

NGHIÊN CỨU TƯƠNG TÁC PANi/EGCG TRONG QUÁ TRÌNH POLYME HÓA ĐIỆN HÓA

3 - TƯƠNG TÁC EGCG/PANi

Mai Thanh Nga^{1*}, Mai Tuyên², Lê Xuân Quê³

¹Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên

²Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam

³Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 20-9-2012

Abstract

This paper presents the third part – the interaction EGCG/PANi which was studied using CV technique during PANi electrochemical synthesis at different EGCG concentration in the electrolyte. The correlations between the couples J_{pa-c} , E_{pa-c} , Q_{a-c} were observed modified. The kinetics in the propagation of the electrochemical polymerization was studied through different reaction rates, such as $v_{Jpa} = \Delta J_{pa}/\Delta c$, $v_{Qa} = \Delta Q_0/\Delta c$, especially $v_{(E,c)} = \Delta(\Delta J/\Delta E)/\Delta c$. The reaction rates depend simultaneously on two parameters such as E-CV polarization potential and c – number of CV polarization cycles, and has been mostly slowed due to the EGCG adding. EGCG decreased the porosity of the synthesized PANi, which is formed in small plates or thin disks, evidently different from well known form of about 300 nm fibers in the case without EGCG. The study also contributed to confirm the signification of the derivation for the investigation of PANi electrochemical synthesis which was presented previously in the first part.

Keywords: PANi, EGCG, electrochemical polymerization, propagation, CV, synthesis kinetics.

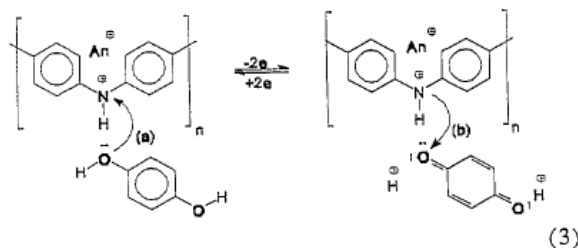
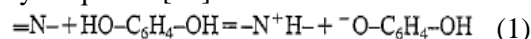
1. GIỚI THIỆU

Kết quả nghiên cứu tương tác EGCG và PANi đã được giới thiệu một phần [1, 2]. Các thông số hóa lý của quá trình polyme hóa điện hóa ANi được xác định chính xác từ vi phân đường cong phân cực CV $D = \Delta J/\Delta E$, trong đó giá trị D_{max} là vận tốc oxi hóa cực đại PANi đã được tổng hợp trên điện cực [1]. Đây là lần đầu tiên thông số D_{max} được sử dụng trong nghiên cứu quá trình polyme hóa điện hóa ANi và nghiên cứu tác động của EGCG đến khơi mào polyme hóa điện hóa ANi trong dung dịch axit sunfuric.

Trong giai đoạn khơi mào polyme hóa điện hóa ANi, sự có mặt của EGCG ban đầu (khoảng 10 chu kỳ CV đầu) làm giảm tốc độ polyme hóa ANi ở nồng độ 5 g/l và gia tăng polyme hóa ở nồng độ 1-3 g/l nhưng ở 10 chu kỳ CV tiếp theo thì chủ yếu làm giảm tốc độ polyme hóa do triệt tiêu khả năng tự xúc tác của quá trình tổng hợp điện hóa PANi. Cơ chế tác động chủ yếu của EGCG là hấp phụ lên các trung tâm hoạt hóa của điện cực và của sản phẩm PANi trên bề mặt điện cực, làm rào chắn ngăn cản polyme hóa ANi. Tuy nhiên, sự hấp phụ này của EGCG hầu như không có tác động mạnh đến quá trình oxi hóa PANi, chuyển từ trạng thái không dẫn điện sang dẫn điện [2]. Bằng phương pháp phân cực và đo tổng trở điện hóa đã xác định được sự hấp phụ EGCG với

các nhóm OH hoạt hóa, trên điện cực thép tạo nên màng xốp do phân tử lớn và công kênh [3-5]. Trong vùng phân cực anot sự hấp phụ có yếu tố tĩnh điện với tương tác của nhóm OH phân cực, có thể dẫn đến oxi hóa và polyme hóa [3, 6, 7]. Quá trình oxi hoá phenol rất phức tạp, có thể tạo thành quinol, ở mức cao có thể mở vòng benzen tạo thành các hợp chất aliphatic [6, 7].

Trên điện cực biến tính có PANi, các trung tâm hoạt hóa axit của polyme dẫn tham gia trực tiếp vào quá trình chuyển điện tích với nhóm OH hoạt tính [14], trước hết là hấp phụ với liên kết hóa học và tĩnh điện [2] rồi chuyển điện tích tạo gốc (radical) hay ion mới, theo sơ đồ phản ứng (hình 1) với nhóm OH của hydroquinon [14].



Hình 1: Sơ đồ hấp phụ và chuyển điện tích ở trung tâm hoạt hóa axit (N) trên mạch PANi của nhóm OH hoạt tính

Sự dịch chuyển điện tích tạo thành ion xảy ra tại trung tâm axit của PANi được mô tả theo công thức (1) [14], tuy nhiên như vậy sẽ làm mất liên kết đôi liên hợp đặc trưng cho khả năng dẫn điện của PANi.

Đối với EGCG các nhóm OH hoạt tính có thể hấp phụ lên các trung tâm axit này và làm chậm quá trình polyme hóa tiếp theo của ANi, tức là triệt tiêu tính chất tự xúc tác của polyme hóa điện hóa ANi trong giai đoạn khơi mào [2]. Mặt khác trong điều kiện oxi hóa nhất định có thể tạo thành poly(catechin) [15-17]. Polyme hóa polyphenol chèn xanh còn được nghiên cứu định hướng ứng dụng y học [18-20].

Tác động trên của EGCG có còn được duy trì trong giai đoạn phát triển (propagation) polyme hóa điện hóa ANi hay không chính là một phần nội dung của nghiên cứu tương tác EGCG/PANi trong bài viết này.

2. PHƯƠNG PHÁP

Quá trình polyme hóa ANi có và không có tác động của EGCG được trình bày trong các bài viết trước đây [1, 2, 21]. Các mẫu thí nghiệm được đo ở các nồng độ EGCG (g/l) khác nhau và tỉ lệ so với nồng độ ANi được ghi trong bảng 1.

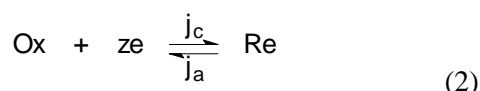
Bảng 1: Kí hiệu mẫu và nồng độ EGCG (g/l)

Kí hiệu	M0	M1	M2	M3	M4	M5	M6
EGCG (g/l)	0	0,25	0,50	1,00	2,00	3,00	5,00
Tỉ lệ [EGCG]/[ANi]	0	0,025	0,05	0,10	0,20	0,30	0,50

Một số thông số hóa lý được xác định trực tiếp trên đường cong phân cực CV, như dòng pic J_{pa} và điện thế pic E_{pa} oxi hóa PANi, điện lượng oxi hóa trên nhánh anot Q_a . Vi phân đường cong phân cực CV: $D = \Delta J/\Delta E$ được sử dụng để xác định các thông số động học [1, 2].

Động học tổng hợp PANi được xét dựa trên cơ sở bản chất của phản ứng oxi hóa khử và mật độ dòng phân cực [21].

Xét phản ứng oxi hóa khử điện hóa trên điện cực:



Gọi j_c là mật độ dòng điện đối với phản ứng ở catot; j_a là mật độ dòng điện ở anot. Đối với quá trình điện hóa (2) phương trình động học có dạng:

$$j_c = Z.F.k_c.C_{\text{Ox}} \cdot \ln\left(-\frac{\Delta G_c^*}{RT}\right) \quad (3)$$

$$\text{và } j_a = Z.F.k_a.C_{\text{Re}} \cdot \ln\left(-\frac{\Delta G_a^*}{RT}\right) \quad (4)$$

Trong đó C_{Ox} , C_{Re} là nồng độ chất oxi hóa và nồng độ chất khử; ΔG_c^* , ΔG_a^* là năng lượng hoạt động hóa điện hóa của catot và anot.

Từ (2), (3) và (4) ta thấy mật độ dòng điện tỉ lệ thuận với nồng độ chất phản ứng trong dung dịch hấp phụ lên bề mặt điện cực. Từ mật độ dòng điện có thể tính được nồng độ chất phản ứng theo công thức [5]:

$$J = a \times C \quad (5)$$

Trong đó J là mật độ dòng, a là hệ số tỉ lệ, C là nồng độ (mol/l).

Từ (2) đến (5) có thể thấy rằng, tốc độ phản ứng tức thời (v) tại mỗi chu kỳ phân cực tỉ lệ với biên thiên mật độ dòng điện (ΔJ):

$$v_{Jpa} = k_1 \frac{\Delta J}{\Delta c_i} = k'_1 \frac{\Delta C}{\Delta c_i} \quad (6)$$

Trong đó v là tốc độ tức thời tại mỗi chu kỳ phân cực; k_1 và k'_1 là hệ số tốc độ phản ứng J là mật độ dòng phản ứng điện hóa, ở đây là dòng pic anot tương ứng với hàm lượng PANi hoạt hóa; c là số chu kỳ quét thế [21].

Ngoài ra điện lượng anot Q_a và catot Q_c của mỗi chu kỳ phân cực CV tổng hợp PANi còn được sử dụng để nghiên cứu động học polyme hóa ANi [21]. Ví dụ, lượng điện tích oxi hóa – polyme hóa ANi trong chu kỳ thứ n (kí hiệu là c_n) được tính như sau:

$$Q_{a(c_n)} = Q_{pa(c_n)} + Q_{\text{Ox}(ANi)(c_n)} + Q_{\text{Ox}(PANi)(c_n)}$$

$$Q_{c(c_n)} = Q_{pc(c_{n-1})} + Q_{\text{Ox}(PANi)(c_n)}$$

Do $Q_{pa(c_n)} = Q_{pc(c_{n-1})}$ nên ta có:

$$Q_{\text{Ox}(ANi)(c_n)} = Q_{a(c_n)} - Q_{c(c_n)} \quad (7)$$

Các kí hiệu p_a và p_c có ý nghĩa theo thứ tự là pic anot và pic catot, Ox là oxi hóa. Như vậy nếu xác định được Q_a và Q_c sẽ tính được điện lượng oxi hóa (polyme hóa) ANi $Q_{\text{Ox}(ANi)}$ trong mỗi chu kỳ tổng hợp điện hóa.

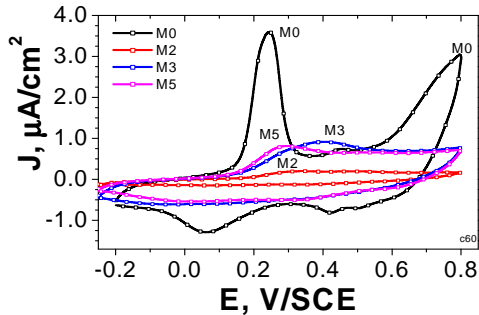
Tốc độ polyme hóa điện hóa v_i tại mỗi chu kỳ CV thứ i được tính theo công thức sau [21].

$$v_Q = \frac{dQ_{\text{Ox}(ANi)}}{dc} \quad (\text{mol/chu kỳ}) \quad (8)$$

3. KẾT QUẢ

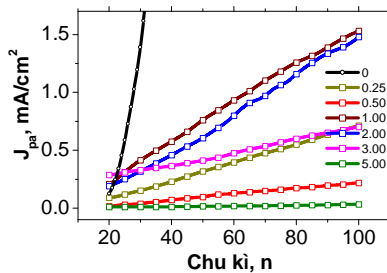
Tác động của EGCG đến quá trình tổng hợp điện hóa PANi thể hiện rõ trên đường cong phân cực CV ngay từ giai đoạn khơi mào polyme hóa ANi [2], và trong suốt quá trình phát triển (propagation) polyme hóa (hình 2). So với mẫu không có EGCG đường cong phân cực CV đã bị tác động làm biến dạng mạnh, nhất là pic oxi hóa PANi và vùng oxi hóa ANi. Với cùng số chu kỳ polyme hóa M2 (0,5 mM EGCG) có dòng thấp nhất chứng tỏ tốc độ polyme

hóa nhỏ nhất. M3 và M5 (1 mM và 2 mM EGCG) cho kết quả tương tự nhau, tuy nhiên dòng pic oxi hóa PANi (J_{paM3} và J_{paM5}) vẫn thấp hơn J_{paM0} của mẫu trắng M0 hơn 3 lần.



Hình 2: Đường CV tổng hợp PANi trong H₂SO₄ 1 M, M0: 0, M2: 0,5, M3:1 và M5: 2 mM EGCG

Dòng pic anot J_{pa} tỉ lệ với lượng PANi hoạt hóa theo công thức (5) [22], do đó độ lớn của J_{pa} tỉ lệ thuận với lượng PANi hoạt tính trên bề mặt điện cực. Biến thiên của J_{pa} theo nồng độ EGCG trong dung dịch tổng hợp thực ra khá phức tạp, không tuyến tính theo nồng độ C_{EGCG} (hình 3 và 4).



Hình 3: Biến thiên của J_{pa} theo chu kỳ CV polyme hóa, tại nồng độ EGCG khác nhau

Với nồng độ EGCG bằng không, dòng pic J_{pa} tăng theo hàm mũ, thể hiện tính chất tự xúc tác đã biết của tổng hợp điện hóa PANi [21, 23, 24].

Đương nhiên EGCG chỉ làm chậm quá trình polyme hóa, cụ thể là làm mất tính tự xúc tác của quá trình tổng hợp điện hóa PANi, lượng PANi hình thành trên bề mặt điện cực vẫn tăng theo số chu kỳ phân cực n, thể hiện ở giá trị J_{pa} tăng liên tục (hình 3). Sự tăng J_{pa} theo số chu kỳ được mô tả toán học với phương trình tuyến tính hóa công thức (9). Tác động của EGCG lên J_{pa} thể hiện rõ hơn thông qua biến động của hệ số A phương trình tuyến tính mối quan hệ $J_{pa} = f(c)$:

$$J_{pa} = Ac + B \quad (9)$$

Trong đó A là hệ số, B là hằng số, c là chu kỳ.

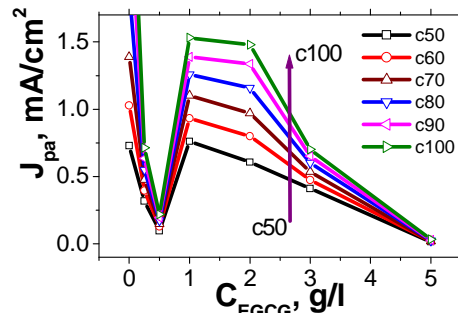
Xét hệ số A, mẫu M3 và M4 có số gia tăng cao nhất so với các mẫu có EGCG khác, tuy nhiên chỉ bằng khoảng 2,5% so với mẫu không có EGCG.

Ngoài ra quá trình chuyển tiếp từ khơi mào sang phát triển polyme hóa của mẫu M6 chậm, với hệ số $A = 5,23 \times 10^{-7}$, nhỏ hơn hàng chục lần so với các mẫu có EGCG khác.

Bảng 2: Hệ số tuyến tính hóa của đường $J_{pa} = f(c)$

Mẫu	C_{EGCG} , g/l	$A \times 10^6$	$B \times 10^6$	R
M0	0	652,17	- 23000	0,999
M1	0,25	7,98	- 84,41	1,000
M2	0,50	2,54	-31,39	0,998
M3	1,00	16,56	-82,14	0,999
M4	2,00	16,80	-197,21	0,999
M5	3,00	5,44	-156,33	0,997
M6	5,00	0,52	-18,93	0,998

Với C_{EGCG} nhỏ có thể phân biệt được cực tiểu J_{pa} tại $C_{EGCG} = 0,5$ g/l. Với nồng độ 1 g/l và 2 g/l thì J_{pa} đạt giá trị cực đại, rồi giảm mạnh với $C_{EGCG} = 3$ và 5g/l (hình 4). Độ lớn của J_{pa} tỉ lệ thuận với lượng PANi có trên bề mặt điện cực [21, 22], do đó từ giá trị dòng J_{pa} tăng cao, cho thấy EGCG với nồng độ 1 -2 g/l đã có tác dụng làm tăng nhanh quá trình polyme hóa ANi so với nồng độ nhỏ hơn 1 g/l và lớn hơn 2 g/l.



Hình 4: Biến thiên của J_{pa} theo nồng độ EGCG với số chu kỳ phân cực khác nhau

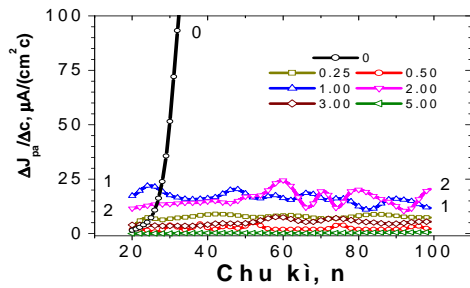
Tác động ổn định tốc độ polyme hóa, triệt tiêu tính tự xúc tác của quá trình tổng hợp PANi điện hóa còn thể hiện một cách tường minh từ biến thiên của tốc độ tăng trưởng v_{Jpa} của dòng pic J_{pa} theo số chu kỳ:

$$v_{Jpa} = \Delta J_{pa} / \Delta c \quad (10)$$

Rõ ràng là v_{Jpa} tổng hợp điện hóa PANi không có EGCG tăng nhanh theo c, sau 40 chu kỳ đã tăng gấp hơn 4 lần các mẫu có EGCG. Trong khi đó tất cả các mẫu có EGCG trong dung dịch tổng hợp đều có v_{Jpa} không tăng và đều nhỏ hơn $25 \mu A/cm^2 c$ trong suốt quá trình tổng hợp 100 chu kỳ (hình 5).

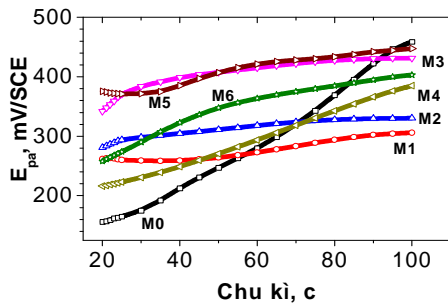
Tuy nhiên điện thế pic oxi hóa PANi E_{pa} của các mẫu không biến động lớn, ngoại trừ mẫu không có EGCG là mẫu M0 (hình 6). Biến động E_{pa} thể

hiện độ trễ do oxy hóa chưa hoàn toàn, còn gọi là tải điện tích chậm (slow charges transport) [22, 25].



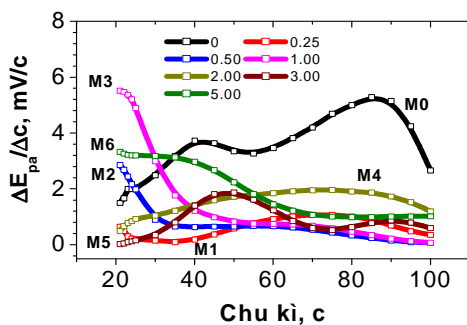
Hình 5: Biến thiên của $v_{J_{pa}}$ theo chu kỳ phân cực tổng hợp PANi ở các nồng độ EGCG khác nhau

Tuy nhiên điện thế pic oxy hóa PANi E_{pa} của các mẫu không biến động lớn, ngoại trừ mẫu không có EGCG là mẫu M0 (hình 6). Biến động E_{pa} thể hiện độ trễ do oxy hóa chưa hoàn toàn, còn gọi là tải điện tích chậm (slow charges transport) [22, 25].



Hình 6: Biến thiên E_{pa} theo chu kỳ polyme hóa c ở các nồng độ EGCG (mẫu Mi) khác nhau

Tốc độ biến thiên theo c của điện thế pic E_{pa} tương đối phức tạp (hình 7).



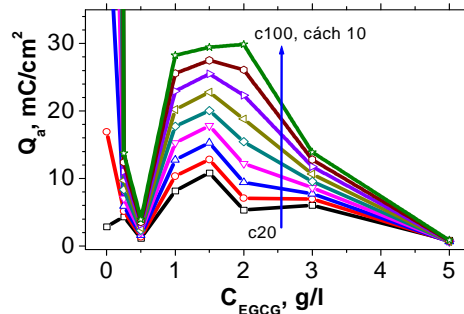
Hình 7: Biến thiên của $\Delta E_{pa} / \Delta c$ theo chu kỳ polyme hóa c ở các nồng độ EGCG (mẫu Mi) khác nhau

Mẫu 0,25 g/l (M1) đến 1 g/l (M3) có chiều hướng biến thiên tương đối giống nhau ban đầu khá cao, sau đó đều ổn định ở giá trị khoảng $E_{pa} = 1\text{mV/c}$. Riêng tốc độ biến thiên E_{pa} của mẫu M0 ban đầu ngang bằng với các mẫu M2, M3, M6, nhưng sau đó từ chu kỳ c40 trở đi cao hơn hẳn so với các mẫu có EGCG. Nguyên nhân chủ yếu do lượng

PANi hình thành trên bề mặt, ban đầu còn thấp nên độ trễ nhỏ sau đó từ c40 trở đi lớn hơn nhiều lần so với các mẫu có EGCG dẫn đến tải điện tích ion chậm [25].

Đối với điện lượng anot Q_a sự phụ thuộc vào nồng độ EGCG có dạng tương tự như dòng pic J_{pa} (hình 4 và 8).

Với các mẫu có EGCG Q_a đạt giá trị cực đại tại nồng độ 1,5 g/l và cực tiểu tại 0,5 g/l (hình 8). Đặc điểm này được duy trì trong quá trình phát triển polyme hóa từ chu kỳ c20 đến c100.

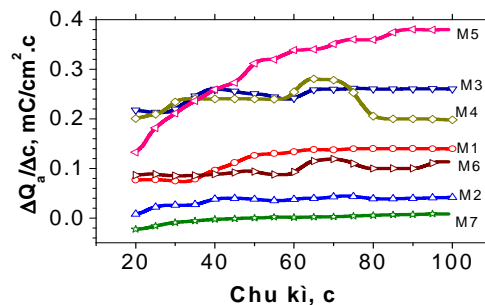


Hình 8: Q_a biến thiên theo nồng độ EGCG ở các chu kỳ polyme hóa c khác nhau

Tác động thực sự của EGCG đến quá trình polyme hóa thể hiện ở động học phản ứng. Tốc độ polyme hóa tổng V_{Qa} được tính dựa theo công thức (9) [21]:

$$v_{Qa} = \Delta Q_a / \Delta c \quad (11)$$

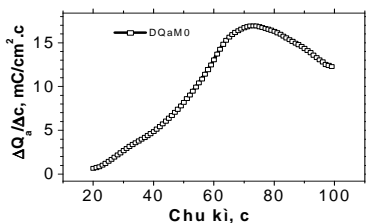
Biến thiên của v_{Qa} theo số chu kỳ với nồng độ EGCG xác định được giới thiệu trong hình 9 và 10. Sự có mặt của EGCG trong dung dịch tổng hợp làm cho vận tốc v_{Qa} không vượt quá $0,4 \text{ mC/cm}^2\text{c}$ (hình 9). Trong khi đó v_{Qa} của mẫu M0, không có tác động của EGCG có vận tốc rất lớn $15 \text{ mC/cm}^2\text{c}$ lớn hơn hàng chục lần so với mẫu M1 đến M7.



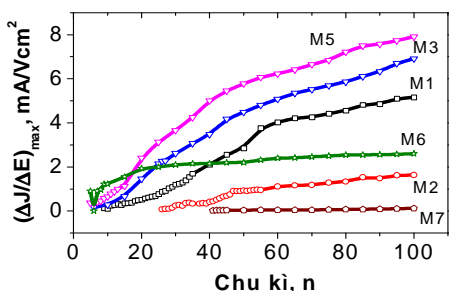
Hình 9: Biến thiên vi phân D_{Qa} theo chu kỳ c ở nồng độ EGCG khác nhau (M1 đến M7)

Kết quả cho thấy EGCG làm chậm quá trình polyme hóa, nhưng lại kéo dài thời gian phát triển mạch (hình 9), trong khi đó giá trị v_{Qa} của mẫu M0 giảm mạnh sau 75 chu kỳ (hình 10), bước sang giai đoạn ngắt mạch polyme.

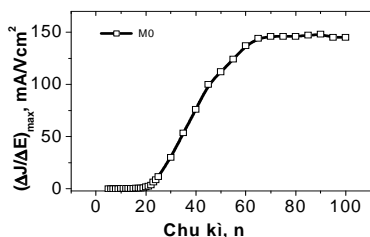
Vi phân đường cong phân cực CV theo điện thế $D_J = \Delta J/\Delta E$ xác định được $D_{J_{max}}$, có ý nghĩa là vận tốc cực đại oxi hóa PANi theo điện thế phân cực E. Biến thiên của $D_{J_{max}}$ theo c được giới thiệu trong hình 11 và 12.



Hình 10: Biến thiên vi phân D_{Qa} của mẫu M0 không có EGCG, theo chu kỳ c



Hình 11: Biến thiên của cực đại vi phân $D_{J_{max}}$ theo c, tại nồng độ EGCG khác nhau



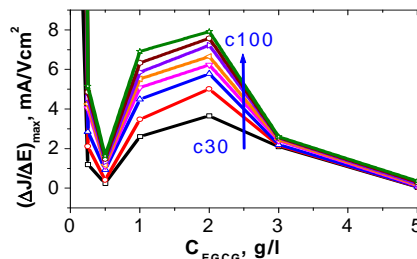
Hình 12: Biến thiên cực đại vi phân $D_{max}=\Delta J/\Delta E$ của mẫu M0 không có EGCG, theo chu kỳ c

Tương tự như biến thiên của Q_a và J_{pa} , $D_{J_{max}}$ cũng có vùng giá trị cao trong khoảng nồng độ 0,5 g đến 3 g/l. Hơn nữa $D_{J_{max}}$ tăng theo số chu kỳ c trong suốt quá trình, dù giá trị của $D_{J_{max}}$ khá nhỏ (< 8 mA/cm²c). Mẫu M0 có $D_{J_{max}}$ tăng cao nhất đến 150 mA/cm²c, gấp hàng chục lần so với các mẫu có EGCG tác động. $D_{J_{max}}$ không giảm sau 100c ở tất cả các mẫu M0 đến M7 nghĩa là chưa xuất hiện giai đoạn ngắt mạch. Tuy nhiên, $D_{J_{max}}$ dừng không tăng bắt đầu từ c80 với mẫu M0 (hình 12) cho thấy không còn tính chất tự xúc tác nữa của polyme hóa điện hóa ANi.

Với các mẫu có EGCG $D_{J_{max}}$ có giá trị cao nhất ở nồng độ 1 g/l và 2 g/l (hình 13) tương tự như đối với các thông số động học khác như J_{pa} , Q_a .

Trong phân cực tuần hoàn đa chu kỳ (CV), nếu chọn mật độ dòng phân cực J là hàm số của hai đối

số, một là điện thế phân cực E (tại chu kỳ xác định ci), hai là chu kỳ c (tại giá trị E xác định) có thể tính vi phân bậc hai như sau:



Hình 13: Biến thiên cực đại vi phân $D_{max} = \Delta J/\Delta E$ theo nồng độ EGCG tại c khác nhau

$$D_J = \Delta J/\Delta E \quad (12)$$

và

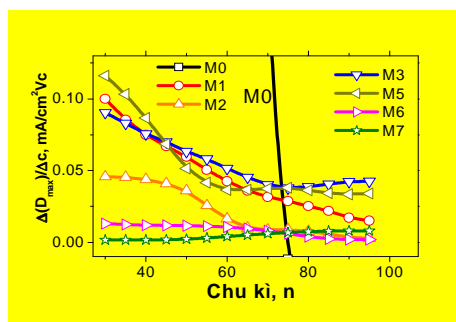
$$D(DJ) = \Delta(\Delta J/\Delta E)/\Delta c \quad (13)$$

Công thức (12) tính được vận tốc tăng dòng J theo thế phân cực [1, 2]. Công thức (13) tính được sự tăng trưởng của vận tốc này theo thời gian polyme hóa, tức là theo chu kỳ phân cực c. Chọn cực đại của vi phân $D_{J_{max}} = (\Delta J/\Delta E)_{max}$ là tốc độ oxi hóa PANi cao nhất ở mỗi chu kỳ c [2], ta có:

$$v_{(E,c)} = \Delta(D_{J_{max}})/\Delta c \quad (14)$$

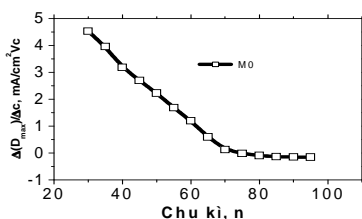
Trong đó $v_{(E,c)}$ là tốc độ thực cao nhất (tức thì tại thời điểm ci với điện thế E) của quá trình oxi hóa PANi biến thiên của $v_{(E,c)}$ theo chu kỳ phân cực tại các nồng độ EGCG (mẫu Mi) khác nhau được giới thiệu trong hình 14 và 15.

Rõ ràng là EGCG có tác động mạnh đến $v_{(E,c)}$, tốc độ cực đại của phản ứng oxi hóa PANi với tất cả các nồng độ đã thử nghiệm từ 0,25 g/l đến 5 g/l, trong giai đoạn phát triển (propagation) polyme hóa $c < 60$, EGCG làm giảm $v_{(E,c)}$ hàng chục thậm chí hàng trăm lần theo số chu kỳ. Tuy nhiên trong giai đoạn tiếp theo $c > 70$ chu kỳ, EGCG tác động làm $v_{(E,c)}$ giảm chậm, đến ổn định, trong khi mẫu M0 (không có EGCG) giảm mạnh nhất (hình 14).



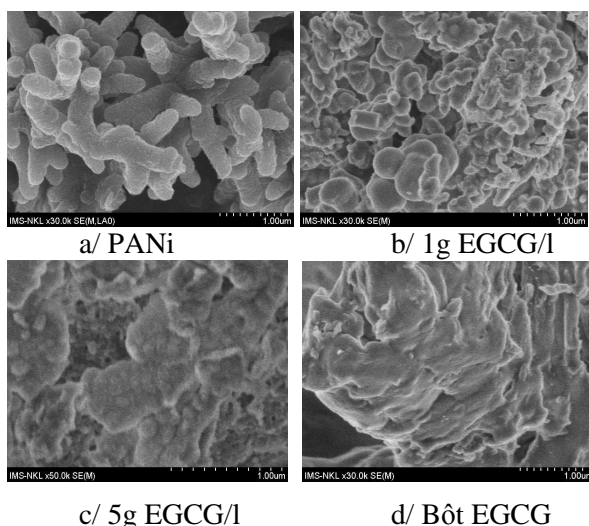
Hình 14: Biến thiên của $v_{(E,c)}$ theo chu kỳ c với các nồng độ EGCG (mẫu Mi) khác nhau

Như vậy EGCG ngăn cản đặc tính tự xúc tác của quá trình tổng hợp điện hóa PANi trong giai đoạn phát triển mạch polyme, đồng thời kéo dài giai đoạn này so với mẫu không có EGCG, tức là làm chậm quá trình ngắt mạch dừng polyme hóa.



Hình 15: Biến thiên của $v_{(E,c)}$ theo chu kỳ c mẫu M0 (không có EGCG)

Ngoài tác động đến động học của quá trình polyme hóa điện hóa ANi, EGCG còn làm biến đổi hình thái học của bột sản phẩm tổng hợp PANi thu được (hình 16).



Hình 16: Ảnh SEM của sản phẩm polyme hóa điện hóa ANi, có và không có tác động của EGCG và của mẫu bột EGCG

Mẫu sản phẩm PANi không có tác động của EGCG có độ xốp cao, có hình sợi đường kính khoảng 300nm (hình 16a). Với 1g EGCG trong dung dịch tổng hợp, tỉ lệ [EGCG]/[ANi] bằng 1:10, sản phẩm có dạng đặc sít hơn với các phiến nhỏ chồng lên nhau nhưng không tạo thành sợi (hình 16b). Tỉ lệ [EGCG]/[ANi] cao hơn 5:10 sản phẩm xuất hiện dạng bản phiến to với bề mặt không phẳng nhưng bị rạn nứt, gần với hình thái học của EGCG nguyên chất (hình 16c và d).

4. KẾT LUẬN

Tương tác EGCG/PANi được xác định xảy ra trong quá trình tổng hợp PANi với sự có mặt của EGCG. Với nồng độ từ 0,25 g/l đến 5 g/l EGCG tác động làm chậm quá trình khơi mào polyme hóa, làm

giảm tốc độ khơi mào và phát triển mạch polyme, nhưng kéo dài thời gian phát triển mạch dài hơn so với mẫu đối chứng không có EGCG. Tuy nhiên ảnh hưởng của nồng độ EGCG không tuyến tính, nồng độ 1 đến 2 g/l có tác động nhỏ hơn, tức là tác động đến quá trình polyme hóa điện hóa yếu hơn, so với nồng độ < 1 g/l và > 2 g/l. Tác động lên polyme hóa điện hóa ANi của EGCG ở nồng độ thấp 0,25-0,5 g/l tương đương với nồng độ cao 3-5 g/l, tuy nhiên chúng có thể xảy ra theo những cơ chế khác nhau, cần được tiếp tục khảo nghiệm.

Điểm nổi bật là EGCG làm mất hiệu ứng tự xúc tác của quá trình tổng hợp điện hóa PANi. Cơ chế được xác định là do hấp phụ nhóm -OH lên trung tâm hoạt tính của mạch PANi. Tuy nhiên dù mất hiệu ứng tự xúc tác giai đoạn phát triển mạch polyme hóa điện hóa ANi lại kéo dài hơn. Tác động của EGCG còn làm thay đổi hình thái học của sản phẩm, bột PANi chuyển từ dạng sợi xốp ban đầu sang dạng phiến mỏng đặc sít hơn, nồng độ EGCG cao làm cho sản phẩm PANi có dạng bột rời.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Mai Thanh Nga, Mai Tuyên, Lê Xuân Quế. *Nghiên cứu tương tác PANi/EGCG trong quá trình polyme hóa điện hóa*, 1- Kỹ thuật xác định các thông số hóa lý polyme hóa, Tạp chí Hóa học, **51(4)** (2013).
2. Mai Thanh Nga, Mai Tuyên, Lê Xuân Quế. *Nghiên cứu tương tác PANi/EGCG trong quá trình polyme hóa điện hóa*, 2 - Tác động của EGCG đến khơi mào polyme hóa ANi, Tạp chí Hóa học, (**51(6)**) (2013).
3. Lê Xuân Quế, Lục Văn Thụ. *Nghiên cứu quá trình ức chế ăn mòn thép xây dựng của EGCG chè xanh*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, **49 (3A)**, 252-258 (2011).
4. Lục Văn Thụ. Luận án Tiến sĩ Hóa học, 2012, Thư viện Quốc gia.
5. Le Xuan Que, Luc Van Thu. *Water extract of green tea old leaves as a metal corrosion inhibitor*, J. Chemistry, **48(5)**, 574-579 (2010).
6. M. Gattrel and D. W. Kirk. *A Study of the Oxidation of Phenol at Platinum and Preoxidized Platinum Surfaces*, J. Electrochem. Soc., **140(6)**, 1534-1540 (1993).
7. Noureddine Belhadj Tahar, and Đ. Savall. *Mechanistic Aspects of Phenol Electrochemical Degradation by Oxidation on a Ta/PbO₂ Anode*, J. Electrochem. Soc., **45(10)**, 3427-3434 (1998).
8. Phạm Thị Phương, Lê Xuân Quế. Tạp chí Hoá học, **43(6)**, 688-692 (2005).
9. Lê Xuân Quế, Ưông Văn Vỹ, Phạm Văn Khang. Tạp chí Khoa học và Công nghệ, **45**, 386-395 (2007).
10. Phạm Văn Khang, Đỗ Đình Răng, Lê Xuân Quế. Tạp chí Hóa học, **46(5A)**, 134-139 (2008).
11. Phạm Văn Khang, Le Xuan Que. *Antioxidant properties of polyphenols extracted from Thai*

- Nguyen green tea*, Tạp chí Hóa học, **47(4A)**, 374-388 (2009).
12. K. Kano, T. Mabuchi, B. Uno, Y. Esaka, T. Tanaka, M. Iinuma. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 593-594 (1994).
 13. S. M. Golabi, D. Nematollahi. *Electroanal. Chem.*, 127-134 (1997).
 14. E. S. Matveeva, I. Hernandez-Fuentes, V. Parkhutik, R. Dfaz-Callej. *Synthetic Metals*, **83**, 181-184 (1996).
 15. Mejias, L. Reihmann, M. H. Sepulveda - Boza, S. and Ritter, H. *Macromol. Biosci.*, **2**, 24 (2002).
 16. Kurisawa, M. Chung, J.E. Kim, Y. - J. Uyama, H. and Kobayashi, S. *Biomacromolecules*, **4**, 469 (2003).
 17. Kurisawa, M. Chung, J. E. Uyama, H. and Kobayashi, S. *Macromol. Biosci.*, **3**, 758 (2003).
 18. Masaaki Nakai, Yuko Fukui, Sumio Asami, Yoshiko Toyoda - ono, Takashi Iwshita, Hiroshi Shibata, Tohru Mitsunaga, Fumio Hashimoto, and Yoshinobu Kiso. *J. Agric. Food Chem.*, **53(11)**, 4593-4598 (2005).
 19. Kurisawa, M. Chung, J. E. Uyama, H. Kobayashi, S. *Chem. Commun.*, 294-295 (2004).
 20. Kurisawa, M. Chung, J. E. Uyama, H. and Kobayashi, S. *Macromolecular Bioscience*, **12(3)**, 758-764 (2003).
 21. Dương Quang Huân, Lê Xuân Quế, Hoàng Văn Hoan, Ngô Thị Dung, Nguyễn Huy Anh, Mai Thanh Nga, Trần Văn An. *Tạp chí Hóa học*, **49(6)**, 743-747 (2011).
 22. A. J. Bard and L. R. Faulkner. *Electrochemical methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons INC.N.Y. (2001).
 23. Alan G. MacDiarmid. *Synthetic Metals*, **125**, 11-22 (2002).
 24. B. Wessling and J. Posdorfer. *Electrochim. Acta*, **44**, 2139-2147 (1999).
 25. Laviron E, In: Bard AJ (ed). *Electroanalytical Chemistr.*, Marcel Dekker, New York, 53 (1982).

Liên hệ: Mai Thanh Nga

Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên,
Số 20, Đường Lương Ngọc Quyên, Thành phố Thái Nguyên
Email: mainga78@gmail.com.