

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 693**

51 Int. Cl.:

A24C 5/06	(2006.01) D01D 1/10	(2006.01)
A24D 1/00	(2006.01) D01D 5/00	(2006.01)
A24D 3/16	(2006.01)	
B29B 9/00	(2006.01)	
B29C 47/00	(2006.01)	
C01B 32/05	(2007.01)	
C01B 32/336	(2007.01)	
D01F 9/20	(2006.01)	
D04H 3/00	(2012.01)	
H02N 1/00	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.03.2004 PCT/US2004/006868**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.09.0004 WO04080217**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2004 E 04718495 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 1603414**

54 Título: **Métodos y materiales fenólicos electroprocesados**

30 Prioridad:

07.03.2003 US 452561 P
30.04.2003 US 466413 P
27.06.2003 US 482769 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.08.2017

73 Titular/es:

VIRGINIA COMMONWEALTH UNIVERSITY
(50.0%)
800 E. Leigh Street, Suite 113
Richmond, VA 23219, US y
PHILIP MORRIS USA INC. (50.0%)

72 Inventor/es:

GEE, DIANE;
WNEK, GARY;
LAYMAN, JOHN;
KARLES, GEORGIOS D. y
ZHUANG, MARK

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 629 693 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Métodos y materiales fenólicos electroprocesados

Antecedentes

5 Los materiales creados por ingeniería con atributos estructurales únicos o controlados han encontrado su aplicación en los campos biomédicos, militares, electrónicos, de la filtración, los catalizadores, y la óptica. Por lo tanto, los investigadores han dedicado sus esfuerzos a desarrollar nuevas tecnologías de fabricación a lo largo de la última década. Específicamente, la esencial comprensión y creación de materiales con dimensiones nanométricas se ha convertido en un área de creciente popularidad.

10 Un nanómetro es la milmillonésima parte de un metro, o 10^{-9} m. La nanotecnología es el estudio y uso de materiales, dispositivos y sistemas de la escala de aproximadamente un nanómetro hasta aproximadamente 100 nanómetros. Una de las razones para el interés en los materiales de este tamaño es el descubrimiento de que algunas propiedades esenciales de los materiales, tales como la resistencia y la fatiga, se basan, de manera no lineal e individual, en la microestructura de los materiales. Otra gran motivación detrás del interés en la nanotecnología es el deseo de construir dispositivos más pequeños, ligeros, fuertes y rápidos. Si los investigadores pudieran aprender a manipular los átomos individuales a escala nanométrica, algunos expertos creen que los resultados podrían conducir a una revolución en la informática, la electrónica, la energía, el diseño de materiales, la fabricación, la medicina y muchos otros campos.

20 El electrohilado es una técnica no convencional de fabricación de fibras que puede usarse para producir fibras con diámetros en la escala nanométrica. También es útil para la producción de microfibras, que tienen diámetros mayores que las nanofibras (de aproximadamente 0,1 micrómetros a varias decenas de micrómetros). El electrohilado se ha catalogado como un proceso terminal de la fabricación de fibras en la mayoría de las investigaciones y desarrollos relacionados con esta técnica. A manera de ejemplo, los investigadores han estudiado varios sistemas poliméricos para examinar la "espirabilidad", han caracterizado las superficies y dimensiones de las fibras, examinado la topología y realizado estudios sistemáticos de las variables de procesamiento para mejorar la comprensión fundamental del proceso y las fibras producidas. Sin embargo, se ha hecho muy poco en el área del electroprocesamiento como precursor de las etapas posteriores de procesamiento.

30 A pesar de los desarrollos hasta la fecha, sigue habiendo una necesidad de técnicas de electroprocesamiento que proporcionen una vía atractiva para la fabricación de materiales novedosos con características mejoradas o "ajustables" que no pueden obtenerse por otros medios. Preferentemente, tales técnicas utilizarían el electroprocesamiento para producir fibras y materiales de dimensiones de la escala nanométrica o micrométrica, que se someterían a un procesamiento adicional para crear materiales adaptados a las aplicaciones de interés específicas.

Con mayor preferencia, sería conveniente desarrollar técnicas de fabricación de materiales en las que se use el electroprocesamiento como una etapa precursora para las etapas de procesamiento posteriores.

Resumen

35 Se proporcionan materiales fenólicos electroprocesados, que incluyen nanofibras, microfibras, perlas, películas y materiales que comprenden estos materiales fenólicos electroprocesados. Además, se proporcionan procesos para sintetizar estos materiales fenólicos electroprocesados.

40 En una modalidad, se proporciona un proceso para fabricar materiales fenólicos electroprocesados. El proceso comprende proporcionar un sistema polimérico fenólico y electroprocesar el sistema polimérico fenólico para crear materiales fenólicos electroprocesados. Además, el proceso comprende, preferentemente, curar los materiales fenólicos y carbonizar los materiales curados para proporcionar materiales fenólicos carbonizados. El electroprocesamiento puede realizarse mediante el sometimiento del sistema polimérico fenólico a los procesos de electrohilado o electropulverización.

45 En otra modalidad se proporciona un proceso para fabricar materiales electroprocesados activados. El proceso comprende activar un material electroprocesado bajo condiciones de activación. Preferentemente, el material electroprocesado es un material fenólico electroprocesado.

50 En otra modalidad más, se proporciona un proceso para fabricar fibras fenólicas. El proceso comprende proporcionar un sistema polimérico fenólico e hilar electrostáticamente el sistema polimérico fenólico para crear fibras fenólicas. Además, el proceso comprende, preferentemente, curar las fibras fenólicas y carbonizar las fibras curadas para proporcionar fibras fenólicas carbonizadas.

Una modalidad adicional se refiere a un proceso para fabricar perlas fenólicas. El proceso comprende proporcionar un sistema polimérico fenólico y pulverizar electrostáticamente el sistema polimérico fenólico para crear perlas fenólicas, las perlas tienen un diámetro de 100 nanómetros a 10 micrómetros.

En otra modalidad, un proceso para fabricar perlas fenólicas comprende proporcionar un sistema polimérico fenólico, pulverizar electrostáticamente el sistema polimérico fenólico para crear perlas, las perlas tienen un diámetro de 100 nanómetros a 10 micrómetros. El proceso comprende, además, curar las perlas fenólicas; y carbonizar las perlas fenólicas curadas para proporcionar perlas fenólicas carbonizadas.

- 5 Puede producirse un material fibroso que comprende una red no tejida de fibras fenólicas carbonizadas, en donde las fibras fenólicas carbonizadas tienen un diámetro de 10 micrómetros a 50 nanómetros. Preferentemente, las fibras tienen una superficie específica BET relativamente grande y una distribución uniforme del tamaño de los poros.

- 10 Las perlas fenólicas pueden producirse mediante un proceso de electropulverización. Las perlas fenólicas pueden electropulverizarse para formar una película o pueden electropulverizarse y recolectarse como perlas individuales.

Puede proporcionarse un artículo para fumar que comprende un filtro con fibras carbonizadas electrohiladas. En modalidades ilustrativas, las fibras carbonizadas electrohiladas son fibras carbonizadas activadas.

También se proporciona un filtro de cigarrillo que comprende fibras carbonizadas electrohiladas. En modalidades ilustrativas, las fibras carbonizadas electrohiladas son fibras carbonizadas activadas.

- 15 Igualmente se proporciona una composición de picadura que comprende fibras carbonizadas electrohiladas. En modalidades ilustrativas, las fibras carbonizadas electrohiladas son fibras carbonizadas activadas.

Un método ilustrativo para fabricar un filtro de cigarrillo comprende incorporar fibras carbonizadas electrohiladas en una cavidad y/o en un componente de un filtro de cigarrillo.

- 20 Un método ilustrativo para fabricar un cigarrillo comprende (i) proporcionar una picadura a una máquina de fabricación de cigarrillos para formar una columna de tabaco; (ii) colocar una envoltura de papel alrededor de la columna de tabaco para formar una varilla de tabaco; y (iii) unir un filtro de cigarrillo que incluye fibras carbonizadas electrohiladas a la varilla de tabaco para formar el cigarrillo.

- 25 Otro método ilustrativo para fabricar un cigarrillo comprende (i) añadir fibras carbonizadas electrohiladas a una picadura de tabaco; (ii) proporcionar la picadura a una máquina de fabricación de cigarrillos para formar una columna de tabaco; y (iii) colocar una envoltura de papel alrededor de la columna de tabaco para formar una varilla de tabaco del cigarrillo.

- 30 Un método ilustrativo para utilizar un artículo para fumar que comprende fibras carbonizadas electrohiladas, dicho método que comprende encender el artículo para crear humo y aspirar el humo a través del artículo, en donde, durante la emisión de humo del artículo, las fibras carbonizadas electrohiladas eliminan, preferentemente, uno o más componentes seleccionados del humo de la corriente principal.

En una modalidad ilustrativa se proporciona una envoltura del artículo para fumar, que comprende fibras carbonizadas electrohiladas. En modalidades ilustrativas, las fibras carbonizadas electrohiladas son fibras carbonizadas activadas.

- 35 Puede proporcionarse un artículo para fumar que comprende un filtro que con perlas carbonizadas electropulverizadas. En modalidades ilustrativas, las perlas carbonizadas electropulverizadas son perlas carbonizadas activadas.

También se proporciona un filtro de cigarrillo que comprende perlas carbonizadas electropulverizadas. En modalidades ilustrativas, las perlas carbonizadas electropulverizadas son perlas carbonizadas activadas.

- 40 Además, se proporciona una composición de picadura que comprende perlas carbonizadas electropulverizadas. En modalidades ilustrativas, las perlas carbonizadas electropulverizadas son perlas carbonizadas activadas.

Un método ilustrativo para fabricar un filtro de cigarrillo comprende incorporar perlas carbonizadas electropulverizadas en una cavidad y/o en un componente de un filtro de cigarrillo.

- 45 En una modalidad ilustrativa se proporciona una envoltura del artículo para fumar, que comprende perlas carbonizadas electropulverizadas. En modalidades ilustrativas, las perlas carbonizadas electropulverizadas son perlas carbonizadas activadas.

Un método ilustrativo para fabricar un cigarrillo comprende (i) proporcionar una picadura a una máquina de fabricación de cigarrillos para formar una columna de tabaco; (ii) colocar una envoltura de papel alrededor de la columna de tabaco para formar una varilla de tabaco; y (iii) unir un filtro de cigarrillo que incluye perlas carbonizadas electropulverizadas a la varilla de tabaco para formar el cigarrillo.

- 50 Otro método ilustrativo para fabricar un cigarrillo comprende (i) añadir perlas carbonizadas electropulverizadas a una picadura de tabaco; (ii) proporcionar la picadura a una máquina de fabricación de cigarrillos para formar una

columna de tabaco; y (iii) colocar una envoltura de papel alrededor de la columna de tabaco para formar una varilla de tabaco del cigarrillo.

- 5 Un método ilustrativo para utilizar un artículo para fumar que comprende perlas carbonizadas electropulverizadas, dicho método que comprende encender el artículo para crear humo y aspirar el humo a través del artículo, en donde, durante la emisión de humo del artículo, las perlas carbonizadas electropulverizadas eliminan, preferentemente, uno o más componentes seleccionados del humo de la corriente principal.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 ilustra una instalación para el procesamiento electrostático.

La Figura 2A ilustra un diseño de cigarrillo.

- 10 La Figura 2B ilustra otro diseño de cigarrillo.

La Figura 2C ilustra otro diseño de cigarrillo.

La Figura 2D ilustra otro diseño de cigarrillo.

- 15 La Figura 3A ilustra una imagen obtenida mediante SEM de una solución polimérica electrohilada, de una relación 1:1 de 50 % en peso de novolaca con 6,5 % de hexametilentetramina en etanol y 40 % en peso de resol en etanol (Ejemplo 1), hilada en condiciones de 15 kilovoltios (2kV), 10 ml/h (4 ml/h) y una distancia de deposición de 17 cm (\pm 2,5 cm).

- 20 La Figura 3B ilustra una imagen obtenida mediante SEM de las fibras electrohiladas curadas (reticuladas) (Ejemplo 1), a partir de la solución polimérica descrita anteriormente en la Figura 3A. Las condiciones de curado fueron una velocidad de rampa de 0,1 °C/min hasta 160 °C, donde la muestra se mantuvo a la temperatura final durante 6 horas.

La Figura 3C ilustra una imagen obtenida mediante SEM de las fibras carbonizadas (Ejemplo 1) a partir de la solución polimérica descrita anteriormente en la Figura 3A. Las condiciones de carbonización fueron una velocidad de rampa de 10 °C/min hasta 800 °C y mantenimiento a la temperatura final durante 2 horas.

- 25 La Figura 4 ilustra una isoterma de adsorción de las fibras carbonizadas (Ejemplo 1) a partir de la solución polimérica descrita anteriormente en la Figura 3A.

La Figura 5 ilustra los resultados de la superficie específica BET, el volumen de microporos y el volumen total de poros para las nanofibras fenólicas electrohiladas, las nanofibras fenólicas electrohiladas curadas y las nanofibras fenólicas electrohiladas carbonizadas (Ejemplo 1), y para un polímero fenólico no electrohilado, un polímero fenólico curado no electrohilado y un polímero fenólico carbonizado no electrohilado (Ejemplo 2).

- 30 La Figura 6 ilustra la distribución del volumen de poros a partir de fibras fenólicas electrohiladas carbonizadas (Ejemplo 1).

La Figura 7 representa imágenes obtenidas mediante HRTEM de fibras de resinas fenólicas electrohiladas carbonizadas a 1000 °C (a), 1600 °C (b, c) que muestran una alineación parcial; grafito a 1600 °C (d); y 1800 °C (e, f).

- 35 La Figura 8A representa una XRD para las fibras de resinas fenólicas electrohiladas carbonizadas a 1000 °C (a), 1200 °C (b), 1400 °C (c), 1600 °C (d), 1800 °C (e), y 2000 °C (f).

La Figura 8B representa una XRD para el contenedor de la muestra.

La Figura 9 ilustra una imagen obtenida mediante SEM de las perlas fenólicas producidas por electropulverización (Ejemplo 5).

- 40 La Figura 10A ilustra unas fibras electrohiladas carbonizadas de resinas fenólicas (relación 1:1 de 50 % en peso de novolaca y 50 % en peso de resol, ambos en EtOH).

La Figura 10B ilustra unas fibras electrohiladas carbonizadas de PAN (10 % en peso de PAN en DMF).

La Figura 11 ilustra las isotermas de adsorción para el PAN electrohilado carbonizado (10 % en peso en DMF), argón a 87,29 K y temperaturas de carbonización de 800 °C (a), 1000 °C (b), 1200 °C (c), 1400 °C (d), y 1600 °C (e).

- 45 La Figura 12 representa las micrografías obtenidas mediante SEM de, (a) fibras electrohiladas de resol al 50 % en peso (en etanol) y (b) fibras electrohiladas de novolaca al 50 % en peso (en etanol).

La Figura 13 representa las isotermas de adsorción de argón a 87,29 K para las fibras de resinas fenólicas electrohiladas carbonizadas a 600 °C (a), 800 °C (b), 1000 °C (c), 1200 °C (d), 1400 °C (e), 1500 °C (f), 1600 °C (g), 1800 °C (h), y 2000 °C (i).

5 La Figura 14 representa las isotermas de adsorción de argón a 87,29 K para, (a) las fibras de resinas fenólicas electrohiladas y (b) las fibras de resinas fenólicas electrohiladas curadas.

Las Figuras 15A y 15B representan la superficie específica BET para las fibras electrohiladas de carbono en función del tratamiento térmico.

10 La Figura 16 representa la distribución del tamaño de los poros mediante el uso de la DFT para las fibras de resinas fenólicas electrohiladas carbonizadas. La curva (a) representa 800 °C, la curva (b) representa 1000 °C, la curva (c) representa 1200 °C.

15 La Figura 17A representa una imagen obtenida mediante HRTEM de una mezcla de resinas fenólicas carbonizada "tal como se encuentra" (no electrohilada) a 1800 °C. Se descubrió que en las resinas fenólicas sin electrohilado no se había producido la grafitización. Esta figura es un gráfico que muestra una comparación de la reducción en el suministro de formaldehído en un cigarrillo de control frente a un cigarrillo de prueba que incluye fibras electrohiladas carbonizadas activadas.

La Figura 17B representa una transformada rápida de Fourier de la Figura 17A que muestra una separación entre las láminas de aproximadamente 3,7 Å.

La Figura 18 representa una imagen obtenida mediante SEM de un material electrohilado producido cuando se añadieron nanopartículas de óxido de hierro a las fibras de PAN y se carbonizaron a 1200 °C.

20 La Figura 19 muestra las isotermas de adsorción (argón @87,29 K) para las fibras electrohiladas carbonizadas de resinas fenólicas activadas y no activadas.

La Figura 20 muestra las isotermas de adsorción (argón @87,29 K) para las fibras carbonizadas procesadas convencionalmente de PAN activadas.

25 La Figura 21 muestra las isotermas de adsorción (argón @87,29 K) para las fibras electrohiladas carbonizadas de PAN activadas y no activadas.

La Figura 22 es un gráfico que muestra una comparación de la reducción en el suministro de formaldehído en un cigarrillo de control frente a un cigarrillo de prueba que incluye fibras electrohiladas carbonizadas activadas.

Descripción detallada

Se proporcionan materiales fenólicos electroprocesados, que incluyen fibras, películas y perlas.

30 Las fibras, esteras fibrosas, perlas y películas producidas mediante el procesamiento electrostático son materiales atractivos porque proporcionan una alta relación de superficie a volumen que es inalcanzable mediante las técnicas de procesamiento convencionales, tales como extrusión, hilado en seco, hilado en húmedo, hilado por fusión y similares.

35 Las propiedades de los materiales fenólicos electroprocesados pueden ajustarse mediante tratamientos posteriores al electroprocesamiento a fin de que sean adecuadas para el uso previsto. Estos tratamientos posteriores al electroprocesamiento incluyen el curado, la carbonización y la activación.

Definiciones

A menos que se indique de cualquier otra manera, los siguientes términos usados en la especificación y las reivindicaciones tienen los significados que se dan a continuación:

40 "Halo" significa fluoro, cloro, bromo o yodo.

"Nitro" significa el grupo-NO₂.

"Hidroxi" significa el grupo-OH.

45 "Alquilo" significa un grupo hidrocarburo monovalente saturado lineal de uno a veinte átomos de carbono, preferentemente, de uno a doce átomos, o un grupo hidrocarburo monovalente saturado ramificado de tres a veinte átomos de carbono, preferentemente, de tres a doce átomos. Los ejemplos de los grupos alquilo incluyen, pero no se limitan a, grupos tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, t-butilo, n-pentilo y similares.

"Alquileno" significa un grupo hidrocarburo divalente lineal de uno a veinte átomos de carbono, preferentemente, de uno a doce átomos, o un grupo hidrocarburo divalente ramificado de tres a veinte átomos de carbono,

preferentemente, de tres a doce átomos. Los ejemplos de los grupos alquileo incluyen, pero no se limitan a, metileno, etileno, 2-metilpropileno y similares.

5 “Alqueno” significa un grupo hidrocarburo monovalente insaturado lineal de dos a veinte átomos de carbono, preferentemente, de dos a doce, o un grupo hidrocarburo monovalente ramificado de tres a veinte átomos de carbono, preferentemente, de tres a doce átomos, que contiene al menos un enlace doble, ($C=C$). Los ejemplos de los grupos alqueno incluyen, pero no se limitan a, alilo, vinilo, 2-butenilo y similares.

10 “Alquino” significa un grupo hidrocarburo monovalente lineal de dos a veinte átomos de carbono, preferentemente, de dos a doce, o un grupo hidrocarburo monovalente ramificado de tres a veinte átomos de carbono, preferentemente, de tres a doce átomos, que contiene al menos un enlace triple, ($C\equiv C$). Los ejemplos de los grupos alquino incluyen, pero no se limitan a, etinilo, propinilo, 2-butinilo y similares.

“Haloalquilo” significa un alquilo sustituido con uno o más, preferentemente, uno a 6, de los mismos o diferentes átomos de halo. Los ejemplos de los grupos haloalquilo incluyen, por ejemplo, trifluorometilo, 3-fluoropropilo, 2,2-dicloroetilo y similares.

15 “Hidroalquilo” se refiere a un alquilo sustituido con uno o más grupos $-OH$ con la condición de que, si están presentes dos grupos hidroxilo, ambos no estén en el mismo átomo de carbono. Los ejemplos de los grupos hidroalquilo incluyen, por ejemplo, hidroximetilo, 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo y similares.

“Alquiltio” se refiere al grupo “alquilo-S-” que incluye, a modo de ejemplo, metiltio, butiltio y similares.

“Cianoalquilo” se refiere a un alquilo sustituido con uno o más grupos $-CN$.

20 “Alcoxi” se refiere al grupo “alquilo-O-” que incluye, a modo de ejemplo, metoxi, etoxi, n-propoxi, iso-propoxi, n-butoxi, terc-butoxi, sec-butoxi, n-pentoxi, n-hexoxi, 1,2-dimetilbutoxi y similares.

“Alcoxialquilo” se refiere al grupo “alquileo-O-alquilo” que incluye, a modo de ejemplo, 2-propoxietileno, 3-metoxibutileno y similares.

“Alquenoxi” se refiere al grupo “alqueno-O-” que incluye, a modo de ejemplo, aliloxi, viniloxi, 2-buteniloxi y similares.

25 “Alquenoalquilo” se refiere al grupo “alqueno-O-alquileo-” que incluye, a modo de ejemplo, 3-aliloxi-propileno, 2-(2-propeniloxi)etileno y similares.

“Haloalcoxi” se refiere al grupo “haloalquilo-O-” que incluye, a modo de ejemplo, trifluorometoxi, 2,2-dicloroetoxi y similares.

“Haloalquiltio” se refiere al grupo “haloalquilo-S-” que incluye, a modo de ejemplo, trifluorometiltio, 2,2-difluoropropiltio, 3-cloropropiltio y similares.

30 “Amino” se refiere al grupo “ $-NR_aR_b$ ” donde R_a y R_b son independientemente H, alquilo, haloalquilo, alqueno, cicloalquilo, arilo, arilo sustituido, heteroarilo o heteroarilo sustituido.

“Carboxi” significa el grupo “ $C(O)$ ”.

“Aciloxi” significa el grupo $-C(O)R'$ en donde R' es alquilo, alqueno, alquino, arilo, arilo sustituido, heteroarilo o heteroarilo sustituido.

35 “Cicloalquilo” significa un grupo hidrocarburo saturado cíclico de 3 a 8 átomos en el anillo, donde uno o dos de los átomos de C se reemplazan opcionalmente por un grupo carbonilo. El grupo cicloalquilo puede sustituirse opcionalmente con uno, dos o tres sustituyentes, preferentemente, alquilo, alqueno, halo, hidroxilo, ciano, nitro, alcoxi, haloalquilo, alqueno y alcoxi. Los ejemplos representativos incluyen, pero no se limitan a, ciclopropilo, ciclohexilo, ciclopentilo y similares.

40 “Arilo” significa un grupo carbocíclico aromático bicíclico o monocíclico monovalente de 6 a 14 átomos en el anillo. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, fenilo, naftilo y antrilo. El anillo de arilo puede fusionarse opcionalmente con un anillo no aromático monocíclico de 5, 6 o 7 miembros que contiene, opcionalmente, 1 o 2 heteroátomos seleccionados independientemente de oxígeno, nitrógeno o azufre, donde los átomos restantes del anillo son C y uno o dos átomos de C se reemplazan opcionalmente por un carbonilo. Los grupos arilo con anillos fundidos representativos incluyen, pero no se limitan a, 2,5-dihidro-benzo[b]oxepina, 2,3-dihidrobenzo[1,4]dioxano, cromano, isocromano, 2,3-dihidrobenzofurano, 1,3-dihidroisobenzofurano, benzo[1,3]dioxol, 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina, 1,2,3,4-tetrahidroquinolina, 2,3-dihidro-1H-indol, 2,3-dihidro-1H-isoindole, bencimidazol-2-ona, 2-H-benzoxazol-2-ona y similares.

50 “Arilo sustituido” significa un anillo de arilo sustituido con uno o más sustituyentes, preferentemente, uno a tres sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo, alqueno, alquino, halo, alcoxi, aciloxi, amino, hidroxilo, carboxi, ciano, nitro y tioalquilo. El anillo de arilo puede fusionarse opcionalmente con un anillo no

aromático monocíclico de 5, 6 o 7 miembros que contiene, opcionalmente, 1 o 2 heteroátomos seleccionados independientemente de oxígeno, nitrógeno o azufre, donde los átomos restantes del anillo son C y uno o dos átomos de C se reemplazan opcionalmente por un carbonilo.

5 “Heteroarilo” significa un radical aromático bicíclico o monocíclico monovalente de 5 a 10 átomos en el anillo que contiene uno, dos o tres heteroátomos en el anillo seleccionados entre N, O o S, donde los átomos restantes del anillo son C. Los ejemplos representativos incluyen, pero no se limitan a, tienilo, benzotienilo, piridilo, pirazinilo, pirimidinilo, piridazinilo, quinolinilo, quinoxalinilo, imidazolilo, furanilo, benzofuranilo, tiazolilo, isoxazolilo, benzisoxazolilo, bencimidazolilo, triazolilo, pirazolilo, pirrolilo, indolilo, 2-piridonilo, 4-piridonilo, N-alquil-2-piridonilo, pirazinonilo, piridazinonilo, pirimidinonilo, oxazolonoilo y similares.

10 “Heteroarilo sustituido” significa un anillo de heteroarilo sustituido con uno o más sustituyentes, preferentemente, uno a tres sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo, alquenoilo, alquinilo, halo, alcoxi, aciloxi, amino, hidroxilo, carboxi, ciano, nitro y tialquilo.

“Arioxi” significa un grupo “-O-Ar”, donde Ar es un grupo arilo o un grupo arilo sustituido.

Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, benciloxi, 4-trifluorometil-benciloxi y similares.

15 “Arihalcoxi” significa un grupo “-O-alquileo-Ar”, donde Ar es un grupo arilo o un grupo arilo sustituido. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, 2-(fenil)etoxi, 3-(fenil)propoxi y similares.

“Arihalcoxialquilo” significa un grupo “-alquileo-O-alquileo-Ar”, donde Ar es un grupo arilo o un grupo arilo sustituido. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, benciloxi-propileno, benciloxi-etileno y similares.

20 “Alquilcarboxialquilo” significa un grupo “-R'(O)R”, donde R' es un grupo alquileo y R es un grupo alquilo como se definió anteriormente.

“Carboxílico” significa un grupo -C(O)-OH.

“Alquiloicarboxi” significa un grupo -C(O)-OR, donde R es un grupo alquilo como se definió anteriormente.

“Ácido sulfónico” significa un grupo -SO₃H.

25 “Electroprocesamiento o procesamiento electrostático” se refiere a las técnicas para formar materiales a partir de sistemas poliméricos mediante el sometimiento del sistema polimérico a un campo eléctrico. El electroprocesamiento incluye las técnicas de electrohilado y electropulverización, como se describe en la presente descripción. Las técnicas de electroprocesamiento pueden utilizarse para crear nanofibras, microfibras, perlas, películas finas o sus combinaciones.

30 “Materiales electroprocesados” se refieren a los materiales creados mediante el electroprocesamiento de los sistemas poliméricos. Los materiales electroprocesados incluyen nanofibras, microfibras, partículas húmedas que se funden en perlas, perlas o fibras precipitadas a partir de disolventes no compatibles, películas finas, películas porosas secas, tramas o esteras fibrosas, y similares, y sus combinaciones.

35 Los materiales electroprocesados descritos en la presente descripción se crean mediante el electrohilado y/o electropulverización de un sistema polimérico precursor. Preferentemente, el sistema polimérico precursor es un sistema polimérico fenólico. Por consiguiente, los materiales electroprocesados descritos en la presente descripción se fabrican mediante el procesamiento electrostático de un sistema polimérico fenólico. Este sistema polimérico fenólico puede ser una solución polimérica fenólica o una colada polimérica fenólica.

Sistema polimérico fenólico

40 Los polímeros fenólicos de la solución o colada pueden ser cualquier polímero fenólico, que incluye resinas fenólicas disponibles comercialmente y polímeros fenólicos sintetizados mediante técnicas conocidas por los expertos en la técnica, copolímeros fenólicos, mezclas de polímeros fenólicos con otros polímeros, polímeros fenólicos, copolímeros fenólicos, mezclas que contienen aditivos, y sus combinaciones.

45 En el polímero fenólico, el anillo de fenilo se sustituye por uno o más grupos hidroxilo, preferentemente uno o dos. Los anillos de fenilo de los polímeros fenólicos pueden sustituirse, además, por uno o más grupos funcionales tales como halo; nitro; alquilo; alquenoilo; alquinilo; haloalquilo; hidroxialquilo; cianoalquilo; alquiltio; alcoxi; alcoxialquilo; alquenoxi; alquenoixialquilo; haloalcoxi; haloalquiltio; amino; carboxílico; aciloxi; cicloalquilo; arilo; arilo sustituido; heteroarilo; heteroarilo sustituido; arioxi; arihalcoxi; arihalcoxialquilo; alquilcarboxialquilo; alquiloicarboxilo, ácido sulfónico y sus combinaciones.

50 El grupo hidroxilo o los otros grupos funcionales pueden hacerse reaccionar para proporcionar otros tipos de grupos funcionales en los polímeros fenólicos. Por ejemplo, un grupo hidroxilo del polímero fenólico puede hacerse reaccionar con aminopropilsilano para injertar un grupo funcional amino en el polímero fenólico. Estos grupos funcionales se conservarán después de procesar electrostáticamente los polímeros fenólicos.

El peso molecular de los polímeros fenólicos puede variar siempre y cuando los polímeros fenólicos puedan procesarse electrostáticamente, según se desee. De hecho, el peso molecular deseado de los polímeros fenólicos puede variar en dependencia de si se va a procesar electrostáticamente una solución fenólica o una colada polimérica fenólica. Además, si se va a procesar electrostáticamente una solución fenólica, el peso molecular puede variar a medida que varía la concentración de la solución. Aún más, el peso molecular de los polímeros fenólicos puede variar de conformidad con la técnica a usar para electroprocesar el sistema polimérico (es decir, en dependencia de si los sistemas poliméricos se van a electrohilar o electropulverizar). Adicionalmente, el peso molecular de los polímeros fenólicos puede variar de conformidad con el polímero fenólico que se esté usando. En general, es conveniente utilizar un polímero fenólico que sea tan lineal como sea posible con un peso molecular tan alto como sea posible mientras se mantiene la linealidad deseada.

En el electroprocesamiento, el peso molecular del polímero fenólico puede estar, generalmente, entre 900 y 50.000 aproximadamente. Por ejemplo, si el polímero fenólico se va a electrohilar, el peso molecular está, preferentemente, entre 9.000 y 30.000 aproximadamente. Los polímeros fenólicos lineales de mayor peso molecular, particularmente la novolaca, pueden hilarse en condiciones de por ciento en peso en el disolvente similares a las de los polímeros fenólicos ramificados de menor peso molecular. Usar una solución de mayor peso molecular con una concentración similar puede proporcionar una resistencia adicional a las nanofibras resultantes.

Los polímeros fenólicos que pueden adquirirse comercialmente están disponibles como resinas fenólicas. Las resinas fenólicas son el producto de la condensación del fenol y el formaldehído; y pueden diferenciarse principalmente en dos tipos, novolaca y resol, en dependencia de la relación de los reactantes y del catalizador usado.

Las novolacas se fabrican por medio de un catalizador ácido y con una relación de formaldehído/fenol ("F/P") menor que uno, de manera que tienen una estructura lineal y se curan con un agente de reticulación. Los resoles se fabrican por medio de un catalizador alcalino y con una relación de fenol/formaldehído ("F/P") ≥ 1 , de manera que tienen una estructura multifuncional que puede curarse por sí misma sin necesidad de un agente de curado. Los polímeros fenólicos pueden ser novolacas y resoles disponibles comercialmente, así como sus mezclas. Las resinas fenólicas de novolaca están disponibles comercialmente en una variedad de pesos moleculares, los cuales pueden ser todos adecuados en la presente descripción, y se comercializan por Durez Corporation (Addison, TX). Las resinas fenólicas de resol también están disponibles comercialmente en una variedad de pesos moleculares, los cuales pueden ser todos adecuados en la presente descripción, y también se comercializan por Durez (Addison, TX).

Los materiales de carbono derivados de las resinas fenólicas de novolaca también están disponibles como NovocarbTM de Mast Carbon Ltd. (Reino Unido) y NovoloidTM de American Kynol, Inc. (Pleasantville, NY). Las resinas fenólicas también están disponibles como Bakelite AGTM de Georgia Pacific (Atlanta, GA). Además, las resinas fenólicas se comercializan por una variedad de fabricantes, que incluyen, por ejemplo, Amoco Electronic Materials (Alpharetta, GA), Cytec Fiberite, Inc. (Tempe, AZ), Occidental Chemical Corp. (Dallas, TX), Plaslok Corp. (Buffalo, NY), Plastics Engineering, Inc. (Auburn Hills, MI), Resinoid Engineering Corp. (Hebron, OH), Rogers Corp. (Rogers, CT), Ametek/Westchester Plastics (Nesquehoning, PA), Schenectady International, Inc. (Schenectady, NY), Solutia, Inc. (St. Louis, MO) y Union Carbide Corp. (Danbury, CT).

Las resinas fenólicas disponibles comercialmente son polímeros relativamente baratos, lo que proporciona materiales electroprocesados relativamente baratos, que incluyen nanofibras, microfibras, películas, similares y sus combinaciones; así como productos finales relativamente baratos, en los que se usan los materiales electroprocesados. Dado que las resinas fenólicas son relativamente baratas, representan ventajas en la producción a gran escala de materiales electroprocesados y productos que contienen estos materiales electroprocesados. Otras ventajas de los materiales electroprocesados a partir de resinas fenólicas incluyen un alto rendimiento químico, alta pureza química, buena biocompatibilidad, características de baja toxicidad, alta resistencia térmica, resistencia a la corrosión y una fácil activación para su uso como adsorbentes.

Además de los polímeros fenólicos disponibles comercialmente, los polímeros fenólicos pueden sintetizarse mediante cualquier técnica de síntesis de polímeros fenólicos. Estas técnicas incluyen, por ejemplo, condensar cualquier fenol reactivo o fenol sustituido con un aldehído reactivo. Adicionalmente, las técnicas para sintetizar polímeros fenólicos incluyen la polimerización de fenoles o fenoles sustituidos mediante el uso de enzimas, como se describe en Akkara, y otros, "Synthesis and Characterization of Polymers Produced by Horseradish Peroxidase in Dioxane", Journal of Polymer Science: Parte A: Polymer Chemistry, vol. 29, (1991) 1561-1574. Los fenoles que pueden usarse para sintetizar los polímeros fenólicos, incluyen, por ejemplo, fenol [C₆H₅OH], cresoles (que incluyen meta-, orto-, para-, y sus mezclas) [CH₃C₆H₄OH], xilenoles [(CH₃)₂C₆H₃OH], p-fenilfenol [C₆H₅C₆H₄OH], bisfenoles [(C₆H₄OH)₂], resorcinol [C₆H₄(OH)₂], p-terciariobutilfenol, fenol sustituido con alquilo, difenilolpropano, similares y sus mezclas. Los aldehídos reactivos que pueden usarse para sintetizar los polímeros fenólicos, incluyen, por ejemplo, formaldehído y furfural.

Resol y novolaca pueden sintetizarse a partir de la reacción del formaldehído con fenol.

El hecho de que se forme resol o novolaca depende del modo del catalizador y de la relación molar de formaldehído a fenol. Véase, por ejemplo, Gardziella, A.; Pilato, L.A.; Knop, A. *Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology*, 2da Edición, Springer-Verlag: Berlín, 2000. En general, se usan diferentes condiciones de curado para reticular las resinas de resol y novolaca. Los resoles pueden curarse mediante tratamiento térmico, ácidos, bases o, posiblemente, por medio de otros sistemas de curado especiales, tales como ésteres de ácido carboxílico, anhídridos, amidas y carbonatos, que se han reportado como aceleradores del proceso de curado. Véase, por ejemplo, Peng, W; Riedl, B.; Barry A.O. *J. Appl. Poly Sci.* 1993, 48, 1757. Curar la novolaca requiere una fuente de formaldehído o el agente de curado comúnmente utilizado, la hexametilentetramina; adicionalmente, se han descrito otros métodos que consisten en resol sólido, bismetilolcresol, bisoxazolinas y bisbenzoxazinas. Véase, por ejemplo, Sergeev, V.A. y otros, *Poly Sci. Serie B*, 1995, 37: 5/6, 273; Cuthbertson, B.M.; Tilsa, O.; Devinney, M.L.; Tufts TA, *SAMPE* 1989, 34: 2483; y Pilato, L.A.; Michno, M.J. *Advanced Composite Materials*, Springer-Verlag: Berlín, 1994.

Los polímeros fenólicos también pueden ser copolímeros de un polímero fenólico y un monómero copolimerizable. Estos monómeros copolimerizables comprenden, por ejemplo, cresoles (que incluyen meta-, orto-, para- y sus mezclas), xilenoles, p-fenilfenol, bisfenoles, resorcinol, p-terciariobutilfenol, fenol sustituido con alquilo, difenilolpropano, fenoles con una funcionalidad polimerizable adicional, tales como p-vinilfenol o metacrilatos tales como metacrilato de 2-(4-hidroxifenil)etilo, similares, y sus mezclas. Los monómeros copolimerizables pueden incluir además poliésteres, poliésteres insaturados, epoxis, melamina-formaldehído, poliimidas, urea-formaldehídos, similares, y sus mezclas. Los monómeros copolimerizables pueden también incluir estireno, ftalato de dialilo, diacetona acrilamida, viniltolueno, similares, y sus mezclas.

Por ejemplo, el(los) polímero(s) fenólico(s) y el(los) monómero(s) copolimerizable(s) pueden copolimerizarse en un medio de polimerización de disolvente orgánico, en presencia de un iniciador de polimerización para producir un copolímero fenólico. La secuencia de adición del(de los) polímero(s) fenólico(s) y del(de los) monómero(s) a copolimerizar y la iniciación de la polimerización puede variarse siempre que se forme un copolímero fenólico. Por ejemplo, todos los monómeros a copolimerizar pueden añadirse a un recipiente de reacción y después puede iniciarse la polimerización. Como alternativa, una porción del(de los) polímero(s) fenólico(s) y los monómeros puede añadirse al recipiente de reacción, y puede iniciarse la polimerización. Después de un periodo de tiempo determinado, puede añadirse el resto del(de los) polímeros(s) fenólico(s) y/o monómeros, pudiendo realizarse este proceso de una vez o en etapas, siempre que se forme un copolímero fenólico. Preferentemente, la totalidad del (de los) polímero(s) fenólico(s) y monómeros a copolimerizar se añade inicialmente al recipiente de reacción y después se inicia la polimerización. Después de la copolimerización, la mezcla de reacción puede enfriarse y secarse, si se desea, para proporcionar una resina friable. La resina friable puede pulverizarse para proporcionar un copolímero fenólico en polvo.

Los polímeros fenólicos pueden ser también una mezcla de un polímero fenólico con cualquier otro sistema polimérico que sea miscible con la solución o colada polimérica fenólica. Los polímeros fenólicos pueden ser miscibles con cualquier sistema polimérico que sea un aceptor de enlace de hidrógeno. Los polímeros que pueden mezclarse con los polímeros fenólicos incluyen, por ejemplo, poli(ácido acrílico), poli(acetato de vinilo), acetato de celulosa, poli(etilénimina), poli(etilencovinilacetato), poli(ácido láctico), sus mezclas, y similares. El polímero fenólico puede mezclarse con un sistema polimérico adicional para proporcionar, mejorar o alterar propiedades específicas del material electroprocesado fenólico final. Por consiguiente, un sistema polimérico miscible puede seleccionarse en base a la propiedad a proporcionar, mejorar o alterar. Por ejemplo, para mejorar las propiedades mecánicas de las fibras fenólicas, los polímeros fenólicos pueden mezclarse con poli(ácido acrílico). El sistema polimérico miscible seleccionado se mezcla con la solución o colada polimérica fenólica antes del procesamiento electrostático.

Los polímeros fenólicos también pueden mezclarse o doparse con aditivos para proporcionar, mejorar o alterar propiedades específicas del procesamiento electrostático de las soluciones poliméricas fenólicas. Además, pueden incorporarse aditivos para proporcionar, mejorar o alterar propiedades específicas del material electroprocesado fenólico obtenido; o para ayudar en el posterior procesamiento del material fenólico. Los ejemplos de aditivos adecuados para su uso en los polímeros fenólicos incluyen metales dispersos de diversas dimensiones y geometrías, óxidos metálicos, sales metálicas, tensioactivos, agentes de curado/reticulación, estabilizadores, potenciadores de la porosidad, disolventes no volátiles y no compatibles, varias sales y sus mezclas. Los aditivos pueden estabilizar o facilitar la carbonización. Los ejemplos particulares de aditivos incluyen nanopartículas de cobre, nanopartículas de óxido de hierro, hexametilentetramina, PtCl₂, y similares.

Además, después del procesamiento, el material electroprocesado resultante puede infundirse con un aditivo. Como tal, los materiales fenólicos curados pueden impregnarse con sales metálicas o partículas metálicas mediante el sumergimiento de los materiales fenólicos curados en una solución de sal metálica o la impregnación de los materiales fenólicos con metales. Adicionalmente, los materiales fenólicos curados pueden sumergirse en una base para crear un material de fenóxido. Este material de fenóxido puede sumergirse en una solución de sal metálica para crear sales de fenóxido. Aún más, los materiales fenólicos curados pueden sulfonarse.

Los polímeros fenólicos pueden proporcionarse para su procesamiento electrostático como una solución, dispersión o colada. Una solución polimérica fenólica es una solución de polímeros fenólicos en un disolvente adecuado. También puede usarse en el proceso una dispersión polimérica fenólica de polímeros fenólicos en un disolvente

adecuado. El disolvente de la solución puede ser cualquier disolvente volátil en el que los polímeros fenólicos (que incluyen polímeros fenólicos, copolímeros, mezclas, y mezclas que contienen aditivos) son solubles. El disolvente no debe afectar negativamente el procesamiento electrostático. Específicamente, el disolvente debe evaporarse suficientemente de la fibra sin dejar un residuo que afecte negativamente las propiedades físicas del material
5 fenólico procesado electrostáticamente resultante.

Ventajosamente, los polímeros fenólicos se disuelven de manera relativamente fácil y como tal son solubles en disolventes que son relativamente seguros. Por lo tanto, los disolventes en los que los polímeros son solubles tienen una toxicidad relativamente baja (es decir, tienen valores LD₅₀) y generalmente se consideran seguros de usar. Los disolventes que pueden usarse incluyen alcoholes, cetonas, hidrocarburos clorados y sus mezclas. Además, los
10 disolventes que pueden usarse incluyen mezclas acuosas de uno o más alcoholes, alcoholes fluorados, cetonas y bases (bases orgánicas o bases inorgánicas). En particular, los disolventes incluyen, por ejemplo, acetona, etanol, alcohol isopropílico, hexafluoropropanol, acetato de etilo, diclorometano, sus mezclas, y mezclas acuosas de uno o más de etanol, acetona, alcohol isopropílico, una base tal como hidróxido de amonio, y similares.

Tal como se describió anteriormente, los disolventes que pueden ser adecuados para su uso en el presente proceso tienen preferencia frente a muchos disolventes usados típicamente en el procesamiento electrostático, ya que estos últimos tienden a ser significativamente más tóxicos y, por lo general, no se consideran seguros para el uso general. Otros sistemas poliméricos, tales como el poli(acrilonitrilo) (PAN), no son tan fácilmente solubles como los polímeros
15 fenólicos y, por lo tanto, requieren disolventes que no se consideran tan seguros. Estos disolventes típicos incluyen N,N-dimetilacetamida, dimetilformamida y dimetilsulfóxido. Los disolventes que pueden usarse en el presente proceso se manejan fácilmente tanto a pequeña escala como a gran escala, lo que proporciona ventajas adicionales para la producción a gran escala.

La concentración de las soluciones poliméricas fenólicas puede variar siempre y cuando la solución polimérica fenólica pueda procesarse electrostáticamente, según se desee. De hecho, la concentración deseada de la solución polimérica fenólica puede variar en dependencia de si una solución fenólica se va a electrohilar o electropulverizar. Además, la concentración de la solución fenólica puede variar a medida que varía el peso molecular del polímero
25 fenólico utilizado. Adicionalmente, la concentración de los polímeros fenólicos puede variar de conformidad con el polímero fenólico que se esté usando.

En el electroprocesamiento, la concentración de la solución polimérica fenólica puede estar entre aproximadamente 5 a más de 90 por ciento en peso de un sistema polimérico fenólico. Por ejemplo, si el polímero fenólico se va a electrohilar, la concentración está, preferentemente, entre aproximadamente 40 y 60 por ciento en peso de un sistema polimérico fenólico. El por ciento en peso se basa en el sistema polimérico fenólico total que incluye cualquier monómero copolimerizable, otros sistemas poliméricos miscibles, aditivos, así como el polímero fenólico. A modo de ejemplo, un polímero fenólico de mayor peso molecular puede electroprocesarse a una menor concentración, y un polímero fenólico de menor peso molecular puede electroprocesarse a una mayor
35 concentración.

Preparación del sistema polimérico fenólico

Las soluciones poliméricas fenólicas se preparan mediante la selección de las cantidades adecuadas de los componentes de la solución polimérica fenólica, que incluye polímeros fenólicos, monómeros copolimerizables, otros polímeros a mezclar y aditivos, y mediante la mezcla cuidadosa de los componentes en un disolvente adecuado por medio de procedimientos conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, los componentes poliméricos
40 fenólicos pueden añadirse a un disolvente con agitación. Además, los componentes poliméricos fenólicos pueden añadirse a un disolvente y agitarse con vibración sobre un vibrador de plataforma.

La secuencia de adición de los componentes de la solución polimérica fenólica al disolvente y la mezcla hasta la disolución pueden variarse siempre que se prepare una solución polimérica fenólica. Por ejemplo, todos los componentes de la solución polimérica, incluyendo cualquier aditivo, pueden añadirse a un disolvente de una vez y luego mezclarse hasta que se disuelven juntos. Como alternativa, cada componente puede añadirse y mezclarse secuencialmente hasta que cada uno se disuelva antes de añadir el siguiente componente. A modo de ejemplo, un polímero fenólico puede añadirse y mezclarse hasta su disolución.

Después de disolver el primero, un segundo polímero fenólico puede añadirse a la solución y mezclarse hasta su disolución. Después, puede añadirse un aditivo a la solución de los dos polímeros fenólicos y mezclarse hasta su disolución, y así sucesivamente. Por otra parte, si la solución polimérica es una mezcla de dos soluciones poliméricas fenólicas (por ejemplo, resol y novolaca), pueden prepararse dos soluciones poliméricas fenólicas separadas mediante la adición individual de cada polímero fenólico a un disolvente y su mezcla hasta la disolución y, después, las soluciones individuales pueden mezclarse. Si se desean algunos aditivos en esta mezcla de soluciones poliméricas fenólicas, estos pueden añadirse a las soluciones poliméricas fenólicas individuales antes de mezclarlas o a la mezcla combinada de las soluciones poliméricas.

Si se quiere que el polímero fenólico sea un copolímero de un polímero fenólico y un monómero copolimerizable, entonces el polímero fenólico y el monómero copolimerizable se mezclan bajo las condiciones para que sean

copolimerizados antes de formar la solución fenólica. El copolímero obtenido se mezcla entonces con un disolvente adecuado.

Como alternativa, la solución fenólica puede comprender 100 % en peso de polímeros fenólicos y, por lo tanto, puede ser una colada polimérica. Las coladas poliméricas que comprenden polímeros fenólicos pueden prepararse mediante procedimientos conocidos por los expertos en la técnica. Para fundir la mezcla de los componentes de la solución fenólica, los polímeros fenólicos en polvo pueden premezclarse. La premezcla puede lograrse a través de cualquier medio adecuado. Un mezclador ilustrativo a pequeña escala es un Vitamixer de Vitamix Corporation en Cleveland, Ohio. Los componentes premezclados se colocan después en un extrusor calentado donde la mezcla se combina en estado fundido. La colada polimérica fenólica puede procesarse electrostáticamente de la misma manera que una solución polimérica fenólica. La colada polimérica fenólica puede procesarse electrostáticamente mediante técnicas como las descritas en Larrondo, L. y St. John Manley, J. "Electrostatic Fiber Spinning from Polymer Melts, I. Experimental Observations on Fiber Formation and Properties," *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Ed.* vol. 19, (1981) 909-920, cuyo contenido se incorpora en la presente descripción como referencia en su totalidad.

15 *Procesamiento electrostático*

Después de que se prepara un sistema polimérico fenólico que comprende polímeros fenólicos y, opcionalmente, aditivos, el sistema fenólico se procesa electrostáticamente para crear microfibras, nanofibras fenólicas, y películas o productos que comprenden estos materiales fenólicos electrohilados. Por ejemplo, el sistema polimérico fenólico puede hilarse electrostáticamente para crear fibras fenólicas y esteras o tramas que comprenden estas fibras. Además, los sistemas poliméricos fenólicos pueden pulverizarse electrostáticamente para crear películas. El sistema polimérico fenólico puede procesarse electrostáticamente (es decir, hilarse o pulverizarse) mediante el uso de un equipo para el procesamiento electrostático de polímeros, tal como el que se describe en, Kenawy, y otros, "Electrospinning of Poly(ethylene-co-vinyl alcohol) Fibers," *Biomaterials*, vol. 24 (2003) 907-913, cuyo contenido se incorpora en la presente descripción como referencia en su totalidad. A diferencia de las técnicas convencionales de formación de fibras, tales como el hilado en estado de fusión o en seco, que generalmente producen fibras de diámetros en el orden de 10 μm , el electroprocesamiento genera fibras de dimensiones nanométricas. La técnica de electroprocesamiento requiere aplicar un alto voltaje a un capilar y bombear una colada o solución polimérica a través de él. Las nanofibras de polímero se recolectan como una estera no tejida sobre un objetivo conectado a tierra a cierta distancia de la fuente. El mecanismo es simple en ausencia de un campo eléctrico; el fluido forma una gotita a la salida del capilar y su tamaño está determinado por la tensión superficial. Cuando un campo eléctrico está presente, este induce cargas en el fluido, que rápidamente se extienden a la superficie. El acoplamiento de las cargas superficiales y el campo eléctrico externo crea un esfuerzo tangencial, lo que trae como resultado la deformación de la gotita en una forma cónica (cono de Taylor). Véase, por ejemplo, Taylor, Sir G., *Proc. Roy. Soc. Londres A* 1969, 313, 453. Una vez que el campo eléctrico excede un valor crítico necesario para superar la tensión superficial, un chorro de fluido se expulsa desde el ápice del cono. Las inestabilidades, ya sea electrostáticas o de la dinámica del fluido, pueden contribuir a la operación básica del proceso. Las propiedades del polímero y del fluido, combinadas con las variables del proceso, determinan si el régimen de operación es de electropulverización o electrohilado.

La electropulverización se observa típicamente en las soluciones poliméricas de bajo peso molecular y/o baja concentración donde los entrelazados de la cadena molecular no son suficientes para soportar un filamento de fibra en desarrollo. En este caso, el chorro expulsado se rompe en pequeñas gotitas a medida que el campo eléctrico aplicado supera la tensión superficial de la solución. El electrohilado es el mecanismo preferido para la formación de fibras. A una concentración suficientemente alta, con la ventaja de los entrelazados de cadena, la inestabilidad del fluido forma un filamento batido, continuo, de pequeño diámetro que se adelgaza a medida que se dobla y acelera por una trayectoria de gran longitud antes de alcanzar el objetivo. Véase, *por ejemplo*, Reneker, D.H.; Yarin, A.L.; Fong, H. y Koombhongse, S. *J. Applied Physics* 2000, 87 (9), 4531. La intensidad del campo eléctrico y la concentración de la solución son dos variables clave que influyen en las características de la fibra resultante.

En general, la electropulverización utiliza aparatos experimentales que son similares a los usados para el electrohilado. Tal como se usa en la presente descripción, los términos procesamiento electrostático y/o electroprocesamiento incluyen la técnica de electrohilado y electropulverización.

En una modalidad preferida, la técnica de electroprocesamiento utiliza un medio de suministro, un campo eléctrico y un punto de captura, que puede incluir un medio de captura o recolección. El punto de suministro es, simplemente, un lugar en el que al menos una gotita del sistema polimérico fenólico puede introducirse o exponerse a un campo eléctrico. Este punto de suministro puede orientarse hacia cualquier parte del espacio adyacente al campo eléctrico, por ejemplo, debajo del campo eléctrico u horizontalmente adyacente al campo eléctrico. El punto de captura es, simplemente, un lugar donde la corriente o chorro de gotitas o fibras poliméricas puede recolectarse. Se prefiere que el punto de suministro y el punto de captura sean conductores de manera que sean útiles para crear el campo eléctrico. Pero debe entenderse que el aparato no se limita a este tipo de configuración o instalación ya que el punto de suministro y el punto de captura pueden ser puntos no conductores que, simplemente, se localicen dentro o adyacentes a un campo eléctrico.

El campo eléctrico debe ser lo suficientemente fuerte para superar las fuerzas gravitacionales sobre la solución polimérica, vencer las fuerzas de tensión superficial del sistema polimérico, proporcionar suficiente fuerza para formar una corriente o chorro de solución en el espacio, y acelerar esa corriente o chorro a través del campo eléctrico. Como reconocerá el experto en la técnica, la tensión superficial es una función de muchas variables. Estas variables incluyen el tipo de polímero, el tipo de disolvente, la concentración de la solución y la temperatura. Puede ser útil electroprocesar dentro de un ambiente de vacío porque en este medio pueden usarse mayores fuerzas eléctricas.

En el electrohilado, la concentración del sistema polimérico fenólico debe ser lo suficientemente alta para que las moléculas poliméricas enrolladas de manera aleatoria dentro de la solución puedan unirse y formar un conjunto orientado de fibras. Tal como se describió anteriormente, en el electrohilado se utiliza, preferentemente, una solución polimérica fenólica que tiene de 40 a 60 por ciento en peso de polímeros fenólicos.

En una modalidad preferida, el aparato de electroprocesamiento se configura como se ilustra en la Figura 1, de manera que se tira horizontalmente de la corriente del sistema fenólico a través del espacio. Como se ilustra en la Figura 1, están presentes un medio de suministro 10 que es una jeringa, un medio de recolección conectado a tierra 20 y una fuente de alimentación 30 para generar un campo eléctrico. Como se indicó anteriormente, la técnica utilizada en el electroprocesamiento de los sistemas poliméricos fenólicos no necesita emplear un medio de suministro que entregue horizontalmente el sistema polimérico fenólico al campo eléctrico. Sin embargo, se ha encontrado que emplear esta configuración de suministro horizontal es particularmente útil porque puede usarse junto con un medio de bombeo que permite bombear el sistema hasta la punta del medio de suministro a una tasa volumétrica constante, de manera que los revestimientos encontrados ocasionalmente sobre la superficie del sistema se rompen continuamente mientras el sistema se suministra al campo eléctrico. Debe apreciarse que es necesario evitar el goteo del sistema desde el medio de suministro. Para ello, la presión en el orificio del medio de suministro debe ser menor que la asociada con la tensión superficial del sistema. El experto en la técnica apreciará que existen otras maneras mediante las cuales se podría controlar el suministro del sistema polimérico fenólico al campo eléctrico. Otras técnicas incluyen manipular el tamaño del orificio del medio de suministro, o manipular la presión de aire por encima del sistema dentro del medio de suministro.

Por consiguiente, el sistema polimérico fenólico se introduce en el campo eléctrico a través de un medio o dispositivo de suministro cargado para entregar el sistema polimérico fenólico. Estos dispositivos o medios deben incluir un orificio que sea capaz de suministrar una cantidad controlada del sistema polimérico fenólico. El orificio preferido tiene un diámetro de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,0 mm. Como se indicó anteriormente, se prefiere que el sistema polimérico fenólico se suministre al campo eléctrico de manera horizontal para que las fuerzas gravitacionales no introduzcan una cantidad en exceso de polímero fenólico en el campo eléctrico. En un ejemplo (como se muestra en la Figura 1), un sistema polimérico fenólico se suministra a un campo eléctrico a través de una jeringa montada horizontalmente (10). En otro ejemplo, puede usarse una pipeta que tiene una porción conductora, tal como un alambre. El experto en la técnica será capaz de seleccionar fácilmente otros dispositivos o medios que puedan suministrar una cantidad controlada del sistema polimérico fenólico al campo eléctrico. No es necesario un medio de suministro para llevar a cabo el procesamiento electrostático, ya que las fibras fenólicas pueden producirse a partir de una simple gotita de la solución. Además, el electroprocesamiento puede llevarse a cabo a partir de un vaso de precipitados de solución, un vaso de solución, o cualquier dispositivo para contener una cantidad del sistema polimérico fenólico.

Preferentemente, la corriente de fibras a partir del sistema polimérico fenólico se suministra a un dispositivo de recolección o captura (20), o un medio para capturar la corriente de fibras o la película. Los ejemplos de un dispositivo de captura o medio para capturar incluyen, pero no se limitan a, una malla de alambre, una malla polimérica, un cilindro giratorio, una rejilla metálica, una lámina metálica, papel, una aguja de jeringa, un sustrato descomponible tal como una fibra polimérica descomponible, un sustrato electrohilado, y similares. El experto en la técnica será capaz de seleccionar fácilmente otros dispositivos o medios que pueden emplearse para capturar las fibras a medida que viajan a través del campo eléctrico. El dispositivo de recolección o captura se conecta a tierra preferentemente para atraer las fibras fenólicas cargadas. El dispositivo de captura puede seleccionarse en base al uso previsto para el material fenólico. Cuando se hila sobre un sustrato electrohilado, puede crearse un laminado de materiales electrohilados.

El dispositivo de recolección o captura puede tener diferentes morfologías y geometrías, y las fibras o películas producidas electrostáticamente pueden adquirir estas diferentes geometrías cuando se secan. Un ejemplo de una geometría específica puede ser una trama de una única capa, múltiples capas, fibras entrelazadas de diferentes fuentes, tubos huecos y similares.

Como reconocerá el experto en la técnica, el campo eléctrico necesario para crear una corriente de fibras a través del espacio puede lograrse cuando se carga el medio de suministro o el medio de captura.

Cuando el medio de suministro se cargue, el medio de captura se conectará a tierra (como se ilustra en la Figura 1); y en el caso de que el medio de captura se cargue, el medio de suministro se conectará a tierra.

En una modalidad, el electrohilado de una solución de aproximadamente 40 a aproximadamente 60 por ciento en peso de una solución polimérica fenólica en etanol a temperatura ambiente y presión atmosférica se lleva a cabo mediante el uso de un campo eléctrico de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 kV/cm. En otra modalidad, una solución 50/50 de aproximadamente 40 a aproximadamente 60 por ciento en peso de resol y de aproximadamente 40 a 60 por ciento en peso de novolaca en etanol, a temperatura ambiente y presión atmosférica, se electrohila mediante el uso de un campo eléctrico de aproximadamente 1 a aproximadamente 2 kV/cm. La tasa de hilado puede controlarse mediante el ajuste tanto del flujo de la solución fenólica como del campo eléctrico.

A diferencia del hilado electrostático, la pulverización electrostática se produce cuando el sistema fenólico no fluye suavemente desde el medio de suministro a través del campo eléctrico hasta el medio de recolección y, en cambio, forma gotitas o grupos de la solución que se pulverizan sobre el medio de recolección en distintas unidades. Mientras una fibra electrohilada se acumula continuamente en el medio de recolección, las perlas electropulverizadas se acumulan en gotitas distintas e individuales.

Los materiales fenólicos que se forman mediante pulverización o hilado electrostático pueden controlarse mediante la manipulación de los componentes del sistema polimérico y/o a través del cambio de parámetros del proceso tales como el voltaje aplicado, la distancia al objetivo, la velocidad de flujo volumétrico y similares. Además, tanto el electrohilado como la electropulverización de una solución puede controlarse mediante el cambio de las características físicas del sistema polimérico fenólico, tales como la concentración, la selección del disolvente, el peso molecular del polímero, la ramificación del polímero, y similares.

Una vez que los materiales se han electroprocesado, pueden recolectarse como películas o esteras fibrosas. Se ha descubierto que, después de recolectarse, es particularmente útil el curado y posterior carbonización de los materiales electroprocesados. Luego de la carbonización, los materiales fenólicos electroprocesados pueden activarse si se desea.

Las propiedades de los materiales fenólicos electroprocesados pueden ajustarse mediante tratamientos posteriores al electroprocesamiento a fin de que sean adecuadas para el uso previsto. Estos tratamientos posteriores al electroprocesamiento incluyen el curado, la carbonización y la activación.

Perlas fenólicas electroprocesadas

Además, pueden proporcionarse perlas electroprocesadas relativamente baratas mediante el uso de resinas fenólicas disponibles comercialmente. Por ejemplo, después de preparar un sistema polimérico fenólico que comprende polímeros fenólicos y, opcionalmente, aditivos, el sistema fenólico puede procesarse electrostáticamente para crear perlas fenólicas. En modalidades ilustrativas, el sistema polimérico fenólico puede pulverizarse electrostáticamente para crear perlas. El sistema polimérico fenólico puede procesarse electrostáticamente (es decir, pulverizarse) mediante el uso de un equipo para el procesamiento electrostático de polímeros tal como el que se describe en Kenawy y otros, *Electrospinning of Poly(ethylene-co-vinyl alcohol) Fibers*, Biomaterials, Vol. 24 (2003) 907-913, cuyo contenido se incorpora en la presente descripción como referencia en su totalidad.

Cuando se procesa electrostáticamente, no es necesario un medio de suministro, ya que pueden producirse perlas fenólicas a partir de una única gotita de la solución.

Preferentemente, la corriente de perlas a partir del sistema polimérico fenólico, producida por electroprocesamiento, se suministra a un dispositivo de recolección o captura (20), o medio para capturar la corriente de perlas, tal como, por ejemplo, recipientes de varias geometrías y construcciones. Los ejemplos de un dispositivo de captura o medio para capturar incluyen, pero no se limitan a, una malla de alambre, una malla polimérica, un cilindro giratorio, una rejilla metálica, una lámina metálica, papel, una aguja de jeringa, un sustrato descomponible tal como una fibra polimérica descomponible, un sustrato electrohilado, y similares. El experto en la técnica será capaz de seleccionar fácilmente otros dispositivos o medios que pueden utilizarse para capturar las perlas a medida que viajan a través del campo eléctrico. Preferentemente, el dispositivo de recolección o captura se conecta a tierra para atraer las perlas fenólicas cargadas. El dispositivo de captura puede seleccionarse en base al uso previsto para el material fenólico.

Como reconocerá el experto en la técnica, el campo eléctrico necesario para crear una corriente de perlas a través del espacio puede lograrse cuando se carga el medio de suministro o el medio de captura.

Cuando el medio de suministro se cargue, el medio de captura se conectará a tierra (como se ilustra en la Figura 1); y en el caso de que el medio de captura se cargue, el medio de suministro se conectará a tierra.

Preferentemente, en un proceso de electropulverización, el dispositivo de recolección o captura es un sustrato o un baño de recolección de líquidos. Cuando se utiliza un baño de recolección de líquidos, se forman perlas que pueden solidificarse posteriormente como partículas individuales. Cuando se pulveriza sobre un sustrato, las perlas pueden pulverizarse sobre el sustrato de manera que se cree una película. Como alternativa, las perlas pueden pulverizarse sobre el sustrato de manera que conserven su forma individual y distinta. Estas perlas sobre el sustrato pueden solidificarse posteriormente (es decir, puede evaporarse el disolvente residual) para crear partículas individuales.

Típicamente, cuando se pulveriza sobre un sustrato para crear una película, las perlas retienen el disolvente residual para ayudar a crear la película.

5 Cuando se usa un baño de recolección de líquidos, el líquido debe ser un disolvente no compatible, que incluye, por ejemplo, agua, mezclas de agua y alcohol (tal como etanol de 90), aceites, tales como aceite vegetal, aceite de cacahuete, aceite de silicona, similares, y sus mezclas. El baño de recolección de líquidos puede fabricarse mediante el uso de cualquier dispositivo adecuado para contener el disolvente no compatible en el que pueden electropulverizarse las perlas fenólicas. Por ejemplo, el baño puede formarse en una bandeja, platillo, vaso de precipitados y similares. La electropulverización produce gotitas o perlas poliméricas uniformes cuando se pulverizan en un líquido no disolvente. Las perlas se separan y recolectan del baño de recolección de líquidos a través de 10 medios adecuados que incluyen, por ejemplo, la filtración. Las perlas fenólicas electropulverizadas tienen un diámetro de unos pocos nanómetros a varios centenares de micrómetros y, preferentemente, de 100 nm a 10 micrómetros, y aún con mayor preferencia 50 nm a 5 micrómetros.

Una vez que las perlas se han electroprocesado, pueden recolectarse. Se ha descubierto que, después de recolectarse, es particularmente útil el curado y posterior carbonización de las perlas electroprocesadas. Después de 15 la carbonización, las perlas fenólicas electroprocesadas pueden activarse si se desea.

Las propiedades de las perlas fenólicas electroprocesadas pueden ajustarse mediante tratamientos posteriores al electroprocesamiento a fin de que sean adecuadas para el uso previsto. Estos tratamientos posteriores al electroprocesamiento incluyen el curado, la carbonización y la activación.

Proceso de curado

20 Los materiales electroprocesados se recolectan y después pueden someterse a un proceso de curado. El proceso de curado se realiza, preferentemente, mediante el calentamiento de los materiales fenólicos electroprocesados a una temperatura de 20 a 180 °C y a una velocidad de rampa de 0,1 a 5 °C/min. En el proceso de curado, los materiales fenólicos electroprocesados se mantienen, preferentemente, a la temperatura de curado durante 2 a 8 horas. El curado debe realizarse lo suficientemente lento de manera que el material fenólico electroprocesado se cure y no se funda. Alternativamente, la resina fenólica, cuando está en forma de perlas, puede curarse rápidamente al pulverizar directamente sobre un recipiente que contiene aceite a una temperatura comprendida entre 120 y 180 °C. Se ha descubierto que curar el material fenólico antes de un proceso de carbonización evita, ventajosamente, que el material se funda y forme una masa solidificada durante la carbonización.

30 Los materiales fenólicos curados pueden impregnarse con sales metálicas o partículas metálicas mediante el sumergimiento de los materiales fenólicos curados en una solución de sal metálica o la impregnación de los materiales fenólicos con metales. Adicionalmente, los materiales fenólicos curados pueden sumergirse en una base para crear un material de fenóxido. Este material de fenóxido puede sumergirse en una solución de sal metálica para crear sales de fenóxido. Los materiales fenólicos curados pueden, además, sulfonarse.

Carbonización de fibras fenólicas electroprocesadas

35 Una vez que las fibras fenólicas electroprocesadas se han curado, pueden carbonizarse. Por consiguiente, las fibras fenólicas electroprocesadas curadas pueden someterse a un proceso de carbonización.

El proceso de carbonización se realiza, preferentemente, mediante el calentamiento de las fibras fenólicas electroprocesadas a una temperatura de 700 a 2000 °C y a una velocidad de rampa de 1 a 25 °C/min en una atmósfera inerte y manteniéndose a la temperatura de curado durante 2 a 8 horas. La atmósfera inerte puede ser 40 bajo nitrógeno, argón y similares. La carbonización a baja temperatura puede llevarse a cabo a aproximadamente 1100 °C en una atmósfera inerte. Una carbonización de aproximadamente 1200 °C a aproximadamente 2000 °C puede llevarse a cabo en un horno de vacío/inerte.

Las fibras de carbono derivadas de los precursores fenólicos se refieren típicamente como carbonos “no grafitizantes”, una descripción dada por Franklin que se refiere a una “estructura de capa aleatoria”, con la cual a 45 temperaturas suficientemente altas, hasta 3000 °C, se forman regiones de cristalito ordenadas dentro de la estructura “no ordenada”. Véase, por ejemplo, Franklin, R. *Acta. Cryst.* 1951, 4, 253. Kawamura y Jenkins reportaron hallazgos similares sobre la superficie de las fibras de resinas fenólicas a temperaturas de 2500 °C. Véase, por ejemplo, Kawamura, K. y Jenkins, G.M. *J. Mat. Sci.*, 1970, 5, 262. Masters y McEnaney estudiaron el carbono celulósico y encontraron que la característica dominante era una red entrelazada de capas de carbono (“cintas”). Véase, por ejemplo, Masters, K.J. y McEnaney, B., “*The development of the structure of microporous carbons*” en *Characterization of Porous Solids*, editores Gregg, S.J., Sing, K.S.W. y Stoeckli, H.F., Sociedad de la Industria Química: Londres, 1979. Kawamura y Jenkins describieron estos carbonos como que contenían principalmente 50 átomos de carbono sp² en un arreglo hexagonal y determinaron que el aumento de la temperatura daba lugar a una disminución de la separación interplanar de 3,85 Å a 900 °C hasta 3,66 Å a 1600 °C. Ellos reportaron que estos materiales eran carbonos no grafitizantes y que los microporos estaban presentes incluso a las temperaturas más altas estudiadas. La microscopía electrónica de transmisión y la difracción de rayos X fueron herramientas de 55 caracterización clave utilizadas para estudiar la microestructura de los materiales.

En cambio, de conformidad con los procesos descritos en la presente descripción, el tratamiento térmico (es decir, la carbonización) de las fibras fenólicas electroprocesadas da como resultado un cambio en su estructura, y puede conducir a la formación de un grafito cristalino altamente ordenado, donde la longitud del enlace C-C de una capa aromática es 1,42 Å y la separación entre los planos es 3,35 Å. Véase, por ejemplo, Oberlin, A. y Bonnamy, S., *Carbonization and Graphitization in Graphite and Precursors*, World of Carbon, Vol. 1, Delhaès, P., editor, Gordon and Breach Science Publishers: Francia, 2001. Por consiguiente, el tratamiento de carbonización puede dar como resultado un reordenamiento microestructural de las fibras fenólicas electroprocesadas. A medida que aumenta la temperatura del proceso de carbonización puede obtenerse un mayor reordenamiento microestructural para proporcionar láminas altamente grafiticas.

A modo de ejemplo, los sistemas poliméricos fenólicos consistentes en una mezcla 1:1 de resol y novolaca se electrohilaron en fibras de dimensiones submicrométricas que posteriormente se curaron y carbonizaron a temperaturas que variaban entre 800 °C y 2000 °C para formar fibras de carbono de dimensiones nanométricas.

Los datos de adsorción de argón revelaron que las fibras electrohiladas carbonizadas, formadas entre 800 °C y 1400 °C, eran predominantemente microporosas en comparación con las fibras electrohiladas pirolizadas entre 1600 °C y 2000 °C, que eran no porosas. El tratamiento térmico dio como resultado un reordenamiento estructural dentro de la fibra que condujo a un aumento del orden a medida que se aumentaba la temperatura. Este reordenamiento estructural se evidenció mediante una microscopía electrónica de transmisión que mostró "cintas" orientadas aleatoriamente de láminas de grafeno a las temperaturas más bajas. Estas cintas crecieron en grosor a medida que aumentaban las temperaturas al incrementarse el número de láminas de grafeno que contribuían a las cintas. La difracción de rayos X mostró una disminución correspondiente en la separación entre capas con las temperaturas aumentadas. A lo largo de los bordes de las fibras, la HRTEM mostró que las láminas de grafeno comenzaron a mostrar una alineación parcial paralela a la dimensión longitudinal de las fibras. Algunos de los granos también mostraron el crecimiento del grafito cristalino, que puede haber nucleado sobre estas láminas alineadas. Las temperaturas de tratamiento térmico más bajas, correspondieron con la microporosidad y aleatoriedad de las láminas de grafeno. Por otra parte, las temperaturas elevadas mostraron una mayor alineación de las láminas y una correspondiente pérdida de la porosidad en los datos de adsorción. La naturaleza curvada de los paquetes de láminas de grafeno, la alineación de las láminas que cubren las fibras con una capa impermeable, y la aparición de grafito sobre las superficies y, en algunos casos, una gran proporción de la fibra de carbono.

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución y la difracción de rayos X son herramientas de caracterización clave para estudiar la microestructura de los materiales.

Durante la carbonización, las fibras fenólicas electroprocesadas curadas se degradan térmicamente para formar productos que se someten a reacciones de condensación o a la volatilización, siendo la competencia entre estos procesos lo que determina el rendimiento de carbono. El residuo de carbono se forma mediante la condensación de compuestos aromáticos polinucleares y la expulsión de grupos de cadena lateral. Sin embargo, muchos materiales carbonosos retienen una concentración significativa de heteroátomos, especialmente nitrógeno y oxígeno, y una materia mineral tal como hierro, cerámicas y similares (B. McEnaney, Carbon, vol. 26, Núm. 3 (1988), páginas 267-274). El proceso de carbonización puede proporcionar un rendimiento de carbono de al menos 40 a 75 por ciento (es decir, este rendimiento de carbono es el rendimiento porcentual del proceso de carbonización, suponiendo que el producto sea aproximadamente 100 por ciento de carbono). La microscopía electrónica de barrido (SEM) confirmó que la morfología de las fibras generada durante el proceso de electrohilado se mantiene durante el curado y la carbonización.

Pueden añadirse nanopartículas de óxido de hierro al sistema polimérico a electroprocesar, de manera que, en las fibras electroprocesadas se forme grafito a temperaturas mucho más bajas de lo que típicamente se espera o se ha descubierto. Por ejemplo, se llevó a cabo un experimento en el que se dispersaron partículas de óxido de hierro (30nm) al 3 % en peso en una solución de PAN/DMF al 10 % en peso y esto se electrohiló a 18,5 kV con una distancia de deposición de 15 cm. Las fibras se carbonizaron primero a 800 °C en un horno tubular Thermolyne 2110 con un flujo de nitrógeno continuo de 0,2 l/min. Las fibras carbonizadas se transfirieron luego a un horno de vacío/inerte de alta temperatura R.D.25 Red Devil y se carbonizaron a 1000 °C y 1200 °C (dos ensayos diferentes). Se observó grafito tanto en las fibras carbonizadas como en el carburo de hierro. La Figura 18 representa una imagen obtenida mediante SEM de un material electrohilado producido cuando se añadieron nanopartículas de óxido de hierro a las fibras de PAN y se carbonizaron a 1200 °C.

Carbonización de perlas fenólicas electroprocesadas

Una vez que las perlas fenólicas electroprocesadas se han curado, pueden carbonizarse.

Por consiguiente, las perlas fenólicas electroprocesadas curadas pueden someterse a un proceso de carbonización.

El proceso de carbonización se realiza, preferentemente, mediante el calentamiento de las perlas fenólicas electroprocesadas a una temperatura de 700 a 2000 °C y a una velocidad de rampa de 1 a 25 °C/min en una atmósfera inerte y manteniéndose a la temperatura de curado durante 2 a 8 horas. La atmósfera inerte puede ser bajo nitrógeno, argón y similares. La carbonización a baja temperatura puede llevarse a cabo a aproximadamente

1100 °C. La carbonización de aproximadamente 1200 °C a aproximadamente 2000 °C puede llevarse a cabo en un horno de vacío/inerte.

5 Las perlas de carbono derivadas de los precursores fenólicos se refieren típicamente como carbonos “no grafitizantes”, una descripción dada por Franklin que se refiere a una “estructura de capa aleatoria”, con la cual a temperaturas suficientemente altas, hasta 3000 °C, se forman regiones de cristalito ordenadas dentro de la estructura “no ordenada”. Véase, por ejemplo, Franklin, R. *Acta. Cryst.* 1951, 4, 253. Kawamura y Jenkins reportaron hallazgos similares sobre la superficie de las fibras de resinas fenólicas a temperaturas de 2500 °C. Véase, por ejemplo, Kawamura, K. y Jenkins, G.M. *J. Mat. Sci.*, 1970, 5, 262. Masters y McEnaney estudiaron el carbono celulósico y encontraron que la característica dominante era una red entrelazada de capas de carbono (“cintas”).
10 Véase, por ejemplo, Masters, K.J. y McEnaney, B., “*The development of the structure of microporous carbons*” en *Characterization of Porous Solids*, editores Gregg, S.J., Sing, K.S.W. y Stoeckli, H.F., Sociedad de la Industria Química: Londres, 1979. Kawamura y Jenkins describieron estos carbonos como que contenían principalmente átomos de carbono sp² en un arreglo hexagonal y determinaron que el aumento de la temperatura daba lugar a una disminución de la separación interplanar de 3,85 Å a 900 °C hasta 3,66 Å a 1600 °C. Ellos reportaron que estos
15 materiales eran carbonos no grafitizantes y que los microporos estaban presentes incluso a las temperaturas más altas estudiadas. La microscopía electrónica de transmisión y la difracción de rayos X fueron herramientas de caracterización clave utilizadas para estudiar la microestructura de los materiales.

En cambio, de conformidad con los procesos descritos en la presente descripción, el tratamiento térmico (es decir, la carbonización) de las perlas fenólicas electroprocesadas da como resultado un cambio en su estructura, y puede
20 conducir a la formación de un grafito cristalino altamente ordenado, donde la longitud del enlace C-C de una capa aromática es 1,42 Å y la separación entre los planos es 3,35 Å. Véase, por ejemplo, Oberlin, A. y Bonnamy, S., *Carbonization and Graphitization in Graphite and Precursors*, *World of Carbon*, Vol. 1, Delhaès, P., editor, Gordon and Breach Science Publishers: Francia, 2001. Por consiguiente, el tratamiento de carbonización puede dar como resultado un reordenamiento microestructural de las perlas fenólicas electroprocesadas. A medida que aumenta la
25 temperatura del proceso de carbonización puede obtenerse un mayor reordenamiento microestructural para proporcionar láminas altamente grafiticas.

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución y la difracción de rayos X son herramientas de caracterización clave para estudiar la microestructura de los materiales.

30 Durante la carbonización, las perlas fenólicas electroprocesadas curadas se degradan térmicamente para formar productos que se someten a reacciones de condensación o a la volatilización, siendo la competencia entre estos procesos lo que determina el rendimiento de carbono. El residuo de carbono se forma mediante la condensación de compuestos aromáticos polinucleares y la expulsión de grupos de cadena lateral. Sin embargo, muchos materiales carbonosos retienen una concentración significativa de heteroátomos, especialmente nitrógeno y oxígeno, y una materia mineral tal como hierro, cerámicas y similares (B. McEnaney, *Carbon*, vol. 26, Núm. 3 (1988), páginas 267-274). El proceso de carbonización puede proporcionar un rendimiento de carbono de al menos 40 a 75 por ciento (es decir, este rendimiento de carbono es el rendimiento porcentual del proceso de carbonización, suponiendo que el producto sea aproximadamente 100 por ciento de carbono). La microscopía electrónica de barrido (SEM) confirmó que la morfología de las fibras generada durante el proceso de electropulverización se mantiene durante el curado y la carbonización.

40 Pueden añadirse nanopartículas de óxido de hierro al sistema polimérico a electroprocesar, de manera que, en las perlas electroprocesadas se forme grafito a temperaturas mucho más bajas de lo que típicamente se espera o se ha descubierto.

Proceso de activación

45 La capacidad de adsorción de los materiales fenólicos carbonizados puede ser inferior a la deseada para algunas aplicaciones, o el tamaño de los poros de los materiales fenólicos carbonizados puede no ser el óptimo para una aplicación particular. Por consiguiente, puede desarrollarse una porosidad adicional en los materiales fenólicos electroprocesados carbonizados mediante un proceso de activación (es decir, por reacción del carbono con gases oxidantes (por ejemplo, H₂O o CO₂). El proceso de activación graba la estructura del carbono para generar nuevos poros (en porciones no porosas), poros más grandes (más grandes que los presentes en el material antes de la activación), o para agrandar los poros existentes. La activación es un proceso opcional y puede usarse para crear porosidad adicional ya que los materiales fenólicos carbonizados contienen un volumen significativo de poros sin activación.
50

Las reacciones de activación típicas se realizan mediante el uso de vapor o CO₂. Las ecuaciones para las reacciones de activación típicas son las siguientes:

55 $C(s) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$ (activación por vapor) Intervalo de temperatura: 750 a 950 °C

$C(s) + CO_2(g) \rightarrow 2CO(g)$ (Activación por CO₂) Intervalo de temperatura: 850 a 1000 °C.

El proceso de activación se lleva a cabo, preferentemente, mediante el calentamiento de los materiales fenólicos carbonizados a una temperatura de 700 a 1000 °C bajo una mezcla de gas oxidante y una atmósfera inerte. En el proceso de activación, los materiales fenólicos carbonizados se mantienen, preferentemente, a la temperatura de activación durante 20 minutos a 5 horas, en dependencia del grado de activación deseado. La mezcla del gas oxidante y la atmósfera inerte puede ser bajo una mezcla de dióxido de carbono y nitrógeno o argón, una mezcla de vapor y nitrógeno o argón, y similares. Los tiempos de activación pueden variarse para crear diferentes distribuciones del tamaño de los poros y mayor superficie específica. Dado que los materiales fenólicos carbonizados comprenden microporos, la activación puede usarse para crear microporos adicionales. La activación puede usarse, además, para crear poros más grandes o mesoporos (poros de 20 a 500 angstroms). Pueden desearse mesoporos para que los productos que comprenden materiales fenólicos activados sean más selectivos o adecuados en ciertas aplicaciones particulares.

Propiedades de los materiales electroprocesados

Se ha comprobado que los materiales fenólicos electroprocesados, que incluyen fibras y películas, y los productos fabricados a partir de materiales electroprocesados, tienen propiedades particularmente ventajosas. Los materiales fenólicos electroprocesados, que comprenden fibras y películas, pueden caracterizarse mediante el uso de todas o algunas de las siguientes técnicas: microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (XRD), espectroscopia Raman y similares.

Las propiedades de los materiales fenólicos electroprocesados pueden ajustarse mediante tratamientos posteriores al electroprocesamiento a fin de que sean adecuadas para el uso previsto. Estos tratamientos posteriores al electroprocesamiento incluyen el curado, la carbonización y la activación.

Las isotermas de adsorción pueden proporcionar una gran cantidad de información sobre la estructura porosa de los sólidos, ya que es la relación de equilibrio entre la cantidad de material adsorbido y la presión o concentración en la fase fluida total a temperatura constante. Cuando un sólido (adsorbente) se expone a un gas o vapor (adsorbato), el sólido comienza a adsorber el gas sobre su superficie y dentro de sus poros. La adsorción se produce debido a las fuerzas que actúan entre las moléculas del sólido y el gas. La teoría desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller (BET), a pesar de sus restricciones, fue el primer intento de crear una teoría universal de la adsorción física. Véase, por ejemplo, Brunauer, S.; Emmett, P.H. y Teller, E., *J. Amer. Chem. Soc.* 1938, 60, 309.

La clasificación de Brunauer, Emmett, Deming, Deming y Teller (clasificación BDDT o BET) condujo a la clasificación de la IUPAC para los cinco tipos de isotermas. Véase, por ejemplo, Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.S. y Teller, E., *J. Amer. Chem. Soc.* 1940, 62, 1723; Brunauer, S., Emmett, P.H. y Teller, E., *J. Amer. Chem. Soc.* 1938, 60, 309; Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; y Moscow, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, T.; Siemieniowska, T. *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 603. El tipo I se observa mediante la adsorción física de gases sobre sólidos microporosos. La caracterización más comúnmente usada de la estructura interna de los carbonos microporosos es la distribución del tamaño de los poros. Sin embargo, la adsorción de gas sobre superficies sólidas y en los espacios de los poros es un fenómeno complejo que implica interacciones de masa y energía y cambios de fase donde, rara vez los poros son de tamaño y geometría uniformes. Además, los efectos individuales debidos a la heterogeneidad estructural y energética no pueden separarse. Véase, por ejemplo Jaroniec, M. y Madey, R., en *Physical Adsorption on Heterogeneous Solids*, Studies in Physical and Theoretical Chemistry, 59, Elsevier Science: New York, 1988. A lo largo de los años se han desarrollado varios modelos para describir matemáticamente los fenómenos de adsorción física de gas o líquido en estas grietas y poros. Estos se basan en pruebas experimentales, principios termodinámicos y mecánicos estadísticos, tales como la teoría del funcional de la densidad. Véase, por ejemplo, Valladares, D.L., Reinoso, F.R., y Zgrablich, G., *Carbon* 1998, 36(10), 1491; Webb, P.A., Orr, C., con las contribuciones de Camp, R.W., Olivier, J.P. y Yunes, Y.S., *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, 1997; Tarazona, P., *Phys. Rev.* 1985, 31, 2672; Tarazona, P.; Marconi, U.M.B.; y Evans, R. *Mol. Phys.* 1987, 60, 543; Tarazona, P. *Mol. Phys.* 1984, 52, 847; Seaton, N.A., Walton, J.P.R.B.; y Quirke, N. *Carbon* 1989, 27, 853; y Peterson, B.K., Walton, J.P.R.B. y Gubbins, K.E., *J. Chem. Soc* 1896, 82, 1789.

Los distintos métodos se basan en diferentes suposiciones para obtener relaciones que permitan el cálculo de las principales características de la heterogeneidad. La teoría del funcional de la densidad (DFT) es una teoría termodinámica estadística, de base molecular, que relaciona la isoterma de adsorción con las propiedades microscópicas del sistema, incluyendo los parámetros de energía de la interacción fluido-fluido y fluido-sólido, el tamaño de los poros, la geometría de los poros y la temperatura que se ha utilizado.

La DFT puede usarse para calcular las distribuciones del tamaño de los poros a partir de isotermas de adsorción de argón a 87,29 K. Los resultados sugieren que la temperatura de carbonización afecta la distribución del tamaño de los poros de las fibras de carbono. Para las temperaturas de carbonización de hasta 1400 °C, las fibras fenólicas electrohiladas carbonizadas exhiben isotermas del tipo I en la clasificación de la IUPAC y tienen distribuciones del tamaño de los poros estrechas con anchos promedio de los poros menores de 6 Å. Para las temperaturas de carbonización iguales o mayores que 1600 °C, las fibras de carbono son no porosas. A medida que aumenta la

- temperatura de carbonización, el volumen total de poros disminuye y los anchos promedio de los poros también disminuyen. La difracción de rayos X y la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) se utilizan para obtener una mejor comprensión de la microestructura. A medida que aumenta la temperatura, la distribución del tamaño de los poros incremental (calculada mediante la DFT) cambia de una distribución máxima, estrecha en 5 Å a 800 °C, a microporos no detectables a temperaturas mayores de 1400 °C. Este cambio de distribución del tamaño de los poros coincide con un mayor ordenamiento dentro de la estructura del carbono como se evidencia por una disminución de la separación interplanar d a $2\theta \approx 26^\circ$ a partir de los datos de la difracción de rayos X y un aumento en la altura de apilamiento de las láminas de grafeno observado mediante una microscopía electrónica de transmisión alta resolución (HRTEM).
- 5 En particular, se ha encontrado que las fibras fenólicas, que incluyen nanofibras y microfibras, son particularmente ventajosas debido al pequeño diámetro de fibra que puede alcanzarse.
- Preferentemente, las fibras fenólicas electrohiladas tienen diámetros de 10 micrómetros a 50 nanómetros y, con mayor preferencia, de 5 micrómetros a 50 nanómetros.
- 15 La variación en los diámetros de fibra puede deberse a la variación en la velocidad de flujo, el voltaje y la distancia de deposición durante el proceso de electrohilado. Debido a este diámetro, las fibras fenólicas pueden utilizarse para formar nanomateriales que pueden usarse en muchas aplicaciones. El diámetro de las fibras fenólicas puede medirse mediante el uso de una SEM.
- Preferentemente, los materiales fenólicos electroprocesados, que incluyen nanofibras, microfibras y películas, se curan y después se carbonizan como se describió anteriormente. Se ha encontrado que los materiales fenólicos carbonizados tienen propiedades particularmente ventajosas. Como se describió anteriormente, el proceso de carbonización tiene, preferentemente, un rendimiento de 40 a 70 por ciento. Además, los materiales fenólicos carbonizados pueden comprender láminas grafiticas altamente ordenadas. Carbonizar los materiales fenólicos a temperaturas más altas, por ejemplo de 1200 a 3000 °C, puede aumentar la proporción grafitica de los materiales carbonizados. Estas láminas grafiticas altamente ordenadas proporcionan propiedades convenientes a los materiales fenólicos carbonizados que incluyen, por ejemplo, una mayor conductividad. Existe una relación entre la conductividad, el contenido de C-H y el contenido de grafito. Además, a medida que aumenta la proporción de la estructura grafitica ordenada, puede conseguirse una distribución del tamaño de los poros aún más pequeña. En consecuencia, la temperatura de carbonización puede optimizarse para proporcionar las propiedades deseadas. A modo de ejemplo, si se desea una estructura grafitica altamente ordenada, puede aumentarse la temperatura de carbonización, y si se desea una estructura menos ordenada, puede disminuirse la temperatura de carbonización. En consecuencia, el material resultante puede ajustarse para la aplicación de interés.
- 20 Las microfibras y nanofibras fenólicas carbonizadas tienen diámetros de 10 micrómetros a 50 nanómetros, preferentemente, de 3 micrómetros a 100 nanómetros. Además, los materiales fenólicos carbonizados tienen una superficie específica de Brunauer, Emmett y Teller (BET), volumen de poros y distribución del tamaño de los poros convenientes. La superficie específica y la distribución del tamaño de los poros de los materiales fenólicos electroprocesados pueden medirse mediante el uso de la adsorción de argón, y las mediciones de las propiedades térmicas de los materiales pueden realizarse con el análisis termogravimétrico (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Para medir las características de adsorción, puede utilizarse la cromatografía de gases inversa y la cromatografía de gases acoplada con la espectrometría de masa.
- 25 30 En comparación con los materiales fenólicos electroprocesados, los materiales fenólicos electroprocesados curados y los materiales fenólicos carbonizados no electrohilados, los materiales fenólicos electroprocesados carbonizados tienen una superficie específica BET relativamente grande con una distribución del tamaño de los microporos estrecha.
- 35 La alta relación de superficie específica externa a volumen y las características de porosidad uniforme proporcionan propiedades convenientes a los materiales fenólicos electroprocesados carbonizados. Como se entiende fácilmente en la técnica, la superficie específica externa es inversamente proporcional al tamaño de partícula.
- Dado que los materiales fenólicos carbonizados tienen dimensiones nano o micrométricas, los materiales fenólicos carbonizados tienen grandes áreas superficiales externas.
- 40 Los materiales fenólicos carbonizados producidos por electroprocesamiento tienen una superficie específica BET relativamente grande. A modo de ejemplo, los materiales fenólicos carbonizados tienen una superficie específica BET de al menos 400 a 800 m²/g. La superficie específica BET puede medirse mediante el uso del instrumento Micromeritics ASAP 2010.
- 45 Aunque los materiales fenólicos electroprocesados y curados exhiben una superficie específica interna mínima, los materiales fenólicos electroprocesados carbonizados tienen una superficie específica interna relativamente alta. Los materiales fenólicos carbonizados pueden proporcionarse con un volumen de microporos de 0,2 a 0,4 cm³/g. Los materiales fenólicos carbonizados pueden proporcionarse con una distribución del volumen de poros sorprendentemente uniforme. Los materiales fenólicos carbonizados comprenden más de un 70 % de microporos, preferentemente más de 90 %, aún con mayor preferencia más de 98 %, y aún con mayor preferencia,
- 55

aproximadamente un 100 %. Los microporos son menores de 20 angstroms. El volumen de poros y la distribución del volumen de poros pueden medirse mediante el uso del instrumento Micromeritics ASAP 2010 y se calculan mediante el uso de una teoría termodinámica estadística de base molecular que relaciona la isoterma de adsorción con las propiedades microscópicas del sistema, incluyendo el tamaño de los poros. Este cálculo es bien conocido en la técnica y se describe en Webb, Paul A y Clyde Orr, "Sección 3.3. 7 Density functional theory," Analytical Methods in Fine Particle Technology (1997) 81-87. Los materiales fenólicos carbonizados tienen un volumen total de al menos aproximadamente 0,2 a 0,5 cm³/g.

Por consiguiente, los materiales fenólicos carbonizados poseen un grado significativo de porosidad, o volumen de poros, incluso sin la etapa opcional de activación como se requiere en muchos materiales para crear una porosidad aceptable. Sin embargo, puede realizarse la activación sobre los materiales fenólicos carbonizados para crear aún más poros, y para crear poros que sean más grandes que los presentes en el material antes de la activación. Los materiales fenólicos activados pueden comprender microporos o una mezcla de microporos y mesoporos. Los mesoporos se encuentran en el intervalo de 20 a 500 angstroms. En consecuencia, los materiales fenólicos activados pueden tener una distribución del tamaño de los poros más amplia que la de los materiales fenólicos carbonizados. Los materiales fenólicos activados pueden comprender un 100 % de microporos o de aproximadamente 99 a 100 % de microporos. Pueden desearse mesoporos para que los productos que comprenden materiales fenólicos activados sean más selectivos o adecuados en ciertas aplicaciones particulares.

Las microfibras y nanofibras fenólicas activadas tienen diámetros de 5 micrómetros a 100 nanómetros, preferentemente, de 1 micrómetro a 50 nanómetros. Además, los materiales fenólicos activados tienen una superficie específica de Brunauer, Emmett y Teller (BET), volumen de poros y distribución del tamaño de los poros convenientes. La superficie específica y la distribución del tamaño de los poros de los materiales fenólicos electroprocesados pueden medirse mediante el uso de la adsorción de argón, y las mediciones de las propiedades térmicas de los materiales pueden realizarse con el análisis termogravimétrico (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Para medir las características de adsorción, puede utilizarse la cromatografía de gases inversa y la cromatografía de gases acoplada con la espectrometría de masa.

La alta relación de superficie específica externa a volumen y las características de porosidad uniforme proporcionan propiedades convenientes a los materiales fenólicos electroprocesados activados y, por lo tanto, estos materiales fenólicos electroprocesados activados pueden ser útiles como adsorbentes. Como se entiende fácilmente en la técnica, la superficie específica externa es inversamente proporcional al tamaño de partícula. Dado que los materiales fenólicos activados tienen dimensiones nano o micrométricas, los materiales fenólicos activados tienen grandes áreas superficiales externas.

Los materiales fenólicos activados producidos por electroprocesamiento tienen una superficie específica BET relativamente grande. A modo de ejemplo, las nanofibras fenólicas activadas tienen una superficie específica BET de 1000 m²/g y superiores. La superficie específica BET puede medirse mediante el uso del instrumento Micromeritics ASAP 2010.

En modalidades ilustrativas, los materiales fenólicos activados a una temperatura entre aproximadamente 800 °C y aproximadamente 1250 °C tendrán una superficie específica BET de al menos aproximadamente 800 m²/g y tendrán al menos aproximadamente 60 % y, preferentemente, al menos aproximadamente 65 % de microporos con un ancho de poro menor que aproximadamente 7 Å. Adicionalmente, en otras modalidades ilustrativas, los materiales fenólicos activados a una temperatura de al menos aproximadamente 1400 °C tendrán una superficie específica BET de al menos aproximadamente 800 m²/g, y al menos aproximadamente 40 %, preferentemente, al menos aproximadamente 45 % de microporos con un ancho de poro menor que aproximadamente 7 Å.

Aunque los materiales fenólicos electroprocesados y curados exhiben una superficie específica interna mínima, los materiales fenólicos electroprocesados activados tienen una superficie específica interna relativamente alta. Los materiales fenólicos activados pueden proporcionarse con un volumen de microporos de 0,2 a 0,6 cm³/g. Los materiales fenólicos activados pueden proporcionarse con una distribución del volumen de poros sorprendentemente uniforme. Los materiales fenólicos activados comprenden más de un 70 % de microporos, preferentemente más de 80 %, con mayor preferencia más de 90 %, aún con mayor preferencia más de 98 %, y aún con mayor preferencia, aproximadamente un 100 %. Los microporos son menores de 20 angstroms. El volumen de poros y la distribución del volumen de poros pueden medirse mediante el uso del instrumento Micromeritics ASAP 2010 y se calculan mediante el uso de una teoría termodinámica estadística de base molecular que relaciona la isoterma de adsorción con las propiedades microscópicas del sistema, incluyendo el tamaño de los poros. Este cálculo es bien conocido en la técnica y se describe en Webb, Paul A y Clyde Orr, "3.37 Density functional theory," Analytical Methods in Fine Particle Technology (1997) 81-87. Los materiales fenólicos activados tienen un volumen total de al menos aproximadamente 0,2 a 0,6 cm³/g.

Propiedades de las perlas electroprocesadas

Se ha encontrado que las perlas fenólicas electroprocesadas creadas a partir de los materiales electroprocesados tienen propiedades particularmente ventajosas. Las perlas fenólicas electroprocesadas pueden caracterizarse mediante el uso de todas o algunas de las siguientes técnicas: microscopía electrónica de barrido (SEM),

microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (XRD), espectroscopia Raman y similares.

5 Las propiedades de las perlas fenólicas electroprocesadas pueden ajustarse mediante tratamientos posteriores al electroprocesamiento a fin de que sean adecuadas para el uso previsto de los materiales. Estos tratamientos posteriores al electroprocesamiento incluyen el curado, la carbonización y la activación.

10 Las isotermas de adsorción pueden proporcionar una gran cantidad de información sobre la estructura porosa de los sólidos, ya que es la relación de equilibrio entre la cantidad de material adsorbido y la presión o concentración en la fase fluida total a temperatura constante. Cuando un sólido (adsorbente) se expone a un gas o vapor (adsorbato), el sólido comienza a adsorber el gas sobre su superficie y dentro de sus poros. La adsorción se produce debido a las fuerzas que actúan entre las moléculas del sólido y el gas. La teoría desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller (BET), a pesar de sus restricciones, fue el primer intento de crear una teoría universal de la adsorción física. Véase, por ejemplo, Brunauer, S.; Emmett, P.H. y Teller, E., *J. Amer. Chem. Soc.* 1938, 60, 309.

15 La clasificación de Brunauer, Emmett, Deming, Deming y Teller (clasificación BDDT o BET) condujo a la clasificación de la IUPAC para los cinco tipos de isotermas. Véase, por ejemplo, Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.S. y Teller, E., *J. Amer. Chem. Soc.* 1940, 62, 1723; Brunauer, S., Emmett, P.H. y Teller, E., *J. Amer. Chem. Soc.* 1938, 60, 309; Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; y Moscow, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, T.; Siemieniowska, T. *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 603. El tipo I se observa mediante la adsorción física de gases sobre sólidos microporosos. La caracterización más comúnmente usada de la estructura interna de los carbonos microporosos es la distribución del tamaño de los poros. Sin embargo, la adsorción de gas sobre superficies sólidas y en los espacios de los poros es un fenómeno complejo que implica interacciones de masa y energía y cambios de fase donde, rara vez los poros son de tamaño y geometría uniformes. Además, los efectos individuales debidos a la heterogeneidad estructural y energética no pueden separarse. Véase, por ejemplo Jaroniec, M. y Madey, R., en *Physical Adsorption on Heterogeneous Solids*, Studies in Physical and Theoretical Chemistry, 59, Elsevier Science: New York, 1988. A lo largo de los años se han desarrollado varios modelos para describir matemáticamente los fenómenos de adsorción física de gas o líquido en estas grietas y poros. Estos se basan en pruebas experimentales, principios termodinámicos y mecánicos estadísticos, tales como la teoría del funcional de la densidad. Véase, por ejemplo, Valladares, D.L., Reinoso, F.R., y Zgrablich, G., *Carbon*, 1998, 36(10), 1491; Webb, P.A., Orr, C., con las contribuciones de Camp, R.W., Olivier, J.P. y Yunes, Y.S., *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, 1997; Tarazona, P., *Phys. Rev.* 1985, 31, 2672; Tarazona, P.; Marconi, U.M.B.; y Evans, R. *Mol. Phys.* 1987, 60, 543; Tarazona, P. *Mol. Phys.* 1984, 52, 847; Seaton, N.A., Walton, J.P.R.B.; y Quirke, N. *Carbon* 1989, 27, 853; y Peterson, B.K., Walton, J. P. R. B. y Gubbins, K.E., *J. Chem. Soc.* 1896, 82, 1789.

25 Los distintos métodos se basan en diferentes suposiciones para obtener relaciones que permitan el cálculo de las principales características de la heterogeneidad. La teoría del funcional de la densidad (DFT) es una teoría termodinámica estadística, de base molecular, que relaciona la isoterma de adsorción con las propiedades microscópicas del sistema, incluyendo los parámetros de energía de la interacción fluido-fluido y fluido-sólido, el tamaño de los poros, la geometría de los poros y la temperatura que se ha utilizado.

30 La DFT puede usarse para calcular las distribuciones del tamaño de los poros a partir de isotermas de adsorción de argón a 87,29 K. Los resultados sugieren que la temperatura de carbonización afecta la distribución del tamaño de los poros de las perlas de carbono.

35 Preferentemente, las perlas fenólicas electroprocesadas se curan y después se carbonizan como se describió anteriormente. Se ha encontrado que las perlas fenólicas carbonizadas tienen propiedades particularmente ventajosas. Como se describió anteriormente, el proceso de carbonización tiene, preferentemente, un rendimiento de 40 a 70 por ciento. Además, las perlas fenólicas carbonizadas pueden comprender láminas grafiticas altamente ordenadas. Carbonizar los materiales fenólicos a temperaturas más altas, por ejemplo de 1200 a 3000 °C, puede aumentar la proporción grafitica de los materiales carbonizados. Estas láminas grafiticas altamente ordenadas proporcionan propiedades convenientes a los materiales fenólicos carbonizados que incluyen, por ejemplo, una mayor conductividad. Existe una relación entre la conductividad, el contenido de C-H y el contenido de grafito. Además, a medida que aumenta la proporción de la estructura grafitica ordenada, puede conseguirse una distribución del tamaño de los poros aún más pequeña. En consecuencia, la temperatura de carbonización puede optimizarse para proporcionar las propiedades deseadas. A modo de ejemplo, si se desea una estructura grafitica altamente ordenada, puede aumentarse la temperatura de carbonización, y si se desea una estructura menos ordenada, puede disminuirse la temperatura de carbonización. En consecuencia, el material resultante puede ajustarse para la aplicación de interés.

55 En comparación con los materiales fenólicos electroprocesados, los materiales fenólicos electroprocesados curados y los materiales fenólicos carbonizados no electropulverizados, las perlas fenólicas electroprocesadas carbonizadas tienen una superficie específica BET relativamente grande con una distribución del tamaño de los microporos estrecha.

La alta relación de superficie específica externa a volumen y las características de porosidad uniforme proporcionan propiedades convenientes a los materiales de perlas fenólicas electroprocesadas carbonizadas. Como se entiende fácilmente en la técnica, la superficie específica externa es inversamente proporcional al tamaño de partícula. Dado que los materiales fenólicos carbonizados tienen dimensiones nano o micrométricas, los materiales fenólicos carbonizados tienen grandes áreas superficiales externas.

Las perlas fenólicas carbonizadas producidas por electroprocesamiento tienen una superficie específica BET relativamente grande. A modo de ejemplo, los materiales fenólicos carbonizados tienen una superficie específica BET de al menos 400 a 800 m²/g. La superficie específica BET puede medirse mediante el uso del instrumento Micromeritics ASAP 2010.

Aunque las perlas fenólicas electroprocesadas y curadas exhiben una superficie específica interna mínima, las perlas fenólicas electroprocesadas carbonizadas tienen una superficie específica interna relativamente alta. Las perlas fenólicas carbonizadas pueden proporcionarse con un volumen de microporos de 0,2 a 0,4 cm³/g. Las perlas fenólicas carbonizadas pueden proporcionarse con una distribución del volumen de poros sorprendentemente uniforme. Las perlas fenólicas carbonizadas comprenden más de un 70 % de microporos, preferentemente más de 90 %, aún con mayor preferencia más de 98 %, y aún con mayor preferencia, aproximadamente un 100 %. Los microporos son menores de 20 angstroms. El volumen de poros y la distribución del volumen de poros pueden medirse mediante el uso del instrumento Micromeritics ASAP 2010 y se calculan mediante el uso de una teoría termodinámica estadística de base molecular que relaciona la isoterma de adsorción con las propiedades microscópicas del sistema, incluyendo el tamaño de los poros. Este cálculo es bien conocido en la técnica y se describe en Webb, Paul A y Clyde Orr, "Sección 3.3.7 Density functional theory," Analytical Methods in Fine Particle Technology (1997) 81-87. Los materiales fenólicos carbonizados tienen un volumen total de al menos aproximadamente 0,2 a 0,5 cm³/g.

Por consiguiente, las perlas fenólicas carbonizadas poseen un grado significativo de porosidad, o volumen de poros, incluso sin la etapa opcional de activación como se requiere en muchos materiales para crear una porosidad aceptable. Sin embargo, puede realizarse la activación sobre las perlas fenólicas carbonizadas para crear aún más poros, y para crear poros que sean más grandes que los presentes en el material antes de la activación. Las perlas fenólicas activadas pueden comprender microporos o una mezcla de microporos y mesoporos. Los mesoporos se encuentran en el intervalo de 20 a 500 angstroms. En consecuencia, los materiales fenólicos activados pueden tener una distribución del tamaño de los poros más amplia que la de los materiales fenólicos carbonizados. Los materiales fenólicos activados pueden comprender un 100 % de microporos o de aproximadamente 99 a 100 % de microporos. Pueden desearse mesoporos para que los productos que comprenden materiales fenólicos activados sean más selectivos o adecuados en ciertas aplicaciones particulares.

La alta relación de superficie específica externa a volumen y las características de porosidad uniforme proporcionan propiedades convenientes a las perlas fenólicas electroprocesadas activadas y, por lo tanto, estas perlas fenólicas electroprocesadas activadas pueden ser útiles como adsorbentes. Como se entiende fácilmente en la técnica, la superficie específica externa es inversamente proporcional al tamaño de partícula. Dado que las perlas fenólicas activadas tienen dimensiones nano o micrométricas, las perlas fenólicas activadas tienen grandes áreas superficiales externas.

Las perlas fenólicas activadas producidas por electroprocesamiento tienen una superficie BET relativamente grande. A modo de ejemplo, las perlas fenólicas activadas tienen una superficie BET de 800 m²/g y superiores. La superficie específica BET puede medirse mediante el uso del instrumento Micromeritics ASAP 2010.

En modalidades ilustrativas, las perlas fenólicas electropulverizadas activadas a una temperatura entre aproximadamente 800 °C y aproximadamente 1250 °C tendrán una superficie específica BET de al menos aproximadamente 800 m²/g y superior, y tendrán al menos aproximadamente 60 % y, preferentemente, al menos aproximadamente 65 % de microporos con un ancho de poro menor que aproximadamente 7 Å. Adicionalmente, en otras modalidades ilustrativas, las perlas fenólicas electropulverizadas tienen una superficie específica BET de al menos aproximadamente 1400 m²/g, y al menos aproximadamente 40 %, preferentemente al menos aproximadamente 45 % de microporos con un ancho de poro menor que aproximadamente 7 Å.

Aunque las perlas fenólicas electroprocesadas y curadas exhiben una superficie específica interna mínima, las perlas fenólicas electroprocesadas activadas tienen una superficie específica interna relativamente alta. Las perlas fenólicas activadas pueden proporcionarse con un volumen de microporos de 0,2 a 0,6 cm³/g. Las perlas fenólicas activadas pueden proporcionarse con una distribución del volumen de poros sorprendentemente uniforme. Los materiales fenólicos activados comprenden más de un 70 % de microporos, preferentemente más de 80 %, con mayor preferencia más de 90 %, aún con mayor preferencia más de 98 %, y aún con mayor preferencia, aproximadamente un 100 %. Los microporos son menores de 20 angstroms. El volumen de poros y la distribución del volumen de poros pueden medirse mediante el uso del instrumento Micromeritics ASAP 2010 y se calculan mediante el uso de una teoría termodinámica estadística de base molecular que relaciona la isoterma de adsorción con las propiedades microscópicas del sistema, incluyendo el tamaño de los poros. Este cálculo es bien conocido en la técnica y se describe en Webb, Paul A y Clyde Orr, "Sección 3.3. 7 Density functional theory," Analytical Methods

in Fine Particle Technology (1997) 81-87. Los materiales fenólicos activados tienen un volumen total de al menos aproximadamente 0,2 a 0,6 cm³/g.

Usos de los materiales electroprocesados

5 Los materiales fenólicos electroprocesados carbonizados, y los materiales activados, poseen propiedades particularmente ventajosas que permiten su uso para una variedad de propósitos útiles. La alta relación de superficie externa a volumen de los materiales fenólicos carbonizados proporciona propiedades a los productos que los hacen adecuados para soportes de catalizadores en aplicaciones de catálisis o pilas de combustible, compuestos de gran superficie específica, que incluyen compuestos de fibra de carbono/polímero, y aplicaciones de filtración de gran superficie específica. La porosidad uniforme de los materiales fenólicos carbonizados proporciona propiedades a los productos que los hacen adecuados para aplicaciones de filtración selectiva y de celdas de combustible. Los materiales fenólicos, tanto carbonizados como activados, pueden exhibir mejor adhesión, resistencia y conductividad.

15 Las aplicaciones potenciales de estos materiales fenólicos electroprocesados, que incluyen fibras, esteras fibrosas, perlas y películas, son numerosas y diversas. Los materiales producidos mediante el electrohilado de polímeros fenólicos han mostrado resultados prometedores en una variedad de aplicaciones, que incluyen, por ejemplo, soporte de tejidos, ropa protectora, liberación de fármacos, membranas, nanomáquinas, sensores, refuerzo nanocompuesto, equipos de ingeniería química y laboratorio, electrodos para procesos electroquímicos, accesorios médicos y dentales, adsorbentes para filtración, soportes de catalizadores, productos de seguridad resistentes a las llamas, compuestos, varias aplicaciones biomédicas, materiales de refuerzo, rellenos eléctricamente conductores, músculos artificiales, emisores de campo, matrices de almacenamiento de energía gaseosa y electroquímica tales como baterías y pilas de combustible, y similares. Además, los materiales fenólicos electroprocesados tienen propiedades que los hacen adecuados para aplicaciones en las áreas de la nanoelectrónica, nanomecánica y compuestos. Otra ventaja de producir nanofibras que tienen un diámetro de menos de aproximadamente 1 micrómetro es la capacidad de analizar muchas de las características físicas y químicas de la fibra.

25 Una ventaja adicional de los materiales fenólicos es que las propiedades de los productos pueden ajustarse fácilmente de conformidad con el uso final previsto. Un experto en la técnica puede ajustar fácilmente las propiedades de varias maneras. A modo de ejemplo, la composición del sistema polimérico fenólico puede ajustarse para lograr las propiedades deseadas. Además, las condiciones bajo las cuales se electroprocesa la solución polimérica fenólica pueden ajustarse para proporcionar ciertas propiedades. Las condiciones de los tratamientos posteriores al electroprocesamiento, que incluyen el curado, la carbonización y, opcionalmente, la activación, pueden ajustarse para proporcionar las propiedades deseadas.

30 Preferentemente, puede crearse una porosidad "ajustable" dentro de las fibras con la activación, de manera que pueden crearse adsorbentes selectivos. (Típicamente, el carbono no funcionalizado exhibe adsorciones generales.) Estos adsorbentes selectivos pueden usarse en cualquier aplicación en la que se necesiten adsorbentes para la filtración.

35 Mediante el uso del electrohilado para proporcionar orientación a las fibras, pueden producirse, preferentemente, materiales parecidos a los materiales grafiticos a partir de precursores "no grafitizantes", que podrían extender las opciones del material y reducir los costes energéticos asociados con temperaturas superiores a aproximadamente 2500 °C. Las altas proporciones de grafito, en carbonos típicamente no grafitizantes, podrían proporcionar propiedades eléctricas mejoradas, extendiendo así su funcionalidad en pilas de combustible, baterías y como supercapacitores. Las propiedades mejoradas que se encuentran en las fibras de carbono de dimensiones nanométricas a partir de precursores electrohilados podrían ser una alternativa a los nanotubos para aplicaciones seleccionadas.

Uso en artículos para fumar

45 En una modalidad, los materiales electroprocesados pueden usarse en un artículo para fumar. Un artículo para fumar preferido es un cigarrillo. En modalidades ilustrativas, el material electroprocesado puede ser un material electroprocesado activado. Los materiales electroprocesados activados pueden localizarse en un filtro. En una modalidad ilustrativa, el artículo para fumar comprende de aproximadamente 10 mg a aproximadamente 200 mg de fibras y/o perlas electroprocesadas activadas, con mayor preferencia de aproximadamente 25 mg a aproximadamente 100 mg.

55 En una modalidad particular, las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas pueden usarse en un filtro de cigarrillo. Preferentemente, el filtro de cigarrillo comprende de aproximadamente 10 mg a aproximadamente 200 mg de fibras y/o perlas electroprocesadas activadas, con mayor preferencia de aproximadamente 25 mg a aproximadamente 100 mg. En aun otra modalidad, se proporciona una composición de picadura que comprende las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas descritas anteriormente.

Las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas pueden usarse como un agente de filtración. En particular, las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas pueden usarse como filtros en un artículo para fumar para eliminar gases ligeros del humo de la corriente principal. Los gases ligeros se seleccionan del grupo que consiste en metano,

monóxido de carbono, óxido de nitrógeno, formaldehído, aldehído ácido, similares, y sus combinaciones. El término "humo de la corriente principal" incluye la mezcla de gases que pasan por la varilla de tabaco y salen a través del extremo del filtro, es decir, la cantidad de humo que sale o se aspira del extremo del lado de la boca durante la emisión de humo del artículo para fumar. El humo de la corriente principal contiene humo que se aspira a través de la región encendida del artículo para fumar, posiblemente diluido por el aire que se aspira a través de la envoltura de papel.

Las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas se fabrican mediante el proceso descrito anteriormente en el que un sistema polimérico fenólico se electroprocesa para proporcionar fibras y/o perlas fenólicas que después se curan, luego de curarse se carbonizan, y una vez carbonizadas se activan para proporcionar fibras electroprocesadas activadas.

Las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas son buenos adsorbentes de gases ligeros y, por lo tanto, son buenos adsorbentes que pueden usarse en los artículos para fumar. Los adsorbentes típicos incluyen cualquier material que tenga la capacidad de condensar o retener moléculas de otras sustancias en su superficie. Aunque no se desea estar limitados por la teoría, la adsorción se resulto, principalmente, de las fuerzas de dispersión de London, un tipo de fuerza de Van der Waals, que existe entre las moléculas. Las fuerzas actúan dentro de intervalos extremadamente pequeños, y son aditivas. En la adsorción de la fase gaseosa, las moléculas se condensan de la fase total dentro de los poros del carbón activado. La fuerza motriz para la adsorción es la relación entre la presión parcial y la presión de vapor del compuesto. En la adsorción de la fase líquida o sólida, las moléculas pasan de la fase total a adsorberse en los poros en un estado semilíquido o sólido.

Aunque los adsorbentes típicos, que incluyen carbón y grafito, tienen cierta capacidad de adsorber moléculas, las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas descritas en la presente descripción son adsorbentes preferidos en los artículos para fumar, debido a que las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas tienen fuerzas físicas de adsorción más fuertes, y mayores volúmenes de porosidad adsorbente para los gases ligeros. Se ha descubierto, sorprendentemente, que estas fibras y/o perlas electroprocesadas activadas tienen fuerzas físicas de adsorción más fuertes y mayores volúmenes de porosidad adsorbente para los gases ligeros que el carbón activado formado sin una técnica de electroprocesamiento.

Los materiales electroprocesados activados pueden incluirse en los artículos para fumar en la forma de gránulos, perlas, monolitos, fragmentos, polvo o fibras. En modalidades ilustrativas, las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas pueden usarse en los artículos para fumar en lugar de los adsorbentes típicos. Alternativamente, las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas pueden usarse en los artículos para fumar en combinación con un adsorbente adicional, tal como otro carbono, gel de sílice, partículas de carbón activado, alúmina, resinas de poliéster, zeolita, materiales similares a la zeolita, y sus mezclas. En modalidades ilustrativas, las partículas de carbón activado pueden tener un tamaño de partícula promedio de aproximadamente malla 6 a malla 300. En modalidades ilustrativas, puede proporcionarse, además, un saborizante aguas abajo de las fibras y/o perlas electrohiladas carbonizadas. Esta combinación puede complementar la eliminación de los componentes deseados del humo de la corriente principal.

En una modalidad preferida, los poros del carbón activado comprenden al menos 80 % de microporos y, con mayor preferencia, más de 90 % de microporos. La relación de microporos a poros totales puede variarse mediante el ajuste de las condiciones de los tratamientos posteriores al electroprocesamiento, que incluyen el curado, la carbonización y la activación. La relación de microporos a poros totales puede variarse en dependencia de los gases ligeros seleccionados a atacar y eliminar del humo de tabaco de la corriente principal. Así, como se describe en la presente descripción, los tamaños de los poros y la distribución de poros pueden ajustarse consecuentemente según sea necesario para la aplicación prevista.

Las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas tienen una superficie específica suficiente para adsorber preferentemente los gases ligeros del humo del cigarrillo.

Las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas pueden usarse en varias aplicaciones, que incluyen artículos para fumar, composiciones de picaduras y filtros de cigarrillos. De este modo, en una modalidad, se proporciona un artículo para fumar que comprende fibras y/o perlas electroprocesadas activadas. El artículo para fumar puede ser cualquier artículo que contenga un material fumable, tal como un cigarrillo, una pipa, un tabaco y un cigarrillo no tradicional. Los cigarrillos no tradicionales incluyen, por ejemplo, cigarrillos para sistemas eléctricos para fumar, como se describe en las patentes de Estados Unidos de propiedad mancomunada números 6.026.820; 5.988.176; 5.915.387; 5.692.526; 5.692.525; 5.666.976; y 5.499.636. Las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas pueden localizarse en un filtro. Las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas pueden usarse en los artículos para fumar en lugar de los adsorbentes típicos. Alternativamente, las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas pueden usarse en los artículos para fumar en combinación con un adsorbente adicional, tal como otro carbono, gel de sílice y similares. Esta combinación puede complementar la eliminación de los componentes deseados del humo de la corriente principal.

Se usa una cantidad efectiva de fibras y/o perlas electroprocesadas activadas para eliminar o disminuir la cantidad de uno o más gases ligeros seleccionados en el humo de la corriente principal. Los artículos para fumar típicos

incluirán de aproximadamente 10 mg a aproximadamente 200 mg de fibras y/o perlas electroprocesadas activadas, con mayor preferencia, de aproximadamente 25 mg a aproximadamente 100 mg, aunque la cantidad necesaria también puede determinarse fácilmente mediante una experimentación de rutina y/o ajustarse consecuentemente.

5 Se proporcionan filtros de cigarrillos que comprenden fibras y/o perlas electroprocesadas activadas. Cualquier filtro convencional o modificado puede incorporar las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas. En una modalidad, las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas se incorporan dentro o sobre un soporte tal como papel (por ejemplo, papel boquilla) que se localiza a lo largo de una porción de filtro de un cigarrillo. Tal como reconocerán los expertos en la técnica, dicho papel puede usarse, por ejemplo, como una envoltura o un revestimiento en la porción de filtro del cigarrillo. Las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas también pueden cargarse sobre un soporte tal como un papel, plegado ligera o firmemente, insertado en una porción hueca del filtro de cigarrillo. El soporte tiene, preferentemente, la forma de un material tipo lámina tal como papel crespado, papel de filtro o papel boquilla. Sin embargo, también pueden usarse otros materiales de soporte adecuados tales como materiales orgánicos o inorgánicos compatibles con los cigarrillos.

15 La Figura 2A ilustra un cigarrillo 30 que tiene una varilla de tabaco 31, una porción de filtro 32 y un tapón de filtro de la boquilla 33. Como se muestra, un adsorbente modificado en la superficie puede cargarse en el papel plegado 34 insertado en una cavidad hueca tal como el interior de un manguito de flujo libre 35 que forma parte de la porción de filtro 32.

20 La Figura 2B muestra un cigarrillo 30 que tiene una varilla de tabaco 31 y una porción de filtro 32, en donde el papel plegado 34 se localiza en la cavidad hueca de un primer manguito de flujo libre 36 situado entre el filtro de la boquilla 33 y un segundo manguito de flujo libre 37. El papel 34 puede usarse en formas diferentes a una lámina plegada. Por ejemplo, el papel 34 puede utilizarse como una o más tiras individuales, un rollo, etc. En cualquier forma, puede proporcionarse una cantidad deseada de adsorbente modificado en la superficie en la porción de filtro del cigarrillo mediante su ajuste por unidad de área del papel y/o el área total de papel recubierto empleado en el filtro (por ejemplo, pueden proporcionarse mayores cantidades de adsorbente modificado en la superficie, simplemente, mediante el uso de pedazos más grandes de papel recubierto). En los cigarrillos mostrados en las Figuras 2A y 2B, la varilla de tabaco 31 y la porción de filtro 32 se unen conjuntamente con el papel boquilla 38. En ambos cigarrillos, la porción de filtro 32 puede mantenerse unida mediante una envoltura de filtro 39.

30 Las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas pueden incorporarse en el papel de filtro de varias maneras. Por ejemplo, las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas pueden mezclarse con agua para formar una suspensión. La suspensión puede verterse después sobre el papel de filtro preformado y dejarse secar. Posteriormente, el papel de filtro puede incorporarse en la porción de filtro de un cigarrillo de la manera mostrada en las Figuras 2A y 2B. Alternativamente, el papel seco puede envolverse en forma de tapón e insertarse en una porción de filtro del cigarrillo. Por ejemplo, el papel puede envolverse en forma de tapón e insertarse como un tapón en el interior de un elemento de filtro de flujo libre tal como un manguito de polipropileno o acetato de celulosa. En otro arreglo, el papel puede comprender un revestimiento interno de dicho elemento de filtro de flujo libre.

35 Alternativamente, las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas pueden añadirse al papel de filtro durante el proceso de fabricación del papel. Por ejemplo, las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas pueden mezclarse con la celulosa total para formar una mezcla de pulpa de celulosa. La mezcla puede integrarse después al papel de filtro de conformidad con métodos conocidos en la técnica.

40 En otra modalidad, las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas se incorporan en el material fibroso de la propia porción de filtro del cigarrillo. Estos materiales de filtro incluyen, pero no se limitan a, materiales de filtro fibrosos que incluyen papel, fibras de acetato de celulosa y fibras de polipropileno. Esta modalidad se ilustra en la Figura 2C, que muestra un cigarrillo 30 constituido por una varilla de tabaco 31 y una porción de filtro 32 en la forma de un filtro de tapón-espacio-tapón que tiene un filtro de la boquilla 33, un tapón 40 y un espacio 41. El tapón 40 puede comprender un tubo o pieza sólida de material, tal como fibras de polipropileno o acetato de celulosa. La varilla de tabaco 31 y la porción de filtro 32 se unen conjuntamente con el papel boquilla 38. La porción de filtro 32 puede incluir una envoltura de filtro 39. La envoltura de filtro 39 contiene el material de filtro fibroso tradicional y el adsorbente modificado en la superficie puede incorporarse en o sobre la envoltura de filtro 39 tal como si se recubriera sobre la misma. Alternativamente, las fibras electroprocesadas activadas pueden incorporarse en el filtro de la boquilla 33, en el tapón 40 y/o en el espacio 41. Además, las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas pueden incorporarse en cualquier elemento de la porción de filtro de un cigarrillo. Por ejemplo, la porción de filtro puede consistir solamente en el filtro de la boquilla 33, y las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas pueden incorporarse en el filtro de la boquilla 33 y/o en el papel boquilla 38.

55 Pueden usarse varias técnicas para aplicar las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas a las fibras del filtro u otros soportes de sustrato. Por ejemplo, las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas pueden añadirse a las fibras del filtro antes de que se formen en un cartucho de filtro, por ejemplo, una boquilla para un cigarrillo. Las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas pueden añadirse a las fibras del filtro, por ejemplo, en la forma de un polvo seco o una suspensión, mediante métodos conocidos en la técnica. Si las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas se aplican en la forma de una suspensión (por ejemplo, mediante el uso de un disolvente que permite la

permanencia de la impregnación orgánica sobre el adsorbato), las fibras se dejan secar antes de que se integren en un cartucho de filtro.

5 En otra modalidad preferida, las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas se emplean en una porción hueca de un filtro de cigarrillo. Por ejemplo, algunos filtros de cigarrillos tienen una configuración de tapón/espacio/tapón en la que los tapones comprenden un material de filtro fibroso y el espacio es simplemente un vacío entre los dos tapones de filtro. Este vacío puede llenarse con las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas descritas en la presente descripción. Un ejemplo de esta modalidad se muestra en la Figura 2C. Las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas pueden tener una forma granular o pueden cargarse sobre un soporte adecuado.

10 En otra modalidad, las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas se emplean en una porción de filtro de un cigarrillo para su uso con un dispositivo para fumar, como se describe en la patente de Estados Unidos núm. 5.692.525, cuyo contenido completo se incorpora en la presente descripción como referencia. La Figura 2D ilustra un tipo de construcción de un cigarrillo 100 que puede usarse con un dispositivo eléctrico para fumar. Como se muestra, el cigarrillo 100 incluye una varilla de tabaco 60 y una porción de filtro 62 unida mediante un papel boquilla 64. La porción de filtro 62 contiene, preferentemente, un elemento de filtro de flujo libre tubular 102 y un tapón de filtro de la boquilla 104. El elemento de filtro de flujo libre 102 y el tapón de filtro de la boquilla 104 se unen conjuntamente como un tapón combinado 110 con una envoltura del tapón 112. La varilla de tabaco 60 puede tener varias formas que incorporan uno o más de los siguientes elementos: una envoltura 71, otro elemento de filtro de flujo libre tubular 74, un tapón de tabaco cilíndrico 80 envuelto, preferentemente, en una envoltura del tapón 84, una trama de tabaco 66 que comprende una trama base 68, un material de sabor a tabaco 70, y un espacio vacío 91. El elemento de filtro de flujo libre 74 proporciona una definición estructural y un soporte en el extremo de boquilla 72 de la varilla de tabaco 60. En el extremo libre 78 de la varilla de tabaco 60, la trama de tabaco 66 junto con la envoltura 71 se envuelven alrededor del tapón de tabaco cilíndrico 80. Pueden hacerse varias modificaciones a un arreglo de filtro para un cigarrillo que incorpora fibras y/o perlas electroprocesadas activadas.

25 En un cigarrillo de este tipo, las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas pueden incorporarse de varias maneras, tales como mediante su carga sobre un papel u otro material de sustrato que se ajusta en el pasaje del elemento de filtro de flujo libre tubular 102. También pueden desplegarse como un revestimiento o un tapón en el interior del elemento de filtro de flujo libre tubular 102. Alternativamente, las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas pueden incorporarse en las porciones de pared fibrosa del propio elemento de filtro de flujo libre tubular 102. Por ejemplo, el elemento de filtro o manguito de flujo libre tubular 102 puede fabricarse a partir de materiales adecuados tales como fibras de polipropileno o acetato de celulosa, y las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas pueden mezclarse con dichas fibras antes o como parte del proceso de formación del manguito.

30 En otra modalidad, las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas pueden incorporarse en el tapón de filtro de la boquilla 104 en lugar de en el elemento 102. Sin embargo, al igual que en las modalidades descritas anteriormente, las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas pueden incorporarse en más de un componente de una porción de filtro, como por ejemplo en el tapón de filtro de la boquilla 104 y en el elemento de filtro de flujo libre tubular 102.

35 La porción de filtro 62 de la Figura 2D también puede modificarse para crear un espacio vacío en el que pueda insertarse el adsorbente modificado en la superficie.

40 Como se explicó anteriormente, las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas pueden incorporarse en varios materiales de soporte. Cuando las fibras electroprocesadas activadas se usan en un papel de filtro, ellas pueden tener un diámetro de fibra promedio de 5 μm a 100 nm, preferentemente de 1 μm a 500 nm. En modalidades ilustrativas, las fibras electroprocesadas activadas pueden tener una longitud promedio de aproximadamente 1/10 mm a aproximadamente 12 mm, con mayor preferencia de aproximadamente $\frac{1}{2}$ mm a aproximadamente 6 mm, cuando se usan, por ejemplo, en una sección del tapón de un artículo para fumar.

45 La cantidad de fibras y/o perlas electroprocesadas activadas empleadas en el filtro de cigarrillo por medio de su incorporación sobre un soporte adecuado, tal como un papel de filtro y/o fibras del filtro, depende de la cantidad de gases ligeros en el humo de tabaco y la cantidad de gases ligeros que se desea eliminar. Como un ejemplo, el papel de filtro y las fibras del filtro pueden contener de 10 % a 50 % en peso de fibras y/o perlas electroprocesadas activadas.

50 Una modalidad se refiere a un método para fabricar un filtro de cigarrillo, dicho método que comprende: (i) proporcionar fibras electroprocesadas activadas como se describió anteriormente, e (ii) incorporar las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas en un filtro de cigarrillo. Para incorporar las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas puede utilizarse cualquier método convencional o modificado para fabricar un filtro.

55 Otra modalidad se refiere a un método para fabricar un cigarrillo, dicho método que comprende: (i) proporcionar una picadura a una máquina de fabricación de cigarrillos para formar una varilla de tabaco; (ii) colocar una envoltura de papel alrededor de la varilla de tabaco; (iii) proporcionar un filtro de cigarrillo que comprende las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas descritas anteriormente; y (iv) unir el filtro de cigarrillo a la varilla de tabaco para formar el cigarrillo. En aun otra modalidad, se proporciona un método para fabricar un cigarrillo. El método que comprende: (i) añadir las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas descritas anteriormente a una picadura; (ii) proporcionar

la picadura que comprende las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas a una máquina de fabricación de cigarrillos para formar una varilla de tabaco; y (iii) colocar una envoltura de papel alrededor de la varilla de tabaco para formar el cigarrillo.

5 En otra modalidad, se proporciona una envoltura del artículo para fumar, que comprende fibras electrohiladas carbonizadas. En modalidades ilustrativas, las fibras carbonizadas electrohiladas son fibras carbonizadas activadas.

En otra modalidad, se proporciona una envoltura del artículo para fumar, que comprende perlas electropulverizadas carbonizadas. En modalidades ilustrativas, las perlas carbonizadas electropulverizadas son perlas carbonizadas activadas.

10 Los ejemplos de tipos adecuados de materiales de tabaco incluyen los tabacos curados en atmósfera artificial, los tabacos Burley, Maryland u Oriental, los tabacos raros o especializados, y sus mezclas. El material de tabaco puede proporcionarse en forma de lámina de tabaco; materiales de tabaco procesados tales como tabaco de volumen expandido o inflado, tallos de tabaco procesados tales como tallos de tabaco cortados enrollados o cortados inflados, materiales de tabaco reconstituidos; o mezclas de estos. La invención puede ponerse en práctica además con sustitutos del tabaco.

15 En la fabricación de cigarrillos, el tabaco se emplea normalmente en forma de picadura, es decir, en forma de fragmentos o cuerdas cortadas en anchos que varían de aproximadamente {fracción (1/10)} pulgada a aproximadamente {fracción (1/20)} pulgada o incluso {fracción (1/40)} pulgada. Las longitudes de las cuerdas están en el intervalo de entre aproximadamente 0,25 pulgada a aproximadamente 3,0 pulgadas. Los cigarrillos pueden comprender además uno o más saborizantes u otros aditivos (por ejemplo, aditivos para el quemado, humectantes, agentes que modifican la combustión, agentes colorantes, aglutinantes, etc.) conocidos en la técnica.

20 Las técnicas para la fabricación de cigarrillos se conocen en la técnica y pueden usarse para incorporar el adsorbente modificado en la superficie. Los cigarrillos resultantes pueden fabricarse para cualquier especificación deseada mediante el uso de técnicas de fabricación de cigarrillos estándar o modificadas y equipos. Los cigarrillos de la invención pueden estar en el intervalo de aproximadamente 50 mm a aproximadamente 120 mm de longitud. 25 Generalmente, un cigarrillo normal es de aproximadamente 70 mm de largo, un "tamaño King" es de aproximadamente 85 mm de largo, un "tamaño Super King" es de aproximadamente 100 mm de longitud, y uno "largo" es usualmente de aproximadamente 120 mm de longitud. La circunferencia es de aproximadamente 15 mm a aproximadamente 30 mm de circunferencia, y preferentemente alrededor de 25 mm. La densidad de embalaje está típicamente entre el intervalo de aproximadamente 100 mg/cm³ a aproximadamente 300 mg/cm³, y preferentemente 30 150 mg/cm³ a aproximadamente 275 mg/cm³.

En aun otra modalidad se proporciona un método para utilizar un artículo para fumar que comprende las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas descritas anteriormente. El método consiste en encender el artículo para fumar a fin de crear humo e inhalar el humo, en donde, durante la emisión de humo del cigarrillo, las fibras y/o perlas electroprocesadas activadas eliminan, del humo de la corriente principal, preferentemente los gases ligeros 35 seleccionados del grupo que consiste en metano, monóxido de carbono, óxido de nitrógeno, formaldehído, aldehído ácido, similares, y sus combinaciones.

"Emisión de humo" de un cigarrillo significa el calentamiento o combustión del cigarrillo para formar humo, que puede inhalarse. Generalmente, la emisión de humo de un cigarrillo implica encender un extremo del cigarrillo e inhalar el humo del cigarrillo a través del extremo del lado de la boca del cigarrillo, mientras que el tabaco contenido 40 en el mismo experimenta una reacción de combustión. Sin embargo, el cigarrillo puede fumarse además por otros medios. Por ejemplo, el cigarrillo puede fumarse al calentar el cigarrillo y/o calentar mediante el uso de medios de calentadores eléctricos, como se describe en las patentes de Estados Unidos comúnmente asignadas números 6.053.176; 5.934.289; 5.934.289, 5.591.368 o 5.322.075, por ejemplo.

EJEMPLOS

45 Los siguientes ejemplos son ilustrativos y se pretende que no sean limitantes.

Materiales. Las resinas fenólicas disponibles comercialmente, resol y novolaca con 6,5 % en peso de hexametenetramina fueron proporcionadas generosamente por Durez Corporation. Se adquirieron poli(acrilonitrilo), (PAN) y N, N-dimetilformamida, (DMF) 99 %, [D15855-0] de Aldrich Chemical Co., Inc. Se utilizaron alcohol etílico (grado 200, Acros Organics) y DMF como disolventes para las resinas fenólicas y PAN, respectivamente. Las resinas fenólicas disponibles comercialmente, resol (peso molecular promedio de 9.700 g/mol) y novolaca (peso molecular promedio de 13.200 g/mol) con 6,5 % en peso de hexametenetramina fueron proporcionadas generosamente por Durez Corporation. Se utilizó alcohol etílico (grado 200, Acros Organics) como disolvente. 50

Instalación de electrohilado. Debido al bajo volumen de producción del producto final y a la necesidad de una cantidad suficiente de material para el posterior procesamiento y caracterización, se realizaron múltiples ensayos de los procesos de electrohilado, tanto para el PAN como para las resinas fenólicas, mediante el uso de los mismos lotes de materias primas. 55

Ejemplo 1Síntesis de nanofibras fenólicas a partir de una solución polimérica de resol/novolaca

- Se preparó una solución al 40 % en peso de resol (MW promedio = 9300) en etanol mediante la mezcla del polvo seco con el etanol en una botella Nalgene de 125 ml. La solución se agitó en un vibrador de plataforma durante al menos 24 horas con el fin de asegurar una disolución completa. Se preparó una segunda solución de novolaca al 50 % en peso (MW promedio = 13000) con 6,5 % en peso de hexametilentetramina en etanol mediante la mezcla del polvo seco con el etanol en una botella Nalgene de 125 ml. La solución se agitó en un vibrador de plataforma durante al menos 24 horas con el fin de asegurar una disolución completa. Una vez que cada solución se había disuelto completamente, se preparó una mezcla 1:1 de resol al 40 % en peso y 50 % en peso de novolaca.
- La solución compuesta se transfirió después a una jeringa de polipropileno Becton & Dickinson (B&D) de 10 ml equipada con una aguja de pipeteado de punta roma de acero inoxidable, calibre 18, de 2" (pulgadas). La solución se suministró a una velocidad de flujo de 8-13 ml/h mediante el uso de una bomba de jeringa de KD Scientific, modelo 100, pero podría ser menor si se desea (5-6 ml/h) o mayor (hasta 20 ml/h) con este arreglo específico. Sin embargo, si la velocidad de flujo era demasiado alta, se producía un goteo en la punta de la aguja. Un voltaje de 15 a 17 kilovoltios (kV) se aplicó a la aguja con el fin de conseguir las condiciones de electrohilado y se fijó en 15 kV para la mayor parte del experimento. El voltaje se aplicó a la aguja a través de una pinza cocodrilo que se conectó a una fuente de alimentación de alto voltaje de Spellman High Voltage Electronics Corporation, modelo SL10, (salida de 0-60 kilovoltios/166 microamperios). Se produjo una corriente mínima de menos de un microamperio una vez que se aplicó el voltaje. El objetivo de recolección para las fibras electrohiladas se localizó a 15-20 cm de la punta de la aguja de la jeringa (fuente) y consistía en un tambor cilíndrico giratorio de aluminio que tenía las siguientes dimensiones: 3 pulgadas de largo y diámetro, respectivamente.
- Durante el proceso de electrohilado, ocurrió una evaporación casi completa del etanol para producir una estera fibrosa electrohilada no tejida seca. Para asegurar que el etanol se eliminara esencialmente, las fibras electrohiladas se dejaron en el tambor giratorio durante aproximadamente 5 a 10 minutos antes de retirar la estera del tambor. Después de que se completó el proceso de electrohilado, la estera fibrosa electrohilada no tejida se retiró del tambor, se pesó y se transfirió a una cápsula de cuarzo, y esta última, junto con las fibras electrohiladas, se colocó entonces en un horno tubular Thermolyne 21100. La masa total de la estera fibrosa electrohilada antes del curado fue 11,1680 g.
- El horno tubular se usó para curar la estera electrohilada mediante su calentamiento a 160 °C y una velocidad de rampa de 0,1 °C/min, con una velocidad de flujo de nitrógeno de 0,20 l/min. El proceso de curado se continuó durante 2-8 horas una vez que la temperatura del horno alcanzó 160 °C para asegurar la reticulación. Se espera que las fibras curadas puedan dejarse en el horno durante 48 horas, en las condiciones indicadas de 160 °C y velocidad de flujo de nitrógeno de 0,2 l/min con un impacto mínimo sobre las fibras. No se observaron diferencias subjetivas al permitir que las fibras curadas se expusieran a las condiciones de curado durante un período de tiempo prolongado. Aunque una velocidad de rampa de 0,1 °C/min fue eficaz en el proceso de curado, la velocidad de rampa se incrementó, sin embargo, hasta 1-2 °C/min. La temperatura de curado está por encima de la temperatura de fusión y, por lo tanto, la única manera de retener la morfología de las fibras es exponer el material a un aumento muy gradual de la temperatura para asegurar que la reticulación comience antes de que se alcance la temperatura de transición vítrea del polímero.
- Después del curado, la masa de la muestra se registró como 11,1575 g. El material fibroso curado se colocó sobre una cápsula de cuarzo y dentro del horno tubular Thermolyne 21100, y la temperatura se incrementó hasta 800 °C a una velocidad de rampa de 10 °C/min y una velocidad de flujo de nitrógeno de 0,5 l/min. Una vez alcanzada la temperatura de 800 °C, el horno permaneció isotérmico durante 2 horas. Después de carbonizar la muestra, se enfrió a temperatura ambiente y la masa de las fibras carbonizadas se registró como 6,2998 g. En este ejemplo particular, el rendimiento de carbono fue 56,46 %.
- Las fibras electrohiladas, curadas y carbonizadas, producidas a partir de la relación 1:1 de 50 % en peso de novolaca en etanol a 40 % en peso de resol en etanol, se caracterizaron mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido (SEM) JMS-840 (JEOL) para determinar si la estructura de la fibra había permanecido intacta durante todo el procesamiento posterior al electrohilado. Las imágenes de SEM para una mezcla 1:1 de 40 % en peso de resol y 50 % en peso de novolaca (con 6,5 % de hexametilentetramina) disueltos en etanol se muestran en las Figuras 3A, 3B y 3C, para las fibras electrohiladas, curadas y carbonizadas, respectivamente. Las fibras carbonizadas mostraron diámetros tan pequeños como 50 nanómetros, siendo el más grande de aproximadamente 3,5 micrómetros. La variación en el diámetro de la fibra se debió a la variación en la velocidad de flujo, el voltaje y la distancia de deposición durante el proceso de electrohilado. (Véanse las Figuras 3A, 3B y 3C).
- Con el fin de determinar la superficie específica y el volumen total de poros del material fibroso, se utilizó el instrumento Micromeritics ASAP 2010. A aquellos familiarizados con la relación entre el tamaño de partícula y la superficie específica externa, se entiende que existe una relación inversa. Las fibras electrohiladas proporcionan una gran superficie específica externa debido al diámetro de la fibra de dimensiones nano y micrométricas. También se midió la superficie específica interna de las fibras.

Las fibras electrohiladas, las fibras curadas y las fibras carbonizadas se prepararon individualmente para la superficie específica y el volumen total de poros (el volumen total de poros y la distribución del volumen de poros se calcularon a partir de la teoría del funcional de la densidad). Cada muestra se colocó en un tubo de vidrio y se evacuó la humedad y los vapores atmosféricos. Las fibras curadas y las fibras carbonizadas se expusieron a temperaturas de 150 °C durante la etapa de evacuación, pero las fibras electrohiladas no se expusieron a esta temperatura durante la evacuación para evitar la fusión y la alteración de la morfología de las fibras. Cada muestra se evacuó durante 2 horas. El tubo de vidrio y el tubo con la muestra se pesaron para determinar la masa de la muestra.

El tubo de vidrio con cada muestra se colocó en el contenedor para medir la superficie específica después de determinarse la masa del material para cada ensayo. Se utilizó argón para las mediciones. Los resultados de las mediciones mostraron una superficie específica interna mínima para las fibras electrohiladas y curadas, 2-3 m²/g, de manera que las fibras carbonizadas mostraron una superficie específica relativamente alta de aproximadamente 600 m²/g para las muestras duplicadas. Las fibras de carbono exhiben una isoterma de Tipo I como se ilustra en la Figura 4. Los resultados de la superficie específica BET, el volumen de microporos y el volumen total de poros para las fibras fenólicas electrohiladas, las fibras fenólicas curadas y las fibras fenólicas carbonizadas se resumen en la Tabla I de la Figura 5.

Del volumen total de poros de las fibras electrohiladas carbonizadas, la distribución del tamaño de los poros consistía en microporos, que eran predominantemente de 5 Å. La distribución del tamaño de los poros de las fibras electrohiladas carbonizadas del Ejemplo 1 se ilustra en la Figura 6.

20 Ejemplo 2

Ejemplo comparativo - Síntesis de materiales fenólicos no electrohilados

Para determinar si podía generarse la misma superficie específica interna a partir de la mezcla mencionada anteriormente de novolaca/resol, sin la etapa del electrohilado del precursor, una porción de la misma solución polimérica que se usó para el electrohilado se colocó en el tubo de cuarzo y se curó a las condiciones establecidas (sin electrohilado para crear una estera fibrosa). Tras la evaporación del disolvente y el curado, se pesó la muestra y se guardó una porción de la muestra para medir la superficie específica.

El material no electrohilado curado se colocó en el horno tubular y se sometió a las condiciones de carbonización descritas anteriormente. La muestra se enfrió y se pesó. Se prepararon muestras no electrohiladas curadas y muestras no electrohiladas carbonizadas de una relación 1:1 de 50 % en peso de novolaca con 6,5 % de hexametilentetramina y 40 % en peso de resol para medir la superficie específica como se indicó anteriormente. Los resultados de las muestras no electrohiladas curadas y carbonizadas fueron similares a los de las fibras electrohiladas y curadas descritas anteriormente (es decir, una superficie específica interna despreciable). Por lo tanto, la carbonización de las muestras no electrohiladas no creó una superficie específica interna elevada como se creó en las fibras electrohiladas carbonizadas. Por consiguiente, el proceso de electrohilado es efectivo en la producción de fibras de carbono con una superficie específica elevada.

Los resultados de la superficie específica BET, el volumen de microporos y el volumen total de poros para la muestra no electrohilada, la muestra no electrohilada curada y la muestra no electrohilada carbonizada se resumen en la Tabla II de la Figura 5.

Ejemplo 3

40 Medición del contenido grafitico de las fibras fenólicas

Una porción de las fibras curadas del Ejemplo 1 se expusieron a temperaturas de carbonización de 1000 °C, con una velocidad de rampa de 10 °C/min y una velocidad de flujo de nitrógeno de 0,5 a 0,6 l/min. El rendimiento de carbono fue 54,65 %. Las fibras carbonizadas se caracterizaron mediante una microscopía electrónica de transmisión para determinar si las fibras exhibían un ordenamiento con la estructura de carbono desordenada o indicaciones de grafito. Se utilizó el instrumento Philips Tecnai (TEM) para estudiar la muestra con gran aumento. La muestra carbonizada (1000 °C) mostró un aumento en el orden en una proporción de la fibra, como se evidencia por una alineación sistemática a nivel microscópico. Aunque no se cuantificó la proporción de la estructura que se ordenó con relación a la no ordenada, la proporción ordenada puede incrementarse progresivamente mediante el aumento de la temperatura durante la pirólisis (hasta 2000 °C). Este aumento de la temperatura puede cambiar las proporciones de estructuras ordenadas a no ordenadas y, por lo tanto, alterar las propiedades del material. Las muestras de las fibras curadas del Ejemplo 1 se exponen a temperaturas de 1200 °C, 1500 °C, 1600 °C, 1800 °C y 2000 °C mediante el uso de un horno de alta temperatura, Webb 25 Red Devil, en una atmósfera inerte de argón.

Las fibras carbonizadas a 800 °C también se caracterizaron mediante el uso de una microscopía electrónica de transmisión para determinar si las fibras exhibían un ordenamiento con la estructura de carbono desordenada o indicaciones de grafito. Se utilizó el instrumento Philips Tecnai (TEM) para estudiar la muestra con gran aumento. La muestra carbonizada (800 °C) mostró un grado no significativo de cristalinidad observable.

La Figura 7 representa imágenes obtenidas mediante HRTEM de fibras de resinas fenólicas electrohiladas carbonizadas a 1000 °C (a), 1600 °C (b, c) que muestran una alineación parcial; grafito a 1600 °C (d); y 1800 °C (e, f). La Figura 8A representa una XRD para las fibras de resinas fenólicas electrohiladas carbonizadas a 1000 °C (a), 1200 °C (b), 1400 °C (c), 1600 °C (d), 1800 °C (e), y 2000 °C (f). La Figura 8B representa una XRD para el contenedor de la muestra.

Ejemplo 4

Dopaje con nanopartículas de cobre

En una variación del Ejemplo 1, unas nanopartículas de cobre de 20-30 nanómetros se dispersaron en la solución de 40 % en peso de resol en etanol. La solución de resol se combinó con una solución de novolaca, preparada como se describió en el Ejemplo 1. La solución combinada se electrohila como se describió en el Ejemplo 1. Las fibras fenólicas resultantes se curan y se carbonizan, como también se describió.

Las nanopartículas de cobre aumentan la conductividad de la solución, mejorando así la hilabilidad. Las nanopartículas de cobre también proporcionan propiedades eléctricas mejoradas a las fibras fenólicas carbonizadas finales, haciéndolas adecuadas para una gama más amplia de aplicaciones.

Ejemplo 5

Electropulverización

Se prepararon soluciones fenólicas de 20 a 35 % en peso de resol (MW promedio = 9700) en etanol, soluciones fenólicas de 20 a 35 % en peso de novolaca (WM promedio = 13.000) en etanol, y soluciones fenólicas de 15 a 35 % en peso de novolaca (MW promedio = 29.295) en etanol, como se describió anteriormente para el Ejemplo 1. Estas soluciones fenólicas se sometieron individualmente a la electropulverización en lugar de electrohilado. El proceso de electropulverización utiliza un líquido no disolvente en un vaso de precipitados como el objetivo.

Cuando un líquido no disolvente se usó como el objetivo, el proceso de electropulverización produjo esferas (perlas) poliméricas uniformes. Las perlas se separan y recolectan del vaso de precipitados de líquido no disolvente. Las perlas se procesan (es decir, se curan y se carbonizan) como se describió anteriormente para el Ejemplo 1.

Las perlas, obtenidas a partir de las soluciones fenólicas de 15 % en peso de novolaca (WM promedio = 29.295) en etanol, se analizaron mediante SEM y la Figura 9 ilustra una imagen obtenida mediante SEM de las perlas antes de cualquier procesamiento posterior. Se midieron los diámetros de las perlas: de 100 nanómetros a 5 micrómetros.

Ejemplo 6

Mezclas poliméricas fenólicas

Se prepararon mezclas poliméricas fenólicas con poli(ácido acrílico) y acetato de celulosa, y después se electrohilaron. Se prepararon mezclas de 12 a 1 y 9 a 1 de polímero fenólico a poli(ácido acrílico) (MW promedio = 1,5 millones) mediante el uso de novolaca al 40 % en peso (MW promedio = 13000), preparada como se describió en el Ejemplo 1. Además, se prepararon mezclas de 12 a 1 y 9 a 1 de polímero fenólico a poli(ácido acrílico) mediante el uso de una mezcla 50/50 de resol y novolaca, preparada como se describió en el Ejemplo 1.

Las soluciones resultantes se electrohilaron como se describió anteriormente para el Ejemplo 1. Las nanofibras fenólicas resultantes se curan y carbonizan, como también se describió anteriormente para el Ejemplo 1.

Las propiedades mecánicas de estas nanofibras fenólicas carbonizadas se prueban para determinar la resistencia a la tracción y la elasticidad.

También se prepararon mezclas poliméricas con acetato de celulosa. Se preparó una mezcla 50/50 de solución de acetato de celulosa y solución de novolaca. La solución de acetato de celulosa era una solución al 15 % en peso de acetato de celulosa (MW promedio = 30.000) en una mezcla 2:1 de acetona y dimetilamida. La solución de novolaca era una solución al 50 % en peso de novolaca (MW promedio = 13.000) en etanol, preparada como se describió en el Ejemplo 1. Además, se preparó una mezcla 3/1 de solución polimérica fenólica y solución de acetato de celulosa. La solución polimérica fenólica era una mezcla 50/50 de resol y novolaca en etanol, preparada como se describió en el Ejemplo 1. La solución de acetato de celulosa era una solución al 12 % en peso de acetato de celulosa (MW promedio = 50.000) en acetona.

Las soluciones resultantes se electrohilaron como se describió anteriormente para el Ejemplo 1. Las nanofibras fenólicas resultantes se curan y carbonizan, como también se describió anteriormente para el Ejemplo 1.

Las propiedades mecánicas de estas nanofibras fenólicas carbonizadas se prueban para determinar la resistencia a la tracción y la elasticidad.

Ejemplo 7Preparación de fibras fenólicas electrohiladas

Electrohilado de resinas fenólicas. Se preparó una mezcla homogénea 1:1 de resol y novolaca mediante el uso de una solución al 50 % en peso de resol en alcohol etílico (EtOH) y una solución al 50 % en peso de novolaca, con 6,5 % en peso de hexametilentetramina, en EtOH. La solución polimérica resultante se extrajo en una jeringa de polipropileno de 10 ml equipada con una aguja de punta roma de acero inoxidable, calibre 18, de dos pulgadas. La jeringa y la aguja de acero inoxidable acoplada, llenas con la solución polimérica, se colocaron en una bomba de jeringa KD Scientific (modelo 100) que se ajustó para suministrar 10 ml/h de la solución a un objetivo de aluminio conectado a tierra cuando se cargaba a través de una fuente de alto voltaje (Spellman High Voltage Electronics Corporation, modelo SL10). El voltaje aplicado fue 16-17 kilovoltios (kV) y la distancia desde la punta de la aguja hasta el dispositivo de recolección conectado a tierra fue 15 cm. El dispositivo de recolección conectado a tierra consistió en un cilindro de aluminio giratorio de 3 pulgadas de diámetro dispuesto en capas con una hoja de aluminio extraíble. Un esquema de la instalación experimental de electrohilado usada para este estudio se representa en la Figura 1. Adicionalmente, un 50 % en peso de novolaca en EtOH y un 50 % en peso de resol en EtOH se electrohilaron con las condiciones mencionadas anteriormente.

Curado de resinas fenólicas. Las esteras fibrosas electrohiladas de resinas fenólica y la solución polimérica "no electrohilada" se curaron para formar materiales reticulados infusibles antes de la carbonización. Para los materiales electrohilados, el proceso de curado fue crucial para mantener la morfología de las fibras generada durante el proceso de electrohilado. Una porción de la solución polimérica de resol/novolaca se curó como tal para su comparación con las fibras electrohiladas. Los materiales previamente pesados que se iban curar se colocaron en una cápsula de cuarzo y en el centro de un tubo de cuarzo en un horno tubular Thermolyne 21100. La temperatura se elevó en rampa hasta 160 °C y se mantuvo isotérmicamente durante al menos dos horas con una purga continua de nitrógeno a 0,2 l/min.

Carbonización de resinas fenólicas. Las fibras electrohiladas curadas y los materiales de resinas fenólicas totales curados se carbonizaron a temperaturas de 800 °C y 1000 °C mediante el uso del horno tubular Thermolyne 21100. Para cada ensayo de carbonización, el material previamente pesado se colocó en una cápsula de cuarzo, que se deslizó en la misma localización central en el horno tubular. Para el ciclo de carbonización, la temperatura se elevó en rampa hasta el punto de consigna a 10 °C/min y se mantuvo isotérmicamente durante dos horas con un flujo continuo de nitrógeno de 0,5 l/min.

Para la carbonización a temperaturas superiores a 1000 °C, se utilizó un horno de vacío/gas inerte de alta temperatura R.D. Webb 25 Red Devil. Primeramente, las muestras electrohiladas se carbonizaron en el horno tubular Thermolyne 21100 mediante el uso del ciclo mencionado anteriormente. Después de que el proceso se completó a 800 °C o 1000 °C, la muestra se pesó y colocó en una copa de grafito y dentro del Red Devil debajo de varias capas de grafito y aislamiento cerámico. La presión se redujo a menos de 50 torr mediante el uso de una bomba de vacío y se purgó con argón hasta que se obtuvo una presión positiva. El ciclo de purga se repitió tres veces antes de iniciar cada ciclo de carbonización de mayor temperatura para asegurar la eliminación del oxígeno y la humedad del sistema. Para la carbonización, la temperatura se elevó en rampa hasta el punto de consigna predeterminado a una velocidad de 10 °C/min y se mantuvo isotérmicamente durante dos horas con un flujo continuo de argón de 0,5 l/min. La principal diferencia entre la carbonización a menor temperatura y la carbonización a mayor temperatura fue la utilización de argón en lugar de nitrógeno para el ambiente inerte.

Ejemplo 8Comparación de fibras electrohiladas fenólicas y fibras electrohiladas de PAN

Fibras electrohiladas de PAN. Se prepararon fibras electrohiladas fenólicas como se describió anteriormente para el Ejemplo 7.

Electrohilado del PAN. Se prepararon soluciones al 8 % en peso y 10 % en peso de PAN en DMF. Un matraz lleno de PAN en DMF, a la concentración predeterminada, se colocó en un baño de aceite mineral y sobre una placa de calentamiento, de manera que la temperatura de la solución se mantuvo por debajo de 70 °C para formar una solución homogénea. El procedimiento mencionado anteriormente, descrito para el electrohilado de resinas fenólicas, se utilizó para el PAN. Se investigaron varias condiciones de procesamiento a fin de determinar las más adecuadas con el objetivo de fabricar fibras para su posterior carbonización.

Las variables de proceso investigadas fueron voltaje aplicado, velocidad de flujo volumétrico y distancia de deposición. Las condiciones de electrohilado seleccionadas para el PAN fueron 18,5 kV, 10 ml/h y 15 cm, para el voltaje aplicado, la velocidad de flujo volumétrico y la distancia de deposición, respectivamente. El objetivo también se dispuso en capas con una hoja de aluminio para facilitar la extracción de la estera fibrosa. La estera fibrosa se extrajo de la hoja y se almacenó, de manera similar al procedimiento descrito para las resinas fenólicas electrohiladas.

Estabilización del PAN. Las fibras electrohiladas de PAN se estabilizaron en un horno programable Fisher Scientific Isotemp (Modelo 495A). La estera fibrosa se colocó sobre una hoja de aluminio y dentro del horno con un flujo de aire constante y el siguiente programa para el ciclo de calentamiento: velocidades de calentamiento en rampa 1, 2 y 3 de 1 °C/min, temperatura 1, 2 y 3 de 200 °C, 250 °C y 300 °C, respectivamente; y tiempos de permanencia 1, 2 y 3 de 120 min. El horno se enfrió en rampa hasta la temperatura ambiente a una mayor velocidad y tiempos de permanencia más cortos para cada una de las tres etapas. Al completarse el ciclo de estabilización, se pesó el material fibroso. La solución consistente en 10 % en peso de PAN en DMF se utilizó para el estudio de la carbonización.

Pirólisis/Carbonización. Los materiales de PAN se carbonizaron a temperaturas de 800 °C a 1000 °C mediante el uso del horno tubular Thermolyne 21100. Para cada ensayo de carbonización, el material previamente pesado se colocó en una cápsula de cuarzo, que se deslizó en la misma localización central en el horno tubular. Para las temperaturas de carbonización de 800 °C a 1000 °C, se utilizó una velocidad de rampa de calentamiento de 10 °C/min con una velocidad de flujo volumétrico de nitrógeno continua de 0,5 l/min. Después de obtenerse el punto de consigna de temperatura, el material se mantuvo isotérmicamente durante dos horas. El proceso de enfriamiento fue similar al descrito para el proceso de curado de las resinas fenólicas. El rendimiento de carbonización de las resinas fenólicas a 800 °C fue aproximadamente 50 % comparado con el 40 % para el PAN. No ocurrió una pérdida de peso significativa a las temperaturas por encima de 800 °C.

Para la carbonización a temperaturas superiores a 1000 °C, se utilizó un horno de vacío/gas inerte de alta temperatura R.D. Webb 25 Red Devil. Primeramente, las muestras electrohiladas se carbonizaron en el horno tubular Thermolyne 21100 mediante el uso del ciclo mencionado anteriormente. Después de que el proceso se completó a 800 °C o 1000 °C, la muestra se pesó y colocó en una copa de grafito y dentro del Red Devil debajo de varias capas de grafito y aislamiento cerámico. Se redujo la presión a menos de 50 torr mediante el uso de una bomba de vacío y se purgó con argón hasta que se obtuvo una presión positiva. Se repitió el ciclo de purga tres veces antes de iniciar cada ciclo de carbonización de mayor temperatura para asegurar que todo el oxígeno y la humedad se eliminaran del sistema. Se utilizó un ciclo similar al de los 800 °C y 1000 °C para la carbonización a mayor temperatura, mediante el uso de una velocidad de rampa de calentamiento de 10 °C/min con una velocidad de flujo volumétrico de argón continua de 0,5 l/min y un tiempo de permanencia isotérmico de 2 horas. Cuando el ciclo isotérmico se completó, la temperatura se redujo en rampa hasta alcanzar las condiciones de temperatura ambiente. La principal diferencia entre la carbonización a menor temperatura y la carbonización a mayor temperatura fue la utilización de argón en lugar de nitrógeno para el ambiente inerte. Al completarse cada ciclo, se pesó la muestra.

Microscopía electrónica de barrido. Los materiales fibrosos electrohilados, estabilizados o reticulados intermedios, y carbonizados de resinas fenólicas en EtOH y PAN en DMF se caracterizaron mediante el uso de una microscopía electrónica de barrido, JEOL JMS-840, para obtener una medida cualitativa de la morfología de las fibras, la distribución del diámetro de las fibras y el impacto de las múltiples etapas de procesamiento. De interés específico fue asegurar que se mantuviera la morfología de las fibras después del sometimiento de los materiales fibrosos a las altas temperaturas de curado y carbonización. Antes del análisis, las muestras se colocaron sobre tapones de muestra de aluminio y se revistieron con una fina capa de aleación de paladio/oro para asegurar que las muestras fueran conductores eléctricos.

Adsorción. Las isothermas de adsorción y la superficie específica de los materiales se determinaron mediante el uso del instrumento Micromeritics ASAP 2010 (Norcross, GA.) y la distribución del tamaño de los poros e incremental se calcularon por medio de la teoría del funcional de la densidad (DFT) a través del software proporcionado con el instrumento y se resumen en la Tabla 1. Antes de las mediciones, cada muestra curada y carbonizada se colocó en un tubo de muestra, de 1,27 cm de diámetro exterior cerrado con un SealFrit, y se desgasificó durante 2 horas a una temperatura de 150 °C y una presión de vacío inferior a 20 torr en el puerto de desgasificación del analizador. Después de que el proceso de desgasificación se completó, la unidad de tubo de muestra se transfirió al puerto de análisis. El argón se seleccionó como la molécula de sonda porque es esférico, monatómico, no polar y se prefiere sobre el nitrógeno para los estudios de microporosidad. Para una presión relativa menor que 0,01, se aplicó una dosificación volumétrica fija de 10 cm³/g de argón líquido y para las presiones relativas mayores o iguales que 0,01, la cantidad de dosificación volumétrica de argón se calculó sobre la base de satisfacer presiones relativas predeterminadas hasta e incluyendo presiones relativas de aproximadamente 0,9.

Se utilizó la microscopía electrónica de barrido para determinar la información relativa al diámetro y la morfología de las fibras. Las fibras electrohiladas conservaron su morfología durante todo el proceso de curado/estabilización y carbonización. Aunque se produjo una pérdida significativa de peso durante el procesamiento, fue difícil determinar un porcentaje de reducción en el diámetro de las fibras a partir de las micrografías obtenidas mediante SEM debido a la variabilidad global en el diámetro de las fibras. Las Figuras 10A y 10B muestran micrografías obtenidas mediante SEM de fibras electrohiladas carbonizadas de resinas fenólicas y fibras electrohiladas carbonizadas de PAN producidas a 1000 °C, respectivamente; con lo cual se describió el electrohilado específico en la sección experimental. Los diámetros de las fibras carbonizadas fenólicas (Figura 10A) se encontraban en el intervalo de aproximadamente 250 nm y 2-3 µm, en comparación con los diámetros de las fibras carbonizadas de PAN (Figura 10B) que variaban de aproximadamente 150 nm a 500 nm. Se produjeron fibras de carbono de PAN con diámetros tan pequeños como 75-100 nm a partir de soluciones de PAN/DMF de menor concentración, específicamente 8 %

en peso. Se han reportado fibras electrohiladas carbonizadas de PAN tan pequeñas como 50 nm e inferiores. Las fibras de carbono de PAN disponibles comercialmente también se carbonizaron para su comparación con las fibras electrohiladas. Los diámetros de las fibras de PAN disponibles comercialmente fueron aproximadamente 10 μm y, por lo tanto, significativamente más grandes que las fibras electrohiladas carbonizadas de resinas fenólicas y de PAN.

Aunque en este estudio no se midieron las propiedades mecánicas, las fibras carbonizadas de PAN fueron lo suficientemente fuertes como para soportar múltiples etapas de manipulación sin romperse, mientras que las fibras fenólicas requirieron una manipulación suave durante las etapas de procesamiento para minimizar la rotura. Las propiedades mecánicas de los compuestos fenólicos electrohilados carbonizados pueden mejorarse mediante el uso de aditivos, copolímeros, mezclas de otros sistemas poliméricos y similares.

Los resultados de la superficie específica BET, el volumen de microporos y los volúmenes de poros totales calculados mediante el uso de la DFT se muestran más adelante en la Tabla 1. Los resultados de BET indicaron que a medida que aumentaba la temperatura de carbonización, disminuía la superficie específica. La superficie específica BET de las fibras fenólicas carbonizadas a 1600 °C fue significativamente menor que la de las temperaturas de carbonización más bajas y fue más representativa de las fibras carbonizadas de PAN. El PAN electrohilado carbonizado mostró una superficie específica BET significativamente menor que todas las resinas fenólicas electrohiladas carbonizadas, con la excepción de la resina fenólica carbonizada a 1600 °C. Debido a la cantidad limitada de la muestra (aproximadamente 50 mg), la diferenciación entre muestras con áreas superficiales específicas BET de aproximadamente 100 m^2/g o menos debe considerarse esencialmente la misma, ya que el error experimental fue mayor con las muestras no porosas.

De conformidad con la nomenclatura de la IUPAC, los microporos tienen anchos inferiores a 20 angstroms (o 2 nm), los mesoporos tienen anchos entre 20 angstroms y 500 angstroms (2 nm a 50 nm), y los macroporos tienen anchos mayores de 500 angstroms (50 nm). Las resinas fenólicas electrohiladas carbonizadas a temperaturas de 800 °C a 1400 °C mostraron un volumen total de poros que era, esencialmente, todo el volumen de microporos. La resina fenólica electrohilada carbonizada a 1600 °C no mostró ningún volumen de microporos medible. El PAN electrohilado carbonizado mostró un volumen total de poros significativamente más bajo y, por tanto, un volumen de microporos, cuando se comparó con el de las resinas fenólicas electrohiladas carbonizadas.

Tabla 1. Superficie específica BET y volumen de poros (DFT) para las resinas fenólicas y PAN electrohilados carbonizados.

Muestra	Descripción	Superficie específica BET (m^2/g)	Volumen de poros DFT	
			Volumen de microporos (cm^3/g)	Volumen total (cm^3/g)
PHC800	Mezcla fenólica @800 °C	571	0, 226	0,232
PHC1000	Mezcla fenólica @1000 °C	506	0, 200	0,208
PHC1200	Mezcla fenólica @1200 °C	525	0, 211	0, 211
PHC1400	Mezcla fenólica @1100 °C	413	0, 165	0, 165
PHC1600	Mezcla fenólica @1600 °C	21	0,001	0,031
<hr/>				
PANC800	PAN @800 °C	141	0,025	0,056
PANC1000	PAN @1000 °C	108	0, 011	0, 033
PANC1200	PAN @1200 °C	32	0, 002	0,014
PANC1400	PAN @1400 °C	28	0, 003	0, 009
PANC1600	PAN @1600 °C	60	0, 000	0,000

Cuando las soluciones poliméricas de PAN/DMF y resinas fenólicas/EtOH se electrohilan, estabilizan/curan y carbonizan, crean materiales fibrosos con propiedades de adsorción claramente diferentes. Las fibras fenólicas carbonizadas mostraron una microporosidad relativamente alta, sin grabado o activación adicional de las fibras, en comparación con las fibras carbonizadas de PAN que mostraron una porosidad insignificante. El volumen de poros puede reducirse mediante la exposición del material a temperaturas cada vez más altas, lo que permite la capacidad de, potencialmente, ajustar la distribución del tamaño de los poros para una aplicación de interés específica. Las fibras fenólicas pueden producirse mediante el uso de un disolvente benigno para el medio ambiente, lo que las hace más atractivas desde la perspectiva de la seguridad en comparación con el PAN, que utiliza DMF como disolvente.

10 Caracterización

Microscopía electrónica de barrido (SEM). Los materiales fibrosos electrohilados, reticulados intermedios y carbonizados de resinas fenólicas se caracterizaron mediante el uso de una microscopía electrónica de barrido (JEOL JSM-840) para obtener una medida cualitativa de la morfología de las fibras, la distribución del diámetro de las fibras y el impacto de las múltiples etapas de procesamiento. De interés específico fue asegurar que se mantuviera la morfología de las fibras después del sometimiento de los materiales fibrosos a las altas temperaturas de curado y carbonización. Antes del análisis, las muestras se colocaron sobre tapones de muestra de aluminio y se revistieron con una fina capa de aleación de paladio/oro para asegurar que las muestras fueran conductores eléctricos.

La Figura 10A ilustra unas fibras electrohiladas carbonizadas de resinas fenólicas (relación 1:1 de 50 % en peso de novolaca y 50 % en peso de resol, ambos en EtOH). Los resultados de las micrografías obtenidas mediante SEM indican que la morfología de las fibras generada durante el electrohilado se ha mantenido a lo largo de los procesos de curado y carbonización. Aunque se observaron diámetros de fibra de aproximadamente 200 nm para las fibras electrohiladas, la mayoría de los diámetros varió entre aproximadamente 500 nm y varios micrómetros. Después de que las fibras electrohiladas se curaron y pirolizaron, las fibras resultantes parecían estar comprendidas entre aproximadamente 100 nm y aproximadamente 1 μm o menos. Las Figuras 12A y 12B muestran micrografías obtenidas mediante SEM de fibras electrohiladas generadas a partir de una solución al 50 % en peso de resol en EtOH y una solución al 50 % en peso de novolaca en EtOH. Sin embargo, las fibras no se reticularon adecuadamente ni tuvieron la integridad mecánica deseada para la posterior carbonización. Actualmente, se están investigando otras condiciones de electrohilado y curado con las fibras individuales de resol y novolaca además de diferentes relaciones de resol a novolaca.

Adsorción. Las isothermas de adsorción de argón se midieron a 87,29 K mediante el uso del analizador Micromeritics ASAP 2010 (superficie específica acelerada y porosímetro, Norcross, GA). Antes de los experimentos, las muestras curadas y carbonizadas se desgasificaron durante 2 horas a 150 °C bajo una presión de vacío menor de 20 torr. La superficie específica, A_{BET} , se determinó a partir de la parte lineal de la ecuación de BET ($P/P_0 = 0,06 \sim 0,30$). La distribución del tamaño de los poros para las muestras se calculó a través del método de regularización de conformidad con la teoría del funcional de la densidad (DFT) mediante el uso de DFT Plus. Véase, por ejemplo, Micromeritics Instrument Corporation, DFT plus, Norcross, GA, 1997. Para una presión relativa menor que 0,01, se aplicó una dosificación volumétrica fija de 10 cm^3/g de argón líquido. Para presiones relativas mayores o iguales que 0,01, la cantidad de dosificación volumétrica de argón se calculó sobre la base de satisfacer presiones relativas predeterminadas hasta e incluyendo aproximadamente 0,9.

La cantidad de gas adsorbido es una función de la presión parcial (concentración) del adsorbato, la temperatura del sistema, el adsorbato y el adsorbente. La medición de la cantidad de un compuesto adsorbido sobre un adsorbente frente a la concentración o presión a una temperatura constante da como resultado una isoterma de adsorción. La Figura 13 muestra las isothermas de adsorción de Ar a partir de fibras fenólicas electrohiladas pirolizadas a temperaturas que varían de 600 °C a 2000 °C. Las fibras de carbono generadas a temperaturas de 800 °C a 1400 °C exhiben isothermas típicas de adsorción del tipo I según se define en la clasificación de la IUPAC. Las isothermas se caracterizan por un brusco aumento vertical, indicativo del relleno de microporos a presiones relativas de aproximadamente 10^{-6} a 10^{-5} seguido de un incremento gradual en el volumen adsorbido a medida que aumenta la presión relativa. Después de alcanzar una presión relativa de aproximadamente 0,1, el aumento adicional en la adsorción es relativamente bajo como se indica por la línea casi horizontal cuando la presión relativa se aproxima a 0,9. El volumen total de argón adsorbido fue superior a 200 cm^3/g para las fibras de carbono pirolizadas a 800 °C, 190 cm^3/g para las muestras de fibra de carbono a 1000 °C y 1200 °C, y aproximadamente 150 cm^3/g para las fibras producidas a 1400 °C. En cambio, las isothermas de adsorción de argón para las fibras de carbono pirolizadas a temperaturas de 1600 °C a 2000 °C indican que el material es no poroso. El volumen total adsorbido en el intervalo de presión relativa de 10^{-6} a 0,9 fue aproximadamente 25 cm^3/g , 6 cm^3/g y 1 cm^3/g para las muestras a 1600 °C, 1800 °C y 2000 °C, respectivamente. De manera similar, el comportamiento de adsorción de las fibras electrohiladas y las fibras electrohiladas curadas indican que estos materiales también son no porosos, como se muestra en la Figura 14, donde el volumen total adsorbido fue 13 cm^3/g y 5 cm^3/g , respectivamente. Una porción de la solución polimérica que consistía en una mezcla 1:1 de novolaca y resol en etanol se curó y posteriormente se pirolizó sin haberse procesado como fibras mediante electrohilado. Las isothermas de adsorción de argón indicaron que estos materiales son no porosos.

Áreas superficiales específicas BET. Las áreas superficiales específicas BET para las fibras electrohiladas, curadas y carbonizadas se proporcionan en la Tabla 1. Las fibras electrohiladas y las fibras electrohiladas curadas no mostraron, esencialmente, ninguna superficie específica interna. Las fibras electrohiladas pirolizadas a temperaturas de 800 °C a 1400 °C revelaron áreas superficiales específicas BET que variaban entre casi 600 m²/g y aproximadamente 400 m²/g, con la temperatura de carbonización más baja que producía la superficie específica más grande. A temperaturas de carbonización superiores a 1400 °C, los materiales mostraron áreas superficiales específicas BET inferiores a 25 m²/g, lo que indica que el material era esencialmente no poroso. La Figura 15 muestra áreas superficiales BET para fibras electrohiladas carbonizadas en función del tratamiento térmico. La curva indica que se produjo una transformación dentro del material, tal como una densificación del material y la eliminación de defectos dentro de los planos en forma de cinta. Las áreas superficiales de las fibras de carbono pirolizadas a mayores temperaturas son más indicativas que las encontradas para los carbonos vítreos típicos para todo el intervalo de temperatura estudiado. La mezcla de resinas fenólicas, no electrohilada, curada y pirolizada a temperaturas de 800 °C, 1200 °C y 1800 °C produjo áreas superficiales específicas BET de menos de 25 m²/g. Se supone que las razones para la superficie específica relativamente alta de las fibras electrohiladas pirolizadas a temperaturas de 800 °C a 1400 °C sin activación son, en parte, una función de la técnica de procesamiento, la dimensión nanométrica de las fibras y una separación entre capas mayor que 4 Å entre las cintas desorganizadas de las láminas de grafeno de una o dos capas que forman un espacio considerable para que se produzca la adsorción. Se ha reportado que los cálculos teóricos y la adsorción de gas han indicado que la microporosidad en los carbonos no grafitizados consiste principalmente en poros ranurados de 6-8 Å de ancho. Las fibras de carbono pirolizadas a temperaturas más altas se debatirán en secciones posteriores.

Difracción de rayos X. Los patrones de XRD se obtuvieron después de la carbonización de las resinas fenólicas electrohiladas y no electrohiladas, mediante el uso del sistema de difracción de rayos X Philips Analytical (actualmente PANanalytical) X'PERT PRO usando Cu, radiación K α a 45 kV, 40 mA y un detector X'celerator. Las muestras se trituraron hasta obtener polvo y se prepararon como capas delgadas sobre placas de aluminio. Los datos se recogieron con un tamaño de paso de 0,00836 ° y una velocidad de barrido de 0,008848 °2 θ /s entre 2 °2 θ and 75 °2 θ .

Se realizó una XRD sobre las fibras electrohiladas carbonizadas (1000 °C a 2000 °C) para proporcionar una comprensión adicional de los cambios estructurales que ocurren en función del tratamiento térmico. Como se muestra en las Figuras 8A y 8B (que ilustran las reflexiones desde el contenedor de la muestra) se observa una banda ancha correspondiente a las reflexiones desde los planos (00,2) a 2 θ \approx 26 ° que es de baja intensidad a 1200 °C y aumenta a medida que la temperatura se eleva incrementalmente hasta 2000 °C. Los tamaños de cristal pequeños y las diversas imperfecciones del cristal, tales como deformaciones y fallas, pueden afectar el patrón de difracción, produciendo un ensanchamiento del pico. Un cambio en el pico (00,2) con el tratamiento térmico es resultado de una disminución en la separación entre capas, d(002), como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Difracción de rayos X: tamaño del cristalito en la dirección c, separación interplanar d(00,2), de fibras fenólicas electrohiladas a temperaturas de 1000 °C a 2000 °C

Temperatura °C	2 θ °	Separación interplanar d Å	Altura de la pila L _c nm
1000	24,92	3,57	11
1200	24,97	3,56	42
1400	25,02	3,56	32
1600	26,46	3,37	210
1800	26,38	3,38	171
2000	26,49	3,36	280

A las temperaturas de 1600 °C, 1800 °C y 2000 °C, las separaciones entre capas d(00,2) son 3,37 Å, 3,38 Å y 3,36 Å, respectivamente, lo que indica la presencia de grafito. La mezcla no electrohilada de resinas fenólicas, pirolizada a temperaturas de 1000 °C, 1200 °C y 1800 °C, indicó unas separaciones entre capas d(00,2) de 3,58 Å, 3,48 Å y 3,46 Å, respectivamente, indicando que los materiales tienen un bajo grado de ordenamiento, pero un mayor ordenamiento con el aumento de la temperatura. La ecuación de Scherrer se utilizó para calcular el tamaño medio del cristalito, en la dirección c, L_c, donde

$$L_c = K\lambda/B_{(2\theta)}\cos\theta.$$

En la ecuación de Scherrer, K es el factor de forma y se utilizó un valor de 0,9, $B_{(2\theta)}$ es el ancho del pico de difracción (anchura a media altura, FWHM menos el ancho del instrumento) en radianes para el pico (002), λ es la longitud de onda de los rayos X (1,541874 Å) y θ es el ángulo de difracción. Los resultados, mostrados en la Tabla 2, indican una tendencia al aumento del tamaño del cristalito, o altura de pila de las láminas de grafeno, en función de la temperatura. Los resultados deben usarse sólo para fines de tendencias ya que la ecuación se derivó para los cristales cúbicos, y aunque frecuentemente se aplique a los anchos de pico de los materiales no cúbicos, en este caso es más adecuada como una aproximación.

Distribución del tamaño de los poros. Las distribuciones del tamaño de los poros (PSD), calculadas mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT), indican que los anchos de poro para las fibras electrohiladas de carbono pirolizadas a temperaturas de 800 °C a 1400 °C son predominantemente microporos. En la Figura 16, las curvas (a), (b), (c) y (d) muestran las curvas de distribución del tamaño de los poros para los anchos de poro que varían de 4 Å (capacidad de medición de gama baja) hasta 10 Å que es la región de la porosidad medida para estas muestras. Para la muestra a 800 °C se observa una distribución de tipo gaussiano relativamente estrecha que tiene su centro en aproximadamente 5 Å. A medida que la temperatura de pirólisis se incrementa a 1000 °C, la distribución del tamaño de los poros cambia a dos picos más pequeños de tipo gaussiano, esencialmente del mismo ancho y altura, lo que indica la reducción de una porción de los tamaños de los poros. A medida que la temperatura aumenta hasta 1200 °C y después a 1400 °C, una distribución de tipo gaussiano sigue presente y tiene su centro alrededor de 5 Å, pero con una cola hacia la derecha. Esto es evidencia de un nuevo reordenamiento estructural de la red en forma de cinta. Adicionalmente, parece que también puede haber un cambio hacia poros de tamaños aún menores que 4 Å, sin embargo se requieren otras técnicas analíticas para validar esta hipótesis. El volumen de microporos, mesoporos y total para las fibras electrohiladas pirolizadas a temperaturas comprendidas entre 800 °C y 1400 °C se resumen en la Tabla 3 y muestran que el volumen total consiste predominantemente en microporos con volúmenes que varían de 0,226 cm³/g a 0,165 cm³/g, respectivamente.

Tabla 3. Superficie específica BET y distribución del tamaño de los poros (DFT) para las resinas fenólicas electrohiladas carbonizadas

Muestra	Temperatura (°C)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)	V _{total} (cm ³ g ⁻¹)
e-hilada	25	3	0,000	0,006	0,006
e-hilada curada	160	36	0,000	0,030	0,030
e-hilada y carbonizada	800	575	0,226	0,007	0,233
e-hilada y carbonizada	1000	506	0,200	0,008	0,208
e-hilada y carbonizada	1200	525	0,211	0,000	0,211
e-hilada y carbonizada	1400	413	0,165	0,000	0,165
e-hilada y carbonizada	1600	21	0,001	0,003	0,004
e-hilada y carbonizada	1800	4	0,000	0,007	0,007
e-hilada y carbonizada	2000	10	0,001	0,003	0,004

Parece que existe una formación de volumen de microporos en las fibras fenólicas electrohiladas pirolizadas a temperaturas que varían de 800 °C a 1400 °C, con la distribución más uniforme observada para los 800 °C que tiene su centro alrededor de 5 Å. A medida que la temperatura aumenta incrementalmente hasta 2000 °C, se observa una disminución en el volumen de microporos abiertos. El volumen de microporos observado para las fibras electrohiladas carbonizadas no estuvo presente en los materiales no electrohilados producidos a partir de la misma mezcla de resinas fenólicas para el intervalo de temperatura de 800 °C a 1800 °C. Se ha reportado que los carbonos “no grafitizantes” y el grafito policristalino sintético poseen una porosidad considerable que se asocia estrechamente con la estructura del carbono, así como con las técnicas de fabricación y los materiales precursores. Aunque aún no se comprende bien, parece que el electrohilado proporciona un mecanismo para crear precursores de carbono que, cuando se pirolizan a temperaturas de 800 °C a 1400 °C, forman nanofibras de carbono microporosas derivadas de resinas fenólicas.

Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Mediante HRTEM se obtuvieron imágenes para determinar el efecto de los tratamientos térmicos sobre las microestructuras de los materiales de carbono fibrosos.

El instrumento usado fue un microscopio electrónico de transmisión de emisión por efecto de campo Philips/FEI Tecnai F20 que operaba a un potencial de aceleración de 200 KV. Se recolectaron espectros de dispersión de energía con un detector de ventana delgada EDAX, un analizador de la altura del pulso EDAX, y los datos se analizaron con el software Emispec's Tecnai image analysis (TIA). Las imágenes obtenidas mediante HRTEM se recolectaron con un filtro de imágenes Gatan (GIF), así como espectros de pérdida de energía de electrones (EELS). Las transformadas rápidas de Fourier de las imágenes de la red cristalina, los análisis de las transformaciones y los análisis de los espectros EELS se realizaron con el software Gatan's Digital micrograph.

La mezcla de resinas fenólicas que no se había electrohilado fue pirolizada y examinada mediante HRTEM para la comparación de las estructuras de carbono con las que se forman después del electrohilado. Macroscópicamente, esto produjo una masa de material vítreo con una fractura concooidal. La Figura 17 representa imágenes obtenidas mediante HRTEM de alícuotas trituradas del vidrio que revelan que consistía en un enredo de elementos lineales entrelazados. Estos elementos lineales son los bordes de las láminas de grafeno aromático mencionadas anteriormente con un grosor de un átomo de carbono. Las láminas se agrupan en paquetes de láminas paralelas y se deforman en orientaciones circulares a casi circulares. El grosor de estos paquetes es variable, como se ve en la imagen, pero normalmente varía entre dos y hasta siete láminas por paquete. La geometría deformada o casi circular de los paquetes de láminas de grafeno probablemente imposibilitaría la permeabilidad a los gases (en este caso Ar) utilizados para la determinación de BET. Los grosores entre las láminas definen la separación $d(00,2)$ detectada por difracción de rayos X. Estos pueden medirse directamente en la imagen o "promediarse" a través de la imagen con una transformada rápida de Fourier. La frecuencia que denota las separaciones $(00,2)$ aparece como un anillo difuso alrededor del origen. El centro de este anillo, la separación "media", indicó que la separación interplanar entre las láminas de grafeno dentro de esta imagen es aproximadamente 3,79 Å. Un anillo adicional que se encuentra fuera de esta frecuencia corresponde a las separaciones $\{(10,0)$ del grafito 2-H a 2,15 Å. Aunque las separaciones interplanares se han relacionado con el grafito, debe señalarse que no hay grandes regiones dentro de este material vítreo que podrían denominarse como grafito cristalino. La naturaleza difusa del anillo $(00,2)$ indicó que esta separación es variable y la geometría de anillo indica orientaciones aleatorias del eje c, y por lo tanto las láminas de grafeno. En cambio, la intensidad $\{(10,0)\}$ está definida, lo que indica una variabilidad mucho menor de las distancias C-C dentro de cada lámina de grafeno. Los patrones de difracción de electrones, que muestrean un área mayor que la mostrada en la imagen obtenida mediante HRTEM, se ven similares con una separación $(00,2)$ entre capas promedio de aproximadamente 3,47 Å. Esta es casi idéntica a la determinada anteriormente por difracción de rayos X, 3,46 Å.

Las imágenes obtenidas mediante HRTEM de las fibras electrohiladas carbonizadas se ven muy similares superficialmente, ya que consistían en láminas de grafeno. A medida que la temperatura de carbonización se incrementó de 1000 °C a 1600 °C, el número de láminas por paquete también aumentó, de una a 6 o más capas. Esta condición parece permanecer esencialmente constante hasta 2000 °C. Por encima de 1600 °C, las muestras pirolizadas mostraron otro fenómeno interesante. Las láminas más cercanas a los lados de cada fibra tendían a estar parcialmente alineadas con ese borde. Esto es evidente en algunas de las imágenes y sus transformadas de Fourier, así como en algunos de los patrones de difracción de electrones. Los lados de las fibras habrían experimentado una mayor tensión superficial que el interior de las fibras durante el proceso de hilado. A medida que disminuye el diámetro de la fibra, esta superficie, y presumiblemente la alineación de las láminas de grafeno, podría aumentar. Con una mayor alineación de las láminas de grafeno, podría formarse una estructura más cercana a la del grafito clásico. De hecho, los granos de grafito se encontraron de forma esporádica en muchas de las fibras de resinas fenólicas electrohiladas calentadas a 1600 °C o más (Figura 7). Se encontraron comúnmente en los bordes de las fibras donde podrían haberse nucleado sobre las láminas de grafeno alineadas en esa región. Se ha reportado un mecanismo llamado grafitización por esfuerzo en el que se produce una transformación repentina en grafito. Véase, por ejemplo, Inagaki, M. y Meyer, R.A., en *Chemistry and Physics of Carbon*, Throrer P.A. y Radovic, L.R., editores, Dekker: NY, vol. 26, 1999. Los esfuerzos de cizallamiento introducen una deformación hacia carbonos porosos al aplanar los poros. Véase, por ejemplo, Oberlin, A. y Terrière, G. *Carbon*, 1975, 13, 367 y Bustin, R.M.; Rouzaud, J.N. y Ross, J.V. *Carbon*, 1995, 33(5), 679. Este fenómeno se ha observado en las películas delgadas de poliimida (Kapton, Upilex, Novax y PPT) carbonizadas y grafitizadas hasta 3000 °C. Se descubrió que se grafitizaban repentinamente por encima de 2100 °C cuando las paredes de los poros se rompían. Véase, por ejemplo, Bourgerette, C.; Oberlin, A.; e Inagaki, M., *J. Mater. Res.*, 1995, 10(4), 1024.

La estructura de estos cristales es interesante ya que una intensidad aparece alrededor de 2,08 Å en un ángulo de aproximadamente 80 ° con respecto al eje c. Esto sugirió que la intensidad representaba la reflexión $(10,1)$ del grafito romboédrico (3-R) (grupo espacial R3) en lugar del grafito 2-H que se supuso para la mayor parte del carbono. Sin embargo, la variación en el apilamiento y orientación del eje c genera intensidades muy marcadas cuando se analizan grandes porciones de cualquier cristal.

Ejemplo 9

Fibras de carbono activadas a partir de resinas fenólicas electrohiladas

Fibras electrohiladas de PAN. Se prepararon fibras electrohiladas fenólicas como se describió anteriormente para el Ejemplo 7. Las muestras carbonizadas a 1000 °C se seleccionaron para su posterior activación.

Activación. Las fibras fenólicas electrohiladas carbonizadas se sometieron a un proceso de activación. Para activar las fibras fenólicas carbonizadas, se colocó una muestra en un tubo de cuarzo y este se situó en un horno tubular (Thermolyne). El horno se purgó con una mezcla de N₂/CO₂ (la mezcla de N₂/CO₂ puede variarse de 100 % de CO₂ a 10 % de CO₂). La temperatura del horno se aumentó hasta entre 900 y 1000 °C. El proceso de activación continuó durante 20 minutos a 5 horas una vez que la temperatura alcanzó 900 a 1000 °C. Después de la activación, las isotermas de adsorción de argón se midieron a 87,29 K para las fibras fenólicas electrohiladas carbonizadas activadas, y se calcularon el volumen de argón adsorbido, el volumen total de poros, el volumen de microporos y la superficie específica BET.

Adsorción. Las isotermas de adsorción y la superficie específica de los materiales se determinaron mediante el uso del instrumento Micromeritics ASAP 2010 (Norcross, GA.) y la distribución del tamaño de los poros e incremental se calcularon por medio de la teoría del funcional de la densidad (DFT) a través del software proporcionado con el instrumento y se resumen en la Tabla 4. Antes de las mediciones, cada muestra curada y carbonizada se colocó en un tubo de muestra, de 1,27 cm de diámetro exterior cerrado con un SealFrit, y se desgasificó durante 2 horas a una temperatura de 150 °C y una presión de vacío inferior a 20 torr en el puerto de desgasificación del analizador. Después de que el proceso de desgasificación se completó, la unidad de tubo de muestra se transfirió al puerto de análisis. El argón se seleccionó como la molécula de sonda porque es esférico, monatómico, no polar y se prefiere sobre el nitrógeno para los estudios de microporosidad. Para una presión relativa menor que 0,01, se aplicó una dosificación volumétrica fija de 10 cm³/g de argón líquido, y para las presiones relativas mayores o iguales que 0,01, la cantidad de dosificación volumétrica de argón se calculó sobre la base de satisfacer presiones relativas predeterminadas hasta e incluyendo presiones relativas de aproximadamente 0,9.

Los resultados de la superficie específica BET, el volumen de microporos y los volúmenes de poros totales calculados mediante el uso de la DFT se muestran más adelante en la Tabla 4 para las fibras fenólicas electrohiladas carbonizadas activadas. De conformidad con la nomenclatura de la IUPAC, los microporos tienen anchos inferiores a 20 angstroms (o 2 nm), los mesoporos tienen anchos entre 20 angstroms y 500 angstroms (2 nm a 50 nm), y los macroporos tienen anchos mayores de 500 angstroms (50 nm).

Tabla 4. Superficie específica BET y volumen de poros (DFT) para las resinas fenólicas electrohiladas carbonizadas activadas.

Resinas fenólicas		DFT				
Combustión (%)	S _{BET} (m ² /g)	V _{ultra-micro} (cm ³ /g)	V _{super-micro} (cm ³ /g)	V _{tot-micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	V _{total} (cm ³ /g)
0	506	0,152	0,048	0,200	0,008	0,208
15	872	0,234	0,115	0,350	0,002	0,352
26	1033	0,283	0,131	0,414	0,000	0,414
40	1239	0,308	0,189	0,496	0,000	0,496
62	1404	0,235	0,326	0,561	0,000	0,561
72	1548	0,280	0,344	0,624	0,000	0,624

En el Ejemplo 9, los porcentajes variables de combustión mostrados en la Tabla 4 se obtuvieron mediante la exposición de las fibras fenólicas electrohiladas carbonizadas originales (procesadas en las mismas condiciones) a diferentes tiempos de activación o tiempos de permanencia. Alternativamente, la concentración del gas oxidante, la temperatura, o un gas oxidante diferente, tal como vapor, podrían usarse para manipular las propiedades resultantes de las fibras activadas. A medida que aumentaba el % de combustión, aumentaba la superficie específica BET. La Figura 19 muestra las isotermas de adsorción de argón para las fibras fenólicas electrohiladas carbonizadas activadas. El volumen total de poros y el volumen de supermicroporos aumentaron en función del incremento del por ciento de combustión (los supermicroporos se definen con poros que tienen anchos entre 7 Å y 20 Å, *M.M. Dubinin, Carbon, 1989, 27(3): 457-467*). Bajo la activación utilizada para generar esta serie de muestras activadas, no se desarrolló un volumen de mesoporos.

Ejemplo 10

Fibras de carbono activadas a partir de PAN electrohilado

PAN electrohilado. El PAN electrohilado se preparó como se describió anteriormente para el Ejemplo 8. Las muestras carbonizadas a 1000 °C se seleccionaron para su posterior activación.

Activación. El PAN electrohilado carbonizado se sometió después a un proceso de activación.

Para activar las fibras de PAN electrohiladas carbonizadas, se colocó una muestra en un tubo de cuarzo y este se localizó en un horno tubular (Thermolyne). El horno se purgó con una mezcla de N_2/CO_2 (la mezcla de N_2/CO_2 puede variarse de 100 % de CO_2 a 10 % de CO_2). La temperatura del horno se aumentó hasta entre 900 y 1000 °C. El proceso de activación continuó durante 20 minutos a 5 horas una vez que la temperatura alcanzó 900 a 1000 °C. Después de la activación, las isothermas de adsorción de argón se midieron a 87,29 K para las fibras de PAN carbonizadas activadas, y se calcularon el volumen de argón adsorbido, el volumen total de poros, el volumen de microporos y la superficie específica BET. Figura 20.

Adsorción. Las isothermas de adsorción y la superficie específica de los materiales se determinaron mediante el uso del instrumento Micromeritics ASAP 2010 (Norcross, GA.) y la distribución del tamaño de los poros e incremental se calcularon por medio de la teoría del funcional de la densidad (DFT) a través del software proporcionado con el instrumento y se resumen en la Tabla 5. Antes de las mediciones, cada muestra curada y carbonizada se colocó en un tubo de muestra, de 1,27 cm de diámetro exterior cerrado con un SealFrit, y se desgasificó durante 2 horas a una temperatura de 150 °C y una presión de vacío inferior a 20 torr en el puerto de desgasificación del analizador. Después de que el proceso de desgasificación se completó, la unidad de tubo de muestra se transfirió al puerto de análisis. El argón se seleccionó como la molécula de sonda porque es esférico, monatómico, no polar y se prefiere sobre el nitrógeno para los estudios de microporosidad. Para una presión relativa menor que 0,01, se aplicó una dosificación volumétrica fija de 10 cm^3/g de argón líquido, y para las presiones relativas mayores o iguales que 0,01, la cantidad de dosificación volumétrica de argón se calculó sobre la base de satisfacer presiones relativas predeterminadas hasta e incluyendo presiones relativas de aproximadamente 0,9.

Tabla 5. Superficie específica BET y volumen de poros (DFT) para PAN electrohilado carbonizado activado.

PAN		DFT				
Combustión (%)	S_{ABET} (m^2/g)	$V_{ultra-micro}$ (cm^3/g)	$V_{super-micro}$ (cm^3/g)	$V_{tot-micro}$ (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	V_{total} (cm^3/g)
0	108	0,000	0,011	0,011	0,022	0,033
12	416	0,089	0,072	0,161	0,009	0,170
22	888	0,120	0,196	0,316	0,044	0,360
31	1128	0,144	0,233	0,376	0,094	0,470
47	1362	0,108	0,295	0,403	0,161	0,561
60	1462	0,195	0,517	0,712	0,078	0,790

En el Ejemplo 10, los porcentajes variables de combustión mostrados en la Tabla 5 se obtuvieron mediante la exposición de las fibras de PAN electrohiladas carbonizadas originales (procesadas en las mismas condiciones) a diferentes tiempos de activación o tiempos de permanencia. Alternativamente, la concentración del gas oxidante, la temperatura, o un gas oxidante diferente, tal como vapor, podrían usarse para manipular las propiedades resultantes de las fibras activadas. A medida que aumentaba el % de combustión, aumentaba la superficie específica BET. La Figura 21 muestra las isothermas de adsorción de argón para las fibras fenólicas electrohiladas carbonizadas activadas. El volumen total de poros y el volumen de supermicroporos aumentaron en función del incremento del porcentaje de combustión. Bajo la activación utilizada para generar esta serie de muestras activadas, no se desarrolló un volumen de mesoporos.

Ejemplo 11

Fibras de carbono a partir de resinas fenólicas, disponibles comercialmente activadas (fibras Novoloid)

Se adquirieron fibras novoloid curadas de American Kynol, Inc. (NY). Las fibras curadas adquiridas se carbonizaron mediante el uso de la instalación experimental y las condiciones descritas en los Ejemplos 9 y 10. Las fibras novoloid carbonizadas se activaron después siguiendo los mismos procedimientos descritos en el Ejemplo 9. Las fibras novoloid procesadas comercialmente carbonizadas y activadas con un 17 % de combustión mostraron una superficie específica BET de 873 m^2/g , que era similar a las fibras fenólicas electrohiladas carbonizadas activadas a una combustión comparable. La cromatografía de gases inversa (IGC) fabricada por Surface Measurement Systems, Allentown, PA se usó para investigar las características de adsorción de los gases ligeros. En cada medición, se envasaron aproximadamente 25 mg de una muestra de fibra de carbono activada (fibras fenólicas electrohiladas carbonizadas activadas y fibras novoloid carbonizadas activadas) en una columna de vidrio de 30 cm de largo y 3 mm de diámetro interno. Se colocó lana de vidrio en ambos extremos de la columna de vidrio para mantener la

muestra en el centro. Se utilizó helio como el gas portador y se seleccionó metano como el gas modelo. En la medición, 20 ml/min de una mezcla de helio-metano con una relación volumétrica de 20:1 se purgó continuamente a través de la columna y la concentración de metano en la salida se monitorizó con un detector de ionización de llama. Se midieron las curvas de ruptura; se calculó el volumen de metano adsorbido y el calor de adsorción. La comparación de los resultados se muestra en la Tabla 6.

5

Tabla 6. Comparación de la adsorción de metano para las fibras de carbono activadas: fibras electrohiladas frente a fibras procesadas comercialmente

Tipo de fibra de carbono activada	SA BET (m ² /g)	% Combustión	Vol. total de microporos (cm ³ /g)	Vol. total de poros (cm ³ /g)	Cantidad adsorbida (mMol/g)	Calor de adsorción (kJ/mol)
Fibras electrohiladas de resinas fenólicas	872	15,0 %	0,35	0,352	0,69	-11,42
Fibras comerciales novoloid	873	16,9 %	0,32	0,393	0,35	-6,06

10 La Tabla 6 muestra que ambas muestras poseen similares áreas superficiales específicas BET, % de combustión, volumen total de microporos, sin embargo, las fibras de resinas fenólicas electrohiladas carbonizadas activadas mostraron una mayor cantidad de metano adsorbido y calor de adsorción exotérmico (negativo se refiere a "exotérmico" e indica que es termodinámicamente favorable en este caso) cuando se compara con las fibras novoloid carbonizadas activadas. Aunque en este caso se usó metano como el gas modelo, se prevé que el monóxido de carbono, el óxido de nitrógeno, el acetaldehído, el amoníaco, el etano, el hidrógeno, el oxígeno, el formaldehído, el butano, etc., muestren resultados similares.

15

Ejemplo 12

Fibras de PAN disponibles comercialmente activadas

20

Se obtuvieron fibras de PAN estabilizadas de Zoltek, St. Louis, MO. Las fibras estabilizadas obtenidas se carbonizaron mediante el uso de la instalación experimental y las condiciones descritas en los Ejemplos 9 y 10. Después, las fibras carbonizadas se activaron y se midieron las propiedades de adsorción siguiendo los mismos procedimientos descritos en los Ejemplos 9 y 10. La Tabla 7 muestra las áreas superficiales específicas BET y la distribución del tamaño de los poros calculada (mediante el uso de la DFT) para las fibras de carbono hiladas convencionalmente activadas.

25

Tabla 7. Superficie específica BET y volumen de poros (DFT) para el PAN procesado convencionalmente carbonizado activado.

Combustión (%)	S _{BET} (m ² /g)	DFT				
		V _{ultra-micro} (cm ³ /g)	V _{super-micro} (cm ³ /g)	V _{tot-micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	V _{total} (cm ³ /g)
0	ND	ND	ND	ND	ND	ND
7	70	0,000	0,022	0,022	0,020	0,042
17	123	0,000	0,022	0,022	0,020	0,042
41	77	0,000	0,012	0,012	0,017	0,029
53	103	0,000	0,018	0,018	0,024	0,042

30

Las fibras de carbono activadas que se hilan convencionalmente mostraron propiedades significativamente diferentes de las homólogas de PAN electrohiladas activadas, mostradas en el Ejemplo 10. La superficie específica BET, el volumen de microporos y el volumen total de poros fueron significativamente inferiores a los de las fibras de PAN electrohiladas carbonizadas activadas. La superficie específica BET para el PAN procesado

convencionalmente carbonizado activado a un 53 % de combustión fue 103 m²/g en comparación con las áreas superficiales específicas BET de 1362 y 1462 m²/g a un 47 % y 60 % de combustión, respectivamente, para las fibras de PAN electrohiladas carbonizadas activadas. Por lo tanto, se espera que las fibras de PAN electrohiladas activadas presenten características de adsorción mejoradas, similares a las descritas en el Ejemplo 11, para un intervalo de gases ligeros.

Ejemplo 13

Ejemplo de sal metálica añadida a la mezcla de electrohilado de resinas fenólicas

La sal metálica, hexacloroplatinato (IV) de dihidrógeno (Aldrich) se mezcló en seco con una mezcla seca de polvo de novolaca y resol (mezclado a una relación de 1:1). La mezcla en seco contenía 2,12 g de sal de platino y 33,78 g de polvo de resinas fenólicas (o 16,89 gramos de cada resina). La mezcla seca se disolvió después en etanol para producir una solución polimérica al 50 % en peso. La solución polimérica se electrohiló usando las condiciones descritas en el Ejemplo 1. La fibra electrohilada resultante se curó en un horno tubular Thermolyne a 160 °C con una velocidad de rampa de 0,1 °C/min y se mantuvo isotérmicamente durante 2 horas. Después, la muestra curada se carbonizó en el mismo horno a 800 °C con 0,5 l/min de purga continua de nitrógeno. La muestra se retiró del horno Thermolyne y se colocó en una copa de grafito dentro del horno de alta temperatura Red Devil (R.D. Webb). Antes de carbonizar la muestra a 1200 °C, se completó un ciclo de purga tres veces para eliminar el oxígeno y la humedad del sistema. Se utilizó una velocidad de rampa de 10 °C/min para alcanzar la temperatura de carbonización de 1200 °C con 0,5 l/min de purga continua de argón. Después de que se obtuvo la temperatura de carbonización de 1200 °C, la muestra se mantuvo a esa temperatura durante 2 horas antes de enfriarla hasta la temperatura ambiente. La Figura 1 muestra una imagen obtenida mediante HRTEM de las fibras carbonizadas con platino. La sal metálica se redujo a metal de platino y proporcionó sitios de nucleación para la formación grafitica. La HRTEM muestra el grafito cristalino.

REIVINDICACIONES

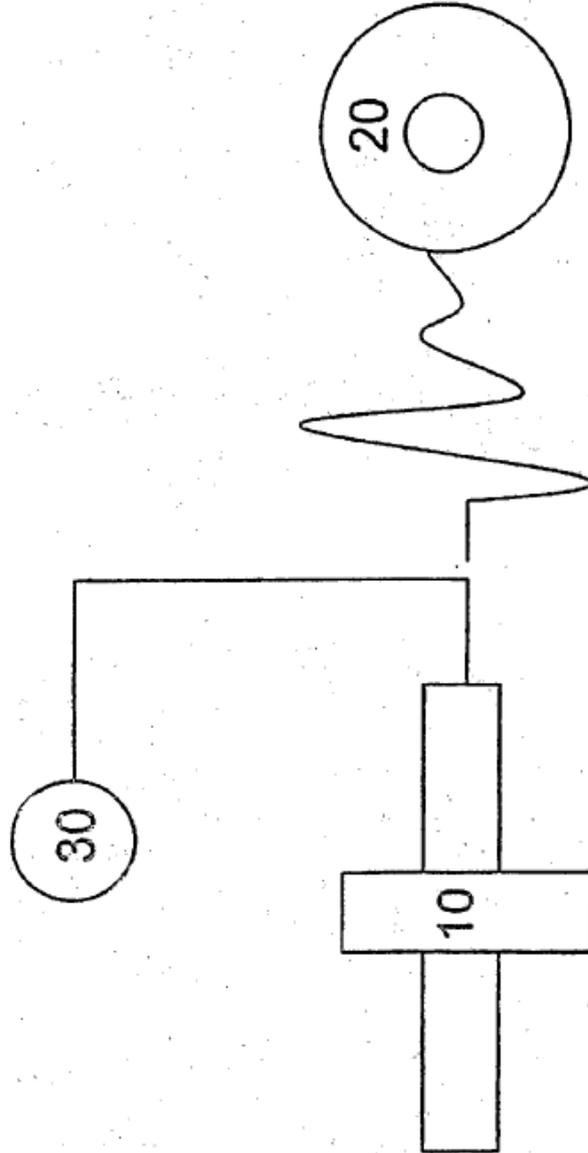
1. Un proceso para fabricar materiales fenólicos que comprende:
 - a) proporcionar un sistema polimérico fenólico;
 - b) procesar electrostáticamente el sistema polimérico fenólico;
 - 5 c) curar los materiales fenólicos; y
 - d) carbonizar los materiales curados para proporcionar materiales fenólicos carbonizados.
2. Un proceso de conformidad con la reivindicación 1, en donde los materiales fenólicos carbonizados son fibras, perlas, nanofibras, microfibras, películas o sus combinaciones.
- 10 3. Un proceso de conformidad con la reivindicación 1 o 2, para fabricar fibras o perlas fenólicas que comprende además curar las fibras o perlas fenólicas donde
 - a) el curado se realiza mediante el calentamiento de las fibras o perlas fenólicas hasta una temperatura de 20 °C a 180 °C a una velocidad de rampa de 0,1 °C/min a 5 °C/min, y manteniéndolas a esta temperatura durante 2 horas a 8 horas;
 - 15 b) la carbonización se realiza mediante el calentamiento de las fibras o perlas curadas hasta una temperatura de 700 °C a 2000 °C a una velocidad de rampa de 1 °C/min a 25 °C/min en una atmósfera inerte y manteniéndolas a esta temperatura durante 2 horas a 8 horas;
 - c) la carbonización tiene un rendimiento de carbono de al menos 40 por ciento;
 - d) el sistema polimérico fenólico es una solución polimérica fenólica o una colada polimérica fenólica.
- 20 4. Un proceso de conformidad con la reivindicación 1, 2 o 3, para fabricar fibras o perlas fenólicas que comprende:
 - a) proporcionar un sistema polimérico fenólico;
 - b) hilar electrostáticamente el sistema polimérico fenólico para crear fibras fenólicas, o pulverizar electrostáticamente el sistema polimérico fenólico para crear perlas fenólicas, las perlas tienen un diámetro de 100 nanómetros a 10 micrómetros;
 - 25 c) curar las fibras o perlas fenólicas;
 - d) carbonizar las fibras o perlas curadas para proporcionar fibras o perlas fenólicas carbonizadas; y
 - e) activar las fibras o perlas fenólicas carbonizadas para proporcionar fibras o perlas fenólicas activadas.
- 30 5. Un proceso de conformidad con la reivindicación 4, en donde
 - a) la etapa de activación se lleva a cabo mediante el calentamiento de las fibras o perlas fenólicas carbonizadas hasta una temperatura de 700 °C a 1000 °C en un ambiente oxidante y manteniéndolas a esta temperatura durante 20 minutos a 5 horas;
 - 35 b) la carbonización se lleva a cabo mediante el calentamiento de las fibras o perlas curadas hasta una temperatura de 700 °C a 2000 °C a una velocidad de rampa de 1 °C/min a 25 °C/min en una atmósfera inerte y manteniéndolas a esta temperatura durante 2 a 8 horas;
 - c) la carbonización tiene un rendimiento de carbono de al menos 40 por ciento; o
 - d) el sistema polimérico fenólico es una solución polimérica fenólica o una colada polimérica fenólica.
- 40 6. Un proceso de conformidad con cualquier reivindicación anterior, el sistema polimérico fenólico comprende
 - a) polímeros seleccionados del grupo que consiste en novolaca, resol y sus mezclas, o
 - b) una solución que comprende un disolvente seleccionado del grupo que consiste en etanol, isopropanol, acetona, acetato de etilo, diclorometano, hexafluoropropanol y sus mezclas.
7. Un proceso de conformidad con la reivindicación 1, en donde el sistema polimérico fenólico es una solución de 40 a 60 por ciento en peso de polímero fenólico en un disolvente seleccionado del grupo que consiste en etanol, isopropanol, acetona, acetato de etilo, diclorometano, hexafluoropropanol y sus mezclas.

8. Un proceso de conformidad con cualquier reivindicación anterior, en donde el sistema polimérico fenólico es una solución que comprende una mezcla de (i) una solución de 40 a 60 por ciento en peso de resol en un disolvente seleccionado del grupo que consiste en etanol, isopropanol, acetona, acetato de etilo, diclorometano, hexafluoropropanol y sus mezclas, y (ii) una solución de 40 a 60 por ciento en peso de novolaca en un disolvente seleccionado del grupo que consiste en etanol, isopropanol, acetona, acetato de etilo, diclorometano, hexafluoropropanol y sus mezclas.
9. Un proceso de conformidad con la reivindicación 8, en donde el sistema polimérico fenólico es una solución que comprende de 30 a 70 por ciento en peso de solución de resol y de 70 a 30 por ciento en peso de solución de novolaca.
10. Un proceso de conformidad con cualquier reivindicación anterior, que además comprende añadir un aditivo al sistema polimérico fenólico antes de hilar o pulverizar electrostáticamente el sistema.
11. Un proceso de conformidad con la reivindicación 10, en donde el aditivo
- a) se selecciona del grupo que consiste en metales dispersos, óxidos metálicos, sales metálicas, tensioactivos, agentes de curado, agentes de reticulación, estabilizadores, potenciadores de la porosidad, disolventes no volátiles y no compatibles, y sus mezclas, o
- b) se selecciona del grupo que consiste en nanofibras de cobre, hexametilentetramina, PtCl_2 , y sus mezclas.
12. Un proceso de conformidad con cualquier reivindicación anterior, que además comprende la etapa de añadir una mezcla polimérica al sistema polimérico fenólico antes de hilar o pulverizar electrostáticamente el sistema.
13. Un proceso de conformidad con la reivindicación 12, en donde la mezcla polimérica se selecciona del grupo que consiste en poli(ácido acrílico), acetato de celulosa, poli(acetato de vinilo), poli(etilenimina), poli(etilencovinilacetato), poli(ácido láctico), y sus mezclas.
14. Perlas fenólicas o una película producida mediante el proceso de conformidad con cualquier reivindicación anterior.
15. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, para fabricar perlas fenólicas, en donde las perlas se pulverizan electrostáticamente sobre un sustrato para crear una película.
16. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde los materiales fenólicos son fibras fenólicas, y en donde las fibras fenólicas carbonizadas tienen un diámetro de aproximadamente 10 micrómetros a 50 nanómetros.
17. Un material fibroso que comprende una red no tejida de fibras fenólicas carbonizadas fabricada mediante un proceso de conformidad con la reivindicación 16.
18. Un material fibroso de conformidad con la reivindicación 17, en donde
- a) las fibras fenólicas carbonizadas comprenden más de 70 % de microporos o más de 90 % de microporos;
- b) las fibras fenólicas carbonizadas tienen una superficie específica BET de $400 \text{ m}^2/\text{g}$ a $800 \text{ m}^2/\text{g}$;
- c) las fibras fenólicas carbonizadas tienen un volumen de microporos de $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ a $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$; o
- d) el material fibroso comprende además un aditivo y/o una mezcla polimérica seleccionada del grupo que consiste en poli(ácido acrílico), acetato de celulosa, poli(acetato de vinilo), poli(etilenimina), poli(etilencovinilacetato), poli(ácido láctico), y sus mezclas.
19. Un material fibroso de conformidad con la reivindicación 17 o 18, en donde
- a) la red no tejida de fibras fenólicas carbonizadas tiene forma de una estera de fibras no tejidas, o
- b) la red no tejida comprende además perlas fenólicas.
20. Una fibra o perla fenólica activada producida mediante un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde
- a) cuando la fibra o perla se activa a una temperatura de entre aproximadamente $800 \text{ }^\circ\text{C}$ y aproximadamente $1250 \text{ }^\circ\text{C}$, la fibra activada tiene una superficie específica BET de al menos aproximadamente $800 \text{ m}^2/\text{g}$ y tiene al menos aproximadamente 60 % de microporos con un ancho de poro de menos de aproximadamente 7 \AA , o

b) cuando la fibra o perla se activa a una temperatura de entre aproximadamente 800 °C y aproximadamente 1250 °C, la perla activada tiene una superficie específica BET de al menos aproximadamente 1400 m²/g y tiene al menos aproximadamente 40 % de microporos con un ancho de poro de menos de aproximadamente 7 Å.

- 5 21. Un componente de un artículo para fumar que comprende un filtro que comprende fibras electrohiladas carbonizadas y/o perlas electropulverizadas carbonizadas fabricadas mediante un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
- 10 22. Un método para fabricar el componente de la reivindicación 21, que comprende incorporar en él fibras electrohiladas carbonizadas y/o perlas electropulverizadas carbonizadas dentro de una cavidad y/o en un componente de un filtro de cigarrillo.
23. Un artículo para fumar que incluye un componente que comprende fibras electrohiladas carbonizadas y/o un filtro que comprende perlas electropulverizadas carbonizadas fabricadas mediante un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

Figura 1



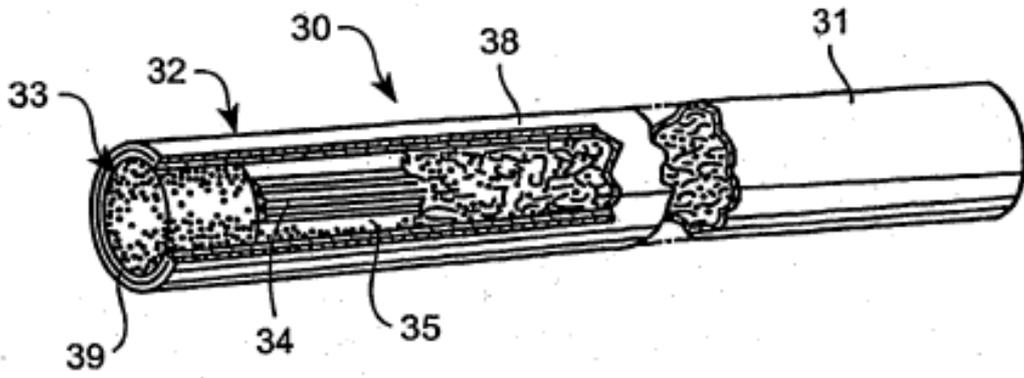


Figura 2A

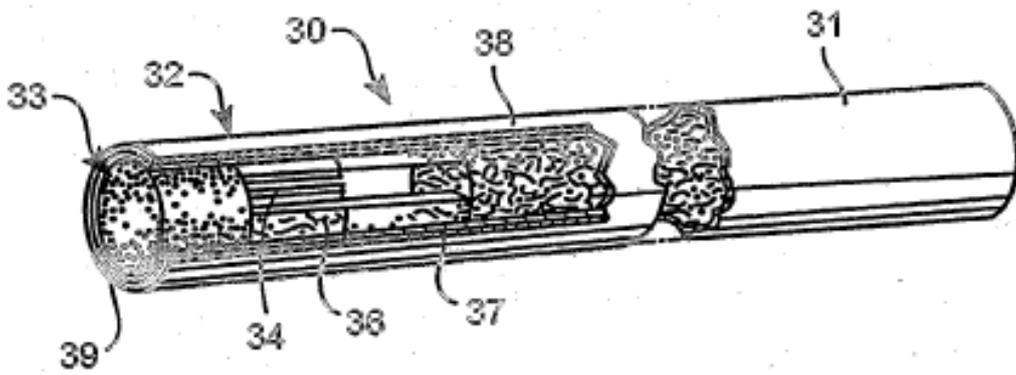


Figura 2B

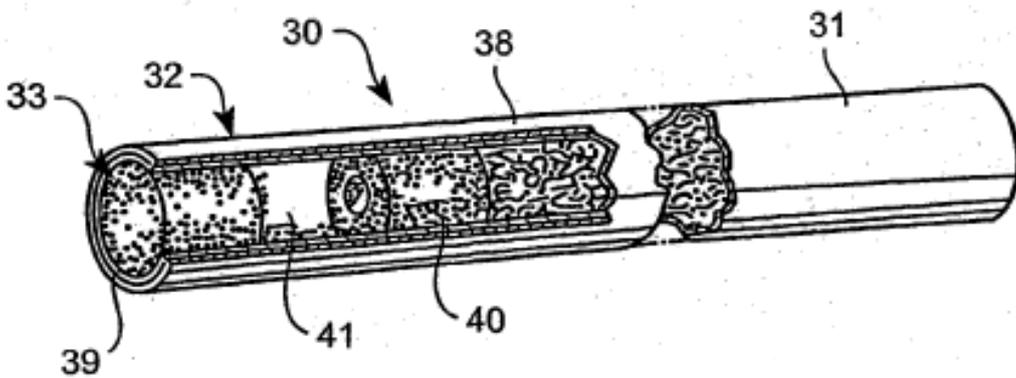


Figura 2C

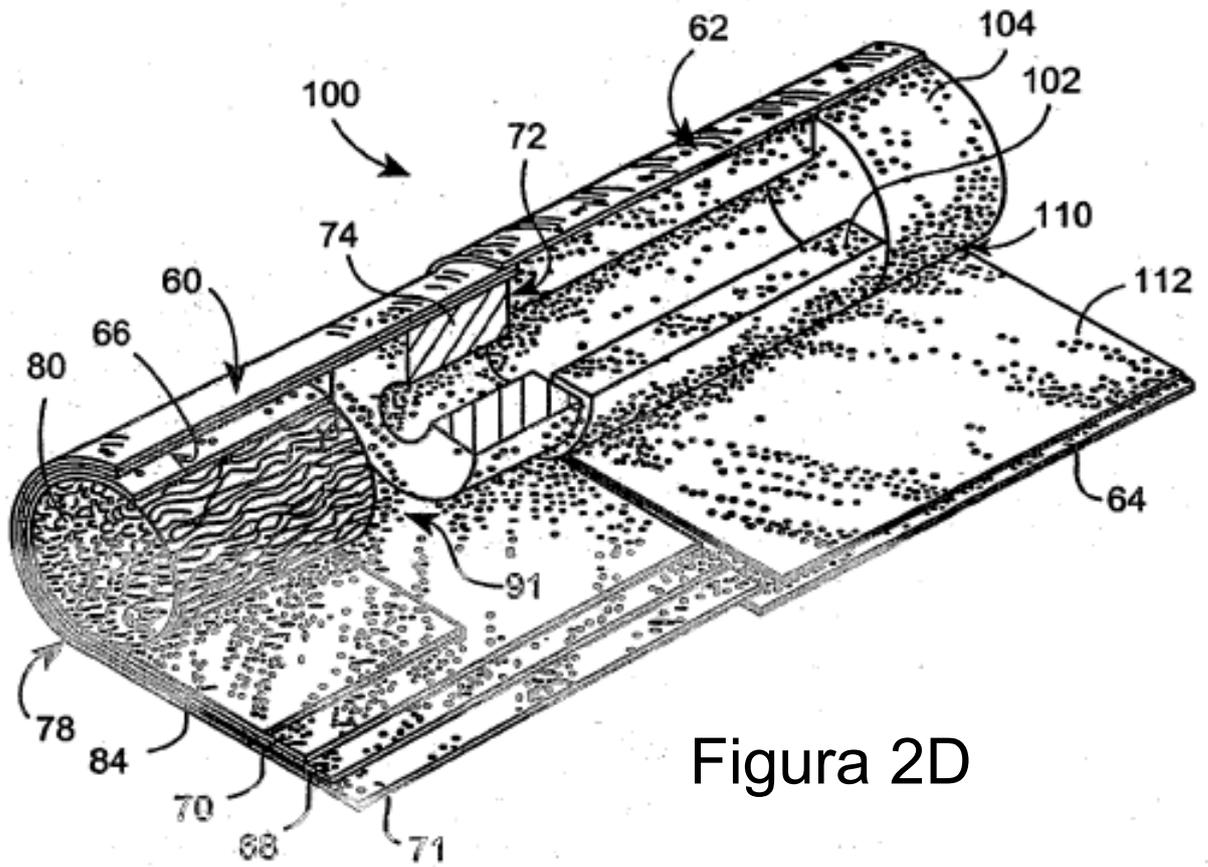
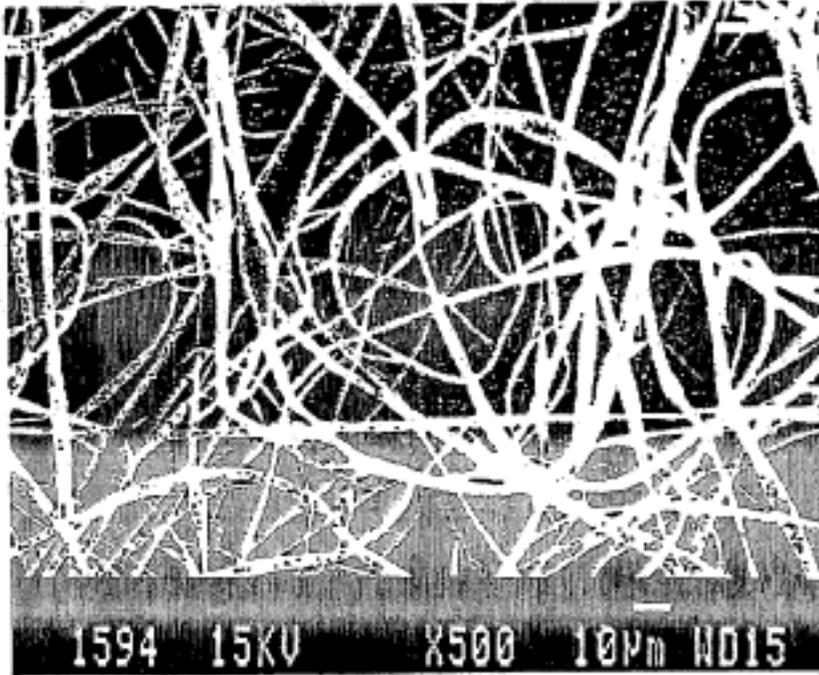
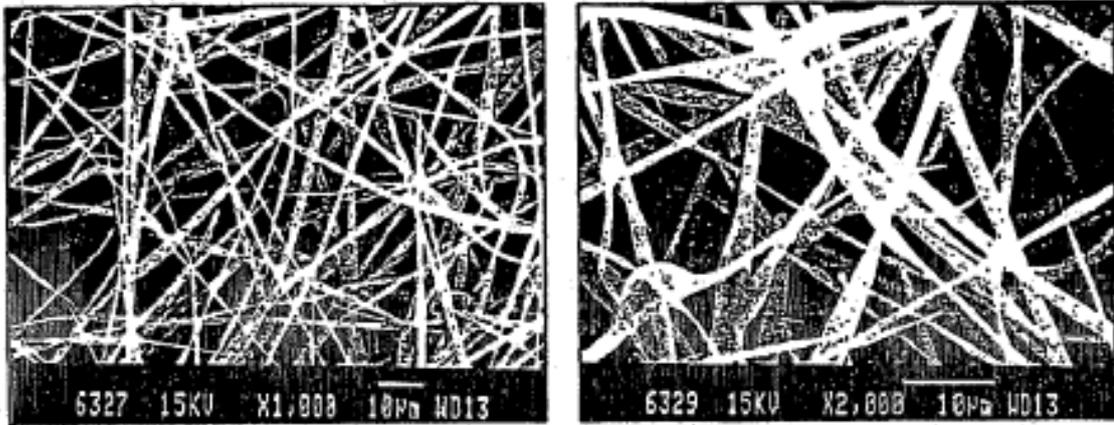


Figura 2D

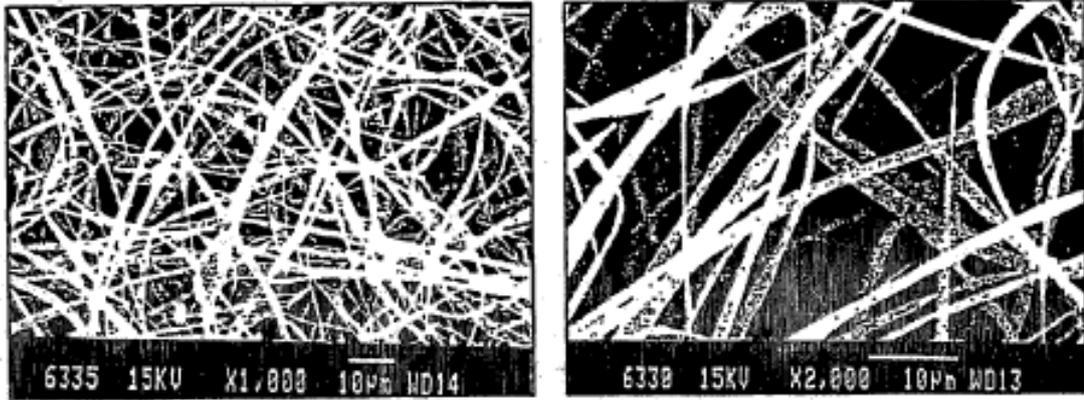
La Figura 3A ilustra una imagen obtenida mediante SEM de una solución polimérica electrohilada, de una relación 1:1 de 50 % en peso de novolaca con 6,5 % de hexametilentetramina en etanol y 40 % en peso de resol en etanol (Ejemplo 1), hilada en condiciones de 15 kilovoltios (± 2 kV), 10 ml/h (± 4 ml/h) y una distancia de deposición de 17 cm ($\pm 2,5$ cm).



La Figura 3B ilustra una imagen obtenida mediante SEM de las fibras electrohiladas curadas (reticuladas) (Ejemplo 1), a partir de la solución polimérica descrita anteriormente en la Figura 3A. Las condiciones de curado fueron una velocidad de rampa de 0,1 °C/min hasta 160 °C, donde la muestra se mantuvo a la temperatura final durante 6 horas.



La Figura 3C ilustra una imagen obtenida mediante SEM de las fibras carbonizadas (Ejemplo 1) a partir de la solución polimérica descrita anteriormente en la Figura 3A. Las condiciones de carbonización fueron una velocidad de rampa de 10 °C/min hasta 800 °C y mantenimiento a la temperatura final durante 2 horas.



La Figura 4 ilustra una isoterma de adsorción de las fibras carbonizadas (Ejemplo 1) a partir de la solución polimérica descrita anteriormente en la Figura 3A. (a) fibras electrohiladas carbonizadas a 800 °C comparadas con (b) fibras electrohiladas y curadas (precarbonizadas)

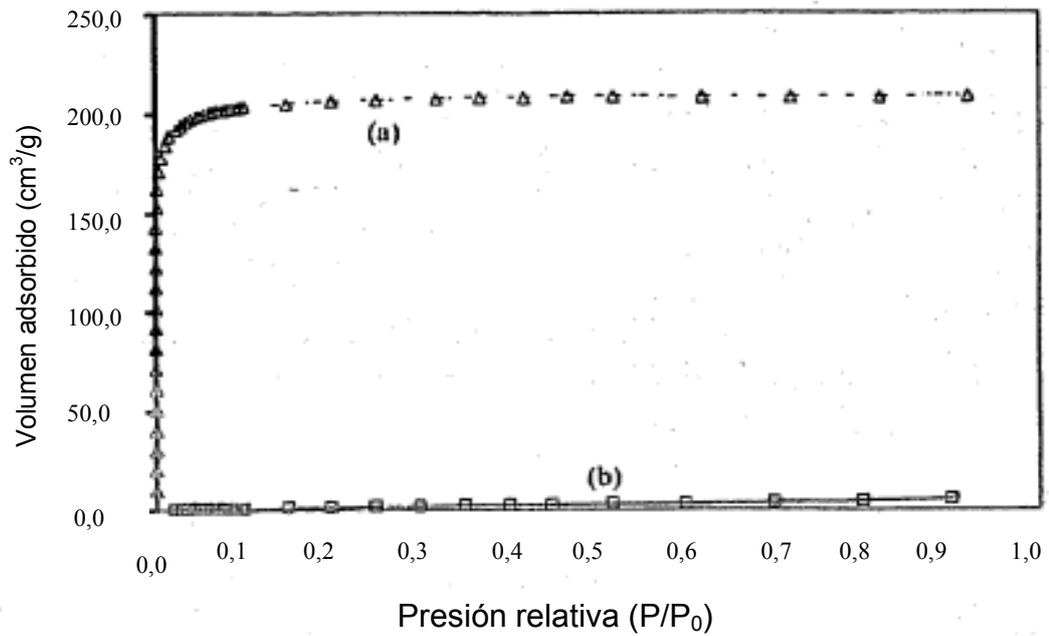


Figura 5

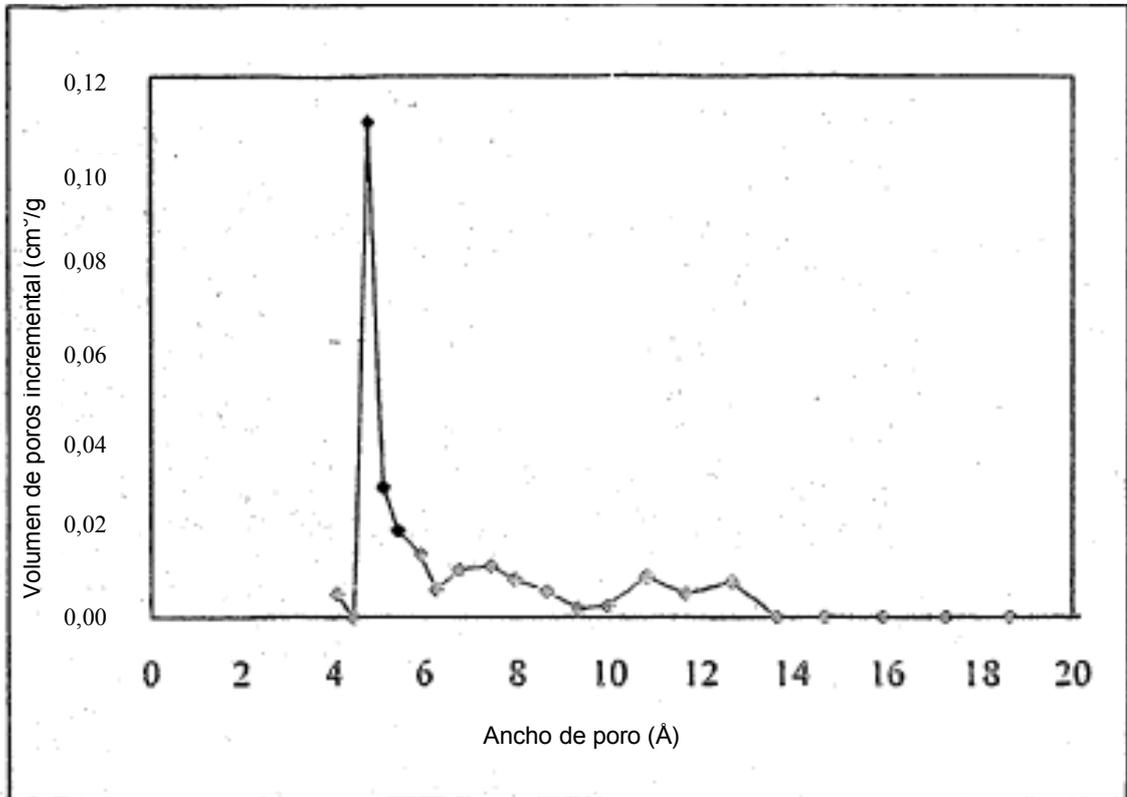
Tabla I

#	Fibras electrohiladas y procesadas	Superficie específica BET (m ² /g)	Volúmenes de poros DFT	
			Volumen de microporos (cm ³ /g)	Volumen total (cm ³ /g)
1	Fibras electrohiladas	< 5	ND	ND
2	Fibras electrohiladas curadas	< 5	ND	ND
3	Fibras electrohiladas carbonizadas	575 ± 25	0,235 ± 0,005	0,235 ± 0,005

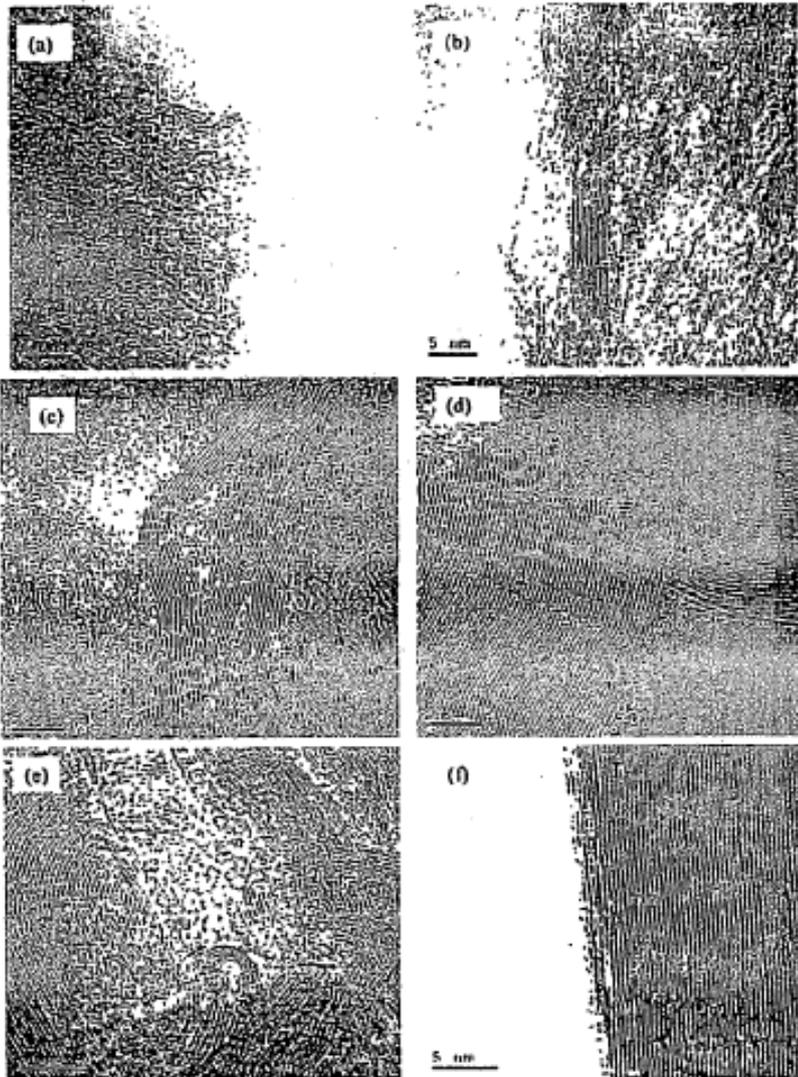
Tabla II

#	Solución polimérica no electrohilada y procesada	Superficie específica BET (m ² /g)	Volúmenes de poros DFT	
			Volumen de microporos (cm ³ /g)	Volumen total (cm ³ /g)
4	No electrohilada (Resina fenólica, relación 1:1 de novolaca y resol en etanol)	< 5	ND	ND
5	Mezcla de resinas fenólicas no electrohilada curada	< 5	ND	ND
6	Mezcla de resinas fenólicas no electrohilada carbonizada	< 5	ND	ND

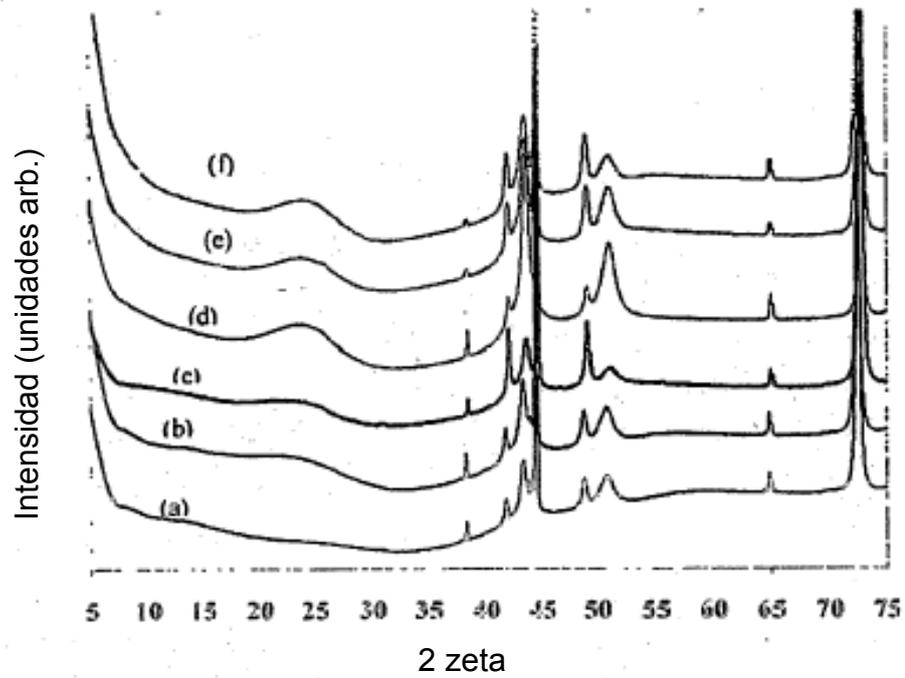
La Figura 6 ilustra la distribución del volumen de poros a partir de fibras fenólicas electrohiladas carbonizadas (Ejemplo 1).



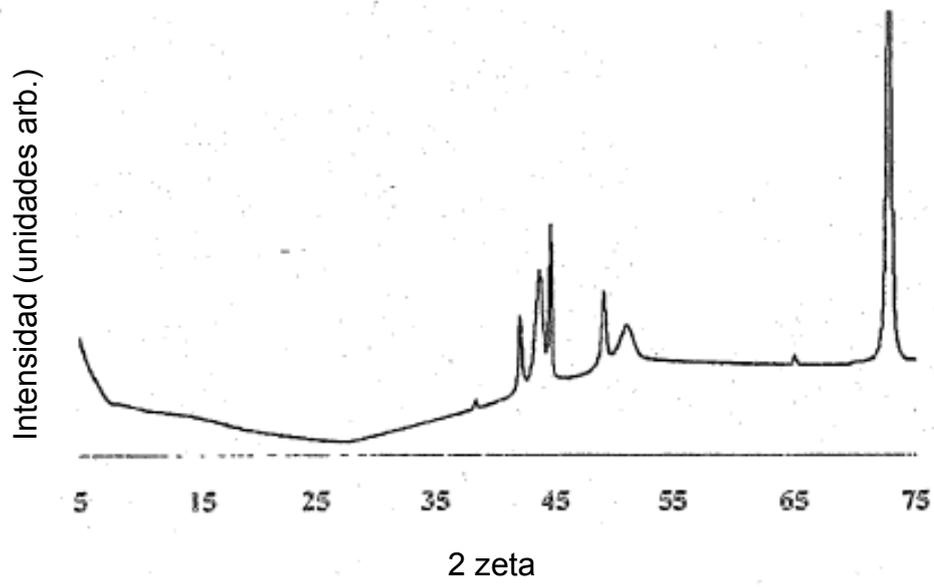
La Figura 7 representa imágenes obtenidas mediante HRTEM de fibras de resinas fenólicas electrohiladas carbonizadas a 1000 °C (a), 1600 °C (b, c) que muestran una alineación parcial; grafito a 1600 °C (d); y 1800 °C (e, f).



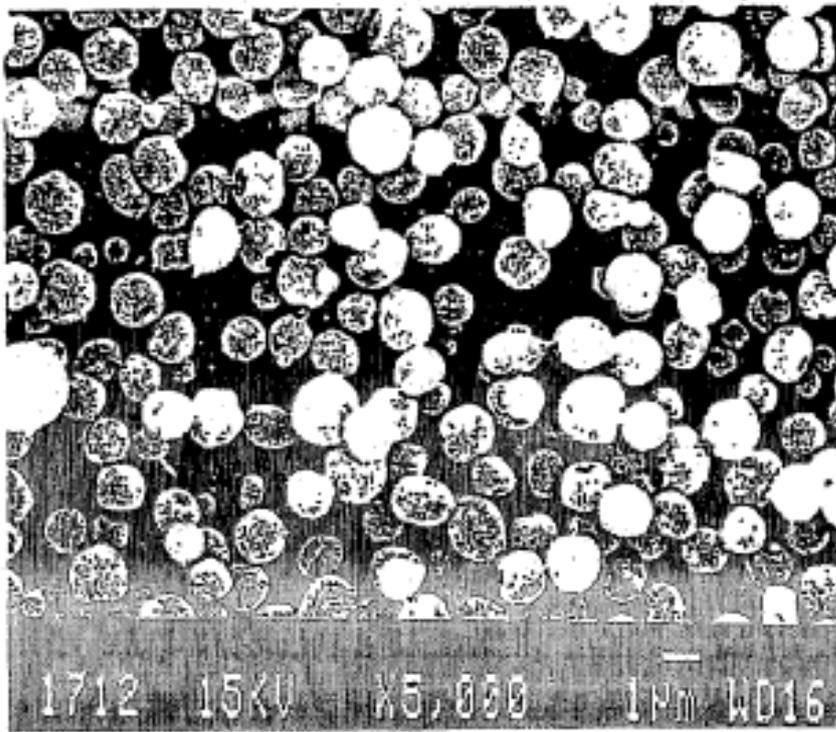
La Figura 8A representa una XRD para las fibras de resinas fenólicas electrohiladas carbonizadas a 1000 °C (a), 1200 °C (b), 1400 °C (c), 1600 °C (d), 1800 °C (e), y 2000 °C (f).



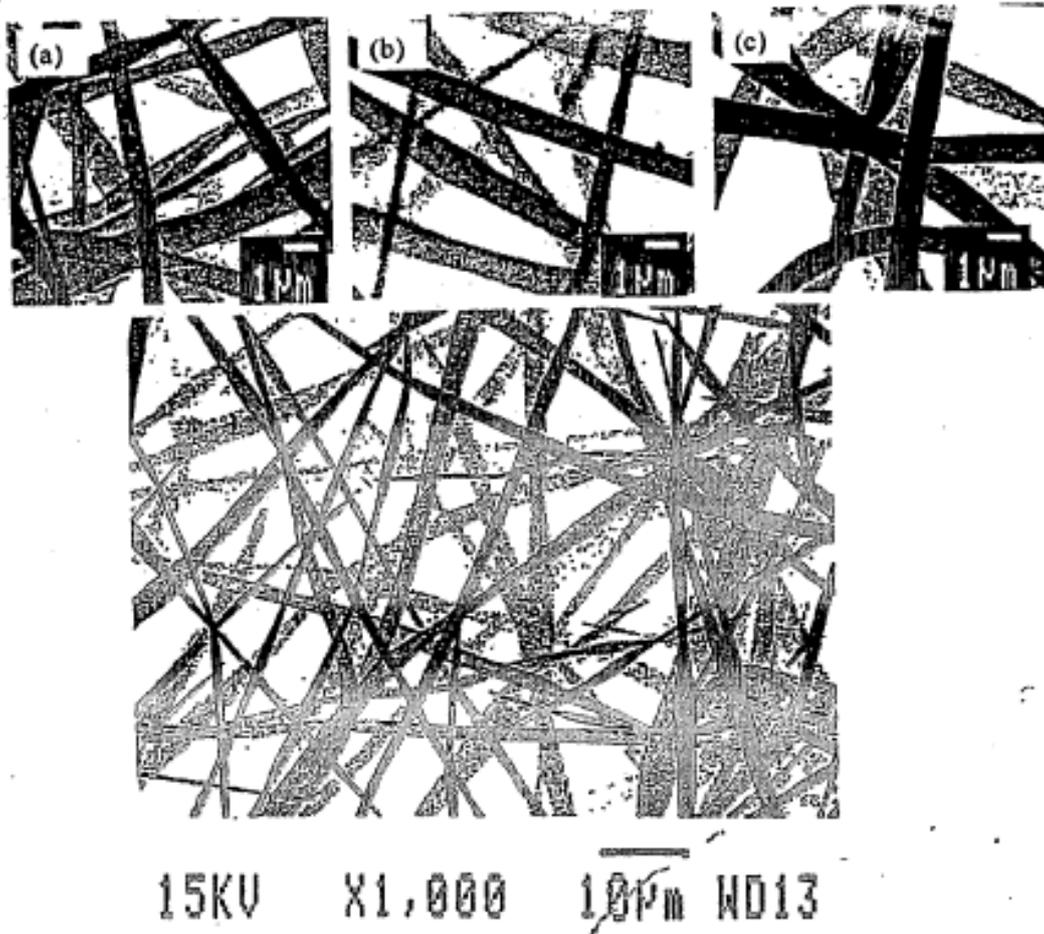
La Figura 8B representa una XRD para el contenedor de la muestra.



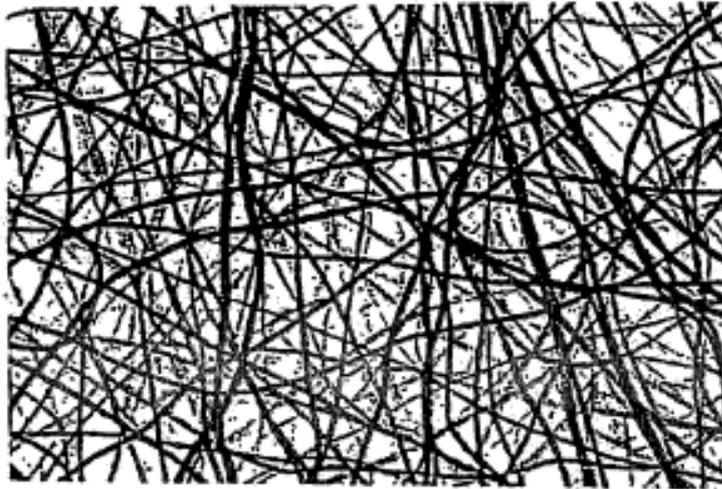
La Figura 9 ilustra una imagen obtenida mediante SEM de las perlas fenólicas producidas por electropulverización (Ejemplo 5).



La Figura 10A ilustra unas fibras de resinas fenólicas (mezcla de relación 1:1 de novolaca y resol, 50 % en peso de concentración de polímeros en etanol) carbonizada a temperaturas de (a) 1000 °C, (b) 1400 °C, y (c) 1800 °C.



La Figura 10B ilustra unas fibras electrohiladas carbonizadas de PAN (10 % en peso de PAN en DMF).



15KV X2,000 10µm WD15

La Figura 11 ilustra las isothermas de adsorción para el PAN electrohilado carbonizado (10 % en peso en DMF), argón a 87, 29 K y temperaturas de carbonización de 800 °C (a), 1000 °C (b), 1200 °C (c), 1400 °C (d), y 1600 °C (e).

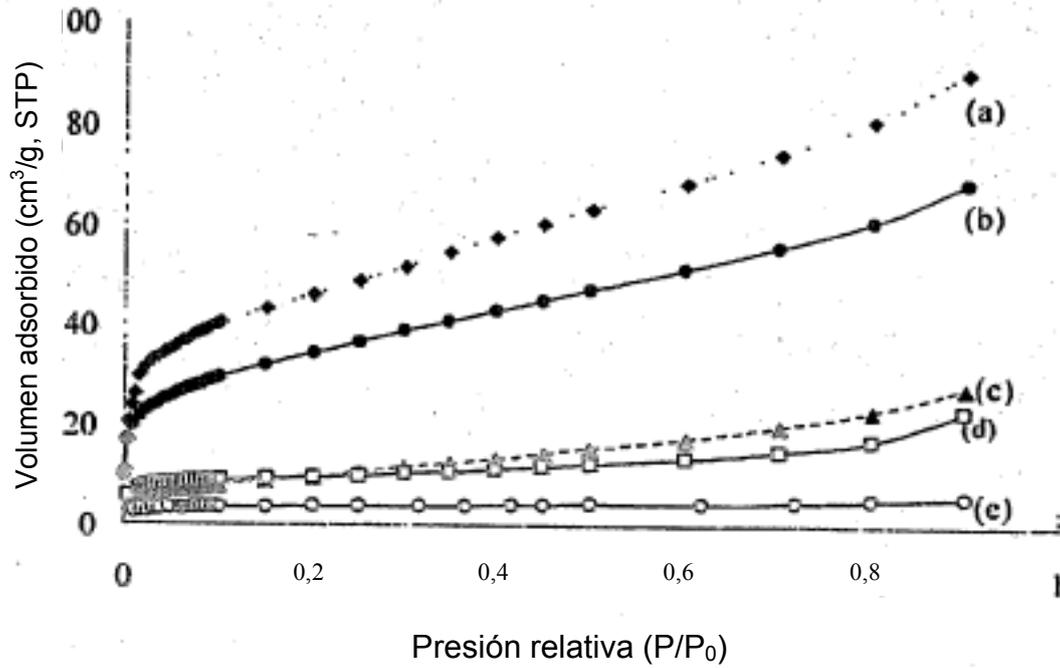
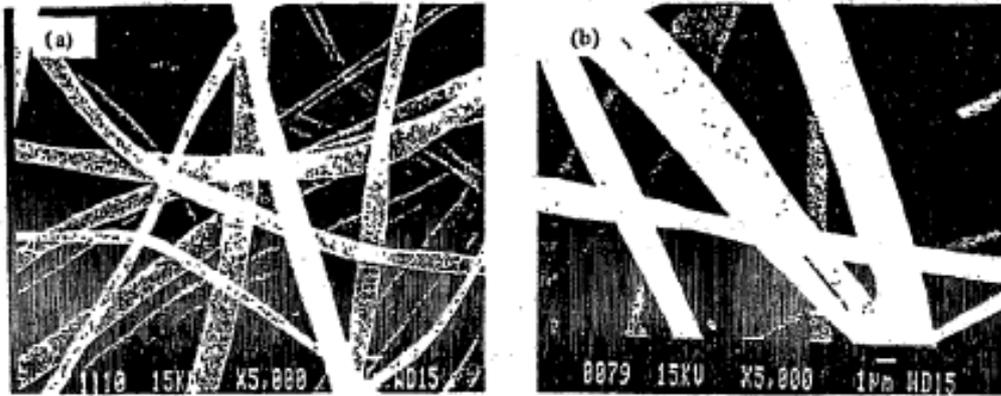
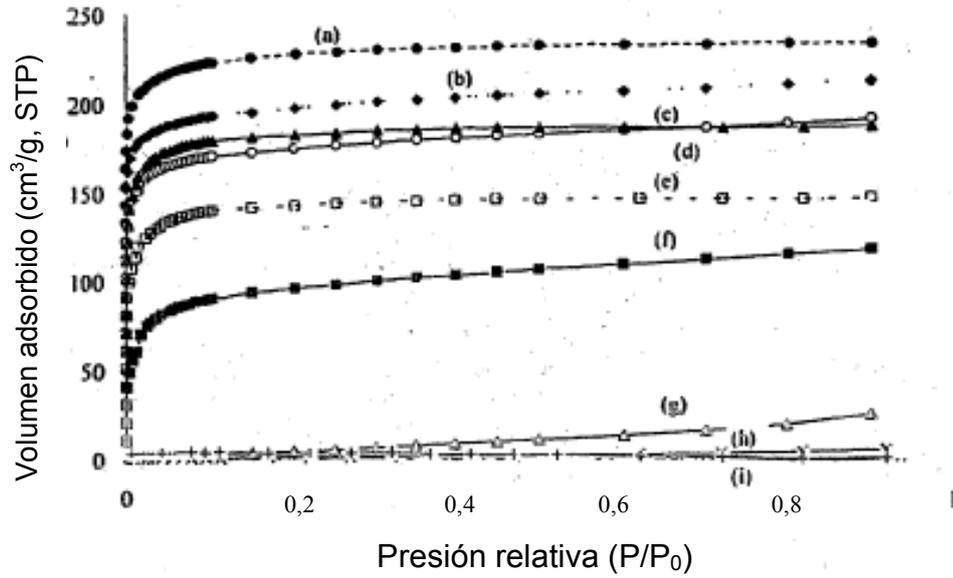


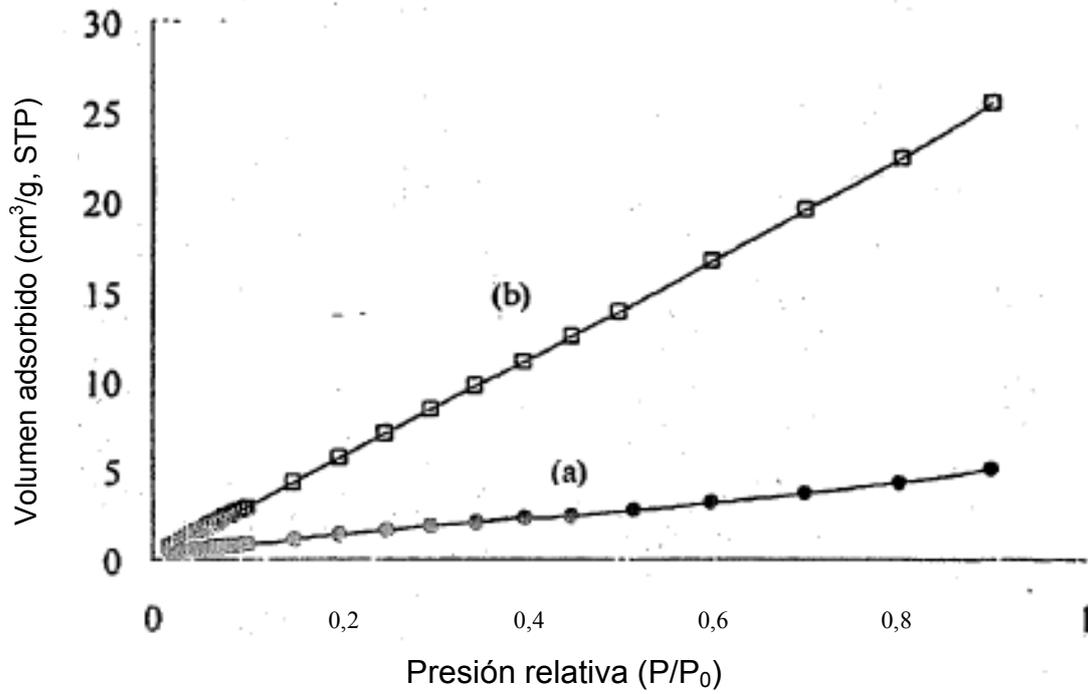
Figura 12 SEM de (a) novolaca electrohilada con un MW promedio ~ 29.000 g/mol (50 % en peso de polímeros en etanol), y (b) resol con un MW promedio ~ 9700 g/mol (40 % en peso de polímeros en etanol)



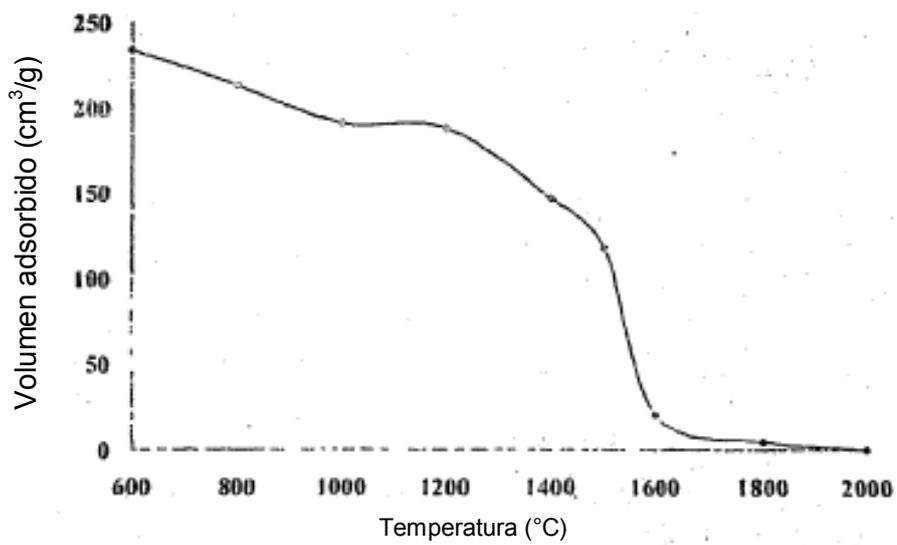
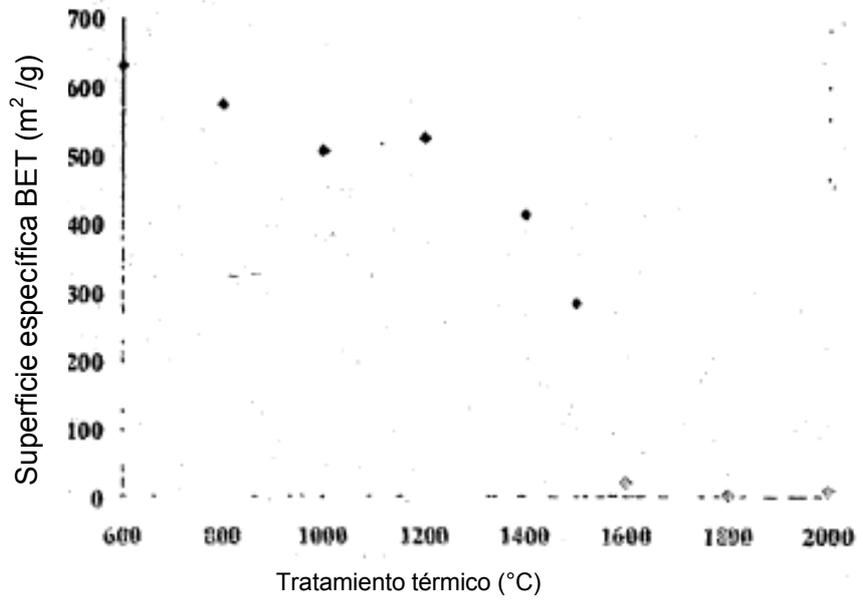
La Figura 13 representa las isothermas de adsorción de argón a 87,29 K para las fibras de resinas fenólicas electrohiladas carbonizadas a 600 °C (a), 800 °C (b), 1000 °C (c), 1200 °C (d), 1400 °C (e), 1500 °C (f), 1600 °C (g), 1800 °C (h), y 2000 °C (i).



La Figura 14 representa las isothermas de adsorción de argón a 87,29 K para, (a) las fibras de resinas fenólicas electrohiladas y (b) las fibras de resinas fenólicas electrohiladas curadas.



Las Figuras 15A y 15B representan la superficie específica BET para las fibras electrohiladas de carbono en función del tratamiento térmico.



La Figura 16 representa la distribución del tamaño de los poros mediante el uso de la DFT para las fibras de resinas fenólicas electrohiladas carbonizadas. La curva (a) representa 800 °C, la curva (b) representa 1000 °C, la curva (c) representa 1200 °C.

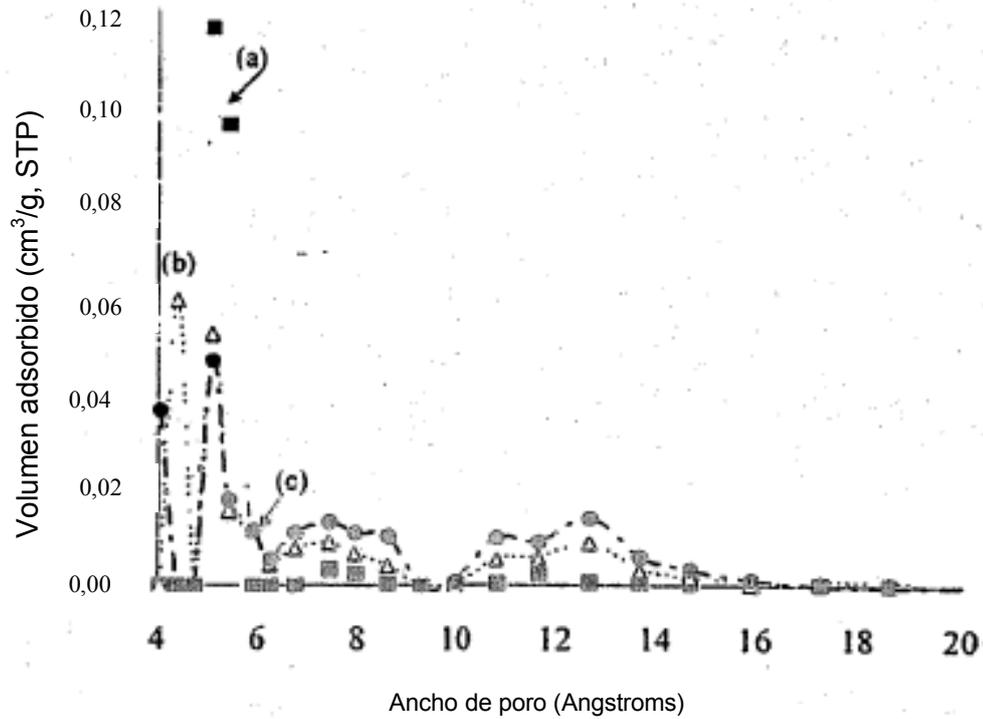


Figura 17A TEM de alta resolución de resinas fenólicas no electrohiladas carbonizadas a 1800 °C y, Figura 17B, Transformada rápida de Fourier de 17A que muestra una estructura de grafito no cristalino en forma de cinta

Figura 17A

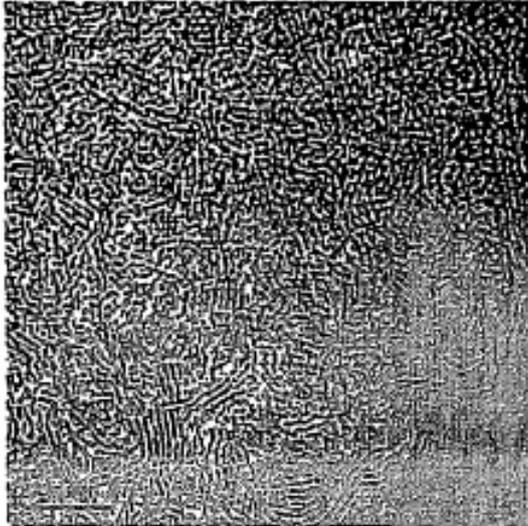
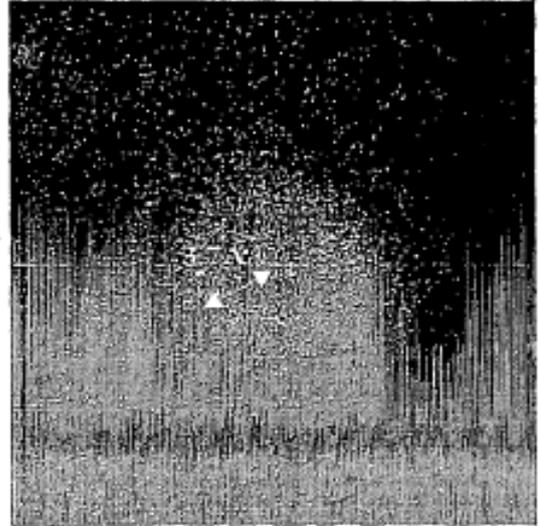


Figura 17B



Las Figuras 18a y 18b representan una imagen obtenida mediante TEM de un material electrohilado producido cuando se añadieron nanopartículas de óxido de hierro a las fibras de PAN y se carbonizaron a 1200 °C.

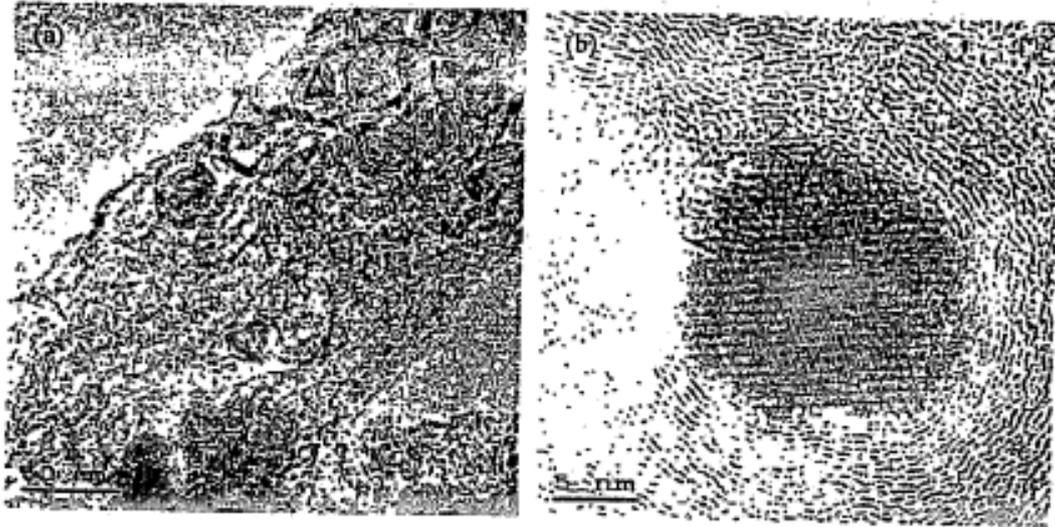
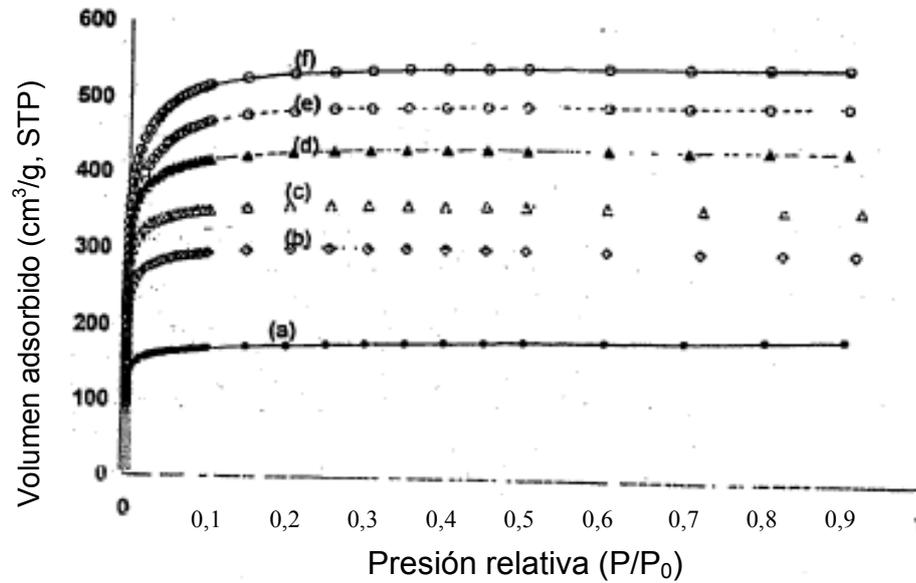
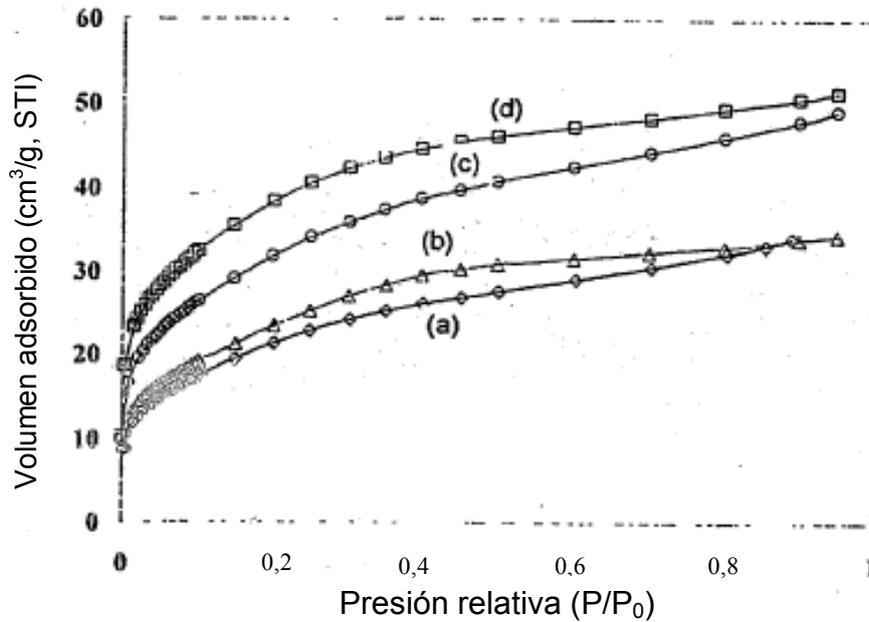


Figura 19 Isotermas de adsorción (argón @87,29 K) para las fibras electrohiladas carbonizadas de resinas fenólicas activadas y no activadas.



- (a) 0 % de combustión, SA BET = 508 m²/g.
 (b) 15 % de combustión, SA BET = 872 m²/g.
 (c) 26 % de combustión, SA BET = 1033 m²/g.
 (d) 40 % de combustión, SA BET = 1239 m²/g.
 (e) 62 % de combustión, SA BET = 1404 m²/g.
 (f) 72 % de combustión, SA BET = 1548 m²/g.

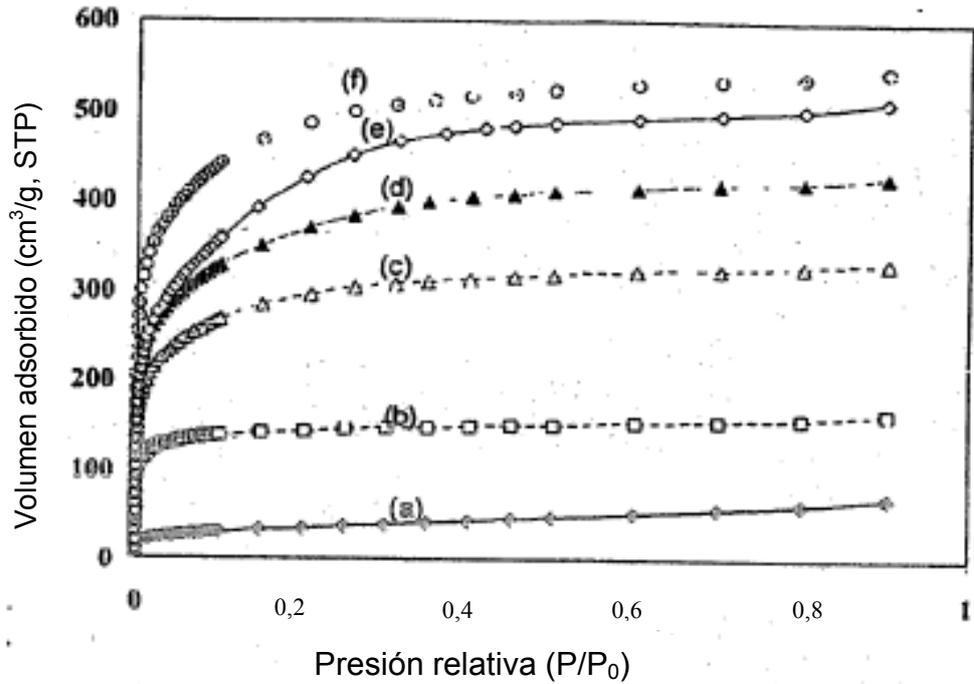
Figura 20 Isotermas de adsorción (argón @87,29 K) para las fibras carbonizadas procesadas convencionalmente de PAN activadas.



(las fibras de carbono no activadas no mostraron ningún volumen medible de adsorción de argón)

- (a) 7 % de combustión, SA BET = 70 m²/g.
- (b) 17 % de combustión, SA BET = 123 m²/g.
- (c) 41 % de combustión, SA BET = 77 m²/g.
- (d) 53 % de combustión, SA BET = 103 m²/g.

Figura 21 Isotermas de adsorción (argón @87,29 K) para las fibras electrohiladas carbonizadas de PAN activadas y no activadas.



- (a) 0 % de combustión, SA BET = 108 m²/g.
- (b) 12 % de combustión, SA BET = 416 m²/g.
- (c) 22 % de combustión, SA BET = 888 m²/g.
- (d) 31 % de combustión, SA BET = 1128 m²/g.
- (e) 47 % de combustión, SA BET = 1362 m²/g.
- (f) 60 % de combustión, SA BET = 1462 m²/g.

Figura 22 El Control (Referencia 2R4F) frente a la Prueba (2R4F con 50 mg de fibras electrohiladas carbonizadas activadas) muestra una reducción del suministro de formaldehído. Los suministros de formaldehído suelen ser más altos en la calada de ignición. El cigarrillo de prueba con fibras de resinas fenólicas carbonizadas activadas muestra una reducción significativa.

