



TÍTULO DE PATENTE No. 359481

Titular(es): THE BOARD OF REGENTS FOR OKLAHOMA STATE UNIVERSITY
Domicilio: 203 Whitehurst - Oklahoma State University, Stillwater, Oklahoma, 74078, E.U.A.
Denominación: NANOCOMPUESTOS DE POLIETILENO TEREFTALATO - GRAFENO.
Clasificación: CIP: C08L67/03; B82Y30/00; C08K3/04
 CPC: B29C45/0013; B82Y30/00; C08K3/04; C08K9/08
Inventor(es): JAY CLARKE HANAN

SOLICITUD

Número: MX/a/2013/012880
Fecha de Presentación Internacional: 03 de Mayo de 2012

PRIORIDAD

País: US
Fecha: 3 de mayo de 2011
Número: 61/482,048

Vigencia: Veinte años

Fecha de Vencimiento: 3 de mayo de 2032

Fecha de Expedición: 28 de septiembre de 2018

La patente de referencia se otorga con fundamento en los artículos 1º, 2º fracción V, 6º fracción III, y 59 de la Ley de la Propiedad Industrial.

De conformidad con el artículo 23 de la Ley de la Propiedad Industrial, la presente patente tiene una vigencia de veinte años improrrogables, contada a partir de la fecha de presentación de la solicitud internacional y estará sujeta al pago de la tarifa para mantener vigentes los derechos.

Quien suscribe el presente título lo hace con fundamento en lo dispuesto por los artículos 6º fracciones III y 7º bis 2 de la Ley de la Propiedad Industrial (Diario Oficial de la Federación (D.O.F.) 27/06/1991, reformada el 02/08/1994; 25/10/1996; 26/12/1997; 17/05/1999; 26/01/2004; 16/06/2005; 25/01/2006; 06/05/2009; 06/01/2010; 18/06/2010; 28/06/2010; 27/01/2012; 09/04/2012; 01/06/2016 y 13/03/2018); artículos 1º, 3º fracción V inciso a), 4º y 12º fracciones I y III del Reglamento del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (D.O.F. 14/12/1999, reformado el 01/07/2002; 15/07/2004; 28/07/2004 y 7/09/2007); artículos 1º, 3º, 4º, 5º fracción V inciso a), 16º fracciones I y III y 30 del Estatuto Orgánico del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (D.O.F. 27/12/1999, reformado el 10/10/2002; 29/07/2004; 04/08/2004 y 13/09/2007); 1º, 3º y 5º inciso a) del Acuerdo que delega facultades en los Directores Generales Adjuntos, Coordinador, Directores Divisionales, Titulares de las Oficinas Regionales, Subdirectores Divisionales, Coordinadores Departamentales y otros subalternos del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial. (D.O.F. 15/12/1999, reformado el 04/02/2000; 29/07/2004; 04/08/2004 y 13/09/2007).

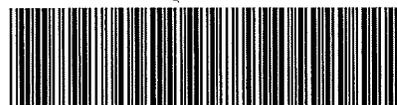
El presente oficio se signa con firma electrónica avanzada (FIEL), con fundamento en los artículos 7 BIS 2 de la Ley de la Propiedad Industrial; 3o de su Reglamento, y 1 fracción III, 2 fracción V, 26 BIS y 26 TER del Acuerdo por el que se establecen los lineamientos para el uso del Portal de Pagos y Servicios Electrónicos (PASE) del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial, en los trámites que se indican.

LA DIRECTORA DIVISIONAL DE PATENTES NAHANNY CANAL REYES



Cadena Original:
 NAHANNY MARISOL CANAL REYES|00001000000403252793|Servicio de Administración
 Tributaria|1695|MX/2018/83554|MX/a/2013/012880|Título de patente PCT|1223|GAGV|Pág(s)
 1|+amUK|uhDBEv6FHukuU6sFKHx8=

Sello Digital:
 OwtF5fi/DFKHejtklXWatkSvUM/XpXD1V7leLU5vg/beKilymQcJ6BpB4CoatrCL0xlQjmadkTKDeEzlleSqqL
 PxzIX+7DslYAMilw4y6dFogABa/TkxBx8dOL31j0N2ZQcpcyqBCgfhG1wH/Sx5+JB7ISReevrMC1XA8ArTgwSua3QqP
 QHgWYU7JQNus1s5Sds1Q+Cy9/v08+1jxskqdownU6CpcagmDcs9o7Y5UpVT2nl4so3F02B1JUHJOPHPhfJUyukmY
 +gbyLaQsYn7U3ZnX0z9jz1Cxb+Bif20cV0Dwy06989ZitVBjDyq6P6oxMtiBeHlBswMA5eXQ==



**NANOCOMPUESTOS DE POLIETILENO TEREFALATO-GRABENO**

CAMPO DE LA INVENCION

Esta descripción se relaciona a polímeros en general y, más específicamente, al fortalecimiento de polímeros mediante la introducción de nanomateriales.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los polímeros han llegado a ser un componente siempre presente de la vida moderna. Los productos que se utilizan para ser hechos de metales y otros materiales pesados usando procesos intensivos de trabajo y/o de energía ahora se pueden hacer menos costosamente, más rápidamente y con menos entrada de energía. La tecnología de información, médica, automotriz y cuidado de la salud son solo una pequeña muestra de las industrias que hacen uso de los polímeros en todos los sitios.

La elaboración de un dispositivo a partir de un polímero generalmente da por resultado un artículo que es más ligero en peso que un artículo equivalente hecho de un metal estructural u otro material. Sin embargo, con la disminución en el peso generalmente viene una disminución en la resistencia. La disminución en la resistencia puede ser una disminución en la habilidad para resistir torsión, cizallamiento, compresión, presión u otra fuerza sin pandeo, ruptura o deformación a un grado inaceptable.

Lo que es necesario es un sistema y método para

dirigirse a los puntos anteriores y relacionados.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La invención de la presente descripción, en un aspecto de la misma, comprende un material nanocompuesto. El material contiene un polímero base que incluye polietileno tereftalato (PET) y una nanopartícula que incrementa la resistencia del polímero base. La nanopartícula puede comprender nanoplaquetas de grafeno que se pueden preparar mediante exfoliación. Las nanoplaquetas de grafeno pueden tener un diámetro promedio de 5 micrómetros. Pueden comprender aproximadamente dos por ciento en peso del material nanocompuesto. En otras modalidades las nanoplaquetas de grafeno pueden comprender aproximadamente cinco, diez o quince por ciento en peso del material nanocompuesto. En otra modalidad el porcentaje en peso puede variar de aproximadamente dos a aproximadamente quince.

La invención de la presente descripción, en otro aspecto de la misma, comprende un método para producir un material nanocompuesto. El método incluye proporcionar polietileno tereftalato (PET) como un polímero base y proporcionar una sustancia nanoparticulada. El método también incluye combinar el polímero base con el material nanoparticulado para formar un producto de lote maestro y moldear por inyección el producto de lote maestro. La sustancia nanoparticulada puede comprender grafeno. El

grafeno se puede preparar mediante exfoliación.

En una modalidad la sustancia nanoparticulada puede comprender aproximadamente dos por ciento en peso del material de sustancia de nanopartícula en el producto de lote maestro. En otras modalidades el porcentaje en peso puede ser aproximadamente cinco, diez o quince. En algunas modalidades puede variar de aproximadamente dos por ciento a aproximadamente quince por ciento.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

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

La Figura 2: Muestras probadas en tensión del PET (At) y el Nanocompuesto de PET-15% xGnP (B).

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

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

La Figura 5: Comparación de patrones de XRD del polvo de xGnP con control de PET y el nanocompuesto.

25 La Figura 6: Comparación de las curvas de Esfuerzo-Deformación de PET y Nanocompuestos de PET-xGnP.

La Figura 7: Módulo de Young de Nanocompuestos de PET en comparación con PET de control.

La Figura 8: Módulo de nanocompuestos de PET-grafeno de las predicciones comparadas con los resultados experimentales.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS MODALIDADES PREFERIDAS

Los polímeros base pueden tener un número de características inherentes que se relacionan a su apariencia, color, dureza, resistencia y cualquier número 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 adicionado al polímero base es referido como un lote maestro y el proceso de adicionar el lote maestro al polímero base de tal manera para alterar sus propiedades puede ser referido como un proceso de lote maestro.

Los polímeros también se pueden preparar en un proceso de lote maestro donde además el procesamiento creará un producto completado. Por ejemplo, un polímero o un polímero nanocompuesto, como es descrito enseguida, se puede preparar en pelotillas de lote maestro que se moldean más tarde en un producto completado (por ejemplo, al moldear por inyección u otros procesos adecuados).

En algunas modalidades de la presente descripción, las partículas de nano-escala se mezclan o combinan con un

polímero en pelotillas de lote maestro que ~~luego se pueden~~
 moldear por inyección en productos completados. El material
 de nano-escala dentro del polímero del lote maestro
 interactuará solamente para alterar las propiedades del
 5 polímero base en una nano-escala, que proporciona algún
 beneficio sobre mecanismos de refuerzo más grandes. Basado en
 la teoría de grieta de Griffith y el análisis Weibull, las
 partículas más pequeñas son más fuertes y pueden ser más
 efectivas en reforzar la matriz comparada con sus
 10 contrapartes más grandes. También, con su área de superficie
 incrementada y relaciones dimensionales altas, volúmenes más
 bajos de refuerzos más pequeños pueden proporcionar
 reforzamiento equivalente.

La selección de nanopartícula se puede basar en las
 15 propiedades requeridas, interacción con la matriz,
 procesamiento, costo y aplicación del compuesto final. Varias
 nanopartículas tales como organoarcillas (MMT), nano-
 partículas de metal (Al y Ag), óxidos de metal (ZnO, sílice)
 y derivados de carbono (CNT's, Fullerenos, óxido de Grafito,
 20 grafeno) pueden ser útiles en la preparación de
 nanocompuestos de polímero. En otra modalidad, se utiliza
 polietileno tereftalato (PET)-grafeno para crear
 nanocompuestos de polímero. El material es apropiado para
 moldeo por inyección y soplado y otras técnicas de
 25 procesamiento y manufactura.

El grafeno (que comprende una monocapa de ~~átomos de~~ carbono) tiene excelentes propiedades mecánicas (módulo - 1060 GPa, Resistencia - 20 GPa) y eléctricas (50×10^{-6} I cm), comparado con otras nanopartículas. El grafeno puede dispersarse bien en los polímeros base a través de la ayuda de tratamientos de superficie. Las nonoplaquetas de grafeno exfoliadas (xGnP) son múltiples capas de grafeno apiladas para formar plaquetas.

Con respecto a la combinación específica del PET con grafeno (por ejemplo, como en ciertas modalidades de la presente descripción), el PET es un polímero ampliamente utilizado pero hasta ahora ha sido pasado por alto en los estudios de laboratorio debido en parte al hecho que es relativamente pegajoso y tiene un punto de fusión relativamente alto. Además, las unidades mer constituyentes del PET exhiben una polaridad que puede dar por resultado una disolución de ciertas nanoestructuras polares cuando los productos se mezclan. Debe ser notado que el grafeno es una sustancia polar, lo que significa que podría ser esperado para disolver o perder su integridad estructural en la presencia de PET. Sin embargo, como es divulgado en la presente, el grafeno puede y mantiene integridad suficientemente para alterar favorablemente las características físicas del PET.

En una modalidad, los nanocompuestos de PET-grafeno

exfoliado se preparan utilizando el moldeo por inyección a través de un proceso de lote maestro, donde las nanoplaquetas de grafeno se combinan con PET para formar pelotillas de lote maestro. Estos resultados experimentales se compararon con los desempeños teóricos utilizando los modelos Halpin-Tsai y Hui-Shia.

Los compuestos de fibra continuos frecuentemente se estiman basados en una fórmula empírica simplificada, referida como la 'Regla de Mezclas'. En el caso de nanorefuerzos, la 'Regla de Mezclas' ya sea que sub-estima o sobre-estima las propiedades finales. Esto puede ser debido a sus fracciones de bajo volumen y frecuentemente mayor disparidad de las propiedades entre la matriz y el refuerzo.

Para nanocompuestos, la interacción especial entre las nanoplaquetas y la matriz es importante en determinar su comportamiento elástico. Las relaciones dimensionales altas de las nanoplaquetas combinadas con mecanismos complejos en la interfase de matriz-refuerzo complica la estimación de propiedad del nanocompuesto. Por lo tanto, se han modificado modelos micromecánicos tradicionales para estimar las propiedades mecánicas para las nanopartículas.

Experimento 1

Materiales

En una demostración, se utilizó el Polietileno Tereftalato comercialmente disponible de 0.80 dl/g (I.V.)

llamado oZpet™ (GG-3180 FGH, por Leading Synthetics, Australia). Las nanoplaquetas de grafeno exfoliado, de grado xGnP®-M-5 (99.5% de carbono) de 5 Pm de diámetro promedio como se muestra en la Figura 1, se obtuvieron como polvo seco

 5 de XG Sciences, Inc. (East Lansing, MI). Las nanoplaquetas de grafeno (xGnP) y la resina de PET como es recibida se combinaron en pelotillas de lote maestro de PET-xGnP por Ovation Polymers (Medina, OH) utilizando su tecnología Extima™.

10 Las nanoplaquetas de grafeno son de naturaleza hidrofóbica; la dispersión efectiva del grafeno resulta de la interacción de los grupos funcionales de oxígeno e hidroxilo (formados debido a la exposición del carbono en bruto durante la fractura de las plaquetas) en su superficie con grupos

 15 polares de PET [19]. Las pelotillas de lote maestro obtenidas del proceso anterior se utilizaron como materia prima para el proceso de moldeo por inyección. Las muestras de control de PET y las barras de tensión de nanocompuesto de PET-xGnP para incrementar las fracciones en peso (2%, 5%, 10% y 15%) se

 20 moldearon por inyección a temperatura de 250°C-260°C, siguiendo las especificaciones tipo - I de ASTM D 638 (por la presente incorporado por referencia).

Técnicas de Caracterización

25 Las barras de tensión de nanocompuesto producidas (mostradas en la Figura 2) se probaron utilizando un probador

de materiales universal (modelo Instron 5582). Las pruebas
Las pruebas siguieron el estándar de ASTM D 638 a una
velocidad de cruceta de 5 mm/min. Un Extensómetro de Láser no
de contacto (Electronic Instrument Research, Modelo LE - 05)
5 se utilizó para registrar el libre desplazamiento del
cumplimento de la máquina. El extensómetro de láser registra
el desplazamiento de reflexiones de los adherentes auto-
reflejantes colocados en la longitud de calibre.

Tres materiales compuestos de cada clase se
10 probaron junto con especímenes de PET puros para comparación.
El desplazamiento de láser y carga de la cruceta se
registraron simultáneamente en un intervalo de tiempo de 100
ms.

La dispersión de las nanoplaquetas de grafeno se
15 observó utilizando la Microscopía Electrónica (SEM, TEM) y
Difracción de rayos X. Las micrografías de SEM del polvo de
xGnP y las superficies de fractura del PET y los
nanocompuestos de PET-grafeno exfoliado se obtuvieron
utilizando un Hitachi S-4800.

20 El control de PET y el nanocompuesto con menor
contenido de grafeno se recubrieron con Au/Pt utilizando un
aparato de recubrimiento Balzers Union MED 010. Las secciones
delgadas (espesor de 70 nm) utilizadas para formación de
imagen de transmisión se microtomaron utilizando un micrótopo
25 Reichert-Jung Ultracut E. Las micrografías de transmisión se

recolectaron utilizando un Microscopio JEOL JEM-2100, con un voltaje de operación de 200 kV. Los patrones de difracción de rayos X se colectaron en reflexión, en un difractómetro Bruker D8 Discovery, utilizando radiación de Cu K α ($\lambda =$
5 1.54054 Å). Las exploraciones XRD del polvo xGnP junto con las muestras de PET se recolectaron a 40 kV y 40 mA con un tiempo de exposición de 120 seg.

Resultados

Microscopía Electrónica de Exploración

10 Las micrografías de SEM del polvo seco de xGnP mostradas en la Figura 1(b) muestran una plaqueta aglomerada, con cada plaqueta comprendida de numerosas capas de grafeno apiladas conjuntamente. Estas plaquetas fueron de 5 a 10 μm
de diámetro promedio y varios nanómetros (5 - 20 nm) en
15 espesor.

Las micrografías (Figura 3 (b), (c), (d), (e) y (f)) de las superficies de falla del nanocompuesto de PET-grafeno mostraron que las nanoplaquetas de grafeno permanecieron intactas y se dispersaron en la matriz de PET,
20 sin señales de aglomeración. Las micrografías ponen en claro que la falla del nanocompuesto bajo carga de tensión fue a través de la coalescencia de micro-fracturas quebradizas. La presencia de micro huecos y la iniciación de grietas a partir de estos huecos se pueden notificar de las micrografías de
25 SEM de muestras de nanocompuesto con 5% y 10% de fracción en

peso de nanoplaqueta de grafeno. Las micrografías de SEM muestran que las nanoplaquetas se proyectaron fuera de las superficies de fractura. Ellas aparecen que son deformadas y mezcladas con la matriz.

5 **Microscopía Electrónica de Transmisión**

El desempeño de los nanocompuestos depende de la dispersión de las nanopartículas. Las micrografías de TEM se recolectaron de secciones delgadas de 70 nm para ganar mejor entendimiento de la dispersión de nanoplaquetas. Las
10 micrografías de transmisión mostradas en la Figura 4, revelaron que las nanoplaquetas de grafeno permanecieron intactas como plaquetas y se dispersaron en la matriz de polímero, la dispersión individual de hojas de grafeno (exfoliación completa) no se encontró. Las micrografías se
15 recolectaron en modos de campo tanto brillante como oscuro. Ya que las nanoplaquetas consisten de varias hojas de grafeno individuales, las secciones delgadas de 70 nm utilizadas pueden contener capas de polímero y plaquetas de grafeno, por lo tanto el modo de campo oscuro fue ventajoso. El grafeno es
20 más conductivo que la matriz de polímero de modo que, en la formación de imagen de transmisión, esta diferencia proporciona contraste.

Difracción de rayos X

Los patrones de XRD recolectados del polvo de xGnP
25 seco, control de PET y nanocompuesto de PET-xGnP se muestran

en la Figura 5. El patrón de difracción para las nano-
plaquetas de grafeno muestra los picos característicos de
grafeno-2H a 26.6° ($d = 3.35 \text{ \AA}$) y 54.7° ($d = 1.68 \text{ \AA}$) 2θ . La
ampliación ligera del pico a 26.6° 2θ indica la presencia de
5 plaquetas con diferentes dimensiones. Un pico amorfo amplio
de la muestra de control de PET se observó alrededor de 19.2°
 2θ . Esto confirma que la muestra de control tiene una
microestructura amorfa. Como se muestra en la Figura 5, la
intensidad del pico de grafeno a 26.6° 2θ se incrementó con
10 la fracción en peso de las nanoplaquetas. Ningún
desplazamiento de pico se observó. Esto junto con las
micrografías de TEM confirma que las nanoplaquetas no se
exfoliaron sustancialmente [20]. Además, el patrón de
difracción confirma que la matriz de PET fue amorfa como es
15 esperado, por lo menos dentro de 0.2 mm de la superficie.

Comportamiento Mecánico

Las curvas de Esfuerzo-Deformación para el control
de PET y el nanocompuesto se graficaron como se muestra en la
Figura 6, en base a los datos recolectados de las pruebas de
20 tensión. La adición de las nanoplaquetas de grafeno ha
incrementado el desempeño (módulo) sobre el PET puro hasta
300% y sigue una tendencia exponencial como se muestra en la
Figura 7. Mientras que el comportamiento principalmente
lineal se observa, un salto en la curva de tensión-
25 deformación para el nanocompuesto al 15%, sugiere un

mecanismo de endurecimiento adicional para este compuesto sobre la otra fracción de volumen más baja. Esto puede ser debido a una interacción de refuerzo-refuerzo.

Con el objetivo de entender la efectividad de las
 5 nanoplaquetas de grafeno como refuerzo, modelos micro-
 mecánicos tales como los modelos Halpin-Tsai y el Hui-Shia se
 utilizaron para determinar el desempeño mecánico elástico
 teórico de este nanocompuesto de PET-grafeno. Los modelos
 micromecánicos estiman las propiedades basadas en
 10 suposiciones, tales como refuerzos perfectos, dispersión
 homogénea u orientación consistente de los refuerzos. Un caso
 ideal para el desempeño superior del nanocompuesto de grafeno
 es tener hojas de grafeno libres de defectos (monocapas) de
 la longitud requerida bien dispersadas en la matriz y
 15 orientadas a lo largo de la dirección de carga máxima.

Gong y colaboradores, [16] han determinado una
 longitud requerida para las plaquetas de grafeno ($>30 \mu\text{m}$) que
 es efectiva como refuerzo. Las propiedades mecánicas de las
 plaquetas de grafeno tales como rigidez y relación de Poisson
 20 disminuyen con el incremento en el número de capas
 comprendidas, como es observado por Georgantzinos y
 colaboradores, [22] con simulaciones moleculares. Ellos
 estimaron que la rigidez de la plaqueta que comprende cinco
 capas disminuye por 15% comparado con el grafeno de capa
 25 individual y también notificaron que las propiedades del

grafeno difieren basadas en su orientación. El módulo de la plaqueta (hojuela) de grafeno se ha reportado como 0.795 TPa [23].

Tabla 1: Propiedades del Grafeno y PET utilizadas para predicciones teóricas

| Propiedades de la Plaqueta de Grafeno | | | | Propiedades del PET |
|---|---|----------------------------|--------------|---------------------|
| Longitud Promedio/Diámetro (D) nanómetros (min/max) | Espesor Promedio (t) nanómetros (min/max) | Relación Dimensional (D/t) | Módulo (GPa) | Módulo (GPa) |
| 300(28/730) | 16(3/28) | 18.75 | 795 | 2.7 |

En el presente trabajo, las plaquetas de grafeno con un amplio intervalo de longitud (o diámetro de las plaquetas presentes en la dirección fuera de plano) y espesor se observaron de las micrografías de TEM. El cambio del tamaño de partícula del polvo de grafeno seco más grande (5 μm) al tamaño más pequeño (300 nm), como es observado en las imágenes de TEM (Figura 4) puede ser debido al esfuerzo cortante 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 plaqueta luego se utilizaron en determinar el intervalo de desempeño de los nanocompuestos, en base a los modelos micromecánicos (barras de error mostradas en la Figura 8). Módulos predichos del

nanocompuesto de los modelos micromecánicos ~~se graficaron~~
contra los resultados experimentales, mostrados en la Figura
8. El módulo estimado a través del modelo Halpin-Tsai es más
alto comparado con el valor experimental. El modelo Halpin-
5 Tsai estima el módulo del compuesto con plaquetas que son
alineadas a lo largo de la dirección de carga. Sin embargo,
las plaquetas no se alinearon generalmente en la dirección de
la carga. Además, la rigidez extremadamente alta del refuerzo
comparado con la matriz ($>250x$), hace difícil predicciones
10 precisas a través del modelo Halpin-Tsai [22]. El modelo Hui-
Shia muestra el mejor acuerdo. El modelo Hui-Shia estima el
módulo elástico del nanocompuesto con plaquetas cargadas
tanto en direcciones paralelas (ejes 1 y 2) como
perpendiculares (a lo largo del eje 3) como se muestra en la
15 Figura 8. Este modelo es válido para el amplio intervalo de
relaciones de rigidez sobre el modelo Halpin-Tsai [22].

Además, la transferencia de esfuerzo entre la
matriz al refuerzo en materiales compuestos es crítica en
controlar su comportamiento mecánico. Por ejemplo, los
20 nanocompuestos de grafeno en la matriz PMMA, la transferencia
de esfuerzo entre la matriz y las plaquetas de grafeno y las
hojas de grafeno-grafeno se mostraron dominadas por esfuerzos
de van der Waals seminal, reduciendo el desempeño mecánico
potencial. Sin embargo, los modelos micromecánicos no tienen
25 en cuenta estos cambios en el comportamiento de transferencia

de esfuerzo. Esto resulta de una desviación de los valores experimentales.

El módulo experimental actual mostró acuerdo razonable con las predicciones teóricas. Esto es a pesar del amplio intervalo en la geometría de plaqueta (ver la tabla). El mejor caso fue el modelo Hui-Shia con el módulo paralelo a la plaqueta (dirección - 3). Esto sugiere efectividad razonable del refuerzo. Con el refuerzo distribuido aleatoriamente, el comportamiento entre las dos predicciones de Hui-Shia de paralelo y perpendicular podría ser esperado. La investigación adicional a la aleatoriedad de la distribución de plaqueta es necesaria para la estimación adicional. El aumento de módulo aún más rígido podría ser esperado si las plaquetas fueran de relación dimensional más alta ya que los módulos predichos son sensibles a la relación dimensional. Este es un objetivo razonable con el mejoramiento continuo en la producción de los aditivos y su procesamiento con la matriz. Claramente, el refuerzo de nanoescala es un beneficio al mejoramiento de las propiedades mecánicas.

Además, de la difracción de rayos X, la adición de las 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. Más entendimiento que el efecto de las nanoplaquetas tiene en el

proceso de moldeo por inyección puede ~~ayudar a mejorar las~~
propiedades del compuesto adicional. Por ejemplo, muchos
diferentes tipos de tornillo son disponibles para el moldeo
por inyección y necesitan ser explorados para sus ventajas en
5 el mezclado y la dispersión de aditivos.

Conclusiones de las Pruebas

La presente descripción demuestra que las
nanoplaquetas de grafeno son efectivas en lograr
características de resistencia mejoradas (tal como módulo
10 elástico) para Polietileno Tereftalato o PET. El moldeo por
inyección de pelletas de lote maestro es un método exitoso
para la preparación de nanocompuestos de PET-grafeno
exfoliado (xGnP) de fracciones en peso de 2-15%. La
comparación con los modelos mecánicos simples sugiere su
15 desempeño superior. La rigidez puede no solamente depender de
la rigidez del refuerzo, sino también de su relación
dimensional y el mecanismo dominante para la transferencia de
esfuerzo interfacial entre la matriz y el refuerzo. También
hay alguna indicación de que la interacción de refuerzo-
20 refuerzo desempeña una función importante ya que la fracción
de volumen excede 10%.

Referencias

- [1] T. Kuila, S. Bhadra, D. Yao, N. H. Kim, S. Bose y J. H.
Lee, "Recent advances in graphene based polymer
25 composites", *Progress in Polymer Science*, vol. In

Press, Corrected Proof.

- [2] H. Fukushima, "Graphite Nanoreinforcements in Polymer Nanocomposites", in *Chemical Engineering and Materials Science*, vol. Doctor of Philosophy, 2003, página 311.
- 5 [3] X. Jiang y L. T. Drzal, "Multifunctional high density polietilene nanocomposites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets 1: Morphology and mechanical properties", *Polymer Composites*, volumen 31, páginas 1091-1098.
- 10 [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*, volumen 40, páginas 1511-1575, 1 de Septiembre del 2006, 2006.
- 15 [5] D. R. Paul y L. M. Robeson, "Polymer nanotechnology: Nanocomposites", *Polymer*, volumen 49, páginas 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*, volumen 20 110, páginas 8535-8539, 2006.
- [7] B. Jang y A. Zhamu, "Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review", 25

Journal of Materials Science, volumen 43, páginas 5092-
5101, 2008.

- [8] K. Wakabayashi, C. Pierre, D. A. Dikin, R. S. Ruoff, T. Ramanathan, L. C. Brinson y J. M. Torkelson, "Polymer-
5 Graphite Nanocomposites: Effective Dispersion and Major
Property Enhancement via Solid-State Shear
Pulverization", *Macromolecules*, volumen 41, páginas
1905-1908, 2008.
- [9] I. H. Kim y Y. G. Jeong, "Polylactide/exfoliated
10 graphite nanocomposites with enhanced thermal
stability, mechanical modulus, and electrical
conductivity", *Journal of Polymer Science Part B:
Polymer Physics*, volumen 48, páginas 850-858, 2010.
- [10] F. M. Uhl, Q. Yao, H. Nakajima, E. Manias y C. A.
15 Wilkie, "Expandable graphite/polyamide-6 nano-
composites", *Polymer Degradation and Stability*, volumen
89, páginas 70-84, 2005.
- [11] M. A. Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang, H. Song, Z.-Z. Yu y
20 N. Koratkar, "Enhanced Mechanical Properties of
Nanocomposites at Low Graphene Content", *ACS Nano*,
volumen 3, páginas 3884-3890, 2009.
- [12] K. Kalaitzidou, H. Fukushima y L. T. Drzal, "A new
25 compounding method for exfoliated graphite-
polypropylene nanocomposites with enhanced flexural
properties and lower percolation threshold", *Composites*

Science and Technology, volumen 67, páginas ~~2045-2051~~,
2007.

- [13] D. G. Miloaga, H. A. A. Hosein, M. Misra y L. T. Drzal,
"Crystallization of poly(3-hydroxybutyrate) by
5 exfoliated graphite nanoplatelets", *Journal of Applied
Polymer Science*, volumen 106, páginas 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
10 microemulsion polymerization", *Journal of Colloid and
Interface Science*, volumen 350, páginas 530-537, 2010.
- [15] Y. C. Li y G. H. Chen, "HDPE/expanded graphite
nanocomposites prepared via lote maestro process",
Polymer Engineering & Science, volumen 47, páginas 882-
15 888, 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*, volumen 9, página 45,
20 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,
"Polyethylene terephthalate) nanocomposites by in situ
25 interlayer polymerization: the thermo-mechanical

- properties and morphology of the ~~hybrid fibers~~,
Polymer, volumen 45, páginas 919-926, 2004.
- [19] A. A. K, U. S. Agarwal y R. Joseph, "Carbon nanotubes-
reinforced PET nanocomposite by melt-compounding",
5 *Journal of Applied Polymer Science*, volumen 104,
páginas 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
10 prepared by melt compounding", *Polymer*, volumen 51,
páginas 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:
15 A comparative study", *Journal of Applied Polymer
Science*, volumen 87, páginas 1329-1338, 2003.
- [22] C. Y. Hui y D. Shia, "Simple formulae for the effective
moduli of unidirectional aligned composites", *Polymer
Engineering & Science*, volumen 38, páginas 774-782,
20 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*, volumen 41, páginas 3373-3382, 1970.
- 25 [24] C. Y. Hui y D. Shia, "Simple formulae for the effective

moduli of unidirectional aligned composites", *Polymer Engineering & Science*, volumen 38, páginas 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*, volumen 19, páginas 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*, volumen 9, páginas 275-319, 2010.
- [27] J. C. H. Affdl y J. L. Kardos, "The Halpin-Tsai equations: A review", *Polymer Engineering & Science*, volumen 16, páginas 344-352, 1976.

* * * *

Así, la presente invención está bien adaptada para llevar a cabo los objetivos y alcanzar los fines y ventajas mencionados en lo anterior así como aquellos inherentes en la misma. Mientras que las modalidades actualmente preferidas se han descrito para propósitos de esta descripción, números cambios y modificaciones serán evidentes para aquellos de habilidad ordinaria en la técnica. Tales cambios y modificaciones están abarcados dentro del espíritu de esta invención como se define por las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un material nanocompuesto, caracterizado porque comprende:

un polímero base que incluye polietileno tereftalato (PET); y

una nanopartícula que aumenta la resistencia del polímero base, en donde la nanopartícula comprende nanoplaquetas de grafeno exfoliada, las nanoplaquetas comprenden de diez a quince por ciento en peso del material nanocompuesto.

2. El material de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque las nanoplaquetas comprenden diez por ciento en peso del material nanocompuesto.

3. El material de conformidad con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque las nanoplaquetas comprenden 15 por ciento en peso del material nanocompuesto.

4. Un método para producir un material nanocompuesto, caracterizado porque comprende:

proporcionar polietileno tereftalato (PET) como un polímero base;

proporcionar una sustancia nanoparticulada en donde proporcionar la sustancia nanoparticulada comprende proporcionar nanoplaquetas de grafeno exfoliadas, las nanoplaquetas comprenden de diez a quince por ciento en peso del material nanocompuesto;

combinar el polímero base con el material
nanoparticulado para formar un producto de lote maestro; y
moldear por inyección el producto de lote maestro.

5 4, El método de conformidad con la reivindicación
4, caracterizado porque la provisión de una sustancia
nanoparticulada además comprende proporcionar diez por ciento
en peso del material de sustancia de nanopartícula en el
producto de lote maestro.

10 4, El método de conformidad con la reivindicación
4, caracterizado porque la provisión de una sustancia
nanoparticulada además comprende proporcionar quince por
ciento en peso del material de sustancia de nanopartícula en
el producto de lote maestro.

RESUMEN DE LA INVENCION

Un material nanocompuesto comprende polietileno tereftalato (PET) como un polímero base y una nanopartícula que aumenta la resistencia del polímero base.

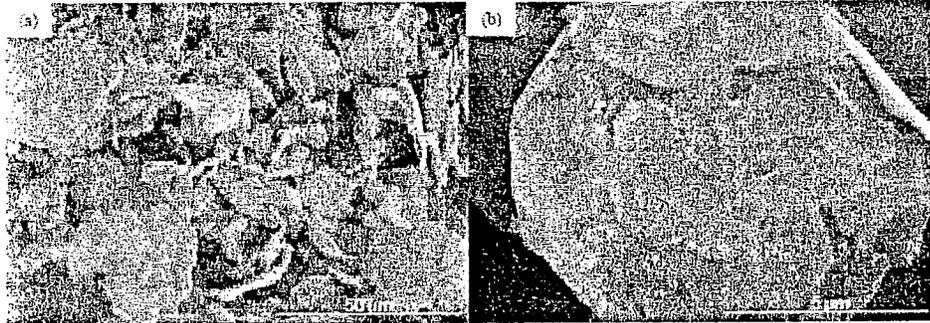


FIG. 1A

FIG. 1B

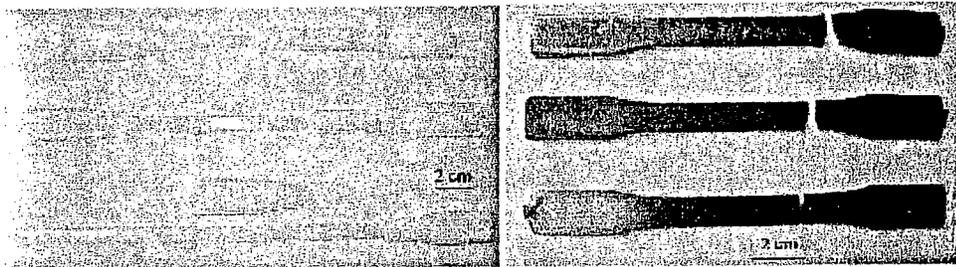


FIG. 2A

FIG. 2B

FIG. 3A

FIG. 3B

FIG. 3C

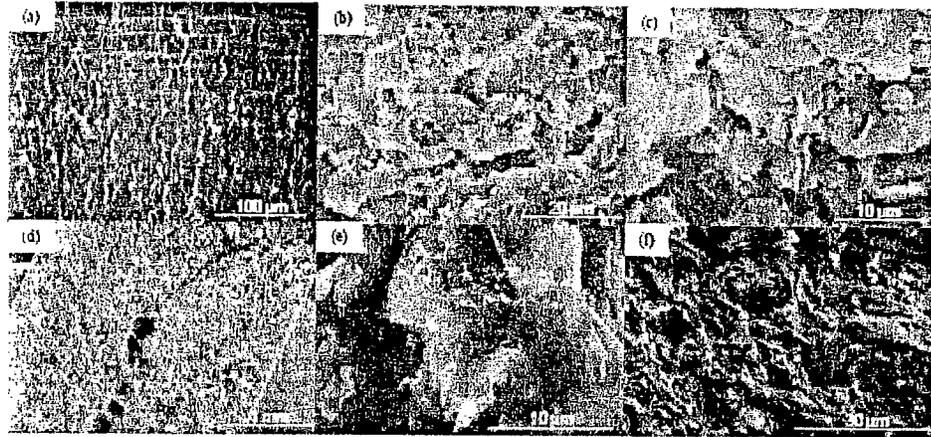


FIG. 3D

FIG. 3E

FIG. 3F

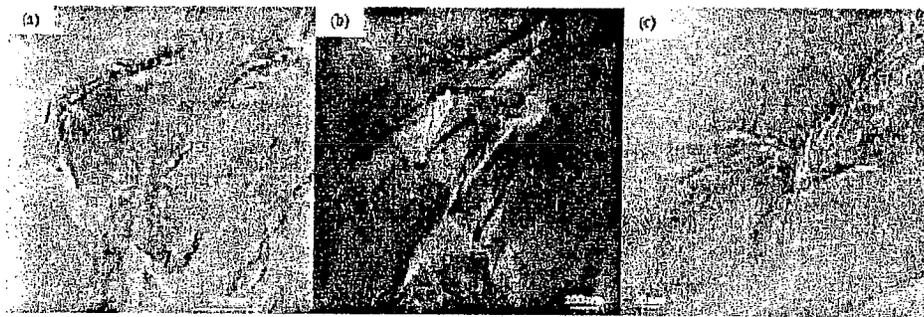


FIG. 4A

FIG. 4B

FIG. 4C

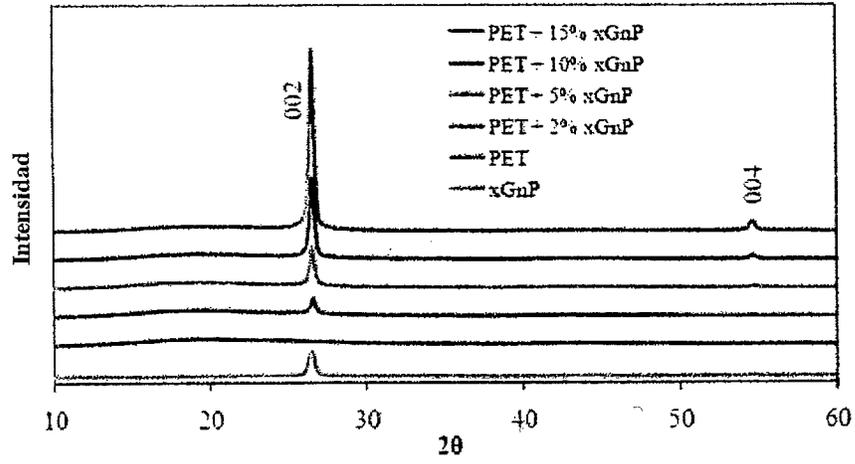


FIG. 5

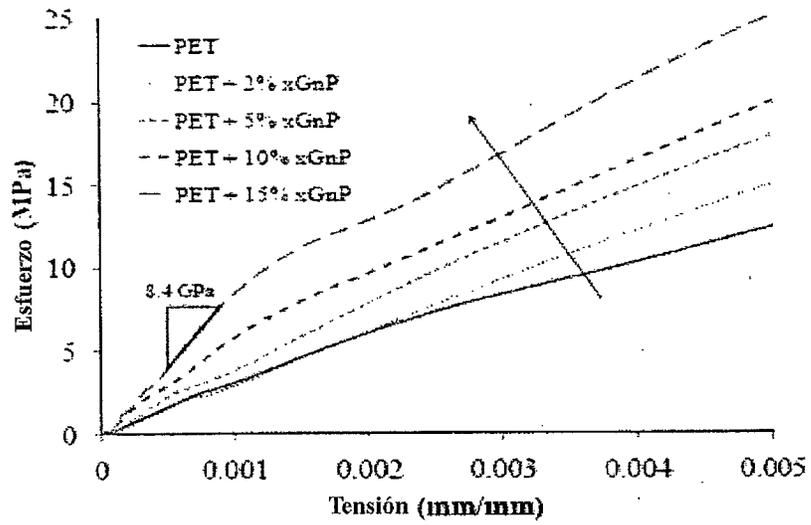


FIG. 6

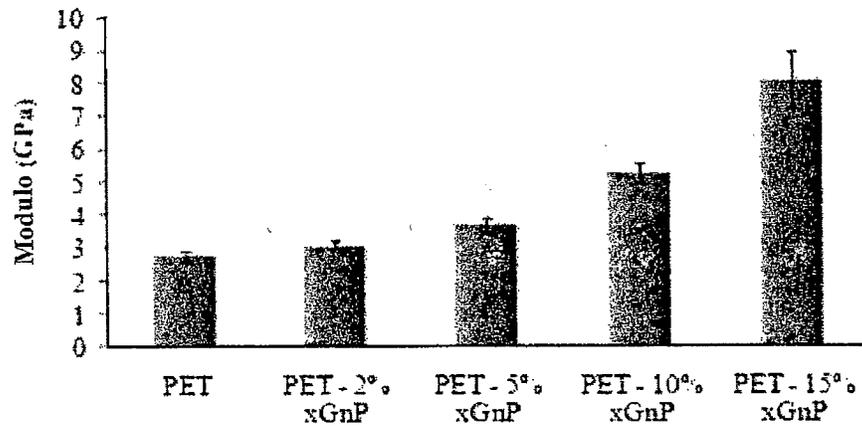


FIG. 7

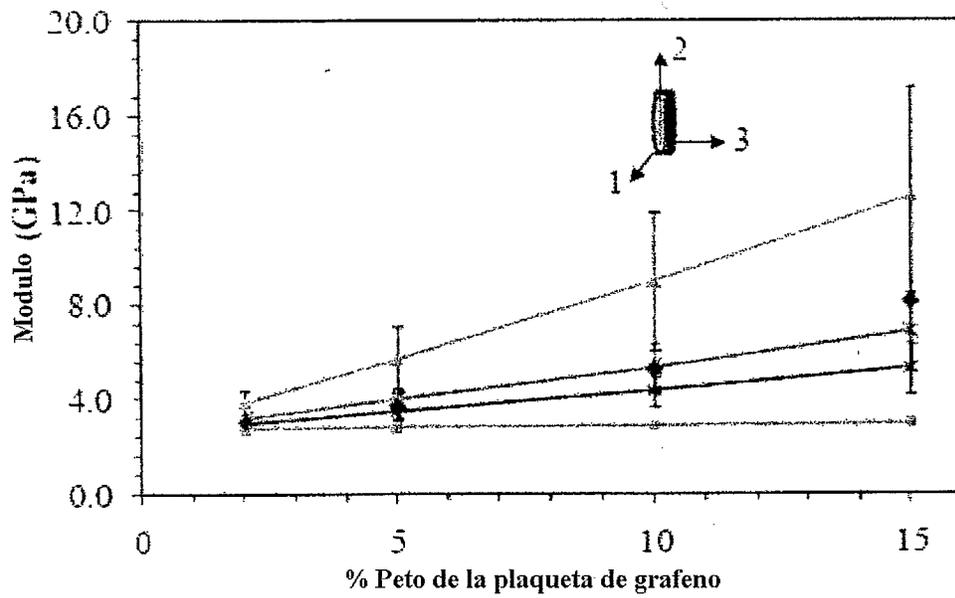


FIG. 8