

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 699**

51 Int. Cl.:

**C08J 5/00** (2006.01)

**C08J 5/24** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2015** E 15186484 (0)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019** EP 3000840

54 Título: **Nanopartículas solubles para mejorar el rendimiento de material compuesto**

30 Prioridad:

**23.09.2014 US 201414493367**

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

**10.06.2020**

73 Titular/es:

**THE BOEING COMPANY (100.0%)  
100 North Riverside Plaza  
Chicago, IL 60606-1596, US**

72 Inventor/es:

**KOZAR, MICHAEL P;  
WILENSKI, MARK S y  
MEURE, SAMUEL J**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 765 699 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**

Nanopartículas solubles para mejorar el rendimiento de material compuesto

Campo

5 La presente divulgación se refiere en general a materiales compuestos y, más particularmente, al uso de nanopartículas en estructuras de material compuestos.

Antecedentes

10 La fabricación de una estructura de material compuesto puede incluir la aplicación de resina no curada a las fibras de refuerzo de una disposición de material compuesto. La temperatura de la disposición de material compuesto puede aumentarse para reducir la viscosidad de la resina de modo que la resina pueda fluir e infundirse en las fibras. La disposición de material compuesto puede mantenerse a una temperatura elevada durante un período de tiempo predeterminado para curar la resina en un estado solidificado o endurecido. Después de que la resina haya curado, la estructura de material compuesto puede enfriarse pasiva o activamente hasta temperatura ambiente.

15 En muchos sistemas de materiales compuestos, la resina puede tener un coeficiente de expansión térmica (CTE) que puede ser diferente al CTE de las fibras de refuerzo. Por ejemplo, las resinas epoxídicas pueden tener un CTE que puede ser un orden de magnitud mayor que el CTE de las fibras de carbono. La diferencia en el CTE puede hacer que la resina y las fibras se contraigan en diferentes cantidades a medida que la estructura de material compuesto se enfría desde la temperatura de curado. La diferencia en la contracción de la resina con respecto a las fibras puede dar como resultado tensiones inducidas térmicamente en la resina. Las tensiones inducidas térmicamente pueden provocar microgrietas indeseables en la resina. La microgrieta también puede ocurrir durante la vida útil de una estructura de material compuesto debido a cambios en la temperatura del entorno operativo de la estructura de material compuesto. Además, pueden producirse microgrietas cerca de las regiones externas de una estructura de material compuesto en respuesta al impacto con un objeto.

20 Los intentos de la técnica anterior para reducir o evitar microgrietas incluyen la adición de endurecedores a la resina líquida. Las resinas termoestables convencionales pueden formarse usando polímeros líquidos para formar una resina líquida no curada. Alternativamente, los polímeros sólidos se pueden disolver en líquidos durante la mezcla para formar una resina líquida no curada. Se pueden agregar endurecedores en forma líquida o sólida a la resina líquida no curada para mejorar la resistencia de la resina a microgrietas. Desafortunadamente, agregar endurecedores a la resina puede dar como resultado una reducción en la temperatura final de transición vítrea de la resina durante el curado, o los endurecedores pueden aumentar la temperatura de curado de la resina y/o causar una contracción de curado excesiva de la resina.

25 Además, los endurecedores a menudo aumentan la viscosidad de la resina, lo que puede perjudicar la capacidad de fabricación y, por lo tanto, limitar efectivamente la cantidad de endurecedor que se puede añadir a la resina. Las resinas termoestables avanzadas generalmente requieren temperaturas de curado relativamente altas (por ejemplo, 350-600°F) para curar completamente la resina/compuesto termoestable. Tales altas temperaturas de curado pueden dar como resultado mayores tensiones y deformaciones inducidas térmicamente debido al CTE diferencial entre las fibras y la resina.

30 Como se puede ver, existe una necesidad en la técnica de un sistema y método para mejorar la tenacidad y otras propiedades de una resina tal como para una estructura de material compuesto.

35 El documento US 2006/0292375 describe que las resinas termoendurecibles no curadas se cargan con cantidades relativamente altas de partículas sólidas de resina termoplástica para formar un precursor de resina. El precursor de resina se trata térmicamente para producir una composición de resina no curada en donde las partículas de resina termoplástica se disuelven sustancialmente en la resina termoestable sin causar el curado de la mezcla de resina. El tratamiento térmico de resinas termoendurecibles altamente cargadas de acuerdo con la presente invención proporciona composiciones de resina sin curar que son muy adecuadas para su uso en la fabricación de estructuras compuestas y particularmente preimpregnadas para su uso en recubrimientos de superficie de protección contra la iluminación.

40 El documento EP 2236549 describe una disposición de material compuesto curada que comprende (a) un componente de fibra; y (b) una composición orgánica. La composición orgánica comprende una fase continua de epoxi curada y una fase discontinua copolimérica de bloque termoplástico en nanopartículas. La fase discontinua copolimérica de bloque termoplástico en nanopartículas tiene una distribución de tamaño de dominio en un intervalo de aproximadamente 1 nanómetro a aproximadamente 500 nanómetros, y la fase discontinua se distribuye de manera sustancialmente uniforme en toda la disposición de material compuesto curada. También se proporcionan artículos y método para hacer las composiciones compuestas curadas.

Resumen

Las necesidades mencionadas anteriormente asociadas con las resinas se abordan específicamente en la presente invención que proporciona una composición definida por la reivindicación 1 y un método definido por la reivindicación 6.

5 También se describe una estructura de material compuesto que puede incluir una resina, una pluralidad de nanopartículas de polímero en la resina para formar una mezcla de resina y una pluralidad de fibras de refuerzo incrustadas dentro de la mezcla de resina. Al menos una porción de las nanopartículas poliméricas que puede ser soluble o semisoluble en la resina puede dar como resultado o causar una mejora en una o más de las propiedades de la resina y/o la estructura de material compuesto.

10 Se describe adicionalmente un método de fabricación de una composición. El método incluye mezclar nanopartículas de polímeros solubles y/o semisolubles en una resina para formar una mezcla de resina. El método incluye adicionalmente curar la mezcla de resina y disolver parcialmente las nanopartículas de polímero en la resina antes o durante el curado de la resina.

15 Las características, funciones y ventajas que se han discutido se pueden lograr de forma independiente en diversas realizaciones de la presente divulgación o se pueden combinar en otras realizaciones más, cuyos detalles adicionales se pueden ver con referencia a la siguiente descripción y dibujos que siguen.

#### Breve descripción de los dibujos

Estas y otras características de la presente divulgación serán más evidentes con referencia a los dibujos en donde números similares se refieren a partes similares a lo largo de ellos y en donde:

20 La Figura 1 es un diagrama de bloques de una estructura de material compuesto que incluye fibras de refuerzo y una mezcla de resina que comprende nanopartículas de polímero que contienen resina;

La Figura 2 es una vista en perspectiva de una estructura de material compuesto que incluye una pila de capas unidireccionales, cada una formada por una pluralidad de fibras de refuerzo continuas;

La Figura 3 muestra una sección transversal de una porción de una estructura de material compuesto que muestra filamentos de refuerzo de las capas unidireccionales orientadas en diferentes ángulos;

25 La Figura 4 es una vista ampliada de una porción de la estructura de material compuesto tomada a lo largo de la línea 4 de la Figura 3 y que muestra una pluralidad de nanopartículas de polímero en la resina;

La Figura 5 es una ilustración esquemática de una mezcla de resina sin curar tomada a lo largo de la línea 5 de la Figura 4 y que ilustra una pluralidad de nanopartículas poliméricas totalmente solubles en la mezcla de resina;

30 La Figura 5A es una ilustración esquemática de la mezcla de resina curada de la Figura 5 que muestra una disolución sustancialmente completa de las nanopartículas de polímero completamente solubles en la resina;

La Figura 6 es una ilustración esquemática de una mezcla de resina no curada que muestra una pluralidad de nanopartículas de polímeros semisolubles en la mezcla de resina;

La Figura 6A es una ilustración esquemática de la mezcla de resina curada de la Figura 6 que muestra la disolución parcial de las nanopartículas de polímero semisolubles en la resina;

35 La Figura 6B es una ilustración esquemática de una nanopartícula de polímero semisoluble de la Figura 6A e ilustra esquemáticamente un gradiente de tenacidad que se extiende desde un centro de partículas hacia la resina base que rodea la nanopartícula de polímero semisoluble;

La Figura 7 es una ilustración esquemática de una mezcla de resina sin curar que ilustra una pluralidad de nanopartículas de polímeros semisolubles en la mezcla de resina;

40 La Figura 7A es una ilustración esquemática de la mezcla de resina curada de la Figura 7 que muestra la disolución parcial de las nanopartículas poliméricas semisolubles en la resina y muestra además cada nanopartícula polimérica semisoluble que mantiene un núcleo de nanopartículas puro;

45 La Figura 7B es una ilustración esquemática de una nanopartícula de polímero semisoluble de la Figura 7A e ilustra esquemáticamente un gradiente de tenacidad que se extiende desde el núcleo de nanopartículas puro hasta la resina base que rodea la nanopartícula de polímero semisoluble;

La figura 8 es una ilustración esquemática de una mezcla de resina sin curar que ilustra una pluralidad de nanopartículas de núcleo-vaina en la mezcla de resina con cada nanopartícula de núcleo-vaina que tiene una vaina que encapsula un núcleo;

50 La Figura 8A es una ilustración esquemática de la mezcla de resina curada de la Figura 8 que muestra la disolución de las vainas en la resina de tal manera que solo queda el núcleo después del curado de la resina;

La Figura 9 es una ilustración esquemática de una mezcla de resina sin curar que contiene una pluralidad de dos tipos diferentes de nanopartículas de polímero;

5 La Figura 9A es una ilustración esquemática de la mezcla de resina curada de la Figura 9 que muestra la disolución parcial de los dos tipos diferentes de nanopartículas de polímero en la resina y que da como resultado un gradiente de tenacidad alrededor de la ubicación de cada nanopartícula de polímero;

La Figura 10 es una ilustración esquemática de una mezcla de resina sin curar que contiene una pluralidad de nanopartículas de núcleo-vaina que tienen, cada una, una vaina soluble que encapsula una partícula conformada;

La Figura 10A es una ilustración esquemática de la mezcla de resina curada de la Figura 10 después de la disolución de las vainas de manera que las partículas conformadas permanezcan en la resina;

10 Las Figuras 11 a 21 son ejemplos no limitantes de diferentes configuraciones de partículas conformadas que pueden encapsularse en una nanopartícula de vaina-núcleo;

La Figura 22 es una ilustración esquemática de una mezcla de resina no curada que contiene una pluralidad de nanopartículas de núcleo-vaina orientadas aleatoriamente en la mezcla de resina;

15 La Figura 22A es una ilustración esquemática de un campo eléctrico o magnético aplicado a una mezcla de resina no curada que contiene nanopartículas de núcleo-vaina que encapsulan partículas conformadas y muestra la alineación activa de los ejes de partículas con líneas de campo eléctrico o magnético;

La Figura 22B es una ilustración esquemática de nanopartículas de núcleo-vaina en una mezcla de resina sin curar y que muestra las partículas conformadas orientadas a lo largo de dos direcciones diferentes;

20 La Figura 22C es una ilustración esquemática de nanopartículas de núcleo-vaina en una mezcla de resina sin curar y que muestra algunas de las partículas conformadas orientadas a lo largo de dos direcciones diferentes en respuesta a un campo eléctrico o magnético, y algunas de las partículas conformadas están orientadas aleatoriamente;

La figura 23 es una ilustración esquemática de partículas conformadas orientadas a lo largo de una dirección común para influir en la dirección de propagación de una grieta;

25 La Figura 24 es un diagrama de flujo que ilustra una o más operaciones que pueden incluirse en un método de fabricación de una composición;

La Figura 25 es un diagrama de flujo que ilustra una o más operaciones que pueden incluirse en un método para redirigir una grieta en una estructura de material compuesto.

#### Descripción detallada

30 En referencia ahora a los dibujos en donde las imágenes tienen el propósito de ilustrar diversas realizaciones de la divulgación, lo que se muestra en la Figura 1 es un diagrama de bloques de una estructura 100 de material compuesto que incluye una composición 110. La composición 110 incluye una mezcla de resina 114. En algunos ejemplos, la composición 110 puede incluir además incluir fibras 118 de refuerzo. Las fibras 118 de refuerzo pueden estar formadas por una pluralidad de filamentos 120 de refuerzo. La mezcla de resina 114 incluye resina 112 que contiene nanopartículas 200 de polímero. Las nanopartículas 200 de polímero pueden ser solubles o semisolubles en la resina 112. En algunos ejemplos que no están dentro del alcance de las presentes reivindicaciones, las nanopartículas 200 de polímero pueden ser completamente solubles en la resina 112. En otros ejemplos, las nanopartículas 200 de polímero pueden ser parcialmente solubles en la resina 112 La porción disuelta de las nanopartículas 200 de polímero puede curarse o solidificarse durante el curado de la resina o el ciclo de solidificación.

40 La disolución de las nanopartículas 202, 204 de polímero (Figura 5) en la resina 112 puede dar como resultado una mejora en las propiedades de la resina 112 y/o una mejora en las propiedades o el rendimiento de una estructura 100 de material compuesto fabricada con el resina 112 (Figura 2) que contiene las nanopartículas 200 de polímero. Por ejemplo, la disolución de las nanopartículas 200 de polímero en la resina 112 puede dar como resultado un aumento de la tenacidad de la resina 112 en una o más regiones de la resina 112 o en una o más regiones de una estructura 100 de material compuesto (Figura 2) que contiene la resina 112. Un aumento en la tenacidad de la resina 112 puede reducir o evitar el inicio o crecimiento de grietas (no mostradas) dentro de la resina 112. En otros ejemplos, la disolución de las nanopartículas 200 de polímero en la resina 112 pueden dar como resultado una mayor resistencia a la inflamabilidad y/o reducir el humo y/o la toxicidad de la resina 112 y/o de una estructura 100 de material compuesto. Las mejoras adicionales que pueden proporcionarse mediante la adición de las nanopartículas 200 de polímero a la resina 112 pueden incluir mayor resistencia a la corrosión, mayor conductividad eléctrica, menor distorsión relacionada con la contracción de curado, menor degradación de la resina relacionada con el calor de reacción, menor distorsión relacionada con la contracción por curado, módulo de elasticidad mejorado y un aumento en la resistencia y/o propiedades de deformación de la resina 112 o en una estructura 100 de material compuesto que contiene la resina 112.

Las nanopartículas 200 de polímero también pueden causar que una o más propiedades de una resina 112 o una estructura 100 de material compuesto no sean isotrópicas. A este respecto, la disolución de nanopartículas 200 de polímero en una resina 112 (Figura 2) puede hacer que la tenacidad, el coeficiente de expansión térmica (CTE), la rigidez (por ejemplo, módulo), la resistencia, la conductividad (eléctrica o térmica) y/o la tensión de fallo de la resina 112 tengan diferentes valores a lo largo de diferentes direcciones de la resina 112. Por ejemplo, la disolución de nanopartículas 200 de polímero (Figura 2) puede dar como resultado que la deformación del módulo o la falla de la resina 112 sea mayor en una dirección transversal a las fibras 118 de refuerzo con relación al módulo o deformación por falla de la resina 112 a lo largo de una dirección no transversal a las fibras 118 de refuerzo (Figura 2). Ventajosamente, las nanopartículas 200 de polímero pueden proporcionarse en una amplia gama de materiales que pueden permitir la capacidad de alterar o mejorar las propiedades de la resina 112 y/o la estructura 100 de material compuesto en una amplia gama de valores de propiedades.

Además, las nanopartículas 200 de polímero se proporcionan en un tamaño relativamente pequeño que puede permitir que la mezcla de resina 114 (Figura 5) retenga una viscosidad relativamente baja incluso a altos niveles de carga de las nanopartículas 200 de polímero en la resina 112. El las nanopartículas 200 de polímero se proporcionan en una anchura 206 de sección transversal (Figura 5) o un diámetro de partícula de aproximadamente 10-200 nanómetros. En algunos ejemplos, las nanopartículas 200 de polímero pueden tener una anchura 206 de sección transversal de entre 10 y 100 nanómetros. Ventajosamente, una anchura de sección transversal relativamente pequeño de las nanopartículas 200 de polímero puede evitar que los filamentos 120 de refuerzo o las fibras 118 (Figura 2) filtren nanopartículas demasiado grandes, como durante las operaciones de preimpregnación o durante el proceso de infusión de resina 112 en las fibras 118 de una disposición 102 de material compuesto (Figura 2). A este respecto, una anchura de sección transversal excesivamente grande de las nanopartículas 200 de polímero puede evitar el paso de las nanopartículas 200 de polímero entre filamentos 120 de refuerzo adyacentes y/o entre los hilos de fibra adyacentes. En algunos ejemplos, las nanopartículas 200 de polímero pueden proporcionarse en diferentes anchuras de sección transversal o diámetros que pueden permitir diferentes proporciones volumétricas de resina a nanopartículas dentro de una mezcla de resina 114 o dentro de una disposición 102 de material compuesto.

Las nanopartículas 200 de polímero se proporcionan en forma esférica para retener una viscosidad relativamente baja a niveles de carga de nanopartículas poliméricas altas, y para evitar el enclavamiento de nanopartículas con otras nanopartículas o con fibras 118 o filamentos 120 (Figura 2) como puede ocurrir de otra manera con nanopartículas no esféricas o de forma compleja que tengan bordes o esquinas afiladas. Las nanopartículas 200 de polímero pueden configurarse para retener su forma esférica hasta cierto punto durante el ciclo de curado y/o antes de la disolución completa o parcial de las nanopartículas 200 de polímero en la resina 112. Por ejemplo, las nanopartículas 200 de polímero (Figura 2) pueden conservar su forma esférica al menos hasta la temperatura de transición vítrea de la resina 112 y/o por debajo de la temperatura de curado de la resina 112.

Ventajosamente, al retener su forma esférica por debajo de una temperatura predeterminada, las nanopartículas 200 de polímero pueden permanecer atrapadas dentro de la mezcla de resina 114 (Figura 2) a medida que la resina fluye a través e infunde una disposición 102 de material compuesto. La anchura 206 de sección transversal relativamente pequeña (Figura 5) y la forma generalmente esférica de las nanopartículas 200 de polímero pueden permitir una concentración relativamente alta de nanopartículas 200 de polímero dentro de la resina 112 con un aumento relativamente pequeño de la viscosidad de la resina.

En algunos ejemplos, las nanopartículas 200 de polímero pueden constituir hasta el 75 por ciento en volumen de una mezcla de resina 114 que contiene la resina 112 y las nanopartículas 200 de polímero. Preferiblemente, las nanopartículas 200 de polímero pueden constituir un mínimo del 10 por ciento en volumen de una mezcla de resina 114 como el extremo inferior de un intervalo de porcentaje volumétrico de nanopartículas 200 de polímero. Las nanopartículas 200 de polímero constituyen no menos del 5 por ciento en volumen en el extremo inferior del intervalo. En otros ejemplos más, las nanopartículas 200 de polímero pueden constituir no menos del 10 por ciento en volumen de la mezcla de resina 114 en el extremo inferior del intervalo. En otros ejemplos, las nanopartículas 200 de polímero pueden constituir no menos del 15 por ciento en volumen en el extremo inferior del intervalo.

En ciertas aplicaciones, puede ser deseable proporcionar las nanopartículas 200 de polímero a un máximo del 65 por ciento en volumen de una mezcla de resina 114 como un extremo alto de un rango de porcentaje en volumen de nanopartículas 200 de polímero. Sin embargo, en algunos ejemplos, las nanopartículas 200 de polímero pueden constituir no más del 50 por ciento en volumen como el extremo superior del intervalo. En ciertas aplicaciones, las nanopartículas 200 de polímero pueden proporcionarse en cualquier combinación de los extremos inferior y superior mencionados anteriormente del intervalo de porcentaje volumétrico de nanopartículas 200 de polímero de una mezcla de resina 114. Ejemplos no limitativos de combinaciones de las mencionadas anteriormente el extremo inferior y el extremo superior de un intervalo de porcentaje en volumen de nanopartículas 200 de polímero incluyen una disposición en donde las nanopartículas 200 de polímero constituyen del 5-75 por ciento en volumen de una mezcla de resina 114. Otro ejemplo puede incluir nanopartículas 200 de polímero que constituyen 10-75 por ciento en volumen de una mezcla de resina 114. En otros ejemplos más, las nanopartículas 200 de polímero pueden constituir del 15-65 por ciento en volumen de una mezcla de resina 114. En un ejemplo aún más, las nanopartículas 200 de polímero pueden constituir del 20-50 por ciento en volumen de una mezcla de resina 114. Ventajosamente, la forma esférica de las nanopartículas 200 de polímero permite mejoras lineales en las propiedades de la resina 112 con aumentos lineales

en el nivel de concentración de las nanopartículas 200 de polímero en la resina 112 con un efecto mínimo o insignificante sobre la viscosidad de la resina.

Las nanopartículas 200 de polímero se pueden incluir en una mezcla de resina 114 para una cualquiera de una variedad de aplicaciones diferentes que incluyen, pero no se limitan a, adhesivos, recubrimientos, plásticos para moldeo por inyección, una resina para estructuras compuestas reforzadas con fibra 100 (Figura 2), y otras aplicaciones. Las nanopartículas 200 de polímero (Figura 2) pueden incluirse en las resinas 112 termoendurecibles y en las resinas termoplásticas 112. Además, las nanopartículas 200 de polímero pueden usarse en capas preimpregnadas reforzadas con fibra y en capas de fibra seca. Las nanopartículas 200 de polímero también pueden usarse en una variedad de sistemas de resina que incluyen, pero no se limitan a, infusión de película de resina, moldeo por transferencia de resina asistida por vacío y otros sistemas para infundir preformas 124 de fibra seca (Figura 2) con resina 112.

La Figura 2 muestra una estructura 100 de material compuesto constituida de una pila de capas 104 de material compuesto. En el ejemplo mostrado, cada una de las capas 104 de material compuesto puede ser una capa 108 unidireccional. Cada una de las capas 108 unidireccionales (Figura 3) puede incluir una pluralidad de fibras 118 de refuerzo continuas paralelas o hilos de fibra que pueden configurarse como cinta 122 unidireccional o lámina unidireccional. Cada uno de los cables de fibra puede estar formado por un paquete de varios miles de filamentos 120 de refuerzo. Por ejemplo, un solo cable de fibra puede incluir hasta 100.000 o más filamentos 120 de refuerzo. En algunos ejemplos, un filamento de refuerzo puede tener una anchura de sección transversal de filamento o un diámetro de 5-30 micras. Por ejemplo, un filamento de refuerzo de carbono puede tener una anchura de sección transversal del filamento de aproximadamente 5-7 micras. Los filamentos de refuerzo de vidrio pueden tener una anchura de sección transversal del filamento de 10-25 micras. En la presente divulgación, los términos fibra de refuerzo, cable de fibra y fibra compuesta pueden usarse indistintamente. Las fibras 118 de refuerzo para uso en una disposición 102 de material compuesto (Figura 3) pueden proporcionarse en una cualquiera de una variedad de formas de fibra diferentes, y no se limitan a cinta 122 unidireccional o lámina unidireccional. Por ejemplo, una estructura 100 de material compuesto puede estar formada por capas 104 de material compuesto (Figura 3) configuradas como tela tejida, fibras trenzadas, formas de fibra cosidas, fibras cortadas en esteras de fibra y cualquiera de una variedad de formas de fibra ondulada y no ondulada.

La estructura 100 de material compuesto de la Figura 2 puede formarse apilando capas 104 de material compuesto de fibra seca que luego pueden infundirse con resina 112. Por ejemplo, una mezcla de resina 114 líquida (Figura 2) que contiene nanopartículas 200 de polímero puede infundirse en una composición 102 de fibra seca después de la cual se puede aplicar calor y/o presión para consolidar y curar o solidificar la composición 102 de material compuesto (Figura 3) para formar una estructura 100 de material compuesto. En algunos ejemplos, la composición 102 de material compuesto de fibra seca se puede infundir con resina no modificada. En la presente divulgación, la resina no modificada puede describirse como resina 112 que no contiene nanopartículas 200 de polímero, o está desprovista de nanopartículas 200 de polímero.

Después de infundir la disposición 102 de material compuesto con resina sin modificar, las nanopartículas 200 de polímero se aplican a una o más ubicaciones de la disposición 102 de material compuesto antes de consolidar y curar o solidificar la disposición 102 de material compuesto (Figura 3) para formar una estructura 100 de material compuesto. Por ejemplo, una solución de nanopartículas 200 de polímero se puede aplicar uniformemente a través de una disposición 102 de material compuesto. Alternativamente, se pueden proporcionar nanopartículas 200 de polímero en una concentración más alta en una primera región 220 (Figura 4) de una mezcla 114 de resina o estructura 100 de material compuesto, y una menor concentración de nanopartículas 200 de polímero en una segunda región 222 (Figura 4) de la mezcla 114 de resina o la estructura 100 de material compuesto. De esta manera, la mezcla 114 de resina o la estructura 100 de material compuesto pueden tener diferentes propiedades en la primera región 220 con respecto a las propiedades de la mezcla de resina 114 (Figura 2) o la estructura 100 de material compuesto en la segunda región 222. Los tipos de propiedades que pueden ser diferentes en una primera región 220 en relación con una segunda región 222 puede incluir tenacidad, módulo, resistencia, deformación por falla, coeficiente de expansión térmica (CTE), resistencia a la inflamabilidad, niveles de humo y toxicidad, conductividad eléctrica, resistencia a la corrosión, contracción por curado, calor de reacción y otras propiedades.

Por ejemplo, se puede aplicar una solución de nanopartículas 200 de polímero para aumentar la tenacidad de la resina en ubicaciones específicas de una disposición 102 compuesta, tal como en las regiones interlaminares 106 entre las capas 104 de material compuesto seleccionadas (Figura 2), y/o entre los bordes laterales opuestos de los cables de fibra o la cinta de una o más capas 104 de material compuesto, mientras que las regiones restantes de una estructura 100 de material compuesto pueden estar desprovistas de nanopartículas 200 de polímero. En algunos ejemplos, se puede aplicar una solución de nanopartículas 200 de polímero (Figura 2) a bolsillos ricos en resina de una disposición 102 de material compuesto. Los bolsillos ricos en resina pueden describirse como ubicaciones de alto contenido de resina en una disposición 102 de material compuesto (Figura 2), o ubicaciones que tienen un gran volumen de resina en relación con el volumen de fibras. Una mezcla 114 de resina que contiene nanopartículas 200 de polímero puede infundirse en una capa 102 compuesta de fibra seca de tal manera que las nanopartículas 200 de polímero se distribuyan de manera sustancialmente uniforme en masa a lo largo de la disposición 102 compuesta.

Ventajosamente, el tamaño relativamente pequeño de las nanopartículas 202, 204 de polímero totalmente solubles o semisolubles permite una dispersión sustancialmente uniforme del material de nanopartículas disuelto dentro de la resina en la ubicación de cada nanopartícula. Más específicamente, el tamaño relativamente pequeño de las nanopartículas (10-200 nm) da como resultado una longitud de trayecto relativamente corta (por ejemplo, en el orden o nanómetros) para que el material de nanopartículas disuelto se mezcle con la resina en la ubicación (anterior) de cada nanopartículas. Por ejemplo, en disposiciones en las que las nanopartículas 202, 204 de polímero totalmente solubles o semisolubles se dispersan uniformemente a lo largo de una disposición de material compuesto, el pequeño tamaño de las nanopartículas 202, 204 da como resultado una distribución sustancialmente uniforme del material de nanopartículas disuelto dentro de la resina a lo largo de la disposición de material compuesto, lo que da como resultado una uniformidad en las propiedades mejoradas de la resina a través de la estructura de material compuesto. Del mismo modo, en las disposiciones, las nanopartículas 202, 204 de polímero totalmente solubles o semisolubles se aplican localmente a regiones específicas, como entre capas compuestas, entre bordes laterales opuestos de remolques de fibra lado a lado y/o en bolsillos ricos en resina, el pequeño tamaño de las nanopartículas 202, 204 permite una distribución sustancialmente uniforme del material de nanopartículas disuelto dentro de la resina en las regiones objetivo y resulta en uniformidad en las propiedades mejoradas de la resina y/o la estructura de material compuesto en tales regiones objetivo.

Una estructura 100 de material compuesto también puede formarse colocando una pila de capas 104 de material compuesto que pueden preimpregnarse (por ejemplo, capas compuestas preimpregnadas) con una mezcla de resina 114 que contiene nanopartículas 200 de polímero. Después de colocar la pila de capas de material compuesto preimpregnado, se puede aplicar calor y/o presión para consolidar y curar o solidificar la disposición 102 de material compuesto para formar una estructura 100 de material compuesto. En otros ejemplos, las capas compuestas preimpregnadas se pueden impregnar previamente con resina no modificada, y las nanopartículas 200 de polímero pueden se puede aplicar selectivamente a las regiones objetivo de una disposición 102 de material compuesto (Figura 2) tal como las ubicaciones de alto contenido de resina mencionadas anteriormente de una disposición 102 de material compuesto. Alternativamente, las nanopartículas 200 de polímero pueden estar distribuidas de manera sustancialmente uniforme en masa a lo largo de una disposición 102 de material compuesto. Por ejemplo, una solución de nanopartículas 200 de polímero (Figura 2) se puede aplicar uniformemente en toda la disposición 102 de material compuesto o en áreas seleccionadas de la disposición 102 de material compuesto. Además, se puede colocar una película de resina (no mostrada) que contiene nanopartículas 200 de polímero entre una o más capas 104 de material compuesto de fibra seca (Figura 2) o entre una o más capas compuestas preimpregnadas de una disposición 102 de material compuesto. Las nanopartículas 200 de polímero también pueden ser aplicadas a los filamentos 120 de refuerzo durante la fabricación y/o preimpregnación de los filamentos 120 de refuerzo.

En cualquiera de los ejemplos descritos en este documento, la resina 112 y/o las nanopartículas 200 de polímero (Figura 2) pueden formarse a partir de material termoplástico y/o material termoendurecible. El material termoplástico puede incluir al menos uno de los siguientes: acrílicos, fluorocarbonos, poliamidas, poliolefinas (por ejemplo, polietilenos, polipropilenos), poliésteres, policarbonatos, poliuretanos, poliariletercetona (por ejemplo, polieterétercetona (PEEK), polietercetonaacetona (PEKK), polietercetonaacetona (PEKEK), etc.) y polieterimidias. El material termoendurecible puede incluir al menos uno de los siguientes: poliuretanos, fenólicos, poliimidias, polímero sulfonado (sulfuro de polifenileno), un polímero conductor (por ejemplo, polianilina), benzoxazinas, bismaleimidias, ésteres de cianato, poliésteres, epoxis y silsesquioxanos. Los filamentos 120 de refuerzo o las fibras 118 de refuerzo pueden formarse a partir de materiales tales como carbonos, carburo de silicio, boro, cerámica y material metálico. Los filamentos 120 de refuerzo o las fibras 118 (Figura 2) también pueden formarse a partir de vidrio tal como vidrio E (vidrio de aluminio-borosilicato), vidrio S (vidrio de silicato de aluminio), sílice pura, vidrio de borosilicato, vidrio óptico y otras composiciones de vidrio.

Una mezcla de resina 114 puede contener nanopartículas 200 de polímero formadas por dos materiales diferentes. A este respecto, algunas de las nanopartículas 200 de polímero en una mezcla de resina 114 pueden tener una composición de material diferente que otras nanopartículas 200 de polímero en la misma mezcla de resina 114. Los diferentes materiales de las nanopartículas 200 de polímero pueden proporcionar un medio para alterar las propiedades de la resina 112 (Figura 2) y/o la estructura 100 de material compuesto de diferentes maneras, como se describe a continuación. En otro ejemplo, algunas de las nanopartículas 200 de polímero en una mezcla de resina 114 pueden ser nanopartículas 240 de núcleo-vaina que tienen una vaina 242 que encapsula un núcleo 244 (Figura 8). El núcleo 244 puede tener una composición de material que puede ser diferente a la composición del material de la vaina 242. En algunos ejemplos, el núcleo 244 puede tener una forma esférica con una anchura de sección transversal de 10-200 nanómetros. En algunos ejemplos, el núcleo 244 puede ser una partícula 246 conformada o una partícula no esférica, como se describe a continuación.

La Figura 3 muestra una sección transversal de una porción de la estructura 100 de material compuesto de la Figura 2, e ilustra los filamentos 120 de refuerzo que forman las fibras 118 o la cinta 122 unidireccional de las capas 104 de material compuesto. En el ejemplo mostrado, los filamentos 120 de refuerzo en las capas compuestas superior e inferior 104 están orientados a lo largo de una dirección perpendicular al plano del papel. Las dos capas 104 de material compuesto centrales de la disposición 102 compuesta en la Figura 3 incluyen filamentos 120 de refuerzo que están orientados paralelos a un plano del papel. Las capas 104 de material compuesto situadas entre la capa compuesta 104 media y superior y entre la capa compuesta 104 media y más baja contienen filamentos 120 de

refuerzo orientados no paralelos y no perpendiculares al plano del papel. Sin embargo, los filamentos 120 de refuerzo en cualquiera de las capas 104 de material compuesto pueden estar dispuestos en cualquier orientación, sin limitación.

La figura 4 muestra una porción de la estructura 100 de material compuesto de la figura 3 e ilustra la pluralidad de nanopartículas 200 de polímero dispersadas de manera sustancialmente uniforme en toda la mezcla de resina 114. Como se indicó anteriormente, las capas 104 de material compuesto pueden estar formadas por cinta unidireccional preimpregnada 122 que contiene nanopartículas 200 de polímero. Después de la colocación de las capas 104 de material compuesto, se puede aplicar calor y/o presión para reducir la viscosidad de la resina preimpregnada 112, permitiendo que la resina 112 (Figura 3) fluya y se mezcle con la resina 112 de capas 104 de material compuesto adyacentes de manera que las nanopartículas 200 de polímero pueden distribuirse de manera sustancialmente uniforme a lo largo de la capa 102 compuesta. Sin embargo, como se indicó anteriormente, una capa 102 compuesta puede formarse de capas 104 compuestas que pueden preimpregnarse con resina no modificada. Las nanopartículas 200 de polímero se pueden aplicar a ubicaciones específicas de la disposición 102 compuesta, por ejemplo pulverizando una solución sobre bolsas ricas en resina asociadas con la disposición 102 compuesta. Por ejemplo, las nanopartículas 200 de polímero se pueden aplicar a las regiones 106 interlaminares entre una o más pares de capas 104 compuestas adyacentes. En otro ejemplo, se pueden aplicar nanopartículas 200 de polímero entre los bordes laterales de las fibras 118 adyacentes o cintas de una disposición 102 de material compuesto.

En aún otros ejemplos, las nanopartículas 200 de polímero pueden aplicarse de tal manera que las nanopartículas estén predominantemente ubicadas dentro de un lecho de fibra, y el resto de la disposición 102 de material compuesto (Figura 4) tal como las regiones 106 interlaminares pueden estar desprovistas de nanopartículas 200 de polímero. Además, a este respecto, las nanopartículas 200 de polímero pueden aplicarse selectivamente a una o más de las superficies externas (no mostradas) de una disposición 102 de material compuesto para proporcionar una funcionalidad específica. Por ejemplo, las nanopartículas 200 de polímero (Figura 4) se pueden aplicar a las superficies externas o regiones de una disposición 102 de material compuesto que puede interactuar con un componente metálico (no mostrado). En algunos ejemplos, las nanopartículas 200 de polímero pueden incluir endurecedores que pueden mejorar la resistencia al impacto de la región externa de una estructura 100 de material compuesto (Figura 4), o las nanopartículas 200 de polímero pueden reducir o prevenir la propagación de microgrietas inducida por la fatiga (no se muestra) eso puede ocurrir cerca de las regiones externas de una estructura 100 de material compuesto en respuesta al impacto con un objeto. Las nanopartículas 200 de polímero también pueden aplicarse a otras ubicaciones de una disposición 102 compuesta para mejorar la resistencia al inicio o propagación de microgrietas en la resina 112.

En un ejemplo que no se muestra, las nanopartículas 200 de polímero se pueden aplicar a tela tejida (no se muestra) o fibras trenzadas (no se muestran) tal como en bolsillos ricos en resina en las divisiones (no se muestran) formadas en las intersecciones de filamentos de fibra intersectantes de tela tejida o fibras trenzadas. Aún más, las nanopartículas 200 de polímero pueden aplicarse selectivamente a ciertas regiones de una disposición 102 de material compuesto (Figura 4), como secciones más gruesas (por ejemplo, que contienen una mayor cantidad de capas 104 de material compuesto) de una disposición 102 de material compuesto, mientras que las secciones más delgadas de una disposición 102 de material (por ejemplo, que contiene una cantidad menor de capas 104 de material compuesto) puede carecer de nanopartículas 200 de polímero. Como se describe a continuación, la aplicación selectiva de nanopartículas 200 de polímero puede aumentar localmente la tenacidad de la resina 112 (Figura 3) en la ubicación de las nanopartículas 200 de polímero que pueden prevenir o reducir el crecimiento de grietas o el inicio de grietas en dichos lugares. Al reducir la propensión al crecimiento de grietas o al inicio de grietas en una o más ubicaciones de una estructura 100 de material compuesto, la capacidad de carga de la estructura 100 de material compuesto (Figura 4) puede aumentarse, lo que puede permitir una reducción en la masa estructural de la estructura 100 de material compuesto. Una reducción en la masa estructural puede proporcionar ventajas de rendimiento. En el caso de una aeronave, una reducción en la masa estructural puede corresponder a un aumento en la eficiencia del combustible, el alcance, la capacidad de carga útil u otras mejoras de rendimiento.

La figura 5 es una ilustración esquemática de una mezcla de resina 114 no curada que contiene un número controlado de nanopartículas 200 de polímero. En el ejemplo mostrado, las nanopartículas 202 de polímero pueden ser totalmente solubles en la resina 112. Las nanopartículas 202 de polímero totalmente solubles se puede desembolsar de manera sustancialmente uniforme dentro de la resina 112 de tal manera que la viscosidad de la mezcla de resina 114 esté controlada por la viscosidad de la resina 112. Sin embargo, para cualquiera de las configuraciones de nanopartículas de polímero descritas en el presente documento, se pueden proporcionar diferentes áreas de una disposición 102 compuesta con diferentes niveles de carga de nanopartículas 200 de polímero. Por ejemplo, las nanopartículas 200 de polímero se pueden aplicar solo a bolsillos ricos en resina de una disposición 102 de material compuesto, como se indicó anteriormente. Alternativamente, las nanopartículas 200 de polímero se pueden aplicar en diferentes niveles de carga en diferentes ubicaciones a lo largo de la longitud, la anchura y/o el grosor de una disposición 102 de material compuesto.

La Figura 5A es una ilustración esquemática de la mezcla de resina 114 curada de la Figura 5 que muestra la disolución sustancialmente completa de las nanopartículas 202 de polímero completamente solubles en la resina 112, y que da como resultado una composición 110 generalmente homogénea de resina 112 (Figura 5) y material de nanopartículas de polímero disuelto. En algunos ejemplos, las nanopartículas 202 de polímero totalmente solubles pueden permanecer en un estado sólido por debajo de una temperatura predeterminada de la resina 112 y/o durante un período de tiempo predeterminado, y pueden disolverse en la resina 112 por encima de la temperatura predeterminada

y/o después de un período de tiempo predeterminado. Por ejemplo, cualquiera de las nanopartículas 200 de polímero (Figura 5) descritas en el presente documento puede configurarse para retener una forma esférica durante el flujo de resina y/o la infusión a través de la disposición 102 de material compuesto, y las nanopartículas 200 de polímero pueden disolverse después de que se haya producido la mayor parte del flujo de resina. El punto en donde se disuelven las nanopartículas 200 de polímero puede controlarse adaptando la solubilidad de la composición de material de nanopartículas poliméricas, y/o adaptando el ciclo de curado tal como el tiempo de mantenimiento y la temperatura asociada al ciclo de curado.

Como resultado de la disolución sustancialmente completa de las nanopartículas 202 de polímero totalmente solubles, las propiedades de la resina 112 pueden mejorarse, como se indicó anteriormente. El tipo de propiedades que pueden mejorarse en la resina 112 (Figura 5) puede depender de la composición del material de las nanopartículas 200 de polímero. Por ejemplo, la disolución completa de las nanopartículas 202 de polímero totalmente solubles puede dar como resultado un aumento sustancialmente uniforme en la tenacidad de la resina 112 que puede reducir o prevenir ventajosamente el inicio de grietas o el crecimiento de grietas dentro de la resina 112. Otras propiedades que pueden mejorarse con la disolución de las nanopartículas 202 de polímero totalmente solubles (Figura 5) pueden incluir una mayor resistencia a la inflamabilidad, reducción del humo, toxicidad reducida de la resina 112 y/o la estructura 100 de material compuesto. La disolución de las nanopartículas 202 de polímero totalmente solubles también puede dar como resultado una conductividad eléctrica aumentada, una distorsión relacionada con la contracción de curado reducida, una distorsión relacionada con el calor de reacción reducida y reducción de la degradación de la resina relacionada con el calor de reacción en la estructura 100 de material compuesto final.

La Figura 6 es una ilustración esquemática de una mezcla de resina 114 no curada que contiene una pluralidad de nanopartículas 204 de polímero semisolubles. Como se indicó anteriormente, la cantidad de nanopartículas 200 de polímero en la resina 112 puede controlarse para proporcionar una concentración controlada con precisión nivel de nanopartículas 200 de polímero en la resina 112. Como en las nanopartículas 202 de polímero totalmente solubles mostradas en la Figura 5, las nanopartículas 204 de polímero semisolubles en la Figura 6 pueden desembolsarse de manera sustancialmente uniforme dentro de la resina 112. Las nanopartículas 204 de polímero semisolubles puede configurarse para permanecer en un estado sólido y de ese modo retener su forma esférica por debajo de una temperatura predeterminada de la resina 112. Por ejemplo, en cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento, las nanopartículas 202, 204 de polímero semisolubles o totalmente solubles pueden ser configuradas para permanecer en un estado sólido por debajo de la temperatura de transición vítrea de la resina 112, de modo que las nanopartículas 200 de polímero puedan permanecer atrapadas dentro del resina 112 durante la mayor parte del tiempo que la resina 112 fluye dentro de la disposición 102 de material compuesto.

La Figura 6A es una ilustración esquemática de la mezcla de resina 114 curada de la Figura 6 que muestra la disolución parcial de las nanopartículas 204 de polímero semisolubles en la resina 112. Las nanopartículas 204 de polímero semisolubles pueden configurarse para disolverse parcialmente en la resina 112 por encima de una temperatura predeterminada tal como por encima de la temperatura de transición vítrea de la resina 112. El punto durante el ciclo de curado cuando las nanopartículas 204 de polímero semisolubles comienzan a disolverse puede controlarse mediante la composición del material de las nanopartículas 204 de polímero semisolubles, o controlando los parámetros del proceso de curado, como la temperatura y el tiempo asociados con el ciclo de curado. La disolución parcial de las nanopartículas 204 de polímero semisolubles puede dar como resultado un gradiente 214 de propiedades alrededor de la ubicación de cada una de las nanopartículas 204 de polímero semisolubles.

La figura 6B ilustra esquemáticamente una nanopartícula 204 de polímero semisoluble de la figura 6A y muestra un gradiente 214 de una o más propiedades que se extiende desde un centro de partículas 210 hacia la resina 112 base curada que rodea la nanopartícula 204 de polímero semisoluble. La resina 112 base puede retener su química original alrededor de la nanopartícula 204 de polímero semisoluble. En un ejemplo, la disolución parcial de una nanopartícula 204 de polímero semisoluble puede dar como resultado un gradiente 214 de tenacidad que se extiende desde el centro de partículas 210 hacia la resina 112 base que rodea la ubicación de la nanopartícula 204 de polímero semisoluble. En algunos ejemplos, la tenacidad puede ser más alta cerca del centro de partículas 210 debido a una mayor concentración del material de nanopartículas de polímero original en el centro de partículas 210. La tenacidad puede disminuir gradualmente a lo largo de una dirección hacia la resina 112 base que rodea la nanopartícula 204 de polímero semisoluble. Ventajosamente, al disolver al menos parcialmente la nanopartícula 204 de polímero semisoluble en la resina 112 para crear un gradiente 214 de propiedades, se puede evitar una interfaz abrupta o aguda entre la resina de base 112 y la nanopartícula de polímero no soluble (no mostrada) lo que puede evitar concentraciones de tensión donde la microgrieta puede iniciarse o propagarse.

Como puede apreciarse, las nanopartículas 204 de polímero semisolubles también pueden disolverse al menos parcialmente en una resina 112 para dar como resultado gradientes 214 de propiedades (Figura 6A) distintos de la tenacidad. Por ejemplo, la disolución parcial de nanopartículas 204 de polímero semisolubles puede dar como resultado un gradiente 214 local de módulo elástico, resistencia, deformación hasta la falla, curar la contracción, calor de reacción, coeficiente de expansión térmica (CTE), resistencia a la inflamabilidad, humo y/o liberación de toxicidad, y cualquiera de una variedad de otras propiedades mecánicas.

La Figura 7 es una ilustración esquemática de una mezcla de resina 114 no curada que contiene nanopartículas 204 de polímero semisolubles en la mezcla de resina 114. La Figura 7A es una ilustración esquemática de la mezcla de

resina 114 curada de la Figura 7 que muestra la disolución parcial de las nanopartículas 204 de polímero semisolubles en la resina 112. El resultado de la disolución parcial de las nanopartículas 200 de polímero en la Figura 7A es similar a la disolución parcial de las nanopartículas 204 de polímero semisolubles en la Figura 6A, con la excepción de que en la Figura 7A, un el núcleo 212 de nanopartículas puro permanece en la ubicación de cada nanopartícula 204 de polímero semisoluble.

La Figura 7B ilustra esquemáticamente las nanopartículas 204 de polímero semisolubles de la Figura 7A y muestra un gradiente 214 de tenacidad que se extiende desde el núcleo 212 de nanopartículas puro de cada nanopartícula 204 de polímero semisoluble hasta la resina base 112 que rodea las nanopartículas 204 de polímero. Como se indicó anteriormente, la composición del material de las nanopartículas 200 de polímero puede seleccionarse para alterar o mejorar una o más propiedades específicas de la resina 112, y no se limita a mejorar la tenacidad de la resina 112.

La figura 8 es una ilustración esquemática de una mezcla de resina 114 no curada que contiene una pluralidad de nanopartículas 240 de núcleo-vaina. Cada nanopartícula 240 de núcleo-vaina puede incluir una vaina 242 que encapsula un núcleo 244. La vaina 242 puede estar formada de un material diferente que el núcleo 244. La vaina 242 puede ser soluble en la resina 112 de modo que solo quede el núcleo 244 después de la resina 112 curas. El núcleo 244 puede estar formado de material insoluble. En algunos ejemplos, la vaina 242 puede ser semisoluble en la resina 112, de modo que la vaina 242 une adhesivamente el núcleo 244 a la resina curada 112 sin el uso de especies reactivas que puedan generar calor de manera indeseable.

La figura 8A es una ilustración esquemática de la mezcla de resina 114 curada de la figura 8 que muestra la disolución de las vainas 242 en la resina 112 de modo que solo quedan los núcleos 244 después de que la resina 112 se haya curado. La composición del material del núcleo 244 puede seleccionarse para mejorar una o más propiedades específicas de la resina 112, y que puede ser diferente de las propiedades de la resina 112 que pueden mejorarse mediante la disolución de la vaina 242 (Figura 8). El núcleo 244 puede estar formado de cualquier material a partir del cual se pueda formar la resina 112. El núcleo 244 puede estar formado por una composición de material que tiene una contracción de curado reducida en relación con la contracción de curado de resina, un calor de reacción reducido en relación con el calor de reacción de resina, un coeficiente de expansión térmica (CTE) reducido en relación con el CTE de resina, o cualquiera de una variedad de otras propiedades que incluyen, pero no se limitan a, cualquiera de las mejoras de propiedades mencionadas anteriormente o ventajas de rendimiento proporcionadas por las nanopartículas 200 de polímero (Figura 8). La disolución al menos parcial de la vaina 242 puede dar como resultado un gradiente 214 de propiedades mecánicas que se extiende desde un centro 210 de partículas hacia la resina base 112, como se describió anteriormente para los ejemplos en las Figuras 5-7B.

La Figura 9 es una ilustración esquemática de una mezcla de resina 114 no curada que contiene una pluralidad de dos tipos diferentes de nanopartículas 200 de polímero. Una o más de las nanopartículas 200 de polímero pueden estar formadas por un primer material 216 de nanopartículas, y una o más de las nanopartículas 200 de polímero pueden estar formadas por un segundo material de nanopartículas 218 que puede tener propiedades diferentes que el primer material 216 de nanopartículas. Las nanopartículas 200 de polímero pueden configurarse como nanopartículas poliméricas solubles 202 (Figura 5) y/o como nanopartículas 204 de polímero semisolubles. En el ejemplo mostrado, las nanopartículas 200 de polímero están configuradas como nanopartículas 204 de polímero semisolubles.

La figura 9A es una ilustración esquemática de la mezcla de resina 114 curada de la figura 9 que muestra la disolución parcial de los dos tipos diferentes de nanopartículas 204 de polímero semisolubles en la resina 112 y da como resultado un gradiente 214 de tenacidad alrededor de la ubicación de cada una de las nanopartículas 204 de polímero semisolubles. Las nanopartículas 200 de polímero pueden configurarse de tal manera que, en puntos potencialmente diferentes durante el ciclo de curado, las nanopartículas 204 de polímero semisolubles se disuelvan al menos parcialmente en la resina 112. Como se discutió anteriormente, los puntos en los que las nanopartículas 200 de polímero que se disuelven pueden controlarse configurando la solubilidad o composición del material de cada tipo de nanopartículas 204 de polímero semisolubles. En un ejemplo, la disolución de las nanopartículas 204 de polímero semisolubles y el posterior curado de la resina 112 pueden dar como resultado en una mezcla de resina 114 que puede endurecerse con un número controlado de nanopartículas 200 de polímero que pueden tener un gradiente de 214 de tenacidad alrededor de la ubicación de cada nanopartícula 204 de polímero semisoluble. La resina 112 puede mantener su química original alrededor de la ubicación de las nanopartículas 204 de polímero semisolubles.

La selección de la química y la cantidad de las nanopartículas 204 de polímero semisolubles proporciona un medio para crear una resina multifásica en donde se puede controlar el tamaño y las propiedades de las diferentes fases de la resina 112. Por ejemplo, la adición de un 20% en peso de un núcleo de poliimida termoestable y una nanopartícula de vaina de poliimida termoplástica soluble de alto peso molecular a una resina epoxi dará como resultado una resina multifásica que contiene una fase epoxi y fases discretas de mezcla de epoxi-poliimida que rodean las fases de poliimida nanoscópicas. Por el contrario, agregar un 75% en peso del núcleo de poliimida termoestable y una nanopartícula de vaina de poliimida termoplástica soluble de alto peso molecular a una resina epoxídica dará como resultado una resina multifase que contiene fases epoxídicas pequeñas/localizadas entre una gran mezcla de fases epoxi-poliimida que rodean las fases de poliimida nanoscópica.

La figura 10 es una ilustración esquemática de una mezcla de resina 114 no curada que contiene una pluralidad de nanopartículas 240 de núcleo-vaina que tienen, cada una, una vaina 242 que encapsula una partícula 246 conformada que es una partícula no esférica. La partícula 246 conformada puede ser insoluble en la resina 112. La vaina 242 es soluble y es esférica como se describe anteriormente para mejorar la capacidad de dispersión de las nanopartículas 240 de núcleo-vaina dentro de la resina 112 y minimizar los efectos sobre la viscosidad de la resina. Las nanopartículas 240 de núcleo-vaina pueden usarse en cualquiera de las implementaciones descritas anteriormente de nanopartículas 200 de polímero. Por ejemplo, las nanopartículas 240 de núcleo-vaina pueden incluirse en adhesivos, recubrimientos, plásticos para moldeo por inyección, resinas 112 para disposiciones 102 de material compuesto (Figura 4), y cualquier aplicación. La vaina 242 de las nanopartículas 240 de núcleo-vaina puede proporcionarse en los tamaños (por ejemplo, entre 10-200 nm), niveles de carga (por ejemplo, hasta 75 por ciento en volumen de una mezcla de resina 114), y puede estar formada por cualquier uno de los materiales descritos anteriormente para las nanopartículas 200 de polímero. Las nanopartículas 240 de núcleo-vaina se pueden aplicar a la resina 112, a las fibras 118, y/o a una disposición 102 de material compuesto usando cualquiera de las técnicas descritas anteriormente para aplicar nanopartículas 200 de polímero a resina 112, fibras 118 (Figura 2) y disposiciones 102 de material compuesto. Por ejemplo, las nanopartículas 240 de núcleo-vaina se pueden aplicar a cintas, telas, trenzas, esteras de fibra cortada y cualquiera de una variedad de otras formas de fibra durante las operaciones de preimpregnación. En otro ejemplo, una solución de nanopartículas 240 de núcleo-vaina puede aplicarse selectivamente a ubicaciones objetivo de una disposición 102 de material compuesto de fibra seca de la misma manera que se describe anteriormente para aplicar nanopartículas 200 de polímero.

Aunque la Figura 10 ilustra partículas 246 conformadas en una configuración de nudo cuadrado, las partículas 246 conformadas pueden proporcionarse en cualquiera de una variedad de tamaños, formas y configuraciones para lograr funcionalidades específicas de una resina 112 como para dirigir la propagación de grietas (Figura 23) como se discute a continuación, y/o para mejorar las propiedades específicas de una resina 112. Por ejemplo, las partículas 246 conformadas pueden ser conductoras de la electricidad para mejorar la capacidad de distribución de carga de una estructura 100 de material compuesto como puede ser deseable en el caso de un rayo. Las partículas 246 conformadas también pueden causar que una o más propiedades de una resina 112 sean no isotrópicas. Por ejemplo, las partículas 246 conformadas en una resina 112 pueden causar el coeficiente de expansión térmica (CTE), la rigidez (por ejemplo, módulo), la resistencia, la conductividad (eléctrica o térmica) y/o la falla por tensión de la resina 112 tener diferentes valores a lo largo de diferentes direcciones de la resina 112 para lograr ciertos requisitos de diseño. En el ejemplo de deformación por falla, las partículas 246 conformadas pueden configurarse y orientarse activamente de una manera que da como resultado una mayor mancha por falla de la resina 112 a lo largo de una dirección transversal a una dirección longitudinal de las fibras 118 de refuerzo (Figura 2), y una mancha de falla inferior de la resina 112 a lo largo de direcciones no transversales a la dirección longitudinal de las fibras 118 de refuerzo.

La Figura 10A es una ilustración esquemática de la mezcla de resina 114 curada de la Figura 10 después de la disolución de las vainas 242 durante el ciclo de curado, de modo que solo las partículas 246 conformadas permanecen después de que la mezcla de resina 114 se cura. Ventajosamente, la vaina disuelta 242 puede unir adhesivamente el núcleo 244 (Figura 10) a la resina 112 curada sin el uso de especies reactivas que puedan generar calor indeseablemente. La disolución de la vaina 242 dentro de la resina 112 puede dar como resultado un aumento significativo en la tenacidad de la mezcla de resina 114 similar al aumento de tenacidad descrito anteriormente proporcionado por la disolución al menos parcial de las nanopartículas 200 de polímero. Ventajosamente, usando una vaina con forma esférica, las partículas 246 conformadas pueden distribuirse uniformemente dentro de la resina 112 (Figura 10) sin aglomeración durante el flujo de resina, y sin aumentar significativamente la viscosidad de la resina. Las partículas 246 conformadas pueden estar formadas por cualquiera de una variedad de materiales que incluyen, pero no se limitan a, material metálico, material polimérico y material inorgánico que incluye cerámica y vidrios. En algunos ejemplos, las partículas 246 conformadas pueden formarse del mismo material que la resina 112 y pueden curarse al menos parcialmente antes del curado de la mezcla de resina 114.

La vaina 242 de las nanopartículas 240 de núcleo-vaina puede estar formada de un material diferente que la vaina 242 de otras nanopartículas 240 de núcleo-vaina en la mezcla de resina 114. Por ejemplo, la vaina 242 (Figura 10) de algunas de las nanopartículas 240 de núcleo-vaina pueden estar formadas por un material que aumenta localmente la tenacidad de la resina 112, y la vaina 242 de otras nanopartículas 240 de núcleo-vaina en la misma mezcla de resina 114 (Figura 10A) puede estar formada por un material diferente lo que mejora la rigidez o el módulo de la resina 112 o proporciona otras mejoras a las propiedades de la resina 112. Una nanopartícula 240 con de núcleo-vaina único puede contener dos o más partículas 246 conformadas que pueden tener la misma forma entre sí, o las partículas 246 conformadas (Figura 10A) pueden tener diferentes formas. Las partículas 246 de forma múltiple en una sola nanopartícula 240 de vaina-núcleo pueden formarse a partir del mismo material o de diferentes materiales. Por ejemplo, una mezcla de resina 114 puede incluir nanopartículas 240 de núcleo-vaina cada una con dos o más partículas 246 conformadas en cada nanopartícula vaina-núcleo. Algunas de las nanopartículas 240 de núcleo-vaina (Figura 10) en la mezcla de resina 114 pueden incluir una partícula 246 conformada formada de material metálico para mejorar la conductividad eléctrica de la mezcla de resina 114, y otra partícula 246 conformada puede estar formada de material cerámico para reducir la contracción neta de curado de la mezcla de resina 114.

Las Figuras 11 a 21 son ejemplos no limitantes de diferentes configuraciones de partículas 246 conformadas que pueden encapsularse en una nanopartícula de vaina-núcleo. Por ejemplo, la figura 11 ilustra una configuración toroidal, la figura 12 ilustra un disco con un orificio, la figura 13 ilustra un cilindro, la figura 14 ilustra un nudo cuadrado, la

figura 15 ilustra una configuración de cuña y la figura 16 ilustra una cruz. La figura 17 ilustra una cruz que tiene una masa central, la figura 18 ilustra una estrella de 4 puntos, la figura 19 ilustra una estrella de 6 puntos, la figura 20 ilustra una configuración triangular y la figura 21 ilustra una configuración de hueso de perro. Cualquiera o más de las formas pueden proporcionarse como placas delgadas o las formas pueden tener espesores variables. Por ejemplo, una partícula en forma de triángulo puede proporcionarse como una placa delgada o como una pirámide. Una partícula de forma cuadrada puede proporcionarse como una placa delgada o como un cubo, etc. Como puede apreciarse, las partículas 246 conformadas pueden proporcionarse en cualquiera de una variedad de formas y configuraciones diferentes, sin limitación. El tamaño y la configuración de una partícula 246 conformada pueden seleccionarse para proporcionar los efectos deseados sobre una o más propiedades de la resina 112 (Figura 10).

5 La figura 22 es una ilustración esquemática de una mezcla de resina 114 no curada que contiene una pluralidad de nanopartículas 240 de núcleo-vaina. En el ejemplo mostrado, las partículas 246 conformadas tienen una configuración de pajarita, aunque las partículas 246 conformadas pueden proporcionarse en cualquiera de una variedad de configuraciones diferentes, como se indicó anteriormente. Cada una de las partículas 246 conformadas tiene un eje 248 de partículas que se muestra extendiéndose a lo largo de una dirección longitudinal de la configuración de nudo cuadrado. En la Figura 22, los ejes 248 de partículas de las partículas 246 conformadas están orientados aleatoriamente en la mezcla de resina 114.

La figura 22A es una ilustración esquemática de un dispositivo que puede implementarse para orientar los ejes 248 de partículas de las partículas 246 conformadas. En el ejemplo mostrado, el dispositivo incluye un par espaciado de elementos 250 que pueden configurarse como barras o placas colocado en relación espaciada entre sí. Se puede aplicar una diferencia o carga potencial a través de los elementos 250 para generar un campo eléctrico y/o magnético a través de la mezcla de resina 114. En algunos ejemplos, los lados diametralmente opuestos de las partículas 246 conformadas pueden cargarse opuestamente a lo largo de los ejes 248 de partículas. La aplicación de la diferencia de potencial a través del par de elementos 250 espaciados puede causar la rotación de las nanopartículas 244 de núcleo-vaina (Figura 22) hasta que los ejes 248 de partículas se alineen con las líneas 252 de campo magnético, y esto puede dar como resultado que los ejes 248 de partículas sean orientados generalmente paralelos entre sí como se muestra. La aplicación de la diferencia de potencial a través de los elementos 250 puede aplicarse durante una porción de baja viscosidad del ciclo de curado para permitir que las nanopartículas 240 de núcleo-vaina giren fácilmente en la orientación deseada. Ventajosamente, la forma esférica de la vaina 242 (Figura 22) proporciona poca resistencia a la rotación de las nanopartículas 240 de núcleo-vaina dentro de la resina no curada. Tal resistencia a la rotación puede ocurrir de otro modo si las partículas 246 conformadas no estuvieran encapsuladas por una vaina esférica.

La figura 22B es una ilustración esquemática de las nanopartículas 240 de núcleo-vaina en una mezcla de resina 114 no curada y que muestra las partículas 246 conformadas orientadas a lo largo de dos direcciones diferentes. En el ejemplo que se muestra, las partículas 246 conformadas pueden configurarse de modo que, tras la aplicación de un campo eléctrico y/o magnético, las partículas 246 conformadas estén orientadas activamente en direcciones específicas. La figura 22C ilustra una pluralidad de nanopartículas 240 de núcleo-vaina en una mezcla de resina 114 no curada y muestra algunas de las partículas 246 conformadas orientadas a lo largo de dos direcciones específicas en respuesta a la aplicación de un campo eléctrico o magnético, y además muestra algunas de las partículas 246 conformadas que no responden al campo eléctrico y/o magnético y, por lo tanto, permanecen orientados al azar.

La figura 23 es una ilustración esquemática de partículas 246 conformadas orientadas a lo largo de una dirección común para ilustrar la influencia de la orientación de las partículas 246 conformadas en la propagación de una grieta 116 en la resina 112 (figura 22). En el ejemplo que se muestra, cada partícula 246 conformada tiene un eje 248 de partícula que se extiende a lo largo de una dirección longitudinal de la partícula 246 conformada. Los extremos opuestos de las partículas 246 conformadas pueden cargarse de manera opuesta de modo que al aplicar un campo eléctrico y/o magnético, el eje 248 de partícula (Figura 22C) está orientado en alineación con las líneas 252 de campo magnético, como se describió anteriormente. En algunos ejemplos, las partículas 246 conformadas pueden influir directamente en la propagación de una grieta 116 al alterar la trayectoria de la grieta 116. En otros ejemplos, las partículas 246 conformadas (Figura 22B) pueden influir indirectamente en la propagación de una grieta 116 por el cambio las propiedades de la resina 112 en diferentes direcciones como resultado de la presencia de las partículas 246 conformadas en la resina 112. Por ejemplo, una grieta 116 puede progresar preferentemente a lo largo de una dirección en donde la grieta 116 supera la falla por tensión local de la resina 112 en respuesta al estrés local.

La figura 24 es un diagrama de flujo que ilustra una o más operaciones que pueden incluirse en un método 300 de fabricación de una composición 110. El paso 302 del método puede incluir mezclar nanopartículas 200 de polímero tales como nanopartículas 202, 204, 200 de polímero solubles y/o semisolubles (Figura 5) en una resina 112 para formar una mezcla de resina 114 (Figura 5). Como se indicó anteriormente, las nanopartículas 200 de polímero pueden mezclarse en una cualquiera de una variedad de diferentes resinas 112 termoestables o termoplásticas. Además, las nanopartículas 200 de polímero pueden proporcionarse en cualquiera de una variedad de diferentes materiales termoestables y/o termoplásticos. En algunos ejemplos, las nanopartículas 200 de polímero se pueden formar del mismo material que la resina 112 (Figura 5) y se pueden curar o solidificar parcial o totalmente antes del curado de la resina 112. Además, las nanopartículas 200 de polímero se forman de un material y/o el tamaño pueden mezclarse con la resina 112 con nanopartículas 200 de polímero formadas por otros materiales y/o tamaños. Proporcionar nanopartículas 200 de polímero (Figura 5) de diferentes materiales y/o tamaños en la misma mezcla de resina 114 puede proporcionar un medio para adaptar la composición del material de la resina 112 para lograr diferentes

propiedades en la resina 112. Por ejemplo, se formaron nanopartículas 200 de polímero de un material para aumentar la tenacidad de una resina 112 puede proporcionarse en una cantidad relativamente mayor y en tamaños mayores que otras nanopartículas 200 de polímero que pueden añadirse a la resina 112 con el fin de aumentar el módulo de la resina 112.

5 El paso 304 del método 300 puede incluir la infusión de fibras 118 de refuerzo (Figura 2) con la mezcla de resina 114 antes de curar la mezcla de resina 114. Como se indicó anteriormente, las nanopartículas 200 de polímero se pueden agregar a una mezcla de resina 114 durante las operaciones de preimpregnación para preimpregnar cualquiera de una variedad de formas de fibra. Por ejemplo, las nanopartículas 200 de polímero se pueden mezclar con una resina 112 para formar una mezcla de resina 114 (Figura 2) que luego se puede aplicar a cualquiera de una variedad de formas de fibra (por ejemplo, cables de fibra, cinta unidireccional, tela tejida, trenzado fibras, etc.) durante las operaciones de preimpregnación. Las formas de fibra preimpregnada se pueden colocar como capas 104 de material compuesto en una formación apilada a la que se puede aplicar calor y/o presión para consolidar y curar o solidificar la resina 112 para formar una estructura 100 de material compuesto. En otro ejemplo, uno o más las preformas 124 de fibra seca (Figura 2) pueden colocarse en una formación apilada, después de lo cual la capa puede infundirse con resina 112 que contiene nanopartículas 200 de polímero. La capa infundida con resina puede consolidarse y/o curarse o solidificarse para formar estructura 100 de material compuesto. En otros ejemplos más, las películas de resina (no mostradas) que contienen nanopartículas 200 de polímero pueden colocarse entre una o más capas compuestas preimpregnadas o capas compuestas de fibra seca, seguido de la aplicación de calor y/o presión para curar y/o solidificar la resina 112 (Figura 2) para formar una estructura 100 de material compuesto. Hay otras técnicas disponibles para aplicar nanopartículas 200 de polímero a una mezcla de resina 114. También debe observarse que la presente divulgación contempla la formación de composiciones que contienen nanopartículas 200 de polímero en la resina 112, y en donde la composición 110 carece de fibras de refuerzo. Por ejemplo, las nanopartículas 200 de polímero en la resina 112 pueden usarse como recubrimientos, adhesivos, plásticos moldeables por inyección y otras aplicaciones.

25 En algunos ejemplos, el método puede incluir mezclar en la resina 112 dos tipos diferentes de nanopartículas 200 de polímero, tales como un primer tipo de nanopartículas de polímero (no mostrado) y una segunda nanopartícula de polímero (no mostrada). La disolución de las primeras nanopartículas poliméricas y/o las segundas nanopartículas poliméricas puede dar como resultado propiedades de resina que son diferentes de las propiedades de la resina que carecen de las primeras y/o segundas nanopartículas poliméricas. En algunos ejemplos, la disolución del primer tipo de nanopartículas de polímero puede dar como resultado diferentes propiedades en la resina 112 (Figura 10) en relación con las propiedades de la resina que resultan de la disolución del segundo tipo de nanopartículas de polímero. Además, tres o más tipos de nanopartículas 200 de polímero se pueden mezclar en una resina 112 para lograr distintas propiedades en la resina 112. Por ejemplo, un tipo de nanopartículas 200 de polímero puede incluir un catalizador que puede disolverse en la resina 112 y promover la reacción de reticulación de la resina 112 termoendurecible. Un segundo tipo de nanopartículas 200 de polímero puede ser una nanopartícula 240 de núcleo-vaina que tiene partículas 246 conformadas (Figura 10A) para controlar la propagación de grietas 116 en la resina 112. Un tercer tipo de nanopartículas 200 de polímero puede estar formada de un material que tenga una mayor tenacidad en la resina 112 de tal manera que, tras la disolución de la nanopartícula 200 de polímero endurecedora (Figura 10), la mezcla de resina 114 tenga una mayor dureza neta que la resina 112 base.

40 En otra realización, se pueden aplicar diferentes concentraciones de nanopartículas 200 de polímero a diferentes ubicaciones o regiones de una disposición 102 de material compuesto. A este respecto, el método puede incluir la adición de una concentración más alta de nanopartículas 200 de polímero a una primera región 220 de la resina 112 (Figura 5) en relación con la concentración de nanopartículas 200 de polímero añadidas a una segunda región 222 de la resina 112, y generando diferentes propiedades de la resina 112 en la primera región 220 en relación con las propiedades de la resina 112 en la segunda región 222 (Figura 4) como resultado de la mayor concentración de nanopartículas 200 de polímero en la primera región 220 en relación con la concentración de nanopartículas 200 de polímero (Figura 4) en la segunda región 222. Por ejemplo, una mayor concentración de nanopartículas 200 de polímero puede añadirse a la región interlaminar 106 entre una o más de las capas 104 de material compuesto de la disposición 102 de material compuesto. Las regiones restantes de la disposición 102 de material compuesto (Figura 4) pueden obtener una menor concentración de nanopartículas 200 de polímero en relación con las regiones 106 interlaminares, o las regiones restantes pueden estar desprovistas de nanopartículas 200 de polímero.

La etapa 306 del método 300 puede incluir curar o solidificar la mezcla de resina 114. Como se indicó anteriormente, la resina 112 termoendurecible (Figura 6) puede curarse mediante la aplicación de calor y/o un catalizador para iniciar la reacción de reticulación para curar la resina 112 termoendurecible. También se puede agregar endurecedor para promover la reacción de reticulación. Se puede formar una disposición 102 de material compuesto (Figura 2) que contiene la resina 112 termoplástica reduciendo pasiva o activamente la temperatura de la resina 112 termoplástica por debajo de la temperatura de transición vítrea.

El paso 308 del método 300 puede incluir disolver al menos parcialmente las nanopartículas 200 de polímero en la resina 112 antes o durante el curado o solidificación de la resina 112. En algunos ejemplos, el método puede incluir disolver completamente las nanopartículas 200 de polímero en la resina 112 antes o durante el curado o solidificación de la resina 112 (Figura 8). En otros ejemplos en los que las nanopartículas 200 de polímero son nanopartículas 204 de polímero semisolubles, el método puede incluir disolver parcialmente las nanopartículas 200 de polímero de modo

que se pueda formar un gradiente 214 de propiedades mecánicas entre un centro de partículas 210 y la resina base 112 que rodea la ubicación de cada nanopartícula 204 de polímero semisoluble. Las nanopartículas 200 de polímero son nanopartículas 240 de núcleo-vaina que incluyen una vaina 242 soluble que encapsula un núcleo 244 insoluble. El núcleo 244 (Figura 8) está formado como una partícula 246 conformada que no es esférica (Figura 10A) como se describió anteriormente. La disolución de la vaina 242 puede resultar ventajosamente en un gradiente 214 de propiedades alrededor de la partícula 246 conformada. Además, la disolución de la vaina 242 puede dar como resultado la unión no reactiva del núcleo 244 o la partícula 246 conformada a la resina 112 durante el curado de la resina 112.

Antes o durante el proceso de curado de la resina 112, el método puede incluir mantener las nanopartículas 200 de polímero en un estado generalmente sólido durante un tiempo predeterminado y por debajo de una temperatura predeterminada durante el ciclo de curado, y aumentar la velocidad a la que las nanopartículas 200 de polímero (Figura 9) se disuelven con un aumento en la temperatura y el tiempo en que las nanopartículas 200 de polímero están en la resina 112. A este respecto, la composición del material de las nanopartículas 200 de polímero y/o los parámetros del ciclo de curado, incluidas las temperaturas de curado y los tiempos de curado pueden controlarse para controlar la cantidad de tiempo durante el cual las nanopartículas 200 de polímero permanecen en un estado generalmente sólido. Por ejemplo, puede ser deseable que las nanopartículas 200 de polímero retengan un estado generalmente sólido y una forma generalmente esférica durante todo el procesamiento inicial de una disposición 102 de material compuesto (Figura 4), incluso durante la inyección o infusión de resina 112 (Figura 9) en la disposición, durante el envasado al vacío, durante la consolidación y/o durante otros puntos o el ciclo de curado de la resina. Después de la mayoría del flujo de resina, las nanopartículas 200 de polímero pueden configurarse para disolverse en un punto deseado durante el ciclo de curado, tal como por debajo del punto de gel de la resina 112. Asegurándose de que las nanopartículas 200 de polímero se disuelvan en la medida deseada antes de un cierto punto durante el curado, tal como antes del punto de gelificación, la resina 112 puede tener suficiente movilidad para asegurar la disolución de las nanopartículas 200 de polímero.

El método incluye mezclar nanopartículas 240 de núcleo-vaina en una resina 112, y luego disolver la vaina 242 antes o durante el curado de la mezcla de resina 114 de modo que solo las partículas 246 conformadas (Figura 22A) permanezcan en la mezcla de resina 114. El método puede incluir rotar al menos algunas de las nanopartículas 200 de polímero en una orientación deseada de las partículas 246 conformadas en relación con al menos una dirección común antes de curar la mezcla de resina 114 (Figura 22). Por ejemplo, se puede aplicar un campo eléctrico y/o magnético a una mezcla de resina 114 que contiene nanopartículas 240 de núcleo-vaina y que provoca la rotación de las nanopartículas hasta que los ejes 248 de partículas (Figura 22) de las partículas 246 conformadas estén alineadas con las líneas 252 de campo de las líneas 252 de campo eléctrico y/o magnético. En algunos ejemplos, el método puede incluir alinear los ejes 248 de partículas de una pluralidad de partículas 246 conformadas a lo largo de una dirección específica como un medio para redirigir la propagación de una grieta 116 en la resina 112, como se describió anteriormente.

El paso 310 del método puede incluir mejorar una o más propiedades mecánicas de la mezcla de resina 114 como resultado de disolver al menos parcialmente las nanopartículas 200 de polímero en la resina 112. Propiedades que pueden mejorarse como resultado de la disolución nanopartículas 200 de polímero en la resina 112 (Figura 22) pueden incluir una mejora en la tenacidad, módulo, resistencia, deformación por falla, conductividad eléctrica o térmica, y/o cualquiera o más de las propiedades descritas anteriormente de una resina 112. Para ejemplos donde las nanopartículas 200 de polímero se disuelven al menos parcialmente dentro de la resina 112, incluida la vaina 242 (Figura 22) de las nanopartículas 240 de núcleo-vaina (Figura 22), el método puede incluir la formación de un gradiente 214 de propiedades mecánicas alrededor de las ubicaciones de nanopartículas 200 de polímero al menos parcialmente disueltas. Las propiedades mecánicas para las cuales puede formarse un gradiente 214 (Figura 6A) pueden incluir muchas de las propiedades descritas anteriormente. En algunos ejemplos, al menos la disolución parcial de las nanopartículas 200 de polímero puede dar como resultado que una o más de las propiedades descritas anteriormente sean no isotrópicas en la resina 112. Por ejemplo, al menos la disolución parcial de una o más nanopartículas 200 de polímero puede dar como resultado que la deformación por falla de la resina 112 en una dirección sea mayor que la deformación por falla de la resina 112 en otra dirección.

La Figura 25 es un diagrama de flujo que ilustra una o más operaciones que pueden incluirse en un método 400 de redirigir una grieta 116 (Figura 23) en una estructura 100 de material compuesto (Figura 2). La estructura 100 de material compuesto puede estar compuesta por una mezcla de resina 114 (Figura 23) que incluye resina 112 (Figura 1) que contiene una pluralidad de nanopartículas 200 de polímero (Figura 1). Las fibras 118 pueden estar incrustadas en la resina 112. Al menos algunas de las nanopartículas 200 de polímero pueden proporcionarse inicialmente en la resina 112 como nanopartículas 240 de núcleo-vaina (Figura 1). Cada una de las nanopartículas 240 de núcleo-vaina puede tener una vaina 242 soluble que encapsula un núcleo 244 no soluble que puede formarse como una partícula 246 conformada o no esférica (Figura 23). Las partículas 246 no esféricas pueden proporcionarse en cualquier material, tamaño, forma y configuración, sin limitación. Las vainas 242 (Figura 22-22C) pueden ser esféricas para facilitar la rotación de las nanopartículas 240 de núcleo-vaina antes del curado de la resina, de modo que las partículas no esféricas puedan orientarse al menos en una dirección común como se muestra en la Figura 23 y se describió anteriormente con respecto a las Figuras 22-22C. Como se mencionó anteriormente, la disolución de las vainas 242 durante el curado de la resina puede dar como resultado que las partículas conformadas o no esféricas queden en la resina 112.

5 El paso 402 del método 400 puede incluir la aplicación de una carga mecánica (no mostrada) y/o carga térmica (no mostrada) a la estructura 100 de material compuesto que contiene las partículas 246 conformadas o no esféricas. Las cargas mecánicas pueden incluir, pero no son no limitado a cargas de tensión, compresión, cizallamiento, torsión y flexión u otros tipos de cargas. Pueden producirse cargas térmicas o ciclos térmicos de la estructura 100 de material compuesto como resultado de cambios de temperatura en la estructura 100 de material compuesto, como resultado de cambios de temperatura en el entorno operativo de la estructura 100 de material compuesto durante la vida útil de la estructura 100 de material compuesto. Como resultado de las cargas mecánicas y/o térmicas sobre la estructura 100 de material compuesto, una grieta 116 (Figura 23) puede propagarse en la resina 112.

10 El paso 404 del método 400 puede incluir redirigir la propagación de una grieta 116 en la resina 112 usando las partículas 246 conformadas o no esféricas como se muestra en la Figura 23. Una grieta 116 puede progresar preferentemente a lo largo de una dirección en donde la grieta 116 supera la falla por tensión local de la resina 112 en respuesta a las tensiones locales resultantes de la carga mecánica y/o térmica. Las partículas 246 conformadas o no esféricas pueden influir directamente en la propagación de una grieta 116 alterando la trayectoria de la grieta a través de la resina 112. Además, las partículas 246 conformadas o no esféricas pueden influir indirectamente en la propagación de una grieta 116 cambiando localmente las propiedades de la resina en diferentes direcciones como resultado de la presencia de partículas 246 conformadas o no esféricas.

20 Se pueden describir realizaciones ilustrativas de la divulgación en el contexto de un método (no mostrado) de fabricación y/o servicio a una aeronave, nave espacial, satélite u otro componente aeroespacial. La reproducción, la fabricación de componentes y/o el servicio pueden incluir especificaciones y diseño de componentes aeroespaciales y adquisición de materiales. Durante la producción, se lleva a cabo la fabricación de componentes y subconjuntos, y la integración del sistema de componentes aeroespaciales. A partir de entonces, la aeronave, nave espacial, satélite u otro componente aeroespacial puede pasar por certificación y entrega para ser puesto en servicio.

25 En un ejemplo, los componentes aeroespaciales producidos por el método de fabricación y servicio pueden incluir una célula con una pluralidad de sistemas y un interior. Los ejemplos de la pluralidad de sistemas pueden incluir uno o más de un sistema de propulsión, un sistema eléctrico, un sistema hidráulico y un sistema ambiental. Se puede incluir cualquier número de otros sistemas. Aunque se muestra un ejemplo aeroespacial, se pueden aplicar diferentes realizaciones ilustrativas a otras industrias, tales como la industria automotriz.

30 Los aparatos y métodos incorporados aquí pueden emplearse durante al menos una de las etapas de un método de fabricación y/o mantenimiento de componentes aeroespaciales. En particular, se puede fabricar una estructura 100 de material compuesto (por ejemplo, Figura 1), un recubrimiento, un plástico moldeado por inyección y/o un adhesivo durante cualquiera de las etapas del método de fabricación y servicio de componentes aeroespaciales. Por ejemplo, sin limitación, se puede fabricar una estructura de material compuesto durante al menos uno de fabricación de componentes y subconjuntos, integración de sistemas, mantenimiento y servicio de rutina, o alguna otra etapa de fabricación y servicio de aeronaves. Aún más, una estructura de material compuesto puede usarse en una o más estructuras de componentes aeroespaciales. Por ejemplo, una estructura de material compuesto puede incluirse en una estructura de fuselaje, interior o alguna otra parte de una aeronave, nave espacial, satélite u otro componente aeroespacial.

40 De acuerdo con un aspecto de la presente divulgación, se proporciona un método para redirigir una grieta en una estructura de material compuesto, que comprende los pasos de aplicar una carga mecánica y/o carga térmica a una estructura de material compuesto que tiene resina que contiene forma o no esférica cada una de las partículas se coloca en la resina disolviendo una vaina que encapsula una partícula conformada o no esférica; y redirigiendo, usando las partículas conformadas o no esféricas, una propagación de una grieta en la resina.

45 De acuerdo con un aspecto de la presente divulgación, se proporciona una estructura de material compuesto que comprende una resina, una pluralidad de nanopartículas poliméricas incluidas en la resina para formar una mezcla de resina, siendo al menos una porción de las nanopartículas poliméricas solubles o semisolubles en la resina y una pluralidad de fibras de refuerzo incrustadas dentro de la mezcla de resina. Ventajosamente, la estructura de material compuesto es una en donde al menos una porción de las fibras incluye hilos de fibra, cinta unidireccional, tela tejida y/o fibra trenzada.

50 De acuerdo con un aspecto de la presente divulgación, se proporciona una composición que comprende una resina, una pluralidad de nanopartículas de polímero incluidas en la resina para formar una mezcla de resina y las nanopartículas de polímero son solubles o semisolubles en la resina. Ventajosamente, la composición es una en donde la mezcla de resina está incluida en al menos uno de los siguientes: un revestimiento, un adhesivo, un plástico moldeable por inyección, una matriz de una estructura de material compuesto. Ventajosamente, la composición es una en donde la resina y/o las nanopartículas de polímero están compuestas de al menos uno de los siguientes: material termoplástico, acrílicos, fluorocarbonos, poliamidas, poliolefinas, poliésteres, policarbonatos, poliuretanos, poliarietercetonas, polieterimidias, polietersulfona, polisulfona y polifenilsulfona; material termoendurecible, poliuretanos, fenólicos, poliimidias, polímero sulfonado, un polímero conductor, benzoxazinas, bismaleimidias, ésteres de cianato, poliésteres, epóxidos y silsesquioxanos. La composición es una en donde las nanopartículas de polímero son esféricas. Ventajosamente, la composición es una en donde al menos algunas de las nanopartículas de polímero

tienen una anchura de sección transversal que es diferente de la anchura de sección transversal de otras nanopartículas de polímero en la mezcla de resina.

5 De acuerdo con un aspecto de la presente divulgación, se proporciona un método para fabricar una composición, que comprende mezclar nanopartículas de polímeros solubles y/o semisolubles en una resina para formar una mezcla de resina, curar la mezcla de resina y disolver al menos parcialmente las nanopartículas de polímero en la resina antes o durante el curado de la resina. Ventajosamente, el método es uno que incluye además infundir fibras de refuerzo con la mezcla de resina antes de curar la mezcla de resina. Ventajosamente, el método es uno en donde las nanopartículas de polímero incluyen nanopartículas de núcleo-vaina que tienen una vaina que encapsula un núcleo, incluyendo además el método, que el núcleo esté formado de material insoluble, incluyendo además el método al menos disolver parcialmente la vaina en la resina antes o durante el curado de la resina, de modo que la vaina adhiera el núcleo a la resina. Ventajosamente, el método es uno en donde las nanopartículas de polímero incluyen nanopartículas de núcleo-vaina que tienen una vaina que encapsula un núcleo, incluyendo además el método que el núcleo esté formado de material insoluble, incluyendo además el método al menos disolver parcialmente la vaina en la resina de modo que solo el núcleo permanece después de curar la resina. Ventajosamente, el método es uno en donde la etapa de mezclar nanopartículas de polímero en la resina incluye mezclar nanopartículas de núcleo-vaina en la resina, cada nanopartícula de núcleo-vaina tiene una vaina que encapsula al menos una partícula conformada o no esférica; y disolver la vaina antes o durante el curado de la mezcla de resina de modo que solo la partícula conformada o no esférica permanezca dentro de la mezcla de resina. Ventajosamente, el método es uno que incluye además rotar, antes de curar completamente la mezcla de resina, al menos algunas de las nanopartículas de polímero en una orientación deseada de las partículas no esféricas con respecto a al menos una dirección común. Ventajosamente, el método es uno que incluye además causar que al menos una de las siguientes propiedades no sea isotrópica en la resina como resultado de disolver al menos parcialmente las nanopartículas de polímero en la resina: tenacidad, módulo, coeficiente de expansión térmica, resistencia, falla por tensión, conductividad eléctrica, conductividad térmica.

10

15

20

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición que comprende:

una resina (112);

5 una pluralidad de nanopartículas (204) de polímero esféricas incluidas en la resina para formar una mezcla de resina (114); y

siendo las nanopartículas de polímero solubles o semisolubles en la resina, caracterizadas porque:

al menos algunas de las nanopartículas (204) de polímero son nanopartículas (240) de núcleo-vaina que tienen una vaina (242) que encapsula un núcleo (244) formado como una partícula no esférica incrustada dentro de la vaina; y

10 la vaina es soluble en la resina (112) de modo que solo queda la partícula no esférica después de que la mezcla de resina se cura,

en donde las nanopartículas (204) de polímero tienen una anchura de sección transversal de 10-200 nanómetros, y constituyen no menos del 5 por ciento en volumen de la mezcla de resina (114).

2. La composición de la reivindicación 1, en donde:

15 las nanopartículas (204) de polímero incluyen una primera nanopartícula polimérica y una segunda nanopartícula polimérica que tiene propiedades diferentes que la primera nanopartícula polimérica.

3. La composición de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde:

las nanopartículas (204) de polímero constituyen no menos del 10 por ciento en volumen de la mezcla de resina (114) y las nanopartículas de polímero constituyen hasta el 75 por ciento en volumen de la mezcla de resina.

4. La composición de la reivindicación 1, en donde:

20 La partícula no esférica está formada por al menos uno de los siguientes materiales: material metálico, material polimérico y material inorgánico, incluyendo cerámica y vidrios.

5. La composición de las reivindicaciones 1 y 2, en donde:

25 la partícula no esférica en al menos algunas de las nanopartículas (204) de polímero tiene un eje de partículas orientado paralelo al eje de partículas de otras partículas no esféricas, definiéndose los ejes de partículas mediante cargas opuestas ubicadas a lo largo de ellas.

6. Un método para fabricar una composición, que comprende:

30 mezclar nanopartículas (204) esféricas poliméricas solubles y/o semisolubles en una resina (112) para formar una mezcla de resina (114), al menos algunas de las nanopartículas (204) de polímero son nanopartículas (240) de núcleo-vaina que tienen una vaina (242) que encapsula un núcleo (244) formado como una partícula no esférica incrustada dentro de la vaina, siendo la vaina soluble en la resina (112) de modo que solo quede la partícula no esférica después de que la mezcla de resina se cure;

curar la mezcla de resina; y

35 disolver parcialmente las nanopartículas de polímero en la resina antes o durante el curado de la resina, disolviendo la vaina antes a o durante el curado de la mezcla de resina (114) de modo que solo la partícula conformada o no esférica permanezca dentro de la mezcla de resina

en donde las nanopartículas (204) de polímero tienen una anchura de sección transversal de 10-200 nanómetros y constituyen no menos del 5 por ciento en volumen de la mezcla de resina.

7. El método de la reivindicación 6, que incluye además:

40 mantener las nanopartículas (204) de polímero en un estado sólido por debajo de una temperatura y tiempo predeterminados durante el curado de la resina (112); y

disolver al menos parcialmente las nanopartículas de polímero en la resina por encima de la temperatura y el tiempo predeterminados durante el curado de la resina.

8. El método de las reivindicaciones 6 o 7, en donde la etapa de mezclar nanopartículas (204) de polímeros solubles y/o semisolubles en una resina incluye:

mezclar en la resina (112) al menos una de las primeras nanopartículas de polímero y las segundas nanopartículas de polímero; y

disolución de al menos una de las primeras nanopartículas poliméricas y segundas nanopartículas poliméricas dando como resultado propiedades de resina diferentes a las propiedades de la resina que carece de las primeras y/o segundas nanopartículas poliméricas.

5

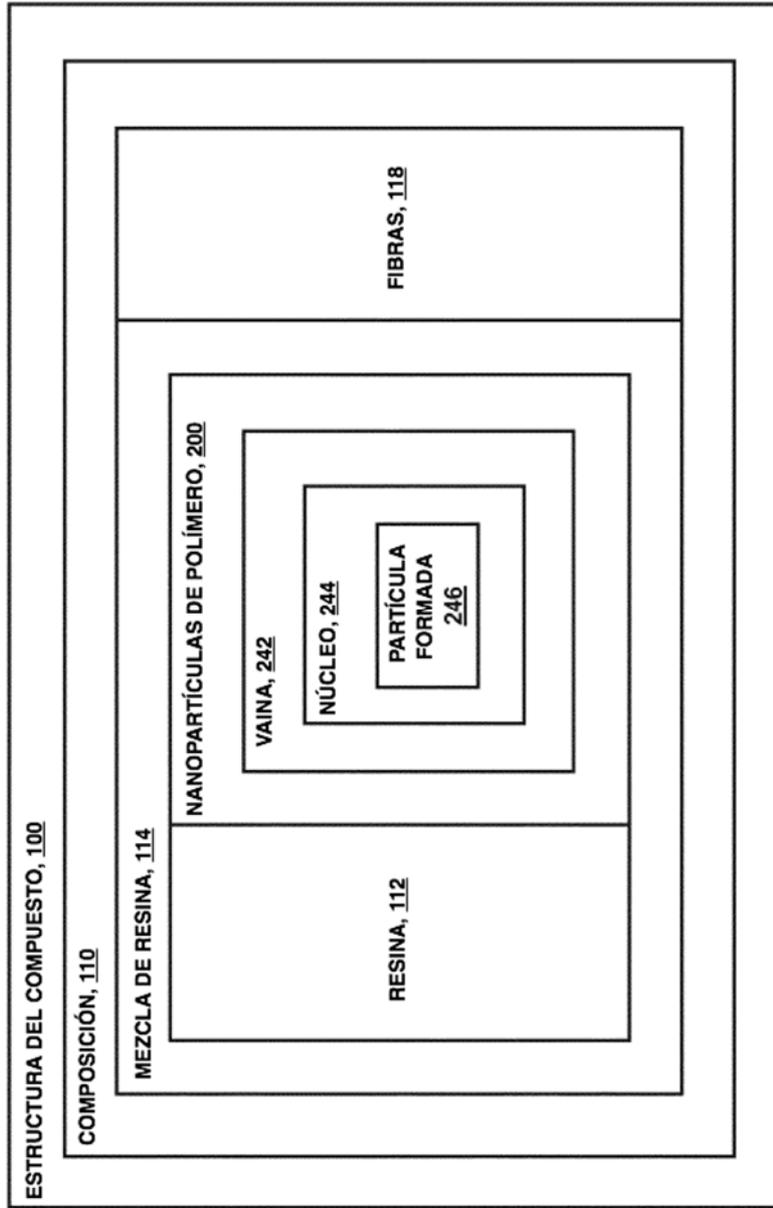
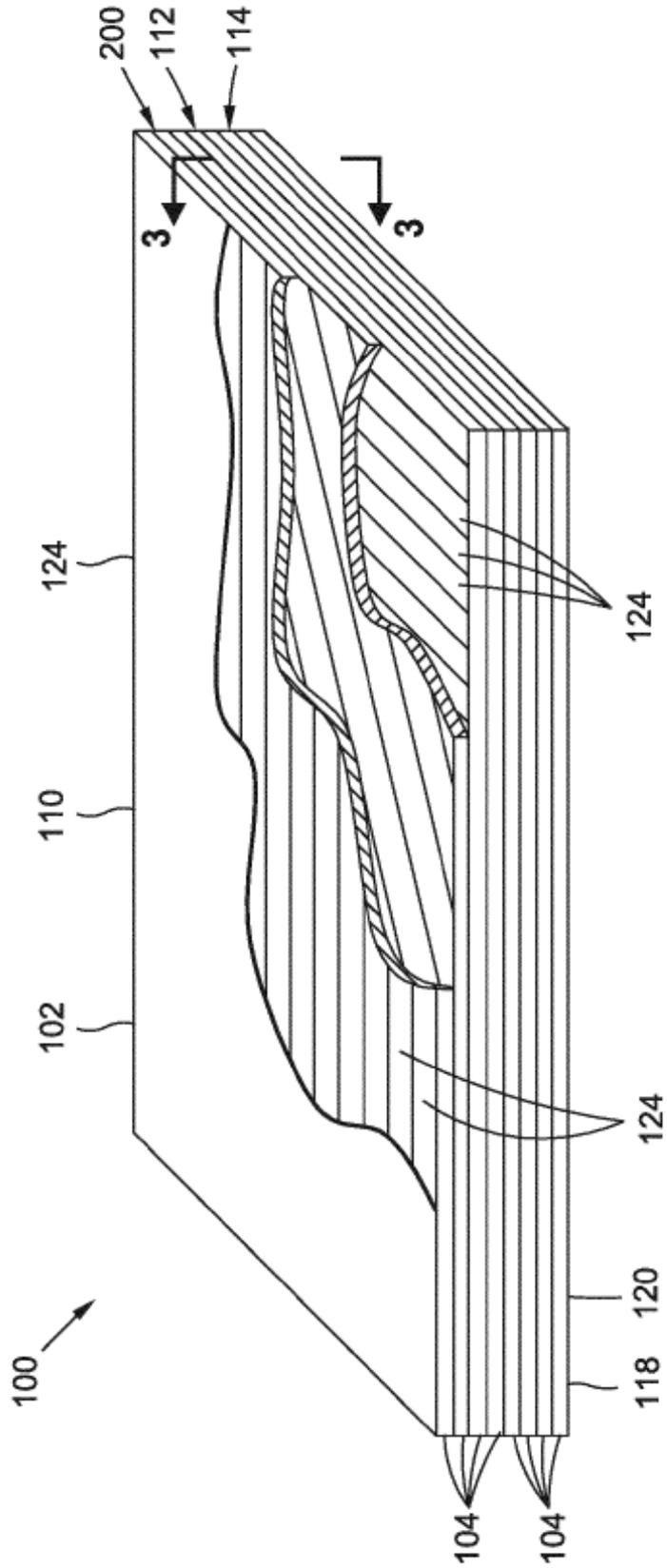


FIG. 1



**FIG. 2**

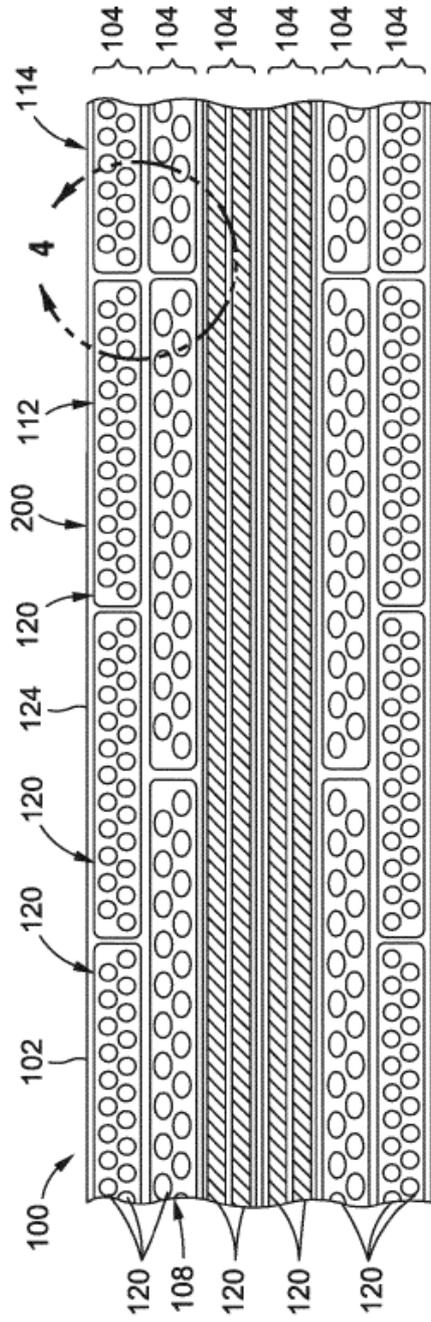


FIG. 3

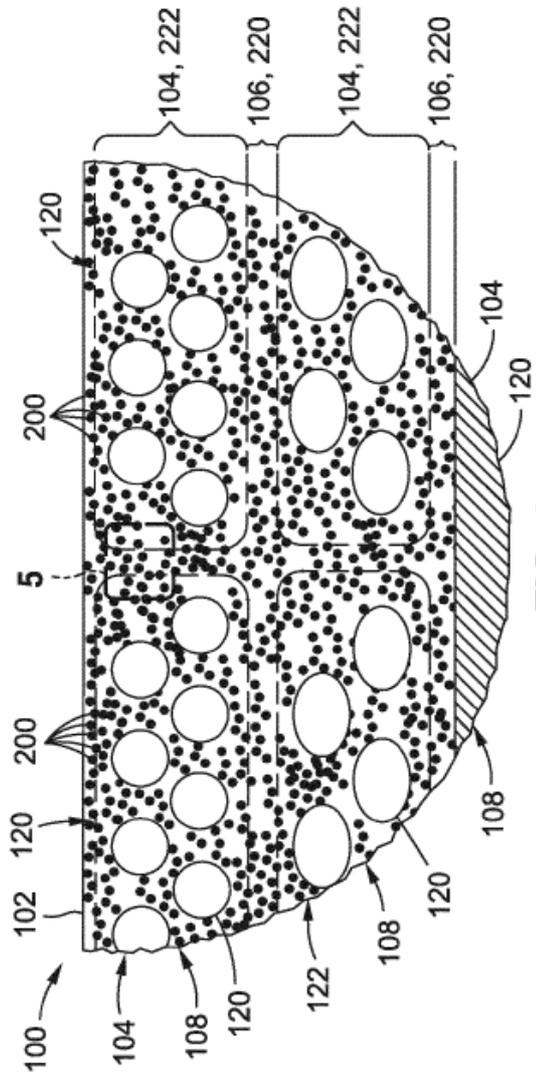


FIG. 4

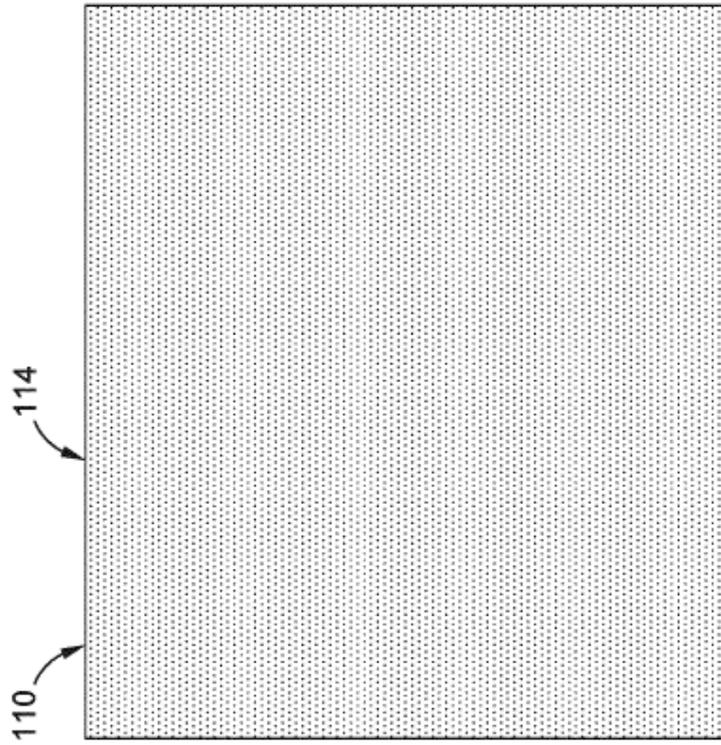


FIG. 5A

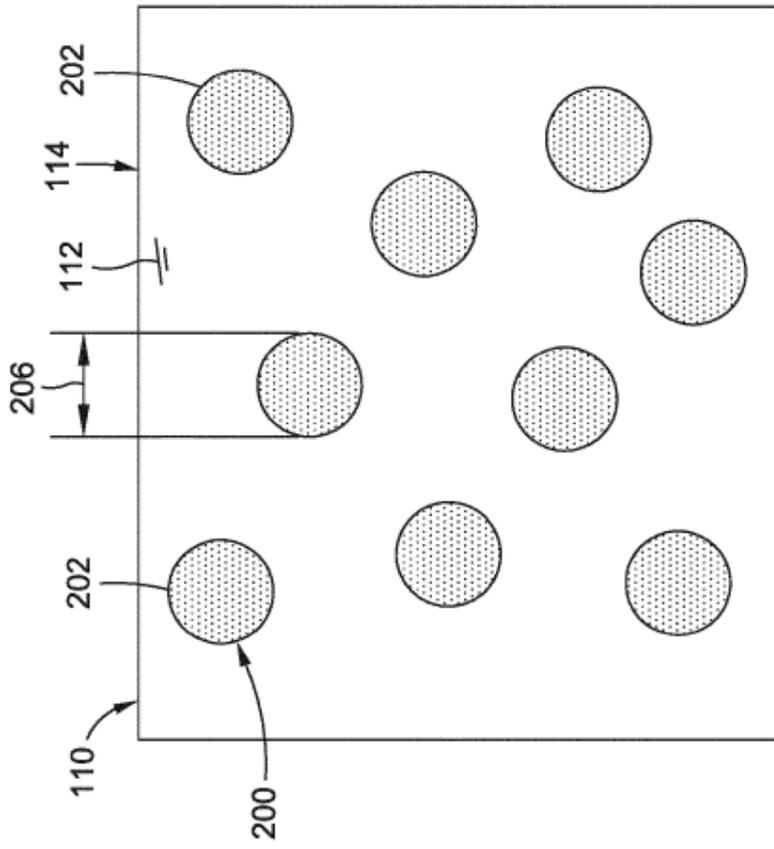
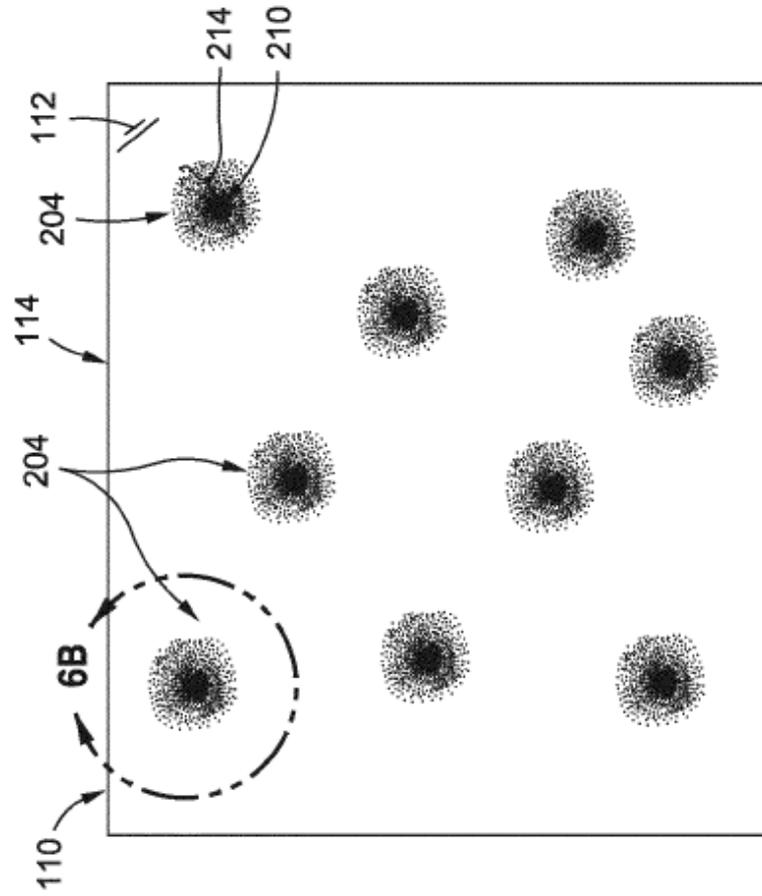
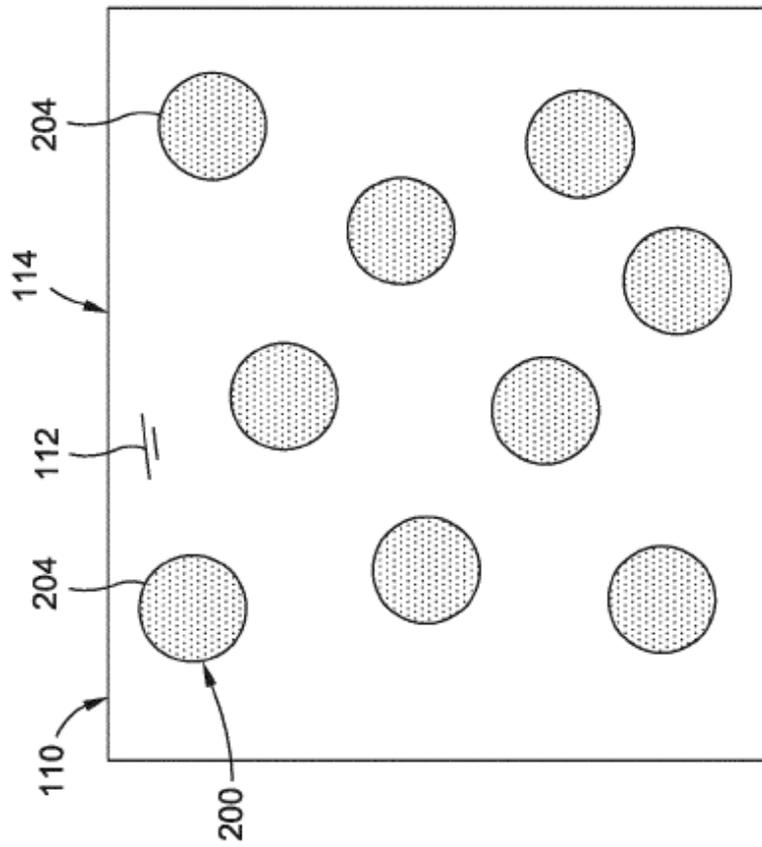


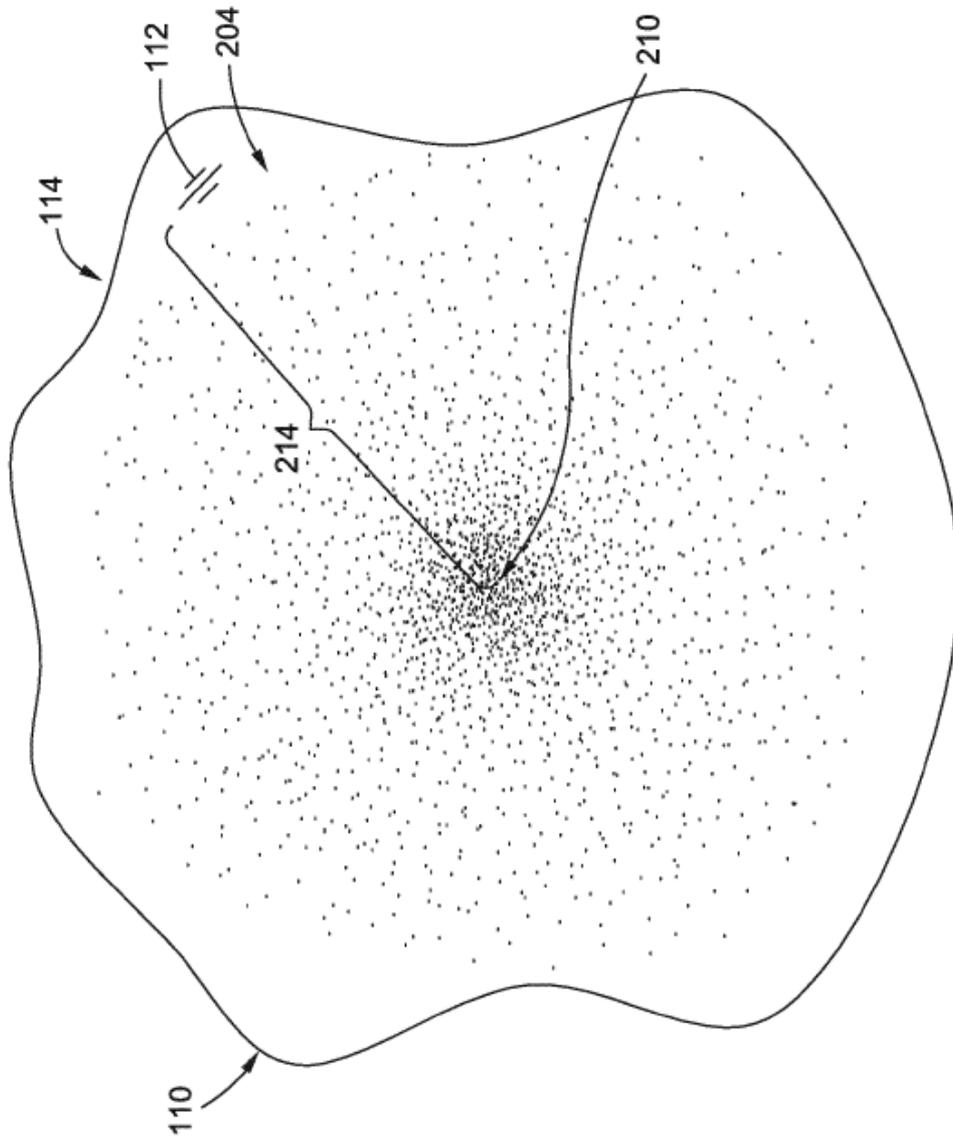
FIG. 5



**FIG. 6A**



**FIG. 6**



**FIG. 6B**

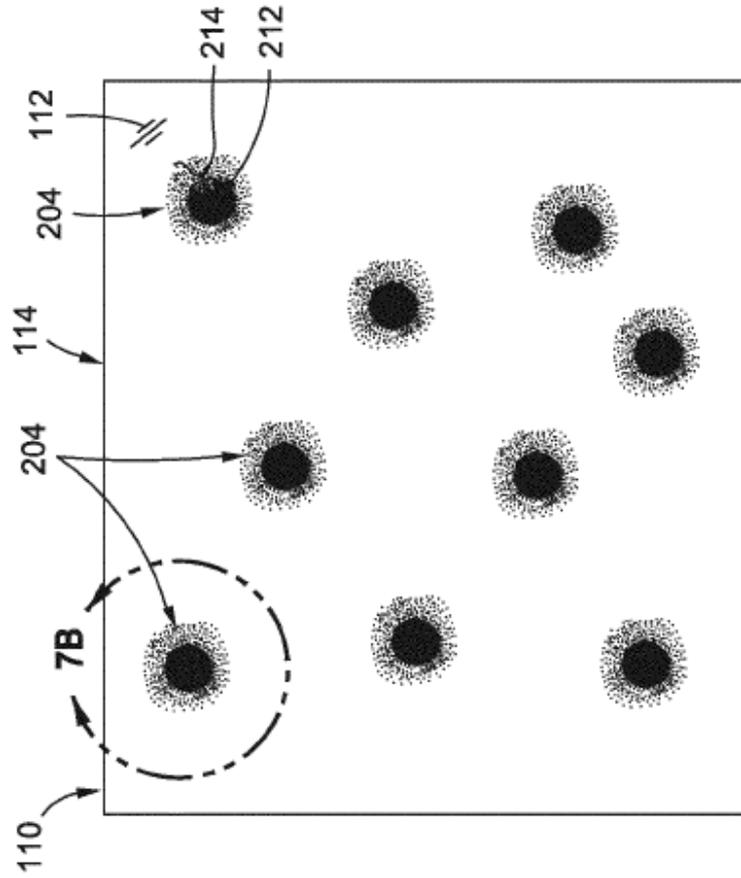


FIG. 7A

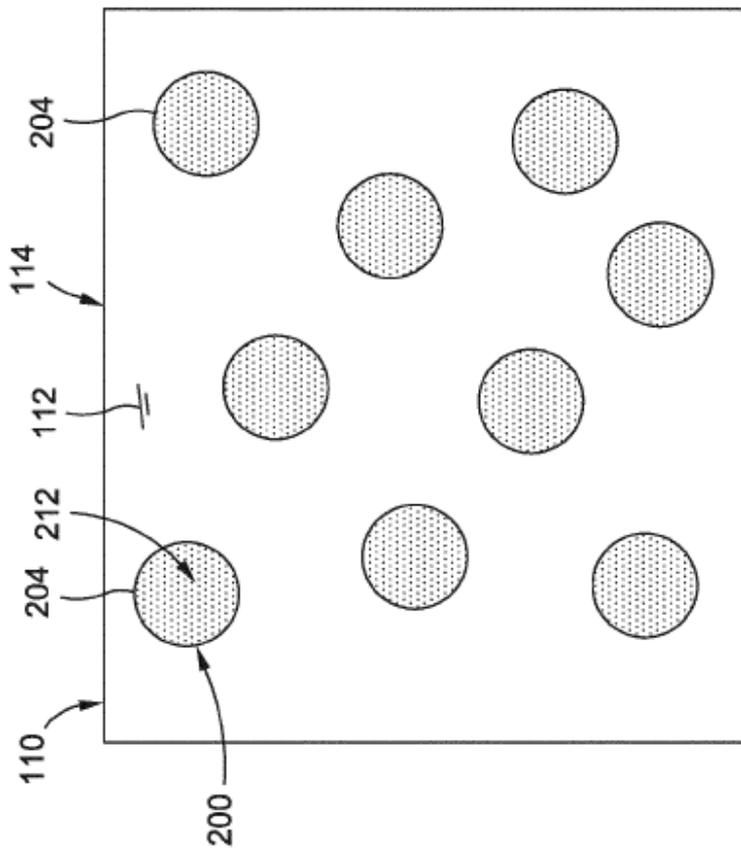
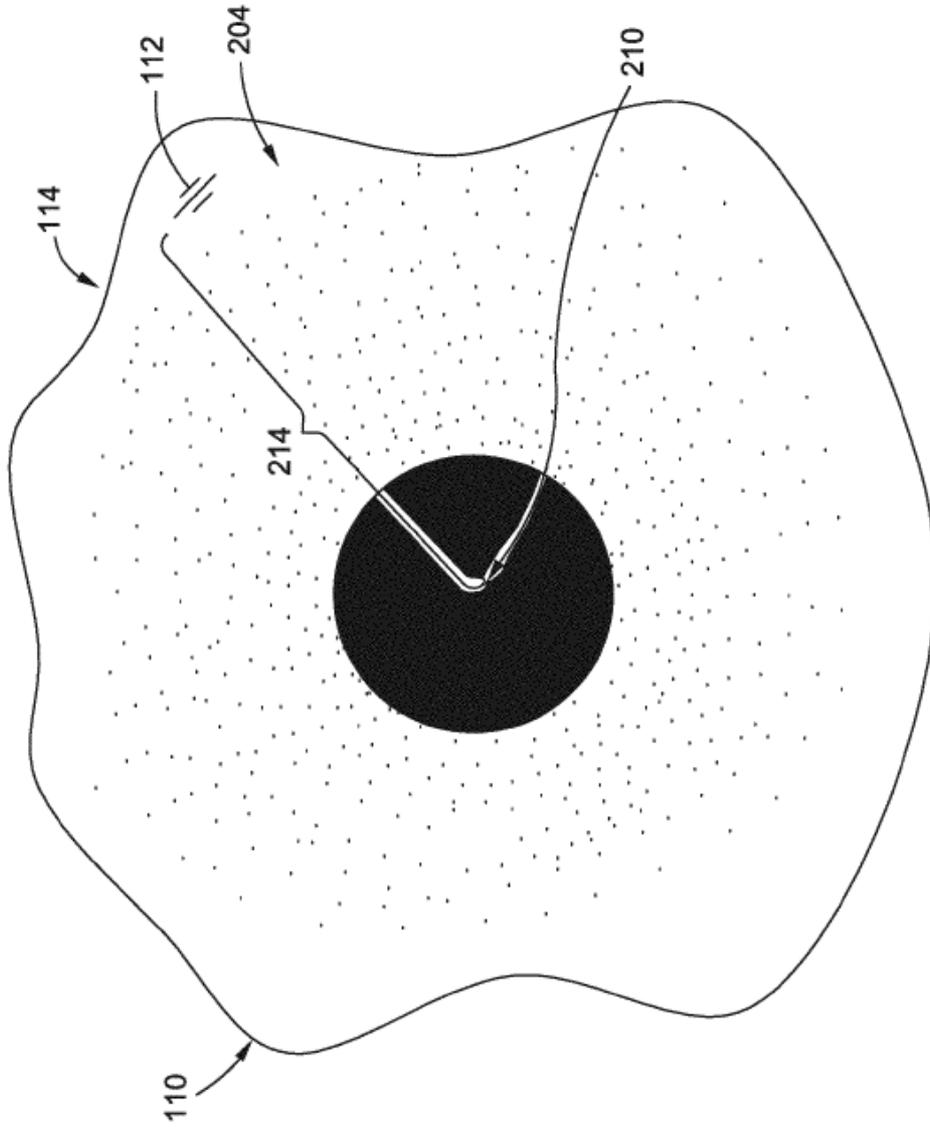


FIG. 7



**FIG. 7B**

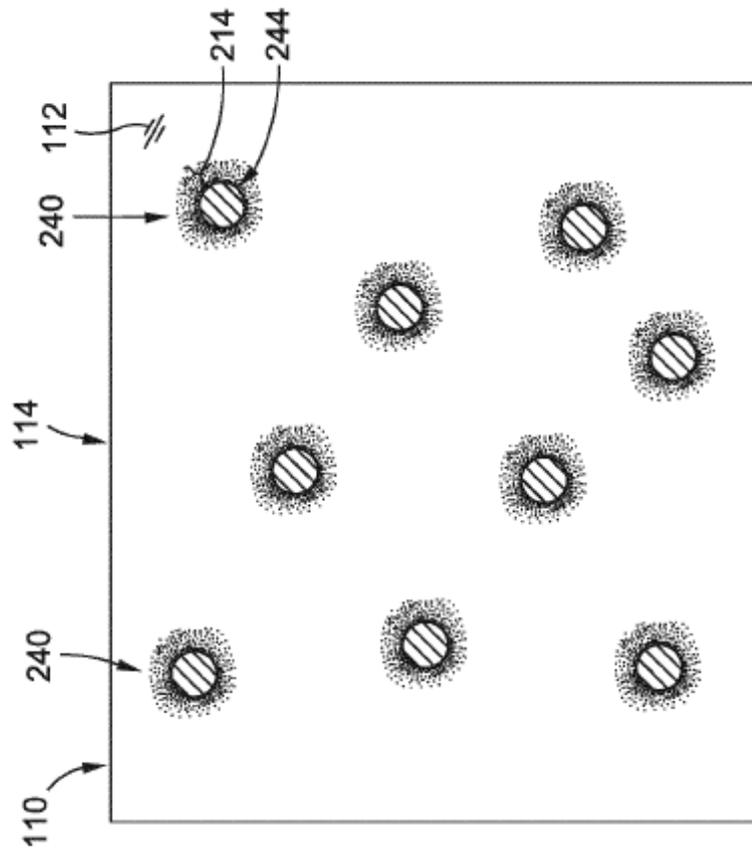


FIG. 8A

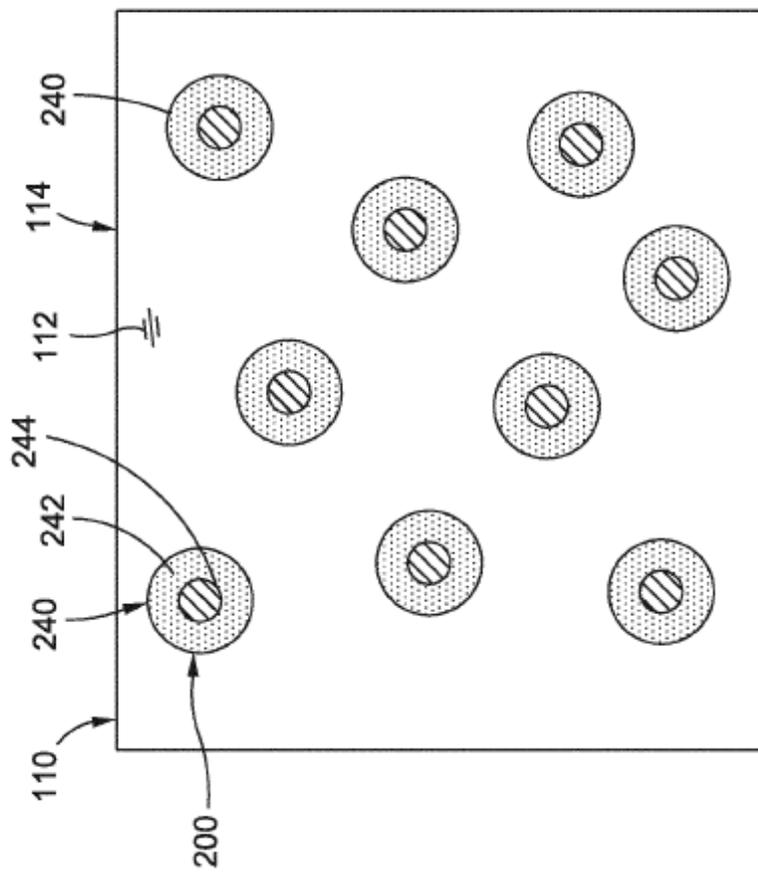


FIG. 8

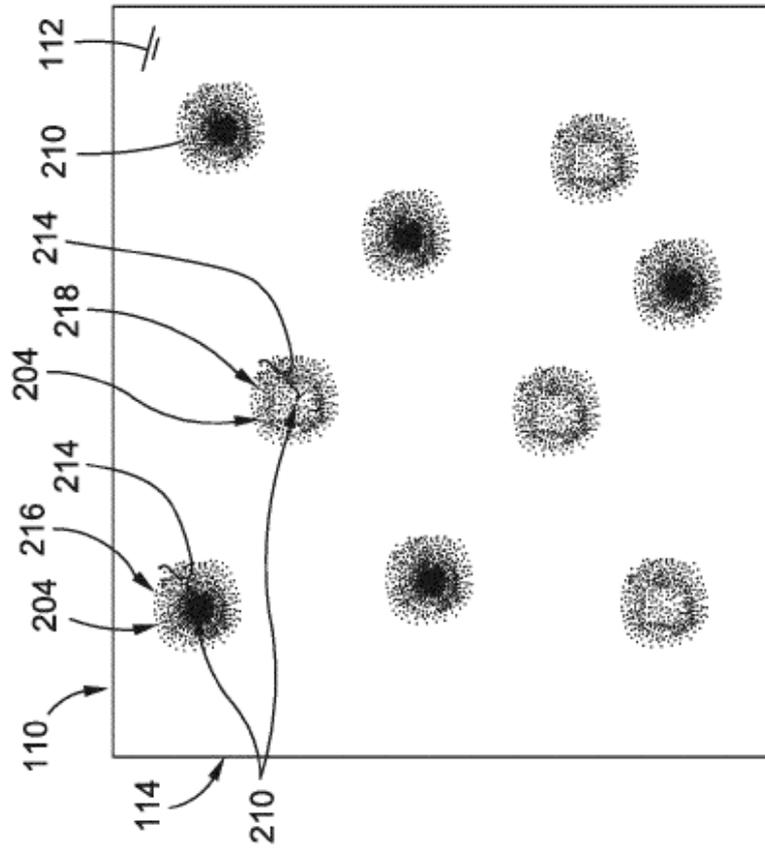


FIG. 9A

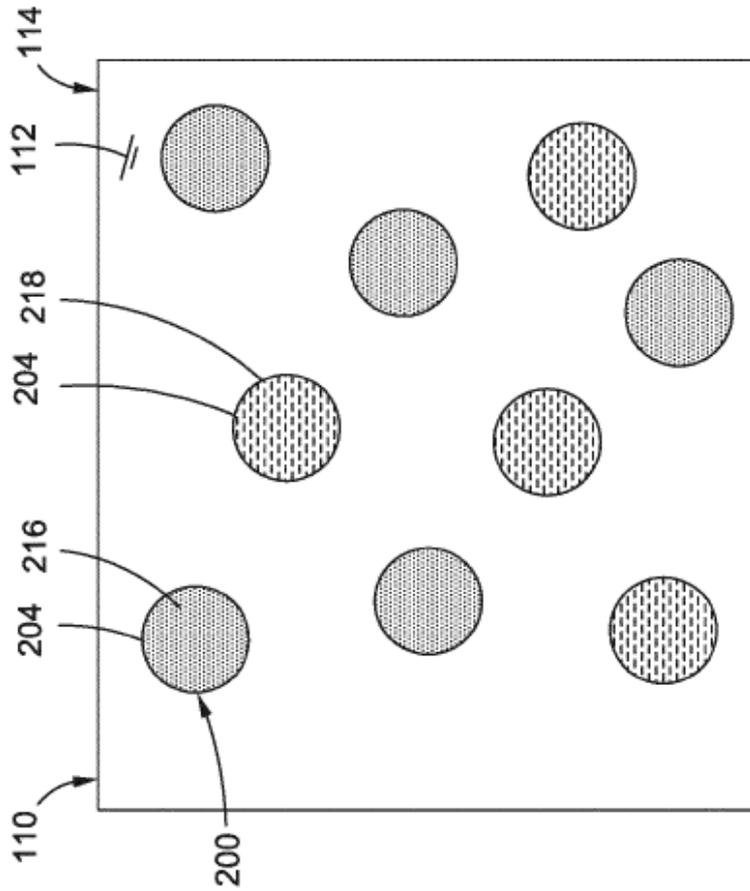


FIG. 9

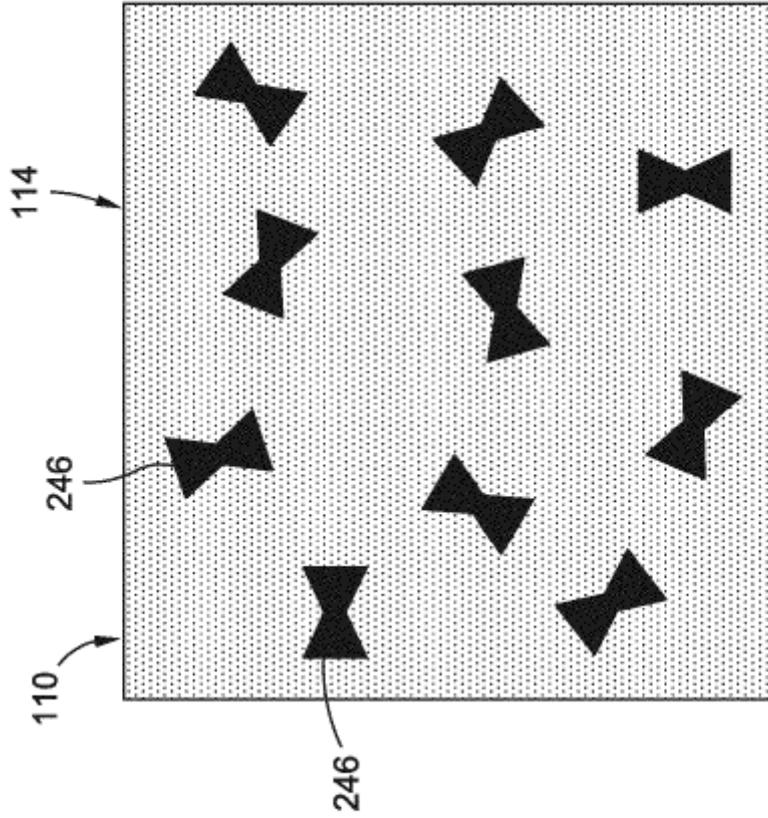


FIG. 10A

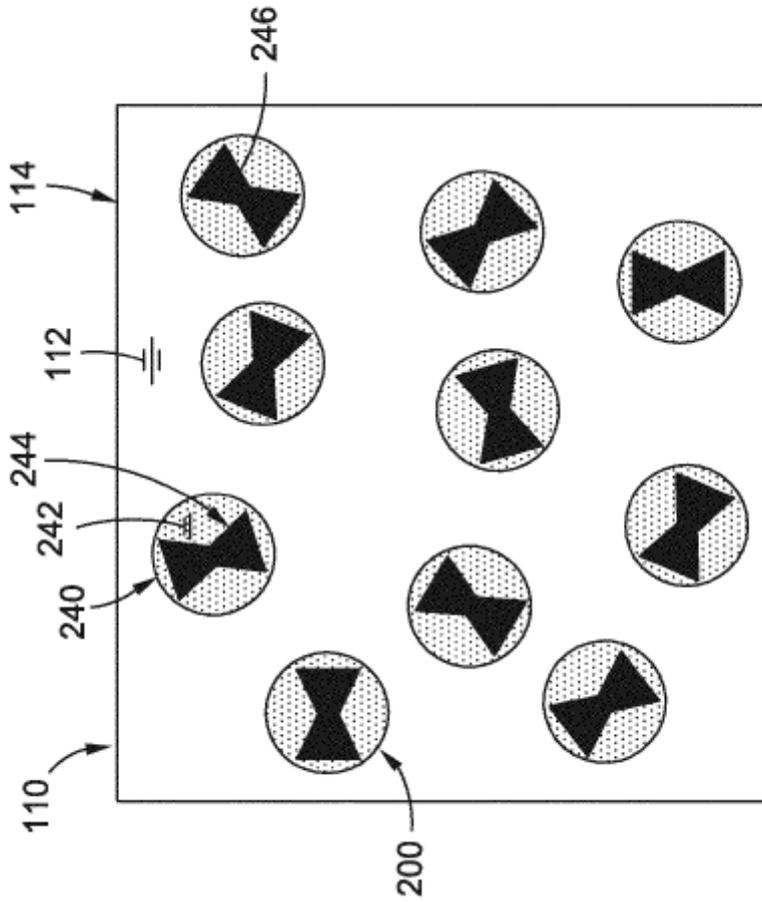
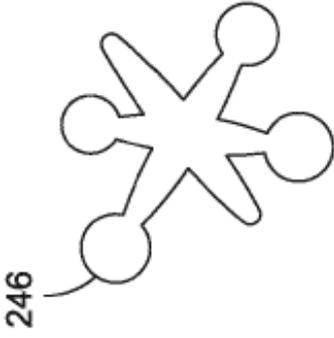
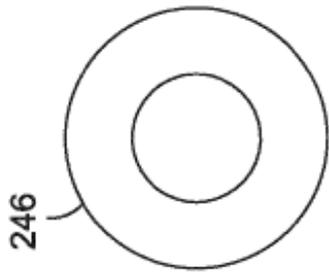


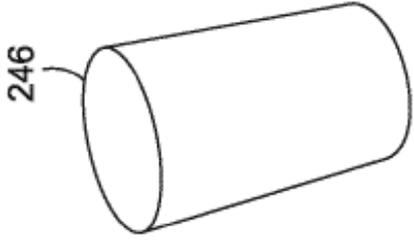
FIG. 10



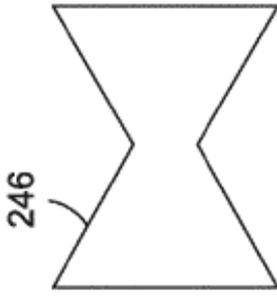
**FIG. 11**



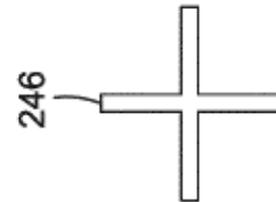
**FIG. 12**



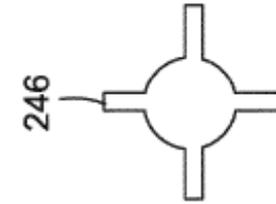
**FIG. 13**



**FIG. 14**



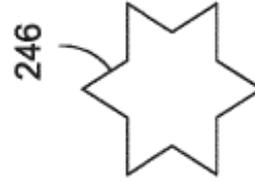
**FIG. 15**



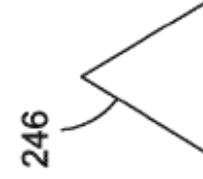
**FIG. 16**



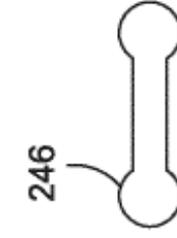
**FIG. 17**



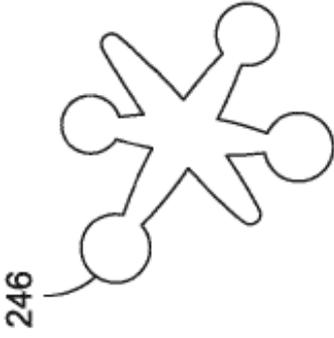
**FIG. 18**



**FIG. 19**



**FIG. 20**



**FIG. 21**

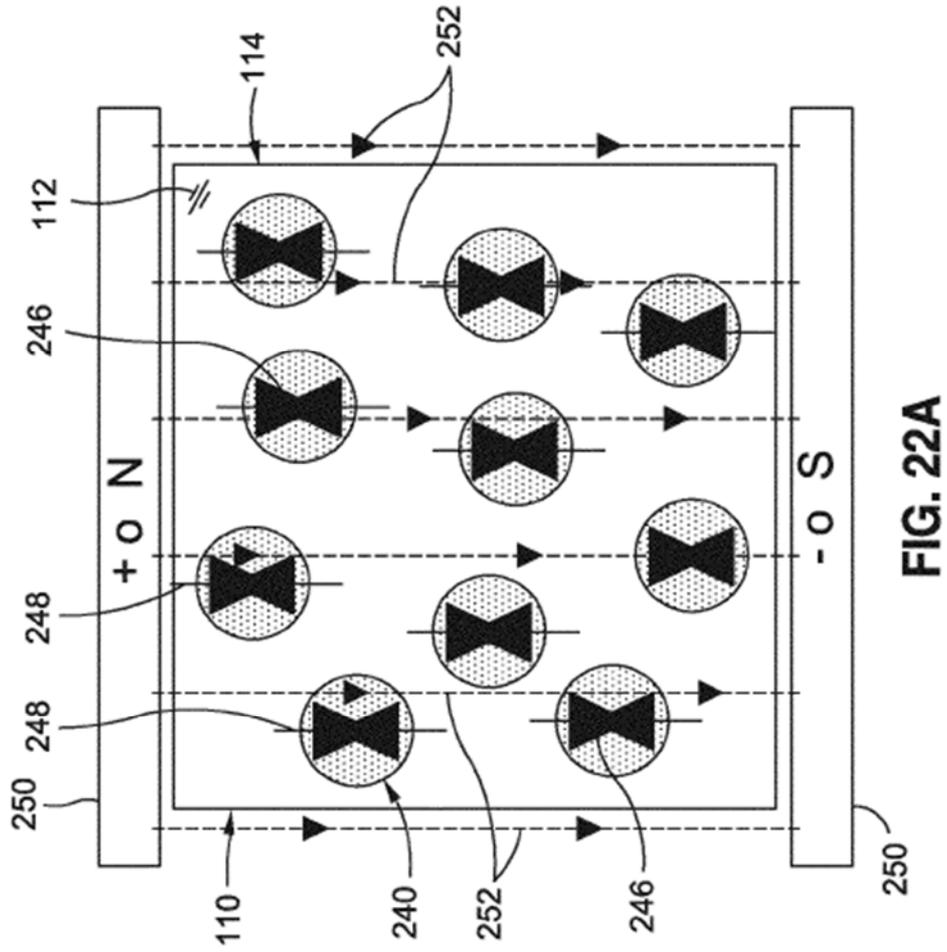


FIG. 22A

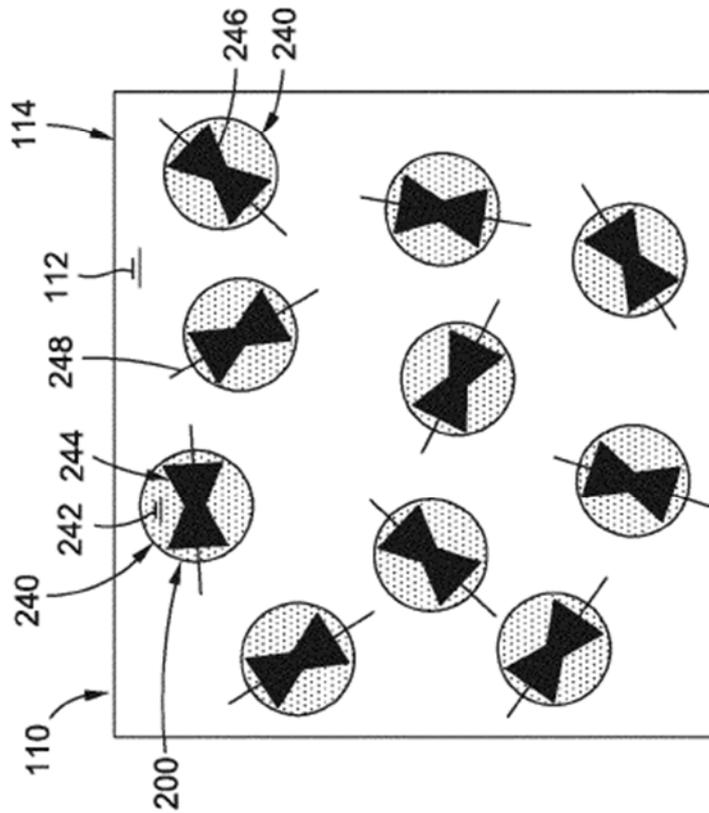


FIG. 22

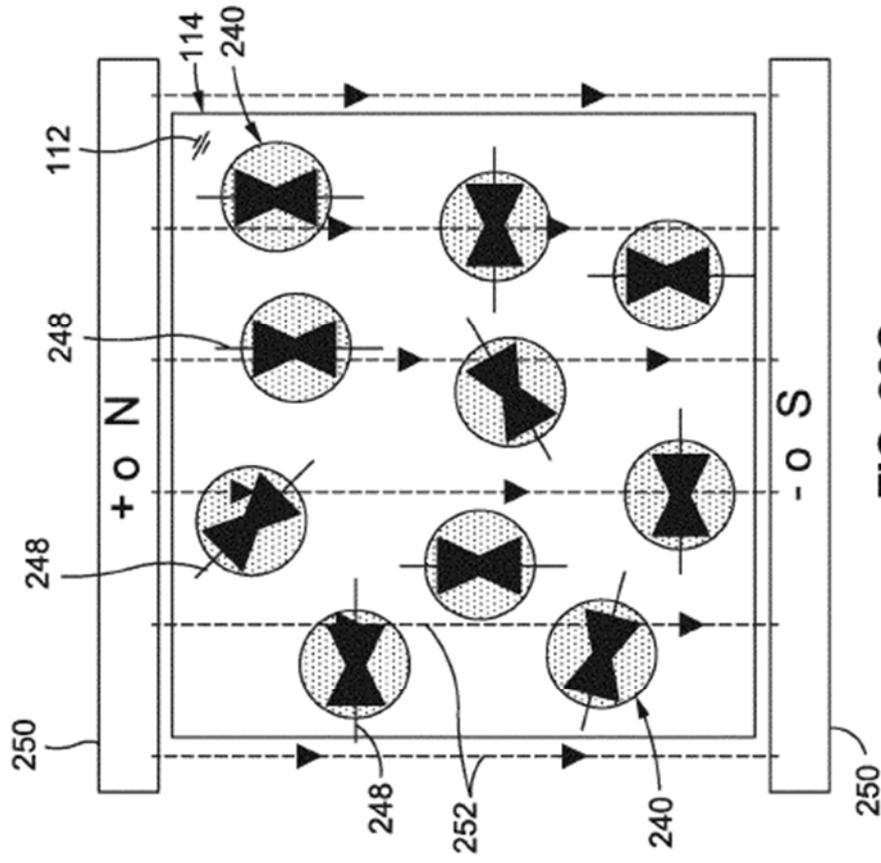


FIG. 22C

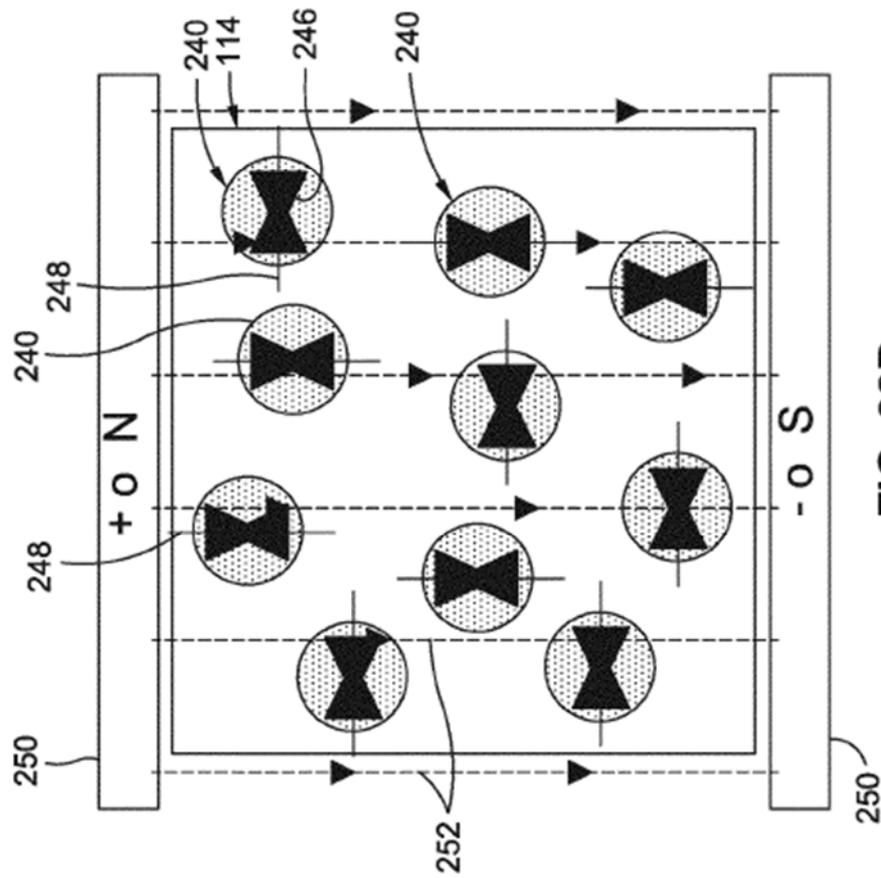


FIG. 22B

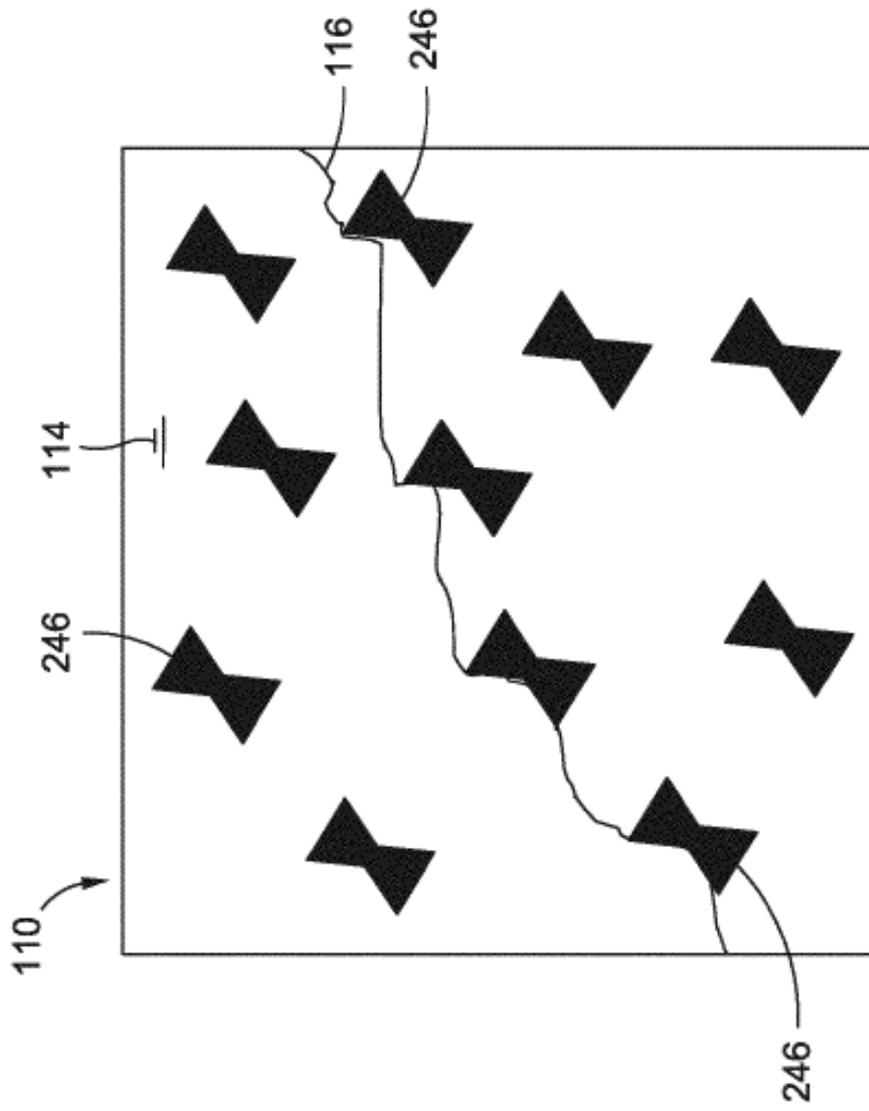


FIG. 23

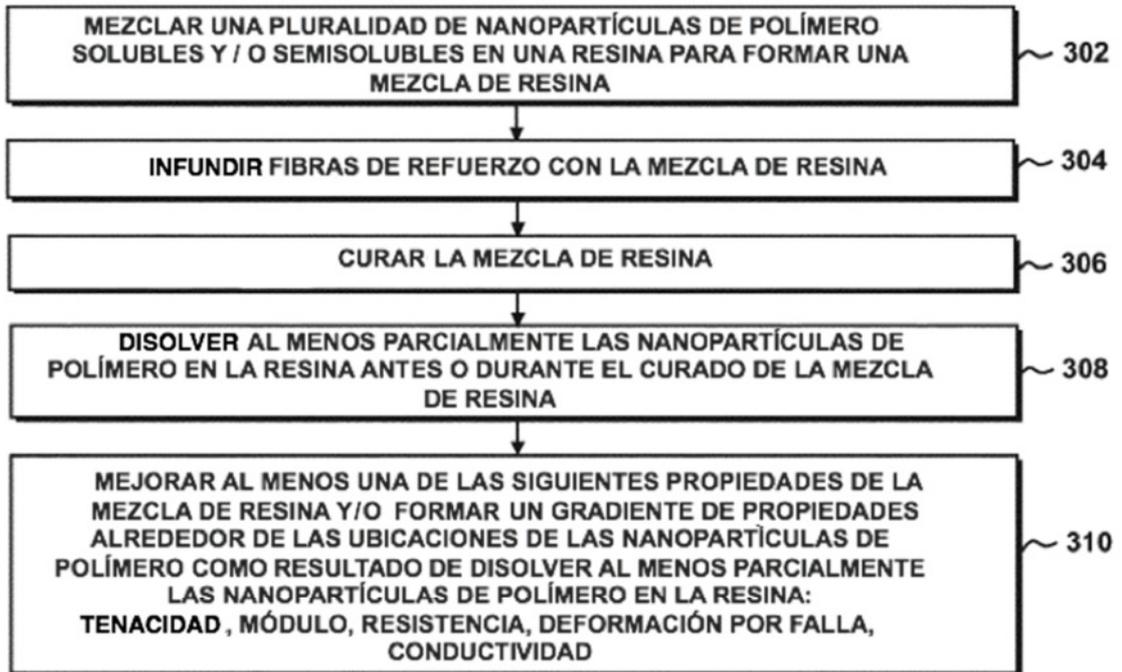
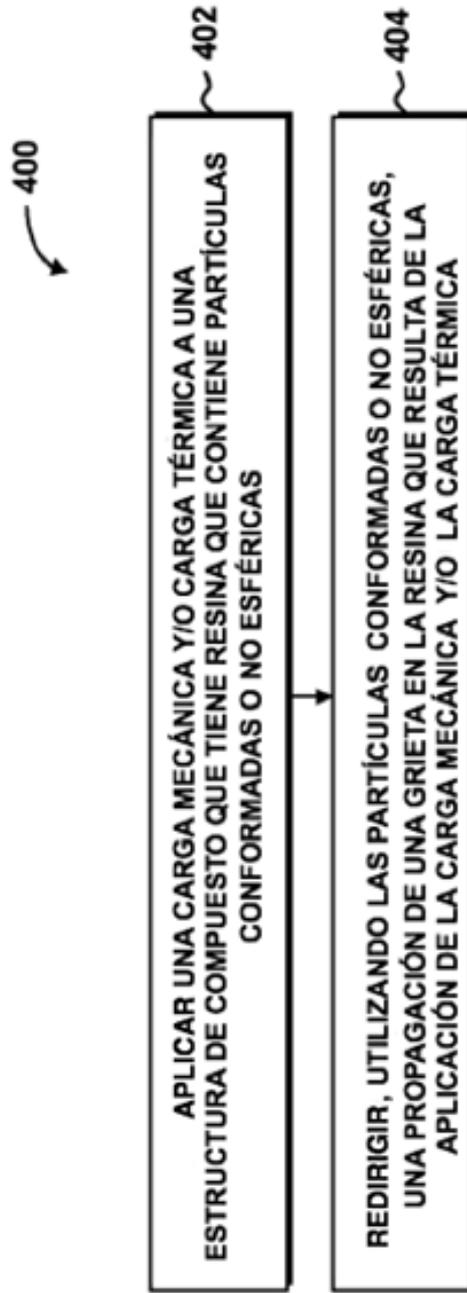


FIG. 24



**FIG. 25**