



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας ΙΙ - Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και
Συστημάτων

Διπλωματική Εργασία

«Σύνθεση Υδρόφοβων Αιθοξυλιωμένων Ουρεθανών (HEUR)
χωρίς χρήση διαλυτών. Ο ρόλος των παραμέτρων της διεργασίας
πολυμερισμού που καθορίζουν τη δομή και τη ρεολογική
συμπεριφορά του προϊόντος.»

Χουστουλάκη Χρυσή

Επιβλέπων καθηγητής: Στεφανίδης Γεώργιος

Αθήνα, Φεβρουάριος 2022

© Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2022

Η παρούσα Εργασία καθώς και τα αποτελέσματα αυτής, αποτελούν συνιδιοκτησία του ΕΜΠ και του φοιτητή, ο καθένας από τους οποίους έχει το δικαίωμα ανεξάρτητης χρήσης, αναπαραγωγής και αναδιανομής τους (στο σύνολο ή τμηματικά) για διδακτικούς και ερευνητικούς σκοπούς, σε κάθε περίπτωση αναφέροντας τον τίτλο και τον συγγραφέα της Εργασίας καθώς και το όνομα του ΕΜΠ όπου εκπονήθηκε.

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Στεφανίδη Γεώργιου στα πλαίσια του ευρωπαϊκού ερευνητικού προγράμματος Simplify – Sonication & Microwave Processing of Material Feedstock.

Πρώτα απ' όλα λοιπόν, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Στεφανίδη για την ευκαιρία που μου προσέφερε να συμμετέχω στο πολύ ενδιαφέρον και σημαντικό ερευνητικό έργο του εργαστηρίου, όπως και για την εμπιστοσύνη και την ενθάρρυνση που έχω εκλάβει από το πρόσωπό του από την πρώτη στιγμή της συνεργασίας μας.

Στη συνέχεια θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους ανθρώπους με τους οποίους είχα άμεση και καθημερινή επαφή για πολλούς μήνες κατά τη διάρκεια της πειραματικής δουλειάς στο εργαστήριο και τους θεωρώ πλέον οικεία μου πρόσωπα. Αρχικά ένα μεγάλο ευχαριστώ στην Υποψήφια Διδάκτορα Τζώρτζη Ιωάννα, για την καθοδήγηση, τις συμβουλές και τη στήριξή της σε όλα τα στάδια της διαδικασίας. Παράλληλα, δε θα μπορούσα να παραλείψω την πολύτιμη βοήθεια που έλαβα από τη Δρ. Ζέρβα Αικατερίνη και τον Υποψήφιο Διδάκτορα Παπαϊωάννου Ιωάννη, οι οποίοι δε δίστασαν να απαντήσουν σε κάθε μου ερώτηση και να μου μεταδώσουν τις γνώσεις τους. Πολύ σημαντικοί όμως υπήρξαν και οι συμφοιτητές μου, Ξένου Κωνσταντίνα και Τσερπές Χρυσοβαλάντης, που συνέβαλλαν καθημερινά με τη συνεργατικότητά τους στην ομαλή αλλά και ευχάριστη διεξαγωγή των πειραμάτων.

Κατά τη φοίτησή μου στη σχολή εισέπραξα πολλά παραπάνω από γνώσεις και επαγγελματικά εφόδια και νιώθω ευγνώμων για όλα τα άτομα που γνώρισα και συνεχίζω να έχω στη ζωή μου. Τέλος, νιώθω ευγνώμων για την ανιδιοτελή στήριξη που έχω λάβει από την οικογένεια μου σε όλους τους τομείς σε όλη μου την πορεία και τους οφείλω το μεγαλύτερο ευχαριστώ για όλα. Την εργασία αυτή, την αφιερώνω στη μικρή μου αδερφή, Μαρία, που είχε πάντα πίστη σε εμένα, κάποιες φορές περισσότερη απ' όση είχα η ίδια στον εαυτό μου.

Περίληψη

Οι τροποποιημένες υδρόφοβες αιθοξυλιωμένες ουρεθάνες (HEUR) αποτελούν μια κατηγορία πολυουρεθανών (PUs) που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετο σε υδατοδιαλυτά μίγματα 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 όμως τη χρήση διαλυτών, λόγω οικονομικών και περιβαλλοντικών περιορισμών. Ωστόσο, παρά το αυξημένο βιομηχανικό ενδιαφέρον για τη σύνθεση των HEUR, η βιβλιογραφία παρουσιάζεται ελλιπής ως προς την πειραματική μελέτη της επίδρασης των συνθηκών αντίδρασης αλλά και της στοιχειομετρίας των αρχικών μονομερών στις ιδιότητες του παραγόμενου HEUR.

Σκοπός λοιπόν της εργασίας αυτής είναι η μελέτη της επίδρασης των συνθηκών αντίδρασης στην έκταση του πολυμερισμού και τη ρεολογική συμπεριφορά του HEUR το οποίο συντίθεται από την αντίδραση πολυόλης PEG (8000g/mol) με δισοκυάνιο (HMDI) και την 1-Οκτανόλη που αντιδρά με τα άκρα της πολυμερικής αλυσίδας. Υγρή χρωματογραφία πηκτώματος (GPC) χρησιμοποιήθηκε για μέτρηση του μοριακού βάρους των παραγόμενων πολυμερών, ενώ αναπτύχθηκε μέθοδος αέριας χρωματογραφίας (GC) με στόχο τον προσδιορισμό της Οκτανόλης (ένωση τερματισμού) που καταναλώνεται κατά την διάρκεια της αντίδρασης αλλά και της μη αντιδρώσας που παραμένει ελεύθερη στο αντιδρών μίγμα. Οι κύριες παράμετροι που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία ήταν η ποσότητα του HMDI, της Οκτανόλης και η ταχύτητα ανάδευσης.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ποσότητα του HMDI και της Οκτανόλης επηρεάζουν σημαντικά τον ρυθμό ανάπτυξης, την τελική τιμή του μοριακού βάρους του HEUR αλλά και τις ρεολογικές του ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα, οι λόγοι HMDI:PEG που δοκιμάστηκαν είναι 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 & 3.0 και μεταξύ αυτών το μέγιστο μέσου αριθμού μοριακό βάρος που επιτεύχθηκε ήταν 20000g/mol στην αναλογία 1.5. Αναφορικά με τον λόγο Oct/PEG, δοκιμάστηκαν οι τιμές 0.5, 1.0 & 2.0 και το μέγιστο μοριακό βάρος που επιτεύχθηκε ήταν 20000g/mol στην αναλογία Octanol:PEG = 1.0. Οι μεταβολές των αναλογιών HMDI:PEG & Octanol:PEG οδήγησαν σε σημαντικές διαφοροποιήσεις του ρεολογικού προφίλ των υδατικών διαλυμάτων του HEUR, ενώ βασικό ρόλο στην αύξηση του ιξώδους φάνηκε πως έχει η ελεύθερη οκτανόλη στο μίγμα.

Ακόμα, δοκιμάστηκαν διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, συγκεκριμένα 30, 100, 300 & 750 rpm και αποδείχθηκε πως η ταχύτητα ανάδευσης έχει επίδραση στον ρυθμό ανάπτυξης του μοριακού βάρους αλλά όχι στην τελική τιμή του αφού το μέγιστο μοριακό βάρος που επιτυγχάνεται είναι περίπου 18000g/mol σε κάθε περίπτωση.

Τέλος, προκύπτει πως το φαινόμενο Weissenberg (το οποίο ενισχύεται από την ανάπτυξη του ιξώδους του παραγόμενου πολυμερούς) αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για τη διαμόρφωση του εύρους του μοριακού βάρους του HEUR που είναι δυνατό να επιτευχθεί μέσω του σταδιακού πολυμερισμού χωρίς διαλύτη.

Λέξεις – Κλειδιά

HEUR, Πολυουρεθάνη, PEG, HMDI, Τροποποιητής Ρεολογίας, Σταδιακός Πολυμερισμός, Συνθήκες Αντίδρασης, Στοιχειομετρική αναλογία μονομερών

Abstract

Hydrophobically modified Ethoxylated Urethanes (HEUR) belong to the broader polyurethanes (PUs) family and they are widely used as rheology modifiers in waterborne mixtures. Their widespread use, especially in the paint and coating industry, has created the need to produce HEUR polymers with the desirable rheological properties, without the use of solvents, due to economic and environmental constraints. However, despite the increased industrial interest in the synthesis of HEUR, the literature is deficient in terms of the experimental study of the effect of the reaction conditions and the stoichiometry of the monomers on the properties of the produced HEUR.

The purpose of this study is to investigate the effect of the reaction conditions on the extent of polymerization and the rheological behavior of HEUR, which is produced by the reaction of PEG polyol (8000g / mol) with diisocyanate (HMDI), and 1-Octanol which reacts with the ends of the polymer chain. Liquid gel chromatography (GPC) was used to measure the molecular weight, while a novel gas chromatography (GC) method is developed to determine the octanol (end-capper) consumed during the reaction and the unreacted residue. The main parameters studied in the present work were the amount of HMDI, Octanol and the mixing speed.

The processing of the experimental data showed that the amount of HMDI and octanol significantly affect the growth rate, the final value of the molecular weight of HEUR and its rheological properties. More specifically, the HMDI: PEG ratios tested were 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 & 3.0 and among them the maximum molecular weight achieved was 20000g/mol at the ratio 1.5. Regarding the Oct:PEG ratio, the values 0.5, 1.0 & 2.0 were tested and the maximum molecular weight achieved was 20000g/mol at the ratio 1.0. Changes in the ratios of HMDI:PEG & Octanol:PEG led to significant variations in the rheological profile of HEUR aqueous solutions, while free octanol in the mixture appeared to play a key role in increasing viscosity.

Also, different mixing speed values were tested during the reaction, namely 30, 100, 300 & 750 rpm and it was shown that the mixing speed has an effect on the growth rate of the molecular weight but not on its final value since the maximum molecular weight achieved is approximately 18000g/mol in each case.

Finally, it turns out that the Weissenberg effect (which is enhanced by the growth of the viscosity of the produced polymer) is a determining factor in shaping the range of molecular weight of HEUR that can be achieved through the solvent-free step growth polymerization.

Keywords

HEUR, Polyurethane, PEG, HMDI, Rheology Modifier, Step Growth Polymerization, Reaction Conditions, Monomers Stoichiometric ratio

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	iii
Περίληψη	iv
Abstract	vi
Περιεχόμενα.....	viii
Κατάλογος Εικόνων / Σχημάτων	ix
Κατάλογος Πινάκων	xi
1. Εισαγωγή.....	1
1.1. Υδρόφοβες Τροποποιημένες Αιθοξυλιωμένες Ουρεθάνες (HEUR)	1
1.1.1. Δομή – Χημεία.....	1
1.1.2. Μέθοδοι Σύνθεσης	4
1.2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	5
2. Πειραματικό Μέρος	7
2.1. Πρώτες Ύλες και Οργανολογία.....	8
2.1.1. Πειραματική Διάταξη	8
2.1.2. Πρώτες ύλες, Αντιδραστήρια & Οργανολογία.....	9
2.2. Πειραματική διαδικασία σύνθεσης Πολυουρεθανών.....	10
2.2.1. Προκατεργασία PEG.....	10
2.2.2. Πραγματοποίηση αντίδρασης	13
2.3. Μέθοδοι ανάλυσης και χαρακτηρισμού προϊόντος.....	17
2.3.1. Υγρή Χρωματογραφία Πηκτώματος (GPC)	17
2.3.2. Αέρια Χρωματογραφία (GC)	19
2.3.3. Ρεολογία.....	22
3. Αποτελέσματα.....	24
3.1. Εκτίμηση απώλειας Οκτανόλης λόγω εξάτμισης.....	24
3.2. Μελέτη Αντίδρασης HMDI - Οκτανόλης	28
3.3. Αναλογία HMDI:PEG	33
3.3.1. Επίδραση στο Μοριακό Βάρος	33
3.3.2. Επίδραση στην κατανάλωση της Οκτανόλης.....	37
3.3.3. Επίδραση στις ρεολογικές ιδιότητες του HEUR.....	39
3.4. Αναλογία OCT:PEG	41
3.4.1. Επίδραση στο Μοριακό Βάρος του HEUR	41
3.4.2. Επίδραση στην κατανάλωση της Οκτανόλης.....	43
3.4.3. Επίδραση στις ρεολογικές ιδιότητες του HEUR.....	45
3.5. Ανάδευση-Ανάμιξη.....	51
3.5.1. Επίδραση Ταχύτητας Ανάδευσης στο Μοριακό Βάρος του HEUR.....	51
3.5.2. Επιπλοκές στην ανάμιξη του μίγματος – Weissenberg Effect.....	53
4. Συμπεράσματα	57
5. Μελλοντική Έρευνα	59
6. Βιβλιογραφία	61

Κατάλογος Εικόνων / Σχημάτων

Εικόνα 1. Δομή HEUR.....	2
Εικόνα 2. Πιθανές παράπλευρες αντιδράσεις των ισοκυανικών ομάδων.	3
Εικόνα 3. Σύνθεση Upi & SG HEUR ξεκινώντας από την πολυόλη (Οι κύκλοι ο υποδεικνύουν τους ουρεθανικούς δεσμούς).....	5
Εικόνα 4. Δομή δικτύου μεταξύ των μικκυλίων.	6
Εικόνα 5. Πειραματική Διάταξη σύνθεσης HEUR. (Διάταξη Α)	8
Εικόνα 6. Πειραματική Διάταξη αντίδρασης HMDI-OCT. (Διάταξη Β)	9
Εικόνα 7. Στιγμιότυπο από την εκκίνηση αφυδάτωσης της PEG.....	11
Εικόνα 8. Διάταξη Κουλομετρικής Karl Fischer ³	12
Εικόνα 9. Συμπεριφορά αντιδρώντος μίγματος κατά την πορεία της αντίδρασης και την αύξηση του ιξώδους.	15
Εικόνα 10. Πρόγραμμα καταγραφής ροπής.....	15
Εικόνα 11. Όψη και υφή υδατικού διαλύματος HEUR.	16
Εικόνα 12. Χρωματογράφημα GPC καθαρής PEG 8000.....	18
Εικόνα 13. Γενικευμένο διάγραμμα ιξώδους μη νευτωνικού ρευστού.	23
Εικόνα 14. Ρεόμετρο: χειρισμός δείγματος και γεωμετρία ανάλυσης.	23
Εικόνα 15. Weissenberg Effect α),β) σε πείραμα σύνθεσης HEUR της παρούσας έρευνας, γ) σε πείραμα σύνθεσης πολυαμιδίου των J. Winters et al. ⁴⁰ & δ) σε θεωρητική προσομοίωση ανάδευσης ιξωδοελαστικού ρευστού. ⁴³	55
Σχήμα 1. Καμπύλη αναφοράς αέριας χρωματογραφίας της Οκτανόλης.	20
Σχήμα 2. Θερμοκρασιακό Πρόγραμμα της στήλης της αέριας χρωματογραφίας.....	21
Σχήμα 3. Γραφική απεικόνιση επίδρασης Θερμοκρασίας - Χρόνου στο ποσοστό εξάτμισης της Οκτανόλης.	25
Σχήμα 4. Γραφική απεικόνιση επίδρασης αναλογίας OCT:PEG (α) στην απώλεια της Οκτανόλης & (β) στην εναπομένουσα Οκτανόλη που μετράται.....	27
Σχήμα 5. Γραφική απεικόνιση επίδρασης Ταχύτητας ανάδευσης - Χρόνου στην εξάτμιση της Οκτανόλης.....	28
Σχήμα 6. Ποσοστό Οκτανόλης που αντέδρασε για HEUR & HMDI-OCT σε 5&45min (α) με και (β) χωρίς καταλύτη.	31
Σχήμα 7. Πειραματική εξάρτηση του Μοριακού Βάρους από την αναλογία HMDI:PEG. Θεωρητική εξάρτηση του Μοριακού Βάρους από την αναλογία HMDI:PEG.....	34
Σχήμα 8. Θεωρητική εξάρτηση του Μοριακού Βάρους από την αναλογία NCO/OH.....	34
Σχήμα 9. Θεωρητική εξάρτηση του Μοριακού Βάρους από την αναλογία HMDI:PEG.....	37
Σχήμα 10. Ποσοστό εναπομένουσας Οκτανόλης / Οκτανόλης που αντέδρασε συναρτήσει της αναλογίας HMDI:PEG.....	38
Σχήμα 11. Ιξώδες συναρτήσει ρυθμού διάτμησης για τη μελέτη αναλογίας HMDI:PEG..	40
Σχήμα 12. Εξάρτηση Μοριακού Βάρους από την αναλογία OCT:PEG	42
Σχήμα 13. Ποσότητα Οκτανόλης που αντέδρασε/εξατμίστηκε/απέμεινε συναρτήσει της αναλογίας OCT:PEG.	44
Σχήμα 14. Ιξώδες συναρτήσει ρυθμού διάτμησης για τη μελέτη αναλογίας OCT:PEG (FO:Free Octanol).	46

Σχήμα 15. Μεταβολή ιξώδους με προσθήκη επιπλέον ποσότητας ελεύθερης Οκτανόλης.	48
Σχήμα 16. Επίδραση επιπλέον ελεύθερης Οκτανόλης στο εύρος ρυθμών διάτμησης του νευτωνικού πλατό.	49
Σχήμα 17. Αύξηση ποσότητας ελεύθερης Οκτανόλης ως αποτέλεσμα της αυξανόμενης κλίμακας παραγωγής (scale-up).	50
Σχήμα 18. Εξάρτηση Μοριακού Βάρους από την Ταχύτητα ανάδευσης κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.....	52
Σχήμα 19. Καταγραφή ροπής για τις Ταχύτητες Ανάδευσης 100/300/750 rpm.	54
Σχήμα 20. Μοριακό Βάρος και Ροπή κατά τη διάρκεια της αντίδρασης Προπολυμερούς στους 80°C.....	56

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1. Πρώτες ύλες και αντιδραστήρια.	9
Πίνακας 2. Οργανολογία μεθόδων ανάλυσης.	10
Πίνακας 3. Μέθοδος ανάλυσης αέριας χρωματογραφίας.	21
Πίνακας 4. Επίδραση Θερμοκρασίας - Χρόνου στο ποσοστό εξάτμισης της Οκτανόλης..	25
Πίνακας 5. Επίδραση αναλογίας OCT:PEG στην εξάτμιση της Οκτανόλης.....	26
Πίνακας 6. Επίδραση Ταχύτητας ανάδευσης - Χρόνου στην εξάτμιση της Οκτανόλης	27
Πίνακας 7. Πειραματικές συνθήκες σύνθεσης HEUR.	29
Πίνακας 8. Πειραματικές συνθήκες αντίδρασης HMDI-OCT.	29
Πίνακας 9. Αποτελέσματα για HEUR σε 5&45min με και χωρίς καταλύτη.	29
Πίνακας 10. Αποτελέσματα GC για HEUR & HMDI-OCT σε 5&45min με και χωρίς καταλύτη.	30
Πίνακας 11. Ποσοστό Οκτανόλης που αντέδρασε για HEUR & HMDI-OCT σε 5&45min με και χωρίς καταλύτη.	30
Πίνακας 12. Πειραματικές συνθήκες μελέτης αναλογίας HMDI:PEG.....	33
Πίνακας 13. Αποτελέσματα GPC μελέτης αναλογίας HMDI:PEG.	33
Πίνακας 14. Αποτελέσματα GC μελέτης αναλογίας HMDI:PEG.....	38
Πίνακας 15. Πειραματικές συνθήκες μελέτης αναλογίας OCT:PEG.	42
Πίνακας 16. Αποτελέσματα GPC μελέτης αναλογίας OCT:PEG.	42
Πίνακας 17. Αποτελέσματα GC μελέτης αναλογίας OCT:PEG.	43
Πίνακας 18. Μετατροπή αποτελεσμάτων GC μελέτης αναλογίας OCT:PEG από ποσοστιαία σε ποσοτικά (mol) για σύγκριση.	44
Πίνακας 19. Μεταβολή ιξώδους με προσθήκη επιπλέον ποσότητας ελεύθερης Οκτανόλης.	47
Πίνακας 20. Πειραματικές συνθήκες της μελέτης για την Ανάδευση του μίγματος.....	51
Πίνακας 21. Αποτελέσματα GPC της μελέτης για την Ανάδευση του μίγματος σε 3/15/45min αντίδρασης.	51
Πίνακας 22. Αποτελέσματα GPC για τη χρονική μελέτη Ροπής & Μοριακού Βάρους στο Προπολυμερές.	56

Εισαγωγή

Τα δεδομένα και οι ανάγκες της εποχής απαιτούν όλο και πιο φιλικές για το περιβάλλον διεργασίες από τις βιομηχανίες γι' αυτό και η χρήση τοξικών οργανικών διαλυτών στην παραγωγή υλικών μειώνεται συνεχώς, με τα προϊόντα με βάση το νερό να κερδίζουν έδαφος στην αγορά. Στην παρούσα ερευνητική εργασία, μελετάται η σύνθεση HEUR – μίας κατηγορίας πολυουρεθανών – χωρίς τη χρήση διαλυτών. Παρακάτω παρουσιάζεται συνοπτικά μία περιγραφή των HEUR ως προς τη χημεία, τις μεθόδους σύνθεσης και το ρεολογικό ενδιαφέρον που εμφανίζουν, όπως επίσης και μία σύντομη αλλά περιεκτική ανασκόπηση της μέχρι τώρα μελέτης τους στη διεθνή βιβλιογραφία.

1.1. Υδρόφοβες Τροποποιημένες Αιθοξυλιωμένες Ουρεθάνες (HEUR)

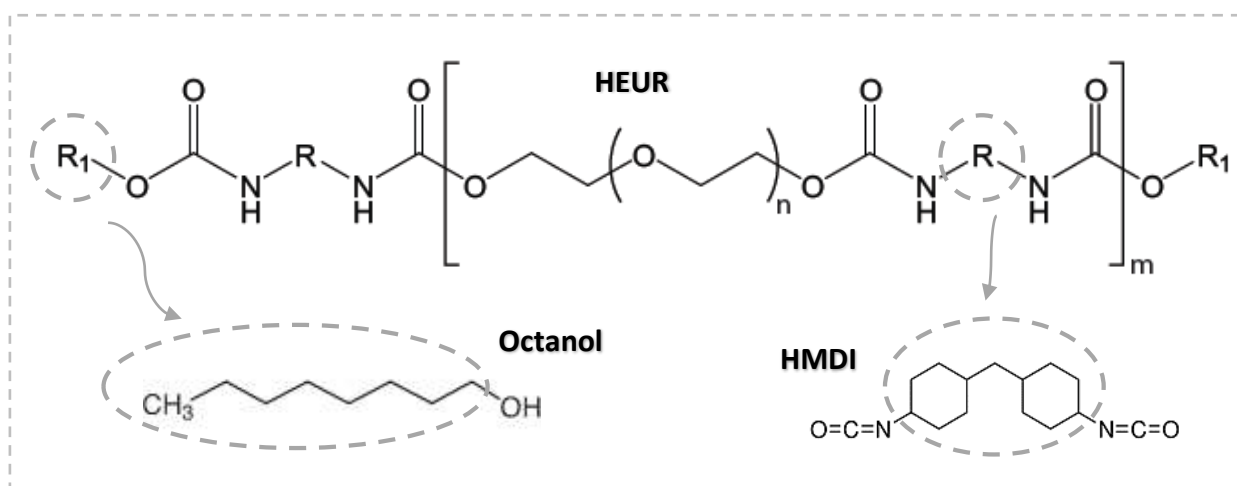
Οι υδρόφοβες τροποποιημένες αιθοξυλιωμένες ουρεθάνες (HEUR) είναι συνδεδετικά πολυμερή (associative polymers) που χρησιμοποιούνται ευρέως ως τροποποιητές ρεολογίας – πρόσθετα σε πολλά υδατοδιαλυτά συστήματα όπως βαφές και επιστρώσεις αλλά ακόμα και φαρμακευτικά σκευάσματα.¹ Αν και σε μικρό ποσοστό της συνολική σύστασης, όταν προστίθενται σε υδατοδιαλυτά χρώματα με βάση το λάτεξ, βελτιώνουν τη σταθερότητα και τη συμπεριφορά της βαφής κατά την εφαρμογή της σε επιφάνειες, διευκολύνοντας το άπλωμα της και καταπολεμώντας τη χαλάρωση του χρώματος που δημιουργεί ατέλειες στο τελικό αποτέλεσμα.²

1.1.1. Δομή – Χημεία

Η κύρια αλυσίδα των HEUR συνήθως αποτελείται από υδρόφιλο κορμό πολυόλης και τα άκρα από κάποιο υδρόφοβο μόριο αλκοόλης ή αμίνης (end-capper). Ενδιάμεσα παρεμβάλλονται ουρεθανικοί δεσμοί μεταξύ της πολυόλης και του δισοκυανίου που χρησιμοποιείται για τον πολυμερισμό και τον σχηματισμό των πολυουρεθανών. Με το υδρόφοβο μόριο τερματισμού (end-capper), το δισοκυάνιο σχηματίζει είτε ουρεθανικό δεσμό με το υδροξύλιο αλκοόλης, είτε δεσμό ουρίας με την αμινομάδα αμίνης.

Στην παρούσα ερευνητική δουλειά, πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG) πολυμερίζεται παρουσία καταλύτη με δισοκυάνιο (4,4'-HMDI) προς σχηματισμό ουρεθανικών δεσμών και Οκτανόλη χρησιμοποιείται ως υδρόφοβο τμήμα (end-capper). Η γενική δομή HEUR

παρουσιάζεται στο Σχήμα 1 ενώ εξειδικεύοντας τη δομή αυτή στο προς μελέτη σύστημα φαίνονται οι ανάλογες αλλαγές.



Εικόνα 1. Δομή HEUR

Η αντίδραση του πολυμερισμού ανάμεσα σε PEG & HMDI δεν είναι η μόνη που πραγματοποιείται, δεδομένης της δραστηριότητας των NCO groups του δισοκυανίου. Οι κύριες παράπλευρες αντιδράσεις που μπορούν να λάβουν χώρα ταυτόχρονα με τον πολυμερισμό είναι:

- › HMDI και H_2O (Υγρασία) προς Καρβαμικό οξύ (Καρβαμικό οξύ προς Αμίνη και CO_2)
- › HMDI και Αμίνη προς Ουρία και CO_2
- › HMDI και Καρβαμικό οξύ προς Ουρία
- › HMDI και Οκτανόλη

, και η γενική μορφή αυτών φαίνεται στο Σχήμα 2, μαζί με άλλες πιθανές δευτερεύουσες παράπλευρες αντιδράσεις των ισοκυανικών ομάδων.³

1.1.2. Μέθοδοι Σύνθεσης

Η σύνθεση HEUR μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο κύριες μεθοδολογίες που οδηγούν σε προϊόν διαφορετικής κατανομής Μοριακού Βάρους. Στη μία περίπτωση η σύνθεση γίνεται, όπως ήδη αναφέρθηκε, με σταδιακό πολυμερισμό πολυόλης με δισοκυάνιο και τερματισμό των μακρομορίων με κάποιο υδρόφοβο μόριο (SG-HEUR), ενώ στην άλλη γίνεται κατά βάση με απευθείας «κλείσιμο» των μακροαλυσίδων της πολυόλης με υδρόφοβο τμήμα κάποιου μονοισοκυανίου (Uni-HEUR)¹.

SG-HEUR

Η παραγωγή SG-HEUR, δηλαδή με σταδιακό πολυμερισμό πολυόλης με δισοκυάνιο είναι ο δημοφιλέστερος τρόπος σύνθεσης HEUR και αυτός που εφαρμόζεται και βιομηχανικά, χωρίς αυτό βέβαια να σημαίνει πως είναι και ο βέλτιστος. Πιο συγκεκριμένα, στη βιομηχανία, η παραγωγή γίνεται με τη μέθοδο ενός σταδίου, όπου όλα τα αντιδρώντα (π.χ. PEG, HMDI, καταλύτης και Οκτανόλη) προστίθενται μαζί σε αντιδραστήρα και ξεκινάει η αντίδραση τόσο του πολυμερισμού όσο και της Οκτανόλης με τα αναπτυσσόμενα (NCO-terminated) μακρομόρια πολυουρεθάνης. Η κατανομή του παραγόμενου Μοριακού Βάρους είναι ευρεία με δείκτη πολυδιασποράς $PDI > 1.5$.

Εναλλακτικό τρόπο σύνθεσης SG-HEUR αποτελεί η μέθοδος του προπολυμερούς ή μέθοδος δύο σταδίων, όπου το υδρόφοβο μόριο τερματισμού προστίθεται σε δεύτερο χρόνο στον αντιδραστήρα σε σχέση με την πολυόλη, το δισοκυάνιο και τον καταλύτη. Το πολυμερές που έχει παραχθεί μέχρι εκείνη τη στιγμή ονομάζεται προπολυμερές και είναι ουσιαστικά πολυουρεθάνη με δραστικά άκρα ισοκυανικών ομάδων που δεν έχουν τερματιστεί και ακόμα μεγαλύτερο δείκτη πολυδιασποράς από της μεθόδου ενός σταδίου.⁴ Η μέθοδος των δύο σταδίων παρουσιάζει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον, αφού απαιτούνται οι κατάλληλες μελέτες για την επιλογή της χρονικής στιγμής που θα προστεθεί ο end-capper αλλά και παρακολούθηση της συμπεριφοράς του προπολυμερούς.

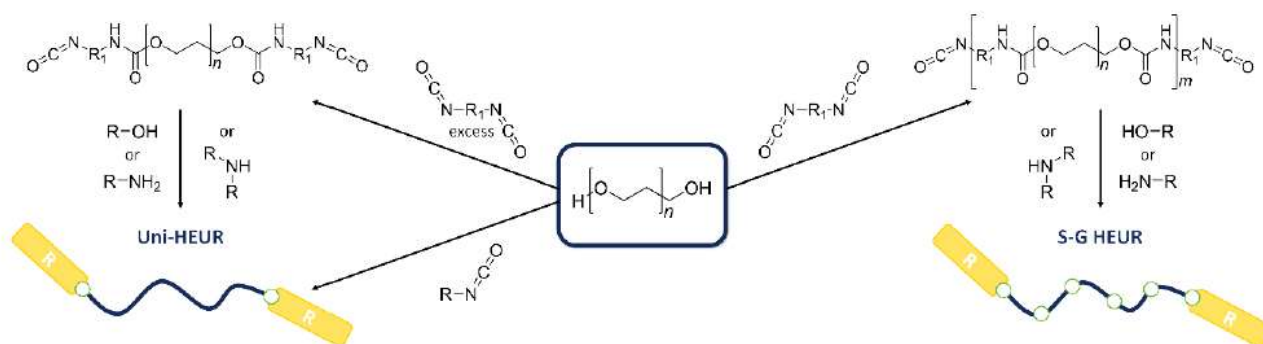
Στην παρούσα πειραματική δουλειά εφαρμόζεται η μέθοδος ενός σταδίου και μελετώνται άλλοι παράμετροι του συστήματος, αλλά η τεχνική του προπολυμερούς είναι μελλοντικό βήμα-στόχος της έρευνας.

Uni-HEUR

Η παραγωγή Uni-HEUR, αποτελεί κομμάτι της βιβλιογραφίας το οποίο δεν έχει μελετηθεί και δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη εφαρμογή. Σε αυτή την περίπτωση δεν πραγματοποιείται πολυμερισμός αλλά η πολυόλη λαμβάνεται ως έχει με το επιθυμητό Μοριακό Βάρος, και αντιδρά με κάποιο υδρόφοβο μονοϊσοκυάνιο προς σχηματισμό δύο ουρεθανικών δεσμών ανά μακρομόριο. Το πολυμερές που προκύπτει χαρακτηρίζεται από πολύ στενή κατανομή Μοριακού Βάρους (PDI κοντά στο 1).

Εναλλακτικά, Uni-HEUR με στενή κατανομή Μοριακού Βάρους μπορεί να παραχθεί και με αντίδραση της πολυόλης με μεγάλη περίσσεια διισοκυανίου, με στόχο την αναχαίτιση του πολυμερισμού και την άμεση αντίδραση των ισοκυανικών ομάδων με την πλειοψηφία των μακρομορίων της πολυόλης.⁵

Στην *Εικόνα 3*, παρουσιάζονται τα μονοπάτια που οδηγούν από μία πολυόλη σε Uni (αριστερά) & SG HEUR (δεξιά).¹

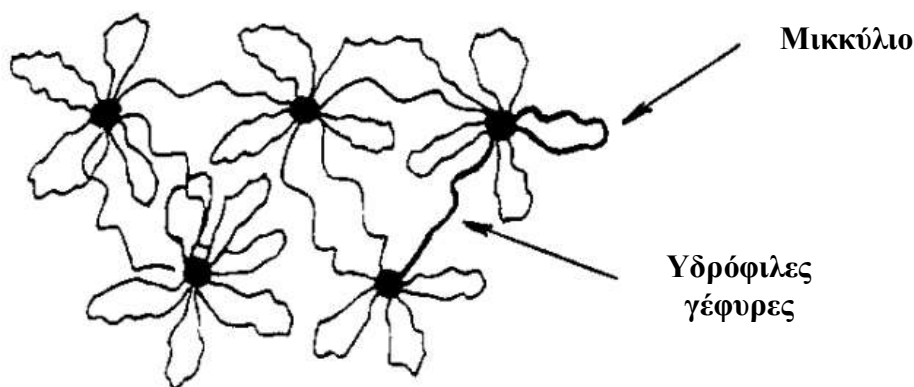


Εικόνα 3. Σύνθεση Uni & SG HEUR ξεκινώντας από την πολυόλη (Οι κύκλοι O υποδεικνύουν τους ουρεθανικούς δεσμούς).

1.2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Η πλειοψηφία των ερευνητικών δημοσιεύσεων γύρω από τις υδρόφοβες τροποποιημένες αιθοξυλιωμένες ουρεθάνες (HEUR) έχουν επικεντρωθεί θεωρητικά και πειραματικά στη σχέση δομής – ρεολογικής συμπεριφοράς σε υδατικά διαλύματα, και στον μηχανισμό στον οποίο οφείλεται τελικά η αύξηση του ιξώδους αυτών. Σύμφωνα με τέτοιου είδους μελέτες^{6,7} έχει διαπιστωθεί πως τα πολυμερικά μακρομόρια των HEUR στα υδατικά διαλύματα

αναδιπλώνονται με τέτοιο τρόπο ώστε τα υδρόφοβα τμήματα να συγκεντρώνονται στο κέντρο μικκυλίων με σχήμα λουλουδιού (flower-like micelles) που δημιουργούνται από τις μακριές υδρόφιλες αλυσίδες. Πάνω από μία κρίσιμη συγκέντρωση στο νερό, τα μικκύλια αυτά συνδυάζονται και σχηματίζουν δυναμικά συμπλέγματα και γέφυρες μεταξύ τους, που οδηγούν σε ένα δίκτυο, άρα και την αύξηση του ιξώδους⁸. Αναπαράσταση των δικτύων που δημιουργούνται, φαίνεται στην *Εικόνα 4*.⁷



Εικόνα 4. Δομή δικτύου μεταξύ των μικκυλίων.

Τα υδατικά διαλύματα των HEUR εμφανίζουν μη γραμμική συμπεριφορά υπό διάτμηση, συμπεριφερόμενα πρώτα ως νευτωνικά ρευστά ενώ σε υψηλότερους ρυθμούς διάτμησης το ιξώδες τους μειώνεται (shear thinning) υποδεικνύοντας τη μεταβαλλόμενη φύση των δικτύων που έχουν δημιουργηθεί.^{9,10}

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη ρεολογική συμπεριφορά των HEUR, όπως το μοριακό βάρος του υδρόφιλου τμήματος^{9,11,12}, το μοριακό βάρος του παραγόμενου HEUR¹³⁻¹⁵, χαρακτηριστικά του υδρόφοβου τμήματος (end-capper) όπως το μήκος^{16,17} τους και οι διακλαδώσεις^{18,19} του, όπως επίσης και η προσθήκη επιφανειοδραστικών ενώσεων^{13,20,21} (surfactants) μέσα στο διάλυμα, έχουν ερευνηθεί σε μεγάλο βαθμό στη βιβλιογραφία εδώ και πολλά χρόνια. Τα τελευταία χρόνια, ερευνητική ομάδα παρασκεύασε νέους τύπους HEUR που αποκρίνονται στο φως και την οξειδοαναγωγή, με εναλλακτικά υδρόφοβα τμήματα όπως αζωβενζόλιο και κουμαρίνη, που παρουσιάζουν προοπτικές για τη χρήση HEUR σε νέες εφαρμογές.²²⁻²⁴

Παρά το εδραιωμένο ενδιαφέρον της επιστημονικής και βιομηχανικής κοινότητας για την παραγωγή HEUR και αντίστοιχων τροποποιητών ρεολογίας, η βιβλιογραφία είναι ελλιπής ως προς την πειραματική μελέτη επίδρασης των συνθηκών αντίδρασης στις ιδιότητες και

τα χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος, ιδιαίτερα όσον αφορά τη σύνθεση απουσία διαλυτών.

Στόχος λοιπόν της παρούσας μελέτης είναι η διερεύνηση της επίδρασης των συνθηκών αντίδρασης στην έκταση του πολυμερισμού και τη ρεολογική συμπεριφορά του HEUR, μεταβάλλοντας τις αναλογίες των αντιδρώντων και την ταχύτητα ανάδευσης. Βασικό κομμάτι της εργασίας αποτελεί επίσης η ποσοτικοποίηση της Οκτανόλης που παραμένει ελεύθερη στο αντιδρών μίγμα μετά το πέρας της αντίδρασης. Η μελέτη αυτή αποτελεί ένα πρώτο βήμα στην προσπάθεια για πλήρη εποπτεία της ποσότητας της Οκτανόλης που δεν αντιδρά, που εξατμίζεται, και που αντιδρά προς σχηματισμό ουρεθανικών δεσμών, με μακροπρόθεσμο στόχο την ακριβή ποσοτικοποίηση του ποσοστού υδρόφοβα τροποποιημένων μακρομορίων (End-capping ratio, ECR) σε μελλοντική έρευνα.

Πειραματικό Μέρος

Ακολουθεί αναλυτική περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας, όπως και των διατάξεων, του εξοπλισμού και των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων και των αναλύσεων του παραγόμενου προϊόντος.

2.1. Πρώτες Ύλες και Οργανολογία

2.1.1. Πειραματική Διάταξη

Η σύνθεση των HEUR πραγματοποιείται στους αντιδραστήρες διπλού τοιχώματος που φαίνονται στην *Εικόνα 5* ενώ οι αντιδράσεις μεταξύ του HMDI και της Οκτανόλης σε μικρότερη κλίμακα στον αντιδραστήρα της *Εικόνας 6*. Και στις δύο περιπτώσεις η θέρμανση του μίγματος γίνεται με συμβατικές μεθόδους με λουτρό λαδιού και στην περίπτωση του HEUR με υποβοήθηση από θερμαντική πλάκα (*Εικόνα 5*) ενώ της σύνθεσης HMDI-OCT με βύθιση του αντιδραστήρα στο λουτρό και στήριξη σε κατάλληλη βάση (*Εικόνα 6*). Η αφυδάτωση της πρώτης ύλης επιτυγχάνεται με αντλία κενού και η ανάδευση του μίγματος με μηχανικό αναδευτήρα. Τέλος, παροχή αζώτου δημιουργεί αδρανή ατμόσφαιρα απαραίτητη για τη σύνθεση HEUR.



Εικόνα 5. Πειραματική Διάταξη σύνθεσης HEUR. (Διάταξη Α)



Εικόνα 6. Πειραματική Διάταξη αντίδρασης HMDI-OCT. (Διάταξη Β)

2.1.2. Πρώτες ύλες, Αντιδραστήρια & Οργανολογία

Οι πρώτες ύλες και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται τόσο στη σύνθεση HEUR όσο και ως διαλύτες για τις αναλύσεις του προϊόντος καταγράφονται στον Πίνακα 1, ενώ τα όργανα των μεθόδων ανάλυσης στον Πίνακα 2.

Πίνακας 1. Πρώτες ύλες και αντιδραστήρια.

<i>Όνομασία</i>	<i>Εταιρεία</i>	<i>Ρόλος</i>
PEG 8000	Clariant	Πολυόλη
HMDI	Acros Organics	Δισοκυάνιο
1-Octanol	Alfa Aesar	Τερματισμός πολυμερικών αλυσίδων (End-Capper)
Bismuth Carboxylate	King Industries	Καταλύτης
Chloroform	Fischer	Διαλύτης HEUR για ανάλυση GPC
Methanol	Sigma-Aldrich	Διαλύτης HEUR για ανάλυση GC
KBr	Fischer	Παρασκευή δισκίων για ανάλυση FTIR
N₂	-	Αδρανής ατμόσφαιρα πραγματοποίησης αντίδρασης

Πίνακας 2. Οργανολογία μεθόδων ανάλυσης.

<i>Όργανο</i>	<i>Ρόλος</i>
Karl Fischer	Μέτρηση Υγρασίας PEG
Υγρή Χρωματογραφία Πηκτώματος (GPC)	Μέτρηση Μοριακού βάρους προϊόντος
Αέρια Χρωματογραφία (GC)	Μέτρηση ελεύθερης Οκτανόλης προϊόντος
Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR)	Ταυτοποίηση μορίων/δεσμών του συστήματος
Ρεόμετρο	Μέτρηση ιξώδους προϊόντος

2.2. Πειραματική διαδικασία σύνθεσης Πολυουρεθανών

2.2.1. Προκατεργασία PEG

Τήξη

Η τήξη της PEG αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για την εφικτότητα διεξαγωγής κάθε πειράματος δεδομένου ότι η σύνθεση των πολυουρεθανών πραγματοποιείται με απλή ανάμιξη των αντιδρώντων και του καταλύτη μέσα στον αντιδραστήρα (bulk synthesis) και όχι υποβοηθούμενη από κάποιον διαλύτη. Η αρχική μορφή της PEG (σκόνη) δεν επιτρέπει τη ζητούμενη ανάμιξη, γι' αυτό πρώτο βήμα της πειραματικής διαδικασίας σε κάθε περίπτωση είναι να έρθει η πρώτη ύλη σε θερμοκρασία άνω του σημείου τήξης της (55-60°C).

Με τη διάταξη συμβατικής θέρμανσης (oil bath - jacket reactor) ο χρόνος ως την πλήρη τήξη του υλικού φτάνει μέχρι και τη μία ώρα, ανάλογα και με την ποσότητα της PEG. Για εξοικονόμηση χρόνου, επιλέγεται η χρήση μικροκυμάτων ώστε η τήξη να επιτυγχάνεται σε λίγα λεπτά (~7-10min) αλλά με ελεγχόμενη τη θερμοκρασία να μην ξεπερνάει τους 120°C.

Μέτρηση Μοριακού βάρους

Το μοριακό βάρος της χρησιμοποιούμενης PEG δίνεται από την εταιρία Clariant προσεγγιστικά 8000g/mol. Παρόλ' αυτά, λόγω συνθηκών μεταφοράς ή αποθήκευσης του υλικού, υπάρχει μία πιθανότητα οξείδωσης κάποιων υδροξυλομάδων. Για να είναι λοιπόν οι υπολογισμοί των ποσοτήτων των υπολοίπων αντιδραστηρίων όσο το δυνατόν πιο ακριβείς, λαμβάνεται τακτικά δείγμα από τη λιωμένη PEG και διαπιστώνεται το πραγματικό μοριακό βάρος (συνήθως 7400-7600g/mol).

Αφυδάτωση

Όπως έχει αναφερθεί, μία από τις βασικότερες παράπλευρες αντιδράσεις της ισοκυανικής ομάδας είναι αυτή με το νερό. Τα επίπεδα συγκέντρωσης υγρασίας στην προμηθευόμενη PEG κυμαίνονται από 2500 έως και 3000ppm, ποσότητα, η οποία έχει αποδειχθεί σε προηγούμενες μελέτες του εργαστηρίου, απαγορευτική για την εξέλιξη του επιθυμητού πολυμερισμού (αδυναμία δημιουργίας ουρεθανικών δεσμών) και απαιτείται να απομακρυνθεί.

Η αφυδάτωση πραγματοποιείται με επιβολή συνδυασμού συνθηκών πίεσης-θερμοκρασίας με χρήση αντλίας κενού (~5-20mbar) και σε θερμοκρασία άνω των 100°C (~110°C) για την αποτελεσματική απομάκρυνση της δεσμευμένης υγρασίας. Σε αυτό συμβάλλει επίσης ο παράγοντας της ανάδευσης με μαγνητικό αναδευτήρα εντός του τήγματος, που επιφέρει αναδιάταξη στη διαστρωμάτωσή του και όχι μόνο επιταχύνει και διευκολύνει τη διαδικασία, αλλά επιτρέπει και την επίτευξη αρκετά χαμηλών συγκεντρώσεων υγρασίας (συνήθως ~600-800ppm σε ~2h). Στην *Εικόνα 7* φαίνονται οι φυσαλίδες υγρασίας που ξεκινούν να απομακρύνονται αμέσως μόλις τεθεί σε λειτουργία η αντλία.



Εικόνα 7. Στιγμιότυπο από την εκκίνηση αφυδάτωσης της PEG.

Μέτρηση Υγρασίας

Μετά τη λήξη της διαδικασίας αφυδάτωσης, η ατμόσφαιρα του αντιδραστήρα πρέπει να αποτελείται αποκλειστικά από αδρανές αέριο (N_2) ώστε να αποφευχθεί η προσρόφιση

υγρασίας. Έτσι, πριν τη δειγματοληψία για μέτρηση της περιεχόμενης υγρασίας, ο αντιδραστήρας πληρώνεται με άζωτο. Η δειγματοληψία ακολουθεί το ίδιο μοτίβο, με το δείγμα να εκτίθεται όσο το δυνατόν λιγότερο στην ατμόσφαιρα και να διαλύεται σε αναλογία 1.0/8.5 gδείγματος/gCCl₃ σε αφυδατωμένο χλωροφόρμιο.

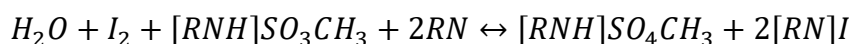
Η μέτρηση της υγρασίας πραγματοποιείται με χρήση αυτόματου κουλομετρικού τιτλοδότη Karl Fischer (Εικόνα 8).



756 Metrohm KF Coulometer

Εικόνα 8. Διάταξη Κουλομετρικής Karl Fischer³

Η κουλομετρική KF είναι μία εκδοχή της κλασικής μεθόδου ποσοτικού προσδιορισμού του νερού και βασίζεται σε διάφορες αντιδράσεις που συμβαίνουν ταυτόχρονα κατά την τιτλοδότηση ενός δείγματος που περιέχει νερό. Στο δοχείο τιτλοδότησης περιέχεται μεθανολικό διάλυμα ιωδίου, διοξειδίου του θείου και μία βάση ως ρυθμιστικό, και η γενική αντίδραση μπορεί να συνοψιστεί στη συνολική εξίσωση:



Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση, η βάση του προσδιορισμού του υδατικού περιεχομένου είναι η ποσοτική αντίδραση του ιωδίου με το νερό. Το ιώδιο παράγεται απευθείας μέσα στο διάλυμα με ηλεκτροχημικά μέσα («ηλεκτρονική προχοΐδα») και το τελικό σημείο της τιτλοδότησης υποδεικνύεται βολταμετρικά εφαρμόζοντας εναλλασσόμενο ρεύμα σταθερής ισχύος σε ένα διπλό ηλεκτρόδιο Pt με αποτέλεσμα τη διαφορά τάσης μεταξύ των καλωδίων Pt, η οποία μειώνεται απευθείας με την παραμικρή ποσότητα ιωδίου.^{25,26}

2.2.2. Πραγματοποίηση αντίδρασης

Προσδιορισμός πειραματικών συνθηκών

Πριν από τη διεξαγωγή κάθε πειράματος, καθορίζονται όλες οι συνθήκες του συστήματος. Οι παράμετροι που επηρεάζουν την πορεία της αντίδρασης και μπορούν να μεταβληθούν είναι οι εξής:

- › Οι **Αναλογίες Αντιδρώντων (HMDI/PEG και PEG/OCT)** κατά mol, οι οποίες μέσω των μοριακών βαρών (PEG: 7500g/mol, HMDI: 262.35g/mol, Octanol: 130.23g/mol) οδηγούν στις ποσότητές τους σε g.
- › Η συγκέντρωση **Καταλύτη**, η οποία στην παρούσα μελέτη είναι σταθερή και ίση με **0.035%** κατά βάρος επί του συνολικού μίγματος του συστήματος.
- › Η **Θερμοκρασία**, η οποία στην παρούσα μελέτη είναι σταθερή και ίση με **80°C**.
- › Η **Ταχύτητα Ανάδευσης** σε rpm, η οποία ορίστηκε για την πλειοψηφία των πειραμάτων **100rpm**, έγινε όμως και μελέτη στο εύρος **30 – 750rpm**.
- › Ο **Χρόνος Αντίδρασης**, ο οποίος στην παρούσα μελέτη ήταν από **3min** έως **45min**.
- › Η **Υγρασία**, η οποία κυμαίνεται στο εύρος **600 – 800rpm**.

Δημιουργία διαλύματος καταλύτη

Η ποσότητα καταλύτη (Bismuth Carboxylate) που απαιτείται για τον πολυμερισμό, είναι αρκετά μικρή ώστε να μην είναι δυνατή η προσθήκη του στο αντιδρόν μίγμα απευθείας, λόγω του υψηλού ιξώδους του. Για τον λόγο αυτό, κατά την προετοιμασία του πειράματος δημιουργείται ένα διάλυμα 2% κατά βάρος καταλύτη σε χλωροφόρμιο και αφήνεται για ανάδευση μέχρι την προσθήκη του στον αντιδραστήρα. Το πολύ πτητικό χλωροφόρμιο (σ.ζ.: ~60°C), δεν επηρεάζει το αντιδρόν μίγμα, καθώς εξατμίζεται σχεδόν ακαριαία στις υψηλές θερμοκρασίες της αντίδρασης.

Προετοιμασία για αντίδραση

Μετά τη διαδικασία της αφυδάτωσης και δεδομένου ότι έχει επιτευχθεί το επιθυμητό επίπεδο υγρασίας στο τήγμα της PEG, το σύστημα πρέπει να έρθει στις συνθήκες αντίδρασης. Οι κινήσεις που προηγούνται της προσθήκης των αντιδρώντων είναι οι εξής:

- › Ρύθμιση θερμοκρασίας λουτρού από τους 110°C στην επιθυμητή – συνήθως ~86°C – αφού λόγω απωλειών υπάρχει μία απόκλιση από αυτή στον κύριο όγκο του μίγματος.
- › Επιβεβαίωση θερμοκρασίας του μίγματος με θερμοστοιχείο ώστε να είναι $80\pm 2^\circ\text{C}$ σε όλο τον όγκο (κοντά και μακριά από τα τοιχώματα).
- › Συναρμολόγηση αναδευτήρα και ρύθμιση στις κατάλληλες στροφές.

Προσθήκη αντιδρώντων

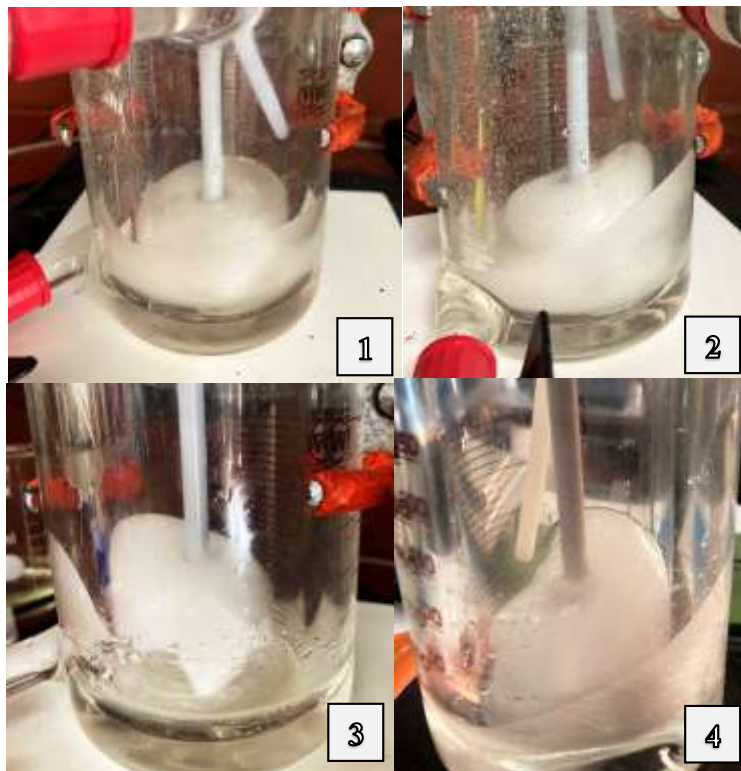
Η προσθήκη των αντιδρώντων γίνεται με συγκεκριμένη σειρά:

- › Πρώτο προστίθεται το διάλυμα του καταλύτη, ώστε να εξατμιστεί το χλωροφόρμιο, και το σύστημα αφήνεται με ήπια ανάδευση μέχρι την προσθήκη της Οκτανόλης.
- › Ακολουθεί η προσθήκη της Οκτανόλης χωρίς ανάδευση.
- › Τελευταίο προστίθεται το HMDI, ώστε ο πολυμερισμός, άρα και ο χρόνος της αντίδρασης, να ξεκινήσει όταν μπουν όλα τα συστατικά και όχι νωρίτερα.

Παρακολούθηση αντίδρασης

Κατά την εξέλιξη της αντίδρασης, η οπτική παρατήρηση οδηγεί σε κάποια ποιοτικά συμπεράσματα για την πρόοδο του πολυμερισμού. Η συμπεριφορά του μίγματος καθώς αυξάνεται το μοριακό βάρος του πολυμερούς, χαρακτηρίζεται από σταδιακή αύξηση του ιξώδους, η οποία οδηγεί τελικά στην αποκόλλησή του από το τοίχωμα του αντιδραστήρα, με αποτέλεσμα τη διατάραξη της ανάμιξης του συστήματος. Οι χρονικές στιγμές κατά τις οποίες συμβαίνει η πρώτη αισθητή αύξηση του ιξώδους και η αποκόλληση, δεν είναι ίδιες σε κάθε πείραμα, εξαρτώνται από τις συνθήκες της αντίδρασης, και μπορούν να αποτελέσουν δείγμα για το πόσο και πόσο γρήγορα έχει «προχωρήσει» ο πολυμερισμός.

Στην *Εικόνα 9* παρατίθενται ενδεικτικά 4 στιγμιότυπα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, όπου φαίνεται η αύξηση του ιξώδους που οδηγεί σε αποκόλληση από τα τοιχώματα του αντιδραστήρα και αναρρίχηση του μίγματος επάνω στον αναδευτήρα.



Εικόνα 9. Συμπεριφορά αντιδρώντος μίγματος κατά την πορεία της αντίδρασης και την αύξηση του ιξώδους.

Ένας ακόμα τρόπος για την παρακολούθηση της προόδου του πολυμερισμού, και συνεπώς της αντίδρασης, είναι η ροπή που αναπτύσσεται στα πτερύγια του αναδευτήρα λόγω του αναπτυσσόμενου μοριακού βάρους του αντιδρώντος μίγματος, άρα και της αύξησης του ιξώδους του. Σε μία από τις σειρές πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν γύρω από την ανάδευση του συστήματος, καταγράφηκε και η ροπή μέσω ανιχνευτών στον αναδευτήρα και του κατάλληλου προγράμματος (Heidolph Hei-Control) το περιβάλλον του οποίου φαίνεται στην *Εικόνα 10*.



Εικόνα 10. Πρόγραμμα καταγραφής ροπής.

Δειγματοληψίες

Πλησιάζοντας στο τέλος της αντίδρασης, προετοιμάζονται τα δοχεία για τις τρεις διαφορετικές δειγματοληψίες *in situ*: «επί τόπου» προσθήκη του δείγματος μέσα σε δοχείο με προζυγισμένη ποσότητα διαλύτη (χλωροφόρμιο για ανάλυση GPC ή/και FT-IR, μεθανόλη για ανάλυση GC, και νερό για ρεολογική ανάλυση), όσο αυτό είναι ακόμα σε μορφή gel και θερμό (πριν στερεοποιηθεί), ώστε να τερματίζεται ακαριαία ο πολυμερισμός και να λαμβάνεται το προϊόν που πραγματικά παράχθηκε στον δεδομένο χρόνο αντίδρασης. Στο χλωροφόρμιο και τη μεθανόλη το HEUR διαλύεται πλήρως με αποτέλεσμα διαυγή διαλύματα, ενώ με το νερό δημιουργείται ένα θολό γκριζόλευκο και ιξώδες (περισσότερο ή λιγότερο ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του δείγματος) διάλυμα που φαίνεται στην *Εικόνα 11*.



Εικόνα 11. Όψη και υφή υδατικού διαλύματος HEUR.

Σημείωση: Για αρκετές σειρές πειραμάτων, η δειγματοληψία γινόταν με εφαρμογή του προϊόντος πάνω σε επίπεδη επιφάνεια, με το υλικό να αφήνεται να στερεοποιηθεί, και έπειτα διαλυόταν στον εκάστοτε διαλύτη. Αυτό επέφερε μεγάλα προβλήματα επαναληψιμότητας, καθώς όπως διαπιστώθηκε, ο πολυμερισμός συνεχιζόταν όσο το μίγμα ήταν ακόμα ζεστό, πάνω στην επιφάνεια, γι' αυτό καθιερώθηκε η *in situ* δειγματοληψία και είναι αυτή που πραγματοποιήθηκε για όλα τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο.

2.3. Μέθοδοι ανάλυσης και χαρακτηρισμού προϊόντος

2.3.1. Υγρή Χρωματογραφία Πηκτώματος (GPC)

Η Υγρή Χρωματογραφία Πηκτώματος είναι μία από τις πιο χρήσιμες αναλυτικές τεχνικές στη βιομηχανία πολυμερών και πλαστικών και χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του μέσου (αριθμού: \overline{M}_n και βάρους: \overline{M}_w) μοριακού βάρους των πολυμερών, ή αλλιώς, τη μοριακή διασπορά τους.

Η μέθοδος είναι υποκατηγορία της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγέθους (Size Exclusion Chromatography, SEC), αφού το μέγεθος των μακρομοριακών αλυσίδων είναι το κριτήριο διαχωρισμού τους. Ο μηχανισμός του διαχωρισμού βασίζεται, όπως σε κάθε υγρή χρωματογραφία, στον χρόνο έκλουσης των μακρομορίων από τις στήλες, ο οποίος εξαρτάται εδώ από τον υδροδυναμικό όγκο τους, τον χώρο δηλαδή που καταλαμβάνουν μέσα στον διαλύτη που χρησιμοποιείται (εδώ χλωροφόρμιο). Το πληρωτικό υλικό των στηλών είναι μεν αδιάλυτο στο χλωροφόρμιο αλλά διογκώνεται επαρκώς, και έχει μικροπόρους με διαφορετικά μεγέθη που επιτρέπουν ή όχι, τη διέλευση κάθε μακρομορίου. Τα μεγαλύτερα αποκλείονται από τους περισσότερους πόρους και εκλούνται νωρίτερα από τα πιο μικρά που χρειάζονται περισσότερο χρόνο για να μετακινηθούν από πόρο σε πόρο κατά μήκος των στηλών.²⁷⁻²⁹

Στην παρούσα ερευνητική μελέτη, η χρήση της μεθόδου είναι αναπόσπαστο κομμάτι της πειραματικής διαδικασίας, και στο τέλος κάθε πειράματος η παραγόμενη πολυουρεθάνη υποβάλλεται σε ανάλυση GPC. Τα δείγματα HEUR που λαμβάνονται από τον αντιδραστήρα και διαλύονται σε χλωροφόρμιο (σε συγκέντρωση ~3mg/ml), φιλτράρονται μέσα από φίλτρα πολυτετραφθοροαιθυλενίου (PTFE) με πόρους διαμέτρου 0.2μm ώστε να αποφευχθεί η επιβάρυνση και φραγή των στηλών από πιθανά υπολείμματα στερεού, πριν τα δείγματα περάσουν στα φιαλίδια της ανάλυσης. Ο εισαγωγέας των δειγμάτων στο συγκεκριμένο όργανο (*Nexera LC-40.*) είναι αυτόματος και τα διαβιβάζει στο σύστημα των θερμοστατούμενων στηλών. Πριν την εκκίνηση της ανάλυσης, επιβεβαιώνεται ότι η γραμμή βάσης (baseline) είναι σταθερή.

Μετά το τέλος της ανάλυσης, είναι πλέον γνωστά, το μέσου αριθμού και το μέσου βάρους μοριακό βάρος του δείγματος, άρα και ο δείκτης πολυδιασποράς τους (Polydispersity Index, PDI). Τα τρία μεγέθη ορίζονται ως εξής:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i} = \sum n_i \cdot M_i$$

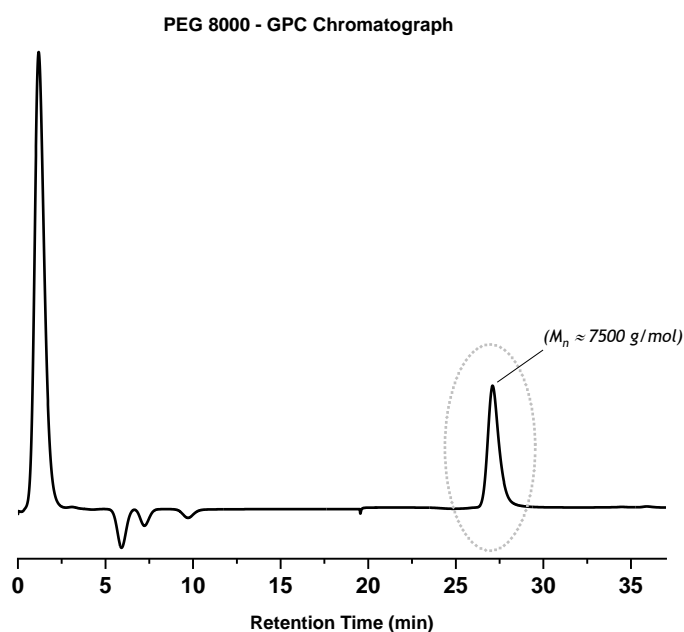
$$\overline{M}_w = \frac{\sum W_i \cdot M_i}{\sum W_i} = \sum w_i \cdot M_i$$

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

, όπου N_i ο αριθμός και W_i το βάρος των μακρομορίων με μοριακό βάρος M_i και n_i, w_i τα κλάσματα αριθμού και βάρους τους αντίστοιχα.

Το μέσου αριθμού μοριακό βάρος, είναι αντιπροσωπευτικό όλου του συνόλου των μορίων μέσα στο δείγμα, ενώ το μέσου βάρους μοριακό βάρος αφορά τα μεγαλύτερα (άρα και βαρύτερα) μακρομόρια. Για τον λόγο αυτό, το \overline{M}_n χρησιμοποιείται κατά προτεραιότητα για τον χαρακτηρισμό και την αξιολόγηση του προϊόντος.

Ένα τυπικό χρωματογράφημα καθαρής PEG 8000 παρουσιάζεται στην *Εικόνα 12* όπως καταγράφεται από το ηλεκτρικό σήμα του ανιχνευτή RID μετά το πέρας των 37min της ανάλυσης. Για την ολοκλήρωση των κορυφών και τον ποσοτικό προσδιορισμό των μέσων μοριακών βαρών απαιτείται βαθμονόμηση του οργάνου με μονοδιάσπαρτα πρότυπα πολυμερή (εδώ PEG) γνωστού MB η οποία πραγματοποιείται ανά τακτά χρονικά διαστήματα.



Εικόνα 12. Χρωματογράφημα GPC καθαρής PEG 8000.

2.3.2. Αέρια Χρωματογραφία (GC)

Η αέρια χρωματογραφία (GC) είναι άλλη μία αναλυτική μέθοδος που διαχωρίζει τα συστατικά ενός μίγματος και επιτρέπει τόσο την ποιοτική όσο και την ποσοτική ανάλυση αυτών. Οι ενώσεις που δύνανται να ανιχνευτούν, πρέπει να είναι πτητικές, μοριακού βάρους κάτω των 1250 g/mol και σταθερές στις υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν στον θάλαμο/φούρνο του οργάνου.³⁰

Κατά την εισαγωγή του δείγματος (όγκου 1μl) με ένεση, εξαερώνεται σχεδόν ακαριαία (Split) και εγγέεται εντός λεπτής (τριχοειδούς) χρωματογραφικής στήλης μήκους 30m και εσωτερικής διαμέτρου 0.25mm.

Η διαδικασία διαχωρισμού βασίζεται στο γεγονός ότι κάθε συστατικό συγκρατείται σε διαφορετικό βαθμό από το προσροφητικό υλικό (στάσιμη φάση), ενώ παράλληλα όλα παρασύρονται από το φέρον αέριο (κινητή φάση) κατά μήκος της στήλης. Η στήλη βρίσκεται μέσα σε φούρνο με ελεγχόμενες συνθήκες στον οποίο επιβάλλεται συγκεκριμένο πρόγραμμα πίεσης, θερμοκρασίας και παροχής του φέροντος αερίου κατά τη διάρκεια της ανάλυσης.³¹

Ο ρόλος της αέριας χρωματογραφίας στην παρούσα ερευνητική δουλειά, είναι η ανίχνευση και η ποσοτικοποίηση της ελεύθερης Οκτανόλης (end-capper) στο προϊόν μίγμα, αυτή δηλαδή που δεν έχει αντιδράσει με ισοκυανικές ομάδες. Η μέθοδος δε συναντάται μέχρι τώρα στη βιβλιογραφία για σύνθεση πολυουρεθανών HEUR και η ανάπτυξή της έγινε στο εργαστήριό στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας με σκοπό την εξέλιξή της σε χρήσιμο εργαλείο για μία πλήρη τελική εικόνα των ποσοστών της Οκτανόλης που:

- › δεν αντιδρά αλλά παραμένει ελεύθερη στο μίγμα προσδίδοντας ρεολογικές ιδιότητες
- › αντιδρά με ισοκυανικές ομάδες δημιουργώντας ουρεθανικούς δεσμούς (αδρανοποιώντας είτε τα άκρα των μακρομορίων του αναπτυσσόμενου προπολυμερούς, είτε το ένα ή και τα δύο άκρα των μορίων HMDI)
- › εξατμίζεται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αντίδρασης λόγω πτητικότητας.

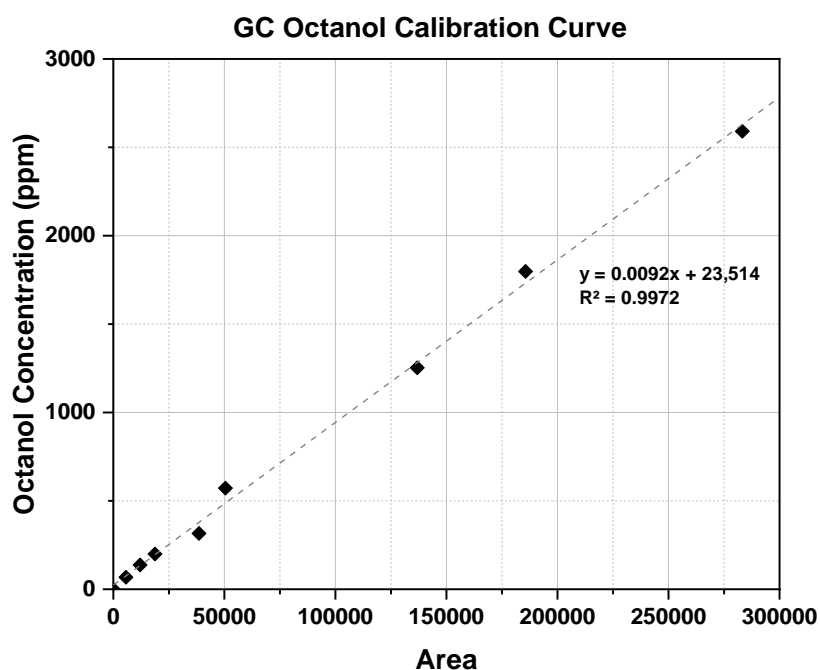
Η μέθοδος αποτελεί καινοτόμο τρόπο ποσοτικοποίησης του end-capper, και ένα βήμα παραπέρα, στην παρακολούθηση του ρόλου που έχει η οκτανόλη (ή εν δυνάμει κάποια άλλη

υδρόφοβη ένωση τερματισμού) ελεύθερη και μη, στον πολυμερισμό και τις ρεολογικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος.

Ανάπτυξη της μεθόδου

Η προσαρμογή του αέριου χρωματογράφου στην ποσοτική ανίχνευση της Οκτανόλης συνοψίζεται στα εξής βήματα:

- › Η επιλογή του διαλύτη (Μεθανόλη MeOH) έγινε με βάση υπάρχουσα βιομηχανική εφαρμογή.
- › Η βαθμονόμηση της στήλης έγινε με πρότυπα διαλύματα Οκτανόλης σε Μεθανόλη και προέκυψε η παρακάτω καμπύλη που μετατρέπει το εμβαδόν της κορυφής της Οκτανόλης του χρωματογραφήματος σε συγκέντρωση (ppm).



Σχήμα 1. Καμπύλη αναφοράς αέριας χρωματογραφίας της Οκτανόλης.

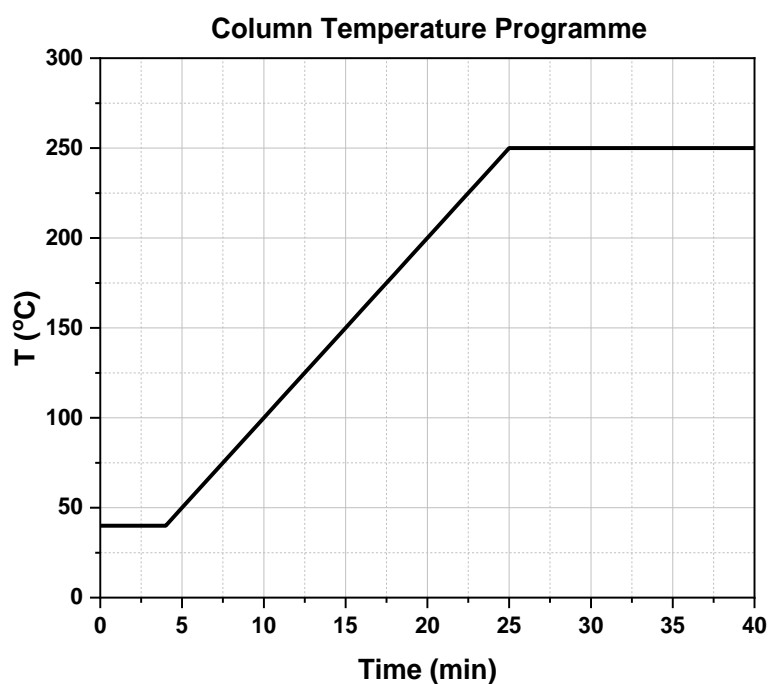
- › Η επιλογή της κατάλληλης αναλογίας αραιώσης των δειγμάτων HEUR έγινε με πολλαπλές δοκιμές σε δείγματα αραιωμένα με μεθανόλη 1:10, 1:20 και 1:40 κατά βάρος. Πιο συγκεκριμένα, έγιναν 10 πειράματα απλής ανάμιξης PEG με οκτανόλη και δείγματα από αυτά αναλύθηκαν στις τρεις αναλογίες που προαναφέρθηκαν. Η

αναλογία 1:20 επιλέχθηκε λόγω συνδυασμού καλύτερης επαναληψιμότητας μετρήσεων και οικονομίας σε μεθανόλη.

- › Η μέθοδος ανάλυσης των δειγμάτων φαίνεται στον Πίνακα 3 και το θερμοκρασιακό πρόγραμμα στο οποίο υποβάλλεται η στήλη κατά την ανάλυση φαίνεται στο Σχήμα 2.

Πίνακας 3. Μέθοδος ανάλυσης αέριας χρωματογραφίας.

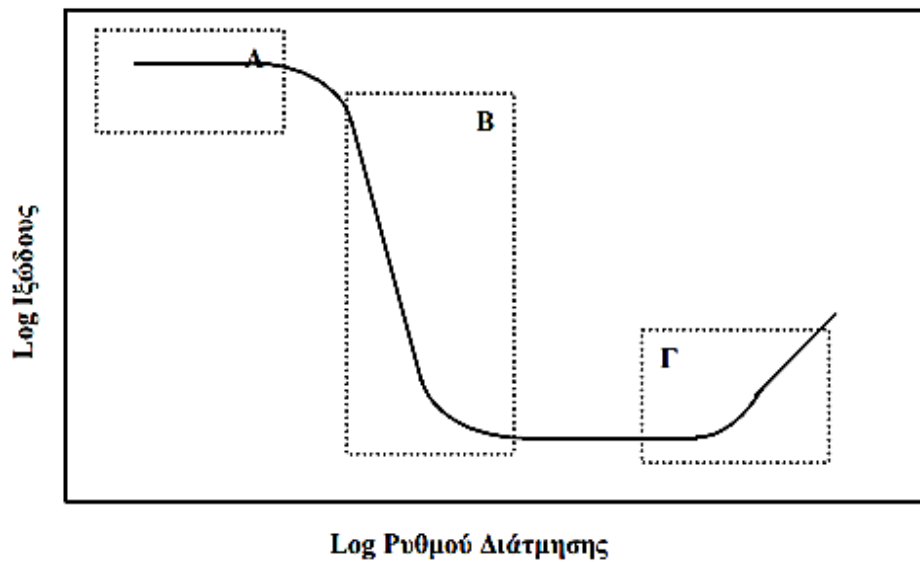
Carrier Gas	He
Detector	FID
Column He Flow	1.15 mL/min
Injection Split Ratio	80.0
Injection Temperature	270°C
Injection Pressure	89.4 kPa
Column Temperature	40-250°C
Detector Temperature	300°C
Analysis Duration	40min



Σχήμα 2. Θερμοκρασιακό Πρόγραμμα της στήλης της αέριας χρωματογραφίας.

2.3.3. Ρεολογία

Η ρεολογία ορίζεται κλασικά ως «η μελέτη της παραμόρφωσης και της ροής της ύλης» και μπορεί να οριστεί ως η αντίσταση των υλικών σε διάφορες μορφές τάσης. Το ιξώδες των Νευτωνικών ρευστών είναι σταθερά του υλικού και εξαρτάται μόνο από τις θερμοδυναμικές μεταβλητές όπως είναι η θερμοκρασία, η πίεση και η συγκέντρωση.² Η μέτρηση του ιξώδους σε συγκεκριμένο ρυθμό διάτμησης ή διατμητική τάση, είναι ίδια υπό όλες τις συνθήκες παραμόρφωσης. Τα μη Νευτωνικά ρευστά δεν ακολουθούν τον νόμο του Νεύτωνα όπως περιγράφηκε προηγουμένως και σε αυτή την περίπτωση το ιξώδες διαφέρει ανάλογα με τον ρυθμό διάτμησης άρα μια μόνο μέτρηση δεν αρκεί για να περιγραφούν οι ρεολογικές ιδιότητες του ρευστού. Ο συνηθέστερος τύπος Μη Νευτωνικών ρευστών είναι τα ψευδοπλαστικά και χαρακτηρίζονται από μείωση του ιξώδους με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης. Τόσο σε πολύ χαμηλούς όσο και σε πολύ υψηλούς ρυθμούς διάτμησης, τα περισσότερα διαλύματα πολυμερών εμφανίζουν Νευτωνική συμπεριφορά. Στη βιβλιογραφία συνήθως μελετάται η μεταβολή του μη νευτωνικού ιξώδους με τον ρυθμό παραμόρφωσης ή πιο σπάνια της διατμητικής τάσης. Στο *Εικόνα 13* που ακολουθεί παρουσιάζεται ένα γενικευμένο διάγραμμα του ιξώδους ενός μη νευτωνικού ρευστού. Σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης, υπερισχύει η κίνηση Brown σε σχέση με την κίνηση της συναγωγής κι έτσι κατά τη ροή διατηρείται η δομή που είχαν τα σωματίδια σε ηρεμία. Σαν αποτέλεσμα η τιμή του ιξώδους, δεν αλλάζει με τον ρυθμό διάτμησης και εμφανίζει ένα πλατό (1^ο νευτωνικό πλατό). Καθώς αυξάνεται ο ρυθμός διάτμησης κάποια στιγμή η κίνηση λόγω συναγωγής θα υπερισχύσει της κίνησης Brown. Από αυτό το σημείο η συνεισφορά της κίνησης Brown μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης, ενώ η υδροδυναμική συνεισφορά παραμένει σταθερή. Στο διάγραμμα μεταβολής του ιξώδους παρατηρείται μία περιοχή όπου μειώνεται το ιξώδες (shear thinning region). Σε ακόμα υψηλότερους ρυθμούς διάτμησης η συνεισφορά της κίνησης Brown γίνεται αμελητέα ενώ παρατηρείται αύξηση της υδροδυναμικής συνεισφοράς, η οποία είτε αντισταθμίζει τη μείωση, οπότε και παρατηρείται ένα δεύτερο νευτωνικό πλατό υψηλής διάτμησης, είτε είναι πολύ μεγαλύτερη οδηγώντας σε αύξηση του ιξώδους (shear thickening). Εν γένει τα πραγματικά συστήματα μπορούν κατά τη μέτρησή τους να παρουσιάζουν μόνο το άνω νευτωνικό πλατό (περιοχή Α) ή μόνο το κάτω νευτωνικό πλατό (περιοχή Β) ή μόνο την περιοχή όπου αυξάνεται το ιξώδες ως προς το ρυθμό διάτμησης (περιοχή Γ) όπως φαίνεται στην *Εικόνα 13*.³⁴



Εικόνα 13. Γενικευμένο διάγραμμα ιξώδους μη νευτωνικού ρευστού.

Πειραματικά, ο χαρακτηρισμός της ρεολογικής συμπεριφοράς του προϊόντος πραγματοποιείται με ρεόμετρο. Το δείγμα τοποθετείται πάνω σε μια ακίνητη πλάκα, ενώ μια πλάκα κινούμενη περιστροφικά του ασκεί συνεχώς αυξανόμενο ρυθμό διάτμησης και μετράται η αντίσταση του δείγματος στην παραμόρφωση του, δηλαδή μετράται το ιξώδες (Εικόνα 14). Το προϊόν διαλύεται σε νερό 20% κατά βάρος και για τη μέτρηση η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή στους 23°C.



Εικόνα 14. Ρεόμετρο: χειρισμός δείγματος και γεωμετρία ανάλυσης.

3. Αποτελέσματα

Πριν την παραμετρική ανάλυση που θα ακολουθήσει, παρουσιάζεται μία μελέτη διερεύνησης του ποσοστού της Οκτανόλης που «χάνεται» κατά τη διαδικασία της σύνθεσης HEUR λόγω πτητικότητας, στις διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν (3.1). Τα αποτελέσματα που προκύπτουν χρησιμοποιούνται στις υπόλοιπες πειραματικές μελέτες. Σε επόμενη παράγραφο (3.2) παρατίθενται αποτελέσματα μίας σειράς πειραμάτων που είχε ως στόχο την παρακολούθηση του μηχανισμού αντίδρασης του HMDI με την Οκτανόλη, και τέλος, ακολουθεί παραμετρική ανάλυση ως προς τις αναλογίες HMDI:PEG (3.3) & OCT:PEG (3.4) και την Ανάδευση/Ανάμιξη του αντιδρώντος μίγματος (3.5) με την επίδρασή τους στα χαρακτηριστικά του παραγόμενου προϊόντος.

3.1. Εκτίμηση απώλειας Οκτανόλης λόγω εξάτμισης

Η Οκτανόλη είναι μια απλή αλειφατική μονοαλκοόλη και παρόλο που έχει υψηλό σημείο ζέσεως ($\sim 195^{\circ}\text{C}$)³⁵, κατά την προσθήκη της στον αντιδραστήρα, αλλά και κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, παρατηρήθηκαν οπτικά αλλά και μέσω της όσφρησης, ατμοί που υποδηλώνουν την εξάτμιση/απώλειά κάποιας ποσότητας.

Παρακάτω παρουσιάζεται η μελέτη που έγινε με σειρές πειραμάτων απλής ανάμιξης PEG με Οκτανόλη, για τη διαπίστωση του ποσοστού της αρχικής Οκτανόλης που χάνεται σε χρόνους 5 & 45 λεπτών συναρτήσει της Θερμοκρασίας, της μοριακής αναλογίας OCT:PEG και της ταχύτητας ανάδευσης.

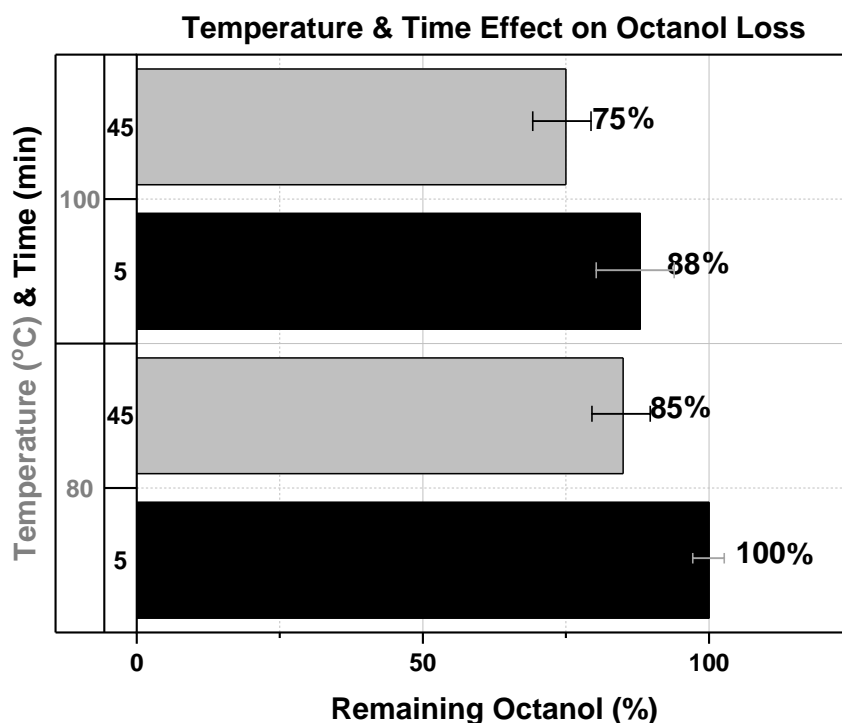
Επίδραση Θερμοκρασίας – Χρόνου

Οι θερμοκρασίες που δοκιμάστηκαν ως πιθανές θερμοκρασίες αντίδρασης είναι 80°C & 100°C και οι χρόνοι «προσομοίωσης» της αντίδρασης με απλή ανάμιξη PEG-OCT είναι 45min για έλεγχο απώλειας στη λήξη της αντίδρασης και 5min για έλεγχο της απευθείας απώλειας κατά την προσθήκη του αντιδραστήριου στον αντιδραστήρα. Κάθε πείραμα επαναλήφθηκε τουλάχιστον 3 φορές και οι μέσες τιμές των αποτελεσμάτων του αέριου χρωματογράφου παρουσιάζονται στον Πίνακα 4 και γραφικά στο Σχήμα 3.

Πίνακας 4. Επίδραση Θερμοκρασίας - Χρόνου στο ποσοστό εξάτμισης της Οκτανόλης.

<i>T / t</i>	<i>% Free Remaining Octanol</i>			
	<i>5 min</i>	<i>STD</i>	<i>45 min</i>	<i>STD</i>
<i>80 °C</i>	100%	2%	85%	6%
<i>100 °C</i>	88%	8%	75%	5%

<i>80 °C</i>	<i>% Octanol Loss</i>			
	<i>5 min</i>	<i>STD</i>	<i>45 min</i>	<i>STD</i>
<i>80 °C</i>	0%	2%	15%	6%
<i>100 °C</i>	12%	8%	25%	5%



Σχήμα 3. Γραφική απεικόνιση επίδρασης Θερμοκρασίας - Χρόνου στο ποσοστό εξάτμισης της Οκτανόλης.

Όπως προκύπτει λοιπόν, η απώλεια της Οκτανόλης επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και τον χρόνο ως εξής:

- › Αυξάνοντας τη θερμοκρασία από τους 80 στους **100°C**, τότε είναι που εξατμίζεται σχεδόν ακαριαία κατά την προσθήκη της Οκτανόλης στον αντιδραστήρα, ένα ποσοστό **~12%**, κάτι που δε συμβαίνει στους 80°C, όπου στα **5min** δεν εντοπίζεται απώλεια.
- › Στον τελικό χρόνο των **45min** υπάρχει απώλεια και στις δύο θερμοκρασίες, **~15%** στους **80°C** και **~25%** στους **100°C**, γεγονός που φανερώνει πως η εξάτμιση πραγματοποιείται με την πάροδο του χρόνου λόγω της ανάδευσης του συστήματος.

Λόγω της μεγαλύτερης απώλειας που παρατηρείται στους 100°C, όλα τα πειράματα της παραμετρικής ανάλυσης που ακολουθεί παρακάτω, επιλέχθηκε να πραγματοποιούνται στους 80°C και με την υπόθεση/παραδοχή ότι το ποσοστό απώλειας της Οκτανόλης είναι 0% στα 5min και ~15% στα 45min αντίδρασης.

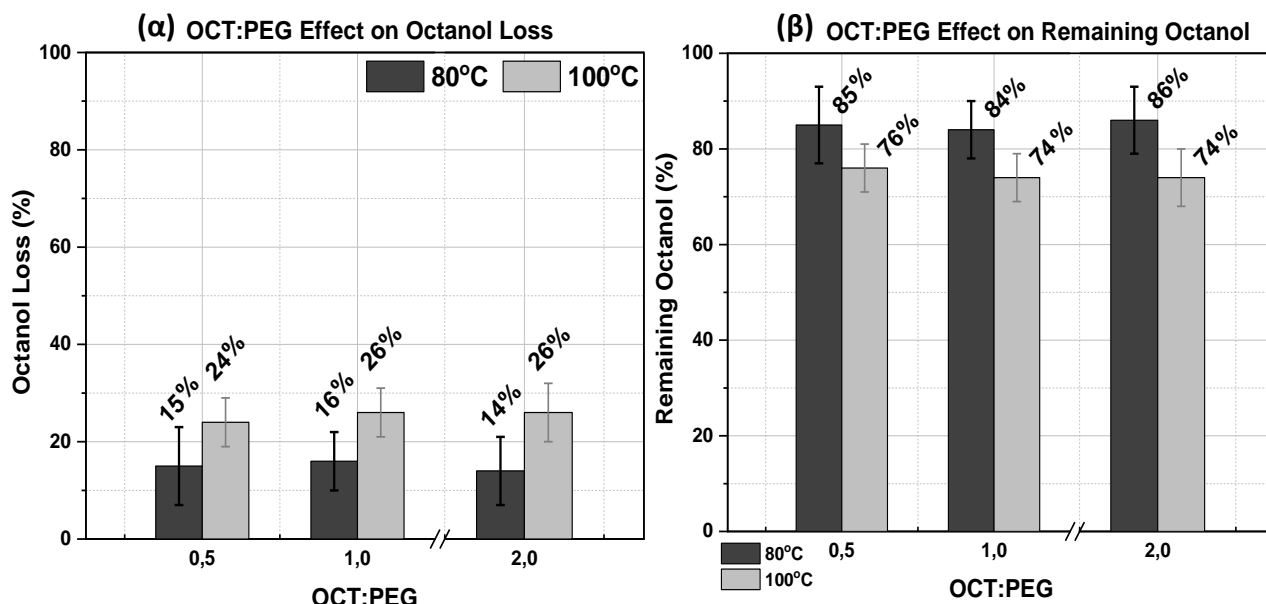
Σημείωση: Τα παραπάνω αποτελέσματα αφορούν τη Διάταξη Α (βλ. Εικόνα 5), όπου υπάρχει παροχή αερίου αζώτου και άνοιγμα από το οποίο φεύγει η Οκτανόλη. Στη Διάταξη Β (βλ. Εικόνα 6) ο αντιδραστήρας είναι κλειστός κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται, και σύμφωνα με τις αντίστοιχες μετρήσεις με αέριο χρωματογράφο, δεν παρατηρείται απώλεια Οκτανόλης στα 5 ή στα 45 λεπτά.

Επίδραση αναλογίας OCT/PEG

Ο επόμενος έλεγχος έγινε για να διαπιστωθεί σε τι βαθμό η ποσότητα της αρχικής Οκτανόλης που προστίθεται επηρεάζει την ποσότητα που τελικά εξατμίζεται. Οι λόγοι που δοκιμάστηκαν είναι OCT:PEG 0.5, 1.0, & 2.0 στις δύο θερμοκρασίες των 80°C και 100°C, με επανάληψη των πειραμάτων τρεις φορές και οι μέσες τιμές των αποτελεσμάτων του αερίου χρωματογράφου παρουσιάζονται στον Πίνακα 5 και γραφικά στο Σχήμα 4 τόσο υπό τη μορφή εναπομένουσας Οκτανόλης που μετράται, όσο και υπό τη μορφή απώλειας.

Πίνακας 5. Επίδραση αναλογίας OCT:PEG στην εξάτμιση της Οκτανόλης.

	OCT:PEG					
	0.5		1.0		2.0	
	% Free Remaining Octanol					
T (°C)		STD		STD		STD
80	85%	9%	84%	6%	86%	7%
100	76%	5%	74%	5%	74%	6%
	% Octanol Loss					
80	15%	9%	16%	6%	14%	7%
100	24%	5%	26%	7%	26%	6%



Σχήμα 4. Γραφική απεικόνιση επίδρασης αναλογίας OCT:PEG (α) στην απώλεια της Οκτανόλης & (β) στην εναπομένουσα Οκτανόλη που μετράται.

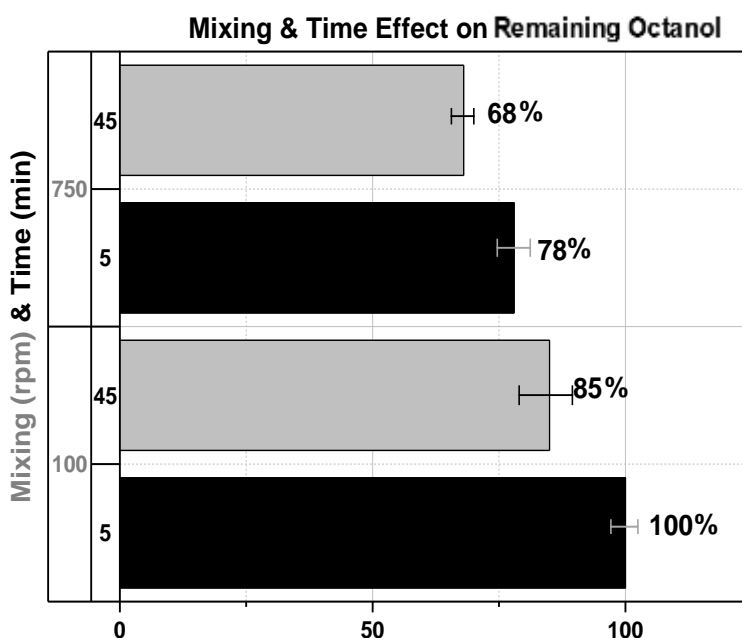
Αποδεικνύεται λοιπόν πως δεν παρατηρούνται διαφορές στην ποσοστιαία απώλεια της Οκτανόλης με την αύξηση ή μείωση της αρχικής της ποσότητας/συγκέντρωσης στο μίγμα, άρα το ποσοστό ~15% που ορίστηκε παραπάνω ως το ποσοστό απώλειας σε αντίδραση 45min αφορά και τα πειράματα που έγιναν με αναλογία OCT:PEG 0.5 & 2.0 στους 80°C.

Επίδραση Ταχύτητας ανάδευσης – Χρόνου

Τέλος, ελέγχθηκε η επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης στην απώλεια της Οκτανόλης. Οι ταχύτητες που δοκιμάστηκαν είναι επιλεκτικά 100 & 750 rpm στη θερμοκρασία των 80°C. Τα πειράματα επαναλήφθηκαν από τρεις φορές και οι μέσες τιμές των αποτελεσμάτων του αέριου χρωματογράφου παρουσιάζονται στον Πίνακα 6 και γραφικά στο Σχήμα 5.

Πίνακας 6. Επίδραση Ταχύτητας ανάδευσης - Χρόνου στην εξάτμιση της Οκτανόλης

RPM	% Free Remaining Octanol			
	5 min	STD	45 min	STD
100	100%	2%	85%	6%
750	78%	5%	68%	3%
RPM	% Octanol Loss			
	5 min	STD	45 min	STD
100	0%	2%	15%	6%
750	22%	5%	32%	3%



Σχήμα 5. Γραφική απεικόνιση επίδρασης Ταχύτητας ανάδευσης - Χρόνου στην εξάτμιση της Οκτανόλης

Όπως αναμενόταν, η αύξηση των στροφών επηρεάζει σημαντικά την απώλεια της Οκτανόλης τόσο στα πρώτα 5min όσο και κατά τη διάρκεια των 45min, ενισχύοντας την εξάτμιση της αλκοόλης κατά ~22% και ~17% επιπλέον στους δύο χρόνους αντίστοιχα.

3.2. Μελέτη Αντίδρασης HMDI - Οκτανόλης

Με στόχο τη διερεύνηση του μηχανισμού της αντίδρασης σχηματισμού μικρών μορίων μεταξύ του HMDI και της Οκτανόλης που αδρανοποιεί είτε το ένα είτε και τα δύο άκρα του δισοκυανίου, και στην προσπάθεια για παρακολούθηση της αντίδρασης του πολυμερισμού, διενεργήθηκαν τα εξής πειράματα:

- › Σύνθεση **HEUR** με και χωρίς καταλύτη και μέτρηση του μοριακού βάρους και της ελεύθερης Οκτανόλης σε 5 & 45min για συνδυαστική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων. Οι υπόλοιπες συνθήκες για τα πειράματα φαίνονται στον *Πίνακα 7*.

Πίνακας 7. Πειραματικές συνθήκες σύνθεσης HEUR.

Μοριακό Βάρος PEG	~ 7500 g/mol
Μάζα PEG	50-60 g
Θερμοκρασία	80°C
Ταχύτητα Ανάδευσης	100 rpm
Διάρκεια Αντίδρασης	5/45 min
Υγρασία	600-800 ppm
Συγκέντρωση Καταλύτη	0.035% w/w
Μολαρική αναλογία OCT:PEG	1.0
Μολαρική αναλογία HMDI:PEG	1.5

- › Σύνθεση των μικρών μορίων [- **HMDI** – **OCT**] ή [**OCT** – **HMDI** – **OCT**], αντίδραση δηλαδή μονάχα των δύο αντιδραστηρίων στις ίδιες αναλογίες με τη σύνθεση HEUR, με και χωρίς καταλύτη, στη διάταξη B μικρής κλίμακας (Εικόνα 6). Μέτρηση της ελεύθερης Οκτανόλης σε 5 & 45min για σύγκριση με το HEUR. Οι υπόλοιπες συνθήκες για τα πειράματα φαίνονται στον Πίνακα 8.

Πίνακας 8. Πειραματικές συνθήκες αντίδρασης HMDI-OCT.

Θερμοκρασία	80°C
Ταχύτητα Ανάδευσης	100 rpm
Διάρκεια Αντίδρασης	5/45 min
Συγκέντρωση Καταλύτη	0.035% w/w
Μολαρική αναλογία HMDI:OCT	1.5

Τα αποτελέσματα των δύο σειρών πειραμάτων παρουσιάζονται στους Πίνακες 9,10 και σχολιάζονται παρακάτω.

Πίνακας 9. Αποτελέσματα για HEUR σε 5&45min με και χωρίς καταλύτη.

	\overline{M}_n (g/mol)	STD	\overline{M}_w (g/mol)	STD	PDI
<i>HEUR - 5min</i>					
<i>Cat</i>	15300	900	23500	1200	1.54
<i>No Cat</i>	7500	40	7800	60	1.04
<i>HEUR - 45min</i>					
<i>Cat</i>	19600	1100	31300	1500	1.60
<i>No Cat</i>	7600	90	7900	110	1.04

Όπως έχει αναφερθεί, η δημιουργία ουρεθανικών δεσμών μέσω της αντίδρασης των ομάδων OH & NCO, είναι καταλυτική, γι' αυτό και όπως παρατηρείται στον Πίνακα 9, η ανάπτυξη του Μοριακού Βάρους στα 45min αντίδρασης που μελετώνται, δεν πραγματοποιείται χωρίς

την παρουσία καταλύτη, ενώ με καταλύτη φτάνει σε ~15300g/mol στα 5min και ~19600g/mol στα 45min.

Το Μοριακό Βάρος των μορίων [- HMDI - OCT] ή [OCT - HMDI - OCT] που συντέθηκαν, δε μετρήθηκε λόγω χαμηλής διαχωριστικής ικανότητας των στηλών της χρωματογραφίας GPC σε τόσο μικρά μόρια (392-523g/mol).

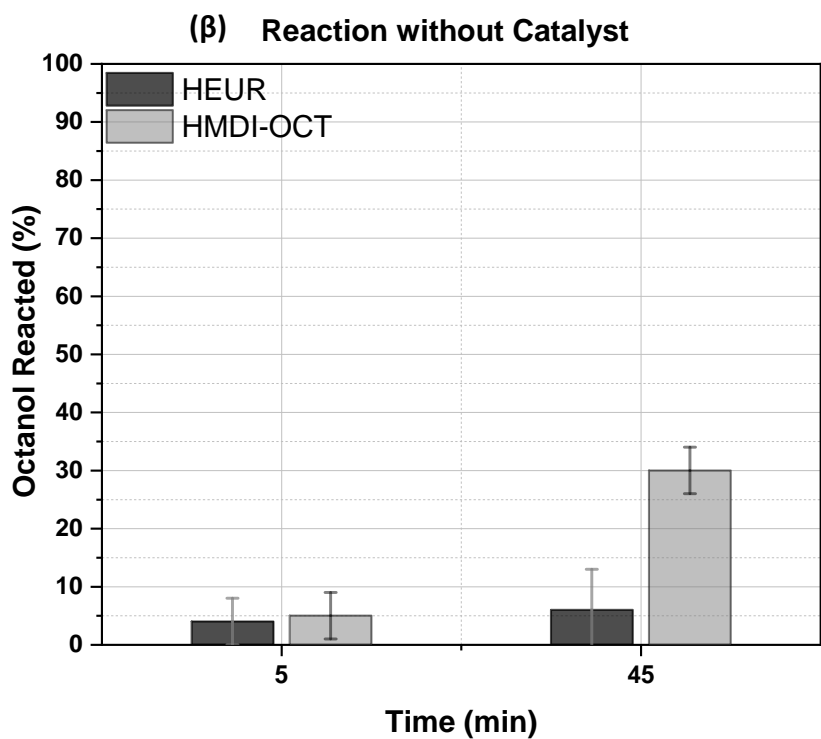
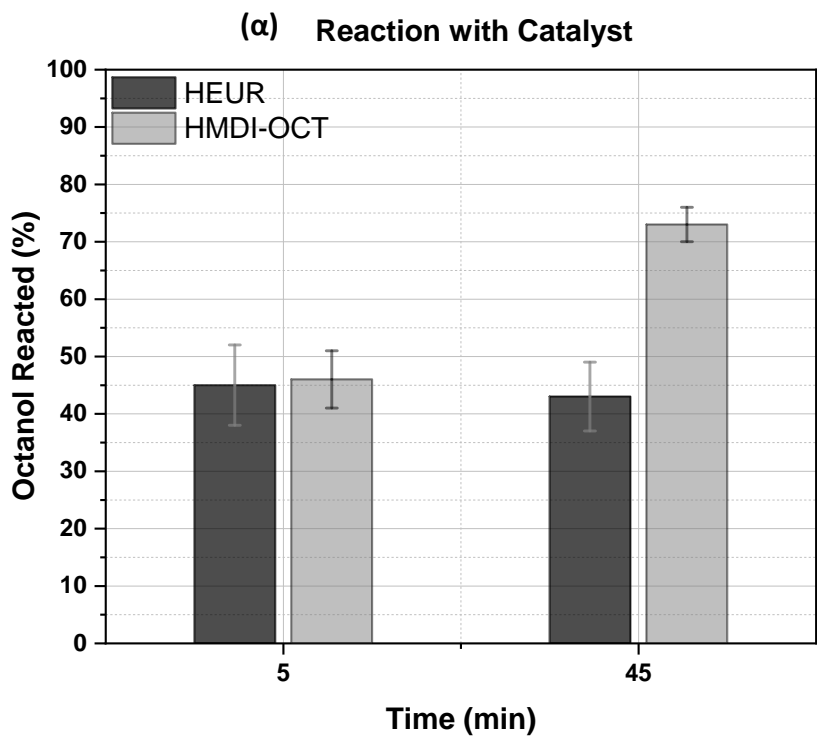
Πίνακας 10. Αποτελέσματα GC για HEUR & HMDI-OCT σε 5&45min με και χωρίς καταλύτη.

	% Free Remaining Octanol			
	5 min	STD	45 min	STD
HEUR				
Cat	55%	7%	42%	6%
No Cat	96%	4%	79%	7%
HMDI-Octanol				
Cat	54%	5%	27%	3%
No Cat	95%	4%	70%	4%

Όσον αφορά στην Οκτανόλη που δεν αντέδρασε και μετρήθηκε με αέριο χρωματογράφο σε κάθε μία από τις 4 περιπτώσεις, για να ληφθεί υπόψιν το ποσοστό απώλειας που αποδείχτηκε πως υπάρχει, στην προηγούμενη ενότητα (15% μόνο στα 45min και μόνο στη διάταξη Α – σύνθεση του HEUR), αφαιρείται από το 100% το ποσοστό που παρέμεινε και το ποσοστό απώλειας, και προκύπτουν τα ποσοστά της Οκτανόλης που αντέδρασαν στον Πίνακα 11 και το Σχήμα 6 παρακάτω.

Πίνακας 11. Ποσοστό Οκτανόλης που αντέδρασε για HEUR & HMDI-OCT σε 5&45min με και χωρίς καταλύτη.

	% Octanol Reacted			
	5 min	STD	45 min	STD
HEUR				
Cat	45%	7%	43%	8%
No Cat	4%	5%	6%	9%
HMDI-Octanol				
Cat	46%	5%	58%	7%
No Cat	5%	5%	15%	7%



Σχήμα 6. Ποσοστό Οκτανόλης που αντέδρασε για HEUR & HMDI-OCT σε 5&45min (α) με και (β) χωρίς καταλύτη.

Από το παραπάνω γράφημα, εξάγονται οι εξής παρατηρήσεις & συμπεράσματα:

- › Παρουσία καταλύτη, στην περίπτωση του HEUR η Οκτανόλη που αντιδρά προς σχηματισμό ουρεθανικών δεσμών φαίνεται να αντιδρά στα πρώτα λεπτά της αντίδρασης, αφού το ποσοστό της κατανάλωσής της δε μεταβάλλεται μέχρι το πέρας των 45min. Το ερώτημα που δημιουργείται, είναι αν η Οκτανόλη στα 5 πρώτα λεπτά αντιδρά με άκρα αναπτυσσόμενων μακρομορίων (PEG-HMDI) ή με μεμονωμένα μόρια HMDI.
- › Το ποσοστό Οκτανόλης που αντιδρά στα πρώτα 5 λεπτά της αντίδρασης τόσο των μικρών μορίων HMDI-OCT όσο και του HEUR είναι ίδιο, γεγονός που αποδεικνύει πως η Οκτανόλη μέσα στο μίγμα σύνθεσης του HEUR, πολύ γρήγορα ζευγαρώνει με το HMDI (είτε αδρανοποιώντας το ένα άκρο NCO είτε και τα δύο) και τα μόρια - HMDI-OCT που έχουν μία ισοκυανική ομάδα, μετέπειτα μέχρι τα 45min, αντιδρούν με αναπτυσσόμενες μακροαλυσίδες τερματίζοντας τον πολυμερισμό ορισμένων από αυτές.
- › Είναι προφανές πως απουσία καταλύτη η ποσότητα της Οκτανόλης που αντιδρά με το HMDI είναι σχεδόν μηδενική στην περίπτωση του HEUR, γεγονός που αναμενόταν δεδομένου του καταλυτικού χαρακτήρα της αντίδρασης σχηματισμού ουρεθανικών δεσμών. Στην περίπτωση των μικρών μορίων HMDI-OCT βέβαια που δεν υπάρχει η PEG, στα 45min έχει αντιδράσει ένα 30%.

Παραμετρική Ανάλυση

Ακολουθεί παρουσίαση και σχολιασμός των αποτελεσμάτων κάθε σειράς πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν μεταβάλλοντας συγκεκριμένη παράμετρο στη σύνθεση HEUR, προσεγγίζοντάς τα ως επίδραση (effect) της μεταβολής αυτής στα χαρακτηριστικά του παραγόμενου προϊόντος. Πιο συγκεκριμένα, αναλύεται πως επηρεάζονται:

- › το **Μοριακό Βάρος** του προϊόντος
- › το ποσοστό της ελεύθερης **Οκτανόλης** που δεν έχει αντιδράσει
- › η **Ρεολογική συμπεριφορά** του προϊόντος

, μεταβάλλοντας τις παραμέτρους:

- › Αναλογία **HMDI/PEG**
- › Αναλογία **OCT/PEG**
- › **Ταχύτητα Ανάδευσης** του μίγματος

3.3. Αναλογία HMDI:PEG

3.3.1. Επίδραση στο Μοριακό Βάρος

Σκοπός της μελέτης είναι η διερεύνηση της συσχέτισης του μοριακού λόγου των δύο κύριων αντιδρώντων (HMDI και PEG), με το τελικό Μοριακό Βάρος του HEUR και η σύγκριση των αποτελεσμάτων με τη θεωρητική καμπύλη (Σχήμα 8) του Szycher³⁷.

Οι λόγοι HMDI/PEG που δοκιμάζονται είναι: 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 κατά mol, ενώ όλες οι υπόλοιπες παράμετροι της διεργασίας, διατηρούνται σταθερές και ίσες με τις τιμές που αναγράφονται στον Πίνακα 12.

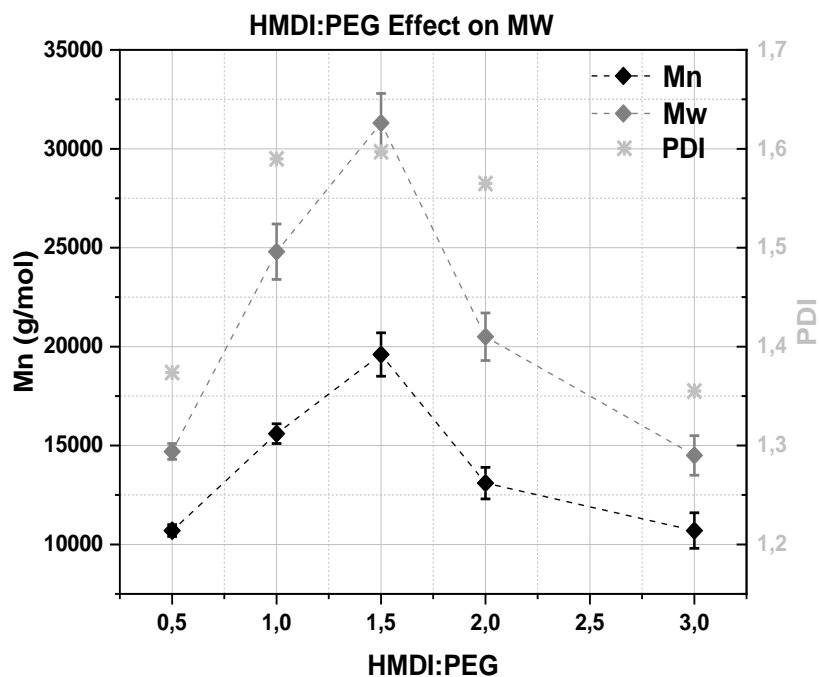
Πίνακας 12. Πειραματικές συνθήκες μελέτης αναλογίας HMDI:PEG.

Μοριακό Βάρος PEG	~ 7500 g/mol
Μάζα PEG	50-60 g
Θερμοκρασία	80°C
Ταχύτητα Ανάδευσης	100 rpm
Διάρκεια Αντίδρασης	45 min
Υγρασία	600-800 ppm
Καταλυτής	0.035%
Λόγος OCT:PEG	1.0

Όλα τα πειράματα επαναλαμβάνονται τουλάχιστον 2 φορές, και τα αποτελέσματα της ανάλυσης GPC για κάθε δείγμα παρουσιάζονται στον Πίνακα 13 μαζί με την τυπική απόκλιση (STD) των μετρήσεων, όπως και γραφικά στο Σχήμα 7.

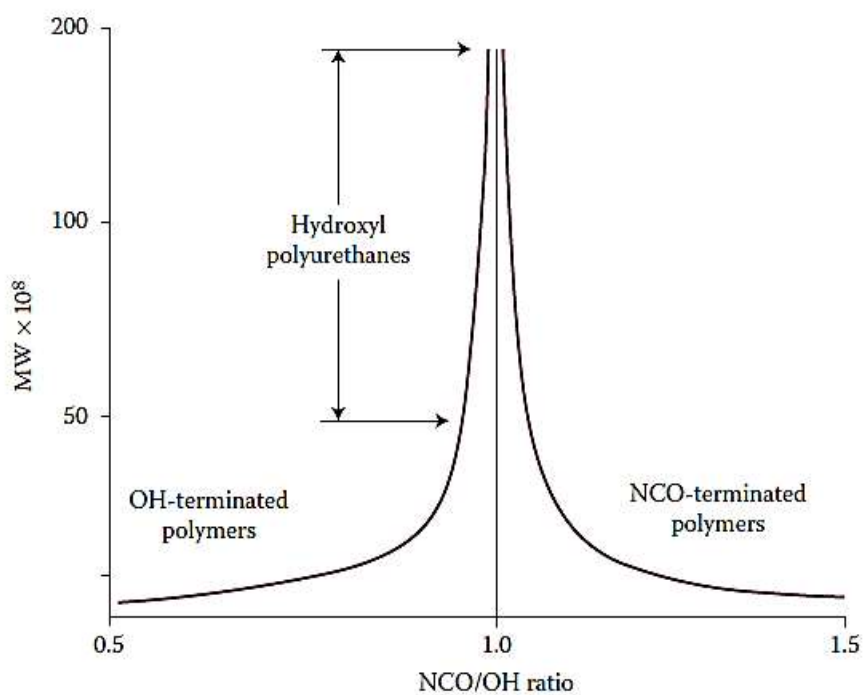
Πίνακας 13. Αποτελέσματα GPC μελέτης αναλογίας HMDI:PEG.

HMDI:PEG	\overline{M}_n (g/mol)	STD	\overline{M}_w (g/mol)	STD	PDI
0.5	10700	300	14700	400	1.37
1.0	15600	500	24800	1400	1.59
1.5	19600	1100	31300	1500	1.60
2.0	13100	800	20500	1200	1.56
3.0	10700	900	14500	1000	1.36



Σχήμα 7. Πειραματική εξάρτηση του Μοριακού Βάρους από την αναλογία HMDI:PEG.

Η παραπάνω καμπύλη με μια πρώτη ματιά παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, δεδομένου ότι επιβεβαιώνει τη θεωρητική καμπύλη του Szycher (Σχήμα 8) ως προς την αύξηση του μοριακού βάρους μέχρι έναν «κρίσιμο» λόγο HMDI:PEG, και τη μετέπειτα μείωσή του.



Σχήμα 8. Θεωρητική εξάρτηση του Μοριακού Βάρους από την αναλογία NCO/OH.

Το συμπέρασμα που προκύπτει βέβαια, διαφοροποιεί – ανάμεσα στη θεωρητική και την πραγματική καμπύλη – τον κρίσιμο αυτό λόγο με τον οποίο επιτυγχάνεται ο πολυμερισμός σε στοιχειομετρική αναλογία των δύο δραστικών ομάδων.

Όπως φανερώνει το Σχήμα 7, η μεγιστοποίηση του μοριακού βάρους, πραγματοποιείται σε αρχική μοριακή αναλογία HMDI:PEG = 1.5. Το σημείο αυτό, στο γράφημα, αντιπροσωπεύει προσεγγιστικά την πραγματική στοιχειομετρική αναλογία των αντιδρώντων (απαιτούνται δοκιμές και ανάμεσα στις τιμές 1.0, 1.5 & 2.0) για να βρεθεί το ακριβές μέγιστο), που επιτυγχάνεται αν ληφθούν υπόψη και οι κύριες παράπλευρες αντιδράσεις των ομάδων NCO, οι οποίες καταναλώνουν μέρος του HMDI που προστίθεται στο αντιδρόν μίγμα. Η αντίδραση με το νερό μπορεί να ποσοτικοποιηθεί (τουλάχιστον θεωρητικά) αφού η συγκέντρωσή του μετράται και είναι γνωστή πριν την εκκίνηση του πειράματος. Στα πειράματα που διεξήχθησαν το επίπεδο περιεχόμενης υγρασίας στην PEG κυμαίνεται στο εύρος 600-800 ppm, συγκέντρωση η οποία μεταφράζεται σε ποσότητα νερού που είναι ~17-22% της αρχικής ποσότητας HMDI με αποτέλεσμα ο λόγος HMDI:PEG να μειώνεται δυνητικά σε 1.17-1.25 αντί 1.5 μόνο από την αντίδραση με το νερό αν αυτή πραγματοποιείται με όλη την περιεχόμενη υγρασία. Κάποιο άγνωστο ποσοστό του HMDI επίσης αντιδρά και με την παραγόμενη αμίνη και με την Οκτανόλη που αδρανοποιεί κάποια μόρια πλήρως ή μερικώς, άρα πιθανότατα ο πολυμερισμός πραγματοποιείται τελικά σε αναλογία κοντά στη στοιχειομετρική, όταν ο αρχικός λόγος HMDI:PEG είναι περίπου 1.5 (ουσιαστικά κάπου ανάμεσα στο εύρος 1.0-2.0).

Εκτός από την παραπάνω κύρια διαπίστωση που προκύπτει από τη σύγκριση με τη θεωρητική καμπύλη, εξάγονται και τα εξής χρήσιμα συμπεράσματα:

- › Σε υποστοιχειομετρικές ποσότητες του δισοκυανίου ο πολυμερισμός δεν εξελίσσεται (στην περίπτωση HMDI:PEG = 0.5 σχεδόν καθόλου ενώ για HMDI:PEG = 1.0 όχι στο μέγιστο βαθμό) λόγω κατανάλωσης των ισοκυανικών ομάδων.
- › Για τις αναλογίες HMDI:PEG = 1,0, 1.5 & 2.0, παρατηρείται όμοιος δείκτης πολυδιασποράς (PDI) και μεγαλύτερος από ότι για HMDI:PEG = 0.5 & 3.0, γεγονός που σημαίνει πως τα πολυμερή που παράχθηκαν στη δεύτερη περίπτωση είχαν στενότερη κατανομή μοριακού βάρους. Ειδικότερα, παρατηρώντας και τις τιμές \overline{M}_w των δειγμάτων, είναι φανερό ότι στην πρώτη περίπτωση ο πολυμερισμός έχει φτάσει μέχρι τριμερή και τετραμερή ενώ στην πρώτη μόνο μέχρι διμερή.

- › Όσον αφορά τη μείωση του μοριακού βάρους με την αύξηση του HMDI:PEG πέρα από το 1.5, αυτή εξηγείται στην ακριβώς επόμενη ενότητα με τη μέτρηση της Οκτανόλης, όπου φανερώνεται γιατί δε γίνεται περαιτέρω ανάπτυξη των μακρομορίων της πολυουρεθάνης παρά την ύπαρξη ισοκυανικών ομάδων.

Υπολογισμός πειραματικής μετατροπής πολυμερισμού

Η καμπύλη του Szycher (Σχήμα 8) είναι γενικευμένη για σύνθεση πολυουρεθανών και προκύπτει από μαθηματικό μοντέλο σταδιακού πολυμερισμού που δεν αναφέρεται. Για την πρόβλεψη του θεωρητικού μέσου αριθμού μοριακού βάρους για πλήρη μετατροπή στον πολυμερισμό της παρούσας έρευνας που αφορά την πολυαιθυλενογλυκόλη με μοριακό βάρος 8000g/mol για πολυόλη και το HMDI για δισοκυάνιο, όπως και την Οκτανόλη για μονοαλκοόλη τερματισμού, χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω εξισώσεις³⁸:

$$\overline{M}_n = M_o \cdot \overline{X}_n + M_{eg} \quad \& \quad \overline{X}_n = \frac{1}{1-p}$$

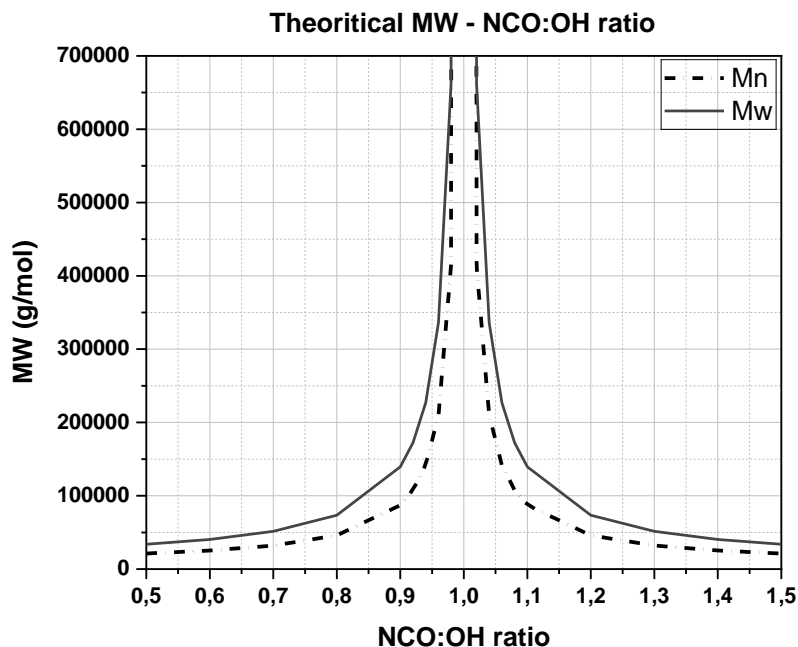
, από τις οποίες προκύπτει:

$$\overline{M}_n = M_o \cdot \overline{X}_n + M_{eg} = \frac{M_o}{1-p} + M_{eg}$$

, όπου p είναι μετατροπή του πολυμερισμού (κατανάλωση ακραίων ομάδων), M_o το μοριακό βάρος της επαναλαμβανόμενης μονάδας (-HMDI-PEG-HMDI- με μοριακό βάρος 8000+2·262.35 g/mol), \overline{X}_n ο μέσου αριθμού βαθμός πολυμερισμού (αριθμός επαναλήψεων βασικής δομικής μονάδας) και M_{eg} το μοριακό βάρος των end groups (2·OCT με μοριακό βάρος 2·130.23 g/mol).

Έτσι προκύπτει μία συνάρτηση του μέσου αριθμού μοριακού βάρους με τη μετατροπή για την οποία ισχύει:

- › Για πλήρη μετατροπή ($p = 0.9999$), και δείκτη πολυδιασποράς $PDI = 1.6$ προκύπτει το Σχήμα 9, με τεράστιες τιμές μοριακού βάρους που δεν μπορούν φυσικά να επιτευχθούν στην πραγματικότητα.



Σχήμα 9. Θεωρητική εξάρτηση του Μοριακού Βάρους από την αναλογία HMDI:PEG.

- › Αντίστροφα για μοριακό βάρος το μέγιστο που επιτυγχάνεται πειραματικά ($\overline{M}_n = 19600 \text{ g/mol}$), και αν θεωρηθεί πρακτικά στοιχειομετρική αναλογία των δύο αντιδρώντων, προκύπτει πως η πραγματική **μετατροπή** που επιτυγχάνεται στο σύστημα είναι $p \sim 0,76 \rightarrow 76\%$.

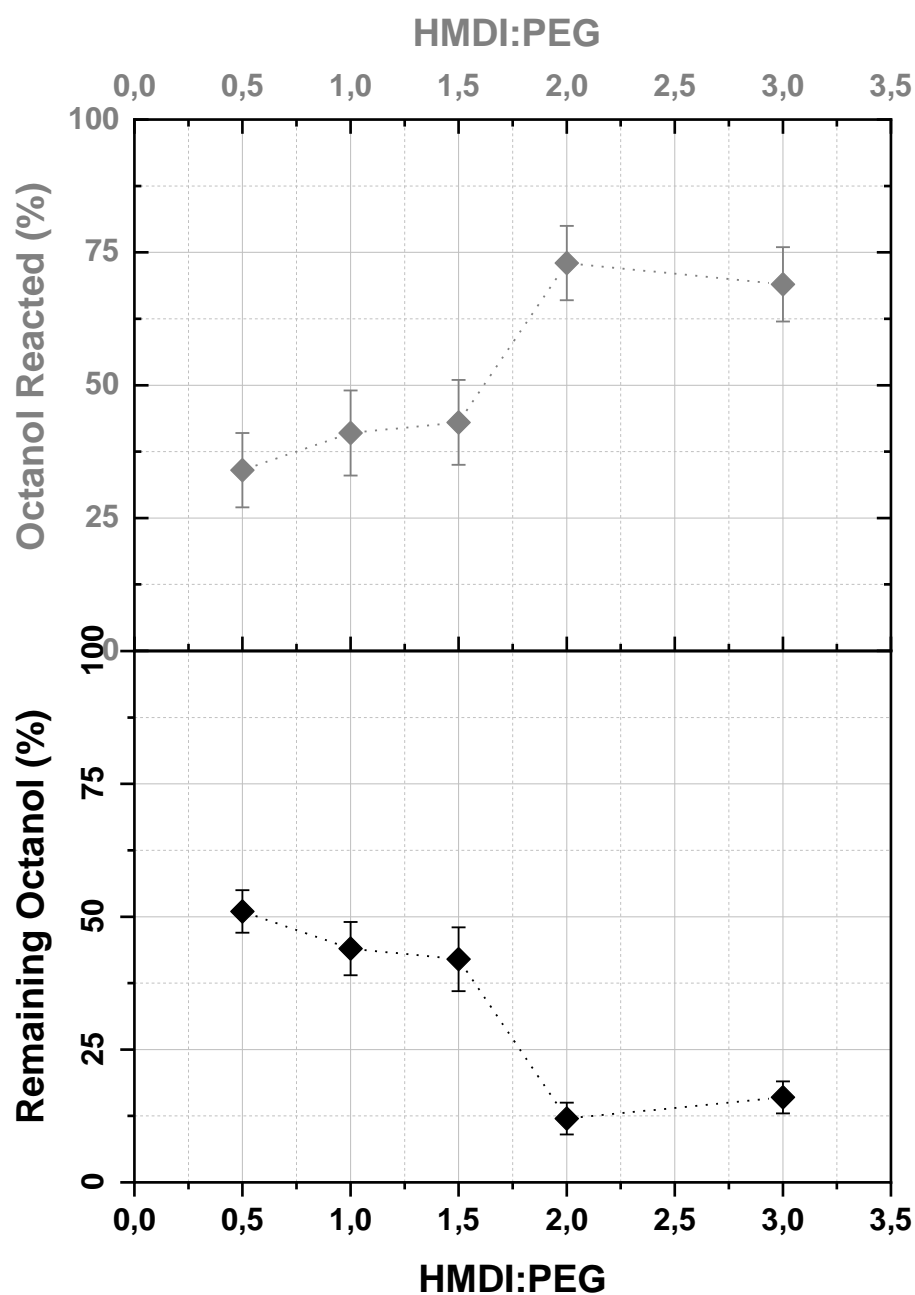
Σημείωση: Η ακριβής αναλογία HMDI:PEG στην οποία επιτυγχάνεται στοιχειομετρική αναλογία των δύο στο μίγμα και άρα πολυμερισμός με μέγιστο μοριακό βάρος, δεν είναι 1.5 και μπορεί να βρεθεί πειραματικά κάπου στο εύρος 1.0-2.0 (μελλοντική έρευνα).

3.3.2. Επίδραση στην κατανάλωση της Οκτανόλης

Μετρώντας την ελεύθερη οκτανόλη που παραμένει στο μίγμα στο τέλος της αντίδρασης με χρήση αέριου χρωματογράφου, προσδιορίζεται το ποσοστό επί της αρχικής ποσότητας που προστέθηκε στον αντιδραστήρα (Στήλη «%Free Remaining Octanol» στον Πίνακα 14). Αν αυτό το ποσοστό, όπως και το ποσοστό που έχει εκτιμηθεί πως χάνεται λόγω εξάτμισης κατά τη διάρκεια των 45 λεπτών ($15\% \pm 8\%$), αφαιρεθούν από το 100%, προκύπτει η Οκτανόλη που έχει αντιδράσει (Στήλη «%Octanol Reacted» στον Πίνακα 14) κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, προς σχηματισμό ουρεθανικών δεσμών (είτε με άκρα αναπτυσσόμενης μακρομοριακής αλυσίδας, είτε με άκρα του HMDI).

Πίνακας 14. Αποτελέσματα GC μελέτης αναλογίας HMDI:PEG.

<i>HMDI:PEG</i>	<i>% Free Remaining Octanol</i>	<i>STD</i>	<i>% Octanol Loss</i>	<i>STD</i>	<i>% Octanol Reacted</i>	<i>STD</i>
0.5	51%	4%			34%	7%
1.0	44%	5%			41%	8%
1.5	42%	6%	15%	6%	43%	8%
2.0	12%	3%			73%	7%
3.0	16%	3%			69%	7%



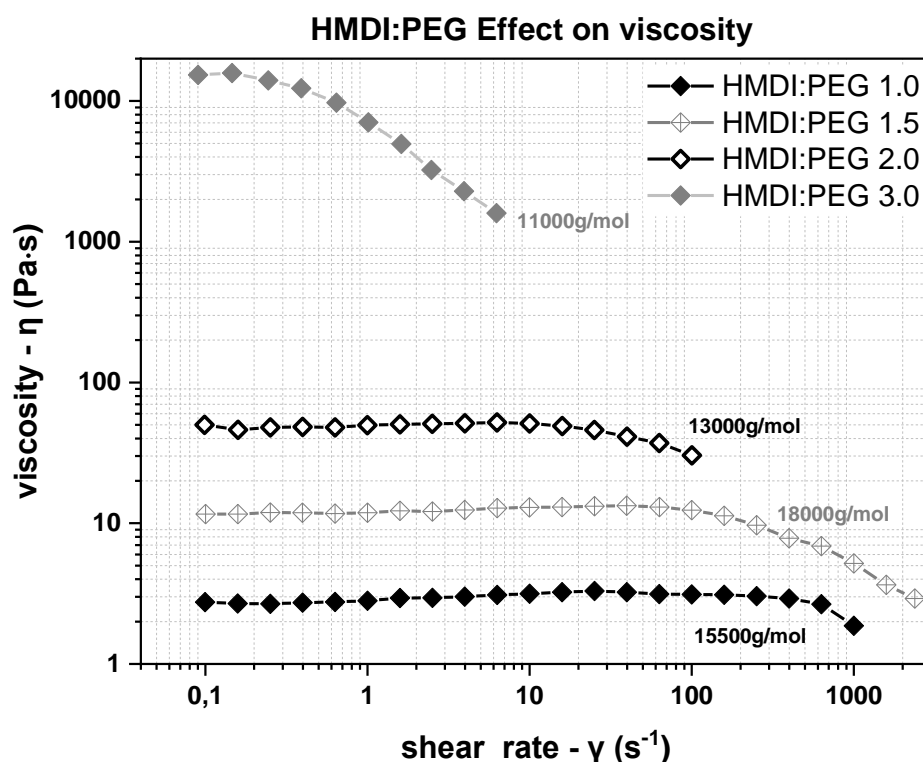
Σχήμα 10. Ποσοστό εναπομένουσας Οκτανόλης / Οκτανόλης που αντέδρασε συναρτήσει της αναλογίας HMDI:PEG.

Ο Πίνακας 14 και το Σχήμα 10 δίνουν μία πληροφορία παραπάνω για την πορεία του πολυμερισμού, που μόνο με την ανάλυση μοριακού βάρους δε θα ήταν γνωστή. Παρατηρώντας την εξέλιξη της κατανάλωσης της Οκτανόλης με την αύξηση της ποσότητας του HMDI φαίνεται πως μέχρι τον λόγο 1.5 η ποσότητα της Οκτανόλης που αντιδρά/παραμένει είναι παρόμοια, ενώ στους λόγους 2.0 & 3.0 αντιδρά περισσότερη. Αυτό οδηγεί στα εξής συμπεράσματα:

- › Αυξάνοντας τον λόγο HMDI:PEG από **0.5 έως 3.0** (με σταθερό τον λόγο OCT:PEG = 1), αυξάνεται αυτόματα και ο λόγος HMDI:OCT από **0.5 έως 3.0**. Παρόλ' αυτά, η ποσότητα Οκτανόλης που καταναλώνεται για HMDI:PEG από **0.5 έως 1.5** δε μεταβάλλεται σε αξιοσημείωτο βαθμό παρόλο που αυξάνεται αρκετά η αναλογία HMDI:OCT. Λαμβάνοντας υπόψη το μοριακό βάρος – που αυξάνεται (βλ. Σχήμα 7) – αυτό εξηγεί γιατί δεν αντιδρά περισσότερο HMDI με την Οκτανόλη: οι ισοκυανικές ομάδες καταναλώνονται αντιδρώντας με τα αναπτυσσόμενα μακρομόρια και δημιουργώντας αλυσίδες υψηλότερου μοριακού βάρους.
- › Ξεπερνώντας τον λόγο HMDI:PEG = 1.5, όπου όπως αναφέρθηκε παραπάνω επιτυγχάνεται το μέγιστο μοριακό βάρος σε σχεδόν στοιχειομετρική αναλογία HMDI:PEG, οι ισοκυανικές ομάδες που βρίσκονται σε περίσσεια μέσα στο αντιδρόν μίγμα, αντιδρούν σε μεγαλύτερο ποσοστό με την Οκτανόλη. Η αντίδραση HMDI+OCT πιθανώς ευνοείται και στερεοχημικά συγκριτικά με τον πολυμερισμό σε υψηλές συγκεντρώσεις HMDI. Έτσι, πολλά μόρια HMDI αδρανοποιούνται και δεν μπορούν να συμμετέχουν στον πολυμερισμό → μειώνεται το Μοριακό Βάρος, όπως και η Οκτανόλη που παραμένει ελεύθερη στο μίγμα.

3.3.3. Επίδραση στις ρεολογικές ιδιότητες του HEUR

Έπειτα από τη διάλυση των δειγμάτων σε νερό σε περιεκτικότητα 20% και την ανάλυσή τους με το ρεόμετρο, προκύπτει το παρακάτω γράφημα, το οποίο απεικονίζει το ιξώδες με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης 4/5 δειγμάτων. Αυτό διότι το δείγμα που προέκυψε στην αναλογία HMDI:PEG 0.5, είχε τόσο χαμηλό ιξώδες που το καθιστούσε αδύνατο να μετρηθεί.



Σχήμα 11. Ιξώδες συναρτήσει ρυθμού διάτμησης για τη μελέτη αναλογίας HMDI:PEG.

Το πρώτο που παρατηρείται είναι οι σημαντικές διαφορές μεταξύ των 4 δειγμάτων, τόσο ως προς την τιμή του ιξώδους στο νευτωνικό πλατό, όσο και ως προς την τιμή του ρυθμού διάτμησης στην οποία ξεκινάει η μείωση του ιξώδους.

Αναλυτικότερα, το ιξώδες των υδατικών διαλυμάτων των προϊόντων φαίνεται να αυξάνεται με την αύξηση του προστιθέμενου HMDI, παρόλο που δε συμβαίνει το ίδιο με το μοριακό βάρος. Γενικά υπάρχει σχέση μεταξύ του μοριακού βάρους και του ιξώδους που αναπτύσσεται στα υδατικά διαλύματα, και σύμφωνα με τη θεωρία (εξίσωση Mark-Houwink³⁹) αυτό αυξάνεται αν αποτελείται από μεγαλύτερα μακρομόρια, αλλά υπάρχουν και άλλες παράμετροι που επηρεάζουν, και σχετίζονται με τα χημικά προϊόντα και παραπροϊόντα που παράγονται στην εκάστοτε περίπτωση.

- › Όπως εξηγήθηκε παραπάνω, για **HMDI:PEG=1.0** ο πολυμερισμός γίνεται υποστοιχειομετρικά ως προς τις ισοκυανικές ομάδες, με αποτέλεσμα να μην υπάρχουν υπολειπόμενες ομάδες NCO. Έτσι, το δείγμα με $\overline{M}_n \sim 15500$ g/mol διαλύεται στο νερό δημιουργώντας προϊόν με νευτωνικό πλατό $\overline{\eta}_1 \sim 3.0$ Pa·s στο εύρος ρυθμών διάτμησης $\dot{\gamma} = 0,1 - 1000$ s⁻¹.

- › Για **HMDI:PEG=1.5** όπου ο πολυμερισμός προχωράει περισσότερο, το μοριακό βάρος αυξάνεται σε $\overline{M}_n \sim 18000 \text{ g/mol}$ και το μετρούμενο δείγμα χαρακτηρίζεται από υψηλότερο ιξώδες στο νευτωνικό πλατό $\overline{\eta}_{1.5} \sim 12.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ στο ίδιο εύρος $\dot{\gamma}$.
- › Για **HMDI:PEG=2.0** ο πολυμερισμός γίνεται με μία μικρή σχετικά περίσσεια HMDI και το μοριακό βάρος που προκύπτει είναι $\overline{M}_n \sim 13000 \text{ g/mol}$. Το προϊόν διαλυμένο σε νερό είναι εμφανώς πολύ πιο ιξώδες με $\overline{\eta}_2 \sim 50.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ για $\dot{\gamma} = 0,1 - 100 \text{ s}^{-1}$ κάτι που συμβαίνει λόγω των υπολειπόμενων ομάδων NCO που δεν αντέδρασαν στον αντιδραστήρα αλλά με το νερό που χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία του υδατικού διαλύματος. Έτσι, σύμφωνα με την αντίδραση του HMDI με το νερό, δημιουργείται ουρία, με αποτέλεσμα ένα προϊόν με υψηλότερο ιξώδες και πιο λευκό χρώμα.
- › Για **HMDI:PEG=3.0** ο πολυμερισμός γίνεται με αρκετή περίσσεια HMDI και το μοριακό βάρος που προκύπτει είναι $\overline{M}_n \sim 11000 \text{ g/mol}$. Το προϊόν διαλυμένο σε νερό έχει πολύ διαφορετική όψη λόγω της αυξημένης ποσότητας ουρίας και αποκτά μία μορφή πολύ ιξώδους γκριζόλευκου gel. Η μέτρηση του δείγματος με το ρεόμετρο ήταν οριακά εφικτή και όπως φαίνεται στο γράφημα δεν παρουσιάζει νευτωνικό πλατό, αλλά η δομή του «καταρρέει» σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης με το ιξώδες να έχει πτωτική πορεία στο εύρος $\overline{\eta}_3: 15000 \rightarrow 2000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ για $\dot{\gamma} = 0,1 - 10 \text{ s}^{-1}$.

3.4. Αναλογία OCT:PEG

3.4.1. Επίδραση στο Μοριακό Βάρος του HEUR

Σκοπός της μελέτης είναι η διερεύνηση της συσχέτισης του λόγου OCT:PEG, με το τελικό Μοριακό Βάρος του HEUR.

Οι λόγοι OCT:PEG που δοκιμάζονται είναι: 0.0 (prepolymer), 0.5, 1.0 & 2.0 κατά mol, ενώ όλες οι υπόλοιπες παράμετροι της διεργασίας, διατηρούνται σταθερές και ίσες με τις τιμές που αναγράφονται στον Πίνακα 15.

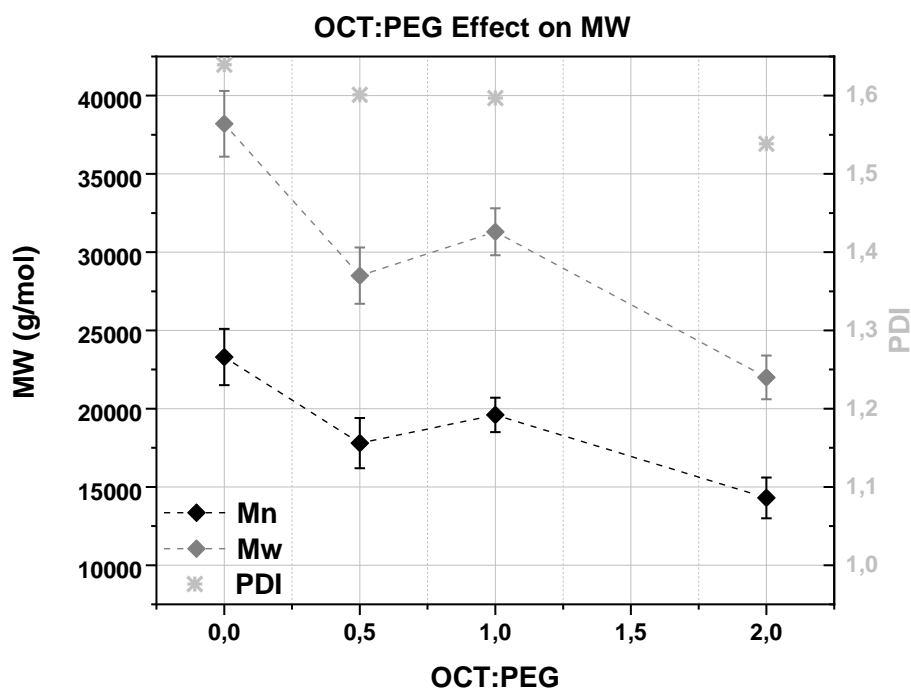
Πίνακας 15. Πειραματικές συνθήκες μελέτης αναλογίας OCT:PEG.

Μοριακό Βάρος PEG	~ 7500 g/mol
Μάζα PEG	50-60 g
Θερμοκρασία	80°C
Ταχύτητα Ανάδευσης	100 rpm
Διάρκεια Αντίδρασης	45 min
Υγρασία	600-800 ppm
Καταλυτής	0.035%
Λόγος HMDI:PEG	1.5

Όλα τα πειράματα επαναλαμβάνονται τουλάχιστον 2 φορές, και τα αποτελέσματα της ανάλυσης GPC για κάθε δείγμα παρουσιάζονται στον Πίνακα 16, μαζί με την τυπική απόκλιση (STD) των μετρήσεων, όπως και γραφικά στο Σχήμα 12.

Πίνακας 16. Αποτελέσματα GPC μελέτης αναλογίας OCT:PEG.

OCT:PEG	M_n (g/mol)	STD	M_w (g/mol)	STD	PDI
0.0	22900	1800	37200	2100	1.64
0.5	17800	1600	28500	1800	1.60
1.0	19600	1100	31300	1500	1.60
2.0	14100	1300	22000	1400	1.54



Σχήμα 12. Εξάρτηση Μοριακού Βάρους από την αναλογία OCT:PEG.

Κατά τη σύνθεση HEUR ενός σταδίου (one step method) προσθέτοντας όλα τα αντιδρώντα μαζί η ανάπτυξη των μακροαλυσίδων περιορίζεται σε κάποιο βαθμό από την παρουσία της

Οκτανόλης (end-carrier) με αποτέλεσμα να αναμένεται σταδιακή μείωση του μοριακού βάρους με την προσθήκη Οκτανόλης, αλλά και με την αύξηση της μοριακής αναλογίας OCT:PEG.

Αυτό επιβεβαιώνεται από τα παραπάνω πειραματικά δεδομένα με το προπολυμερές να φτάνει σε μοριακό βάρος ~23000g/mol (δεν εξελίσσεται παραπάνω λόγω των περιορισμών που προκύπτουν στην ανάδευση/ανάμιξη του αντιδρώντος μίγματος → Weissenberg Effect) ενώ το μοριακό βάρος στο HEUR μειώνεται προσθέτοντας Οκτανόλη. Ειδικότερα:

- › Για **OCT:PEG=0.5 & 1.0** το μοριακό βάρος μειώνεται συγκριτικά με το προπολυμερές και δε διαφοροποιείται σημαντικά στις δύο περιπτώσεις, με τον διπλασιασμό αυτό της Οκτανόλης να φαίνεται πως δεν επηρεάζει ιδιαίτερα το αντιδρόν σύστημα και την ποσότητα της Οκτανόλης που καταναλώνεται, κάτι που επιβεβαιώνεται και παρακάτω με τη μέτρηση της ελεύθερης Οκτανόλης.
- › Για **OCT:PEG=2.0** ο επιπλέον διπλασιασμός της ποσότητας της Οκτανόλης, φαίνεται πως δρα ανασταλτικά στον πολυμερισμό με αισθητή μείωση στο μοριακό βάρος.

3.4.2. Επίδραση στην κατανάλωση της Οκτανόλης

Μετρώντας την ελεύθερη οκτανόλη που παραμένει στο μίγμα στο τέλος της αντίδρασης με χρήση αέριου χρωματογράφου, συμπληρώνεται ο Πίνακας 17.

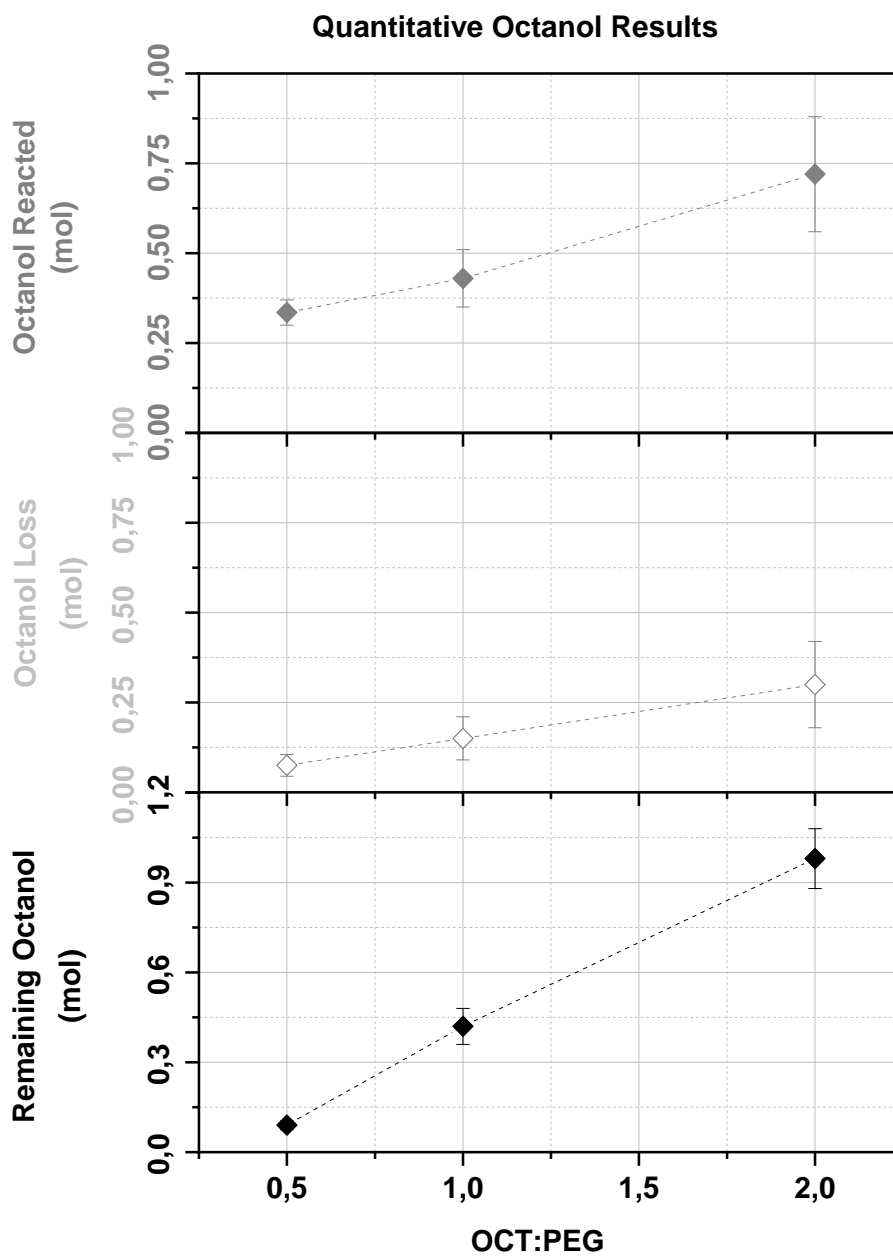
Πίνακας 17. Αποτελέσματα GC μελέτης αναλογίας OCT:PEG.

OCT:PEG	% Free Remaining Octanol	STD	% Octanol Loss	STD	% Octanol Consumption	STD
0.5	18%	3%			67%	7%
1.0	42%	6%	15%	6%	43%	8%
2.0	49%	5%			36%	8%

Ο Πίνακας 17 αποτελείται από ποσοστά Οκτανόλης επί της αρχικής ποσότητας που προστέθηκε σε κάθε περίπτωση, όμως αυτά δεν είναι συγκρίσιμα μεταξύ τους αφού μεταβάλλεται η ποσότητα της Οκτανόλης άρα και το 100% σε κάθε περίπτωση από τις 3. Για τον λόγο αυτό ο Πίνακας 17 μετατρέπεται στον Πίνακα 18 λαμβάνοντας ως βάση 1mol PEG και δημιουργούνται οι αντίστοιχες καμπύλες (Σχήμα 13).

Πίνακας 18. Μετατροπή αποτελεσμάτων GC μελέτης αναλογίας OCT:PEG από ποσοστιαία σε ποσοτικά (mol) για σύγκριση.

<i>OCT</i> (mol)	<i>Free Remaining</i> <i>Octanol</i> (mol)	<i>STD</i>	<i>Octanol</i> <i>Loss</i> (mol)	<i>STD</i>	<i>Octanol</i> <i>Consumption</i> (mol)	<i>STD</i>
0.5	0.090	0.015	0.075	0.030	0.335	0.035
1.0	0.420	0.060	0.150	0.060	0.430	0.080
2.0	0.980	0.100	0.300	0.120	0.720	0.160



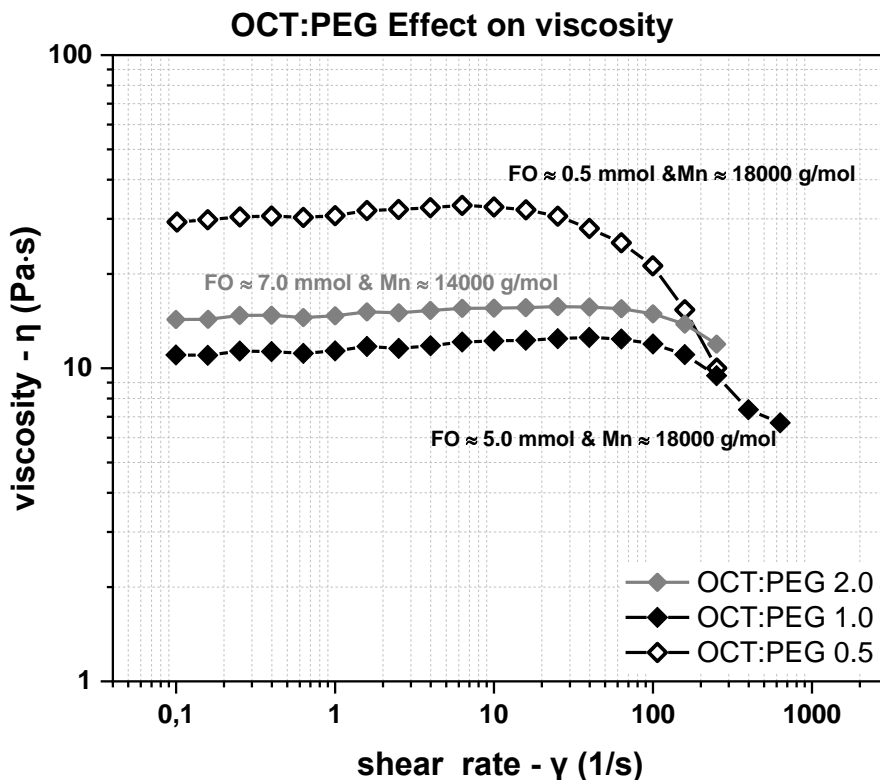
Σχήμα 13. Ποσότητα Οκτανόλης που αντέδρασε/εξατμίστηκε/απέμεινε συναρτήσει της αναλογίας OCT:PEG.

Έπειτα από την παραπάνω κανονικοποίηση μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για την επίδραση που έχει η αύξηση της Οκτανόλης που προστίθεται, στην κατανάλωσή της κατά τον πολυμερισμό. Επικεντρώνεται δηλαδή το ενδιαφέρον στην πάνω καμπύλη όπου φαίνεται τι ποσότητες αντιδρούν με ισοκυανικές ομάδες. Οι άλλες δύο καμπύλες ούτως ή άλλως έχουν σχεδόν αυτονόητη πορεία: η Οκτανόλη που περισσεύει είναι περισσότερη όσο αυξάνεται η αρχική της ποσότητα και η απώλεια λόγω πτητικότητας είναι μεγαλύτερη σε ποσότητα παρόλο που ποσοστιαία είναι η ίδια (βλ.3.1). Ειδικότερα, όσον αφορά την κατανάλωση της Οκτανόλης:

- › Είναι φανερό πως η ποσότητα της Οκτανόλης που αντιδρά δε διαφοροποιείται σημαντικά αυξάνοντας τον λόγο **OCT:PEG από 0.5 σε 1.0**, γεγονός που επιβεβαιώνει και τον λόγο που το μοριακό βάρος που προκύπτει είναι παρόμοιο. Η επιπλέον ποσότητα δηλαδή που προστίθεται, παραμένει στο μίγμα ελεύθερη, γεγονός που δημιουργεί το ερώτημα κατά πόσο έχει νόημα η αύξηση αυτή. Η απάντηση στο ερώτημα μπορεί να προκύψει από τη ρεολογική ανάλυση, διαπιστώνοντας αν ο ρόλος της ελεύθερης Οκτανόλης είναι σημαντικός στην ανάπτυξη του ιξώδους και γενικότερα της ρεολογικής συμπεριφοράς.
- › Για **OCT:PEG = 2.0**, η ποσότητα της Οκτανόλης που αντιδρά με ισοκυανικές ομάδες σχεδόν διπλασιάζεται σε σχέση με τις δύο προηγούμενες περιπτώσεις, περιορίζοντας τον πολυμερισμό σε χαμηλότερα μοριακά βάρη. Το σύστημα ουσιαστικά, με τη μεγάλη αυτή περίσσεια της Οκτανόλης συμπεριφέρεται σχεδόν όπως και στη μεγάλη περίσσεια HMDI: ενοείται ο σχηματισμός μορίων HMDI-OCT, περιορίζεται ο πολυμερισμός, και καταναλώνεται περισσότερη Οκτανόλη.

3.4.3. Επίδραση στις ρεολογικές ιδιότητες του HEUR

Έπειτα από τη διάλυση των δειγμάτων σε νερό σε περιεκτικότητα 20% και την ανάλυσή τους με το ρεόμετρο, προκύπτει το παρακάτω γράφημα (Σχήμα 14), το οποίο απεικονίζει το ιξώδες με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης για τις τρεις αναλογίες. Δίπλα σε κάθε καμπύλη αναγράφεται και μία προσεγγιστική τιμή της ελεύθερης Οκτανόλης (FO:Free Octanol) που μετρήθηκε με GC στο κάθε δείγμα (πραγματικοί υπολογισμοί των ποσοτήτων σύμφωνα με τη μάζα της PEG σε κάθε πείραμα), για να γίνουν οι ανάλογες συγκρίσεις και διαπιστώσεις.



Σχήμα 14. Ιξώδες συναρτήσει ρυθμού διάτμησης για τη μελέτη αναλογίας OCT:PEG (FO:Free Octanol).

Σύμφωνα με συγκρίσεις και παρατηρήσεις από το *Σχήμα 14*, προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- › Στις αναλογίες **OCT:PEG = 1.0 & 2.0** δεν εμφανίζεται μεγάλη διαφοροποίηση στο ιξώδες, αφού το νευτώνικό πλατό για $\dot{\gamma} = 0,1 - 100 \text{ s}^{-1}$ είναι αντίστοιχα $\bar{\eta}_1 \sim 12.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ & $\bar{\eta}_2 \sim 15.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. Και τα δύο δείγματα είχαν αρκετή ποσότητα ελεύθερης Οκτανόλης και παρά τη διαφορά στα μοριακά τους βάρη είχαν αυτή την παρόμοια συμπεριφορά.
- › Το γεγονός ότι η αναλογία **OCT:PEG = 0.5** εμφανίζει διπλάσιο ιξώδες $\bar{\eta}_{0.5} \sim 30.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ στο νευτώνικό πλατό από τις άλλες δύο περιπτώσεις για $\dot{\gamma} = 0,1 - 40 \text{ s}^{-1}$, αρχικά αποτελεί ένδειξη πως η ελεύθερη Οκτανόλη μειώνει το ιξώδες, ειδικά αν συγκριθούν τα δείγματα των αναλογιών 0.5 & 1.0 όπου έχουν σχεδόν ίδιο μοριακό βάρος. Ωστόσο, υπάρχει και εδώ ο παράγοντας της ουρίας που αυξάνει το ιξώδες, αφού για OCT:PEG=0.5 υπάρχουν περισσότερες ισοκυανικές

ομάδες που μπορεί να μην έχουν αντιδράσει, άρα και περισσότερη ουρία από την αντίδραση με το νερό του υδατικού διαλύματος. Παρόλ' αυτά, η επίδραση του μοριακού βάρους, της ουρίας όσο και της ελεύθερης Οκτανόλης στο ιξώδες χρήζουν περαιτέρω μελέτης. Για τον λόγο αυτό, έγινε ακόμα μία ρεολογική μελέτη που αφορά τον ρόλο της ελεύθερης Οκτανόλης στο ιξώδες, και παρουσιάζεται παρακάτω.

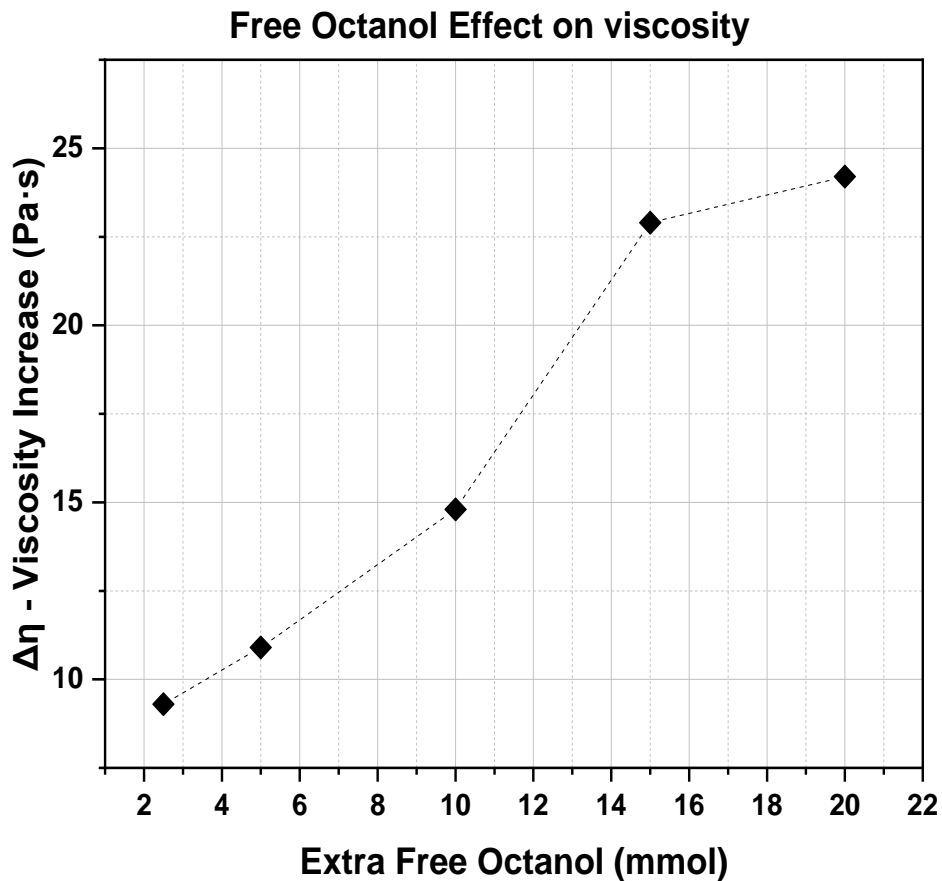
- › Κάτι ακόμα που διαφέρει ανάμεσα στις αναλογίες OCT:PEG 1.0 & 2.0 με τη 0.5, είναι ο ρυθμός διάτμησης στον οποίο αρχίζει η μείωση του ιξώδους. Στο πιο ιξώδες μίγμα ξεκινάει περίπου στα $40s^{-1}$ ενώ στα άλλα δύο μετά τα $200s^{-1}$.

Επίδραση Ελεύθερης Οκτανόλης στη Ρεολογία του HEUR

Για τη διαπίστωση του πραγματικού ρόλου της ελεύθερης Οκτανόλης στο ιξώδες των δειγμάτων, προστέθηκαν σε 5 ήδη μετρημένα δείγματα με ιξώδες 12-18 Pa·s, ποσότητες 2.5, 5, 10, 15 & 20 mmol επιπλέον Οκτανόλης, ομογενοποιήθηκαν με ανάδευση και θερμότητα και ξαναμετρήθηκαν. Η μεταβολή που προκλήθηκε στο ιξώδες των δειγμάτων φαίνεται στον Πίνακα 19 και το Σχήμα 15.

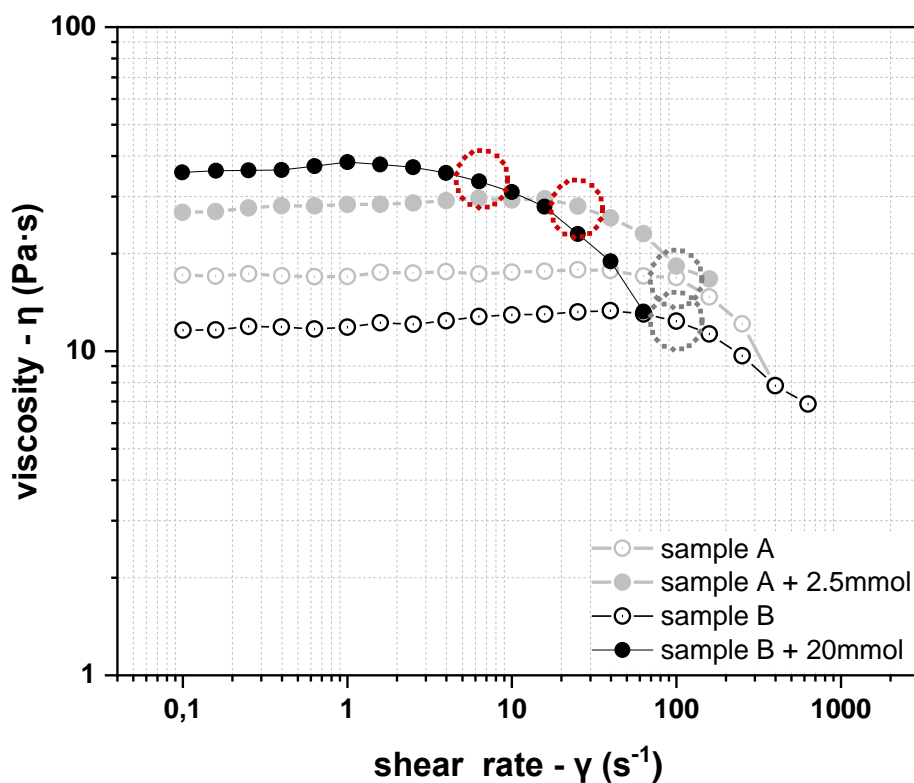
Πίνακας 19. Μεταβολή ιξώδους με προσθήκη επιπλέον ποσότητας ελεύθερης Οκτανόλης.

<i>Extra Free Octanol (mmol)</i>	$\eta_{initial}$ (Pa·s)	η_{final} (Pa·s)	$\Delta\eta$ (Pa·s)
2.5	17.3	26.6	9.3
5.0	13.0	23.9	10.9
10.0	11.7	26.4	14.7
15.0	13.4	36.3	22.9
20.0	12.4	36.6	24.2



Σχήμα 15. Μεταβολή ιξώδους με προσθήκη επιπλέον ποσότητας ελεύθερης Οκτανόλης.

Όπως παρατηρείται, η προσθήκη επιπλέον ελεύθερης Οκτανόλης σε υδατικά διαλύματα HEUR έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ιξώδους στο νευτωνικό πλατό των δειγμάτων. Παρακάτω παρατίθεται ενδεικτικά ακόμα ένα γράφημα με τα ρεολογικά προφίλ των δύο ακραίων περιπτώσεων όπου προστέθηκαν 2.5 & 20.0 mmol Οκτανόλης σε ήδη μετρημένα δείγματα πριν και μετά την προσθήκη της επιπλέον Οκτανόλης.



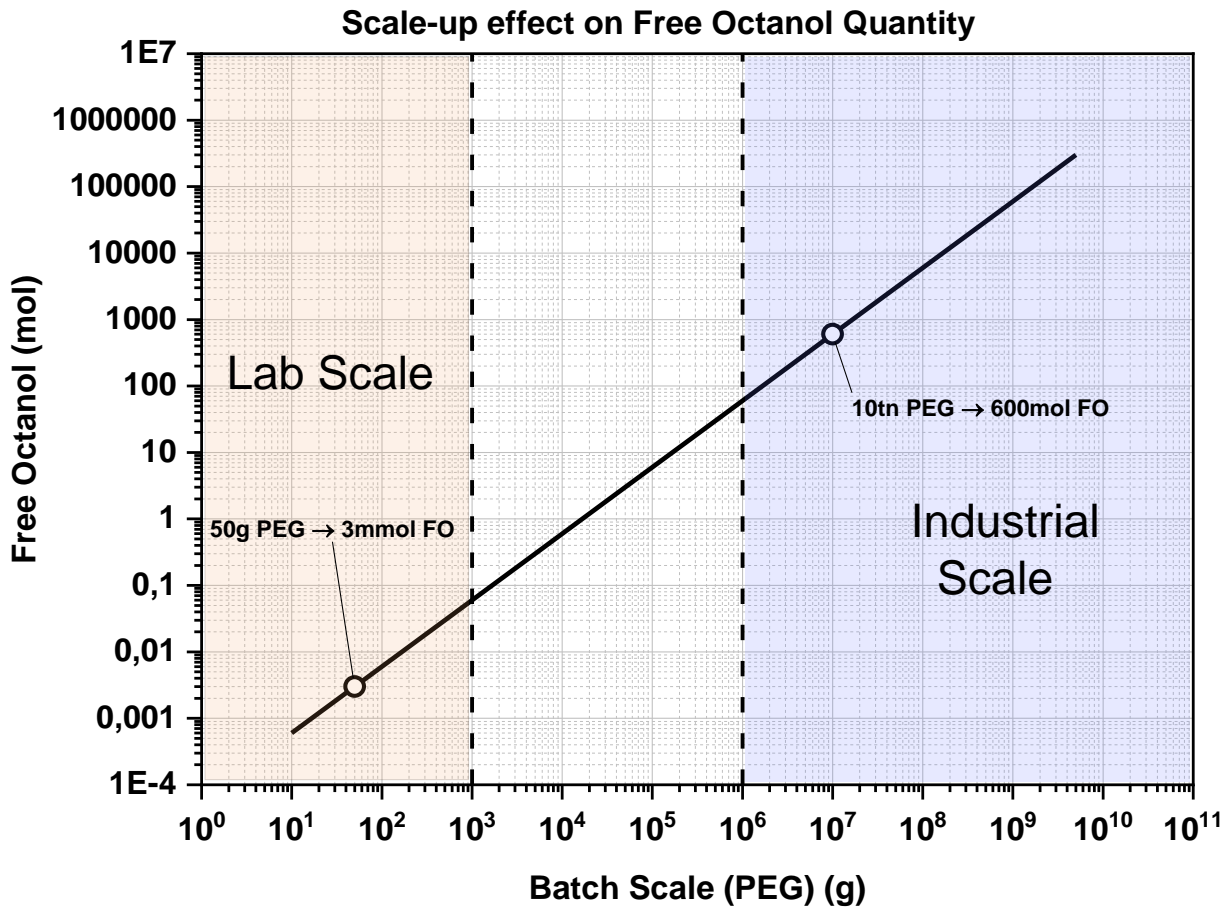
Σχήμα 16. Επίδραση επιπλέον ελεύθερης Οκτανόλης στο εύρος ρυθμών διάτμησης του νευτωνικού πλατό.

Στο Σχήμα 16 φαίνεται η αύξηση του ιξώδους με την αύξηση της ελεύθερης Οκτανόλης και στις δύο περιπτώσεις, όμως φαίνεται και κάτι ακόμα: όπως τονίζεται με τις κυκλωμένες περιοχές, προκαλείται μείωση στην τιμή ρυθμού διάτμησης όπου ξεκινάει να μειώνεται το ιξώδες, δηλαδή το νευτωνικό πλατό περιορίζεται σε χαμηλότερους ρυθμούς διάτμησης όσο περισσότερη ελεύθερη Οκτανόλη προστίθεται.

Συμπεραίνεται λοιπόν πως η ελεύθερη Οκτανόλη μπορεί να έχει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στο γενικό ρεολογικό προφίλ του προϊόντος. Ειδικά στην περίπτωση μεγαλύτερης κλίμακας σε επίπεδο βιομηχανίας, όπου η ποσότητα Οκτανόλης που περισσεύει μπορεί να είναι πολύ μεγαλύτερη, αξίζει να ερευνηθεί ποια είναι η αρχική ποσότητα που ενδείκνυται για την εκάστοτε εφαρμογή.

Στην περίπτωση βιομηχανικής κλίμακας δηλαδή, όπου οι αναλογίες των αντιδρώντων είναι για παράδειγμα HMDI:PEG=1.5 & OCT:PEG=1.0, αν θεωρηθεί πως κατά προσέγγιση θα παραμένει το ίδιο ποσοστό Οκτανόλης που δεν έχει αντιδράσει (Πίνακας 17, 1^η στήλη : ~42%), δηλαδή περίπου 3.0 από τα 7.0 mmol της αρχικής Οκτανόλης για PEG 50g, τότε για δεκαπλάσια ποσότητα PEG θα περισσέψει και δεκαπλάσια ποσότητα Οκτανόλης

(30mmol) κ.ο.κ. Στο Σχήμα 17 φαίνεται και γραφικά η γραμμική αύξηση της ποσότητας εναπομένουσας ελεύθερης Οκτανόλης (σε mol), όσο αυξάνεται η ποσότητα PEG (σε g) της παρτίδας.



Σχήμα 17. Αύξηση ποσότητας ελεύθερης Οκτανόλης ως αποτέλεσμα της αυξανόμενης κλίμακας παραγωγής (scale-up).

3.5. Ανάδευση-Ανάμιξη

3.5.1. Επίδραση Ταχύτητας Ανάδευσης στο Μοριακό Βάρος του HEUR

Σκοπός της μελέτης είναι η διερεύνηση της συσχέτισης της ταχύτητας ανάδευσης, με το τελικό Μοριακό Βάρος του HEUR και η καταγραφή της ανάπτυξης ροπής στον αναδευτήρα για παρακολούθηση της εξέλιξης του πολυμερισμού.

Οι ταχύτητες που δοκιμάζονται είναι: 30, 100, 300 & 750 rpm επιλεκτικά, ενώ όλες οι υπόλοιπες παράμετροι της διεργασίας, διατηρούνται σταθερές και ίσες με τις τιμές που αναγράφονται στον Πίνακα 20.

Πίνακας 20. Πειραματικές συνθήκες της μελέτης για την Ανάδευση του μίγματος.

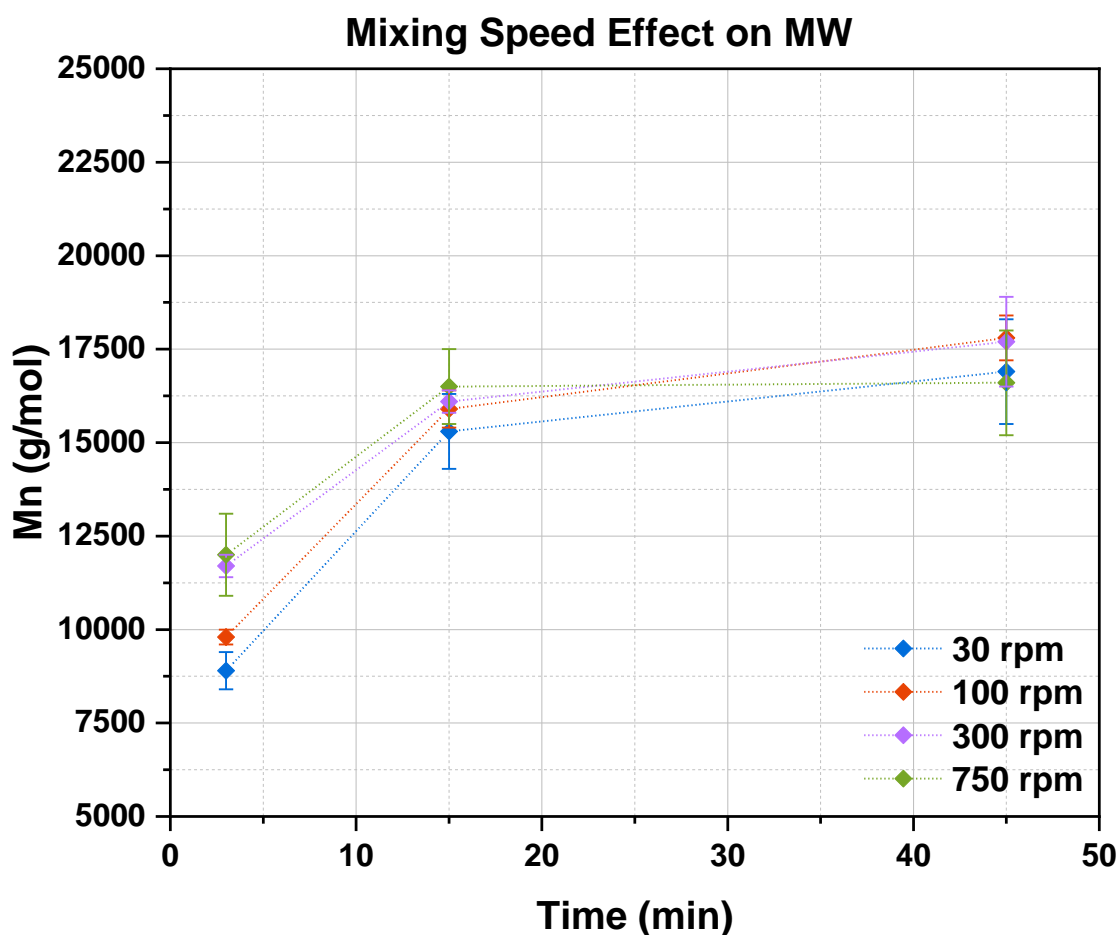
Μοριακό Βάρος PEG	~ 7500 g/mol
Μάζα PEG	50-60 g
Θερμοκρασία	80°C
Διάρκεια Αντίδρασης	3/15/45 min
Υγρασία	600-800 ppm
Καταλυτής	0.035%
Λόγος HMDI:PEG	1.5
Λόγος OCT:PEG	1.0

Όλα τα πειράματα επαναλαμβάνονται τουλάχιστον 2 φορές, και τα αποτελέσματα της ανάλυσης GPC για κάθε δείγμα παρουσιάζονται στον Πίνακα 21, μαζί με την τυπική απόκλιση (STD) των μετρήσεων, όπως και γραφικά στο Σχήμα 18.

Πίνακας 21. Αποτελέσματα GPC της μελέτης για την Ανάδευση του μίγματος σε 3/15/45min αντίδρασης.

Mixing Speed (rpm)	\overline{M}_n (g/mol)					
	3 min	STD	15 min	STD	45 min	STD
30	8900	500	15300	1000	16900	1400
100	9800	200	15900	500	17800	600
300	11700	300	16100	300	17700	1200
750	12100	1100	16500	1000	16600	1400

Σημείωση: Ο αναδευτήρας που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα σειρά πειραμάτων έχει διαφορετική γεωμετρία (με 3 πτερύγια αντί 4) και με αυτόν επιτυγχάνεται λίγο διαφορετική ανάδευση και ελαφρώς χαμηλότερο Μοριακό Βάρος, γι' αυτό τα αποτελέσματα δεν είναι ακριβώς συγκρίσιμα με αυτά των προηγούμενων ενοτήτων.



Σχήμα 18. Εξάρτηση Μοριακού Βάρους από την Ταχύτητα ανάδευσης κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 18, η ταχύτητα ανάδευσης έχει επίδραση στην εξέλιξη του μοριακού βάρους του HEUR κατά τα πρώτα λεπτά της αντίδρασης, αλλά μέχρι τα 45min οι διαφοροποιήσεις μειώνονται σημαντικά. Πιο συγκεκριμένα:

- › Το τελικό μοριακό βάρος που επιτυγχάνεται και στις 4 περιπτώσεις είναι παρόμοιο (~16000-18000g/mol), ειδικά αν ληφθούν υπόψη οι αποκλίσεις των πειραμάτων/μετρήσεων καθώς και οι πιθανές ανομοιογένειες στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα.
- › Η αυξημένες ταχύτητες ανάδευσης (300 & 750 rpm) φαίνεται να προκαλούν επιτάχυνση στην ανάπτυξη του Μοριακού Βάρους ήδη από τα πρώτα 3 λεπτά της

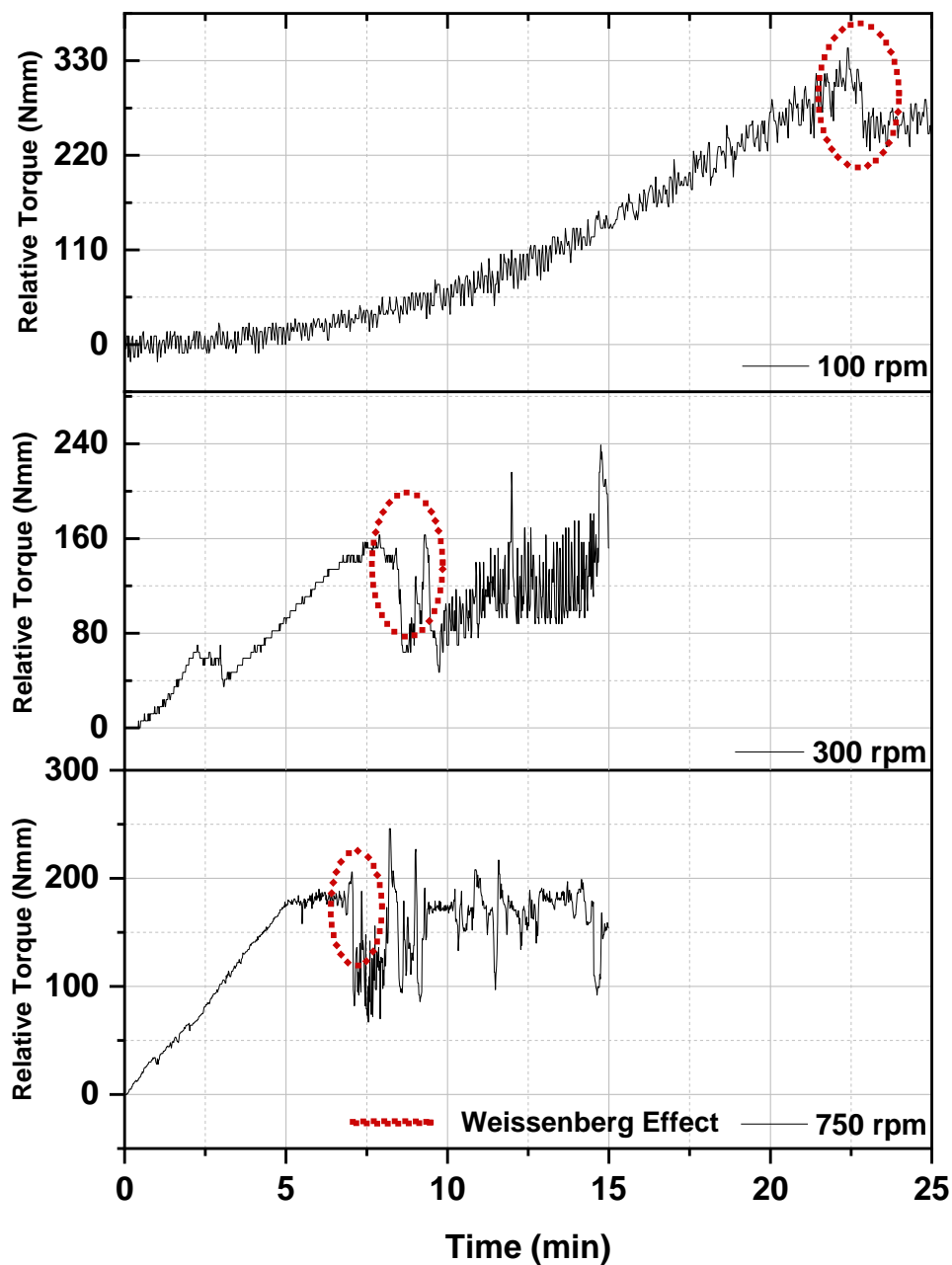
αντίδρασης συγκριτικά με τα 30 & 100 rpm, ενώ στην περίπτωση των 750 από τα 15 λεπτά έχει επιτευχθεί το τελικό Μοριακό Βάρος.

- › Γενικότερα είναι φανερό πως σε όλες τις ταχύτητες οι διαφορές από τα 15 στα 45min είναι μικρές, γεγονός που υποδηλώνει ότι το σύστημα πιάνει ένα μέγιστο μοριακό βάρος που δεν αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου, φτάνει δηλαδή σε πλατό. Παρακάτω περιγράφεται ο λόγος για τον οποίο συμβαίνει αυτό.
- › Επίσης κάτι που δε φαίνεται στον πίνακα και το γράφημα, αλλά διαπιστώθηκε κατά την πειραματική διαδικασία, είναι πως στις πολύ υψηλές ταχύτητες ανάδευσης μπορεί να προκληθεί διαχωρισμός του αντιδρώντος μίγματος αλλά και παγίδευση φυσαλίδων αζώτου μέσα στο τήγμα που οδηγούν σε διαφορετική και ίσως ανεπιθύμητη ποιότητα προϊόντος.

3.5.2. Επιπλοκές στην ανάμιξη του μίγματος – Weissenberg Effect

Όταν ξεκινάει αλλά και όσο εξελίσσεται η αντίδραση, σχηματίζονται μόρια μεγαλύτερου μοριακού βάρους, με αποτέλεσμα να αυξάνεται το ιξώδες του μίγματος και συνεπώς η ροπή του. Όπως έχει αναφερθεί, σε κάποιο σημείο της αντίδρασης, το μίγμα αποκολλάται από τα τοιχώματα του αντιδραστήρα είτε σε ένα σημείο είτε και από όλη την επιφάνεια των τοιχωμάτων περιμετρικά. Οι καταγραφές της μετρούμενης ροπής στην παραπάνω σειρά πειραμάτων (με εξαίρεση τα 30rpm όπου η ροπή που αναπτύσσεται βρίσκεται κάτω του ορίου ανίχνευσης του αισθητήρα στον άξονα του αναδευτήρα) παρουσιάζονται στο *Σχήμα 19*.

Weissenberg Effect at each Mixing Speed



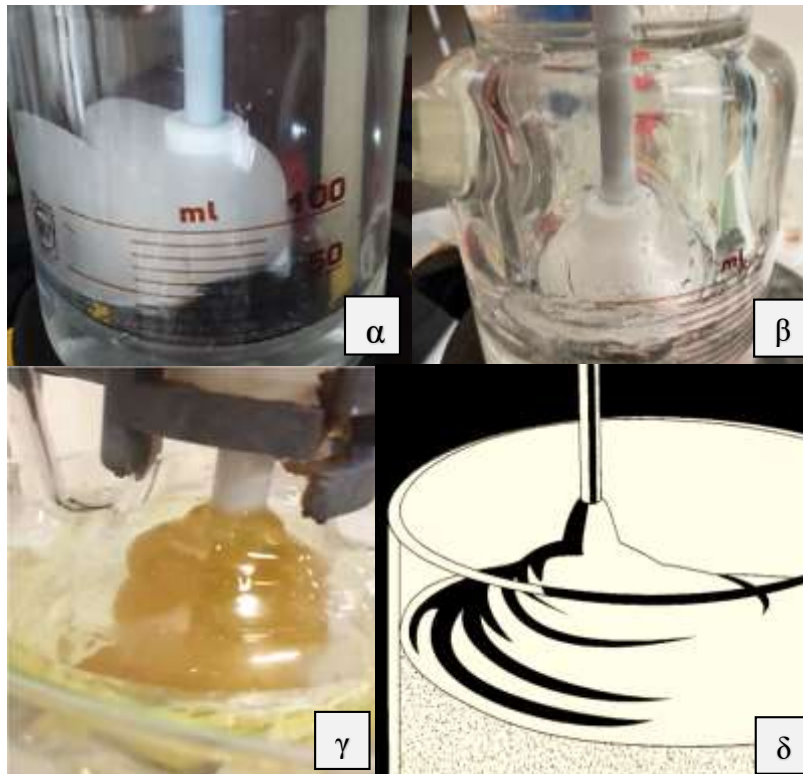
Σχήμα 19. Καταγραφή ροπής για τις Ταχύτητες Ανάδευσης 100/300/750 rpm.

Η καταγραφή της ροπής για τις 3 ταχύτητες ανάδευσης, οδηγεί στα εξής συμπεράσματα:

- › Η μετρούμενη ροπή αυξάνεται σε όλες τις Ταχύτητες ανάδευσης με τον χρόνο και την αύξηση του Μοριακού Βάρους και του ιξώδους του μίγματος, με τις υψηλές ταχύτητες

(300&750grm) να προκαλούν αύξηση της ροπής από το πρώτο κιάλας λεπτό της αντίδρασης.

- › Επίσης σε όλες τις ταχύτητες ανάδευσης παρατηρείται – αν και σε διαφορετική χρονική στιγμή – μία ξαφνική μείωση και μετέπειτα μία ταλαντωτική συμπεριφορά του σήματος της ροπής που παύει να αυξάνεται (κυκλωμένες περιοχές). Για τις υψηλές ταχύτητες το φαινόμενο είναι αρκετά πιο έντονο και συμβαίνει πολύ πιο σύντομα σε σχέση με τα 100rpm.
- › Η συμπεριφορά αυτή του σήματος της ροπής του μίγματος λόγω του αυξημένου ιξώδους παρατηρείται κατά την αποκόλλησή του από τα τοιχώματα (Εικόνα 15.α.&β.) και εμποδίζει την περαιτέρω ανάμιξη των συστατικών αφού το μίγμα περιστρέφεται κατά βάση μαζί με τον αναδευτήρα. Το ίδιο φαινόμενο αναφέρεται σε δημοσίευση των J. Winters et al.⁴⁰ για σύνθεση διαφορετικού πολυμερικού υλικού (Εικόνα 15.γ.) όπως και σε παλαιότερες δημοσιεύσεις για τήγματα πολυμερών^{41,42} και είναι γνωστό ως **Weissenberg Effect**.⁴³

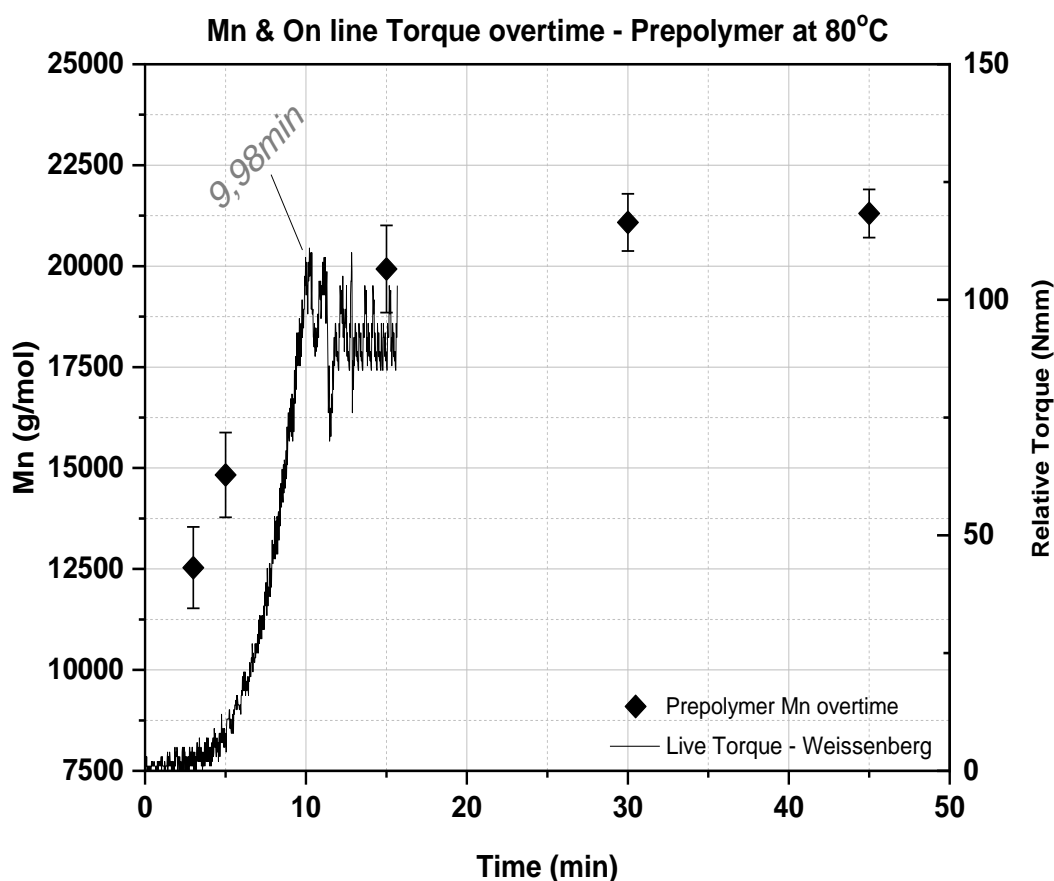


Εικόνα 15. Weissenberg Effect α),β) σε πείραμα σύνθεσης HEUR της παρούσας έρευνας, γ) σε πείραμα σύνθεσης πολυαμιδίου των J. Winters et al.⁴⁰ & δ) σε θεωρητική προσομοίωση ανάδευσης ιξοδοελαστικού ρευστού.⁴³

Η αδυναμία αυτή της ανάμιξης του μίγματος λόγω του Weissenberg Effect ευθύνεται για το πλατό που πιάνει το Μοριακό Βάρος και αυτό αποδεικνύεται από μελέτη που έγινε σε προπολυμερές στους 80°C μετρώντας το μοριακό βάρος και τη ροπή κατά τη διάρκεια της αντίδρασης τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 22 και το Σχήμα 20.

Πίνακας 22. Αποτελέσματα GPC για τη χρονική μελέτη Ροπής & Μοριακού Βάρους στο Προπολυμερές.

<i>Reaction Time (min)</i>	\overline{M}_n (g/mol)	<i>STD</i>
3	12500	1000
5	14800	1100
15	19800	1100
30	21100	700
45	21400	600



Σχήμα 20. Μοριακό Βάρος και Ροπή κατά τη διάρκεια της αντίδρασης Προπολυμερούς στους 80°C.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω γράφημα, μετά τη χρονική στιγμή του Weissenberg Effect (~10min) δεν πραγματοποιείται ιδιαίτερη αύξηση του Μοριακού Βάρους μέχρι το τέλος της αντίδρασης του Προπολυμερούς λόγω ελλιπούς ανάμιξης των συστατικών.

Συμπεράσματα

Η παρούσα ερευνητική εργασία οδήγησε κυρίως σε συμπεράσματα για την επίδραση των λόγων HMDI:PEG & Oct:PEG, όπως και της ταχύτητας ανάδευσης, στη διεργασία της σύνθεσης HEUR. Παράλληλα αναπτύχθηκε και εφαρμόστηκε μέθοδος μέτρησης της Οκτανόλης η οποία κρίθηκε αξιόπιστο εργαλείο για την ποσοτικοποίησή της. Τα επιμέρους συμπεράσματα της πειραματικής μελέτης συνοψίζονται παρακάτω.

Η μελέτη απώλειας της Οκτανόλης λόγω πτητικότητας κατέδειξε ότι οι υψηλές θερμοκρασίες και μεγάλες ταχύτητες ανάδευσης οδηγούν σε αυξημένη απώλεια Οκτανόλης, το οποίο δύναται να αποτελέσει βασική παράμετρο για την κατάλληλη επιλογή συνθηκών αντίδρασης.

Τα αποτελέσματα της μελέτης γύρω από την αντίδραση του HMDI με την Οκτανόλη έδειξαν ότι τα ποσοστά κατανάλωσης της Οκτανόλης στην αντίδραση HMDI-Octanol είναι ίδια με τα αντίστοιχα ποσοστά κατανάλωσης στην σύνθεση του HEUR σε μικρούς χρόνους αντίδρασης (5 min). Το γεγονός αυτό αποδεικνύει το ταχύτερο σχηματισμό μικρών μορίων στη σύνθεση του HEUR.

Η αύξηση της αναλογίας HMDI:PEG οδήγησε σε αύξηση του παραγόμενου Μοριακού Βάρους μέχρι την αναλογία 1.5 όπου προσεγγίζεται η στοιχειομετρική αναλογία των δύο αντιδρώντων ενώ με περαιτέρω αύξηση της αναλογίας αυτής ο πολυμερισμός περιορίζεται. Η εξάρτηση αυτή του Μοριακού Βάρους από την αναλογία HMDI:PEG επιβεβαιώνει θεωρητικές προβλέψεις της βιβλιογραφίας αλλά και των εξισώσεων του σταδιακού πολυμερισμού, αλλά απαιτούνται περισσότερα πειράματα για την εύρεση της ακριβούς τιμής στην οποία επιτυγχάνεται το μέγιστο.

Επίσης, με την αύξηση της αναλογίας HMDI:PEG παράγεται προϊόν που δημιουργεί υδατικό διάλυμα υψηλότερου ιξώδους στο νευτωνικό πλατό. Για τις τιμές 0.5, 1.0 & 1.5 αυτό πιθανώς συμβαίνει λόγω αύξησης του Μοριακού Βάρους του πολυμερούς, ενώ για τις τιμές 2.0 & 3.0 που δοκιμάστηκαν το ιξώδες αυξάνεται πιθανότατα λόγω υψηλής συγκέντρωσης ουρίας που παράγεται από την αντίδραση των περισσευόμενων ισοκυανικών ομάδων με το νερό το υδατικού διαλύματος. Παρά την αύξηση του ιξώδους στο νευτωνικό πλατό παρατηρείται μείωση στο εύρος των ρυθμών διάτμησης στο οποίο το τελευταίο διατηρείται σταθερό.

Επιπλέον, διαπιστώθηκε πειραματικά πως η προσθήκη Οκτανόλης μειώνει το παραγόμενο μοριακό βάρος του HEUR συγκρινόμενο με το αντίστοιχο προπολυμερές του. Αυξάνοντας την αναλογία OCT:PEG από 0.5 σε 1.0 δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις στο τελικό Μοριακό Βάρος και τη συνολική ποσότητα Οκτανόλης που αντιδρά. Ωστόσο, για OCT:PEG ίσο με 2 προκλήθηκε μείωση του Μοριακού Βάρους λόγω της απενργοποίησης των ισοκυανικών ομάδων από την παρουσία μεγαλύτερης περισσειας Οκτανόλης.

Σχετικά με τη ρεολογική συμπεριφορά των υδατικών διαλυμάτων του HEUR, για OCT:PEG = 0.5 επιτυγχάνεται το υψηλότερο ιξώδες στο νευτωνικό πλατό ενώ για OCT:PEG = 1.0 & 2.0 χαμηλότερο. Επιπλέον, αποδεικνύεται πως το ιξώδες του νευτωνικού πλατό αυξάνεται όσο περισσότερη ελεύθερη οκτανόλη βρίσκεται στα υδατικά διαλύματα του HEUR και ταυτόχρονα μειώνεται ο ρυθμός διάτμησης στον οποίο ξεκινάει το thinning effect.

Η επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης του αντιδρώντος μίγματος είναι φανερή σε μικρούς χρόνους αντίδρασης αλλά δεν επιφέρει σημαντικές διαφοροποιήσεις στο τελικό Μοριακό Βάρος του HEUR. Επιπλέον, σημειώνεται ότι στα 300 και 750 rpm, προκαλείται διαχωρισμός και αποκόλληση του του αντιδρώντος μίγματος αλλά και παγίδευση φυσαλίδων αζώτου μέσα στο τήγμα.

Τέλος, προκύπτει πως το φαινόμενο Weissenberg (το οποίο ενισχύεται από την ανάπτυξη του ιξώδους του παραγόμενου πολυμερούς) αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για τη διαμόρφωση του εύρους του μοριακού βάρους του HEUR που είναι δυνατό να επιτευχθεί μέσω του σταδιακού πολυμερισμού χωρίς διαλύτη (~20000g/mol για το HEUR και ~21500g/mol για το προπολυμερές αν HMDI:PEG=1.5 & OCT:PEG=1.0).

Μελλοντική Έρευνα

Η παραπάνω μελέτη αποτελεί ένα μόνο μέρος της ερευνητικής δραστηριότητας γύρω από τη σύνθεση HEUR, αλλά σε ένα βαθμό ανοίγει δρόμο για περαιτέρω διερεύνηση παραμέτρων και χαρακτηριστικών του προς μελέτη συστήματος. Τα κυριότερα από αυτά περιγράφονται παρακάτω.

Η ανάπτυξη της μεθόδου ποσοτικοποίησης της ένωσης τερματισμού (end-capper) μπορεί να αποτελεί ένα βήμα για την πληρέστερη παρακολούθηση της αντίδρασης, αλλά σημαντικότερη παράμετρος παραμένει το ποσοστό των μακρομορίων που έχουν τερματιστεί με υδρόφοβο τμήμα (End-Capping Ratio, ECR). Ο προσδιορισμός του κρίνεται απαραίτητος και μπορεί να επιτευχθεί με χρήση Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR).

Επόμενο βήμα στη σύνθεση HEUR είναι η αντίδραση σε δύο στάδια (two step method) με λεπτομερή μελέτη της επίδρασης των συνθηκών αντίδρασης και στο προπολυμερές, και στόχο τον καθορισμό της κατάλληλης χρονικής στιγμής προσθήκης της Οκτανόλης στον αντιδραστήρα.

Η διερεύνηση της αναλογίας HMDI:PEG στην οποία επιτυγχάνεται η πραγματική στοιχειομετρική αναλογία και το μέγιστο MB, χρειάζεται περαιτέρω πειράματα με δοκιμές στο εύρος 1.0-2.0.

Τέλος, εναλλακτικά υδρόφοβα μόρια (αλκοόλες & αμίνες) αλλά και εναλλακτικά δισοκυάνια μπορούν να μελετηθούν και να γίνουν οι απαραίτητες συγκρίσεις. Όσον αφορά τη ρεολογία, αποτελεί πεδίο που επιδέχεται εκτενέστερη έρευνα, τόσο ως προς την καθαρή επίδραση του υδρόφοβου τμήματος στο ρεολογικό προφίλ του προϊόντος, όσο και του ποσοστού τερματισμού των μακρομορίων (End-Capping Ratio).

6. Βιβλιογραφία

- (1) Quienne, B.; Pinaud, J.; Robin, J.-J.; Caillol, S. From Architectures to Cutting-Edge Properties, the Blooming World of Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethanes (HEURs). **2020**. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c01353>.
- (2) Koleske, J. V. Paint and Coating Testing Manual.
- (3) Sharmin, E.; Zafar, F. Polyurethane: An Introduction. **2012**. <https://doi.org/10.5772/51663>.
- (4) Sonnenschein, M. F. *Polyurethanes Science, Technology, Markets, and Trends*; 2015.
- (5) Barmar, M.; Kaffashi, B.; Barikani, M. Investigating the Uni-HEUR Thickener Performance Considering Hydrophilic Segment Length. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2010**, *364* (1–3), 105–108. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2010.05.002>.
- (6) Alami, E.; Almgren, M.; Brown, W.; Franç, J. Aggregation of Hydrophobically End-Capped Poly(Ethylene Oxide) in Aqueous Solutions. Fluorescence and Light-Scattering Studies. **1996**.
- (7) Wang, Y.; Winnik, M. A. Onset of Aggregation for Water-Soluble Polymeric Associative Thickeners: A Fluorescence Study. *ACS J. Surfaces Colloids* **1990**, *6* (9).
- (8) Semenov, A. N.; Joanny, J.-F.; Khokhlov, A. R. *Associating Polymers: Equilibrium and Linear Viscoelasticity*; 1995; Vol. 28.
- (9) Tripathi, A.; Tam, K. C.; McKinley, G. H. Rheology and Dynamics of Associative Polymers in Shear and Extension: Theory and Experiments. *Macromolecules* **2006**, *39* (5), 1981–1999. <https://doi.org/10.1021/MA051614X>.
- (10) Suzuki, S.; Uneyama, T.; Inoue, T.; Watanabe, H. Rheology of Aqueous Solution of Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane (HEUR) with Fluorescent Probes at Chain Ends: Thinning Mechanism. *Nihon Reoroji Gakkaishi* **2012**, *40* (1), 31–36. <https://doi.org/10.1678/RHEOLOGY.40.31>.
- (11) Ma, S. X.; Cooper, S. L. Shear Thickening in Aqueous Solutions of Hydrocarbon

- End-Capped Poly(Ethylene Oxide). **2001**. <https://doi.org/10.1021/ma001772i>.
- (12) Barmar, M. Study of the Effect of PEG Length in Uni-HEUR Thickener Behavior. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *111* (4), 1751–1754. <https://doi.org/10.1002/APP.29192>.
- (13) Lundberg, D. J.; Glass, J. E.; Eley, R. R. Viscoelastic Behavior among HEUR Thickeners. *Cit. J. Rheol.* **1991**, *35*, 1255. <https://doi.org/10.1122/1.550174>.
- (14) May, R.; Kaczmariski, J. P.; Glass, J. E. Influence of Molecular Weight Distributions on HEUR Aqueous Solution Rheology. *Macromolecules* **1996**, *29* (13), 4745–4753. <https://doi.org/10.1021/ma9507655>.
- (15) 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. <https://doi.org/10.1007/s00396-003-0968-0>.
- (16) Kim, M.; Choi, Y. W.; Sim, J. H.; 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. <https://doi.org/10.1021/JP0492725>.
- (17) Kaczmariski, J. P.; Glass, J. E. Synthesis and Characterization of Step Growth Hydrophobically-Modified Ethoxylated Urethane Associative Thickeners. *Langmuir* **1994**, *10* (9), 3035–3042. <https://doi.org/10.1021/LA00021A029>.
- (18) Elliott, P. T.; Xing, L. L.; Wetzel, W. H.; Glass, J. E. Influence of Terminal Hydrophobe Branching on the Aqueous Solution Behavior of Model Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane Associative Thickeners. *Macromolecules* **2003**, *36* (22), 8449–8460. <https://doi.org/10.1021/MA020166F>.
- (19) Barmar, M.; Kaffashi, B.; Barikani, M. Investigating the Effect of Hydrophobic Structural Parameters on the Thickening Properties of HEUR Associative Copolymers. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41* (3), 619–626. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.10.007>.
- (20) Lundberg, D. J.; Brown, R. G.; Glass, J. E.; Eley, R. R. Synthesis, Characterization, and Solution Rheology of Model Hydrophobically-Modified, Water-Soluble Ethoxylated Urethanes. *Langmuir* **1994**, *10* (9), 3027–3034. <https://doi.org/10.1021/LA00021A028>.

- (21) Dai, S.; Tam, K. C.; Jenkins, R. D. Binding Characteristics of Hydrophobic Ethoxylated Urethane (HEUR) and an Anionic Surfactant: Microcalorimetry and Laser Light Scattering Studies. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (42), 10189–10196. <https://doi.org/10.1021/JP010672R>.
- (22) Chang, X.; Du, Z.; Hu, F.; Cheng, Z.; Ren, B.; Fu, S.; Tong, Z. Ferrocene-Functionalized Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane: Redox-Responsive Controlled Self-Assembly and Rheological Behavior in Aqueous Solution. *Langmuir* **2016**, *32* (46), 12137–12145. <https://doi.org/10.1021/ACS.LANGMUIR.6B03508>.
- (23) Du, Z.; Ren, B.; Chang, X.; Dong, R.; Tong, Z. An End-Bifunctionalized Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane Model Polymer: Multiple Stimuli-Responsive Aggregation and Rheology in Aqueous Solution. *Macromolecules* **2017**, *50* (4), 1688–1699. <https://doi.org/10.1021/ACS.MACROMOL.6B02301>.
- (24) Du, Z.; Yan, X.; Dong, R.; Ke, K.; Ren, B.; Tong, Z. Unusual Transient Network and Rheology of a Photoresponsive Telechelic Associative Model Polymer in Aqueous Solution Induced by Dimerization of Coumarin End Groups. *Macromolecules* **2018**, *51* (4), 1518–1528. <https://doi.org/10.1021/ACS.MACROMOL.7B01514>.
- (25) Tavar, E.; Turk, E.; Kreft, S. Simple Modification of Karl-Fischer Titration Method for Determination of Water Content in Colored Samples. *J. Anal. Methods Chem.* **2012**, *1* (1). <https://doi.org/10.1155/2012/379724>.
- (26) Metrohm. KF Coulometer Manual.
- (27) Yusa, S. Polymer Characterization. *Polym. Sci. Nanotechnol.* **2020**, No. Chapter 6, 105–124. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816806-6.00006-6>.
- (28) Dragostin, O.; Profire, L. Molecular Weight of Polymers Used in Biomedical Applications. *Charact. Polym. Biomater.* **2017**, 101–121. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100737-2.00005-4>.
- (29) Agilent Technologies Inc. Step-by-Step Method Development for GPC / SEC Technical Overview.
- (30) Bergmann, A. J.; Points, G. L.; Scott, R. P.; Wilson, G.; Anderson, K. A. Development of Quantitative Screen for 1550 Chemicals with GC-MS.

<https://doi.org/10.1007/s00216-018-0997-7>.

- (31) Turner, D. Gas Chromatography – How a Gas Chromatography Machine Works, How To Read a Chromatograph and GCxGC | Technology Networks. *Anthias Consult.* **2021**.
- (32) Cardama, A. L.; Sendón, R.; Bustos, J.; Santillana, M. I.; Losada, P. P.; de Quirós, A. R. B. GC-MS Screening for the Identification of Potential Migrants Present in Polymeric Coatings of Food Cans. *Polymers (Basel)*. **2019**, *11* (12).
<https://doi.org/10.3390/POLYM11122086>.
- (33) Scheuing, D. R. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Colloid and Interface Science An Overview*; 1991.
- (34) Rabasco, J. J.; Saucy, D.; Conley, T. L.; Fasano, D. Rheology Modifier Technology Next-Generation. *CoatingsTech* **2014**, *11* (3), 58–66.
- (35) Structures, F. S.; Safety, C.; Formula, M.; Weight, M. 1-Octanol | C₈H₁₈O - PubChem. <https://doi.org/10.5517/cc8vc0g>.
- (36) Macleod, S. K. Using Karl Fischer Titrations - Moisture Determination.
- (37) Szycher, M. *Szycher's Handbook of Polyurethanes*; 2012.
- (38) Odian, G. *Principles of Polymerization*; John Wiley & Sons, Inc. pg.44-51, 2004.
<https://doi.org/10.1002/047147875X>.
- (39) D'ilario, L.; Martinelli, A.; Piozzi, A.; Volponi, V. Mark-Houwink-Sakurada Constants for Carboxylated Segmented Polyurethane. **2007**.
<https://doi.org/10.1081/MB-120004356>.
- (40) Winters, J.; Bolia, R.; Dehaen, W.; Binnemans, K. Synthesis of Polyaramids in γ -Valerolactone-Based Organic Electrolyte Solutions. *Green Chem.* **2021**, *23* (3), 1228–1239. <https://doi.org/10.1039/D0GC03470C>.
- (41) Dealy, J. M.; Vu, T. K. P. The Weissenberg Effect in Molten Polymers. *J. Nonnewton. Fluid Mech.* **1977**, *3* (2), 127–140. [https://doi.org/10.1016/0377-0257\(77\)80045-1](https://doi.org/10.1016/0377-0257(77)80045-1).
- (42) Sprakel, J.; Spruijt, E.; Stuart, M. A. C.; Besseling, N. A. M.; Lettinga, M. P.; Van Der Gucht, J. Shear Banding and Rheochaos in Associative Polymer Networks. **2008**. <https://doi.org/10.1039/b803085e>.

- (43) Hemrajani, R. R.; Tatterson, G. B. Mechanically Stirred Vessels. *Handb. Ind. Mix.* **2004**, 345–390. <https://doi.org/10.1002/0471451452.CH6>.

Υπεύθυνη Δήλωση Συγγραφέα:

Δηλώνω ρητά ότι, σύμφωνα με το άρθρο 8 του Ν. 1599/1986 και τα άρθρα 2,4,6 παρ. 3 του Ν. 1256/1982, η παρούσα εργασία αποτελεί αποκλειστικά προϊόν προσωπικής εργασίας και δεν προσβάλλει κάθε μορφής πνευματικά δικαιώματα τρίτων και δεν είναι προϊόν μερικής ή ολικής αντιγραφής, οι πηγές δε που χρησιμοποιήθηκαν περιορίζονται στις βιβλιογραφικές αναφορές και μόνον.