

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-56029

(P2020-56029A)

(43) 公開日 令和2年4月9日(2020.4.9)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO8L 101/02	(2006.01)	CO8L 101/02	4J002
CO8K 7/00	(2006.01)	CO8K 7/00	
CO8K 7/14	(2006.01)	CO8K 7/14	

審査請求 有 請求項の数 1 O L 外国語出願 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2019-202955 (P2019-202955)	(71) 出願人	500520743 ザ・ボーイング・カンパニー The Boeing Company アメリカ合衆国、60606-2016 イリノイ州、シカゴ、ノース・リバーサイド・プラザ、100
(22) 出願日	令和1年11月8日 (2019.11.8)		
(62) 分割の表示	特願2015-115612 (P2015-115612) の分割	(74) 代理人	110002077 園田・小林特許業務法人
原出願日	平成27年6月8日 (2015.6.8)	(72) 発明者	コーザー, マイケル ピー. アメリカ合衆国 イリノイ 60606, シカゴ, ノース リバーサイド プラ ザ 100
(31) 優先権主張番号	14/493,367		
(32) 優先日	平成26年9月23日 (2014.9.23)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合材性能向上のための可溶性ナノ粒子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】複合材構造体に関して樹脂の強靱性及びその他の特性を改善するためのシステム及び方法。

【解決手段】樹脂混合物を形成するための、樹脂及び樹脂内の複数の高分子ナノ粒子の提供。さらには、可溶性及び/又は準可溶性高分子ナノ粒子を樹脂に混合して樹脂混合物を形成することが含まれる。加えて、樹脂混合物を硬化すること、及び樹脂の硬化前又は硬化中に少なくとも部分的に高分子ナノ粒子を樹脂に溶解することが追加的に含まれてもよい。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

樹脂 (1 1 2)、
樹脂混合物 (1 1 4) を形成するため、前記樹脂内に含まれる複数の高分子ナノ粒子 (2 0 4) であって

前記樹脂内で可溶性又は準可溶性の前記高分子ナノ粒子を含む組成物。

【請求項 2】

前記樹脂混合物 (1 1 4) は硬化すると、前記高分子ナノ粒子を欠いている硬化済み樹脂の強靭性と比較してより大きな強靭性を有する、請求項 1 に記載の組成物。

10

【請求項 3】

前記高分子ナノ粒子 (2 0 4) は、前記樹脂 (1 1 2) 内で準可溶性あり、前記高分子ナノ粒子の粒子中心と硬化後の前記樹脂との間に機械的特性の勾配を引き起こす又は生み出す、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記高分子ナノ粒子 (2 0 4) は、第 1 の高分子ナノ粒子及び前記第 1 の高分子ナノ粒子とは異なる特性を有する第 2 の高分子ナノ粒子を含む、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

前記高分子ナノ粒子 (2 0 4) は、10 ~ 200 ナノメートルの断面幅を有する、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の組成物。

20

【請求項 6】

前記高分子ナノ粒子 (2 0 4) は、体積比で前記樹脂混合物 (1 1 4) の 10 % 以上を構成し、且つ前記高分子ナノ粒子は、体積比で前記樹脂混合物の 75 % までを構成する、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

前記高分子ナノ粒子 (2 0 4) の少なくとも一部は、シース内に埋め込まれた非球形粒子として形成されたコア (2 4 4) を封入するシース (2 0 4) を有するコア・シースナノ粒子 (2 4 0) であり、

前記樹脂混合物が硬化した後に前記非球形粒子のみが留まるように、前記シースは前記樹脂 (1 1 2) 内で可溶性である、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の組成物。

30

【請求項 8】

前記非球形粒子は、以下の材料、すなわち金属材料、高分子材料、並びにセラミクス及びガラスを含む無機材料のうちの少なくとも 1 つで形成される、請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 9】

前記高分子ナノ粒子 (2 0 4) の少なくとも一部の前記非球形粒子は、他の非球形粒子の粒子軸と平行になるように能動的に配向された粒子軸を有する、請求項 7 又は 8 に記載の組成物。

【請求項 10】

可溶性及び / 又は準可溶性の高分子ナノ粒子 (2 0 4) を樹脂 (1 1 2) に混合して樹脂混合物 (1 1 4) を形成すること、

40

前記樹脂混合物を硬化すること、及び

前記樹脂の硬化前又は硬化中に、少なくとも部分的に前記高分子ナノ粒子を前記樹脂に溶解すること

を含む、組成物を製造する方法。

【請求項 11】

前記高分子ナノ粒子 (2 0 4) は前記樹脂 (1 1 2) 内で準可溶性であり、前記方法は、
前記樹脂の硬化に応答して、前記高分子ナノ粒子の粒子中心と前記樹脂との間に機械的

50

特性の勾配を形成することを更に含む、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記樹脂 (112) の前記硬化中に、所定の値を下回る温度及び時間で、前記高分子ナノ粒子 (204) を固体の状態に保持すること、及び

前記樹脂の前記硬化中に、所定の値を上回る温度及び時間で、少なくとも部分的に前記高分子ナノ粒子を前記樹脂に溶解すること

を更に含む、請求項 10 又は 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記高分子ナノ粒子 (204) は、コア (244) を封入するシース (242) を有するコア・シースナノ粒子 (240) を含み、前記方法は、前記コアが不溶性材料から形成されることを更に含み、前記方法は、

前記シースが前記コアを前記樹脂に結合するように、前記樹脂の硬化前又は硬化中に、少なくとも部分的に前記シースを前記樹脂 (112) に溶解することを更に含む、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

可溶性及び/又は準可溶性高分子ナノ粒子 (204) を樹脂に混合する前記ステップは、

前記樹脂 (112) に第 1 の高分子ナノ粒子及び第 2 の高分子ナノ粒子のうち少なくとも 1 つを混合すること、及び

第 1 の及び/又は第 2 の高分子ナノ粒子を含まない樹脂の特性とは異なる樹脂特性をもたらす、第 1 の高分子ナノ粒子及び第 2 の高分子ナノ粒子のうち少なくとも 1 つを溶解すること

を含む、請求項 10 から 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

前記樹脂 (112) に高分子ナノ粒子 (204) を混合する前記ステップは、

コア・シースナノ粒子 (240) を前記樹脂 (112) に混合することであって、各コア・シースナノ粒子は少なくとも 1 つの成形済み又は非球形粒子を封入するシース (242) を有する混合すること、及び

前記成形済み又は非球形粒子のみが前記樹脂混合物内に留まるように、前記樹脂混合物 (114) の前記硬化前又は硬化中に前記シースを溶解すること

を含む、請求項 10 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は概して複合材料に関し、より具体的には、複合材構造体でのナノ粒子の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

複合材構造体の製造は、複合材レイアップの強化繊維に未硬化樹脂を適用することを含むことがある。樹脂が流動して繊維に浸透し得るように、複合材レイアップの温度を上げて樹脂の粘度を下げることもある。複合材レイアップは、樹脂を固めて凝固又は硬化した状態にするため、所定の時間だけ高温で保持されることがある。樹脂が硬化した後、複合材構造体は周囲温度まで受動的に或いは能動的に冷却される。

【0003】

多くの複合材料システムでは、樹脂は強化繊維の熱膨張係数 (CTE) とは異なる CTE を有することがある。例えば、エポキシ樹脂は炭素繊維の CTE よりも 1 桁大きい CTE を有することがある。CTE が異なることにより、複合材構造体が硬化温度から冷めるにつれて、樹脂と繊維で異なる大きさの収縮を引き起こすことがある。繊維に対する樹脂の収縮の差は、樹脂に熱誘起応力を引き起こすことがある。熱誘起応力は樹脂に好ましくない微小亀裂を引き起こすことがある。微小亀裂はまた、複合材構造体の動作環境の温度

10

20

30

40

50

変化により、複合材構造体の耐用年数内に起こることもある。加えて、微小亀裂は、物体の衝突に反応して、複合材構造体の外側領域の近傍で起こることがある。

【0004】

微小亀裂を低減又は防止する従来技術の試みには、液状樹脂への強靱化剤の添加が含まれる。従来、熱硬化性樹脂は、未硬化液状樹脂を形成するため、液状高分子を使用して形成されることもある。代替的に、固体高分子は、未硬化液状樹脂を形成するため、液体に溶解されてもよい。微小亀裂に対する樹脂の抵抗力を高めるため、液状又は固体の強靱化剤が未硬化液状樹脂に添加されてもよい。残念ながら、樹脂への強靱化剤の添加は、硬化中の樹脂の最終的なガラス転移温度を低下させることがあり、或いは強靱化剤は樹脂の硬化温度を上昇させること、及び/又は樹脂の過剰な硬化収縮を引き起こすことがある。

10

【0005】

加えて、強靱化剤はしばしば樹脂の粘度を高め、製造可能性を損なうことがあり得るため、樹脂に添加し得る強靱化剤の量は実際には制限される。熱硬化性樹脂/複合材を完全に硬化するには、最新の熱硬化性樹脂は一般的に比較的高い硬化温度(例えば、350~600°F)を必要とする。このような高い硬化温度は、繊維と樹脂との間のCTEの差による熱誘起応力及び歪みを増す結果となる。

【0006】

以上から明らかのように、当該技術分野では、複合材構造体に関して樹脂の強靱性及びその他の特性を改善するためのシステム及び方法が必要とされている。

【発明の概要】

20

【0007】

樹脂に関連する上記の必要性は、樹脂混合物を形成するために、複数の高分子ナノ粒子を含有する樹脂を含み得る組成物を提示する本開示によって具体的に対処される。高分子ナノ粒子は、樹脂の中で可溶性又は準可溶性であってもよい。高分子ナノ粒子の完全溶解又は部分溶解は、樹脂混合物の一又は複数の特性の変化をもたらすことがある。

【0008】

また、樹脂、樹脂混合物を形成する樹脂中の複数の高分子ナノ粒子、及び樹脂混合物内に埋め込まれた複数の強化繊維を含み得る複合材構造体が開示されている。樹脂内で可溶性又は準可溶性であり得る高分子ナノ粒子の少なくとも一部は、樹脂及び/又は複合材構造体の一又は複数の特性における改善となること、或いは改善を引き起こすことがある。

30

【0009】

加えて、組成物の製造方法が開示される。本方法には、可溶性及び/又は準可溶性高分子ナノ粒子を樹脂に混合して樹脂混合物を形成することが含まれる。本方法には、樹脂混合物を硬化すること、及び樹脂の硬化前又は硬化中に少なくとも部分的に高分子ナノ粒子を樹脂に溶解することが追加的に含まれてもよい。

【0010】

上述の特徴、機能及び利点は、本開示の様々な実施形態において独立して達成可能であるか、又は他の実施形態において組み合わせることができる。これらの実施形態について、後述の説明及び添付図面を参照してさらに詳細に説明する。

【0011】

本開示のこれらの特徴及び他の特徴は、図面を参照することにより明確となる。ここでは全図を通して類似の番号は類似の部分を目指す。

40

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】強化繊維、及び高分子ナノ粒子を含有する樹脂を有する樹脂混合物を含む複合材構造体のブロック図である。

【図2】各々が複数の連続した強化繊維から形成される一方向プライのスタックを含む複合材構造体の斜視図である。

【図3】異なる角度で配向された一方向プライの強化フィラメントを示す複合材構造体の一部の断面を示す。

50

【図 4】図 3 のライン 4 に沿って切り取られた複合材構造体の一部の拡大図で、樹脂中に複数の高分子ナノ粒子が認められる。

【図 5】図 4 のライン 5 に沿って切り取られた未硬化樹脂混合物の概略図で、樹脂混合物中の複数の完全可溶性高分子ナノ粒子を図解している。

【図 5 A】完全可溶性高分子ナノ粒子の樹脂への実質的に完全な溶解を示す、図 5 の硬化した樹脂混合物の概略図である。

【図 6】樹脂混合物中の複数の準可溶性高分子ナノ粒子を示す、未硬化樹脂混合物の概略図である。

【図 6 A】樹脂中の準可溶性高分子ナノ粒子の部分溶解を示す、図 6 の硬化した樹脂混合物の概略図である。

【図 6 B】図 6 A の準可溶性高分子ナノ粒子の概略図で、粒子の中心から準可溶性高分子ナノ粒子を取り囲む基材樹脂へ向かって広がる強靱性の勾配を概略的に示している。

【図 7】樹脂混合物中の複数の準可溶性高分子ナノ粒子を示す未硬化樹脂混合物の概略図である。

【図 7 A】樹脂中の準可溶性高分子ナノ粒子の部分溶解を示す、図 7 の硬化した樹脂混合物の概略図で、純粋なナノ粒子コアを保持する準可溶性高分子ナノ粒子を更に示す。

【図 7 B】図 7 A の準可溶性高分子ナノ粒子の概略図で、純粋なナノ粒子コアから準可溶性高分子ナノ粒子を取り囲む基材樹脂まで延在する強靱性の勾配を概略的に示している。

【図 8】樹脂混合物内の複数のコア・シースナノ粒子を示す未硬化樹脂混合物の概略図で、各コア・シースナノ粒子はコアを封入するシースを有する。

【図 8 A】樹脂の硬化後にコアのみが留まるようにシースが樹脂の中へ溶解することを示す、図 8 の硬化した樹脂混合物の概略図である。

【図 9】複数の 2 種類の高分子ナノ粒子を複数含有する未硬化樹脂混合物の概略図である。

【図 9 A】樹脂内で 2 種類の高分子ナノ粒子が部分的に溶解し、各高分子ナノ粒子の位置の周囲に強靱性の勾配が生ずることを示す、図 9 の硬化した樹脂混合物の概略図である。

【図 10】各々が成形済み粒子を封入する可溶性のシースを有する、複数のコア・シースナノ粒子を含有する未硬化樹脂混合物の概略図である。

【図 10 A】成形済み粒子が樹脂内に留まるように、シースの溶解後に硬化した図 10 の樹脂混合物の概略図である。

【図 11】コア・シースナノ粒子に封入される成形済み粒子の様々な構成の一例である。

【図 12】コア・シースナノ粒子に封入される成形済み粒子の様々な構成の一例である。

【図 13】コア・シースナノ粒子に封入される成形済み粒子の様々な構成の一例である。

【図 14】コア・シースナノ粒子に封入される成形済み粒子の様々な構成の一例である。

【図 15】コア・シースナノ粒子に封入される成形済み粒子の様々な構成の一例である。

【図 16】コア・シースナノ粒子に封入される成形済み粒子の様々な構成の一例である。

【図 17】コア・シースナノ粒子に封入される成形済み粒子の様々な構成の一例である。

【図 18】コア・シースナノ粒子に封入される成形済み粒子の様々な構成の一例である。

【図 19】コア・シースナノ粒子に封入される成形済み粒子の様々な構成の一例である。

【図 20】コア・シースナノ粒子に封入される成形済み粒子の様々な構成の一例である。

【図 21】コア・シースナノ粒子に封入される成形済み粒子の様々な構成の一例である。

【図 22】樹脂混合物内で不規則に配向された複数のコア・シースナノ粒子を含有する未硬化樹脂混合物の概略図である。

【図 22 A】成形済み粒子を封入するコア・シースナノ粒子を含有する未硬化樹脂混合物に印加される電場又は磁場の概略図で、電気力線又は磁力線に対する粒子軸の能動的な整列を示している。

【図 22 B】未硬化樹脂混合物内のコア・シースナノ粒子の概略図で、2 つの異なる方向に沿って配向された成形済み粒子を示している。

【図 22 C】未硬化樹脂混合物内のコア・シースナノ粒子の概略図で、電場又は磁場に応答して 2 つの異なる方向に沿って配向された成形済み粒子の一部を示しており、成形済み

10

20

30

40

50

粒子の一部は不規則に配向されている。

【図23】亀裂の伝播方向に影響を及ぼす共通の方向に沿って配向された成形済み粒子の概略図である。

【図24】組成物の製造方法に含まれ得る一又は複数の操作を示すフロー図である。

【図25】複合材構造体の亀裂の向きを変える方法に含まれうる、一又は複数の操作を示すフロー図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

ここで図面を参照すると、これらの図面は本開示の様々な実施形態を例示するためのもので、図1には組成物110を含む複合材構造物100のブロック図が示されている。組成物110は樹脂混合物114を含み得る。幾つかの例では、組成物110は更に強化繊維118を含むことがある。強化繊維118は複数の強化フィラメント120から作られてもよい。樹脂混合物114は高分子ナノ粒子200を含有する樹脂112を含み得る。高分子ナノ粒子200は、樹脂112内で可溶性又は準可溶性であってもよい。幾つかの例では、高分子ナノ粒子200は樹脂112内で完全可溶性であってもよい。他の例では、高分子ナノ粒子200は樹脂112内で部分的に可溶性であってもよい。溶解した高分子ナノ粒子200の一部は、樹脂の硬化又は固化サイクル中に硬化又は固化されることがある。

10

【0014】

樹脂112内での完全可溶性高分子ナノ粒子202（図5）又は準可溶性高分子ナノ粒子204の溶解は、樹脂112の特性の改善、及び/又は高分子ナノ粒子200を含有する樹脂112（図2）によって製造される複合材構造体100の特性又は性能の向上をもたらすことがある。例えば、樹脂112内での高分子ナノ粒子202の部分的又は完全な溶解は、樹脂112の一又は複数の領域で、或いは樹脂112を含有する複合材構造体100（図2）の一又は複数の領域で、樹脂112の強靱性の向上をもたらすことがある。樹脂112の強靱性の向上は、樹脂112内での亀裂（図示せず）の発生又は成長を、低減又は防止し得る。他の例では、樹脂112内での高分子ナノ粒子202の部分的又は完全な溶解は、樹脂112及び/又は複合材構造体100において、耐燃性の向上、煙及び/又は毒性の低減をもたらすことがある。樹脂112に高分子ナノ粒子200を添加することによってもたらされ得る追加的な改善には、耐食性の向上、導電性の向上、硬化縮小に関連する歪みの低減、反応熱に関連する樹脂の劣化の低減、弾性率の改善、及び、樹脂112又は樹脂112を含有する複合材構造体100の強度及び/又は歪み特性の向上が含まれる。

20

30

【0015】

高分子ナノ粒子200はまた、樹脂112又は複合材構造体100の一又は複数の特性を非等方性にすることがある。その際、樹脂112（図2）内での高分子ナノ粒子200の溶解により、強靱性、熱膨張係数（CTE）、剛性（例えば、弾性率（modulus））、強度、伝導度（電気伝導度又は熱伝導度）及び/又は樹脂112の破壊歪みが、樹脂112の異なる方向に沿って異なる値を有することがある。例えば、高分子ナノ粒子200（図2）の溶解により、樹脂112の弾性率又は破壊歪みは、強化繊維118の非横断方向に沿った樹脂112の弾性率又は破壊歪みと比較して、強化繊維118の横断方向に沿って高くなることがある。有利には、高分子ナノ粒子200は、樹脂112及び/又は複合材構造体100の特性を、その特性値の広い範囲にわたって変える又は改善することを可能にする幅広い材料で提供される。

40

【0016】

加えて、高分子ナノ粒子200は、樹脂112内での高分子ナノ粒子200の負荷レベルが高くて、樹脂混合物114（図5）が比較的低い粘性を保持し得る、比較的小さなサイズで提供されてもよい。例えば、高分子ナノ粒子200は、断面幅206（図5）又は直径約10~200ナノメートルの粒子で提供されることがある。幾つかの例では、高分子ナノ粒子200は、10~100ナノメートルの断面幅206を有することがある。

50

有利には、比較的小さな断面幅の高分子ナノ粒子200は、例えば、プリプレグ操作中、又は樹脂112を複合材レイアップ102(図2)の繊維118に融合するプロセス中に、強化フィラメント120又は繊維118(図2)が、過度に大きなナノ粒子を除去することを防止することができる。その際、過度に大きな断面幅を有する高分子ナノ粒子200は、分子ナノ粒子200が隣接する強化フィラメント120の間、及び/又は隣接する繊維トウの間を通過することを防止することができる。幾つかの例では、高分子ナノ粒子200は、樹脂混合物114内又は複合材レイアップ102内で、樹脂とナノ粒子の体積比を様々に変え得る種々の断面幅又は直径で提供されることがある。

【0017】

高分子ナノ粒子200は、高分子ナノ粒子負荷レベルが高くても比較的低い粘度を保持し、且つナノ粒子が他のナノ粒子又は繊維118又はフィラメント120(図2)とかみ合うのを防止するように、概して丸い形で、或いは球形で提供されることがあるが、そうでない場合には、非球形又は尖ったエッジや隅部を有する複雑な形状の粒子が共に生ずることがある。高分子ナノ粒子200は、硬化サイクル中に、及び/又は樹脂112内での高分子ナノ粒子200の完全溶解又は部分溶解に先立って、ある程度まで丸い形或いは球形を保持するように構成されることがある。例えば、高分子ナノ粒子200(図2)は、少なくとも樹脂112のガラス転移温度まで、及び/又は樹脂112の硬化温度未満で、丸い形或いは球形を保持することができる。

【0018】

有利には、所定の値を下回る温度で、概して丸い形或いは球形を保持することによって、高分子ナノ粒子200は、樹脂が流動して複合材レイアップ102に浸透するにつれて、樹脂混合物114(図2)内に取り込まれる。高分子ナノ粒子200は概して丸い形又は球形に限定されないことに留意されたい。例えば、高分子ナノ粒子200(図2)は、長方形又は楕円形で提供されること、或いは、円筒形、管形、立方体、長方形、ピラミッド、又は他の形状などの3次元形状で提供されることがある。比較的小さな断面幅206(図5)及び/又は概して丸い形状(例えば、球形)の高分子ナノ粒子200は、樹脂112内で高分子ナノ粒子200の濃度を比較的高くして、樹脂の粘度を比較的低くすることができる。

【0019】

幾つかの例では、高分子ナノ粒子200は、樹脂112及び高分子ナノ粒子200を含有する樹脂混合物114の体積の最大75%まで占めることができる。好ましくは、高分子ナノ粒子200は、高分子ナノ粒子200の体積百分率の範囲の下限として、樹脂混合物114の体積の最小10%を占めてよい。しかしながら、幾つかの例では、高分子ナノ粒子200は、範囲の下限で、体積の5%未満を占めることがある。更に他の例では、高分子ナノ粒子200は、範囲の下限で、樹脂混合物114の10%未満を占めることがある。更なる例では、高分子ナノ粒子200は、範囲の下限で、体積の15%未満を占めてもよい。

【0020】

ある種の応用では、高分子ナノ粒子200の体積百分率の範囲の上限として、樹脂混合物114の体積の最大65%で高分子ナノ粒子200を提供することが望ましいことがある。しかしながら、幾つかの例では、高分子ナノ粒子200は、範囲の上限として、体積の50%未満を占めてもよい。ある種の応用では、高分子ナノ粒子200は、樹脂混合物114の高分子ナノ粒子200の体積百分率の範囲に関する上述の下限及び上限の任意の組み合わせで提供されてもよい。高分子ナノ粒子200の体積百分率の範囲に関する上述の下限及び上限の非限定的な組み合わせには、高分子ナノ粒子200が樹脂混合物114の体積百分率で5~75%を占める配合が含まれる。別の例では、樹脂混合物114の体積百分率で10~75%を占める高分子ナノ粒子200が含まれる。更に他の例では、高分子ナノ粒子200は、樹脂混合物114の体積百分率で15~65%を占めることがある。更に別の例では、高分子ナノ粒子200は、樹脂混合物114の体積百分率で20~50%を占めることがある。有利には、概して丸い形又は球形の高分子ナノ粒子200は

10

20

30

40

50

、樹脂 112 内での高分子ナノ粒子 200 の濃度が直線的に上昇するにつれて樹脂 112 の特性を直線的に改善し、樹脂の粘度の影響は最小限又は無視しうる程度に抑えることができる。

【0021】

高分子ナノ粒子 200 は、限定するものではないが、接着剤、被覆、射出成形用プラスチック、繊維強化複合材構造体 100 (図 2) 用の樹脂などを含む様々な異なる応用、及びその他の応用の中の任意の 1 つのための樹脂混合物 114 に含まれることがある。高分子ナノ粒子 200 (図 2) は、熱硬化性樹脂 112 及び熱可塑性樹脂 112 に含まれることがある。加えて、高分子ナノ粒子 200 は、予め含浸させた繊維強化レイアップ及び乾燥繊維レイアップ内で使用されてもよい。高分子ナノ粒子 200 はまた、限定するものではないが、樹脂フィルム注入、真空補助樹脂トランスファ成形を含む様々な樹脂システム、並びに乾燥繊維プリフォーム 124 (図 2) に樹脂 112 を注入する他のシステムで使用され得る。

10

【0022】

図 2 は複合材プライ 104 のスタックからなる複合材構造体 100 を示す。示されている例では、複合材プライ 104 の各々は一方向プライ 108 であってよい。一方向プライ 108 (図 3) の各々は、複数の平行な連続した強化繊維 118、或いは一方向テープ 122 又は一方向シートとして構成され得る繊維トウを含むことがある。繊維トウの各々は、数千本の強化フィラメント 120 から作られることがある。例えば、1本の繊維トウは最大で 100,000 本を超える強化フィラメント 120 を含み得る。幾つかの例では、強化フィラメントは、5~30 ミクロンの断面幅又は直径のフィラメントを有する。例えば、炭素強化フィラメントは、約 5~7 ミクロンの断面幅のフィラメントを有することがある。ガラス強化フィラメントは、10~25 ミクロンの断面幅のフィラメントを有することがある。本開示では、強化繊維、繊維トウ、及び複合材繊維は交換可能に使用されてもよい。複合材レイアップ 102 (図 3) に使用される強化繊維 118 は、様々な異なる繊維形態で提供されることがあり、一方向テープ 122 又は一方向シートに限定されない。例えば、複合材構造体 100 は、織布、編み上げ繊維、編み込み繊維形態、繊維マット内の短繊維、並びに様々な波形及び非波形繊維形態の 1 つとして構成される複合材プライ 104 (図 3) で形成されてもよい。

20

【0023】

図 2 の複合材構造体 100 は、その後樹脂 112 が注入される乾燥繊維複合材プライ 104 を積み重ねることによって形成されてもよい。例えば、高分子ナノ粒子 200 を含有する液状樹脂混合物 114 (図 2) は、複合材レイアップ 102 (図 3) を一体化及び硬化又は凝固して複合材構造体 100 を形成するため、熱及び/又は圧力が印加された後、乾燥繊維複合材レイアップ 102 に注入されてもよい。幾つかの例では、乾燥繊維複合材レイアップ 102 に未修飾樹脂が注入されることがある。本開示では、未修飾樹脂は、高分子ナノ粒子 200 を含有していない樹脂 112、或いは、高分子ナノ粒子 200 を欠いている樹脂 112 と記述されることがある。

30

【0024】

複合材レイアップ 102 に未修飾樹脂を注入した後、複合材レイアップ 102 (図 3) を一体化及び硬化又は凝固して複合材構造体 100 を形成する前に、複合材レイアップ 102 の一又は複数の位置に高分子ナノ粒子 200 が適用されてもよい。例えば、高分子ナノ粒子 200 の溶液は複合材レイアップ 102 の全体に様に適用されてもよい。代替的に、高分子ナノ粒子 200 は、樹脂混合物 114 又は複合材構造体 100 の第 1 の領域 220 (図 4) に高い濃度で、また、樹脂混合物 114 又は複合材構造体 100 の第 2 の領域 222 (図 4) に低い濃度で提供されることがある。このように、樹脂混合物 114 又は複合材構造体 100 は、第 2 の領域 222 の樹脂混合物 114 (図 2) 又は複合材構造体 100 の特性と比較して、第 1 の領域 220 で異なる特性を有することがある。第 2 の領域 222 と比較して異なる種類の第 1 の領域 220 の特性には、強靱性、弾性率、強度、破壊歪み、熱膨張係数 (CTE)、耐燃性、煙及び毒性レベル、導電率、耐食性、硬化

40

50

縮小、反応熱、及び他の特性が含まれる。

【0025】

例えば、高分子ナノ粒子200の溶液は、選択された複合材プライ104（図2）の間の層間領域106、及び/又は、繊維トウの対向する側端或いは一又は複数の複合材プライ104の層間領域106など、複合材レイアップ102の特定の位置に、樹脂の強靱性を高めるために適用されることがあるが、一方、複合材構造体100の残りの領域は高分子ナノ粒子200を欠いていることがある。幾つかの例では、高分子ナノ粒子200（図2）の溶液が、複合材レイアップ102の樹脂が豊富なポケットに適用されることがある。樹脂が豊富なポケットとは、複合材レイアップ102（図2）内の樹脂高含有部分、すなわち、繊維の体積に対して樹脂の体積が大きい部分を説明するものである。高分子ナノ粒子200を含有する樹脂混合物114は、高分子ナノ粒子200が複合材レイアップ102全体にわたって大量に実質的に一様に分布するように、乾燥繊維複合材レイアップ102に注入されることがある。

10

【0026】

有利には、比較的小さなサイズの完全可溶性高分子ナノ粒子202、又は準可溶性高分子ナノ粒子204により、樹脂内で溶解しているナノ粒子物質は、各ナノ粒子の位置で実質的に一様に分散することができる。より具体的には、比較的小さなサイズのナノ粒子（例えば、10~200nm）は、各ナノ粒子の（前の）位置で樹脂と混合するため、溶解しているナノ粒子物質の経路長は比較的短く（例えば、ナノメートルの単位）なる。例えば、完全可溶性高分子ナノ粒子202、又は準可溶性高分子ナノ粒子204が複合材レイアップ全体にわたって一様に分散しているような配置では、ナノ粒子202、204のサイズが小さいことによって、複合材レイアップ全体にわたって溶解しているナノ粒子物質が実質的に一様に分布し、結果的に複合材構造体全体にわたる樹脂の特性は一様に改善される。同様に、完全可溶性高分子ナノ粒子202、又は準可溶性高分子ナノ粒子204が、複合材プライの間、隣り合う繊維トウの対向する側端の間、及び/又は樹脂が豊富なポケット内の対象領域に局所的に適用されるような配置では、ナノ粒子202、204のサイズが小さいことによって、対象領域で樹脂内に溶解しているナノ粒子物質は実質的に一様に分布することが可能になり、結果的に樹脂及び/又は当該対象領域での複合材構造体の特性は一様に改善される。

20

【0027】

複合材構造体100は、高分子ナノ粒子200を含有する樹脂混合物114が予め含浸される複合材プライ104（例えば、プリプレグ複合材プライ）のスタックをレイアップすることによって形成されてもよい。プリプレグ複合材プライのスタックをレイアップした後、複合材レイアップ102を一体化及び硬化又は凝固して複合材構造体100を形成するため、熱及び/又は圧力が印加されてもよい。他の例では、プリプレグ複合材プライは、未修飾樹脂で予め含浸され、高分子ナノ粒子200は、上述した複合材レイアップ102内の樹脂高含有部分などの複合材レイアップ102（図2）の対象領域に選択的に適用されることがある。代替的に、高分子ナノ粒子200は、複合材レイアップ102全体にわたって大量に実質的に一様に分布されてもよい。例えば、高分子ナノ粒子200（図2）の溶液は、複合材レイアップ102全体にわたって一様に、或いは複合材レイアップ102の選択された領域に適用されてもよい。更には、高分子ナノ粒子200を含有する樹脂のフィルム（図示せず）は、一又は複数の乾燥繊維複合材プライ104（図2）の間に、或いは複合材レイアップ102の一又は複数の複合材プライの間にレイアップされてもよい。高分子ナノ粒子200はまた、強化フィラメント120の製造及び/又はプリプレグ中に、強化フィラメント120に適用されてもよい。

30

40

【0028】

本明細書で開示されている例の任意の1つでは、樹脂112及び/又は高分子ナノ粒子200（図2）は、熱可塑性材料及び/又は熱硬化性材料から形成されてもよい。熱可塑性材料には、アクリル、フッ化炭素、ポリアミド、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン）、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリアリルエ

50

ーテルケトン（例えば、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリエーテルケトンケトン（PEKK）、ポリエーテルケトンエーテルケトン（PEKEK）、など）、及びポリエーテルイミドのうちの少なくとも1つが含まれる。熱硬化性材料には、ポリウレタン、フェノール、ポリイミド、スルホン化高分子（ポリフェニレンスルファイド）、導電性高分子（例えば、ポリアニリン）、ベンゾオキサジン、ビスマレイミド、シアン酸エステル、ポリエステル、エポキシ、及びシルセスキオキサンのうちの少なくとも1つが含まれる。強化フィラメント120又は強化繊維118は、炭素、炭化ケイ素、ホウ素、セラミックなどの材料、及び金属材料から形成されてもよい。強化フィラメント120又は強化繊維118（図2）は、Eガラス（アルミノホウケイ酸塩ガラス）、Sガラス（アルミノケイ酸塩ガラス）、純シリカ、ホウケイ酸ガラス、光学ガラス、及び他のガラス組成物から形成されてもよい。

【0029】

樹脂混合物114は、2つの異なる材料で形成される高分子ナノ粒子200を含み得る。その際、樹脂混合物114中の高分子ナノ粒子200の一部は、同一樹脂混合物114中の他の高分子ナノ粒子200とは異なる材料組成を有することがある。高分子ナノ粒子200の種々の材料は、以下で説明するように、樹脂112（図2）及び/又は複合材構造体100の特性を種々の方法で変換するための手段を提供してもよい。別の例では、樹脂混合物114中の高分子ナノ粒子200の一部は、コア244を封入するシース242（図8）を有するコア・シースナノ粒子240であってもよい。コア244はシース242の材料組成とは異なる材料組成を有することがある。幾つかの例では、コア244は断面幅が10 - 200ナノメートルの球形を有することがある。幾つかの例では、以下で説明するように、コア244は成形済み粒子246又は非球形粒子であってもよい。

【0030】

図3は図2の複合材構造体100の一部の断面を示し、複合材プライ104の繊維118又は一方向テープ122を作り上げる強化フィラメント120を図解している。示した例では、複合材プライ104の最上部及び最下部の強化フィラメント120は、紙の面に対して垂直な方向に沿って配向されている。図3の複合材レイアップ102の中間の2つの複合材プライ104は、紙の面に対して平行に配向される強化フィラメント120を含む。複合材プライ104の中間と最上部との間、並びに複合材プライ104の中間と最下部との間に配置される複合材プライ104は、紙の面に対して非平行且つ非垂直に配向される強化フィラメント120を含む。しかしながら、複合材プライ104の任意の1つの強化フィラメント120は、限定されることなく、任意の配向で配置されてもよい。

【0031】

図4は、図3の複合材構造体100の一部を示し、複数の高分子ナノ粒子200が樹脂混合物114全体にわたって実質的に一様に分散していることを図解している。上に示したように、複合材プライ104は、高分子ナノ粒子200を含有する予め含浸された一方向テープ122として形成されてもよい。複合材プライ104のレイアップ後、熱及び/又は圧力は、高分子ナノ粒子200が複合材レイアップ102の全体にわたり実質的に一様に分散されるように、予め含浸された樹脂112の粘度を低減し、樹脂112（図3）が流動して、隣接する複合材プライ104の樹脂112と混ざり合うのを可能にするように印加される。しかしながら、上に示したように、複合材レイアップ102は、未修飾樹脂で予め含浸される複合材プライ104として形成されてもよい。高分子ナノ粒子200は、複合材レイアップ102に関連する樹脂が豊富なポケットに溶液を噴霧することなどによって、複合材レイアップ102の特定の位置に適用されてもよい。例えば、高分子ナノ粒子200は、隣接する複合材プライ104の一又は複数の対の間の層間領域106に適用されてもよい。別の例では、高分子ナノ粒子200は、隣接する繊維118の側端の間、或いは複合材レイアップ102のテープの間に適用されることがある。

【0032】

更に別の例では、高分子ナノ粒子200は、ナノ粒子が主に繊維床内に配置されるような方法で提供されることがあり、複合材レイアップ102（図4）の残りの部分、例えば

、層間領域 106 などは高分子ナノ粒子 200 を欠いていることがある。更にこれに関して、高分子ナノ粒子 200 は、目標の機能を提供するため、複合材レイアップ 102 の一又は複数の外部表面（図示せず）に選択的に適用されてもよい。例えば、高分子ナノ粒子 200（図 4）は、金属コンポーネント（図示せず）と整合し得る複合材レイアップ 102 の外部表面又は外部領域に適用されてもよい。幾つかの例では、高分子ナノ粒子 200 は、複合材構造体 100（図 4）の外部領域の耐衝撃性を改善し得る強靱化剤、或いは、物体による衝撃に応答して複合材構造体 100 の外部領域の近傍に発生する微小亀裂（図示せず）の疲労起因性の伝播を低減又は防止し得る高分子ナノ粒子 200 を含んでもよい。高分子ナノ粒子 200 はまた、樹脂 112 での微小亀裂の発生又は伝播に対する抵抗を高めるに、複合材レイアップ 102 の他の位置に適用されてもよい。

10

【0033】

図示していない例では、高分子ナノ粒子 200 は、織布（図示せず）又は編み上げ繊維（図示せず）に、例えば、織布又は編み上げ繊維の繊維トウを横断する断面に形成されるくぼみ（divots）（図示せず）にある樹脂が豊富なポケットなどに適用されてもよい。更には、高分子ナノ粒子 200 は、複合材レイアップ 102（図 4）のある領域に、例えば、複合材レイアップ 102 のより厚いセクション（例えば、複合材プライ 104 を大量に含む）に選択的に適用されてもよく、一方、複合材レイアップ 102 のより薄いセクション（例えば、複合材プライ 104 を少量含む）は高分子ナノ粒子 200 を欠いていることがある。以下で説明するように、高分子ナノ粒子 200 の選択的な適用は、高分子ナノ粒子 200 の位置で樹脂 112（図 3）の強靱性を局所的に高めることができ、これによりその位置での亀裂の成長や亀裂の発生を防止又は低減し得る。複合材構造体 100 の一又は複数の位置で亀裂が成長する又は亀裂が発生する傾向を低減することにより、複合材構造体 100（図 4）の耐荷重能力は高められ、これにより、複合材構造体 100 の構造質量を低減することができる。構造質量の低減は性能上の利点をもたらすことがある。航空機の場合には、構造質量の低減は、燃料効率、航続距離、最大積載量、又は他の性能向上に対応することがある。

20

【0034】

図 5 は、制御された数の高分子ナノ粒子 200 を含有する未硬化樹脂混合物 114 の概略図である。示した例では、高分子ナノ粒子は樹脂 112 に対して完全可溶性 202 となることがある。完全可溶性高分子ナノ粒子 202 は、樹脂混合物 114 の粘度が樹脂 112 の粘度によって制御されるように、樹脂 112 内で実質的に一様に分配されることがある。しかしながら、本明細書に開示されている高分子ナノ粒子の構成の 1 つに関しては、複合材レイアップ 102 の種々の領域は、高分子ナノ粒子 200 の異なる負荷レベルによってもたらされることがある。例えば、高分子ナノ粒子 200 は、上に示したように、複合材レイアップ 102 の樹脂が豊富なポケットにだけ適用されてもよい。代替的に、高分子ナノ粒子 200 は、複合材レイアップ 102 の長さ、幅、及び/又は厚さに沿って、異なる位置で異なる負荷レベルで適用されてもよい。

30

【0035】

図 5 A は、完全可溶性高分子ナノ粒子 202 が樹脂 112 に実質的に完全に溶解したことを示す、図 5 の硬化した樹脂混合物 114 の概略図で、結果的に、樹脂 112 の概して均質な組成物 110（図 5）及び溶解した高分子ナノ粒子材料をもたらす。幾つかの例では、完全可溶性高分子ナノ粒子 202 は、樹脂 112 の所定の温度を下回り、及び/又は所定の時間だけ固体の状態に留まることがあり、所定の温度を上回り、及び/又は所定の時間が経過した後に樹脂 112 の中で溶解することがある。例えば、本明細書で開示されている高分子ナノ粒子 200（図 5）の任意の 1 つは、樹脂が複合材レイアップ 102 に流れ込む及び/又は注入される間に、実質的に丸い形又は球形を保持するように構成されてもよく、樹脂の流動の大部分が発生した後に、高分子ナノ粒子 200 は溶解してもよい。高分子ナノ粒子 200 の溶解点は、高分子ナノ粒子材料組成の溶解度を調整すること、及び/又は硬化サイクルの保持時間及び関連温度など、硬化サイクルを調整することによって、制御され得る。

40

50

【0036】

完全可溶性高分子ナノ粒子202の実質的に完全な溶解の結果として、上に示したように、樹脂112の特性は改善され得る。樹脂112(図5)で改善され得る特性の種類は、高分子ナノ粒子200の材料組成に依存し得る。例えば、完全可溶性高分子ナノ粒子202の完全な溶解は、樹脂112の強靱性の実質的に一様な向上をもたらし、これによって樹脂112内での亀裂の発生又は亀裂の成長を有利に低減することができる。完全可溶性高分子ナノ粒子202(図5)が溶解すると改善され得る他の特性には、樹脂112及び/又は複合材構造体100の耐燃性の向上、煙の低減、毒性の低減が含まれることがある。完全可溶性高分子ナノ粒子202の溶解は、電気伝導度の向上、硬化縮小に関連する歪みの低減、反応熱に関連する歪みの低減、及び最終の複合材構造体100での反応熱に関連する樹脂の劣化を引き起こすことがある。

10

【0037】

図6は、複数の準可溶性高分子ナノ粒子204を含有する未硬化樹脂混合物114の概略図である。上に示したように、樹脂112内の高分子ナノ粒子200の濃度を正確に制御するため、樹脂112内の高分子ナノ粒子200の量は制御される。図5に示した完全可溶性高分子ナノ粒子202の場合には、図6の準可溶性高分子ナノ粒子204は、樹脂112内で実質的に一様に分配されることがある。準可溶性高分子ナノ粒子204は、樹脂112の所定の値を下回る温度で、固体の状態に留まり、その結果球形を保持するように構成されてもよい。例えば、本明細書に開示されている任意の実施形態では、樹脂112が複合材レイアップ102へ流れ込む時間の大半で、高分子ナノ粒子200が樹脂112内に留まるように、準可溶性高分子ナノ粒子202又は完全可溶性高分子ナノ粒子204は、樹脂112のガラス転移温度未満で固体の状態に留まるように構成されてもよい。

20

【0038】

図6Aは、準可溶性高分子ナノ粒子204の樹脂112への部分溶解を示す、図6の硬化した樹脂混合物114の概略図である。準可溶性高分子ナノ粒子204は、樹脂112のガラス転移温度を上回るなど、所定の温度を上回ると、樹脂112内で部分的に溶解するように構成されてもよい。硬化サイクル中に準可溶性高分子ナノ粒子204が溶解し始める点は、準可溶性高分子ナノ粒子204の材料組成によって、或いは、硬化サイクルに関連する温度及び時間などの硬化プロセスパラメータを制御することによって、制御され得る。準可溶性高分子ナノ粒子204の部分溶解は、準可溶性高分子ナノ粒子204の位置の周囲に特性の勾配214をもたらすことがある。

30

【0039】

図6Bは、図6Aの準可溶性高分子ナノ粒子204を概略的に図解し、粒子の中心210から準可溶性高分子ナノ粒子204を取り囲む硬化した基材樹脂112に向かって延在する一又は複数の特性の勾配214を示す。基材樹脂112は、準可溶性高分子ナノ粒子204の周囲に元の化学的性質を保持してもよい。1つの例では、準可溶性高分子ナノ粒子204の部分溶解は、粒子の中心210から準可溶性高分子ナノ粒子204の位置を取り囲む基材樹脂112に向かって延在する強靱性の勾配214をもたらすことがある。幾つかの例では、粒子の中心210で元の高分子ナノ粒子材料の濃度がより高くなるため、強靱性は粒子の中心210の近傍で最大となる。強靱性は、準可溶性高分子ナノ粒子204を取り囲む基材樹脂112へ向かう方向に沿って徐々に減少する。有利には、樹脂112に準可溶性高分子ナノ粒子204を少なくとも部分的に溶解して、特性の勾配214を作り出すことによって、そうでない場合には、基材樹脂112と非可溶性高分子ナノ粒子(図示せず)との間の唐突な、すなわち急激に変化するインターフェースを避けることが可能で、これによって微小亀裂が発生或いは伝播する応力の集中を回避することができる。

40

【0040】

理解されるように、準可溶性高分子ナノ粒子204はまた、樹脂112内で少なくとも部分的に溶解されて、強靱性以外の特性勾配214(図6A)をもたらすこともある。例えば、準可溶性高分子ナノ粒子204の部分溶解は、弾性率、強度、破損歪み、硬化縮小

50

、反応熱、熱膨張係数 (C T E)、耐燃性、煙及びノ又は毒性の放出、並びに他の様々な機械的特性のいずれか1つの局所的な勾配 2 1 4 をもたらすことがある。

【 0 0 4 1 】

図 7 は、樹脂混合物 1 1 4 内の準可溶性高分子ナノ粒子 2 0 4 を含有する未硬化樹脂混合物 1 1 4 の概略図である。図 7 A は、樹脂 1 1 2 内の準可溶性高分子ナノ粒子 2 0 4 の部分溶解を示す、図 7 の硬化樹脂混合物 1 1 4 の概略図である。図 7 A の高分子ナノ粒子 2 0 0 の部分溶解の結果は、図 7 A を例外として、図 6 A の準可溶性高分子ナノ粒子 2 0 4 の部分溶解と同様で、純粋なナノ粒子コア 2 1 2 は準可溶性高分子ナノ粒子 2 0 4 の各々の位置に留まる。

【 0 0 4 2 】

図 7 B は図 7 A の準可溶性高分子ナノ粒子 2 0 4 を概略的に図解し、準可溶性高分子ナノ粒子 2 0 4 の各々の純粋なナノ粒子コア 2 1 2 から、準可溶性高分子ナノ粒子 2 0 4 を取り囲む基材樹脂 1 1 2 まで延在する強靱性の勾配 2 1 4 を示している。上に示したように、高分子ナノ粒子 2 0 0 の材料組成は、樹脂 1 1 2 の一又は複数の特定の特性を改変又は改善するように選択可能で、これは樹脂 1 1 2 の強靱性の改善に限定されない。

【 0 0 4 3 】

図 8 は、複数のコア・シースナノ粒子 2 4 0 を含有する未硬化樹脂混合物 1 1 4 の概略図である。各コア・シースナノ粒子 2 4 0 は、コア 2 4 4 を封入するシース 2 4 2 を含み得る。第 2 のシース 2 4 2 は、コア 2 4 4 とは異なる材料で形成され得る。樹脂 1 1 2 が硬化した後、コア 2 4 4 のみが留まるように、シース 2 4 2 は樹脂 1 1 2 内で可溶性であってもよい。コア 2 4 4 は不溶性材料で形成されてもよい。幾つかの例では、不必要に熱を発生し得る反応性核種を使用することなく、シース 2 4 2 がコア 2 4 4 を接着によって硬化樹脂 1 1 2 に結合するように、シース 2 4 2 は樹脂 1 1 2 中で準可溶性であってもよい。

【 0 0 4 4 】

図 8 A は、樹脂 1 1 2 が硬化した後、コア 2 4 4 のみが留まるように、樹脂 1 1 2 へのシース 2 4 2 の溶解を示す、図 8 の硬化樹脂混合物 1 1 4 の概略図である。コア 2 4 4 の材料組成は、樹脂 1 1 2 の一又は複数の特定の特性を改善するように選択可能で、シース 2 4 2 (図 8) の溶解によって改善され得る樹脂 1 1 2 の特性とは異なることがある。コア 2 4 4 は、樹脂 1 1 2 が形成される任意の材料から形成されてもよい。コア 2 4 4 は、樹脂硬化縮小に比べて小さな硬化縮小、樹脂熱反応に比べて小さな熱反応、樹脂熱膨張係数 (C T E) に比べて小さな C T E、或いは、限定するものではないが、高分子ナノ粒子 2 0 0 (図 8) によってもたらされる上述の特性改善又は性能優位性のいずれを含む他の様々な特性の 1 つ、を有する材料組成から形成されてもよい。少なくともシース 2 4 2 の部分溶解は、図 5 から図 7 B の例に関して上述したように、粒子の中心 2 1 0 から基材樹脂 1 1 2 に向かって延在する機械的特性の勾配 2 1 4 をもたらし得る。

【 0 0 4 5 】

図 9 は、2種類の高分子ナノ粒子 2 0 0 を複数含有する未硬化樹脂混合物 1 1 4 の概略図である。一又は複数の高分子ナノ粒子 2 0 0 は、第 1 のナノ粒子材料 2 1 6 から形成されてもよく、一又は複数の高分子ナノ粒子 2 0 0 は、第 1 のナノ粒子材料 2 1 6 とは異なる特性を有しうる第 2 のナノ粒子材料 2 1 8 から形成されてもよい。高分子ナノ粒子 2 0 0 は、完全可溶性高分子ナノ粒子 2 0 2 (図 5) 及びノ又は準可溶性高分子ナノ粒子 2 0 4 として構成されてもよい。示した例では、高分子ナノ粒子 2 0 0 は準可溶性高分子ナノ粒子 2 0 4 として構成されている。

【 0 0 4 6 】

図 9 A は、樹脂 1 1 2 の中で 2 つの異なる種類の準可溶性高分子ナノ粒子 2 0 4 の部分溶解と、その結果生ずる各準可溶性高分子ナノ粒子 2 0 4 の位置周辺における強靱性の勾配 2 4 1 を示す、図 9 の硬化樹脂混合物 1 1 4 の概略図である。高分子ナノ粒子 2 0 0 は、硬化サイクル中に潜在的に異なる点において、準可溶性高分子ナノ粒子 2 0 4 が少なくとも部分的に樹脂 1 1 2 に溶解し得るように、構成されてもよい。上述のように、高分子

10

20

30

40

50

ナノ粒子200が溶解する点は、各種の準可溶性高分子ナノ粒子204の溶解度又は材料組成を設定することによって制御され得る。一例では、準可溶性高分子ナノ粒子204の溶解及びその後の樹脂112の硬化は、各準可溶性高分子ナノ粒子204の位置周辺における強靱性の勾配214をそれぞれ有し得る、制御された数の高分子ナノ粒子200によって強化される樹脂混合物114をもたらすことがある。樹脂112は、準可溶性高分子ナノ粒子204の位置周辺に元の化学物質を保持することもある。

【0047】

準可溶性高分子ナノ粒子204の化学物質及び量の選択は、樹脂112の異なる相でサイズ及び特性が制御可能な多相樹脂を作り出す手段をもたらす。例えば、20重量%の熱硬化性ポリイミドコア及び可溶性で高分子量の熱可塑性ポリイミドシーすナノ粒子をエポキシ樹脂に添加すると、エポキシ相及び微視的なポリイミド相を取り囲む離散的なエポキシ・ポリイミド混合相を含む多相樹脂がもたらされる。これとは対照的に、75重量%の熱硬化性ポリイミドコア及び可溶性で高分子量の熱可塑性ポリイミドシーすナノ粒子をエポキシ樹脂に添加すると、微視的なポリイミド相を取り囲む大きなエポキシ・ポリイミド混合相の間に小さな/局所的なエポキシ相を含む多相樹脂がもたらされる。

10

【0048】

図10は、各々が成形済み粒子246又は非球形粒子を封入するシーす242を有する複数のコア・シーすナノ粒子240を含有する未硬化樹脂混合物114の概略図である。成形済み粒子246は、樹脂112の中で可溶性であってもよい。シーす242は可溶性であってもよく、また、樹脂112の中でコア・シーすナノ粒子240の分散能を改善し、樹脂の粘度の影響を最小限に抑えるため、上述のように概して丸い形又は球形であってもよい。コア・シーすナノ粒子240は、高分子ナノ粒子200の上述の実装のいずれかで使用され得る。例えば、コア・シーすナノ粒子240は、複合材レイアップ102(図4)及び任意の応用のための接着剤、被覆、射出成形用プラスチック、樹脂112に含まれることがある。コア・シーすナノ粒子240のシーす242は、種々のサイズ(例えば、10~200nm)、負荷レベル(例えば、樹脂混合物114の体積で最大75%)で提供されることがあり、高分子ナノ粒子200に関して上述の材料のいずれか1つで形成されてもよい。コア・シーすナノ粒子240は、樹脂112、繊維118(図2)、及び複合材レイアップ102に高分子ナノ粒子200を適用する上述の技法のいずれかを使用して、樹脂112、繊維118(図2)、及び/又は複合材レイアップ102に適用されてもよい。例えば、コア・シーすナノ粒子240は、プリプレグ操作中に、テープ、織物、編物、短繊維マット、及び他の様々な繊維形態の任意の1つに適用されてもよい。別の例では、コア・シーすナノ粒子240の溶液は、高分子ナノ粒子200に適用するための上述と同様の方法で、乾燥繊維複合材レイアップ102の対象位置に選択的に適用されることがある。

20

30

【0049】

図10は、蝶ネクタイ形の成形済み粒子246を図解しているが、成形済み粒子246は、以下で説明するように、亀裂の伝播を方向付けるため、及び/又は樹脂112の特定の特性を改善するためなど、樹脂112の特定の機能性を実現するため、様々なサイズ、形状、及び構成のいずれか1つで提供されてもよい。例えば、成形済み粒子246は、落雷の場合に好ましくなるように、複合材構造体100の電荷分布能を改善するために導電性であってもよい。成形済み粒子246はまた、樹脂112の特性を非等方性にする必要がある。例えば、樹脂112内の成形済み粒子246は、一定の要件を満たすため、熱膨張係数(CTE)、剛性(例えば、弾性率)、強度、伝導度(電気伝導度又は熱伝導度)、及び/又は樹脂112の破壊歪みが、樹脂112の異なる方向に沿って異なる値を有することがある。破壊歪みの例では、成形済み粒子246は、強化繊維118(図2)の長さ方向を横断する方向に沿って樹脂112の破壊歪みを増大させ、且つ、強化繊維118の長さ方向に対して非横断的な方向に沿って樹脂112の破壊歪みを低減するような方法で、構成され、動的に配向されることがある。

40

【0050】

50

図10Aは、樹脂混合物114が硬化した後に成形済み粒子246のみが留まるような硬化サイクル中に、シース242が溶解した後の図10の硬化樹脂混合物114の概略図である。有利には、溶解したシース242は、不必要に熱を発生し得る反応性核種を使用することなく、接着によってコア244(図10)を硬化樹脂112に結合してもよい。樹脂112内でのシース242の溶解は、高分子ナノ粒子200の少なくとも部分的な溶解によってもたらされる上述の強靱性の増大と同様に、樹脂混合物114の強靱性を大幅に高めることがある。有利には、球状に成形されたシースを使用することにより、成形済み粒子246は、樹脂流動中に凝集することなく、また、樹脂の粘度を大幅に増大させることなく、樹脂112(図10)内で一様に分散される。成形済み粒子246は、限定するものではないが、金属材料、高分子材料、及びセラミックとガラスを含む無機材料を含む、様々な材料の中の1つによって形成されてもよい。幾つかの例では、成形済み粒子246は、樹脂112と同じ材料で形成されてもよく、また、樹脂混合物114の硬化の前に少なくとも部分的に硬化されてもよい。

10

20

30

40

50

【0051】

コア・シースナノ粒子240のシース24は、樹脂混合物114中の他のコア・シースナノ粒子240のシース242と異なる材料で形成されてもよい。例えば、幾つかのコア・シースナノ粒子240のシース242(図10)は、樹脂112の強靱性を局所的に高める材料で形成されてもよく、同じ樹脂混合物114(図10A)中の他のコア・シースナノ粒子240のシース242は、樹脂112の剛性又は弾性率を改善する、或いは樹脂112の特性に他の改善をもたらす異なる材料で形成されてもよい。単一のコア・シースナノ粒子240は、互いに同じように成形される2つ以上の成形済み粒子246を含んでもよく、或いは成形済み粒子246(図10A)は異なる形状を有してもよい。単一のコア・シースナノ粒子240中の複数の成形済み粒子246は、同一の材料又は異なる材料で形成されてもよい。例えば、樹脂混合物114は、各コア・シースナノ粒子内に2つ以上の成形済み粒子246をそれぞれ有するコア・シースナノ粒子240を含んでもよい。樹脂混合物114内の幾つかのコア・シースナノ粒子240(図10)は、樹脂混合物114の電気伝導度を改善するため金属材料で形成される成形済み粒子246、並びに、樹脂混合物114の純粋な硬化縮小を低減するためセラミック材料で形成される別の成形済み粒子246を含むことがある。

【0052】

図11から21は、コア・シースナノ粒子に封入される成形済み粒子246の種々の構成の非限定的な例である。例えば、図11は環状体の構成を示し、図12は孔を有する円盤を示し、図13は円筒形を示し、図14は蝶ネクタイを示し、図15はジャッキ構成を示し、また図16は十字形を示している。図17は中心に塊を有する十字形を示し、図18は4点星形を示し、図19は6点星形を示し、図20は三角形の構成を示し、また図21は犬の骨形の構成を示している。一又は複数の任意の形状は、薄い板状で提供されてもよく、或いはその形状は異なる厚みを有してもよい。例えば、三角形の粒子は、薄い板状で、或いはピラミッド形で提供されてもよい。四角形の粒子は、薄い板状で、或いは立方体などで提供されることがある。理解されるように、成形済み粒子246は、限定されることなく、多様な種々の形状及び構成で提供されてもよい。成形済み粒子246のサイズ及び構成は、樹脂112(図10)の一又は複数の特性に所望の効果をもたらすために選択されてもよい。

【0053】

図22は、複数のコア・シースナノ粒子240を含有する未硬化樹脂混合物114の概略図である。この例では、成形済み粒子246はそれぞれ蝶ネクタイ構成を有するが、成形済み粒子246は上述のように、多様な種々の形状のいずれか1つで提供されてもよい。成形済み粒子246の1つずつは、蝶ネクタイ構成の長さ方向に沿って延在するように示される粒子軸248を有する。図22では、成形済み粒子246の粒子軸248は、樹脂混合物114内で不規則に配向されている。

【0054】

図 2 2 A は、成形済み粒子 2 4 6 の粒子軸 2 4 8 を配向するために実装されるデバイスの概略図である。示した例では、このデバイスは、互いに間隔を空けて配置されるパー又はプレートとして構成される、離間された一对の素子 2 5 0 を含む。樹脂混合物 1 1 4 を横断する電場及び / 又は磁場を生成するため、電位差又は電荷が素子 2 5 0 を隔てて印加される。幾つかの例では、成形済み粒子 2 4 6 の対向する 2 つの面は、粒子軸 2 4 8 に沿って正反対に荷電される。離間された一对の素子 2 5 0 を横断して電位差を印加すると、粒子軸 2 4 8 が磁力線 2 5 2 に揃うまでコア・シースナノ粒子 2 4 4 (図 2 2) の回転を引き起こし、図示したように、結果的に粒子軸 2 4 8 はほぼ平行に配向される。素子 2 5 0 を横断する電位差の印加は、硬化サイクル中の低粘度部分で印加されるため、コア・シースナノ粒子 2 4 0 を所望の配向に容易に回転することができる。有利には、シース 2 4 2 (図 2 2) の球形は、未硬化樹脂中のコア・シースナノ粒子 2 4 0 の回転にほとんど抵抗をもたらさない。成形済み粒子 2 4 6 が球形シースによって封入されていない場合には、このような回転のための抵抗が発生することがある。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 5 】

図 2 2 B は、未硬化樹脂混合物 1 1 4 中のコア・シースナノ粒子 2 4 0 の概略図で、2 つの異なる方向に沿って配向される成形済み粒子 2 4 6 を示している。示した例では、成形済み粒子 2 4 6 は、電場及び / 又は磁場を印加すると、成形済み粒子 2 4 6 が特定の方向に能動的に配向されるように構成されている。図 2 2 C は、未硬化樹脂混合物 1 1 4 中の複数のコア・シースナノ粒子 2 4 0 を図解するもので、電場又は磁場の印加に応答して 2 つの特定の方向に沿って配向される幾つかの成形済み粒子 2 4 6 を示しており、また、電場及び / 又は磁場に応答せずに不規則に配向されたままに留まる幾つかの成形済み粒子 2 4 6 を付加的に示している。

【 0 0 5 6 】

図 2 3 は、成形済み粒子 2 4 6 の配向が樹脂 1 1 2 (図 2 2) 内の亀裂 1 1 6 の伝播に及ぼす影響を図解するため、共通の方向に沿って配向された成形済み粒子 2 4 6 の概略図である。示した例では、各成形済み粒子 2 4 6 は、成形済み粒子 2 4 6 の長さ方向に沿って延在する粒子軸 2 4 8 を有する。成形済み粒子 2 4 6 の対向端部は、前述のように、電場及び / 又は磁場が印加されると、粒子軸 2 4 8 (図 2 2 C) が磁力線 2 5 2 に沿って配向されるように、正反対に荷電されてもよい。幾つかの例では、成形済み粒子 2 4 6 は、亀裂 1 1 6 の経路を変えることによって、亀裂 1 1 6 の伝播に直接的に影響を及ぼすことがある。他の例では、成形済み粒子 2 4 6 (図 2 2 B) は、樹脂 1 1 2 内に成形済み粒子 2 4 6 が存在する結果として、種々の方向に樹脂 1 1 2 の特性を変えることによって、亀裂 1 1 6 の伝播に間接的な影響を及ぼすことができる。例えば、亀裂 1 1 6 は、局所応力に応答して、亀裂 1 1 6 が樹脂 1 1 2 の局所的な破壊歪みに打ち勝つような方向に沿って、選択的に進展することがある。

【 0 0 5 7 】

図 2 4 は、組成物 1 1 0 の製造方法 3 0 0 に含まれ得る一又は複数の操作を示すフロー図である。この方法のステップ 3 0 2 は、可溶性及び / 又は準可溶性高分子ナノ粒子 2 0 2 (図 5)、2 0 4、2 0 0 などの高分子ナノ粒子 2 0 0 を樹脂 1 1 2 に混合して、樹脂混合物 1 1 4 (図 5) を形成することを含み得る。上に示したように、高分子ナノ粒子 2 0 0 は、多様な種々の熱硬化性又は熱可塑性樹脂 1 1 2 のいずれかに混合されてもよい。加えて、高分子ナノ粒子 2 0 0 は、多様な種々の熱硬化性及び / 又は熱可塑性材料のいずれかに提供されてもよい。幾つかの例では、高分子ナノ粒子 2 0 0 は、樹脂 1 1 2 (図 5) と同じ材料で形成されてもよく、また、樹脂 1 1 2 の硬化前に部分的に又は完全に硬化、或いは固化されてもよい。加えて、1 つの材料及び / 又はサイズから形成される高分子ナノ粒子 2 0 0 は、他の材料及び / 又はサイズから形成される高分子ナノ粒子 2 0 0 を有する樹脂 1 1 2 と混合されてもよい。同一の樹脂混合物 1 1 4 中に異なる材料及び / 又はサイズの高分子ナノ粒子 2 0 0 (図 5) がある場合には、樹脂 1 1 2 の種々の特性を実現するために、樹脂 1 1 2 の材料組成を調整する手段が提供されることがある。例えば、樹脂 1 1 2 の強靱性を高めるための材料で形成される高分子ナノ粒子 2 0 0 は、樹脂 1 1 2

の弾性率を高める目的で樹脂 1 1 2 に添加される他の高分子ナノ粒子 2 0 0 よりも比較的大量に大きなサイズで提供されることがある。

【 0 0 5 8 】

方法 3 0 0 のステップ 3 0 4 は、樹脂混合物 1 1 4 が硬化する前に、強化繊維 1 1 8 (図 2) に樹脂混合物 1 1 4 を注入することを含むことがある。上に示したように、様々な繊維形態のいずれか 1 つをプリプレグ処理するため、高分子ナノ粒子 2 0 0 はプリプレグ操作中に樹脂混合物 1 1 4 に添加されることがある。例えば、高分子ナノ粒子 2 0 0 は樹脂混合物 1 1 4 (図 2) を形成するために樹脂 1 1 2 に混合され、次いでプリプレグ操作中に様々な繊維形態 (例えば、繊維トウ、一方向テープ、織布、編み上げ繊維など) に適用されることがある。プリプレグ繊維形態は、複合材プライ 1 0 4 として積層した形でレイアップされ、樹脂 1 1 2 を一体化及び硬化又は凝固して複合材構造体 1 0 0 を形成するため、熱及び / 又は圧力が印加されることがある。別の例では、一又は複数の乾燥繊維プリフォーム 1 2 4 (図 2) は積層した形でレイアップされ、その後レイアップに高分子ナノ粒子 2 0 0 を含有する樹脂 1 1 2 が注入されてもよい。樹脂注入レイアップは次いで、複合材構造体 1 0 0 を形成するために、一体化及び硬化又は凝固される。更に別の例では、高分子ナノ粒子 2 0 0 を含有する樹脂フィルム (図示せず) は、一又は複数のプリプレグ複合材プライ又は乾燥繊維複合材プライの間にレイアップされ、その後、熱及び / 又は圧力を印加することによって、樹脂 1 1 2 (図 2) を硬化及び / 又は凝固して複合材構造体 1 0 0 を形成されてもよい。高分子ナノ粒子 2 0 0 を樹脂混合物 1 1 4 に適用するため、他の技法も利用可能である。本開示は、樹脂 1 1 2 に高分子ナノ粒子 2 0 0 を含有する組成物の形成を想定しているが、組成物 1 1 0 は強化繊維を欠いていることに留意されたい。例えば、樹脂 1 1 2 中の高分子ナノ粒子 2 0 0 は、被覆、接着剤、射出成形用プラスチック、及び他の応用として使用されることがある。

10

20

【 0 0 5 9 】

幾つかの例では、本方法は、第 1 の種類の高分子ナノ粒子 (図示せず) と第 2 の高分子ナノ粒子 (図示せず) など、2 つの異なる種類の高分子ナノ粒子 2 0 0 を樹脂 1 1 2 に混合することを含んでもよい。第 1 の高分子ナノ粒子及び / 又は第 2 の高分子ナノ粒子の溶解は、第 1 及び / 又は第 2 の高分子ナノ粒子が存在しない樹脂の特性とは異なる樹脂特性をもたらすことがある。幾つかの例では、第 1 の種類の高分子ナノ粒子の溶解は、第 2 の種類の高分子ナノ粒子の溶解に起因する樹脂特性と比べて、樹脂 1 1 2 (図 1 0) 中に異なる特性をもたらすことがある。更にこれに関して、樹脂 1 1 2 に明確な特性を実現するため、3 種類以上の高分子ナノ粒子 2 0 0 が樹脂 1 1 2 に混合されてもよい。例えば、1 つの種類の高分子ナノ粒子 2 0 0 は、樹脂 1 1 2 に溶解して、熱硬化性樹脂 1 1 2 の架橋反応を促進する触媒を含んでもよい。第 2 の種類の高分子ナノ粒子 2 0 0 は、樹脂 1 1 2 内での亀裂 1 1 6 の伝播を制御する成形済み粒子 2 4 6 (図 1 0 A) を有するコア・シーラナノ粒子 2 4 0 であってもよい。第 3 の種類の高分子ナノ粒子 2 0 0 は、強化用高分子ナノ粒子 2 0 0 (図 1 0) を溶解すると、樹脂混合物 1 1 4 が基材樹脂 1 1 2 よりも高い純粋な強靭性を有するように、樹脂 1 1 2 の強靭性がより高い材料で形成されてもよい。

30

【 0 0 6 0 】

別の実施形態では、異なる濃度の高分子ナノ粒子 2 0 0 が、複合材レイアップ 1 0 2 の異なる位置又は領域に適用されることがある。その際、本方法は、樹脂 1 1 2 の第 2 の領域 2 2 2 に添加される高分子ナノ粒子 2 0 0 の濃度と比べてより高い濃度の高分子ナノ粒子 2 0 0 を樹脂 1 1 2 (図 5) の第 1 の領域 2 2 0 に添加すること、及び、第 2 の領域 2 2 2 の高分子ナノ粒子 2 0 0 (図 4) の濃度と比較して第 1 の領域 2 2 0 の高分子ナノ粒子 2 0 0 の濃度がより高いことを受けて、第 2 の領域 2 2 2 (図 4) での樹脂 1 1 2 の特性と比べて異なる樹脂 1 1 2 の特性が第 1 の領域 2 2 0 に発現すること、を含むことがある。例えば、より高い濃度の高分子ナノ粒子 2 0 0 が、複合材レイアップ 1 0 2 の一又は複数の複合材プライ 1 0 4 の間の層間領域 1 0 6 に添加されてもよい。複合材レイアップ 1 0 2 (図 4) の残りの領域は層間領域 1 0 6 と比べて濃度の低い高分子ナノ粒子 2 0 0 を受け取ることがあり、或いは残りの領域は高分子ナノ粒子 2 0 0 を欠いていることがあ

40

50

る。

【0061】

方法300のステップ306は、樹脂混合物114を硬化すること又は凝固することを含んでもよい。上に示したように、熱硬化性樹脂112(図6)は、熱及び/又は熱硬化性樹脂112を硬化するための架橋反応を引き起こす触媒を加えることによって硬化されてもよい。架橋反応を促進するために硬化剤が添加されることもある。熱可塑性樹脂112を含有する複合材レイアップ102(図2)は、熱可塑性樹脂112の温度をガラス転移温度未満に受動的に又は能動的に下げることによって形成されてもよい。

【0062】

方法300のステップ308は、樹脂112の硬化又は凝固に先立って、或いはその最中に、樹脂112に高分子ナノ粒子200を少なくとも部分的に溶解することを含むことがある。幾つかの例では、本方法は、樹脂112(図8)の硬化又は凝固に先立って、或いはその最中に、樹脂112に高分子ナノ粒子200を完全に溶解することを含むことがある。高分子ナノ粒子200が準可溶性高分子ナノ粒子204である他の例では、本方法は、機械的特性の勾配214が粒子の中心210と準可溶性高分子ナノ粒子204の各位置を取り囲む基材樹脂112との間に形成され得るように、高分子ナノ粒子200を部分的に溶解することを含むことがある。幾つかの例では、高分子ナノ粒子200は、可溶性コア244を封入する可溶性又は準可溶性のシース242を含むコア・シースナノ粒子240となることがある。幾つかの例では、コア244(図8)は、上述のように、成形済み粒子246(図10A)として形成されてもよい。少なくともシース242の部分溶解は、有利には、成形済み粒子246の周囲に特性の勾配214をもたらすことがある。加えて、シース242の部分溶解は、樹脂112の硬化中に、コア244又は成形済み粒子246を樹脂112に非反応的な結合をもたらすことがある。

【0063】

樹脂112の硬化プロセスに先立って、或いはその最中に、本方法は、硬化サイクル中に所定の時間だけ所定の値を下回る温度で、高分子ナノ粒子200を概して固体の状態に保持すること、並びに、温度が上昇し、高分子ナノ粒子200が樹脂112の中にある時間が増大するにつれて、高分子ナノ粒子200(図9)が溶解する速度が増大することを含む。その際、高分子ナノ粒子200の材料組成及び/又は硬化温度と硬化時間を含む硬化サイクルパラメータは、高分子ナノ粒子200が概して固体の状態に留まっている間の時間量を制御するように制御され得る。例えば、高分子ナノ粒子200は、射出中又はレイアップへの樹脂112(図9)の注入中、真空バギング中、圧密化中、及び/又は他の時点或いは樹脂硬化サイクル中など、複合材レイアップ102(図4)の初期処理中に、概して固体の状態、並びに概して球形を保持することが望ましい。樹脂流動の大部分に従い、高分子ナノ粒子200は、硬化サイクル中の所望の時点で、例えば樹脂112のゲル点を下回る時点で、溶解するように構成されてもよい。硬化中のある時点よりも前に、例えばゲル点よりも前に、高分子ナノ粒子200が所望の程度まで溶解するように保証することにより、樹脂112は高分子ナノ粒子200の溶解を保証するための十分な流動性を有することができる。

【0064】

幾つかの例では、本方法は、コア・シースナノ粒子240を樹脂112に混合すること、次いで成形済み粒子246(図22A)のみが樹脂混合物114内に留まるように、樹脂混合物114の硬化前又は硬化中にシース242を溶解することを含んでもよい。本方法は、樹脂混合物114(図22)の硬化前に、少なくとも高分子ナノ粒子200の一部を、少なくとも1つの共通方向と対比して、成形済み粒子246の所望の配向に回転することを含んでもよい。例えば、電場及び/又は磁場がコア・シースナノ粒子240を含有する樹脂混合物114に印加されることがあり、成形済み粒子246の粒子軸248(図22)が電気力線252及び/又は磁力線252に揃うまで、ナノ粒子の回転を引き起こす。幾つかの例では、本方法は、上述のように樹脂112内での亀裂116の伝播の方向を変える手段として、複数の成形済み粒子246の粒子軸248を特定の方向に沿って揃

10

20

30

40

50

えることを含んでもよい。

【0065】

本方法のステップ310は、樹脂112に高分子ナノ粒子200を少なくとも部分的に溶解する結果として、樹脂混合物114の機械的特性を改善することを含むことがある。樹脂112(図22)に高分子ナノ粒子200を溶解した結果として改善され得る特性には、強靱性、弾性率、強度、破壊歪み、電気伝導度又は熱伝導度、及び/又は樹脂112の上述の一又は複数の特性のいずれかの改善が含まれる。例えば、高分子ナノ粒子200が、コア・シースナノ粒子240(図22)のシース242(図22)を含む樹脂112内で少なくとも部分的に溶解する場合には、本方法は、少なくとも部分的に溶解した高分子ナノ粒子200の位置の周囲に機械的特性の勾配214を形成することを含むことがある。勾配214(図6A)が形成され得る機械的特性は、上述の特性の多くを含むことがある。幾つかの例では、高分子ナノ粒子200の少なくとも部分溶解は、樹脂112内で非等方性となる一又は複数の上述の特性のいずれかをもたらすことがある。例えば、一又は複数の高分子ナノ粒子200の少なくとも部分溶解は、別の方向に沿った樹脂112の破壊歪みよりも大きくなる1つの方向に沿った樹脂112の破壊歪みを引き起こすことがある。

10

【0066】

図25は、複合材構造体100(図2)の亀裂116(図23)の方向を変える方法400に含まれ得る、一又は複数の操作を図解するフロー図である。複合材構造体100は、複数の高分子ナノ粒子200(図1)を含有する樹脂112(図1)を含む樹脂混合物114(図23)からなることがある。繊維118は樹脂112に埋め込まれてもよい。高分子ナノ粒子200の少なくとも一部は、コア・シースナノ粒子240(図1)として、最初に樹脂112に提供されてもよい。コア・シースナノ粒子240の各々は、成形済み又は非球形粒子246(図23)として形成され得る非可溶性コア244を封入する可溶性シース242を有してもよい。非球形粒子246は、限定することなく、任意の材料、サイズ、形状、及び構成で提供されてもよい。図23に示されているように、また図22~22Cに関連して上述されているように、非球形粒子が少なくとも1つの共通の方向に配向され得るように、樹脂硬化前にコア・シースナノ粒子240の回転を促進するために、シース242(図22~22C)は球形であってもよい。上述のように、樹脂硬化中のシース242の溶解は、樹脂112中に留まる成形済み又は非球形粒子をもたらすことがある。

20

30

【0067】

方法400のステップ402は、成形済み又は非球形粒子246を含有する複合材構造体100に、機械的負荷(図示せず)及び/又は熱負荷(図示せず)を印加することを含むことがある。機械的負荷は、限定するものではないが、張力、圧縮、せん断、ねじれ、折り曲げ負荷、又は他の種類の負荷を含み得る。複合材構造体100の熱負荷又は熱サイクルは、複合材構造体100の熱変化の結果として、例えば、複合材構造体100の耐用年数中の複合材構造体100の動作環境の温度変化の結果として起こることがある。複合材構造体100上での機械的負荷及び/又は熱負荷の結果として、亀裂116(図23)が樹脂112内を伝播することがある。

40

【0068】

方法400のステップ404は、図23に示すように、成形済み又は非球形粒子246を使用して、樹脂112内での亀裂116の伝播の方向を変えることを含むことがある。亀裂116は、機械的負荷及び/又は熱負荷に起因する局所応力に応答して、亀裂116が樹脂112の局所的な破壊歪みに打ち勝つような方向に沿って、選択的に進展することがある。成形済み又は非球形粒子246は、樹脂112を通る亀裂の経路を変えることによって、亀裂116の伝播に直接的に影響を及ぼすことができる。加えて、成形済み又は非球形粒子246は、成形済み又は非球形粒子246が存在する結果として、樹脂特性を異なる方向へ局所的に変えることによって、亀裂116の伝播に間接的に影響を及ぼすことができる。

50

【0069】

本開示の例示的な実施形態は、航空機、宇宙船、衛星、又は他の航空宇宙コンポーネントの製造及び保守方法（図示せず）の内容に記述される。製造前の段階では、コンポーネントの製造及び／又は保守は、航空宇宙コンポーネントの仕様及び設計、並びに材料の調達を含むことがある。製造段階では、航空宇宙コンポーネントのコンポーネント及びサブアセンブリの製造、並びにシステムインテグレーションが行われる。その後、航空機、宇宙性、衛星、又は他の航空宇宙コンポーネントは認可及び納品を経て運航に供される。

【0070】

1つの例では、製造及び保守方法によって製造された航空宇宙コンポーネントは、複数のシステム及び内装を有する機体を含む。複数のシステムの例には、推進システム、電気システム、油圧システム、及び環境システムのうちの一又は複数が含まれる。任意の数の他のシステムが含まれることもある。航空宇宙産業の例を示したが、様々な例示的な実施形態は、自動車産業などの他の産業にも適用され得る。

10

【0071】

本明細書で具現化されている装置及び方法は、航空宇宙コンポーネントの製造及び／又は保守方法の段階のうち少なくとも1つにおいて採用されることがある。具体的には、複合材構造体100（例えば、図1）、被覆、射出成形プラスチック、及び／又は接着剤は、航空宇宙コンポーネントの製造及び保守方法の段階のうちいずれか1つにおいて製造されてもよい。例えば、限定しないが、複合材構造体は、コンポーネント及びサブアセンブリの製造、システムインテグレーション、定期的な製造及び保守、又は航空機の製造及び保守における他の何らかの段階のうち少なくとも1つで製造されてもよい。更には、複合材構造体は、一又は複数の航空宇宙コンポーネントで使用されてもよい。例えば、複合材構造体は、航空機、宇宙船、衛星、又は他の航空宇宙コンポーネントの機体の構造、内装、又は他の部品に含まれることがある。

20

【0072】

本開示の一態様によれば、複合材構造体内の亀裂の方向を変える方法であって、成形済み又は非球形粒子を封入するシースを溶解することによって、それぞれ樹脂内に配置される成形済み又は非球形粒子を含有する樹脂を有する複合材構造体に、機械的負荷及び／又は熱負荷を印加するステップ；並びに成形済み又は非球形粒子を使用して、樹脂内の亀裂の伝播方向を換えるステップを含む方法が提供される。

30

【0073】

本開示の一態様によれば、樹脂、樹脂混合物を形成するため樹脂内に含まれる複数の高分子ナノ粒子、樹脂内で可溶性又は準可溶性の高分子ナノ粒子の少なくとも一部、及び樹脂混合物内に埋め込まれる複数の強化繊維を含む、複合材構造体が提供される。有利には、複合材構造体は、繊維の少なくとも一部が繊維トウ、一方向テープ、織布、及び／又は編み上げ繊維を含む複合構造体である。

【0074】

本開示の一態様によれば、樹脂混合物並びに樹脂内で可溶性又は準可溶性である高分子ナノ粒子を形成するため、樹脂、樹脂内に含まれる複数の高分子ナノ粒子を備える組成物が提供される。有利には、組成物は、樹脂混合物が被覆、接着剤、射出成形用プラスチック、複合材構造体のマトリクスのうち少なくとも1つに含まれている組成物である。有利には、本組成物は、樹脂及び／又は高分子ナノ粒子が、熱可塑性材料、アクリル、フッ化炭素、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリアリルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、及びポリフェニルスルホン；熱硬化性材料、ポリウレタン、フェノール、ポリイミド、スルホン化高分子、導電性高分子、ベンゾオキサジン、ピスマレイミド、シアン酸エステル、ポリエステル、エポキシ、及びシルセスキオキサンのうち少なくとも1つとなる組成物である。有利には、本組成物は、高分子ナノ粒子が概して球形である組成物である。有利には、本組成物は、高分子ナノ粒子の少なくとも一部が、樹脂混合物内の他の高分子ナノ粒子の断面幅とは異なる断面幅を有する組成物である。

40

50

【 0 0 7 5 】

本開示の一態様によれば、可溶性及び／又は準可溶性の高分子ナノ粒子を樹脂に混合して樹脂混合物を形成すること、樹脂混合物を硬化すること、及び樹脂の硬化前又は硬化中に、少なくとも部分的に高分子ナノ粒子を樹脂に溶解することを含む、組成物を製造する方法が提供される。有利には、本方法は、樹脂混合物の硬化前に、強化繊維に樹脂混合物を注入することを更に含む方法である。有利には、本方法は、高分子ナノ粒子が、コアを封入するシースを有するコア・シースナノ粒子を含む方法であり、シースがコアを樹脂に結合するように、樹脂の硬化前又は硬化中に少なくとも部分的にシースを樹脂に溶解することを更に含む方法である。有利には、本方法は、高分子ナノ粒子が、コアを封入するシースを有するコア・シースナノ粒子を含む方法であり、樹脂硬化後にコアのみがように留まるように、少なくとも部分的にシースを樹脂に溶解することを更に含む方法である。有利には、本方法は、高分子ナノ粒子を樹脂に混合するステップが、コア・シースナノ粒子を樹脂に混合することであって、各コア・シースナノ粒子は少なくとも1つの成形済み又は非球形粒子を封入するシースを有する混合すること、並びに、成形済み又は非球形粒子のみが樹脂混合物内に留まるように、樹脂混合物の硬化前又は硬化中にシースを溶解することを含む方法である。有利には、本方法は、樹脂混合物が完全に硬化する前に、少なくとも1つの共通方向に対して、高分子ナノ粒子の少なくとも一部を非球形粒子の所望の配向に回転することを更に含む方法である。有利には、本方法は、樹脂に高分子ナノ粒子を少なくとも部分的に溶解する結果として、樹脂の中で非等方性となる以下の特性；すなわち、強靭性、弾性率、強度、熱膨張係数、強度、破壊歪み、電気伝導度、熱伝導度のうちの少なくとも1つをもたらすことを更に含む方法である。

10

20

【 0 0 7 6 】

本開示の更なる修正及び改良が、当業者には明らかであろう。したがって、本明細書に説明され図示されている、部品の特定の組み合わせは、本開示のある種の実施形態のみを表すことを意図し、本開示の趣旨及び範囲に含まれる代替的な実施形態又は装置を限定することを意図していない。

【 符号の説明 】

【 0 0 7 7 】

- 1 0 0 複合材構造体
- 1 0 2 複合材レイアップ
- 1 0 4 複合材プライ
- 1 0 6 層間領域
- 1 0 8 一方向プライ
- 1 1 0 組成物
- 1 1 2 樹脂
- 1 1 4 樹脂混合物
- 1 1 6 亀裂
- 1 1 8 繊維
- 1 2 0 強化フィラメント
- 1 2 2 一方向テープ
- 1 2 4 乾燥繊維プリフォーム
- 2 0 0 高分子ナノ粒子
- 2 0 2 完全可溶性高分子ナノ粒子
- 2 0 4 準可溶性高分子ナノ粒子
- 2 0 6 断面幅
- 2 1 0 粒子の中心
- 2 1 2 ナノ粒子コア
- 2 1 4 勾配
- 2 1 6 第1のナノ粒子材料
- 2 1 8 第2のナノ粒子材料

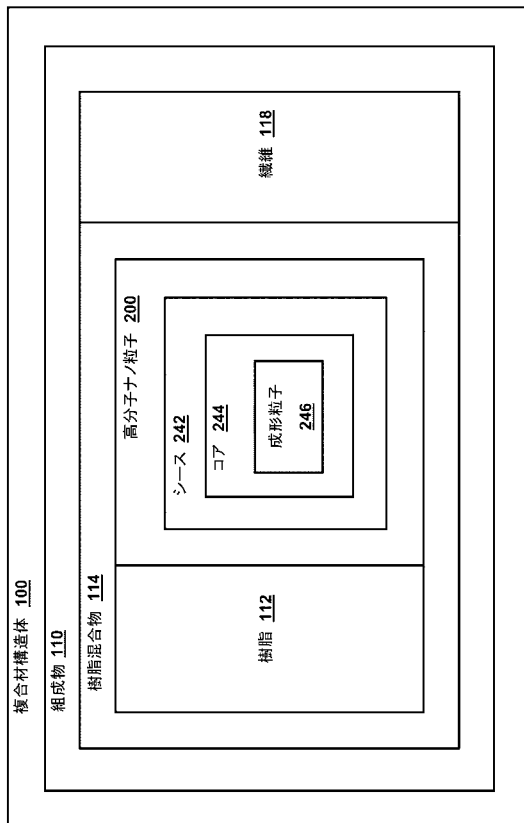
30

40

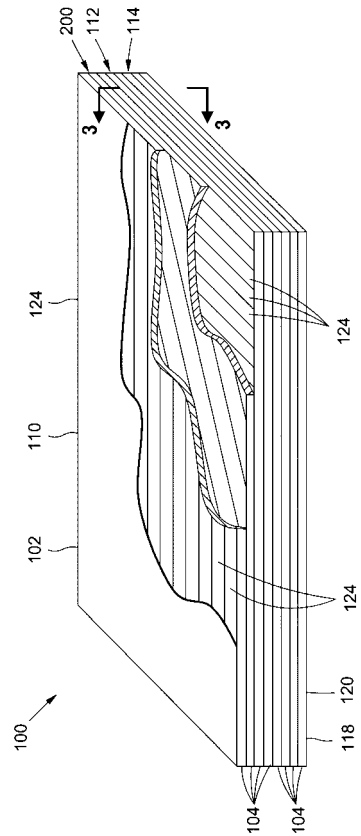
50

- 2 2 0 第 1 の領域
- 2 2 2 第 2 の領域
- 2 4 0 コア・シースナノ粒子
- 2 4 2 シース
- 2 4 4 コア
- 2 4 6 成形粒子
- 2 4 8 粒子軸
- 2 5 0 一对の素子
- 2 5 2 磁力線

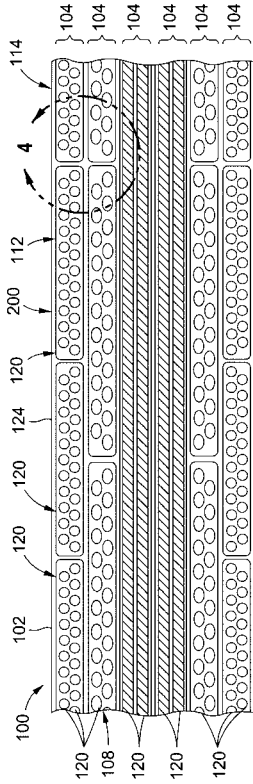
【 図 1 】



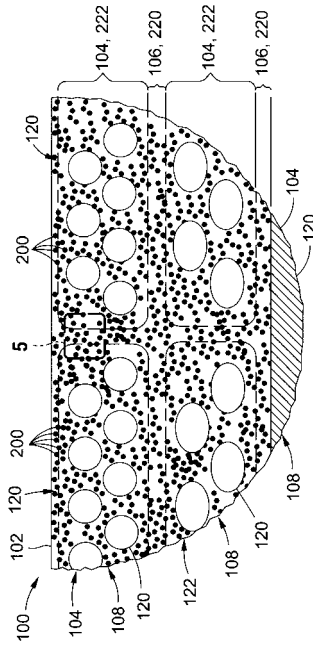
【 図 2 】



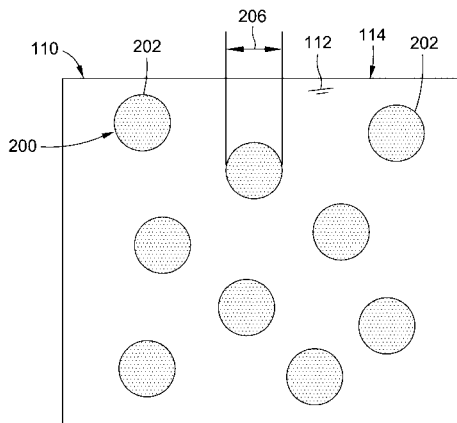
【 図 3 】



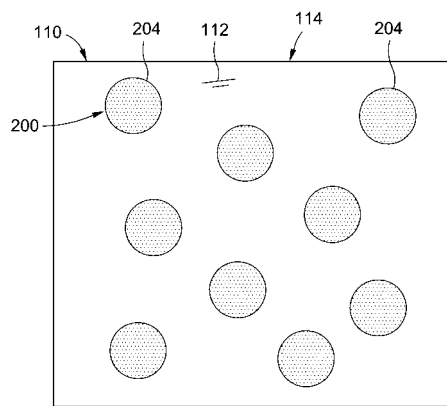
【 図 4 】



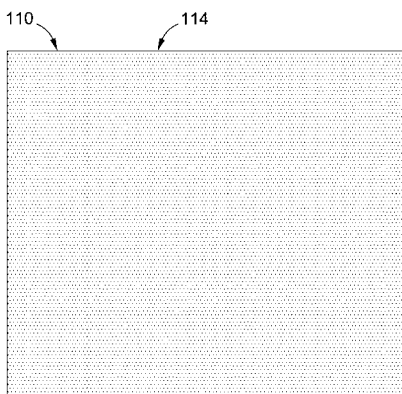
【 図 5 】



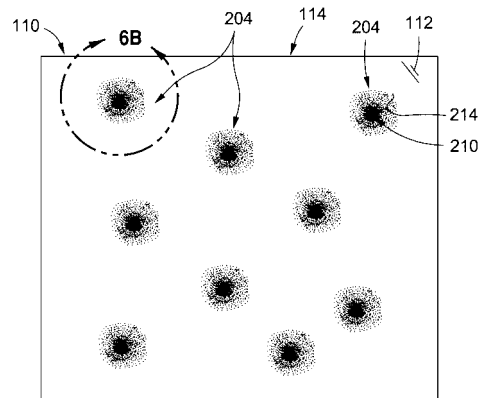
【 図 6 】



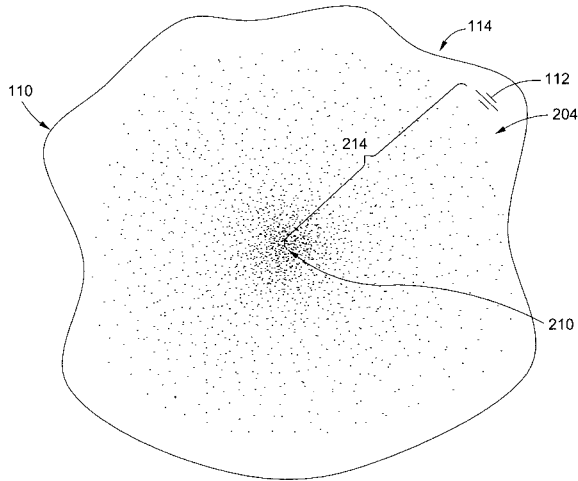
【 図 5 A 】



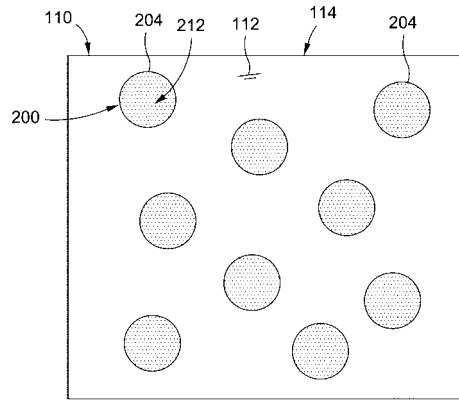
【 図 6 A 】



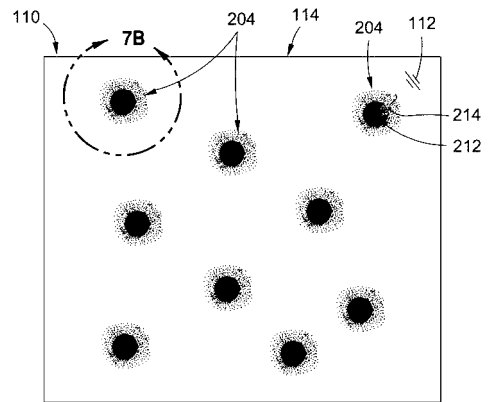
【 図 6 B 】



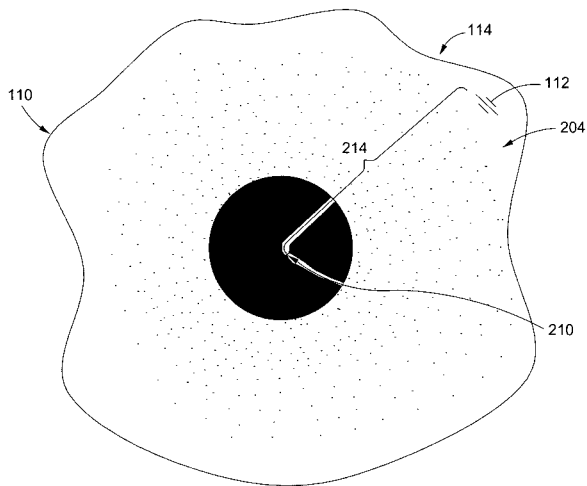
【 図 7 】



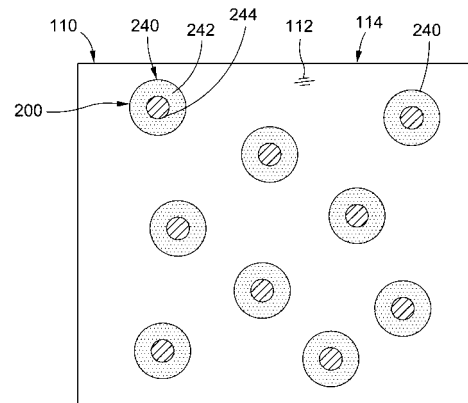
【 図 7 A 】



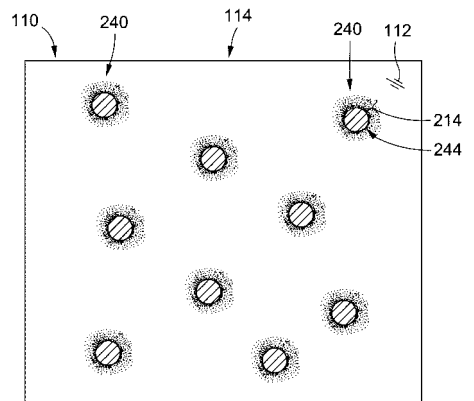
【 図 7 B 】



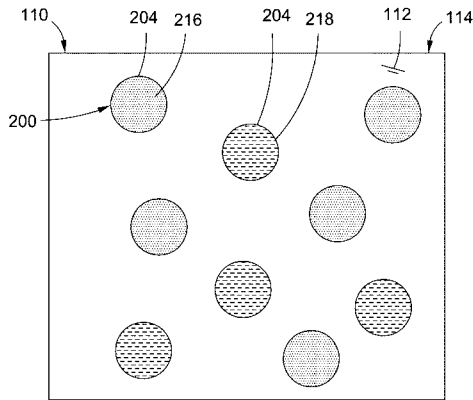
【 図 8 】



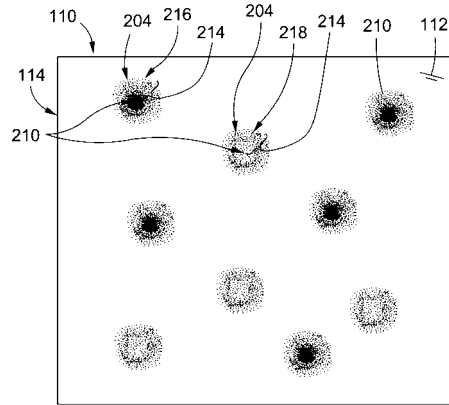
【 図 8 A 】



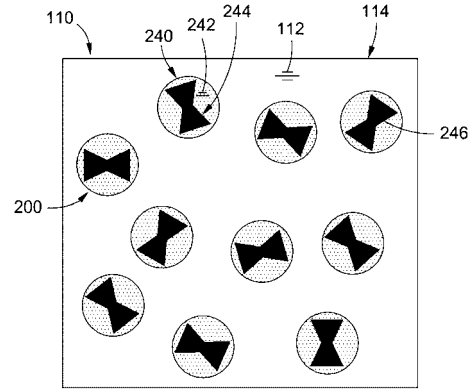
【 図 9 】



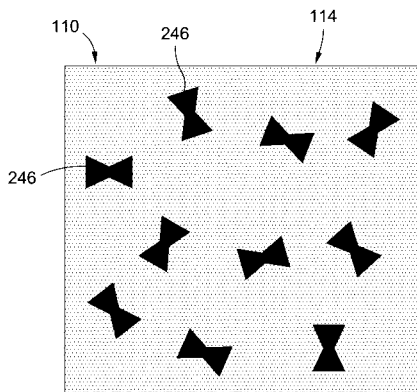
【 図 9 A 】



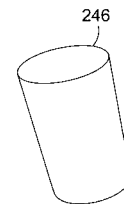
【 図 1 0 】



【 図 1 0 A 】



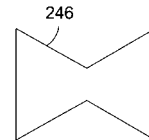
【 図 1 3 】



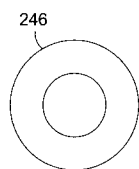
【 図 1 1 】



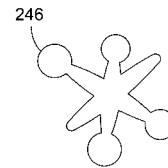
【 図 1 4 】



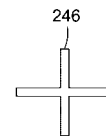
【 図 1 2 】



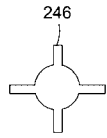
【 図 1 5 】



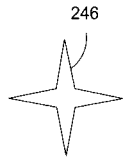
【 図 1 6 】



【図 17】



【図 18】



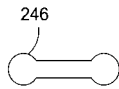
【図 19】



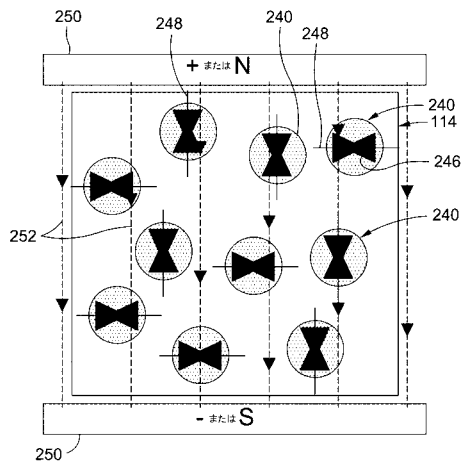
【図 20】



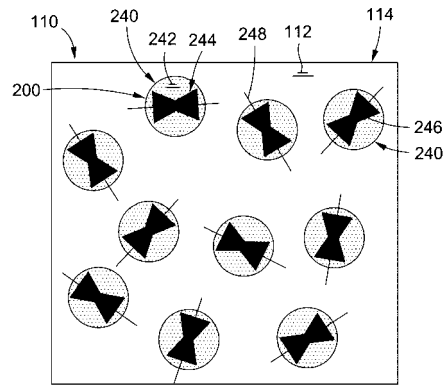
【図 21】



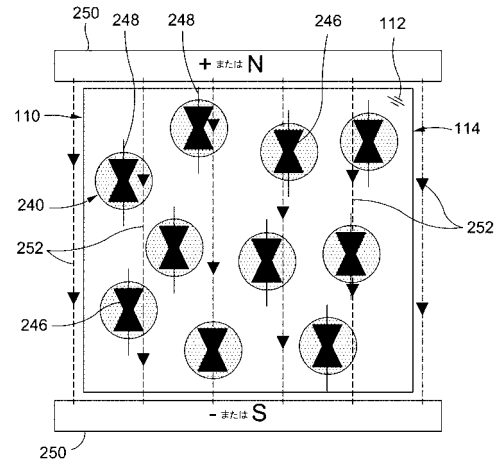
【図 22 B】



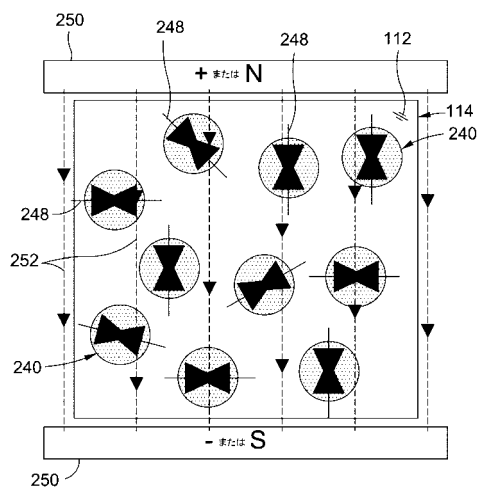
【図 22】



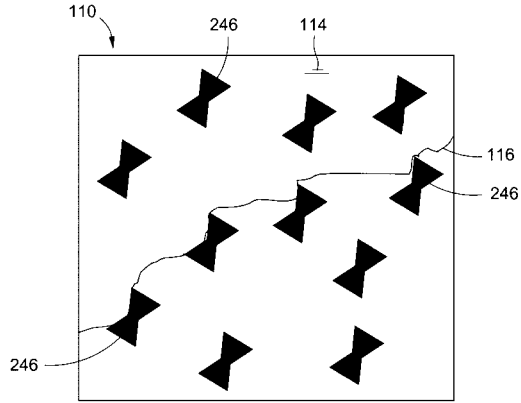
【図 22 A】



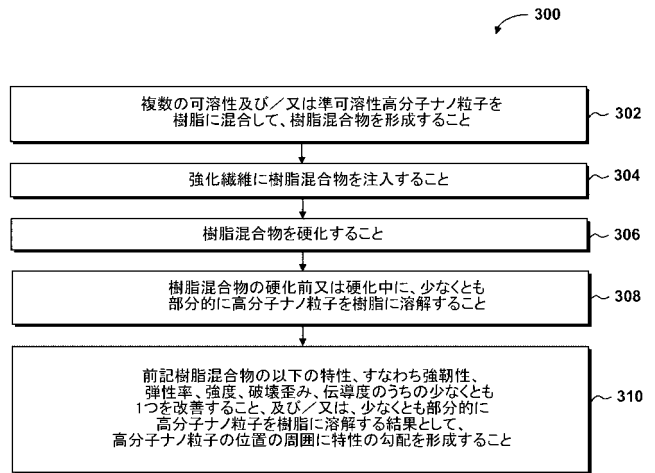
【図 22 C】



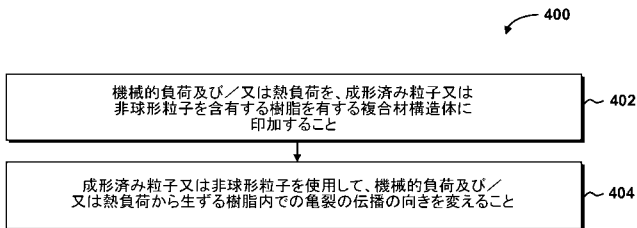
【 図 2 3 】



【 図 2 4 】



【 図 2 5 】



【手続補正書】

【提出日】令和1年12月6日(2019.12.6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

本願明細書及び図面に記載された発明。

フロントページの続き

(72)発明者 ウィレンスキー, マーク エス.

アメリカ合衆国 イリノイ 60606, シカゴ, ノース リバーサイド プラザ 100

(72)発明者 ミール, サミュエル ジェー.

アメリカ合衆国 イリノイ 60606, シカゴ, ノース リバーサイド プラザ 100

Fターム(参考) 4J002 AA01W AA01X AA02W AA02X BB01W BB01X BB03W BB03X BB12W BB12X
BD12W BD12X BG03W BG03X BH02W BH02X CC27W CC27X CD00W CD00X
CF00W CF00X CG01W CG01X CH09W CH09X CK02W CK02X CM04W CM04X
CN01W CN01X CN03W CN03X DA016 DJ006 DJ016 DK006 DL006 DM006
FA006 FA046 FD016 GF00 GN00

【外国語明細書】

2020056029000001.pdf