



丙烯酰胺的水相合成

这个报告主要用来说明微波合成中插入式温度监测的重要性



1 前言

众所周知，水是一种十分环境友好的溶剂，而微波合成对有机合成则有着重要的意义¹。将这种技术应用于聚合物的合成，在今天已经成为一个越来越火热的领域²。

在本文中我们使用廉价的、通用的丙烯酰胺聚合来说明准确的温度监测在微波合成中的重要性³。

2 仪器

安东帕 Monowave300, G10 硼酸玻璃反应管，同时使用 Ruby 传感器作为内部温度检测。

3 反应条件

一个由 Vazo56³ 作为引发剂、SG1³ 作为自由基吸收剂的双分子体系用来使 40% 的丙烯酰胺单体发生聚合。SG1/Vazo56 的摩尔比维持在 1.8。

首先将包含一定量引发剂³的单体溶液(3.0-4.5mL)加入 G10 反应管中，并用氮气吹扫 5min，进行保护。然后进行微波加热。加热完成后(130-160°C, 15-90min)，降温使聚合终止。反应产物使用装有多角度光散射检测器 (SEC-MALS) 的分子排阻色谱法 (SEC) 进行分析。

4 丙烯酰胺在 130°C 下的均聚

在 130°C 下做了一系列的聚合反应，并且对每个反应的聚合度、分子量、分散指数和粘度进行了测试。实验使用了不同的温度控制模式（传统加热、IR 控制、插入式光纤）⁴。900、1800、3600s 三个不同时间的结果如 Table1 所示。3600s 的曲线显示在 Fig1。

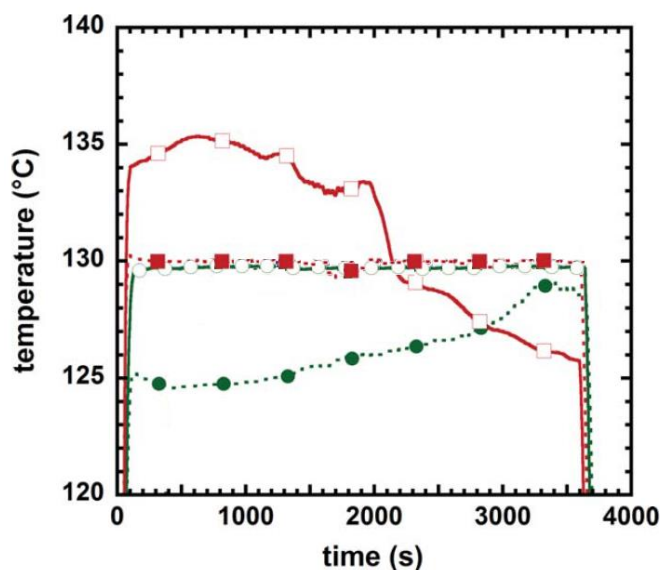


Fig.1 两个实验的 130°C 的温度曲线：IR 控制（绿色），Ruby 控制（红色）。空心线代表 IR 传感器值，实心线代表 Ruby 传感器值

Fig.1 显示，如果使用 IR 控制模式，并不能显示出溶液内的实际温度。在 IR 控制模式中，溶液内部温度始终在增长，但是并没有达到设定的 130°C。

作为对照，使用 Ruby 光纤温度传感器作为温度控制的实验中，IR 温度明显的超过了设定的温度，达到

135℃后又降低到 126℃。这种温度的不均匀性导致了在“130℃”下的不同反应产率（Table1）。

Table1:控制模式和转化率之间的关系

Time（s）	Temperature control	Polymer conversion
900	IR	30
	Ruby	51
1800	IR	49
	Ruby	75
3600	IR	80
	Ruby	90

为了研究 IR 温度出现偏差的原因，作者分别使用了 IR 和 Ruby 控制，对反应动力学进行了研究，包括反应温度与转化率、混合物粘度间的关系。如图 2 所示，在一个特定的转化率下，IR 温度出现了明显的改变，导致了 IR 和 Ruby 曲线出现了一个交叉。

一般来说，由于 IR 自身的误差，IR 和 Ruby 之间会出现有一定的偏差。但是出现如此显著的偏差（50% 转化率处、Fig.2 中的虚线）则预示着反应溶液性质的改变。实际上，在这个阶段，溶液的粘度是初始粘度的 35 倍以上。此时 IR 并不能后反映出溶液内部的实际温度。

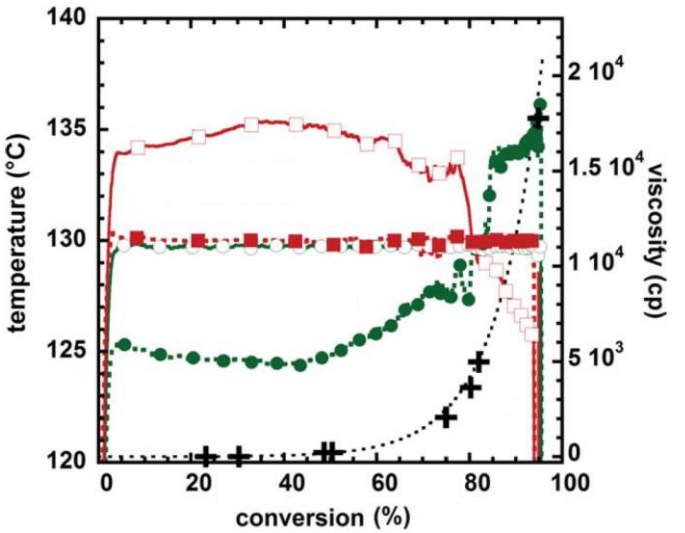


Fig. 2 温度和粘度曲线：IR 控制（绿色），Ruby 控制（红色）。空心线代表 IR 传感器值，实心代表 Ruby 传感器值，黑色的(+)表示粘度

研究表明，粘度是温度控制准确性的一个重要参数。当溶液粘度较大时，为了能够准确的测定实际的反应温

度，使用插入式温度传感器来检测温度，至关重要。

5 更高温下下的均聚

为了证实 IR 和 Ruby 温度曲线出现交叉是由于反应溶液粘度显著增大所引起的，作者在不同的温度下做了同样的实验。Fig.3 显示，IR 和 Ruby 的温度交叉点是一个功能点（越高的反应温度则交叉点出现的越早）。因此在此在 Monowave300 中同时使用两种不同的温度检测器，可以观测出反应的进程（结果如 Table2 所示）。

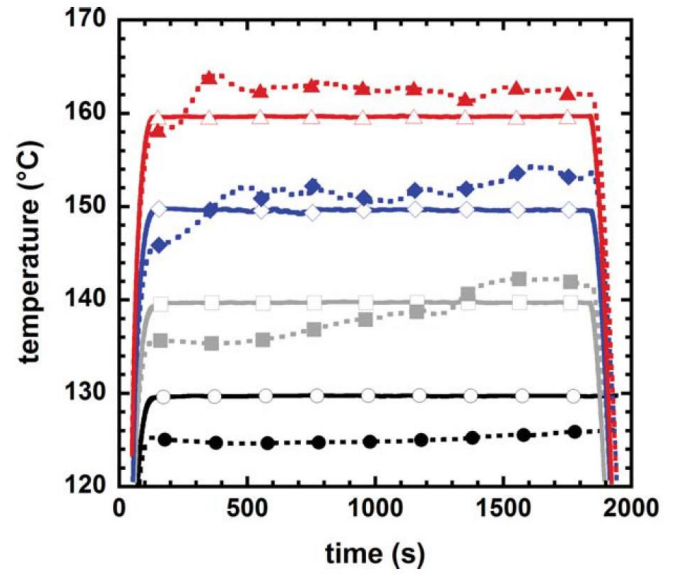


Fig.3 140,150,160℃下的红外控制曲线：空心线代表 IR 传感器值，实心代表 Ruby 传感器值，

Table 2: 反应温度（1800s）和转化率的关系

IR Temperature（℃）	Polymer conversion（％）
130	49
140	98
150	100
160	100

6 结论

使用配备了内部和外部温度传感器 Monowave300 顺了完成了丙烯酰胺的水相微波辅助合成。只有当同时使用了两种温度传感器是才能够准确的揭示反应温度。而只使用红外传感器不足以反应实际温度。因而在粘度较高的反应中使用 Ruby 传感器非常重要。

7 参考文献

1 R. Hoogenboom, T. F. A. Wilms, T. Erdmenger, U. S. Schubert, *Aust. J. Chem.* 2009, 62, 236; J. D. Moseley, E. K. Woodman, *Energy Fuels* 2009, 23, 5438; C. O. Kappe, D. Dallinger, S. S., Murphree *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists*, Wiley-VCH: Weinheim, 2009.

2 A. Nan, R. Turcu, I. Craciunescu, O. Pana, H. Scharf, J. J. Liebscher, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2009, 47, 5397; R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Aust. J. Chem.* 2009, 62, 181; T. Erdmenger, C. R. Becer, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Aust. J. Chem.* 2009, 62, 58.

3 J. Rigolini, B. Grassl, S. Reynaud, L. Billon, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2010, 48, 5775.

4 In order to simplify the present report, only the conversions are shown and mentioned. For details please refer to reference [3].

5 Adapted from reference [3].