



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
Τομέας Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης
Διεργασιών και Συστημάτων

**Παραμετρική Μελέτη της σύνθεσης HEUR με μικροκύματα
και διερεύνηση της ρεολογικής του συμπεριφοράς**

Διπλωματική Εργασία

Παπαγιαννίδης Δημήτριος

Επιβλέπων καθηγητής: Γ. Στεφανίδης

ΑΘΗΝΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2021



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
Τομέας Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης
Διεργασιών και Συστημάτων

**Παραμετρική Μελέτη της σύνθεσης HEUR με μικροκύματα
και διερεύνηση της ρεολογικής του συμπεριφοράς**

Διπλωματική Εργασία

Παπαγιαννίδης Δημήτριος

Επιβλέπων καθηγητής: Γ. Στεφανίδης

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις .../.../...

Γ. Στεφανίδης, Καθηγητής.....(Υπογραφή)

.....(Υπογραφή)

.....(Υπογραφή)

Πρόλογος

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία έχει θέμα την «Μελέτη της ρεολογικής συμπεριφοράς μειγμάτων υδρόφοβων αιθοξυλιωμένων ουρεθανών (HEUR)» και εκπονήθηκε από τον Μάρτιο μέχρι τον Σεπτέμβριο του 2021 στο εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών (ΤΧΔ) της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Την επίβλεψη της εργασίας αυτής είχε ο καθηγητής της σχολής, Γεώργιος Στεφανίδης.

Για την επίτευξη της εργασίας αυτής θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους ανθρώπους με τους οποίους υπήρχε καθημερινή συνεργασία εντός του εργαστηρίου. Αρχικά, πρέπει να σημειωθεί ότι η άμεση βοήθεια για τα θέματα της εργασίας έγινε από την Υποψήφια Διδάκτορα Ιωάννα Τζώρτζη την οποία και ευχαριστώ θερμά. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα άτομα του εργαστηρίου όπως την Διδάκτορα Αικατερίνη Ζέρβα και τον Υποψήφιο Διδάκτορα Ιωάννη Παπαϊωάννου για όλες τις χρήσιμες συμβουλές επί των πρακτικών θεμάτων αλλά και τους υπόλοιπους διπλωματικούς εντός του εργαστηρίου με τους οποίους υπήρξε άριστη συνεργασία και ευχάριστο κλίμα.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω και όλα τα άτομα εκτός του εργαστηρίου, όπως την οικογένεια μου και την κοπέλα μου για όλη την συμπαράσταση και τη βοήθεια που μου παρείχαν κατά τη διάρκεια της πορείας αυτής.

I. Περιεχόμενα

I. Περιεχόμενα	5
II. Κατάλογος Πινάκων.....	7
III. Κατάλογος Εικόνων.....	8
IV. Κατάλογος Διαγραμμάτων	10
Περίληψη	11
Abstract.....	12
1. Υδρόφοβα Τροποποιημένες Αιθοξυλιωμένες Ουρεθάνες (HEUR)	13
1.1 Εισαγωγή.....	13
1.2 Δομή των HEUR	14
1.2.1 Πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG)	14
1.2.2 Ισοκυανικά	15
1.2.3 Υδρόφοβες ομάδες κάλυψης της άκρης των αλυσίδων	16
1.2.4 Παράπλευρες αντιδράσεις	16
1.3 Διαδικασία Αντίδρασης	18
2. Ρεολογία.....	19
2.1 Βασικές έννοιες.....	19
2.1.1 Διατμητική τάση	19
2.1.2 Ρυθμός διάτμησης	19
2.1.3 Ιξώδες.....	20
2.2 Ρεολογία εμπορικών βαφών.....	21
2.3 Τροποποιητές ρεολογίας (Rheology Modifiers)	22
2.3.1 Τροποποιητές ρεολογίας για βαφές	22
2.3.2 Τροποποιητές ρεολογίας για υδατοδιαλυτά χρώματα	23
3. Μικροκύματα.....	24
3.1 Τι είναι τα μικροκύματα.....	24
3.2 Επίδραση των μικροκυμάτων με την ύλη	25
4. Πολυμερή.....	27
4.1 Τι είναι τα πολυμερή	27
4.2 Μοριακά Βάρη πολυμερών	28
4.2.1 Μέσου – Αριθμού Μοριακό Βάρος	29
4.2.2 Μέσου – Βάρους Μοριακό Βάρος.....	29
4.2.3 Συντελεστής Πολυδιασποράς	29
5. Τεχνικές Ανάλυσης.....	30
5.1 GPC	30

5.1.1 Αρχή λειτουργίας.....	30
5.1.2 Τρόπος Λειτουργίας.....	31
5.2 Μέθοδος Karl – Fischer	31
5.2.1 Αρχή λειτουργίας.....	31
5.2.2 Τρόπος λειτουργίας.....	32
5.3 Ρεολογική ανάλυση.....	33
6. Πειραματική Διαδικασία.....	35
6.1 Πρώτες ύλες και εξοπλισμός.....	35
6.2 Προκατεργασία της πρώτης ύλης.....	36
6.3 Αντίδραση σύνθεσης των HEURs	36
6.4 Ανάλυση των παραγόμενων HEURs	37
7. Ανάλυση αποτελεσμάτων	39
7.1 Ανάλυση αποτελεσμάτων χρωματογραφίας	39
7.1.1 Επίδραση της θερμοκρασίας.....	39
7.1.2 Επίδραση χρόνου αντίδρασης.....	40
7.1.3 Επίδραση ταχύτητας ανάδευσης.....	41
7.1.4 Επίδραση υγρασίας.....	43
7.1.5 Σύνθεση σε μεταβαλλόμενα θερμοκρασιακά προφίλ.....	44
7.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων ρεολογίας	46
7.2.1 Επίδραση μεγέθους αλκοόλης ως ακραία ομάδα.....	48
7.2.2 Επίδραση της περιεχόμενης υγρασίας της PEG στη ρεολογική συμπεριφορά	50
7.2.3 Επίδραση της συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος σε HEUR στην ρεολογική του συμπεριφορά.....	51
8. Συμπεράσματα των αναλύσεων.....	56
Βιβλιογραφία	57

II. Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Παγκόσμιες απαιτήσεις σε πολυουρεθάνες	13
Πίνακας 2: Διαθέσιμοι τροποποιητές ρεολογίας	22
Πίνακας 3: Αντιδραστήρια και χρήση αυτών κατά την πειραματική διαδικασία	35
Πίνακας 4: Συνθήκες αντίδρασης των πειραμάτων.....	37
Πίνακας 5: Αποτελέσματα πειραμάτων για μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας σε δύο διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης.....	39
Πίνακας 6: Αποτελέσματα πειραμάτων με μοναδική μεταβολή τον χρόνο αντίδρασης σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες.	40
Πίνακας 7: Αποτελέσματα πειραμάτων για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης σε $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 15\text{ min}$	41
Πίνακας 8: Αποτελέσματα πειραμάτων για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης σε $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 5\text{ min}$	42
Πίνακας 9: Αποτελέσματα πειραμάτων για διαφορετικά επίπεδα υγρασίας στη PEG, $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=45\text{ min}$	43
Πίνακας 10: Συνθήκες πειραμάτων σύνθεσης μεταβαλλόμενων θερμοκρασιακών προφίλ.	44
Πίνακας 11: Χαρακτηριστικά της γεωμετρίας με την οποία έγιναν τα πειράματα.	46
Πίνακας 12: Σύνολο ρεολογικών αναλύσεων και χαρακτηριστικά των δειγμάτων.	48
Πίνακας 13: Σημεία στα οποία ξεκινά να φαίνεται η μείωση του ιξώδους.....	52

III. Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Δεσμός καρβαμιδίου ή ουρεθανικός δεσμός.....	13
Εικόνα 2: Χημική δομή μιας Υδρόφοβα Τροποποιημένης Αιθοξυλιωμένης Ουρεθάνης (HEUR) όπου η ομάδα R2 είναι υδρόφοβη ομάδα.....	14
Εικόνα 3: Μοντέλο του μορίου της αιθυλενογλυκόλης.....	15
Εικόνα 4: Δομική μονάδα της πολυαιθυλενογλυκόλης.....	15
Εικόνα 5: Τυπική δομή ισοκυανικού όπου ένα αλκύλιο (R-) συνδέεται μέσω του αζώτου με την ομάδα N=C=O.....	15
Εικόνα 6: Παράδειγμα πολυϊσοκυανικού όπου παρατηρούνται δύο δραστικές ομάδες N=C=O.....	15
Εικόνα 7: Η οκτανόλη ως παράδειγμα μορίου που μπορεί να προσδώσει υδροφοβία σε πολυουρεθάνη.....	16
Εικόνα 8: Μηχανισμός αντίδρασης ισοκυανικού με ενεργό υδρογόνο.....	16
Εικόνα 9: Παραδείγματα αντιδράσεων στις οποίες συμμετέχουν τα ισοκυανικά.....	17
Εικόνα 10: Πορεία αντίδρασης ισοκυανικού με νερό προς σχηματισμό ουρίας.....	18
Εικόνα 11: Η παραμόρφωση ενός υλικού εξ αιτίας της δύναμης.....	19
Εικόνα 12: Μεταβολή της διατμητικής τάσης ως προς τον ρυθμό διάτμησης για τους τέσσερις τύπους ρευστών: Νευτωνικά (κίτρινο), Ψευδοπλαστικά (μπλε), Διασταλτά (κόκκινο) και ρευστά Bingham (καφέ).....	20
Εικόνα 13: Μεταβολή του ιξώδους ως προς τον χρόνο για ρεοπηκτικά (μπλε) και θιξοτροπικά (κόκκινο) ρευστά.....	21
Εικόνα 14: Οι βαφές χρειάζεται να είναι παχύρευστες όταν δεν εφαρμόζεται τάση ενώ πρέπει το ιξώδες ν μειώνεται με την αύξηση της τάσης για εύκολη επεξεργασία.....	21
Εικόνα 15: Το φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και οι χρήσεις του κάθε πεδίου.....	24
Εικόνα 16: Η μικροκυματική ακτινοβολία μπορεί να ανακλάται (a), να διαπερνά (b) ή να απορροφάται (c) από κάποιο υλικό.....	25
Εικόνα 17: Η μικροκυματική ακτινοβολία προκαλεί κίνηση των μορίων είτε μέσω της περιστροφής διπολικών μορίων (αριστερά) είτε μέσω της μετακίνησης φορτισμένων μορίων (δεξιά).....	26
Εικόνα 18: Απλοποιημένο παράδειγμα για τον τρόπο δημιουργίας των πολυμερών.....	27
Εικόνα 19: Κατανομή μοριακών βαρών δύο δειγμάτων πολυμερών και σύγκριση ευρείας και στενής κατανομής.....	28
Εικόνα 20: Σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας της χρωματογραφίας GPC.....	30
Εικόνα 21: Παράδειγμα συστήματος Karl Fischer.....	31
Εικόνα 22: Σχηματική απεικόνιση ενός αυτοματοποιημένου τιτλοδότη Karl Fischer.....	32
Εικόνα 23: i) Ροόμετρο κυλινδρικής περιστροφής ii) Ροόμετρο με περιστρεφόμενες ράβδους iii) Ροόμετρο κώνου - πλάκας iv) Ροόμετρο πλάκας - πλάκας.....	33
Εικόνα 24: Εξοπλισμός της σύνθεσης: Με κόκκινο βέλος η αντλία κενού, με πράσινο ο φούρνος μικροκυμάτων και με κίτρινο ο αντιδραστήρας τοποθετημένος εντός του φούρνου.....	36
Εικόνα 25: Χρωματογράφος πηκτώματος (GPC) με τον οποίο έγιναν οι αναλύσεις των δειγμάτων.....	37
Εικόνα 26: Περιστρεφόμενο ροόμετρο με το οποίο έγιναν οι ρεολογικές αναλύσεις των δειγμάτων.....	38

Εικόνα 27: α) Περιστρεφόμενο ροόμετρο Mars iQ με το οποίο έγιναν οι μετρήσεις
β)Γεωμετρία κυκλικής πλάκας - κώνου που χρησιμοποιήθηκε.....46

IV. Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Μεταβολή του μοριακού βάρους συναρτήσει θερμοκρασίας και χρόνου αντίδρασης.	40
Διάγραμμα 2: Μεταβολή του μοριακού βάρους συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες.	41
Διάγραμμα 3: Επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης για 80 °C και 15 min.	42
Διάγραμμα 4: Επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης για 120 °C και 5 min.	42
Διάγραμμα 5: Μεταβολή του μοριακού βάρους του πολυμερούς ανάλογα με την υγρασία της PEG πριν την αντίδραση.	43
Διάγραμμα 6: Προφίλ θερμοκρασίας για το κάθε πείραμα.	45
Διάγραμμα 7: Ρεολογικό προφίλ εμπορικού προϊόντος όπως αυτό προέκυψε από το ροόμετρο.	47
Διάγραμμα 8: Ρεολογικά προφίλ των πολυμερών με διαφορετικού μεγέθους υδρόφοβες ομάδες.	49
Διάγραμμα 9: Σύγκριση ρεολογικής συμπεριφοράς δύο διαλειμμάτων όπου στο ένα, η πρώτη ύλη έχει υποστεί αφυδάτωση, ενώ στο άλλο όχι.	50
Διάγραμμα 10: Ρεολογικά προφίλ διαλυμάτων του ίδιου δείγματος σε διαφορετικές περιεκτικότητες.	51
Διάγραμμα 11: Μεταβολή του ιξώδους με την περιεκτικότητα του διαλύματος.	52
Διάγραμμα 12: Ρεολογικά προφίλ των δειγμάτων της δωδεκανόλης σε περιεκτικότητες 5%, 8% και 10%.	53
Διάγραμμα 13: Μεταβολή του ιξώδους με την περιεκτικότητα για τα δείγματα της δωδεκανόλης.	53
Διάγραμμα 14: Ρεολογικά προφίλ των δειγμάτων πεντανόλης σε διαφορετικές περιεκτικότητες.	54
Διάγραμμα 15: Μεταβολή του ιξώδους με την περιεκτικότητα του διαλύματος.	54
Διάγραμμα 16: Συγκεντρωτικό διάγραμμα μεταβολής του ιξώδους συναρτήσει της περιεκτικότητας ανάλογα με την ακραία ομάδα της HEUR.	55

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική μελετήθηκε η σύνθεση Υδρόφοβα Τροποποιημένων Αιθοξυλιωμένων Πολυουρεθάνων (HEURs) με θέρμανση μέσω μικροκυμάτων. Συγκεκριμένα, ερευνήθηκε η επίδραση των συνθηκών αντίδρασης κατά την σύνθεση οι οποίοι πιθανότατα να επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα του τελικού προϊόντος.

Οι πολυουρεθάνες HEURs, χρησιμοποιούνται κυρίως σε βαφές και επιστρώσεις (coatings) ως τροποποιητές ρεολογίας (rheology modifiers). Με τις ενώσεις αυτές, οι επιστρώσεις επιτυγχάνουν ένα ιδιαίτερο ρεολογικό προφίλ ψευδοπλαστικού ρευστού το οποίο απαιτούν για την χρήση τους. Η συνήθης σύνθεση των HEURs, καθώς χρειάζεται θερμική ενέργεια για να πραγματοποιηθεί, γίνεται με συμβατική θέρμανση ώστε το τελικό προϊόν να χαρακτηρίζεται από την ιδιαίτερα συγκεκριμένη ρεολογική συμπεριφορά που αναφέρθηκε.

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη εργασία ήταν η θέρμανση μέσω μικροκυμάτων, καθώς αυτή παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα έναντι της συμβατικής θέρμανσης. Επίσης, έγινε σύνθεση πολυμερών σε διαφορετικές συνθήκες και με διαφορετικά αντιδραστήρια ώστε να βρεθεί κατά πόσο το καθένα από αυτά επηρεάζουν τόσο την σύνθεση, όσο και την ρεολογική συμπεριφορά του τελικού προϊόντος.

Τα πολυμερή που συντέθηκαν, αναλύθηκαν με σε χρωματογράφο πηκτώματος (GPC) για να βρεθεί κατά πόσο επηρεάστηκε η πορεία του πολυμερισμού μέσω του μοριακού βάρους του τελικού πολυμερούς. Ύστερα, διαφορετικά δείγματα διαλύθηκαν με νερό σε διάφορες περιεκτικότητες και αναλύθηκαν με τη βοήθεια ροόμετρου όπου και βρέθηκε το ρεολογικό προφίλ του καθενός

Λέξεις κλειδιά: πολυουρεθάνη, HEUR, τροποποιητές ρεολογίας, μικροκύματα, , GPC, ροόμετρο

Abstract

In this thesis, the composition of Hydrophobically Modified Ethoxylated Polyurethanes (HEURs) through microwave heating was studied. More specifically, the effect of several factors that are likely to affect the effectiveness of the final product in the composition was investigated.

HEUR are mainly used in paints and coatings as rheology modifiers. With these compounds, the coatings achieve a special rheological profile of the pseudoplastic fluid which they require for their use. The usual synthesis of HEURs, as it takes thermal energy to take place, is done by conventional heating so that the final product is characterized by the very specific rheological behavior mentioned.

The method used in this work was microwave heating, as it has many advantages over conventional heating. Also, polymers were synthesized under different conditions and using different reagents to find out whether each of them affects both the composition and the rheological behavior of the final product.

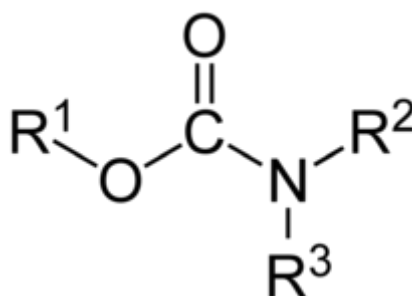
The synthesized polymers were analyzed by gel chromatography (GPC) to determine whether the polymerization process affected the molecular weight of the final polymer. Then, different samples were dissolved with water in different contents and analyzed with the help of a flow meter where the rheological profile of each was found.

Keywords: polyurethane, HEUR, rheology modifiers, microwave, GPC, rheometer

1. Υδρόφοβα Τροποποιημένες Αιθοξυλιωμένες Ουρεθάνες (HEUR)

1.1 Εισαγωγή

Οι πολυουρεθάνες είναι πολυμερή που αποτελούνται από οργανικές μονάδες οι οποίες συνδέονται μέσω δεσμών καρβαμιδίου (γνωστός και ως ουρεθανικός δεσμός) (εικόνα 1). Κατά κύριο λόγο παρασκευάζονται μέσω της αντίδρασης μιας πολυόλης με δισοκυάνιο ή τρισοκυάνιο και το τελικό προϊόν, ανάλογα με την αρχική αντίδραση και τις αναλογίες των αντιδρώντων, μπορεί να απαιτεί πρόσθετα για επέκταση ή για τερματισμό της αλυσίδας. Οι πολυουρεθάνες κατατάσσονται τόσο ως θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή (κατά κύριο λόγο) όσο και ως θερμοπλαστικά. [3,4]



Εικόνα 1: Δεσμός καρβαμιδίου ή ουρεθανικός δεσμός

Οι πολυουρεθάνες έχουν ευρεία χρήση σε όλον τον κόσμο και σε πολλούς διαφορετικούς τομείς καθώς μπορούν να κατασκευαστούν και να βρεθούν τόσο ως εύκαμπτοι και μαλακοί αφροί χαμηλής πυκνότητας, όσο και ως άκαμπτα στερεά. Έχοντας αυτό υπόψη, οι πολυουρεθάνες μπορούν να συναντηθούν στην κατασκευή κτιρίων και θαλάμων φορτηγών – ψυγείων ως αφρός για μόνωση, στην αυτοκινητοβιομηχανία επίσης ως αφρός για το εσωτερικό των καθισμάτων και των προσκέφαλων ενώ χρησιμοποιείται και ως πιο σκληρό υλικό σε λουριά αθλητικών ρολογιών, δεξαμενές νερού και προφυλακτήρες οχημάτων (τα τελευταία χρόνια). Τέλος, οι πολυουρεθάνες χρησιμοποιούνται και ως πρόσθετα στις μπογιές ώστε να επιτυγχάνονται οι επιθυμητές ρεολογικές ιδιότητες αυτών. [4]

Ενδεικτικά παρατίθεται παρακάτω, ο πίνακας 1, στον οποίο φαίνεται η παγκόσμια απαίτηση για πολυουρεθάνες όπως υπολογίστηκε για τις χρονιές 2012 και 2017, εκτιμήθηκε για το 2019 ενώ παρουσιάζονται και οι προβλέψεις για τις απαιτήσεις το 2022 και 2024. [5]

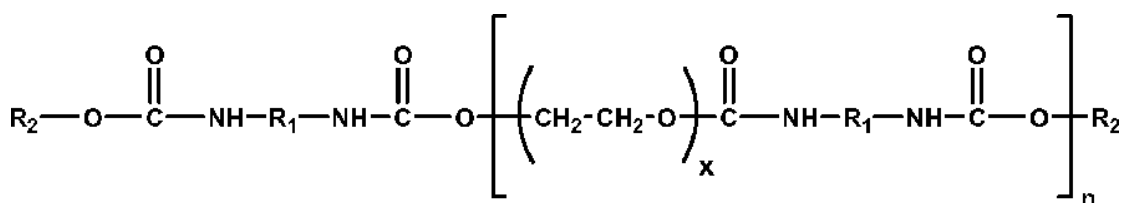
Πίνακας 1: Παγκόσμιες απαιτήσεις σε πολυουρεθάνες

Έτος	Απαίτηση (εκατομμύρια τόνοι)
2012	13,5
2017	16,9
2019	18,4
2022	21,3
2024	22,5

Επίσης, οι πολυουρεθάνες είναι από τα πιο βιοσυμβατά υλικά των οποίων οι ιδιότητες μπορούν να προσαρμοστούν σε μεγάλο βαθμό. Αποτελούνται από σκληρά και μαλακά τμήματα εναλλάξ. Τα σκληρά τμήματα προέρχονται από δισοκυανικό και επεκτατικό αλυσίδας, ενώ τα μαλακά τμήματα αποτελούνται από γραμμικές διόλες μακράς αλυσίδας. Αυτά τα χαρακτηριστικά επέτρεψαν την ανάπτυξη PUR για περαιτέρω χρήση τους στον ιατρικό τομέα με τη μορφή βιο-ευσταθών και χημικά αδρανών συσκευών, όπως καθετήρες, τεχνητή καρδιά ή εντελώς βιοαποικοδομήσιμες μήτρες που χρησιμοποιούνται ως φορείς φαρμάκων. [6]

1.2 Δομή των HEUR

Οι πολυουρεθάνες, αν παρασκευαστούν ή επεξεργαστούν κατάλληλα, μπορούν να δώσουν τις «Υδρόφοβα Τροποποιημένες Αιθοξυλιωμένες Ουρεθάνες» (Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethanes, HEUR). Οι HEURs αποτελούνται από υδρόφιλες αλυσίδες πολυαιθυλενογλυκόλης οι οποίες εκτείνονται με δισοκυανικά και καλύπτονται με υδρόφοβες ομάδες κάποιας αλειφατικής αλκοόλης (πχ οκτανόλη) στα δύο άκρα τους και οι οποίες συνδέονται μέσω δεσμών ουρεθάνης, όπως φαίνεται και στην εικόνα 2.

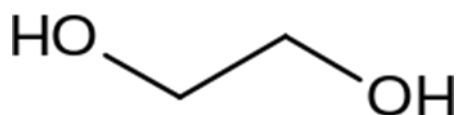


Εικόνα 2: Χημική δομή μιας Υδρόφοβα Τροποποιημένης Αιθοξυλιωμένης Ουρεθάνης (HEUR) όπου η ομάδα R2 είναι υδρόφοβη ομάδα

Αυτή η συνύπαρξη υδρόφιλων και υδρόφοβων ομάδων, αναγκάζει τις HEURs να αναδιπλώνονται με πολλαπλούς τρόπους σε υδατικά διαλύματα δίνοντας έτσι κάποιες συγκεκριμένες ρεολογικές ιδιότητες. Το γεγονός αυτό τις καθιστά έναν από τους πιο διαδεδομένους και πολυμελετημένους τροποποιητές ρεολογίας (Rheological Modifiers) ειδικά στη βιομηχανία χρωμάτων και επικαλύψεων. [9,10,14]

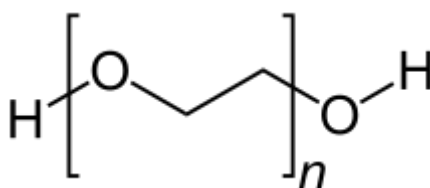
1.2.1 Πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG)

Πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG) ονομάζεται ο πολυαιθέρας ο οποίος έχει σαν δομική μονάδα την αιθυλενογλυκόλη (EG) (εικόνα 3). Επίσης, συναντάται με το όνομα πολυαιθυλενοξείδιο (PEO) το οποίο δίνεται συνήθως όταν το πολυμερές έχει μοριακό βάρος πάνω από 20000 g/mol. Για την ονοματολογία της PEG, χρησιμοποιείται συνήθως το όνομα συνοδευόμενο από έναν αριθμό ο οποίος εκφράζει το μέσο μοριακό της βάρος (πχ PEG 8000). Η δομή της γράφεται με τη μορφή H – (O – CH₂ – CH₂)_n – OH. (εικόνα 4) [1].



Εικόνα 3: Μοντέλο του μορίου της αιθυλενογλυκόλης

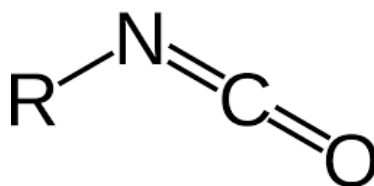
Η παραγωγή πολυαιθυλενογλυκόλης καταγράφεται πρώτη φορά το 1859 όταν δύο ανεξάρτητοι μεταξύ τους ερευνητές (A. V. Lourenco και Charles Adolphe Wurtz) απομόνωσαν προϊόντα που ήταν πολυαιθυλενογλυκόλες [2]. Με τον καιρό, σαν πολυμερές απέκτησε ποικίλες εφαρμογές σε διάφορους κλάδους όπως στη φαρμακευτική όπου αποτελεί πολύ συνηθισμένο περιβλήμα καψουλών, στη βιολογία για μίμηση εξωκυτταρικής μήτρας και στον τομέα των καλλυντικών όπου συναντάται ως βάση για πολλές δερματικές κρέμες.



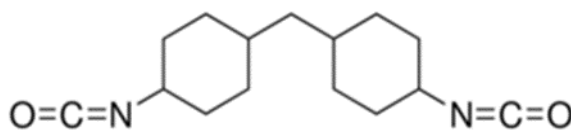
Εικόνα 4: Δομική μονάδα της πολυαιθυλενογλυκόλης

1.2.2 Ισοκυανικά

Τα ισοκυανικά άλατα είναι παράγωγα του ισοκυανικού οξέος (H-N=C=O) στα οποία οι ομάδες αλκυλίου, αρυλίου ή άλλων υποστρωμάτων, συνδέονται άμεσα με το τμήμα N=C=O μέσω του ατόμου αζώτου (εικόνα 5). Τα πολυϊσοκυανικά άλατα (εικόνα 6) είναι αυτά που συνδέονται περισσότερο με τη χημεία του πολυμερισμού αλλά και των πολυουρεθανών κυρίως λόγω της αντίδρασής τους με μόρια που έχουν ενεργά υδρογόνα (αλκοόλες, αμίνες, νερό). Σχετικά με τις αλκοόλες, τα ισοκυανικά αντιδρούν πιο ισχυρά με τις πρωτοταγείς αλκοόλες και λίγο λιγότερο με τις δευτεροταγείς, ενώ οι τριτοταγείς αλκοόλες εμφανίζουν σημαντικά μειωμένη δραστηριότητα. [15,16]



Εικόνα 5: Τυπική δομή ισοκυανικού όπου ένα αλκύλιο (R-) συνδέεται μέσω του αζώτου με την ομάδα N=C=O



Εικόνα 6: Παράδειγμα πολυϊσοκυανικού όπου παρατηρούνται δύο δραστικές ομάδες N=C=O

1.2.3 Υδρόφοβες ομάδες κάλυψης της άκρης των αλυσίδων

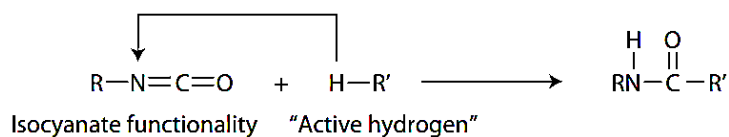
Για να σταματήσει η αντίδραση του πολυμερισμού αλλά και για να προσδοθεί η επιθυμητή υδροφοβία στις πολυουρεθάνες, προστίθενται συνήθως αλκοόλες ή αμίνες σχετικά μεγάλου μοριακού βάρους (εικόνα 7). [9] Αυτές, καθώς περιέχουν ένα ενεργό υδρογόνο, μπορούν να αντιδράσουν με το πολυϊσοκυανικό και να προσδεθούν στην αλυσίδα του πολυμερούς αλλά, επειδή δεν διαθέτουν δεύτερο ενεργό κέντρο, σηματοδοτούν το τέλος της αλυσίδας αυτής.



Εικόνα 7: Η οκτανόλη ως παράδειγμα μορίου που μπορεί να προσδώσει υδροφοβία σε πολυουρεθάνη.

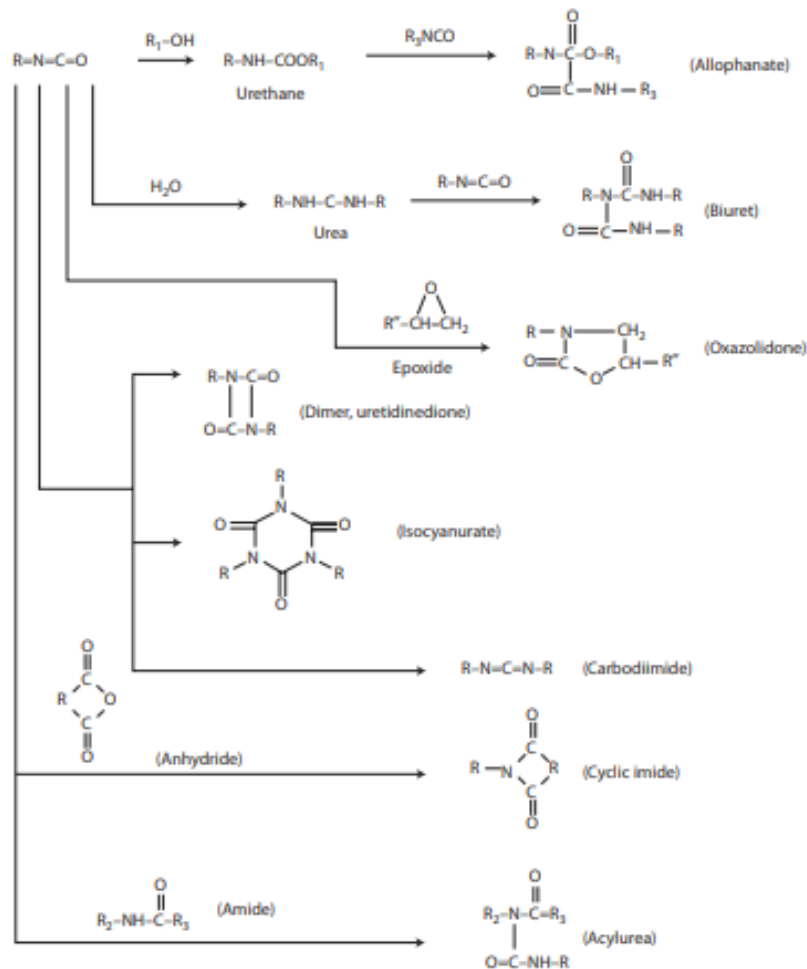
1.2.4 Παράπλευρες αντιδράσεις

Γενικά, τα ισοκυανικά, λόγω των ομάδων $-N=C=O$, είναι ιδιαίτερα δραστικά σε αντιδράσεις πυρηνόφιλης προσθήκης στον διπλό δεσμό άνθρακα – αζώτου, ενώ επίσης, τα μόρια αυτά συμμετέχουν και σε αντιδράσεις ενεργού υδρογόνου με τον τρόπο που απεικονίζεται παρακάτω (εικόνα 8). Σε αυτές, το ενεργό υδρογόνο συνδέεται με το άζωτο του ισοκυανικού ενώ το υπόλοιπο μόριο συνδέεται με τον άνθρακα του ισοκυανικού όπως φαίνεται παρακάτω. [16]



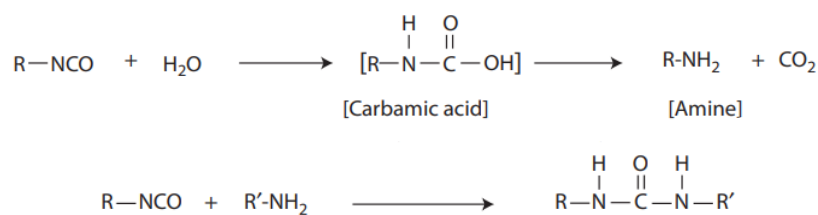
Εικόνα 8: Μηχανισμός αντίδρασης ισοκυανικού με ενεργό υδρογόνο

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, γίνεται κατανοητό ότι τα ισοκυανικά μπορούν να αντιδράσουν με ένα μεγάλο πλήθος ενώσεων οι οποίες περιέχουν ομάδες $-OH$ ή $-NH$. Μερικές από αυτές τις αντιδράσεις απεικονίζονται παρακάτω στην εικόνα 9.



Εικόνα 9: Παραδείγματα αντιδράσεων στις οποίες συμμετέχουν τα ισοκυανικά

Από αυτές τις αντιδράσεις, αυτή που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη επίδραση στη σύνθεση πολυουρεθάνης, είναι η αντίδραση των ισοκυανικών με τα μόρια νερού (εικόνα 10). Η αντίδραση του ισοκυανικού με νερό είναι πολύ έντονη, ιδιαίτερα υπό την επίδραση καταλυτών, και κάπως περίπλοκη επειδή σχηματίζεται πρώτα ένα ασταθές ενδιάμεσο (καρβαμικό οξύ) με ταυτόχρονη παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα (CO_2). Το ενδιάμεσο αυτό στη συνέχεια αποσυντίθεται σε μια αμίνη η οποία αντιδρά με τα ισοκυανικά και προχωρά στον σχηματισμό ουρίας. Τα αποτελέσματα αυτών των γεγονότων είναι η παραγωγή του CO_2 , η επέκταση της αλυσίδας ακολουθούμενη από διακλάδωση, καθώς και η κατανάλωση 3 moles ισοκυανικού για κάθε γραμμομόριο νερού (H_2O). Λαμβάνοντας υπόψη τη χαμηλή μοριακή μάζα νερού σε σύγκριση με τα άλλα μόρια σε μια αντίδραση πολυμερισμού ουρεθάνης, γίνεται κατανοητό ότι ακόμη και μια μικρή ποσότητα H_2O , καταναλώνει πολλά μόρια ισοκυανικού και μπορεί τελικά να έχει βαθιά επίδραση στην πορεία της αντίδρασης και στην τελική μοριακή δομή. Για τον λόγο αυτό, αν το επιθυμητό προϊόν είναι η πολυουρεθάνη, θα πρέπει με οποιονδήποτε τρόπο να γίνει απομάκρυνση των μορίων νερού (συνήθως με θέρμανση υπό συνθήκες κενού).[16]



Εικόνα 10: Πορεία αντίδρασης ισοκυανικού με νερό προς σχηματισμό ουρίας

1.3 Διαδικασία Αντίδρασης

Η αντίδραση σύνθεσης των πολυουρεθανών μπορεί να γίνει με δύο διαφορετικές προσεγγίσεις. Στην πρώτη, προστίθενται προς αντίδραση η πολυαιθυλενογλυκόλη μαζί με τα ισοκυανικά (για την ανάπτυξη της αλυσίδας του πολυμερούς) και παρουσία και της υδρόφοβης ένωσης η οποία θα σταματήσει την πορεία της αντίδρασης. Σε αυτήν την περίπτωση, επειδή όλα τα αντιδραστήρια προστίθεται την ίδια χρονική στιγμή, η διαδικασία καλείται «αντίδραση ενός σταδίου» (one-step).

Η άλλη προσέγγιση της σύνθεσης αποτελεί την προσθήκη των αντιδραστηρίων σε διαφορετικό χρόνο. Συγκεκριμένα, η προσθήκη της πολυαιθυλενογλυκόλης με τα ισοκυανικά γίνεται σε πρώτο βήμα, επιτρέποντας έτσι την αλυσίδα του πολυμερούς να αναπτυχθεί χωρίς κάποιο μόριο να σταματά τον πολυμερισμό. Στη συνέχεια, αφού έχει προχωρήσει ο πολυμερισμός, προστίθεται στο αντιδρών μείγμα η αλκοόλη – αμίνη η οποία θα συνδεθεί με τα ελεύθερα άκρα της αλυσίδας και θα τερματίσει την ανάπτυξη της αλυσίδας. Αυτή η μέθοδος, επειδή χαρακτηρίζεται από την ετερόχρονη προσθήκη των αντιδραστηρίων, ονομάζεται «αντίδραση δύο σταδίων» (two-step).

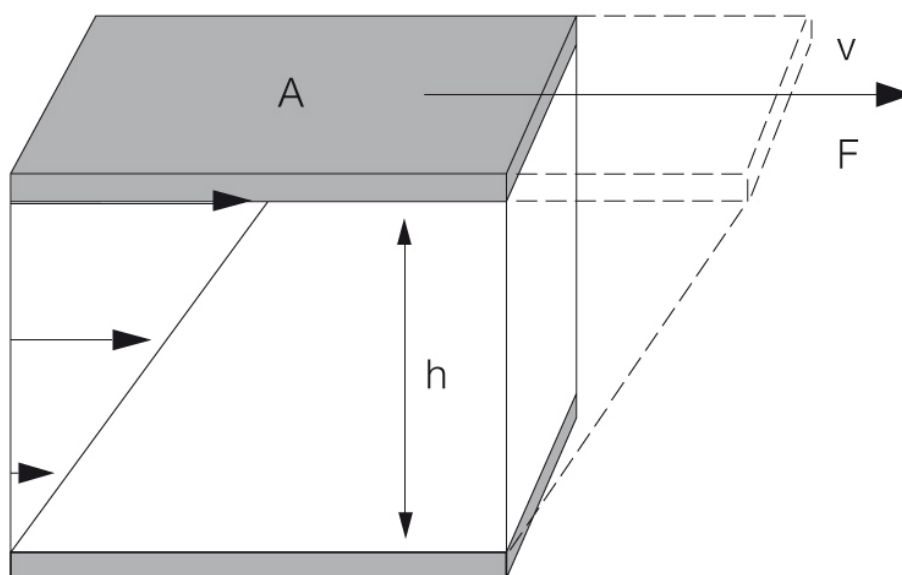
2. Ρεολογία

2.1 Βασικές έννοιες

Ρεολογία είναι η μελέτη του τρόπου με τον οποίο ρέουν και παραμορφώνονται τα υλικά όταν υποβάλλονται σε εξωτερικές δυνάμεις. Η ρεολογική συμπεριφορά λοιπόν, ορίζει μερικές θεμελιώδεις ιδιότητες των υλικών και μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά ώστε να χαρακτηριστεί και να προβλεφθεί η συμπεριφορά του προϊόντος υπό ένα δεδομένο σύνολο συνθηκών. Οι όροι που χρησιμοποιούνται κυρίως είναι οι εξής. [12,13]

2.1.1 Διατμητική τάση

Η διατμητική τάση είναι το μέτρο της δύναμης που ασκείται παράλληλα στην επιφάνεια ενός υλικού και ορίζεται ως ο λόγος της δύναμης προς την επιφάνεια ($\tau = \frac{F}{A}$) (εικόνα 11). Η εφαρμογή διατμητικής τάσης προκαλεί παραμόρφωση στο υλικό ανάλογη τόσο από την ίδια της τάση όσο και από τις ιδιότητες του υλικού και τις συνθήκες.



Εικόνα 11: Η παραμόρφωση ενός υλικού εξ αιτίας της δύναμης

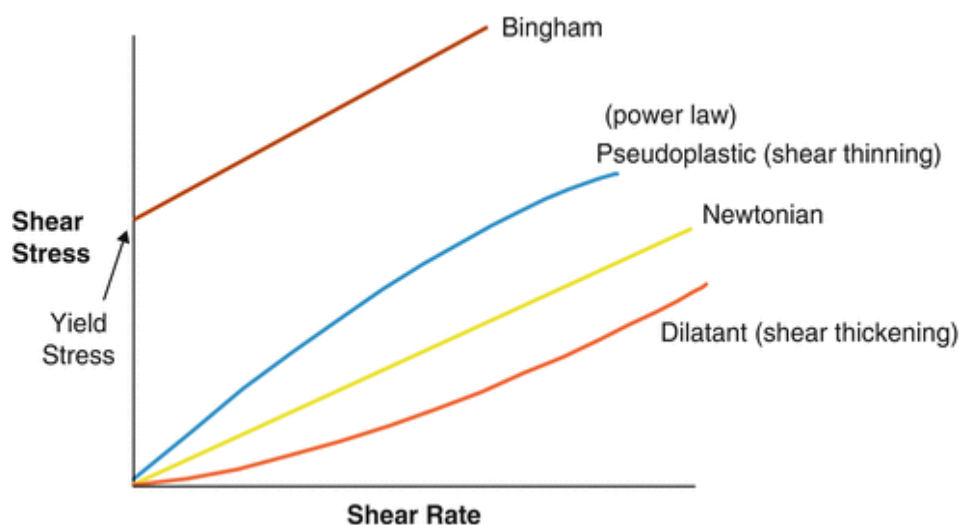
2.1.2 Ρυθμός διάτμησης

Ο ρυθμός διάτμησης ($\dot{\gamma}$) ορίζεται ως ο ρυθμός αλλαγής της τάσης (και άρα της παραμόρφωσης) συναρτήσει του χρόνου και μετριέται σε s^{-1} . [10] Σε ορισμένα υλικά (πχ μπογιές) ο ρυθμός διάτμησης στον οποίο υπόκεινται αυτά, μπορεί να ποικίλει σημαντικά κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας (βούρτσα, ρολό, σπρέι) και για αυτό είναι απαραίτητο να είναι γνωστή η συμπεριφορά σε τέτοιες συνθήκες.

2.1.3 Ιξώδες

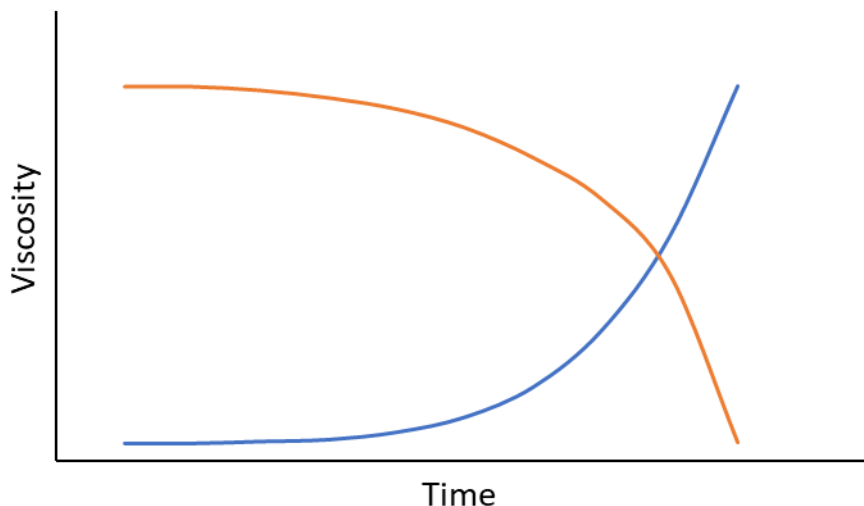
Το ιξώδες γενικά, ορίζεται ως η αντίσταση ενός ρευστού στην παραμόρφωση υπό την επίδραση κάποιας εξωτερικής δύναμης. Με πιο απλά λόγια, στη μηχανική των ρευστών, ιξώδες είναι το μέτρο της αντίστασης ενός υλικού στη ροή και δημιουργείται λόγω της τριβής μεταξύ των μορίων του ρευστού. Ορίζεται ως η διατμητική τάση διαιρούμενη με τον ρυθμό διάτμησης. Τα υγρά που κινούνται εύκολα όταν ασκείται δύναμη σε αυτά, όπως το νερό, έχουν χαμηλό ιξώδες, ενώ τα υγρά που ρέουν δυσκολότερα, όπως το μέλι, έχουν υψηλότερο ιξώδες. Το ιξώδες μετριέται σε Pa*s στο SI ή αλλιώς σε Poise (P). Το ιξώδες εξαρτάται από τον ρυθμό διάτμησης, την πίεση, τον χρόνο και τη θερμοκρασία. [10]

Μέσα από μετρήσεις ρεολογικών ιδιοτήτων για διάφορα υγρά, έχει βρεθεί ότι το ιξώδες, πολλές φορές μεταβάλλεται όσο αλλάζει η διατμητική τάση (εικόνα 12). Τα ρευστά των οποίων το ιξώδες παραμένει σταθερό σε όλο το εύρος διατμητικής τάσης, ονομάζονται Νευτωνικά. Πέρα από αυτά, τα μη Νευτωνικά ρευστά κατατάσσονται σε ψευδοπλαστικά, δηλαδή ρευστά των οποίων το ιξώδες μειώνεται με αύξηση της διατμητικής τάσης και διασταλτά, δηλαδή ρευστά των οποίων το ιξώδες αυξάνεται με αύξηση της διατμητικής τάσης. Τέλος, υπάρχουν και τα ρευστά «Bingham», τα οποία συμπεριφέρονται ως ρευστά μόνο πάνω από μία τιμή διατμητικής τάσης, η οποία ονομάζεται οριακή τάση. [17]



Εικόνα 12: Μεταβολή της διατμητικής τάσης ως προς τον ρυθμό διάτμησης για τους τέσσερις τύπους ρευστών: Νευτωνικά (κίτρινο), Ψευδοπλαστικά (μπλε), Διασταλτά (κόκκινο) και ρευστά Bingham (καφέ)

Επίσης, μια ακόμα κατηγορία μη Νευτωνικών ρευστών είναι αυτά των οποίων το ιξώδες μεταβάλλεται όσο περνάει ο χρόνος εφαρμογής μια σταθερής διατμητικής τάσης (εικόνα 13). Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν τα ρεοπηκτικά, δηλαδή αυτά των οποίων το ιξώδες αυξάνεται με τον χρόνο, και τα θιξοτροπικά, δηλαδή αυτά των οποίων το ιξώδες μειώνεται με τον χρόνο.



Εικόνα 13: Μεταβολή του ιξώδους ως προς τον χρόνο για ρεοπηκτικά (μπλε) και θιξοτροπικά (κόκκινο) ρευστά

2.2 Ρεολογία εμπορικών βαφών.

Οι εμπορικές βαφές, γνωστές και ως μπογιές latex, είναι μια διασπορά από ανόργανες χρωστικές, διασκορπιστικά, επιφανειοδραστικά και τροποποιητές ρεολογίας σε υδατική φάση. Οι βαφές που πωλούνται ανά τον κόσμο, χρειάζεται να έχουν ένα ιδιαίτερα προσεγμένο προφίλ ιξώδους συναρτήσει του εφαρμοζόμενου ρυθμού διάτμησης. Πιο συγκεκριμένα, για χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης είναι επιθυμητή υψηλή τιμή ιξώδους έτσι ώστε να εμφανίζεται αντίσταση καθίζησης της διεσπαρμένης φάσης (κυρίως τα βαριά σωματίδια της χρωστικής) κατά την αποθήκευση του χρώματος. Αντιθέτως, για υψηλούς ρυθμούς διάτμησης, χρειάζεται το μείγμα να έχει χαμηλό ιξώδες ώστε να μπορεί εύκολα να επιτευχθεί το άπλωμα της μπογιάς σε μία επιφάνεια (με βούρτσισμα, κύλιση ή ψεκασμό) (εικόνα 14). Τέλος, σε αυτά τα προϊόντα, είναι επιθυμητό η τελική μορφή του προϊόντος να είναι λεία και χωρίς να έχουν δημιουργηθεί σταγόνες. Γενικά, τα ρευστά των οποίων το ιξώδες μειώνεται με αύξηση του ρυθμού διάτμησης, ονομάζονται ψευδοπλαστικά. [11]



Εικόνα 14: Οι βαφές χρειάζεται να είναι παχύρρευστες όταν δεν εφαρμόζεται τάση ενώ πρέπει το ιξώδες να μειώνεται με την αύξηση της τάσης για εύκολη επεξεργασία

2.3 Τροποποιητές ρεολογίας (Rheology Modifiers)

Όταν πρόκειται ένα προϊόν το οποίο αποτελείται από διεσπαρμένη φάση να αποθηκευτεί, τότε θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι υπό συνθήκες ηρεμίας, η διεσπαρμένη φάση ενδέχεται να διαχωριστεί. Αυτό αποφεύγεται δίνοντας στο προς αποθήκευση προϊόν μια υψηλή τιμή ιξώδους, με λίγα λόγια, κάνοντας το πιο παχύρευστο. Η αύξηση του ιξώδους ενός σκευάσματος βελτιώνει τη σταθερότητα, ενεργώντας ως εμπόδιο στην καθίζηση και μπορεί να επιτευχθεί με την προσθήκη ενός Τροποποιητή Ρεολογίας (Rheology Modifier – RM). [18]

Οι τροποποιητές ρεολογίας γνωστοί και ως παχυντές ή τροποποιητές ιξώδους, κάνουν πολύ περισσότερο από την απλή συμπίκνωση ενός σκευάσματος. Ένας καλός και σωστά διαλεγμένος τροποποιητής ρεολογίας δομεί τη σύνθεση του προϊόντος αλλά μόνο στις συνθήκες στις οποίες είναι επιθυμητό.

Οι τροποποιητές ρεολογίας βρίσκουν ευρεία εφαρμογή σε κάθε τομέα της βιομηχανίας και χρησιμοποιούνται σε τρόφιμα, καλλυντικά, μπογιές και οπουδήποτε αλλού απαιτούνται συγκεκριμένες ρεολογικές ιδιότητες.

Οι υδρόφοβα τροποποιημένες αιθοξυλιωμένες πολυουρεθάνες (HEURs) χρησιμοποιούνται ευρέως ως τροποποιητές ρεολογίας ή πυκνωτικοί παράγοντες στη βιομηχανία χρωμάτων και επικαλύψεων που φέρουν το νερό για να επιτύχουν τις επιθυμητές ιδιότητες ροής [12,13].

2.3.1 Τροποποιητές ρεολογίας για βαφές

Οι τροποποιητές ρεολογίας μπορούν να χωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τους οργανικούς και τους ανόργανους τροποποιητές ρεολογίας. Ένας άλλος πιο πρακτικός τρόπος να χωριστούν οι τροποποιητές ρεολογίας είναι ανάλογα με την καταλληλότητα για χρήση σε υδατοδιαλυτές και σε μπογιές με διαλύτη. Σύμφωνα με το τελευταίο, οι τροποποιητές ρεολογίας κατατάσσονται σε ομάδες όπως φαίνεται στον πίνακα 2.

Πίνακας 2: Διαθέσιμοι τροποποιητές ρεολογίας

Rheology Modifiers	Waterborne	Cellulosics
		Acrylates
		Associative thickeners
		Clays
	Solvetborne	Organoclays
		Hydrogenated castor oils
		Polyamides
		Overbased sulphonates

Για να γίνει η σωστή επιλογή τροποποιητή ρεολογίας για ένα προϊόν, θα πρέπει αρχικά να είναι γνωστή η σύνθεση του προϊόντος (υδατοδιαλυτό ή με διαλύτη). Επίσης, ο κάθε ένας τροποποιητής ρεολογίας δίνει διαφορετικές ιδιότητες στο τελικό προϊόν. Χρειάζεται λοιπόν να είναι γνωστή η τελική εφαρμογή του προϊόντος ώστε να επιλεγεί ο τροποποιητής ο οποίος θα δώσει τις επιθυμητές ιδιότητες ανάλογα με τη χρήση που θα γίνει (βούρτσισμα, ψεκασμός). [19]

2.3.2 Τροποποιητές ρεολογίας για υδατοδιαλυτά χρώματα

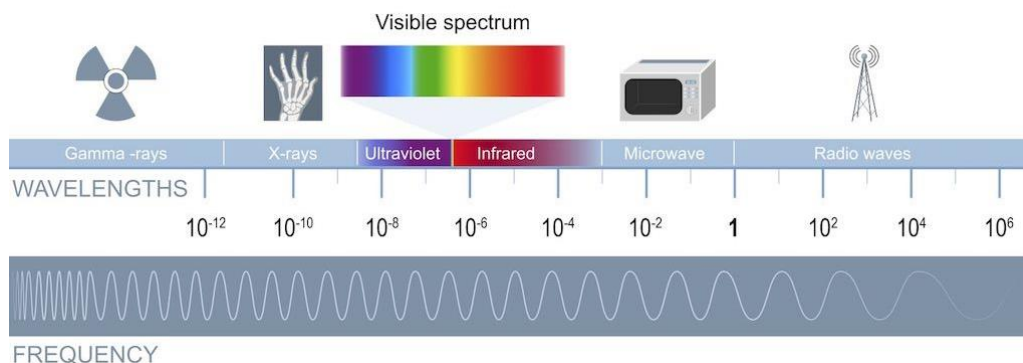
Σχεδόν όλα τα υδατοδιαλυτά χρώματα, δεν παρουσιάζουν τις επιθυμητές ιδιότητες που προαναφέρθηκαν χωρίς την προσθήκη των κατάλληλων τροποποιητών ρεολογίας ή συνδυασμού αυτών. Οι ουσίες που χρησιμοποιούνται είναι οι εξής: [19]

- i. Cellulose Rheology Modifiers: αποτελεί την παλαιότερη κατηγορία ρεολογικών πρόσθετων για υδατοδιαλυτά χρώματα. Αυτές οι ουσίες προέρχονται από φυσικά προϊόντα αλλά μπορούν και να τροποποιηθούν χημικά μέσω εστεροποίησης, ώστε να είναι δυνατή η διάλυση τους στο νερό και τελικά παρέχονται σε μορφή σκόνης. Η επιλογή ενός τροποποιητή ρεολογίας από αυτήν την κατηγορία έχει να κάνει με το μοριακό βάρος. Οι ουσίες με χαμηλό μοριακό βάρος βοηθάνε να αποφευχθεί το πιτσίλισμα (χρήση με ρολό) ενώ όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος, τόσο αυξάνεται και η απόδοση του τροποποιητή.
- ii. Acrylates / Polyacrylates: ευρέως συμβατοί τροποποιητές, με ισχυρή ψευδοπλαστική ροή. Είναι συνθετικοί και για αυτό δεν προσβάλλονται από βακτήρια και μύκητες και προτείνονται για χρήση με ψεκασμό.
- iii. Clay: οι άργιλοι, με κυριότερο τον άργιλο ετεροΐτη, προσφέρουν εξαιρετική ευκολία εφαρμογής ενώ παράλληλα διατηρούν ομοιογένεια κατά την αποθήκευση του χρώματος. Χρησιμοποιούνται ευρέως σε επικαλύψεις αυτοκινήτων.
- iv. Associative Thickeners: γνωστοί και ως τροποποιητές HEUR/PUR, αποτελούνται από υδατικά διαλύματα πολυμερών (πχ πολυουρεθανών). Ο μηχανισμός πάχυνσης αυτών οφείλεται σε φυσικές αλληλεπιδράσεις (υδρόφιλων και υδρόφοβων ομάδων). Η ονομασία «συσχετιστικά πυκνωτικά» (associative thickeners) δόθηκε επειδή τα πολυμερή, μέσω υδρόφοβων ομάδων, σχηματίζουν συνδέσμους με τα συστατικά της βαφής και έτσι δημιουργείται ένα συνεχές δίκτυο το οποίο παρουσιάζει αυξημένο ιξώδες.

3. Μικροκύματα

3.1 Τι είναι τα μικροκύματα

Τα μικροκύματα είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συχνότητας από 300 MHz ως 300 GHz και χρησιμοποιούνται στην επικοινωνία, την πλοήγηση και την θέρμανση υλικών (Εικόνα 15). Η εκμετάλλευση της συγκεκριμένης ακτινοβολίας για ευρεία χρήση, επιτευχθεί περί το 1920 χάρη στην ανακάλυψη της λυχνίας κενού. [7]



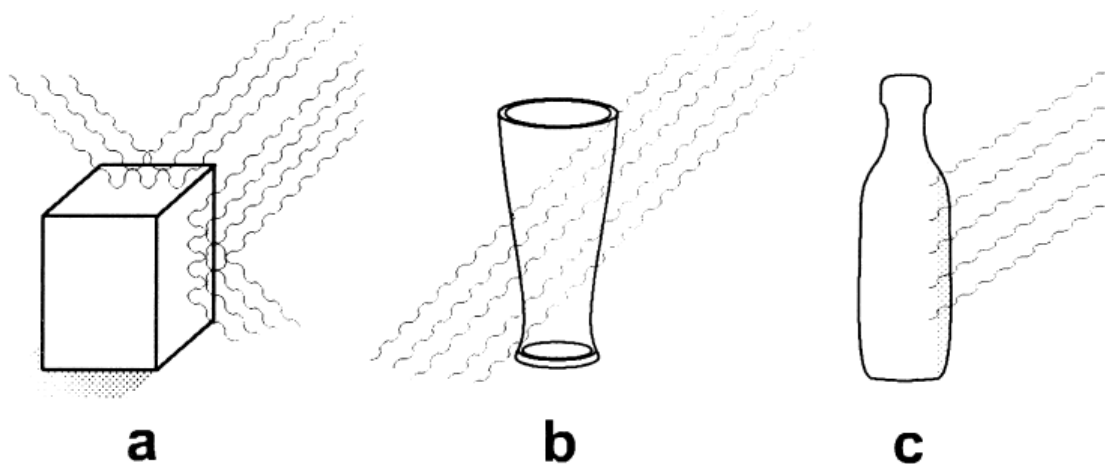
Εικόνα 15: Το φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και οι χρήσεις του κάθε πεδίου

Ένας φούρνος μικροκυμάτων είναι ένας ηλεκτρικός φούρνος που θερμαίνει το περιεχόμενό του εκθέτοντάς το σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στο εύρος των μικροκυμάτων. Αυτό προκαλεί την περιστροφή πολικών μορίων και την παραγωγή θερμικής ενέργειας λόγω ενός φαινομένου που ονομάζεται διηλεκτρική θέρμανση. Οι περισσότεροι φούρνοι μικροκυμάτων του εμπορίου παράγουν μήκος κύματος μικροκυμάτων 12,25 cm, το οποίο ανέρχεται σε συχνότητα 2,45 GHz. Ο πρώτος εμπορικός φούρνος μικροκυμάτων πουλήθηκε το 1946 με την ονομασία «Radarange» καθώς όφειλε τη δημιουργία του σε έναν μηχανικό, τον Percy Spencer, ο οποίος εργαζόταν ως μηχανικός ραντάρ στην εταιρεία Raytheon. Βέβαια, οι φούρνοι μικροκυμάτων έγιναν προσιτοί για οικιακή χρήση στα τέλη της δεκαετίας του 1970. [8]

Πέρα από την ευρύτατη οικιακή χρήση των φούρνων μικροκυμάτων, αυτοί έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης και για βιομηχανικούς σκοπούς λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων τους. Τα βασικά πλεονεκτήματα τα οποία προκαλούν όλο και περισσότερες βιομηχανίες να επενδύσουν στα μικροκύματα είναι η ταχύτατη και άμεση θέρμανση του περιεχομένου του φούρνου καθώς και η ομοιογενής θέρμανση των περιεχομένων. Εκτός αυτού, σε έναν φούρνο μικροκυμάτων μπορεί να επιτευχθεί επιλεκτική θέρμανση χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικά υλικά, ένα που μπορεί να απορροφήσει έντονα τα μικροκύματα και ένα λιγότερο πολικό υλικό. Λόγω των παραπάνω, η θέρμανση με μικροκύματα χαρακτηρίζεται ως φιλικότερη προς το περιβάλλον σε σχέση με την συμβατική θέρμανση.

3.2 Επίδραση των μικροκυμάτων με την ύλη

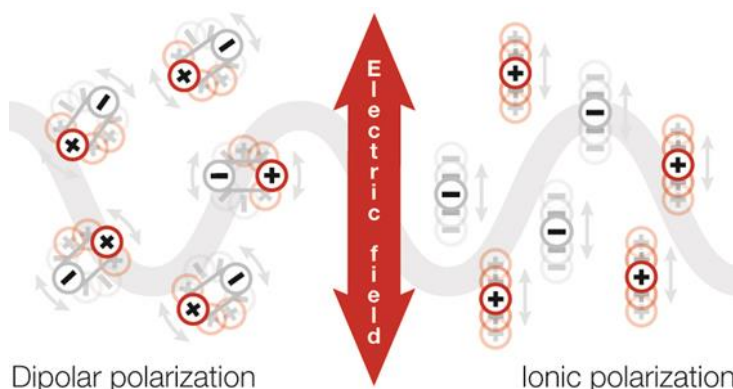
Όταν ένα υλικό εκτίθεται σε μικροκυματική ακτινοβολία, αυτή μπορεί είτε να ανακλάται από την επιφάνειά του υλικού, εάν αυτό είναι ηλεκτρικός αγωγός (π.χ. μέταλλα, γραφίτης κ.λπ.), είτε να διεισδύσει στο υλικό χωρίς απορρόφηση στην περίπτωση καλών μονωτών με καλές διηλεκτρικές ιδιότητες (π.χ. γυαλί, πορσελάνη, κεραμικά). Επιπροσθέτως, η ακτινοβολία μπορεί να απορροφηθεί από το υλικό εάν αυτό χαρακτηρίζεται ως μη καλός αγωγός αλλά δίχως να έχει μηδενική ηλεκτρική αγωγιμότητα (όπως το νερό) (εικόνα 16). [33]



Εικόνα 16: Η μικροκυματική ακτινοβολία μπορεί να ανακλάται (a), να διαπερνά (b) ή να απορροφάται (c) από κάποιο υλικό

Αναλυτικότερα, η ακτινοβολία των μικροκυμάτων όταν αλληλεπιδρά με αγωγούς του ηλεκτρικού ρεύματος, το μεγαλύτερο μέρος αυτής ανακλάται ενώ δεν παρουσιάζεται ουσιαστική θέρμανση του υλικού. Αυτό γίνεται καθώς τα υλικά αυτά έχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια τα οποία αλληλεπιδρούν με την ακτινοβολία, κινούνται και μπορούν να θερμάνουν το υλικό μόνο μέσω κάποιου ωμικού μηχανισμού. Αντιθέτως, σε ορισμένους μονωτές οι οποίοι δεν περιέχουν δίπολα μόρια, όπως το γυαλί και τα κεραμικά, η μικροκυματική ακτινοβολία διαπερνάει το υλικό χωρίς να απορροφάται, άρα και χωρίς να θερμαίνει το υλικό. Με άλλα λόγια, τα υλικά αυτά θεωρούνται διάφανα ως προς τα μικροκύματα.

Στην πραγματικότητα, το πεδίο που προκαλείται από την μικροκυματική ακτινοβολία είναι υπεύθυνο για την πρόκληση μοριακής κίνησης είτε μέσω μετακίνησης ιοντικών μορίων (μηχανισμός αγωγής) είτε μέσω περιστροφής διπολικών μορίων (μηχανισμός διπολικής πόλωσης) όπως φαίνεται και στην εικόνα 17. Σε υλικά τα οποία περιέχουν δίπολα (μόνιμα ή επαγόμενα) ή φορτισμένα μόρια, η ακτινοβολία των μικροκυμάτων (ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία) διεισδύει σε αυτά και προκαλεί παραγωγή θερμότητας μέσω του μηχανισμού διηλεκτρικής θέρμανσης. [33]



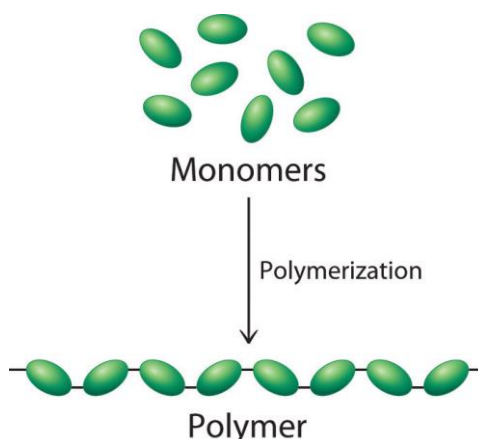
Εικόνα 17: Η μικροκυματική ακτινοβολία προκαλεί κίνηση των μορίων είτε μέσω της περιστροφής διπολικών μορίων (αριστερά) είτε μέσω της μετακίνησης φορτισμένων μορίων (δεξιά).

Όταν τα μικροκύματα αλληλεπιδρούν με την ύλη σε μια διεργασία, το πιο συνηθισμένο και αναμενόμενο αποτέλεσμα είναι να φανεί επίδραση στην διεργασία λόγω μεταβολής της θέρμανσης (πχ αύξηση του ρυθμού αντίδρασης). Η επίδραση αυτή σε μια διεργασία χαρακτηρίζεται ως «Θερμική Επίδραση» (thermal effects). Πέρα από αυτές όμως, σε πολλές διεργασίες στη βιβλιογραφία, αναφέρονται επιδράσεις των μικροκυμάτων οι οποίες δεν οφείλονται και δεν σχετίζονται με την αύξηση της θερμικής ενέργειας. Οι επιδράσεις αυτές χαρακτηρίζονται ως «Μη Θερμικές Επιδράσεις» (non thermal effects). [34]

4. Πολυμερή

4.1 Τι είναι τα πολυμερή

Ο όρος "πολυμερές" προέρχεται από την ελληνική λέξη πολύς και μέρος και αναφέρεται σε μεγάλα μόρια των οποίων η δομή αποτελείται από πολλές επαναλαμβανόμενες μονάδες (εικόνα 18), από τις οποίες προέρχεται. [20] Οι μονάδες που συνθέτουν τα πολυμερή είναι μόρια χαμηλής σχετικής μοριακής μάζας. [20] Ο όρος επινοήθηκε το 1833 από τον Jons Jacob Berzelius, ο οποίος πρότεινε έναν ορισμό λίγο διαφορετικό από τον σύγχρονο ορισμό του IUPAC. Η σύγχρονη έννοια των πολυμερών ως ομοιοπολικά συνδεδεμένες μακρομοριακές δομές προτάθηκε το 1920 από τον Hermann Staudinger, ο οποίος είχε και πειραματικά στοιχεία για αυτήν την υπόθεση. [21]



Εικόνα 18: Απλοποιημένο παράδειγμα για τον τρόπο δημιουργίας των πολυμερών

Με πιο απλά λόγια, τα πολυμερή είναι πολύ μεγάλα μόρια (ή μακρομόρια) τα οποία αποτελούνται από ορισμένες επαναλαμβανόμενες υπομονάδες (μονομερικές ομάδες), τις δομικές μονάδες. [22] Οι δεσμοί μεταξύ των υπομονάδων είναι ομοιοπολικοί και άρρηκτοι ενώ η αλυσίδα που σχηματίζεται, μπορεί να περιστρέφεται και να παίρνει διάφορες μορφές στον χώρο, ανάλογα το περιβάλλον και τις διαμοριακές δυνάμεις [24].

Τα πολυμερή κυμαίνονται από γνωστά συνθετικά πλαστικά, όπως πολυστυρόλιο, έως φυσικά βιοπολυμερή, όπως DNA και πρωτεΐνες που είναι θεμελιώδεις για τη βιολογική δομή και λειτουργία. Τα πολυμερή, φυσικά και συνθετικά, δημιουργούνται μέσω πολυμερισμού πολλών μικρών μορίων, γνωστών ως μονομερών. Κατά συνέπεια, η μεγάλη μοριακή μάζα τους, σε σχέση με μικρές ενώσεις μορίων, παράγει μοναδικές φυσικές ιδιότητες, όπως σκληρότητα, υψηλή ελαστικότητα, ιξωδοελαστικότητα και την τάση σχηματισμού άμορφων και ημικρυσταλλικών δομών παρά κρυστάλλων. [23]

4.2 Μοριακά Βάρη πολυμερών

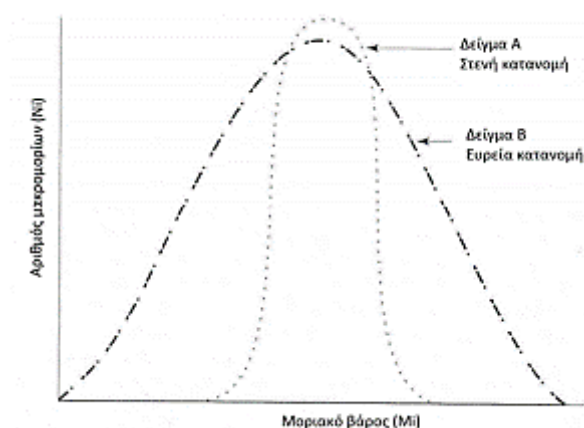
Το μήκος του μακρομορίου, άρα και το μοριακό του βάρος, συνδέεται με τον αριθμό των επαναλήψεων της δομικής μονάδας, ο οποίος εκφράζεται μέσω του βαθμού πολυμερισμού (X). Ως βαθμός Πολυμερισμού, ορίζεται ο αριθμός των μονομερικών μονάδων που έχουν αντιδράσει κατά μέσο όρο, για τον σχηματισμό του μακρομορίου.

Ο βαθμός πολυμερισμού καθορίζει το οριακό βάρος (M) ενός πολυμερούς μέσω της σχέσης:

$$M = X * M_0$$

Όπου M_0 είναι το μέσο μοριακό βάρος της δομικής μονάδας (ανάλογα από πόσες διαφορετικές μονομερικές μονάδες αποτελείται το πολυμερές).

Ωστόσο, στα πολυμερή δεν υπάρχει ακριβές μοριακό βάρος όπως ορίζεται στα απλά μόρια αλλά υπάρχει κατανομή μοριακού βάρους, όπως φαίνεται στην εικόνα 19. Συνήθως προτιμάται μια όσο το δυνατόν στενή κατανομή μοριακού βάρους ώστε να υπάρχει περισσότερη ομοιομορφία ως προς τα μόρια αλλά και προς τις ιδιότητες. [24]



Εικόνα 19: Κατανομή μοριακών βαρών δύο δειγμάτων πολυμερών και σύγκριση ευρείας και στενής κατανομής

Για τον πιο ακριβή προσδιορισμό των πολυμερών αλλά και όλων των εννοιών και ιδιοτήτων που συνδέονται αυτά, χρησιμοποιούνται οι όροι «Μέσου – Αριθμού Μοριακό Βάρος» (\bar{M}_n) και «Μέσου – Βάρους Μοριακό Βάρος» (\bar{M}_w). Για την χρήση και παρουσίαση αυτών των ορισμών, χρειάζεται να οριστούν οι εξής συμβολισμοί:

- Η μακροαλυσίδα αποτελείται από i επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες, έχει βαθμό πολυμερισμού X_i και μοριακό βάρος M_i .
- Υπάρχουν N_i μόρια με μοριακό βάρος M_i και το μοριακό κλάσμα αυτών συμβολίζεται με n_i όπου $n_i = N_i/\sum N_i = N_i/N$.
- Στην αρχή του πολυμερισμού υπάρχουν N_0 μόρια μονομερών ενώ N είναι ο αριθμός των μακρομορίων σε κάθε χρονική στιγμή.
- Η ολική μάζα των μορίων με βαθμό πολυμερισμού X_i είναι W_i ενώ το κλάσμα βάρους αυτών είναι $w_i = W_i/\sum W_i = W_i/W$.

4.2.1 Μέσου – Αριθμού Μοριακό Βάρος

Το Μέσου – Αριθμού Μοριακό Βάρος (\overline{M}_n) ορίζεται ως το άθροισμα των γινομένων των μοριακών κλασμάτων των *i*-μερών επί το μοριακό τους βάρος. [24]

$$\overline{M}_n = \sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i$$

Για τον υπολογισμό του \overline{M}_n , κάθε μόριο συνεισφέρει με το ίδιο ποσοστό ανεξαρτήτως του μεγέθους του και για αυτό η τιμή του επηρεάζεται έντονα και είναι ένας αρχικός τρόπος για να φανεί πόσο έχει προχωρήσει ο πολυμερισμός.

4.2.2 Μέσου – Βάρους Μοριακό Βάρος

Το Μέσου – Βάρους Μοριακό Βάρος (\overline{M}_w) ορίζεται ως το άθροισμα του γινομένου των κλασμάτων βάρους των *i*-μερών επί το μοριακό τους βάρος. [24]

$$\overline{M}_w = \sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i$$

Για τον υπολογισμό του \overline{M}_w , επειδή στον τύπο υπάρχει το κλάσμα βάρους των μορίων, τα μικρά μόρια δεν το επηρεάζουν σημαντικά ενώ τα μεγάλα μόρια του πολυμερούς είναι αυτά τα οποία το καθορίζουν.

4.2.3 Συντελεστής Πολυδιασποράς

Εν συνεχεία των δύο παραπάνω ορισμών, ορίζεται και ο Συντελεστής Πολυδιασποράς (*I*) ο οποίος απεικονίζει την ανομοιογένεια στο μέγεθος των μακρομορίων και ορίζεται ως εξής:

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

Οι τιμές του συντελεστή αυτού κυμαίνονται συνήθως από 2 ως 50 και επηρεάζονται από τη μέθοδο παρασκευής του πολυμερούς.

5. Τεχνικές Ανάλυσης

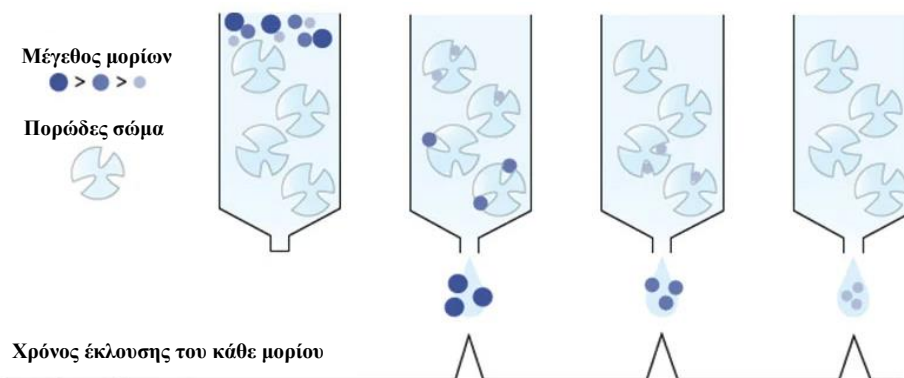
5.1 GPC

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγέθους (Size Exclusion Chromatography – SEC), επίσης γνωστή και ως χρωματογραφία μοριακού κόσκινου, είναι μια χρωματογραφική μέθοδος στην οποία τα μόρια διαχωρίζονται με βάση το μέγεθός τους ή, σε ορισμένες περιπτώσεις, το μοριακό τους βάρος. [25] Συνήθως εφαρμόζεται σε μεγάλα μόρια ή σύμπλοκα όπως πρωτεΐνες ενώ χρησιμοποιείται ευρέως και για τον χαρακτηρισμό πολυμερών.

Ένα είδος της παραπάνω μεθόδου αποτελεί η χρωματογραφία GPC (Gel Permeation Chromatography). Ο όρος αυτός εμφανίζεται πρώτη φορά το 1955 από τους Lathe και Ruthven [26] ενώ η μέθοδος, έγινε διαθέσιμη στο εμπόριο σαν τεχνολογία το 1964 [27]. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ευρύτατα για την ανάλυση των πολυμερών καθώς έχει τη δυνατότητα να δώσει την καμπύλη κατανομής των μοριακών βαρών από όπου ύστερα προσδιορίζονται τα μοριακά βάρη \overline{M}_n και \overline{M}_w .

5.1.1 Αρχή λειτουργίας

Στη μέθοδο GPC, τα μόρια διαχωρίζονται με βάση το μέγεθος τους και δεν επηρεάζονται από φυσικές ή χημικές αλληλεπιδράσεις όπως γίνεται σε άλλες μεθόδους. Η λειτουργία του βασίζεται στη χρήση στηλών οι οποίες περιέχουν πορώδη σώματα. Τα μικρότερα μόρια έχουν τη δυνατότητα να εισέλθουν σε αυτούς τους πόρους με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο χρόνος συγκράτησής τους και αργούν να εξέλθουν από τη στήλη. Αντιθέτως, τα μεγαλύτερα μόρια τα οποία δεν μπορούν να εισέλθουν στους πόρους, δεν έχουν σημαντικό χρόνο συγκράτησης και έτσι εκλούνται γρηγορότερα από τη στήλη (εικόνα 20). [28]



Εικόνα 20: Σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας της χρωματογραφίας GPC

Η κάθε στήλη που χρησιμοποιείται έχει ένα συγκεκριμένο εύρος μοριακών βαρών που μπορεί να διαχωρίσει και αυτό την χαρακτηρίζει. Το εύρος αυτό πρέπει να είναι γνωστό από τον αναλυτή καθώς ένα μεγαλύτερο μόριο, δεν θα συγκρατηθεί καθόλου και θα εξέλθει από τη στήλη μαζί με τον όγκο του διαλύτη ενώ, ένα πολύ μικρό μόριο θα διατηρηθεί για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα, αν όχι εντελώς, και δεν θα μπορέσει να ανιχνευθεί.

5.1.2 Τρόπος Λειτουργίας

Η μέθοδος GPC λειτουργεί παρόμοια και με την Υγρή Χρωματογραφία. Τα προς ανάλυση δείγματα διαλύονται σε κατάλληλο διαλύτη. Στην περίπτωση του GPC, ως κατάλληλοι διαλύτες αναφέρονται συνήθως οργανικοί διαλύτες. Ύστερα, το διαλυμένο δείγμα διηθείται και εγχέεται στη στήλη όπου γίνεται ο διαχωρισμός του μίγματος. Με τη χρήση αντλίας, επιτυγχάνεται η συνεχής παροχή καθαρού διαλύτη στη στήλη. Τέλος, μετά την στήλη, απαιτείται ένας ή περισσότεροι ανιχνευτές ώστε να καθίσταται ο διαχωρισμός αναλύσιμος και ακριβής.

5.2 Μέθοδος Karl – Fischer

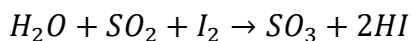
Η τιτλοδότηση Karl – Fischer είναι μια ευρύτατα χρησιμοποιημένη μέθοδος χημικής ανάλυσης η οποία χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των ιχνών νερού σε ένα δείγμα μέσω κουλόμετρου. Η μέθοδος εφευρέθηκε το 1935 από τον Γερμανό Karl Fischer από τον οποίο πήρε και το όνομά της. Σήμερα, οι μετρήσεις πραγματοποιούνται με ένα αυτοματοποιημένο σύστημα Karl – Fischer (εικόνα 21).



Εικόνα 21: Παράδειγμα συστήματος Karl Fischer

5.2.1 Αρχή λειτουργίας

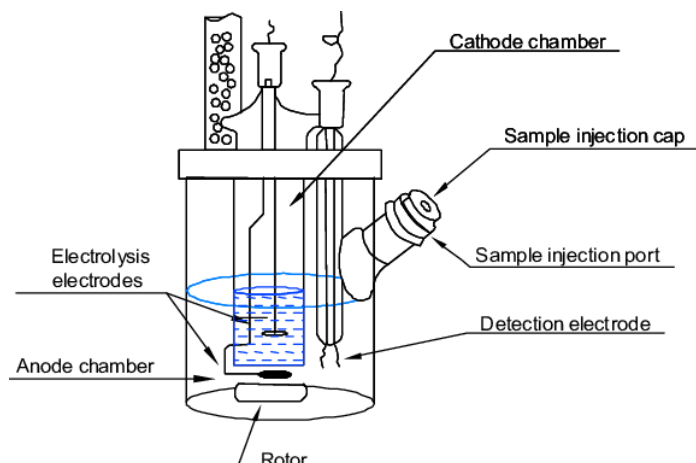
Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας του νερού μέσω της μεθόδου Karl – Fischer βασίζεται στην αντίδραση οξειδωσης του διοξειδίου του θείου με ιώδιο, όπως παρουσιάζεται παρακάτω.



Σε αυτήν την αντίδραση καταναλώνεται ένα mole νερού ανά mole ιωδίου. Το ιώδιο προστίθεται στο διάλυμα ώσπου να βρίσκεται σε περίσσεια το οποίο σημαίνει και το τέλος της τιτλοδότησης αφού έχουν καταναλωθεί όλα τα μόρια νερού. Αυτό μπορεί να γίνει αντιληπτό μέσω ενσωματωμένου ποτενσιόμετρου. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε διάλυμα αλκοόλης που περιέχει μια βάση η οποία καταναλώνει τα προϊόντα της αντίδρασης (το τριοξείδιο του θείου και το υδροϊώδιο).

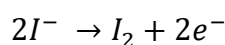
5.2.2 Τρόπος λειτουργίας

Στον κύριο χώρο του αυτοματοποιημένου τιτλοδότη βρίσκεται το διάλυμα ανόδου (Εικόνα 22). Αυτό αποτελείται από μια αλκοόλη (συνήθως αιθανόλη ή μεθανόλη), μια βάση (ιμιδαζόλη), διοξείδιο του θείου (SO₂) και ιωδιούχο κάλιο (KI). Επίσης, υπάρχει ένα ηλεκτρόδιο πλατίνας (Pt) ως άνοδος και ένα ηλεκτρόδιο ως κάθοδος, βυθισμένα στο παραπάνω διάλυμα. Τέλος, το σύστημα περιλαμβάνει και έναν αναλυτή.



Εικόνα 22: Σχηματική απεικόνιση ενός αυτοματοποιημένου τιτλοδότη Karl Fischer.

Το ηλεκτρόδιο ανόδου μετατρέπει τα κατιόντα ιωδίου (I⁻) σε μόρια ιωδίου (I₂) σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση.



Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, κατά την οξείδωση, καταναλώνεται ένα mole νερού ανά mole ιωδίου. Με άλλα λόγια, καταναλώνονται 2 moles ηλεκτρονίων ανά 1 mole νερού.

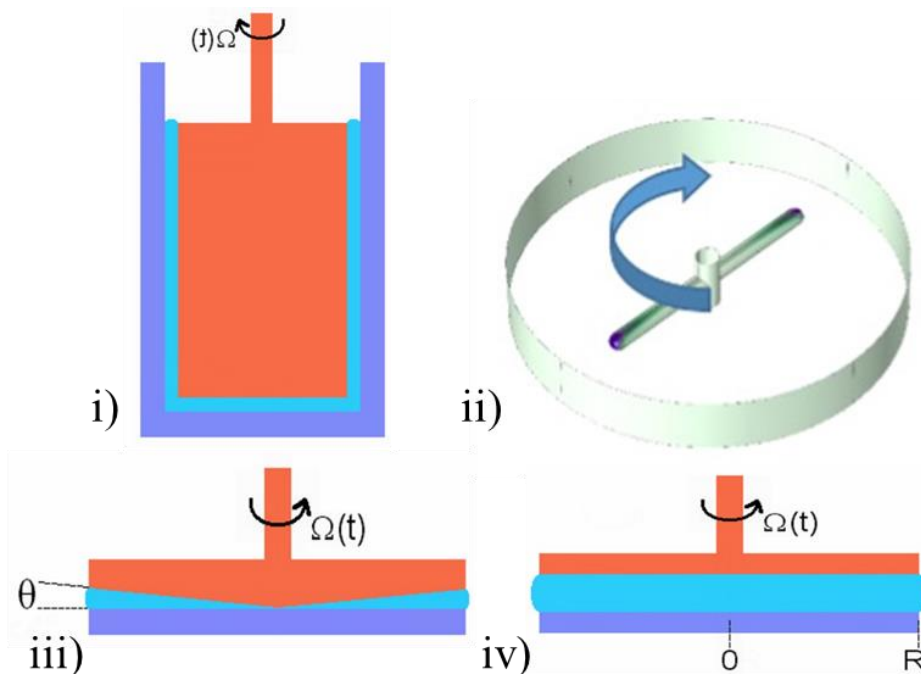
Το τέλος της τιτλοδότησης ανιχνεύεται συνήθως με διποτενσιομετρική μέθοδο τιτλοδότησης. Ένα δεύτερο ζεύγος ηλεκτροδίων πλατίνας βυθίζεται στο διάλυμα ανόδου. Το κύκλωμα του αναλυτή διατηρεί σταθερό ρεύμα μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων κατά την τιτλοδότηση. Πριν το ισοδύναμο σημείο, το διάλυμα περιέχει I⁻ και λίγο I₂. Στο σημείο ισοδυναμίας εμφανίζεται περίσσεια I₂ και μια απότομη πτώση τάσης σηματοδοτεί το τελικό σημείο. Η ποσότητα του φορτίου που απαιτείται για τη δημιουργία I₂ για να φτάσει στο τελικό σημείο, μπορεί στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της ποσότητας του νερού στο αρχικό δείγμα. [32]

5.3 Ρεολογική ανάλυση

Τα ροόμετρα χρησιμοποιούνται για να βρεθεί ο τρόπος με τον οποίο ρέει ένα ρευστό (υγρό, ελαιώρημα ή πολτός) υπό την επίδραση συγκεκριμένων δυνάμεων. Είναι απαραίτητα κυρίως για ουσίες των οποίων η συμπεριφορά δεν μπορεί να καθοριστεί από μία ορισμένη τιμή ιξώδους (όπου θα χρησιμοποιούταν ένα απλό ιξωδόμετρο). [35]

Μία κατηγορία ροόμετρων είναι τα περιστροφικά ή εντατικά (shear / rotational) τα οποία αποτελούνται από ένα κομμάτι που περιστρέφεται και ένα σταθερό. Το ρευστό τοποθετείται ανάμεσα των δύο αυτών κομματιών και εφαρμόζεται σταθερός ρυθμός διάτμησης στο περιστρεφόμενο κομμάτι. Ύστερα, καταγράφεται η συμπεριφορά του ρευστού μέσω της διατμητικής τάσης που προκύπτει λόγω της κίνησης. Ανάλογα με τη γεωμετρία των κομματιών ανάμεσα στα οποία τοποθετείται το ρευστό, υπάρχουν πολλά διαφορετικά είδη περιστροφικών ροόμετρων (Εικόνα 23), καθένα από τα οποία είναι βέλτιστο για διαφορετικό ρευστό. [35, 36]

- i. Ροόμετρο κυλινδρικής περιστροφής: το ρευστό τοποθετείται μεταξύ δύο κυλίνδρων, ενός σταθερού και ενός περιστρεφόμενου
- ii. Ροόμετρο με περιστρεφόμενες ράβδους: δύο ράβδοι περιστρέφονται μέσα σε ένα κλειστό δοχείο το οποίο περιέχει το προς ανάλυση υγρό
- iii. Ροόμετρο κώνου – πλάκας: το ρευστό είναι τοποθετημένο μεταξύ ενός κώνου και μιας πλάκας
- iv. Ροόμετρο πλάκας – πλάκας: το ρευστό είναι τοποθετημένο μεταξύ δύο παράλληλων πλακών.



Εικόνα 23: i) Ροόμετρο κυλινδρικής περιστροφής ii) Ροόμετρο με περιστρεφόμενες ράβδους
iii) Ροόμετρο κώνου - πλάκας iv) Ροόμετρο πλάκας - πλάκας

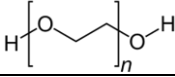
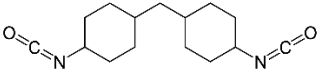
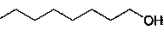
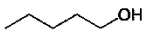
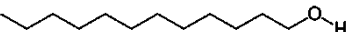

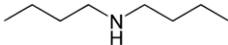
Επίσης, υπάρχουν και τα εκτατικά (extensional) ρόμετρα τα οποία χρησιμοποιούνται για υλικά τα οποία υπόκεινται εφελκυσμό, συνήθως κατά την διάρκεια της επεξεργασίας τους. Αυτά τα ρόμετρα δεν είναι τόσο διαδεδομένα και χωρίζονται ανάλογα με την περιοχή ιξώδους που καλύπτουν ($0.01 - 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $1 - 1000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $>1000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$). Το πιο γνωστό ρόμετρο της κατηγορίας αυτής είναι το ρόμετρο τριχοειδούς σωλήνα στο οποίο εξαναγκάζεται το ρευστό να περάσει μέσα από έναν σωλήνα πολύ μικρής διαμέτρου. [36]

6. Πειραματική Διαδικασία

6.1 Πρώτες ύλες και εξοπλισμός

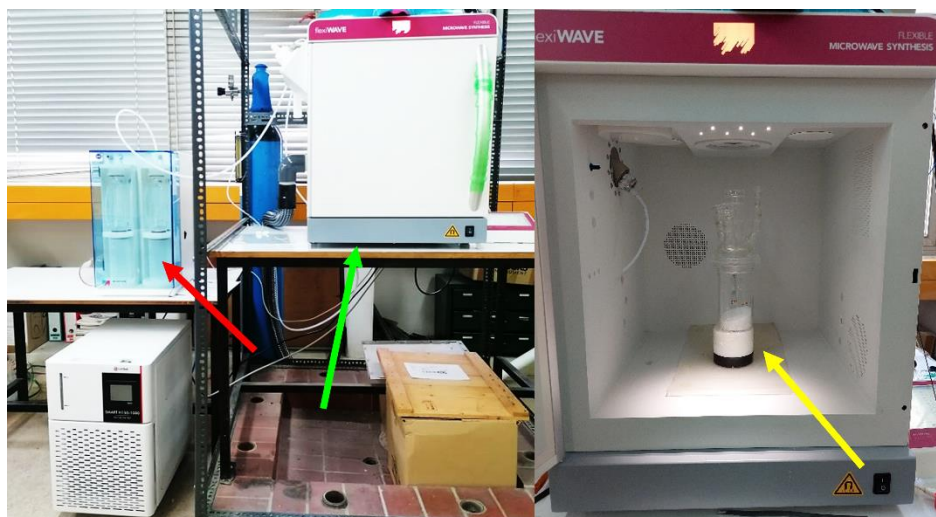
Για την ευκολότερη ανάλυση του πειραματικού μέρους, πρώτα θα παρατεθούν τα αντιδραστήρια (Πίνακας 3) και ο εξοπλισμός, που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία για τη σύνθεση των HEURs.

Πίνακας 3: Αντιδραστήρια και χρήση αυτών κατά την πειραματική διαδικασία

Χρήση	Ένωση	Χημικός Τύπος
Καταλύτης	Καρβοξυλικό βισμούθιο (Bismouth carboxylate)	-
Αντιδραστήρια	Πολυαιθυλενογλυκόλη 8000 (πρώτη ύλη)	
	Δισοκυανικό (HMDI)	
Ενώσεις τερματισμού (Stoppers)	Οκτανόλη	
	Πεντανόλη	
	Δωδεκανόλη	
	Ισοπροπανόλη	
	Διβουτυλαμίνη	

Ο κύριος εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των HEURs ήταν:

- Γυάλινος αντιδραστήρας όγκου 250mL (Εικόνα 24)
- Φούρνος μικροκυμάτων (Milestone flexiWAVE, Εικόνα 24)
- Αντλία κενού (Εικόνα 24)
- Αυτόματος τιτλοδότης Karl Fischer
- Εξωτερικός αναδευτήρας (overhead steering, Hei – TORQUE Value 400)
- Θερμοστοιχείο οπτικών ινών



Εικόνα 24: Εξοπλισμός της σύνθεσης: Με κόκκινο βέλος η αντλία κενού, με πράσινο ο φούρνος μικροκυμάτων και με κίτρινο ο αντιδραστήρας τοποθετημένος εντός του φούρνου.

6.2 Προκατεργασία της πρώτης ύλης

Το πρώτο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας αποτελεί την προετοιμασία της πολυαιθυλενογλυκόλης. Τόσο αυτό, όσο και η σύνθεση, έγιναν με χρήση μικροκυμάτων. Αρχικά, πραγματοποιείται θέρμανση της PEG με σκοπό να μεταβεί στην υγρή φάση. Εν συνεχεία, για να απομακρυνθεί η περιεχόμενη υγρασία της PEG, προσαρμόζοταν στον αντιδραστήρα αντλία κενού η οποία επέβαλε συνθήκες υποπίεσης (20 mbar). Το σύστημα αφηνόταν για 3 h μέχρι η περιεχόμενη υγρασία της PEG να μειωθεί από 2000 ppm στα 1000 ppm.

6.3 Αντίδραση σύνθεσης των HEURs

Εφόσον ολοκληρωθεί το στάδιο της προκατεργασίας, ξεκινάει το στάδιο της αντίδρασης όπου προστίθεται ο καταλύτης και η ένωση τερματισμού (stopper), τα οποία αναδεύονται για χρόνο 10 λεπτά. Στη συνέχεια, προστίθεται το HMDI και ο χρόνος προσθήκης του θεωρείται ο χρόνος έναρξης της αντίδρασης. Επομένως, η σύνθεση των HEURs πραγματοποιείται με αντίδραση ενός σταδίου (one – step process). Η παρακολούθηση της θερμοκρασίας πραγματοποιείται με θερμοστοιχείο οπτικών ινών. Στον Πίνακα 4 παρατίθενται οι συνθήκες αντίδρασης των πειραμάτων που διεξήχθησαν.

Πίνακας 4: Συνθήκες αντίδρασης των πειραμάτων.

Θερμοκρασία (°C)	80, 100, 120
Χρόνος αντίδρασης (min)	5, 15, 45
Ταχύτητα ανάδευσης (rpm)	30, 100, 300
Συγκέντρωση καταλύτη (% w/w)	0,035
Stopper	Οκτανόλη, Πεντανόλη, Δωδεκανόλη, Ισοπροπανόλη, Διβουτιλαμίνη
HMDI/PEG	1.50
PEG/Stopper	1.00

6.4 Ανάλυση των παραγόμενων HEURs

Οι παραγόμενες πολυουρεθάνες υποβάλλονταν σε ανάλυση χρωματογραφίας GPC (Εικόνα 25) για την εύρεση της κατανομής των μοριακών βαρών του πολυμερούς. Ο χρωματογράφος είχε 4 στήλες πολυστυρενίου σε σειρά, ως διαλύτης χρησιμοποιούταν το χλωροφόρμιο και η βαθμονόμηση του οργάνου είχε γίνει με PEO Standards.



Εικόνα 25: Χρωματογράφος ηηκτόματος (GPC) με τον οποίο έγιναν οι αναλύσεις των δειγμάτων.

Επίσης, το κάθε δείγμα αναλυόταν και με τη βοήθεια περιστρεφόμενου ρεομέτρου (Εικόνα 26) με σκοπό την εύρεση του προφίλ του ιξώδους σε διάφορες διατμητικές τάσεις.



Εικόνα 26: Περιστρεφόμενο ροόμετρο με το οποίο έγιναν οι ρεολογικές αναλύσεις των δειγμάτων.

7. Ανάλυση αποτελεσμάτων

7.1 Ανάλυση αποτελεσμάτων χρωματογραφίας

Από την ανάλυση της χρωματογραφίας, βρέθηκε για το κάθε πολυμερές που παράχθηκε, το μέσου αριθμού μοριακό βάρος (M_n) και το μέσου βάρους μοριακό βάρος (M_w). Πραγματοποιήθηκαν τρεις επαναλήψεις για κάθε ομάδα πειραμάτων προκειμένου να εξαχθεί ο μέσος όρος και η πειραματική τυπική απόκλιση για τις τιμές των M_n και M_w αντίστοιχα.

Στη μελέτη που ακολουθεί, για κάθε παράμετρο που εξετάζεται, παρουσιάζεται και ένας πίνακας των συνθηκών της αντίδρασης.

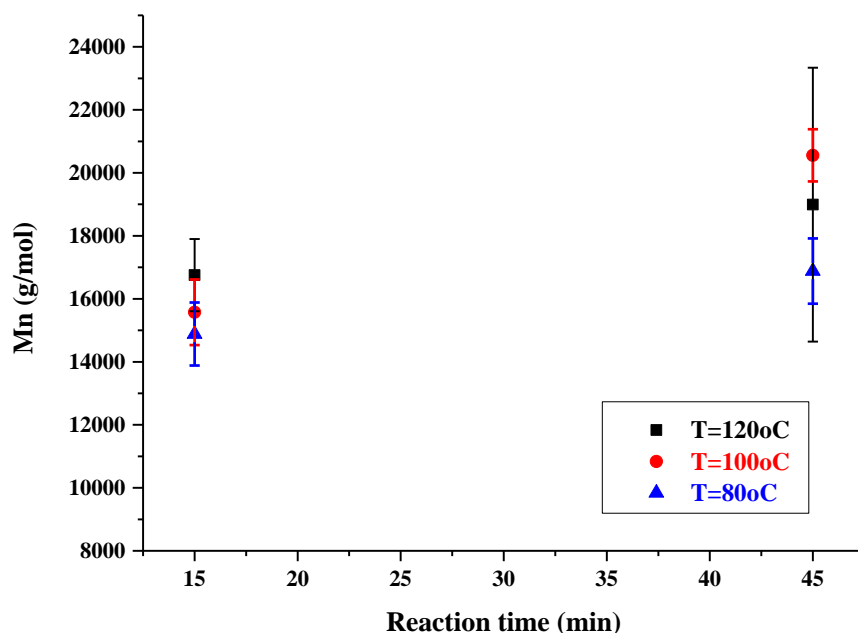
7.1.1 Επίδραση της θερμοκρασίας

Η πρώτη παράμετρος που μελετήθηκε είναι η επίδραση της θερμοκρασίας στον πολυμερισμό. Οι θερμοκρασίες και οι χρόνοι αντίδρασης παρουσιάζονται στον Πίνακα 4 ενώ η ταχύτητα ανάδευσης είναι 100rpm και η αναλογία των αντιδρώντων HMDI/PEG = 1.50 και PEG/Octanol = 1.00 ενώ το ποσοστό του καταλύτη 0.035% w/w. Τα αποτελέσματα της μελέτης παρατίθενται στον Πίνακα 5.

Πίνακας 5: Αποτελέσματα πειραμάτων για μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας σε δύο διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης.

T(°C)	Χρόνος Αντίδρασης (min)	M_n (g/mol)	StDev(M_n)	M_w (g/mol)	StDev(M_w)
80	15	14882	1001	20834	2634
	45	16881	1037	23802	1986
100	15	15573	1042	21490	1549
	45	20555	828	28777	1423
120	15	16753	1146	23286	1736
	45	18992	4348	26778	1963

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα, εξάγεται ένα αρχικό συμπέρασμα ότι με αύξηση της θερμοκρασίας επιτυγχάνεται μεγαλύτερο μοριακό βάρος του παραγόμενου πολυμερούς. Στο παρακάτω Διάγραμμα 1 παρουσιάζονται σχηματικά τα παραπάνω δεδομένα του Πίνακα 4.



Διάγραμμα 1: Μεταβολή του μοριακού βάρους συναρτήσει θερμοκρασίας και χρόνου αντίδρασης.

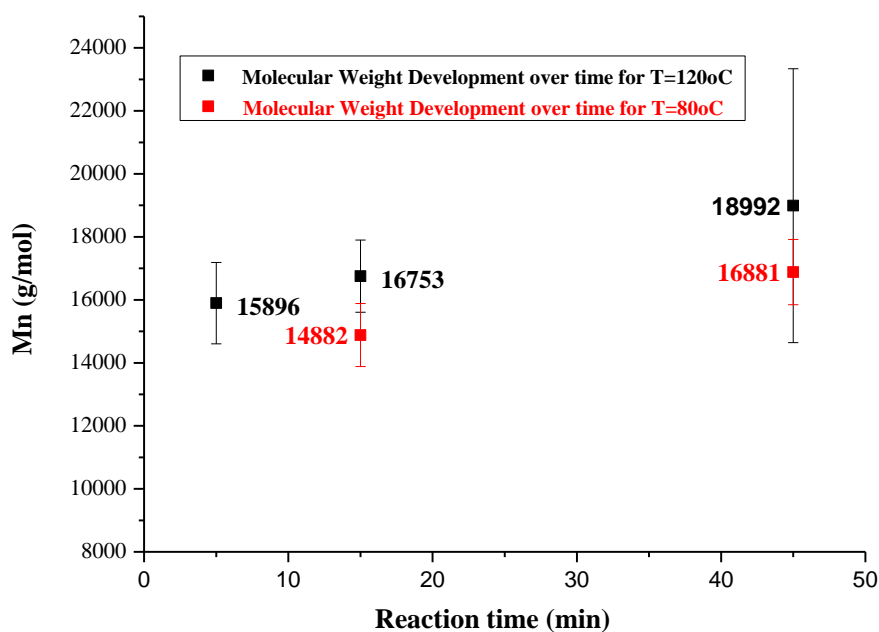
Παρατηρώντας το Διάγραμμα 1 φαίνεται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνεται το μοριακό βάρος του παραγόμενου πολυμερούς, άρα ευνοείται ο πολυμερισμός. Ωστόσο, φαίνεται ότι στους 120 °C, ειδικά για τα 45 min, η απόκλιση των παραγόμενων μοριακών βαρών αυξάνεται σημαντικά. Σε αυτό το σημείο, να σημειωθεί ότι η PEG εμφάνιζε μια παράξενη συμπεριφορά σε υψηλές θερμοκρασίες. Όταν η PEG παρέμενε για μεγάλο χρονικό διάστημα σε θερμοκρασίες άνω των 110 °C, το χρώμα της γινόταν ελαφρώς κίτρινο. Αν και δεν έχει αναλυθεί διεξοδικά ο μηχανισμός πίσω από αυτή τη μεταβολή ακόμα, θεωρείται ότι πιθανότατα σε αυτό οφείλεται και η μείωση της απόδοσης του πολυμερισμού ορισμένων συνθέσεων.

7.1.2 Επίδραση χρόνου αντίδρασης

Οι θερμοκρασίες και οι χρόνοι αντίδρασης της μελέτης παρουσιάζονται στον Πίνακα 5 ενώ η ταχύτητα ανάδευσης είναι 100rpm και η αναλογία των αντιδρώντων HMDI/PEG = 1.50 και PEG/Octanol = 1.00 ενώ το ποσοστό του καταλύτη 0.035% w/w. Όσον αφορά το χρόνο αντίδρασης, παρατηρείται από τα δεδομένα του Πίνακα 6 ότι όσο αυτός αυξάνεται τόσο αυξάνεται και το μοριακό βάρος του παραγόμενου HEUR.

Πίνακας 6: Αποτελέσματα πειραμάτων με μοναδική μεταβολή τον χρόνο αντίδρασης σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες.

T (°C)	Χρόνος (min)	Mn (g/mol)	StDev(Mn)	Mw (g/mol)	StDev(Mw)
120	5	15896	1290	24922	2311
	15	16753	1146	23286	1736
	45	18992	4348	26778	1963
80	15	14882	1001	20834	2634
	45	16881	1037	23802	1986



Διάγραμμα 2: Μεταβολή του μοριακού βάρους συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες.

Παρατηρώντας το Διάγραμμα 2, προκύπτει ότι με αύξηση του χρόνου αντίδρασης, αυξάνεται το μοριακό βάρος του πολυμερούς στην εκάστοτε θερμοκρασία.

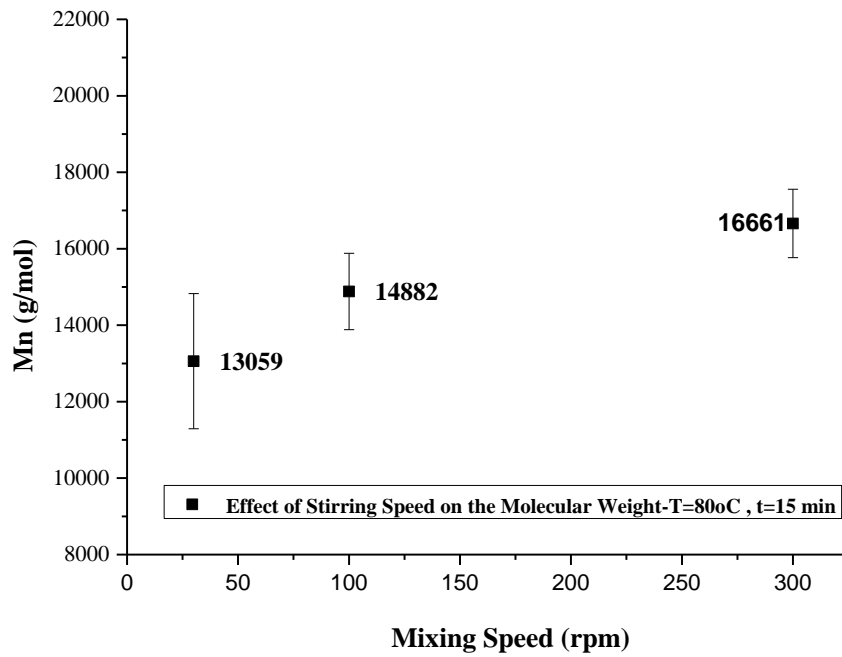
7.1.3 Επίδραση ταχύτητας ανάδευσης

Μία ακόμα παράμετρος η οποία επηρεάζει το αντιδρών σύστημα είναι η ταχύτητα της ανάδευσης. Για τη διερεύνηση της επίδρασης αυτής, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης, για δύο διαφορετικά ζεύγη θερμοκρασίας – χρόνου, όπως φαίνεται στους Πίνακες 7 και 8.

Πίνακας 7: Αποτελέσματα πειραμάτων για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης σε $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 15\text{ min}$.

Ταχύτητα Ανάδευσης (rpm)	Mn (g/mol)	StDev(Mn)	Mw (g/mol)	StDev(Mw)
30	13059	1767	16224	3142
100	14882	1001	20834	2634
300	16661	896	25443	1555

Τα αποτελέσματα του Πίνακα 7 παρουσιάζονται παρακάτω, στο Διάγραμμα 3.

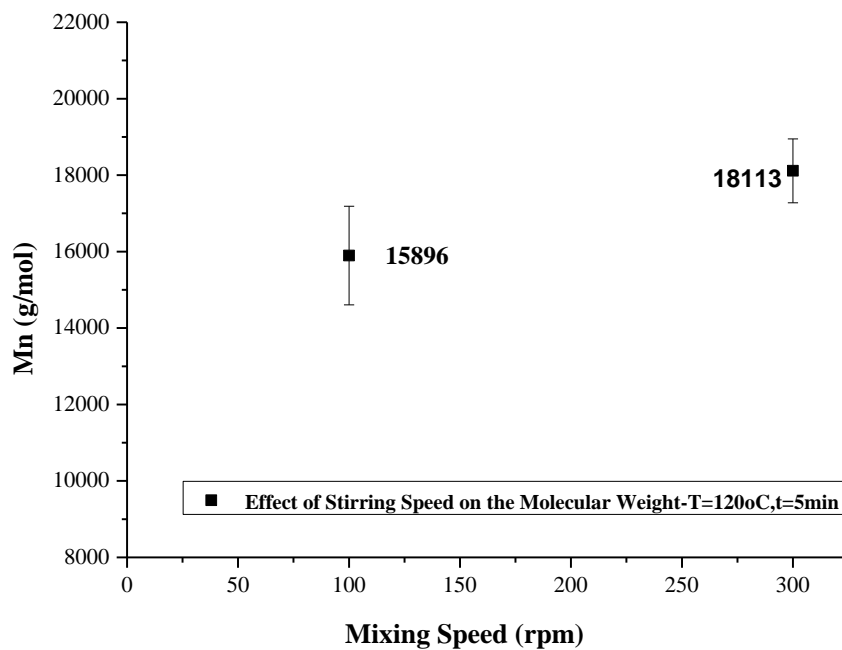


Διάγραμμα 3: Επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης για 80 °C και 15 min.

Πίνακας 8: Αποτελέσματα πειραμάτων για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης σε $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 5\text{ min}$.

Ταχύτητα Ανάδευσης (rpm)	Mn (g/mol)	StDev(Mn)	Mw (g/mol)	StDev(Mw)
100	15896	1290	21777	2311
300	18113	835	24270	724

Τα αποτελέσματα του πίνακα 8 παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.



Διάγραμμα 4: Επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης για 120 °C και 5 min.

Το συμπέρασμα που εξάγεται από αυτά τα διαγράμματα, είναι ότι για υψηλότερη ταχύτητα ανάδευσης, η απόδοση του πολυμερισμού φαίνεται να αυξάνεται και στις δύο συνθήκες. Επομένως, γίνεται αντιληπτό ότι για την επίτευξη μεγαλύτερου μοριακού βάρους, είναι επιθυμητή η εντονότερη ανάμιξη.

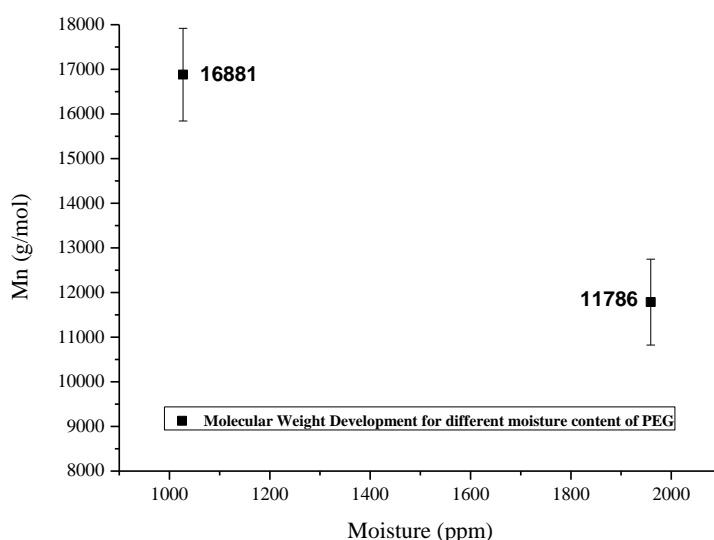
7.1.4 Επίδραση υγρασίας

Μια πολλή σημαντική παράμετρος της σύνθεσης των HEURs η οποία απασχόλησε πολύ τα πειράματα και αποτέλεσε κύριο κομμάτι της πειραματικής διαδικασίας, είναι η περιεχόμενη υγρασία της PEG. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η παρουσία νερού στο σύστημα οδηγεί σε παράπλευρες αντιδράσεις οι οποίες μειώνουν την απόδοση της αντίδρασης. Για να αποφευχθεί αυτό, στην πειραματική διαδικασία υπήρχε το στάδιο της αφυδάτωσης υπό συνθήκες υποπίεσης.

Κρίθηκε λοιπόν σημαντικό να ελεγχθεί το μέγεθος της επίδρασης της υγρασίας, και για τον σκοπό αυτό έγιναν ορισμένα πειράματα στα οποία δεν έγινε αφυδάτωση της PEG, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 9.

Πίνακας 9: Αποτελέσματα πειραμάτων για διαφορετικά επίπεδα υγρασίας στη PEG, $T=80^{\circ}C$, $t=45\text{ min}$

Υγρασία (ppm)	Mn (g/mol)	StDev(Mn)	Mw (g/mol)	StDev(Mw)
1037	16881	1037	23802	1986
1959	11786	962	16971	1548



Διάγραμμα 5: Μεταβολή του μοριακού βάρους του πολυμερούς ανάλογα με την υγρασία της PEG πριν την αντίδραση.

Παρατηρείται ότι τα πειράματα τα οποία είχαν αυξημένες τιμές περιεχόμενης υγρασίας, οδήγησαν σε μικρότερα μοριακά βάρη τελικού προϊόντος. Επομένως, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η παρουσία υγρασίας στο αντιδρών σύστημα, μειώνει σημαντικά την απόδοση του πολυμερισμού και το μοριακό βάρος του παραγόμενου πολυμερούς. Η επίδραση αυτή μπορεί να δικαιολογηθεί λαμβάνοντας υπόψη τη δομή του μορίου του νερού, το οποίο είναι αρκετά μικρότερο από το μόριο της PEG και άρα

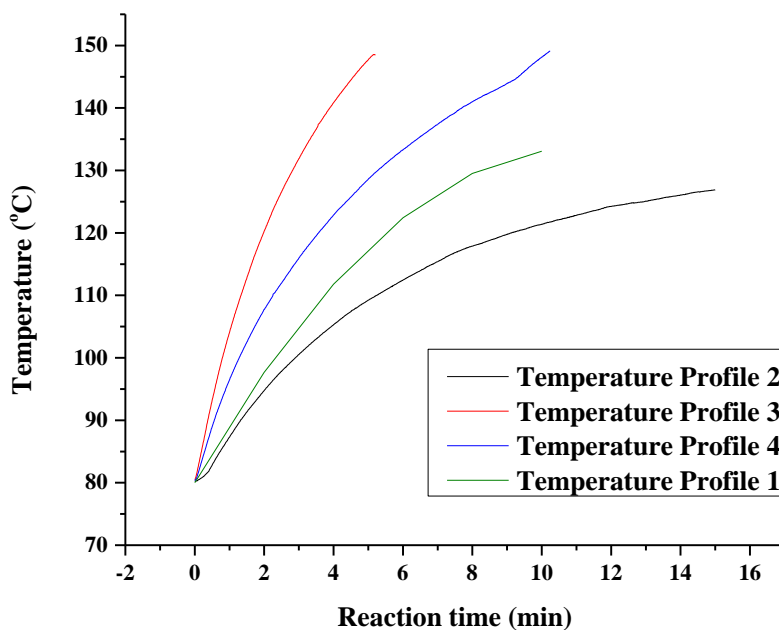
αντιδρά πιο εύκολα με το δισουλφάνιο καθώς είναι πιο ευκίνητο.. Συνεπώς, καθίσταται απαραίτητη η αφυδάτωση της PEG για την εξάλειψη παράπλευρων αντιδράσεων.

7.1.5 Σύνθεση σε μεταβαλλόμενα θερμοκρασιακά προφίλ

Εκτός από τα πειράματα σύνθεσης τα οποία γίνονταν σε σταθερή θερμοκρασία, εκμεταλλευόμενοι την δυνατότητα των μικροκυμάτων για αύξηση της θερμοκρασίας του αντιδρώντος μείγματος σε μικρό χρονικό διάστημα, πραγματοποιήθηκαν ορισμένα πειράματα με μεταβαλλόμενα προφίλ θερμοκρασίας. Για τον σκοπό αυτό, δοκιμάστηκαν πέντε διαφορετικά θερμοκρασιακά προφίλ και διαφορετικών χρόνων αντίδρασης, των οποίων οι αρχικές και τελικές θερμοκρασίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 9. Επίσης, στον ίδιο πίνακα παρουσιάζονται και οι συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου αντίδρασης ενός εμπορικού προϊόντος καθώς και τα αποτελέσματα μοριακών βαρών τα οποία προέκυψαν από κάθε πείραμα. Η θερμοκρασία του αντιδρώντος μίγματος καταγραφόταν από προσαρμοσμένο θερμοστοιχείο οπτικών ινών. Ενδεικτικά, το Διάγραμμα 6, παρουσιάζει τα θερμοκρασιακά προφίλ των πρώτων τεσσάρων πειραμάτων (πίνακας 10).

Πίνακας 10: Συνθήκες πειραμάτων σύνθεσης μεταβαλλόμενων θερμοκρασιακών προφίλ.

	Αρχική θερμοκρασία (°C)	Τελική θερμοκρασία (°C)	Χρόνος αντίδρασης (min)	Mn / Mw του προϊόντος (g/mol)
Εμπορικό προϊόν	85 (ct)	85 (ct)	60	16822 / 25641
1 ^ο Θερμοκρασιακό προφίλ	80	129	10	15875 / 25319
2 ^ο Θερμοκρασιακό προφίλ	80	128	15	17873 / 27413
3 ^ο Θερμοκρασιακό προφίλ	80	148	5	14243 / 21240
4 ^ο Θερμοκρασιακό προφίλ	80	149	10	16600 / 26699
5 ^ο Θερμοκρασιακό προφίλ (1 ^ο μέρος)	80	135	10	17233 / 27708
5 ^ο Θερμοκρασιακό προφίλ (2 ^ο μέρος)	135	80	10	

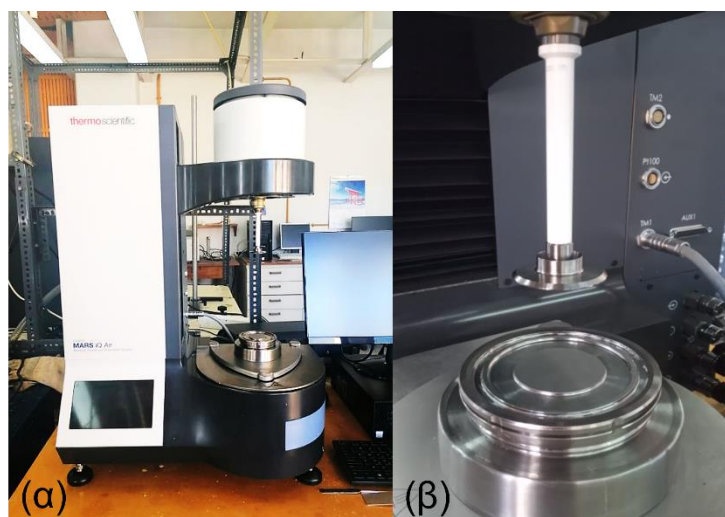


Διάγραμμα 6: Προφίλ θερμοκρασίας για το κάθε πείραμα.

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα 9, οι τιμές του παραγόμενου μοριακού βάρους είναι παραπλήσιες με αυτές του εμπορικού προϊόντος. Αυτό που πρέπει να σημειωθεί είναι ότι τα αποτελέσματα αυτά, επιτεύχθηκαν σε πολύ μικρότερους χρόνους αντίδρασης (5, 10 και 15 min αντί για 60 min). Το αποτέλεσμα αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό καθώς δείχνει ότι η σύνθεση των HEURs θα μπορούσε να γίνει σε συνεχή ροή.

7.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων ρεολογίας

Για τη ρεολογική μελέτη των παραγόμενων πολυουρεθανών παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα συγκέντρωσης από 5 έως 40% w/w και αναλύθηκαν ως προς το προφίλ του ιξώδους τους σε ρυθμούς διάτμησης από 0.01 s^{-1} έως και 4000 s^{-1} σε σταθερή θερμοκρασία $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Η ρεολογική ανάλυση έγινε με τη βοήθεια του Περιστρεφόμενου ρεομέτρου MARS iQ Air (Εικόνα 27α) χρησιμοποιώντας γεωμετρία κυκλικής πλάκας – κώνου (Εικόνα 27β) της οποίας τα χαρακτηριστικά παρουσιάζονται στον Πίνακα 11.

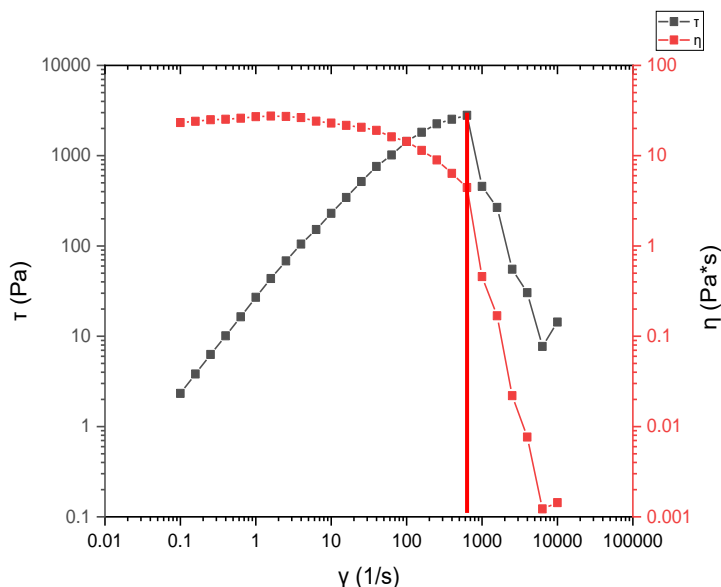


Εικόνα 27: α) Περιστρεφόμενο ροόμετρο Mars iQ με το οποίο έγιναν οι μετρήσεις β) Γεωμετρία κυκλικής πλάκας - κώνου που χρησιμοποιήθηκε.

Πίνακας 11: Χαρακτηριστικά της γεωμετρίας με την οποία έγιναν τα πειράματα.

Περιγραφή Χρησιμοποιούμενης Γεωμετρίας		
Διαστάσεις	Ακτίνα	17.500 mm
	Γωνία κλίσης	2.000°
Εύρος ρυθμού διάτμησης		$0.003 \text{ s}^{-1} - 5999.31 \text{ s}^{-1}$
Εύρος διατμητικής τάσης		0.08909 Pa – 13363.5 Pa
Εύρος ιξώδους (βέλτιστο)		2.228 Pa*s – 26.6945 Pa*s

Επιλέχθηκε αυτή η γεωμετρία για τις μετρήσεις καθώς είναι ιδανικότερη για ιξώδη διαλύματα σε μικρούς και μεσαίους ρυθμούς διάτμησης. Μαζί με τα δείγματα τα οποία παράχθηκαν, αναλύθηκε και η ρεολογική συμπεριφορά ενός εμπορικού προϊόντος. Το αναλυτικό ρεολογικό διάγραμμα ιξώδους, διατμητικής τάσης και ρυθμού διάτμησης όπως προέκυψε από το ροόμετρο, φαίνεται παρακάτω (Διάγραμμα 6).



Διάγραμμα 7: Ρεολογικό προφίλ εμπορικού προϊόντος όπως αυτό προέκυψε από το ροόμετρο.

Στο διάγραμμα αυτό, φαίνεται το ιξώδες (κόκκινη καμπύλη) σε μικρούς ρυθμούς διάτμησης να παραμένει σταθερό (~25 Pa*s), ενώ όταν ο ρυθμός διάτμησης αυξάνεται, το ιξώδες παρουσιάζει πτώση (ψευδοπλαστική συμπεριφορά/shear thinning effect). Επίσης, φαίνεται ότι η διατμητική τάση (γκρι καμπύλη), ενώ στην αρχή αυξάνεται, ύστερα από ένα σημείο παρουσιάζει μείωση. Βάση βιβλιογραφίας, από το σημείο στο οποίο αρχίζει η μείωση της διατμητικής τάσης και μετά, οι μετρήσεις δεν θεωρούνται αξιόπιστες και για αυτό παραλείπονται. Για τον λόγο αυτόν, σε όλα τα δείγματα που θα παρουσιαστούν παρακάτω, έχουν κρατηθεί μόνο οι μετρήσεις πριν από την πτώση της διατμητικής τάσης.

Συνολικά, οι αναλύσεις οι οποίες έγιναν, φαίνονται στον Πίνακα 12.

Πίνακας 12: Σύνολο ρεολογικών αναλύσεων και χαρακτηριστικά των δειγμάτων.

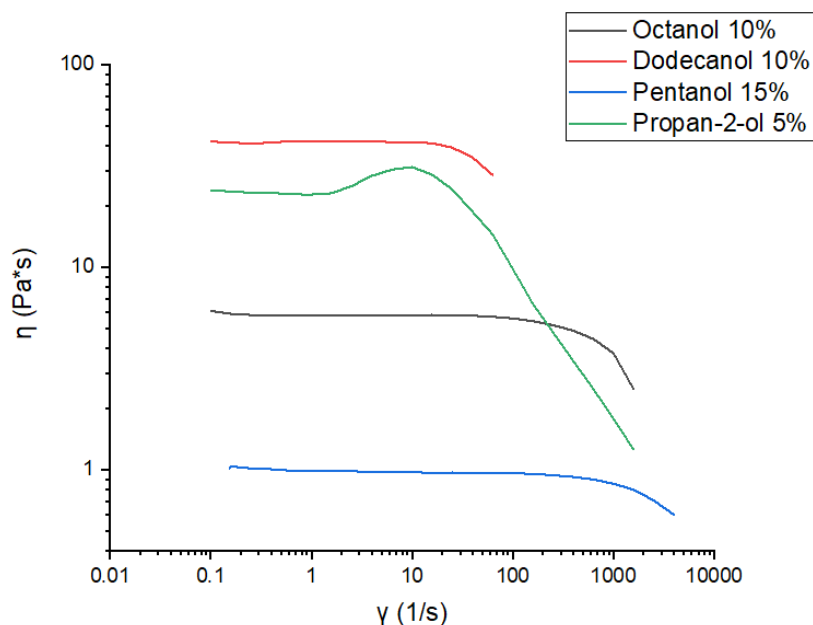
Δείγμα	Περιεκτικότητα	Χαρακτηριστικά	Mn
D2	10%	HEUR	17262
D9	10%	HEUR	15473
D38	10%	HEUR που παράχθηκε χωρίς αφυδάτωση της PEG	13591
D46	40%	HEUR με υδρόφοβη ομάδα την Διβουτυλαμίνη	14880
D47	40%		17733
D58	10%	HEUR	17285
	13%		
	16%		
	19%		
	20%		
	23%		
D64	5%	HEUR με υδρόφοβη ομάδα την δωδεκανόλη	16572
	8%		
	10%		
D65	15%	HEUR με υδρόφοβη την πεντανόλη	20464
	16%		
	17%		
	20%		
D71	5%	HEUR με υδρόφοβη ομάδα την ισοπροπανόλη	-

Το κάθε δείγμα αναλύθηκε και ως αποτέλεσμα προέκυψε ένα διάγραμμα όπως το Διάγραμμα 8. Στη συνέχεια, εφόσον ελέγχθηκαν οι τιμές και απορρίφθηκαν οι μη αξιόπιστες μετρήσεις, δημιουργήθηκαν ορισμένα συγκριτικά διαγράμματα με βάση το ιξώδες του κάθε δείγματος συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης.

7.2.1 Επίδραση μεγέθους αλκοόλης ως ακραία ομάδα

Αρχικά, έγιναν αναλύσεις σε διαφορετικά δείγματα πολυουρεθανών τα οποία διαφοροποιούνταν ως προς την ακραία, υδρόφοβη ομάδα. Συγκεκριμένα, συντέθηκαν και αναλύθηκαν HEURs με ακραίες ομάδες την οκτανόλη (ένωση – βάση των πειραμάτων), την πεντανόλη, την δωδεκανόλη και την ισοπροπανόλη.

Τα δείγματα αυτά διαλύθηκαν σε διαφορετικές περιεκτικότητες καθώς έδιναν διαφορετικής ρευστότητας διαλύματα όταν διαλύονταν στην ίδια περιεκτικότητα, με ορισμένα από αυτά να είναι αδύνατο να αναλυθούν. Ωστόσο για επιλεγμένες συγκεντρώσεις αποτυπώνεται πολύ έντονα η επίδραση που έχει το μέγεθος της υδρόφοβης ομάδας του πολυμερούς, στη ρεολογική συμπεριφορά του υδατικού του διαλύματος (Διάγραμμα 7).



Διάγραμμα 8: Ρεολογικά προφίλ των πολυμερών με διαφορετικού μεγέθους υδρόφοβες ομάδες.

Αρχικά, αν εξαιρεθεί η καμπύλη της ισοπροπανόλης (πράσινη), είναι προφανές ότι η αύξηση του μεγέθους της υδρόφοβης ομάδας, αυξάνει το ιξώδες του διαλύματος σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης. Το διάλυμα του HEUR με δωδεκανόλη σε περιεκτικότητα 10%, δίνει με διαφορά μεγαλύτερο ιξώδες από το διάλυμα της HEUR με οκτανόλη στην ίδια περιεκτικότητα. Παράλληλα, το δείγμα της πεντανόλης, χρειάστηκε να διαλυθεί σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα (15%), έχοντας και πάλι μικρότερο ιξώδες από το δείγμα με την οκτανόλη. Επίσης, μεταξύ των τριών αυτών (πεντανόλη, οκτανόλη, δωδεκανόλη), παρατηρείται ότι, όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος της υδρόφοβης αλυσίδας, τόσο νωρίτερα εμφανίζεται η ψευδοπλαστική συμπεριφορά του διαλύματος.

Επομένως, η σύνθεση με μεγαλύτερο μέγεθος της υδρόφοβης αλυσίδας οδηγεί σε προϊόντα των οποίων τα διαλύματα εμφανίζουν μεγαλύτερο ιξώδες σε μηδενικούς ρυθμούς διάτμησης. Παράλληλα, η πτώση του ιξώδους των δειγμάτων με την μεγαλύτερη ακραία ομάδα, ξεκινάει από μικρότερους ρυθμούς διάτμησης.

Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα το οποίο συντέθηκε με ισοπροπανόλη, το οποίο είναι το μόνο με διακλαδισμένη υδρόφοβη ομάδα. Παρά το μικρότερο μέγεθος της ισοπροπανόλης από τις άλλες αλκοόλες, ένα διάλυμα με περιεκτικότητα μόλις 5%, εμφάνισε αρχικό ιξώδες πολύ μεγαλύτερο από το διάλυμα της οκτανόλης, περιεκτικότητας 10%. Επίσης, στο δείγμα αυτό, φαίνεται το ιξώδες να παρουσιάζει μια μικρή αύξηση προτού ξεκινήσει η μείωσή του, το οποίο με βάση τη βιβλιογραφία εμφανίζεται όταν η συγκέντρωση του πολυμερούς στο διάλυμα είναι μικρότερη της κρίσιμης συγκέντρωσης μικκυλίων.

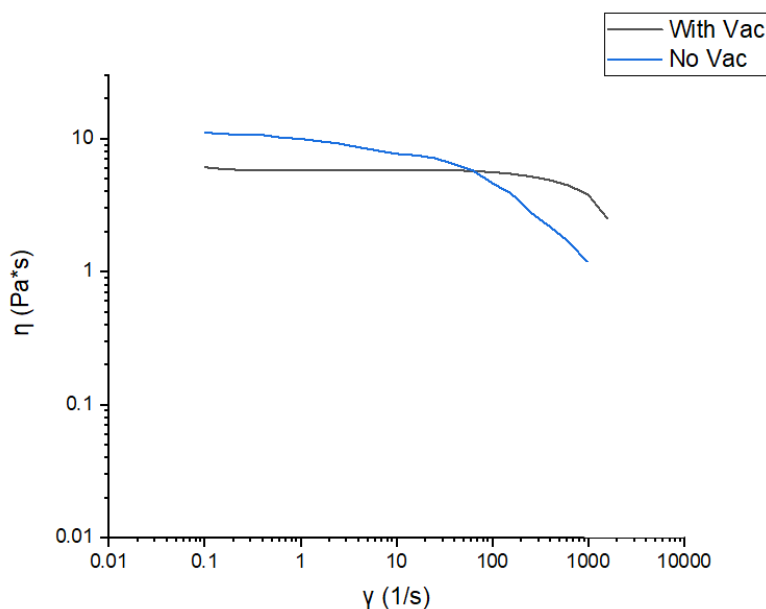
Επομένως, από όσα φάνηκαν από την ανάλυση, μια διακλαδισμένη ακραία ομάδα, ακόμα και πολύ μικρότερου μορίου από αυτό της οκτανόλης, επηρεάζει σε πολύ σημαντικό βαθμό τη ρεολογική συμπεριφορά των υδατικών της διαλυμάτων. Το συμπέρασμα βέβαια, είναι ότι η επίδραση της διακλαδισμένης υδρόφοβης ομάδας, δεν

είναι εν τέλει χρήσιμη, καθώς η πτώση του ιξώδους σε μικρούς ρυθμούς διάτμησης, θα οδηγήσει σε καθίζηση των διασκορπισμένων φάσεων μιας εμπορικής βαφής.

7.2.2 Επίδραση της περιεχόμενης υγρασίας της PEG στη ρεολογική συμπεριφορά

Στο στάδιο της ανάλυσης GPC, αναλύθηκε η επίδραση της υγρασίας της πρώτης ύλης στο μοριακό βάρος του παραγόμενου πολυμερούς. Η συνέχεια της ανάλυσης αυτής είναι ο έλεγχος για το κατά πόσο, το προϊόν του οποίου η πρώτη ύλη δεν αφυδατώθηκε, μεταβάλει την ρεολογική του συμπεριφορά.

Για τον λόγο αυτό, διαλύθηκε με νερό το δείγμα D38 το οποίο είχε παραχθεί χωρίς την διαδικασία αφυδάτωσης της πολυαιθυλενογλυκόλης. Το ρεολογικό του προφίλ παρουσιάζεται συγκριτικά με το δείγμα D2, μιας HEUR δηλαδή η οποία συντέθηκε στις ίδιες συνθήκες με μόνη διαφορά ότι, στην δεύτερη, υπήρξε αφυδάτωση της PEG. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Διάγραμμα 9.

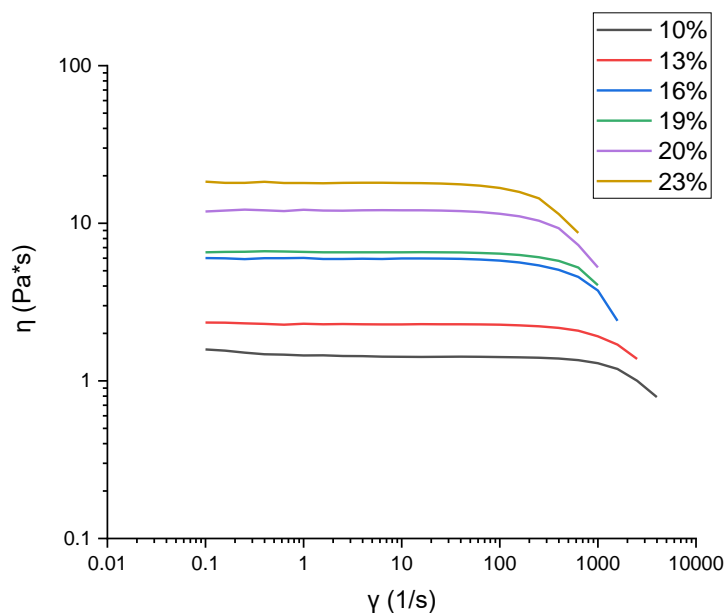


Διάγραμμα 9: Σύγκριση ρεολογικής συμπεριφοράς δύο διαλειμμάτων όπου στο ένα, η πρώτη ύλη έχει υποστεί αφυδάτωση, ενώ στο άλλο όχι.

Παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα, φαίνεται ότι το διάλυμα του πολυμερούς το οποίο δεν έχει υποστεί αφυδάτωση (μπλε), δεν παρουσιάζει σταθερό προφίλ ιξώδους σε μικρούς και μεσαίους ρυθμούς διάτμησης. Συγκρίνοντας το διάγραμμα αυτό με αναλύσεις άλλων δειγμάτων (πχ Διαγράμματα 9, 10), συμπεραίνεται ότι, πιθανότατα η ύπαρξη άλλων ενώσεων οι οποίες προέκυψαν από τις παράπλευρες αντιδράσεις της υγρασίας, να προκαλεί τη μείωση του ιξώδους από μικρούς ρυθμούς διάτμησης (απουσία σταθερού προφίλ).

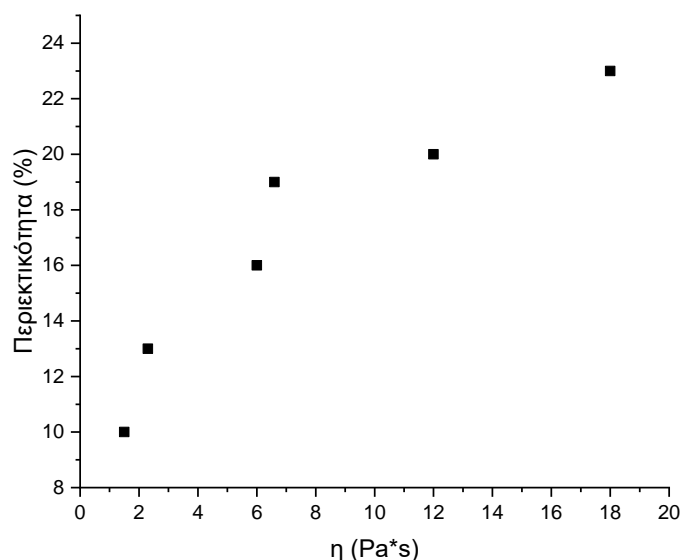
7.2.3 Επίδραση της συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος σε HEUR στην ρεολογική του συμπεριφορά

Στο παρακάτω διάγραμμα αποτυπώνεται η εξάρτηση της ρεολογικής συμπεριφοράς του υδατικού διαλύματος HEUR από τη συγκέντρωση με υδρόφοβη ακραία ομάδα την οκτανόλη. Εξετάστηκαν συγκεντρώσεις 10%, 13%, 16%, 19%, 20%, 23% w/w HEUR.



Διάγραμμα 10: Ρεολογικά προφίλ διαλυμάτων του ίδιου δείγματος σε διαφορετικές περιεκτικότητες.

Παρατηρώντας το διάγραμμα αυτό, αρχικά πρέπει να σημειωθεί ότι φαίνεται το φαινόμενο που αναμενόταν, δηλαδή η αύξηση του ιξώδους στους μικρούς ρυθμούς διάτμησης με την αύξηση της περιεκτικότητας του διαλύματος σε HEUR. Πιο συγκεκριμένα, φαίνεται ότι για περιεκτικότητα 10% w/w HEUR, το ιξώδες ξεκινάει από την τιμή των 1.6 Pa*s. Η τιμή αυτή αυξάνεται καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα μέχρι που για περιεκτικότητα 23% προσεγγίζει τα 18 Pa*s. Η μεταβολή αυτή φαίνεται πιο παραστατικά στο Διάγραμμα 11.



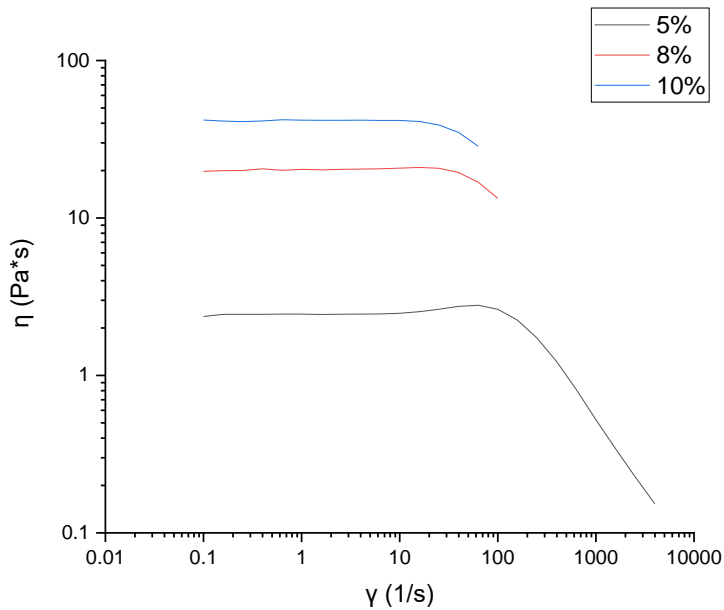
Διάγραμμα 11: Μεταβολή του ιξώδους με την περιεκτικότητα του διαλύματος.

Ακόμη ένα σημαντικό συμπέρασμα της σύγκρισης αυτής βέβαια, είναι η πτώση του ιξώδους καθώς αυξάνεται ο ρυθμός διάτμησης. Πιο συγκεκριμένα, φαίνεται πως όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του διαλύματος, τόσο νωρίτερα επιτυγχάνεται η πτώση του ιξώδους για το κάθε διάλυμα, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 12.

Πίνακας 13: Σημεία στα οποία ξεκινά να φαίνεται η μείωση του ιξώδους.

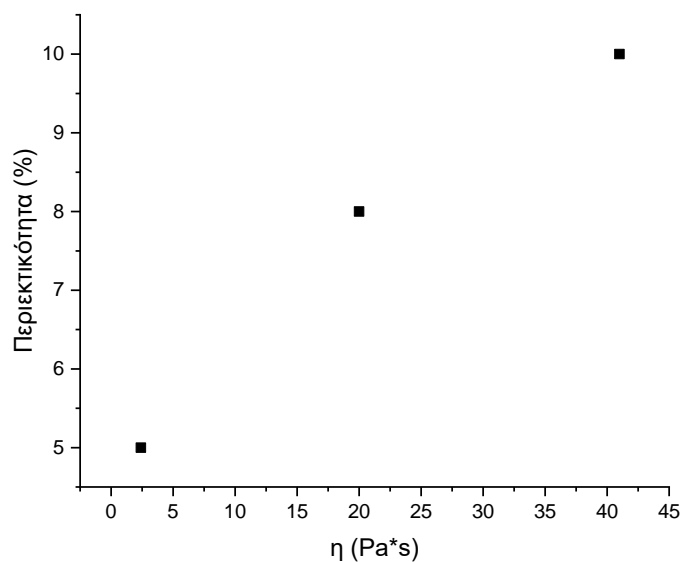
Περιεκτικότητα Διαλύματος	Διατμητική τάση που ξεκινάει η μείωση του ιξώδους (s^{-1})
10%	1000
13%	630
16%	400
19%	250
20%	160
23%	100

Η ανάλυση της διαφορετικής συγκέντρωσης διαλυμάτων έγινε και για τα δείγματα με την δωδεκανόλη. Βέβαια, επειδή όπως φάνηκε και παραπάνω, τα δείγματα αυτά δημιουργούσαν πιο πυκνόρρευστα διαλύματα, έγινε ανάλυση σε περιεκτικότητες 5%, 8% και 10%. Η σύγκρισή τους φαίνεται στο Διάγραμμα 12.



Διάγραμμα 12: Ρεολογικά προφίλ των δειγμάτων της δωδεκανόλης σε περιεκτικότητες 5%, 8% και 10%.

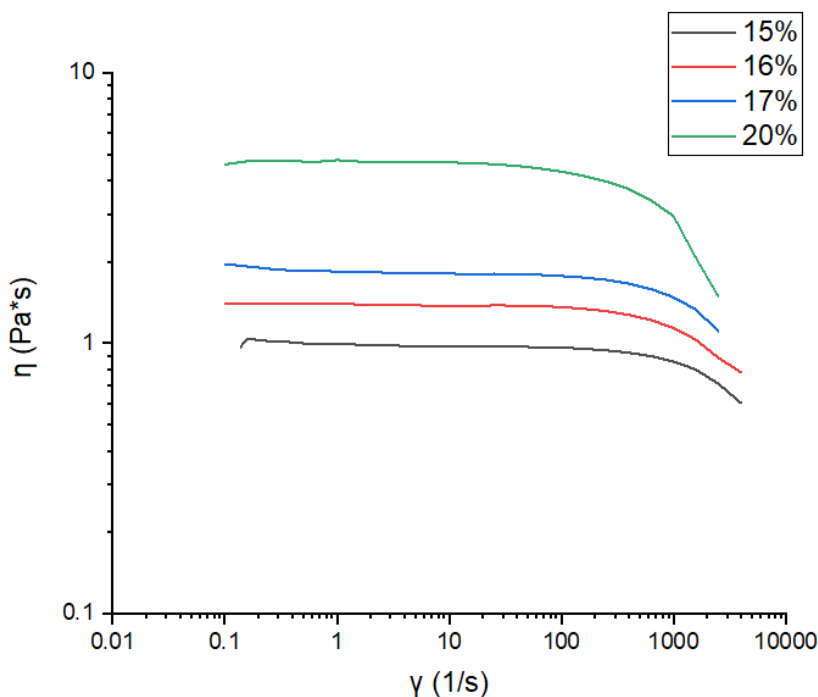
Τα διαλύματα αυτά εμφανίζουν την ίδια συμπεριφορά με τα δείγματα της οκτανόλης, σχετικά με την μεταβολή της περιεκτικότητας. Συγκεκριμένα, το σημείο έναρξης της μείωσης του ιξώδους παρουσιάζεται σε μικρότερους ρυθμούς διάτμησης όσο αυξάνεται η συγκέντρωση, ενώ παράλληλα, αυξάνεται και το αρχικό ιξώδες. Η μεταβολή του ιξώδους με την περιεκτικότητα φαίνεται στο Διάγραμμα 13.



Διάγραμμα 13: Μεταβολή του ιξώδους με την περιεκτικότητα για τα δείγματα της δωδεκανόλης.

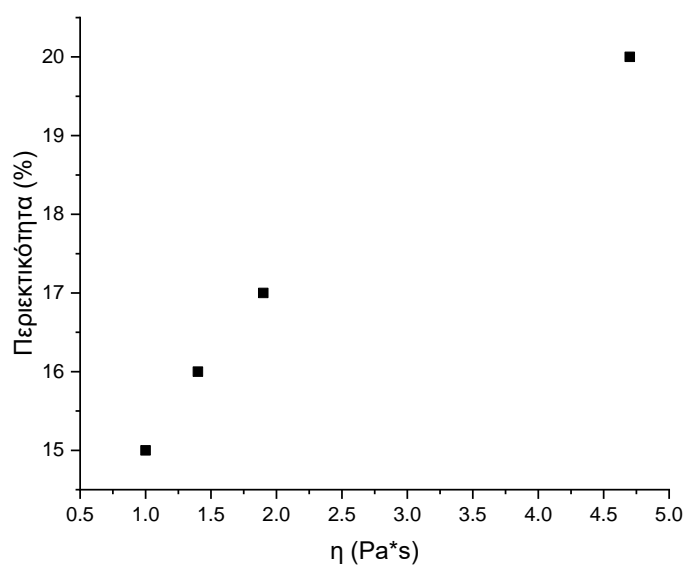
Για να επιβεβαιωθεί η παραπάνω παρατήρηση, έγινε ανάλυση σε διαφορετικές περιεκτικότητες και ορισμένων HEURs στις οποίες, ως ένωση τερματισμού, χρησιμοποιήθηκε η πεντανόλη. Τα διαλύματα αυτού του δείγματος, διαλύθηκαν σε

περιεκτικότητες 15%, 16%, 17% και 20%. Τα προφίλ αυτών παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 14.



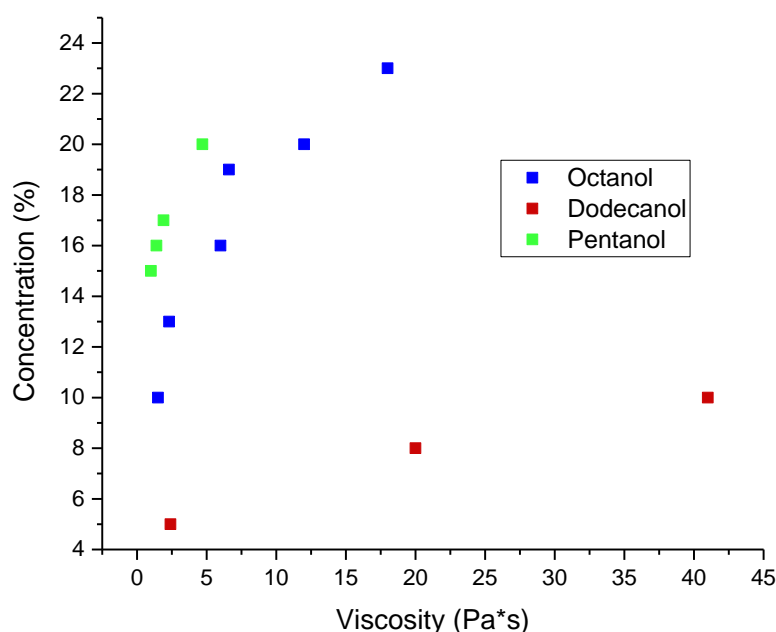
Διάγραμμα 14: Ρεολογικά προφίλ των δειγμάτων πεντανόλης σε διαφορετικές περιεκτικότητες.

Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα, προκύπτει το ίδιο συμπέρασμα όπως και με τις προηγούμενες ακραίες ομάδες. Η αύξηση της περιεκτικότητας των διαλυμάτων, αυξάνει το ιξώδες τους σε μικρούς ρυθμούς διάτμησης, ενώ παράλληλα μετατοπίζει το σημείο που ξεκινάει η μείωση του ιξώδους σε μικρότερους ρυθμούς διάτμησης. Η αύξηση του ιξώδους με την αύξηση της περιεκτικότητας του διαλύματος, φαίνεται επίσης και στο Διάγραμμα 15.



Διάγραμμα 15: Μεταβολή του ιξώδους με την περιεκτικότητα του διαλύματος.

Επομένως, παρατηρώντας τα αποτελέσματα των τριών αυτών ακραίων ομάδων, συμπεραίνεται ότι, ανεξάρτητα από το μέγεθος της αλκοόλης που χρησιμοποιείται ως υδρόφοβη ομάδα, η μεταβολή της συμπεριφοράς με την αλλαγή της περιεκτικότητας θα είναι η ίδια. Σε όλα τα δείγματα, η αύξηση της περιεκτικότητας του διαλύματος σε HEUR, αυξάνει το αρχικό ιξώδες του διαλύματος ενώ παράλληλα, η μείωση του ιξώδους, επιτυγχάνεται σε μικρότερους ρυθμούς διάτμησης. Συγκριτικά στο παρακάτω Διάγραμμα αποτυπώνεται η εξάρτηση του ιξώδους σε μηδενικούς ρυθμούς διάτμησης για διαφορετικές υδρόφοβες ακραίες ομάδες.



Διάγραμμα 16: Συγκεντρωτικό διάγραμμα μεταβολής του ιξώδους συναρτήσει της περιεκτικότητας ανάλογα με την ακραία ομάδα της HEUR.

Παρατηρείται πως για μικρή αύξηση της συγκέντρωσης του HEUR, όταν ως τερματική ένωση χρησιμοποιείται η δωδεκανόλη, οδηγούμαστε στη μεγαλύτερη αύξηση του ιξώδους. Το τελευταίο είναι αναμενόμενο λόγω του μεγέθους της υδρόφοβης αλυσίδας το οποίο συνεπάγεται και εντονότερες αλληλεπιδράσεις με το νερό.

8. Συμπεράσματα των αναλύσεων

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής, μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων παραγόντων της σύνθεσης στην πορεία του πολυμερισμού και στην επίτευξη του τελικού προϊόντος.

Αρχικά, σχετικά με τη θερμοκρασία σύνθεσης, φάνηκε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης από 80°C σε 120°C, αυξάνει το μοριακό βάρος του τελικού προϊόντος από 16881 σε 18992, αντίστοιχα, . Ωστόσο, για θερμοκρασία) 120 αυξάνεται η πειραματική τυπική απόκλιση λόγω οξειδωσης της PEG.

Η πορεία της αντίδρασης εμφανίζει σημαντική εξάρτηση από την ταχύτητα ανάδευσης καθώς για υψηλότερες ταχύτητες επιτυγχάνονται υψηλότερα μοριακά βάρη για όλους τους χρόνους αντίδρασης.

Ένα βήμα της επεξεργασίας το οποίο κρίθηκε ιδιαίτερα σημαντικό, ήταν η αφυδάτωση της πρώτης ύλης. Αυτό προέκυψε, καθώς οι αντιδράσεις σύνθεσης με μη αφυδατωμένη πρώτη ύλη (υγρασία ~2000ppm), έδωσαν ένα πολυμερές πολύ μικρότερου μοριακού βάρους σε σχέση με τις αντιδράσεις των ίδιων συνθηκών όπου η πρώτη ύλη είχε αφυδατωθεί (υγρασία ~1000ppm)

Ακόμα, μελετήθηκε κατά πόσο η σύνθεση των HEURs με μικροκύματα είναι δυνατό να επιτευχθεί με μεταβαλλόμενα θερμοκρασιακά προφίλ. Το αποτέλεσμα έδειξε ότι η επιβολή σταθερής ισχύος το οποίο έχει ως αποτέλεσμα μεταβαλλόμενη θερμοκρασία αντίδρασης για δεδομένο χρόνο οδήγησε στην επίτευξη υψηλών μοριακών βαρών σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα.

Επίσης, μελετήθηκαν ορισμένες περιπτώσεις υπό τις οποίες μπορεί να μεταβληθεί η ρεολογική συμπεριφορά των υδατικών διαλυμάτων των HEUR..

Μελετήθηκαν ορισμένα πολυμερή τα οποία είχαν παραχθεί χωρίς να αφυδατωθεί η PEG, διαλύθηκαν και αναλύθηκαν ως προς τον ρεολογικό τους χαρακτήρα. Το συμπέρασμα ήταν ότι, δίχως την αφυδάτωση της πρώτης ύλης, το προφίλ του ιξώδους σε σχέση με το ρυθμό διάτμησης είναι διαφορετικό από αυτό με στο οποίο είχε πραγματοποιηθεί αφυδάτωση της PEG και αυτό μπορεί να οφείλεται στη παρουσία της ουρίας η οποία δημιουργείται από την παράπλευρη αντίδραση του νερού με το HMDI.

Εν συνεχεία, έγινε δοκιμή για αλλαγή μεγέθους στις υδρόφοβες ομάδες, οπότε και δοκιμάστηκε η χρήση πεντανόλης και δωδεκανόλης (αντί για οκτανόλη). Τα πολυμερή αυτά παρουσίασαν επίσης ψευδοπλαστική συμπεριφορά με μία μόνο διαφοροποίηση. Όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος της ακραίας ομάδας (υδρόφοβο μέρος) τόσο πιο πυκνά ήταν τα διαλύματα στις ίδιες περιεκτικότητες.

Το δείγμα που παρουσίασε τελείως διαφορετική συμπεριφορά, ήταν αυτό το οποίο ως υδρόφοβο μέρος είχε μια διακλαδισμένη ένωση, την ισοπροπανόλη. Αν και το μέγεθος της είναι μικρότερο και από την οκτανόλη, τα υδατικά της διαλύματα σε περιεκτικότητες 10% και πάνω, είχαν πηκτώδη μορφή και δεν ήταν δυνατό να μελετηθούν. Ωστόσο, η μελέτη ενός διαλύματος 5% του δείγματος αυτού, έδειξε ότι σε συγκεκριμένο εύρος ρυθμού διάτμησης εμφάνισε διασταλτική συμπεριφορά, το οποίο πιθανόν οφείλεται στο γεγονός ότι η συγκέντρωση του διαλύματος ήταν μικρότερη της κρίσιμης συγκέντρωσης.

Βιβλιογραφία

- [1] Bailey FE, Koleske JV. "Polyoxyalkylenes". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH. (2000)
[doi: 10.1002/14356007.a21_579](https://doi.org/10.1002/14356007.a21_579)
- [2] Bailey FE, Koleske JV. Alkylene oxides and their polymers. New York: Dekker. (1990)
- [3] Fazal -Ur- Rehman, M.Sc. (PU), "Synthesis and Characterization of Speciality Polyurethane Elastomers" Department of Chemistry & Biochemistry, University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan (2010)
- [4] Seymour, Raymond B.; Kauffman, George B. "Polyurethanes: A class of modern versatile materials". *Journal of Chemical Education*. (1992)
[doi:10.1021/ed069p909](https://doi.org/10.1021/ed069p909).
- [5] Polyurethane demand worldwide from 2012 to 2024, Statista > Chemicals & Resources > Chemical Industry, published by M. Garside, July2, 2020 (τελευταία προβολή: 20/3/2021) <https://www.statista.com/>
- [6] J. Kucinska-Lipka, M. Sienkiewicz, I. Gubanska, S. Zalewski, "Microwave radiation in the synthesis of urethane prepolymers" Department of Polymers Technology, Faculty of Chemistry, Gdansk University of Technology, Department of Chemical and Process Engineering, Faculty of Chemistry, Gdansk University of Technology, January 2017, <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.01.017>.
- [7] Hitchcock, R. Timothy. Radio-frequency and Microwave Radiation. American Industrial Hygiene Assn. (2004)
- [8] Microwave Oven", Encyclopedia Britannica. 26 October 2018.
- [9] Suzuki, S., Uneyama, T., Inoue, T., & Watanabe, H. "Nonlinear Rheology of Telechelic Associative Polymer Networks: Shear Thickening and Thinning Behavior of Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane (HEUR) in Aqueous Solution". *Macromolecules* (2012) [doi:10.1021/ma202050x](https://doi.org/10.1021/ma202050x)
- [10] Joseph V. Koleske, "Paint and Coating Testing Manual", Fifteenth Edition of the Gardner – Sward Handbook. ASTM International, ASTM Stock Number: MNL17-2ND
- [11] Chatterjee, T., Linsen, M., Ginzburg, V. V., Saucy, D. A., Nakatani, A. I., & Van Dyk, A. K. "Influence of the first normal stress differences on model hydrophobically modified ethoxylated urethane-thickened waterborne paints brush drag" *Progress in Organic Coatings* (2019). [doi: 10.1016/j.porgcoat.2019.06.029](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.06.029)
- [12] W.D. Emmons, T.E. Stevens, "Polyurethane Thickeners in Latex Compositions", Rohm and Haas Company, Philadelphia (1978).
- [13] M. Hulden, "Hydrophobically-modified urethane ethoxylate (HEUR) associative thickeners 2. Interaction with latex", *Colloids Surf. A Physicochem* (1994)
- [14] M. Barmar, V. Ribitsch, B. Kaffashi, M. Barikani, Z. Sarreshtehdari, J. Pfragner, "Influence of prepolymers molecular weight on the viscoelastic properties of aqueous HEUR solutions", *Colloid Polym Sci* (2004). [doi: 10.1007/s00396-003-0968-0](https://doi.org/10.1007/s00396-003-0968-0)
- [15] Mark F. Sonnenschein, "Polyurethanes Science, Technology, Markets and Trends". Wiley Series on Polymer Engineering and Technology. Published by John Wiley & Sons Inc, Hoboken, New Jersey (2015)
- [16] Michael Szycher, Ph.D., "SZYCHER'S HANDBOOK OF POLYURETHANES, Second Edition" CRC Press Taylor & Francis Group (2013)
- [17] Rózańska, S.; Rózański, J.; Ochowiak, M.; Mitkowski, P. T. "Extensional viscosity measurements of concentrated emulsions with the use of the opposed nozzles device". *Brazilian Journal of Chemical Engineering* (2014). [doi: 10.1590/S0104-66322014000100006](https://doi.org/10.1590/S0104-66322014000100006)

- [18] Brummer R., "Rheology Essentials of Cosmetic and Food Emulsions", Springer Laboratory, Springer Berlin Heidelberg (2005)
- [19] SpecialChem, The material selection platform > Selection Guides > Rheology Modifiers Selection for Paints & Coatings, (τελευταία προβολή: 12/4/2021) <https://coatings.specialchem.com/>
- [20] IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book") "macromolecule (polymer molecule)" (1997). doi: [10.1351/goldbook.M03667](https://doi.org/10.1351/goldbook.M03667)
- [21] Jensen, William B. "Ask the Historian: The origin of the polymer concept" Journal of Chemical Education (2008). doi: [10.1021/ed085p624](https://doi.org/10.1021/ed085p624)
- [22] Britannica, The Editors of Encyclopedia. "Polymer." Encyclopedia Britannica, May 22, 2020. <https://www.britannica.com/science/polymer>.
- [23] Painter, Paul C.; Coleman, Michael M. "Fundamentals of polymer science: an introductory text". Lancaster, Pa.: Technomic Pub. (1997).
- [24] Σ. Βουγιούκα, «Σημειώσεις του μαθήματος Μηχανική Πολυμερών», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα (2019).
- [25] Paul-Dauphin, S; Karaca, F; Morgan, TJ; et al. "Probing Size Exclusion Mechanisms of Complex Hydrocarbon Mixtures: The Effect of Altering Eluent Compositions". Energy & Fuels, (6 Oct 2007). doi:[10.1021/ef700410e](https://doi.org/10.1021/ef700410e).
- [26] G.H. Lathe, C.R. Ruthven, "The Separation of Substances on the basis of their molecular weights, using columns of starch and water" Biochem J. (Aug 1955)
- [27] J.C. Moore, "Gel permeation chromatography. I. A new method for molecular weight distribution of high polymers". Polym. Sci. (1964) doi:[10.1002/pol.1964.100020220](https://doi.org/10.1002/pol.1964.100020220)
- [28] D.A. Skoog: "Principles of Instrumental Analysis", 6th edition, Thompson Brooks/Cole: California (2006).
- [29] D. Helmut, "Gel Chromatography, Gel Filtration, Gel Permeation, Molecular Sieves: A Laboratory Handbook". Springer-Verlag (1969).
- [30] B. Trathnigg, "Determination of MWD and Chemical Composition of Polymers by Chromatographic Techniques". Polym. Sci. (1995) doi: [10.1016/0079-6700\(95\)00005-Z](https://doi.org/10.1016/0079-6700(95)00005-Z)
- [31] J.M.G. Cowie, V. Arrighi, "Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials", 3rd edition, CRC Press (2008).
- [32] E. Tavcar, E. Turk, S. Kreft, "Simple Modification of Karl – Fisher Titration Method for Determination of Water Content in Colored Samples". Journal of Analytical Methods in Chemistry, Hindawi Publishing Corporation (2012)
- [33] D. Bogdal & A. Prociak, "Microwave-Enhanced Polymer Chemistry and Technology", Blackwell Publishing Professional, First Edition (2007)
- [34] A. Hoz, A. Díaz-Ortiz, A. Moreno, "Review on Non-Thermal Effects of Microwave Irradiation in Organic Synthesis". The Journal of microwave power and electromagnetic energy: a publication of the International Microwave Power Institute. (Publication date: 20 July 2007).
- [35] Different types of rheometers, by Fridolin Okkels, Jan 20, 2021. Fluidian, Rheology on track > Different types of rheometers (τελευταία προβολή: 6/8/2021) <https://fluidan.com/different-types-of-rheometers/>
- [36] RHEOMETERS – HOW DO THEY COMPARE? 12 NOV 2010 – MATERIAL SCIENCE – GUIDE. ATA scientific instruments > Latest News > Guides & Resources (τελευταία προβολή: 8/8/2021) <https://www.atascientific.com.au/rheometers-compare/>