

# TÌM ĐIỀU KIỆN TỐI ƯU CHO QUÁ TRÌNH TRÙNG HỢP POLYME URA NƯỚC TRÊN CƠ SỞ AXIT ACRYLIC SỬ DỤNG CHẤT KHƠI MÀO AMONI PESULFAT BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUY HOẠCH HÓA THỰC NGHIỆM

Trịnh Đức Công, Nguyễn Văn Khôi

Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn ngày

## 1. MỞ ĐẦU

Khi nghiên cứu phản ứng trùng hợp để tạo ra một hay nhiều chất, các thí nghiệm thường được tiến hành theo phương pháp cổ điển (lần lượt thay đổi từng thông số, trong khi giữ nguyên các yếu tố còn lại), phương pháp này chỉ cho phép tìm kiếm các mối phụ thuộc giữa chỉ tiêu đánh giá và các yếu tố ảnh hưởng một cách riêng biệt khi làm thí nghiệm một cách riêng rẽ theo từng yếu tố. Khi các yếu tố ảnh hưởng tăng lên thì khối lượng thí nghiệm tăng lên rất nhiều lần, theo qua đi của người làm thực nghiệm, càng bớt số thí nghiệm càng nhiều càng tốt trong khi vẫn đảm bảo sự chính xác của mô hình toán học. Vì vậy phải xây dựng chiến lược tiến hành thực nghiệm một cách chủ động trên cơ sở phương pháp xử lý số liệu hiện đại. Một trong những cách hiện nay là sử dụng phương pháp quy hoạch hóa thực nghiệm để xử lý số liệu [1 - 3].

Polyacrylic là một vật liệu ưa nước quan trọng được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như: khai thác mỏ, sản xuất giấy, chất keo tụ, vật liệu chống bụi [4]. Có nhiều phương pháp để tổng hợp polyacrylic, trong đó sử dụng phương pháp trùng hợp gốc tự do trong dung dịch nước là phổ biến hơn cả [5, 6].

Trong nghiên cứu này, các yếu tố ảnh hưởng đến độ chuyển hóa và khối lượng phân tử polyacrylic tạo thành và tìm điều kiện tối ưu cho quá trình trùng hợp axit acrylic bằng phương pháp kết hợp giữa thực nghiệm và quy hoạch hóa thực nghiệm.

## 2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### 2.1. Vật liệu

Axit acrylic (AA) >99% (Trung Quốc, TQ),  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (APS), NaOH,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (TQ), axeton (TQ), ống chuẩn  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1 N, KI (TQ). Các dung môi được cất lại và làm khô trước khi sử dụng.

### 2.2. Phương pháp nghiên cứu

Trong nghiên cứu này, phương pháp quy hoạch hóa thực nghiệm bậc hai tâm trực giao được sử dụng để khảo sát sự phụ thuộc của các yếu tố: Nhiệt độ (T), thời gian phản ứng (tg), hàm

lượng chất xúc tác amoni pesulfat (Ci) trong khi cố định nồng độ monome  $C_m = 0,5$  M và pH = 3,7 đến mức độ chuyển hóa H (%) (so với khối lượng monome ban đầu) và khối lượng phân tử  $M_v$ (g/mol) của polyacrylic tạo thành.

- *Phương pháp thực nghiệm:* Tiến hành trùng hợp axit acrylic với nồng độ monome  $C_m = 0,5$ M, pH của hỗn hợp phản ứng được điều chỉnh bằng dung dịch NaOH 2N và H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đặc sao cho pH = 3,7. Quá trình trùng hợp 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 với độ chính xác  $\pm 0,5$  độ C. Khí oxy được loại khỏi dung dịch monome ngay trước khi tiến hành phản ứng trùng hợp bằng cách thổi khí N<sub>2</sub> trong 20 phút. Nâng nhiệt độ hỗn hợp phản ứng đến nhiệt độ nghiên cứu, cho xúc tác amoni pesulfat 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 1 ml 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 hóa. Hỗn hợp phản ứng sau đó được rót vào 300 ml axeton để kết tủa sản phẩm phản ứng. Kết tủa này sau đó rửa lại với khoảng 100 ml axeton để đảm bảo loại bỏ hoàn toàn monome dư. Kết tủa được sấy trong tủ sấy chân không ở nhiệt độ 70°C đến trọng lượng không đổi.

- Độ chuyển hóa của phản ứng được xác định bằng phương pháp chuẩn độ nổi đôi (phương pháp Hip) và tính theo công thức [4]:

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

trong đó: C: là nồng độ của monome ban đầu; N: nồng độ của Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (N); V<sub>o</sub>: thể tích của Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ở mẫu trắng (ml); V: thể tích của Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ở mẫu (hỗn hợp phản ứng) tại thời điểm i; V<sub>i</sub>: thể tích của mẫu (hỗn hợp phản ứng) tại thời điểm i.

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%.

- Khối lượng phân tử (KLPT) của polyacrylic được xác định theo phương pháp sử dụng nhớt kế Ubbelohde và phương trình Mark-Houwink [4]:

$$[\eta] = 3,75 \times 10^4 (\bar{M}_v)^{0,64} \text{ (dl/g)} \quad (2)$$

- *Quy hoạch hóa thực nghiệm:* Sử dụng phương pháp mô hình hóa thực nghiệm bậc 2 tâm trục giao ba yếu tố và sử dụng phần mềm MODDE 5.0 tìm điểm tối ưu [3].

- Các bước tiến hành:

1. Chọn các mức thực nghiệm theo vùng khảo sát, tính các giá trị thật để làm thực nghiệm theo công thức tổng quát sau:

$$X_i = \pm 1; \pm d = (X_{i \text{ thực}} - X_{i \text{ gốc}}) / \lambda_i$$

trong đó:  $\pm 1$  là giá trị mã hóa mức cao và mức thấp của yếu tố khảo sát;  $\pm d$  là cánh tay đòn, lần lượt là các giá trị +1,414 và - 1,414;  $X_{i \text{ thực}}$  là giá trị thực của các số yếu tố khảo sát;  $X_{i \text{ gốc}}$  là giá trị gốc của các yếu tố khảo sát;  $\lambda_i$  là khoảng biến thiên của các yếu tố khảo sát.

2. Lập bảng quy hoạch hóa thực nghiệm;
3. Làm thí nghiệm theo bảng quy hoạch;
4. Sử dụng phần mềm MODDE 5.0 để tìm điều kiện tối ưu;

5. Kiểm tra độ tin cậy của mô hình thực nghiệm, đánh giá ảnh hưởng của các nhân tố chính đến hàm mục tiêu.

- Số thực nghiệm để tìm mô hình hóa thực nghiệm bậc hai tâm trực giao được tính theo công thức sau:

$$N = 2^{n-q} + 2.n + N_0$$

trong đó:  $2^{n-q}$ : số thực nghiệm ở ma trận gốc;  $2.n$ : số thực nghiệm ở điểm sao;  $k$ : số yếu tố khảo sát;  $q$ : là mức rút gọn;  $N_0$ : số thực nghiệm ở điểm tâm, thường lấy  $N_0 = 1$ .

- Đánh giá độ tin cậy của mô hình, trong phép tính của MODDE 5.0 có hai giá trị là  $R^2$  và  $Q^2$  phản ánh khả năng dự đoán của mô hình. Các giá trị này càng tiến sát đến 1 mô hình có độ tin cậy càng cao. Khi  $Q^2 > 0,7$  mô hình có khả năng tốt, ít mắc lỗi. Còn  $R^2$  là phần trăm giá trị tương thích của mô hình [3].

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Để nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến độ chuyển hóa và khối lượng phân tử trung bình của polyacrylic, phản ứng trùng hợp axit acrylic được tiến hành với các điều kiện như trong bảng 1.

Bảng 1. Các giá trị mã hóa

Giá trị mã hóa		1	-1	0	+d	-d
Giá trị thực	$x_1$ nhiệt độ (°C)	90	65	77.5	95	60
	$x_2$ : thời gian (phút)	120	25	72.5	140	5
	$x_3$ : hàm lượng chất xúc tác	1.4	0.6	1.0	1.57	0.43

Bảng 2. Bảng ma trận thực nghiệm và kết quả thực nghiệm

$N_0$	T	tg	$C_i$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Y_1$	$Y_2$
1	65	25	0,6	-1	-1	-1	0,515	5,2
2	90	25	0,6	1	-1	-1	0,683	2,2
3	65	120	0,6	-1	1	-1	0,795	4,9
4	90	120	0,6	1	1	-1	0,883	2,4
5	65	25	1,4	-1	-1	1	0,764	4,1
6	90	25	1,4	1	-1	1	0,936	2,4
7	65	120	1,4	-1	1	1	0,951	3,1
8	90	120	1,4	1	1	1	0,993	2,7
9	60	72,5	1,0	-d	0	0	0,871	5,2
10	95	72,5	1,0	+d	0	0	0,971	2,9
11	77,5	5	1,0	0	-d	0	0,746	3,7
12	77,5	140	1,0	0	+d	0	0,991	3,2
13	77,5	72,5	0,43	0	0	-d	0,792	3,5
14	77,5	72,5	1,57	0	0	+d	0,984	2,7
15	77,5	72,5	1,0	0	0	0	0,962	3,4

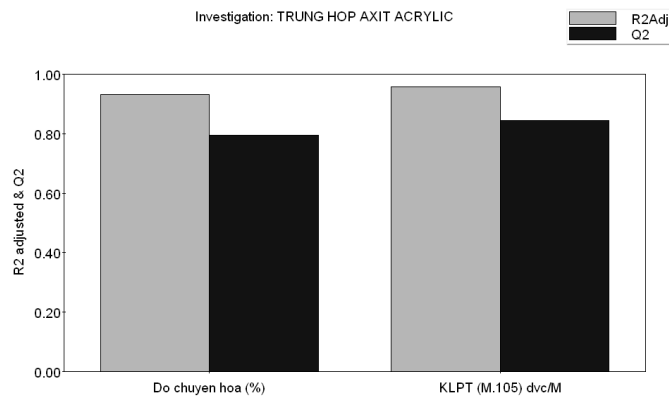
Trong đó: T; tg; Ci là các tham số công nghệ khảo sát; x1; x2; x3 là các biến mã của T; tg; Ci ; Y1 và Y2 lần lượt là giá trị trung bình của độ chuyển hóa H(%) và khối lượng phân tử trung bình  $M_v \cdot 10^{-5}$  (g/mol).

Từ các kết quả thực nghiệm, sử dụng phần mềm MODDE 5.0 đã tính được các hệ số của hàm mục tiêu, sau khi đã loại bỏ các hệ số không có ý nghĩa mà máy tính đã thống kê, hàm mục tiêu theo mô hình trực giao bậc hai của độ chuyển hóa và khối lượng phân tử trung bình của polyacrylic như sau:

$$Y1 = 0,99 + 0,05T + 0,09tg + 0,09Ci - 0,04T^2 - 0,07tg^2 - 0,06Ci^2.$$

$$Y2 = 3,56 \times 10^5 - 0,91T - 0,29Ci - 0,26Ci^2 + 0,22T.tg + 0,42T.Ci - 0,8tg.Ci$$

Các giá trị  $R^2$  và  $Q^2$  được thể hiện trên hình 1.



Hình 1. Biểu đồ giá trị  $R^2$  và  $Q^2$  được tính bởi MODDE 5.0

Đối với độ chuyển hóa, giá trị  $R^2 = 0,976 \approx 1$  và  $Q^2 = 0,794 > 0,7$ ; đối với khối lượng phân tử, giá trị  $R^2 = 0,985 \approx 1$  và  $Q^2 = 0,845 > 0,7$ . Điều này chứng tỏ mô hình thực nghiệm có độ tin cậy cao và ít mắc lỗi. Phương trình hồi quy mô tả đúng thực nghiệm [3].

Giá trị cực đại của hàm mục tiêu Y1 và Y2 thỏa mãn để có độ chuyển hóa của phản ứng nằm trong khoảng  $0,995 \leq H \leq 1,0$  và khối lượng phân tử trung bình:  $3 \times 10^5 \leq M_v \leq 5 \times 10^5$  trong miền khảo sát là  $Y1_{max} = 1$ ;  $Y2_{max} = 3,8 \times 10^5$ .

Các giá trị tối ưu tương ứng là:

- Nhiệt độ: 71°C;
- Thời gian phản ứng: 96 phút;
- Hàm lượng chất xúc tác: 1,08%.

Kiểm chứng lại bằng thực nghiệm, sử dụng các điều kiện trên để tiến hành 3 phản ứng trùng hợp axit acrylic cùng với một lượng mẫu nhất định, kết quả thu được như trên hình hình 3.

Bảng 3. Kết quả của các thực nghiệm kiểm chứng

Thí nghiệm	Độ chuyển hóa (%)		Khối lượng phân tử trung bình (g/mol).	
	Của các TN	Trung bình	Của các TN	Trung bình
1	100	100	3,78	3,813
2	100		3,82	
3	100		3,84	

#### **4. KẾT LUẬN**

Điều kiện tối ưu của quá trình trùng hợp axit acrylic trong sự có mặt của chất khơi mào amoni fêsulfat đã được nghiên cứu bằng phương pháp thực nghiệm, quy hoạch hóa thực nghiệm và phần mềm MODDE 5.0.

Điều kiện tối ưu cho quá trình trùng hợp polyacrylic để độ chuyển hóa đạt 100% và khối lượng phân tử trung bình  $3,8 \times 10^5$  g/mol là nhiệt độ phản ứng: 71°C, thời gian phản ứng : 96 phút và hàm lượng chất khơi mào: 1,08% (theo khối lượng monome). Kết quả đã được kiểm định lại bằng thực nghiệm tại điều kiện tối ưu cho kết quả hoàn toàn phù hợp và đáng tin cậy.

#### **TÀI LIỆU THAM KHẢO**

1. Lê Đức Ngọc - Xử lý số liệu và kế hoạch hóa thực nghiệm, Đại học Quốc gia Hà Nội, 1997.
2. Bùi Thế Tâm, Trần Vũ Thiệu - Các phương pháp tối ưu hóa, Nhà xuất bản Giao thông vận tải, 1998.
3. Umetrics' book - Design of Experiments: Principles and Applications, 2003.
4. Nguyen Van Khoi et al - Preparation of polyacrylic acid in aqueous solution using (NH<sub>4</sub>)-ascorbic acid redox system and its application for dust control in mining, *Advances in Natural Sciences* **6** (2) (2005) 185-190.
5. Scott R. A., Peppas N. A. - Kinetic study of acrylic acid solution polymerization, *AIChE Journal* **43** (1) (1997) 135-144.
6. Charun Bunyakan, David Hunkeler - Precipitation polymerization of acrylic acid in toluen, I: synthesis, characterization and kinetics, *Polymer* **40** (1999) 6213-6224.

#### **SUMMARY**

##### **DETERMINATION FOR OPTIMUM CONDITION OF POLYMERIZATION OF WATER-SOLUBLE BASED ON ACRYLIC ACID USING AMONIUM PERSULFATE AS INITIATOR BY EXPERIMENTAL OPTIMIZATION**

The polymerization of acrylic acid in aqueous solution using ammonium persulfate as initiator was studied by experimental optimization method. The optimum factors are determined by MODDE 5.0 software. The results show a perfect and reliable fit with experimental verification.

*Liên hệ với tác giả:*

Trịnh Đức Công,

Email: *Congvhh@gmail.com*