

MÀNG POLYMER MÔ PHỎNG KHẢ NĂNG GIỮ NƯỚC CỦA CÁNH HOA HỒNG

Cánh hoa hồng với tính chất siêu kỵ nước và khả năng giữ nước rất tốt là một trong những đối tượng thu hút sự chú ý của các nhà khoa học, bởi nếu phát triển thành công những vật liệu mô phỏng bề mặt cánh hoa hồng, chúng sẽ có tiềm năng ứng dụng rất rộng lớn. Một vài nhóm nghiên cứu đã thử triển khai và đạt được những thành công nhất định, tuy nhiên hầu hết họ đều sử dụng những phương pháp phức tạp, thiếu độ chính xác và linh hoạt cần thiết. Gần đây, nhóm nghiên cứu của giáo sư Hong Yee Low thuộc Viện Nghiên cứu kỹ thuật vật liệu (Trung tâm Nghiên cứu khoa học và công nghệ, Singapore) đã phát triển thành công một phương pháp mới cho phép tổng hợp màng polymer có khả năng giữ nước như cánh hoa hồng bằng kỹ thuật in nano. Phương pháp này không chỉ có độ chính xác và linh hoạt cao mà còn đồng thời cho phép kết hợp với các kỹ thuật in cuộn truyền thống, vì vậy có thể được triển khai với quy mô công nghiệp.

Tính chất siêu kỵ nước đặc biệt của lá sen và cánh hoa hồng

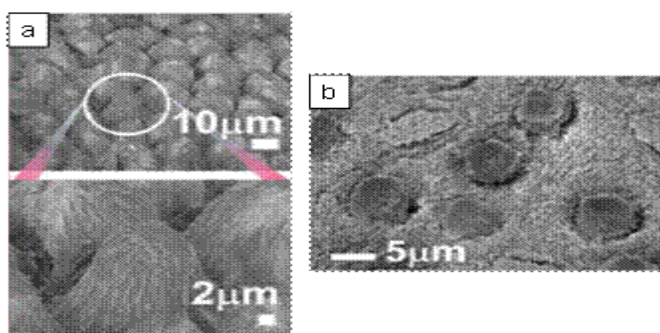
Trong tự nhiên, một số loại thực vật có tính chất siêu kỵ nước đặc biệt, thể hiện ở vài bộ phận như lá cây, chúng không cho nước dính và thấm vào các vân lá nhám bằng cách tạo ra một lớp đệm không khí không thấm nước. Một ví dụ điển hình là lá sen, bất cứ một giọt nước nào rơi vào lá sen, chúng sẽ bị bật ra hoặc lăn tròn trên lá khi nghiêng lá [1]. Ngược lại, cánh hoa hồng lại cho thấy một tính chất giữ nước mạnh mẽ, một giọt nước rơi trên cánh hoa hồng sẽ không bị trượt, thậm chí không bị rơi khi úp ngược cánh hoa (hình 1) [2]. Điều thú vị là cánh hoa hồng cũng giống như lá sen, có tính chất siêu kỵ nước với góc tiếp xúc giọt nước khoảng 150°C , nhưng lại có độ trễ về góc tiếp xúc khác biệt so với lá sen. Thông thường, một bề mặt siêu kỵ nước sẽ có độ trễ góc tiếp xúc thấp, nơi mà giọt nước sẽ lăn tròn trên bề mặt nếu bề mặt nghiêng (trường hợp của lá sen) [3, 4]. Đối với cánh hoa hồng, bề mặt cánh hoa sở hữu góc tiếp xúc giọt nước cao nhưng lại có khả năng bám dính giọt nước rất mạnh, nhờ lực hút Van der Waals và lực mao quản trên cánh hoa [5].



Hình 1: bề mặt tiếp xúc nước của cánh hoa hồng và lá sen

Bên cạnh độ trễ góc tiếp xúc, nhiều lý thuyết khác như cầu mao quản [6], đường tiếp xúc rắn - lỏng [7, 8], đường tiếp xúc ba pha [9] cũng được sử dụng để giải thích chuyển động của giọt nước trên một bề mặt bất kỳ. Chẳng hạn, dựa trên lý thuyết về đường tiếp xúc rắn - lỏng, người ta cho rằng khi đường tiếp xúc tạo ra một lực bám dính cân bằng với trọng lực của giọt nước, giọt nước sẽ nằm yên trên bề mặt. Những lý thuyết này còn được phát triển để dự đoán độ bền của giọt nước trên các bề mặt. Bề mặt cánh hoa hồng có cấu trúc nano với độ trật tự cao, chứa những cấu trúc hình nón lồi ($20\text{--}30\text{ }\mu\text{m}$) đồng dạng xếp liên tục cạnh nhau (hình 2a). Chính những hình nón lồi này được cho là nguyên nhân tạo ra khả năng kết dính mạnh mẽ giữa giọt nước và

bề mặt nhờ vào các lực mao quản. Ngược lại, bề mặt lá sen được bao phủ bởi những cấu trúc lỗ phân bố ngẫu nhiên và rời rạc (hình 2b), khiến cho đường tiếp xúc rắn - lỏng liên tục khó được hình thành trong các khu vực đó. Kết quả là cấu trúc bề mặt lá sen bị gián đoạn, giọt nước rơi trên vùng bề mặt này sẽ trở nên không bền, chỉ cần bề mặt nghiêng nhẹ, giọt nước sẽ di chuyển và thoát khỏi bề mặt này. Thông qua việc làm rõ sự khác biệt về hình thái bề mặt của cánh hoa hồng và lá sen, nhiều nhà nghiên cứu hy vọng có thể chế tạo được những vật liệu mới mô phỏng được các tính chất đặc biệt của lá sen hoặc cánh hoa hồng.



Hình 2: hình ảnh kính hiển vi điện tử quét của cánh hoa hồng (a) và lá sen (b)

Độ trễ về góc tiếp xúc là một trong những thông số quan trọng phản ánh tính thấm ướt của một giọt nước đối với một bề mặt nhất định. Chẳng hạn như khi quan sát một giọt nước trên một mặt phẳng dựng đứng (hạt mưa trên cửa sổ), chúng ta có thể nhận thấy, trọng lực sẽ kéo giọt nước di chuyển xuống, trong khi độ thấm ướt sẽ giữ giọt nước lại. Kết quả là giọt nước sẽ trở nên bất đối xứng, đỉnh trên của giọt nước sẽ trở nên mỏng hơn với góc tiếp xúc nhỏ, còn đáy dưới của giọt nước sẽ dày lên với góc tiếp xúc lớn. Sự khác biệt giữa hai giá trị góc tiếp xúc này được gọi là độ trễ của góc tiếp xúc.

Nghiên cứu chế tạo bề mặt giữ nước

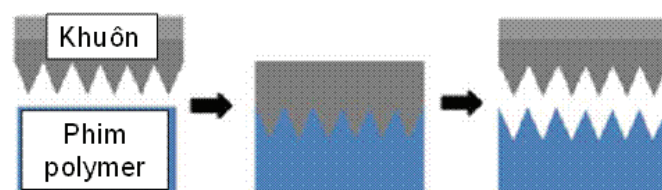
Trong thực tế, nếu như chế tạo thành công vật liệu có khả năng giữ giọt nước tốt như cánh hoa hồng, vật liệu này sẽ có rất nhiều ứng dụng quan trọng trong cuộc sống, chẳng hạn như thu thập nước cho cư dân trong các khu vực khô cằn, tạo ra các nhà kính nông nghiệp có chức năng chống chảy nước trên lớp tường phía ngoài nhà kính, cho phép điều khiển chất lỏng cũng như ngăn chặn các hiệu ứng “vòng cà phê” trong công nghệ in và công nghệ lớp phủ (hiện tượng giọt chất lỏng bay hơi để lại một vòng tròn vết bẩn tương ứng với chu vi của giọt chất lỏng) [10, 11]. Chính vì vậy, nhiều nỗ lực đã được thực hiện nhằm tạo ra được các bề mặt nhân tạo có khả năng giữ nước. Gần đây, cấu trúc những bề mặt này đã được tạo ra bằng cách

sao chép trực tiếp từ hình thái bề mặt cánh hoa hồng hoặc bằng các phương pháp tổng hợp “bottom up” như sử dụng tia laser để cắt đốt [12] hay kết tủa hơi hóa học [4]. Tuy nhiên những kỹ thuật này thường có độ chính xác không cao, chỉ cho phép thay đổi hạn chế diện tích bề mặt xử lý, đòi hỏi các thiết bị tổng hợp tinh vi phức tạp nên không thích hợp để sử dụng cho mục đích sản xuất số lượng lớn.

Nhằm khắc phục những hạn chế này, nhóm nghiên cứu của giáo sư Hong Yee Low đến từ Viện Nghiên cứu kỹ thuật vật liệu, thuộc Trung tâm Nghiên cứu khoa học và công nghệ, Singapore, đã tận dụng ưu thế về độ chính xác của kỹ thuật in nano để chế tạo một lớp cấu trúc nano trên bề mặt các lớp phim polymer khác nhau với mức độ chi tiết cao, sở hữu khả năng giữ nước mạnh mẽ [13]. Kỹ thuật in nano tỏ ra rất linh hoạt khi áp dụng trên các loại vật liệu khác nhau, đặc biệt cho phép triển khai trên các thiết bị in cuộn truyền thống, vì vậy có thể áp dụng cho các dây chuyền sản xuất trong thực tế [14, 15].

Sử dụng in nano để chế tạo các cấu trúc nano dạng lỗ

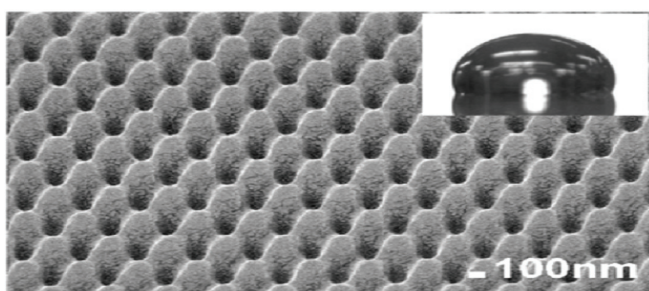
Trong kỹ thuật này, Hong Yee Low và các cộng sự sử dụng máy in nano Obducat AB với các mẫu khuôn in nano làm từ nickel, kích thước 50x50 mm, được mua từ Công ty kỹ thuật NIL để chế tạo các cấu trúc nano dạng lỗ trên bề mặt của các lớp phim polycarbonate dày 0,125 mm. Hình 3 minh họa quá trình in nano có gia nhiệt của nhóm nghiên cứu. Đầu tiên, khuôn nickel với hình thái bề mặt như mong muốn được xử lý với một lớp chống ma sát (1H,1H,2H,2H)-perfluorodecyltrichlorosilane. Sau đó, khuôn xử lý sẽ được ép xuống lớp polymer bằng máy in nano trong 30 giây. Áp suất và nhiệt độ của quá trình in được chọn lần lượt ở 40 bar và 180°C, vốn là nhiệt độ lớn hơn nhiệt độ thủy tinh hóa của polycarbonate (150°C) để có thể làm mềm lớp phim polymer và giúp cho quá trình in nano diễn ra hiệu quả. Cuối cùng, hệ máy in sẽ được làm nguội xuống 80°C, các lớp phim được gỡ khỏi khuôn và sở hữu hình thái bề mặt như mong muốn.



Hình 3: minh họa quá trình in nano để tạo ra lớp phim polymer có bề mặt mô phỏng cánh hoa hồng

Đặc tính giữ nước của các lớp phim polycarbonate

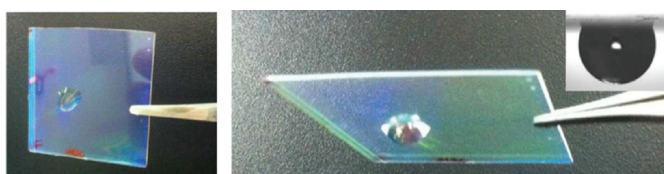
Hình thái bề mặt của lớp phim polymer sau khi xử lý được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét JEOL FESEM, JSM 6700F. Trước đó, mẫu phim được tráng một lớp vàng mỏng dày 20 nm bằng thiết bị Fine Coater, JEOL JFC-1200. Hình 4 cho thấy bề mặt của lớp phim polymer được cấu tạo từ những hình parapol lồi kích thước nano, xếp song song thành những hàng đều và liên tục, rất giống với bề mặt của cánh hoa hồng tự nhiên. Những khối parabol này có độ cao ngang nhau, khoảng 300 nm.



Hình 4: hình ảnh kính hiển vi điện tử quét của bề mặt phim polymer được in nano

Khi nhỏ một giọt nước vào (hình 5), bề mặt này thể hiện một khả năng giữ nước rất tốt. Giọt nước được cố định và không rơi ra ngay cả khi bề mặt bị nghiêng 90° và úp ngược 180°. Lực giữ giọt nước trên bề mặt này được tính toán dựa trên công thức:

$$F = m \times g \times \sin(\alpha)$$



Hình 5: khả năng giữ nước của tấm phim polymer được in bằng công nghệ in nano

Trong đó, α là góc nghiêng của đỉnh giọt nước, m là khối lượng của giọt nước và g là gia tốc trọng trường. Kết quả cho thấy lớp phim sau khi in nano có lực giữ giọt nước trong khoảng $672 \pm 13 \mu\text{N}$, một lực đủ lớn để đảm bảo giọt nước bám dính tốt trên bề mặt lớp phim.

Như vậy, thông qua kỹ thuật in nano, nhóm nghiên cứu của giáo sư Hong Yee Low đã mô phỏng thành công bề mặt của cánh hoa hồng trên các lớp phim polycarbonate. Với sự linh hoạt và chính xác của kỹ thuật nano, đặc biệt là khả năng kết hợp với các thiết bị in cuộn công nghiệp, kết quả nghiên cứu của giáo

sư Low cho thấy tiềm năng ứng dụng rất rộng mở trong các nhu cầu sản xuất quy mô lớn

LTK (tổng hợp)

Tài liệu tham khảo

- [1] K Barthlott W (2009), "Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: An inspiration for biomimetic materials", *Philos. Trans. R. Soc. A*, **367**, 1487-1509.
- [2] Feng L, Zhang Y, Xi J, Zhu Y, Wang N, Xia F, Jiang L (2008), "Petal effect: A superhydrophobic state with high adhesive force", *Langmuir*, **24**, 4114-4119.
- [3] Koch K, Bhushan B, Jung Y.C, Barthlott W (2009), "Fabrication of artificial lotus leaves and significance of hierarchical structure for superhydrophobicity and low adhesion", *Soft Matter*, **5**, 1386-1393.
- [4] Dawood M.K, Zheng H, Liew T.H, Leong K.C, Foo Y.L, Rajagopalan R, Khan S. A, Choi W.K (2011), "Mimicking both petal and lotus effects on a single silicon substrate by tuning the wettability of nanostructured surfaces", *Langmuir*, **27**, 4126-4133.
- [5] Xi J, Jiang L (2008), "Biomimic superhydrophobic surface with high adhesive forces", *Ind. Eng. Chem. Res*, **47**, 6354-6357.
- [6] Paxson A.T, Varanasi K.K (2013), "Self-similarity of contact line depinning from textured surfaces", *Nat. Commun*, **4**, 1492.
- [7] Extrand C.W (2006), "Designing for optimum liquid repellency", *Langmuir*, **22**, 1711-1714.
- [8] Walker S.W, Shapiro B, Nohetto R.H (2009), "Electrowetting with contact line pinning: Computational modeling and comparisons with experiments", *Phys. Fluids*, **21**.
- [9] Lai Y, Gao X, Zhuang H, Huang J, Lin C, Jiang L (2009), "Designing superhydrophobic porous nanostructures with tunable water adhesion", *Adv. Mater*, **21**, 3799-3803.
- [10] Tian X, Chen Y, Zheng Y, Bai H, Jiang L (2011), "Controlling water capture of bioinspired fibers with hump structures", *Adv. Mater*, **23**, 5486.
- [11] Wu D, Wu S.Z, Chen Q.D, Zhang Y.L, Yao J, Yao X, Niu L.G, Wang J.N, Jiang L, Sun H.B (2011), "Curvature-driven reversible in situ switching between pinned and roll-down superhydrophobic states for water droplet transportation", *Adv. Mater*, **23**, 545.
- [12] McLauchlin M.L, Yang D, Aella P, Garcia A.A, Picraux S.T, Hayes M.A (2007), "Evaporative properties and pinning strength of laserablated, hydrophilic sites on lotus-leaf-like, nanostructured surfaces", *Langmuir*, **23**, 4871-4877.
- [13] Law J.B.K, Ng A.M.H, He A.Y, Low H.Y (2014), "Bioinspired Ultrahigh Water Pinning Nanostructures", *Langmuir*, **30**, 325-331.
- [14] Dumond J.J, Low H.Y (2012), "Recent developments and design challenges in continuous roller micro- and nanoimprinting", *J. Vac. Sci. Technol B*, **30**.
- [15] Schiff H (2008), "Nanoimprint lithography: An old story in modern times? A review", *J. Vac. Sci. Technol. B*, **26**, 458-480.