



**Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο**

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας ΙΙ - Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης  
Διεργασιών και Συστημάτων

**Σύνθεση Πολυουρεθανών HEUR με χρήση Συμβατικών  
Μεθόδων Θέρμανσης και Μικροκυμάτων**

Διπλωματική εργασία

**Παπαϊωάννου Ιωάννης**

Επιβλέπων καθηγητής

**Στεφανίδης Γεώργιος**

Αναπληρωτής Καθηγητής

Αθήνα, 2021

*I like baked potatoes. I don't have a microwave oven, and it takes forever to bake a potato in a conventional oven. Sometimes I'll just throw one in there, even if I don't want one, because by the time it's done, who knows?*

*Mitch Hedberg*

# Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο “Σύνθεση Πολυουρεθανών HEUR με χρήση Συμβατικών Μεθόδων Θέρμανσης και Μικροκυμάτων” εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2020-2021 στο εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Στεφανίδη Γεώργιου.

Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Γεώργιο Στεφανίδη για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος, το οποίο βασίζεται στο Ευρωπαϊκό Πρόγραμμα Simplify – Sonication and Microwave Processing of Material Feedstock, καθώς και για την καθοδήγηση του καθ’ όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας. Τον ευχαριστώ που με εμπιστεύτηκε με την ανάθεση της εργασίας αυτής και μου έδωσε πρόσβαση στους πόρους του εργαστηρίου.

Επίσης, δεν θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω την Υποψήφια Διδάκτορα Ιωάννα Τζώρτζη για την πολύτιμη βοήθεια της σε όλα τα στάδια πραγματοποίησης της διπλωματικής εργασίας καθώς και για τις συμβουλές της. Η άψογη συνεργασία μας κατέστη δυνατή ώστε οι πολλές ώρες που βρισκόμασταν στο εργαστήριο να περνούν ευχάριστα. Ακόμη, ευχαριστώ την Διδάκτορα Ζέρβα Αικατερίνη για τη χρήσιμη βοήθεια της σχετικά με την εξοικείωση με το εργαστήριο καθώς και για τις επιστημονικές και τεχνικές της συμβουλές.

Παράλληλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους εκείνους που βοήθησαν στην ύπαρξη ενός ωραίου εργαστηριακού κλίματος, όπως είναι ο Καθηγητής κ. Νικόλαος Παπαγιαννάκος και ο ερευνητικός συνεργάτης του εργαστηρίου Χρυσοβαλάντης Τεμπλής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος την οικογένεια μου, την κοπέλα μου και όλο το κοντινό μου φιλικό περιβάλλον για τη στήριξη που μου παρείχε σε όλη τη διάρκεια της φοιτητικής μου πορείας.

## Περίληψη

Ο στόχος της παρούσας Διπλωματικής εργασίας αφορά στην αρχική διερεύνηση του κατά πόσο η χρήση μικροκυμάτων οδηγεί στην παραγωγή του προπολυμερούς (prepolymer), που αποτελεί ενδιάμεσο προϊόν για την παραγωγή της πολυουρεθάνης HEUR (Τροποποιημένων υδρόφοβων αιθοξυλιωμένων ουρεθανών - Hydrophobically modified ethoxylated urethanes), καθώς δεν υπάρχουν προηγούμενες αναφορές στη βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα, το προπολυμερές αφορά στην αντίδραση μόνο της πολυόλης, που προσδίδει το υδρόφιλο μέρος στο τελικό προϊόν, με το ισοκυάνιο, ενώ η παραγόμενη πολυουρεθάνη HEUR προκύπτει από την αντίδραση του προπολυμερούς με την αλκοόλη, που προσδίδει το υδρόφοβο κομμάτι στο τελικό προϊόν.

Η πολυουρεθάνη HEUR χρησιμοποιείται κυρίως σε επιστρώσεις (coatings) και αποτελεί τροποποιητή ρεολογίας (rheology modifier), υλικό το οποίο είναι ικανό να επηρεάσει τη ρεολογική συμπεριφορά τις επίστρωσης στα διάφορα στάδια παραγωγής, επεξεργασίας και τελικής χρήσης.

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή του προπολυμερούς είναι με συμβατική θέρμανση και με μικροκύματα. Λόγω του διαφορετικού τρόπου μετάδοσης θερμότητας, διεξήχθη μελέτη ανάλυσης των απαιτούμενων χρόνων ολοκλήρωσης κάθε σταδίου της διεργασίας με τις δυο μεθόδους.

Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε ανάλυση των διαφορετικών πολυαιθυλενογλυκολών (PEG), που χρησιμοποιήθηκαν ως πολυόλες, με τις μεθόδους της χρωματογραφίας πηκτώματος (GPC), της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) και της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ( $^1\text{H NMR}$ ).

Ακόμη, διενεργήθηκε σύγκριση των μεθόδων αφυδάτωσης στις PEG που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς όπως παρουσιάζεται στη βιβλιογραφία, η ύπαρξη υψηλής περιεκτικότητας νερού στις πολυόλες, οδηγεί σε παράπλευρες αντιδράσεις με κυριότερη αυτή της παραγωγής ουρίας. Το τελευταίο επιβεβαιώθηκε πειραματικά από τις αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες ανοιχτού και κλειστού δοχείου. Στις συνθήκες ανοιχτού δοχείου χρησιμοποιείται η PEG με την αρχική της περιεκτικότητα σε υγρασία, ενώ στις συνθήκες κλειστού δοχείου, η PEG έχει υποστεί επεξεργασία αφυδάτωσης.

Επιπροσθέτως, πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων με στόχο την διερεύνηση ύπαρξης θερμικών ή μη φαινομένων στην περίπτωση της χρήσης μικροκυμάτων. Αναφορικά με τα πειράματα με χρήση συμβατικής θέρμανσης πραγματοποιήθηκε μελέτη επαναληψιμότητας καθώς επίσης διερευνήθηκε κατά πόσο η ροπή που αναπτύσσεται στον άξονα του αναδευτήρα λόγω της ανάπτυξης του ιξώδους μπορεί να συμβάλει στην εποπτεία της εξέλιξης της αντίδρασης.

Τέλος, αναλύθηκε εμπορικό προϊόν πολυουρεθάνης HEUR μέσω χρωματογραφίας GPC και IR τα αποτελέσματα του οποίου συγκρίθηκαν με τα προϊόντα που παρήχθησαν με τα

μικροκύματα. Συμπερασματικά, τα πειράματα με χρήση μικροκυμάτων κατέδειξαν τη δυνατότητα παραγωγής προϊόντος παρόμοιου μοριακού βάρους  $M_n$  με το εμπορικό προϊόν της τάξης των 18000 g/mol ενώ υπάρχει και η δυνατότητα παρασκευής προπολυμερούς με υψηλότερο μοριακό βάρος της τάξης των 42000 g/mol.

Λέξεις κλειδιά: Πολυουρεθάνη, HEUR, PEG, ισοκυάνιο, τροποποιητές ρεολογίας, επιστρώσεις, συμβατικές μέθοδοι θέρμανσης, μικροκύματα, GPC

# Abstract

The aim of this Thesis concerns the initial investigation of whether the use of microwave leads to the production of the prepolymer (prepolymer), which is an intermediate for the production of polyurethane HEUR (Hydrophobically modified ethoxylated urethanes), as there are no previous references in the literature. Particularly, the prepolymer refers to the reaction of only the polyol, which gives the hydrophilic part to the final product, with isocyanate, while the produced polyurethane HEUR results from the reaction of the prepolymer with a sort chain alcohol, which gives the hydrophobic part to the final product.

HEUR is mainly used in coatings and as a rheology modifier, an additive that can influence the rheological behavior of coatings at various stages of production, processing, and application.

The methods that were used to produce the prepolymer were conventional and microwave heating. Due to the different modes of heat transfer, an analytical study of the required completion times of each stage of the process was carried out by the two methods.

Then, the different polyethylene glycols (PEGs), used as polyols, were analyzed by gel permeation chromatography (GPC), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and nuclear magnetic resonance spectroscopy ( $^1\text{H}$  NMR).

Furthermore, a comparison of different dehydration methods of the PEGs was performed, because as shown in the literature, the presence of high water content in polyols, leads to side reactions with the main one being that of urea formation. The latter was confirmed experimentally by the reactions carried out in open and closed vessel conditions. In the open vessel conditions PEG is used with its initial moisture content, while in the closed vessel conditions, the PEG has been dehydrated.

Also, a series of preliminary experiments were performed to investigate the existence of thermal and non-thermal effects in the case of microwave heating. Regarding the experiments using conventional heating, a repeatability study was performed as well as it was investigated whether the torque that develops on the impeller due to the development of viscosity can contribute to the monitoring of the reaction.

Finally, a commercial HEUR polyurethane product was analyzed by GPC and IR analysis, the results of which were compared with the products produced by microwaves. In conclusion, microwave experiments showed the possibility of producing a product with a similar molecular weight  $M_n$  to the commercial product of 18000 g/mol, while there is also the possibility of preparing a prepolymer with a higher molecular weight of 42000 g/mol.

Key-Words: Polyurethane, HEUR, PEG, isocyanate, rheology modifiers, coatings, conventional heating methods, microwaves, GPC

## Πίνακας περιεχομένων

Πρόλογος.....	ii
Περίληψη .....	iii
Abstract.....	v
Ορολογία - Συντομογραφίες.....	ix
Κατάλογος Εικόνων .....	x
Κατάλογος Πινάκων .....	xiv
<b>Κεφάλαιο 1: Τροποποιημένες υδρόφοβες αιθοξυλιωμένες ουρεθάνες (HEUR).....</b>	<b>1</b>
1.1 Εισαγωγή .....	1
1.2 Δομή .....	10
1.3 Χημική σύνθεση .....	12
1.3.1 Πολυόλες .....	14
1.3.2 Ισοκυάνια.....	15
1.3.3 Καταλύτες.....	17
1.3.4 Επιμηκυντές αλυσίδας (chain extenders) .....	17
1.3.5 Σύνθεση HEUR .....	18
1.3.5.1 Τεχνική προπολυμερούς .....	20
1.3.5.2 Τεχνική quasirepolymer .....	22
1.3.5.3 Τεχνική ενός σταδίου.....	22
1.3.5.4 Παράπλευρες αντιδράσεις .....	23
1.4 Ιδιότητες .....	25
1.4.1 Παραμόρφωση – Καταπόνηση (Deformation – Strain) .....	25
1.4.2 Ρυθμός καταπόνησης.....	26
1.4.3 Τάση .....	27
1.4.4 Ιξώδες .....	27
1.4.5 Μέτρο διάτμησης (Modulus).....	27
1.4.6 Νευτωνικά υγρά.....	28
1.4.7 Μη Νευτωνικά υγρά.....	29
1.4.8 Επίδραση υδρόφιλου τμήματος.....	40
1.4.9 Επίδραση υδρόφοβου τμήματος.....	42
1.4.10 Επίδραση ισοκυανίου .....	45
1.5 Εφαρμογές .....	45
<b>Κεφάλαιο 2: Μέθοδοι παραγωγής πολυουρεθανών HEUR .....</b>	<b>47</b>

2.1 Συμβατικές μέθοδοι θέρμανσης .....	47
2.2 Μικροκύματα .....	48
2.2.1 Εισαγωγή .....	48
2.2.2 Μηχανισμοί θέρμανσης μικροκυμάτων .....	50
2.2.3 Σύγκριση μικροκυμάτων με τις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης .....	52
2.2.4 Παράμετροι ελέγχου στη χρήση των μικροκυμάτων .....	58
2.2.5 Εξοπλισμός .....	59
3.2.5.1 Αντιδραστήρες μικροκυμάτων μονής λειτουργίας .....	61
3.2.5.2 Αντιδραστήρες μικροκυμάτων για παράλληλη σύνθεση .....	61
3.2.5.3 Αντιδραστήρες μικροκυμάτων για κλιμάκωση παρτίδας .....	62
2.2.6 Πλεονεκτήματα της θέρμανσης με μικροκύματα .....	63
<b>Κεφάλαιο 3: Πειραματική διαδικασία παραγωγής προπολυμερούς πολυουρεθάνης HEUR .....</b>	<b>64</b>
3.1 Πρώτες ύλες .....	64
3.3 Συμβατικές μέθοδοι θέρμανσης .....	65
3.3.1 Σκοπός .....	65
3.3.2 Πειραματική διάταξη .....	65
3.3.3 Περιγραφή διαδικασίας .....	66
3.3.3.1 Προκατεργασία πρώτων υλών .....	66
3.3.3.2 Αντίδραση πρώτων υλών .....	67
3.4 Μικροκύματα .....	67
3.4.1 Σκοπός .....	67
3.4.2 Πειραματική διάταξη .....	68
3.4.2.1 Συνθήκες ανοιχτού δοχείου .....	68
3.4.2.2 Συνθήκες κλειστού δοχείου .....	69
3.4.3 Περιγραφή διαδικασίας .....	70
3.4.3.1 Προκατεργασία πρώτων υλών .....	71
3.4.3.1.1 Συνθήκες ανοιχτού δοχείου .....	71
3.4.3.1.2 Συνθήκες κλειστού δοχείου .....	71
3.4.3.2 Αντίδραση πρώτων υλών .....	72
3.4.3.2.1 Συνθήκες ανοιχτού δοχείου .....	72
3.4.3.2.2 Συνθήκες κλειστού δοχείου .....	72
<b>Κεφάλαιο 4: Μέθοδοι ανάλυσης πρώτων υλών και παραγόμενων πολυουρεθανών 73</b>	<b>73</b>
4.1 Karl Fischer .....	73
4.1.1 Αρχή λειτουργίας της μεθόδου .....	73
4.1.2 Μέθοδος Karl Fischer .....	74
4.1.3 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα της μεθόδου .....	76
4.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) .....	76
4.2.1 Εισαγωγή στη φασματοσκοπία υπερύθρου .....	76



4.2.2 Αρχή λειτουργίας υπέρυθρης φασματοσκοπίας .....	77
4.2.3 Δονήσεις πολυατομικών μορίων .....	78
4.2.4 Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier .....	79
4.3 Χρωματογραφία πηκτώματος (GPC) .....	83
4.3.1 Εισαγωγή στη χρωματογραφία πηκτώματος .....	83
4.3.2 Αρχή λειτουργίας.....	84
4.3.3 Προσδιορισμός μοριακών βαρών .....	86
4.3.4 Πειραματική διάταξη.....	87
4.4 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) .....	88
4.4.1 Αρχή λειτουργίας.....	89
4.4.2 Οργανολογία.....	90
<b>Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα και Σχολιασμός .....</b>	<b>93</b>
5.1 Ανάλυση PEG .....	93
5.1.1 Μέθοδοι αφυδάτωσης.....	93
5.1.2 Φασματοσκοπία υπέρυθρου FTIR.....	95
5.1.3 Χρωματογραφία GPC.....	98
5.1.4 Φασματοσκοπία <sup>1</sup> H NMR .....	99
5.2 Ανάλυση εμπορικού προϊόντος.....	103
5.3 Παραγωγή προπολυμερούς με συμβατική θέρμανση και μικροκύματα.....	106
5.3.1 Συνθήκες ανοιχτού δοχείου .....	106
5.3.1.1 Ανάλυση συνολικού χρόνου διεργασίας.....	106
5.3.1.2 Θερμικά φαινόμενα.....	108
5.3.1.3 Μη θερμικά φαινόμενα .....	113
5.3.2 Συνθήκες κλειστού δοχείου .....	116
5.3.2.1 Ανάλυση χρόνου διεργασίας.....	116
5.3.2.2 Μη θερμικά φαινόμενα .....	119
5.3.3 Επαναληψιμότητα πειραμάτων συμβατικής θέρμανσης .....	122
5.4 Προσδιορισμός της πορείας της αντίδρασης μέσω της αναπτυσσόμενης ροπής στον αναδευτήρα .....	125
<b>Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα .....</b>	<b>129</b>
<b>Κεφάλαιο 7: Προτάσεις για το μέλλον .....</b>	<b>131</b>
<b>Βιβλιογραφία .....</b>	<b>132</b>

## Ορολογία - Συντομογραφίες

-	Non-Associative Thickening Mechanism	Μηχανισμός Μη-Συνδετικής πύκνωσης
-	Associative Thickening Mechanism	Μηχανισμός Συνδετικής πύκνωσης
AP	Associating Polymers	Συνδετικά πολυμερή
ASE	Alkali Swellable Emulsions	Αλκαλικά διογκώσιμα γαλακτώματα
AT	Associative Thickeners	Συνδετικά πηκτικά
CAC	Critical Aggregation Concentration	Κρίσιμη συγκέντρωση συσσωμάτωσης
CMC	Critical Micelle Concentration	Κρίσιμη συγκέντρωση μικυλλίων
C <sub>p</sub>	Critical Percolation Concentration	Κρίσιμη συγκέντρωση διήθησης
HASE	Hydrophobically modified Alkali Swellable Emulsions	Υδρόφοβα τροποποιημένα αλκαλικά διογκώσιμα γαλακτώματα
HEC	Hydroxyethylcellulose	Υδροξυαιθυλοκυτταρίνη
HEUR	Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane	Υδρόφοβες τροποποιημένες αιθοξυλιωμένες ουρεθάνες
HM-HEC	Hydrophobically Modified Hydroxyethylcellulose	Υδρόφοβη τροποποιημένη υδροξυαιθυλοκυτταρίνη
HMP	Hydrophobically Modified Polymers	Υδρόφοβα τροποποιημένα πολυμερή
PAA	Polyacrylic acid	Πολυακρυλικό οξύ
PDI	Polydispersity Index	Δείκτης πολυδιασποράς
PEG	Poly(ethylene) glycol	Πολυαιθυλενογλυκόλη
PVA	Polyvinylalcohol	Πολυβινυλική αλκοόλη
PVP	Polyvinylpyrrolidone	Πολυβινυλοπυρρολιδόνη
RM	Rheology Modifiers	Τροποποιητές ρεολογίας
WSP	Water Soluble Polymers	Υδατοδιαλυτά πολυμερή

## Κατάλογος Εικόνων

<i>Εικόνα 1.1.1: Σχεδιάγραμμα ενδομοριακών και διαμοριακών συνδέσεων</i> .....	2
<i>Εικόνα 1.1.2: Δομές μικκυλίων</i> .....	2
<i>Εικόνα 1.1.3: Μηχανισμός συνδεδειγμένων πηκτικών σε διάλυμα</i> .....	3
<i>Εικόνα 1.1.4: Πάνω: Δομή HEC Κάτω: Δομή HM-HEC</i> .....	4
<i>Εικόνα 1.1.5: Μοριακή δομή ενός HASE πολυμερούς. Το R αναφέρεται στις υδρόφοβες ομάδες (π.χ. αλυσίδα C<sub>22</sub>αλκυλίου) και τα x, y, z και p είναι δομικές παράμετροι</i> .....	5
<i>Εικόνα 1.1.6: Απεικόνιση μηχανισμού Μη-Συνδεδειγμένης πάχυνσης σε υδατικό μέσο</i> .....	6
<i>Εικόνα 1.1.7: Κατηγορίες οργανικών τροποποιητών ρεολογίας</i> .....	7
<i>Εικόνα 1.1.8: Κατηγορίες ανόργανων τροποποιητών ρεολογίας</i> .....	8
<i>Εικόνα 1.2.1: Χημική δομή HEUR</i> .....	11
<i>Εικόνα 1.2.2: Σχηματικό διάγραμμα απεικόνισης της δομής των HEUR σε υδατικό διάλυμα διαφορετικών συγκεντρώσεων</i> .....	12
<i>Εικόνα 1.3.1: Κοινή οδός για τη σύνθεση πολυουρεθανών</i> .....	13
<i>Εικόνα 1.3.2: Ορισμένες σημαντικές πολυόλες</i> .....	15
<i>Εικόνα 1.3.3: Βασική δομή ισοκυανίου</i> .....	15
<i>Εικόνα 1.3.4: Σχηματισμός κατάλληλης δομής για τη δημιουργία ουρεθανικού δεσμού</i> ...	16
<i>Εικόνα 1.3.5: Χημικές δομές σημαντικών ισοκυανίων</i> .....	16
<i>Εικόνα 1.3.6: Τρεις γνωστοί επιμηκντές αλυσίδας</i> .....	18
<i>Εικόνα 1.3.7: Αιθυλενογλυκόλη (στο τετράγωνο) ως επιμηκντής αλυσίδας</i> .....	18
<i>Εικόνα 1.3.8: Χημική σύνθεση Uni-HEUR και S-G HEUR ουρεθανών</i> .....	19
<i>Εικόνα 1.3.9: Επισκόπηση των δομών HEUR που έχουν μελετηθεί στη βιβλιογραφία</i> .....	20
<i>Εικόνα 1.3.10: Αντίδραση διισοκυανίου και πολυόλης προς παραγωγή προπολυμερούς</i> ..	21
<i>Εικόνα 1.3.11: Αντίδραση προπολυμερούς και αλκοόλης προς παραγωγή πολυουρεθάνης</i> .....	21
<i>Εικόνα 1.3.12: Θεωρητική σχέση μεταξύ μοριακού βάρους MW και αναλογίας NCO/OH</i> .....	22
<i>Εικόνα 1.3.13: Συστατικά που περιέχονται σε ένα προπολυμερές που παράγεται με την τεχνική quasirepolymer</i> .....	22
<i>Εικόνα 1.3.14: Ηλεκτρονιακές δομές ισοκυανίου</i> .....	23
<i>Εικόνα 1.3.15: Αντίδραση ισοκυανικών ενώσεων με δραστικές ενώσεις HXR</i> .....	23
<i>Εικόνα 1.3.16: Σχηματική αναπαράσταση των παράπλευρων αντιδράσεων μεταξύ πολυόλης και ισοκυανίου</i> .....	24
<i>Εικόνα 1.4.1: Διαγραμματική απεικόνιση του ορισμού της διάτμησης</i> .....	26
<i>Εικόνα 1.4.2: Νευτωνική συμπεριφορά υγρού</i> .....	28
<i>Εικόνα 1.4.3: Η διασταλτική συμπεριφορά αποτελεί την αύξηση του όγκου του μείγματος υπό την επιβολή ρυθμού διάτμησης</i> .....	30
<i>Εικόνα 1.4.4: Μη Νευτωνικά ρευστά ανεξάρτητα του χρόνου</i> .....	31
<i>Εικόνα 1.4.5: Μη Νευτωνικά ρευστά ανεξάρτητα του χρόνου (ιζώδες vs ρυθμός διάτμησης)</i> .....	32
<i>Εικόνα 1.4.6: Ρεολογική συμπεριφορά ρευστών εξαρτώμενη από το χρόνο</i> .....	32

<b>Εικόνα 1.4.7:</b> Πείραμα γραμμικής αυξομείωσης ρυθμού διάτμησης/διατμητικής τάσης ...	33
<b>Εικόνα 1.4.8:</b> Σχηματική συμπεριφορά διατμητικής τάσης – ρυθμού διάτμησης για εξαρτώμενη από το χρόνο συμπεριφορά ρευστού .....	33
<b>Εικόνα 1.4.9:</b> Μη Νευτωνικά ρευστά εξαρτημένα του χρόνου (ιζώδες vs χρόνο) .....	34
<b>Εικόνα 1.4.10:</b> Ιξωδοελαστική συμπεριφορά στην περίπτωση εφαρμογής σταθερής διατμητικής τάσης (a) και βηματικής καταπόνησης (b).....	35
<b>Εικόνα 1.4.11:</b> Τεχνικές εφαρμογής επιστρώσεων και αντίστοιχα ρεολογικά προφίλ .....	36
<b>Εικόνα 1.4.12:</b> Τρεις περιοχές ρυθμού διάτμησης και σχετικές ιδιότητες επιστρώσεων....	36
<b>Εικόνα 1.4.13:</b> Τύποι ροής στην ρεολογία των επιστρώσεων.....	37
<b>Εικόνα 1.4.14:</b> Μοντέλο δομής του δικτύου HEUR ανάλογα με τη συγκέντρωση και το ρυθμό διάτμησης.....	37
<b>Εικόνα 1.4.15:</b> Παραγόμενες δομές HEUR από τους <i>Barmar et al</i> .....	39
<b>Εικόνα 1.4.16:</b> Ιζώδες συναρτήσεως της συγκέντρωσης πολυμερούς για το 6C (γεμάτο σύμβολο) και το 15C (άδειο σύμβολο) .....	39
<b>Εικόνα 1.4.17:</b> Ιζώδες συναρτήσεως της συγκέντρωσης πολυμερούς για το 15D (γεμάτο σύμβολο) και το 6D (άδειο σύμβολο) .....	40
<b>Εικόνα 1.4.18:</b> Ο δείκτης PDI και το μοριακό βάρος της υδρόφιλης ομάδας ως παράμετροι για το σχηματισμό δικτύου .....	42
<b>Εικόνα 1.4.19:</b> Επίδραση του μεγέθους και του αριθμού των αλκυλικών αλυσίδων στη διαμόρφωση του δικτύου και τις ρεολογικές ιδιότητες.....	43
<b>Εικόνα 1.4.20:</b> Ιζώδες συναρτήσεως συγκέντρωσης για τα μοντέλα HEUR 6D και 6C .....	45
<b>Εικόνα 1.4.21:</b> Ιζώδες συναρτήσεως συγκέντρωσης για τα μοντέλα HEUR 15D και 15C ...	45
<b>Εικόνα 1.5.1:</b> Αξιολόγηση της αναγέννησης τριών επιστρώσεων μετά την εφαρμογή .....	46
<b>Εικόνα 1.5.2:</b> Επίστρωση χρώματος σε αμάξωμα με τη μέθοδο ψεκασμού.....	46
<b>Εικόνα 1.5.3:</b> Εφαρμογή επίστρωσης σε αμάξωμα με χρήση λουτρού βαφής.....	46
<b>Εικόνα 2.1.1:</b> Μηχανισμός μεταφοράς θερμότητας στις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης	47
<b>Εικόνα 2.1.2:</b> Μεταφορά θερμότητας διαμέσου γυάλινου τοιχώματος .....	48
<b>Εικόνα 2.2.1:</b> Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα.....	49
<b>Εικόνα 2.2.2:</b> Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μικροκυμάτων .....	49
<b>Εικόνα 2.2.3:</b> Μηχανισμοί ιονικής αγωγιμότητας και διπολικής περιστροφής.....	51
<b>Εικόνα 2.2.4:</b> Μηχανισμός μεταφοράς θερμότητας στα μικροκύματα .....	52
<b>Εικόνα 2.2.5:</b> Σύγκριση θέρμανσης με μικροκύματα (αριστερά) και με λουτρό λαδιού (δεξιά) .....	53
<b>Εικόνα 2.2.6:</b> Επίτευξη επιθυμητής θερμοκρασίας αντίδρασης με μικροκύματα και λουτρό λαδιού.....	53
<b>Εικόνα 2.2.7:</b> Εξάρτηση χρόνου αντίδρασης με τη θερμοκρασία .....	54
<b>Εικόνα 2.2.8:</b> Θέρμανση αιθανόλης (αριστερά) και μεθανόλης (δεξιά) με μικροκύματα ..	55
<b>Εικόνα 2.2.9:</b> Κατανομή θερμοκρασίας Ενεργού Άνθρακα σε κυκλοεξάνιο και νερό .....	56
<b>Εικόνα 2.2.10:</b> Αντιδραστήρας μικροκυμάτων με ενσωματωμένους αισθητήρες πίεσης και θερμοκρασίας .....	58
<b>Εικόνα 2.2.11:</b> Προφίλ θερμοκρασίας (T), πίεσης (p) και ισχύος (P) για δείγμα 3mL μεθανόλης σε σφραγισμένο δοχείο .....	59

<b>Εικόνα 2.2.12:</b> Σχηματική απεικόνιση της κατανομής πεδίου μικροκυμάτων σε έναν αντιδραστήρα μονής λειτουργίας.....	61
<b>Εικόνα 2.2.13:</b> Σχηματική απεικόνιση της κατανομής πεδίου μικροκυμάτων σε έναν αντιδραστήρα παράλληλης σύνθεσης.....	62
<b>Εικόνα 2.2.14:</b> Σχηματική απεικόνιση της κατανομής πεδίου μικροκυμάτων σε έναν αντιδραστήρα κλιμάκωσης παρτίδας (κάτοψη) .....	62
<b>Εικόνα 3.3.1:</b> Πειραματική διάταξη συμβατικών μεθόδων θέρμανσης .....	65
<b>Εικόνα 3.4.1:</b> Πειραματική διάταξη μικροκυμάτων σε συνθήκες ανοιχτού δοχείου (αριστερά) και αντιδραστήρα (δεξιά).....	68
<b>Εικόνα 3.4.2:</b> Πειραματική διάταξη μικροκυμάτων σε συνθήκες κλειστού δοχείου .....	69
<b>Εικόνα 3.4.3:</b> Διαφορετικές διαμορφώσεις πραγματοποίησης της αντίδρασης.....	70
<b>Εικόνα 4.1.1:</b> 831 Coulometric Titrator .....	74
<b>Εικόνα 4.1.2:</b> Δοχείο τιτλοδότησης Karl Fischer.....	75
<b>Εικόνα 4.2.1:</b> Μεταβολή της διπολικής ροπής κατά τη διάρκεια της δονητικής και περιστροφικής διαδικασίας.....	77
<b>Εικόνα 4.2.2:</b> Επιτρεπτές μοριακές δονήσεις .....	79
<b>Εικόνα 4.2.3:</b> Συμβολόμετρο Michelson.....	80
<b>Εικόνα 4.2.4:</b> Τρόπος εξαγωγής φασμάτων FTIR.....	81
<b>Εικόνα 4.2.5:</b> Σχηματική απεικόνιση συστήματος FTIR .....	81
<b>Εικόνα 4.2.6:</b> Αναπαράσταση συστήματος ATR-FTIR .....	82
<b>Εικόνα 4.2.7:</b> FTIR-4700 της Jasco.....	83
<b>Εικόνα 4.2.8:</b> Φάσμα HEUR από τους Najafi et al.....	83
<b>Εικόνα 4.3.1:</b> Σχηματική αναπαράσταση του διαχωρισμού ενός πολυμερικού διαλύματος με χρήση της χρωματογραφίας GPC.....	84
<b>Εικόνα 4.3.2:</b> Καμπύλη βαθμονόμησης.....	85
<b>Εικόνα 4.3.3:</b> Κατανομή του κλάσματος μάζας των μορίων του πολυμερικού δείγματος ως προς τον όγκο ή το χρόνο έκλουσης.....	86
<b>Εικόνα 4.3.4:</b> Βασικά μέρη πειραματικής διάταξης χρωματογραφίας GPC.....	87
<b>Εικόνα 4.3.5:</b> Σύστημα GPC Nexera LC-40 .....	88
<b>Εικόνα 4.4.1:</b> Βασικά μέρη φασματοσκοπίας NMR .....	90
<b>Εικόνα 4.4.2:</b> Διαδικασία λήψης φάσματος NMR.....	91
<b>Εικόνα 4.4.3:</b> Φάσμα $^1\text{H}$ NMR της παραγόμενης πολυουρεθάνης HEUR σε $\text{CDCl}_3$ .....	92
<b>Εικόνα 5.1.1:</b> Πειραματική διάταξη απόσταξης .....	94
<b>Εικόνα 5.1.2:</b> Σύγκριση φασματογραφημάτων FTIR PEG από Fisher και Acros.....	96
<b>Εικόνα 5.1.3:</b> Φασματογράφημα FTIR PEG από Clariant .....	97
<b>Εικόνα 5.1.4:</b> Χρωματογραφήματα GPC και μοριακά βάρη των 3 διαφορετικών PEG ...	98
<b>Εικόνα 5.1.5:</b> Φάσμα $^1\text{H}$ NMR PEG από Acros .....	99
<b>Εικόνα 5.1.6:</b> Φάσμα $^1\text{H}$ NMR PEG από Acros .....	100
<b>Εικόνα 5.1.7:</b> Φάσμα $^1\text{H}$ NMR PEG από Clariant .....	101
<b>Εικόνα 5.1.8:</b> Σύγκριση φασμάτων $^1\text{H}$ NMR PEG από Acros και Fisher.....	101
<b>Εικόνα 5.1.9:</b> Φάσματα $^1\text{H}$ NMR με καθαρή PEG και με ποσότητα νερού .....	102
<b>Εικόνα 5.1.10:</b> Φάσμα $^1\text{H}$ NMR διφασικού συστήματος $\text{CDCl}_3/\text{H}_2\text{O}:10\% \text{D}_2\text{O}$ .....	102
<b>Εικόνα 5.2.1:</b> Χρωματογράφημα GPC εμπορικού προϊόντος.....	103

<i>Εικόνα 5.2.2: Φασματογράφημα <sup>1</sup>H NMR εμπορικού προϊόντος.....</i>	104
<i>Εικόνα 5.3.1: Λιώσιμο PEG στην επιθυμητή θερμοκρασία των 85°C.....</i>	107
<i>Εικόνα 5.3.2: Λιώσιμο PEG με χρήση διαφορετικών ισχύων.....</i>	107
<i>Εικόνα 5.3.3: Αποτελέσματα GPC για διαφορετικές ισχύες και χρόνος αντίδρασης.....</i>	108
<i>Εικόνα 5.3.4: Σύγκριση φασμάτων IR εμπορικού προϊόντος με τα παραχθέντα προϊόντα στα 80Watt και 40Watt.....</i>	110
<i>Εικόνα 5.3.5: Σύγκριση PEG για αντίδραση με 40Watt για 15min και ποσότητα καταλύτη 0,05% w/w και HMDI/PEG=1.....</i>	111
<i>Εικόνα 5.3.6: Προφίλ ισχύος δείγματος E12.....</i>	112
<i>Εικόνα 5.3.7: Χρωματογράφημα παραχθέντος προπολυμερούς με το αναφερόμενο προφίλ ισχύος E12.....</i>	112
<i>Εικόνα 5.3.8: Αποτελέσματα GPC για T=87°C και διαφορετικές αναλογίες HMDI/PEG.....</i>	113
<i>Εικόνα 5.3.9: Αποτελέσματα GPC για T=87°C και διαφορετικές περιεκτικότητες καταλύτη.....</i>	114
<i>Εικόνα 5.3.10: Μικροκύματα έναντι συμβατικής θέρμανσης για T=87°C, HMDI/PEG=2 και καταλύτη 0,1% w/w.....</i>	115
<i>Εικόνα 5.3.11: Μικροκύματα έναντι συμβατικής θέρμανσης για T=87°C, HMDI/PEG=1 και καταλύτη 0,05% w/w.....</i>	115
<i>Εικόνα 5.3.12: Θερμοκρασιακό διάγραμμα στην περίπτωση της συμβατικής θέρμανσης.....</i>	118
<i>Εικόνα 5.3.13: Θερμοκρασιακό διάγραμμα στην περίπτωση των μικροκυμάτων.....</i>	118
<i>Εικόνα 5.3.14: Παράσταση μέσου-αριθμού μοριακά βάρη (Mn) σε σχέση με τη θερμοκρασία.....</i>	119
<i>Εικόνα 5.3.15: Παράσταση μέσου-βάρους μοριακά βάρη (Mw) σε σχέση με τη θερμοκρασία.....</i>	120
<i>Εικόνα 5.3.16: Παράθεση ακριβών μοριακών βαρών Mn συναρτήσει θερμοκρασίας για τις δύο μεθόδους.....</i>	120
<i>Εικόνα 5.3.17: Μοριακά βάρη Mn δείγματος αντίδρασης στους 110°C με συμβατική θέρμανση.....</i>	121
<i>Εικόνα 5.3.18: Μοριακά βάρη Mn δείγματος αντίδρασης στους 110°C με μικροκύματα.....</i>	121
<i>Εικόνα 5.3.19: Εύρος σφάλματος μοριακού βάρους Mn για T=110°C.....</i>	122
<i>Εικόνα 5.3.20: Χρωματογραφήματα GPC για καταλύτη 0,05% w/w και HMDI/PEG=1.....</i>	123
<i>Εικόνα 5.3.21: Παραγόμενα μοριακά βάρη για καταλύτη 0,05% w/w και HMDI/PEG=1.....</i>	124
<i>Εικόνα 5.3.22: Χρωματογραφήματα GPC για καταλύτη 0,05% w/w και HMDI/PEG=1,5.....</i>	125
<i>Εικόνα 5.3.23: Παραγόμενα μοριακά βάρη για καταλύτη 0,05% w/w και HMDI/PEG=1,5.....</i>	125
<i>Εικόνα 5.4.1: Καταγραφή ροπής για αντίδραση με τις συνθήκες της 1<sup>ης</sup> περίπτωσης.....</i>	126
<i>Εικόνα 5.4.2: Καταγραφή ροπής για αντίδραση με τις συνθήκες της 2<sup>ης</sup> περίπτωσης.....</i>	127
<i>Εικόνα 5.4.3: Καταγραφή ροπής για αντίδραση με τις συνθήκες της 3<sup>ης</sup> περίπτωσης.....</i>	127
<i>Εικόνα 5.4.4: Συμπεριφορά αντιδρώντος μίγματος στην αύξηση του ιζώδους.....</i>	128

## Κατάλογος Πινάκων

<i>Πίνακας 1.1.1: Ιδιότητες διαφόρων πηκτικών μέσων.....</i>	<i>6</i>
<i>Πίνακας 1.1.2: Διαφοροποιήσεις μεταξύ τροποποιητών ρεολογίας και συνδεδετικών πηκτικών.....</i>	<i>8</i>
<i>Πίνακας 1.1.3: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα τροποποιητών ρεολογίας .....</i>	<i>10</i>
<i>Πίνακας 1.3.1: Ενώσεις των πολυουρεθανών και λόγοι χρήσης τους.....</i>	<i>14</i>
<i>Πίνακας 3.1.1: Χημικές πρώτες ύλες .....</i>	<i>65</i>
<i>Πίνακας 5.1.1: Περιεκτικότητα υγρασίας στις διάφορες PEG .....</i>	<i>94</i>
<i>Πίνακας 5.2.1: Είδη δεσμών φασματογραφήματος εμπορικού προϊόντος.....</i>	<i>105</i>
<i>Πίνακας 5.3.1: Παραγόμενα μοριακά βάρη για διαφορετικές ισχύες και χρόνους αντίδρασης.....</i>	<i>108</i>
<i>Πίνακας 5.3.2: Παραγόμενα μοριακά βάρη για διαφορετικές αναλογίες HMDI/PEG....</i>	<i>113</i>
<i>Πίνακας 5.3.3: Παραγόμενα μοριακά βάρη για διαφορετικές περιεκτικότητες καταλύτη</i>	<i>114</i>
<i>Πίνακας 5.3.4: Παραγόμενα μοριακά βάρη για T=87°C, HMDI/PEG=2 και καταλύτη 0,1% w/w.....</i>	<i>115</i>
<i>Πίνακας 5.3.5: Παραγόμενα μοριακά βάρη για T=87°C, HMDI/PEG=1 και καταλύτη 0,05% w/w.....</i>	<i>115</i>
<i>Πίνακας 5.3.6: Ανάλυση επιμέρους χρόνων διεργασίας.....</i>	<i>116</i>
<i>Πίνακας 5.3.7: Διαφορετικές περιπτώσεις για το χρόνο t4 .....</i>	<i>117</i>
<i>Πίνακας 5.3.8: Συνθήκες παραδείγματος.....</i>	<i>118</i>
<i>Πίνακας 5.3.9: Χρόνοι διεργασίας συμβατικής θέρμανσης και μικροκυμάτων σε συνθήκες κλειστού δοχείου.....</i>	<i>118</i>

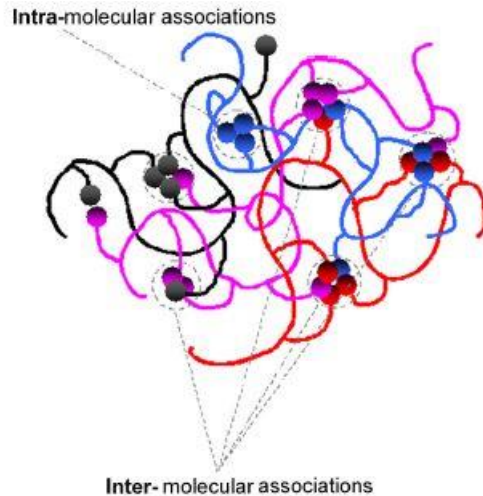
# Κεφάλαιο 1: Τροποποιημένες υδρόφοβες αιθοξυλιωμένες ουρεθάνες (HEUR)

## 1.1 Εισαγωγή

Τα υδατοδιαλυτά πολυμερή (Water-soluble polymers, WSP) αποτελούν μια σημαντική κατηγορία πολυμερών, τα οποία κυμαίνονται από βιοπολυμερή, όπως πολυνουκλεοτίδια, πολυπεπίδια, πολυσακχαρίτες κτλ, μέχρι τα συνθετικά πολυμερή τεράστιας εμπορικής χρησιμότητας, όπως πολυαιθυλενογλυκόλη (Polyethylene glycol, PEG), πολυβινυλοπυρρολιδόνη (Polyvinylpyrrolidone, PVP), πολυβινυλική αλκοόλη (Polyvinylalcohol, PVA), πολυακρυλικό οξύ (Polyacrylic acid, PAA) κτλ. Καθώς το νερό είναι εύκολα διαθέσιμο και διαλύτης φιλικός προς το περιβάλλον, τα προϊόντα με βάση το νερό γίνονται όλο και πιο σημαντικά. Τα τελευταία 40 χρόνια, τα συνθετικά πολυμερή έχουν αναπτυχθεί εκτενώς και χρησιμοποιούνται μαζί με τα φυσικά πολυμερή σε πληθώρα εφαρμογών, όπως στα καλλυντικά και τις βαφές. Παρόλα αυτά, τα συμβατικά υδατοδιαλυτά πολυμερή είναι ευάλωτα έναντι στη διάτμηση, στη θερμοκρασία, του pH και στην παρουσία αλάτων. Προκειμένου να ξεπεραστούν τα μειονεκτήματα αυτά, νέα πολυμερή τα συνδεδετικά πολυμερή (Associating Polymers, APs)/υδρόφοβα τροποποιημένα πολυμερή (Hydrophobically Modified Polymers, HMPs) εισήχθησαν τη δεκαετία του 80.<sup>1,2</sup>

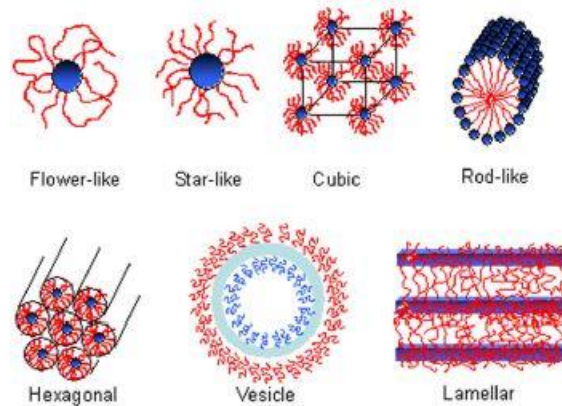
Η σημαντικότερη έκβαση κατά τις τελευταίες δεκαετίες αποτελεί η δυνατότητα τροποποίησης των υδατοδιαλυτών πολυμερών με την προσθήκη υδρόφοβων ομάδων. Αυτή η τροποποίηση οδηγεί στο σχηματισμό μιας νέας κατηγορίας υδατοδιαλυτών πολυμερών που ονομάζονται υδρόφοβα τροποποιημένα πολυμερή (HMPs) ή συνδεδετικά πολυμερή (APs) καθώς και συνδεδετικά πηκτικά (Associative Thickeners, ATs). Τα πολυμερή αυτά αποτελούνται από ένα υδατοδιαλυτό υδρόφιλο «σκελετό» και μια μικρή ποσότητα (συνήθως < 2-8 mol%) ομοιοπολικών δεσμευμένων υδρόφοβων τμημάτων που ονομάζονται “stickers” (“αυτοκόλλητα”). Για το λόγο αυτό, η αρχιτεκτονική των υδρόφιλων και υδρόφοβων τμημάτων μπορεί να ποικίλει ευρέως. Εξού και οι ποικίλες φυσικοχημικές ιδιότητες που κατέχουν με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών όπως στα φαρμακευτικά προϊόντα και στις βαφές. Όταν τα πολυμερή αυτά διαλύονται σε υδατικό διάλυμα, οι υδρόφοβες ομάδες συνδέονται μεταξύ τους τόσο σε ενδομοριακό (intramolecular) όσο και σε διαμοριακό (intermolecular) επίπεδο όπως παρουσιάζεται στην παρακάτω **Εικόνα 1.1.1**.<sup>2-5</sup>





*Εικόνα 1.1.1: Σχεδιάγραμμα ενδομοριακών και διαμοριακών συνδέσεων.<sup>2</sup>*

Αυτό οδηγεί στη δημιουργία δομών δικτύου, προσομοιάζοντας την δομή των μικκυλίων, όπως παρουσιάζεται στην *Εικόνα 1.1.2.*<sup>2,5</sup>



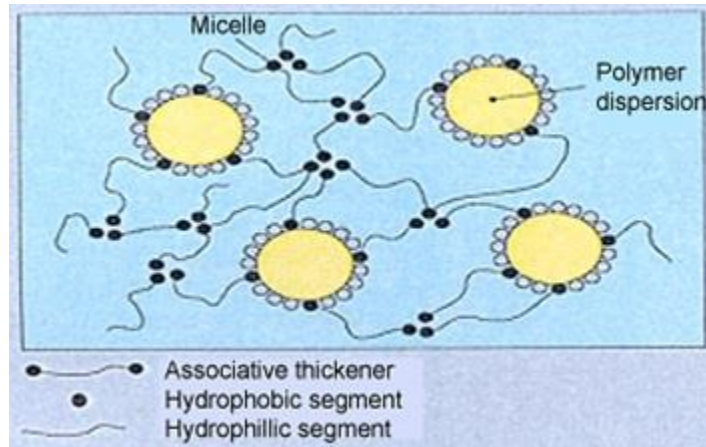
*Εικόνα 1.1.2: Δομές μικκυλίων.<sup>2</sup>*

Οι ρεολογικές τους ιδιότητες, όπως η αύξηση του ιξώδους, η διάτμηση και η πάχυνση, είναι οι κύριες χρήσεις των συνδετικών πολυμερών. Ως εκ τούτου, τα πολυμερή αυτά αποκαλούνται και ως συνδετικά πηκτικά (associative thickeners).<sup>4</sup>

Ορισμένα από τα χαρακτηριστικά των πολυμερών αυτών που επηρεάζονται από τις ρεολογικές τους ιδιότητες είναι τα εξής:<sup>6</sup>

- καθίζηση / καταβύθιση (σημαντική για τη σταθερότητα αποθήκευσης)
- αντίσταση στο βούρτσισμα κατά την εφαρμογή
- πιτσιλίσματα
- ικανότητα ψεκασμού
- κάμψη
- ροή

Ο πηκτικός μηχανισμός των συνδεδεμένων αυτών πηκτικών παρουσιάζεται στην παρακάτω *Εικόνα 1.1.3*.



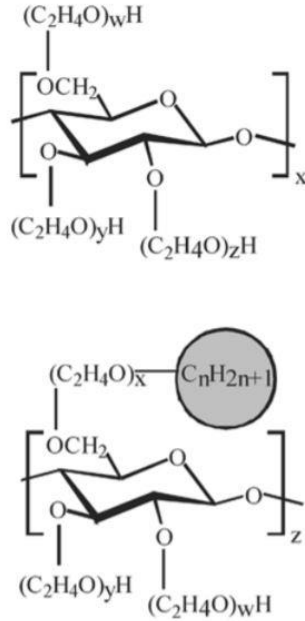
*Εικόνα 1.1.3: Μηχανισμός συνδεδεμένων πηκτικών σε διάλυμα.<sup>7</sup>*

Τα πιο εμπορικά HMPs εμπίπτουν στις εξής 3 κατηγορίες:<sup>5</sup>

- Φυσικά πηκτικά με βάση την κυτταρίνη, γνωστά ως αιθέρεις κυτταρίνης τύπου HEC (Hydroxyethylcellulose) ή τύπου HM-HEC (Hydrophobically Modified HEC).
- Ακρυλικά πηκτικά μη συνδεδετικού τύπου, γνωστά ως ASE (Alkali Swellable Emulsions), και εκείνα συνδεδετικού τύπου HASE (Hydrophobically modified ASE).
- Συνδεδετικές πηκτικές πολουρεθάνες τύπου HEUR (Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane).

Το πηκτικό HEC είναι ένα σημαντικό μη ιοντικό παράγωγο κυτταρίνης. Βρίσκεται συνήθως σε μορφή σκόνης λευκού έως ανοιχτοκίτρινου χρώματος, η οποία είναι άοσμη, άγευστη, μη τοξική και ευδιάλυτη τόσο σε ζεστό όσο και κρύο νερό. Όταν διαλύεται στο νερό σχηματίζει ένα παχύρευστο διάλυμα το οποίο έχει Μη Νευτώνική συμπεριφορά.<sup>8</sup>

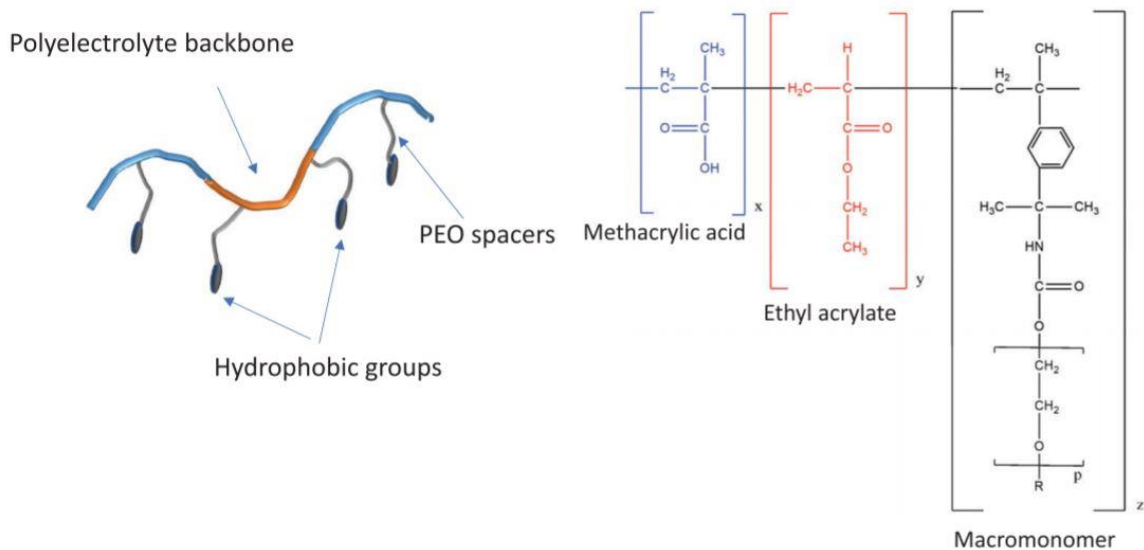
Οι ομάδες υδροξυλίου που διαθέτει το HEC στις πλευρικές αλυσίδες μπορούν να αντιδράσουν με υδρόφοβες ομάδες για να τροποποιήσουν τις ιδιότητες του. Για παράδειγμα, η σύνδεση αλυσίδων πολυαιθέρα στην κυτταρίνη (αλκοξυλίωση - alkoxylation) παράγει το υδρόφοβο τροποποιημένο HEC (HM-HEC). Είναι ένα συνδεδετικό πηκτικό που σχηματίζει ένα αναστρέψιμο τρισδιάστατο υπερμοριακό δίκτυο σε διάλυμα μέσω διαμοριακών και ενδομοριακών συσχετίσεων των υδρόφοβων ομάδων.<sup>8</sup>



**Εικόνα 1.1.4:** Πάνω: Δομή HEC Κάτω: Δομή HM-HEC.<sup>9</sup>

Τα υδρόφοβα τροποποιημένα αλκαλικά-διογκώσιμα/διαλυτά γαλακτώματα (HASE) ήταν από τα πρώτα συνδετικά πολυμερή που αναπτύχθηκαν. Αυτά τα πολυμερή αποτελούνται από σκελετό πολυηλεκτρολύτη με παράπλευρες υδρόφοβες ομάδες. Ο σκελετός του πολυμερούς αποτελείται από συμπολυμερές αιθυλακρυλατιμεθακρυλικού οξέος (ethylacrylatemethacrylic acid) με υδρόφοβο μακρομονομερές. Αυτά τα πολυμερή παρασκευάζονται με πολυμερισμό γαλακτώματος μεθακρυλικού οξέος ή αιθυλακρυλικού οξέος μαζί με μικρή ποσότητα υδρόφοβου μακρομονομερούς.<sup>2</sup>

Η αντιπροσωπευτική χημική δομή ενός HASE πολυμερούς παρουσιάζεται στην παρακάτω **Εικόνα 1.1.5**.



*Εικόνα 1.1.5: Μοριακή δομή ενός HASE πολυμερούς. Το R αναφέρεται στις υδρόφοβες ομάδες (π.χ. αλυσίδα C<sub>22</sub>αλκυλίου) και τα x, y, z και p είναι δομικές παράμετροι.<sup>10</sup>*

Τα πολυμερή HASE είναι αδιάλυτα σε υδατικό μέσο σε χαμηλό pH, αλλά αρχίζουν να διαλύονται πλήρως σε υψηλότερο pH. Η ενίσχυση του ιξώδους σε αυτά τα πολυμερή συμβαίνει μέσω ενός συνδυασμού τριών παραγόντων:

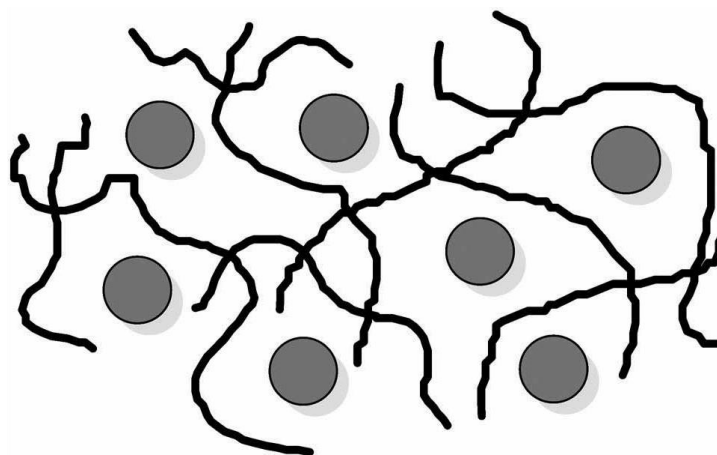
- 1) με τη διάλυση του πολυμερούς για σχηματισμό διακριτών μορίων σε διάλυμα,
- 2) με μετασχηματισμό του πηνίου σε πολύ εκτεταμένη διαμόρφωση λόγω απώθησης παρόμοιων φορτίων στην πολυμερική αλυσίδα σε υψηλό pH και
- 3) από τις διαμοριακές ενώσεις των υδρόφοβων ομάδων που οδηγούν στο σχηματισμό παροδικών δικτύων.<sup>2</sup>

Καθώς στην παρούσα διπλωματική εργασία θα μελετηθεί αποκλειστικά η κατηγορία συνδεδετικών πηκτικών πολυουρεθανών τύπου HEUR θα αναφερθούν εν συνεχεία τα στοιχεία για τη δομή, τη σύνθεση τους κτλ.

Παρόλο που τα πολυμερή τύπου HASE και HEUR ανήκουν στην κατηγορία των συνδεδετικών πηκτικών, ο πηκτικός μηχανισμός δεν μπορεί να θεωρηθεί πανομοιότυπος. Αυτό συμβαίνει γιατί ο πηκτικός μηχανισμός στην περίπτωση δημιουργίας ενός HASE πολυμερούς οφείλεται στην παρουσία των υδρόφοβων ομάδων, που είναι υπεύθυνες για τη δημιουργία των μικκυλιακών αδρανών, αλλά και στον σχηματισμό ενός πηκτώματος που προκύπτει από τις ιοντικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ομάδων υδροξυλίων που υπάρχουν στον σκελετό του πολυμερούς και των μορίων νερού του υδατικού διαλύτη. Σε αντίθετη περίπτωση, τα HEUR είναι μη ιοντικές ενώσεις και ο πηκτικός μηχανισμός δεν οφείλεται σε ιοντικές αλληλεπιδράσεις. Εξού και οι ρεολογικές συμπεριφορές των HASE και HEUR μπορεί να διαφοροποιούνται σημαντικά παρόλο που οι υδρόφοβες ομάδες μπορεί να είναι ίδιες.<sup>5</sup>

Πέρα από τον μηχανισμό της συνδεδετικής πύκνωσης που προαναφέρθηκε και παρίσταται στην *Εικόνα 1.1.3*, υπάρχει και ο μηχανισμός Μη-Συνδεδετικής πύκνωσης (Non-Associative Thickening Mechanism).

Ο μηχανισμός της Μη-Συνδεδετικής πύκνωσης επιτυγχάνεται με πύκνωση υδατοδιαλυτών πολυμερικών αλυσίδων μεγάλου μοριακού βάρους. Η αποτελεσματικότητα ενός πηκτικού μέσου καθορίζεται κυρίως από το μοριακό βάρος του πολυμερούς. Τα σκευάσματα που παρασκευάζονται με τη μέθοδο της Μη-Συνδεδετικής πύκνωσης έχουν ψευδοπλαστική συμπεριφορά με υψηλές ελαστικές ιδιότητες. Αυτή η συμπεριφορά προσδίδει καλή σταθεροποίηση έναντι φαινομένων καθίζησης και κάμψης ακόμα και σε βαφές με μεγάλο πάχος. Τα συστήματα αυτά έχουν συνήθως περιορισμένη ροή.<sup>6</sup>



Εικόνα 1.1.6: Απεικόνιση μηχανισμού Μη-Συνδεδετικής πάχυνσης σε υδατικό μέσο.<sup>11</sup>

Οι κατηγορίες των διαφορετικών πηκτικών μέσων που υπάρχουν στην αγορά μπορούν να συνοψιστούν στον παρακάτω Πίνακα 1.1.1.

Πηκτικό	Συνδεδετική πύκνωση	Μη-Συνδεδετική πύκνωση	Τυπικό Μοριακό Βάρος
HEUR	Ναι	Αμελητέα	<50 000 g/mol
ASE	Όχι	Ναι	100 000-
HASE	Ναι	Ναι	1 000 000 g/mol
HEC	Όχι	Ναι	3000-
HMEC	Ναι	Ναι	100 000 g/mol

Πίνακας 1.1.1: Ιδιότητες διαφόρων πηκτικών μέσων.<sup>5</sup>

Τα συνδεδετικά πηκτικά αποκαλούνται και τροποποιητές ρεολογίας (Rheology Modifiers, RMs) και θεωρούνται:<sup>7</sup>

- 1) Πολύ αποτελεσματικοί και ευέλικτοι.
- 2) Ιδανικοί σε υψηλά ιξώδη με υψηλούς ρυθμούς διάτμησης (για παράδειγμα, επίστρωση βαφής με ρολό) καθώς οδηγούν στη δημιουργία καλής επικάλυψης βαφής με λίγα πιτσιλίσματα.
- 3) Βελτιώνουν τη σταθερότητα του συστήματος με επικάλυψη των σωματιδίων λατέξ ή σωματιδίων πλήρωσης με ένα προστατευτικό στρώμα που βοηθά στην αποτροπή της πήξης και της καθίζησης κατά την αποθήκευση.

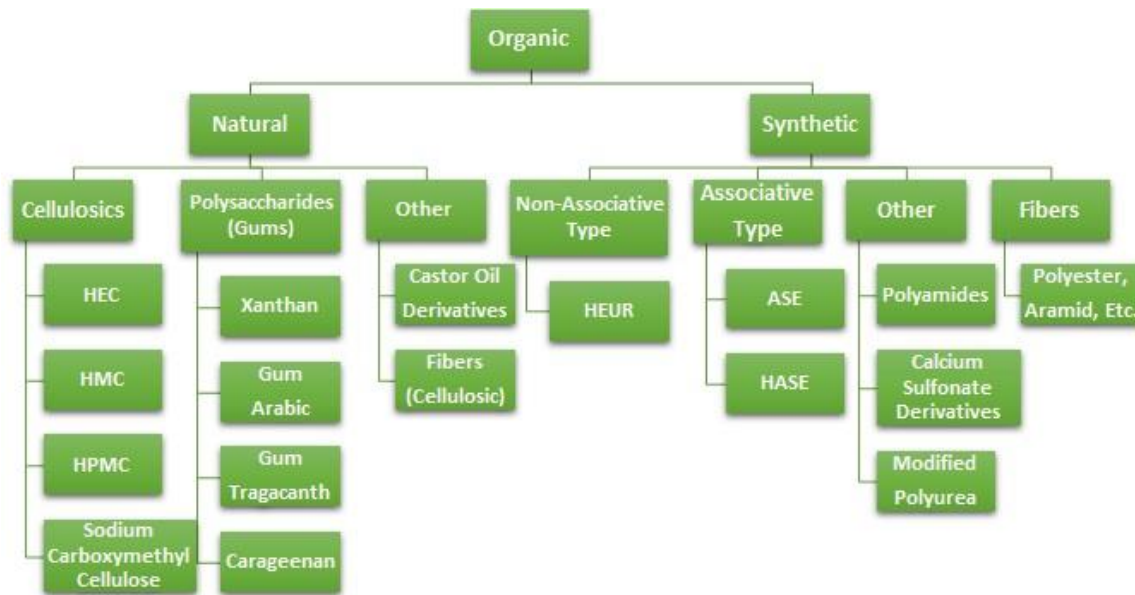
Παρόλα αυτά, μερικά μειονεκτήματα που παρουσιάζουν περιλαμβάνουν τα εξής:

- 1) Υδρολυτική αστάθεια.
- 2) Διαχωρισμός φάσης.
- 3) Ευαισθησία στην εφαρμογή.

Οι τροποποιητές ρεολογίας μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε:<sup>7</sup>

- Οργανικούς τροποποιητές ρεολογίας
  - ο Για βαφές που περιέχουν το νερό ως διαλύτη (waterborne paints)

- Για βαφές που περιέχουν άλλους διαλύτες πέρα από το νερό (solvent-borne paints)
- Ανόργανους τροποποιητές ρεολογίας

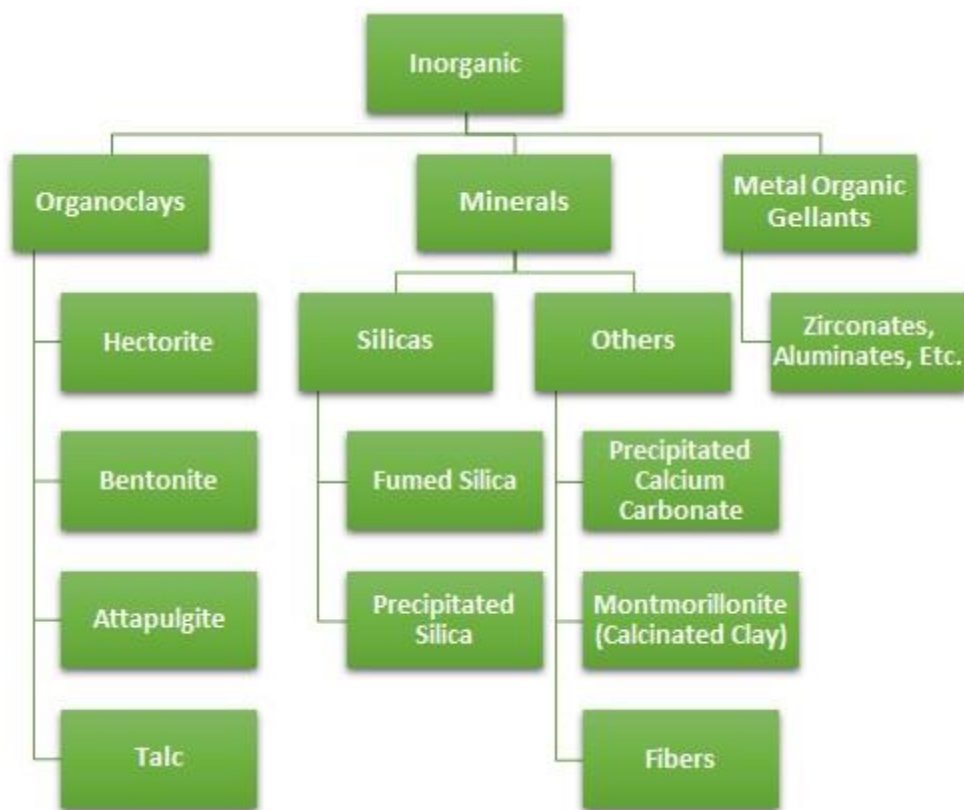


*Εικόνα 1.1.7: Κατηγορίες οργανικών τροποποιητών ρεολογίας.<sup>7</sup>*

Οι υδατοδιαλυτές βαφές εξακολουθούν να περιέχουν διαλύτες, σε μικρότερο βαθμό από τις βαφές με βάση διαλύτες. Όταν η υδατοδιαλυτή βαφή εφαρμόζεται και στεγνώνει, το νερό εξατμίζεται, τότε οι διαλύτες εξατμίζονται και τα σωματίδια φινιρίσματος συνδυάζονται και σχηματίζουν ένα μόνο στρώμα βαφής.<sup>11</sup>

Από την άλλη μεριά, οι βαφές με βάση διαλύτες θα ανήκουν σύντομα παρελθόν, καθώς προτιμώνται πλέον οι υδατοδιαλυτές βαφές λόγω των οικονομικών, περιβαλλοντικών και άλλων οφελών. Οι βαφές με βάση διαλύτες περιέχουν διαλύτες όταν η βαφή είναι υγρή, αλλά καθώς στεγνώνει το χρώμα, οι διαλύτες εξατμίζονται και αφήνουν πίσω τους την επικάλυψη της επίστρωσης.<sup>11</sup>

Το τελικό προϊόν και στις 2 περιπτώσεις είναι ουσιαστικά το ίδιο: μια ομοιόμορφη, καθαρή βαφή. Οι υδατοδιαλυτές βαφές δεν εκπέμπουν τόσες τοξικές αναθυμιάσεις κατά τη διαδικασία εφαρμογής, ωστόσο παραδοσιακά χρειάζονται λίγο περισσότερο χρόνο για να στεγνώσουν. Όσον αφορά την απόδοση, οι πρόσφατες εξελίξεις στην τεχνολογία βαφής δείχνουν ότι οι υψηλής ποιότητας βαφές με βάση το νερό μπορούν να είναι ίσα, ή ακόμη και ανώτερα, με τις αντίστοιχες βαφές με βάση διαλύτες. Η υψηλής ποιότητας υδατοδιαλυτές βαφές παρέχουν ισχυρή αντοχή, σχετικά γρήγορους χρόνους στεγνώματος και λιγότερη οσμή.<sup>11</sup>



*Εικόνα 1.1.8: Κατηγορίες ανόργανων τροποποιητών ρεολογίας.<sup>7</sup>*

Αν και οι όροι των συνδεδειγμένων πηκτικών και των τροποποιητών ρεολογίας λαμβάνονται ως αλληλένδετοι στο εμπόριο, καθώς η κύρια λειτουργία και των δυο είναι η τροποποίηση του προφίλ του ιξώδους, υπάρχουν ορισμένες μικρές διαφοροποιήσεις μεταξύ τους.

Οι διαφοροποιήσεις των δυο αυτών όρων παρουσιάζονται στον παρακάτω **Πίνακας 1.1.2**.

<b>Τροποποιητές ρεολογίας</b>	<b>Συνδεδειγμένα πηκτικά</b>
Βελτιστοποίηση του ιξώδους σε συγκεκριμένο ρυθμό διάτμησης ή σε εύρος τιμών ρυθμού διάτμησης	Αύξηση του ιξώδους σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις και γενικά χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης
Οργανικοί ή ανόργανοι	Είναι συνήθως ανόργανα
Δεν αυξάνουν συνήθως το περιεχόμενο στερεών του σκευάσματος	Ανόργανα υλικά που θα αυξήσουν το περιεχόμενο στερεών και παρέχουν ένα βαθμό θιξοτροπίας
Πιο στοχευμένος τύπος πηκτικού	

*Πίνακας 1.1.2: Διαφοροποιήσεις μεταξύ τροποποιητών ρεολογίας και συνδεδειγμένων πηκτικών.<sup>7</sup>*

Τέλος, είναι ιδιαίτερα σημαντικό να επισημανθούν και ορισμένα ειδικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των συνδεδειγμένων πηκτικών που αναφέρθηκαν, τα οποία παρουσιάζονται στον παρακάτω **Πίνακας 1.1.3**.



Τροποποιητές ρεολογίας	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
<b>Τροποποιητές ρεολογίας κυτταρίνης</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Μεγάλο εύρος εφαρμογών και μορφοποιήσεων (μη ιοντικό)</li> <li>• Στερεά (δύσκολη σύνθεση)</li> <li>• Λέπτυνση λόγω διάτμησης</li> <li>• Έλεγχος χρόνου εφαρμογής με κατακράτηση νερού <ul style="list-style-type: none"> <li>• Έλεγχος κάμψης</li> </ul> </li> <li>• Καλή θερμότητα και σταθερότητα ζωής</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Χαμηλή απόδοση</li> <li>• Κακή αντοχή στην υγρασία του αποξηραμένου φιλμ επίστρωσης</li> <li>• Αποδόμηση λόγω μικροβίων</li> <li>• Πιτσιλίσματα κατά την εφαρμογή με ρολό</li> <li>• Κακή ροή και ισοπέδωση</li> </ul>
<b>Αλκαλικά - διογκώσιμα ακρυλικά γαλακτώματα (ASE)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ισχυρή λέπτυνση λόγω διάτμησης</li> <li>• Εύκολη ροή υγρού (εύκολη ανάμιξη)</li> <li>• Ανθεκτικό στη μικροβιακή αποδόμηση</li> <li>• Δεν είναι ευαίσθητο στο pH</li> <li>• Καλές ιδιότητες ψεκασμού</li> <li>• Χαμηλότερο κόστος από τους τροποποιητές ρεολογίας κυτταρίνης</li> <li>• Διαλυτά και άκαμπα</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Μέτρια απόδοση</li> <li>• Περιορισμένη κατασκευή φιλμ</li> <li>• Μέτρια ευαισθησία στο νερό</li> </ul>
<b>Υδρόφοβα τροποποιημένα αλκαλικά-διογκώσιμα ακρυλικά γαλακτώματα (HASE)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ισχυρή λέπτυνση λόγω διάτμησης</li> <li>• Μεγαλύτερος έλεγχος ρεολογίας σε ένα ευρύ φάσμα ρυθμού διάτμησης</li> <li>• Υψηλή κατασκευή φιλμ</li> <li>• Ανθεκτικά σε κάμψη</li> <li>• Ανθεκτικά στη μικροβιακή αποδόμηση</li> <li>• Εύκολη ροή υγρού (εύκολη ανάμιξη)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ευαισθησία στο pH</li> <li>• Απαιτούνται μεγαλύτερες δεξιότητες και φροντίδα για την επιλογή του κατάλληλου τροποποιητή</li> </ul>



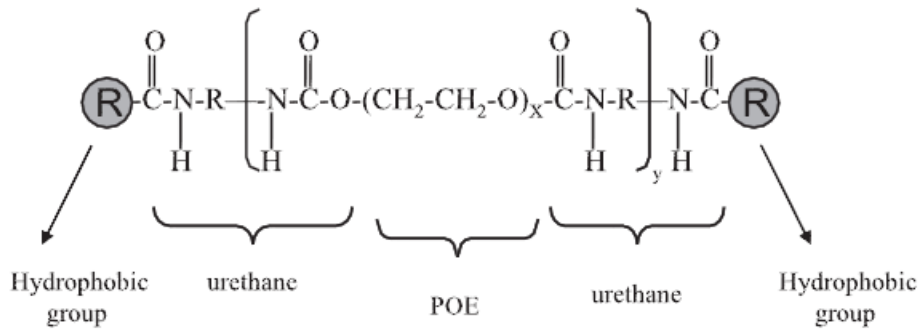
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Πολύ αποδοτικά, χαμηλό κόστος διαμόρφωσης</li> <li>• Καλή αντοχή στην υγρασία του ξηρού φίλμ</li> </ul>	
<p><b>Υδρόφοβες τροποποιημένες αιθοξυλιωμένες ουρεθάνες (HEUR)</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Εξαιρετικό ιξώδες μέσης και υψηλής διάτμησης</li> <li>• Ανθεκτικό στη μικροβιακή αποδόμηση</li> <li>• Μη ιοντικό και δεν είναι ευαίσθητο στο pH</li> <li>• Εύκολη ροή υγρού (εύκολη ανάμιξη)</li> <li>• Πολύ αποτελεσματικό</li> <li>• Ανάλογα με τον τύπο μπορεί να παρέχει νευτονικά ή ψευδοπλαστικά χαρακτηριστικά</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Μικρότερος βαθμός ελέγχου κάμψης</li> <li>• Απαιτούνται μεγαλύτερες δεξιότητες και φροντίδα για την επιλογή του κατάλληλου τροποποιητή</li> <li>• Υψηλότερο κόστος από τους τροποποιητές ρεολογίας κυτταρίνης, ASE ή HASE</li> </ul>

*Πίνακας 1.1.3: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα τροποποιητών ρεολογίας.<sup>7</sup>*

Στα μετέπειτα υποκεφάλαια του Κεφαλαίου 1 της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα αναλυθούν αποκλειστικά οι ουρεθάνες τύπου HEUR. Η ανάλυση θα περιλαμβάνει πληροφορίες για τη δομή, τη χημική σύνθεση, τις ιδιότητες τους καθώς και για τις εφαρμογές στις οποίες λαμβάνουν χώρα.

## 1.2 Δομή

Οι υδρόφοβες τροποποιημένες αιθοξυλιωμένες ουρεθάνες (HEURs) είναι παραδείγματα υδατοδιαλυτών πολυμερών με τελική κάλυψη στα άκρα (end-capped). Αποτελούνται από ένα τμήμα υδρόφιλης πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG) στη μέση με υδρόφοβες ομάδες, αλκοόλης ή αμίνης, συνδεδεμένες και στα δύο άκρα. Μπορούν να θεωρηθούν ως «τασιενεργά διπλού άκρου» (double ended surfactant). Τα δύο άκρα του πολυμερούς είναι πολύ υδρόφοβα ενώ το κεντρικό τμήμα είναι αρκετά υδρόφιλο όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 1.2.1**. Σε σύγκριση με άλλα πολυμερή που χρησιμοποιούνται ως πυκνωτικά το μοριακό βάρος, MW, μιας ουρεθάνης HEUR είναι συνήθως σχετικά χαμηλό, 15.000 έως 50.000.<sup>12,13</sup>



**Εικόνα 1.2.1:** Χημική δομή HEUR.<sup>13</sup>

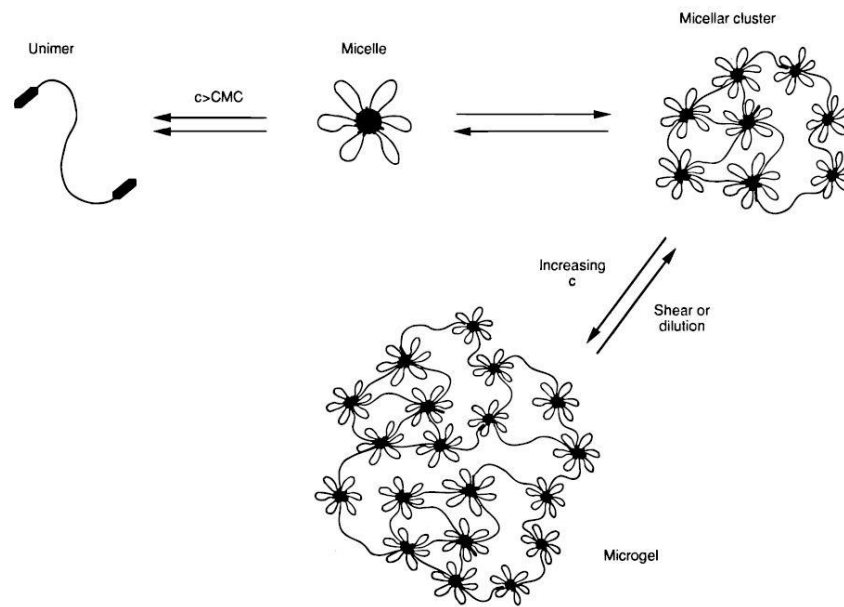
Ο μηχανισμός πύκνωσης είναι ότι, αυτές οι υδρόφοβες ομάδες αλληλεπιδρούν μεταξύ τους σχηματίζοντας μικκύλια και επίσης αλληλεπιδρούν με τα σωματίδια γαλακτώματος αυξάνοντας το ιξώδες του διαλύματος. Ορισμένοι παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται ο βαθμός συσχέτισης των υδρόφοβων είναι οι εξής:<sup>13</sup>

- Η ανάπτυξη του γαλακτώματος
- Το μέγεθος των σωματιδίων επειδή ο βαθμός συσχέτισης εξαρτάται από τη συνολική επιφάνεια
- Η σταθεροποίηση του γαλακτώματος

Το ιξώδες εξαρτάται από το μήκος της υδρόφοβης αλυσίδας. Καθώς αυξάνεται το μήκος της υδρόφοβης ομάδας, το ιξώδες αυξάνεται και οι μακρύτερες υδρόφοβες ομάδες δίνουν αυξημένο χρόνο παραμονής για υδρόφοβες ομάδες εντός του μικκυλίου που αυξάνει το χρόνο ζωής του διαλύματος.<sup>13</sup>

Οι HEUR πολυουρεθάνες αποτελούν τελεχειλικά πολυμερή (telechelic polymers)\* τα οποία, όταν διαλύονται, συνδέονται μέσω ενδομοριακών ή διαμοριακών συσχετίσεων μεταξύ των υδρόφοβων ομάδων τους. Μόλις διαλυτοποιηθούν σε υδατικό μέσο πάνω από την κρίσιμη συγκέντρωση συσσωμάτωσης (Critical Aggregation Concentration, CAC) ή κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίων (Critical Micelle Concentration, CMC), οι ενδομοριακές και διαμοριακές συσχετίσεις των υδρόφοβων ομάδων οδηγούν στο σχηματισμό μικυλίων υπό την μορφή ανθών. Τα μικύλια αποτελούνται από τις συσχετιζόμενες υδρόφοβες ομάδες στον πυρήνα και από τις υδρόφιλες αλυσίδες ως βρόχους ανθών. Μόλις η συγκέντρωση του πολυμερούς υπερβεί την κρίσιμη συγκέντρωση διήθησης (Critical Percolation Concentration, Cp), οι αλυσίδες πολυμερούς αρχίζουν να συνδέουν τα μικύλια μαζί οδηγώντας στο σχηματισμό ενός δικτύου όπως παρουσιάζεται στην παρακάτω **Εικόνα 1.2.2**.<sup>3,14</sup>

\*Τα τελεχειλικά πολυμερή είναι μακρομόρια που περιέχουν αντιδραστικές τερματικές ομάδες σε κάθε άκρο της αλυσίδας που είναι ικανές να σχηματίσουν ενδομοριακούς και διαμοριακούς δεσμούς.<sup>15</sup>



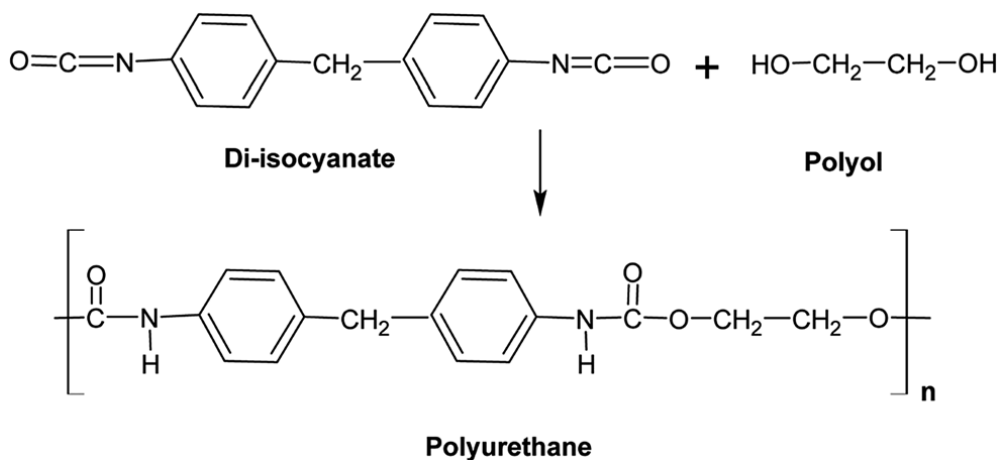
**Εικόνα 1.2.2:** Σχηματικό διάγραμμα απεικόνισης της δομής των HEUR σε υδατικό διάλυμα διαφορετικών συγκεντρώσεων.<sup>14</sup>

Το δυναμικό δίκτυο που σχηματίζεται αυξάνει σημαντικά το ιξώδες και το συντελεστή του διαλύματος και είναι ευαίσθητο στο ρυθμό διάτμησης. Χάρη στις δυναμικές αλληλεπιδράσεις των υδρόφοβων ομάδων, το δίκτυο μπορεί να καταστραφεί από υψηλό ρυθμό διάτμησης και να αναμορφωθεί σε κατάσταση ηρεμίας. Ως εκ τούτου, οι ψευδοπλαστικές ιδιότητες αποτελούν σημαντικό ρόλο σε εφαρμογές βαφών, επιστρώσεων και μελανιών. Το υψηλό ιξώδες με χαμηλό ρυθμό διάτμησης που προσφέρεται από τις ψευδοπλαστικές αυτές ιδιότητες επιτρέπει την αύξηση της διάρκειας ζωής του χρώματος αποφεύγοντας φαινόμενα καθίζησης. Επιπλέον, το χαμηλότερο ιξώδες υπό υψηλό ρυθμό διάτμησης επιτρέπει μια πιο εύκολη επίστρωση αποφεύγοντας φαινόμενα χαλάρωσης της βαφής και πιτσίλισμάτων. Περισσότερη ανάλυση όσον αφορά τις ρεολογικές ιδιότητες των HEUR θα πραγματοποιηθεί στο Υποκεφάλαιο 1.4.<sup>3</sup>

### 1.3 Χημική σύνθεση

Οι HEUR αποτελούν κατηγορία των πολυουρεθάνων. Οι πολυουρεθάνες είναι δραστικά πολυμερή παρόμοια με τα εποξικά και τους πολυεστέρες. Παράγονται από την αντίδραση μεταξύ πολυολών (polyols) και δισοκυανίων (diisocyanates) (**Εικόνα 1.3.1**). Οι πολυόλες είναι ενώσεις με ομάδες  $-OH$  ενώ τα δισοκυανία περιέχουν την ομάδα  $-NCO$  στα άκρα. Οι πολυουρεθάνες μπορούν να συντεθούν σε ένα μόνο βήμα (μέθοδος one shot) με άμεση ανάμιξη όλων των αντιδρώντων ή με τη μέθοδο του προπολυμερούς (prepolymer). Η μέθοδος του προπολυμερούς περιλαμβάνει την προσθήκη της πολυόλης και του δισοκυανίου για να σχηματιστεί το προπολυμερές της πολυουρεθάνης με τις ομάδες  $-NCO$  στα

άκρα του. Στη συνέχεια, το προπολυμερές αυτό επεκτείνεται με χρήση ενώσεων που ονομάζονται ενώσεις επιμηκυντές αλυσίδας (chain extenders) ώστε να σχηματιστεί το τελικό προϊόν της πολυουρεθάνης.<sup>16</sup>



*Εικόνα 1.3.1: Κοινή οδός για τη σύνθεση πολυουρεθανών.<sup>17</sup>*

Πέρα από τα 2 αντιδρώντα που αναφέρθηκαν, στη σύνθεση των πολυουρεθανών χρησιμοποιούνται και άλλες ενώσεις ως πρόσθετα και καταλύτες. Πρόσθετα που μπορούν να ενσωματωθούν στη σύνθεση πολυουρεθανών περιλαμβάνουν επιβραδυντικά φλόγας (flame retardants), χρωστικές ουσίες (pigments), διασταυρωτές (cross-linkers), πληρωτικά (fillers), διογκωτικοί παράγοντες (blowing agents) και επιφανειοδραστικά (surfactants). Οι πολυουρεθάνες μπορούν να κατασκευαστούν με μια ποικιλία ιδιοτήτων, όπως σκληρότητα και πυκνότητα, αλλάζοντας απλώς την ποσότητα και τους τύπους της πολυόλης, ισοκυανίων ή προσθέτων. Οι πιο κοινές ενώσεις που μπορεί να βρεθούν σε τυπικές πολυουρεθάνες και οι λόγοι για την ύπαρξη τους παρουσιάζονται στον **Πίνακα 1.3.1**.<sup>17</sup>

Ενώσεις	Λόγος χρήσης
<b>Πολυόλες</b>	Συνεισφορά μεγάλων ευέλικτων τμημάτων που οδηγούν στην παραγωγή μαλακών ελαστικών πολυμερών
<b>Ισοκυάνια</b>	Υπεύθυνα για τη δραστηριότητα των πολυουρεθανών και των ιδιοτήτων σκλήρυνσης
<b>Καταλύτες</b>	Επιτάχυνση της αντίδρασης μεταξύ ισοκυανίων και πολυολών και μείωση θερμοκρασίας αντίδρασης
<b>Πλαστικοποιητές</b>	Μείωση της σκληρότητας του υλικού
<b>Χρωστικές ουσίες</b>	Παραγωγή έγχρωμων πολυουρεθανών κυρίως για αισθητικούς σκοπούς
<b>Διασταυρωτές/Επιμηκυντές αλυσίδας</b>	Δομική τροποποίηση των μορίων των πολυουρεθανών και ενίσχυση ιδιοτήτων του υλικού μέσω μηχανικής υποστήριξης

<b>Διογκωτικοί παράγοντες/Επιφανειοδραστικά</b>	Παραγωγή πολυουρεθανών σε μορφή αφρού, έλεγχος σχηματισμός φυσαλίδων κατά τη σύνθεση και έλεγχος δομής της αφρώδους δομής
<b>Πληρωτικά</b>	Ελαχιστοποίηση του κόστους και βελτίωση ιδιοτήτων υλικού, π.χ. ακαμψία και αντοχή σε εφελκυσμό
<b>Επιβραδυντικά φλόγας</b>	Μείωση της ευφλεκτότητας του υλικού
<b>Επιβραδυντικά καπνού</b>	Μείωση του ρυθμού παραγωγής καπνού κατά την καύση του υλικού

*Πίνακας 1.3.1: Ενώσεις των πολυουρεθανών και λόγοι χρήσης τους.<sup>17</sup>*

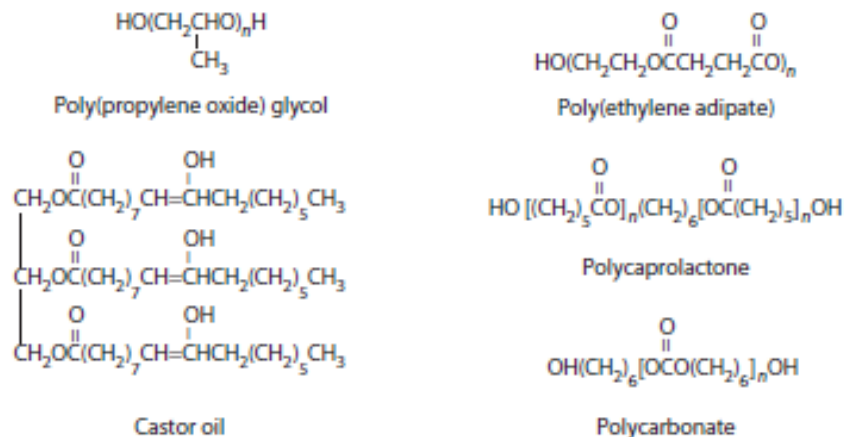
### 1.3.1 Πολυόλες

Ο όρος «πολυόλη» αναφέρεται σε δομές πολυμερών που περιέχουν 2 ή περισσότερες υδροξυλομάδες. Οι πολυόλες αποτελούν σε μεγάλο ποσοστό τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές πολυουρεθανών σε ποσοστό 90% σε εύκαμπτα στεγανοποιητικά, 70% σε εύκαμπτους αφρούς πολυουρεθάνης και 30% σε άκαμπτους αφρούς μόνωσης. Από τα παραπάνω ποσοστά γίνεται αντιληπτό ότι οι πολυόλες στις πολυουρεθάνες προσδίδουν την απαλότητα και την ευκαμψία, ενώ τα ισοκυάνια και οι επιμηκυντές αλυσίδας παρέχουν τη σκληρότητα και την ακαμψία στις δομές των πολυμερών.<sup>18</sup>

Οι πολυόλες μπορούν σε μεγάλο βαθμό να ομαδοποιηθούν σε:

- πολυαιθερικές πολυόλες (polyether polyols)
- πολυεστερικές πολυόλες (polyester polyols)

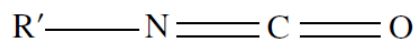
Οι πολυαιθερικές πολυόλες λαμβάνονται από την αντίδραση μεταξύ ενός εποξειδίου και μιας δραστικής ένωσης που περιέχει υδρογόνο. Μπορούν επίσης να παραληφθούν από το άνοιγμα του δακτυλίου εποξειδικών μονομερών. Οι πολυεστερικές πολυόλες μπορούν να ληφθούν από την πολυσυμπύκνωση υδροξυλικών ενώσεων και πολυλειτουργικών καρβοξυλικών οξέων. Μια ακόμη κατηγοριοποίηση των πολυολών μπορεί να γίνει με βάση την τελική χρήση. Οι πολυόλες υψηλού μοριακού βάρους, από 2000 έως 10000 g/mol, χρησιμοποιούνται κυρίως για τη σύνθεση εύκαμπτων πολυουρεθανών, ενώ του μικρού μοριακού βάρους για την παραγωγή άκαμπτων πολυουρεθανών.<sup>17</sup>



*Εικόνα 1.3.2: Ορισμένες σημαντικές πολυόλες.<sup>19</sup>*

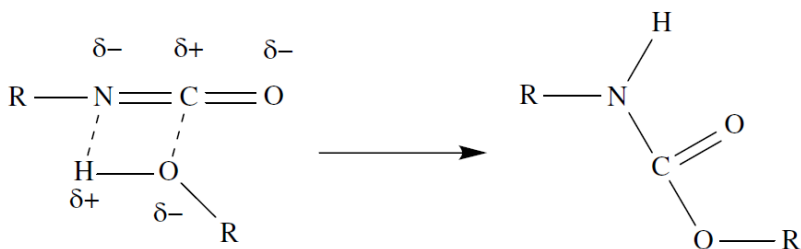
### 1.3.2 Ισοκυάνια

Τα ισοκυάνια, και ειδικότερα τα πολυισοκυάνια, ταυτίζονται σε υψηλό βαθμό με τη χημεία των πολουρεθάνων. Ενώ τα ισοκυάνια είναι ικανά να λάβουν μέρος σε πολλές αντιδράσεις, η σημασία τους είναι συνήθως στο πλαίσιο της σχέσης τους με τον πολυμερισμό της πολουρεθάνης και της δομής της. Τα ισοκυάνια αντιπροσωπεύουν μια κατηγορία χημικών ενώσεων που χαρακτηρίζονται από υψηλή δραστηριότητα και ευελιξία. Αυτός ο συνδυασμός των θετικών χαρακτηριστικών έχει συμβάλλει σημαντικά στην ευρεία εφαρμογή υλικών πολουρεθάνης, αλλά αποτελεί αναπόσπαστο μέρος των επιπλοκών που σχετίζονται με τα άλατα των ισοκυανίων. Το πιο χημικώς σχετικό χαρακτηριστικό του ισοκυανίου είναι η δραστηριότητα του με μόρια που έχουν ενεργά υδρογόνα. Τέτοια δραστικά υδρογόνα απαντώνται συνήθως σε μόρια που έχουν λειτουργικότητα όπως της αλκοόλης και της αμίνης αλλά και το νερό. Η βασική δομή ενός ισοκυανίου παρατίθεται στην παρακάτω **Εικόνα 1.3.3**.<sup>18</sup>



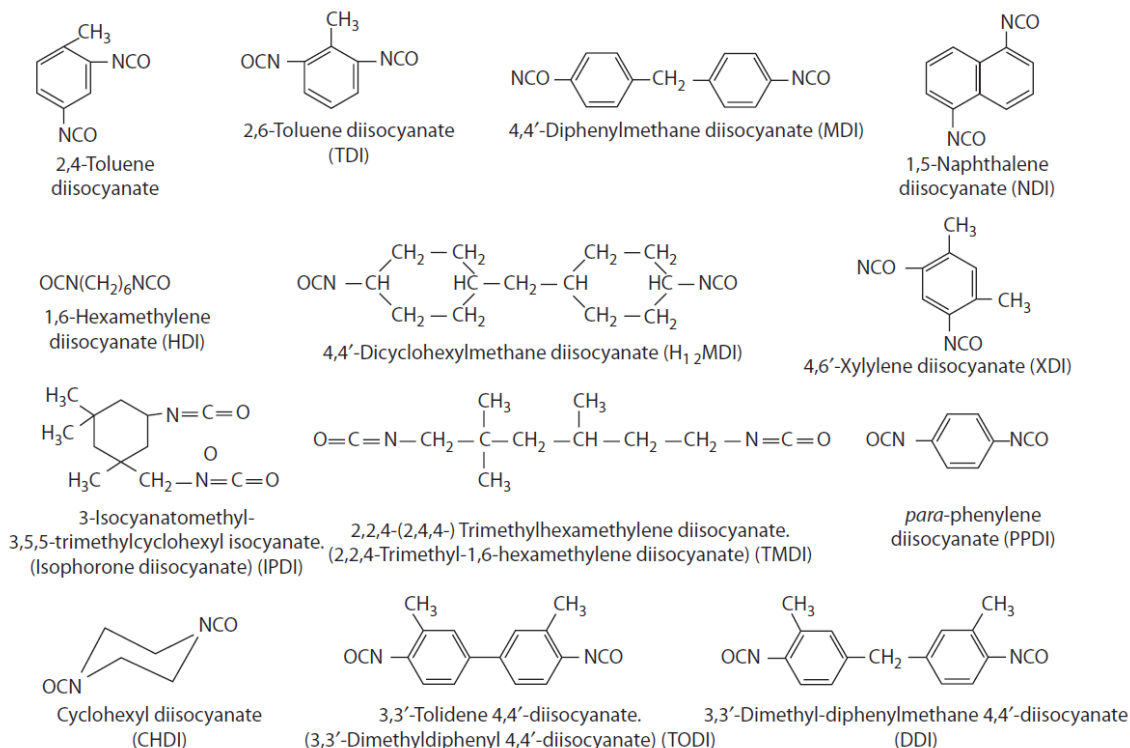
*Εικόνα 1.3.3: Βασική δομή ισοκυανίου.<sup>18</sup>*

Η χρησιμότητα και η σπουδαιότητα των ισοκυανίων βασίζεται στην ηλεκτρονιακή δομή τους. Όπως παρουσιάζεται και στην **Εικόνα 1.3.4**, ο μοναδικός συνδυασμός της τριπλέτας N=C=O έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός ηλεκτρονιόφιλου άνθρακα και ενός σχετικώς πυρηνόφιλου αζώτου. Αυτό δημιουργεί το πλεονέκτημα της προσθήκης ενεργών μορίων υδρογόνου και το σχηματισμό ουρεθάνων, ουρίας, αλοφαινικών (allophanates), διουρητών (biurets) και άλλων δομών.<sup>19</sup>



**Εικόνα 1.3.4:** Σχηματισμός κατάλληλης δομής για τη δημιουργία ουρεθανικού δεσμού.<sup>19</sup>

Η ανάπτυξη της τεχνολογίας των πολυουρεθάνων έχει συσχετιστεί με την ικανότητα παραγωγής μονομερών ισοκυανίου, με τη δυνατότητα να πολυμερίζονται, με χαμηλό κόστος. Η απαίτηση αυτή οδήγησε τη χημεία στη χρήση διαθέσιμων και χαμηλού κόστους δομικών στοιχείων και τη βιομηχανική παραγωγή στη βελτιστοποίηση της διαδικασίας αυτής σε εξαιρετικό βαθμό. Τα δυο ισοκυάνια που παράγονται σε μεγαλύτερο όγκο, το ένα βασίζεται στο τολουόλιο για την παρασκευή διισοκυανίου τολουολίου (toluene diisocyanate, κοινώς και ως TDI) και το άλλο με βάση την ανιλίνη (aniline) και τη φορμαλδεΐδη (formaldehyde) για την παρασκευή του μεθυλενέμης (ισοκυανίου φαινυλίου) (methylenebis (phenyl isocyanate), κοινώς και ως MDI). Στην παρακάτω **Εικόνα 1.3.5** παρατίθενται ορισμένες δομές ισοκυανίων.<sup>18</sup>



**Εικόνα 1.3.5:** Χημικές δομές σημαντικών ισοκυανίων.<sup>19</sup>

### 1.3.3 Καταλύτες

Οι καταλύτες είναι απαραίτητοι για να επιτευχθεί το επιθυμητό τελικό προϊόν. Οι τελικές ιδιότητες του προϊόντος εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την περιεκτικότητα σε ουρεθαιλικούς δεσμούς, ουρίας, αλλοφαινικούς, διουρητών και ισοκυανουρικούς. Ακόμη, στην παραγωγή πολυουρεθανών οι καταλύτες προστίθενται προκειμένου να προαχθεί η αντίδραση να πραγματοποιηθεί με αυξημένους ρυθμούς αντίδρασης, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, για μείωση του χρόνου αντίδρασης κλπ. Οι καταλύτες μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κύριες κατηγορίες:<sup>19,20</sup>

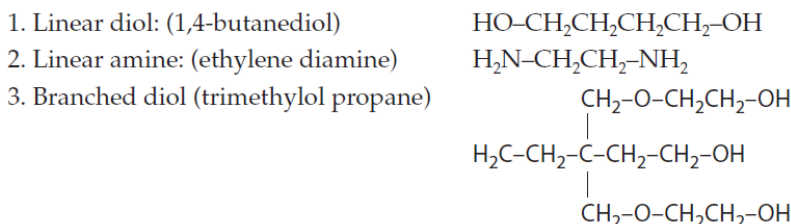
- 1) Τριτοταγείς αμίνες οι οποίες προκαλούν μέτρια αύξηση του ρυθμού στις αντιδράσεις όλων των ισοκυανίων, αρωματικών και αλειφατικών.
- 2) Το βισμούθιο, ο κασσίτερος και ο μόλυβδος είναι πιο αποτελεσματικοί έναντι των αλειφατικών ισοκυανίων.
- 3) Τα άλατα ψευδαργύρου, κοβαλτίου, σιδήρου, αντιμονίου και κασσιτέρου ενεργοποιούν τα αλειφατικά ισοκυανικά άλατα στο σημείο που μπορούν να αντιδράσουν γρηγορότερα από τα αρωματικά προς τα υδροξύλια.

Θα πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι οι καταλύτες εμφανίζουν διαφορετική δραστηριότητα έναντι διαφορετικών ισοκυανίων.<sup>19</sup>

Οι καταλύτες παρέχουν τη δυνατότητα ακόμα και σε ποσότητες της τάξης των 10 έως 100 ppm (μέρη ανά εκατομμύριο) να προκαλέσουν σημαντικές αυξήσεις στο ρυθμό αντίδρασης. Δημοφιλείς καταλύτες που έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή πολυουρεθανών είναι οι εξής: dibutyltin dilaurate, stannous octoate, diaza(2.2.2)bicyclooctane, dibutyltin diacetate, bismuth stearate, και zirconium octoate.<sup>11</sup>

### 1.3.4 Επιμηκυντές αλυσίδας (chain extenders)

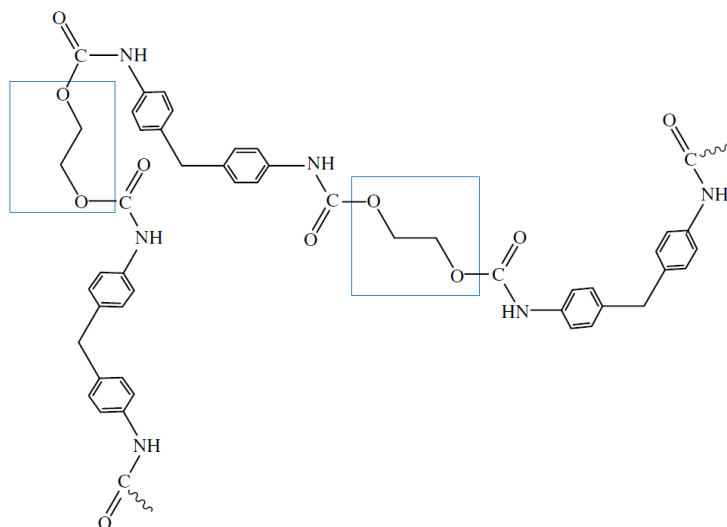
Οι επιμηκυντές αλυσίδας είναι αντιδραστήρια χαμηλού μοριακού βάρους που παράγουν τις γνωστές ελαστομερείς ιδιότητες των πολυουρεθανών. Συνήθως έχουν μοριακό βάρος στην περιοχή των 40-300 Da και μπορούν να ταξινομηθούν ως υδροξυλο-τερματικές (hydroxyl-terminated) ή αμινο-τερματικές (amine-terminated) ενώσεις. Οι ενώσεις με λειτουργικότητα 2, δηλαδή οι ενώσεις που περιέχουν 2 υδροξυλομάδες ή αμινομάδες ανά μόριο, χαρακτηρίζονται ως επιμηκυντές αλυσίδας ενώ οι ενώσεις με υψηλότερη λειτουργικότητας, δηλαδή ενώσεις που περιέχουν περισσότερες υδροξυλομάδες ή αμινομάδες ανά μόριο, χαρακτηρίζονται ως διασταυρωτές (cross-linkers).<sup>19</sup>





**Εικόνα 1.3.6:** Τρεις γνωστοί επιμηκντές αλυσίδας.<sup>19</sup>

Οι επιμηκντές αλυσίδας που περιέχουν υδροξυλομάδες συχνά αργούν να αντιδράσουν με τα πολυισοκυάνια και για αυτό το λόγο απαιτούν έναν ή και περισσότερους καταλύτες για να επιτευχθεί αρκετά γρήγορα μια αντίδραση. Τέτοιοι καταλύτες είναι συνήθως οργανομεταλλικοί όπως ο dibutyl tin dilaurate. Τα κατάλοιπα όμως των καταλυτών που περιέχουν μέταλλα μπορούν να προκαλέσουν θερμική αστάθεια στο παραγόμενο πολυμερές. Μια ακόμη δυνητική δυσκολία με τους επιμηκντές αλυσίδας που περιέχουν υδροξυλομάδες είναι ότι μερικοί έχουν περιορισμένη διαλυτότητα στις πολυόλες που χρησιμοποιούνται ως τις πρωταρχικές δραστικές ενώσεις για την αντίδραση, περιορίζοντας έτσι την ποσότητα του επιμηκντή αλυσίδας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη σύνθεση.<sup>19</sup>



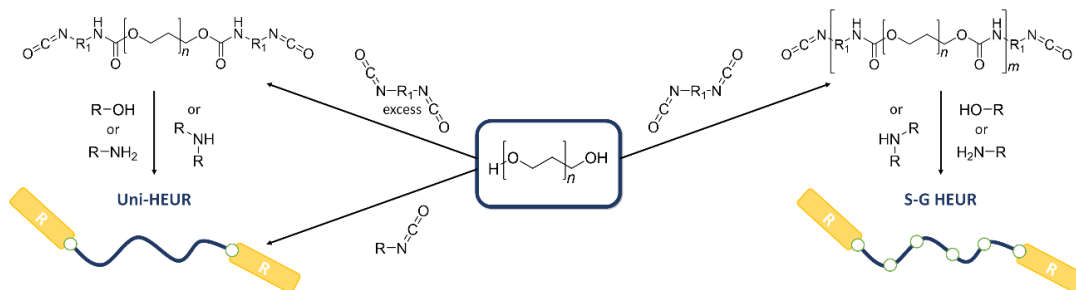
**Εικόνα 1.3.7:** Αιθυλενογλυκόλη (στο τετράγωνο) ως επιμηκντής αλυσίδας.<sup>19</sup>

Από την άλλη, οι επιμηκντές αλυσίδας που εμπεριέχουν αμινομάδες αντιδρούν ταχύτερα από τα αντίστοιχα υλικά με υδροξυλομάδες αλλά ορισμένες φορές αντιδρούν πολύ ταχύτερα από το επιθυμητό. Επιπλέον, αυτές οι ενώσεις μπορούν να προσδώσουν μια οσμή στο παραγόμενο πολυμερές.<sup>19</sup>

### 1.3.5 Σύνθεση HEUR

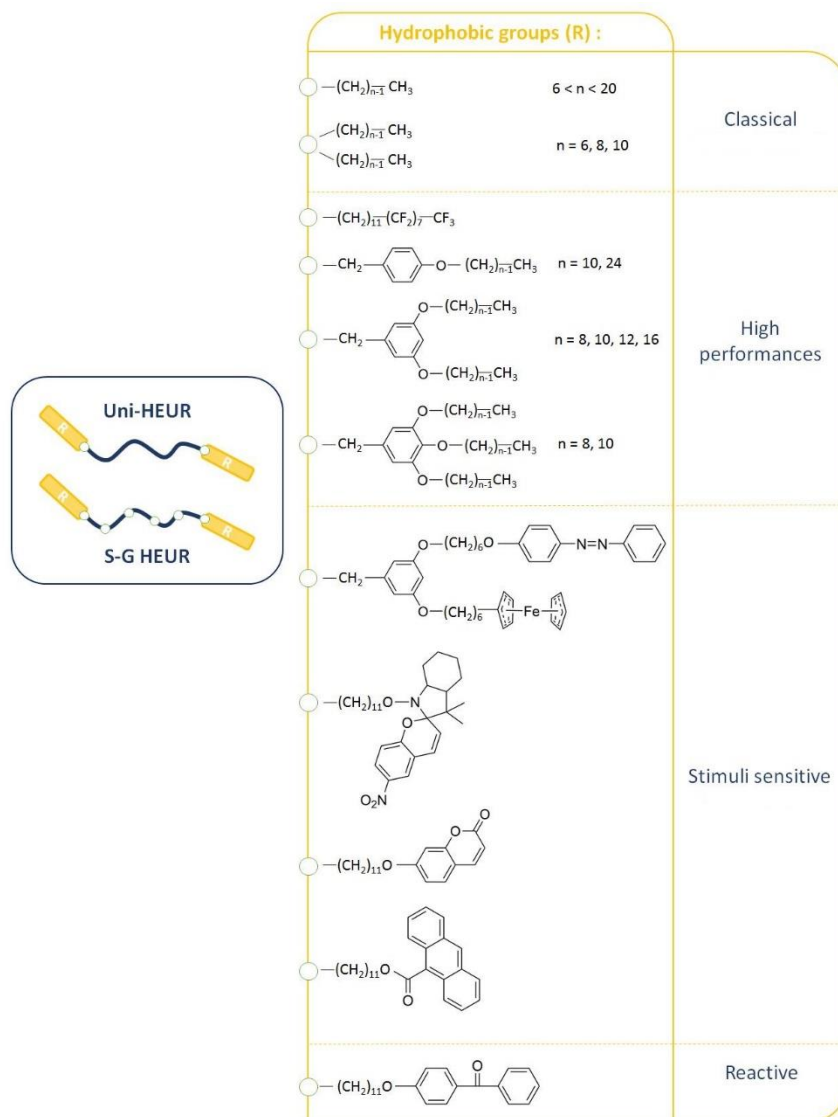
Οι πολυουρεθάνες HEUR λαμβάνονται μέσω αντίδρασης ισοκυανίων με πολυόλες που οδηγούν στην παραγωγή ουρεθανικών δεσμών. Η αντίδραση μπορεί να καταλυθεί με dibutyltin dilaurate (DBTDL) σε ποσοστό 0,2% w/w ή τριτοταγής αμίνες. Υπάρχουν τρεις διαφορετικοί δρόμοι για την παραγωγή των τελεχειλικών δομών, όπως παρουσιάζονται και στην **Εικόνα 1.3.8**. Στην πρώτη περίπτωση περιλαμβάνεται η αντίδραση με τις υδρόφοβες ομάδες της PEG, με επιθυμητό βάρος, που οδηγούν στην παραγωγή Uni-HEUR. Αυτές οι δομές μπορούν, επίσης, να παρασκευαστούν με αντίδραση της PEG με μεγάλη περίσσεια διισοκυανίου (συνήθως isophorone diisocyanate IPDI ή hydrogenated methylene diphenyl diisocyanate H<sub>12</sub>MDI) ακολουθούμενη από αντίδραση με υδρόφοβη αλκοόλη. Από την

άλλη πλευρά, οι HEUR μπορούν να παραχθούν με σταδιακό πολυμερισμό της PEG με δισοκυάνια και εν συνεχεία αντίδραση με υδρόφοβες αλκοόλες. Αυτή η μέθοδος οδηγεί σε μεγαλύτερο δείκτη πολυδιασποράς (polydispersity index, PDI) και αυτές οι δομές αποκαλούνται S-G HEURs. Τέλος, τη δεκαετία του '90 το επονομαζόμενο γκρουπ Glass ανέφερε τη σύνθεση συγκεκριμένων δομών HEUR, που περιείχαν εσωτερικές υδρόφοβες ομάδες από δισοκυανικό εξαμεθυλένιο διουρίας (biuret hexamethylene diisocyanate), ισοκυανουρικό δισοκυάνιο ισοφορόνης (isocyanurate of isophorone diisocyanate) ή δισοκυανικό m-τετραμεθυλοξυλένιο (m-tetramethylxylene diisocyanate) δημιουργώντας τη δομή comb-HEUR.<sup>3</sup>



**Εικόνα 1.3.8:** Χημική σύνθεση Uni-HEUR και S-G HEUR ουρεθανών.<sup>3</sup>

Παρόλο τη χαμηλή αναλογία των υδρόφοβων ομάδων στις δομές των HEUR, αυτές είναι που ευθύνονται κυρίως για τις τελικές ιδιότητες των προϊόντων που λαμβάνονται. Επομένως, έχουν χρησιμοποιηθεί μια πληθώρα υδρόφοβων ομάδων, όπως παρουσιάζεται και στην **Εικόνα 1.3.9**, προκειμένου να προσδώσουν στις πολυουρεθάνες HEUR ένα εύρος διαφορετικών ρεολογικών ιδιοτήτων. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες υδρόφοβες ενώσεις είναι υδρόφοβες αλκοόλες ή μερικές φορές και αμίνες, με 6 έως 20 άνθρακες. Ωστόσο, έχουν μελετηθεί περισσότερες πρωτότυπες δομές όπως fluorocarbon alkyl αλυσίδες, alkyl phenyl και τροποποιημένες υδρόφοβες ομάδες που περιέχουν ευαίσθητες ή δραστικές λειτουργίες.<sup>3</sup>



**Εικόνα 1.3.9:** Επισκόπηση των δομών HEUR που έχουν μελετηθεί στη βιβλιογραφία.<sup>3</sup>

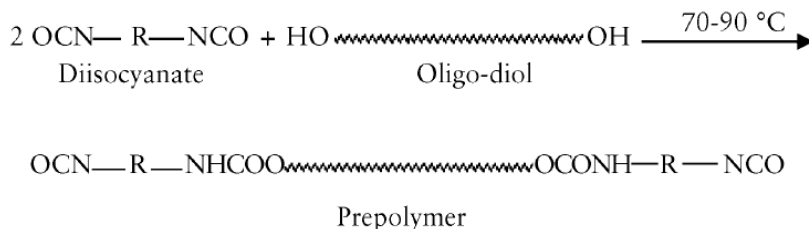
Στην παρασκευή των πολυουρεθανών HEUR, αλλά και γενικά στην παραγωγή πολυουρεθανών, χρησιμοποιούνται κυρίως οι εξής 3 τεχνικές:<sup>21</sup>

- Τεχνική προπολυμερούς (prepolymer technique)
- Τεχνική quasiprepolymer (quasiprepolymer technique)
- Τεχνική ενός σταδίου ('one shot' technique)

### 1.3.5.1 Τεχνική προπολυμερούς

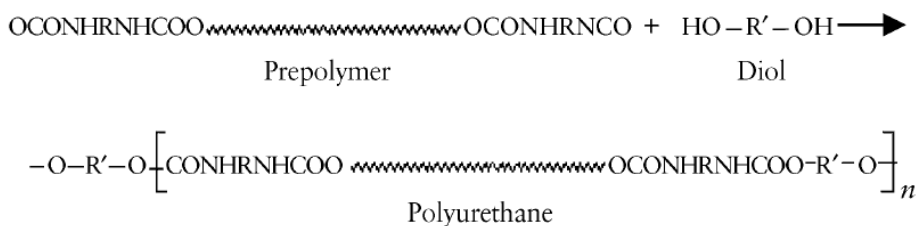
Τα προπολυμερή σχηματίζονται από την αντίδραση του δισοκυανίου με την πολυόλη, στην επιθυμητή γραμμομοριακή αναλογία [δισοκυάνιο]/[πολυόλη]. Παράγεται λοιπόν

μια δομή με ελεύθερες ομάδες –NCO στα άκρα της αλυσίδας και αυτή η δομή καλείται ως προπολυμερές, όπως παρουσιάζεται και στην παρακάτω **Εικόνα 1.3.10**.<sup>21</sup>



**Εικόνα 1.3.10:** Αντίδραση διισοκυανίου και πολυόλης προς παραγωγή προπολυμερούς.<sup>21</sup>

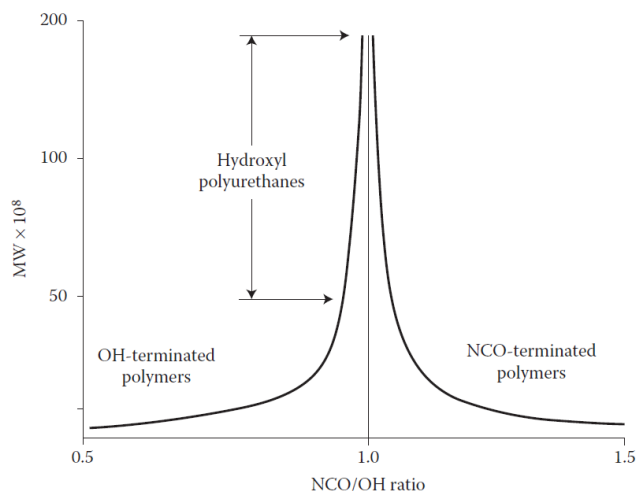
Εν συνεχεία, με την αντίδραση του προπολυμερούς με ένα επιμηκυντή αλυσίδα όπως αιθυλενογλυκόλη, διαιθυλενογλυκόλη, 1,4-βουτανодиόλη ή διαμίνη, σχηματίζονται πολυουρεθάνες υψηλού μοριακού βάρους, όπως φαίνεται στην παρακάτω **Εικόνα 1.3.11**.<sup>21</sup>



**Εικόνα 1.3.11:** Αντίδραση προπολυμερούς και αλκοόλης προς παραγωγή πολυουρεθάνης.<sup>21</sup>

Αυτή η τεχνική πολυμερούς χρησιμοποιείται συχνά στην παρασκευή ελαστομερών πολυουρεθάνης, επιστρώσεων, στεγανωτικών υλικών, εύκαμπτων αφρών, πολυουρεθανικών μονοσυστατικών κλπ.<sup>21</sup>

Όπως αναφέρθηκε, η γραμμομοριακή αναλογία μεταξύ της δραστικής ομάδας –NCO προς τις υδροξυλομάδες –OH, έχει πολύ ισχυρή επίδραση στο μοριακό βάρος, MW, της παραγόμενης πολυουρεθάνης. Το μέγιστο MW επιτυγχάνεται με ισομοριακή αναλογία [–NCO]/[OH]=1, όπως παρουσιάζεται και στο διάγραμμα της **Εικόνα 1.3.12**. Περίσσεια του ισοκυανίου οδηγεί στη δραστική μείωση του MW της παραγόμενης πολυουρεθάνης.<sup>21</sup>

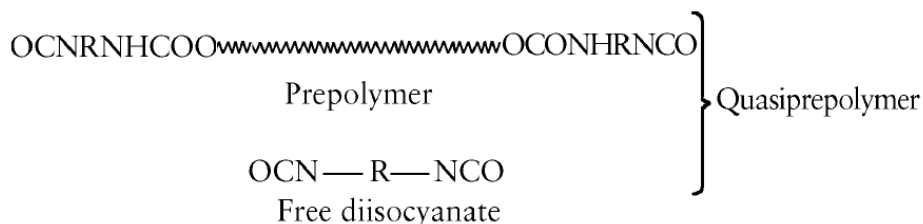


**Εικόνα 1.3.12:** Θεωρητική σχέση μεταξύ μοριακού βάρους  $MW$  και αναλογίας  $NCO/OH$ .<sup>19</sup>

Παρόλα αυτά, η αναλογία αυτή πρακτικά δεν ισχύει καθώς το  $-NCO$  δεν αντιδρά μόνο με τα  $-OH$  της πολυόλης αλλά και με άλλες ενώσεις που περιέχονται στο μίγμα με αποτέλεσμα την παραγωγή παραπροϊόντων όπως θα αναφερθεί εν συνεχεία.

### 1.3.5.2 Τεχνική quasipreopolymer

Τα προπολυμερή που παράγονται με την τεχνική quasipreopolymer λαμβάνονται με παρόμοιο τρόπο με αυτά της τεχνικής του προπολυμερούς, με τη διαφορά ότι η αντίδραση μεταξύ της πολυόλης και του ισοκυανίου λαμβάνει χώρα σε περιβάλλον με μεγάλη περίσσεια ισοκυανίου. Τα quasipreopolymers είναι ένα μείγμα προπολυμερών και ελεύθερων ισοκυανίων σε ποσοστό περίπου 16-32% ελεύθερων ισοκυανίων, όπως διαφαίνεται και από την παρακάτω **Εικόνα 1.3.13**.<sup>21</sup>



**Εικόνα 1.3.13:** Συστατικά που περιέχονται σε ένα προπολυμερές που παράγεται με την τεχνική quasipreopolymer.<sup>21</sup>

Τα προπολυμερή αυτά χρησιμοποιούνται συχνά για τη μετατροπή των στερεών ισοκυανικών αλάτων (π.χ. καθαρό MDI) σε υγρό και χρησιμοποιούνται σε εύκαμπτους αφρούς πολουρεθάνης, σε μικροκυτταρικά ελαστομερή και σε άλλες εφαρμογές πολουρεθανών.<sup>21</sup>

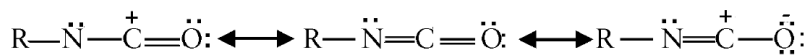
### 1.3.5.3 Τεχνική ενός σταδίου

Μια από τις πιο χρησιμοποιούμενες τεχνικές παρασκευής πολυουρεθάνης είναι η τεχνική ενός σταδίου, η οποία συνοδεύεται και από την αποτελεσματική ανάμιξη του μείγματος, σε σύντομο χρονικό διάστημα όλων των πρώτων υλών που εμπλέκονται στην παρασκευή του τελικού προϊόντος (πολυόλη, ισοκυάνιο, καταλύτη, επιμηκυντή αλυσίδας ή διαστυρωτή, κλπ). Το κλειδί της τεχνικής αυτής για την επιτυχή παρασκευή της πολυουρεθάνης είναι η διεξαγωγή της σε μικρό χρονικό διάστημα υπό την αποτελεσματική ανάμιξη.<sup>21</sup>

Προκειμένου να απλοποιηθεί η διαδικασία χρήσης πολλών συστατικών, ένα μείγμα με την ονομασία ‘masterbatch’ παρασκευάζεται το οποίο περιέχει τα συστατικά που δεν αντιδρούν μεταξύ τους όπως είναι η πολυόλη και ο καταλύτης. Σε αυτή την περίπτωση μπορούν να χρησιμοποιηθούν 2 μόνο συστατικά, το μείγμα ‘masterbatch’ και το ισοκυάνιο. Η πολυουρεθάνη που προκύπτει είναι αποτέλεσμα της ανάμιξης μεταξύ του ισοκυανίου και του μείγματος ‘masterbatch’, το οποίο όπως αναφέρθηκε θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν καλύτερα αναμειγμένο προκειμένου το ισοκυάνιο να έχει τη δυνατότητα να έρθει σε επαφή με όλη την ποσότητα του ‘masterbatch’ μείγματος.<sup>21</sup>

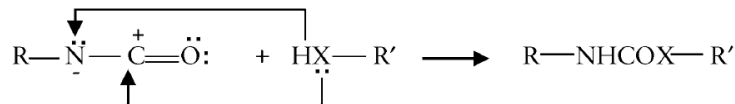
### 1.3.5.4 Παράπλευρες αντιδράσεις

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα ισοκυάνια αποτελούν πολύ δραστικές ενώσεις. Η υψηλή αυτή δραστικότητα της ισοκυανικής ομάδας με δραστικές ενώσεις υδρογόνου μπορεί να εξηγηθεί από τις ακόλουθες δομές της **Εικόνα 1.3.14**.<sup>21</sup>



**Εικόνα 1.3.14:** Ηλεκτρονιακές δομές ισοκυανίου.<sup>21</sup>

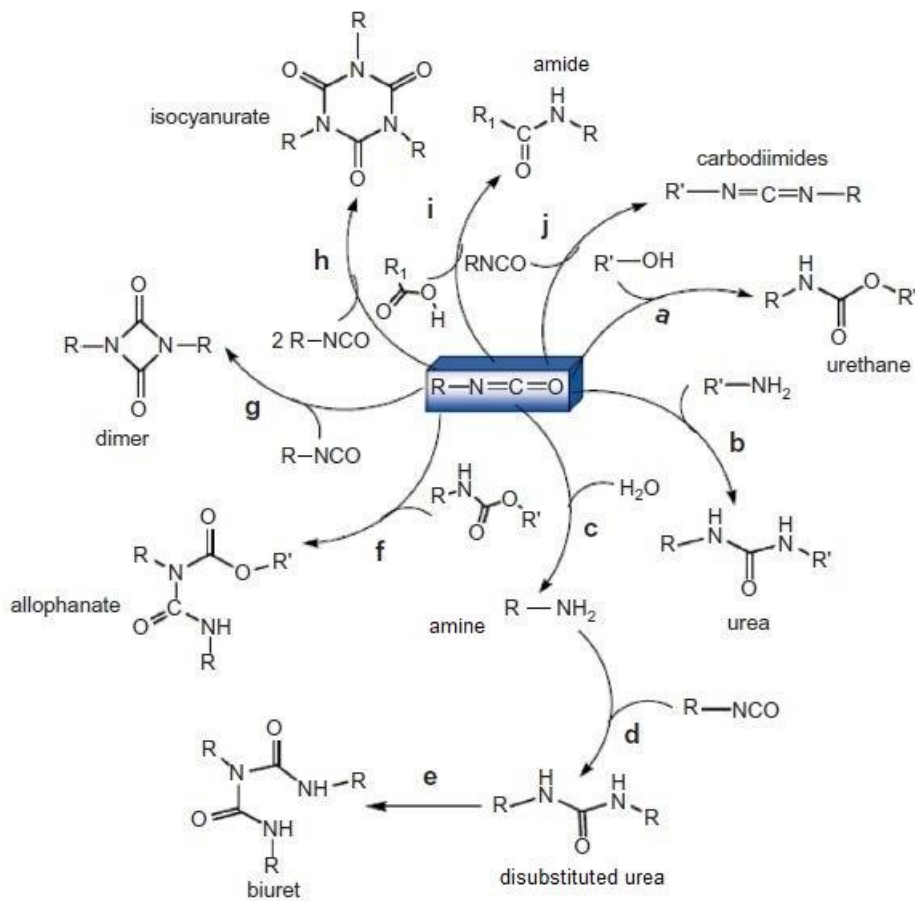
Η πυκνότητα των ηλεκτρονίων είναι υψηλότερη στο άτομο του οξυγόνου, ενώ το άτομο του άνθρακα έχει τη χαμηλότερη πυκνότητα ηλεκτρονίων. Ως άμεση συνέπεια αυτού, το άτομο του άνθρακα έχει θετικό φορτίο, το άτομο του οξυγόνου αρνητικό και το άτομο του αζώτου ένα ενδιάμεσο αρνητικό φορτίο. Η αντίδραση των ισοκυανικών ενώσεων με ενώσεις (HXR) που περιέχουν δραστικά υδρογόνα, είναι στην πραγματικότητα προσθήκη στο διπλό δεσμό άνθρακα-αζώτου (**Εικόνα 1.3.15**).<sup>21</sup>



**Εικόνα 1.3.15:** Αντίδραση ισοκυανικών ενώσεων με δραστικές ενώσεις HXR.<sup>21</sup>

Το πυρηνόφιλο κέντρο των ενώσεων με δραστικά υδρογόνα (το άτομο οξυγόνου των υδροξυλομάδων ή το άτομο του αζώτου στην περίπτωση των αμινών), προσβάλλει το ηλεκτρονιόφιλο άτομο του άνθρακα και το οξυγόνο προστίθεται στο άτομο αζώτου των –NCO ομάδων. Έτσι, η απομάκρυνση των ηλεκτρονίων αυξάνουν τη δραστικότητα των ομάδων –NCO ενώ αντίθετα οι ομάδες που προσδίδουν ηλεκτρόνια μειώνουν τη δραστικότητα έναντι των δραστικών ενώσεων που περιέχουν υδρογόνα. Ακόμη, τα αρωματικά ισοκυάνια είναι πιο δραστικά από τα αλειφατικά.<sup>21</sup>

Εξαιτίας της δραστικότητας του ισοκυανίου όπως περιγράφηκε, πέρα από την κύρια αντίδραση σχηματισμού ουρεθανικών δεσμών (**Εικόνα 1.3.16 a**), πραγματοποιούνται και άλλες παράπλευρες αντιδράσεις προς σχηματισμό διάφορων ενώσεων όπως ουρία, διουρία, αμιδίου κλπ.



**Εικόνα 1.3.16:** Σχηματική αναπαράσταση των παράπλευρων αντιδράσεων μεταξύ πολυόλης και ισοκυανίου.<sup>16</sup>

Η ουρία σχηματίζεται από την αντίδραση μιας αμίνης ή νερού με ισοκυάνιο (**Εικόνα 1.3.16 b** και **d**) ενώ αν η ουρία που έχει σχηματιστεί, όταν αντιδράσει με ισοκυάνιο τότε παράγεται διουρία (**Εικόνα 1.3.16 e**). Η οποία αμίνη σχηματίζεται από την αντίδραση ισοκυανίου με νερό (**Εικόνα 1.3.16 c**). Η αντίδραση του ουρεθανικού δεσμού που έχει δημιουργηθεί με ισοκυάνιο οδηγεί στην παραγωγή μιας ένωσης ονόματι allophanate (**Εικόνα 1.3.16 f**). Στην περίπτωση που δυο ισοκυανικές ομάδες αντιδράσουν μεταξύ τους σχηματίζεται ένα διμερές ισοκυανίου (**Εικόνα 1.3.16 g**) ενώ αν τρεις ισοκυανικές ομάδες αντιδράσουν μεταξύ τους θα παραχθεί ένα τριμερές ισοκυανίου (**Εικόνα 1.3.16 h**). Ακόμη, στην περίπτωση αντίδρασης καρβοξυλικού οξέος με ισοκυάνιο παράγεται αμίδιο (**Εικόνα 1.3.16 i**) ενώ στην περίπτωση που δυο ισοκυανικές ομάδες αντιδράσουν μεταξύ τους θα παραχθεί καρβαμίδιο (**Εικόνα 1.3.16 j**) με ταυτόχρονη απελευθέρωση διοξειδίου του άνθρακα.<sup>11</sup>

Προκειμένου να περιοριστούν οι παραπάνω παράπλευρες αντιδράσεις θα πρέπει η σύνθεση πολυουρεθάνης να πραγματοποιείται κάτω από επιθυμητές συνθήκες π.χ. περιορισμένη υγρασία, αποτελεσματική γραμμομοριακή ποσότητα ισοκυανίου κλπ.

## 1.4 Ιδιότητες

Όπως αναφέρθηκε και στην Εισαγωγή, οι πολυουρεθάνες τύπου HEUR ανήκουν στην κατηγορία των πολυουρεθάνων που λειτουργούν ως τροποποιητές της ρεολογίας. Συνεπώς, είναι εύλογο να μελετηθούν μόνο οι ιδιότητες που αφορούν αυτή την κατηγορία πολυουρεθάνων και όχι γενικά.

Καθώς τα περισσότερα πηκτικά μέσα τροποποιούν τη ρεολογία και οι περισσότεροι τροποποιητές ρεολογίας πυκνώνουν σε ορισμένο βαθμό τις επιστρώσεις, αυτοί οι δυο όροι θα χρησιμοποιούνται εναλλακτικά και θα αναφέρονται συλλογικά ως TRMs (Thickeners – Rheology Modifiers). Παρόλα αυτά, η ακριβής οριοθέτηση των δυο αυτών όρων θα πραγματοποιηθεί παραθέτοντας την ακριβή ορολογία.<sup>11</sup>

Ως πηκτικό μέσο (thickener) ορίζεται οποιοδήποτε υλικό το οποίο προστίθεται σε μια επίστρωση με σκοπό την αύξηση τη συνοχή της επίστρωσης (ιξώδες μέσης διάτμησης (mid shear viscosity)). Σημείωση: Τα περισσότερα πηκτικά μέσα τροποποιούν επίσης τη ρεολογία της επίστρωσης σε ορισμένο βαθμό όταν ενσωματώνονται στην επίστρωση.<sup>11</sup>

Ως τροποποιητής ρεολογίας (rheology modifier) ορίζεται οποιοδήποτε υλικό το οποίο προστίθεται σε μια επίστρωση με στόχο την τροποποίηση ενός ή περισσότερων χαρακτηριστικών (π.χ. ιξώδες χαμηλής διάτμησης (low-shear viscosity), ιξώδες υψηλής διάτμησης (high-shear viscosity), ιξωδοελαστικότητα (visco-elasticity), θιξοτροπία (thixotropy), βαθμός απόδοσης ή χρόνος χαλάρωσης). Να σημειωθεί ότι οι περισσότεροι τροποποιητές ρεολογίας αυξάνουν τη συνοχή της επίστρωσης όταν ενσωματώνονται στην επίστρωση.<sup>11</sup>

Η ρεολογία ορίζεται κλασικά ως «η μελέτη της παραμόρφωσης και της ροής της ύλης» και λειτουργικά μπορεί να οριστεί ως η απόκριση ορισμένων υλικών υπό μορφές τάσης (stress). Προκειμένου να ποσοτικοποιηθεί η παραμόρφωση (deformation) και η ρεολογική συμπεριφορά των υλικών, θα πρέπει να οριστούν τρεις βασικοί όροι. Οι δυο πρώτοι αφορούν τη μέτρηση της παραμόρφωσης (καταπόνηση και ρυθμός καταπόνησης (strain and strain rate)) και ο τρίτος τη μέτρηση της δύναμης που απαιτείται για την παραμόρφωση ενός υλικού.<sup>11</sup>

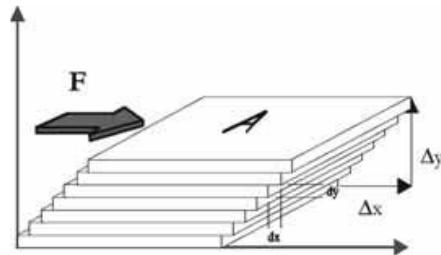
### 1.4.1 Παραμόρφωση – Καταπόνηση (Deformation – Strain)

Παραμόρφωση (ή καταπόνηση) καλείται μια αλλαγή στο σχήμα ή/και όγκο ενός υλικού όταν εφαρμόζεται τάση. Υπάρχουν δυο κύριοι τύποι παραμόρφωσης: αναστρέψιμη (ελα-



στική όπως σε ένα λάστιχο) και μη αναστρέψιμη (ανελαστική). Υπάρχει και μια τρίτη κατηγορία υλικών που έχουν ρεολογικό ενδιαφέρον, αυτά τα οποία εμφανίζουν και ελαστική και ανελαστική συμπεριφορά, όταν επιδέχονται τάση, αναλόγως, το ρυθμό ή τη διάρκεια της τάσης που εφαρμόζεται.<sup>11</sup>

Κατά τη διάρκεια ζωής μιας επίστρωσης, λαμβάνουν μέρος πολλά είδη παραμορφώσεων με κυριότερη παραμόρφωση τη διάτμηση. Η διάτμηση πραγματοποιείται όταν μια δύναμη  $F$  εφαρμόζεται στο πάνω μέρος στοιχειώδους όγκου με πάχος  $dy$ , με αποτέλεσμα την παραμόρφωση του υλικού και μετατόπιση του κατά  $dx$ . Το συνολικό πάχος ορίζεται ως  $\Delta y$  ενώ η συνολική μετατόπιση ως  $\Delta x$ . Τα παραπάνω απεικονίζονται στην παρακάτω **Εικόνα 1.4.1**.<sup>11</sup>



**Εικόνα 1.4.1:** Διαγραμματική απεικόνιση του ορισμού της διάτμησης.<sup>11</sup>

Η διάτμηση ορίζεται από το πηλίκο της συνολικής μετατόπισης  $\Delta x$  προς το συνολικό πάχος  $\Delta y$  (Εξίσωση 1.1).<sup>11</sup>

$$\gamma = \frac{\Delta x}{\Delta y} \quad (1.1)$$

Η διάσταση της διάτμησης είναι της μορφής  $L \cdot L^{-1}$  (π.χ.  $\text{cm} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), όπου  $L$  μήκος, και με απαλοιφή των μονάδων, καταλήγει η διάτμηση να είναι αδιάστατο μέγεθος.

## 1.4.2 Ρυθμός καταπόνησης

Σε αντίθεση με τα στερεά (π.χ. λάστιχο), τα ρευστά δεν έχουν τη δυνατότητα να υποστηρίξουν συνεχή παραμόρφωση ή καταπόνηση. Έτσι, προκειμένου να μετρηθεί το ιξώδες ή η αντίσταση στη ροή ενός υγρού, δεν χρησιμοποιείται ο όρος της καταπόνησης αλλά αυτός του ρυθμού καταπόνησης. Ο ρυθμός καταπόνησης αποτελεί την καταπόνηση ανά μονάδα χρόνου ή αλλιώς την παράγωγο της καταπόνησης με βάση το χρόνο, όπως φαίνεται και από την Εξίσωση 1.2.<sup>11</sup>

$$\dot{\gamma} = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{\Delta(\Delta x / \Delta y)}{\Delta t} = \frac{\Delta(\Delta x / \Delta t)}{\Delta y} = \frac{\Delta v}{\Delta y} \quad (1.2)$$

Στην περίπτωση απλής παραμόρφωσης, ο ρυθμός καταπόνησης ονομάζεται ρυθμός διάτμησης. Η διάσταση του ρυθμού διάτμησης είναι της μορφής  $L \cdot T^{-1} \cdot L^{-1}$ , όπου  $L$  μήκος και  $T$  χρόνος, (π.χ.  $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Η απαλοιφή όμως των μονάδων μήκους οδηγεί στην τελική διάσταση  $T^{-1}$  ( $\text{s}^{-1}$ ).<sup>11</sup>

### 1.4.3 Τάση

Η δύναμη που ασκείται σε ένα υλικό δημιουργεί μια κατάσταση πίεσης μέσα στο υλικό. Η τάση αυτή μπορεί να εκφραστεί σε μονάδες δύναμης ανά εμβαδόν (π.χ. dyn\*cm<sup>-2</sup>) ή ισοδύναμα ως ενέργεια ανά μονάδα όγκου (π.χ. erg\*cm<sup>-3</sup>). Ακόμη, μπορεί να εκφραστεί και σε μονάδες κατά Pa. Συσχετίζοντας τα παραπάνω με την απεικόνιση που παρουσιάζεται στην **Εικόνα 1.4.1**, η διατμητική τάση  $\sigma$  είναι η δύναμη, η οποία είναι απαραίτητη για τη διατήρηση σταθερής κίνησης της διάτμησης έναντι της αντίστασης του υγρού, προς το εμβαδόν A. Το πηλίκο αυτό περιγράφεται από την παρακάτω Εξίσωση 1.3.<sup>11</sup>

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1.3)$$

Η τάση καθορίζεται τόσο από το μέγεθος της δύναμης που ασκείται όσο και από την περιοχή που εφαρμόζεται. Όσο μικρότερο είναι το εμβαδόν της περιοχής τόσο υψηλότερη είναι η τάση που ασκείται, διατηρώντας όμως την ένταση της δύναμης.<sup>11</sup>

### 1.4.4 Ιξώδες

Το ιξώδες ενός υγρού χαρακτηρίζει την αντίσταση του στη ροή. Η αντίσταση στη ροή αποτελεί ένα μέτρο τριβής μεταξύ των μονάδων του υγρού (π.χ. των μορίων) και μπορεί να αποτελέσει και μέτρο των δυνάμεων αλληλεπίδρασης μεταξύ των μονάδων αυτών. Συνεπώς, ένα παχύρευστο υγρό (υγρό το οποίο αντιτίθεται στη ροή) μπορεί να οφείλεται στο υψηλό μοριακό του βάρος (π.χ. λιπαντικά κινητήρων) ή να έχει σχετικά χαμηλό μοριακό βάρος αλλά το υγρό στο εσωτερικό του να έχει ισχυρές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις (π.χ. δεσμοί υδρογόνου όπως στην περίπτωση των μορίων της ζάχαρης στο μέλι).<sup>11</sup>

Η αλληλεπίδραση των μορίων στη ροή, συνήθως, παρουσιάζεται με την έκλυση ενέργειας και κυρίως ως θερμότητα τριβής. Η ροή επομένως είναι μια διαδικασία με κόστος την ενέργεια, της οποίας το ιξώδες είναι μέτρο. Για την περίπτωση της διατμητικής παραμόρφωσης, το ιξώδες  $\eta$  ορίζεται ως ο λόγος της διατμητικής τάσης προς τον ρυθμό διάτμησης και ορίζεται από την Εξίσωση 1.4. Το ιξώδες, από τα παραπάνω, είναι επομένως η ενέργεια ανά μονάδα όγκου που απαιτείται για την επίτευξη της κλίσης μιας ταχύτητας.<sup>11</sup>

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (1.4)$$

Η μονάδα μέτρησης του ιξώδους αποτελεί το Poise (P)/Centipoise(Cp) ή το γινόμενο Pa\*s και mPa\*s αντίστοιχα.<sup>11</sup>

### 1.4.5 Μέτρο διάτμησης (Modulus)

Τα υλικά όταν υποβάλλονται σε μια εφαρμοζόμενη τάση τότε παραμορφώνονται ή υποβάλλονται σε μια πίεση. Για ιδανικά υλικά κατά Hooke, η πίεση αυτή που δέχονται τα υλικά είναι ανάλογη της τάσης που εφαρμόζεται. Το μέτρο διάτμησης αποτελεί τη σταθερά που συνδέει την πίεση με τη εφαρμοζόμενη τάση και δίνεται από την Εξίσωση 1.5.<sup>11</sup>

$$G = \frac{\sigma}{\gamma} \quad (1.5)$$

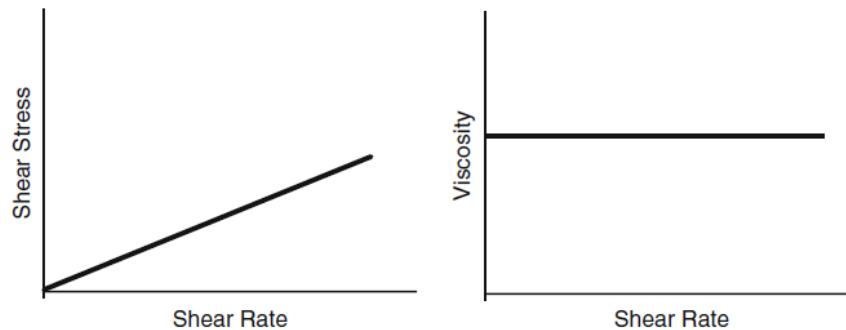
όπου το μέτρο διάτμησης  $G$  είναι ίσο με το λόγο της διατμητικής τάσης προς την παραμόρφωση. Τα περισσότερα πολυμερικά υλικά καθώς και οι επιστρώσεις ανήκουν στα υλικά που δεν ακολουθούν τη γραμμική συνθήκη κατά Hooke, δηλαδή το μέτρο  $G$  δεν είναι σταθερό με βάση το υλικό αλλά εξαρτάται από το ρυθμό και την έκταση της παραμόρφωσης. Το μέτρο  $G$  εκφράζεται σε μονάδες  $\text{dyne} \cdot \text{cm}^{-2}$  ή  $\text{Pa}$ .<sup>11</sup>

Πέρα όμως από τα βασικά μεγέθη που προαναφέρθηκαν και χαρακτηρίζουν τις ιδιότητες των υγρών, θα πρέπει να αναφερθούν και οι κατηγορίες των υγρών, οι οποίες παράγονται από το χαρακτηρισμό των υγρών με βάση τα μεγέθη αυτά.

Οι δυο κύριες κατηγορίες που κατατάσσονται τα υγρά είναι τα Νευτωνικά και τα Μη Νευτωνικά.

### 1.4.6 Νευτωνικά υγρά

Νευτωνικά υγρά καλούνται τα υγρά τα οποία παρουσιάζουν συμπεριφορά όπως αυτή που παρουσιάζεται στα παρακάτω διαγράμματα της **Εικόνα 1.4.2**.<sup>22</sup>



**Εικόνα 1.4.2:** Νευτωνική συμπεριφορά υγρού.<sup>22</sup>

Ένα διάγραμμα της διατμητικής τάσης έναντι του ρυθμού διάτμησης αποδίδει μια ευθεία γραμμή με κλίση ίση με το ιξώδες. Ενώ το ιξώδες έναντι του ρυθμού διάτμησης αποδίδει μια οριζόντια γραμμή καθώς το ιξώδες είναι ανεξάρτητο του ρυθμού διάτμησης. Η παραπάνω συμπεριφορά περιγράφεται και από την Εξίσωση 1.4.

$$\sigma = \eta * \dot{\gamma}$$

Η εξίσωση αυτή αποτελεί την απλούστερη έκφραση από την οποία μπορεί κάποιος να προβλέψει τις ρεολογικές ιδιότητες ενός υγρού στο οποίο εφαρμόζεται μια δεδομένη τάση.

Ρευστά που ακολουθούν τη σχέση αυτή σε ένα εύρος του ρυθμού διάτμησης χαρακτηρίζονται ως Νευτονικά σε αυτό το εύρος. Το ιξώδες των Νευτωνικών υγρών αποτελεί μια σταθερά υλικού και εξαρτάται μόνο από τις θερμοδυναμικές μεταβλητές όπως είναι η θερμοκρασία, η πίεση και η συγκέντρωση. Η μέτρηση του ιξώδους σε ένα δεδομένο ρυθμό διάτμησης ή διατμητική τάση, καθιστά δεδομένο το ιξώδες υπό όλες τις συνθήκες παραμόρφωσης.<sup>11</sup>

### 1.4.7 Μη Νευτωνικά υγρά

Μη Νευτωνικά υγρά ονομάζονται τα υγρά που δεν ακολουθούν το νόμο του Νεύτωνα όσον αφορά το ιξώδες όπως περιγράφηκε προηγουμένως. Σε αυτή την περίπτωση το ιξώδες ποικίλει ανάλογα με το ρυθμό διάτμησης και ως εκ τούτου μια μόνο μέτρηση δεν αρκεί για να περιγραφούν οι ρεολογικές ιδιότητες του υγρού.

Τα Μη Νευτωνικά ρευστά μπορούν να ενταχθούν στις εξής κατηγορίες:

- Ανεξάρτητα από το χρόνο (time independent)
  - Ιξωδοπλαστικά (Viscoplastic ή Bingham behavior)
  - Ψευδοπλαστικά (Pseudoplastic)
  - Διασταλτικά (Dilatant)
- Εξαρτώμενα από το χρόνο (time dependent)
  - Θιξοτροπικά (Thixotropic)
  - Ρεοπηκτικά (Rheopectic)
- Ιξωδοελαστικά (Viscoelastic)

Ο συνηθέστερος τύπος Μη Νευτωνικών ρευστών τα οποία είναι ανεξάρτητα του χρόνου είναι τα ψευδοπλαστικά ή αλλιώς υγρά που εμφανίζουν μια συμπεριφορά αραίωσης διάτμησης (shear thinning) και χαρακτηρίζονται από μείωση του ιξώδους με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης όπως παρουσιάζεται και στην **Εικόνα 1.4.5**. Τόσο σε πολύ χαμηλούς όσο και σε πολύ υψηλούς ρυθμούς διάτμησης, τα περισσότερα διαλύματα πολυμερών εμφανίζουν Νευτωνική συμπεριφορά. Αυτό γίνεται αντιληπτό στην **Εικόνα 1.4.4** στην οποία οι γραφικές παραστάσεις των ψευδοπλαστικών ρευστών τείνουν να γίνουν ευθείες γραμμές.<sup>11</sup>

Συνεπώς, η συμπεριφορά αυτή της αραίωσης διάτμησης συνεπάγεται στο ότι η αύξηση του ρυθμού διάτμησης προκαλεί μια δομική αλλαγή στο ρευστό που του επιτρέπει να ρέει περισσότερο αποτελεσματικά και κατά συνέπεια να αποβάλλεται λιγότερη ενέργεια.<sup>11</sup>

Τέλος, η συμπεριφορά αυτή περιγράφεται από την παρακάτω Εξίσωση 1.6:

$$\sigma = K * \dot{\gamma}^n \quad (1.6)$$

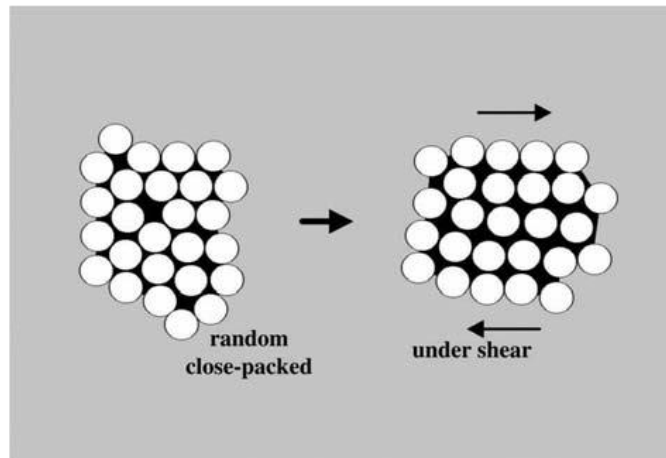
Η εξίσωση αυτή είναι γνωστή ως power law ή μοντέλο Ostwald-de Waele και μας δίνει τη συσχέτιση της τάσης με το ρυθμό διάτμησης. Το  $K$  αποτελεί μια σταθερά που έχει αντικαταστήσει το συντελεστή ιξώδους. Αυτή η αντικατάσταση του  $K$  θεωρείται απαραίτητη καθώς ο εκθέτης  $n$  μπορεί να είναι διάφορος της μονάδας, Ο εκθέτης  $n$  έχει ονομαστεί και ως «δείκτης ροής» καθώς η τιμή του χαρακτηρίζει την εξάρτηση του ιξώδους από το ρυθμό διάτμησης. Στην περίπτωση των ψευδοπλαστικών ρευστών, ο δείκτης αυτός παίρνει τιμές μικρότερες του 1 ( $n < 1$ ).<sup>11</sup>

Στην περίπτωση που διαιρέσουμε την Εξίσωση 1.6 με το ιξώδες  $\eta$ , λαμβάνουμε την παρακάτω Εξίσωση 1.7:

$$\eta = K * \dot{\gamma}^{n-1} \quad (1.7)$$

Η οποία σχέση αυτή, μας δίνει τη συσχέτιση του ιξώδους με το ρυθμό διάτμησης.

Τα διασταλτικά υγρά είναι παρόμοια με τα ψευδοπλαστικά συστήματα με αντίθεση ότι το ιξώδες αυξάνεται με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης, όπως παρουσιάζεται και την **Εικόνα 1.4.5**. Αυτός ο τύπος συμπεριφοράς του υγρού παρατηρήθηκε σε μείγματα στα οποία καθώς αυξανόταν η κίνηση τους, αυξανόταν ο εσωτερικός όγκος ανάμεσα στα σωματίδια με αποτέλεσμα να αυξάνεται η αντίσταση στη ροή. Αυτή η συμπεριφορά παρουσιάζεται στην παρακάτω **Εικόνα 1.4.3**.<sup>11</sup>



**Εικόνα 1.4.3:** Η διασταλτική συμπεριφορά αποτελεί την αύξηση του όγκου του μείγματος υπό την επιβολή ρυθμού διάτμησης.<sup>11</sup>

Τα διασταλτικά ρευστά εκφράζονται επίσης από τις Εξισώσεις 1.6 και 1.7, όπου ο εκθέτης  $n$  λαμβάνει τιμές μεγαλύτερες της μονάδας ( $n > 1$ ).<sup>11</sup>

Τέλος, στην τελευταία κατηγορία των υγρών τα οποία είναι ανεξάρτητα του χρόνου ανήκουν τα ιξωδοπλαστικά υγρά. Αυτός ο τύπος των ρευστών χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη μιας αρχικής τάσης απόδοσης (yield stress)  $\sigma_0$ , η οποία θα πρέπει να ξεπεραστεί προκειμένου το ρευστό να παραμορφωθεί ή να αρχίσει να ρέει. Αντίθετα, ένα τέτοιο υλικό θα παραμορφώνεται ελαστικά (ή θα αρχίσει να ρέει μαζικά σαν ένα άκαμπτο σώμα) όταν η τάση που θα εφαρμοστεί εξωτερικά θα είναι μικρότερη της τάσης απόδοσης  $\sigma_0$ . Μόλις η

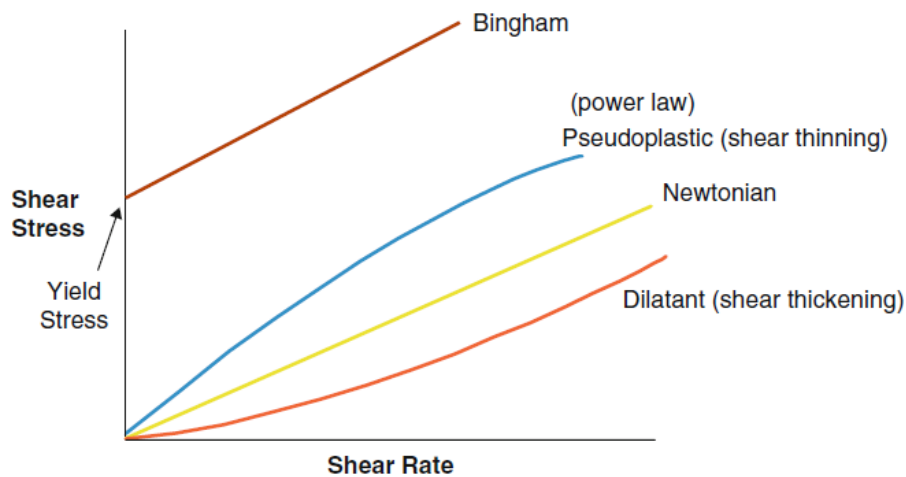
τάση υπερβεί αυτή την τιμή, τότε η καμπύλη ροής μπορεί να είναι γραμμική ή μη γραμμική αλλά δεν θα διέρχεται από την τομή των αξόνων. Ως εκ τούτου, σε περίπτωση έλλειψης επιφανειακής τάσης, το υλικό δεν θα ισοπεδωθεί (κατακαθίσει) υπό την επήρεια της βαρύτητας προκειμένου να δημιουργηθεί μια επίπεδη επιφάνεια.<sup>11</sup>

Η συμπεριφορά αυτή προσομοιάζεται από την παρακάτω Εξίσωση 1.8, η οποία ονομάζεται κιόλας εξίσωση Bingham.<sup>11</sup>

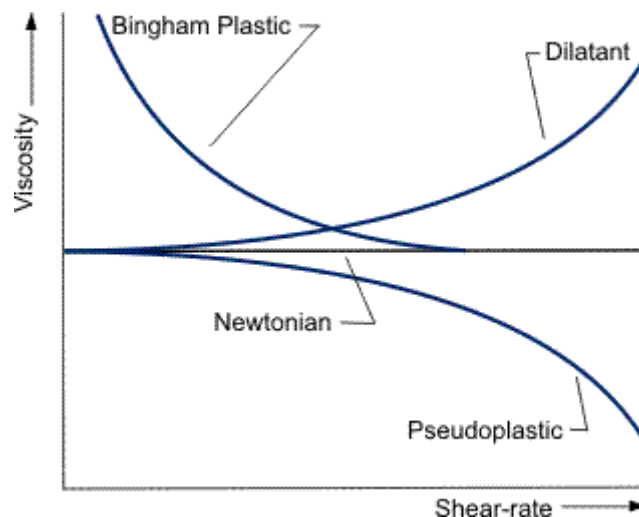
$$\sigma = \sigma_0 + \eta_p * \dot{\gamma} \quad (1.8)$$

Η παραπάνω εξίσωση αναφέρει ότι πάνω από την τάση απόδοσης  $\sigma_0$ , η διατμητική τάση (μείον την τάση απόδοσης  $\sigma_0$ ) είναι άμεσα ανάλογη με το ρυθμό διάτμησης. Συνήθως, λόγω της γραμμικότητας αυτής δημιουργείται μια παρανόηση με την αντίστοιχη σχέση που εκφράζει τα Νευτωνικά υγρά.<sup>11</sup>

Οι παραπάνω κατηγορίες των ανεξάρτητων από το χρόνο ρευστών παρουσιάζονται συγκριτικά στις παρακάτω εικόνες.



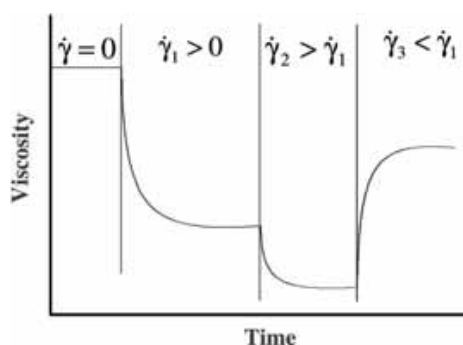
Εικόνα 1.4.4: Μη Νευτωνικά ρευστά ανεξάρτητα του χρόνου.<sup>22</sup>



*Εικόνα 1.4.5: Μη Νευτωνικά ρευστά ανεξάρτητα του χρόνου (ιξώδες vs ρυθμός διάτμησης).<sup>23</sup>*

Η ρεολογική συμπεριφορά πολλών σημαντικών βιομηχανικών υλικών δεν μπορεί να περιγραφεί με μια απλή ρεολογική εξίσωση όπως οι Εξισώσεις 1.6 ή 1.7. Στην πράξη, το ιξώδες μπορεί να εξαρτάται όχι μόνο από το ρυθμό διάτμησης αλλά και από το χρόνο για τον οποίο έχει υποστεί διάτμηση. Για παράδειγμα, σε ορισμένα υλικά όπως το αιώρημα πετονίτη-νερού, το ιξώδες τους μειώνεται αν ασκηθεί μια τάση έπειτα από μια μεγάλη περίοδο χαλάρωσης.<sup>11</sup>

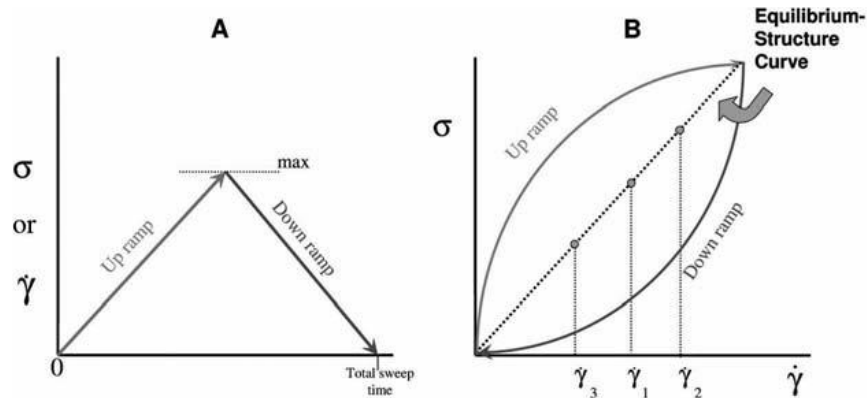
Η πιο συνηθισμένη συμπεριφορά που συναντάται στις επιστρώσεις είναι αυτή της εξαρτώμενης από το χρόνο αραιώση διάτμησης (time-dependent shear thinning) ή θιξοτροπίας. Για σταθερό ρυθμό διάτμησης και σταθερή θερμοκρασία, το ιξώδες των θιξοτροπικών ρευστών θα μειωθεί έως ότου τελικά φτάσει μια σταθερή τελική τιμή που αντιπροσωπεύει την κατάσταση ισορροπίας. Στην περίπτωση που ο ρυθμός διάτμησης μεταβληθεί, το ιξώδες θα πλησιάσει μια νέα τιμή με χαρακτηριστική τιμή. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να παρασταθεί στο διάγραμμα της **Εικόνα 1.4.6**, παρουσιάζοντας τον τρόπο αλλαγής του ιξώδους για ένα σύστημα που εξαρτάται από το χρόνο όταν ο ρυθμός διάτμησης αλλάζει σταδιακά.<sup>11</sup>



*Εικόνα 1.4.6: Ρεολογική συμπεριφορά ρευστών εξαρτώμενη από το χρόνο.<sup>11</sup>*

Αρχικά, ο ρυθμός διάτμησης είναι μηδέν ( $\dot{\gamma} = 0$ ) και το ιξώδες αντιστοιχεί σε μια υψηλή τιμή για το θιξοτροπικό σύστημα. Εάν ο ρυθμός διάτμησης που επιβάλλεται στο σύστημα είναι μεγαλύτερος του μηδέν ( $\dot{\gamma}_1 > 0$ ), τότε το ιξώδες μειώνεται εκθετικά, καταλήγοντας σε μια σταθερή τιμή. Περαιτέρω αύξηση του ρυθμού διάτμησης ( $\dot{\gamma}_2 > \dot{\gamma}_1$ ) οδηγεί σε μείωση του ιξώδους. Ενώ, μείωση του ρυθμού διάτμησης ( $\dot{\gamma}_3 < \dot{\gamma}_1$ ), οδηγεί σε εκθετική αύξηση του ιξώδους και επίτευξη υψηλότερου σημείου ισορροπίας.<sup>11</sup>

Στην περίπτωση όμως που η αύξηση ή μείωση του ρυθμού διάτμησης δεν ήταν σταδιακή αλλά αυξανόταν ή αντίστοιχα μειωνόταν γραμμικά (ή λογαριθμικά) σε μια καθορισμένη περίοδο (**Εικόνα 1.4.7 A**), τότε θα οδηγούμασταν στη δημιουργία ενός βρόγχου (**Εικόνα 1.4.7 B**) που ονομάζεται θιξοτροπικός βρόγχος. Η διχοτόμηση του βρόγχου αυτού μας δίνει την καμπύλη ισορροπίας που δημιουργείται από τα δεδομένα που έχουν παραληφθεί πραγματοποιώντας τη διαδικασία που παρουσιάζεται στην παραπάνω **Εικόνα 1.4.6**.<sup>11</sup>

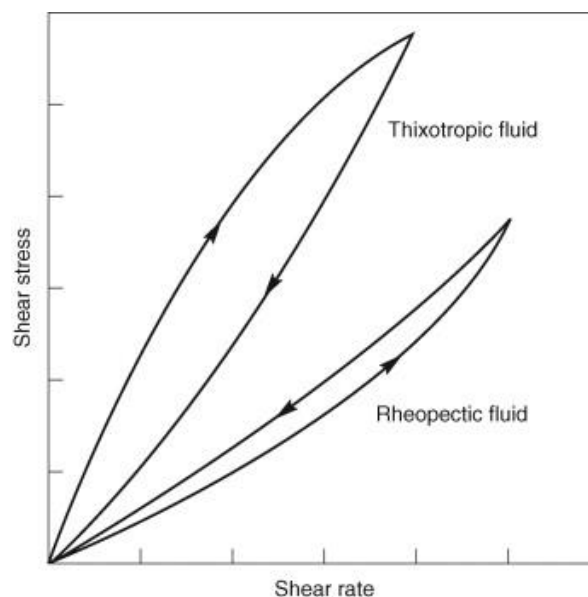


**Εικόνα 1.4.7:** Πείραμα γραμμικής αυξομείωσης ρυθμού διάτμησης/διατμητικής τάσης.<sup>11</sup>

Η ανάλογη εξαρτώμενη από το χρόνο συμπεριφορά για υλικά πύκνωσης διάτμησης (time-dependent shear thickening) ονομάζεται ρεοπηκτική συμπεριφορά ή αλλιώς αντι-θιξοτροπία (antithixotropy).<sup>11</sup>

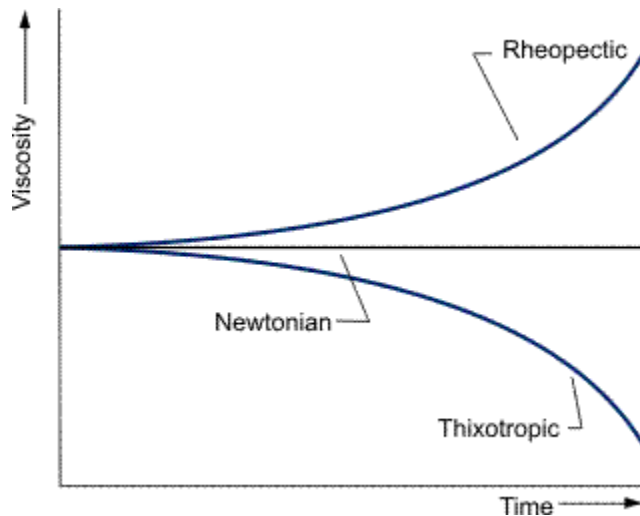
Τα υγρά για τα οποία το ιξώδες (ή η αντίστοιχη διατμητική τάση) αυξάνεται με το χρόνο που διαρκεί η διάτμηση ονομάζονται ρεοπηκτικά υγρά. Και σε αυτή την περίπτωση εμφανίζονται φαινόμενα υστέρησης στην καμπύλη ροής αλλά σε αντίθεση με τα θιξοτροπικά υγρά, η καμπύλη αντιστρέφεται όπως παρουσιάζεται και στην παρακάτω **Εικόνα 1.4.8**. Ορισμένα παραδείγματα υλικών που ανήκουν στην κατηγορία αυτή είναι τα μείγματα γύψου αλλά και τα μελάνια εκτύπωσης.<sup>11</sup>

Τέλος, στις παρακάτω **Εικόνα 1.4.8** και **Εικόνα 1.4.9** εμφανίζονται συγκριτικά οι συμπεριφορές των θιξοτροπικών και των ρεοπηκτικών ρευστών.



**Εικόνα 1.4.8:** Σχηματική συμπεριφορά διατμητικής τάσης – ρυθμού διάτμησης για εξαρτώμενη από το χρόνο συμπεριφορά ρευστού.<sup>11</sup>





**Εικόνα 1.4.9:** Μη Νευτωνικά ρευστά εξαρτημένα του χρόνου (ιζώδες vs χρόνου).<sup>23</sup>

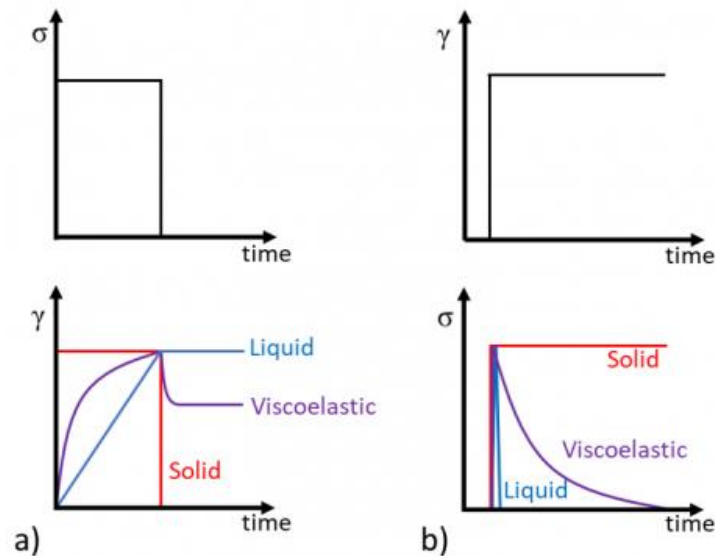
Στην τελευταία κατηγορία των Μη Νευτωνικών ρευστών υπάγονται τα ρευστά που χαρακτηρίζονται από ιζωδοελαστική συμπεριφορά.

Στην ιδανική ιζώδη ροή, όλη η εισερχόμενη ενέργεια μετατρέπεται σε θερμότητα ή κινητική ενέργεια και δεν αποθηκεύεται κανένα μέρος αυτής. Επομένως, η ιζώδης ροή οδηγεί σε μια μη αναστρέψιμη παραμόρφωση. Τα Νευτωνικά υγρά παρουσιάζουν ουσιαστικά μια ιδανική ιζώδη συμπεριφορά, η οποία ονομάζεται επίσης και ανελαστική συμπεριφορά) σε ένα ευρύ φάσμα διαφόρων τιμών ρυθμού παραμόρφωσης. Για ιδανικά ελαστικά υλικά, που ακολουθούν τον κανόνα του Hooke, όλη η ενέργεια παραμόρφωσης αποθηκεύεται, όπως για παράδειγμα σε ένα τεντωμένο λάστιχο. Συνεπώς, η ελαστική παραμόρφωση δεν είναι μόνιμη, αλλά στην πραγματικότητα είναι πλήρως αντιστρέψιμη. Τα πραγματικά υλικά μπορούν να εμφανίσουν ένα μείγμα από ελαστική και ιζώδη συμπεριφορά σε διάφορους βαθμούς. Συνεπώς, σε αυτά τα υλικά εφαρμόζεται ο όρος ιζωδοελαστικά υλικά. Παρόλα αυτά, δεν σημαίνει πως όλα τα Μη Νευτωνικά ρευστά παρουσιάζουν σε ένα βαθμό ελαστική συμπεριφορά, αλλά τα περισσότερα. Σημαντική ελαστική συμπεριφορά υποδηλώνει την παρουσία δικτύων σύνδεσης ή και ύπαρξης μικροδομών. Δηλαδή, οι στοιχειώδεις μονάδες ροής (π.χ. μόρια) συνδέονται μεταξύ τους σε ένα βαθμό με αποτέλεσμα ο χρόνος χαλάρωσης του υλικού να είναι μετρήσιμος. Αυτή η συμπεριφορά της αποικοδόμησης και της ανοικοδόμησης που συμβαίνει κατά τη διάρκεια εφαρμογής των επιστρώσεων, μπορεί να έχει σημαντικές συνέπειες στις διάφορες εφαρμογές.<sup>11</sup>

Στην περίπτωση (a) της **Εικόνα 1.4.10** μελετάται η ανάκτηση ερπυσμού του υλικού (creep recovery), η οποία είναι ο ρυθμός μείωσης της παραμόρφωσης που συμβαίνει όταν αφαιρείται η διατμητική τάση που έχει ασκηθεί στο υλικό. Κατά τη διάρκεια του πειράματος, το υγρό υπόκειται σε μια σταθερή διατμητική τάση  $\sigma$ , η οποία στη συνέχεια αφαιρείται, και μελετάται η παραμόρφωση  $\gamma$ .<sup>24</sup>

Στην περίπτωση (b) της **Εικόνα 1.4.10** μελετάται η βηματική εφαρμογή καταπόνησης (step strain). Το υγρό υποβάλλεται σε στιγμιαία καταπόνηση  $\gamma$ , η οποία διατηρείται σταθερή και καταγράφεται η διατμητική τάση  $\sigma$  συναρτήσει του χρόνου. Όσον αφορά τον ερπυσμό του

υλικού, το αποτέλεσμα της βηματικής εφαρμογής καταπόνησης εξαρτάται από το είδος του ρευστού.<sup>24</sup>



**Εικόνα 1.4.10:** Ιξωδοελαστική συμπεριφορά στην περίπτωση εφαρμογής σταθερής διαμητικής τάσης (a) και βηματικής καταπόνησης (b).<sup>24</sup>

Συνεπώς, έχοντας εξετάσει τις παραπάνω κατηγορίες των ρευστών, στην περίπτωση των επιστρώσεων αναλόγως το επιθυμητό ρεολογικό προφίλ που επιθυμούμε να έχει το ρευστό, εφαρμόζεται και διαφορετικός τρόπος επίστρωσης, όπως παρουσιάζεται εν συντομία στην παρακάτω **Εικόνα 1.4.11**.

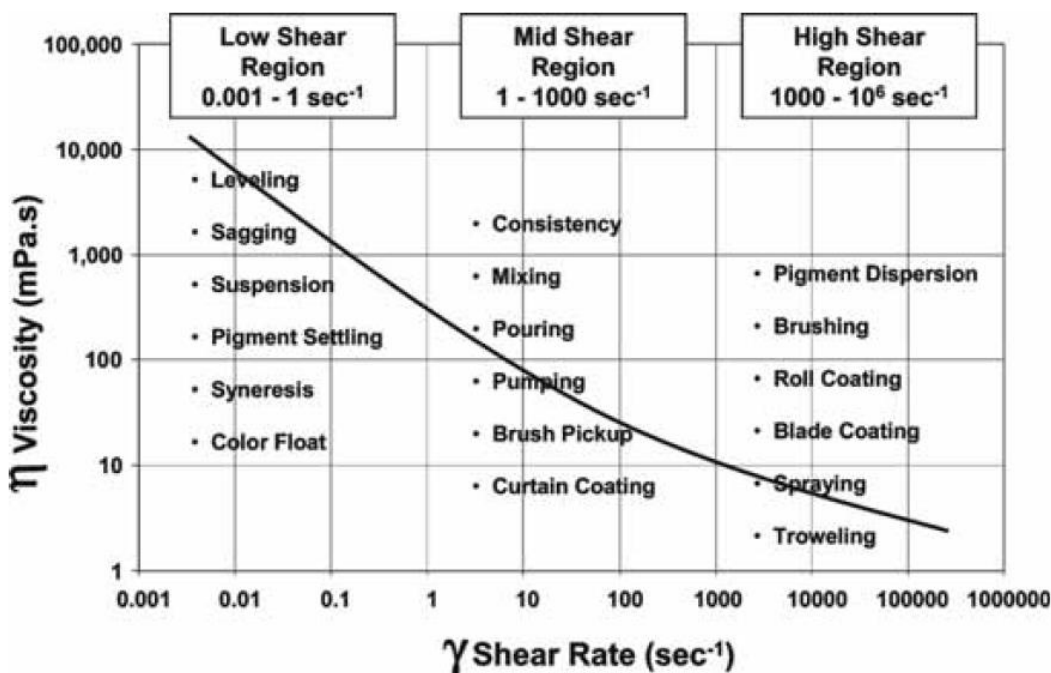


*Εικόνα 1.4.11: Τεχνικές εφαρμογής επιστρώσεων και αντίστοιχα ρεολογικά προφίλ.<sup>25</sup>*

Σχεδόν όλες οι υδατοδιαλυτές επιστρώσεις (waterborne coatings) είναι ρευστά με συμπεριφορά αραίωσης διάτμησης. Δηλαδή το ιξώδες της επίστρωσης μειώνεται με αύξηση του ρυθμού διάτμησης. Ορισμένες διεργασίες επίστρωσης λειτουργούν σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης (low shear rates) ενώ άλλες λειτουργούν σε μέτριους (mid shear rates) ή σε υψηλούς ρυθμούς διάτμησης (high shear rates). Συνεπώς, το ρεολογικό προφίλ της υγρής επίστρωσης καθορίζει και την απόδοση πολλών διαδικασιών επίστρωσης.<sup>11</sup>

Τα περισσότερα φαινόμενα επίστρωσης χαμηλού, μεσαίου και υψηλού ρυθμού διάτμησης περιλαμβάνουν διατμητική ροή που χαρακτηρίζεται ως στρωτή ροή καθώς στην τυρβώδη ροή τα μοντέλα προσομοίωσης αποτυγχάνουν. Όσον αφορά τις βαφές και τις επιστρώσεις είναι χρήσιμο να προσδιοριστεί το ιξώδες σε διάφορους ρυθμούς διάτμησης προκειμένου να γίνει παρουσίαση ενός πλήρους ρεολογικού προφίλ, όπως αυτό παρουσιάζεται στην **Εικόνα 1.4.12**. Τα ρεολογικά προφίλ αυτά χωρίζονται στις εξής τρεις περιοχές ρυθμού διάτμησης:<sup>11</sup>

1. Ρευστό σε κατάσταση ηρεμίας (fluid at rest)
2. Ρευστό κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας (fluid during processing)
3. Ρευστό κατά τη διάρκεια εφαρμογής (fluid during application)

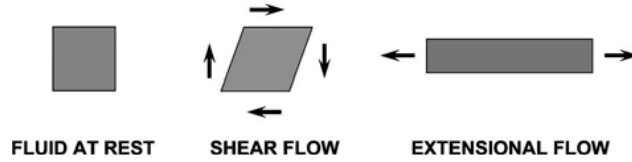


*Εικόνα 1.4.12: Τρεις περιοχές ρυθμού διάτμησης και σχετικές ιδιότητες επιστρώσεων.<sup>11</sup>*

Εκτός από την απλή διατμητική ροή που περιγράφηκε που επιτυγχάνεται κατά τη διάρκεια της ανάμιξης και της εφαρμογής των επιστρώσεων, ένα ακόμα είδος ροής μπορεί να σχηματιστεί. Αυτό το είδος ροής ονομάζεται επιμήκη (εκτατική) ροή και μπορεί να προκληθεί

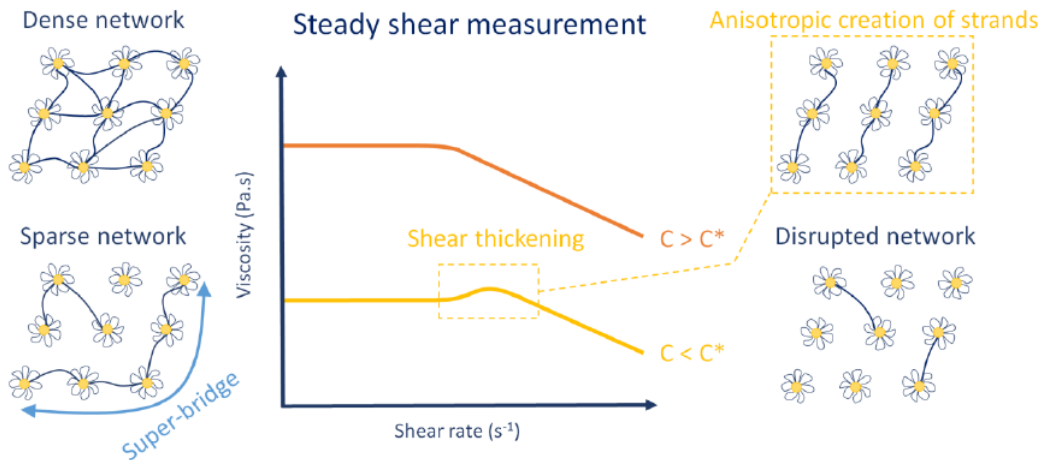
κατά τη διάρκεια της εφαρμογής της επίστρωσης με μορφή ψεκασμού, ρολού ή σπάτου-  
λας.<sup>11</sup>

Στην παρακάτω **Εικόνα 1.4.13** παρουσιάζονται οι δυο τύποι ροής που αναφέρθηκαν που έχουν εφαρμογή στις επιστρώσεις.



**Εικόνα 1.4.13:** Τύποι ροής στην ρεολογία των επιστρώσεων.<sup>11</sup>

Όσον αφορά τις πολυουρεθάνες HEUR, όταν είναι διαλυμένες σε κάποιο διάλυμα, οι ρεολογικές τους ιδιότητες εξαρτώνται από τις ενδομοριακές και διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υδρόφοβων ομάδων. Αναλόγως με τη συγκέντρωση του πολυμερούς, σχηματίζονται μικκύλια σε σχήμα ανθών, όπως στην **Εικόνα 1.2.2**, ή ένα δίκτυο μέσω των αλυσίδων του HEUR που συνδέουν δυο διαφορετικούς πυρήνες μικκυλίων. Αυτές οι συνδέσεις ονομάζονται συχνά υπερ-γέφυρες (super-bridges). Οι ρεολογικές ιδιότητες τέτοιων συνδετικών πολυμερών προκύπτουν από το σχηματισμό αυτών των συνδέσεων και των χαρακτηριστικών του δικτύου αυτού. Ανάλογα με την πυκνότητα του δικτύου, το χρόνο χαλάρωσης και τη συγκέντρωση του πολυμερούς λαμβάνονται διαφορετικά ρεολογικά προφίλ. Τα δίκτυα των HEUR παρουσίασαν τη γραμμική ιξωδοελαστικότητα ενός μοντέλου Maxwell αλλά η μη γραμμική ελαστικότητα είναι πιο περίπλοκη για να εξηγηθεί. Πράγματι, σε πολλά συστήματα παρουσιάστηκε πύκνωση διάτμησης σε μέσους ρυθμούς διάτμησης ακολουθούμενο από αραιώση διάτμησης σε υψηλούς ρυθμούς διάτμησης, ενώ σε άλλα συστήματα παρατηρήθηκε μόνο αραιώση διάτμησης. Το παραπάνω γίνεται κατανοητό σε συνεργασία με το διάγραμμα που παρουσιάζεται στην παρακάτω **Εικόνα 1.4.14**.<sup>3</sup>



**Εικόνα 1.4.14:** Μοντέλο δομής του δικτύου HEUR ανάλογα με τη συγκέντρωση και το ρυθμό διάτμησης.<sup>3</sup>

Η συμπεριφορά της αραιώσης διάτμησης του δικτύου μοντελοποιήθηκε από τους Tanaka και Edwards το 1992. Η μη γραμμική συμπεριφορά της αραιώσης διάτμησης των HEUR

σε μορφή διαλύματος εξηγείται από τη διάσπαση του δικτύου που προκαλείται λόγω διάτμησης και τη μετατροπή των υπερ-γεφυρών σε υπερ-βρόγχους (super-loops) οδηγώντας στη μείωση του ιξώδους του διαλύματος. Ωστόσο, αυτή η μη γραμμική συμπεριφορά δεν εξηγείται από το μοντέλο των Tanaka-Edwards. Παρόλα αυτά, έχουν υπάρξει και μετέπειτες προσπάθειες κατανόησης και πρόβλεψης της συμπεριφοράς αυτής χωρίς όμως να υπάρξουν επιτυχή αποτελέσματα.<sup>3</sup>

Στον αντίποδα, έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες οι οποίες έχουν εξηγήσει την εμφάνιση της συμπεριφοράς της διατμητικής πύκνωσης λόγω της πεπερασμένης επέκτασης της μη γραμμικής ελαστικότητας ή/και του σχηματιζόμενου λόγω διάτμησης δικτύου. Από την άλλη μεριά οι Watanabe et al σύνδεσαν την πάχυνση με μια νέα προσέγγιση που λαμβάνει υπόψη την ανισοτροπία του δικτύου. Πράγματι, το μοντέλο αυτό έδειξε ότι η πάχυνση μπορεί να προκύψει από τη σύνδεση λόγω διάτμησης του δικτύου HEUR. Επιπλέον, τόνισαν ότι τα δίκτυα HEUR έχουν δυο περιπτώσεις συγκεντρώσεων, για  $C < C^*$  και  $C > C^*$ , όπου  $C^*$  είναι η συγκέντρωση στην οποία παρουσιάζεται αυτή η μεταβολή. Σε χαμηλή συγκέντρωση ( $C < C^*$ ), δηλαδή κάτω από 4% w/w για την πολυουρεθάνη HEUR που μελετήθηκε, ελήφθη αραιό δίκτυο που αποτελούταν από μικκύλια και υπερ-γέφυρες (**Εικόνα 1.4.14**). Οι ρεολογικές ιδιότητες ενός τέτοιου δικτύου επηρεάστηκαν από την ανοικοδόμηση/αποικοδόμηση των υδρόφιλων τμημάτων προς σχηματισμό μικκυλίων και υπερ-γεφυρών. Ακόμη, το δίκτυο ήταν ευαίσθητο στην ανισοτροπία της χωρικής κατανομής των μικκυλίων και ως εκ τούτου παρατηρήθηκε συμπεριφορά διατμητικής πύκνωσης και έντονη εξάρτηση από το μέτρο διάτμησης  $G$  και το χρόνο χαλάρωσης. Αντιθέτως, σε συγκέντρωση άνω των 4% w/w ( $C > C^*$ ) αποκτήθηκε ένα πιο ομοιόμορφο και δομημένο δίκτυο. Τα μικκύλια συνδέθηκαν μεταξύ τους με μια μόνο αλυσίδα HEUR και δεν παρατηρήθηκαν ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις. Έτσι, το μέτρο διάτμησης  $G$  και ο χρόνος χαλάρωσης εξαρτώνται λιγότερο από τη συγκέντρωση του πολυμερούς. Επιπλέον, ήταν λιγότερο ευαίσθητο στην ανισοτροπία της χωρικής κατανομής των πυρήνων των μικκυλίων και οπότε δεν παρατηρήθηκε φαινόμενο πάχυνσης. Όλα αυτά τα διαφορετικά μοντέλα αφορούν καθαρά υδατικά διαλύματα HEUR ενώ είναι πολύ πιο ασαφές όταν χρησιμοποιείται λατέξ για την παραγωγή των διαλυμάτων HEUR.<sup>3</sup>

Σε αντίθεση με τη θεωρητική προσέγγιση που αναλύθηκε νωρίτερα, οι Barmar et al μελέτησαν τη συμπεριφορά του ιξώδους συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης για δομές HEUR διαφορετικών συγκεντρώσεων.

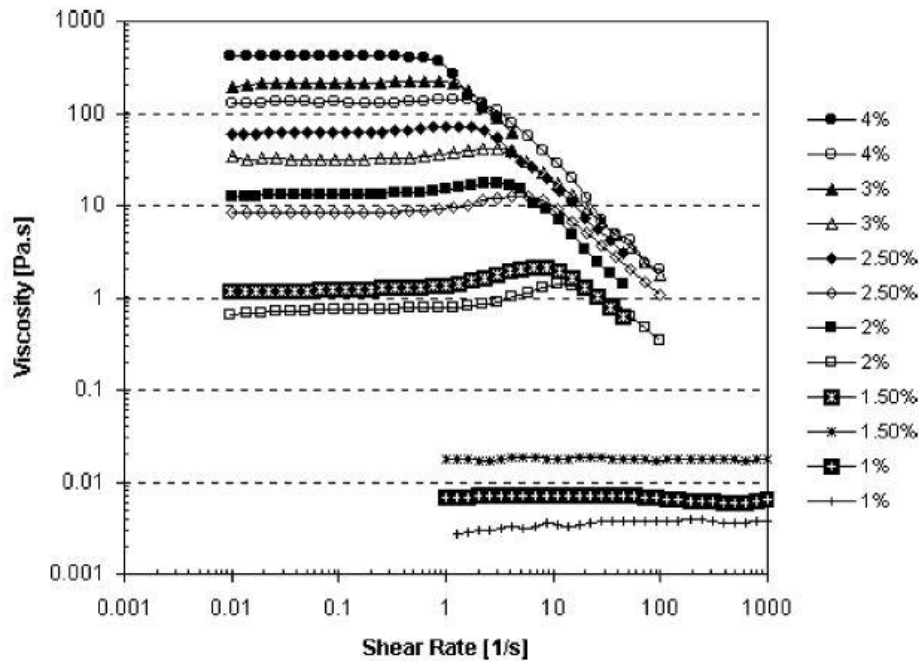
Συγκεκριμένα, οι Barmar et al συνέθεσαν δομές S-G HEUR από αντίδραση σταδιακού πολυμερισμού PEG με μοριακό βάρος  $M_n=6000$  g/mol με συγκεκριμένη ποσότητα διισοκυανίου δικυκλοεξυλομεθανίου  $H_{12}MDI$ . Τα μοριακά βάρη των προπολυμερών ρυθμίστηκαν επιλέγοντας την κατάλληλη γραμμομοριακή αναλογία των αντιδρώντων. Εν συνεχεία, για την πρώτη σειρά HEUR οι ελεύθερες άκρες ισοκυανίου των προπολυμερών αντέδρασαν με κετυλική αλκοόλη ή δεκαεξανόλη (cetyl alcohol), η οποία έχει μοριακό τύπο  $C_{16}H_{34}O$ , ενώ η δεύτερη σειρά αντέδρασε με δωδεκυλική αλκοόλη ή δωδεκανόλη (dodecyl alcohol), η οποία έχει μοριακό τύπο  $C_{12}H_{26}O$ .<sup>26</sup>

Συγκεντρωτικά, στον παρακάτω πίνακα της **Εικόνα 1.4.15** παρουσιάζονται οι παραγόμενες πολυουρεθάνες HEUR. Να διευκρινιστεί ότι το νούμερο 6 ή 15 αντιστοιχεί στις δομές HEUR με στόχο μοριακό βάρος 6000 ή 15000 g/mol ενώ τα γράμματα D ή C αντιστοιχεί στο αν χρησιμοποιήθηκε δωδεκανόλη ή δεκαεξανόλη. Η 2<sup>η</sup> στήλη αντιστοιχεί στη γραμμομοριακή αναλογία των αντιδρώντων, η 3<sup>η</sup> στήλη στο μοριακό βάρος που επιτεύχθηκε ενώ η τελευταία αναφέρει το δείκτη πολυδιασποράς.

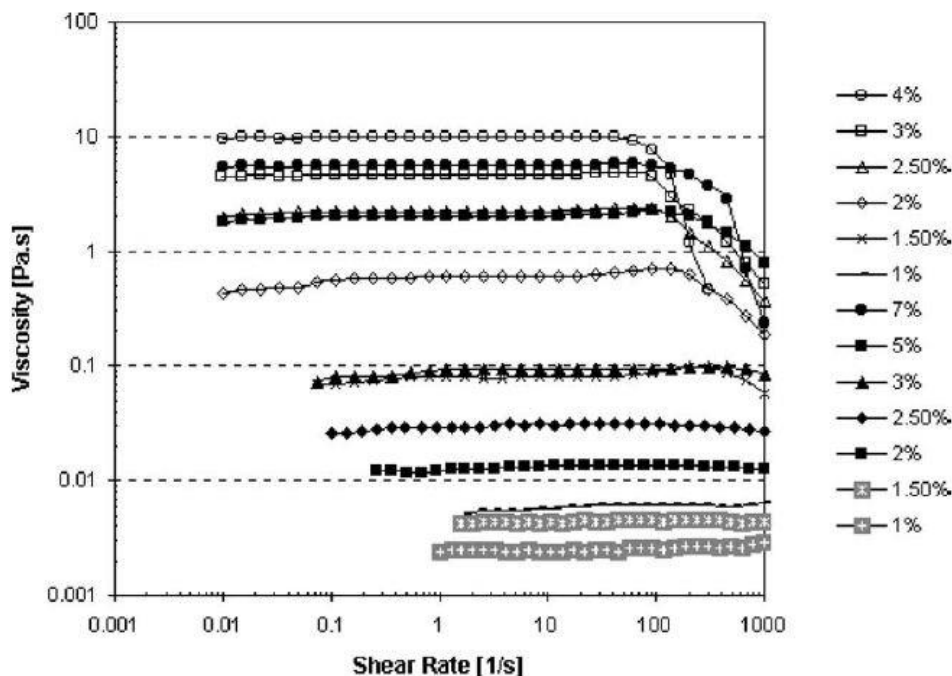
HEUR models	OH/NCO	Mn (g/mol)	PDI
6D	0.478	6195	1.9
15D	0.703	15750	1.8
6C	0.478	6270	1.8
15C	0.703	16150	1.7

*Εικόνα 1.4.15: Παραγόμενες δομές HEUR από τους Barmar et al.<sup>26</sup>*

Στα παρακάτω διαγράμματα των **Εικόνα 1.4.16** και **Εικόνα 1.4.17** παρουσιάζονται τα ιξώδη των HEUR συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης.



*Εικόνα 1.4.16: Ιξώδες συναρτήσει της συγκέντρωσης πολυμερούς για το 6C (γεμάτο σύμβολο) και το 15C (άδειο σύμβολο).<sup>26</sup>*



*Εικόνα 1.4.17: Ιξώδες συναρτήσει της συγκέντρωσης πολυμερούς για το 15D (γεμάτο σύμβολο) και το 6D (άδειο σύμβολο).<sup>26</sup>*

Στο διάγραμμα της **Εικόνα 1.4.16** για τα διαλύματα 6C 1%, 15C 1% και 1,5% δεν παρουσιάστηκε η μεταβολή του ιξώδους με αύξηση του ρυθμού διάτμησης και παρουσίασαν μόνο Νευτωνική συμπεριφορά. Αυτό συνέβη εξαιτίας της ευαισθησίας του οργάνου στις μικρές τιμές ιξώδους, η οποία ευαισθησία διατηρήθηκε σε όλες τις μετρήσεις, αφού όλα τα δείγματα αναλύθηκαν από το ίδιο όργανο.<sup>26</sup>

#### 1.4.8 Επίδραση υδρόφιλου τμήματος

Παρά τις πολυάριθμες δομές HEUR που περιγράφονται στη βιβλιογραφία, το υδρόφιλο τμήμα είναι κατά κύριο λόγο κατασκευασμένο από PEG που επιτρέπει και τη διαλυτότητα στο νερό. Να σημειωθεί, ότι στη βιομηχανία, τα συμπολυμερή της PEG, όπως είναι η πολυ(προπυλενογλυκόλη) (poly(propylene glycol) / PPG) ή η πολύ (βουτυλενογλυκόλη) (poly(butylene glycol) / PBG) χρησιμοποιούνται μερικές φορές ως η υδρόφιλη ομάδα. Η υδρόφιλη ομάδα, όπως έχει αναφερθεί, αντιπροσωπεύει περισσότερο από το 90% w/w της δομής HEUR, συνεπώς είναι σε ένα μεγάλο βαθμό υπεύθυνη για το παραγόμενο μοριακό βάρος. Το μήκος της υδρόφιλης αλυσίδας είναι μια σημαντική παράμετρος δεδομένου ότι καθορίζει την υδρόφιλη/υδρόφοβη αναλογία λαμβάνοντας υπόψη μια σταθερή υδρόφοβη ομάδα. Αυτή η αναλογία είναι υπεύθυνη για το δίκτυο HEUR που σχηματίζεται. Με PEG χαμηλού μοριακού βάρους, ευνοούνται οι ενδομοριακές συσχετίσεις των υδρόφοβων ομάδων έναντι των διαμοριακών λόγω της εγγύτητάς τους. Έτσι, σε διαλύματα χαμηλού μοριακού βάρους, ευνοείται ο σχηματισμός μικκυλίων έναντι του σχηματισμού δικτύου μέσω

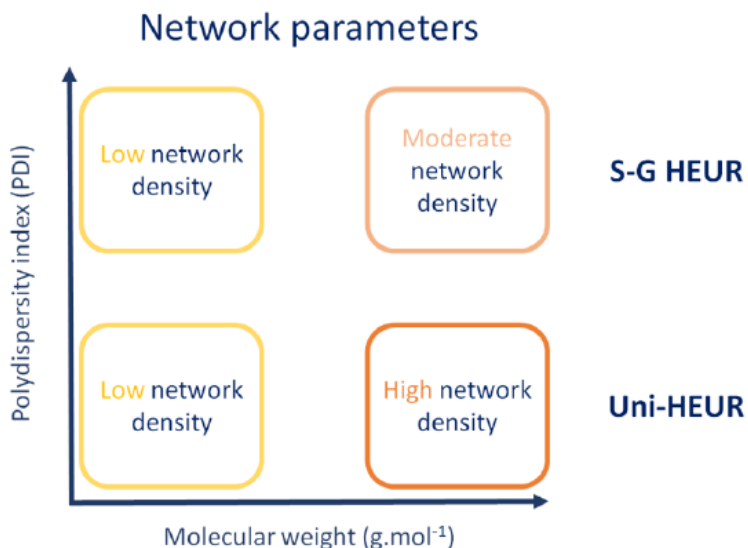
διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Ως εκ τούτου, η πυκνότητα του δικτύου είναι χαμηλή οδηγώντας σε διάλυμα χαμηλού ιξώδους.<sup>3</sup>

Αυξάνοντας το μέγεθος του μοριακού βάρους της PEG, αυξάνεται η απόσταση μεταξύ των υδρόφοβων ομάδων ευνοώντας έτσι τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Ως εκ τούτου, ο αριθμός των μικκυλίων συντίθεται από μικρότερες αλυσίδες και η πυκνότητα του δικτύου αυξάνεται. Επομένως, αυξάνοντας το μοριακό βάρος της PEG αυξάνεται και το ιξώδες. Ωστόσο, με μεγάλη αύξηση της δομής της PEG, η υδρόφιλη/υδρόφοβη αναλογία αυξάνεται σε σημείο που οι υδρόφοβες ομάδες είναι πολύ λίγες και η επίδραση τους περιορίζεται στο σχηματισμό παροδικού δικτύου. Για να αντισταθμιστεί αυτό, είναι απαραίτητο να αυξηθεί η συγκέντρωση του HEUR, το οποίο όμως είναι σπάνια επιθυμητό. Επιπλέον, όσο μεγαλύτερο είναι το μοριακό βάρος του HEUR, τόσο περισσότερες αλυσίδες εμπλέκονται. Βοηθάει στην αύξηση του ιξώδους αλλά από μια συγκέντρωση και μετά υπάρχει απώλεια των επιθυμητών ιδιοτήτων του πολυμερούς. Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί HEUR μοριακού βάρους μεταξύ 6000 και 35000 g/mol αλλά οι Glass et al ανέφεραν ως πιο αποτελεσματικό HEUR αυτό με μοριακό βάρος περίπου 23000 g/mol. Ωστόσο, ανάλογα με την τελικά εφαρμογή, ο στόχος δεν είναι πάντα το υψηλό ιξώδες. Πράγματι, οι Reuvers et al ανέφεραν τα πλεονεκτήματα της χρήσης HEUR με μοριακό βάρος 12000 g/mol σε διαλύματα λατέξ για τη μείωση του ψευδοπλαστικού χαρακτήρα και βελτίωση της εφαρμογής της βαφής. Ένα ακόμα πλεονέκτημα είναι ότι παρουσιάζει μια πιο αργή αύξηση του ιξώδους κατά τη διαδικασία σκλήρυνσης της βαφής, οδηγώντας σε μεγαλύτερο απαιτούμενο χρόνο για την εφαρμογή της επίστρωσης. Από την άλλη πλευρά, η μείωση του μοριακού βάρους μπορεί να οδηγήσει και σε ανεπιθύμητο διαχωρισμό φάσεων.<sup>3</sup>

Παρόλο που η PEG αποτελεί τον δότη των υδρόφιλων ομάδων, αναλόγως της μεθόδου που θα ακολουθηθεί για να παρασκευαστεί η δομή HEUR, θα εξαρτηθούν και οι ρεολογικές ιδιότητες της. Όπως αναφέρθηκε στην αρχή υπάρχουν δύο κύριοι μέθοδοι που οδηγούν σε Uni-HEUR και S-G HEUR. Η κύρια διαφορά μεταξύ αυτών των δύο HEUR αποτελεί ο δείκτης πολυδιασποράς PDI. Πράγματι, τα Uni-HEUR λαμβάνονται σε μια στενή κατανομή ενώ τα S-G HEUR οδηγούν σε πιο ευρείες κατανομές με μεγαλύτερο δείκτη PDI. Μετά τη σύγκριση των δυο τύπων HEUR παρατηρήθηκε ότι το S-G HEUR απαιτεί διπλάσια συγκέντρωση από το Uni-HEUR για να έχει τις ίδιες ιδιότητες. Ο κύριος λόγος είναι οι μικρές αλυσίδες που υπάρχουν σε ένα ευρύ κατανομημένο φάσμα που συνδέονται με ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις αντί να συμβάλλουν στο σχηματισμό δικτύου μέσω διαμοριακών συσχετίσεων.<sup>3</sup>

Τα παραπάνω μπορούν να συνοψιστούν και από την παρακάτω **Εικόνα 1.4.18**.<sup>3</sup>





**Εικόνα 1.4.18:** Ο δείκτης PDI και το μοριακό βάρος της υδρόφιλης ομάδας ως παράμετροι για το σχηματισμό δικτύου.<sup>3</sup>

Τα παραπάνω που αναφέρθηκαν για την επίδραση του υδρόφιλου τμήματος του HEUR μπορούν να αιτιολογηθούν και από τα πειραματικά δεδομένα των Barmar et al που παρατίθενται στις **Εικόνα 1.4.16** και **Εικόνα 1.4.17**.

Συγκεκριμένα, στην **Εικόνα 1.4.16** παρατηρείται ότι για τα δείγματά, εκτός από αυτά που παρουσίασαν Νευτωνική συμπεριφορά, υπάρχουν 3 περιοχές ρυθμού διάτμησης. Η πρώτη είναι για χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης που παρουσιάζεται η Νευτωνική συμπεριφορά ενώ στις άλλες 2 περιοχές που περιλαμβάνουν υψηλότερο ρυθμό διάτμησης, η τιμή του ιξώδους μειώνεται δραστικά. Ακόμη παρατηρείται ότι έως τη συγκέντρωση 4% w/w εμφανίζεται το φαινόμενο της διατμητικής πάχυνσης ενώ για συγκέντρωση 4% w/w και άνω δεν παρουσιάζεται. Δηλαδή ο βαθμός της διατμητικής πάχυνσης μειώνεται με την αύξηση των επιπέδων του ιξώδους.<sup>26</sup>

Επιπροσθέτως, και στην **Εικόνα 1.4.17** παρατηρείται οι τιμές ιξώδους μειώνονται με την αύξηση της υδρόφιλης αλυσίδας, καθώς τα δείγματα που παρουσιάζονται έχουν την ίδια υδρόφοβη αλυσίδα (δωδεκανόλη) αλλά διαφορετικό μέγεθος υδρόφιλης αλυσίδας. Συγκριτικά, με το διάγραμμα της **Εικόνα 1.4.16**, τα δείγματα στο διάγραμμα αυτό (**Εικόνα 1.4.17**) έχουν μικρότερη υδρόφοβη αλυσίδα κάτι το οποίο οδηγεί σε χαμηλότερες τιμές ιξώδους, κάτι που θα εξηγηθεί μετέπειτα στην επίδραση των υδρόφοβων ομάδων.<sup>26</sup>

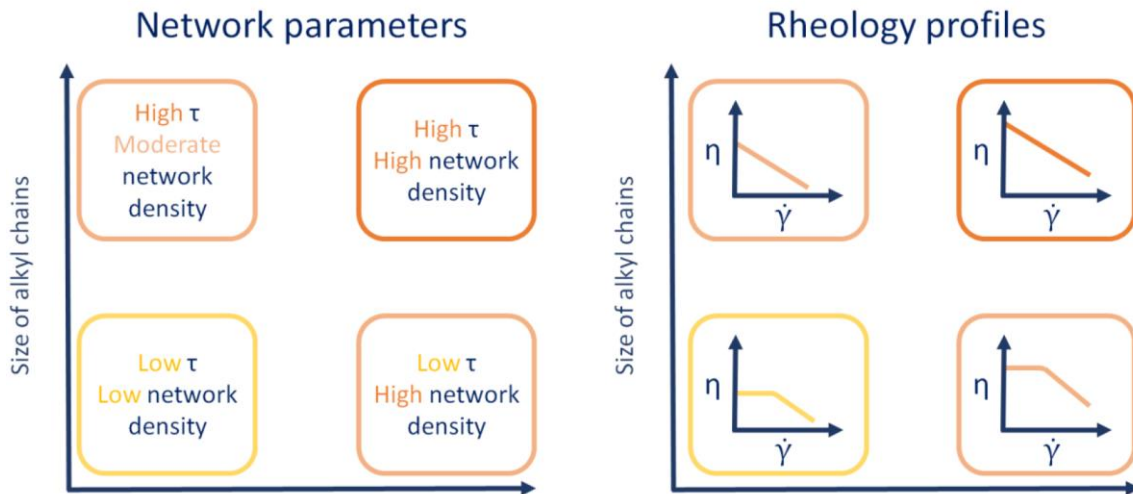
### 1.4.9 Επίδραση υδρόφοβου τμήματος

Παρόλο που οι υδρόφοβες ομάδες αντιπροσωπεύουν λιγότερο από 10% κατά βάρος της δομής HEUR, είναι οι κυρίως υπεύθυνες ομάδες για τις ρεολογικές ιδιότητες που λαμβάνονται/ Ο λόγος είναι ότι επειδή συνδέονται μέσω ενδομοριακών ή διαμοριακών αλληλεπιδράσεων, οδηγούν σε σχηματισμό μικκυλίων αλλά και παροδικών δικτύων. Οι

ρεολογικές ιδιότητες λοιπόν εξαρτώνται από δύο παραμέτρους, την πυκνότητα και το χρόνο χαλάρωσης του παροδικού δικτύου.<sup>3</sup>

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι όσο χαμηλότερο είναι το μήκος της υδρόφιλης ομάδας, τόσο περισσότερες είναι οι ρεολογικές ιδιότητες διαφορετικές ανάμεσα στις δυο υδρόφοβες ομάδες.<sup>3</sup>

Οι Peng et al συνέκριναν 3 δομές HEUR, τις HEUR-1C10, HEUR-2C10 και HEUR-3C10, όπου η πρώτη δομή είχε στα άκρα αντιδράσει (end-capped) με μια αλκυλική αλυσίδα (alkyl chain) που περιείχε 10 άνθρακες, η δεύτερη δομή με δυο αλκυλικές αλυσίδες με 10 άνθρακες η καθεμιά και η τρίτη με 3 τρεις αλκυλικές αλυσίδες με 10 άνθρακες η καθεμιά. Ανέφεραν ότι η αύξηση του αριθμού των αλκυλικών αλυσίδων των υδρόφοβων ομάδων επιτρέπει στην αύξηση του χρόνου χαλάρωσης των διαλυμάτων. Με τον ίδιο τρόπο, οι Wang et al και οι Du et al κατέληξαν στο ίδιο συμπέρασμα χρησιμοποιώντας όμως διαφορετικές δομές. Έτσι συνεπάγεται από τις τρεις αυτές μελέτες ότι η αύξηση του μήκους των υδρόφοβων ομάδων καθώς και του αριθμού των αλκυλικών αλυσίδων, οδηγεί στην αύξηση του χρόνου χαλάρωσης ενός διαλύματος HEUR. Η επίδραση των αλκυλικών ομάδων παρουσιάζεται και περιληπτικά στην **Εικόνα 1.4.19**.<sup>3</sup>



**Εικόνα 1.4.19:** Επίδραση του μεγέθους και του αριθμού των αλκυλικών αλυσίδων στη διαμόρφωση του δικτύου και τις ρεολογικές ιδιότητες.<sup>3</sup>

Εν συνεχεία, θα πρέπει να παρατηρηθεί ότι η πυκνότητα του δικτύου επηρεάζει την τελική τιμή του ιξώδους του διαλύματος. Όσο υψηλότερος είναι ο αριθμός των γεφυρών που σχηματίζονται μεταξύ των μικκυλίων, τόσο υψηλότερο είναι και το ιξώδες του διαλύματος. Η πυκνότητα του δικτύου εξαρτάται κυρίως από τρεις παράγοντες:

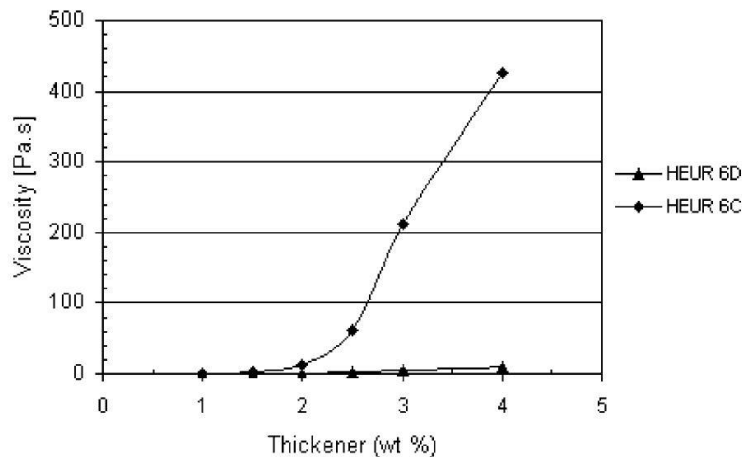
- Το μέγεθος της υδρόφιλης ομάδας
- Τη συγκέντρωση του πολυμερούς
- Τον αριθμό συγκέντρωσης  $N_{agg}^*$

Όσον αφορά το μέγεθος της υδρόφιλης αλυσίδας παρουσιάστηκε προηγουμένως. Η αύξηση της συγκέντρωσης του πολυμερούς συνεπάγεται την αύξηση της συγκέντρωσης των

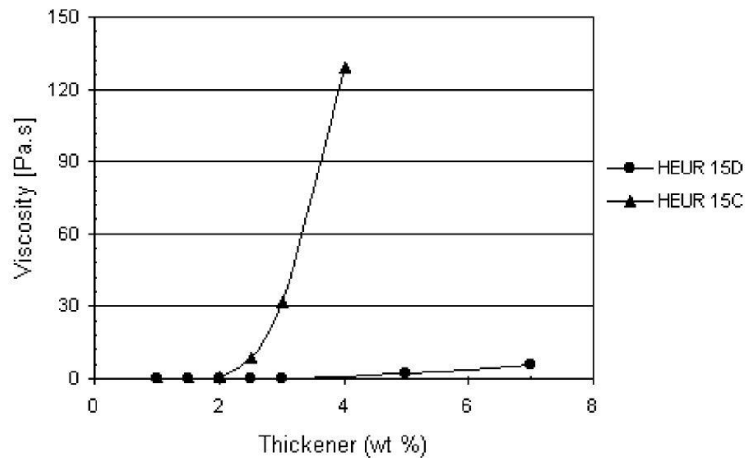
μικκυλίων που υπάρχουν και εν συνεχεία την αύξηση της πυκνότητας του δικτύου. Ωστόσο, σε μια δεδομένη συγκέντρωση, δυο διαφορετικά HEUR με το ίδιο μοριακό βάρος θα μπορούσαν, με βάση μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί, να παρουσιάσουν μια διαφορετική πυκνότητα δικτύου ανάλογα με την ικανότητα των υδρόφοβων ομάδων να αλληλοεπιδράσουν. Όσον αφορά τον αριθμό  $N_{agg}$ , οι ενδομοριακές συσχετίσεις αυξάνουν τον αριθμό βρόγχων στα μικκύλια οδηγώντας σε υψηλότερο  $N_{agg}$  ενώ οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις ενώνουν τα μικκύλια μεταξύ τους, κάτι το οποίο αντιστοιχεί σε χαμηλότερο  $N_{agg}$ . Συνεπώς, μεγαλύτερος αριθμός υδρόφοβων ομάδων οδηγεί σε μικρότερο αριθμό  $N_{agg}$  και άρα λιγότερες αλυσίδες συμμετέχουν στο σχηματισμό μικκυλίων. Εν τέλει, προκειμένου να αυξηθεί η πυκνότητα του δικτύου, θα πρέπει να αυξηθεί το μέγεθος και ο αριθμός των υδρόφοβων ομάδων ή η συγκέντρωση του πολυμερούς.<sup>3</sup>

Πειραματικά, οι Barmar et al μελέτησαν την επίδραση των υδρόφοβων ομάδων σε συνδυασμό και με τη συγκέντρωση του πολυμερούς όσον αφορά τις τιμές του ιξώδους του διαλύματος. Στα διαγράμματα των **Εικόνα 1.4.20** και **Εικόνα 1.4.21** παρατηρείται ότι το μήκος της υδρόφοβης αλυσίδας επηρεάζει άμεσα το ιξώδες. Για παράδειγμα, το ιξώδες του δείγματος 6C, το οποίο έχει κατασκευαστεί με αντίδραση δεκαεξανόλης, σε συγκέντρωση 4% w/w έχει 40 φορές υψηλότερο ιξώδες από το μοντέλο 6D, που έχει κατασκευαστεί με αντίδραση δωδεκανόλης, στην ίδια συγκέντρωση (**Εικόνα 1.4.20**). Την ίδια τάση παρουσιάζει και το μοντέλο 15C έναντι του 15D που παρουσιάζεται στην **Εικόνα 1.4.21**. Συνολικά, τα μοντέλα HEUR 15C και 15D έχουν χαμηλότερο ιξώδες από τα μοντέλα HEUR 6C και 6D καθώς αυτό οφείλεται στο υδρόφιλο κομμάτι. Ακόμη, τα μοντέλα με μεγαλύτερο υδρόφοβο κομμάτι (6C και 15C) έχουν υψηλότερες τιμές ιξώδους. Για παράδειγμα, το ιξώδες του μοντέλου 6D είναι 10 Pa s για συγκέντρωση 4% w/w, ενώ για συγκέντρωση 5% w/w το μοντέλο 15D έχει ιξώδες μόνο 2 Pa s. Συνεπώς, η επίδραση του υδρόφοβου κομματιού είναι μεγαλύτερη από του υδρόφιλου μέρους. Αυτό συνεπάγεται από τη σύγκριση των μοντέλων 15C και 6D (**Εικόνα 1.4.20** και **Εικόνα 1.4.21**), παρόλο που η υδρόφιλη ομάδα είναι μεγαλύτερη.<sup>26</sup>

\*Ο αριθμός συγκέντρωσης  $N_{agg}$  είναι μια περιγραφή του αριθμού των μορίων που υπάρχουν σε ένα μικκύλιο μόλις επιτευχθεί η κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίου (CMC).



*Εικόνα 1.4.20: Ιξώδες συναρτήσει συγκέντρωσης για τα μοντέλα HEUR 6D και 6C.<sup>26</sup>*



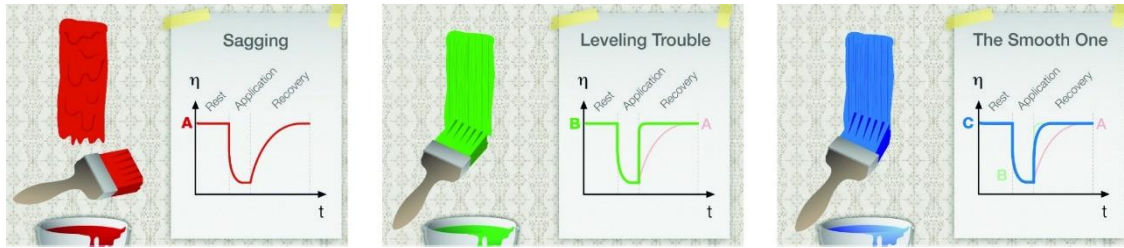
*Εικόνα 1.4.21: Ιξώδες συναρτήσει συγκέντρωσης για τα μοντέλα HEUR 15D και 15C.<sup>26</sup>*

### 1.4.10 Επίδραση ισοκυανίου

Η επίδραση της δομής του δισοκυανίου που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των δομών HEUR μελετήθηκε από τους Kaczmarek et al. Η παράμετρος αυτή έχει χαμηλή επίδραση σε σύγκριση με τις υδρόφοβες και υδρόφιλες ομάδες. Παρόλα αυτά ένας ογκώδης δισοκυανίο όπως το H<sub>12</sub>MDI δημιουργεί ένα φαινόμενο συσσωμάτωσης σε χαμηλότερη συγκέντρωση από ότι το HDI, αυξάνοντας το αποτελεσματικό μέγεθος της υδρόφοβης ομάδας, που οφείλεται στο συνδυασμό του δισοκυανίου και της αλκυλικής αλυσίδας.<sup>3</sup>

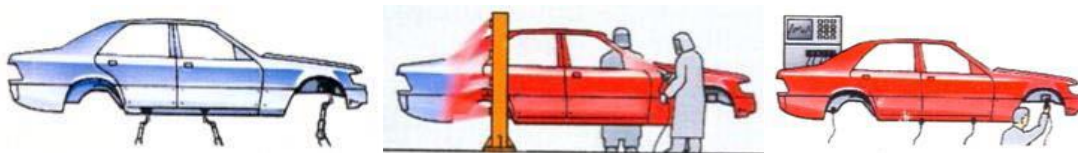
## 1.5 Εφαρμογές

Όπως έχει αναφερθεί, η πολουρεθάνη τύπου HEUR ανήκει στην κατηγορία των τροποποιητών ρεολογίας (rheology modifier). Συνεπώς, η χρήση του HEUR πραγματοποιείται προκειμένου να τροποποιήσει τις ρεολογικές ιδιότητες ενός διαλύματος ώστε να επιτευχθούν οι επιθυμητές. Ακόμη, το HEUR χρησιμοποιείται κυρίως για τη μεταβολή των ρεολογικών ιδιοτήτων όσον αφορά τις επιστρώσεις και τις βαφές. Η χρήση των τροποποιητών ρεολογίας είναι απαραίτητη σε όλα τα στάδια από την αποθήκευση της επίστρωσης, την επεξεργασία της έως και την τελική εφαρμογή της (*Εικόνα 1.4.12* και *Εικόνα 1.5.1*). Όπως παρατηρείται, το κόκκινο χρώμα έχει αργή αναγέννηση και επομένως είναι επιρρεπές σε φαινόμενα χαλάρωσης (sagging). Το πράσινο χρώμα έχει πολύ γρηγορότερη αναγέννηση και τελικά παρουσιάζει σημάδια από το πινέλο (brush marks). Μόνο η μπλε βαφή παρουσιάζει ισορροπημένο χρόνο αναγέννησης και προσφέρει το επιθυμητό αποτέλεσμα.<sup>27</sup>

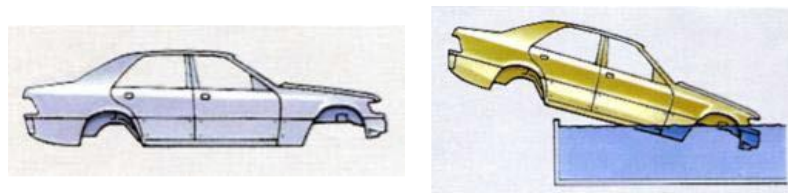


*Εικόνα 1.5.1: Αξιολόγηση της αναγέννησης τριών επιστρώσεων μετά την εφαρμογή.<sup>27</sup>*

Συνεπώς, γίνεται αντιληπτό ότι οι τροποποιητές ρεολογίας χρησιμοποιούνται σε όλες τις εφαρμογές που αφορούν τις επιστρώσεις, από οικιακές χρήσεις (π.χ. βάψιμο σπιτιού) έως και τη βιομηχανία (π.χ. αυτοκινητοβιομηχανία – *Εικόνα 1.5.2* και *Εικόνα 1.5.3*), ακόμα όμως και σε εφαρμογές καλλυντικών όπως είναι οι κρέμες.



*Εικόνα 1.5.2: Επίστρωση χρώματος σε αμάξωμα με τη μέθοδο ψεκασμού.<sup>28</sup>*



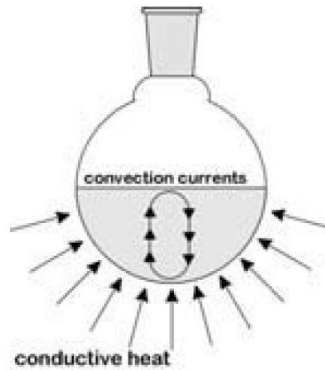
*Εικόνα 1.5.3: Εφαρμογή επίστρωσης σε αμάξωμα με χρήση λουτρού βαφής.<sup>28</sup>*

## Κεφάλαιο 2: Μέθοδοι παραγωγής πολυουρεθανών HEUR

### 2.1 Συμβατικές μέθοδοι θέρμανσης

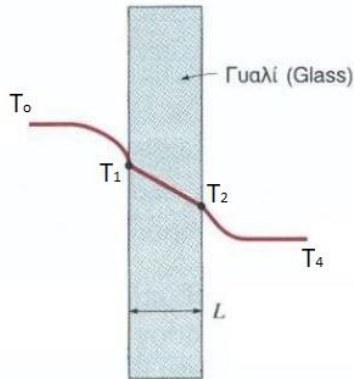
Στις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης ο κύριος μηχανισμός μετάδοσης της θερμότητας είναι η αγωγή. Μία εξωτερική πηγή παρέχει την θερμότητα, η οποία μεταφέρεται στα τοιχώματα του δοχείου και από εκεί στο διάλυμα. Είτε χρησιμοποιείται θερμικός μανδύας, λουτρό λαδιού ή ατμού είτε ακόμα και θερμαντήρας καταβύθισης (immersion heater), το μίγμα πρέπει να βρίσκεται σε φυσική επαφή με μια επιφάνεια υψηλότερης θερμοκρασίας. Οι μέθοδοι αυτές είναι χρονοβόρες, καθώς για να δημιουργηθεί θερμική ισορροπία στο σύστημα απαιτείται μεγάλο χρονικό διάστημα.<sup>29,30</sup>

Επιπροσθέτως, η ενέργεια μεταφέρεται από μια επιφάνεια σε όλη τη μάζα του μίγματος και σταδιακά στα αντιδρώντα συστατικά (**Εικόνα 2.1.1**). Η ενέργεια μπορεί είτε να επιτρέψει στην αντίδραση να γίνει θερμοδυναμικά, είτε μπορεί να αυξήσει την κινητικότητα της αντίδρασης. Τα αντιδρώντα μπορούν να αναμιχθούν αυθόρμητα λόγω της θερμικής μεταφοράς ή μπορούν να χρησιμοποιηθούν μηχανικά μέσα (π.χ. ανάμειξη), ώστε τα αντιδρώντα να διανεμηθούν ομοιογενώς καθώς το μίγμα θερμαίνεται εξολοκλήρου.<sup>29,30</sup>



**Εικόνα 2.1.1:** Μηχανισμός μεταφοράς θερμότητας στις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης.<sup>31</sup>

Στην περίπτωση μας, για την πραγματοποίηση των πειραμάτων με συμβατικές μεθόδους θέρμανσης, όπως θα αναφερθεί και παρακάτω, διατίθεται ένα λουτρό λαδιού (και νερού αντίστοιχα) και ένας αντιδραστήρας με διπλά τοιχώματα, που ανάμεσα τους ανακυκλοφορεί το λάδι (και νερό αντίστοιχα) από το λουτρό. Συνεπώς, έχουμε μια κατάσταση που προσομοιάζεται εν μέρει από την παρακάτω **Εικόνα 2.1.2**.



*Εικόνα 2.1.2: Μεταφορά θερμότητας διαμέσου γυάλινου τοιχώματος.*

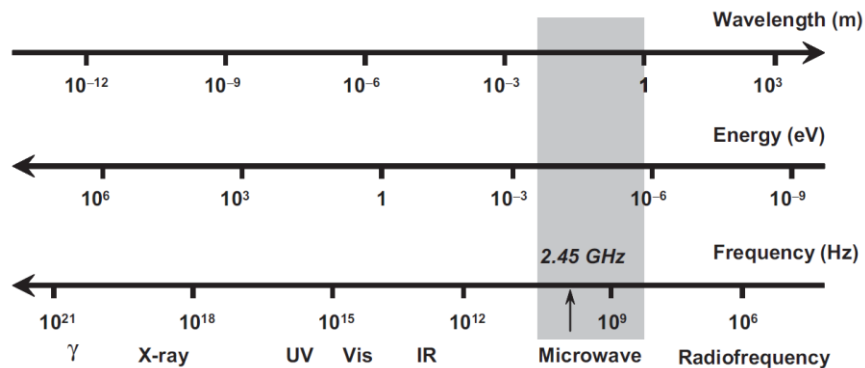
Συνεπώς, προκειμένου το αντιδρών μίγμα να έχει την επιθυμητή θερμοκρασία  $T_4$ , το λουτρό του λαδιού θα πρέπει να προσαρμοστεί αναλόγως, ώστε το λάδι που φτάνει ανάμεσα στα τοιχώματα του αντιδραστήρα, να έχει την απαραίτητη θερμοκρασία  $T_0$ , προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία του μίγματος.

## 2.2 Μικροκύματα

Ο δεύτερος παγκόσμιος πόλεμος σηματοδότησε την αύξηση του ενδιαφέροντος για τα μικροκύματα, καθώς χρησιμοποιούνταν στα ραντάρ για την ανίχνευση των εχθρικών αεροπλάνων. Η τυχαία ανακάλυψη του Percy LeBaron Spencer, ότι ένα γλυκό που είχε στην τσέπη του έλιωσε όταν πειραματιζόταν με ακτινοβολία, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι τα μικροκύματα μπορούσαν να θερμάνουν το φαγητό ταχύτερα από τις συμβατικές μεθόδους και έτσι, ύστερα από εκτεταμένη έρευνα παρουσιάστηκε το 1954 ο πρώτος οικιακός φούρνος μικροκυμάτων.<sup>29</sup>

### 2.2.1 Εισαγωγή

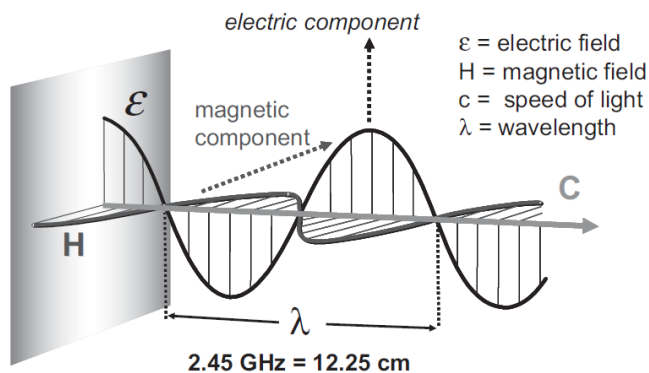
Τα μικροκύματα είναι μια μορφή ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας που βρίσκεται στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και πιο συγκεκριμένα κυμαίνεται σε συχνότητες από 0,3 μέχρι 300 GHz (*Εικόνα 2.2.1*). Η συχνότητα που χρησιμοποιείται συνήθως είναι τα 2,45 GHz, για να αποφεύγεται η αλληλεπίδραση με άλλες συσκευές.<sup>29</sup>



Εικόνα 2.2.1: Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα.<sup>29</sup>

Τα μικροκύματα αποτελούνται από δύο πεδία: το ηλεκτρικό και το μαγνητικό (Εικόνα 2.2.2). Το ηλεκτρικό πεδίο μεταφέρει ενέργεια και αποτελεί καταλυτικό παράγοντα στην θέρμανση ενώ αντίθετα οι αλληλεπιδράσεις του μαγνητικού πεδίου δεν επιδρούν στην θέρμανση.<sup>29</sup>

Η θέρμανση με μικροκύματα, η οποία είναι μια μορφή διηλεκτρικής θέρμανσης, εξαρτάται από την ικανότητα συγκεκριμένων υλικών (διαλυμάτων ή αντιδραστηρίων) να απορροφήσουν την ενέργεια των μικροκυμάτων και να την μετατρέψουν σε θερμότητα. Για τη μεταφορά ενέργειας μεταξύ της πηγής μικροκυμάτων και του αντικειμένου που δέχεται την ακτινοβολία, είναι υπεύθυνο το ηλεκτρικό πεδίο. Έτσι, η θέρμανση με μικροκύματα, εξηγείται σαν παραγωγή θερμότητας σε υλικά με χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα από την ενέργεια ενός ηλεκτρικού πεδίου υψηλής συχνότητας.<sup>29</sup>



Εικόνα 2.2.2: Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, μικροκυμάτων.<sup>29</sup>

Επιπρόσθετα, η κβαντική τους ενέργεια (0,037kcal/mol) είναι πολύ πιο μικρή από την ενέργεια που απαιτείται για την διάσπαση ενός μοριακού δεσμού (80-120 kcal/mol) και η ταχύτητα κίνησης τους είναι αυτή του φωτός ( $3 \cdot 10^8$  km/s). Ως εκ τούτου, τα μικροκύματα δεν επιδρούν στην δομή των μορίων ενώ για την δημιουργία ή την διάσπαση ενός δεσμού μέσω μικροκυμάτων απαιτείται μεταφορά κινητικής ενέργειας. Αυτό αποτελεί και μια διαφορά μεταξύ των μικροκυμάτων και άλλων μορφών ακτινοβολίας όπως η γ- ή Χ-ακτινοβολία. Η ενέργεια των μικροκυμάτων είναι μη ιονίζουσα και δε μεταβάλλει τη μοριακή δομή των ενώσεων που θερμαίνονται αλλά παρέχει μόνο θερμική ενεργοποίηση.<sup>32</sup>



## 2.2.2 Μηχανισμοί θέρμανσης μικροκυμάτων

Μια ουσία, για να μπορεί να απορροφήσει τη θερμότητα από τα μικροκύματα, πρέπει να έχει ασύμμετρη μοριακή δομή, όπως για παράδειγμα το μόριο του νερού. Τα μόρια τέτοιων ουσιών σχηματίζουν ηλεκτρικά δίπολα, όταν εκτίθενται σε ηλεκτρικό πεδίο με προσανατολισμό σχετικό με την κατεύθυνση του πεδίου. Αυτός ο προσανατολισμός πόλωσης είναι υπεύθυνος για την παραγωγή ενέργειας.<sup>33</sup>

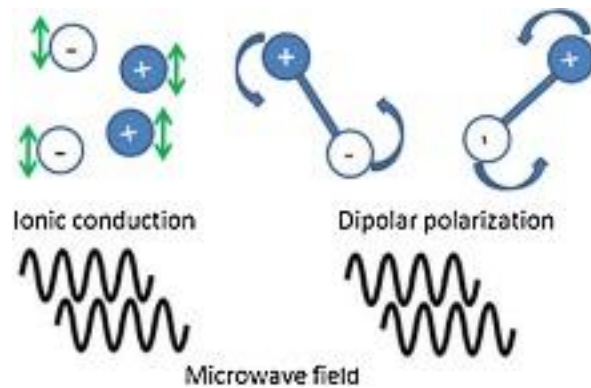
Γενικά, σ' ένα στέρεο ή υγρό, τα μόρια ή ιόντα δεν είναι ελεύθερα να περιστρέφονται και επομένως η θέρμανση δεν είναι το αποτέλεσμα της απορρόφησης της ενέργειας μικροκυμάτων από τα μόρια ώστε να προκληθούν περιστροφικές μεταβάσεις, όπως συμβαίνει στην αέρια κατάσταση.<sup>33</sup>

Η ενέργεια των μικροκυμάτων μπορεί να επηρεάσει τα μόρια με τρεις μηχανισμούς, οι οποίοι είναι οι εξής:<sup>33-35</sup>

- *Διπολική περιστροφή (Dipolar polarization)*: Μόλις η ενέργεια των μικροκυμάτων περάσει μέσα από το δείγμα, τα μόρια του δείγματος (έχοντας διπολικές ροπές) θα προσπαθήσουν να ευθυγραμμισθούν με αυτήν.
- *Ιοντική αγωγιμότητα (Ionic conduction)*: Παρουσία ενός ηλεκτρικού πεδίου, ιοντικά μόρια θα μεταναστεύσουν προς μια κατεύθυνση ή αλλιώς εξαρτώνται από το ηλεκτρικό πεδίο. Κατά τη διάρκεια της μεταφοράς αυτής, η ενέργεια μεταφέρεται από το ηλεκτρικό πεδίο προκαλώντας ιονικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες επιταχύνουν τη θέρμανση μιας διάλυσης. Η ιοντική αγωγιμότητα αυξάνει με θέρμανση, επιτρέποντας στις ιοντικές διαλύσεις να γίνονται ισχυρότεροι απορροφητές της ενέργειας μικροκυμάτων καθώς θερμαίνονται.
- *Διεπιφανειακή πόλωση (Interfacial polarization)*: Ο μηχανισμός αυτός συμβαίνει ορισμένες φορές και είναι περιορισμένης σημασίας.

### *Διπολική περιστροφή*

Για ένα μόριο σε ένα πολικό υγρό, όπως το νερό, η μεθανόλη, η αιθανόλη κλπ, υπάρχουν διαμοριακές δυνάμεις, που δίνουν σε οποιαδήποτε κίνηση του μορίου μερική αδράνεια. Κάτω από υψηλής συχνότητας ηλεκτρικό πεδίο, το πολικό μόριο θα επιχειρήσει να το ακολουθήσει αλλά η διαμοριακή αδράνεια σταματά κάθε σημαντική κίνηση πριν το πεδίο αντιστραφεί και έτσι ουσιαστικά δεν υπάρχει κίνηση προς την κατεύθυνση του πεδίου. Αν η συχνότητα του πεδίου είναι πολύ χαμηλή τότε τα μόρια θα πολωθούν ομοιόμορφα και έτσι δεν θα υπάρχει τυχαία κίνηση. Στην ενδιάμεση περίπτωση, η συχνότητα θα είναι τέτοια που τα μόρια να είναι σχεδόν, αλλά όχι αρκετά ικανά να κρατηθούν σε φάση με το πεδίο πολικότητας. Σε αυτή την περίπτωση, η τυχαία κίνηση που απορρέει καθώς τα μόρια μάταια επιχειρούν να ακολουθήσουν το πεδίο, είναι η θέρμανση που παρατηρούμε στο δείγμα (*Εικόνα 2.2.3*).<sup>33-35</sup>



*Εικόνα 2.2.3: Μηχανισμοί ιονικής αγωγιμότητας και διπολικής περιστροφής.<sup>36</sup>*

### *Ιοντική αγωγιμότητα*

Όσο το εκτεθειμένο σε ακτινοβολία δείγμα είναι ένας ηλεκτρικός αγωγός, οι κύριοι μεταφορείς (ηλεκτρόνια, ιόντα κτλ) μετακινούνται μέσα στη ύλη κάτω από την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου  $E$ , δίνοντας την πόλωση  $P$ . Αυτά τα παρακινούμενα ρεύματα θα προκαλέσουν τη θέρμανση στο δείγμα, η οποία οφείλεται σε κάθε ηλεκτρική αντίσταση. Για έναν πολύ καλό αγωγό ολοκληρωμένη πόλωση μπορεί να επιτευχθεί σε περίπου  $10^{18}$  sec υποδεικνύοντας ότι κάτω από την επίδραση των μικροκυμάτων στα 2,45 GHz, τα ηλεκτρόνια μετακινούνται ακριβώς σε φάση με το πεδίο (**Εικόνα 2.2.3**).<sup>33-35</sup>

Εάν το δείγμα είναι τόσο αγώγιμο όπως ένα μέταλλο, η περισσότερη ενέργεια μικροκυμάτων δεν διαπερνά την επιφάνεια του υλικού, αλλά αντανακλάται. Ωστόσο η πολύ μεγάλη επιφανειακή ηλεκτρική τάση η οποία μπορεί ακόμα να προκληθεί, είναι υπεύθυνη για την παραμόρφωση των μετάλλων που υπόκεινται σε ακτινοβολία μικροκυμάτων.<sup>33-35</sup>

Έτσι αν κάποιος πάρει καθαρό νερό και το θερμάνει σε ένα φούρνο μικροκυμάτων, όπου ο μηχανισμός πόλωσης κυριαρχεί, παρατηρούμε ότι ο ρυθμός θέρμανσης είναι σημαντικά μικρότερος από όταν κάποιος πάρει τον ίδιο όγκο νερού και προσθέσει αλάτι. Στην τελευταία περίπτωση και οι δυο μηχανισμοί λαμβάνουν χώρα και συνεισφέρουν στη θερμική ενέργεια.<sup>33-35</sup>

### *Διεπιφανειακή πόλωση*

Αυτός ο μηχανισμός είναι σημαντικός για τα συστήματα θέρμανσης - αερισμού αποτελούμενα από μη αγώγιμα υλικά. Ένα παράδειγμα θα ήταν μια διασπορά των μορίων μετάλλων, για παράδειγμα στο θείο. Το θείο είναι διαφανές στην ενέργεια μικροκυμάτων και τα μέταλλα αντανακλούν τα μικροκύματα, ωστόσο περιέργως, ο συνδυασμός τους αποτελεί ένα εξαιρετικά καλό απορροφητικό υλικό της ενέργειας μικροκυμάτων (τόσο καλό που στην πραγματικότητα οι διεπιφανειακές ενέργειες πόλωσης θεωρούνται ότι είναι η βάση των Stealth ραντάρ). Η διεπιφανειακή πόλωση είναι μια ενέργεια η οποία είναι πολύ δύσκολη να επεξεργαστεί κατά κάποιον απλό τρόπο και είναι πιο εύκολο λαμβάνοντάς την υπόψη, ως ένα συνδυασμό αγωγιμότητας και διπολικής ενέργειας πόλωσης.<sup>33-35</sup>

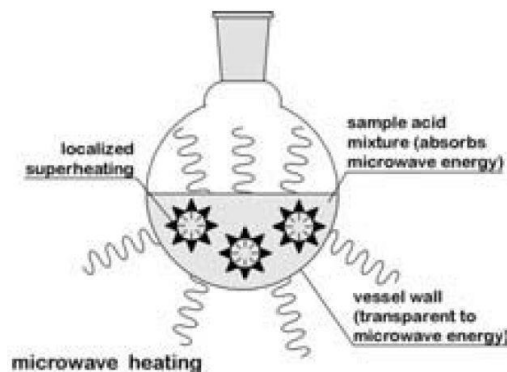
Για ένα (όχι υπεραγώγιμο) μέταλλο, θα υπάρχει πάντα ένα πολύ λεπτό επιφανειακό στρώμα στο οποίο κάποια από τα μικροκύματα μειώνονται και στο οποίο, τα προκληθέντα ρεύματα θα προκαλέσουν τη θέρμανση. Για μια μεγάλη ποσότητα μετάλλου, αυτή η ενέργεια είναι πολύ μικρή έως και αμελητέα, αλλά όταν το μέταλλο είναι κονιορτοποιημένο το επιφανειακό στρώμα αποτελεί ένα σημαντικό ποσοστό του υλικού. Ωστόσο η πόλωση που προκαλείται στο μέταλλο εξαρτάται επίσης από τις ιδιότητες του περιβάλλοντος μέσου. Με απλά λόγια προκαλεί ένα εμπόδιο στην πόλωση των μεταλλικών συνδέσμων, κάνοντάς το λιγότερο δραστικό από ότι θα ήταν διαφορετικά. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, η πόλωση των μεταλλικών μορίων δε λαμβάνει χώρα στιγμιαία, αλλά καθυστερεί πίσω από το προκαλούμενο πεδίο, όπως με τα πολικά μόρια στο μηχανισμό διπολικής πόλωσης. Γι' αυτό το λόγο οι θερμικές ιδιότητες του δείγματος εξαρτώνται από την συχνότητα όπως και στον μηχανισμό διπολικής πόλωσης, παρόλο που οφείλονται σε μηχανισμό αγωγιμότητας.<sup>33-35</sup>

### 2.2.3 Σύγκριση μικροκυμάτων με τις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης

Ο μηχανισμός με τον οποίον θερμαίνουν τα μικροκύματα διαφέρει πολύ από αυτόν των συμβατικών μεθόδων θέρμανσης.

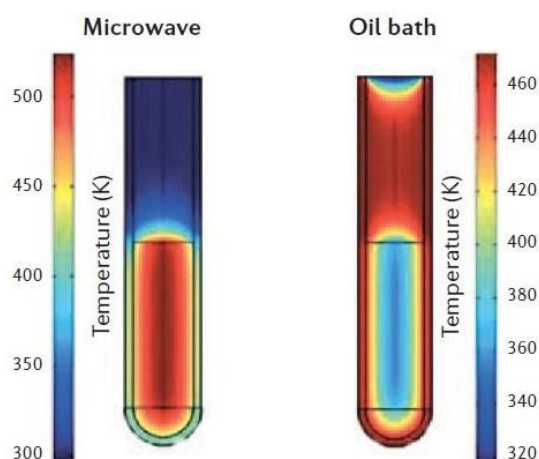
Όπως προαναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 2.1, στις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης, ο κύριος μηχανισμός μετάδοσης είναι η αγωγή. Σε αυτή την περίπτωση, η θερμότητα παρέχεται από μια εξωτερική πηγή και μεταφέρεται στα τοιχώματα του δοχείου και από εκεί στο διάλυμα.

Αντίθετα, στην θέρμανση με μικροκύματα, η μεταφορά της θερμότητας γίνεται απευθείας στο διάλυμα (**Εικόνα 2.2.4**), καθώς αυτό έχει την ικανότητα να απορροφά την ακτινοβολούμενη ενέργεια ενώ το δοχείο όχι. Έτσι, η θέρμανση γίνεται ταχύτερα, δεν γίνεται σπατάλη ενέργειας και δεν εξαρτάται από παράγοντες όπως ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας του δοχείου.



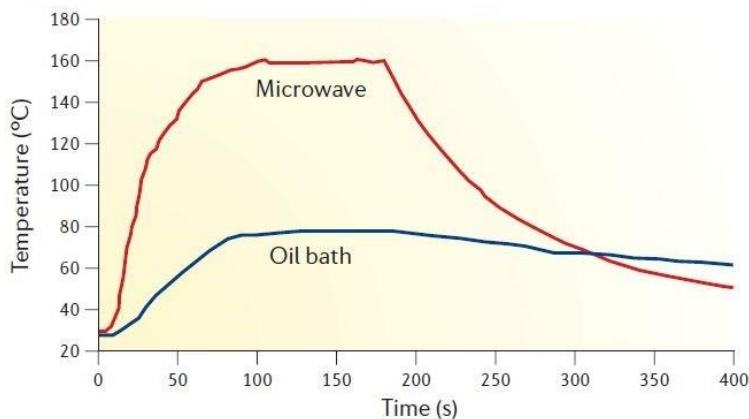
**Εικόνα 2.2.4:** Μηχανισμός μεταφοράς θερμότητας στα μικροκύματα.<sup>31</sup>

Η παραπάνω σύγκριση των δύο μεθόδων θέρμανσης μπορεί να συνοψιστεί στην παρακάτω **Εικόνα 2.2.5**, όπου παρουσιάζεται το προφίλ δύο δοκιμαστικών σωλήνων, από τους οποίους ο αριστερά θερμάνθηκε με χρήση μικροκυμάτων, ενώ ο δεξιά σε λουτρό λαδιού. Φαίνεται ότι στον αριστερό σωλήνα η θερμότητα μεταφέρθηκε κατευθείαν στο διάλυμα, με συνέπεια να παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας στους 500K ενώ στον δεξιό σωλήνα η θερμότητα παραμένει στα τοιχώματα του σωλήνα και ως εκ τούτου η θερμοκρασία του διαλύματος να βρίσκεται κάτω από τους 400K. Στη συμβατική θέρμανση, η μεταφορά της θερμότητας επηρεάζεται από την θερμική αγωγιμότητα των διαφόρων υλικών που μεσολαβούν από την πηγή θέρμανσης μέχρι το μίγμα που επιθυμούμε να θερμάνουμε, ενώ η ακτινοβολήση με μικροκύματα προκαλεί αποτελεσματική εσωτερική θέρμανση λόγω της άμεσης αλληλεπίδρασης της μικροκυματικής ενέργειας με τα μόρια του προς θέρμανση μίγματος.<sup>29,37</sup>



**Εικόνα 2.2.5:** Σύγκριση θέρμανσης με μικροκύματα (αριστερά) και με λουτρό λαδιού (δεξιά).<sup>37</sup>

Ένα άλλο πλεονέκτημα της χρήσης μικροκυμάτων στις χημικές αντιδράσεις είναι οι μικρότεροι χρόνοι αντίδρασης, όπως παρουσιάζεται στην **Εικόνα 2.2.6**.



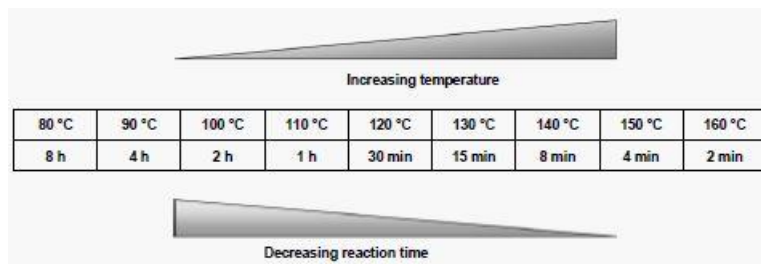
**Εικόνα 2.2.6:** Επίτευξη επιθυμητής θερμοκρασίας αντίδρασης με μικροκύματα και λουτρό λαδιού.<sup>37</sup>

Όπως παρουσιάζεται, η διηλεκτρική θέρμανση με την ενέργεια των μικροκυμάτων είναι σημαντικά πιο γρήγορη από τη θέρμανση σε λουτρό λαδιού με την αγωγή ως κύριο τρόπο μετάδοσης της θερμότητας. Αφού επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία των 160°C με τα μικροκύματα στα περίπου 100s, ένας αλγόριθμος που ελέγχεται από τον αισθητήρα μέτρησης της θερμοκρασίας, ρυθμίζει την ισχύ των μικροκυμάτων ώστε να διατηρηθεί η θερμοκρασία σταθερά έως τα 180s και ύστερα ένα αέριο χρησιμοποιείται για την απότομη ψύξη του αντιδρών μίγματος.<sup>37</sup>

Με βάση την παρακάτω εξίσωση Arrhenius (Εξίσωση 2.1), για αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C, ο ρυθμός αντίδρασης σχεδόν διπλασιάζεται.

$$k = A * e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.1)$$

Συνεπώς, και ο χρόνος αντίδρασης θα υποδιπλασιαστεί όπως παρουσιάζεται στην παρακάτω **Εικόνα 2.2.7**.



**Εικόνα 2.2.7:** Εξάρτηση χρόνου αντίδρασης με τη θερμοκρασία.<sup>38</sup>

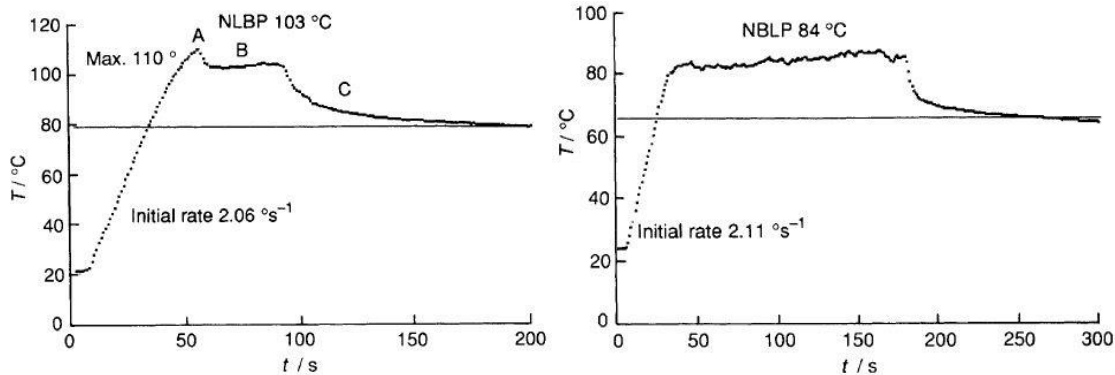
Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση υπάρχουν βασικά δυο τρόποι για την αύξηση του ρυθμού μιας χημικής αντίδρασης. Πρώτον, μέσω του παράγοντα A που περιγράφει την μοριακή κινητικότητα και εξαρτάται από τη συχνότητα ταλάντωσης των μορίων στην επιφάνεια αντίδρασης. Αναφέρθηκε προηγουμένως πώς τα μικροκύματα επηρεάζουν τις μοριακές ταλαντώσεις και προτάθηκε ότι αυτός ο παράγοντας A μπορεί να επηρεαστεί. Άλλοι ερευνητές ωστόσο υπέθεσαν, ότι η ακτινοβολία μικροκυμάτων προκαλεί μια διαφοροποίηση στον εκθετικό παράγοντα επηρεάζοντας την ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης  $E_a$ .

Εκτός από τα παραπάνω φαινόμενα που επιτυγχάνονται με την χρήση μικροκυμάτων, υπάρχουν και άλλα τα οποία δημιουργούνται από τον ιδιαίτερο μηχανισμό μετάδοσης της ενέργειας που παρατηρείται κατά την θέρμανση με μικροκύματα. Τα φαινόμενα αυτά δεν μπορούν να επιτευχθούν με τους συμβατικούς τρόπους θέρμανσης και χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, τα *θερμικά* (thermal effects) και τα *μη θερμικά* (non thermal effects).

Τα *θερμικά φαινόμενα* είναι αυτά τα οποία οφείλονται στη διαφορετική θερμοκρασιακή κατάσταση που μπορεί να δημιουργηθεί εξαιτίας των μικροκυμάτων. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι τα εξής:

- *Υπερθέρμανση (Overheating)*. Η θέρμανση με μικροκύματα μπορεί να προκαλέσει ανύψωση του σημείου ζέσεως πολλών πολικών διαλυτών μέχρι και 26°C πάνω από

το κανονικό. Αυτό φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα της **Εικόνα 2.2.8**, όπου απεικονίζεται η αύξηση του σημείου ζέσεως της αιθανόλης από τους 79°C στους 103°C (αριστερά) και της μεθανόλης από 65°C στους 84°C κατά τη θέρμανση με μικροκύματα.<sup>39</sup>



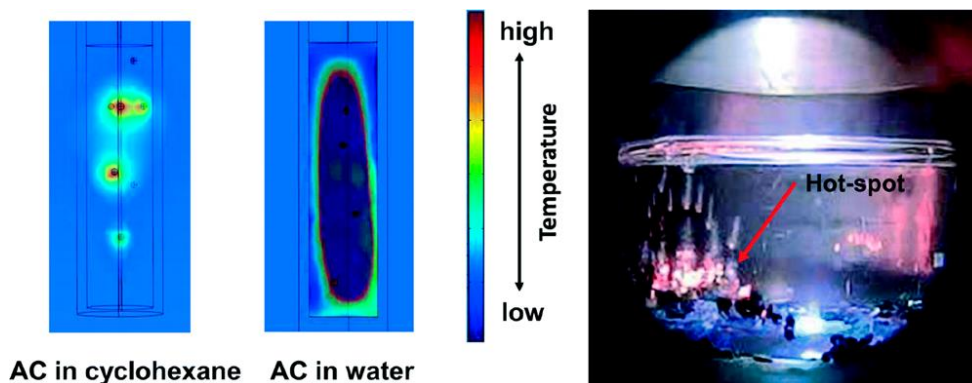
**Εικόνα 2.2.8:** Θέρμανση αιθανόλης (αριστερά) και μεθανόλης (δεξιά) με μικροκύματα.<sup>39</sup>

Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην αναστροφή της μεταφοράς θερμότητας, από το ακτινοβολούμενο μέσο προς την εξωτερική πηγή, μόλις αρχίζει η δημιουργία πυρήνων βρασμού στην επιφάνεια του υγρού μέσου, κάτι που οδηγεί στην διάσπασή τους.

Σε καθαρούς διαλύτες η αύξηση του σημείου ζέσεως διατηρείται για όσο διαρκεί η ακτινοβολήση, ενώ η παρουσία ιόντων βοηθά στον σχηματισμό πυρήνων βρασμού και η θερμοκρασία επανέρχεται τελικά στο συμβατικό σημείο ζέσεως του διαλύτη.

- **Θερμά σημεία (Hot spots).** Σε πολλά ακτινοβολούμενα με μικροκύματα διαλύματα έχει ανιχνευθεί η παρουσία περιοχών με θερμοκρασία μεγαλύτερη από την μακροσκοπική θερμοκρασία του διαλύματος. Η εμφάνιση αυτών των περιοχών οφείλεται στην ετερογένεια του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Η θερμοκρασία σε αυτά τα σημεία μπορεί να φτάσει μέχρι και 100-200°C πάνω από την θερμοκρασία του διαλύματος, ενώ το μέγεθος τους υπολογίζεται ότι είναι περίπου 100μm.<sup>40</sup>

Στην παρακάτω **Εικόνα 2.2.9**, παρουσιάζεται η κατανομή θερμοκρασίας στο μίγμα που θερμαίνεται από μικροκύματα όταν ο ενεργός άνθρακας (activated carbon, AC) βρίσκεται σε κυκλοεξάνιο (αριστερά), μη πολικό διαλύτη, και νερό (δεξιά), πολικό διαλύτη. Στις δυο αυτές εικόνες μπορούν να παρατηρηθούν ορισμένα θερμά σημεία καθώς και στην διπλανή εικόνα, στην οποία ο ενεργός άνθρακας έχει τοποθετηθεί πάνω σε παλλάδιο σε διάλυμα τολουολίου.<sup>41</sup>



*Εικόνα 2.2.9: Κατανομή θερμοκρασίας Ενεργού Άνθρακα σε κυκλοεξάνιο και νερό.<sup>41</sup>*

Τα θερμά σημεία είναι αποτέλεσμα της ανομοιογενούς κατανομής του πεδίου κατά μήκος του δείγματος και είναι ιδιαίτερα σημαντικό σε ετερογενή μίγματα με συστατικά διαφορετικών απορροφήσεων από τα μικροκύματα. Μπορούν να ανιχνευθούν μέσω θερμογραφίας υπεράυθρου, θερμικές κάμερες, φασματοσκοπία Raman κλπ. Η παρουσία θερμών σημείων μπορεί να αξιοποιηθεί για την επίτευξη αποτελεσμάτων μη επιτεύξιμων από τις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης. Τα θερμά σημεία είναι ιδιαίτερα σημαντικά όταν χρησιμοποιούνται μέταλλα ή οργανομεταλλικές ενώσεις.<sup>40</sup>

Συνεπώς, η παρουσία θερμών σημείων μπορεί να έχει ευεργετικό ή επιβλαβές αντίκτυπο στις αντιδράσεις. Οι Hulsfold et al μελέτησαν την επίδραση της ακτινοβολίας μικροκυμάτων στο σχηματισμό αντιδραστήριων Grignard. Απέδειξαν ότι τα θερμά σημεία είχαν ευεργετικά αποτελέσματα αφού οι θερμοκρασιακές αυτές διαφοροποιήσεις δημιούργησαν πολύ ενεργά σωματίδια μαγνησίου που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στην παρασκευή αντιδραστήριων Grignard. Ωστόσο, η χρήση πιο έντονου μικροκυματικού πεδίου παράγει μεγαλύτερες θερμοκρασιακές διαφοροποιήσεις και είχε ως αποτέλεσμα την αποσύνθεση του διαλύτη. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την κάλυψη της μεταλλικής επιφάνειας του μαγνησίου και απενεργοποιώντας τον και καθιστώντας τον μη ιδανικό για το σχηματισμό αντιδραστήριου Grignard.<sup>40</sup>

- *Επιλεκτική θέρμανση (Selective heating).* Κατά την θέρμανση με μικροκύματα η μεταφορά της θερμότητας δεν πραγματοποιείται ανεξέλεγκτα. Πιο συγκεκριμένα, η ενέργεια μεταφέρεται μόνο σε πολικές ή ιοντικές ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές μπορεί να είναι διαλύτες, αντιδρώντα, καταλύτες ή ευαισθητοποιητές, οι οποίοι είναι πολικές ενώσεις που προστίθενται σε άπολα διαλύματα για να βοηθήσουν στην μεταφορά της ενέργειας. Η επιλεκτική θέρμανση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αύξηση της απόδοσης των αντιδράσεων, για την πραγματοποίηση αντιδράσεων που απαιτούν ειδικές συνθήκες, για την αύξηση της εκλεκτικότητας κλπ. Αποτελεί ένα φαινόμενο που παρατηρείται κυρίως σε ετερογενή μίγματα και δεν μπορεί να επιτευχθεί με τις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης.<sup>40</sup>

Οι Richert και Huang έδειξαν ότι η θερμότητα που παράγεται από την ακτινοβολία των μικροκυμάτων μπορεί να αποθηκευτεί μέσα σε ένα υγρό και ήταν δυνατό να παρατηρηθούν περιοχές θερμότερες από το σύνολο του διαλύματος. Κατά συνέπεια, η συμβατική θέρμανση δεν έχει πανομοιότυπη κινητική με τη θέρμανση μέσω των μικροκυμάτων σε ομοιογενή συστήματα. Αυτό το αποτέλεσμα είναι ιδιαίτερα σημαντικό στις ενδομοριακές αντιδράσεις καθώς τα αντιδραστήρια μπορούν να αντιδράσουν στην αποτελεσματική θερμοκρασία χωρίς μετάδοση θερμότητας στο θερμαντικό μέσο.

Τα μη θερμικά φαινόμενα είναι τα αποτελέσματα που παρατηρούνται κατά την θέρμανση με μικροκύματα και δεν οφείλονται στην διαφορετική θερμοκρασιακή κατάσταση που μπορεί να δημιουργηθεί εξαιτίας των μικροκυμάτων. Αποτελούν σημείο έντονης αντιπαράθεσης μεταξύ των ερευνητών. Οι πρώτοι που αναφέρθηκαν στην ύπαρξη τους ήταν οι Gedye et al και Majetich et al, όταν διαπίστωσαν ότι η θέρμανση με μικροκύματα σε ορισμένες αντιδράσεις υδρόλυσης και εστεροποίησης αύξανε σημαντικά την ταχύτητα τους σε σχέση με τις ταχύτητες που παρατηρούνταν όταν η θέρμανση πραγματοποιούνταν με συμβατικές μεθόδους. Η άποψη τους αποδείχτηκε εσφαλμένη, καθώς οι χρόνοι που υπήρχαν στην βιβλιογραφία για την θέρμανση με συμβατικές μεθόδους ήταν μεγαλύτεροι από τους πραγματικούς.<sup>40</sup>

Στην συνέχεια, η χρήση μικροκυμάτων στην πραγματοποίηση της αντίδρασης Diels-Alder φάνηκε ότι επιταχύνει την αντίδραση, ωστόσο υπήρξαν διαφωνίες στο κατά πόσο ήταν σωστή η καταγραφή της θερμοκρασίας.<sup>40</sup>

Οι ερευνητές που υποστηρίζουν την ύπαρξη των μη θερμικών φαινομένων πιστεύουν ότι προκαλούνται από την αλληλεπίδραση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου των μικροκυμάτων με συγκεκριμένα μόρια στο θερμαινόμενο σύστημα. Αναλυτικότερα, υποστηρίζουν ότι το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο των μικροκυμάτων προκαλεί τον προσανατολισμό ορισμένων μορίων, με συνέπεια είτε να αυξάνεται ο παράγοντας A στην εξίσωση του Arrhenius (Εξίσωση 2.1), είτε να προκαλείται μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης ( $E_a$ ). Οι ερευνητές που αμφισβητούν την ύπαρξη τους πιστεύουν ότι οι επιταχύνσεις των αντιδράσεων που παρατηρούνται με την χρήση των μικροκυμάτων οφείλονται σε λανθασμένη καταγραφή της θερμοκρασίας.<sup>29</sup>

Μια ποικιλία μεθόδων χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό ή την απόρριψη της εμφάνισης μη θερμικών φαινομένων, όπως είναι η ταυτόχρονη ψύξη (simultaneous cooling), χρήση δοχείων καρβιδίου πυριτίου, υβριδικών (συμβατικών και μικροκυματικών) αντιδραστήρων, φούρνων μικροκυμάτων σε διαφορετικές συχνότητες, φασματοσκοπία RAMAN και μετρήσεις αγωγιμότητας. Παρόλα αυτά, παραμένει η δυσκολία διαχωρισμού με τα θερμικά φαινόμενα.<sup>40</sup>



## 2.2.4 Παράμετροι ελέγχου στη χρήση των μικροκυμάτων

Κατά την εφαρμογή των μικροκυμάτων, πρέπει να διεξάγεται ένας έλεγχος των βασικών παραμέτρων για την αντίδραση. Τέτοιες βασικές παράμετροι είναι: Η θερμοκρασία, η πίεση και η ισχύς/χρόνος.<sup>32</sup>

### Θερμοκρασία

Αποτελεί βασική παράμετρο των αντιδράσεων με μικροκύματα και από αυτήν εξαρτάται το επίπεδο διάλυσης των ουσιών που συμμετέχουν στην αντίδραση. Έτσι, κρίνεται απαραίτητη η ύπαρξη ενός αισθητήρα θερμοκρασίας με τα παρακάτω γνωρίσματα:<sup>32</sup>

- Να δείχνει την πραγματική εσωτερική θερμοκρασία του δοχείου
- Να είναι αδρανής στην ενέργεια των μικροκυμάτων
- Να αποκρίνεται γρήγορα στα ερεθίσματα

### Πίεση

Η πίεση που επιτυγχάνεται σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία κατά την διάρκεια της αντίδρασης αποτελεί παράμετρος μόνο στην περίπτωση που η αντίδραση πραγματοποιείται σε κλειστό δοχείο, όπως αυτό της **Εικόνα 2.2.10**. Εξαρτάται τόσο από την τάση ατμών των αντιδρώντων όσο και από την πίεση των αέριων των προϊόντων που παράγονται κατά την διάρκεια της αντίδρασης.<sup>32</sup>

Σε γενικά πλαίσια, οι αισθητήρες πίεσης είναι χαμηλού κόστους. Τα δοχεία κατασκευάζονται έτσι ώστε να επιτρέπουν την ελεγχόμενη παροχή ισχύος του συστήματος, με βάση την εσωτερική πίεση του δοχείου. Η παροχή ισχύος διακόπτεται όταν το σύστημα φτάσει στην επιθυμητή-προεπιλεγμένη πίεση και επανέρχεται όταν η τιμή μειωθεί.<sup>32</sup>



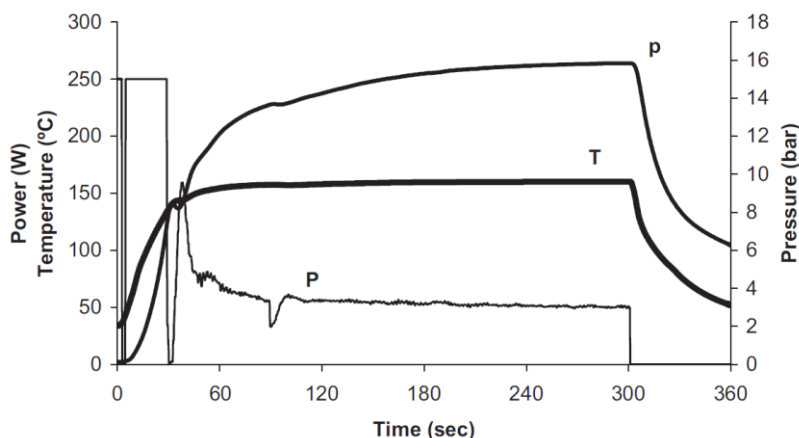
**Εικόνα 2.2.10:** Αντιδραστήρας μικροκυμάτων με ενσωματωμένους αισθητήρες πίεσης και θερμοκρασίας.<sup>42</sup>

### Ισχύς/Χρόνος

Η ισχύς και ο χρόνος είναι οι δυο πιο εύκολες ως προς τον έλεγχο παράμετροι ρύθμισης και είναι αλληλένδετοι. Ο καθορισμός τους προκύπτει αποκλειστικά από τον εκάστοτε

ερευνητή έπειτα από δοκιμή & σφάλμα και σε συνδυασμό με τη θερμοκρασία που επικρατεί μέσα στο δοχείο.<sup>32</sup>

Στην παρακάτω **Εικόνα 2.2.11**, παρουσιάζεται ένα διάγραμμα που παραθέτει τον συσχέτισμό όλων των προαναφερθέντων παραμέτρων.



**Εικόνα 2.2.11:** Προφίλ θερμοκρασίας (T), πίεσης (p) και ισχύος (P) για δείγμα 3mL μεθανόλης σε σφραγισμένο δοχείο.<sup>29</sup>

## 2.2.5 Εξοπλισμός

Η πάροδος των χρόνων έχει επιφέρει σημαντικά άλματα στην τεχνολογία των φούρνων μικροκυμάτων, τόσο σε εκείνους που προορίζονται για οικιακή χρήση όσο και για βιομηχανική.

Οι φούρνοι μικροκυμάτων στην πλειοψηφία τους αποτελούνται από 4 βασικά μέρη, τα οποία είναι τα εξής:<sup>29,30</sup>

1. Λυχνία Magnetron (Magnetron generator)
2. Κυματοδηγός (Waveguide)
3. Θάλαμος θέρμανσης (Cavity)
4. Ρότορας ανάδευσης και περιστρεφόμενη βάση (Stirrer mode and Rotating base)

### *Λυχνία Magnetron*

Η λυχνία Magnetron χρησιμοποιείται για να παράγει μικροκυματική ενέργεια. Είναι μία κυλινδρική δίοδος με μία άνοδο και μία κάθοδο. Η αρχή λειτουργίας της Magnetron στηρίζεται στην κίνηση των ηλεκτρονίων, υπό την συνδυασμένη επίδραση των ηλεκτρικών και μαγνητικών πεδίων. Μόλις θερμανθεί η κάθοδος, εκπέμπονται ηλεκτρόνια από αυτήν και επιταχύνονται προς την άνοδο από το ηλεκτρικό πεδίο. Ταυτόχρονα, εξωτερικοί μαγνήτες τοποθετημένοι γύρω από το ανοδικό μέρος του Magnetron δημιουργούν μαγνητικό πεδίο παράλληλο προς τον άξονα της καθόδου. Αυτό το μαγνητικό πεδίο αναγκάζει τα ηλεκτρόνια να περιστρέφονται γύρω από την κάθοδο προτού φτάσουν στην άνοδο. Τα περιστρεφόμενα ηλεκτρόνια σχηματίζουν έναν ρότορα που κινείται συγχρόνως γύρω από

την κάθοδο με τον τρόπο που επιβραδύνουν και έτσι μετατρέπουν την ενέργειά τους σε ταλαντώσεις μικροκυμάτων στις κοιλότητες που κόβονται στα μπλοκ ανόδου.<sup>30</sup>

#### *Κυματοδηγός*

Από την λυχνία Magnetron, ενέργεια μεταφέρεται στον θάλαμο θέρμανσης μέσω του κυματοδηγού. Ο κυματοδηγός είναι ένα μεταλλικό ορθογώνιο περίβλημα που συγκεντρώνει και μεταφέρει την μικροκυματική ενέργεια στον θάλαμο θέρμανσης με ελάχιστες απώλειες. Χωρίς τη χρήση κυματοδηγού, τα πλάτη των κυμάτων μειώνονται σύμφωνα με τον νόμο του αντίστροφου τετραγώνου καθώς επεκτείνονται στον τρισδιάστατο χώρο.<sup>30</sup>

#### *Θάλαμος θέρμανσης*

Η μικροκυματική ενέργεια μεταφέρεται μέσω του κυματοδηγού στον θάλαμο θέρμανσης. Μέσω συνεχόμενων αντανάκλασεων, δημιουργούνται κάθετα και οριζόντια μοτίβα μικροκυμάτων. Η αλληλεπίδραση των μικροκυμάτων με τα δείγματα μέσα στον θάλαμο συνεχίζεται μέχρι πλήρους διάχυσης των. Με αυτόν τον τρόπο, τα προς θέρμανση δείγματα θερμαίνονται μέσω της συνεχόμενης έκθεσης στα μικροκύματα. Οι θάλαμοι θέρμανσης μπορεί να εμφανίζονται σε πολλά διαφορετικά σχήματα και διαστάσεις, και στην πραγματικότητα ο σχεδιασμός τους είναι ζωτικής σημασίας για τις διεργασίες που εκτελούνται με τα μικροκύματα. Το σημαντικότερο κριτήριο που χαρακτηρίζει τους θαλάμους είναι η μέγιστη ισχύς του ηλεκτρικού πεδίου που παράγεται μέσα στο υλικό. Η κατανομή του πεδίου μέσα στον θάλαμο είναι δύσκολο να προσδιοριστεί.<sup>30</sup>

#### *Ρότορας ανάδευσης και περιστρεφόμενη βάση*

Προκειμένου να επιτυγχάνεται ομοιόμορφη θέρμανση μέσα στον θάλαμο, χρησιμοποιούνται δύο διαφορετικές συσκευές. Πρώτον, ο ρότορας ανάδευσης περιστρέφεται, τα μεταλλικά κομμάτια αντανάκλουν και αλλάζουν την κατεύθυνση των μικροκυμάτων εντός του θαλάμου θέρμανσης έτσι ώστε να αποφεύγεται η δημιουργία σημείων με υψηλή ενέργεια τα οποία θα είχαν ως αποτέλεσμα ανομοιόμορφη θέρμανση του δείγματος. Με την ίδια λογική προστέθηκαν και οι περιστρεφόμενες βάσεις, οι οποίες περιστρέφουν το δείγμα, ή το δοχείο δείγματος μέσα στο θάλαμο θέρμανσης. Είναι σημαντική η ύπαρξη τουλάχιστον μιας εκ των δύο συσκευών σε κάθε φούρνο μικροκυμάτων.<sup>30</sup>

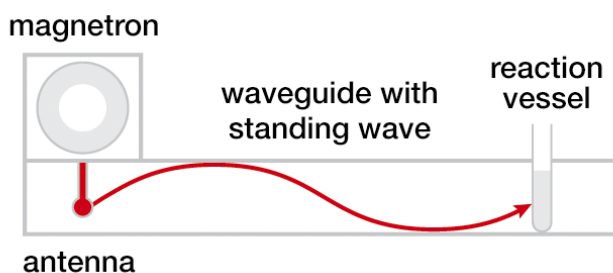
Υπάρχουν διάφοροι τύποι εργαστηριακών αντιδραστήρων μικροκυμάτων που διαφέρουν ως προς την πηγή μικροκυμάτων, το θάλαμο θέρμανσης, την κλίμακα και τον αυτοματισμό. Οι πλειοψηφία των αντιδραστήρων αυτών κατατάσσονται στις παρακάτω κατηγορίες:<sup>43</sup>

- Αντιδραστήρες μικροκυμάτων μονής λειτουργίας (Monomode microwave reactors)
- Αντιδραστήρες μικροκυμάτων για παράλληλη σύνθεση (Multimode microwave reactors for parallel synthesis)
- Αντιδραστήρες μικροκυμάτων για κλιμάκωση παρτίδας (Multimode microwave reactors for single-batch scale-up)

### 3.2.5.1 Αντιδραστήρες μικροκυμάτων μονής λειτουργίας

Οι αντιδραστήρες αυτού του είδους έχουν μικρούς συμπαγείς θαλάμους θέρμανσης, στους οποίους η ακτινοβολία μικροκυμάτων εστιάζεται άμεσα σε ένα μόνο δοχείο που περιέχει το μείγμα αντίδρασης (**Εικόνα 2.2.12**). Κατά συνέπεια, παρέχεται υψηλή πυκνότητα πεδίου μικροκυμάτων, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνονται εξαιρετικά γρήγοροι ρυθμοί θέρμανσης.<sup>43</sup>

Ο μέγιστος όγκος αντίδρασης στους αντιδραστήρες μονής λειτουργίας είναι 20mL, γεγονός που τους καθιστά ιδανικό εργαλείο για τη βελτιστοποίηση των χημικών αντιδράσεων σε μικρή κλίμακα. Προαιρετικά είναι εξοπλισμένοι με κάμερα για την παρακολούθηση της πορείας της αντίδρασης, με μονάδες αυτόματης δειγματοληψίας καθώς και με άλλες δυνατότητες για να είναι το περιβάλλον εργασίας πιο φιλικό προς το χρήστη.<sup>43</sup>

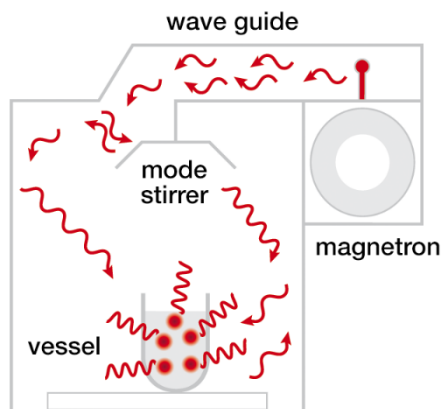


**Εικόνα 2.2.12:** Σχηματική απεικόνιση της κατανομής πεδίου μικροκυμάτων σε έναν αντιδραστήρα μονής λειτουργίας.<sup>43</sup>

### 3.2.5.2 Αντιδραστήρες μικροκυμάτων για παράλληλη σύνθεση

Στους αντιδραστήρες μικροκυμάτων για παράλληλη σύνθεση, ο θάλαμος θέρμανσης είναι μεγαλύτερος, κάτι το οποίο έχει ως αποτέλεσμα το πεδίο των μικροκυμάτων να είναι πιο χαοτικό. Στους αντιδραστήρες αυτού του τύπου, τα κύματα ανακλώνται από τα τοιχώματα του θαλάμου και ως εκ τούτου δημιουργούνται πολλοί τρόποι μεταφοράς της ακτινοβολίας στο αντιδρών μίγμα (**Εικόνα 2.2.13**).<sup>43</sup>

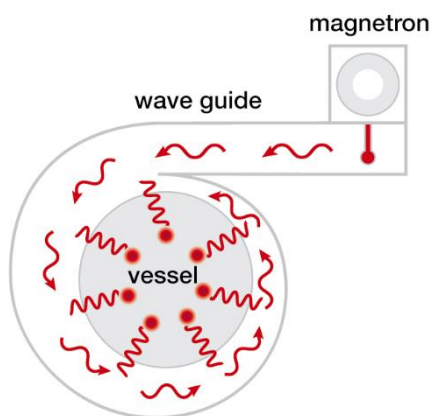
Λόγω του μεγαλύτερου αυτού μεγέθους του θαλάμου, οι αντιδραστήρες αυτοί έχουν τη δυνατότητα να προσαρμόσουν ρότορες διαφορετικού μεγέθους. Ακόμη, έχουν την δυνατότητα να φιλοξενήσουν δοχεία αντίδρασης με μέγεθος από λίγα mL έως και μερικά λίτρα, L.<sup>43</sup>



*Εικόνα 2.2.13: Σχηματική απεικόνιση της κατανομής πεδίου μικροκυμάτων σε έναν αντιδραστήρα παράλληλης σύνθεσης.<sup>43</sup>*

### 3.2.5.3 Αντιδραστήρες μικροκυμάτων για κλιμάκωση παρτίδας

Αυτός ο ειδικός τύπος αντιδραστήρα διαθέτει έναν κυκλικό κυματοδηγό στον οποίο διάφοροι τρόποι ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων αλληλεπιδρούν με το δοχείο αντίδρασης για αποτελεσματική θέρμανση μεγαλύτερων όγκων (**Εικόνα 2.2.14**). Ένα απλό δοχείο 1L τοποθετείται σε μια συμπαγή κοιλότητα, η οποία παρέχει σχετικά υψηλή πυκνότητα πεδίου, σε σύγκριση με τους φούρνους μικροκυμάτων της **Εικόνα 2.2.13**. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα βελτιστοποιημένους ρυθμούς θέρμανσης για μεγαλύτερες ποσότητες αντιδρώντος μίγματος. Τέλος, ο αντιδραστήρας αυτός χρησιμοποιείται για τη σύνθεση μεγάλων ποσοτήτων και κλιμάκωση της παρτίδας.<sup>43</sup>



*Εικόνα 2.2.14: Σχηματική απεικόνιση της κατανομής πεδίου μικροκυμάτων σε έναν αντιδραστήρα κλιμάκωσης παρτίδας (κάτοψη).<sup>43</sup>*

## 2.2.6 Πλεονεκτήματα της θέρμανσης με μικροκύματα

Στη χημεία, και ειδικότερα στην οργανική χημεία, η προσθήκη θερμότητας στο αντιδρών σύστημα γίνεται από εξωτερική πηγή θερμότητας (π.χ. λουτρό λαδιού, θερμομαντικός μανδύας). Η συμβατική θέρμανση βέβαια είναι αρκετά αργή και μη αποτελεσματική αφού η εξωτερική θερμοκρασία του δοχείου αντίδρασης είναι υψηλότερη από εκείνη του μίγματος αντίδρασης. Αντιθέτως, η ακτινοβολία με μικροκύματα είναι πιο αποτελεσματική και έχει άμεση αλληλεπίδραση στα μόρια (διαλύτες, αντιδραστήρια) του μίγματος.<sup>29,33</sup>

Τα δοχεία της αντίδρασης είναι κατασκευασμένα από υλικά διαπερατά ως προς την ακτινοβολία των μικροκυμάτων (βοριοπυριτικό γυαλί, χαλαζία, ή τεφλόν). Έτσι, η ενέργεια μεταφέρεται κατευθείαν στα μόρια του μίγματος της αντίδρασης και η μεταφορά ενέργειας είναι πιο γρήγορη. Το αποτέλεσμα είναι μια στιγμιαία τοπική υπερθέρμανση σε οτιδήποτε ανταποκριθεί είτε στην διηλεκτρική πόλωση είτε στην ιοντική αγωγιμότητα, των δύο θεμελιωδών μηχανισμών για τη μεταφορά ενέργειας από τα μικροκύματα στην προς θέρμανση ουσία (**Εικόνα 2.2.4**). Αυτή η αποτελεσματική εσωτερική μεταφορά ενέργειας, συντελεί στην ελαχιστοποίηση των φαινομένων μεταφοράς θερμότητας στα τοιχώματα του δοχείου αντίδρασης.<sup>29,33</sup>

Συνοπτικά, η θέρμανση με μικροκύματα πλεονεκτεί έναντι της θέρμανσης με τον συμβατικό τρόπο ως εξής:<sup>44</sup>

- Ομοιόμορφη και επιλεκτική θέρμανση
- Αύξηση στην ταχύτητα της διαδικασίας διεξαγωγής της αντίδρασης
- Μεγάλη απόδοση στη θέρμανση
- Μείωση των παράπλευρων αντιδράσεων
- Καθαρότητα του τελικού προϊόντος
- Βελτιωμένη επαναληψιμότητα
- Αποφυγή απώλειας θερμότητας προς το περιβάλλον
- Χαμηλό κόστος λειτουργίας

## Κεφάλαιο 3: Πειραματική διαδικασία παραγωγής προπολυμερούς πολυουρεθάνης HEUR

Στο παρόν Κεφάλαιο της διπλωματικής εργασίας, θα γίνει αναφορά της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε αλλά και των πειραματικών διατάξεων και πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων. Τέλος, θα αναλυθεί η χρήση των μικροκυμάτων έναντι των συμβατικών μεθόδων θέρμανσης.

### 3.1 Πρώτες ύλες

Πριν την περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας σκόπιμο είναι να αναφερθούν τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων αλλά και εν γένει των πρώτων υλών που ήταν απαραίτητα τόσο για τα πειράματα όσο και τις ανάλυσεις χαρακτηρισμού που πραγματοποιήθηκαν.

Συνεπώς, στον παρακάτω **Πίνακας 3.1.1** παρατίθενται οι χημικές πρώτες ύλες καθώς και ο λόγος χρήσης τους.

Χημική ονομασία	Χημικός τύπος	CAS Number	Λόγος χρήσης
Χλωροφόρμιο	CHCl <sub>3</sub>	67-66-3	Διαλύτης χρωματογραφίας και για την παρασκευή διαλυμάτων
Τολουόλιο	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	108-88-3	Διαλύτης για την πραγματοποίηση της απόσταξης
4,4-Methylenebis (cyclohexyl isocyanate) / HMDI	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5124-30-1	Το απαραίτητο δι-σοκυάνιο για τη δημιουργία ουρεθανικού δεσμού
Bismuth carboxylate	N/A	N/A	Καταλύτης για την επιτάχυνση της χημικής αντίδρασης
PEG 8000 Fisher	C <sub>2n</sub> H <sub>4n+2</sub> O <sub>n+1</sub>	25322-68-3	Πολυόλη
PEG 8000 Acros	C <sub>2n</sub> H <sub>4n+2</sub> O <sub>n+1</sub>	25322-68-3	Πολυόλη
PEG 8000 Clariant	C <sub>2n</sub> H <sub>4n+2</sub> O <sub>n+1</sub>	N/A	Πολυόλη
Οκτανόλη	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	111-87-5	Πραγματοποίηση end capping του παραγόμενου προπολυμερούς
Τριαιθυλαμίνη	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N	121-44-8	Προσθήκη στο χλωροφόρμιο της

			χρωματογραφίας GPC
<b>HYDRANAL™ Coulomat AG</b>	N/A	N/A	Διάλυμα για την Karl Fischer
<b>Αέριο άζωτο</b>	N <sub>2</sub>		Δημιουργία «επιφάνειας προστασίας» πάνω από το αντιδρών μίγμα

*Πίνακας 3.1.1: Χημικές πρώτες ύλες.*

### 3.3 Συμβατικές μέθοδοι θέρμανσης

#### 3.3.1 Σκοπός

Σκοπός της πραγματοποίησης των πειραμάτων με τις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης είναι πρώτον, η αρχική κατανόηση του χημικού συστήματος, και δεύτερον, η μετέπειτα σύγκριση των αποτελεσμάτων αυτών με τα αποτελέσματα των πειραμάτων που διεξήχθησαν με μικροκύματα.

#### 3.3.2 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν με τις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης παρουσιάζεται στην παρακάτω **Εικόνα 3.3.1**.



*Εικόνα 3.3.1: Πειραματική διάταξη συμβατικών μεθόδων θέρμανσης.*

Αναλυτικά, η πειραματική διάταξη περιλαμβάνει τα εξής στοιχεία:



1. Τους **αντιδραστήρες**, οι οποίοι έχουν διπλά τοιχώματα ανάμεσα στα οποία κυκλοφορεί το θερμαντικό μέσο (λάδι ή νερό), καθώς και τα καπάκια που περιέχουν 4 λαιμούς.
2. Ένα **λουτρό λαδιού** που περιέχει λάδι σιλικόνης και ένα **λουτρό νερού** που περιέχει απιονισμένο νερό. Τα λουτρά αυτά παρέχουν την απαιτούμενη θερμότητα στο σύστημα. Συγκεκριμένα, το λουτρό λαδιού είναι δυνατόν να φτάσει σε θερμοκρασία έως 180°C σε αντίθεση με το λουτρό του νερού που εξαιτίας της φύσης του φτάνει σε θερμοκρασίες έως 90°C, καθώς από τη θερμοκρασία αυτή και μετέπειτα, το νερό εξατμίζεται γρηγορότερα με αποτέλεσμα να απαιτείται συνεχής προσθήκη νερού στο λουτρό, και άρα τη διαταραχή της θερμοκρασίας.
3. Ακόμη, για την καλύτερη θέρμανση του συστήματος, κάτω από κάθε αντιδραστήρα έχει τοποθετηθεί μια **θερμαντική πλάκα**, προκειμένου να θερμαίνεται και ο πάτος του αντιδραστήρα, αφού το λάδι ανακυκλοφορεί μόνο στο πλαϊνό μέρος του. Η θερμοκρασία της πλάκας ορίζεται ώστε το σύστημα να διατηρεί σε όλη του τη μάζα την επιθυμητή θερμοκρασία.
4. Τη βάση με τον **αναδευτήρα**.
5. Την **αντλία κενού**. Η χρήση της αντλίας κενού αποσκοπεί στη μείωση της υγρασίας της PEG, προκειμένου να μειωθούν οι παράπλευρες αντιδράσεις (**Εικόνα 1.3.16**), οι οποίες οφείλονται στο υψηλό ποσοστό του νερού που υπάρχει. Η ελάχιστη πίεση που είναι δυνατόν να φτάσει η αντλία είναι τα 0,15bar.
6. Τον **καταγραφέα θερμοκρασίας**.

### 3.3.3 Περιγραφή διαδικασίας

Παρακάτω παρατίθεται η διαδικασία έως ότου παραλάβουμε το τελικό προϊόν, το οποίο μπορεί να είναι μόνο το προπολυμερές είτε η τελική πολυουρεθάνη HEUR στην περίπτωση που προστεθεί και οκτανόλη.

#### 3.3.3.1 Προκατεργασία πρώτων υλών

Η πολυαιθυλενογλυκόλη PEG βρίσκεται σε στερεή κατάσταση στη συσκευασία αποθήκευσης, συνεπώς θα πρέπει να θερμανθεί σε θερμοκρασία άνω του σημείου τήξης της, η οποία είναι στους 67°C. Συνεπώς το λουτρό θα τοποθετηθεί στην επιθυμητή θερμοκρασία, η οποία αναλόγως το πείραμα μεταβάλλεται, και μπορεί να είναι από 80 έως 120°C. Εφόσον, το λουτρό φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία, τότε ζυγίζεται ποσότητα PEG από 60gr έως 100gr, αναλόγως το πείραμα, και περιμένουμε μέχρι να λιώσει. Τέλος, συνδέεται ο ένας λαιμός του καπακιού του αντιδραστήρα με την αντλία κενού και στους υπόλοιπους λαιμούς τοποθετείται το αντίστοιχο εσφυρισμένο πόμα. Για το αεροστεγές σφράγισμα του αντιδραστήρα χρησιμοποιείται η ειδική κόλλα της DOW. Εφόσον, βεβαιωθούμε ότι δεν υπάρχει κάποιο ανοιχτό κομμάτι στο αντιδραστήρα, ανοίγουμε την αντλία κενού. Μετά το πέρας ικανοποιητικού χρόνου, το οποίο κυμαίνεται από 2 έως 4 ώρες, παραλαμβάνεται

δείγμα PEG, προκειμένου να αναλυθεί με τη μέθοδο Karl Fischer. Αναλόγως του αποτελέσματος και αν έγκειται στο επιθυμητό ποσοστό της υγρασίας, τότε η αντλία θα αποσυνδεθεί από το καπάκι του αντιδραστήρα και στη θέση της θα συνδεθεί η φιάλη του αερίου αζώτου, με προσοχή να υπάρχει έξοδος του αερίου και να μην είναι αεροστεγώς σφραγισμένο το δοχείο. Το αέριο άζωτο χρησιμοποιείται προκειμένου να δημιουργεί μια διεπιφάνεια πάνω από την τηγμένη PEG και να μην υπάρχει δυνατότητα να προσροφήσει νερό από την ατμόσφαιρα, καθώς πρόκειται για υλικό που προσροφά εύκολα νερό. Στην αντίθετη περίπτωση, που το ποσοστό της υγρασίας που θα λάβουμε από τη μέτρηση της Karl Fischer δεν είναι ικανοποιητικό, τότε θα συνεχιστεί η λειτουργία της αντλίας.

Στην περίπτωση της προετοιμασίας του καταλύτη η διαδικασία είναι απλή. Λόγω του υψηλού ιξώδους του καταλύτη και το ότι είναι πολύ αποτελεσματικός και άρα απαιτείται μικρή ποσότητα καθαρού καταλύτη στο αντιδρών μίγμα, δημιουργείται διάλυμα καταλύτη και χλωροφορμίου με επιθυμητό ποσοστό καταλύτη στο μίγμα. Το ποσοστό κατά βάρος κυμαίνεται από 0,02% έως 0,1% w/w. Συνεπώς, για την παρασκευή του διαλύματος καταλύτη, ζυγίζεται αρχικά μια μικρή ποσότητα καθαρού καταλύτη και εν συνεχεία αραιώνεται με χλωροφόρμιο, μέχρι το επιθυμητό ποσοστό.

### 3.3.3.2 Αντίδραση πρώτων υλών

Εφόσον η περιεκτικότητα υγρασίας της PEG είναι στα επιθυμητά επίπεδα, συνεχίζουμε με το στάδιο της αντίδρασης. Αρχικά, ρυθμίζεται το λουτρό στην επιθυμητή θερμοκρασία, προκειμένου το μίγμα να φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία. Εν συνεχεία, προστίθεται και η ράβδος ανάδευσης και η ταχύτητα του αναδευτήρα (στροφές ανά λεπτό – rounds per minute, rpm) κυμαίνεται από 100 έως 400rpm και ξεκινάει η ανάδευση έτσι ώστε το μίγμα να έχει ομοιόμορφη θερμοκρασία σε όλη του τη μάζα. Ύστερα, γίνεται έγχυση της υπολογισμένης ποσότητας του διαλύματος του καταλύτη στον αντιδραστήρα και αφήνεται να αναδευτεί. Μετά από αυτό το στάδιο, ζυγίζεται η απαραίτητη ποσότητα HMDI, η οποία υπολογίζεται με βάση τον λόγο HMDI/PEG που λαμβάνει τιμές από 1 έως 2, και η στιγμή έγχυσης της ποσότητας αυτής αποτελεί την χρονική στιγμή έναρξης της αντίδρασης και αναλόγως το χρονικό διάστημα που επιθυμούμε να διαρκέσει η αντίδραση ( $t_{\text{reaction}}$ ), λαμβάνουμε δείγματα, τα οποία στη συνέχεια τα αποθηκεύουμε σε ξηραντήρα.

## 3.4 Μικροκύματα

### 3.4.1 Σκοπός

Καθώς τα μικροκύματα αποτελούν έναν εναλλακτικό τρόπο πρόσδοσης ενέργειας στο αντιδρών σύστημα, τα πειράματα που θα πραγματοποιηθούν με μικροκύματα θα συγκριθούν με αυτά των συμβατικών μεθόδων θέρμανσης, ώστε να εξαχθεί το συμπέρασμα ποια μέθοδος είναι πιο αποτελεσματική καθώς και τι διαφοροποιήσεις υπάρχουν.

### 3.4.2 Πειραματική διάταξη

Τα πειράματα των μικροκυμάτων πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση 2 πειραματικών διατάξεων, οι οποίες διαφοροποιούνταν από τις συνθήκες που επικρατούσαν στον αντιδραστήρα, οι οποίες είναι:

- Συνθήκες ανοιχτού δοχείου (*Open vessel conditions*)
- Συνθήκες κλειστού δοχείου (*Close vessel conditions*)

καθώς και από το είδος του αντιδραστήρα.

#### 3.4.2.1 Συνθήκες ανοιχτού δοχείου

Η πειραματική διάταξη των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν με τα μικροκύματα συνθήκες ανοιχτού δοχείου παρουσιάζεται στην παρακάτω **Εικόνα 3.4.1**.



*Εικόνα 3.4.1: Πειραματική διάταξη μικροκυμάτων σε συνθήκες ανοιχτού δοχείου (αριστερά) και αντιδραστήρας (δεξιά).*

Ο φούρνος μικροκυμάτων που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρείας CEM και το μοντέλο Discover. Ο αντιδραστήρας έχει χωρητικότητα της τάξης των 40mL.

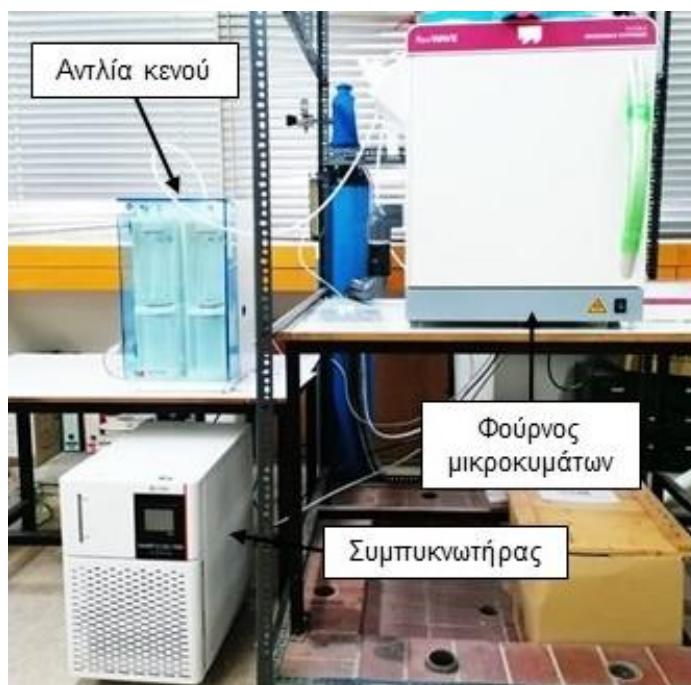
Καθώς ο αντιδραστήρας δεν έχει τη δυνατότητα να σφραγίζεται με καπάκι, αυτό σημαίνει ότι δεν είναι δυνατή η διεξαγωγή κενού, προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία της

PEG. Συνεπώς, αυξάνεται η πιθανότητα παράπλευρων αντιδράσεων όπως αυτές παρουσιάζονται στην **Εικόνα 1.3.16**.

Η ρύθμιση του οργάνου μπορεί να γίνει είτε μέσω του υπολογιστή, όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 3.4.1** και προσφέρει πιο φιλικό προς το χειριστή περιβάλλον, είτε από το ίδιο το όργανο. Προκειμένου η θερμοκρασία του μίγματος να είναι ομοιόμορφη πραγματοποιείται ανάδευση. Τέλος, για τον έλεγχο της θερμοκρασίας χρησιμοποιούνται οι αισθητήρες θερμοκρασίας οπτικής ίνας σε συνδυασμό με τον **αισθητήρα θερμοκρασίας ΤΜΙ**.

### 3.4.2.2 Συνθήκες κλειστού δοχείου

Η πειραματική διάταξη των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν με τα μικροκύματα συνθήκες κλειστού δοχείου παρουσιάζεται στην παρακάτω **Εικόνα 3.4.2**.



**Εικόνα 3.4.2:** Πειραματική διάταξη μικροκυμάτων σε συνθήκες κλειστού δοχείου.

Η παραπάνω πειραματική διάταξη αποτελείται από 3 κύρια μέρη, εκ των οποίων τα 2 από αυτά χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, τα οποία είναι τα εξής:

- Φούρνος μικροκυμάτων
- Αντλία κενού
- Συμπακνωτήρας

Ο φούρνος μικροκυμάτων και η αντλία κενού ήταν τα δύο μέρη που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

Αναλυτικότερα, ο **φούρνος μικροκυμάτων** είναι της εταιρείας Milestone SRL και το μοντέλο Flexiwave. Έχει χωρητικότητα 70L και μέγιστη ισχύς 1800W. Ακόμα, συνοδεύεται

από μια οθόνη για καλύτερο χειρισμό. Τέλος, υπάρχουν **2 διαμορφώσεις αντιδραστήρα** για την πραγματοποίηση της αντίδρασης όπως παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3.4.3**. Στην πρώτη περίπτωση, η ανάδευση πραγματοποιείται από την περιστροφή του αντιδραστήρα που ρυθμίζεται μέσω του φούρνου και δεν υπάρχει η δυνατότητα μέτρησης της θερμοκρασίας από το καταγραφικό ΤΜΙ, ενώ στη δεύτερη περίπτωση, χρησιμοποιείται παρεμφερές δοχείο με αυτό των πειραμάτων των συμβατικών μεθόδων θέρμανσης, με τη διαφορά ότι έχει ένα μόνο τοίχωμα. Η ανάδευση πραγματοποιείται από τον εξωτερικό **αναδευτήρα** της Heidolph και υπάρχει η δυνατότητα καταγραφής της θερμοκρασίας μέσω αισθητήρων θερμοκρασίας οπτικής ίνας συνδεδεμένων στο **καταγραφικό θερμοκρασίας ΤΜΙ**.



*Εικόνα 3.4.3: Διαφορετικές διαμορφώσεις πραγματοποίησης της αντίδρασης.*

Η **αντλία κενού** έχει τη δυνατότητα να φτάνει σε πιέσεις μικρότερες των 20mbar με αποτέλεσμα να είναι πολύ αποτελεσματική στην αφαίρεση της υγρασίας από την PEG. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί αποτελεσματικά το κενό, θα πρέπει ο αντιδραστήρας να έχει σφραγιστεί αεροστεγώς με χρήση της κόλλας της DOW.

Εν συνεχεία, στην περίπτωση που μας ενδιέφερε να παραλάβουμε τους ατμούς που απελευθερώνονταν από το μίγμα, θα κάναμε χρήση του **συμπυκνωτήρα**, ο οποίος είναι της εταιρείας LabTech και είναι το μοντέλο SMART H150-1500.

### 3.4.3 Περιγραφή διαδικασίας

Εν συνεχεία, περιγράφονται τα στάδια που ακολουθούνται έως ότου παραλάβουμε το προϊόν της αντίδρασης τόσο στην περίπτωση των συνθηκών ανοιχτού αλλά και κλειστού δοχείου.

### 3.4.3.1 Προκατεργασία πρώτων υλών

#### 3.4.3.1.1 Συνθήκες ανοιχτού δοχείου

Για την τήξη της στερεής PEG, απαιτείται χαμηλή ισχύς, έτσι ώστε να μην αυξηθεί ανεξέλεγκτα η θερμοκρασία του μίγματος, της τάξης των 15W για λίγα λεπτά και υπάρχει συνεχής έλεγχος της θερμοκρασίας με τη βοήθεια των θερμοστοιχείων. Καθώς η χωρητικότητα του αντιδραστήρα είναι μικρή, στα πειράματα αυτά χρησιμοποιείται ποσότητα PEG της τάξης των 10gr. Εν συνεχεία, εφόσον έχει λιώσει η PEG και δεν υπάρχουν στερεά κομμάτια, ρυθμίζεται η ισχύς για την επίτευξη της επιθυμητής αρχικής θερμοκρασίας αντίδρασης.

Για την παρασκευή του διαλύματος καταλύτη που θα χρησιμοποιηθεί, ακολουθούνται τα βήματα όπως αυτά περιεγράφηκαν στο κεφάλαιο 3.3.3.1

#### 3.4.3.1.2 Συνθήκες κλειστού δοχείου

Προκειμένου να τηχθεί η στερεή PEG χρησιμοποιείται υψηλή ισχύς της τάξης των 500W με έλεγχο της θερμοκρασίας, ώστε να μην αυξηθεί πέρα από τα επιθυμητά θερμοκρασιακά όρια. Και στα πειράματα των μικροκυμάτων χρησιμοποιείται ποσότητα PEG της τάξης από 60gr έως 100gr. Εν συνεχεία, εφόσον έχει λιώσει η PEG και δεν υπάρχουν στερεά κομμάτια, σφραγίζεται ο αντιδραστήρας και συνδέεται με την αντλία κενού. Η πίεση που επιτυγχάνεται προσδιορίζεται από το μανόμετρο που υπάρχει συνδεδεμένο πάνω στην αντλία. Μετά το πέρασ ικανοποιητικού χρόνου, το οποίο κυμαίνεται από 2 έως 4 ώρες, παραλαμβάνεται δείγμα PEG, προκειμένου να αναλυθεί με τη μέθοδο Karl Fischer για την εύρεση της περιεκτικότητας της υγρασίας. Αναλόγως του αποτελέσματος και αν έγκειται στο επιθυμητό ποσοστό της υγρασίας, τότε η αντλία θα αποσυνδεθεί από το καπάκι του αντιδραστήρα και στη θέση της θα συνδεθεί η φιάλη του αερίου αζώτου, με προσοχή να υπάρχει έξοδος του αερίου και να μην είναι αεροστεγώς σφραγισμένο το δοχείο. Το αέριο άζωτο χρησιμοποιείται προκειμένου να δημιουργεί μια διεπιφάνεια πάνω από την τηγμένη PEG και να μην υπάρχει δυνατότητα να προσροφήσει νερό από την ατμόσφαιρα, καθώς πρόκειται για υλικό που προσροφά εύκολα νερό. Στην αντίθετη περίπτωση, που το ποσοστό της υγρασίας που θα λάβουμε από τη μέτρηση της Karl Fischer δεν είναι ικανοποιητικό, τότε θα συνεχιστεί η λειτουργία της αντλίας.

Για την παρασκευή του διαλύματος καταλύτη που θα χρησιμοποιηθεί, ακολουθούνται τα βήματα όπως αυτά περιεγράφηκαν στο κεφάλαιο 3.3.3.1

### 3.4.3.2 Αντίδραση πρώτων υλών

#### 3.4.3.2.1 Συνθήκες ανοιχτού δοχείου

Η χρήση του φούρνου μικροκυμάτων περιλαμβάνει δυο δυνατότητες όσον αφορά την αντίδραση. Πρώτον, η πραγματοποίηση της αντίδρασης με χρήση σταθερής ισχύς και άρα αύξησης της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της αντίδρασης και δεύτερον, τη διατήρηση της θερμοκρασίας μέσω της ρύθμισης (αυξομείωσης) της ισχύος. Μετά την εισαγωγή του καταλύτη στο μίγμα, το διάλυμα αναδεύεται για μικρό χρονικό διάστημα. Εν συνεχεία, μέσω της ρύθμισης της ισχύος επιτυγχάνεται η θερμοκρασία έναρξης της αντίδρασης και ζυγίζεται η απαραίτητη ποσότητα HMDI, η οποία υπολογίζεται με βάση τον λόγο HMDI/PEG που λαμβάνει τιμές από 1 έως 2, και η στιγμή έγχυσης της ποσότητας αυτής αποτελεί την χρονική στιγμή έναρξης της αντίδρασης. Εφόσον, προστεθεί η ποσότητα του HMDI, ρυθμίζεται η ταχύτητα της ανάδευσης στο εύρος από 100 έως 200rpm και εφαρμόζεται το προφίλ της θερμοκρασίας/ισχύος για την εκάστοτε αντίδραση. Αναλόγως το χρονικό διάστημα που επιθυμούμε να διαρκέσει η αντίδραση ( $t_{\text{reaction}}$ ), λαμβάνουμε δείγματα, τα οποία στη συνέχεια τα αποθηκεύουμε σε ξηραντήρα.

#### 3.4.3.2.2 Συνθήκες κλειστού δοχείου

Η χρήση του φούρνου μικροκυμάτων και σε αυτή την περίπτωση περιλαμβάνει δυο δυνατότητες ρύθμισης της ισχύος όσον αφορά την αντίδραση. Μετά την εισαγωγή του καταλύτη στο μίγμα, το διάλυμα αναδεύεται για μικρό χρονικό διάστημα. Εν συνεχεία, μέσω της ρύθμισης της ισχύος επιτυγχάνεται η θερμοκρασία έναρξης της αντίδρασης και ζυγίζεται η απαραίτητη ποσότητα HMDI, η οποία υπολογίζεται με βάση τον λόγο HMDI/PEG που λαμβάνει τιμές από 1 έως 2, και η στιγμή έγχυσης της ποσότητας αυτής αποτελεί την χρονική στιγμή έναρξης της αντίδρασης. Εφόσον, προστεθεί η ποσότητα του HMDI, ρυθμίζεται η ταχύτητα της ανάδευσης στο εύρος από 100 έως 400rpm και εφαρμόζεται το προφίλ της θερμοκρασίας/ισχύος για την εκάστοτε αντίδραση. Αναλόγως το χρονικό διάστημα που επιθυμούμε να διαρκέσει η αντίδραση ( $t_{\text{reaction}}$ ), λαμβάνουμε δείγματα, τα οποία στη συνέχεια τα αποθηκεύουμε σε ξηραντήρα.

## Κεφάλαιο 4: Μέθοδοι ανάλυσης πρώτων υλών και παραγόμενων πολυουρεθανών

### 4.1 Karl Fischer

Ο προσδιορισμός του ποσοστού υγρασίας ενός χημικού προϊόντος που αποτελεί αντιδρών σε μια διεργασία σύνθεσης είναι κρίσιμος για πολλούς λόγους. Ειδικότερα, στην περίπτωση μας είναι ιδιαίτερα σημαντικό να γνωρίζουμε το ποσοστό της υγρασίας στην PEG καθώς όπως είδαμε στο Υποκεφάλαιο 1.3 (*Εικόνα 1.3.16*), το νερό συμμετέχει σε πολλές παράπλευρες αντιδράσεις όταν έρχεται σε επαφή με το δισοκυάνιο. Συνεπώς, θα πρέπει να γνωρίζουμε το αρχικό ποσοστό της υγρασίας στην PEG προκειμένου να καθορίσουμε τον χρόνο που θα πρέπει να τον απαραίτητο χρόνο που θα πρέπει να εφαρμόσουμε το κενό, έτσι ώστε το ποσοστό της υγρασίας να πέσει στο επιθυμητό επίπεδο ελαχιστοποιώντας στο μέγιστο της παράπλευρες αντιδράσεις.

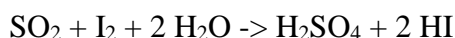
Μέτρηση υγρασίας σε ένα δείγμα μπορεί να πραγματοποιηθεί με ξηραντικές μεθόδους (φούρνοι ή πυριαντήρια ξηραίνουν το δείγμα μέσω θέρμανσης και ζυγίζεται η απώλεια της μάζας και άρα του νερού) ή διαλυτοποίησης, όπου με χημικές μεθόδους μετριέται το παγιδευμένο νερό το οποίο απελευθερώνεται σε κατάλληλο διάλυμα από το δείγμα. Καθώς όμως οι παραπάνω τρόποι δεν έχουν υψηλή ακρίβεια μέτρησης του ποσοστού υγρασίας, στην παρούσα διπλωματική εργασία θα χρησιμοποιηθεί η μέθοδος Karl Fischer που είναι πιο αξιόπιστη.

Η μέθοδος Karl Fischer αποτελεί μια από τις πιο απλές, επαναλήψιμες και αξιόπιστες μεθόδους υπολογισμού υγρασίας ενός στερεού ή υγρού δείγματος. Είναι ικανή να ανιχνεύσει τόσο ελεύθερο νερό όσο και δεσμευμένο στο εσωτερικό των κρυστάλλων ή συσσωματωμάτων. Προτάθηκε από τον Γερμανό Karl Fischer ως μέθοδος μέτρησης μικρών ποσοτήτων νερού σε δείγματα και έκτοτε είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος για μέτρηση υγρασίας.<sup>45</sup>

#### 4.1.1 Αρχή λειτουργίας της μεθόδου

Η αρχή της μεθόδου περιλαμβάνει τη διαλυτοποίηση του δείγματος σε ένα διαλύτη με σκοπό την απελευθέρωση του νερού από αυτό. Το νερό αντιδρά με το διάλυμα του τιτλοδότη και στη συνέχεια ανιχνεύεται η πορεία της αντίδρασης.

Η χημική αντίδραση στην οποία βασίστηκε ο Karl Fischer για τη μέθοδο του, είναι αυτή που λαμβάνει χώρα μεταξύ του τιτλοδότη και του νερού και ονομάζεται αντίδραση Bunsen, που χρησιμοποιείται για την ανίχνευση διοξειδίου του θείου σε υδατικά διαλύματα και παρουσιάζεται παρακάτω:<sup>45</sup>





Η αντίδραση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του νερού ακόμα και σε περίσσεια διοξειδίου του θείου. Τα οξέα που παράγονται, εξουδετερώνονται με την προσθήκη βάσης, την οποία ο Karl Fischer επέλεξε τυχαία να είναι η πυριδίνη. Με την επιλογή της μεθανόλης ως αρχικό διαλύτη, προέκυψε το κλασσικό αντιδραστήριο KF, το οποίο είναι διάλυμα ιωδίου και διοξειδίου του θείου σε μείγμα πυριδίνης και μεθανόλης.<sup>45</sup>

Στο πέρας των ετών, προέκυψαν βελτιώσεις στη μέθοδο τόσο σε χημικό επίπεδο όσο και σε επίπεδο οργανολογίας. Η μεθανόλη αντικαταστάθηκε από αιθανόλη, που είναι λιγότερο τοξική. Η πυριδίνη που είναι δύσσομη και επιβλαβής αντικαταστάθηκε από διάφορες βάσεις, με την ιμιδαζόλη ( $C_3H_4N_2$ ) να είναι η προτιμότερη, μοιάζοντας χημικά στην πυριδίνη χωρίς τα αρνητικά της χαρακτηριστικά.<sup>45</sup>

Όσον αφορά την οργανολογία, ενώ παλαιότερα απαιτούνταν περίπλοκη συνδεσμολογία τόσο για την ογκομέτρηση την ίδια, όσο και για την ανίχνευση της πορείας της αντίδρασης, πλέον οι μετρήσεις είναι πλήρως αυτοματοποιημένες. Αρκεί η εισαγωγή του δείγματος στο κελί τιτλοδότησης και οι συσκευές τιτλοδότησης Karl Fischer εκτελούν αυτόνομα την τιτλοδότηση και παρουσιάζουν σε μικρό χρονικό διάστημα τα αποτελέσματα που απαιτούνται.<sup>45</sup>

Η μέτρηση του ποσοστού υγρασίας στις PEG έγινε με χρήση του παρακάτω οργάνου Karl Fischer και συγκεκριμένα της συσκευής 831 Coulometric Titrator της Metrohm (**Εικόνα 4.1.1**).



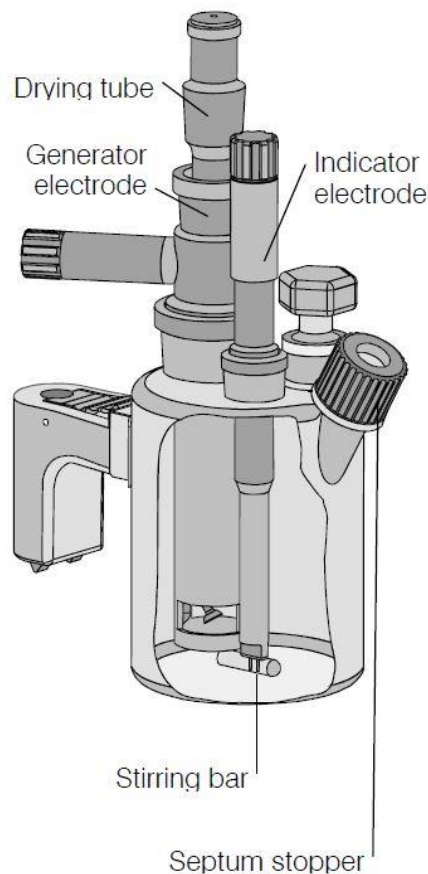
*Εικόνα 4.1.1: 831 Coulometric Titrator.*

## 4.1.2 Μέθοδος Karl Fischer

Ο προσδιορισμός του νερού γίνεται μέσω της κουλομετρικής τιτλοδότησης.

Η **κουλομετρική τιτλοδότηση** χρησιμοποιεί ένα τιτλοδοτικό κελί που αποτελείται από δύο μέρη, όπως φαίνεται και στην παρακάτω **Εικόνα 4.1.2**, ένα ανοδικό και ένα καθοδικό

μέρος. Συνήθως αυτά χωρίζονται με ένα κεραμικό ή πολυμερές φράγμα. Το ανοδικό μέρος (διάλυμα) είναι το διάλυμα που περιέχει το διοξείδιο του θείου, το ιώδιο και τη βάση (π.χ. ιμιδαζόλη). Το ιώδιο που απαιτείται για να εξουδετερώσει το νερό του δείγματος δημιουργείται ηλεκτρολυτικά στην άνοδο μέσω των ηλεκτροδίων πλατίνας και απελευθερώνεται στο διάλυμα για να δεσμεύσει το νερό. Η αυστηρά ποσοτική σχέση μεταξύ του ηλεκτρικού φορτίου και του ποσού ιωδίου που παράγεται χρησιμοποιείται για την μεγάλης ακρίβειας παροχή ιωδίου. Το τελικό σημείο της τιτλοδότησης προσδιορίζεται βολταμετρικά εφαρμόζοντας εναλλασσόμενο ρεύμα σταθερής έντασης στο διπλό ηλεκτρόδιο της πλατίνας. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία διαφοράς τάσης ανάμεσα στο σύρματα πλατίνας του ηλεκτροδίου, η οποία μειώνεται δραστικά παρουσία μηδαμινών ποσοτήτων ελεύθερου ιωδίου. Το γεγονός αυτό χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του τελικού σημείου τιτλοδότησης. Τέλος, θα πρέπει να επισημανθεί πως καθ' όλη τη διάρκεια της τιτλοδότησης θα πρέπει να υπάρχει καλή ανάδευση στο δοχείο τιτλοδότησης.<sup>45,46</sup>



*Εικόνα 4.1.2: Δοχείο τιτλοδότησης Karl Fischer.<sup>46</sup>*

Όπως αναφέρθηκε, για τον προσδιορισμό της υγρασίας χρησιμοποιήθηκε η κουλομετρική μέθοδος. Για περιεκτικότητες σε νερό από 10μg έως 1000μg, η ακρίβεια της συσκευής είναι  $\pm 3\mu\text{g}$ , ενώ για περιεκτικότητες σε νερό μεγαλύτερες των 1000μg, η ακρίβεια είναι τουλάχιστον 0,3%.<sup>45,46</sup>

### 4.1.3 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα της μεθόδου

Τέλος, αναφέρονται ορισμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου. Η μέθοδος Karl Fischer προτιμάται γιατί είναι απλή, ακριβής και αυστηρά εκλεκτική προς το νερό. Επιτρέπει την ανίχνευση πολύ μικρών ποσοτήτων και την εύκολη επανάληψη των μετρήσεων. Η κουλομετρική τιτλοδότηση έχει ακόμα μεγαλύτερη ακρίβεια, και λόγω απουσίας εξωτερικού τιτλοδότη δε χρειάζεται διακρίβωση ως προς την υγρασία, ενώ στην ογκομετρική πρέπει ο τιτλοδότης να διατηρείται ξηρός. Αδυναμίες της μεθόδου είναι πως απαιτούνται αυστηρά στεγανές συνθήκες, οι διαλύτες της ογκομετρικής μεθόδου δεν είναι οικονομικοί και η μέθοδος παρουσιάζει προβλήματα στις μετρήσεις όταν στο διάλυμα λαμβάνουν χώρα παράπλευρες αντιδράσεις ή παρουσία συγκεκριμένων οξέων. Αυτά αντιμετωπίζονται με διαφοροποίηση των βάσεων ή με πρόσθετα, ωστόσο η αντιμετώπιση γίνεται αφού παρουσιαστεί η επιπλοκή καθώς η πρόβλεψη είναι δύσκολη.<sup>45,46</sup>

## 4.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

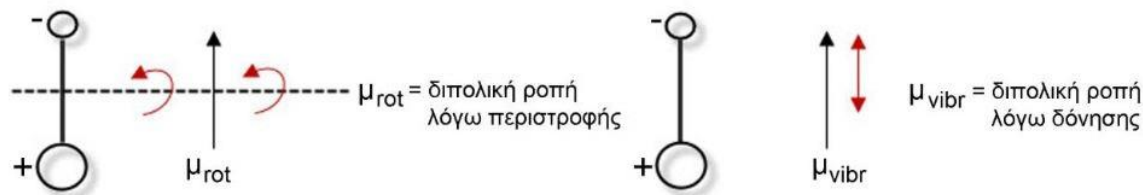
### 4.2.1 Εισαγωγή στη φασματοσκοπία υπερύθρου

Η ανάπτυξη της φασματοσκοπίας υπερύθρου (Infrared Spectroscopy, IR) τοποθετείται στις αρχές του 1903, όταν ο W. Coblentz ξεκίνησε την πειραματική μέτρηση των φασμάτων απορρόφησης καθαρών ουσιών. Από το 1930 αποτελεί βασική μέθοδο ταυτοποίησης της μοριακής δομής αλλά και σύστασης οργανικών κυρίως αλλά και ανόργανων ενώσεων, αλλά και τον προσανατολισμό των μορίων στο χώρο.<sup>47</sup>

Βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η υψηλή διακριτική ικανότητα ανάλυσης (από πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις ως το επίπεδο ιχνών μιας ένωσης). Αυτή η μεγάλη εκλεκτικότητα της, κάνει το φάσμα που προκύπτει να χαρακτηρίζεται ως το «δακτυλικό αποτύπωμα» της ένωσης.<sup>48</sup>

Σημαντικό σημείο στην εξέλιξη της μεθόδου της μεθόδου είναι η ανάπτυξη των φασματοφωτομέτρων υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier, τα οποία και αντικατέστησαν τα έως τότε κοινά φασματοφωτόμετρα. Αποτέλεσμα αυτής της εξέλιξης είναι ότι τις τελευταίες δεκαετίες η μέθοδος να έχει επεκταθεί σε ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών εξαιτίας της ταχύτητας και της υψηλής διακριτικής ικανότητας της.<sup>48</sup>

Η μέθοδος της υπέρυθρης φασματοσκοπίας βασίζεται στην αλληλεπίδραση της υπέρυθρης ακτινοβολίας με τα μόρια της ένωσης, με αποτέλεσμα τη διέγερση τους σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες δόνησης ή περιστροφής (**Εικόνα 4.2.1**).<sup>48</sup>



Εικόνα 4.2.1: Μεταβολή της διπολικής ροπής κατά τη διάρκεια της δονητικής και περιστροφικής διαδικασίας.<sup>48</sup>

Στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα, η περιοχή του υπέρυθρου εκτείνεται από την περιοχή του ορατού ως την περιοχή των μικροκυμάτων, δηλαδή από 0,8 $\mu\text{m}$  ως 300 $\mu\text{m}$  και διακρίνεται σε τρεις επιμέρους περιοχές. Ειδικότερα:<sup>48</sup>

- Το *εγγύς IR* (NIR) που κυμαίνεται μεταξύ 0,8 $\mu\text{m}$  έως 2,5 $\mu\text{m}$  και αντιστοιχεί σε κυματαριθμούς 14000 $\text{cm}^{-1}$ -4000 $\text{cm}^{-1}$ , όπου παρατηρούνται συνδυασμοί ταλαντώσεων και υπερτονικών δονήσεων, καθώς και μεγάλης τάξης σκεδάσεις.
- Το *μέσο IR* (MIR) που κυμαίνεται μεταξύ 2,5 $\mu\text{m}$  έως 25 $\mu\text{m}$  και αντιστοιχεί σε κυματαριθμούς 4000 $\text{cm}^{-1}$ -400 $\text{cm}^{-1}$ , όπου διεγείρονται θεμελιώδεις ταλαντώσεις και παρατηρούνται οι βασικές μεταβολές στη δόνηση των μορίων λόγω απορρόφησης ακτινοβολίας.
- Το *άπω IR* (FIR) που κυμαίνεται μεταξύ 25 $\mu\text{m}$  έως 300 $\mu\text{m}$  και αντιστοιχεί σε κυματαριθμούς 400 $\text{cm}^{-1}$ -10 $\text{cm}^{-1}$ , όπου καλύπτονται οι συχνότερες ταλάντωσης των μεγάλων μορίων. Ειδικότερα παρέχονται πληροφορίες για τις μοριακές περιστροφές και τις δονήσεις βαρέων ατόμων αλλά και του κρυσταλλικού πλέγματος.

#### 4.2.2 Αρχή λειτουργίας υπέρυθρης φασματοσκοπίας

Όπως αναφέρθηκε, όταν ένα μόριο απορροφήσει υπέρυθρη ακτινοβολία τότε αυτό διεγείρεται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Απαραίτητη προϋπόθεση για τη διέγερση είναι το μόριο να εμφανίζει μεταβολή της διπολικής ροπής. Τέτοιες περιπτώσεις μορίων είναι τα μόρια που αποτελούνται από δύο ετεροάτομα (π.χ. το μόριο του HCl, του NO, του CO κλπ) ή τα μόρια που αποτελούνται από δεσμούς άνθρακα. Τα διατομικά μόρια που αποτελούνται από το ίδιο άτομο (π.χ. H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> κλπ) δεν διεγείρονται με απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας καθώς δεν μεταβάλλεται η διπολική τους ροπή.<sup>47,48</sup>

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας συγκεκριμένης συχνότητας από ένα μόριο λόγω δονήσεων και περιστροφών που λαμβάνουν χώρα σε αυτό στην ίδια συχνότητα. Στην υπέρυθρη φασματοσκοπία χρησιμοποιείται η περιοχή με μήκη κύματος από 2 $\mu\text{m}$  έως 50 $\mu\text{m}$  ή με κυματαριθμούς 4000 $\text{cm}^{-1}$ -200 $\text{cm}^{-1}$ , δηλαδή η μέση υπέρυθρη περιοχή. Στο διάστημα από 4000 $\text{cm}^{-1}$  έως 1500 $\text{cm}^{-1}$ , απορροφούν οι χαρακτηριστικές ομάδες που συναντώνται κυρίως στις οργανικές ενώσεις ενώ στο διάστημα από 1500 $\text{cm}^{-1}$  έως 200 $\text{cm}^{-1}$  απορροφούν διάφοροι απλοί δεσμοί. Το φάσμα απορρόφησης που σχετίζεται με το δεύτερο διάστημα είναι χαρακτηριστικό για κάθε ένωση και αποτελεί το «δακτυλικό αποτύπωμα» της.<sup>47,48</sup>

Ανιχνεύοντας τους τρόπους δόνησης ή περιστροφής των ατόμων σε ένα μόριο, καθορίζεται ο τρόπος διάταξης τους και η δομή του μορίου. Επομένως, μπορεί να γίνει διάκριση μεταξύ δυο ενώσεων που έχουν τον ίδιο χημικό τύπο αλλά διαφορετική δομή.<sup>48</sup>

Εκτός όμως από την ποιοτική ανάλυση, με την υπέρυθη φασματοσκοπία είναι δυνατή και η ποσοτική ανάλυση ενός δείγματος, καθώς το ποσό της ενέργειας που απορροφάται είναι ανάλογο της συγκέντρωσης του δείγματος. Η συγκέντρωση του δείγματος προσδιορίζεται συγκρίνοντας το μέγεθος της ταινίας που ενδιαφέρει στο φάσμα με το μέγεθος της αντίστοιχης ταινίας σε φάσμα από δείγμα γνωστής συγκέντρωσης.<sup>47,48</sup>

Η ποσότητα της ακτινοβολίας που απορροφάται από ένα δείγμα εκφράζεται με τη διαπερατότητα  $T$  (transmission), η οποία ισούται με το λόγο της έντασης της ακτινοβολίας που εξέρχεται από το δείγμα,  $I$ , προς την ένταση της ακτινοβολίας που προσπίπτει σε αυτό,  $I_0$  (Εξίσωση 4.1).<sup>48</sup>

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4.1)$$

Η παραπάνω εξίσωση χρησιμοποιείται κυρίως ως επί τοις εκατό διαπερατότητα (% $T$ ).

Ακόμη, αντί για τη διαπερατότητα χρησιμοποιείται και ο όρος απορρόφηση ή απορροφητικότητα  $A$  (absorbance), η οποία ορίζεται ως εξής (Εξίσωση 4.2):<sup>48</sup>

$$A = \log_{10} \frac{I}{I_0} = \log_{10} \frac{1}{T} \quad (4.2)$$

Η απορροφητικότητα χρησιμοποιείται πιο συχνά από τη διαπερατότητα καθώς σύμφωνα με τον νόμο Lambert-Beer είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του δείγματος (Εξίσωση 4.3).<sup>48</sup>

$$A = e * l * c \quad (4.3)$$

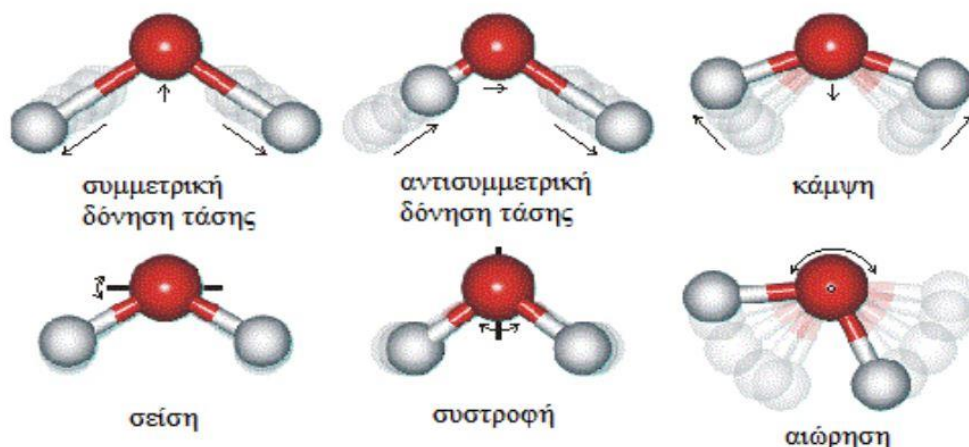
όπου:  $e$  ο συντελεστής γραμμομοριακής απορροφητικότητας ( $M^{-1} * cm^{-1}$ ),  $l$  το μήκος της κυψελίδας που περιέχει το δείγμα ( $cm^{-1}$ ) και  $c$  η συγκέντρωση του δείγματος ( $M$ ).

### 4.2.3 Δονήσεις πολυατομικών μορίων

Σε ένα σύστημα δύο ατόμων που είναι συνδεδεμένα σε ένα κοινό τρίτο άτομο, όπως για παράδειγμα το σύστημα δύο ατόμων υδρογόνου που συνδέονται με ένα άτομο άνθρακα, υπάρχουν οι παρακάτω τρόποι δονήσεων:<sup>47,48</sup>

- **Δονήσεις τάσεις (*stretching vibrations*):** τα δύο άτομα πάλλονται με τέτοιο τρόπο ώστε να μεταβάλλεται συνεχώς η απόσταση που έχουν με το κοινό άτομο. Διακρίνονται σε συμμετρικές και αντισυμμετρικές. Συμμετρικές είναι όταν τα δύο άτομα πάλλονται προς την ίδια φορά σε σχέση με το κοινό άτομο ενώ ασύμμετρες όταν

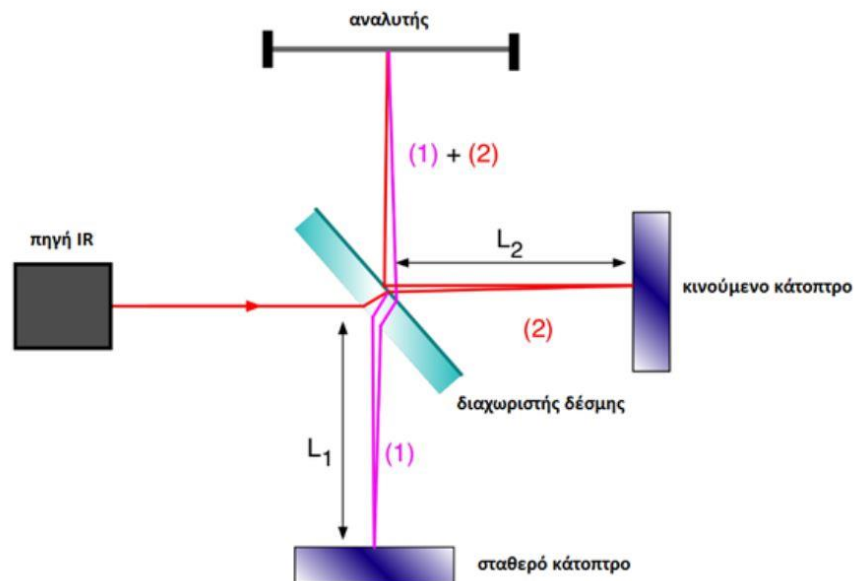
- πάλλονται προς αντίθετες φορές (Εικόνα 4.2.2). Οι αντισυμμετρικές έχουν λίγη παραπάνω ενέργεια από τις συμμετρικές. Και οι δύο τύποι αυτών των δονήσεων συμβολίζονται με το γράμμα  $\nu$ .<sup>47,48</sup>
- **Δονήσεις κάμψης ή ψαλίδισης (*bending or scissoring vibrations*):** τα δύο άτομα πάλλονται με τέτοιο τρόπο ώστε να μεταβάλλεται συνεχώς η γωνία μεταξύ των δύο δεσμών που έχει το καθένα με το κοινό άτομο (Εικόνα 4.2.2). Συμβολίζονται με το γράμμα  $\delta$ .<sup>47,48</sup>
  - **Δονήσεις αιώρησης (*rocking vibrations*):** τα δύο άτομα πάλλονται εντός του επιπέδου που σχηματίζουν με το κοινό άτομο (Εικόνα 4.2.2). Συμβολίζονται με  $\rho_r$ .<sup>47,48</sup>
  - **Δονήσεις συστροφής (*twisting vibrations*):** τα δύο άτομα πάλλονται εκτός του επιπέδου που σχηματίζουν με το κοινό άτομο προς αντίθετες φορές (Εικόνα 4.2.2). Συμβολίζονται με  $\rho_t$ .<sup>47,48</sup>
  - **Δονήσεις σείσης (*wagging vibrations*):** τα δύο άτομα πάλλονται εκτός του επιπέδου που σχηματίζουν με το κοινό άτομο προς την ίδια φορά (Εικόνα 4.2.2). Συμβολίζονται με  $\rho_w$ .<sup>47,48</sup>



Εικόνα 4.2.2: Επιτρεπτές μοριακές δονήσεις.<sup>49</sup>

#### 4.2.4 Φασματοσκοπία υπερόθρου με μετασχηματισμό Fourier

Τα φασματόμετρα FTIR εμφανίστηκαν για πρώτη φορά τη δεκαετία του 1970. Είναι φασματόμετρα απλής δέσμης που δεν έχουν μονοχρωμάτορα φράγματα, αλλά χρησιμοποιούν ένα συμβολόμετρο (interferometer) τύπου Michelson (Εικόνα 4.2.3), που τοποθετείται μεταξύ της πηγής και του δείγματος.<sup>48</sup>

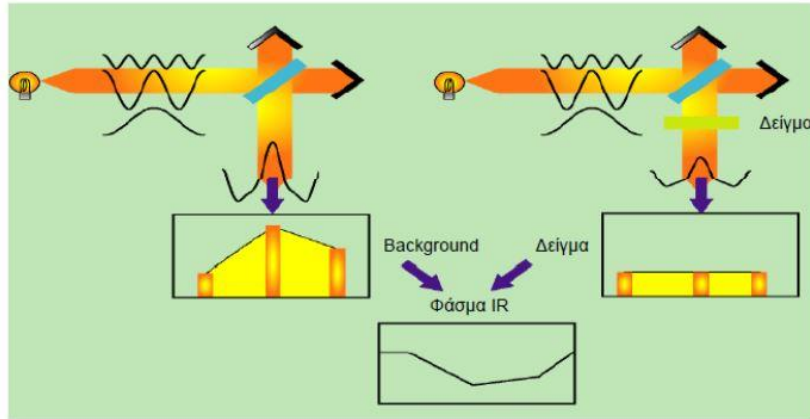


Εικόνα 4.2.3: Συμβολόμετρο Michelson.<sup>50</sup>

Το συμβολόμετρο Michelson αποτελείται από δύο κάτοπτρα κάθετα μεταξύ τους όπου το ένα είναι σταθερό ενώ το άλλο μετακινείται. Ανάμεσα τους υπάρχει ένας διαχωριστής δέσμης. Η ακτινοβολία της πηγής προσπίπτει στο διαχωριστή δέσμης και χωρίζεται σε δύο δέσμες ίσης έντασης. Η μία δέσμη (1) κατευθύνεται στο σταθερό κάτοπτρο και η άλλη (2) στο κινητό. Οι δύο δέσμες ανακλώνται στα κάτοπτρα και οι ανακλώμενες δέσμες κατευθύνονται στο διαχωριστή όπου συμβάλλουν. Μετά τη συμβολή, η ακτινοβολία περνάει από το δείγμα και καταλήγει στον ανιχνευτή. Το κάτοπτρο κινείται σταδιακά αλλάζοντας κάθε φορά τη διαφορά ανάμεσα στη διαδρομή που εκτελεί η μία δέσμη από τη διαδρομή που εκτελεί η άλλη. Εάν η διαφορά της διαδρομής των δύο δεσμών είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της ακτινοβολίας, τότε παρατηρείται ενίσχυση της ακτινοβολίας. Αν δεν είναι ακέραιο πολλαπλάσιο, παρατηρείται απόσβεση της ακτινοβολίας. Με αυτόν τον τρόπο, το συμβολόμετρο επεξεργάζεται συγχρόνως πολλά σημεία από το φάσμα της ακτινοβολίας. Όταν συχνότητες της ακτινοβολίας συμπίπτουν με συχνότητες συγκεκριμένων τρόπων δόνησης ή περιστροφής μορίων του δείγματος, τότε απορροφούνται τα αντίστοιχα μήκη κύματος της ακτινοβολίας και εμφανίζονται κορυφές στο φάσμα που λαμβάνεται.<sup>47,48</sup>

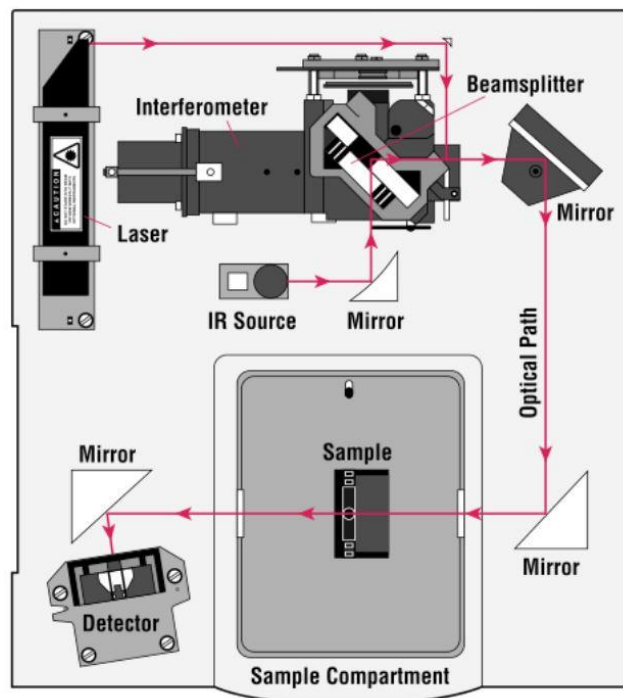
Τα φάσματα FTIR είναι φάσματα υψηλής ποιότητας, καθώς ο θόρυβος μειώνεται στο ελάχιστο, μέσα από επαναλαμβανόμενες σαρώσεις του φάσματος, διαδικασία κατά την οποία και οι εντάσεις των απορροφήσεων βελτιώνονται σημαντικά. Είναι δυνατόν επίσης να αφαιρείται ένα φάσμα από ένα άλλο, για παράδειγμα φάσμα δείγματος και φάσμα αναφοράς – προσμίξεων (Εικόνα 4.2.4). Με τον τρόπο αυτό καθίσταται δυνατή η ακριβής ανίχνευση ακόμα και των μικρότερων μεταβολών, που μπορεί να οφείλονται τόσο στη μεταβαλλόμενη σύσταση όσο και στη φυσική κατάσταση του δείγματος.<sup>47,48</sup>





*Εικόνα 4.2.4: Τρόπος εξαγωγής φασμάτων FTIR.<sup>51</sup>*

Ο συνηθέστερος τρόπος συλλογής φασμάτων IR είναι με τη διάταξη της διαπερατότητας (Εικόνα 4.2.5). Ωστόσο μόνο ορισμένα υλικά είναι αρκετά διαφανή και λεπτά ώστε να επιτρέπουν την διέλευση της δέσμης υπερόυθρου και τη συλλογή αξιόπιστου φάσματος. Εναλλακτικά, υπάρχει η δυνατότητα αραιώσης του δείγματος με βρωμιούχο κάλιο (KBr) και την παρασκευή δείγματος σε μορφή δισκίου (pellet). Η διαδικασία ενέχει σοβαρά μειονεκτήματα όπως το ότι δεν εφαρμόζεται σε υδατογενή δείγματα λόγω της υγροσκοπικότητας του KBr και δεν εφαρμόζεται σε κηρώδεις ουσίες επειδή αυτές δεν μπορούν να λειοτριβηθούν. Επίσης, είναι χρονοβόρα και είναι δυνατόν να προκαλέσει υδρόλυση ή ιοντοεναλλαγή του δείγματος και δεν είναι επαναλήψιμη καθώς το δείγμα δεν είναι ανακτήσιμο μετά την μέτρηση.<sup>47,48</sup>

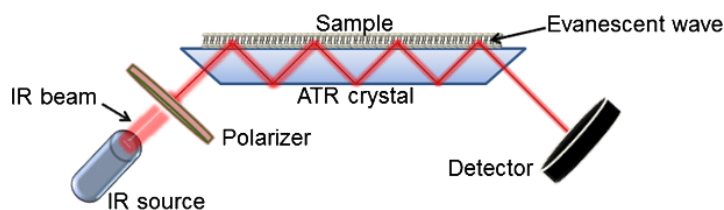


*Εικόνα 4.2.5: Σχηματική απεικόνιση συστήματος FTIR.<sup>52</sup>*



Η ιδανική μέτρηση του φάσματος υπερέυθρου πρέπει να μην απαιτεί προετοιμασία του δείγματος, να εφαρμόζεται εξ ίσου σε στερεά και υγρά, να είναι επαναλήψιμη και μη καταστροφική για το δείγμα. Η κατ' εξοχήν μέθοδος συλλογής φασμάτων που συνδυάζει όλα τα παραπάνω πλεονεκτήματα είναι γνωστή ως Εξασθενημένη Ολική Ανακλαστικότητα (Attenuated Total Reflectance, ATR).<sup>47</sup>

Κατά την τεχνική αυτή, η υπέρυθη ακτινοβολία πριν προσπέσει στο δείγμα διαπερνά έναν κρύσταλλο υψηλού δείκτη διάθλασης, που κατασκευάζεται από γερμάνιο ή διαμάντι. Η ακτινοβολία προσπίπτει υπό συγκεκριμένη γωνία, συνήθως 45°, και υπόκειται σε πολλαπλές ολικές ανακλάσεις εντός του κρυστάλλου, διεισδύοντας σε πολύ μικρό βάθος μέσα στο δείγμα, της τάξης του 1 μm. Με αυτόν τον τρόπο, η ακτινοβολία διέρχεται μέσα στο δείγμα χωρίς μεγάλη απώλεια ενέργειας και οι πολλαπλές ολικές ανακλάσεις στις οποίες υπόκεινται αυξάνουν την αναλογία του σήματος προς το θόρυβο, ώστε το σήμα να είναι πιο έντονο σε σχέση με αυτό της FT-IR. Απαραίτητες προϋποθέσεις για να εφαρμοστεί σωστά η τεχνική είναι η καλή επαφή του δείγματος με τον κρύσταλλο. Αυτό εξασφαλίζεται με τη χρήση ειδικού εξοπλισμού που πιέζει το δείγμα πάνω στον κρύσταλλο και με την επιλογή κρυστάλλου που να έχει μεγαλύτερο δείκτη διάθλασης από εκείνο του δείγματος, ώστε να μπορεί η ακτινοβολία να υπόκειται σε πολλαπλές ολικές ανακλάσεις. Το σύστημα ATR-FTIR παρουσιάζεται σχηματικά στην παρακάτω *Εικόνα 4.2.6*.<sup>47,48</sup>



*Εικόνα 4.2.6: Αναπαράσταση συστήματος ATR-FTIR.*<sup>53</sup>

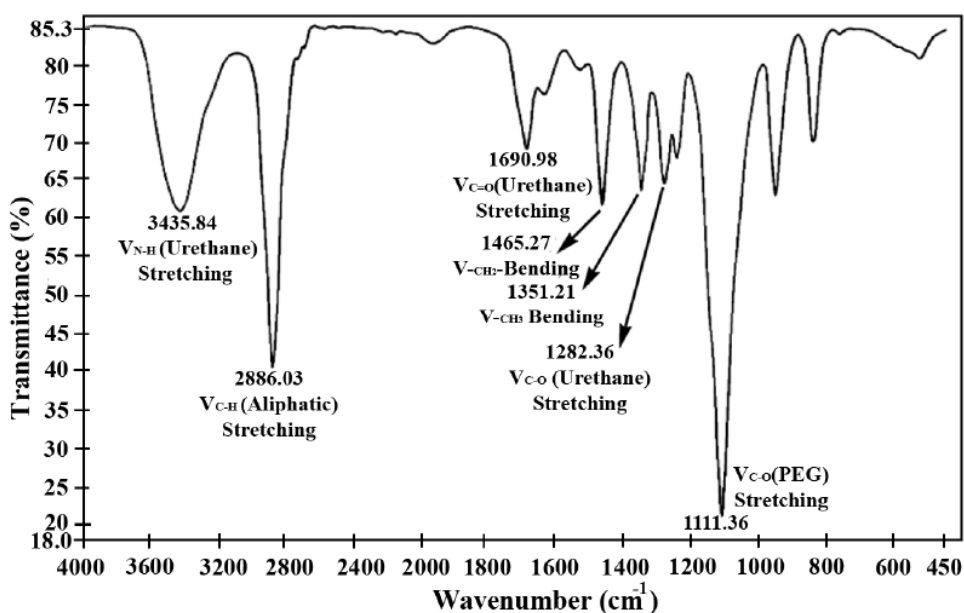
Επομένως, η μέθοδος ATR-FTIR σε σχέση με την κλασσική μέθοδο FTIR με παστίλια, παρουσιάζει τα εξής πλεονεκτήματα:<sup>47,48</sup>

- Το δείγμα μπορεί να είναι σε πολύ μικρή ποσότητα, πλεονέκτημα που είναι ιδιαίτερα σημαντικό στην ανάλυση όπου η εκτεταμένη δειγματοληψία και η επεξεργασία του δείγματος είναι απαγορευτική.
- Δεν χρειάζεται να κατασκευαστεί κάποια παστίλια, με συνέπεια να αποφεύγονται τα προβλήματα που αναφέρθηκαν.
- Η επαναληψιμότητα των μετρήσεων βελτιώνεται χάρη στις πολλαπλές ολικές ανακλάσεις.

Τέλος, στην παρακάτω *Εικόνα 4.2.7* παρουσιάζεται ένα όργανο FTIR παρόμοιο με αυτό που χρησιμοποιήθηκε στις αναλύσεις, ενώ στην *Εικόνα 4.2.8* παρατίθεται ένα γενικό φάσμα FTIR της πολυουρεθάνης HEUR που παράχθηκε από τους Najafi et al<sup>54</sup>.



Εικόνα 4.2.7: FTIR-4700 της Jasco.<sup>55</sup>



Εικόνα 4.2.8: Φάσμα HEUR από τους Najafi et al.<sup>54</sup>

## 4.3 Χρωματογραφία πηκτώματος (GPC)

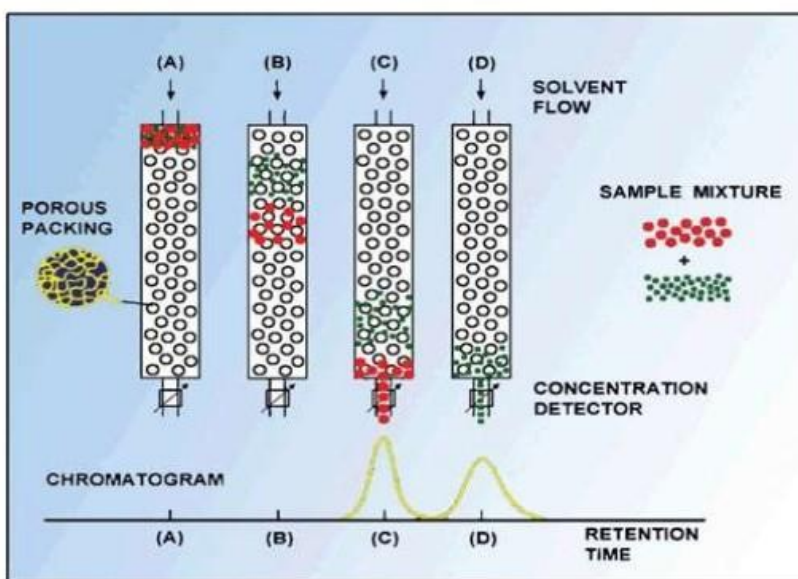
### 4.3.1 Εισαγωγή στη χρωματογραφία πηκτώματος

Μια από τις σημαντικότερες μεθόδους καθορισμού του μοριακού βάρους και της κατανομής μοριακών βαρών των πολυμερών είναι η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (Size Exclusion Chromatography, SEC) η οποία αναφέρεται συχνά στη βιβλιογραφία και ως χρωματογραφία διείσδυσης ή χρωματογραφία μέσω πηκτώματος (Gel Permeation Chromatography, GPC). Είναι ένα είδος υγρής χρωματογραφίας (Liquid Chromatography, LC) και μια από τις πιο χρήσιμες αναλυτικές μεθόδους στη βιομηχανία των πολυμερών. Η χρωματογραφία GPC λειτουργεί και ως μέθοδος ελέγχου πολυμερών, μιας και μας βοηθάει να

βελτιώσουμε την μορφή του πολυμερούς με μεθόδους κλασματοποίησης και να επιτύχουμε το σταδιακό καθαρισμό του από προσμίξεις. Ο προσδιορισμός της κατανομής του μοριακού βάρους μέσω της GPC είναι πολύ σημαντικός μιας και αυτή είναι υπεύθυνη για τις ιδιότητες που χαρακτηρίζουν ένα πολυμερές, όπως η σκληρότητα, η ελαστική αντοχή, η ευθραυστότητα και το ιξώδες πολυμερικού μίγματος.<sup>56</sup>

### 4.3.2 Αρχή λειτουργίας

Κατά τη διάρκεια της χρωματογραφίας GPC, τα μακρομόρια διαχωρίζονται σύμφωνα με τον υδροδυναμικό τους όγκο, δηλαδή σύμφωνα με την έκταση που καταλαμβάνει το μόριο τους μέσα στο συγκεκριμένο διαλύτη. Η διαδικασία βασίζεται στο γεγονός ότι ένα αραιό πολυμερικό διάλυμα, το οποίο μπορεί να περιέχει μια πλατιά κατανομή MW πολυμερικών αλυσίδων, ολιγομερών ή ακόμα και μονομερών, τα οποία δεν πολυμερίστηκαν, αφήνεται να περάσει μέσα από μια στήλη η οποία έχει πληρωθεί με στερεά πορώδη σωματίδια πολύς μικρής διαμέτρου. Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στο γεγονός ότι τα μικρά μόρια μπορούν να διεισδύσουν βαθύτερα μέσα στους πόρους του πληρωτικού υλικού της στήλης με αποτέλεσμα να καθυστερήσουν να εξέλθουν της στήλης, ενώ τα μεγάλα μόρια, επειδή δεν μπορούν να εισχωρήσουν μέσα στους μικρότερους πόρους, εκλούνται πρώτα. Ο τρόπος με τον οποίο διαχωρίζονται τα μόρια αναλόγως του μεγέθους τους φαίνεται στην **Εικόνα 4.3.1**.<sup>56</sup>



**Εικόνα 4.3.1:** Σχηματική αναπαράσταση του διαχωρισμού ενός πολυμερικού διαλύματος με χρήση της χρωματογραφίας GPC.<sup>57</sup>

Όταν τα μόρια εξέλθουν από τη στήλη κατευθύνονται στον αναλυτή, όπου μετρά τη συγκέντρωση του πολυμερούς σαν συνάρτηση του χρόνου ή του όγκου έκλουσης  $V_e$  που δίνεται από τις παρακάτω εξισώσεις.<sup>56</sup>

Για πολύ μεγάλα μόρια, τα οποία αδυνατούν να εισέλθουν στο εσωτερικό του υλικού της στήλης, ο όγκος έκλουσης δίνεται από την Εξίσωση 4.4:<sup>56</sup>

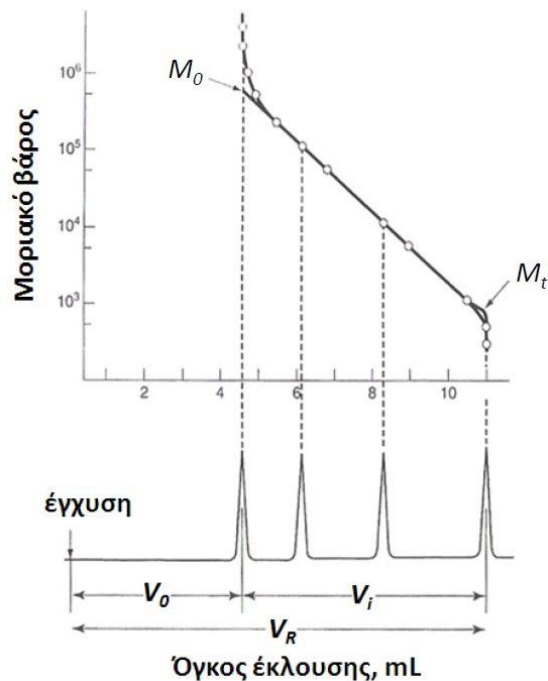
$$V_R = V_0 \quad (4.4)$$

όπου  $V_0$  είναι ο αποκλειόμενος όγκος, ο οποίος είναι ο συνολικός όγκος των διάκενων μεταξύ των σφαιρικών σωματιδίων και εκλούνται όλα τα μόρια αυτού του μεγέθους  $M_0$  και μεγαλύτερα.<sup>56</sup>

Ενώ, για μικρότερα μόρια που εισχωρούν στους πόρους του πληρωτικού υλικού ισχύει η Εξίσωση 4.5, που βασίζεται στην καμπύλη βαθμονόμησης της **Εικόνα 4.3.2**:<sup>56</sup>

$$V_R = V_0 + K_{GPC} * V_i \quad (4.5)$$

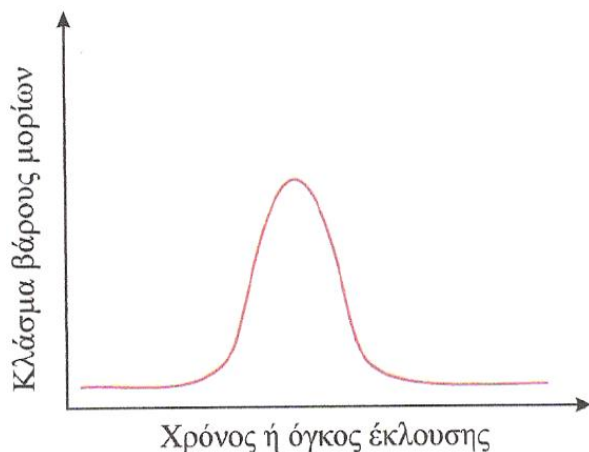
όπου  $V_R$  ο όγκος ολικής διέλευσης που εκλούνται όλα τα μόρια που είναι μικρότερα από ένα συγκεκριμένο μικρό μέγεθος  $M_i$ ,  $V_i$  είναι ο συνολικός όγκος των πόρων και  $K_{GPC}$  είναι ο συντελεστής κατανομής του δείγματος μεταξύ του εσωτερικού και εξωτερικού των πόρων (δηλαδή του όγκου των διάκενων μεταξύ των σωματιδίων), ο οποίος επηρεάζεται από τη φύση του πολυμερούς, τη θερμοκρασία, το διαλύτη και εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων. Είναι προφανές ότι για μεγάλα μόρια ο συντελεστής  $K_{GPC}=0$  οπότε προκύπτει η Εξίσωση 4.4, ενώ για μικρά μόρια  $K_{GPC}=1$ .<sup>56</sup>



**Εικόνα 4.3.2:** Καμπύλη βαθμονόμησης.<sup>58</sup>

### 4.3.3 Προσδιορισμός μοριακών βαρών

Η χρωματογραφία GPC είναι μια σχετική μέθοδος προσδιορισμού ΜΒ επειδή απαιτεί βαθμονόμηση για μετατροπή της κατανομής όγκων έκλουσης σε κατανομή ΜΒ (Εικόνα 4.3.3).<sup>56</sup>



Εικόνα 4.3.3: Κατανομή του κλάσματος μάζας των μορίων του πολυμερικού δείγματος ως προς τον όγκο ή το χρόνο έκλουσης.<sup>58</sup>

Η βαθμονόμηση γίνεται με πρότυπα, μονοδιάσπαρτα πολυμερή, των οποίων τα ΜΒ είναι γνωστά, καθώς έχουν χαρακτηριστεί με απόλυτες μεθόδους, όπως η στατική σκέδαση φωτός. Έτσι, γίνεται γνωστός ο χρόνος κατακράτησης στη στήλη μορίων συγκεκριμένου ΜΒ και με βάση αυτά μπορούν να μετατραπούν οι χρόνοι κατακράτησης αγνώστων δειγμάτων σε ισοδύναμα ΜΒ, με την προϋπόθεση ότι οι συνθήκες διεξαγωγής της βαθμονόμησης και ανάλυσης ενός αγνώστου ΜΒ δείγματος παραμένουν οι ίδιες (π.χ. η πίεση, η στήλη). Τα πιο συνηθισμένα πρότυπα είναι του πολυστυρενίου, του πολυαιθυλενοξειδίου και του πολύ(μεθακρυλικούμεθυλεστέρα). Συνεπώς, με τη χρήση πρότυπων δειγμάτων γίνεται η βαθμονόμηση με βάση τον υδροδυναμικό όγκο του πολυμερούς στο διαλύτη.<sup>56</sup>

Με τη μέθοδο αυτή, μπορούν να υπολογισθούν το μέσο κατά αριθμό ΜΒ,  $\overline{M}_n$ , και το μέσο κατά βάρος ΜΒ,  $\overline{M}_w$ , καθώς επίσης και ο δείκτης πολυδιασποράς μοριακών βαρών,  $PDI$ . Το  $\overline{M}_n$  υπολογίζεται μέσω της παρακάτω Εξίσωσης:<sup>56</sup>

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \sum_i n_i M_i \quad (4.6)$$

όπου  $N_i$  είναι ο αριθμός των μορίων με μοριακή μάζα  $M_i$  και  $n_i$  είναι το αριθμητικό κλάσμα αυτών των μορίων ( $n_i = N_i / \sum_i N_i$ ).

Το  $\overline{M}_w$  λαμβάνεται από την Εξίσωση:<sup>56</sup>

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i W_i} = \sum_i w_i M_i \quad (4.7)$$

Όπου  $W_i$  είναι η μάζα των μορίων με μοριακή μάζα και κλάσμα μάζας αυτών των μορίων ( $w_i = W_i / \sum_i W_i$ ).

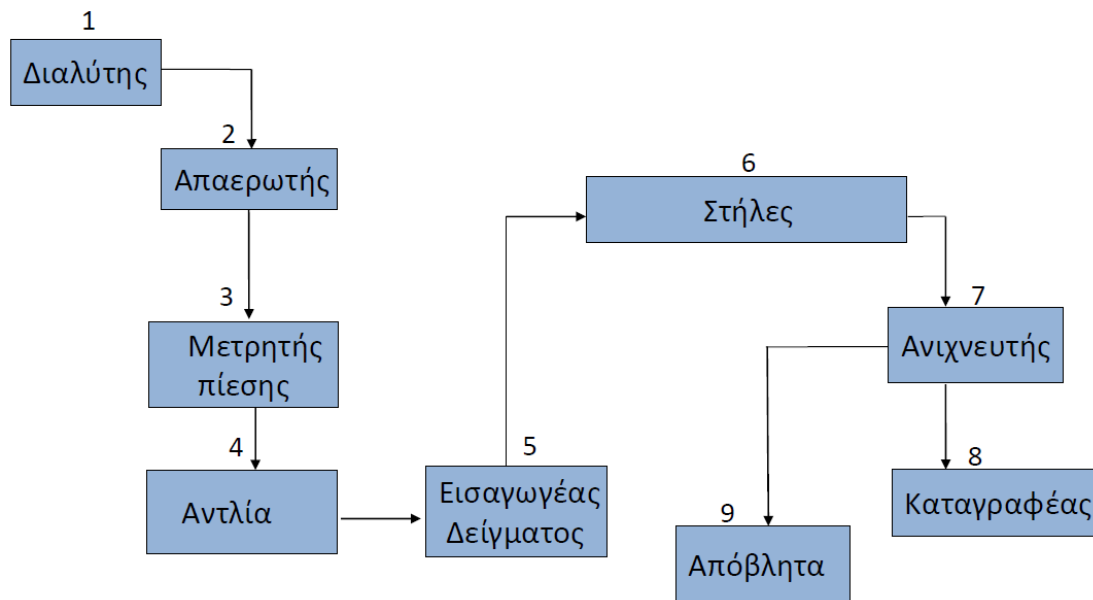
Τέλος, ο δείκτης πολυδιασποράς PDI υπολογίζεται ως εξής:

$$PDI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (4.8)$$

Ο δείκτης πολυδιασποράς μπορεί να λάβει τιμές από 1 μέχρι  $\infty$ . Εάν ( $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1$ ) τότε όλα τα μόρια του πολυμερούς έχουν ακριβώς το ίδιο MB και το πολυμερές λέγεται ότι είναι μονοδιάσπαρτο.<sup>56</sup>

#### 4.3.4 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη της χρωματογραφίας GPC αποτελείται από τα παρακάτω βασικά μέρη που παρουσιάζονται στην **Εικόνα 4.3.4**.



**Εικόνα 4.3.4:** Βασικά μέρη πειραματικής διάταξης χρωματογραφίας GPC.<sup>58</sup>

Αναλυτικότερα η χρωματογραφία GPC αποτελείται από:<sup>58</sup>

- 1) Το **δοχείο διαλύτη** που περιέχει χλωροφόρμιο στο οποίο έχει προστεθεί τριαιθυλαμίνη για αντιμετώπιση φαινομένων αλλοίωσης του χλωροφορμίου.
- 2) Τον **απαερωτή** (degasser) για απομάκρυνση φυσαλίδων αέρα από το διαλύτη.
- 3) Την **αντλία** (pump), η οποία αντλεί τον διαλύτη από το δοχείο του διαλύτη και τον σπρώχνει προς το σύστημα έγχυσης.
- 4) Τον **μετρητή πίεσης** για μέτρηση της πίεσης του συστήματος και ρυθμίζεται έτσι ώστε σε περίπτωση που η πίεση για κάποιο λόγο ξεπεράσει το ανώτατο όριο των στηλών, σταματάει αυτόματα η άντληση του διαλύτη.

- 5) Το **σύστημα έγχυσης** (injector) με το οποίο γίνεται η εισαγωγή του δείγματος στη στήλη.
- 6) Τις **στήλες** χρωματογραφίας. Το σύστημα μας διαθέτει μια προ-στήλη και 4 κύριες στήλες.
- 7) Τον **ανιχνευτή**. Το σύστημα που διαθέτουμε περιέχει δύο ανιχνευτές. Το διαφορετικό διαθλασίμετρο (Refractive Index (RI) Detector), ο οποίος είναι αυτός που κατά βάση χρησιμοποιείται) που ανιχνεύει τις ουσίες που εξέρχονται από τις στήλες, συγκρίνοντας τον δείκτη διάθλασης τους με τον δείκτη διάθλασης του διαλύτη (χλωροφόρμιο) και έναν ανιχνευτή απορρόφησης UV-Vis (Ultraviolet-Visible Absorption Detector).
- 8) Τον **καταγραφέα** που παραλαμβάνει το ηλεκτρικό σήμα του ανιχνευτή και παράγει το χαρακτηριστικό χρωματογράφημα.
- 9) Το **δοχείο συλλογής αποβλήτων** στο οποίο συλλέγονται τα απόβλητα της χρωματογραφίας.

Παρακάτω παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη της χρωματογραφίας GPC που υπάρχει στο εργαστήριο.



*Εικόνα 4.3.5: Σύστημα GPC Nexera LC-40.*

#### 4.4 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) αποτελεί μια ευαίσθητη αναλυτική τεχνική με εφαρμογές σε διάφορες επιστήμες. Η τεχνική αυτή βασίζεται στην εκμετάλλευση των μαγνητικών ιδιοτήτων των ατομικών πυρήνων (κυρίως πυρήνες υδρογόνου,  $^1\text{H-NMR}$ ) επιτρέποντας την ταυτοποίηση διαφορετικών ατομικών πυρήνων με βάση τις συχνότητες συντονισμού τους, οι οποίες εξαρτώνται από τις θέσεις τους στο μόριο. Χρησιμοποιείται, λοιπόν, αφ' ενός για τον προσδιορισμό της δομής και αφ' ετέρου για τον ποσοτικό προσδιορισμό χημικών ουσιών.<sup>56</sup>

### 4.4.1 Αρχή λειτουργίας

Η φασματοσκοπία NMR βασίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων (4-900 Mhz). Στη διαδικασία της απορρόφησης μετέχουν οι πυρήνες των ατόμων και όχι τα ηλεκτρόνια, εν αντιθέσει με τις τεχνικές απορρόφησης υπεριώδους, ορατής και υπέρυθρης ακτινοβολίας. Οι πυρήνες των ατόμων παρουσία ισχυρού μαγνητικού πεδίου, μπορούν να καταλάβουν στάθμες διαφορετικής δυναμικής ενέργειας και η ανίχνευση του ελάχιστου ποσού ενέργειας που απορροφάται ή εκπέμπεται, καθώς μεταβαίνει από μια ενεργειακή στάθμη σε άλλη, γίνεται με τον πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό.<sup>56</sup>

Οι πυρήνες των ατόμων, όπως και τα ηλεκτρόνια, αυτοπεριστρέφονται (spin). Πυρήνες με άρτιο αριθμό πρωτονίων και νετρονίων (π.χ.  $^{16}\text{O}$ ,  $^{12}\text{C}$ ) δεν αυτοπεριστρέφονται, δηλαδή έχουν ιδιοστροφορμή  $I=0$ , οπότε δεν εκδηλώνουν μαγνητικές ιδιότητες, με αποτέλεσμα να μην μπορούν να ανιχνευθούν με χρήση φασματοσκοπίας NMR. Ενώ, οι πυρήνες που έχουν περιττό ατομικό ή μαζικό αριθμό (π.χ.  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ) είναι μαγνητικά ενεργοί. Η αυτόστροφορμή των πυρήνων που έχουν περιττό μαζικό αριθμό δημιουργεί μια μαγνητική ροπή ίση με:<sup>56</sup>

$$\mu = \gamma \frac{h}{2\pi} I \quad (4.9)$$

όπου  $\gamma$  είναι η πυρηνική μαγνητική σταθερά του στοιχείου,  $I$  είναι ο κβαντικός αριθμός πυρηνικής στροφορμής που λαμβάνει ημιακέραιες τιμές και  $h$  είναι η σταθερά Plank.

Αν ένα πρωτόνιο βρεθεί μέσα σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο έντασης  $B_0$ , η μαγνητική του ροπή μπορεί να είναι είτε αντίθετη με αυτή του εξωτερικού πεδίου (υψηλής ενέργειας) είτε παράλληλη προς το εμφανιζόμενο πεδίο (χαμηλής ενέργειας). Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δυο αυτών καταστάσεων είναι:<sup>56</sup>

$$\Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0 \quad (4.10)$$

και επειδή  $\Delta E = h \cdot \nu$ , η συχνότητα στην οποία ένας πυρήνας συντονίζεται, είναι:<sup>56</sup>

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (4.11)$$

Δηλαδή η συχνότητα συντονισμού εξαρτάται από τη μαγνητική σταθερά του στοιχείου, άρα από τη φύση του στοιχείου.

Όταν το άτομο βρεθεί εντός του μαγνητικού πεδίου τα ηλεκτρόνια του εκτελούν εξαναγκασμένη κίνηση γύρω από τον πυρήνα η οποία δημιουργεί ένα επαγόμενο μαγνητικό πεδίο που αντιτίθεται στο εξωτερικό και προασπίζει (προστατεύει) τον πυρήνα. Η αποτελεσματική ένταση πεδίου στον πυρήνα διαφέρει από το  $B_0$  κατά το επαγόμενο πεδίο:  $B_{eff} = B_0 - \sigma B_0$ , όπου  $\sigma$  είναι η αδιάστατη σταθερά θωράκισης.<sup>56</sup>



Τότε η συχνότητα συντονισμού γίνεται:

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_o (1 - \sigma) \quad (4.12)$$

Η συχνότητα συντονισμού των μαγνητικών πυρήνων εξαρτάται από το χημικό τους περιβάλλον. Οι πυρήνες συντονίζονται σε διαφορετικές συχνότητες, ανάλογα με το είδος του δεσμού και την ύπαρξη στο μόριο ομάδων που επηρεάζουν τη συμπεριφορά τους. Αυτή η διαφοροποίηση στη συχνότητα συντονισμού των πυρήνων καλείται χημική μετατόπιση. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο ότι τα ηλεκτρόνια προστατεύουν (θωρακίζουν) τον πυρήνα από την επίδραση του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου  $B_o$ , δημιουργώντας τοπικά, μικρότερα δευτερογενή μαγνητικά πεδία. Η χημική μετατόπιση συμβολίζεται με το γράμμα  $\delta$  και εκφράζεται σε ppm (parts per million, μέρη ανά εκατομμύριο), είναι ανεξάρτητη του εφαρμοζόμενου πεδίου  $B_o$  και ορίζεται από την ακόλουθη σχέση:<sup>56</sup>

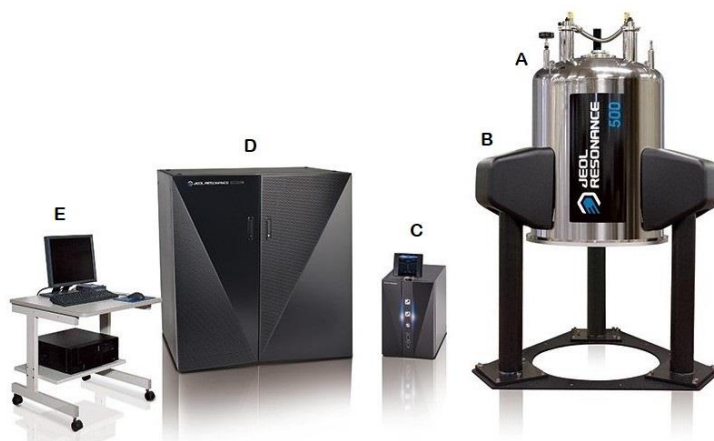
$$\delta = \frac{\nu_{\delta} - \nu_{\alpha}}{\nu_{\alpha}} * 10^6 \quad (4.13)$$

όπου  $\nu_{\delta}$  και  $\nu_{\alpha}$  οι συχνότητες συντονισμού του δείγματος και της ουσίας αναφοράς αντίστοιχα.

Πυρήνες με υψηλή ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο περιβάλλον τους, συντονίζονται σε χαμηλότερη συχνότητα και έχουν μικρή χημική μετατόπιση. Η αύξηση της ηλεκτροαρνητικότητας των γειτονικών ατόμων μειώνει τη θωράκιση του εξεταζόμενου πυρήνα και το σήμα εντοπίζεται σε μεγαλύτερες τιμές της κλίμακας ppm.<sup>56</sup>

#### 4.4.2 Οργανολογία

Τα κυριότερα συστατικά μέρη της διάταξης της φασματοσκοπίας NMR παρουσιάζονται στην παρακάτω **Εικόνα 4.4.1**.



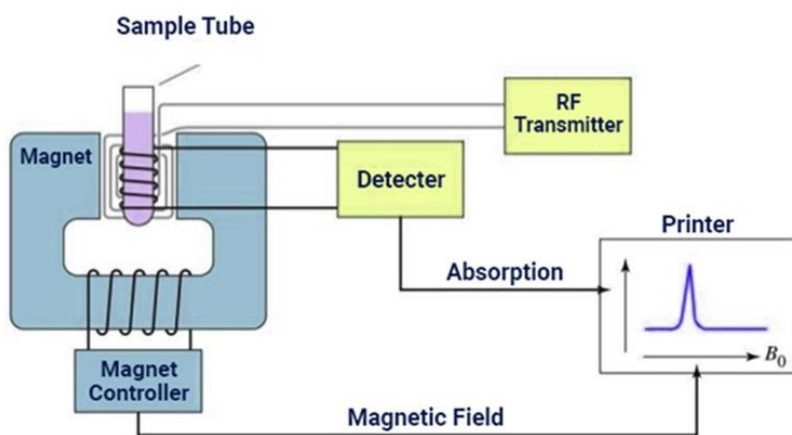
**Εικόνα 4.4.1:** Βασικά μέρη φασματοσκοπίας NMR.<sup>59</sup>

Στην **Εικόνα 4.4.1** παρουσιάζεται ένα τυπικό υπερσύγχρονο φασματοόμετρο NMR του 21<sup>ου</sup> αιώνα. Ένας ενεργά θωρακισμένος υπεραγωγίμος μαγνήτης (A) παράγει μαγνητικό πεδίο της τάξης των 600MHz. Ο μαγνήτης αυτός είναι τοποθετημένος πάνω σε αντικραδασμικούς στήλους (B) για την απομόνωση δονήσεων χαμηλής συχνότητας (<25 Hz) που προκαλούνται από το έδαφος και μπορούν να επηρεάσουν τη φασματοσκοπία. Οι δονήσεις λόγω δαπέδου μπορούν εύκολα να παρατηρηθούν ως κορυφές στο φασματογράφημα. Με λογικά επίπεδα ομοιογένειας μαγνητικού πεδίου, οι εντάσεις αυτές των δονήσεων μπορούν να μειωθούν σε ποσοστό <0,55% της κορυφής.<sup>59</sup>

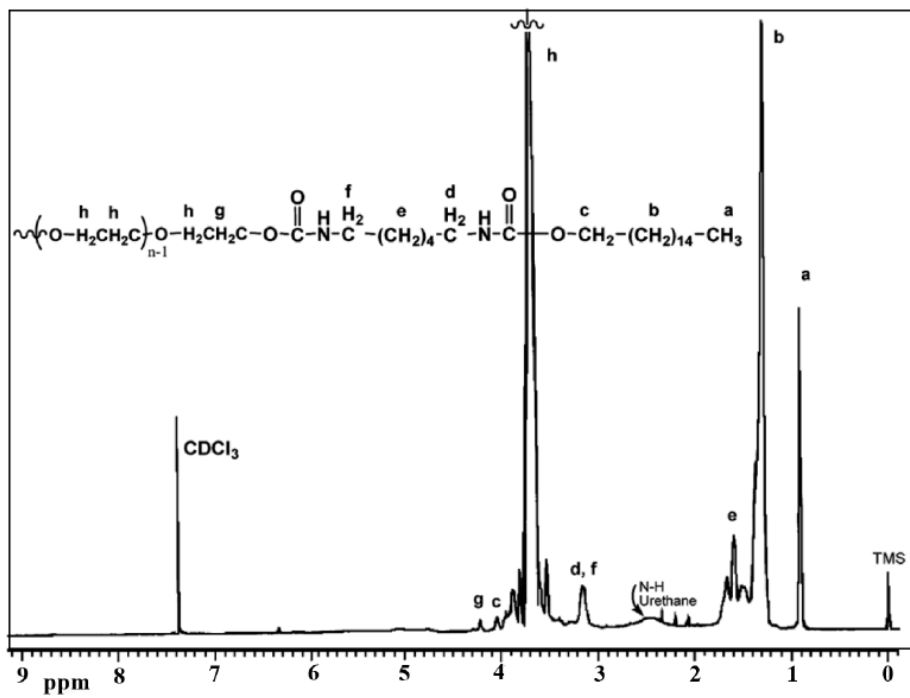
Οι γεννήτριες των ραδιοσυχνοτήτων (radio frequencies, RF), ενισχυτές, δέκτες και άλλες μονάδες ελέγχου του φασματοόμετρου είναι τοποθετημένες μέσα στην κονσόλα του φασματοόμετρου (D). Σε μια βασική διαμόρφωση περιέχονται 3 γεννήτριες ραδιοσυχνοτήτων. Μια για  $^1\text{H}$ , μια δεύτερη για άλλους πυρήνες (π.χ.  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) και μια τρίτη για το δευτέριο που ελέγχει το μαγνητικό πεδίο. Οι παλμοί RF δημιουργούνται από ένα παλμικό πρόγραμμα ελεγχόμενο μέσω υπολογιστή. Αυτός ο υπολογιστής ελέγχει ακριβώς τις συχνότητες και τη χρονική διάρκεια των παλμών αυτών.<sup>59</sup>

Ο σωλήνας που περιέχει το δείγμα και είναι τοποθετημένος μέσα στον μαγνήτη, ελέγχεται θερμοκρασιακά με τη βοήθεια μιας κρυογενικής μονάδας (C). Τέλος, ο υπολογιστής (D) παρέχει το γραφικό περιβάλλον εργασίας που επιτρέπει στον χειριστή του φασματοόμετρου να δημιουργήσει ένα παλμικό πρόγραμμα, να ελέγξει την πρόοδο της μέτρησης και να επεξεργαστεί τα ληφθέντα δεδομένα.<sup>59</sup>

Παρακάτω, παρουσιάζεται η διαδικασία λήψης ενός φασματοόμετρου (**Εικόνα 4.4.2**) ενώ στη συνέχεια ένα τυπικό φασματοόμετρο  $^1\text{H}$  NMR μιας πολυουρεθάνης που παρασκευάστηκε από τους Najafi et al (**Εικόνα 4.4.3**).<sup>54</sup>



**Εικόνα 4.4.2:** Διαδικασία λήψης φάσματος NMR.<sup>60</sup>



Εικόνα 4.4.3: Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR της παραγόμενης πολυουρεθάνης HEUR σε  $\text{CDCl}_3$ .<sup>54</sup>

## Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα και Σχολιασμός

Στο παρακάτω Κεφάλαιο θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα των αναλύσεων των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν, καθώς και τα συμπεράσματα που εξάγονται από τις αναλύσεις αυτές

### 5.1 Ανάλυση PEG

Τα πειράματα διεξήχθησαν με τρεις διαφορετικές PEG από τρεις διαφορετικούς προμηθευτές, Fisher, ACROS, Clariant. Σε αυτό συνέβαλε καθοριστικά η διακοπή της παραγωγής από το εργοστάσιο της Fisher, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει η αντίστοιχη πρώτη ύλη για τη συνέχεια των πειραμάτων. Εν συνεχεία η προμήθεια της PEG πραγματοποιήθηκε από την εταιρεία ACROS η οποία όπως παρουσιάζεται στη συνέχεια είναι εμπλουτισμένη με υγρασία με αποτέλεσμα να είναι απαραίτητη η ενδεδειγμένη μελέτη αφυδάτωσής της ώστε να μειωθούν οι παράπλευρες αντιδράσεις. Τέλος, λόγω του γεγονότος ότι καμία μέθοδος αφυδάτωσης δεν μπορούσε να μειώσει σημαντικά το ποσοστό υγρασίας της ACROS, η προμήθεια της PEG πραγματοποιήθηκε από την εταιρεία Clariant, η οποία περιείχε πολύ χαμηλά επίπεδα υγρασίας συγκριτικά με τις άλλες δυο.

Στη βάση αυτή, έγινε διεξοδική ανάλυση των διαφόρων PEG, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση των πειραμάτων και στα επόμενα υποκεφάλαια γίνεται παράθεση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από κάθε πραγματοποιηθείσα ανάλυση.

#### 5.1.1 Μέθοδοι αφυδάτωσης

Η αφυδάτωση της PEG πραγματοποιήθηκε μέσω δύο διαφορετικών αντλιών κενού, μέσω ξήρανσης υπό ψύξη και τέλος μέσω απόσταξης. Οι δύο αντλίες διέφεραν στην τελική τιμή της πίεσης που μπορούσαν να λάβουν, με την εν ονόματι αντλία διαφράγματος (Conventional) να μπορεί να φτάσει τα 0.2-0.15 bar ενώ η ίδιου τύπου αντλία από την εταιρεία (Milestone) να φτάνει τα 20 mbar. Ανάλογα με τις ώρες που πραγματοποιείται το κενό και το επίπεδο της πίεσης που φτάνει κάθε αντλία μπορεί να επιτευχθούν διαφορετικά επίπεδα μείωσης της υγρασίας. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αφυδάτωσης των τριών διαφορετικών PEG ποσότητας 60gr με το χρόνο πραγματοποίησης του κενού για τις 2 αντλίες να είναι 2-4 ώρες και την ξήρανση υπό ψύξη 24 ώρες. Αναφορικά με την απόσταξη (*Εικόνα 5.1.1*), η απόσταξη πραγματοποιούταν με διάλυση 50-60 g PEG σε 200mL τολουόλιο και η διαδικασία ολοκληρωνόταν όταν η θερμοκρασία έφτανε στους 170°C και το απόσταγμα που παραλαμβάνονταν ήταν γύρω στα 180 mL. Εν συνεχεία, η εναπομείνουσα PEG τοποθετούνταν σε περιστροφικό εξατμηστήρα για την απομάκρυνση της υπόλοιπης ποσότητας του τολουολίου.

		Μέθοδοι αφυδάτωσης			
PEG 8000	Αρχική Υγρασία (ppm)	Αντλία διαφράγματος (Milestone) (ppm)	Αντλία διαφράγματος (Conventional) (ppm)	Freeze drying 24h (ppm)	Απόσταξη (ppm)
Fisher	3500	-	2300	2700	-
Acros	6000	3500-4000	3500-4000	1600	4000
Clariant	2300	700-1100	800-1200	-	800

*Πίνακας 5.1.1: Περιεκτικότητα υγρασίας στις διάφορες PEG.*



*Εικόνα 5.1.1: Πειραματική διάταξη απόσταξης.*

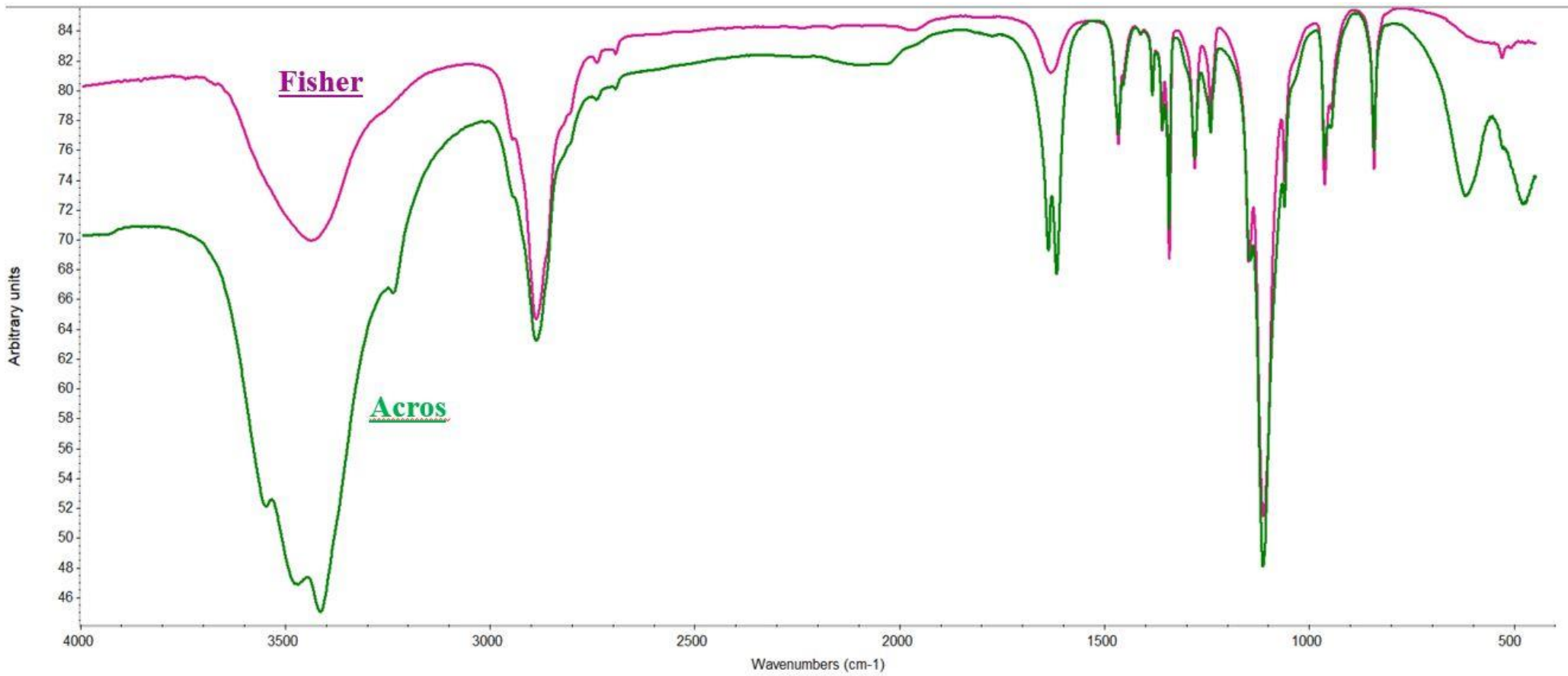
Από τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα προκύπτει πως και οι δυο αντλίες είναι εφικτό να φτάσουν τον επιθυμητό στόχο ο οποίος είναι περίπου 1000ppm με την (Conventional) να χρειάζεται λίγο παραπάνω χρόνο κενού λόγω της υψηλότερης τιμής στη πίεση. Υπογραμμίζεται πως ο στόχος δεν είναι η πλήρης αφυδάτωση της PEG καθώς κάτι τέτοιο θα απαιτούσε πάρα πολλές ώρες λειτουργίας των αντλιών και αυτό θα δυσχέρανε και θα μακρηγορούσε πολύ την πειραματική διαδικασία αλλά και τη λειτουργικότητα των αντλιών.

Παρόλο, που η απόσταξη με το τολουόλιο μας δίνει την επιθυμητή περιεκτικότητα της υγρασίας της PEG, η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα χρονοβόρα αλλά και κοστοβόρα στην περίπτωση που δεν γίνεται καθαρισμός του αποστάγματος για παραλαβή καθαρού τολουολίου. Ακόμη, απορρίπτεται και η μέθοδος της ξήρανσης υπό ψύξη καθώς, πρώτον, δεν μειώνει την περιεκτικότητα της υγρασίας στα επιθυμητά επίπεδα και δεύτερον, γιατί είναι

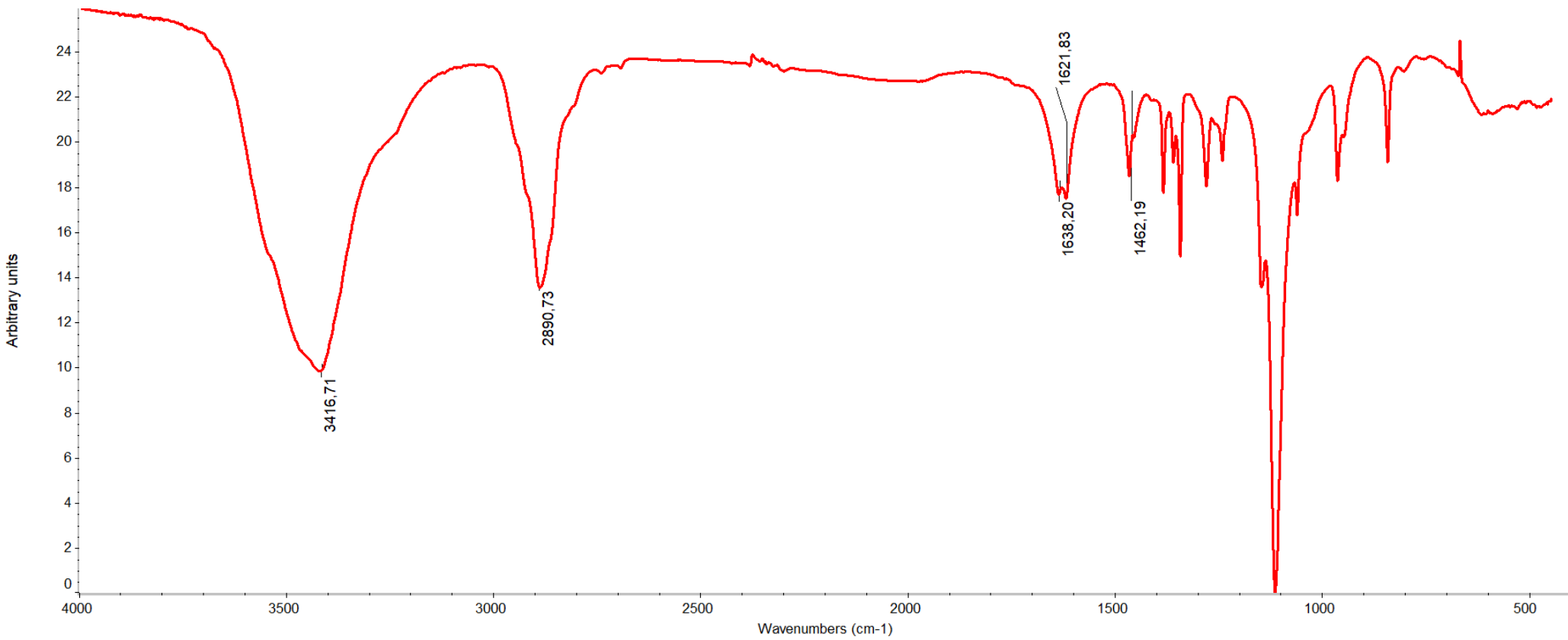
ιδιαίτερα χρονοβόρα διεργασία. Συνεπώς, για την αφυδάτωση της PEG θα χρησιμοποιηθούν οι άλλες 2 αντλίες.

### 5.1.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου FTIR

Παρακάτω στις *Εικόνα 5.1.2* και *Εικόνα 5.1.3* παρατίθενται τα φάσματα των 3 διαφορετικών PEG που χρησιμοποιήθηκαν ενώ στον *Πίνακας 5.2.1* αναφέρονται τα είδη των δεσμών που αντιστοιχούν σε κάθε μήκος κύματος.



*Εικόνα 5.1.2: Σύγκριση φασματογραφημάτων FTIR PEG από Fisher και Acros.*



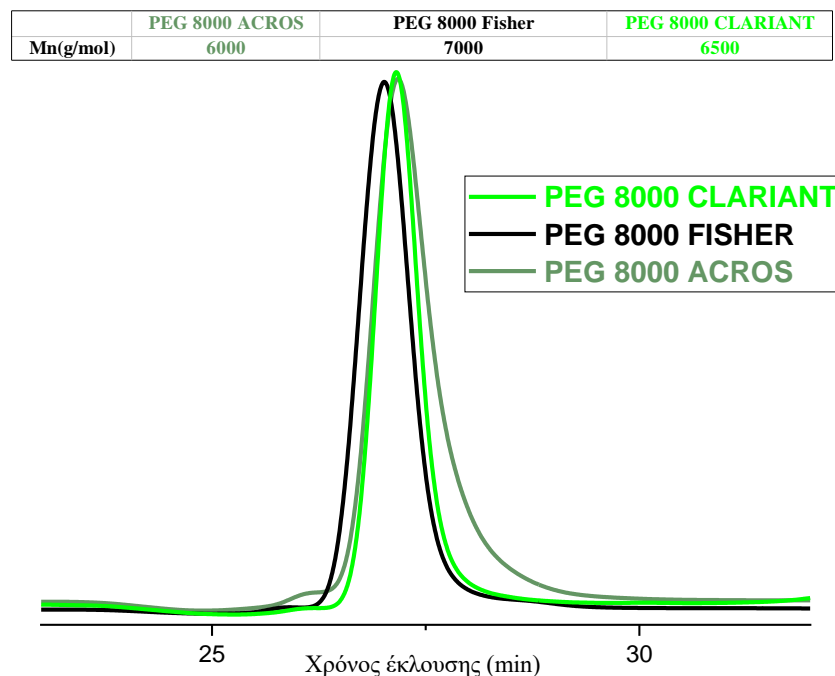
*Εικόνα 5.1.3: Φασματογράφημα FTIR PEG από Clariant.*



Από τα παραπάνω φάσματα παρατηρούνται ορισμένες διαφοροποιήσεις για κυματαριθμούς από  $1640\text{cm}^{-1}$ - $1610\text{cm}^{-1}$ , στους οποίους κυματαριθμούς παρουσιάζονται οι δονήσεις των δεσμών C=C, N-H και C=O με βάση τη βιβλιογραφία. Λόγω το ότι αυτοί οι δεσμοί δεν αντικατοπτρίζουν τη δομή της PEG, γίνεται η εικασία ότι μπορεί να οφείλονται σε υπολείμματα που δημιουργούνται κατά τη διαδικασία βιομηχανικής παραγωγής της. Κατά αυτή την έννοια, η διαφοροποίηση των φασμάτων της PEG από διαφορετικούς προμηθευτές μπορεί να αποδοθεί στο βιομηχανικό τρόπο παραγωγής τους και στην ύπαρξη αντίστοιχων υπολειμμάτων στο παραχθέν προϊόν

### 5.1.3 Χρωματογραφία GPC

Εν συνεχεία, παρατίθενται τα χρωματογραφήματα GPC και τα μοριακά βάρη Mn.

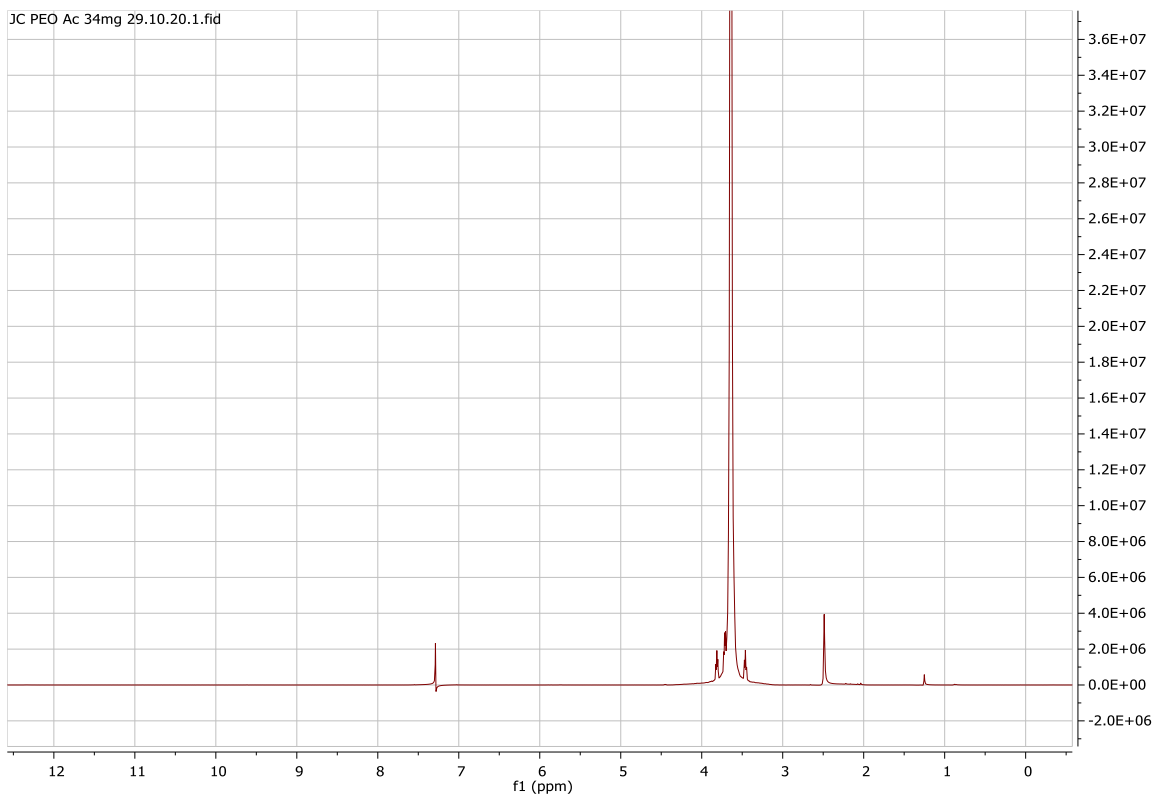


*Εικόνα 5.1.4: Χρωματογραφήματα GPC και μοριακά βάρη των 3 διαφορετικών PEG.*

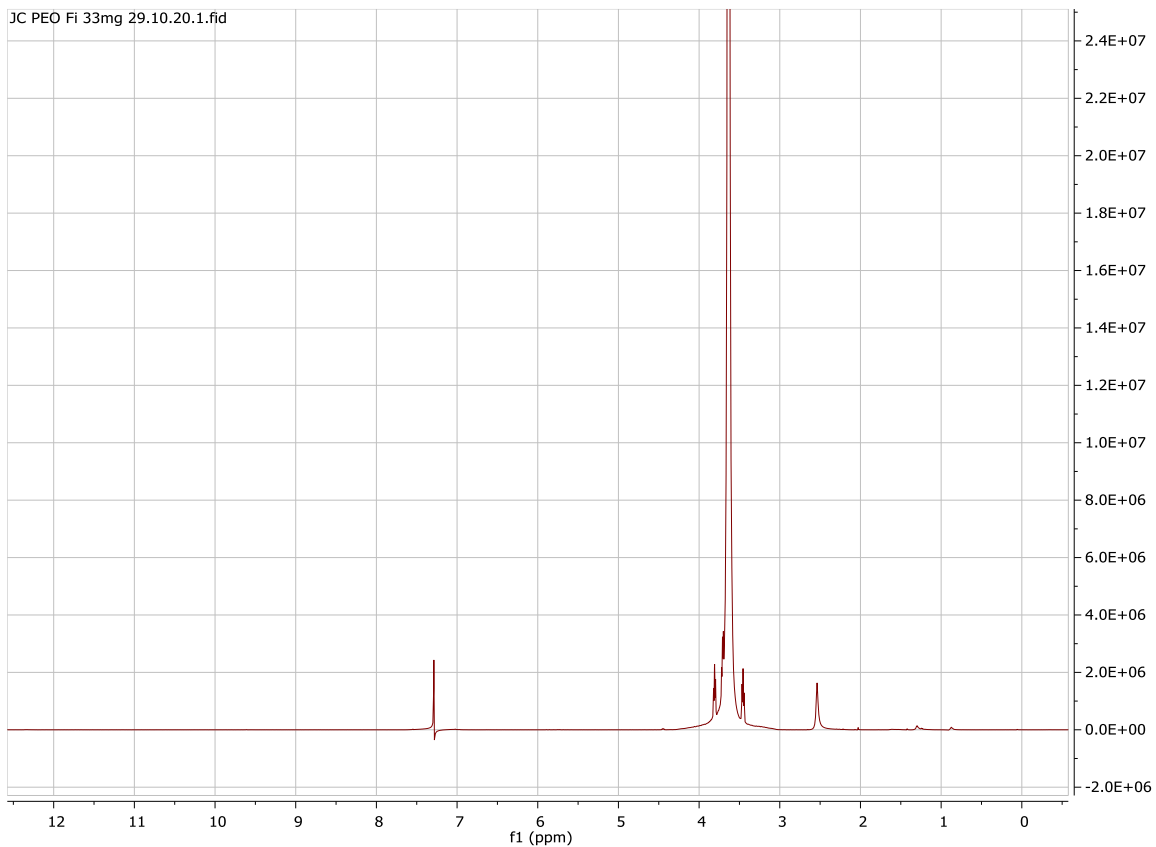
Όπως παρατηρούμε από τα παραπάνω χρωματογραφήματα η PEG (ACROS) έχει το μικρότερο μοριακό βάρος σε σχέση με την ονομαστική τιμή των 8000 g/mol. Επίσης, η PEG(ACROS) έχει πολύ πιο ευρεία κατανομή έναντι των άλλων δύο, με κύριο χαρακτηριστικό ένα μεγάλο άνοιγμα της καμπύλης προς μικρότερους χρόνους έκλουσης άρα και μικρότερα μοριακά βάρη. Το τελευταίο ύστερα από έρευνα στη βιβλιογραφία διαπιστώθηκε πως οφείλεται σε πιθανή οξείδωση της PEG, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα τη σχάση των αλυσίδων της και τη διαμόρφωση αλυσίδων μικρότερου μοριακού βάρους. Η PEG(Fisher) κρίνοντας από το Mn αλλά και την ίδια τη καμπύλη είναι πολύ πιο κοντά το μοριακό της βάρος στο ονομαστικό της και η κατανομή της είναι στενή. Τέλος, η PEG(Clariant) έχει μοριακό βάρος 6500g/mol και η κατανομή της είναι στενή σαν της Fisher.<sup>61-64</sup>

### 5.1.4 Φασματοσκοπία $^1\text{H}$ NMR

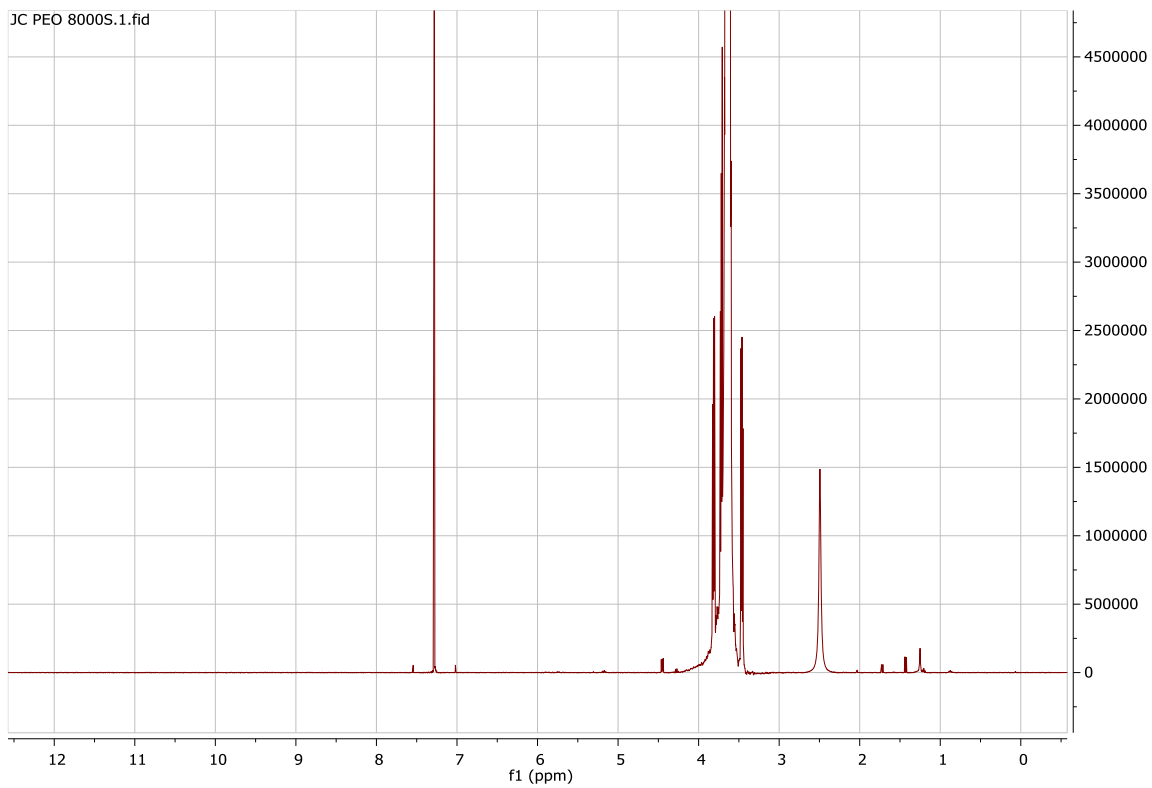
Τέλος, πραγματοποιήθηκαν και κάποιες αναλύσεις H-NMR με σκοπό την συγκριτική απεικόνιση της υγρασίας αλλά και τυχόν διαφορές στη δομή της PEG και στην ύπαρξη άλλων συστατικών ως πρόσθετα. Αρχικά, παρουσιάζονται ξεχωριστά οι αναλύσεις H-NMR για τις 3 PEG. Ύστερα για συγκριτικούς λόγους παρουσιάζονται στο ίδιο διάγραμμα τα αποτελέσματα της Fisher με ACROS.



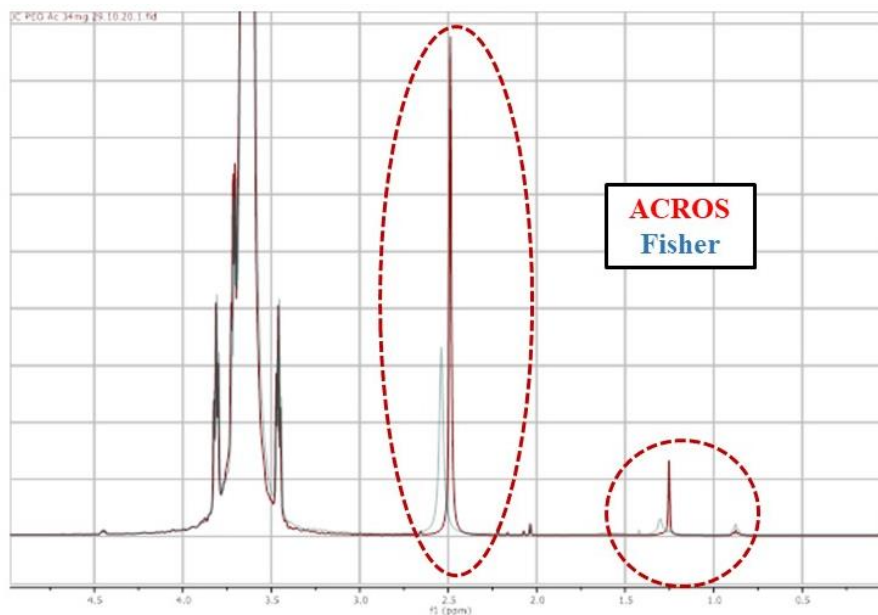
*Εικόνα 5.1.5: Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR PEG από Acros.*



*Εικόνα 5.1.6: Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR PEG από Fisher.*

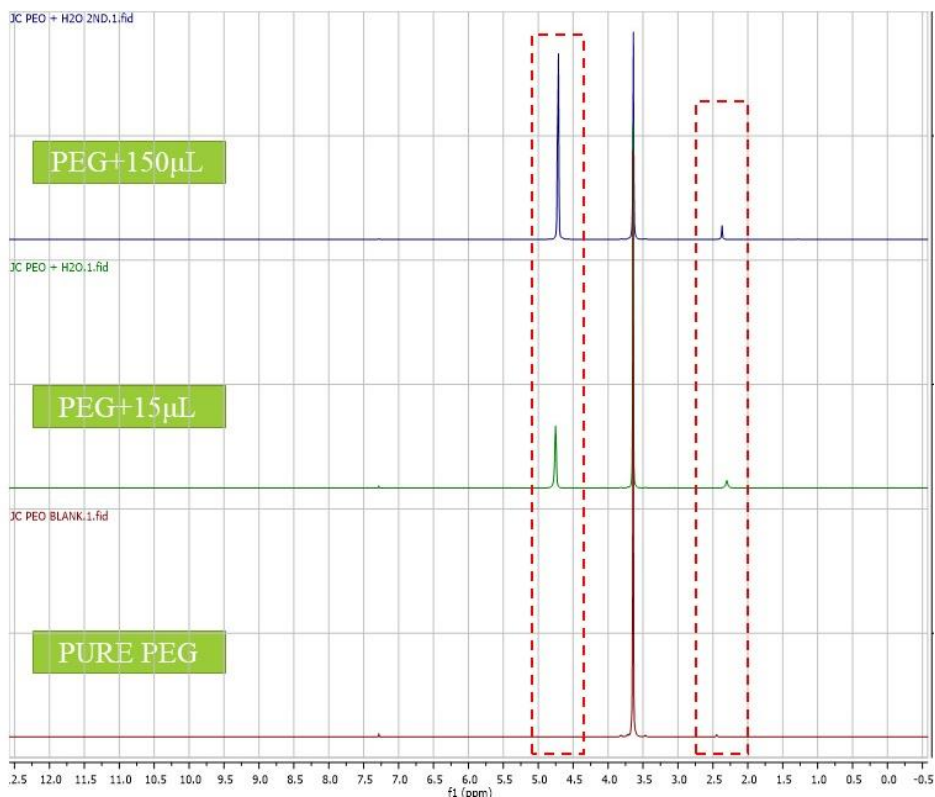


*Εικόνα 5.1.7: Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR PEG από Clariant.*



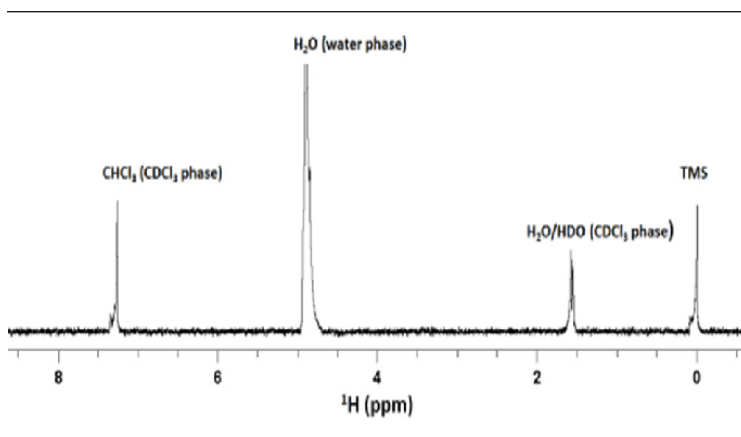
*Εικόνα 5.1.8: Σύγκριση φασμάτων  $^1\text{H}$  NMR PEG από Acros και Fisher.*

Στα 7 ppm αποδίδεται το δευτεριωμένο χλωροφόρμιο ( $\text{CDCl}_3$ ), στα 3-4 ppm εμφανίζονται τα υδρογόνα του βασικού κορμού της PEG,  $-\text{CH}_2-$ , ενώ για να διαπιστωθεί σε ποια ppm έχουμε τη κορυφή των υδρογόνων του νερού πρέπει να γίνει μια παραπάνω μελέτη. Επίσης, από το συγκριτικό διάγραμμα παρατηρούμε πως παρουσιάζονται κάποιες διαφορές στα χαμηλότερα ppm 1-1.5ppm, τα οποία ίσως οφείλονται και σε τυχόν αντιοξειδωτικά ή υπολείμματα ουσιών κατά την εργοστασιακή σύνθεση της PEG. Παρακάτω παρουσιάζονται 3 συγκριτικά διαγράμματα όπου διαλύθηκε και αναλύθηκε συγκεκριμένη ποσότητα PEG στο δευτεριωμένο χλωροφόρμιο, ύστερα προστέθηκαν 15μL νερού και τελικώς προστέθηκαν 150 μL νερού.



**Εικόνα 5.1.9:** Φάσματα  $^1\text{H}$  NMR με καθαρή PEG και με ποσότητα νερού.

Όπως φαίνονται στις αναλύσεις η κορυφή στα 2.5 ppm αυξάνεται όσο προσθέτουμε νερό ενώ επίσης εμφανίζεται μια καινούργια κορυφή περίπου στα 4.7 ppm. Με βάση τη βιβλιογραφία αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το νερό στο δευτεριωμένο χλωροφόρμιο έχει πολύ μικρή διαλυτότητα, με αποτέλεσμα πάνω από μια συγκέντρωση το νερό και το δευτεριωμένο χλωροφόρμιο να σχηματίζουν δύο φάσεις και το  $^1\text{H}$  NMR να εντοπίζει και το νερό στη φάση του νερού αλλά και στη φάση του δευτεριωμένου χλωροφορμίου όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα από μια βιβλιογραφική έρευνα.<sup>65</sup>



**Εικόνα 5.1.10:** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR διφασικού συστήματος  $\text{CDCl}_3/\text{H}_2\text{O}:10\% \text{D}_2\text{O}$ .<sup>65</sup>

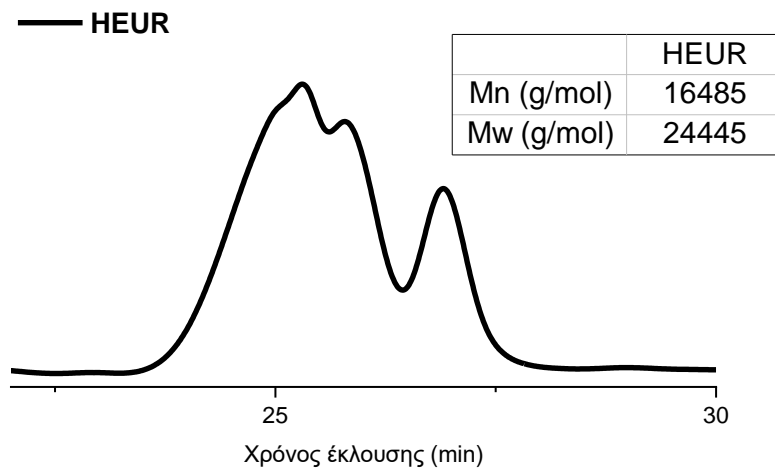
Είναι σαφές πως σε αυτή τη μελέτη το υπό ανάλυση σύστημα ήταν μόνο δευτεριωμένο χλωροφόρμιο και νερό ενώ στη δική μας περίπτωση έχουμε και τη διαλυμένη PEG και έτσι είναι εφικτό κάποιες κορυφές να μετατοπιστούν σε άλλα ppm σε σχέση με το καθαρό σύστημα δευτεριωμένου χλωροφορμίου-νερό. Έτσι λοιπόν, στα 4.7 ppm αποδίδεται το νερό στη φάση του νερού. Επανερχόμενοι λοιπόν στα ξεχωριστά διαγράμματα των PEG και εφόσον διαπιστώθηκε πως περίπου στα 2.5ppm εντοπίζεται η διαλυμένη υγρασία της PEG στο δευτεριωμένο χλωροφόρμιο και επειδή η ανάλυση έγινε με ακριβώς την ίδια διάλυση της PEG, το σήμα που παίρνουμε για τη συγκέντρωση της υγρασίας στη PEG επιβεβαιώνει το ακόλουθο σχήμα:



## 5.2 Ανάλυση εμπορικού προϊόντος

Το εμπορικό προϊόν που αναλύθηκε και του οποίου τα αποτελέσματα παρατίθενται παρακάτω πρόκειται για πολυουρεθάνη HEUR, η οποία έχει παραχθεί με PEG από την Clariant. Η ανάλυση που πραγματοποιήθηκε είναι η χρωματογραφία GPC και η φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR), προκειμένου να προσδιοριστούν τα μοριακά βάρη καθώς και τα είδη των δεσμών που υπάρχουν σε αυτό.

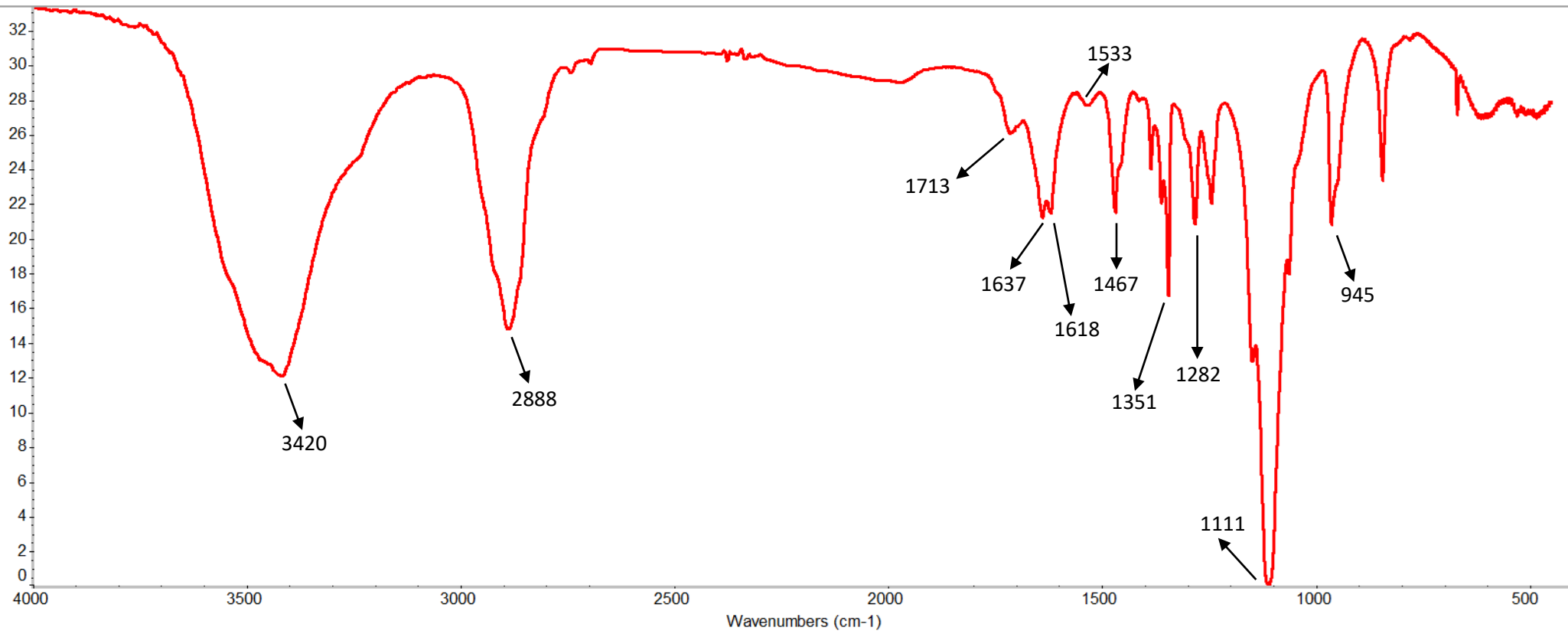
Αρχικά, παρατίθεται το χρωματογράφημα GPC του προϊόντος στην **Εικόνα 5.2.1**.



**Εικόνα 5.2.1:** Χρωματογράφημα GPC εμπορικού προϊόντος.

Όπως παρατηρείται από το παραπάνω χρωματογράφημα, δεν έχει αντιδράσει όλη η ποσότητα της PEG.

Ενώ στη συνέχεια παρατίθεται το φασματογράφημα FTIR στην **Εικόνα 5.2.2**.



*Εικόνα 5.2.2: Φασματογράφημα <sup>1</sup>H NMR εμπορικού προϊόντος.*

Για να μπορέσει να γίνει αντιστοίχιση του κυματαριθμού της δόνησης των διαφορετικών δεσμών πρέπει αφενός να ληφθεί υπόψη η αντίστοιχη ανάλυση στη βιβλιογραφία αλλά και η ανάλυση του IR της PEG καθώς η τελευταία αποτελεί την επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του παραγόμενου πολυμερούς. Με τη βοήθεια των Najafi et al, των Mattia και Painter και των Hussain et al, παρατίθεται ο παρακάτω **Πίνακας 5.2.1** που περιέχει μια πιθανή αντιστοίχιση στα είδη των δεσμών που υπάρχουν στο χρωματογράφημα.<sup>54,66,67</sup>

Μήκος κύματος (cm <sup>-1</sup> )	Είδος δεσμού
945	Λόγω αντισυμμετρικής δόνησης τάσης
1111	C-O που οφείλεται στην PEG
1282	C-O λόγω τάσης ουρεθανικού δεσμού
1351	-CH <sub>3</sub> λόγω κάμψης
1467	-CH <sub>2</sub> - λόγω κάμψης
1533	C=O λόγω κάμψης αμιδικής ομάδας II
1618	C=O λόγω τάσης που οφείλονται στο σε τάξη H του καρβονυλίου της ουρίας
1637	C=O λόγω τάσης που οφείλονται στο σε αταξία H του καρβονυλίου της ουρίας
1713	C=O λόγω τάσης που οφείλονται στο σε αταξία H του καρβονυλίου της ουρεθάνης
2888	C-H (αλειφατικού δεσμού) λόγω τάσης
3420	N-H λόγω τάσης του ουρεθανικού δεσμού

**Πίνακας 5.2.1:** Είδη δεσμών φασματογραφήματος εμπορικού προϊόντος.<sup>54,66,67</sup>

Σε σύγκριση με το χρωματογράφημα του εμπορικού προϊόντος (**Εικόνα 5.2.2**) και των PEG που χρησιμοποιήθηκαν (**Εικόνα 5.1.2** και **Εικόνα 5.1.3**) παρατηρείται ότι δεν εμφανίζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι εφόσον το μοριακό βάρος της κύριας ένωσης, που είναι η PEG, είναι πολύ μεγαλύτερο έναντι του HMDI και της οκτανόλης, αυτομάτως οι δονήσεις που οφείλονται στη PEG όχι μόνο θα είναι οι κυριότερες αλλά θα επικαλύπτουν και τις δονήσεις των δεσμών που παράγονται από την αντίδραση. Έτσι λοιπόν, παρατηρούμε πως ιδιαίτερα στο εύρος των 1610-1640cm<sup>-1</sup> δύναται να συμπέσουν οι δονήσεις της ουρίας που ενδεχομένως να έχει παραχθεί αλλά και του αρχικού φάσματος της PEG. Στη βάση αυτή η ανάπτυξη του ουρεθανικού δεσμού δύναται να αξιολογηθεί μόνο από τις διακριτές δονήσεις στα 1530cm<sup>-1</sup> και περίπου στα 1710-1720 cm<sup>-1</sup>.

Συμπερασματικά, η φασματοσκοπία υπερύθρου δεν αποτελεί την ιδανική μέθοδο για αναλύσεις των παραγόμενων προϊόντων, καθώς δεν υπάρχει η δυνατότητα να εξαχθούν διευκρινιστικά αποτελέσματα για όλα τα είδη των δεσμών καθώς στο διάστημα 1610-1640 cm<sup>-1</sup> δύναται να συμπέσουν οι δονήσεις και άλλων δεσμών.



## 5.3 Παραγωγή προπολυμερούς με συμβατική θέρμανση και μικροκύματα

Παρακάτω θα αναφερθούν τα αποτελέσματα των προπολυμερών που παράχθηκαν τόσο με τις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης όσο και με μικροκύματα. Ακόμη, θα παρουσιαστούν και συγκριτικά διαγράμματα των δυο μεθόδων.

### 5.3.1 Συνθήκες ανοιχτού δοχείου

Όπως αναφέρθηκε και στο πειραματικό μέρος, τα πειράματα που διεξήχθησαν σε συνθήκες ανοιχτού δοχείου, σημαίνει ότι πραγματοποιήθηκαν χωρίς να αφυδατωθεί η PEG, με αποτέλεσμα να περιέχει τα αρχικά ποσοστά της σε υγρασία. Το τελευταίο έχει ως αποτέλεσμα την πραγματοποίηση μιας παράπλευρης αντίδρασης, αυτής του δυσοκυανίου με το νερό, όπως φαίνεται και από την **Εικόνα 1.3.16**. Η παραγωγή της ουρίας σχηματίζεται από την αντίδραση 1 mol HMDI με 1 mol νερού για πλήρη αντίδραση. Συνεπώς, όπως θα παρουσιαστεί και παρακάτω οι αντιδράσεις με αναλογία HMDI/PEG=1 δεν επιφέρουν το επιθυμητό αποτέλεσμα και ως εκ τούτου στις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε συνθήκες ανοιχτού δοχείου, η αναλογία αυτή είναι 2, ώστε να μην σχηματιστεί ουρία αλλά να σχηματιστεί και ο επιθυμητός ουρεθανικός δεσμός.

#### 5.3.1.1 Ανάλυση συνολικού χρόνου διεργασίας

Αρχικά, εφόσον με τα μικροκύματα είναι δυνατό να επιτευχθεί πιο γρήγορα η μεταφορά θερμότητας σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους, είναι σημαντικό να διερευνηθεί η αξιοποίησή τους και σε άλλα στάδια της διεργασίας σύνθεσης των HEUR τόσο σε συνθήκες ανοιχτού αλλά και κλειστού δοχείου. Στις συνθήκες ανοιχτού δοχείου ο συνολικός χρόνος της διεργασίας σύνθεσης του HEUR απαρτίζεται από τους εξής όρους:

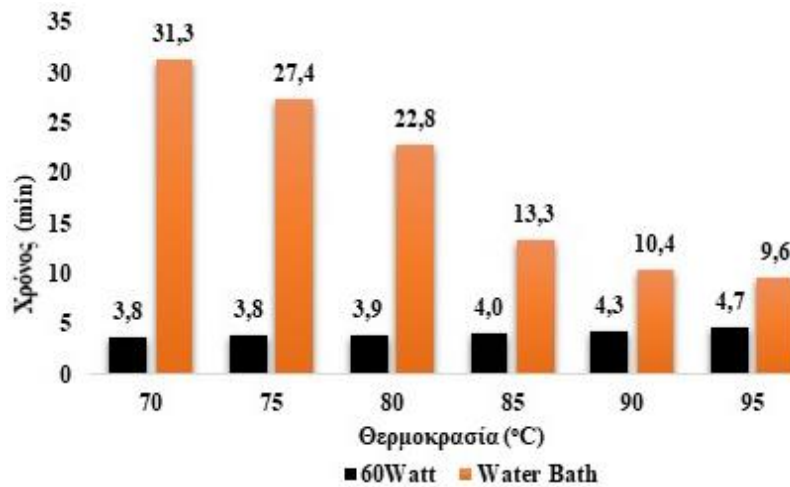
$$t = t_{melting} + t_{reaction}$$

Συνεπώς, είναι σημαντικό να διερευνηθεί το κατά πόσο τα μικροκύματα επιταχύνουν τη διαδικασία της τήξης της PEG αλλά και αν μπορούν σε μικρότερους ή ίδιους χρόνους αντίδρασης με τις συμβατικές μεθόδους να επιτύχουν μεγαλύτερο μοριακό βάρος.

Για αρχή ακολουθεί μια σύγκριση του χρόνου τήξης της PEG τόσο με χρήση του λουτρού νερού όσο και με τη χρήση του φούρνου μικροκυμάτων CEM. Ο τύπος του αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή αυτών των πειραμάτων ήταν αυτός που παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3.4.1** και η ποσότητα της PEG ήταν της τάξης των 10gr.

Για τα μικροκύματα χρησιμοποιήθηκε η ισχύς των 60Watt ενώ για το λουτρό λαδιού δεν λήφθηκε υπόψη ο χρόνος που απαιτείται προκειμένου το νερό να φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία σε κάθε περίπτωση. Ακόμη να επισημανθεί ότι και στις 2 μεθόδους υπήρχε ανάδευση και ότι το κριτήριο για τη λήψη των αποτελεσμάτων ήταν αφενός η τήξη της

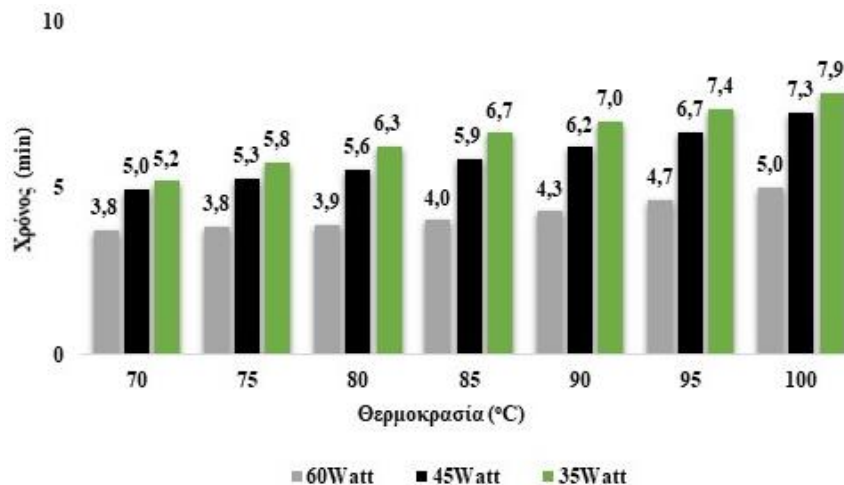
PEG αλλά και το να φτάσει η PEG στην εκάστοτε θερμοκρασιακή βαθμίδα όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα της **Εικόνα 5.3.1**.



*Εικόνα 5.3.1: Λιώσιμο PEG στην επιθυμητή θερμοκρασία των 85°C.*

Όπως παρουσιάζεται από το παραπάνω διάγραμμα, η χρήση των μικροκυμάτων μπορεί να επιφέρει μείωση του χρόνου που απαιτείται για να λιώσει η PEG σε ποσοστό από 50% έως 90% αναλόγως την επιθυμητή θερμοκρασία.

Πέρα όμως από την παραπάνω σύγκριση, πραγματοποιήθηκε ακόμα μια σύγκριση όσον αφορά τη χρήση διαφορετικών ισχύων στα μικροκύματα και το χρόνο που απαιτείται σε κάθε περίπτωση να επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία. Παρακάτω το διάγραμμα της **Εικόνα 5.3.2** για ισχύες 35, 45 και 60Watt.



*Εικόνα 5.3.2: Λιώσιμο PEG με χρήση διαφορετικών ισχύων.*

Από το παραπάνω διάγραμμα εξάγεται το συμπέρασμα ότι για αύξηση της ισχύος μειώνεται ο απαιτούμενος χρόνος προκειμένου να λιώσει η PEG και να αναπτύξει μια δεδομένη θερμοκρασία.

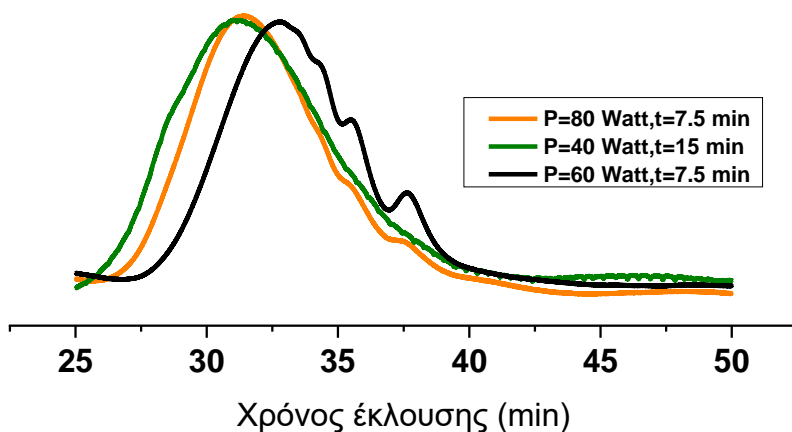
### 5.3.1.2 Θερμικά φαινόμενα

Τα θερμικά φαινόμενα μπορούν να μελετηθούν από τη διατήρηση σταθερής ισχύος στα μικροκύματα, το οποίο σημαίνει ότι η θερμοκρασία συνεχώς θα αυξάνεται. Στα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στις συνθήκες ανοιχτού δοχείου τόσο για τα θερμικά όσο και για τα μη θερμικά φαινόμενα η PEG που χρησιμοποιήθηκε ήταν της Fisher.

Συνεπώς, παρακάτω θα παρουσιαστούν πειράματα που διεξήχθησαν για διαφορετικές τιμές ισχύος διατηρώντας σταθερή τη χημεία αλλά όχι το χρόνο αντίδρασης. Η χημεία της αντίδρασης ήταν η εξής:

- Καταλύτης=0,05% w/w
- HMDI/PEG=2

Παρακάτω, στην **Εικόνα 5.3.3** παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα GPC συγκριτικά ενώ στον **Πίνακα 5.3.1** παρουσιάζονται τα αντίστοιχα μοριακά βάρη που ελήφθησαν.



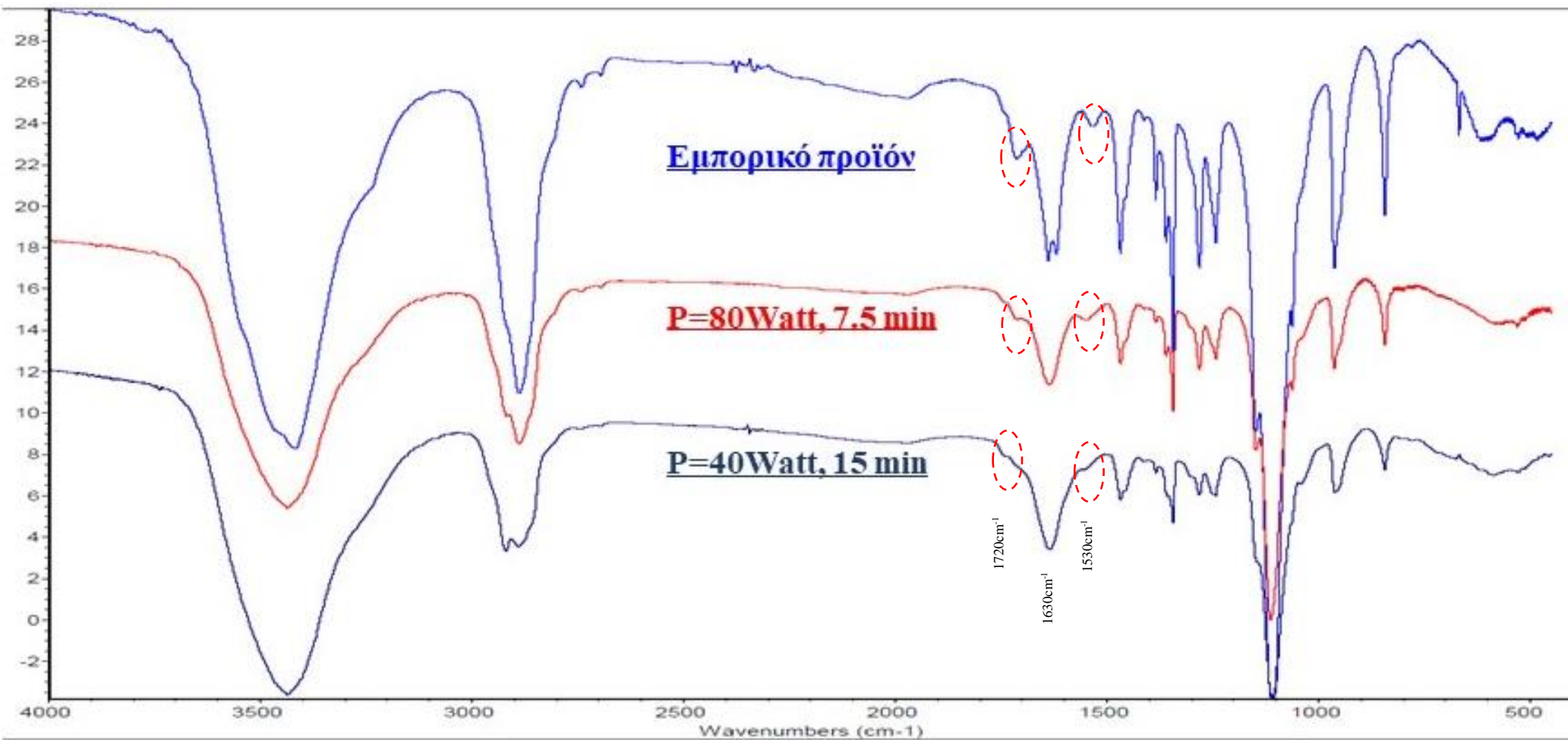
**Εικόνα 5.3.3:** Αποτελέσματα GPC για διαφορετικές ισχύες και χρόνος αντίδρασης.

	P=80Watt, t=7,5min	P=40Watt, t=15min	P=60Watt, t=7,5min
Mn (g/mol)	41981	42082	26570
Mw (g/mol)	107719	168457	57090

**Πίνακας 5.3.1:** Παραγόμενα μοριακά βάρη για διαφορετικές ισχύες και χρόνους αντίδρασης.

Παρατηρείται ότι λόγω των θερμικών φαινομένων, ο υποδιπλασιασμός της ισχύος και ο ταυτόχρονος διπλασιασμός του χρόνου αντίδρασης επιφέρει το ίδιο επιθυμητό μοριακό βάρος Mn στην περίπτωση των 40Watt και 80Watt. Κάτι το οποίο υποδηλώνει ότι η αύξηση της ισχύος και άρα της θερμοκρασίας επιφέρει μεγαλύτερο μοριακό βάρος σε λιγότερο χρόνο. Αυτό επιβεβαιώνει την Εξίσωση 2.1, δηλαδή την εξίσωση Arrhenius, η οποία αναλύεται και γραφικά στην **Εικόνα 2.2.7**, ότι δηλαδή με τον διπλασιασμό της θερμοκρασίας υποδιπλασιάζεται ο χρόνος αντίδρασης και άρα διπλασιάζεται η κινητική της αντίδρασης.

Ακόμη, γίνεται σύγκριση μεταξύ των φασμάτων IR των προϊόντων που παρήχθησαν από τη χρήση των 40Watt και 80Watt με το εμπορικό προϊόν, το οποίο παρουσιάζεται στην παρακάτω **Εικόνα 5.3.4**.



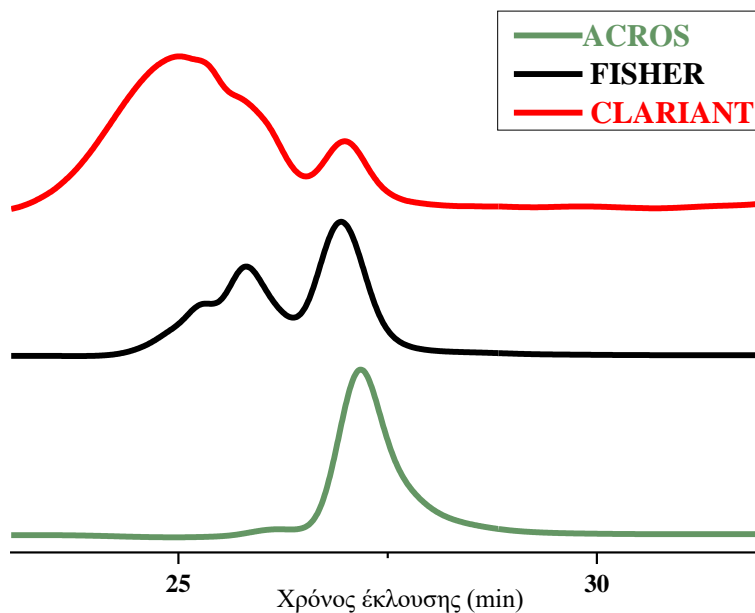
Εικόνα 5.3.4: Σύγκριση φασμάτων IR εμπορικού προϊόντος με τα παραχθέντα προϊόντα στα 80Watt και 40Watt.

Η διαφοροποίηση των δονήσεων στο εύρος των κυματαριθμών 1610-1640  $\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στη χρήση διαφορετικών PEG για την σύνθεση των προϊόντων με το εμπορικό προϊόν να έχει παραχθεί με PEG(Clariant) ενώ τα προϊόντα με τη χρήση 40, 80 Watt να έχουν παραχθεί με PEG(Fisher). Η αξιολόγηση λοιπόν της ανάπτυξης του ουρεθάνιου δεσμού μπορεί να γίνει από τις δονήσεις στα 1720  $\text{cm}^{-1}$  και 1530  $\text{cm}^{-1}$  ενώ οι κορυφές αυτές εντοπίζονται και στα δύο παραγόμενα προϊόντα με τη χρήση των 40 και 80 Watt.

Εν συνεχεία, δεδομένου ότι η ισχύς των 40Watt για χρονική διάρκεια 15min παρουσιάζει το υψηλότερο μοριακό βάρος έναντι των άλλων δυο επιπέδων ισχύος πραγματοποιήθηκε το ίδιο πείραμα με τη χρήση των τριών διαφορετικών PEG. Η χημεία ήταν η εξής:

- Καταλύτης=0,05% w/w
- HMDI/PEG=1

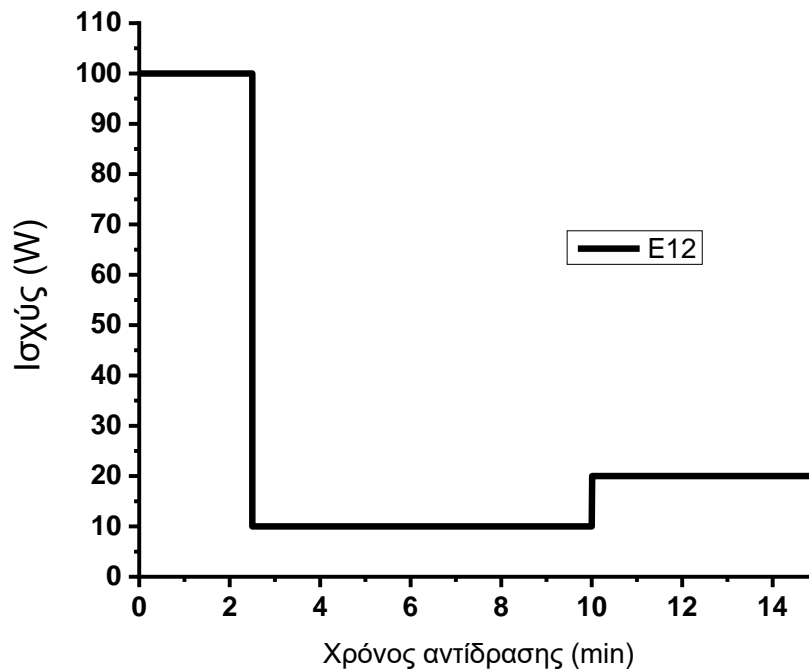
Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο παρακάτω χρωματογράφημα της *Εικόνα 5.3.5*.



*Εικόνα 5.3.5: Σύγκριση PEG για αντίδραση με 40Watt για 15min και ποσότητα καταλύτη 0,05% w/w και HMDI/PEG=1.*

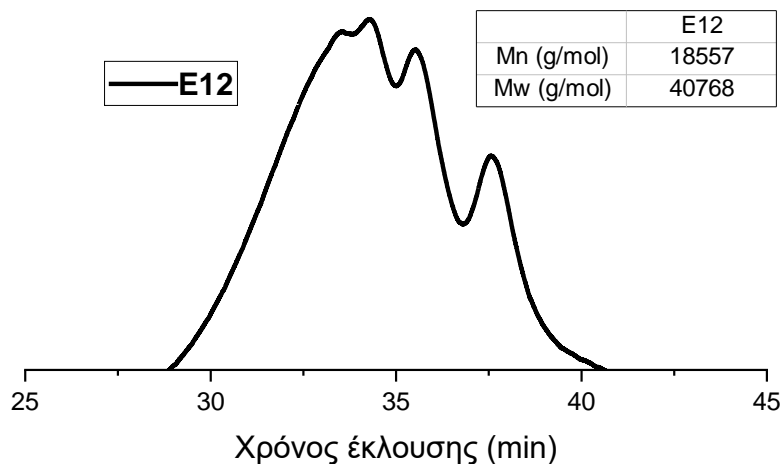
Με βάση το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε πως η πραγματοποίηση της αντίδρασης με χρήση της PEG(ACROS) δεν παράγαγε πολυουρεθάνη αφού η κορυφή που φαίνεται στο χρωματογράφημα αντιστοιχεί στην καθαρή PEG. Η αντίδραση με τη χρήση PEG(Fisher) δίνει ένα ενδιάμεσου μοριακού βάρους πολυμερές με κύριο σχηματισμό διμερών και τριμερών ενώ η αντίδραση με χρήση της PEG(Clariant) οδήγησε στη σύνθεση πολυμερούς πολύ μεγαλύτερου μοριακού βάρους της τάξεως των 20.000 g/mol. Η διαφοροποίηση των αποτελεσμάτων της αντίδρασης σε συνθήκες ανοιχτού δοχείου με τη χρήση διαφορετικών PEG οφείλεται στα διαφορετικά αρχικά ποσοστά υγρασίας.

Επιπροσθέτως, πέρα από τη διατήρηση σταθερής ισχύος για ένα καθορισμένο διάστημα χρόνου, υπάρχει η δυνατότητα να πραγματοποιηθούν διαφορετικά προφίλ ισχύων (power profiles). Ένα από τα προφίλ ισχύος που χρησιμοποιήθηκαν και οδήγησαν στην ανάπτυξη πολυμερούς με μοριακό βάρος παρόμοιο και μεγαλύτερο από αυτό του εμπορικού προϊόντος παρουσιάζεται στην παρακάτω **Εικόνα 5.3.6**.



**Εικόνα 5.3.6:** Προφίλ ισχύος δείγματος E12.

Επιβάλλουμε υψηλή ισχύ στο σύστημα της τάξης των 100Watt προκειμένου να του προσδώσουμε αρκετή ενέργεια για να επιτευχθεί υψηλή θερμοκρασία ενώ στη συνέχεια μειώνουμε την επιβαλλόμενη ισχύ, προκειμένου να διατηρηθεί ένα θερμοκρασιακό εύρος πραγματοποίησης της αντίδρασης. Το μοριακό βάρος που παράγεται παρουσιάζεται στο παρακάτω χρωματογράφημα της **Εικόνα 5.3.7**:



**Εικόνα 5.3.7:** Χρωματογράφημα παραχθέντος προπολυμερούς με το αναφερόμενο προφίλ ισχύος E12.

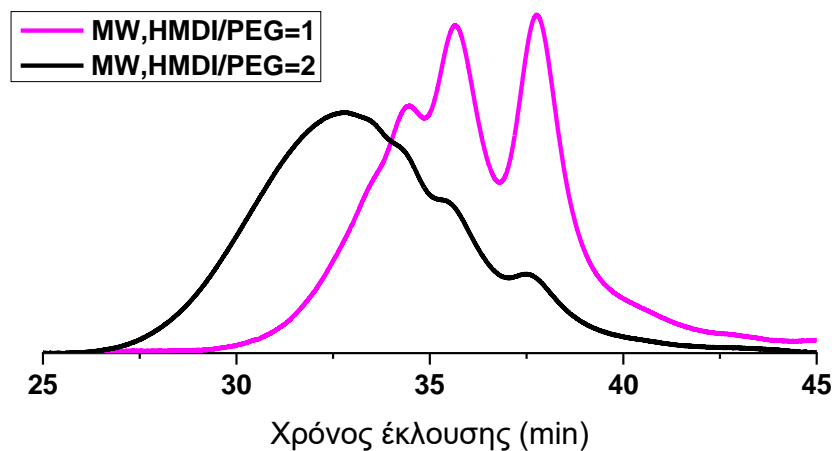
Συγκριτικά με τα προηγούμενα αποτελέσματα, τα μοριακά βάρη στις περιπτώσεις επιβαλλόμενης ισχύος 80Watt και 40Watt για 7,5min και 15min, αντίστοιχα, είναι μεγαλύτερα.

### 5.3.1.3 Μη θερμικά φαινόμενα

Ακριβώς αντίθετα από τα θερμικά φαινόμενα, τα μη θερμικά φαινόμενα μπορούν να εντοπιστούν στην περίπτωση που διατηρείται η θερμοκρασία σταθερή. Στην περίπτωση των συμβατικών μεθόδων θέρμανσης, το λουτρό του νερού/λαδιού έχει σταθερή θερμοκρασία, ενώ στην περίπτωση των μικροκυμάτων η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή μέσω αυξομείωσης της ισχύος. Η PEG που χρησιμοποιήθηκε ήταν της Fisher.

Παρακάτω, στην **Εικόνα 5.3.8** και τον αντίστοιχο **Πίνακα 5.3.2** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αντιδράσεων που πραγματοποιήθηκαν στη θερμοκρασία των 87°C και για χρόνο ίσο με 60min, ενώ η χημεία ήταν η εξής:

- Καταλύτης=0,05% w/w
- HMDI/PEG=1 (1<sup>η</sup> περίπτωση) και HMDI/PEG=2 (2<sup>η</sup> περίπτωση)



**Εικόνα 5.3.8:** Αποτελέσματα GPC για  $T=87^{\circ}\text{C}$  και διαφορετικές αναλογίες HMDI/PEG.

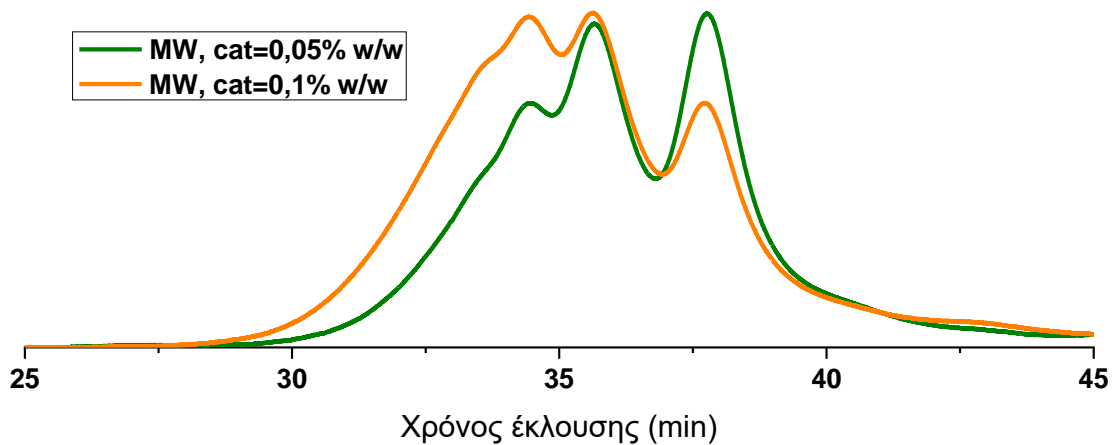
	HMDI/PEG=1	HMDI/PEG=2
<b>Mn (g/mol)</b>	12668	26901
<b>Mw (g/mol)</b>	19540	66687

**Πίνακας 5.3.2:** Παραγόμενα μοριακά βάρη για διαφορετικές αναλογίες HMDI/PEG.

Όπως παρουσιάζεται και από το διάγραμμα της **Εικόνα 5.3.8** αλλά και από το μοριακό βάρος Mn στην περίπτωση της αναλογίας HMDI/PEG=1, τα προϊόντα της αντίδρασης περιέχουν κυρίως PEG, διμερή και κάποια τριμερή λόγω της ύπαρξης υγρασίας και της κατανάλωσης του HMDI προς σχηματισμό ουρίας. Συνεπώς, προκειμένου να αυξηθεί το μοριακό βάρος του προϊόντος θα πρέπει να αυξηθεί η αναλογία HMDI/PEG, ώστε να προχωρήσει περισσότερο ο πολυμερισμός. Αυτό φαίνεται από την καμπύλη της PEG, η οποία παρουσιάζεται περίπου για  $t=38\text{min}$ , και φαίνεται ότι στη 2<sup>η</sup> περίπτωση έχει καταναλωθεί περισσότερο και άρα έχει προχωρήσει η αντίδραση.



Στην περίπτωση όμως που διατηρήσουμε την αναλογία HMDI/PEG=1 αλλά αυξήσουμε την περιεκτικότητα του καταλύτη από 0,05% w/w σε 0,1% w/w, τότε λαμβάνουμε τα ακόλουθα αποτελέσματα.



Εικόνα 5.3.9: Αποτελέσματα GPC για  $T=87^{\circ}\text{C}$  και διαφορετικές περιεκτικότητες καταλύτη.

	Καταλύτης=0,05%	Καταλύτης=0,1%
<b>Mn (g/mol)</b>	12668	15742
<b>Mw (g/mol)</b>	19540	27366

Πίνακας 5.3.3: Παραγόμενα μοριακά βάρη για διαφορετικές περιεκτικότητες καταλύτη.

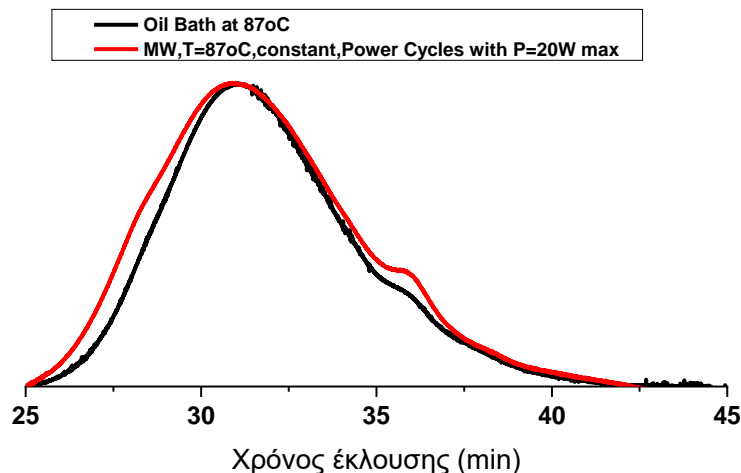
Τα συμπεράσματα από τα παραπάνω αποτελέσματα είναι ότι με τον διπλασιασμό της ποσότητας του καταλύτη η αντίδραση προχωράει περισσότερο αλλά και πάλι όχι στα επιθυμητά επίπεδα με αποτέλεσμα ο διπλασιασμός του καταλύτη να μην οδηγεί σε σημαντική αύξηση του μοριακού βάρους σε σχέση με το διπλασιασμό της ποσότητας του HMDI.

Τώρα όσον αφορά συγκριτικά τα μικροκύματα με τη συμβατική θέρμανση πραγματοποιήθηκαν ορισμένα πειράματα σε σταθερή θερμοκρασία ίση με  $87^{\circ}\text{C}$  και για χρόνο αντίδρασης ίσο με 60min.

Στην πρώτη περίπτωση, η χημεία της αντίδρασης ήταν η εξής:

- Καταλύτης=0,1% w/w
- HMDI/PEG=2

και τα αποτελέσματα που ελήφθησαν παρουσιάζονται παρακάτω.



Εικόνα 5.3.10: Μικροκύματα έναντι συμβατικής θέρμανσης για  $T=87^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{HMDI/PEG}=2$  και καταλύτη  $0,1\%$  w/w.

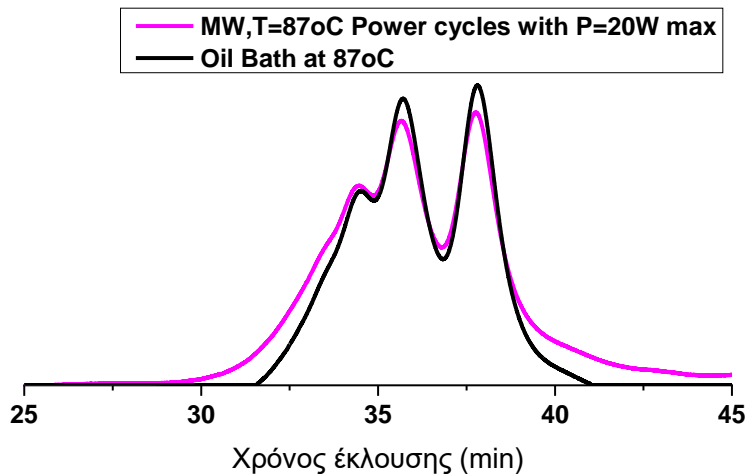
	Συμβατική θέρμανση	Μικροκύματα
<b>Mn (g/mol)</b>	40842	40014
<b>Mw (g/mol)</b>	145754	198560

Πίνακας 5.3.4: Παραγόμενα μοριακά βάρη για  $T=87^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{HMDI/PEG}=2$  και καταλύτη  $0,1\%$  w/w.

Ενώ στην δεύτερη περίπτωση, η χημεία της αντίδρασης ήταν η εξής:

- Καταλύτης=0,05% w/w
- $\text{HMDI/PEG}=1$

και τα αποτελέσματα που ελήφθησαν παρουσιάζονται παρακάτω.



Εικόνα 5.3.11: Μικροκύματα έναντι συμβατικής θέρμανσης για  $T=87^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{HMDI/PEG}=1$  και καταλύτη  $0,05\%$  w/w.

	Συμβατική θέρμανση	Μικροκύματα
<b>Mn (g/mol)</b>	12668	12255
<b>Mw (g/mol)</b>	19540	16827

Πίνακας 5.3.5: Παραγόμενα μοριακά βάρη για  $T=87^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{HMDI/PEG}=1$  και καταλύτη  $0,05\%$  w/w.

Και από τις 2 αυτές περιπτώσεις, εξάγεται το συμπέρασμα ότι για διατήρηση της θερμοκρασίας στα μικροκύματα με αυξομείωση της ισχύος, δεν παρατηρούνται μη θερμικά φαινόμενα στο σύστημα μας. Ωστόσο, για να διαπιστωθεί με ακρίβεια η ύπαρξη ή μη των μη θερμικών φαινομένων χρειάζεται να πραγματοποιηθούν και άλλα πειράματα σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

### 5.3.2 Συνθήκες κλειστού δοχείου

Τα πειράματα που διεξήχθησαν σε συνθήκες κλειστού δοχείου περιλάμβαναν την κατεργασία υπό κενό προκειμένου να μειωθεί η περιεκτικότητα της υγρασίας της PEG, ώστε να μειωθούν οι παράπλευρες αντιδράσεις της **Εικόνα 1.3.16** και κατά κύριο λόγο να αποφευχθεί ο σχηματισμός της ουρίας ως κύριου παραπροϊόντος. Η διάρκεια του κενού όπως αναφέρθηκε ήταν από 2 έως 4 ώρες. Η PEG που χρησιμοποιήθηκε ήταν της Clariant.

#### 5.3.2.1 Ανάλυση χρόνου διεργασίας

Στο σημείο αυτό, πριν ξεκινήσει η σύγκριση των προϊόντων που παράγονται από τις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης και τα μικροκύματα σε συνθήκες κλειστού δοχείου, θα πρέπει να γίνει μια αναφορά στο χρόνο που απαιτείται για τη διαδικασία κάθε πειράματος. Ο χρόνος πραγματοποίησης της εκάστοτε διεργασίας αποτελεί ένα πολύ σημαντικό κριτήριο για την επιλογή της καταλληλότερης μεθόδου πέρα από την ποιότητα του τελικού προϊόντος.

Στον παρακάτω **Πίνακας 5.3.6** παρατίθενται οι επιμέρους χρόνοι  $t_i$  ( $i=1-5$ ) από τους οποίους αποτελείται η κάθε διεργασία.

t	Χρόνος διεργασίας	Συμβατικές μέθοδοι θέρμανσης	Μικροκύματα
$t_1$	Απαιτούμενος χρόνος ώστε το εσωτερικό του αντιδραστήρα να αποκτήσει τη θερμοκρασία στην οποία θα πραγματοποιηθεί το κενό	+	-
$t_2$	Απαιτούμενος χρόνος προκειμένου να λιώσει η PEG και να φτάσει στη θερμοκρασία στην οποία θα πραγματοποιηθεί το κενό	+	+
$t_3$	Χρόνος πραγματοποίησης κενού	+	+
$t_4$	Απαιτούμενος χρόνος προκειμένου η PEG να φτάσει στη θερμοκρασία έναρξης της αντίδρασης	+	+
$t_5$	Χρόνος αντίδρασης	+	+

**Πίνακας 5.3.6:** Ανάλυση επιμέρους χρόνων διεργασίας.

Ορισμένες παρατηρήσεις όσον αφορά τους παραπάνω χρόνους είναι οι εξής:

- Όσον αφορά το χρόνο  $t_1$ , δεν ισχύει στην περίπτωση των μικροκυμάτων, αφού στα μικροκύματα δεν υπάρχει θερμαντικό μέσο, όπως είναι το λάδι ή το νερό στις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης.
- Ο χρόνος  $t_2$  στην περίπτωση των μικροκυμάτων εξαρτάται άμεσα από την ισχύ που θα προσδώσουμε στο σύστημα. Για παράδειγμα, όσο υψηλότερη είναι η ισχύς τόσο μικρότερος θα είναι ο χρόνος  $t_2$ , αφού η επιθυμητή θερμοκρασία θα επιτευχθεί γρηγορότερα.
- Ο χρόνος  $t_3$  είναι θεωρητικά ο ίδιος και στις 2 μεθόδους, καθώς δεν εξαρτάται από τον τρόπο θέρμανσης αλλά από την αντλία κενού που χρησιμοποιείται. Όπως προαναφέρθηκε, η αντλία που συνδυάζεται με το φούρνο Milestone είναι πιο αποτελεσματική καθώς φτάνει σε χαμηλότερη πίεση και άρα η αφυδάτωση της PEG πραγματοποιείται γρηγορότερα. Παρόλα αυτά, στην ανάλυση αυτή θα θεωρηθεί ότι ο χρόνος  $t_3$  είναι, πρακτικά, ίδιος και στις 2 περιπτώσεις.
- Όσον αφορά το χρόνο  $t_4$ , ισχύουν τα παρακάτω:

	1 <sup>η</sup> Περίπτωση	2 <sup>η</sup> Περίπτωση	3 <sup>η</sup> Περίπτωση
Χρόνος	Θερμοκρασία πραγματοποίησης κενού > Θερμοκρασία έναρξης αντίδρασης	Θερμοκρασία πραγματοποίησης κενού < Θερμοκρασία έναρξης αντίδρασης	Θερμοκρασία πραγματοποίησης κενού = Θερμοκρασία έναρξης αντίδρασης
$t_4$	Χρόνος ψύξης	Χρόνος θέρμανσης	-

*Πίνακας 5.3.7: Διαφορετικές περιπτώσεις για το χρόνο  $t_4$ .*

Συνεπώς, στην 1<sup>η</sup> περίπτωση όσο υψηλότερη ισχύς χρησιμοποιηθεί τόσο πιο γρήγορα θα επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία. Στη 2<sup>η</sup> περίπτωση, αν χρησιμοποιηθούν οι ανεμιστήρες ψύξης που περιέχει ο φούρνος μικροκυμάτων στην πλήρη δυναμικότητα τους, τόσο πιο γρήγορα θα επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία. Και τέλος, στην 3<sup>η</sup> περίπτωση, εφόσον η θερμοκρασία έναρξης της αντίδρασης ισούται με τη θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιήθηκε το κενό, τότε ο χρόνος  $t_4$  δεν υφίσταται για καμία από τις 2 μεθόδους.

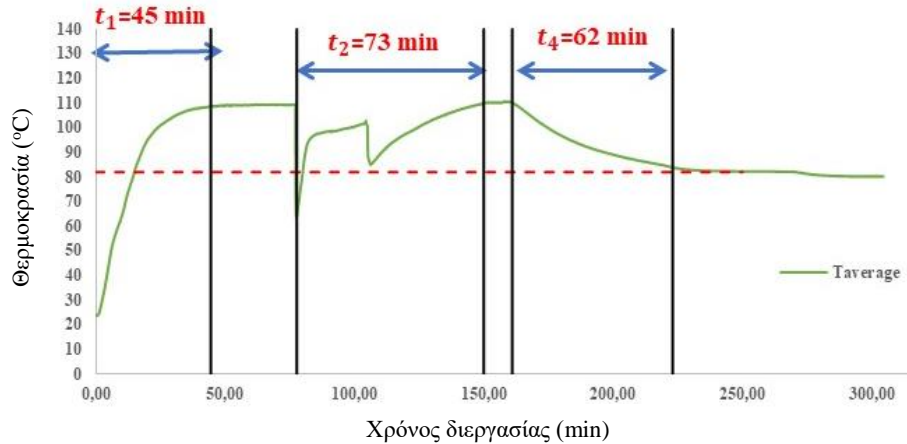
- Τέλος, ο χρόνος  $t_5$  στην περίπτωση των μικροκυμάτων εξαρτάται από την επιβλαβόμενη ισχύ. Δηλαδή, στην περίπτωση που αυξήσουμε την ισχύ, υπάρχει η δυνατότητα να λάβουμε το ίδιο ποιοτικά προϊόν με τις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης σε μικρότερο χρονικό διάστημα.

Στη βάση αυτή έχοντας επιλέξει δεδομένη θερμοκρασία για την πραγματοποίηση του κενού αλλά και της αντίδρασης όπως φαίνεται στον **Πίνακας 5.3.8**, καταγράφονται οι απαιτούμενοι χρόνοι για κάθε στάδιο της διεργασίας. Τα αποτελέσματα φαίνονται στα παρακάτω Διαγράμματα.

Θερμοκρασία πραγματοποίησης κενού	Θερμοκρασία αντίδρασης (1 <sup>η</sup> Περίπτωση)
110°C	80°C

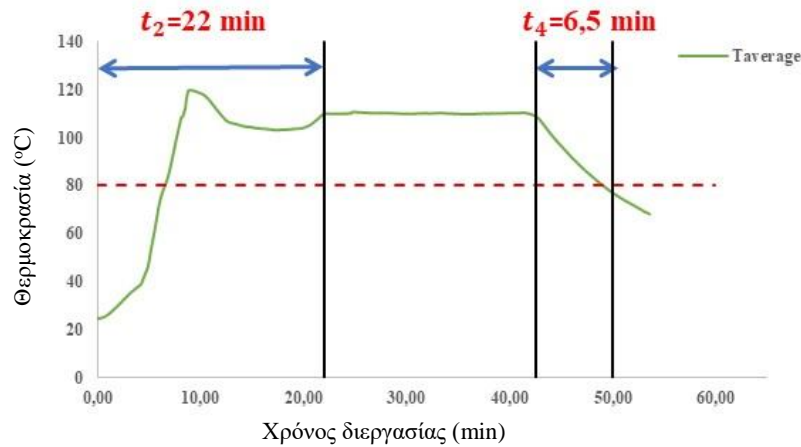
*Πίνακας 5.3.8: Συνθήκες παραδείγματος.*

Στην περίπτωση των συμβατικών μεθόδων θέρμανσης λαμβάνεται το παρακάτω θερμοκρασιακό διάγραμμα της *Εικόνα 5.3.12*.



*Εικόνα 5.3.12: Θερμοκρασιακό διάγραμμα στην περίπτωση της συμβατικής θέρμανσης.*

Ενώ στην περίπτωση των μικροκυμάτων λαμβάνεται το παρακάτω θερμοκρασιακό διάγραμμα της *Εικόνα 5.3.13*.



*Εικόνα 5.3.13: Θερμοκρασιακό διάγραμμα στην περίπτωση των μικροκυμάτων.*

Οι χρόνοι των παραπάνω διαγραμμάτων συνοψίζονται στον παρακάτω *Πίνακας 5.3.9* συγκριτικά και για τις 2 μεθόδους.

Χρόνος (min)	Μικροκύματα	Συμβατικές μέθοδοι θέρμανσης
<b>t<sub>1</sub></b>	-	45
<b>t<sub>2</sub></b>	22	73
<b>t<sub>4</sub></b>	6,5	62
<b>Σύνολο</b>	28,5	180

*Πίνακας 5.3.9: Χρόνοι διεργασίας συμβατικής θέρμανσης και μικροκυμάτων σε συνθήκες κλειστού δοχείου.*

Από τα παραπάνω παρατηρείται ότι η διεργασία με τις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης είναι πιο χρονοβόρα από την αντίστοιχη με τα μικροκύματα.

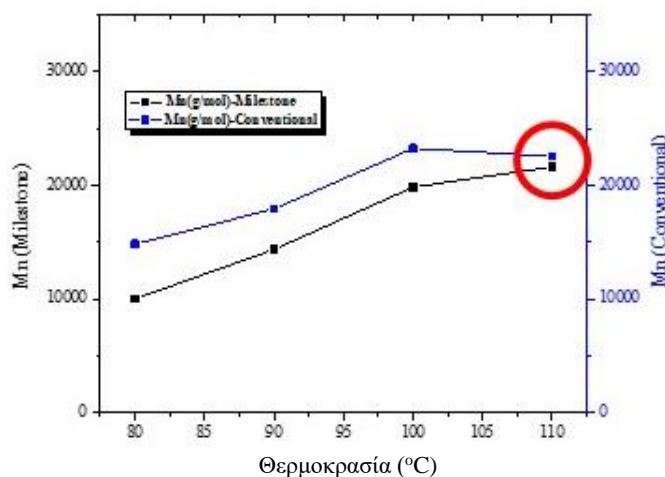
### 5.3.2.2 Μη θερμικά φαινόμενα

Η όλη ανάλυση της διερεύνησης των μη θερμικών φαινομένων πραγματοποιήθηκε με τις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης και τα μικροκύματα σε θερμοκρασίες 80, 90, 100 και 110°C. Οι συνθήκες των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν καθώς και η χημεία των αντιδράσεων είχε ως εξής:

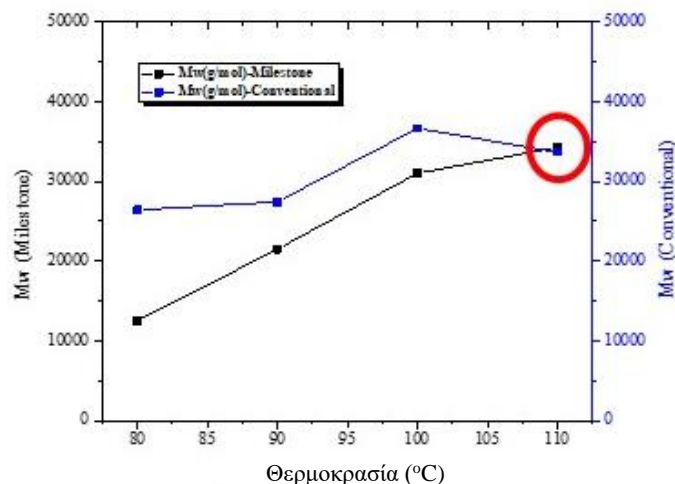
- Ποσότητα PEG=60gr
- Καταλύτης=0,02% w/w
- HMDI/PEG=1
- Περιεκτικότητα υγρασίας≈1300ppm
- Χρόνος αντίδρασης=30min

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων παρουσιάζονται στις παρακάτω **Εικόνα 5.3.14** και **Εικόνα 5.3.15**.

Στην **Εικόνα 5.3.14** παρατίθεται το μέσο-αριθμού μοριακό βάρος ( $M_n$ ) συναρτήσει των διαφόρων θερμοκρασιών αντίδρασης, ενώ στην **Εικόνα 5.3.15** το μέσο-βάρους μοριακό βάρος ( $M_w$ ) συναρτήσει των διάφορων θερμοκρασιών αντίδρασης.



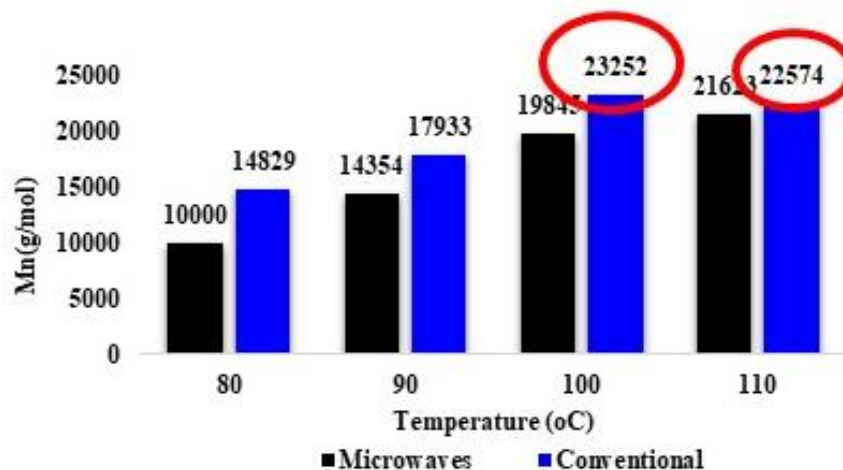
**Εικόνα 5.3.14:** Παράσταση μέσου-αριθμού μοριακά βάρη ( $M_n$ ) σε σχέση με τη θερμοκρασία.



**Εικόνα 5.3.15:** Παράσταση μέσου-βάρους μοριακά βάρη ( $M_w$ ) σε σχέση με τη θερμοκρασία.

Όπως θα ήταν αναμενόμενο, με την αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης αυξάνεται η κινητική της αντίδρασης και άρα το μοριακό βάρος που παράγεται. Όπως παρουσιάζεται από τα αποτελέσματα, τα πειράματα των συμβατικών μεθόδων θέρμανσης παρουσίασαν μεγαλύτερο παραγόμενο μοριακό βάρος. Συνεπώς, σε πρώτο επίπεδο εξάγεται το αποτέλεσμα ότι δεν υπάρχει κάποιο μη θερμικό φαινόμενο που να βελτιώνει την αντίδραση στην περίπτωση των μικροκυμάτων.

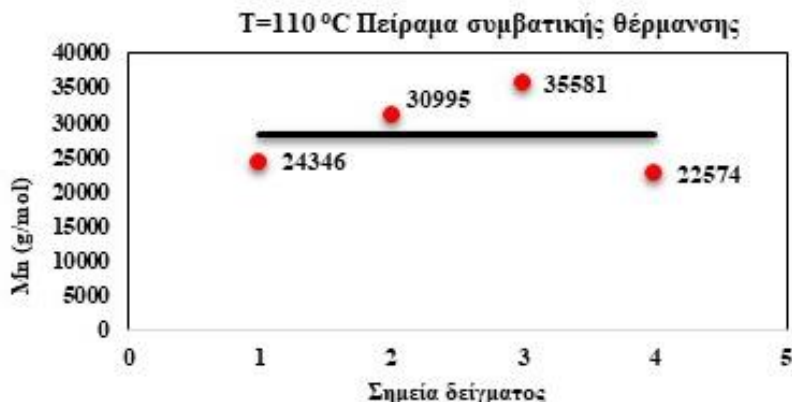
Στο παρακάτω ραβδόγραμμα της **Εικόνα 5.3.16** παρουσιάζονται αναλυτικότερα τα μοριακά βάρη  $M_n$  για κάθε θερμοκρασία τόσο με τη συμβατική θέρμανση όσο και με τα μικροκύματα.



**Εικόνα 5.3.16:** Παράθεση ακριβών μοριακών βαρών  $M_n$  συναρτήσει θερμοκρασίας για τις δύο μεθόδους.

Στην περίπτωση όμως του πειράματος που πραγματοποιήθηκε με τη συμβατική θέρμανση στους 110°C, τα μοριακά βάρη που παράχθηκαν, τόσο το  $M_n$  όσο και το  $M_w$ , ήταν χαμηλότερα από τα αντίστοιχα μοριακά βάρη που παράχθηκαν στους 100°C το οποίο αντιβαίνει

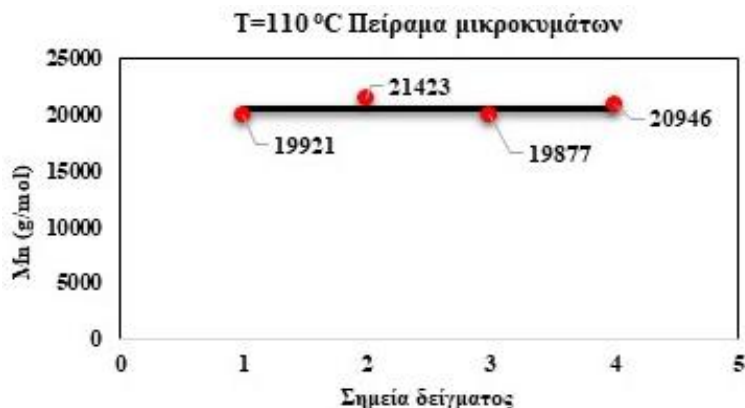
της θεωρίας ότι για μονόδρομες αντιδράσεις οι υψηλότερες θερμοκρασίες οδηγούν σε υψηλότερες μετατροπές. Για το λόγο αυτό έγινε ανάλυση περισσότερων δειγμάτων από την παραγόμενη ποσότητα των πειραμάτων στους 110°C με σκοπό να διερευνηθεί τυχόν ανομοιογένεια του μείγματος. Τα αποτελέσματα των μοριακών βαρών  $M_n$  που ελήφθησαν από τέσσερα διαφορετικά σημεία του αντιδρώντος μείγματος με συμβατική θέρμανση στους 110°C, παρουσιάζονται στην παρακάτω **Εικόνα 5.3.17**



**Εικόνα 5.3.17:** Μοριακά βάρη  $M_n$  δείγματος αντίδρασης στους 110°C με συμβατική θέρμανση.

Όπως παρατηρείται, το δείγμα είναι αρκετά ανομοιογενές, καθώς το μοριακό βάρος  $M_n$  λαμβάνει τιμές από 22574g/mol έως 35581g/mol, το οποίο είναι ένα μεγάλο εύρος τιμών.

Αντίστοιχα, λήφθηκαν και δείγματα προς ανάλυση GPC και από το πείραμα των μικροκυμάτων στους 110°C, τα οποία παρουσιάζονται στην παρακάτω **Εικόνα 5.3.18**.

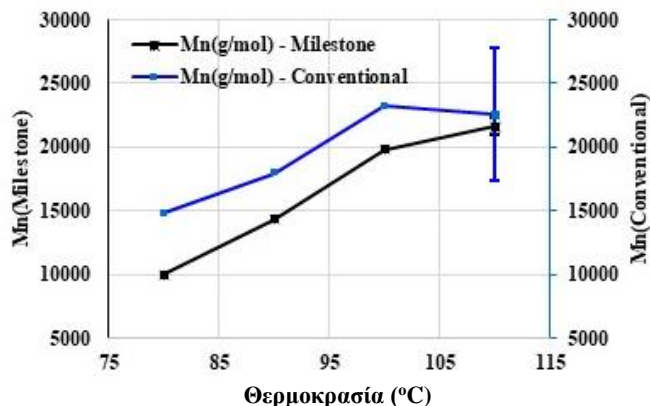


**Εικόνα 5.3.18:** Μοριακά βάρη  $M_n$  δείγματος αντίδρασης στους 110°C με μικροκύματα.

Όπως φαίνεται, σε αυτή την περίπτωση το δείγμα είναι πιο ομοιογενές από πριν, αφού το μοριακό βάρος  $M_n$  λαμβάνει τιμές από 19877g/mol έως 21423g/mol, το οποίο είναι ένα μικρό εύρος τιμών.

Στο παρακάτω διάγραμμα της **Εικόνα 5.3.19** παρουσιάζεται μέσω μπάρας σφάλματος (error bar) η τυπική απόκλιση των τιμών των μοριακών βαρών  $M_n$  στην περίπτωση των 2 μεθόδων για θερμοκρασία ίση με 110°C.





*Εικόνα 5.3.19: Εύρος σφάλματος μοριακού βάρους Mn για  $T=110^{\circ}\text{C}$ .*

Ο πιο πιθανός λόγος που το μίγμα των μικροκυμάτων ήταν πιο ομοιογενές από το αντίστοιχο μίγμα των συμβατικών μεθόδων θέρμανσης είναι, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το θερμοκρασιακό προφίλ μέσα στον αντιδραστήρα. Εφόσον, με τα μικροκύματα η θερμότητα μεταδίδεται στην κύρια μάζα του αντιδρώντος μίγματος και λόγω της αποτελεσματικής ανάδευσης που υπάρχει, δεν υπάρχουν περιοχές με μεγάλο  $\Delta T$  και άρα το αντιδρών μίγμα έχει κατανεμημένη σε όλη τη μάζα του σχεδόν την ίδια θερμοκρασία. Σε αντίθεση με τις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης, που μόνο τα τοιχώματα έχουν μεγάλη θερμοκρασία και άρα όταν το μίγμα αρχίζει να ξεκολλάει από τα τοιχώματα του αντιδραστήρα όπως στην *Εικόνα 5.4.4*, η μετάδοση της θερμότητας στο μίγμα μειώνεται ακόμα περισσότερο. Ωστόσο, για να διατυπωθεί ένα σαφές συμπέρασμα σε σχέση με την ανομοιογένεια, την επίδραση της ακτινοβολίας και τις συμβατικές μεθόδους πρέπει να διεξαχθούν σε διάφορες θερμοκρασίες τουλάχιστον τρεις επαναλήψεις σε κάθε θερμοκρασία και μέθοδο και να μελετηθεί στο εκάστοτε πείραμα η ανομοιογένεια του αντιδρώντος μίγματος.

Καθώς οι δύο τρόποι μετάδοσης της θερμότητας διαφέρουν ως προς την ομοιομορφία της κατανομής της θερμοκρασίας (*Εικόνα 2.2.5*), υπάρχει πιθανότητα ακόμη και με την απαραίτητη ανάδευση το μίγμα να μην είναι ομοιογενές και ως εκ τούτου και το προς ανάλυση δείγμα να μην είναι ομοιογενές. Πέρα όμως από την ομοιομορφία της θερμοκρασίας, και η ρευστότητα του μίγματος μπορεί να επηρεάσει την ομοιογένεια του. Καθώς το μίγμα είναι αρκετά ιξώδες, υπάρχει πιθανότητα από ένα σημείο και μετά, το ισοκύανιο να μην αντιδρά με όλη τη μάζα του μίγματος, αλλά να υπάρχουν σημεία με τα οποία δεν θα έρθει σε επαφή.

### 5.3.3 Επαναληψιμότητα πειραμάτων συμβατικής θέρμανσης

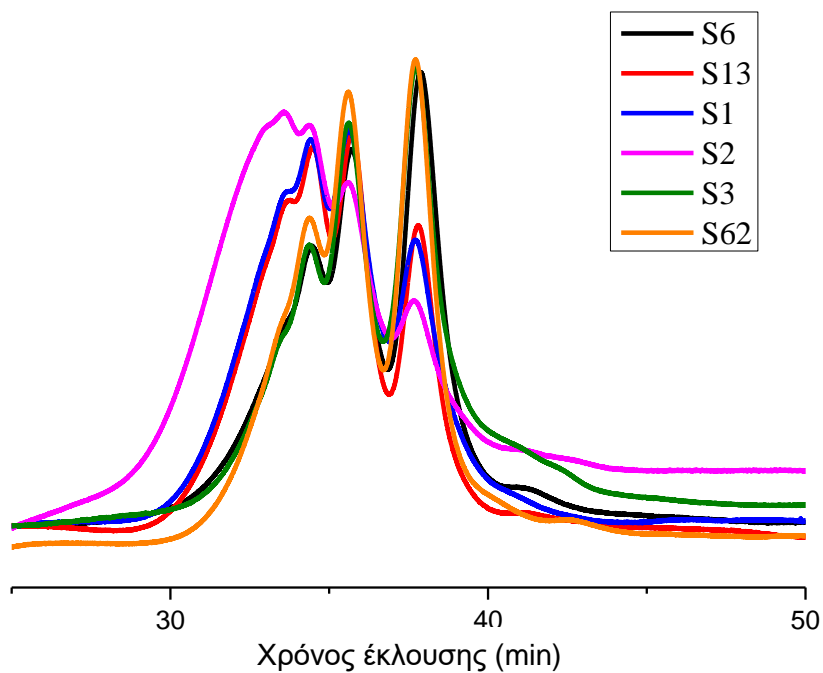
Για τη μελέτη της επαναληψιμότητας του αντιδρώντος συστήματος στην περίπτωση των συμβατικών μεθόδων θέρμανσης, πραγματοποιήθηκαν 2 σειρές παρτίδων που περιλάμβαναν

6 και 7 πειράματα αντίστοιχα. Η θερμοκρασία αντίδρασης ήταν 85°C όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με PEG(Fisher).

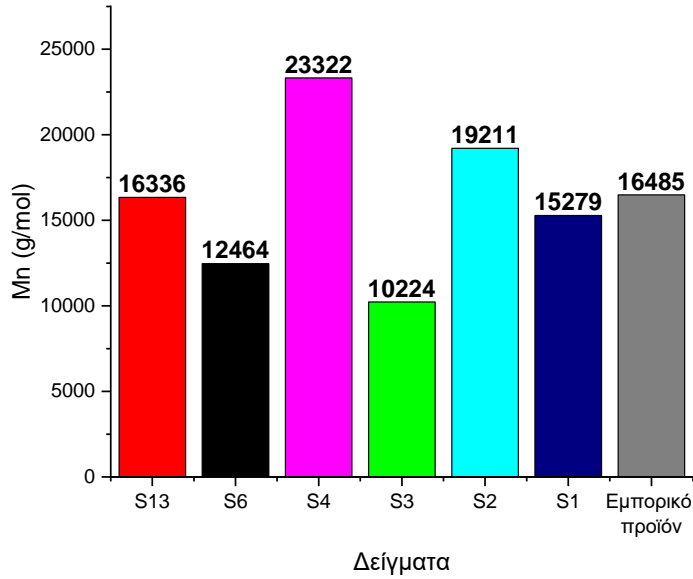
Το πρώτο σετ που αποτελούταν από 6 πειράματα, με χρόνο αντίδρασης 1h, είχε την εξής χημική σύσταση:

- Καταλύτη=0,05% w/w
- HMDI/PEG=1

Τα αποτελέσματα των καμπυλών των χρωματογραφημάτων GPC παρουσιάζονται στην παρακάτω **Εικόνα 5.3.20** ενώ τα μοριακά βάρη που παρήχθησαν στην **Εικόνα 5.3.21**.



**Εικόνα 5.3.20:** Χρωματογραφήματα GPC για καταλύτη 0,05% w/w και HMDI/PEG=1.

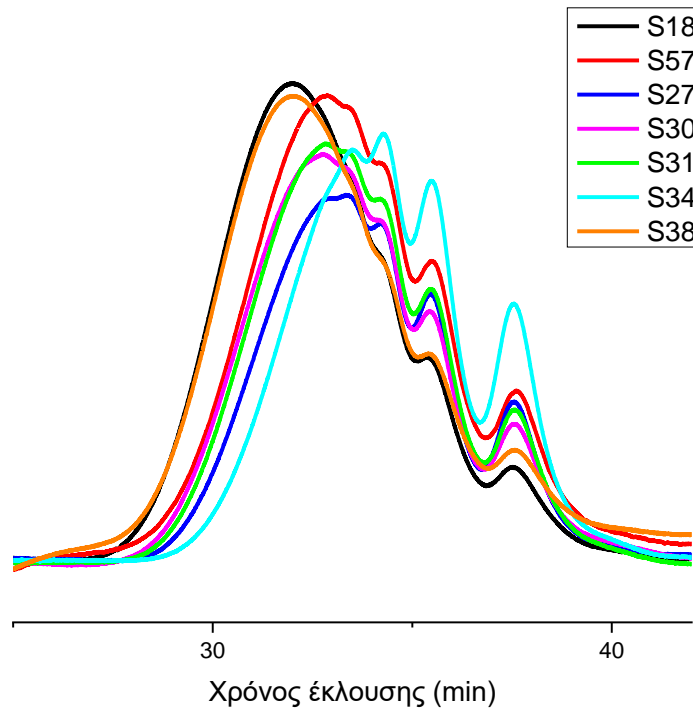


*Εικόνα 5.3.21: Παραγόμενα μοριακά βάρη για καταλύτη 0,05% w/w και HMDI/PEG=1.*

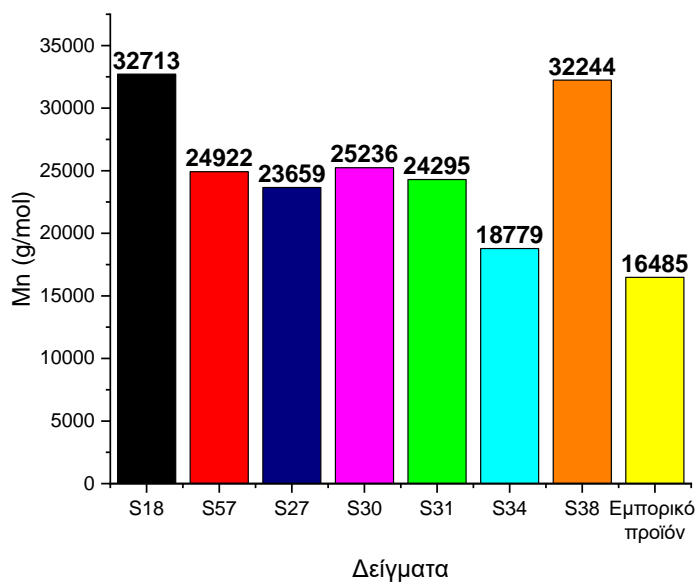
Το δεύτερο σετ που αποτελούνταν από 7 πειράματα, χρόνο αντίδρασης 30min, και είχε την εξής χημική σύσταση:

- Καταλύτη=0,05% w/w
- HMDI/PEG=1,5

Τα αποτελέσματα των καμπυλών των χρωματογραφημάτων GPC παρουσιάζονται στην παρακάτω *Εικόνα 5.3.22* ενώ τα μοριακά βάρη που παρήχθησαν στην *Εικόνα 5.3.23*.



**Εικόνα 5.3.22:** Χρωματογραφήματα GPC για καταλύτη 0,05% w/w και HMDI/PEG=1,5.



**Εικόνα 5.3.23:** Παραγόμενα μοριακά βάρη για καταλύτη 0,05% w/w και HMDI/PEG=1,5.

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα διαπιστώνεται πως η επαναληψιμότητα των πειραμάτων με την μεγαλύτερη αναλογία HMDI/PEG είναι χαρακτηριστικά καλύτερη. Οι διαφορές που παρατηρούνται στα αποτελέσματα της επαναληψιμότητας των δύο σειρών πειραμάτων με ίδιες συνθήκες αλλά διαφορετικές αναλογίες HMDI/PEG, οφείλονται πρώτον στον τύπο του πολυμερισμού (σταδιακός πολυμερισμός) όπου η σύνδεση της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας και η ανάπτυξη διμερών, τριμερών κλπ γίνεται τυχαία, αλλά και στην ύπαρξη παράπλευρων αντιδράσεων. Αναφορικά με το τελευταίο και τη πρώτη σειρά πειραμάτων όπου υπήρχε επαρκής ποσότητα υγρασίας για να καταναλώσει το μεγαλύτερο ποσοστό του HMDI, είναι πιθανό η έλλειψη επαναληψιμότητας να οφείλεται στην ύπαρξη δύο ανταγωνιστικών αντιδράσεων (ουρίας-ουρεθάνης) όπου καταναλώνουν το HMDI.

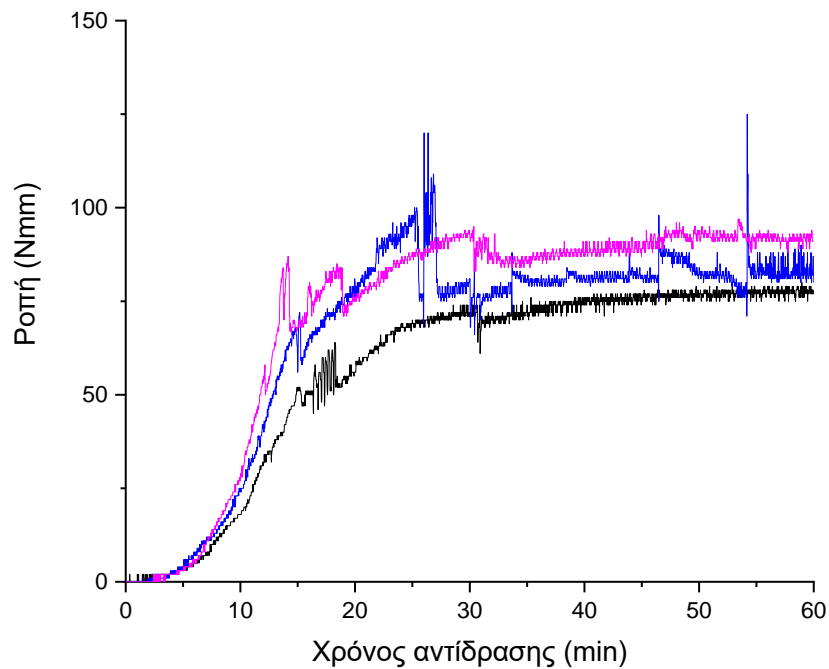
## 5.4 Προσδιορισμός της πορείας της αντίδρασης μέσω της αναπτυσσόμενης ροπής στον αναδευτήρα

Ένας τρόπος ο οποίος καθορίζει την πρόοδο του πολυμερισμού, και συνεπώς της αντίδρασης, είναι η ροπή που αναπτύσσεται στα πτερύγια του αναδευτήρα λόγω του αναπτυσσόμενου μοριακού βάρους του αντιδρώντος μίγματος, άρα και της αύξησης του ιξώδους του. Συνεπώς, έχοντας τη δυνατότητα καταγραφής των τιμών της ροπής πάνω στα πτερύγια του αναδευτήρα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, υπάρχει η δυνατότητα της εποπτείας της πορείας της αντίδρασης με βάση την αναπτυσσόμενη ροπή. Να επισημανθεί ότι τα παρακάτω πειράματα πραγματοποιήθηκαν με PEG(Acros).

Παρακάτω παρατίθενται ορισμένα διαγράμματα για 3 διαφορετικές συνθήκες πειραμάτων.

Στο διάγραμμα της **Εικόνα 5.4.1** παρουσιάζεται η ροπή κατά τη διάρκεια της αντίδρασης για τις εξής συνθήκες (1<sup>η</sup> Περίπτωση):

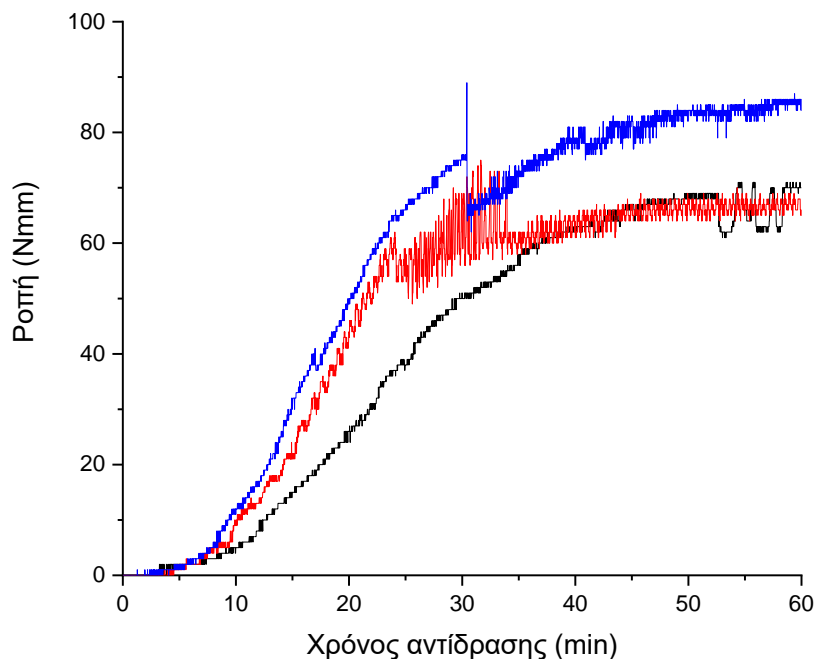
- Επεξεργασία PEG υπό κενό για 4h
- Καταλύτης=0,05% w/w
- HMDI/PEG=1



*Εικόνα 5.4.1: Καταγραφή ροπής για αντίδραση με τις συνθήκες της 1<sup>ης</sup> περίπτωσης.*

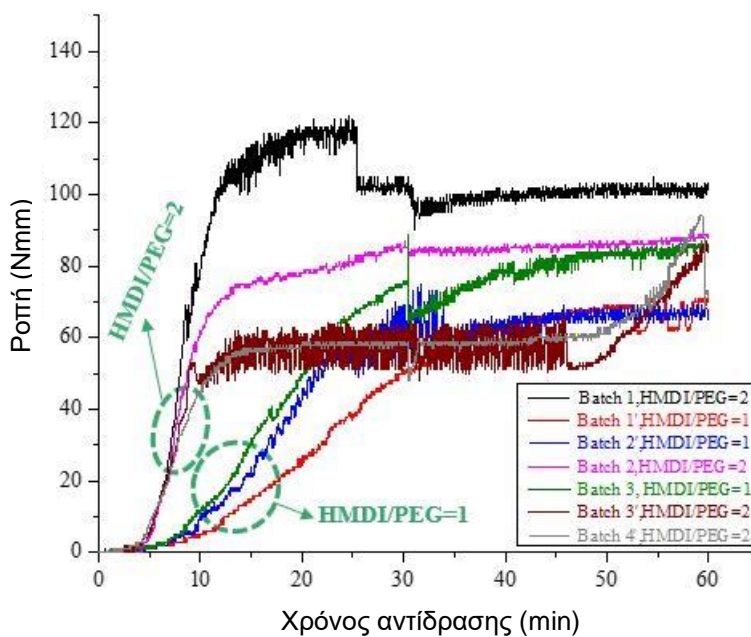
Στο διάγραμμα της **Εικόνα 5.4.2** παρουσιάζεται η ροπή κατά τη διάρκεια της αντίδρασης για τις εξής συνθήκες (2<sup>η</sup> Περίπτωση):

- Δεν πραγματοποιήθηκε κενό
- Καταλύτης=0,05% w/w
- HMDI/PEG=1



*Εικόνα 5.4.2: Καταγραφή ροπής για αντίδραση με τις συνθήκες της 2<sup>ης</sup> περίπτωσης.*

Στην 3<sup>η</sup> Περίπτωση, η ποσότητα του καταλύτη ήταν 0,05% και έγιναν πειράματα με δυο διαφορετικές αναλογίες HMDI/PEG, όπως αναφέρονται και στην παρακάτω *Εικόνα 5.4.3*.



*Εικόνα 5.4.3: Καταγραφή ροπής για αντίδραση με τις συνθήκες της 3<sup>ης</sup> περίπτωσης.*

Αναλυτικά, στην 1<sup>η</sup> περίπτωση, η τελική τιμή της ροπής τείνει σε ένα παραπλήσιο εύρος τιμών και στις 3 αντιδράσεις, ενώ στην 2<sup>η</sup> περίπτωση, μόνο οι δυο από τις τρεις αντιδράσεις τείνουν να αποκτήσουν παραπλήσια τιμή. Ακόμη, στην 3<sup>η</sup> περίπτωση, όλες οι αντιδράσεις

που πραγματοποιήθηκαν με αναλογία HMDI/PEG=2 ενώ μόνο οι δυο από τις τρεις αντιδράσεις με αναλογία HMDI/PEG=1 προσεγγίζουν το ίδιο τελικό σημείο.

Όπως αναφέρθηκε και στην επαναληψιμότητα των αντιδράσεων (Κεφ. 5.5.3), ο πολυμερισμός εξαρτάται από το ιξώδες που αναπτύσσεται στο αντιδρών μίγμα. Ο λόγος που σε ορισμένες αντιδράσεις, η ροπή δεν προσεγγίζει την ίδια τιμή τελικής ροπής αλλά και η πορεία της ροπής κατά την διάρκεια της αντίδρασης δεν είναι ίδια, οφείλεται στο συμβάν που παρουσιάζεται στην παρακάτω **Εικόνα 5.4.4**.

Κατά τη διάρκεια ανάπτυξης του ιξώδους, το αντιδρών μίγμα, αρχικά, ξεκολλά από τα τοιχώματα, και εν συνεχεία, τυλίγεται γύρω από τον αναδευτήρα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, πρώτον, τη μη σωστή ανάδευση του μίγματος και άρα παρουσίαση του φαινομένου της ανομοιογένειας στη μάζα του μίγματος, και δεύτερον, τη μη σωστή καταγραφή της ροπής από τον αναδευτήρα. Συνεπώς, θα πρέπει ο αναδευτήρας να ρυθμίζεται στις επιθυμητές στροφές (rpm) και όχι σε πολύ υψηλές.



*Εικόνα 5.4.4: Συμπεριφορά αντιδρώντος μίγματος στην αύξηση του ιξώδους.*

Συμπερασματικά, η μελέτη και καταγραφή της ροπής κατά τη διάρκεια της αντίδρασης μπορεί να μας δώσει μια προσεγγιστική, μόνο, ένδειξη για την πορεία της αντίδρασης.

## Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μελετήθηκε η παραγωγή του προπολυμερούς, ενδιάμεσου προϊόντος για την παραγωγή της πολουρεθάνης HEUR, με χρήση συμβατικών μεθόδων θέρμανσης και μικροκυμάτων.

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν PEG από τρεις διαφορετικούς προμηθευτές, τη Fisher, την Acros και την Clariant. Από τις 3 διαφορετικές αυτές PEG το μεγαλύτερο ποσοστό αρχικής υγρασίας το είχε η Acros (6000ppm) και το μικρότερο ποσοστό το είχε η Clariant (2300ppm), με την PEG από τη Fisher να έχει 4000ppm. Η μελέτη απομάκρυνσης της υγρασίας από την PEG που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του πολυμερούς υπέδειξε ότι αποτελεσματικότερη μέθοδος κατέστη η απομάκρυνση της υγρασίας υπό κενό με χρήση αντλίας διαφράγματος. Η PEG από την εταιρεία Clariant μετά από επεξεργασία παρουσίασε τη χαμηλότερη τελική περιεκτικότητα υγρασίας (700-800ppm) ενώ η υγρασία της PEG από την Acros δεν κατέστη δυνατό να μειωθεί κάτω από 3500ppm και με τη PEG της Fisher να έχει ελάχιστη περιεκτικότητα τα 2300ppm.

Τόσο στις συνθήκες ανοιχτού αλλά και κλειστού δοχείου αναλύθηκε ο συνολικός χρόνος της διεργασίας σε επιμέρους χρόνους σε κάθε στάδιο που την απαρτίζει.

Στις συνθήκες ανοιχτού δοχείου παρατηρήθηκε ότι με χρήση μικροκυμάτων, με ισχύς 60Watt, ο χρόνος που απαιτείται, προκειμένου να λιώσει η PEG, μπορεί να μειωθεί σε ποσοστό από 50% έως 90%, αναλόγως την επιθυμητή θερμοκρασία. Παρατηρήθηκε ότι σε συνθήκες ανοιχτού δοχείου υπάρχουν θερμικά φαινόμενα με χρήση διαφορετικών ισχύων με το υψηλότερο μοριακό βάρος (42082g/mol) να εξάγεται για χρήση ισχύος 45Watt για διάστημα 15min. Στην περίπτωση πραγματοποίησης της αντίδρασης στις παραπάνω συνθήκες με χρήση PEG από τους τρεις διαφορετικούς προμηθευτές ονομαστικού μοριακού βάρους 8000 g/mol, η αντίδραση με χρήση PEG Acros σημείωσε μηδενικό επίπεδο βαθμού πολυμερισμού λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς της σε υγρασία. Στην περίπτωση της PEG από τη Clariant, όπου είχε και το μικρότερο ποσοστό υγρασίας, παρατηρήθηκε το μεγαλύτερο παραχθέν μοριακό βάρος της τάξεως 20.000g/mol. Η θέρμανση με προφίλ ισχύων, οδήγησε σε πολύ υποσχόμενα προϊόντα επιτυγχάνοντας πολουρεθάνες με μοριακό βάρος 18557g/mol. Για τα μη θερμικά φαινόμενα πραγματοποιήθηκε σύγκριση των δύο μεθόδων υπό σταθερή θερμοκρασία και το συμπέρασμα που διεξήχθη ήταν ότι το αντιδρών σύστημα δεν παρουσιάζει μη θερμικά φαινόμενα, λόγω των παραπλήσιων μοριακών βαρών που επιτεύχθηκαν με τις δύο μεθόδους (Συμβατική θέρμανση: 40842g/mol & Μικροκύματα: 40014g/mol). Ακόμη, βρέθηκε ότι ο διπλασιασμός της αναλογίας HMDI/PEG επιφέρει μεγαλύτερο παραγόμενο μοριακό βάρος έναντι του διπλασιασμού της ποσότητας του καταλύτη. Συγκεκριμένα με αναλογία HMDI/PEG ίση με 1 το παραχθέν μοριακό βάρος ήταν 12668g/mol ενώ ο ίδιος λόγος ίσος με 2 ήταν 26901g/mol, ενώ για ποσοστό καταλύτη 0,05% w/w ήταν 12668g/mol και για



0,1% w/w ήταν 15742g/mol. Συνεπώς, για διατήρηση της θερμοκρασίας με αυξομείωση της ισχύος, το αντιδρών σύστημα δεν παρουσιάζει μη θερμικά φαινόμενα.

Στην περίπτωση των συνθηκών κλειστού δοχείου, παρατηρήθηκε, επίσης, ότι η θέρμανση με μικροκύματα μειώνει το χρόνο της συνολικής διεργασίας έναντι της συμβατικής θέρμανσης που είναι πιο χρονοβόρα διεργασία με μέγιστο ποσοστό μείωσης χρόνου 84%. Για τη διεξαγωγή έρευνας ύπαρξης μη θερμικών φαινομένων, πραγματοποιήθηκαν όπως και προηγουμένως, πειράματα σε σταθερή θερμοκρασία και σύγκριση των δύο μεθόδων. Παρατηρήθηκε ότι τα πειράματα που διεξήχθησαν με συμβατική θέρμανση παρουσίασαν υψηλότερο μοριακό βάρος έναντι των μικροκυμάτων στις ίδιες συνθήκες. Τέλος, παρατηρήθηκε ότι υπάρχει ανομοιογένεια στο αντιδρών μίγμα σε μεγαλύτερο βαθμό στα πειράματα με συμβατική θέρμανση έναντι των μικροκυμάτων, με αποτέλεσμα η έκβαση οποιουδήποτε συμπεράσματος αναφορικά με τα μη θερμικά φαινόμενα να απαιτεί πιο λεπτομερή μελέτη αναφορικά με την ανομοιογένεια του μείγματος.

Εν συνεχεία, μελετήθηκε η επαναληψιμότητα που παρουσιάζουν τα πειράματα στην περίπτωση της συμβατικής θέρμανσης. Η μη επιθυμητή επαναληψιμότητα που παρουσιάστηκε, με μέγιστη απόκλιση τιμών μοριακών βαρών υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες να είναι έως 13098g/mol, οφείλεται κατά κύριο λόγο στο είδος του πολυμερισμού αλλά και στην πραγματοποίηση ανταγωνιστικών αντιδράσεων.

Τέλος, μελετήθηκε ο προσδιορισμός της πορείας της αντίδρασης μέσω της ροπής που αναπτύσσεται στον άξονα του αναδευτήρα λόγω της αύξησης του ιξώδους του αντιδρώντος μείγματος κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Αν και η μέτρηση της ροπής, λόγω της ανάπτυξης του ιξώδους και των δυσκολιών ανάδευσης του συστήματος, μπορεί να επιφέρει μόνο προσεγγιστικά αποτελέσματα για την εξέλιξη της αντίδρασης, φαίνεται να υπάρχει μια μικρή επαναληψιμότητα σε κάθε περίπτωση. Συγκεκριμένα, τα πειράματα στα οποία είχε προηγηθεί προκατεργασία για την αφαίρεση της υγρασίας από την PEG έτειναν να επιτυγχάνουν μεγαλύτερη τελική τιμή ροπής (90Nmm) έναντι σε αυτά στα οποία δεν υπήρξε προκατεργασία αφαίρεσης υγρασίας (70Nmm). Ακόμη, και η αύξηση της αναλογίας HMDI/PEG από 1 σε 2 οδηγεί σε δύο διαφορετικές τελικές τιμές ροπής, 65Nmm και 85Nmm αντίστοιχα.

## Κεφάλαιο 7: Προτάσεις για το μέλλον

Η παραπάνω μελέτη δημιούργησε επιπλέον ερωτήματα όσον αφορά την πραγματοποίηση των αντιδράσεων με τις μεθόδους συμβατικής θέρμανσης και τα μικροκύματα. Γνωρίζοντας πλέον ότι η υγρασία που περιέχεται στις PEG αποτελεί εμπόδιο για την πραγματοποίηση της αντίδρασης πολυμερισμού, εποικοδομητικότερο θα ήταν τα μετέπειτα πειράματα να αφορούν περισσότερο τη διεξαγωγή σε συνθήκες κλειστού δοχείου.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα μικροκύματα μπορούν να μειώσουν το χρόνο της συνολικής διεργασίας, είναι σκόπιμο να μελετηθούν ενδελεχέστερα οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων, προκειμένου να βρεθούν όχι μόνο οι βέλτιστες χημείες του συστήματος αλλά και ο επιθυμητός συνδυασμός ισχύος, θερμοκρασίας και χρόνου αντίδρασης.

Όσον αφορά τις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης, και τα μικροκύματα είναι χρήσιμο να πραγματοποιηθεί μια μελέτη για την επίλυση των θεμάτων ανομοιογένειας που υπάρχουν στο αντιδρών μίγμα.

Εν συνεχεία, με την ολοκλήρωση της ανάλυσης στο στάδιο παραγωγής του προπολυμερούς, επόμενο είναι να εισαχθεί και η οκτανόλη ως αντιδρών, ώστε το παραχθέν προϊόν να είναι η πολυουρεθάνη HEUR. Σε αυτό το σημείο, η προσθήκη της οκτανόλης θα επιφέρει νέα ερωτήματα. Ιδιαίτερα ενδιαφέρον είναι να μελετηθεί η ποσότητα οκτανόλης που θα προστίθεται καθώς και ο χρόνος στον οποίον θα απαιτείται να γίνεται η προσθήκη αυτή, ώστε να οδηγούμαστε στο επιθυμητό προϊόν. Τέλος, ιδιαίτερα χρήσιμο θα παρουσίαζε η γνώση της ποσότητας της οκτανόλης που δεν αντέδρασε.

Τέλος, τόσο στις αρχικές πολυόλες όσο και στο παραγόμενο προπολυμερές και την πολυουρεθάνη HEUR, η μελέτη της ρεολογίας αποτελεί ένα μεγάλο πεδίο έρευνας. Καθώς, όπως αναφέρθηκε, η πολυουρεθάνη HEUR αποτελεί έναν τροποποιητή ρεολογίας, θα παρουσίαζε ιδιαίτερο ενδιαφέρον η μελέτη της ρεολογίας στα διάφορα στάδια της διεργασίας.

## Βιβλιογραφία

- (1) *Water-Soluble Polymers: Synthesis, Solution Properties, and Applications*; Shalaby, S. W., McCormick, C. L., Butler, G. B., Eds.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 1991; Vol. 467. <https://doi.org/10.1021/bk-1991-0467>.
- (2) Vijay Shivaji Kadam. *Synthesis and Characterization of Novel Hydrophobically Modified Polymers and Organogelators*, University of Pune, Pune, 2008.
- (3) Quienne, B.; Pinaud, J.; Robin, J.-J.; Caillol, S. From Architectures to Cutting-Edge Properties, the Blooming World of Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethanes (HEURs). *Macromolecules* 2020, 53 (16), 6754–6766. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c01353>.
- (4) Peng, J.; Dong, R.; Ren, B.; Chang, X.; Tong, Z. Novel Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethanes End-Capped by Percec-Type Alkyl Substituted Benzyl Alcohol Dendrons: Synthesis, Characterization, and Rheological Behavior. *Macromolecules* 2014, 47 (17), 5971–5981. <https://doi.org/10.1021/ma500876d>.
- (5) SUAU, J.-M.; MATTER, Y.; RUHLMANN, D. THICKENING AGENT FOR AQUEOUS SYSTEMS, FORMULATIONS CONTAINING SAME AND USE THEREOF. 2017/0101544A1.
- (6) Technical Background Rheological Additives. 10.
- (7) Selecting Rheology Modifiers for Adhesives <https://adhesives.specialchem.com/selection-guide/rheology-modifiers-selection-for-adhesives> (accessed Oct 12, 2020).
- (8) Hydroxyethylcellulose <https://polymerdatabase.com/Polymer%20Brands/HEC.html> (accessed Oct 12, 2020).
- (9) Laschet, M.; Plog, J. P.; Clasen, C.; Kulicke, W.-M. Examination of the Flow Behaviour of HEC and HmHEC Solutions Using Structure–Property Relationships and Rheo-Optical Methods. *Colloid Polym. Sci.* 2004, 282 (4), 373–380. <https://doi.org/10.1007/s00396-003-0949-3>.
- (10) Vitiello, R.; Rossano, C.; Russo Krauss, I.; D’Errico, G.; Di Serio, M. Hydrophobically Modified Alkali Soluble Emulsion Polymers: Literature Review. *J. Surfactants Deterg.* 2020, 23 (1), 5–19. <https://doi.org/10.1002/jsde.12361>.
- (11) *Paint and Coating Testing Manual: Fifteenth Edition of the Gardner-Sward Handbook*; Koleske, J. V., Ed.; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2012.
- (12) Karlson, L. Hydrophobically Modified Polymers. 66.
- (13) Iqbal, K. Study of Rheological Behaviour of Coating Paste Containing Conductive Polymer Complex. 74.
- (14) Tam, K. C.; Jenkins, R. D.; Winnik, M. A.; Bassett, D. R. A Structural Model of Hydrophobically Modified Urethane-Ethoxylate (HEUR) Associative Polymers in Shear Flows. 1998, 31 (13), 11.
- (15) Telechelic Polymers <http://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Telechelics.html> (accessed Dec 26, 2020).
- (16) Reghunadhan, A.; Thomas, S. Polyurethanes. In *Polyurethane Polymers*; Elsevier, 2017; pp 1–16. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804039-3.00001-4>.

- (17) Akindoyo, J. O.; Beg, M. D. H.; Ghazali, S.; Islam, M. R.; Jeyaratnam, N.; Yuvaraj, A. R. Polyurethane Types, Synthesis and Applications – a Review. *RSC Adv.* 2016, 6 (115), 114453–114482. <https://doi.org/10.1039/C6RA14525F>.
- (18) Mark F. Sonnenschein. *Polyurethanes - Science, Technology, Markets, and Trends*; Midland, Michigan, USA, 2015.
- (19) Szycher, M. *Szycher's Handbook of Polyurethanes*; CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, 2013.
- (20) Fink, J. K. Poly (Urethane) s. Reactive Polymers; 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814509-8.00002-6>.
- (21) Ionescu, M. *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*; Rapra Technology: Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, U.K., 2005.
- (22) *Encyclopedia of Tribology*; Wang, Q. J., Chung, Y.-W., Eds.; Springer US: Boston, MA, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-92897-5>.
- (23) Non-Newtonian Flow and Heat Transfer. A.H.P. SKELLAND. Wiley, New York, 1967. Xvi + 469 Pp. \$17.95. *J. Polym. Sci. Part -2 Polym. Phys.* 1967, 5 (6), 1327–1328. <https://doi.org/10.1002/pol.1967.160050632>.
- (24) LS Instruments | Viscoelasticity <https://lsinstruments.ch/en/theory/rheology/viscoelasticity> (accessed Jan 17, 2021).
- (25) BASF S. A. Practical Guide to Rheology Modifiers, [https://insights.basf.com/files/basf\\_ed\\_rheologymodifiers\\_download.pdf](https://insights.basf.com/files/basf_ed_rheologymodifiers_download.pdf), (Accessed 23/09/20).
- (26) Barmar, M.; Barikani, M.; Kaffashi, B. Steady Shear Viscosity Study of Various HEUR Models with Different Hydrophilic and Hydrophobic Sizes. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 2005, 253 (1–3), 77–82. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.06.028>.
- (27) Evaluation of the time-dependent flow behavior :: Anton Paar Wiki <https://wiki.anton-paar.com/ch-de/auswertung-des-zeitabhaengigen-fliessverhaltens/> (accessed Jan 19, 2021).
- (28) Echard, D. Achieving Ideal Coating & Laminate Properties Through Rheology. 29.
- (29) Kappe, C. O.; Stadler, A. Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry. 422.
- (30) Bogdal, D.; Prociak, A. *Microwave-Enhanced Polymer Chemistry and Technology*, 1st ed.; Blackwell Pub: Ames, Iowa, 2007.
- (31) Surati, M. A.; Jauhari, S.; Desai, K. R. A Brief Review: Microwave Assisted Organic Reaction. 2012, 18.
- (32) Mester, Z.; Sturgeon, R. E. *Sample Preparation for Trace Element Analysis*; Elsevier, 2003.
- (33) Grewal, A. S.; Kumar, K.; Redhu, S.; Bhardwaj, S. MICROWAVE ASSISTED SYNTHESIS: A GREEN CHEMISTRY APPROACH. 2013, 9.
- (34) Oliver Kappe, C. Microwave Dielectric Heating in Synthetic Organic Chemistry. *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37 (6), 1127. <https://doi.org/10.1039/b803001b>.
- (35) de la Hoz, A.; Díaz-Ortiz, Á.; Moreno, A. Microwaves in Organic Synthesis. Thermal and Non-Thermal Microwave Effects. *Chem Soc Rev* 2005, 34 (2), 164–178. <https://doi.org/10.1039/B411438H>.
- (36) Figure 6: Ionic conduction and depolarization under microwave condition... [https://www.researchgate.net/figure/Ionic-conduction-and-depolarization-under-microwave-condition-86-Reproduced-with\\_fig4\\_280875804](https://www.researchgate.net/figure/Ionic-conduction-and-depolarization-under-microwave-condition-86-Reproduced-with_fig4_280875804) (accessed Feb 3, 2021).

- (37) Kappe, C. O.; Dallinger, D. The Impact of Microwave Synthesis on Drug Discovery. *Nat. Rev. Drug Discov.* 2006, 5 (1), 51–63. <https://doi.org/10.1038/nrd1926>.
- (38) Anton Paar. Microwave Synthesis @ Anton Paar.
- (39) Baghurst, D. R.; Mingos, D. M. P. Superheating Effects Associated with Microwave Dielectric Heating. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992, No. 9, 674. <https://doi.org/10.1039/c39920000674>.
- (40) Díaz-Ortiz, Á.; Prieto, P.; de la Hoz, A. A Critical Overview on the Effect of Microwave Irradiation in Organic Synthesis. *Chem. Rec.* 2019, 19 (1), 85–97. <https://doi.org/10.1002/tcr.201800059>.
- (41) Prielcel, P.; Lopez-Sanchez, J. A. Advantages and Limitations of Microwave Reactors: From Chemical Synthesis to the Catalytic Valorization of Biobased Chemicals. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019, 7 (1), 3–21. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03286>.
- (42) Jupiter B 12 vessel Microwave Digestion System <https://www.bucksci.com/products/juoiter-b-microwave-digestion-system> (accessed Feb 2, 2021).
- (43) Which microwave synthesis reactor is the best one for your research? :: Anton Paar Wiki <https://wiki.anton-paar.com/en/which-microwave-synthesis-reactor-is-the-best-one-for-your-research/> (accessed Feb 9, 2021).
- (44) Ravichandran, S.; Karthikeyan, E. Microwave Synthesis - A Potential Tool for Green Chemistry. 6.
- (45) Margreth, M.; Schlink, R.; Steinbach, A. Water Determination By Karl Fischer Titration. In *Pharmaceutical Sciences Encyclopedia*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2010; p pse415. <https://doi.org/10.1002/9780470571224.pse415>.
- (46) Metrohm. 756/831 KF Coulometer. Instr. Use 2003.
- (47) Mohamed, M. A.; Jaafar, J.; Ismail, A. F.; Othman, M. H. D.; Rahman, M. A. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. In *Membrane Characterization*; Elsevier, 2017; pp 3–29. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00001-2>.
- (48) Κουή, Μ.; Αβδελίδης, Ν.; Θεοδωρακάας, Π.; Χειλάκου, Ε. Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier Με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση. Μη Καταστρεπτικές Και Φασματοσκοπικές Μέθοδοι Εξέτασης Των Υλικών. 2015, 191–215.
- (49) Μυστηρίδου, Ε. Σύνθεση, χαρακτηρισμός και αποδέσμευση βιοδραστικών ουσιών από οστικά τσιμέντα με βάση το φωσφορικό ασβέστιο., Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2013.
- (50) Inspiring Science Education <http://inspiringscience.rdea.gr/delivery/view/index.html?id=8eab7b28779a449fa89d6b6b1df3c6d8&t=p> (accessed Feb 13, 2021).
- (51) Κορατζόπουλος, Δ. Εφαρμογές Φασματοσκοπίας Υπερύθρου Στον Έλεγχο Του Ελαιολάδου, Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων, Σχολή Τεχνολογίας Τροφίμων και Διατροφής.
- (52) Thermo Fisher Scientific Inc. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectroscopy. 2013, 8.
- (53) Ausili, A.; Sánchez, M.; Gómez-Fernández, J. Attenuated Total Reflectance Infrared Spectroscopy: A Powerful Method for the Simultaneous Study of Structure and Spatial Orientation of Lipids and Membrane Proteins. *Biomed. Spectrosc. Imaging* 2015, 4, 159–170. <https://doi.org/10.3233/BSI-150104>.
- (54) Najafi, F.; Pishvaei, M. Synthesis and Characterization of a Nonionic Urethane-Based Thickener. 7.

- (55) JASCO FTIR spectrometer MODEL 4700 <https://biolabshop.dk/shop/jasco-ftir-spectrometer-697p.html> (accessed Feb 13, 2021).
- (56) Yang, R. *Analytical Methods for Polymer Characterization*; CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, 2018.
- (57) Hendriks, G. Introduction to GPC / SEC. 2017, 1–78.
- (58) ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ Ενότητα : Χρωματογραφία Πηκτώματος (GPC). 1–32.
- (59) Keiji, E. JEOL, NMR and ESR: A 65 Year Evolution. *J. Magn. Reson.* 2019, 306, 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2019.07.033>.
- (60) Zia, K.; Siddiqui, T.; Ali, S.; Farooq, I.; Zafar, M.; Sultan, Z. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy for Medical and Dental Applications: A Comprehensive Review. *Eur. J. Dent.* 2019, 13, 124–128. <https://doi.org/10.1055/s-0039-1688654>.
- (61) Han, S. Thermal Degradation of Poly(Ethyleneglycol). 6.
- (62) Suzuki, J. Study on Ozone Treatment of Water-Soluble Polymers. I. Ozone Degradation of Polyethylene Glycol in Water. *J. Appl. Polym. Sci.* 1976, 20 (1), 93–103. <https://doi.org/10.1002/app.1976.070200109>.
- (63) Ulbricht, J.; Jordan, R.; Luxenhofer, R. On the Biodegradability of Polyethylene Glycol, Polypeptoids and Poly(2-Oxazoline)s. *Biomaterials* 2014, 35 (17), 4848–4861. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.02.029>.
- (64) Kumar, V.; Kalonia, D. S. Removal of Peroxides in Polyethylene Glycols by Vacuum Drying: Implications in the Stability of Biotech and Pharmaceutical Formulations. *AAPS PharmSciTech* 2006, 7 (3), E47. <https://doi.org/10.1208/pt070362>.
- (65) Nepravishtha, R.; Monaco, S.; Muñoz-García, J. C.; Khimyak, Y. Z.; Angulo, J. Spatially Resolved STD-NMR Applied to the Study of Solute Transport in Biphasic Systems: Application to Protein-Ligand Interactions. *Nat. Prod. Commun.* 2019, 14 (5), 1934578X1984978. <https://doi.org/10.1177/1934578X19849789>.
- (66) Mattia, J.; Painter, P. A Comparison of Hydrogen Bonding and Order in a Polyurethane and Poly(Urethane–urea) and Their Blends with Poly(Ethylene Glycol). *Macromolecules* 2007, 40 (5), 1546–1554. <https://doi.org/10.1021/ma0626362>.
- (67) Hussain, S. M. S.; Kamal, M. S.; Murtaza, M. Synthesis of Novel Ethoxylated Quaternary Ammonium Gemini Surfactants for Enhanced Oil Recovery Application. *Energies* 2019, 12 (9), 1731. <https://doi.org/10.3390/en12091731>.