



"DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE UNA MATRIZ POLIMÉRICA CARGADA DE NANOFIBRAS DE CARBONO MAGNÉTICAMENTE ORIENTABLES"

OPCIÓN TESIS

PARA OPTAR AL TÍTULO DE:

INGENIERO BIOMÉDICO

PRESENTA:

DIEGO GONZÁLEZ MEDINA

MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO 2019





TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Mérida

"2019. Año del Caudillo del Sur. Emiliano Zapata"

Anexo III

FORMATO DE LIBERACIÓN DEL PROYECTO PARA LA TITULACIÓN INTEGRAL

Mérida; Yuc., 9 de Mayo de 2019.

M.C. DARVIN PEREZ SOSA. JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS PROFESIONALES. PRESENTE

Por este medio le informo que ha sido liberado el siguiente proyecto para la titulación integral:

a)	Nombre del Estudiante	GONZÁLEZ MEDINA DIEGO
b)	Carrera	INGENIERÍA BIOMÉDICA
c)	N° de Control	E11080608
d)	Nombre del Proyecto	DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE UNA MATRIZ POLIMÉRICA CARGADA DE NANOFIBRAS DE CARBONO MAGNÉTICAMENTE ORIENTABLES
d)	Producto	TESIS PROFESIONAL

Agradezco de antemano su valioso apoyo en esta importante cactividad para la formación profesional de nuestros egresados.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®



ING. JOSÉ FIDEL RODRÍGUEZ HUERTA.

ASESOR	REVISOR	REVISOR
DTD	CHAR	Marc
Ìngeniero en Comunicaciones y Electrónica Iván Manuel Gil Domínguez	Maestro en Ciencias en Ingeniería Bioquímica Gabriela Noemi Moreno Novelo	Ingeniero Industrial en Electrónica Oscar García González



SEP Instituto Tecnologico de Mérida, Km.5 Carretera Mérida-Progreso A.P 911 C.P 97118 Mérida Yucatán, México, Tels. 964-50-00, Ext. 10001, 10401 10601, 10201 e-mail:itm@itmerida.mx http://www.itmerida.mx



"Estamos en una roca viajando alrededor de 1 entre billones de estrellas. Nuestra especie es 1 entre 5 billones que han existido. Nuestras probabilidades de nacer fueron 1 en 400 trillones. Tu no eres especial, pero tienes una suerte increíble. Disfruta tu vida, ya que nunca volverás a existir."

AGRADECIMIENTOS

A mi familia que siempre me ha apoyado en todos los proyectos que me he propuesto y en especial a mi madre por todo su esfuerzo, apoyo incondicional y sacrificios que ha hecho por mi.

A la Facultad de Ingeniería – UADY y a mis asesor el Dr. Miguel Ángel Zambrano Arjona que me ofreció la oportunidad de trabajar en este maravilloso proyecto.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS
ÍNDICE GENERAL 6
ÍNDICE DE FIGURAS
ÍNDICE DE TABLAS
PRÓLOGO10
RESUMEN11
INTRODUCCIÓN12
ANTECEDENTES13
CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO14
1.2 Ondas térmicas14
1.3 Modelo fototérmico del Resonador de Ondas Térmicas15
1.5 Modelo de Lewis-Nielsen de conductividad térmica efectiva
CAPÍTULO 2: NANOESTRUCTURAS DE CARBONO19
2.1 Introducción19
2.2 Nanofibras de carbono20
2.3 Síntesis de CNF22
CAPÍTULO 3: MATERIALES Y MÉTODOS24
3.1 Materiales24
3.1.1 Resina Poliéster24
3.1.2 Nanofibras de carbono (CNF)25
3.1.3 Ferrofluido
3.1.4 Preparación de las muestras27
3.2 Arreglo experimental
3.2.1 Amplificador Lock-In

3.2.2 Láser	31
4.2.3 Bobinas Hemholtz	31
4.2.4 Controlador de Diodos Láser	32
3.3 Ajuste del arreglo experimental	32
3.4 Proceso de medición	33
4.5 Resumen de procesos	34
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y CONCLUSIONES	35
4.1 Resultados	35
4.2 Conclusión	
TRABAJOS CITADOS	41
ANEXO 1	44
ANEXO 2	54

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – ESQUEMA DE ONDA TÉRMICA12
FIGURA 2.1 – FORMAS ALOTRÓPICAS DEL CARBONO17
FIGURA 2.2 – NANOFIBRAS DE CARBONO SEM18
FIGURA 2.3 – TIPOS DE CNF
FIGURA 3.1 – NANOFIBRA DE CARBONO PR-24-XT-HHT24
FIGURA 3.2 – D IAGRAMA EXPERIMENTAL DEL SISTEMA DE MEDICIÓN 26
FIGURA 3.3 – DIAGRAMA EXPERIMENTAL DEL SISTEMA TWRC28
FIGURA 3.4 – Amplificador Lock-In29
Figura 3.5 – Láser rojo de 638nm29
Figura 3.6 – Bobinas Hemholtz30
FIGURA 3.7 – CONTROLADOR DE DIODOS LÁSER LDC50130
FIGURA 3.8 – DIAGRAMA DE EXPERIMENTAL DEL TWRC
FIGURA 3.9 – DIAGRAMA DE PROCESOS32
FIGURA 4.1 – D IAGRAMA DE COMPORTAMIENTO DE LAS CNF F DEPENDIENDO EL CAMPO MAGNÉTICO
INDUCIDO
FIGURA 4.2 – I MÁGENES DE MICROSCOPÍA ÓPTICA DE BAJA CONCENTRACIÓN DE NANOFIBRAS DE CARBONO
FUNCIONALIZADAS
FIGURA 4.3 – FASE VS ESPESOR, Ø=1%
FIGURA 4.4 – DIFUSIVIDAD TÉRMICA VS CONCENTRACIÓN35
FIGURA 4.5 – DIFUSIVIDAD NORMALIZADA CON RESPECTO AL CAMPO MAGNÉTICO
FIGURA 4.6 – CONDUCTIVIDAD TÉRMICA EFECTIVA VS CONCENTRACIÓN

TABLA 2.1 – PRINCIPALES PROPIEDADES CONSEGUIDAS EN MATERIALES DE MATRIZ	
POLIMÉRICA CARGADA DE CNF EN DIFERENTES SECTORES	19
TABLA 3.1 – P ROPIEDADES DE LA RESINA POLIÉSTER EN ESTADO LÍQUIDO	23
TABLA 3.2 – C ARACTERÍSTICAS DE LA CNF	23
TABLA 3.3 – CARACTERÍSTICAS DEL EMG 900	25

El trabajo de investigación aquí presentado tiene como objetivo el desarrollo y estudios óptico y térmico, de nuevos materiales inteligentes en una matriz polimérica, creados a base de resina poliéster cargada de nanofibras de carbono magnéticamente orientables.

De manera preliminar, uno de los propósitos de este trabajo fue la optimización del método de funcionalización de las nanofibras de carbono, para lo cual se diseño y construyó un sistema de medición óptico con el que se determinó de manera precisa el coeficiente de absorción óptica de suspensiones de nanofibras de carbono en ferrofluidos a diferentes concentraciones de nanopartículas de magnetita.

Los materiales compuestos de resina poliéster y nanofibras de carbono, fueron elaborados con la finalidad de modificar sus propiedades ópticas y térmicas por medio de la aplicación de campos magnéticos externos de baja intensidad, al controlar la orientación de las cargas de nanofibras de carbono adornadas o funcionalizadas con nanopartículas de magnetita.

Para la determinación de la difusividad térmica de los compuestos, se empleó un sistema de medición por el método fotopiroeléctrico, llamado Resonador de Ondas Térmicas. El arreglo experimental fue montado en el Laboratorio de Nanomateriales Inteligentes, de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Yucatán.

Los resultados obtenidos fueron analizados y reportados en función de la fracción volumétrica y de la dirección e intensidad del campo magnético. Además, se propone un modelo térmico efectivo basado en el modelo de Lewis-Nielsen, que se ajusta a los datos experimentales y ofrece resultados empíricos que explican la fenomenología presentada. En el **Anexo 1** y **Anexo 2** se muestran productos que se hicieron a la par de este proyecto, los cuales fueron publicados en una revista internacional "Int J Thermophys (2018)" y en congresos.

Se logro determinar el coeficiente de absorción óptico de un material compuesto en función de la orientación de las nanofibras de carbono, mediante técnicas fototérmicas.

El propósito de este proyecto fue usar técnicas fototérmicas para determinar las propiedades físicas de resina poliéster cargada de nanofibras de carbono, en especial la conductividad efectiva del material.

Se desarrollo un sistema para determinar la cantidad máxima hierro absorbido por las CNF, una vez obtenido dicho valor se procedió a preparar las muestras de resina poliéster cargadas de CNF a distintas concentraciones.

Se utilizo el resonador de ondas térmicas como instrumento de medición en conjunto a una bobina Hemhotlz para así poder orientar en distintos ángulos las CNF mediante el campo magnético generado.

Los dos mayores logros de este proyecto fue la realización de una correcta metodología para la funcionalización de CNF y a la caracterización de materiales con métodos de bajo costo, los cuales ayudaran a futuras investigaciones no solo con CNF sino también con otros materiales base carbono.

Se revelo el comportamiento de las CNF en una matriz polimérica en estado liquido y sus atribuciones al campo de los materiales inteligente fue de suma importancia para proyectos futuros para el desarrollo de nuevos materiales y futuras investigaciones, así como para la comparación de técnicas de medición.

INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos están formados por dos o más materiales completamente distinguibles de forma física, insolubles entre sí y con una interface entre ellos (D. Hull and T. W. Clyne, 2006) (Prasad, 2009). La gran importancia de estos materiales es que la combinación de las propiedades de cada uno de sus componentes genera un material cuyas características, resultan superiores a la suma de las propiedades de sus componentes (Nielsen, Composites Materials: Properties as Influenced by Pase Geometry, 2005).

La tendencia tecnológica actual se dirige hacia la aplicación de los conocimientos generados en los estudios de materiales con dimensiones cada vez mas pequeñas, esta tendencia ha llevado a un creciente desarrollo en una importante rama de la investigación, la nanociencia; la cual ha evolucionado de manera considerable en años recientes, generando de este modo el surgimiento de nuevas tecnologías (Gabor L. Hornyak, 2008).

Al conjuntar las áreas de investigación en compuestos y nanomateriales, es cuando los nanocompuestos se originan; los cuales se definen como materiales con multifases, completamente distinguibles entre sí, donde al menos una de las fases tiene en una, dos o tres de sus dimensiones una longitud menor a 100nm; o bien, estructuras que estén separadas entre sí por distancias nanométricas.

ANTECEDENTES

Antes de 1985 el carbono solo era conocido en dos formas alotrópicas: diamante y grafito. El diamante es un material tridimensional con propiedades isotrópicas, mientras que el grafito es un material bidimensional. Más recientemente, se desarrollaron estructuras de carbono cero dimensionales, tales como los fullerenos y estructuras de carbono unidimensionales, tales como los nanotubos y las nanofibras de carbono (Ebbessen, 1996).

Cuando se descubrió que los nanotubos y las nanofibras de carbono poseían formidables propiedades físicas, varios investigadores trataron de sintetizar materiales compuestos que pudieran exhibir una o más propiedades térmicas, ópticas, mecánicas o eléctricas (M. J. Beircuk, 2002). Por ejemplo, los nanotubos de carbono demostraron ser mas efectivos que las micropartículas de carbón negro para conducir el calor y la electricidad, debido a su relación longitud-diámetro (Colbert, 2003).

Con relación al trabajo realizado en esta tesis, existen antecedentes importantes relativos a investigaciones llevadas a cabo en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Yucatán (FIUADY), en el área de la Ciencia de los Materiales, sobre propiedades térmicas y ópticas de nanofibras de carbono y también de diversas nanoestructuras de carbono, utilizando las técnicas fototérmicas; así mismo en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados – Unidad Mérida, en colaboración con la FIUADY, se ha trabajado de manera importante en la investigación de las propiedades térmicas y ópticas de materiales compuestos cargados con nanoestructuras de carbono.

1.1 Introducción

En el estudio de los materiales compuestos siempre ha representado un gran desafío obtener las propiedades físicas, ya que dichos materiales contienen dos o mas fases que por si solas no son posibles ser estudiadas. Debido a esto se han desarrollado diversos modelos que toman en cuenta ciertas consideraciones que hacen mas fácil el estudio de los materiales compuestos. Por ejemplo, se puede considerar una mezcla homogénea de un material compuesto, donde las características físicas de una o más fases son conocidas, facilitando la elaboración de modelos que puedan resolver dicho sistema. Así como los principios físicos utilizados para la medición de propiedades térmicas mediante el resonador de ondas térmicas (TWRC), la cual es una técnica que absorbe la energía óptica convirtiéndola en energía térmica.

1.2 Ondas térmicas

Una onda térmica es la respuesta de un medio a una fuente de calentamiento periódico. Cuando una fuente de energía incide sobre la superficie de un sólido opaco, el sólido absorberá parte de esta energía y producirá un flujo localizado de calor, si la fuente de calor es modulada, un flujo periódico es producido por la muestra. El resultado de este flujo de calor se llama onda térmica. Las ondas térmicas pueden ser producidas en el interior de un material que haya absorbido la energía tal y como se muestra en la Figura 1.1.



Figura 1.1 – Esquema de onda térmica.

El concepto de onda térmica viene del comportamiento que presenta la conducción del calor, el cual es un proceso clásico de difusión de calor, que se rige por la ecuación de calor de Fourier con una fuente de calor oscilatoria:

$$\Delta^2 T(\vec{r},t) - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial t} T(\vec{r},t) = -\frac{1}{k} \dot{q}(\vec{r},t) \qquad (1.1)$$

donde $T(\vec{r}, t)$ es el campo de temperatura oscilatorio, $\dot{q}(\vec{r}, t)$ es la fuente de calor por unidad de tiempo por unidad de volumen (Wm^{-3}) , k es la conductividad térmica $(Wm^{-1}K^{-1})$ y $\alpha = \frac{k}{pc}$ es la difusividad térmica (m^2s^{-1}) con p y c como densidad y calor específico, respectivamente. La difusividad térmica es una importante propiedad termofísica que determina la razón a la que se propaga el calor en un material.

1.3 Modelo fototérmico del Resonador de Ondas Térmicas

La técnica del Resonados de Ondas Térmicas (TWRC) es una técnica fototérmicas con sensor piroeléctrico y de espesor de la muestra variable, que se emplea para principalmente para medir la difusividad térmica en fluidos (gases y líquidos o materia condensada suave), consiste en una cavidad cilíndrica de espesor variable, en uno de los extremos se posiciona una lámina de material opaco y térmicamente delgado la cual es excitada por luz modulada proveniente de una fuente luminosa. La onda térmica se propaga en la cavidad a través de un fluido. La señal es detectada del otro extremo de la cavidad por un sensor piroeléctrico (Vales-Pinzon, 2015). Esta señal de voltaje AC es proporcional a la temperatura en la superficie del detector.

$$V(L, \alpha_g, f) = \frac{2I_o b_{gs}}{K_p \sigma_p (1 + b_{gp})(1 + b_{gs})^2} \left(\frac{e^{-\sigma_s l}}{1 - \gamma_{gs}^2 e^{-2\sigma_s L}}\right)$$
(1.2)

donde $\sigma_j = (1 + i)\sqrt{\pi f/\alpha_j}$ es el coeficiente complejo de difusión de la onda térmica; α_j es la difusividad térmica, j = g, s y p para el fluido dentro de la cavidad, la muestra y el sensor

piroeléctrico, respectivamente; f la frecuencia de modulación y l el espesor de la muestra líquida. Los coeficientes térmicos γ_{jk} de las interfaces (j,k), se definen con los coeficientes de acoplamiento b_{jk} entre interfaces, como:

$$\gamma = \frac{1 - b_{jk}}{1 + b_{jk'}}, \qquad \qquad b_{jk} = \frac{k_j \sqrt{\alpha_k}}{k_k \sqrt{\alpha_j}} \qquad (1.3)$$

Otra forma de medir con esta técnica es manteniendo la frecuencia de modulación fija, y variar el espesor de la cavidad. Para este barrido en espesor, la ecuación 1.3 se puede describir de manera reducida, dejando el termino que depende de L, quedando:

$$V(L, \alpha_g) = C \frac{e^{-\sigma_g L}}{1 - \gamma_{gs} \gamma_{gp} e^{-2\sigma_g L}} \qquad (1.4)$$

donde C es una constante independiente de la longitud de la cavidad.

En el régimen térmicamente grueso (Espesor de la muestra mayor a dos veces la longitud de difusión térmica), la ecuación anterior se puede simplificar aún mas, dado que el término de la derecha del denominador decrece mucho mas rápido que el del numerador, ya que la función exponencial en el denominador esta elevada al cuadrado, con respecto a la del numerador, entonces utilizando el Resonador de Ondas Térmicas en la configuración experimental que ofrece la medición a frecuencia fija y barrido en espesor en el régimen térmicamente grueso, la ecuación 1.6, puede escribirse como

$$V(L,\alpha_s) = F(f)e^{-\sigma_g L} = F(f)e^{-L}\sqrt{\pi f/\alpha_s} \ e^{-iL}\sqrt{\pi f/\alpha_s}$$
(1.5)

De esta ecuación, separando la señal en amplitud y fase, se obtienen las siguientes relaciones

$$ln|V| = -\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}}L$$
, para la amplitud (1.6)

$$\Phi = -\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}}L, \quad para \ la \ fase \qquad (1.7)$$

1.5 Modelo de Lewis-Nielsen de conductividad térmica efectiva

El modelo de Lewis-Nielsen es un modelo empírico con el que se obtienen buenos resultados aunque en sus ecuaciones no incluyan la resistencia térmica interfacial. Fue creado para fracciones volumétricas con concentraciones de hasta 40% debido que a mayores concentraciones se vuelve inestable.

La ventaja del modelo de Lewis-Nielsen es su simplicidad y el amplio rango de formas que puede emplearse para modelar las cargas añadidas a la matríz. La conductividad térmica efectiva de un compuesto de acuerdo al modelo de Lewis-Nielsen esta dado como:

$$k_{eff} = \frac{1 + AB\phi}{1 - B\psi\phi} \qquad (1.8)$$

donde

$$B = \left(\frac{K_1/K_m - 1}{K_1/K_m + A}\right)$$
(1.9)

$$\psi = 1 + \left(\frac{1 - \phi_m}{\phi_m^2}\right)\phi \qquad (1.10)$$

En las ecuaciones (), k_m es la conductividad térmica de la matriz, k_1 es la conductividad térmica del compuesto (en este caso la CNF), ϕ es la fracción volumétrica del compuesto y ϕ_m es la fracción volumétrica máxima del compuesto.

2.1 Introducción

Existen diferentes materiales los cuales están constituidos por los mismos átomos, esto quiere decir que la forma en que se estructuran dichos átomos afecta de manera sustancial a los materiales. La posición espacial que ocupan los átomos en las moléculas hacen que las propiedades físicas y químicas del material se modifiquen de manera significativa, en mejor ejemplo que se puede dar es el carbono. El carbono existe en diferentes formas estables las cuales se conocen como formas alotrópicas del carbono.

En la alotropía del carbono se conocen seis formas en las que los átomos de carbono se pueden acomodar o configurar: amorfo, carbonos, diamante, fullerenos, grafito y nanotubos. Tal y como se muestra en la **Figura 2.1**.



Figura 2.1 – Formas alotrópicas del carbono.

2.2 Nanofibras de carbono

Las nanofibras de carbono son muy similares a los nanotubos de carbono en forma y tamaño ya que, como los CNT, son estructuras cilíndricas constituidas por capas de grafeno sin embargo, la disposición de estas capas son diferentes que en el caso de los CNT. En ese sentido, las CNF presentan estructuras internas más similares a las del grafito, si bien el límite entre nanofibras de carbono y nanotubos de carbono multicapa no está definido claramente. Las nanofibras de carbono presentan un diámetro comprendido entre 30-300 nm y una longitud de hasta 50-100 µm.



Figura 2.2 – Nanofibras de Carbono SEM.

Existe una serie de aplicaciones para las cuales la tecnología presente de las CNF de carbono no necesita de un desarrollo adicional. El único requerimiento añadido del material una vez producido es un proceso de limpieza ya las CNF están recubiertas por una capa muy fina de un compuesto policíclico aromático, condensado durante el proceso de producción al producirse un enfriamiento del gas que acompaña a las nanofibras en el sistema de recogida del producto.

Dichas aplicaciones están principalmente relacionadas con la introducción de CNF en matrices poliméricas debido a la capacidad de las CNF de moldear sus propiedades físicas, especialmente como moderadoras del coeficiente de expansión térmica, en el reforzamiento de una determinada matriz (K. Hirota, 2009). En la **Tabla 2.1** se resumen las principales propiedades conseguidas y

mejoradas en materiales compuestos de matriz polimérica utilizando CNF, así como los sectores industriales que podrían estar interesados en el desarrollo de dichos materiales compuestos. Existen otra serie de aplicaciones, relacionadas con el sector de almacenamiento energético, que requieren procesos mas complejos para adecuar las CNF a los requerimientos necesarios (G. G. Tibbetts, 2007), las cuales podrían ser utilizadas en el área de la biomedicina.

PROPIEDADES DE LOS NANOCOMPUESTOS	SECTOR
Incremento de rigidez a baja densidad.	Automotriz, Aeronáutico, Biónica, Deportivo, Médico, Militar.
Incremento de resistencia a tracción a baja densidad.	Automotriz, Aeronáutico, Deportivo, Médico, Militar.
Incremento de la temperatura de distorsión térmica a baja densidad.	Automotriz, Aeronáutico, Deportivo, Médico, Militar, Componentes Industriales.
Estabilidad dimensional de cargas bajas.	Automotriz, Aeronáutico, , Eléctrico, Médico, Militar.
Apantallamiento electromagnético con cargas, densidades y precios bajos.	Automotriz, Aeronáutico, Deportivo, Médico, Militar, Telecomunicaciones.
Micromodelado.	Equipos de precisión , Médico, Militar.
Resistencia al desgaste.	Transporte, Industrial, Maquinaria.
Absorción de ondas de radar.	Médico, Militar, Energético, Telecomunicaciones.

Tabla 2.1 – Principales propiedades conseguidas en materiales de matriz polimérica cargada de CNF en diferentes sectores.

Actualmente se conocen tres tipos diferentes de CNF como se muestran en la Figura 2.3.



Figura 2.3 – Tipos de CNF.

Ribbon ó Shell: Los planos son paralelos al eje longitudinal.

Fishbone ó Herringbone: Los planos están inclinados con respecto al eje de longitud, pueden ser sólidos o huecos.

Platelet: Los planos son perpendiculares al eje longitudinal, pueden ser perpendiculares al eje como helicoidales.

La calidad de las nanofibras de carbono como material de refuerzo en materiales compuestos, así como la capacidad de incrementar las conductividades eléctricas y térmicas en matrices aislantes, es frecuentemente inferior a la de los nanotubos de carbono, sin embargo es posible que las nanofibras de carbono puedan dar mejores resultados debido a su radio de aspecto.

2.3 Síntesis de CNF

Mediante un proceso químico conocido como "deposito químico de vapor" o (CVD por sus siglas en inglés) con variantes como asistencia térmica y de plasma, es la técnica mas eficiente para el crecimiento de las nanofibras de carbono.

Este método se caracteriza por descomponer moléculas en fase gaseosa a altas temperaturas, después el carbón es depositado en la presencia de un metal de transición que actúa como catalizador sobre un sustrato donde subsecuentemente se realiza el crecimiento de la fibra

alrededor de las partículas catalizadoras. El diámetro de la nanofibra depende del tamaño del catalizador (G. Che, 1998).

3.1 Materiales

Los materiales utilizados en este proyecto fueron dos tipos de suspensiones, en los que se utilizó como medio líquido resina poliéster, el cual posteriormente se polimerizó con partículas sólidas de nanofibras de carbono previamente funcionalizados (CNF_F).

Las nanofibras de carbono fueron funcionalizados mediante un material ferromagnético, llamado magnetita(Fe₃O₄).

Se elaboraron muestras a base de poliepóxido y nanotubos de carbono. Se utilizaron concentraciones volumétricas con respecto a las CNF a 0%, 0.125%, 0.25%, 0.5% y 1%.

3.1.1 Resina Poliéster

La resina poliéster (termoestable) es una resina sintética insaturada formada mediante la reacción de ácidos dibásicos y alcoholes polihídricos. Se usa comúnmente como matriz para la construcción de equipos, anticorrosivos y como reforzadores.

Se utilizó por sus propiedades físicas y químicas, además de que es un material transparente con una viscosidad ideal ya que permite la alineación de las nanofibras al aplicarse un campo magnético de baja intensidad.

La resina poliéster utilizada en este proyecto fue la PP- Cristal Preparada, sintetizado por la empresa Poliformas Plásticas (Poliformas Plásticas S.A. de C.V, 2010). Los datos técnicos de la resina se muestran en la **Tabla 3.1**.

PROPIEDADES DE RESINA LÍQUIDA					
Especificaciones	Valor	Método de prueba			
Viscosidad @ 250 C , Brookfield LVF, aguja # 3 a 60 r.p.m. (cps)	400 ± 50	GET-03-009			
Gravedad especifica @ 25°C	1.10 ± 0.02	GET-03-009			
Color APHA	Transparente Cristalino	GET-03-034			
% de Sólido	65±3	GET-03-038			

Tabla 3.1 – Propiedades de la resina poliéster en estado líquido.

3.1.2 Nanofibras de carbono (CNF)

Las nanofibras de carbono utilizadas en este proyecto de investigación fueron sintetizadas por la empresa Pyrograf Products, Inc. Se utilizó la nanofibra PR-24-XT-HHT la cual se describe de manera técnica en la **Tabla 3.2** (Pyrograf Products, Inc., s.f.).

Tipo de Nanofibra	Grado de Nanofibra	Área de la Superficie N2, (m²/gm)	Superficie de Dispersión Energética, (mJ/m ²)	Contenido de Humedad (%)	Contenido de Hierro (ppm)	Contenido PAH (mg PAH/g fibra)
PR-24	XT-HHT	35-45	125-145	< 5	< 100	< 1

Tabla 3.2 – Características de la CNF.

Las nanofibras de carbono PR-24-XT-HHT tienen un tratamiento térmico a 3,000°C por el cual obtienen el grado HHT. Esto hace que las fibras obtengan una grafitización completa y crea una nanofibra altamente conductiva.

La **Figura 3.1** muestra una nanofibra de carbono PR-24-XT-HHT, en dicha imagen se puede apreciar que la nanofibra de carbono tiene una estructura tipo platelets, tal y como se observó previamente en la **Figura 2.3**.



Figura 3.1 – Nanofibra de carbono PR-24-XT-HHT.

3.1.3 Ferrofluido

El ferrofluido EMG 900 de Ferrotec es un miembro de la familia Ferrotec de Serie EMG ferrofluidos a base de aceite. A diferencia de la serie de APG Ferrotec de ferrofluidos que se han optimizado para aplicaciones de audio de los altavoces, los ferrofluidos de la serie EMG Ferrotec abordan una amplia gama de requisitos de aplicación y pueden ser utilizados para la experimentación y el desarrollo de aplicaciones. El EMG 900 es elaborado mediante una mezcla de Magnetita (Fe₃O₄) y Queroseno. La **Tabla 3.3** se muestran las características proporcionadas por el fabricante.

SATURACIÓ	N DE MAGNETI	VISCOSIDAD		
Ferrofluido	Gauss [CGS]	mT [Si]	cP[CGS]	mPa-s
EMG 900	990	99	60	60

Tabla 3.3 - Características del EMG	900.
-------------------------------------	------

3.1.4 Preparación de las muestras

Se prepararon compuestos a base de CNF y resina poliéster, los CNF fueron funcionalizados mediante la adhesión de magnetita (Fe₃O₄) a las CNF.

Las concentraciones preparadas fueron concentraciones volumétricas, en referencia a las nanoestructuras de carbono, y fueron 0%, 0.125%, 0.25%, 0.5% y 1%.

Las muestras desarrolladas además de tener diferentes concentraciones de CNF también se orientaron en diferentes ángulos, los cuales fueron sin campo magnético, 0° y 90°.

I. Funcionalización de las nanofibras de carbono.

Para la correcta funcionalización de las nanofibras de carbono se realizaron diversos experimentos en los cuales se determinó la cantidad ideal para pintar las nanofibras de carbono con magnetita sin la necesidad de realizar lavados posteriores de queroseno. Para la obtención de dicho dato fue necesario el diseño y elaboración de un sistema de medición del coeficiente de absorción óptica con respecto a la distancia por el método de Beer-Lambert, dicho sistema se puede observar en la **Figura 3.2**.

Una vez teniendo los datos se mezcló la nanofibra de carbono con el ferrofluido EMG900 a la concentración ideal. Una vez que las nanofibras quedaron en una suspensión de queroseno, se removió el queroseno y se dejo evaporar en una mufla por 4 días a una temperatura de 80° C.



Arreglo del sistema para la medición de coeficientes de transmitancia óptica (A): Motor de pasos (a), sostén del motor de pasos (b), respaldo de la base y soporte del micrómetro (c), base para depositar la muestra (d), sostén del sistema (B) (e), micrómetro con acoplador flexible (f). Fuente emisora de luz y receptor detallado (B): diodo thorlabs (a), cavidad receptora del diodo (b), vidrios (c y f), cavidad receptora de la muestra, ésta se localiza en el A (d). Softwares y hardware (C): Espectrometro Avantes(a), controlador del motor de pasos (b), diodo Thorlabs (c).

Figura 3.2 – Diagrama experimental del sistema de medición.

La elaboración de este sistema fue esencial para este proyecto de investigación debido a que usualmente cuando funcionalizan las nanofibras de carbono, el resultado obtenido es de nanofibras y magnetita, estas impurezas o excesos de magnetita pueden llegar a modificar las propiedades de los materiales.

Nosotros llegamos a la conclusión que es necesario que la única magnetita que se encuentre en las muestras es la que este adherida a la nanofibra de carbono.

II. Elaboración de muestras.

Las muestras de nanofibras de carbono en una matriz polimérica fueron elaborados variando la concentración volumétrica de acuerdo a las densidades de la resina poliéster y la nanofibra de carbono. Para la variación de concentración volumétrica, se empleó la razón de densidades siguiente:

$$\varphi = \frac{V_{CNF}}{V_{Total}} \qquad (4.1)$$

Se elaboraron mezclas de 1.33 ml, en las cuales se fue variando la concentración volumétrica de las CNF previamente mencionadas.

Los nanocompuestos fueron elaborados con el siguiente procedimiento:

- I. Se miden las masas de las proporciones volumétricas determinadas para la resina poliéster y posteriormente las de las CNF.
- II. Se mezcla mediante agitación mecánica y posteriormente se dispersa por medio de un procesador ultrasónico a 20 kHz por 2 minutos efectivos en intervalos de 30 segundos.
- III. Se vuelve a agitar mecánica y ultrasónicamente durante 30 segundos, antes de realizar las mediciones.

Las técnicas fototérmicas son usadas frecuentemente para la determinación propiedades térmicas y ópticas de los materiales. El Resonador de Ondas Térmicas fue la técnica utilizada para medir las propiedades de los nanocompuestos, ya que ha sido una técnica ampliamente utilizada para medir la difusividad térmica de los materiales. Este método se basa en generar ondas mediante un láser modulado que incide una oblea de silicio.

Finalmente se compararán los resultados obtenidos entre las distintas muestras, analizando concentración volumétrica, ángulo de orientación y propiedades físicas obtenidas.

3.2 Arreglo experimental



Figura 3.3 – Diagrama del sistema experimental del TWRC.

El diagrama esquemático del sistema experimental TWRC es mostrado en la **Figura 4.3**. Un láser diodo de baja potencia marca Mitsubishi, modelo ML520G71, con longitud de onda de 638 nm de 300 mW, modulado a través de un controlador de diodos láser marca Stanford Research Systems, modelo LDC501, es utilizado para incidir la muestra. El láser esta montado en un brazo de aluminio el cual esta conectado a un sistema de desplazamiento XYZ marca THORLABS, modelo PT3/M.

3.2.1 Amplificador Lock-In

El láser es modulado a una frecuencia f empleando un amplificador Lock-In, el cual genera una señal sinusoidal de referencia que es enviada a un controlador el cual hace de interface entre el

láser y el amplificador con el propósito de mantener modulada la potencia del mismo. La **Figura 3.4**, muestra el amplificador Lock-In utilizado durante la realización del experimento fue fabricado por la empresa Standford Research System y es el modelo SR830 DSP.



Figura 3.4 – Amplificador Lock-In.

3.2.2 Láser

La **Figura 3.5**, muestra el láser utilizado en el arreglo experimental es distribuido por la empresa Mitsubishi, modelo ML520G71, el cual emite un haz de luz en una longitud de onda de 638 nm a una potencia de 300mW.



Figura 3.5 – Láser rojo de 638nm.

4.2.3 Bobinas Hemholtz

Las bobinas Hemholtz son dispositivos capaces de producir campos magnéticos uniformes, consiste en dos electroimanes solenoides en paralelo. Estas bobinas son capaces de rotar sobre su

propio eje, para así cambiar el ángulo del campo magnético, tal y como se muestra en la **Figura 3.6**.



Figura 3.6 – Bobinas Hemholtz.

4.2.4 Controlador de Diodos Láser

La **Figura 3.7**, muestra el controlador de diodos láser utilizado fue elaborado por la empresa Stanford Research Systems, de la serie LDC501. La empresa indica que el controlador es altamente estable, tiene poco ruido en las corrientes de entrada, y además esta integrado con un controlador de temperatura.



Figura 3.7 – Controlador de Diodos Láser LDC501.

3.3 Ajuste del arreglo experimental

En el arreglo experimental se utiliza un piezoeléctrico como sensor y una oblea de silicio como generador de ondas, como se muestra en la **Figura 3.8**, dichos instrumentos conforme el paso del tiempo se va degradando, debido al contacto a distintos tipos de muestras, por lo cual es de suma

importancia revisarlos antes de los experimentos. La forma ideal es revisar la difusividad del agua, ya que es una solución neutra la cual no afecta al sensor, ni al generador de ondas.



Figura 3.8 – Diagrama experimental del TWRC..

3.4 Proceso de medición

Una vez calibrado el sistema experimental, se prosigue a realizar el proceso de medición correspondiente para las muestras elaboradas en este proyecto. El procedimiento que se llevó acabo para la medición de cada muestra fue el siguiente:

1. Se escoge la muestra de la concentración que se desea medir.

2. Se verifica que la cavidad del resonador este limpia, de no ser así se limpia con alcohol isopropílico.

3. Se deposita la muestra en la cavidad.

4. Se alinea el generador de ondas dentro de la cavidad y se fija.

5. Se enciende el láser y se desplaza 600μ m hacia arriba y se ajusta de manera manual la amplificación, sin que la amplitud sea mayor a 1 V.

6. Se desplaza 200μm hacia arriba el generador de ondas y se apuntan los valores de amplitud y fase del Lock-In, se desplaza cuatro veces mas hasta llegar a 800μm.

7. Una vez tomados los datos de dicha muestra, se apagan el láser y el amplificador correspondiente, y se vuelve a medir otras tres veces para el correcto procesamiento de datos.

8. Una vez medido sin campo magnético se procede a realizar los pasos cuatro, cinco, seis y siete, se procede a realizar las mediciones con campo magnético orientando las bobinas ya sea en paralelo o perpendicular.

9. Una vez realizadas todas las mediciones de dicha muestra, es necesario limpiar con alcohol isopropílico el resonador de ondas térmicas.

10. Se repiten los pasos del uno al nueve, para las siguientes muestras.

4.5 Resumen de procesos

La **Figura 3.9**, muestra un resumen de los procesos realizados en este proyecto de investigación para obtención de las propiedades físicas de resina poliéster cargada de nanofibras de carbono magnéticamente orientables.



Figura 3.9 – Diagrama de procesos.

4.1 Resultados

Se obtuvieron muestras de nanofibras de carbono funcionalizadas a diferente concentración volumétrica de resina poliéster. Para examinar la formación de las estructuras tipo cadena, se observó una muestra de baja concentración de concentración de CNF bajo un campo magnético, utilizando un objetivo de microscopio montado en una cámara digital. En la **Figura 4.1** se observa claramente como las nanoestructuras se alinean de manera paralela en presencia del campo magnético, la naturaleza del movimiento de las partículas bajo este esquema se conoce como magnetoforesis positiva.

La **Figura 4.1**, también muestra un diagrama de cómo se orientan las nanoestructuras funcionalizadas con respecto al campo magnético inducido, lo cual hace que formen estructuras tipo cadena tal y como se muestra.



Figura 4.1 – Diagrama del comportamiento de las CNFF dependiendo el campo magnético inducido.

La **Figura 4.2**, muestra fotografías de nuestro sistema resina poliéster- CNF_F , en el cual se observa como las nanopartículas de carbono forman estructuras tipo cadena orientadas en dirección del campo magnético.



Figura 4.2 – Imágenes de microscopía óptica de baja concentración de nanofibras de carbono funcionalizadas.

En la **Figura 4.3**, se muestra una parte de los datos experimentales del TWRC. En la imagen podemos observar como cambia la pendiente de la fase con respecto a la concentración y al campo magnético al cual fue sometido. Dicha recta nos muestra que los datos fueron obtenidos de manera adecuada.



Figura 4.3 – Fase vs espesor, Ø=1%.

Utilizando la aproximación previamente discutida , la difusividad térmica y la conductividad térmica de las matrices poliméricas fueron obtenidas mediante los datos experimentales obtenidos con el TWRC.

La **Figura 4.4**, muestra el aumento de la difusividad térmica con respecto a la concentración de nanofibras de carbono, y también como aumenta o disminuye dependiendo a la orientación del campo magnético sometido.



Figura 4.4 – Difusividad térmica vs concentración.

La **Figura 4.5**, muestra la difusividad normalizada con respecto al campo magnético, esta gráfica nos muestra el efecto que tiene la orientación de la CNF en el comportamiento de la difusividad térmica.



Figura 4.5 – Difusividad normalizada con respecto al campo magnético.

Finalmente se obtuvo la conductividad térmica efectiva de los materiales mediante la siguiente fórmula:

$$K_{eff} = \alpha_{eff} [\rho_{CNF} C_{CNF} \varphi_{CNF} + \rho_{RP} C_{RP} (1 - \varphi)]$$
(4.1)

Siendo ρ la densidad y *C* el calor específico del material en este caso la nanofibra de carbono y la resina poliéster.

En la **Figura 4.6**, se muestra el comportamiento de la conductividad térmica con respecto a la concentración de CNF y también con respecto a campo magnético sometido. Se puede observar que la conductividad térmica depende enteramente de la difusividad térmica, ya que las dos gráficas tienen el mismo comportamiento.



Figura 4.6 – Conductividad térmica efectiva vs concentración.

4.2 Conclusión

Se utilizó la técnica del resonador de onda térmica para determinar la difusividad térmica y la conductividad térmica de un fluido inteligente, el cual esta compuesto de una matriz polimérica cargada de nanofibras de carbono magnéticamente orientables. En este trabajo se muestra el aumento de la difusividad térmica y la conductividad térmica con respecto al incremento de la concentración volumétrica de CNF.

El mayor incremento de la conductividad térmica se observó al someter una muestra de 1% en concentración volumétrica de CNF y con un campo magnético paralelo. Además se muestra que a bajas concentraciones tanto la difusividad térmica como la conductividad térmica no hay cambios significativos, en especial cuando la orientación del campo magnético es perpendicular, ya que tiende a comportarse como si no estuviera en sometido a un campo magnético.

Estos resultados muestran que debido a la presencia del campo magnético a lo largo del eje del cilindro del resonador, se observa un incremento en la conductividad térmica y en la difusividad térmica encontrada. Esto es debido al hecho de que las partículas forman estructuras tipo cadena alineadas en la dirección del campo magnético, por lo que facilitan la conducción de calor a lo largo de esta dirección, paralela al campo. Así mismo, se observó un decaimiento en la

conductividad térmica y en la difusividad térmica. Esto debido a que las estructuras al estar alineadas de manera perpendicular se crean microvacíos entre las estructuras, lo cual no permite la fácil conducción a lo largo del compuesto. A., S. (2003). On thermal diffusivity. European Journal of Physics(24), 351-358.

- Alvarado, J. J. (n.d.). *mda.cinvestav.mx*. (Cinvestav) Retrieved from http://mda.cinvestav.mx/personal/webpersonal/jjalvarado/cinvetav/eptotm.HTM
- B. G. Han, K. Z. (2012). Electrical characteristics and pressure-sensitive response measurements of carboxyl MWNT/cement composites. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 34(6), 794-800.
- Banduru, P. R. (2007). Electrical Properties and Applications of Carbon Nanotube Structures . Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 7, 1239–1267.
- Cannon, J. (1984). The One-Dimensional Heat Equation, Encyclopedia of mathematics and its applications. (Addison-Wesley, Ed.)
- Cinvestav Unidad Mérida. (n.d.). *http://www.mda.cinvestav.mx/*. Retrieved from http://www.mda.cinvestav.mx/personal/webpersonal/jjalvarado/cinvetav/RFI.HTM
- Colbert, D. T. (2003). Single-wall nanotubes: a new option for conduc- tive plastics and engineering polymers. *Plastics Additives Compounds*, 18-25.
- D. Hull and T. W. Clyne, A. I. (2006).
- Dai, H. (2002). Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties. ACS Publications, 35(12), 1035-1044.
- Ebbessen, T. W. (1996). CARBON NANOTUBES: Preparation and Properties. CRC Press.
- G. Che, B. B. (1998). Chemical Vapor Deposition Based Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers Using a Template Method. *Chemistry Materials*, 260-267.
- G. G. Tibbetts, M. L. (2007). A review of the fabrication and properties of vapor-grown carbon nanofiber/polymer composites. *Composites Science and Technology*, 67(7-8), 1709-1718.
- Gabor L. Hornyak, J. J. (2008). Fundamentals of Nanotechnology (1st ed.). (C. Press, Ed.)
- H. S. Carslaw, J. C. (1959). Conduction of Heat in Solids. London: Oxford University Press.
- Holman, J. P. (1985). Transferencia de calor (8va ed.). (M.-H. B. Company, Ed.)

- Ibarra, M. d. (2012). LA ECUACIÓN DEL CALOR DE FOURIER: RESOLUCIÓN MEDIANTE MÉTODOS DE ANÁLISIS EN VARIABLE REAL Y EN VARIABLE COMPLEJA. Universidad Tecnológica Nacional.
- J. Bernholc, D. B. (2002). Mechanical and electrical properties of nanotubes. *ANNUAL REVIEW OF MATERIALS RESEARCH*(32), 347-375.
- J. J. Karippal, H. N. (2010). Effect of amine functionalization of CNF on electrical, thermal, and mechanical properties of epoxy/CNF composites. *Polymer Bulletin*, 65(8), 849-861.
- J. Shen, A. M. (1996). Thermal-wave resonator cavity measurement of the thermal difusivity of air: a comparison between cavity length and modulation-frecuency scans. *International Journal of thermophysics*, 17(6), 1241-1254.
- J. Wang, Y. C. (2009). Carbon nanotubes and nanotube composites for nonlinear optical devices. Journal of Materials Chemistry C, 19.
- J. Zhu, L. L. (2007). On chip manipulation of non magnetic particles in paramagnetic solutions using embedded permanent magnets. *Microfluid nanofluid*, *12*, 65-73.
- K. Hirota, Y. C. (2009, September). The Study on Carbon Nanofiber (CNF)-Dispersed B4C Composites. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, *6*(5), 607.
- Lide, D. R. (2009). Handbook of Chemistry and Physics (90 ed.). (C. Press, Ed.)
- M. D. Krebs, R. M. (2009). Formation of ordered cellular structures in suspension vial label-free negatve magneophoresis. *Nano letters*, *9*(5), 1812-1817.
- M. J. Beircuk, M. C. (2002). Carbon nanotube composites for thermal management. *Applied Physics Letters*, 80(15).
- Marin, E. (2006). Thermal Physics Concepts: The Role of the Thermal Effusivity. *The Physics Teacher*, 44, 432.
- Martin, D. M. (2010). Carbon Nanotubes and Related Structures: Synthesis, Characterization, Functionalization, and Applications. (Wiley-VCH, Ed.)
- Meyyapan, M. (2004). Carbon Nanotubes: Science and Applications. (C. Press, Ed.)

- N. Ferrer-Anglada, V. G.-H. (2006). Carbon nanotube based composites for electronic applications: CNT–conducting polymers, CNT–Cu. *Physica Status Solidi*, 203(6), 1082-1087.
- Nielsen, L. F. (2005). Composites Materials: Properties as Influenced by Pase Geometry. Springer-Verlag.
- Nielsen, L. F. (2005). Composites Materials: Properties as Influenced by Phase Geometry. (Springer-Verlag, Ed.)
- Poliformas Plásticas S. A. de C. V. (2016). Retrieved from www.poliformas.mx: http://www.poliformas.mx/Multi_Archivos/fichas_tecnicas/CAUCHO_DE_SILICON_P _48.pdf
- Poliformas Plásticas S.A. de C.V. (2010). Retrieved from www.poliformas.mx: http://www.poliformas.mx/Multi_Archivos/fichas_tecnicas/RESINAS_PP_CRISTAL_P REPARADA.pdf
- Prasad, V. J. (2009). Understanding the observation of a large electrical conductivity in liquid crystal-carbon nanotubes composites. *Applied Physics Letters*(94).
- Pyrograf Products, Inc. (n.d.). Retrieved 2015, from http://pyrografproducts.com: http://pyrografproducts.com/Merchant5/merchant.mvc?Screen=cp_nanofiber
- R. Fuente, E. A. (2011). Simultaneous Measurement Of Thermal Diffusivity And Optical Absorption Coefficient Using Photothermal Radiometry. I. Homogeneous Solids. *Journal* of Applied Physics, 110.
- Universidad Nacional de Colombia. (n.d.). *http://unal.edu.co*. Retrieved from http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/ciencias/2001184/lecciones/Cap09/05_01_01.htm
- Vales-Pinzon, C. (2015). Estudios térmicos y ópticos de materiales inteligentes en base a nanoestructuras de carbono. Cinvestav Merida, Física.
- W. J. Parker, R. J. (1961). Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity. *Journal of Applied Physics*.

ANEXO 1

Int J Thermophys (2018) 39:89 https://doi.org/10.1007/s10765-018-2403-2

CrossMark

ICPPP 18

Thermal Diffusivity of Compounds Loaded with Carbon Nanofibers

C. Vales-Pinzon¹ · D. Gonzalez-Medina¹ · J. Tapia¹ · M. A. Zambrano-Arjona¹ · J. A. Mendez-Gamboa¹ · R. A. Medina-Esquivel¹

Received: 13 October 2015 / Accepted: 29 May 2018 © Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

Abstract In this work, the thermal enhancement in silicone grease-based compounds as a function of carbon nanofiber (CNF) volume fraction was investigated. The thermal diffusivity of the samples was determined by a photopyroelectrical technique with a sample thickness scan. The results show that heat transport on these compounds strongly depends on the CNF volume fraction, due to the high thermal conductivity of CNF compared to the matrix; hence, a low loading percentage of the fibers produce a significant growth in the thermal diffusivity of the composite. The results show that the thermal diffusivity values of the CNF-silicone composite are comparable with commercial thermal compounds based on diamond and Ag microparticle fillers. The thermal conductivity of the samples was calculated, and its enhancement was analyzed using a modified Lewis-Nielsen model, taking into account the dependence of the maximum packing fraction and the form factor with the aspect ratio of the CNF. The influence of the Kapitza thermal resistance was discussed. These materials might find practical applications in systems in which the CNF improves the ebbing of heat away from semiconductor devices or in any other application in which heat dissipation is needed.

Keywords Carbon nanofiber · Thermal compound · Thermal diffusivity

Published online: 12 June 2018

D Springer

This article is part of the selected papers presented at the 18th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena.

R. A. Medina-Esquivel ruben.medina@correo.uady.mx; rmedina.esquivel@gmail.com

¹ Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Yucatán, Av. Industrias no Contaminantes por Periférico Norte, Apdo. Postal 150 Cordemex, Mérida, Yucatán, México

1 Introduction

High-power electronics, high-performance heat sinks, aerospace and aircraft industry, systems for storage and generation of energy are some examples of technological applications that require the precise control of heat dissipation [1, 2]. There is a growing demand for the development of new composites with controlled thermal properties. Thermal pastes are commonly based on polymers such as sodium silicate or silicone [3]. To enhance its thermal qualities, the polymer matrix is filled with thermally conductive solid particles like silver, diamond, and alumina, among others [4].

Carbon nanofibers (CNF) are novel nanometric materials with an extensive use in science and engineering because of their exceptional thermal and mechanical physical characteristics [5, 6]. This carbon allotrope represents the base of novel nanometric materials, promising in most areas of science and engineering [5, 7]. It has been shown that when the nanofibers are incorporated into a matrix, the physical properties of the compound are superior to those of the matrix. The thermal properties of carbon nanostructures, such as CNF, are of interest for basic scientific knowledge as well as for technological applications [8–10].

In this work, the thermal behavior improvement of silicone-based compound due to the effect of CNFs loads is analyzed. The thermal characterization of the silicone compounds was performed by means of the photopyroelectric methodology, where a thickness fluid scan is performed through a cylindrical cavity in which CNF compound is placed and measured by height variation. This methodology has become a regular photothermal methodology to obtain the thermal diffusivity of fluids (gases, liquids, and soft matter), as a consequence of its accuracy, precision, and practical-ity [11–16]. The thermal diffusivity of the studied materials was determined, and the results were compared with other commercial thermal conductive compounds loaded with microparticles of silver and diamond.

2 Experimental

2.1 Materials

Three kinds of thermal compounds were studied, two commercial and one developed in the laboratory using fully graphitized carbon nanofibers with 150 nm average diameter and 50 μ m to 200 μ m in length (PR-19-XT-HHT, Pyrograf[®]-III) mixed with a fluid matrix of silicone grease (sil-glyde from AGS). Using a one-step mix process, samples with CNFs were dispersed by sonication at 20 kHz for a period of 2 min with a titanium probe immerse in the grease matrix controlled with an ultrasonic processor. Composites samples with CNFs at different volume concentrations: 0%, 0.1%, 0.25%, 0.5%, 1%, 2%, and 5% were obtained. The commercial thermal compounds used to compare are: Arctic Silver 5[®] that consists of a mixture of polysynthetic oils loaded with silver microparticles [17] and IC Diamond[®], a thermal compound based on diamond microparticles [18].

2.2 Experimental Technique

The scheme of the experimental system used in the measurement of the thermal diffusivity of the samples is shown in Fig. 1. Basically, the measurement device consists of a cylindrical cavity where the fluid sample is located (see Fig. 1B). The top surface of the thermal wave cavity is a 500- μ m-thick crystalline silicon slice that acts as an optically opaque and thermally thin material (Fig. 1B, c). It is excited by a modulated light source from a laser diode (Fig. 1B, a) (ML120G21, 80 mW@658 nm). The beam radiation intensity was modulated (frequency f = 0.5 Hz) using a laser diode driver (Thorlabs, IP500) controlled by a lock-in amplifier internal sine oscillator (Stanford Research, SR-830). The laser radiation hits the silicon slice by its outer thermal wave cavity side; thus, the silicon wafer absorbs some of the energy and a heat flow is produced; hence, the wafer merely performs as the converter of the laser energy into heating. The modulated power source generates a periodic flow of heat within the material to generate a periodic temperature distribution at the same frequency as the heating laser; thereby the heat wave propagates in the cavity through the fluid sample (Fig. 1B, d) [19, 20]. The sample thickness is in the thermally thick regime, which causes an exponential decay in the signal; this is then detected at the other end of the cavity by a circular PZT ceramic working as a pyroelectric sensor (Fig. 1B, e). The AC voltage signal is proportional to the surface temperature detector; duly, the pyroelectric sensor measures the time-dependent temperature variation. The output voltage signal-to-noise ratio of the pyroelectric sensor was greatly enhanced by a voltage preamplifier (Stanford Research, model SR-560), and then with a dual phase DSP lock-in amplifier, the phase, and amplitude of the sensor complex voltage are evaluated as a function of the cavity length, which is controlled by a translation stage (with a minimum size step of $10 \,\mu$ m) automated with a mechanically coupled stepper motor. The cavity length scans were performed for sample thickness that satisfies the condition $L > 2\sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}}$ (thermally thick regime), where L is thermal cavity length. The acquisition of the amplitude and phase of the sensor voltage and the cavity length scanning were performed by a LabView home-made program.

In the Thermal Wave Resonator Cavity, and for thermally thick samples measured by transmission, the complex voltage of the pyroelectric sensor comes by the following equation

$$V(L,\alpha,f) = F(f) \exp\left[-L(i+1)\sqrt{\pi f/\alpha}\right]$$
(1)

where α is the thermal diffusivity and *L* is the thickness of the fluid sample, *F*(*f*) is a transfer function that depends on the modulation frequency of the heating laser. For a fixed heating laser frequency *f* and sample thickness scanning, this instrumental transfer function may not be taken into account in the measurement and calculation of the thermal diffusivity. The amplitude and phase of Eq. 1 are analyzed separately, and from both parameters, it is possible to get the thermal diffusivity (α) of the CNF-silicone compounds. From the amplitude, we get that $\ln |V| = c_V - \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}} L$, which indicates that the logarithm of the voltage amplitude behaves linearly with respect to the fluid sample thickness *L*, where the thermal diffusivity α is directly extracted from

Deringer



Fig. 1 (A) Experimental arrangement scheme of the pyroelectric technique, to acquire the thermal diffusivity of the silicone CNF compounds. (B) Pyroelectric technique configuration details: (a) laser diode, (b) cylindrical thermal wave emitter head containing the silicon wafer (c), (d) sample container and (e) pyroelectric sensor

the slope of the line. Similarly, from the analysis of the phase, it could be seen that it follows a linear behavior, written as $\Phi = c_{\Phi} - \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}}L$. It is evident that constants $c_{\rm V}$ and c_{Φ} are not important in the calculus of the sample thermal diffusivity.

The linear behavior of the natural logarithm of the amplitude and phase depending on the thickness could be observed in Fig. 2. Therefore, by means of a thickness scan of the fluid sample under a heating with a constant frequency, and defining the slopes as $m_V = m_{\Phi} = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}}$, the thermal diffusivity of the sample is determined by the next expressions, for both, the signal amplitude and its phase,

$$\alpha = \frac{\pi f}{m_V^2} \quad \text{or} \quad \alpha = \frac{\pi f}{m_{\phi}^2} \tag{2}$$

The thermal diffusivity values found from the signal phase and its amplitude have small variations between them, five measurements were done for every sample with different CNF volume fraction, and two values obtained from each; one for the phase and the other from the amplitude. The final effective thermal diffusivity was the average of these ten values for each concentration; the error bars come from the standard deviation of the mean thermal diffusivity value.

3 Results

Figure 2 shows the linear behavior of the phase and amplitude logarithm of the pyroelectric sensor voltage, in relation to the thickness of the fluid sample. The lines with lower slopes indicate that a slight signal diminishing and phase shift are presented, which means that thermal diffusivity is higher for samples loaded with a low fraction

Springer



Fig. 2 Linear behavior of the phase and amplitude logarithm of the pyroelectric sensor voltage, related to the thickness of the fluid sample. The parameter ℓ is the thermal diffusion length, defined as $\ell = \sqrt{\alpha/\pi f}$

of CNF than silicone grease without nanostructures. It is relevant to mention that the thermal diffusivity could be obtained from the signal amplitude and signal phase, and the data are consistent between them.

The thermal diffusivity of thermally conductive compounds made from the mixing of graphitized CNF and silicone grease as a function of the CNF volume fraction is presented in Fig. 3. Thermal diffusivity increases with the volume fraction of CNF, as could be expected due to the high thermal conductivity of CNF with respect to the silicone matrix and also due to its high aspect ratio. In Fig. 4, a comparison between the thermal diffusivity as a function of mass fraction of the commercial thermally conductive compounds and the one we developed with CNF is shown, where Arctic Silver 5[®] has 88 % silver microparticles concentration [15], with a measured $6.40 \pm 0.17 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ effective thermal diffusivity, and IC Diamond[®] containing diamond microparticles concentration of 92 % [16], with a thermal diffusivity value of $4.16 \pm 0.07 \times 10^{-2}$ cm²·s⁻¹. It is possible to observe a very similar thermal diffusivity value among them, despite the fact that there is a difference of almost one order of magnitude in the mass fraction of loads, between the commercial pastes and the one prepared with the CNF on silicone grease at its maximum fiber load. Specifically, the thermal diffusivity of the CNF-silicone compounds exceeded the value measured for the Arctic Silver 5 paste, and the data behavior of the prepared sample suggest that for higher CNF concentrations, equivalent to IC Diamond sample mass fraction, the thermal diffusivity could reach higher values. Unfortunately, it was not possible to obtain reliable measurements for samples with CNF volume fractions above 0.05, due to a significant viscosity increase and hence a lack of fluency in the compound. Fluidity in the sample is essential for the good performance of the pyroelectric technique used in this work, where the thickness sample scans must be implemented.

In classical effective models, the increase in conductivity and thermal diffusivity, as a function of filler concentration behaves linearly in the case of low concentrations [21]. However, Fig. 3 shows a singular increase in thermal diffusivity as the mass fraction of CNF increases. Currently, there are several theoretical models that predict the effective thermal conductivity of composite materials; the simplest and most usual models generally consider the volume fraction of the filler and the thermal conductivity of the components. However, more complex theoretical models such as the one proposed by Lewis and Nielsen [22], take into account the orientation, shape and

🖄 Springer

89 Page 6 of 10



% CNF Volume Concentration, ϕ

maximum packing fraction (ϕ_{max}) of fillers. Particularly for this work, where long filler particles (CNFs) have 10⁴ times higher thermal conductivity than the silicone matrix, the effective thermal conductivity of the composite should have a significant growth when filler concentration achieves values near ϕ_{max} , since the average number of contacts that each particle has with its neighbors (defined as the coordination number $\langle C \rangle$), significantly increased [23, 24]. Those links work as pathways for thermal or electrical transport through the particles that shape a network; to take thermal advantage of this tridimensional grid, the particles must have a high aspect ratio, high thermal conductivity and a low interfacial thermal resistance between them and

🖄 Springer

between the matrix. The thermal resistance between interfaces is known as the Kapitza thermal resistance $(R_{\rm K})$ [25]; this parameter is essential in the thermal transport of compounds with nanoscale fillers since the thermal resistance is inversely proportional to filler size, which is the radius in the case of nanotubes and nanofibers. An intuitive manner to see the importance of the interface resistance is through the concept of Kapitza radius, defined as $A_k = \frac{k_m}{G}$, where k_m is the matrix thermal conductivity (0.17 W·m⁻¹·K⁻¹, for the silicone used in this work), and G is the conductance of the interface $\left(G = \frac{1}{R_{\rm K}}\right)$, thus, if the Kapitza radius is near the nanotube or nanofiber radius, the interfacial resistance will negatively influence the effective thermal conductivity of the composite. According to literature [26], the thermal conductance of a liquid-solid interface in the case of carbon nanotubes is $G = 12 \text{ MW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$. In the case of the present work, due to carbon nanofibers are graphitized, it is reasonable to consider that liquid-solid conductance of CNFs is the same as the one of carbon nanotubes, the Kapitza radius for this interface conductance is $A_{\rm k} = 14$ nm. As the carbon nanofibers radius used in this work is a = 75 nm, the normalized Kapitza thermal resistance $\alpha_k = \frac{A_k}{a}$ is $\alpha_k = 0.19$, this means that the interfacial thermal resistance does not significantly affect the effective thermal conductivity of the CNF-silicone composite. Such is the contrary case of carbon nanotube fillers with radius around 14 nm, which is the reason that although nanotubes form a connected tridimensional grid, the composite effective thermal conductivity will remain low because the Kapitza thermal resistance predominantly determines the conductivity.

Once the negative influence of the thermal interface resistance is discarded, the analysis of the thermal conductivity behavior is accomplished by taking into account the essential parameters of the composite filler, which are the particle shape, the aspect ratio, and the maximum packing fraction. From the last parameter, $\phi_{\text{max}} = \frac{\langle C \rangle D}{2L}$, where *D* and *L* are the diameter and length of the filler particles respectively, Wouterse et al. [24] showed that for high aspect ratio (λ) particles, the coordination number value is $\langle C \rangle = 10$. For the high aspect ratio CNFs used in this work (Pyrograph PR-19-XT-HHT, D = 150 nm, and *L* is between 50 and 200 μ m), the maximum packing fraction is given by $\phi_{\text{max}} = 10 \frac{D}{2L} = \frac{5}{\lambda}$; therefore, the theoretical maximum packing fraction is between 1.5% and 3.8%. The experimental data are analyzed using the Lewis–Nielsen model, given by

$$\frac{k}{k_{\rm m}} = \frac{1 + AB\phi_{\rm F}}{1 - B\psi\phi_{\rm F}} \tag{3}$$

$$B = \frac{\frac{k_{\rm F}}{k_{\rm m}} - 1}{\frac{k_{\rm F}}{k_{\rm m}} + A} \tag{4}$$

$$\psi = 1 + \left(\frac{1 - \phi_{\text{max}}}{\phi_{\text{max}}^2}\right) \phi_{\text{F}}$$
(5)

where k is the thermal conductivity of the sample, $k_{\rm F}$ and $k_{\rm m}$ are the thermal conductivities of the filler and matrix, respectively. This ratio is known as normalized thermal conductivity. $\phi_{\rm F}$ is the volume fraction of the filler and its form factor A depends on the shape, particle orientation and aspect ratio of the dispersed fibers. The form factor

Deringer

for randomly oriented fibers is related to their aspect ratio λ in such a way that for fibers with $\lambda = 2$, A = 1.58; $\lambda = 4$, A = 2.08; $\lambda = 6$, A = 2.8; $\lambda = 10$, A = 4.93 and for $\lambda = 15$, A = 8.38 [22]. It can be inferred that A for randomly oriented fibers is a function of the λ and could be simplified as $A = \frac{\lambda}{2}$. Similarly, according to Ref. [24], the maximum volumetric fraction can be written as $\phi_{\text{max}} = \frac{10}{2\lambda} = \frac{5}{\lambda}$. Then, equation [3–5] could be written as a function of λ in the next form:

$$\frac{k}{k_{\rm m}} = \frac{1 + \lambda B \phi_{\rm F}/2}{1 - B \psi \phi_{\rm F}} \tag{6}$$

$$B = \frac{\frac{k_{\rm F}}{k_{\rm m}} - 1}{\frac{k_{\rm F}}{k_{\rm m}} + \lambda/2} \tag{7}$$

$$\psi = 1 + \lambda \left(\frac{\lambda - 5}{25}\right) \phi_{\rm F} \tag{8}$$

Instead of the thermal diffusivity being related to CNF mass fraction, the composite thermal conductivity as a function of volume fraction is needed to make use of the modified Lewis–Nielsen model, the thermal conductivity was calculated with the thermal diffusivity values through the equation $k = \alpha \rho C_p$. The volume fraction ϕ_F was determined using the densities of CNF, silicone grease and CNFs mass fraction f. Figure 4 shows the normalized thermal conductivity and the fitting through the modified Lewis–Nielsen model, the CNFs aspect ratio that produces the best fitting within the experimental values, is $\lambda = 81.9$, hence $\phi_{max} = 0.061$.

The range of the CNF aspect ratio from the diameter and length given by the producer (Pyrograph, Inc.) is $\lambda = [333, 1333]$, with this aspect ratio values, the theoretical ϕ_{max} of the CNFs is in the range $\phi_{\text{max}} = [0.015, 0.038]$. Clearly, the aspect ratio and maximum packing fraction of the CNF from the datasheet given by the producer are highly different from the calculated using the Lewis–Nielsen model for the thermal conductivity of the studied CNFs composites. The reduction in λ and therefore the increasing in ϕ_{max} could be a consequence of the CNF sonication mixing process into the silicone matrix, as is reported in literature [27]

The feasibility to get a compound based on particles with high electrical and thermal conductivity in relation to the matrix, allows that final compound has an increase in these properties by increasing its volumetric fraction. However, a very different behavior has been found between the electrical and thermal conductivity as a function of the concentration for compounds [28]; in fact, many investigations related to the study of thermal conductivity in this type of systems denote the absence of a behavior related to percolation. However, in this work, it is possible to see a remarkable increase in the diffusivity and thermal conductivity, which can be explained due to the wide difference between the thermal conductivity of the CNF and the matrix, along with an experimental volumetric concentration close to the maximum packing fraction predicted by the Lewis–Nielsen model, in which it would have the formation of a continuous network of nanostructures coupled with a lack of an important thermal interface resistance for the used CNFs.

4 Conclusions

The photopyroelectric technique used in this work is an effective method to measure the thermal diffusivity of thermally conductive fluid compounds. The results confirm that CNFs even at a low concentration of 5 % in volume (around 9 % in mass) induces a remarkable enhancement (near an order of magnitude) of the effective thermal diffusivity of the conductive compound in comparison with the commercial compounds that mostly used spherical-like particles. Furthermore, the thermal diffusivity of the samples of silicone grease loaded with CNFs could be compared to the thermal diffusivity of the commercial thermally conductive compounds loaded with a much higher silver particles concentration and also with the advantage of a very appreciable lower viscosity. The thermal conductivity of the CNF, its high aspect ratio, and low interface thermal resistance are conditions that enable the substantial enhancement in the effective thermal conductivity of this kind of composites.

Acknowledgments This work was supported by SEP-CONACYT-CB-135131, SEP-CONACYT-CB-182982, SEP-CONACYT-CB-256497.

References

- A.A. Koga, E.C.C. Lopes, H.F.C. Nova, C.R. de Lima, E.C.N. Silva, Int. J. Heat Mass Transf. 64, 759–772 (2013)
- 2. D.D.L. Chung, Carbon 50, 3342-3353 (2012)
- 3. Y. Xu, X. Luo, D.D.L. Chung, J. Electron. Packag. 124, 188-191 (2002)
- 4. C. Lin, D.D.L. Chung, J. Mater. Sci. 42, 9245-9255 (2007)
- 5. S. Zhiqiang, L. Jingfeng, L. Qing, N. Tongyang, W. Gang, Carbon 50, 5605–5617 (2012)
- C. Vales-Pinzon, G. Quiñones-Weiss, J.J. Alvarado-Gil, R. Medina-Esquivel, Int. J. Thermophys. 36, 2854–2861 (2015)
- 7. S.G. Prolongo, M.R. Gude, A. Ureña, J. Nanosci. Nanotechnol. 9, 61811-61817 (2009)
- 8. R.A. Bulante. U.S. Patent 5949650, September (1998)
- 9. C. Chiu, J.C. Shipley, C.B. Simmons. U.S. Patent 6651736 (2003)
- 10. V. Gandikota, G.F. Jones, A.S. Fleischer, Exp. Therm. Fluid Sci. 34, 554–561 (2010)
- 11. A. Mandelis, J. Vanniasinkam, S. Budhudu, A. Othonos, M. Kokta, Phys. Rev. B 48, 6808-6821 (1993)
- 12. J. Shen, A. Mandelis, B.D. Aloysius, Int. J. Thermophys. 17, 1241-1254 (1996)
- 13. J. Shen, A. Mandelis, T. Ashe, Int. J. Thermophys. 19, 579-593 (1998)
- 14. J. Shen, A. Mandelis, Rev. Sci. Instrum. 66, 4999-5005 (1995)
- 15. J.A. Balderas-Lopez, A. Mandelis, J.A. Garcia, Rev. Sci. Instrum. 71, 2933 (2000)
- R.A. Medina-Esquivel, C. Vales-Pinzon, G. Quinones-Weiss, M.A. Zambrano-Arjona, J. Mendez-Gamboa, J.J. Alvarado-Gil, Diam. Relat. Mater. 53, 45–51 (2015)
- 17. http://www.arcticsilver.com/as5.htm
- 18. http://innovationcooling.com/index.html
- 19. R.A. Medina-Esquivel, J.M. Yáñez-Limón, J.J. Alvarado-Gil, Eur Phys J Spec Top 153, 75-77 (2008)
- D. Dadarlat, C. Neamtu, R. Pop, M. Marinelli, F. Mercuri, J. Optoelectron. Adv. Mater 9, 2847–2852 (2007)
- 21. C.W. Nan, R. Birringer, D.R. Clarke, H. Gleiter, J. Appl. Phys. 81, 6692–6699 (1997)
- 22. L.E. Nielsen, Ind. Eng. Chem. Fundam. 13, 17–20 (1974)
- W. Evans, R. Prasher, J. Fish, P. Meakin, P. Phelan, P. Keblinski, Int. J. Heat Mass Transf. 51, 1431–1438 (2008)
- 24. A. Wouterse, S. Luding, A.P. Philipse, Granul Matter 11, 169-177 (2009)
- 25. P.L. Kapitza, in *Collected Papers*, vol. II, ed. by P.L. Kapitza, D. ter Haar (Pergamon Press, Oxford, 1967)

D Springer

- S.T. Huxtable, D.G. Cahill, S. Shenogin, L. Xue, R. Ozisik, P. Barone, M. Usrey, M.S. Strano, G. Siddons, M. Shim, P. Keblinski, Nat. Mater. 2, 731–734 (2003)
- P. Vichchulada, M.A. Cauble, E.A. Abdi, E.I. Obi, Q. Zhang, M.D. Lay, J. Phys. Chem. C 114, 12490–12495 (2010)
- 28. G. Zhang, Y. Xia, H. Wang, Y. Tao, G. Tao, S. Tu, H. Wu, J. Compos. Mater. 44, 963–970 (2010)

D Springer

ANEXO 2

