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

TRỊNH ĐỨC CÔNG, NGUYỄN VĂN KHÔI

1. MỞ ĐẦU

Phản ứng trùng hợp gốc sử dụng khơi mào hóa chất trong dung dịch của axit acrylic có thể được tiến hành trong nước ở nhiệt độ trung bình trong sự có mặt của chất khơi mào như: amoni pesulfat, kali pesunfat, axetyl peoxit [1] hoặc khi có mặt hệ khơi mào oxi hoá - khử ở nhiệt độ thấp: amoni pesulfat-ascobic [2], $Na_2S_2O_5$-$KBrO_3$, $K_2S_2O_8$ - $Na_2S_2O_3$ [3]. Động học của phản ứng trùng hợp có thể được xác định bởi nhiều phương pháp khác nhau, trong đó có phương pháp chuẩn độ nối đôi để xác định độ chuyển hóa của monome thành polyme [2, 4, 5].

Trong nghiên các nghiên cứu trước [4, 5] các yếu tố ảnh hưởng đến độ chuyển hóa và khối lượng phân tử của polyacrylic và điều kiện tối ưu của phản ứng trùng hợp axit acrylic đã được nghiên cứu. Bài báo này tiếp tục đề cập đến phản ứng trùng hợp axit acrylic sử dụng chất khơi mào amoni pesunfat trong dung dịch nước, tốc độ phản ứng và năng lượng hoạt hóa của phản ứng được xác định bởi các phương pháp thực nghiệm.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Vật liệu

Axit acrylic (AA) >99% (Trung Quốc, TQ), $(NH_4)_2S_2O_8$ (APS), NaOH, H_2SO_4 (TQ), axeton (TQ), ống chuẩn $Na_2S_2O_3$ 0,1 N, KI (TQ). Các dung môi được cất lại và làm khô trước khi sử dụng.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

- Độ chuyển hóa của phản ứng được xác định bằng phương pháp chuẩn độ nối đôi (phương pháp Hip) và tính theo công thức [1]:

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

trong đó: C: là nồng độ của monome ban đầu; N: nồng độ của $Na_2S_2O_3$ (N); Vo: thể tích của $Na_2S_2O_3$ ở mẫu trắng (ml); V: thể tích của $Na_2S_2O_3$ ở mẫu (hỗn hợp phản ứng) tại thời điểm i; Vi: 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 [5]:

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

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Điều kiện tối ưu cho quá trình trùng hợp axit acrylic bằng phương pháp trùng hợp dung dịch sử dụng chất khơi mào amoni pesunfate được xác định: thời gian phản ứng 100 phút, nhiệt độ phản ứng 71°C, [APS] = $1{,}71 \times 10^{-3}$M, [AA] = 0,5 M, pH = 3,7 [5], pH của hỗn hợp phản ứng được điều chỉnh bằng dung dịch NaOH 2N và H_2SO_4 đặc.

3.1. Động học của phản ứng trùng hợp

Tốc độ của phản ứng trùng hợp (R_g: 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:

$$R_g = k.[AA]^a [APS]^b. \quad (3)$$

3.1.1. Ảnh hưởng của nồng độ monome

Quá trình trùng hợp axit acrylic được nghiên cứu với nồng độ monome trong các khoảng từ 0,25 đến 1,0M, giữ cố định nồng độ APS và các điều kiện khác không đổi. Vì vậy công thức (3) được viết lại như sau:

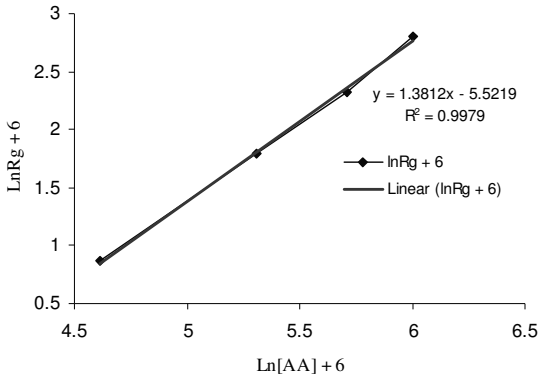
$$\ln R_g = \ln k' + a \ln[AA], \text{ trong đó } k' = k[APS]^b.$$

Các giá trị thực nghiệm của phản ứng trùng hợp axit acrylic được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Ảnh hưởng của nồng độ AA tới độ chuyển hóa ở 71°C với [APS] = $1{,}71 \times 10^{-3}$M

Thời gian (phút)	H (%)			
	[AA] 0,25M	[AA] 0,5M	[AA] 0,75M	[AA] 1,0M
0	0	0	0	0
5	1,4	7,02	27,63	48,27
15	8,07	25,23	55,18	75,23
25	17,31	43,31	72,91	87,18
35	24,18	60,18	83,37	93,51
45	32,52	73,52	89,25	97,32
60	40,86	87,24	94,13	99,48
80	47,43	95,73	97,04	-
100	53,32	99,02	99,45	-
R_g (mol/l.phút)	$0{,}591 \times 10^{-2}$	$1{,}476 \times 10^{-2}$	$2{,}533 \times 10^{-2}$	$4{,}108 \times 10^{-2}$

Đồ thị biểu diễn mối liên hệ giữa ln[AA] và lnR_g 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[AA] và $\ln R_g$

Độ dốc của đường thẳng là 1,3812 chứng tỏ rằng bậc của phản ứng đối với monome AA là 1,3812.

3.1.2. 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 $0{,}95 \times 10^{-3}$M đến $2{,}21 \times 10^{-3}$M, giữ nồng độ AA và các điều kiện khác không đổi. Trong điều kiện này công thức tốc độ (3) được viết lại như sau:

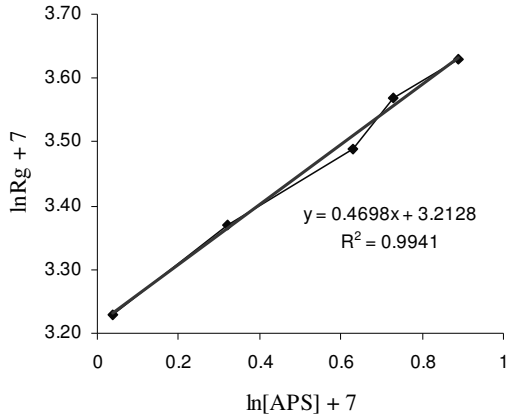
$$R_g = k_2 [APS]^b$$

Giá trị thực nghiệm của quá trình trùng hợp axit acrylic với nồng độ chất khơi mào thay đổi được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2. Ảnh hưởng của nồng độ APS tới quá trình trùng hợp axit acrylic ở 71°C với [AA] = 0,5 M

Thời gian (phút)	H (%)				
	[APS] $0{,}95 \times 10^{-3}$ M	[APS] $1{,}26 \times 10^{-3}$ M	[APS] $1{,}71 \times 10^{-3}$ M	[APS] $1{,}89 \times 10^{-3}$ M	[APS] $2{,}21 \times 10^{-3}$ M
0	0	0	0	0	0
5	31,91	36,81	41,23	45,13	48,75
15	51,10	59,05	65,99	72,73	78,11
25	58,81	67,88	75,93	83,54	89,91
35	65,02	75,13	84,04	92,02	99,00
45	68,94	79,62	89,23	97,56	99,10
60	72,05	83,21	93,51	99,07	99,22
80	73,93	85,43	95,58	99,10	99,21
100	75,21	86,78	97,14	99,10	99,22
R_g (mol/l.phút)	$2{,}3 \times 10^{-2}$	$2{,}66 \times 10^{-2}$	$2{,}97 \times 10^{-2}$	$3{,}24 \times 10^{-2}$	$3{,}43 \times 10^{-2}$

Đồ thị biểu diễn mối liên hệ giữa ln[KPS] + 7 và $\ln R_g$ + 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 $\ln R_g$+7

Độ dốc của đường thẳng là 0,4698 chứng tỏ rằng bậc của phản ứng đối với chất khơi mào APS là 0,4698.

Như vậy, có thể thiết lập được phương trình động học biểu diễn tốc độ phản ứng trùng hợp AA khơi mào APS như sau:

$$R_g = k\,[AA]^{1,3812}\,[APS]^{0,4698}. \qquad (*)$$

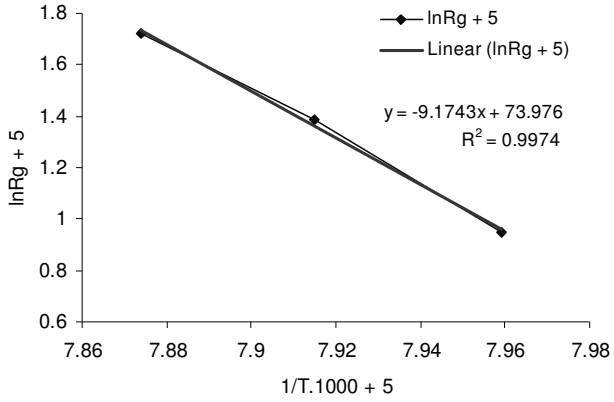
3.2. Xác định năng lượng hoạt hóa

Bảng 3. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới quá trình trùng hợp axit acrylic với [AA] = 0,5 M, [APS] = $1,71 \times 10^{-3}$ M, pH = 3,7

Thời gian (phút)	H (%)		
	T = 65°C	T = 70°C	T = 75°C
0	0	0	0
5	22,12	28,93	50,18
15	49,34	63,28	77,34
25	64,62	79,19	88,27
35	75,13	86,37	95,52
45	82,57	92,17	97,48
60	88,48	96,33	98,84
80	93,75	97,46	99,5
100	96,14	99,52	99,7
R_g (mol/l.phút)	$1,736 \times 10^{-2}$	$2,689 \times 10^{-2}$	$3,787 \times 10^{-2}$

Phản ứng trùng hợp axit acrylic được thực hiện ở các nhiệt độ khác nhau từ 65 đến 75^{o}C, các điều kiện khác giữ không đổi. Giá trị thực nghiệm của các quá trình trùng hợp được trình bày trong bảng 3.

Đường biểu diễn mối liên hệ giữa lnR_g và 1/T được trình bày trên hình 3 sử dụng phần mềm Excel với chức năng trendline để hồi quy tuyến tính.



Hình 3. Đường biểu diễn mối liên hệ giữa lnR_g và 1/T

Từ độ dốc của đường thẳng có thể tính được năng lượng hoạt hoá của phản ứng trùng hợp axit acrylic là E = 76,28 kJ/mol.

4. KẾT LUẬN

Phản ứng trùng hợp axit acrylic trong sự có mặt của amoni pesulfat đã được nghiên cứu. Các yếu tố hưởng lên mức độ chuyển hóa của polyacrylic và khối lượng phân tử trung bình của polyacrylic cũng được xác định. Kết quả cho thấy giữa mối quan hệ giữa độ các yếu tố ảnh hưởng này đến độ chuyển hóa và khối lượng phân tử trung bình, qua đó có thể lựa chọn các điều kiện cho quá trình trùng hợp axit acrylic để thu được sản phẩm polyacrylic mong muốn có thể.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Anuradha Ragaraj, Veena Vangani, Animesh K. Rakshit - Synthesis and characterization of some water soluble polymers, J. Appl. Polym. Sci. **66** (1) (1997) 45-56.
2. Nguyen Van Khoi et al. - Preparation of polyacrylic acid in aqueous solution using (NH_4)-ascorbic acid redox system and its application for dust control in mining, Advances in Natural Sciences **6**(2) (2005) 185-190.
3. Zuifang Liu, Brian W. Brooks - Inverse dispersion polymerisation of acrylic acid initiated by a water-soluble redox pair: the role of drop mixing, Polymer **40** (1999) 2181-2188.
4. Trịnh Đức Công, Nguyễn Văn Khôi - Tìm điều kiện tối ưu cho quá trình trùng hợp polyme ưa nước trên cơ sở axit acrylic sử dụng chất khơi mào amoni pesulfat bằng phương pháp quy hoạch hóa thực nghiệm, Tạp chí Khoa học và Công nghệ (gửi đăng).

5. Trịnh Đức Công, Nguyễn Văn Khôi - Tổng hợp và tính chất của polyacrylic, Tạp chí Hóa học, (đã gửi đăng).

SUMMARY

KINETIC STUDY OF POLYMERIZATION OF ACRYLIC ACID USING AMMONIUM PERSULFATE AS INITIATOR

Ammonium persulfate (APS) was used for initiating the polymerization of acrylic acid in aqueous solution. The kinetics of the polymerization was studied by double titration method and the following rate equation $R_g = k\ [AA]^{1,3812}\ [APS]^{0,4698}$ was obtained. The overall activation energy was found to be 76,28 kJ/mol within the temperature range of 65-75^oC.

Địa chỉ: *Nhận bài ngày 18 tháng 6 năm 2010*

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