

MODIFICACION DE BREA DE MESOFASE.

Helda A. de López

Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia.

Keywords: Mesophase, pitch, carbon fiber, stabilization, optical texture.

RESUMEN

Se prepararon mezclas de brea de mesofase con breas isotrópicas de naftaleno y antraceno al 10%*w/w* y 30%*w/w*. La solubilización de brea de mesofase en brea isotrópica se estudió utilizando un microscopio óptico con sistema de calentamiento. Dicha solubilización es dos veces mayor a 360°C que a temperatura ambiente. Aunque la adición de brea isotrópica disminuye el punto de ablandamiento y el tiempo de estabilización, no mejora la facilidad de hilado de las mezclas estudiadas.

ABSTRACT

Naphthalene and anthracene isotropic pitches were blended into mesophase pitch. The isotropic additive content varied from 10 to 30 in weight percentage. Solubilization of mesophase pitch into the isotropic one was observed under the hot stage optical microscope. Such solubilization is two times larger than that at room temperature. Although isotropic pitch addition decreases the softening point and the stabilization time, it does not improve the spinnability of pitch blends studied.

INTRODUCCION

Las breas de mesofase son mezclas muy complejas de hidrocarburos aromáticos de alto peso molecular que presentan 100% de anisotropía óptica. El gran tamaño de las moléculas de estas breas permite que se organicen en forma de capas paralelas hasta llegar al estado de cristal líquido ópticamente anisotrópico conocido como mesofase (1). Las breas de mesofase se obtienen a partir de breas de carbón o de petróleo por diferentes pretratamientos tales como la remoción de materia volátil, remoción de material infusible, reacciones de polimerización y aromatización térmicas o aceleradas por iniciadores (2,3).

Las breas de mesofase se utilizan en la producción de fibras de carbón de alta eficiencia, que son materiales de gran importancia industrial debido a que son más rígidos que todos los demás de densidad comparable, tienen buena resistencia térmica, buenas propiedades lubricantes, conducen la corriente eléctrica y son resistentes a la corrosión, lo cual ha permitido desarrollar muchas aplicaciones en la industria aeroespacial, el transporte, artículos deportivos, estructuras, frenos para aviones, equipos de audio y maquinaria textil, entre otras (4).

Desde 1963, cuando el profesor S. Otani de la Universidad de Gunma obtuvo por primera vez fibras de carbón a partir de breas, la investigación sobre pretratamientos y técnicas de hilado y estabilización ha sido muy activa especialmente en Japón y Estados Unidos. Actualmente, existen muchos métodos patentados para obtener breas de mesofase, pero subsisten aún problemas referentes a la facilidad de hilado y reactividad durante la estabilización (5,6,7).

La alta viscosidad de la brea de mesofase, ocasionada por el alto punto de fusión de sus constituyentes moleculares, dificulta el hilado, y la baja reactividad a la estabilización hace difícil la manipulación y encarece su producción.

Este trabajo se inscribe dentro del propósito general de disminuir la alta viscosidad que presenta la brea de mesofase durante el hilado así como el de aumentar la reactividad durante la etapa de estabilización. La modificación de la brea de mesofase se hará mediante la adición de breas isotrópicas de naftaleno y antraceno y se examinarán los siguientes aspectos:

- Solubilidad de la brea de mesofase en las breas isotrópicas tanto a temperatura ambiente como a la temperatura de hilado.
- Punto de ablandamiento y de "fusión" de las mezclas.
- Facilidad de hilado.
- Reactividad durante la oxidación.

MATERIALES Y METODOS

Se usa una brea de mesofase (BM) derivada de F.C.C.D.O. (fluidized catalytically cracking decanted oil) y producida por la compañía Tonen de Japón. Las breas isotrópicas de naftaleno (BN) y antraceno (BA) han sido sintetizadas a partir de los correspondientes hidrocarburos utilizando HF-BF (10:1) como catalizador a 80°C, 0.5 MPa (8). Las propiedades de las breas se muestran en la tabla 1.

Se preparan mezclas de brea de mesofase con brea de naftaleno al 10%*w* y 30%*w* (N1 y N2) y con brea de antraceno al 10%*w* y 30%*w* (A1 y A2) utilizando el equipo que se muestra en la figura 1. Las condiciones de mezclado son: temperatura final 360°C, velocidad de calentamiento 5°C/min y tiempo de residencia 10 min.

La textura óptica se determina en las mezclas endurecidas a 360°C durante 10 minutos en atmósfera de nitrógeno sin agitación y con velocidad de calentamiento de 5°C/min. El punto de ablandamiento, de "fusión" y la textura óptica desarrollada por las mezclas con el incremento de temperatura se determinan en un microscopio óptico con platina de calentamiento en las siguientes condiciones: velocidad 5°C/min, flujo de 3cc/s de nitrógeno hasta una temperatura final de 360°C durante 10 minutos.

Las mezclas de brea se hilan utilizando el equipo mostrado en la figura 2 en las

Tabla 1
PROPIEDADES DE LAS BREAS

Brea	%W				H		Solubilidad (%W)			
	C	H	N	O	C	°C	SB	IB-SP	IP-SQ	IQ
BM	95.2	4.3	0.1	0.4	0.54	260	30	25	25	20
BN	93.4	6.3	0.0	0.0	0.79	63	100	0	0	0
BA	93.4	5.7	0.0	0.0	0.73	149	90	10	0	0

P.A : punto de ablandamiento
 S.B : solubilidad en benceno
 IB-SP : insoluble en benceno - soluble en piridina
 IP-SQ : insoluble en piridina - soluble en quinoleína
 IQ : insoluble en quinoleína

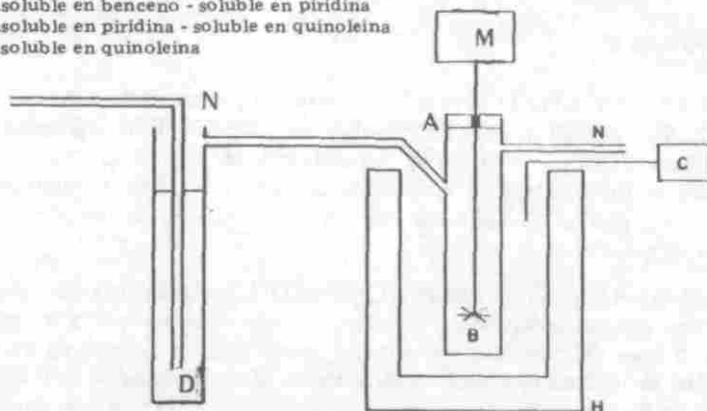
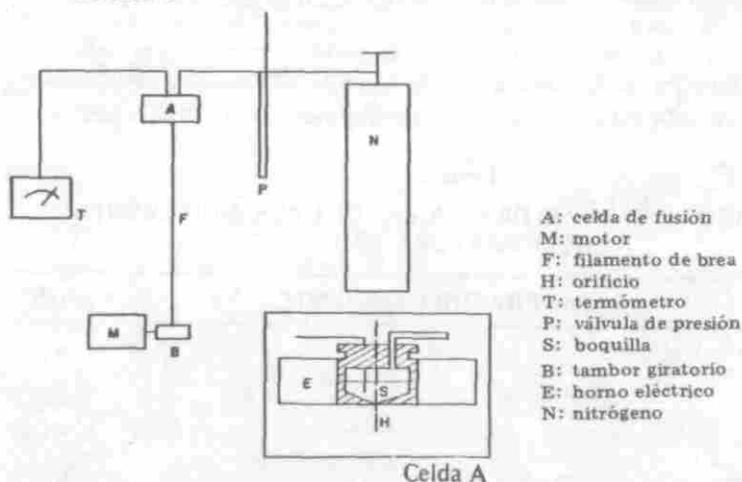


Fig. 1. Esquema del equipo utilizado en la elaboración de mezclas.

A: tubo mezcla H: horno eléctrico N: nitrógeno
 B: agitador mecánico C: control de temperatura D: aceite mineral
 M: motor



A: celda de fusión
 M: motor
 F: filamento de brea
 H: orificio
 T: termómetro
 P: válvula de presión
 S: boquilla
 B: tambor giratorio
 E: horno eléctrico
 N: nitrógeno

Fig. 2. Esquema de un aparato utilizado para obtener un filamento continuo de fibra de brea.

siguientes condiciones: 342°C, presión de nitrógeno 1.2 Kg/cm² y velocidad del tambor que enrolla la fibra 500m/min.

Las fibras se estabilizan en aire en las siguientes condiciones: 270°C, velocidad de calentamiento 5°C/min y tiempos de 0, 15, 30, 45 y 60 minutos.

Las fibras estabilizadas se caracterizan por análisis elemental para determinar la cantidad de oxígeno captado y luego se carbonizan a 600°C en atmósfera de nitrógeno y velocidad de calentamiento de 10°C/min. Finalmente se montan en resina, se pulen y se observan en el microscopio óptico utilizando aceite de inmersión y amplificación 1250.

RESULTADOS Y DISCUSION

1. Textura óptica

En las mezclas N1 y N3 se observa claramente la presencia de zonas circulares isotrópicas dispersas en la zona de mesofase anisotrópica. El porcentaje de componente isotrópico es 17% y 30% respectivamente, proporción muy similar a la cantidad de brea isotrópica adicionada en cada caso. Este comportamiento indica que a temperatura ambiente no hay solubilización de mesofase en brea isotrópica de naftaleno.

En las mezclas A1 y A3 se observa 15% y 38% de isotropía con pequeñas agrupaciones anisotrópicas de 2 - 2.5 μm , lo cual significa que a temperatura ambiente la brea de mesofase tiene mejor solubilización en brea de antraceno que en brea de naftaleno debido posiblemente a la presencia de la fracción de insolubles en benceno que tiene la brea de antraceno. Esta fracción comprende trímeros y tetrámeros del antraceno más parecidos en tamaño a las moléculas constituyentes de la mesofase.

El contenido de mesofase a 360°C disminuye en todos los casos y más bien aparece como si la mesofase estuviera dispersa en la zona isotrópica. La evaluación cuantitativa del contenido isotrópico de las mezclas a temperatura ambiente y a 360°C se muestra en la tabla 2, donde se observa que dicho contenido a 360°C es aproximadamente el doble del correspondiente a temperatura ambiente.

Tabla 2
CONTENIDO ISOTROPICO DE MEZCLAS DE BREA A DIFERENTE
TEMPERATURA. (%)

MEZCLA	TEMPERATURA AMBIENTE	360°C
N1	17	35
N3	30	60
A1	15	35
A3	38	65

Este comportamiento indica que la solubilidad de las brea de mesofase en las breas isotrópicas aumenta con la temperatura debido al aumento de energía cinética de las moléculas, lo cual permite que el movimiento de las pequeñas moléculas de la brea isotrópica alteren la orientación paralela de los grandes constituyentes moleculares de la mesofase sin llegar a dar una morfología isotrópica homogénea.

De acuerdo con los estudios realizados por Shimizu (8) se sabe que estas breas isotrópicas están formadas por dímeros, trímeros y tetrámeros de naftaleno y antraceno, y que tienen una alta proporción de hidrógenos nafténicos y alifáticos. Es posible que la presencia de tales hidrógenos en la brea isotrópica facilite la solubilización de la brea de mesofase a 360°C pues se ha demostrado que las estructuras nafténicas y alifáticas presentes en algunos residuos del petróleo están relacionadas con su superioridad como precursores de fibras de carbón.

2. Puntos de ablandamiento

En la tabla 3 se muestran los valores encontrados para los puntos de ablandamiento y de "fusión" de las mezclas, determinados microscópicamente.

Como se aprecia en figura 3, los puntos de ablandamiento y de "fusión" disminuyen proporcionalmente con la cantidad de aditivo agregado. Cuando el porcentaje de aditivo es 10%*w*, los valores obtenidos son prácticamente independientes del tipo de la brea adicionada, mientras que cuando el porcentaje de aditivo

Tabla 3
PUNTOS DE ABLANDAMIENTO Y DE "FUSIÓN" DE LAS MEZCLAS

MEZCLA	P.A. °C	P.F. °C
BM	260	
N1	249-250	258 - 259
N3	228-230	238 - 241
A1	250-251	258 - 260
A3	232-234	243 - 245

BM : brea de mesofase
PA : punto de ablandamiento
PF : punto de "fusión"

es de 30%*w* hay mayor diferenciación en las temperaturas que se observan tanto en el punto de ablandamiento como en el de "fusión".

Estos resultados indican que la disminución en el punto de ablandamiento o de "fusión" no depende tanto de la naturaleza química del aditivo como de la concentración del mismo.

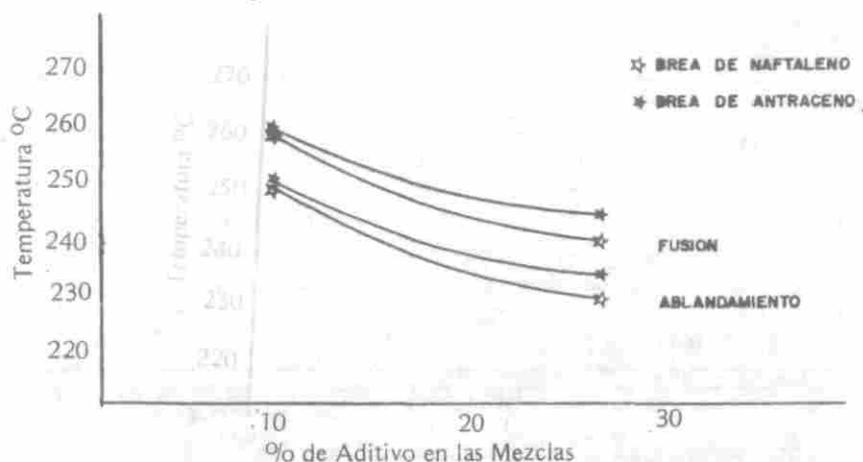


Fig. 3. Puntos de ablandamiento y "fusión" Vs. porcentaje de aditivo en las mezclas.

3. Hilado

En la tabla 4 se muestra la cantidad de fibra extruida por minuto a 342°C.

Las mezclas que tiene 10%W de aditivo tanto de brea de antraceno como de naftaleno pueden ser hiladas en forma continua en cantidad muy similar a la que se obtiene con la brea de mesofase a pesar de que el punto de ablandamiento es menor. Lo anterior significa que una proporción de 10%W de brea isotrópica no mejora la facilidad de hilado de la brea de mesofase a pesar de que disminuye el punto de ablandamiento.

Tabla 4

CANTIDAD DE FIBRA EXTRUIDA EN MEZCLAS DE BREAS A 342°C

MEZCLA	MEZC	(mg/min)
BM	B	350
N1	N	348
N3	N	120
A1	A	345
A3	A	80

BM: brea de mesofase.

Cuando la adición de brea isotrópica es 30%W, la facilidad de hilado disminuye considerablemente con respecto a la de la brea inicial debido a que hay gran diferencia de fusibilidad en las fases de las breas tal como se observó en el análisis de textura óptica a temperatura de hilado.

4. Estabilización

Durante la estabilización existe una competencia entre la reacción de oxidación y la difusión del oxígeno a lo largo del radio de la fibra. Por esta razón las propiedades de carbonización tales como fusibilidad y crecimiento de la mesofase también varían a través del radio de la fibra.

Se ha demostrado que a temperaturas elevadas, 270°C, las moléculas de la superficie de la fibra se oxidan más rápido que las del centro y por esta razón cuando se carbonizan aparece una textura de mosaicos finos en la corteza y de dominios en el centro de la fibra reflejando el tamaño y orientación de las capas carbonáceas. Por otro lado, cuando la estabilización se realiza a baja temperatura hay más difusión que reacción en la superficie y después de la carbonización las fibras presentan cortezas gruesas de mosaicos finos (9).

En la tabla 5 se muestran los tiempos de estabilización necesarias para las fibras de las diferentes mezclas.

Las mezclas con brea de naftaleno necesitan menos tiempo para impedir que las fibras se adhieran durante la carbonización debido posiblemente a la presencia de estructuras nafténicas y aromáticas que contribuyen a aumentar las reacciones químicas que ocurren durante la estabilización tales como deshidrogenación, oxidación, condensación oxidativa y polimerización térmica.

En el caso de utilizar brea de antraceno como aditivo también disminuye el tiempo de estabilización pero en menor proporción que con la brea de naftaleno.

En la tabla 5 se muestra que la cantidad de oxígeno captado por las diferentes fibras en los tiempos de estabilización correspondientes es prácticamente independiente de la cantidad y calidad del aditivo. Este hecho se debe a que se necesita la misma cantidad de oxígeno en todos los casos para que ocurra la reacción

Tabla 5
TIEMPO DE ESTABILIZACION Y PORCENTAJE DE OXIGENO
PARA FIBRAS DE MEZCLAS DE BREAS A 270°C

MEZCLAS	t/min)	%W OXIGENO
BM	30	5,0
N1	15	5,2
N3	15	5,4
A1	15 - 30	5,0
A3	15 - 30	5,2

BM: brea de mesofase
BN: brea de naftaleno
BA: brea de antraceno

en la parte exterior de la fibra y hay muy poca influencia de la difusión hacia el centro de la misma por lo que aún estando más tiempo expuesto a la acción del oxígeno no se vé aumentada su proporción.

CONCLUSIONES

La solubilidad de breá de mesofase en breá isotrópica es dos veces mayor a 360°C que a temperatura ambiente.

Aunque la adición de breá isotrópica disminuye el punto de ablandamiento y el tiempo de estabilización, no mejora la facilidad de hilado de las mezclas estudiadas.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo se realizó en la Universidad de Kyushu (Japón) gracias a la ayuda financiera de J.I.C.A. y a la comisión de estudios concedida por la Universidad Nacional de Colombia en Octubre de 1989.

BIBLIOGRAFIA

1. T. MATSUMOTO, *Pure & Appl. Chem.* 1985. 57, 1553.
2. Y. LIMAND B, LEE, *Carbon.* 1989. 27, 739.
3. S. OTANI and A. OYA, "Composites" 86: *Recent Advances in Japan and the United States*" K. Kawata, S. Umekawa & A. Kobayashi, Ed. Proc. Japan-U.S. Tokyo p. 3, 1986.
4. E. FITZER, *Carbón.* 1989, 27, 621.
5. S. OTANI, *Mol. Cryst. Lig. Cryst.* 1981. 63, 249.
6. Y. PARK, Y. KORAI and I. MOCHIDA, *High Temperatures - high Pressures.* 1984. 16, 689.
7. G. BHATIA, E. FITZER and D. KOMPALIK, *Carbón.* 1986. 24, 489.
8. I. MOCHIDA, K. SHIMIZU and Y. KORAI, *Carbon.* 1988. 26, 843.
9. H. TOSHIMA and Y. KORAI, *Journal of Material Science.* 1989. 24, 389.