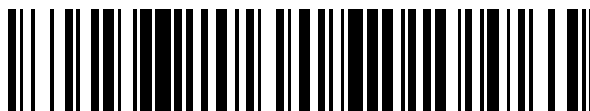


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 289**

51 Int. Cl.:

**C08L 67/03** (2006.01)

**C08K 3/04** (2006.01)

**B82Y 30/00** (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.05.2012 PCT/US2012/036376**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.11.2012 WO12151433**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.05.2012 E 12779493 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 2705091**

54 Título: **Nanomateriales compuestos de poli(tereftalato de etileno)-grafeno**

30 Prioridad:

**03.05.2011 US 201161482048 P**

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

**21.06.2018**

73 Titular/es:

**THE BOARD OF REGENTS FOR OKLAHOMA STATE UNIVERSITY (100.0%)**

**Technology Development Center, Oklahoma State University, 1201 S. Innovation Way Dr., Suite 210**

**Stillwater, OK 74074, US**

72 Inventor/es:

**HANAN, JAY CLARKE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 673 289 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**

Nanomateriales compuestos de poli(tereftalato de etileno)-grafeno

**Campo de la invención**

5 Esta descripción está relacionada con polímeros en general y, más específicamente, con el refuerzo de polímeros mediante la introducción de nanomateriales.

**Antecedentes de la invención**

10 Los polímeros se han convertido en un componente omnipresente de la vida moderna. Los productos que se solían fabricar a partir de metales y otros materiales pesados que utilizan procesos intensivos en mano de obra y/o energía se pueden ahora fabricar de manera más económica, más rápida y con menos energía. La automoción, la medicina, la tecnología de la información y el cuidado de la salud son sólo una pequeña muestra de las industrias que hacen uso ubicuo de los polímeros.

15 Meilu, *et al.*, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol.42, 2011, páginas 560-566 describen una serie de nanomateriales compuestos basados en poli(tereftalato de etileno) (PET) y grafito exfoliado (EG) preparados por el método de fusión-mezclado e investigaron sus propiedades. Se caracterizan por que las láminas de grafeno desordenadas del EG están bien dispersas en la matriz de PET sin formar agregados cristalinos incluso con un alto contenido de EG de 7,0% en peso.

20 Fabricar un dispositivo de un polímero generalmente resulta en un artículo que es más ligero en peso que un elemento equivalente hecho de un metal o de otro material estructural. Sin embargo, con la disminución de peso generalmente viene una disminución de la resistencia. La disminución de la resistencia puede ser una disminución de la capacidad para resistir la torsión, el cizallamiento, la compresión, la presión u otra fuerza sin pandeo, rotura o deformación en un grado inaceptable.

Lo que se necesita es un sistema y un método para abordar los problemas anteriores y relacionados.

**Sumario de la invención**

25 La invención de la presente descripción, en un aspecto de la misma, comprende un nanomaterial compuesto. El material contiene un polímero base que incluye poli(tereftalato de etileno) (PET) y una nanopartícula que aumenta la resistencia del polímero base. La nanopartícula comprende nanoplaquetas de grafeno exfoliado, comprendiendo las nanoplaquetas de diez a quince por ciento en peso del nanomaterial compuesto.

30 La invención de la presente descripción, en otro aspecto de la misma, comprende un método para producir un nanomaterial compuesto. El método incluye proporcionar poli(tereftalato de etileno) (PET) como un polímero base, y proporcionar una sustancia nanoparticulada, en el que proporcionar la sustancia nanoparticulada comprende proporcionar nanoplaquetas de grafeno exfoliado, comprendiendo las nanoplaquetas de diez a quince por ciento en peso del nanomaterial compuesto. El método también incluye la combinación del polímero base con el material nanoparticulado para formar un producto mezcla madre, y el moldeo por inyección del producto mezcla madre.

Otros aspectos de la invención se proporcionan en las reivindicaciones.

**Breve descripción de los dibujos**

Figura 1: Micrografías SEM de muestra en polvo de xGnP (a) 1000 x; (b) 11000 x.

Figura 2: Muestras sometidas a ensayo de tracción de PET (A) y nanomaterial compuesto PET-15% xGnP (B).

Figura 3: Micrografías SEM de muestras de: (a) PET, nanomaterial compuesto PET-xGnP (b) 2% en peso, (c) 5% en peso, (d) 10% en peso con microhuecos, (e) 10% en peso a 5k x, y (f) 15% en peso.

40 Figura 4: Micrografías TEM que muestran la dispersión de las nanoplaquetas en el nanomaterial compuesto PET-15% xGnP; imágenes de campo brillante (a) 10k x, (b) 20k x y (c) imagen de campo oscuro @ 60k x.

Figura 5: Comparación de los patrones XRD de polvo xGnP con testigo PET y nanomaterial compuesto.

Figura 6: Comparación de curvas tensión-deformación de PET y nanomateriales compuestos PET-xGnP.

Figura 7: Módulo de Young de Nanomateriales compuestos de PET en comparación con PET testigo.

45 Figura 8: Módulo de nanomateriales compuestos PET-grafeno a partir de predicciones comparadas con los resultados experimentales.

### Descripción detallada de las realizaciones preferidas

- Los polímeros base pueden tener varias características inherentes relacionadas con su apariencia, color, dureza, resistencia y cualquier cantidad de otras propiedades medibles. En algunos casos, un polímero base se mezcla con una cantidad predeterminada de un material que alterará las propiedades del polímero base. El material añadido al polímero base se denomina mezcla madre, y el proceso de adición de la mezcla madre al polímero base de tal manera que se alteren sus propiedades se puede denominar como un procedimiento de mezcla madre.
- Los polímeros también se pueden preparar en un procedimiento de mezcla madre donde el procesado adicional creará un producto terminado. Por ejemplo, un polímero o un nanopolímero compuesto, como se describe a continuación, se puede preparar en gránulos de mezcla madre que luego se moldean en un producto terminado (por ej., mediante moldeo por inyección u otros procedimientos adecuados).
- En algunas realizaciones de la presente descripción, las partículas a escala nanométrica se mezclan o se combinan con un polímero en pellets de mezcla madre que luego pueden moldearse por inyección en productos terminados. El material a escala nanométrica dentro del polímero de la mezcla madre solo interactuará para alterar las propiedades del polímero base a escala nanométrica, lo que proporciona algún beneficio sobre los mecanismos mayores de refuerzo. Con base en la teoría de la fractura de Griffith y el análisis de Weibull, las partículas más pequeñas son más fuertes y pueden ser más efectivas para reforzar la matriz en comparación con sus contrapartes más grandes. Además, con sus mayores áreas específicas y altas relaciones de aspecto, los volúmenes más bajos de los refuerzos más pequeños pueden proporcionar un refuerzo equivalente.
- La selección de nanopartículas puede basarse en las propiedades requeridas, la interacción con la matriz, el procesado, el costo y la aplicación del material compuesto final. Varias nanopartículas tales como organoarcillas (MMT), nanopartículas metálicas (Al y Ag), óxidos metálicos (ZnO, sílice) y derivados de carbono (CNT, fullerenos, óxido de grafito, grafeno) pueden ser útiles en la preparación de nanomateriales compuestos poliméricos. En otra realización, se usa poli(tereftalato de etileno) (PET)-grafeno para crear nanomateriales compuestos poliméricos. El material es apropiado para el moldeo por inyección y soplado, y otras técnicas de procesado y fabricación.
- El grafeno (que comprende una monocapa de átomos de carbono) tiene excelentes propiedades mecánicas (módulo - 1060 GPa, resistencia - 20 GPa) y eléctricas ( $50 \times 10^{-6}$  I cm), en comparación con otras nanopartículas. El grafeno se puede dispersar bien en polímeros base a través de tratamientos superficiales. Las nanoplaquetas de grafeno exfoliado (xGnP) son capas múltiples de grafeno apiladas para formar plaquetas.
- Con respecto a la combinación específica de PET con grafeno (por ej., como en ciertas realizaciones de la presente descripción), el PET es un polímero ampliamente utilizado, pero hasta el momento se ha pasado por alto en los estudios de laboratorio debido en parte al hecho de que es relativamente pegajoso y tiene un punto de fusión relativamente alto. Además, las unidades mero-constituyentes del PET exhiben una polaridad que puede dar como resultado la disolución de ciertas nanoestructuras polares cuando los productos se mezclan. Cabe señalar que el grafeno es una sustancia polar, lo que significa que podría esperarse que se disuelva o pierda su integridad estructural en presencia de PET. Sin embargo, como se describe en la presente memoria, el grafeno puede mantener, y lo hace, la integridad lo suficiente como para alterar favorablemente las características físicas del PET.
- En una realización, los nanomateriales compuestos de PET-grafeno exfoliado se preparan usando moldeo por inyección a través de un procedimiento de mezcla madre, donde las nanoplaquetas de grafeno se combinan con PET para formar pellets de mezcla madre. Estos resultados experimentales se compararon con los comportamientos teóricos utilizando modelos Halpin-Tsai y Hui-Shia.
- Los materiales compuestos de fibra continua a menudo se evalúan basándose en una fórmula empírica simplificada, conocida como la 'Regla de las Mezclas'. En el caso de los nanorrefuerzos, la 'Regla de las Mezclas' subestima o sobreestima las propiedades finales. Esto puede ser debido a sus fracciones de bajo volumen y, a menudo, a una mayor disparidad de propiedades entre la matriz y el refuerzo.
- Para los nanomateriales compuestos, la interacción especial entre las nanoplaquetas y la matriz es importante para determinar su comportamiento elástico. Las altas relaciones de aspecto de las nanoplaquetas combinadas con mecanismos complejos en la interfase matriz-refuerzo complican la estimación de propiedades de los nanomateriales compuestos. Por lo tanto, se han modificado los modelos micromecánicos tradicionales para estimar las propiedades mecánicas de las nanopartículas.
- Experimento 1
- Materiales
- En una demostración, se usó poli(tereftalato de etileno) comercialmente disponible de 0,80 dL/g (I.V.) llamado oZpetTM (GG-3180 FGH, de Leading Synthetics, Australia). Se obtuvieron nanoplaquetas de grafeno exfoliado, de grado xGnP®-M-5 (99,5% de carbono) con un diámetro promedio de 5 Pm como se muestra en la Figura 1, como polvo seco de XG Sciences, Inc. (East Lansing, MI). Las nanoplaquetas de grafeno (xGnP) y la resina PET tal y

como se recibió se combinaron en pelets de mezcla madre PET-xGnP de Ovation Polymers (Medina, OH) utilizando su tecnología ExTima™.

5 Las nanoplaquetas de grafeno son de naturaleza hidrófoba; la dispersión efectiva del grafeno resulta de la interacción del oxígeno y los grupos funcionales hidroxilo (formados debido a la exposición del carbono bruto durante la fractura de plaquetas) en su superficie con grupos polares de PET [19]. Los pelets de mezcla madre obtenidos del proceso anterior se usaron como materia prima para el proceso de moldeo por inyección. Las muestras testigo de PET y las barras de tracción de nanomaterial compuesto PET-xGnP de fracciones en peso creciente (2%, 5%, 10% y 15%) se moldearon por inyección a una temperatura de 250°C-260°C, siguiendo las especificaciones de tipo I de ASTM D 638 (incorporada aquí por referencia).

## 10 Técnicas de caracterización

Las barras de tracción de nanomateriales compuestos producidas (que se muestran en la Figura 2) se ensayaron usando un equipo universal para ensayos de materiales (Instron modelo 5582). Los ensayos siguieron la norma ASTM D 638 con una velocidad de la cruceta de 5 mm/min. Para registrar el desplazamiento libre de conformidad de la máquina se usó un extensómetro láser sin contacto (Electronic Instrument Research, modelo LE-05). El extensómetro láser registra el desplazamiento de las reflexiones de las pegatinas autorefectantes colocadas a la longitud del calibre.

Para comparar se ensayaron tres materiales compuestos de cada tipo junto con probetas de PET puro. El desplazamiento del láser y la carga de la cruceta se registraron simultáneamente en un intervalo de tiempo de 100 ms.

20 La dispersión de las nanoplaquetas de grafeno se observó mediante microscopía electrónica (SEM, TEM) y difracción de rayos X. Las micrografías SEM del polvo de xGnP y las superficies de fractura del PET y de los nanomateriales compuestos de PET-grafeno exfoliado se obtuvieron usando un equipo Hitachi S-4800.

25 El testigo de PET y el nanomaterial compuesto con menor contenido de grafeno se recubrieron con Au/Pt utilizando un recubridor Balzers Union MED 010. Las secciones delgadas (grosor de 70 nm) utilizadas para la obtención de imágenes de transmisión fueron microtomizadas usando el microtomo Reichert-Jung Ultracut E. Las micrografías de transmisión se tomaron usando un microscopio JEOL JEM-2100, con un voltaje de funcionamiento de 200 kV. Los patrones de difracción de rayos X se tomaron en reflexión en un difractorómetro Bruker D8 Discovery, usando radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54054 \text{ \AA}$ ). Los barridos de XRD del polvo de xGnP junto con las muestras de PET se tomaron a 40 kV y 40 mA con un tiempo de exposición de 120 segundos.

## 30 Resultados

### Microscopía electrónica de barrido

Las micrografías SEM del polvo seco de xGnP que se muestran en la Figura 1 (b) muestran una plaqueta aglomerada, con cada plaqueta compuesta por numerosas capas de grafeno apiladas juntas. Estas plaquetas tenían un diámetro medio de 5 a 10 Pm y varios nanómetros (5-20 nm) de espesor.

35 Las micrografías (Figura 3 (b), (c), (d), (e) y (f)) de las superficies de falla del nanomaterial compuesto PET-grafeno mostraron que las nanoplaquetas de grafeno se mantuvieron intactos y se dispersaron en la matriz de PET, sin signos de aglomeración. Las micrografías aclaran que la falla del nanomaterial compuesto bajo carga de tracción fue a través de la coalescencia de microfracturas frágiles. La presencia de microhuecos y la iniciación de grietas a partir de estos huecos se puede observar a partir de las micrografías SEM de muestras de nanomaterial compuesto con una fracción de peso de nanoplaquetas de grafeno de 5% y 10%. Las micrografías SEM muestran que las nanoplaquetas se proyectaban hacia fuera de las superficies de fractura. Parecen estar deformadas y mezcladas con la matriz.

### Microscopía electrónica de transmisión

45 El rendimiento de los nanomateriales compuestos depende de la dispersión de las nanopartículas. Se recogieron micrografías TEM de secciones delgadas de 70 nm para comprender mejor la dispersión de las nanoplaquetas. Las micrografías de transmisión mostradas en la Figura 4 revelaron que las nanoplaquetas de grafeno permanecieron intactas como plaquetas y estaban dispersadas en la matriz de polímero, no se encontró dispersión individual de láminas de grafeno (exfoliación completa). Se recogieron micrografías tanto en los modos de campo claro como oscuro. Como las nanoplaquetas consisten en varias láminas de grafeno individuales, las secciones de 70 nm de espesor utilizadas pueden contener capas de polímero y plaquetas de grafeno; por lo tanto, el modo de campo oscuro era ventajoso. El grafeno es más conductor que la matriz de polímero por lo que, en las imágenes de transmisión, esta diferencia proporciona contraste.

Difracción de rayos X

Los patrones XRD tomados del polvo seco de xGnP, PET testigo y nanomaterial compuesto PET-xGnP se muestran en la Figura 5. El patrón de difracción de las nanoplaquetas de grafeno muestra los picos característicos de grafeno-2H a  $26,6^\circ$  ( $d = 3,35 \text{ \AA}$ ) y  $54,7^\circ$  ( $d = 1,68 \text{ \AA}$ )  $2\theta$ . Un ligero ensanchamiento del pico a  $26,6^\circ$   $2\theta$  indica la presencia de plaquetas con diferentes dimensiones. Se observó un pico ancho amorfo de la muestra testigo de PET alrededor de  $19,2^\circ$   $2\theta$ . Esto confirma que la muestra testigo tiene una microestructura amorfa. Como se muestra en la Figura 5, la intensidad del pico de grafeno a  $26,6^\circ$   $2\theta$  aumentó con la fracción en peso de las nanoplaquetas. No se observó ningún desplazamiento de pico. Esto, junto con las micrografías TEM, confirma que las nanoplaquetas no estaban sustancialmente exfoliadas [20]. Además, como se esperaba, el patrón de difracción confirma que la matriz de PET era amorfa, al menos dentro de 0,2 mm de la superficie.

Comportamiento mecánico

Las curvas tensión-deformación para el PET testigo y el nanomaterial compuesto se trazaron como se muestra en la Figura 6, en base a los datos recopilados en los ensayos de tracción. La adición de nanoplaquetas de grafeno ha aumentado el rendimiento (módulo) del PET puro hasta 300% y sigue una tendencia exponencial como se muestra en la Figura 7. Aunque se observa principalmente un comportamiento lineal, una joroba en la curva de tensión-deformación para el nanomaterial compuesto al 15% sugiere un mecanismo de endurecimiento adicional de este material compuesto sobre la otra fracción de menor volumen. Esto puede deberse a una interacción refuerzo-refuerzo.

Con el objetivo de comprender la efectividad de las nanoplaquetas de grafeno como refuerzo, se utilizaron modelos micromecánicos como los modelos Halpin-Tsai y Hui-Shia para determinar el rendimiento mecánico elástico teórico de este nanomaterial compuesto PET-grafeno. Los modelos micromecánicos estiman las propiedades basadas en supuestos, tales como refuerzos perfectos, dispersión homogénea u orientación consistente de los refuerzos. Un caso ideal para un rendimiento superior del nanomaterial compuesto de grafeno es tener láminas de grafeno libres de defectos (monocapas) de la longitud requerida bien dispersadas en la matriz y orientadas en la dirección de la carga máxima.

Gong et al. [16] han determinado la longitud requerida ( $> 30 \mu\text{m}$ ) para que las plaquetas de grafeno sean efectivas como refuerzo. Las propiedades mecánicas de las plaquetas de grafeno tales como la rigidez y la relación de Poisson disminuyen con el aumento del número de capas comprendidas, tal como observaron Georgantzinos et al. [22] con simulaciones moleculares. Estimaron que la rigidez de las plaquetas que comprenden cinco capas disminuye en un 15% en comparación con el grafeno de una sola capa, y también notaron que las propiedades del grafeno difieren según su orientación. Se ha informado que el módulo de la plaqueta de grafeno (escama) es de 0,795 Tpa [23].

Tabla 1: Propiedades del grafeno y del PET usados para las predicciones teóricas

Propiedades de las plaquetas de grafeno				Propiedades del PET
Longitud/diámetro (D) medio, nanómetros (min/máx)	Espesor medio (t) nanómetros (min/máx)	Relación de aspecto (D/t)	Módulo (GPa)	Módulo (GPa)
300 (28/730)	16 (3/28)	18,75	795	2,7

En el presente trabajo, en las micrografías TEM se observaron plaquetas de grafeno con un amplio intervalo de longitud (o diámetro de las plaquetas presentes en la dirección fuera del plano) y el espesor. El cambio del tamaño de partícula del polvo de grafeno seco más grande ( $5 \mu\text{m}$ ) al tamaño más pequeño (300 nm), como se observa en las imágenes TEM (Figura 4), puede deberse a la cizalla durante el proceso de combinación y moldeo. La Tabla 1 muestra el tamaño promedio de las plaquetas con valores mínimos y máximos. Estas propiedades de las plaquetas se usaron a continuación para determinar el intervalo de rendimiento de los nanomateriales compuestos, con base en los modelos micromecánicos (las barras de error mostradas en la Figura 8). Los módulos predichos del nanomaterial compuesto a partir de los modelos micromecánicos se representaron frente a los resultados experimentales, que se muestran en la Figura 8. El módulo estimado por medio del modelo Halpin-Tsai es mayor en comparación con el valor experimental. El modelo de Halpin-Tsai estima que el módulo del material compuesto con plaquetas se alinea a lo largo de la dirección de carga. Sin embargo, las plaquetas no estaban en general alineadas en la dirección de la carga. Además, la rigidez extremadamente alta del refuerzo en comparación con la matriz ( $> 250x$ ), hace difíciles las predicciones precisas por medio del modelo Halpin-Tsai [22]. El modelo de Hui-Shia muestra la mejor concordancia. El modelo de Hui-Shia estima el módulo elástico del nanomaterial compuesto con plaquetas cargadas tanto en la dirección paralela (ejes 1 y 2) como en la perpendicular (a lo largo del eje 3) como se muestra en la Figura 8. Este modelo es válido para un amplio intervalo de relaciones de rigidez respecto al modelo Halpin-Tsai [22].

Además, la transferencia de tensión entre la matriz y el refuerzo en materiales compuestos es crítica para controlar su comportamiento mecánico. Por ejemplo, en los nanomateriales compuestos de grafeno en una matriz de PMMA la transferencia de tensión entre la matriz y las plaquetas de grafeno y las láminas de grafeno-grafeno se mostró dominada por las fuerzas débiles de van der Waals, reduciendo el rendimiento mecánico potencial. Sin embargo, los modelos micromecánicos no justifican estos cambios en el comportamiento de transferencia de tensión. Esto produce una desviación de los valores experimentales.

El módulo experimental actual mostró una concordancia razonable con las predicciones teóricas. Esto a pesar del amplio intervalo en geometría de las plaquetas (véase la tabla). El mejor caso fue el modelo Hui-Shia con el módulo paralelo a la plaqueta (dirección - 3). Esto sugiere una efectividad razonable del refuerzo. Con el refuerzo distribuido aleatoriamente, podría esperarse un comportamiento entre las dos predicciones de Hui-Shia de paralelas y perpendiculares. Se necesita más investigación sobre la aleatoriedad de la distribución de plaquetas para una evaluación adicional. Incluso se podría esperar una mejora del módulo más rígida si las plaquetas tuvieran una relación de aspecto mayor ya que el módulo predicho es sensible a la relación de aspecto. Este es un objetivo razonable con una mejora continua en la producción de los aditivos y su procesado con la matriz. Claramente, el refuerzo a nanoescala es un beneficio para la mejora de las propiedades mecánicas.

Además, a partir de la difracción de rayos X, la adición de plaquetas de grafeno no muestra un impacto en la cristalización final del PET. Las economías de escala pueden mejorar el costo de cualquiera de estos aditivos. Una mayor comprensión del efecto que tienen las nanoplaquetas en el proceso de moldeo por inyección puede ayudar a mejorar aún más las propiedades de los compuestos. Por ejemplo, muchos tipos de husillos diferentes están disponibles para el moldeo por inyección y deben explorarse por sus ventajas en el mezclado y la dispersión de aditivos.

### Conclusiones de los ensayos

La presente descripción demuestra que las nanoplaquetas de grafeno son eficaces para lograr características de resistencia mejoradas (tales como el módulo elástico) para el poli(tereftalato de etileno), o PET. El moldeo por inyección de pelets de mezcla madre es un método exitoso para la preparación de nanomateriales compuestos de PET-grafeno exfoliado (xGnP) de fracciones en peso de 2-15%. La comparación con modelos mecánicos simples sugiere su rendimiento superior. La rigidez puede depender no solo de la rigidez del refuerzo, sino también de su relación de aspecto y el mecanismo dominante para la transferencia de tensión interfacial entre la matriz y el refuerzo. También hay algunos indicios de que la interacción refuerzo-refuerzo juega un papel importante ya que la fracción en volumen excede el 10%.

### Referencias

- [1] T. Kuila, S. Bhadra, D. Yao, N. H. Kim, S. Bose, y J. H. Lee, "Recent advances in graphene based polymer composites," *Progress in Polymer Science*, vol. In Press, Corrected Proof.
- [2] H. Fukushima, "Graphite Nanoreinforcements in Polymer Nanocomposites," en *Chemical Engineering and Materials Science*. vol. Doctor of Philosophy, 2003, p. 311.
- [3] X. Jiang y L. T. Drzal, "Multifunctional high density polyethylene nanocomposites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets 1: Morphology and mechanical properties," *Polymer Composites*, vol. 31, pp. 1091-1098.
- [4] F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, y R. E. Gorga, "Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview," *Journal of Composite Materials*, vol. 40, pp. 1511-1575, September 1, 2006 2006.
- [5] D. R. Paul y L. M. Robeson, "Polymer nanotechnology: Nanocomposites," *Polymer*, vol. 49, pp. 3187-3204, 2008.
- [6] H. C. Schniepp, J.-L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, y I. A. Aksay, "Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 8535-8539, 2006.
- [7] B. Jang y A. Zhamu, "Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review," *Journal of Materials Science*, vol. 43, pp. 5092-5101, 2008.
- [8] K. Wakabayashi, C. Pierre, D. A. Dikin, R. S. Ruoff, T. Ramanathan, L. C. Brinson, y J. M. Torkelson, "Polymer-Graphite Nanocomposites: Effective

- Dispersion and Major Property Enhancement via Solid-State Shear Pulverization," *Macromolecules*, vol. 41, pp. 1905-1908, 2008.
- [9] I. H. Kim y Y. G. Jeong, "Polylactide/exfoliated graphite nanocomposites with enhanced thermal stability, mechanical modulus, and electrical conductivity," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 48, pp. 850-858, 2010.
- [10] F. M. Uhl, Q. Yao, H. Nakajima, E. Manias, y C. A. Wilkie, "Expandable graphite/polyamide-6 nanocomposites," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 89, pp. 70-84, 2005.
- [11] M. A. Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang, H. Song, Z.-Z. Yu, y N. Koratkar, "Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content," *ACS Nano*, vol. 3, pp. 3884-3890, 2009.
- [12] K. Kalaitzidou, H. Fukushima, y L. T. Drzal, "A new compounding method for exfoliated graphite-polypropylene nanocomposites with enhanced flexural properties and lower percolation threshold," *Composites Science and Technology*, vol. 67, pp. 2045-2051, 2007.
- [13] D. G. Miloaga, H. A. A. Hosein, M. Misra, y L. T. Drzal, "Crystallization of poly(3-hydroxybutyrate) by exfoliated graphite nanoplatelets," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 106, pp. 2548-2558, 2007.
- [14] A. S. Patole, S. P. Patole, H. Kang, J.-B. Yoo, T.-H. Kim, y J.-H. Ahn, "A facile approach to the fabrication of graphene/polystyrene nanocomposite by in situ microemulsion polymerization," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 350, pp. 530-537, 2010.
- [15] Y. C. Li y G. H. Chen, "HDPE/expanded graphite nanocomposites prepared via masterbatch process," *Polymer Engineering & Science*, vol. 47, pp. 882-888, 2007.
- [16] H. Hu, L. Onyebueke, y A. Abatan, "Characterizing and Modeling Mechanical Properties of nanocomposites - Review and Evaluation," *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, vol. 9, p. 45, 2010.
- [17] P. A. Beale, "Global Polyester Raw Materials Dynamics," in *The Packaging Conference*, Las Vegas, 2011.
- [18] J.-H. Chang, S. J. Kim, Y. L. Joo, y S. Im, "Poly(ethylene terephthalate) nanocomposites by in situ interlayer polymerization: the thermo-mechanical properties and morphology of the hybrid fibers," *Polymer*, vol. 45, pp. 919-926, 2004.
- [19] A. A. K, U. S. Agarwal, y R. Joseph, "Carbon nanotubes-reinforced PET nanocomposite by melt-compounding," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 104, pp. 3090-3095, 2007.
- [20] H.-B. Zhang, W.-G. Zheng, Q. Yan, Y. Yang, J.-W. Wang, Z.-H. Lu, G.-Y. Ji, y Z.-Z. Yu, "Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding," *Polymer*, vol. 51, pp. 1191-1196, 2010.

- [21] A. B. Morgan y J. W. Gilman, "Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 87, pp. 1329-1338, 2003.
- [22] C. Y. Hui y D. Shia, "Simple formulae for the effective moduli of unidirectional aligned composites," *Polymer Engineering & Science*, vol. 38, pp. 774-782, 1998.
- [23] O. L. Blakslee, D. G. Proctor, E. J. Seldin, G. B. Spence, y T. Weng, "Elastic Constants of Compression-Annealed Pyrolytic Graphite," *Journal of Applied Physics*, vol. 41, pp. 3373-3382, 1970.
- [24] C. Y. Hui y D. Shia, "Simple formulae for the effective moduli of unidirectional aligned composites," *Polymer Engineering & Science*, vol. 38, pp. 774-782, 1998.
- [25] D. Shia, C. Y. Hui, S. D. Burnside, y E. P. Giannelis, "An interface model for the prediction of Young's modulus of layered silicate-elastomer nanocomposites," *Polymer Composites*, vol. 19, pp. 608-617, 1998.
- [26] H. Hua, L. Onyebueke, y A. Abatan, "Characterizing and Modeling Mechanical Properties of Nanocomposites-Review and Evaluation," *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, vol. 9, pp. 275-319, 2010.
- [27] J. C. H. Affdl y J. L. Kardos, "The Halpin-Tsai equations: A review," *Polymer Engineering & Science*, vol. 16, pp. 344-352, 1976.

Por lo tanto, la presente invención está bien adaptada para llevar a cabo los objetivos y alcanzar los fines y ventajas mencionados anteriormente, así como también las inherentes a los mismos. Aunque las realizaciones actualmente preferidas se han descrito para los fines de esta descripción, numerosos cambios y modificaciones serán evidentes para los expertos en la técnica.

5



**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un nanomaterial compuesto que comprende: un polímero base que incluye poli(tereftalato de etileno) (PET); y una nanopartícula que aumenta la resistencia del polímero base, donde la nanopartícula comprende nanoplaquetas de grafeno exfoliado, comprendiendo las nanoplaquetas de diez a quince por ciento en peso del nanomaterial compuesto.
2. El material según la reivindicación 1, en el que las nanoplaquetas comprenden diez por ciento en peso del nanomaterial compuesto.
3. El material según la reivindicación 1 ó 2, en el que las nanoplaquetas comprenden 15 por ciento en peso del nanomaterial compuesto.
- 10 4. Un método para producir un nanomaterial compuesto, que comprende: proporcionar poli(tereftalato de etileno) (PET) como un polímero base; proporcionar una sustancia en forma de nanopartículas donde proporcionar la sustancia en forma de nanopartículas comprende proporcionar nanoplaquetas de grafeno exfoliado, nanoplaquetas que comprenden de diez a quince por ciento en peso del nanomaterial compuesto; combinar el polímero base con el material en forma de nanopartículas para formar un producto mezcla madre; y moldear por inyección el producto mezcla madre.
- 15 5. El método según la reivindicación 4, en el que proporcionar una sustancia en forma de nanopartículas comprende además proporcionar diez por ciento en peso del material de la sustancia en forma de nanopartículas en el producto mezcla madre.
- 20 6. El método según la reivindicación 4, en el que proporcionar una sustancia en forma de nanopartículas comprende además proporcionar quince por ciento en peso del material de la sustancia en forma de nanopartículas en el producto mezcla madre.

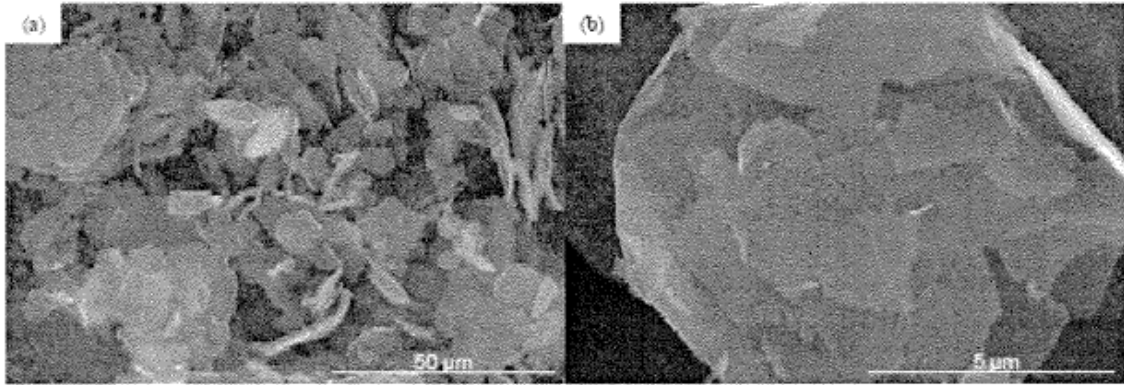


FIG. 1A

FIG. 1B

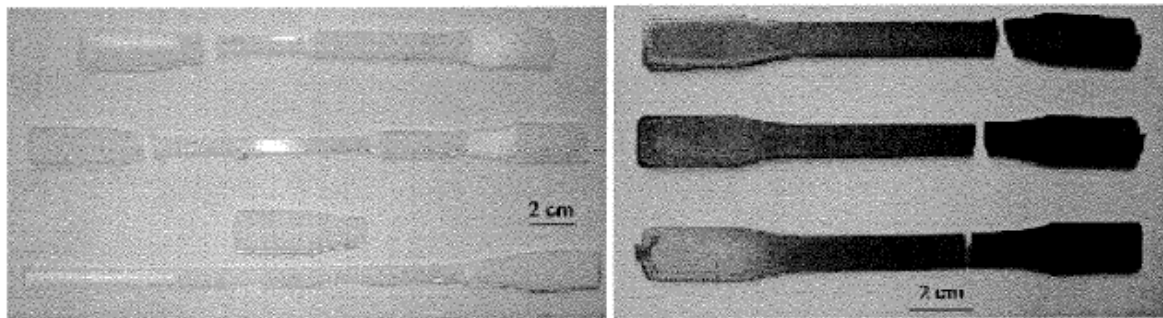


FIG. 2A

FIG. 2B

FIG. 3A

FIG. 3B

FIG. 3C

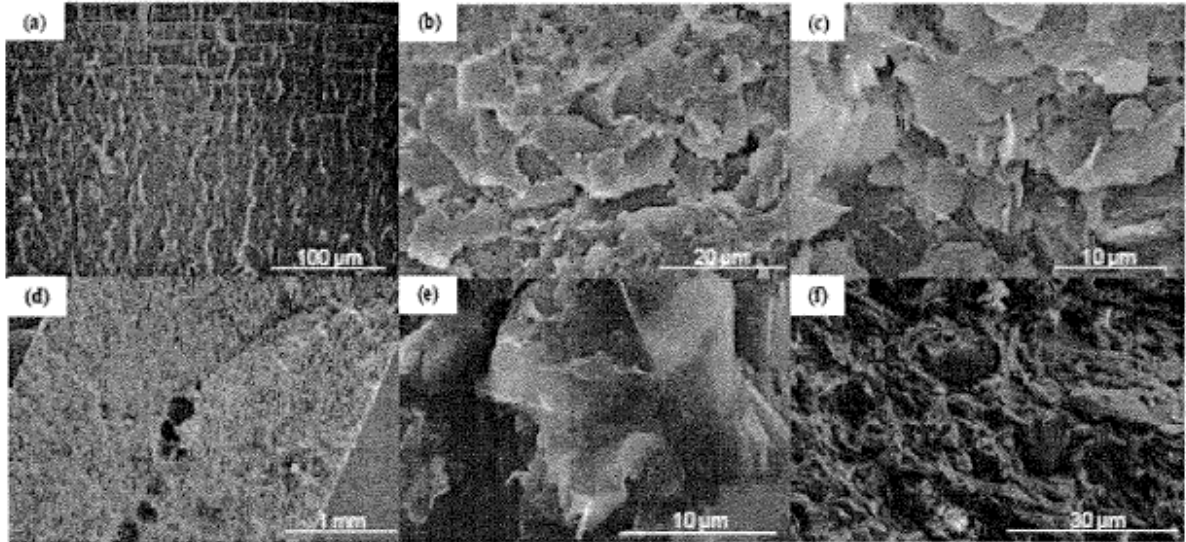


FIG. 3D

FIG. 3E

FIG. 3F



FIG. 4A

FIG. 4B

FIG. 4C

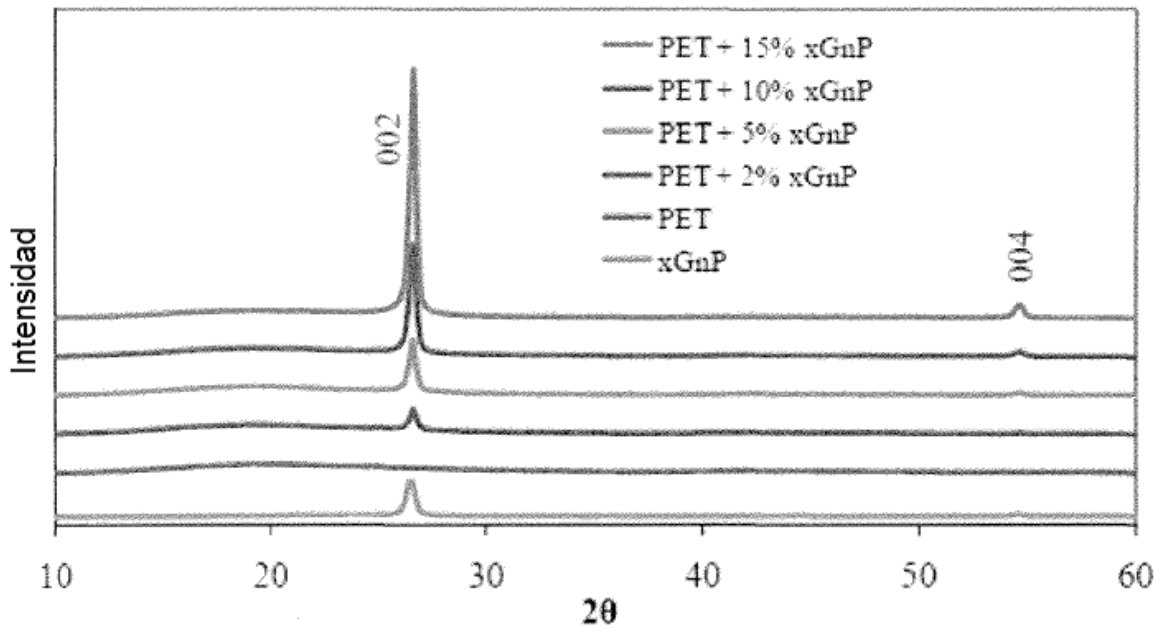


FIG. 5

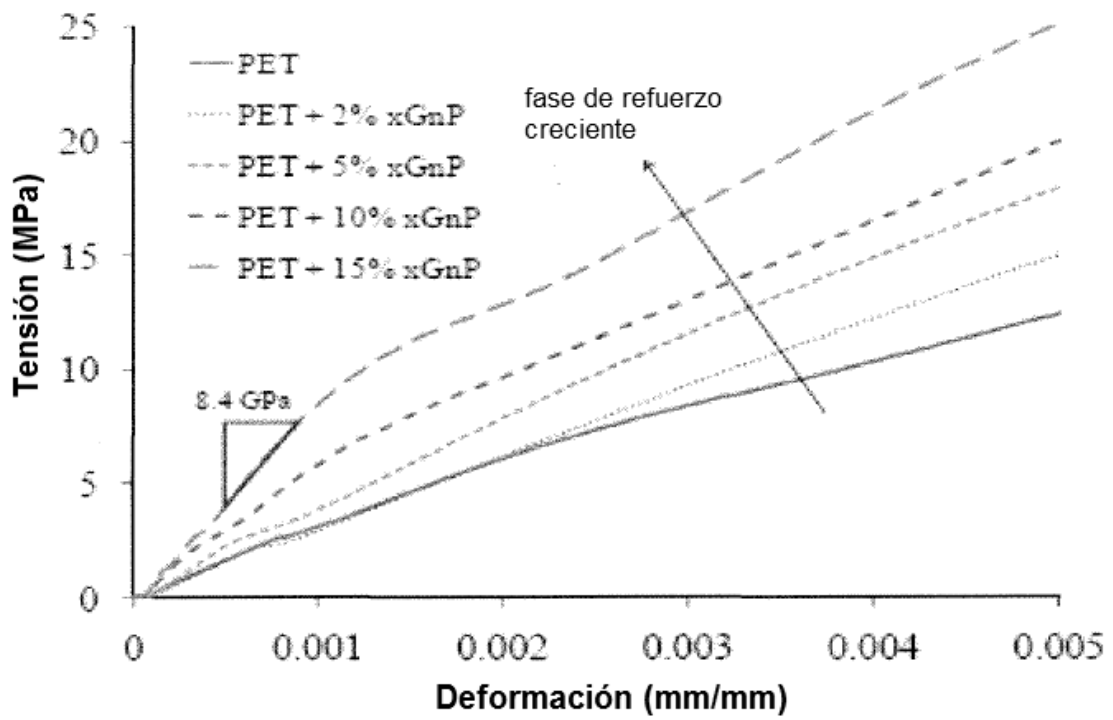


FIG. 6

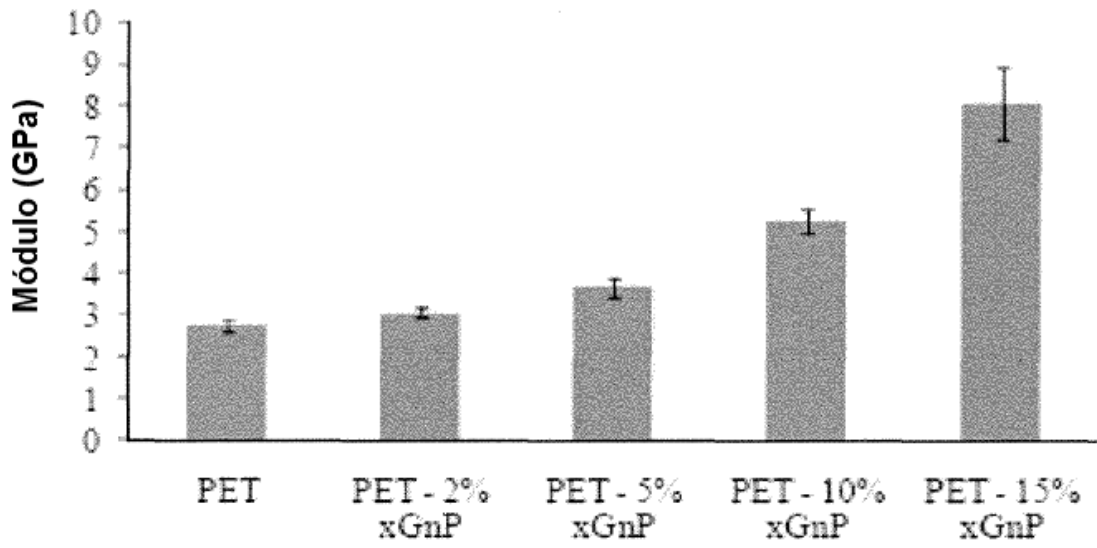


FIG. 7

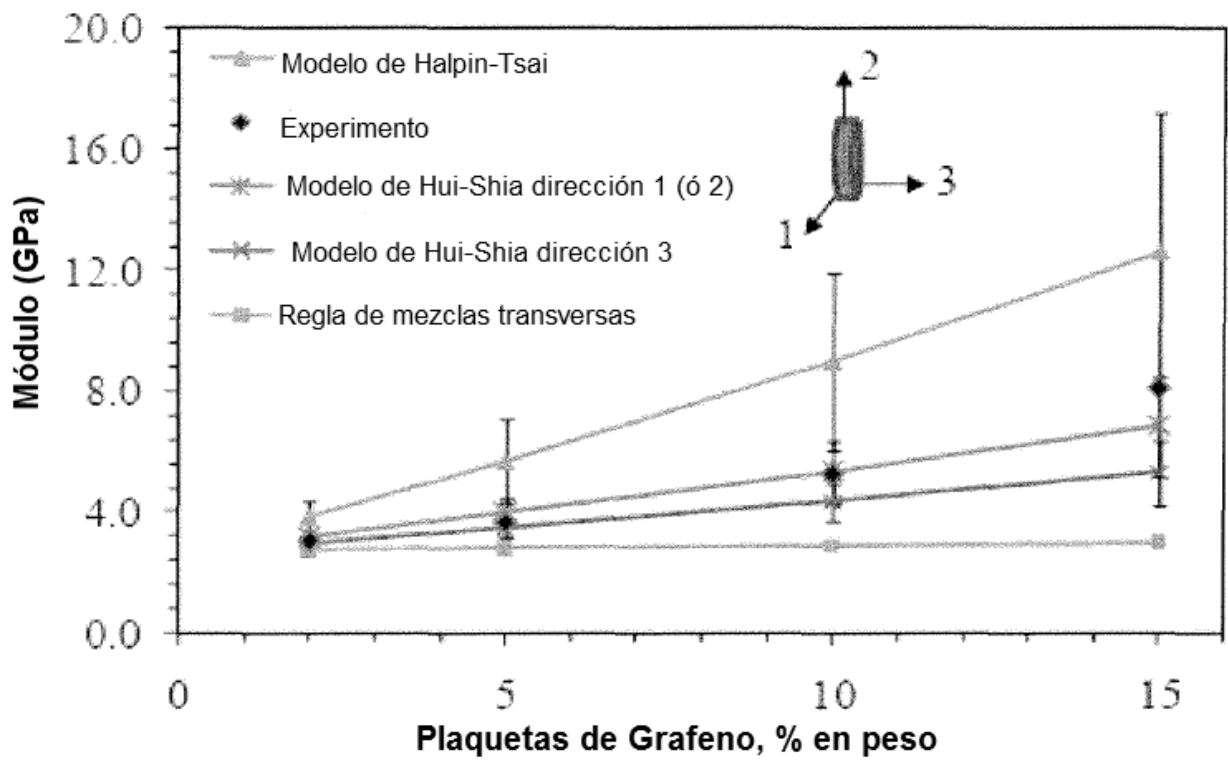


FIG. 8