

CHẾ TẠO MỰC IN THÔNG MINH DỰA TRÊN CƠ SỞ XÚC TÁC QUANG HÓA

Phát minh ra giấy là một trong những phát minh có đóng góp quan trọng nhất đối với sự phát triển của văn minh nhân loại. Tuy nhiên, việc sản xuất và sử dụng giấy ở quy mô lớn trong xã hội hiện nay đã gây ra những vấn đề nghiêm trọng về môi trường như nạn phá rừng, ô nhiễm đất, không khí, nước... Để có thể giảm thiểu số lượng giấy được sản xuất, nhiều nhà khoa học đã nghiên cứu chế tạo các loại mực và giấy có thể in và xóa đi dễ dàng để sử dụng lại. Tuy nhiên, vẫn chưa có nhiều báo cáo thành công trong lĩnh vực này. Gần đây, nhóm nghiên cứu của giáo sư Yadong Yin đến từ Khoa Hóa học (Đại học California, Mỹ) đã phát triển thành công một loại mực in composite có thể chuyển hóa màu dễ dàng theo ý muốn, nhờ đó cho phép giấy in có thể được sử dụng nhiều lần, vừa tiết kiệm giấy in, vừa tiết kiệm mực in hiệu quả.

Phẩm nhuộm biến đổi màu sắc

Mặc dù chúng ta đang sống trong thời đại công nghệ điện tử viễn thông, giấy vẫn đóng vai trò quan trọng trong cuộc sống, đặc biệt đối với các lĩnh vực truyền thông và lưu trữ thông tin. Thật vậy, số lượng tiêu thụ giấy đã tăng gấp 3 lần trong ba thập niên vừa qua [1]. Ngoài ra, theo một khảo sát quốc tế gần đây, 90% thông tin kinh doanh trên thế giới được lưu trữ trên giấy. Tuy nhiên, hầu hết các bản in, giấy in đều bị bỏ đi chỉ sau một lần sử dụng, gây ra sự lãng phí cả về giấy in và mực in, từ đó không chỉ khiến chi phí hoạt động kinh doanh tăng cao mà còn gây ra những vấn đề môi trường nghiêm trọng như nạn phá rừng, chất thải rắn, ô nhiễm nguồn nước và không khí [2]. Trong khi đó, nếu có được một loại mực in thông minh có thể được sử dụng lại nhiều lần trên

cùng một mẫu giấy và không cần bổ sung thêm mực sau mỗi lần sử dụng, sản phẩm này chắc chắn sẽ trở thành một giải pháp đầy triển vọng thay thế cho mực in truyền thống, vừa tiết kiệm giấy và mực in, mang tính kinh tế cao, vừa đảm bảo thân thiện với môi trường [3, 4].

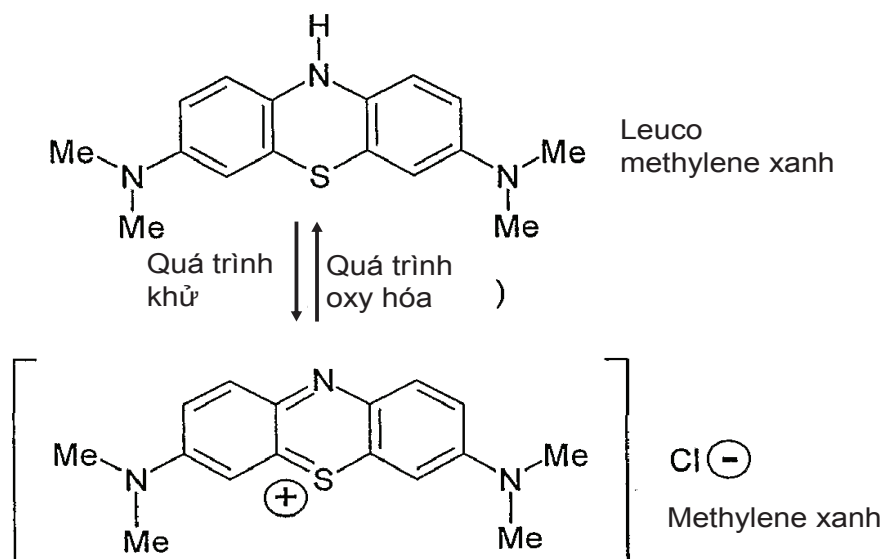
Một cách khái quát, những phẩm nhuộm hữu cơ có khả năng biến đổi màu sắc một cách thuận nghịch dựa trên quá trình quang hóa đồng phân (sự chuyển đổi cấu trúc phân tử giữa các đồng phân dưới ánh sáng kích thích) của các thành phần mang màu. Vì vậy, tính chất này hoàn toàn có thể được ứng dụng để làm mực in cho giấy nhằm tạo ra các hình ảnh có thể xóa và in lại nhiều lần. Tuy nhiên, cho đến thời điểm hiện tại, có rất ít công trình được báo cáo thành công theo hướng nghiên cứu này, xuất phát từ một số nguyên nhân chính sau đây [5,

6]: (i) sự linh động của các phân tử phẩm nhuộm hữu cơ thường bị hạn chế mạnh trong môi trường pha rắn, cụ thể là trên giấy in, khiến cho sự chuyển màu của phẩm nhuộm thường diễn ra chậm hơn nhiều so với trong môi trường dung dịch, (ii) rất nhiều phẩm nhuộm có khả năng chuyển đổi màu lại chỉ có thể giữ màu trong khoảng vài giờ dưới điều kiện bình thường, vốn quá ít cho mục đích đọc thông thường, (iii) những phẩm nhuộm này cũng thường độc hại và (iv) phải được tổng hợp bởi các quy trình phức tạp khiến giá thành của chúng luôn cao. Chính vì vậy, phát triển một loại mực in khác dựa trên những cơ chế chuyển đổi màu mới luôn được cộng đồng khoa học quan tâm [7].

Cơ chế đổi màu của phẩm nhuộm oxy hóa khử

Ở một hướng nghiên cứu khác, những phẩm nhuộm oxy hóa khử

có thể chuyển đổi màu dựa trên các phản ứng oxy hóa khử. Do đó, chúng cũng có thể được ứng dụng cho mục đích in trên các loại giấy tái sử dụng nhiều lần nếu các phản ứng oxy hóa khử được điều khiển một cách chủ động. Chẳng hạn methylene xanh (MB) có thể chuyển đổi từ màu xanh trong môi trường oxy hóa sang không màu (dạng leuco LMB) trong môi trường khử (hình 1) [8,9]. Ngoài ra, đây là một phẩm nhuộm có độc tính thấp, vốn đã được sử dụng rộng rãi trong sinh học và y tế, chẳng hạn như thuốc giải độc cyanide hay được dùng trong các chẩn đoán sinh học, tế bào học, huyết học và mô học [10, 11]. Mặt khác, TiO_2 từ lâu đã được biết đến như một vật liệu xúc tác quang hóa hoạt động. TiO_2 có thể được sử dụng để làm mất màu MB dưới bức xạ UV [12]. Trong trường hợp này, những tác nhân khử được thêm vào, như acid ascorbic, sẽ tương tác với các lỗ trống quang sinh của TiO_2 sinh ra khi TiO_2 được kích thích bởi tia UV, giúp cho các electron quang sinh không bị tái kết hợp với lỗ trống, từ đó tự do khử MB thành LMB trong dung dịch. Do đó, những hạt nano tinh thể TiO_2 gắn với các ligand thích hợp đã được sử dụng gần đây để thúc đẩy quá trình mất màu của MB (từ xanh dương đến không màu) dưới ánh sáng UV, sau đó hệ thống phẩm nhuộm có thể được phục hồi màu sắc dưới ánh sáng khả kiến [13]. Một cách khái quát, sự mất màu của MB chủ yếu đến từ sự khử MB thành LMB bởi các electron quang sinh từ TiO_2 dưới bức xạ UV, trong khi sự phục hồi màu sắc của MB đến từ quá trình oxy hóa quang hóa LMB do TiO_2 xúc tác dưới ánh sáng khả kiến.



Hình 1: sự chuyển hóa giữa LMB và MB

So sánh với các phẩm nhuộm hệ đồng phân quang hóa, hệ $TiO_2/MB/H_2O$ có thể chuyển đổi màu nhanh chóng với độ thuận nghịch cao và khả năng lặp lại tốt hơn nhiều. Bên cạnh đó, TiO_2 là vật liệu không độc hại, vốn đã được sử dụng thường xuyên trong mỹ phẩm, y khoa và các lĩnh vực công nghiệp khác. Tuy nhiên, quá trình hiện màu lại của MB dưới ánh sáng khả kiến gần như diễn ra ngay lập tức, khiến cho hệ thống phẩm nhuộm này không thích hợp để lên hình trên giấy nhằm mục đích tái sử dụng giấy nhiều lần. Thật vậy, bằng cách đơn giản đặt dung dịch chứa nano TiO_2 và MB lên một bề mặt phẳng, người ta quan sát thấy MB sau khi mất màu dưới tia UV, chỉ duy trì trạng thái không màu ít hơn 6 giờ do sự oxy hóa nhanh chóng LMB của oxy không khí. Chính vì vậy, nhằm mục tiêu sử dụng hệ phẩm nhuộm này làm mực hiện màu trên giấy tái sử dụng nhiều lần, một cơ chế mới rất cần được phát triển để có thể làm bền hiệu quả LMB và duy trì trạng thái không màu trong một

khoảng thời gian đủ lâu.

Cuối năm vừa qua, nhóm nghiên cứu của giáo sư Yadong Yin đến từ Khoa Hóa học, Đại học California, Mỹ đã phát triển một hệ màng mỏng phủ một loại mực composite, tại đó chữ và hình ảnh có thể được in lặp lại nhiều lần bằng cách sử dụng tia UV, duy trì trong nhiều ngày và sau đó được xóa đi chỉ bằng cách nung nóng đơn giản [14]. Hệ mực in composite này, với thành phần chủ yếu là bột nano tinh thể TiO_2 kết hợp với một phẩm nhuộm oxy hóa khử và hydroxyethyl cellulose (HEC), đã ngay lập tức thu hút sự chú ý rất lớn của cộng đồng khoa học thế giới.

Chế tạo hệ mực in composite đổi màu

Hệ mực in composite của Yadong Yin được tổng hợp dựa trên việc kết hợp nano tinh thể TiO_2 phủ một lớp ligand polymer với phẩm nhuộm MB và HEC. Đầu tiên, các hạt nano TiO_2 có đường kính khoảng vài nm được điều chế bằng phản ứng thủy nhiệt ở nhiệt

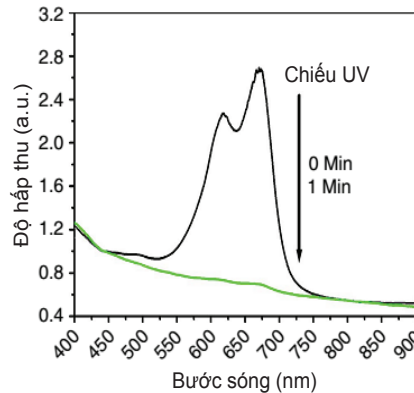
độ cao trong sự hiện diện của ligand dạng polymer poly(ethylene glycol)-b-poly(propylene glycol)-b-poly(ethylene glycol) (P123). Vai trò của ligand polymer này là tạo ra sự kết nối với bề mặt nano tinh thể, từ đó đóng vai trò như một tác nhân khử nhận lỗ trống quang sinh của TiO_2 .

Ở giai đoạn thứ hai, dung dịch HEC/ H_2O được chuẩn bị bằng cách hòa tan 1,0 g HEC vào 30 ml H_2O ở $65^\circ C$. Sau đó 4 ml huyền phù TiO_2 (nồng độ 20 mg/ml), 800 μl dung dịch MB (nồng độ 0,01M), 4 ml dung dịch HEC/ H_2O và 1 ml ethylene glycol được trộn vào nhau và đánh sóng siêu âm để hình thành một dung dịch đồng nhất. Dung dịch này được nhỏ trực tiếp lên một tấm thủy tinh (kích thước 50×65 cm), cuối cùng sấy ở $80^\circ C$ trong 12 giờ để hình thành một lớp màng mỏng màu xanh dương.

Khả năng chuyển đổi màu của hệ mực in composite

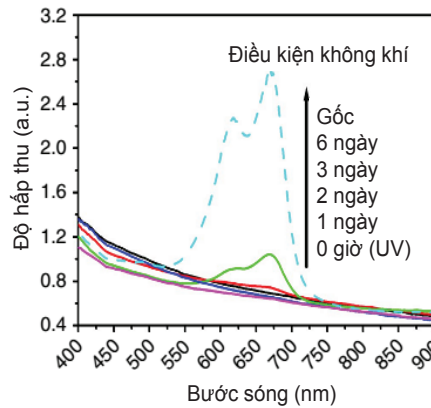
Khả năng chuyển màu của lớp màng mỏng chứa hệ mực in composite này được nhóm nghiên cứu khảo sát thông qua quá trình chiếu đèn UV có bước sóng 365 nm. Hình 2 thể hiện phổ hấp thụ UV-Vis của lớp màng mỏng trước và sau khi chiếu xạ UV. Mặc dù MB là phẩm nhuộm có bước sóng hấp thụ đặc trưng ở 660 nm, màng mỏng ở thời điểm ban đầu lại hấp thụ mạnh ở bước sóng 590 nm, chứng tỏ trong hệ composite đã có quá trình chuyển hóa monomer MB thành dimer hoặc trimer dưới tác dụng của nhiệt độ sấy. Khi chiếu xạ UV, gần như ngay lập tức (trong vòng 1 phút), màu xanh dương của MB đã chuyển thành không màu (dạng LMB). Rõ ràng sự hiện diện của các polymer

ligand xung quanh TiO_2 đã giúp cho các electron quang sinh dưới ánh sáng UV không bị tái kết hợp với lỗ trống quang sinh trên bề mặt TiO_2 , từ đó giúp TiO_2 có khả năng khử nhanh chóng MB thành LMB.



Hình 2: phổ hấp thụ UV-Vis của hệ mực in composite trước và sau khi chiếu UV trong 1 phút

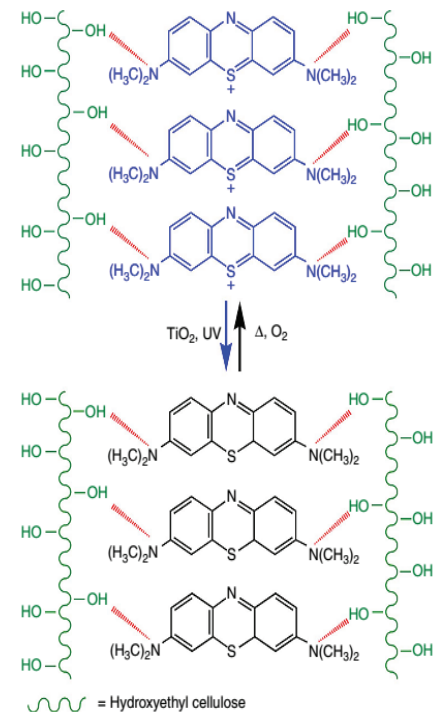
Trạng thái không màu của phẩm nhuộm được duy trì liên tục trong nhiều ngày (hình 3), cho thấy vai trò đặc biệt của HEC trong hệ mực in này.



Hình 3: phổ UV-Vis thể hiện sự phục hồi màu sắc của lớp màng mỏng phủ mực in composite dưới điều kiện không khí bình thường

Sự hiện diện của HEC đã làm bền phân tử LMB thông qua việc tạo ra các liên kết hydrogen giữa các nhóm OH trên phân tử HEC

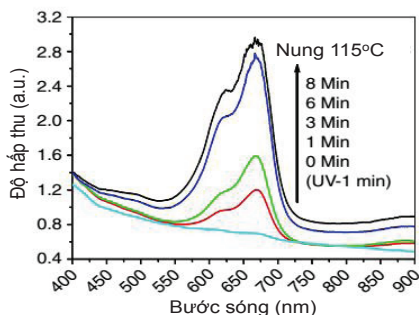
và các nhóm $-N(CH_3)_2$ trên MB và LMB (hình 4), khiến cho quá trình oxy hóa của oxy đối với MB diễn ra rất chậm. Sau 6 ngày, chỉ khoảng 20% MB được hồi phục dưới tác dụng của oxy không khí, giúp cho hệ mực in này tỏ ra rất thích hợp cho các ứng dụng trong thực tế.



Hình 4: cơ chế chuyển màu của MB khi có mặt TiO_2 và HEC

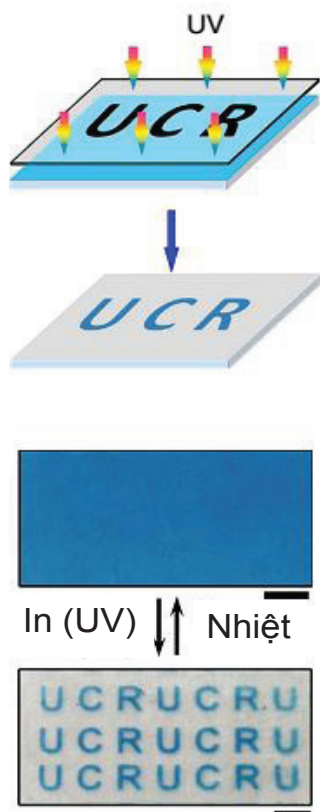
Ngược lại, mặc dù HEC tỏ ra rất hiệu quả trong việc làm bền hóa LMB, khi nung nóng lớp màng mỏng ở $115^\circ C$, tốc độ hiện màu lại của phẩm nhuộm đã gia tăng đáng kể (hình 5). Chỉ trong khoảng 8 phút nung nóng, cường độ màu của lớp composite đã được khôi phục hoàn toàn. Nhiều khả năng, quá trình gia nhiệt đã làm suy yếu liên kết hydrogen giữa HEC và LMB, khiến cho oxy có thể oxy hóa nhanh chóng LMB trở lại thành MB. Như vậy, chỉ cần dùng ánh sáng UV và nhiệt độ, sự chuyển đổi màu sắc của hệ mực

in mới này hoàn toàn có thể điều khiển được.



Hình 5: phổ UV-Vis thể hiện sự phục hồi màu sắc của lớp màng mỏng phủ mực in composite khi được nung ở 115°C

Chính những khả năng ưu việt của loại vật liệu mới này đã khiến cho nhóm nghiên cứu quyết định triển khai khảo sát in chữ và hình cụ thể lên giấy tái sử dụng nhiều lần (hình 6).



Hình 6: quy trình in chữ bằng mực in composite lên giấy tái sử dụng nhiều lần

Cụ thể hệ mực in composite $\text{TiO}_2/\text{MB}/\text{HEC}$ được đưa vào máy in phun, tiến hành cho in lên toàn bộ bề mặt giấy. Toàn bộ bề mặt giấy in sẽ thể hiện màu xanh của MB. Sau đó, một phần giấy được che lại (ứng với các ký tự chữ viết), phần còn lại được chiếu xạ tia UV trong khoảng 2 phút. Lúc này, những khu vực không được che chắn UV sẽ mất màu hoàn toàn, để lại những chữ viết màu xanh trên giấy. Những chữ viết này được duy trì trong ít nhất 3 ngày dưới điều kiện khí quyển bình thường, đảm bảo cho các mục đích đọc thông dụng. Sau đó, toàn bộ giấy có thể được khôi phục lại trạng thái màu xanh ban đầu bằng cách nung nóng giấy ở 115°C trong không khí trong vòng 10 phút. Như vậy, mặc dù nghiên cứu chưa đề cập sâu đến độ nét của chữ in cũng như khả năng ứng dụng lâu dài của hệ $\text{TiO}_2/\text{MB}/\text{HEC}$ trong máy in phun hiện tại, nhưng kết quả tích cực trên chắc chắn sẽ đem đến một tương lai ứng dụng rất tiềm năng cho thế hệ mực in composite này

LTK (tổng hợp)

Tài liệu tham khảo

[1] White paper: Environmental issues associated with toner and ink Usage (Preton Ltd., 2010).
 [2] Hermy M, Honnay O, Firbank L, Grashof-Bokdam C & Lawesson J.E. An ecological comparison between ancient and other forest plant species of Europe, and the implications for forest conservation. *Biol. Cons.* 91, 9-22 (1999).
 [3] Klajn R, Wesson P.J, Bishop K.J.M & Grzybowski B.A. Writing selferasing images using metastable nanoparticle "inks". *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 7035-7039 (2009).

[4] Sun H, et al. Smart responsive phosphorescent materials for data recording and security protection. *Nat. Commun.* 5, 3601 (2014).

[5] Dong H, Zhu H, Meng Q, Gong X & Hu W. Organic photoresponse materials and devices. *Chem. Soc. Rev.* 41, 1754-1808 (2012).

[6] Chan J.C.H, Lam W.H, Wong H.L, Wong W.T & Yam V.W.W. Tunable photochromism in air-stable, robust dithienylethene-containing phospholes through modifications at the phosphorus center. *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 11504-11508 (2013).

[7] Sheng L, et al. Hydrochromic molecular switches for water-jet rewritable paper. *Nat. Commun* 5, 3044 (2014).

[8] Wainwright M, Byrne M.N & Gattrell M.A. Phenothiazinium-based photobactericidal materials. *J. Photochem. Photobiol. B* 84, 227-230 (2006).

[9] Galagan Y & Su W.F. Reversible photoreduction of methylene blue in acrylate media containing benzyl dimethyl ketal. *J. Photochem. Photobiol. A* 195, 378-383 (2008).

[10] Peter C, Hongwan D, Kupfer A & Lauterburg B.H. Pharmacokinetics and organ distribution of intravenous and oral methylene blue. *Eur. J. Clin. Pharmacol.* 56, 247-250 (2000).

[11] Kim S.J, Ha D.J & Koo T.S. Simultaneous quantification of methylene blue and its major metabolite, azure B, in plasma by LC-MS/MS and its application for a pharmacokinetic study. *Biomed. Chromatogr.* 28, 518-524 (2014).

[12] Lee S.K, Sheridan M & Mills A. Novel UV-activated colorimetric oxygen indicator. *Chem. Mater.* 17, 2744-2751 (2005).

[13] Wang W.S, Ye M.M, He L & Yin Y.D. Nanocrystalline TiO_2 -catalyzed photoreversible color switching. *Nano Lett.* 14, 1681-1686 (2014).

[14] Wang W, Xie1 N, He1 L & Yin Y. Photocatalytic colour switching of redox dyes for ink-free light-printable rewritable paper. *Nat. Commun.* 1-7 (2014).