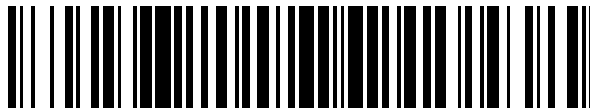


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 773**

51 Int. Cl.:

**C01B 31/04** (2006.01)

**B82Y 30/00** (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.01.2011 E 11702497 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.10.2014 EP 2526050**

54 Título: **Compuesto de polímero de grafeno**

30 Prioridad:

**18.01.2010 GB 201000743**

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

**15.01.2015**

73 Titular/es:

**THE UNIVERSITY OF MANCHESTER (100.0%)  
Oxford Road  
Manchester M13 9PL, GB**

72 Inventor/es:

**KINLOCH, IAN ANTHONY;  
YOUNG, ROBERT JOSEPH y  
NOVOSELOV, KONSTANTIN SERGEEVICH**

74 Agente/Representante:

**LAZCANO GAINZA, Jesús**

**ES 2 526 773 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

5 Compuesto de polímero de grafeno

La presente invención se relaciona con materiales nanocompuestos nuevos, los métodos para fabricar los nanocompuestos y el uso de los materiales nanocompuestos.

10 El grafeno es uno de los materiales más duros conocidos, con un módulo de Young de 1 TPa, haciéndolo un candidato ideal para el uso como reforzamiento en compuestos de alto rendimiento. Nosotros hemos encontrado que materiales novedosos que tienen una variedad de propiedades ventajosas pueden derivarse del grafeno y análogos del grafeno. Nosotros también hemos demostrado sin ambigüedad que la transferencia de esfuerzo tiene lugar desde la matriz del polímero a la monocapa de grafeno, mostrando que el grafeno actúa como una fase de reforzamiento. Nosotros también hemos modelado el comportamiento usando la teoría de cizalla-rezago, mostrando que los nanocompuestos de monocapas de grafeno pueden analizarse usando la mecánica continua. Adicionalmente, nosotros hemos sido capaces de monitorear la eficiencia de transferencia de esfuerzo y la descomposición de la interface grafeno/polímero.

15 Dado que el grafeno se aisló por primera vez en 2004 [1,2] la mayoría del esfuerzo investigativo se ha concentrado en sus propiedades electrónicas orientado a aplicaciones tales como los dispositivos electrónicos. [3,4] Un estudio reciente ha investigado las propiedades mecánicas elásticas de las monocapas de grafeno usando la nanohendidura por microscopía de fuerza atómica. [5] Se ha mostrado que el material tiene un módulo de Young del orden de 1 TPa y una resistencia intrínseca de unos 130 GPa, haciéndolo el material más fuerte que se haya medido.

20 Los nanotubos de carbono se encuentran bajo una investigación activa como reforzamientos en nanocompuestos [6,7] y se ha establecido bien que los reforzamientos de plaqueta, tales como las nanoarcillas exfoliadas [8,9], pueden ser empleadas como aditivos para mejorar las propiedades mecánicas, y otras, de los polímeros. Recientemente, se ha demostrado que los nanocompuestos en base a polímeros, con óxido de grafeno tratado químicamente como reforzamiento, pueden mostrar un dramático mejoramiento de ambas propiedades, electrónica [10] y mecánica [11] (así se consigue un incremento en 30 K en la temperatura de transición vítrea para solo un 1% de carga en peso del óxido de grafeno tratado químicamente en una matriz de poli(metil metacrilato)). Sin embargo, las cuestiones que surgen en estas técnicas anteriores de los sistemas de nanocompuestos, incluyen la dificultad en dispersar las fases de reforzamiento y la transferencia de esfuerzo en la interface entre la fase dispersada y la matriz del polímero. Hasta la fecha, no ha sido posible producir compuestos de polímeros sin la modificación química del grafeno. Nosotros creemos que ello puede ser debido a la dificultad esperada por la incompatibilidad de los materiales.

25 Ahora se ha establecido bien que la espectroscopia Raman puede ser usada para seguir la transferencia de esfuerzo en una variedad de compuestos reforzados con materiales en base a carbono, tales como las fibras de carbono [12,13] y los nanotubos de carbono de simple y doble pared. [14-16] Tales reforzamientos tienen espectros Raman bien definidos y se ha visto que sus bandas Raman se desplazan con el esfuerzo, lo que permite monitorear la transferencia de esfuerzo entre la matriz y la fase de reforzamiento. Más aún, se ha establecido una calibración universal entre la velocidad del desplazamiento de las bandas Raman del carbono G' con la tensión [14], que permite pueda estimarse el módulo de Young efectivo del reforzamiento de carbono. Estudios recientes han mostrado que dado que la dispersión Raman de estos materiales en base a carbono son reforzadas de forma resonante se pueden obtener espectros bien definidos e intensos de cantidades muy pequeñas de los materiales de carbono, por ejemplo, de nanotubos de carbono individuales, o bien aislados sobre un sustrato [17] o desagrupados y aislados dentro de nanofibras de polímero. [18,19]

30 La espectroscopia Raman también ha sido empleada para caracterizar la estructura y deformación del grafeno. Se ha demostrado que la técnica puede ser usada para determinar el número de capas de las películas de grafeno [20]. Las monocapas de grafeno tienen un espectro característico en que la banda G' (también denominada banda 2D) puede ajustarse con un solo pico, mientras que la banda G' en bicapas consta de 4 picos [20], lo que es una consecuencia de la diferencia entre la estructura electrónica de los dos tipos de muestras. Varios artículos recientes han establecido que las bandas Raman del grafeno monocapa se desplazan durante la deformación. [22-25] El grafeno se deforma por tensión, o bien por su estiramiento [22,23] o por compresión [24] sobre un sustrato de PDMS [22] o o viga de PMMA. [23,24] También se ha encontrado que la banda G' sufre ambos un desplazamiento a menores números de onda por la tensión y un desdoblamiento. La banda G' sufre un desplazamiento por encima de  $-50 \text{ cm}^{-1}/\%$  tensión, lo que es consistente con su módulo de Young de más de 1 TPa [14]. Un estudio reciente [25] de grafeno sometido a presión hidrostática ha mostrado que las bandas Raman se desplazan a mayores números de onda para este modo de deformación y que el comportamiento puede ser predicho a partir del conocimiento de los desplazamientos de la banda en una tensión no axial.

35 En la presente aplicación nosotros hemos preparado y probado compuestos en base a grafeno. Nosotros hemos usado la

espectroscopia Raman para monitorear la transferencia de esfuerzo en un compuesto modelo consistente en una capa fina de matriz de polímero y una monocapa simple de grafeno separada mecánicamente, usando la banda G' del grafeno sensible al esfuerzo. Ello nos permitió verificar las propiedades beneficiosas de nuestros compuestos.

5 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un material de nanocompuesto que comprende tanto:  
un sustrato;  
grafeno o grafeno funcionalizado;  
un componente adhesivo opcional para adherir el grafeno o grafeno funcionalizado al sustrato; y  
10 una capa de protección opcional para cubrir el grafeno o grafeno funcionalizado; o  
en donde el grafeno o grafeno funcionalizado es al menos 3  $\mu\text{m}$  de longitud.

15 En una modalidad, el material nanocompuesto comprende un sustrato; grafeno o grafeno funcionalizado; un componente adhesivo opcional para adherir el grafeno o grafeno funcionalizado al sustrato; y una capa de protección opcional para cubrir el grafeno o grafeno funcionalizado.

20 En una modalidad, el material nanocompuesto comprende grafeno o grafeno funcionalizado unido al sustrato. En una modalidad alternativa, el material nanocompuesto está en la forma de un sustrato en el que se distribuye el grafeno o grafeno funcionalizado. Por ejemplo, el grafeno o grafeno funcionalizado pueden añadirse a una mezcla de polímero, antes de la extrusión, para formar el sustrato.

25 En una modalidad, el material nanocompuesto comprende un componente adhesivo. En una modalidad, el material nanocompuesto comprende una capa protectora para cubrir el grafeno o grafeno funcionalizado. En una modalidad, el material nanocompuesto comprende grafeno o grafeno funcionalizado unido al sustrato, un componente adhesivo y una capa protectora para cubrir el grafeno o grafeno funcionalizado. En una modalidad, el material nanocompuesto no comprende una capa protectora para cubrir el grafeno o grafeno funcionalizado. En una modalidad, el material nanocompuesto comprende grafeno o grafeno funcionalizado unido al sustrato y un componente adhesivo (y no incluye una capa protectora para cubrir el grafeno o grafeno funcionalizado).

30 En una modalidad, el sustrato del material nanocompuesto puede adherirse por sí mismo a otro material estructural. El término "material estructural" incluye los materiales de construcción (p.ej. aceros o linteles de concreto) y también partes de estructuras existentes, tales como puentes, edificios, aviones u otras estructuras grandes.

35 En una modalidad, el material nanocompuesto comprende grafeno unido a un sustrato, en donde el grafeno no ha sido químicamente modificado.

40 En una modalidad, el grafeno o grafeno funcionalizado está unido al sustrato por un componente adhesivo. La elección del componente adhesivo dependerá del tipo de sustrato y del componente de grafeno (p.ej. en dependencia de que el componente de grafeno esté funcionalizado o no y, si está funcionalizado, del tipo y cantidad de la funcionalización). Con respecto a esto, es posible modular la interface entre el componente de grafeno y el componente adhesivo mediante la selección de un adhesivo apropiado. El componente adhesivo puede incluir adhesivos de contacto (p.ej. adhesivos que trabajan a presión) así como adhesivos reactivos. El componente adhesivo, por lo tanto, puede ser seleccionado del grupo que comprende: acetato de polivinilo (PVA) y una resina epóxido. Otros adhesivos incluyen poli(alcohol), acrílicos, poli(uretano), poli(imidas), caucho, látex, cemento de poli(estireno), cianoacrilato, acetato de etilenovinilo, poli(acetato de vinilo), siliconas, acrilonitrilo y acrílico.

45 El componente de grafeno del nanocompuesto puede presentarse como una capa de un átomo de grosor sobre el sustrato o, en ciertos casos, se pueden construir varias capas de grafeno. En este último caso, la capa de grafeno puede presentarse como una capa en la que el grosor sea de más de un átomo, p.ej. de 2 a 10 átomos, de 2 a 50 átomos o hasta de 2 a 100 átomos, p.ej. la capa de grafeno puede presentarse como una capa que tenga 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de grosor.  
50 Más frecuentemente, el grafeno se presenta como una monocapa, es decir, una capa de un átomo de grosor. Alternativamente, el grafeno se presenta como una bicapa o una tricapa, es decir capas de dos o tres átomos de grosor. Típicamente, el grafeno necesita, al menos, de 10  $\mu\text{m}$  de longitud y preferiblemente mayor que 30  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente mayor que 50  $\mu\text{m}$ , para proporcionar efectos estructurales beneficiosos. Sin embargo, cuando hay una buena interface entre el grafeno y el sustrato, es posible que el grafeno pueda ser menor que 10  $\mu\text{m}$  de longitud (p.ej. 3, 4, 5, 6, 7, 8 o 9  $\mu\text{m}$  de longitud).  
55

60 El material nanocompuesto puede tener más de dos capas. Así, la invención también esta relacionada con las estructuras sándwich, tales como un sándwich de grafeno-polímero-grafeno o polímero-grafeno-polímero, y con estructuras multicapas complejas con repetidas capas de grafeno y sustrato de polímero. Así, una estructura sándwich con tres capas o una estructura multicapa de cuatro, cinco, seis o siete capas, p.ej. hasta diez capas, puede tener propiedades ventajosas. Un

sándwich de grafeno polímero grafeno puede tener utilidad en la fabricación de dispositivos, tales como circuitos impresos, porque no sufre expansión térmica y esfuerzo. Las estructuras sándwich pueden ser particularmente ventajosas en aplicaciones de detección de esfuerzos, p.ej. para mejorar la interface entre el grafeno y el polímero subyacente. En casos particulares, la provisión de un polímero adicional en el revestimiento puede ser esencial para proporcionar un sensor de tensión de trabajo, aunque no siempre es esencial como se muestra en el ejemplo 6 más abajo. En tales casos, la estructura sándwich puede alternativamente ser considerada como un material compuesto que comprende un sustrato, una capa de grafeno (o grafeno funcionalizado) y una capa protectora.

Más capas de otros materiales pueden también incluirse en el compuesto o estructura sándwich/multicapa, según se requiera. Por ejemplo, puede aplicarse un revestimiento protector exterior sobre el compuesto como se presenta en los compuestos del ejemplo 6.

La superficie del sustrato sobre la cual se aplica el grafeno es sustancialmente plana. Sin embargo, los métodos de la presente invención son aplicables a superficies irregulares, p.ej. superficies que contengan picos, depresiones y/o ondulaciones. Alternativamente, la superficie del sustrato a la que se aplica el grafeno se alisa. Las variaciones en la superficie producto del alisamiento pueden ser de 0.1 a 5 nm.

En una modalidad, el grosor del grafeno o grafeno funcionalizado y el componente adhesivo para adherir el grafeno o grafeno funcionalizado al sustrato puede ser tan pequeño como 100 nm. Sin embargo, el grosor del grafeno o grafeno funcionalizado y del componente adhesivo para adherir el grafeno o grafeno funcionalizado al sustrato puede ser de 100 nm a 10 mm, de 1  $\mu$ m a 10 mm, de 10  $\mu$ m a 10 mm y típicamente estará en el intervalo de 50 – 200  $\mu$ m.

En una modalidad, el material nanocompuesto comprende grafeno o grafeno funcionalizado incorporado dentro del sustrato. Típicamente, en esta modalidad, no es necesario que el material nanocompuesto comprenda un componente adhesivo.

El sustrato subyacente puede ser cualquier material polimérico. Sin embargo, idealmente para asegurar una buena adhesión y retención del grafeno es importante que la polaridad del polímero sea compatible con el grafeno. Los sustratos de polímero adecuados incluyen poliolefinas, tales como polietilenos y polipropilenos, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliacrilonitrilos, poliamidas, polivinilacetatos, polietilenoóxidos, polietileno, tereftalatos, poliésteres, poliuretanos y polivinilcloruros. Los sustratos de polímero preferidos son epóxidos, poliacrilatos y polimetacrilatos.

En una modalidad, el grosor del sustrato subyacente puede ser de 1  $\mu$ m a 10 mm, 10  $\mu$ m a 10 mm y típicamente está en el intervalo de 50 - 200  $\mu$ m.

En una modalidad, el material nanocompuesto comprende grafeno que no haya sido previamente modificado químicamente (es decir, grafeno immaculado). En una modalidad alternativa, el material nanocompuesto comprende grafeno funcionalizado (es decir, grafeno que ha sido previamente modificado químicamente, p.ej. óxido de grafeno). El grafeno puede ser funcionalizado de la misma forma en que se funcionalizan los nanotubos de carbono y la persona cualificada puede estar familiarizada con los varios procedimientos sintéticos para la fabricación de nanotubos de carbono funcionalizados y pudiera fácilmente aplicar estas técnicas para la fabricación de grafeno funcionalizado.

La funcionalización química del grafeno puede ayudar en la fabricación del compuesto grafeno polímero (p.ej. asistiendo la dispersión del grafeno en un componente adhesivo o en el componente del sustrato). La funcionalización química del grafeno también puede mejorar la interface entre el grafeno y el material adhesivo, que puede conducir a un incremento en el desplazamiento del pico Raman por unidad de tensión (que, a su vez, conduce a un sensor de tensión más preciso). Con respecto a esto, es posible modular la interface entre el componente de grafeno y el componente adhesivo mediante la selección de un componente de grafeno apropiadamente funcionalizado (o parcialmente funcionalizado) para un componente adhesivo en particular. Sin embargo, el propio grafeno immaculado tiene una señal Raman más fuerte, al compararse con el grafeno funcionalizado (que a su vez conduce a un sensor de tensión más preciso). Así, cuando el nanocompuesto se usa como un sensor de tensión, es deseable compensar la fuerza de la señal Raman del propio componente de grafeno con la posibilidad de mejorar la interface entre el grafeno y los otros componentes del nanocompuesto (y por tanto, un incremento del desplazamiento del pico Raman por unidad de esfuerzo). Así, como se muestra en los ejemplos 1 y 2, aun un grafeno muy altamente funcionalizado (por ejemplo, óxido de grafeno), que posea una menor señal Raman que el grafeno immaculado, puede ser usado como un componente en un sensor de tensión cuando el componente adhesivo es juiciosamente seleccionado.

De acuerdo con un aspecto de la presente descripción, se proporciona un método de preparación de un compuesto grafeno polímero, el método comprende las etapas de:

- (a) separación mecánica de grafito,

(b) proporcionar una capa o capas de grafeno; y cualquiera de los dos

(c) proporcionar un sustrato de material polimérico, y depositar una o más capas de grafeno obtenido de grafito sobre el sustrato polimérico, en donde el grafeno no está químicamente tratado previo a la deposición sobre el sustrato polimérico; o

5 (d) mezclar el grafeno exfoliado con una formulación líquida para producir una dispersión de grafeno.

El grafeno puede proporcionarse por la separación mecánica del grafito, o de cualquier otra forma de obtener el grafeno. Así, por ejemplo, se puede obtener por la separación de grafeno de sustratos de SiC, por la exfoliación química de grafeno, o usando grafeno epitaxial.

10

El compuesto grafeno polímero resultante puede tratarse químicamente para funcionalizar el material compuesto.

En una modalidad, el grosor del sustrato puede ser de 1  $\mu\text{m}$  a 10 mm, 10  $\mu\text{m}$  a 10 mm y típicamente está en el intervalo 50 - 200 $\mu\text{m}$ . En una modalidad, el grosor del sustrato está en el intervalo 0.1 mm a 5 mm.

15

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método para determinar la tensión o deformación de una monocapa de grafeno o grafeno funcionalizado en un nanocompuesto, el método comprende las etapas de:

20

(a) proporcionar un nanocompuesto de grafeno o grafeno funcionalizado de acuerdo con la presente invención,

(b) someter el nanocompuesto a espectroscopia Raman, y

(c) analizar los datos registrados.

25

Lógicamente, el método de determinación de una o más propiedades físicas de un nanocompuesto de grafeno o grafeno funcionalizado es igualmente aplicable a cualquier sistema de dos capas de alto módulo que sea capaz de producir una fuerte señal Raman. Por ejemplo, el método pudiera aplicarse a nitruro de boro. Otros ejemplos de capas que son capaces de producir fuertes señales Raman incluyen: disulfuro de tungsteno ( $\text{WS}_2$ ), nitruro de carbono (CN) y grafeno dopado con nitrógeno/boro/fluoruro, incluyendo fluorografeno.

30

Las propiedades físicas pueden ser propiedades tales como, por ejemplo, la deformación o la tensión. El método puede, por lo tanto, aplicarse en la medición de tensiones de puentes, y otras estructuras, en un período de tiempo.

35

Un tercer aspecto de la invención involucra el monitoreo remoto del estado de un nanocompuesto del primer aspecto (tal como la tensión) por mediciones Raman sobre las inclusiones de grafeno o grafeno funcionalizado dentro del nanocompuesto.

De acuerdo con el cuarto aspecto, la presente invención proporciona un método de determinación de la tensión residual impartida a productos plásticos durante su fabricación, el método comprende:

40

(a) añadir grafeno o grafeno funcionalizado al material plástico para formar un nanocompuesto del primer aspecto;

(b) someter el material plástico a una o más etapas de fabricación;

(c) someter el material plástico a espectroscopia Raman; y

(d) analizar los datos registrados.

45

El método anterior es útil como un chequeo de control de calidad durante el proceso de fabricación del producto plástico. El producto plástico fabricado es un nanocompuesto que contiene grafeno o material que contiene grafeno funcionalizado de acuerdo con la presente invención. Muchos productos plásticos se someten a rigurosas regulaciones de seguridad y el proceso anterior puede usarse para determinar otras propiedades importantes, tales como las propiedades de fractura de un material plástico. El método es particularmente adecuado para productos plásticos estructurales que requieran tener una resistencia significativa para poder realizar su propósito. Adicionalmente, el método es útil para la optimización de complicados procesos de inyección, donde es vital controlar y minimizar las tensiones residuales.

50

En una modalidad, el producto plástico es seleccionado del grupo que comprende: una tubería de agua y una tubería de gas. En otra modalidad, el producto plástico es un compuesto estructural o un revestimiento. En una modalidad, el producto plástico incluye paneles de automóvil, compuestos aeroespaciales, aplicaciones en la defensa (p.ej. blindados), estructuras civiles (p.ej. componentes de puentes y pinturas).

55

En una modalidad, la cantidad de grafeno o grafeno funcionalizado añadido al material plástico es de 0.001 a 30 % en peso, preferentemente de 0.1 a 10 % en peso, y con mayor preferencia de 0.1 a 1 % en peso.

5 En una modalidad, el material plástico es un material seleccionado del grupo que consiste de: poli(etileno), poli(estireno), poli(propileno), poli(amida), PTFE, para-aramida, poli(cloruro de vinilo), poli(acetato de etilo), poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), epóxido, viton, polifenilbenzobisoxazola (PBO), vectran. En otra modalidad, el material plástico es un material seleccionado del grupo que consiste de: poliarilétercetonas, polifenilensulfuros, poliésteres cristalinos líquidos, imidas de poliamida, poliarilatos, poliarilsulfonas, polibutileno, polibutilenotereftalatos, polietilenotereftalato, policarbonato, policlorotrifluoroetileno, polivinildifluoruro, poliperfluoroalcóxido, polidimetilsiloxanos, poliésteres termoplásticos, poliésteres termoendurecibles, poliésteres insaturados, poliéterimididas, poliétersulfonas, poliimididas termoendurecibles y termoplásticas, polioximetileno, óxido de polifenileno, poliuretanos, cloruro de polivinilideno, resinas acrílicas, resinas de acetato de vinilo, polietilenopropileno perfluorado, polifenilenos, polibenzimidazol, fluoropolímeros, compuestos de fibras termoplásticas continuas y discontinuas, compuestos de fibras termoendurecibles continuas y discontinuas, elastómeros fluorados, cauchos, gomas de estireno butadieno, bismaleimididas, y poliacrilonitrilobutadienoestireno. En una modalidad, el material plástico es una mezcla, aleación o copolímero de los materiales anteriores.

15 En una modalidad, uno o más pasos de la fabricación se seleccionan del grupo que consiste de: moldeo por inyección, prensado en caliente, estiraje, extrusión, autoclave, recocimiento, tratamiento en caliente, sinterización, moldeo por compresión, maquinado, soldadura, unión adhesivamente, termoformado, formación al vacío, moldeo por soplado, moldeo por soplado tensionado, moldeo por transferencia, calandrado, composición, orientación, cinta de recubrimiento con consolidación in situ, formación de diafragma, moldeo por rotación, moldeo por centrifugación, conformación por soplado y pulpeo.

20 De acuerdo con el quinto aspecto, la presente invención proporciona un método de mejoramiento de las propiedades mecánicas de un material nanocompuesto de la invención, el método que comprende uno o más ciclos de impartición de esfuerzo al material nanocompuesto.

25 En una modalidad, el mejoramiento de las propiedades mecánicas del producto nanocompuesto incluye el incremento en el módulo. En una modalidad, el mejoramiento de las propiedades mecánicas de un producto nanocompuesto incluye un incremento en la resistencia. En una modalidad, el mejoramiento de las propiedades mecánicas de un producto nanocompuesto incluye un incremento en la dureza.

30 En una modalidad, el mejoramiento de las propiedades mecánicas de un producto nanocompuesto incluye un incremento en el módulo y el módulo se incrementa en 10 % o más, preferiblemente el módulo se incrementa en 100 % o más, más preferiblemente el módulo se incrementa en 200 % o más y más preferiblemente aún el módulo se incrementa en 300 % o más.

35 En una modalidad, el endurecimiento por deformación del producto nanocompuesto involucra uno o más ciclos de impartición de tensión al producto plástico. Preferiblemente el endurecimiento por deformación del producto nanocompuesto involucra de 1 a 10 ciclos, preferiblemente 2 a 5 ciclos de impartición y liberación de tensión al producto nanocompuesto.

40 En una modalidad, el producto nanocompuesto es un compuesto estructural o un revestimiento. En una modalidad, el producto nanocompuesto incluye paneles de automóvil, compuestos aeroespaciales, aplicaciones en la defensa (p.ej. blindados) y estructuras civiles (p.ej. componentes de puentes y pinturas).

45 En una modalidad, el producto nanocompuesto incluye de 0.001 a 30 % en peso, preferiblemente 0.1 a 10 % en peso, y más preferiblemente 0.1 a 1 % en peso de grafeno o grafeno funcionalizado.

50 En una modalidad, el material plástico del producto nanocompuesto es un material seleccionado del grupo que consiste de: poli(etileno), poli(estireno), poli(propileno), poli(amida), PTFE, para-aramida, poli(cloruro de vinilo), poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), epóxido, viton, PBO, vectran.

Nuestro análisis para determinar las propiedades del compuesto grafeno polímero se describe en la presente.

55 Esta metodología puede también aplicarse a otros compuestos, tales como compuestos de grafeno funcionalizado, como se muestra en el óxido de grafeno de los ejemplos 1 y 2.

Las mediciones resultantes nos permiten determinar la utilidad potencial del compuesto grafeno polímero como un elemento estructural. En otras palabras, es posible determinar a partir de nuestras mediciones cuáles compuestos de polímero tiene las propiedades físicas y/o eléctricas apropiadas para el uso final deseado.

60 De acuerdo con el sexto aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de un nanocompuesto de grafeno o

grafeno funcionalizado de la invención para la producción de un material estructural. La descripción también incluye su uso para la producción de un dispositivo electrónico. El dispositivo electrónico puede ser un sensor, un electrodo, un dispositivo emisor de campo o un dispositivo de almacenamiento de hidrógeno. Un material estructural es un material reforzado que se fortalece debido a la inclusión de grafeno o grafeno funcionalizado.

De acuerdo con el séptimo aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de un material nanocompuesto como sensor de tensión donde el nanocompuesto comprende tanto:

un sustrato;

grafeno o grafeno funcionalizado; en donde el grafeno o grafeno funcionalizado es de menos de 3  $\mu\text{m}$  de longitud;

un componente adhesivo opcional para adherir el grafeno o grafeno funcionalizado al sustrato; y

una capa de protección opcional para cubrir el grafeno o grafeno funcionalizado.

La combinación de propiedades electrónica y mecánicas del compuesto grafeno polímero de la invención los representa de forma adecuada para un amplio intervalo de usos que incluye: su uso potencial en electrónicos futuros y aplicaciones de materiales, dispositivos emisores de campo, sensores (p.ej. sensores de tensión), electrodos, compuestos de alta resistencia, y estructuras de almacenamiento de hidrógeno, litio y otros metales, por ejemplo, celdas de combustible, dispositivos ópticos y transductores.

Donde las estructuras de los compuestos exhiben propiedades eléctricas semiconductoras, es de interés aislar cantidades voluminosas de ellas para usos semiconductores.

El área de grafeno particular y el grosor en el sustrato, así como la topología afectan las propiedades físicas y electrónicas del compuesto. Por ejemplo, la resistencia, dureza, densidad, cristalinidad, conductividad térmica, conductividad eléctrica, absorción, propiedades magnéticas, respuesta al dopaje, utilidad como semiconductores, propiedades ópticas, tales como absorción y luminiscencia, utilidad como emisores y detectores, energía de transferencia, conducción de calor, reacción a cambios en el pH, capacidad de amortiguamiento, sensibilidad a un intervalo de químicos, contracción y expansión por cambios eléctricos o interacción química, membranas de nanoporos para filtración y muchas más propiedades pueden ser afectadas por los factores mencionados anteriormente.

Cuando han sido subsecuentemente modificados con grupos químicos adecuados, los compuestos son químicamente compatibles con una matriz de polímero, permitiendo la transferencia de las propiedades de los nanotubos (tales como la resistencia mecánica) a las propiedades del material compuesto como un todo. Para lograr esto, los compuestos modificados pueden mezclarse profusamente (mezclados físicamente) con el material polimérico, y/o, si se desea, permitir que reaccionen a temperatura ambiente o elevada. Estos métodos pueden utilizarse para anexar funcionalidades a los compuestos que posteriormente se enlazarán covalentemente al sustrato de polímero hospederio.

Una micrografía óptica de un ejemplar se muestra en la Figura 13a donde se indica la forma aproximada de diamante de la monocapa de grafeno de 12  $\mu\text{m}$   $\times$  30  $\mu\text{m}$  y la Figura 13b muestra un diagrama esquemático del ejemplar.

Los espectros Raman fueron obtenidos inicialmente del medio de la monocapa y la Figura 14a muestra la posición de la banda G' antes de la deformación, para un 0.7 % de tensión y entonces descargada. De la Figura 14b se puede ver que hay un gran desplazamiento de la banda G' inducido por esfuerzo. Hubo un desplazamiento lineal de la banda hasta 0.4 % de tensión cuando la deformación gradual se interrumpió para mapear la tensión a través de la monocapa. Entonces se cargó hasta un 0.5 % y 0.6 % de tensión cuando se prosiguió el mapeo ulterior y finalmente el ejemplar se descargó de un 0.7 % de tensión. Se puede ver que hubo alguna relajación en la muestra después de cada uno de las etapas de mapeo de forma que los desplazamientos de la banda resultaron irregulares. En adición, la pendiente de la línea descargada del mayor nivel de tensión es significativamente mayor que la línea de carga. La pendiente de la línea de descarga es  $\sim -60 \text{ cm}^{-1}/\%$  de tensión, similar al comportamiento encontrado para la deformación de una monocapa que se encuentre libre sobre el sustrato<sup>22,23</sup>. Más aún, la posición de la banda G' después de la descarga está a mayor número de onda que antes de la carga. Este comportamiento es consistente con el grafeno sufriendo un deslizamiento en el compuesto durante la deformación por tracción inicial y entonces queda sometido a una compresión en el plano con la descarga.

El mapeo de la tensión local a lo largo de una fibra de carbono en una matriz de polímero permite que se evalúe el nivel de adhesión entre la fibra y la matriz. [12,13] De una forma similar, el mapeo de la tensión a través de la monocapa de grafeno permite se pueda seguir la transferencia de esfuerzo desde el polímero al grafeno. La Figura 15 muestra la tensión local en la monocapa de grafeno determinada de los desplazamientos de la banda Raman inducidos por esfuerzo a 0.4 % de matriz

de tensión. El rayo láser en el espectrómetro se enfocó sobre un sitio de unos de 2  $\mu\text{m}$  que permite una resolución espacial del orden de 1  $\mu\text{m}$  sobre la monocapa al hacer mediciones de superposición. La Figura 15a muestra la variación de la tensión axial a través de la monocapa en la dirección paralela al eje de tensión. Se puede ver que la tensión surge de los bordes y es constante a través del medio de la monocapa donde la tensión en la monocapa iguala la tensión de la matriz aplicada (0.4 %). Esto es completamente análogo a la situación de una fibra simple discontinua en un compuesto modelo donde haya una buena adhesión entre la fibra y la matriz. [12,13] Ese comportamiento ha sido analizado usando la bien establecida teoría de cizalla-retardo [27-29] donde se asume que hay una transferencia elástica de esfuerzo desde la matriz a la fibra a través del esfuerzo de cizalla en la interface fibra-matriz. Es relativamente fácil de modificar el análisis para una plaqueta en lugar del reforzamiento de fibra. Se predice del análisis cizalla-retardo de la plaqueta que para un nivel dado de tensión de matriz,  $e_m$ , la variación de la tensión en la hojuela de grafeno,  $e_f$ , con la posición,  $x$ , a través de la monocapa tendrá la forma de

$$e_f = e_m \left[ 1 - \frac{\cosh\left(\frac{ns}{l} x\right)}{\cosh(ns/2)} \right] \quad (1)$$

donde

$$n = \sqrt{\frac{2G_m}{E_f} \left(\frac{t}{T}\right)} \quad (2)$$

y  $G_m$  es el módulo de cizalla de la matriz,  $E_f$  es el módulo de Young de la hojuela de grafeno,  $l$  es la longitud de la hojuela de grafeno en la dirección  $x$ ,  $t$  es el grosor del grafeno,  $T$  es el grosor total de la resina y  $s$  es la relación de aspecto del grafeno ( $l/t$ ) en la dirección  $x$ . El parámetro  $n$  es aceptado ampliamente como una medida efectiva de la eficiencia de transferencia de esfuerzo interfacial, por lo que  $ns$  depende ambos de la morfología de la hojuela de grafeno y del grado de interacción que tenga con la matriz. La curva en la Figura 15a es un ajuste de la Ecuación (1) a los datos experimentales usando el parámetro  $ns$  como la variable de ajuste. Se encontró un ajuste razonable para  $ns \sim 20$  en  $e_m = 0.4\%$  mostrando que la interface entre el polímero y el grafeno permaneció intacta a este nivel de tensión y que el comportamiento pudo ser modelado usando el enfoque cizalla-retardo.

La variación del esfuerzo de cizalla,  $\tau_i$ , en la interface polímero-grafeno viene dada por

$$\tau_i = nE_f e_m \frac{\sinh\left(\frac{ns}{l} x\right)}{\cosh(ns/2)} \quad (3)$$

y el valor máximo de  $\tau_i$  en los bordes de la lámina para  $ns = 20$  se encontró ser de -2.3 MPa.

La Ecuación (1) muestra que la distribución de la tensión en la monocapa de grafeno en la dirección  $x$  en el caso elástico depende de la longitud de la monocapa,  $l$ . Se puede ver de la Figura 13a que la hojuela se estrecha a un punto en la dirección  $y$  y así la tensión axial en el medio de la monocapa se mapeó a lo largo de la dirección y como se muestra en la Figura 15b. Se puede ver que la tensión es bastante constante a lo largo de la monocapa pero cae hasta cero en la punta de la hojuela,  $y = 0$ . La línea en la Figura 15b es la distribución calculada de la tensión axial del grafeno en el medio de la monocapa en  $e_m = 0.4\%$  determinada usando la Ecuación (1) con  $ns = 20$ , tomando en consideración los cambios de anchura al variar  $l$  (y, por tanto,  $s$ ). Se puede ver que hay una excelente concordancia entre la variación medida y la predicha de la tensión de la fibra con la posición en la monocapa, validando el uso del análisis cizalla-rezago.

Cuando la tensión de la matriz se incrementó a  $e_m = 0.6\%$  se obtuvo una distribución diferente de la tensión axial en la monocapa de grafeno como se muestra en la Figura 16. En este caso aparece que hay una variación aproximadamente lineal de la tensión del grafeno desde los bordes al centro de la monocapa hasta un 0.6 % de tensión ( $= e_m$ ) y una caída en el medio de hasta 0.4 % de tensión. En este caso aparece que interface entre el grafeno y el polímero ha fallado y la transferencia de esfuerzo tiene lugar a través de la fricción interfacial. [29] La tensión en el grafeno no cae a cero en el



medio de la hojuela, sin embargo, se muestra que la hojuela permanece intacta a diferencia del comportamiento de las fibras de carbono que sufren una fractura en la prueba de fragmentación. [12,13] El esfuerzo de cizalla interfacial,  $\tau_i$ , en este caso puede ser determinado de la pendiente de las líneas en la Figura 16 usando la ecuación de compensación de fuerzas

$$\frac{de_f}{dx} = -\frac{\tau_i}{E_f t} \quad (4)$$

que da un esfuerzo de cizalla en el intervalo de 0.3-0.8 MPa para líneas de pendientes diferentes.

Hay implicaciones importantes de este estudio para el uso del grafeno como un reforzamiento en nanocompuestos. La calidad del reforzamiento de fibras frecuentemente se describe en términos de 'longitud crítica',  $l_c$  - el parámetro es pequeño para interfaces resistentes y se define como 2x la distancia sobre la cual surge la tensión desde los extremos de la fibra hasta el nivel de platea. [29] Se puede ver de la Figura 15a que la tensión aumenta en un 90 % del valor de la platea por encima de unos 1.5  $\mu\text{m}$  del borde de la hojuela haciendo que la longitud crítica del reforzamiento de grafeno sea del orden de 3  $\mu\text{m}$ . Generalmente se piensa que con el fin de obtener un buen reforzamiento de fibra la longitud de la fibra debe ser de  $\sim 10l_c$ . Por tanto, hojuelas de grafeno relativamente grandes ( $>30 \mu\text{m}$ ) serían necesarias antes de que tenga lugar un reforzamiento eficiente. Un proceso para exfoliar eficientemente el grafeno en capas simples reportado recientemente produjo monocapas no mayores que unos pocos micrones de ancho<sup>30,31</sup>. El relativamente pobre nivel de adhesión entre el grafeno y la matriz de polímero también se refleja en un bajo nivel de esfuerzo de cizalla interfacial,  $\tau_i$ , determinado - compuestos de fibra de carbono tienen valores de  $\tau_i$  un orden de magnitud mayor ( $\sim 20\text{-}40 \text{ MPa}$ ). [12,13] Sin embargo, la transferencia de esfuerzo interfacial en el compuesto de grafeno solo tendrá lugar mediante de enlaces de van der Waals a través de una superficie atómicamente lisa. La eficiencia del reforzamiento también se refleja en el valor del parámetro  $n$  ( $= 20$ ) en el análisis cizalla rezago usado en el ajuste de los datos experimentales. Dado que el grafeno es tan fino, la relación de aspecto será grande ( $12 \mu\text{m}/0.35 \text{ nm} = 3.5 \times 10^4$ ) haciendo  $n$  pequeño ( $6 \times 10^{-4}$ ). Este valor de  $n$  es un factor de 4 menor que el determinado poniendo el valor de  $G_m \sim 1 \text{ GPa}$ ,  $E_f \sim 1 \text{ TPa}$  y  $t/T (\sim 0.35 \text{ nm}/100 \text{ nm})$  en la Ecuación (2) ( $n \sim 2.6 \times 10^{-3}$ ), mostrando una posible limitación del análisis cizalla-rezago. [28] Sin embargo, el parámetro  $n$  determinado experimentalmente puede ser empleado para monitorear la eficiencia de la transferencia de esfuerzo a través de la interface grafeno-polímero, que en este caso parece ser menos que ideal.

Esta presente aplicación tiene importantes implicaciones para el uso del grafeno como un reforzamiento en compuestos. Así como también se ha demostrado por vez primera que es posible mapear la deformación de la monocapa de grafeno en un compuesto de polímero usando la espectroscopia Raman, también ha surgido un número de otros asuntos. Primeramente, nosotros hemos encontrado que puede obtenerse un espectro del reforzamiento de un solo átomo de grosor, permitiendo que la mecánica del nano-reforzamiento sea investigada directamente. En segundo lugar, nosotros hemos encontrado que el enfoque de la mecánica continua es válida a nivel atómico - una pregunta ampliamente formulada en el campo de los nanocompuestos - y que la micromecánica de los compuestos desarrollada para el caso del reforzamiento de fibra también es válido a nivel atómico para monocapa de grafenos. Nosotros esperamos que nuestra técnica sea usada ampliamente en la evaluación de compuestos de grafeno. La presente aplicación se ha concentrado en el grafeno immaculado, no tratado. La modificación química [10] de las superficies o bordes pueden significativamente fortalecer la interface entre el grafeno y un polímero, reduciendo la longitud crítica e incrementando  $n$ . Nuestra técnica debiera permitir que sea evaluado el efecto de la modificación química. Más aún, si el grafeno es usado en dispositivos en circuitos electrónicos, deberá estar encapsulado dentro de un polímero. La técnica también permitirá el efecto de la encapsulación sobre los esfuerzos residuales en el material a ser investigado.

#### Figuras

Figura 1: El cambio en la posición de banda de las bandas G y D en las películas de GO-PVA del ejemplo 1 como una función de la exposición al láser.

Figura 2: La variación de la posición de las bandas G y D en las películas de GO-PVA del ejemplo 1 como una función de la localización en la película.

Figura 3: El cambio en la banda G de las películas de GO-PVA del ejemplo como una función de la tensión. (La tensión es medida por el extensómetro resistivo de referencia.)

Figura 4: El cambio en la banda D de las películas de GO-PVA del ejemplo 1 como una función de la tensión. (La tensión es medida por el extensómetro resistivo de referencia.)

- Figura 5: La posición de la banda G como una función de la tensión medida por el extensómetro resistivo de referencia (para el revestimiento sensible a la tensión del ejemplo 2).
- 5 Figura 6: La posición de la banda D como una función de la tensión medida por el extensómetro resistivo de referencia (para el revestimiento sensible a la tensión del ejemplo 2).
- Figura 7: La posición de la banda G' del grafeno del ejemplo 3 como una función de la tensión y el tiempo.
- 10 Figura 8: Una fotografía de las vigas de PMMA revestidas usadas en el ejemplo 4. Nótese el extensómetro montado sobre la película.
- Figura 9: El ciclo de deformación aplicado a la viga de PMMA del ejemplo 4.
- 15 Figura 10: El pico de la posición de la banda G' que sigue a la tensión mostrada en la Figura 9 del ejemplo 4.
- Figura 11: Mapeo de contornos sobre la hojuela de grafeno del ejemplo 6 a diferentes deformaciones en los estados no revestidos.
- 20 Figura 12: Variación de la tensión en el grafeno del ejemplo 6 a lo largo de la monocapa para una tensión del 0.4% de tanto no revestida como revestida, de un película SU-8.
- Figura 13: Monocapa simple de compuesto de grafeno del ejemplo 7; a) Micrografía óptica mostrando la monocapa de hojuela de grafeno investigada; b) Diagrama esquemático (no a escala) de una sección a través del compuesto.
- 25 Figura 14: Desplazamientos de la banda Raman G' durante la carga y descarga de la monocapa de compuesto de grafeno del ejemplo 7; a) Cambio en la posición de la banda G' con la deformación; b) Desplazamiento de la posición del pico de la banda G' como una función de la tensión. (Los círculos azules indican donde la carga se ha interrumpido para mapear el esfuerzo a través de la hojuela).
- 30 Figura 15: Distribución de la tensión en el compuesto de grafeno del ejemplo 7 en la dirección del eje de tracción (x) a través de una monocapa simple para un 0.4% de tensión; a) Variación del eje de tensión con la posición a través de la monocapa en la dirección x (La curva ajustada a los datos por la Ecuación (1)); b) Variación del eje de tensión con la posición a través de la monocapa en la dirección vertical (La curva fue calculada de la Ecuación (1) usando el valor de  $n_s = 20$  determinado de a) y tomando en consideración el cambio en el ancho de la lámina de grafeno con la posición, y).
- 35 Figura 16: Distribución de la tensión de grafeno del compuesto del ejemplo 7 en la dirección del eje de tracción (x) a través de una monocapa simple para un 0.6% de tensión; variación del eje de tensión con la posición a través de la monocapa mapeada en la dirección x. Las líneas sólidas se ajustan a los datos para guiar el ojo.
- 40 Figura 17: Espectros Raman de diferentes capas de hojuelas de grafeno
- Figura 18: Patrones de deformación para una hojuela discontinua en una matriz de polímero.
- 45 Figura 19: Balance de tensiones actuando sobre un elemento de longitud,  $dx$ , de la hojuela de grosor,  $t$ , en el compuesto.
- Figura 20: Modelo de una hojuela dentro de una resina usando la teoría de cizalla-rezago. El esfuerzo de cizalla,  $\tau$ , actúa a una distancia  $z$  del centro de la hojuela.
- 50 Figura 21: a. Distribución de la tensión en el grafeno in dirección del eje de tracción a través de una monocapa simple a un 0.4% de tensión. Las curvas se ajustan por la Ecuac. SI.12 usando diferentes valores del parámetro  $n_s$ . b. Variación del esfuerzo de cizalla interfacial con la posición determinada por la Ecuac. SI.13 para valores de  $n_s$  usados en a.
- 55 Figura 22: Distribución de la tensión en el grafeno en la dirección del eje de tracción a través de una monocapa simple a 0.4% de tensión mostrando la variación de la tensión de la fibra con la posición a través de la monocapa, en la dirección vertical. Las curvas se calcularon de la Ecuac SI.12 usando diferentes valores de  $n_s$ .
- 60 Figura 23: (a) Desplazamiento de la banda G' para un nanocompuesto de acuerdo con el ejemplo 11 después de ser sometido a una carga; (b) Desplazamiento de la banda G para un nanocompuesto de acuerdo con el ejemplo 11 después de ser sometido a una carga.

Figura 24: (a) Desplazamiento de la banda G' para un nanocompuesto de acuerdo con el ejemplo 12 después de haber sido sometido a una carga; (b) Desplazamiento de la banda G para un nanocompuesto de acuerdo con el ejemplo 12 después de haber sido sometido a una carga.

## 5 Ejemplos

Ejemplo 1: revestimiento sensible a la tensión que comprende óxido de grafeno (GO)-alcohol polivinílico (PVA) que se depositó sobre un ejemplar de viga de polimetil metacrilato (PMMA).

10 Este ejemplo sirve para ilustrar que el óxido de grafeno (un material de grafeno altamente sustituido y ampliamente disponible comercialmente) puede ser usado como un revestimiento sensible a la tensión a pesar de poseer un módulo del 20% del módulo de grafeno inmaculado (y por tanto, un menor desplazamiento del pico Raman al compararse con el grafeno inmaculado).

15 Un revestimiento de óxido de grafeno (GO)- alcohol polivinílico (PVA) se depositó sobre un viga de PMMA siguiendo el método de Xin Zhao y otros (Macromolecules, 2010, 43, 9411-9416) y se describe en detalle en los párrafos siguientes.

20 Se prepararon 10 ml de 1 % en peso de solución de PVA y también un vaso separado de 10 ml de ~ 0.1 mg/ml de solución de GO. (La solución de GO se hizo usando el método descrito en (i) Eda, G.; Fanchini, G.; Chhowalla, M., Large-Area Ultrathin Films of Reduced Graphene Oxide as a Transparent and Flexible Electronic Material. Nat Nano 2008, 3, 270-274; o (ii) Hummers, W. S.; Offeman, R. E., Preparation of Graphitic Oxide. JACS 1958, 80, 1339-1339.) El viga se revistió entonces usando el procedimiento siguiente:

- 25 (i) la viga de PMMA se colocó en la solución de PVA durante 10 minutos;
- (ii) la viga se secó al aire;
- (iii) la viga se lavó después colocándola en agua desionizada por 2 minutos;
- (iv) la viga se secó al aire;
- (v) la viga se colocó en la solución de GO por 10 minutos;
- 30 (vi) la viga se lavó después colocándola en agua desionizada por 2 minutos;
- (vii) la viga se secó al aire.

35 Estos pasos se repitieron 20 veces de forma que el revestimiento sobre la viga de PMMA comprendió 20 capas alternantes de GO-PVA en forma de laminado. Se cree que cada capa de polímero estará parcialmente infiltrada en la capa subyacente. El número de capas no es importante; en este caso 20 capas están siendo usadas para hacer crecer el grosor de GO sobre el sustrato (aunque es probable que estas etapas solo requieran repetirse dos o tres veces). Se montó un extensómetro resistivo de referencia sobre el revestimiento.

40 Los espectros Raman de los revestimientos entonces se registraron usando un láser a 514 nm láser con una potencia de 2.5 mW en el cabezal del láser (sistema Renishaw 1000). Las posiciones de las bandas RAMAN G y D se encontraron ser sensibles al tiempo que el láser se mantuvo en la región de la película estudiada (Figura 1). Sin embargo, se encontró que la posición del pico fue repetible para un período de tiempo dado, tal que hubo una variación en la posición de las bandas de  $< 0.5 \text{ cm}^{-1}$  a través de la muestra (Figura 2) al medirse durante un tiempo de recolección de 50 segundos.

45 La viga de PMMA revestida entonces se deformó con la tensión incrementada gradualmente (con incrementos del 0.04 %). Para cada etapa de tensión, la posición promedio de la banda se tomó para 5 locaciones sobre la viga (Figuras 3 y 4). Se registró un desplazamiento de pico de  $-3 \text{ cm}^{-1}$  por %, mostrando que el GO fue un extensómetro viable. (Un desplazamiento de pico de  $-3 \text{ cm}^{-1}$  por % corresponde a una precisión del 0.17 % para  $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ .)

50 Ejemplo 2: revestimiento sensible a la tensión que comprende óxido de grafeno (GO)-alcohol polivinílico (PVA) que se depositó sobre una muestra de acero.

55 Este ejemplo también sirve para ilustrar que el óxido de grafeno (un material de grafeno altamente sustituido) puede ser usado como un revestimiento sensible a la tensión. Este ejemplo proporciona un sustrato alternativo al usado en el ejemplo 1 y un método alternativo para aplicar el revestimiento de PVA-GO que se empleó en el ejemplo 1.

60 Un revestimiento de GO-PVA fue un molde de solución sobre la muestra de acero. Una solución de 0.12 g de GO (1 mg GO por ml) se mezcló con 1.2 g solución acuosa de PVA (0.05 % peso) y agitado por 30 minutos. El método para hacer la solución de GO esta descrito en (i) Eda, G.; Fanchini, G.; Chhowalla, M., Large-Area Ultrathin Films of Reduced óxido de grafeno as a Transparent and Flexible Electronic Material. Nat Nano 2008, 3, 270-274; o (ii) Hummers, W. S.; Offeman, R. E., Preparation of Graphitic Oxide. JACS 1958, 80, 1339-1339. La mezcla entonces se dispersó usando un baño sónico por

otros 30 minutos. Una gota de solución de GO-PVA entonces se moldeó sobre vigas de acero de muelle de un grosor de 0.4572 mm (~0.5 mm) y dejado a secar. La concentración de GO en el compuesto final de PVA/GO fue de 20 % peso. El revestimiento resultante de GO-PVA es una mezcla homogénea de GO y PVA. El extensómetro resistivo de referencia se montó sobre el acero próximo al área revestida.

La virtual ausencia de la banda G' del GO significó que esta banda no pudo ser usada para las mediciones de tensión. Igualmente, el desplazamiento de la banda G con la tensión se encontró estar dentro de la dispersión de la homogeneidad de las muestras (Figura 5). Sin embargo, se encontró que el pico D tiene una velocidad de desplazamiento de  $-14 \text{ cm}^{-1}$  por % de tensión, hasta un máximo de tensión de  $\sim 0.18 \%$  al que la interface se quebró (Figura 6).

Ejemplo 3: La estabilidad de un revestimiento epóxido de PMMA-grafeno -exfoliado mecánicamente-, sobre una viga de PMMA: falla de la estabilidad e interface

Este ejemplo sirve para ilustrar que el grafeno immaculado, exfoliado mecánicamente (es decir, un material de grafeno no sustituido) puede ser usado como un revestimiento sensible a la tensión. En este, una película de epóxido se usa como capa adhesiva en lugar del PVA adhesivo de los ejemplos 1 y 2.

Una fina capa de epóxido (300 nm) se revistió giratoriamente sobre una viga de PMMA (5 mm grosor). Las hojuelas de grafeno mecánicamente exfoliado se depositaron entonces sobre esta película de epóxido y una película de PMMA (50 nm) se revistió sobre las hojuelas de grafeno. Un extensómetro resistivo de referencia entonces se montó encima del PMMA.

La viga de PMMA se deformó gradualmente y la posición del pico se registró como una función del tiempo a cada tensión. Se encontró que la posición de la banda Raman G' decrece con un incremento de la tensión de hasta 0.3 %, el punto al que la interface entre el grafeno y el polímero circundante se quiebra. Es de notar que la interface de los compuestos GO-PVA de los ejemplos 1 y 2 no se quiebran a este nivel de tensión. Sin significar estar asociado a la teoría, se cree que la presencia de oxígeno en el GO proporciona una mejor interface con el PVA que la interface entre el grafeno immaculado y el epóxido, como en este ejemplo. Esto muestra que la presente invención puede fácilmente ser modulada para encontrar cualesquiera necesidades específicas relacionadas con la precisión y la resistencia de la interface. A una tensión dada, se encontró que las lecturas de tensión son constantes dentro de  $1.36 \text{ cm}^{-1}$  hasta deformaciones de  $\leq 0.3 \%$ . Debe notarse que un 0.3% de tensión es útil para la mayoría de las aplicaciones mecánicas de la invención.

Ejemplo 4: Carga cíclica del revestimiento de epóxido de PMMA-grafeno -exfoliado mecánicamente-, sobre una viga de PMMA.

Este ejemplo sirve para ilustrar que el grafeno immaculado (es decir, un material de grafeno no sustituido) revestido sobre un sustrato de PMMA vía una película de epóxido puede ser usado como un extensómetro. El ejemplo también demuestra el principio del efecto del endurecimiento por deformación.

Un revestimiento de compuesto de grafeno se depositó sobre una viga de PMMA, de la misma manera que la descrita en ejemplos previos (ejemplo 3 anterior y ejemplo 7 más abajo). Un extensómetro de referencia (indicado como referencia numeral 3) se montó sobre la película (Figura 8). Las referencias numerales restantes de la Figura 8 se relacionan con el sustrato (1), el grafeno exfoliado mecánicamente (2) y los electrodos (4) que están unidos al sensor de tensión (3). La tensión se incrementó gradualmente, pero con un incremento en el nivel del pico de tensión en cada ciclo sucesivo, y entonces se decreció, como se muestra en la Figura 9. Se puede ver que, como con el ejemplo 3 anterior, la interface se quebró a un 0.3% de tensión. La tensión se incrementó por encima del 0.3% para investigar los efectos después del quiebre de la interface. El desplazamiento del pico Raman con la deformación se muestra en la Figura 10. Como se puede ver, la posición del pico de la banda G' siguió a la deformación de la viga de PMMA. Como se muestra en la Tabla 1, algunos endurecimientos por deformación del compuesto fueron observados, con el módulo incrementando en un factor de 3.

Tabla 1: Velocidad de desplazamiento y módulo de Young efectivo al someter a ciclos de deformación con incrementos de las etapas de tensión. (Nótese que  $-50 \text{ cm}^{-1}/\%$  tensión =  $\sim 1 \text{ TPa}$ )

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60

Tensión Máxima (%)	Ciclo	Tasa de cambio ( $\text{cm}^{-1}/\%$ tensión)	Módulo Efectivo (TPa)
0.1%	carga	-25.10	0.50
	descarga	-32.40	0.65
0.2%	carga	-59.49	1.19
	descarga	-59.05	1.18
0.3%	carga	-65.63	1.31
	descarga	-67.59	1.35
0.4%	carga	-79.52	1.59
	descarga	-84.84	1.70
0.5%	carga	-86.91	1.74
	descarga	-89.19	1.78

Ejemplo 5: Endurecimiento por deformación de compuesto de grafeno comparado con un compuesto de nanotubos de pared simple (SWNT).

Este ejemplo sirve para ilustrar las diferencias ventajosas entre los compuestos de grafeno comparados con los compuestos de SWNT.

Un revestimiento de compuesto de grafeno se depositó sobre una viga de PMMA, como se ha descrito previamente en los ejemplos 3 y 4, con un extensómetro de referencia montado sobre la película (ver la Figura 8 que ilustra un extensómetro montado sobre una película). Un compuesto comparable de nanotubos de pared simple (SWNT) se produjo mezclando 0.1 % peso de HiPco® SWNTs (ver <http://www.nanointegris.com/en/hipco>) en epóxido y depositando una capa de esta mezcla sobre una viga de epóxido.

Las vigas se deformaron a una tensión justo por debajo de la que la interface de carbono se quiebra (0.3 % para el grafeno y 0.8 % para los SWNTs) y entonces se descargaron. Este ciclo de carga se repitió para un total de 4 veces. El módulo efectivo de los SWNTs y el grafeno en las muestras se calculó usando una calibración de 1 TPa equivalente a  $-50 \text{ cm}^{-1}$  por %. La Tabla 2 resume los resultados del experimento.

La primera conclusión a notar es que la velocidad de desplazamiento es aproximadamente 3 veces mayor para las muestras de grafeno comparado con las muestras de SWNT. Esto significa que el sensor de tensión en base a grafeno es 3 veces más sensible que el sensor de tensión en base a nanotubo. En segundo lugar, el módulo efectivo de los SWNTs permanece aproximadamente constante con cada ciclo de carga, mientras que el módulo de las muestras de grafeno se incrementa de 1.07 a 1.35 GPa con la carga desde el 1º y 4º ciclos de carga. Esto muestra el beneficio del pre-tratamiento de los compuestos de grafeno para incrementar sus módulos.

Tabla 2: Un resumen de los ciclos de deformación de SWNT y grafeno hasta el mismo nivel de tensión (grafeno-0.3% y SWNT-0.8%)

Ciclo		SWNT (tensión max de 0.8%)		Grafeno (tensión max de 0.3%)	
		Velocidad de desplazamiento (cm <sup>-1</sup> / %tensión)	Módulo Efectivo (TPa)	Velocidad de desplazamiento (cm <sup>-1</sup> / %tensión)	Módulo Efectivo (TPa)
1	Carga	-17.48	0.35	-53.68	1.07
	Descarga	-16.10	0.32	-47.53	0.95
2	Carga	-16.72	0.33	-48.61	1.10
	Descarga	-13.94	0.28	-48.81	0.98
3	Carga	-15.95	0.32	-58.11	1.16
	Descarga	-12.43	0.25	-53.80	1.08
4	Carga	-15.72	0.31	-67.33	1.35
	Descarga	-11.69	0.23	-48.21	0.96

Ejemplo 6: grafeno vs sándwich de grafeno

Este ejemplo sirve para ilustrar que un compuesto sándwich de grafeno trabaja tan bien como un compuesto no-sándwich de grafeno como un sensor de tensión dadas hojuelas lo suficientemente grandes de grafeno y una buena interface entre el grafeno y el polímero subyacente. Esto es importante ya que un compuesto sándwich de grafeno será un revestimiento más duro que un compuesto no-sándwich de grafeno y, por tanto, la utilidad de vida real de un sensor de tensión que comprende grafeno mejora.

La muestra se preparó siguiendo el procedimiento general de los ejemplos 3 y 4 anteriores y se empleó una viga de poli(metil metacrilato) de 5 mm de grosor revestida giratoriamente con 300 nm de resina epóxido SU-8. El grafeno se produjo por separación mecánica del grafito y depositado sobre la superficie de SU-8. Este método produjo grafeno con un intervalo de diferentes números de capas y las monocapas fueron identificadas tanto ópticamente como usando espectroscopia Raman. La viga de PMMA se deformó en 4 puntos de flexión con hasta un 0.4% de tensión, con la tensión monitoreada usando el extensómetro asociado a la superficie de la viga. Se obtuvieron espectros Raman bien definidos de la monocapa de grafeno usando un láser HeNe de baja potencia (1.96 eV y < 1 mW en la muestra en un espectrómetro Renishaw 2000) y la deformación del grafeno en el compuesto se siguió por el desplazamiento de las bandas 2D (o G'). La polarización del rayo láser siempre fue paralela al eje de tracción y el tamaño del punto sobre la muestra fue de aproximadamente 2 µm usando lentes de objetivo de 50x.

Los espectros Raman se obtuvieron a diferentes niveles de tensión a través del mapeo sobre la monocapa de grafeno en etapas entre 2 µm y 5 µm por el movimiento x-y de la etapas del microscopio manualmente y comprobando la posición del sitio del láser sobre la muestra, con relación a la imagen de la monocapa en la pantalla del microscopio. La tensión en cada medición se determinó de la posición de la banda Raman 2D usando la calibración en la Figura 2 y los mapeos de tensión de la monocapa se produjeron en forma de contornos x-y de mapeo coloreados usando el paquete de software de construcción de gráficos OriginPro 8.1, que interpola la tensión entre los puntos medidos (ver Figura 11).

La viga entonces se descargó y otra capa fina de 300 nm de resina epóxida se revistió giratoriamente encima de forma que el grafeno permaneció visible cuando se formó el sándwich entre las dos capas revestidas de polímero. La viga entonces se recargó inicialmente hasta 0.4% de tensión, se descargó y entonces se recargó a varios otros niveles de tensión. La tensión en la monocapa de grafeno se mapeó completamente a cada nivel de tensión, así como en el estado descargado (ver Figura 11).

Como se puede ver de la comparación de los mapeos de contorno revestidos y no revestidos de la Figura 11 y la variación de tensión de la Figura 12, la presencia de un revestimiento sobre el grafeno no tiene un efecto dañino sobre la sensibilidad del material.

Ejemplo 7

Se preparó un compuesto grafeno polímero usando una viga de poli(metil metacrilato) con un grosor de 5 mm revestida giratoriamente con 300 nm resina epóxido SU-8. El grafeno, producido por la separación mecánica de grafito, se depositó sobre la superficie de la SU-8. Este método produjo grafeno con diferentes números de capas y las monocapas se identificaron ópticamente [26] y usando espectroscopia Raman. Una capa fina de 50 nm de PMMA entonces se revistió giratoriamente encima de la viga de PMMA de forma que el grafeno permaneciera visible cuando formó un sándwich entre dos capas revestidas de polímero, como se muestra en la Figura 13a. La Figura 13b ilustra un diagrama esquemático (no a escala) de una sección a través del compuesto.

La viga de PMMA se deformó en 4 puntos de flexión y la tensión se monitoreó usando un extensómetro a la superficie de la viga. Un espectro Raman bien definido pudo obtenerse a través del revestimiento con PMMA usando un láser HeNe de baja potencia (1.96 eV y < 1 mW en la muestra en un espectrómetro Renishaw 2000) y la deformación del grafeno en el compuesto se siguió por el desplazamiento de la banda G' [22-25] (ver Figuras 14a y 14b). La polarización del rayo láser siempre fue paralela al eje de tracción.

Ejemplo 8 - Caracterización del grafeno usando espectroscopia Raman<sup>S1</sup>

La espectroscopia Raman se empleó para seguir la deformación del grafeno en el compuesto de polímero. La Fig. 17 muestra que la técnica también puede usarse para diferenciar entre hojuelas de grafeno con diferentes números de capas.

Ejemplo 9 - Análisis cizalla rezago de una monocapa simple de grafeno<sup>S2,S3</sup>

En el caso de hojuelas de grafeno discontinuas reforzando una matriz de compuesto, se asume que la transferencia de esfuerzo desde la matriz a la hojuela tiene lugar a través del esfuerzo de cizalla en la interface hojuela/matriz como se muestra en la Fig. 18. Antes de la deformación se pueden dibujar líneas paralelas perpendiculares a la hojuela desde la matriz a través de la hojuela. Cuando el sistema es sometido a una tensión axial,  $\sigma_1$ , paralela al eje de la hojuela, las líneas se distorsionan dado que el módulo de Young de la matriz es mucho menor que el de la hojuela. Esto induce un esfuerzo de cizalla sobre la interface hojuela/matriz. El eje de esfuerzo en la hojuela subirá desde cero en los extremos de la hojuela hasta un valor máximo en el medio de la hojuela. La presupuesta tensión uniforme significa que, si la hojuela es lo suficientemente larga, en el medio de la hojuela la tensión en la hojuela se iguala a la de la matriz. Dado que las hojuelas tienen módulos de Young mucho mayores, ello significa que las hojuelas portan la mayor parte del esfuerzo en el compuesto.

La relación entre el esfuerzo de cizalla interfacial,  $\tau_i$ , próximo a los extremos de la hojuela y el esfuerzo de la hojuela,  $\sigma_f$ , puede determinarse por el uso de una compensación de fuerzas de las fuerzas de esfuerzo en la interface y las fuerzas de tracción en una hojuela elemental, como se muestra en la Fig. 19.

La principal presunción es que las fuerzas debidas al esfuerzo de cizalla en la interface,  $\tau_i$ , se compensan con las fuerzas debidas a la variación del esfuerzo axial en la hojuela,  $d\sigma_f$ , tal que si el elemento mostrado en la Fig. 19 es de una unidad de grosor

$$\tau_i dx = -t d\sigma_f \quad (S1.1)$$

y así

$$\frac{d\sigma_f}{dx} = -\frac{\tau_i}{t} \quad (S1.2)$$

El comportamiento de una hojuela discontinua en una matriz puede modelarse usando la teoría de cizalla rezago en que se asume que la hojuela está rodeada por una capa de resina a una distancia,  $z$ , del centro de la hojuela, como se muestra en la Fig. 20. La resina tiene un grosor global de  $T$ . Se asume que ambas, la hojuela y la matriz, se deforman elásticamente y la interface hojuela-matriz permanece intacta. Si  $u$  es el desplazamiento de la matriz en la dirección axial de la hojuela a una distancia,  $z$ , entonces la deformación de cizalla,  $\gamma$ , a esa posición es dada por

$$\gamma = \frac{du}{dz} \quad (S1.3)$$

El módulo de cizalla de la matriz se define como  $G_m = \tau/\gamma$  por tanto

$$\frac{du}{dz} = \frac{\tau}{G_m} \quad (SI.4)$$

5

La fuerza de cizalla por unidad de longitud portada por la matriz se transmite a la superficie de la hojuela a través de las capas de resina y así el esfuerzo de cizalla a cualquier distancia  $z$  viene dado por

$$\frac{du}{dz} = \frac{\tau_i}{G_m} \quad (SI.5)$$

10

Esta ecuación puede integrarse usando los límites del desplazamiento en la superficie de la hojuela ( $z = t/2$ ) de  $u = u_f$  y el desplazamiento en  $z = T/2$  de  $u = u_T$

15

$$\int_{u_f}^{u_T} du = \left( \frac{\tau_i}{G_m} \right) \int_{t/2}^{T/2} dz \quad (SI.6)$$

por

tanto

$$u_T - u_f = \left( \frac{\tau_i}{2G_m} \right) (T - t) \quad (SI.7)$$

20

Es posible convertir estos desplazamientos en tensión ya que la tensión de la hojuela,  $e_f$  y la tensión de la matriz,  $e_m$ , pueden aproximarse como  $e_f \approx du_f/dx$  y  $e_m \approx du_T/dx$ . Debe notarse que este análisis cizalla-rezago no es riguroso pero sirve como una ilustración simple del proceso de transferencia de esfuerzo desde la matriz a una hojuela en el compuesto grafeno-hojuela. En adición,  $\tau_i$  viene dado por la Ecuación (SI.2) y así diferenciando la Ecuación (SI.7) con respecto a  $x$  conduce a

25

$$e_f - e_m = \frac{tT}{2G_m} \left( \frac{d^2\sigma_f}{dx^2} \right) \quad (SI.8)$$

30

dado que  $T \gg t$ . Multiplicando por  $E_f$  da

$$\frac{d^2\sigma_f}{dx^2} = \frac{n^2}{t^2} (\sigma_f - e_m E_f)$$

35

donde

$$n = \sqrt{\frac{2G_m}{E_f} \left( \frac{t}{T} \right)} \quad (SI.9)$$

40

Esa ecuación diferencial tiene la solución general



$$\sigma_t = E_f e_m + C \sinh\left(\frac{nx}{t}\right) + D \cosh\left(\frac{nx}{t}\right)$$

5 donde C y D son constantes de integración. Esta ecuación puede simplificarse y resolverse si se asume que las condiciones frontera son que no se transmitió esfuerzo a través de los extremos de la hojuela, es decir, si  $x = 0$  en el medio de la hojuela donde  $\sigma_t = E_f e_m$  entonces  $\sigma_t = 0$  en  $x = \pm l/2$ . Esto conduce a  $C = 0$  and

$$D = -\frac{E_f e_m}{\cosh(nl/2t)}$$

10

La ecuación final para la distribución del esfuerzo de la hojuela como una función de la distancia,  $x$  a lo largo de la hojuela es entonces

$$\sigma_t = E_f e_m \left[ 1 - \frac{\cosh(nx/t)}{\cosh(nl/2t)} \right]$$

15

(SI.10)

Finalmente, es posible determinar la distribución del esfuerzo de cizalla interfacial a lo largo de la hojuela usando la Ecuación (SI.2) que conduce a

20

$$\tau_i = nE_f e_m \frac{\sinh(nx/t)}{\cosh(nl/2t)}$$

25

Es conveniente en esta etapa introducir el concepto de relación de aspecto de la hojuela,  $s = l/t$  de forma que las dos ecuaciones anteriores se pueden reescribir como

$$\sigma_t = E_f e_m \left[ 1 - \frac{\cosh\left(ns \frac{x}{l}\right)}{\cosh(ns/2)} \right] \quad (SI.12)$$

30

para el eje de esfuerzo de la hojuela y como

$$\tau_i = nE_f e_m \frac{\sinh\left(ns \frac{x}{l}\right)}{\cosh(ns/2)}$$

35

para el esfuerzo de cizalla interfacial.

Se puede ver que la hojuela está muy altamente estresada, es decir, se obtiene el reforzamiento de hojuela más eficiente, cuando el producto  $ns$  es alto. Esto implica que una relación de aspecto,  $s$ , alta es deseable junto con un alto valor de  $n$ .

Ejemplo 10 - Ajuste de los Datos Experimentales de la Monocapa de Grafeno para el Análisis de Cizalla Rezago

5 Los datos experimentales sobre la variación de la tensión de grafeno a través de la monocapa de hojuela se ajustan para el análisis de cizalla rezago derivado anteriormente en la Fig. 21. Se puede ver que los ajustes de las curvas cizalla-rezago teóricas a la distribución de tensión son sensibles al valor de  $ns$  escogido. De forma semejante, el valor de esfuerzo de cizalla interfacial en los extremos de la hojuela es muy sensible a los valores de  $ns$  escogidos.

10 La Figura 22 muestra los ajustes de la Ecuac. SI.12 a la distribución de tensión vertical a través de la monocapa de grafeno hojuela cuando languidece a un punto en  $y = 0$ . Se ha visto que los ajustes son sensibles al valor de  $ns$  empleado.

Ejemplo 11: SU-B/grafeno exfoliado mecánicamente/SU-8/Acero

15 El epóxido SU-8 se revistió giratoriamente sobre un sustrato de acero. El grafeno exfoliado mecánicamente se depositó sobre SU-8 y se colocó una película fina de epóxido SU-8 encima del mismo. Una bicapa de grafeno se identificó y el desplazamiento de la banda G' se llevó a un gráfico como una función de la tensión medida por los registros de un extensómetro resistivo de referencia. El módulo efectivo del grafeno durante la carga fue de 0.28 TPa y en la descarga fue de 0.35 TPa.

20 Ejemplo 12: SU-B/Grafeno mecánicamente exfoliado/Acero

25 El grafeno mecánicamente exfoliado se depositó sobre un sustrato de acero y se revistió giratoriamente con SU-8. Se encontró que el grafeno mecánicamente exfoliado no se adhirió bien sobre el acero, sin la capa de adhesión de epóxido. Se identificó una hojuela de grafeno multicapa y los espectros se recolectaron como función de la tensión, medida por el extensómetro resistivo de referencia. La pobre adhesión entre el grafeno y el acero significó que la velocidad del desplazamiento del pico para el grafeno fue muy baja comparado con cuando se usa una capa de adhesión.

Referencias

- 30 [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science*, 2004, 306, 666  
 [2] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nature Materials*, 2007, 6, 183  
 [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, *Nature*, 2005, 438, 197  
 35 [4] Y. B. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, P. Kim, *Nature*, 2005, 438, 201  
 [5] C. Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Science*, 2008, 321, 385  
 [6] E. T. Thostenson, Z. F. Ren, T. W. Chou *Compounds Science And Technology*, 2001, 61, 1899  
 [7] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, *Science*, 2002, 297, 787  
 40 [8] P. C. LeBaron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia, *Applied Clay Science*, 1999, 15, 11  
 [9] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *Journal of Materials Research*, 1993, 8, 1185  
 [10] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Nature*, 2006, 442, 282  
 45 [11] T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich, D. A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R. D. Piner, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, X. Chen, R. S. Ruoff, S. T. Nguyen, I. A. Aksay, R. K. Prud'homme, L. C. Brinson, *Nature Nanotechnology*, 2008, 3, 327  
 [12] Y. L. Huang, R. J. Young, *compuestos Science and Technology*, 1994, 52, 505  
 [13] P. W. J. van den Heuvel, T. Peijs, R. J. Young, *Compounds Science and Technology*, 1997, 57, 899  
 [14] C. A. Cooper, R. J. Young, M. Halsall, *Compounds Part A-Applied Science and Manufacturing*, 2001, 32, 401  
 50 [15] M. Lucas, R. J. Young, *Physical Review B*, 2004, 69, 085405  
 [16] S. Cui, I. A. Kinloch, R. J. Young, L. Noé, M. Monthieux, *Advanced Materials*, 2009, 21, 3591  
 [17] Jorio, A. R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Review Letters*, 2001, 86, 1118  
 [18] P. Kannan, S. J. Eichhorn, R. J. Young, *Nanotechnology*, 2007, 18, 235707  
 55 [19] P. Kannan, R. J. Young, S. J. Eichhorn, *Small*, 2008, 7, 930  
 [20] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim, *Physical Review Letters*, 2006, 97, 187401  
 [22] M. Y. Huang, H. Yan, C. Y. Chen, D. H. Song, T. F. Heinz, J. Hone, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009, 106, 7304

- [23] T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari, *Physical Review B*, 2009, 79, 205433
- [24] G. Tsoukleri, J. Parthenios, K. Papagelis, R. Jalil, A. C. Ferrari, A. K. Geim, K. S. Novoselov, C. Galiotis, *Small*, 2009, 5, 2397
- 5 [25] J. E. Proctor, E. Gregoryanz, K. S. Novoselov, M. Lotya, J. N. Coleman, M. P. Halsall, *Physical Review B*, 2009, 80, 073408
- [26] P. Blake, E. W. Hill, A. H. C. Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, A. K. Geim, *Applied Physics Letters*, 2007, 91, 063124
- [27] H. L. Cox, *British Journal of Applied Physics*, 1952, 3, 72
- 10 [28] J. A. Nairn, *Mechanics of Materials*, 1992, 13, 131
- [29] A. Kelly, N. H. Macmillan, *Strong Solids*, 3o. Edición, Clarendon Press, Oxford, 1986
- [30] P. Blake, P. D. Brimicombe, R. R. Nair, T. J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, S. V. Morozov, H. F. Gleeson, E. W. Hill, A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nano Letters*, 2008, 8, 1704-1708
- 15 [31] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Y. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. N. Coleman, *Nature Nanotechnology*, 2008, 3, 563
- 20 1. Ferrari A. C. y otros, Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Physical Review Letters*, 97, 187401 (2006)
2. Kelly, A. & Macmillan, N.H., *Strong Solids*, 3o. Edición, Clarendon Press, Oxford, 1986.
3. Young, R.J. & Lovell, P.A., *Introduction to Polymers*, 3o. Edición, Capítulo 24, CRC Press, Londres, en prensa

Reivindicaciones

- 5                   1. Un material nanocompuesto que comprende:  
                       un sustrato;  
                       grafeno o grafeno funcionalizado;  
                       un componente adhesivo opcional para adherir el grafeno o grafeno funcionalizado al sustrato; y  
                       una capa de protección opcional para cubrir el grafeno o grafeno funcionalizado;  
                       en donde el grafeno o grafeno funcionalizado es al menos 3  $\mu\text{m}$  de longitud.
- 10               2. Un material nanocompuesto como se reivindica en la reivindicación 1, en donde el material comprende un sustrato;  
                       grafeno o grafeno funcionalizado; un componente adhesivo opcional para adherir el grafeno o grafeno  
                       funcionalizado al sustrato; y una capa de protección opcional para cubrir el grafeno o grafeno funcionalizado.
- 15               3. Un material nanocompuesto como se reivindica en la reivindicación 1 o 2 en donde el material comprende grafeno  
                       o grafeno funcionalizado unido al sustrato; opcionalmente en donde el componente de grafeno del nanocompuesto  
                       está presente como una capa de grosor de un átomo sobre el sustrato.
- 20               4. Un material nanocompuesto como se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en donde el material  
                       nanocompuesto comprende un componente adhesivo.
5. Un material nanocompuesto como se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en donde el material  
                       comprende una capa protectora para cubrir el grafeno o grafeno funcionalizado.
- 25               6. Un material nanocompuesto como se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en donde el material se adhiere  
                       en sí mismo a otro material estructural.
7. Un material nanocompuesto como se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en donde el material  
                       comprende de 2 a 7 capas.
- 30               8. Un material nanocompuesto como se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en donde el sustrato es un  
                       polímero seleccionado del grupo que comprende: poliolefinas, tales como polietilenos y polipropilenos,  
                       poliacrilatos, polimetacrilatos, poliacrilonitrilos, poliamidas, polivinilacetatos, polietilenoóxidos, polietileno,  
                       tereftalatos, poliésteres, poliuretanos y polivinilcloruros; opcionalmente en donde el grosor del sustrato puede ser  
                       de 1  $\mu\text{m}$  a 10 mm.
- 35               9. Un material nanocompuesto como se reivindica en la reivindicación 1 o 2, en donde el material está en forma de un  
                       sustrato en el que el grafeno o grafeno funcionalizado se distribuye.
- 40               10. Un uso de un material nanocompuesto como un sensor de tensión, el material nanocompuesto comprende:  
                       un sustrato;  
                       grafeno o grafeno funcionalizado; en donde el grafeno o grafeno funcionalizado es al menos de 3  $\mu\text{m}$  de  
                       longitud;  
                       un componente adhesivo opcional para adherir el grafeno o grafeno funcionalizado al sustrato; y  
                       una capa de protección opcional para cubrir el grafeno o grafeno funcionalizado.
- 45               11. Un método para determinar la tensión o deformación de una monocapa de grafeno o grafeno funcionalizado en un  
                       nanocompuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, el método comprende las etapas de:  
                       proporcionar un nanocompuesto de grafeno o grafeno funcionalizado ,  
                       someter el nanocompuesto a espectroscopia Raman, y  
                       analizar los datos registrados.
- 50               12. Un método para el monitoreo remoto de la tensión de un nanocompuesto de acuerdo con cualquiera de las  
                       reivindicaciones 1 a 9 por mediciones Raman en inclusiones de grafeno o grafeno funcionalizado dentro del  
                       nanocompuesto.
- 55

- 5
- 10
13. Un método para determinar la tensión residual impartida a un producto plástico durante su fabricación, el método comprende:
- (a) añadir grafeno o grafeno funcionalizado al material plástico para formar un material nanocompuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9;
  - (b) someter el material plástico a una o más etapas de fabricación;
  - (c) someter el material plástico a espectroscopia Raman; y
  - (d) analizar los datos registrados.
14. Un método para mejorar las propiedades mecánicas de un material nanocompuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, el método comprende uno o más ciclos de impartir tensión al material nanocompuesto.
15. El uso de un material nanocompuesto como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 para la producción de un material estructural.

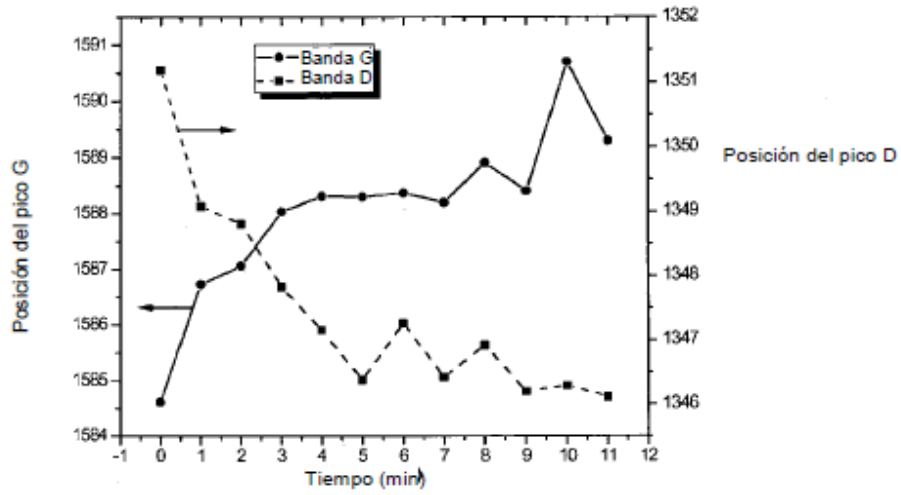


Figura 1

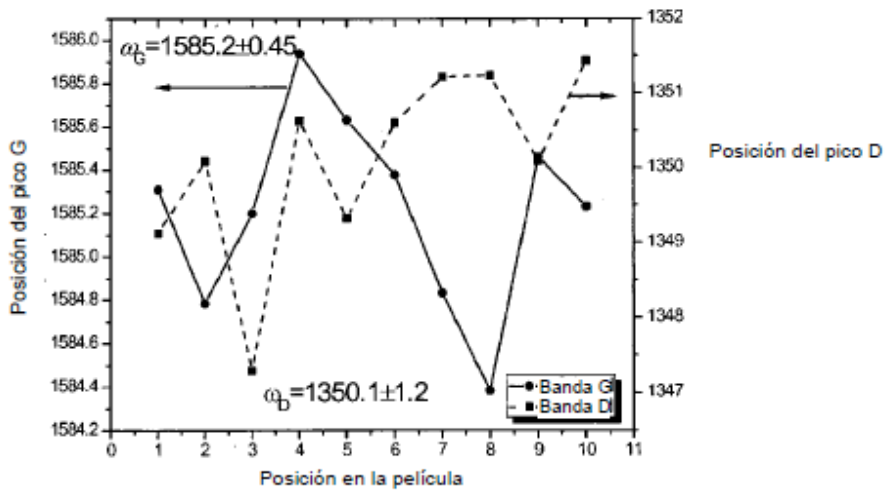


Figura 2

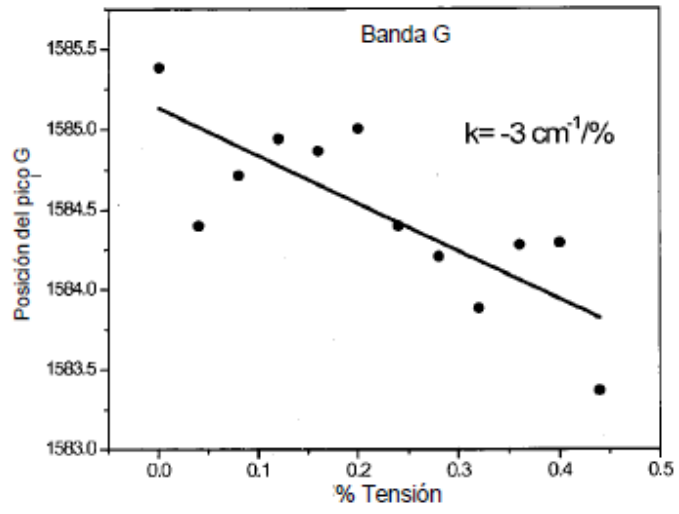


Figura 3

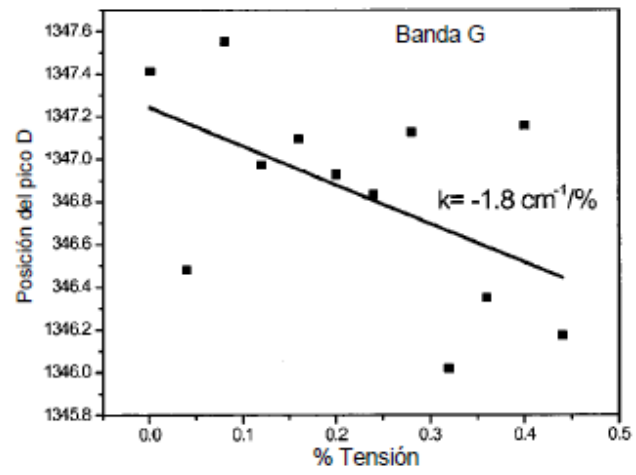


Figura 4

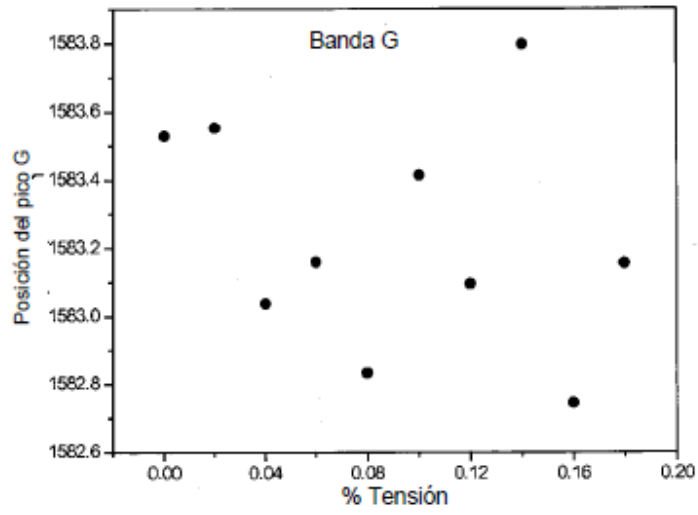


Figura 5

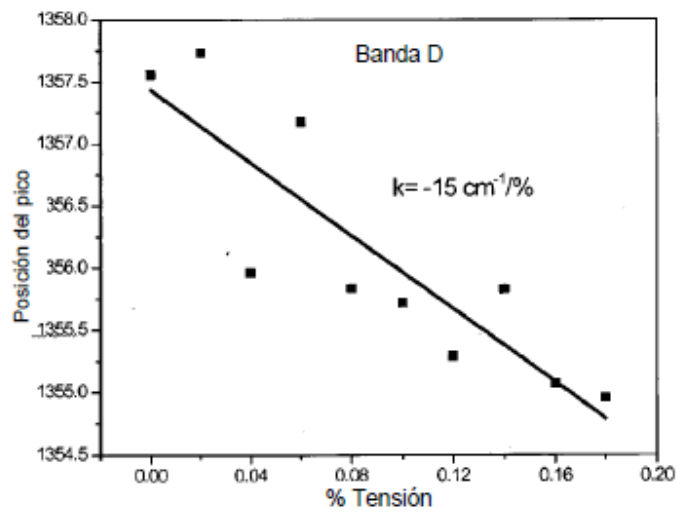


Figura 6



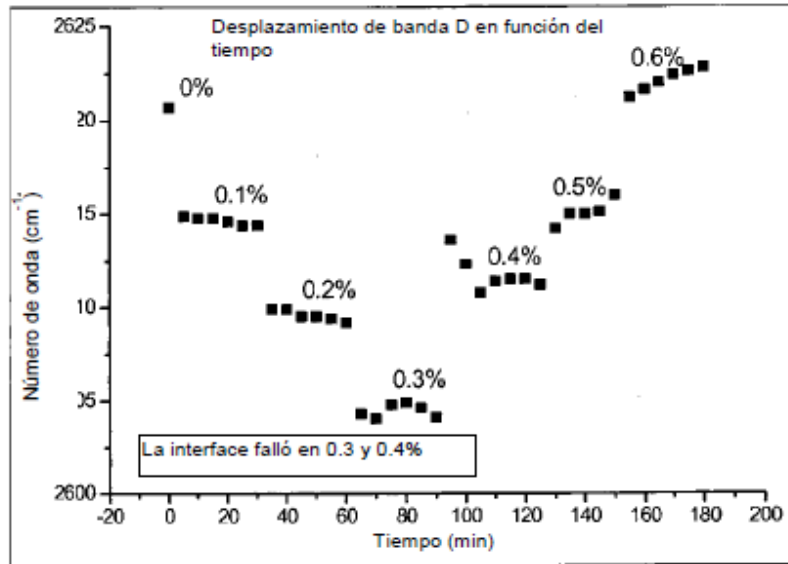


Figura 7

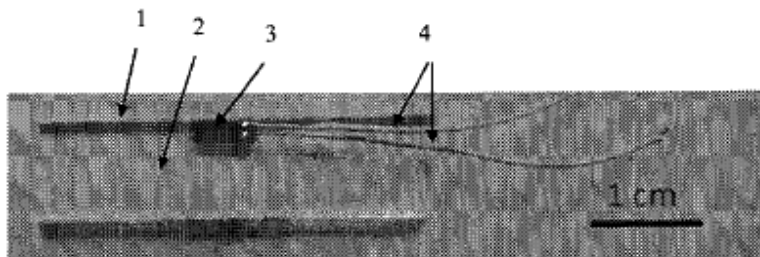


Figura 8



Figura 9

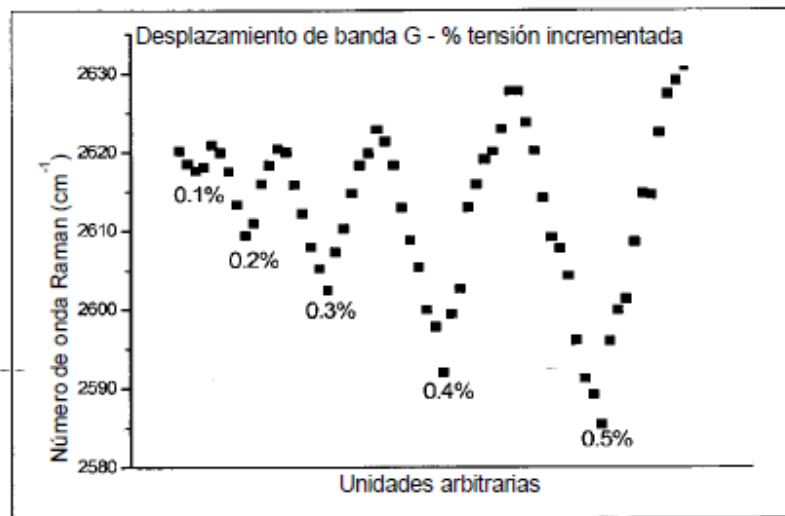


Figura 10

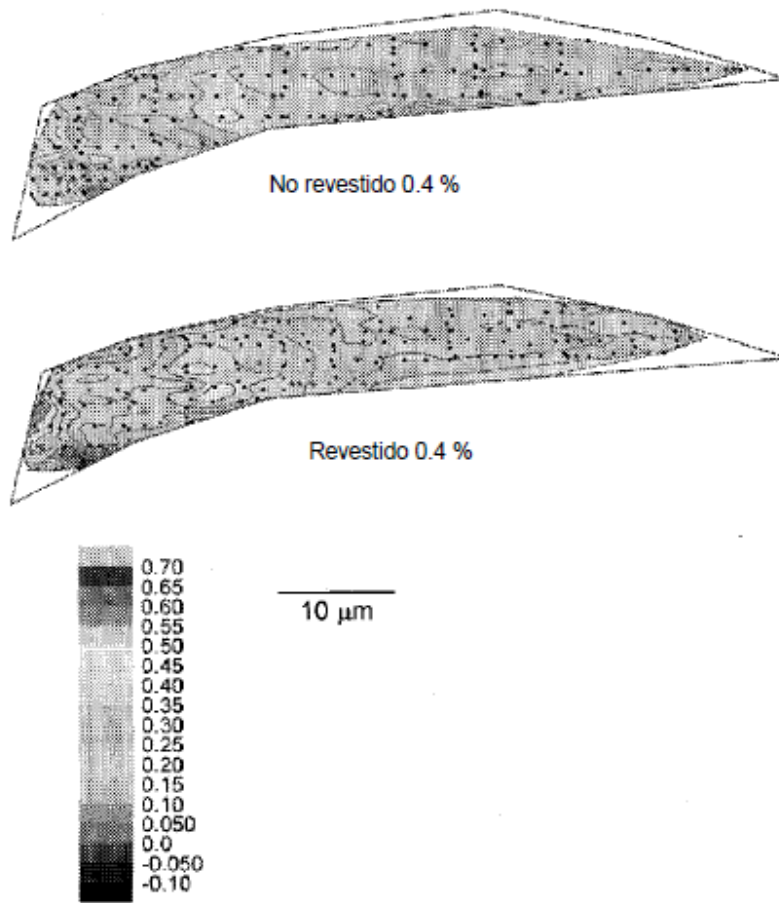


Figura 11

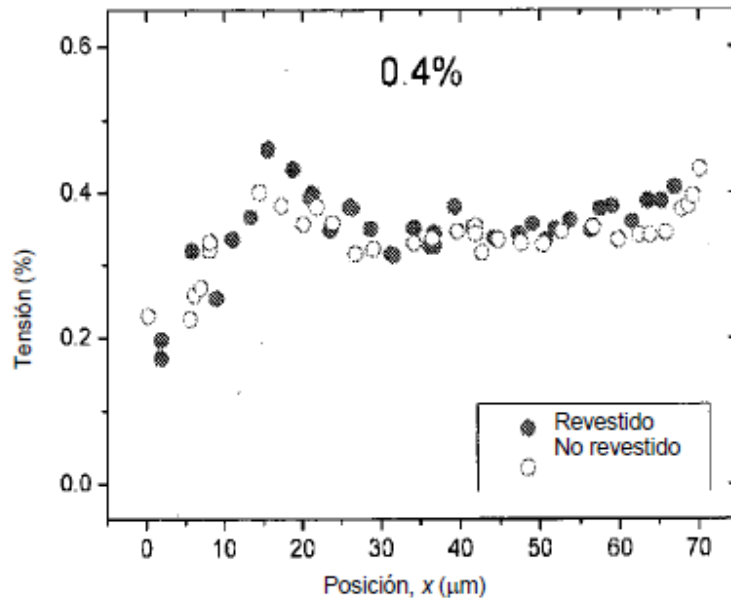


Figura 12

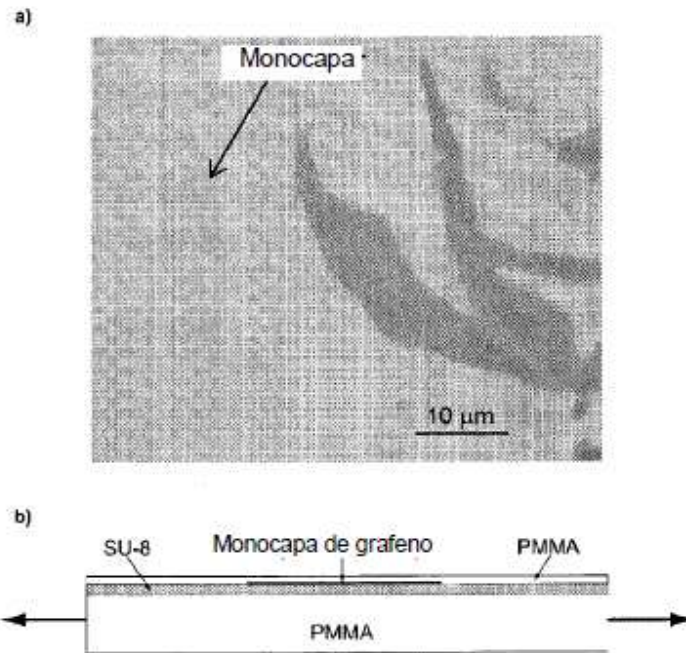


Figura 13

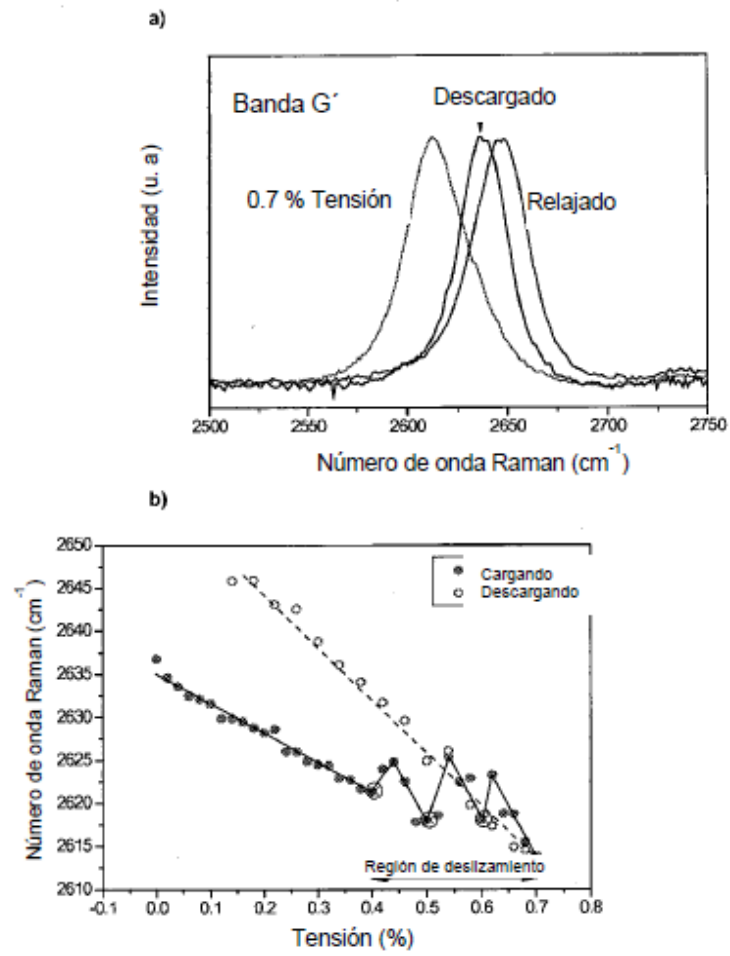
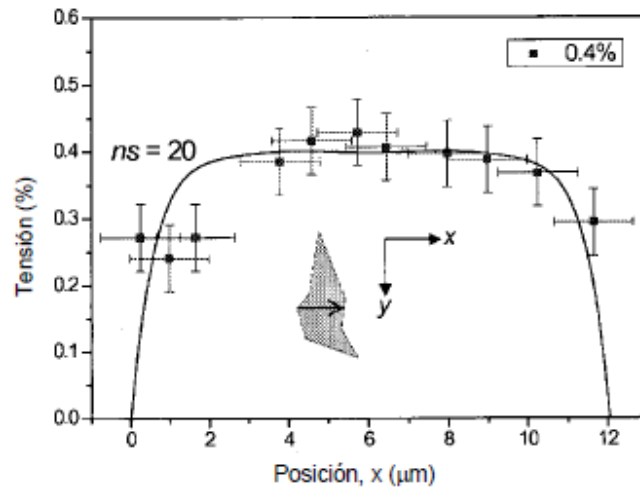


Figura 14

a)



b)

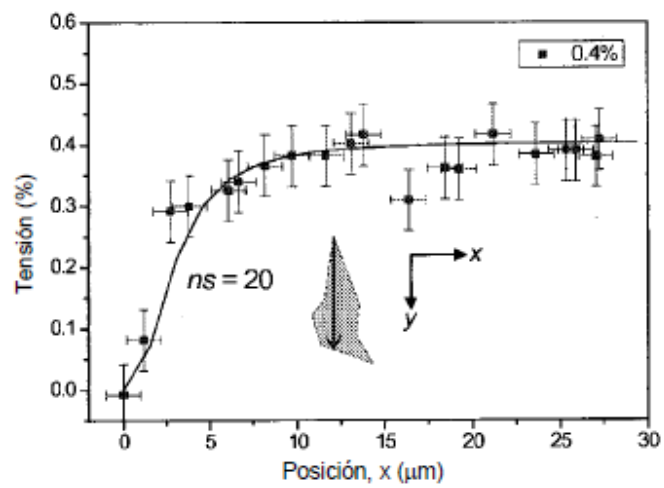


Figura 15

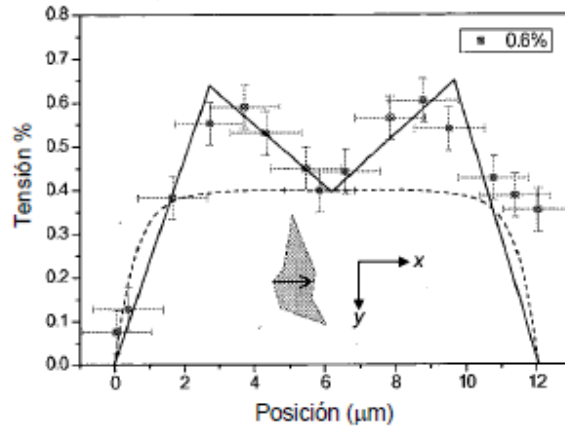


Figura 16

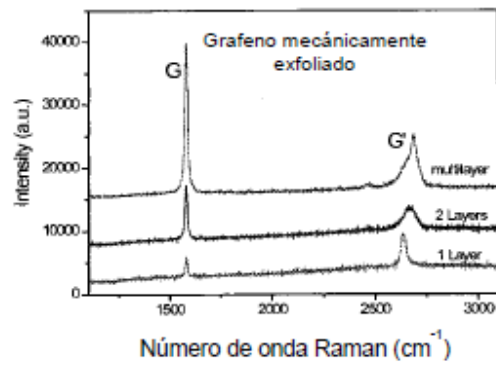


Figura 17



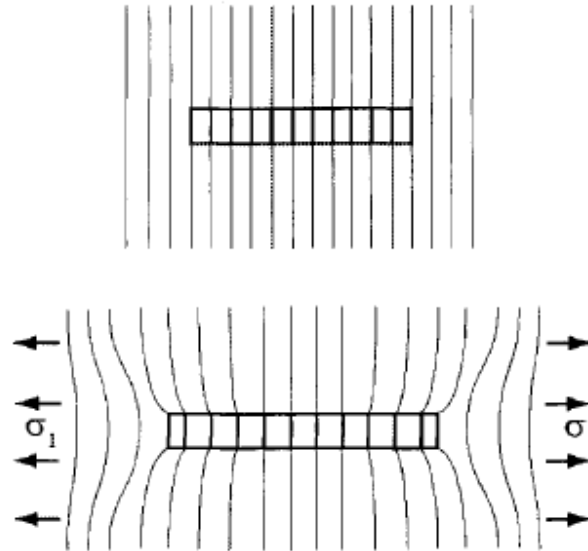


Figura 18:

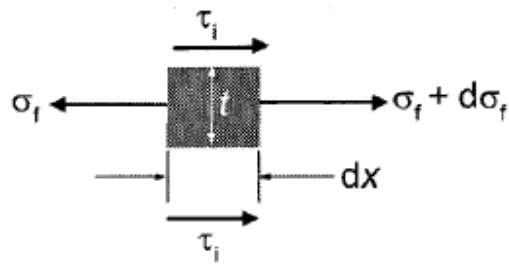


Figura 19

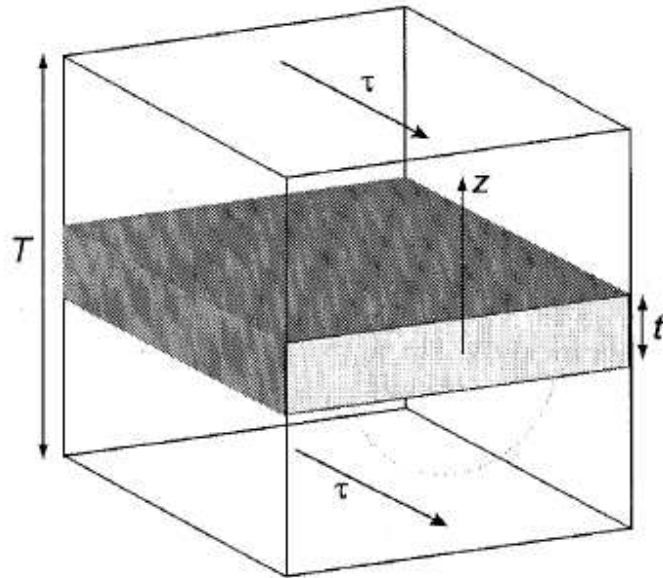


Figura 20

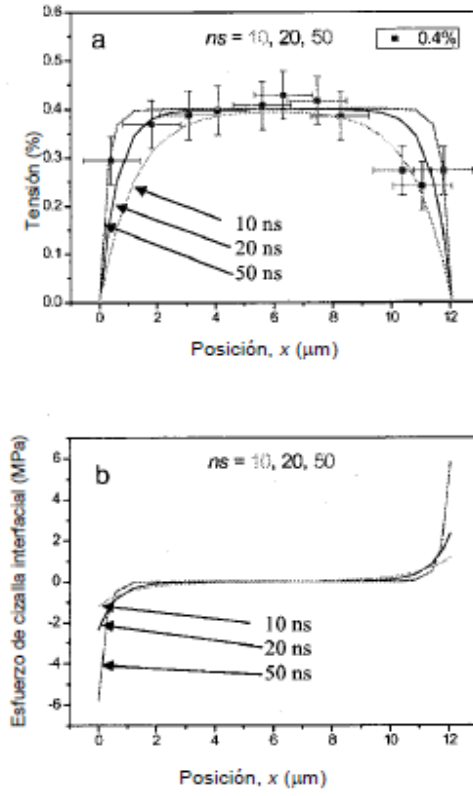


Figura 21

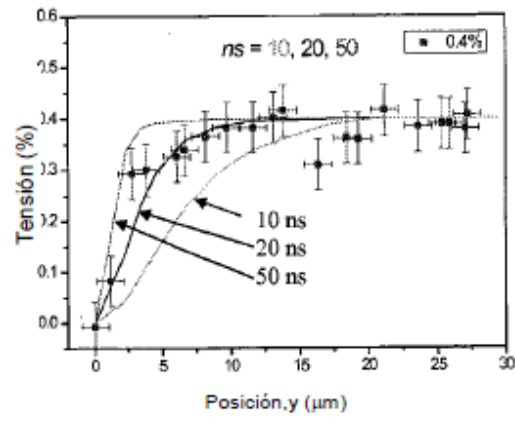


Figura 22

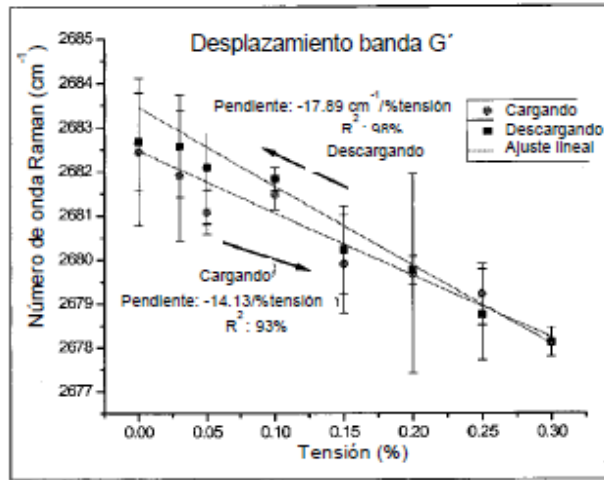


Figura 23a

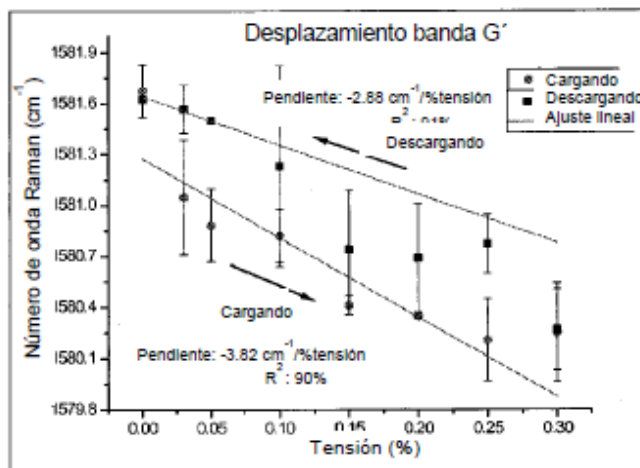


Figura 23b

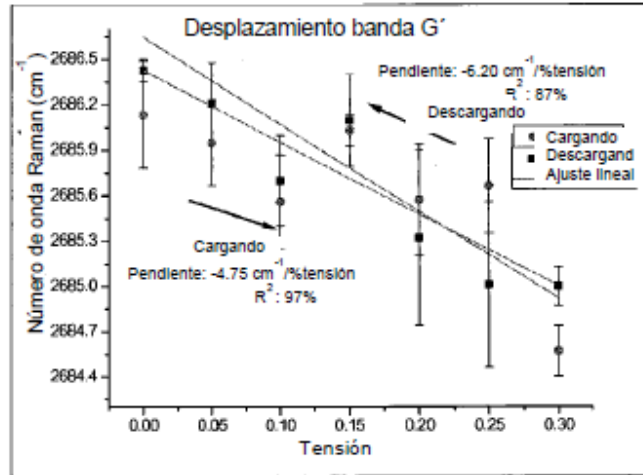


Figura 24a

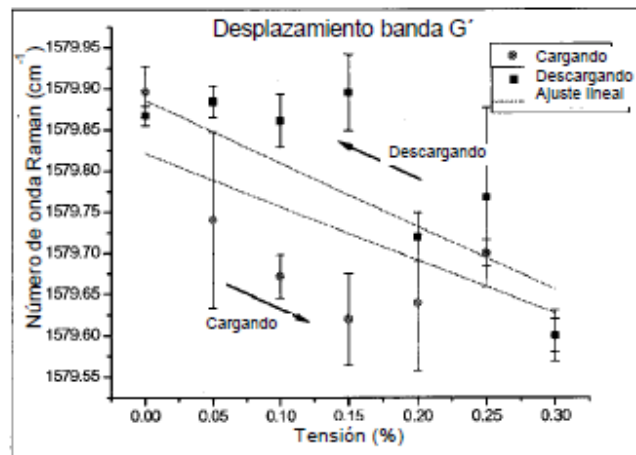


Figura 24b