



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0030919

(51)⁷ D01F 2/00; C08J 3/05; D01D 5/06;
D01D 5/16; B82Y 30/00; D01D 1/06

(13) B

(21) 1-2017-02502

(22) 23/12/2015

(86) PCT/FI2015/050939 23/12/2015

(87) WO 2016/102782 30/06/2016

(30) 20146148 23/12/2014 FI

(45) 25/01/2022 406

(43) 25/01/2018 358A

(73) SPINNOVA OY (FI)

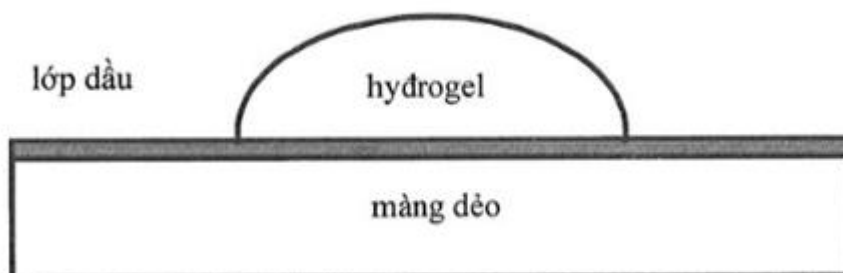
Asematie 11 FI-40800 Vaajakoski, Finland

(72) SHEN, Yingfeng (CN); HARLIN, Ali (FI); SALMELA, Juha (FI).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT SỢI DỆT TỪ SỢI NANO CÓ ĐỘ BỀN KÉO CAO

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất sợi dệt từ sợi nano có độ bền kéo cao bằng cách đùn ướt trên bề mặt trơn. Cụ thể, sáng chế đề xuất phương pháp trong đó các sợi nano xenluloza riêng rẽ được sắp hàng bởi sự sắp hàng tốc độ cao trong vòi phun và sự sắp hàng trên bề mặt, bao gồm kiểm soát độ rộng sợi trên bề mặt trơn chuyển động.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất sợi dệt từ sợi nano có độ bền kéo cao. Cụ thể, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất sợi dệt từ sợi nano này ở tốc độ cao.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Sợi xenluloza tự nhiên đã được con người sử dụng trong hàng nghìn năm. Hai ví dụ chính là giấy sản xuất từ bột gỗ và vải sản xuất từ bông. Trong hàng trăm năm trước, sợi tổng hợp dần dần thay thế vai trò do nó có các tính chất tuyệt vời và giá thành thấp hơn. Tuy nhiên, để sử dụng lâu dài các nguồn tài nguyên của trái đất, sợi xenluloza tự nhiên ngày càng trở nên hấp dẫn. Gỗ là một trong số các nguồn sợi tự nhiên dồi dào nhất. Đã phát hiện thấy rằng bột gỗ có thể được phân hủy thành sợi nhỏ nano bằng cách nghiền cơ học đơn giản. Độ bền kéo của sợi nhỏ nano xenluloza được ước tính là 2 - 3 GPa (Walther *et al.*), làm cho nó bền hơn 5 lần so với thép mềm. Về mặt lý thuyết, có thể sắp hàng sợi nano và sản xuất sợi dài và bền hơn sợi gỗ và bông (400 - 600 MPa). Điều này sẽ mở rộng đáng kể việc sử dụng gỗ cho thị trường giá trị cao hơn. Xét đến sự thiếu hụt bông trên toàn cầu, đây sẽ là giải pháp thay thế đáng quan tâm. Loại sợi dài này cũng khác với sợi xenluloza tái sinh. Vì không sử dụng công đoạn hòa tan, xenluloza hầu như sẽ giữ được cấu trúc xenluloza I của nó, do đó sẽ có các tính chất gần giống như bông. Để đơn giản, loại sợi này được gọi là sợi dệt từ sợi nano.

Ba nhóm nghiên cứu đã công bố kết quả sản xuất sợi dệt từ sợi nano từ sợi nano xenluloza tự nhiên. Walther và các đồng tác giả đã điều chế được sợi dài nhờ quy trình ép đùn ướt đơn giản và đông tụ axeton đối với hydrogel của các sợi nhỏ nano xenluloza tự nhiên. Sợi lớn NFC thu được chứng tỏ các tính chất cơ học kết hợp độ cứng (22,5 GPa) và độ bền (275 MPa) với độ bền dai (công đứt gãy $7,9 \text{ MJ m}^{-3}$). Các tác giả này đoán trước rằng các tính chất này

có thể được làm tăng bằng cách sắp hàng tiếp theo đối với sợi nhỏ nano NFC cấu thành nhờ các quy trình sau kéo sợi. Ngoài độ bền cơ học, bài báo còn mô tả cách đạt được sợi lớn trong suốt và kiểm soát sự hấp thụ nước do sự kỵ nước hóa bề mặt.

Iwamoto và các đồng tác giả đã công bố kết quả nghiên cứu sợi đã được kéo sợi ướt làm từ sợi nano xenluloza tự nhiên. Sợi nano xenluloza được điều chế bằng cách oxy hóa bột gỗ qua trung gian TEMPO. Huyền phù sợi nano xenluloza trong nước được kéo sợi trong bể đông tụ axeton. Sợi đã được kéo sợi từ gỗ ở tốc độ 100 m/phút có môđun Young bằng 23,6 GPa, độ bền kéo bằng 321 MPa, và độ giãn dài khi đứt gãy bằng 2,2%. Môđun Young của sợi đã được kéo sợi từ gỗ tăng theo sự tăng tốc độ kéo sợi do tác dụng định hướng sợi nano.

Håkanson và các đồng tác giả đưa ra quy trình kết hợp sự sắp hàng thủy động với sự chuyển tiếp thể phân tán-gel để sản xuất tơ đơn mịn và đồng nhất từ thể phân tán nồng độ thấp của các sợi nhỏ nano xenluloza trong nước. Sự sắp hàng thủy động được thực hiện trong hệ thống kênh hội tụ dòng. Sự định hướng sợi nhỏ ưu tiên dọc theo hướng tơ đơn có thể được kiểm soát bởi các thông số của quy trình. Độ bền giới hạn riêng cao hơn một cách đáng kể so với tơ đơn làm từ sợi nhỏ nano xenluloza đã được báo cáo trước đây; giá trị độ bền kéo tối đa là ~580 MPa và môđun Young tối đa là 18,3 GPa. Độ bền này thậm chí tương đương với sợi bột xenluloza bền nhất được chiết từ gỗ với cùng mức độ sắp hàng sợi nhỏ.

WO 2010/043889 A1 đề cập đến phương pháp kéo sợi xơ chứa các sợi nhỏ nano xenluloza được sắp dọc theo trục chính của xơ này từ huyền phù dễ tan của sợi nhỏ nano xenluloza, trong đó sự sắp hàng đạt được bằng cách kéo giãn xơ đã được ép đùn và xơ này được làm khô trong điều kiện kéo giãn và sợi nhỏ nano đã được sắp hàng kết tụ để tạo thành cấu trúc liên tục. Tương tự, EP 2 558 624 B1 cũng đề cập đến phương pháp sản xuất liên tục sợi gốc xenluloza của sợi nhỏ nano xenluloza. Tuy nhiên, các tài liệu này không bộc lộ, ví dụ,

phương pháp sản xuất sợi dệt từ sợi nano có độ bền kéo cao ở tốc độ đặc biệt cao.

Xenluloza đã được sử dụng rộng rãi làm nguyên liệu thô cho hàng dệt và sợi gia cường phức hợp. Hiện nay, các quy trình hóa học, như hòa tan và tái sinh cũng như tạo dẫn xuất xenluloza được sử dụng. Tuy nhiên, các phương pháp này cần có nhiều hóa chất và tiêu thụ nhiều năng lượng hơn. Do đó, có nhu cầu đối với quy trình đơn giản hơn, mà tiêu thụ ít hóa chất hơn và ít năng lượng hơn, để sản xuất sợi nano xenluloza dài với các tính chất cơ học tuyệt vời, tốt hơn là ở tốc độ cao.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là sử dụng biện pháp vật lý để kết hợp sợi nano xenluloza để sản xuất sợi dài có độ bền kéo cao, tức là, sợi dệt từ sợi nano.

Cụ thể, mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp dựa trên sự sắp hàng các sợi nano xenluloza riêng rẽ để sản xuất sợi dệt từ sợi nano có độ bền kéo cao ở tốc độ cao, phương pháp này sử dụng ít hóa chất hơn và ít năng lượng hơn so với các quy trình hóa học truyền thống.

Các mục đích này và các mục đích khác, cùng với các ưu điểm của nó so với các kỹ thuật đã biết đạt được bởi sáng chế, như được mô tả sau đây trong bản mô tả này và được yêu cầu bảo hộ.

Phương pháp theo sáng chế chủ yếu được xác định đặc điểm bởi phần khác biệt nêu trong điểm 1 yêu cầu bảo hộ.

Sáng chế có nhiều ưu điểm so với các phương pháp đã biết, vì chẳng hạn, nó cho phép sử dụng nguyên liệu thô giá thành thấp như nano xenluloza không được cải biến. Việc nâng cấp nguyên liệu thô thành nano xenluloza được oxy hóa bởi TEMPO còn cải thiện các tính chất cơ học của sợi. Ngoài ra, phương pháp theo sáng chế có khả năng sản xuất sợi dệt từ sợi nano liên tục ở tốc độ cao, vì phương pháp này không sử dụng bể đông tụ truyền thống.

Tiếp theo, sáng chế sẽ được mô tả cụ thể hơn dựa vào các hình vẽ kèm theo và dựa vào phần mô tả chi tiết sau.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig. 1 là hình vẽ sơ lược đơn giản minh họa khái niệm quy trình đùn ướt trên bề mặt trơn (WESS).

Fig. 2 là hình vẽ dưới dạng biểu đồ mô tả sự sắp hàng trong vòi phun của sợi nano xenluloza và thể hiện trường tốc độ kéo giãn trong vòi phun với tốc độ phun bằng 10 m/giây.

Fig. 3 là hình vẽ đơn giản chứng tỏ hydrogel nano xenluloza ở trên bề mặt dầu trơn.

Fig. 4a-4c và Fig. 5a-5c lần lượt là ảnh SEM của (các) sợi dệt NFC và (các) sợi dệt TEMPO-NFC sản xuất được. Các sợi gần như đồng đều được tạo thành, trong khi đó sợi dệt NFC giống ruy-băng hơn do tỷ lệ độ rộng và độ dày lớn hơn (Fig. 4b và 4c).

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế bộc lộ phương pháp sản xuất sợi dệt từ sợi nano có độ bền kéo cao bằng cách đùn ướt.

Sợi nano được định nghĩa trong lĩnh vực kỹ thuật này là sợi có đường kính nhỏ hơn 100 nanomet. Trong ngành công nghiệp dệt, định nghĩa này thường được mở rộng để bao gồm các sợi có đường kính bằng 1000 nm. Mặt khác, sợi dệt là sợi có chiều dài liên tục của các xơ cài vào nhau, ở đây là sợi nano, thích hợp để sử dụng, ví dụ, trong quá trình sản xuất sản phẩm dệt.

Cụ thể, sáng chế dựa trên việc kết hợp sắp hàng trong vòi phun và sắp hàng trên bề mặt, trong đó các sợi nano xenluloza riêng rẽ được sắp hàng cùng nhau bằng cách sử dụng kỹ thuật đùn tốc độ cao và kỹ thuật kéo giãn đồng thời ở trạng thái ướt.

Theo một phương án của sáng chế, phương pháp sản xuất sợi dệt từ sợi nano có độ bền kéo cao bằng cách đùn ướt bao gồm bước sắp hàng các sợi nano xenluloza riêng rẽ cùng nhau và tạo thành mạng lưới sợi nano trước tiên bằng sự sắp hàng trong vòi phun, trong đó hydrogel nano xenluloza được đùn qua vòi phun ở tốc độ phun cao, sau đó mạng lưới sợi nano được kéo giãn bởi

sự sắp hàng trên bề mặt, trong đó tia phun hydrogel từ vòi phun được phủ trên bề mặt trơn chuyển động.

Theo phương án khác, hydrogel nano xenluloza được điều chế từ xenluloza được kết thành sợi con tự nhiên và không được cải biến. Tuy nhiên, cũng có thể sử dụng nano xenluloza được oxy hóa bởi TEMPO, do việc sử dụng nguyên liệu này còn cải thiện các tính chất của sợi. Một nguồn nano xenluloza thích hợp là bột cây phong đã được tẩy trắng.

Theo phương án khác, bề mặt chuyển động là tang quay, hoặc tương tự, hoặc băng chuyền. Bề mặt này tốt hơn được phủ bằng màng dẻo không xốp đã được phủ trước bằng dầu, như dầu thực vật, hoặc chất lỏng không trộn lẫn được, để thu được bề mặt trơn. Đạt được độ trễ góc tiếp xúc nhỏ hơn 10° . Nếu bề mặt xốp được ngâm chất lỏng làm trơn, thì có thể thu được độ trễ góc tiếp xúc thậm chí thấp hơn ($< 2,5^\circ$). Sau đó, sợi đã sản xuất có thể được lấy ra khỏi tang quay cùng với màng dẻo.

Trong quá trình “sắp hàng trong vòi phun”, các sợi nano xenluloza riêng rẽ được sắp hàng như được thể hiện trên Fig. 2, mà mô tả dòng hydrogel nano xenluloza từ vòi phun tia, hoặc tương tự, vào vòi phun nhỏ hơn và sự tạo thành chế độ dòng kéo giãn bởi dòng hydrogel. Thông qua sự tương tác của pha nước liên tục và mạng lưới sợi, mạng lưới này được kéo giãn đủ dọc theo hướng dòng chảy ở tốc độ kéo giãn cao. Tốc độ kéo giãn cao này có thể thu được bằng cách sử dụng tốc độ đùn cao, tức là, tốc độ tia phun và kích thước vòi phun nhỏ.

Theo một phương án, tốc độ tia phun nằm trong khoảng từ 3 đến 30 m/giây, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 25 m/giây.

Theo một phương án, vòi phun có đường kính trong nằm trong khoảng từ 10 đến 150 μm .

Trong quá trình “sắp hàng trên bề mặt”, tia phun hydrogel từ vòi phun được phủ trên bề mặt trơn chuyển động, như được nêu trên đây. Khi tốc độ bề mặt cao hơn so với tốc độ tia phun, diện tích mặt cắt ngang của tơ đơn ướt trở

nên nhỏ hơn sau khi nó đã rơi trên bề mặt. Sự kéo giãn được tạo ra bởi bề mặt cũng tăng cường sự sắp hàng sợi. Mặt khác, nếu bề mặt chuyển động chậm hơn so với tốc độ tia phun, diện tích mặt cắt ngang của tơ đơn ướt trở nên lớn hơn và gây ra sự tích tụ của chất nền. Điều này dẫn đến sự giảm định hướng của các sợi trong sợi dệt. Các sợi đã được sắp hàng trước đây có thể bị xáo trộn do sự nén và tác động mạnh với chất nền, trong khi đó các sợi thu được trở nên được sắp hàng ít hơn.

Đặc điểm quan trọng khác là góc va chạm của tia phun. Mặt cắt ngang của tia phun tốt hơn là hình tròn do hình dạng của vòi phun. Thành phần thẳng đứng của tốc độ phun sẽ trực tiếp gây ra sự mở rộng của tơ đơn ướt trong mặt cắt ngang. Thành phần nằm ngang, tùy thuộc vào tốc độ của nó so với chất nền chuyển động, có thể góp phần vào sự co hoặc kéo giãn của chiều dài tơ đơn. Sau đó, tơ đơn thu được có mặt cắt ngang giống như ruy-băng.

Theo một phương án, tia phun hydrogel từ vòi phun va chạm trên bề mặt chuyển động ở góc va chạm nằm trong khoảng từ 90 đến 20 độ, trong đó tia phun vuông góc với bề mặt ở góc 90 độ và tiếp tuyến với bề mặt ở góc 0 độ. Theo phương án được ưu tiên, góc va chạm nằm trong khoảng từ 90 đến 40 độ, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 75 đến 55 độ.

Có thể hữu dụng khi nén tơ đơn ướt để thu được tơ đơn dày có độ bền kéo cao. Cụ thể, tơ đơn dày hơn được tạo thành khi tia phun mỏng va chạm trên chất nền chuyển động chậm. Số lượng khiếm khuyết do sự không đồng đều có thể được làm giảm.

Theo phương án khác, khoảng cách giữa vòi phun và bề mặt chuyển động là đủ ngắn để đảm bảo vẫn giữ được pha nước liên tục và tơ đơn ướt tạo thành có độ đồng đều cao. Vì tơ đơn ướt trên chất nền chỉ cách điểm va chạm một vài milimet, như từ 10 đến 20 mm, nên nó ở trạng thái trượt thấp. Dòng chảy của gel chủ yếu được điều khiển bởi sự thấm ướt bề mặt, trọng lực, lực ly tâm và độ co do quá trình làm khô và sự bay hơi nước thứ yếu. Khi sử dụng hydrogel có độ đặc cao, ứng suất chảy của gel là đủ cao để đủ làm chậm dòng chảy hoặc sự biến dạng của tơ đơn ướt. Vì phương pháp này tạo ra mạng lưới

sợi được nén chặt, dường như không xảy ra sự xáo trộn của sợi nhỏ nano do sự phân tán và/hoặc mất định hướng.

Theo phương án được ưu tiên, rõ ràng có lợi nếu kiểm soát độ rộng của sợi ướt bằng cách áp dụng lớp phủ dầu trên chất nền. Lớp phủ dầu được sử dụng để làm giảm nguy cơ kết dính của sợi ướt với chất nền và do đó tạo thành ruy-băng rộng và mỏng, mà khá yếu do có nhiều khiếm khuyết. Với lớp phủ dầu, tơ đơn ướt có ví dụ từ 1,5 mm xuống nhỏ bằng vài chục micron khi nó được làm khô. Điều này liên quan đến độ trễ góc tiếp xúc giảm. Đồng thời, tỷ lệ chiều dày so với chiều rộng của ruy-băng tăng và trong một số trường hợp nhất định có thể thu được mặt cắt ngang gần giống hình tròn.

Để tạo thành bề mặt vô cùng trơn, dầu áp dụng phải có độ thấm ướt với bề mặt tốt hơn so với hydrogel nano xenluloza, mà gồm chủ yếu là nước. Độ nhớt của dầu cũng phải đủ thấp để bôi trơn dễ dàng.

Độ bền kéo của sợi tăng cùng với tỷ lệ kéo giãn. Điều này được mong đợi khi giả định rằng các sợi được sắp hàng nhiều hơn do kéo giãn trên bề mặt. Theo một phương án, tỷ lệ kéo giãn ($=$ tốc độ bề mặt / tốc độ vòi phun tức là tốc độ phun) ít nhất bằng 1, điều này có nghĩa là bề mặt chuyển động với tốc độ ít nhất là giống như tốc độ phun.

Tuy nhiên, độ bền kéo cũng có thể có lợi nếu tỷ lệ kéo giãn thấp hơn 1, ví dụ khi muốn thu được tơ đơn dày hơn. Theo một phương án, tỷ lệ kéo giãn ít nhất bằng 0,1, tốt hơn là nhiều hơn 1.

Một cách lý tưởng, cả tốc độ tia phun cao và tỷ lệ kéo giãn cao đều cần cho sự sắp hàng sợi tốt nhất. Các tác giả sáng chế đã nhận thấy rằng hydrogel 3% không cho phép tốc độ tia phun cao hơn 16 m/giây trước khi vòi phun bị tắc hoặc áp suất sẽ quá cao đối với thiết bị đùn. Chỉ ở hàm lượng chất rắn thấp hơn, mới có thể đạt được tốc độ phun cao hơn. Khi độ đặc của hydrogel nano xenluloza giảm ví dụ từ 3% đến 1,64%, giới hạn hoạt động của tỷ lệ kéo giãn bị chuyển dịch bất lợi sang đầu thấp hơn. Tỷ lệ kéo giãn cao hơn làm sợi đứt gãy một cách dễ dàng. Điều này lại liên quan đến độ đặc cao hơn. Do đó, cần phải

tạo ra sự thỏa hiệp giữa độ đặc, tốc độ vòi phun và tỷ lệ kéo giãn. Ngoài ra, các thông số khác, như độ ẩm và tốc độ làm khô, cũng phải được xem xét.

Sử dụng quy trình WESS (đùn ướt trên bề mặt trơn) như được mô tả trong bản mô tả này, sợi dệt từ sợi nano có thể được sản xuất ở tốc độ nằm trong khoảng từ 120 đến 660 m/phút, đây là tốc độ cao nhất được báo cáo. Tốc độ này tương tự với công suất của dây chuyền sản xuất lớp phủ và chế tạo giấy hiện nay, nhờ đó sự chuyển đổi dây chuyền sản xuất này sang chế tạo sợi là có thể thực hiện được và ngoài ra còn cải thiện tính kinh tế của phương pháp hiện có.

Theo phương án được ưu tiên, sợi dệt từ sợi nano được sản xuất ở tốc độ ít nhất bằng 500 m/phút, như ở tốc độ nằm trong khoảng từ 550 đến 700 m/phút và cụ thể ở tốc độ khoảng 660 m/phút.

Ngoài ra, chất phụ gia polyme khối lượng phân tử cao có thể được sử dụng (được bổ sung vào hydrogel nano xenluloza) để ép đùn dễ dàng, tức là để làm giảm áp suất đùn và ngăn chặn sự tắc vòi phun. Một chất phụ gia thích hợp như vậy là polyetylen oxit khối lượng phân tử cao.

Lĩnh vực áp dụng chính của sợi nano được sản xuất bởi phương pháp như được mô tả trên đây trong bản mô tả này là ngành công nghiệp dệt. Sợi nano như vậy có thể được sử dụng, chẳng hạn, làm sợi gia cường phức hợp hoặc làm tiền chất của sợi cacbon.

Tiếp theo, sáng chế được minh họa bằng các ví dụ không nhằm mục đích giới hạn sau đây. Tuy nhiên, cần phải hiểu rằng các phương án được đưa ra trong phần mô tả trên đây và trong phần ví dụ chỉ nhằm mục đích minh họa sáng chế, và có thể thực hiện các thay đổi và cải biến khác nhau trong phạm vi của các điểm yêu cầu bảo hộ.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Điều chế xenluloza được kết thành sợi nhỏ nano

Xenluloza được kết thành sợi nhỏ nano được điều chế từ bột cây phong đã được tẩy trắng. Huyền phù đặc của bột được nghiền cơ học một lần và được

cho qua thiết bị tạo vi lỏng 6 lần. Gel thu được có độ đặc bằng 1,64%. Hydrogel 3% được điều chế tiếp bằng cách sử dụng ly tâm để loại bỏ một phần nước. Nano xenluloza được oxy hóa TEMPO cũng được điều chế từ bột cây phong đã được tẩy trắng và được kết thành sợi nhỏ trong thiết bị tạo vi lỏng trong một bước chuyển qua. Hàm lượng chất rắn của gel là 0,819%.

Xác định độ nhớt

Độ nhớt trượt dính mỏng của TEMPO NFC được xác định trên lưu biến kế quay (Anton Parr). Hệ thống xác định côn và đĩa được sử dụng. Mẫu trước tiên được trượt sơ bộ ở tốc độ 1500/giây trong 60 giây. Sau khi trượt sơ bộ, sự biến đổi tăng hoặc giảm không thể hiện độ trễ biểu kiến.

Chuẩn bị bề mặt trơn

Màng polyetylen được sử dụng làm chất nền mang và được phủ khít trên tang quay. Dầu hướng dương được phủ lên chất nền bằng bàn chải trong khi quay tang quay. Khối lượng phủ cuối cùng của dầu được ước tính là 1 - 3 g/m².

Đùn ướt xenluloza được kết thành sợi nhỏ nano

Sơ đồ của hệ thống đùn được thể hiện trên Fig. 1. Thiết bị đùn bơm phun tia được chế tạo theo đơn đặt hàng riêng được sử dụng để ép đùn hydrogel thông qua kim vòi phun tia. Đường kính trong của kim bằng 108 μm và chiều dài kim là 8 mm. Thiết bị đùn được lắp theo phương nằm ngang trên trục z của thiết bị CNC và được kiểm soát dưới dạng trục thứ 4. Phần mềm EMC2 được sử dụng để đồng bộ hóa sự chuyển động x-y-z và thiết bị đùn. Tốc độ tia phun ra khỏi vòi phun có thể thay đổi từ 240 đến 1920 m/phút. Tang quay được dẫn động theo phương nằm ngang ở phía trước kim bằng thiết bị trộn tốc độ cao. Đường kính của tang quay bằng 104 mm. Bằng cách điều chỉnh tốc độ của thiết bị trộn, tốc độ bề mặt của tang quay thay đổi từ 120 đến 660 m/phút, đây cũng là tốc độ sản xuất sợi.

Trong thử nghiệm tiêu biểu, lớp phủ dầu được phủ vào màng polyetylen, mà được kết dính trên tang quay. Sau đó, tia phun từ vòi phun được bắt đầu và 10 mét tơ đơn ướt được đùn để làm sạch vòi phun và tạo nên áp suất trong thiết

bị đứt. Sau đó, vòi phun bắt đầu chuyển động thẳng dọc theo tang quay. Sau khi 10 mét sợi nữa được tạo thành trên tang quay, tia phun dừng lại và tang quay tiếp tục quay trong một vài phút cho đến khi các sợi được làm khô. Thiết bị làm khô bằng không khí nóng có thể được sử dụng tùy ý để rút ngắn thời gian làm khô.

Ảnh hưởng của tốc độ phun đến độ bền kéo của sợi dệt từ sợi nano NFC

Ở độ đặc nano xenluloza thấp hơn, bằng 1,64%, có thể đạt được tốc độ phun cao hơn, lên đến 28 m/giây mà không gây tắc. Sự sắp hàng trong vòi phun trở nên quan trọng hơn so với tỷ lệ kéo giãn, như được thể hiện trong Bảng 1. Tỷ lệ kéo giãn tối đa ở đây chỉ bằng 0,25. Tuy nhiên, độ bền kéo cao hơn một cách rõ ràng, có thể là do tốc độ phun cao hơn. Độ đặc thấp hơn được tin là làm loãng mạng lưới sợi và làm giảm mức độ rối giữa các sợi xenluloza. Bảng 1 dưới đây thể hiện sự ảnh hưởng của tốc độ vòi phun đến độ bền kéo với góc va chạm bằng 55°.

Bảng 1.

Mẫu #	Chất rắn %	Tốc độ bề mặt m/giây	Tốc độ phun m/giây	Tỷ lệ kéo giãn	Đường kính tương đương, μm	Độ bền kéo, MPa	Độ lệch chuẩn, MPa
A	1,64	6	24	0,25	23,4	270	19
B	1,64	6	28	0,21	25,3	251	18
C	1,64	4	24	0,17	28,6	278	12

* Đường kính tương đương được tính toán từ vòng tròn có diện tích mặt cắt ngang tương đương

Mặc dù độ lệch chuẩn của phép xác định trong Bảng 1 khá lớn và không cho phép kết luận chắc chắn, có hai quan sát được quan tâm. So sánh trường hợp A và B, tốc độ phun cao hơn không dẫn đến độ bền kéo cao hơn. Suy đoán rằng sự xáo trộn mạng lưới sợi có thể xảy ra ở tốc độ trượt quá cao, trong trường hợp này tốc độ phun cao hơn. Đây là hiện tượng phổ biến đối với một số chất lỏng xúc biến thể hiện sự trượt dính mỏng ở tốc độ trượt thấp và sự trượt dính dày ở tốc độ trượt cao hơn nhiều. Tuy nhiên, hiện nay không có sự quan sát tương tự đối với lưu biến học của gel nano xenluloza trong tài liệu. So

sánh trường hợp A và C, tốc độ bề mặt thấp hơn, tỷ lệ kéo giãn thấp hơn tương ứng không gây tổn hại đến độ bền kéo. Điều này trên thực tế có thể là do sự cải thiện chất lượng sợi. Lực ly tâm thấp hơn thu được do tốc độ bề mặt thấp hơn dẫn đến sự bắn tóe ít hơn. Trên thực tế, không thể tạo thành sợi ướt trên bề mặt khi lực ly tâm quá mạnh và gel ướt bị văng khỏi tang quay.

SEM

Vi cấu trúc của sợi dệt được nghiên cứu bằng cách sử dụng Zeiss Merlin Field-Emission SEM. Để phân tích mặt cắt ngang, sợi dệt được làm lạnh bằng nitơ lỏng và được làm đứt gãy. Để phân tích bề mặt, sợi dệt được bố trí trên vòng mẫu với băng cacbon. Trong cả hai trường hợp, các mẫu được phủ bằng lớp mỏng platin sử dụng máy phủ phun tia. SEM được vận hành bằng cách sử dụng điện áp gia tốc 2 kV sử dụng cả electron thứ cấp và bộ dò InLens.

Thử nghiệm độ bền kéo

Việc tính toán độ bền kéo đòi hỏi thông số về diện tích mặt cắt ngang, mà được ước tính từ mật độ tuyến tính và mật độ khối của sợi dệt từ sợi nano. Mật độ tuyến tính được tính toán từ hàm lượng chất rắn của hydrogel, tốc độ đùn và tốc độ bề mặt. Mật độ khối của tơ đơn khô được giả định là $1,5 \text{ g/cm}^3$. Từ hình ảnh mặt cắt ngang SEM đã kiểm tra thấy rằng sự ước tính phù hợp đối với cả NFC và NFC được oxy hóa TEMPO. Phương pháp ước tính do đó được sử dụng trong toàn bộ thử nghiệm.

Độ bền của sợi dệt từ sợi nano được xác định trên máy thử độ bền kéo được chế tạo theo đơn đặt hàng riêng. Sợi được kết dính với khối kim loại bằng băng dính hai mặt. Đầu kia của sợi được kéo giãn ở 50 micron/giây sử dụng động cơ bước kiểu bánh răng. Bề rộng sợi bằng 30 mm. Khối kim loại được đặt trên cân Precisa 4 con số và khối lượng được theo dõi ở 10 Hz thông qua sự nổi thông theo chuỗi với PC. Sau đó, lực lớn nhất trước khi sợi đứt gãy sau đó được sử dụng để tính toán độ bền kéo.

Kiểm soát độ ẩm

Việc xác định độ bền kéo được thực hiện trong ngăn đã được điều hòa không khí. Nhiệt độ được giữ không đổi ở 22°C. Độ ẩm tương đối được kiểm soát bằng cách sử dụng không khí ẩm với mức độ ẩm khác nhau. Mức ẩm tương đối thấp nhất có thể đạt được là 14%. Mức ẩm cao nhất là 90%. Máy thử nghiệm độ bền kéo được đặt bên trong ngăn này cùng với mẫu. Mẫu được bảo quản trong ngăn trong ít nhất 2 giờ trước mỗi lần xác định.

Danh mục tài liệu trích dẫn

Tài liệu sáng chế

1. WO 2010/043889 A1
2. EP 2 558 624 B1

Tài liệu phi sáng chế

1. Walther A., Timonen J., Díez I., Laukkanen A., Ikkala O., "Multifunctional high-performance biofibers based on wet-extrusion of renewable native cellulose nanofibrils", *Adv. Matter.* 2011, 23, 2924-2928.
2. Iwamoto S., Isogai A., Iwata T., "Structure and Mechanical Properties of Wet-Spun Fibers made from Natural Cellulose Nanofibers", *Miomacromolecules* 2011, 12, 831-836.
3. Håkansson K. M. O., Fall A. B., Lundell F., Yu S., Krywka C., Roth S. V., Santoro G., Kvik M., Wittberg L. P., Wåberg L., Söderberg L. D., "Hydrodynamic alignment and assembly of nanofibrils resulting in strong cellulose filaments", *Nature Communications* 5, Article number 4018, 2014.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất sợi dệt từ sợi nano có độ bền kéo cao bằng cách đun ướt, phương pháp này bao gồm các bước:

tạo thành mạng lưới sợi nano bằng cách sắp hàng cùng nhau các sợi nano xenluloza riêng rẽ từ xenluloza đã được tạo sợi nano tự nhiên và không được cải biến trong vòi phun nhờ việc sắp hàng trong vòi phun,

điều chế hydrogel nano xenluloza bằng cách đun mạng lưới sợi nano thông qua vòi phun ở tốc độ tia phun nằm trong khoảng từ 4 đến 32 m/giây trên bề mặt tron chuyển động,

kéo giãn mạng lưới sợi nano thu được thông qua vòi phun bởi sự sắp hàng trên bề mặt,

việc sắp hàng trong vòi phun đạt được bằng cách để cho hydrogel chảy từ vòi phun tia thể tích lớn hơn đến vòi phun có thể tích ít nhất nhỏ hơn một bậc độ lớn so với thể tích của vòi phun tia, và

và trong đó sợi dệt từ sợi nano tạo thành bằng cách kết hợp sắp hàng trong vòi phun và sắp hàng trên bề mặt được làm khô bằng không khí trên bề mặt tron chuyển động sau khi sắp hàng trên bề mặt.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó mạng lưới sợi nano được kéo giãn dọc theo hướng dòng tia phun thông qua tương tác của pha nước liên tục với mạng lưới sợi nano.

3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó bề mặt chuyển động là tang quay hoặc băng chuyền được phủ màng dẻo đã được phủ trước bằng dầu, như dầu thực vật, hoặc bằng chất lỏng không trộn lẫn được.

4. Phương pháp theo điểm 1, trong đó mạng lưới sợi nano được kéo giãn ở tỷ lệ kéo giãn ít nhất bằng 0,1.

5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó vòi phun có đường kính trong nằm trong khoảng từ 10 đến 150 μm .

6. Phương pháp theo điểm 1, trong đó hydrogel chứa sợi nano xenluloza không được cải biến.
7. Phương pháp theo điểm 1, trong đó hydrogel chứa sợi nano xenluloza được oxy hóa bởi TEMPO.
8. Phương pháp theo điểm 1, trong đó tia phun hydrogel từ vòi phun va chạm trên bề mặt chuyển động ở góc va chạm nằm trong khoảng từ 90 đến 20 độ, trong đó tia phun vuông góc với bề mặt ở góc 90 độ và tiếp tuyến với bề mặt ở góc 0 độ.
9. Phương pháp theo điểm 8, trong đó góc va chạm nằm trong khoảng từ 90 đến 40 độ.
10. Phương pháp theo điểm 1, trong đó khoảng cách giữa vòi phun và bề mặt chuyển động là sao cho đảm bảo vẫn giữ được pha nước liên tục và tạo thành tờ đơn ướt đồng đều.
11. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất phụ gia polyme khối lượng phân tử cao được bổ sung vào hydrogel nano xenluloza để làm giảm áp suất đùn và ngăn chặn sự tắc vòi phun.
12. Phương pháp theo điểm 1, trong đó mạng lưới sợi nano được kéo giãn ở tỷ lệ kéo giãn lớn hơn 1.
13. Phương pháp theo điểm 1, trong đó tốc độ tia phun nằm trong khoảng từ 10 đến 25 m/giây.
14. Phương pháp theo điểm 8, trong đó góc va chạm nằm trong khoảng từ 75 đến 55 độ.
15. Phương pháp theo điểm 1, trong đó sợi dệt từ sợi nano được sản xuất ở tốc độ ít nhất bằng 500 m/phút.

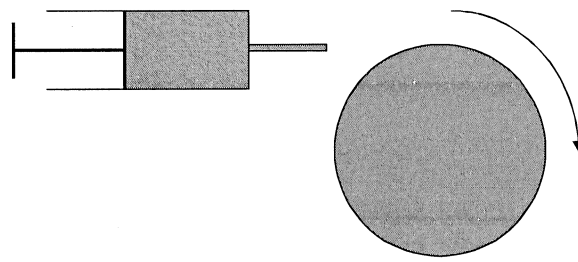


Fig. 1

Trường tốc độ kéo giãn và dòng chảy

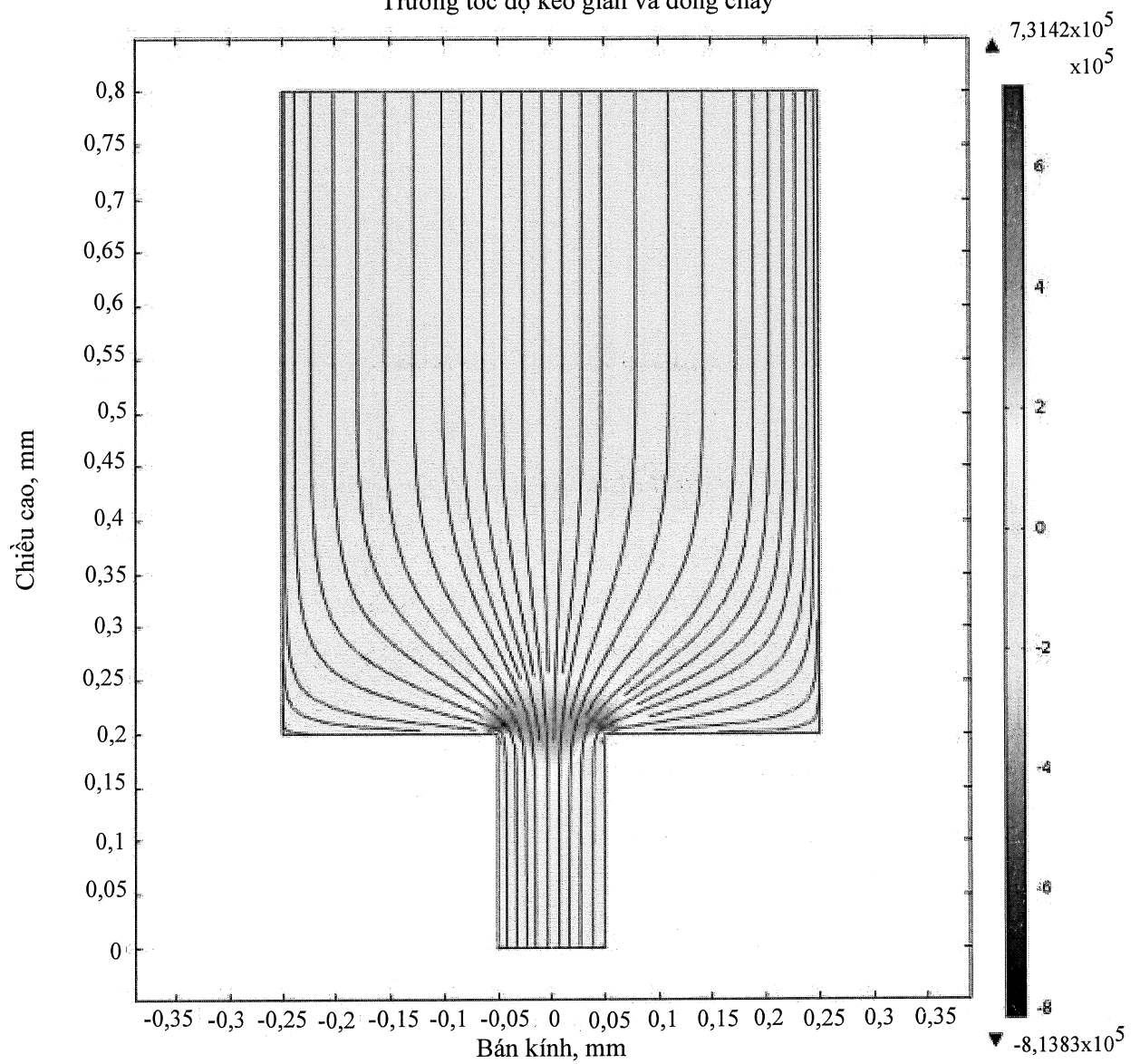
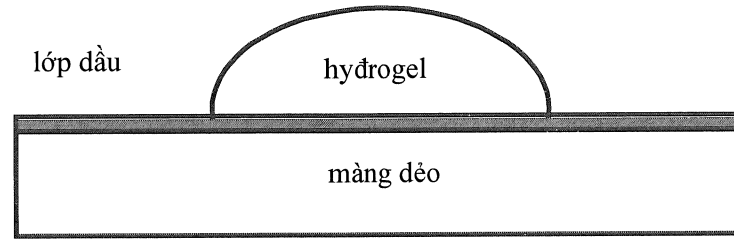
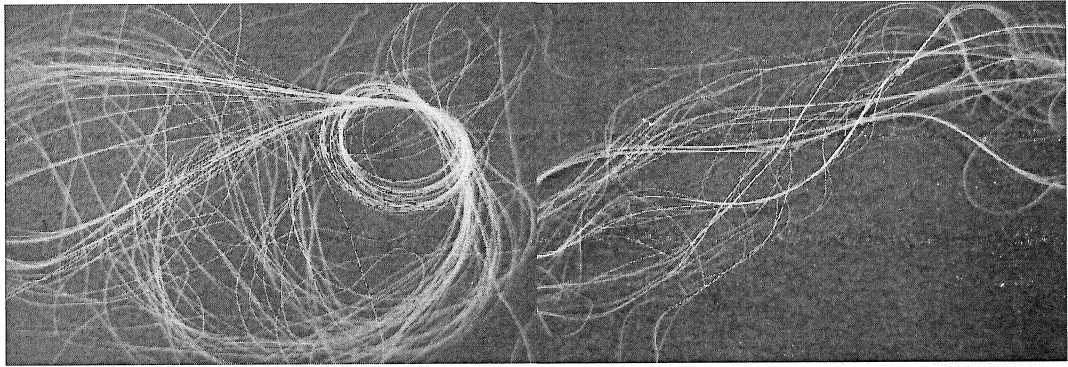
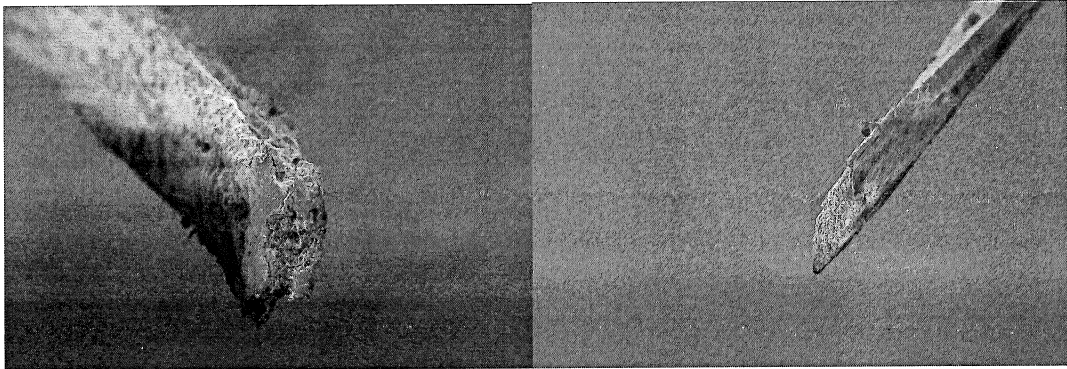
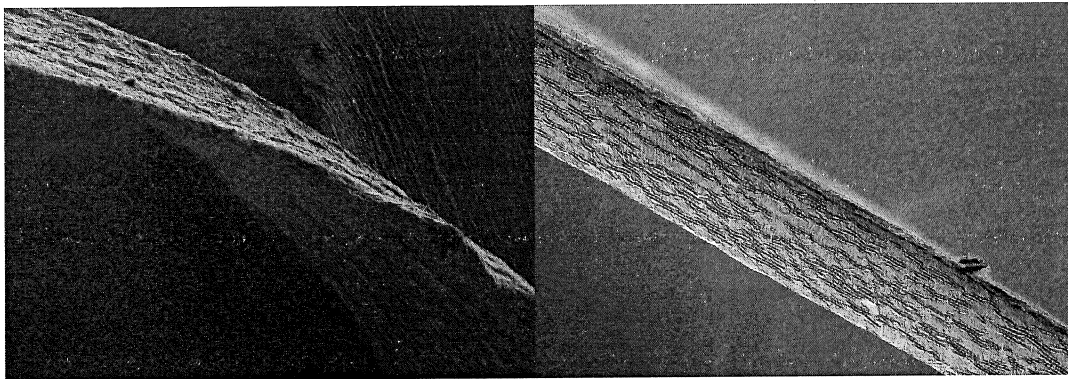


Fig. 2

**Fig. 3****Fig. 4a****Fig. 5a****Fig. 4b****Fig. 5b****Fig. 4c****Fig. 5c**