

CHẾ TẠO GỖ TRONG SUỐT TỪ NỀN NANO XỐP CELLULOSE

Nhằm giảm thiểu tiêu thụ năng lượng cho chiếu sáng trong các tòa nhà, một trong những giải pháp từng được đề nghị là sử dụng các vật liệu xây dựng trong suốt để có thể tận dụng nguồn ánh sáng mặt trời. Gỗ là một vật liệu xây dựng truyền thống, rẻ tiền. Tuy nhiên, cho đến thời điểm hiện tại, chỉ có những báo cáo liên quan đến việc chế tạo giấy trong suốt, rất ít nghiên cứu tiến hành tổng hợp gỗ trong suốt được công bố. Chính vì vậy, nhóm nghiên cứu của Lars Berglund thuộc Khoa Công nghệ Polymer (Học viện Công nghệ Hoàng gia Thụy Điển) đã thử nghiệm chế tạo gỗ trong suốt dựa trên hai quá trình liên tiếp nhau, bao gồm loại bỏ lignin và tiến hành polymer xâm nhập. Các mẫu gỗ của nhóm nghiên cứu không chỉ cho độ truyền qua cao mà còn sở hữu tính chất cơ lý cộng hưởng giữa polymer và nền gỗ ban đầu, hứa hẹn nhiều ứng dụng tiềm năng trong lĩnh vực xây dựng và vật liệu năng lượng.

Ý tưởng về vật liệu gỗ trong suốt

Ngày nay, mức tiêu thụ năng lượng trong lĩnh vực xây dựng (phục vụ cho các hệ thống chiếu sáng bằng điện, điều hòa không khí, hệ thống nước nóng... trong các tòa nhà) ước tính chiếm khoảng 30-40% tổng năng lượng tiêu thụ của toàn xã hội hiện đại [1, 2]. Càng ngày, người ta nhận thấy mức tiêu thụ này càng tăng theo sự phát triển của thế giới cũng như nhu cầu tiện nghi của con người. Phần lớn năng lượng này được sản xuất từ các nguồn nhiên liệu hóa thạch (dầu mỏ, xăng...) vốn có trữ lượng dần cạn kiệt và gây ô nhiễm môi trường. Vì vậy, tìm ra một giải pháp hiệu quả giảm tải tiêu thụ năng lượng hoặc tìm kiếm một nguồn năng lượng dồi dào và sạch để thay thế đang là một thách thức lớn đối với các nhà khoa học trên thế giới.

Trong bối cảnh đó, năng lượng mặt trời được xem

là giải pháp nhiều triển vọng nhờ vào đặc tính sẵn có, vô tận và sạch [3, 4]. Một trong những ý tưởng được đề nghị là xây dựng những tòa nhà trong suốt, sử dụng nguồn ánh sáng tự nhiên để thay thế nguồn sáng nhân tạo, từ đó giảm thiểu năng lượng tiêu thụ.

Gỗ là một trong những vật liệu xây dựng có nguồn gốc sinh học được sử dụng phổ biến nhất trên thế giới. Loại vật liệu nano composite dựa trên nền tảng các polymer sinh học này có thể được tổng hợp ở nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển từ chính bản thân cây trồng, oxy và CO_2 theo thời gian. Việc sử dụng rộng rãi gỗ trong lĩnh vực xây dựng không chỉ nhờ vào bản chất vốn là nguồn vật liệu có thể tái sử dụng (từ cây), giá thành cạnh tranh, mà còn nhờ vào những đặc tính cơ lý của gỗ, bao gồm mật độ thấp, mô đun đàn hồi cao, độ bền cao và độ dẫn nhiệt thấp [5, 6]. Một số nghiên cứu gần đây còn cho

thấy tính khả thi trong việc biến tính nền gỗ nhằm có thêm các đặc tính mới [6, 7].

Tuy nhiên, gỗ không trong suốt, tức là ánh sáng không thể truyền qua gỗ bình thường. Nhiều nhà khoa học cho rằng, biến đổi vật liệu ở cấp độ nano chính là phương pháp khả thi để có thể chế tạo được loại gỗ mới cho phép ánh sáng truyền qua.

Từ giấy trong suốt đến gỗ trong suốt

Trong vài năm trở lại đây, rất nhiều nghiên cứu đã tiến hành tách sợi cellulose khỏi gỗ nhằm tạo ra các loại giấy trong suốt thông qua quá trình hòa tan và tái tạo cellulose [8]. Một số phương pháp khác cũng được đề nghị, như phương pháp ngâm tẩm polymer [9, 10] hoặc phương pháp giảm kích thước sợi cellulose đến cấp độ nano [11, 12]. Cụ thể, Iwamoto và các cộng sự đã thành công trong việc sản xuất giấy composite sinh học trong suốt bằng cách sử dụng các sợi nano cellulose với tỷ lệ thể tích khoảng 70% [9]. Hầu hết những loại giấy cellulose có độ trong suốt vượt quá 90% đều được tổng hợp từ các sợi nano cellulose oxy hóa [13, 14]. Độ trong suốt được nhận thấy tỷ lệ nghịch với đường kính sợi [15]. Tuy nhiên, trong những nghiên cứu này, hình dáng, cách sắp xếp các tế bào cũng như cấu trúc nanocomposite của các lớp vách tế bào trong gỗ không còn được bảo toàn.

Trong một nỗ lực mới nhất, Sham và các đồng nghiệp đã tổng hợp thành công vỏ cây táo trong suốt mà vẫn giữ nguyên cấu trúc bằng phương pháp “nhựa xâm nhập” [16]. Đầu tiên, calcium carbonate và lớp keo protein được Sham tách ra khỏi vỏ. Sau đó, monomer của nhựa được dẫn nhập vào và tiến hành quá trình polymer hóa mà vẫn không làm thay đổi cấu trúc của nano chitin xoắn và sợi nano chitin.

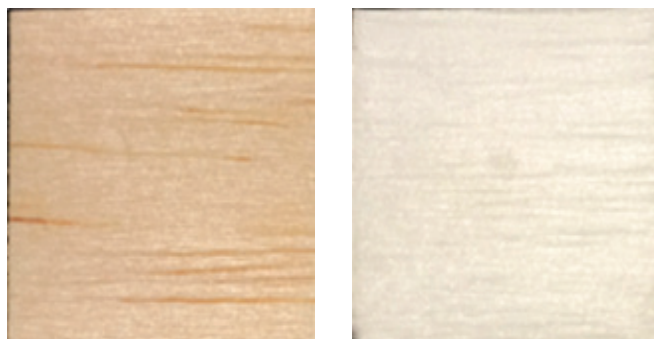
Mặc dù đã có những nghiên cứu khởi điểm như trên, nhưng khái niệm gỗ trong suốt mới dừng lại ở các nghiên cứu về hình thái của nó, chưa có nhiều nghiên cứu đề cập đến gỗ trong suốt như một loại vật liệu mới có thể dùng trong xây dựng, chủ yếu đến từ những khó khăn trong việc chế tạo vật liệu này. Chính vì vậy, Lars Berglund và các nhà nghiên

cứu thuộc Khoa Công nghệ Polymer (Học viện Công nghệ Hoàng gia Thụy Điển) đã tiến hành tổng hợp gỗ trong suốt dựa trên 2 quá trình liên tiếp nhau: loại bỏ lignin trong gỗ và dẫn nhập một loại polymer có chỉ số khúc xạ điều chỉnh được vào trong các thành tế bào của gỗ [17]. Mục tiêu của nhóm tác giả không chỉ là biến tính gỗ để ánh sáng truyền qua tốt mà còn phải bảo toàn được cấu trúc trật tự của gỗ nhằm đảm bảo các tính chất cơ lý của loại vật liệu này.

Quá trình loại bỏ lignin trong gỗ

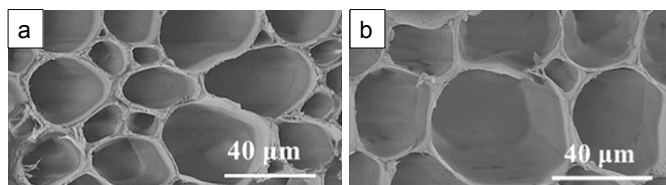
Một cách tổng quát, bất cứ loại gỗ nào cũng đều có một hệ thống các tế bào với trật tự cao, mặc dù trong các loại gỗ cứng, kích thước lumen (kích thước lỗ xốp bên trong) có thể có nhiều biến đổi. Tán xạ ánh sáng diễn ra ở tất cả các liên bề mặt giữa vách tế bào với không khí trong các lumen rỗng và giữa không gian bên trong các tế bào gỗ dạng sợi [18]. Hơn nữa, ánh sáng còn bị hấp thu mạnh do bản chất của những polymer sinh học gỗ trong vách tế bào. Đặc biệt, người ta nhận thấy lignin là thành phần hấp thu rất mạnh, đóng góp đến 80-90% khả năng hấp thu ánh sáng của gỗ. Chính vì vậy, để tổng hợp gỗ trong suốt, trước tiên, lignin cần phải được loại bỏ. Cụ thể trong nghiên cứu của mình, Lars Berglund đã chuẩn bị các mẫu gỗ Balsa có kích thước 20 mm × 20 mm với độ dày lần lượt là 0,6; 1,0; 2,5; 5,0 và 8,0 mm. Các mẫu gỗ này (mật độ 160 kg/m³) được sấy khô ở 105°C trong 24 giờ. Sau đó, chúng được ngâm trong dung dịch NaClO₂ 1% và đệm acetate pH 4,6 ở 80°C nhằm loại bỏ lignin. Thời gian tách sẽ tùy thuộc độ dày của mẫu gỗ, 6 giờ đối với các mẫu có độ dày dưới 3 mm và 12 giờ đối với mẫu 5 và 8 mm. Sau khi tách, các mẫu gỗ sẽ được rửa sạch và làm khô lần lượt với ethanol và acetone tinh khiết.

Hình 1 trình bày hình thái bề mặt của mẫu gỗ trước và sau khi loại bỏ lignin. Lignin bản chất có màu vàng nâu do đặc tính của các vòng thơm trong cấu trúc phân tử. Sau quá trình loại bỏ lignin, hàm lượng lignin giảm rõ rệt, từ 24,9 còn 2,9%, khiến cho nền gỗ giàu cellulose trở thành màu trắng nhưng cấu trúc trật tự của gỗ vẫn được bảo toàn.



Hình 1: hình ảnh của mẫu gỗ trước (trái)
và sau khi tách lignin (phải)

Hình 2 cho thấy cấu trúc lỗ tổ ong và tổ chức vách tế bào ở cấp độ nano vẫn được duy trì khi quan sát qua kính hiển vi điện tử quét. Khác biệt duy nhất được quan sát thấy là sự gia tăng diện tích bề mặt riêng của mẫu, từ $1,2 \text{ m}^2/\text{g}$ lên $19,8 \text{ m}^2/\text{g}$, phù hợp với việc phần lớn lignin bị tách loại ra khỏi gỗ.



Hình 2: ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua của mẫu gỗ trước và sau khi tách lignin

Chế tạo gỗ trong suốt

Mặc dù lignin gần như được loại khỏi các mẫu, gỗ vẫn chưa đạt độ trong suốt vì quá trình tán xạ ánh sáng ở liên bề mặt giữa vách tế bào với không khí trong lumen và giữa các sợi nano cellulose với không khí trong vách tế bào. Dựa trên định luật Snell, ánh sáng bị nhiễu xạ khi đi qua các liên bề mặt [19]. Chênh lệch của chỉ số khúc xạ giữa hai môi trường càng lớn thì góc nhiễu xạ sẽ càng lớn. Khi ánh sáng đi xuyên qua gỗ không còn lignin, chỉ có một lượng nhỏ ánh sáng duy trì được hướng đi ban đầu, còn phần lớn bị tán xạ do độ xốp lớn của gỗ ($\sim 10 \mu\text{m}$) và sự chênh lệch của chỉ số khúc xạ giữa không khí (1,0) với vách tế bào gỗ. Quá trình loại bỏ lignin ảnh hưởng rất lớn đến chỉ số khúc xạ của vách tế bào. Lignin có chỉ số khúc xạ khoảng 1,61, cao hơn nhiều so với cellulose (khoảng 1,53).

Kết quả là sau khi loại bỏ lignin, chỉ số khúc xạ của vách tế bào gần như bằng 1,53.

Để tiếp tục điều chỉnh chỉ số khúc xạ và giảm thiểu độ xốp ở mức độ nano của gỗ, nhóm nghiên cứu của Lars Berglund đã tiến hành polymer hóa poly(methyl methacrylate) (PMMA) với chỉ số khúc xạ khoảng 1,49 trong vách tế bào gỗ. Đầu tiên, dung dịch monomer methyl methacrylate (MMA) được tiến hành polymer hóa ở 75°C trong vòng 15 phút trong bình cầu 2 cổ với 2,2'-Azobis (2-methylpropionitrile) có vai trò là chất khơi mào. Hợp chất này sau đó được làm nguội đến nhiệt độ phòng trong bể nước đá để tạm ngưng phản ứng. Sau đó dung dịch sản phẩm được dẫn xâm nhập vào các mẫu gỗ trong chân không trong vòng 30 phút. Cuối cùng, các mẫu gỗ này được kẹp giữa hai tấm kính và bọc trong giấy nhôm để tiếp tục phản ứng polymer hóa. Quá trình này được hoàn tất bằng cách sấy các mẫu gỗ ở 70°C trong 4 giờ.

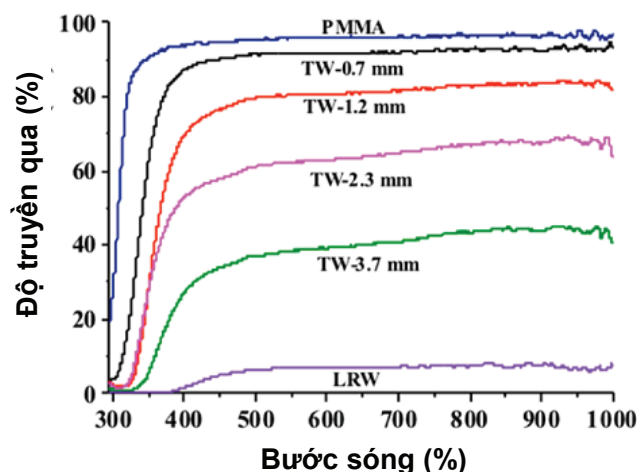
Hình 3 thể hiện hình ảnh của mẫu gỗ dày 1,2 mm sau quá trình xâm nhập của PMMA. Những dòng chữ hiện lên rõ dưới mảnh gỗ trong suốt này chứng tỏ mẫu gỗ có độ truyền qua cao. Khi bề dày của mẫu gỗ gia tăng, độ truyền qua của ánh sáng bị giảm xuống (hình 4). Đối với mẫu dày 0,7 mm, độ truyền qua xấp xỉ 90% ở bước sóng 550 nm trong khi đối với mẫu dày 3,7 mm, độ truyền qua chỉ còn khoảng 40%. Tuy nhiên, cần lưu ý rằng thậm chí các mẫu gỗ mỏng nhất cũng có bề dày hơn 10 lần so với các loại giấy trong suốt đã từng được báo cáo trong các nghiên cứu trước nhưng lại có độ trong suốt tương đương [20].



Hình 3: ảnh minh họa sản phẩm gỗ trong suốt với bề dày 1,2 mm đặt trên nền chữ

Ngoài ra, một điểm thú vị khác là các mẫu gỗ trong suốt của nghiên cứu này có mô đun đàn hồi

khoảng 2,05 GPa, cao hơn cả PMMA (1,80 GPa) và nền gỗ tách lignin (0,22 GPa). Điều này cho thấy, khi MMA xâm nhập và polymer hóa thành PMMA trong cấu trúc của các mẫu gỗ đã tạo thành một hệ composite nền PMMA, có cấu trúc nano, tăng cường tương tác giữa các sợi nano cellulose và từ đó cải thiện cơ tính của vật liệu.



Hình 4: độ truyền qua của PMMA và các mẫu gỗ trong suốt (TW) với độ dày khác nhau

Như vậy, các mẫu gỗ của Lars Berglund không chỉ có độ trong suốt cao mà còn đồng thời sở hữu tính chất cơ lý tốt, hứa hẹn trở thành những vật liệu tiềm năng sử dụng cho các công trình xây dựng cần ánh sáng truyền qua hay cho các cửa sổ pin mặt trời trong suốt.

LTK (tổng hợp)

Tài liệu tham khảo

- [1] P Nejat, F. Jomehzadeh, M.M Taheri, M Gohari, M.Z.A Majid (2015), "A global review of energy consumption, CO₂ emissions and policy in the residential sector (with an overview of the top ten CO₂ emitting countries)", *Renewable Sustainable Energy Rev*, **43**, pp.843-862.
- [2] A.C.C Rotzetter, C.M Schumacher, S.B Bubenhofer, R.N Grass, L.C Gerber, M. Zeltner, W Stark (2012), "Thermoresponsive polymer induced sweating surfaces as an efficient way to passively cool buildings", *J Adv Mater*, **24**, pp.5352-5356.
- [3] N.S Lewis (2007), "Toward cost-effective solar energy use", *Science*, **315**, pp.798-801.
- [4] Z He, H Wu, Y Cao (2014), "Recent advances in polymer solar cells:

realization of high device performance by incorporating water/alcohol-soluble conjugated polymers as electrode buffer layer", *Adv Mater*, **26**, pp.1006-1024.

[5] O Vay, K De Borst, C Hansmann, A Teischinger, U Müller (2015), "Thermal conductivity of wood at angles to the principal anatomical directions", *Wood Sci Technol*, **49**, pp.577-589.

[6] E Cabane, T Keplinger, V Merk, P Hass, I Burgert (2014), "Renewable and functional wood materials by grafting polymerization within cell walls", *Chem Sus Chem*, **7**, pp.1020-1025.

[7] I Burgert, E Cabane, C Zollfrank, L Berglund (2015), "Bio-inspired functional wood-based materials - hybrids and replicates", *Int Mater Rev*, **60**, pp.431-450.

[8] S Wang, A Lu, L Zhang (2015), "Recent advances in regenerated cellulose materials", *Prog Polym Sci*, **53**, pp.169-206.

[9] S Iwamoto, A Nakagaito, H Yano, M Nogi (2005), "Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers", *Appl Phys A: Mater Sci Process*, **81**, pp.1109-1112.

[10] H Yano, S Sasaki, M Shams, K Abe (2014), "Wood Pulp-Based Optically Transparent Film: A Paradigm from Nanofibers to Nanostructured Fibers", *Adv Opt Mater*, **2**, pp.231-234.

[11] M Nogi, S Iwamoto, A.N Nakagaito, H Yano (2009), "Optically Transparent Nanofiber Paper", *Adv Mater*, **21**, pp.1595-1598.

[12] T Taniguchi, K Okamura (1998), "New film produced from microfibrillated natural fibres", *Polym Int*, **47**, pp.291-294.

[13] Z.Q Fang, H.L Zhu, W.Z Bao, C Preston, Z Liu, J.Q Dai, Y.Y Li, L.B Hu (2014), "Highly transparent paper with tunable haze for green electronics", *Energy Environ Sci*, **7**, pp.3313-3319.

[14] H.L Zhu, Z.Q Fang, C Preston, Y.Y Li, L.B Hu (2014), "Transparent paper: fabrications, properties, and device applications", *Energy Environ Sci*, **7**, pp.269-287.

[15] H.L Zhu, S Parvinian, C Preston, O Vaaland, Z.C Ruan, L.B Hu (2013), "Transparent nanopaper with tailored optical properties", *Nanoscale*, **5**, pp.3787-3792.

[16] M.I Shams, M Nogi, L.A Berglund, H Yano (2012), "The transparent crab: preparation and nanostructural implications for bioinspired optically transparent nanocomposites", *Soft Matter*, **8**, pp.1369-1373.

[17] Y Li, Q Fu, S Yu, M Yan, L Berglund (2016), "Optically transparent wood from a nanoporous cellulosic template: combining functional and structural performance", *Biomac*, pp.A-G.

[18] Q Zhang, D Myers, J Lan, S.A Jenekhe, G Cao (2012), "Applications of light scattering in dye-sensitized solar cells", *Phys Chem*, **14**, pp.14982-14998.

[19] D Toomre, D Manstein (2001), "Lighting up the cell surface with evanescent wave microscopy", *J Trends Cell Biol*, **11**, pp.298-303.

[20] H Koga, M Nogi, N Komoda, T.T Nge, T Sugahara, K Suganuma (2014), "Uniformly connected conductive networks on cellulose nanofiber paper for transparent paper electronics", *NPG Asia Mater*, **6**, e93-e101.