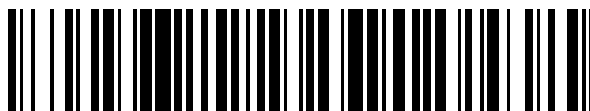


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 751 421**

51 Int. Cl.:

D01F 9/12 (2006.01)

C08K 7/24 (2006.01)

C08J 5/06 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2015 E 15188443 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2019 EP 3040307**

54 Título: **Fibra de grafeno para materiales compuestos aeroespaciales**

30 Prioridad:

05.01.2015 US 201514589036

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

31.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HUMFELD, KEITH DANIEL y
GRIESS, KENNETH H.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 751 421 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

Fibra de grafeno para materiales compuestos aeroespaciales

Antecedentes

5 Esta divulgación se refiere en general a materiales compuestos aumentados con grafeno, estructuras de material compuesto que incluyen partes componentes hechas de materiales compuestos aumentados con grafeno y métodos para fabricar materiales compuestos aumentados con grafeno y estructuras de material compuesto con partes componentes hechas de materiales compuestos aumentados con grafeno.

10 Los materiales compuestos se utilizan en la fabricación de una amplia variedad de estructuras y partes componentes debido a su alta resistencia y rigidez, bajo peso, resistencia a la corrosión y otras propiedades favorables. Por ejemplo, en la industria aeroespacial, los materiales compuestos se están utilizando ampliamente para fabricar estructuras aeroespaciales y partes componentes para estructuras aeroespaciales como costillas, largueros, paneles, fuselajes, alas, cajas de ala, tanques de combustible, ensambles de cola y otros componentes que son partes de una aeronave, porque son livianos y fuertes, y por lo tanto proporcionan economía de combustible y otros beneficios. Como se usa en el presente documento, el término "estructura de material compuesto" significa una estructura que se manufactura, fabrica o ensambla, en su totalidad o en parte, a partir de una o más partes componentes hechas de materiales compuestos (es decir, componentes de materiales compuestos) que incluyen, entre otros, estructuras aeroespaciales.

20 Un tipo de material compuesto comúnmente utilizado en la industria aeroespacial es el plástico reforzado con fibra de carbono ("CFRP"). El CFRP generalmente comprende una o más capas de material compuesto u hojas enrolladas juntas para formar una lámina, laminado o capa. Cada una de las capas u hojas de material compuesto comprende un material de refuerzo y un material de matriz. El material de la matriz rodea, une y soporta el material de refuerzo, y generalmente es un polímero no conductor como una resina epoxi. Para aplicaciones aeroespaciales, se usa una resina de grado aeroespacial como material de matriz, que normalmente tiene cuatro (4) grupos epóxido en cada molécula de monómero epoxi para formar múltiples conexiones. El material de refuerzo proporciona resistencia estructural al material de la matriz y al CFRP, y generalmente consiste en hebras de fibra de carbono o filamentos de carbono, que son eléctricamente conductores. Las fibras de carbono se forman típicamente como hilados de carbono que comprenden un número definido de filamentos de carbono. Para aplicaciones aeroespaciales, los hilados de carbono pueden comprender haces de filamentos de carbono que varían de aproximadamente 1000 a aproximadamente 24000 filamentos de carbono; se pueden usar hilados de carbono que tengan hasta aproximadamente 300000 filamentos de carbono en otras aplicaciones.

35 Es deseable aumentar la cantidad de carbono en el CFRP para mejorar aún más las propiedades mecánicas y/o eléctricas de las estructuras de material compuesto sin aumentar el peso o alterar otras propiedades deseables. Pero, simplemente aumentar la cantidad de material de refuerzo de fibra de carbono en CFRP no cumple con este objetivo y no es rentable. Otras formas de carbono, como el grafeno, que tiene una resistencia mecánica y una conductividad térmica excepcionales, tendrían efectos beneficiosos en las estructuras de material compuesto. El grafeno es un arreglo hexagonal de átomos de carbono que se extiende sobre dos dimensiones (es decir, tiene un grosor de un átomo) que generalmente se produce en pequeñas escamas (o nanoplaquetas). Cada átomo de carbono en el grafeno está unido covalentemente a otros tres átomos de carbono, lo que proporciona una resistencia excepcional. Sin embargo, mezclar grafeno en una resina epoxídica que comprende fibras de carbono hace que la resina epoxídica sea más débil a la tensión en todas las direcciones porque el grafeno no se unirá con las fibras de carbono y no interactúa mucho con la resina epoxídica.

45 Por consiguiente, hay espacio para mejorar las propiedades mecánicas y eléctricas de las estructuras de material compuesto y los métodos relacionados para fabricar estructuras de material compuesto que proporcionan ventajas sobre las estructuras de material compuesto y los métodos de fabricación conocidos.

Resumen

50 Los propósitos anteriores, así como otros, se logran integrando fibras de grafeno que tienen una forma alargada similar a la fibra en forma de una lámina o película de grafeno enrollada o retorcida en materiales compuestos de CFRP como un suplemento o como un reemplazo para fibras de refuerzo de carbono. En una forma enrollada de las fibras de grafeno, la película de grafeno se enrolla en un ligero ángulo en una orientación en espiral superpuesta. Tal fibra de grafeno enrollada tiene un núcleo hueco que se extiende longitudinalmente a través de la fibra de grafeno enrollada.

55 En ciertas realizaciones, la película de grafeno utilizada para formar fibras de grafeno se funcionaliza con grupos amina formados en una superficie externa de la película de grafeno y grupos epóxido formados en al menos un borde de la película de grafeno. En una realización de la forma enrollada de la fibra de grafeno, los grupos amina se forman en un área funcionalizada en la superficie externa de la película de grafeno que está dentro de aproximadamente 10 micras de al menos un borde de la película de grafeno. En una forma retorcida de la fibra de grafeno, los grupos amina se forman en cualquier parte de ambas superficies de la película de grafeno.

En comparación con las fibras de carbono tradicionales, la cristalinidad de las fibras de grafeno descritas se mejora y es uniforme a través de la fibra de grafeno en lugar de solo en la superficie como en las fibras de refuerzo de carbono tradicionales. Esto da como resultado un área de sección transversal de fibra mayor que participa en la transferencia de carga y un módulo y resistencia significativamente mayores. La fibra de grafeno enrollada con núcleo hueco proporciona una fibra de grafeno con una masa considerablemente menor que las fibras de carbono tradicionales.

Las fibras de grafeno descritas pueden usarse en la formación de materiales compuestos, tales como materiales compuestos de CFRP usando equipos y procesos estándar para formar materiales compuestos preimpregnados. La funcionalización de la película de grafeno con grupos amina en una superficie externa de la película de grafeno y grupos epóxido en al menos un borde de la película de grafeno mejora la interacción entre las fibras de grafeno y el material de la matriz de resina en el material compuesto hasta el punto de que la fibra de grafeno se convierte en parte del complejo de resina macromolecular.

En algunas realizaciones, la película de grafeno utilizada para formar la fibra de grafeno tiene al menos un orificio colocado aleatoriamente en la película de grafeno. El al menos un orificio es sustancialmente circular con un diámetro de aproximadamente 1-20 nanómetros. En estas realizaciones, toda la superficie externa de la película de grafeno puede funcionalizarse con grupos amina y todos los bordes de la película de grafeno, incluidos los bordes formados por los orificios, pueden funcionalizarse con grupos epóxido. Es decir, el área funcionalizada de la película de grafeno se extiende por todo el ancho de la película de grafeno. Los materiales compuestos que comprenden estos tipos de fibras de grafeno son macromoléculas compuestas por un monómero de amina base (como 44'DDS) y un monómero epoxi de base (como Bisfenil F), el cual penetra en los orificios en la película de grafeno en las fibras de grafeno y proporciona múltiples conexiones entre la película de grafeno y el material de matriz de resina en el material compuesto.

De acuerdo con un método de la divulgación, se proporciona un método para aumentar la resistencia, la rigidez y el módulo de un material compuesto que comprende fibras de refuerzo y un material de matriz. Las fibras de grafeno descritas en el presente documento se combinan con un material de matriz de resina para formar un material preimpregnado, y el material preimpregnado es curado para formar el material compuesto con mayor resistencia, rigidez y módulo.

Las estructuras de material compuesto, incluidas las estructuras aeroespaciales, que comprenden partes componentes hechas con materiales compuestos que tienen las fibras de grafeno descritas, los aeronaves que comprenden tales estructuras de material compuesto y los métodos para fabricar tales estructuras de material compuesto también se consideran dentro del alcance de la presente divulgación. Otros objetos, características y ventajas de las diversas realizaciones en la presente divulgación se explicarán en la siguiente descripción detallada con referencia a los dibujos adjuntos.

Breve descripción de los dibujos

La FIGURA 1 es una ilustración de una vista en perspectiva de una aeronave que puede incorporar los materiales compuestos descritos aquí.

La FIGURA 2 es una ilustración de un material compuesto típico que comprende fibras de refuerzo de carbono y un material de matriz.

La FIGURA 3 es una ilustración de una realización de una fibra de grafeno hecha por enrollamiento de una lámina de grafeno y un equipo de ejemplo para producir una fibra de grafeno por enrollamiento de acuerdo con esta divulgación.

La FIGURA 4 es una ilustración de otra realización de una fibra de grafeno hecha retorciendo una lámina de grafeno y equipo de ejemplo para producir una fibra de grafeno mediante retorcimiento de acuerdo con esta divulgación.

La FIGURA 5 es una ilustración de una realización de una película de grafeno con funcionalización con grupo amina y grupo epóxido que puede usarse en los materiales compuestos mejorados de esta descripción.

La FIGURA 6 es una ilustración de equipo de ejemplo para producir una película de grafeno con funcionalización con grupo amina.

La FIGURA 7 es una ilustración de una sección de una película de grafeno que se funcionaliza con un orificio.

La FIGURA 8 es una ilustración de un diagrama de flujo de un método de ejemplo para fabricar un compuesto reforzado con fibra de grafeno con mayor resistencia, módulo y rigidez.

Descripción detallada

En la siguiente descripción detallada, se describen diversas realizaciones de fibras de grafeno y materiales compuestos hechos con fibras de grafeno con referencia a estructuras aeroespaciales para ilustrar los principios generales en la presente divulgación. Un experto en la materia reconocerá que la presente divulgación se puede practicar en otras aplicaciones o entornos análogos y/o con otras variaciones análogas o equivalentes de las

realizaciones ilustrativas. Por ejemplo, las fibras de grafeno y los materiales compuestos hechos con fibras de grafeno se pueden usar en cualquier industria que busque los beneficios de materiales fuertes y livianos. Un experto habitual en la técnica reconocerá y apreciará que los materiales compuestos y los métodos relacionados de aumentar la resistencia, la rigidez y el módulo en los materiales compuestos de la divulgación se pueden usar en cualquier número de aplicaciones que involucren tales vehículos y estructuras. También debe tenerse en cuenta que aquellos métodos, procedimientos, componentes o funciones que son comúnmente conocidos por personas de habilidad ordinaria en el campo de la divulgación no se describen en detalle en este documento.

Con referencia más particularmente a los dibujos, la FIGURA 1 es una ilustración de una vista en perspectiva de una aeronave 10 de ejemplo que puede incorporar una estructura 26 de material compuesto que comprende un material compuesto que tiene fibras de grafeno de acuerdo con esta divulgación. Como se muestra en la FIGURA 1, la aeronave 10 comprende un fuselaje 12, una nariz 14, una cabina 16, alas 18, una o más unidades 20 de propulsión, una porción 22 de cola vertical y porciones 24 de cola horizontales. Aunque la aeronave 10 mostrado en la FIGURA 1 es generalmente representativo de una aeronave comercial de pasajeros que tiene una o más estructuras 26 de material compuesto, las enseñanzas de las realizaciones descritas pueden aplicarse a otras aeronaves de pasajeros, aeronaves de carga, aeronaves militares, helicópteros y otros tipos de aeronaves o vehículos aéreos, también como vehículos aeroespaciales, satélites, vehículos de lanzamiento espacial, cohetes y otros vehículos aeroespaciales, así como botes y otras embarcaciones, trenes, automóviles, camiones, autobuses u otros vehículos o artículos adecuados que tengan estructuras de material compuesto.

Las estructuras 26 de material compuesto pueden ser cualquier tipo de estructura que se manufacture, fabrique o ensamble, total o parcialmente, a partir de una o más partes componentes hechas de materiales compuestos. En la FIGURA 2 se muestra una ilustración a modo de ejemplo de un material 28 compuesto típico de tipo CFRP que comprende una sola capa de fibras 30 de refuerzo de carbono impregnadas con un material 32 de matriz. Un proceso típico para fabricar dicho material 28 compuesto comprende combinar cientos de miles de fibras 30 de refuerzo de carbono para formar un lecho de fibras 30 de refuerzo de carbono, y luego impregnar el lecho con el material 32 de matriz. El material 32 de matriz rodea, une y soporta las fibras 30 de refuerzo de carbono y generalmente es un polímero no conductor tal como una resina 33 epoxídica. Para aplicaciones aeroespaciales, se usa una resina de grado aeroespacial como material matriz 32, que tiene cuatro (4) grupos epóxido en cada molécula de monómero epoxídico para formar múltiples conexiones. Típicamente, las moléculas son epoxis trifuncionales o tetrafuncionales y aminas bifuncionales. Dado que un componente es al menos trifuncional, el resultado de la extensa reacción química de epoxiamina es una estructura dendrímica, que proporciona resistencia y tenacidad mayores que las resinas epoxi bifuncionales de grado no aeroespacial. Las resinas de grado aeroespacial adecuadas para los materiales compuestos de esta descripción incluyen sistemas de resina de epoxiamina que tienen una temperatura de curado en el intervalo de aproximadamente 250°F a 355°F. Ejemplos de tales resinas incluyen, entre otros, una resina epoxi endurecida 3900-2 disponible de Toray Resin Company, una división de Toray Industries, Inc., Troy, Michigan y CYCOM® 977-3 y CYCOM® 5320-1 resinas de curado disponibles de Cytec Industries Inc., West Paterson, New Jersey.

En vista de sus propiedades excepcionales, el grafeno ha atraído un enorme interés de investigación en los últimos años, particularmente en el campo de la electrónica. El grafeno ahora se puede hacer sin defectos o con defectos controlados en una monocapa molecular de longitud y ancho ilimitados (es decir, se puede escalar para el procesamiento de rollo a rollo), con un tamaño de grano del orden de 100 nanómetros. Los defectos controlados pueden incluir grupos terminados en amino (o grupos amina) u otra funcionalización química con densidad controlada. El grafeno también puede formarse con orificios que tengan un tamaño y ubicación predeterminados. Además, el grafeno ahora puede ser oxidado por ácidos débiles en todo o en parte para formar derivados de grafeno, como el óxido de grafeno (GO) y el óxido de grafeno reducido (rGO), que tiene grupos epóxido en todo el grafeno, en parte del grafeno, o solamente en sus bordes.

Se ha determinado que la integración de las fibras 34A, 34B de grafeno como se describe en este documento, que tiene una forma alargada similar a una fibra en forma de película de grafeno enrollada o retorcida, en materiales 28 compuestos de tipo-CFRP (como el que se muestra en la FIGURA 2) como suplemento para o como reemplazo de las fibras 30 de refuerzo de carbono proporciona beneficios sustanciales a la resistencia, rigidez y módulo de los materiales 28 compuestos. Las FIGURAS 3-4 ilustran dos realizaciones de ejemplo de fibras 34A, 34B de grafeno, respectivamente, en las que una película 35 de grafeno se enrolla en un ángulo ligero A en una orientación en espiral superpuesta para formar la conformación alargada de fibra 34A de grafeno (FIGURA 3) o la película 35 de grafeno se retuerce para formar la conformación alargada de fibra 34B de grafeno (FIGURA 4). Estas realizaciones se describen adicionalmente a continuación.

La película 35 de grafeno empleada en todas las realizaciones descritas en el presente documento se forma como una lámina de grafeno larga y delgada que tiene un ancho en el intervalo de aproximadamente 50 micrómetros a aproximadamente 500 micrómetros desde un primer borde 44 a un segundo borde 46. La película 35 de grafeno puede enrollarse en un carrete 42 para dispensarse para formar las fibras 34A, 34B de grafeno. La película 35 de grafeno puede incluir funcionalización en una superficie 48 externa de la película 35 de grafeno y/o en uno o ambos del primer borde 44 y el segundo borde 46. La FIGURA 5 es una ilustración ampliada de un rollo 43 de película 35 de grafeno funcionalizada enrollada en un carrete 42 que ha agregado grupos 50 amina en un área 52 funcionalizada en la superficie 48 externa de la película 35 de grafeno funcionalizado, y grupos 54 epóxido agregados en el primer borde 44 de la película 35 de grafeno

funcionalizada. El área 52 funcionalizada preferiblemente extiende la longitud de la película 35 de grafeno y hasta aproximadamente 10 micras desde el primer borde 44. En otras realizaciones, el área 52 funcional puede extenderse por todo el ancho de la película 35 de grafeno y han agregado grupos 54 epóxido en todos los bordes de la película 35 de grafeno.

- 5 Los grupos 50 amina en la superficie 48 externa de la película 35 de grafeno tienen una densidad superficial de aproximadamente 4.0×10^4 a aproximadamente 2.0×10^{12} grupos por milímetro cuadrado (aproximadamente 4.0×10^4 a aproximadamente 2.0×10^6 grupos por micrómetro cuadrado o aproximadamente 0.4 a aproximadamente 2.0 grupos por nanómetro cuadrado) del área 52 funcionalizada. La densidad superficial de los grupos 50 amina también se puede describir como aproximadamente 0.1% a aproximadamente 5.0% de los átomos 53 de carbono en el área 52 funcionalizada tienen grupos 50 amina unidos a la misma. Es decir, de 1 a 50 átomos 53 de carbono por 1000 átomos de carbono en el área 52 funcionalizada tienen un grupo amina 50 unido al mismo.

- 10 La película 35 de grafeno se puede funcionalizar con grupos 50 amina en la superficie 48 externa mediante varios métodos que incluyen, por ejemplo, los métodos divulgados en la Publicación de los Estados Unidos No. 2014/0121350 A1 a YOU et al., Publicada el 1 de mayo de 2014, para preparar un material compuesto de poliimida-grafeno, y el método descrito en Matei, Dan G. et al., "Functional Single-Layer Graphene Sheets from Aromatic Monolayers", Advanced Materials, 2013, 25, 4146-4151, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, Alemania.

- 15 En un método de producción de película 35 de grafeno, ilustrado en la FIGURA 6, las moléculas 56 de hidrocarburo aromático policíclico (HAP) se adsorben en un sustrato 58, y las interacciones de sus anillos aromáticos hacen que formen una monocapa 60 autoensamblada (SAM). El resto de cada molécula 56 de PAH más allá de sus primeros anillos aromáticos se adhiere hacia arriba desde la SAM 60. Las moléculas 56 de PAH pueden administrarse al sustrato 58 a través de boquillas 57 dispuestas a lo ancho del sustrato 58. Al incluir una segunda especie de moléculas de PAH con un grupo amina a una concentración baja en relación con la primera especie PAH, se puede formar una SAM 60 con grupos 50 amina adicionales. Por ejemplo, una de cada 100 moléculas aromáticas puede tener un grupo amina 50 extra sobresaliente. En la FIGURA 6, tres de las cuatro boquillas 57 entregan una primera especie de PAH (PAH # 1) y la cuarta boquilla 57A colocada cerca al borde 59 del sustrato 58 entrega una segunda especie de PAH (PAH # 2) para que los grupos 50 amina se coloquen cerca al borde 59, que se convierte en el primer borde 44 en la película 35 de grafeno. Se produce cierta mezcla entre las boquillas 57, 57A para formar un área 61 de gradiente de funcionalización de amina creciente hacia el único borde 59. En otras realizaciones, cualquier número de las boquillas 57 pueden suministrar la segunda especie de PAH (PAH # 2) para funcionalizar cualquier ancho de la película 35 de grafeno. La superficie del sustrato 58 a la que se adsorben las moléculas de PAH se convierte en la superficie 48 externa de la película 35 de grafeno. La irradiación electrónica se usa para inducir enlaces entre las moléculas aromáticas en el sustrato 58 para formar una nanomembrana de carbono (CNM). La fusión inducida por temperatura en un vacío o bajo atmósfera protectora completará la conversión de CNM en grafeno.

- 20 Se pueden usar otros métodos para agregar grupos 50 amina, y se puede agregar cualquier tipo de estructura de amina incluyendo, por ejemplo, 4,4'-diaminodifenilsulfona; 1-(4-aminofenil)-1,3,3-trimetilindan-5-amina; N,N-bis(4-aminofenil)benceno-1,4-diamina; 4,4'-metilendianilina; 4,4'-oxidianilina; 3,3'-[1,3-fenilenbis (oxi)]dianilina; 4,4'-(9H-fluoreno-9,9-diil)dianilina; 4,4'-[1,3-fenilenbis(oxi)]dianilina; 4,4'-metilénbis(2-etilanilina); 3,3'-[(2,2-dimetilpropano-1,3-diil)bis(oxi)]dianilina; 3,3'-[1,4-fenilenbis(metileno)]dianilina; 4,4'-sulfonilbis(N-metilanilina); 4,4'-[1,4-fenilenbis(oxi)]dianilina; 3,3'-sulfonildianilina; anilina; 4,4'-(fenilfosforil)dianilina; 3-aminofenol; 4,4'-metilendiciclohexanamina; 4,6-dietil-2-metilbenceno-1,3-diamina; 2-(aminometil)-2,5,5-trimetilciclohexanamina; 4,4'-tiodianilina; 2,2'-dimetilbifenil-4,4'-diamina; N-isopropil-N'-fenilbenceno-1,4-diamina; N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenilbenceno-1,4-diamina (fenil DMB); y N-ciclohexil-N'-fenilbenceno-1,4-diamina (fenil CH).

- 25 Con referencia a la FIGURA 5, la película 35 de grafeno tiene una densidad lineal de grupos 54 epóxido formados en al menos uno del primer borde 44 y el segundo borde 46 de la película 35 de grafeno, preferiblemente en el lado del área 52 funcionalizada, de aproximadamente 7000 a aproximadamente 70000 grupos por milímetro (o aproximadamente 0.007 a aproximadamente 0.7 grupos por nanómetro, o aproximadamente 7 a aproximadamente 700 por micrómetro). En otras realizaciones, todos los bordes de la película 35 de grafeno pueden tener una densidad lineal de grupos 54 epóxido. La densidad de los grupos 54 epóxido también puede representarse como aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% de átomos de carbono en el primer borde 44 de la película 35 de grafeno que tiene grupos 54 epóxido unidos a la misma. Es decir, de 1 a 100 átomos 53 de carbono por 1000 átomos 53 de carbono tiene un grupo 54 epóxido unido al mismo.

- 30 La película 35 de grafeno puede funcionalizarse con grupos 54 epóxido adicionales por oxidación. El grafeno, en general, puede ser oxidado por ácidos débiles en su totalidad o en parte para formar derivados de grafeno, como el óxido de grafeno (GO) y el óxido de grafeno reducido (rGO), que tiene grupos 54 epóxido a través del derivado de grafeno, sobre parte del derivado de grafeno, o solo en sus bordes. El ácido débil atacaría primero los bordes 44, 46 de la película 35 de grafeno donde hay terminaciones 62 de hidrógeno. La cantidad de oxidación está determinada por la fuerza del ácido y el tiempo de exposición. Ejemplos de ácidos débiles incluyen ácido fórmico, ácido acético y sulfuro de hidrógeno. Se observa que "débil" no significa que el ácido tenga un pH alto. En cambio, un ácido se describe como débil si solo está parcialmente ionizado en solución. Exponer la película 35 de grafeno

funcionalizada con amina a una solución de ácido fórmico por hasta 30 minutos y luego limpiarla con etanol puede proporcionar la densidad deseada de grupos 54 epóxido.

Se pueden usar otros métodos para agregar grupos 54 epóxido, y se puede agregar cualquier tipo de estructuras de epóxido que incluyen, por ejemplo, 2,2'-[propano-2,2-diil-bis(4,1-fenileneoximetileno)] dioxirano; 2,2'-[metilenbis(4,1-fenileneoximetileno)]dioxirano; 2,2'-[metilenbis(2,1-fenileneoximetileno)] dioxirano; 2,2'-[etano-1,1-diilbis(4,1-fenileneoximetileno)]dioxirano; (Bis M); 4-(oxiran-2-ilmetoxi)-N,N-bis (oxiran-2-ilmetil)anilina; 2,2'-[tiobis(4,1-fenileneoximetileno)]dioxirano; 2,2'-[sulfonilbis(4,1-fenileneoximetileno)] dioxirano; 2,2'-[butano-1,4-diil-bis(oximetileno)]dioxirano; 3-(oxiran-2-ilmetoxi)-N,N-bis(oxiran-2-ilmetil)anilina; 2,2'-oxibis(6-oxabicyclo[3.1.0]hexano); 2,2'-[1,4-fenilenebis(oximetileno)]dioxirano; 2,2'-[prop-1-eno-1,2-diil-bis (4,1-fenileneoximetileno)]dioxirano; 2,2'-[1,3-fenilenebis(oximetileno)]dioxirano; 2,2'-[ciclohexano-1,2-diilbis(oximetileno)]dioxirano; 2,2'-[(2,2-dicloroeteno-1,1-diil)bis(4,1-fenileneoximetileno)]dioxirano; 2,2'- [ciclohexano-1,4-diilbis(metileto-neoximetileno)]dioxirano; (Bis I); (Bis AF); (Bis Z); (Bis C); (Bis TMC); (Bis P); 2,2'-[propano-2,2-diilbis [(2,6-di-bromo-4,1-fenilene)oximetileno]]dioxirano; 7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-ilmetil 7-oxabicyclo[4.1.0]heptano-3-carboxilato.

Opcionalmente, como se muestra en la FIGURA 7, la película 35 de grafeno puede funcionalizarse adicionalmente añadiendo al menos un orificio 64 a través de la película 35 de grafeno para proporcionar bordes 66 adicionales donde se pueden formar grupos 54 epóxido. El al menos un orificio 64 puede formarse proporcionando energía (tal como con un láser) para eliminar moléculas de la SAM antes de la formación del CNM, como se describe en este documento. Preferiblemente, el al menos un orificio 64 está formado en la película 35 de grafeno para tener una forma sustancialmente circular con un diámetro de aproximadamente 1-2 nanómetros y un tamaño de aproximadamente 12-80 átomos 37 de carbono. Es decir, aproximadamente 12-80 átomos 53 de carbono son retirados de la película 35 de grafeno para formar al menos un orificio 64 en la película 35 de grafeno. El al menos un orificio 64 puede colocarse en un patrón aleatorio o predeterminado en cualquier lugar de la película 35 de grafeno. La película de grafeno tiene una densidad de orificios 64 en el rango de aproximadamente 4E7 a aproximadamente 4E10 orificios por milímetro cuadrado, o aproximadamente 1 orificio por 1000 a 1 millón de átomos de carbono. Los orificios 64 en la película 35 de grafeno proporcionan espacio para que las moléculas en, por ejemplo, un material 32 de matriz de resina penetren en los orificios 64 y sean restringidas mecánicamente por la película 35 de grafeno, mejorando así por tanto las capacidades de unión.

Haciendo referencia nuevamente a la FIGURA 3, la película 35 de grafeno se enrolla en una orientación en espiral para formar una fibra 34A de grafeno enrollada con una forma alargada similar a fibra. El enrollamiento se puede lograr mediante cualquier método conocido para enrollar una película o material de lámina. Por ejemplo, un pasador 36 cilíndrico se puede colocar cerca de una esquina de la película 35 de grafeno y la película 35 de grafeno se puede enrollar alrededor del pasador 36. Se pueden formar múltiples capas 35 de película de grafeno enrollado alrededor del pasador 36 moviendo el rodillo 43 de la película 35 de grafeno longitudinalmente en ambas direcciones a lo largo del pasador 36. El pasador 36 se retira cuando se enrolla una cantidad suficiente de película 35 de grafeno para formar el diámetro deseado de la forma alargada similar a fibra. El diámetro de la fibra 34A de grafeno enrollada está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1 micrómetro a aproximadamente 7 micrómetros, y de aproximadamente 5 micrómetros a aproximadamente 7 micrómetros para uso en aplicaciones aeroespaciales. Durante el proceso de enrollamiento, se debe aplicar tensión a la película 35 de grafeno en el rango de aproximadamente 0,001 Newtons (N) por metro de ancho de la lámina de grafeno. El pasador utilizado para enrollar la película 35 de grafeno puede hacerse con técnicas litográficas hasta diámetros de decenas de nanómetros. Preferiblemente, el diámetro del pasador es inferior a aproximadamente 500 nanómetros para formar un área hueca central o núcleo en la forma alargada de fibra de la fibra 34A de grafeno enrollada que tiene un diámetro de menos de 500 nanómetros. Se pueden usar otros métodos para enrollar una película o material de lámina. Por ejemplo, los métodos de enrollamiento sin pasador pueden usarse para formar una forma alargada similar a una fibra sin área central hueca o núcleo.

La orientación en espiral de la película 35 de grafeno enrollada se forma enrollando la película 35 de grafeno en un ángulo A con respecto a un eje longitudinal del pasador y capas superpuestas de la película 35 de grafeno. El ángulo A es preferiblemente inferior a 0,6 grados, lo que conduce a una relación de 1 ancho a 100 longitudes. Enrollar en un ángulo A más cercano a cero (0) grados es beneficioso porque el diámetro final puede ser más largo.

Las capas sucesivas de la película 35 de grafeno se superponen parcialmente a las capas anteriores envueltas de la película 35 de grafeno de manera que el área 52 funcionalizada en la superficie 48 externa de la película 35 de grafeno no está cubierta y queda expuesta. La distancia 68 de compensación entre las superposiciones 70 adyacentes está determinada por el ángulo A y el diámetro de la película 35 de grafeno enrollada, que cambia a medida que se enrolla. En un ejemplo, una fibra 34A de grafeno tiene un diámetro final de 5 micras, con la película 35 de grafeno enrollada en un ángulo A de 0.6 grados para proporcionar una distancia 68 de compensación entre superposiciones 70 adyacentes de 50 micras.

En una realización de una fibra 34A de grafeno enrollada, la película 35 de grafeno se funcionaliza en su superficie 48 externa con grupos 50 amina en el área 52 funcionalizada y grupos 54 epóxido en el primer borde 44 también en el área 52 funcionalizada. El área 52 funcionalizada está dentro de aproximadamente 10 micras

desde el primer borde 44. Los orificios 64 no son necesarios para la película 35 de grafeno en esta realización. El proceso de envoltura proporciona que el área 52 funcionalizada esté en el exterior de la fibra 34A de grafeno.

En otra realización de una fibra 34A de grafeno enrollada en donde la película 35 de grafeno se funcionaliza con al menos un orificio 64 colocado aleatoriamente en la película 35 de grafeno, toda la superficie 48 externa de la película 35 de grafeno puede funcionalizarse con grupos 50 amina y tanto el primer borde 44 como el segundo borde 46 de la película 35 de grafeno pueden funcionalizarse con grupos 54 epóxido.

Haciendo referencia nuevamente a la FIGURA 4, en otra realización, la película 35 de grafeno se retuerce para formar una fibra 34B de grafeno con una forma alargada similar a una fibra que tiene una conformación 72 retorcida. El retorcimiento se puede lograr mediante cualquier método conocido para retorcer una película o material de lámina, preferiblemente un proceso continuo. En una realización, un extremo de la película 35 de grafeno, tal como el rollo 43, puede estar soportado con algo estacionario, y el extremo 74 libre de la película 35 de grafeno puede estar soportado con algo que pueda girar. Por ejemplo, en un proceso que es continuo con el proceso que forma la película 35 de grafeno, la película 35 de grafeno puede colocarse entre un par de rodillos para aplicar una presión mecánica sobre ella, o entre una superficie y un chorro de aire para adherir la película 35 de grafeno a la superficie para que no pueda girar. Con referencia a la FIGURA 4, una vez que una buena longitud de la película 35 de grafeno atraviesa el par de rodillos o pasa el chorro de aire, el extremo 74 libre de la película 35 de grafeno puede enrollarse alrededor de un bastón 76 y en un carrete o bobina 78 que está acoplado al bastón 76 para movimiento con el bastón 76. El bastón 76 y el carrete o la bobina 78 se pueden girar en la dirección X como se muestra, por ejemplo, en la FIGURA 4 para torcer la película 35 de grafeno para formar la conformación 72 retorcida de la fibra 34B de grafeno mientras el carrete o la bobina gira en la dirección Y para recoger la fibra 34B de grafeno. El bastón 76 se puede girar una o dos veces antes de que el carrete o la bobina 78 comience a girar. La película 35 de grafeno se mantiene preferiblemente a una tensión inferior a 0.001 N durante el proceso de retorcimiento. Se pueden usar otros tipos de dispositivos rotatorios y giratorios. La fibra 34B de grafeno retorcida tiene un diámetro en el intervalo de aproximadamente 1 micrómetro a aproximadamente 7 micrómetros, y de aproximadamente 5 micrómetros a aproximadamente 7 micrómetros para uso en compuestos aeroespaciales.

En una realización de una fibra 34B de grafeno retorcida, la película 35 de grafeno se funcionaliza en una primera superficie 48 con grupos 50 amina en el área 52 funcionalizada y grupos 54 epóxido en el primer borde 44 también en el área 52 funcionalizada. El área 52 funcionalizada está dentro de aproximadamente 10 micras desde el primer borde 44. Los orificios 64 no son necesarios para la película 35 de grafeno en esta realización.

En otras realizaciones de una fibra 34B de grafeno retorcida, toda la primera superficie 48 de la película 35 de grafeno se puede funcionalizar con grupos 50 amina y tanto el primer borde 44 como el segundo borde 46 de la película 35 de grafeno se pueden funcionalizar con grupos 54 epóxido. En otras realizaciones más, tanto la primera superficie 48 como la segunda superficie 49 de la película 35 de grafeno pueden funcionalizarse con grupos 50 amina en el área 52 funcionalizada o en toda la superficie 48 externa y la superficie 49 interna. El proceso de retorcimiento proporciona que los grupos 50 amina siempre están expuestos. Cualquiera de las realizaciones anteriores de la fibra 34B de grafeno retorcida puede funcionalizarse adicionalmente con al menos un orificio 64 colocado aleatoriamente en la película 35 de grafeno.

Todas las realizaciones anteriores de una fibra 34A de grafeno enrollada y fibra 34B de grafeno retorcida pueden usarse para formar un material 28 compuesto como se muestra en la FIGURA 2 de la misma manera que las fibras 30 de refuerzo de carbono se usan para formar materiales 28 compuestos. Cientos de miles de fibras 34A de grafeno enrolladas o fibras 34B de grafeno retorcidas se combinan entre sí o con fibras 30 de refuerzo de carbono para formar un lecho de fibras, y el lecho está impregnado con un material 32 de matriz de resina para formar un preimpregnado de material compuesto, que luego puede conformarse en una estructura 26 de material compuesto y curarse de acuerdo con procesos y equipos conocidos. En una realización, las fibras 34A de grafeno enrolladas o las fibras 34B de grafeno retorcidas pueden combinarse con fibras de carbono para formar un preimpregnado de material compuesto, que luego puede conformarse en una estructura 26 de material compuesto y curarse de acuerdo con procesos y equipos conocidos.

Un diagrama de flujo que ilustra los pasos de un método 100 de fabricación de un compuesto reforzado con fibra de grafeno con mayor resistencia, módulo y rigidez 28 se muestra en la FIGURA 8. El método 100 comprende la etapa 102 de preparar una película 35 de grafeno que tiene opcionalmente grupos 50 amina formados en una superficie 48 externa de la película 35 de grafeno, grupos 54 epóxido formados en al menos uno del primer borde 44 y el segundo borde 46 de la película 35 de grafeno, y/o orificios 64 formados a través de la película 35 de grafeno de acuerdo con la divulgación anterior.

En la etapa 104, la película 35 de grafeno se forma en una conformación alargada de tipo fibra para formar una fibra 34A de grafeno enrollada (FIGURA 3) o una fibra 34B de grafeno retorcida (FIGURA 4) de acuerdo con la divulgación anterior.

En la etapa 106, una pluralidad de fibras 34A, 34B de grafeno se combinan con un material 32 de matriz de resina para formar un material preimpregnado. El material preimpregnado puede comprender las fibras 34A, 34B

- de grafeno en forma unidireccional (alineada) o de tela (tejida), impregnadas en una cantidad deseada con el material 32 de matriz de resina. Preferiblemente, las fibras 34A, 34B de grafeno están preimpregnadas con material 32 de matriz de resina sin curar utilizando equipos y procesos conocidos en la técnica para fabricar materiales preimpregnados. En la etapa 108, el material de preimpregnación es curado para formar un material
- 5 28 compuesto usando equipos y procesos conocidos en la técnica para curar materiales de preimpregnación.

REIVINDICACIONES

1. Una fibra (34A, 34B) de grafeno enrollada que tiene un núcleo hueco que se extiende longitudinalmente a través de la fibra de grafeno enrollada, comprendiendo la fibra de grafeno enrollada una película (35) de grafeno conformada en forma alargada similar a fibra y que tiene grupos (50) amina formados en al menos una superficie (48) externa de la película de grafeno y grupos (54) epóxido formados en al menos un borde (44, 46) de la película de grafeno.
2. La fibra de grafeno de la reivindicación 1, en donde la película de grafeno tiene una densidad lineal de grupos epóxido formados en al menos un borde de aproximadamente 7000 a aproximadamente 700000 grupos por milímetro.
3. La fibra de grafeno de cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en donde aproximadamente del 0.1% a aproximadamente el 10% de los átomos (53) de carbono en el al menos un borde de la película de grafeno tienen grupos epóxido unidos a la misma.
4. La fibra de grafeno de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la forma alargada similar a fibra comprende la película de grafeno en al menos una de una orientación en espiral enrollada formada alrededor de un pasador (36) configurado para ser retirado cuando una cantidad suficiente de la película de grafeno se enrolla para formar el diámetro deseado de la forma alargada similar a fibra.
5. La fibra de grafeno de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde los grupos amina se forman en un área (52) funcionalizada en la superficie externa de la película de grafeno que está dentro de aproximadamente 10 micras de al menos un borde de la película de grafeno.
6. La fibra de grafeno de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde los grupos amina en el área funcionalizada en la superficie externa de la película de grafeno tienen una densidad superficial de aproximadamente $4.0E10$ a aproximadamente $2.0E12$ grupos por milímetro cuadrado del área funcionalizada.
7. La fibra de grafeno de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde aproximadamente 0.1% a aproximadamente 5.0% de átomos de carbono en el área funcionalizada de la película de grafeno tienen grupos amina unidos a la misma.
8. La fibra de grafeno de la reivindicación 4, en donde la orientación en espiral comprende la película de grafeno enrollada en un ángulo inferior a 0.6 grados y capas superpuestas de la película de grafeno.
9. La fibra de grafeno de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde la película de grafeno comprende además al menos un orificio (64) formado a través de la película de grafeno.
10. Un material compuesto que comprende la fibra de grafeno de cualquiera de las reivindicaciones 1-9 y un material (32) de matriz.
11. Un método para aumentar la resistencia de un material compuesto (28), que comprende:
 - formar una fibra (34A, 34B) de grafeno enrollada que tiene un núcleo hueco que se extiende longitudinalmente a través de la fibra de grafeno enrollada, comprendiendo la fibra de grafeno enrollada una película (35) de grafeno formado en una forma alargada similar a fibra y que tiene grupos (50) amina formados en al menos una superficie (48) exterior de la película de grafeno y grupos (54) epóxido formados en al menos un borde (44, 46) de la película de grafeno;
 - combinar un material (32) de matriz de resina con una pluralidad de fibras de grafeno para formar un material preimpregnado; y
 - curar el material preimpregnado para formar el material compuesto.
12. El método de la reivindicación 11, en donde la etapa de formar la fibra de grafeno comprende al menos uno de enrollar la película de grafeno en una orientación en espiral para formar una conformación alargada similar a la fibra (34A) de grafeno o retorcer la película de grafeno para formar la conformación (34B) alargada similar a fibra.
13. El método de cualquiera de las reivindicaciones 11 y 12, en donde la etapa de conformar la fibra de grafeno comprende además mantener una tensión en la película de grafeno a aproximadamente 0.001 N por metro de ancho de película.
14. El método de cualquiera de las reivindicaciones 11-13, en donde la etapa de conformar la fibra de grafeno comprende además formar al menos un orificio (64) en la película de grafeno.
15. El método de cualquiera de las reivindicaciones 11-14, que comprende además combinar fibra de carbono con la fibra de grafeno para formar el material preimpregnado.

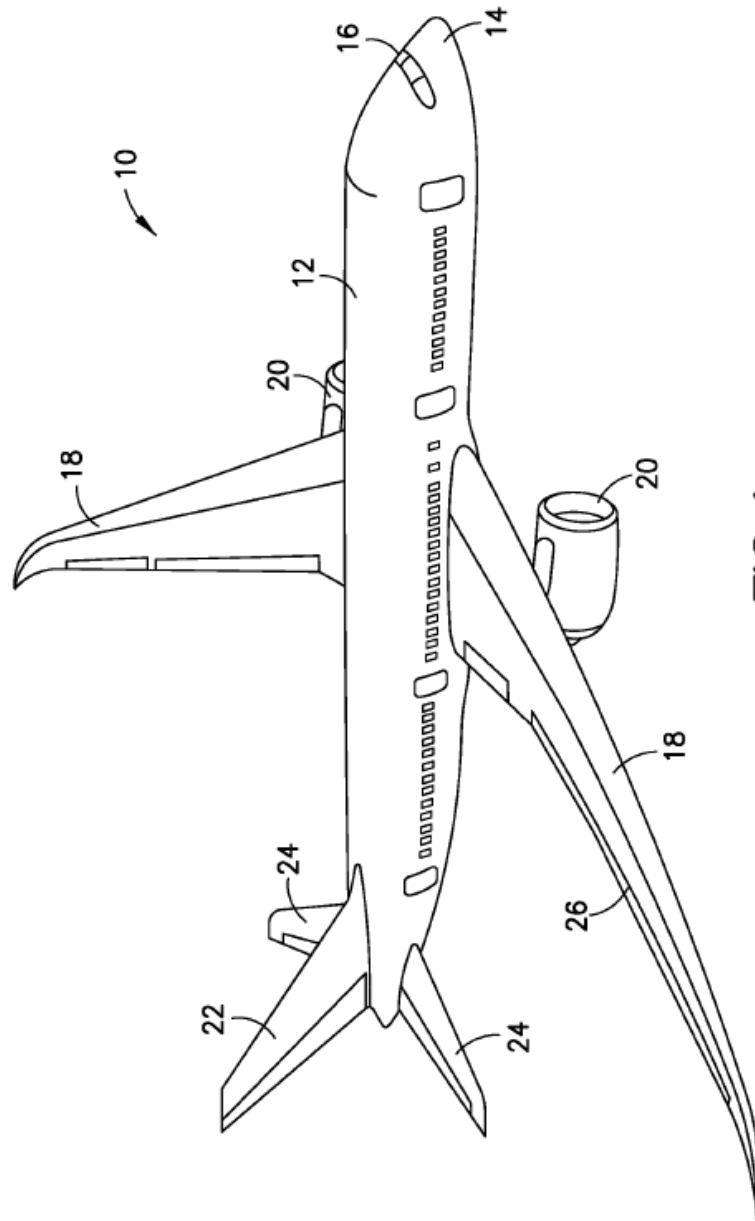


FIG. 1

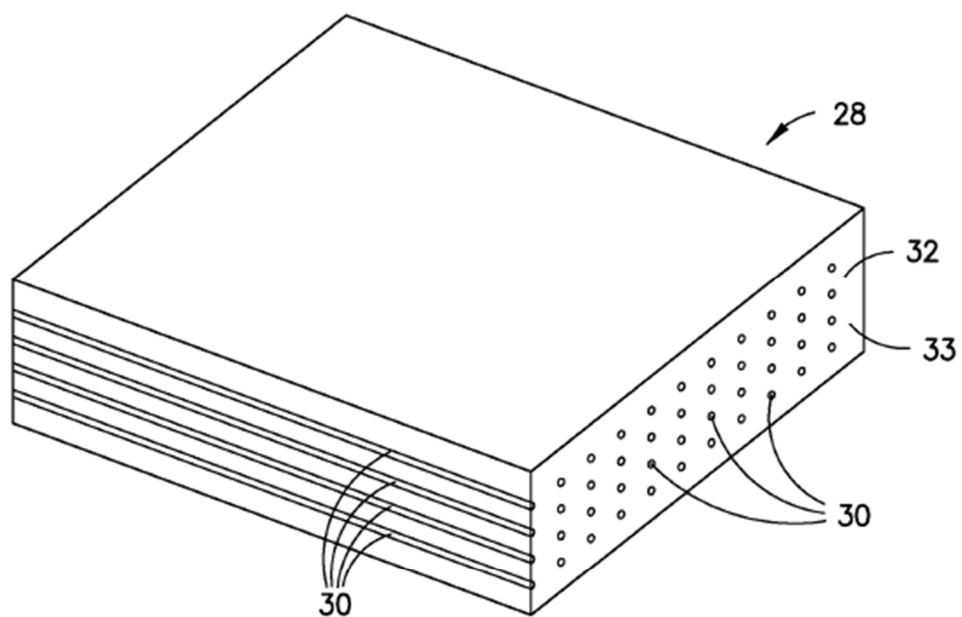


FIG.2
TÉCNICA ANTERIOR

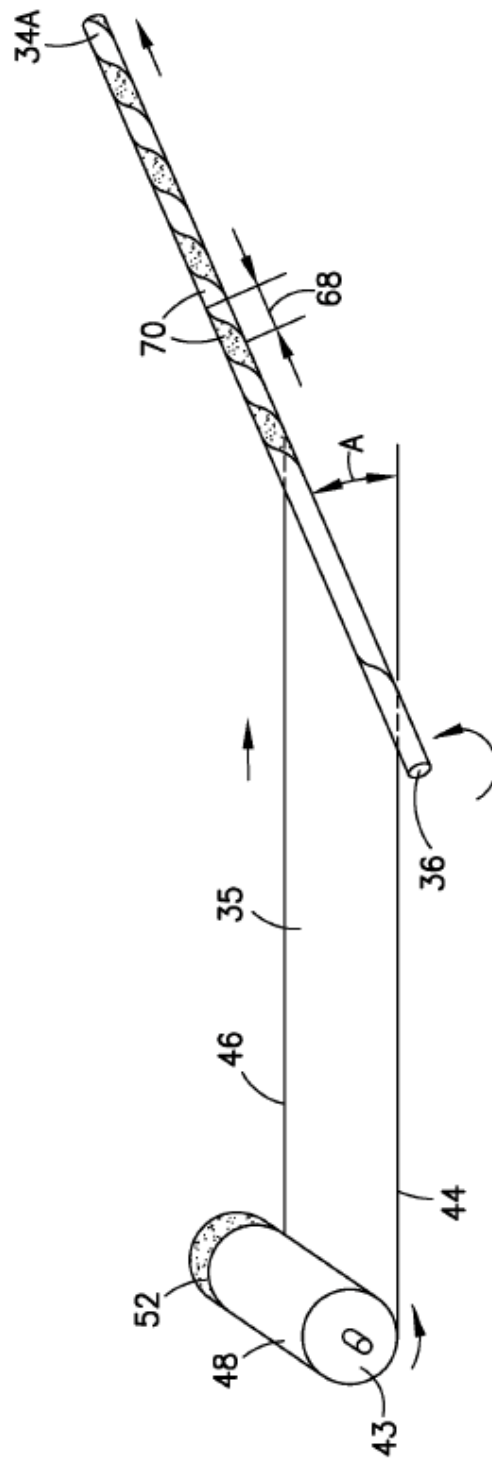
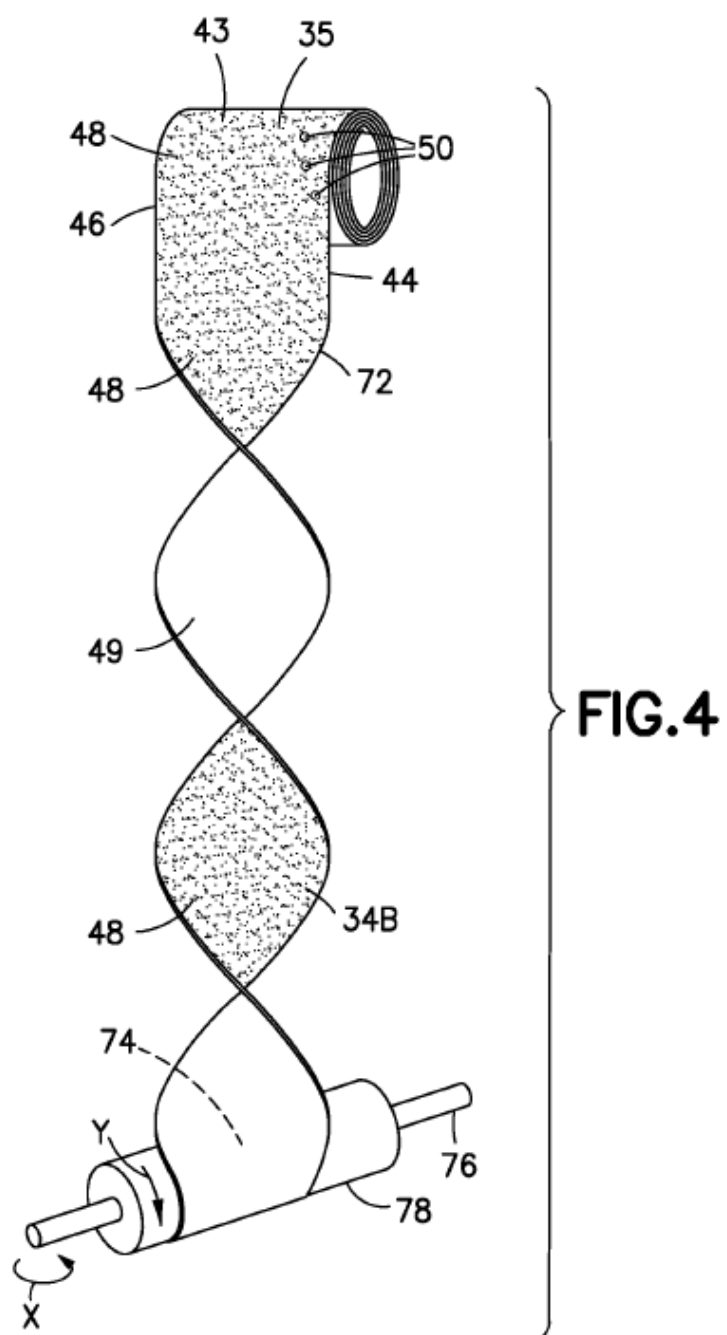


FIG. 3



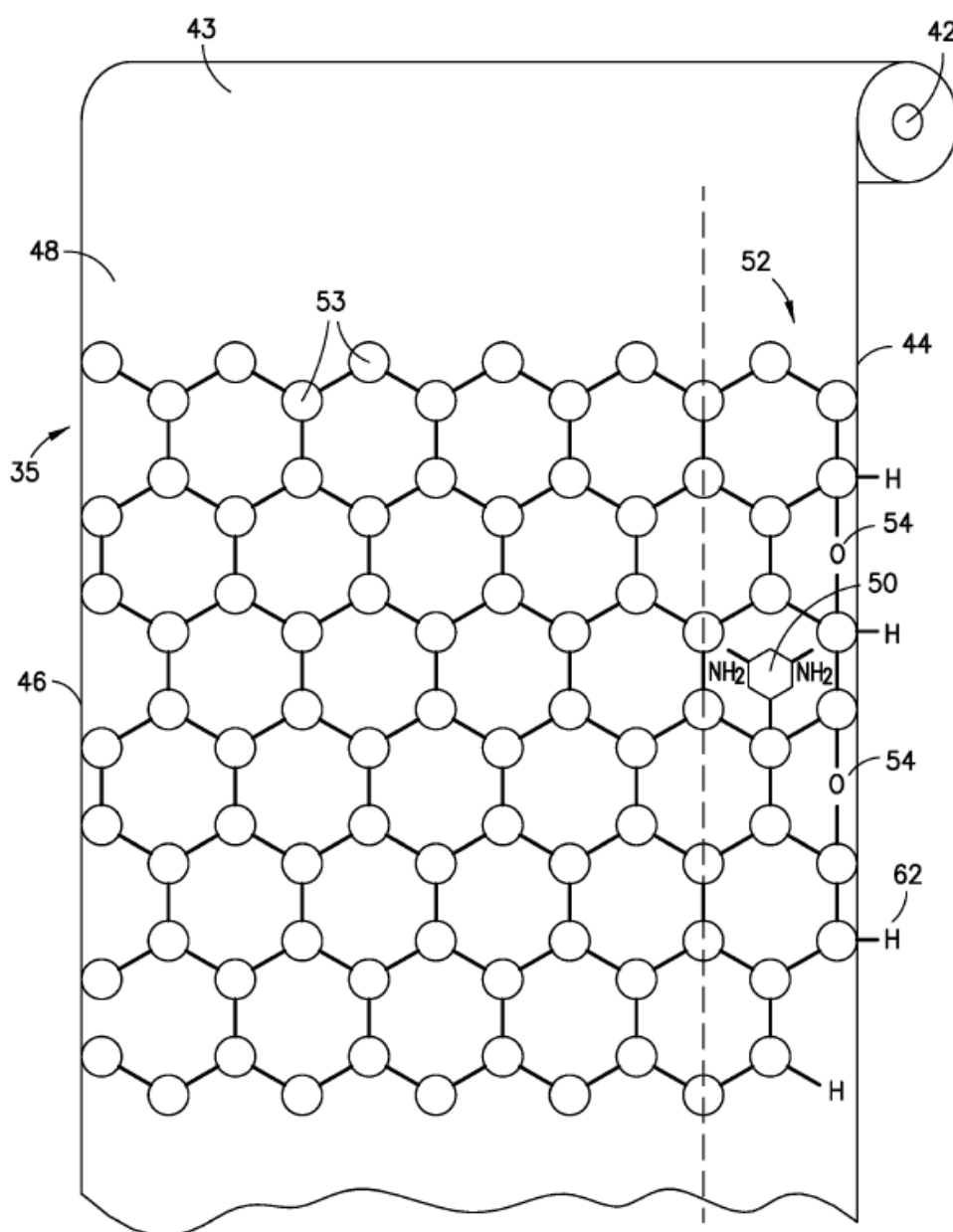


FIG.5

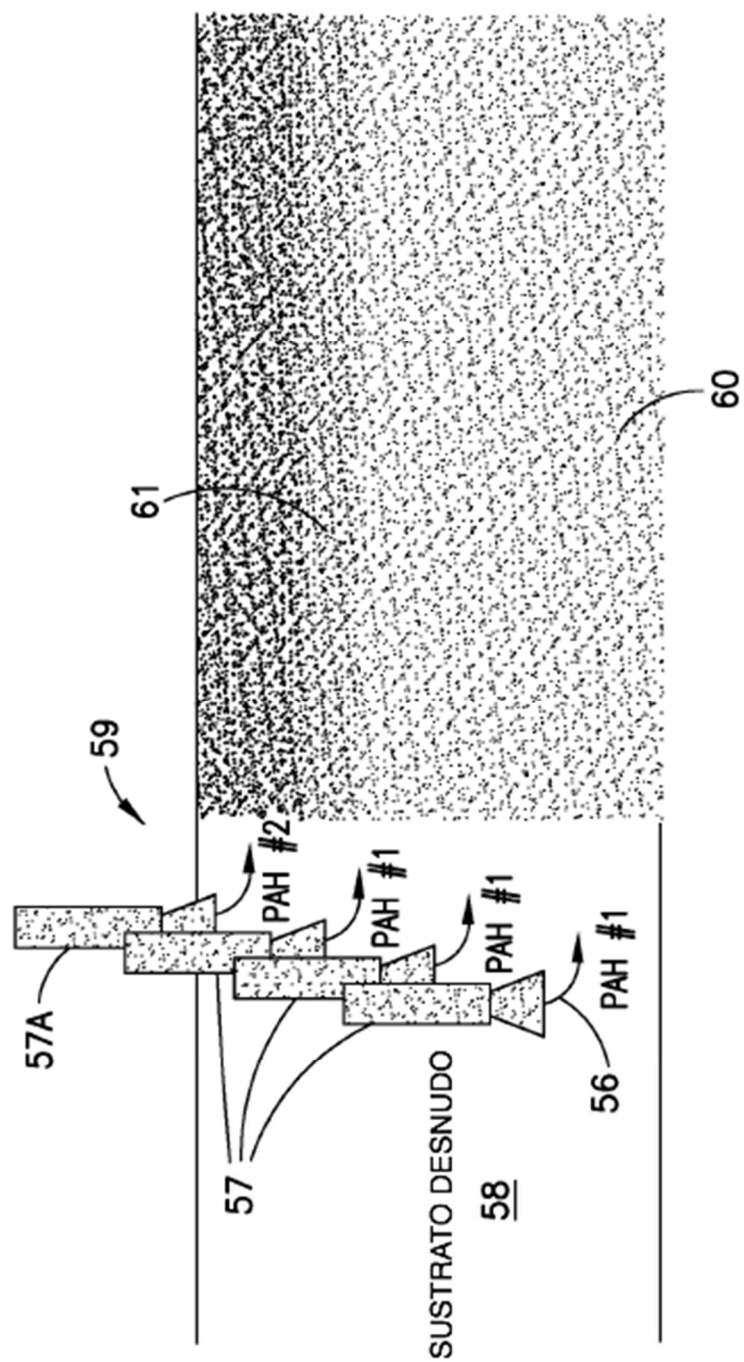


FIG.6

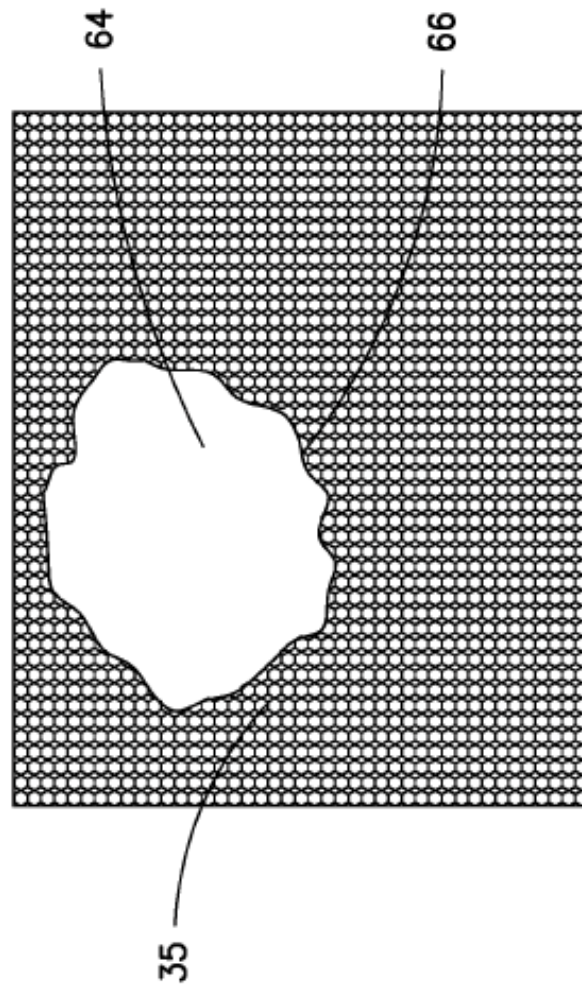


FIG. 7



FIG.8