



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

**“OBTENCIÓN Y ESTUDIO DE FIBRAS DE
CARBÓN DE MÓDULO MEDIO A PARTIR DE
FIBRAS DE POLIACRILONITRILO (PAN)”**

Tesis que presenta

ALEJANDRO ORTIZ FERNÁNDEZ

En opción al título de

MAESTRO EN MATERIALES POLIMÉRICOS

MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO
Junio, 2006



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
UNIDAD DE MATERIALES**

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.

Mérida, Yucatán, México, a 9 de Junio del 2006.

I.B.Q. Alejandro Ortiz Fernández

**EI PRESENTE TRABAJO FUE REALIZADO EN LA UNIDAD DE
MATERIALES DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE
YUCATÁN, A. C. BAJO LA ASESORIA DEL DR. FERNANDO
HERNÁNDEZ SÁNCHEZ.**

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Fernando Hernández Sánchez, por toda su valiosa enseñanza, consejos y por todo su apoyo durante la realización de esta tesis.

A mi honorable comité revisor y sínodo, el Dr. Alex Valadez González, el Dr. Dámaso Navarro Rodríguez, el Dr. Luís Felipe Barahona Pérez y el M.C. Luís Felipe Carrillo, por sus valiosas observaciones y comentarios realizados a mi trabajo de tesis.

A mis profesores por haberme transmitido sus conocimientos.

Al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C., por todo su apoyo brindado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca con número 176526, otorgada durante el desarrollo de mis estudios de maestría.

Al M.C. Hugo Carrillo Escalante, por todo su apoyo.

A la I.Q. Silvia Beatriz Adrade Canto por su apoyo para la obtención de las micrografías en el SEM.

A mis amigos y compañeros.

DEDICATORIA

A mi madre, Leonor, por todo su apoyo, cariño y amor durante toda mi formación académica.

A mi esposa, Karina, por todo su amor y cariño, el cual me ha fortalecido para continuar con todas mis metas.

A mi hermano, Raúl, por todo su apoyo.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
ÍNDICE.	i
Listado de figuras.	iii
Listado de tablas.	iv
Resumen.	1
Abstract.	3
INTRODUCCIÓN	5
CAPÍTULO I: ANTECEDENTES	7
1.1 Fibra de carbón.	7
1.2 Estructura química.	10
1.2.1 Gratito.	11
1.3 Propiedades de las fibras de carbón.	13
1.4 Conversión de fibras de PAN a fibras de carbón.	14
1.5 Etapa de estabilización termo-oxidativa.	16
1.6 Proceso de degradación y oxidación térmica.	19
1.7 Etapa de carbonización.	21
1.7.1 Etapa de pre-carbonización.	21
1.7.2 Etapa de carbonización.	23
1.8 Etapa de grafitación.	24
1.9 Técnicas de caracterización.	26
1.9.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	26
1.9.2 Espectroscopía infrarroja fotoacústica (FTIR-PAS).	27
1.9.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).	28
1.9.4 Propiedades mecánicas.	30
1.9.5 Propiedades mecánico-dinámicas (DMA).	33
1.9.6 Microscopía óptica.	35
OBJETIVO GENERAL.	36
Objetivos particulares.	36
CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS.	37
2.1 Material.	37
2.2 Equipo.	37
2.3 Determinación de temperaturas y tiempos de residencia.	38
2.4 Equipos para caracterización de las fibras.	39
2.4.1 Análisis térmico.	39
2.4.2 Espectroscopía infrarroja.	40

	Pág
2.4.3 Microscopía electrónica de barrido.	40
2.4.4 Pruebas mecánicas.	41
2.4.5 pruebas mecánico-dinámicas.	42
CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
ETAPA DE ESTABILIZACIÓN	
3.1 Análisis térmico.	44
3.2 Análisis óptico.	49
3.3 Espectroscopía infrarroja.	50
3.4 Microscopía electrónica de barrido.	57
3.5 Microscopía óptica.	59
3.6 Pruebas mecánicas.	60
3.7 Análisis elemental.	62
3.8 Análisis mecánico-dinámico.	63
CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	67
ETAPA DE CARBONIZACIÓN.	
4.1 Espectroscopía infrarroja.	67
4.2 Microscopía óptica.	70
4.3 Pruebas mecánicas.	71
4.4 Análisis mecánico-dinámico.	72
4.5 Análisis elemental.	74
CONCLUSIONES.	75
TRABAJO A FUTURO: Equipo para la obtención de una fibra de módulo alto, a partir de una fibra de módulo medio usando una técnica eléctrica.	77
BIBLIOGRAFÍA.	79

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.- Fibra de carbón.	3
Figura 2.- Conversión del Acrilonitrilo a PAN.	6
Figura 3.- Estructura del grafito.	8
Figura 4.- Micro-estructura de la fibra de carbón según Johnson.	9
Figura 5.- Secuencia de reacciones durante la estabilización del PAN.	13
Figura 6.- Horno comercial utilizado para el proceso de estabilización.	14
Figura 7.- Formación del polímero en escalera.	16
Figura 8.- Pre-carbonización de las fibras de PAN.	18
Figura 9.- Entrecruzamientos intermoleculares entre grupos oxígeno e hidrógenos.	19
Figura 10.- Deshidrogenación por la unión entre moléculas durante la carbonización.	20
Figura 11.- Grafitación de las fibras de PAN.	21
Figura 12.- Detector Fotoacústico PAC 300 marca Nicolet ESP.	24
Figura 13.- Representación de una fibra bajo tensión.	26
Figura 14.- Horno utilizado para la estabilización y carbonización de las fibras.	33
Figura 15.- Esquema del cilindro cerámico.	34
Figura 16.- Controles para regular la temperatura (reóstatos y multímetro).	34
Figura 17.- Equipo DCS 7 marca Perkin-Elmer.	35
Figura 18.- Espectrofotómetro IR.	36
Figura 19.- SEM marca JOEL modelo JSM-6360LV.	36
Figura 20.- Marco y porta muestra para realizar las pruebas bajo tensión.	37
Figura 21.- Equipo DMA-7 Perkin-Elmer.	38
Figura 22.- Esquema para implementación de las fibras en el DMA.	38
Figura 23.- Temperatura de fusión cristalina del PAN sin tratamiento.	41
Figura 24.- Termograma de cristalización para los diferentes pasos de los tratamientos de estabilización de las fibras de PAN.	42
Figura 25.- Temperaturas de transición vítrea.	43
Figura 26.- Cambios de coloración durante la estabilización.	46

	Pág.
Figura 27.- Espectro completo para las fibras estabilizadas.	48
Figura 28.- Banda característica de los grupos ciano.	48
Figura 29.- Banda característica a la pérdida de átomos de hidrógeno debido a la deshidrogenación.	49
Figura 30.- Banda característica de la Ciclización / deshidrogenación.	50
Figura 31.- Poli(acrilonitrilo-co-metil acrilato).	51
Figura 32.- Poli(acrilonitrilo-co-metil metacrilato).	51
Figura 33.- Posibles reacciones predominantes durante la estabilización del PAN.	53
Figura 34.- Microscopía superficial y transversal de las fibras.	54
Figura 35.- Variación del diámetro de la fibra durante la estabilización.	55
Figura 36.- Esfuerzos a tensión de las fibras estabilizadas.	57
Figura 37.- Módulo elástico de las fibras estabilizadas.	57
Figura 38.- Análisis elemental de las fibras estabilizadas.	59
Figura 39.- Módulo de almacenamiento de las fibras.	60
Figura 40.- Tangente de delta para las fibras estabilizadas.	61
Figura 41.- FTIR de la etapa de carbonización.	64
Figura 42.- Banda característica a los grupos ciano.	64
Figura 43.- Banda característica a la deshidrogenación.	65
Figura 44.- Bandas características a la ciclización.	65
Figura 45.- Diámetros promedio para las fibras carbonizadas.	66
Figura 46.- Esfuerzo máximo para las fibras carbonizadas.	68
Figura 47.- Módulo Elástico para las fibras carbonizadas.	68
Figura 48.- Módulo de almacenamiento para las fibras carbonizadas.	69
Figura 49.- Tangente de delta para las fibras carbonizadas.	69
Figura 50.- Análisis elemental para las fibras carbonizadas.	70

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.- Valores de T_g y T_f para la etapa de estabilización.	42
Tabla 2.- Bandas características de cambios químicos/estructurales según Boccara.	47
Tabla 3.- Comparación de las fibras de carbón comercial tipo III con las fibras obtenidas mediante esta técnica.	68

RESUMEN

El objetivo de este trabajo consistió en obtener fibras de carbón tipo III, por medio de la pirólisis del precursor, que en este caso fueron fibras de Poliacrilonitrilo (**PAN**). El proceso consta de dos etapas, la primera, etapa de estabilización, que consiste en calentar las fibras en pasos en un intervalo de temperaturas y tiempos en una atmósfera oxidante. La segunda, etapa de carbonización, consiste en elevar la temperatura de forma programada hasta los 1,000°C durante un determinado tiempo. Para tal fin, se diseñó y construyó un horno eléctrico en cuya parte interior albergaba una resistencia enrollada a un cilindro cerámico, y alrededor de esta un material aislante (Berneculite), monitoreando la temperatura por medio de un termopar acoplado a un multímetro. La aplicación de voltaje, se realizó por medio de un sistema de reóstatos, los cuales mandaban la corriente eléctrica a la resistencia. Las fibras de **PAN** fueron sometidas a un medio oxidante (aire estático) durante la etapa de estabilización a temperaturas de 180°C, 210°C, 225°C y 240°C por 15 min para cada temperatura de estabilización y aplicándole cierta tensión. La etapa de carbonización se llevó a cabo en un medio inerte (N₂) a temperaturas de 600°C, 800°C y 1000°C, durante 1 min para cada temperatura. Se evaluó el efecto de la pirólisis del precursor con respecto a sus propiedades: mecánicas, químicas, mecánicas dinámicas, ópticas, térmicas y de microestructura, entre otras.

Las pruebas mecánicas a tensión mostraron una disminución del esfuerzo a tensión con respecto a la fibra sin tratar y un aumento del módulo elástico durante la etapa de estabilización, pero durante la carbonización se obtuvo un incremento considerable del esfuerzo a tensión así como también un aumento de su módulo elástico. Las pruebas mecánicas dinámicas mostraron resultados similares a las obtenidas en las pruebas a tensión. El módulo de almacenamiento (E') para las fibras estabilizadas de 180°C a 240°C, mostraron una disminución en su módulo y un aumento durante la etapa de carbonización (600°C-1000°C). El análisis FTIR-PAS mostró los cambios en composición de las fibras durante las dos etapas. Observando las bandas a 2240 cm^{-1} , 2940 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} , que corresponden a la modificación del precursor por medio de la pérdida de los grupos ciano, deshidrogenación y a la ciclización de la fibra, respectivamente, se observa la conversión. El diámetro de las fibras en ambas etapas, presentó una continua disminución hasta alcanzar un valor promedio de 9.3 μm . Así mismo, se realizó un análisis de los elementos presentes en las fibras durante las dos etapas, por medio del SEM. El análisis elemental de las fibras, arrojó un aumento en la concentración de Carbón y una disminución de Nitrógeno durante la etapa final (carbonización). En base a los resultados obtenidos, se puede decir, que para la obtención de fibras de carbón con buenas propiedades mecánicas, es necesario tener en cuenta el tiempo de residencia, así como la temperatura de carbonización final.

ABSTRACT

The objective of this work consisted of obtaining carbon fibers type III, by means of the pyrolysis of the precursor, which in this case were fibers of Polyacrilonitrile (PAN). The process consists of two stages, first, stabilization stage, that consists of warming up the fibers in passages in an interval of temperatures and times in an oxidation atmosphere. Second, carbonization stage consists of elevating the temperature of form programmed until 1,000°C during a certain time. For such aim, design and constructed to an electrical furnace in whose inner part it lodged a resistance coiled to a ceramic cylinder, and around this an insulating material (Berneculite), monitoring the temperature by a thermocouple. The application of voltage was made by means of a system of rheostats, which sent the electrical current to the resistance. The PAN fibers were put under an oxidant atmosphere (static air) during the stage of stabilization to temperatures of 180°C, 210°C, 225°C and 240°C for 15 min for each temperature of stabilization and applying certain tension to him. The carbonization stage carried out in inert atmosphere (N₂) to temperatures of 600°C, 800°C and 1000°C, for 1 min for each temperature. The effect of the pyrolysis on the precursor was evaluated: mechanical, chemical, dynamic-mechanical, optical, thermal and microstructure, among others. The mechanical tests to tension showed a diminution of the effort tension with respect to the fiber without treating and an increase of the elastic module during the stabilization stage, but during the carbonization a considerable increase of the effort to tension was obtained as well as an increase of its elastic module.

The dynamic-mechanical tests showed similar results to the obtained ones in the tests tension. The module of storage (E') for fibers stabilized of 180°C to 240°C, showed to a diminution in their module and an increase during the carbonization stage (600°C-1000°C). Analysis FTIR-PAS showed the changes in composition of fibers during the two stages. Observing the bands 2240 cm^{-1} , 2940 cm^{-1} and 1600 cm^{-1} , that corresponds to the modification of the precursor by means of the lost one of the groups ciano, baking and to cyclization of the fiber, respectively, the conversion is observed. The diameter of fibers in both stages, present a continuous diminution until reaching a value average of 9.3 μm . Also, an analysis of the present elements was made in fibers during the two stages, by means of the SEM. The elementary analysis of fibers, throw an increase in the Coal concentration and a Nitrogen diminution during the final stage (carbonization). On the basis of the obtained results, it is possible to be said, that for the coal fiber obtaining with good mechanical properties, is necessary to consider the time of residence, as well as the temperature of final carbonization.

INTRODUCCIÓN

La fibra de carbón ha tomado mucho interés desde hace varias décadas, debido a que sus propiedades mecánicas son mayores a otros tipos de fibra, polimérica y de vidrio. La ventaja fundamental es su bajo peso, siendo tres veces menor comparada con el acero. Por este motivo, su principal utilización se ha dado en la fabricación de materiales compuestos, cuya aplicación esta relacionada a la industria aeroespacial, automovilística, entre otros. Uno de los principales problemas que presenta, se debe a que sus procesos de obtención son caros.

Las fibras de carbón se encuentran a disposición comercial en tres tipos: módulo bajo, módulo medio y módulo alto, los cuales dependen de las condiciones de procesamiento. Del que más se ha escrito, es sobre la obtención de fibras de carbón de módulo medio, pero lo publicado en la literatura es completamente general, pues aunque se dan intervalos de temperatura y tiempos de residencia, estos no son aplicables para todos los precursores, ya que dependiendo del precursor (PAN, alquitrán, rayón y gases carbonosos) y del método de obtención de estos (hilado en fundido, hilado en seco, hilado húmedo, etc.), será el manejo tanto de temperaturas como de tiempos de residencia. Las condiciones de procesamiento (temperatura, tiempo de residencia y atmósfera), se verán altamente reflejadas en las propiedades mecánicas de la fibra de carbón final.

Por otro lado, el principal motivo de este proyecto, fue la solicitud de una empresa para desarrollar la técnica para la elaboración de fibra de carbón utilizando como precursor sus fibras de PAN. Por lo tanto, la tesis consiste en encontrar las temperaturas y tiempos de residencia pertinentes, tanto para la etapa de estabilización como carbonización. En particular, para este tipo de precursor, la etapa de estabilización es la más crítica debido a las reacciones que tienen lugar durante la conversión del PAN a fibras de carbón.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1.1 FIBRA DE CARBÓN.

Las fibras de carbón se conocen desde hace un siglo, cuando Edison usó por primera vez este material como filamento para lámparas incandescentes. Las fibras de carbón modernas fueron desarrolladas por Shindo cuando pirolizó las fibras de Poliacrilonitrilo. Posteriormente, Watt y colaboradores ^[1], desarrollaron las fibras comercialmente.

Hoy en día la fibra de carbón (**Figura 1**) es ampliamente usada en aplicaciones de alto rendimiento, justificando su alto costo. Dependiendo del método de manufactura, la rigidez o el modulo de Young puede variar desde valores similares al del vidrio hasta valores superiores al del acero. La fibra resultante es fuerte como el acero, ligera como el aluminio y rígida como el titanio. Las propiedades de las fibras de carbón, dependen grandemente de la calidad del material precursor ^[2].



Figura 1.- Fibra de carbón.

Las fibras de carbón pueden ser clasificadas como sigue:

- De acuerdo a la fibra precursora o al material de que están hechas, entre las más usuales se encuentran;
 1. Basadas en Poliacrilonitrilo (**PAN**).
 2. Basadas en alquitrán (**PITCH**).
 3. Basadas en **Rayón**.
 4. Basadas en **gases carbonosos**.
- Al tratamiento térmico final ^[3-4];
 1. **Tipo I.-** Tratamiento a altas temperaturas ($\geq 2000^{\circ}\text{C}$) y son reconocidos por ser fibras con alto módulo.
 2. **Tipo II.-** Tratamiento térmico por encima de los 1500°C y son conocidas por tener esfuerzos altos.
 3. **Tipo III.-** Tratamientos térmico bajo ($< 1300^{\circ}\text{C}$), fibras con módulo y esfuerzo medio.

Las únicas fibras de carbón disponibles comercialmente son las basadas en alquitrán, rayón y las poliméricas. Estos tipos de fibras se producen en dos formas: en fibras cortas y fibras continuas, en cambio las fabricadas por gases carbonosos sólo en fibras cortas. Las fibras a base de alquitrán y gases carbonosos, pueden alcanzar mayores grados de grafitación que las poliméricas, ya que con éstas se pueden obtener conductividades térmicas altas y resistencia eléctrica baja, este tipo de proceso es muy caro ^[5].

La fibra de PAN es uno de los precursores más utilizados para la obtención de fibras de carbono, debido a su relativa facilidad de conversión a fibra de carbón con una mínima pérdida de peso, reteniendo su orientación molecular en el proceso de pirólisis (descomposición térmica de la materia). Una característica importante de esta fibra es su alta temperatura de fusión, el cual es atribuido al estiramiento y a la unión entre los grupos nitrilo así como a la interacción dipolo-dipolo que existe entre ellos. Por esto, las fibras de PAN puro y copolímeros de acrilonitrilo, no son estables a temperaturas superiores a los 240°C, debido a las reacciones exotérmicas que se originan por la oligomerización de los grupos nitrilo, entrecruzamientos y la descomposición, los cuales ocurren por debajo de su temperatura de fusión. Esto indica que la estabilización térmica es fundamental en la obtención de la fibra de carbón ^[6].

Las principales características del PAN son las siguientes: Su temperatura de fusión cristalina (T_m) es de 280°C y su temperatura de transición vítrea (T_g) es de 100°C, aproximadamente. El PAN es un homopolímero altamente polar debido a sus grupos ciano pendientes en su estructura. Su descomposición química se lleva a cabo cerca de los 300°C, que es ligeramente superior a su temperatura de fusión cristalina ^[7].

El PAN se forma por la polimerización del monómero Acrilonitrilo (**Figura 2**), un derivado olefinico, por medio de la sustitución del grupo hidrógeno por grupos nitrilos, de acuerdo con la siguiente reacción:

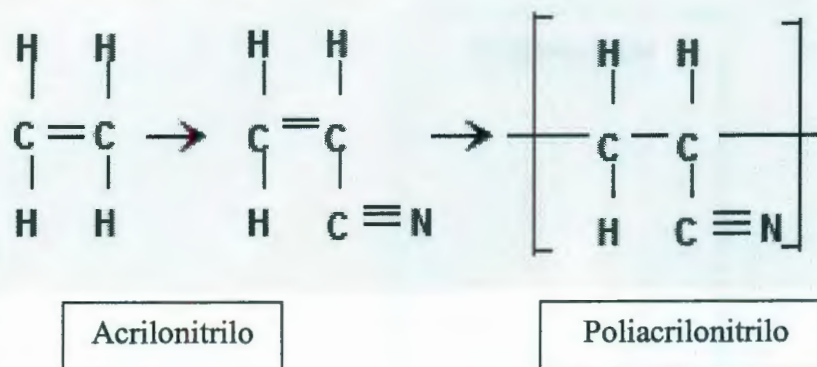


Figura 2.- Conversión del Acrilonitrilo a PAN.

El acrilonitrilo es un producto químico reactivo que se polimeriza espontáneamente cuando es calentado, o en la presencia de una base fuerte a menos que sea inhibido, normalmente con etilhidroquinona. Puede explotar cuando es expuesto a las llamas, ataca al cobre, es incompatible y reactivo con oxidantes fuertes, ácidos y bases; bromo y aminas. Algunas otras formas de llamar al acrilonitrilo son AN, acrilonitrilo monómero, cianoetileno, propenonitrilo, cianuro de vinilo, y VCN.

1.2 ESTRUCTURA QUÍMICA.

El Carbón es el principal elemento de las fibras de carbón. Este se encuentra en estado elemental en la naturaleza: en forma de grafito y diamante. El material natural más abundante y rico en nuestro planeta, es el carbón (que se utiliza como fuente de energía). Combinado, se encuentra en las rocas calizas (CaCO_3 , MgCO_3 , etc), en el petróleo y en forma de CO_2 en la atmósfera. Es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre, el cual desempeña un papel esencial en todas las formas de vida conocidas.

Tradicionalmente se ha hablado de dos variedades alotrópicas del Carbón: el grafito y el diamante, pese a que se han caracterizado al menos seis formas cristalinas diferentes. Recientemente se ha identificado una nueva familia de alótropos: los fullerenos ^[8]. De todos ellos, el grafito es el más estable en condiciones normales. En Química, se denomina alotropía a la propiedad que poseen determinados elementos químicos de presentarse bajo estructuras moleculares diferentes, como el oxígeno, que puede presentarse como oxígeno atmosférico (O_2) y como ozono (O_3), o con características físicas distintas, como el fósforo, que se presenta como fósforo rojo y fósforo blanco (P_4), o el carbono, que lo hace como grafito y diamante.

1.2.1 GRAFITO.

Por lo general, el Grafito, se obtiene sintéticamente a partir de materiales que contienen carbono como la antracita. Esto se lleva calentando el material hasta una temperatura de aproximadamente $3000^{\circ}C$. El Grafito obtenido resulta ser más estable que el carbón en forma de diamante. Su estructura (**Figura 3**), esta formada por planos de átomos de carbón, donde cada átomo esta unido entre si por enlaces covalentes combinados con enlaces sigma a 120° (hibridación sp^2) a una distancia de $1.42 \text{ \AA}$, en forma de panal de abeja. Estos arreglos hacen del grafito un buen conductor eléctrico y térmico en dirección al eje de las fibras. Entre sus planos, existen interacciones débiles de Van Der Waals, por lo tanto, estas unidades cristalinas son altamente anisotrópicas, es decir, sus propiedades mecánicas son diferentes según la dirección de la fuerza aplicada (longitudinalmente o transversalmente).

El grafito posee un alto módulo en dirección al eje de las fibras, mientras que un bajo módulo en sentido transversal. Por lo tanto, el alto módulo de las fibras de carbón radicarán en el hecho de que las capas o planos de carbón tiendan a alinearse paralelamente al eje de las fibras ^[9].

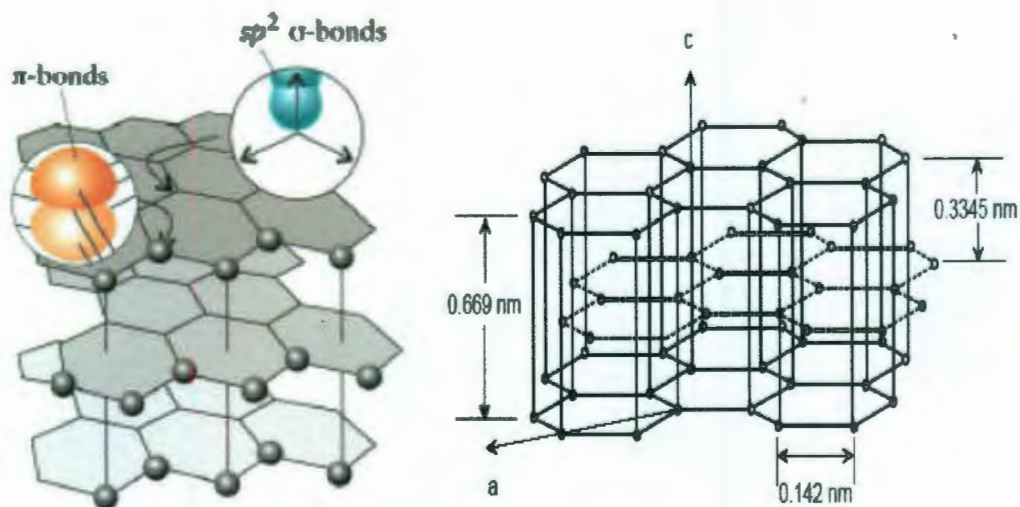


Figura 3.- Estructura del grafito ^[9].

En realidad, las fibras de carbón presentan unidades cristalinas muy pequeñas, las cuales están alineadas imperfectamente con muchas fallas y defectos. En fibras de carbón a base de PAN (Figura 4), las capas superficiales tienden a estar alineadas al eje de la fibra, mientras que en el núcleo, las capas están alineadas al azar, este tipo de estructura es llamada turboestrática.

El módulo elástico dependerá del grado de perfección del alineamiento de las capas planares, el cual varía considerablemente con el método y condiciones de manufactura. Debido a esto, las imperfecciones en el alineamiento resultan en espacios vacíos de formas complejas orientadas al eje de la fibra.

Estas imperfecciones, actúan como concentradores de esfuerzos y puntos débiles que conducen a la reducción de la resistencia mecánica. Otras fuentes de debilitamiento, están asociadas con los procesos de manufactura de la fibra precursora, que incluyen pequeños agujeros en la superficie y macrocristales. Por lo tanto, el arreglo de las capas planares en la sección transversal de la fibra, es también importante, puesto que afectan las propiedades transversales y de corte ^[10].

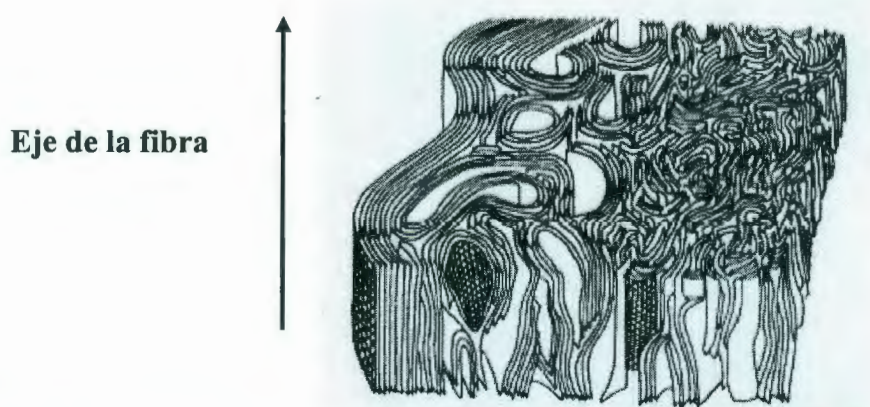


Figura 4.- Micro-estructura de la fibra de carbón según Johnson ^[10].

1.3 PROPIEDADES DE LAS FIBRAS DE CARBÓN.

Las propiedades de las fibras de carbón varían grandemente dependiendo de la estructura de la fibra como también del tipo de precursor del que provengan. Una fibra de carbón de módulo intermedio puede tener un diámetro de 8 μm , una resistencia a la tensión de 3 GPa y un módulo elástico de 200 GPa, aproximadamente. El módulo elástico puede ser incrementado al aumentar la temperatura por encima de la de carbonización, llamada etapa de grafitación, teniendo una resistencia a la tensión máxima a una temperatura de 1300°C.

En general, la resistencia está limitada tanto por defectos superficiales como defectos internos de la fibra. Se ha demostrado que el módulo elástico aumenta cuando se incrementa la orientación de las capas de grafito con respecto al eje de la fibra ^[11].

Entre las principales ventajas que pueden presentar las fibras de carbón, se encuentran las siguientes:

1. Alta densidad.
2. Alto módulo y esfuerzo.
3. Estabilidad química.
4. Biocompatibilidad.
5. Baja resistencia eléctrica.
6. Alta conductividad térmica.

Entre las principales desventajas, se incluyen las siguientes:

1. Bajo esfuerzo a falla.
2. Esfuerzo a compresión, menor que a tensión.

1.4 CONVERSIÓN DE FIBRAS DE PAN A FIBRAS DE CARBÓN.

En la conversión de fibras de PAN en fibras de carbón, se cuentan con tres alternativas para el tratamiento térmico durante la etapa de estabilización oxidativa.

Primera: la estabilización isotérmica, la cual fue el primer método para producir fibras de carbón por medio de un proceso continuo, pero este lleva mucho tiempo.

Segunda: la estabilización en *batch* o paso a paso, con el incremento de temperatura gradualmente en el horno.

Tercera: la usado actualmente en la industria, se emplea por medio de una secuencia de hornos diferentes, incrementando la temperatura de estabilización en cada uno de ellos. La consideración básica en este método, es el de dividir la estabilización del precursor en diferentes etapas (también llamada estabilización térmica en multi-etapas) en las cuales se toman como parámetros la temperatura y tiempo de residencia en cada etapa ^[12].

La conversión del Poliacrilonitrilo a fibras de carbón, consiste en lo siguiente ^[13].

- a) **Estabilización termo-oxidativa** a bajas temperaturas (200°C – 300°C), con este tratamiento se obtiene una estructura lineal, a la cual posteriormente se le da un tratamiento térmico a altas temperaturas.
- b) **Carbonización** a altas temperaturas ($\leq 1600^{\circ}\text{C}$). En este tratamiento térmico, los átomos que no son carbón son excluidos de la estructura molecular, produciéndose así una estructura turboestrática (forma alotrópica del carbón).
- c) **Grafitación** a temperaturas superiores a los 2000°C . Esta etapa involucra la orientación basal de los planos y la rigidez de las fibras, alcanzando casi un 99% de enlaces carbón-carbón.

1.5 ETAPA DE ESTABILIZACIÓN TERMO-OXIDATIVA.

La etapa de estabilización termo-oxidativa, es la etapa más crítica en el proceso de producción de fibras de carbón a partir de fibras de PAN, debido a que las condiciones de estabilización, como son la temperatura y tiempo de residencia, afectan la calidad de las fibras de carbón resultantes. Esto se lleva a cabo calentando la fibra precursora de PAN a bajas temperaturas entre 200°C y 300°C dentro de un horno, utilizando una atmósfera de aire u oxígeno por un período que puede variar de minutos hasta por varias horas ^[14]. La optimización de las condiciones de estabilización es importante para mejorar las propiedades mecánicas y de transporte, así como para reducir el costo de las fibras ^[15].

Cuando las fibras de PAN, son sujetas a tratamientos térmicos a temperaturas mayores a 180°C, las cadenas moleculares aumentan su energía interna, permitiendo la relajación de las moléculas y por consiguiente la pérdida de la orientación molecular, deteriorando así las propiedades mecánicas de las fibras de carbón resultante. Por lo tanto, para obtener fibras de carbón de alta calidad, es necesario evitar el relajamiento de las cadenas moleculares durante la etapa de estabilización de las fibras de PAN, para ello se le aplica cierta tensión a la hora de oxidar las fibras.

Entre las principales reacciones que tienen lugar durante la etapa de estabilización (**Figura 5**), se encuentran la ciclización, la deshidrogenación y la oxidación ^[16].

Existen otras reacciones de menor grado, como son la eliminación de elementos en forma de gases, pero las reacciones que influyen determinantemente en las propiedades finales de las fibras de carbón, son las siguientes:

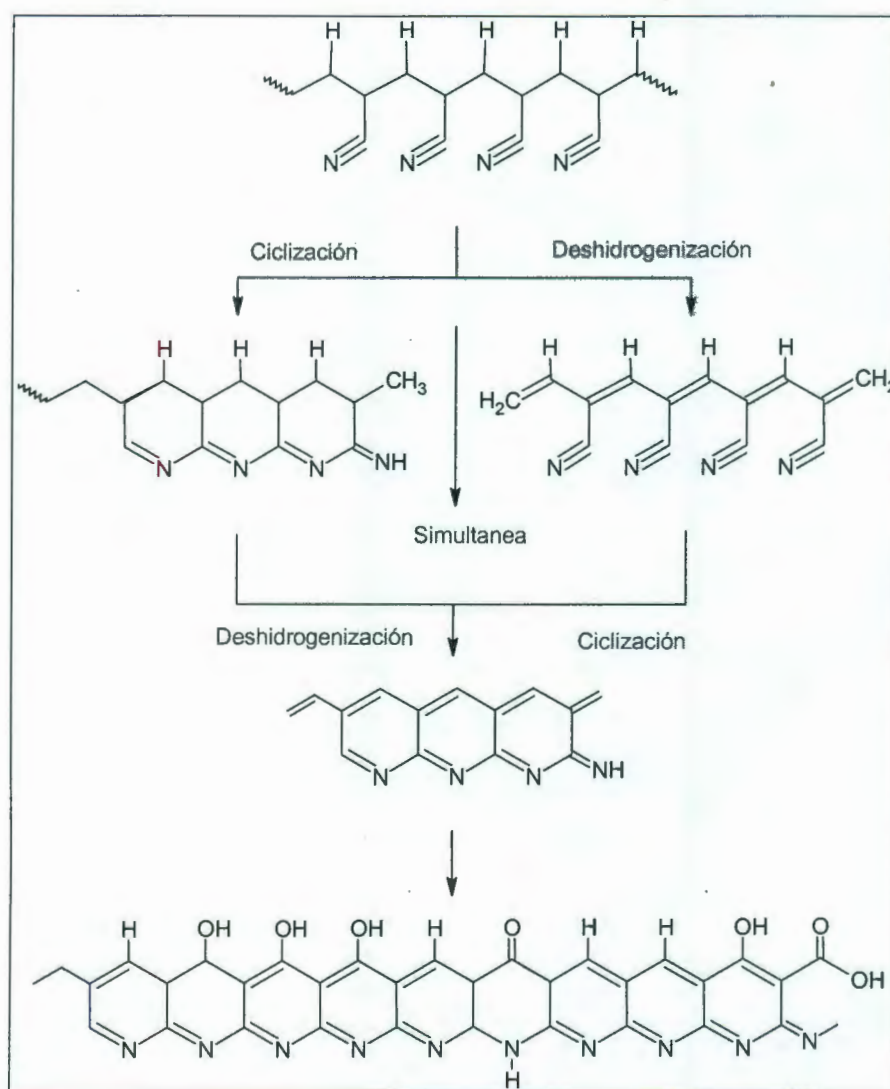


Figura 5.- Secuencia de reacciones durante la estabilización del PAN.

Estas reacciones convierten a las moléculas del PAN en una estructura infusible, ciclizándose para formar anillos carbono-nitrógeno hexagonal. Numerosos productos gaseosos son eliminados durante la pirólisis, entre los principales se encuentran: H_2 , N_2 , CO , CO_2 , NH_3 , H_2O y HCN .

Comercialmente hablando, la etapa de estabilización se lleva a cabo en un horno largo, tal como se muestra en la **figura 6**.

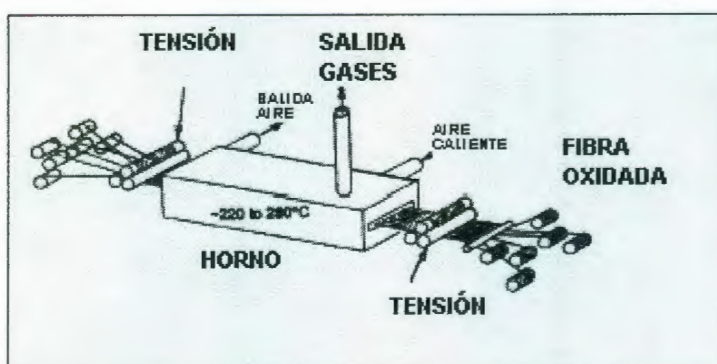


Figura 6.- Horno comercial utilizado para el proceso de estabilización ^[17].

Rodillos guías son usados para jalar lentamente a la fibra precursora dentro del horno bajo una tensión controlada. La temperatura del horno y el flujo del aire deben ser controlados para regular el grado de oxidación. Como la estabilización del PAN genera HCN , CO_2 y vapor de H_2O , el horno debe contar con un sistema de extracción.

1.6 PROCESO DE OXIDACIÓN Y DEGRADACIÓN TÉRMICA.

Las reacciones de oxidación y/o degradación dependen sobre todo de la presencia de oxígeno, de la temperatura de procesamiento y del tipo de estructura polimérica. Cuando un polímero es oxidado o degradado ocurre un fenómeno denominado como escisión de cadena (*Chain Scission*).

Uno de los principales factores que controlan la estabilidad del polímero, es la estabilidad de los enlaces de valencia primarios. Un factor que puede contribuir a la oxidación de una molécula es la presencia de grupos **C-H**, debido a que el hidrógeno es fácilmente desplazable por una molécula de oxígeno. Por lo tanto, la ausencia de este tipo de enlace puede contribuir significativamente a su estabilidad molecular.

Otro factor que contribuye a la estabilidad de la molécula, es que la estructura polimérica sea rígida. Por ejemplo, la incorporación de anillos aromáticos induce un alto grado de rigidez y reduce la flexibilidad de la cadena. Polímeros cíclicos o de tipo escalera como en el caso del PAN que se convierte a fibras de carbón, son ejemplos de estructuras altamente estables. En este caso, la ciclización de los grupos ciano produce una estructura altamente conjugada y rígida, la cual logra ser estable a temperaturas superiores a los 900°C ^[18].

La degradación del PAN durante el proceso de estabilización termo-oxidativa, es comúnmente asociada con un pico altamente exotérmico. Fitzer y Muller, usaron un DTA para el estudio de la cinética de ciclización y estabilización del PAN, después que fue tratado en una atmósfera con oxígeno y nitrógeno, observaron que la ciclización es una reacción de primer orden. Estas reacciones resultan en la estabilización de las fibras de PAN en una atmósfera con aire, para obtener una estructura ciclizada estable térmicamente, llamada comúnmente como un polímero altamente orientado (polímero en escalera).

El constituyente ácido de las fibras de PAN actúa como iniciador del polímero por medio del siguiente mecanismo (**Figura 7**), como lo mencionan Tse-Hao y Chung-Hua ^[19].

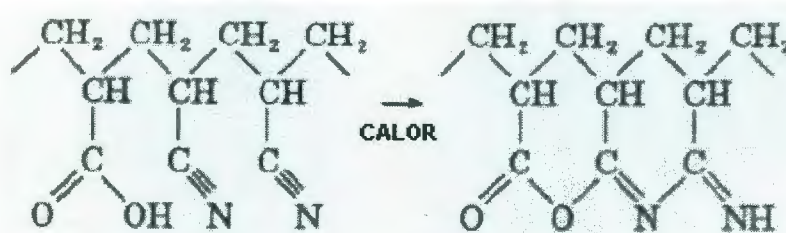


Figura 7.- Formación del polímero en escalera.

El proceso de ciclización comienza con la pérdida de un enlace del grupo ciano, seguido de la deshidrogenación, obteniéndose la formación de un entrecruzamiento conjugado de dobles enlaces y anillos aromáticos.

1.7 ETAPA DE CARBONIZACIÓN.

Después de que ha sido estabilizada la fibra, ésta finalmente puede ser carbonizada y algunas veces hasta grafitada. La carbonización consiste en un calentamiento lento utilizando una atmósfera inerte (Nitrógeno de ultra alta pureza). Por definición, la carbonización implica un tratamiento térmico a temperaturas que van de 1000°C a 1700°C, mientras que la grafitación implica tratamientos a altas temperaturas de 2000°C a 3000°C.

Durante este tratamiento, la mayoría de los elementos que no son carbón son eliminados de la fibra. De hecho, el contenido de carbón en la fibra final puede llegar a ser de entre un 80% a 90%. Los compuestos que usualmente son eliminados son gases como el CH₄, H₂O, NH₃, N₂, HCN, CO y CO₂, cuando la temperatura se aproxima a los 1000°C. Sin embargo, cuando la temperatura alcanza los 1000°C, pequeñas moléculas como H₂ y N₂, son eliminadas. Así, la carbonización en general es conducida en dos etapas: la pre-carbonización (temperaturas menores a los 1000°C) y la carbonización (temperaturas mayores a 1000°C).

1.7.1 ETAPA DE PRE-CARBONIZACIÓN.

Al ir aumentando la temperatura, los átomos de carbono siguen eliminando hidrógenos y los anillos se vuelven aromáticos. Este polímero, constituye una serie de anillos piridínicos fusionados. La pre-carbonización normalmente se lleva a cabo a temperaturas que van de los 350°C a 1000°C.

En la región de 350°C a 600°C, las reacciones se llevan a cabo principalmente en los extremos de las cadenas (chain ends). En el intervalo de 700°C a 1000°C, se da la transformación de una estructura piridínica estable en una estructura aromática (**Figura 8**)^[20].

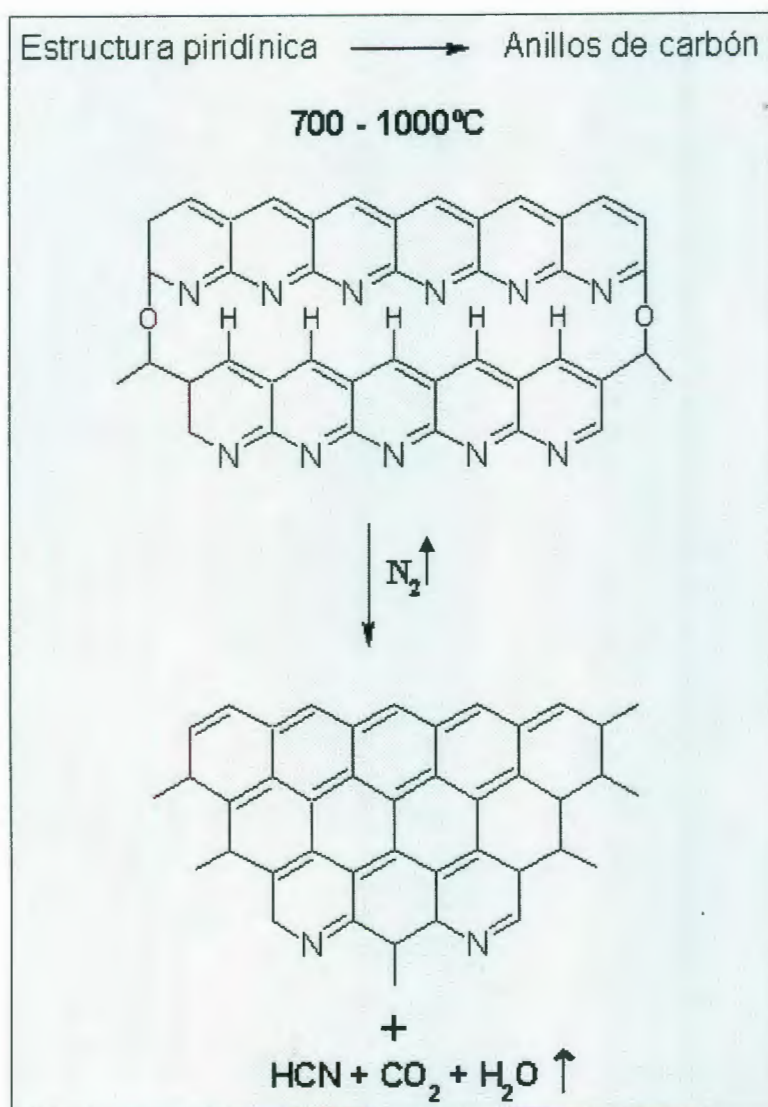


Figura 8.- Pre-carbonización de las fibras de PAN.

1.7.2 ETAPA DE CARBONIZACIÓN.

Durante la carbonización se dan diferentes tipos de entrecruzamientos y eliminación de elementos. Por una parte existen entrecruzamientos intermoleculares entre grupos **O-H₂** y grupos **HO-H** (Figura 9) eliminando agua y la deshidrogenación por la unión entre moléculas **H-H** (Figura 10).

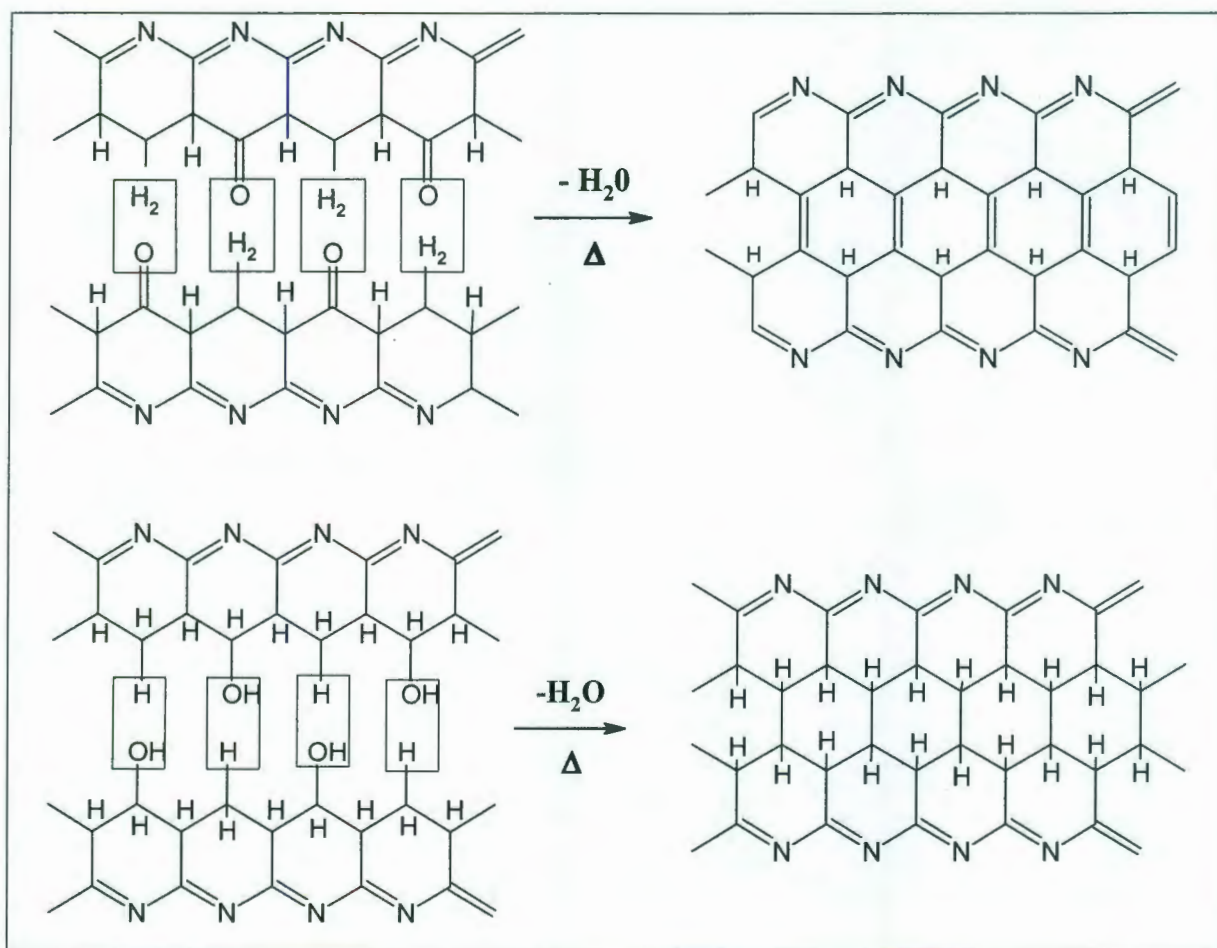


Figura 9.- Entrecruzamientos intermoleculares entre grupos oxígeno e hidrógenos.

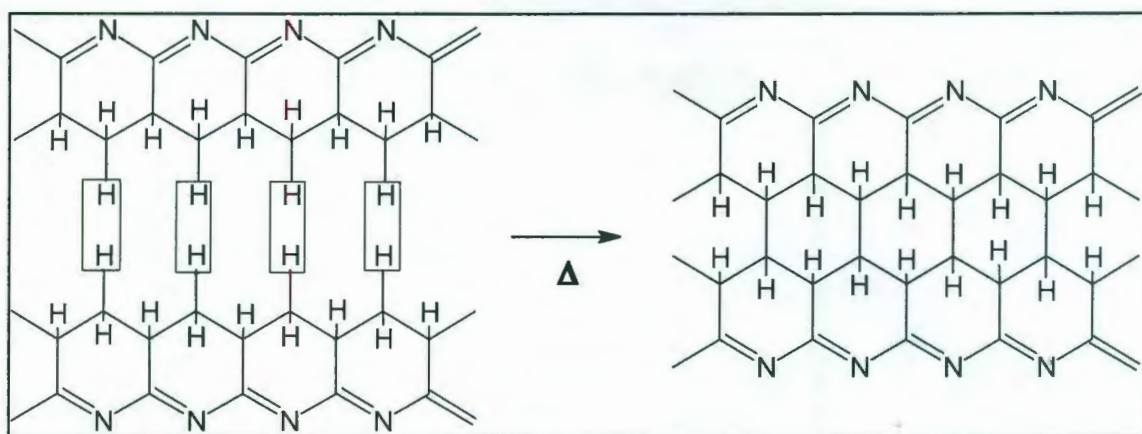


Figura 10.- Deshidrogenación por la unión entre moléculas durante la carbonización.

Ambos tratamientos térmicos (pre-carbonización y carbonización) y el grado de orientación molecular en la fibra precursora, gobiernan el valor del módulo de las fibras de carbón final. Por lo tanto, la pureza de la fibra precursora, las condiciones de carbonización e inclusive el contenido de fibra precursora, pueden influenciar en las propiedades mecánicas de la fibra de carbón final ^[3]. El módulo comienza a incrementarse por arriba de los 300°C. La carbonización normalmente incrementa la densidad de la fibra de 1.45 a 1.70 g/cm³ y disminuye el diámetro de 10-15 a 6-9 μm.

1.8 ETAPA DE GRAFITACIÓN.

Si se requiere de fibras de carbón de módulo alto, se prosigue con la etapa de grafitación, llevando las fibras ya carbonizadas a temperaturas cercanas a los 2000°C en una atmósfera inerte (Argón).

El nitrógeno no debe ser usado a temperaturas superiores a los 2000°C ya que la reacción del nitrógeno con el carbón produce la formación de grupos ciano, los cuales son altamente tóxicos.

Durante la grafitación, se producen pequeñas cantidades de gas, el tamaño del cristal es incrementado y así como su orientación preferencial. El tiempo de residencia durante esta etapa, es de muy pocos minutos. Debido a las altas temperaturas la grafitación tiene un elevado costo, por lo que comúnmente no se lleva a cabo.

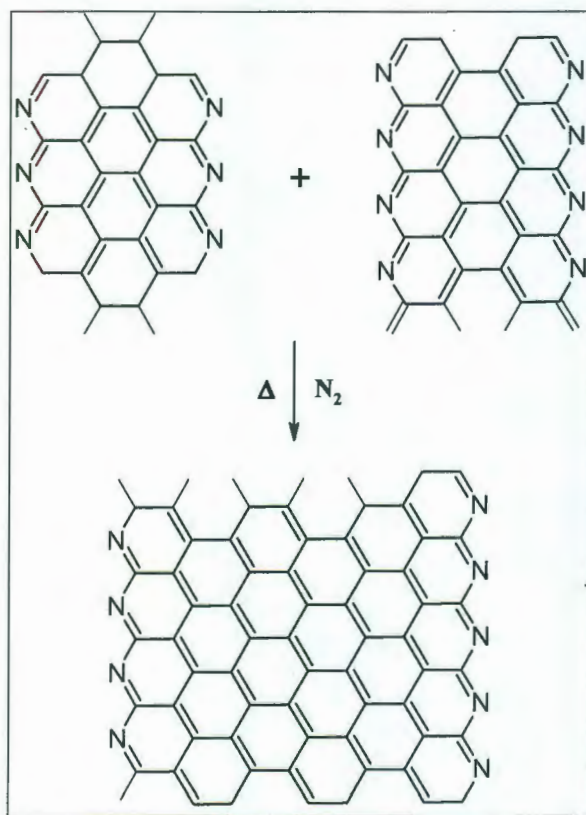


Figura 11.- Grafitación de las fibras de PAN.

Durante la grafitación, se sigue liberando nitrógeno. Como se puede observar en la **figura 11**, existen átomos de nitrógeno en los extremos, a medida que la grafitación se lleva a cabo, se libera más y más nitrógeno, obteniéndose una estructura compuesta casi exclusivamente de carbono puro (cerca de un 99%), por la cual se les llama fibras de carbono.

1.9 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Cuando un material experimenta un cambio de estado físico o una reacción química, absorbe o desprende calor que comúnmente son llamados cambios endotérmicos o exotérmicos, respectivamente. Uno de los procesos endotérmicos, es la fusión; mientras que la solidificación es un proceso exotérmico. Las transiciones cristalinas pueden ser tanto endotérmicas como exotérmicas y lo mismo sucede con las reacciones de descomposición. Por lo tanto, cualquier material que presente estos cambios puede ser caracterizado por cualquier tipo de analizador térmico para polímeros.

1.9.1 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

Existen dos tipos de métodos de Análisis Térmico particularmente útiles para investigar cambios de energía térmica. Estos métodos son el Análisis Térmico Diferencial (DTA) y la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), los cuales registran un cambio en la capacidad del calor específico ⁽²¹⁾.

El DSC es la técnica más utilizada de las técnicas térmicas. Esta técnica tiene múltiples aplicaciones: determinación de puntos de fusión de fases cristalinas; estudios sobre la influencia de la historia térmica en la fusión de polímeros; estudios sobre la influencia de la densidad del polietileno u otros polímeros en los fenómenos de fusión y cristalización; estudios sobre la influencia de los pre-tratamientos; determinación de pureza; determinación de procesos de fusión y de cristalización, determinación de tiempos de inducción en oxidaciones isotérmicas de polímero, determinación de transiciones vítreas o de segundo orden; determinación de re-cristalización exotérmica y fusión de polímeros semi-cristalinos; medición de capacidades caloríficas, entalpías de fusión, temperaturas de transición, calores específicos, datos sobre procesos cinéticos, datos sobre polimerización isotérmica, etc.

1.9.2 ESPECTROSCOPIA INFRAROJA-FOTOACÚSTICA (FTIR-PAS).

La Espectroscopía fotoacústica (PAS) es una técnica utilizada para la obtención de espectros de absorción de una sustancia por medio de la detección y de la convolución en los cambios térmicos periódicos que ocurren en la muestra en forma de señal acústica generada por los cambios de micro-presión en el gas, involucrando la sustancia en la cámara cerrada. La muestra es irradiada por la fuente monocromática que es modulada por el interferómetro del instrumento ^[22].

La aplicación del **PAS** (**Figura 12**) en la región del infrarrojo ($400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$) es razonablemente nueva, y llegó para ser aplicada en varios campos, conjuntamente con una creciente popularidad de espectrofotómetros infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). Las características de **PAS** incluyen lo siguiente:

1. La mayoría de las muestras pueden ser medidas directamente sin tratamiento para estado y forma.
2. Muestras con características ópticas pobres de transmisión o reflexión pueden ser medidos.
3. La sensibilidad de medición tiene una amplificación grande.



Figura 12.- Detector Fotoacústico PAC 300 marca Nicolet ESP.

1.9.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, en otras palabras, con esta técnica se obtiene información morfológica del material analizado.

A partir de él, se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores de la comunidad científica y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales características del SEM son la alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras ^[23].

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que encuentra gran cantidad de aplicaciones en diversos campos de la ciencia y la tecnología. El equipo permite obtener imágenes de muestras tanto en alto y bajo vacío como a presión variable. El equipo está capacitado para obtener buenas imágenes a bajo potencial, lo que permite en algunos casos (ciertas muestras biológicas, polímeros, aluminio, etc.) no tener que realizar pre-tratamiento de las muestras. Es útil para el estudio de muestras típicas en ingeniería (materiales, circuitos, etc.) y de muestras de origen biológico o mineral.

Es una herramienta de gran utilidad para estudiar materiales a una escala muy pequeña. El intervalo de tamaños observables por el microscopio electrónico (entre unos pocos milímetros y unos pocos nanómetros) se sitúa entre las posibilidades del microscopio óptico y las del microscopio de fuerza atómica. También, mediante esta técnica es posible obtener la concentración de elementos químicos presentes en la estructura del material a analizar, como son: Nitrógeno, Carbón, Oxígeno, etc.

1.9.4 PROPIEDADES MECÁNICAS.

La estructura de las fibras de PAN, juegan un papel importante en las propiedades mecánicas finales, estas se pueden ver afectadas por las condiciones que se tienen durante las pruebas, ya que para una misma fibra puede existir una variedad de respuestas. Los factores que deben considerarse cuando se pretenda realizar una prueba mecánica son: longitud de la fibra, tipo de prueba (tensión, compresión, torsión, etc.), tiempo y temperatura.

El comportamiento de una fibra individual sometida a una fuerza de tensión que gradualmente se va incrementando, está completamente caracterizada por la curva esfuerzo-deformación hasta su punto máximo de fractura. Por lo tanto, para poder obtener este tipo de curvas, es necesario conocer varios parámetros, entre los cuales están ^[24]:

Tensión ó Esfuerzo (σ). Consideremos una fibra cilíndrica de longitud L_0 y una sección transversal de área A_0 sometida a una fuerza de tensión uniaxial F , como se muestra en la **figura 13**.

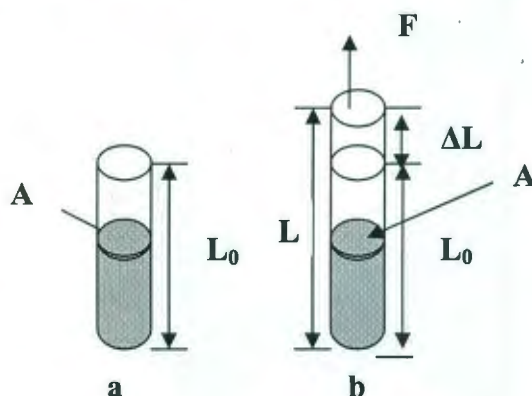


Figura 13.- Representación de una fibra bajo tensión.

a) Fibra antes de aplicarle la fuerza.

b) Fibra sometida a una fuerza de tensión uniaxial F que alarga la fibra de longitud L_0 a L .

Por definición, la tensión “ σ ” en la barra es igual al cociente entre la fuerza de tensión uniaxial media F y la sección transversal original A_0 de la fibra.

$$\boxed{\sigma = \frac{F}{A_0}} \quad \frac{N}{m^2} \longrightarrow (1)$$

Deformación o Alargamiento (ξ): Cuando se aplica a una fibra una fuerza de tensión uniaxial, se produce una elongación de la fibra en la dirección de la fuerza, tal desplazamiento se llama **deformación**. Por definición, la deformación es originada por la acción de una fuerza de tensión uniaxial sobre una muestra, esta dada por el cociente entre el cambio de longitud de la muestra en la dirección de la fuerza y la longitud original.

$$\boxed{\xi = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0}} \quad \frac{m}{m} \longrightarrow (2)$$

Donde: L es la longitud después de la acción de la fuerza y L_0 es la longitud inicial de la pieza y ΔL es el cambio de la longitud de la muestra. Como puede deducirse de la fórmula, la deformación es una magnitud adimensional. En la práctica, es común convertir la deformación en un porcentaje de deformación o porcentaje de elongación.

$$\% \text{ Deformación} = (\text{deformación}) (100) = \% \text{ Elongación}$$

Módulo de elasticidad

En la primera parte del ensayo de tensión, el material se deforma **elásticamente**, o sea que si se elimina la carga sobre la muestra, volverá a su longitud inicial. Para metales, la máxima deformación elástica es usualmente menor a un 0.5%. En general, los materiales muestran una relación lineal entre la tensión y la deformación en la región elástica en un diagrama tensión – deformación que se describe mediante la ley de Hooke:

$$\sigma = E\xi$$

por lo tanto:

$$\boxed{E = \frac{\sigma}{\xi}} \longrightarrow (3)$$

Donde: **E** es el módulo de elasticidad o módulo de Young.

σ es el esfuerzo o tensión.

ξ es la deformación.

El módulo de Young tiene una íntima relación con la fuerza de enlace entre los átomos en un material. Los materiales con un módulo elástico alto son relativamente rígidos y no se deforman fácilmente.

1.9.5 PROPIEDADES MECÁNICO-DINÁMICAS (DMA).

La técnica DMA es una de las técnicas de análisis térmico más utilizada para el estudio de la influencia de la estructura molecular sobre las propiedades físicas de los polímeros.

Permite estudiar la estructura y las propiedades mecánicas de los sólidos y líquidos viscoelásticos a través de su módulo dinámico y de amortiguamiento. Se puede utilizar para dar información sobre la temperatura de transición vítrea, la cristalinidad y el entrecruzamiento de los polímeros ^[25].

En ensayos dinámico-mecánicos se aplica a la muestra una tensión oscilatoria casi siempre sinusoidal, por tanto, si un cuerpo viscoelástico es sometido a una tensión que varíe sinusoidalmente, la deformación que se produce también oscilará de forma sinusoidal, aunque no estará en fase (como sería para un sólido elástico) ni en oposición de fase (como sería para líquidos viscosos) con la tensión ^[26], así pues, la deformación estará desplazada un ángulo $\delta < 90^\circ$.

En este tipo de ensayos, existen dos parámetros principalmente afectados por las propiedades viscoelásticas de un material. El **módulo de almacenamiento**, E' ("storage modulus") y el **módulo de pérdida**, E'' ("loss modulus").

El módulo elástico o de almacenamiento es una medida de la dureza del material. Cualitativamente se puede decir que E' es una medida de la cantidad de fuerza necesaria para obtener del material una deformación dada.

En pocas palabras se puede decir que cuanto mayor es E' mas duro es el material y mayor es la energía necesaria para deformarlo. Si la fuerza responsable por la deformación es removida el material recupera casi totalmente su longitud original, lo cual significa que el material es elástico y que poca es la energía que se pierde debido a la fluencia del mismo.

En general las propiedades viscoelásticas en los polímeros dependen de la temperatura y de la frecuencia de la deformación. Por lo tanto, las propiedades visco-elásticas son frecuentemente determinadas en función de la temperatura a una frecuencia dada o viceversa. También puede considerarse el ángulo de desfase, " δ ", o su tangente, llamada tangente de pérdidas, que se define como:

$$\boxed{\tan \delta = \frac{E''}{E'}} \longrightarrow (4)$$

Donde $\tan \delta$ es una medida de la pérdida de energía a través del flujo y la energía almacenada. Aquellos materiales con valores grandes de $\tan \delta$ muestran una considerable pérdida de energía por fluencia reteniendo la geometría del estado deformado.

En un experimento a frecuencia constante, en el régimen de temperatura donde el polímero es vidrioso E' es alto y E'' o $\tan \delta$ son bajos. Cuando la temperatura se va incrementando, E' disminuye marcadamente y $\tan \delta$ o E'' aumentan, indicando que el polímero se acerca a la región de transición vítrea, la cual se alcanza cuando la $\tan \delta$ tiene el valor máximo.

La temperatura a la cual $\tan\delta$ alcanza el máximo es bien conocida como la Temperatura de Transición Vítrea (T_g) del polímero. A medida que la temperatura continua creciendo E' sigue disminuyendo pero a una velocidad menor. Este régimen es conocido como la región de estado gomoso o huloso. Dependiendo de la estructura molecular del polímero, $\tan\delta$ usualmente alcanza un mínimo y luego comienza a incrementarse lentamente. Para polímeros que carecen de entrecruzamiento E' comienza a descender rápidamente a medida que la temperatura aumenta.

Para polímeros que presentan entrecruzamiento E' y $\tan\delta$ permanecen relativamente constantes. La magnitud de E' a temperaturas altas se conoce como el módulo de equilibrio y es un reflejo del grado de entrecruzamiento del polímero.

1.9.6 MICROSCOPIA ÓPTICA.

La caracterización morfológica por medio de la microscopía óptica, provee información acerca de la estructura de los materiales, así como para entender las propiedades mecánicas, físicas y efectos que tienen los materiales debido a los efectos durante el procesamiento de éstos.

Esta técnica es utilizada fundamentalmente para observar características tales como: tamaño, diámetros, pureza de la fibra, orientación molecular, etc. Ya que estas características, están reflejadas directamente en las propiedades mecánicas y térmicas de las fibras ^[27].

OBJETIVO GENERAL

Obtención y caracterización de fibras de carbón de módulo medio usando como precursor fibras de Poliacrilonitrilo (PAN).

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Encontrar los tiempos y las temperaturas pertinentes durante las etapas de estabilización y carbonización.
2. Seguimiento de los cambios en sus propiedades mecánicas y mecánico dinámicas durante las dos etapas.
3. Comparación de los cambios en la estructura molecular y de la geometría de las fibras durante las diferentes etapas; usando FTIR, microscopía óptica, DSC, SEM y DMA.
4. En base a los incisos anteriores, la obtención de una fibra de módulo medio.

CAPÍTULO II

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 MATERIAL.

Se utilizaron fibras de PAN donadas por la compañía CyDSA, para obtener fibras de carbón de módulo medio. El cordón de fibras de PAN consiste en un mechón de aproximadamente 330,000 filamentos.

2.2 EQUIPO.

La etapa de estabilización y carbonización de las fibras de PAN, se llevó a cabo en un horno eléctrico tubular desarrollado en la unidad de materiales para este proyecto (**Figura 14**), en cuya parte central contiene una resistencia eléctrica enrollada alrededor de un cilindro cerámico (**Figura 15**) y, envolviendo a éste cilindro cerámico, se encuentra un material térmicamente aislante (Berniculite).

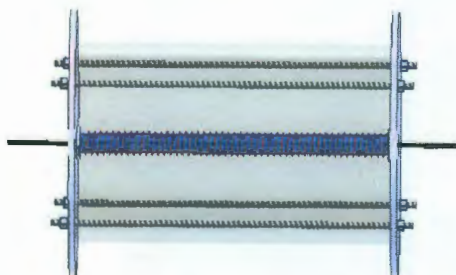


Figura 14.- Horno utilizado para la estabilización y carbonización de las fibras.

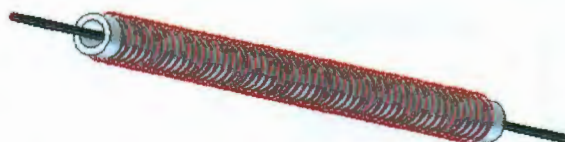


Figura 15.- Esquema del cilindro cerámico.

Para controlar la temperatura en el interior del horno, se utilizaron dos reóstatos para tal fin. Colocando un termopar acoplado a un multímetro, dentro del horno (**Figura 16**).



Figura 16.- Controles para regular la temperatura (reóstatos y multímetro).

2.3 DETERMINACIÓN DE TEMPERATURAS Y TIEMPOS DE RESIDENCIA.

1. La etapa de estabilización, se realizó a cuatro temperaturas (180°C, 210°C, 225°C y 240°C) debido a que ha estas temperaturas se observó un cambio de coloración el cual es atribuido a la oxidación de las fibras.

El interior del horno contenía una atmósfera con aire estático. Se utilizó un peso muerto de 50 gr para mantener la orientación de las fibras del PAN.

2. Cada temperatura de estabilización tuvo un tiempo de residencia de (5, 10 y 15 min), para observar la mayor convolución de los grupos ciano. Se obtuvo una mayor ciclización de los grupos ciano a un tiempo de 15 min, en cada temperatura de estabilización.
3. La etapa de carbonización se realizó a 600, 800°C y 1000°C. En este caso se utilizó una atmósfera inerte (Nitrógeno de ultra alta pureza) durante aproximadamente un minuto.

2.4 EQUIPOS PARA CARACTERIZACIÓN DE LAS FIBRAS.

2.4.1 ANÁLISIS TÉRMICO.

Se utilizó un DSC-7 marca Perkin-Elmer (**Figura 17**). Las muestras fueron mantenidas en una atmósfera con Nitrógeno durante el barrido y calentadas en un intervalo de 40°C a 300°C con un flujo de nitrógeno de 10°C/min.



Figura 17.- Equipo DCS 7 marca Perkin-Elmer.

2.4.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

Se utilizó un FTIR marca Nicolet modelo PROTEGE 460 (**Figura 18**) por el método de Fotoacústica, para la obtención de los espectros. Las pruebas fueron realizadas entre $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.



Figura 18.- Espectrofotómetro IR.

2.4.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JOEL modelo JSM-6360LV (**Figura 19**). Las pruebas fueron realizadas con una fuente de luz de 25 kV y con un lente de 2000x. Las muestras fueron recubiertas con oro para una mayor resolución.



Figura 19.- SEM marca JOEL modelo JSM-6360LV.

2.4.4 PRUEBAS MECÁNICAS.

Para realizar las pruebas mecánicas, se seleccionaron filamentos al azar de cada cordón de fibras estabilizadas y carbonizadas. Cada filamento seleccionado fue colocado en marcos de cartón (**Figura 20**), con ayuda de pinzas y guantes de látex para evitar su contaminación, y sujetos con adhesivo al marco de cartón para ayudar su agarre a la hora de hacer las pruebas mecánicas. Primero se realizó la determinación de los diámetros y posteriormente se hicieron las pruebas mecánicas.



Figura 20.- Marco y porta muestra para realizar las pruebas bajo tensión.

- Determinación de su diámetro.

El diámetro de cada filamento fue obtenido midiendo en tres puntos diferentes del filamento para determinar el diámetro promedio, estos puntos fueron tomados en los extremos y en el centro de cada filamento. Se utilizó un microscopio marca Leica modelo DMLM equipado con un analizador de imágenes. En total se midieron 32 filamentos para cada temperatura y por último se determinó el diámetro promedio para cada etapa.

- Pruebas mecánicas.

Se realizaron pruebas de tensión a cada filamento previamente determinando su diámetro usando la norma ASTM-D3379 para filamentos, con una longitud de prueba de 3 cm. Dicha prueba fue realizada en un microtensor que posee un actuador marca Newport modelo PMC 200-P dotada con una celda de carga de 50 gramos. El desplazamiento del cabezal fue de 0.02 mm/min. El ensayo fue monitoreado por medio de un programa Lab-windows y con la información se construyó la curva carga-desplazamiento, para obtener el módulo elástico promedio.

2.4.5 PRUEBAS MECÁNICO-DINÁMICAS.

Se utilizó un DMA-7 marca Perkin-Elmer (**Figura 21**), para realizar las pruebas mecánico-dinámicas de las fibras estabilizadas y carbonizadas, mediante una rampa de calentamiento de 1°C/min en el intervalo de temperatura de 35°C a 150°C a una frecuencia de 1 Hz y en una atmósfera con nitrógeno.

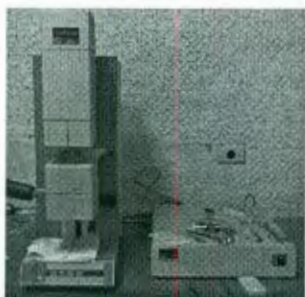


Figura 21.- Equipo DMA-7 Perkin-Elmer.

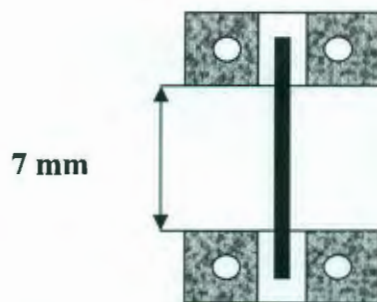


Figura 22.- Esquema para implementación de las fibras en el DMA.

Para realizar las pruebas, fue necesario colocar un conjunto de las fibras en el equipo del DMA (**Figura 22**). El conjunto de fibras constaba de 7 mm de longitud de prueba y de 2 mm de ancho.

CAPITULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

"ETAPA DE ESTABILIZACIÓN"

Como se ha mencionado anteriormente, la etapa de estabilización es la etapa más importante de todo el proceso de conversión de fibras de PAN a fibras de carbón, debido a que en esta etapa se da la formación de una estructura piridínica estable térmicamente e infusible, capaz de mantener su orientación cuando está sometida a altas temperaturas de procesamiento.

Existen diferentes formas para poder conocer si las fibras están siendo estabilizadas. La primera y la más simple, consiste en identificar a que temperaturas las fibras comienzan a tener un cambio de coloración. Por medio del DSC, también es posible saber si las fibras han sido estabilizadas. Otra técnica más confiable, consiste en caracterizar las muestras por medio de espectroscopia infrarroja, identificando los elementos que se pierden o se ganan con la modificación del precursor debido al tratamiento térmico.

Durante esta etapa, las fibras de PAN fueron colocadas dentro del horno previamente estabilizado a las temperaturas establecidas utilizando una atmósfera con aire estático y mantenidas por aproximadamente 15 minutos, bajo una tensión de 50 gr para evitar la relajación de las fibras. Esto se realizó de la siguiente manera:

1. Se estabilizó el horno a 180°C, se introdujeron las fibras en el interior del horno por 15 minutos.
2. Se estabilizó el horno a 210°C, se introdujeron las fibras estabilizadas (180°C) por 15 minutos.
3. Se estabilizó el horno a 225°C, se introdujeron las fibras estabilizadas (210°C) por 15 minutos.
4. Se estabilizó el horno a 240°C, se introdujeron las fibras estabilizadas (225°C) por 15 minutos.

3.1 ANÁLISIS TÉRMICO (DSC).

Uno de los parámetros indispensables para poder entender como evolucionan las características morfológicas de las fibras durante el proceso de estabilización, consiste en conocer la temperatura de fusión cristalina de las fibras para evitar su degradación, ya que los cambios físicos y químicos que ocurren durante esta etapa, están relacionados con los arreglos morfológicos a lo largo del progreso de estabilización. Una de las principales características del PAN es su alto punto de la fusión, que se atribuye a la rigidez de sus cadenas debido a la polaridad de sus grupos nitrilos. Esto significa, que es necesario aplicar una gran cantidad de energía para romper los enlaces de los grupos nitrilo. Un problema en particular, es que su estructura química no es estable debido a las reacciones exotérmicas que tienen lugar durante esta etapa.

En la **figura 23**, se muestra el termograma obtenido en el DSC para la fibra de PAN sin tratamiento térmico. Se observa una reacción exotérmica entre el intervalo de 250°C a 316°C, obteniéndose el máximo de la reacción a los 278°C.

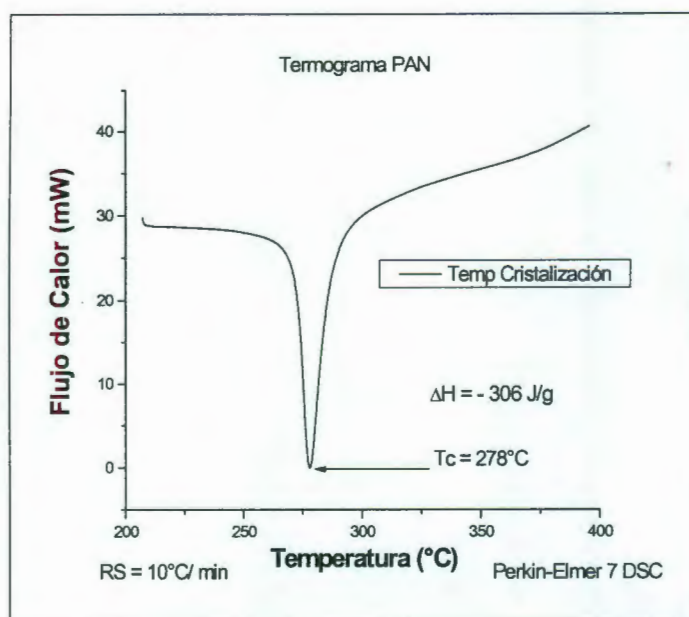


Figura 23.- Temperatura de fusión cristalina del PAN sin tratamiento.

Este tipo de comportamiento es muy conocido debido al exceso de energía necesario para romper los triples enlaces del PAN.

Para el análisis térmico de las muestras, se tomaron cinco muestras del cordón de fibras de PAN de 2.8 a 3 mg y se les determinó su T_g y T_f , al final de cada temperatura de estabilización. En la siguiente figura, se muestran las curvas de DSC para los diferentes tratamientos térmicos.

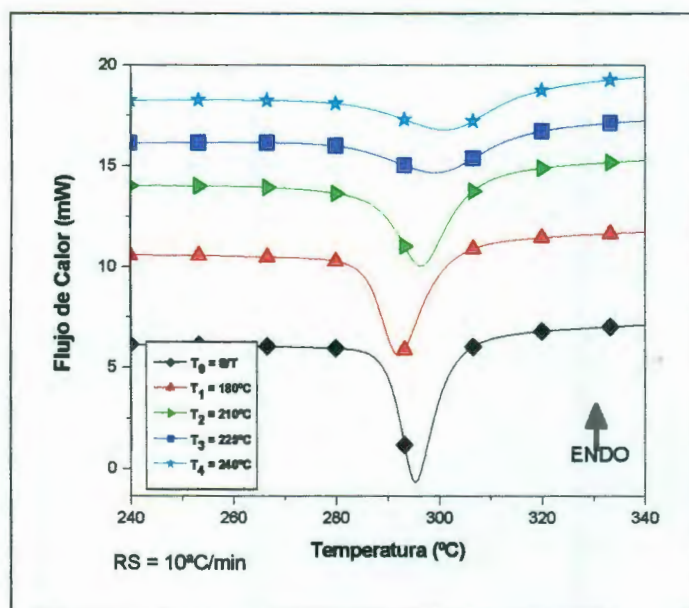


Figura 24.- Termograma de cristalización para los diferentes pasos de los tratamientos de estabilización de las fibras de PAN.

Tabla 1.- Valores de T_g y T_f para la etapa de estabilización.

Temp. (°C)	T_g (°C)	T_f (°C)	$\Delta H(J/g\ ^\circ C)$
S/T	94.8	295	0.3000
T1	94.7	292	0.2260
T2	94.6	296	0.3562
T3	94.8	299	0.3438
T4	94.5	300	0.2644

La **figura 24** muestra los termogramas para los diferentes tratamientos. Se observa una disminución de la cristalinidad del PAN, esto se debe a la pérdida de los grupos ciano pendientes en la estructura del PAN y al aumento de la ciclización en la estructura. Al aumentar la temperatura, aumentamos la energía cinética de las moléculas obligando a estas a cambiar su conformación de un estado lineal a un estado ordenado. Esto implica que las moléculas llegan a un nuevo estado de equilibrio. Esta disminución en el área de la exoterma de cristalización, representa un reordenamiento de la zona amorfa en el polímero, aumentando ligeramente la temperatura de fusión cristalina debido a la formación de nuevas estructuras cíclicas. Se dice que una fibra ha sido estabilizada, cuando al área del pico disminuye, hasta una mínima expresión.

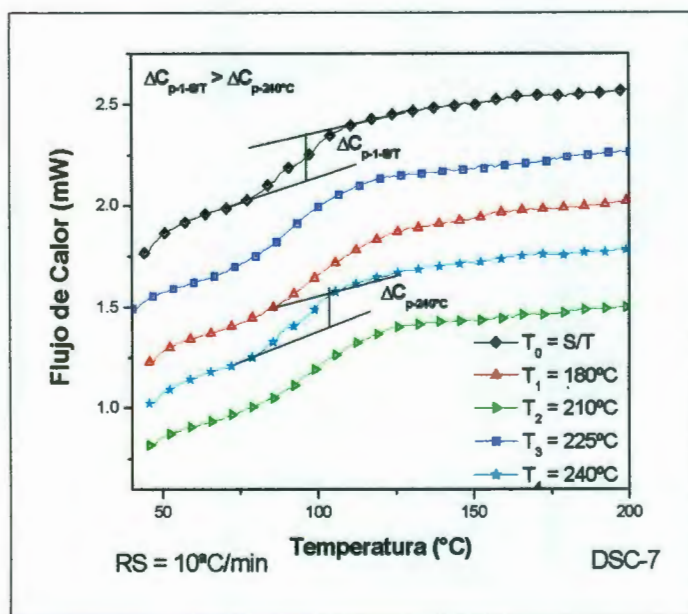


Figura 25.- Temperaturas de transición vítrea.

Durante el proceso de estabilización, los reactantes responsables de la generación de calor, son consumidos y el grado de generación de calor es reducido. En general, en algún punto del tratamiento se dice que la fibra esta estabilizada.

En la **figura 25**, se observa una diferencia en el cambio de la capacidad calorífica en la transición vítrea con respecto a los diferentes tratamientos térmicos. Conforme aumenta la temperatura, existe una disminución de la ΔC_p , esto quiere decir que varios de los segmentos de la cadena han dejado de participar en la fracción amorfa del PAN en las fibras, debido al rompimiento de enlaces tipo Van Der Waals. Aunque estas reacciones que tienen lugar durante la estabilización química del PAN son complejas, es bien sabido que en presencia de un medio oxidativo, existen reacciones tales como las de escisión de cadena, entrecruzamiento, deshidrogenación y ciclización. Todas estas reacciones contribuyen a la disminución del cambio de la capacidad calorífica durante la transición vítrea.

Estos resultados, nos indican que se está llevando a cabo un reordenamiento de la estructura del PAN que conforma la fibra, ya que la disminución de la fase cristalina como la disminución de la fase amorfa y/o entrecruzamiento de las moléculas, indican el cambio conformacional que se desea.

3.2 ANÁLISIS ÓPTICO.

El análisis óptico se implementó, para observar los cambios de coloración que tienen lugar en la fibra. Tse-Hao y colaboradores ⁽²⁸⁾, observaron este tipo de comportamiento y, relacionan el cambio de coloración al aumento de oxígeno en la estructura de PAN. Un color amarillo claro puede ser observado a los 180°C y conforme aumenta la temperatura de estabilización, se empieza a percibir un color negro característico de las fibras de carbón. En la **figura 26** se observan estos cambios de coloración que tienen lugar al incrementar la temperatura de estabilización. El tiempo de estabilización también es un factor importante en la formación de las fibras. Se sabe que con el transcurso del tiempo, las fibras presentan una mayor conversión de los grupos ciano lineales a una estructura de tipo escalera. Por lo tanto, es importante conocer cuanto tiempo pueden estar las fibras dentro del horno a cierta temperatura para evitar la degradación. Cada temperatura y tiempo de estabilización utilizada para esta etapa, ha sido previamente evaluada para evitar la degradación de las fibras.

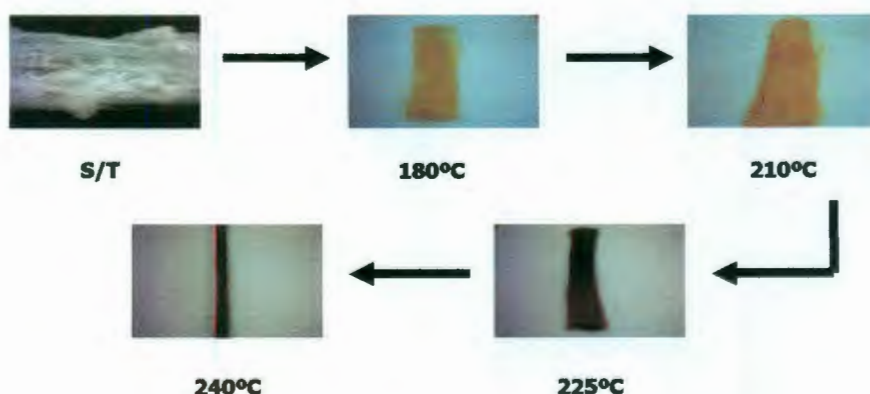


Figura 26.- Cambios de coloración durante la estabilización.

Un investigador llamado Tse-Hao ⁽²⁹⁾, observó la sección transversal de las fibras estabilizadas, en la cual se pueden ver una serie de anillos concéntricos de color oscuro. Conforme aumenta la temperatura, estos anillos aumentan en diámetro hacia el interior de la fibra, significando un aumento en la concentración de oxígeno presente en la estructura polimérica, que se da por la oxidación de la fibra. Se dice que una fibra ha sido estabilizada completamente, cuando presenta en toda su sección transversal un color negro debido a la saturación de oxígeno en la fibra. Esto ocurre hacia el interior de las fibras, mientras que una fibra parcialmente estabilizada, presenta un color claro al centro de la misma.

3.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

En el proceso para producir fibras de carbón de módulo medio, las propiedades mecánicas de las fibras de carbón dependen de las condiciones de estabilización y sobre todo, de los cambios en composición que tiene lugar la cadena carbonada del polímero durante esta etapa. Utilizando la técnica de FTIR, se pueden caracterizar los cambios químicos o de composición que ocurren cuando la fibra es tratada térmicamente. Observando las bandas características del PAN en el espectro del FTIR, es posible determinar que enlaces químicos han sido modificados conforme la temperatura es incrementada ^[30-32].

Entre los diferentes cambios moleculares durante el tratamiento oxidativo, los más representativos son la ciclización, deshidrogenación y la formación de anillos piridínicos por medio de la convolución de los grupos ciano.

En este trabajo, se utilizaron diferentes tiempos de residencia para conocer el tiempo necesario en que la fibra tiene un mayor grado de ciclización. Ya que este parámetro refleja el grado de estabilización de la fibra.

Tabla 2.- Bandas características de cambios químicos/estructurales según Boccara ⁽³⁰⁾.

Elementos Representativos	Número de Onda (cm ⁻¹)
Grupos ciano	2240, 1070
Eliminación de átomos de H	2900
Ciclización	1000-2000

Se identificará, cual es la ruta por la cual se lleva a cabo la formación de la estructura piridínica del PAN durante la estabilización. En otras palabras, conocer cuales son las primeras reacciones que se llevan a cabo, si es la deshidrogenación o la ciclización, así como identificar que elementos son formados o eliminados. En la **figura 27**, se observan los espectros del IR en el intervalo de número de onda entre 4000 cm⁻¹ y 450 cm⁻¹ cada temperatura de estabilización con un tiempo de residencia de 15 min.

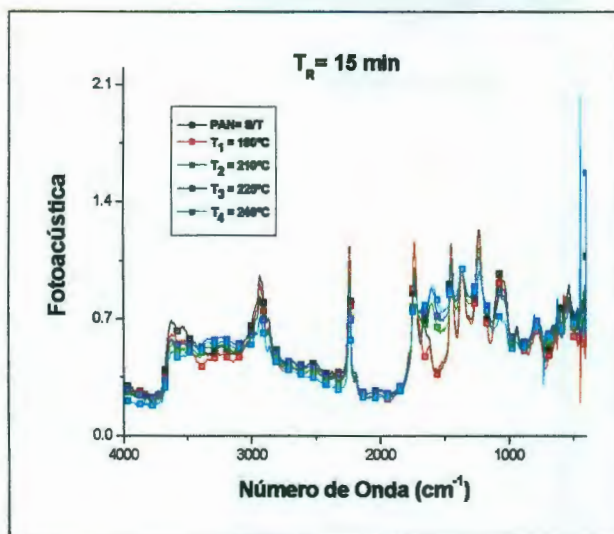


Figura 27.- Espectro completo para las fibras estabilizadas.

En la **figura 28, 29 y 30**, se observan las bandas características representativas a los grupos ciano, a la deshidrogenación y a la ciclización de las fibras de PAN, respectivamente. En las gráficas se presentan los espectros correspondientes a 15 min de estabilización para cada temperatura, obteniendo lo siguiente:

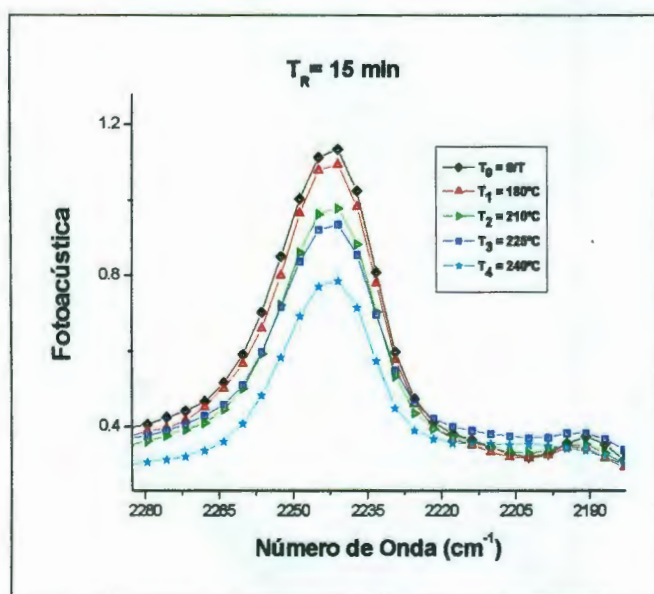


Figura 28.- Banda característica de los grupos ciano.

En la **figura 28**, se observa que conforme se aumenta la temperatura de estabilización de 180°C a 240°C, hay una disminución en la intensidad de los picos correspondientes a un número de onda de 2240 cm^{-1} , el cual es representativo del movimiento vibracional de las moléculas que constituyen a los grupos ciano, presentes en la estructura. Estos cambios en las bandas de absorción coinciden con lo obtenido por Zhang y colaboradores ⁽³³⁾. Esto indica una mayor convolución de los grupos ciano, para formar los anillos característicos de una estructura en escalera. Durante la estabilización, los triples enlaces ciano en las fibras de PAN son convertidas en dobles enlaces Carbono-Nitrógeno ($\text{C}=\text{N}$), para formar el denominado polímero en escalera.

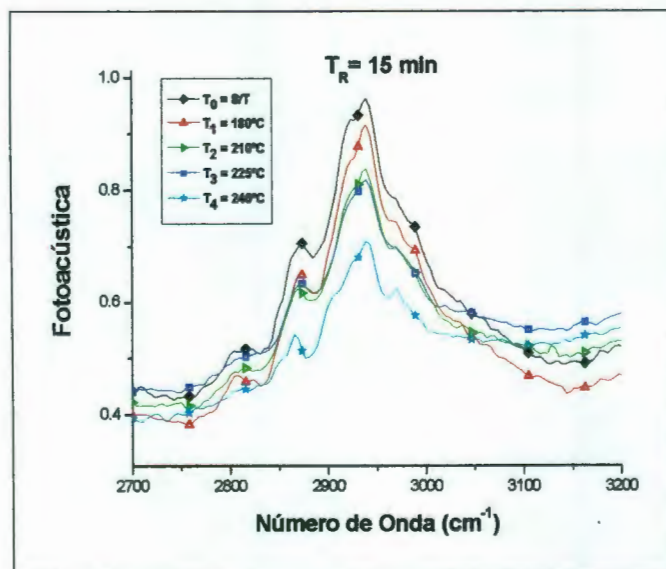


Figura 29.- Banda característica a la pérdida de átomos de hidrógeno debido a la deshidrogenación.

En la **figura 29**, se observa un pico a 2940 cm^{-1} , que corresponde al triplete de metilenos por estiramiento, característico a la deshidrogenación ⁽³⁴⁾.

Como se puede apreciar, existe una marcada disminución en este pico, indicando que con el transcurso del tiempo de residencia de la fibra a una temperatura dada, existe un aumento en la pérdida de átomos de hidrógenos en la estructura de la fibra de PAN.

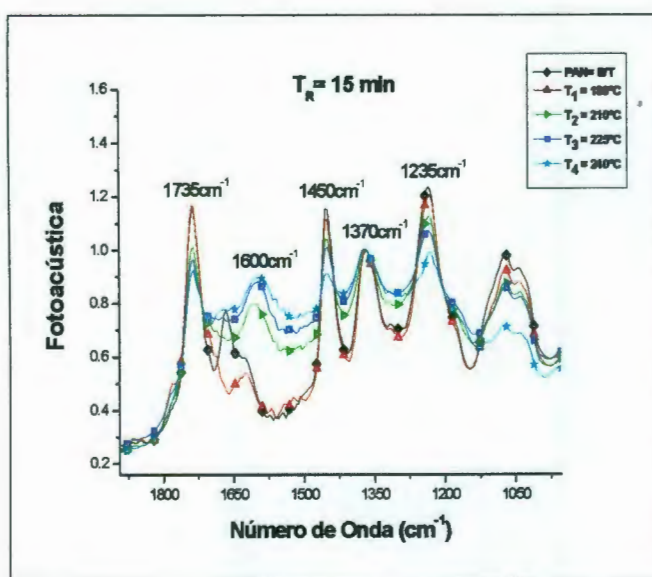


Figura 30.- Banda característica de la ciclización/deshidrogenación.

En la **figura 30**, se observan las bandas características asignadas a los grupos alifáticos del C-H y sus diferentes modos vibracionales en CH, CH₂ y CH₃. Que corresponde a las bandas características de la ciclización / deshidrogenación. Se observa un aumento del proceso de ciclización de la estructura molecular de las fibras de PAN, conforme el tratamiento termo-oxidativo transcurre. Para el tratamiento térmico a 240°C se observa la mayor ciclización de los grupos pendientes ciano, indicando una mayor zona ordenada en la estructura de PAN.

En la figura se puede observar lo siguiente. Para la banda a 1660 cm^{-1} aparece una banda que corresponde al movimiento vibracional de los grupos sin reaccionar carbonilos ($\text{C}=\text{O}$), la cual está relacionada al grupo funcional denominado MAA (Ácido Metacrílico). En general, lo que comúnmente conocemos como fibras de PAN, en realidad es un copolímero de **acrilonitrilo y metil acrilato** o **acrilonitrilo y metil metacrilato**.

EL **poli(acrilonitrilo-co-metil acrilato)** está compuesto por el siguiente comonomero (**Figura 31**):

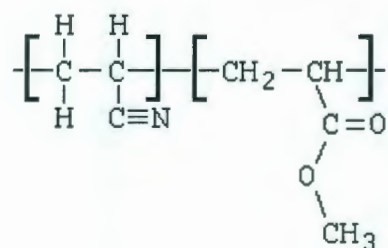


Figura 31.- Poli(acrilonitrilo-co-metil acrilato).

EL comonomero del **poli(acrilonitrilo-co-metil metacrilato)** es (**Figura 32**):

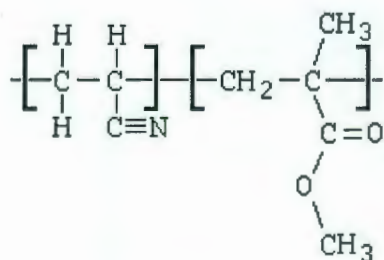


Figura 32.- Poli(acrilonitrilo-co-metil metacrilato).

Estas afirmaciones las podemos comprobar mediante la espectroscopia realizada a las fibras de PAN.

La banda a 1600 cm^{-1} , esta relacionada con los movimientos vibracionales de $(\text{C}=\text{C})$ y $(\text{C}=\text{N})$. La banda de 1450 cm^{-1} , con el aumento de temperatura empieza a disminuir. Esta banda esta relacionada a los movimientos vibracionales de los (CH_2) , los cuales se encuentran en la cadena principal del poliacrilonitrilo. La banda de 1380 cm^{-1} , esta relacionada a los grupos $(\text{C}-\text{H})$ y $(\text{N}-\text{H})$. Esta banda aumenta con el transcurso del tiempo y el aumento de temperatura. Y por último, la banda de 1250 cm^{-1} , relacionada con los movimientos vibracionales de $(\text{C}-\text{C})$ y $(\text{C}-\text{N})$. Esta banda, comienza a disminuir con el aumento de temperatura. Todas estas observaciones, indican un cambio estructural de la cadena carbonada del PAN, debido al proceso de estabilización. Varios investigadores, sugieren que esto se debe a la formación de una estructura de tipo escalera con enlaces insaturados y conjugados, formados por la polimerización de los grupos ciano y a la liberación de hidrógeno, así como también a la incorporación de grupos carbonilo durante la oxidación térmica.

A partir de estas observaciones, se pretende elucidar las reacciones que tienen lugar conforme el proceso de estabilización es llevado a cabo (**Figura 33**). De acuerdo con las figuras 28 y 29, podemos observar que existe perdida de átomos de hidrógeno al igual que existe la ciclización de grupos ciano, por lo que podemos decir que tanto la formación del polieno conjugado como la Poliiminia cíclica, se dan a partir de la temperatura de 180°C , por consiguiente, la formación de la estructura de tipo escalera, se da por la conjugación de estas dos reacciones.

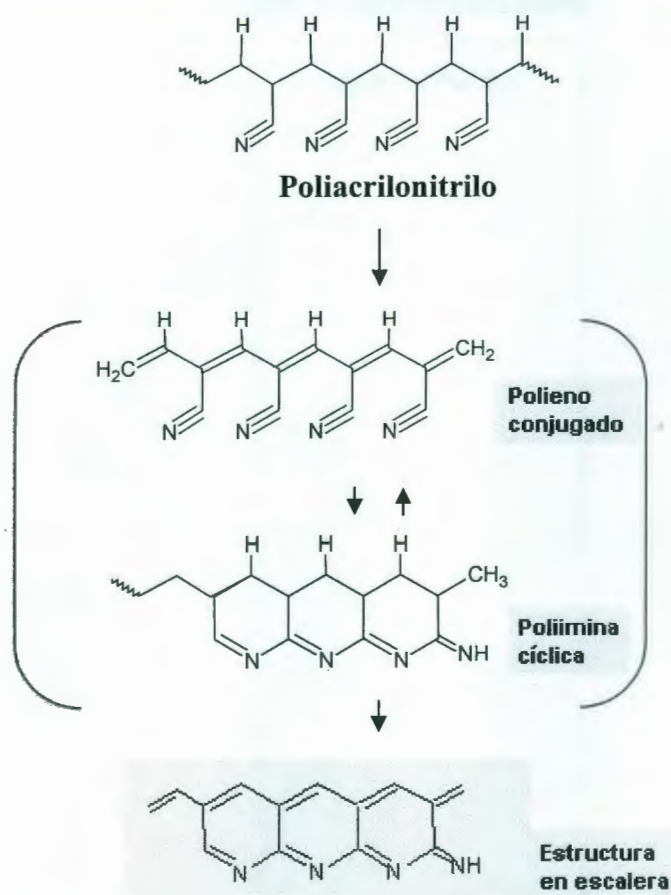


Figura 33.- Posibles reacciones predominantes durante la estabilización del PAN.

3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

Esta técnica se implementó para observar si la superficie de las fibras y su sección transversal, presentaban algún cambio que pudiera minimizar las propiedades mecánicas finales de las fibras. En las siguientes figuras, se observan la superficie longitudinal (**Figura 34**) y la sección transversal (**Figura 35**) de las fibras tratadas térmicamente a 180°C, 210°C, 225°C y 240°C.

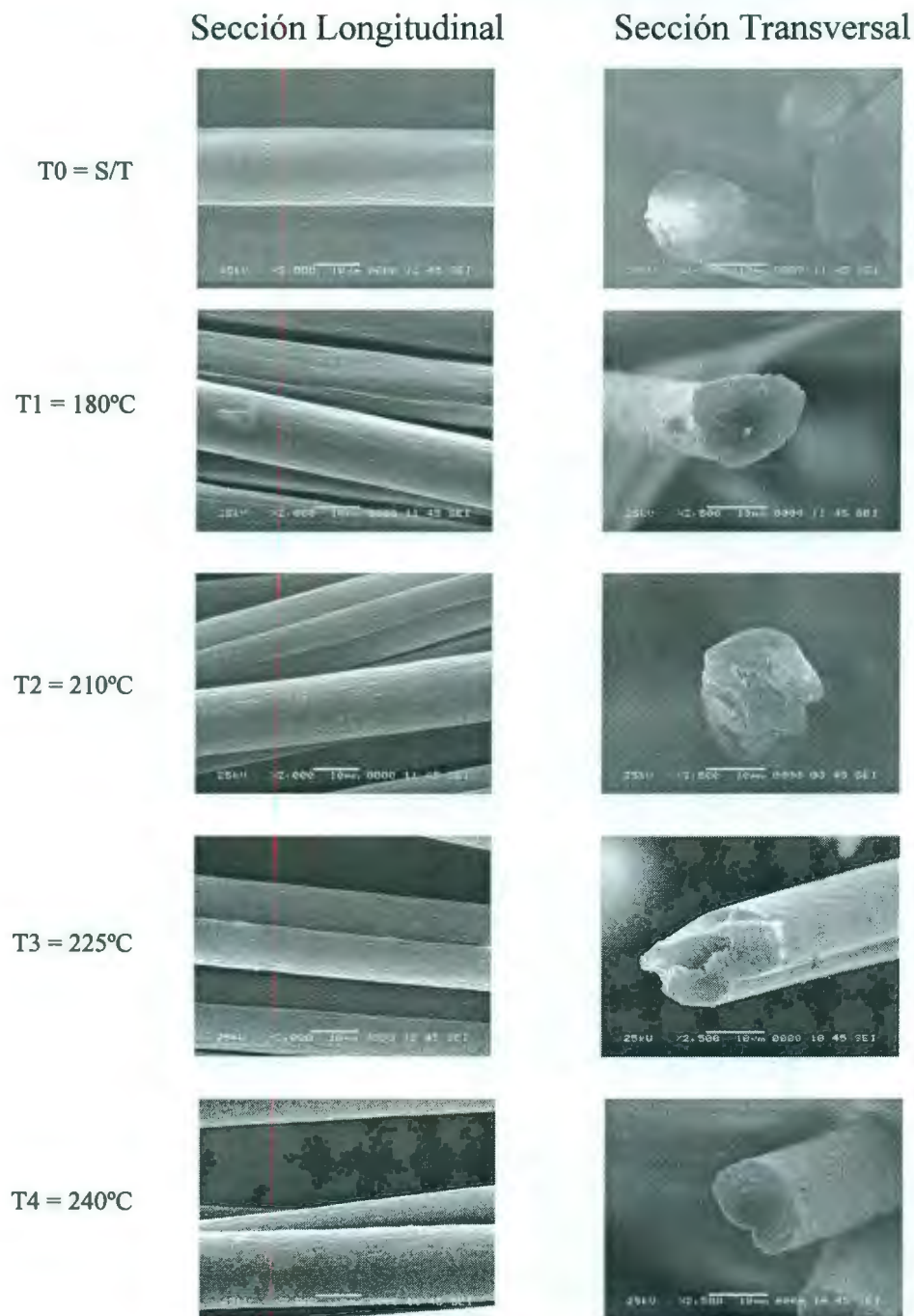


Figura 34.- Microscopía superficial y transversal de las fibras.

Como se muestra en la **figura 34**, las superficies de las fibras no muestran un cambio superficial significativo ni deterioro apreciable durante la estabilización, tanto en el costado de las fibras como en su sección transversal. Ya que un deterioro en la superficie, implica la aparición de irregularidades, las cuales serán puntos de concentración de esfuerzos cuando la fibra es sometida a una tensión externa. Por lo tanto, las temperaturas y los tiempos utilizados de residencia son los adecuados para lograr obtener buenas propiedades mecánicas.

3.5 MICROSCOPIA ÓPTICA.

- Determinación del diámetro de las fibras.

En la **Figura 35** se muestran los resultados obtenidos del cambio del diámetro promedio de la fibra en función de la temperatura de estabilización.

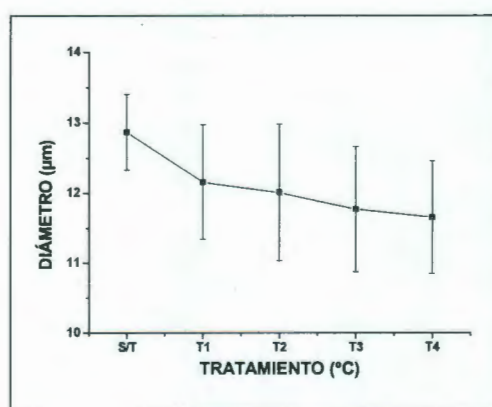


Figura 35.- Variación del diámetro de la fibra durante la estabilización.

Tomando en cuenta la desviación estándar (**barras de error**) se podría concluir que no hay una reducción del diámetro, pero el valor del promedio de los diámetros para cada temperatura tiene una tendencia a disminuir. Esto implica una contracción del volumen libre de la fibra, que tiene lugar durante esta etapa. Posiblemente esta disminución se debe a un reordenamiento de la zona amorfa del polímero, aumentando el grado de orientación de las cadenas y por lo tanto, una disminución en el volumen libre. Esta disminución, también puede ser atribuida a la tensión que es aplicada durante la estabilización, ya que las microfibrillas tienden a alinearse, por consiguiente existe una disminución del volumen de la fibra.

3.6 PRUEBAS MECÁNICAS.

Las pruebas mecánicas, se utilizaron como una herramienta para monitorear los cambios que le ocurren a las fibras durante las etapas de estabilización y carbonización. Numerosos estudios ⁽³⁵⁻³⁷⁾ muestran que las propiedades mecánicas de las fibras de carbón, mejoran al ser tensionadas durante el proceso de estabilización.

En las **figuras 36 y 37**, se muestra la relación que existe entre el esfuerzo a tensión y módulo elástico con respecto a la temperatura de estabilización de las fibras. En la **Figura 36**, se puede observar que el resultado de la oxidación en las fibras debido a la pirólisis, presenta una disminución en el esfuerzo a tensión final a T_4 (240°C) comparado con la que no tiene tratamiento térmico.

Esto puede deberse a la degradación de las fibras y al reacomodo de las moléculas durante su oxidación, al eliminarse los triples enlaces del grupo funcional ciano y al arreglo molecular de las cadenas, para iniciar la formación de los anillos aromáticos. Aunque existe, aparentemente un aumento del esfuerzo a T_3 (225°C), esto podría ser atribuido a la existencia de un reacomodo parcial de las cadenas, para después continuar con la oxidación. Al modificar un material, siempre presenta disminución en sus propiedades mecánicas, ocasionado por el rompimiento de los enlaces para formar uno nuevo, como existe en este caso (degradación por medio de pirólisis).

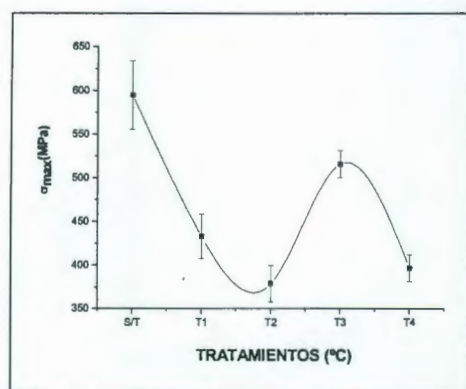


Figura 36.- Esfuerzos a tensión de las fibras estabilizadas.

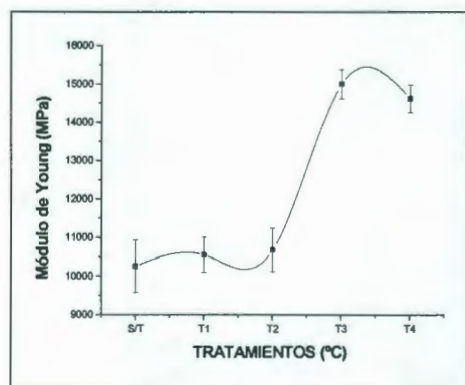


Figura 37.- Módulo elástico de las fibras estabilizadas.

La disminución del esfuerzo a tensión, generalmente se atribuye a las reacciones químicas que tienen lugar durante la estabilización, estas inducen la disminución de los grupos ciano y a la "energía cohesiva o de adhesión" entre las cadenas.

En la **figura 37**, el cambio del módulo de las fibras de PAN puede deberse al incremento del orden morfológico y el nivel de orientación de las fibras durante esta etapa. La disminución del esfuerzo, depende del porcentaje de conversión de los enlaces triples ciano a dobles enlaces, mientras que el incremento del módulo se debe a que el reacomodo de las cadenas moleculares hace más rígida la estructura del PAN. Se puede decir, que para la etapa de estabilización de las fibras de PAN, la temperatura y el tiempo de residencia en el horno, son dos parámetros importantes que afectan a las moléculas y por lo tanto, las propiedades mecánicas finales de las fibras.

3.7 ANÁLISIS ELEMENTAL.

En la **figura 38** se muestran los resultados del análisis elemental obtenido por medio del SEM, para los tratamientos térmicos durante la estabilización. En la gráfica se observa un incremento en el contenido de carbón y oxígeno de las fibras estabilizadas conforme se aumenta la temperatura de procesamiento. En contraste, el contenido de nitrógeno muestra una ligera disminución, debido a la ciclización y a la eliminación de grupos de elementos tales como NH_3 , N_2 , etc.

El contenido de carbón en la fibra aumenta con el incremento de oxígeno en la estructura, debido a que el oxígeno juega un papel importante en la estabilización actuando como centros de entrecruzamiento durante el proceso de pirólisis de las fibras de PAN.

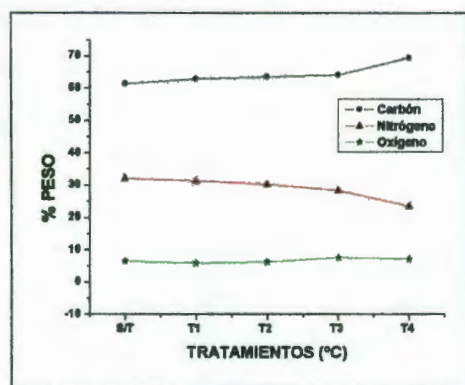


Figura 38.- Análisis elemental de las fibras estabilizadas.

3.8 ANÁLISIS MECÁNICO-DINÁMICO.

Este apartado se dedica al estudio del análisis mecánico-dinámico de las fibras estabilizadas a sus respectivos tiempos de residencia, técnica complementaria a las otras técnicas de análisis térmico utilizadas en este trabajo. Esta técnica se ha empleado para determinar la variación el módulo de almacenamiento y la temperatura de transición vítrea, para cada temperatura de estabilización.

En la figura 39, se observa la tendencia que tiene el módulo de almacenamiento de las fibras de PAN con respecto al tratamiento térmico. En este caso, se observan los módulos de almacenamiento (E') para las fibras estabilizadas.

El análisis refleja una pérdida del módulo para las fibras estabilizadas. Tanto en las pruebas mecánicas como en las dinámico-mecánicas, existe una disminución de las propiedades, debido a la re-configuración molecular de las cadenas carbonadas del PAN.

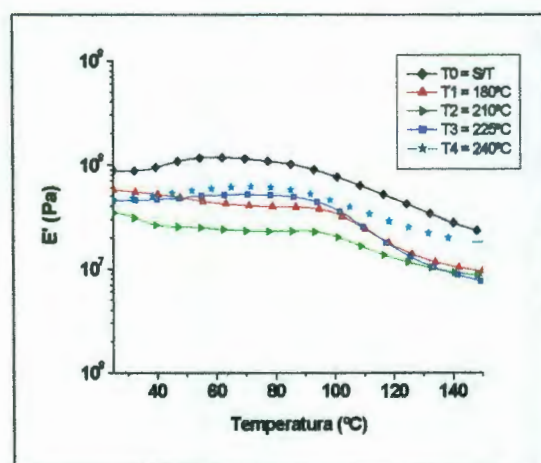


Figura 39.- Módulo de almacenamiento de las fibras.

En contraste, para las temperaturas de estabilización a 225°C y 240°C, se aprecia un incremento en el módulo de almacenamiento, dado por el mejor arreglo molecular de la estructura carbonada al ser modificada la zona amorfa del polímero. Es necesario recordar que a estas temperaturas de procesamiento se da la formación de la estructura piridínica, la cual es más estable que la fibra sin tratamiento. Cuando al polímero se le aplica una tensión, en este caso oscilatoria, la energía entre los enlaces aumenta, disipándose gradualmente cuando los segmentos de la cadena del polímero se reorientan hacia un estado de energía libre más bajo. La rapidez del proceso dependerá de la temperatura, del esfuerzo aplicado y del movimiento cooperativo de las moléculas vecinas.

Por lo tanto, la zona amorfa del polímero se comporta como un sólido quebradizo a temperaturas por debajo de su transición vítrea, debido a la alta resistencia viscosa de los segmentos de cadena al moverse. Con el aumento de temperatura, esta resistencia viscosa es frecuentemente sobrepasada y el polímero comienza progresivamente a ablandarse, a temperaturas por encima de la T_g , se acerca a un estado en el cual la resistencia viscosa al movimiento de los segmentos de cadena es superada.

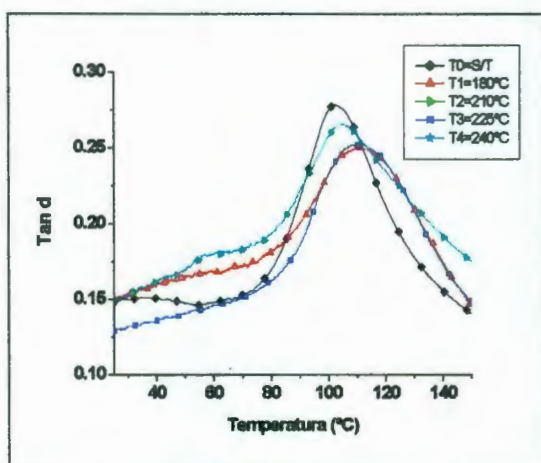


Figura 40.- Tangente de delta para las fibras estabilizadas.

En la figura 40, se muestran los espectros de la $\tan \delta$ para los diferentes tratamientos, se observa claramente un cambio en la T_g . Para las fibras estabilizadas existe un aumento en la T_g y un cambio en la forma del pico, significando que la parte amorfa del polímero ha sido modificado. Esta modificación de la parte amorfa puede suponerse que sucede de la siguiente manera. Para T_0 (fibra sin tratamiento) las fibras de PAN no han sido modificadas, pero alrededor de 180°C (T_2) pequeñas cantidades de grupos Acrilonitrilos se entrecruzan para formar cadenas dentro de la fase desordenada de la fibra (zona amorfa).

Durante este entrecruzamiento se dan las primeras reacciones de ciclización. Cerca de la temperatura de cristalización, las moléculas de Acrilonitrilo comienzan a formarse en una estructura de tipo escalera. Entre la temperatura de cristalización y la de descomposición, la cantidad de polímero en escalera es incrementado.

CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

"ETAPA DE CARBONIZACIÓN"

La etapa de carbonización se llevó a cabo dentro del mismo horno utilizado para la etapa de estabilización, pero con diferente atmósfera (en este caso Nitrógeno de ultra alta pureza) y a diferentes temperaturas de procesamiento (600°C, 800°C y 1000°C). El proceso consistió en introducir las fibras estabilizadas a 240°C dentro del horno, con dicha atmósfera y mantenidas dentro del horno por alrededor de 1 minuto para cada temperatura de carbonización. Las fibras fueron carbonizadas mediante un pase continuo dentro del horno y posteriormente se caracterizaron las fibras para cada temperatura de procesamiento. Las técnicas de caracterización utilizadas en esta etapa son las siguientes: FT-IR, microscopia óptica, propiedades mecánicas, propiedades mecánico-dinámicas y análisis elemental.

4.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

Las muestras fueron analizadas con una atmósfera inerte (Helio grado 5.0) en un intervalo de número de onda entre 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} , utilizando la técnica Fotoacústica.

En la **figura 41**, se observa el comportamiento de las muestras tratadas a diferentes temperaturas de carbonización, comparándolas con la última temperatura utilizada en la etapa de estabilización.

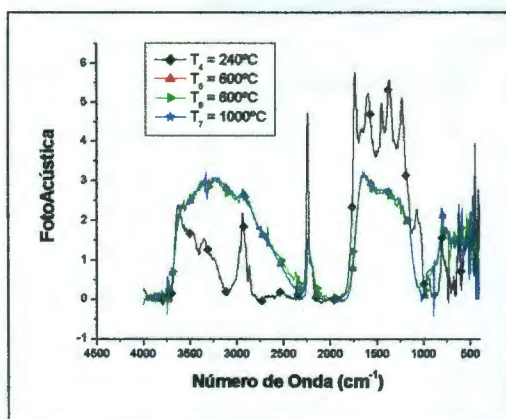


Figura 41.- FTIR de la etapa de carbonización.

Observando las bandas características tomadas en cuenta para la etapa de estabilización, o sea, las bandas relacionadas con los grupos ciano, las de los grupos metilenos y las bandas características a la ciclización, se tiene lo siguiente.

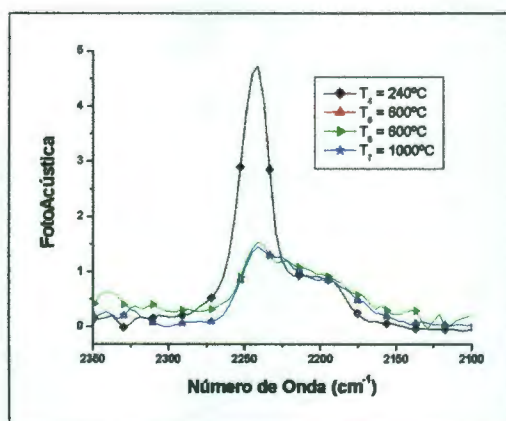


Figura 42.- Banda característica a los grupos ciano.

En la figura 42, se observa una disminución del pico de absorción correspondiente a los grupos ciano, mostrando enlaces residuales de los grupos nitrilo en la estructura.

Estos grupos residuales son los que se encuentran presentes en los extremos de la cadena carbonada del PAN.

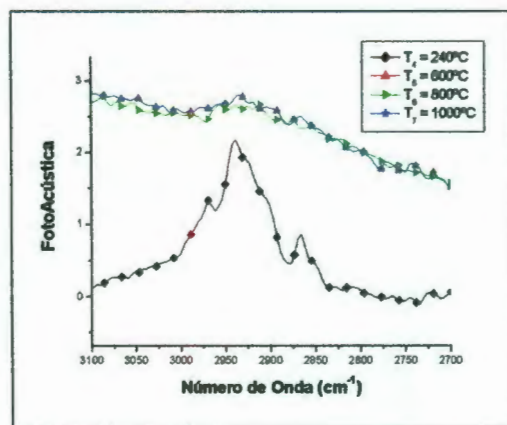


Figura 43.- Banda característica a la deshidrogenación.

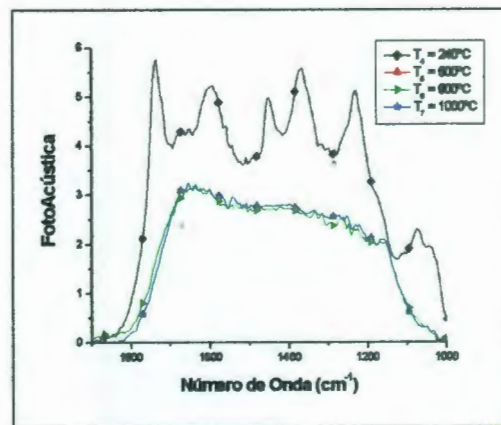


Figura 44.- Bandas características a la ciclización.

En la **figura 43**, se observa la banda característica a la absorción de los grupos metilenos debido a la deshidrogenación, confirmando la ausencia de enlaces C-H en la estructura. En la **figura 44**, se observan las bandas de absorción para la ciclización/deshidrogenación, confirmando una disminución en las bandas entre 1900 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} . Para todos los casos podemos decir que existe una disminución de las bandas, resultando en una buena carbonización de las fibras.

4.2 MICROSCOPIA ÓPTICA.

Los diámetros promedio para las fibras tratadas, pueden ser observados en la **figura 45**. Podemos decir, que las fibras disminuyen su diámetro de 9.6 a 9.3 μm debido al mejor empaquetamiento de las cadenas, al disminuir el porcentaje de zona amorfa en el polímero, en otras palabras, al disminuir el volumen libre (dado por la parte amorfa del polímero) de las fibras. A la temperatura de 600°C, se sabe que las reacciones que tienen lugar se dan con los grupos que están al final de la cadena (Chain end), los cuales no afectan la estructura aromática condensada. A esta temperatura, existen entrecruzamientos intermoleculares, los cuales promueven la reorganización de las cadenas y la coalescencia de la sección ciclizada, resultando en una eliminación de elementos gaseosos (HCN, N₂, CO, CO₂, CH₄, etc).

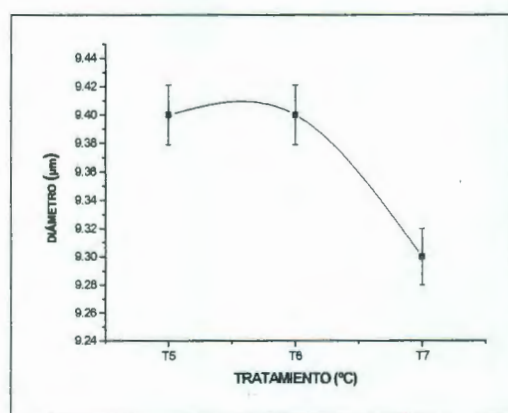


Figura 45.- Diámetros promedio para las fibras carbonizadas.

A partir de los 700°C, las principales reacciones involucradas son intermoleculares, las cuales colapsan la estructura piridínica para formar una estructura de tipo aromática. La principal emisión es de HCN y pequeñas cantidades de NH₃ y otros nitrilos.

4.3 PRUEBAS MECÁNICAS.

En las figuras 46 y 47, se muestra el comportamiento obtenido para las fibras carbonizadas tanto para la resistencia a la tensión como para el módulo elástico, respectivamente. Ambas propiedades aumentan durante la carbonización. Para el caso de la resistencia a tensión se observa que a una temperatura de 600°C se obtiene un esfuerzo de 1,035 MPa, para la de 800°C se obtiene un esfuerzo de 2,580 MPa y, para la de 1000°C se obtiene 3,243 MPa. La misma tendencia se puede apreciar para el módulo elástico. Para la temperatura de 600°C se obtiene un módulo de 72,429.6 MPa, para la de 800°C se obtiene un módulo de 116,378.1 MPa y, para la de 1000°C se obtiene un módulo de 135,149.6 MPa. Podemos decir, que tanto para el esfuerzo como para el módulo existe un incremento drástico en ambos. Esto se debe al mayor arreglo morfológico en las cadenas del PAN durante la carbonización, dado por el incremento de tamaño y orientación de los cristales.

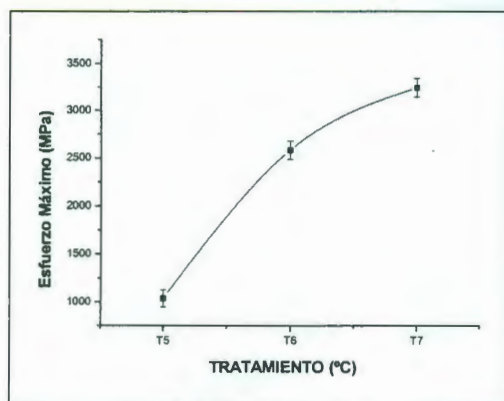


Figura 46.- Esfuerzo máximo para las fibras carbonizadas.

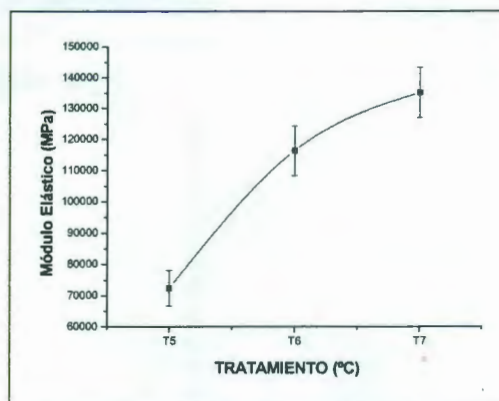


Figura 47.- Módulo Elástico para las fibras carbonizadas.

Tabla 3.- Comparación de las fibras de carbón comercial tipo III con las fibras obtenidas mediante esta técnica.

	D_{prom} (μm)	σ (Mpa)	E(Mpa)
TIPO III	8	3,000	200,000
FIBRAS OBTENIDAS	9.3	3,243	135,150

4.4 ANÁLISIS MECANICO-DINÁMICO.

Las muestras se fijaron sobre un soporte con unas mordazas y el análisis se realizó a una rampa de calentamiento de $1^{\circ}C/min$, en un intervalo de temperatura de $25^{\circ}C$ a $150^{\circ}C$. La frecuencia de aplicación de la fuerza fue de 1Hz, con un esfuerzo estático de $1.08 \cdot 10^8$ y con un ángulo de fase de 8.5° aproximadamente.

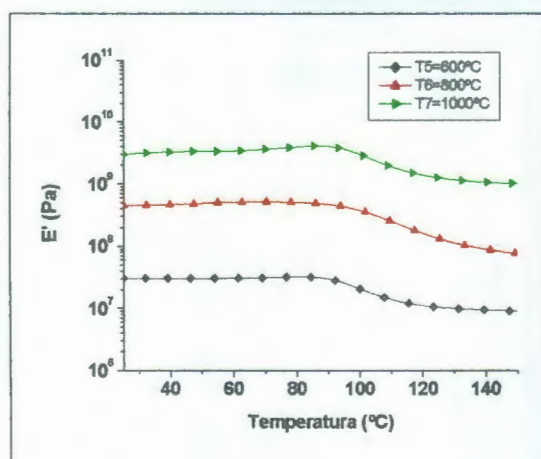


Figura 48.- Módulo de almacenamiento para las fibras carbonizadas.

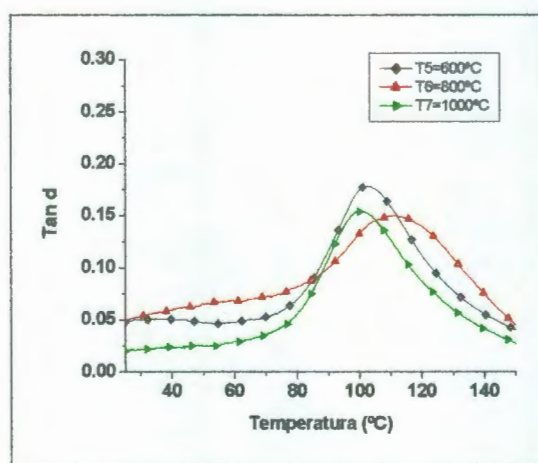


Figura 49.- Tangente de delta para las fibras carbonizadas.

Las figuras 48 y 49, muestran los espectros de relajación mecánica para las distintas temperaturas estudiadas, y en ellas aparecen representadas la evolución del módulo de almacenamiento y la $\tan \delta$ frente a la temperatura, respectivamente. En el caso de las fibras carbonizadas, se observa un aumento del módulo con respecto a la temperatura de carbonización. Con respecto a la $\tan \delta$, existe una disminución en el área y pico de la curva para todas las muestras.

Esta disminución, también está relacionada con el cambio estructural de las fibras al aumentar la orientación de estas disminuyendo la parte amorfa del polímero.

4.5 ANÁLISIS ELEMENTAL.

En la figura 50, se aprecia el comportamiento del contenido de carbón y oxígeno para las fibras carbonizadas. Existe un aumento considerable en el contenido de carbón para esta etapa, comparándola con la de estabilización. Este aumento es bien conocido, debido a la eliminación de ciertos elementos como es por deshidrogenación y por la ciclización durante la estabilización, llegando a obtenerse porcentajes muy altos en carbón.

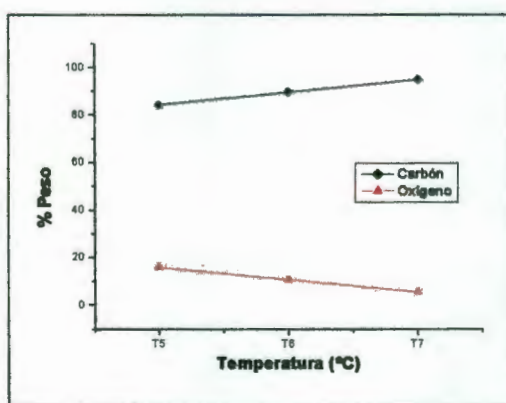


Figura 50.- Análisis elemental para las fibras carbonizadas.

Entre los principales elementos eliminados en esta etapa, se encuentra el H_2 y pequeñas cantidades de N_2 .

CONCLUSIONES

- Las fibras de carbón obtenidas en este trabajo, presentaron diámetros mayores a los reportados para las fibras de carbón de módulo medio.
- Sus propiedades mecánicas fueron ligeramente inferiores a las reportadas para fibras de carbón de módulo medio, pero más alta respecto a la fibra precursora.
- Se observó que las propiedades mecánicas de las fibras estabilizadas decrecía, debido a la ruptura de enlaces en la cadena principal del polímero por efecto de la temperatura y del medio oxidante, pero al elevar la temperatura de las fibras (etapa de carbonización), éstas se volvía más rígidas, por lo que sus propiedades mecánicas mejoraron.
- Durante la etapa de carbonización, las cadenas que principalmente están involucradas en el reordenamiento de las capas planares, se dan en el interior de las fibras. Por lo tanto, la técnica del FTIR no mostró las bandas características correspondientes a los grupos hidrógenos y a los grupos ciano, debido a que esta técnica solo detecta los cambios en la superficie de las fibras. Estos cambios en el interior de la fibra son corroborados con el análisis elemental obtenido en la etapa de carbonización, mostrando un aumento en el porcentaje de contenido de Carbón y una disminución de átomos de Nitrógeno.
- Con base en los resultados, se puede afirmar que para la obtención de fibras de carbón con buenas propiedades mecánicas, es importante controlar el tiempo y la temperatura de residencia durante la carbonización final.

- En base a los incisos anteriores, se puede concluir que con la técnica y el equipo desarrollado, es factible obtener fibras de módulo medio con buenas propiedades mecánicas.

TRABAJO A FUTURO

EQUIPO PARA LA OBTENCIÓN DE UNA FIBRA DE MÓDULO ALTO, A PARTIR DE UNA FIBRA DE MÓDULO MEDIO USANDO UNA TÉCNICA ELÉCTRICA.

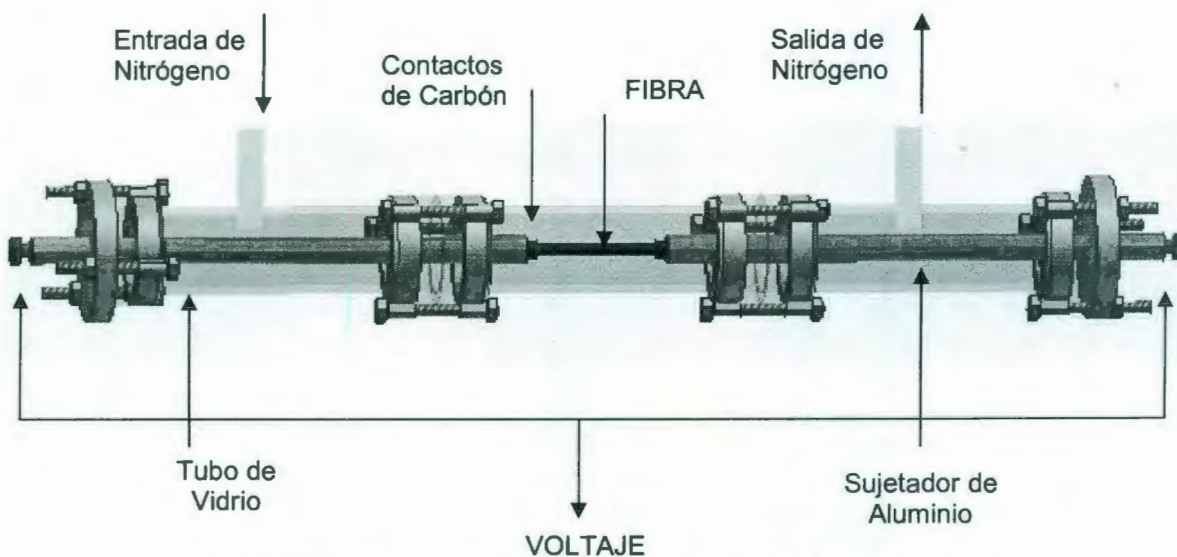


Figura 52.- Esquema del equipo para la Grafitación.

Es necesario conocer la resistencia de la fibra en ohmios para poder conocer la carga de corriente que necesita. Se retiran las dos partes de vidrio para alojar a la fibra dentro de ellos, una vez abierto el tubo se procede a colocar a la fibra dentro de unos carbones y sujetarlos, la función de los carbones es de transferir con mayor facilidad la corriente, cuando la fibra es colocada entre estos carbones el sistema es cerrado. Se procede a realizar el intercambio de ambiente (oxígeno por nitrógeno), se realiza abriendo en la entrada para que fluya, en la parte de salida es tapado para almacenar el nitrógeno y posteriormente se abre para que empuje al oxígeno este procedimiento se realiza tres veces.

El flujo del nitrógeno se mantiene a 20 ml durante un tiempo de 1 minuto, para luego empezar el proceso grafitación, aun en este proceso el flujo de nitrógeno se mantiene. Cuando el transformador empieza a mandar corriente eléctrica la fibra entra en corto circuito, mientras no exista oxígeno presente dentro del vidrio la fibra no se oxida. Este procedimiento ocasiona que la fibra genere incandescencia observándola hasta que tome un color blanco se mantiene durante un tiempo de 1 minuto y posteriormente se retira la corriente aplicada.

BIBLIOGRAFIA

1. **Tse-Hao Ko.** *Influence of continuous stabilization on the physical properties and microstructure of PAN- Based carbon fibers.* Journal of Applied Polymer Science, Vol. 42, 1949-1957 (1991).
2. **Jinn-Shy Tsai y Chuang-Hua Lin.** *The effect of molecular weight on the cross section and properties of polyacrylonitrile precursor and resulting carbon fiber.* Journal of Applied Polymer Science, Vol. 42, 3045-3050 (1991).
3. **Tse-Hao Ko.** *The influence of pyrolysis on physical properties and microstructure of modified PAN fibers during carbonization.* Journal of Applied Polymer Science, Vol. 43, 589-600 (1991).
4. **Elzbieta P. y Paul G. Rouxhet.** *Bulk and surface chemical functionalities of type III PAN-based carbon fibers.* Carbon, Vol. 41, 1905-1915 (2003).
5. **Paul J. Walsh, Zoltek Corporation.** *Carbon Fibers.* ASM Handbook, Vol 21, Composites, pp. 35-40 (2001).
6. **Byung Gil Min, Tae Won Son.** *Thermal stability of polyacrylonitrile in the melt former by hidration.* Journal of Applied Polymer Science, Vol. 46, 1793-1798 (1992).

7. **Jean-Michel Charrier.** *Polymeric Materials and Processing.* Plastics, Elastomers and Composites. Hanser Publishers, p. 89 (1990).
8. **Boris I. Kharisov.** *Complejos metálicos de fullerenos.* Facultad de Ciencias Químicas UANL. Vol. VI, No. 21, pp. 46-55 (2003).
9. **Deborah D. L. Cheng.** *Carbón Fiber Composites.* Butterworth-Heinemann, pp. 3-5, 65-67 (1994).
10. **Jonson, D. J.** *Structure Property Relationships in Carbón Fibers.* Journal of Physics. D: Applied physics, Vol. 20 (3), 287-291 (1987).
11. **Rebenfeld L., McIntyre J. E., Denton M. J.** *Encyclopedia of polymer science and engineering, Wiley Interscience, Second Edition, New York.* Vol. 6, pp. 647-733 (1985).
12. **P. H. Wang. Z. R. Yue. R. Y. Li. J. Liu.** *Aspects on Interaction Between Multistage Stabilization of Polyacrylonitrile Precursor and Mechanical Properties of Carbon Fibers.* Journal of Applied Polymer Science, Vol 56, 289-300 (1995).
13. **J. Liu, P. H. Wang, and R. Y. Li.** *Continuos Carbonization of Polyacrylonitrile-Based Oxidized Fibers: Aspects on Mechanical Properties and Morphological Structure.* Journal of Applied Polymer Science, Vol 52, 945-950 (1994).

14. **Tse-Hao Ko, Chieng-Hung Li y Chung-Hua Hu.** *The characterization of high-performance PAN-Based carbon fibers developed by continuous carbonization and air oxidation.* Journal Materials Res. Vol. 10, No. 6, pp. 1529-1538 (1995).
15. **C. Blanco, S. Lu, S. P. Appleyard y B. Rand.** *The stabilization of carbon fibres studied by micro-thermal analysis.* Carbon, Vol. 41, 165-171 (2003).
16. **Syed Mohd S. y Ahmad Fauzi Ismail.** *Development and Characterization of Polyacrylonitrile (PAN) based carbon hollow fiber membrane.* Membrane Science and Technology, Vol. 24, 843-854 (2002).
17. **D. D. Edie.** *The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers.* Carbon, Vol. 36, pp. 345-362 (1998).
18. **Norman S. Allen and Michele Edge.** *Fundamentals of polymer degradation and stabilization.* Elsevier Applied Science. pp. 3-17 (1992).
19. **Tse-Hao Ko y Chung-Hua Lin.** *Structural changes and molecular motion of polyacrylonitrile fibers during pyrolysis.* Journal of applied polymer science, Vol. 37, 553-566 (1989).

20. **Tse-Hao Ko y Chieng-Hung Li.** *The influence of pre-carbonization on the properties of PAN-Based carbon fibers developed by two-stage continuous carbonization and air oxidation.* Polymer composites, Vol. 16, pp. 224-231 (1995).
21. **Kroschwitz.** *Polymer characterization and analysis.* Encyclopedia reprint series, Wiley-Interscience, E.U.A. pp. 837-848 (1990).
22. **Kirk. H. Michaelian.** *Photoacoustic infrared spectroscopy.* Edit. John Wiley and Sons, Inc. Vol. 161, pp.1-26 (2003).
23. **Mario G. Zegarra y Susana Montesinos.** *Aplicaciones de microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis de fractura de una aleación de Cu-10 Al.* Facultad de ciencias físicas y matemáticas, Universidad de Chile (1996).
24. **Booth.** *Principles of textile testing.* Edit. Heywood Books, 2º Edition, pp. 353-364 (1964) USA.
25. **A. D. Wilson, J. W. Nicholson y H. J. Prosser.** *Surface coatings-1.* Elsevier Applied Science. London and New York (1987).
26. **J. D. Ferry.** *Viscoelastic Properties of polymers 3rd Ed.* John Wiley and Sons, Inc. USA (1980).

27. **Sawyes L. C., Grubb D. T.** *Polymer Microscopy*. Chapman and Hall Ltd. Pp. 155-158 (1987)
28. **Tse-Hao Ko, Hsing-Yie Ting y Chung-Hua Lin.** *The microstructure of stabilized fibers*. Journal of Applied Polymer Science, vol. 35, pp. 863-874 (1988).
29. **Tse-Hao Ko.** *Characterization of PAN-Based Nonburning (Nonflammable) Fibers*. Journal of Applied Polymer Science, vol. 47, pp. 707-715 (1993).
30. **C. Boccara, D. Fournier, Ajay Kumar y G.C. Pandey.** *Nondestructive evaluation of carbon fibers by Mirage-FTIR Spectroscopy*. John Wiley and Sons, Inc. (1997).
31. **Hideto K. y Kohji T.** *Mechanism and kinetics of stabilization reactions of polyacrylonitrile and related copolymers IV. Effects of atmosphere on isothermal DSC thermograms and FT-IT spectral changes during stabilization reaction of acrylonitrile/methacrylic acid copolymer*. Polymer Journal, Vol. 30, No. 6, pp. 463-469 (1998).
32. **Hideto K. y Kohji T.** *Mechanism and kinetics of stabilization reactions of polyacrylonitrile and related copolymers V. The change in birefringence of acrylonitrile/methacrylic acid copolymer fiber by heat treatment under fixed length*. Polymer Journal, Vol. 30, No. 6, pp. 474-478 (1998).

33. **Zhang W., Liu Jie y Wu Gang.** *Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers.* Carbon, Vol. 41, pp. 2805-2812 (2003).
34. **I. Shimada y T. Takahagi.** *FT-IR study of the stabilization reaction of polyacrylonitrile in the production of carbon fiber.* Journal Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. Vol. 24, pp. 1989-1995 (1986).
35. **Camping Wu, Chunxiang Lu, Licheng L., Aimin Hao y Fu He.** *Influence of tension on the oxidative stabilization process of polyacrylonitrile fibers.* Journal of Applied Polymer Science, Vol. 96, pp. 1029-1034 (2005).
36. **A. Takaku, T. Hashimoto y T. Miyishi.** *Tensile properties of carbon fibers from acrylic fibers stabilized under isothermal conditions.* Journal of Applied Polymer Science, Vol. 30, pp. 1565-1571 (1985).
37. **Tse-Hao Ko.** *The effect of pyrolysis on the mechanical properties and microstructure of carbon fiber-reinforced phenolic resins for carbon/carbon composites.* Polymer Composites, Vol 14, No. 3, pp. 247-256 (1993).