

NGHIÊN CỨU ĐỘNG HỌC CỦA PHẢN ỨNG TRÙNG HỢP ACRYLAMIT SỬ DỤNG CHẤT KHƠI MÀO AMONI PESUNFAT

Trịnh Đức Công*, Nguyễn Văn Khôi

*Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội*

*Email: congvdh@gmail.com

Đến Tòa soạn: 7/11/2013; Chấp nhận đăng: 2/12/2014

TÓM TẮT

Động học của phản ứng trùng hợp acrylamit trong nước sử dụng amoni pesunfat (APS) như là chất khơi mào đã được nghiên cứu bởi công nghệ trùng hợp gốc tự do. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng, thời gian phản ứng, nồng độ chất khơi mào đến độ chuyển hóa và khối lượng phân tử trung bình của polyme đã được nghiên cứu bằng phương pháp quy hoạch thực nghiệm và phần mềm MODDE 5.0. Kết quả cho thấy điều kiện tối ưu của quá trình trùng hợp acrylamit là: nhiệt độ 71 °C, thời gian 95 phút và nồng độ chất khơi mào $1,58.10^3$ M. Tại điều kiện này, độ chuyển hóa của phản ứng trùng hợp là 99,9 %, khối lượng phân tử trung bình của polyacrylamit thu được là $4,17.10^5$ (g/mol). Phương trình tốc độ trùng hợp xác định bằng thực nghiệm có dạng $R_p = k [AM]^{1,4728} [APS]^{0,4905}$. Năng lượng hoạt hóa trung bình được xác định là 61,96 kJ/mol trong khoảng nhiệt độ 65 - 80 °C.

Từ khóa: trùng hợp, acrylamit, động học, amoni pesunfat.

1. MỞ ĐẦU

Phản ứng trùng hợp acrylamit trong nước có thể được tiến hành bởi nhiều loại chất khơi mào như: amoni pesulfat, kali pesunfat, axetyl peoxit, hoặc hệ khơi mào oxi hoá - khử amoni pesunfat - ascorbic, $Na_2S_2O_5$ - $KBrO_3$, $K_2S_2O_8$ - $Na_2S_2O_3$ [1 - 4]. Trong khi tiến hành phản ứng trùng hợp, có rất nhiều các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình. Để thu được điều kiện tối ưu cho một quá trình, số thí nghiệm phải tiến hành sẽ là tổ hợp của các yếu tố đó. Có rất nhiều phần mềm hỗ trợ để xây dựng kế hoạch thực nghiệm và xử lý số liệu, trong đó MODDE 5.0 là một trong những phần mềm được sử dụng phổ biến để lập kế hoạch cũng như xác định điều kiện tối ưu, phân tích ảnh hưởng của các yếu tố đến quá trình phản ứng với các hàm mục tiêu được xác định trước [5, 6]. Nghiên cứu động học của phản ứng nhằm xác định bậc phản ứng, tốc độ phản ứng cũng như năng lượng hoạt hóa của phản ứng. Từ các thông số này có thể đánh giá quá trình phản ứng phụ thuộc mạnh vào các nhân tố cũng như thành phần chất tham gia phản ứng.

Trong nghiên cứu trước [3] các yếu tố ảnh hưởng đến độ chuyển hóa và khối lượng phân tử của polyacrylamit đã được nghiên cứu. Bài báo này tiếp tục đề cập đến phản ứng trùng hợp

acrylamit sử dụng chất khơi mào amoni pesunfat trong dung dịch nước, điều kiện tối ưu của quá trình trùng hợp polyme đã được xác định bằng phương pháp quy hoạch thực nghiệm và phần mềm MODDE 5.0. Phương trình tốc độ phản ứng và năng lượng hoạt hóa của phản ứng được xác định bởi các phương pháp thực nghiệm.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Acrylamit C_3H_5NO ($CH_2=CH-CONH_2$) (PA - Trung Quốc); tan trong nước, $d = 1,12 \text{ g/cm}^3$, $M = 71,08 \text{ g/mol}$, amoni pesunfat $(NH_4)_2S_2O_8$ (Trung Quốc), axeton (TQ), ống chuẩn $Na_2S_2O_3$ 0,1N, KI (TQ).

2.2. Tiến hành

Quá trình thực nghiệm tiến hành theo phương pháp quy hoạch hóa thực nghiệm được thiết kế và trình bày trên Bảng 1. Điều kiện tối ưu của quá trình trùng hợp acrylamit được xác định bởi phần mềm MODDE 5.0.

Bảng 1. Bảng thiết kế thí nghiệm quá trình trùng hợp acrylamit.

Nhân tố thực	Nhân tố gốc	Biến mã hóa (X)				
		-d	-1	0	+1	+d
T: Nhiệt độ ($^{\circ}C$)	x_1	63	65	72,5	80	82
t _g : Thời gian (phút)	x_2	15	25	72,5	120	130
C_i : Nồng độ chất khơi mào (mmol/l)	x_3	0,89	1,0	1,5	2,0	2,11

Quá trình trùng hợp acrylamit được tiến hành trong bình phản ứng 3 cổ được kết nối với thiết bị khuấy, thiết bị ngưng tụ, và hệ thống sục khí nitơ. Một bể điều nhiệt được sử dụng để gia nhiệt cho quá trình phản ứng. Khí oxy được loại khỏi dung dịch monome ngay trước khi tiến hành phản ứng trùng hợp bằng cách thổi khí N_2 trong 10 phút. Nâng nhiệt độ hỗn hợp phản ứng đến nhiệt độ nghiên cứu, cho xúc tác amoni pesunfat vào hỗn hợp phản ứng, tại thời điểm này là thời điểm bắt đầu của phản ứng. Sau những khoảng thời gian nhất định, dừng phản ứng bằng cách thêm 1ml hydroquinon vào hỗn hợp phản ứng, làm lạnh hỗn hợp phản ứng xuống nhiệt độ phòng. Lấy một lượng mẫu nhất định để xác định mức độ chuyển hoá bằng phương pháp chuẩn độ nổi đôi (phương pháp Hip) theo công thức (1). Kết quả cuối cùng là trung bình cộng của kết quả ba lần xác định, chênh lệch cho phép giữa hai lần xác định không quá 1 %.

$$H (\%) = \frac{C - \frac{1}{2} \frac{(V_o - V_i) \cdot N}{V_i}}{C} \quad (1)$$

trong đó: C là nồng độ của monome ban đầu; N: nồng độ của $Na_2S_2O_3$ (N); V_o : thể tích của $Na_2S_2O_3$ ở mẫu trắng (ml); V_i : thể tích của $Na_2S_2O_3$ ở mẫu (hỗn hợp phản ứng) tại thời điểm i; V_i : thể tích của mẫu (hỗn hợp phản ứng) tại thời điểm i.

Polyacrylamit sạch dùng để xác định khối lượng phân tử trung bình được tinh chế bằng cách kết tủa hỗn hợp dung dịch sau phản ứng bằng etanol, phần monome dư tan trong etanol được

rửa và loại bỏ. Phần sản phẩm kết tủa được rửa lại bằng etanol thêm 2 lần nữa để loại bỏ hoàn toàn monome dư, sau đó được sấy trong tủ sấy chân không ở nhiệt độ 70 °C đến trọng lượng không đổi. Khối lượng phân tử của polyacrylamit được xác định theo phương pháp đo độ nhớt trong dung dịch nước ở 30 °C trên nhớt kế Ubbelohde và phương trình Mark-Houwink theo công thức (2).

$$[\eta] = 6,8 \cdot 10^{-4} (M_v)^{0,66} \text{ (dl/g)}. \tag{2}$$

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Điều kiện tối ưu của quá trình trùng hợp acrylamit tính bởi MODDE 5.0

Kết quả tối ưu hóa các điều kiện phản ứng để độ chuyển hóa của acrylamit thành polyacrylamit với mục tiêu đạt từ 99,99 đến 100 % và khối lượng phân tử cao nhất được trình bày trong Bảng 2.

Bảng 2. Điều kiện tối ưu phản ứng trùng hợp acrylamit tính bởi MODDE 5.0.

Modde 5 - tìm ĐK tối ưu (trùng hợp acrylamit - [Optimizer])							
1	Y_AM (%)	Maximize	1	99.99	100		
2	KLPT (g/mol)	Maximize	1	400000	600000		
Iteration 115 Iteration slider							
	1	2	3	4	5	6	7
	Time (min)	T (°C)	[APS] (mmol/l)	Y_AM (%)	KLPT (g/mol)	iter	log(D)
1	71.07	94.78	1.58	99.99	416961.72	68	-0.24
2	71.03	95.42	1.58	99.99	416966.34	115	-0.24
3	71.87	94.78	1.58	99.99	416961.72	68	-0.24
4	71.90	94.46	1.58	99.99	416942.09	97	-0.24
5	71.83	95.42	1.58	99.99	416966.34	115	-0.24

Kết quả trên Bảng 2 cho thấy: Điều kiện tối ưu cho quá trình trùng hợp acrylamit là: thời gian phản ứng 95 phút, nhiệt độ phản ứng 71 °C, [APS] = 1,58 mmol/l, [AM] =0,5M.

3.2. Động học của phản ứng trùng hợp

Tốc độ của phản ứng trùng hợp (R_p : độ chuyển hóa của monome–mol/l.phút) phụ thuộc vào nồng độ của các chất tham gia phản ứng được thể hiện bởi công thức sau:

$$R_p = k.[AM]^a [APS]^b \cdot e^{-E_a/RT} \tag{3}$$

3.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ monome

Quá trình trùng hợp acrylamit được nghiên cứu với nồng độ monome trong các khoảng từ 0,4 đến 1,0 M, giữ cố định nồng độ chất khơi mào APS là 1,58 mmol/l, nhiệt độ phản ứng 71 °C và các điều kiện khác không đổi. Khi đó công thức (3) được viết lại như sau:

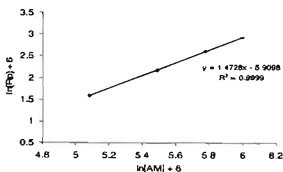
$$\ln R_p = \ln k_1 + a \ln [AM] \quad \text{với: } k_1 = k[APS]^b \cdot e^{-E_a/RT} \tag{4}$$

Các giá trị thực nghiệm của phản ứng trùng hợp acrylamit được trình bày trong Bảng 3.

Bảng 3. Ảnh hưởng của nồng độ AM tới độ chuyển hóa ở 71 °C với [APS] = 1,58 mmol/l.

Thời gian (phút)	H (%)			
	[AM] 0,4 M	[AM] 0,6 M	[AM] 0,8 M	[AM] 1,0 M
5	7,5	24,3	57,4	60,3
15	18,7	51,1	72,1	80,2
25	38,6	70,2	84,9	91,9
35	47,4	78,7	89,2	95,7
45	57,5	83,6	93,8	97,5
55	61,1	87,8	95,7	99,5
65	72,6	92,3	96,3	-
75	78,7	95,5	97,5	-
85	81,5	97,6	99,5	-
95	84,3	99,9	-	-
R_p (mol/l.phút)	$1,205 \cdot 10^{-2}$	$2,167 \cdot 10^{-2}$	$3,334 \cdot 10^{-2}$	$4,632 \cdot 10^{-2}$

Đồ thị biểu diễn mối liên hệ giữa $\ln[AM]$ và $\ln R_p$ được trình bày trên Hình 1 sử dụng phần mềm Excel với chức năng trendline để hồi quy tuyến tính.



Hình 1. Đồ thị biểu diễn mối liên hệ giữa $\ln[AM] + 6$ và $\ln R_p + 6$

Độ dốc của đường thẳng là 1,4728 chứng tỏ rằng bậc của phản ứng đối với monome AM là 1,4728.

3.2.2. Ảnh hưởng của nồng độ chất khơi mào

Quá trình trùng hợp được nghiên cứu với nồng độ chất khơi mào APS trong khoảng từ 1,0 mmol/l đến 2,11 mmol/l, giữ nồng độ AM và các điều kiện khác không đổi. Trong điều kiện này công thức tốc độ (3) được viết lại như sau:

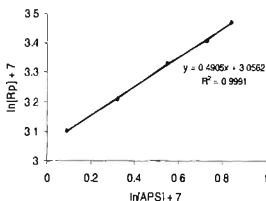
$$R_p = k_2[APS]^b \text{ với } k_2 = k[AM]^b \cdot e^{-E_a/RT} \leftrightarrow \ln R_p = \ln k_2 + b \ln[APS] \quad (5)$$

Giá trị thực nghiệm của quá trình trùng hợp acrylamit với nồng độ chất khơi mào thay đổi được trình bày trong Bảng 4.

Bảng 4. Ảnh hưởng của nồng độ APS tới độ chuyển hóa ở 71 °C với [AM] = 0,5 M.

Thời gian (phút)	H (%)				
	[APS] 1,0 mmol/l	[APS] 1,26 mmol/l	[APS] 1,58 mmol/l	[APS] 1,89 mmol/l	[APS] 2,11 mmol/l
5	30,1	36,2	39,8	47,4	53,9
15	44,4	51,7	60,9	63,7	73,5
25	60,2	64,8	75,7	78,6	84,3
35	67,1	72,1	83,1	87,1	90,9
45	70,7	76,1	87,3	91,5	94,2
55	73,5	80,2	90,6	93,8	95,5
65	75,7	83,4	93,5	96,3	97,1
75	78,9	86,3	96,1	97,9	98,3
85	81,2	89,9	97,7	98,7	98,9
95	83,3	92,9	99,9	99,8	99,9
R_p (mol/l.phút)	$2,026.10^{-2}$	$2,26.10^{-2}$	$2,553.10^{-2}$	$2,756.10^{-2}$	$2,93.10^{-2}$

Đồ thị biểu diễn mối liên hệ giữa $\ln[KPS]+7$ và $\ln R_p+7$ được trình bày trên Hình 2 khi sử dụng phần mềm Excel với chức năng dịch chuyển gốc tọa độ và trendline để hồi quy tuyến tính.



Hình 2. Đồ thị biểu diễn mối liên hệ giữa $\ln[APS] + 7$ và $\ln R_p + 7$.

Độ dốc của đường thẳng là 0,4905 chứng tỏ rằng bậc của phản ứng đối với chất khơi mào APS là 0,4905.

Như vậy, có thể thiết lập được phương trình động học biểu diễn tốc độ phản ứng trùng hợp acrylamit (AM) trong sự có mặt của chất khơi mào amoni pesunfat (APS) như sau:

$$R_p = k [AM]^{1,4728} [APS]^{0,4905} \quad (6)$$

3.2.3. Xác định năng lượng hoạt hóa

Từ phương trình (3) có thể biến đổi thành phương trình:

$$\ln R_p = \ln k' - E_a/RT \quad (7)$$

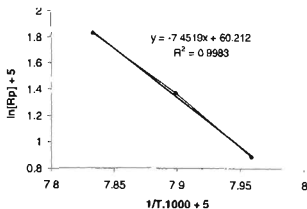
trong đó: $k' = A[AM]^a [APS]^b$ và A, E_a và T lần lượt là thừa số va chạm, năng lượng hoạt hoá và nhiệt độ tuyệt đối trong phương trình Arrhenius.

Để xác định năng lượng hoạt hóa, phản ứng trùng hợp acrylamit được thực hiện ở các nhiệt độ khác nhau từ 65 đến 80 °C, các điều kiện khác giữ không đổi. Giá trị thực nghiệm của các quá trình trùng hợp được trình bày trong Bảng 5.

Bảng 5. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ chuyển hóa với $[AM] = 0,5M$, $[APS] = 1,58 \text{ mmol/l}$.

Thời gian (phút)	H (%)		
	T = 65 °C	T = 71 °C	T = 80 °C
5	19,1	45,0	59,3
15	42,6	68,5	80,2
25	68,6	82,1	90,4
35	79,1	89,5	94,5
45	85,4	93,8	96,1
55	88,7	94,4	97,3
65	90,5	95,6	99,5
75	93,2	97,7	-
85	95,4	98,5	-
95	97,8	99,9	-
$R_p \text{ (mol/l.phút)}$	$1,642 \cdot 10^{-2}$	$2,657 \cdot 10^{-2}$	$4,205 \cdot 10^{-2}$

Để xác định năng lượng hoạt hóa, vẽ đường biểu diễn mối liên hệ giữa $\ln R_p$ và $1/T \cdot 1000$ và sử dụng phần mềm Excel với chức năng trendline để hồi quy tuyến tính. Kết quả được thể hiện trên Hình 3.



Hình 3. Đường biểu diễn mối liên hệ giữa $\ln R_p + 5$ và $1/T \cdot 1000 + 5$.

Từ độ dốc của đường thẳng có thể tính được năng lượng hoạt hoá của phản ứng trùng hợp acrylamit là $E_{AM} = 61,96 \text{ kJ/mol}$. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với một số tác giả đã nghiên cứu [4].

4. KẾT LUẬN

Phản ứng trùng hợp acrylamit trong sự có mặt của amoni persulfat đã được nghiên cứu. Phương trình động học của quá trình trùng hợp acrylamit được xác định bằng thực nghiệm có dạng $R_p = k [AM]^{1.4728} [APS]^{0.4905}$. Năng lượng hoạt hóa của phản ứng được xác định là $61,96 \text{ kJ/mol}$ trong khoảng nhiệt độ $65 - 80^\circ\text{C}$. Kết quả nghiên cứu cho thấy phần mềm MODDE 5.0 là một trong những phần mềm hỗ trợ hữu hiệu để lập kế hoạch thực nghiệm cũng như xác định điều kiện tối ưu chính xác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Văn Khôi, Polyme ưa nước – Hóa học và ứng dụng, NXB Khoa học và Công nghệ, 2007.
2. Nguyễn Văn Khôi, Trịnh Đức Công, Nguyễn Hồng Anh, Trần Vũ Thắng - Tổng hợp một số tác nhân keo tụ xử lý nước từ axit acrylic, acrylamit và tinh bột sắn, Tạp chí Hoá học, **41** (ĐB) (2003) 29-34.
3. Nguyễn Văn Khôi, Trịnh Đức Công, Nguyễn Thanh Tùng, Phạm Thị Thu Hà - Tổng hợp polyacrylamit và ứng dụng, Tạp chí Hóa học **43** (6) (2005) 697-701.
4. Ali-Reza Mahdavian, Mahdi Abdollahi, Hamid Reza Bijanzadeh - Kinetic study of radical polymerization. III. Solution polymerization of acrylamide by $^1\text{H-NMR}$, J. Polym. Sci., **93** (2004) 2007-2013.
5. Lê Đức Ngọc - Xử lý số liệu và kế hoạch hóa thực nghiệm, Đại học Quốc gia Hà Nội, 1997.
6. Umetrics' book Design of Experiments: Principles and Applications, 2003.

ABSTRACT

KINETIC STUDY OF POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE USING AMMONIUM PERSULFATE AS INITIATOR

Trinh Duc Cong, Nguyen Van Khoi

*Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology,
18 Hoang Quoc Viet str., Cau Giay dist., Hanoi*

Email: congvyh@gmail.com

The kinetic of polymerization of acrylamide in aqueous solution using ammonium persulfate as initiator was studied by the free radical solution polymerization technique. Effect of reaction temperature, reaction time and initiator concentration on the conversion degree and average molecular weight were studied in detail by experimental optimization method and

MODDE 5.0 software. The result showed that reaction temperature at 71 degree C for 95 minutes; initiator concentration of $1,58.10^{-3}\text{M}$ were optimum conditions of polymerization of acrylamide. At optimized conditions, the values of conversion degree and average molecular weight were approximately 99.9 % and $4.17.10^5$ (g/mol), respectively. The polymerization rate was determined by experiment form equation: $R_p = k [\text{AM}]^{1,4728}[\text{APS}]^{0,4605}$. The overall activation energy was found to be 61.96 kJ/mol with the temperature range of 65 - 80 °C.

Keywords: polymerization, acrylamide, kinetics, ammonium persulfate.