



Σχολή Χημικών Μηχανικών
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Τομέας ΙΙ – Ανάλυσης, Σχεδιασμού και
Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων

Διπλωματική Εργασία

**Έλεγχος επίδρασης των συνθηκών αντίδρασης
στον πολυμερισμό αιθοξυλιωμένων ουρεθανών
με συμβατικές μεθόδους θέρμανσης**

Κωνσταντίνα Ξένου

Επιβλέπων καθηγητής :
Γεώργιος Στεφανίδης

Σεπτέμβριος 2021

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Έλεγχος επίδρασης των συνθηκών αντίδρασης στον πολυμερισμό αιθοξυλιωμένων ουρεθανών με συμβατικές μεθόδους θέρμανσης» πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Γεώργιου Στεφανίδη στο πλαίσιο ενός ευρωπαϊκού ερευνητικού προγράμματος και σε συνεργασία με το ερευνητικό τμήμα του πανεπιστημίου KU Leuven στα πλαίσια της συγγραφής ενός ερευνητικού άρθρου.

Καταρχήν, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Γεώργιο Στεφανίδη που μου έδωσε τη δυνατότητα να συμμετέχω σε αυτό το πρόγραμμα για την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας μέσα από την οποία απέκτησα πολλές καινούργιες γνώσεις και εμπειρίες. Επίσης, ευχαριστώ θερμά την Υποψήφια Διδάκτορα Ιωάννα Τζώρτζη για τη βοήθεια και την καθοδήγηση που μου έδωσε ανεπιφύλακτα κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της εργασίας, καθώς και την Διδάκτορα Κατερίνα Ζέρβα, χωρίς τη γνώση και την εμπειρία της οποίας δε θα ήταν εφικτή η πραγματοποίηση της μελέτης, αλλά και για την προθυμία της να μου εξηγεί και να με βοηθά σε όλη τη διάρκεια της διεκπεραίωσης του πειραματικού μέρους. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την ομάδα των συμφοιτητών μου στο εργαστήριο για το καλό κλίμα συνεργασίας και τη βοήθεια που μου έδωσαν απλόχερα, καθώς και τους γονείς και τους φίλους μου για τη στήριξη και την κατανόησή τους καθόλη τη διάρκεια της φοίτησής μου στη σχολή.

Περίληψη

Οι τροποποιημένες υδρόφοβες αιθοξυλιωμένες ουρεθάνες (HEUR) αποτελούν μια κατηγορία ουρεθανών που αξιοποιείται ως πρόσθετο σε υδατοδιαλυτά μείγματα για την τροποποίηση της ρεολογικής τους συμπεριφοράς. Η εκτεταμένη χρήση τους, ειδικά στη βιομηχανία χρωμάτων και επικαλύψεων, έχει δημιουργήσει την ανάγκη για παραγωγή πολυμερών HEUR με τις κατάλληλες ρεολογικές ιδιότητες, χωρίς τη χρήση διαλυτών, λόγω οικονομικών και περιβαλλοντικών περιορισμών. Κρίνεται, λοιπόν, απαραίτητη η μελέτη της επίδρασης των συνθηκών αντίδρασης στη σύνθεση HEUR με συμβατικούς τρόπους θέρμανσης χωρίς τη χρήση διαλυτών. Στη συγκεκριμένη ανάλυση, το πολυμερές HEUR παράγεται από πολυαιθυλενογλυκόλη μοριακού βάρους 8000 g/mol (PEG8000) και το 4,4-δικυκλοεξυλομεθανικό δισοκυάνιο (HMDI), παρουσία καταλύτη καρβοξυλικού άλατος βισμούθιου και με χρήση 1-οκτανόλης που αντιδρά με τα άκρα των πολυμερικών αλυσίδων και αποδίδει στο πολυμερές τις κατάλληλες ρεολογικές ιδιότητες. Η έκταση του πολυμερισμού χαρακτηρίζεται μέσω του μέσου μοριακού βάρους που υπολογίζεται από την υγρή χρωματογραφία διέλευσης μέσω πηκτής (GPC), ενώ παράλληλα αξιολογείται η μέτρηση της ροπής του αντιδρώντος μείγματος, το φάσμα υπερύθρου (FTIR) του πολυμερούς και η ρεολογική συμπεριφορά του προϊόντος μέσω ρεομέτρου.

Ειδικότερα, αναλύεται η επίδραση της αρχικής υγρασίας της PEG, η οποία όταν βρίσκεται σε υψηλή συγκέντρωση εμποδίζει την εξέλιξη του πολυμερισμού. Υψηλές συγκεντρώσεις υγρασίας της PEG έως 11000 ppm οδηγούν σε προϊόν HEUR μέσου μοριακού βάρους 7400 g/mol, όμως χαμηλό περιεχόμενο υγρασίας στα 700 ppm αντιστοιχεί σε πολυμερές με 19000 g/mol. Αντίθετα, από τη θερμοκρασιακή μελέτη προκύπτει ότι η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί το σχηματισμό ουρεθανικών δεσμών. Συγκεκριμένα, για τη χαμηλότερη θερμοκρασία 80°C το μέσο μοριακό βάρος του πολυμερούς HEUR στα 45 λεπτά υπολογίζεται 19000 g/mol, ενώ για 110°C ανέρχεται στα 22000 g/mol. Η μελέτη ως προς την ταχύτητα ανάδευσης φανέρωσε ότι, χαμηλές ταχύτητες ανάδευσης όπως 30rpm συμβάλουν στην παραγωγή πολυμερών μοριακού βάρους 16500 g/mol στα 45 λεπτά, αλλά με μεγαλύτερες ταχύτητες ανάδευσης έως 300rpm παράγεται προϊόν με 19000 g/mol. Αντίστοιχα, εξετάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη που επηρεάζει σημαντικά το μέσο μοριακό βάρος σε μικρούς χρόνους αντίδρασης και επιταχύνει την αντίδραση μέχρι να φτάσει ένα πλατό. Συγκέντρωση καταλύτη 0.035% επιταχύνει την αντίδραση προς σχηματισμό πολυμερούς μέσου μοριακού βάρους 15212 g/mol στα 15 λεπτά, ενώ για υψηλότερες συγκεντρώσεις έως και 2.1%, η αντίδραση φτάνει σε ένα πλατό με μοριακό βάρος 21000 g/mol. Το μέσο μοριακό βάρος στο πλατό της αντίδρασης εντοπίζεται στην τιμή 21500 g/mol. Η μελέτη της επίδρασης του καταλύτη και της ταχύτητας ανάδευσης ως προς την εκκίνηση της αντίδρασης καταδεικνύει ότι η ακαριαία εκκίνηση της αντίδρασης είναι εφικτή μόνο με συνδυασμό αυτών των δύο παραμέτρων.

Abstract

Hydrophobe – modified ethoxylate urethanes, HEUR, are a class of urethanes used as an additive in waterborne mixtures in order to modify their rheological properties. Their extensive use in the paint and coating industry has created the need to produce HEUR polymers with the appropriate rheological properties, without the use of solvents, due to economic and environmental constraints. It is therefore necessary to study the effect of the reaction conditions on the composition of HEUR by conventional heating methods without the use of solvents. In this work, the HEUR polymer is produced from polyethylene glycol with a molecular weight of 8000 g/mol (PEG8000) and 4,4-dicyclohexylmethane diisocyanate (HMDI), in the presence of the catalyst bismuth carboxylate using 1-octanol as end-capper of the polymer chains, which imparts the appropriate rheological properties to the polymer. The extent of polymerization is characterized by Gel Permeation Chromatography (GPC), while the torque of the reaction mixture, the infrared spectrum (FTIR) and the rheological behavior of the product are evaluated.

In particular, the effect of the initial moisture of PEG is analyzed, showing that high concentration prevents the evolution the polymerization. High moisture concentrations of PEG up to 11000ppm lead to a HEUR product with an average molecular weight of 7400 g/mol, but a low moisture content of 700ppm produces a polymer with 19000 g/mol. On the contrary, the temperature study showed that the increase in temperature favors the formation of urethane bonds. Specifically, for the lowest temperature 80°C the average molecular weight of the HEUR polymer at 45 minutes is estimated at 19000 g/mol, while for 110°C it amounts to 22000 g/mol. The stirring rate study concluded that low agitation rates such as 30rpm contribute to the production of polymers with a molecular weight of 16500 g/mol at 45 minutes, but higher agitation rates of up to 300rpm produce a product with 19000 g/mol. The catalyst concentration significantly affects the average molecular weight at short reaction times and accelerates the reaction until it reaches a plateau. Catalyst concentration of 0.035% accelerates the reaction to form a polymeric average molecular weight of 15212 g/mol at 15 minutes, while for higher concentrations up to 2.1%, the reaction reaches a plateau with a molecular weight of 21000 g/mol. The average molecular weight of the reaction plateau is located at 21500 g/mol. The study of the effect of the catalyst and the stirring rate on the reaction initiation concluded that the instantaneous start of the reaction is possible only by combining these two parameters.

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	i
Περίληψη.....	ii
Abstract	iii
1. Εισαγωγή.....	1
1.1 Τροποποιημένες Υδρόφοβες Αιθοξυλιωμένες Ουρεθάνες.....	1
1.2 Χημεία Τροποποιημένων Υδρόφοβων Αιθοξυλιωμένων Ουρεθανών	4
1.2.1 Πολυόλες	5
1.2.2 Ισοκυάνιο.....	7
1.2.3 Καταλύτης	9
1.2.4 Επιμηκυντές αλυσίδας (Chain extenders)	10
1.2.5 Ενώσεις τερματισμού (End-cappers).....	11
1.3 Σύνθεση Τροποποιημένων Υδρόφοβων Αιθοξυλιωμένων Ουρεθανών	12
1.3.1 Επιθυμητή Αντίδραση Πολυμερισμού	12
1.3.2 Παράπλευρες Αντιδράσεις	13
1.3.3 Διαδικασίες Πολυμερισμού ενός σταδίου και προπολυμερούς.....	17
2. Πειραματικό Μέρος	19
2.1 Πειραματική Διάταξη	19
2.2 Πειραματική Διαδικασία.....	21
2.2.1 Επιλογή και Επεξεργασία Πρώτων Υλών	21
2.2.2 Πραγματοποίηση Αντίδρασης.....	24
2.2.3 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Προϊόντος.....	27
2.2.3.1 Υγρή χρωματογραφία διέλευσης μέσω πηκτής.....	27
2.2.3.2 Φασματομετρία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier.....	28
2.2.3.3 Ρεόμετρο.....	29
3. Αποτελέσματα – Συγκρίσεις	30
3.1 Διαδικασία Δειγματοληψίας.....	30
3.2 Απόκριση της Ροπής ως προς το Μέσο Μοριακό Βάρος	32
3.3 Φάσμα Υπέρυθρου με Μετασχηματισμό Fourier	35

3.4	Μελέτη Παραμέτρων	38
3.4.1	Περιεκτικότητα υγρασίας της PEG	39
3.4.2	Θερμοκρασία αντίδρασης.....	42
3.4.3	Ταχύτητα Ανάδευσης του αντιδρώντος μείγματος.....	48
3.4.4	Συγκέντρωση του καταλύτη	54
4.	Συμπεράσματα	62
5.	Προτάσεις μελλοντικών ερευνών.....	63
	Βιβλιογραφία.....	64

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1-1. Παραδείγματα δομών πολυόλης. ¹⁴	6
Εικόνα 1-2. Δομές συντονισμού ισοκυανίου. ¹⁵	7
Εικόνα 1-3. Προτεινόμενος μηχανισμός κατάλυσης για ενώσεις βισμούθιου. ¹⁴	9
Εικόνα 1-4. Επιμηκυντές αλυσίδας. ³	10
Εικόνα 1-5. Δομή ουρεθανικού δεσμού. ³	12
Εικόνα 1-6. Συνοπτική παρουσίαση αντιδράσεων του ισοκυανίου. ³	16
Εικόνα 2-1. Πειραματική διάταξη παραγωγής πολυμερών HEUR με συμβατικές μεθόδους θέρμανσης.	19
Εικόνα 3-1. Εικόνα φαινομένου αποκόλλησης του αντιδρώντος μείγματος από το τοίχωμα του αντιδραστήρα.	49

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 2-1. Πρώτες ύλες για τη σύνθεση τροποποιημένων υδρόφοβων αιθοξυλιωμένων ουρεθανών	21
Πίνακας 2-2. Βοηθητικές πρώτες ύλες για την πραγματοποίηση της αντίδρασης και τον χαρακτηρισμό του προϊόντος.	21
Πίνακας 2-3. Συνθήκες κύκλων πειραμάτων για τη μελέτη της επίδρασης των συνθηκών αντίδρασης.	26
Πίνακας 3-1. Αποτελέσματα του μέσου μοριακού βάρους του πολυμερούς ως προς τον τρόπο δειγματοληψίας για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης.	30
Πίνακας 3-2. Μείγματα για μέτρηση της ροπής που προσομοιώνουν διάφορες φάσεις της αντίδρασης.	32
Πίνακας 3-3. Πειραματικές συνθήκες για τη σειρά πειραμάτων προς μελέτη της επίδρασης της περιεκτικότητας σε υγρασία.	40
Πίνακας 3-4. Αποτελέσματα του μοριακού βάρους του προϊόντος για διαφορετικές τιμές υγρασίας της PEG.	40
Πίνακας 3-5. Πειραματικές συνθήκες για τις σειρές πειραμάτων προς μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας.	42
Πίνακας 3-6. Αποτελέσματα του μοριακού βάρους του προϊόντος σε διαφορετική θερμοκρασία αντίδρασης.	43
Πίνακας 3-7. Αποτελέσματα του μοριακού βάρους του προϊόντος για διαφορετικές τιμές υγρασίας της PEG και διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης.	45
Πίνακας 3-8. Πειραματικές συνθήκες για τις σειρές πειραμάτων προς μελέτη της επίδρασης της ανάδευσης.	48
Πίνακας 3-9. Αποτελέσματα του μοριακού βάρους του προϊόντος για διαφορετική ταχύτητα ανάδευσης του αντιδρώντος μείγματος.	51
Πίνακας 3-10. Πειραματικές συνθήκες για αντίδραση απουσία καταλύτη.	54

Πίνακας 3-11. Πειραματικές συνθήκες για τις σειρές πειραμάτων προς μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του καταλύτη.	55
Πίνακας 3-12. Αποτελέσματα του μοριακού βάρους του προϊόντος σε διαφορετικό ποσοστό καταλύτη για χρόνο αντίδρασης 15 λεπτών.....	56
Πίνακας 3-13. Αποτελέσματα του μοριακού βάρους του προϊόντος σε διαφορετικό ποσοστό καταλύτη για χρόνο αντίδρασης 3 λεπτών.....	58

Ευρετήριο Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 3-1. Διαγράμματα του μέσου μοριακού βάρους του προϊόντος όπως μετρήθηκαν για in situ και solid sample διαδικασίες δειγματοληψίας.....	31
Διάγραμμα 3-2. Διάγραμμα της ροπής ως προς το χρόνο για δείγματα με γνωστό μοριακό βάρος.	33
Διάγραμμα 3-3. Φάσμα FTIR για δείγματα καθαρής PEG, πολυμερούς HEUR που παράχθηκε με χαμηλή υγρασία και πολυμερούς HEUR που παράχθηκε με υψηλή υγρασία.	35
Διάγραμμα 3-4. Φάσμα FTIR για δείγματα πολυμερούς HEUR που παράχθηκε με υψηλή περιεκτικότητα υγρασίας ως προς την αφυδάτωση της ταμπλέτας από KBr .	37
Διάγραμμα 3-5. Διάγραμμα του μοριακού βάρους του προϊόντος για διαφορετικές τιμές υγρασίας της PEG.....	41
Διάγραμμα 3-6. Διάγραμμα του μοριακού βάρους του προϊόντος σε διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης.....	43
Διάγραμμα 3-7. Διάγραμμα συσχέτισης του μοριακού βάρους του προϊόντος με διαφορετικές τιμές αρχικής υγρασίας της PEG ως προς τη θερμοκρασία.....	45
Διάγραμμα 3-8. Διάγραμμα μελέτης της ρεολογικής συμπεριφοράς του προϊόντος σε διαφορετικές θερμοκρασίες.	47
Διάγραμμα 3-9. Διάγραμμα καταγραφής της ροπής για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης.	49
Διάγραμμα 3-10. Διάγραμμα καταγραφής της ροπής για τη μελέτη της επίδρασης διαφορετικών ταχυτήτων ανάδευσης στην έναρξη της αντίδρασης.	50
Διάγραμμα 3-11. Διάγραμμα του μοριακού βάρους του προϊόντος των τριών σειρών πειραμάτων ως προς την ταχύτητα ανάδευσης του αντιδρώντος μείγματος.	52
Διάγραμμα 3-12. Διάγραμμα μελέτης της ρεολογικής συμπεριφοράς του προϊόντος για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης.	53
Διάγραμμα 3-13. Διάγραμμα καταγραφής της ροπής για μηδενική συγκέντρωση καταλύτη.	54
Διάγραμμα 3-14. Διάγραμμα καταγραφής της ροπής για διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη με χρόνο αντίδρασης 15 λεπτά.	56
Διάγραμμα 3-15. Διάγραμμα καταγραφής της ροπής για διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη με χρόνο αντίδρασης 3 λεπτά.	57

Διάγραμμα 3-16. Διάγραμμα του μοριακού βάρους του προϊόντος για διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη σε χρόνους αντίδρασης 3 και 15 λεπτά και σημείο μοριακού βάρους του πλατό της τρίωρης αντίδρασης για συγκέντρωση καταλύτη 0.035%.	58
Διάγραμμα 3-17. (A) Διάγραμμα καταγραφής της ροπής για μελέτη της επίδρασης της ανάδευσης στην έναρξη της αντίδρασης και (B) Διάγραμμα καταγραφής της ροπής για μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του καταλύτη στην έναρξη της αντίδρασης.	60
Διάγραμμα 3-18. Διαγράμματα μελέτης της ρεολογικής συμπεριφοράς του προϊόντος σε διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη.	61

1. Εισαγωγή

1.1 Τροποποιημένες Υδρόφοβες Αιθοξυλιωμένες Ουρεθάνες

Ο κλάδος των επικαλύψεων έχει γνωρίσει μεγάλη ανάπτυξη τα τελευταία χρόνια. Οι οργανικές βαφές και επικαλύψεις εξασφαλίζουν την επιθυμητή εμφάνιση, δίνοντας το κατάλληλο χρώμα και λάμψη, ενώ ταυτόχρονα διαδραματίζουν και προστατευτικό ρόλο έναντι σε φαινόμενα διάβρωσης, ενισχύοντας το υλικό έναντι στην υγρασία, την ακτινοβολία, τη βιολογική αλλοίωση και τη χημική και μηχανική καταπόνηση.^{1,2} Ο βασικότερος τύπος διάθεσης των προϊόντων αυτών είναι τα υδατοδιαλυτά χρώματα και επικαλύψεις που σχεδιάζονται βασισμένα στη διασπορά υδατοδιαλυτών πολυμερών εντός του νερού που προσδίδουν στο μείγμα τις κατάλληλες ιδιότητες.

Ιδιαίτερη σημασία αποδίδεται στην επίδοση των επικαλύψεων και συγκεκριμένα στις ρεολογικές τους ιδιότητες κατά την αποθήκευση, τη διαχείριση και την εφαρμογή τους. Οι υψηλές απαιτήσεις της απόδοσης ως προς τη ρεολογική συμπεριφορά των επικαλύψεων ικανοποιούνται μέσω πηκτικών πρόσθετων και πρόσθετων που τροποποιούν τις ρεολογικές ιδιότητες των συστημάτων επικάλυψης (Thickeners and Rheology Modifiers, TRM). Τα πρόσθετα TRM περιέχονται σε μικρές ποσότητες στο τελικό προϊόν επικάλυψης, αλλά έχουν σημαντική επίδραση στις ιδιότητές του και μπορεί να χρησιμοποιούνται περισσότερο του ενός TRM, ώστε να ικανοποιείται το απαιτούμενο ρεολογικό προφίλ του προϊόντος.¹ Στη συγκεκριμένη μελέτη, θα αναλυθούν τα υδατοδιαλυτά πρόσθετα TRM, τα οποία χρησιμοποιούνται για εφαρμογές σε αρχιτεκτονικό, κατασκευαστικό και βιομηχανικό κλάδο.

Ειδικότερα, τα πρόσθετα TRM αποτελούν χημικά συστατικά που αυξάνουν την αντίσταση του ρευστού, δηλαδή το ιξώδες του, όταν προστεθούν ακόμη και σε αμελητέες ποσότητες. Οι εφαρμογές των χρωμάτων και επικαλύψεων απαιτούν μια ιδιαίτερη ρεολογική συμπεριφορά, όπου τα προϊόντα εμφανίζουν το φαινόμενο shear thinning. Το φαινόμενο αυτό περιγράφεται από μείωση του ιξώδους για υψηλούς ρυθμούς διάτμησης, ενώ σε μέσους και χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης το ρευστό εμφανίζει συμπεριφορά νευτωνικού υγρού, δηλαδή το ιξώδες του παραμένει σταθερό και ανεξάρτητο του ρυθμού διάτμησης. Η χρήση πηκτικών προσθέτων προκαλεί επίσης γενική αύξηση του ιξώδους ανεξαρτήτως του ρυθμού διάτμησης. Αντίστοιχα πρόσθετα ενσωματώνονται στο υλικό για την καλύτερη συμπεριφορά του κατά τη διάρκεια των διεργασιών της έκχυσης, της άντλησης, της ανάδευσης και της ανάμειξης.¹

Υπάρχουν δύο τύποι προσθέτων TRM, τα συμβατικά (conventional) και τα συνδετικά (associative). Τα συμβατικά TRM δεν περιέχουν υδρόφοβες ομάδες και οφείλουν τη δράση τους κυρίως στο μεγάλο μοριακό τους βάρος. Τα συνδετικά TRM είναι υδατοδιαλυτά πρόσθετα που περιέχουν υδρόφοβα τμήματα, τα οποία είναι ικανά να συνδεθούν μεταξύ τους. Η ικανότητα των συνδετικών TRM να μεταβάλλουν το

ιξώδες οφείλεται στην ακανόνιστη σύνδεση των υδρόφοβων τμημάτων. Ως συνδεδεμένα πρόσθετα TRM χρησιμοποιούνται ευρέως οι ουρεθάνες. Τα συγκεκριμένα πολυμερή καλούνται έτσι λόγω των ουρεθανικών δεσμών που συνδέουν τα μονομερή μεταξύ τους. Οι τμηματικές ουρεθάνες (segmented polyurethanes) που συνιστούν τα περισσότερα πρόσθετα TRM, εντάσσονται στην κατηγορία των τροποποιημένων υδρόφοβων, μη ιοντικών, συνθετικών, συνδεδεμένων TRM (hydrophobe modified nonionic synthetic, HMNS) και θεωρούνται πολυμερή συμπύκνωσης. Έχουν αμφιφατικό χαρακτήρα και αποτελούνται από δύο διακριτά τμήματα, ένα υδρόφιλο, πολικό τμήμα, που είναι το εύκαμπτο τμήμα (soft segment) και περιέχει υδρόφιλες πολυόλες και κυρίως πολυαιθυλενογλυκόλη, και το άκαμπτο τμήμα (hard segment), που είναι υδρόφοβο, μη πολικό τμήμα και αποτελείται από αλκύλια, κυκλοαλκύλια ή αρωματικούς υδρογονάνθρακες συνδεδεμένο με τη χαρακτηριστική ομάδα ισοκυανίου που σχηματίζει τους ουρεθανικούς δεσμούς. Τα άκρα της κύριας πολυμερικής αλυσίδας ή παράπλευρες αλυσίδες είναι συνήθως υδρόφοβες ομάδες.^{1,3}

Τα πρόσθετα για την τροποποίηση των ρεολογικών ιδιοτήτων που χρησιμοποιούνται ευρύτερα στην αγορά και εντάσσονται στην κατηγορία των HMNS TRM είναι οι τροποποιημένες υδρόφοβες αιθοξυλιωμένες ουρεθάνες (hydrophobe-modified ethoxylate urethanes, HEUR). Αυτές οι ουρεθάνες αποτελούνται από πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG) ως αλυσίδα ραχοκοκαλιάς που πολυμερίζεται με δισοκυάνιο, ενώ τα άκρα της αλυσίδας αντιδρούν με υδρόφοβες αλκοόλες ή αμίνες μεγάλης αλυσίδας.⁴ Η βασική λειτουργία των HEUR στοχεύει στη βελτίωση της σταθερότητας και των ιδιοτήτων των υδατοδιαλυτών χρωμάτων με latex. Οι πιο σημαντικές ιδιότητες αφορούν στη δημιουργία μιας λείας επιφάνειας, την απουσία κάμψης ή πτώσης της υγρής επίστρωσης, περιορισμός του διαχωρισμού των υγρών μέσων διασποράς και αποφυγή της αλλαγής της σύνθεσης του χρώματος και της κατανομής μεγέθους σωματιδίων εντός του δοχείου.⁵

Οι ιδιότητες που καθιστούν την HEUR ως ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο πρόσθετο των χρωμάτων αποτελούν απόρροια της συμπεριφοράς του εύκαμπτου υδρόφιλου τμήματος και του άκαμπτου υδρόφοβου τμήματος. Γενικά, το άκαμπτο τμήμα είναι συνήθως δυσκίνητο και δύσκαμπτο, ενώ το εύκαμπτο τμήμα κινείται ελεύθερα και σχηματίζει τυλιγμένες μορφές λόγω του μεγάλου μοριακού βάρους του. Η σύνδεση των δύο τμημάτων με τον ουρεθανικό δεσμό οδηγεί σε αναστολή της πλαστικής ροής των πολυμερικών αλυσίδων, παράγοντας την ελαστικότητα που χαρακτηρίζει τις ελαστομερείς ουρεθάνες. Η μηχανική παραμόρφωση οδηγεί στο ξετύλιγμα του εύκαμπτου τμήματος, ενώ τα άκαμπτα τμήματα ευθυγραμμίζονται κατά την κατεύθυνση της τάσης. Η αναδιάταξη των σκληρών τμημάτων σε συνδυασμό με το σχηματισμό ισχυρών δεσμών υδρογόνου συμβάλλει στην υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό, την αντοχή σε σχίσσιμο και σε καλές ιδιότητες επιμήκυνσης.⁶

Έχουν προταθεί δύο μηχανισμοί που περιγράφουν τις αναδιατάξεις των εύκαμπτων και άκαμπτων τμημάτων που συμβάλλουν στην ιδιαίτερη συμπεριφορά των HEUR.

Σύμφωνα με τον πρώτο μηχανισμό, τα πολυμερή HEUR σχηματίζουν μικκύλια με μορφή λουλουδιών ή μεγαλύτερα συσσωματώματα, στα οποία οι υδρόφοβες ομάδες συγκεντρώνονται στον πυρήνα και περιβάλλονται από τις υδρόφιλες ομάδες. Τα μικκύλια αυτά συνδέονται περαιτέρω μεταξύ τους μέσω της αλυσίδας υδρόφιλων τμημάτων και διαμορφώνουν ένα μεταβατικό δίκτυο, το οποίο οδηγεί στην αύξηση του ιξώδους.^{5,7} Σύμφωνα με το δεύτερο προτεινόμενο μηχανισμό, τα μόρια του πολυμερούς HEUR, όταν διαλύονται σε νερό, σχηματίζουν βρόχους και παροδικές γέφυρες μεταξύ των σωματιδίων. Το τέντωμα, η χαλάρωση και η αναδιάταξη αυτών των γεφυρών είναι υπεύθυνα για την ιξωδοελαστικότητα του μείγματος. Η σύνδεση των μορίων με ισχυρές, μακρόβιες γέφυρες οδηγεί σε περαιτέρω σχηματισμό συσσωματωμάτων ή συστάδων.⁸ Όταν το πολυμερές διαλύεται σε νερό, το μείγμα συμπεριφέρεται ως νευτώνικό ρευστό με υψηλό ιξώδες για χαμηλές τάσεις, όπου το δίκτυο μικκυλίων ή οι συστάδες είναι υπαρκτά, ενώ για υψηλές τάσεις εμφανίζεται το φαινόμενο shear thinning καθώς το δίκτυο μικκυλίων ή οι συστάδες διασπώνται υπό εφαρμογή υψηλών τάσεων.

Τα τελευταία χρόνια, ο κλάδος των χρωμάτων και επικαλύψεων έχει μεγάλη ανάπτυξη και έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες της ρεολογικής συμπεριφοράς των πρόσθετων HEUR σε υδατοδιαλυτά χρώματα.^{4,5} Έχει μελετηθεί επίσης πως επηρεάζουν αυτή τη ρεολογική συμπεριφορά παράμετροι, όπως το μοριακό βάρος⁹, το μήκος των υδρόφιλων και υδρόφοβων τμημάτων¹⁰ και οι υδρόφοβες ενώσεις στα άκρα της πολυμερικής αλυσίδας.^{11,12} Δηλαδή, μεγάλο μέρος της βιβλιογραφίας παραθέτει τη μεγάλη σημασία της κατανομής του μοριακού βάρους και της ρεολογικής συμπεριφοράς στην επίδοση των πολυμερών HEUR. Παρόλα αυτά, η μελέτη των παραμέτρων αυτών πραγματοποιήθηκε για πολυμερή HEUR τα οποία παράγονται εντός διαλυτών σε εργαστηριακή κλίμακα. Η χρήση διαλυτών για την παραγωγή HEUR στη βιομηχανία είναι ασύμφορη καθώς υπάρχει το επιπλέον κόστος του διαλύτη αλλά και των διεργασιών διαχωρισμού του από το τελικό προϊόν. Παράλληλα, η ισχύουσες νομοθεσίες για προστασία των πόρων και των περιβαλλοντικών αποτυπωμάτων των βιομηχανιών αποκλείει τη χρήση διαλυτών, όπου είναι δυνατή η αποφυγή τους. Τέλος, παρά τις εκτεταμένες μελέτες για τις ιδιότητες των ουρεθανών HEUR, δεν έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες για την επίδραση των συνθηκών της αντίδρασης στο σχηματισμό των ουρεθανών. Επομένως, στόχος της παρούσας ανάλυσης είναι η ποσοτική μελέτη της επίδρασης των παραμέτρων αντίδρασης και συγκεκριμένα της υγρασίας, της θερμοκρασίας, της ανάδευσης και της ποσότητας του καταλύτη στην κατανομή του μοριακού βάρους του προϊόντος και στη ρεολογική του συμπεριφορά, για αντίδραση σύνθεσης HEUR που πραγματοποιείται εντός αντιδραστήρα που περιέχει μόνο τα συστατικά που θα λάβουν μέρος στην αντίδραση.

1.2 Χημεία Τροποποιημένων Υδρόφοβων Αιθοξυλιωμένων Ουρεθανών

Οι τροποποιημένες υδρόφοβες αιθοξυλιωμένες ουρεθάνες (HEUR) αποτελούν μια ομάδα ουρεθανών που για το σχηματισμό τους απαιτούν:

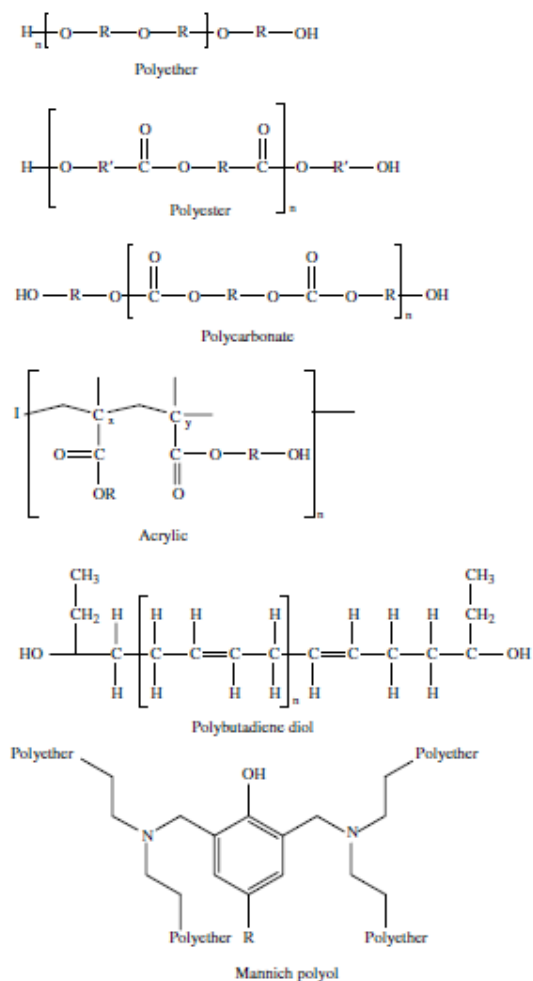
- *Πολυόλες*, οι οποίες παρέχουν το απαραίτητο δραστικό υδρογόνο για το σχηματισμό ουρεθανικού δεσμού, καθώς και το υδρόφιλο εύκαμπτο τμήμα του πολυμερούς.
- *Ισοκυάνιο*, το οποίο περιέχει το δραστικό ισοκυάνιο για το σχηματισμό ουρεθανικού δεσμού και αποτελεί το υδρόφοβο άκαμπτο τμήμα του πολυμερούς.
- *Καταλύτη*, ο οποίος επιταχύνει σημαντικά την αντίδραση σχηματισμού ουρεθανικών δεσμών.
- *Επιμηκυντές Αλυσίδας*, για την εξέλιξη του σταδιακού πολυμερισμού, ενώ παρέχουν και επιπλέον υδρόφοβες ομάδες στο άκαμπτο τμήμα του πολυμερούς.
- *End-capper*, που αντιδρά με τα άκρα της πολυμερικής αλυσίδας και αποτελεί ένα επιπλέον υδρόφοβο τμήμα του πολυμερούς.

Ακολουθεί αναλυτική περιγραφή των συστατικών που απαιτούνται για τη σύνθεση των πολυμερών HEUR, τη χρήση τους και τις ιδιότητες που προσφέρουν στο τελικό προϊόν.

1.2.1 Πολυόλες

Οι πολυόλες αποτελούν δραστικές ουσίες, αναφέρονται στο σκελετό της αλυσίδας του πολυμερούς και περιέχουν ανά μόριο τουλάχιστον δύο ομάδες, οι οποίες μπορούν να αντιδράσουν με το ισοκυάνιο. Οι πολυόλες αντιστοιχούν σε μια ευρεία ομάδα αντιδρώντων. Ωστόσο, οι πιο συνηθισμένες πολυόλες είναι αυτές που περιέχουν ως δραστικές ομάδες ένα υδροξύλιο ($-OH$) ή μια αμίνη ($-NH_2$). Οι πολυόλες ή μακρογλυκόλες, επηρεάζουν τις ιδιότητες τόσο του επεξεργαζόμενου, όσο και του τελικού προϊόντος. Επομένως, η μεγάλη ποικιλία πολυολών συμβάλλει καθοριστικά στο ευρύ φάσμα ιδιοτήτων των ουρεθανών, καθιερώνοντάς τις ως την πιο ευέλικτη οικογένεια πολυμερών υλικών.^{3,13} Η μεγάλη αυτή συνεισφορά της πολυόλης ως μονομερούς στις ιδιότητες του τελικού πολυμερούς σχετίζεται με το γεγονός ότι η πολυόλη καταλαμβάνει το μεγαλύτερο ποσοστό του όγκου του πολυμερούς, ενώ η πλειοψηφία των δεσμών των ουρεθανών προέρχονται από τη δομή της πολυόλης.^{3,14}

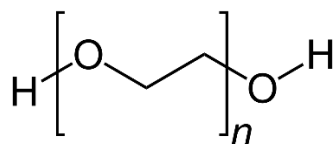
Οι πιο βιομηχανικά αξιοσημείωτες αλυσίδες πολυόλης βασίζονται σε αιθέρα και εστέρα, ενώ ένας αριθμός ειδικών σκελετών προέρχονται από τετραϋδροφουράνιο (THF).¹⁴ Εάν χρησιμοποιηθούν πολυόλες βασισμένες σε αιθέρα ή εστέρα προκύπτουν αντίστοιχα ουρεθάνες βασισμένες σε αιθέρα ή εστέρα. Ουρεθάνες με βάση αιθερικούς δεσμούς είναι ελαστομερή και υψηλής ποιότητας αφροί. Οι πολυαιθερικές πολυόλες λαμβάνονται είτε από την αντίδραση μεταξύ ενός εποξειδίου και μιας δραστικής ένωσης που περιέχει υδρογόνο, είτε από τον πολυμερισμό ανοίγματος δακτυλίου εποξειδικών μονομερών.⁶ Αντίστοιχα, με βάση εστερικούς δεσμούς παράγονται ουρεθάνες με καλή υδρολυτική σταθερότητα.³ Τυπικά, παραδείγματα πολυολών παρουσιάζονται στην Εικόνα 1-1. Οι πολυόλες παράγονται με 2 και 8 δραστικές ομάδες και με μέσο μοριακό βάρος μεταξύ 200 και 8000 g/mol.¹³ Για την παραγωγή γραμμικών θερμοπλαστικών ουρεθανών αξιοποιούνται πολυόλες με δύο δραστικές ομάδες, ενώ διακλαδισμένες και θερμοσκληρυνόμενες ουρεθάνες παράγονται από πολυόλες με δραστικότητα μεγαλύτερη από δύο.¹ Ανάλογα με τον τύπο της πολυόλης, ο ρυθμός αντίδρασης μειώνεται σύμφωνα με τη σειρά, πρωτοταγείς αλειφατικές αμίνες > δευτεροταγείς αλειφατικές αμίνες >> αρωματικές αμίνες > πρωτοταγείς αλκοόλες > νερό > δευτεροταγείς αλκοόλες > καρβοξυλικά οξέα > ουρία >> ουρεθάνες.¹⁵



Εικόνα 1-1. Παραδείγματα δομών πολυόλης.¹⁴

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι ουρεθάνες αποτελούνται από εύκαμπτα και άκαμπτα τμήματα. Τα εύκαμπτα τμήματα αποτελούνται από τις πολυόλες, άρα η χημική δράση των πολυολών καθορίζει και τη φυσική συμπεριφορά των παραγόμενων ουρεθανών.¹³ Οι πολυόλες τείνουν να προσφέρουν στο προϊόν ευκαμψία και ελαστικότητα, και ειδικότερα όσο μεγαλύτερο μοριακό βάρος έχει η πολυόλη που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη τόσο πιο ελαστικό είναι το πολυμερές.^{14,16}

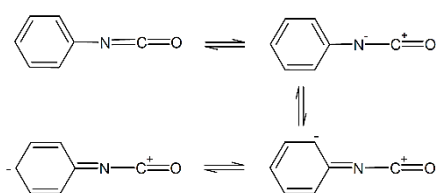
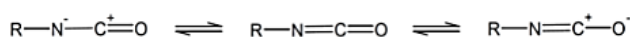
Ειδικότερα, τα πολυμερή HEUR αξιοποιούν την πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG) ως πρώτη ύλη για το σχηματισμό ουρεθανικών δεσμών, η δομή της οποία είναι :



Η PEG έχει δύο δραστικές ομάδες υδροξυλίου που παρέχουν το δραστικό υδρογόνο που αντιδρά με το ισοκυάνιο προς σχηματισμό του ουρεθανικού δεσμού. Παράλληλα, παρέχει τον υδρόφιλο χαρακτήρα στα εύκαμπτα τμήματα του πολυμερούς που αποδίδει στο τελικό προϊόν τις κατάλληλες ρεολογικές ιδιότητες.¹

1.2.2 Ισοκυάνιο

Η σύγχρονη χημεία των ουρεθανών βασίζεται στη χημική δράση του ισοκυανίου. Η δραστική ομάδα που περιέχει το ισοκυάνιο ($-N=C=O$) αντιδρά με μεγάλο αριθμό νουκλεόφιλων ομάδων προς σχηματισμό μιας μεγάλης ποικιλίας προϊόντων. Η δραστικότητα του ισοκυανίου οφείλεται στον ηλεκτρονιόφιλο χαρακτήρα του ατόμου του άνθρακα μεταξύ των διπλών δεσμών του με το άζωτο και το οξυγόνο. Υπάρχουν διάφορες ισοδύναμες καταστάσεις ως προς την ηλεκτρονιακή δομή του ισοκυανίου, δηλαδή δομές συντονισμού, με αποτέλεσμα να είναι πιθανά πολλά είδη προϊόντων.^{13,17} Οι ισοδύναμες καταστάσεις του ισοκυανίου δίνονται στην Εικόνα 1-2.

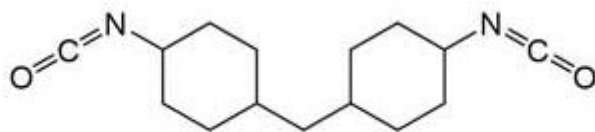


Εικόνα 1-2. Δομές συντονισμού ισοκυανίου.¹⁵

Ειδικότερα, το θετικό φορτίο εντοπίζεται στο άτομο του άνθρακα μεταξύ των διπλών δεσμών, ενώ το αρνητικό φορτίο μπορεί να βρίσκεται είτε στο άζωτο, είτε στο οξυγόνο, είτε στο αλκύλιο ($-R$), ειδικά αν αυτό περιέχει μια αρωματική ομάδα.

Το ισοκυάνιο εντάσσεται στο άκαμπτο τμήμα της ουρεθάνης, ενώ διαθέτει ισχυρά υδρόφοβο χαρακτήρα. Διαφορετικά ισοκυάνια συνεισφέρουν στη συμπεριφορά του τελικού προϊόντος και στις ιδιότητές του με διαφορετικούς τρόπους. Οι ενώσεις που περιέχουν το ισοκυάνιο μπορεί να περιέχουν μία ή περισσότερες δραστικές ομάδες, ενώ διακρίνονται σε αρωματικές και αλειφατικές. Οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται συχνότερα είναι το methylene diphenyl diisocyanate (MDI), το toluene diisocyanate (TDI) και αρωματικά δισοκυάνια. Σπανιότερα, χρησιμοποιούνται αλειφατικές ή κυκλοαλειφατικές δισοκυανικές ενώσεις, όπως το 4,4-Dicyclohexylmethane Diisocyanate (HMDI). Τα αρωματικά δισοκυάνια έχουν μεγαλύτερη δραστικότητα από τα κυκλοαλειφατικά. Παρόλα αυτά, τα αρωματικά εμφανίζουν οξειδωτικό χαρακτήρα όταν έρχονται σε επαφή με υπεριώδη ακτινοβολία. Η τάση τους αυτή να αλλοιώνουν το χρώμα τους όταν εκτίθενται στο φως απορρίπτει τη χρήση τους ως επικαλύψεις και χρώματα.^{6,17,18} Οι βασικότερες χρήσεις των αλειφατικών ισοκυανίων είναι σε εφαρμογές επικάλυψης λόγω της καλής απόδοσης τους στις περιβαλλοντικές συνθήκες σε σχέση με τα αρωματικά ισοκυάνια. Ωστόσο, οι επικαλύψεις παρέχουν επιπλέον ιδιότητες, όπως οπτική διαύγεια, υψηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και αντιδιαβρωτικό χαρακτήρα ως προς μια ποικιλία χημικών ουσιών που μπορεί να έρθουν σε επαφή με την επικάλυψη.¹⁴

Το HMDI αξιοποιείται ως δισοκυάνιο για το σχηματισμό ουρεθανών που περιέχονται σε διαλύματα χρωμάτων και επικαλύψεων, στα οποία είναι επιθυμητή η καθαρότητα του χρώματος. Αποτελεί ένα κυκλο-αλειφατικό δισοκυάνιο και η δομή του είναι :



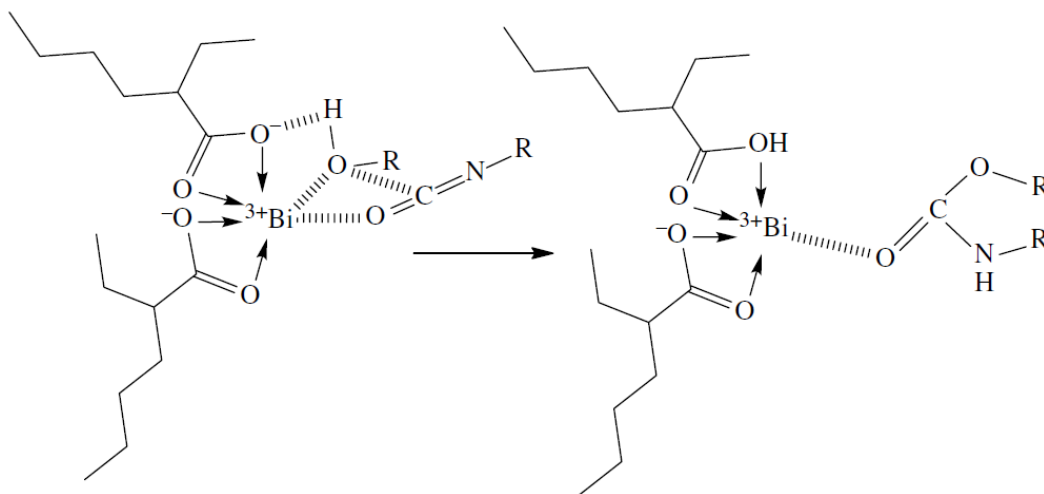
Το HMDI ως φορέας του ισοκυανίου αντιδρά με ενώσεις που περιέχουν ενεργό υδρογόνο όπως αλκοόλες, αμίνες και νερό. Η κυκλοαλειφατική δομή του δημιουργεί ένα μοναδικό σύνολο χαρακτηριστικών ιδιοτήτων. Λόγω της αλειφατικής φύσης του, παράγει πολυμερή που ενισχύουν την οπτική διαύγεια των χρωμάτων, ενώ ταυτόχρονα διακρίνονται από υδρολυτική σταθερότητα. Επιπλέον, το HMDI παράγει μικρά άμορφα ή ημικρυσταλλικά τμήματα, σε αντίθεση με το MDI που σχηματίζει καλά καθορισμένα κρυσταλλικά άκαμπτα τμήματα. Τα άμορφα και ημικρυσταλλικά τμήματα έχουν σημαντικές συνέπειες στις ιδιότητες εφελκυσμού των πολυμερών, καθώς τα ελαστομερή που σχηματίστηκαν από το HMDI είναι συνήθως σκληρότερα και ισχυρότερα. Συνοψίζοντας, τα χαρακτηριστικά που καθιστούν το HMDI ιδιαίτερα κατάλληλο στην παρασκευή υδατικών διασπορών ουρεθάνης (λατέξ) για επικαλύψεις είναι η χαμηλή δραστηριότητα των πολυμερών, μειώνοντας έτσι τη διάβρωσή τους, η σταθερότητα στην ακτινοβολία, η υδρολυτική σταθερότητα και η ιδιαίτερη μορφολογία του πολυμερούς.³

Οι συνθήκες αντίδρασης για την παρασκευή ουρεθανών από το HMDI και μια πολυόλη είναι σε θερμοκρασία κοντά στους 100°C για χρόνο αντίδρασης περίπου 3 με 4 ώρες. Η κυκλοαλειφατική δομή του συμβάλλει στη μείωση της δραστηριότητάς του σε σχέση με τα περισσότερα ισοκυάνια, καθώς ελαττώνει σημαντικά τη δραστηριότητα των ισοκυανικών ομάδων. Ωστόσο, οι σχετικές δραστηριότητες των δύο ισοκυανικών ομάδων του HMDI είναι ίσες, σε αντίθεση με άλλα ισοκυάνια, όπως το IPDI, στο οποίο η πρώτη ισοκυανική ομάδα αντιδρά πιο γρήγορα από αυτές του HMDI, ενώ η δεύτερη αντιδρά πιο αργά. Συνολικά, οι αντιδράσεις του IPDI δεν πραγματοποιούνται γρηγορότερα από του HMDI. Επομένως, για τη διεξαγωγή της αντίδρασης σχηματισμού ουρεθανικών δεσμών σε μικρότερο χρόνο αντίδρασης και σε χαμηλότερη θερμοκρασία είναι απαραίτητη η χρήση καταλυτών, για ενίσχυση της δραστηριότητάς του HMDI.^{3,6}

1.2.3 Καταλύτης

Οι καταλύτες χρησιμοποιούνται στη σύνθεση HEUR από HMDI καθώς επιτρέπουν τη μείωση του χρόνου αντίδρασης ή τη διεξαγωγή της αντίδρασης σε χαμηλότερη θερμοκρασία.³ Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι καταλύτες είναι αμίνες ή σύμπλοκα μετάλλων. Οι αμίνες, που αξιοποιούνται ως καταλύτες, αποτελούν τριτοταγείς αμίνες καθώς διαθέτουν την ικανότητα να προωθούν αντιδράσεις τριμερισμού ουρίας, ουρεθάνης ή ισοκυανικού άλατος. Οι οργανομεταλλικές ενώσεις, που αξιοποιούνται ως καταλύτες, είναι σύμπλοκα βισμούθιου (Bi), μόλυβδου (Pb), ψευδαργύρου (Zn), κασσίτερου (Sn) και υδραργύρου (Hg). Η καταλυτική δράση τους οφείλεται στην ικανότητά τους να σχηματίζουν περίπλοκες δομές τόσο με το ισοκυάνιο, όσο και με τις υδροξυλομάδες της πολυόλης. Για την παραγωγή ουρεθανών που αξιοποιούνται σε επικαλύψεις, τα σύμπλοκα υδραργύρου είναι πιο αποδοτικά, εξαιτίας της ιδιαίτερα επιλεκτικής κατάλυσης της πολυόλης με το ισοκυάνιο. Λόγω, όμως, της τοξικότητας των καταλυτών υδραργύρου χρησιμοποιούνται εναλλακτικά καρβοξυλικές ενώσεις του ψευδαργύρου και του βισμούθιου.^{6,18}

Ο μηχανισμός κατάλυσης για καταλυτικές ενώσεις βισμούθιου βασίζεται στην ικανότητα του μετάλλου να αυξήσει τον αριθμό συμπλοκοποίησης του με το ισοκυάνιο και την αλκοόλη. Ενισχύοντας τη δραστηριότητα των συμπλοκοποιητών, σχηματίζεται μια μορφή αλκοξειδίου του καταλύτη, που προσανατολίζει την αλκοόλη, και συγκεκριμένα το υδροξύλιο, καθώς και το ισοκυάνιο, τα οποία στη συνέχεια υφίστανται εναλλαγή πρωτονίων, δηλαδή ($-H^+$). Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού παρουσιάζεται στην Εικόνα 1-3.¹⁴





Εικόνα 1-3. Προτεινόμενος μηχανισμός κατάλυσης για ενώσεις βισμούθιου.¹⁴

Επομένως, η αλληλεπίδραση του μεταλλικού κατιόντος του καταλυτικού μορίου με το ισοκυάνιο και το μόριο της αλκοόλης οδηγεί στο σχηματισμό ενός ενδιάμεσου συμπλόκου, το οποίο αναδιατάσσεται εύκολα προς σχηματισμό ουρεθανικού δεσμού.

1.2.4 Επιμηκυντές αλυσίδας (Chain extenders)

Οι επιμηκυντές αλυσίδας (Chain extenders, CE) είναι αντιδρώντα χαμηλού μοριακού βάρους που προσδίδουν ιξωδοελαστικές ιδιότητες στις παραγόμενες ουρεθάνες. Οι CE συνήθως περιέχουν στα άκρα τους ενεργό υδρογόνο και διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες, τους CE που έχουν υδροξύλια στα άκρα τους και αυτούς που έχουν αμίνες στα άκρα τους. Παράλληλα, οι ενώσεις με δύο δραστικές ομάδες αποτελούν επιμηκυντές αλυσίδας, ενώ ενώσεις με μεγαλύτερη δραστικότητα θεωρούνται διακλαδωτές αλυσίδας (cross-linkers).

Η μορφολογία και οι ιδιότητες των ουρεθανικών προσθέτων και ελαστομερών επηρεάζεται σημαντικά από τη χρήση CE. Ένας τυπικός CE παρεμβάλλεται και συμπληρώνει τη δομή του άκαμπτου τμήματος της ουρεθάνης, ενώ η δομή του συμβάλλει στο διαχωρισμό των φάσεων του εύκαμπτου και του άκαμπτου τμήματος του πολυμερούς, αλλά και στο σχηματισμό δεσμών υδρογόνου.¹⁴ Το άκαμπτο τμήμα της ουρεθάνης ευθύνεται συνήθως για τις μηχανικές ιδιότητες, όπως το μέτρο ελαστικότητας και την αντοχή, καθώς και τη θερμική και υδρολυτική σταθερότητα του τελικού προϊόντος.³ Με άλλα λόγια, τα χαρακτηριστικά των ελαστομερών συμπολυμερών προκύπτουν εξαιτίας της διεπιφάνειας μεταξύ του εύκαμπτου και του άκαμπτου τμήματος του πολυμερούς. Ο διαχωρισμός φάσεων στη διεπιφάνεια εμφανίζεται λόγω ασυμβατότητας και μη αναμειξιμότητας των εύκαμπτων τμημάτων χαμηλής τήξης με τα άκαμπτα τμήματα υψηλής τήξης. Ο καλός διαχωρισμός των οργανωμένων άκαμπτων τμημάτων συμβάλλει επίσης στην επεξεργασία των πολυμερών σε κατάσταση τήξης.⁶ Τέλος, όταν οι αλυσίδες ουρεθάνης περιέχουν μια αλειφατική διόλη ή διαμίνη ως CE, παράγεται πιο μαλακό υλικό σε σχέση με τη χρήση αρωματικής διόλης ή διαμίνης ως CE.¹³ Συνεπώς, η σωστή επιλογή του επιμηκυντή αλυσίδας συμβάλλει καθοριστικά στις ιδιότητες του προϊόντος. Παραδείγματα των ευρύτερα χρησιμοποιούμενων CE φαίνονται στην Εικόνα 1-4.

Trivial Name	Chemical Name	Structure
1,4 BD	1,4-Butanediol	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$
CHDM	1,4-Cyclohexanedimethanol	
Glycerine	1,2,3-Propanetriol	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$
1,6 HD	1,6-Hexanediol	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_6-\text{OH}$
HQEE	Hydroquinone di (B hydroxyethyl ether)	
MPD	2-methyl-1,3 propanediol	$\text{HOCH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{OH}$

Εικόνα 1-4. Επιμηκυντές αλυσίδας.³

1.2.5 Ενώσεις τερματισμού (End-cappers)

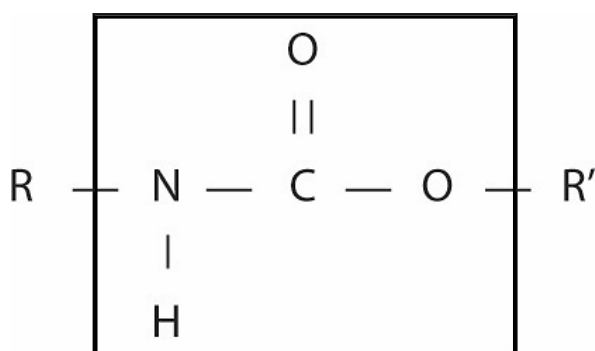
Το ισοκυάνιο που βρίσκεται στο άκρο της πολυμερικής αλυσίδας μπορεί να αντιδράσει με μια πολυόλη συνεχίζοντας τον πολυμερισμό, με τον επιμηκυντή αλυσίδας ώστε να ενωθεί με ένα άλλο μόριο πολυμερούς ή με ένα μόριο που οδηγεί στον τερματισμό του πολυμερισμού (End-Cappers). Τέτοιες ενώσεις μπορεί να είναι αλειφατικές ή αρωματικές αλκοόλες ή αμίνες, ενώσεις δηλαδή που έχουν ένα ενεργό υδρογόνο που θα αντιδράσει με το ισοκυάνιο στο άκρο της αλυσίδας και έναν υδρόφοβο σκελετό. Η διαφορά τους από τους επιμηκυντές αλυσίδας έγκειται στην ύπαρξη μίας μόνο δραστικής ομάδας.

Οι end-cappers που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή πολυμερών HEUR είναι συνήθως υδρόφοβα μόρια που ενισχύουν το διαχωρισμό φάσεων του εύκαμπτου και του άκαμπτου τμήματος του πολυμερούς, συμβάλλοντας με αυτόν τον τρόπο στις ρεολογικές ιδιότητες του προϊόντος. Συγκεκριμένα, το μήκος των υδρόφοβων άκρων της αλυσίδας επηρεάζει το μηχανισμό σχηματισμού και τη σταθερότητα του δικτύου μικκυλίων ή συσσωματωμάτων. Έτσι, μεγαλύτερο μήκος υδρόφοβων άκρων οδηγεί σε απαίτηση μικρότερης συγκέντρωσης του προσθέτου στο υδατοδιαλυτό χρώμα, ώστε να προσδώσει τις κατάλληλες ρεολογικές ιδιότητες. Παράλληλα, σχηματίζονται πιο συμπαγή συσσωματώματα που δε συσχετίζονται εύκολα μεταξύ τους και εμφανίζουν μεγαλύτερη σταθερότητα, δίνοντας στο πολυμερές μεγαλύτερη ελαστικότητα αλλά και υψηλότερη δυνατότητα διαμόρφωσης υδροφοβικών δεσμών.¹¹

1.3 Σύνθεση Τροποποιημένων Υδροφοβων Αιθοξυλιωμένων Ουρεθανών

1.3.1 Επιθυμητή Αντίδραση Πολυμερισμού

Η σύνθεση ουρεθανικών δεσμών οφείλεται στη μεγάλη δραστικότητα του ισοκυανίου, το οποίο, όταν βρίσκεται στο ίδιο περιβάλλον με ένα δραστικό υδρογόνο, όπως αυτό της υδροξυλομάδας των πολυολών, αντιδρά προς σχηματισμό των ουρεθανικών δεσμών, οι οποίοι έχουν τη δομή :



Εικόνα 1-5. Δομή ουρεθανικού δεσμού.³

Ο σχηματισμός ουρεθανικών δεσμών, που αποτελούν μια κατηγορία των καρβαμιδικών δεσμών προκύπτει μέσω του σταδιακού συμπολυμερισμού μιας πολυόλης και μια ένωσης που φέρει τη δραστική ομάδα ισοκυανίου.

Η αντίδραση σχηματισμού ουρεθανών εντάσσεται στην κατηγορία του συμπολυμερισμού αφού πολυμερίζονται ταυτόχρονα δύο μονομερή, η πολυόλη και το ισοκυανίο, προς σχηματισμό μακρομορίων, δηλαδή των ουρεθανών, που αποτελούνται και από τις δύο δομικές μονάδες. Καθώς τα δύο μονομερή αντιδρούν μεταξύ τους για να παραχθεί το πολυμερές, οι ουρεθάνες θεωρούνται εναλλασσόμενα συμπολυμερή.

Επίσης, ο σχηματισμός ουρεθανών εντάσσεται στην κατηγορία των αντιδράσεων σταδιακού πολυμερισμού. Συγκεκριμένα, τα μονομερή εξαντλούνται σχεδόν στιγμιαία σχηματίζοντας διμερή και τριμερή. Στη συνέχεια, τα μόρια αυτά αντιδρούν μεταξύ τους προς σχηματισμό μορίων μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Για κάθε χρονική στιγμή της αντίδρασης, το μείγμα αποτελείται από πολυμερικές αλυσίδες με διαφορετικό μοριακό βάρος, ενώ η αύξηση του μοριακού βάρους του συνολικού συστήματος είναι βραδεία.

Η αντίδραση σχηματισμού ουρεθανών είναι :



Αντίδραση 1. Αντίδραση ισοκυανίου με αλκοόλη προς σχηματισμού ουρεθανικού δεσμού.³

Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται με νουκλεοφιλική προσθήκη στο διπλό δεσμό του άνθρακα με το άζωτο στο ισοκυάνιο. Δηλαδή, είναι μια αντίδραση πολυμερισμού προσθήκης κατά την οποία το ενεργό υδρογόνο προστίθεται στο φορτισμένο αρνητικά άζωτο του ισοκυανίου και η αλκυλομάδα της πολυόλης R' δημιουργεί ομοιοπολικό δεσμό με το θετικά φορτισμένο άτομο του άνθρακα του ισοκυανίου.³ Συγκεκριμένα για τα πολυμερή HEUR, αξιοποιείται η PEG ως πολυόλη και το HMDI ως διισοκυάνιο. Οι δραστηριότητες και των δύο μονομερών είναι δύο, με αποτέλεσμα οι ουρεθάνες που παράγονται να είναι γραμμικά θερμοπλαστικά πολυμερή.

1.3.2 Παράπλευρες Αντιδράσεις

Η μεγάλη δραστηριότητα του ισοκυανίου, το καθιστά ευάλωτο στην πραγματοποίηση μιας μεγάλης ποικιλίας αντιδράσεων, γεγονός που ενισχύεται από τις διαφορετικές δομές συντονισμού των δύο διπλών δεσμών. Επομένως, εκτός της επιθυμητής αντίδρασης του ισοκυανίου με την αλκοόλη προς σχηματισμό πολυμερών HEUR μπορεί να διεξαχθεί κι ένας μεγάλος αριθμός παράπλευρων αντιδράσεων. Ακολουθεί η περιγραφή των πιο σημαντικών μη επιθυμητών αντιδράσεων του ισοκυανίου που δύναται να πραγματοποιηθούν σε ένα σύστημα σχηματισμού HEUR.

Αντίδραση με αμίνες

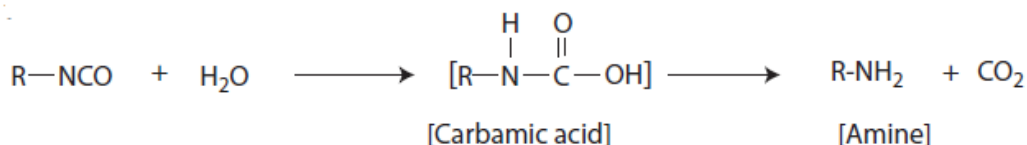
Οι πολυόλες μπορεί να είναι είτε αλκοόλες, αντιδρώντας με το ισοκυάνιο σύμφωνα με την επιθυμητή αντίδραση που αναφέρθηκε παραπάνω, είτε είναι αμίνες. Λόγω της ισχυρής πυρηνόφιλης και αυτοκαταλυτικής φύσης τους, οι αντιδράσεις των αλειφατικών πρωτοταγών αμινών μπορεί να είναι εξαιρετικά έντονες.³ Στην περίπτωση που το ισοκυάνιο βρεθεί στο ίδιο περιβάλλον με μια αμίνη αντιδρά προς σχηματισμό ουρίας, σύμφωνα με :



Αντίδραση 2. Αντίδραση ισοκυανίου με αμίνη προς σχηματισμό ουρίας.³

Αντίδραση με νερό

Η βασικότερη παράπλευρη αντίδραση που λαμβάνει χώρα εντός του συστήματος παραγωγής πολυμερών HEUR με πρώτες ύλες PEG και HMDI είναι η αντίδραση του ισοκυανίου με το νερό, που υπάρχει στο σύστημα ως περιεχόμενη υγρασία στην PEG. Η αντίδραση του ισοκυανίου με το νερό είναι έντονη, επειδή τα ισοκυάνια αντιδρούν εύκολα και γρήγορα με το νερό. Αρχικά σχηματίζεται ένα ασταθές ενδιάμεσο, το καρβαμικό οξύ. Το ενδιάμεσο στη συνέχεια αποσυντίθεται σε αμίνη, με ταυτόχρονη έκλυση του διοξειδίου του άνθρακα.³ Συγκεκριμένα :

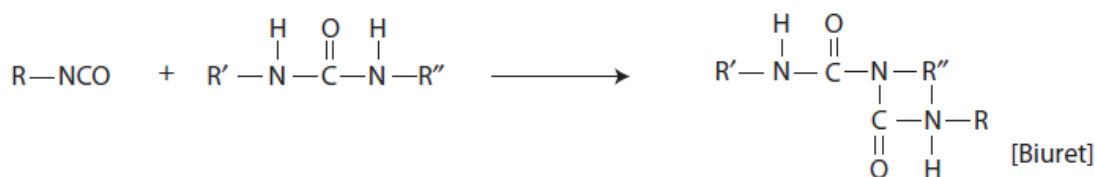


Αντίδραση 3. Αντίδραση ισοκυανίου με νερό προς σχηματισμό αμίνης και διοξειδίου του άνθρακα.³

Στη συνέχεια, η παραγόμενη αμίνη αντιδρά με το ισοκυάνιο προς σχηματισμό ουρίας σύμφωνα με την Αντίδραση 2, που περιγράφεται παραπάνω. Δηλαδή, τόσο η αντίδραση του ισοκυανίου με αμίνη όσο και με το νερό οδηγεί στο σχηματισμό ουρίας.

Αντίδραση με ουρία

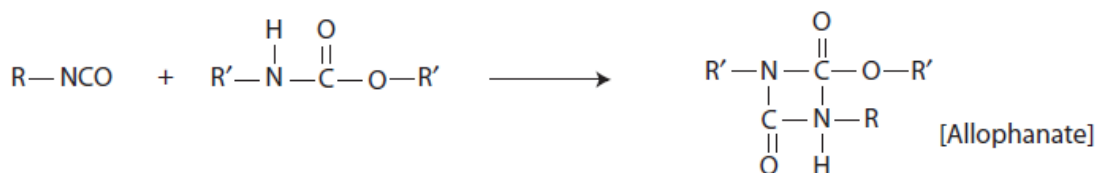
Η ουρία που σχηματίζεται από την αντίδραση αμινών με το ισοκυάνιο (Αντίδραση 2) περιέχει ένα ενεργό υδρογόνο, το οποίο είναι ικανό να αντιδράσει περαιτέρω με το ισοκυάνιο προς σχηματισμό σταθερών διουρικών δεσμών. Στην περίπτωση αυτή, η επαγωγική επίδραση του γειτονικού καρβονυλίου μετριάζεται από το άζωτο, καθιστώντας την ουρία πιο δραστική από την υποκατεστημένη ουρία. Η αντίδραση της ουρίας με το ισοκυάνιο είναι :



Αντίδραση 4. Αντίδραση ισοκυανίου με την ουρία προς σχηματισμό διουρίας.³

Αντίδραση με ουρεθανικούς δεσμούς

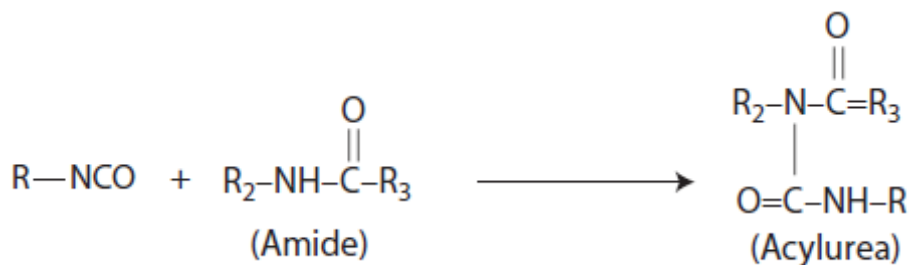
Οι ομάδες ουρεθάνης περιέχουν ένα ενεργό υδρογόνο (N-H) δίπλα σε μια ομάδα καρβονυλίου. Το υδρογόνο αυτό είναι αρκετά δραστικό, ώστε κάτω από μέτριες έως έντονες συνθήκες αντίδρασης να οδηγεί στο σχηματισμό αλλοφανικού οξέος, σύμφωνα με την αντίδραση :



Αντίδραση 5. Αντίδραση ισοκυανίου με την ουρεθάνη προς σχηματισμό αλλοφανικού οξέος.³

Αντίδραση με αμίδια

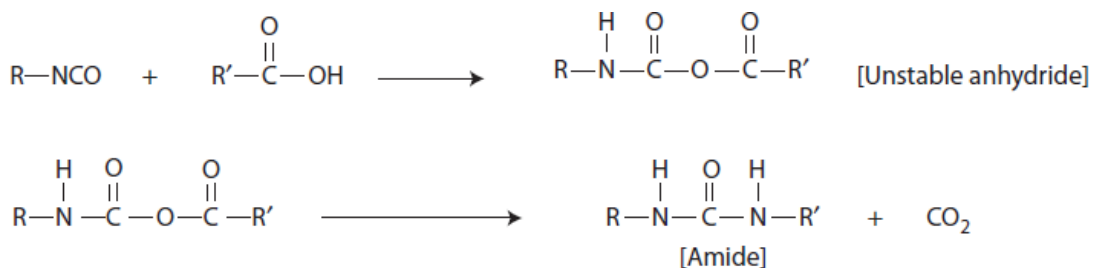
Λόγω της επίδρασης της ομάδας καρβονυλίου των αμιδίων, το ενεργό υδρογόνο του αμιδίου ή των υποκατεστημένων αμιδίων, είναι λιγότερο δραστικό από τις αλειφατικές ή αρωματικές αμίνες. Τα κύρια προϊόντα αντίδρασης εδώ είναι ακυλουρίας ή υποκατεστημένης ακυλουρίας,³ σύμφωνα με :



Αντίδραση 6. Αντίδραση ισοκυανίου με αμίδια προς σχηματισμό ακυλουρίας.³

Αντίδραση με καρβοξυλικά οξέα

Τα καρβοξυλικά οξέα αντιδρούν με το ισοκυάνιο, ενώ ταυτόχρονα δρουν και αυτοκαταλυτικά προς τις αντιδράσεις αυτές. Η δραστικότητα των καρβοξυλικών οξέων είναι σχετικά ήπια σε σύγκριση με τις αμίνες, τις αλκοόλες και το νερό.³ Προϊόντα της αντίδρασης είναι ένας ενδιάμεσος ασταθής ανυδρύτες που διασπάται σε αμίδιο και διοξείδιο του άνθρακα, σύμφωνα με :



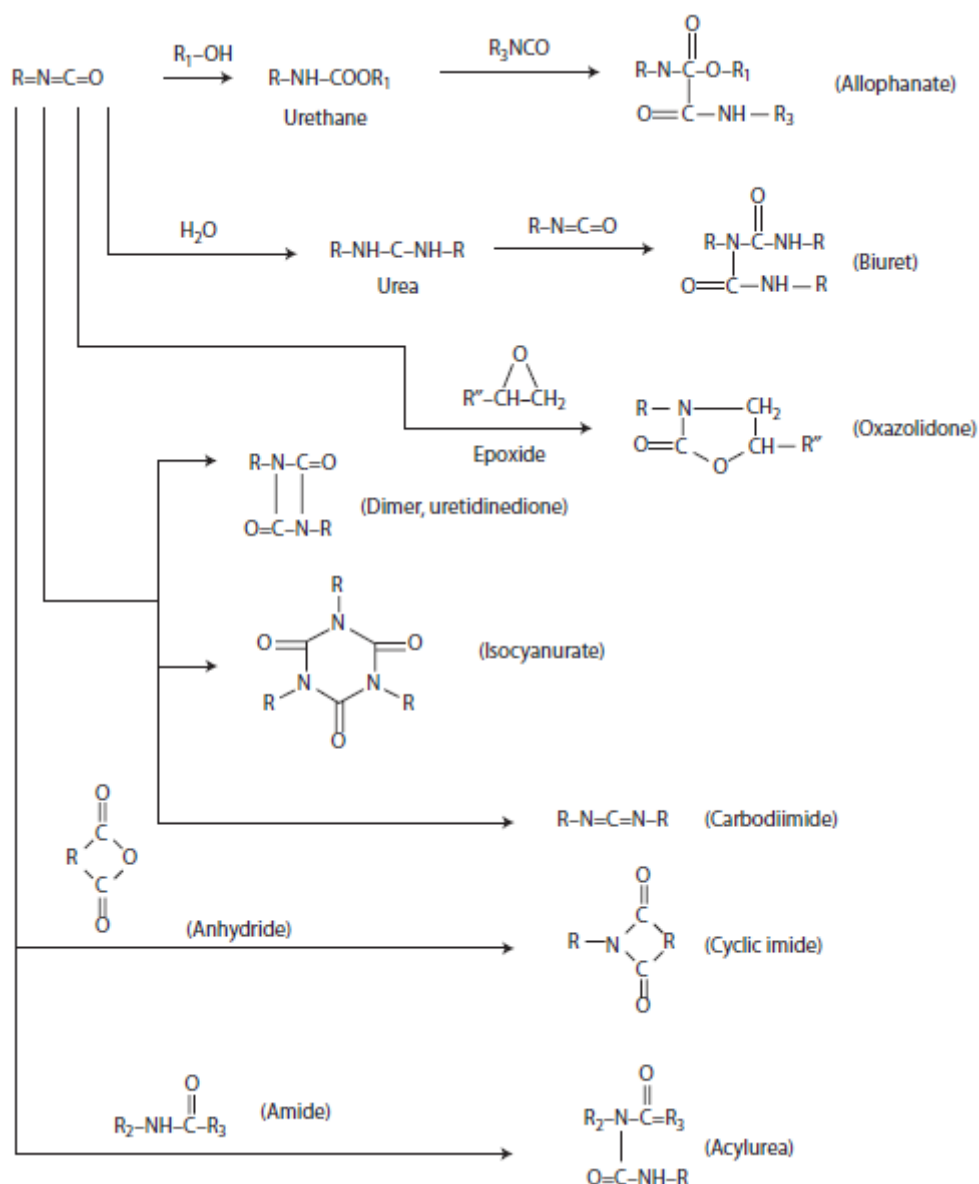
Αντίδραση 7. Αντίδραση ισοκυανίου με καρβοξυλικό οξύ προς σχηματισμό αμιδίου.³

Στη συνέχεια, το παραγόμενο αμίδιο αντιδρά με το ισοκυάνιο προς σχηματισμό ακυλουρίας σύμφωνα με την Αντίδραση 6, που περιγράφεται παραπάνω. Δηλαδή, τόσο η αντίδραση του ισοκυανίου με αμίδια όσο και με το καρβοξυλικά οξέα οδηγεί στο σχηματισμό ακυλουρίας.

Διμερισμός ισοκυανίου

Τα αρωματικά ισοκυανία υποβάλλονται σε διμερισμό προς σχηματισμό δiónης ουρετιδίνης. Ο διμερισμός πραγματοποιείται αυθόρμητα ή μπορεί να καταλυθεί.³ Ο διμερισμός του ισοκυανίου δεν εξετάζεται καθώς το HMDI που χρησιμοποιείται για την παραγωγή πολυμερών HEUR είναι κυκλοαλειφατικό ισοκυανίο και δεν διμερίζεται χωρίς τη χρήση καταλύτη.

Συνοπτικά οι αντιδράσεις του ισοκυανίου παρουσιάζονται στην Εικόνα 1-6.



Εικόνα 1-6. Συνοπτική παρουσίαση αντιδράσεων του ισοκυανίου.³

1.3.3 Διαδικασίες Πολυμερισμού ενός σταδίου και προπολυμερούς

Η παραγωγή ελαστομερών ουρεθανών και συγκεκριμένα των πολυμερών HEUR μέσω της αντίδρασης του κυκλοαλειφατικού δισοκυανίου HMDI και της PEG μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τύπους διαδικασιών. Η πρώτη κατηγορία αφορά στην διαδικασία παραγωγής του πολυμερούς σε ένα στάδιο, ενώ η δεύτερη περιλαμβάνει το σχηματισμό ενός προπολυμερούς.

Διαδικασία αντίδρασης ενός σταδίου

Κατά την παραγωγή πολυμερών HEUR σε ένα στάδιο, ο πολυμερισμός πραγματοποιείται με την ταυτόχρονη ανάμειξη της PEG, του HMDI, του καταλύτη, του CE, του end-carrier και άλλων πρόσθετων ουσιών, που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση του προϊόντος. Η διαδικασία πολυμερισμού ενός σταδίου χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία. Αποτελεί μια απλή διαδικασία με μικρή οικονομική επιβάρυνση. Τα συστήματα ενός σταδίου είναι σχεδιασμένα ώστε να ανταποκρίνονται στις απαιτήσεις για την παρασκευή ενός προϊόντος για συγκεκριμένες εφαρμογές. Η μεγαλύτερη πρόκληση στα συστήματα πολυμερισμού ενός σταδίου αφορά στην εξισορρόπηση των ρυθμών αντίδρασης της πολυόλης, του επιμηκυντή αλυσίδας και του μορίου τερματισμού με το δισοκυάνιο. Για αυτό το λόγο, η καλή ανάμειξη των αντιδρώντων σε μικρό χρόνο μέσω της αποτελεσματικής ανάδευσης διαδραματίζει κύριο ρόλο στις αντιδράσεις πολυμερισμού ενός σταδίου.^{3,17}

Παράλληλα, μια τεχνική που εφαρμόζεται στα συστήματα πολυμερισμού ενός σταδίου είναι η αρχική ανάμειξη των συστατικών που δεν αντιδρούν μεταξύ τους, όπως είναι η πολυόλη, οι επιμηκυντές αλυσίδας και τα μόρια τερματισμού του πολυμερισμού. Η τεχνική αυτή συμβάλλει στην καλύτερη ανάμειξη των αντιδρώντων εντός του συστήματος και είναι ιδιαίτερα χρήσιμη όταν η αντίδραση δεν πραγματοποιείται εντός κάποιου διαλύτη. Στη συνέχεια, προστίθεται το δισοκυάνιο και ξεκινά η αντίδραση. Το πολυμερές που προκύπτει είναι αποτέλεσμα της καλύτερης επαφής που επιτυγχάνεται μεταξύ των υδροξυλομάδων και του ισοκυανίου.^{3,16}

Διαδικασία σχηματισμού προπολυμερούς

Η διαδικασία πολυμερισμού σε δύο στάδια περιλαμβάνει το σχηματισμό ενός προϊόντος που καλείται προπολυμερές, το οποίο στο δεύτερο στάδιο μετατρέπεται στο πολυμερές HEUR. Προπολυμερές είναι το αποτέλεσμα της αντίδρασης πολυμερισμού της πολυόλης με το δισοκυάνιο παρουσία καταλύτη. Τα υπόλοιπα αντιδρώντα, δηλαδή ο επιμηκυντής αλυσίδας, οι ενώσεις τερματισμού και άλλα πρόσθετα που διαμορφώνουν τις ιδιότητες του πολυμερούς HEUR, προστίθενται σε δεύτερο στάδιο στο ήδη διαμορφωμένο προπολυμερές. Η τεχνική σχηματισμού προπολυμερούς χρησιμοποιείται συχνά στην κατασκευή ελαστομερών ουρεθανών, επικαλύψεων και

χρωμάτων. Η πολυμερική αλυσίδα του προπολυμερούς επεκτείνεται περισσότερο σε σχέση με το προϊόν πολυμερισμού ενός σταδίου και διαθέτει υψηλότερο μέσο μοριακό βάρος.^{3,16,17}

Η διαδικασία παραγωγής πολυμερών HEUR σε δύο στάδια μέσω του σχηματισμού προπολυμερούς προσφέρει πολλαπλά οφέλη. Συγκεκριμένα, τα πολυμερή HEUR που παράγονται από τη χρήση προπολυμερούς έχουν καλύτερη σταθερότητα ως προς την ακτινοβολία και την υδρόλυση, διαθέτουν υψηλές μηχανικές αντοχές σε μεγάλες θερμοκρασίες και, τέλος, το μεγαλύτερο μοριακό βάρος του προϊόντος προσδίδει καλύτερη ρεολογική συμπεριφορά.³

2. Πειραματικό Μέρος

2.1 Πειραματική Διάταξη

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιούν συμβατικούς τρόπους θέρμανσης για τη διατήρηση της θερμοκρασίας του αντιδρώντος μείγματος. Ειδικότερα, η θέρμανση στηρίζεται στη μεταφορά θερμότητας μέσω επαφής με ένα θερμότερο μέσο. Είναι σημαντική η μελέτη της συμπεριφοράς του αντιδρώντος μείγματος και της πορείας της αντίδρασης, όταν η θέρμανση λαμβάνει χώρα μέσω συμβατικών τρόπων, καθώς η παραγωγή τροποποιημένων υδρόφοβων αιθοξυλιωμένων ουρεθανών στη βιομηχανία πραγματοποιείται με το συγκεκριμένο τρόπο.



Εικόνα 2-1. Πειραματική διάταξη παραγωγής πολυμερών HEUR με συμβατικές μεθόδους θέρμανσης.

Για την πραγματοποίηση της αντίδρασης σύνθεσης τροποποιημένων υδρόφοβων αιθοξυλιωμένων ουρεθανών χρησιμοποιήθηκε η διάταξη που φαίνεται στην Εικόνα 2.1 και αποτελείται από :

- Έναν **αντιδραστήρα με μανδύα**, μέσα στον οποίο πραγματοποιείται η αντίδραση ενώ ο μανδύας περιέχει ένα θερμό μέσο για τη διατήρηση της θερμοκρασίας.
- Ένα **υδατόλουτρο ή λουτρό λαδιού** με ανακυκλοφορία για τη θέρμανση του αντιδραστήρα. Για θερμοκρασίες μικρότερες των 90°C, χρησιμοποιείται το υδατόλουτρο, ενώ για μεγαλύτερες θερμοκρασίες το λουτρό λαδιού.

- Μια **πλάκα θέρμανσης**, πάνω στην οποία τοποθετείται ο αντιδραστήρας και προσφέρει θερμότητα στο κάτω μέρος του μανδύα για καλύτερη θέρμανση του αντιδρώντος μείγματος.
- Έναν **μηχανικό αναδευτήρα** με δυνατότητα καταγραφής της ροπής, ο οποίος χρησιμοποιείται για την ανάδευση των αντιδρώντων κατά την αντίδραση, καθώς και για την καταγραφή της ροπής, που αποτελεί μια ένδειξη της πορείας της αντίδρασης.
- Μια **αντλία κενού**, η οποία φροντίζει για την απομάκρυνση της υγρασίας από το μονομερές (PEG).
- Μια **παροχή αερίου αζώτου**, ώστε να δημιουργηθεί πάνω από το αντιδρών μείγμα ένα στρώμα αζώτου.
- Ένα **θερμοστοιχείο**, για τη μέτρηση της θερμοκρασίας του αντιδρώντος μείγματος πριν την έναρξη της αντίδρασης.

Για το χαρακτηρισμό των πρώτων υλών αλλά και του προϊόντος αξιοποιήθηκαν επίσης οι διατάξεις :

- **Karl – Fischer** : Όργανο μέτρησης της υγρασίας σύμφωνα με τη μέθοδο κουλομετρικής τιτλοδότησης.
- **Υγρή χρωματογραφία διέλευσης μέσω πηκτής (GPC)** : μέτρηση του μοριακού βάρους.
- **Φαρματομετρία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)**.
- **Ρεόμετρο** : ρεολογικά χαρακτηριστικά προϊόντων.

2.2 Πειραματική Διαδικασία

2.2.1 Επιλογή και Επεξεργασία Πρώτων Υλών

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση τροποποιημένων υδρόφοβων αιθοξυλιωμένων ουρεθανών είναι :

Πίνακας 2-1. Πρώτες ύλες για τη σύνθεση τροποποιημένων υδρόφοβων αιθοξυλιωμένων ουρεθανών

Συστατικό	Εταιρεία	Χρήση
Polyethylene Glycol 8000 (PEG)	Clariant	Πολυόλη ως το μονομερές του πολυμερισμού
4,4-Dicyclohexylmethane Diisocyanate (HMDI)	Acros organics	Δισοκυάνιο για την εξέλιξη του πολυμερισμού μέσω του σχηματισμού ουρεθανικών δεσμών
1-Octanol	Alfa Aesar	Αλκοόλη για τον τερματισμό του πολυμερισμού που προσδίδει τις επιθυμητές ρεολογικές ιδιότητες
Bismuth Carboxylate	King industries	Καταλύτης της αντίδρασης σχηματισμού ουρεθανικών δεσμών

Πίνακας 2-2. Βοηθητικές πρώτες ύλες για την πραγματοποίηση της αντίδρασης και τον χαρακτηρισμό του προϊόντος.

Συστατικό	Εταιρεία	Χρήση
Chloroform	Fischer chemicals	Διαλύτης του τελικού προϊόντος
Nitrogen Gas (N₂)		Δημιουργία στρώματος αζώτου για την αποφυγή προσρόφησης υγρασίας από το περιβάλλον κατά τη διάρκεια της αντίδρασης

Ακολουθεί η περιγραφή της επεξεργασίας πρώτων υλών.

Τήξη της PEG

Η αντίδραση πολυμερισμού δεν πραγματοποιείται σε περιβάλλον κάποιου διαλύτη, για το λόγο αυτό είναι απαραίτητο η πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG), που αποτελεί τη βασική πρώτη ύλη, να βρίσκεται σε υγρή μορφή για την καλή ανάμειξη με τα υπόλοιπα αντιδρώντα. Επομένως, αρχικά ζυγίζεται η επιθυμητή ποσότητα της PEG και λαμβάνει χώρα η τήξη της, η οποία πραγματοποιείται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 70°C και ίση με τη θερμοκρασία της αντίδρασης, σε πίεση περιβάλλοντος.

Μέτρηση Μοριακού Βάρους της PEG

Η πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG) αποτελεί την πρώτη ύλη με το μεγαλύτερο ποσοστό κατά βάρος του αντιδρώντος μείγματος, ενώ οι στοιχειομετρικές ποσότητες των άλλων αντιδρώντων καθορίζονται με βάση την ποσότητα της καθαρής PEG. Μια απόκλιση στο μοριακό βάρος της PEG μεταβάλλει σημαντικά τις στοιχειομετρικές ποσότητες των αντιδρώντων αποκλείοντας την επαναληψιμότητα των συνθηκών πραγματοποίησης της αντίδρασης. Είναι, λοιπόν, θεμιτή η μέτρηση και επιβεβαίωση του μοριακού βάρους της PEG πριν την έναρξη ενός κύκλου πειραμάτων.

Απομάκρυνση υγρασίας από την PEG

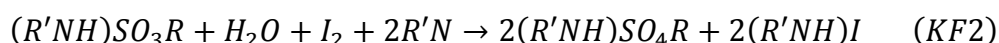
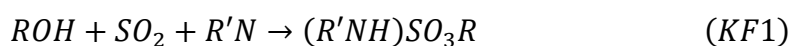
Η πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG) όπως παρέχεται από τον προμηθευτή έχει υψηλή περιεκτικότητα υγρασίας. Το διαθέσιμο νερό μπορεί να αντιδράσει σύμφωνα με την Αντίδραση 3 ώστε να παραχθεί ουρία και ταυτόχρονα να μειωθεί ο βαθμός πολυμερισμού του τελικού επιθυμητού προϊόντος.

Για την αποφυγή των παράπλευρων αντιδράσεων σημαντικό ρόλο διαδραματίζει η εφαρμογή υψηλού κενού στην PEG εντός του αντιδραστήρα μετά την τήξη. Με τον τρόπο αυτό απομακρύνεται σε σημαντικό βαθμό το ποσοστό υγρασίας της PEG. Για διευκόλυνση της μεταφοράς μάζας του νερού εφαρμόστηκε ανάδευση παράλληλα με τη λειτουργία της αντλίας κενού. Ανάλογα με το επιθυμητό επίπεδο υγρασίας η διάρκεια εφαρμογής του κενού μπορεί να εκτείνεται μέχρι και μερικές ώρες. Με αυτόν τον τρόπο η περιεχόμενη υγρασία ρυθμίζεται εντός ενός καθορισμένου εύρους τιμών (700rpm – 3000rpm) για την επαναληψιμότητα των συνθηκών πραγματοποίησης της αντίδρασης.

Μέτρηση περιεχόμενης υγρασίας στην PEG

Η μέτρηση της περιεχόμενης υγρασίας πραγματοποιείται με τη μέθοδο Karl Fischer. Μετά την εφαρμογή του κενού, προστίθεται παροχή αερίου αζώτου για το σχηματισμό ενός στρώματος αζώτου πάνω από το τήγμα της PEG, το οποίο εμποδίζει την ρόφιση νερού από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Στη συνέχεια, λαμβάνεται δείγμα του τήγματος το οποίο διαλύεται σε χλωροφόρμιο με συγκέντρωση 1 g δείγματος ανά 7.5 g χλωροφορμίου και αναδεύεται μέχρι να διαλυθεί πλήρως.

Η μέτρηση της υγρασίας με τη μέθοδο κουλομετρικής Karl Fischer πραγματοποιείται εντός ενός ηλεκτρολυτικού κελιού και βασίζεται στις αντιδράσεις τιτλοδότησης Karl Fischer¹⁹ :



Η πρώτη αντίδραση (KF1) πραγματοποιείται στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα που εισάγεται στο ηλεκτρολυτικό κελί, το οποίο αποτελείται από διοξείδιο του θείου (SO_2), μια αλκοόλη (ROH) και μια αμίνη ως βάση ($R'N$). Το ηλεκτρόδιο της ανόδου δημιουργεί I_2 μέσω της παροχής ρεύματος. Αφού προστεθεί το διάλυμα του δείγματος με την άγνωστη υγρασία, πραγματοποιείται η δεύτερη αντίδραση (KF2), στην οποία το I_2 και το H_2O καταναλώνονται με αναλογία 1:1. Μόλις καταναλωθεί όλο το περιεχόμενο νερό, σταματάει η δεύτερη αντίδραση (KF2) και το ηλεκτρόδιο πλατίνας ανιχνεύει την περίσσεια I_2 και καταγράφει το τελικό σημείο της τιτλοδότησης. Με αυτόν τον τρόπο βρίσκεται το συνολικό φορτίο που πέρασε σε Coulomb, το οποίο υπολογίζεται από το ρεύμα, που παρέχεται στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, επί το χρόνο μεταξύ της προσθήκης του δείγματος και του τελικού σημείου της τιτλοδότησης. Το συνολικό φορτίο αντιστοιχίζεται με το ποσοστό της υγρασίας στο δείγμα σύμφωνα με την αναλογία²⁰:

$$1 \text{ mg } H_2O \rightarrow 10.71 \text{ Coulomb}$$

Δημιουργία διαλύματος καταλύτη

Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται είναι Bismuth Carboxylate και βρίσκεται σε αρκετά ιξώδη μορφή με αποτέλεσμα να μην υπάρχει μεγάλη ακρίβεια στην προσθήκη μικρών ποσοτήτων. Για το λόγο αυτό ο καταλύτης διαλύεται σε χλωροφόρμιο, το οποίο εξατμίζεται γρήγορα στις θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων, αφήνοντας τον καθαρό καταλύτη εντός του τήγματος της PEG. Η συγκέντρωση του καταλύτη στο διάλυμα είναι 2% κατά βάρος.

2.2.2 Πραγματοποίηση Αντίδρασης

Μετά την επεξεργασία και την εξασφάλιση της ποιότητας των πρώτων υλών ακολουθεί η διαδικασία πραγματοποίησης της αντίδρασης. Για την έναρξη του πολυμερισμού απαιτείται η παρουσία μονομερούς (PEG) και δισοκυανίου (HMDI). Για την πραγματοποίηση του πολυμερισμού προστίθεται καταλύτης που επιταχύνει τη διαδικασία. Τέλος, για την αντίδραση των άκρων των πολυμερικών αλυσίδων προστίθεται οκτανόλη που αναστέλλει την πρόοδο του πολυμερισμού ενώ προσδίδει στο πολυμερές τις κατάλληλες ρεολογικές ιδιότητες.

Προσθήκη καταλύτη

Αρχικά, μετρίεται η θερμοκρασία του τήγματος της PEG με θερμόμετρο ώστε να επιβεβαιωθεί ότι βρίσκεται σε θερμοκρασία $\pm 1^\circ\text{C}$ από την επιθυμητή θερμοκρασία πραγματοποίησης της αντίδρασης και στη συνέχεια προστίθεται η επιθυμητή ποσότητα καταλύτη.

Η ποσότητα καταλύτη σε κάθε πείραμα καθορίζεται σαν ένα ποσοστό βάρους του καταλύτη ως προς τη συνολική μάζα των αντιδρώντων. Δηλαδή, η μάζα διαλύματος καταλύτη υπολογίζεται από την καθορισμένη συγκέντρωση καταλύτη $x\%$ σε κάθε πείραμα, όπου:

$$x\% \text{ κ. β.} = \frac{g_{\text{διαλύματος καταλύτη}} \cdot (2\%)_{\text{συγκέντρωση διαλύματος καταλύτη}}}{g_{\text{PEG}} + g_{\text{HMDI}} + g_{\text{Octanol}}}$$

Προσθήκη οκτανόλης

Στην περίπτωση του ενός σταδίου, τόσο η οκτανόλη όσο και το HMDI προστίθενται στην αρχή της αντίδρασης. Η οκτανόλη προστίθεται πρώτη σε σχέση με το HMDI, ώστε να μην ξεκινήσει ο πολυμερισμός μέχρι να προστεθούν οι απαιτούμενες ποσότητες. Επιπλέον, επιλέγεται η προσθήκη οκτανόλης να γίνει μαζί με την προσθήκη του διαλύματος καταλύτη ώστε να έχει αναμειχθεί επαρκώς, όταν προστεθεί και το δισοκυάνιο. Η ποσότητα της οκτανόλης υπολογίζεται με βάση το μοριακό λόγο :

$$\frac{\text{mol PEG}}{\text{mol Octanol}}$$

Ο λόγος αυτός αποτελεί μια παράμετρο που καθορίζεται εκ των προτέρων για κάθε πείραμα ανάλογα με τη μελέτη στην οποία αυτό εντάσσεται. Επειδή οι ποσότητες των αντιδρώντων μετρούνται σε μονάδες μάζας (g) για τον υπολογισμό της ποσότητας οκτανόλης είναι σημαντική η ακρίβεια του μοριακού βάρους της PEG. Το μοριακό βάρος της οκτανόλης είναι :

$$Mr_{\text{Octanol}} = 130.23 \text{ g/mol}$$

Αφού προστεθεί το διάλυμα καταλύτη και η οκτανόλη, ρυθμίζεται η ταχύτητα ανάδευσης του αναδευτήρα. Η διάρκεια ανάδευσης του καταλύτη καθορίζεται στα 15 λεπτά, ώστε να εξατμιστεί το χλωροφόρμιο του διαλύματος καταλύτη καθώς και για να σταθεροποιηθεί η μέτρηση της ροπής του αναδευτήρα. Όταν η ροπή σταθεροποιηθεί, μηδενίζεται η τιμή της ώστε να μετρηθεί η διαφορά στη ροπή που οφείλεται στην πορεία της αντίδρασης. Επιλέγεται ως η αρχική ροπή αυτή του μείγματος PEG και καταλύτη καθώς η ποσότητα καταλύτη είναι αμελητέα και χωρίς δυσκοιανίο η αντίδραση δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί, με αποτέλεσμα η ροπή που μετριέται να ταυτίζεται με αυτή του μονομερούς. Με αυτόν τον τρόπο η ροπή που μετριέται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης φανερώνει τη διαφορά στο ιξώδες του μείγματος εξαιτίας της αύξησης του μοριακού βάρους λόγω πολυμερισμού σε συνδυασμό με την προσθήκη οκτανόλης στα άκρα των πολυμερικών αλυσίδων.

Προσθήκη HMDI

Στο τελικό στάδιο για την πραγματοποίηση της αντίδρασης προζυγίζεται και προστίθεται η απαιτούμενη ποσότητα HMDI στο μείγμα για την έναρξη του πολυμερισμού. Κατά τη διάρκεια της προσθήκης του HMDI η ανάδευση παραμένει κλειστή.

Τόσο στην περίπτωση της αντίδρασης ενός σταδίου όσο και στην αντίδραση προπολυμερούς η προσθήκη του HMDI αποτελεί το καθοριστικό βήμα για την έναρξη της αντίδρασης. Ο πολυμερισμός για να ξεκινήσει απαιτεί την παρουσία ισοκυανίου, οι παράπλευρες αντιδράσεις καταναλώνουν το HMDI και τέλος η οκτανόλη αντιδρά με το ισοκυανίο για την διακοπή του πολυμερισμού. Επομένως, μετά την προσθήκη της απαραίτητης ποσότητας του HMDI ξεκινά η ανάδευση, η καταγραφή της ροπής και η χρονομέτρηση της αντίδρασης.

Η απαραίτητη ποσότητα HMDI υπολογίζεται με βάση το μοριακό λόγο :

$$\frac{mol\ HMDI}{mol\ PEG}$$

Ο λόγος αυτός αποτελεί μια επιπλέον παράμετρο που ορίζεται για κάθε πείραμα ανάλογα με τη μελέτη στην οποία αυτό εντάσσεται. Οι ποσότητες των αντιδρώντων μετρούνται σε μονάδες μάζας (g), άρα για τον υπολογισμό της ποσότητας HMDI είναι σημαντική η ακρίβεια του μοριακού βάρους της PEG όπως και του HMDI. Το μοριακό βάρος του HMDI είναι :

$$Mr_{HMDI} = 262.35\ g/mol$$

Παράμετροι Πειράματος

Οι παράμετροι που καθορίζονται για τη μελέτη διαφορετικών συνθηκών του πειράματος είναι :

- i. Το μοριακό βάρος της PEG που επιλέγεται να χρησιμοποιηθεί ως μονομερές.
- ii. Η ποσότητα της PEG.
- iii. Η θερμοκρασία της αντίδρασης.
- iv. Η ταχύτητα ανάδευσης σε rpm στην οποία θα λάβει χώρα η αντίδραση.
- v. Το επιθυμητό επίπεδο υγρασίας της PEG.
- vi. Η ποσότητα καταλύτη, δηλαδή η % συγκέντρωση κατά βάρος του καταλύτη ως προς τη συνολική μάζα του αντιδρώντος μείγματος.
- vii. Η ποσότητα οκτανόλης, δηλαδή το μοριακό κλάσμα PEG προς οκτανόλη.
- viii. Η ποσότητα HMDI, δηλαδή το μοριακό κλάσμα HMDI προς PEG.
- ix. Ο χρόνος πραγματοποίησης της αντίδρασης.

Μεταβάλλοντας τις παραμέτρους και ακολουθώντας την πειραματική διαδικασία προκύπτει η μελέτη της επίδρασης αυτών στην πορεία του πολυμερισμού και στα χαρακτηριστικά του προϊόντος. Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε PEG μέσου μοριακού βάρους 8000.

Οι πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη των παραπάνω παραμέτρων φαίνονται συνολικά στον Πίνακα 2-3.

Πίνακας 2-3. Συνθήκες κύκλων πειραμάτων για τη μελέτη της επίδρασης των συνθηκών αντίδρασης.

Πειραματικές Συνθήκες	
Ποσότητα της PEG (g_{PEG})	~70
Θερμοκρασία αντίδρασης ($^{\circ}C$)	80 – 110
Ταχύτητα ανάδευσης (rpm)	30 – 750
Χρόνος αντίδρασης (min)	3 – 45
Περιεχόμενη υγρασία της PEG (ppm)	700 – 11000
Συγκέντρωση καταλύτη (g_{cat}/g_{tot})	0.035% – 2.100%
Λόγος HMDI/PEG (mol/mol)	1.5
Λόγος PEG/Octanol (mol/mol)	1

2.2.3 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Προϊόντος

2.2.3.1 Υγρή χρωματογραφία διέλευσης μέσω πηκτής

Η υγρή χρωματογραφία αποκλεισμού μεγέθους και συγκεκριμένα η χρωματογραφία διέλευσης μέσω πηκτής (Gel Permeation Chromatography, GPC) είναι μια αναλυτική μέθοδος που χρησιμοποιείται συχνά για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους και της κατανομής των μοριακών βαρών πολυμερών μεγάλης αλυσίδας. Για τη μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται μη πολικοί διαλύτες ως κινητή φάση, ενώ η στατική φάση αποτελείται από υδρόφοβο υλικό πλήρωσης. Η αρχή λειτουργίας του διαχωρισμού στηρίζεται στη διέλευση της κινητής φάσης μέσω πορώδους πληρωτικού υλικού που επιτρέπει την διέλευση των μορίων μικρού μοριακού βάρους εντός των πόρων, ενώ τα μόρια μεγάλου μοριακού βάρους εκλούνται μαζί με την κινητή φάση εκτός των πόρων. Έτσι, μόρια μεγάλου μοριακού βάρους εκλούνται πρώτα, ακολουθούν μόρια μέσου μοριακού βάρους και, τέλος, τα μόρια μικρού μοριακού βάρους εξέρχονται από το δίκτυο των πόρων. Για την ακριβή ταυτοποίηση του μοριακού βάρους των συστατικών του δείγματος πραγματοποιείται βαθμονόμηση του οργάνου. Συγκεκριμένα, αναλύονται πρότυπα διαλύματα με παρόμοια σύσταση αυτής των αγνώστων δειγμάτων, από τα οποία προκύπτουν τέσσερις κορυφές, δύο για το μέγιστο και το ελάχιστο μοριακό βάρος που μπορεί να ανιχνευθεί και δύο ενδιάμεσες κορυφές που βρίσκονται εντός της περιοχής εκλεκτικής διέλευσης, όπου πραγματοποιείται κλασμάτωση.^{21,22} Για τη μελέτη των τροποποιημένων υδρόφοβων αιθοξυλιωμένων ουρεθανών χρησιμοποιείται ως πρότυπο το δείγμα από PEG μοριακού βάρους 8000 g/mol καθώς αυτή αποτελεί το κύριο συστατικό των τελικών σχηματιζόμενων ουρεθανών.

Το διάγραμμα που προκύπτει από την υγρή χρωματογραφία διέλευσης μέσω πηκτής αποτελείται από κορυφές των συστατικών που εκλούνται από το χρωματογράφο ως προς το χρόνο. Οι κορυφές εμφανίζονται ως γκαουσιανές ζώνες κατανομής, λόγω ύπαρξης ανάμειξης και διάχυσης των μορίων εντός των στηλών. Επιπλέον, εκτενείς ζώνες κατανομής εμφανίζονται και λόγω αλληλοεπικάλυψης των κορυφών μορίων με παραπλήσιο μοριακό βάρος, δηλαδή όταν η διαφορά τους είναι μικρότερη της τάξης του 10%.^{21,22} Μέσω της βαθμονόμησης μπορεί να πραγματοποιηθεί ποσοτικός προσδιορισμός της κατανομής μοριακού βάρους του άγνωστου δείγματος. Συγκεκριμένα, υπολογίζεται το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό \overline{Mn} και το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος \overline{Mw} που ορίζονται ως²³ :

$$\overline{Mn} = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i}{\sum_i N_i} = \sum_i n_i \cdot M_i$$

$$\overline{Mw} = \frac{\sum_i W_i \cdot M_i}{\sum_i W_i} = \sum_i w_i \cdot M_i$$

Όπου N_i και W_i ο αριθμός και το βάρος αντίστοιχα των μορίων με μοριακό βάρος M_i . Ως μοριακό βάρος των πολυμερών θα χρησιμοποιείται εφεξής το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό \overline{Mn} .

Για την μέτρηση του μοριακού βάρους τόσο της αρχικής PEG όσο και των παραγόμενων προϊόντων πραγματοποιείται διάλυση του δείγματος σε χλωροφόρμιο σε συγκέντρωση 3mg/mL.

2.2.3.2 Φασματομετρία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier

Η φασματομετρία υπέρυθρου αποτελεί μια φυσική μέθοδο ανάλυσης για τον προσδιορισμό και την κατανόηση της δομής των ενώσεων και ταυτοποίηση υγρών, στερεών ή αερίων ουσιών. Η υπέρυθρη περιοχή του φάσματος ακτινοβολίας περιλαμβάνει τις ακτινοβολίες με κυματαριθμό μεταξύ 10 και 12800 cm^{-1} και διακρίνεται σε εγγύς, μέση και άπω περιοχή του φάσματος. Η φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier χρησιμοποιείται για μελέτες στην περιοχή μέσης υπέρυθρης ακτινοβολίας με κυματαριθμό μεταξύ των 200 και 4000 cm^{-1} .²¹

Η υπέρυθρη ακτινοβολία λόγω της χαμηλής ενέργειάς της, όταν αλληλεπιδρά με την ύλη προκαλεί μεταπτώσεις των μοριακών κινήσεων. Οι μοριακές κινήσεις γύρω από τους δεσμούς ενός μορίου διακρίνονται σε περιστροφικές κινήσεις και σε δονήσεις έκτασης και κάμψης. Δηλαδή, η απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας οδηγεί σε μεταβολή της διπολικής ροπής του μορίου. Για το λόγο αυτό, η ένωση υπό μελέτη πρέπει να αποτελεί ένα πολικό μόριο και να παρουσιάζει σημαντική διπολική ροπή ώστε να αλληλεπιδράσει με το μαγνητικό πεδίο της υπέρυθρης ακτινοβολίας. Όταν το δίπολο δονείται ή περιστρέφεται, το πεδίο, που σχηματίζεται, αλληλεπιδρά με αυτό της υπέρυθρης ακτινοβολίας, και στη περίπτωση ταύτισης της συχνότητας δόνησης με τη συχνότητα ακτινοβολίας, η υπέρυθρη ακτινοβολία απορροφάται προκαλώντας μεταβολή του πλάτους της δόνησης.²¹

Η φασματομετρία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) αποτελεί μια μέθοδο μέτρησης της απορρόφησης υπέρυθρου, η οποία χρησιμοποιεί ένα συμβολόμετρο για τη δημιουργία μιας διάταξης παρεμβολών, δηλαδή ένα συμβολόγραμμα. Στη συνέχεια, ο ανιχνευτής μετράει τη διακύμανση της ενέργειας ως προς το χρόνο και τα δεδομένα που προκύπτουν επεξεργάζονται με το μετασχηματισμό Fourier, καταλήγοντας στο φάσμα απορρόφησης υπέρυθρου μέσω του οποίου προσδιορίζονται οι χαρακτηριστικές ομάδες της αναλυόμενης ένωσης. Βασικό πλεονέκτημα των φασματομέτρων υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier αποτελεί η δυνατότητα ταυτόχρονης μέτρησης όλων των σημείων του φάσματος, μειώνοντας το χρόνο ανάλυσης, προσφέροντας υψηλή διαχωριστική ικανότητα και περιορίζοντας το «θόρυβο».²¹

Στην παρούσα μελέτη η ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με σχηματισμό ταμπλετών, στις οποίες σταγόνες διαλυμένου δείγματος αναμειγνύονται με σκόνη KBr, η οποία έχει ξηραθεί σε υψηλές θερμοκρασίες.

2.2.3.3 Ρεόμετρο

Ο χαρακτηρισμός της ρεολογικής συμπεριφοράς του προϊόντος πραγματοποιείται μέσω ρεομέτρου. Συγκεκριμένα, το δείγμα τοποθετείται πάνω σε μια ακίνητη πλάκα, ενώ καλύπτεται από μια πλάκα κινούμενη περιστροφικά. Στην επιφάνεια του δείγματος ενεργεί συνεχώς αυξανόμενος ρυθμός διάτμησης και μετριέται η αντίσταση του δείγματος στην αλλαγή της μορφής του, δηλαδή μετριέται το ιξώδες του δείγματος.²⁴ Για τη μέτρηση του ιξώδους το στερεό προϊόν διαλύεται σε νερό με συγκέντρωση 15% κατά βάρος. Η θερμοκρασία κατά τη μέτρηση διατηρείται σταθερή στους 25°C. Μεταξύ διαδοχικών μετρήσεων, δηλαδή για κάθε μεταβολή του ρυθμού διάτμησης που ενεργεί στο δείγμα, μεσολαβεί ένα χρονικό διάστημα 2 λεπτών, ώστε να επιτευχθεί ισορροπία και η μέτρηση του ιξώδους να θεωρείται αξιόπιστη.

Η διατμητική τάση (τ) ενεργεί εφαπτομενικά στο δείγμα στη διεπιφάνεια που συνδέει το δείγμα με την περιστρεφόμενη πλάκα και προκαλεί τη ροή του επιφανειακού στρώματος του δείγματος. Στην διεπιφάνεια που συνδέει το δείγμα με την ακίνητη πλάκα δεν υπάρχει ροή και η ταχύτητα περιστροφής του δείγματος είναι μηδενική. Η διατμητική τάση λοιπόν στην πάνω επιφάνεια προκαλεί γωνιακή παραμόρφωση του δείγματος, ενώ σχηματίζεται μια βαθμίδα ταχυτήτων μεταξύ των δύο πλακών που έρχονται σε επαφή με το δείγμα, η οποία αυξάνεται με αύξηση της διατμητικής τάσης. Η βαθμίδα ταχυτήτων ($\frac{dv}{dz}$) αποτελεί το ρυθμό διάτμησης ($\dot{\gamma}$) ο οποίος συνδέεται με το ιξώδες (η) μέσω της σχέσης^{24,25} :

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} = \eta \cdot \frac{dv}{dz}$$

Η μέτρηση του ιξώδους που λαμβάνεται ως αποτέλεσμα των δοκιμών σε απόλυτες φυσικές μονάδες ορίζεται ως απόλυτη ρεομετρία. Η σημασία της μέτρησης του ιξώδους μέσω της απόλυτης ρεομετρίας έγκειται στην ανεξαρτησία του αποτελέσματος από το συγκεκριμένο τύπο ή τη μορφή του ρεομέτρου. Η ανεξαρτησία αυτή των αποτελεσμάτων είναι καθοριστικής σημασίας για τον προσδιορισμό των ρεολογικών ιδιοτήτων μη νευτώνιων ρευστών, όπως είναι τα ψευδοπλαστικά που αναλύονται στην παρούσα μελέτη.²⁵

3. Αποτελέσματα – Συγκρίσεις

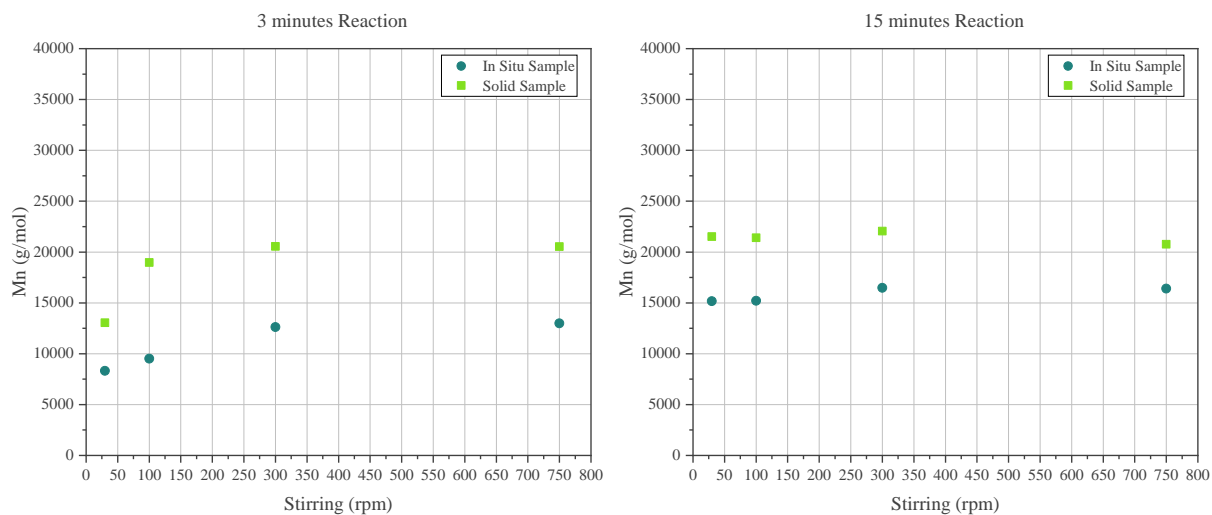
3.1 Διαδικασία Δειγματοληψίας

Για την μέτρηση του μοριακού βάρους τόσο της αρχικής PEG όσο και των παραγόμενων προϊόντων γίνεται διάλυση του δείγματος σε χλωροφόρμιο σε συγκέντρωση 3mg/mL. Μετά το πέρας του καθορισμένου χρόνου αντίδρασης λαμβάνεται δείγμα για τη μέτρηση του μέσου μοριακού βάρους του πολυμερούς HEUR που παράχθηκε. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε με δύο τρόπους. Στην πρώτη περίπτωση, το ρευστό, ιξώδες δείγμα διαλύεται απευθείας σε συγκεκριμένη ποσότητα χλωροφορμίου και αραιώνεται κατάλληλα για την μέτρηση του μέσου μοριακού βάρους μέσω του GPC. Αυτός ο τρόπος δειγματοληψίας θα καλείται στο εξής «in situ». Στη δεύτερη περίπτωση, το ρευστό, ιξώδες δείγμα αφήνεται να στερεοποιηθεί σε επίπεδη επιφάνεια και στη συνέχεια διαλύεται συγκεκριμένη ποσότητα στερεού δείγματος για την μέτρηση του μέσου μοριακού βάρους μέσω του GPC. Ο δεύτερος τρόπος δειγματοληψίας θα καλείται στο εξής «solid sample».

Ακολουθούν τα αποτελέσματα του μοριακού βάρους για τα ίδια πειράματα με τους δύο διαφορετικούς τρόπους δειγματοληψίας. Συγκεκριμένα, στη μελέτη που έγινε για την επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης στον πολυμερισμό, πραγματοποιήθηκε και ανάλυση της διαδικασίας της δειγματοληψίας σε χρόνους αντίδρασης 3 λεπτά και 15 λεπτά. Αναλυτικά τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-1 και στα Διαγράμματα 3-1.

Πίνακας 3-1. Αποτελέσματα του μέσου μοριακού βάρους του πολυμερούς ως προς τον τρόπο δειγματοληψίας για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης.

	<i>In Situ</i>		<i>Solid Sample</i>	
	<i>3 minutes</i>	<i>15 minutes</i>	<i>3 minutes</i>	<i>15 minutes</i>
<i>30 rpm</i>	8326	15159	13047	21521
<i>100 rpm</i>	9510	15212	18976	21397
<i>300 rpm</i>	12615	16483	20546	22052
<i>750 rpm</i>	12993	16406	20535	20769



Διάγραμμα 3-1. Διαγράμματα του μέσου μοριακού βάρους του προϊόντος όπως μετρήθηκαν για *in situ* και *solid sample* διαδικασίες δειγματοληψίας.

Τα Διαγράμματα 3-1 φανερώνουν τη διαφορά στο μέσο μοριακό βάρος για τους δύο τρόπους δειγματοληψίας. Γενικότερα, η μεγάλη δραστηριότητα του ισοκυανίου τόσο ως προς τα αντιδρώντα όσο και ως προς την υγρασία της ατμόσφαιρας συμβάλει στο σχηματισμό δεσμών κατά τη στερεοποίηση του δείγματος, γεγονός που υποβοηθάται από την υψηλή αρχική θερμοκρασία του δείγματος. Επομένως, ο τρόπος δειγματοληψίας «*in situ*» θεωρείται ο πλέον κατάλληλος για την ακριβή μέτρηση του μέσου μοριακού βάρους του προϊόντος για τον καθορισμένο χρόνο αντίδρασης.

3.2 Απόκριση της Ροπής ως προς το Μέσο Μοριακό Βάρος

Η μέτρηση της ροπής λόγω της ανάδευσης του αντιδρώντος μείγματος αποτελεί μια ισχυρή ένδειξη της αντίστασης του μείγματος στη ροή, δηλαδή του ιξώδους του μείγματος. Αξιοποιώντας αισθητήρες πάνω στον αναδευτήρα, ο οποίος έχει σχεδιαστεί για να δημιουργεί τυρβώδη ροή και μεγάλους ρυθμούς διάτμησης για καλύτερη ανάμειξη, καταγράφεται η αντίσταση του μείγματος, δηλαδή η ροπή που οφείλεται στην αντίδραση, ως προς το χρόνο αντίδρασης. Τα δεδομένα της ρεολογικής συμπεριφοράς που προκύπτουν από τη μέτρηση της ροπής στοχεύουν στη μελέτη της έναρξης και της πορείας της αντίδρασης και λειτουργούν ως επιπλέον μελέτη σε σχέση με τα δεδομένα του ρεομέτρου.²⁵

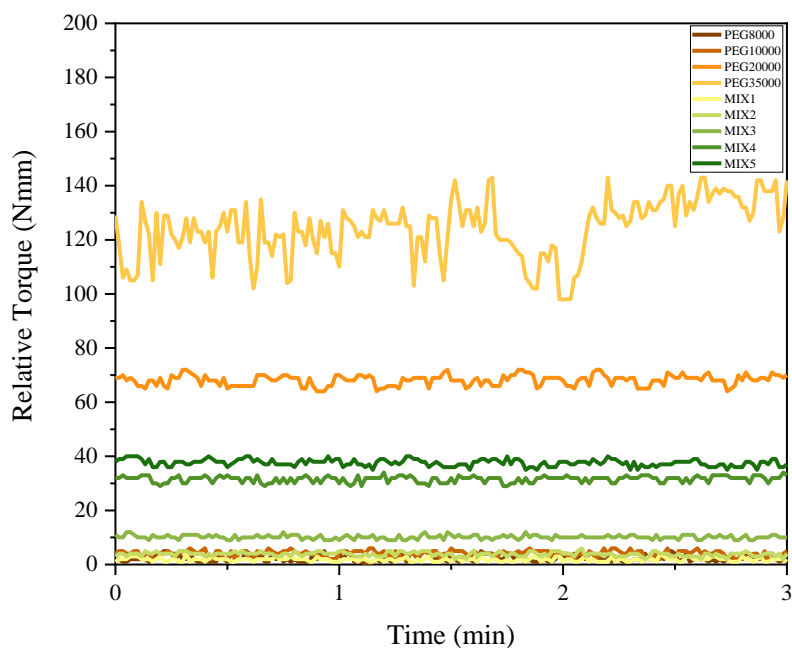
Αρχικά, μελετήθηκε η συμπεριφορά της μετρούμενης ροπής για μείγματα με γνωστό μοριακό βάρος ώστε να αξιολογηθεί η σχετική αύξηση της ροπής κατά το σχηματισμό πολυμερών υψηλότερου μοριακού βάρους. Από τη μέτρηση της ροπής σε θερμοκρασία 80°C και με ταχύτητα ανάδευσης 100rpm, λαμβάνεται μια ποιοτική ένδειξη της σχετικής αύξησης του ιξώδους κατά την πορεία της αντίδρασης.

Τα δείγματα στα οποία πραγματοποιείται η σύγκριση της ροπής προέκυψαν μέσω των μετρήσεων του μέσου μοριακού βάρους των πολυμερών HEUR που παράγονται στις ίδιες συνθήκες, για αυτό και δεν ξεπερνούν την τιμή μέσου μοριακού βάρους 35000 g/mol. Χρησιμοποιήθηκε λοιπόν PEG με μοριακό βάρος 8000 g/mol, 10000 g/mol, 20000 g/mol και 35000 g/mol. Η μέτρηση της ροπής αρχικά έγινε για δείγματα που αποτελούνται εξ ολοκλήρου από κάθε μία από τις PEG διαφορετικού μοριακού βάρους, ενώ στη συνέχεια μετρήθηκαν και μείγματα των PEG με ποσοστά κατά βάρος που ανταποκρίνονται στα παραγόμενα πολυμερή όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις GPC. Τα μείγματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-2.

Πίνακας 3-2. Μείγματα για μέτρηση της ροπής που προσομοιώνουν διάφορες φάσεις της αντίδρασης.

	<i>MIX1</i>	<i>MIX2</i>	<i>MIX3</i>	<i>MIX4</i>	<i>MIX5</i>
<i>PEG 8000</i>	80%	80%	60%	25%	15%
<i>PEG 10000</i>	—	—	—	25%	—
<i>PEG 20000</i>	20%	10%	20%	25%	85%
<i>PEG 35000</i>	—	10%	20%	25%	—

Ακολουθεί το διάγραμμα που προέκυψε από τις μετρήσεις της ροπής για τις PEG διαφορετικού μοριακού βάρους και για τα μείγματα αυτών όπως περιγράφονται παραπάνω.



Διάγραμμα 3-2. Διάγραμμα της ροπής ως προς το χρόνο για δείγματα με γνωστό μοριακό βάρος.

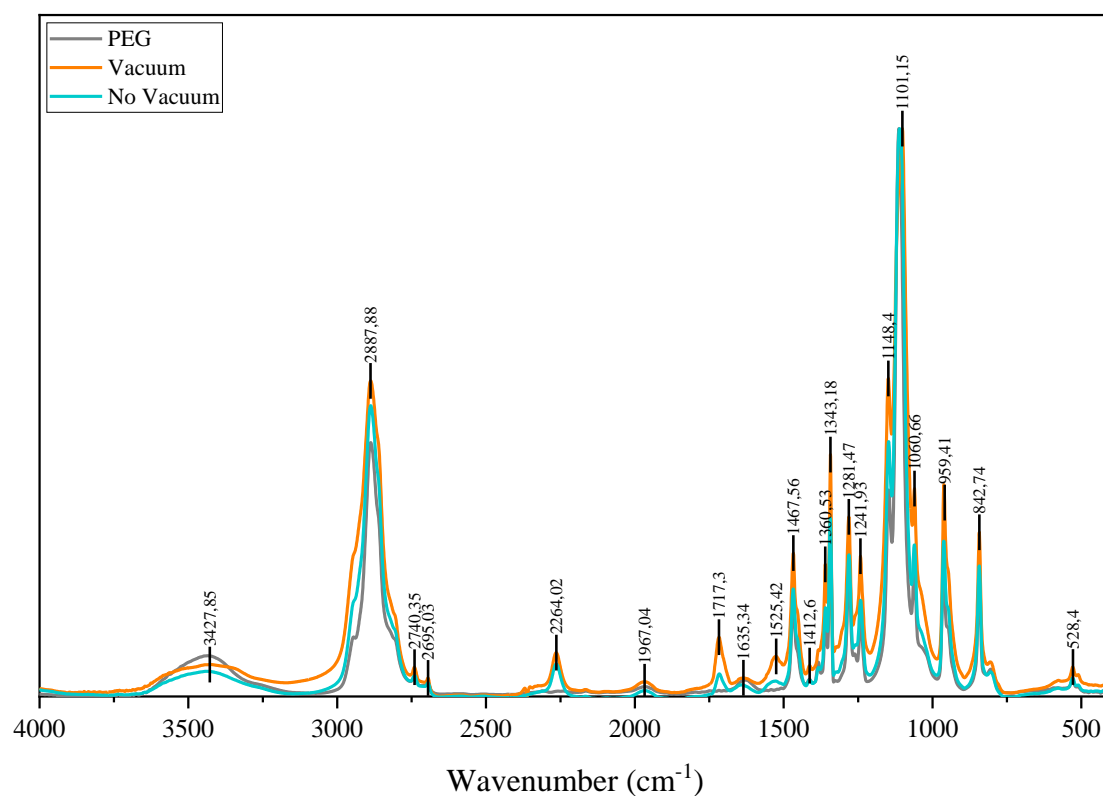
Το Διάγραμμα 3-2 παρουσιάζει τις μετρήσεις της ροπής ως προς το χρόνο για μείγματα PEG με διαφορετικό μοριακό βάρος. Αφού το πολυμερές HEUR αποτελείται στο μεγαλύτερο ποσοστό του κατά βάρος από PEG, γίνεται η υπόθεση ότι τα αποτελέσματα αυτά ανταποκρίνονται στα αντίστοιχα αποτελέσματα του πολυμερούς.

Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 3-2, η ροπή δε διαφοροποιείται για μοριακά βάρη 8000 και 10000 g/mol, ενώ και για τα μείγματα MIX1 και MIX2 η διαφοροποίηση με την PEG 8000 g/mol είναι αμελητέα. Δηλαδή, όταν ο πολυμερισμός έχει προχωρήσει μέχρι μέσο μοριακό βάρος 10000 g/mol δεν αναμένεται να φανεί διαφορά στη ροπή. Απουσία αύξησης της ροπής αναμένεται ότι θα υπάρχει και στην περίπτωση που το ποσοστό κατά βάρος των πολυμερών με μέσο μοριακό βάρος μεγαλύτερο των 20000 g/mol θα είναι μικρότερο ή ίσο του 20%. Μικρή αύξηση της ροπής αναμένεται να εμφανιστεί σε ποσοστό 40% κατά βάρος των πολυμερών μέσου μοριακού βάρους μεγαλύτερο των 20000 g/mol. Τέλος, υψηλότερη αύξηση οφείλεται στην κατανάλωση της PEG 8000 g/mol μέχρι να έχει ποσοστό 25% και ακόμη υψηλότερη για κατανάλωση του μονομερούς της PEG μέχρι ποσοστό 15% κατά βάρος.

Η μετρούμενη ροπή για μοριακό βάρος 20000 g/mol και 35000 g/mol είναι σημαντικά υψηλότερη. Ωστόσο, η κατανάλωση της PEG κατά τον πολυμερισμό δεν έχει μετρηθεί μέχρι ποσοστό μικρότερο του 15% κατά βάρος για αντιδράσεις πολυμερισμού ενός σταδίου. Επομένως, η ύπαρξη PEG που δεν έχει αντιδράσει εντός του αντιδρώντος μείγματος καθορίζει σημαντικά την αντίσταση στην κίνησή του, με αποτέλεσμα η μέθοδος μέτρησης της ροπής να θεωρείται ιδιαίτερα χρήσιμη για την παρακολούθηση της εξέλιξης της αντίδρασης.

3.3 Φάσμα Υπέρυθρου με Μετασχηματισμό Fourier

Η ανάλυση υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) των πολυμερών HEUR που πραγματοποιήθηκε επιβεβαίωσε την ύπαρξη των αναμενόμενων χαρακτηριστικών ομάδων. Συγκεκριμένα, αναλύθηκαν δείγματα καθαρού μονομερούς PEG, πολυμερούς HEUR με χαμηλό ποσοστό αρχικής υγρασίας της PEG και πολυμερούς HEUR με υψηλό ποσοστό αρχικής υγρασίας της PEG. Η ανάλυση αυτή πραγματοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό των παραγόμενων ουρεθανών ως προς την αρχική PEG, αλλά και τη σύγκριση του πολυμερούς που περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό ουρίας. Στο Διάγραμμα 3-3 παρουσιάζεται το φάσμα όπως προέκυψε από την ανάλυση FTIR των τριών δειγμάτων. Τα φάσματα των τριών δειγμάτων έχουν κανονικοποιηθεί ως προς την υψηλότερη κορυφή τους σε κυματαριθμό 1101 cm^{-1} , ώστε να είναι συγκρίσιμα μεταξύ τους.

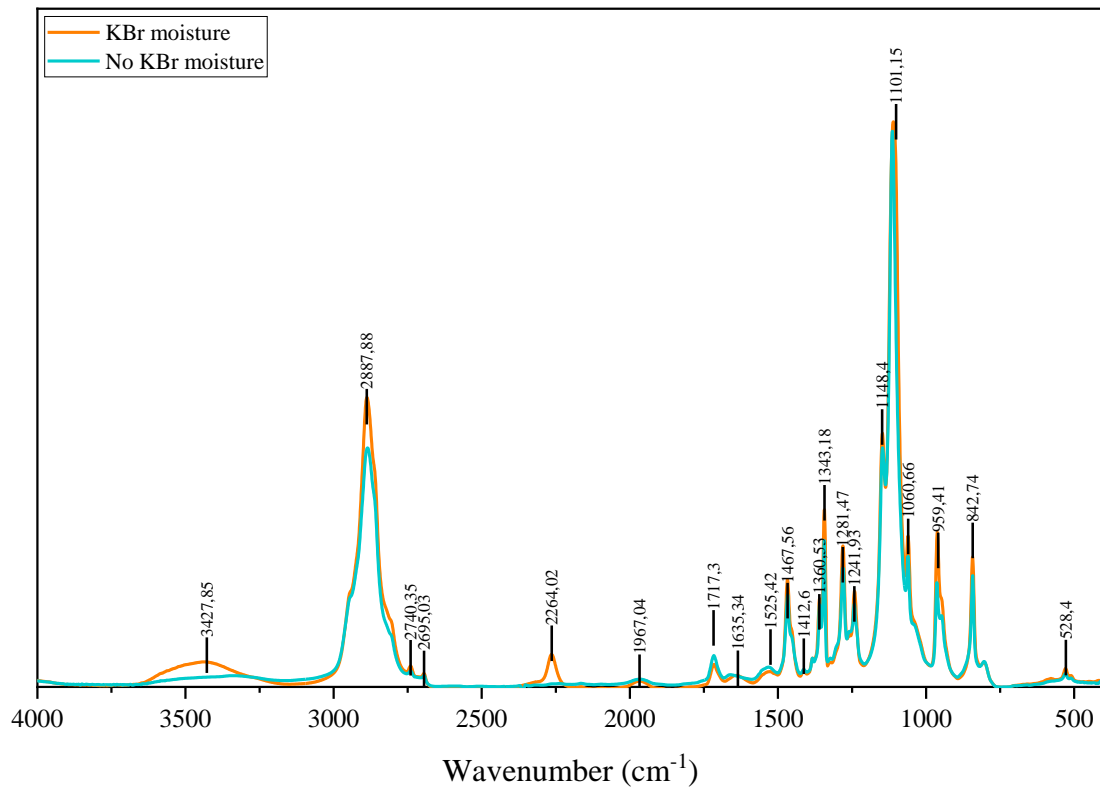


Διάγραμμα 3-3. Φάσμα FTIR για δείγματα καθαρής PEG, πολυμερούς HEUR που παράχθηκε με χαμηλή υγρασία και πολυμερούς HEUR που παράχθηκε με υψηλή υγρασία.

Στο Διάγραμμα 3-3 έχουν επισημανθεί οι χαρακτηριστικές ομάδες που εμφανίζονται ως κορυφές στο φάσμα FTIR. Ειδικότερα, και στα τρία δείγματα εμφανίζεται η επαναλαμβανόμενη περιοχή της PEG (για κυματαριθμούς από 770 έως 1500 cm^{-1}). Η χαρακτηριστική κορυφή του ισοκυανίου ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$) (για κυματαριθμό στα 2270 cm^{-1}) υπάρχει στα δείγματα των παραγόμενων ουρεθανών, φανερώνοντας το

ισοκυάνιο που δεν αντέδρασε για αυτό και είναι αρκετά χαμηλή, ενώ απουσιάζει από το φάσμα της καθαρής PEG. Αντίστοιχα, αποκλειστικά στα φάσματα των δειγμάτων του παραγόμενου πολυμερούς εμφανίζονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στους δεσμούς κάμψης της ουρεθάνης στο δεσμό N–H (για κυματαριθμό στα 1510 cm^{-1}) και διάστασης της ουρεθάνης στο δεσμό C=O (για κυματαριθμό στα 1740 cm^{-1}). Οι κορυφές αυτές επιβεβαιώνουν το σχηματισμό ουρεθανικού δεσμού στο παραγόμενο πολυμερές, ενώ είναι ελάχιστα εντονότερες στο δείγμα με χαμηλή υγρασία, γεγονός που καταδεικνύει τον αποτελεσματικότερο πολυμερισμό. Η κορυφή της έκτασης του δεσμού N–H (για κυματαριθμό στα 3420 cm^{-1}) εμφανίζεται και στα τρία φάσματα και αποδίδεται στον ουρεθανικό δεσμό, στην ουρία, αλλά και στο σχηματισμό αμίνης. Οι κορυφές έκτασης των χαρακτηριστικών ομάδων CH₂ και CH₃ (για κυματαριθμούς από 2800 έως 3000 cm^{-1}), που οφείλονται στην PEG, είναι, επίσης, παρούσες στο φάσμα και των τριών δειγμάτων. Τέλος, η κορυφή της έκτασης του δεσμού C–N (για κυματαριθμούς από 1260 έως 1340 cm^{-1}) εμφανίζεται επίσης και στα τρία φάσματα.²⁶ Παρόλο που εμφανίζονται οι αναμενόμενες κορυφές που επιβεβαιώνουν το σχηματισμό ουρεθανικών δεσμών, δεν εντοπίζονται ποιοτικές διαφορές στους χημικούς δεσμούς των πολυμερών HEUR που παράγονται με διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης.

Η ύπαρξη κορυφών για κυματαριθμό 3420 cm^{-1} και 1640 cm^{-1} επιβεβαιώνει την ύπαρξη αμινών και ουρίας εντός των πολυμερών. Παρόλα αυτά, η κορυφή της ουρίας καλύπτεται από την κορυφή της υγρασίας του KBr, που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των ταμπλετών, και δεν μπορεί να θεωρηθεί αξιόπιστη η ταυτοποίησή της. Στην περίπτωση που χρησιμοποιηθεί θέρμανση για την απομάκρυνση της υγρασίας του KBr από την ταμπλέτα, εξαφανίζεται η κορυφή του ισοκυανίου στα 2270 cm^{-1} , όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 3-4, που ακολουθεί. Δηλαδή, σε συνθήκες απομάκρυνσης της υγρασίας αντιδρά το ισοκυάνιο, καθιστώντας το φάσμα που προκύπτει αναξιόπιστο ως προς το χαρακτηρισμό του πολυμερούς που παράχθηκε.



Διάγραμμα 3-4. Φάσμα FTIR για δείγματα πολυμερούς HEUR που παράχθηκε με υψηλή περιεκτικότητα υγρασίας ως προς την αφυδάτωση της ταμπλέτας από KBr .

3.4 Μελέτη Παραμέτρων

Βασικός στόχος της παρούσας ανάλυσης είναι η μελέτη της επίδρασης των συνθηκών της αντίδρασης στο μοριακό βάρος τροποποιημένων υδρόφοβων αιθοξυλιωμένων ουρεθανών, χωρίς τη χρήση διαλυτών. Οι βασικές παράμετροι που αναλύονται είναι :

- η περιεχόμενη υγρασία στην PEG,
- η θερμοκρασία της αντίδρασης,
- η ταχύτητα ανάδευσης του αντιδρώντος μείγματος και
- η συγκέντρωση του καταλύτη.

Η ανάλυση αυτών των παραμέτρων θα οδηγήσει στην καλύτερη κατανόηση του τρόπου με τον οποίο οι παράμετροι επηρεάζουν τη διεργασία και στην εξαγωγή συμπερασμάτων για τις συνθήκες πραγματοποίησης της αντίδρασης, ώστε το προϊόν να έχει τις επιθυμητές ιδιότητες και τα βέλτιστα χαρακτηριστικά.

Τα πειράματα για την παραμετρική μελέτη πραγματοποιήθηκαν με αντίδραση ενός σταδίου. Δηλαδή, η προσθήκη του δισוקτανίου και της οκτανόλης είναι ταυτόχρονη και πραγματοποιείται λίγο πριν την έναρξη της ανάδευσης και της χρονομέτρησης της αντίδρασης.

3.4.1 Περιεκτικότητα υγρασίας της PEG

Η PEG που χρησιμοποιείται ως μονομερές για την αντίδραση πολυμερισμού προς σχηματισμό HEUR, βρίσκεται σε στερεή κατάσταση και περιέχει ένα ποσοστό υγρασίας, το οποίο ανάλογα με τις συνθήκες παραγωγής και αποθήκευσής της μπορεί να είναι αρκετά υψηλό. Η παρουσία υγρασίας εντός του αντιδρώντος μείγματος οδηγεί στην αντίδραση του HMDI με το νερό προς σχηματισμό αμινών και στη συνέχεια ουρίας και CO₂, όπως φαίνεται στις Αντιδράσεις 2 και 3. Έτσι, καταναλώνεται ποσότητα του δισοκυανίου σε παράπλευρες αντιδράσεις και δεν είναι διαθέσιμο για το σχηματισμό ουρεθανικών δεσμών.

Παράλληλα, η ύπαρξη αμινών στο αντιδρών μείγμα, ως αποτέλεσμα της αντίδρασης των ισοκυανικών ομάδων με το νερό, δύναται να προκαλέσει την αντίδραση των ακραίων ισοκυανικών ομάδων της αλυσίδας με τις αμίνες αντί με την οκτανόλη. Συνεπώς, η ρεολογική συμπεριφορά του πολυμερούς HEUR που παράγεται είναι διαφορετική από αυτή που αποδίδει η οκτανόλη, η οποία αποτελεί το βασικό συστατικό που προσδίδει στο πολυμερές τις απαραίτητες ρεολογικές ιδιότητες λόγω του έντονα υδρόφοβου χαρακτήρα της αλειφατικής αλυσίδας της. Παρόλα αυτά, πλήρης απουσία υγρασίας είναι ανέφικτη, ενώ η αφυδάτωση της PEG σε επίπεδα υγρασίας κάτω των 600 ppm απαιτεί την πολυώρη θερμική καταπόνηση της, που μπορεί να οδηγήσει στην οξείδωση του μονομερούς και την απώλεια της αρχικής του δραστηριότητας.

Παρόλο που, στη βιβλιογραφία επισημαίνεται η σημαντικότητα της αφυδάτωσης της PEG από πολυάριθμες μελέτες, σε καμία από αυτές δεν εντοπίζεται η ποσοτική συσχέτιση του παραγόμενου μοριακού βάρους του πολυμερούς HEUR με την αρχική περιεχόμενη υγρασία της PEG. Για το λόγο αυτό, κρίθηκε ενδιαφέρουσα η μελέτη της εξάρτησης του παραγόμενου μοριακού βάρους του πολυμερούς HEUR από την αρχική υγρασία της PEG.

Για την ανάλυση της επίδρασης της υγρασίας, πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων με τιμές για την περιεχόμενη υγρασία της PEG 700ppm, 1000ppm, 2000ppm, 3000ppm, 6000ppm και 11000ppm. Η επιλογή των τιμών αυτών έγινε καθώς τα 700ppm είναι το ελάχιστο όριο υγρασίας στο οποίο πραγματοποιήθηκαν πειράματα, τα 1000ppm είναι το μέγιστο όριο υγρασίας στο οποίο πραγματοποιήθηκαν πειράματα, τα 2000ppm αντιστοιχούν στην αρχική υγρασία της PEG8000 Clariant, τα 3000ppm στην αρχική υγρασία της PEG8000 Fisher, τα 6000ppm στην αρχική υγρασία της PEG8000 ACROS και τα 11000ppm είναι μια μέγιστη τιμή που επιλέχθηκε για την αξιολόγηση του ανώτατου ορίου υγρασίας. Οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων καταγράφονται στον Πίνακα 3-3.

Πίνακας 3-3. Πειραματικές συνθήκες για τη σειρά πειραμάτων προς μελέτη της επίδρασης της περιεκτικότητας σε υγρασία.

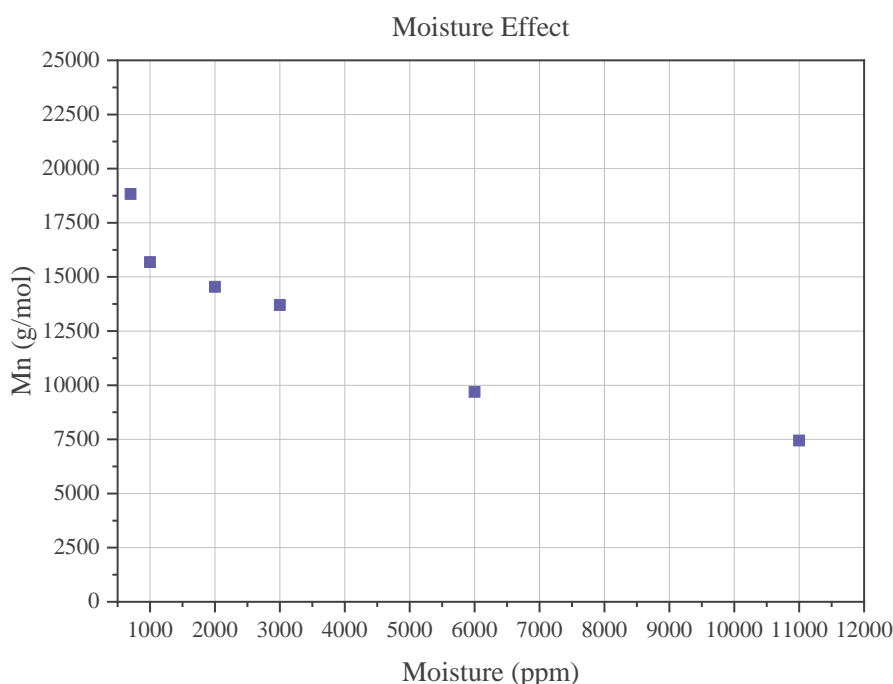
Συνθήκες Αντίδρασης	Σειρά Πειραμάτων Υγρασίας
Θερμοκρασία αντίδρασης (°C)	80°C
Ταχύτητα ανάδευσης (rpm)	100
Χρόνος αντίδρασης (min)	45
Συγκέντρωση καταλύτη (g_{cat}/g_{tot})	0.035%
HMDI/PEG (mol/mol)	1.5
PEG/Octanol (mol/mol)	1

Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής ως προς το μέσο κατά αριθμό μοριακό βάρος, \overline{M}_n , και για το μέσο κατά βάρος μοριακό βάρος, \overline{M}_w , προκύπτουν από την ανάλυση μέσω GPC και αποτυπώνονται στον Πίνακα 3-4.

Πίνακας 3-4. Αποτελέσματα του μοριακού βάρους του προϊόντος για διαφορετικές τιμές υγρασίας της PEG.

Υγρασία PEG	\overline{M}_n	\overline{M}_w
700 ppm	18827	31003
1000 ppm	15682	22410
2000 ppm	14542	21052
3000 ppm	13701	19995
6000 ppm	9691	11944
11000 ppm	7443	8059

Ακολουθούν τα διαγράμματα του μοριακού βάρους ως προς το περιεχόμενο υγρασίας της PEG.



Διάγραμμα 3-5. Διάγραμμα του μοριακού βάρους του προϊόντος για διαφορετικές τιμές υγρασίας της PEG.

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 3-5, όσο αυξάνεται η περιεχόμενη υγρασία της PEG, μειώνεται το μέσο μοριακό βάρος του παραγόμενου πολυμερούς. Υψηλότερες τιμές μοριακού βάρους επιτυγχάνονται για 700ppm ~ 19.000 g/mol, ενώ για τιμές υγρασίας από 1000ppm έως 3000ppm το μοριακό βάρος κυμαίνεται από 16.000 g/mol έως 13.000 g/mol. Για τιμές υγρασίας μεγαλύτερες των 6000ppm, δεν παρατηρείται έναρξη του πολυμερισμού, αφού το μοριακό βάρος του προϊόντος ταυτίζεται με αυτό της αρχικής PEG. Το γεγονός αυτό πιθανώς οφείλεται στην πλήρη κατανάλωση του HMDI στην αντίδραση του με το νερό προς σχηματισμό ουρίας. Συγκεκριμένα, για υγρασία 2000ppm, με PEG μοριακού βάρους 8000 g/mol και μοριακό λόγο HMDI προς PEG 1.5, ο μοριακός λόγος του νερού προς το HMDI, είναι :

$$\frac{n_{H_2O}}{n_{HMDI}} = (ppm_{υγρασίας}) \frac{10^{-6}}{\left(\frac{n_{HMDI}}{n_{PEG}}\right)} \cdot \frac{Mr_{PEG}}{Mr_{H_2O}} = 60 \%$$

Το HMDI και το νερό αντιδρούν με στοιχειομετρία 1:1. Επομένως, αν αντιδράσει όλο το περιεχόμενο νερό με το διαθέσιμο HMDI, τότε η ποσότητα δισοκυανίου, που θα παραμείνει για την εξέλιξη του πολυμερισμού, θα είναι μόλις το 40% της προστιθέμενης ποσότητας. Αντίθετα, όταν η περιεχόμενη υγρασία της PEG είναι 700ppm ο μοριακός λόγος του νερού προς το HMDI είναι χαμηλότερος, σε επίπεδο περίπου 20%.

3.4.2 Θερμοκρασία αντίδρασης

Η θερμοκρασία αποτελεί μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους κατά τη μελέτη πραγματοποίησης μιας αντίδρασης. Η υψηλή θερμοκρασία συνεπάγεται μεγαλύτερες τιμές της σταθεράς της αντίδρασης, αυξάνοντας το ρυθμό αντίδρασης. Στη συγκεκριμένη μελέτη, η θερμοκρασία πρέπει να βρίσκεται σε εύρος μεταξύ των 65 – 70 °C, όπου η PEG διατηρείται σε ρευστή κατάσταση, και των 120 °C, όπου η PEG αρχίζει να οξειδώνεται. Η οξείδωση του μονομερούς δεν είναι επιθυμητή καθώς περιορίζει το σχηματισμό ουρεθανικών δεσμών και υποβαθμίζει το τελικό προϊόν.

Για τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας διεξαγωγής της αντίδρασης πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές πειραμάτων με χρόνους αντίδρασης 5, 15 και 45 λεπτά όπου εξετάζονται οι τιμές θερμοκρασίας 80°C, 90°C και 110°C. Οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-5.

Πίνακας 3-5. Πειραματικές συνθήκες για τις σειρές πειραμάτων προς μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας.

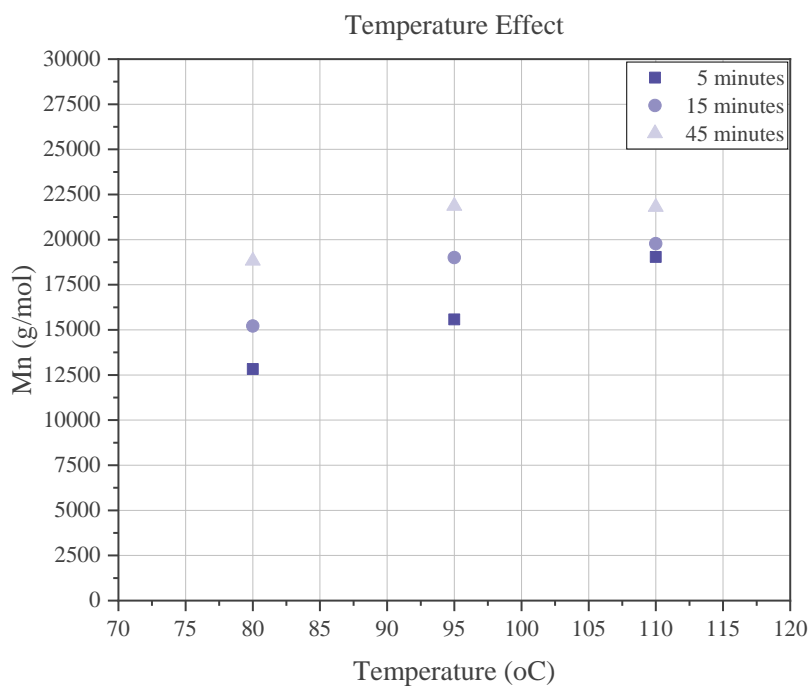
Συνθήκες Αντίδρασης	Σειρά 1	Σειρά 2	Σειρά 3
Ταχύτητα ανάδευσης (rpm)	100	100	100
Χρόνος αντίδρασης (min)	5	15	45
Περιεχόμενη υγρασία (ppm)	~700	~700	~700
Συγκέντρωση καταλύτη (g_{cat}/g_{tot})	0.035%	0.035%	0.035%
HMDI/PEG (mol/mol)	1.5	1.5	1.5
PEG/Octanol (mol/mol)	1	1	1

Η μελέτη της παραμέτρου της θερμοκρασίας αντίδρασης εξετάζεται, μέσω του μέσου μοριακού βάρους του προϊόντος για τις τρεις σειρές πειραμάτων. Η επιλογή διαφορετικών χρόνων αντίδρασης γίνεται, ώστε να φανερωθεί η επίδραση της θερμοκρασίας στην πορεία του πολυμερισμού. Τα αποτελέσματα για το μέσο κατά αριθμό μοριακό βάρος, \overline{M}_n , και για το μέσο κατά βάρος μοριακό βάρος, \overline{M}_w , προκύπτουν από την ανάλυση μέσω GPC. Για κάθε τιμή της θερμοκρασίας πραγματοποιούνται αναλύσεις υγρής χρωματογραφίας με «in situ» δειγματοληψία. Τα αποτελέσματα του μέσου μοριακού βάρους παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-6.

Πίνακας 3-6. Αποτελέσματα του μοριακού βάρους του προϊόντος σε διαφορετική θερμοκρασία αντίδρασης.

Θερμοκρασία Αντίδρασης	\overline{Mn}	\overline{Mw}
<i>5 minutes</i>		
80 °C	12826	20529
95 °C	15573	22935
110 °C	19036	30496
<i>15 minutes</i>		
80 °C	15212	22040
95 °C	19006	30621
110 °C	19774	32035
<i>45 minutes</i>		
80 °C	18827	31003
95 °C	21862	31813
110 °C	21808	35629

Η μελέτη του μοριακού βάρους του προϊόντος επικεντρώνεται στη μελέτη του μέσου κατά αριθμό μοριακού βάρους, καθώς η κατανομή μοριακών βαρών του πολυμερούς εκπροσωπείται καλύτερα από το συγκεκριμένο υπολογισμό. Ακολουθεί το αντίστοιχο διάγραμμα για τα αποτελέσματα του μοριακού βάρους για διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης.



Διάγραμμα 3-6. Διάγραμμα του μοριακού βάρους του προϊόντος σε διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης.

Το Διάγραμμα 3-6 παρουσιάζει το μέσο μοριακό βάρος του προϊόντος για θερμοκρασίες 80°C, 95°C και 110°C για χρόνους αντίδρασης 5, 15 και 45 λεπτά. Σύμφωνα με το διάγραμμα οι τιμές του μέσου μοριακού βάρους του πολυμερούς HEUR αυξάνονται όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία πραγματοποίησης της αντίδρασης. Η αύξηση της θερμοκρασίας δρα θετικά για το σχηματισμό ουρεθανικών δεσμών, αφού αυξάνει την σταθερά της αντίδρασης. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα του μέσου μοριακού βάρους για όλους τους χρόνους αντίδρασης. Επομένως, οι βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης περιλαμβάνουν την επιλογή της υψηλότερης δυνατής θερμοκρασίας, όπου αποφεύγεται η οξείδωση της PEG.

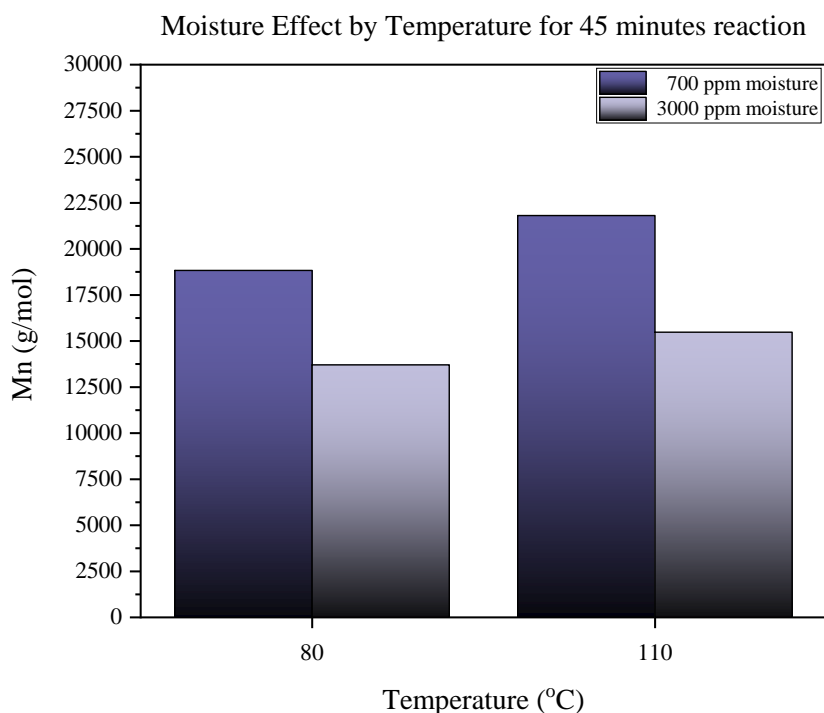
Παράλληλα, το Διάγραμμα 3-6 φανερώνει και τη μεταβατική συμπεριφορά του μέσου μοριακού βάρους του παραγόμενου πολυμερούς HEUR για διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης. Συγκεκριμένα, για τη χαμηλότερη θερμοκρασία 80 °C εμφανίζεται σημαντική αύξηση στο μέσο μοριακό βάρος του προϊόντος για μεγαλύτερους χρόνους αντίδρασης. Αντίθετα, για την υψηλότερη θερμοκρασία 110 °C οι τιμές του μέσου μοριακού βάρους είναι κοντινές. Το γεγονός αυτό φανερώνει την ταχύτερη πραγματοποίηση της αντίδρασης σε υψηλότερες θερμοκρασίες, αφού το πολυμερές αποκτά μεγάλο μοριακό βάρος αλυσίδας ήδη από τα πρώτα 5 λεπτά. Από την άλλη, για τη χαμηλότερη θερμοκρασία το μοριακό βάρος στα 15 λεπτά πλησιάζει την τιμή αυτού στα 5 λεπτά, που φανερώνει μικρότερο ρυθμό αντίδρασης σε σχέση με τη θερμοκρασία των 95 °C, όπου το μοριακό βάρος στα 15 λεπτά έχει ενδιάμεση τιμή άρα εμφανίζει αυξημένο ρυθμό αντίδρασης σχηματισμού ουρεθανικών δεσμών. Δηλαδή, αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται μεγαλύτερο βαθμό πολυμερισμού σε μικρότερους χρόνους αντίδρασης. Τέλος, για θερμοκρασίες 95 °C και 110 °C τα μοριακά βάρη των προϊόντων είναι παρόμοια, ενώ για θερμοκρασία 80 °C το μέσο μοριακό βάρος είναι μικρότερο. Το γεγονός αυτό, καταδεικνύει ότι για χαμηλή θερμοκρασία η αντίδραση δεν έχει φτάσει το πλατό της σε χρόνο 45 λεπτών, ενώ δικαιολογεί την απουσία διαφοροποίησης του μοριακού βάρους στις υψηλότερες θερμοκρασίες όπου το πλατό της αντίδρασης έχει επιτευχθεί.

Εξετάζεται, επίσης, η επίδραση της περιεχόμενης υγρασίας για τη διεξαγωγή του πολυμερισμού σε διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης. Με αυτόν τον τρόπο φανερώνεται η επίδραση της υγρασίας σε συνδυασμό με τη θερμοκρασία στο μοριακό βάρος. Τα αποτελέσματα του μοριακού βάρους παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-7.

Πίνακας 3-7. Αποτελέσματα του μοριακού βάρους του προϊόντος για διαφορετικές τιμές υγρασίας της PEG και διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης.

Υγρασία PEG	\overline{M}_n	\overline{M}_w
$T = 80\text{ }^\circ\text{C}$		
700 ppm	18827	31003
3000 ppm	13701	19995
$T = 110\text{ }^\circ\text{C}$		
700 ppm	21808	35629
3000 ppm	15477	23298

Ακολουθεί το διάγραμμα των αποτελεσμάτων του μέσου κατά αριθμό μοριακού βάρους του πολυμερούς HEUR ως προς τη θερμοκρασία για διαφορετικές τιμές περιεχόμενης υγρασίας της PEG.



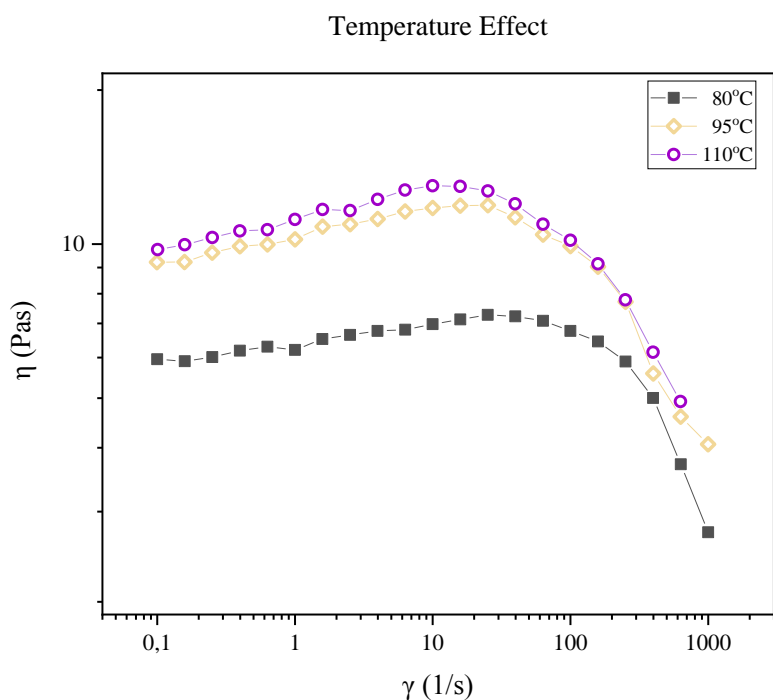
Διάγραμμα 3-7. Διάγραμμα συσχέτισης του μοριακού βάρους του προϊόντος με διαφορετικές τιμές αρχικής υγρασίας της PEG ως προς τη θερμοκρασία.

Το Διάγραμμα 3-7 φανερώνει την πτώση του μοριακού βάρους του πολυμερούς λόγω παρουσίας υγρασίας για χρόνο αντίδρασης 45 λεπτά σε θερμοκρασίες 80 °C και 110°C. Είναι φανερή η επίδραση της θερμοκρασίας στο σχηματισμό ουρεθανικών δεσμών, καθώς για θερμοκρασία 110°C ο πολυμερισμός προχωράει περισσότερο τόσο σε χαμηλό όσο και σε υψηλό ποσοστό υγρασίας. Η αύξηση, λοιπόν, της θερμοκρασίας ευνοεί την αντίδραση του πολυμερισμού έναντι της αντίδρασης σχηματισμού ουρίας, ενώ ταυτόχρονα εξατμίζεται και κάποια ποσότητα νερού σε αυτή τη θερμοκρασία υποβαθμίζοντας περαιτέρω την αντίδραση του ισοκυανίου με το νερό.

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί η προσπάθεια για ταυτοποίηση της ουρίας μέσω φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR). Η ύπαρξη ουρίας που επιβεβαιώνει την μεγαλύτερη επίδραση της υγρασίας όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία αντίδρασης, δεν καθίσταται εφικτή καθώς επικαλύπτεται από την κορυφή της υγρασίας του KBr που χρησιμοποιείται για την παρασκευή ταμπλετών για την ανάλυση. Όπως φάνηκε και στο Διάγραμμα 3-4, η κορυφή της ουρίας εμφανίζεται με αφυδάτωση της ταμπλέτας ωστόσο η κατανάλωση του ισοκυανίου κατά την αφυδάτωση καθιστά το φάσμα αυτό αναξιόπιστο, καθώς οι αντιδράσεις του ισοκυανίου δεν πραγματοποιούνται μόνο κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας της αντίδρασης.

Η επίδραση της θερμοκρασίας δε μελετήθηκε μέσω της ροπής. Υψηλότερες θερμοκρασίες οδηγούν σε μείωση του ιξώδους. Αντίθετα, η αύξηση της θερμοκρασίας, συνεπάγεται μεγαλύτερο ρυθμό αντίδρασης, δηλαδή πολυμερισμού, άρα και μεγαλύτερο μοριακό βάρος του προϊόντος, το οποίο αυξάνει το ιξώδες. Τα δύο αυτά αντικρουόμενα φαινόμενα δεν μπορούν να ποσοτικοποιηθούν, ώστε να εξεταστεί πόσο επηρεάζει το καθένα από αυτά στη μέτρηση της ροπής. Έτσι, η μέτρηση της ροπής θεωρείται αναξιόπιστη για τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε μελέτη της ρεολογικής συμπεριφοράς των πολυμερών HEUR που παράχθηκαν. Ακολουθεί το διάγραμμα ρεολογίας όπως προέκυψε από τη διάλυση των προϊόντων σε νερό.



Διάγραμμα 3-8. Διάγραμμα μελέτης της ρεολογικής συμπεριφοράς του προϊόντος σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Το Διάγραμμα 3-8 περιγράφει τη ρεολογική συμπεριφορά των υδατοδιαλυτών πολυμερών HEUR που παράχθηκαν. Η μελέτη της ρεολογίας των προϊόντων έχει στόχο την αξιολόγηση του σχηματισμού ενός προϊόντος με τις απαιτούμενες ρεολογικές ιδιότητες. Ειδικότερα, και για τις τρεις θερμοκρασίες εμφανίζεται το φαινόμενο shear thinning, δηλαδή η μείωση του ιξώδους για μεγάλους ρυθμούς διάτμησης. Επιπλέον, φανερώνεται και μια μικρή αύξηση του ιξώδους σε ενδιάμεσους ρυθμούς διάτμησης πριν την εμφάνιση της πτώσης της ροπής. Η αύξηση αυτή φανερώνει την ιδιότητα του thickening, δηλαδή της πύκνωσης του διαλύματος, η οποία είναι επιθυμητή καθώς το πολυμερές HEUR αποτελεί ένα πρόσθετο για πύκνωση (thickener) και για μεταβολή της αναμενόμενης ρεολογικής συμπεριφοράς υδατικών διαλυμάτων (rheology modifier).

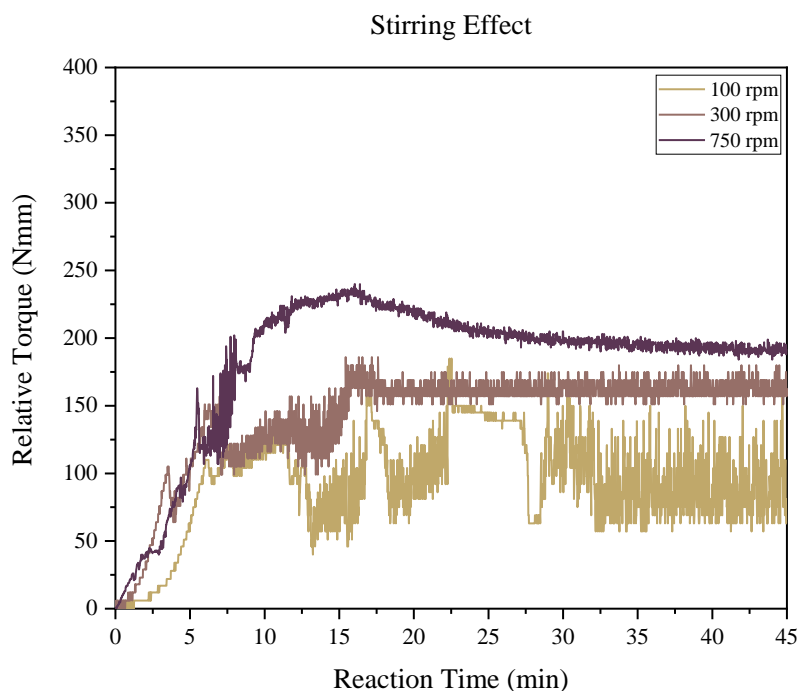
3.4.3 Ταχύτητα Ανάδευσης του αντιδρώντος μείγματος

Η ταχύτητα ανάδευσης αποτελεί μια σημαντική παράμετρο για την εξέλιξη της αντίδρασης, καθώς μέσω της ανάδευσης διευκολύνεται η μεταφορά θερμότητας και μάζας των αντιδρώντων εντός του όγκου του μείγματος. Για τη μελέτη της επίδρασης της ανάδευσης του αντιδρώντος μείγματος στην έναρξη και την πορεία του πολυμερισμού μελετήθηκε η ροπή του μείγματος κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, ως ένδειξη του χρόνου εκκίνησης, αλλά και της πορείας της αντίδρασης. Η μετρούμενη ροπή οφείλεται στην αντίσταση του μείγματος στην ανάδευση. Όταν ξεκινάει αλλά και όσο εξελίσσεται η αντίδραση, σχηματίζονται μόρια μεγαλύτερου μοριακού βάρους, με αποτέλεσμα να αυξάνεται το ιξώδες του μείγματος και συνεπώς η ροπή του. Για τη μελέτη ως προς την ανάδευση του αντιδρώντος μείγματος πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές πειραμάτων για χρόνους αντίδρασης 3 λεπτά, 15 λεπτά και 45 λεπτά και οι ταχύτητες ανάδευσης που εξετάστηκαν είναι 30rpm, 100rpm, 300rpm και 750rpm. Στον Πίνακα 3-8 αποτυπώνονται οι πειραματικές συνθήκες της αντίδρασης.

Πίνακας 3-8. Πειραματικές συνθήκες για τις σειρές πειραμάτων προς μελέτη της επίδρασης της ανάδευσης.

Συνθήκες Αντίδρασης	Σειρά 1	Σειρά 2	Σειρά 3
Θερμοκρασία αντίδρασης (°C)	80	80	80
Χρόνος αντίδρασης (min)	45	15	3
Περιεχόμενη υγρασία (ppm)	700	700	700
Συγκέντρωση καταλύτη (g_{cat}/g_{tot})	0.035%	0.035%	0.035%
HMDI/PEG (mol/mol)	1.5	1.5	1.5
PEG/Octanol (mol/mol)	1	1	1

Στο Διάγραμμα 3-9 αποτυπώνεται η εξέλιξη της ροπής κατά τη διάρκεια της αντίδρασης για την πρώτη σειρά πειραμάτων με ταχύτητες ανάδευσης από 100rpm έως 750rpm. Η μελέτη της επίδρασης της ανάδευσης περιλαμβάνει και την ταχύτητα ανάδευσης 30rpm, η οποία ωστόσο δε μελετήθηκε μέσω της σχετικής ροπής. Αποφεύγεται η μελέτη σε τόσο χαμηλή ταχύτητα ανάδευσης, καθώς βρίσκεται κάτω του ορίου ανίχνευσης του αισθητήρα στον άξονα του αναδευτήρα. Επομένως, η μέτρηση της ροπής για ταχύτητα ανάδευσης 30rpm θεωρείται αναξιόπιστη και δεν εντάσσεται στο Διάγραμμα 3-9.



Διάγραμμα 3-9. Διάγραμμα καταγραφής της ροπής για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης.

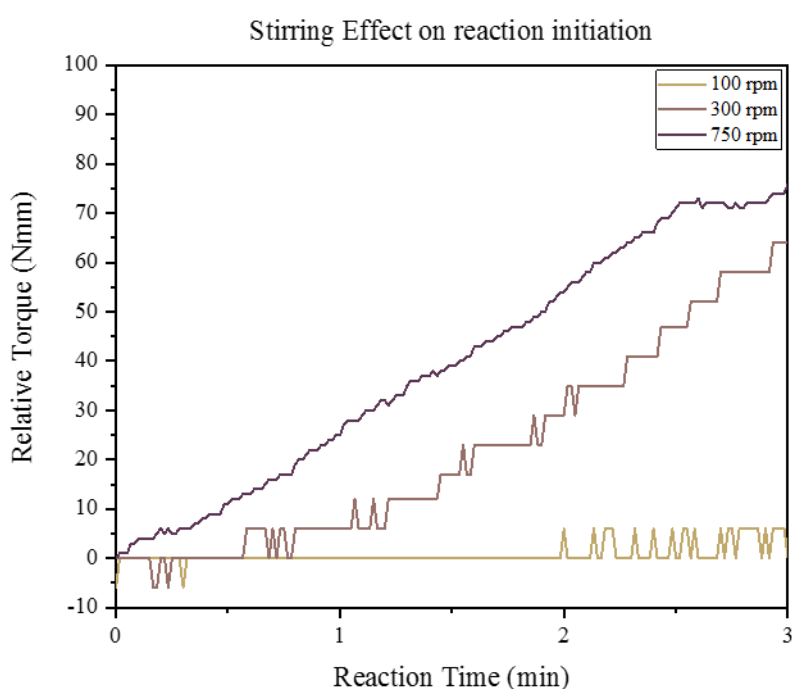
Σύμφωνα με το Διάγραμμα 3-9, σε μεγαλύτερο χρόνο αντίδρασης η καταγραφή της ροπής παλινδρομεί μεταξύ υψηλών και χαμηλών τιμών. Η παλινδρόμηση αυτή οφείλεται στην σημαντική αύξηση του ιξώδους του μείγματος, το οποίο υφίσταται αποκόλληση από το ένα τοίχωμα του αντιδραστήρα, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 3-1, που ακολουθεί.



Εικόνα 3-1. Εικόνα φαινομένου αποκόλλησης του αντιδρώντος μείγματος από το τοίχωμα του αντιδραστήρα.

Παράλληλα, από το Διάγραμμα 3-9 είναι εμφανές ότι μετά την αποκόλληση του μείγματος από το τοίχωμα, η ροπή αποκτά μια πρακτικά σταθερή τιμή. Το πλατό αυτό που εμφανίζεται ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα, καθώς το αποκολλημένο μείγμα έχει μεγάλο ιξώδες με αποτέλεσμα να δυσχεραίνει την ανάμειξη, και συνεπώς την εξέλιξη της αντίδρασης.

Αξίζει να δοθεί έμφαση στην περιοχή μικρών χρόνων αντίδρασης, όπου αποτυπώνεται η επίδραση της ανάδευσης στο χρόνο εκκίνησης του πολυμερισμού. Ακολουθεί, λοιπόν, το Διάγραμμα 3- που παρουσιάζει την εξέλιξη της ροπής για την Τρίτη σειρά πειραμάτων με χρόνο αντίδρασης 3 λεπτών και ταχύτητες ανάδευσης με τιμές από 100rpm έως 750rpm.



Διάγραμμα 3-10. Διάγραμμα καταγραφής της ροπής για τη μελέτη της επίδρασης διαφορετικών ταχυτήτων ανάδευσης στην έναρξη της αντίδρασης.

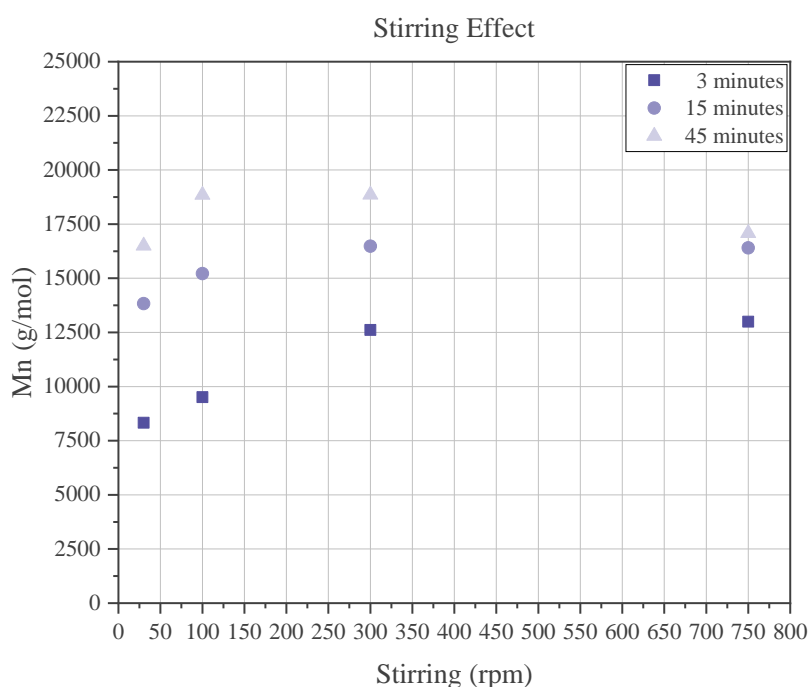
Από τα Διαγράμματα 3-9 και 3-10 αξιολογείται η πορεία και η έναρξη της αντίδρασης ως προς την ανάδευση. Για ταχύτητα ανάδευσης 100 rpm, η έναρξη της αντίδρασης παρατηρείται περίπου στα 3 λεπτά, ενώ στα 15 λεπτά εμφανίζεται η αποκόλληση του μείγματος από το τοίχωμα και η μέτρηση της ροπής καταλήγει σε ένα πλατό. Για μεγάλες ταχύτητες ανάδευσης, 300 rpm και 750 rpm, η αύξηση της ροπής που φανερώνει ότι η εκκίνηση της αντίδρασης είναι σχεδόν ακαριαία, ενώ η αποκόλληση του μείγματος από το τοίχωμα πραγματοποιείται και αυτή σε μικρό χρόνο λόγω της έντονης ανάδευσης και του μεγαλύτερου ρυθμού αντίδρασης.

Στη συνέχεια, εξετάζεται το μέσο μοριακό βάρος του προϊόντος για τη μελέτη της παραμέτρου της ταχύτητας ανάδευσης του αντιδρώντος μείγματος στον πολυμερισμό. Οι μετρήσεις του μοριακού βάρους έγιναν για διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης ώστε να μελετηθεί περαιτέρω η συμπεριφορά που φανέρωσε η μελέτη της ροπής. Τα αποτελέσματα για το μέσο κατά αριθμό μοριακό βάρος, \overline{Mn} , και για το μέσο κατά βάρος μοριακό βάρος, \overline{Mw} , προκύπτουν από την ανάλυση μέσω υγρής χρωματογραφίας διέλευσης μέσω πηκτής. Για κάθε τιμή της ταχύτητας ανάδευσης πραγματοποιούνται αναλύσεις υγρής χρωματογραφίας με «in situ» δειγματοληψία. Τα αποτελέσματα του μέσου μοριακού βάρους παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-9.

Πίνακας 3-9. Αποτελέσματα του μοριακού βάρους του προϊόντος για διαφορετική ταχύτητα ανάδευσης του αντιδρώντος μείγματος.

Ταχύτητα Ανάδευσης	\overline{Mn}	\overline{Mw}
<i>3 minutes</i>		
30 rpm	8326	9638
100 rpm	9510	11442
300 rpm	12615	15999
750 rpm	12992	16264
<i>15 minutes</i>		
30 rpm	13827	20770
100 rpm	15212	22040
300 rpm	16483	25295
750 rpm	16406	26001
<i>45 minutes</i>		
30 rpm	16501	25457
100 rpm	18852	29420
300 rpm	18859	29254
750 rpm	17080	25344

Ακολουθεί το αντίστοιχο διάγραμμα για τα αποτελέσματα του μοριακού βάρους για διάφορες ταχύτητες ανάδευσης του αντιδρώντος μείγματος.



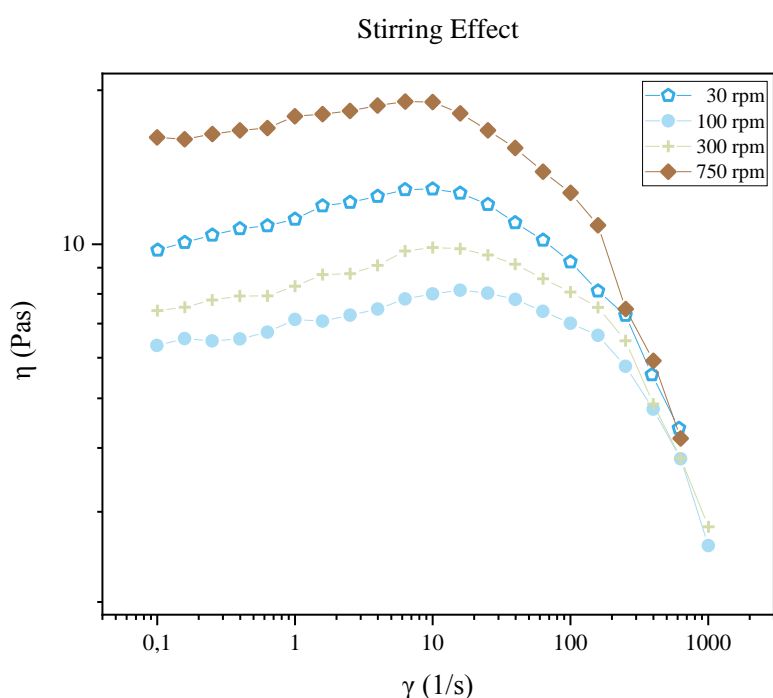
Διάγραμμα 3-11. Διάγραμμα του μοριακού βάρους του προϊόντος των τριών σειρών πειραμάτων ως προς την ταχύτητα ανάδευσης του αντιδρώντος μείγματος.

Το Διάγραμμα 3-11 παρουσιάζει το μέσο μοριακό βάρος του τελικού προϊόντος συναρτήσει της ταχύτητας ανάδευσης, στην οποία πραγματοποιήθηκε η αντίδραση για διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης. Είναι φανερό ότι για μικρούς χρόνους αντίδρασης η ανάδευση επιδρά σημαντικά στο μέσο μοριακό βάρος του πολυμερούς, ενώ για μεγαλύτερους χρόνους ανάδευσης ο πολυμερισμός δεν επηρεάζεται από την ταχύτητα ανάδευσης. Συγκεκριμένα, για χρόνο αντίδρασης 3 λεπτά, εμφανίζεται μεγάλη διαφορά στο μοριακό βάρος των πολυμερών που παράχθηκαν με διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης. Μικρές ταχύτητες ανάδευσης, όπως τα 30rpm, αλλά και μέσες ταχύτητες ανάδευσης όπως τα 100rpm, οδηγούν σε προϊόντα μικρού μέσου μοριακού βάρους, καθώς ο πολυμερισμός δεν έχει προχωρήσει αρκετά. Αντίθετα, με μεγάλες ταχύτητες ανάδευσης, όπως 300rpm και 750rpm, παράγονται πολυμερή μεγαλύτερου μοριακού βάρους, αφού η αντίδραση έχει ξεκινήσει σχεδόν ακαριαία. Μεταξύ των τιμών της ταχύτητας ανάδευσης 30rpm, 100rpm και 300rpm εμφανίζεται μια αύξηση του μοριακού βάρους, ενώ για 300rpm και 750rpm η τιμή του μοριακού βάρους δεν διαφοροποιείται.

Για χρόνο αντίδρασης 15 λεπτών, η διαφορά των μέσων μοριακών βαρών είναι μικρότερη, ωστόσο εμφανίζεται και πάλι αύξηση του μοριακού βάρους όσο υψηλότερη είναι η ταχύτητα ανάδευσης. Πάλι, μεταξύ των τιμών της ταχύτητας ανάδευσης 30 rpm, 100 rpm και 300 rpm εμφανίζεται μια αύξηση του μοριακού βάρους, ενώ για 300 rpm και 750 rpm οι τιμές του μοριακού βάρους είναι παραπλήσιες.

Για αντίδραση 45 λεπτών, το μοριακό βάρος για ταχύτητες ανάδευσης 100 rpm, 300 rpm και 750 rpm είναι ανεξάρτητο της ταχύτητας ανάδευσης καθώς η αντίδραση έχει φτάσει σε ένα πλατό. Τα αποτελέσματα αυτά, του μοριακού βάρους συμβαδίζουν με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της μέτρησης της ροπής, καθώς για χρόνο αντίδρασης μεγαλύτερο των 15 λεπτών, η ροπή παρουσιάζει ένα πλατό, εξαιτίας της αποκόλλησης του αντιδρώντος μείγματος από το τοίχωμα του αντιδραστήρα. Η αποκόλληση του μείγματος εμποδίζει την εξέλιξη της αντίδρασης, με αποτέλεσμα να μην διαφοροποιείται το μέσο μοριακό βάρος.

Επίσης, πραγματοποιήθηκε μελέτη της ρεολογικής συμπεριφοράς των πολυμερών HEUR που παράχθηκαν. Ακολουθεί το διάγραμμα ρεολογίας όπως προέκυψε από τη διάλυση των προϊόντων σε νερό.



Διάγραμμα 3-12. Διάγραμμα μελέτης της ρεολογικής συμπεριφοράς του προϊόντος για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης.

Το Διάγραμμα 3-12 περιγράφει τη ρεολογική συμπεριφορά των υδατοδιαλυτών πολυμερών HEUR που παράχθηκαν από τη μελέτη της επίδρασης της ταχύτητας ανάδευσης για την αξιολόγηση του προϊόντος με τις απαιτούμενες ρεολογικές ιδιότητες. Ειδικότερα, για όλες τις ταχύτητες ανάδευσης εμφανίζεται το φαινόμενο shear thinning, δηλαδή η μείωση του ιξώδους για μεγάλους ρυθμούς διάτμησης, καθώς επίσης και το φαινόμενο thickening, δηλαδή της πύκνωσης του διαλύματος. Η συμπεριφορά αυτή είναι η επιθυμητή για το πολυμερές HEUR που χρησιμοποιείται ως πρόσθετο σε υδατοδιαλυτά χρώματα για την πύκνωσή τους και τη διαμόρφωση της ρεολογικής τους συμπεριφοράς.

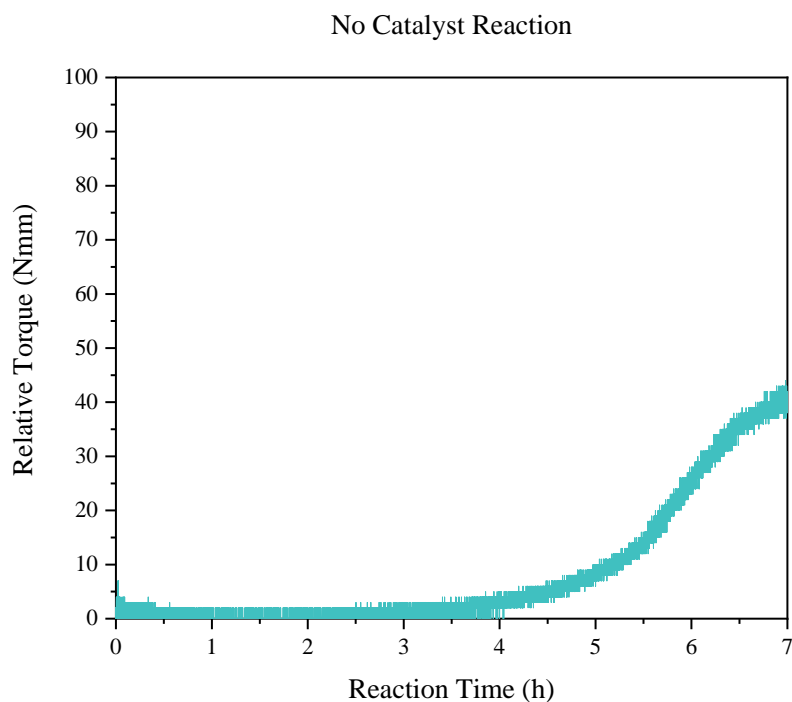
3.4.4 Συγκέντρωση του καταλύτη

Η αντίδραση της PEG με το HMDI για το σχηματισμό ουρεθανικών δεσμών είναι μια αντίδραση που απαιτεί μεγαλύτερο χρόνο αντίδρασης, λόγω της κυκλοαλειφατικής φύσης του δισοκυανίου, σε σχέση με άλλα δισοκυάνια. Για αυτό το λόγο προτείνεται η χρήση καταλύτη για την επιτάχυνση της δράσης.³ Αρχικά, μελετάται η πορεία της αντίδρασης σε ένα πείραμα που πραγματοποιείται χωρίς καταλύτη σε συνθήκες που περιγράφονται στον Πίνακα 3-10.

Πίνακας 3-10. Πειραματικές συνθήκες για αντίδραση απουσία καταλύτη.

Συνθήκες Αντίδρασης	Πείραμα χωρίς καταλύτη
Θερμοκρασία αντίδρασης (°C)	80
Ταχύτητα ανάδευσης (rpm)	100
Χρόνος αντίδρασης (min)	420 (7h)
Περιεχόμενη υγρασία (ppm)	700
HMDI/PEG (mol/mol)	1.5
PEG/Octanol (mol/mol)	1

Ο χρόνος αντίδρασης του μείγματος χωρίς καταλύτη, που επιλέγεται, είναι 7 ώρες, αφού ο ρυθμός αντίδρασης του πολυμερισμού χωρίς καταλύτη είναι σημαντικά μικρότερος. Το αποτέλεσμα αυτό είναι εμφανές στο Διάγραμμα 3-13.



Διάγραμμα 3-13. Διάγραμμα καταγραφής της ροπής για μηδενική συγκέντρωση καταλύτη.

Στο Διάγραμμα 3-13 απεικονίζεται η ροπή ως προς το χρόνο αντίδρασης για μηδενική συγκέντρωση καταλύτη. Η έναρξη της αντίδρασης φαίνεται στο σημείο όπου η ροπή παύει να είναι μηδενική και αρχίζει να αυξάνεται. Έτσι, σύμφωνα με το διάγραμμα, απαιτούνται σχεδόν 4 ώρες ώστε να ξεκινήσει ο σχηματισμός ουρεθανικών δεσμών. Το γεγονός αυτό ήταν αναμενόμενο αφού δεν έχει προστεθεί καταλύτης.

Μετά από συνολικά 7 ώρες αντίδραση, μετريέται το μοριακό βάρος του τελικού προϊόντος :

$$\overline{Mn} = 10613 \text{ (g/mol)}$$

$$\overline{Mw} = 13913 \text{ (g/mol)}$$

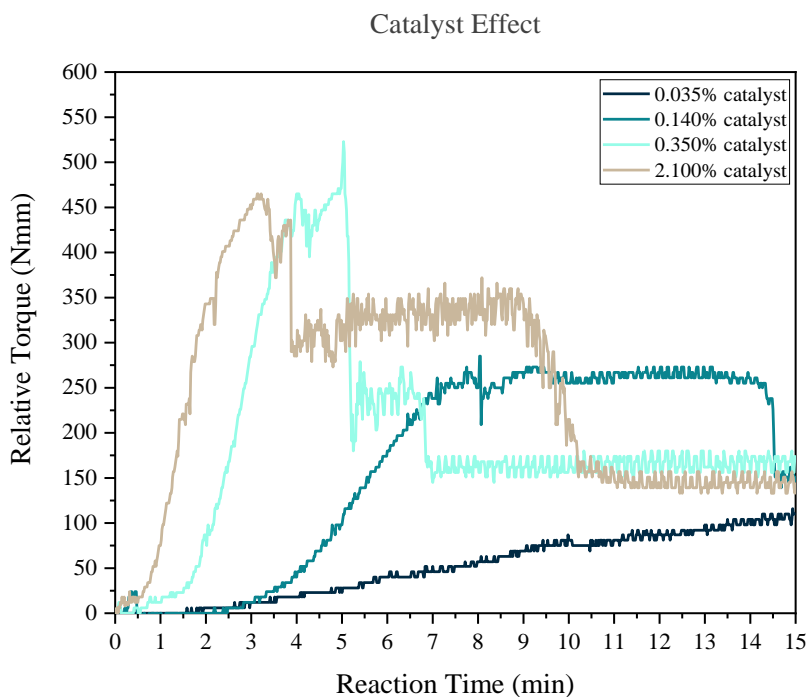
Τα μικρό μοριακό βάρος είναι αναμενόμενο, καθώς η αντίδραση πραγματοποιείται με σημαντικά μικρότερο ρυθμό. Ήδη η έναρξη της αντίδρασης εμφανίζεται σε χρόνο 4 ωρών, ενώ η μετέπειτα πορεία της σχετικής ροπής αυξάνεται με πολύ αργό ρυθμό. Σε χρόνο 7 ώρες δεν έχει επιτευχθεί το πλατό της αντίδρασης, και συνεπώς το μέσο μοριακό βάρος που υπολογίζεται είναι σημαντικά μικρότερο. Επομένως, είναι φανερή η ανάγκη της παρουσίας του καταλύτη για την πραγματοποίηση της αντίδρασης σε μικρότερους χρόνους αντίδρασης. Παράλληλα, η σύγκριση με το Διάγραμμα 3-13 καταδεικνύει τη μεγάλη συνεισφορά του καταλύτη, ο οποίος ακόμα και σε συγκέντρωση 0.035% επιταχύνει τόσο την αντίδραση, ώστε σε 15 λεπτά να έχει παραχθεί πολυμερές αξιόλογα μεγαλύτερου μοριακού βάρους από αυτό της αντίδρασης 7 ωρών χωρίς καταλύτη.

Στη συνέχεια, πραγματοποιείται η μελέτη της επίδρασης της ποσότητας του καταλύτη στην έναρξη και στην πορεία του πολυμερισμού. Ο προστιθέμενος καταλύτης έχει συγκέντρωση, που καθορίζεται ως τα γραμμάρια καταλύτη προς τα συνολικά γραμμάρια αντιδρώντος μείγματος, δηλαδή το άθροισμα της μάζας της PEG, του HMDI και της οκτανόλης. Έτσι, η συγκέντρωση του καταλύτη μπορεί να εκφραστεί και σαν ποσοστό εντός του αντιδρώντος μείγματος. Για τη μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές πειραμάτων σε χρόνους αντίδρασης 3 και 15 λεπτά με συγκεντρώσεις καταλύτη 0.035%, 0.140%, 0.350% και 2.100%. Οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων αποτυπώνονται στον Πίνακα 3-11.

Πίνακας 3-11. Πειραματικές συνθήκες για τις σειρές πειραμάτων προς μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του καταλύτη.

	Σειρά 1	Σειρά 2
Θερμοκρασία αντίδρασης (°C)	80	80
Ταχύτητα ανάδευσης (rpm)	100	100
Χρόνος αντίδρασης (min)	15	3
Περιεχόμενη υγρασία (ppm)	700	700
HMDI/PEG (mol/mol)	1.5	1.5
PEG/Octanol (mol/mol)	1	1

Τα αποτελέσματα της πρώτης σειράς πειραμάτων με χρόνο αντίδρασης 15 λεπτών για συγκεντρώσεις καταλύτη μεταξύ 0.035% και 2.100% απεικονίζονται στο Διάγραμμα 3-14 μέσω της μετρούμενης σχετικής ροπής ως προς τη διάρκεια της αντίδρασης.



Διάγραμμα 3-14. Διάγραμμα καταγραφής της ροπής για διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη με χρόνο αντίδρασης 15 λεπτά.

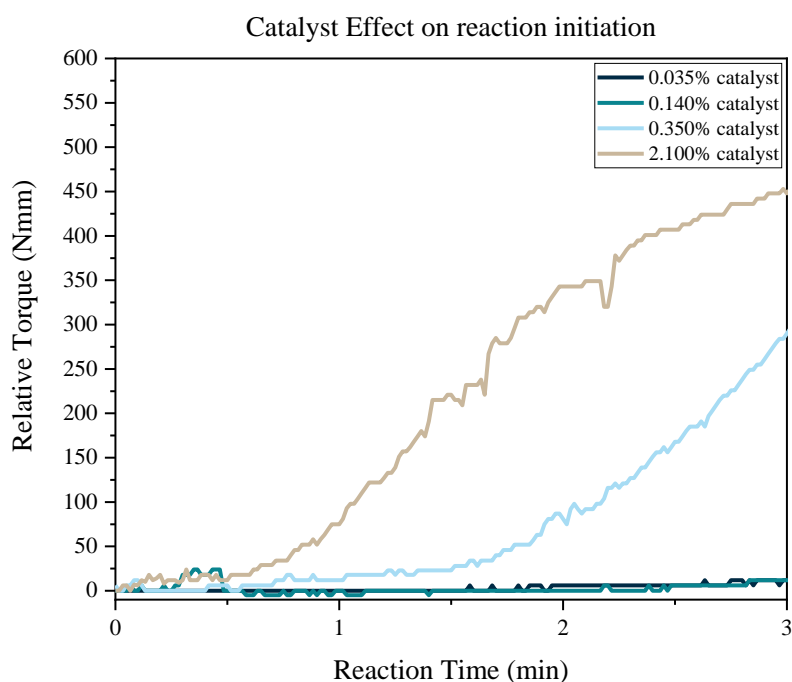
Παράλληλα, η πρώτη σειρά πειραμάτων με χρόνο αντίδρασης 15 λεπτών, εξετάζεται μέσω του μέσου μοριακού βάρους του προϊόντος. Τα αποτελέσματα για το μέσο κατά αριθμό μοριακό βάρος, \overline{Mn} , και για το μέσο κατά βάρος μοριακό βάρος, \overline{Mw} , προκύπτουν από την ανάλυση μέσω GPC. Για κάθε τιμή της συγκέντρωσης καταλύτη πραγματοποιούνται αναλύσεις υγρής χρωματογραφίας με «in situ» δειγματοληψία. Τα αποτελέσματα του μέσου μοριακού βάρους παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-12.

Πίνακας 3-12. Αποτελέσματα του μοριακού βάρους του προϊόντος σε διαφορετικό ποσοστό καταλύτη για χρόνο αντίδρασης 15 λεπτών.

Ποσοστό καταλύτη	\overline{Mn}	\overline{Mw}
0.035%	15212	22040
0.140%	18135	28436
0.350%	20943	33343
2.100%	20535	33909

Από το Διάγραμμα 3-14 της ροπής καθώς και από τα αποτελέσματα του μέσου μοριακού βάρους είναι φανερό ότι για συγκεντρώση του καταλύτη 0.35% και 2.1%, δηλαδή για συγκεντρώσεις 10 φορές και 60 φορές μεγαλύτερες της τιμής 0.035%, η αντίδραση έχει φτάσει σε ένα πλατό. Αντίθετα, για μικρότερες συγκεντρώσεις καταλύτη η αντίδραση προσεγγίζει περισσότερο το πλατό όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα του καταλύτη. Ειδικότερα, σύμφωνα με το Διάγραμμα 3-14 της ροπής, για τις υψηλές συγκεντρώσεις καταλύτη εμφανίζεται παλινδρόμηση των τιμών της ροπής, η οποία οφείλεται στην αποκόλληση του αντιδρώντος μείγματος από το τοίχωμα του αντιδραστήρα. Οι μεγάλες συγκεντρώσεις καταλύτη επιταχύνουν δραστικά την αντίδραση, με αποτέλεσμα το αντιδρών μείγμα να γίνεται εξαιρετικά ιξώδες και να αποκολλάται από το τοίχωμα. Η αποκόλληση οδηγεί στον τερματισμό της αντίδρασης, καθώς δεν είναι εφικτή η ανάδευση του μείγματος, για αυτό εμφανίζεται πλατό την αντίδραση και δεν μπορεί να αξιολογηθεί περαιτέρω η επιρροή του καταλύτη.

Επομένως, για την αποτύπωση της επίδρασης των μεγαλύτερων συγκεντρώσεων του καταλύτη στον πολυμερισμό πραγματοποιήθηκε η δεύτερη σειρά πειραμάτων με χρόνο αντίδρασης 3 λεπτών. Τα αποτελέσματα της σχετικής ροπής ως προς το χρόνο αντίδρασης για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 3-15.



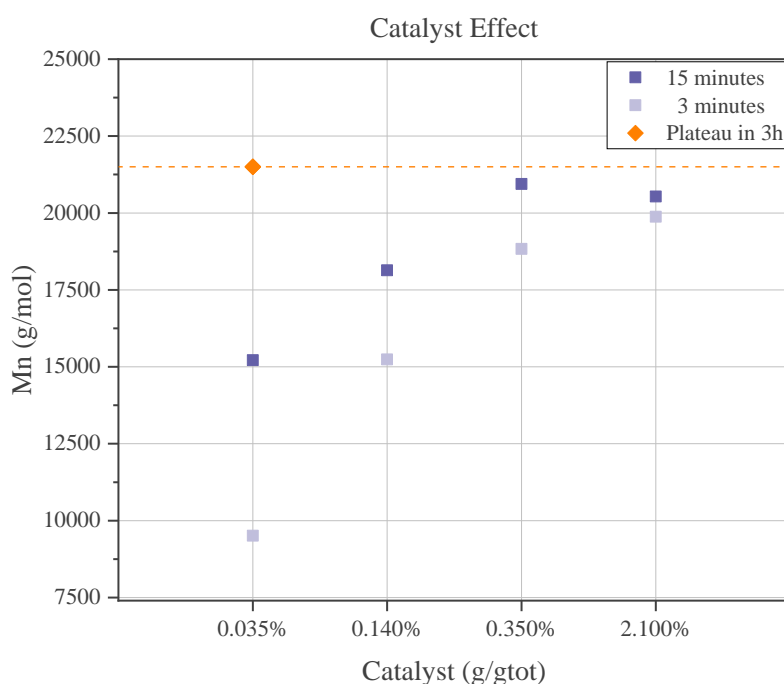
Διάγραμμα 3-15. Διάγραμμα καταγραφής της ροπής για διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη με χρόνο αντίδρασης 3 λεπτά.

Η δεύτερη σειρά πειραμάτων με χρόνο αντίδρασης 3 λεπτών, εξετάζεται, επίσης, μέσω του μέσου μοριακού βάρους του προϊόντος, τα αποτελέσματα του οποίου καταγράφονται στον Πίνακα 3-13.

Πίνακας 3-13. Αποτελέσματα του μοριακού βάρους του προϊόντος σε διαφορετικό ποσοστό καταλύτη για χρόνο αντίδρασης 3 λεπτών.

Ποσοστό καταλύτη	\overline{Mn}	\overline{Mw}
0.035%	9510	11442
0.140%	15240	21897
0.350%	18832	30705
2.100%	19879	30667

Επιπλέον, τα συγκριτικά αποτελέσματα του μέσου μοριακού βάρους των δύο σειρών πειραμάτων μαζί με το μοριακό βάρος στο πλατό για χρόνο αντίδρασης 3 ωρών αποτυπώνονται στο Διάγραμμα 3-16.

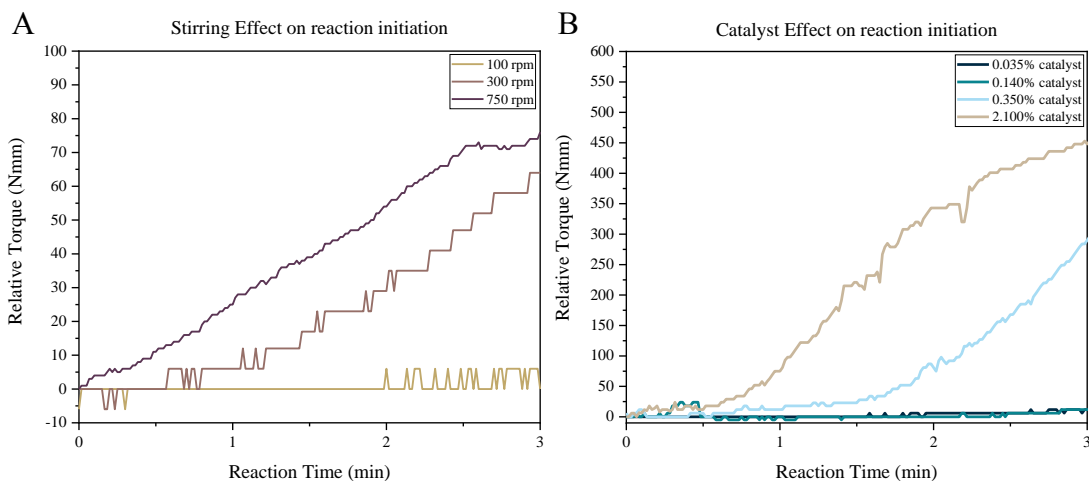


Διάγραμμα 3-16. Διάγραμμα του μοριακού βάρους του προϊόντος για διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη σε χρόνους αντίδρασης 3 και 15 λεπτά και σημείο μοριακού βάρους του πλατό της τρίωρης αντίδρασης για συγκέντρωση καταλύτη 0.035%.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της δεύτερης σειράς πειραμάτων, σε μικρότερους χρόνους αντίδρασης οι υψηλότερες συγκεντρώσεις καταλύτη αντιστοιχούν σε πιο απότομη αύξηση της ροπής και μεγαλύτερες τιμές του μοριακού βάρους. Από το Διάγραμμα 3-16 της ροπής ως προς το χρόνο είναι εμφανές ότι η συγκέντρωση του καταλύτη μειώνει το χρόνο εκκίνησης της αντίδρασης. Ως προς την εκκίνηση της αντίδρασης τα διαγράμματα χωρίζονται σε δύο περιοχές. Για μικρές συγκεντρώσεις 0.035% και 0.140%, ο χρόνος εκκίνησης της αντίδρασης είναι μεγαλύτερος των τριών λεπτών, ενώ για τιμές 0.350% και 2.1% ο χρόνος εκκίνησης είναι μικρότερος του ενός λεπτού. Επιπλέον, από τα αποτελέσματα του μέσου μοριακού βάρους για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων προκύπτει ότι για συγκέντρωση 0.035% ο πολυμερισμός δεν έχει προχωρήσει, ενώ για συγκέντρωση καταλύτη 0.140% η τιμή του μοριακού βάρους είναι σχετικά μικρή. Από την άλλη, για συγκεντρώσεις 0.350% και 2.1% το μοριακό βάρος του παραγόμενου πολυμερούς HEUR προσεγγίζει την τιμή του μοριακού βάρους στο πλατό της αντίδρασης ήδη από τα πρώτα 3 λεπτά.

Από την ανάλυση του μοριακού βάρους αλλά και της ροπής ως προς τον καταλύτη για τις δύο σειρές πειραμάτων προκύπτει ότι, η μεγαλύτερη συγκέντρωση καταλύτη ευνοεί τον πολυμερισμό σε μικρότερους χρόνους αντίδρασης, οδηγώντας την αντίδραση στο πλατό της με γρηγορότερο ρυθμό. Η συγκέντρωση του καταλύτη 0.035% δεν προσεγγίζει την τιμή του πλατό της αντίδρασης ούτε στα 15 λεπτά αντίδρασης και είναι απαραίτητη η προσθήκη 10 φορές μεγαλύτερης συγκέντρωσης, ώστε η αντίδραση να προχωρήσει εντονότερα και να φτάσει σε ένα πλατό σε μικρό χρόνο αντίδρασης.

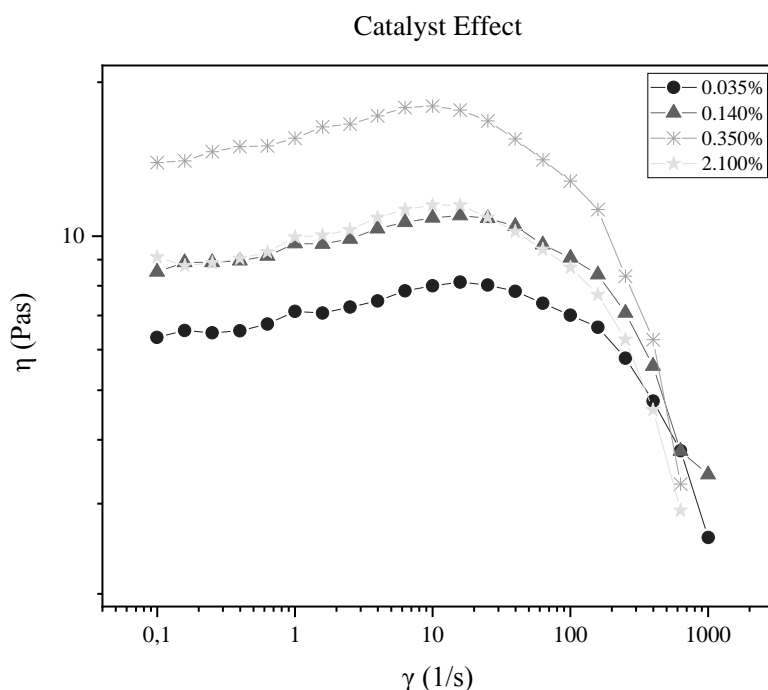
Τόσο η μελέτη της επίδρασης της ανάδευσης όσο και η αντίστοιχη μελέτη του καταλύτη φανέρωσαν ότι οι δύο αυτές παράμετροι συμβάλουν καθοριστικά στη μείωση του χρόνου έναρξης της αντίδρασης. Σε συνέχεια του ελέγχου της επίδρασης των συνθηκών στην έναρξη του πολυμερισμού, αξιολογείται συγκριτικά η συμπεριφορά της σχετικής ροπής του αντιδρώντος μείγματος για τις διαφορετικές τιμές της ταχύτητας ανάδευσης και της συγκέντρωσης του καταλύτη σε χρόνο αντίδρασης 3 λεπτών, μέσω των Διαγραμμάτων 3-10 και 3-15 αντίστοιχα, που επαναλαμβάνονται για την ευκολότερη οπτική σύγκριση μεταξύ τους στο Διάγραμμα 3-17.



Διάγραμμα 3-17. (Α) Διάγραμμα καταγραφής της ροπής για μελέτη της επίδρασης της ανάδευσης στην έναρξη της αντίδρασης και (Β) Διάγραμμα καταγραφής της ροπής για μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του καταλύτη στην έναρξη της αντίδρασης.

Το Διάγραμμα 3-17(A) παρουσιάζει τη σχετική ροπή που μετρήθηκε για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης σε χρόνο αντίδρασης 3 λεπτών. Από το διάγραμμα εξαιρείται η ταχύτητα 30 rpm, καθώς βρίσκεται εκτός του ορίου ανίχνευσης του αισθητήρα στον άξονα ανάδευσης, με αποτέλεσμα η μέτρηση της ροπής να μην είναι αξιόπιστη. Το Διάγραμμα 3-17(B) απεικονίζει τη σχετική ροπή που μετρήθηκε για διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη σε χρόνο αντίδρασης 3 λεπτών. Από τις παραπάνω μελέτες, προέκυψε ότι το σύστημα της αντίδρασης σχηματισμού ουρεθανικών δεσμών επηρεάζεται σημαντικά τόσο από την ανάδευση όσο και από τον καταλύτη που προστίθεται για να φτάσει η δράση γρηγορότερα στο πλατό. Παρόλο που και οι δύο συνθήκες έχουν αντίκτυπο στην έναρξη της αντίδρασης, από τη σύγκριση των δύο διαγραμμάτων προκύπτει ότι η επίδραση των δύο παραμέτρων είναι διαφορετική. Συγκεκριμένα, η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη μετατοπίζει το χρόνο εκκίνησης της δράσης σε μικρότερους χρόνους. Ωστόσο, ακόμη και για μεγάλες συγκεντρώσεις απαιτείται ένα μικρό διάστημα περίπου μισού λεπτού για την έναρξη της αντίδρασης. Αντίθετα, η αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης με μικρή συγκέντρωση καταλύτη οδηγεί σε μείωση του χρόνου εκκίνησης της αντίδρασης και για μεγάλες ταχύτητες ανάδευσης, όπως τα 750rpm, η εκκίνηση της αντίδρασης γίνεται ακαριαία.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε μελέτη της ρεολογικής συμπεριφοράς των πολυμερών HEUR που παράχθηκαν. Ακολουθεί το διάγραμμα ρεολογίας όπως προέκυψε από τη διάλυση των προϊόντων σε νερό.



Διάγραμμα 3-18. Διαγράμματα μελέτης της ρεολογικής συμπεριφοράς του προϊόντος σε διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη.

Το Διάγραμμα 3-18 περιγράφει τη ρεολογική συμπεριφορά των υδατοδιαλυτών πολυμερών HEUR που παράχθηκαν για διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη. Η μελέτη της ρεολογίας των προϊόντων αποσκοπεί στην αξιολόγηση του πολυμερούς ως προς τις ρεολογικές του ιδιότητες, που είναι απαιτούμενες για τη χρήση του. Τα πολυμερή HEUR που σχηματίστηκαν για τις διαφορετικές ποσότητες καταλύτη εμφανίζουν το φαινόμενο shear thinning, δηλαδή τη μείωση του ιξώδους για μεγάλους ρυθμούς διάτμησης. Παράλληλα, εμφανίζουν και το φαινόμενο του thickening, δηλαδή φανερώνεται μια μικρή αύξηση του ιξώδους σε ενδιάμεσους ρυθμούς διάτμησης πριν την εμφάνιση της πτώσης της ροπής. Συνεπώς, η ρεολογική συμπεριφορά των παραγόμενων πολυμερών HEUR είναι η επιθυμητή καθώς αυτό αποτελεί ένα πρόσθετο για πύκνωση και για προσδιορισμό της ρεολογικής συμπεριφοράς υδατικών διαλυμάτων των χρωμάτων και των επικαλύψεων (thickener and heology modifier).

4. Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη των συνθηκών αντίδρασης σχηματισμού πολυμερούς HEUR με αντίδραση ενός σταδίου και χρήση συμβατικών τρόπων θέρμανσης είναι :

1. Η ύπαρξη υψηλής συγκέντρωσης υγρασίας εντός του αντιδρώντος μείγματος οδηγεί στη μείωση του μέσου μοριακού βάρους του παραγόμενου πολυμερούς. Η μέγιστη τιμή 22000 g/mol επιτυγχάνεται για το επίπεδο υγρασίας 700rpm, ενώ για περιεκτικότητα υγρασίας υψηλότερη των 6000rpm παρεμποδίζεται η έναρξη του πολυμερισμού.
2. Η θερμοκρασία της αντίδρασης έχει έντονη επίδραση στον πολυμερισμό για χρόνους αντίδρασης μικρότερους των 15 λεπτών. Για τη μέγιστη εξεταζόμενη θερμοκρασία 110°C το μοριακό βάρος του πολυμερούς έχει αποκτήσει την τελική του τιμή για τις δεδομένες συνθήκες αντίδρασης ήδη από τα 15 λεπτά. Αντίθετα, σε θερμοκρασία 80°C για 45 λεπτά αντίδρασης δεν επιτυγχάνεται η μέγιστη τιμή μοριακού βάρους.
3. Η αυξημένη θερμοκρασία φαίνεται να ευνοεί τον σχηματισμό ουρεθανικών δεσμών ακόμα και σε υψηλή περιεκτικότητα υγρασίας της PEG.
4. Η εκκίνηση της αντίδρασης εμφανίζει σημαντική εξάρτηση από την ανάδευση, καθώς για τη μέγιστη ταχύτητα ανάδευσης (750rpm) η αντίδραση ξεκινά ακαριαία.
5. Η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0.35% είναι φανερή για χρόνο αντίδρασης μικρότερο των 3 λεπτών, ενώ η υψηλή συγκέντρωση καταλύτη οδηγεί στην παραγωγή πολυμερών μεγαλύτερου μοριακού βάρους σε μικρότερο χρόνο.
6. Η ταχύτητα ανάδευσης και η συγκέντρωση του καταλύτη συμβάλλουν στη μείωση του χρόνου έναρξης της αντίδρασης. Ωστόσο, η στιγμιαία εκκίνηση της αντίδρασης δύναται να επιτευχθεί μόνο για υψηλές τιμές της ταχύτητας ανάδευσης (750rpm).

5. Προτάσεις μελλοντικών ερευνών

Η υψηλή θερμοκρασία πραγματοποίησης του πολυμερισμού έχει σημαντική επίδραση στο παραγόμενο πολυμερές με αποτέλεσμα να είναι επιθυμητή η αύξηση των θερμοκρασιών αντίδρασης. Ωστόσο, οι συμβατικοί τρόποι θέρμανσης εμφανίζουν σημαντικές δυσκολίες στην επίτευξη υψηλών θερμοκρασιών, αφού η μεταφορά θερμότητας στο κέντρο του μείγματος ειδικά σε αντιδράσεις μεγαλύτερης κλίμακας είναι περιορισμένη, ενώ σε περίπτωση χρήσης μανδύα θέρμανσης το θερμαντικό ρευστό δεν μπορεί να είναι το νερό για θερμοκρασίες υψηλότερες των 100 °C. Κρίνεται, λοιπόν, σημαντική η μελέτη εναλλακτικών τρόπων θέρμανσης, όπως είναι η χρήση μικροκυμάτων και υπερήχων για την αύξηση της θερμοκρασίας του κυρίως μείγματος.

Παράλληλα, η ταχύτητα ανάδευσης για μεγάλους χρόνους αντίδρασης δεν φανέρωσε σημαντική επίδραση στο παραγόμενο πολυμερές. Είναι, όμως, επιθυμητή η μελέτη εφαρμογής ενός προφίλ διαφορετικών συνδυασμών ταχυτήτων ανάδευσης, όπου θα διευκολύνουν την ανάμειξη και τη μεταφορά θερμότητας χωρίς την εμφάνιση φυσαλίδων και αποκόλλησης του προϊόντος από το τοίχωμα του αντιδραστήρα.

Στην παρούσα μελέτη, η ρεολογική συμπεριφορά αξιολογήθηκε μόνο για την επιβεβαίωση της ποιοτικής ρεολογικής συμπεριφοράς των παραγόμενων πολυμερών HEUR. Περαιτέρω μελέτη πρέπει να διεξαχθεί για την επίδραση των συνθηκών αντίδρασης στις διαφοροποιήσεις της ρεολογικής συμπεριφοράς των προϊόντων.

Τέλος, η συγκεκριμένη ανάλυση επικεντρώθηκε στην αντίδραση ενός σταδίου, καθώς η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων στις αντιδράσεις προπολυμερούς ήταν αμφιλεγόμενη. Παρόλα αυτά, κρίνεται σημαντική η μελέτη της επίδρασης των συνθηκών αντίδρασης στην αντίδραση δύο σταδίων με σχηματισμό προπολυμερούς.

Βιβλιογραφία

1. Koleske J V. *Paint and Coating Testing Manual: 15th. Edition of the Gardner-Sward Handbook.*; 2012.
2. Chattopadhyay DK, Raju KVS. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Prog Polym Sci.* 2007;32(3):352–418. doi:10.1016/j.progpolymsci.2006.05.003
3. Szycher M. *Szycher's Handbook of Polyurethanes.* CRC Press; 2013.
4. Barmar M, Ribitsch V, Kaffashi B, Barikani M, Sarreshtehdari Z, Pfragner J. Influence of prepolymers molecular weight on the viscoelastic properties of aqueous HEUR solutions. *Colloid Polym Sci.* 2004;282(5):454–460.
5. Lu M, Song C, Wan B. Influence of prepolymer molecular weight on the rheology and kinetics of HEUR-thickened Latex Suspensions. *Prog Org Coatings.* 2021;156(April):106223.
6. Akindoyo JO, Beg MDH, Ghazali S, Islam MR, Jeyaratnam N, Yuvaraj AR. Polyurethane types, synthesis and applications-a review. *RSC Adv.* 2016;6(115):114453–114482.
7. Semenov AN, Joanny J-F, Khokhlov AR. Associating polymers: Equilibrium and linear viscoelasticity. *Macromolecules.* 2002;28(4):1066–1075.
8. Ginzburg V V, Chatterjee T, Nakatani AI, Van Dyk AK. Oscillatory and Steady Shear Rheology of Model Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane-Thickened Waterborne Paints. 2018;34:22.
9. May R, Kaczmarek JP, Glass JE. Influence of molecular weight distributions on HEUR aqueous solution rheology. *Macromolecules.* 1996;29(13):4745–4753.
10. Barmar M, Barikani M, Kaffashi B. Steady shear viscosity study of various HEUR models with different hydrophilic and hydrophobic sizes. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2005;253(1–3):77–82.
11. Kim M, Choi YW, Sim JH, Choo J, Sohn D. End chain length effect of hydrophobically end-capped poly(ethylene oxide)s on their self-assemblies in solution. *J Phys Chem B.* 2004;108(24):8269–8277.
12. Guan T, Du Z, Chang X, κ.ά. A reactive hydrophobically modified ethoxylated urethane (HEUR) associative polymer bearing benzophenone terminal groups: Synthesis, thickening and photo-initiating reactivity. *Polymer (Guildf).* 2019;178(June):121552.
13. Rehman F-. Synthesis and Characterization of Speciality Polyurethane Elastomers. Published online 2010:1–162.
14. Sonnenschein MF. *Polyurethanes Science, Technology, Markets, and Trends.* τ 148.
15. Isocyanate Reactions. <https://polymerdatabase.com/polymerchemistry/Urethanes.html>

16. Ionescu M. *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, 2nd Edition. τ 2.; 2016.
17. Baruah SR. Polyurethane Macrophotoinitiator And Its Application In Block Copolymerization with Vinylic Monomers. Published online 2006.
18. Chattopadhyay DK, Kothapall RV. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications.
19. Margreth M, Schlink R, Steinbach A. *Water Determination By Karl Fischer Titration.*; 2013.
20. What is the Karl Fischer Method? | Karl Fischer Method | AQUAMICRON by Mitsubishi Chemical Corp. <https://mckkf.com/english/kf-basic/what.html>
21. Skoog DA, Holler FJ, Crouch SR. *Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης, 6η Έκδοση.* ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΚΩΣΤΑΡΑΚΗ; 2007.
22. Harris D. *Ποσοτική Χημική Ανάλυση, Τόμος Β.* ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΚΡΗΤΗΣ; 2011.
23. Αχιλιάς Δ. *Κεφάλαιο 2 - Μοριακά Βάρη και Κατανομή Μοριακών Βαρών.*; 2015. <https://repository.kallipos.gr/handle/11419/1360>
24. Παπαϊωάννου ΑΘ. *Μηχανική των ρευστών, Τόμος Ι.* ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΚΟΡΑΛΙ; 2002.
25. Schramm G. A Practical Approach to Rheology and Rheometry. *Rheology.* Published online 1994:291. <http://www.polymer.cn/bbs/File/UserFiles/UpLoad/200904010309415s.pdf>
26. IR Spectrum Table. <https://www.sigmaaldrich.com/GR/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>