



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

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

(11)



1-0024485

(51)⁷ C23C 24/04; C23C 26/00; C08J 7/06

(13) B

(21) 1-2013-00218

(22) 15/07/2011

(86) PCT/AU2011/000901 15/07/2011

(87) WO2012/006687 19/01/2012

(30) 2010903154 15/07/2010 AU

(45) 27/07/2020 388

(43) 26/08/2013 305A

(73) 1. COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH
ORGANISATION (AU)

Limestone Avenue, Campbell, Australian Capital Territory 2612 Australia

2. JAMES COOK UNIVERSITY (AU)

Townsville, Queensland 4811 Australia

(72) Andrew James POOLE (AU); Rocky DE NYS (AU); Peter KING (AU); Stefan
GULIZIA (AU); Mahnaz JAHEDI (AU).

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

(54) PHƯƠNG PHÁP BẢO VỆ BỀ MẶT POLYME CHỐNG BÁM BẮN, BỀ MẶT
POLYME VÀ HỖN HỢP POLYME CÓ TÍNH NĂNG CHỐNG BÁM BẮN

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp bảo vệ bề mặt polyme chống bám bắn, phương pháp này bao gồm các bước: nhúng trong bề mặt polyme các hạt có tính năng chống bám bắn, trong đó các hạt được nhúng trong bề mặt polyme nhờ cơ chế phun trong đó các hạt được gia tốc và phun lên bề mặt polyme với vận tốc phù hợp sao cho các hạt sẽ được nhúng trong bề mặt polyme, trong đó các hạt được nhúng trong bề mặt polyme không cần keo dính hoặc chất kết dính và các hạt này không tạo thành lớp liên tục trên bề mặt polyme.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp bảo vệ các bề mặt chống bám bẩn trong môi trường nước, như môi trường biển. Sáng chế còn đề cập đến bề mặt polyme được biến đổi theo sáng chế để có các tính năng chống bám bẩn. Sáng chế còn đề xuất hỗn hợp polyme có tính năng chống bám bẩn.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong văn cảnh của sáng chế, bám bẩn chỉ sự đóng bám hoặc sự tích tụ của chất không mong muốn trên bề mặt rắn, phổ biến nhất là trong môi trường nước. Sự bám bẩn có thể liên quan tới các sinh vật sống (được gọi là “bám bẩn sinh học”) hoặc các chất không sống về bản chất là các chất vô cơ hoặc hữu cơ. Bề mặt rắn được dự định nhằm thực hiện một số chức năng và sự bám bẩn có thể ngăn cản hoặc gây trở ngại cho chức năng đó. Sự bám bẩn cũng có thể làm phát sinh các vấn đề về môi trường hoặc sức khỏe. Vì các lý do này, sự bám bẩn tốt hơn được giảm bớt hoặc tránh được đồng thời.

Cụ thể, sự bám bẩn sinh học là vấn đề mang tính phổ biến cao ảnh hưởng đến tất cả các loại bề mặt ngầm do con người tạo ra. Sự bám bẩn sinh học có xu hướng xảy ra trong tất cả các môi trường nước, nhưng đặc biệt phổ biến trong các môi trường biển. Sự bám bẩn sinh học có ảnh hưởng kinh tế lớn đến tàu thuyền, các giàn dầu khí ngoài khơi, các nhà máy điện và khử mặn và nuôi trồng thủy sản.

Trước đây, một trong những biện pháp ngăn ngừa gần đây nhất được áp dụng chống lại sự bám bẩn sinh học là bọc (hoặc tạo lớp vỏ) của các tàu thuyền bằng gỗ bằng đồng và hợp kim đồng. Đồng và các hợp kim của nó có tác dụng đặc biệt trong việc tạo ra sự bảo vệ chống lại đa số sinh vật bám bẩn sinh học. Tuy nhiên, với sự ra đời của các tàu vỏ sắt, sự ăn mòn điện hóa giữa đồng và sắt trở thành vấn đề.

Các màng sơn có chứa thuốc diệt sinh vật trở thành thực tiễn tiêu chuẩn để bảo vệ các vỏ tàu và vẫn được tiếp tục sử dụng cho đến nay. Trong thế kỷ 20, các chế phẩm sơn dựa vào các thuốc diệt sinh vật có độc tố cao, hầu hết chứa tributyltin (TBT). Tuy nhiên, ngày nay việc sử dụng TBT trong sơn chống bám trên các tàu thuyền đã bị cấm bởi Tổ chức

Hàng Hải Quốc tế (International Maritime Organization (IMO)) do sự quan ngại về hậu quả về môi trường sinh thái của việc sử dụng tràn lan TBT. Trường hợp bất kỳ, nhược điểm nằm ở hệ thống sơn là cần phải sơn lại định kỳ. Hơn nữa, việc ngừng hoạt động để sơn lại tàu có thể còn gia tăng chi phí đáng kể cho các tàu thuyền thương mại.

Mặt khác, việc sử dụng lớp bọc bằng đồng và hợp kim đồng đã được chứng minh là có hoạt tính chống bám bẩn lâu dài và tiếp tục được sử dụng trong các ứng dụng nhất định, như trong giàn ống và chân của các giàn khoan dầu khí. Các hợp kim đồng-niken thường được ưu tiên hơn so với đồng tinh khiết do chúng có khả năng chống ăn mòn tốt hơn. Cũng đã biết các kim loại khác như kẽm là để tạo ra sự bảo vệ bám bẩn sinh học, trong lúc tác dụng của nó nói chung ngắn hơn so với đồng. Tuy nhiên, cách tạo lớp bọc/tạo lớp vỏ lại không gặp vấn đề này. Nói chung, kim loại/hợp kim được áp dụng dưới dạng ngói và các vấn đề có thể nảy sinh khi liên kết ngói với bề mặt vỏ, đặc biệt là liên quan tới các bề mặt được tạo dạng phức tạp hơn. Trong trường hợp này, cũng có thể cần phải điều chỉnh đặc biệt ngói.

Vấn đề này có thể được khắc phục nhờ phương pháp nêu trong tài liệu US 4,751,113. Patent này mô tả phương pháp phủ lớp phủ chống bám bẩn lên bề mặt tiếp xúc với bề mặt biển liên quan tới việc thổi mát dũa bề mặt, phủ bằng lớp keo dính và bít kín và lắng phủ lớp kim loại hoặc hợp kim liên tục bằng cách phun nhiệt các hạt kim loại nóng chảy hoặc bán nóng chảy vận tốc cao. Tuy nhiên, phương pháp này cũng gặp một số vấn đề, như sẽ được giải thích sau và việc phun nhiệt không thể áp dụng cho tất cả các vật liệu được sử dụng trong ngành hàng hải.

Trong tài liệu US 5,284,682, lớp phủ được phủ lên vỏ thuyền sử dụng lớp phủ kết dính rắn nhiệt dựa vào epoxy hai phần. Các hạt đồng hoặc hợp kim đồng được kết hợp thành keo dính bằng cách trộn trước các hạt thành chất tiền trùng hợp epoxy hoặc thành phần chất lỏng chứa chất hóa cứng polyamit trước khi phủ lên vỏ. Khi được áp dụng, lớp phủ dính được lưu hóa ở nhiệt độ môi trường. Các hạt hình tròn được thấy là có mật độ có lợi ở gần bề mặt của lớp phủ, giúp tạo nên một lớp ngoài chống ăn mòn và hình thành lớp oxit màu xanh lục có lợi cho việc ngăn không cho sinh vật biển bám bẩn.

Theo công bố đơn quốc tế số WO94/08840, sự phát triển của sinh vật biển bị ức chế bằng cách áp dụng chất kích thích hữu cơ dạng hạt vào lớp keo dính được tạo ra trên bề mặt

nền, keo dính này đang ở trạng thái chưa lưu hóa (tức là ướt). Các hạt đồng hoặc lưới dây đồng cũng có thể được phủ lên lớp keo dính. Chất kích thích hữu cơ di chuyển tới bề mặt của lớp này để tạo ra sự bảo vệ trước sự bám bẩn sinh học, có thể kết hợp với đồng nếu được sử dụng.

Một vấn đề liên quan tới kỹ thuật nêu trên là lớp phủ thường được sử dụng lại bị cứng và bị tách lớp, đặc biệt là khi lớp phủ được phủ lên kết cấu mềm. Ngoài sự tách lớp, sự tuần hoàn và thay đổi nhiệt độ có thể góp phần làm yếu các liên kết hóa học giữ chặt các hạt hoạt tính bên trong lớp phủ. Do hầu hết các kỹ thuật này liên quan tới các hạt hoạt tính bị tiêu do di chuyển qua lớp phủ và/hoặc qua sự mài mòn của lớp phủ, nên cũng cần phải áp dụng lại và lưu hóa lớp phủ mới. Điều này có thể làm mất thời gian và nhiệm vụ trở nên nặng nề.

Việc sử dụng phun nhiệt ở nhiệt độ cao để tạo ra lớp phủ bằng kim loại liên tục thường là phi thực tế vì các polyme có xu hướng bị ăn mòn do buộc phải tác dụng nhiệt kéo dài để tạo thành lớp phủ như vậy - hầu hết các polyme có các điểm nóng chảy tương đối thấp và điều này làm giới hạn các nhiệt độ để có thể được tác dụng một cách hiệu quả trong quá trình phun nhiệt. Chênh lệch lớn về hệ số giãn nở nhiệt giữa lớp phủ bằng kim loại và nền polyme có thể còn dẫn đến sự tách lớp, nếu nhiệt được áp dụng trong quá trình phun.

Phương pháp bảo vệ polyme và các vật liệu trên cơ sở polyme chống lại sự bám bẩn của sinh vật biển là vấn đề phức tạp bằng các phương pháp hiện hành, bao gồm cả việc khắc phục, không khắc phục một cách thỏa đáng vấn đề trên. Thiết bị hàng hải được làm từ các polyme phải được thiết kế thường xuyên và cần phải linh hoạt. Ví dụ các dải thu tín hiệu địa chấn là các cáp dài được bọc trong vỏ bọc bằng polyme, đôi khi dài hơn 10km, mà khi sử dụng, dải này được kéo phía sau tàu thuyền dùng để thăm dò địa lý. Các dải này chứa các bộ cảm biến và linh kiện điện tử để dò các xung siêu âm được phản xạ xa các kết cấu địa chất phía dưới đáy biển. Sự tích tụ của sinh khối do sự bám bẩn macro của các dải này có thể là vấn đề lớn vì nó sẽ gia tăng sức cản và ảnh hưởng đến phép đo. Tuy nhiên, trong trường hợp này, việc ngăn không cho sinh vật biển bám bẩn là một vấn đề phức tạp vì các lý do sau đây.

- Sự bám dính của sơn chống bẩn vào vỏ bọc bằng polyme nói chung là không thực tế do kích thước và hình dạng của dải. Sơn chống bẩn nói chung cũng không đủ mềm để duy trì sự bám dính vào vỏ bọc bằng polyme.

• Việc gắn lớp vỏ của đồng hoặc chất phi polyme khác lên nền polyme bị giới hạn bởi sự chênh lệch lớn về các tính chất vật lý, cụ thể là hệ số đàn hồi và sự biến dạng gãy. Việc tạo lớp vỏ làm giới hạn khoảng dịch chuyển mà có thể cần cho polyme mềm dẻo.

Do đó, cần phải có phương pháp tạo ra các tính năng chống bám bẩn vào bề mặt polyme mà không có các nhược điểm liên quan đến giải pháp kỹ thuật đã biết như được mô tả. Sáng chế được tin là có tác dụng đặc biệt trong việc giảm hoặc tránh được sự bám bẩn sinh học, cụ thể là sự bám bẩn sinh học, của bề mặt polyme.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, sáng chế đề xuất phương pháp bảo vệ bề mặt polyme chống bám bẩn, phương pháp này bao gồm các bước: nhúng các hạt có các tính năng chống bám bẩn vào bề mặt, trong đó các hạt được nhúng trong bề mặt polyme bằng cơ chế phun, trong đó các hạt được gia tốc và phun lên bề mặt polyme với vận tốc thích hợp, sao cho các hạt được nhúng trong bề mặt polyme, trong đó các hạt được nhúng trong bề mặt polyme mà không cần đến keo dính hoặc chất kết dính và trong đó các hạt không tạo thành lớp liên tục trên bề mặt polyme.

Ở đây thuật ngữ chống bám bẩn chỉ tính năng, nhờ đó sự tích tụ của các loài vô cơ và/hoặc hữu cơ trên bề mặt được giảm xuống hoặc tránh được tất cả các loài. Việc giảm hoặc ngăn ngừa sự tích tụ của các loài này trên bề mặt có thể có lợi vì nhiều lý do, như hiệu suất và/hoặc vệ sinh/sức khỏe. Các loài này có thể là những thứ như các hợp chất hữu cơ hoặc vô cơ mà tự biểu hiện là chất lắng phủ cặn hoặc ăn mòn.

Sáng chế được tin là có tác dụng đặc biệt trong việc giảm hoặc ngăn ngừa sự bám bẩn sinh học, tức là sự tích tụ của sinh vật không mong muốn trên bề mặt do bề mặt được tiếp xúc với một số dạng môi trường nước, bao gồm nước sạch, nước muối hoặc nước đã được ngưng tụ trên bề mặt. Các ví dụ về bám bẩn sinh học bao gồm sự tạo thành của các màng sinh học và tảo và sự tích tụ và quá trình tăng sinh của các vi sinh vật, như vi sinh vật *Legionella* mà gây ra chứng viêm phổi do nhiễm khuẩn. Sự bám bẩn sinh học cũng có thể do các loài “bám bẩn macro”, như con hàu, con trai, rong biển và các loài tương tự.

Sáng chế cũng đề xuất bề mặt polyme bao gồm các hạt đã nhúng có các tính năng chống bám bẩn, khi được sản xuất theo phương pháp theo sáng chế.

Sáng chế còn đề xuất hỗn hợp polyme có các tính năng chống bám bẩn, hỗn hợp polyme này bao gồm các hạt có các tính năng chống bám bẩn được nhúng trong bề mặt

polyme, trong đó các hạt không tạo thành lớp liên tục trên bề mặt polyme và trong đó một phần của các hạt được nhúng bên dưới bề mặt polyme và nối liền trực tiếp với bề mặt polyme.

Sáng chế còn đề xuất hỗn hợp polyme có các tính năng chống bám bẩn, hỗn hợp polyme bao gồm các hạt có các tính năng chống bám bẩn được nhúng trong bề mặt polyme, trong đó các hạt không tạo thành lớp liên tục trên bề mặt polyme và trong đó các hạt được nhúng trong các lỗm hoặc các hốc trong polyme được tạo ra do sự va đập của các hạt trên bề mặt polyme.

Khi so sánh với các phương pháp đã biết như phương pháp được mô tả trong tài liệu US 5,284,682, rõ ràng là các phương án khác nhau của sáng chế khác đáng kể về cách sắp xếp kết cấu của các hạt trong polyme và cơ chế nhờ đó các hạt được liên kết với polyme. Sở dĩ như vậy là do sáng chế không liên quan đến việc sử dụng keo dính hoặc chất kết dính để gắn các hạt chống bám bẩn lên bề mặt.

Phương pháp theo sáng chế nhằm khắc phục các nhược điểm của các giải pháp kỹ thuật đã biết bằng cách tạo chức năng cho các nền polyme để tạo ra các tính năng chống bám bẩn bằng cách gắn thích hợp các hạt hoạt tính vào polyme. Khi các hạt đã nhúng có xu hướng ít bị mài mòn và ăn mòn, đặc biệt là khi nền polyme thô và đàn hồi về mặt cơ học. Hơn nữa, nếu tính năng chống bám bẩn của bề mặt giảm bớt, thì tính năng này có thể được khôi phục một cách dễ dàng bằng cách phun bổ sung các hạt lên nền polyme theo phương pháp theo sáng chế. Cũng có lợi nếu các tính năng chống bám bẩn có thể đạt được và nếu cần thiết được phục hồi, mà không cần phải tạo ra kết cấu bằng lớp keo dính hoặc chất kết dính. Cũng có lợi là, các hạt có thể được nhúng trong polyme mà không gây tổn hại cho bề mặt polyme và với tải trọng cao thích hợp để đạt được tính năng mong muốn. Như được giải thích bên dưới, phụ thuộc vào các yếu tố khác, việc nhúng các hạt vào polyme có thể làm thay đổi các tính năng của polyme ở độ sâu mà các hạt được nhúng trong polyme. Các thay đổi đó có thể được phép xảy ra miễn là chúng không làm cho các tính năng chính của polyme bị thay đổi ở mức mà polyme trở nên không phù hợp với mục đích sử dụng của nó.

Theo phương án được ưu tiên, phương pháp theo sáng chế được thực hiện như một phần của thao tác bổ trợ, trong đó nền polyme mà trước đó được tạo chức năng để tạo ra các tính năng chống bám bẩn hoặc được sử dụng theo cách khác (tức là không được tạo mới)

được phun các hạt theo sáng chế, để tạo ra các tính năng chống bám bẩn. Thao tác bỏ trợ này có lợi là tạo chức năng cho bề mặt mà không cần áp dụng một hoặc nhiều lớp phủ chức năng trước khi phủ các hạt, như lớp phủ keo dính hoặc chất kết dính.

Các hạt này có thể tạo ra tính năng chống bám bẩn cho bề mặt polyme, trong đó chúng được nhúng vào qua cơ chế giải phóng hóa chất. Cơ chế giải phóng hóa chất phù hợp với mục đích của sáng chế bao gồm sự phân hủy các hạt, phản ứng của các hạt với một hoặc nhiều chất tham gia phản ứng và/hoặc giải phóng một hoặc nhiều hóa chất từ các hạt. Trong phương án này, do tính hiệu quả của các hạt đạt được là nhờ cơ chế giải phóng hóa chất, nên các hạt có thể là hữu hiệu về mặt chức năng mà không cần phải tiếp xúc trực tiếp với các loài chịu trách nhiệm trước sự bám bẩn. Điều này có nghĩa là các hạt này duy trì tính năng ngay cả khi chúng được nhúng trong polyme, sao cho không một bề mặt nào của các hạt xuất hiện ở hoặc nhô ra bên trên bề mặt polyme. Tuy nhiên, trong trường hợp này điều quan trọng là các hạt kết nối hờ với bề mặt polyme, sao cho khi sử dụng các thành phần chống bám bẩn được giải phóng từ các hạt sẽ tiếp xúc với môi trường nhờ sự di trú của các thành phần này tới bề mặt polyme và/hoặc do sự xâm nhập của môi trường. Có lợi là các hạt duy trì chức năng khi được nhúng vào phía dưới bề mặt polyme vì các hạt này sau đó được bảo vệ khỏi các điều kiện bề mặt mà thực chất có thể bị ăn mòn.

Theo sáng chế, các hạt được nhúng trong bề mặt polyme với mật độ phân bố hiệu quả để tạo ra các tính năng chống bám bẩn. Các hạt có thể có mặt như là các thực thể riêng biệt và/hoặc như các kết tập/các chùm hạt riêng biệt. Tuy nhiên, theo sáng chế điều quan trọng là đã phát hiện thấy rằng có thể đạt được các tính năng chống bám bẩn hiệu quả mà không cần phải tạo ra lớp bề mặt liên tục của vật liệu hoạt tính trên nền. Điều này mang lại một số lợi ích sau:

- Việc tránh phải tạo ra lớp chống bám bẩn liên tục giúp tránh được các vấn đề tách lớp gặp phải trong công nghệ bao bọc và che phủ khác.
- Tuổi thọ thực tế của bề mặt chức năng có thể được gia tăng vì các hạt hoạt tính được nhúng trong bề mặt và do đó được bảo vệ khỏi sự cọ mòn hoặc ăn mòn từ bề mặt lớp.
- Tuổi thọ thực tế của bề mặt chức năng có thể được gia tăng nhờ việc kiểm soát sự phân bố, tính khả dụng và vị trí của các hạt hoạt tính.

- Các lớp liên tục có thể giới hạn phạm vi dịch chuyển của nền bên dưới. Vấn đề này tránh được nhờ sử dụng phương pháp theo sáng chế.

- Việc sử dụng các hạt vật liệu hoạt tính thích hợp có thể ít tốn kém hơn để tạo ra lớp liên tục do thể tích vật liệu hoạt tính giảm cần để bảo vệ cùng diện tích bề mặt.

- Các hạt thường được nhúng trong bề mặt polyme bằng cách phun. Điều này cho phép phủ nhanh và do đó cho năng suất cao và cũng cho phép phủ nhanh lên các bề mặt có các hình dạng/profin phức tạp.

- Tổ hợp của hạt và nền polyme có thể được chọn mà không cần quan tâm đến các yêu cầu về lớp phủ liên tục thông thường so với sự bám dính của hạt/nền và sự cố kết của hạt/hạt.

Các nguyên tắc dưới đây của sáng chế có thể được áp dụng để tạo chức năng cho bề mặt polyme có các tính năng khác với các tính năng chống bám bẩn. Vì vậy, theo phương án khác, sáng chế đề xuất hỗn hợp polyme có tính năng chức năng bề mặt, hỗn hợp polyme này gồm các hạt có tính năng chức năng được nhúng trong bề mặt polyme, trong đó các hạt không tạo thành lớp liên tục trên bề mặt polyme và trong đó một phần của các hạt được nhúng bên dưới bề mặt polyme và nối liền trực tiếp với bề mặt polyme.

Theo phương án khác, sáng chế đề xuất hỗn hợp polyme có tính năng chức năng bề mặt, hỗn hợp polyme bao gồm các hạt có tính năng chức năng được nhúng trong bề mặt polyme, trong đó các hạt không tạo thành lớp liên tục trên bề mặt polyme và trong đó các hạt được nhúng trong các lỗm hoặc các hốc trong polyme được tạo thành do sự va đập của các hạt trên bề mặt polyme.

Trong các phương án này, hỗn hợp polyme thường có hệ số đàn hồi không lớn hơn 3000Mpa, ví dụ không lớn hơn 2000Mpa.

Trong toàn bộ phần mô tả và yêu cầu bảo hộ sau đây, trừ khi văn cảnh nêu rõ khác, từ “bao gồm” và các từ tương tự như “gồm có” và “gồm”, sẽ được hiểu là bao gồm số nguyên hoặc bước hoặc nhóm các số nguyên hoặc các bậc chứ không loại trừ số nguyên hoặc bậc bất hoặc nhóm của số các nguyên hoặc các bậc.

Trong bản mô tả này việc viện dẫn đến bất kỳ ấn phẩm có trước nào (hoặc thông tin có được từ nó) hoặc vấn đề bất kỳ đã biết, không được và không nên được coi là sự xác nhận hoặc thừa nhận hoặc dạng gợi ý bất kỳ rằng ấn phẩm có trước đó (hoặc thông tin có

được từ nó) hoặc vấn đề đã biết đó tạo thành một phần của kiến thức chung trong lĩnh vực kỹ thuật mà bản mô tả này đề cập đến.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Sáng chế được mô tả dựa vào các hình vẽ kèm theo, trong đó:

Các hình vẽ từ Fig.1 đến Fig.3 là hình vẽ thể hiện một phương án sáng chế. Các hình vẽ này thể hiện hạt có tính năng chống bám bẩn được nhúng trong bề mặt polyme để thay đổi các mức độ;

Fig.4 là vi ảnh quét điện tử như được nêu trong ví dụ 1;

Fig.5 là biểu đồ dạng cột thể hiện các kết quả thu được trong ví dụ 1;

Fig.6 là vi ảnh quét điện tử như được nêu trong ví dụ 2;

Fig.7 là biểu đồ dạng cột thể hiện các kết quả thu được trong ví dụ 2;

Fig.8 là vi ảnh điện tử thứ cấp như được nêu trong ví dụ 3;

Fig.9 là vi ảnh điện tử tán xạ ngược như được nêu trong ví dụ 4;

Fig.10 là sơ đồ thể hiện các kết quả thu được trong ví dụ 5;

Fig.11 là sơ đồ thể hiện các kết quả thu được trong ví dụ 6;

Fig.12 là sơ đồ thể hiện các kết quả thu được trong ví dụ 7;

Fig.13 là vi ảnh quang như được nêu trong ví dụ 8; và

Fig.14 là ảnh kỹ thuật số như được nêu trong ví dụ 9.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề xuất phương pháp ngăn không cho các loài bám bẩn tích tụ trên bề mặt polyme mà có thể xảy ra khi các vật liệu này được sử dụng và được tiếp xúc với môi trường bám bẩn tiềm năng. Sáng chế có thể có tác dụng đặc biệt trong việc ngăn ngừa sự bám bẩn sinh học, như bám bẩn sinh học biển, có thể xảy ra khi bề mặt polyme tiếp xúc với môi trường biển.

Sáng chế thu được tác dụng chống bám dính bằng cách nhúng các hạt có tác dụng chống bám bẩn trong bề mặt. Các hạt được nhúng trong bề mặt polyme nhờ việc thấm vào bề mặt polyme. Có lợi là, không một chất dính hoặc chất kết dính được sử dụng hoặc cần để duy trì vị trí của các hạt trong polyme.

Để đạt được hiệu quả trong việc tạo ra tính năng chống bám bẩn, ít nhất một số hạt phải được nhúng trong bề mặt polyme sao cho khi sử dụng chúng sẽ tiếp xúc với, hoặc tiến

tới tiếp xúc với môi trường. Các hạt có thể nhô ra khỏi bề mặt polyme và/hoặc được nhúng bên dưới bề mặt polyme. Trong trường hợp sau đây, để có hiệu quả các hạt cần được liên kết trực tiếp (hở) với bề mặt polyme nhờ rãnh mở đầu được tạo ra trong polyme để hạt này được nhúng trong đó.

Mật độ phân bố các hạt (hoặc các chùm hạt) trên bề mặt polyme có thể thay đổi, ngoài các điều kiện khác, phụ thuộc vào xu hướng của các loài bám bẩn, ví dụ các sinh vật biển, để hoặc tiếp xúc hoặc nhúng vào polyme (bản chất của môi trường mà bề mặt polyme được tiếp xúc có liên quan) và vào mức độ/tuổi thọ cần thiết của sự bảo vệ chống bám bẩn. Mật độ phân bố thỏa đáng và tối ưu có thể được xác định bằng thử nghiệm hoặc kiểm nghiệm và sai số. Về mặt này, sự bảo vệ đối với chống bám bẩn có thể được đo so với bề mặt polyme tương ứng mà đã được cải biến theo sáng chế.

Các hạt được sử dụng trong sáng chế công hiệu về mặt chức năng đối với việc ngăn ngừa bám bẩn. Các hạt có thể là các hạt vô cơ và/hoặc hữu cơ, như các hạt đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật về sở hữu các tính năng chống bám bẩn. Ví dụ, liên quan đến việc chống bám bẩn của sinh vật biển, các hạt đồng và các hợp chất và các hợp kim của chúng (ví dụ các hợp kim đồng-niken), kẽm và các hợp kim và các hợp chất của chúng được ưu tiên. Theo một phương án, đồng thau, hợp kim đồng thiếc, được sử dụng vì mức giải phóng hóa chất của đồng bên trong hợp kim này là tương đối thấp, nhờ đó kéo dài tuổi thọ thực tế của các bề mặt được nhúng tẩm các hạt này. Tuy nhiên, vật liệu bất kỳ có các tính năng chống bám bẩn có thể được sử dụng miễn là nó có thể sử dụng được ở dạng bột, có thể được tạo ra dưới dạng bột hoặc có thể được phun mù bằng súng phun và không thoái biến do nhiệt trong quá trình phun.

Các loại hạt khác mà có thể được sử dụng để ngăn ngừa hoặc giảm bớt bám bẩn sinh học bao gồm các hạt, peptit, chitosan, bạc, TiO_2 và ZnO . Các hạt này đã cho thấy có tác dụng đặc biệt hiệu quả chống lại sự bám bẩn của vi sinh vật.

Các hạt hoạt tính thích hợp khác bao gồm các chất quang xúc tác và các hóa chất (tốt hơn là các hóa chất hữu cơ) được làm bất động bên trong nền rắn, mà có chức năng làm các hạt giải phóng có kiểm soát.

Theo phương án được ưu tiên, phương pháp có thể được thực hiện với hai hoặc nhiều thành phần hoạt tính hoặc bên trong cùng hạt (ví dụ hạt có thể được tạo thành từ ít nhất hai

thành phần hoạt tính như hợp kim trên cơ sở đồng và kẽm) hoặc hỗn hợp của các hạt riêng biệt.

Nói chung, hạn chế duy nhất về cỡ hạt là nó phải nằm trong khoảng cho phép các hạt được gia tốc tới vận tốc đủ cao để đạt được việc nhúng trong polyme đã chọn. Ví dụ, phạm vi của cỡ hạt tối ưu để phun lạnh là nằm trong khoảng từ 1 đến 100 μm , trong lúc giới hạn trên đối về cỡ hạt có thể lên tới 200 μm hoặc cao hơn. Tuy nhiên, con số này được đưa ra chỉ để minh họa thực tế chung, mà không phải để giới hạn. Phạm vi của cỡ hạt thích hợp chủ yếu phụ thuộc vào quy trình, nguyên liệu dạng bột và polyme. Ví dụ, đối với một số ứng dụng chống bám bẩn nhất định, có thể được coi là có lợi nếu phun các hạt nhỏ hơn 1 μm , bao gồm các hạt nano. Ở đây, hạt nano được tạo ra là hạt có kích thước nhỏ hơn 100nm. Trong văn cảnh này, các hạt nano của peptit, chitosan, bạc, TiO_2 và ZnO đã thể hiện hiệu quả đặc biệt chống bám bẩn của vi sinh vật, do chúng tương tác với các tế bào thông qua nhiều cơ chế. Trừ khi được quy định theo cách khác, cỡ hạt trung bình liên quan đến đường kính trung bình lớn nhất của tập hợp các hạt ít nhất là 20 khi được đo sử dụng vi ảnh quét điện tử.

Lượng hạt được nhúng trong nền polyme phải là lượng sao cho các hạt không ảnh hưởng quá mức tới các tính năng cần thiết mà polyme cần sở hữu dựa vào việc sử dụng có chủ định của nó. Ví dụ, hệ số đàn hồi của nền polyme về cơ bản phải không bị ảnh hưởng. Một số thay đổi về các tính năng của polyme có thể được phép phụ thuộc vào bối cảnh sử dụng. Nói chung, tuy nhiên, các tính năng liên quan của polyme sẽ thay đổi với mức không lớn hơn 50%, tốt hơn là không lớn hơn 30% và thậm chí tốt hơn là không lớn hơn 10%, theo sự kết hợp của các hạt trong polyme.

Lượng hạt được sử dụng theo sáng chế ít nhất là lượng cần để truyền các tính năng chức năng cần thiết vào nền polyme, có tính tới profin đóng bám của các hạt trên và bên trong nền. Nói chung, dựa vào diện tích bề mặt của nền, lượng hạt ít nhất là 5g/m², tốt hơn nữa ít nhất là 10g/m² và thậm chí tốt hơn nữa ít nhất là 50g/m². Nói chung, lượng hạt ở bề mặt là không lớn hơn 300g/m², ví dụ không lớn hơn 200g/m². Các lượng hạt ở bề mặt cao hơn bắt đầu ảnh hưởng bất lợi đến các đặc tính khối của polyme.

Polyme có thể là thành phần riêng, tức là thành phần được tạo thành từ polyme và trong trường hợp này, polyme sẽ được chọn dựa vào các tính năng vốn có của nó, như độ mềm dẻo và/hoặc độ đàn hồi. Theo cách khác, polyme có thể là lớp được tạo ra bên trên nền

khác. Trong trường hợp này, lớp có thể là lớp ngoài tức là thường xuất hiện như một phần của sản phẩm hoặc thành phần của sản phẩm. Lớp này dễ được xử lý theo sáng chế để tạo ra các tính năng chống bám bẩn. Theo cách khác, lớp polyme có thể được phủ lên một nền khác với dự định cụ thể là sau đó sẽ tạo chức năng cho lớp polyme để tạo ra các tính năng chống bám bẩn. Điều này có thể được thực hiện, ví dụ, để truyền các tính năng chống bám bẩn cho bề mặt nền tức là về bản chất không phải là polyme và do đó không bị ảnh hưởng bởi phương pháp xử lý theo sáng chế. Ví dụ, có thể phủ lớp phủ polyme lên nền kim loại và sau đó nhúng các hạt vào lớp phủ polyme theo sáng chế để đạt được các tính năng chống bám bẩn.

Theo sáng chế, các hạt được gia tốc và phun lên bề mặt polyme với vận tốc thích hợp, sao cho các hạt được nhúng trong bề mặt polyme. Không cần phải tiến hành xử lý phun sau bề mặt để gây ra phản ứng hóa học, lưu hóa hoặc đóng rắn. Thực chất, như đã lưu ý, các tính năng khối của nền polyme tốt hơn là về cơ bản được giữ nguyên sau khi nhúng các hạt.

Cơ chế nhờ đó các hạt được nhúng trong polyme liên quan tới sự biến dạng của polyme và “giữ” các hạt. Động năng của các hạt bị tiêu tan khi va đập với bề mặt polyme thông qua sự biến dạng của polyme và điều này cho phép ít nhất một phần hạt xuyên qua bề mặt polyme. Polyme cần có các tính năng đàn hồi thích hợp sao cho sự biến dạng của polyme được khôi phục một phần làm giảm bớt đường kính của đường dẫn, mà từ đó hạt đi vào lớp xuống mức nhỏ hơn đường kính của hạt, nhờ đó giữ (tức là sự gắn dính cơ học) hạt bên trong polyme. Trong lúc không muốn ràng buộc bởi lý thuyết, cần lưu ý rằng, ít nhất một phần của động năng tác động lên hạt được biến đổi thành nhiệt, nhờ đó gia tăng nhiệt độ bề mặt cục bộ của polyme và trong các polyme dẻo nhiệt giúp hạt xuyên vào polyme dễ dàng hơn. Độ đàn hồi được nói đến, thực tế có thể là nhót đàn hồi, nhờ đó sự biến dạng của polyme do sự va đập của các hạt chỉ được phục hồi một phần, tuy nhiên điều này vẫn đủ để giữ chặt các hạt bên trong nền polyme.

Cơ chế thực hiện phương pháp theo sáng chế được thể hiện trên các hình vẽ từ Fig.1 đến Fig.3. Các hình vẽ từ Fig.1 đến Fig.3 là các hình vẽ mặt cắt ngang, cả hai hình vẽ đều thể hiện hạt đã nhúng (1) trong bề mặt polyme (2). Ban đầu, hạt có thể có dạng hình cầu, không hình cầu hoặc hình dạng không đều. Khi hạt va đập xuyên vào bề mặt (2) làm cho polyme biến dạng (3). Trên Fig.1 hạt đã xuyên đủ sâu tới mức nó bị giữ kiểu vật lý. Vỏ nang

bao hạt bởi polyme bị biến dạng ngăn không cho hạt này bật lên khỏi bề mặt. Sẽ là lý tưởng hóa quy trình này ở mức độ nhất định khi giả sử rằng tất cả các hạt sẽ nhúng vào y hệt nhau, như được thể hiện trên Fig.1. Thực tế thì độ xuyên sâu và sự biến dạng của nền và hạt sẽ thay đổi phụ thuộc vào vận tốc và góc va đập, cỡ hạt, loại polyme và nguyên liệu dạng hạt. Thường thì, có thể thấy rằng, bên trong của cùng một dòng phun hạt, một số hạt xuyên tới độ cao của nền polyme (Fig.2) hoặc sâu hơn dưới bề mặt này, như được thể hiện trên Fig.3, trong lúc các hạt khác xuyên tới mức thấp hơn, như được thể hiện trên Fig.1. Tuy nhiên, với sự biến dạng đầy đủ của nguyên liệu polyme xung quanh hạt, thì hạt được giữ tại chỗ mà không bị bật lên.

Khi một hạt đã dính vào bề mặt polyme, thì các hạt tiếp theo còn làm cho hạt này tiếp tục đi xuống. Phụ thuộc vào các điều kiện phun mà các hạt thứ cấp này có thể trở nên cũng được nhúng vào do sự biến dạng tổng thể của bề mặt có được từ những lần va đập. Theo cách khác, các hạt này chỉ có thể được liên kết lỏng và có xu hướng rơi ra.

Với việc ghi nhớ các nguyên tắc dưới đây, theo đó các hạt được dự định để được nhúng trong nền polyme, thì sự thích hợp của polyme nhất định cần được xử lý theo sáng chế có thể được hiểu và được đánh giá một cách dễ dàng. Về mặt này có thể cần phải tính đến mức độ mà ở các điều kiện hiện hành, ở các điều kiện đó, các hạt được phun lên bề mặt polyme ảnh hưởng đến các đặc tính của polyme. Ví dụ, việc phun có thể dẫn đến nóng cục bộ polyme và điều này có thể ảnh hưởng đến các tính năng liên quan của polyme như hệ số đàn hồi và độ cứng bề mặt. Điều này thực sự là có lợi đối với việc làm cho polyme miễn cảm hơn với các hạt được nhúng trong nó, tất nhiên miễn là polyme duy trì được các đặc tính biến dạng thích hợp để giữ các hạt một khi được nhúng vào. Tuy nhiên, mọi thay đổi (không thể đảo ngược) đối với các đặc tính của polyme cần được xem xét một cách cẩn thận dựa vào các nguyên tắc của sáng chế để đạt được các tính năng chống bám bẩn và dựa vào mục đích sử dụng polyme và do đó dựa vào các tính năng bắt buộc của nó.

Nền polyme, trong đó các hạt cần được nhúng tốt hơn là mềm dẻo với hệ số đàn hồi không lớn hơn 3000Mpa, ví dụ không lớn hơn 2500Mpa được đo ở nhiệt độ trong phòng. Hệ số đàn hồi có thể là không lớn hơn 2000Mpa, không lớn hơn 1500Mpa, không lớn hơn 1000Mpa hoặc không lớn hơn 800Mpa. Để đạt được mục đích của sáng chế, hệ số đàn hồi bao gồm môđun Young và môđun lưu giữ, được đo theo phương pháp được mô tả trong ví

dụ 10. Tuy nhiên, sáng chế có thể được thực hiện với nhiều polyme cứng phụ thuộc vào các đặc tính của các hạt và vận tốc va đập được sử dụng để nhúng các hạt, nếu các đặc tính này ảnh hưởng tới các tính năng liên quan của polyme ảnh hưởng đến việc nhúng các hạt. Các polyme có hệ số đàn hồi không lớn hơn 2000Mpa được đo ở nhiệt độ trong phòng có thể được ưu tiên do khả năng nạp tải của nó với mật độ hạt cao phù hợp so với các polyme cứng hơn, như polycacbonat. Các yếu tố khác, như độ cứng bề mặt (như được đo bằng phương pháp đo độ cứng Shore D2) cũng có thể ảnh hưởng đến tải trọng của hạt mà có thể đạt được đối với polyme. Độ cứng Shore D2 nhỏ hơn 75 và tốt hơn nữa là nhỏ hơn 70 được ưu tiên cho phép các tải trọng hạt cao hơn (ví dụ lớn hơn 30g/m²).

Quy trình của sáng chế có thể được áp dụng để bảo vệ nhiều loại polyme. Nói chung, polyme phải cần có các đặc tính bề mặt (các tính năng cơ học) để cho phép các hạt được nhúng, như đã được mô tả ở trên. Phụ thuộc vào các đặc tính của polyme, có thể có lợi là xử lý bề mặt để hỗ trợ thêm cho trường hợp trong đó khả năng chống chịu kém hơn với sự xuyên qua của các hạt phun. Ví dụ, điều này đạt được bằng phương pháp hóa học. Theo cách khác, polyme có thể được gia nhiệt trong công đoạn phun để làm mềm nó và do đó cải thiện được sự xuyên qua của hạt. Phương pháp xử lý bề mặt bất kỳ không ảnh hưởng bất lợi đến các tính năng của polyme.

Nền polyme có thể là polyme nhiệt rắn được lưu hóa hoặc polyme dẻo nhiệt. Ở đây, thuật ngữ “polyme nhiệt rắn được lưu hóa” nghĩa là polyme được lưu hóa bằng phản ứng hóa học trong khối polyme. Việc lưu hóa có thể đạt được là kết quả của sự bay hơi dung môi, sự tạo liên kết ngang oxy hóa, sự polyme hóa được xúc tác/liên kết ngang, sự kết tụ và tương tự. Do đó, thuật ngữ này không được dự định để bao hàm việc sử dụng keo dính hoặc chất kết dính từ bên ngoài, cho dù chúng có thể có đặc tính của polyme.

Polyme được sử dụng có thể được điều chỉnh tốt bởi chất hiện đang được sử dụng cho ứng dụng cụ thể. Các polyme thích hợp bao gồm cao su, chất đàn hồi dẻo nhiệt và/hoặc các hợp chất silic hữu cơ như silicon. Polyme có thể được chọn từ nhóm có chứa polyamit, epoxy, polyeste, polycacbonat, polyetylen, polypropylen, polyuretan, polytetrafloetylen, polydimetylsiloxan, polystyren và/hoặc polyvinylclorua. Polyme có thể là homopolyme hoặc chất đồng trùng hợp.

Như đã lưu ý, polyme có thể là thành phần riêng biệt hoặc nó có thể là lớp. Nói chung, bề mặt polyme cần được xử lý theo sáng chế có chiều dày ít nhất là $10\mu\text{m}$, tốt hơn nữa ít nhất là $50\mu\text{m}$, thậm chí tốt hơn nữa ít nhất là $100\mu\text{m}$ và còn thậm chí tốt hơn nữa ít nhất là $200\mu\text{m}$. Polyme càng dày, thì các hạt có thể xuyên qua càng sâu, trong lúc nó vẫn đang liên kết với môi trường tại bề mặt polyme.

Bề mặt cần được xử lý theo sáng chế về bản chất có thể hoàn toàn có tính năng polyme. Tuy nhiên, cũng có thể là polyme có kết cấu phức hợp. Trong trường hợp này, bề mặt điển hình sẽ bao gồm polyme với lượng ít nhất 50% trọng lượng, tốt hơn nữa polyme với lượng ít nhất là 70% trọng lượng và thậm chí tốt hơn nữa polyme với lượng ít nhất là 90% trọng lượng. Nói chung, hàm lượng polyme càng cao, thì các hạt sẽ xuyên qua tốt hơn và nhờ đó được giữ chặt hơn. Các polyme có thể gồm các chất phụ gia đã biết trong giải pháp kỹ thuật đã biết để điều chỉnh hệ số đàn hồi của polyme, như các tác nhân cải biến va đập.

Nói chung, các hạt được nhúng trong bề mặt polyme bằng cơ chế phun, trong đó các hạt được gia tốc tới vận tốc thích hợp và do đó có động năng cao thích hợp, sao cho khi tiếp xúc với bề mặt polyme, các hạt xuyên qua bề mặt polyme này. Nói chung, polyme bị biến dạng khi các hạt xuyên qua vào nó. Sau đó, polyme che phủ lại hoặc “bật lại” nhờ đó ôm chặt và/hoặc bao bọc hạt và do đó giữ chặt nó tại chỗ. Phụ thuộc vào năng lượng của các hạt mà có thể đạt được mức độ xuyên qua nhỏ hơn hay lớn hơn. Việc kiểm soát quy trình này có thể có lợi vì nó cho phép các tính năng chống bám bẩn của bề mặt polyme hoặc các vùng của bề mặt polyme được điều chỉnh.

Phương pháp theo sáng chế có thể được thực hiện sử dụng nhiều kỹ thuật phun. Các kỹ thuật cụ thể được sử dụng phải có khả năng gia tốc các hạt tới vận tốc cao thích hợp để làm cho các hạt được nhúng trong bề mặt polyme. Vận tốc được yêu cầu có thể thay đổi giữa các polyme khác nhau dựa vào các tính năng nguyên liệu của các polyme, tuy nhiên điều quan trọng là kỹ thuật phun và/hoặc vận tốc của các hạt được sử dụng không làm đảo ngược và ảnh hưởng bất lợi đến các tính năng của polyme, ví dụ do gia nhiệt quá mức ở nhiệt độ cao.

Theo phương án khác, các hạt có thể được nhúng trong các polyme sử dụng phun động khí lạnh. Phun động khí lạnh (hoặc phun lạnh) là quy trình đã biết liên quan đến việc

cấp các hạt (có kim loại và/hoặc phi kim loại) thành luồng khí áp suất cao mà sau đó đi qua vòi phun hội tụ/phân tán khiến cho luồng khí được gia tốc tới các vận tốc siêu âm. Sau đó, các hạt được hướng lên bề mặt nền. Quy trình được tiến hành ở nhiệt độ tương đối thấp, dưới điểm nóng chảy của các hạt và nền. Quy trình này thường được sử dụng để phủ lớp phủ lên nền do sự va đập của hạt. Thực tế là, quy trình xảy ra ở nhiệt độ tương đối thấp cho phép các tác động nhiệt động, nhiệt và/hoặc hóa học trên nền và các hạt được phun được giảm bớt hoặc tránh được. Điều này có nghĩa là, kết cấu và các tính năng ban đầu của các hạt có thể được bảo toàn mà không cần phải biến đổi pha v.v., mà theo cách khác có thể kết hợp với các quy trình xử lý ở nhiệt độ cao như plasma, HVOF, hồ quang, phun ngọn lửa đốt bằng khí hoặc các quy trình phun nhiệt khác. Theo các nguyên tắc dưới đây, thiết bị và phương pháp phun động khí lạnh được mô tả, ví dụ, trong tài liệu US 5,302,414. Thực tế là phun động khí lạnh có xu hướng giảm đến mức tối thiểu sự thay đổi về kết cấu trong nền, có nghĩa là, nó có thể là một kỹ thuật áp dụng được ưu tiên cho sáng chế.

Việc phun động khí lạnh được tiến hành ở nhiệt độ thích hợp sẽ không gây ra sự hóa mềm bất thường các hạt. Về mặt này, cần lưu ý rằng để xuyên qua polyme khi va đập, thì các hạt phải đủ cứng/rắn. Việc làm mềm các hạt có thể làm giảm khả năng xuyên qua bề mặt polyme của chúng khi được phun. Các hạt này còn hoạt động tích cực về mặt chức năng sau khi phun và phụ thuộc vào cơ chế nhờ đó các hạt tạo ra tác dụng chống bám bẩn, có thể là các điều kiện phun sẽ ảnh hưởng đến điều này. Ví dụ, các hạt có thể bị mất chức năng nếu việc phun gây ra sự oxy hóa đáng kể bề mặt của các hạt. Do đó, các điều kiện phun động khí lạnh sẽ được chọn dựa vào các hạt được phun. Tác dụng của việc phun lên bề mặt polyme cũng cần được tính đến.

Hai cách sử dụng phun lạnh đã biết là (a) sự tích tụ của lớp phủ bên trên bề mặt của nền trong đó chiều dày lớp phủ ít nhất gấp nhiều lần so với đường kính hạt trung bình và (b) sự tích tụ lớn của chất lắng phủ, ít nhất dày vài milimet, mà sau đó có thể được sử dụng làm thành phần tự do. Để cho sự tích tụ của vật liệu dạng hạt xảy ra, các hạt phải tác động lên bề mặt nền ở vận tốc vượt quá vận tốc tới hạn nhất định. Vận tốc tới hạn là tính năng của vật liệu.

Sáng chế được tin là xuất phát chủ yếu từ hai phương pháp sử dụng phun lạnh đã biết này. Theo sáng chế, các hạt được gia tốc về phía bề mặt polyme bởi thiết bị phun lạnh sao

cho khi tiếp xúc với bề mặt polyme thì chúng xuyên qua bề mặt polyme do sự biến dạng của polyme. Phụ thuộc vào năng lượng của các hạt, mà có thể đạt được mức độ xuyên qua nhỏ hơn hay lớn hơn.

Tuy nhiên, các hạt cần được gia tốc tới mức cao hơn vận tốc tới hạn dùng để cố kết hạt/hạt. Thực chất, nếu tập hợp các điều kiện phun xác định tạo ra sự tích tụ của vật liệu trên các lớp đã nhúng ban đầu của các hạt, sao cho lớp phủ liên tục có thể hình thành trên bề mặt nền, sau đó sự tích tụ này cần được ngăn ngừa bằng cách giảm bớt số lượng của hạt va đập trên diện tích xác định bất kỳ của nền. Điều này có thể đạt được, ví dụ, bằng cách làm giảm bớt vận tốc cấp hạt và gia tăng sự dịch chuyển ngang tương đối giữa vòi phun và nền. Trong bối cảnh này, cũng mong muốn là sử dụng các điều kiện phun cho phép các hạt được nhúng nhưng lại ngăn chặn sự tích tụ lớp phủ (tức là bằng cách ngăn ngừa sự vượt quá vận tốc tới hạn của hạt).

Việc kiểm soát quá trình này có thể có lợi nếu nó cho phép các tính năng chống bám bẩn của bề mặt polyme, hoặc các vùng của bề mặt polyme, được điều chỉnh. Mật độ phân bố mong muốn của các hạt trong bề mặt polyme có thể thay đổi phụ thuộc vào, ngoài các điều kiện khác, xu hướng của, ví dụ, sinh vật biển bám vào polyme (ở đây bản chất của môi trường biển sẽ liên quan) và yêu cầu mức độ/tuổi thọ bảo vệ chống bám bẩn. Mật độ phân bố thỏa đáng và tối ưu có thể được xác định nhờ mô phỏng bằng máy tính, thử nghiệm hoặc kiểm nghiệm và sai số.

Các hạt có thể được gia tốc trong luồng khí ở vận tốc siêu âm và được hướng lên polyme. Nói chung, vận tốc của luồng khí tạo ra vận tốc hạt nằm trong khoảng từ 300 đến 1200m/giây, ví dụ nằm trong khoảng từ 350 đến 1100m/giây, từ 370 đến 1000m/giây hoặc từ 400 đến 900m/giây. Vận tốc chính xác cần thiết có thể được bức chế bởi nền polyme mà các hạt được nhúng trong và mức mà các hạt cần được nhúng đối với bề mặt nền. Thử nghiệm thông thường và/hoặc việc sử dụng mô phỏng bằng máy tính có thể được sử dụng để dự đoán một cách dễ dàng vận tốc yêu cầu của các hạt. Nội dung chi tiết hơn về vấn đề này được thể hiện trong ví dụ 1.

Quy trình phun sử dụng cần phải nhanh một cách thỏa đáng để đạt được năng suất cao thỏa đáng. Nếu tập hợp các điều kiện phun xác định tạo ra sự tích tụ của vật liệu trên các lớp đã nhúng ban đầu của các hạt, sao cho lớp phủ liên tục hình thành trên bề mặt nền,

thì sự tích tụ này cần được ngăn ngừa bằng cách giảm bớt số lượng của hạt va đập trên một diện tích xác định bất kỳ của nền. Điều này có thể đạt được, ví dụ, bằng cách giảm vận tốc cấp hạt và gia tăng sự dịch chuyển ngang tương đối giữa vòi phun và nền. Trong bối cảnh này, cũng có thể mong muốn là sử dụng các điều kiện phun mà cho phép các hạt được nhúng nhưng chúng ngăn ngừa sự tích tụ lớp phủ. Ví dụ, trong trường hợp phun lạnh, có thể sử dụng vận tốc hạt để đạt được việc nhúng các hạt nhưng phải nhỏ hơn vận tốc tới hạn dùng làm sự cố kết hạt/hạt như được yêu cầu để tạo thành lớp phủ liên tục.

Tiếp theo việc phun, việc xử lý tiếp theo có thể là cần thiết để loại bỏ các hạt liên kết lỏng ra khỏi bề mặt. Điều này có thể được thực hiện, ví dụ, bằng cách lau sạch hoặc chải bề mặt hoặc thổi mát dũa bằng không khí nén hoặc bằng các phương pháp khác.

Thông qua việc chọn thích hợp nền polyme, các hạt và các điều kiện xử lý, các hạt polyme có thể được nhúng trong polyme ở tải trọng chất rắn đủ cao để cho phép tạo chức năng chống bám bẩn. Mong muốn là, điều này có thể đạt được mà không gây tổn hại tới bề mặt đang được xử lý. Bề mặt này không chịu được nhiệt độ quá cao và sự ăn mòn do va đập cao có thể tránh được bằng việc kiểm soát vận tốc mà ở đó các hạt được phun lên bề mặt cần được xử lý.

Việc phun động khí lạnh liên quan tới các vận tốc siêu âm của khí. Tuy nhiên, dựa vào các nguyên tắc dưới đây của sáng chế, cũng có thể nhúng các hạt vào các vật liệu polyme (mềm) bằng cách gia tốc dưới âm của hạt. Trong trường hợp này, các hệ thống khí nén thấp, đơn giản hơn như thiết bị thổi mát dũa có thể được sử dụng.

Điều mong muốn là, các hạt được nhúng trong polyme, sao cho ít nhất một phần của các hạt được lộ ra và do đó lộ ra môi trường tại hoặc ngay dưới bề mặt polyme. Các hạt này sẽ tiếp xúc với môi trường trong đó polyme cần được sử dụng và sẽ có hiệu quả ngay lập tức trong việc ngăn ngừa sự bám bẩn của bề mặt polyme. Tuy nhiên, cũng mong muốn là một phần của các hạt không bị lộ ra theo cách này. Vì vậy, điều này có thể là hữu ích nếu một phần của các hạt cần được nhúng vào ở độ sâu lớn hơn trong polyme và không phải tiếp xúc trực tiếp với môi trường. Cần hiểu rằng, do sự thay đổi của quá trình xử lý và sự phân bố hạt của các hạt, một số hạt có thể không được nhúng theo mức mong muốn. Để đạt được độ xuyên sâu đồng đều hơn của các hạt vào bề mặt polyme, tốt hơn ít nhất là 95% trọng lượng

của các hạt có cỡ hạt không quá 80% cỡ hạt trung bình, tốt hơn nữa là không quá 50%, thậm chí tốt hơn là không quá 30% và thậm chí tốt hơn nữa là không quá 20% cỡ hạt trung bình.

Ngoài ra, các hạt lộ ra bên trên bề mặt polyme có thể có xu hướng có vận tốc giải phóng hóa chất tăng trong các điều kiện môi trường hỗn loạn do các vận tốc chảy của chất khí hoặc chất lỏng cao hơn trên bề mặt polyme và vận tốc giảm trong các điều kiện môi trường tĩnh. Trong trường hợp ngăn ngừa sự bám bẩn sinh học, profin giải phóng này là khác với những gì được yêu cầu vì vấn đề này là vấn đề phổ biến nhất trong môi trường lặn hoặc tĩnh. Trong các trường hợp như vậy, có thể có lợi nếu ít nhất một phần các hạt sẽ nằm phía dưới bề mặt polyme tiếp xúc với môi trường, tuy nhiên phần hạt này cũng khả dụng cho việc tiếp xúc với môi trường này. Điều này đã tạo ra tác dụng chống bám bẩn đồng đều và kéo dài hơn.

Nói chung, ít nhất một phần các hạt (ví dụ ít nhất 5% thể tích, ít nhất 10% thể tích hoặc ít nhất 20% thể tích) được nhúng vào sao cho ít nhất 40% thể tích, ít nhất 60% thể tích hoặc ít nhất 90% thể tích của mỗi hạt được nhúng bên dưới bề mặt. Điều này có thể có lợi là, các hạt được nhúng trong polyme trong khi đó sự tổn hao từ polyme do độ đàn hồi của nó khó xảy ra hơn. Nói chung, thể tích của hạt đã nhúng bên dưới bề mặt polyme càng lớn, thì khả năng các hạt bị bật ra càng nhỏ, ví dụ do sự mài mòn. Về mặt này, bản chất của polyme cũng có liên quan. Theo sáng chế, nói chung các polyme có bản chất đàn hồi tốt hơn sẽ có khả năng giữ các hạt tốt hơn so với polyme cứng hơn, như các polyme rắn nhiệt cứng. Cũng có thể là, các polyme đàn hồi tốt hơn có thể tạo ra sức chịu ăn mòn lớn hơn. Có lợi trong các ứng dụng cụ thể trong lúc trong các ứng dụng khác với sự ăn mòn (được kiểm soát) thực sự có thể là điều mong muốn vì điều này có thể dẫn đến việc nở của các hạt mới mà được nhúng bên dưới bề mặt polyme. Nếu việc chọn polyme là khả thi để thực hiện sáng chế, thì đây là một nhân tố khác có thể cần phải cân nhắc.

Theo phương án được ưu tiên, ít nhất một phần (ví dụ ít nhất 10% trọng lượng, như ít nhất 20% trọng lượng hoặc ít nhất 30% trọng lượng) của các hạt được bố trí dưới bề mặt polyme. Tốt hơn nữa là, các hạt như vậy được bố trí dưới bề mặt ít nhất khoảng $1\mu\text{m}$, tốt hơn ít nhất là $5\mu\text{m}$ và thậm chí tốt hơn nữa ít nhất là $10\mu\text{m}$. Hạt phía dưới bề mặt của nền polyme càng sâu thì càng mong chờ nhiều hơn đối với sự giải phóng hóa chất có kiểm soát

và kéo dài hơn từ hạt. Ngoài ra, việc hạt bị lỏng ra khỏi bề mặt trong quá trình sử dụng sẽ ít xảy ra hơn.

Sự va đập của các hạt trên polyme sẽ tạo ra sự thay đổi về kết cấu tại bề mặt polyme do sự biến dạng của polyme. Những thay đổi về kết cấu này là đặc tính của cơ chế biến dạng đàn hồi (nhót dẻo) do va đập của hạt, có chế này cho phép các hạt được giữ bên trong polyme. Nói chung, các hạt sẽ được nhúng trong các lỗm hoặc các hốc (các hõm) hình thành trong polyme do sự va đập của hạt. Các lỗm có các mép nhô kéo dài phía trên bề mặt ban đầu của polyme (xem Fig.3) được tạo thành do sự dịch chuyển ngang và lên của polyme khi hạt va đập bề mặt của nó. Hốc không có các mép nhô như vậy. Các hạt có thể nằm trong các lỗm và/hoặc các hốc với một phần của bề mặt các hạt kéo dài bên trên bề mặt polyme. Theo cách khác hoặc ngoài ra, các hạt có thể nằm trong các lỗm và/hoặc các hốc mà không có phần nào của bề mặt các hạt kéo dài bên trên bề mặt polyme. Nếu các hạt được nhúng trong polyme sao cho một phần hạt có kích thước lớn nhất ở phía dưới bề mặt polyme, thì hạt này có thể được giữ tại chỗ do sự mở ra của lỗm hoặc sự đóng vào của hốc do tính đàn hồi vốn có của polyme. Đối với các hạt hình cầu, kích thước lớn nhất sẽ là đường kính hạt.

Cần lưu ý rằng, việc xử lý bề mặt có các hạt theo sáng chế có thể gia tăng thêm độ nhám bề mặt trung bình của bề mặt polyme. Điều này có thể là do khi được nhúng trong polyme, một số phần của các hạt nhô lên trên bề mặt polyme và/hoặc hạt va đập đã tạo ra các lỗm trên bề mặt polyme. Các đặc điểm bề mặt như vậy có thể gia tăng thêm độ nhám bề mặt trung bình. Xu hướng của các dấu hiệu bề mặt như vậy hình thành ở bề mặt polyme sẽ phụ thuộc vào sự kết hợp chính xác của các vật liệu và các điều kiện sử dụng. Độ nhám bề mặt trung bình (R_a) của bề mặt có thể được xác định sử dụng Mahr Perthometer. Độ nhám bề mặt tăng có thể làm giảm hệ số ma sát của bề mặt. Hệ số ma sát giảm của bề mặt có thể được ưu tiên trong các ứng dụng cụ thể trong đó các bề mặt mềm buộc phải trượt trên các bề mặt khác trong quá trình sử dụng. Ví dụ, trong các cáp dưới biển, ma sát tự giảm cải thiện khả năng các bề mặt cáp trượt qua nhau khi tiếp xúc, tránh được hư hỏng tiềm năng cho cáp trong quá trình quấn cáp.

Vì vậy, theo phương án khác, sáng chế đề xuất hỗn hợp polyme bao gồm các hạt có các tính năng chống bám bẩn được nhúng trong bề mặt polyme, trong đó các hạt được nhúng trong bề mặt polyme mà không cần đến keo dính hoặc chất kết dính, trong đó các hạt

không tạo thành lớp liên tục trên bề mặt polyme, trong đó polyme là polyme dẻo nhiệt hoặc polyme nhiệt rắn được lưu hóa, trong đó các hạt chiếm các lỗm hoặc các hốc kéo dài thành polyme và được tạo ra do sự va đập của các hạt trên polyme, trong đó ít nhất 40% thể tích của mỗi hạt ở phía dưới bề mặt polyme. Trong phương án này, cũng được ưu tiên là kích thước lớn nhất của hạt ở phía dưới bề mặt polyme do đó hạt có thể được giữ tại chỗ do sự mở ra của lỗm hoặc sự đóng vào của hốc do tính đàn hồi vốn có của polyme.

Với việc xử lý lặp lại polyme hoặc vùng của chúng, các hạt đã nhúng trong polyme có thể được lèn chặt bởi các hạt khác. Điều này có thể làm cho nhiều hạt đã nhúng bên trong hốc đơn (hoặc hõm) bên trong polyme. Trong trường hợp này các hạt nằm hầu như sát với bề mặt sẽ được tiếp xúc với môi trường (ví dụ không khí, nước, v.v.) trước tiên với các hạt đã nhúng sâu hơn trong polyme được tiếp xúc với môi trường ở giai đoạn sau. Cách bố trí này cũng có thể dẫn đến sự giải phóng hóa chất kéo dài và do đó tạo chức năng cho polyme.

Sáng chế được tin là có thể sử dụng rộng rãi. Nói chung, phương pháp theo sáng chế có thể được áp dụng để bảo vệ bề mặt polyme chống bám bẩn, tốt hơn là bám bẩn sinh học, như bám bẩn sinh học biển. Trong lúc phương pháp này có thể là được sử dụng thích hợp để bảo vệ các bề mặt polyme khỏi sự bám bẩn và, cụ thể sự bám bẩn sinh học biển, các nguyên tắc của sáng chế có thể được phủ lên nhiều ứng dụng trong đó tính năng kéo dài là bắt buộc. Theo sáng chế điều này có thể đạt được nếu các hạt hoạt tính là các hạt hoạt tính chức năng do cơ chế giải phóng hóa chất tạo ra.

Sáng chế được tin là có thể khắc phục được các vấn đề phát sinh do bám bẩn sinh học biển. Các ví dụ về các ứng dụng cụ thể, trong đó sáng chế có thể được áp dụng bao gồm:

- Các vỏ tàu và các bộ phận của tàu tiếp xúc với môi trường biển.
- Các dải thu tín hiệu địa chấn và thiết bị thu địa chấn, bao gồm cáp dải thu tín hiệu địa chấn, trong đó cáp chứa bộ chuyển đổi âm thanh, các bộ cảm biến hoặc đường dây điện, có thể hoặc không thể bao gồm chất gel hoặc chất lỏng và có lớp vỏ ngoài tốt hơn là bao gồm polyme dựa vào polyuretan.
- Thiết bị phụ trợ tạo ra một phần của dải thu tín hiệu địa chấn hoặc mảng dải địa chấn, bao gồm, nhưng không giới hạn ở, chim và cánh chim trong đó đây là các phương tiện làm ổn định cơ bản, trọng lượng, các đầu nối được sử dụng để nối các đoạn của các dải cáp và các đoạn mềm dẻo với nhau.

• Các ứng dụng nuôi trồng thủy sản bao gồm lưới làm lồng dưới biển và cột lưới; ống dùng nuôi trai và phao nổi; lồng nuôi sò; lồng nuôi điệp; các cánh sục khí, bè sục khí, phao neo thuyền, dây neo và dây thu gom trứng trai.

- Phao tạo sóng điện và phao tích năng lượng sóng và thiết bị liên quan.
- Thiết bị tạo điện từ thủy triều.
- Hộp đi biển của tàu thuyền.
- Đường ống dẫn nước ngọt (để ngăn ngừa ví dụ sự tạo thành màng sinh học hoặc sự tích tụ động vật dạng rêu).

- Đường ống dẫn nước biển vào.
- Các cầu nổi.
- Vỏ ống dẫn nước vào (bên ngoài hoặc bên trong).
- Lớp lót ống dẫn nước (bên trong và/hoặc bên ngoài) để ngăn ngừa bám bẩn.
- Ống chống tràn khoan dầu, các giàn khoan ngoài khơi để ngăn ngừa bám bẩn.

Sáng chế cũng có thể được sử dụng để tăng cường sức khỏe hoặc vệ sinh. Ví dụ, sáng chế cũng có thể được áp dụng để xử lý các bề mặt trong của điều hoà không khí để ngăn ngừa sự tích tụ và phát triển vi sinh vật có hại tiềm năng, như vi sinh vật *Legionella* gây ra chứng viêm phổi do nhiễm khuẩn.

Cũng có thể dự tính được rằng các hạt có thể được nhúng trong nền polyme để tạo ra sự giải phóng hóa chất và góp phần tạo ra các tính năng kỵ nước hoặc chống phai màu của bề mặt.

Sáng chế được mô tả tham chiếu đến các ví dụ không giới hạn sau đây.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Ví dụ này được dùng để minh họa việc sử dụng phun lạnh để nhúng các hạt đồng vào nền polyme mềm. Ví dụ này cũng minh họa hiệu quả của sáng chế trong việc ngăn ngừa sự lắng đọng trên bề mặt polyme do sinh vật biển.

Hệ thống ống của dải thu tín hiệu địa chấn bằng polyuretan có đường kính ngoài 64mm và chiều dày vách là 3,4mm được cung cấp bởi Colex International Ltd (Leicestershire). Hệ số đàn hồi (lưu giữ) của lớp mặt của dải, được đo bằng cách phân tích cơ động học (DMA) theo phương pháp được giải thích trong ví dụ 10 là 28MPa. Độ cứng Shore D2

của lớp mặt của dải, được đo bằng Shore® Durometer là 43. Các đoạn ống dài 600mm được sử dụng. Bột đồng được nhúng trong bề mặt của lớp mặt của các dải sử dụng hệ thống phun lạnh CGT Kinetiks 4000 (Cold Gas Technology GmbH, Ampfing, Germany). Bột đồng được cấp có cỡ hạt có cỡ lỗ sàng -325, nghĩa là nó được sàng bởi nhà sản xuất thông qua sàng để loại bỏ các hạt có kích thước lớn hơn 45 micromet. Cỡ hạt trung bình, được đo sử dụng máy phân tích cỡ hạt bằng laze Malvern Mastersizer S là 26,9 μ m.

Khí nitơ được gia tốc tới số Mach 3.4 qua vòi phun chùm-tách có chiều dài phân tách là 130mm. Ngay phía trên vòi phun, nhiệt độ của khí được duy trì bằng hệ thống kiểm soát bằng máy tính ở 400°C và áp suất của khí ở 2,5Mpa. Bột đồng được cấp vào luồng khí nitơ sao cho các hạt thoát ra khỏi vòi phun ở vận tốc cao. Do sự làm nguội của luồng khí diễn ra trong quá trình giãn nở qua vòi phun và được kiểm soát, nên không quan sát thấy sự dịch chuyển nhanh của vòi phun qua khối nóng chảy của nền polyuretan.

Để nhúng bằng cách phun lạnh, khoảng nhiệt độ của khí, áp suất của khí và thành phần khí thường có thể được sử dụng với các mức hiệu quả khác nhau. Việc lựa chọn các tham số cụ thể được xác định bởi số lượng của các yếu tố, bao gồm vật liệu nền, nguyên liệu dạng bột, cỡ hạt và các giới hạn của hệ thống phun lạnh.

Chiều dài 300mm (chính xác là một nửa) của mỗi lớp mặt của dải được phun lạnh sử dụng phương pháp sau. Các lớp mặt được lắp trên thanh kim loại và được quay trên máy tiện. Vòi phun được giữ bởi cánh tay rôbốt và được hướng vuông góc với các lớp mặt sao cho khoảng cách giữa miệng vòi phun và bề mặt dải được giữ không đổi ở 30mm. Vòi phun này được dịch chuyển từ một đầu của lớp mặt điểm giữa, sao cho bề mặt của diện tích phun được nhúng đều bột đồng.

Sau khi phun lạnh, mỗi mẫu được lau sạch sử dụng giấy phòng thử nghiệm không bụi để loại bỏ các hạt lỏng. Trọng lượng của mỗi mẫu được đo trước và sau quá trình phun lạnh + lau sạch. Dựa vào sự chênh lệch về trọng lượng, tải trọng của các hạt đồng trên mét vuông của lớp mặt của dải có thể được tính.

Việc áp dụng phương pháp theo sáng chế sẽ giả định rằng, đối với bột định trước, vật liệu nền và các thông số phun lạnh, thì tải trọng của hạt trong bề mặt nền có thể được kiểm soát bằng cách thay đổi vận tốc dịch chuyển tương đối của vòi phun và nền. Trong ví dụ này lớp mặt của các dải được kéo ở với vận tốc không đổi 615 vòng/phút. Hai vận tốc chuyển

của vòi phun khác nhau được sử dụng. Một số lớp mặt được phun với vòi phun chuyển ở 0,033m/giây, tạo ra tải trọng trung bình đo được của hạt ở diện tích được phun là $22 \pm 5\text{g/m}^2$. Đối với các lớp mặt còn lại, vận tốc chuyển của vòi phun là 0,0083m/giây được sử dụng và trên các lớp mặt này, tải trọng trung bình của hạt trong diện tích được phun là $101 \pm 11\text{g/m}^2$.

Fig.4 là vi ảnh điện tử quét của bề mặt polyuretan sau bước phun lạnh được mô tả ở trên với vận tốc di chuyển của vòi phun là 0,0083m/giây. Ảnh này thu được sử dụng kính hiển vi điện tử Leica 440 ở điện áp tăng 20 kV. Máy dò điện tử tán xạ ngược được sử dụng để nâng cao độ tương phản giữa đồng có khối lượng nguyên tử cao và polyme có khối lượng nguyên tử thấp. Do đó, các hạt đồng tỏ ra nhẹ hơn. Điều có thể thấy rõ ngay rằng các diện tích của polyme trên 4 bị lộ ra giữa các hạt đồng và rằng nhờ đó lớp che phủ hoàn toàn của đồng không được tạo thành. Một số hạt 5, 6 xuyên qua bề mặt sâu hơn so với các hạt khác 7, 8. Một số hạt 6 dường như đã va đập ở một góc không bình thường với bề mặt.

Vận tốc của các hạt rời khỏi vòi phun lạnh có thể được ước tính bằng cách sử dụng kỹ thuật mô phỏng toán học. Nhằm mục đích này, mô hình đẳng entropy một chiều được sử dụng, chi tiết về mô hình này được công bố trong [1]. Phép tính xấp xỉ đẳng entropy một chiều là phương pháp đơn giản được sử dụng rộng rãi trong tài liệu khoa học chuyên ngành để dự báo vận tốc phun lạnh của hạt.

Giả định rằng, dòng hạt bị cuốn theo là loãng đủ để không tác động lên khí. Cũng giả định rằng, luồng khí không bị ảnh hưởng bởi tác động bất kỳ nào của lớp ngoài ở thành của vòi phun.

Theo lý thuyết đẳng entropy, số Mach, M , có thể được xác định ở vị trí bất kỳ trong vòi phun siêu âm chống va đập dựa vào tỷ số của diện tích của vòi phun tại điểm đó, A , trên diện tích họng A^* , theo mối tương quan diện tích-Mach, Công thức 1.

$$\left(\frac{A}{A^*}\right)^2 = \frac{1}{M^2} \left[\frac{2}{\gamma+1} \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right) \right]^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}$$

(Công thức 1)

trong đó γ là tỷ số nhiệt độ riêng. Công thức 1 giải thích về số lượng đối với M sử dụng phương pháp cắt đôi.

Các tính năng cục bộ khác của pha khí - nhiệt độ, áp suất, mật độ và vận tốc là hàm của M , γ và áp suất khí và nhiệt độ của khí ngay phía trên vòi phun [2].

Mô hình này giả định rằng, tất cả các hạt có dạng hình cầu và di chuyển dọc theo trục tâm của vòi phun. Sau đó sự gia tốc của hạt hình cầu có đường kính d_p và mật độ ρ_p bên trong vùng chảy này có thể được tính theo công thức 2, dựa vào định luật thứ hai của Newton và biểu hiện đối với lực kéo trên hạt.

$$\frac{dv_p}{dt} = \frac{3C_D\rho_g}{4d_p\rho_p}(v_g - v_p)^2$$

(Công thức 2)

trong đó ρ_g và v_g tương ứng là mật độ khí và vận tốc và C_D là hệ số kéo. C_D được tính theo sự tương quan thu được bởi Henderson et al. [3].

Vận tốc của hạt đồng là $26,9\mu\text{m}$ (kích cỡ trung bình) được tính. Với nhiệt độ phía trên là 400°C và áp suất phía trên là $2,5\text{Mpa}$, thì vận tốc hạt đồng $26,9\mu\text{m}$ rời khỏi vòi phun Mach 3.4 được tính là $5,4 \times 10^2\text{m/giây}$. Các hạt càng lớn thì càng khó để gia tốc trong vòi phun. Vận tốc thoát của hạt $45\mu\text{m}$ cũng được tính sử dụng cùng các điều kiện phun và kết quả là $4,7 \times 10^2\text{m/giây}$. Vận tốc này lớn hơn đáng kể so với vận tốc tiến triển trong thiết bị áp suất phun thấp như thiết bị thổi mặt dừa, nói chung là thấp hơn 200m/giây .

Để đánh giá hiệu quả chống bám bẩn của lớp mặt của các dải, thử nghiệm tại chỗ được thực hiện. Lớp mặt của các dải được cho trượt trên ống PVC 40mm để lại ít nhất là 50mm giữa mỗi lớp. Các thử nghiệm bao gồm 5 lớp mặt được phun lạnh với tải trọng của đồng là $22 \pm 5\text{g/m}^2$ và 4 lớp mặt được phun lạnh với tải trọng của đồng là $101 \pm 11\text{g/m}^2$. Các thử nghiệm được triển khai ở câu lạc bộ du thuyền ở Townsville, Australia, dọc theo các cột trụ xấp xỉ 200mm dưới bề mặt nước, 60mm cách mép cột trụ. Các ảnh kỹ thuật số được chụp đối với các bề mặt của lớp mặt của dải lộ ra (hướng ra phía ngoài) và không bị lộ ra (hướng vào phía trong đối với cột trụ).

Quan sát thấy rằng vật bám bẩn macro bao gồm con hàu, *Amphibalanus reliculatus* và giun ống bám dính trên một số bề mặt. Tổng số vật bám bẩn macro trên các mẫu được đếm và các kết quả sau 146 ngày được biểu thị bằng biểu đồ dạng cột trên Fig.5. Đã thấy rằng các diện tích được phun lạnh với tải trọng của đồng $22 \pm 5\text{g/m}^2$ có vật bám bẩn macro ít hơn đáng kể so với các diện tích chưa được xử lý. Ở tải trọng của đồng $101 \pm 11\text{g/m}^2$

không một vật bám bản macro nào được quan sát thấy sau 146 ngày. Sự bám bản của các lớp mặt của dải được nhúng với mức tải trọng của dòng cao nhất giới hạn ở vật bám bản vi mô *Ulva* sp., tảo xanh lá cây kháng dòng cũng xuất hiện trên các bề mặt khác.

1. P.C. King, S. Zahiri, M. Jahedi. and J. Friend, Lớp phủ nhôm chứa chì zirconat titanat - Nghiên cứu về các thay đổi phun lạnh, Surf. Coat. Technol. 205 (2010), phát hành lần 7, các trang 2016-2022.

2. R.C. Dykhuizen, and M.F. Smith, các nguyên tắc khí động của phun lạnh, J.Therm. Spray Technol. 7 (1998), phát hành lần 2, các trang 205-212.

3. C.B. Henderson, các hệ số kéo của các hạt hình cầu trong thảm thực vật liền và các dòng chảy loãng, AIAA Journal 14 (1976), phát hành lần 6, các trang 707-708.

Ví dụ 2

Ví dụ này nhằm thể hiện việc sử dụng phun lạnh để nhúng các hạt kẽm kim loại vào nền polyme và tác động của quy trình này đến sự bám dính của sinh vật bám bản trên bề mặt.

Bột kẽm được phun lạnh sử dụng hệ thống CUT Kinetiks 4000 được mô tả trong ví dụ 1. Cỡ hạt trung bình của bột, được đo sử dụng máy phân tích cỡ hạt bằng laze Malvern Mastersizer S là 33,8 μ m. Bột kẽm được phun lên tấm có mật độ polyetylen (HDPE) dày 6mm có kích thước 110mm $\times$ 140mm. Hệ số đàn hồi (lưu giữ) của các tấm HDPE, được đo bằng phân tích cơ động học (DMA) theo phương pháp được giải thích trong ví dụ 10 là 1,8 $\times 10^3$ Mpa. Độ cứng Shore D2 của HDPE, được đo bằng Shore® Durometer là 59. Tổng số là ba tấm được phun lạnh. Vòi phun Mach 4.0 có chiều dài phân tách 71mm được sử dụng. Nhiệt độ khí nitơ tại điểm đi vào vòi phun là 200°C và áp suất của khí là 2,5Mpa. Dưới các điều kiện này, vận tốc được tính của hạt kẽm là 33,8 μ m rời khỏi vòi phun là 4,0 $\times 10^2$ m/giây. Vòi phun lạnh được giữ bởi cánh tay rôbốt ở khoảng cách không đổi là 30mm tính từ bề mặt nền và được dịch chuyển ngang trong mẫu đường quét ở vận tốc 0,25m/giây, với khoảng cách giữa các lần đi qua là 2mm. Sau khi phun lạnh, mỗi mẫu được lau sạch sử dụng giấy phòng thử nghiệm không bụi để loại bỏ các hạt lỏng. Trọng lượng của mỗi mẫu được đo trước và sau quá trình phun lạnh và lau sạch. Sự thay đổi trọng lượng của các tấm do bước phun lạnh được đo là 142 $\pm$ 5g/m².

Vi ảnh quét điện tử trên Fig.6 thể hiện bề mặt được nhúng kẽm theo dạng điện tử tán xạ ngược. Bề mặt này được làm nhám đáng kể nhờ sự va đập liên tục của các hạt kẽm. Như với các hạt đồng trong ví dụ 1, một số hạt kẽm đã xuyên qua hoàn toàn dưới bề mặt, trong khi các hạt khác hầu hết được nhúng vào bên trên bề mặt. Bề mặt polyetylen không được che phủ hoàn toàn bởi lớp phủ các hạt kẽm.

Sự bám bản sinh học biển của các tấm HDPE được nhúng kẽm được so sánh với sự bám bản sinh học biển trên tấm kẽm kim loại và HDPE không được phun trong thử nghiệm tại chỗ. Sáu đĩa có kích thước $110\text{mm} \times 140\text{mm}$ (ba đĩa mỗi vật liệu) được giữ thành hàng song song, được giữ chặt bởi các dây cáp bên trong khung được làm từ ống PVC, nhưng sao cho không tiếp xúc với khung. Toàn bộ cụm này được treo lên cột trụ ở cầu lạc bộ du thuyền Townsville, Australia.

Sau 64 ngày ngâm, các ảnh kỹ thuật số của các tấm nêu trên được tạo ra và tổng số lượng của vật bám bản macro lên từng tấm được đếm. Số lượng trung bình của vật bám bản macro đối với từng loại vật liệu được thể hiện trên Fig.7. HDPE không được phun bị bám bản bởi *Ulva* sp., *Ectocarpus* sp., các động vật dạng rêu và giun ống. Hai sinh vật sau cùng thuộc loại vật bám bản macro. Trái lại, các tấm HDPE được phun lạnh bằng kẽm và các đĩa kẽm bị bám bản chỉ bởi *Ulva* sp. trong khi không quan sát thấy một vật bám bản macro nào.

Ví dụ 3

Ví dụ này nhằm thể hiện việc sử dụng phun lạnh để nhúng các hạt đồng oxit, cứng vào nền polyme.

Đồng (1) oxit, 97% bột (thử nghiệm Cu + Cu₂O) được mua từ Alfa Aesar. Cỡ hạt trung bình, được đo sử dụng máy phân tích cỡ hạt bằng laze Malvern Mastersizer S là 12,4µm. Tấm polyetylen dệt 6mm, mật độ cao được chọn để dùng làm vật liệu nền.

Bột được phun lạnh lên polyetylen sử dụng hệ thống CGT Kinetiks 4000. Vòi phun Mach 4.0 có chiều dài phần tách 71mm được sử dụng. Nhiệt độ khí nitơ tại điểm đi vào vòi phun là 350°C và áp suất của khí là 2,5Mpa. Dưới các điều kiện này, vận tốc được tính của hạt Cu₂O là 12,4µm rời khỏi vòi phun là $5,8 \times 10^2\text{m/giây}$. Vòi phun lạnh được giữ vuông góc với bề mặt nền ở khoảng cách xa 30mm và được dịch chuyển ngang trong mẫu đường quét để phun đồng đều lên toàn bộ bề mặt của các mẫu. Vận tốc dịch chuyển của vòi phun là 1m/giây và khoảng cách giữa các lần đi qua là 2,8mm.

Vi ảnh điện tử thứ cấp trên Fig.8 cho thấy các hạt đồng oxit có góc cạnh 9, được biểu thị bằng mũi tên màu đen, được nhúng trong bề mặt polyetylen 10. Từ phần polyme 10 che phủ một phần hạt 9 có thể thấy rằng cơ chế biến dạng đàn hồi xảy ra trong quá trình nhúng hạt 9 vào bề mặt polyme 10. Sự va đập vận tốc cao của các hạt gây ra sự biến dạng của polyetylen và việc nhúng các hạt theo cách tương tự với cách được nhìn thấy đối với các hạt kim loại trong các ví dụ 1 và 2.

Ví dụ 4

Ví dụ sau đây minh họa việc sử dụng thiết bị phun lạnh cầm tay di động để nhúng các hạt chống bám bẩn vào bề mặt polyme, theo phương pháp chung được mô tả trong sáng chế này. Thiết bị cầm tay nhỏ hơn có ưu điểm vượt trội là có thể mang nó tới địa điểm bất kỳ, nơi việc làm sạch hoặc sửa chữa thiết bị hoặc cơ sở hạ tầng dưới biển được tiến hành. Các bề mặt polyme có thể được phun lại định kỳ để duy trì sức chống chịu bám bẩn sinh học biển của chúng.

Hệ thống phun lạnh được sử dụng là mẫu Dymet® 403 do Licensintorg, Moscow, Liên bang Nga sản xuất. Hệ thống chạy dựa vào không khí nén ở áp suất nằm trong khoảng từ 0,6 - 0,7Mpa. Hệ thống này bao gồm bộ gia nhiệt có khả năng gia tăng nhiệt độ không khí tới ~ 490°C ở mức điều chỉnh cao nhất. Hệ thống này được điều chỉnh tới 4/5 công suất trong quá trình thử nghiệm.

Cụm vòi phun có hai phần. Phần thứ nhất là phần chụm-tách bằng đồng đỏ với tổng chiều dài 20mm và đường kính cổ 2,5mm. Profin thoát của phần đồng đỏ là hình chữ nhật. Phần kéo dài của vòi phun bằng thép dài 140mm được nhúng lên phần đồng đỏ. Diện tích thoát của phần bằng thép là 10mm × 3mm.

Bột được chọn là giống với bột đồng cỡ lỗ sàng -325 được sử dụng trong ví dụ 1. Bột này được nạp vào bằng đường ống nhựa từ phễu rung vào lỗ ở đầu hẹp của phần vòi phun bằng thép. Nhờ không khí đi qua vòi phun và đường cấp hạt hở, nên bột được hút vào vòi phun bằng lực Venturi.

Đồng được phun lên lớp mặt của dải polyuretan từ Colex International Ltd (Leicestershire). Fig.9 là ảnh điện tử tán xạ ngược của bề mặt được nhúng đồng, thể hiện các hạt đồng được nhúng vào 11 (độ tương phản sáng hơn) trong bề mặt polyuretan 12 (độ tương phản tối hơn).

Ví dụ 5

Ví dụ sau đây được đưa ra để minh họa rằng cơ chế phun mà theo đó các hạt có thể được nhúng trong các vật liệu polyme không nhất thiết phải giống cơ chế phun cần cho sự tích tụ vật liệu dưới dạng lớp phủ. Thuật ngữ “cơ chế phun” được dùng ở đây có nghĩa là tổ hợp của các thông số thử nghiệm bao gồm vật liệu dạng hạt và sự phân bố cỡ hạt, vật liệu nền và các biến số kiểm soát sự gia tốc vòi phun khí (nhiệt độ ở phía trên, áp suất và kết cấu vòi phun).

Các mẫu polyetylen và polytetrafloetylen (PTFE) mật độ cao, dẹt được phun lạnh cùng với đồng sử dụng hệ thống phun lạnh CGT Kinetiks 3000 (Cold Gas Technology GmbH, Ampfing, Germany), tương tự với hệ thống CGT Kinetiks 4000 được mô tả ở trên nhưng giới hạn áp suất của khí không lớn hơn 3,0Mpa và nhiệt độ của khí không lớn hơn 600°C. Hệ thống phun lạnh CGT Kinetiks 3000 (Cold Gas Technology GmbH, Ampfing, Germany). Bột đồng được cấp là bột cỡ lỗ sàng -325, nghĩa là nó được sàng lọc bởi nhà sản xuất qua sàng để loại bỏ các hạt có kích thước lớn hơn 45 micromet. Cỡ hạt trung bình được đo sử dụng máy phân tích cỡ hạt bằng laze Malvern Mastersizer S là 26,9 μ m. Khí nitơ được gia tốc tới số Mach 3.4 qua vòi phun chụm-tách có chiều dài phần tách 130mm. Một mặt của mỗi mẫu được phun đều bằng cách dịch chuyển vòi phun trong mẫu đường quét ở 0,5m/giây với khoảng cách 2mm giữa các lần đi qua. Phạm vi của vận tốc theo chiều ngang của vòi phun cho thấy là từ 0,1m/giây đến 1,0m/giây. Nhiệt độ của khí nitơ trước vòi phun được duy trì ở 250°C và áp suất được duy trì ở 2,5Mpa. Dưới các điều kiện này, vận tốc thoát ra của vòi phun của hạt đồng 26,9 μ m (kích cỡ trung bình) được tính là $5,0 \times 10^2$ m/giây. Sau khi phun lạnh mỗi mẫu được lau sạch sử dụng giấy phòng thử nghiệm không bụi để loại bỏ các hạt lỏng. Trọng lượng của mỗi mẫu được đo trước và sau quá trình phun lạnh và lau sạch.

Các kết quả trên Fig.10 thể hiện sự gia tăng trọng lượng tịnh sau khi lau sạch. Các kết quả chỉ ra rằng, với việc làm giảm vận tốc theo chiều ngang thì sự gia tăng trọng lượng của các mẫu tăng lên tới mức cực đại, bên dưới mức này sự gia tăng trọng lượng hoặc được san phẳng hoặc bắt đầu giảm lại. Sự gia tăng của trọng lượng bằng cách làm giảm vận tốc là do tải trọng cao hơn của các hạt đồng do bề mặt được tiếp xúc lâu hơn với dòng phun hạt. Tuy nhiên, nếu sự dịch chuyển ngang của vòi phun giảm hơn nữa, thì sự tích tụ của lớp phủ liên

tục hoàn toàn không được bảo đảm. Thay vào đó, sự ăn mòn bề mặt polyme (tức là loại bỏ vật liệu) trở thành nhân tố thay thế để giới hạn sự tăng tiếp trọng lượng bất kỳ. Điều này chứng minh rằng, dưới cơ chế phun hiện tại, thì sự tích tụ của đồng lắng phủ dày không thể giúp phân biệt phương pháp phun nhúng với phương pháp phun lạnh đã biết.

Ví dụ 6

Ví dụ sau đây thể hiện rằng tác dụng của phương pháp nhúng hạt vào và khả năng nạp tải các bề mặt bằng các hạt chống bám bẩn với lượng đủ để ngăn cản sự bám dính của sinh vật biển có thể phụ thuộc vào loại bề mặt polyme cần được phun.

Sáu loại polyme khác nhau được phun lạnh; ni lông 6, polyetylen mật độ cao (HDPE), polytetrafloetylen (PTFE), polypropylen (PP) và polycacbonat (PC) và lớp mặt của dải polyuretan (PU). Ni lông 6, HDPE, PTFE, PP và PC có dạng tấm dẹt, trong khi đó các phần được cắt từ lớp mặt của dải PU hình ống được giữ dẹt trong quá trình phun lạnh.

Các mẫu được phun lạnh với bột đồng cỡ lỗ sàng -325 sử dụng hệ thống phun lạnh COT Kinetiks 3000 (Cold Gas Technology GmbH, Ampfing, Germany), tương tự như hệ thống CGT Kinetiks 4000 được mô tả trên đây nhưng giới hạn ở áp suất của khí không lớn hơn 3,0Mpa và nhiệt độ của khí không lớn hơn 600°C.

Khí nitơ được gia tốc tới số Mach 3.4 qua vòi phun chùm-tách có chiều dài phân tách 130mm. Một mặt của mỗi mẫu được phun đều bằng cách dịch chuyển vòi phun trong mẫu đường quét ở tốc độ 0,5m/giây với khoảng cách 2mm giữa các lần đi qua. Nhiệt độ của khí nitơ trước vòi phun được duy trì ở 250°C và áp suất được duy trì ở 2,5Mpa. Dưới các điều kiện này, vận tốc của hạt đồng 26,9µm (kích cỡ trung bình) thoát khỏi vòi phun được tính sử dụng mẫu được mô tả trong ví dụ 1 là $5,0 \times 10^2$ m/giây. Sau khi phun lạnh, mỗi mẫu được lau sạch sử dụng giấy phòng thử nghiệm không bụi để loại bỏ các hạt lỏng. Trọng lượng của mỗi mẫu được đo trước và sau quy trình phun lạnh + lau sạch.

Mức thay đổi trọng lượng trung bình của mỗi loại polyme được thể hiện bằng biểu đồ dạng cột trên Fig.11. Dưới các điều kiện này, việc trọng lượng tăng nhiều được quan sát thấy ở bốn vật liệu; ni lông, polyuretan, polyetylen mật độ cao và polytetrafloetylen. Việc tăng trọng lượng nhiều hơn 100g/m² tương ứng với tải trọng của đồng được chứng minh trong lớp mặt của thử nghiệm tại chỗ của dải polyuretan là mức ngăn cản hữu hiệu đối với

bám bản sinh học biển (ví dụ 1). Bề mặt của các mẫu này cũng được quan sát thấy có màu đỏ-da cam của kim loại, tương tự với màu của bột đồng không được phun.

Nói cách khác, polycarbonat thể hiện sự gia tăng trọng lượng nhỏ hơn 10g/m^2 . Bề mặt của các mẫu polycarbonat là đục hơn và có vẻ bề ngoài được thổi mặt dũa, nhám; tuy nhiên nếu nhìn bằng mắt, thì màu của đồng kim loại đặc trưng là không rõ.

Bề mặt polypropylen là bề mặt trung gian giữa hai thái cực này. Màu của bề mặt được thay đổi thành màu của đồng kim loại, chứ không phải sự thay đổi trọng lượng, trong khi màu của bề mặt thay đổi nhiều hơn của polycarbonat thì nó lại nhỏ hơn đáng kể đối với bốn polyme khác.

Độ cứng Shore D-2 ở nhiệt độ phòng của các polyme không được phun được đo sử dụng Shore® Durometer. Hệ số đàn hồi (lưu giữ) của các vật liệu cũng được xác định sử dụng phân tích cơ động học (dynamic mechanical analysis - DMA) theo phương pháp được giải thích trong ví dụ 10. Các kết quả của hai thử nghiệm này được nêu trong bảng dưới đây. Đã thấy rằng, có một số tương quan giữa độ cứng và vững ở nhiệt độ trong phòng và phần gia tăng trọng lượng do nhúng trong quá trình phun lạnh. Ở nhiệt độ trong phòng, polycarbonat cứng hơn polyme khác được sử dụng làm ví dụ ở đây. Polypropylen cũng thể hiện độ cứng cao, trong lúc chỉ cao hơn ni lông một chút. Nói chung, các polyme cứng hơn cho thấy có khả năng chống chịu tốt hơn đối với việc nhúng bởi các hạt được phun lạnh. Tuy nhiên, để hiểu đầy đủ về các tính năng cần thiết của vật liệu, cần phải xem xét các quá trình biến dạng tốc độ ứng suất cao xảy ra khi hạt di chuyển ở vận tốc cao xuyên qua bề mặt cùng với sự giải phóng nhiệt. Ví dụ, ni lông thường được biết là dễ làm mềm bằng cách chỉ đột nóng nhẹ khi nó đi qua điểm chuyển thủy tinh của nó, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 40 đến 60°C . Điều này có thể có tác động quan trọng đến việc nhúng tương đối dễ của polyme mà ngay lập tức có thể thấy rõ thông qua việc kiểm tra vận tốc biến dạng thấp, nhiệt độ phòng trong bảng dưới đây.

Tên của polyme	Tên viết tắt	Hệ số đàn hồi (lưu giữ) (MPa)	Độ cứng Shore D2
Ni lông 6	Ni lông	1097	70
Lớp mặt của dải (polyuretan)	PU	28	43
Polyetylen mật độ cao	HDPE	1813	59
Polytetrafloetylen (Teflon)	PTFE	1050	61

Polypropylen	PP	1757	72
Polycarbonat	PC	2048	77

Ví dụ 7

Ví dụ sau đây thể hiện rằng các hạt đồng, khi được phun lên nền polyme theo sáng chế, không tạo thành lớp liên tục trên bề mặt. Điều này được thực hiện thông qua nghiên cứu các tính năng điện của bề mặt được phun.

Điện trở của bề mặt của các phần khác nhau của lớp mặt của dải polyuretan với các tải trọng của các hạt đồng được đo sử dụng Keithley 8009 Resistivity Test Fixture theo ASTM D-257. Các kết quả được thể hiện trên Fig.12.

Các phép đo về điện trở khối của các lớp phủ của đồng được phun lạnh đã biết mà không cần đến bất kỳ bước xử lý ủ nào có các giá trị nằm trong khoảng từ 26% - 124% cao hơn các giá trị đối với Tiêu chuẩn đồng được ủ quốc tế (International Annealed Copper Standard) áp dụng cho khối đồng không chứa oxy [4, 5]. Do đó, điện trở của đồng được phun lạnh dưới dạng liên tục, trong lúc cao hơn khối đồng, nhưng không phải là thứ bậc có biên độ cao hơn. Các hạt gần kề trong phần bám dính của đồng được phun lạnh liên tục nói chung tiếp xúc chặt với nhau và có khả năng chuyển điện tích. Sự khác nhau nhỏ này là do mật độ lệch mạng cao và các khuyết tật khác trong vật liệu được phun lạnh.

Các vật liệu dẫn điện có điện trở bề mặt nhỏ hơn $10^5 \Omega/\text{sq}$. Tất cả các bề mặt được nhúng đồng có điện trở ít nhất cao hơn giá trị này hai cấp cường độ.

4. W.Y. Li, C.J. Li và H. Liao, Tác dụng của phương pháp xử lý ủ trên vi kết cấu và các tính năng của lớp phủ đồng được phun lạnh, J. Therm. Spray Technol. 15 (2006), ban hành lần thứ 2, các trang 206-211

5. R.C. McCune, W.T. Donlon, O.O. Popoola và E.L. Cartwright, Đặc tính của các lớp đồng được sản xuất bởi phun lạnh khí động lực. J. Therm. Spray Technol. 9 (2000), ban hành lần thứ 1, các trang 73-82

Ví dụ 8

Ví dụ sau đây minh họa việc nhúng các hạt lên nền polyme dưới dạng lưới, như có thể được sử dụng trong nghề nuôi trồng thủy sản công nghiệp.

Aquagrid® Net, sàng bán cứng được cung cấp bởi TenCate Industry Fabrics (trụ sở chính tại Linz, Austria). Aquagrid bao gồm ví hình vuông $\sim 29\text{mm} \times 29\text{mm}$, làm từ các sợi polyeste dệt được phủ PVC. Nguyên liệu này được sử dụng để sản xuất các rào để nuôi cá.

Lưới aquagrid được phun lạnh với bột đồng cỡ lỗ sàng -325 sử dụng hệ thống phun lạnh CGT Kineliiks 4000. Khí nitơ được gia tốc tới số Mach 3.4 qua vòi phun chùm-tách có chiều dài phần tách 130mm. Nhiệt độ phun 200°C và áp suất phun 2,5Mpa được sử dụng. Dưới các điều kiện này vận tốc được tính của hạt đồng là 26,9μm (kích cỡ trung bình) rời khỏi vòi phun là $4,9 \times 10^2$ m/giây.

Sau khi phun lạnh mẫu lưới được cắt và được lắp trong epoxy. Sau đó, mặt cắt này được đánh bóng sử dụng dung dịch kim cương trên miếng đệm bằng ni. Vi ảnh quang của mặt cắt được thể hiện trên Fig.13. Bề mặt của lưới PVC chạy hầu như theo phương nằm ngang, PVC 13 chiếm phần dưới của ảnh này và lượng epoxy 14 chiếm phần trên. Các hạt đồng 15 có độ tương phản sáng hơn và một số hạt có thể nhìn thấy được nhúng sâu (nhiều đường kính hạt) bên dưới bề mặt. Các hạt đồng 16 này không tạo thành lớp liên tục ở bề mặt.

Ví dụ 9

Ví dụ sau đây minh họa một ưu điểm khác của phương pháp tạo lớp phủ hoặc tạo lớp vỏ của sáng chế, trong đó toàn bộ bề mặt của thành phần có thể được phun đồng đều mà không che khuất các đặc điểm bề mặt là các đặc điểm quan trọng đối với sự vận hành thiết bị. Không cần thay đổi bất kỳ một công đoạn nào của phương pháp này để đạt được điều này.

Ống sục khí Raubioxon Plus được cung cấp bởi Rehau (Rehau, Germany). Ống sục khí này bao gồm ống dẫn bằng polypropylen cứng, được bọc trong màng silicon. Trong quá trình vận hành, ống dẫn này cho phép không khí, được bơm bên trong, thoát ra qua các khe hở ở màng silicon, màng này mở ra khi áp lực không khí đủ để tác động bên trong. Vì vậy, thiết bị này có thể được sử dụng dưới nước cho việc sục khí của các thùng hoặc các thân nước khác. Tuy nhiên, sự bám bẩn sinh học của màng silicon ngăn cản hiệu quả sự vận hành của thiết bị sục khí.

Màng silicon được phun lạnh các hạt đồng cỡ lỗ sàng -325 sử dụng hệ thống phun lạnh CGT Kinetiks 3000 (Cold Gas Technology GmbH, Ampfing, Germany). Ống được lắp trên máy tiện và được quay tròn ở tốc độ 592 vòng/phút. Khí nitơ được gia tốc tới số Mach 3.4 qua vòi phun chùm-tách có chiều dài phần tách 130mm. Nhiệt độ phun 400°C và áp suất phun 2,5Mpa được sử dụng. Dưới các điều kiện này, vận tốc đã tính của hạt đồng là 26,9μm

(kích cỡ trung bình) rời khỏi vòi phun là $5,4 \times 10^2 \text{m/giây}$. Vòi phun này được giữ bởi cánh tay rôbốt ở một khoảng cách không đổi là 30mm từ bề mặt của màng và được dịch chuyển ngang ở vận tốc 0,017m/giây sao cho toàn bộ bề mặt màng được phun các hạt đồng.

Phần gia tăng trọng lượng của $60,9 \text{g/m}^2$ được đo sau khi phun lạnh. Fig.14 là ảnh kỹ thuật số của bề mặt màng được nhúng đồng. Các khe 16 được nhìn thấy trên hình vẽ này chạy theo phương nằm ngang. Phương pháp nhúng bằng phun lạnh cho phép lượng hạt chống bám bẩn trong bề mặt được điều chỉnh để tránh việc làm tắc các khe trong màng là dấu hiệu cơ bản để vận hành thiết bị này, trong khi vẫn duy trì mức tối thiểu cho hiệu quả chống bám bẩn.

Ví dụ 10

Ví dụ này nhằm thể hiện hiệu quả của việc nhúng các hạt chống bám bẩn dựa vào mô đun và độ cứng của polyme được phủ để minh họa mức thay đổi có thể đoán trước.

PTFE, HDPE, ni lông và các polypropylen polyme được cung cấp dưới dạng tấm dệt. Bột đồng được nhúng trong bề mặt của các tấm sử dụng hệ thống phun lạnh CGT Kinetiks 3000 (Cold Gas Technology GmbH, Ampfing, Germany). Vòi phun này được giữ bởi cánh tay rôbốt và được dịch chuyển trong mẫu đường quét với khoảng cách 2mm giữa các lần đi qua, sao cho các bề mặt được phun đều. Polyuretan được cấp khi hệ thống ống và các mẫu được lắp trên thanh kim loại và được quay trên máy tiện ở tốc độ 192 vòng/phút để tạo lớp phủ. Bột đồng được nhúng trong bề mặt của lớp mặt của các dải sử dụng hệ thống phun lạnh CGT Kinetiks 4000 (Cold Gas Technology GmbH, Ampfing, Germany). Tất cả các polyme có độ dày danh định là 2 hoặc 3mm.

Khí nitơ được gia tốc tới số Mach 3.4 qua vòi phun chụm-tách có chiều dài phân tách 130mm. Ngay phía trên vòi phun, nhiệt độ của khí được duy trì bằng hệ thống kiểm soát bằng máy tính ở nhiệt độ 250°C và áp suất của khí là 2,5Mpa. Bột đồng được cấp có cỡ lỗ sàng -325, nghĩa là nó được sàng lọc bởi nhà sản xuất qua mắt sàng để loại bỏ các hạt có kích thước lớn hơn 45 micromet. Cỡ hạt trung bình của bột, được đo sử dụng máy phân tích cỡ hạt bằng laze Malvern Mastersizer S là $34,6\mu\text{m}$. Các mẫu với tải trọng các hạt khác nhau được sản xuất bằng cách thay đổi vận tốc theo chiều ngang của vòi phun lên các mẫu.

Sau khi phun lạnh, mỗi mẫu được lau sạch sử dụng giấy phòng thử nghiệm không bụi để loại bỏ các hạt lỏng. Trọng lượng của mỗi mẫu được đo trước và sau quá trình phun lạnh

và lau sạch. Dựa vào sự chênh lệch về trọng lượng, tải trọng của các hạt đồng trên mét vuông của lớp mặt của dải có thể được tính.

Các mẫu có kích thước $13 \times 60\text{mm}$ được cắt từ mỗi loại polyme và được gia công bằng máy để thu được các mép nhẵn. Các kích thước chính xác của mỗi mẫu được đo năm lần sử dụng calip đo kỹ thuật số (Mitutoyo Corporation Model CD- I2'' Series 500) và giá trị trung bình được sử dụng trong tính toán hệ số độ cứng.

Hệ số đo độ cứng được đo sử dụng Instron Tensile 5567 với khoảng tải trong 30 kN ở nhiệt độ trong phòng sử dụng vận tốc đầu ngang là 5mm/phút và chiều dài đo chuẩn là 30mm, dựa vào phương pháp ASTM D 3822-07. Hệ số lưu giữ được đo sử dụng phân tích cơ động học sử dụng TA Instruments DMA Q800 với các điều kiện vận hành sau đây: Chế độ biến dạng đa tần DMA, kẹp cánh đúp, biên độ $20\mu\text{m}$ và tần số 1Hz. Các kích thước của mẫu được đo sử dụng calip đo điện tử kỹ thuật số Fowler Pro Max. Độ cứng được đo sử dụng dụng cụ đo độ cứng Shore D2 được lắp vào bộ ép để cho phép dụng cụ này được sử dụng bình thường với bề mặt polyme và không cần xoắn. Dụng cụ này được ép vào bề mặt polyme đã được phun lạnh các hạt đồng.

Các kết quả được nêu trong bảng dưới và giả định rằng, trong lúc hệ số đàn hồi có thể tăng hoặc giảm ở mức độ nào đấy phụ thuộc vào polyme và mức độ nhúng hạt, thì về cơ bản nằm trong sự ràng buộc của polyme chưa được xử lý. Tương tự, hệ số lưu giữ có thể tăng hoặc giảm ở mức độ nào đấy phụ thuộc vào loại polyme và mức độ nhúng của hạt. Ngoài ra, mức thay đổi môđun phụ thuộc ở mức độ nào đó vào phép đo được sử dụng (hệ số đàn hồi hoặc hệ số lưu giữ), tuy nhiên trong cả hai trường hợp về cơ bản nó vẫn thuộc các ràng buộc của polyme chưa được xử lý. Các mẫu đối chứng là các mẫu của cùng một polyme trước bất kỳ việc xử lý nào.

Các số đo độ cứng cho thấy độ cứng của polyme hoặc giữ nguyên hoặc chỉ thay đổi nhẹ sau khi phun lạnh các hạt chống bám bẩn.

Bảng 1 dưới đây thể hiện hệ số đàn hồi của các polyme được nhúng vào với các hạt.

Bảng 1.

Polyme và phương pháp xử lý	Hệ số đàn hồi (MPa)	Tỷ lệ thay đổi (%)
PTFE, đối chứng	306	
PTFE với $64,7\text{g/m}^2$ đồng	314	2,6

PTFE với 143,2g/m ² đồng	345	12,7
HDPE, đối chứng	703	
HDPE với 85,9g/m ² đồng	468	-33,4
HDPE với 238,5g/m ² đồng	410	-41,7
Ni lông, đối chứng	652	
Ni lông với 71,5g/m ² đồng	581	-10,9
Ni lông với 192,6g/m ² đồng	557	-14,6

Bảng 2 thể hiện hệ số lưu giữ và độ cứng Shore D-2 của các polyme được nhúng với các hạt.

Bảng 2.

Polyme và phương pháp xử lý	Môđun tích trữ (Mpa)	Tỷ lệ phần trăm thay đổi (%)	Độ cứng Shore D-2	Tỷ lệ phần trăm thay đổi (%)
PTFE, đối chứng	1050		61	
PTFE với 104,7g/m ² đồng	1326	26,3	57	-6,6
PTFE với 106,8g/m ² đồng	1403	33,6	60	-1,6
PTFE với 68,3g/m ² đồng	1454	38,5		
HDPE, đối chứng	1813		59	
HDPE với 85,9g/m ² đồng	1464	-19,2	62	5,1
HDPE với 238,5g/m ² đồng	1445	-20,3	62	5,1
Ni lông, đối chứng	1097		70	
Ni lông với 71,5g/m ² đồng	990	-9,8	70	0
Ni lông với 192,6g/m ² đồng	1143	4,2	71	1,4
Polypropylen, đối chứng	1757		72	
Polypropylen với 200,1g/m ² đồng	1600	-9,0	72	0
Polypropylen với 78,6g/m ² đồng	1668	-5,1	71	-1,4
Polypropylen với 22,0g/m ² đồng	1749	-0,5		
Polyuretan, đối chứng	28			
Polyuretan với 78,2g/m ² đồng	26	-5,2		
Polyuretan với 64,3g/m ² đồng	27	-2,0		

Ví dụ 11

Ví dụ này minh họa hiệu quả nhúng hạt vào các bề mặt polyme có độ nhám bề mặt. Độ nhám bề mặt tăng có thể là ưu điểm ở các diện tích ứng dụng, trong đó ma sát trượt giảm được mong muốn.

Độ nhám trung bình, R_a , của các bề mặt polyme được tính từ các số đo của các đầu đo của các profin bề mặt sử dụng thiết bị đo độ nhám tự động Mahr Perthometer. Các số đo được thực hiện trên bộ mẫu được sử dụng trong ví dụ 6, cả trước và sau bước phun lạnh được mô tả trong ví dụ 6.

Số liệu về độ nhám được thể hiện trong bảng dưới đây. Trước khi phun lạnh, tất cả các bề mặt là tương đối nhẵn, $R_a < 0,4\mu\text{m}$. Do sự va đập liên tục của hạt nên độ nhám tăng lên. Tuy nhiên, tác dụng làm nhám này thấp hơn đáng kể trên polycarbonat, trong đó việc nhúng đồng là tối thiểu. Trên polyme khác, R_a đã tăng mạnh hơn, cùng với việc các polyme này chấp nhận tải trọng lớn của các hạt đồng, nói chung chúng cũng cho thấy sự tăng lớn ở R_a .

Bảng 3

Polyme	R_a trước khi phun lạnh	R_a sau khi phun lạnh
Ni lông	$0,07 \pm 0,03\mu\text{m}$	$3,5 \pm 0,3\mu\text{m}$
Polyuretan	$0,39 \pm 0,07\mu\text{m}$	$4,4 \pm 0,2\mu\text{m}$
Polyetylen mật độ cao	$0,24 \pm 0,01\mu\text{m}$	$2,9 \pm 0,1\mu\text{m}$
Polytetrafloetylen	$0,37 \pm 0,05\mu\text{m}$	$3,3 \pm 0,1\mu\text{m}$
Polypropylen	$0,09 \pm 0,01\mu\text{m}$	$1,7 \pm 0,1\mu\text{m}$
Polycarbonat	$0,07 \pm 0,003\mu\text{m}$	$0,4 \pm 0,0\mu\text{m}$

Sự gia tăng về độ nhám của bề mặt có thể là do các hạt nhô lên trên bề mặt polyme và/hoặc các đặc điểm kết cấu hình thành trong bề mặt polyme là kết quả của sự va đập của hạt, như các lỗm trong polyme chẳng hạn.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp bảo vệ bề mặt polyme chống bám bẩn, phương pháp này bao gồm các bước: nhúng các hạt có tính năng chống bám bẩn trong bề mặt polyme, trong đó các hạt được nhúng trong bề mặt polyme nhờ cơ chế phun được thực hiện bên dưới điểm nóng chảy của các hạt và bề mặt polyme, và trong đó các hạt được gia tốc và phun lên bề mặt polyme với vận tốc phù hợp sao cho các hạt sẽ được nhúng trong bề mặt polyme, trong đó các hạt được nhúng trong bề mặt polyme không cần keo dính hoặc chất kết dính và trong đó các hạt có mặt dưới dạng các hạt riêng và/hoặc chùm các hạt riêng và không tạo thành lớp liên tục trên bề mặt polyme, và trong đó một phần các hạt được nhúng (a) bên dưới bề mặt của polyme và kết nối trực tiếp với bề mặt của polyme; hoặc (b) ở các lỗm hoặc các hốc trong polyme được tạo ra do sự va đập của các hạt lên bề mặt polyme, trong đó các hạt kết nối với bề mặt bằng các rãnh có đầu hờ.
2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó các hạt có các tính năng chống bám bẩn nhờ cơ chế giải phóng hóa chất.
3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó polyme là polyme dẻo nhiệt hoặc polyme lưu hóa nhiệt rắn.
4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó các hạt có cỡ hạt trung bình lên tới 100 μ m.
5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó các hạt cung cấp các tính năng chống bám bẩn sinh học cho bề mặt polyme.
6. Phương pháp theo điểm 1, trong đó các hạt là các hạt chống bám dính sinh học được chọn từ nhóm bao gồm đồng, kẽm và/hoặc các hợp chất và các hợp kim chứa chúng.
7. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó bề mặt polyme là lớp polyme được tạo ra trên một nền khác.
8. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó các hạt được phun lên trên bề mặt polyme ở vận tốc hạt nằm trong khoảng từ 300 đến 1200m/giây.
9. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó các hạt được nhúng trong bề mặt polyme bằng cách phun lạnh các hạt lên bề mặt polyme.
10. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó polyme có hệ số đàn hồi không lớn hơn 3000MPa.

11. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó mật độ hạt ít nhất là 5g/m^2 và không lớn hơn 200g/m^2 .
12. Bề mặt polyme bao gồm các hạt nhúng có tính năng chống bám bẩn, khi được sản xuất theo phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 11.
13. Hỗn hợp polyme có tính chất bề mặt được tạo chức năng, hỗn hợp polyme này bao gồm các hạt có tính chất tạo chức năng được nhúng trong bề mặt polyme, trong đó các hạt có mặt dưới dạng các hạt riêng và/hoặc chùm các hạt riêng và các hạt không tạo thành lớp liên tục trên bề mặt polyme, và trong đó:
 - (a) một phần các hạt được nhúng bên dưới bề mặt của polyme và kết nối trực tiếp với bề mặt của polyme; hoặc
 - (b) các hạt được nhúng ở các lỗm hoặc các hốc trong polyme được tạo ra do sự va đập của các hạt lên bề mặt polyme, trong đó các hạt kết nối với bề mặt bằng các rãnh có đầu hỏ.
14. Hỗn hợp polyme theo điểm 13, trong đó tính bề mặt tạo chức năng bao gồm các tính năng chống bám bẩn.
15. Hỗn hợp polyme theo điểm 13 hoặc 14, trong đó hỗn hợp polyme có hệ số đàn hồi không lớn hơn 3000 MPa.

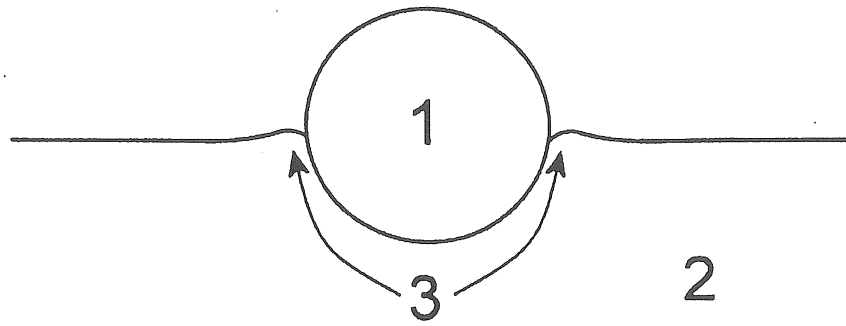


Fig.1

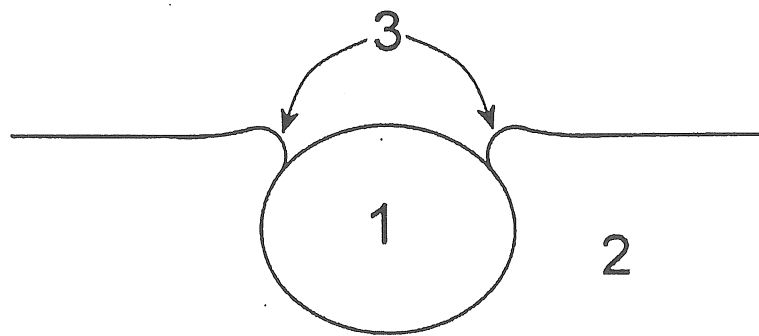


Fig.2

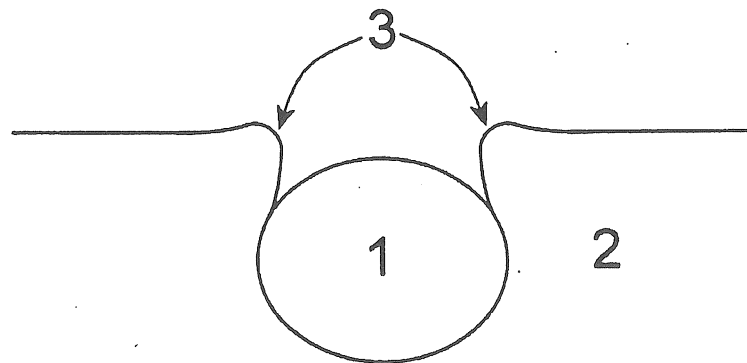


Fig.3

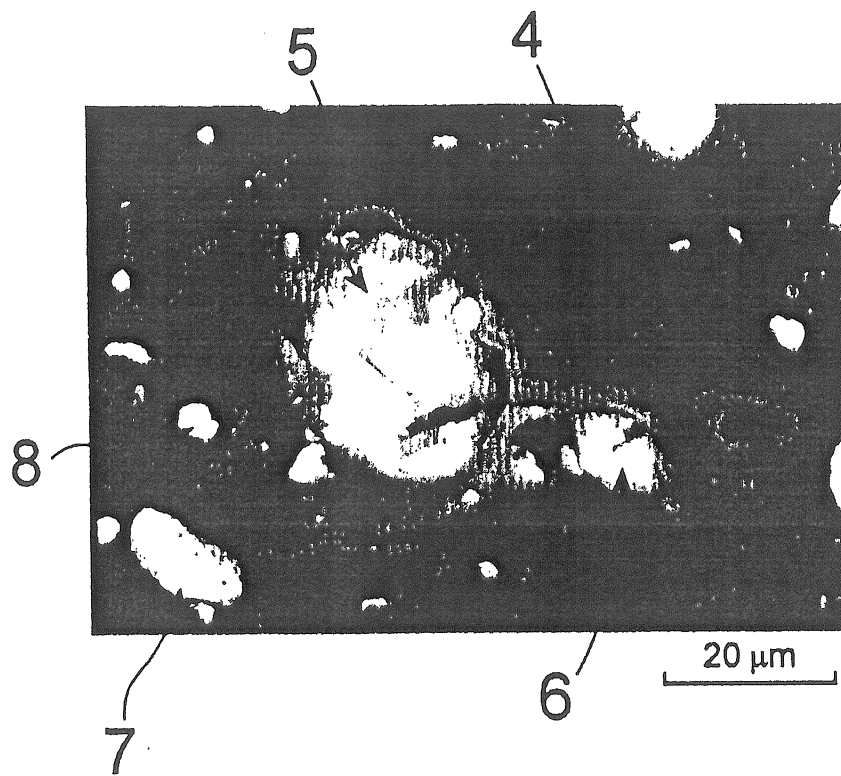


Fig.4

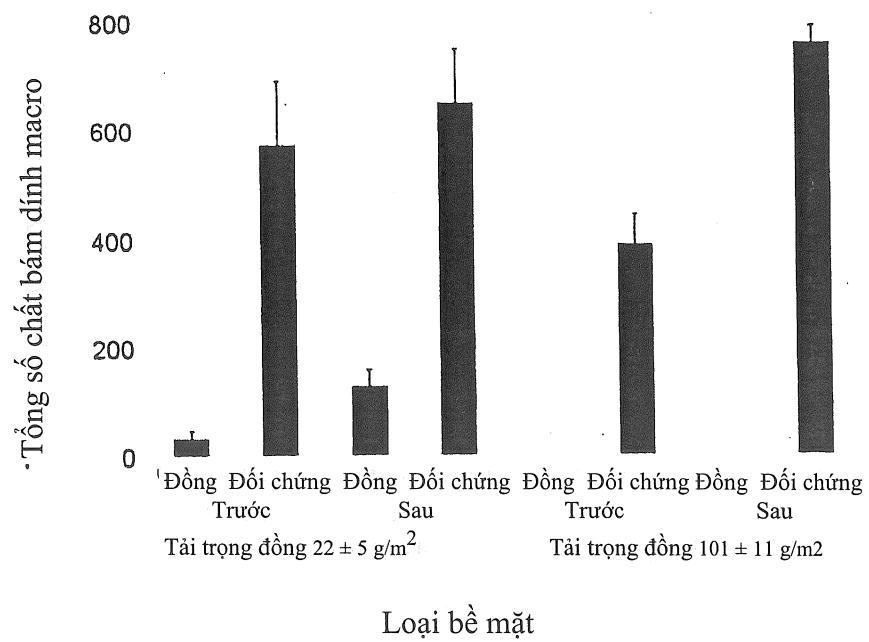


Fig.5

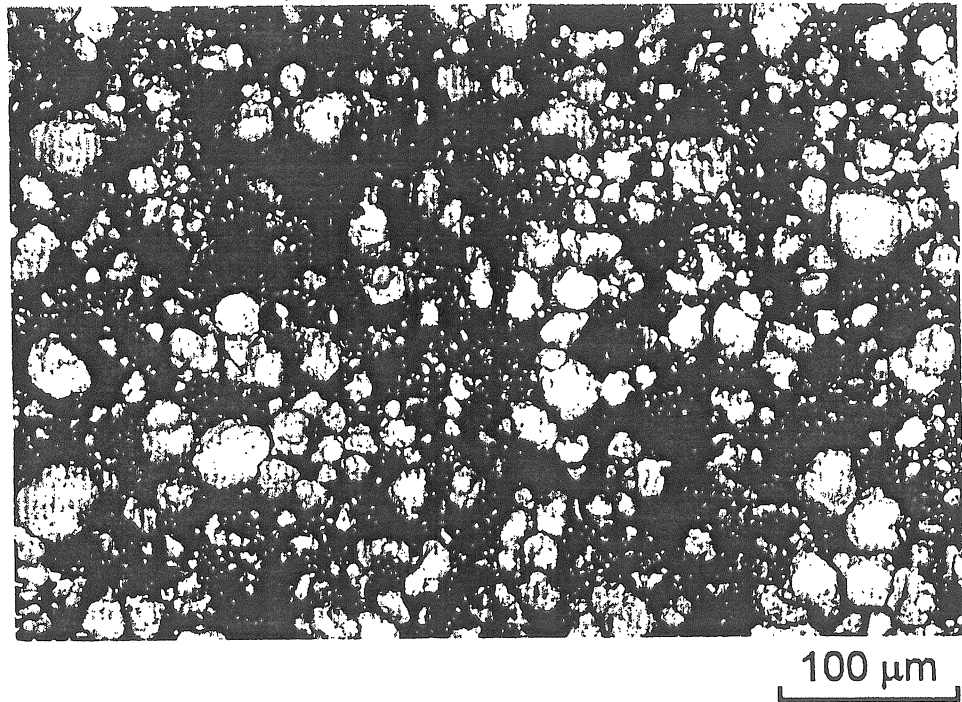


Fig.6

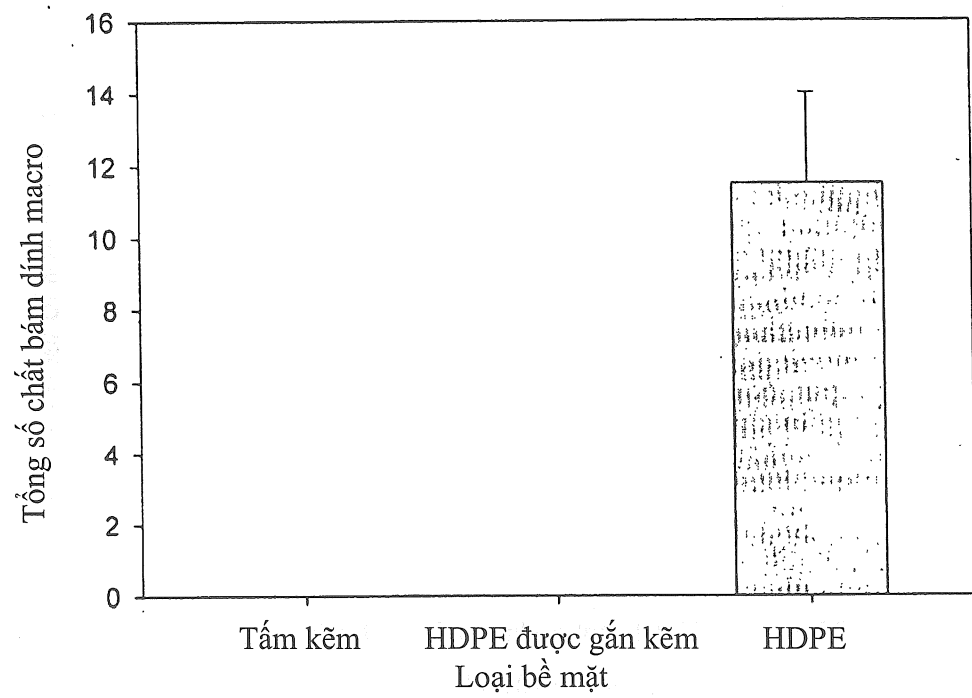


Fig.7

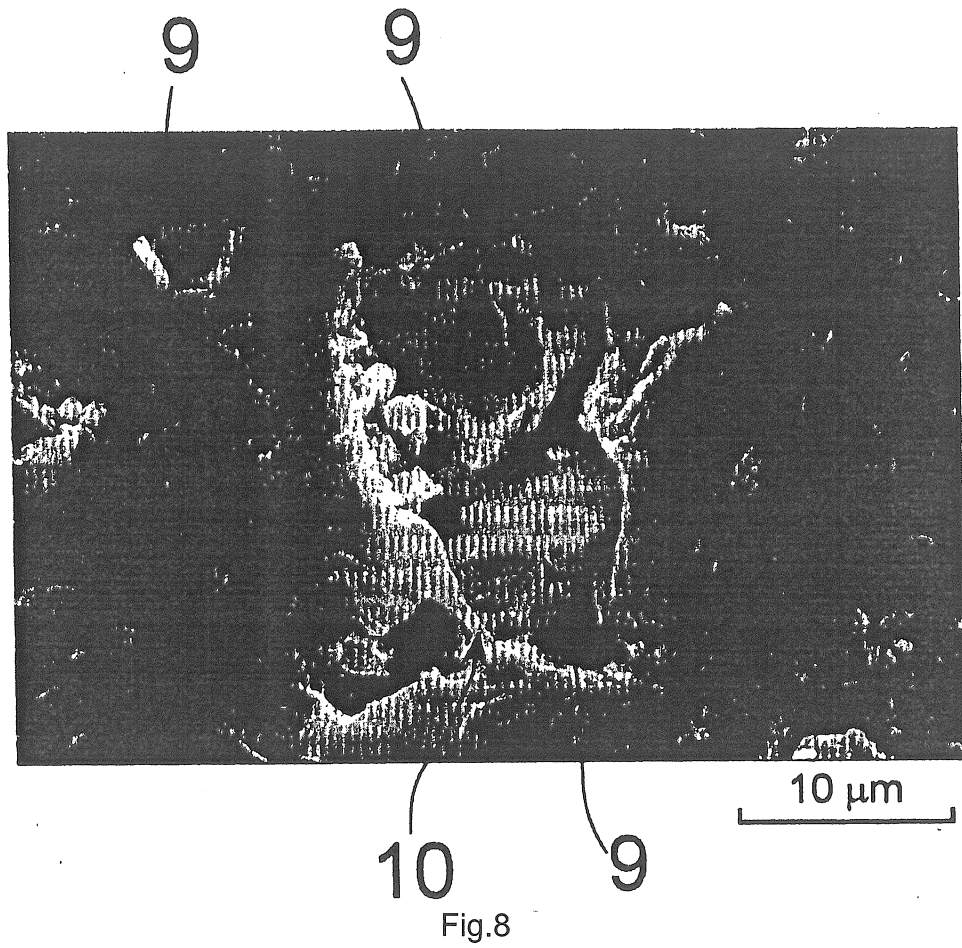


Fig.8

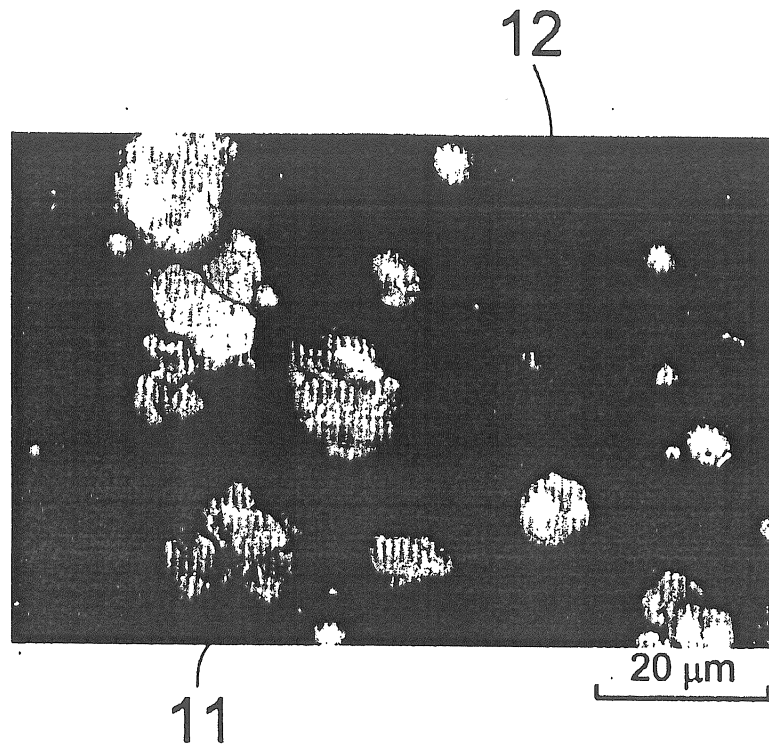


Fig.9

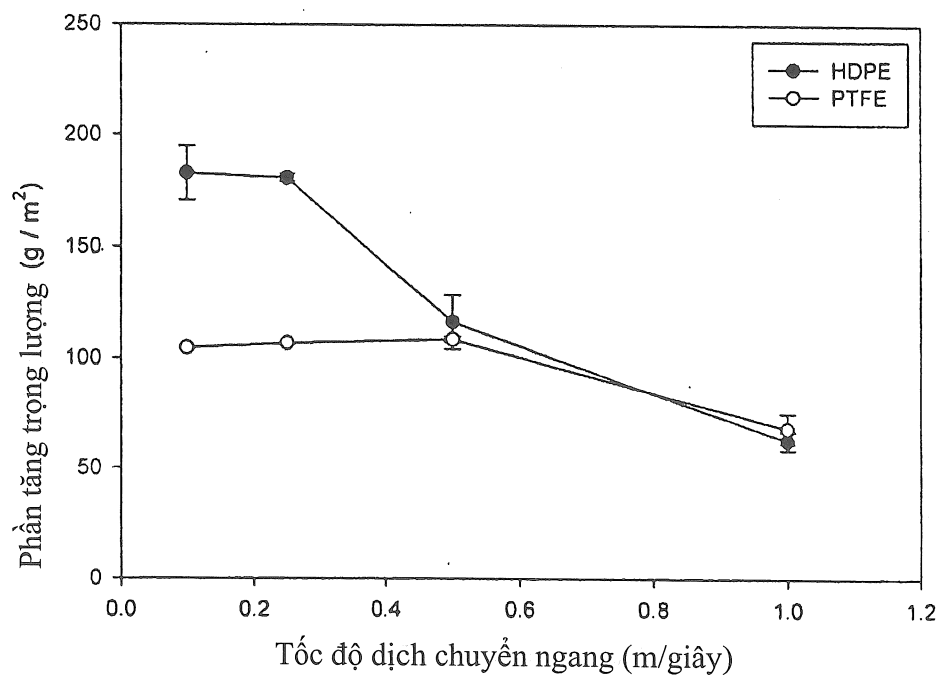


Fig.10

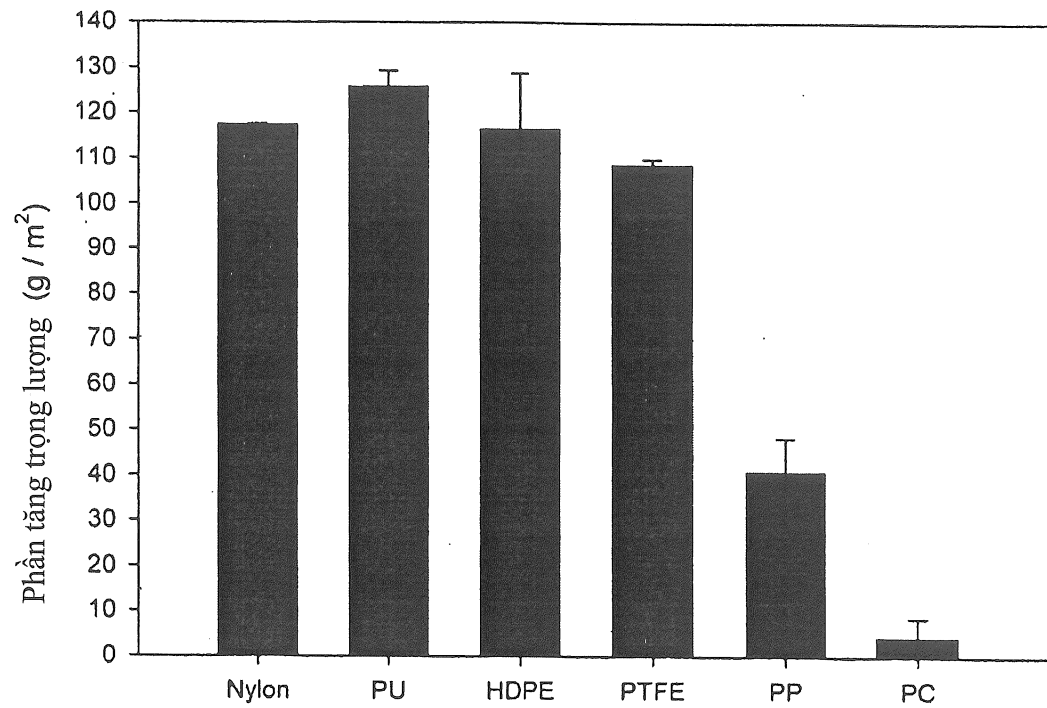


Fig.11

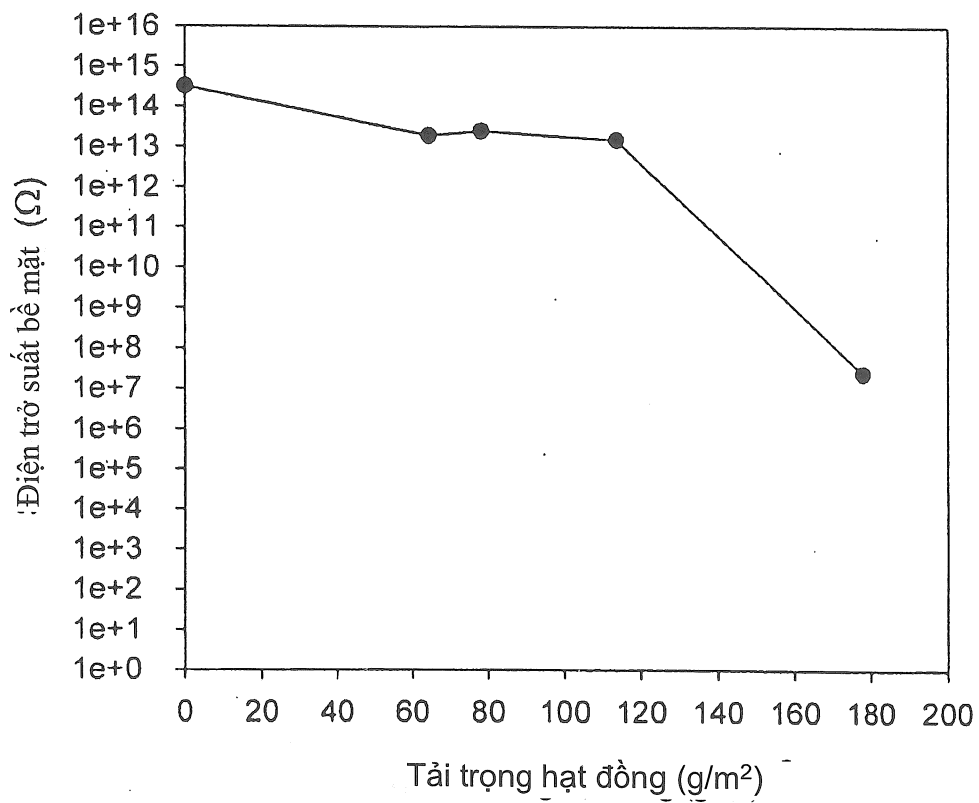


Fig.12

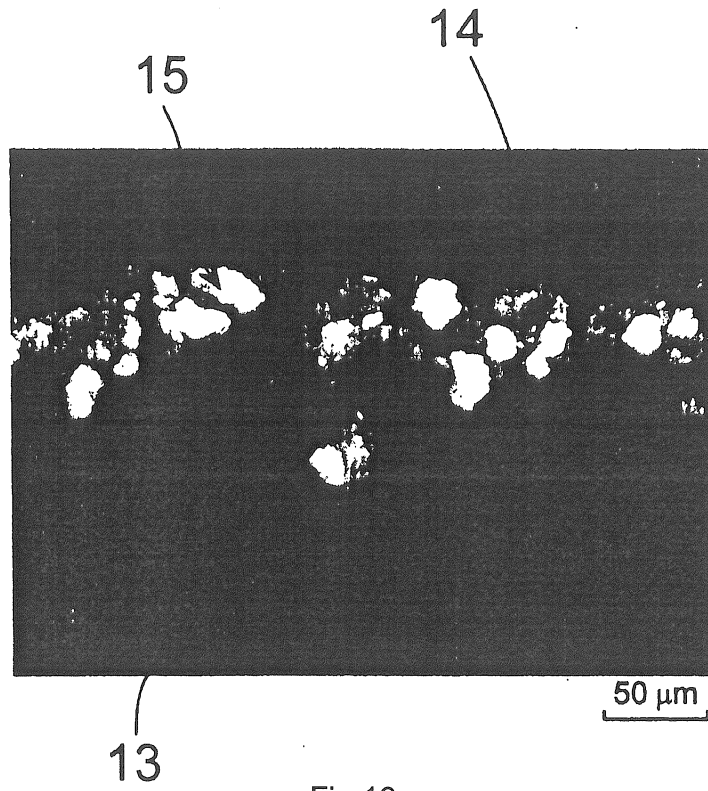


Fig.13

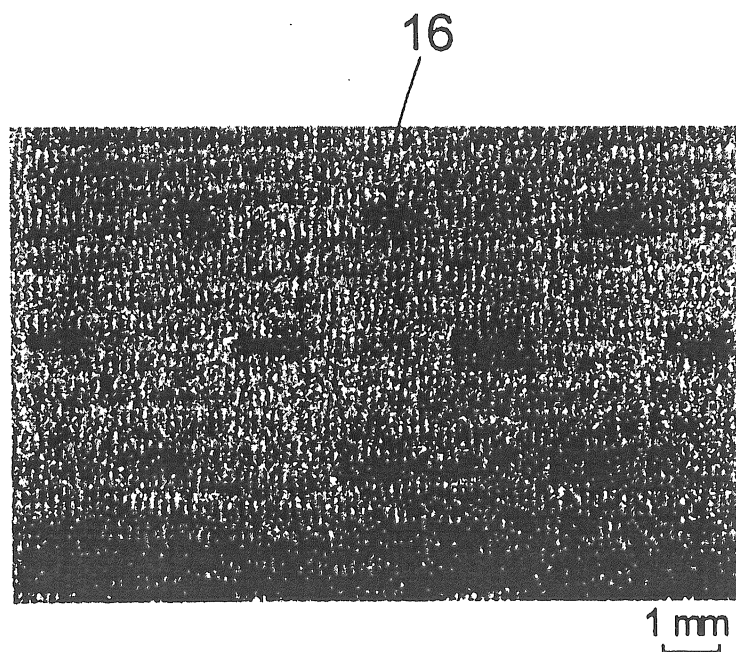


Fig.14