la muestra a un vaso de precipitado con ácido nítrico al 70% v/v. Se calentó hasta que la matriz se degradó, evitando

que el ácido nítrico llegara al punto de ebullición (83°C). Además que la norma recomienda no pasar las 6 h de exposición de la muestra en el ácido. Se agitó ocasionalmente. Los residuos se recuperaron en un sistema de vacío, se lavó con ácido nítrico para eliminar residuos de resina epóxica por si llegara a quedar sobre las fibras de carbono, se repitió al menos tres veces. Posteriormente se lavó con abundante agua destilada hasta neutralizar los residuos de fibra. Por último se secaron en una estufa a 100°C durante 24 h.

Para obtener la fracción de volumen de fibras ( $V_f$ ), se empleó la ecuación 2.1, en la cual era necesario conocer la densidad de la matriz ( $\rho_m$ ), el peso de las fibras ( $W_f$ ), la densidad de las fibras ( $\rho_f$ ) y el peso de la matriz ( $W_m$ ). Posteriormente se calculó la fracción volumétrica de espacios vacíos ( $V_v$ ) utilizando la ecuación 2.2, para ello se necesitó conocer, además de  $W_f$ ,  $W_m$ ,  $\rho_f$ ,  $\rho_m$ , la densidad del compuesto ( $\rho_c$ ) y el peso total del material compuesto ( $W_c$ ). La densidad del material compuesto ( $\rho_c$ ) se determinó usando la ecuación 2.3, de la regla de mezclas.

$$V_f = \frac{\rho_m W_f}{\rho_f W_m + \rho_m W_f} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

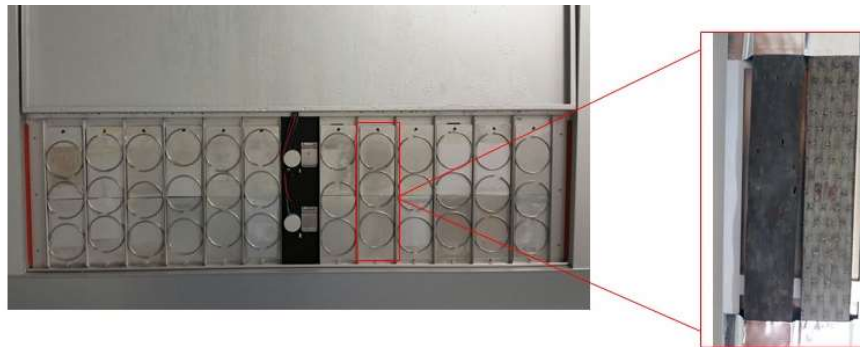
$$V_v = 1 - \frac{\left(\frac{W_f}{\rho_f} + \frac{W_m}{\rho_m}\right) \rho_c}{W_c} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

$$\rho_c = \rho_f V_f + \rho_m V_m \quad \text{Ecuación 2.3}$$

### ***2.2.3 Intemperismo acelerado***

Como se menciona en los objetivos se estudió el efecto del envejecimiento acelerado sobre la resistencia a la tenacidad y la resistencia al cortante, por ello las muestras fueron sometidas a una prueba de intemperismo acelerado en una

cámara de envejecimiento acelerado Q-PANEL modelo QUV-SE, la cual fue equipada con lámparas fluorescentes UVB-313 nm, estas lámparas emiten una radiación ultravioleta que reduce el tiempo de exposición en comparación de las condiciones naturales. Este ensayo se realizó bajo la norma ASTM D 4329, la cual consiste en exponer los materiales a radiación e ir monitoreando los cambios en la superficie y los cambios en las propiedades mecánicas [71]. En la figura 2.11 se muestra un ejemplo de la orientación de las probetas para la prueba DCB dentro de la cámara de intemperismo.



**Figura 2.11** Disposición de las probetas para la prueba de resistencia a la delaminación en Modo I en la cámara de intemperismo acelerado.

El tiempo de exposición de las muestras para las pruebas de delaminación en Modo I y viga corta fueron de 0, 4, 8 y 12 semanas para cada ciclo, de manera general en la tabla 2.1 se muestra el número total de probetas que fueron sometidas a la cámara de intemperismo. El primer ciclo fue de 8 horas de radiación UV/4 horas de condensación (8UV/4COND), 50°C/50°C; y el segundo ciclo consistió en 4 horas de radiación UV/4 horas de condensación (4UV/4COND), 50°C/50°C.

**Tabla 2.1** Distribución de las muestras expuestas para las diferentes pruebas.

<b>Tiempo de exposición (Semanas)</b>	<b>Muestras para 8UV/4COND</b>	<b>Muestras para 4UV/4COND</b>	<b>Total de muestras expuestas</b>
0	6 para viga corta	6 para viga corta	28
	8 para DCB	8 para DCB	
4	6 para viga corta	6 para viga corta	28
	8 para DCB	8 para DCB	
8	6 para viga corta	6 para viga corta	28
	8 para DCB	8 para DCB	
12	6 para viga corta	6 para viga corta	28
	8 para DCB	8 para DCB	

#### ***2.2.4 Fractura Interlaminar***

En este trabajo se estudió la tenacidad a la fractura en función del tiempo de exposición. Para ello, a las muestras se les adhirió unas bisagras, las cuales fueron unidas con una resina epóxica de la marca Hysol, posteriormente se procedió a pintar las partes laterales de las muestras utilizando pintura de color blanco, como se observa en la figura 2.12. Este pintado sirvió para conocer la distancia de los 50 mm que abarca la longitud del teflón y también para observar las longitudes de propagación de la grieta durante la prueba.





**Figura 2.12** Probeta para la prueba de fractura DCB.

La prueba de delaminación en Modo I para los materiales compuestos laminados se realizó en la máquina de pruebas universales Shimadzu modelo AGS-X, utilizando una celda de carga de 500 N, con una velocidad de 2 mm/min. Al comienzo de la prueba se abrió hasta los 50 mm (longitud del teflón). Se regresó el desplazamiento y la carga a cero para luego desplazar la grieta hasta la primera marca señalada en la parte lateral de la muestra, donde se colocó la pintura de color blanco. Estas marcas tienen una distancia de separación de 10 mm. La máquina se detuvo cuando la grieta alcanzó la primera marca. Se observó así el punto de la fuerza y el desplazamiento al momento de llegar a los primeros 10 mm de distancia. Se regresó el desplazamiento y la carga a cero para luego desplazar la grieta hasta la siguiente marca señalada en la parte lateral de la muestra. Este procedimiento se continuó hasta la marca de 60 mm de distancia, para obtener con ello la relación entre la carga máxima y la longitud de la grieta a diferentes distancias.

A partir de los datos obtenidos de los ensayos se graficó carga contra desplazamiento para posteriormente calcular el factor de corrección ( $\Delta$ ), el cual se determinó de la gráfica  $C^{1/3}$  contra desplazamiento para cada muestra. Este parámetro se determinó de la intersección de la recta con el eje x. Los valores de la Permitividad o *Compliance* (C) se establecieron del recíproco de la

pendiente de la recta de la gráfica carga contra desplazamiento. Posteriormente, se determinó la tenacidad a la fractura ( $G_{IC}$ ) en DCB. Conociendo la longitud de la fisura (a) y ancho de la muestra (b). La cual fue determinada usando la ecuación 2.4, donde P es la carga [52].

$$G_{IC} = \frac{3P^2C}{2b(a+\Delta)} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

### **2.2.5 Viga Corta**

Las propiedades mecánicas fueron evaluadas en función del tiempo de exposición a diferentes ciclos de UV/COND. Por consiguiente, la prueba de viga corta siguió lo establecido por la norma ASTM D2344 [69], la cual se realizó para identificar los cambios de las propiedades de los materiales antes y después de ser sometidos a envejecimiento acelerado y poder conocer la resistencia del compuesto multiescala. Las probetas para esta prueba contaron con un espesor de 5 mm, de ancho 10 mm y de largo 25 mm. Las probetas fueron identificadas y a cada una se le midió tanto el ancho como el espesor real en la región central antes de ser sometidas a la prueba de viga corta. El total de muestras para cada prueba fue de 6 especímenes. La distancia entre los puntos de apoyo o también conocido como *span* fue de 21 mm, donde las muestras fueron equilibrados y simétricos respecto al *span* de la viga. La velocidad de desplazamiento del cabezal fue de 1 mm/min.

Los ensayos se realizaron en una máquina de pruebas universales Shimadzu modelo AGS-X utilizando una celda de carga de 5 kN a 25°C. Para observar mejor la grieta generada en este ensayo se pintó la parte lateral de cada muestra con pintura de color blanco. Primeramente se aplicó la fuerza sobre la muestra

y se detuvo al momento en que cayó la fuerza y presentó una ruptura el material. Se registró los datos obtenidos en la prueba para calcular la resistencia al cortante (F), utilizando la ecuación 2.5. Para ello se necesitó conocer la anchura (b), el espesor (h), carga máxima ( $P_m$ ) de cada muestra ensayada.

$$F = 0.75 \left( \frac{P_m}{b \times h} \right) \quad \text{Ecuación 2.5}$$

## **Caracterización fisicoquímica del material expuesto a envejecimiento acelerado**

### ***2.2.6 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier***

La caracterización espectroscópica de las muestras de RE/FC/MWCNT envejecidas se llevó a cabo en un espectrofotómetro de infrarrojo Thermo Scientific modelo Nicolet, utilizando la modalidad de fotoacústica. Se realizaron 60 barridos con una resolución de  $8 \text{ cm}^{-1}$  en el intervalo de  $4000\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ . Se analizaron las muestras que no fueron expuestas a intemperismo acelerado y las muestras con 8 y 12 semanas de exposición para los ciclos 8UV/4COND y 4UV/4COND. Los espectros se normalizaron con respecto al pico ubicado en  $1608 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento C=C de los anillos aromáticos pertenecientes a la resina epóxica. El grupo funcional de mayor relevancia en una resina epóxica, es el oxirano o anillo epóxico cuyos picos característicos de absorción están en  $831, 915$  y  $3057 \text{ cm}^{-1}$ . Con la finalidad de evaluar el cambio en las propiedades químicas superficiales de los laminados expuestos a los ciclos 8UV/4COND y 4UV/4COND se utilizó la absorción a  $831 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al estiramiento C-O-C del grupo oxirano (epoxi), como un indicativo de los grupos epoxi residuales en los laminados, los cuales

están relacionados con el grado de curado o entrecruzamiento del material compuesto. Así, de las intensidades normalizadas se calculó el Índice de Epoxi Residual (I.E.R.) para los laminados multicapa usando la ecuación 2.6. Los I.E.R se determinaron en dos sitios de los especímenes analizados, uno fue en la cara exterior (EXT), la cual estuvo expuesta directamente a la radiación y el otro fue en la cara interior (INT) que corresponde al área de fractura de delaminación en Modo I. El I.E.R. de las muestras se calculó para las muestras con 0, 8 y 12 semanas de exposición para ambos ciclos de UV/COND. Así mismo, se calculó la Razón de Curado, para conocer la diferencia entre los grados de entrecruzamiento de las caras interior y exterior, utilizando la ecuación 2.7.

$$I.E.R = \frac{Abs_{831cm^{-1}}}{Abs_{1608cm^{-1}}} \quad \text{Ecuación 2.6}$$

$$\text{Razón de curado} = \frac{I.E.R. INT.}{I.E.R. EXT.} \quad \text{Ecuación 2.7}$$

### ***2.2.7 Microscopio electrónico de barrido***

Para observar las muestras expuestas a envejecimiento acelerado se utilizó el microscopio electrónico de barrido (SEM) de la marca JOEL, JSM-6360LV, Scanning Electron Microscope, el cual es capaz de generar imágenes de alta resolución de la superficie de la muestra. Se observaron las muestras que no fueron expuestas a envejecimiento acelerado y las muestras con 12 semanas de exposición para los ciclos 8UV/4COND y 4UV/4COND. Para obtener dichas muestras se cortaron de los especímenes ensayados en la prueba de DCB y viga

corta para observar la superficie irradiada y la falla entre la matriz y la fibra de carbono.

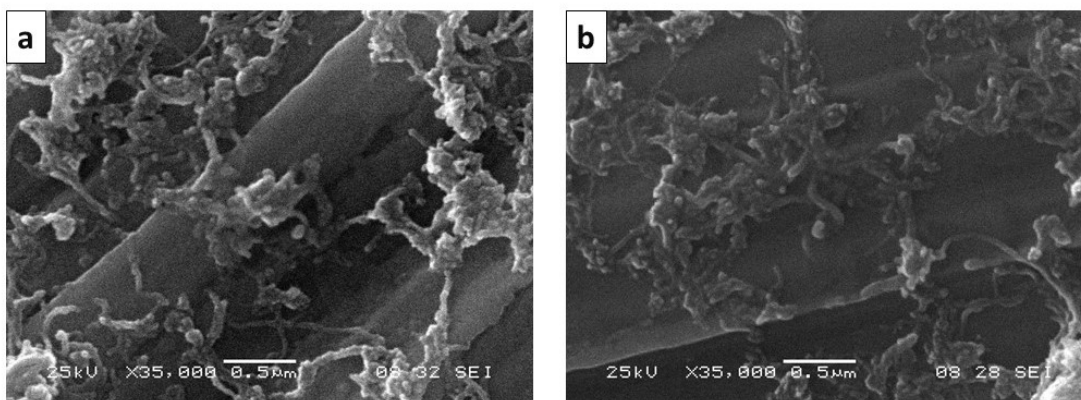
## CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados relacionados con los tratamientos superficiales realizados a los nanotubos y a las fibras de carbono; los resultados concernientes a la caracterización de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos expuestos a diferentes condiciones de envejecimiento acelerado y su caracterización química y morfológica mediante Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier y Microscopía electrónica de barrido.

### 3.1 Caracterización de los nanotubos de carbono

#### 3.1.1 Microscopía electrónica de barrido

En la figura 3.1a y 3.1b se presentan las micrografías de Microscopía electrónica de barrido (SEM) de los nanotubos de carbono sin tratamiento (MWCNT-P) y de los nanotubos de carbono oxidados (MWCNT-O).



**Figura 3.1** Micrografías SEM de a) MWCNT-P y b) MWCNT-O.

En dichas figuras se puede apreciar que los nanotubos de carbono con o sin tratamiento no presentan alguna diferencia notable. Aunque, en estudios previos

de tratamientos químicos superficiales en nanotubos de carbono reportan que después del tratamiento pueden presentar una reducción en la longitud [29,68,72–76], en nuestro caso, no se esperaban cambios drásticos en las dimensiones de los nanotubos dado que el tratamiento utilizado no es considerado un tratamiento muy agresivo. [74,75].

### ***3.1.3 Análisis elemental por dispersión de energía***

En la tabla 3.1 se muestran las concentraciones de los elementos principales del Análisis elemental por dispersión de energía (EDX) para los nanotubos prístinos y oxidados. En dicha tabla puede verse que el carbono es el elemento principal, debido a su composición a base de grafeno, y que el tratamiento de oxidación solamente incrementó el contenido de oxígeno en un 5%, debido principalmente a las condiciones suaves de oxidación utilizadas con el fin de preservar la integridad física de los nanotubos.

**Tabla 3.1** Comparación de resultados de EDX de los nanotubos de Carbono prístinos y oxidados.

<b>Elemento</b>	<b>MWCNT-P</b>	<b>MWCNT-O</b>
C	85.90	85.22
O	14.10	14.78

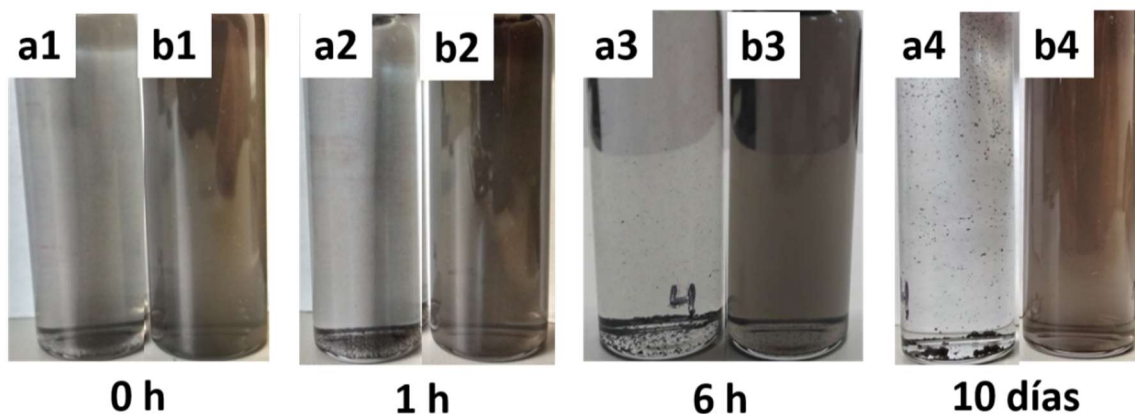
### ***3.1.2 Dispersión coloidal***

Como resultado de la oxidación química de los MWCNT se esperaría la formación de grupos funcionales oxigenados como hidroxilos, carboxilos, lactonas, etc. los cuales modificarían sus propiedades fisicoquímicas superficiales, incrementando la componente polar de su energía superficial. Aunado a ello, los nanotubos utilizados en la fabricación de los laminados

fueron recubiertos con un polímero catiónico (PEI) para mejorar su dispersión en un medio acuoso antes de ser depositados sobre las fibras de carbono. Una de las técnicas para observar de manera cualitativa es la dispersión coloidal en medios polares, midiendo el tiempo requerido para que sedimenten los nanotubos de carbono. Existen diferentes medios polares tales como dimetil formamida, etanol, metanol, isopropanol, cloroformo y agua, los cuales presentan una cierta capacidad de establecer interacciones polares con los grupos funcionales presentes en la superficie del nanotubo de carbono, generando una estabilidad en la dispersión. En principio, los MWCNT-P tienen la capacidad para establecer interacciones del tipo Van der Waals.

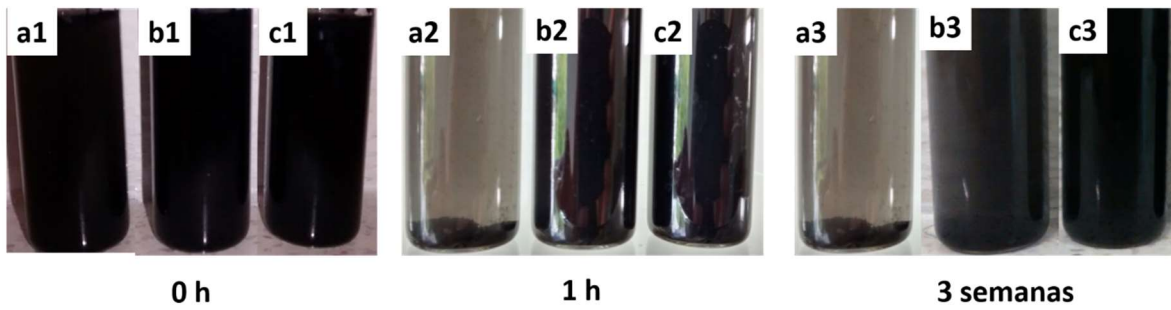
En la figura 3.2 se puede observar el comportamiento de los MWCNT-P y los MWCNT-O a las 0, 1, 6 h y 10 días después de haber sido dispersados en etanol usando ondas ultrasónicas. Los nanotubos de carbono sin tratamiento sedimentan parcialmente aproximadamente en 1 h después de la sonicación, mientras que los MWCNT-O se mantuvieron dispersos aun después de 10 días de la sonicación, con un cambio poco apreciable de su estado de dispersión después de este tiempo. Este comportamiento es atribuido a la presencia de grupos funcionales como hidroxilo (C-O), carbonilo (C=O) y ácidos carboxílicos (COOH) en los MWCNT-O, lo que condujo a una mayor interacción con el solvente etanol lo más probable, al establecimiento de puentes de hidrógeno [29,75,77].





**Figura 3.2** Dispersión coloidal de a) MWCNT-P y b) MWCNT-O, en etanol.

La figura 3.3 muestra el comportamiento de los MWCNT-P, los MWCNT-O y los nanotubos oxidados recubiertos con PEI (MWCNT-O-PEI) a las 0, 1 h y 3 semanas después de haber sido dispersados en agua usando ondas ultrasónicas. La interacción entre la molécula del PEI y la superficie oxidada de los MWCNT se genera mediante puentes de hidrógeno. Lo que permite entender el comportamiento de MWCNT-P donde sedimentaron parcialmente en la suspensión después de haber transcurridos menos de 1 h, mientras que en la suspensión de MWCNT-O y MWCNT-O-PEI, no se observaron evidencias de sedimentos. Sin embargo, los MWCNT-O-PEI presentaron una buena dispersión durante meses, debido a que cuentan con grupos polares, promovidos por los tratamientos de oxidación y polímeros catiónicos, que permiten al nanotubo de carbono interactuar con las moléculas polares del agua formando una suspensión estable de nanotubos de carbono, además que las cargas positivas (nitrógenos protonados), que favorecen el proceso de dispersión de los MWCNT mediante fuerzas repulsivas entre sí [19,78].

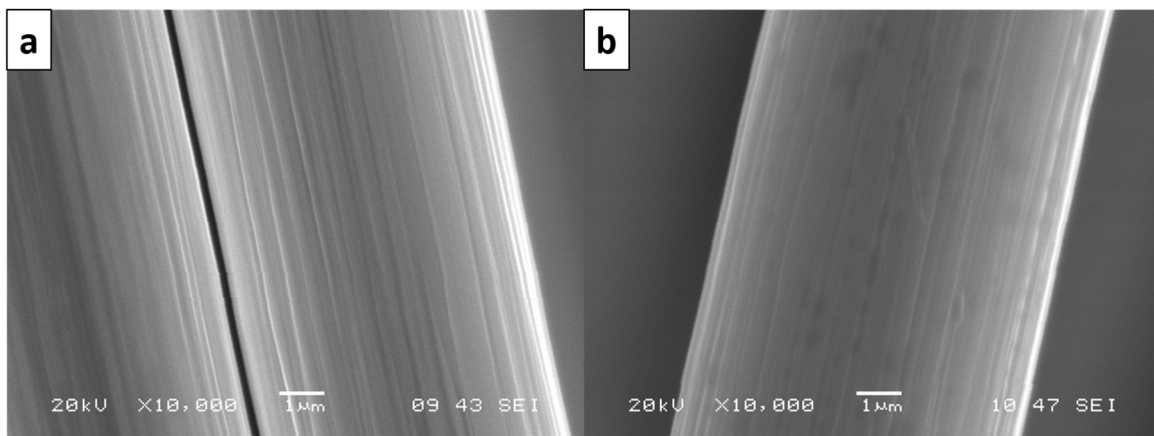


**Figura 3.3** Dispersión coloidal de a) MWCNT-P, b) MWCNT-O y c) MWCNT-O-PEI, en agua.

## 3.2 Caracterización de las fibras de carbono oxidadas

### 3.2.2 Microscopía electrónica de barrido

En la figura 3.4 se observa una vista más ampliada de la superficie de las fibras de carbono que proporciona información sobre la morfología de la superficie antes y después del proceso químico oxidativo. La figura 3.4a muestra la fibra de carbono como es entregada (FC-P), en esta se puede notar una superficie lisa, y en la figura 3.4b se observan las fibras de carbono oxidadas (FC-O), se puede notar un pequeño cambio en la morfología de la superficie de la fibra.



**Figura 3.4** Micrografías SEM de a) FC-P y b) FC-O.

El cambio no es muy evidente debido a la metodología empleada para el tratamiento oxidativo, aunque se considera un tratamiento agresivo, no se observan daños en la integridad de la fibra [68].

### ***3.2.1 Análisis elemental por dispersión de energía***

En la tabla 3.2 se muestran los principales elementos químicos encontrados en las Fibras de Carbono prístinas y oxidadas.

**Tabla 3.2.** Comparación de resultados de EDX de las Fibras de Carbono sin algún tratamiento y oxidados.

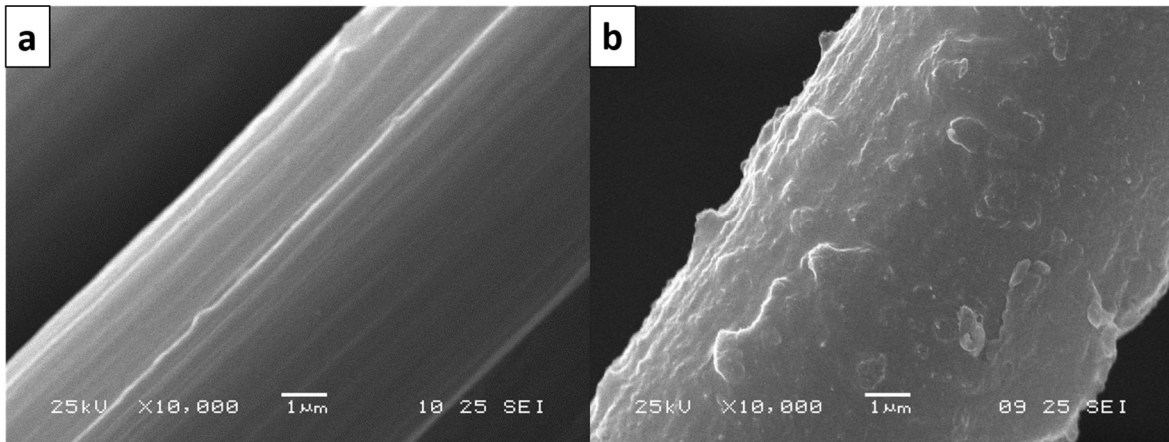
<b>Elemento</b>	<b>FC-P</b>	<b>FC-O</b>
C	89.56	77.52
O	10.44	22.36

En donde puede observarse que el tratamiento oxidativo incrementó más del 100 % el porcentaje de oxígeno en las fibras debido a la formación de grupos hidroxilo, carbonilos y ácidos carboxílicos, generados por el tratamiento químico [68,72].

## **3.3 Análisis de la incorporación de los nanotubos de carbono sobre las fibras pre-impregnadas**

### ***3.3.1 Microscopía electrónica de barrido***

Para obtener las fibras de carbono recubiertas con nanotubos de carbono se efectuaron dos etapas. La primera, la preimpregnación de las fibras; y la segunda, el depósito de nanotubos oxidados recubiertos con PEI. En la figura 3.5 se muestra micrografías de las fibras de carbono con tratamientos posteriores a la oxidación.



**Figura 3.5** Micrografías SEM de a) FC pre-impregnadas con silano y resina epóxica y b) FC pre-impregnadas con nanotubos de carbono recubiertos en PEI.

En la figura 3.5a, se puede notar ciertas irregularidades debido a la incorporación del agente acoplante silano/resina sobre las fibras de carbono formando una pequeña película. Al sumergir estas fibras de carbono en la suspensión de nanotubos de carbono esa irregularidad cambia notablemente, como se puede observar en la figura 3.5b, lo que a simple vista podría decirse que si existe una interacción entre la fibra de carbono modificada y los nanotubos de carbono, debido a los grupos funcionales existentes en las fibras preimpregnadas y a la buena dispersión de los nanotubos de carbono tratados con PEI [16,19]. Es importante mencionar que se observan pequeñas aglomeraciones a lo largo de la fibra, que podrían deberse a la interacción de los nanotubos de carbono con la pre-impregnación epoxi/silano en las fibras de carbono [78].

### 3.4 Caracterización del material compuesto laminado multicapa

#### 3.4.1 Determinación de la fracción volumétrica de las fibras

En la tabla 3.3 se presentan los resultados obtenidos de la cuantificación de la fracción volumétrica de fibras, espacios vacíos y la matriz en el material compuesto laminado. Estos resultados se obtuvieron de 2 láminas diferentes y de 2 muestras por cada lamina, resultado un total de 4 muestras. Se reporta en la tabla 3.3 el promedio y la desviación estándar de los resultados obtenidos mediante las ecuaciones 2.1, 2.2 y 2.3.

**Tabla 3.3** Resultados de cuantificación volumétrica de fibras, matriz y espacios vacíos de los laminados RE/FC.

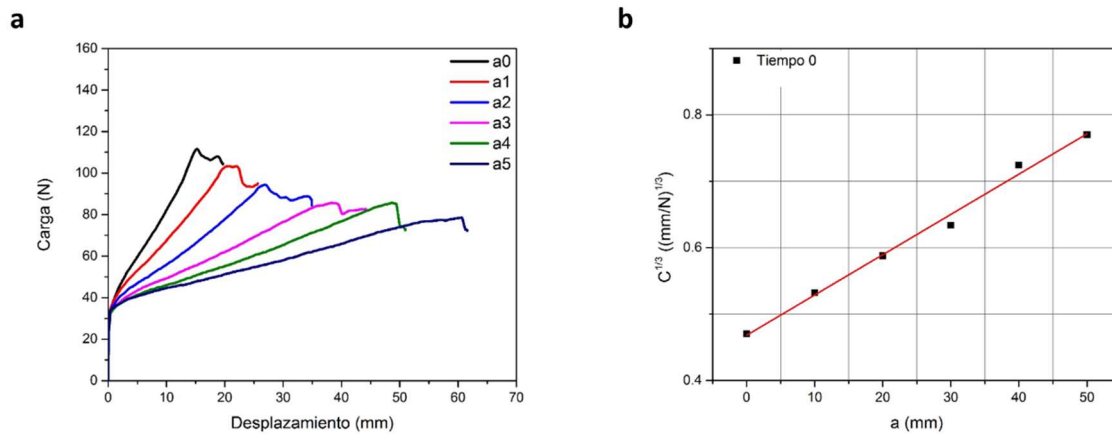
Porcentaje en volumen de fibras (%)		Porcentaje en volumen de matriz (%)		Porcentaje en volumen de vacíos (%)	
Promedio	D.E.	Promedio	D.E.	Promedio	D.E.
48.036	0.737	51.230	0.695	0.733	0.045

#### 3.4.2 Fractura interlaminar

Para determinar la tenacidad a la fractura se utilizó una rapidez de cabezal de 2 mm/min y una celda de 500 N. Se marcaron las muestras en la parte lateral de la probeta donde termina la cinta de teflón y cada 10 mm se trazó marcas hasta tener una distancia de 60 mm. En la figura 3.6 se puede observar la abertura de la probeta cuando es ensayada al llegar a 60 mm de distancia.



**Figura 3.6.** Probeta siendo ensayada en la prueba DCB.



**Figura 3.7** a) Comportamiento Carga contra Desplazamiento durante el crecimiento de la grieta en la prueba DCB y b) Permitividad contra longitud de la fisura para determinar  $\Delta$ .

En la figura 3.7 se observa la curva carga contra desplazamiento del crecimiento de grieta obtenida de la prueba DCB y se aprecia cómo va disminuyendo la fuerza necesaria para separar el laminado a medida que la grieta avanza. Mediante la gráfica de la curva carga contra desplazamiento se determinó el valor de la permitividad.

En la figura 3.7b se muestra la gráfica permitividad contra longitud de la fisura, y la regresión de primer orden, obtenido para determinar el valor de  $\Delta$  y conocer así la tenacidad a la fractura del material compuesto. En la tabla 3.4 se presentan

los promedios de  $\Delta$  y  $G_{IC}$  obtenidos de la ecuación 2.4. El valor de  $G_{IC}$  calculado para los laminados multicapa,  $19.1589 \text{ KJ/m}^2$ , se compara favorablemente con datos reportados en la literatura [56,57].

**Tabla 3.4** Resultados generales de  $\Delta$  y  $G_{IC}$ .

	$\Delta$	$G_{IC} \text{ (KJ/m}^2\text{)}$
Promedio	72.8443623	19.15892
D.E.	8.1232542	2.2706156

### 3.4.3 Viga corta

Para determinar la resistencia al cortante en el material compuesto, se siguieron las recomendaciones de la norma ASTM D2344. En la figura 3.8 se puede observar el ensayo de viga corta en la máquina de pruebas universales Shimadzu.



**Figura 3.8** Probeta siendo ensayada en la prueba de viga corta.

Los valores obtenidos en los ensayos de la carga máxima, deflexión máxima y la resistencia al cortante se reportan en la tabla 3.5. El promedio para la resistencia al cortante, resultado de la ecuación 2.5, fue de  $2.6419 \text{ MPa}$ , dato comparable con los resultados de K. Chandra Shekar y colaboradores,

obteniendo el mismo orden de magnitud que reportan para materiales multiescala orientadas las fibras de carbono de forma transversal a la carga, como en el presente trabajo [79].

**Tabla 3.5** Resultados de la máxima carga, deflexión en la carga máxima y la resistencia al cortante.

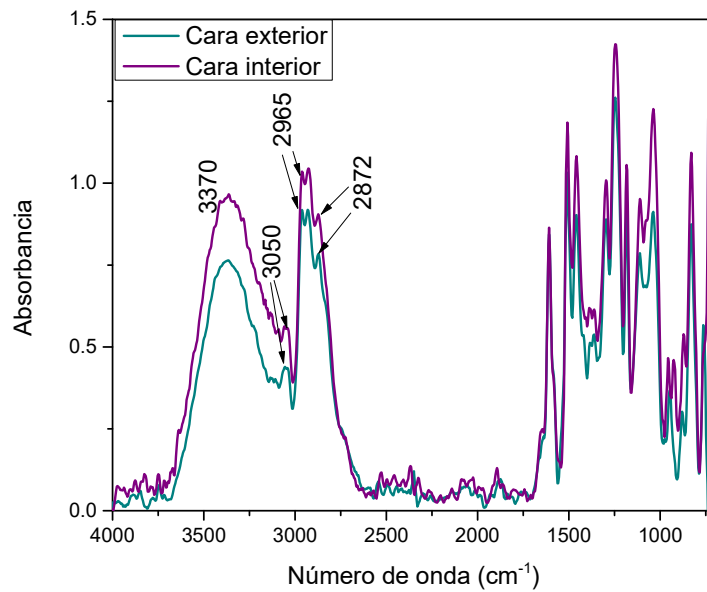
Carga Máxima, (N)		Deflexión máxima, (mm)		Resistencia al cortante, (MPa)	
Promedio	D.E.	Promedio	D.E.	Promedio	D.E.
171.296	4.507	0.04022	0.0008	2.6419	0.1404

#### ***3.4.4 Espectroscopia con transformada de Fourier***

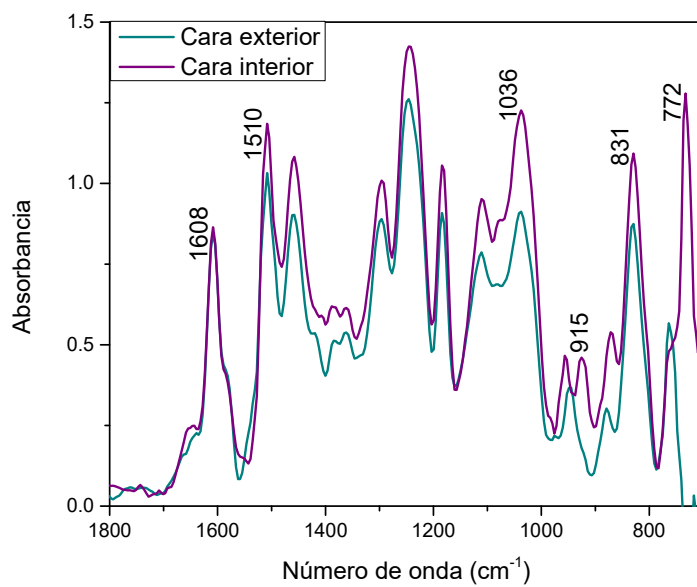
La espectroscopia de infrarrojo puede usarse para monitorear el proceso de curado de una resina epóxica a través de la evolución de las bandas asignadas al grupo oxirano.

La figura 3.9 muestra los espectros de la cara exterior e interior del material compuesto laminado en un rango espectral de 4000 a 700  $\text{cm}^{-1}$ , donde se puede observar a 3370  $\text{cm}^{-1}$  el estiramiento del grupo hidroxilo el cual se caracteriza por ser una banda ancha. Por su parte, el grupo oxirano se puede observar en este rango espectral cerca del 3050  $\text{cm}^{-1}$ . En el rango de 2965-2872  $\text{cm}^{-1}$  se puede ver el estiramiento del C-H alifáticos [64].





**Figura 3.9** Espectro FTIR del material compuesto multiescala de la cara exterior y cara interior en el rango de 4000 a 700  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 3.10** Espectro FTIR del material compuesto multiescala de la cara exterior y cara interior en el rango de 1800 a 700  $\text{cm}^{-1}$ .

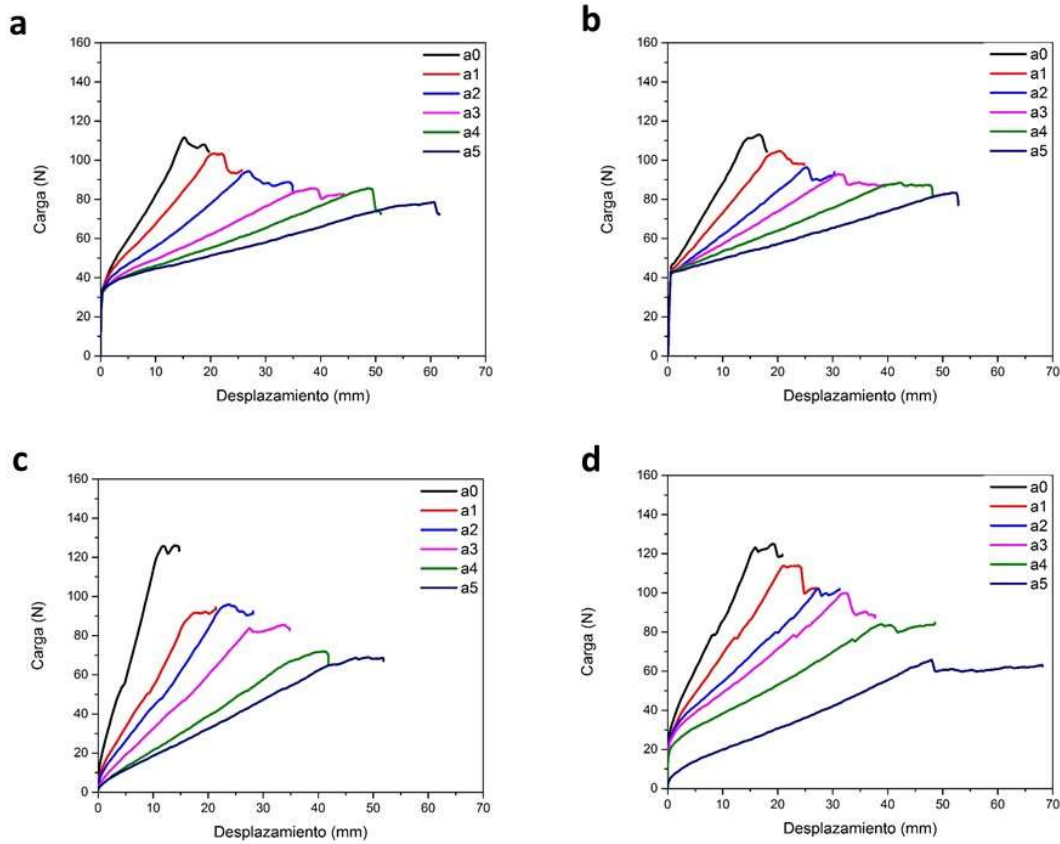
Por otro lado, la figura 3.10 muestra de una manera más clara el espectro FTIR del material compuesto en el rango 1800 a 700  $\text{cm}^{-1}$ , observando la deformación del C-O está ubicado a 915  $\text{cm}^{-1}$  pico característico de las resinas epóxicas. A 1608  $\text{cm}^{-1}$  está el estiramiento del grupo C=C de los anillos aromáticos. También se puede observar los picos a 1510  $\text{cm}^{-1}$  estiramiento de C-C de los aromáticos y en 1036  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra el estiramiento C-O-C de los éteres, además se observa a 831  $\text{cm}^{-1}$  el estiramiento del C-O-C del grupo oxirano y por último en 772  $\text{cm}^{-1}$  se muestra las vibraciones del metileno [63,64,80,81].

### **3.5 Caracterización mecánica de los materiales compuestos laminados expuestos a envejecimiento acelerado**

#### ***3.5.1 Fractura Interlaminar***

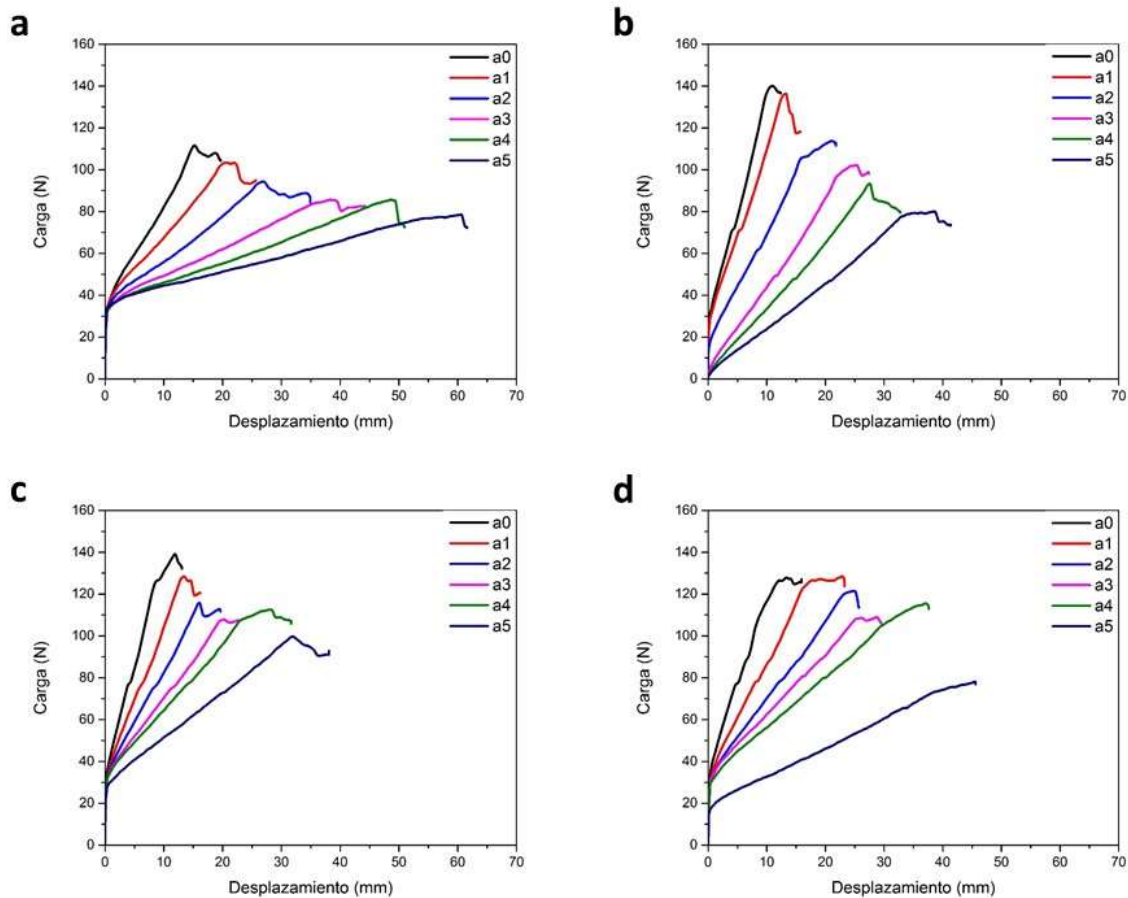
En la figura 3.11 y 3.12 se puede observar la curva carga contra desplazamiento del crecimiento de grieta obtenida de la prueba DCB en las muestras expuestas a envejecimiento acelerado.

El desplazamiento y las cargas aplicadas mostradas en las gráficas, se observa una disminución en la carga aplicada conforme la grieta avanza. Este comportamiento se refleja tanto para muestras que estuvieron expuestas en la cámara de envejecimiento con las condiciones de 8UV/4COND y 4UV/4COND. Para las muestras expuestas a 8UV/4COND se observa que la carga aumenta levemente después de 4 semanas de exposición. El material aumento la carga inicial a las 8 semanas de exposición llegando aproximadamente a 130 N. Sin embargo, se aprecia un pequeño decaimiento en la carga inicial a las 12 semanas, llegando aproximadamente a 120 N.



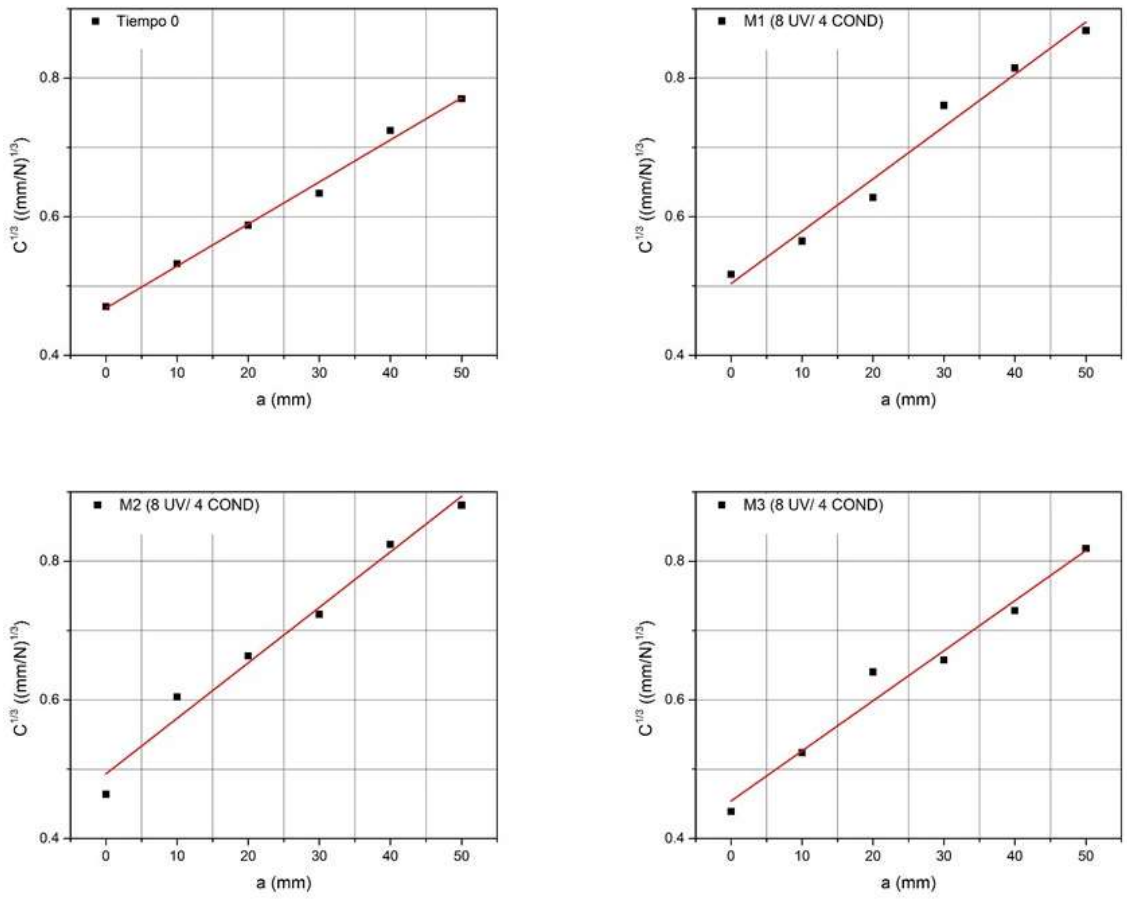
**Figura 3.11** Comportamiento Carga contra Desplazamiento durante el crecimiento de la grieta en la prueba DCB para materiales compuestos expuestos a 8UV/4COND durante a) 0 semanas, b) 4 semanas, c) 8 semanas y d) 12 semanas.

En la figura 3.12, mostro un comportamiento similar en los materiales expuestos a 4UV/4COND al ocurrido en la figura 3.11. Después de exponer 4 semanas el compuesto laminado, la carga inicial aumento cerca de 140 N, a las 8 semanas continúa cerca de 140 N la carga inicial, observando una disminución en la carga inicial, teniendo aproximadamente una carga cerca de 130 N después de 12 semanas de exposición.



**Figura 3.12** Comportamiento Carga contra Desplazamiento durante el crecimiento de la grieta en la prueba DCB para materiales compuestos expuestos a 4UV/4COND durante a) 0 semanas, b) 4 semanas, c) 8 semanas y d) 12 semanas.

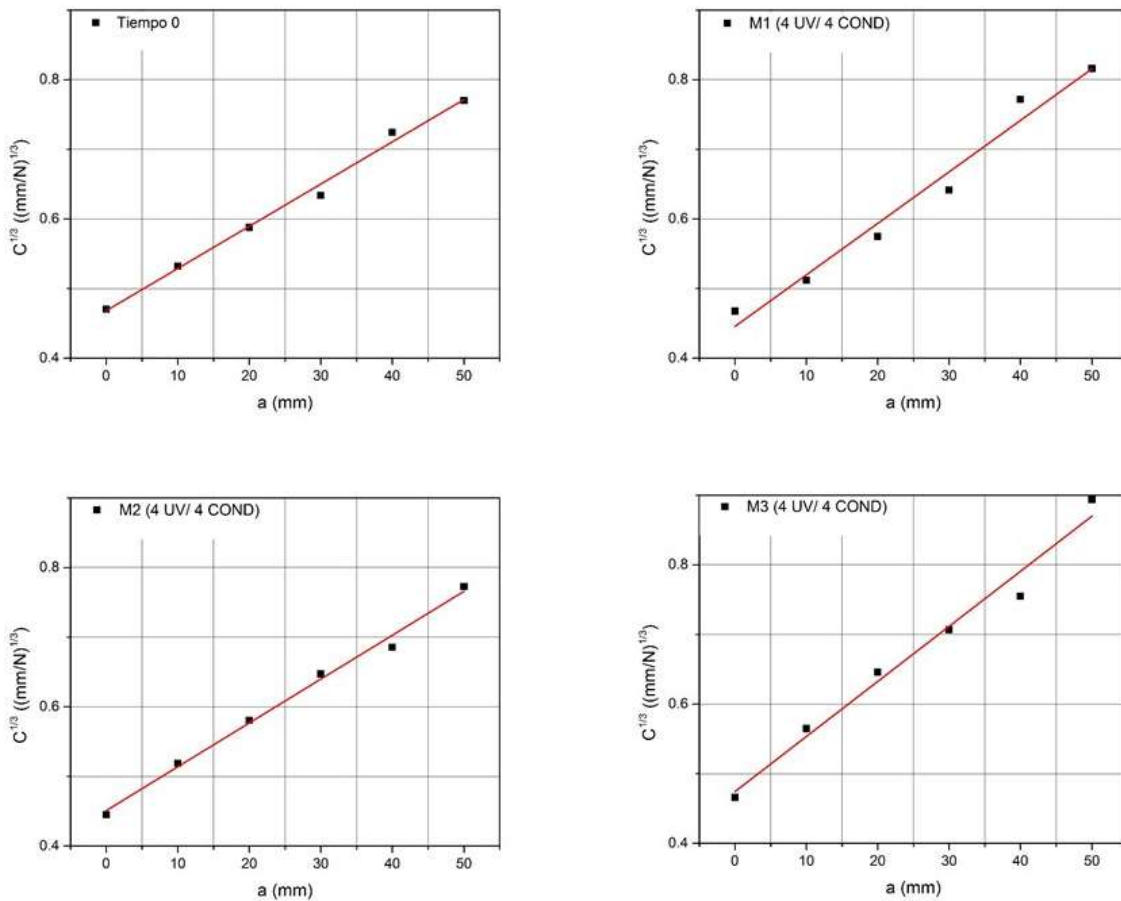
En la figura 3.13 y 3.14 se observan las gráficas que sirvieron para determinar el valor de  $\Delta$ , para las muestras expuestas a 8UV/4COND y las muestras expuestas a 4UV/4COND. Con los valores obtenidos de las gráficas se observó que a medida que incrementa el valor de  $\Delta$ , disminuye la  $G_{IC}$ .



**Figura 3.13** Comportamiento de la permitividad contra longitud de la fisura para determinar  $\Delta$ , para muestras expuestas a 8UV/4COND.

En la tabla 3.6 se presentan los resultados de tenacidad a la fractura del material compuesto con diferentes tiempos de exposición para los dos ciclos de envejecimiento acelerado estudiados. En dicha tabla puede verse que para ambos ciclos de envejecimiento la tenacidad a la fractura incrementa durante las primeras 8 semanas de exposición. A tiempos más prolongados de exposición se nota una diferencia entre ambos ciclos de envejecimiento. Con el ciclo 8UV/4COND la  $G_{IC}$  disminuye un 15%, mientras que para el ciclo 4UV/4COND incrementa aproximadamente un 8%. Reportes en la literatura señalan menciona que tiempos cortos de exposición en ambientes de radiación

y condensación las resinas epóxicas continúan curando, y este entrecruzamiento aumentaría sus propiedades mecánicas, mientras que a tiempos largos de exposición predominan las reacciones de degradación y una merma en sus propiedades mecánicas [11,12,42,43]. Estos resultados sugieren que a las 12 semanas de exposición en el ciclo 8UV/4COND las reacciones de degradación predominan sobre las de entrecruzamiento, mientras que en el ciclo 4UV/4COND el comportamiento es el opuesto.



**Figura 3.14** Comportamiento de la permitividad contra longitud de la fisura para determinar  $\Delta$ , para muestras expuestas a 4UV/4COND.

En la Tabla 3.7 se presentan los resultados análisis de varianza (ANOVA), usando el software Minitab<sup>MR</sup>, para la tenacidad a la fractura, considerando los factores de estudio ciclos de envejecimiento y el tiempo de exposición. En dicho cuadro puede verse que de los dos factores estudiados solamente el tiempo de exposición resultó ser estadísticamente significativo con un nivel de significancia del 5%, ( $\alpha=0.05$ ).

**Tabla 3.6** Resultados generales de  $\Delta$  y  $G_{IC}$  para ciclos 8UV/4COND y 4UV/4COND para muestras expuestas a envejecimiento acelerado.

8UV/4COND		$\Delta$		$G_{IC}$ (KJ/m <sup>2</sup> )	
Semanas	Promedio	D.E.	Promedio	D.E.	
0	72.8443623	8.1232542	19.15892	2.2706156	
4	58.201	5.153	25.553	0.8531	
8	57.1439	2.124	32.651	2.441	
12	79.9583	1.176	27.55	0.1977	

4UV/4COND		$\Delta$		$G_{IC}$ (KJ/m <sup>2</sup> )	
Semanas	Promedio	D.E.	Promedio	D.E.	
0	72.8443623	8.1232542	19.15892	2.2706156	
4	55.389	1.796	24.955	0.624	
8	69.521	0.4747	26.085	3.099	
12	61.879	6.014	28.394	0.102	

En las figuras 3.15 y 3.16 se muestran las gráficas de los efectos principales y de la interacción ciclos contra tiempo de exposición sobre la tenacidad a la fractura, en donde puede observarse que la  $G_{IC}$  no es influenciada por el tipo de

ciclo de envejecimiento y que se incrementa durante los dos primeros meses de exposición y luego permanece prácticamente constante.

**Tabla 3.7** Resultados del análisis de ANOVA para la Tenacidad a la fractura,  $G_{IC}$ .

<b>Diseño factorial</b>		<b>Modelo lineal general</b>			
Factores	2	Factor	Tipo	Niveles	Valores
Muestras	8	Bloques	Fijo	2	1,2
Bloques	1	UV/COND	Fijo	2	4/4, 8/4
Réplicas	2	Tiempo	Fijo	4	0, 4, 8, 12
Total de muestras	16				
Total de bloques	2				
Numero de niveles	2, 4				
Total de muestras	16				

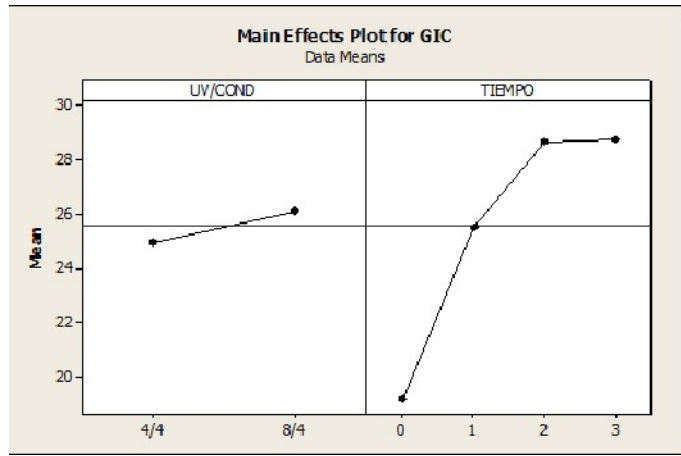
  

<b>Fuente</b>	<b>d.f</b>	<b>Seq. SS</b>	<b>Adj. SS</b>	<b>Adj. MS</b>	<b>F-Valor</b>	<b>P-Valor Prob&gt;F</b>	<b>Dif. significativa</b>
Bloques	1	1.452	1.452	1.452	0.24	0.638	-
A- UV/COND	1	5.336	5.336	5.336	0.89	0.377	-
B-Tiempo	3	240.310	240.310	80.103	13.34	0.003	Significativo
AB	3	15.711	15.711	5.237	0.87	0.499	-
Error	7	42.020	42.020	6.003			
Total	15	304.829					

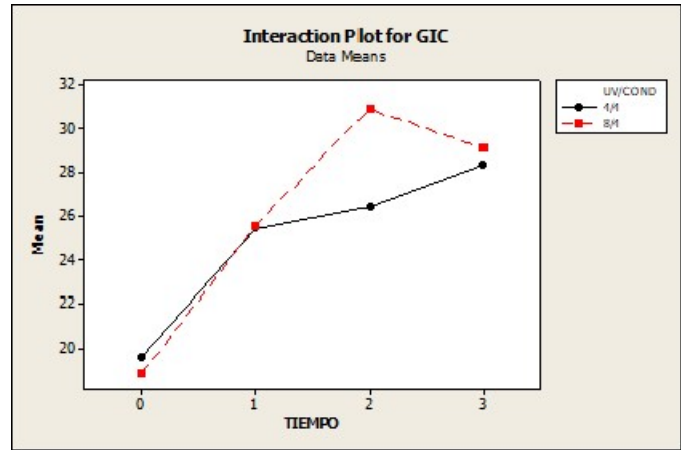
  

<b>S</b>	<b>R-cuadrados</b>	<b>R-cuadrados (adj)</b>
2.45008	86.22%	70.46%





**Figura 3.15** Comparación de los efectos principales de la tenacidad a la fractura.



**Figura 3.16** Interacción ciclos contra tiempo de exposición de la tenacidad a la fractura.

### 3.5.2 Viga corta

Los resultados de las pruebas mecánicas de viga corta se muestran en la tabla 3.8, donde se aprecia que la resistencia al cortante se incrementa durante las primeras 4 semanas, se mantiene constante entre las semanas 4 y 8 y disminuye a partir de la semana 8 para ambos ciclos de envejecimiento. Sin embargo se pueden apreciar diferencias entre ambos ciclos. El incremento en la resistencia

al cortante durante las primeras cuatro semanas en el ciclo 8UV/4COND fue del 55% y su disminución de un 27%, mientras que para el ciclo 4UV/4COND resultaron ser de un 29% y 27% respectivamente.

**Tabla 3.8** Resultados de la máxima carga y la resistencia al cortante utilizando viga corta para muestras expuestas a envejecimiento acelerado.

<b>8UV/4COND</b>		<b>Carga Máxima, (N)</b>		<b>Resistencia al cortante, (MPa)</b>	
Semanas	Promedio	D.E.	Promedio	D.E.	
0	171.296	4.507	2.6419	0.1404	
4	313.515	12.932	4.0981	0.07798	
8	367.34	26.5165	4.776	0.4478	
12	226.98	58.777	3.046	0.2536	

<b>4UV/4COND</b>		<b>Carga Máxima, (N)</b>		<b>Resistencia al cortante, (MPa)</b>	
Semanas	Promedio	D.E.	Promedio	D.E.	
0	171.296	4.507	2.6419	0.1404	
4	261.30	3.7514	3.422	0.06554	
8	259.22	5.5295	3.4908	0.02944	
12	195.52	14.0783	2.677	0.1206	

En la Tabla 3.9 se presentan los resultados del análisis de ANOVA para la resistencia al cortante, en donde puede apreciarse que ambos factores, los ciclos de envejecimiento acelerado y el tiempo de exposición, así como su interacción son estadísticamente significativos al 5% de significancia.

En las figuras 3.17 y 3.18 se muestran las gráficas de los efectos principales y de la interacción ciclos contra tiempo de exposición. En la figura 3.18 se pueden observar que la resistencia al cortante depende de ambos factores siendo más

importante el tiempo de exposición que el tipo de ciclo de envejecimiento. Por otra parte, en la gráfica de interacción se puede ver que el cambio en la resistencia al cortante utilizando la viga corta está asociada al tipo de ciclo, siendo más importante el ciclo 8UV/4COND que el ciclo 4UV/4COND.

**Tabla 3.9** Resultados del análisis de ANOVA para la resistencia al cortante utilizando la viga corta.

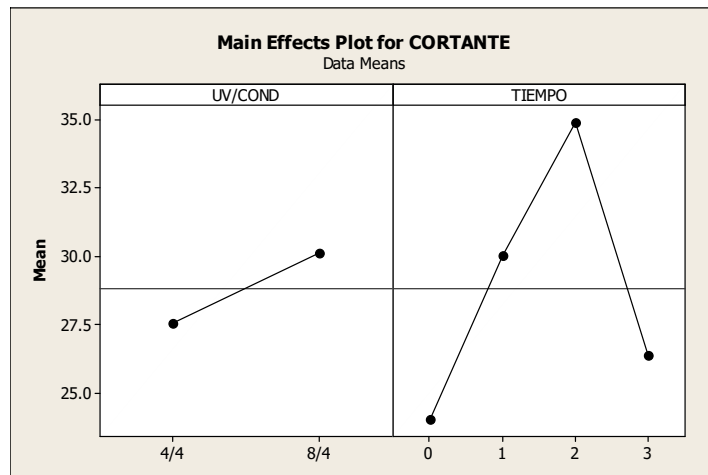
<b>Diseño factorial</b>		<b>Modelo lineal general</b>			
Factores	2	Factor	Tipo	Niveles	Valores
Muestras	8	Bloques	Fijo	2	1,2
Bloques	1	UV/COND	Fijo	2	4/4, 8/4
Réplicas	2	Tiempo	Fijo	4	0, 4, 8, 12
Total de muestras	16				
Total de bloques	2				
Numero de niveles	2, 4				
Total de muestras	16				

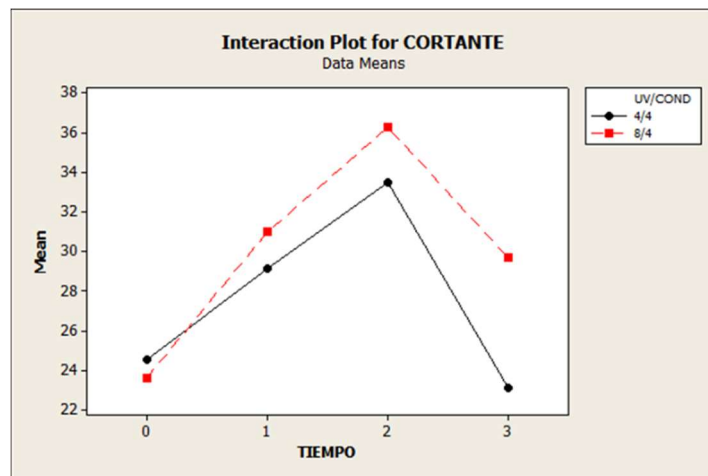
<b>Fuente</b>	<b>d.f</b>	<b>Seq. SS</b>	<b>Adj. SS</b>	<b>Adj. MS</b>	<b>F-Valor</b>	<b>P-Valor Prob&gt;F</b>	<b>Dif. significativa</b>
Bloques	1	0.476	0.476	0.476	0.33	0.585	-
A-UV/COND	1	26.420	26.420	26.420	18.14	0.004	Significativo
B-Tiempo	3	266.135	266.135	88.712	60.93	0.000	Significativo
AB	3	28.923	28.923	9.641	6.62	0.019	Significativo
Error	7	10.192	10.192	1.456			
Total	15	332.146					

<b>S</b>	<b>R-cuadrados</b>	<b>R-cuadrados (adj)</b>
1.206	96.93%	93.42%



**Figura 3.17** Efectos principales de la resistencia al cortante.

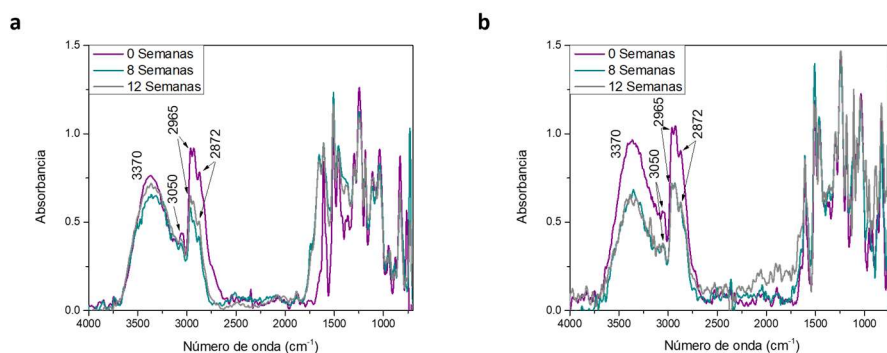


**Figura 3.18** Interacción ciclos contra tiempo de exposición sobre la resistencia al cortante.

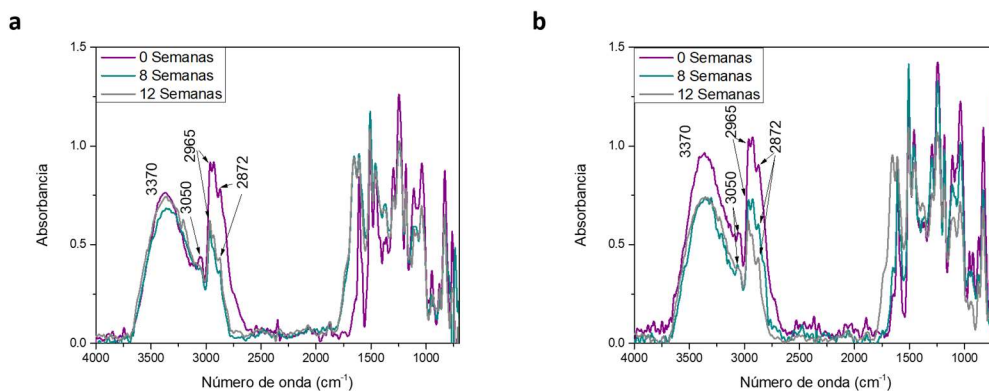
Estos resultados sugieren que durante las cuatro primeras semanas de exposición la matriz polimérica continúa polimerizando, incrementándose la reticulación y por ende las propiedades mecánicas en viga corta. Posteriormente, a tiempos mayores las reacciones de degradación, inducidas por la combinación de radiación UV, temperatura y humedad, predominan, reflejándose en una disminución de la propiedad mecánica. [11,12,43].

### 3.5.3 Espectroscopía con transformada de Fourier

En la figura 3.19 y 3.20 se observa la región de 4000 a 700  $\text{cm}^{-1}$  que se caracterizó principalmente por un pico amplio cerca de 3500  $\text{cm}^{-1}$  que representa el grupo OH, las bandas de hidroxilo son un poco útiles para la caracterización. Las absorbancias normalizadas de las bandas a 3057, 915 y 831  $\text{cm}^{-1}$  son características en resinas epóxicas, estos picos se han utilizado para el análisis cuantitativo de reacciones fotoquímicas y observar cambios que presenta la resina epóxica.

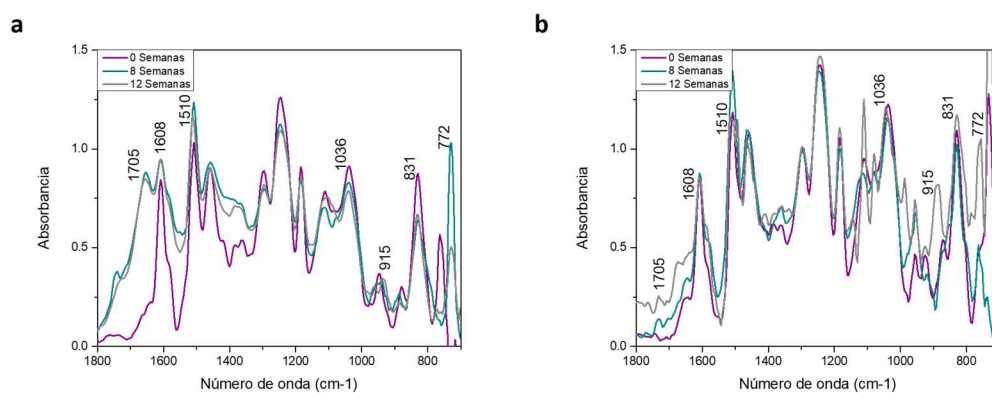


**Figura 3.19** Espectro FTIR para la región 4000 a 700  $\text{cm}^{-1}$  del material compuesto multiescala expuesto a 8UV/4COND de la a) cara exterior y b) cara interior.

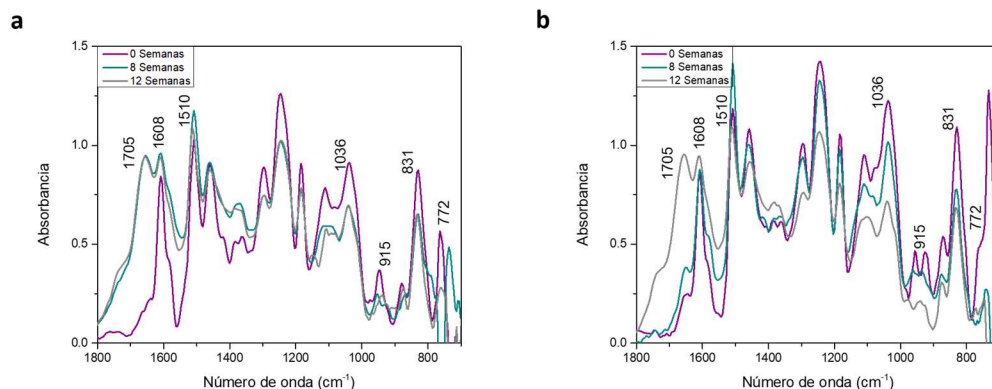


**Figura 3.20** Espectro FTIR para la región 4000 a 700  $\text{cm}^{-1}$  del material compuesto multiescala expuesto a 4UV/4COND de la a) cara exterior y b) cara interior.

El rango de 4000 a 700  $\text{cm}^{-1}$  es muy difícil apreciar este cambio, los espectros se graficaron también en la región de 1800 a 700  $\text{cm}^{-1}$  donde se observan en la figura 3.21 para el ciclo 8UV/4COND y 3.22 para el ciclo 4UV/4COND. Para las muestras que fueron expuestas en la cámara de envejecimiento se ve claramente la diferencia de la altura en los picos reportados en la tabla 3.10, lo que sugiere que el consumo de grupos epoxi representa el avance en el curado de la resina epóxica. Por otra parte se puede apreciar que durante el curado de la resina epóxica se desarrolla un pico cerca de 1725 y 1705  $\text{cm}^{-1}$ . El primero se asigna a un éster aromático y el último a un ácido carboxílico. En esta región y hasta 2200  $\text{cm}^{-1}$  también están presentes varias bandas débiles de combinación de grupos aromáticos. Picos característicos de un entrecruzamiento completo en resinas epóxicas [64,82].



**Figura 3.21** Espectro FTIR para la región 1800 a 700  $\text{cm}^{-1}$  del material compuesto multiescala expuesto a 8UV/4COND de la a) cara exterior y b) cara interior.



**Figura 3.22** Espectro FTIR para la región 1800 a 700  $\text{cm}^{-1}$  del material compuesto multiescala expuesto a 4UV/4COND de la a) cara exterior y b) cara interior.

**Tabla 3.10** Índice de Epoxi y Razón de curado a partir del estiramiento C-O-C del grupo oxirano, ubicado en la banda 831  $\text{cm}^{-1}$ .

<b>8UV/4COND</b>	<b>I.E.R. INT.</b>	<b>I.E.R. EXT.</b>	<b>Razón de Curado</b>
0 Semanas	0.72	0.62	1.16
8 Semanas	0.68	0.41	1.65
12 Semanas	0.44	0.34	1.29
<b>4UV/4COND</b>	<b>I.E.R. INT.</b>	<b>I.E.R. EXT.</b>	<b>Razón de Curado</b>
0 Semanas	0.72	0.62	1.16
8 Semanas	0.82	0.54	1.51
12 Semanas	0.64	0.47	1.35

La reducción de los picos pertenecientes a los grupos oxiranos sugiere un aumento en la densidad de reticulación del epoxi. Este aumento de reticulación podría ser mayor si se hubiera dejado los materiales expuestos por más tiempo conduciendo a una fragilidad excesiva y pudiendo dar lugar a microfisuración. Estudios previos sobre la degradación UV de los epóxidos han demostrado que

los mecanismos de reticulación y de escisión de cadena operan de manera competitiva durante el proceso de degradación. El aumento de la reticulación predomina en las primeras etapas de la degradación, después predomina la formación de amida por la escisión de cadena. Ambos mecanismos dan lugar entonces a un aumento de la microfisuración y al deterioro de la superficie, y se pueden establecer reacciones de degradación química sobre la resina [11,12,43,63,64,80–83].

### **3.6 Caracterización morfológica de las muestras fracturadas**

Para la caracterización de los cambios fisicoquímicos en las muestras expuestas a intemperismo acelerado existen diversos métodos, como el de espectrometría como es el de infrarrojo para detectar la formación o desaparición de grupos funcionales. Sin embargo, los cambios físicos en la superficie también son indicadores de la degradación, por ello, mediante microscopía electrónica de barrido se observaron estos cambios efectuados en las muestras.

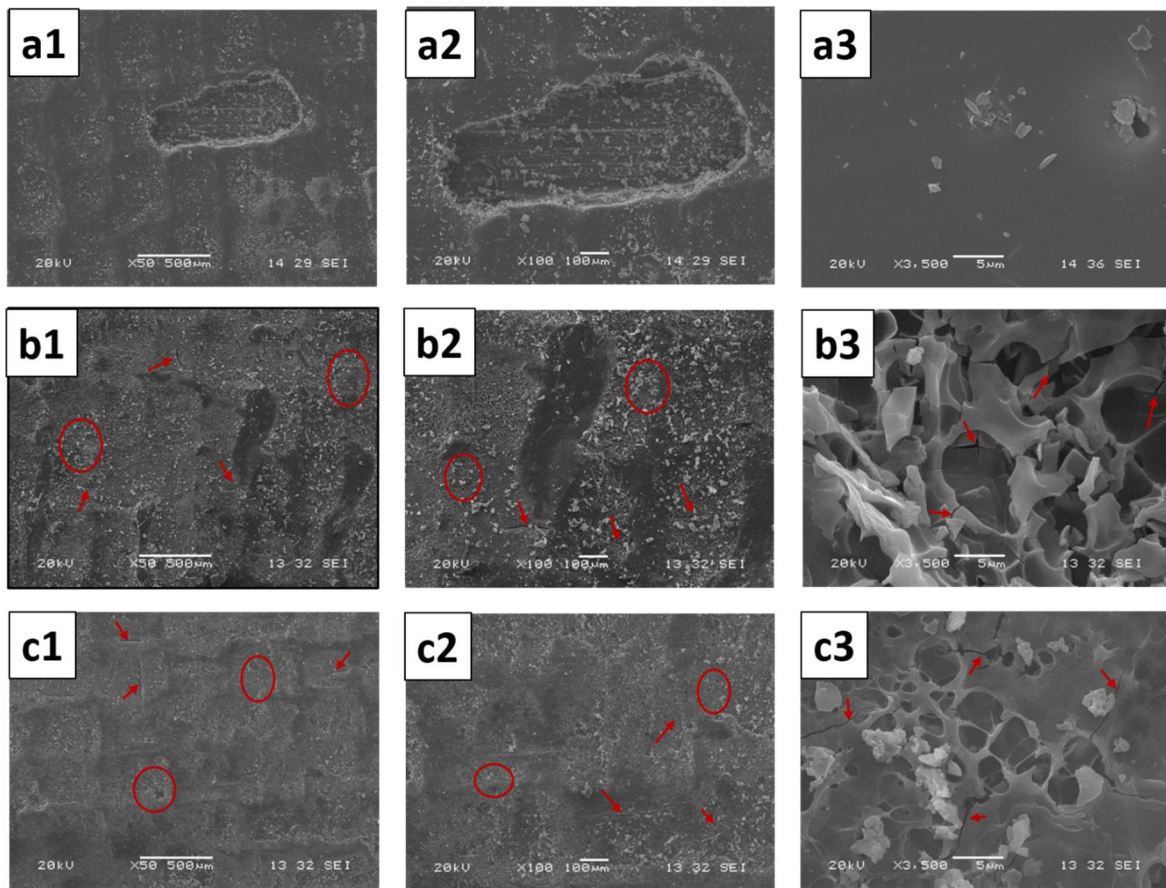
#### ***3.6.1 Microscopía electrónica de barrido***

Para examinar la superficie y las fracturas de las muestras expuestas a envejecimiento acelerado se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido.

En la figura 3.23 se puede observar como el material se va agrietando bajo la exposición al envejecimiento acelerado, en la figura 3.23b presenta un daño mayor en la superficie de la muestra causados por la exposición secuencial de la radiación UV y la humedad, lo que conduce a tiempos prolongados de corrosión extensiva, microfisuración de la resina epóxica, y la desunión de la interfase fibra/matriz. Esta serie de imágenes demuestra una erosión superficial

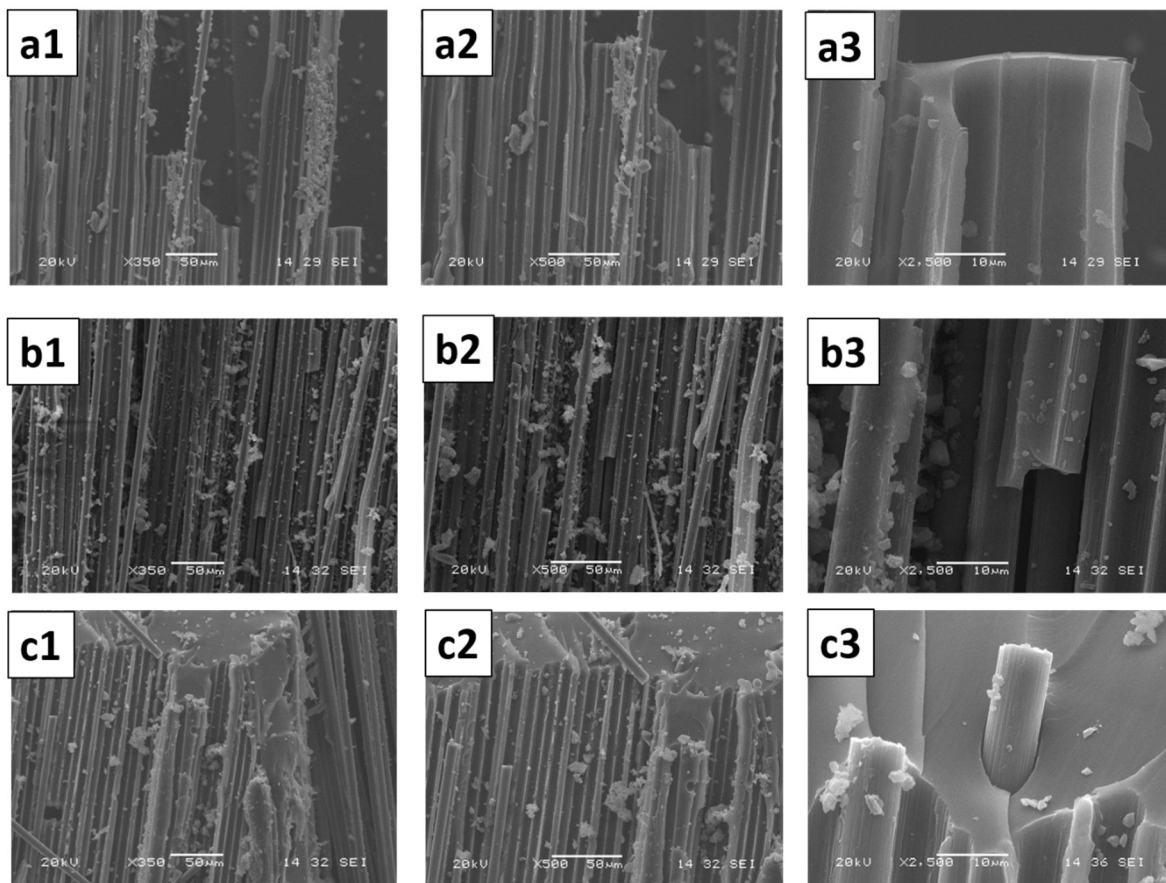


en la resina epóxica, debido a la presencia de microcracks superficiales inducidos por la exposición. Esto debido a la sinergia de la radiación UV y de la humedad que conduce a la pérdida de integridad estructural de los compuestos laminados por la exposición. En este trabajo se aprecia a simple vista cambios menores en la rugosidad de la superficie y cambio de color para todos los especímenes expuestos a la radiación UV. La decoloración, aunque fue superficial, estableció que la foto-oxidación dio lugar a la formación de compuestos químicos cromofóricos [11,12,42,43,83,84].



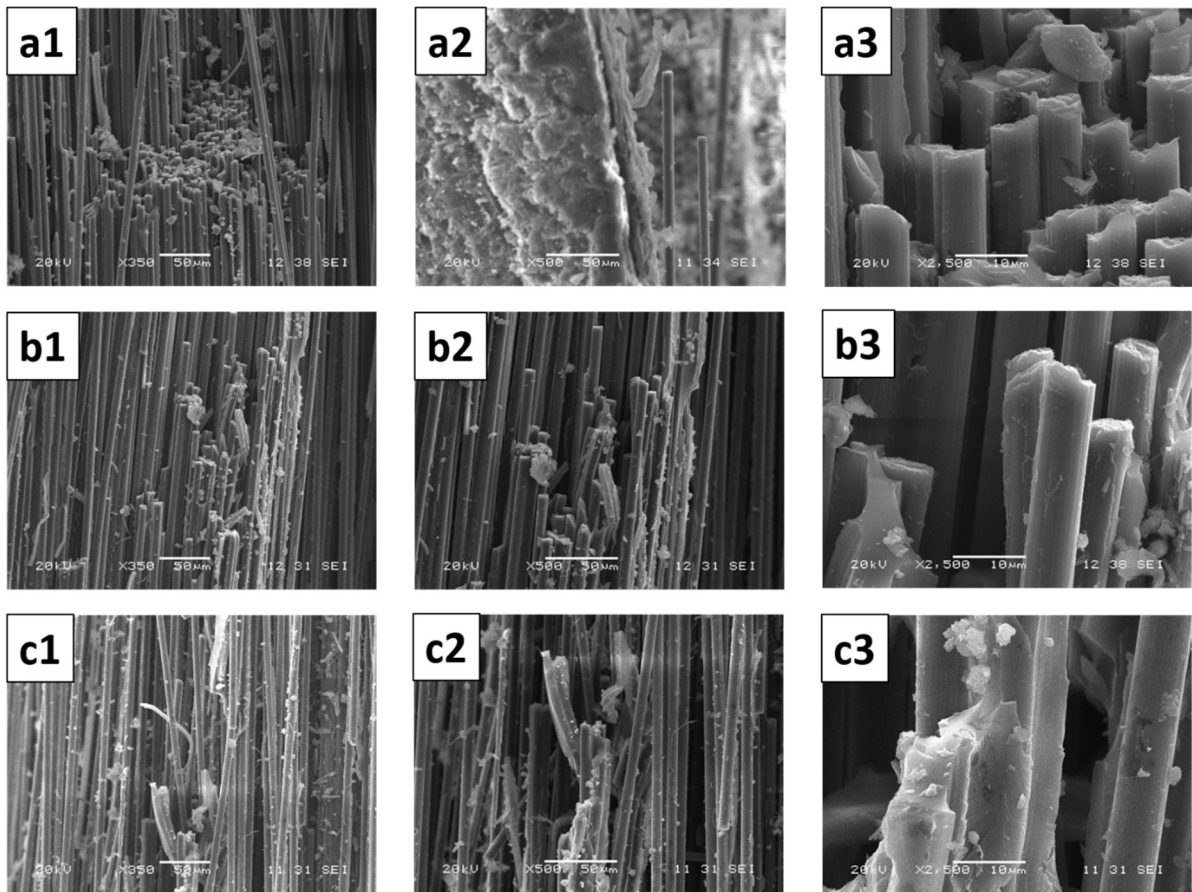
**Figura 3.23** Micrografía de la cara exterior del material compuesto a) tiempo 0, b) 12 semanas expuesto a 8UV/4COND y c) 12 semanas, expuesto a 4UV/4COND.

Las micrografías de la figura 3.24 muestran la rotura y el desprendimiento de las fibras en el material compuesto después de haber sido fracturadas mediante DCB. Donde se puede observar una matriz continua y compacta, observando espacios que corresponde a las fibras desprendidas durante el ensayo, sin embargo no se aprecia espacios vacíos, esto es porque existe una relación entre los espacios vacíos con el orden de magnitud de las fibras. Y tampoco se aprecia algún daño causado por la exposición en la cámara.



**Figura 3.24** Micrografía de la cara interior de muestras ensayadas mediante DCB a diferentes cercanías a) tiempo 0, b) 12 semanas de exposición a 8UV/4COND y c) 12 semanas de exposición a 4UV/4COND.

En las micrografías de la figura 3.24 de las muestras fracturadas en DCB se observa el desprendimiento de las fibras en el material compuesto mientras que en el ensayo de viga corta, mostradas en la figura 3.25, presenta una rotura de las fibras sin la existencia de desprendimiento. En estas micrografías tampoco se aprecia alguna cavidad o espacios vacíos en el interior del material compuesto multiescala.



**Figura 3.25** Micrografía de la cara interior de muestras ensayadas mediante viga corta a diferentes cercanías a) tiempo 0, b) 12 semanas de exposición a 8UV/4COND y c) 12 semanas de exposición a 4UV/4COND.

### **3.7 Discusión**

Los resultados de la caracterización química, mecánica y morfológica de los laminados multiescala multicapa con y sin envejecimiento acelerado muestran que la implementación del proceso de fabricación usando el método de laminación manual asistida con vacío permitió la obtención de laminados multicapa con contenidos de fibra y propiedades mecánicas semejantes a materiales similares reportados en la literatura.

Así mismo, los resultados encontrados respecto a la influencia de los dos diferentes ciclos de envejecimiento acelerado y el tiempo de exposición sobre las propiedades mecánicas de la resistencia cortante y la tenacidad a la fractura (delaminación en Modo I) mostraron ciertas diferencias que pueden ser atribuidas a dos factores principales. El primero de ellos es la diferencia en las solitudes mecánicas de cada uno de los ensayos y el segundo al efecto de la combinación de los factores radiación UV, Temperatura y Humedad sobre las reacciones de polimerización (reticulación) y de degradación de la matriz epóxica.

La caracterización de las propiedades químicas usando la técnica de FTIR muestran que durante las primeras semanas de exposición en la cámara de envejecimiento acelerado los especímenes de prueba experimentaron un proceso de postcurado, inducido por la radiación UV, ya que se observó una disminución en el índice de grupos epoxi residuales. Esta disminución fue más rápida y evidente en el ciclo 8UV/4COND y en las caras exteriores de los laminados si se la compara con el ciclo 4UV/4COND y las caras interiores del laminado (superficie de fractura o de delaminación). A tiempos mayores a 8 semanas de exposición, las reacción de degradación de la matriz epóxica

empezaron a predominar sobre las de polimerización, principalmente en las caras exteriores de los especímenes, incrementando su fragilidad y por ende una drástica pérdida en las propiedades mecánicas de la resistencia al cortante. Debido al espesor de los especímenes, el máximo tiempo de exposición al que fueron expuestos los especímenes no permitió que el frente de degradación alcanzara la zona de delaminación y por lo tanto no se observó una caída en la tenacidad a la fractura como fue el caso de la resistencia al cortante. Sin embargo, si se pudo constatar que la propiedad se estabilizó, es decir el proceso de reticulación cesó casi por completo y la tenacidad se mantuvo prácticamente constante. Los resultados del análisis morfológico por medio de SEM corroboraron este proceso. Se encontraron evidencias claras de deterioro por fotodegradación en las caras exteriores de los laminados expuestos, no así en las caras interiores o de delaminación.

## CONCLUSIONES

Usando un diseño estadístico experimental factorial se estudió el efecto de dos diferentes ciclos de radiación UV/COND y el tiempo de exposición sobre la tenacidad a la fractura (delaminación en modo I) y sobre la resistencia al cortante, de un material compuesto multiescala multicapa de resina epóxica (RE)/fibras de carbono (FC)/nanotubos de carbono multicapa (MWCNT, por sus siglas en inglés). Los resultados de los ensayos mecánicos se analizaron mediante un análisis de varianza (ANOVA) y se encontró que para la resistencia al cortante ambos factores, los ciclos UV/COND y el tiempo de exposición y su interacción resultaron ser estadísticamente significativos, mientras que para tenacidad a la fractura solamente el tiempo de exposición fue estadísticamente significativo.

Se encontró que durante las primeras semanas del envejecimiento acelerado los especímenes de prueba experimentaron un proceso de postcurado, inducido por la radiación UV, siendo más notorio este proceso en el ciclo 8UV/4COND y en las caras exteriores de los laminados comparados con el ciclo 4UV/4COND y las caras interiores del laminado (superficie de fractura o de delaminación) respectivamente. A tiempos mayores a 8 semanas de exposición, las reacción de degradación de la matriz epóxica empezaron a predominar sobre las de polimerización, principalmente en las caras exteriores de los especímenes, incrementando su fragilidad y por ende una drástica pérdida en las propiedades mecánicas de la resistencia al cortante. Debido al espesor de los especímenes, el máximo tiempo de exposición al que fueron expuestos los especímenes no permitió que el frente de degradación alcanzara la zona de delaminación y por lo tanto no se observó una caída en la tenacidad a la fractura como fue el caso

de la resistencia al cortante. Los resultados del análisis morfológico por medio de SEM corroboraron este comportamiento. Se encontraron evidencias claras de deterioro por fotodegradación en las caras exteriores de los laminados expuestos, no así en las caras interiores o de delaminación.

## **RECOMENDACIONES**

La finalidad de la caracterización del material compuesto laminado fue conocer el comportamiento mecánico con el paso del tiempo. Sin embargo, por los datos obtenidos, como trabajo a futuro se recomienda continuar con la caracterización de los materiales expuestos a envejecimiento acelerado, al menos 6 meses de exposición para completar el presente estudio, obteniendo un panorama más amplio del comportamiento del material compuesto. Y posiblemente, utilizar tiempos de post-curado más prolongados o elevar la temperatura en la metodología para realizar los laminados. Si existiera el tiempo sería interesante exponer el material a envejecimiento natural para realizar una correlación del material para reforzar el estudio y poder alcanzar eventualmente, un desarrollo tecnológico que pueda ser aprovechado en la industria.



## REFERENCIAS

- [1] Sithique MA, Ramesh S, Alagar M. Mechanical properties of bismaleimides modified polysulfone Epoxy Matrices. *Int J Polym Mater* 2007;56:911–27. doi:10.1080/00914030601123401.
- [2] Mujika F, Benito a De, Fernandez B. Mechanical properties of carbon woven reinforced epoxy matrix composites. A study on the influence of matrix modification with polysulfone. *Composites* 2002;2:372–82. doi:10.1002/pc.10439.
- [3] Garton A, Daly JH, Stevenson WTK, Wiles DM. The crosslinking of epoxy resins at interfaces. III. At a carbonized polyacrylonitrile surface. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 1986;24:2383–94. doi:10.1002/pola.1986.080241001.
- [4] Gulyás J, Rosenserger S, Földes E, Pukánszky B. Chemical Modification and Adhesion in carbon fiber/epoxy micro-composites; coupling and surface coverage. *Polym Compos* 2010;21:387–95.
- [5] Carrillo-Escalante HJ, Alvarez-Castillo A, Valadez-Gonzalez A, Herrera-Franco PJ. Effect of fiber-matrix adhesion on the fracture behavior of a carbon fiber reinforced thermoplastic-modified epoxy matrix. *Carbon Lett* 2016;19:47–56. doi:10.5714/CL.2016.19.047.
- [6] Thostenson ET, Gao L, Chou T-W. *Networks of carbon nanotubes: Health monitoring of fiber composites*. USA: n.d.
- [7] Pang S, Li G, Helms JE, Ibekwe SI. Influence of ultraviolet radiation on the low velocity impact response of laminated beams. *Compos Part B Eng* 2001;32:521–8.
- [8] Musto P, Ragosta G, Abbate M, Scarinzi G. Photo-oxidation of high performance epoxy networks: Correlation between the molecular mechanisms of degradation and the viscoelastic and mechanical response. *Macromolecules* 2008;41:5729–43. doi:10.1021/ma8005334.
- [9] Shokrieh MM, Bayat A. Effects of Ultraviolet Radiation on Mechanical Properties of Glass/Polyester Composites. *J Compos Mater* 2007;41:2443–55. doi:10.1177/0021998307075441.
- [10] Andrady AL, Hamid SH, Hu X, Torikai A. Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials. *J Photochem Photobiol B Biol* 1998;46:96–103. doi:10.1016/S1011-1344(98)00188-2.
- [11] Kumar BG, Singh RP, Nakamura T. Degradation of Carbon Fiber-reinforced epoxy composites by Ultraviolet radiation and condensation. *J Compos Mater* 2002;36:2713–33. doi:10.1106/002199802028682.

- [12] Korach CS, Liao H, Wu D, Feka P, Chiang F. Combined effects of moisture and UV radiation on the mechanics of carbon fiber reinforced vinylester composites. *Conf Proc Soc Exp Mech Ser* 2013;2:117–22. doi:10.1007/978-3-319-00852-3.
- [13] Adams RD, Singh MM. The dynamic properties of fibre-reinforced polymers exposed to hot, wet conditions. *Compos Sci Technol* 1996;56:977–97. doi:10.1016/0266-3538(96)00065-6.
- [14] Hull D. *Materiales compuestos. Primera*. Barcelona: 1987.
- [15] Dzenis Y. Structural Nanocomposites. *Science* (80- ) 2013;319:419–20. doi:10.1007/978-3-642-40322-4.
- [16] Muñoz-Vélez MF, Valadez-González A, Herrera-Franco PJ. Effect of fiber surface treatment on the incorporation of carbon nanotubes and on the micromechanical properties of a single-carbon fiber-epoxy matrix composite. *Express Polym Lett* 2017;11:704–18. doi:10.3144/expresspolymlett.2017.68.
- [17] Lachman N, Carey BJ, Hashim DP, Ajayan PM, Wagner HD. Application of continuously-monitored single fiber fragmentation tests to carbon nanotube/carbon microfiber hybrid composites. *Compos Sci Technol* 2012;72:1711–7. doi:10.1016/j.compscitech.2012.06.004.
- [18] Lachman N, Wiesel E, Guzman de Villoria R, Wardle BL, Wagner HD. Interfacial load transfer in carbon nanotube/ceramic microfiber hybrid polymer composites. *Compos Sci Technol* 2012;72:1416–22. doi:10.1016/j.compscitech.2012.05.015.
- [19] Kamae T, Drzal LT. 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* 2012;43:1569–77. doi:10.1016/j.compositesa.2012.02.016.
- [20] Sager RJ, Klein PJ, Lagoudas DC, Zhang Q, Liu J, Dai L, et al. Effect of carbon nanotubes on the interfacial shear strength of T650 carbon fiber in an epoxy matrix. *Compos Sci Technol* 2009;69:898–904. doi:10.1016/j.compscitech.2008.12.021.
- [21] Besednjak Dietrich A. *Materiales Compuestos: Procesos de fabricacion de embarcaciones. Primera*. Barcelona: 2005.
- [22] Yang G, Fu S-Y, Yang J-P. Preparation and mechanical properties of modified epoxy resins with flexible diamines. *Elsevier* 2007;48:302–10. doi:10.1016/j.polymer.2006.11.031.
- [23] Astrom BT. *Manufacturing of Polymer Composites*. In: Chapman (Hall &, editor. *Manuf. Polym. Compos*. Cheltenham, United Kingdom: 1997, p. 431–7.

- [24] Chung DDL. Carbon fiber composites. Oxford: Butterworth-Heinemann; 1994.
- [25] Mallick PK. Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design. Tercera. U.S.: 2007.
- [26] McAninch IM. Evaluation of randomly oriented carbon nanotubes as reinforcement in plant oil resins. Delaware, USA.: 2008.
- [27] Iijima S. Helical microtubues of graphitic carbon. Lett to Nat 1991;353:737–40. doi:10.1038/354056a0.
- [28] Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. Nature 1993;363:603–5. doi:10.1038/363603a0.
- [29] Avilés F, Cauich-Rodríguez J V., Moo-Tah L, May-Pat A, Vargas-Coronado R. Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization. Carbon N Y 2009;47:2970–5. doi:10.1016/j.carbon.2009.06.044.
- [30] Stupenengo F. Materiales y materias primas. In: Instituto Nacional de Educación Tecnológica, editor. Mater. compuestos, República Argentina: 2011.
- [31] Rabek JF. Polymer Photodegradation. vol. 1. 1995. doi:10.1007/978-94-011-1274-1.
- [32] Bustamante BP. La degradación de los plásticos. Rev Univ EAFIT 2012;30:67–86.
- [33] Miranda J. Reacciones y sus mecanismos en la degradación de polímeros. Instituto Politécnico Nacional, 2015.
- [34] Schnabel W. Polymer degradation : principles and practical applications. New York: Hanser International; 1981.
- [35] Gardette JL, Rivaton A, Therias S. Photodegradation Processes In Polymeric Materials. Photochem. Photophysics Polym. Mater., 2010, p. 569–601. doi:10.1002/9780470594179.ch15.
- [36] Sakai W, Tsutsumi N. Photodegradation and Radiation Degradation. Poly(Lactic Acid) Synth. Struct. Prop. Process. Appl., 2010, p. 413–21. doi:10.1002/9780470649848.ch24.
- [37] Q-LAB. Cámaras de ensayo de intemperismo acelerado. Bol Electron QUV 2007:12.
- [38] Q-LAB. Una selección de lámparas para la QUV. Boletín Técnico Lu-8160 2006:2.
- [39] Brennan PJ. UVA-340 Eposure of automotive materials: A status report. Q-Panel Co 1990;12:73–7.
- [40] Liau WB, Tseng FP. The effect of long-term ultraviolet light irradiation on polymer

- matrix composites. *Polym Compos* 1998;19:440–5. doi:10.1002/pc.10118.
- [41] Garg A, Ishai O. Hygrothermal influence on delamination behavior of graphite/epoxy laminates. *Eng Fract Mech* 1985;22:413–27. doi:10.1016/0013-7944(85)90142-0.
- [42] Nakamura T, Singh RP, Vaddadi P. Effects of environmental degradation on flexural failure strength of fiber reinforced composites. *Exp Mech* 2006;46:257–68. doi:10.1007/s11340-006-6067-7.
- [43] Lv X, Zhang Q, Xie G, Liu G. Degradation of carbon fiber/epoxy composites by Xe lamp and humidity. *Int J Mod Phys B* 2006;20:3686–91. doi:10.1142/S0217979206040209.
- [44] Ashcroft IA, Hughes DJ, Shaw SJ. Mode I Fracture of epoxy bonded composite joints: 1. Quasi-static loading. *Int J Adhes Adhes* 2001;21:87–99.
- [45] Brunner AJ. Experimental aspects of Mode I and Mode II fracture toughness testing of fibre-reinforced polymer-matrix composites. *Comput Methods Appl Mech Eng* 2000;185:161–72. doi:10.1016/S0045-7825(99)00257-1.
- [46] Hojo M, Ando T, Tanaka M, Adachi T, Ochiai S, Endo Y. Modes I and II interlaminar fracture toughness and fatigue delamination of CF/epoxy laminates with self-same epoxy interleaf. *Int J Fatigue* 2006;28:1154–65. doi:10.1016/j.ijfatigue.2006.02.004.
- [47] López Menéndez AJ. Nueva metodología de ensayo para la caracterización a fractura en modo III de materiales compuestos laminados. Universidad de Oviedo, 2015.
- [48] Zabala H, Aretxabaleta L, Castillo G. Estudio numérico experimental de la influencia de la velocidad de carga en el comportamiento a fractura en modo I de laminados de fibra de carbono. *Mater Compuestos n.d.*;15:1–6.
- [49] Broek D. *Elementary engineering fracture mechanics*. Tercera. Londres: Martinus Nijhoff; 1982.
- [50] Hunston DL. Composite interlaminar fracture: effect of matrix fracture energy. *Compos Technol Rev* 1984;4:176–80.
- [51] Hunston DL, Moulton RJ, Johnston JJ, Bascom WD. Matrix resin effects in composite delamination: mode I fracture aspects. *ASTM STP* 1987;937:74–94.
- [52] ASTM D5528. Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites 1 2011:1–12. doi:10.1520/D5528-01R07E03.2.
- [53] Arai M, Hirokawa JI, Hanamura Y, Ito H, Hojo M, Quaresimin M. Characteristic of mode I fatigue crack propagation of CFRP laminates toughened with CNF interlayer.

Compos Part B Eng 2014;65:26–33. doi:10.1016/j.compositesb.2014.02.025.

- [54] Czabaj MW, Ratcliffe JG. Comparison of intralaminar and interlaminar mode I fracture toughnesses of a unidirectional IM7/8552 carbon/epoxy composite. *Compos Sci Technol* 2013;89:15–23. doi:10.1016/j.compscitech.2013.09.008.
- [55] Li Y, Hori N, Arai M, Hu N, Liu Y, Fukunaga H. Improvement of interlaminar mechanical properties of CFRP laminates using VGCF. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2009;40:2004–12. doi:10.1016/j.compositesa.2009.09.002.
- [56] Kadlec M, Nováková L, Mlch I, Guadagno L. Fatigue delamination of a carbon fabric/epoxy laminate with carbon nanotubes. *Compos Sci Technol* 2016;131:32–9. doi:10.1016/j.compscitech.2016.05.013.
- [57] Borowski E, Soliman E, Kandil UF, Taha MR. Interlaminar fracture toughness of CFRP laminates incorporating multi-walled carbon nanotubes. *Polymers (Basel)* 2015;7:1020–45. doi:10.3390/polym7061020.
- [58] Wicks SS, Wang W, Williams MR, Wardle BL. Multi-scale interlaminar fracture mechanisms in woven composite laminates reinforced with aligned carbon nanotubes. *Compos Sci Technol* 2014;100:128–35. doi:10.1016/j.compscitech.2014.06.003.
- [59] Kalpakjian S, Schmid SR. *Manufactura, ingeniería y tecnología*. In: México PE de, editor. *Manuf. Ing. y Tecnol. Cuarta, Ciudad de Mexico: Prentice Hall; 2002, p. 68.*
- [60] Ferraro J, Basile L. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Tercera Ed. London: Ed. Academic Press; 1982.
- [61] Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, David J. Kiemle DLB. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Octava Edi. New York: n.d.
- [62] Pouchert CJ. *The aldrich library of infrared spectra*. Tercera ed. New York: 1981.
- [63] Riccardi CC, Williams RJJ. A kinetic scheme for an epoxy-amine reaction with simultaneous etherification.pdf. *J Appl Polym Sci* 1986;32:3445–56.
- [64] González-González M, Cabanelas JC, Baselga J. Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake. *Univ Carlos III Madrid* 2012;2:261–84. doi:10.5772/2055.
- [65] Furlan R, Mata E. *Metodologías relacionadas con la generacion de diversidd molecular*. Primera. Mexico, D.F.: 2012.
- [66] Dow Plastics. D.E.R. 331. 2001.
- [67] Sika. SikaWrap-301C. México: 2015.

- [68] Zhang G, Sun S, Yang D, Dodelet JP, Sacher E. The surface analytical characterization of carbon fibers functionalized by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> treatment. *Carbon N Y* 2008;46:196–205. doi:10.1016/j.carbon.2007.11.002.
- [69] ASTM D2344/D2344M. Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials. *Annu B ASTM Stand* 2011:1–8. doi:10.1520/D2344.
- [70] ASTM D3171. Standard Test Methods for Constituent Content of Composite Materials 2010:1–6. doi:10.1520/D3529M-10.2.
- [71] ASTM D4329. Standard Practice for Fluorescent Ultraviolet ( UV ) Exposure of Plastics 2001:1–5. doi:10.1520/D5208-09.2.
- [72] Balasubramanian K, Burghard M. Chemically functionalized carbon nanotubes. *Small* 2005;1:180–92. doi:10.1002/sml.200400118.
- [73] Su SH, Chiang WT, Lin CC, Yokoyama M. Multi-wall carbon nanotubes: Purification, morphology and field emission performance. *Phys E Low-Dimensional Syst Nanostructures* 2008;40:2322–6. doi:10.1016/j.physe.2007.09.087.
- [74] Rosca ID, Watari F, Uo M, Akasaka T. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid. *Carbon N Y* 2005;43:3124–31. doi:10.1016/j.carbon.2005.06.019.
- [75] Datsyuk V, Kalyva M, Papagelis K, Parthenios J, Tasis D, Siokou A, et al. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon N Y* 2008;46:833–40. doi:10.1016/j.carbon.2008.02.012.
- [76] Schierz A, Zänker H. Aqueous suspensions of carbon nanotubes: Surface oxidation, colloidal stability and uranium sorption. *Environ Pollut* 2009;157:1088–94. doi:10.1016/j.envpol.2008.09.045.
- [77] Tzounis L, Kirsten M, Simon F, Mäder E, Stamm M. The interphase microstructure and electrical properties of glass fibers covalently and non-covalently bonded with multiwall carbon nanotubes. *Carbon N Y* 2014;73:310–24. doi:10.1016/j.carbon.2014.02.069.
- [78] Muñoz-Vélez MF. Estudio del comportamiento interfacial en un material compuesto epoxi/fibras de carbono y nanotubos de carbono. Centro de Estudios de Investigación Científica de Yucatán, 2017.
- [79] Shekar KC, Prasad BA, Prasad NE. Interlaminar Shear Strength of Multi-walled Carbon Nanotube and Carbon Fiber Reinforced, Epoxy – Matrix Hybrid Composite. *Procedia Mater Sci* 2014;6:1336–43. doi:10.1016/j.mspro.2014.07.112.
- [80] Feazel CE, Verchot EA. A Simple Technique for Use with Infrared Spectroscopy to Study the Curing of Epoxy Resins. *J Polym Sci* 1957;25:351–3.

- [81] Li L, Wu Q, Li S, Wu P. Study of the infrared spectral features of an epoxy curing mechanism. *Appl Spectrosc* 2008;62:1129–36. doi:10.1366/000370208786049204.
- [82] Stevens GC. Cure Kinetics of a Low Epoxide/Hydroxyl Group- Ratio Bisphenol A Epoxy Resin-Anhydride System by Infrared Absorption Spectroscopy. *J Appl Polym Sci* 1981;26:4259–78.
- [83] Hughes WL. Effects of Water , Salt Solution and Simulated Concrete Resins Used in Civil Engineering Applications. *Polymer (Guildf)* 2001;22.
- [84] Joseph P V., Rabello MS, Mattoso LHC, Joseph K, Thomas S. Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Compos Sci Technol* 2002;62:1357–72. doi:10.1016/S0266-3538(02)00080-5.

*Porque Dios es quien da la sabiduría; la ciencia  
y el conocimiento brotan de sus labios.*

**Proverbios 2:6**

*Nunca consideres el estudio como una obligación,  
sino como una oportunidad para penetrar  
en el bello y maravilloso mundo del saber.*

**Albert Einstein (1879-1955)**