



(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)



1-0031989

(51)⁷ B29C 44/56; C08J 9/228; B29C 67/20

(13) B

(21) 1-2017-00592

(22) 23/07/2015

(86) PCT/US2015/041713 23/07/2015

(87) WO/2016/014782 28/01/2016

(30) 62/029,225 25/07/2014 US

(45) 25/05/2022 410

(43) 25/05/2017 350A

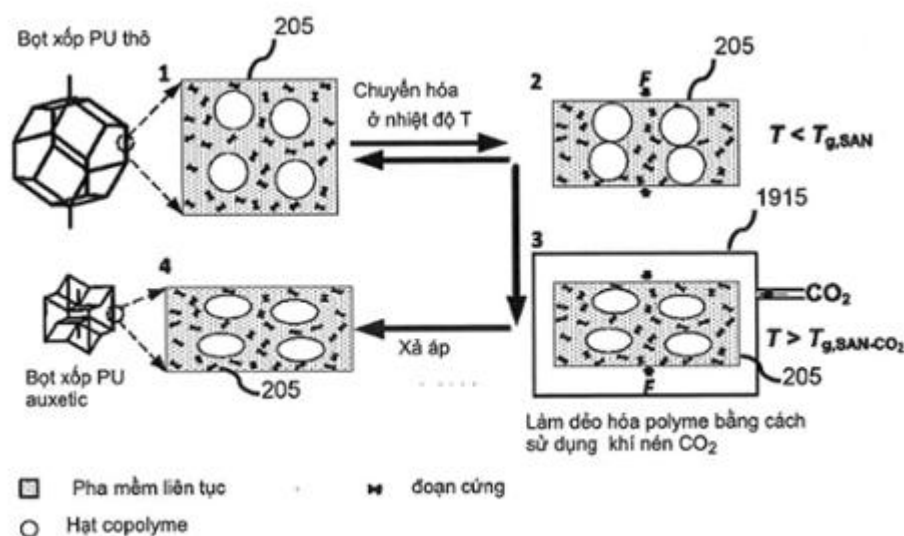
(73) THE FLORIDA STATE UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION, INC. (US)
2000 Levy Avenue, Building A, Suite 351, Tallahassee, FL 32310-5792, USA

(72) ZENG, Changchun (CN); LI, Yan (CN).

(74) Công ty TNHH T&T INVENMARK Sở hữu trí tuệ Quốc tế (T&T INVENMARK CO., LTD.)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT BỘT XÓP AUXETIC

(57) Sáng chế đề cập đến hệ vật liệu để sản xuất bột xốp auxetic. Hệ vật liệu này bao gồm bột xốp polyme nhiều pha, nhiều thành phần với chất độn polyme có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh được chọn cẩn thận. Sáng chế cũng đề xuất phương pháp sản xuất bột xốp auxetic từ hệ vật liệu này để tạo ra bột xốp polyuretan auxetic nhanh, ổn định và đáng tin cậy ở nhiệt độ bằng khoảng nhiệt độ trong phòng (25°C). Phương pháp này khắc phục được các vấn đề thách thức trong quá trình sản xuất bột xốp auxetic polyuretan trên quy mô lớn, như vấn đề truyền nhiệt không có lợi và dung môi hữu cơ độc hại.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập chung đến bột xếp polyme. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến bột xếp polyme có đặc tính auxetic và phương pháp sản xuất bột xếp này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Vật liệu auxetic để chỉ họ vật liệu có hệ số Poisson (ν) âm (tỷ lệ giãn chia cho tỷ lệ ép của vật liệu được ép theo một chiều trong khi giãn theo hai chiều còn lại). [1-4] Các vật liệu này giãn theo chiều ngang trong quá trình kéo căng, và co vào khi nén. [1-4] Mặc dù các vật liệu này đã được đề xuất trong tài liệu chuyên ngành từ đầu thế kỷ trước, chúng không được chú ý nhiều vào thời gian đó do hiếm khi tìm thấy chúng trong tự nhiên. [5] Năm 1987, Lakes và các đồng tác giả lần đầu tiên thông báo việc sản xuất vật liệu auxetic nhân tạo trong công trình tiên phong của họ. [1] Các phát hiện này đã tạo ra sự quan tâm lớn trong việc phát triển vật liệu auxetic do các đặc tính mới và khả năng ứng dụng đầy hứa hẹn của chúng, như độ bền chống lõm gia tăng để ứng dụng trong thiết bị bảo vệ [6-8], độ cứng khi uốn được cải thiện và độ bền cắt đối với các kết cấu xây dựng có cấu trúc liên khối [9-13], đặc tính động học, âm học và điện môi tối ưu dùng cho ứng dụng giảm chấn và thiết bị hấp thụ sóng [14-17], v.v..

Nhóm vật liệu auxetic cụ thể đã được phát triển là nhóm bột xếp polyuretan (PU) auxetic được sản xuất từ bột xếp PU mềm dẻo thông thường bằng phương pháp cơ nhiệt thông thường như được thể hiện trên Fig.1. [1, 18-22] Về bản chất, phương pháp được đề xuất lần đầu tiên bởi Lakes và các đồng tác giả này bao gồm ép ba trục mẫu bột xếp pristin 105 để làm oằn cột chống của lỗ tổ ong và gây ra dạng lõm. Bột xếp đã ép được gia nhiệt ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ làm mềm của polyme, sau đó làm nguội ở trạng thái ép để cố định cấu trúc lõm đã định 110. [1,23,24]

Trước đây đã có nhiều nỗ lực nghiên cứu sự ảnh hưởng của các thông số sản xuất đến cấu trúc và đặc tính của bột xếp auxetic PU để kiểm soát quá trình sản xuất hiệu quả hơn. [1,10,20,24-30] Ngoài ra, các nỗ lực đã được thực hiện để phát triển quy trình sản xuất với quy mô lớn. [24,31] Một kết luận có thể rút ra là quy trình sản xuất

không còn là yếu tố gây cản trở sự phát triển bọt xốp PU auxetic xét về tính đơn giản thấy rõ của nguyên lý chung trong quá trình sản xuất, và đã có nỗ lực lớn trong lĩnh vực này. Tuy nhiên, kết luận này cần được cân nhắc thận trọng do có sự khác nhau rất lớn trong thông báo của các tác giả khác nhau. Ví dụ, các nghiên cứu đã công bố chứng minh rằng cả nhiệt độ gia công và thời gian gia nhiệt đều thay đổi trong khoảng rất rộng là 130-220°C và 6-60 phút tương ứng, mặc dù không quan sát thấy sự liên hệ giữa chúng (xem bài tổng quan gần đây của Critchley và các đồng tác giả [32]). Sự khác nhau này được cho là có thể là do sự khác nhau về thiết bị sử dụng trong mỗi nghiên cứu riêng biệt và cấu trúc vĩ mô của lỗ (ví dụ, cỡ lỗ) của bọt xốp PU. Bất ngờ là một số nghiên cứu đã coi sự khác nhau về hóa học và vi cấu trúc của vật liệu ban đầu là yếu tố quan trọng.

Quá trình sản xuất bọt xốp PU auxetic từ bọt xốp PU thông thường thường bao gồm ba bước: ép thể tích, tiếp đó gia nhiệt ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ làm mềm và sau đó làm nguội ở trạng thái ép. [10,18-20,22,24,26-30,32] Mặc dù phương pháp này đơn giản và vận hành thuận tiện, nó có vấn đề vốn có về truyền nhiệt do đặc tính cách nhiệt của bọt xốp PU (hệ số khuếch tán nhiệt, $\alpha \sim 1 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s} - 9 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$) [43]. Vấn đề này có thể được thấy rõ khi xem xét thời gian gia nhiệt đặc trưng $t = l^2/\alpha$, thời gian này có sự tăng đáng kể khi kích thước mẫu (l) tăng lên. [57] Một nhược điểm khác của phương pháp này là bọt xốp auxetic thu được bằng cách sử dụng phương pháp này có vi cấu trúc không đồng nhất và tính chất không đều do không tránh khỏi gradien nhiệt độ trong quá trình sản xuất. Do vậy, kỹ thuật cơ nhiệt này dường như khó thực hiện trên quy mô lớn để ứng dụng trong thương mại. Mặt khác, phương pháp cơ hóa học dựa trên axeton đã được đề xuất bởi Grima và các đồng tác giả. [55] Bọt xốp PU auxetic được sản xuất bằng cách cho bọt xốp PU đã ép vào axeton ở nhiệt độ trong phòng và sau đó làm khô trong không khí. Đã phát hiện được rằng phương pháp này có thể tạo ra bọt xốp auxetic đồng nhất hơn và có thể tạo ra mẫu lớn hơn. [55,56] Tuy nhiên, kỹ thuật này được sử dụng hạn chế trong thực tế do nó cần lượng lớn dung môi hữu cơ dễ bay hơi làm chất trợ gia công, sau đó chất này cần được loại bỏ. Việc loại bỏ hoàn toàn dung môi là cần thiết đối với tính năng của sản phẩm và cần nhiều thời gian và năng lượng. Tất cả những điều này làm tăng chi phí và độ phức tạp của quy trình lên rất nhiều.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Các phương án khác nhau có thể bao gồm phương pháp sản xuất bọt xốp auxetic. Bọt xốp mềm dẻo có thể được tạo ra, bọt xốp này có thể có thể tích ban đầu và có thể có nhiều lỗ tổ ong. Bọt xốp mềm dẻo có thể bao gồm vùng mềm, vùng cứng và chất độn polyme. Bọt xốp có thể được đưa vào buồng gia áp. Bọt xốp có thể được ép tới thể tích đã ép nhỏ hơn thể tích ban đầu. Các lỗ tổ ong của bọt xốp có thể bị biến dạng khi bọt xốp bị ép. Bọt xốp đã ép có thể được tiếp xúc với khí nén trong buồng gia áp. Buồng gia áp có thể được duy trì ở nhiệt độ và áp suất định trước trong thời gian định trước. Ít nhất một phần khí nén có thể hòa tan vào chất độn polyme. Khí đã hòa tan có thể làm giảm nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của chất độn polyme sao cho chất độn polyme chuyển từ trạng thái thủy tinh sang trạng thái cao su. Sau đó, áp suất có thể giảm đi và để đạt tới áp suất khí quyển trước khi lấy bọt xốp ra khỏi buồng sao cho chất độn polyme chuyển từ trạng thái cao su sang trạng thái thủy tinh, nhờ đó cố định các lỗ tổ ong của bọt xốp ở trạng thái biến dạng.

Các phương án khác nữa có thể bao gồm phương pháp sản xuất bọt xốp auxetic. Bọt xốp mềm dẻo có thể được tạo ra. Bọt xốp có thể có thể tích ban đầu và có thể có nhiều lỗ tổ ong. Bọt xốp mềm dẻo có thể bao gồm vùng mềm có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh thứ nhất, vùng cứng có nhiệt độ chuyển hóa nhiệt cao hơn nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh thứ nhất, và chất độn polyme. Chất độn này có thể có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh thứ hai cao hơn nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh thứ nhất và nhỏ hơn nhiệt độ chuyển hóa nhiệt. Bọt xốp có thể được đưa vào buồng gia áp và ép tới thể tích đã ép nhỏ hơn thể tích ban đầu. Các lỗ tổ ong của bọt xốp có thể bị biến dạng khi bọt xốp bị ép. Bọt xốp đã ép có thể được gia nhiệt trong buồng gia áp tới nhiệt độ cao hơn nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh thứ hai và nhỏ hơn nhiệt độ chuyển hóa nhiệt. Bọt xốp đã ép có thể được giữ ở nhiệt độ này trong thời gian định trước. Bọt xốp đã ép có thể được để nguội trong khi giữ trong buồng gia áp tới nhiệt độ nhỏ hơn nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh thứ hai. Bọt xốp có thể được lấy ra khỏi buồng gia áp, nhờ đó cố định các lỗ tổ ong của bọt xốp ở trạng thái biến dạng.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Để hiểu đầy đủ hơn sáng chế, cần tham khảo phần mô tả chi tiết sáng chế sau đây dựa vào các hình vẽ kèm theo, trong đó:

Fig.1 là sơ đồ thể hiện sự biến đổi cấu trúc từ bọt xốp thông thường thành bọt xốp auxetic.

Fig.2 là sơ đồ thể hiện quá trình sản xuất bọt xốp auxetic.

Fig.3 là sơ đồ thể hiện việc đo hệ số Poisson bằng giãn kế video.

Fig.4 là sơ đồ thể hiện vi cấu trúc và thành phần của bọt xốp polyuretan mềm dẻo.

Fig.5 thể hiện các ảnh SEM của mặt cắt ngang khác nhau của bọt xốp PU mềm dẻo.

Fig.6A là đồ thị thể hiện phổ ATR-FTIR của bọt xốp PU mềm dẻo.

Fig.6B là đồ thị thể hiện phổ FTIR của dịch chiết bọt xốp PU mềm dẻo bằng DMF.

Fig.7 thể hiện nhiệt đồ DSC của bọt xốp PU mềm dẻo.

Fig.8A là đồ thị thể hiện đỉnh hệ số tổn thất ($\tan \delta$).

Fig.8B là đồ thị thể hiện mô đun trữ động học chuẩn hóa của bọt xốp PU ở 1 Hz và 1°C/phút trong khoảng nhiệt độ từ -100°C đến 200°C .

Fig.9A là đồ thị cường độ tán xạ SAXS.

Fig.9B là ảnh WAXS.

Fig.9C là đồ thị cường độ tán xạ WAXS của ba bọt xốp PU mềm dẻo ở nhiệt độ 25°C .

Fig.10 là đường cong ứng suất-biến dạng của bọt xốp polyuretan khi ép ở tốc độ biến dạng $0,01 \text{ phút}^{-1}$.

Fig.11 là đồ thị thể hiện khả năng biến đổi cấu trúc của ba bọt xốp ở nhiệt độ 135°C .

Fig.12 là ảnh ở 135°C trong 30 phút.

Fig.13 là sơ đồ thể hiện cơ chế biến dạng cơ bản trong bọt xốp polyuretan chứa SAN.

Fig.14A là đồ thị thể hiện khả năng biến đổi cấu trúc của bọt xốp PU II ở nhiệt độ duy trì hình dạng khác nhau (độ biến dạng hình dạng 40%).

Fig.14B là đồ thị thể hiện khả năng biến đổi cấu trúc của bọt xốp PU III ở nhiệt độ duy trì hình dạng khác nhau (độ biến dạng hình dạng 40%).

Fig.14C là đồ thị $\log[-\ln(1-R_f)]$ theo $\log(t)$ của bọt xốp PU II. Đường nét đứt là đồ thị hàm số mũ kéo dẫn KWW.

Fig.14D là đồ thị $\log[-\ln(1-R_f)]$ theo $\log(t)$ của bọt xốp PU III. Đường nét đứt là đồ thị hàm số mũ kéo dẫn KWW.

Fig.14E là đồ thị thể hiện thời gian hồi phục theo hàm số của nhiệt độ bọt xốp PU II.

Fig.14F là đồ thị thể hiện thời gian hồi phục theo hàm số của nhiệt độ bọt xốp PU III.

Fig.15 là đồ thị thể hiện thời gian gia nhiệt theo hàm số của nhiệt độ trong quá trình sản xuất bọt xốp auxetic II và III. Các con số ghép vào là hệ số Poisson trung bình đo được của bọt xốp auxetic.

Fig.16A là ảnh SEM của bọt xốp auxetic được tạo ra từ bọt xốp II ở nhiệt độ 150°C trong 20 phút (tỷ lệ nén thể tích là 0,7).

Fig.16B là ảnh SEM của bọt xốp auxetic được tạo ra từ bọt xốp III ở nhiệt độ 150°C trong 20 phút (tỷ lệ nén thể tích là 0,7).

Fig.16C thể hiện các hạt SAN được kéo theo hướng ứng suất cục bộ.

Fig.16D thể hiện các hạt SAN được kéo theo hướng ứng suất cục bộ.

Fig.17A là ảnh SEM của mẫu được tạo ra từ bọt xốp III ở nhiệt độ 150°C trong 60 phút (tỷ lệ nén thể tích là 0,85).

Fig.17B là ảnh SEM của mẫu được tạo ra từ bọt xốp III ở nhiệt độ 150°C trong 60 phút (tỷ lệ nén thể tích là 0,85).

Fig.18 là sơ đồ thể hiện cửa sổ của quá trình sản xuất bọt xốp PU auxetic mềm dẻo.

Fig.19 là sơ đồ thể hiện thiết bị tạo mẫu để sản xuất bọt xốp PU auxetic chứa CO₂ đã nén.

Fig.20A thể hiện cửa sổ nhiệt độ và áp suất của quá trình sản xuất bọt xốp PU auxetic bằng CO₂ đã nén. Hình tròn và hình thoi thể hiện điều kiện gia công thành

công và không thành công tương ứng (các giá trị ghép vào là hệ số Poisson đo được). Đồ thị trên hình vẽ thể hiện nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g) của hệ SAN (hàm lượng AN là 30% trọng lượng) - CO₂.

Fig.20B là đồ thị thể hiện hệ số Poisson theo hàm số của độ biến dạng theo hướng trục của bọt xốp PU và bọt xốp PU auxetic được sản xuất ở nhiệt độ 25°C và 5MPa với mức độ thay đổi thể tích định trước bằng 0,75. Hình lồng vào Fig.20B thể hiện lỗ tổ ong hợp nhất không có gờ.

Fig.20C là ảnh chụp hiển vi điện tử quét thể hiện hình dạng của bọt xốp PU thô và bọt xốp PU auxetic được sản xuất ở nhiệt độ 25°C và áp suất 5MPa với mức độ thay đổi thể tích định trước bằng 0,75.

Fig.20D là sơ đồ thể hiện cơ chế thay đổi cấu trúc bọt xốp PU trong quá trình chuyển hóa auxetic.

Fig.21A là đồ thị thể hiện sự ảnh hưởng của thời gian gia công của bọt xốp PU auxetic trong quá trình sản xuất bọt xốp auxetic bằng khí nén CO₂. Các mẫu auxetic được tạo ra ở nhiệt độ trong phòng (25°C) và áp suất rất vừa phải (5MPa) với mức độ thay đổi thể tích định trước bằng 0,75. Hình lồng vào Fig.21A là sơ đồ thể hiện sự vận chuyển CO₂ trong thể tích cơ bản đại diện của bọt xốp PU.

Fig.21B là đồ thị thể hiện ảnh hưởng của sự thay đổi thể tích đến hệ số Poisson của bọt xốp PU auxetic trong quá trình sản xuất bọt xốp auxetic bằng khí nén CO₂. Các mẫu auxetic được tạo ra ở nhiệt độ trong phòng (25°C) và áp suất rất vừa phải (5MPa) với mức độ thay đổi thể tích định trước bằng 0,75.

Fig.22 là sơ đồ thể hiện phương pháp sản xuất bọt xốp auxetic.

Fig.23A thể hiện hình dạng của bọt xốp auxetic dạng tấm khi uốn.

Fig.23B thể hiện hình dạng của bọt xốp không auxetic dạng tấm khi uốn.

Fig.24 là sơ đồ thể hiện phương pháp sản xuất tất cho chân giả bao gồm bọt xốp auxetic.

Fig.25 là sơ đồ thể hiện phương pháp sản xuất tất cho chân giả bao gồm bọt xốp auxetic.

Fig.26 là sơ đồ công nghệ thể hiện phương pháp sản xuất bọt xốp auxetic làm ví dụ.

Fig.27 là sơ đồ công nghệ thể hiện phương pháp sản xuất bột xốp auxetic làm ví dụ.

Fig.28 là sơ đồ công nghệ thể hiện phương pháp sản xuất bột xốp auxetic làm ví dụ.

Fig.29 là đồ thị thể hiện đặc tính chuyển hóa thủy tinh theo hàm số của áp suất của SAN tinh khiết.

Fig.30 là đồ thị thể hiện kết quả so sánh độ tan thực nghiệm và độ tan dự đoán.

Fig.31 là đồ thị thể hiện ảnh hưởng của sự thay đổi thể tích đến hệ số Poisson của bột xốp PU auxetic trong quá trình sản xuất bột xốp auxetic bằng khí nén CO₂.

Fig.32 là đồ thị thể hiện đồ thị ứng suất-biến dạng theo thử nghiệm ép bột xốp có tỷ lệ thay đổi thể tích khác nhau.

Fig.33 là đồ thị thể hiện đường cong năng lượng hấp thụ (W) theo ứng suất cực đại của bột xốp có tỷ lệ thay đổi thể tích khác nhau.

Fig.34 là đồ thị thể hiện đường cong hệ số nén đàn hồi (C) theo ứng suất của bột xốp có tỷ lệ thay đổi thể tích khác nhau.

Fig.35 là đồ thị thể hiện mức tiêu tán năng lượng của bột xốp có tỷ lệ thay đổi thể tích khác nhau (và hệ số Poissons).

Fig.36 là đồ thị thể hiện đặc tính động học của bột xốp PU thô và bột xốp PU auxetic.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các phương án khác nhau như được bộc lộ ở đây có thể bao gồm các hệ vật liệu làm nguyên liệu ban đầu để sản xuất bột xốp auxetic. Hệ vật liệu này có thể bao gồm bột xốp polyme có lỗ tổ ong hở nhiều pha, nhiều thành phần. Các phương án khác có thể bao gồm phương pháp sản xuất bột xốp auxetic bằng cách sử dụng các nguyên liệu ban đầu này.

Bột xốp có thể bao gồm hai phần: phần nền rời polyme (phần không xốp) và phần có lỗ trống (phần lỗ xốp hoặc có khoảng trống (lỗ tổ ong) trong bột xốp). Nền rời của hệ này có thể bao gồm một vùng cứng để tạo ra độ bền và vùng mềm để tạo ra khả năng biến dạng. Đối với bột xốp PU (được tạo ra bằng cách cho isoxyanat phản ứng với polyol), vùng mềm có thể bao gồm các đoạn polyme mạch dài có nguồn gốc từ

polyol. Polyme của vùng mềm càng dài, lực cần thiết để làm biến dạng bọt xốp PU càng thấp, và bọt xốp PU có thể chịu được biến dạng lớn hơn. Vùng cứng có thể bao gồm isoxyanat liên kết cộng hóa trị hoặc không cộng hóa trị với polyme của vùng mềm. Polyme của vùng mềm ngắn hơn có mức độ liên kết ngang cao hơn dẫn tới bọt xốp cứng hơn và bền hơn.

Nền rời có thể còn chứa thành phần thứ ba được gọi là chất độn polyme để làm pha phân tán (vùng thứ ba) trong nền rời. Chất độn polyme có thể có đặc tính cơ học khác nhau và có thể có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh khác nhau nằm trong khoảng các nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của vùng cứng và vùng mềm. Theo các phương án khác nhau, loại và nồng độ của chất độn polyme trong nền rời có thể thay đổi để phù hợp với đặc tính cơ học và nhiệt của bọt xốp auxetic thành phẩm. Sự biến dạng của chất độn polyme trong điều kiện nhiệt độ-thời gian có thể làm cố định cấu trúc của bọt xốp auxetic và hệ số Poisson của bọt xốp.

Tùy thuộc vào tổ hợp ba thành phần chính (tức là vùng cứng, vùng mềm, và chất độn polyme), bọt xốp auxetic có đặc tính cơ học (như độ bền, mô đun, và độ giãn dài) và hệ số Poisson khác nhau có thể được tạo ra. Ngoài ra, độ ổn định nhiệt của bọt xốp auxetic có thể thay đổi theo việc chọn thành phần chính.

Theo các phương án khác nhau, chất độn polyme có thể bao gồm, ví dụ, styren acrylonitril (SAN), polyete sulfon (PES), polysulfon, copolyme olefin vòng (COC), acrylonitril-butadien-styren (ABS), poly(p-phenylen oxit (PPO), poly(ete keton (PEK), poly(ete ete keton) (PEEK), poly(ete keton keton) (PEKK) hoặc hỗn hợp của chúng.

Bọt xốp auxetic có thể được tạo ra bằng cách trước hết ép cơ học hệ vật liệu này (bọt xốp PU) tới tỷ lệ nén thể tích định trước. Việc nén cơ học sẽ làm biến dạng các lỗ tổ ong của bọt xốp. Trong khi duy trì lực nén, hệ vật liệu này có thể được gia nhiệt tới nhiệt độ cao hơn nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của chất độn polyme và thấp hơn nhiệt độ chuyển hóa nhiệt (ví dụ, nhiệt độ này có thể là nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh, nhiệt độ nóng chảy, hoặc nhiệt độ hóa rắn) của vùng cứng, cho phép chất độn polyme chuyển từ trạng thái thủy tinh sang trạng thái cao su, trạng thái này lại cho phép chất độn polyme biến dạng. Hệ vật liệu này có thể vẫn ở nhiệt độ mong muốn trong một khoảng thời gian, sau đó để nguội tới nhiệt độ trong phòng. Khi hệ vật liệu này nguội tới nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của chất độn polyme, chất độn

polyme chuyển lại thành trạng thái thủy tinh làm cố định vĩnh viễn hình dạng của chất độn polyme. Điều này lại làm cố định sự biến dạng lỗ tổ ong và hình dạng chung của bột xốp. Sau đó, lực ép cơ học được loại bỏ. Vật liệu thu được là bột xốp auxetic do chất độn polyme làm cố định các lỗ tổ ong của bột xốp ở trạng thái biến dạng khi chất độn polyme chuyển lại thành trạng thái thủy tinh. Sự biến dạng của chất độn polyme trong điều kiện nhiệt độ-thời gian có thể làm thay đổi sự cố định cấu trúc của bột xốp auxetic và hệ số Poisson của bột xốp.

Các phương án khác có thể bao gồm cho hệ vật liệu này tiếp xúc với khí nén, khí này có thể được hòa tan từ vài phần nghìn trọng lượng đến vài chục phần trăm trọng lượng, do sự tương tác có lợi giữa các phân tử polyme-chất khí. Khí làm ví dụ bao gồm cacbon dioxit, nitơ, hoặc chất hữu cơ dễ bay hơi bất kỳ. Khí đã hòa tan làm tăng thể tích tự do và làm tăng độ linh động của mạch polyme của chất độn polyme, làm giảm nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của chất độn polyme, các chỉ số này có thể được xác định bằng thực nghiệm hoặc tính toán theo lý thuyết. Ngoài danh mục các chất độn polyme làm ví dụ nêu trên, chất độn polyme có thể là polyme bất kỳ trong đó khí nén có khả năng hòa tan đáng kể.

Do nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của chất độn polyme là nhiệt độ tối thiểu cần thiết để cho phép chất độn polyme biến dạng thành hình dạng cố định mới dưới lực ép cơ học, và được ép bằng khí hòa tan, hệ vật liệu này có thể được gia nhiệt tới nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ cần thiết mà không hòa tan chất khí trong chất độn polyme để làm biến dạng chất độn polyme dưới lực ép cơ học và hồi phục tới hình dạng đã biến dạng. Ngoài ra, do độ linh động của mạch polyme tăng lên đáng kể nhờ khí hòa tan, sự hồi phục mạch polyme dưới ứng suất cơ học, đây là cơ chế phân tử của chất độn polyme để đạt được hình dạng mới dưới lực ép cơ học, có thể tăng lên đáng kể. Tức là ở cùng một nhiệt độ, thời gian cần thiết để đạt được sự biến dạng giống nhau của chất độn polyme khi có khí hòa tan là ít hơn nhiều so với thời gian cần thiết khi không có khí hòa tan. Do đó, bằng cách sử dụng khí nén, có thể sản xuất bột xốp auxetic ở nhiệt độ thấp hơn với thời gian giảm đi. Cả hai điều này là rất có lợi để sản xuất bột xốp auxetic trên quy mô lớn theo cách hiệu quả về chi phí. Polyme và bột xốp polyme là chất cách nhiệt, và việc gia nhiệt chúng mất nhiều thời gian và tiêu thụ mức năng lượng lớn, phần lớn năng lượng này bị lãng phí trong quá trình gia nhiệt kéo dài. Do đó, sự giảm

yêu cầu về nhiệt độ sản xuất dẫn tới tiết kiệm năng lượng đáng kể và giảm thời gian sản xuất. Ngoài ra, do bột xốp polyme và polyme truyền nhiệt rất kém, nhiệt độ sản xuất cao hơn không chỉ tiêu thụ nhiều năng lượng hơn, mà còn dẫn đến sự phân bố nhiệt độ không đồng nhất hơn trong bột xốp. Sự không đồng nhất này trở nên nghiêm trọng hơn khi kích thước sản phẩm lớn hơn. Sự không đồng nhất về nhiệt độ này có ảnh hưởng rất có hại đến chất lượng sản phẩm, cuối cùng làm giới hạn kích thước của sản phẩm có thể được tạo ra (thường là rất nhỏ và rất mỏng). Nhờ làm giảm nhiệt độ sản xuất bằng cách sử dụng khí nén, khó khăn này có thể được giảm đi rất nhiều, cho phép sản xuất sản phẩm có kích thước lớn hơn. Loại khí nén và áp suất có thể được chọn phù hợp với chất độn polyme cụ thể, sao cho nhiệt độ sản xuất có thể gần bằng hoặc bằng nhiệt độ trong phòng để loại bỏ hoàn toàn nhu cầu gia nhiệt và chi phí cho thiết bị liên quan. Ngoài ra, do khí nén có thể có khả năng khuếch tán cao và khoảng cách rất ngắn để khuếch tán từ mặt ngoài của nền polyme tới chất độn polyme bên trong, thời gian sản xuất có thể được giảm tiếp tới vài phút hoặc thậm chí vài giây. Ví dụ, đối với hệ bột xốp PU trong đó SAN là chất độn polyme, tác giả sáng chế đã sử dụng cacbon dioxid làm khí nén, và có thể sản xuất bột xốp auxetic có hệ số Poisson bằng -0,5 ở nhiệt độ trong phòng với thời gian sản xuất chỉ dưới 1 phút. Xem Fig.21A, và phần bàn luận chi tiết dưới đây.

Hóa học và cấu trúc của bột xốp auxetic

Ba bột xốp PU mềm dẻo có lỗ hổng có đường kính lỗ danh định là 480 μ m được tạo ra (được gọi ở đây là bột xốp I, II và III). Tỷ trọng của các bột xốp này lần lượt là 44,8 kg/m³, 44,8 kg/m³ và 48,1 kg/m³. Các bột xốp này được sấy trong lò không khí ở nhiệt độ 80°C trong thời gian ít nhất 12 giờ trước khi sử dụng. Bột xốp auxetic được sản xuất bằng phương pháp cơ nhiệt như được thể hiện trên Fig.2. [19,22] Các mẫu bột xốp 205 có kích thước ban đầu là đường kính 32mm (d_0) và chiều dài 80mm (h_0) được cho vào ống kim loại 210 (tức là buồng gia áp) của khuôn 200 và được ép bằng pit tông 215 tới đường kính 20mm (d_1) và chiều dài 50mm (h_1) như được thể hiện trên Fig.2. Sau đó, khuôn 200 được cho vào lò đối lưu cưỡng bức, nhiệt độ của nó có thể được điều chỉnh với độ chính xác $\pm 0,3^\circ\text{C}$ (FED 115, Binder GmbH, Đức) ở điều kiện thử nghiệm trong thời gian không đổi. Sau đó, khuôn 200 được lấy ra khỏi lò và để

nguội ở nhiệt độ trong phòng trong 1 giờ. Cuối cùng, bột xốp 205 được lấy ra khỏi khuôn và kéo theo hướng trục. Các đầu cứng hơn của mẫu 205 được cắt.

Phân tích sol/gel

Khoảng 2g mẫu bột xốp 205 được ngâm trong 500ml dimethylformamit (DMF). Sau 48 giờ, mẫu 205 đã trương trong dung môi được lấy ra khỏi dung dịch DMF/phân đoạn hòa tan và sấy trong lò chân không ở nhiệt độ 40°C trong 24 giờ và tiếp đó ở 80°C trong 24 giờ nữa. Các mẫu 205 đã chiết và sấy khô được cân để xác định phân đoạn hòa tan của mỗi mẫu 205. Tỷ lệ phần trăm của phân đoạn hòa tan của bột xốp I, II và III theo các thử nghiệm chiết bằng dung môi lần lượt là 5% trọng lượng, 9% trọng lượng và 18% trọng lượng.

Chụp ảnh hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope: SEM)

Hình dạng của các mẫu bột xốp 205 được nghiên cứu bằng cách sử dụng kính hiển vi điện tử quét (SEM) phát xạ trường (JEOL 7401F). Các mẫu 205 được cắt bằng dao và bề mặt vết cắt được phủ phún xạ bằng lớp màng mỏng trước khi quan sát.

Phân tích hồng ngoại

Việc ghi phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (Fourier transform infrared: FTIR) được thực hiện bằng phổ kế Nicolet NEXUS 470 FTIR (Thermo Ltd.) với các hạt KBr trong khoảng bước sóng từ 4000 đến 400 cm^{-1} ở độ phân giải 4 cm^{-1} . Dữ liệu được ghi ở dạng giá trị trung bình của 32 lần quét. Việc ghi phổ FTIR kết hợp với phổ phản xạ toàn phần tắt dần (attenuated total reflectance: ATR) được thực hiện trong khoảng bước sóng từ 4000 đến 650 cm^{-1} bằng cách sử dụng bộ phận phản xạ Smart Golden Gate và quét 64 ảnh ở độ phân giải 2 cm^{-1} . Tất cả các phổ được chuẩn hóa bằng cách sử dụng đỉnh CH_2 ở 1969 cm^{-1} làm đỉnh đối chiếu nội.

Phân tích cơ động học (Dynamic Mechanical Analysis: DMA)

Các mẫu bột xốp hình chữ nhật 205 có kích thước 7mm x 7mm x 25mm được cắt bằng cách sử dụng máy laze CO_2 (VersaLASER, Universal Laser Systems). DMA được thực hiện bằng máy phân tích nhiệt động TA Instruments Q800 theo mô hình kéo sử dụng độ biến dạng 0,2%, tần số 1Hz, biên độ lực 150%, và lực tải trọng đặt trước bằng 0,05N. Thử nghiệm được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ -100 đến 200°C, tốc độ gia nhiệt 1°C/ phút.

Tán xạ tia X

Việc đo tán xạ tia X góc rộng và góc hẹp (small- and wide-angle X-ray scattering: SAXS/WAXS) đồng thời được thực hiện bằng cách sử dụng hệ thiết bị Bruker NanoSTAR hoạt động ở chế độ 45kV và 650mA với nguồn tia X I_μs Microfocus (bước sóng Cu K α , $\lambda = 0,15412\text{nm}$). Đồ thị SAXS được ghi bằng bộ phát hiện đa dây HiStar 2D. Đồ thị WAXS được ghi bằng tấm thu nhận ảnh Fuji Photo Film và tấm này được đọc bằng máy quét Fuji FLA-7000. Khi đo WAXS, khoảng cách giữa tấm thu nhận ảnh và giá đỡ mẫu là 50mm. Thời gian tiếp xúc 600 giây được sử dụng để ghi đồ thị tán xạ SAXS và WAXS của các mẫu. Các mẫu bột xốp 205 được cắt có độ dày 6mm và được ép tới độ dày 2mm.

Thử nghiệm ép một trục

Thử nghiệm ép được thực hiện bằng cách sử dụng thiết bị phân tích cơ động học TA Instruments Q800 theo kiểu ép với bàn kẹp ép 15mm ở tốc độ biến dạng 0,01 phút⁻¹ và 30°C. Mẫu bột xốp hình đĩa 205 có đường kính 15mm và độ dày 5mm được cắt bằng cách sử dụng máy laze CO₂ (VersaLASER, Universal Laser Systems).

Xác định khả năng biến đổi cấu trúc

Đặc tính biến đổi cấu trúc của bột xốp 205 được định lượng bằng thử nghiệm ép có kiểm soát biến dạng được thực hiện trên lưu biến kế ARES-LS3 có 25mm đồ gá dạng tấm song song (TA instruments). Các mẫu bột xốp hình đĩa 205 có đường kính 25mm và độ dày 10mm được gia công bằng cách sử dụng máy laze CO₂ (VersaLASER, Universal Laser Systems). Các mẫu 205 được gia nhiệt tới nhiệt độ thử nghiệm và để cân bằng trong 10 phút, và sau đó ép tới độ biến dạng 40% hoặc 70% ở tốc độ khoảng 0,5 phút⁻¹. Các mẫu 205 đã ép được để cân bằng ở nhiệt độ thử nghiệm trong thời gian khác nhau. Sau khi làm nguội kết hợp với biến dạng ở nhiệt độ trong phòng trong 10 phút nữa, các mẫu 205 được tháo ra khỏi đồ gá và bảo quản trong 24 giờ để kết thúc quá trình hồi phục nhanh. Cuối cùng, độ dày mẫu được đo, và khả năng biến đổi cấu trúc (R_f) được tính bằng cách sử dụng công thức 1:

$$R_f = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\text{tải}}} \quad \text{công thức 1}$$

trong đó ε là độ biến dạng sau khi tháo tải và $\varepsilon_{\text{tải}}$ là độ biến dạng khi nạp tải ban đầu. Các giá trị trung bình của ba lần đo riêng biệt được sử dụng để tính toán.

Xác định hệ số Poisson

Việc xác định hệ số Poisson của bọt xốp các mẫu 205 được thực hiện dựa trên dữ liệu video thu được từ hệ thống gắn kể video 300 (Shimadzu DV-201) trong thử nghiệm kéo. Mẫu bọt xốp 205 được gắn với bàn kẹp trên 305 và bàn kẹp dưới 310 của hệ thống gắn kể video 300. Hai đường cách nhau 315 được đánh dấu trên mẫu bọt xốp 205 vuông góc với hướng chuyển động của bàn kẹp 305, 310. Thử nghiệm kéo được thực hiện bằng cách sử dụng tốc độ kéo 6mm/phút và độ biến dạng tối đa 10% (xem Fig.3). Để tính hệ số Poisson, dữ liệu video thu được bằng camera 320 trước hết được biến đổi thành dữ liệu ảnh bằng chương trình phần mềm MATLAB R2013b. Tiếp đó, chương trình MATLAB thông thường³⁴ được sử dụng để tính chiều dài (l) và đường kính (d) của mẫu đối với mỗi ảnh. Sau đó, độ biến dạng ngang (ϵ_x) và độ biến dạng dọc (ϵ_y) lần lượt được tính bằng cách sử dụng công thức 2 và 3:

$$\epsilon_x = \frac{\Delta l}{l_0} \quad \text{công thức 2}$$

$$\epsilon_y = \frac{\Delta d}{d_0} \quad \text{công thức 3}$$

trong đó l_0 là chiều dài ban đầu và d_0 là đường kính ban đầu. Cuối cùng, hệ số Poisson trung bình được tính từ đường cong độ biến dạng theo định nghĩa thông thường về hệ số Poisson [34] nêu trong công thức 4:

$$\nu = \frac{\epsilon_x}{\epsilon_y} \quad \text{công thức 4}$$

Sự ảnh hưởng của đặc tính hóa học và cấu trúc đến quá trình sản xuất bọt xốp auxetic

Bọt xốp PU mềm dẻo 205 là các polyme có cấu trúc và hóa học phức tạp được tạo thành từ hai phản ứng cạnh tranh giữa diisoxyanat và cả polyol và nước. [35,36] Fig.4 minh họa cấu trúc hai mức thông thường của bọt xốp PU mềm dẻo 205, cấu trúc này đã được chứng minh trong nhiều nghiên cứu. [37-41] Ngoài cấu trúc lỗ tổ ong rõ rệt, bọt xốp PU mềm dẻo 205 có cấu trúc vi mô tách pha chiếm ưu thế 405, bao gồm các vùng cứng phân tán trong nền có liên kết cộng hóa trị với vùng mềm. Đôi khi, hai cấu trúc khác có thể được quan sát trong bọt xốp PU mềm dẻo 205. Một cấu trúc là các khối kết tập lớn giàu ure hoặc “bi ure” thường thấy trong bọt xốp PU mềm dẻo 205 có nồng độ nước cao. [35,36] Cấu trúc còn lại là các hạt chất độn copolyme styren và

acrylonitril (SAN) để cải thiện đặc tính chịu tải và độ rỗng lỗ tổ ong của bọt xốp PU mềm dẻo 205. [41]

Cấu trúc của bọt xốp PU mềm dẻo 205 được nghiên cứu bằng cách sử dụng phương pháp phân tích SEM. Fig.5 thể hiện ảnh SEM của mặt cắt ngang đại diện của bọt xốp PU 205. Tất cả các bọt xốp 205 có cấu trúc lỗ tổ ong giống nhau. Tuy nhiên, có sự khác nhau rõ rệt giữa các ảnh SEM được chụp ở độ phóng đại cao. Bề mặt gờ của cả mẫu II và III dường như là các hạt hình cầu phân tán đều ($\sim 0,5\mu\text{m}$) trong khi bề mặt gờ của mẫu I là nhẵn. Sự khác nhau này cũng có thể được quan sát trong các mẫu được xử lý bằng DMF. Rõ ràng là thay vì các vi cầu có mặt trong bọt xốp 205 ban đầu, đã xuất hiện các lỗ có kích thước tương tự với các hạt trong cả mẫu II và III, trong khi không có sự khác nhau trong mẫu I.

Fig.6A thể hiện phổ ATR-FTIR của bọt xốp ban đầu 205. Trong vùng dao động duỗi của nhóm NH (từ 3150 đến 3500 cm^{-1}), tất cả các bọt xốp 205 có đỉnh ở khoảng 3295 cm^{-1} cho thấy nhóm NH tạo thành liên kết hydro của vùng cứng-vùng mềm với oxy ete (NH---O). [37] Điều này cho thấy sự trộn pha giữa vùng cứng và vùng mềm. Trong vùng duỗi của nhóm carbonyl (C=O) (từ 1600 đến 1800 cm^{-1}), tất cả các mẫu có hai đỉnh. Một đỉnh ở 1720 cm^{-1} được gán cho nhóm uretan tự do C=O. Đỉnh còn lại ở khoảng 1642 cm^{-1} cho thấy phần lớn nhóm C=O của ure được liên kết trong liên kết hydro của các vùng mềm-vùng cứng có trật tự (NH---O=C). [37-39] Điều này dường như trái ngược với kết quả phân tích sự duỗi của nhóm NH; tuy nhiên, sự khác nhau này ít nhất một phần có thể được giải thích bằng sự cùng tồn tại của pha trộn lẫn vùng cứng-vùng mềm đồng nhất và các vùng cứng có trật tự. Cũng lưu ý cường độ tương đối cao hơn nhiều của đỉnh NH---O=C có trật tự của mẫu III. Điều này cho thấy rằng mẫu III có hàm lượng vùng cứng cao hơn. Điểm quan trọng cần lưu ý trong phổ này là đỉnh nitril (CN) của acrylonitril ở 2240 cm^{-1} , đỉnh này có thể thấy rõ trong mẫu II và III nhưng không thấy trong mẫu I. Đây là bằng chứng trực tiếp về sự có mặt của chất độn SAN trong mẫu II và III (lượng SAN trong mẫu III lớn hơn mẫu II).

Ngoài ra, như được thể hiện trên Fig.6B, phân tích FTIR đối với dịch chiết bằng DMF cho thấy rằng lượng SAN có thể chiết được tăng lên khi tăng lượng SAN trong bọt xốp PU mềm dẻo 205. Cũng có thể thấy rằng lượng nhóm C=O có liên kết hydro dễ tan (phân đoạn cứng) trong bọt xốp 205 theo thứ tự mẫu III > mẫu II > mẫu I. Các

kết quả này gợi ý rằng liên kết của các copolyme SAN và vùng cứng này với nền vùng mềm không chỉ phụ thuộc vào liên kết ghép hóa học, mà còn phụ thuộc vào liên kết vật lý như liên kết hydro. [40,41]

Fig.7 thể hiện đường cong DSC của ba bột xốp 205 này. Kết quả cho thấy rằng không quan sát thấy sự kết tinh ở nhiệt độ tới 200°C. Điều này cho thấy rằng không có dấu hiệu cho thấy sự có mặt của các khối kết tập ure có kích thước lớn trong các bột xốp 205 này. Tất cả các bột xốp 205 có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của vùng mềm bằng khoảng -50°C (được ký hiệu là $T_{g,soft}$). [41] Đối với mẫu II và III, đã quan sát được nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của SAN bằng khoảng 105°C (được ký hiệu là $T_{g,SAN}$). Điều này rất phù hợp với các thông báo trước đây. [40-42]

Để nghiên cứu thêm đặc tính cơ nhiệt của bột xốp PU mềm dẻo 205, kỹ thuật phân tích DMA được sử dụng. Hệ số tổn hao ($\tan \delta$) được vẽ đồ thị theo hàm số của nhiệt độ ở tần số 1Hz trong khoảng nhiệt độ từ -100°C đến 150°C (Fig.8A). Đồ thị tương ứng với mẫu I có đỉnh nhọn rõ ở -38,7°C (được ký hiệu là $T_{g,soft}$) do sự chuyển hóa thủy tinh của vùng mềm. Lưu ý rằng nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh này là cao hơn hệ polyol mềm tinh khiết (-55°C theo phân tích DMA ở 1Hz) [41], cho thấy sự trộn lẫn nhất định của vùng cứng và vùng mềm làm hạn chế đáng kể tính linh động mạch của vùng mềm. Đối với mẫu II và mẫu III, hai đỉnh riêng biệt được quan sát trong đường cong $\tan \delta$: một đỉnh là giống với đỉnh của mẫu I, đỉnh này là được cho là tương ứng với sự chuyển hóa thủy tinh của vùng mềm (được ký hiệu là $T_{g,soft}$), và đỉnh còn lại ở nhiệt độ cao hơn nhiều, đỉnh này là do quá trình hồi phục của SAN (được ký hiệu là $T_{g,SAN}$). Kết quả này là phù hợp với kết quả DSC mặc dù cao hơn 10-15°C so với chỉ số đo nhiệt lượng.

Việc làm giảm sự ảnh hưởng của cấu trúc lỗ tổ ong đến tính đàn hồi của vật liệu được thực hiện bằng cách thay đổi mô đun trữ động học, nhưng duy trì giá trị ở thời điểm bắt đầu trong đường cong mô đun trữ động học ở giá trị không đổi bằng 3×10^9 Pa. [40,43,44] Đồ thị mô đun trữ động học chuẩn hóa (Fig.8B) cho thấy rằng sự có mặt của SAN làm tăng mạnh mô đun trữ động học ổn định của cao su. Điều này cho thấy tác dụng gia cố thông thường của chất độn polyme. Do đó, tỷ lệ thể tích (c) của SAN của mỗi mẫu trong nghiên cứu này được ước tính dựa trên lượng chất độn polyme gia

có theo lý thuyết là 0% thể tích (bọt xốp I), 11,8% thể tích (bọt xốp II) và 31,6% thể tích (bọt xốp III) bằng cách sử dụng công thức Guth [45] (công thức 5):

$$E^* = E_0 (1 + 2,5c + 14,1c^2) \quad \text{công thức 5}$$

trong đó E_0 được định nghĩa là $E(T_{g,SAN} + 20 \text{ K})$ và E^* được định nghĩa là $E(T_{g,SAN} - 20 \text{ K})$.

Để thu được ảnh vi cấu trúc của bọt xốp PU mềm dẻo 205, việc đo tán xạ góc rộng và góc hẹp đồng thời cũng được sử dụng. Fig.9A thể hiện đồ thị SAXS của ba bọt xốp 205 có lượng hạt SAN khác nhau. Tất cả các mẫu 205 chỉ có đoạn đi ngang ở $0,5 - 1 \text{ nm}^{-1}$ trong đồ thị SAXS. Các kết quả này gợi ý rõ ràng có sự tách pha, và chúng cũng là bằng chứng gián tiếp về liên kết yếu giữa các vùng cứng. [46] Fig.9B thể hiện ảnh WAXS 2D của ba bọt xốp 205. Chỉ có nhóm halo vô định hình ở góc $2\theta \sim 20^\circ$ được quan sát, gợi ý rằng bậc tự do trong vùng cứng của bọt xốp 205 là rất nhỏ. [47] Kích thước vùng cứng được ước lượng bằng chiều dài tương ứng D bằng cách sử dụng công thức Scherrer ($D \approx k\lambda/\beta\cos\theta$), [49] là bằng khoảng 1 nm . Kích thước này nhỏ hơn nhiều so với độ không đồng nhất cấu trúc nhỏ nhất thu được bằng cách đo T_g ($\sim 10 \text{ nm}$), [49] trong đó k là thông số vật liệu, thường là bằng 1 đối với polyme, λ là bước sóng của tia X, và β là độ rộng đầy đủ ở nửa cực đại của đỉnh WAXS (Fig.9C). Lưu ý rằng từ cả kết quả SAXS và WAXS, không thể phát hiện sự khác nhau đáng chú ý của ba bọt xốp 205. Điều này cho thấy rằng lượng hạt SAN có kích thước lớn trên cấu trúc tách pha là giới hạn. Do đó, các thử nghiệm tán xạ tia X đã cung cấp bằng chứng rõ rệt về cấu trúc tách pha vi mô của bọt xốp PU mềm dẻo 205 và giải thích cho sự thay đổi của T_g vùng mềm.

Cho đến nay phân tích này đã cho thấy sự hiểu biết tương đối đầy đủ về hóa học và cấu trúc của các bọt xốp này 205 bằng cách kết hợp các kỹ thuật khác nhau. Có thể kết luận rằng tất cả các bọt xốp PU mềm dẻo 205 có cấu trúc tách pha phức tạp với phần lớn vùng mềm được hòa tan vào vùng cứng. Phân tích này cũng cho thấy rằng không phát hiện được các khối kết tập giàu ure có kích thước lớn trong các bọt xốp 205 này. Đối với các bọt xốp chứa SAN (mẫu II và mẫu III), chất độn polyme SAN được gắn trong nền vùng mềm bằng cả liên kết ngang hóa học lẫn vật lý.

Khả năng biến đổi cấu trúc

Fig.10 thể hiện các đường cong ứng suất ép-biến dạng điển hình của các bọt xốp mềm dẻo 205. Đã phát hiện được rằng xu hướng chung của đường cong ứng suất-biến dạng là giống nhau đối với tất cả các bọt xốp 205. Ngoài vùng đàn hồi ban đầu (độ biến dạng <10%), chúng có vùng xẹp ổn định dài liên quan đến sự làm oằn các cột chống của lỗ tổ ong. Sau đó là vùng chắc ở độ biến dạng 60% trong đó các cột chống lỗ tổ ong bắt đầu tiếp xúc với nhau, dẫn đến sự tăng ứng suất ở mức độ lớn. [43] Fig.10 cũng thể hiện sự ảnh hưởng của SAN đến đặc tính ép. Ngoài độ chắc lớn hơn, bọt xốp 205 chứa SAN còn có độ trễ lớn hơn, gợi ý độ phục hồi lớn hơn. [50]

Hai độ biến dạng ép trước khi chịu tải là 40% (trong vùng xẹp ổn định) và 70% (trong vùng chắc) được chọn để nghiên cứu khả năng biến đổi cấu trúc. Như được thể hiện trên Fig.11, khả năng biến đổi cấu trúc rất khác biệt (R_f) được quan sát khi tăng lượng SAN và độ biến dạng trước khi nạp tải. Trong trường hợp mẫu I có độ biến dạng trước khi chịu tải thấp (40%), khả năng biến đổi cấu trúc có liên quan trực tiếp đến liên kết hydro. Các liên kết này yếu đi khi tăng nhiệt độ và pha vùng cứng di chuyển so với pha vùng mềm. Khi nhiệt độ giảm đi, các pha vùng cứng và vùng mềm này sẽ hồi phục tương tác bằng liên kết hydro của chúng trong cấu trúc biến dạng mới. Tuy nhiên, các lực này thường yếu so với tổng cường độ của lực phục hồi của nền đàn hồi, và ngoài ra cũng dễ bị ảnh hưởng bởi độ ẩm. [39]

Ngoài liên kết hydro, một yếu tố quan trọng trong sự biến đổi cấu trúc của mẫu II và mẫu III có liên quan đến sự phụ thuộc vào nhiệt độ của tính linh động của mạch SAN hoặc quá trình hồi phục các mạch SAN. Điều này là rất rõ ràng khi quan sát ảnh SEM (Fig.12). Ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh, chất độn polyme gia có SAN 1305 được cho là có thể phục hồi nhanh để được biến dạng từ dạng gần như là hình cầu của chúng (như được thể hiện trên Fig.5) thành dạng gần như là hình elip (như được thể hiện trên Fig.13) đáp ứng lại sự cân bằng ngoại lực. Việc làm nguội xuống nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của hạt SAN dẫn tới sự thủy tinh hóa hình dạng mới này. Do đó, khả năng biến đổi cấu trúc sẽ được cho là tăng lên. Điều này được thể hiện bằng sơ đồ trên Fig.13.

Cũng đáng chú ý là khả năng biến đổi cấu trúc tăng lên ở độ biến dạng trước khi nạp tải cao hơn của bọt xốp PU mềm dẻo 205. Khả năng biến đổi cấu trúc tăng này có thể là do tương tác van der Waals yếu (“lực kết dính”) giữa các bề mặt lỗ tổ ong, nó

tỷ lệ thuận với diện tích bề mặt tiếp xúc giữa các gờ lỗ tổ ong. Nói cách khác, sự tương tác này có thể được cho là không đáng kể ngoài vùng chắc lại như nêu trên.

Theo phần bàn luận nêu trên, có lẽ bất ngờ là khả năng biến đổi cấu trúc của bọt xốp PU mềm dẻo 205 có liên quan đến các cơ chế khác nhau thay đổi theo cấu trúc của bọt xốp và điều kiện gia công, ví dụ, sự phụ thuộc và nhiệt độ và độ biến dạng. Tuy nhiên, còn bất ngờ hơn là các hạt chất độn SAN trong bọt xốp PU mềm dẻo 205 đóng vai trò quan trọng nhất trong sự biến đổi cấu trúc của các bọt xốp 205 này.

Do đó, cần hiểu rõ hơn sự ảnh hưởng của quá trình hồi phục của SAN đến khả năng biến đổi cấu trúc của bọt xốp 205 chứa SAN. Nhằm mục đích này, việc đo một cách hệ thống được thực hiện với các mẫu II và III ở nhiệt độ khác nhau. Độ biến dạng trước chịu tải của mỗi bọt xốp 205 được chọn là 40% trong đó có thể bỏ qua sự ảnh hưởng của tính bám dính đến khả năng biến đổi cấu trúc. Như được thể hiện trên các hình vẽ 14A và 14B, thời gian gia nhiệt dài hơn sẽ làm tăng khả năng biến đổi cấu trúc và nhiệt độ tăng cũng có lợi cho sự tăng khả năng biến đổi cấu trúc. Các hình vẽ kèm theo Fig.14C và Fig.14D thể hiện lại các kết quả giống như trên Fig.14A và Fig.14B dưới dạng đồ thị lôgarit kép $\log[-\ln(1-R_f)]$ theo $\log(t)$ tương ứng dựa trên hàm mũ mở rộng thực nghiệm Kohlrausch, Williams và Watts (KWW). [53,54]. Công thức 6 là hàm số được sử dụng để mô tả sự phục hồi cấu trúc trong hệ vô định hình:

$$1 - R_f = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau(T)} \right)^\beta \right]$$

công thức 6

Trong công thức 6, β ($0 < \beta \leq 1$) là số mũ kéo giãn, τ là thời gian hồi phục và T là nhiệt độ. Như có thể thấy trên các hình vẽ Fig.14C và Fig.14D, kết quả đo thực nghiệm rất phù hợp với kết quả làm khớp theo hàm mũ kéo giãn KWW. τ được tính bằng cách làm khớp dữ liệu trong đồ thị lôgarit kép (các hình vẽ Fig.14C và Fig.14D) được thể hiện trên các hình vẽ Fig.14E và Fig.14F tương ứng. Đối với thời gian hồi phục, “sự chậm lại” tới hạn được quan sát gần với nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của SAN như dự định. Tuy nhiên, một câu hỏi quan trọng được đặt ra ở đây là vì sao thời gian hồi phục của SAN trong mẫu II và III lại khác nhau như thế. Sự khác nhau này có thể được cho là do sự ràng buộc ứng suất khác nhau đối với chất độn SAN bắt nguồn từ nền đàn hồi. Nếu kích thước và mức độ ghép chất độn polyme là gần bằng nhau, sự ràng buộc ứng suất chủ yếu phụ thuộc vào lượng chất độn polyme. Đối với

lượng chất độn polyme thấp, sự ràng buộc ứng suất có thể tăng lên dẫn đến thời gian hồi phục dài hơn.

Phương pháp được thực hiện trong phần này nhằm hiểu được cơ chế biến đổi cấu trúc của bột xốp PU mềm dẻo 205. Khả năng biến đổi cấu trúc của các bột xốp 205 này được cho là có thể được giải thích theo ba yếu tố: hạt SAN, liên kết hydro giữa các vùng cứng và vùng mềm, và lực bám dính giữa gờ lỗ tổ ong do các tương tác van der Waals. Do vai trò quan trọng của quá trình hồi phục chất độn polyme SAN trong sự biến đổi cấu trúc, hàm mũ mở rộng được sử dụng làm cách đơn giản để phân tích các thử nghiệm biến đổi cấu trúc trong bột xốp PU mềm dẻo chứa SAN (các mẫu II và III). Các phát hiện trên đây cung cấp những hiểu biết quý giá về mối liên hệ quan trọng giữa nhiệt độ quá trình và thời gian gia nhiệt để thiết kế tối ưu quá trình sản xuất bột xốp PU auxetic mềm dẻo 205.

Sản xuất bột xốp auxetic

Các mẫu auxetic 205 được chuẩn bị để so sánh các phát hiện trên đây với quá trình sản xuất bột xốp auxetic thực tế. Đã phát hiện được rằng mẫu I không thể chuyển hóa thành bột xốp auxetic do khả năng biến đổi cấu trúc rất kém của nó từ liên kết hydro giữa vùng cứng-vùng mềm. Do đó, phần bàn luận sau đây sẽ chỉ tập trung vào mẫu II và mẫu III. Fig.15 thể hiện thời gian gia nhiệt theo hàm số của nhiệt độ gia công trong quá trình sản xuất bột xốp auxetic II và III. Kết quả cho thấy rằng điều kiện gia công của quá trình sản xuất bột xốp auxetic có liên quan rõ rệt đến lượng SAN. Quan sát này gợi ý rằng đơn giản là bằng cách tăng lượng SAN, khả năng biến đổi cấu trúc liên quan đến quá trình sản xuất bột xốp auxetic có thể được thỏa mãn dễ dàng ít nhất theo quan điểm gia công. Đối với bột xốp 205, mối liên hệ giữa thời gian gia nhiệt và nhiệt độ gia công gần như phù hợp với dữ liệu thời gian hồi phục. Điều này cho thấy vai trò quan trọng của quá trình hồi phục của SAN trong quá trình sản xuất bột xốp auxetic.

Ngoài ra, bằng chứng quan trọng từ ảnh SEM đã chứng minh cho phát hiện này. Fig.16A đến Fig.16D thể hiện ảnh SEM của bột xốp auxetic 205 có hệ số Poisson bằng -0,69 (được tạo ra từ mẫu III ở nhiệt độ 150°C trong 30 phút). Cấu trúc lõm vào thông thường được thể hiện rõ trên Fig.16A. Ngoài ra, các hạt SAN kéo dài theo hướng ứng suất cục bộ được khẳng định bằng các ảnh SEM mịn hơn được thể hiện trên các hình

vẽ Fig.16C và Fig.16D. Do vậy, hợp lý là các hạt SAN dùng làm chất đóng rắn sẽ “làm đông cứng” cấu trúc lỗm tạo ra khi bọt xốp 205 được làm nguội tới nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của nó.

Cần lưu ý rằng vai trò của lực bám dính trong khả năng biến đổi cấu trúc của bọt xốp PU mềm dẻo 205 là không quan trọng, cần tránh lực này trong quá trình sản xuất bọt xốp auxetic 205. Điều này là do lực bám dính giữa các gờ lỗ tổ ong gây ra đặc tính động học không liên quan trở đáng kể. Fig.17 thể hiện ảnh SEM thông thường của mẫu 205 được tạo ra từ mẫu III ở nhiệt độ 150°C trong 60 phút (tỷ lệ nén thể tích là 0,85). Mặc dù mẫu này vẫn có cấu trúc lỗm tương tự, các ảnh mịn hơn cho thấy rằng một số mặt phân cách tiếp xúc được kết hợp dẫn đến hệ số Poisson dương ($\nu = 0,13$).

Dựa trên các kết quả ở đây, Fig.18 là sơ đồ giải thích của sơ gia công của quá trình sản xuất bọt xốp PU auxetic mềm dẻo 205. Trong quá trình biến đổi này, nhiệt độ thường phải cao hơn nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của chất độn polyme SAN trong thời gian gia công hợp lý. Ứng suất ép trung bình cũng cần làm cho các gờ lỗ tổ ong oằn xuống. Sự kết hợp của nhiệt độ cao và ứng suất ép cao cũng được cho là rất có hại cho quá trình sản xuất bọt xốp auxetic do sự dính không tránh khỏi giữa các gờ lỗ tổ ong.

Như đã trình bày ở đây, một số câu hỏi quan trọng liên quan đến quá trình sản xuất bọt xốp PU auxetic mềm dẻo 205 được giải đáp dựa trên sự hiểu biết tương đối đầy đủ về vi cấu trúc của bọt xốp PU mềm dẻo 205 thông thường được nghiên cứu ở đây bằng cách kết hợp các kỹ thuật khác nhau. Lần đầu tiên vai trò quan trọng của chất độn polyme SAN trong sự biến đổi cấu trúc của bọt xốp PU mềm dẻo 205 đã được chứng minh. Phát hiện thú vị này cho thấy rằng bọt xốp PU mềm dẻo chứa SAN 205 là lựa chọn rất tốt để sản xuất bọt xốp PU auxetic 205. Việc đo T_g là cách chấp nhận được để xác định nhiệt độ làm mềm nêu trong hướng dẫn chung để sản xuất bọt xốp PU auxetic mềm dẻo 205. Hàm mũ mở rộng là công cụ đơn giản nhưng hữu dụng để xác định nhiệt độ gia công và thời gian gia nhiệt tối ưu trong quá trình sản xuất bọt xốp PU auxetic 205.

Sản xuất bọt xốp PU auxetic

Bọt xốp PU 205 sử dụng để sản xuất bọt xốp auxetic có thể bao gồm hai vùng: vùng mềm cùng với vùng cứng được hòa tan và chất độn copolyme styren acrylonitril

(SAN). Vùng mềm làm cho bột xốp PU 205 có khả năng biến dạng đủ cần thiết để biến đổi cấu trúc, trong khi vùng cứng tác dụng như “chất hóa rắn” để cố định cấu trúc biến dạng của bột xốp PU 205 thông qua sự thay đổi khả năng di động đáng kể của các mạch đại phân tử ở nhiệt độ gần bằng nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g). Phát hiện này có thể giúp giải thích một số vấn đề được thông báo trong quy trình “ép-gia nhiệt–làm nguội” thông thường để sản xuất bột xốp PU auxetic 205, và cũng đưa ra câu trả lời cho câu hỏi vì sao axeton đóng vai trò tương tự như tăng nhiệt độ trong phương pháp hóa-cơ học. Sự tác động này có thể là do tương tác mạnh giữa SAN và dung môi phân cực (ví dụ, axeton, dimetylformamit và clorofom) dẫn đến sự giảm nhiều của nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của chất độn polyme SAN ($T_{g,SAN}$).

Cacbon dioxit (CO_2) ngày càng được quan tâm như là một dung môi trong thực tế công nghiệp và nghiên cứu lý thuyết do các đặc tính hấp dẫn, như rẻ tiền, không cháy, thân thiện môi trường và dễ loại bỏ ra khỏi sản phẩm bột xốp 205, cũng như khả năng điều chỉnh các đặc tính lý hóa và cơ học (như tỷ trọng và độ linh động) bằng cách thay đổi nhiệt độ và áp suất. [59-65] Đã có thông báo rằng các polyme phân cực có thể có sự giảm đáng kể T_g (ví dụ, poly(metyl metacrylat), poly(L-lactit) và copolyme acrylonitril butadien styren) khi có mặt CO_2 hòa tan [66-69] do sự tương tác đặc trưng gia tăng của CO_2 với nhóm carbonyl hoặc nitril. [70] Do đó, theo phương pháp của Grima và các đồng tác giả [55], thích hợp là coi CO_2 như là một dung môi để làm giảm nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của SAN và còn dùng để thúc đẩy quá trình sản xuất bột xốp PU auxetic 205.

Fig.19 là sơ đồ thể hiện hệ thiết bị thử nghiệm 1900 và kỹ thuật chuẩn bị mẫu. Hệ thiết bị thử nghiệm 1900 có thể bao gồm bình hình trụ 1905 chứa khí nén CO_2 để cung cấp khí nén CO_2 cho bơm tiêm 1910. CO_2 từ bơm tiêm có thể được sử dụng để gia áp bình gia áp 1915. Các mẫu bột xốp auxetic 205 được chuẩn bị bằng cách cho mẫu bột xốp PU thô 205 vào bình gia áp 1915. Kích thước của bình này (V_h) là nhỏ hơn thể tích ban đầu (V_0) của các mẫu bột xốp PU thô 205. Sự thay đổi thể tích (VC) của bột xốp PU 205 được xác định bằng công thức $VC = (V_0 - V_h)/V_0$. Sau đó, bình 1915 được nạp khí nén CO_2 ở nhiệt độ đã chọn (T) và áp suất đã chọn (P). Sau khi thiết lập cân bằng, áp suất trong bình 1915 được xả và mẫu bột xốp 205 được tháo ra.

Fig.20A thể hiện cửa sổ gia công của quá trình sản xuất bột xốp PU auxetic 205 với khí nén CO₂. Đối với các thử nghiệm này, sự thay đổi thể tích ban đầu của mẫu bột xốp PU 205 được ấn định ở 0,75 (tức là mẫu bột xốp 205 được giảm tới còn 25% thể tích ban đầu của nó V_0), và thời gian gia công tối thiểu 4 giờ được sử dụng để thiết lập cân bằng nhiệt. Theo các phương án khác nhau, sự thay đổi thể tích ban đầu có thể nhỏ hơn 0,75. Hình tròn và hình thoi trên Fig.20A lần lượt thể hiện điều kiện gia công thành công và không thành công. Các con số ghép vào là hệ số Poisson trung bình đo được trong thử nghiệm kéo với tốc độ kéo 6mm/phút và độ biến dạng tối đa 30%. Kết quả cho thấy rõ là nhiệt độ gia công có thể được giảm mạnh bằng cách đưa khí nén CO₂ vào. Lưu ý rằng trong điều kiện khá êm dịu (khoảng 5MPa), bột xốp auxetic có thể được sản xuất thành công ngay cả ở nhiệt độ trong phòng. Fig.20B thể hiện đồ thị đại diện của hệ số Poisson theo hàm số của độ biến dạng của bột xốp PU thô 205 và bột xốp PU auxetic 205 (được sản xuất ở nhiệt độ 25°C và 5MPa với mức độ thay đổi thể tích định trước bằng 0,75). Kết quả cho thấy rằng hệ số Poisson của bột xốp PU thô 205 bằng +0,38 đối với ứng suất nhỏ và đạt tới +0,5 đối với ứng suất kéo lớn và bằng 0 đối với ứng suất nén lớn. Tuy nhiên, bột xốp auxetic 205 có hệ số Poisson bằng khoảng -0,5 đối với ứng suất trục trong khoảng rộng (0 đến 0,5), rất phù hợp với mô hình không có gờ do Smith và các đồng tác giả đề xuất (theo Fig.20B) [71,72] Phát hiện này là rất khác với các thông báo trước đây rằng bột xốp PU auxetic 205 thường có hệ số Poisson phụ thuộc ứng suất. [19,22,27]

Nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của hệ SAN-CO₂ được tính bằng cách sử dụng công thức Sanchez–Lacombe đã biết (SL-EoS) [73,74] và áp dụng tiêu chí nhiệt động Gibbs–DiMarzio đối với sự chuyển hóa thủy tinh theo phương pháp nhiệt động của Condo et al. [75] (đồ thị trên Fig.20A). Cửa sổ gia công của quá trình sản xuất bột xốp PU auxetic 205 bằng khí nén CO₂ được thể hiện rõ bằng profin nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của hệ SAN-CO₂, trừ một số trường hợp ở nhiệt độ dưới 0°C và áp suất thấp.

Fig.20C thể hiện ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) đại diện của bột xốp PU thô 205 và bột xốp PU auxetic 205 (được sản xuất ở nhiệt độ 25°C và áp suất 5MPa với mức độ thay đổi thể tích định trước bằng 0,75). So với cấu trúc lỗ hổng thông thường trong bột xốp PU thô 205, mẫu bột xốp auxetic có cấu trúc ép vào trong. [1] Ngoài ra, sự thay đổi hình dạng rõ rệt của chất độn SAN được phát hiện trong ảnh SEM được

chụp với độ phân giải cao. Khi bọt xốp PU 205 được cho tiếp xúc với CO_2 trong điều kiện gia công cho trước (P và T), CO_2 được cho là có thể hòa tan trong chất độn polyme SAN, làm giảm đáng kể nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của SAN ($T_{g,\text{SAN-CO}_2} < T$). Do đó, SAN có thể chuyển hóa thủy tinh từ trạng thái thủy tinh sang trạng thái cao su. Đáp ứng lại sự cân bằng ngoại lực, các chất độn này có thể hồi phục nhanh để biến dạng từ dạng gần như là hình cầu của chúng thành dạng gần như là hình elip. Sau khi xả áp, các chất độn này có thể nhanh chóng thủy tinh hóa lại (chuyển từ trạng thái cao su sang trạng thái thủy tinh) do loại bỏ CO_2 và hình dạng elip được cố định. Sơ đồ mô tả quá trình biến đổi auxetic của bọt xốp PU 205 bằng cách sử dụng khí nén CO_2 được thể hiện trên Fig.20D.

Tiếp theo, sự ảnh hưởng của thời gian gia công đến hệ số Poisson được nghiên cứu. Các mẫu bọt xốp 205 có mức độ thay đổi thể tích định trước ($VC = 0,75$) được tạo ra bằng cách sử dụng CO_2 ở nhiệt độ 25°C và áp suất 5MPa trong thời gian khác nhau. Như được thể hiện trên Fig.21A, sự ảnh hưởng nhỏ của thời gian gia công đến hệ số Poisson được phát hiện trong khoảng thời gian dài. Quá trình sản xuất bọt xốp auxetic có thể hoàn thành trong vài giây. Điều này có thể được giải thích đơn giản bằng cách xem xét hai yếu tố: một yếu tố là sự đổi lưu nhanh của CO_2 trong các lỗ xốp của bọt xốp PU 205, và yếu tố còn lại là khoảng cách khuếch tán rất ngắn ($\sim 100\mu\text{m}$) của CO_2 (Fig.21A, hình chèn vào).

Sự thay đổi thể tích ban đầu là một yếu tố quan trọng khác quyết định hệ số Poisson của các mẫu 205 thu được. Để thử nghiệm sự ảnh hưởng của nó, các mẫu 205 có VC khác nhau được tạo ra bằng cách sử dụng CO_2 ở nhiệt độ 25°C và áp suất 5MPa trong 10 phút. Như được thể hiện trên Fig.21B, sự thay đổi thể tích nhỏ ($VC \leq 0,5$) sẽ tạo ra các mẫu 205 có hệ số Poisson gần như dương. Khi tăng mức độ thay đổi thể tích ban đầu ($0,5 < VC \leq 0,75$), hệ số Poisson giảm đi gần như tuyến tính từ 0 xuống -0,5. Nhưng sự tăng tiếp VC ($> 0,75$) dẫn tới sự tăng nhẹ hệ số Poisson. Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu trước đây gợi ý sự thay đổi thể tích bằng 0,5-0,85.

Các kết quả này cho thấy rằng bọt xốp PU auxetic 205 có thể được sản xuất ở nhiệt độ trong phòng bằng cách chọn áp suất CO_2 thích hợp và có đặc điểm khác thường: hệ số Poisson của bọt xốp auxetic 205 gần như không phụ thuộc vào ứng suất

kéo đặt vào lên tới 50%. Quá trình sản xuất này là hiệu quả, kinh tế và thân thiện môi trường cho thấy khả năng áp dụng công nghiệp để sản xuất trên quy mô lớn.

Theo các phương án khác nhau, bình gia áp 1915 (xem Fig.19) có thể bao gồm khuôn để tạo ra hình dạng cụ thể. Khi bột xốp 205 được ép, bột xốp 205 sẽ có hình dạng của khuôn. Khi chất độn polyme chuyển từ trạng thái cao su trở lại trạng thái thủy tinh, bột xốp 205 có thể có hình dạng của khuôn sau khi lấy ra khỏi bình gia áp 1915.

Tối ưu hóa và tăng quy mô của quá trình sản xuất bột xốp auxetic

Phương pháp 1

Phương pháp hiện nay tạo ra một tấm bột xốp auxetic 205 mỗi lần sản xuất, phương pháp này sử dụng một bộ khuôn duy nhất trong buồng gia nhiệt chính để tạo ra tấm bột xốp auxetic. Năng suất có thể tăng lên bằng cách sử dụng nhiều bộ khuôn để có thể tạo ra nhiều tấm bột xốp 205 trong một chu trình vận hành gián đoạn. Thời gian gia công phải được tối ưu hóa. Nếu số bộ khuôn tăng lên từ một bộ khuôn thành nhiều bộ khuôn, nhiệt độ và sự phân bố trong buồng chính sẽ thay đổi, điều này sẽ ảnh hưởng đến quá trình hồi phục vật liệu. Điều này lại cần thời gian để biến đổi auxetic, đây là quá trình quan trọng nhất quyết định chất lượng cuối cùng của bột xốp auxetic 205. Nhiệt độ trong các bộ khuôn này sẽ được xác định cẩn thận và thời gian hồi phục tương ứng của bột xốp 205 trong các bộ khuôn này sẽ được tính bằng cách sử dụng hàm mũ mở rộng Kohlrausch, Williams và Watts (KWW) và làm khớp mô hình [80,81]. Thời gian hồi phục dài nhất sẽ được sử dụng cho thời gian gia công của quy trình sản xuất nhiều tấm auxetic.

Phương pháp 2

Do khả năng hòa tan đáng kể của CO₂ trong vật liệu sử dụng, độ linh động của polyme tăng lên đáng kể và quá trình hồi phục có thể xảy ra nhanh hơn ở nhiệt độ thấp hơn nhiều [82] làm cho phương pháp này có một số ưu điểm so với phương pháp nhiệt nêu trên (phương pháp 1). Nhiệt độ gia công thấp hơn có thể dẫn đến mức tiêu thụ năng lượng thấp hơn và giảm chi phí. Do bột xốp PU 205 là chất cách nhiệt, quá trình gia nhiệt mất nhiều thời gian hơn, trong thời gian này một lượng nhiệt lớn bị tổn hao. Ngoài ra, sẽ rất khó đạt được nhiệt độ đồng nhất trong tấm hoặc khối bột xốp PU 205 lớn. Điều này ảnh hưởng đến chất lượng và làm giới hạn kích thước của bột xốp

auxetic 205 có thể sản xuất được. Việc sử dụng nhiều bộ khuôn có độ dày nhỏ hơn chỉ có thể giải quyết một phần vấn đề chất lượng của bột xốp 205 và có thể đặt ra điều kiện ràng buộc đối với các yếu tố hình dạng của tấm bột xốp thu được để sản xuất tất. Các nghiên cứu sử dụng thiết bị ở quy mô phòng thí nghiệm cho thấy rằng bột xốp auxetic 205 có thể được sản xuất ở nhiệt độ gần bằng nhiệt độ trong phòng, điều này sẽ làm giảm rất nhiều hoặc thậm chí không cần đến năng lượng gia nhiệt. Kết quả nghiên cứu đã gợi ý rằng thời gian của toàn bộ chu trình có thể giảm xuống còn vài phút hoặc thậm chí vài giây thay vì vài giờ như phương pháp biến đổi nhiệt được bàn luận ở trên. Do đó, công nghệ này sẽ cho phép sản xuất bột xốp auxetic 205 có kích thước lớn hơn nhiều với chi phí và thời gian bằng một phần chi phí và thời gian hiện nay.

Fig.22 là sơ đồ thể hiện phương pháp theo các phương án khác nhau. Có thể thiết kế và chế tạo dụng cụ để giữ các bột xốp PU 205 thông thường (chi tiết gia công). Chi tiết gia công là bột xốp 205 có thể trước hết được ép hai trục theo các hướng trong mặt phẳng, sau đó bột xốp 205 có thể được ép từ hướng ngoài mặt phẳng vào bình gia áp 1915 trong khi ép đồng thời theo hướng thứ ba. Bình 1915 có thể được bịt kín và cacbon dioxid được bơm vào. Bình 1915 có thể được duy trì ở áp suất nhất định và có thể được gia nhiệt nếu cần. Quá trình biến đổi auxetic có thể xảy ra. Sau đó, áp suất CO₂ sẽ được xả và bột xốp auxetic 205 được lấy ra khỏi bình 1915.

Sử dụng bột xốp auxetic trong bộ phận giả

Vật liệu auxetic cũng có đặc tính khác thường rất có lợi cho bệnh nhân mang chân giả dưới gối (below-knee: BK). Khi uốn cong, vật liệu bột xốp 205 tạo thành hình cong hoặc hình vòm kép do đặc tính cong có tâm cong cùng phía của chúng như được thể hiện trên Fig.23A. Tất làm bằng các vật liệu này sẽ cho phép ôm tự nhiên với chân, đặc biệt là với vùng đầu gối trong quá trình uốn/ duỗi, điều này là quan trọng để không cản trở phạm vi chuyển động tự nhiên của chân. Vật liệu thông thường tạo thành hình dạng giống yên ngựa theo hướng vuông góc với sự chuyển động của đầu gối như được thể hiện trên Fig.23B, làm cản trở sự chuyển động của đầu gối và gây khó chịu, và có thể uốn cong vật liệu theo hướng ngang.

Sản xuất tất SSMART

Các phương án khác nhau có thể bao gồm tất cho chân giả được sản xuất từ bột xốp auxetic 205 như được mô tả ở trên. Tất cho chân giả SSMART (tất thông minh được sản xuất để phục hồi và tạo sự thoải mái cho người cụt chân) có thể được sản xuất trực tiếp từ tấm bột xốp auxetic 205. Phương pháp này có ưu điểm là giảm chi phí và dễ thực hiện. Fig.24 thể hiện phương pháp sản xuất tất này theo các phương án khác nhau. Bằng cách sử dụng mô hình chân còn lại (tương tự với mô hình sử dụng để sản xuất lớp lót bằng quy trình chuẩn hiện nay), hình 3D có thể được chụp bằng máy quét và truyền dữ liệu và chuyển thành dạng có thể đọc được bằng chương trình phần mềm CAD như SolidWorks®. Quá trình “giải nén” ảo có thể được thực hiện để mở mô hình 3D tái tạo mặt ngoài của phần chân còn lại thành mẫu 2D. Các mẫu có kích thước này có thể được cắt từ tấm bột xốp auxetic 205 để sản xuất tất. Để tạo ra cấu trúc liên khối và bền hơn, hai lớp vải xe xoắn thường sử dụng trong sản xuất lớp lót có thể được sử dụng làm lớp lót của cả hai mặt của bột xốp 205. Kết cấu này có thể được cuộn thành hình nón để giống chính xác với hình dạng của chân ban đầu, sau đó khâu và may để sản xuất tất. Nếu cần, đường may có thể được gia cố bằng cách sử dụng một lượng keo nhỏ.

Cũng có thể sản xuất tất SSMART có hình dạng thực. Việc sản xuất trực tiếp tất SSMART theo hình dạng mong muốn sẽ không cần đường may và cải thiện độ bền và cấu trúc liên khối của tất. Fig.25 thể hiện phương pháp làm ví dụ theo các phương án khác nhau. Bước thứ nhất có thể bao gồm sản xuất tất làm bằng bột xốp PU 205 thông thường trong bộ khuôn kín (khuôn 1). Lượng đã định của hỗn hợp tạo bột xốp PU 205 có thể được nạp vào khuôn. Quá trình tạo xốp phản ứng tiếp theo có thể tạo ra tất trung gian làm bằng bột xốp PU 205 thông thường. Sau đó, có thể mở khuôn và khuôn lắp bên trong thứ hai (khuôn 2) có thể được sử dụng để tạo lực ép ba trục đẳng hướng. CO₂ có thể được bơm vào khuôn trong bước biến đổi thành bột xốp auxetic để làm giảm nhiệt độ gia công và làm giảm thời gian biến đổi tương tự như đã bàn luận trong phương pháp 2 và Fig.20 trên đây. Bằng cách thay đổi các thông số hình học của hai bộ khuôn này, như chiều dài, bán kính, góc vuốt và bán kính nắp của khuôn lắp bên trong, tất SSMART có kích thước, hình dạng và độ dày (và/hoặc gradient độ dày) theo thiết kế có thể được sản xuất.

Tóm tắt phương pháp sản xuất bột xốp auxetic

Fig.26 thể hiện sơ đồ công nghệ chung theo các phương án khác nhau của phương pháp 2600 để sản xuất bột xốp auxetic 205. Ở bước 2605, bột xốp mềm dẻo 205 có thể được tạo ra. Bột xốp 205 có thể có thể tích ban đầu và có thể có nhiều lỗ tổ ong. Polyme trong nền rời của bột xốp có thể bao gồm vùng mềm, và vùng cứng. Polyme trong nền rời này có thể bao gồm chất độn polyme. Bột xốp 205 có thể được đưa vào buồng gia áp 1915 ở bước 2610. Bột xốp 205 có thể được ép tới thể tích đã ép nhỏ hơn thể tích ban đầu. Các lỗ tổ ong của bột xốp 205 có thể bị biến dạng khi bột xốp 205 được ép. Ở bước 2615, bột xốp đã ép 205 có thể được tiếp xúc với khí nén trong buồng gia áp 1915. Buồng gia áp 1915 có thể được duy trì ở nhiệt độ và áp suất định trước trong thời gian định trước. Ít nhất một phần khí nén có thể hòa tan vào chất độn này ở bước 2620. Khí đã hòa tan có thể làm giảm nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của chất độn polyme sao cho chất độn polyme chuyển từ trạng thái thủy tinh sang trạng thái cao su. Ở bước 2625, áp suất có thể giảm đi và để đạt tới áp suất khí quyển trước khi tháo bột xốp 205 ra khỏi buồng 1915, sao cho chất độn polyme chuyển từ trạng thái cao su sang trạng thái thủy tinh, nhờ đó cố định các lỗ tổ ong của bột xốp 205 ở trạng thái biến dạng.

Fig.27 thể hiện sơ đồ công nghệ chung 2700 theo các phương án khác nhau của phương pháp khác để sản xuất bột xốp auxetic 205. Ở bước 2705, bột xốp mềm dẻo 205 có thể được tạo ra. Bột xốp 205 có thể có thể tích ban đầu và có thể có nhiều lỗ tổ ong. Polyme trong nền rời của bột xốp có thể bao gồm vùng mềm, và vùng cứng. Polyme trong nền rời có thể bao gồm chất độn polyme. Bột xốp 205 có thể được đưa vào buồng gia áp 1915 ở bước 2710. Bột xốp 205 có thể được ép tới thể tích đã ép nhỏ hơn thể tích ban đầu. Các lỗ tổ ong của bột xốp 205 có thể bị biến dạng khi bột xốp 205 được ép. Ở bước 2715, bột xốp đã ép 205 có thể được cho tiếp xúc với cacbon dioxid trong buồng gia áp 1915. Buồng gia áp 1915 có thể được duy trì ở nhiệt độ và áp suất định trước trong thời gian định trước. Ít nhất một phần cacbon dioxid có thể hòa tan vào chất độn này ở bước 2720. Cacbon dioxid đã hòa tan này có thể làm giảm nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của chất độn polyme sao cho hình dạng của chất độn polyme chuyển từ dạng gần như là hình cầu thành dạng gần như là hình elip. Ở bước 2725, áp suất có thể giảm đi và để đạt tới áp suất khí quyển trước khi tháo bột xốp 205 ra khỏi

buồng 1915, sao cho chất độn polyme giữ được hình dạng gần như là hình elip, nhờ đó cố định các lỗ tổ ong của bọt xốp 205 ở trạng thái biến dạng.

Fig.28 thể hiện sơ đồ công nghệ chung 2800 theo các phương án khác nhau của một phương pháp khác nữa để sản xuất bọt xốp auxetic 205. Ở bước 2805, bọt xốp mềm dẻo 205 có thể được tạo ra. Bọt xốp 205 có thể có thể tích ban đầu và có thể có nhiều lỗ tổ ong. Polyme trong nền rời của bọt xốp có thể bao gồm vùng mềm có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh thứ nhất, và vùng cứng có nhiệt độ chuyển hóa nhiệt cao hơn nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh thứ nhất. Polyme trong nền rời có thể bao gồm chất độn polyme. Chất độn polyme có thể có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh thứ hai cao hơn nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh thứ nhất và nhỏ hơn nhiệt độ chuyển hóa nhiệt. Nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh thứ hai có thể giảm đi bằng cách hòa tan khí nén trong chất độn. Bọt xốp 205 có thể được đưa vào buồng gia áp 1915 ở bước 2810. Bọt xốp 205 có thể được ép tới thể tích đã ép nhỏ hơn thể tích ban đầu. Các lỗ tổ ong của bọt xốp 205 có thể bị biến dạng khi bọt xốp 205 được ép. Bọt xốp đã ép 205 có thể được tiếp xúc với khí nén trong buồng gia áp 1915. Ở bước 2815, bọt xốp đã ép 205 có thể được gia nhiệt trong buồng gia áp 1915 tới nhiệt độ cao hơn nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh thứ hai và nhỏ hơn nhiệt độ chuyển hóa nhiệt. Bọt xốp đã ép 205 có thể được giữ ở nhiệt độ này trong thời gian định trước. Bọt xốp đã ép 205 có thể được để nguội ở bước 2820 trong khi duy trì trong buồng gia áp 1915 tới nhiệt độ nhỏ hơn nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh thứ hai. Ở bước 2825, bọt xốp 205 có thể được lấy ra khỏi buồng gia áp 1915, nhờ đó cố định các lỗ tổ ong của bọt xốp 205 ở trạng thái biến dạng.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Một bọt xốp PU mềm dẻo lỗ hở có bán trên thị trường 205 (hàm lượng SAN: 31,6% trọng lượng) [58] có đường kính lỗ danh định là 480 μ m được sử dụng trong nghiên cứu này. Tỷ trọng của bọt xốp là 48,1 kg/m³. Bọt xốp 205 được cắt thành các mẫu hình trụ có kích thước định trước (xem bảng 1) bằng cách sử dụng máy laze CO₂ (VersaLASER, Universal Laser Systems). Một trong số các bọt xốp 205 đã cắt này được cho vào bình gia áp 1915 (CL-1, High Pressure Equipment Company) như được thể hiện trên Fig.19. Bình 1915 được thổi CO₂ và sau đó CO₂ được nạp bằng bơm tiêm

ISCO gia áp 1910 (500HP, Teledyne Technologies, Inc.), khí này cũng được sử dụng để duy trì áp suất không đổi của hệ thống. Sau khi thiết lập cân bằng, áp suất được xả. Cuối cùng, bọt xốp 205 được lấy ra khỏi bình 1915. Hệ số Poisson được xác định như mô tả ở trên.

Bảng 1. Ép theo hướng kính và hướng trục đối với các mức độ thay đổi thể tích khác nhau.

Mức độ thay đổi thể tích	Kích thước ban đầu (cm)		Kích thước dự định (cm)	
	Đường kính	Chiều cao	Đường kính	Chiều cao
0,4	8,9	10	7,5	8,4
0,45	9,1	10	7,5	8,2
0,5	9,4	10	7,5	7,9
0,55	9,8	10	7,5	7,7
0,6	10,2	10	7,5	7,4
0,65	10,6	10	7,5	7
0,7	11,2	10	7,5	6,7
0,75	11,9	10	7,5	6,3
0,8	12,8	10	7,5	5,8
0,85	14,1	10	7,5	5,3

Tính hệ số Poisson bằng cách sử dụng mô hình không có gờ [72] (xem hình chèn vào Fig.20B)

Độ biến dạng có thể được tính bằng cách sử dụng công thức 7:

$$\varepsilon_x = 4 \left[\frac{\cos(\zeta_0 - \phi_0 + \Delta\phi(\kappa - 1))}{\cos(\zeta_0 - \phi_0)} - 1 \right] \quad \text{công thức 7}$$

$\kappa = \Delta\zeta/\Delta\phi$ là thước đo độ biến dạng tương đối giữa các lò xo đàn hồi ζ và ϕ . Ở đây, $\zeta = 90^\circ$, $\phi = 45^\circ$ và $\kappa = 0,53$.

Hệ số Poisson có thể được tính bằng cách sử dụng công thức 8:

$$\nu_{xy} = \frac{\{\cos[\zeta_0 - \phi_0 + \Delta\phi(\kappa - 1)] - \cos(\zeta_0 - \phi_0)\} \sin \phi_0}{(\sin \phi - \sin \phi_0) \cos(\zeta_0 - \phi_0)} \quad \text{công thức 8}$$

Tính nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của hệ SAN-CO₂

Phương trình trạng thái Sanchez-Lacombe (SL EoS) [73,74] được thể hiện trong công thức 9:

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{P} + \tilde{T} \left[\ln(1 - \tilde{\rho}) + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \tilde{\rho} \right] = 0 \quad \text{công thức 9}$$

trong đó $\tilde{T}$, $\tilde{P}$ và $\tilde{\rho}$ được định nghĩa là:

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*}; \quad \tilde{P} = \frac{P}{P^*}; \quad \tilde{\rho} = \frac{\rho}{\rho^*}$$

và T^* , P^* và ρ^* là các tham số tỷ lệ. Bảng 2 thể hiện tham số tỷ lệ của CO_2 và copolyme styren acrylonitril (SAN) có lượng acrylonitril (AN) là 30% trọng lượng.

Bảng 2. Tham số tỷ lệ của CO_2 và copolyme styren acrylonitril (SAN) có lượng acrylonitril (AN) bằng 30% trọng lượng.

	P^* (MPa)	ρ^* ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	T^* (K)	Ref.
CO_2	611,00	1413,3	278,5	4
SAN	588,68	1174,2	731,3	5

Số vị trí mạng r chiếm bởi một phân tử được tính bằng công thức 10:

$$r = \frac{M_w P^*}{RT \rho^*} \quad \text{công thức 10}$$

trong đó R là hằng số khí và M_w là trọng lượng phân tử. Đối với hỗn hợp, quy tắc trộn nêu trong công thức 11 và 12 được sử dụng:

$$P^* = \sum_i \sum_j \phi_i \phi_j P_{ij}^*; \quad T^* = P^* \sum_i \frac{\phi_i T_i^*}{P_i^*}; \quad \frac{1}{r} = \sum_i \frac{\phi_i}{r_i} \quad \text{công thức 11}$$

$$\text{trong đó } P_{ij}^* = (1 - \kappa_{ij}) \sqrt{P_i^* P_j^*}; \quad \phi_i = \left(\frac{w_i}{\rho_i^*} \right) / \sum_j \frac{w_j}{\rho_j^*}; \quad \phi_i^* = \frac{\phi_i T_i^*}{P_i^*} / \sum_j \frac{\phi_j T_j^*}{P_j^*} \quad \text{công thức 12}$$

trong đó ϕ_i là tỷ lệ thể tích của thành phần i và κ_{ij} là tham số tương tác nhị phân. Entropy của hệ nhị phân (S) có thể thu được từ SL EoS [75,78] như được thể hiện trong công thức 13:

$$\begin{aligned} \frac{S}{rNk} = & \left(1 - \frac{1}{\tilde{\rho}}\right) \ln(1 - \tilde{\rho}) - \frac{\ln \tilde{\rho}}{r} - \left(\frac{\phi_1}{r_1}\right) \ln\left(\frac{\phi_1}{r_1}\right) - \left(\frac{\phi_2}{r_2}\right) \ln\left(\frac{\phi_2}{r_2}\right) - \frac{\ln(2/z)}{r} + \frac{1}{r} - 1 \\ & + \left(\frac{\phi_1}{r_1}\right)(r_1 - 2) \left[\frac{f_1 \Delta \varepsilon_1}{kT} - \ln(1 - f_1) \right] + \left(\frac{\phi_2}{r_2}\right)(r_2 - 2) \left[\frac{f_2 \Delta \varepsilon_2}{kT} - \ln(1 - f_2) \right] \end{aligned}$$

công thức 13

trong đó z là số phối trí của mạng và $\Delta\epsilon_i$ là mức độ tăng năng lượng nội phân tử. f_i là tỷ lệ cân bằng của các liên kết mềm dẻo nêu trong công thức 14:

$$f_i = \frac{(z-2)\exp(-\Delta\epsilon_i/kT)}{1+(z-2)\exp(-\Delta\epsilon_i/kT)} \quad \text{công thức 14}$$

$\Delta\epsilon_1$ của CO_2 được cho là bằng 0. [78] $z = 4$ và $\Delta\epsilon_2/k = 598,4$ K thu được bằng cách làm khớp đường cong từ đặc tính chuyển hóa thủy tinh của SAN tinh khiết (Fig.29). [79] Tham số tương tác $k_{ij} = -0,029$ thu được bằng cách làm khớp với độ tan thực nghiệm của CO_2 trong SAN ở nhiệt độ 25°C và áp suất 6,55MPa (Fig.30). [70] Do đó, T_g của hệ SAN- CO_2 có thể được tính bằng cách đặt entropy của hệ bằng 0 (công thức 13) theo tiêu chí Gibbs-Di Marzio (xem Fig.20(a)).

Ví dụ 2

Ép giả tĩnh

Thử nghiệm ép bột xốp 205 được thực hiện bằng cách sử dụng thiết bị Shimadzu DV-201 lắp với cảm biến tải trọng 1000N ở nhiệt độ 23°C . Các mẫu 205 là hình trụ có đường kính và chiều cao. Tốc độ ép của tất cả các mẫu là 6mm/phút. Năng lượng hấp thụ cho một đơn vị thể tích ở ứng suất cực đại nhất định thu được bằng cách tính diện tích dưới đường cong ứng suất-biến dạng tới ứng suất cực đại.

Thử nghiệm tải trọng chu kỳ

Trong thử nghiệm này, mỗi mẫu 205 được ép theo chu kỳ trong khung tải trọng đến độ biến dạng đã định trong 100 chu trình. Tốc độ ép trong tất cả các thử nghiệm là 6mm/phút.

Thử nghiệm bằng thiết bị phân tích cơ động học (DMA)

Đặc tính động học của bột xốp 205 được nghiên cứu bằng cách sử dụng thiết bị phân tích cơ động học (DMA, TA Instruments DMA Q800) lắp với bàn kẹp ép dạng tám song song có đường kính 15mm. Thử nghiệm được thực hiện theo kiểu ép ở nhiệt độ 23°C ở khoảng tần số rộng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 100 HZ với độ biến dạng động là 2%, tải trọng tĩnh đặt trước thích hợp là 0,05N.

Kết quả

Kết quả thử nghiệm của Ví dụ 2 được thể hiện trên các hình vẽ từ Fig.31 đến Fig.36. Fig.31 thể hiện sự ảnh hưởng của mức độ thay đổi thể tích đến hệ số Poisson

của bột xốp PU auxetic 205 trong quá trình sản xuất bột xốp auxetic bằng khí nén CO₂. Fig.32 thể hiện đồ thị ứng suất-biến dạng của các thử nghiệm ép bột xốp 205 với tỷ lệ thay đổi thể tích khác nhau. Fig.33 thể hiện đường cong hấp thụ năng lượng (W) theo ứng suất cực đại của bột xốp 205 với tỷ lệ thay đổi thể tích khác nhau, trong đó W được tính bằng cách sử dụng công thức 15:

$$W = \int_0^{\epsilon} \sigma(e) de$$

công thức 15

Fig.34 thể hiện đường cong hệ số nén đàn hồi (C) theo ứng suất của bột xốp 205 với tỷ lệ thay đổi thể tích khác nhau, trong đó C được tính bằng cách sử dụng công thức 16:

$$C = \frac{\sigma}{\int_0^{\epsilon} \sigma(e) de}$$

công thức 16

Fig.35 thể hiện sự tiêu tán năng lượng của bột xốp 205 với tỷ lệ thay đổi thể tích khác nhau (và hệ số Poissons). Fig.36 thể hiện đặc tính động học của bột xốp PU thô 205 và bột xốp PU auxetic 205. Tan delta cao hơn cho thấy khả năng tiêu tán năng lượng cao hơn.

Định nghĩa các thuật ngữ

Auxetic: vật liệu có hệ số Poisson nhỏ hơn 0. Vật liệu auxetic giãn ra theo chiều ngang trong quá trình kéo căng và co vào khi nén.

Lỗ tổ ong: trong vật liệu bột xốp mềm dẻo, các khoảng trống trong vật liệu bột xốp cứng khác.

Biến dạng: đối với lỗ tổ ong của bột xốp, thời điểm mà ở đó thành lỗ (hoặc cột chống) oằn vào trong lỗ này khi đặt áp lực vào bột xốp.

Bột xốp: vật liệu tạo bởi các túi khí trong chất lỏng hoặc chất rắn. Các túi khí này tạo thành lỗ tổ ong trong bột xốp.

Nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh: nhiệt độ mà thấp hơn nó polyme trở nên cứng và giòn hơn và ở nhiệt độ cao hơn nó polyme mềm và mềm dẻo hơn.

Trạng thái thủy tinh: trạng thái cứng, giòn của vật liệu polyme ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của nó.

Vùng cứng: vật liệu polyme ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh.

Hệ số Poisson: đặc tính vật lý của vật liệu được tính là tỷ số giãn chia cho tỷ số ép của vật liệu được ép theo một chiều trong khi giãn theo hai chiều còn lại.

Trạng thái cao su: trạng thái mềm, mềm dẻo của vật liệu polyme ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của nó.

Vùng mềm: vật liệu polyme ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của nó.

Nhiệt độ chuyển hóa nhiệt: Nhiệt độ mà ở đó đặc tính vật lý của vật liệu bị thay đổi, bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh, nhiệt độ nóng chảy, hoặc nhiệt độ hóa rắn.

Tài liệu tham khảo

- [1] Lakes, R. Science 1987, 27, 1038-1040.
- [2] Evans, K. E.; Nkansah, M. A.; Hutchinson, I. J.; Rogers, S. C. Nature 1991, 353, 124.
- [3] Lakes, R. Nature 1992, 358, 713-714.
- [4] Evans, K. E. Chemistry and Industry 1990, 20, 654-657.
- [5] Love, A. E. H. A treatise on the mathematical theory of elasticity, Dover: New York, 1927; p 104.
- [6] Lakes, R. S.; Elms, K.; Journal of Composite Materials 1993, 27, 1193.
- [7] Alderson, A. Chemistry and Industry 1999, 10, 384-391.
- [8] Evans, K. E.; Alderson, A. Advanced Materials 2000, 12, 617-628.
- [9] Evans, K. E. Composite Structures 1991, 17, 95.
- [10] Bianchi, M.; Scarpa, F. L.; Smith, C. W. Journal of Materials Science 2008, 43, 5851-5860.
- [11] Doyoyo, M.; Hu, J. W. Journal of the Mechanics and Physics of Solids 2006, 54, 1479-1492.
- [12] Lira, C.; Scarpa, F.; Olszewska, M.; Celuch, M. Physica Status Solidi B 2009, 246, 2055-2062.
- [13] Lira, C.; Scarpa, F. Composites Science and Technology 2010, 70, 930-936.
- [14] Scarpa, F.; Tomlinson, G. Journal of Sound and Vibration 2000, 230, 45.
- [15] Scarpa, F.; Giacomini, J.; Zhang, Y.; Pastorino, P. Cellular Polymers 2005, 24, 253-268.

- [16] Smith, F. C.; Scarpa, F. IEEE Microwave and Guided Wave Letters 2000, 10, 451-453.
- [17] Hassan, M. R.; Scarpa, F.; Ruzzene, M.; Mohammed, N. A. Materials Science and Engineering A 2008, 481-482, 654-657.
- [18] Chan, N.; Evans, K. E. Journal of Cellular plastics 1999, 35, 130-165.
- [19] Scarp, F.; Pastorino, P.; Garelli, A.; Patsias, S.; Ruzzene, M. Physica Status Solidi B 2005, 242, 681-694.
- [20] Alderson, K.; Alderson, A.; Ravirala, N.; Simkins, V.; Davies, Physica Status Solidi B 2012, 249, 1315-1321.
- [21] Bianchi, M.; Scarpa, F. L.; Smith, C. W. Journal of Materials Science 2008, 43, 5851-5860.
- [22] Bianchi, M.; Scarpa, F.; Banse, M.; Smith, C. W. Acta Materialia 2011, 59, 686-691.
- [23] Phan-Tien, N.; Karihaloo, B. L. Journal of Applied Mechanics 61, 1001-1004.
- [24] Chan, N.; Evans, K. E. Journal of Materials Science 1997, 32, 5945-5953.
- [25] Wang, Y. C.; Lakes, R.; Butenhoff, A. Cellular Polymer 2001, 20, 373-385.
- [26] Friis, E. A.; Lakes, R.; Park, J. B. Journal of Materials Science 1988, 23, 4406-4414.
- [27] Choi, J. B.; Lakes, R. Journal of Materials Science 1992, 27, 4678-4684.
- [28] Bianchi, M.; Scarpa, F.; Smith, C. W.; Whittell, G. R. Journal of Materials Science 2010, 45, 341-347.
- [29] Bianchi, M.; Frontoni, S.; Scarpa, F.; Smith, C. W. Physica Status Solidi B 2011, 248, 30-38.
- [30] McDonald, S. A.; Ravirala, N.; Withers, P. J.; Alderson, A. Scripta Materialia 2009, 60, 232-235.
- [31] Loureiro, M. A.; Lakes, R. S. Cellular Polymer 1997, 16, 349-363.
- [32] Critchley, R.; Corni, I.; Wharton, J. A.; Walsh, F. C.; Wood, R. J. K.; Stokes, K. Physica Status Solidi B 2013, 250, 1963-1982.
- [34] Greaves, G. N.; Greer, A. L.; Lakes, R. S.; Rouxel, T. Nature Materials 2011, 10, 823-837.

- [35] Lee, S. T.; Ramesh, N. S. *Polymeric foams: Mechanisms and Materials* 2004, CRC Press, New York. p 139- 251.
- [36] Li, W.; Ryan, A. J. *Macromolecules* 2002, 35, 5034-5042.
- [37] Teo, L.; Chen, C. Kuo, J. *Macromolecules* 1997, 30, 1793-1799.
- [38] Lee, H. S.; Wang, Y. K.; Hsu, S. L. *Macromolecules* 1987, 20, 2089-2095.
- [39] Sonnenschein, M. F.; Prange, R.; Schrock, A. K. *Polymer* 2007, 48, 616-623.
- [40] Kaushiva, B. D.; Wilkes, G. L. *Journal of Applied Polymer Science* 2000, 77, 202-216.
- [41] Kaushiva, B. D.; Dounis, D. V.; Wilkes, G. L. *Journal of Applied Polymer Science* 2000, 78, 766-786.
- [42] Andersson, A.; Lundmark, S.; Magnusson, A.; Maurer, F. H. J. *Journal of Applied Polymer Science* 2009, 111, 2290-2298.
- [43] Gibson, L. J.; Ashby, M. F. *Cellular Solids: Structure and Properties*, 2nd ed.; Cambridge University press: New York, 1997; p 184.
- [44] Sperling, L. H. *Polymeric Multicomponent Matereials: An Introduction*, Wiley-Interscience: New York, 1998; p 20-23.
- [45] Guth, E. *Journal of Applied Physics*, 1945, 16, 20-25.
- [46] Kaushiva, B. D.; Wilkes, G. L. *Polymer* 2000, 41, 6981-6986.
- [47] Choi, T.; Fragiadakis, D.; Roland, C. M.; Tunt, J. *Macromolecules* 2012, 45, 3581-3589.
- [48] Koerner, H.; Luo, Y.; Li, X.; Cohen, C.; Hedden, R.; Ober, C. *Macromolecules* 2003, 36, 1975-1981.
- [49] Miller, J. B.; McGrath, K. J.; Roland, C. M.; Trask, C. A.; Garroway, A. N. *Macromolecules* 1990, 23, 4543-4547.
- [50] Kaushiva, B. D.; McCartney, S. R.; Rossmly, G. R.; Wilkes, G. L. *Polymer* 2000, 41, 285-310.
- [53] Williams, G.; Watts, D. C. *Transactions of the Faraday Society* 1970, 66, 88-85.
- [54] Ngai, K. L. *Relaxation and Diffusion in Complex Systems*, Springer: New York, 2011; p 1-2.
- [55] J. N. Grima. D. Attard, R. Gatt and R. N. Cassar, *Adv. Eng, Mater.*, 2009, 11, 533.

- [56] J. Lisiecki, T. Blazejewicz, S. Klysz, G. Gmurczyk, P. Reymer, G. Mikulowski, *Phys. Status Solidi B* 2013, 10, 1988.
- [57] R. Coquard, D. Baillis, in *Cellular and Porous Materials: Thermal Properties Simulation and Prediction*, ed. A. Öchsner, G. E. Murch, M. de Lemos, Wiley, Weinheim, 2008, ch. 11, pp 343-84.
- [58] Y. Li, M. D. Jahan, H. Wang, M. Burkett, Y. Li, C. Zeng, submitted to.
- [59] F. Rindfleisch, T P. DiNoia and M. A. McHugh, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 15581.
- [60] S. L. Wells and J. DeSimone, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40, 518.
- [61] D. L. Tomasko, H. Li, D. Liu, X. Han, M. J. Wingert, L. J. Lee, K. W. Koelling, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42, 6431.
- [62] M. Poliakoff, J. M. Fitzpatrick, T. R. Farren, P. T. Anastas, *Science*, 2002, 297, 807.
- [63] R. A. Sheldon, *Green Chem.*, 2005, 7, 267.
- [64] S. P. Nalawade, F. Picchioni, L. P. B. M. Janssen, *Prog. Polym. Sci.*, 2006, 31, 19.
- [65] Y. Li, Z. Chen and C. Zeng, in *Polymer Nanocomposite Foams*, ed. V. Mittal, CRC Press, New York, 2014, ch. 1, pp. 6.
- [66] Y. Li, C. Zeng, *Macromol. Chem. Phys.*, 2013, 214, 2733.
- [67] I. KiKic, F. Vecchione, P. Alessi, A. Cortesi, F. Eva, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42, 3022.
- [68] Q. Lan, J. Yu, J. He, F. J. Maurer, J. Zhang, *Macromolecules*, 2010, 43, 8602.
- [69] A. V. Nawaby, Y. p. Handa, X. Liao, Y. Yoshitaka, M. Tomohiro, *Polym. Int.*, 2007, 56, 67.
- [70] A. R. Berens, G. S. Huvard, in *Supercritical fluid Science and Technology*, ed. K. P. Johnston, J. M. L. Penninger, American Chemical Society, Washington, DC, 1989, Ch. 14, pp. 207-223.
- [71] C. W. Smith, J. N. Grima, K. E. Evans, *Acta Mater.*, 2000, 48, 4349.
- [72] N. Gaspar, X. J. Ren, C. W. Swith, J. N. Grima, K. E. Evans, *Acta Mater.*, 2005, 53, 2439.
- [73] I. Sanchez, R. Lacombe, *J. Phys. Chem.* 1976, 80, 2352.

- [74] I. Sanchez, R. Lacombe, *Macromolecules* 1978, 11, 1145.
- [75] P. Condo, I. Sanchez, C. Panayiotou, K. Johnston, *Macromolecules* 1992, 25, 6119.
- [76] Z. Chen, K. Cao, Z. Yao and Z. Huang, *J. Supercrit. Fluids*, 2009, 49, 143.
- [77] G. Wen, Z. Sun, T. Shi, W. Jiang, L. An and B. Li, *Macromolecules*, 2001, 34, 6291.
- [78] D. Liu, H. Liu, M. Noon and D. Tomasko, *Macromolecules*, 2005, 38, 4416.
- [79] M. Schmidt and M. Olsson, *J. Chem. Phys.*, 2000, 112, 11095.
- [80] Williams, G. and D.C. Watts, Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. *Transactions Faraday Society*, 1970. 66: p. 80-85.
- [81] Ngai, K.L., *Relaxation and diffusion in complex systems*. 2011, New York: Springer.
- [82] Tomasko, D.L., Li, H., Liu, D., Han, X., Wingert M.J., Lee, L.J., K.W., Koelling, A Review of CO₂ Applications in the Processing of Polymers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003. 42(25): p. 6431-6456.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất bột xốp auxetic bao gồm các bước:

tạo ra bột xốp mềm dẻo có thể tích ban đầu, bột xốp này bao gồm các lỗ tổ ong, và còn bao gồm vùng mềm, vùng cứng và chất độn polyme;

cho bột xốp vào buồng gia áp và ép bột xốp tới thể tích đã ép nhỏ hơn thể tích ban đầu sao cho các lỗ tổ ong bị biến dạng;

cho bột xốp đã ép trong buồng gia áp tiếp xúc với khí nén, và duy trì buồng gia áp ở nhiệt độ định trước và áp suất định trước trong thời gian định trước;

hòa tan ít nhất một phần khí nén vào chất độn polyme và làm giảm nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của chất độn polyme sao cho chất độn polyme chuyển từ trạng thái thủy tinh sang trạng thái cao su; trong đó hình dạng của chất độn polyme thay đổi từ gần như là hình cầu sang gần như là hình elip khi khí nén hòa tan trong chất độn polyme này; và

để bột xốp đạt tới áp suất môi trường và lấy bột xốp ra khỏi buồng gia áp sao cho chất độn polyme chuyển từ trạng thái cao su sang trạng thái thủy tinh và cố định các lỗ tổ ong của bột xốp ở trạng thái biến dạng.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất độn polyme là copolyme styren acrylonitril.

3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó thể tích đã ép của bột xốp nằm trong khoảng từ 15% đến 85% thể tích ban đầu.

4. Phương pháp theo điểm 1, trong đó nhiệt độ định trước và áp suất định trước được chọn để tạo ra nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của chất độn polyme nằm trong khoảng từ 150K đến 710K (-123,15°C-436,85°C).

5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó áp suất định trước nằm trong khoảng từ 0MPa đến 100MPa.

6. Phương pháp theo điểm 1, trong đó thời gian định trước nằm trong khoảng từ 1 phút đến 4 giờ.

7. Phương pháp theo điểm 1, trong đó nhiệt độ định trước thấp hơn 710K (436,85°C).
8. Phương pháp theo điểm 1, trong đó nhiệt độ định trước bằng khoảng 298K (24,85°C), áp suất định trước bằng khoảng 5MPa, và thời gian định trước nhỏ hơn 10 phút.
9. Phương pháp theo điểm 1, trong đó khí nén chủ yếu là cacbon dioxit hoặc nitơ.
10. Phương pháp theo điểm 1, trong đó khí nén là cacbon dioxit.
11. Phương pháp theo điểm 1, trong đó bột xốp có hệ số Poisson lớn hơn 0 trước khi cho vào buồng gia áp và hệ số Poisson nhỏ hơn 0 sau khi lấy ra khỏi buồng gia áp.
12. Phương pháp theo điểm 1, trong đó nồng độ chất độn polyme trong bột xốp được thay đổi để làm thay đổi đặc tính cơ học của bột xốp.
13. Phương pháp theo điểm 1, trong đó buồng gia áp còn bao gồm khuôn, và bột xốp mềm dẻo có hình dạng theo hình dạng của khuôn sau khi tháo bột xốp ra khỏi buồng gia áp.
14. Phương pháp sản xuất bột xốp auxetic bao gồm các bước:
 - tạo ra bột xốp mềm dẻo có thể tích ban đầu, bột xốp này bao gồm các lỗ tổ ong và còn bao gồm vùng mềm, vùng cứng và chất độn polyme;
 - cho bột xốp vào buồng gia áp và ép bột xốp tới thể tích đã ép nhỏ hơn thể tích ban đầu sao cho các lỗ tổ ong bị biến dạng;
 - cho bột xốp đã ép trong buồng gia áp tiếp xúc với cacbon dioxit ở nhiệt độ định trước và áp suất định trước trong thời gian định trước;
 - hòa tan ít nhất một phần cacbon dioxit vào chất độn polyme và làm giảm nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của chất độn polyme sao cho hình dạng của chất độn polyme chuyển từ dạng gần như là hình cầu thành dạng gần như là hình elip; và

để bột xốp đạt tới áp suất môi trường và lấy bột xốp ra khỏi buồng gia áp sao cho chất độn polyme giữ được hình dạng gần như là hình elip, nhờ đó cố định các lỗ tổ ong của bột xốp ở trạng thái biến dạng.

15. Phương pháp theo điểm 14, trong đó chất độn polyme là copolyme styren acrylonitril.

16. Phương pháp theo điểm 14, trong đó thể tích đã ép của bột xốp nằm trong khoảng từ 15% đến 85% thể tích ban đầu.

17. Phương pháp theo điểm 14, trong đó nhiệt độ định trước nằm trong khoảng từ 150K đến 710K ($-123,15^{\circ}\text{C}$ - $436,85^{\circ}\text{C}$), và áp suất định trước nằm trong khoảng từ 0MPa đến 100MPa.

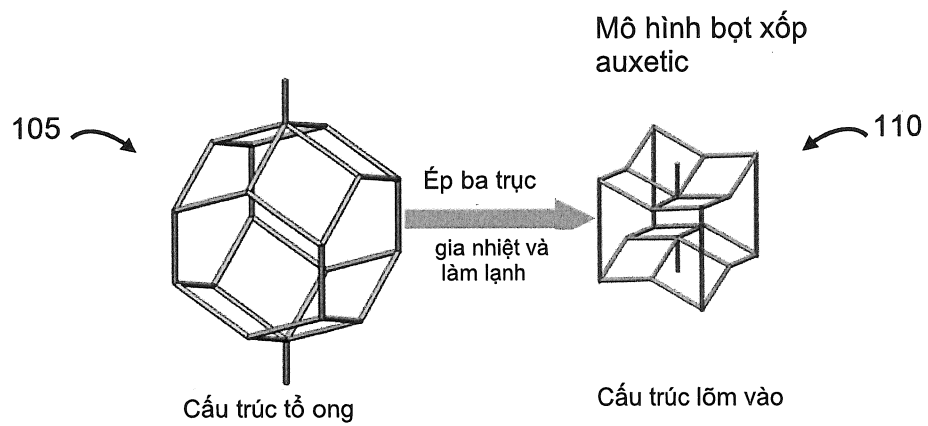


FIG. 1

(Giải pháp đã biết)

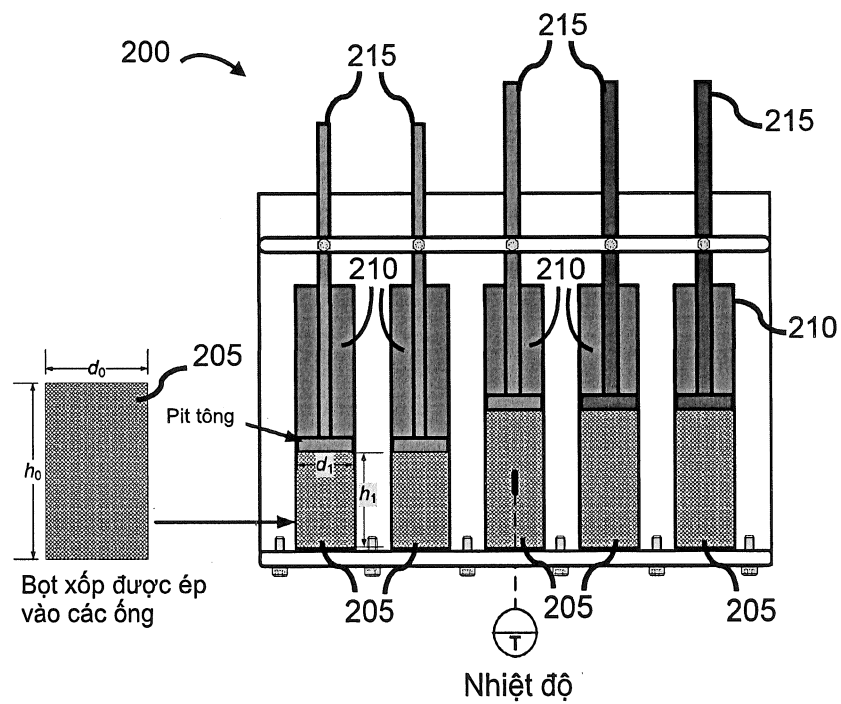


FIG. 2

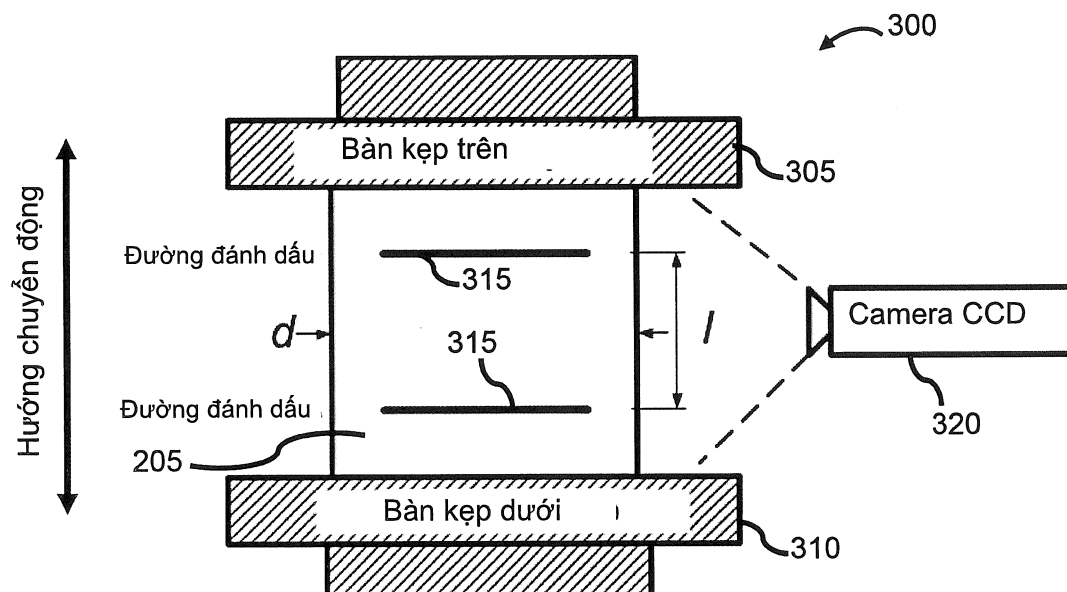


FIG. 3

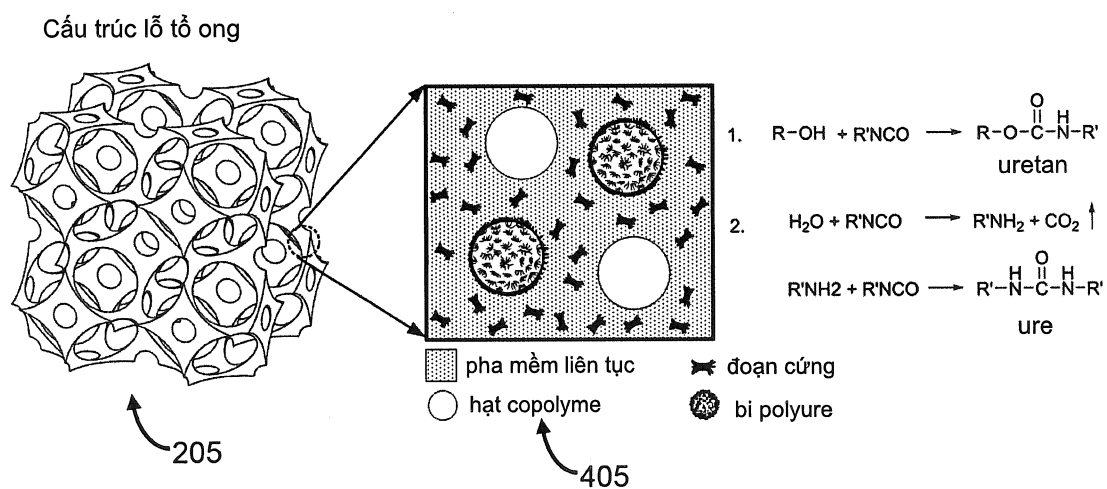


FIG. 4

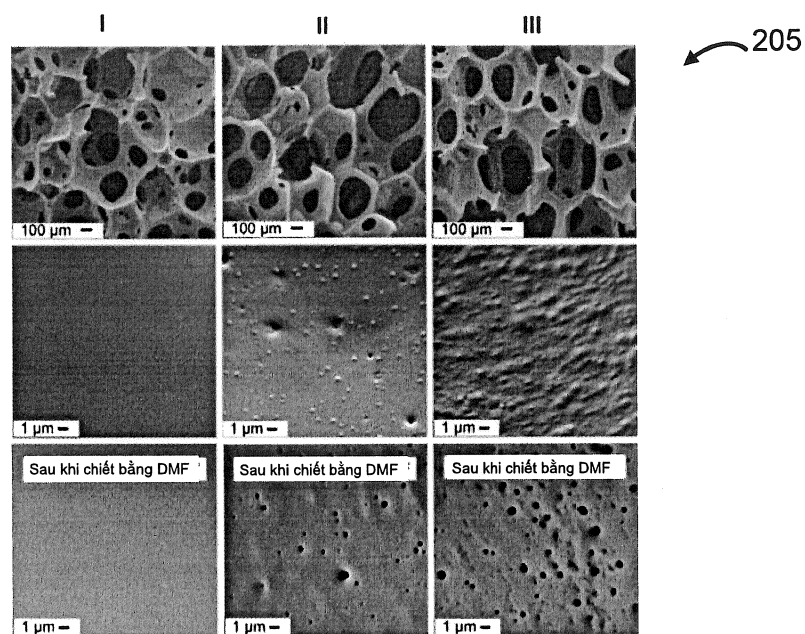


FIG. 5

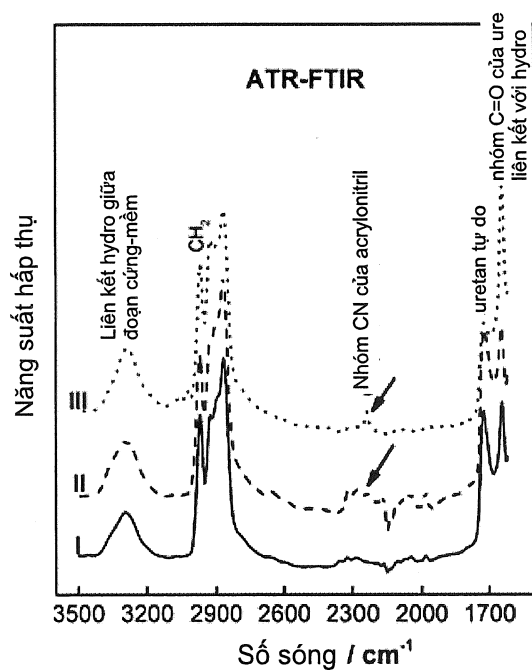


FIG. 6A

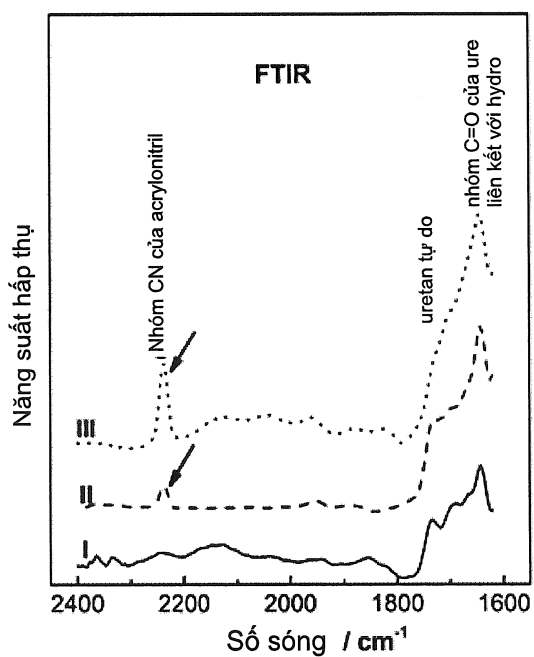


FIG. 6B

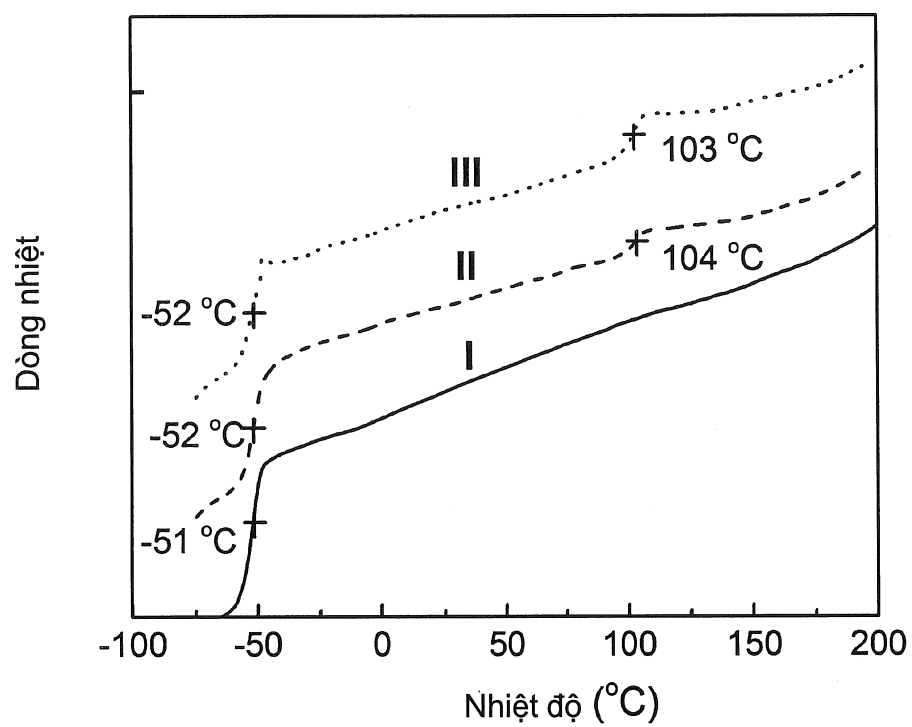


FIG. 7

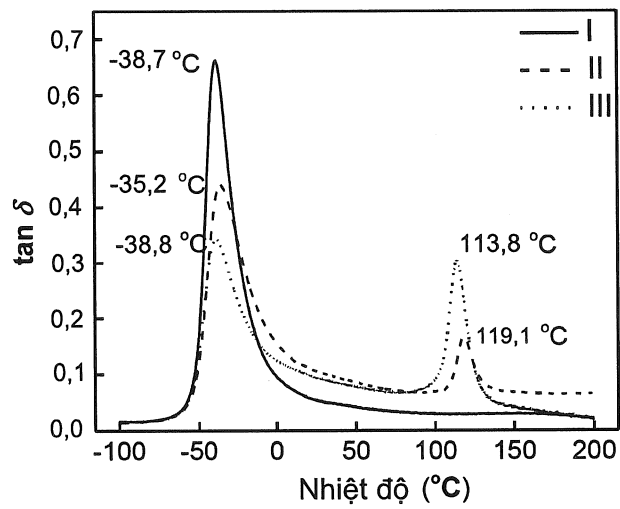


FIG. 8A

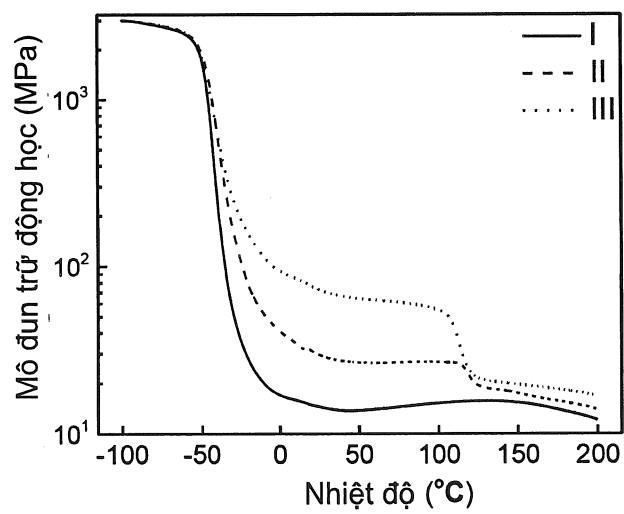


FIG. 8B

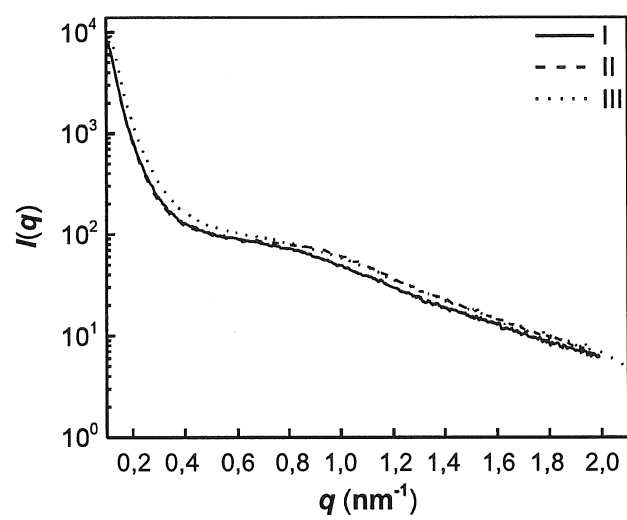


FIG. 9A

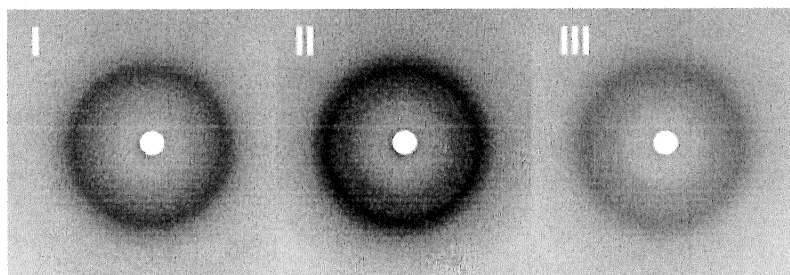


FIG. 9B

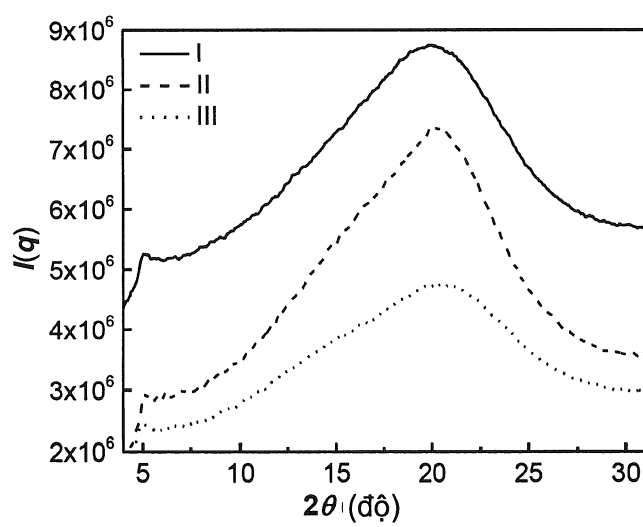


FIG. 9C

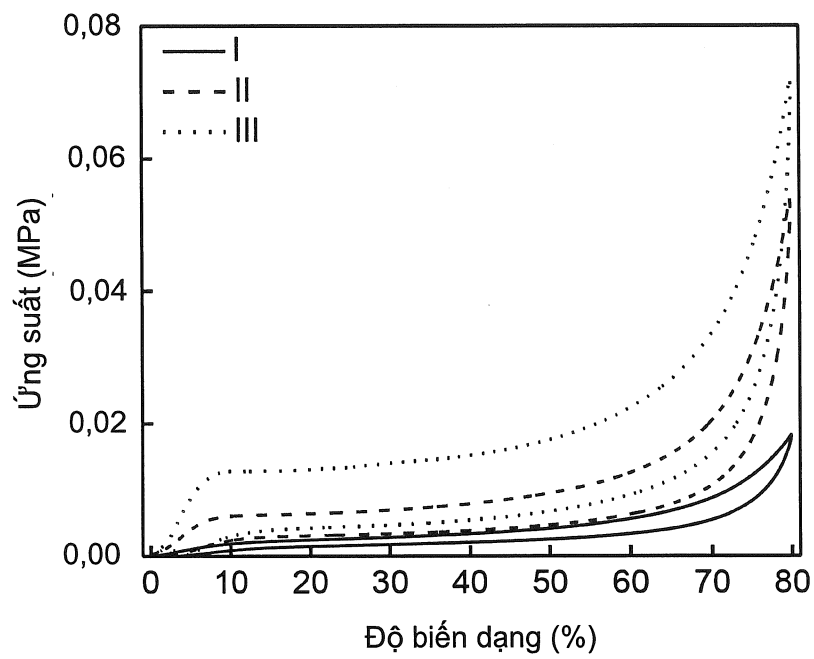


FIG. 10

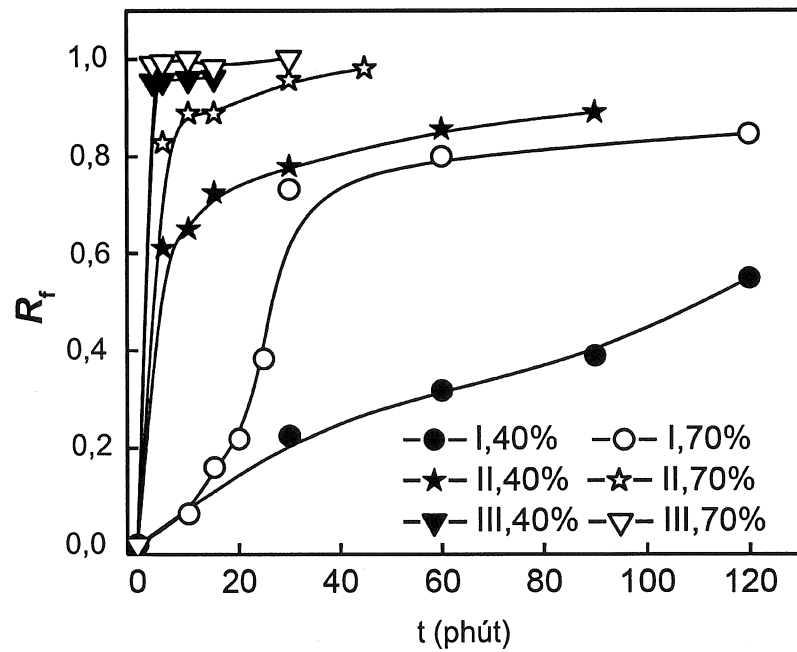


FIG. 11

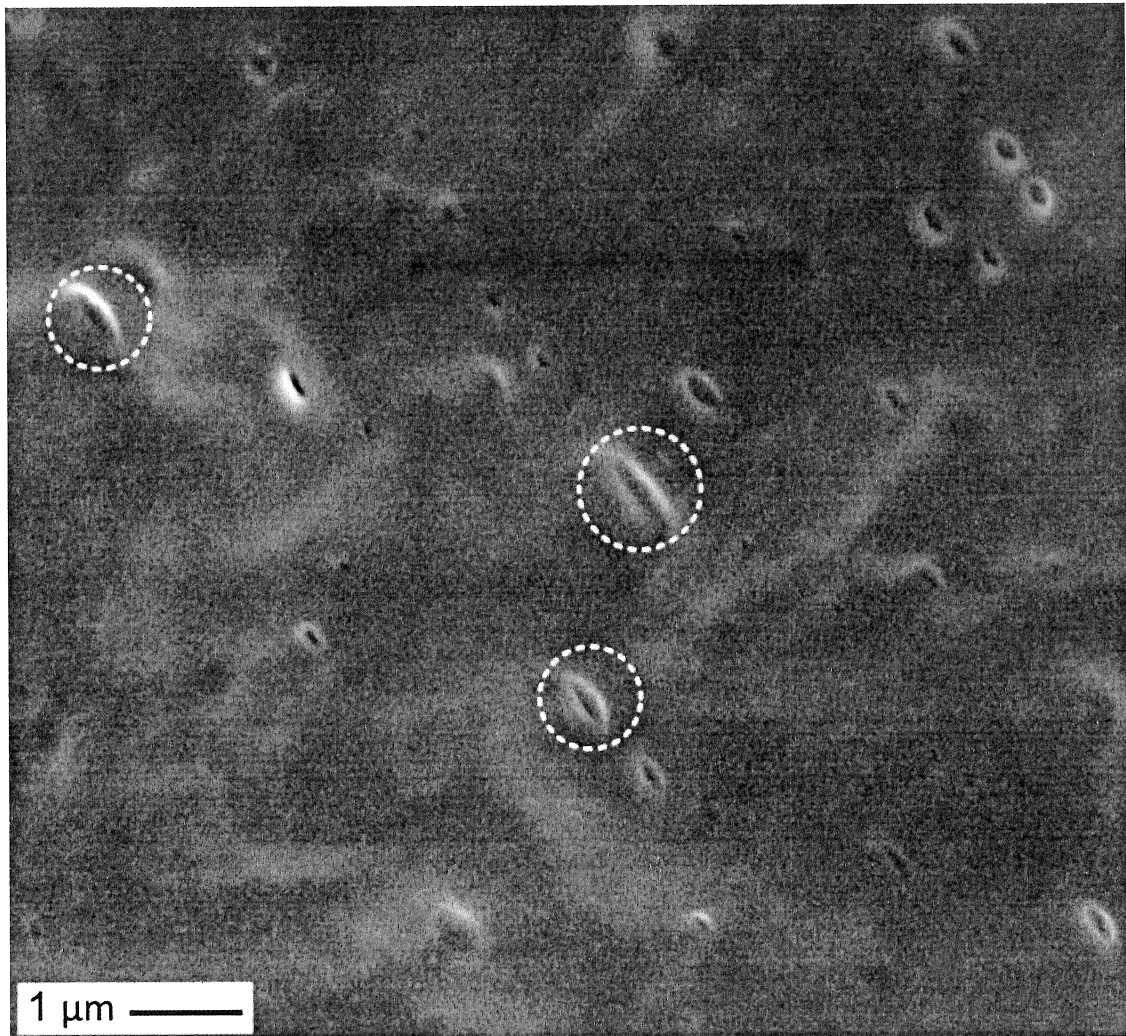


FIG. 12

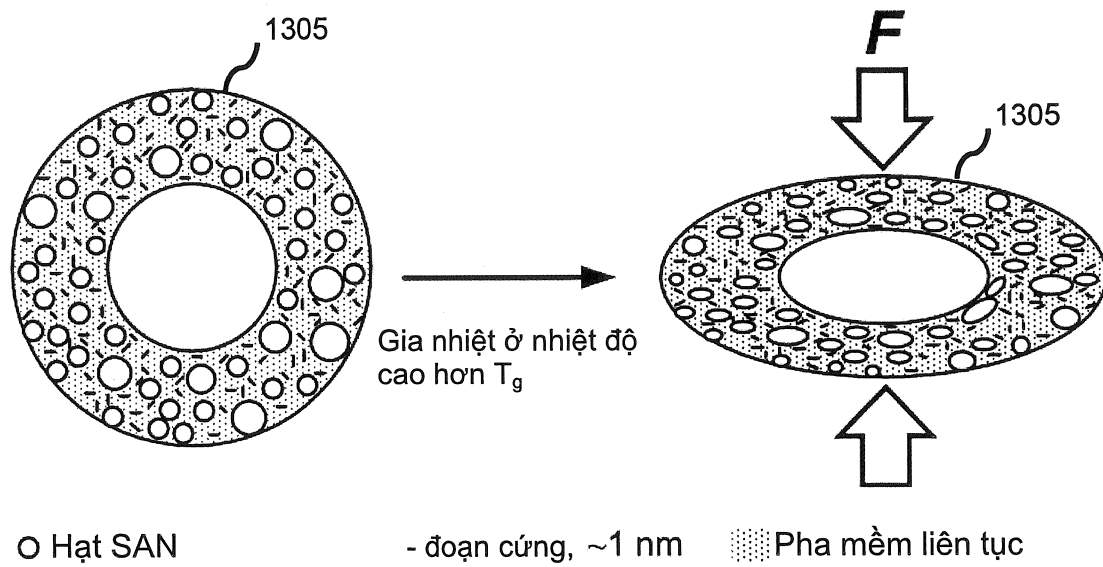


FIG. 13

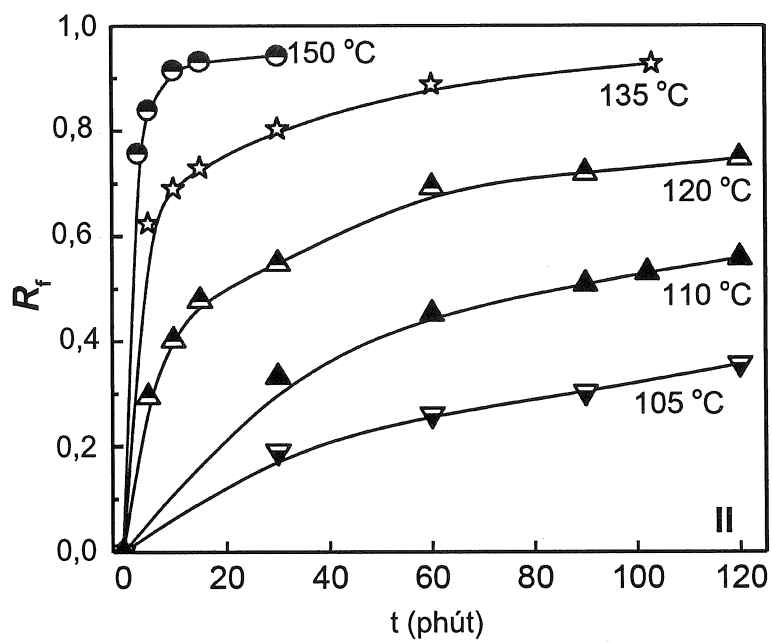


FIG. 14A

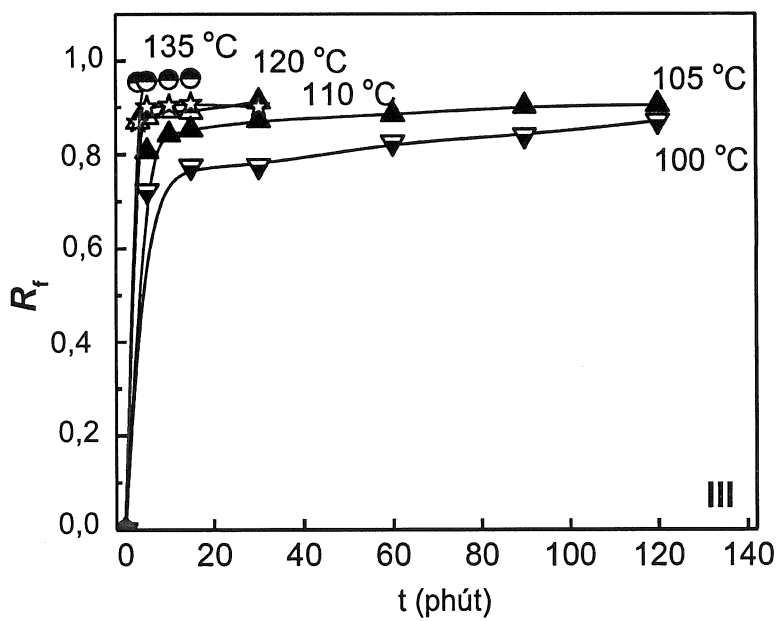


FIG. 14B

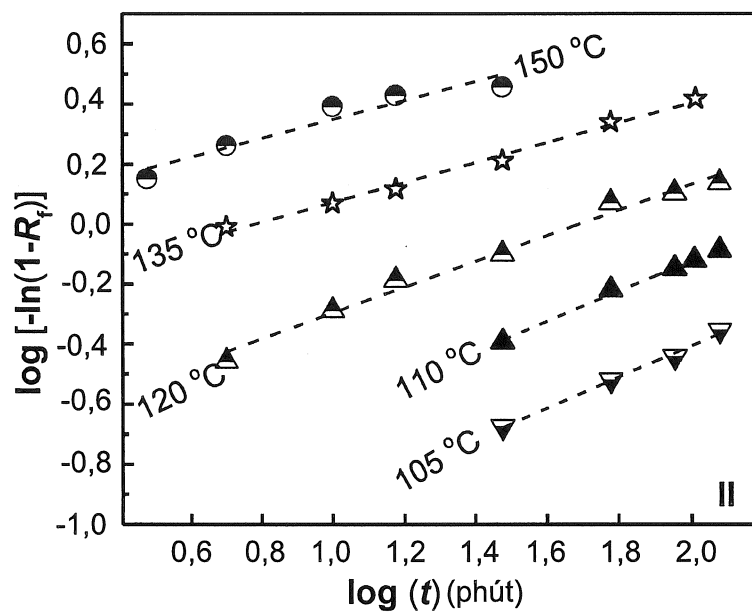


FIG. 14C

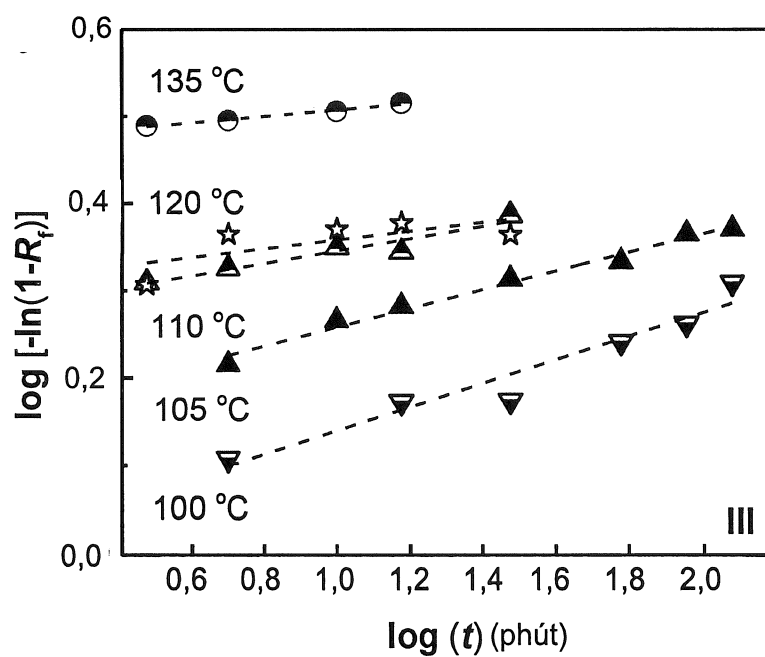


FIG. 14D

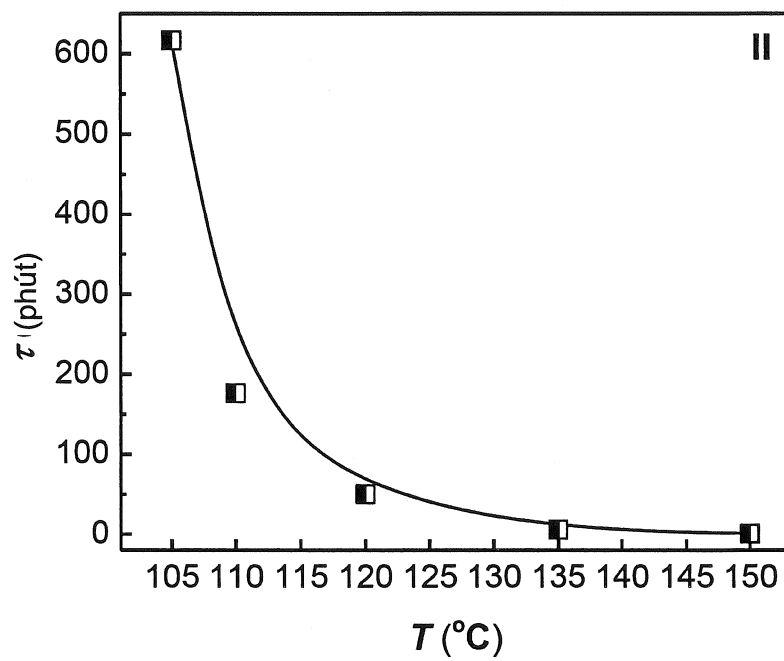


FIG. 14E

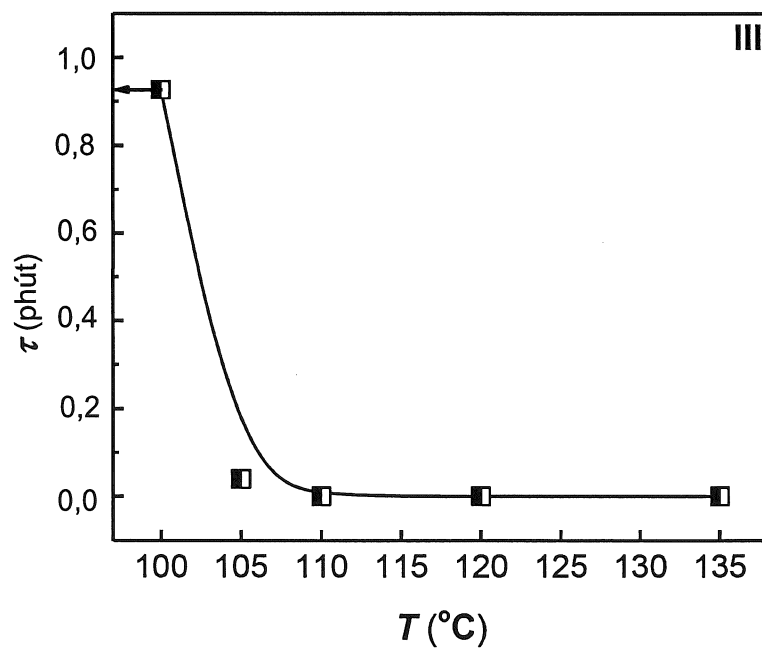


FIG. 14F

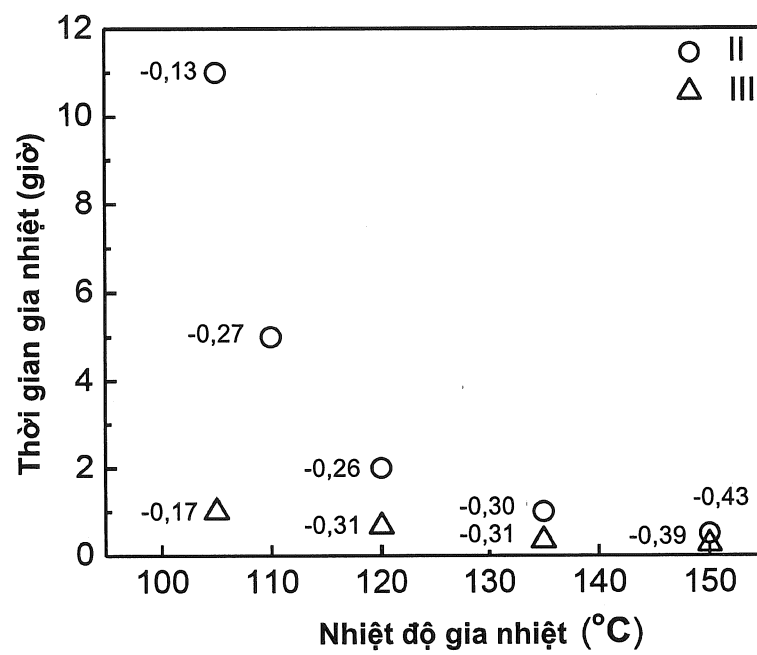


FIG. 15

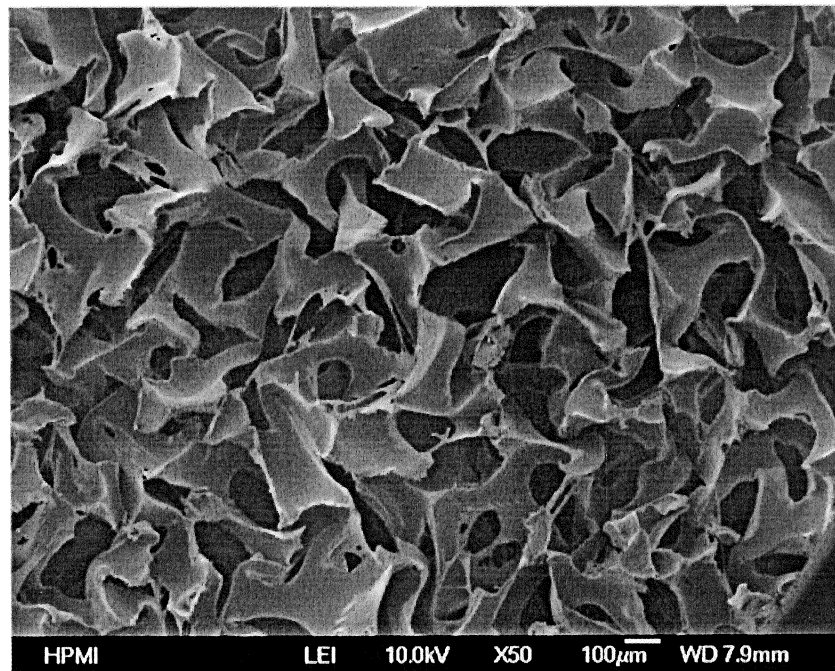


FIG. 16A

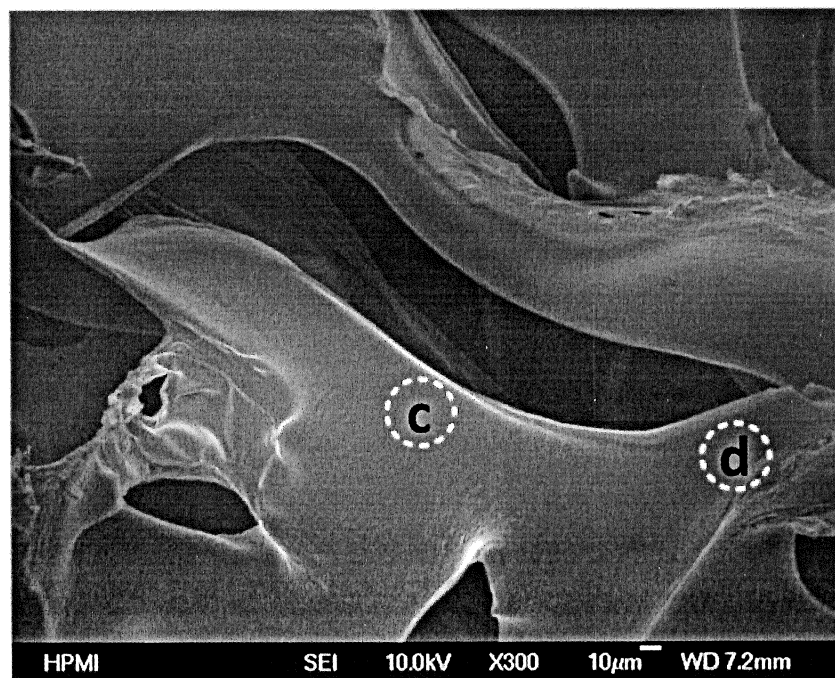


FIG. 16B

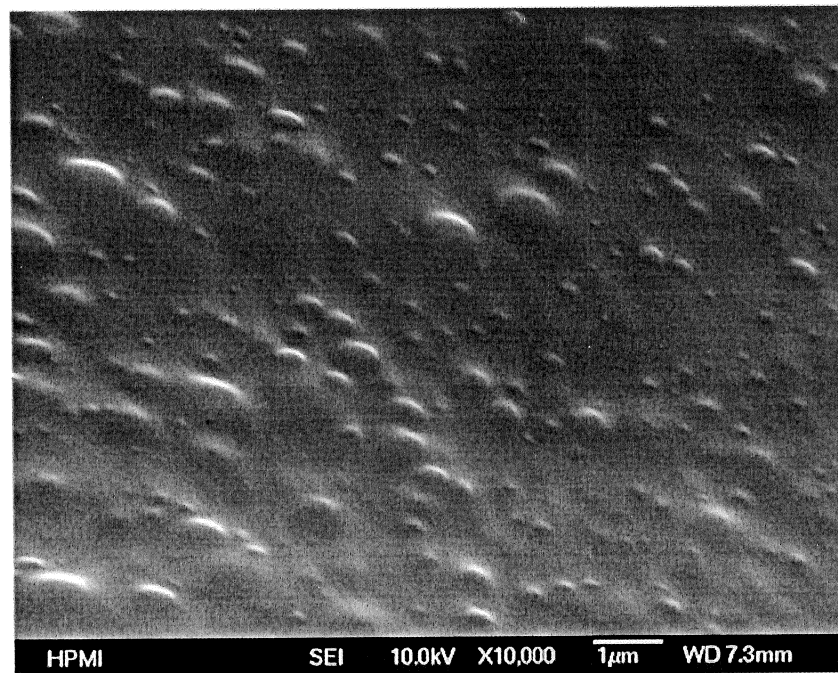


FIG. 16C

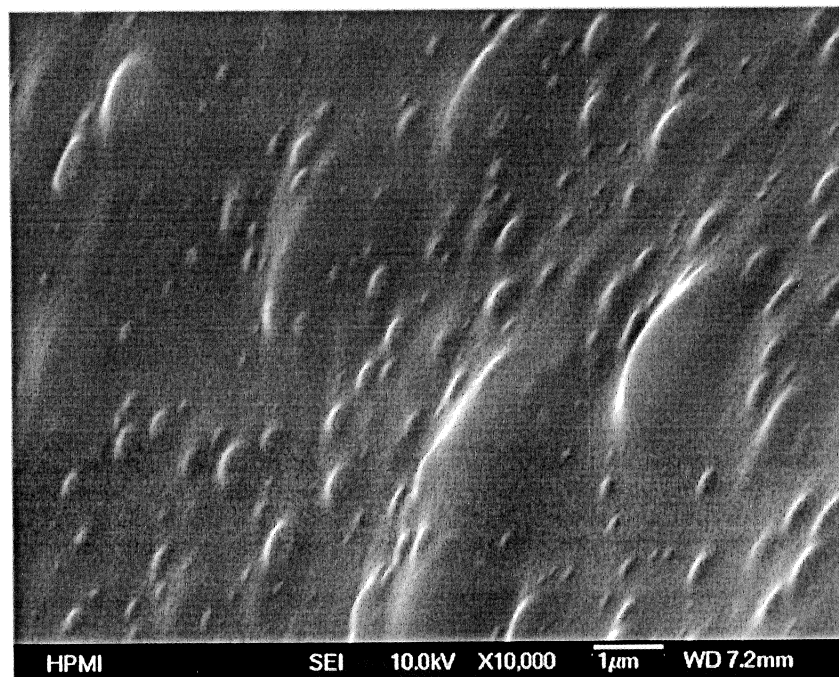


FIG. 16D

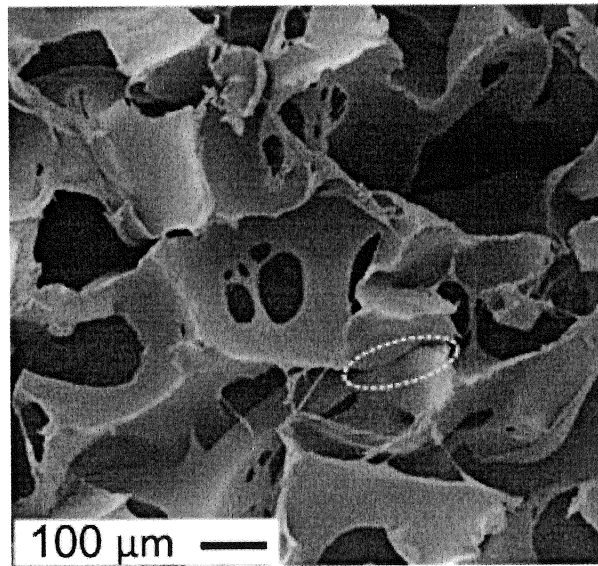


FIG. 17A

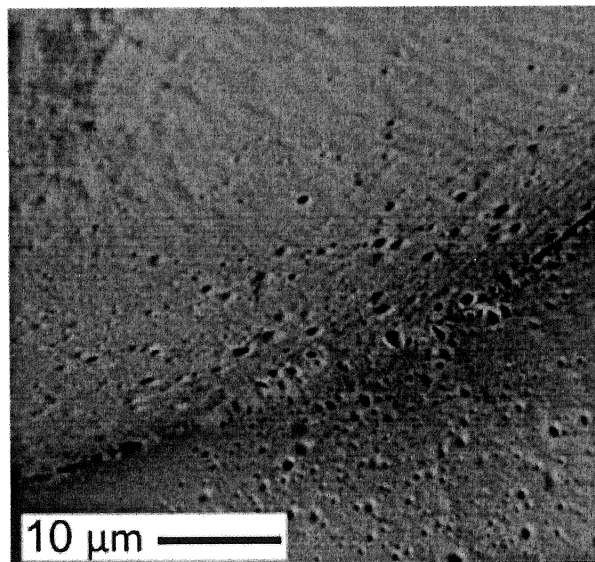


FIG. 17B

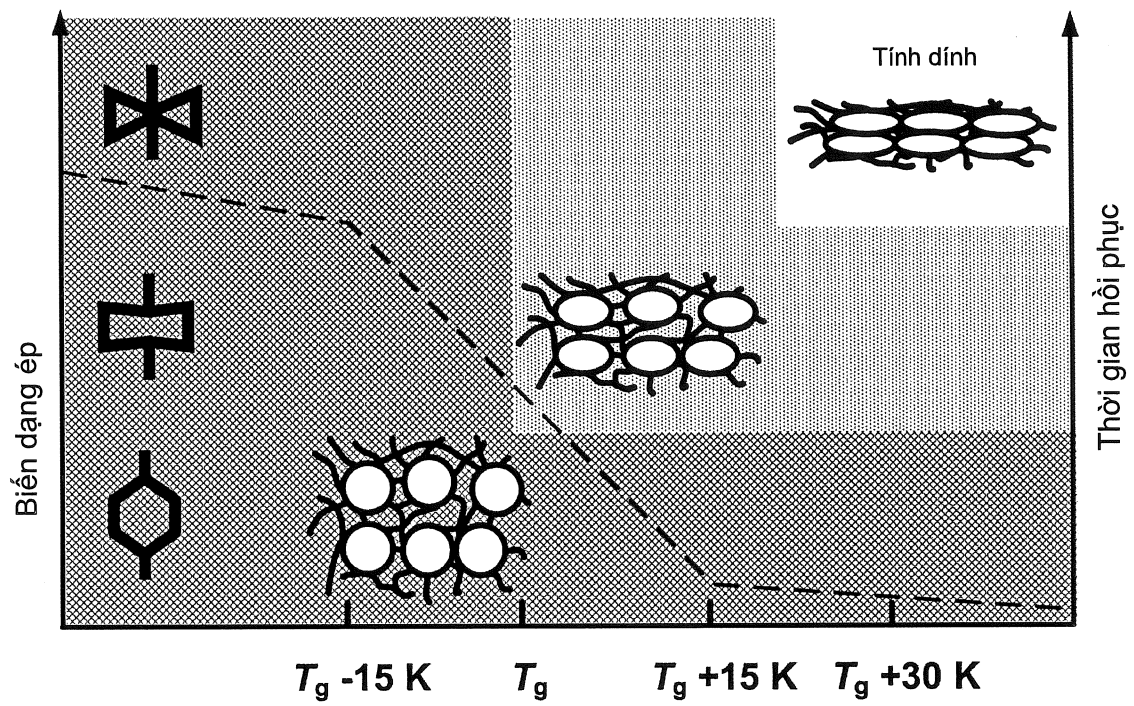


FIG. 18

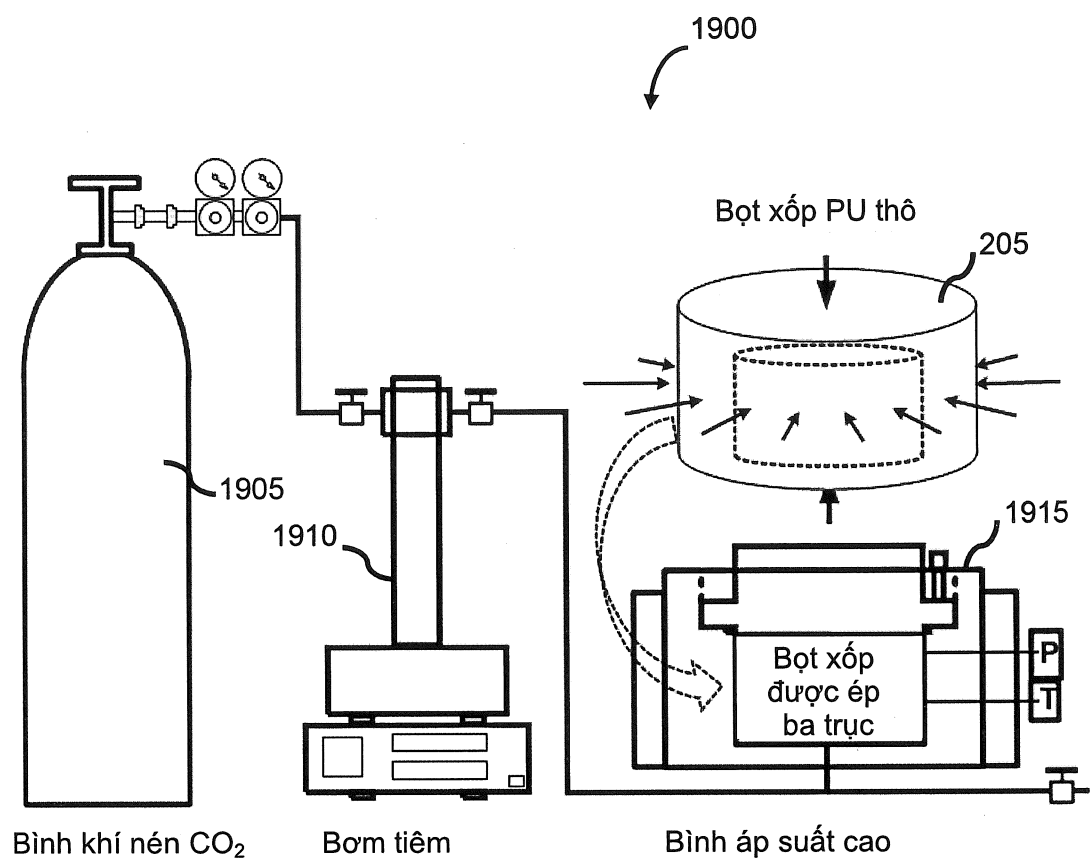


FIG. 19

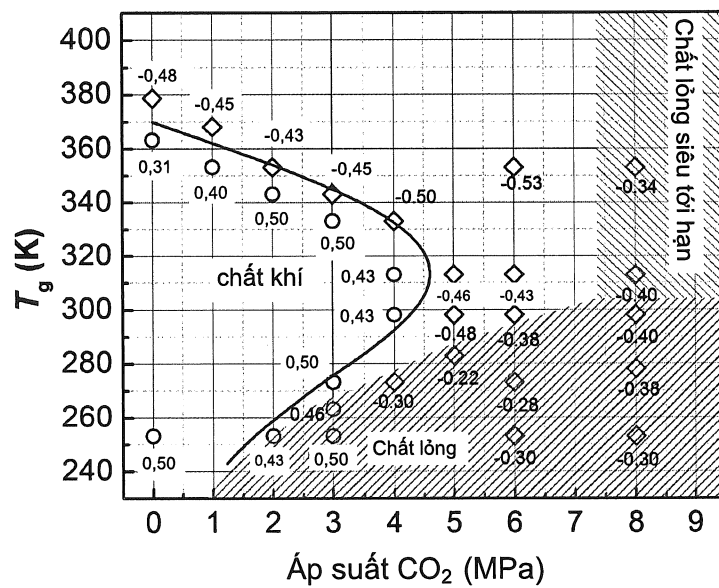


FIG. 20A

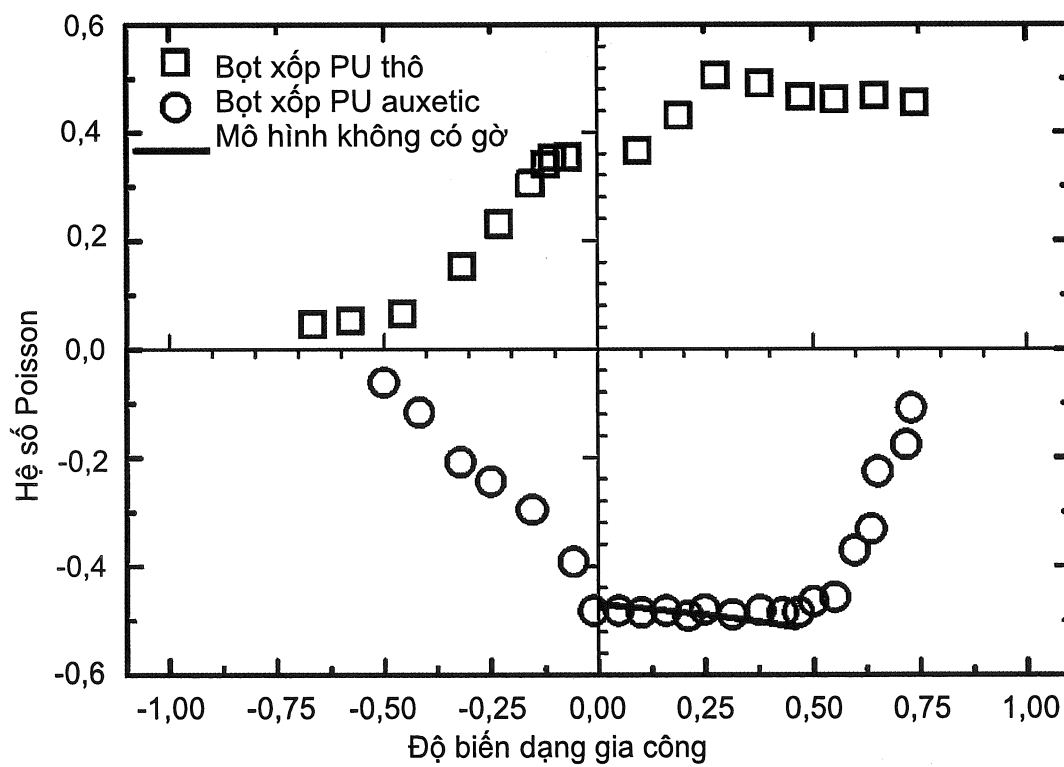


FIG. 20B

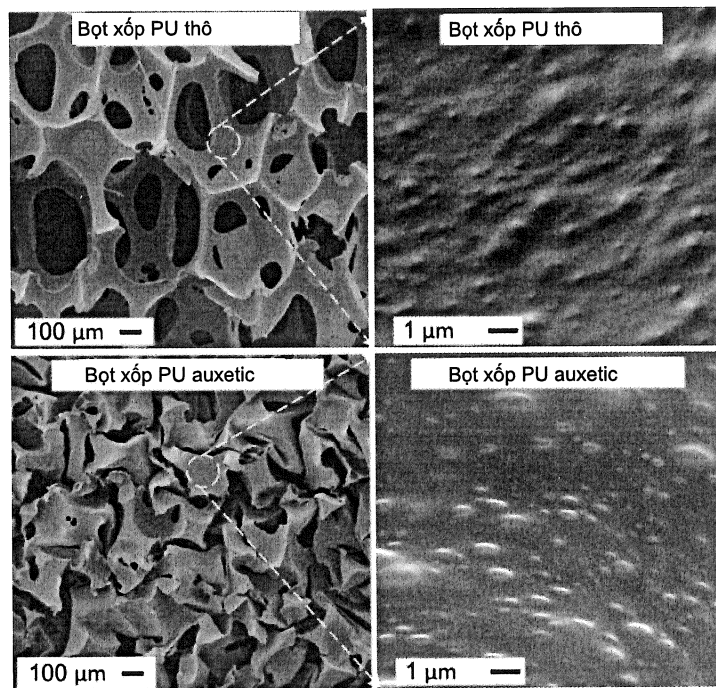


FIG. 20C

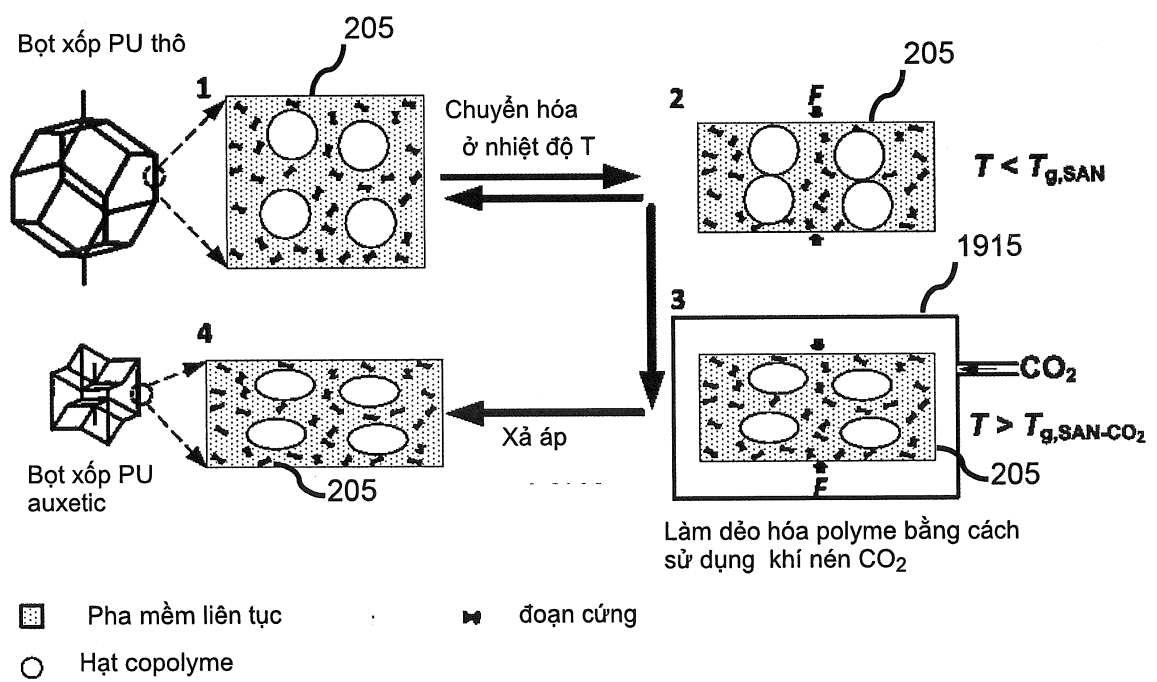


FIG. 20D

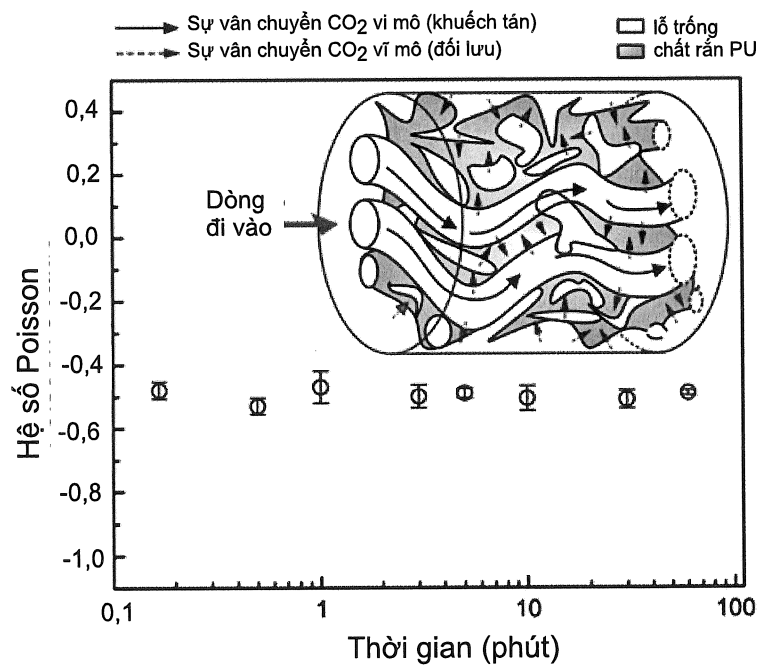


FIG. 21A

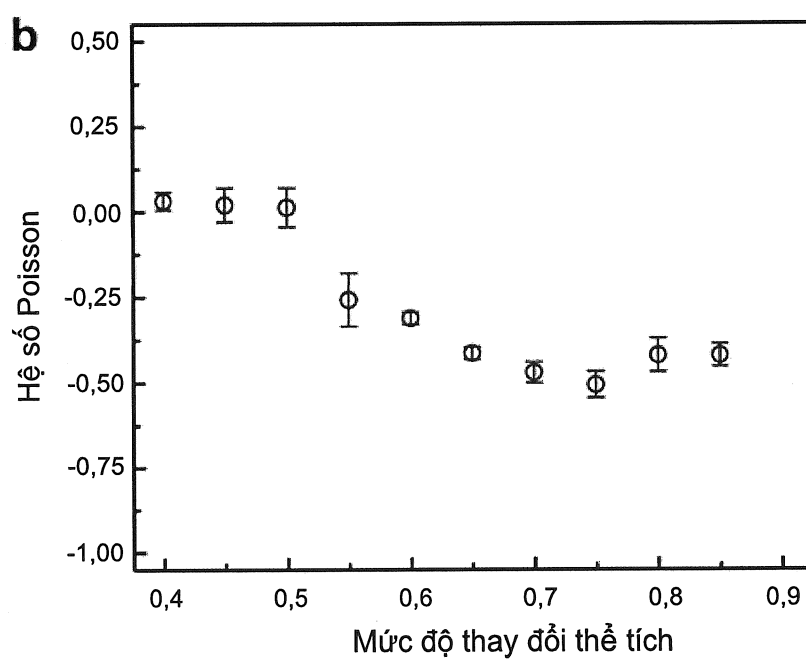


FIG. 21B

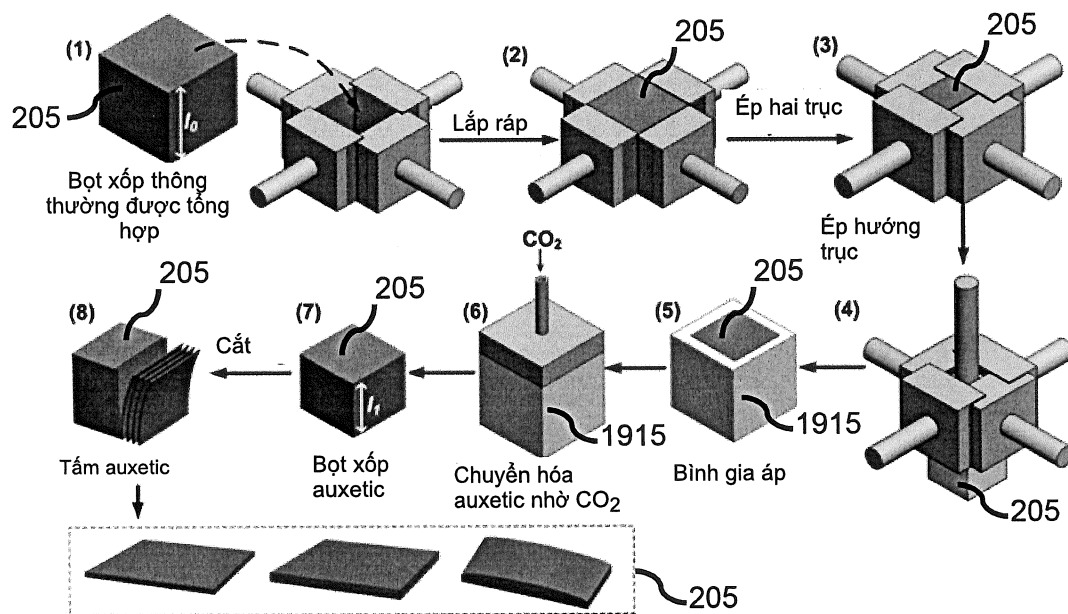


FIG. 22

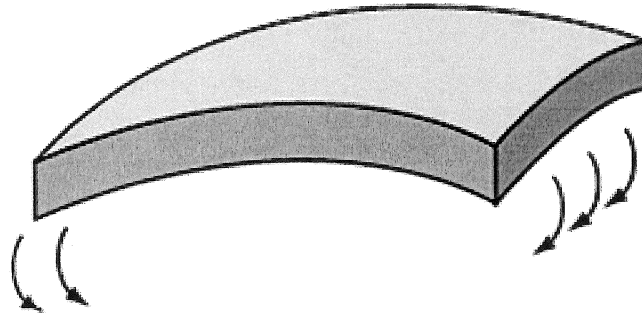


FIG. 23A

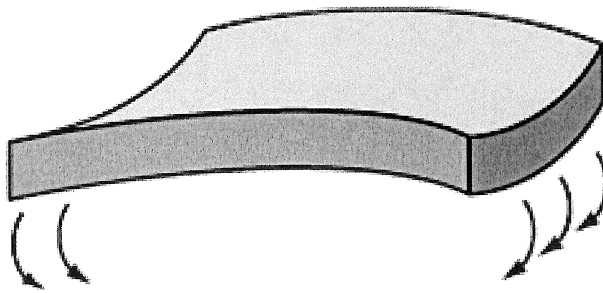


FIG. 23B

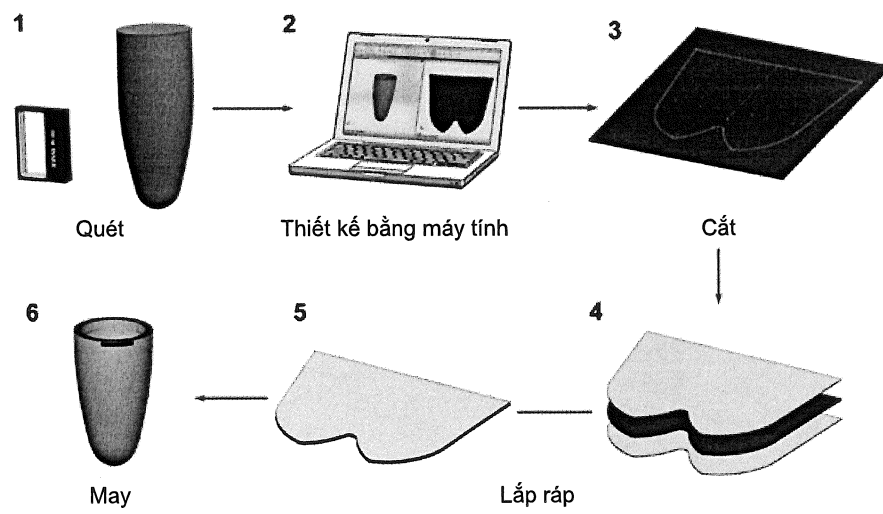


FIG. 24

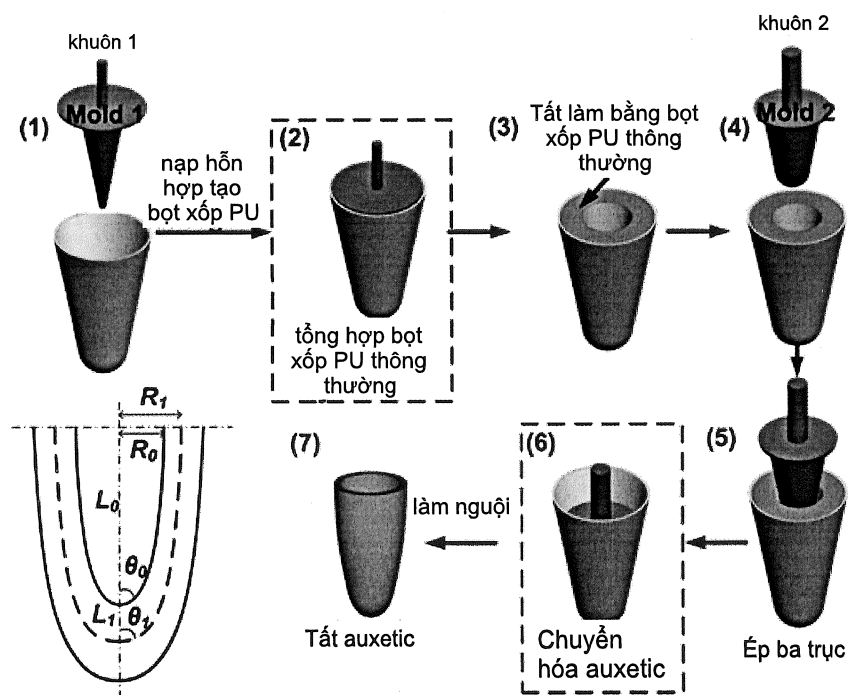


FIG. 25

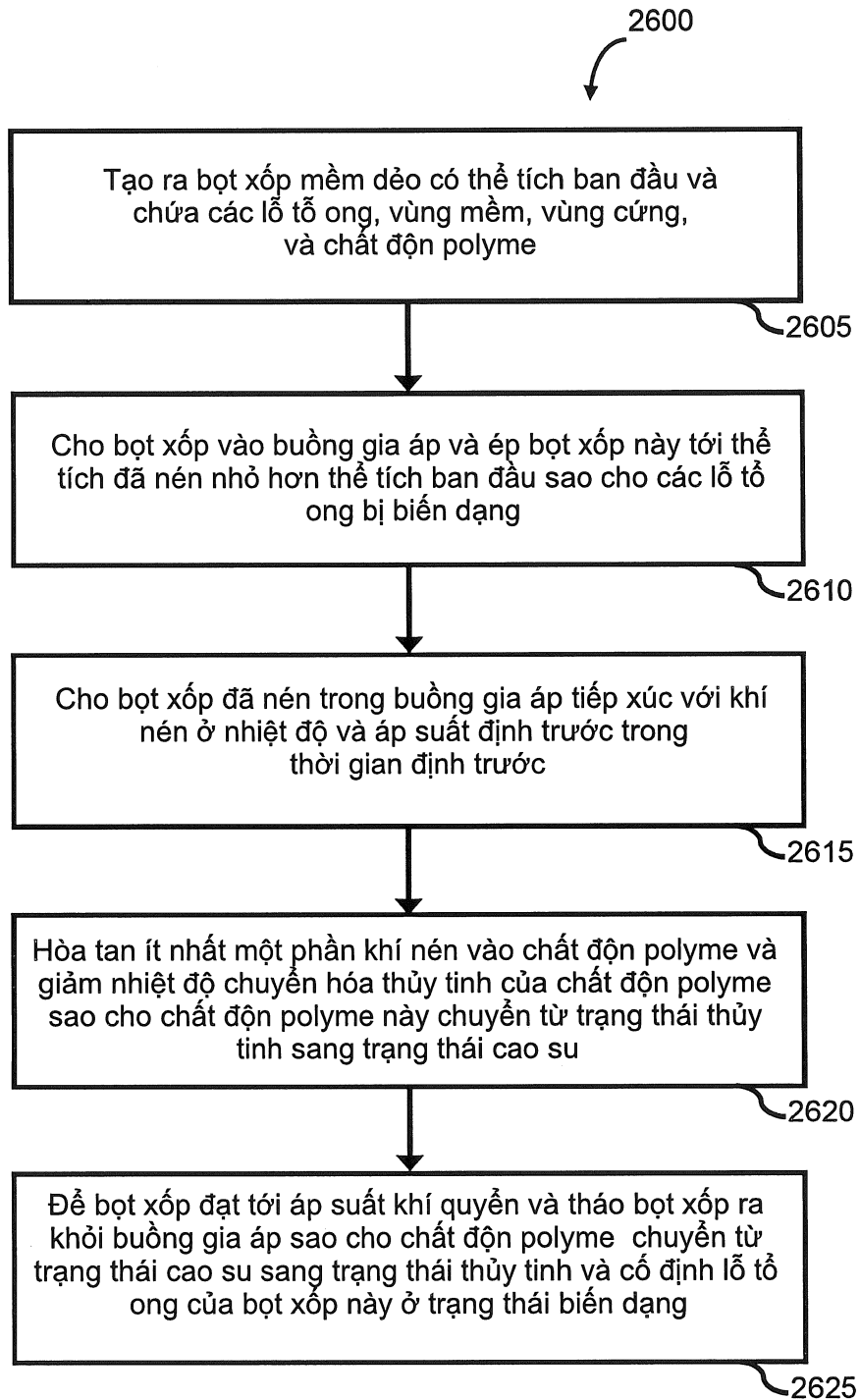


FIG. 26

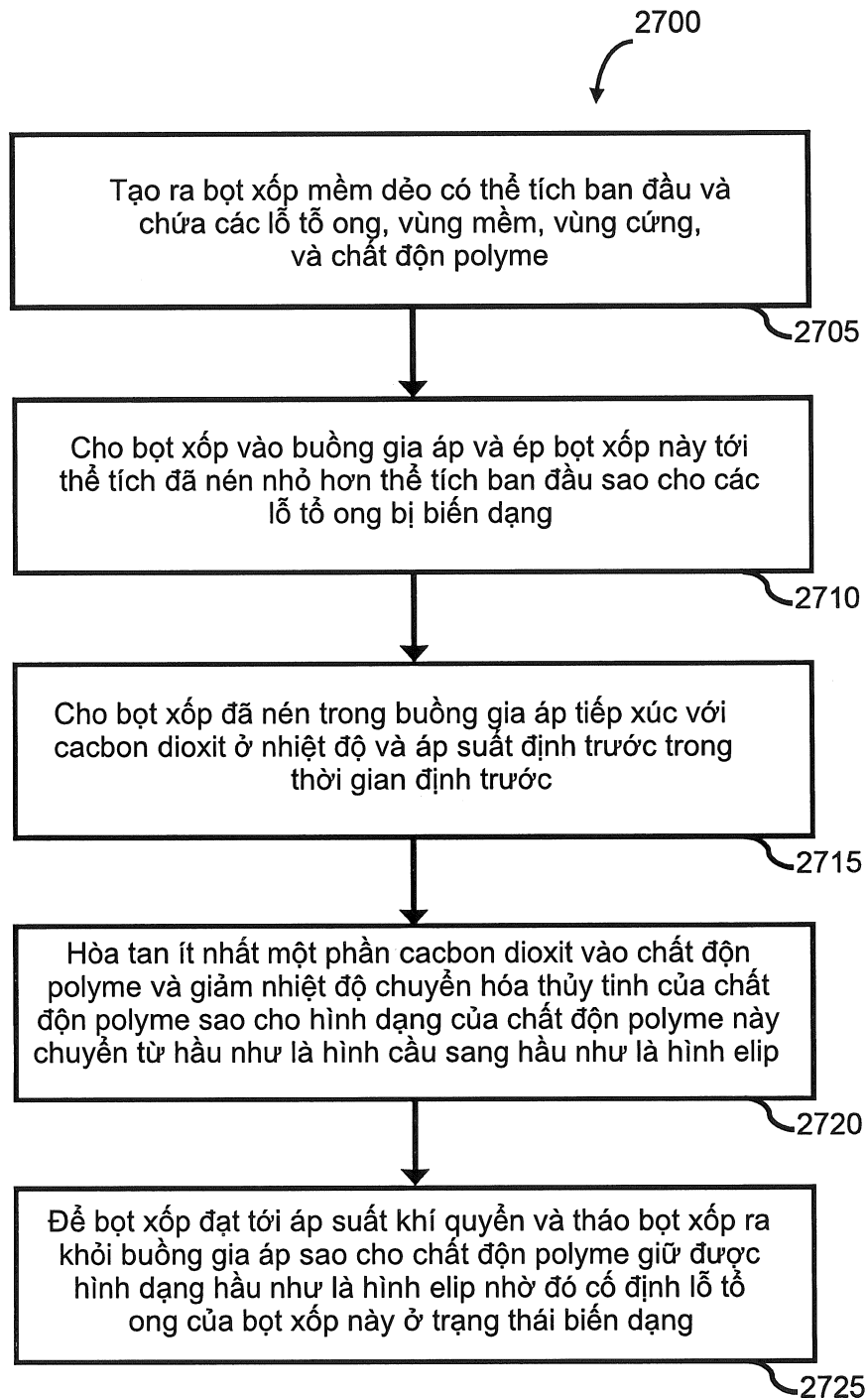


FIG. 27

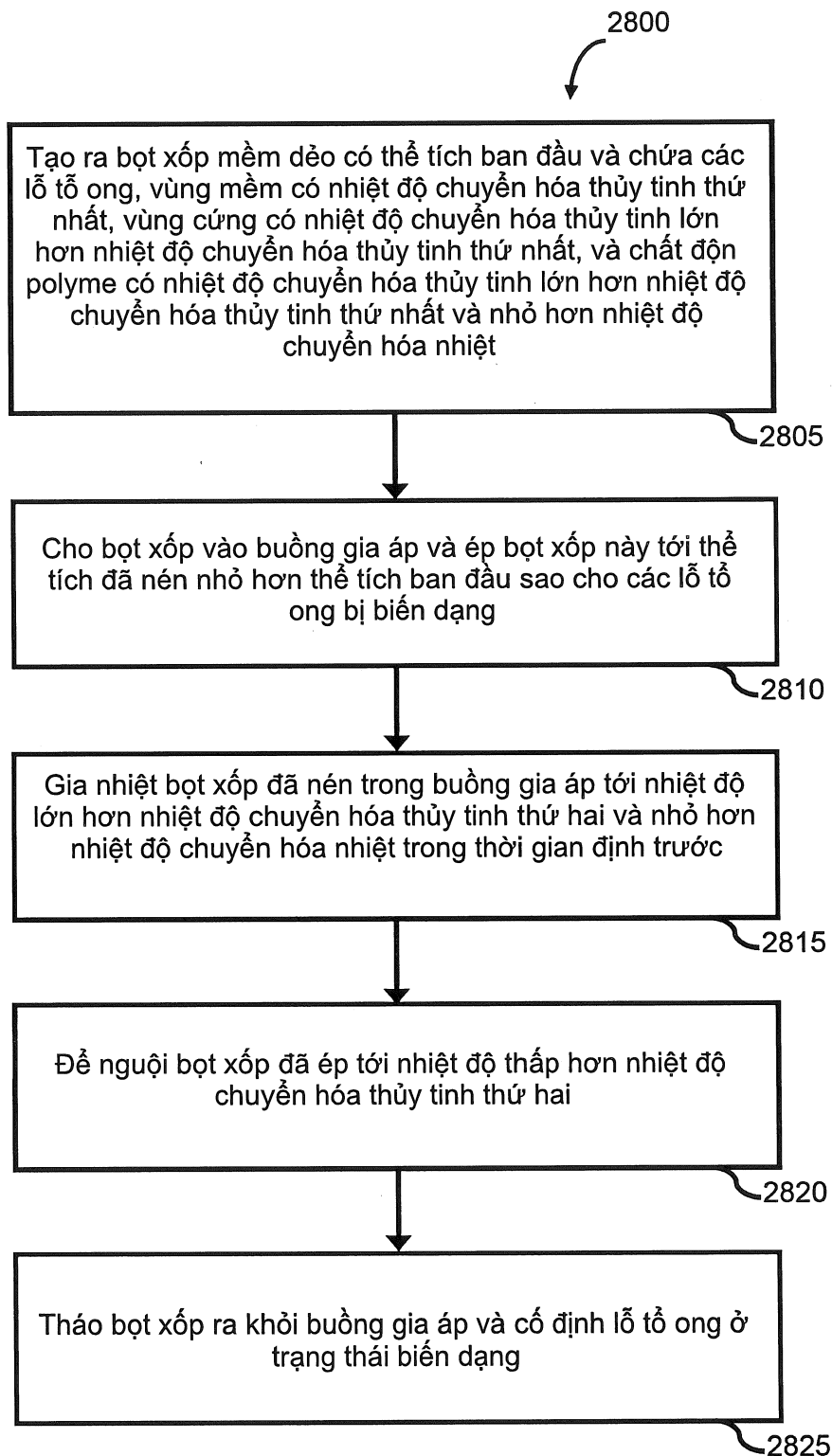


FIG. 28

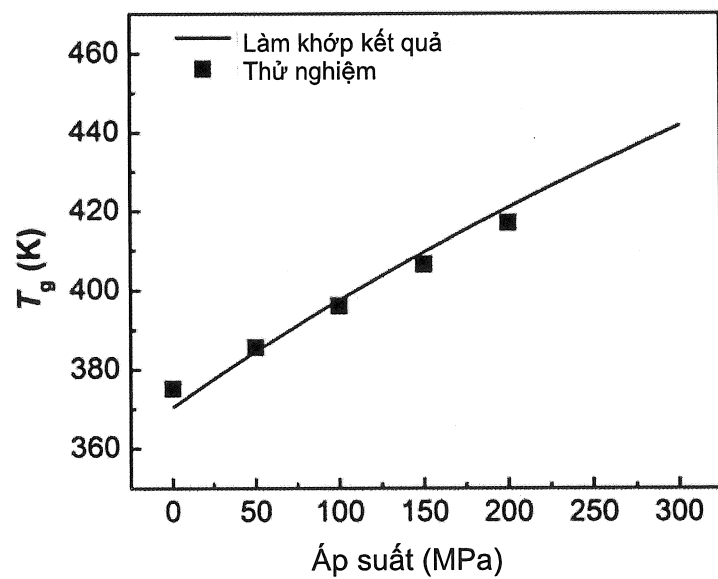


FIG. 29

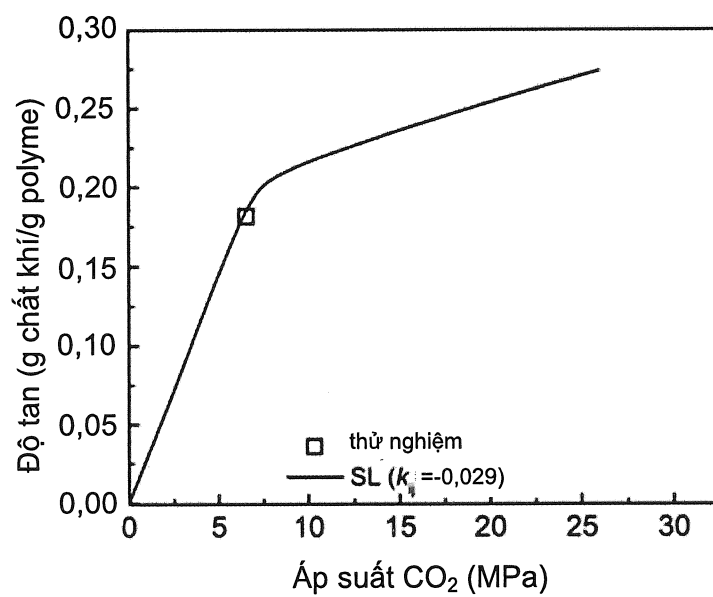


FIG. 30

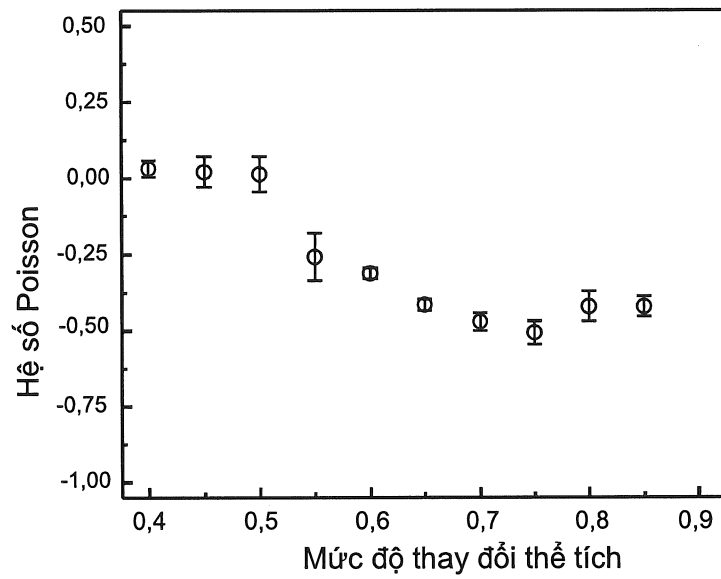


FIG. 31

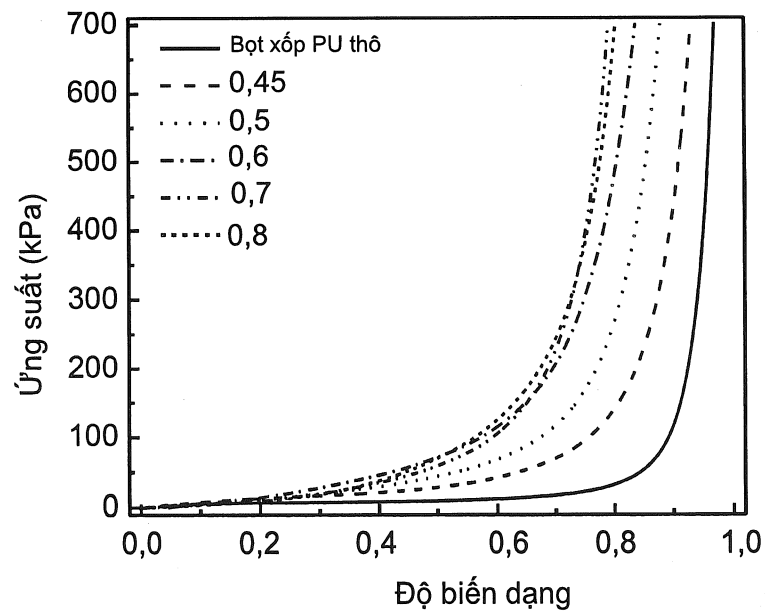


FIG. 32

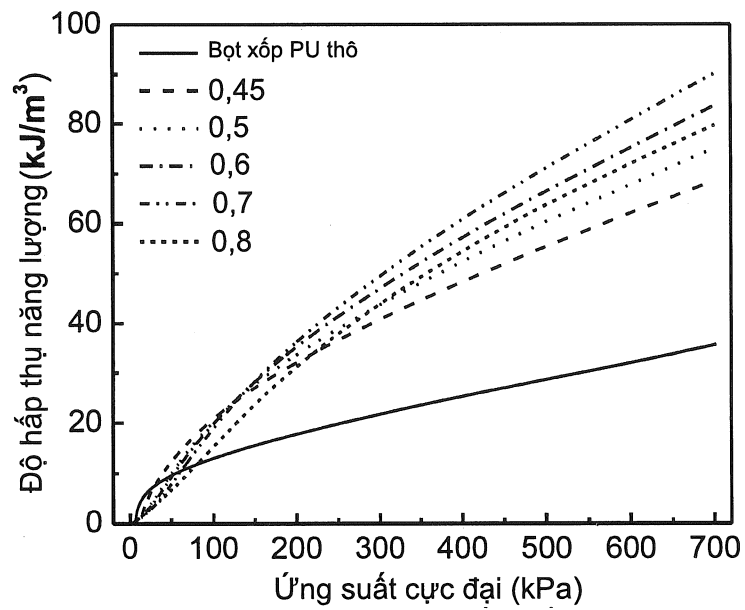


FIG. 33

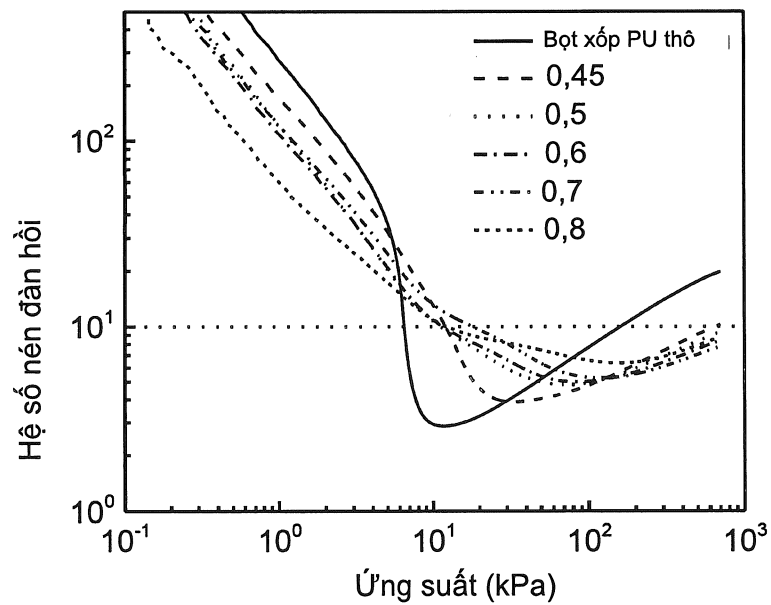


FIG. 34

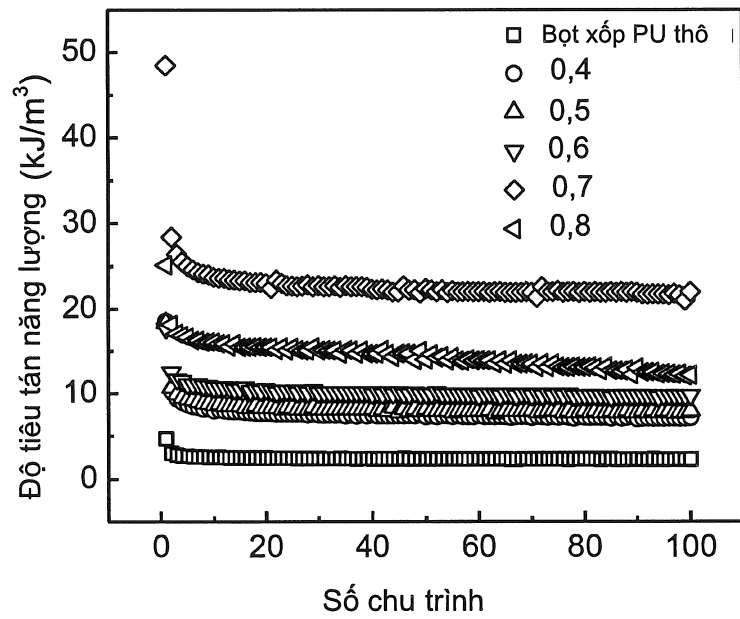


FIG. 35

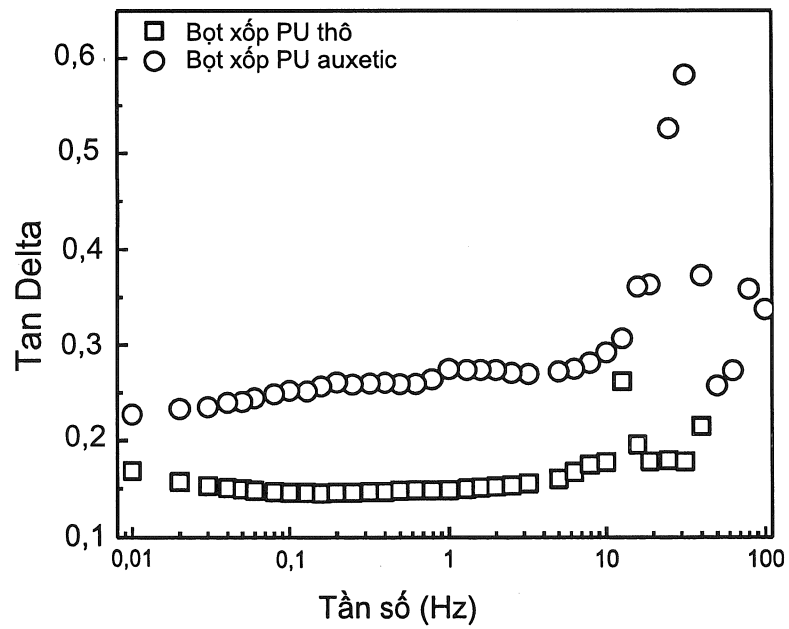


FIG. 36