República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112015026355-0 B1

(22) Data do Depósito: 18/04/2014

(45) Data de Concessão: 30/03/2021

(54) Título: MÉTODO DE ESFOLIAÇÃO IN SITU PARA FABRICAR UM COMPOSTO DE MATRIZ POLIMÉRICA REFORÇADO POR GRAFENO

(51) Int.Cl.: B32B 9/00.

(30) Prioridade Unionista: 18/04/2013 US 61/813,621.

(73) Titular(es): RUTGERS, THE STATE UNIVERSITY OF NEW JERSEY.

(72) Inventor(es): NOSKER,THOMAS; LYNCH,JENNIFER; KEAR,BERNARD; HENDRIX,JUSTIN; CHIU,GORDON.

(86) Pedido PCT: PCT US2014034624 de 18/04/2014

(87) Publicação PCT: WO 2014/172619 de 23/10/2014

(85) Data do Início da Fase Nacional: 16/10/2015

(57) Resumo: MÉTODO DE ESFOLIAÇÃO IN SITU PARA FABRICAR UM COMPOSTO DE MATRIZ POLIMÉRICA REFORÇADO POR GRAFENO - Um método para formar um composto de matriz polimérica reforçado por grafeno distribuindo-se micropartículas de grafite em uma fase de polímero termoplástico fundido, compreendendo um ou mais polímeros termoplásticos fundidos, e aplicando uma sucessão de eventos de deformação por cisalhamento a fase de polímero fundido de modo que a fase de polímero fundido esfolie o grafeno sucessivamente com cada evento, até que o rompimento das folhas multicamadas esfoliadas de grafeno ocorra e produza bordas reativas nas folhas multicamadas que reagem e ligam um ou mais polímeros termoplásticos por ligação cruzada, onde um ou mais polímeros termoplásticos são selecionados entre polímeros termoplásticos sujeitos a degradação por UV.

MÉTODO DE ESFOLIAÇÃO *IN SITU* PARA FABRICAR UM COMPOSTO DE MATRIZ POLIMÉRICA REFORÇADO POR GRAFENO

Referência Cruzada a Pedidos Afins

001. O presente pedido reivindica o benefício de anterioridade conforme 35 U.S.C. § 119(e) do Pedido provisório U.S.C. número 61/813/813.621 depositado em 18 de abril de 2013, cuja inteira descrição fica incorporada ao presente por referência.

Área Técnica

002. A presente invenção refere-se a métodos altamente eficientes de misturacão para transformar um composto polimérico contendo partículas de grafite bem cristalizadas, em partículas de grafeno nanodispersas simples ou multicamadas, tendo várias aplicações comerciais. A presente invenção refere-se também a métodos para ativar grafite e grafeno usando esfoliação mecânica *in situ*.

Antecedentes da Invenção

003. Composições poliméricas estão sendo cada vez mais usadas em uma ampla gama de áreas que têm empregado tradicionalmente o uso de outros materiais, tal como metais. Os polímeros possuem várias propriedades físicas desejáveis, são leves e econômicos. Além disso, muitos materiais poliméricos podem assumir diferentes formatos, mostram flexibilidade significativa nas formas que assumem e podem ser usados como revestimentos, dispersões, extrusão e resinas para moldagem, pastas, pós e semelhantes.

004. Há várias aplicações para as quais seria desejável o uso de composições poliméricas que requerem materiais com condutividade elétrica. Entretanto, um número

significativo de materiais poliméricos não é suficientemente eletro- ou termo-condutivo para muitas dessas aplicações.

005. Grafeno é uma substância composta de carbono puro em que os átomos se posicionam em um padrão hexagonal em uma folha da espessura de um átomo, densamente compactada. Essa estrutura é a base para a compreensão das propriedades de muitos materiais baseados no carbono, inclusive grafite, grandes fulerenos, nano-tubos e semelhantes (por exemplo: geralmente se pensa em nano-tubos de carbono como folhas de grafeno enroladas em cilindros de tamanho nanométrico). Grafeno é uma folha plana simples de átomos de carbono ligados em sp^2. Grafeno não é um alótropo do carbono porque a folha é de tamanho limitado e outros elementos podem ser anexados na borda em razões estequiométricas não-esvaecentes.

006. Quando usado para reforçar polímeros, o grafeno em qualquer forma aumenta a resistência do polímero, inibindo a propagação de rachaduras. O grafeno também pode ser adicionado a polímeros e outras composições para proporcionar condutividade elétrica e térmica. A condutividade térmica do grafeno faz dele um aditivo ideal para gerenciamento térmico (por exemplo, dissipação plana do calor) para dispositivos eletrônicos e lasers. Algumas aplicações comerciais de compostos de matriz polimérica reforçados por fibra de carbono (CF-PMCs) incluem sistemas aeronáuticos e aeroespaciais, sistemas automotivos e veículos, produtos eletrônicos, produtos para defesa/segurança governamental, naves pressurizadas e câmaras reatoras, entre outros.

007. O progresso no desenvolvimento de métodos de baixo custo para produzir efetivamente compostos de matriz polimérica reforçados por grafeno (G-PMCs) continua muito lento. Atualmente alguns dos desafios que afetam o desenvolvimento de G-PMCs viáveis para uso em aplicações no mundo real incluem o custo dos materiais e a impraticabilidade das manipulações químicas e/ou mecânicas usadas no presente para produção comercial em larga escala. Assim, seria desejável um método de baixo custo para produzir um G-PMC adequado para produção comercial em larga escala que ofereça muitas propriedades vantajosas, inclusive dureza e resistência específicas, maior condutividade eletro/térmica e retenção da transparência ótica.

Sumário da Invenção

008. A presente descrição provê métodos para o processamento de polímeros para fabricar um composto de matriz polimérica reforçado por grafeno (G-PMC) por fluxo elongacional e dobra de partículas de grafite bem cristalizada dispersas em uma matriz polimérica fundida.

009. Em um aspecto, provê-se no presente um método para formar um composto de matriz polimérica reforçado por grafeno, incluindo: distribuição de micro partículas de grafite em uma fase de polímero termoplástico fundido e aplicação de uma sucessão de eventos de deformação por cisalhamento à fase polimérica fundida de modo que a fase polimérica fundida esfolie o grafite sucessivamente com cada evento até pelo menos 50% do grafite estar esfoliado para formar uma distribuição, na fase de polímero fundido, de nano partículas de grafeno simples e multicamadas com

espessura de menos que 50 nanômetros ao longo de uma direção de eixo-c.

0010. Em certas incorporações, as partículas de grafite podem ser preparadas esmagando-se e triturando-se um mineral contendo grafite em dimensões milimétricas.

0011. Em certas incorporações, as partículas milimétricas podem ser reduzidas a dimensões de microns usando-se qualquer método conhecido, tal como moagem de esfera ou moagem por atrito.

0012. Em certas incorporações, as partículas de grafite são extraídas das misturas de dimensões micrônicas, preferivelmente, por um método de flutuação.

0013. Em certas incorporações, as partículas de grafite extraídas podem ser incorporadas em uma matriz polimérica usando-se uma extrusora de parafuso simples com elementos extensionais estriados axiais para mistura ou elementos extensionais estriados em espiral para mistura.

0014. Em certas incorporações, a matriz polimérica contendo grafite é submetida a extrusão repetida para induzir esfoliação do material grafítico, formando assim uma dispersão uniforme de nanopartículas de grafeno na matriz polimérica.

0015. Em certas incorporações, o polímero termoplástico é um polímero aromático. O polímero aromático compreende preferivelmente grupos fenil, opcionalmente substituídos, ou como parte da espinha dorsal ou como substituintes sobre a espinha dorsal. Em certas incorporações, os grupos fenil opcionalmente substituídos estão contidos dentro da espinha dorsal do polímero como grupos fenileno opcionalmente substituídos. Em certas outras incorporações, os grupos

fenil opcionalmente substituídos são substituintes sobre o polímero. Em incorporações especificas, o polímero termoplástico é selecionado entre polieteretercetonas, polieter-cetonas, polifenileno sulfetos, polietileno sulfetos, polieterimidas, polivinilideno fluoretos, polissulfonas, policarbonatos, polifenileno éteres ou óxidos, poliamidas tais como nailons, poliesteres, termoplásticos aromáticos, polissulfonas aromáticas, poliimidas termoplásticas, polímeros de cristal líquido, elastômeros termoplásticos, polietilenos, polipropilenos, poliestirenos, acrílicos tais como: polimetilmetacrilato, poliacrilonitrilo, acrilonitrilo, butadieno, estireno, e semelhantes; polietileno de peso molecular ultra-alto, politetrafluoroetileno plástico polioximetileno, poliariletercetonas, polivinilcloreto, e misturas dos mesmos.

0016. Em certas incorporações, em combinação com outras incorporações, a sucessão de eventos de deformação por cisalhamento pode ser aplicada até que pelo menos 50% do grafite esteja esfoliado para formar uma distribuição, na fase de polímero fundido, de nanopartículas de grafeno simples e multicamadas com espessura abaixo de 25 nanômetros ao longo da direção do eixo "c".

0017. Em certas incorporações, em combinação com outras incorporações, a sucessão de eventos de deformação por cisalhamento pode ser aplicada até pelo menos 50% do grafite estar esfoliado para formar uma distribuição, na fase de polímero fundido, de nanopartículas de grafeno simples e multicamadas com espessura menor que 10 nanômetros ao longo da direção do eixo "c".

0018. Em certas incorporações, em combinação com outras incorporações, a sucessão de eventos de deformação por cisalhamento pode ser aplicada até pelo menos 90% do grafite estar esfoliado, para formar uma distribuição na fase de polímero fundido, de nanopartículas de grafeno simples e multicamadas com espessura menor que 10 nanômetros ao longo da direção do eixo "c".

0019. Em certas incorporações, em combinação com outras incorporações, a sucessão de eventos de deformação por cisalhamento pode ser aplicada até pelo menos 80% do grafite estar esfoliado, para formar uma distribuição na fase de polímero fundido, de nanopartículas de grafeno simples e multicamadas com espessura menor que 10 nanômetros ao longo da direção do eixo "c".

0020. Em certas incorporações, em combinação com outras incorporações a sucessão de eventos de deformação por cisalhamento pode ser aplicada até pelo menos 75% do grafite estar esfoliado, para formar uma distribuição na fase de polímero fundido, de nanopartículas de grafeno simples e multicamadas com espessura menor que 10 nanômetros ao longo da direção do eixo "c".

0021. Em certas incorporações, em combinação com outras incorporações a sucessão de eventos de deformação por cisalhamento pode ser aplicada até pelo menos 70% do grafite estar esfoliado, para formar uma distribuição na fase de polímero fundido, de nanopartículas de grafeno simples e multicamadas com espessura menor que 10 nanômetros ao longo da direção do eixo "c".

0022. Em certas incorporações, em combinação com outras incorporações a sucessão de eventos de deformação por

cisalhamento pode ser aplicada até pelo menos 60% do grafite estar esfoliado, para formar uma distribuição na fase de polímero fundido, de nanopartículas de grafeno simples e multicamadas com espessura menor que 10 nanômetros ao longo da direção do eixo "c".

0023. Em certas incorporações, em combinação com outras incorporações, o grafite pode ser dopado com outros elementos para modificar a química da superfície das nanopartículas de grafeno esfoliadas.

0024. Em certas incorporações, em combinação com outras incorporações, o grafite é grafite expandido.

0025. Em certas incorporações, em combinação com outras incorporações, a química de superfície ou nanoestrutura do grafite disperso pode ser modificada para aumentar a resistência da ligação com a matriz polimérica, aumentando assim a resistência e rigidez do composto de grafeno.

0026. Em certas incorporações, em combinação com outras incorporações, usa-se o alinhamento direcional das nanopartículas de grafeno para obter reforço uni-, bi-, ou tri-dimensional da fase de matriz polimérica.

0027. Em outro aspecto da invenção descrita, o presente provê um método para formar um G-PMC de ligação cruzada, incluindo: distribuição de micropartículas de grafite em uma fase de polímero termoplástico fundido compreendendo um ou mais polímeros termoplásticos fundidos; e aplicação de uma sucessão de eventos de cisalhamento à referida fase de polímero fundido, de tal modo que a referida fase de polímero fundido esfolie o grafeno com cada evento até que ocorra o rompimento das folhas multicamadas de grafeno esfoliadas, produzindo bordas reativas nas ditas folhas

multicamadas que reagem e ligam-se em cruz com o referido polímero termoplástico.

0028. Em outro aspecto da invenção descrita, provê-se um método para formar um G-PMC de ligação cruzada de alta resistência, incluindo: distribuição de micropartículas de grafite em uma fase de polímero termoplástico fundido, compreendendo um ou mais polímeros termoplásticos fundidos; aplicação de uma sucessão de eventos de deformação por cisalhamento à fase de polímero fundido, de modo que a referida fase de polímero fundido esfolie o grafeno sucessivamente com cada evento até que o rompimento de folhas de grafeno multicamadas esfoliadas ocorra e produza bordas reativas nas ditas folhas multicamadas que reagem e fazem ligação cruzada com os ditos polímeros termoplásticos, para formar um composto de matriz polimérica, reforçado por grafeno com outro polímero termoplástico de ligação não cruzada.

0029. Em certas incorporações, as partículas de grafite podem ser preparadas esmagando-se e triturando-se um mineral contendo grafite em dimensões milimétricas, seguido por redução a partículas de dimensões micrônicas por trituração.

0030. Em certas incorporações, as partículas de grafite são extraídas da mistura de partículas de dimensões micrônicas, preferivelmente por um método de flutuação, para obter Grafite Mineral Separado ("SNG").

0031. Em certas incorporações a fase de polímero termoplástico fundido compreende dois polímeros termoplásticos fundidos.

0032. Em certas incorporações, os polímeros termoplásticos são selecionados entre poliéter-etercetona (PEEK), polietercetona (PEK), polifenileno sulfeto (PPS), polietileno sulfeto (PES), polieterimida (PEI), polivinilideno fluoreto (PVDF), policarbonato (PC), polifenileno éter, poliésteres termoplásticos aromáticos, poliimidas termoplásticas, polímeros de cristal líquido, elastômeros termoplásticos, polietileno, polipropileno, poliestireno (OS), acrílicos, tal como polimetilmetacrilato (PMMA), poliacrilonitrilo (PAN), acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) e semelhantes, polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE), politetrafluoroetileno (PTFE/Teflon®, poliamidas (PA)tais como nailons polifenileno óxido (PPO), plástico polioximetileno (POM/Acetal), poliariletercetonas, polivinilcloreto (PVC) e misturas dos mesmos.

Breve Descrição dos Desenhos

0033. A Figura 1 ilustra a análise morfológica de grafite 2% esfoliada em polissulfona com tempos de misturação de 3 minutos, 30 minutos e 90 minutos, de acordo com um método de esfoliação *in situ* da presente descrição.

0034. A Figura 2 ilustra micrógrafos de 90G-PMC em várias escalas e níveis de ampliação de acordo com um método de esfoliação *in situ* da presente descrição.

0035. A Figura 3 ilustra a morfologia de SMG-PEEK_90 em (a) escala de 10 μm e 1.000 X, (b) escala de 10 μm e 5.000 X, (c) escala de 1 μm e 10.000 X, e (d) escala de 1 μm e 50.000 X.

Descrição Detalhada da Invenção

0036. A presente descrição não se limita aos sistemas, metodologias, ou protocolos específicos descritos, pois

esses podem variar. A terminologia usada na presente descrição tem por finalidade descrever as versões ou incorporações específicas, e não se destina a limitar o escopo.

0037. Quando usadas no presente documento, as formas singulares "a" "um" e "o" incluem referências no plural, a menos que o contesto indique claramente o contrário. A não ser quando definido em contrário, todos os termos técnicos e científicos usados no presente têm os mesmos significados, comumente entendidos por um profissional experiente na arte. Todas as publicações mencionadas neste documento ficam incorporadas por referência. Todos os tamanhos citados neste documento são somente para fins de exemplo, e a invenção não está limitada a estruturas que têm os tamanhos ou dimensões específicos citados abaixo. Nada neste documento deve ser interpretado como uma admissão de que as incorporações descritas no presente documento não têm o direito de antedatar a referida descrição em virtude de uma invenção anterior. Quando usado no presente o termo "compreendendo" significa "incluindo, sem limitação".

0038. O(s) termo(s) seguinte(s) terão, para os fins deste pedido os respectivos significados estipulados abaixo.

0039. O termo "grafeno" refere-se ao nome dado a uma camada simples de átomos de carbono empacotados densamente em uma estrutura de anel de benzeno fundido. Grafeno, quando usado isoladamente, pode referir-se a grafeno multicamadas, flocos de grafeno, plaquetas de grafeno, e

grafeno de poucas camadas ou de camada única em uma forma pura e não contaminada.

0040. A presente invenção provê um método de misturação de alta eficiência para transformar um composto polimérico, que contém partículas de grafite bem cristalizadas, em partículas de grafeno de camada simples ou multicamadas nanodispersas. O método envolve esfoliação *in-situ* das camadas de grafite por composição em um misturador de lotes ou extrusora que transmite altas taxas de deformação por cisalhamento. Em ambos os processos, tempos mais longos de misturação provêm esfoliação acentuada do grafite em nanoparticulas de grafeno, dentro do composto de matriz polimérica (BMC). Além disso, podem-se usar aditivos para promover a ligação grafeno/polímero, produzindo dessa forma um composto de matriz polimérica reforçado por grafeno, de baixa densidade (G-PMC). O método é de baixo custo para produzir um G-PMC que oferece inúmeras propriedades vantajosas, inclusive maior rigidez e resistência específicas, condutividade eletro/térmica acentuada e retenção da transparência ótica. Além do mais, essas propriedades podem ser afinadas por modificação do processo. *Vide abaixo.*

0041. A composição repetida durante um processo de misturação por lotes ou extrusão de parafuso simples, é usada para transformar progressivamente a dispersão de partículas de grafite inicial em nanodispersão uniforme de partículas discretas de grafeno. Em alguns casos pode-se usar um gás inerte ou vácuo, durante o processamento. O método é descrito no presente como esfoliação "mecânica", para diferenciá-lo da esfoliação "química" que é o objetivo

principal de grande parte das pesquisas atuais. Uma vantagem do método mecânico é que as interfaces grafeno-polímero livres de contaminação são formadas durante a misturação de alto cisalhamento, assegurando assim uma boa aderência ou ligação nas interfaces. Outras vantagens da esfoliação *in-situ* são que ela evita fazer e manusear flocos de grafeno, bem como evita a necessidade de dispersa-los uniformemente na fase de matriz polimérica. A misturação superior produz estruturas compostas mais finas e distribuição muito boa de partículas.

0042. Dependendo do número de eventos de deformação por cisalhamento, o método provê grafeno multicamadas, flocos de grafeno, plaquetas de grafeno, grafeno de poucas camadas ou grafeno de camadas simples em uma forma pura e não contaminada. As plaquetas têm rigidez semelhante a do diamante e são usadas para reforço polimérico. O grafeno, em qualquer forma, aumenta a rigidez do polímero inibindo a propagação de rachaduras como um reforço polimérico. Grafeno pode ser usado como um aditivo a polímeros e outras composições para prover condutividade, elétrica e térmica. A condutividade térmica do grafeno faz dele um aditivo desejável para o gerenciamento térmico por dispositivos eletrônicos e lasers.

0043. Grafite, o material inicial a partir do qual é formado o grafeno, é composto de uma estrutura planar em camadas na qual os átomos de carbono, em cada camada, são arranjados como treliça hexagonal. As camadas planares são definidas como tendo um eixo "a" e "b", com um eixo "c" perpendicular ao plano definido pelo eixo "a" e eixo "b". As partículas de grafeno produzidas pelo método inventivo

têm uma razão de aspecto definida pela distância do eixo "a" ou "b", dividida pela distancia do eixo "c". Os valores da razão do aspecto para as nanoparticulas inventivas excedem 25:1 e tipicamente estão na faixa entre 50:1 e 1000:1.

0044. Fica entendido que, essencialmente, qualquer polímero inerte ao grafite e capaz de transmitir suficiente deformação por cisalhamento para esfoliar grafeno proveniente do grafite pode ser usado no método da presente invenção. Exemplo dos referidos polímeros incluem, sem limitação, polieteretercetonas (PEEK) polietercetonas (PEK), polifenileno sulfetos (PPS), polietileno sulfeto (PES), polieterimidas (PEI), polivinilideno fluoreto (PVDF), polissulfona (PSU), policarbonatos (PC), polifenilenoéteres, poliésteres, termoplásticos, aromáticos, polissulfonas aromáticas, poliimidas termoplásticas, polímeros de cristal líquido, elastômeros termoplásticos, polietileno, polipropileno, poliestireno (PS), acrílicos tais como polimetilmetacrilato (PMMA) poliacrilo-nitrilo (PAN), acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), e semelhantes, polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE), politetrafluoroetileno (PTFE/Teflon ®), poliamidas (PA) tais como nailons, polifenileno óxido (PPO), polioximetileno plástico (POM/Acetal), poliarileter-cetonas, polivinilcloreto (PVC), misturas dos mesmos, e semelhantes. Polímeros capazes de umedecer a superfície de grafite podem ser usados, bem como polímeros amorfos com um alto ponto de fusão, de acordo com o método da presente invenção. Em certas incorporações, o polímero termoplástico

da matriz polimérica reforçada por grafeno é um polímero aromático, conforme definição no presente documento.

0045. O grafeno pode ser produzido como uma mistura grafeno-polímero adequada para uso imediato como um G-PMC que pode ser peletizado por meios convencionais, para subsequente processamento de fabricação. Alternativamente, podem-se usar concentrações mais altas de grafite no inicio para prover um lote máster grafeno-polímero de forma concentrada, que também pode ser peletizado e então usado para adicionar grafeno a composições poliméricas como um agente de reforço. Como uma alternativa adicional o grafeno pode ser separado do polímero, por exemplo, por combustão ou dissolução seletiva para prover partículas de grafeno essencialmente puras.

0046. Os polímeros reforçados por grafeno de acordo com a presente invenção contêm tipicamente entre cerca de 0,1 e cerca de 30% do peso do grafeno, mais tipicamente os polímeros contêm entre cerca de 1,0 e cerca de 10% do peso de grafeno. Master lotes de polímeros contêm, tipicamente, entre cerca de 5 e cerca de 50% do peso do grafeno e mais tipicamente entre cerca de 10 e cerca de 30% do peso do grafeno.

0047. A disponibilidade de depósitos minerais ricos em grafite, contendo concentrações relativamente altas (por exemplo, cerca de 20%) de grafite bem cristalizada é responsável por um baixo custo e uma fonte de matéria prima virtualmente inesgotável. Conforme exposto abaixo, a extração de partículas de grafite de material de mineração pode ser realizada de maneira econômica. O grafite sintético de alta pureza e cristalinidade excepcional (por

exemplo, grafite pirolítico) também pode ser usado para a mesma finalidade. Entretanto, neste caso a misturação ou extrusão por lotes, ou processo de esfoliação induzido por composição de extrusão ou misturação cria um composto laminado no qual as nanoparticulas de grafeno são orientadas ao longo de uma área relativamente ampla. Os referidos compostos laminados podem ser preferidos para aplicações específicas.

0048. A esfoliação mecânica do grafite dentro de uma matriz polimérica pode ser realizada por uma técnica de processamento de polímeros que transmite eventos repetitivos, de alta deformação de cisalhamento para esfoliar mecanicamente micropartículas de grafite em multicamadas ou camadas simples de nanopartícula de grafeno dentro da matriz polimérica.

0049. Para os fins da presente invenção, micropartículas de grafite são definidas como grafite em que, pelo menos, 50% do grafite consiste de cristais de grafite multicamadas na com espessura entre 1,0 e 1000 microns ao longo do eixo-c da estrutura de treliça. Tipicamente 75% do grafite consiste de cristais na faixa entre 100 e 750 microns de espessura. Também pode-se usar grafite expandido.

0050. O grafite expandido é feito separando-se, a força, os planos da treliça de cristal em grafite de flocos naturais, expandindo assim o grafite, por exemplo: mergulhando os flocos de grafite em um banho de ácido crômico, e então em ácido sulfúrico concentrado. O grafite expandido adequado para uso na presente invenção inclui:

grafite expandido com as bordas abertas em nível de bi-camada, tal como mesografe.

0051. Uma sucessão de eventos de deformação por cisalhamento é definida por sujeitar o polímero fundido a uma série alternante de taxas superiores e inferiores de deformação por cisalhamento, essencialmente, ao longo dos mesmos intervalos de tempo, de modo que uma série pulsante de forças de cisalhamento superiores e inferiores, associadas com a taxa de deformação por cisalhamento, são aplicadas às partículas do grafite no polímero fundido. As taxas superiores e inferiores de deformação por cisalhamento são definidas como uma primeira, a taxa de deformação por cisalhamento superior, que é pelo menos duas vezes a magnitude de uma taxa de deformação por cisalhamento inferior. A primeira taxa de deformação por cisalhamento deverá variar entre 100 e 10.000 sec^{-1}. Pelo menos de 1.000 até acima de 10.000.000 de pulsos alternantes de deformação de cisalhamento superior e inferior são aplicados ao polímero fundido para formar as nanopartículas de grafeno esfoliado. O número de pulsos alternantes necessários para esfoliar partículas de grafite em partículas de grafeno pode depender das dimensões da partícula de grafite original no inicio desse processo, isto é, partículas de grafite originais menores podem precisar de um número de pulsos alternantes menor que as partículas maiores de grafite original. Isso pode ser prontamente determinado por um profissional experiente na arte, guiado pela presente especificação, sem experimentação indevida.

0052. Após misturação de alto cisalhamento, os flocos de grafeno são dispersos uniformemente no polímero fundido, são orientados aleatoriamente e têm alta razão de aspecto. A orientação do grafeno pode ser alcançada por muitos métodos diferentes. Métodos convencionais de estiramento, enrolamento e extrusão podem ser usados para alinhar direcionalmente o grafeno dentro da fibra, filamento, fita, folha, DPMC, ou qualquer outro formato de aspecto longo. O método para fabricar e caracterizar um G-PMC compreende quatro etapas principais, sendo:

I. Extração de partículas de grafite cristalino de uma fonte mineral;

II. Incorporação das partículas de grafite extraídas em uma fase de matriz polimérica e conversão do polímero contendo grafite em um composto de matriz polimérica reforçado por grafeno (G-PMC) por um processo de misturação/esfoliação de alta eficiência;

III. Análise morfológica para determinar a extensão da esfoliação mecânica e distribuição de grafeno multicamadas e nanoparticulas de grafeno; e

IV. Análise de difração de Raio-X para determinar grafeno multicamadas ou tamanho do cristal de grafeno como uma função da esfoliação mecânica.

0053. Grafite altamente cristalino pode ser extraído do minério de grafite por um processo multietapas, conforme descrição abaixo.

I. Esmagamento: uma barra de perfuração de minério de grafite proveniente da mina pode ser posicionada em um "*vice*" e esmagada.

II. Trituração: o minério de grafite esmagado pode então ser triturado em pilão.

III. Redução do tamanho: o minério de grafite triturado pode ser colocado em uma peneira com malha de um milímetro e de tamanho reduzido. As peças maiores que não passam através da tela podem ser trituradas por pilão e então ser reduzidas no tamanho passando através da malha de um milímetro novamente. Eventualmente todo material passado através da malha de um milímetro para obter pó de minério de grafite.

IV. Separação da densidade por água: o pó do tamanho de um milímetro pode ser colocado em uma coluna preenchida com água e agitada até uma clara separação ser formada entre as porções mais densas dos sólidos e as porções menos densas. O grafite está próximo da densidade da água (1 g/cm^3), ao passo que silicone é muito mais denso (2,33 g/cm^3). Os materiais mais altos são sifonados com a água e então são secados. O grafite em pó seco é chamado de Grafite Mineral Separado (SMG).

0054. Na prática comercial estão disponíveis máquinas muito grandes para esmagar e triturar, para produzir toneladas de pós misturados, dos quais o componente de grafite pode ser separado por métodos padronizados de flutuação.

0055. Uma incorporação destina-se a um método de esfoliação *in situ* para fabricar um G-PMC. Nesse método, um polímero uniformemente misturado com partículas micrônicas de grafite cristalino passa repetidamente pelo

processamento do elemento de composição durante a misturação em lotes ou extrusão em uma temperatura na qual o polímero adere às partículas do grafite. Polímeros típicos têm uma viscosidade no calor (sem grafite) maior que 100 cps na temperatura de composição. A temperatura de composição irá variar com o polímero e pode oscilar entre temperatura ambiente (para polímeros que são fundidos em temperatura ambiente) e 600°C. As temperaturas de composições típicas variam entre 180°C e 400°C.

0056. Em uma incorporação, os elementos de composição da extrusão são conforme descrição na Patente dos Estados Unidos N° 6.962.431, cuja descrição fica incorporada ao presente por referência, com seções de composição, conhecidas como elementos extensíveis estriados axiais para mistura ou elementos extensíveis estriados em espiral para mistura. As seções de composição agem de forma a alongar o fluxo do polímero e grafite, seguido por repetidas dobras e alongamento do material. Isto resulta em misturação distributiva superior, que, por sua vez, causa esfoliação progressiva das partículas de grafite em discretas nanopartículas de grafeno. Misturadores por lotes também podem ser equipados com elementos de misturação equivalentes. Em outra incorporação uma máquina de modelagem por injeção padronizada é modificada para substituir o parafuso padrão com parafuso de composição, com a finalidade de compor materiais à medida em que a composição é moldada por injeção. Tal dispositivo está descrito em US 2013/0072627, cuja descrição inteira fica incorporada ao presente por referência.

0057. Assim, o efeito de cada passo de composição é o cisalhamento de camadas de grafeno, uma após a outra, de modo que as partículas originais de grafite são gradualmente transformadas em um número muito grande de nanoparticulas de grafeno. Após um número adequado desses passes, o resultado final é uma dispersão uniforme de discretas nanopartículas de grafeno na fase de matriz polimérica. Tempos mais longos de misturação ou um número mais alto de passagens através dos elementos de composição proporcionam tamanhos menores de cristais de grafite e acentuada esfoliação de grafite em nanopartícula de grafeno dentro da matriz polimérica; entretanto os eventos de cisalhamento não devem ter uma duração que degradaria o polímero.

0058. À medida que o conteúdo de nanopartículas de grafeno aumenta durante a extrusão de multietapas, a viscosidade da matriz polimérica aumenta devido à influência do crescente número de interfaces polímero/grafeno. Para garantir o refinamento continuado da estrutura do composto, os parâmetros de extrusão são ajustados para compensar a viscosidade mais alta do composto.

0059. Existem sistemas automáticos de extrusão para sujeitar um material composto a tantas etapas quantos forem desejadas, com elementos de misturação conforme descrição na Patente dos Estados Unidos N° 6.962.431, e equipados com uma corrente de recirculação para dirigir um fluxo de volta para a entrada da extrusora. Como o processamento do PMC reforçado com grafeno é direto e não envolve qualquer

manuseio das partículas de grafeno, os custos de fabricação são baixos.

0060. Para esfoliar mecanicamente o grafite em grafeno multicamadas e/ou grafeno de camadas simples, a taxa de deformação por cisalhamento gerada no polímero, durante o processamento, deve causar uma deformação por cisalhamento nas partículas de grafite maior que a deformação crítica necessária para separar duas camadas de grafite, ou a resistência a cisalhamento intercamadas (ISS). A taxa de deformação por cisalhamento dentro do polímero é controlada pelo tipo de polímero e pelos parâmetros do processamento, incluindo a geometria do misturador, a temperatura do processamento, e velocidade em voltas por minuto (RPM).

0061. A temperatura e velocidade de processamento (RPM) necessárias para um polímero em particular podem ser determinadas a partir dos dados da reologia do polímero, dado que, em uma temperatura constante, a taxa de deformação por cisalhamento ($\dot{\gamma}$) é linearmente dependente da RPM, como mostra a equação 1. A geometria do misturador aparece como o rádio do rotor, r, e o espaço entre o rotor e o tambor, Δr:

Equação 1

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{2\pi r}{\Delta r}\right)\left(\frac{RPM}{60}\right)$$

0062. Os dados da reologia do polímero coletados para um polímero em particular em três diferentes temperaturas provê um gráfico da tensão de cisalhamento versus taxa de deformação por cisalhamento. O ISS de grafite está entre 0,2 MPa e 7 GPa, mas um novo método quantificou o ISS em

0,14 GPa. Assim, para esfoliar mecanicamente o grafite em uma matriz polimérica durante o processamento, a temperatura de processamento necessária, a taxa de deformação por cisalhamento, e a RPM podem ser determinadas para um polímero em particular a partir de um gráfico da tensão de cisalhamento versus a taxa de deformação por cisalhamento, coletados para um polímero em uma temperatura constante, de modo que a tensão de cisalhamento dentro do polímero seja igual ou maior que o ISS do grafite. Sob condições típicas de processamento, os polímeros têm energia de superfície suficiente para se comportar como o lado pegajoso de uma fita adesiva e, assim, são capazes de compartilhar a tensão de cisalhamento entre o polímero fundido e as partículas de grafite.

0063. Em uma incorporação, um método para formar um G-PMC inclui distribuir micropartículas de grafite dentro de uma fase de polímero termoplástico fundido. Uma sucessão de eventos de deformação por cisalhamento é então aplicada à fase de polímero fundido de modo que a fase de polímero fundido esfolia o grafite sucessivamente a cada evento até que pelo menos 50% do grafite esteja esfoliado para formar uma distribuição na fase de polímero fundido de nanoparticulas de grafeno de camadas simples e multicamadas com espessura abaixo de 50 nanômetros ao longo da direção de um eixo "c".

0064. Em outra incorporação, um método para formar um G-PMC de ligação cruzada inclui distribuir micropartículas de grafite dentro de uma fase de polímero termoplástico fundido compreendendo um ou mais polímeros termoplásticos. Uma sucessão de eventos de deformação por cisalhamento,

conforme ilustrado nos exemplos, são então aplicados à fase de polímero fundido de tal modo que a fase de polímero fundido esfolia o grafeno sucessivamente com cada evento até um nível mais baixo de espessura da camada de grafeno ser alcançado, após o que o rompimento de folhas de grafeno multicamadas esfoliadas ocorre e produz bordas reativas sobre as folhas multicamadas, que reagem com o polímero termoplástico com o qual têm ligação cruzada.

0065. Em outra incorporação, o G-PMC de ligação cruzada pode ser triturado em partículas e misturado com polímeros hospedeiros sem ligação cruzada para servir como agentes endurecedores para o polímero hospedeiro. O polímero sem ligação cruzada adquire as propriedades do polímero de ligação cruzada por causa do emaranhamento em cadeia entre as duas espécies de polímero. A presente invenção, portanto, também inclui os polímeros de ligação cruzada da presente invenção na forma particulada que pode ser misturada com outros polímeros para formar um composto de alta resistência. Em uma incorporação, poliestireno de ligação cruzada e partículas de polimetil metacrilato (PMMA) da presente invenção podem ser usados como agentes endurecedores para polímeros hospedeiros. As composições de acordo com a presente invenção incluem polímeros termoplásticos hospedeiros endurecidos com entre cerca de 1 e cerca de 75% do peso das partículas de polímero em ligação cruzada da presente invenção. Em uma incorporação os polímeros hospedeiros são endurecidos com entre cerca de 10 e cerca de 50% do peso das partículas do polímero em ligação cruzada.

0066. Em certas incorporações, o polímero termoplástico é um polímero aromático. Conforme definido no presente, o termo "polímero aromático" refere-se a um polímero que compreende porções aromáticas, seja como parte da espinha dorsal do polímero ou como substituintes anexos à espinha dorsal do polímero, opcionalmente por meio de um ligante. Ligantes incluem grupos alquileno lineares ou ramificados, tais como metileno, etileno e propileno, grupos heteroalquileno lineares ou ramificados tais como $-OCH_2-$, $-CH_2O-$, $-OCH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2O-$, $-OCH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2OCH_2-$, $-OCH(CH_3)-$, $-SCH_2-$, $-CH_2S-$, $-NRCH_2-$, $-CH_2NR-$, e semelhantes, em que o heteroátomo é selecionado nos grupos que consistem de oxigênio, nitrogênio e enxofre e R é selecionado entre hidrogênio e alquil inferior. Os ligantes também podem ser heteroatômicos, tal como O–, –NR– e –S–. Quando os ligantes contém enxofre, o átomo de enxofre é opcionalmente oxidado. As porções aromáticas são selecionadas entre monocíclicos, por exemplo, fenil, e porções policíclicas, por exemplo naftil, indolo, antraceno, etc., e são opcionalmente substituídas com amino, NHR, NR_2, halogêneo, nitro, ciano, alquiltio, alcoxi, alquil, haloalquil, CO_2R onde R é definido como assina, e combinações de dois ou mais dos mesmos. As porções aromáticas também podem ser heteroaril, compreendendo de um a três heteroátomos selecionados no grupo que consiste de oxigênio, nitrogênio e enxofre, e opcionalmente substituídos conforme descrito acima. O polímero aromático compreende preferivelmente grupos fenil, opcionalmente substituídos conforme descrito acima, ou como parte da espinha dorsal do polímero ou como substituintes sobre a espinha dorsal, essa última opcionalmente por meio

de um ligante conforme descrito acima. Em certas incorporações os grupos fenil opcionalmente substituídos estão contidos dentro da espinha dorsal do polímero como grupos fenileno opcionalmente substituídos. Em certas outras incorporações os grupos fenil opcionalmente substituídos são substituintes sobre a espinha dorsal do polímero, conectados opcionalmente através de um ligante, conforme descrição acima.

0067. Exemplos de polímeros termoplásticos hospedeiros incluem, sem limitação, polieteretercetona (PEEK), polietercetona (PEK), polifenileno sulfeto (PPS), polietileno sulfeto (PES), polieterimida (PEI), polivinilideno fluoreto (PVDF), polissulfona (PSU), policarbonato (PC), polifenileno éter, poliésteres aromáticos termoplásticos, polissulfonas aromáticas, poliimidas termoplásticas, polímeros de cristal líquido, elastômeros termoplásticos, polietileno, polipropileno, poliestireno (PS), acrílicos tais como polimetilmetacrilato (PMMA), poliacrilo-nitrilo (PAN), acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), e semelhantes, polietileno de peso molecular ultra-alto (UHMWPE), politetrafluoroetileno (PTFE/Teflon®), poliamidas (PA) tais como náilons, polifenileno oxido (PPO), polioximetileno plástico (POM/Acetal), poliimidas, poliariletercetonas, polivinilcloreto (PVC), acrílicos, suas misturas e semelhantes. Quando o polímero hospedeiro termoplástico e o polímero de ligação cruzada são da mesma espécie de polímero, as partículas de polímeros de ligação cruzada são essencialmente um lote máster concentrado do grau da

espécie de ligação cruzada desejada para ser introduzida na formulação do polímero.

0068. Portanto, outro aspecto da presente invenção provê um método para formar um composto de matriz polimérica reforçado por grafeno de alta resistência, distribuindo micropartículas de grafite em uma fase de polímero termoplástico fundido, compreendendo um ou mais polímeros termoplásticos fundidos. Uma sucessão de eventos de deformação por cisalhamento, conforme lustram os exemplos são então aplicados a fase de polímero fundido de modo que a fase de polímero fundido esfolia o grafeno, sucessivamente com cada evento até que ocorra o rompimento das folhas multicamadas de grafeno esfoliadas e produza beiradas reativas nas ditas folhas multicamadas que reagem e ligam o polímero termoplástico em cruz. Um polímero termoplástico de grafeno ligado em cruz e então triturado em partículas que são distribuídas em outro polímero sem ligação em cruz.

0069. Assim, o grafeno ativado é formado como as fraturas de grafeno, através do plano basal e oferece locais potenciais para a ligação cruzada a matriz ou anexando outros grupos quimicamente instáveis para funcionalização. Portanto, a ligação cruzada é realizada sob exclusão de oxigênio, preferivelmente sob atmosfera inerte ou um vácuo, de modo que as bordas reativas não oxidam ou ao contrário se tornam não reativas. A formação de ligações covalentes entre o grafeno e a matriz aumenta significativamente a resistência do composto. Os polímeros que realizam a ligação cruzada quando são sujeitados ao método da presente invenção incluem polímeros sujeitos a

degradação por luz ultravioleta (UV). Isso inclui polímeros e contém anéis aromáticos, por exemplo, anéis de benzeno, tais como poliestireno, polímeros contendo carbonos terciários tal como polipropileno e semelhantes, polímeros contendo oxigênios de espinhal dorsal, tal como poli(alquilenoóxidos), e semelhantes.

0070. Em certas incorporações, as partículas de grafite podem ser preparadas, esmagando-se e triturando-se um mineral contendo grafite em dimensões milimétricas. As partículas de tamanho milimétrico podem ser reduzidas a dimensões micrônicas usando-se moagem de esfera e moagem por atrito.

0071. Em certas incorporações as partículas de grafite podem ser extraídas da mistura de partículas micrônicas, preferivelmente por um método de flutuação. As partículas de grafite extraídas podem ser incorporadas em uma matriz polimérica usando-se uma extrusora de parafuso simples com elementos de misturação extensional axialmente estriados em espiral. A matriz polimérica contendo grafite passar por extrusão repetida, conforme descrito no presente para induzir esfoliação do material grafítico formando assim uma dispersão uniforme de nanoparticulas de grafeno na matriz polimérica.

0072. Em outras incorporações, a sucessão de eventos de deformidade por cisalhamento pode ser aplicada até que no mínimo 50% do grafite seja esfoliado para formar uma distribuição na fase polímero fundido de nanopartícula simples e de multicamadas de grafeno com espessura abaixo de 10 nanômetros ao longo da direção do eixo c.

0073. Em outras incorporações, a sucessão de eventos de deformidade por cisalhamento pode ser aplicada até que pelo menos 90% do grafite seja esfoliado para formar uma distribuição na fase de polímero fundido de nanopartícula de grafeno simples e multicamadas com espessura abaixo de 10 nanômetros ao longo da direção do eixo c.

0074. Em outras incorporações, a sucessão de eventos de deformidade por cisalhamento pode ser aplicada até que pelo menos 80% do grafite seja esfoliado para formar uma distribuição na fase de polímero fundido de nanopartícula de grafeno simples e multicamadas com espessura abaixo de 10 nanômetros ao longo da direção do eixo c.

0075. Em outras incorporações, a sucessão de eventos de deformação por cisalhamento pode ser aplicada até que pelo menos 75% do grafite seja esfoliado para formar uma distribuição na fase de polímero fundido de nanopartícula de grafeno simples e multicamadas com espessura abaixo de 10 nanômetros ao longo da direção do eixo c.

0076. Em outras incorporações, a sucessão de eventos de deformidade por cisalhamento pode ser aplicada até que pelo menos 70% do grafite seja esfoliado para formar uma distribuição na fase de polímero fundido de nanopartícula de grafeno simples e multicamadas com espessura abaixo de 10 nanômetros ao longo da direção do eixo c.

0077. Em outras incorporações, a sucessão de eventos de deformidade por cisalhamento pode ser aplicada até que pelo menos 60% do grafite seja esfoliado para formar uma distribuição na fase de polímero fundido de nanopartícula de grafeno simples e multicamadas com espessura abaixo de 10 nanômetros ao longo da direção do eixo c.

0078. Em outras incorporações o grafite pode ser dopado com outros elementos para modificar a química de superfície das nanopartículas de grafeno esfoliadas. O grafite é grafite expandido.

0079. Em outras incorporações a química de superfície ou nanoestrutura do grafite disperso pode ser modificada para aumentar a resistência da ligação com a matriz polimérica para aumentar a resistência e rigidez do composto de grafeno.

0080. Em outras incorporações, o alinhamento direcional das nanopartículas de grafeno é usado para obter-se reforço uni-, bi-, ou tridimensional da fase de matriz polimérica.

0081. Em outra incorporação, um composto de matriz polimérica reforçado por grafeno é formado de acordo com os métodos descritos no presente. Proveem-se compostos de polímeros termoplástico nos quais cadeias poliméricas são ligadas em cruz inter-molecularmente por folhas de grafeno simples e multicamadas rasgadas por meio de locais de ligação covalente expostos nas bordas da folha rasgada de grafeno.

0082. Em certas incorporações o polímero termoplástico do composto de matriz polimérica reforçado por grafeno é um polímero aromático, conforme definição acima.

0083. Em outras incorporações, o composto de matriz polimérica reforçado por grafeno consiste de grafite em ligação cruzada com polímeros selecionados no grupo que consiste de polieteretercetona (PEEK), polietercetona (PEK), polifenileno sulfeto (PPS), polietileno sulfeto (PES), polieterimida (PEI), polivinilideno fluoreto (PVDF), policarbonato (PC), polifenileno éter, poliésteres

aromáticos termoplásticos, poliimidas termoplástico, polímeros de cristal líquido, elastômeros termoplásticos, polietileno, polipropileno, poliestireno (PS), acrílicos tais como polimetilmetacrilato (PMMA), poliacrilo-nitrilo (PAN), acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), e semelhantes, polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE), politetrafluoroetileno (PTFE/Teflon®), poliamidas (PA) tais como náilons, polifenileno oxido (PPO), polioximetileno plástico (POM/Acetal), poliimidas, poliariletercetonas, polivinilcloreto (PVC), misturas dos mesmos e semelhantes.

0084. Em outras incorporações, o composto de matriz polimérica reforçado por grafeno consiste de grafite e ligação cruzada com polieteretercetona (PEEK). PEEK sulfonado também pode ser ligado em cruz. PEEK que é de ligação cruzada dessa maneira terá propriedades específicas muito altas e é adequado para usos automotivos, aeronáuticos e aeroespaciais. Portanto, a presente invenção inclui também peças automotivas, aeronáuticas e aeroespaciais formadas de PEEK em ligação cruzada da presente invenção, que pode substituir peças de metal mais pesado sem perda de propriedades mecânicas ou de altas temperaturas. Por exemplo, PEEK de ligação cruzada pode ser usado em componentes de motores como pistões, válvulas, virabrequins, turbo-compressores e semelhantes por causa de seu alto ponto de fusão e resistência aos deslizamentos. A formação das porções rotativas das peças de turbina e de um turbo-compressor do PEEK de ligação cruzada da presente invenção reduzirá o atraso do turbo-compressor por causa da redução de peso resultante. Outras vantagens são obtidas

pela formação das porções rotativas da turbina e compressor de motores a jato formados com o PEEK de ligação cruzada da presente invenção.

Exemplo

0085. A presente invenção é adicionalmente ilustrada pelos exemplos seguintes, que não devem, de modo algum, ser interpretados como limitações. Ao mesmo tempo em que algumas incorporações foram ilustradas e descritas, deve ficar entendido que podem ser feitas mudanças e modificações, de acordo com a experiência na arte, sem afastar-se da invenção e seus aspectos mais amplos, conforme definido nas reivindicações seguintes.

0086. Em uma incorporação um misturador de extensão em pequena escala com uma capacidade de 10 gramas foi usado para compor 2% de SNG com Udel P-1700 Polissulfona (PSU) 332°C (630°F) e sob vácuo por 3, 30, e 90 minutos. O método é descrito abaixo. As amostras coletadas para caracterização após cada espaço de tempo são chamadas de 3G-PMC, 30G-PMC, 90G-PMC.

1. 9,8 gramas DPSU foram carregados no misturador e permitiu-se que ficassem fundidos.
2. 0,2 gramas de SMG foram acrescentados ao PSU fundido e foram misturados.
3. Após 3 minutos do tempo de misturação, 3 gramas de GPMC foram extrudados para fora do misturador e coletados para caracterização.
4. 3 gramas de SMG 2% em PSU foram carregados no misturador e misturados.

5. Após 30 minutos de misturação, 3 gramas do GPMC foram extrudados para fora do misturador e coletados para caracterização.
6. 3 gramas de SMG a 2% em PSU foram acrescentados no misturador e misturados.
7. Após 90 minutos de tempo de misturação 3 gramas do GPMC foram extrudados para fora do misturador e coletados para caracterização.

Análise Morfológica

0087. Um *Zeiss Sigma Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)* com *EDS Oxford* foi usado para determinar o grau de esfoliação mecânica de grafite em grafeno multicamadas ou nanopartículas de grafeno e a espessura dessas partículas. Uma voltagem de aceleração de 3 kV e distância operacional de aproximadamente 8,5 mm foram usadas durante a visualização. Antes da visualização, espécimes de cada amostra de 3G-PMC, 30G-PMC e 90G-PMC foram entalhados e criogenicamente fraturados para produzir uma superfície de fratura plana, colocados sob vácuo por pelo menos 24 horas, revestidos de ouro e armazenados sob vácuo.

Análise de Difração de Raio X (XRD)

0088. A análise de XRD em cada amostra de 3G-PMC, 30G-PMC e 90G-PMC, inclui 4 etapas: (1) preparação da amostra, (2) aquisição do padrão de difração, (3) ajuste do perfil e (4) cálculo dos tamanhos de cristalite, de acordo com a equação de Debye-Scherrer.

1. As amostras para analise de XRD foram preparadas pressionando-se filmes finos de cada amostra 3G-PMC, 30G-PMC e 90G-PMC a 230°C. e 5,500 PSI ao

longo de um período de tempo de dois minutos. Cada amostra foi posicionada entre folhas de alumínio antes de ser pressionada, usando-se um *carver* uniaxial *press* com prensas aquecidas.

2. Padrões de difração dos filmes prensados foram adquiridos, usando-se um Phillips *Xpert Pownder Diffractometer* com alterador de amostra (Xpert) a 40 kV e 45 mA com uma espessura de fenda incidente de 0,3 mm de 4° - 70° 2θ e um tamanho de etapa de 0,02° 2θ.
3. Padrões de difração foram carregados na ferramenta de gráficos de difração em pó WinPLOTR, sem correção dos antecedentes ou ajustes do perfil antes do ajuste do pico. Ajuste simples de pico foi aplicado em uma faixa de 2θ 26° - 27,5°, usando uma função pseudo Voigt e levando em conta um FWHM eta global, (proporção de Lorentz) e antecedentes lineares. O ajuste de pico simples do perfil, proporciona a largura completa na metade do máximo (FWHM) do pico relevante.

0089. O tamanho médio do cristalito fora do plano (D) (às vezes citado como ao longo do eixo c, e proporcional ao número de camadas de grafeno que estão empilhadas) é calculado usando-se a Equação Debye-Scherrer e os valores FWHM (002), pelos quais λ é o comprimento de onda do raio-X, coeficiente K = 0,89, β é o FWHM em radianos, e θ é o ângulo de difração. O espaçamento-d- também é calculado.

Equação 2

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Resultados Morfológicos

0090. A morfologia de cada amostra 3G-PMC, 30G-PMC, e 90G-PMC, em três diferentes escalas, (ampliação) é mostrada na Figura 1. Em (a-c) uma escala de 20 μm e uma ampliação de 1,000X, mostra boa distribuição de grafeno multicamadas ou grafeno dentro da matriz PSU a cada tempo de misturação. Em (d-f) em uma escala de 1 μm e ampliação de 10.000X e (g-i) uma escala de 1 μm e ampliação de 50.000X mostra grafite mecanicamente esfoliado dentro da matriz PSU. (d-i), microdobra do grafeno multicamadas ou grafeno é evidente, bem como a boa ligação entre as nanoparticulas de grafeno e a matriz polimérica.

0091. A amostra do 90G-PMC, que foi misturada por mais tempo e exposta ao cisalhamento mais repetitivo, exibe esfoliação mecânica superior e o menor tamanho de cristal. Como mostra a Figura 2, a esfoliação mecânica reduziu a espessura da nanopartícula de grafeno na amostra 90G-PMC para 8,29nm.

Resultados da Difração de Raio X

0092. A equação de Debye-Scherrer foi aplicada aos resultados de FWHM e espaçamento-d obtidos a partir dos padrões de difração de raio X para 3G-PMC, 30G-PMC e 90G-PMC para prover a espessura do cristal (D)do grafeno multicamadas ou nanopartículas de grafeno. Os resultados de XRD e espessura do cristal aparecem na Tabela 1. Para as amostras 3G-PMC, 30G-PMC e 90G-PMC, a espessura do cristal é de 40nm, 31nm, e 23nm; FWHM é 0,202°, 0,257° e 0,353°; e o espaçamento-d é 3,361nm, 3,353nm e 3,387nm, respectivamente. FWHM aumenta com o tempo de misturação, e a espessura do cristal diminui com o tempo de misturação, o

que indica que a esfoliação mecânica do grafite para grafeno multicamadas ou grafeno, está ocorrendo e aumenta ao longo de tempos maiores de misturação. A diminuição do tamanho do cristal é uma função de FWHM.

Tabela 1

A Equação de Debye-Scherrer aplicada aos resultados médios de XRD de cada 2% de Grafite Esfoliado em amostra PSU misturada por 3min, 30mim e 90min

Amostra	**Tempo de Misturação (min)**	**(d 002) (nm)**	**FWHM (graus)**	**D Média Espessura do Cristal (nm) Ao longo da Direção do eixo c**
3G-PMC	3	0,3361	0,202	40
30G-PMC	30	0,3353	0,257	31
90G-PMC	90	0,3387	0,353	23

Modificação do Grafeno

0093. A esfoliação mecânica do grafite em grafeno multicamadas, ou grafeno como um resultado da ação repetitiva de deformação por cisalhamento no equipamento de processamento do polímero, gera ligações primárias e secundárias pendentes que proporcionam a oportunidade para que ocorram várias reações químicas, o que pode ser usado para obter aumento das propriedades do G-PMC. Isso representa um avanço em relação aos métodos convencionais da arte anterior, formando óxidos de grafeno, em que as ligações primária e secundária pendentes ligam-se covalentemente com oxigênio que tipicamente permanece

nessas posições mesmo depois do óxido de grafeno ser reduzido.

0094. Por exemplo, as reações químicas que anexam covalentemente essas ligações pendentes, desde o grafeno multicamadas ou nanopartícula de grafeno até a matriz polimérica, proporcionariam propriedades mecânicas superiores do GPMC. Alternativamente, a condutividade elétrica pode ser acentuada, ligando-se quimicamente materiais apropriados de banda larga nas beiradas de nanopartícula de grafeno ou coordenando com metais condutivos, tais como ouro, prata, cobre, e semelhantes. O polímero reforçado por grafeno pode então ser acrescentado a polímeros ou outras composições para proporcionar ou aumentar a condutividade elétrica. As ligações também podem ser coordenadas com metais, tais como platina e paládio, para proporcionar um catalisador com o polímero reforçado por grafeno, servindo como um suporte para o catalisador. Outras formas de grafeno funcionalizado são descritas na patente US No. 8.096.353, cuja descrição fica incorporada ao presente por referência.

0095. O método da presente invenção é, particularmente, vantajoso porque as reações de funcionalização *in situ* podem ser realizadas durante o processo de esfoliação, via composição reativa de *one-pot*.

0096. Os polímeros reforçados por grafeno podem ser usados como eletrodos para baterias de peso leve. Outros usos incluem cascos de navios compostos, aeronaves, sistemas aeroespaciais, veículos de transporte, carrocerias de peso leve, naves pressurizadas, câmaras reatoras, revestimentos em *spray*, pós poliméricos para impressão em

3-D, eletrodos transparentes para telas de toque de dispositivos eletrônicos, e semelhantes. A adição de 1-2% do peso do grafeno a uma matriz polimérica transmite condutividade elétrica, ao mesmo tempo em que mantém a transparência ótica, permitindo assim aplicações em painéis solares, *displays* em painéis planos e para estatísticas e controle de altas em hospitais.

0097. A esfoliação mecânica converteu com sucesso 2% de grafite fundido e misturado com PSU e um G-PMC, usando uma ação repetitiva de cisalhamento no *small scale extention mixer* (misturador de extensão de pequena escala), fabricado por *Randcastle Extrusion Systems, Inc.* ("*Randcastle*"). Os resultados podem ser melhorados pela modificação da máquina para aumentar o cisalhamento; por exemplo usando-se um elemento de misturação de maior diâmetro para aumentar a velocidade rotacional e/ou minimizando o espaçamento entre o elemento de misturação e a parede do cilindro.

Randcastle Extrusion System's Small Scale Extention Mixer modificado:

0098. O desenho do misturador de pequenos lotes existente e pode ser modificado para proporcionar uma taxa de cisalhamento mais alta, que, por sua vez, proporciona esfoliação mecânica superior de grafite dentro da matriz polimérica. A taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$, é calculada de acordo com a equação 1, onde r é o raio de ferramenta e Δr é a liberação para compor. Modificações da máquina estão listadas na tabela 2, juntamente com a máxima taxa de cisalhamento alcançável. O novo misturador desenhado tem uma taxa máxima de cisalhamento 22 vezes a do misturador atual o qual proporcionará maior esfoliação mecânica do

grafite dentro de uma matriz polimérica em períodos de tempo mais curtos. Em outras palavras o tamanho do cristal, D, pode ser reduzido para menores dimensões em um período de tempo mais eficiente.

Tabela 2

Modificações do *Randcastle Extrusion System's Small Scale Extension Mixer* para proporcionar maior esfoliação mecânica

	***Randcastle Mixer* Atual**	***Randcastle Mixer* Aperfeiçoado**
Raio da Ferramenta (polegadas)	0,5	1
Liberação para Composição, Δr (pol)	0,04	0,01
RPM Máxima	100	360
Taxa Máxima de Deformação por Cisalhamento (sec^{-1})	133	2900

Extrusão de parafuso simples modificada:

0099. A *Randcastle* fez modificações no parafuso da extrusora que permitirão melhor esfoliação mecânica do grafite em grafeno multicamadas ou grafeno em uma matriz polimérica para fabricar um G-PMC.

Materiais

00100. Grafite bruto foi extraído da terra, esmagado até virar pó e separado por flutuação para se obter Grafite Mineral Separado ("SMG").

00101. PEEK tem uma gravidade específica de 1,3, um fluxo fundido de 3g/10min (400°C., 2,16kg) uma temperatura

de transição vítrea de 150°C e um ponto de fusão de 340°C. Os módulos de elasticidade e de resistência são 3,5 GPa e 95 MPa, respectivamente. Antes da criação do xG-PMC neste exemplo, SMG e PEEK foram secados por aproximadamente 12 horas em 100°C e 150°C, respectivamente. Nesse exemplo SMG foi misturado com PEEK, usando um misturador de microlotes *Randcastle* com uma capacidade de 10-gramas a 360°C (680°F) e sem RPM sob uma manta de nitrogênio de acordo com as seguintes etapas:

PEEK_3 -- para criar uma amostra de controle, foram adicionados 10 gramas de PEEK no misturador, depois de 3 minutos do tempo de misturação, a porta foi aberta para permitir que PEEK fluísse para fora como extrudado e 2,6 gramas foram extrudados e retirados até que mais nenhum material pudesse fluir.

SMG-PEEK_3 -- para criar uma razão de composição por peso 2-98% SMG-PEEK, 2,4g de PEEK e 0,2g de SMG foram acrescentados no misturador, após 3 minutos de tempo de misturação a porta foi aberta para permitir que G-PMC fluísse para fora como extrudado e 1,96g foram extrudados para fora até que nenhum material adicional pudesse fluir.

SMG-PEEK_30 -- para manter a razão de composição de 2-98% do peso, 1,92g de PEEK e 0,04g de SMG foram adicionados no misturador. Depois de 30 minutos de tempo de misturação a porta foi aberta para permitir que G-PMC fluísse para fora como extrudado e 0,94g foram extrudados para fora até que mais nenhum material pudesse fluir.

SMG-PEEK_90 -- para manter a razão de composição de 2-98% do peso, 0,92g de PEEK e 0,02g de SMG, foram adicionados no misturador. Depois de 90 minutos de tempo de misturação a porta foi aberta para permitir que G-PMC fluísse para fora como extrudado; entretanto, mais nenhum material pôde fluir.

00102. A experiência terminou e o misturador foi aberto. Sob observação visual o GPMC não aparecia como um polímero fundido padrão, mas estava em uma forma fibrosa semelhante a borracha.

00103. Nesse próximo exemplo SMG e PEEK foram processados em um misturador de micro-lotes *Randcastle* com capacidade para 100g a 360°C (680°F) e 30 RPM sobre uma manta de nitrogênio, de acordo com as seguintes etapas:

PEEK_90 --para criar uma amostra de controle 100g de PEEK foram adicionados no misturador. Depois de 90 minutos de tempo de misturação, a porta foi aberta para permitir que PEEk fluísse para fora como extrudado e 28,5g foram extrudados para fora até que nenhum material adicional pudesse fluir.

SMG-PEEK_25 -- para criar uma razão de composição de peso de 2-98% de SMG-PEEK, 98g de PEEK e 2g de SMG foram acrescentados no misturador. Após 25 minutos, de tempo de misturação a porta foi aberta para permitir que G-PMC fluísse para fora como extrudado e 5,1g foram extrudados para fora até que mais nenhum material pudesse fluir.

Caracterização

00104. As amostras usadas para caracterização aparecem na Tabela 3, como segue:

Tabela 3

Amostras Usadas para Caracterização

Amostra	Descrição	Misturador de Lotes (Capacidade)	Cor do Gráfico
PEEK_3	Controle Misturado por 3 minutos	10 g	Verde
PEEK_90	Controle misturado por 90 minutos	100 g	Roxo
SMG-PEEK_3	Componentes misturados por 3 minutos	10 g	Laranja
SMG-PEEK_30	Componentes misturados por 30 minutos	10 g	Azul
SMG-PEEK_90	Componentes misturados por 90 minutos	10 g	Vermelho

Morfologia

00105. A morfologia do xG-PMC foi examinada usando-se um *Zeiss Sigma Field Emission Scanning Electron Microscope ("FESEM")* com *Oxford EDS*. Uma voltagem de aceleração de 3kV e distância operacional de aproximadamente 8,5 mm foi usada durante a visualização. Antes da visualização os espécimes foram entalhados criogenicamente fraturados para produzir uma superfície de fratura plana, posicionado sob vácuo por pelo menos 24 horas revestidos com ouro e armazenados sob vácuo. Conforme ilustra a figura 3, a morfologia de SMG-PEEK_90 é mostrada em (a) escala de 10 μm e ampliação por 1.000, (b) escala de 10 μm e ampliação por 5.000, (c)

escala de 1 μm e ampliação por 10.000 e (d) escala de 1 μm e ampliação por 50.000.

Análise Térmica

00106. As propriedades térmicas das amostras foram caracterizadas, usando-se um *TA Instruments Q1000 Differential Scanning Calorimeter (DSC)*. Cada amostra passou por um ciclo de calor/frio/calor de 0-400°C, em 10°C/min a temperatura de transição vítrea (Tg) e a temperatura de fusão (Tm) para o escaneamento quente inicial está ilustrada na figura 3. A TG aumenta de 152°C para PEEK_3 a 154 para SMG-PEEK_90; entretanto, esse aumento não é significativo. A Tm é consistente para as amostras PEEK_3, SMG-PEEK_3 e SMG-PEEK_30 em quase 338°C, mas diminui significativamente para 331,7°C para SMG-PEEK_90. O delta H é semelhante para as amostras PEEK_3, SMG_3 e SMG-PEEK_30, e varia entre os escaneamentos iniciais, frios e reaquecidos, e varia entre 116 e 140 J/g. Entretanto, o delta H para SMG-PEEK_90 é muito inferior e consistente em cerca de 100 J/g, para os escaneamentos iniciais, frios, e reaquecidos. A diferença observável no calor da fusão de PEEK para a amostra de SMG-PEEK_90, quando comparada com outras amostras, indica uma importante diferença na morfologia. Além do mais, o constante calor da fusão entre os escaneamentos iniciais, frios e reaquecidos da amostra de SMG-PEEK_90 suporta a existência de ligações cruzadas entre o grafeno e a matriz PEEK.

Reologia de Placa Paralela

00107. Realizou-se uma varredura de frequência de 100 a 0,01 Hz a 1,0% de deformação em uma temperatura de 360°C,

usando-se um TA *Instruments* AR 2000 no modo de placa paralela. As amostras SMG-PEEK_30, SMG-PEEK_3, e PEEK3 foram testadas. O G' e G" e delta *"tan"*, para amostras SMG-PEEK_30, SMG-PEEK_3 e PEEK_3, foram registrados. O delta *"tan"* é igual ao G"/G'. Esses dados de reologia provêm informações a respeito da morfologia da amostra, de acordo com a tabela 4, conforme mostra a tabela abaixo. O ponto de transição de sol/gel, ou "ponto gel" de uma resina termo fixa, ocorre quando delta *"tan"* é = 1, ou ainda quando G'= G". Para amostras SMG-PEEK_3 e PEEK_3, o G" é maior que G', indicando comportamento semelhante ao do líquido.

00108. Em contraste, para a amostra SMG-PEEK_30 o G' é maior que o G", indicando comportamento mais semelhante ao do elástico ou ao do sólido. Além do mais, *"tan"* delta é menos do que 1 e permanece quase constante, através de toda a faixa de frequência para SMG-PEEK_30, indicando que SMG-PEEK_30 passou por algum grau de ligação cruzada.

Tabela 4

Dados de Reologia e o Ponto de Transição Sol-Gel

Estado	**Morfologia**	**Δ Tan**	**Módulos de Cisalhamento e Perda**	**Comportamento da Amostra**
Estado Líquido	"Estado Sol"	>1	G" > G'	PEEK_3 SMG-PEEK_3
Ponto de Gel	Inicio da Ligação Cruzada	=1	G' = G"	
Estado de Gel	Amostra no Estado Sólido contém ligações Cruzadas	<1	G' > G"	SMG-PEEK_30

Dissolução

00109. Resinas termofixas ligeiramente gelificadas quando colocadas em solventes incham por meio de absorção até um grau que depende do solvente e da estrutura do polímero. O formato original é preservado e o gel inchado exibe propriedades elásticas em vez de plásticas. A ligação cruzada em polímeros termoplásticos é realizada comumente por 1) peróxidos, 2) um processo de enxerto de silano de ligação cruzada por água, 3) radiação por elétron, 4) luz UV.

00110. Neste exemplo a ligação cruzada foi induzida entre SMG e PEEK durante um processo de esfoliação mecânica devido a clivagem de flocos de grafeno que resulta em radicais livres pendentes. Para confirmar a presença de ligação cruzada no SMG-PEEK XG-PMC, foi usado um método de dissolução, colocando-se amostras puras de PEEK, PEEK_3, PEEK_90, SMG-PEEK_3, SMG-PEEK_30, e SMG-PEEK_90 em ácido sulfúrico, de acordo com as seguintes etapas:

Foi preparado um espécime de 10mg de cada amostra.

Cada espécime foi colocado em tubo de teste com 20 mL, de 95 a 98% do peso de ácido sulfúrico ((A300S500 *Fisher Scientific*).

A solução foi agitada por 5 minutos;

Cada tubo de teste foi encapado com fita de Teflon® para ficar hermeticamente fechado.

Foram tiradas fotografias de cada amostra a 0, 24, 48, e 72 horas.

00111. Mediante observação visual as amostras de PEEK dissolvem-se dentro do ácido sulfúrico antes de 24 horas e a amostra de SMG-PEEK_90 é a única que permanece no ácido

sulfúrico após 72 horas. A amostra de SMG-PEEK_90 foi ligada em cruz e inchou quando colocada no solvente semelhantemente a uma resina termofixa. A amostra de SMG-PEEK_30 permaneceu no ácido sulfúrico, após 24 horas, mas dissolveu-se, antes de 48 horas. SMG-PEEK_30 exigiu teste adicional para determinar se a ligação cruzada foi induzida, pois os outros dados sugerem que SMG-PEEK_30, foi ligado em cruz.

00112. Os exemplos e descrição acima, das incorporações preferenciais devem ser considerados ilustrativos e não como limitações da presente invenção, conforme definida pelas reivindicações. Como será prontamente compreendido, numerosas variações e combinações das características estipuladas acima podem ser utilizadas sem divergir da presente invenção, conforme descrita nas reivindicações. As referidas variações não são consideradas uma divergência do espirito e abrangência da invenção e todas essas variações se destinam a serem incluídas no escopo das seguintes reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para formar um compósito de matriz de polímero reforçado com grafeno, caracterizado pelo fato de compreender:

(a) distribuir micropartículas de grafite em uma fase polimérica termoplástica fundida que consiste essencialmente em um ou mais polímeros termoplásticos fundidos para formar uma fase polimérica termoplástica fundida por grafite, em que pelo menos 50% da grafite nas micropartículas de grafite consiste em cristais de grafite multicamada entre 1,0 e 1000 mícrons de espessura ao longo da direção do eixo-c; e

(b) aplicar uma sucessão de eventos de tensão de cisalhamento à fase polimérica termoplástica fundida com grafite enquanto fornece fluxo alongado, de modo que a tensão de cisalhamento dentro da referida fase polimérica derretida exceda a Resistência ao cisalhamento intercalar (ISS) das referidas micropartículas de grafite e a referida fase polimérica derretida esfolia o micropartículas de grafite sucessivamente com cada evento até que as referidas micropartículas de grafite sejam esfoliadas pelo menos parcialmente para formar uma distribuição na fase de polímero fundido de nanopartículas de grafeno de camada única ou multicamada, ou ambas, com menos de 10 nm de espessura na direção do eixo-c e continuando ainda mais os eventos de tensão de cisalhamento até que a fratura das referidas folhas de grafeno esfoliadas de uma ou várias camadas ocorra através do plano basal e produz locais de ligação de carbono grafênico de radicais livres reativos nas bordas fraturadas das referidas folhas de grafeno de uma ou várias camadas que reagem com o referido um ou mais termoplásticos fundidos polímeros para fornecer um composto onde as cadeias termoplásticas de polímero são ligado covalentemente diretamente a, e reticulado intermolecularmente pelas referidas folhas de grafeno de uma ou várias camadas; em que a sucessão de eventos de tensão de cisalhamento que fornece o compósito onde as cadeias de polímeros

termoplásticos são diretamente covalentemente ligadas e reticuladas inter-molecularmente pelas referidas folhas de grafeno de uma ou várias camadas, é uma série de pelo menos 1.000 a mais de 10.000.000 pulsos alternados de uma primeira taxa de deformação por cisalhamento e uma segunda taxa de deformação por cisalhamento, em que a primeira taxa de deformação por cisalhamento está entre 100 e 10.000 seg-1 e é pelo menos duas vezes a magnitude da segunda taxa de deformação.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos um dos referidos um ou mais polímeros termoplásticos fundidos é um polímero aromático.

3. Método, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o referido polímero aromático compreende grupos fenil, opcionalmente substituídos, na coluna vertebral ou como substituintes.

4. Método, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que os grupos fenil opcionalmente substituídos estão (i) contidos no esqueleto de polímero como grupos fenileno opcionalmente substituídos; ou (ii) substituintes no polímero.

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, caracterizado pelo fato de que os referidos um ou mais polímeros termoplásticos fundidos são selecionados do grupo que consiste em polieterétercetona (PEEK), polietercetona (PEK), sulfeto de polifenileno (PPS), sulfeto de polietileno (PES), polieterimida (PEI), fluoreto de polivinilideno (PVDF), policarbonato (PC), poliésteres termoplásticos aromáticos, poliimidas termoplásticas, polímeros de cristal líquido, elastômeros termoplásticos, polietileno, polipropileno, poliestireno (PS), polimetilmetacrilato (PMMA), poliacrilonitrila (PAN) - polietileno de alto peso molecular (UHMWPE), politetrafluoretileno (PTFE), acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), poliamidas (PA), óxido de polifenileno (PPO), plástico de polioximetileno (POM / Acetal), poliarletherketones, policloreto de vinila (PVC) , acrílicos e suas misturas.

6. Método para formar um compósito de matriz de polímero reforçado com grafeno de alta resistência, caracterizado pelo fato de compreender:

(a) formar o compósito de qualquer uma das reivindicações 1 a 5 em partículas de polímero reticuladas; e

(b) distribuir as partículas de polímero em outro polímero da matriz termoplástica do hospedeiro fundido não reticulado.

7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a referida fase polimérica termoplástica fundida compreende dois ou mais polímeros termoplásticos fundidos.

8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que as micropartículas de grafite são preparadas triturando e moendo um mineral contendo grafite em dimensões milimétricas, seguido de trituração em uma mistura de partículas do tamanho de mícron, opcionalmente em que micropartículas de grafite são extraídas da mistura de partículas do tamanho de um mícron por um método de flotação.

9. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o referido um ou mais polímeros termoplásticos fundidos é a polieterétercetona (PEEK).

10. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que a grafite é grafite expandida.

11. Compósito de polímero termoplástico formado pelo método definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender cadeias de polímeros termoplásticos que são diretamente covalentemente ligadas e interligadas intermolecularmente por locais de ligação de carbono grafênico de radicais livres reativos nas bordas fraturadas de uma única folha de grafeno e / ou multicamadas.

12. Partículas de polímero reticulado de grafeno, caracterizadas por serem formadas a partir do composto da Reivindicação 11.

13. Composição de polímero caracterizada por compreender um polímero termoplástico hospedeiro e as partículas de polímero reticulado de grafeno da

Reivindicação 12 dispersas no mesmo.

14. Compósito de polímero termoplástico, de acordo com a reivindicação 11, ou composição de polímeros, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o referido polímero termoplástico hospedeiro é selecionado do grupo que consiste em poliéterétercetona (PEEK), poliéter-cetona (PEK), polissulfonas (PS), sulfeto de polifenileno (PPS), sulfeto de polietileno (PES), polieterimida (PEI), fluoreto de polivinilideno (PVDF), policarbonato (PC), poliésteres termoplásticos aromáticos, poliimidas termoplásticas, polímeros de cristal líquido, elastômeros termoplásticos, polietileno, polipropileno, poliestireno (PS), polimetil -metacrilato (PMMA), poliacrilonitrila (PAN), polietileno de alto peso molecular (UHMWPE), politetra-fluoroetileno (PTFE), acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), poliamidas (PA), óxido de polifenileno (PPO), plástico de polioximetileno (POM / Acetal), poliarletil-cetonas, cloreto de polivinil (PVC), acrílicos e suas misturas.

15. Peça automotiva, de aeronave ou aeroespacial, caracterizada por ser formada a partir do compósito polimérico da Reivindicação 11 ou da composição polimérica da Reivindicação 13, opcionalmente em que a referida parte é uma parte do motor.

16. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que a referida sucessão de eventos de tensão de cisalhamento é aplicada enquanto confere fluxo alongado usando uma extrusora de parafuso único, em que as seções de composição do parafuso da extrusora são caracterizadas por elementos de mistura extensional com canais axiais ou elementos de mistura extensional com pregas em espiral.


MISTURAR MICRO PARTÍCULAS DE GRAFITE E POLÍMERO
AQUECER E APLICAR UMA SUCESSÃO DE EVENTOS DE DEFORMAÇÃO POR CISALHAMENTO
ESFOLIAR MICRO PARTÍCULAS DE GRAFITE EM NANOPARTÍCULAS DE GRAFENO
FORMAR DISTRIBUIÇÃO UNIFORME DE NANOPARTÍCULAS DE GRAFENO EM POLÍMERO

FIG. 1

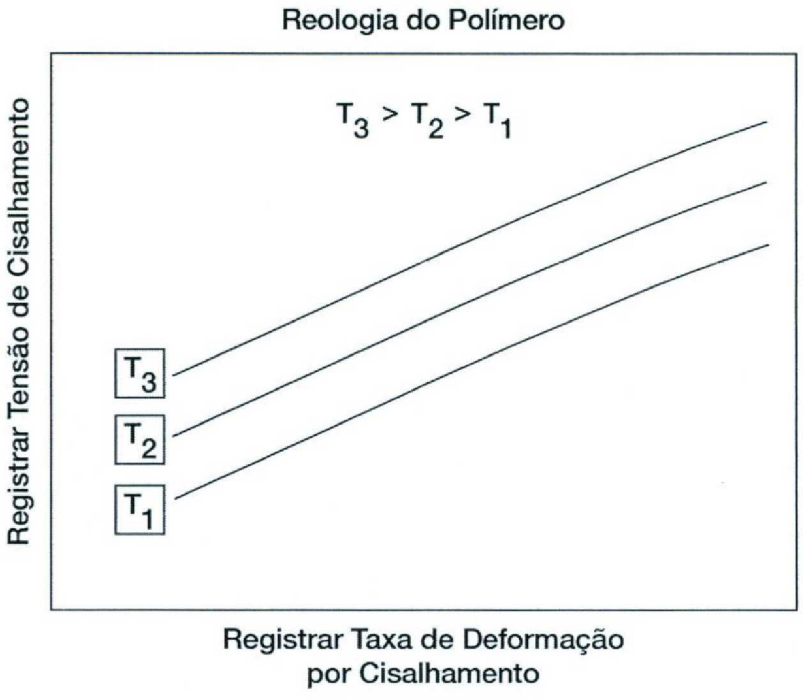
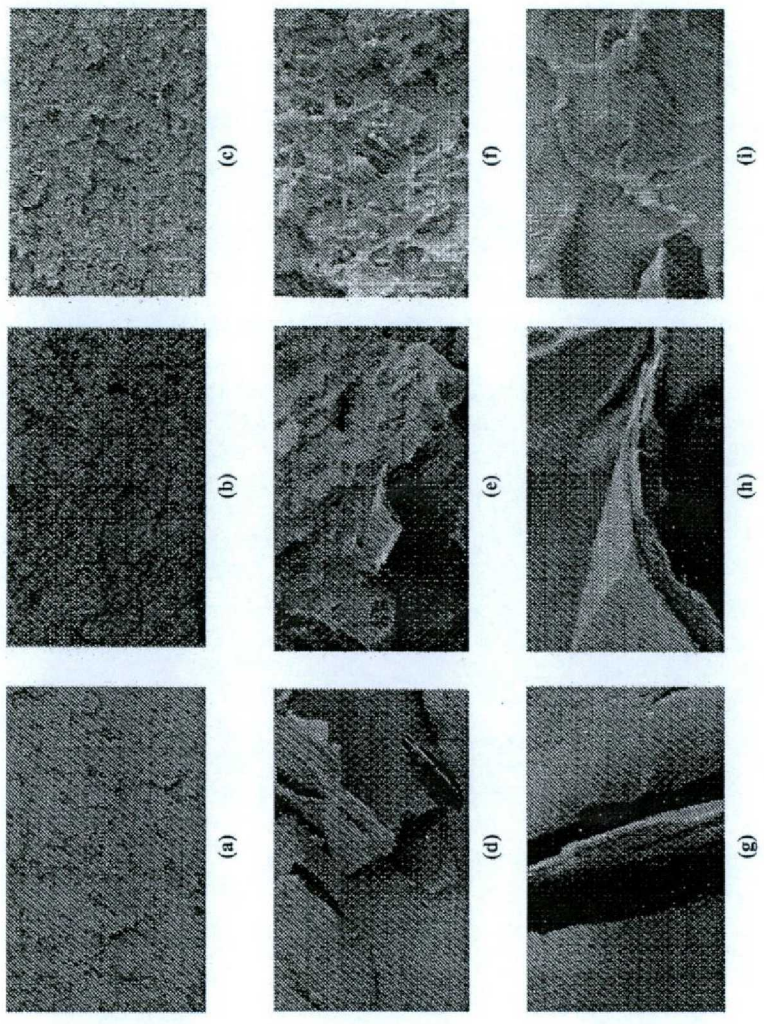

Reologia do Polímero
$T_3 > T_2 > T_1$
T_3
T_2
T_1
Registrar Tensão de Cisalhamento
Registrar Taxa de Deformação
por Cisalhamento

FIG. 2

FIG. 3



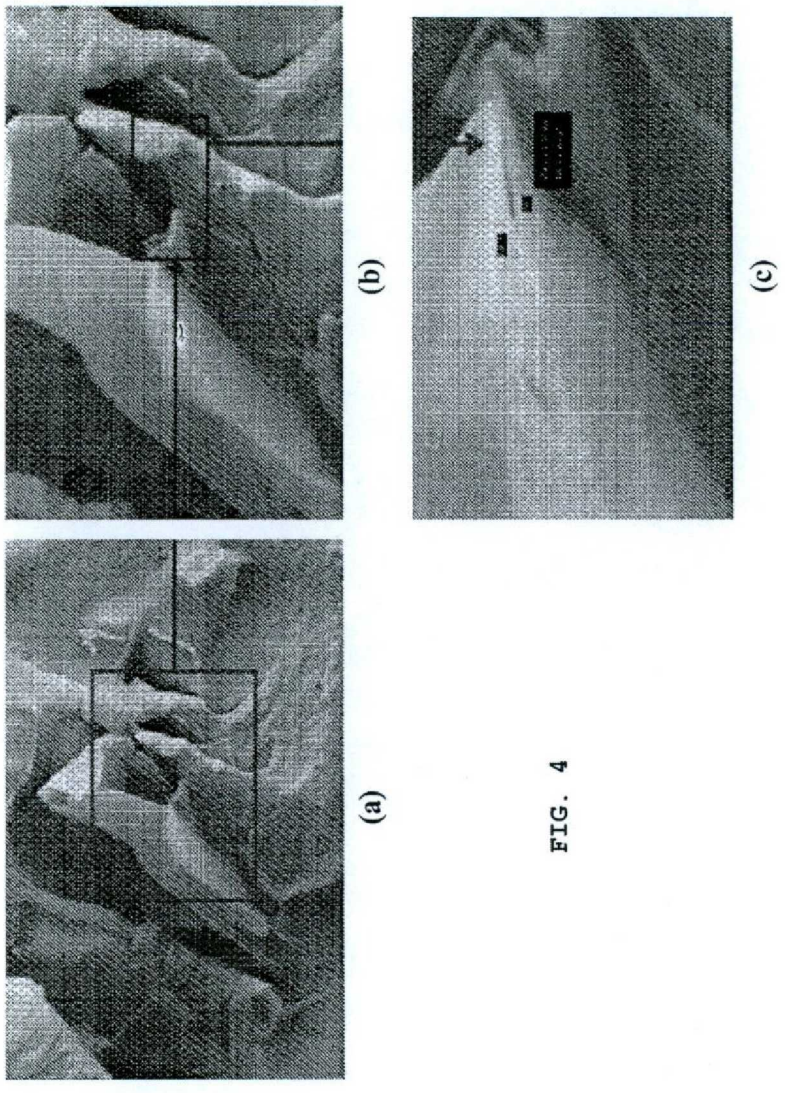


FIG. 4

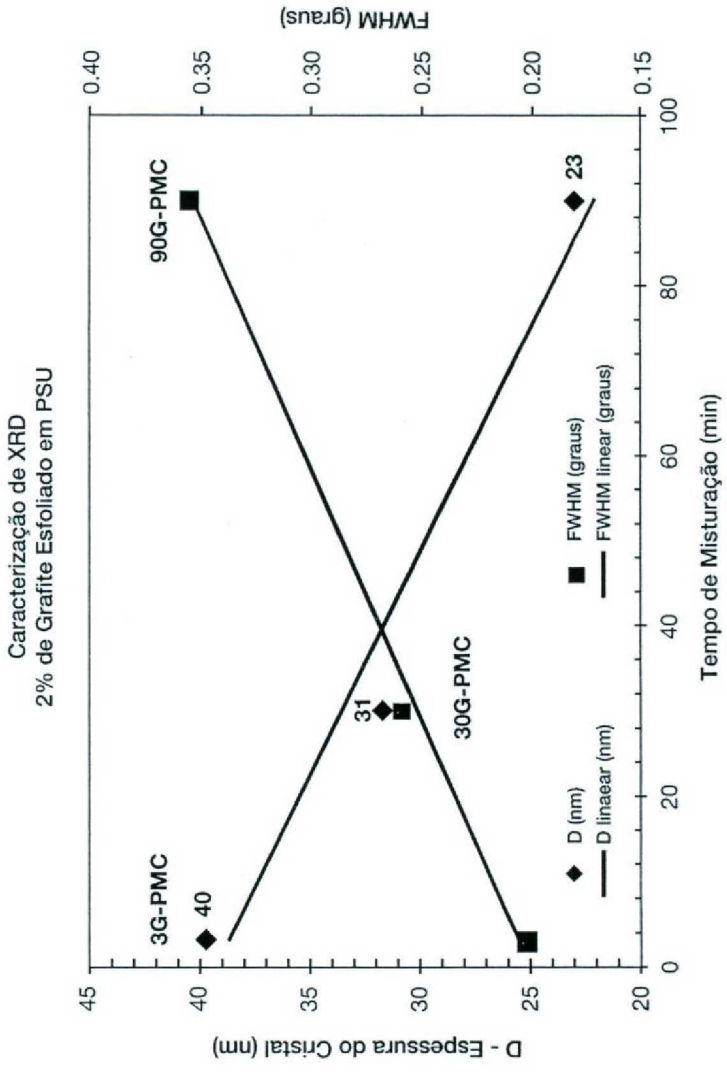

Caracterização de XRD
2% de Grafite Esfoliado em PSU
D - Espessura do Cristal (nm)
FWHM (graus)
Tempo de Misturação (min)
3G-PMC
40
90G-PMC
23
30G-PMC
31
D (nm)
D linaear (nm)
FWHM (graus)
FWHM linear (graus)
45
40
35
30
25
20
0.40
0.35
0.30
0.25
0.20
0.15
0
20
40
60
80
100

FIG. 5

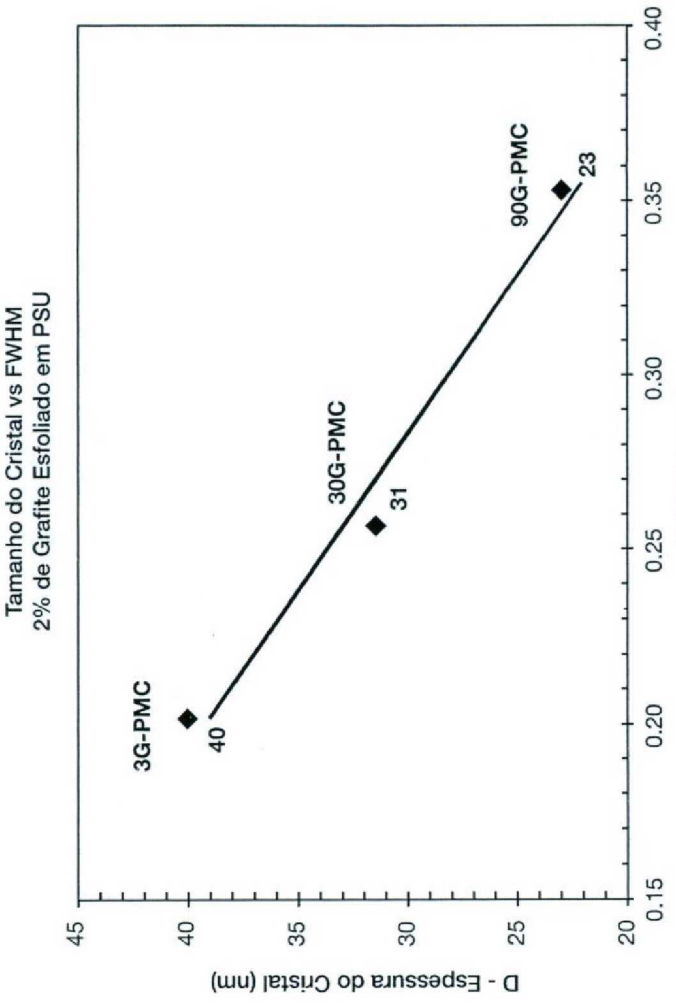

Tamanho do Cristal vs FWHM
2% de Grafite Esfoliado em PSU
D - Espessura do Cristal (nm)
FWHM (graus)
45
40
35
30
25
20
0.15
0.20
0.25
0.30
0.35
0.40
3G-PMC
40
30G-PMC
31
90G-PMC
23

FIG. 6