



11 JUN 1968

P.- 57.809  
-----  
N-8193-1-SP

27208

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION

entidad norteamericana

Int. Cl. CO1B/B64C

establecida en 270 Park Avenue, Nueva York, N.Y.,  
10017, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR FIBRAS DE CARBO-  
NO GRAFITIZABLE"

(Clase Internacional CO1b)



FUNDAMENTO DEL INVENTO.

1.- Campo del invento.

5 Este invento se refiere a la producción de  
fibras de carbono que tienen un elevado módulo de elasti-  
cidad de Young y una alta resistencia a la tracción. Más  
particularmente, este invento se refiere a fibras de carbo-  
no que tienen un elevado módulo de Young y una elevada re-  
sistencia a la tracción, producidas a partir de pez que ha  
10 sido transformada, en parte, a un estado cristalino líqui-  
do o a un estado denominado de "mesofase".

2ª) Descripción de la técnica anterior.

15 Como resultado del crecimiento con rápida  
expansión de las industrias aeronáuticas, espaciales y de  
misiles en los últimos años, se ha creado una necesidad de  
materiales que exhiban una combinación única en su género  
y extraordinaria de propiedades físicas. Por lo tanto, ma-  
teriales caracterizados por alta resistencia mecánica y ele-  
20 vada rigidez, y al mismo tiempo por peso ligero, se reque-  
rían para utilizarse en aplicaciones tales como la fabri-  
cación de estructuras de aviones, vehículos de reentrada  
en la atmósfera y vehículos espaciales, así como en la pro-  
ducción de recipientes a presión para sumergir a grandes  
25 profundidades marinas y estructuras similares. La tecnolo-  
gía existente era incapaz de suministrar tales materiales  
y la investigación para satisfacer esta necesidad se cen-  
tró en la fabricación de artículos de estructura compues-  
ta.

30 Unos de los materiales más prometedores su-



geridos para utilizarse en forma de estructura compuesta lo constituyeron géneros textiles de carbono de elevado módulo y alta resistencia mecánica, que fueron introducidos en el mercado en el preciso momento en que se estaba efectuando dicho rápido crecimiento de las industrias aeronáuticas, espaciales y de misiles. Dichos géneros textiles han sido incorporados en matrices tanto de plástico como metálicas para producir cuerpos compuestos que tienen proporciones extraordinarias de alta resistencia mecánica a peso y de elevado módulo a peso y otras excepcionales propiedades. Sin embargo, el elevado costo de la producción de géneros textiles de carbono de alta resistencia mecánica y de elevado módulo empleados en dichos cuerpos compuestos ha sido un argumento disuasorio principal de su extensa utilización, a pesar de las notables propiedades exhibidas por tales cuerpos compuestos.

Gran parte de los géneros textiles de carbono de alto módulo y de elevada resistencia mecánica que actualmente se encuentran disponibles se derivan, en su mayor parte, de fibras de rayón y fibras acrílicas y son inherentemente costosos como resultado del elevado costo de sus precursores. Además del elevado costo de los materiales de partida, el mal rendimiento de carbono obtenido a partir de dichos precursores (del orden de 25 a 50%) y el complejo tratamiento requerido para producir géneros textiles de carbono satisfactorios a partir de éstos contribuyen de modo sustancial al costo del producto final. Así, los géneros textiles de carbono preparados a partir de fibras de rayón a bajas temperaturas son débiles, porosos y de estructuras casi completamente desordenadas, obteniéndose el



elevado módulo y la alta resistencia mecánica sólo mediante el recurso de someter a las fibras a tensiones longitudinales a altas temperaturas, con lo cual las fibras se vuelven en cierto modo plásticas. Por otro lado la alta

5 resistencia mecánica y el elevado módulo se obtienen en general en géneros textiles de carbonos derivados de fibras acrílicas mediante la aplicación de tensiones longitudinales durante un largo tratamiento de estabilización térmica antes de la carbonización, generalmente en una atmósfera

10 que contiene oxígeno, continuándose, si se desea, la aplicación de tensiones durante el tratamiento térmico ulterior. En ambos casos es necesario aplicar tensiones a las fibras con el fin de obtener el deseado nivel de módulo y de resistencia mecánica. En el caso del rayón, las tensiones

15 son aplicadas a altas temperaturas con el fin de alinear los cristallitos desordenados presentes en las fibras paralelamente al eje de las fibras y aumentar de este modo la resistencia mecánica y el módulo en las fibras. En el caso de fibras acrílicas, tales como de poliacrilonitrilo, el

20 precursor ya está altamente orientado y generalmente se aplican tensiones antes de la carbonización durante el tratamiento de estabilización térmica con el fin de mantener esta orientación, al tiempo que es conservado más permanentemente por la reticulación que se produce entre las

25 moléculas de las fibras durante el tratamiento térmico. En cualquiera de los casos, la aplicación de tensión provoca frecuentes roturas de las fibras durante el tratamiento, requiere aparatos de tratamiento adicionales, y contribuye materialmente al costo de las fibras.

30

Las fibras de rayón y acrílicas no sólo son

27-4-73

- 4 -



caras y difíciles de transformar en géneros textiles de carbono, sino que también son materiales "no grafitizantes" incapaces de ser convertidos sustancialmente por tratamiento térmico en la estructura cristalina tridimensional característica del grafito policristalino. Si bien el carbono producido a partir de la mayor parte de los precursores carbonosos puede ser transformado en cierto grado, por tratamiento térmico ulterior, desde la estructura menos ordenada del producto carbonizado a una estructura que se asemeja más a la estructura cristalina tridimensional característica del grafito policristalino, sólo el carbono producido a partir de ciertos materiales denominados "grafitizables" o "grafitizantes", tales como coque de petróleo, son capaces de desarrollar completamente una estructura de grafito y las propiedades de tipo grafitico asociadas con éste, tales como elevada densidad y baja resistencia eléctrica. Las fibras de rayón y acrílicas, tal como es característico de materiales que se pirolizan para formar un producto carbonizado sin fundir, se encuentran entre los materiales que son incapaces de formar grandes cristalitas que tengan un elevado grado de orden tridimensional. A pesar de esto, las fibras producidas por pirólisis de dichos materiales han sido clasificadas tradicionalmente como "carbonizadas" o "grafitizadas" sobre la base de su contenido de carbono elemental o de la temperatura a la cual han sido calentadas. Así, por ejemplo, Schmidt y Jones han clasificado fibras preparadas a temperaturas que oscilan entre 704°C y 927°C como parcialmente carbonizadas o totalmente carbonizadas, mientras que fibras tratadas a 2704°C hasta 2.984°C son clasificadas como grafito; similarmente, fibras que tienen un contenido de carbono elemen-



tal de hasta 90% en peso son clasificadas como "parcial-  
mente carbonizadas", mientras que fibras que tienen un con-  
tenido de carbono elemental dentro del margen de 91 a 98%  
en peso son clasificadas como "carbonizadas", y fibras que  
5 tienen un contenido de carbono elemental por encima de 98%  
en peso son clasificadas como "grafito" (Schmidt, D.L. y  
Jones, W.C., "materiales plásticos reforzados con fibras  
a base de carbono" AFML, WPAFB, Dayton, Ohio. ASD-TDR-62-635,  
Agosto, 1962). No obstante, dichos métodos de classifica-  
10 ción no toman en consideración la estructura cristalina  
real de las fibras. Así, por ejemplo, mediante dichos mé-  
todos de clasificación, una fibra "grafitizada" podría ser  
una tratada a muy alta temperatura o una que tuviese un  
contenido muy elevado de carbono elemental, incluso aun-  
15 que fuese preparada a partir de un precursor "no grafiti-  
zante" y estuviese desprovista sustancialmente de la es-  
tructura cristalina tridimensional característica del gra-  
fito policristalino.

Si bien las fibras de carbono de alta re-  
20 sistencia mecánica y elevado módulo preparadas tratando  
fibras de rayón y acrílicas a temperaturas entre 2500 y  
3000°C e incluso superiores desarrollan ciertas propie-  
dades de tipo grafitico incipientes al aumentar la tempe-  
ratura, tales como alta densidad, elevado contenido de  
25 carbono y baja resistividad eléctrica, las fibras, tal como  
arriba se ha mencionado, son incapaces de desarrollar com-  
pletamente la estructura ordenada tridimensional del gra-  
fito policristalino. Cuando las fibras son calentadas a  
una temperatura suficientemente alta para producir una fi-  
bra sustancialmente de carbono en su totalidad, por ejem-  
30



plo a una temperatura de aproximadamente 1.000°C, se desarrollan gradualmente dentro de las fibras planos de átomos de carbono dispuestos en forma de anillos aromáticos polinucleares y apilados paralelamente entre sí. Al calentar adicionalmente por encima de alrededor de 1000°C, estos apilamientos, o cristalitos, continúan creciendo en cuanto al tamaño, bien sea por coalescencia con otros cristalitos bien sea mediante la incorporación de átomos de carbono desorganizados circundantes, y al calentar a las llamadas temperaturas de "grafitización", los planos de capas situados dentro de los cristalitos comienzan a disponerse por sí mismos en cierto grado por rotaciones y desplazamientos mutuos. Sin embargo, tanto el crecimiento como la rotación de los cristalitos de las capas planas dentro de cada cristalito son mínimos, y los cristalitos resultantes son pequeños y tienen forma turboestrática, es decir, aunque las capas planas situadas dentro de los cristalitos son todas ellas esencialmente paralelas entre sí, existe una extensa alineación rotacional defectuosa de estas capas unas con relación a las otras. Si bien la aplicación de tensiones longitudinales a las fibras (a altas temperaturas en el caso del rayón o durante la estabilización térmica en el caso de fibras acrílicas) produce un cierto ordenamiento en la estructura de las fibras mediante alineación de estos cristalitos paralelamente al eje longitudinal de las fibras, cada cristalito permanece todavía turboestrático y esencialmente desprovisto del orden tridimensional del grafito policristalino, incluso después de calentarse a alta temperatura. La orientación preferente de los cristalitos paralelamente al eje longitudinal de



11 JU

las fibras comunica a las fibras elevado módulo y alta  
 resistencia mecánica, pero el hecho de que los planos de  
 carbono dentro de cada cristalito no sean capaces de ali-  
 nearse por sí mismos unos con relación a los otros impide  
 5 que las fibras desarrollen propiedades grafiticas verda-  
 deras es decir alta conductividad térmica y alta conduc-  
 tividad eléctrica.

El elevado grado de orientación preferente  
 de los cristalitos fibrosos de fibras de carbono de eleva-  
 10 da resistencia mecánica y alto módulo preparadas por tra-  
 tamiento de fibras de rayón y acrílicas a temperaturas de  
 2500°C a 3000°C y superiores, se demuestra con claridad  
 por los cortos arcos que constituyen las bandas (001) del  
 espectro de difracción de rayos X de estas fibras. El ca-  
 15 rácter turboestrático de estos cristalitos, es decir la  
 alineación defectuosa de las capas paralelas dentro de  
 los cristalitos unas con relación a las otras, resulta evi-  
 dente de la ausencia de la línea de retículo cruzado (112)  
 en el espectro y de la falta de resolución de la banda  
 20 de difracción (10) ancha dentro en dos líneas distintas  
 (100) y (101). La falta de orden tridimensional dentro de  
 los cristalitos es indicada además por el distanciamiento  
 entre capas (d) relativamente elevado de los planos de ca-  
 pas, que se ha mostrado que excede de 3,40 Å en el caso  
 25 de fibras preparadas a partir de poliacrilonitrilo o de  
 rayón. Esta medición se calcula a partir de la distancia  
 entre las correspondientes líneas (001) del espectro de  
 difracción de rayos X y ha sido relacionado por parte de  
 R.E. Franklin con la proporción de capas desorientadas,  
 30 o parámetro de desorientación (p) del carbono (R. E.



Franklin, Acta Cryst., 4, 253, 1951) (1). Basado en la relación mostrada por Franklin, el parámetro de desorientación (p) de fibras preparadas a partir de poliacrilonitrilo o de rayón excede de 0,7. Se considera que el carbono que después de haber sido sometido a tratamiento térmico a 3.000°C tiene un distanciamiento entre capas (d<sub>002</sub>) mayor de 3,40 Å o un parámetro de desorientación (p) mayor de 0,7 es un carbono "no grafitizante", mientras que el carbono que después de haber sido sometido a tratamiento térmico a 3.000°C tiene un distanciamiento entre capas (d<sub>002</sub>) menor de 3,37 Å o un parámetro de desorientación menor de 0,4 es "bien grafitizante" o "grafítico" (véase, por ejemplo, la patente británica 1.220.482).

Además de tener un distanciamiento entre capas mayor de aproximadamente 3,40 Å y un parámetro de desorientación mayor de aproximadamente 0,7, los cristalitas de fibras de carbono de alto módulo y elevada resistencia mecánica preparadas por tratamiento de fibras de rayón y acrílicas a temperaturas de 2500°C a 3.000°C y superiores, se consideran que son "no grafiticos" por el hecho de que son incapaces de desarrollar una característica de tamaño de cristalitas de "carbón grafitico", es decir un tamaño de capa (L<sub>a</sub>) y una altura de apilamiento (L<sub>c</sub>) superior a 500 Å. Por lo tanto, el tamaño aparente de capa (L<sub>a</sub>) de los cristalitas de estos materiales no supera los 200 Å, mientras que la altura aparente de apilamiento (L<sub>c</sub>) no excede de 100 Å. A causa de su pequeño tamaño, es estos cristalitas son incapaces de ser detectados por técnicas convencionales en microscopio de luz polarizada con un aumento de 1000 (2).

5  
10  
15  
20  
25  
30  
27-4-73



(1) La proporción de capas desorientadas (p) fue calculada a partir de la línea (112) en la suposición de una distribución al azar de orientaciones y desorientaciones. Esta medición fue relacionada luego con el distanciamiento entre capas ( $d_{002}$ ) suponiendo que existen sólo tres distanciamientos entre capas, de  $3.354 \text{ \AA}$  con una orientación o una desorientación aislada entre dos orientaciones, de  $3.399 \text{ \AA}$  en la primera desorientación en cualquiera de los lados de un grupo orientado, y de  $3.440 \text{ \AA}$  en todas las otras desorientaciones.

(2) El máximo poder de resolución de un microscopio de luz polarizada normal que tiene un factor de aumento de 1000 es sólo de unas pocas décimas de micra (1 micra =  $10.000 \text{ \AA}$ ). Por lo tanto, cristalitas que tienen dimensiones de  $1000 \text{ \AA}$  o menos no pueden ser detectados por esta técnica.

---

Mientras que Jackson y Marjoram (Jackson, P. W. y Marjoram, J. R., Nature, volumen 218, páginas 83-84, 6 de abril de 1968) han informado de que fibras "carbonizadas" preparadas por pirólisis controlada de fibras polímeras hasta  $1000^{\circ}\text{C}$ , y fibras "grafitizadas" preparadas por tratamiento ulterior hasta  $2.700^{\circ}\text{C}$  pueden ser recristalizadas para producir fibras grafitizadas que tienen un extenso orden tridimensional y un tamaño de cristalitas de  $500 \text{ \AA}$  mediante recubrimiento de las fibras con níquel y calentamiento por encima de  $1000^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas, dicha recristalización está acompañada por una drástica reducción de la resistencia mecánica de las fibras. Las



5 fibras debilitadas son desde luego, difíciles de separar de su recubrimiento de níquel, son prohibitivamente costosas para su producción, e inapropiadas para producir cuerpos compuestos que tengan elevadas proporciones de alta resistencia mecánica a peso y de elevado módulo a peso.

Además de fibras de rayón y acrílicas, se han sugerido diversas peces naturales y sintéticas como materiales precursores para géneros textiles de carbono. Si bien estos materiales son apropiados para la producción de fibras de carbono debido a su elevado contenido de carbono y a su aptitud de formar mezclas hilables, la naturaleza termoplástica de la pez hace imposible carbonizar fibras estiradas a partir de ella sin efectuar en primer término el curado térmico de las fibras para asegurar la conservación de la forma del filamento durante la carbonización. El curado térmico se efectúa en general por calentamiento extenso en aire o en otras atmósferas que contengan oxígeno hasta que las fibras sean hechas infusibles. Sin embargo, tal tratamiento no sólo hace infusibles a las fibras sino que también inhibe el crecimiento de cristallitos y la alineación durante el subsiguiente tratamiento térmico e impide que las fibras desarrollen una estructura grafitica. Consiguientemente, las fibras de carbono producidas están compuestas por pequeños cristallitos turboestráticos que no poseen el elevado grado de orientación de cristallitos a lo largo del eje de las fibras ordinariamente asociado con fibras de alto módulo.

La primera publicación sobre la cuestión de producir fibras de carbono a partir de pez (Otani, S., "acerca de fibras de carbono a partir de los productos de pirólisis



sis fundidos", Carbon 3, 31-38, 1965), no tratan de peces  
comerciales, tales como la pez de alquitrán de hulla o la  
pez de petróleo, sino con una pez preparada del modo es-  
pecial producida pirolizando poli(cloruro de vinilo) a una  
5 temperatura de aproximadamente 400°C-415°C durante 30 mi-  
nutos o más en una atmósfera de nitrógeno. Este método  
propuso producir fibras de carbono a partir de dicha pez  
mediante hilatura en fusión de la pez para producir una fi-  
bra, oxidar la fibra con ozono por debajo de 70°C y/o en  
10 aire hasta 260°C para producir una fibra infusible, y sub-  
siguientemente carbonizar la fibra a una temperatura de  
500°C a 1350°C en una atmósfera de nitrógeno. Si bien las  
fibras preparadas de esta manera estaban compuestas de car-  
bono vítreo, se habló de resistencias a la tracción hasta de  
15 aproximadamente  $18 \times 10^6$  g/cm<sup>2</sup>. Sin embargo, el módulo más  
elevado obtenido a partir de dichas fibras era menor de  
 $5 \times 10^8$  g/cm<sup>2</sup>, debido evidentemente a la falta de orienta-  
ción de cristalitos dentro de las fibras. Cuando el mate-  
rial alquitranado residual formado como subproducto en la  
20 producción de cloruro de bencilo mediante la reacción de  
cloro con tolueno fue empleado como material de partida,  
se dijo que se habían obtenido fibras casi idénticas a  
las anteriormente obtenidas.

Posteriormente, la preparación y las pro-  
25 piedades de fibras de carbono hiladas a partir de asfalto  
de petróleo y pez de alquitrán de hulla fueron descritas  
por Otani (Otani, S., Yamada, K., Koitabashi, T., y  
Yokoyama, A., "Acercas de las materias primas de fibras de  
carbono MP" Carbón 4, 425-432, 1966). Estos materiales  
30 fueron hilados a la forma de fibras a temperaturas entre

11 JUN



200°C y 370°C después de ser primero destilados en seco (haciendo borbotear nitrógeno gaseoso a través de la pez) a aproximadamente 380°C durante 60 minutos y luego destilados en vacío a 380°C, o menos, durante 60-80 minutos. En el caso de la pez de alquitrán de hulla, era necesario un calentamiento adicional a 280°C bajo nitrógeno después de añadir peróxido de dicumilo para mejorar la aptitud para la hilatura a elevadas velocidades. Las fibras hiladas fueron hechas infusibles mediante oxidación en ozono a CO hasta 70°C y luego en aire a 260°C, y fueron subsiguientemente carbonizadas por calentamiento a 1000°C en una atmósfera de nitrógeno. Las propiedades de fibras estiradas a partir de asfalto de petróleo eran similares a las de las fibras que habían sido preparadas a partir de pez de poli(clo-  
ruo de vinilo), pero fibras preparadas a partir de pez de alquitrán de hulla eran de menor resistencia mecánica y más difíciles de hilar. Fibras preparadas a partir de mezclas de asfalto de petróleo y de pez de alquitrán de hulla se asemejaban más estrechamente a fibras preparadas a partir de asfalto de petróleo que las fibras preparadas a partir de pez de alquitrán de hulla.

Más recientemente, Hawthorne y otros informaron acerca de que la resistencia a la tracción y el módulo de Young de fibras de carbono producidas a partir de asfalto de petróleo y otras peces, de una manera similar a la empleada por Utani y otros, pueden ser aumentados desde 17,5 x 10<sup>3</sup> kg/cm<sup>2</sup> y 0,21-0,49 x 10<sup>6</sup> kg/cm<sup>2</sup>, respectivamente, hasta 26,25 x 10<sup>3</sup> kg/cm<sup>2</sup> y 4,9 x 10<sup>6</sup> kg/cm<sup>2</sup>, respectivamente, alargando las fibras a una temperatura de 2000°C a 2800°C (Hawthorne, H. M.; Baker, C. Bentall, R. H.,



11

5 y Linger, K. R., "Fibras de grafito de alta resistencia mecánica y elevado módulo a partir de pez", Nature 227, 946-947, 29 de agosto de 1970). Se dijo que la estructura de las fibras producidas de esta manera se asemejaba a la estructura anteriormente observada en fibras "de grafito" obtenidas a partir de rayón y poliacrilonitrilo. Igual que con fibras derivadas de estos precursores anteriores, no obstante, si bien la aplicación de tensiones longitudinales a las fibras produce un elevado grado de orientación de los cristalitos de fibras paralelamente al eje longitudinal de las fibras, cada cristalito permanece turboestrático y esencialmente desprovisto del orden tridimensional característico del grafito policristalino.

15 Todavía en otro informe posterior, Hawthorne describió más completamente la estructura de fibras producidas por estiramiento a alta temperatura de las fibras de carbono vítreas derivadas de peces y precursores similares (Hawthorne, H. M., "Estructura y propiedades de fibras de carbono vítreas grafitizadas por deformación" Conferencia Internacional sobre Fibras de Carbono, sus Cuerpos Compuestos y Aplicaciones, The Plastics Institute, Revistas n° 13, 13/1-13/13, Londres, 1971). Se dijo que las características de difracción de rayos X de estas fibras eran generalmente similares a las de fibras basadas en poliacrilonitrilo y en rayón por el hecho de que no están presentes reflexiones diferentes de las líneas (001) y las bandas (hk), lo que es compatible con la naturaleza turboestrática de estas fibras. Se mostró que los cristalitos de fibras tenían un amplio distanciamiento  $d$  ( $\geq 3,40 \text{ \AA}$ ) y un pequeño tamaño aparente de cristalitos ( $L_a \leq 136 \text{ \AA}$ ;  $L_c \leq 145$ )



11 JUN 1971

A), que son característicos de carbonos vítreos. Se indican fibrillas que tienen anchuras hasta de 300 Å y dominios granulares de 800 a 900 Å de diámetro.

5 pueden obtenerse fibras de carbono con un elevado grado de orientación preferente de cristalitos de carbono paralelamente a los ejes de las fibras a partir de materiales de pez no sólo aplicando tensiones a altas temperaturas a fibras estiradas a partir de dichos materiales, a la mane-  
10 ra de Hawthorne y otros, sino también, sin la aplicación de tensiones, a partir de una pez que posee moléculas altamente orientadas, que es preparada a partir de tetrabenzo-  
fenazina (Otani, S., Kokubo, Y., Koitabashi, T., "La preparación de fibras de carbono altamente orientadas a partir de material de pez", Bulletin of the Chemical Society of Japan, 43, 3291-3292, Octubre 1970). Sin embargo, no se describió el método de preparar tales fibras. Si bien se informó de que las fibras preparadas a partir de dicha  
15 pez estaban altamente orientadas, no se indicó que dichas fibras tuviesen una estructura similar a la del grafito o que difiriesen de alguna manera de las fibras de carbono altamente orientadas anteriormente preparadas a partir de precursores de pez mediante la aplicación de tensiones a  
20 altas temperaturas.

25 Así, aunque es bien sabido que los materiales de pez pueden ser transformados por tratamiento térmico a temperaturas elevadas desde una estructura isótropa a una que contenga dominios de moléculas altamente orientadas (Brooks, J. D. y Taylor, G. H., "La formación de algunos carbonos grafitizantes", Chemistry and Physics of Carbon,

30



Volumen 4, Marcel Dekker, Inc., Nueva York, 1968, páginas 243-268; White, J. R. Guthrie, G., L., y Gardner, J. O., "Microestructuras de mesofase en pez de alquitrán de hulla carbonizado", Carbon 5, 517, 1968; y Dubois, J., Agache, C., y White, J. L., "La mesofase carbonosa formada en la pirólisis de materiales orgánicos grafitizables" Metallurgy 3, 337-369, 1970), no se ha informado de ningún método para convertir a dichos materiales en fibras de carbono que tengan la estructura cristalina tridimensional característica del grafito policristalino. Fibras de carbono que tengan dicha estructura son todavía desconocidas, y hasta el momento todas las fibras de carbono de alta resistencia mecánica y elevado módulo derivadas de precursores de pez, bien sea por estiramiento a alta temperatura bien sea directamente a partir de precursores de pez altamente orientados en ausencia de tensiones, difieren poco en su estructura de las fibras de carbono de alto módulo y elevada resistencia mecánica producidas a partir de precursores de rayóno materiales acrílicos. Si bien todas dichas fibras, independientemente del precursor, están caracterizadas por la presencia de cristalitos de carbono alineados de modo preferente paralelamente al eje de las fibras, ninguna de ellas posee el orden tridimensional característico del grafito policristalino.

25 RESUMEN DEL INVENTO.

De acuerdo con el presente invento, se ha descubierto ahora que fibras carbonosas que tienen un alto grado de orientación preferente de sus moléculas paralelamente al eje de las fibras pueden ser hiladas, por



11 JUN 1954

ejemplo mediante técnicas de hilatura en fusión, a partir de ciertas peces carbonosas apropiadas que han sido transformadas, en parte, a un estado cristalino líquido o estado denominado de "mesofase" y que dichas fibras pueden ser convertidas por tratamiento térmico ulterior en fibras de carbono que tienen un alto módulo de elasticidad de Young y una alta resistencia a la tracción. Las fibras de carbono así producidas no sólo tienen una estructura altamente orientada caracterizada por la presencia de cristalitas de carbono alineados de modo preferente paralelamente al eje de las fibras, sino que cuando son calentadas a temperaturas de grafitización desarrollan el orden tridimensional característico del grafito policristalino y las propiedades de tipo grafitico asociadas con éste, tales como alta densidad y baja resistencia eléctrica. En todas las etapas de su desarrollo desde el estado según se acaba de estirar hasta el estado grafitizado las fibras están caracterizadas por la presencia de grandes dominios grafitizables alargados y orientados, alineados de modo preferente paralelamente al eje de las fibras.

#### DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS.

Las peces naturales y sintéticas, tal como es bien sabido, son mezclas complejas de compuestos orgánicos las cuales, excepto ciertas raras peces de base parafínica derivadas de ciertos petróleos, tales como el crudo de Pennsylvania, están constituidas esencialmente por hidrocarburos aromáticos de anillos condensados y, por lo tanto, se dice que tienen una base aromática. Dado que las moléculas que constituyen estos compuestos orgá-

11 JUN 

nicos son comparativamente pequeñas (peso molecular medio no mayor de unas pocas centenas) y actúan entre sí sólo débilmente, dichas peces son de naturaleza isótropa. Al calentar estas peces bajo condiciones de quietud a una temperatura de aproximadamente 350°C - 450°C, sin embargo, o bien a temperatura constante o bien con temperatura gradualmente creciente, comienzan a aparecer pequeñas esferas líquidas insolubles en la pez, que gradualmente aumentan de tamaño según se continúa el calentamiento. Cuando son examinadas por técnicas de difracción electrónica y de luz polarizada, se muestra que estas esferas consisten en capas de moléculas orientadas alineadas en la misma dirección. Dado que estas esferas continúan creciendo en su tamaño según prosigue el calentamiento, entran en contacto entre sí y coalescen gradualmente unas con otras para producir grandes masas de capas alineadas. Según continúa la coalescencia, se forman dominios de moléculas alineadas mucho mayores que los de las esferas originales. Estos dominios se reúnen entre sí para formar una mesofase voluminosa en que la transición desde un dominio orientado a otro se efectúa algunas veces de modo suave y continuo mediante láminas que se curvan gradualmente y algunas veces mediante láminas que se curvan más agudamente. Las diferencias de orientación entre los dominios crean una agrupación compleja de contornos de extinción de luz polarizada en la mesofase voluminosa correspondiente a diversos tipos de discontinuidades lineales en alineación molecular. El tamaño definitivo de los dominios orientados producidos depende de la viscosidad y de la velocidad de aumento de la viscosidad, de la mesofase a partir de la



11

que se forman, lo cual, a su vez, es dependiente de la pez particular y de la velocidad de calentamiento. En ciertas peces, se producen dominios que tienen tamaños superiores a doscientas micras hasta varios cientos de micras. En  
5 otras peces, la viscosidad de la mesofase es tal que sólo se produce una limitada coalescencia y una redistribución estructural de capas, de manera que el tamaño de dominio definitivo no excederá de algunos cientos de micras.

El material insoluble, ópticamente anisótropo y altamente orientado, producido por tratamiento de peces de esta manera ha recibido la denominación del término de "mesofase", y peces que contienen dicho material son conocidas como "peces de mesofase". Tales peces, cuando son calentadas por encima de sus puntos de reblandecimiento,  
10 son mezclas de dos líquidos inmiscibles, uno que es la porción de mesofase orientada, ópticamente anisótropa, y el otro que es la porción isótropa que no es de mesofase. El término "mesofase" se deriva de la palabra griega "mesos" o "intermedia" e indica la naturaleza pseudo-cristalina de este material ópticamente anisótropo y altamente  
15 orientado.

Peces carbonosas que tienen un contenido de mesofase de desde aproximadamente 40% en peso hasta aproximadamente 90% en peso son apropiadas para producir fibras carbonosas altamente orientadas capaces de desarrollar  
25 el orden tridimensional característico del grafito policristalino de acuerdo con el invento. Con el fin de obtener las fibras deseadas a partir de dicha pez, no obstante, la mesofase contenida en ella debe formar, bajo condiciones de quietud, una mesofase voluminosa homogénea que tiene  
30



11 55

grandes dominios coalescidos, es decir dominios de moléculas alineadas de tamaños superiores a doscientas micras hasta varios cientos de micras. Peces que forman una mesofase voluminosa tenaz bajo condiciones de quietud, que

5 tienen pequeños dominios orientados, en lugar de grandes dominios coalescidos, son inapropiadas. Dichas peces forman una mesofase que tiene una alta viscosidad que experimenta sólo limitada coalescencia, insuficiente para producir grandes dominios coalescidos que tienen tamaños superiores a doscientas micras. En lugar de ello, pequeños

10 dominios orientados de mesofase se aglomeran para producir terrones o pellas o masas tenaces en que el tamaño de dominio final no excede de cien micras. Ciertas peces que se polimerizan con mucha rapidez son de este tipo. Similarmente, peces que no forman una mesofase voluminosa homogénea son inapropiadas. Este último fenómeno es provocado por la presencia de sólidos infusibles (que o bien están presentes en la pez original o que se desarrollan al calentar) que son envueltas por la mesofase en coalescencia

15 y sirven para interrumpir la homogeneidad y uniformidad de los dominios coalescidos, y las delimitaciones entre ellos.

20

Otra exigencia es que la pez debe ser no tixotrópica en las condiciones empleadas en la hilatura de la pez a la forma de fibras, es decir debe exhibir un

25 comportamiento de flujo Newtoniano o plástico de manera que el flujo sea uniforme y bien realizado. Cuando tales peces son calentadas a una temperatura en que exhiben una viscosidad de desde aproximadamente 10 poises a aproximadamente 200 poises, se pueden hilar con facilidad a partir

30

11 JUN



de ellas fibras uniformes. Por otro lado, peces que no exhiben un comportamiento de flujo Newtoniano o plástico a la temperatura de la hilatura, no permiten hilar a partir de ellas fibras uniformes que pueden ser convertidas por tratamiento térmico ulterior en fibras capaces de desarrollar el orden tridimensional característico del grafito policristalino.

Las peces carbonosas que tienen un contenido de mesofase de desde aproximadamente 40% en peso hasta aproximadamente 90% en peso pueden ser producidas según técnicas conocidas, calentando una pez carbonosa en una atmósfera inerte a una temperatura por encima de alrededor de 350°C durante un tiempo suficiente para producir la cantidad deseada de mesofase. Por una atmósfera inerte se entiende una atmósfera que no reacciona con la pez en las condiciones de calentamiento empleadas, por ejemplo una de nitrógeno, argón, xenón, helio, y similares. El período de calentamiento requerido para producir el deseado contenido de mesofase varía dependiendo de la pez particular y de la temperatura empleada, requiriéndose períodos de calentamiento más largos a bajas temperaturas que a altas temperaturas. A 350°C, la temperatura mínima generalmente requerida para producir mesofase, al menos una semana de calentamiento, es usualmente necesaria para producir un contenido de mesofase de aproximadamente 40%. A temperaturas de aproximadamente 400°C a 450°C, la conversión en mesofase se desarrolla con mayor rapidez, y usualmente puede producirse un contenido de mesofase de 50% a tales temperaturas en el espacio de alrededor de 1 a 40 horas. Por esta razón, se prefieren tales temperaturas. Temperaturas



por encima de alrededor de 500°C son indeseables, y no deberá emplearse un calentamiento a esta temperatura durante más de aproximadamente 5 minutos con el fin de evitar la conversión de la pez en coque.

5 El grado en que la pez ha sido convertida en mesofase puede ser determinado con facilidad mediante un microscopio de luz polarizada y exámenes de solubilidad. Excepto ciertos productos insolubles que no son de mesofase, presentes en la pez original o que, en algunos casos, se forman al  
10 calentar, la porción de la pez que no es de mesofase es fácilmente soluble en disolventes orgánicos tales como quinoleína y piridina, mientras que la porción de mesofase es esencialmente insoluble. (3). En el caso de peces que no forman productos insolubles que no son de mesofase cuando son calen-  
15 tadas, el contenido de productos insolubles de la pez tratada térmicamente exceptuando el contenido de productos insolubles de la pez antes de que ésta haya sido tratado corresponde esencialmente al contenido de mesofase (4). En el caso de peces que forman productos insolubles que no son de mesofase cuando  
20 son calentados, el contenido de productos insolubles de la pez tratada por calor por encima del contenido de productos insolubles de la pez antes de que ésta haya sido tratada es debido no sólo a la conversión de la pez en mesofase, sino que también representa productos insolubles que no son de  
25 mesofase que se producen junto con la mesofase durante el tratamiento térmico. Peces que contienen productos insolubles infusibles que no son de mesofase (presentes en la pez original o formados al calentar) en cantidades suficientes para impedir el desarrollo de una mesofase voluminosa y homogénea son inapropiadas para - -  
30 utilizarse en el presente invento, tal como arriba -

11 JUN 1974



se ha indicado. Generalmente, peces que contienen más de aproximadamente 2% en peso de dichos materiales infusibles son inapropiadas. La presencia o ausencia de dichas regiones de mesofase voluminosas y homogéneas, así como la presencia o ausencia de productos insolubles que no son de mesofase e infusibles, puede ser observada visualmente mediante examen de la pez en microscopio de luz polarizada (véase por ejemplo Brooks, J. D. y Taylor, G. H. supra, y Dubois J., Agache C. y White, J. L., supra). Las cantidades de cada uno de estos materiales puede también ser estimada visualmente de esta manera.

(3) El porcentaje de productos insolubles en quinoleína (I.C.) de una pez dada es determinado por extracción con quinoleína a 75°C. El porcentaje de productos insolubles en piridina (I.P.) es determinado por extracción en aparato Soxhlet en piridina hirviendo (115°C).

(4) El contenido de productos insolubles de la pez no tratada es generalmente menor de 1% (excepto ciertas peces de alquitrán de hulla) y consiste ampliamente en coque y negro de humo que se encontraban ya en la pez original).

Peces carbonosas con base aromática que tienen un contenido de carbono de desde aproximadamente 92% en peso hasta aproximadamente 96% en peso y un contenido de hidrógeno de desde aproximadamente 4% en peso hasta aproximadamente 8% en peso son generalmente apropiadas para producir peces de mesofase que pueden emplearse para producir las fibras del presente invento. Elementos diferen-



tes de carbono e hidrógeno, tales como oxígeno, azufre y nitrógeno, son indeseables y no deberán estar presentes en cantidades mayores de aproximadamente 4% en peso. La presencia de una cantidad de elementos extraños mayor que ésta puede perturbar la formación de cristalitos de carbono durante el subsiguiente tratamiento térmico e impedir el desarrollo de una estructura de tipo grafitico dentro de las fibras producidas a partir de estos materiales. Además, la presencia de elementos extraños reduce el contenido de carbono de la pez y por lo tanto el límite elástico de las fibras de carbono. Cuando dichos elementos extraños están presentes en cantidades de desde aproximadamente 0,5% en peso hasta aproximadamente 4% en peso, las peces tienen generalmente un contenido de carbono de desde aproximadamente 92 hasta 95% en peso, siendo el resto hidrógeno.

La pez de petróleo, la pez de alquitrán de hulla y la pez de acenaftileno, que son peces bien grafitizantes, son materiales de partida preferidos para producir las peces de mesofase que se emplean para producir las fibras del presente invento. Desde luego, la pez de petróleo es el material carbonoso residual obtenido de la destilación de aceites crudos o del craqueo catalítico de productos destilados de petróleo. La pez de alquitrán de hulla se obtiene similarmente por la destilación de hulla. Ambos materiales son peces naturales comercialmente asequibles en las que la mesofase puede ser producida con facilidad, y por esta razón son preferidos. La pez de acenaftileno, por otro lado, es una pez sintética que se prefiere a causa de su aptitud para producir excelentes fibras. La pez de acenaftileno puede ser producida mediante la pirólisis de polímeros de acenaftileno tal como se describe por Edstrom y otros en la patente de los Estados Unidos 3.574.653.

Algunas peces, tales como pez de fluorantreno, se polimerizan con mucha rapidez cuando son calentadas



y no son capaces de desarrollar grandes dominios coalescidos de mesofase y, por lo tanto, no son materiales precursores apropiados. Similarmente, peces que tienen un alto contenido de productos infusibles que no son de mesofase insolubles en disolventes orgánicos tales como quinoleína o piridina, o las que forman un alto contenido de productos insolubles que no son de mesofase y son infusibles cuando son calentados, no deberán ser empleadas como materiales de partida, tal como arriba se ha explicado, ya que estas peces son incapaces de desarrollar la mesofase voluminosa homogénea necesaria para producir fibras carbonosas altamente orientadas capaces de desarrollar la característica de orden tridimensional del grafito policristalino. Por esta razón, peces que tienen un contenido de productos infusibles insolubles en quinoleína o insolubles en piridina mayor de alrededor de 2% en peso (determinado tal como arriba se ha descrito), no deberán ser empleadas, o deberán ser filtradas para eliminar este material antes de ser calentadas para producir mesofase. Preferiblemente, dichas peces son filtradas cuando contienen más de aproximadamente 1% en peso de dicho material insoluble e infusible. La mayor parte de las peces de petróleo y de las peces sintéticas tienen un bajo contenido de productos insolubles e infusibles, y pueden ser utilizadas directamente sin dicha filtración. La mayor parte de las peces de alquitrán de hulla, por otro lado, tienen un alto contenido de productos insolubles e infusibles y requieren filtración antes de poder ser empleadas.

Cuando la pez es calentada a una temperatura entre 350°C y 500°C para producir mesofase, la pez, des



de luego, se pirolizará en un cierto grado y la composición de la pez será alterada, dependiendo de la temperatura, del tiempo de calentamiento, y de la composición y estructura del material de partida. Generalmente, sin embargo, después de calentar una pez carbonosa durante un tiempo suficiente para producir un contenido de mesofase de desde aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 90% en peso, la pez resultante tendrá un contenido de carbono de aproximadamente 94 a 96% en peso y un contenido de hidrógeno de aproximadamente 4 a 6% en peso. Cuando dichas peces contienen elementos diferentes de carbono e hidrógeno en cantidades de desde aproximadamente 0,5% en peso hasta aproximadamente 4% en peso, la pez de mesofase tendrá generalmente un contenido de carbono de aproximadamente 92 a 95% en peso, siendo el resto hidrógeno.

Después de que ha sido preparada la deseada pez de mesofase, ésta es hilada a la forma de fibras mediante técnicas convencionales, por ejemplo mediante hilatura en fusión, mediante hilatura centrífuga, mediante hilatura por soplado, o de cualquier otra manera conocida. Tal como arriba se ha indicado, con el fin de obtener fibras carbonosas altamente orientadas capaces de desarrollar el orden tridimensional característico del grafito policristalino, la pez deberá formar, bajo condiciones de quietud, una mesofase voluminosa homogénea que tenga grandes dominios coalescidos, y deberá ser no tixotrópica bajo las condiciones empleadas en la hilatura. Además, con el fin de obtener fibras uniformes a partir de dicha pez, la pez deberá ser agitada inmediatamente antes de la hilatura con el fin de entremezclar eficazmente las



porciones inmiscibles de la pez que son de mesofase y que no son de mesofase.

La temperatura a la que es hilada la pez depende, desde luego, de la temperatura a la que la pez exhibe una viscosidad apropiada. Dado que la temperatura de reblandecimiento de la pez y su viscosidad a una temperatura dada aumentan según aumenta el contenido de mesofase de la pez, no se deberá permitir que el contenido de mesofase suba hasta un punto que eleve el punto de reblandecimiento de la pez hasta niveles excesivos. Por esta razón, generalmente no se emplean peces que tienen un contenido de mesofase mayor de aproximadamente 90% en peso. Peces que tienen un contenido de mesofase de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 90% en peso, sin embargo, exhiben generalmente una viscosidad de aproximadamente 10 poises a aproximadamente 200 poises a temperaturas de aproximadamente 250°C. hasta aproximadamente 450°C y pueden ser hiladas con facilidad a tales temperaturas. Con tales viscosidades, pueden hilarse de modo conveniente fibras a partir de dichas peces a una velocidad de desde aproximadamente 3 metros por minuto hasta aproximadamente 30 metros por minuto e incluso hasta de aproximadamente 900 metros por minuto. Preferiblemente, la pez empleada tiene un contenido de mesofase de aproximadamente 45% en peso a aproximadamente 65% en peso, del modo más preferible de aproximadamente 55% en peso a aproximadamente 65% en peso, y exhibe una viscosidad de aproximadamente 30 poises a aproximadamente 60 poises a temperaturas de desde alrededor de 340°C, hasta alrededor de 380°C. Con tales viscosidades y temperaturas, pueden hilarse con facilidad fibras uniformes



que tienen diámetros de desde alrededor de 10 micras a alrededor de 20 micras. No obstante, tal como ya se ha mencionado anteriormente, con el fin de obtener las fibras deseadas, es importante que la pez no sea tixotrópica y exhiba un flujo Newtoniano o plástico durante la hilatura de las fibras.

Las fibras carbonosas producidas de esta manera son materiales grafitizables altamente orientados que tienen un elevado grado de orientación preferente de sus moléculas paralelamente al eje de las fibras. Por "grafitizable" se entiende el hecho de que estas fibras son capaces de ser convertidas por medios térmicos (usualmente calentando a una temperatura por encima de alrededor de 2.500°C, por ejemplo de alrededor de 2.500°C a alrededor de 3000°C) para formar una estructura que tiene el orden tridimensional característico del grafito policristalino.

Las fibras producidas de esta manera tienen, desde luego, la misma composición química que la pez a partir de la cual fueron estiradas, e igual que dicha pez contienen de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 90% en peso de mesofase. Cuando se examinan bajo aumento por técnicas de microscopio de luz polarizada, las fibras exhiben variaciones de textura que les proporcionan el aspecto de un "minicuerpo compuesto". Grandes dominios anisótropos alargados que tienen un aspecto de forma fibrilar pueden ser vistos distribuidos a lo largo de la fibra. Estos dominios anisótropos están altamente orientados y alineados de modo preferente paralelamente al eje de las fibras. Se cree que estos dominios anisótropos, que son alargados por las fuerzas de cizallamiento ejercidas sobre la pez duran-



te la hilatura de las fibras, no están compuestos enteramente por mesofase, sino que están también compuestos por porciones que no son de mesofase. Evidentemente, la porción que no es de mesofase es orientada, así como estirada a la forma de dominios alargados, durante la hilatura por estas fuerzas de cizallamiento y por los efectos de orientación ejercidos por los dominios de mesofase cuando estos son alargados. También pueden estar presentes regiones isotropas, aunque pueden no ser visibles y son difíciles de diferenciar de las regiones anisótropas que muestran extinción. Característicamente, los dominios alargados orientados tienen diámetros por encima de 5000 Å, generalmente de aproximadamente 10.000 Å a aproximadamente 40.000 Å, y a causa de su gran tamaño son observados con facilidad cuando son examinados por técnicas convencionales de microscopio de luz polarizada con un aumento de 1000. (El máximo poder de resolución de un microscopio de luz polarizada normal que tiene un factor de aumento de 1000 es sólo de unas pocas décimas de micra [1 micra = 10.000 Å], y dominios anisótropos que tienen dimensiones de 1.000 Å o menos no pueden ser detectados por esta técnica). Por otro lado, fibras estiradas a partir de peces que no son de mesofase no contienen ningún dominio anisótropo orientado que pueda ser observado al ser examinado de esta manera. De modo similar fibras de carbono preparadas a partir de precursores de rayón y acrílicos no manifiestan la presencia de dominios anisótropos orientados al ser examinados de esta manera.

El espectro de difracción de rayos X de las fibras carbonosas producidas a partir de peces de mesofa-



se de acuerdo con el presente invento indican que las  
fibras están caracterizadas por un alto grado de orienta-  
ción preferente de las moléculas de pez paralelamente al  
eje de las fibras. Esto resulta evidente a partir de los  
5 cortos arcos que constituyen la banda (002) del espectro  
de difracción. Una exploración con microdensitómetro de  
la banda (002) de la película de rayos X expuesta indica  
que esta orientación preferida es generalmente de alrede-  
dor de 20° a alrededor de 35°, usualmente de alrededor de  
10 25° a alrededor de 30° (expresado como la anchura plena  
al semimáximo de la distribución de intensidad azimutal).  
La altura de apilamiento aparente ( $L_c$ ) de los dominios  
alineados de moléculas de pez, determinada de manera simi-  
lar mediante exploración con microdensitómetro de la an-  
15 chura del arco de difracción (002), es generalmente de  
aproximadamente 25 Å a aproximadamente 60 Å, usualmente  
de aproximadamente 30 Å a aproximadamente 50 Å. El dis-  
tanciamiento entre capas de los dominios alineados (d),  
calculado a partir de la distancia entre los arcos de di-  
20 fracción (002), es típicamente de desde alrededor de 3,40  
Å hasta alrededor de 3,55 Å, usualmente de desde alrededor  
de 3,45 Å hasta alrededor de 3,55 Å. Dichas fibras están  
caracterizadas usualmente por una densidad de aproxima-  
mente 1,25 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 1,40 g/cm<sup>3</sup>, y del modo  
25 más típico de aproximadamente 1,30 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente  
1,35 g/cm<sup>3</sup>.

A causa de la naturaleza termoplástica de  
la mayor parte de las fibras carbonosas producidas de  
acuerdo con el presente invento, usualmente es necesario  
30 curar térmicamente estas fibras antes de que puedan ser

11 JUN



5 carbonizadas. Si bien fibras hiladas a partir de una pez que contiene por encima de aproximadamente 85% en peso de mesofase retienen con frecuencia su forma cuando son carbonizadas sin ningún curado térmico previo, las fibras hiladas a partir de una pez que contiene menos de alrededor de 85% en peso de mesofase requieren un cierto curado térmico antes de que puedan ser carbonizadas.

10 El curado térmico de las fibras se efectúa con facilidad calentando las fibras en una atmósfera que contiene oxígeno durante un tiempo suficiente para hacerlas infusibles. La atmósfera que contiene oxígeno que se emplea puede ser de oxígeno puro o una atmósfera rica en oxígeno. Del modo más conveniente, se emplea aire en calidad de atmósfera oxidante.

15 El tiempo requerido para efectuar el curado térmico de las fibras variará, desde luego, dependiendo de factores tales como la atmósfera oxidante particular, la temperatura empleada, el diámetro de las fibras, la pez particular a partir de la que se preparen las fibras, y el contenido de mesofase de tal pez. Generalmente, sin embargo, el curado térmico de las fibras puede efectuarse en períodos de tiempo relativamente cortos, usualmente en un espacio de tiempo de alrededor de 5 minutos a alrededor de 20 60 minutos.

25 La temperatura empleada para efectuar el curado térmico de las fibras no debe exceder, desde luego, de la temperatura de reblandecimiento de las fibras. La temperatura máxima que puede emplearse dependerá por lo tanto de la pez particular a partir de la que fueron hiladas las fibras, y del contenido de mesofase de dicha pez.



11 531 1974

Cuanto más elevado es el contenido de mesofase de las fibras, mayor será su temperatura de reblandecimiento, y mayor será la temperatura que puede emplearse para efectuar el curado térmico. A temperatura mayores, desde luego, fibras de un diámetro dado pueden curarse térmicamente en menos tiempo que el que es posible a temperaturas más bajas. Por otro lado, fibras que tienen un menor contenido de mesofase requieren un tratamiento térmico relativamente más largo a temperaturas algo más bajas para hacerlas infusibles.

5  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
10

Una temperatura mínima de al menos 250°C es necesario en general para curar térmicamente de modo eficaz las fibras carbonosas producidas de acuerdo con el invento. Temperaturas por encima de 400°C pueden provocar fusión y/o combustión excesiva de las fibras y deberán ser evitadas. Preferiblemente, se emplean temperaturas de aproximadamente 300°C a aproximadamente 390°C. A dichas temperaturas, el curado térmico puede efectuarse de modo general en el espacio de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 60 minutos. Ya que es indeseable oxidar las fibras más de lo necesario para hacerlas totalmente infusibles, las fibras no son calentadas generalmente durante períodos de tiempo más largos que alrededor de 60 minutos, o a temperaturas por encima de 400°C.

15  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
20

Después de que las fibras han sido curadas térmicamente, las fibras infusibles son carbonizadas por calentamiento en una atmósfera inerte, tal como la que se ha descrito anteriormente, a una temperatura suficientemente elevada para eliminar hidrógeno y otros elementos volátiles y producir una fibra que sustancialmente es entera-

25  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
30



11 JUN

mente de carbono. Fibras que tienen un contenido de carbono mayor de aproximadamente 98% en peso pueden ser producidas generalmente calentando a una temperatura por encima de alrededor de 1.000°C, y a temperaturas por encima de alrededor de 1.500°C las fibras están completamente carbonizadas. Si bien el grado de orientación preferente de la fibra original resulta algo degradado cuando las fibras son calentadas a aproximadamente 1.000°C, al calentar adicionalmente mejora el grado de orientación preferente, y a aproximadamente 1.300°C es sustancialmente el mismo que en la fibra original.

Usualmente, la carbonización se efectúa a una temperatura de aproximadamente 1.000°C a aproximadamente 2.000°C, preferiblemente desde aproximadamente 1.500°C a 1.700°C. Generalmente, se emplean tiempos de permanencia de desde alrededor de 0,5 minutos a alrededor de 25 minutos, preferiblemente de alrededor de 1 minuto a alrededor de 5 minutos. Si bien pueden emplearse con buenos resultados tiempos de calentamiento más extensos, dichos tiempos de permanencia son antieconómicos y, como cuestión práctica, no existe ninguna ventaja en emplear dichos períodos largos.

Con el fin de asegurar que la velocidad de pérdida de peso de las fibras no resulte tan excesiva que perturbe la estructura de las fibras, se prefiere calentar las fibras durante un breve período a una temperatura de aproximadamente 700°C a aproximadamente 900°C antes de que éstas sean calentadas hasta su temperatura de carbonización final. Usualmente son suficientes tiempos de permanencia a estas temperaturas de desde aproximadamente 30



segundos hasta aproximadamente 5 minutos. Preferiblemente, las fibras son calentadas a una temperatura de aproximadamente 700°C durante aproximadamente medio minuto y luego a una temperatura de aproximadamente 900°C durante el mismo tiempo. En cualquier caso, la velocidad de calentamiento debe ser controlada de manera que la volatilización no se desarrolle con una velocidad excesiva.

En un método preferido de tratamiento térmico, filamentos continuos de las fibras son hechos pasar a través de una serie de zonas de calentamiento que son mantenidas a temperaturas sucesivamente mayores. Si se desea, la primera de dichas zonas puede contener una atmósfera oxidante en donde se efectúa el curado térmico de las fibras. Pueden utilizarse diversas disposiciones de aparatos para proporcionar la serie de zonas de calentamiento. Así, puede utilizarse un horno en el que las fibras son hechas pasar a través del horno varias veces y en que la temperatura es aumentada cada vez. Alternativamente, las fibras pueden ser sometidas a una única pasada a través de varios hornos, siendo mantenido cada horno sucesivo a una temperatura más elevada que la del horno precedente. También, puede utilizarse un único horno con varias zonas de calentamiento mantenidas a temperaturas cada vez mayores en la dirección de desplazamiento de las fibras.

Las fibras de carbono producidas de esta manera tienen una estructura altamente orientada caracterizada por la presencia de cristalitos de carbono alineados de modo preferente paralelamente al eje de las fibras, y son materiales grafitizables que al ser calentados a



11 JU

temperaturas de grafitización desarrollan el orden tridi-  
mensional característico del grafito policristalino y las  
propiedades de tipo grafitico asociadas con éste, tales co  
mo alta densidad y baja resistividad eléctrica. Cuando se  
5 examinan bajo aumento por técnicas de microscopio de luz  
polarizada, las fibras que han sido oxidadas antes de ser  
carbonizadas exhiben un aspecto de textura similar al de  
sus precursores según se acaban de estirar. Los grandes  
dominios grafitizables alargados y orientados presentes  
10 en las fibras según se acaban de estirar también están  
presentes en las fibras carbonizadas e igual que en las  
fibras según se acaban de estirar, los dominios están ali-  
neados de modo preferentemente paralelamente al eje de  
las fibras. Las fibras que han sido carbonizadas sin pre-  
15 via oxidación, por otro lado, ya no se asemejan al aspec-  
to de textura fina de las fibras según se acaban de hilar,  
sino que están caracterizadas en vez de ello por un tama-  
ño de dominio mucho mayor. Durante el proceso de carboni-  
zación, los dominios de mesofase presentes en las fibras  
20 no oxidadas, según se acaban de hilar, se combinan entre  
sí y con la pez que no es de mesofase presente para pro-  
ducir dominios orientados muy grandes que, como en las  
fibras según se acaban de hilar, están alineadas prefe-  
rentemente de modo paralelo al eje de las fibras. En las  
25 fibras que han sido oxidadas antes de carbonización, sin  
embargo, el desarrollo de dominios muy grandes, tal como  
están presentes en las fibras carbonizadas sin oxidación,  
es inhibido por la oxidación que se produce cuando las  
fibras son calentadas en la presencia de oxígeno. Como  
30 resultado de ello, los dominios orientados de las fibras



carbonizadas sin previa oxidación son mucho mayores que los dominios orientados de las fibras carbonizadas después de oxidación (anchura real desde aproximadamente 10.000 Å hasta aproximadamente 100.000 Å, en comparación con desde alrededor de 5.000 Å hasta alrededor de 40.000 Å).

Los cortos arcos que constituyen la banda (002) del espectro de difracción de rayos X de fibras de carbono producidas de acuerdo con el presente invento indican que las fibras están caracterizadas por un alto grado de orientación preferente de sus cristalitas de carbono paralelamente al eje de las fibras. La exploración con microdensitómetro de la banda (002) de la película de rayos X expuesta indica que el parámetro de orientación preferente (FWHM) de fibras calentadas a aproximadamente 1.000°C es menor de aproximadamente 45°, y usualmente es de aproximadamente 30° a aproximadamente 40°. Fibras calentadas a aproximadamente 2.000°C tienen un grado más elevado de orientación preferente, es decir tienen un parámetro de orientación preferente (FWHM) de desde aproximadamente 10° hasta aproximadamente 20°, usualmente de alrededor de 13° a alrededor de 17°. Una mejora adicional en el grado de orientación preferente se obtiene calentando las fibras a temperaturas todavía más elevadas. Por lo tanto, aunque las fibras según se acaban de estirar experimentan una cierta degradación en cuanto al grado de orientación preferente cuando son calentadas a 1.000°C, se obtiene un grado de orientación preferente mucho más elevado al calentar adicionalmente a una temperatura de aproximadamente 2.000°C. Tal como se ha indicado anteriormente, el grado de orienta-

11 JUN 1968

ción preferente de fibras calentadas a aproximadamente 1.300°C es sustancialmente el mismo que en sus precursores según se acaban de estirar, por ejemplo de aproximadamente 20% a aproximadamente 35%, y usualmente de aproximadamente 25% a aproximadamente 30%.

La exploración con microdensitómetro de la anchura del arco de difracción (002) del espectro de difracción de rayos  $\lambda$  de fibras calentadas a aproximadamente 1.000°C indica que la altura de apilamiento aparente ( $L_c$ ) de los cristalitas de carbono de las fibras es generalmente de aproximadamente 15 Å a aproximadamente 25 Å, usualmente de alrededor de 18 Å a alrededor de 22 Å.

Para fibras calentadas a aproximadamente 2.000°C, la altura de apilamiento aparente ( $L_c$ ) es generalmente superior a aproximadamente 75 Å, usualmente de alrededor de 80 Å a alrededor de 100 Å. La altura de apilamiento aparente mejora con facilidad a valores significativamente más altos cuando el calentamiento se realiza a temperaturas todavía mayores.

El distanciamiento entre capas de los cristalitas de carbono de fibras calentadas a aproximadamente 1.500°C, calculado a partir de la distancia entre los arcos de difracción (002), es típicamente de alrededor de 3,40 Å a alrededor de 3,43 Å. Se ha encontrado que estas fibras están caracterizadas por resistencias a la tracción mayores de aproximadamente  $7 \times 10^3$  kg/cm<sup>2</sup>, por ejemplo de desde aproximadamente  $7 \times 10^3$  kg/cm<sup>2</sup> hasta aproximadamente



11 JUN. 1974

14 x 10<sup>3</sup> kg/cm<sup>2</sup>, y por un módulo de elasticidad de Young mayor de aproximadamente 1,4 x 10<sup>6</sup> kg/cm<sup>2</sup>, por ejemplo de desde alrededor de 1,4 x 10<sup>6</sup> kg/cm<sup>2</sup> a alrededor de 2,8 x 10<sup>6</sup> kg/cm<sup>2</sup>. Usualmente, la resistencia a la tracción de las fibras es de aproximadamente 9,8 x 10<sup>3</sup> kg/cm<sup>2</sup> a aproximadamente 11,2 x 10<sup>3</sup> kg/cm<sup>2</sup> y el módulo de Young es de aproximadamente 1,75 x 10<sup>6</sup> kg/cm<sup>2</sup> a aproximadamente 2,45 x 10<sup>6</sup> kg/cm<sup>2</sup>.

5

Las fibras calentadas a una temperatura de aproximadamente 1.500°C son bastante densas, exhibiendo una densidad superior a 2,1 g/cm<sup>3</sup>, usualmente de alrededor de 2,1 g/cm<sup>3</sup> a alrededor de 2,2 g/cm<sup>3</sup>. La resistividad eléctrica de dichas fibras es generalmente de aproximadamente 800 x 10<sup>6</sup> ohm-centímetros a aproximadamente 1.200 x 10<sup>-6</sup> ohm-centímetros.

10

15

Si se desea, las fibras carbonizadas pueden ser calentadas ulteriormente en una atmósfera inerte, tal como se ha descrito anteriormente, a una temperatura todavía mayor en un margen de aproximadamente 2.500°C a aproximadamente 3.300°C, preferiblemente de alrededor de 2.800°C a alrededor de 3.000°C, con el fin de producir fibras que no sólo tienen un alto grado de orientación preferente de sus cristalitas de carbono paralelamente al eje de las fibras, sino también poseen una estructura característica del grafito policristalino. Es satisfactorio un tiempo de permanencia de alrededor de 1 minuto, si bien pueden emplearse tanto tiempos más cortos como tiempos más largos, por ejemplo de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 5 minutos o incluso tiempos más largos. Tiempos de permanencia más largos de 5 minutos son antieconómicos y no

20

25

30



son necesarios, pero si se desea pueden ser empleados.

Las fibras producidas por calentamiento a una temperatura por encima de aproximadamente 2.500°C, preferiblemente por encima de aproximadamente 2.800°C, están caracterizadas por tener el orden tridimensional del grafito policristalino. Este orden tridimensional es demostrado con claridad por el espectro de difracción de rayos X de las fibras, específicamente por la presencia de la línea de retículo cruzado (112) y por la resolución de la banda (10) en dos líneas distintas, (100) y (101). Los cortos arcos que constituyen las bandas (001) del espectro muestran que los cristalitas de carbono de las fibras están alineados preferentemente de modo paralelo al eje de las fibras. La exploración con microdensitómetro de la banda (002) de la película de rayos X expuesta indica que esta orientación preferente no es mayor de aproximadamente 10°, y usualmente es de aproximadamente 5° a aproximadamente 10° (expresado como la anchura plena al semi-máximo de la distribución de intensidad azimutal). El tamaño aparente de capa ( $L_a$ ) y la altura aparente de apilamiento ( $L_c$ ) de los cristalitas son superiores a 1000 Å y por lo tanto son demasiado grandes para ser medidos por técnicas de rayos X.

El distanciamiento entre capas ( $d$ ) de los cristalitas, calculado a partir de la distancia entre los correspondientes arcos de difracción (001), no es mayor de 3,37 Å, y usualmente es de 3,36 Å a 3,37 Å. El parámetro de desorientación ( $p$ ) que corresponde a un distanciamiento entre capas de 3,37 Å, según se determina por la relación de R. E. Franklin, supra, es de aproximadamente 0,4, mientras que el que corresponde a un distanciamiento entre ca-



11 JU

pas de 3,36 Å es de aproximadamente 0,25.

Cuando las fibras son examinadas bajo  
 aumento por técnicas de microscopio de luz polarizada,  
 exhiben un aspecto similar al de sus fibras precursoras,  
 e igual que sus precursoras, están caracterizadas por la  
 presencia de grandes dominios alargados y orientados (ahora  
 grafiticos en lugar de grafitizables) alineados prefe-  
 rentemente de modo paralelo al eje de las fibras. La anchu-  
 ra de estos dominios es normalmente de aproximadamente  
 5.000 Å a aproximadamente 40.000 Å, excepto cuando las fi-  
 bras son producidas a partir de fibras que han sido carbo-  
 nizadas y grafitizadas sin anterior oxidación, en cuyo ca-  
 so la anchura de los dominios es normalmente de aproxima-  
 damente 10.000 Å a aproximadamente 100.000 Å.

Además de tener una estructura caracterís-  
 tica de la del grafito policristalino, las fibras están  
 caracterizadas por propiedades de tipo grafitico asocia-  
 das con tal estructura, tales como alta densidad y baja  
 resistividad eléctrica. Típicamente, estas fibras tienen  
 una densidad superior a 2,1 g/cm<sup>2</sup>, hasta de 2,2 g/cm<sup>3</sup>, y  
 valores superiores. Se ha encontrado que la resistividad  
 eléctrica de las fibras es menor de 250 x 10<sup>-6</sup> ohm-centí-  
 metros, usualmente de aproximadamente 150 x 10<sup>-6</sup> ohm-centí-  
 metros a aproximadamente 200 x 10<sup>-6</sup> ohm-centímetros.

Las fibras están caracterizadas también por  
 elevados módulos y altas resistencias a la tracción. Por lo  
 tanto, se ha encontrado que estas fibras están caracteriza-  
 das por resistencias a la tracción superiores a aproxima-  
 damente 14 x 10<sup>3</sup> kg/cm<sup>2</sup> y por un módulo de elasticidad de  
 Young superior a aproximadamente 3,5 x 10<sup>6</sup> kg/cm<sup>2</sup>. Usual-

mente, dichas fibras tienen una resistencia a la tracción superior a aproximadamente  $17,5 \times 10^3$  kg/cm<sup>2</sup>, por ejemplo de aproximadamente  $17,5 \times 10^3$  kg/cm<sup>2</sup> a aproximadamente  $24,5 \times 10^3$  kg/cm<sup>2</sup> y un módulo de Young superior a aproximadamente  $5,25 \times 10^6$  kg/cm<sup>2</sup>, por ejemplo desde aproximadamente  $5,25 \times 10^6$  kg/cm<sup>2</sup> hasta aproximadamente  $8,40 \times 10^6$  kg/cm<sup>2</sup>.

Por lo tanto, el presente invento proporciona un método conveniente de preparar fibras de alta resistencia mecánica y elevado módulo, con elevados rendimientos, a partir de precursores de alto contenido de carbono, baratos y fácilmente asequibles. Las fibras pueden ser utilizadas en las mismas aplicaciones en que han sido empleadas anteriormente fibras de alto módulo y elevada resistencia mecánica, tal como en la preparación de cuerpos compuestos. Las fibras son especialmente útiles en aplicaciones en las que son importantes una elevada conductividad eléctrica y una conductividad térmica a lo largo del eje de las fibras, por ejemplo pueden ser utilizadas para producir elementos calefactores a base de tela grafitica. A causa de su resistividad eléctrica extremadamente baja, las fibras pueden ser empleadas como material de relleno o de carga en la producción de electrodos de grafito.

#### EJEMPLOS.

Los siguientes ejemplos están dados con fines de ilustración de modo que los expertos en la materia puedan comprender mejor el invento. Deberá entenderse que éstos son solamente ilustrativos, y no deberán ser considerados como limitativos del invento de ningún modo.

#### EJEMPLO 1.

30

10.5.76

Una pez de acenaftileno fue preparada calentando acenaftileno para formar una mezcla polímera, y luego piro-  
lizando la mezcla por calentamiento a reflujo de la misma  
durante 6 horas. Al final de este período de tiempo, se hi-  
zo borbotear aire a través de la pez durante aproximadamen-  
te 7 horas mientras que la pez era mantenida a una tempera-  
tura de aproximadamente 250°C con el fin de eliminar acenaft-  
teno y otros compuestos volátiles. La pez resultante tenía  
una densidad de 1,29 g/cm<sup>3</sup>, una temperatura de reblandeci-  
miento de 234°C, y contenía 0,6% en peso de productos inso-  
lubles en quinoleína (el I. Q. fue determinado por extrac-  
ción con quinoleína a 75°C). El análisis químico mostró un  
contenido de carbono de 94,91% y un contenido de hidrógeno  
de 4,49%.

Una porción de la pez producida de esta manera fue  
añadida a un cilindro de extrusión y calentada en el extru-  
sor a 400°C durante un período de dos horas bajo una atmós-  
fera de nitrógeno. Luego la temperatura de la pez fue aumen-  
tada a 400°C a 436°C durante un período de aproximadamente  
3,5 horas. Cuando la pez alcanzó esta última temperatura  
se utilizó un pistón para aplicar presión a la pez mientras  
que la pez fundida era extruida a través de un orificio de  
abertura muy pequeña (diámetro 0,375 mm) en el fondo del ex-  
trusor para producir un filamento que fue retirado por una  
bobina a una velocidad de aproximadamente 6 metros/minuto.  
El filamento pasó a través de una atmósfera de nitrógeno  
según abandonaba el orificio del extrusor y antes de ser  
recogido por la bobina. Se produjo de esta manera una con-  
siderable cantidad de fibra con un diámetro de 20 a 30 mi-  
cras, a una temperatura entre 436°C y 440°C.

Una muestra de la pez que había sido calentada a 438°C se encontró que contenía 88% en peso de productos insolubles en piridina, indicando un contenido de mesofase de aproximadamente 88% (El I. P. fue determinado por extracción en aparato Soxhlet en piridina hirviendo). Una fibra hilada a partir de esta pez fue examinada por técnicas de difracción de rayos X y se mostró que estaba altamente orientada (se encontró que la orientación preferente de la fibra, determinada por exploración con microdensitómetro de la banda (002) de la película de rayos X expuesta, era de 26°  $\angle$ FWHM $\angle$ ). La altura aparente de apilamiento,  $L_c$ , de los dominios alineados de moléculas de pez en la fibra se determinó que era de 40 Å. por exploración con microdensitómetro de la anchura del arco de difracción (002).

El examen en microscopio de luz polarizada de fibras iguales indicó la presencia de grandes dominios anisótropos alargados, que tenían un aspecto de forma fibrilar, alineados de modo preferente paralelamente al eje de las fibras.

Una porción de las fibras según se acaban de estirar, producidas de esta manera, fue calentada a 343°C en oxígeno durante un período de aproximadamente una hora, y se mantuvo a esta temperatura durante aproximadamente seis minutos. Las fibras oxidadas resultantes eran totalmente infusibles y podrían ser calentadas a temperaturas elevadas sin alabearse.

Las fibras infusibles fueron calentadas a una temperatura de 812°C durante un período de aproximadamente 100 minutos en una atmósfera de argón, y luego a diversas temperaturas hasta llegar a 2.000°C en el espacio de

aproximadamente media hora. En cada caso las fibras fueron mantenidas a la temperatura de tratamiento térmico final durante aproximadamente 10 minutos.

5                   Fibras que tenían diámetros menores de 30 micras producidas de esta manera exhibieron resistencia a la tracción superiores a  $7 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$  y módulos de elasticidad de Young superiores a aproximadamente  $1,4 \times 10^6 \text{ kg/cm}^2$ . A título ilustrativo, una fibra tratada a  $1.200^\circ\text{C}$  tenía una resistencia a la tracción de  $9,03 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$  y un módulo de Young de  $1,617 \times 10^6 \text{ kg/cm}^2$ .  
10                   Una fibra tratada a  $1.400^\circ\text{C}$  tenía una resistencia a la tracción de  $9,38 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$  y un módulo de Young de  $1,841 \times 10^6 \text{ kg/cm}^2$  mientras que una fibra calentada a  $1600^\circ\text{C}$  tenía una resistencia a la tracción de  $8,96 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$  y un módulo de Young de  $2,636 \times 10^6 \text{ kg/cm}^2$ .  
15

                  Estudios de difracción de rayos X de fibras preparadas de una manera similar (por calentamiento de fibras producidas a partir de la misma pez a  $350^\circ\text{C}$  en oxígeno a una velocidad de  $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$  y subsiguientemente por carbonización de la misma calentando a una temperatura de  $1.000^\circ\text{C}$  en una atmósfera de argón durante un período de una hora) mostraron que dichas fibras tienen una orientación preferente (FWHM) de  $33^\circ$  y una altura aparente de apilamiento ( $L_c$ ) de  $19 \text{ \AA}$ . Después de ser calentadas a  $3.000^\circ\text{C}$ , las fibras tratadas térmicamente tenían una orientación preferente de aproximadamente  $8^\circ$  y un tamaño aparente de capa ( $L_a$ ) y una altura aparente de apilamiento ( $L_c$ ) superiores a  $1.000 \text{ \AA}$ .  
20  
25

                  El examen en microscopio de luz polarizada de  
30                   fibras preparadas de manera similar pero tratadas térmicamente

camente a 1.605°C indicó la presencia de grandes dominios grafitizables alargados y orientados que se asemejaban a los de las fibras según se acaba de estirar. Fibras preparadas de la misma manera pero tratadas térmicamente a 3.000°C estaban caracterizadas similarmente por grandes dominios alargados y orientados alineados de modo preferente paralelamente al eje de las fibras (si bien ahora grafiticos en lugar de grafitizables).

#### EJEMPLO 2.

Se empleó una pez de petróleo comercial para producir una pez que tenía un contenido de mesofase de aproximadamente 50% en peso. La pez precursora tenía una densidad de 1,233 g/cm<sup>3</sup>, una temperatura de reblandecimiento de 120,5°C y contenía 0,83% en peso de productos insolubles en quinoleína (el I.Q. fue determinado por extracción con quinoleína a 75°). El análisis químico mostró un contenido de carbono de 93,3%, un contenido de hidrógeno de 5,6%, un contenido de azufre de 0,94% y 0,044% de cenizas.

La pez de mesofase fue producida por calentamiento de la pez de petróleo precursora a una temperatura de aproximadamente 400°C durante alrededor de 32 horas bajo una atmósfera de nitrógeno.

Después del calentamiento la pez contenía 49,3% en peso de productos insolubles en quinoleína, indicando que la pez tenía un contenido de mesofase muy próximo al 50%. Una porción de esta pez fue transferida al cilindro de extrusión descrito en el Ejemplo 1 y fue hilada a la forma de fibras a una temperatura de 372°C empleando velocidades de hilatura entre 6 y 24 metros/minuto. Se empleó una

atmósfera de nitrógeno igual que en el Ejemplo 1. Se produjeron fibras con 12 a 23 micras de diámetro.

5 Estudios de difracción de rayos X con fibras preparadas de una manera similar (hiladas a partir de la misma pez a una temperatura de 350°C después de que la pez hubo sido calentada durante 10 horas a 400°C), mostraron que dichas fibras tenían una orientación preferente (FWHM) de 29° (determinada por exploración con microdensitómetro de la banda (002) de la película de rayos X expuesta). La altura aparente de apilamiento,  $L_c$ , de los dominios alineados de moléculas de pez en la fibra se determinó que era de 47 Å mediante exploración con microdensitómetro de la anchura del arco de difracción (002).

10 El examen con microscopio de luz polarizada de una fibra igual indicó la presencia de grandes dominios anisótropos alargados que tenían un aspecto de forma fibrilar, alineados preferentemente de modo paralelo al eje de la fibra.

15 Una porción de las fibras según se acaban de estirar, producidas de esta manera, fue calentada a 300°C en oxígeno durante un período de aproximadamente media hora y mantenida a esta temperatura durante aproximadamente un cuarto de hora. Las fibras oxidadas resultantes eran totalmente infusibles y podrían ser calentadas a temperaturas elevadas sin alabearse.

20 Las fibras infusibles fueron calentadas a una temperatura de 800°C durante un período de alrededor de 80 minutos en una atmósfera de nitrógeno, mantenidas a esta temperatura durante aproximadamente 10 minutos, y luego calentadas a una temperatura final entre 1400°C y 1.800° en ar-

gón a una velocidad de 50°C - 100°C/minuto. En cada uno de los casos, las fibras fueron mantenidas a la temperatura de tratamiento térmico final durante aproximadamente 15 minutos.

5 Fibras que tenían resistencias a la tracción superiores a  $7 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$  y módulos de elasticidad de Young superiores a aproximadamente  $1,4 \times 10^6 \text{ kg/cm}^2$  fueron preparados de esta manera. Ilustrativamente, una fibra calentada a 1.600°C tenía una resistencia a la tracción de  $14,07 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$  y un módulo de elasticidad de Young a  $2,282 \times 10^6 \text{ kg/cm}^2$ . La fibra calentada a 1.800°C tenía una resistencia a la tracción de  $10,43 \times 10^3 \text{ kg/cm}^3$  y un módulo de Young de  $3,724 \times 10^6 \text{ kg/cm}^2$ .

15 Estudios de difracción de rayos X con fibras preparadas de una manera similar (calentando fibras producidas a partir de la misma pez a 350°C en oxígeno a una velocidad de 10°C/minuto y carbonizando subsiguientemente a éstas por calentamiento a una temperatura de 1.000°C en una atmósfera de argón durante un período de alrededor de una hora) mostraron que dichas fibras tenían una orientación preferente (FWHM) de 40° y una altura aparente de apilamiento ( $L_c$ ) de 21 Å. Después de haber sido calentada a 3.000°C, la fibra tratada térmicamente tenía una orientación preferente de aproximadamente 8° y un tamaño aparente de capa ( $L_g$ ) y una altura aparente de apilamiento ( $L_c$ ) superiores a 1.000 Å.

25 El examen con microscopio de luz polarizada de fibras preparadas de igual manera pero tratadas térmicamente a 1.675°C indicó la presencia de grandes dominios grafitizables alargados y orientados que se asemejaban a los de la

5 fibra según se acaba de estirar. Fibras preparadas de la misma manera pero tratadas térmicamente a 3.000°C estaban caracterizadas similarmente por grandes dominios alargados y orientados alineados de modo preferente paralelamente al eje de la fibra (aunque ahora grafiticos en lugar de grafitizables).

10 Se ha encontrado que fibras preparadas de manera similar y calentadas a temperaturas superiores a 3.000°C tienen resistencias a la tracción superiores a  $21 \times 10^3$  kg/cm<sup>2</sup> y módulos de Young superiores a  $7 \times 10^6$  kg/cm<sup>2</sup>.

15 Esta solicitud, que corresponde a las presentadas en los Estados Unidos de América, los días 30 de Marzo de 1.972, bajo el Nº 239.490 y 5 de Marzo de 1.973, bajo el Nº 338.147, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### REIVINDICACIONES

20

25 Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para preparar fibras de carbono grafitizable que tienen un diámetro no mayor de 30 micras y un parámetro de orientación preferida de menos de 45° (determinado por exploración con microdensitómetro

30

10.5.76

de la banda (002) de la película de rayos X expuesta de la fibra y expresado como la anchura plena al semimáximo de la distribución de intensidad azimutal), que comprende hilar una fibra carbonosa con un diámetro no mayor de 30 micras a partir de una pez carbonosa que contiene al menos 85% en peso de mesofase, cuya mesofase, bajo condiciones de quietud, forma una mesofase voluminosa homogénea que tiene grandes dominios coalescidos de molécula alineadas en exceso de 200 micras, siendo dicha pez no tixotrópica y teniendo una viscosidad de 10 poises a 200 poises a la temperatura de hilatura; y calentar luego la fibra así producida en una atmósfera inerte hasta una temperatura de al menos 1000°C.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la fibra se calienta adicionalmente hasta una temperatura de al menos 2500°C para producir una fibra de grafito con una orientación preferida no mayor de 10°.

3ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR FIBRAS DE CARBONO GRAFITIZABLE.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarenta y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14. MAY 1976

P.A.

Fernando de Lizasoain  
Por Poder.

