

FIBRAS DE CARBONO SINTETIZADAS DESDE FIBRAS DE POLIACRILONITRILO (PAN).

DESARROLLO Y PROPIEDADES HASTA 1623K.

Zolotucho, H. A.⁽¹⁾ - González Oliver C.⁽¹⁾

⁽¹⁾ CONICET - Centro Atómico Bariloche (CAB)-CNEA)

zolotu@cab.cnea.gov.ar - gon@cab.cnea.gov.ar

Av. E. Bustillo Km. 9,5 (8400) S.C. de Bariloche - Argentina

RESÚMEN

Este trabajo expone el desarrollo realizado sobre fibras textiles nacionales de poliacrilonitrilo (PAN) procesadas en laboratorio, en forma discontinua, por lotes o batch ,y en forma continua, con el objeto de obtener fibras de carbono con propiedades mecánicas que permitan su aplicación en materiales compuestos. Se analizan las propiedades mecánicas y estructurales, mediante difracción de rayos X, de fibras obtenidas a temperaturas de 503, 673, 873, 1173, 1473 y 1623K. Finalmente se muestra la comparación con la resistencia mecánica a tracción de fibras comerciales.

Palabras Clave: Carbon fibre, PAN fibre, , Composite materials, Carbon-Carbon.

INTRODUCCIÓN

A partir de fibras de poliacrilonitrilo (PAN), se obtienen fibras de carbono según el proceso [1,2] conocido, que consta, básicamente, dos etapas. En la primera, denominada de estabilización u oxidación térmica, las fibras son sometidas a un tratamiento a baja temperatura, entre 473 y 573K, en una atmósfera oxidante (aire u oxígeno) y con una carga de tracción, para evitar su acortamiento. Se observa que la difusión de oxígeno, provoca el cambio gradual de color de las fibras PAN, desde su color blanco lechoso, pasando sucesivamente por el amarillo, naranja, marrón hasta el negro. En este momento el oxígeno absorbido puede ser de hasta un 16% en peso. El tiempo de permanencia a la temperatura máxima depende del precursor, variando entre 0.5 a 5 horas. La fibra así obtenida es infusible, incombustible al aire e higroscópica, pudiendo absorber casi un 10 % en peso de agua, humedad ambiente [3].

En la segunda etapa, las fibras obtenidas son sinterizadas en una atmósfera inerte de nitrógeno o argon, con o sin tensión aplicada, a temperaturas de hasta 1773K, para lograr alta resistencia mecánica (1-3GPa) o a temperaturas mayores de 2773K para lograr altos módulos elásticos (400-800GPa). Estos valores altos de las propiedades mecánicas resultan al obtener una gran orientación y perfección de la estructura cristalina [4]. Siendo el PAN un polímero amorfo, se alcanza cierto grado de cristalinidad ($\pm 30\%$) en las fibras PAN por medio de la relación de estirado [5], durante el proceso de conformación/extrusión, de oxidación bajo carga y en las siguientes etapas a alta temperatura. De ésta forma, se favorece la formación de láminas gráficas bidimensionales continuas, ‘turbostractic carbon’, cuya celda unidad es una disposición de carbonos, ‘leader chain’, en forma hexagonal con un eje principal alineado según el eje longitudinal de la fibra. El empaquetamiento de estas láminas promueve la formación de estructuras como cintas (ribbons) cuya dimensión característica es Lc (stacking height o crystallite thickness) [6], medida del espesor en una dirección perpendicular a las láminas gráficas y cuyo valor creciente indica mayores módulos elásticos [7,8]. El espacio o cavidad que queda entre dos o más cintas se considera un poro, en general con forma de aguja (elipsoide de revolución), cuyo eje logitudinal tiende a alinearse con el de la fibra. Los poros pueden ser internos y externos [9]. Del tamaño y densidad de estos poros depende la resistencia a la propagación de fisuras y, por lo tanto, responsables de los valores de tensión de rotura a tracción. En este trabajo no se aplicó ninguna técnica para la remoción de la porosidad externa o superficial.

MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Se utilizó como material precursor fibras textiles nacionales de poliacrilonitrilo (PAN) $[\text{CH}_2=\text{CHCN}]$ suministradas en carretes en forma de un 'tow' de aproximadamente 8.000 filamentos continuos sin rizado (crimp), de $15\mu\text{m}$ de diámetro ($\varnothing$), obtenidos por extrudado (spinning) húmedo, de una masa de composición: Acrilonitrilo 92%, Metacrilato de metilo 6.5% y Metil alil sulfonato de sodio 1.5% y de cuyo microanálisis elemental, se obtuvo: C: 66.46%, H: 4.96%, N: 23.31% y O: 5.27%. La relación de estirado es 10. La caracterización de todas las fibras, PAN, PAN-oxidadas y de carbono, se basó en las siguientes técnicas y equipos: Análisis Térmico Diferencial (DTA-TG): Netzsch STA 409, microscopía óptica: Leica DMR; microscopía electrónica de barrido: Philips SEM 515; difracción de Rayos X: Philips EL300 con fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$, durante 1.5hs. Medición de densidad, con un micropicnómetro, calibrado con esferas de vidrio, y soluciones de agua e ioduro de potasio (KI). Ensayos de tracción de monofilamentos. En estos ensayos se utilizaron probetas realizadas con el método del papel, de 25 mm de longitud. Las fibras PAN y PAN-oxidadas se ensayaron a una velocidad de deformación constante de 10^{-2}m/min . Las fibras obtenidas a partir de 673K se ensayaron a 10^{-3}m/min . De cada tipo de fibra se ensayaron al menos 15 probetas. Dichos ensayos se efectuaron en una máquina Instron 1123 y en una máquina de ensayos diseñada, construida y desarrollada en el CAB, en ambas se mide la carga con una balanza Mettler PE 3600.

PROCESO DISCONTINUO / BATCH

Del tow de PAN suministrado se extrajeron monofilamentos y se prepararon conjuntos de 200 filamentos, cada uno de diámetro ($\varnothing$) $15\mu\text{m}$. Cada conjunto de fibras es montado en forma de U con un peso central en un horno eléctrico vertical de vidrio tipo Pyrex, construido especialmente para visualizar el proceso en las fibras, con control de temperatura y de la atmósfera circulante. Luego es calentado hasta una temperatura de 503K y mantenido isotérmicamente por cinco horas.

Se estabilizaron fibras a velocidades de calentamiento $e=1,6$, $h=5$, $i=8$ y $j=16^\circ\text{C/min.}$, y un peso central de $29,41 \times 10^{-2}\text{N}$ (30grs) en cada velocidad. Posteriormente, las fibras estabilizadas obtenidas fueron llevadas hasta 873 y 1173K durante 15 minutos, sin carga y en atmósfera reductora.

PROCESO CONTINUO

Para esta etapa, se construyó un horno eléctrico horizontal tubular de 0.8m de longitud, con ocho zonas calefactoras, cuyas temperaturas individuales se controlaron por medios electrónicos, permitiendo implementar las rampas de temperaturas deseadas. El equipo incluye los sistemas de alimentación y transporte de la fibra, de tensión y trampas de gases. En dichas condiciones, se procesó un 'tow' de 8000 filamentos a una velocidad de $0.9 \times 10^{-3}\text{m/min}$. hasta 493-503K, que representa una velocidad de calentamiento promedio de 0.35°C/min. , bajo una carga total de 4,9N, y dejado isotérmicamente por cinco horas. Las fibras oxidadas obtenidas se llevaron a temperaturas de 673, 873, 1173, 1473 y 1623K respectivamente, sin carga y en atmósfera inerte de N_2 o Ar.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

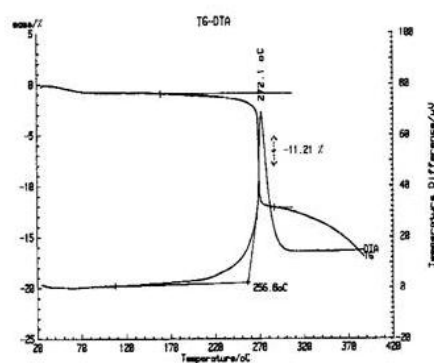


Fig.1. Curvas DTA-TG de fibras PAN en aire.
Veloc. de calentamiento 10°C/min.

La caracterización térmica del PAN en oxígeno, por medio de DTA-TG, **Fig.1.**, muestra curvas con discontinuidades a 545K, un pico exotérmico acompañado de una abrupta pérdida de masa. Dicha reacción exotérmica se produce por la conversión de una estructura abierta en una estructura aromática [11] y el exceso de calor que genera produce la descomposición del mismo, con pérdida de masa y la generación de intersticios o poros. Dicha reacción debe ser controlada si se quiere obtener de fibras oxidadas y de carbono. El rango de la temperatura de proceso se estableció en 493-503K.

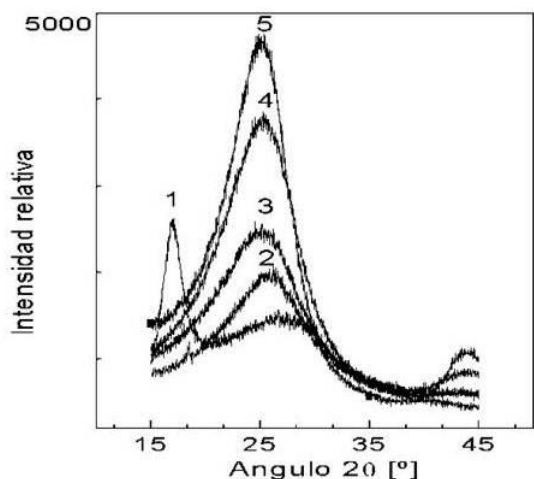


Fig.2. Curvas de difracción de fibras PAN tratadas a temperaturas : 1-Ambiente, 2-673, 3-873, 4-1173, 5-1623K

temperatura, el ángulo de Bragg permanece casi constante, pero el ancho medio del pico disminuye mientras que el pico de $2\theta = 17^\circ$ desaparece gradualmente. Esto se interpreta como un aumento de L_c (stacking height), y en consecuencia, del ordenamiento cristalino. La dimensión característica L_c se calcula mediante la fórmula de Scherrer:

$$L_c = k\lambda / B \cos\theta \quad (1)$$

Siendo $\lambda = 0,154$ nm., θ es el ángulo de Bragg, B ancho medio del pico de la reflexión (002) y k es una constante que se aproxima a 1.

Los valores obtenidos, **Tabla 1**, muestran que L_c comienza a aumentar a partir de 873K.

Tabla 1. Resultados de R-X para distintas temperaturas

K	293	FC 673	FC 873	FC1173	FC1623
2θ	27.279	25.9935	25.15	25.14	25.036
B	7.686	7.892	7.86	7.182	6.186
L_c	1.187	1.147	1.151	1.259	1.462

La densidad en función del TT fue medida en las fibras obtenidas del proceso discontinuo **Fig.3**, y del proceso continuo **Fig.4**. En las dos figuras se observa un aumento significativo de la densidad con la temperatura del TT

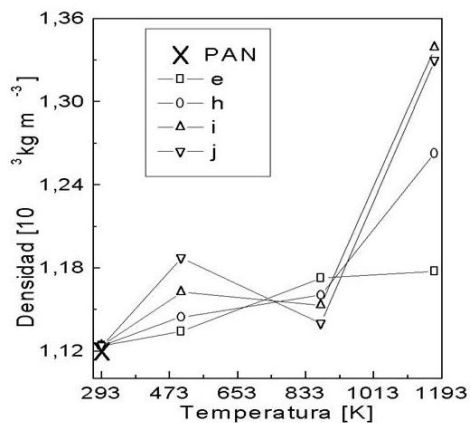


Fig.3. Variación de la densidad en fibras discontinuas en función de la temperatura para velocidades de calentamiento e, h, i, j.

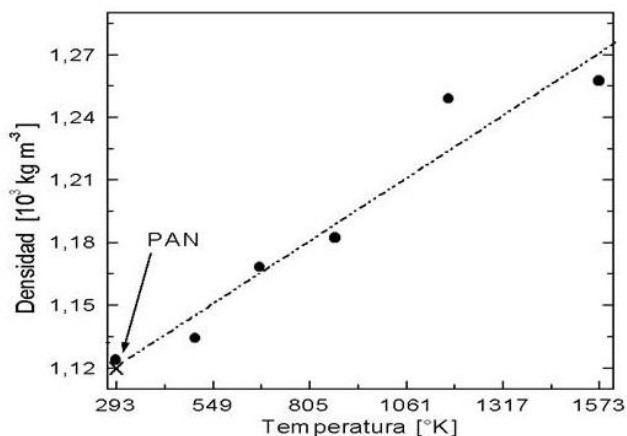


Fig.4. Variación de la densidad de fibras continuas en función de la temperatura

En la **Fig.3** se nota que a mayor velocidad de calentamiento, correspondiente a menor tiempo de residencia, se obtienen valores mayores de densidad. El aumento de densidad desde temperatura ambiente hasta 503K se debe a la absorción de oxígeno.

La variación de densidades en el rango de temperatura 673-873K se interpreta como la finalización de la rápida pérdida de hidrógeno y el comienzo de la pérdida de nitrógeno, dejando una estructura porosa. Posteriormente, el aumento de temperatura y la evolución de material volátil favorecen el crecimiento de los planos basales, resultando en un aumento de la densidad.

Las **Fig. 5, 6, 7 y 8** muestran las curvas de ensayos a tracción de fibras PAN oxidadas a distintas velocidades de calentamiento, obtenidas según el proceso discontinuo. A efectos comparativos se introdujo la curva tensión-deformación de fibras PAN. La misma presenta una tensión y deformación específica de rotura de 600MPa y ~25% respectivamente, y una tensión correspondiente al límite convencional de elasticidad del 0,2% de 115MPa. Las tensiones de rotura de las fibras obtenidas con las velocidades de calentamiento **h, i, y j** a la temperatura 1173K son 27, 35 y 62% mayores respectivamente que la de fibras PAN. Las deformaciones de rotura son entre un 95 y 97 % menores.

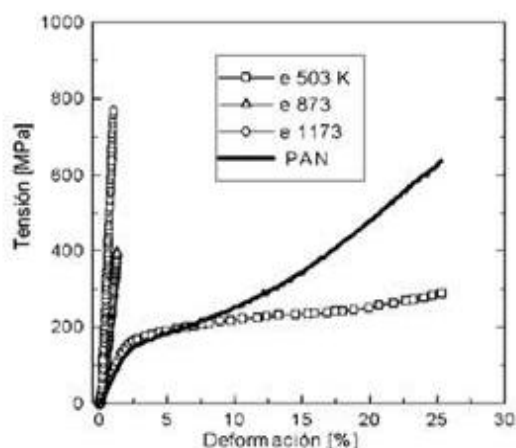


Fig.5. Curvas de Tensión-Deformación de fibras Pan oxidadas a $e=1,6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta $\square$: 503, Δ : 873, $\circ$: 1173K

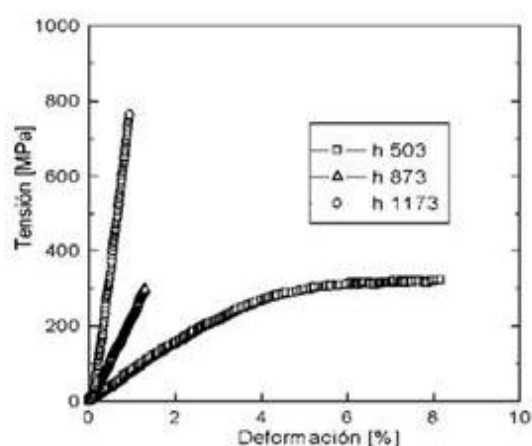


Fig.6. Curvas de Tensión-Deformación de fibras Pan oxidadas a $h=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta $\square$: 503, Δ : 873, $\circ$: 1173K

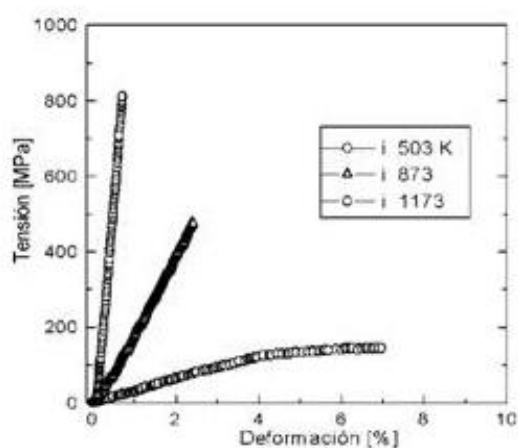


Fig.7 Curvas de Tensión-Deformación de fibras Pan oxidadas a $li=8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta $\square$: 503, Δ : 873, $\circ$: 1173K

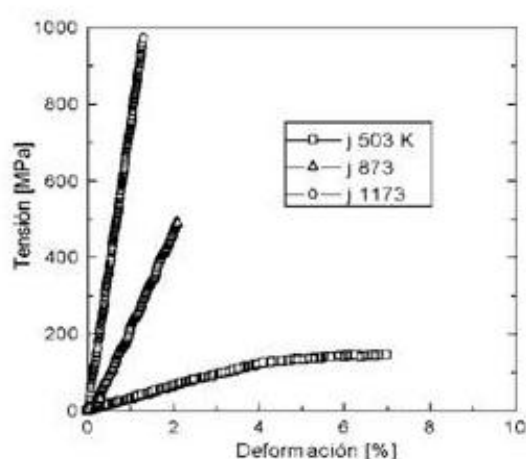


Fig.8. Curvas de Tensión-Deformación de fibras Pan oxidadas a $j=16^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta $\square$: 503, Δ : 873, $\circ$: 1173K.

Las **Fig. 9** y **10** muestran las mediciones correspondientes a fibras obtenidas según el proceso discontinuo.

En la **Fig. 9** se muestra la variación de la resistencia a tracción y del módulo en función de la temperatura del TT. Se observa una disminución inicial de los valores respecto de las fibras PAN, en concordancia con el comportamiento de las fibras discontinuas. El módulo muestra un incremento casi lineal en el entorno de 673K, se considera que es debido incremento del ordenamiento cristalino.

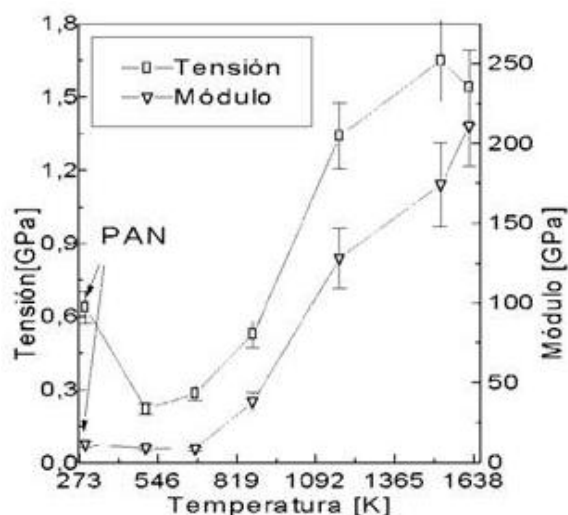


Fig.9. Tensión y módulo elástico en función de la temperatura de fibras según el proceso continuo.

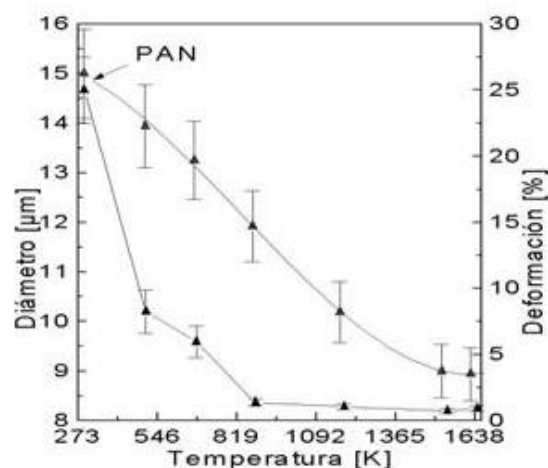


Fig.10. Deformación a rotura y variación del diámetro en función de la temperatura de fibras según el proceso continuo.

En cambio, la resistencia a tracción muestra una curva casi parabólica hasta los 873K, con un mínimo entre 473-673K que se relaciona con la evolución gaseosa mencionada y la formación de poros entre las celdas hexagonales en formación. A partir de los 873K, la resistencia crece más rápidamente al aumentar el TT. La disminución de resistencia a 1523K y la caída para 1623K se atribuye a la presencia de defectos internos o superficiales. La **Fig.10** ilustra la deformación específica en función del TT, muestra que hasta los 873K las fibras tienen un comportamiento relativamente dúctil. A partir de dicha temperatura aumenta la fragilidad y se mantiene en valores constantes hasta 1623K. Este cambio en la deformación es acompañada por la disminución del diámetro de las fibras con el TT. Se relaciona con la remoción de la porosidad producida y a la evolución de material gaseoso restante, durante la formación y desarrollo de los planos basales bidimensionales.

Se muestran imágenes obtenidas en el SEM de fibras de PAN sintetizadas a temperaturas de 503K y 1623K respectivamente.

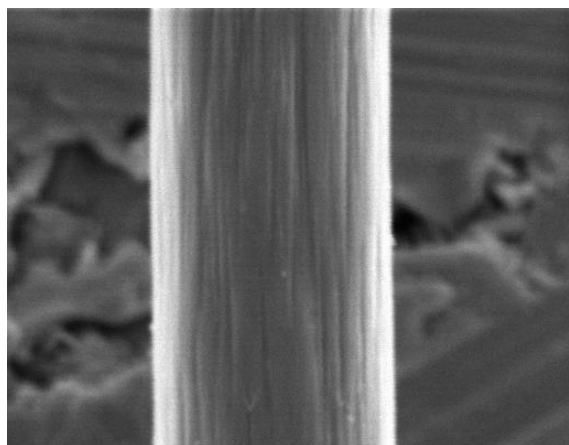


Fig.11. Fibra PAN oxidada de 503K -

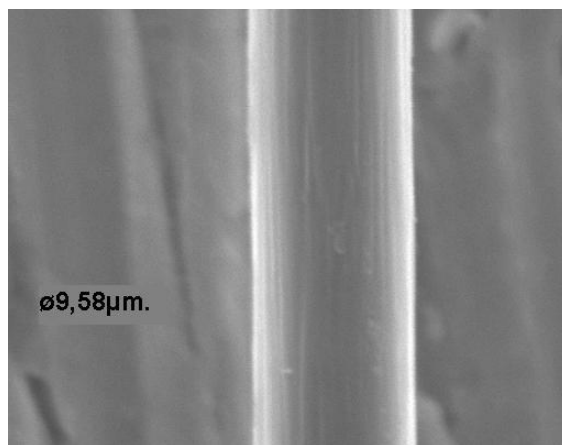


Fig.12. Fibra de Carbono de 1623K.

CONCLUSIONES

- 1.- Las propiedades mecánicas y la microestructura, meso y nanoporosidad, de las fibras procesadas puede regularse con el TT.
- 2.- Los patrones de R-X indican adecuadamente el crecimiento de Lc tanto como de la cristalinidad con el TT.
- 3.- De la comparación [19], de las propiedades mecánicas de las fibras obtenidas, TABLA II, se desprende que se obtuvieron fibras de carbono de calidad aceptable para su uso en materiales compuestos que no impliquen alto compromiso estructural.
- 4.- Para mejorar las propiedades mecánicas se deberá procesar fibra de carbono a mayor temperatura y sintetizar fibras acrílica sin aditivos textiles.

TABLA II. Comparación de Propiedades Mecánicas de fibras propias con fibras Thornel P25.

Material	Diámetro (μm)	Tensión Rot. (GPa)	Módulo Tg (GPa)	Deform. ϵ (%)
Fibra PAN	15	0.638	11.4	25
503K.	13.93	0.22	3.88	8.24
673K	13.25	0.29	4.96	5.95
873K	11.91	0.53	38.46	1.36
1173K	10.19	1.34	128.12	1.04
1523K	9.69	1.54	174.50	0.74
1623K	8.94	1.30	210.96	0.73
P-25	11.0	1.38	158.0	0.9

AGRADECIMIENTOS

A los Tec. N. Cotaro y E.N. Scerbo por las imágenes de SEM y espectros de R-X respectivamente. Al Sr. R. Ancalao por la preparación de las probetas de fibras.

REFERENCIAS

- 1 W.Watt, W.Johnson, 3rd Conf. on Industrial Carbons and Graphite, 1970, pp.417-426. (*artículo en acta de conferencia*)
- 2 Zolotucho H., Nassini H., González Oliver C, Fibras de Carbono a partir de Fibras de Poliacrilonitrilo(PAN). Desarrollo y Propiedades hasta 1500°C, J. SAM 98-IBEROMET V, .1998, pp.705-708 (*artículo en acta de congreso*)
- 3 S.B. Warner et.al; PART 4, Moisture sensitivity, J. Mater. Sci.,1979, Vol. 14, pp.2764-2765 (*paper*).
- 4 Reynolds W.N., Structure and physical properties of carbon fiber, Chemistry and Physics of Carbon, 1973, Vol.11, pp.2-62 (*libro*).
- 5 Jin-Shy Tsai, Effect of drawing ratio during spinning and oxidation on the properties of poliacrilonitrile precursor and resulting carbon fibre, J. of Mat. Sci. Letters, 1992, Vol.11, pp.140-142. (*paper*)
- 6 R. Bacon, Chemistry and Physics of Carbon, 1973, Vol.9, pp.1-102. (*libro*)
- 7 A. Gupta et al., Small-Angle X-ray scattering in carbon fibers. J. Appl. Cryst.,1994, Vol. 27, pp.627-636. (*paper*)
- 8 A. Takaku and M. Shioda; J. Materials Sci., 1990, Vol.25, pp.4873-4879. (*paper*)
- 9 W. Reynolds, R. Moreton, Phil.Trans. Royal Soc.London Ser. A., 1980, pp.294-451. (*paper*)
- 10 C.J.R González Oliver, H. Zolotucho, A.F. Craievich. Mechanical Properties and Structure of Low Density Carbon Fibres, Anales CONAMET-SAM, Chile, 2002, Vol.7, pp.17-722. (*artículo en acta de congreso*)
- 11 Jin-Shy Tsai., Cyclization propagation path during oxidation of polyacrilonitrile fibre, Catalyst Research Center, China Technical Consultants, Inc. PO Box 88, Toufe, Miaoli, Taiwan,1994.

- 12 D.L. Johnson, and C.N. Tyson, Brit. J. Appl. Phys. (J.Phys.D), 1969 , Vol.2, pp. 787-795. *.(paper)*
- 13 D.L. Johnson, and C.N. Tyson, C.N., Brit. J. Appl. Phys. (J.Phys.D),1970, Vol.3, pp.526-534. *.(paper)*
- 14 A. Takaku and M. Shioda, J. Appl. Phys., 1985, Vol.58, pp.4074-4082. *.(paper)*
- 15 A. Takaku and M. Shioda, J. Materials Science, 1986, Vol.21, pp.4443-4450. *.(paper)*
- 16 A. Takaku and M. Shioda, M. J., Materials Science, 1990, Vol.25, pp.4873-4879. *.(paper)*
- 17 A. Gupta, and I.R. Harrison, J. Appl. Crystallography, 1994, Vol.27, pp.627-636. *.(paper)*
- 18 Guinier, Theorie and Technique de la Radiocrystallographie .(Dunod, Paris).1964.*(libro)*
- 19 H. Nassini, H. Zolotucho, C.González O., Caracterización de la Resistencia Mecánica de fibras de Carbono Mediante Estadística de Weibull”.J. SAM 98-IBEROMET V, 1998, pp.717-720. *(artículo en acta de congreso).*