



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ
ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

**Μελέτη της επίδρασης της
μικροκυματικής ακτινοβολίας στην
ανάπτυξη του μοριακού βάρους του
HEUR και των αντίστοιχων
προπολυμερών του**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Όνοματεπώνυμο: Χρυσοβαλάντης Τσερπές

Επιβλέπων: Στεφανίδης Γεώργιος, Αναπληρωτής καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2021

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στη σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου από τον Φεβρουάριο του 2021 έως τον Φεβρουάριο του 2022. Το πειραματικό μέρος εκτελέστηκε στο Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών (ΤΧΔ) του τομέα ΙΙ της σχολής. Η ανάθεση και η επίβλεψη της εργασίας αυτής έγινε από τον κύριο Γεώργιο Στεφανίδη, Αναπληρωτή Καθηγητή της σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ.

Η διεξαγωγή της παρούσας εργασίας δεν θα ήταν εφικτή χωρίς τη συμβολή κάποιων ανθρώπων τους οποίους θα ήθελα να ευχαριστήσω. Αρχικά, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στον κύριο Γεώργιο Στεφανίδη, που ήταν και ο επιβλέπων μου σε αυτήν την εργασία, για την ευκαιρία που μου έδωσε να συνεργαστώ μαζί του. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω για τη βοήθεια της την υποψήφια διδάκτορα Τζώρτζη Ιωάννα και για την συνολική καθοδήγηση που μου παρείχε από την αρχή έως το τέλος της διπλωματικής μου εργασίας. Ομοίως, θα ήθελα να ευχαριστήσω την διδάκτορα Κατερίνα Ζέρβα και τον υποψήφιο διδάκτορα Ιωάννη Παπαϊωάννου οι οποίοι με κατατόπισαν πλήρως σε οτιδήποτε χρειάστηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους συναδέλφους φοιτητές που μοιραστήκαμε από κοινού αυτό το χρονικό διάστημα το χώρο του εργαστηρίου καθώς και την αντίστοιχη οργανολογία, με τους οποίους υπήρξε μια καλή οργάνωση και συνεργασία έτσι ώστε να μπορέσουμε όλοι να διεκπεραιώσουμε με επιτυχία το πειραματικό μέρος της διπλωματικής που μας είχε ανατεθεί. Τέλος, ευχαριστώ θερμά την οικογένεια μου, την κοπέλα μου και τους κοντινούς μου φίλους για την υποστήριξη και την συμπαράσταση τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Περίληψη

Οι τροποποιημένες υδρόφοβες αιθοξυλιωμένες ουρεθάνες (HEUR) αποτελούν μια κατηγορία ουρεθανών που αξιοποιείται ως πρόσθετο σε υδατοδιαλυτά μείγματα για την τροποποίηση της ρεολογικής τους συμπεριφοράς. Η εκτεταμένη χρήση τους, ειδικά στη βιομηχανία χρωμάτων και επικαλύψεων, έχει δημιουργήσει την ανάγκη για παραγωγή πολυμερών HEUR με τις κατάλληλες ρεολογικές ιδιότητες, χωρίς τη χρήση διαλυτών, λόγω οικονομικών και περιβαλλοντικών περιορισμών. Επίσης, πέρα από την αναγκαιότητα απομάκρυνσης των διαλυτών στις χημικές συνθέσεις, ο σχεδιασμός διεργασιών με στόχο την ενεργειακή αποδοτικότητα είναι βασικής σημασίας τόσο για τους ερευνητές χημικής σύνθεσης αλλά και την βιομηχανία. Από την άποψη του συνολικού ενεργειακού ισοζυγίου της αντίδρασης η θέρμανση υπό συνθήκες μικροκυματικής ακτινοβολίας μπορεί να επιφέρει σημαντικές μειώσεις στο συνολικό χρόνο μιας διεργασίας.

Κρίνεται, λοιπόν, απαραίτητη η μελέτη της επίδρασης της μικροκυματικής ακτινοβολίας τόσο στο συνολικό χρόνο της διεργασίας σύνθεσης του HEUR αλλά και στον πολυμερισμό. Στη συγκεκριμένη ανάλυση, το πολυμερές HEUR παράγεται από πολυαιθυλενογλυκόλη μοριακού βάρους 8000 g/mol (PEG8000) και το 4,4-δικυκλοεξυλομεθανικό δισοκυάνιο (HMDI), παρουσία καταλύτη καρβοξυλικού άλατος βισμούθιου και με χρήση 1-οκτανόλης που αντιδρά με τα άκρα των πολυμερικών αλυσίδων και αποδίδει στο πολυμερές τις κατάλληλες ρεολογικές ιδιότητες. Η έκταση του πολυμερισμού χαρακτηρίζεται μέσω του μέσου μοριακού βάρους που υπολογίζεται από την υγρή χρωματογραφία διέλευσης μέσω πηκτής (GPC) ενώ τα είδη των δεσμών χαρακτηρίζονται από το φάσμα υπερύθρου (FTIR).

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

Στην περίπτωση σύνθεσης του HEUR σε εργαστηριακή κλίμακα, παρατηρήθηκε ότι η μέθοδος θέρμανσης με μικροκύματα οδήγησε σε μείωση του χρόνου της διεργασίας κατά 95% όταν η κλίμακα είναι 50g ενώ 88% όταν είναι 500g.

Η μέτρηση του μοριακού βάρους με την *in situ* μέθοδο δειγματοληψίας αποδείχθηκε η πιο ακριβής όπως εξακριβώθηκε και με την προσθήκη περισσειας μεθανόλης.

Αναφορικά με την επίδραση της μικροκυματικής ακτινοβολίας στον πολυμερισμό του HEUR διαπιστώθηκε πως τόσο για τους 80 °C όσο και τους 110 °C στα 45 λεπτά αντίδρασης το μοριακό βάρος του HEUR που συντέθηκε με συμβατικές μεθόδους θέρμανσης ήταν κατά 10% μεγαλύτερο σε σχέση με την αντίστοιχη σύνθεση που έγινε με μικροκύματα.

Αντίστοιχα, για τις συνθέσεις του προπολυμερούς στους 80oC και 110oC με τις δύο μεθόδους θέρμανσης, αποδείχθηκε ότι το μοριακό βάρος του προπολυμερούς που συντέθηκε με συμβατικές μεθόδους θέρμανσης και στις δύο θερμοκρασίες ήταν κατά 25% μεγαλύτερο σε σχέση με τις αντίστοιχες συνθέσεις στα μικροκύματα.

Αυτές οι ποσοστιαίες διαφορές στο μοριακό βάρος των HEUR και των προπολυμερών με τη χρήση των δύο μεθόδων θέρμανσης υποδεικνύουν πιθανότατα την ύπαρξη ενός μη θερμικού φαινομένου που προκύπτει από την ιδιαίτερη αλληλεπίδραση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου με το αντιδρών μείγμα. Πιθανότατα το φαινόμενο αυτό να συνδέεται με το ότι τα μικροκύματα ευνοούν την παράπλευρη αντίδραση του διισοκυανίου με την περιεχόμενη υγρασία της PEG μειώνοντας έτσι το μοριακό βάρος του τελικού προϊόντος.

Λέξεις κλειδιά

HEUR, μικροκύματα, μη θερμικά φαινόμενα, προπολυμερές, πολυουρεθάνη

Abstract

Hydrophobically modified ethoxylated urethanes (HEURs) are a class of urethanes used as additives in water-soluble mixtures to modify their rheological behavior. Their widespread use, especially in the paint and coating industry, has created the need to produce HEUR polymers with the appropriate rheological properties, without the use of solvents, due to economic and environmental constraints. In addition to the need to remove solvents in chemical reactions, the design of energy efficient processes is crucial for both researchers and industry. From the point of view of the total energy balance of the reactions, heating under microwave radiation conditions can lead to significant reductions in the total process time. It is therefore necessary to study the effect of microwave radiation both on the total process time of the HEUR synthesis and on the polymerization itself.

In this thesis, the HEUR polymer is produced from polyethylene glycol with a molecular weight of 8000g/mol (PEG8000) and 4,4-dicyclohexylmethane diisocyanate (HMDI), in the presence of bismuth carboxylate catalyst using 1-octanol as a chain stopper. The extent of polymerization is characterized by the average molecular weight calculated by gel-based liquid chromatography (GPC) while the bond types are characterized by the infrared spectrum (FTIR).

The methods used to produce the HEUR and the prepolymer are conventional heating and microwaves. Due to the different way of heat transfer, a study was performed to analyze the required duration for the completion of each stage of the process with both methods.

In the case of laboratory-scale HEUR synthesis, it was observed that the microwave heating method resulted in a 95% reduction in total process time when the scale is 50g and 88% when it is 500g.

The measurement of the molecular weight by the in situ sampling method proved to be the most accurate as verified by the addition of excess methanol.

Regarding the effect of microwave radiation on the polymerization of HEUR, it was found that for both 80°C and 110°C and 45 minutes reaction time the molecular weight of HEUR synthesized by conventional heating methods was 10% higher than the corresponding synthesis made with microwaves.

Respectively, for the compositions of the prepolymer at 80°C and 110°C with the two heating methods, it was found that the molecular weight of the prepolymer synthesized by conventional heating methods at both temperatures was 25% higher than the corresponding compositions in the microwave oven.

These percentage differences in the molecular weight of HEUR and prepolymers using the two heating methods most likely indicate the existence of a non-thermal effect resulting from the particular interaction of the electromagnetic field with the reactive mixture. This phenomenon is probably related to the fact that microwaves

favor the side reaction of diisocyanate with the moisture content of PEG, thus reducing the molecular weight of the final product.

Key words

HEUR, microwaves, non-thermal effect, prepolymer, polyurethane

Περιεχόμενα

Πρόλογος	i
Περίληψη	ii
Λέξεις κλειδιά	iii
Abstract	iv
Key words	v
Ευρετήριο εικόνων	viii
Ευρετήριο πινάκων	viii
Ευρετήριο διαγραμμάτων	ix
1. Τροποποιημένες Υδροφοβες Αιθοξυλιωμένες Ουρεθάνες (HEUR)	11
1.1. Εισαγωγή	11
1.2. Χημεία Τροποποιημένων Υδροφοβων Αιθοξυλιωμένων Ουρεθανών (HEUR)	14
1.2.1. Πολυόλες	14
1.2.2. Ισοκυάνιο	16
1.2.3. Καταλύτης	17
1.2.4. Επιμηκυντές Αλυσίδας	18
1.2.5. Ενώσεις Τερματισμού (End-cappers)	19
1.3. Χημική σύνθεση Τροποποιημένων Υδροφοβων Αιθοξυλιωμένων Ουρεθανών (HEUR)	20
1.3.1. Χημική αντίδραση πολυμερισμού πολυουρεθανών	20
1.3.2. Παράπλευρες Αντιδράσεις	21
1.3.3. Τεχνικές πολυμερισμού ενός σταδίου και προπολυμερούς	25
2. Μικροκύματα	26
2.1. Εισαγωγή	26
2.2. Γενικά για τα μικροκύματα	26
2.3. Τρόποι θέρμανσης με την χρήση μικροκυμάτων	28
2.4. Θερμικά και μη θερμικά φαινόμενα	29
3. Πειραματική διαδικασία σύνθεσης πολυουρεθανών	32
3.1. Πρώτες Ύλες	32
3.2. Πειραματική Διάταξη	33
3.2.1. Συμβατικοί Τρόποι Θέρμανσης	33
3.2.2. Θέρμανση με την χρήση μικροκυμάτων	34
3.3. Πειραματική διαδικασία	35
3.3.1. Προκατεργασία Πρώτων Υλών	35
3.3.2. Αντίδραση Πρώτων Υλών	37
3.4. Πειραματικές Συνθήκες	39

3.5.	Χαρακτηρισμός προϊόντος και πρώτων υλών.....	40
3.5.1.	Υγρή χρωματογραφία διέλευσης μέσω πηκτής (GPC).....	40
3.5.2.	Karl Fisher	41
3.5.3.	Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier	42
4.	Ανάλυση Αποτελεσμάτων	45
4.1.	Συνολικός χρόνος διεργασίας με τις δύο μεθόδους θέρμανσης.....	45
4.1.1.	Συνολικός χρόνος διεργασίας με τις δύο μεθόδους θέρμανσης σε μικρή κλίμακα.....	46
4.1.2.	Συνολικός χρόνος διεργασίας με τις δύο μεθόδους θέρμανσης σε μεγάλη κλίμακα.....	49
4.2.	Διαδικασία Δειγματοληψίας.....	52
4.3.	Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης.....	56
4.3.1.	Επίδραση θερμοκρασίας στην σύνθεση προπολυμερούς με συμβατικές μεθόδους θέρμανσης και μικροκύματα	57
4.3.2.	Επίδραση θερμοκρασίας στην σύνθεση HEUR με συμβατικές μεθόδους θέρμανσης και μικροκύματα	64
4.4.	Σύνθεση σε μεταβαλλόμενα θερμοκρασιακά προφίλ με την χρήση των μικροκυμάτων	68
4.5.	Επίδραση της υγρασίας στην σύνθεση προπολυμερούς με τις δύο μεθόδους θέρμανσης.....	71
4.6.	Σύγκριση των προϊόντων HEUR και προπολυμερές	73
5.	Συμπεράσματα	77
6.	Βιβλιογραφία	79

Ευρετήριο εικόνων

Εικόνα 1: Χημική δομή μιας Υδροφόβα Τροποποιημένης Αιθοξυλιωμένης Ουρεθάνης	12
Εικόνα 2: Σχηματικό διάγραμμα απεικόνισης της δομής των HEUR σε υδατικό διάλυμα διαφορετικών συγκεντρώσεων. ⁷	13
Εικόνα 3: Η δομή των βρόγχων και των γεφυρών που σχηματίζονται μεταξύ των σωματιδίων κατά τη διάλυση του HEUR στο νερό. ⁸	13
Εικόνα 4: Ενδεικτικά παραδείγματα δομών πολυόλης ¹²	15
Εικόνα 5: Δομική μονάδα πολυαιθυλενογλυκόλης.....	16
Εικόνα 6: Τυπική χημική δομή ισοκυανίου. ¹²	16
Εικόνα 7: Χημική δομή HMDI. ¹⁵	17
Εικόνα 8: Μηχανισμός κατάλυσης για ενώσεις βισμούθιου. ¹²	18
Εικόνα 9: Μερικά παραδείγματα επιμηκυντών αλυσίδας. ¹³	19
Εικόνα 10: Χημική δομή της οκτανόλης	19
Εικόνα 11: Χημική δομή ουρεθανικού δεσμού. ¹³	20
Εικόνα 12: Αντίδραση σχηματισμού ουρεθανών. ¹³	20
Εικόνα 13: Αντίδραση ισοκυανίου με αμίνη ¹³	21
Εικόνα 14: Αντίδραση ισοκυανίου με ουρία ¹³	21
Εικόνα 15: Αντίδραση ισοκυανίου με νερό. ¹³	22
Εικόνα 16: Αντίδραση ισοκυανίου με καρβοξυλικό οξύ. ¹³	22
Εικόνα 17: Αντίδραση ισοκυανίου με αμίδια προς σχηματισμό ακυλουρίας ¹³	22
Εικόνα 18: Αντίδραση ισοκυανίου με το δραστικό υδρογόνο του ουρεθανικού δεσμού. ¹³ .	23
Εικόνα 19: Συνοπτική παρουσίαση αντιδράσεων ισοκυανίου. ¹³	24
Εικόνα 20: Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα	27
Εικόνα 21: Ηλεκτρομαγνητικό πεδίο	27
Εικόνα 22: Μηχανισμοί θέρμανσης διπολική περιστροφή και ιονική αγωγιμότητα	29
Εικόνα 23: Πειραματική διάταξη με συμβατικούς τρόπους θέρμανσης	34
Εικόνα 24: Εξοπλισμός της σύνθεσης πολυουρεθανών με την χρήση μικροκυμάτων. Κόκκινο βελος: αντλία κενού, Πράσινο βέλος: φούρνος μικροκυμάτων Milestone, Κίτρινο βέλος: Αντιδραστήρας τοποθετημένος εντός του φούρνου.	35
Εικόνα 25: Οργανολογία FTIR μαζί με ηλεκτρονικό υπολογιστή	44
Εικόνα 26: Οργανολογία του FTIR	44
Εικόνα 27: Φάσματα προπολυμερών από IRR	63

Ευρετήριο πινάκων

Πίνακας 1: Πρώτες Ύλες που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία.....	32
Πίνακας 2: Συνθήκες διεξαγωγής πειραμάτων.	40
Πίνακας 3: Χρόνοι διεργασίας της σύνθεσης των προϊόντων σε συμβατικές μεθόδους θέρμανσης και στην χρήση μικροκυμάτων.....	46
Πίνακας 4: Πειραματικές συνθήκες για τα περάματα υπολογισμού του συνολικού χρόνου διεργασίας για 50 gr PEG.	46
Πίνακας 5: Αποτελέσματα συνολικού χρόνου διεργασίας για τις δύο μεθόδους θέρμανσης με 50gr PEG.	47

Πίνακας 6 : Πειραματικές συνθήκες για τα περάματα υπολογισμού του συνολικού χρόνου διεργασίας για 500 gr PEG.	49
Πίνακας 7: Αποτελέσματα συνολικού χρόνου διεργασίας για τις δύο μεθόδους θέρμανσης με 500gr PEG.	50
Πίνακας 8: Μεταβολή συνολικού χρόνου διεργασίας για διαφορετική κλίμακα PEG υπό την επίδραση σταθερής ισχύος.	52
Πίνακας 9: Πειραματικές συνθήκες για τους δύο διαφορετικούς χρόνους δειγματοληψίας	52
Πίνακας 10: Αποτελέσματα του μέσου μοριακού βάρους του πολυμερούς ως προς τον τρόπο δειγματοληψίας για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης.	53
Πίνακας 11: Συνθήκες για τα πειράματα με τα δύο είδη της in situ δειγματοληψίας για διάφορες τιμές υγρασίας.	54
Πίνακας 12: Συνθήκες για τα πειράματα με τα δύο είδη της in situ δειγματοληψίας για διάφορες τιμές ταχύτητας ανάδευσης.	55
Πίνακας 13: Συνθήκες διεξαγωγής Πειραμάτων σύνθεσης HEUR και προπολυμερούς με συμβατικούς μεθόδους θέρμανσης και με χρήση μικροκυμάτων.	57
Πίνακας 14: Αποτελέσματα μοριακών βαρών για την σύνθεση προπολυμερούς και με τις δύο μεθόδους θέρμανσης για διάφορες θερμοκρασίες.	57
Πίνακας 15: Αποτελέσματα μοριακών βαρών για την σύνθεση HEUR και με τις δύο μεθόδους θέρμανσης για διάφορες θερμοκρασίες.	64
Πίνακας 16: Συνθήκες πειραμάτων για την σύνθεσης HEUR μεταβαλλόμενων θερμοκρασιακών προφίλ με την χρήση μικροκυμάτων.	69
Πίνακας 17: Συνθήκες πειραμάτων για την σύνθεση προπολυμερούς μεταβαλλόμενων θερμοκρασιακών προφίλ με την χρήση μικροκυμάτων.	69
Πίνακας 18: Πειραματικές Συνθήκες για την σύνθεση HEUR με σκοπό την μελέτη της επίδρασης της υγρασίας.	72

Ευρετήριο διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Καταγραφή θερμοκρασίας για τις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης για 50 gr PEG.	48
Διάγραμμα 2: Καταγραφή θερμοκρασίας για το συνολικό χρόνο διεργασίας με την χρήση μικροκυμάτων για 50 gr peg.	48
Διάγραμμα 3: Καταγραφή θερμοκρασίας για τις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης για 500gr PEG.	50
Διάγραμμα 4: Καταγραφή θερμοκρασίας για το συνολικό χρόνο διεργασίας με την χρήση μικροκυμάτων για 500 gr peg.	51
Διάγραμμα 5 : Γραφική απεικόνιση του μέσου μοριακού βάρους του προϊόντος όπως μετρήθηκαν για in situ και solid method διαδικασίες δειγματοληψίας για χρόνος αντίδρασης 3min.	53
Διάγραμμα 6 : Γραφική απεικόνιση του μέσου μοριακού βάρους του προϊόντος όπως μετρήθηκαν για in situ και solid method διαδικασίες δειγματοληψίας για χρόνος αντίδρασης 15min.	54
Διάγραμμα 7: Αποτελέσματα των μοριακών για τις δύο μεθόδους δειγματοληψίας (in situ δειγματοληψία σε χλωροφόρμιο-in situ δειγματοληψία σε χλωροφόρμιο με προσθήκη άνυδρης μεθανόλης). Παραδείγματα 1-5: δείγματα όπως προέκυψαν από την μελέτη	

υγρασίας. Παράδειγμα 6-10: δείγματα όπως προέκυψαν από την μελέτη σε διαφορετικές στροφές ανάδευσης.....	55
Διάγραμμα 8: Διάγραμμα μοριακού βάρους προπολυμερούς σε συνάρτηση με τον χρόνο για διάφορες θερμοκρασίες με συμβατικές μεθόδους θέρμανσης.....	58
Διάγραμμα 9: Διάγραμμα μοριακού βάρους προπολυμερούς σε συνάρτηση με τον χρόνο για διάφορες θερμοκρασίες με μικροκύματα.....	59
Διάγραμμα 10: Μοριακό βάρος σε συνάρτηση με τον χρόνο για T=80 τις δύο μεθόδους θέρμανσης.....	60
Διάγραμμα 11: Μοριακό βάρος σε συνάρτηση με τον χρόνο για T=110 με τις δύο μεθόδους θέρμανσης.....	61
Διάγραμμα 12: Ποσοστιαία μεταβολή της τιμής του μοριακού βάρους του προπολυμερούς για T=80 °C και για T=110 °C με τις δύο μεθόδους θέρμανσης.....	62
Διάγραμμα 13: Διάγραμμα μοριακού βάρους HEUR σε συνάρτηση με τον χρόνο για διάφορες θερμοκρασίες με συμβατικές μεθόδους θέρμανσης.....	65
Διάγραμμα 14: Διάγραμμα μοριακού βάρους HEUR σε συνάρτηση με τον χρόνο για διάφορες θερμοκρασίες με μικροκύματα.....	65
Διάγραμμα 15: Μοριακό βάρος σε συνάρτηση με τον χρόνο για T=80 °C με τις δύο μεθόδους θέρμανσης.....	66
Διάγραμμα 16: Μοριακό βάρος σε συνάρτηση με τον χρόνο για T=100 °C για τις δύο μεθόδους θέρμανσης.....	67
Διάγραμμα 17 : Ποσοστιαία μεταβολή της τιμής του μοριακού βάρους του HEUR για T=80 °C και για T=110 °C με τις δύο μεθόδους θέρμανσης.....	68
Διάγραμμα 18: Μεταβαλλόμενα θερμοκρασιακά προφίλ για την σύνθεση του HEUR.....	70
Διάγραμμα 19: Μεταβαλλόμενα θερμοκρασιακά προφίλ για την σύνθεση του προπολυμερούς.....	70
Διάγραμμα 20: Διάγραμμα του μοριακού βάρους σύνθεσης του προπολυμερούς για διάφορες υγρασίες και με τους δύο τρόπους θέρμανσης.....	72
Διάγραμμα 21: Γραφική απεικόνιση των μοριακών βαρών για το προπολυμερές και το HEUR όπως προέκυψαν με την χρήση συμβατικής μεθόδου θέρμανσης.....	73
Διάγραμμα 22: Γραφική απεικόνιση των μοριακών βαρών για το προπολυμερές και το HEUR όπως προέκυψαν με την χρήση μικροκυμάτων.....	74
Διάγραμμα 23: Ποσοστιαία μεταβολή της τιμής του μοριακού βάρους του προπολυμερούς για T=80 °C και για T=110 °C με τις δύο μεθόδους θέρμανσης.....	75
Διάγραμμα 24: Ποσοστιαία μεταβολή της τιμής του μοριακού βάρους του HEUR για T=80 °C και για T=110 °C με τις δύο μεθόδους θέρμανσης.....	75

1. Τροποποιημένες Υδρόφοβες Αιθοξυλιωμένες Ουρεθάνες (HEUR)

Στις επόμενες ενότητες ακολουθεί η θεωρητική ανάλυση των τροποποιημένων υδρόφοβων αιθοξυλιωμένων ουρεθάνων που χρησιμοποιούνται ευρέως σε επιστρώσεις και βαφές.

1.1. Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει μεγάλη ανάπτυξη στον τομέα των επικαλύψεων και των οργανικών βαφών. Οι χημικές αυτές ουσίες εξασφαλίζουν την επιθυμητή εμφάνιση, δίνοντας το κατάλληλο χρώμα και λάμψη, ενώ παράλληλα βοηθούν στην προστασία από φαινόμενα διάβρωσης, υγρασία, ακτινοβολία, βιολογική αλλοίωση και χημική/μηχανική καταπόνηση. Υπάρχουν δυο κατηγορίες επικαλύψεων και βαφών και αφορούν τις βαφές που περιέχουν το νερό ως διαλύτη (waterborne paints) και τις βαφές που περιέχουν άλλους διαλύτες πέρα από το νερό (solvent-borne paints). Λόγω των περιβαλλοντικών περιορισμών υπάρχει τάση μείωσης των βαφών που δεν χρησιμοποιούν το νερό ως διαλύτη.¹

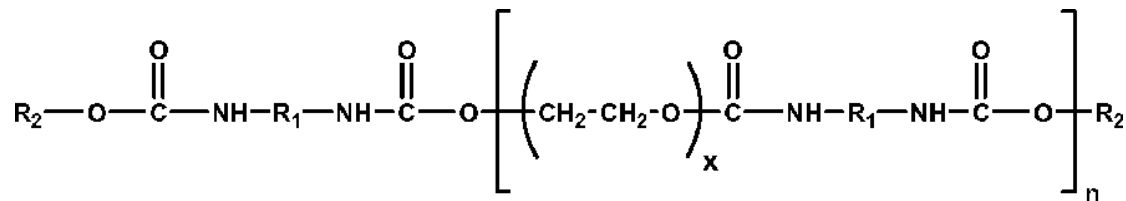
Γενικότερα, οι ρεολογικές ιδιότητες των επικαλύψεων κατά την αποθήκευση, τη διαχείριση και την εφαρμογή τους είναι υψηλής σημασίας με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται ευρέως πηκτικά πρόσθετα καθώς και πρόσθετα που τροποποιούν τις ρεολογικές ιδιότητες των συστημάτων επικάλυψης (Thickeners and Rheology Modifiers, TRM). Οι ενώσεις αυτές μπορεί να χρησιμοποιούνται σε αμελητέες ποσότητες, ώστε να ικανοποιείται το απαιτούμενο ρεολογικό προφίλ του προϊόντος και στην ουσία αποτελούν χημικά συστατικά που αυξάνουν την αντίσταση του ρευστού, δηλαδή το ιξώδες του. Οι εφαρμογές των χρωμάτων και επικαλύψεων απαιτούν μια ιδιαίτερη ρεολογική συμπεριφορά, όπου τα προϊόντα εμφανίζουν το φαινόμενο shear thinning, όπου προκαλείται μείωση του ιξώδους για υψηλούς ρυθμούς διάτμησης, ενώ σε μέσους και χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης το ρευστό εμφανίζει συμπεριφορά νευτωνικού υγρού (το ιξώδες του παραμένει σταθερό και ανεξάρτητο του ρυθμού διάτμησης). Η χρήση πηκτικών προσθέτων προκαλεί επίσης γενική αύξηση του ιξώδους ανεξαρτήτως του ρυθμού διάτμησης. Σημειώνεται πως είναι δυνατόν να προστεθούν και αντίστοιχα πρόσθετα σε υλικά που χρησιμοποιούνται σε διεργασίες έκχυσης, άντλησης, ανάδευσης και ανάμειξης².

Τα πρόσθετα TRM διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες:

- Τα συμβατικά (conventional): Δεν περιέχουν υδρόφοβες ομάδες και οφείλουν τη δράση τους κυρίως στο μεγάλο μοριακό τους βάρος.
- Τα συνδεδετικά (associative): Είναι υδατοδιαλυτά που περιέχουν υδρόφοβα τμήματα, τα οποία είναι ικανά να συνδεθούν μεταξύ τους. Η ικανότητα τους να μεταβάλλουν το ιξώδες οφείλεται στην ακανόνιστη σύνδεση των υδρόφοβων τμημάτων τους. Η πιο κοινή κατηγορία ενώσεων σε αυτήν την

περίπτωση είναι οι ουρεθάνες. Οι τμηματικές ουρεθάνες (segmented polyurethanes) που συνιστούν τα περισσότερα πρόσθετα TRM, εντάσσονται στην κατηγορία των τροποποιημένων υδρόφοβων, μη ιοντικών, συνθετικών, συνδεδετικών TRM (hydrophobe modified nonionic synthetic, HMNS) και θεωρούνται πολυμερή συμπύκνωσης.

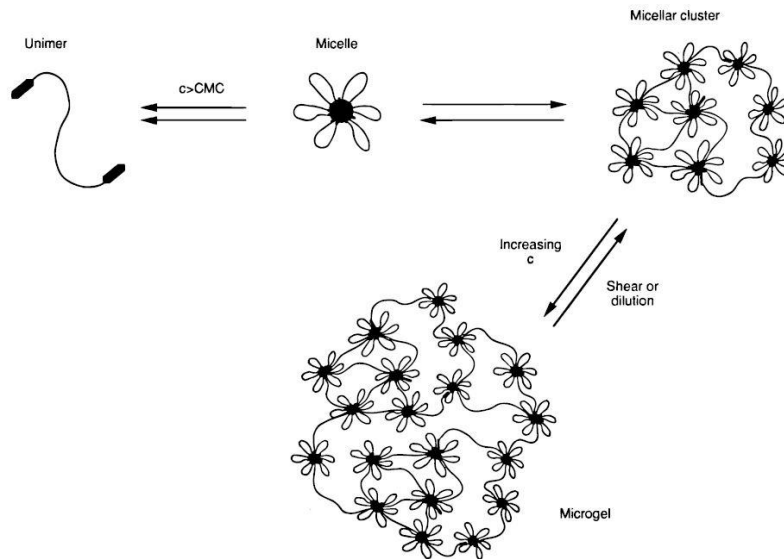
Μια βασική κατηγορία των HMNS είναι οι τροποποιημένες υδρόφοβες αιθοξυλιωμένες ουρεθάνες (hydrophobemodified ethoxylate urethanes, HEUR). Οι HEURs αποτελούνται από υδρόφιλες αλυσίδες πολυαιθυλενογλυκόλης οι οποίες εκτείνονται με δισκοκτανικά και καλύπτονται με υδρόφοβες ομάδες κάποιας αλειφατικής αλκοόλης (π.χ. οκτανόλη) στα δύο άκρα τους και οι οποίες συνδέονται μέσω δεσμών ουρεθάνης και αποτελούν μια γνωστή κατηγορία τροποποιητών ρεολογίας. Παρακάτω ακολουθεί η χημική δομή μιας HEUR όπου η ομάδα R₂ είναι υδρόφοβη ομάδα.^{2 3 4}



Εικόνα 1: Χημική δομή μιας Υδρόφοβα Τροποποιημένης Αιθοξυλιωμένης Ουρεθάνης

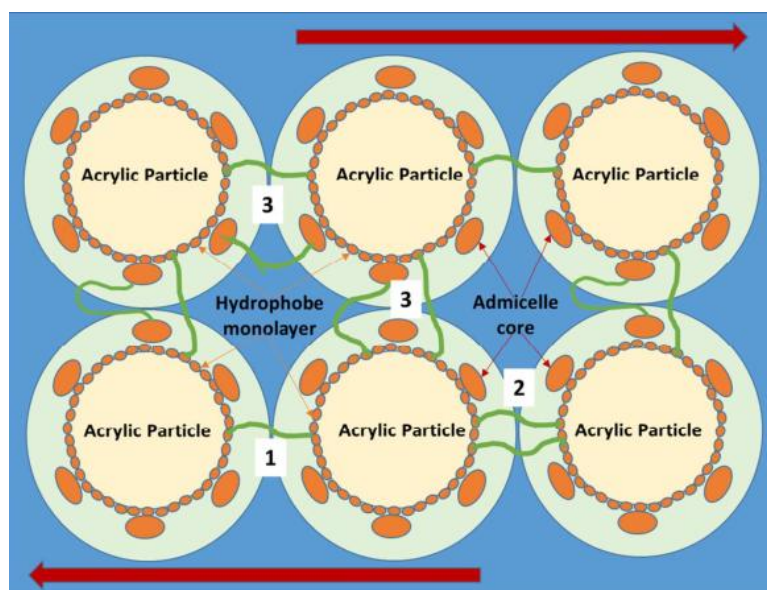
Οι ιδιότητες που καθιστούν την HEUR ως ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο πρόσθετο των χρωμάτων είναι το αποτέλεσμα της συμπεριφοράς του εύκαμπτου υδρόφιλου τμήματος και του άκαμπτου υδρόφοβου τμήματος. Γενικότερα, το άκαμπτο τμήμα είναι συνήθως δυσκίνητο και δύσκαμπτο, ενώ το εύκαμπτο τμήμα λόγω του μεγάλου μοριακού βάρους που διαθέτει κινείται ελεύθερα και σχηματίζει τυλιγμένες μορφές.⁵

Η ιδιαίτερη ρεολογική συμπεριφορά των HEUR προκύπτει λόγω δύο μηχανισμών που περιγράφουν τις αναδιατάξεις που προκύπτουν από τις υδρόφιλες και υδρόφοβες αλυσίδες που απαρτίζουν το μόριο. Σύμφωνα με τον πρώτο μηχανισμό, οι μοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων έχουν σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό μικκυλίων όπου οι υδρόφοβες ομάδες συγκεντρώνονται στον πυρήνα και περιβάλλονται εξωτερικά από τις υδρόφιλες ομάδες. Τα μικκύλια αυτά στην συνέχεια συνδέονται περαιτέρω μεταξύ τους μέσω της αλυσίδας υδρόφιλων τμημάτων προκαλώντας έτσι την διαμόρφωση ενός μεταβατικού δικτύου προκαλώντας την αύξηση του ιξώδους.^{5 6}



Εικόνα 2: Σχηματικό διάγραμμα απεικόνισης της δομής των HEUR σε υδατικό διάλυμα διαφορετικών συγκεντρώσεων.⁷

Σύμφωνα με το δεύτερο μηχανισμό, τα μόρια του πολυμερούς HEUR, όταν διαλύονται σε νερό, σχηματίζουν βρόχους και παροδικές γέφυρες μεταξύ των σωματιδίων (εικόνα 3). Το τέντωμα, η χαλάρωση και η αναδιάταξη αυτών των γεφυρών είναι υπεύθυνα για την ιξωδοελαστικότητα του μείγματος. Η σύνδεση των μορίων με ισχυρές, μακρόβιες γέφυρες οδηγεί σε περαιτέρω σχηματισμό συσσωματωμάτων ή συστάδων. Όταν το πολυμερές διαλύεται σε νερό, το μείγμα συμπεριφέρεται ως νευτωνικό ρευστό με υψηλό ιξώδες για χαμηλές τάσεις, όπου το δίκτυο μικκυλίων ή οι συστάδες είναι υπαρκτά, ενώ για υψηλές τάσεις εμφανίζεται το φαινόμενο shear thinning καθώς το δίκτυο μικκυλίων ή οι συστάδες διασπώνται υπό εφαρμογή υψηλών τάσεων.⁸



Εικόνα 3: Η δομή των βρόγχων και των γεφυρών που σχηματίζονται μεταξύ των σωματιδίων κατά τη διάλυση του HEUR στο νερό.⁸

Λόγω της μεγάλης ανάπτυξης του κλάδου των χρωμάτων και των επικαλύψεων έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες για τη ρεολογική συμπεριφορά των πρόσθετων HEUR σε υδατοδιαλυτά χρώματα καθώς και για το πως αυτή επηρεάζει διάφορες παραμέτρους (π.χ. το μοριακό βάρος, το μήκος των υδρόφιλων και υδρόφοβων τμημάτων και τις υδρόφοβες ενώσεις στα άκρα της πολυμερικής αλυσίδας).^{9 10} Παρόλα αυτά, η μελέτη των παραμέτρων αυτών πραγματοποιήθηκε κυρίως σε εργαστηριακή κλίμακα καθώς η χρήση διαλυτών για την παραγωγή HEUR στη βιομηχανία είναι ασύμφορη αφού υπάρχει το μεγάλο επιπλέον κόστος του διαλύτη και των διεργασιών διαχωρισμού του από το τελικό προϊόν. Παράλληλα, οι ισχύουσες νομοθεσίες για την προστασία του περιβάλλοντος αποκλείει τη χρήση διαλυτών στην περίπτωση που μπορεί να αποφευχθεί η χρήση τους.

1.2. Χημεία Τροποποιημένων Υδρόφοβων Αιθοξυλιωμένων Ουρεθανών (HEUR)

Προκειμένου να σχηματιστούν οι υδρόφοβες αιθυξυλιωμένες ουρεθάνες (HEUR) απαιτούνται τα ακόλουθα:

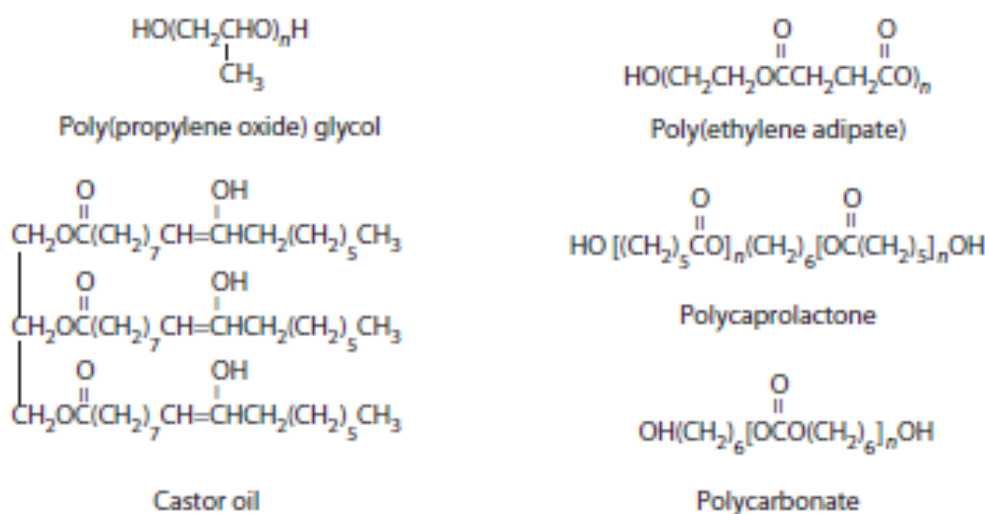
- Πολυόλες, όπου αποτελούν τις ενώσεις που περιέχουν το δραστικό υδρογόνο που απαιτείται για τον σχηματισμό του ουρεθανικού δεσμού και την σύνθεση του HEUR καθώς και προσφέρουν το υδρόφιλο και εύκαμπτο τμήμα του τελικού πολυμερούς.
- Ένωση ισοκυανίου, όπου περιέχεται το δραστικό Ισοκυάνιο που απαιτείται για τον σχηματισμό του ουρεθανικού δεσμού αποτελώντας το υδρόφοβο και άκαμπτο τμήμα του τελικού πολυμερούς.
- Καταλύτης, η χρήση του οποίου επιταχύνει σε μεγάλο βαθμό την αντίδραση.
- Επιμηκυντές αλυσίδας, όπου χρησιμοποιούνται για την εξέλιξη του σταδιακού πολυμερισμού και επίσης προσφέρουν παραπάνω υδρόφοβες ομάδες στο άκαμπτο τμήμα της αλυσίδας του πολυμερούς.
- End-capper, όπου αντιδρά με τα άκρα της πολυμερικής αλυσίδας και προσδίδει επιπλέον υδρόφοβο χαρακτήρα στο τελικό προϊόν πολυμερισμού.

1.2.1. Πολυόλες

Οι πολυόλες είναι δραστικές χημικές ουσίες οι οποίες κατατάσσονται σε μία ευρεία ομάδα αντιδρώντων και μπορούν να αντιδράσουν με το ισοκυάνιο. Οι πιο συνηθισμένες χημικές μορφές τους είναι αυτές που περιέχουν είτε ένα υδροξύλιο είτε μια αμίνη ως δραστικές ομάδες. Οι πολυόλες επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος καθώς καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο ποσοστό του όγκου του πολυμερούς και επίσης η πλειοψηφία των δεσμών των ουρεθανικών δεσμών προέρχονται από την δομή της πολυόλης. Αν λάβει κανείς υπ' όψη του την

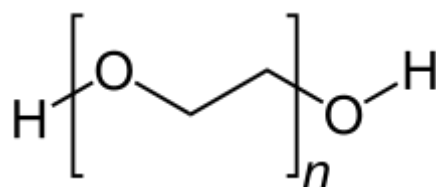
μεγάλη ποικιλία πολυολών γίνει αντιληπτό το ευρύ φάσμα ιδιοτήτων των πολυουρεθανών που προκύπτουν μέσω τον πολυμερισμό πολυολών. ^{11 12 13}

Οι πιο βιομηχανικά χρησιμοποιούμενες αλυσίδες πολυόλες βασίζονται στον αιθέρα και στον εστέρα. Με την χρήση πολυολών οι οποίες είναι βασισμένες σε εστέρα ή αιθέρα, προκύπτουν οι αντίστοιχες ουρεθάνες. Οι ουρεθάνες οι οποίες είναι βασισμένες σε αιθερικούς δεσμούς αποτελούν ελαστομερή πολυμερή και υψηλής ποιότητας αφροί, ενώ αυτές που προκύπτουν από εστερικούς δεσμούς έχουν υψηλή υδρολυτική σταθερότητα. Οι πολυόλες παράγονται από την αντίδραση ενός εποξειδίου και μίας δραστικής ένωσης όπου περιέχει υδρογόνο είτε από την διάνοιξη δακτυλίου εποξειδικού μονομερούς ^{5 13}. Το μοριακό τους βάρος ποικίλει από 200-8000 g/mol ενώ οι δραστικές ομάδες όπου υπάρχουν στις πολυόλες ποικίλουν από 2-8. Στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται πολυόλες με βαθμό δραστικότητας ίσο με 2 τότε προκύπτουν ουρεθάνες με γραμμική πολυμερική αλυσίδα, οι οποίες κατατάσσονται στην κατηγορία των θερμοπλαστικών πολυμερών. Η χρήση πολυόλης η οποία έχει βαθμό δραστικότητας μεγαλύτερο του 2 οδηγεί στην δημιουργία διακλαδισμένων ουρεθανών οι οποίες κατατάσσονται στην κατηγορία των θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών. Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζονται ενδεικτικά διάφορες δομές πολυολών ^{11 12}



Εικόνα 4: Ενδεικτικά παραδείγματα δομών πολυόλης ¹².

Για την σύνθεση των HEUR που αποτελούν το αντικείμενο μελέτης αυτής της εργασίας, χρησιμοποιείται η πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG) ως πρώτη ύλη. Η δομική μονάδα της PEG παρουσιάζεται στην ακόλουθη εικόνα:

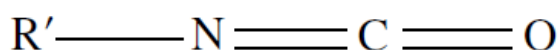


Εικόνα 5: Δομική μονάδα πολυαιθυλενογλυκόλης.

Η πολυμερική αλυσίδα των ουρεθανών αποτελείται από εύκαμπτα και δύσκαμπτα τμήματα. Οι πολυόλες είναι υπεύθυνες για την ύπαρξη των εύκαμπτων τμημάτων προσδίδοντας στο τελικό προϊόν ευκαμψία και ελαστικότητα, καθορίζοντας σε μεγάλο βαθμό τις φυσικές ιδιότητες του παραγόμενου πολυμερούς. Η PEG παρέχει, μέσω των δραστικών ομάδων υδροξυλίου, το δραστικό υδρογόνο που απαιτείται με την αντίδραση με το ισοκυάνιο για την δημιουργία ουρεθανικού δεσμού καθώς επίσης και τα υδρόφιλα εύκαμπτα τμήματα της πολυμερικής αλυσίδας που αποδίδουν σημαντικές ρεολογικές ιδιότητες στην σύνθεση του προϊόντος^{11 12}

1.2.2. Ισοκυάνιο

Τα ισοκυάνια ταυτίζονται σε μεγάλο βαθμό με την χημεία των πολυουρεθανών, παρόλο που είναι ικανά να λάβουν μέρος σε ένα ευρύ φάσμα αντιδράσεων. Αυτό καθώς η δραστική ομάδα (-N=C=O) που περιέχεται στο ισοκυάνιο αντιδρά με μεγάλο αριθμό νουκλεόφιλων ομάδων προς σχηματισμό πολλών προϊόντων. Ο ηλεκτρονιόφιλος χαρακτήρας του ατόμου του άνθρακα μεταξύ των δύο διπλών δεσμών με το άζωτο και το οξυγόνο είναι υπεύθυνος για την μεγάλη δραστικότητα του ισοκυανίου. Αυτό δημιουργεί το πλεονέκτημα της προσθήκης ενεργών μορίων υδρογόνου και το σχηματισμό ουρεθανών, ουρίας, αλλοφαινικών και άλλων δομών. Επίσης, οι ποικίλες μορφές συντονισμού που προκύπτουν από τις ισοδύναμες καταστάσεις ως προς την ηλεκτρονιακή δομή του ισοκυανίου, είναι υπεύθυνες για τον σχηματισμό πολλών ειδών προϊόντων.

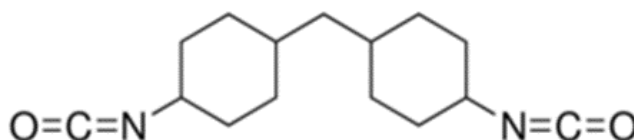


Εικόνα 6: Τυπική χημική δομή ισοκυανίου.¹²

Το ισοκυάνιο είναι υπεύθυνο για την δημιουργία του άκαμπτου τμήματος της πολυμερικής αλυσίδας της ουρεθάνης, ενώ παράλληλα προσδίδει στο πολυμερές έναν ισχυρά υδρόφοβο χαρακτήρα. Οι ενώσεις στις οποίες περιέχεται το ισοκυάνιο διακρίνονται σε αρωματικές και αλειφατικές και έχουν δραστικότητα 1 ή 2. Τα αρωματικά διισοκυάνια έχουν μεγαλύτερη δραστικότητα από τα αλειφατικά, παρόλα αυτά εμφανίζουν οξειδωτικό χαρακτήρα όταν έρχονται σε επαφή με

υπεριώδη ακτινοβολία. Η τάση τους να αλλοιώνουν το χρώμα τους όταν έρχονται σε επαφή με το φως καθιστά αδύνατη την χρήση τους σε προϊόντα επικαλύψεων και χρωμάτων.^{5 6 14}

Το δισοκυάνιο που χρησιμοποιείται για την σύνθεση ουρεθανών οι οποίες περιέχονται σε χρώματα και επικαλύψεις είναι το 4,4-Dicyclohexylmethane Diisocyanate (HMDI), το οποίο αποτελεί ένα αλειφατικό δισοκυάνιο με την ακόλουθη δομή:



Εικόνα 7: Χημική δομή HMDI.¹⁵

Το HMDI αντιδρά με ενώσεις οι οποίες περιέχουν ενεργό υδρογόνο, όπως είναι για παράδειγμα οι αλκοόλες, οι αμίνες και το νερό. Επιπρόσθετα, εξαιτίας του αλειφατικού του χαρακτήρα προκαλείται η δημιουργία άμορφων ή ημικρυσταλλικών τμημάτων στην αλυσίδα του πολυμερούς συμβάλλοντας έτσι στην δημιουργία σκληρότερων και ισχυρότερων ελαστομερών, συγκριτικά με αυτά που παράγονται χρησιμοποιώντας κυκλικά ισοκυάνια. Οι συνθήκες αντίδρασης που απαιτούνται για την σύνθεση πολυουρεθανών κάνοντας χρήση του HMDI είναι 100 °C για 4 ώρες. Ο αυξημένος χρόνος αντίδρασης οφείλεται στην μείωση της δραστηριότητας του HMDI σε σχέση με άλλα ισοκυάνια λόγω του αλειφατικού του χαρακτήρα. Συνεπώς, για την μείωση του χρόνου πολυμερισμού με την χρήση HMDI απαιτείται η χρήση καταλύτη που συμβάλει στην αύξηση της δραστηριότητάς του και στην πραγματοποίηση της αντίδρασης σε μικρότερους χρόνους.^{13 5}

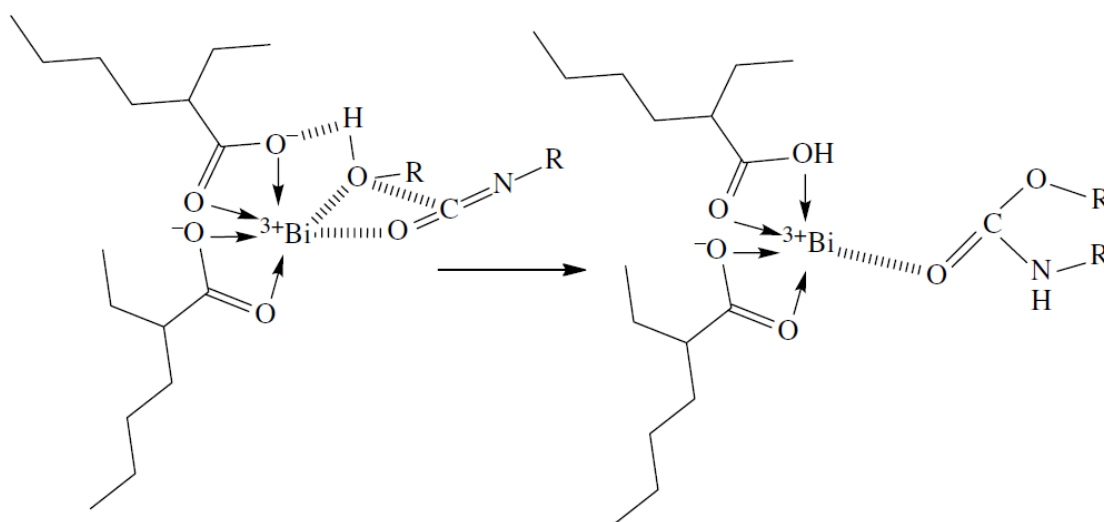
1.2.3. Καταλύτης

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η χρήση καταλυτών για την σύνθεση πολυουρεθανών από το HMDI είναι απαραίτητη προκειμένου να μειωθεί ο αυξημένος χρόνος αντίδρασης. Οι καταλύτες ταξινομούνται σε τρεις βασικές κατηγορίες:

- Τριτοταγείς αμίνες, με τις οποίες προκαλείται μέτρια αύξηση του ρυθμού αντίδρασης όλων των ισοκυανίων, τόσο των αρωματικών όσο και αλειφατικών
- Σύμπλοκα μετάλλων, όπως το βισμούθιο, και ο υδράργυρος όπου είναι πιο αποτελεσματικοί στην χρήση αλειφατικών ισοκυανίων.

Εξαιτίας της μεγαλύτερης αποδοτικότητας τους στην χρήση αλειφατικών ισοκυανίων για την σύνθεση πολυουρεθάνης από HMDI γίνεται η χρήση των συμπλόκων μετάλλων. Συγκεκριμένα, τα σύμπλοκα υδραργύρου είναι πιο αποδοτικά, εξαιτίας όμως της τοξικότητάς τους επιλέγονται τα σύμπλοκα βισμούθιου.^{5 13 14}

Ο μηχανισμός κατάλυσης βασίζεται στην αύξηση του αριθμού συμπλοκοποίησης μεταξύ του μετάλλου και του ισοκυανίου και της αλκόολης. Η αυξημένη δραστηριότητα των συμπλοκοποιητών οδηγεί στην δημιουργία ενός αλκοξειδίου του καταλύτη όπου προσανατολίζει το υδροξύλιο της αλκοόλης και το ισοκυανίο. Ο προσανατολισμός αυτό συμβάλει στην ανταλλαγή πρωτονίων μεταξύ του υδροξυλίου και του ισοκυανίου, προκαλώντας την αντίδρασή τους.¹² Ο μηχανισμός της αντίδρασης παρουσιάζεται στην εικόνα 8:


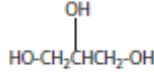
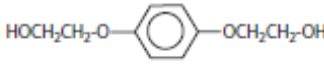
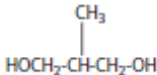


Εικόνα 8: Μηχανισμός κατάλυσης για ενώσεις βισμούθιου.¹²

1.2.4. Επιμηκυντές Αλυσίδας

Οι επιμηκυντές αλυσίδας (Chain extenders) αποτελούν αντιδραστήρια χαμηλού μοριακού βάρους που είναι υπεύθυνα για τις ελαστομερείς ιδιότητες των πολυουρεθάνων. Οι επιμηκυντές αλυσίδας περιέχουν στην άκρη τους ενεργό υδρογόνο είτε μέσω ενός υδροξυλίου είτε μέσω μίας αμίνης. Διαθέτουν, επίσης, δραστηριότητα ίση με 2, ενώ αν διαθέτουν μεγαλύτερο αριθμό δραστηριότητας καλούνται διακλαδωτές αλυσίδας (cross-linkers).^{5 11}

Οι ευρύτερα χρησιμοποιημένοι επιμηκυντές αλυσίδας απεικονίζονται στην εικόνα 9:

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

Εικόνα 9: Μερικά παραδείγματα επιμηκυντών αλυσίδας. ¹³

1.2.5. Ενώσεις Τερματισμού (End-cappers)

Προκειμένου να σταματήσει η αντίδραση πολυμερισμού και να προσδοθεί στο τελικό πολυμερές ο επιθυμητός υδρόφοβος χαρακτήρας, προστίθενται στο σύστημα αρωματικές ή αλειφατικές αλκοόλες ή αμίνες, σχετικά μεγάλου μοριακού βάρους, οι οποίες καλούνται ενώσεις τερματισμού (End-Cappers). Οι ενώσεις αυτές συνδέονται με το ισοκυάνιο της πολυμερικής αλυσίδας, εμποδίζοντάς το να αντιδράσει με την πολυόλη, προκαλώντας έτσι τον τερματισμό της αντίδρασης. Η βασική διαφορά τους με τους επιμηκυντές αλυσίδας είναι ότι έχουν δραστηριότητα 1,δίνοντας τους έτσι την δυνατότητα να αντιδράσουν με το ισοκυάνιο και να προσδεθούν στην αλυσίδα του πολυμερούς αλλά, επειδή δεν διαθέτουν δεύτερο ενεργό κέντρο, σηματοδοτούν το τέλος της αλυσίδας αυτής. ^{9 3}

Με την ένταξη των ενώσεων τερματισμού εκτός από τη διακοπή του πολυμερισμού, αυξάνεται το μήκος των υδρόφοβων άκρων στην αλυσίδα, επηρεάζοντας έτσι τις ρεολογικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Επίσης, η ενσωμάτωση των ενώσεων τερματισμού έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία πιο συμπαγών συσσωματωμάτων δίνοντας στο πολυμερές μεγαλύτερη ελαστικότητα. ⁹

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα ένωσης τερματισμού αποτελεί η οκτανόλη, της οποίας η χημική δομή απεικονίζεται στην εικόνα 10:



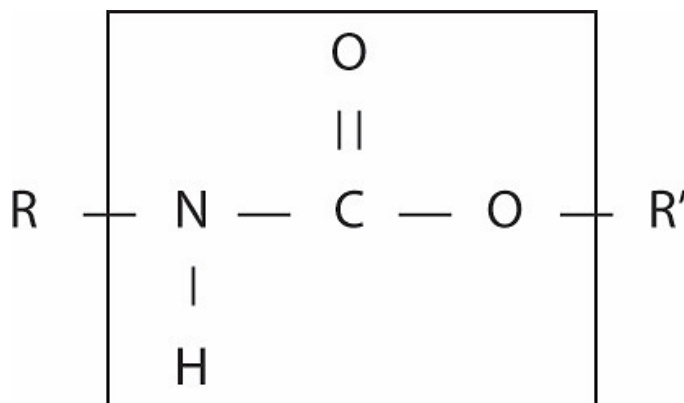
Εικόνα 10: Χημική δομή της οκτανόλης

1.3. Χημική σύνθεση Τροποποιημένων Υδροφοβων Αιθοξυλιωμένων Ουρεθανών (HEUR)

Στον εν λόγω κεφάλαιο ακολουθεί η παρουσίαση της χημικής αντίδρασης πολυμερισμού προς σχηματισμό HEUR, οι παράπλευρες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα καθώς και οι εφαρμοζόμενες τεχνικές πολυμερισμού.

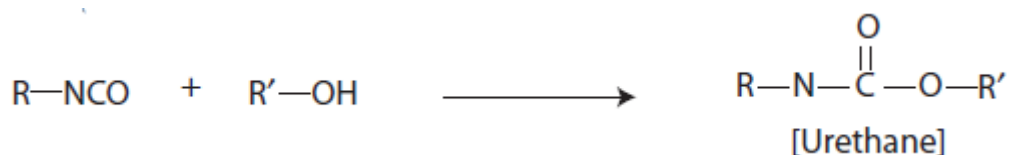
1.3.1. Χημική αντίδραση πολυμερισμού πολυουρεθανών

Η αντίδραση πολυμερισμού των πολυουρεθανών προς σχηματισμό ουρεθανικού δεσμού, δομή του οποίου απεικονίζεται στην εικόνα 11, πραγματοποιείται μεταξύ του ισοκυανίου και του δραστικού οξυγόνου της υδροξυλομάδας της πολυόλης. Η συγκεκριμένη αντίδραση πολυμερισμού εντάσσεται στην κατηγορία του συμπολυμερισμού, καθώς πολυμερίζονται ταυτόχρονα δύο μονομερή. Οι ουρεθάνες που προκύπτουν ανήκουν στην κατηγορία των συμπολυμερών. Ο μηχανισμός της αντίδρασης που ακολουθείται είναι ο σταδιακός πολυμερισμός. Τα μονομερή αντιδρούν ταχύτατα σχηματίζοντας διμερή και τριμερή κλπ, τα οποία εν συνεχεία αντιδρούν μεταξύ τους. Έτσι, κάθε χρονική το μείγμα αποτελείται από αλυσίδες διαφορετικού μοριακού βάρους, ενώ η αύξηση του συνολικού μοριακού βάρους πραγματοποιείται με αργούς ρυθμούς.



Εικόνα 11: Χημική δομή ουρεθανικού δεσμού.¹³

Η χημική αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η ακόλουθη:



Εικόνα 12: Αντίδραση σχηματισμού ουρεθανών.¹³

Η παραπάνω αντίδραση σχηματισμού του ουρεθανικού δεσμού αποτελεί μία αντίδραση προσθήκης μεταξύ του δραστικού υδρογόνου της πολυόλης και του

αζώτου του ισοκυανίου. Επίσης, η αλκυλομάδα που είναι συνδεδεμένη στην πολυόλη δημιουργεί ομοιοπολικό δεσμό με το άτομο άνθρακα του ισοκυανίου. Το διισοκυάνιο που χρησιμοποιείται είναι το HMDI ενώ ως πολυόλη επιλέγεται η πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG). Καθώς και τα δύο μονομερή έχουν δραστηριότητα 1, οι ουρεθάνες που προκύπτουν είναι γραμμικά θερμοπλαστικά πολυμερή.¹³

1.3.2. Παράπλευρες Αντιδράσεις

Εξαιτίας της μεγάλης δραστηριότητας του ισοκυανίου λόγω της δραστηρικής ομάδας (-N=C=O) και των δομών συντονισμού όπου παρουσιάζει, εκτός από την επιθυμητή αντίδραση είναι πιθανή η πραγματοποίηση ποικίλων παράπλευρων αντιδράσεων. Η ανάλυση των σημαντικότερων παράπλευρων αντιδράσεων που είναι πιθανόν να πραγματοποιηθούν παρουσιάζεται ακολούθως.

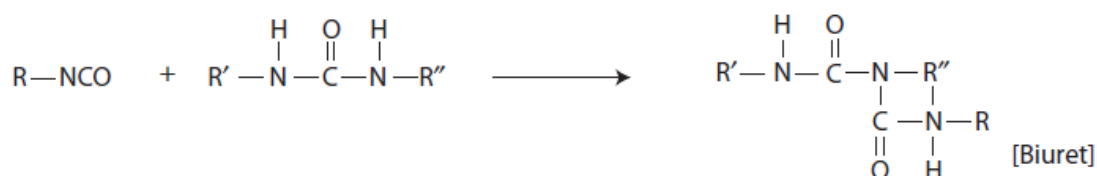
Αντίδραση με αμίνες

Οι αμίνες εξαιτίας των έντονων πυρηνόφιλων χαρακτηριστικών τους δίνουν εξαιρετικά έντονες αντιδράσεις και όταν βρεθούν στο ίδιο περιβάλλον με το δραστικό ισοκυάνιο αντιδρούν προς σχηματισμό ουρίας σύμφωνα με το σχήμα στην εικόνα 13:¹³



Εικόνα 13: Αντίδραση ισοκυανίου με αμίνη¹³

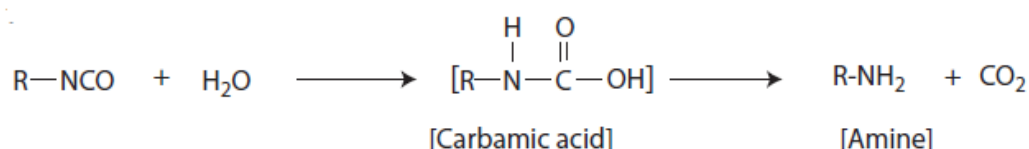
Η ουρία που σχηματίζεται σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση είναι ικανή να αντιδράσει περαιτέρω με το ισοκυάνιο, εξαιτίας του ενεργού υδρογόνου το οποίο διαθέτει, όπου και σχηματίζονται σταθεροί διουρικοί δεσμοί. Η εν λόγω αντίδραση παρουσιάζεται ακολούθως (εικόνα 14):



Εικόνα 14: Αντίδραση ισοκυανίου με ουρία¹³

Αντίδραση με νερό

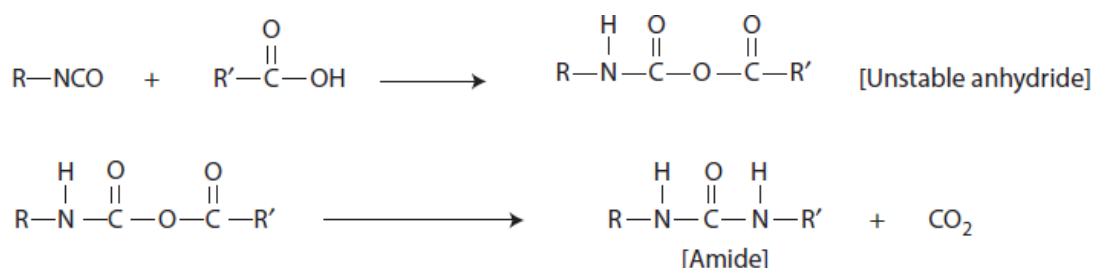
Η πολυαιθυλενογλυκόλη, η οποία αποτελεί το βασικό μονομερές για τον την αντίδραση σχηματισμού ουρεθανικών δεσμών με το ισοκυάνιο, έχει υψηλή περιεκτικότητα νερού υπό μορφή υγρασίας. Η περιεχόμενη υγρασία αντιδρά με το ισοκυάνιο όπου σχηματίζει ένα ενδιάμεσο ασταθές, το καρβαμικό οξύ. Το καρβαμικό οξύ έπειτα αποσυντίθεται σε αμίνη όπου γίνεται και η ταυτόχρονη απελευθέρωση διοξειδίου του άνθρακα, σύμφωνα με το ακόλουθο σχήμα: ¹³



Εικόνα 15: Αντίδραση ισοκυανίου με νερό.¹³

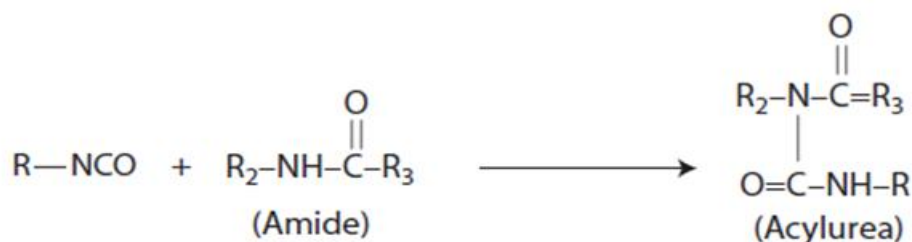
Αντίδραση με καρβοξυλικά οξέα

Παρόλο που η δραστηριότητα των καρβοξυλικών οξέων είναι μικρότερη από αυτή των αμινών και των αλκοολών, αυτά αντιδρούν με το ισοκυάνιο προς τον σχηματισμό ενός ενδιάμεσου ασταθούς ανυδρίτη ο οποίος διασπάται σε αμίδιο με ταυτόχρονη απελευθέρωση διοξειδίου του άνθρακα. ¹³



Εικόνα 16: Αντίδραση ισοκυανίου με καρβοξυλικό οξύ.¹³

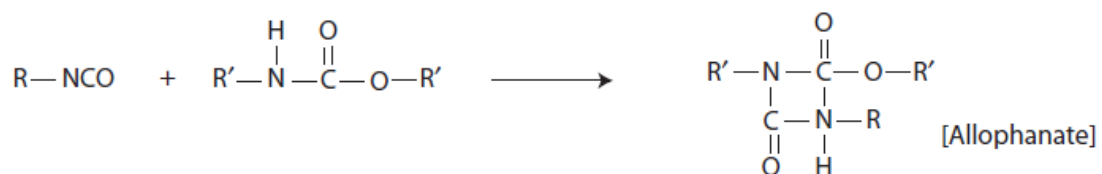
Έπειτα, το αμίδιο που προέκυψε από την αντίδραση του ισοκυανίου με καρβοξυλικά οξέα αντιδρά προς σχηματισμό ακυλουρίας ¹³, σύμφωνα με την αντίδραση που περιγράφεται στην ακόλουθη εικόνα 17:



Εικόνα 17: Αντίδραση ισοκυανίου με αμίδια προς σχηματισμό ακυλουρίας ¹³

Αντίδραση με ουρεθανικούς δεσμούς

Οι ουρεθανικοί δεσμοί περιέχουν ένα δραστικό υδρογόνο στον δεσμό (N–H) το οποίο κάτω από ορισμένες συνθήκες οδηγεί στην αντίδραση με το ισοκυάνιο προς σχηματισμό αλοφανικού οξέος:¹³



Εικόνα 18: Αντίδραση ισοκυανίου με το δραστικό υδρογόνο του ουρεθανικού δεσμού.¹³

Στην επόμενη φωτογραφία παρουσιάζονται συνοπτικά όλες οι αντιδράσεις στις οποίες μπορεί να λάβει μέρος το ισοκυάνιο:

1.3.3. Τεχνικές πολυμερισμού ενός σταδίου και προπολυμερούς

Η σύνθεση των HEUR μέσω της αντίδρασης το δικοκυανίου HMDI και της PEG πραγματοποιείται με δύο τεχνικές. Η πρώτη αφορά την διαδικασία σύνθεσης σε ένα στάδιο (one-step), ενώ η δεύτερη αφορά την σύνθεση σε δύο στάδια πολυμερισμού (two-step), όπου το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει την σύνθεση ενός προπολυμερούς.

Σύνθεση με την τεχνική ενός σταδίου (one step)

Ο πολυμερισμός με αυτή την τεχνική πραγματοποιείται σε ένα στάδιο όπου διεξάγεται η ταυτόχρονη ανάμειξη των δύο αντιδρώντων (HMDI και PEG), του καταλύτη, των επιμηκυντών αλυσίδας και των ενώσεων τερματισμού. Αποτελεί μία οικονομική τεχνική και είναι ευρέως διαδεδομένη σε βιομηχανική κλίμακα για την παραγωγή προϊόντων με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά. Σε αυτή την τεχνική απαιτείται το σύστημα να αναδεύεται αποτελεσματικά προκειμένου να εξισορροπηθούν οι ρυθμοί αντίδρασης της πολυόλης και της ένωσης τερματισμού. Επιπρόσθετα, σε αυτή την τεχνική πολυμερισμού ουρεθανών εφαρμόζεται και η αρχική ανάμειξη όλων των συστατικών εκτός από το HMDI. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η κατάλληλη ανάμειξη των αντιδρώντων. Με την προσθήκη του δισοκυανίου ξεκινά η αντίδραση πολυμερισμού.^{13 16}

Σύνθεση με την τεχνική των δύο σταδίων (two step)

Η διαδικασία σύνθεσης πολυουρεθανών σε δύο στάδια απαιτεί την δημιουργία ενός προϊόντος το οποίο καλείται προπολυμερές, όπου στο δεύτερο στάδιο θα μετατραπεί σε HEUR. Το προπολυμερές προκύπτει από την αντίδραση της PEG και του HMDI με την παρουσία καταλύτη. Στην συνέχεια, όταν έχει εξελιχθεί ο πολυμερισμός μεταξύ της PEG και του HMDI προστίθενται στο μείγμα οι επιμηκυντές αλυσίδας και οι ενώσεις τερματισμού, μετατρέποντας το προπολυμερές σε HEUR, προσδίδοντάς του τις αντίστοιχες ρεολογικές ιδιότητες. Το μέσο μοριακό βάρος των προϊόντων που προκύπτουν από τον πολυμερισμό με την τεχνική των δύο σταδίων είναι μεγαλύτερο από αυτά που προκύπτουν με την τεχνική τους ενός σταδίου, εξαιτίας της αύξησης της πολυμερικής αλυσίδας που προκύπτει κατά την σύνθεση του προπολυμερούς.^{13 16}

2. Μικροκύματα

Στις παρακάτω υποενότητες θα αναφερθούν κάποιες γενικές πληροφορίες για τα μικροκύματα, οι τρόποι θέρμανσης που επιτυγχάνονται με τη χρήση τους καθώς και μια σύντομη περιγραφή για τα θερμικά και μη θερμικά φαινόμενα που εξελίσσονται με το συγκεκριμένο τρόπο θέρμανσης.

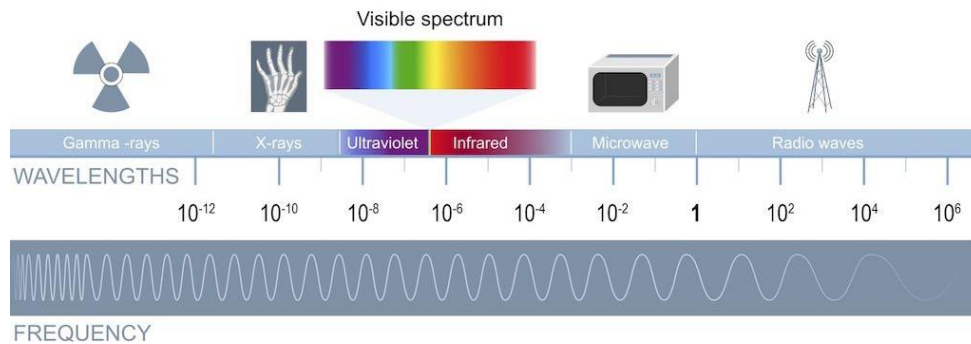
2.1. Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, η χρήση των μικροκυμάτων στην χημεία πολυμερών έχει γίνει μια καθιερωμένη τεχνική για την ενεργοποίηση και την προώθηση των χημικών αντιδράσεων. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η χρήση μικροκυμάτων στη σύνθεση πολυμερών είναι ο μικρότερος χρόνος αντίδρασης, οι υψηλότερες αποδόσεις και η μείωση των παράπλευρων αντιδράσεων σε σύγκριση με συνθέσεις που εκτελούνται με συμβατικές μεθόδους θέρμανσης. Στο πλαίσιο αυτό σε πολυάριθμες δημοσιεύσεις σύνθεσης πολυμερών διατυπώνεται πως η χρήση μικροκυμάτων έχει συμβάλει στο να ολοκληρωθούν οι αντιδράσεις μέσα σε λεπτά και όχι σε ώρες σε σύγκριση με συμβατικές μεθόδους θέρμανσης.¹⁷ Κατά συνέπεια, ένας από τους βασικούς στόχους της έρευνας αυτής είναι να εξετάσει κατά πόσο η χρήση Μικροκυματικής Τεχνολογίας πλεονεκτεί σε σχέση με συμβατικές μεθόδους θέρμανσης στην παραγωγή μια συγκεκριμένης οικογένειας πολυμερών, τις πολυουρεθάνες οι οποίες είναι από τα πιο ευέλικτα πλαστικά υλικά.

Οι πολυουρεθάνες σχηματίζονται από την αντίδραση μιας πολυόλης (αλκοόλη με περισσότερα από δύο υδροξυλικά ανά μόριο) με ένα μόριο διισοκυανίου με την παρουσία κατάλληλων καταλυτών και προσθέτων. Εξαιτίας του μεγάλου εύρους διισοκυανικών ενώσεων και των πολυολών που μπορεί να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή μιας πολυουρεθάνης, τα παραγόμενα υλικά έχουν ποικίλες εφαρμογές. Οι τροποποιημένες υδρόφοβες αιθοξυλιωμένες ουρεθάνες (HEUR) είναι μια ευρεία οικογένεια πολυουρεθανών που χρησιμοποιούνται κυρίως ως τροποποιητές της ρεολογίας. Η χημική τους δομή προκύπτει από την αντίδραση πολυσύμπυκνωσης μεταξύ ενός μακρού εύκαμπτου υδατο-διαλυτού μορίου (συνήθως πολυαιθυλενογλυκόλη), ενός μικρού υδρόφοβου μορίου (αλκόολη) και ενός διισοκυανίου.¹³

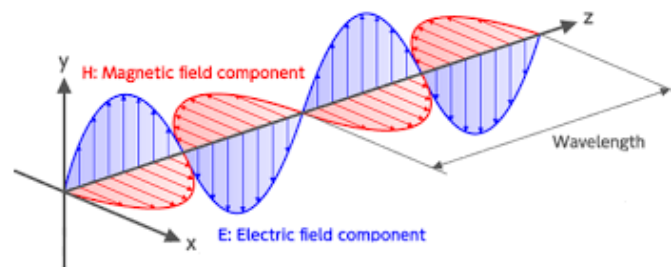
2.2. Γενικά για τα μικροκύματα

Τα μικροκύματα είναι μια μορφή ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας που βρίσκεται στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και πιο συγκεκριμένα κυμαίνεται σε συχνότητες από 300 MHz μέχρι 300 GHz. Το φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και οι χρήσεις του σε κάθε πεδίο παρουσιάζονται στην ακόλουθη εικόνα (εικόνα 20).^{18 19}



Εικόνα 20: Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Τα μικροκύματα απαρτίζονται από το ηλεκτρικό και το μαγνητικό πεδίο. Υπεύθυνο για τη θέρμανση με τη χρήση μικροκυμάτων είναι το ηλεκτρικό πεδίο μέσω του οποίου γίνεται η μεταφορά ενέργειας ενώ οι αλληλεπιδράσεις με το μαγνητικό πεδίο δεν συμβάλλουν στην θέρμανση. Η θέρμανση που επιτυγχάνεται με τη χρήση μικροκυμάτων αποτελεί μια μορφή διηλεκτρικής θέρμανσης και έχει άμεση εξάρτηση από την ικανότητα του υλικού, το οποίο εκτίθεται στα μικροκύματα, να απορροφήσει αυτή την ενέργεια και να τη μετατρέψει σε θερμότητα. Για αυτό το λόγο ενδείκνυται η χρήση υλικών με χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα ώστε να επιτευχθεί η θέρμανση τους μέσω της χρήσης μικροκυμάτων. Σημειώνεται ότι η ενέργεια που προσδίδουν τα μικροκύματα στο υλικό δεν είναι ικανή να μεταβάλει τη μοριακή δομή των ενώσεων παρά μόνο να τα ενεργοποιήσει θερμικά.¹⁹



Εικόνα 21: Ηλεκτρομαγνητικό πεδίο

Η έκθεση ενός υλικού σε μικροκυματική ακτινοβολία μπορεί είτε να ανακλάται από την επιφάνειά του υλικού, εάν αυτό είναι ηλεκτρικός αγωγός (π.χ. μέταλλα, γραφίτης κ.λπ.), είτε να διεισδύσει στο υλικό χωρίς απορρόφηση στην περίπτωση καλών μονωτών με καλές διηλεκτρικές ιδιότητες (π.χ. γυαλί, κεραμικά). Επιπλέον, αν ένα υλικό χαρακτηρίζεται ως μη καλός αγωγός δίχως να έχει μηδενική ηλεκτρική αγωγιμότητα μπορεί να απορροφήσει ακτινοβολία.

2.3. Τρόποι θέρμανσης με την χρήση μικροκυμάτων

Υπάρχουν τρεις μηχανισμοί που εξηγούν την θέρμανση με τη χρήση μικροκυμάτων. Οι μηχανισμοί αυτοί εξηγούνται αναλυτικά ακολούθως.

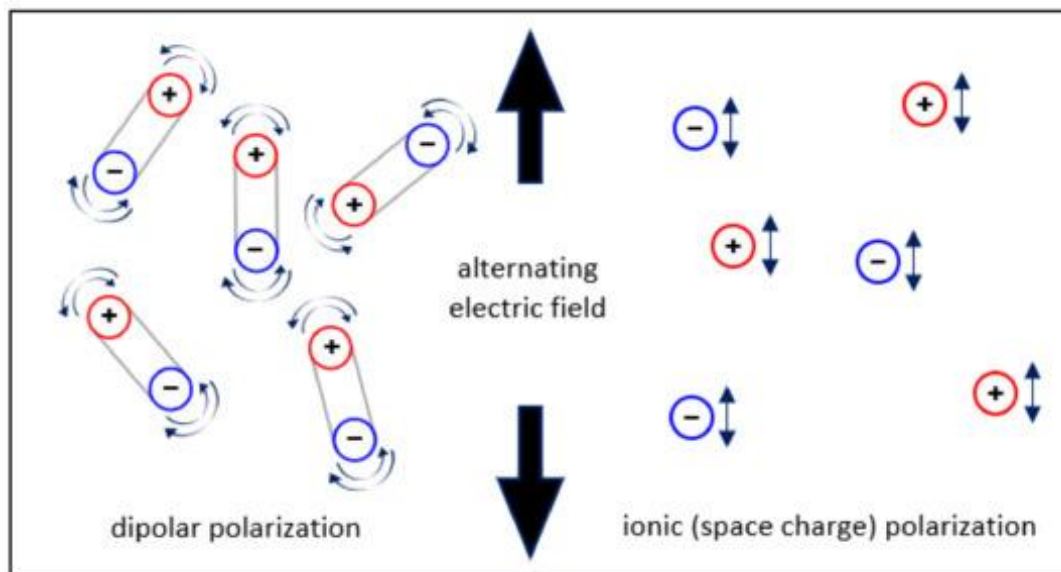
Διπολική περιστροφή

Προκειμένου μια ουσία να θερμανθεί όταν έρθει σε επαφή με το ηλεκτρικό πεδίο πρέπει να έχει διπολική ροπή. Όταν το πολικό μόριο έρθει σε επαφή με το ηλεκτρικό πεδίο το οποίο δημιουργείται από τη χρήση των μικροκυμάτων τίθεται σε κίνηση έτσι ώστε να προσανατολιστεί με αυτό. Με αυτόν τον τρόπο το μόριο χάνει ενέργεια εξαιτίας της μοριακής τριβής που επιφέρει η θερμική κίνηση του στο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο και αυτή η απώλεια ενέργειας μετατρέπεται σε θερμότητα. Με το μηχανισμό της διπολικής περιστροφής μπορεί να παραχθεί θερμότητα μέσω της αλληλεπίδρασης πολικών ουσιών όπως το νερό, η αιθανόλη κ.λπ με το πεδίο. Η βασική απαίτηση προκειμένου ο μηχανισμός αυτός να θερμάνει το υλικό είναι η συχνότητα του ταλαντωμένου ηλεκτρικού πεδίου να είναι επαρκής προκειμένου να ενεργοποιηθεί η διασωματιδιακή αλληλεπίδραση. Αν το εύρος συχνοτήτων είναι πολύ υψηλό τότε οι διαμοριακές δυνάμεις θα σταματήσουν την κίνηση του πολικού μορίου που προσπαθεί να ακολουθήσει το πεδίο, με αποτέλεσμα να είναι ανεπαρκής η αλληλεπίδραση των σωματιδίων. Αντίθετα, με τη χρήση χαμηλών συχνοτήτων το πολικό μόριο έχει αρκετό χρόνο προκειμένου να ευθυγραμμιστεί με το πεδίο με το οποίο έρχεται σε επαφή, χωρίς να εμποδίζεται από τις διαμοριακές δυνάμεις. Η συχνότητα της ακτινοβολίας μικροκυμάτων που χρησιμοποιείται για να ευθυγραμμιστούν τα πολικά μόρια με το εφαρμοζόμενο πεδίο και να ενεργοποιηθούν οι κατάλληλες διαμοριακές αλληλεπιδράσεις κυμαίνεται στο εύρος των 0,3-30 GHz. Γι αυτό το λόγο, η θέρμανση των μικροκυμάτων καθίσταται ιδανική για τη θέρμανση πολικών διαλυμάτων.^{20 21}

Ιοντική αγωγιμότητα

Όταν ένα δείγμα, το οποίο είναι ένας ηλεκτρικός αγωγός, εκτίθεται σε μικροκύματα το ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται, προκαλεί την κίνηση των μεταφορέων (π.χ. ηλεκτρόνια κ.λπ.). Η κίνηση αυτή προκαλεί τη δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος και αυτό το ηλεκτρικό κύκλωμα που δημιουργείται παρουσιάζει μια εσωτερική αντίσταση στο δείγμα. Η αντίσταση αυτή είναι υπεύθυνη για τη θέρμανση του αγωγού.^{20 21}

Στην εικόνα που ακολουθεί παρουσιάζεται σχηματικά η απεικόνιση των δύο παραπάνω μηχανισμών θέρμανσης μέσω μικροκυμάτων.



Εικόνα 22: Μηχανισμοί θέρμανσης διπολική περιστροφή και ιονική αγωγιμότητα

Διεπιφανειακή πόλωση

Η μέθοδος αυτή θεωρείται ως ο συνδυασμός των δύο προηγούμενων μηχανισμών. Είναι σημαντική και εφαρμόζεται στα συστήματα τα οποία περιλαμβάνουν ένα αγώγιμο υλικό διασπαρμένο σε ένα μη αγώγιμο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτού του μηχανισμού αποτελεί η διασπορά σωματιδίων μετάλλων στο θείο. Το θείο δεν ανταποκρίνεται στα μικροκύματα και τα μέταλλα αντανακλούν το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας των μικροκυμάτων στα οποία εκτίθενται. Παρόλα αυτά, ο συνδυασμός των δύο αυτών υλικών δημιουργεί ένα υλικό το οποίο απορροφά τα μικροκύματα. Για να συμβεί αυτό τα μέταλλα πρέπει να βρίσκονται σε μορφή σκόνης (powder) καθώς σε αυτή την περίπτωση επιτυγχάνεται η απορρόφηση της ακτινοβολίας μικροκυμάτων και θερμαίνεται με το μηχανισμό της διπολικής περιστροφής. Το περιβάλλον της μεταλλικής σκόνης λειτουργεί ως ένας διαλύτης για τα πολικά μόρια και περιορίζει την κίνηση των ιόντων από δυνάμεις που είναι ισοδύναμες με ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις σε πολικούς διαλύτες.^{20 21}

2.4. Θερμικά και μη θερμικά φαινόμενα

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

Αρχικά, η ύπαρξη μικροκυμάτων οδηγεί σε διαφορετική θερμοκρασιακή κατάσταση οδηγώντας σε θερμικά φαινόμενα. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι:

- **Θερμά σημεία (hot spots):** σε πολλά συστήματα στα οποία έχει μελετηθεί η θερμοκρασιακή κατανομή υπό την επίδραση μικροκυμάτων έχει ανιχνευθεί η παρουσία περιοχών στο σύστημα όπου η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη έως και 100-150 °C από την μετρούμενη θερμοκρασία του μίγματος. Η ύπαρξη των θερμών σημείων είναι αποτέλεσμα της ανομοιογενούς κατανομής του ηλεκτρικού πεδίου στο δείγμα και έχουν ιδιαίτερη επίδραση σε ετερογενή μίγματα όπου περιέχουν συστατικά που παρουσιάζουν διαφορετικές απορροφήσεις από τα μικροκύματα. Η ανίχνευση των θερμών σημείων σε ένα σύστημα υπό την επίδραση μικροκυμάτων μπορεί να ευρεθεί μέσω της δερμογραφίας υπερύθρου και τη χρήση θερμικών καμερών.^{22 23}
- **Υπερθέρμανση (Overheating):** Η θέρμανση με μικροκύματα μπορεί να οδηγήσει σε ανύψωση του σημείου ζέσεως πολλών πολικών διαλυτών μέχρι και 26°C πάνω από το κανονικό. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην αναστροφή της μεταφοράς θερμότητας, από το μέσο που εκπέμπει ακτινοβολία προς μια εξωτερική πηγή, μόλις αρχίσει ο βρασμός στην επιφάνεια του υγρού μέσου οδηγώντας στην διάσπασή τους. Σημειώνεται πως σε καθαρούς διαλύτες η αύξηση στο σημείο ζέσης διατηρείται για όσο διαρκεί η ακτινοβολία ενώ τελικά η θερμοκρασία επανέρχεται στο κανονικό σημείο ζέσεως του διαλύτη.²⁴
- **Επιλεκτική θέρμανση (selective heating):** Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η θέρμανση με τη χρήση μικροκυμάτων πραγματοποιείται σε πολικές ή ιοντικές ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές σε ένα σύστημα το οποίο θερμαίνεται με τη χρήση μικροκυμάτων μπορεί να είναι διαλύτες, αντιδρώντα ή καταλύτες. Η επιλεκτική θέρμανση αυτών των ενώσεων μπορεί να οδηγήσει στην αύξηση της απόδοσης των αντιδράσεων καθώς και στην αύξηση της εκλεκτικότητας ιδίως στα ετερογενή συστήματα. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνονται συνθήκες οι οποίες είναι αδύνατον να προκύψουν από τις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης όπου προκαλείται η ομοιόμορφη κατανομή θερμότητας.²²

Λόγω των παραπάνω θερμικών φαινομένων που περιεγράφηκαν, η μέτρηση της θερμοκρασίας του συστήματος που θερμαίνεται με τη χρήση μικροκυμάτων είναι απαραίτητη καθ' όλη τη διάρκεια της διεργασίας προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή θερμοκρασίας.²⁵

Τα μη θερμικά φαινόμενα δεν οφείλονται στην διαφορετική θερμοκρασιακή κατάσταση που μπορεί να δημιουργηθεί εξαιτίας των μικροκυμάτων. Αντίθετα, είναι τα αποτελέσματα που παρατηρούνται κατά την θέρμανση με μικροκύματα και γενικότερα προκαλούν αντιπαραθέσεις μεταξύ των ερευνητών. Πιο συγκεκριμένα, οι ερευνητές που υποστηρίζουν την ύπαρξη των μη θερμικών φαινομένων υποστηρίζουν ότι προκαλούνται από την αλληλεπίδραση του ηλεκτρικού πεδίου με συγκεκριμένα μόρια στο θερμαινόμενο σύστημα. Με άλλα λόγια, πιστεύουν ότι το

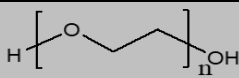
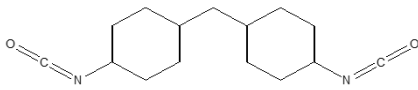
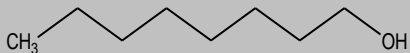
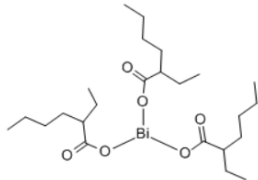
ηλεκτρικό πεδίο των μικροκυμάτων δημιουργεί τον προσανατολισμό ορισμένων μορίων, με συνέπεια είτε να αυξάνεται ο παράγοντας A στην εξίσωση του Arrhenius, είτε να προκαλείται μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης (E_a). Στον αντίποδα, οι ερευνητές που αμφισβητούν την ύπαρξη τους πιστεύουν ότι οι επιταχύνσεις των αντιδράσεων που παρατηρούνται με την χρήση των μικροκυμάτων οφείλονται σε θερμοκρασιακά λάθη κατά τη καταγραφή της θερμοκρασίας.^{22 19 26}

3. Πειραματική διαδικασία σύνθεσης πολυουρεθανών

3.1. Πρώτες Ύλες

Πριν γίνει η περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας κρίνεται σκόπιμο να αναφερθούν οι πρώτες ύλες όπου χρησιμοποιήθηκαν. Γι αυτό το σκοπό παρατίθεται ο παρακάτω πίνακας όπου συνοψίζει τις πρώτες ύλες που επιλέχθηκαν, την εταιρεία όπου έγινε η προμήθειά τους καθώς και την χρήση τους κατά την πειραματική διαδικασία.

Πίνακας 1: Πρώτες Ύλες που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία.

Συστατικό	Εταιρεία	Χρήση	Χημική Δομή
Polyethylene glycol (PEG)	Clariant	Πολυόλη	
4,4-dicyclohexylmethane diisocyanate	Acros Organics	Δισοκυάνιο	
1-Octanol	Alfa Aesar	Πραγματοποίηση η end capping του παραγόμενου προπολυμερούς	
Bismuth carboxylate	King industries	Καταλύτης	
Chloroform	Fischer Chemicals	Διαλύτης	-
Nitrogen gas	-	Δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας για την αποφυγή προσρόφησης υγρασίας	-

3.2. Πειραματική Διάταξη

Τα πειράματα σύνθεσης τόσο των HEUR όσο και του προπολυμερούς πραγματοποιήθηκαν με συμβατικούς μεθόδους θέρμανσης καθώς και με την χρήση μικροκυμάτων. Ο συμβατικός τρόπος θέρμανσης αποτελεί την βασική μέθοδο παραγωγής των ουρεθανών σε βιομηχανικό επίπεδο και η πειραματική του μελέτη κρίνεται σημαντική. Επιπρόσθετα, τα αποτελέσματα της σύνθεσης που θα προκύψουν από τους συμβατικούς τρόπους θέρμανσης θα συγκριθούν με αυτά που θα προκύψουν από τα μικροκύματα ώστε να εντοπισθεί η επίδραση του μαγνητικού πεδίου στον σχηματισμό ουρεθανικών δεσμών, γεγονός που αποτελεί τον βασικό σκοπό αυτής της μελέτης. Παρακάτω, γίνεται αναφορά στην πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των προϊόντων και με τις δύο μεθόδους θέρμανσης.

3.2.1. Συμβατικοί Τρόποι Θέρμανσης

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση με τους συμβατικούς τρόπους θέρμανσης παρουσιάζεται στην Εικόνα 1 και αποτελείται από τα εξής:

- Έναν **αντιδραστήρα με διπλό τοίχωμα** μέσα στον οποίο γίνεται η πραγματοποίηση της αντίδρασης. Μεταξύ των δύο τοιχωμάτων του αντιδραστήρα γίνεται η ανακυκλοφορία ενός θερμού μέσου (νερό ή λάδι) όπου είναι η υπεύθυνη για την επιθυμητή διατήρηση της θερμοκρασίας.
- Μία **πλάκα θέρμανσης** όπου τοποθετείται στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα και ρυθμίζεται στην επιθυμητή θερμοκρασία.
- Ένα **λουτρό λαδιού ή νερού** το οποίο είναι υπεύθυνο για την ανακυκλοφορία του θερμού μέσου στο διπλό τοίχωμα του αντιδραστήρα και συνεπώς για την διατήρηση της επιθυμητής θερμοκρασίας εντός του συστήματος. Το λουτρό λαδιού χρησιμοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης ενώ το λουτρό νερού χρησιμοποιείται για χαμηλότερες .
- Μία **αντλία κενού** όπου χρησιμοποιείται για την υπό κενό θέρμανσης της PEG με σκοπό την αφυδάτωση της.
- Έναν **μηχανικό αναδευτήρα** ο οποίος χρησιμοποιείται για την ανάδευση του συστήματος κατά την διάρκεια της αντίδρασης.
- Ένα θερμοστοιχείο με το οποίο ελέγχεται τακτικά η θερμοκρασία του αντιδρώντος μείγματος ώστε να είναι βέβαιο πως είναι στα επιθυμητά επίπεδα.
- **Παροχή αερίου αζώτου** καθ' όλη την διάρκεια της αντίδρασης με σκοπό την δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας πάνω από το αντιδρών μείγμα. Η επαφή του αντιδρώντος μείγμα με την ατμόσφαιρα έχει σαν αποτέλεσμα την προσρόφηση υγρασίας από την PEG, η οποία αποτελεί ένα υγροσκοπικό ρευστό, γεγονός ανεπιθύμητο καθώς έτσι ευνοείται η παράπλευρη αντίδραση με το νερό.



Εικόνα 23: Πειραματική διάταξη με συμβατικούς τρόπους θέρμανσης

3.2.2. Θέρμανση με την χρήση μικροκυμάτων

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των πειραμάτων σύνθεσης με την χρήση των μικροκυμάτων είναι η ακόλουθη:

- **Φούρνος μικροκυμάτων**, όπου μέσα σε αυτόν γινόταν η πραγματοποίηση της αντίδρασης και η αλληλεπίδραση του μείγματος με τα μικροκύματα.
- **Αντλία κενού**, όπου χρησιμοποιείται για την δημιουργία υποπίεσης κατά την διάρκεια αφυδάτωσης της πολυαιθυλενογλυκόλης.
- **Αντιδραστήρας**, όπου πραγματοποιείται η αντίδραση των πρώτων υλών προς σχηματισμό προϊόντος.
- **Εξωτερικός αναδευτήρας**, όπου χρησιμοποιείται για την ανάδευση του αντιδρώντος δείγματος και έρχεται σε επαφή με αυτό μέσω ειδικής εσοχής.
- **Καταγραφικό θερμοκρασίας**, όπου τοποθετείται στον αντιδραστήρα και καταγράφει την θερμοκρασία του δείγματος καθ' όλη την διάρκεια της αντίδρασης.
- **Συνεχής παροχή αζώτου**, όπου δημιουργεί αδρανή ατμόσφαιρα στον κενό όγκο του αντιδραστήρα και εμποδίζει την PEG να προσροφήσει υγρασία από την ατμόσφαιρα.

Συγκεκριμένα, ο φούρνος μικροκυμάτων που χρησιμοποιήθηκε είναι από την εταιρεία MILESTONE και το μοντέλο FLEXIWAVE. Έχει χωρητικότητα 70L και μέγιστη ισχύ 1800 Watt. Επίσης, ο εξωτερικός αναδευτήρας που χρησιμοποιείται είναι της εταιρείας Heidolph.

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε απεικονίζεται στην παρακάτω φωτογραφία:



Εικόνα 24: Εξοπλισμός της σύνθεσης πολυουρεθανών με την χρήση μικροκυμάτων. Κόκκινο βέλος: αντλία κενού, Πράσινο βέλος: φούρνος μικροκυμάτων Milestone, Κίτρινο βέλος: Αντιδραστήρας τοποθετημένος εντός του φούρνου.

3.3. Πειραματική διαδικασία

Στο εν λόγω κεφάλαιο ακολουθεί η περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε και με τις δύο μεθόδους θέρμανσης για την σύνθεση του HEUR και το προπολυμερούς.

3.3.1. Προκατεργασία Πρώτων Υλών

Η προκατεργασία των πρώτων υλών είναι πολύ σημαντική προκειμένου να πραγματοποιηθεί αντίδραση με τον σωστό τρόπο και να βεβαιωθεί ότι χρησιμοποιούνται ποιοτικές πρώτες ύλες. Το μεγαλύτερο ποσοστό της κατεργασίας των πρώτων υλών αφορά την αφυδάτωση της PEG με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας. Η διαδικασία της κατεργασίας αποτελείται από τα εξής στάδια:

- Τήξη της PEG
- Μέτρηση μοριακού βάρους της PEG
- Αφυδάτωση της PEG
- Μέτρηση Υγρασίας της PEG
- Δημιουργία διαλύματος καταλύτη

Τήξη της PEG

Το βασικότερο στάδιο της επεξεργασίας των πρώτων υλών αφορά την τήξη και την αφυδάτωση της πολυεθνελογλυκόλης, που αποτελεί το μεγαλύτερο σε ποσοστό αντιδρών όπου απαιτείται για την σύνθεση τόσο του HEUR όσο και του προπολυμερούς. Η PEG παραλαμβάνεται από την εταιρεία υπό μορφή σκόνης (powder) με σημείο ζέσεως τους 67 °C. Προκειμένου να αντιδράσει απαιτείται να είναι σε ρευστή μορφή. Έτσι, ρυθμίζεται η θερμοκρασία του λουτρού στην επιθυμητή τιμή ανάλογα με τις ανάγκες του πειράματος. Όταν επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία ζυγίζονται περίπου 50gr PEG και τοποθετούνται μέσα στον αντιδραστήρα για να λιώσουν. Όταν έχει λιώσει μερικώς η πολυεθνελογλυκόλη εφαρμόζεται στο σύστημα μαγνητική ανάδευση όπου δρα επικουρικά στην μετάδοση θερμότητας και μειώνει τον χρόνο τήξης της πρώτης ύλης

Μέτρηση μοριακού βάρους της PEG

Όταν όλη η ποσότητα της PEG έχει τηχθεί, λαμβάνεται ένα μικρό δείγμα το οποίο διαλύεται σε γνωστή συγκέντρωση χλωροφορμίου προκειμένου να μετρηθεί το μοριακό της βάρος. Η PEG η οποία χρησιμοποιείται για τα πειράματα έχει μοριακό βάρος, σύμφωνα με τον προμηθευτή, 8000 g/mol. Παρόλα αυτά οι αποκλίσεις που παρουσιάζονται σε αυτό το μοριακό βάρος παίζουν σημαντικό ρόλο στην αντίδραση και έτσι καταγράφεται το επακριβές μοριακό βάρος της PEG πριν από κάθε πείραμα.

Αφυδάτωση της PEG

Εφόσον η PEG είναι σε ρευστή μορφή το επόμενο στάδιο επεξεργασίας αφορά την αφυδάτωση της. Η PEG είναι η βασική πηγή υγρασίας στο σύστημα καθώς περιέχει αρκετή χημικά προσδεμένη υγρασία. Εκτός αυτού, όταν η PEG βρίσκεται σε ρευστή μορφή προσροφά μεγάλα ποσά υγρασίας από την ατμόσφαιρα, καθιστώντας έτσι την περιεκτικότητα της σε υγρασία ακόμα υψηλότερη. Η επιλογή της PEG από τους προμηθευτές γίνεται με κριτήριο την χαμηλότερη δυνατή αρχική υγρασία, όμως και σε αυτή την περίπτωση η αρχική υγρασία είναι υψηλή, υποβοηθώντας έτσι την παράπλευρη αντίδραση με το νερό. Για τον λόγο αυτό πραγματοποιείται η αφυδάτωση της PEG με την χρήση της αντλίας κενού. Το λουτρό ρυθμίζεται σε θερμοκρασία 115 °C που είναι από το σημείο εξάτμισης του νερού. Ο αντιδραστήρας κλείνεται αεροστεγώς και εφαρμόζεται σε αυτόν η αντλία κενού όπου η πίεση του συστήματος φτάνει στα επίπεδα των mbar. Ανάλογα με τα επιθυμητά επίπεδα υγρασίας της PEG η διάρκεια της εφαρμογής της αντλίας κενού κυμαίνεται από 2-4h. Καθ' όλη την διάρκεια της αφυδάτωσης εφαρμόζεται μαγνητική ανάδευση, προσδίδοντας κινητικότητα στα μόρια του νερού και καθιστώντας την εξάτμισή τους ταχύτερη.

Με το πέρας του απαιτούμενου χρόνου της χρήσης αντλίας κενού για την αφυδάτωση της PEG το σύστημα ανοίγεται και εφαρμόζεται συνεχής παροχή αζώτου μέσα στον αντιδραστήρα. Το άζωτο δημιουργεί μία αδρανής ατμόσφαιρα στον κενό όγκο του αντιδραστήρα εμποδίζοντας την προσρόφηση υγρασίας. Λαμβάνεται δείγμα της τηγμένης PEG ώστε να μετρηθεί με την μέθοδο της Karl-Fisher η περιεχόμενη υγρασία μετά την αφυδάτωση. Εάν η τιμή της υγρασίας είναι στα σωστά πραγματοποιείται η αντίδραση ενώ σε αντίθετη περίπτωση συνεχίζεται η αφυδάτωση με την χρήση αντλίας κενού.

Δημιουργία διαλύματος καταλύτη

Για την δημιουργία καταλύτη ζυγίζεται ποσότητα του Bismuth Carboxylate και έπειτα διαλύεται χλωροφόρμιο σε καθορισμένη συγκέντρωση. Η διάλυση του καταλύτη σε χλωροφόρμιο γίνεται εξαιτίας της ιξώδους σύστασής του όπου καθιστούν αδύνατη την ακρίβεια σε μικρές ποσότητες. Στις υψηλές θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων (80-110 °C) το χλωροφόρμιο εξατμίζεται και έτσι στο μείγμα παραμένει καθαρό Bismuth Carboxylate.

3.3.2. Αντίδραση Πρώτων Υλών

Έπειτα από την κατάλληλη επεξεργασία των πρώτων υλών ακολουθεί η πραγματοποίηση της αντίδρασης μεταξύ της πολυαιθυνοελογλυκόλης (PEG) και του διισοκυανίου (HMDI) παρουσία καταλύτη για την μείωση του χρόνου αντίδρασης. Σε αυτή την περίπτωση το προϊόν όπου προκύπτει είναι το προπολυμερές. Για την παραγωγή προϊόντος HEUR προστίθεται στο μείγμα οκτανόλη όπου αντιδρά με τα άκρα της πολυμερικής αλυσίδας και προσδίδει στο HEUR τις ρεολογικές του ιδιότητες.

Η διαδικασία της αντίδρασης αποτελείται από τα παρακάτω βήματα:

1. Προσθήκη κατάλληλης ποσότητας **καταλύτη**
2. Προσθήκη κατάλληλης ποσότητας **οκτανόλης**
3. **Ανάδευση του μείγματος** για ορισμένο χρόνο ώστε να διαβεβαιωθεί η ομοιόμορφη διασπορά του καταλύτη και της οκτανόλης στο δείγμα και η ομοιόμορφη θερμοκρασιακή κατανομή εντός του αντιδρώντος μείγματος
4. Προσθήκη κατάλληλης ποσότητας **HMDI**

Στην περίπτωση όπου επιθυμείται η σύνθεση προπολυμερούς, το βήμα 2 παραλείπεται.

Προσθήκη καταλύτη

Η προσθήκη καταλύτη στο αντιδρών μείγμα αποτελεί το πρώτο βήμα κατά την διαδικασία της αντίδρασης και η ποσότητα που θα προστεθεί είναι πολύ σημαντική

καθώς επιδρά σε μεγάλο βαθμό στον χρόνο αντίδρασης. Ο καταλύτης που προστίθεται τόσο στην περίπτωση σύνθεσης προπολυμερούς όσο και στην περίπτωση σύνθεσης HEUR είναι ο ίδιος.

Η ποσότητα που προστίθεται σε κάθε πείραμα καθορίζεται σαν ποσοστό κατά βάρος του καταλύτη ως προς την συνολική μάζα του αντιδρώντος μείγματος σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\% (W/W) \text{ cat} = \frac{g_{\text{διαλύματος καταλύτη}} \cdot 2\%}{g_{\text{peg}} + g_{\text{HMDI}} + g_{\text{octanol}}}$$

Εφόσον προστεθεί η ποσότητα του καταλύτη ελέγχεται η θερμοκρασία του δείγματος ότι είναι στην επιθυμητή τιμή και ίση με την θερμοκρασία αντίδρασης.

Προσθήκη οκτανόλης

Η ποσότητα της οκτανόλης προστίθεται διαδοχικά από τον καταλύτη ώστε να αναμειχθεί κατάλληλα στο σύστημα. Η ποσότητα της οκτανόλης υπολογίζεται

σύμφωνα με τον λόγο: $\frac{\text{mol}_{\text{peg}}}{\text{mol}_{\text{octanol}}}$

Εφόσον αυτός ο μοριακός λόγος αποτελεί βασική παράμετρο για την προσθήκη οκτανόλης και είναι καθορισμένος για κάθε πείραμα, με την χρήση των μοριακών βαρών της PEG και της οκτανόλης γίνεται ο υπολογισμός των γραμμαρίων οκτανόλης που πρέπει να προστεθούν στο σύστημα. Το μοριακό βάρος της οκτανόλης είναι καθορισμένο ενώ της PEG υπολογίζεται πριν από την έναρξη της αντίδρασης.

Ανάδευση του μείγματος

Με την προσθήκη της οκτανόλης εφαρμόζεται ανάδευση στο μείγμα για 10 λεπτά πριν την προσθήκη του HMDI. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι για να κατανεμηθεί στο μείγμα ομοιόμορφα τόσο η οκτανόλη όσο και ο καταλύτης, καθώς και για να εξατμιστεί το χλωροφόρμιο όπου είναι διαλυμένος ο καταλύτης. Επιπρόσθετα, με την ανάδευση επιτυγχάνεται ομοιόμορφο θερμοκρασιακό προφίλ μέσα στο αντιδρών μείγμα όπου αυτό αποτελεί σημαντική προϋπόθεση για την σωστή διεξαγωγή της αντίδρασης. Με το πέρας των 10 λεπτών ελέγχεται ξανά η θερμοκρασία η οποία πρέπει να βρίσκεται σε καθορισμένη τιμή και ακολουθεί η προσθήκη του δισοκυανίου για την έναρξη της αντίδρασης.

Προσθήκη HMDI

Τέλος, προζυγίζεται η κατάλληλη ποσότητα διισοκυανίου όπου και προστίθεται στο μείγμα για την έναρξη του πολυμερισμού. Κατά την διαδικασία προσθήκης του HMDI το δείγμα δεν αναδεύεται. Ο υπολογισμός της ποσότητας HMDI που πρέπει να προστεθεί υπολογίζεται με βάση τον ακόλουθο μολαρικό λόγο: $\frac{\text{mol}_{\text{HMDI}}}{\text{mol}_{\text{peg}}}$.

Με τα μοριακά βάρη της πολυεθυλενογλυκόλης και του διισοκυανίου γίνεται ο υπολογισμός της ποσότητας HMDI που πρέπει να προστεθεί για δεδομένο μολαρικό λόγο.

Με την προσθήκη του HMDI το σύστημα ξεκινά να αναδεύεται για ορισμένο χρόνο, ίσο με τον χρόνο αντίδρασης που έχει οριστεί για κάθε πείραμα. Η προσθήκη του HMDI συνεπάγεται την έναρξη του πολυμερισμού, γι' αυτό και αποτελεί την τελευταία προσθήκη στον αντιδρών μείγμα. Με την περάτωση του χρόνου αντίδρασης η ανάδευση στο σύστημα σταματά ενώ ακολουθεί η δειγματοληψία του προϊόντος ώστε να ακολουθήσει η ανάλυση με μεθόδους που αναφέρονται παρακάτω.

3.4. Πειραματικές Συνθήκες

Οι παράμετροι οι οποίοι καθορίζουν την πορεία της αντίδρασης τόσο με τις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης όσο και με την χρήση μικροκυμάτων για την θέρμανση του μείγματος, είναι οι ακόλουθοι:

- Η θερμοκρασία της αντίδρασης
- Το επίπεδο υγρασίας της PEG
- Η ποσότητα καταλύτη
- Η ποσότητα οκτανόλης
- Η ποσότητα HMDI
- Ο Χρόνος αντίδρασης
- Το μοριακό βάρος της PEG

Κρατώντας σταθερές αυτές τις παραμέτρους κατά την διαδικασία σύνθεσης των προϊόντων με συμβατικές μεθόδους θέρμανσης και με χρήση μικροκυμάτων δίνεται η δυνατότητα μέσω της σύγκρισης των μοριακών βαρών των δύο προϊόντων να προκύψει η επίδραση των μικροκυμάτων στον πολυμερισμό. Προκειμένου να γίνει αυτή η σύγκριση οι περισσότερες παράμετροι που αναφέρθηκαν παραπάνω παραμένουν σταθεροί από την πειραματική διαδικασία, καθώς ο σκοπός της μελέτης δεν είναι η παραμετρική ανάλυση των προϊόντων, αλλά η σύγκριση δύο διαφορετικών μεθόδων θέρμανσης καθώς και η διαπίστωση αν η συμμετοχή των μικροκυμάτων στην διεργασία ευνοούν την αντίδραση. Οι πειραματικές συνθήκες

για όλα τα πειράματα που έγιναν κατά την διάρκεια αυτής της μελέτης συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2: Συνθήκες διεξαγωγής πειραμάτων.

Πειραματικές Συνθήκες	
Ποσότητα PEG (g_{peg})	50
Θερμοκρασία Αντίδρασης ($^{\circ}C$)	80-110
Χρόνος Αντίδρασης (min)	3-45
Ταχύτητα Αντίδρασης (rpm)	100
Περιεχόμενη Υγρασία στην PEG (ppm)	300-2000
Ποσότητα καταλύτη (g_{cat}/g_{tot})	0.035%
HMDI/PEG (mol/mol)	1.5
PEG/Octanol (mol/mol)	1.0
Μοριακό βάρος PEG (g/mol)	80000

3.5. Χαρακτηρισμός προϊόντος και πρώτων υλών

Παρακάτω ακολουθεί η ανάλυση των μεθόδων που χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και η οργανολογία αυτών.

3.5.1. Υγρή χρωματογραφία διέλευσης μέσω πηκτής (GPC)

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγέθους (Size Exclusion Chromatography – SEC) είναι μια χρωματογραφική μέθοδος στην οποία τα μόρια διαχωρίζονται με βάση το μέγεθός τους ή, σε ορισμένες περιπτώσεις, το μοριακό τους βάρος. Συνήθως εφαρμόζεται σε μεγάλα μόρια ή σύμπλοκα όπως πρωτεΐνες ενώ χρησιμοποιείται ευρέως και για τον χαρακτηρισμό πολυμερών.^{27 28}

Ένα είδος της παραπάνω μεθόδου αποτελεί η χρωματογραφία GPC (Gel Permeation Chromatography). Ο όρος αυτός εμφανίζεται πρώτη φορά το 1955 από τους Lathe και Ruthven ενώ η μέθοδος, έγινε διαθέσιμη στο εμπόριο σαν τεχνολογία το 1964. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ευρύτατα για την ανάλυση των πολυμερών καθώς έχει τη δυνατότητα να δώσει την καμπύλη κατανομής των μοριακών βαρών από όπου ύστερα προσδιορίζονται τα μοριακά βάρη \overline{M}_n και \overline{M}_w .²⁸

Αρχή Λειτουργίας

Στη μέθοδο GPC, τα μόρια διαχωρίζονται με βάση το μέγεθος τους και δεν επηρεάζονται από φυσικές ή χημικές αλληλεπιδράσεις όπως γίνεται σε άλλες μεθόδους. Η λειτουργία του βασίζεται στη χρήση στηλών οι οποίες περιέχουν πορώδη σώματα. Τα μικρότερα μόρια έχουν τη δυνατότητα να εισέλθουν σε αυτούς τους πόρους με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο χρόνος συγκράτησής τους και αργούν να εξέλθουν από τη στήλη. Αντιθέτως, τα μεγαλύτερα μόρια τα οποία δεν μπορούν να εισέλθουν στους πόρους, δεν έχουν σημαντικό χρόνο συγκράτησης και έτσι εκκλύονται γρηγορότερα από τη στήλη.^{29 30}

Η κάθε στήλη που χρησιμοποιείται έχει ένα συγκεκριμένο εύρος μοριακών βαρών που μπορεί να διαχωρίσει και αυτό την χαρακτηρίζει. Το εύρος αυτό πρέπει να είναι γνωστό από τον αναλυτή καθώς ένα μεγαλύτερο μόριο, δεν θα συγκρατηθεί καθόλου και θα εξέλθει από τη στήλη μαζί με τον όγκο του διαλύτη ενώ, ένα πολύ μικρό μόριο θα διατηρηθεί για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα, αν όχι εντελώς, και δεν θα μπορέσει να ανιχνευθεί.²⁸

Τρόπος Λειτουργίας

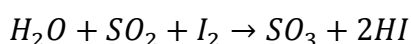
Η μέθοδος GPC λειτουργεί παρόμοια και με την Υγρή Χρωματογραφία. Τα προς ανάλυση δείγματα διαλύονται σε κατάλληλο διαλύτη. Στην περίπτωση του GPC, ως κατάλληλοι διαλύτες αναφέρονται συνήθως οργανικοί διαλύτες. Ύστερα, το διαλυμένο δείγμα διηθείται και εγχέεται στη στήλη όπου γίνεται ο διαχωρισμός του μίγματος. Με τη χρήση αντλίας, επιτυγχάνεται η συνεχής παροχή καθαρού διαλύτη στη στήλη. Τέλος, μετά την στήλη, απαιτείται ένας ή περισσότεροι ανιχνευτές ώστε να καθίσταται ο διαχωρισμός αναλύσιμος και ακριβής.²⁸

3.5.2. Karl Fisher

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

Αρχή Λειτουργίας

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

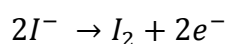


Σε αυτήν την αντίδραση καταναλώνεται ένα mole νερού ανά mole ιωδίου. Το ιώδιο προστίθεται στο διάλυμα ώσπου να βρίσκεται σε περίσσεια το οποίο σημαίνει και το τέλος της τιτλοδότησης αφού έχουν καταναλωθεί όλα τα μόρια νερού. Αυτό μπορεί να γίνει αντιληπτό μέσω ενσωματωμένου ποτενσιόμετρου. Η αντίδραση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

Τρόπος Λειτουργίας

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

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



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

Το τέλος της τιτλοδότησης ανιχνεύεται συνήθως με διποτενσιομετρική μέθοδο τιτλοδότησης. Ένα δεύτερο ζεύγος ηλεκτροδίων πλατίνας βυθίζεται στο διάλυμα ανόδου. Το κύκλωμα του αναλυτή διατηρεί σταθερό ρεύμα μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων κατά την τιτλοδότηση. Πριν το ισοδύναμο σημείο, το διάλυμα περιέχει I⁻ και λίγο I₂. Στο σημείο ισοδυναμίας εμφανίζεται περίσσεια I₂ και μια απότομη πτώση τάσης σηματοδοτεί το τελικό σημείο. Η ποσότητα του φορτίου που απαιτείται για τη δημιουργία I₂ για να φτάσει στο τελικό σημείο, μπορεί στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της ποσότητας του νερού στο αρχικό δείγμα.³¹

3.5.3. Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier

Η φασματομετρία υπέρυθρου αποτελεί μια φυσική μέθοδο ανάλυσης για τον προσδιορισμό και την κατανόηση της δομής των ενώσεων και ταυτοποίηση υγρών, στερεών ή αερίων ουσιών. Η υπέρυθρη περιοχή του φάσματος ακτινοβολίας περιλαμβάνει τις ακτινοβολίες με κυματαριθμό μεταξύ 10 και 12800 cm⁻¹ και διακρίνεται σε εγγύς, μέση και άπω περιοχή του φάσματος. Η φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier χρησιμοποιείται για μελέτες στην περιοχή μέσης υπέρυθρης ακτινοβολίας με κυματαριθμό μεταξύ των 200 και 4000 cm⁻¹.³⁰

Η υπέρυθη ακτινοβολία λόγω της χαμηλής ενέργειάς της, όταν αλληλοεπιδρά με την ύλη προκαλεί μεταπτώσεις των μοριακών κινήσεων. Οι μοριακές κινήσεις γύρω από τους δεσμούς ενός μορίου διακρίνονται σε περιστροφικές κινήσεις και σε δονήσεις έκτασης και κάμψης. Δηλαδή, η απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας οδηγεί σε μεταβολή της διπολικής ροπής του μορίου. Για το λόγο αυτό, η ένωση υπό μελέτη πρέπει να αποτελεί ένα πολικό μόριο και να παρουσιάζει σημαντική διπολική ροπή ώστε να αλληλοεπιδράσει με το μαγνητικό πεδίο της υπέρυθρης ακτινοβολίας. Όταν το δίπολο δονείται ή περιστρέφεται, το πεδίο, που σχηματίζεται, αλληλοεπιδρά με αυτό της υπέρυθρης ακτινοβολίας, και στη περίπτωση ταύτισης της συχνότητας δόνησης με τη συχνότητα ακτινοβολίας, η υπέρυθη ακτινοβολία απορροφάται προκαλώντας μεταβολή του πλάτους της δόνησης.³⁰

Η φασματομετρία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) αποτελεί μια μέθοδο μέτρησης της απορρόφησης υπέρυθρου, η οποία χρησιμοποιεί ένα συμβολόμετρο για τη δημιουργία μιας διάταξης παρεμβολών, δηλαδή ένα συμβολόγραμμα. Στη συνέχεια, ο ανιχνευτής μετράει τη διακύμανση της ενέργειας ως προς το χρόνο και τα δεδομένα που προκύπτουν επεξεργάζονται με το μετασχηματισμό Fourier, καταλήγοντας στο φάσμα απορρόφησης υπέρυθρου μέσω του οποίου προσδιορίζονται οι χαρακτηριστικές ομάδες της αναλυόμενης ένωσης. Βασικό πλεονέκτημα των φασματομέτρων υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier αποτελεί η δυνατότητα ταυτόχρονης μέτρησης όλων των σημείων του φάσματος, μειώνοντας το χρόνο ανάλυσης, προσφέροντας υψηλή διαχωριστική ικανότητα και περιορίζοντας το «θόρυβο»³⁰

Τα φάσματα υπέρυθρου των υλικών ελήφθησαν με φασματόμετρο FTIR spectrometer, Alpha II, της Bruker, συνοδευόμενο από το λογισμικό Spectrum, με χρήση της κατάλληλης κεφαλής ATR. Για κάθε φάσμα πραγματοποιήθηκαν 16 σαρώσεις με resolution 4 cm^{-1} στην περιοχή $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Πρώτα λαμβάνεται το φάσμα υποβάθρου (background) το οποίο στη συνέχεια αφαιρείται από το κάθε φάσμα. Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζεται το όργανο.



Εικόνα 25: Οργανολογία FTIR μαζί με ηλεκτρονικό υπολογιστή



Εικόνα 26: Οργανολογία του FTIR

4. Ανάλυση Αποτελεσμάτων

Ακολουθεί η παρουσίαση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την διεξαγωγή των πειραμάτων καθώς και η σύγκριση των δύο μεθόδων θέρμανσης που εφαρμόζονται σε αυτή την μελέτη, προκειμένου να διαπιστωθεί η επίδραση του μαγνητικού πεδίου στο υπό μελέτη σύστημα.

4.1. Συνολικός χρόνος διεργασίας με τις δύο μεθόδους θέρμανσης

Αρχικά μελετάται η επίδραση των μικροκυμάτων στον συνολικό χρόνο της διεργασίας σε σύγκριση με τον χρόνο που απαιτείται για τις συμβατικές μεθόδους. Το βασικό πλεονέκτημα της χρήσης μικροκυμάτων είναι η δυνατότητα παροχής μεγάλου ποσού ενέργειας σε πολύ μικρό χρόνο με αποτέλεσμα την ταχύτερη θέρμανση του συστήματος στην απαιτούμενη θερμοκρασία.

Ο συνολικός χρόνος διεργασίας και για τις δύο μεθόδους θέρμανσης αποτελείται από τα επιμέρους στάδια:

- Χρόνος που απαιτείται για τον μανδύα του αντιδραστήρα να φτάσει στην θερμοκρασία κενού της PEG (t_1)
- Χρόνος που απαιτείται προκειμένου η PEG να τηχθεί και να φτάσει στην θερμοκρασία στην οποία θα πραγματοποιηθεί η αφυδάτωση της υπό συνθήκες κενού (t_2)
- Ο χρόνος της επιβολής κενού για την αφυδάτωση της PEG (t_3)
- Ο χρόνος που απαιτείται προκειμένου η PEG να φτάσει στην θερμοκρασία αντίδρασης (t_4)
- Ο χρόνος της αντίδρασης (t_5)

Καθώς ο χρόνος πραγματοποίησης του κενού και ο χρόνος αντίδρασης δεν εξαρτώνται από την μέθοδο θέρμανσης που εφαρμόζεται για τον σχηματισμό των προϊόντων, η διαφορά στον συνολικό χρόνο διεργασίας μεταξύ των δύο μεθόδων θέρμανσης καθορίζεται από τους χρόνους (t_1), (t_2), (t_4) και σε αυτούς τους χρόνους θα βασιστεί η σύγκριση των δύο μεθόδων.

Πίνακας 3: Χρόνοι διεργασίας της σύνθεσης των προϊόντων σε συμβατικές μεθόδους θέρμανσης και στην χρήση μικροκυμάτων.

Χρόνος Διεργασίας		Συμβατικές Μέθοδοι Θέρμανσης	Θέρμανση με χρήση μικροκυμάτων
t_1	Χρόνος που απαιτείται για το θερμό μέσο να φτάσει στην θερμοκρασία κενού της PEG	+	-
t_2	Χρόνος τήξης της PEG και μετάβασής της στην θερμοκρασία κενού	+	+
t_3	Χρόνος επιβολής κενού στην PEG	+	+
t_4	Χρόνος ώστε η PEG να φτάσει στην θερμοκρασία αντίδρασης	+	+
t_5	Χρόνος αντίδρασης	+	+

4.1.1. Συνολικός χρόνος διεργασίας με τις δύο μεθόδους θέρμανσης σε μικρή κλίμακα

Προκειμένου να γίνει η σύγκριση του συνολικού χρόνου διεργασίας μεταξύ των δύο μεθόδων αρχικά πραγματοποιείται ένα πείραμα με 50 g PEG. Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η αφυδάτωση της PEG όσο και η θερμοκρασία αντίδρασης ορίζεται ίση με 110 °C. Στους αντιδραστήρες όπου πραγματοποιείται το πείραμα έχει συνδεθεί θερμοστοιχείο ώστε να καταγράφει την θερμοκρασία κατά της διάρκεια της τήξης της PEG μέχρι να φτάσει την επιθυμητή θερμοκρασία κενού. Για τα μικροκύματα χρησιμοποιήθηκε ισχύς ίση με 1000 Watt. Επίσης, και στις δύο μεθόδους υπήρχε μηχανική ανάδευση κατά την διάρκεια τήξης της PEG και μέχρι να φτάσει την επιθυμητή θερμοκρασία κενού.

Πίνακας 4: Πειραματικές συνθήκες για τα περάματα υπολογισμού του συνολικού χρόνου διεργασίας για 50 gr PEG.

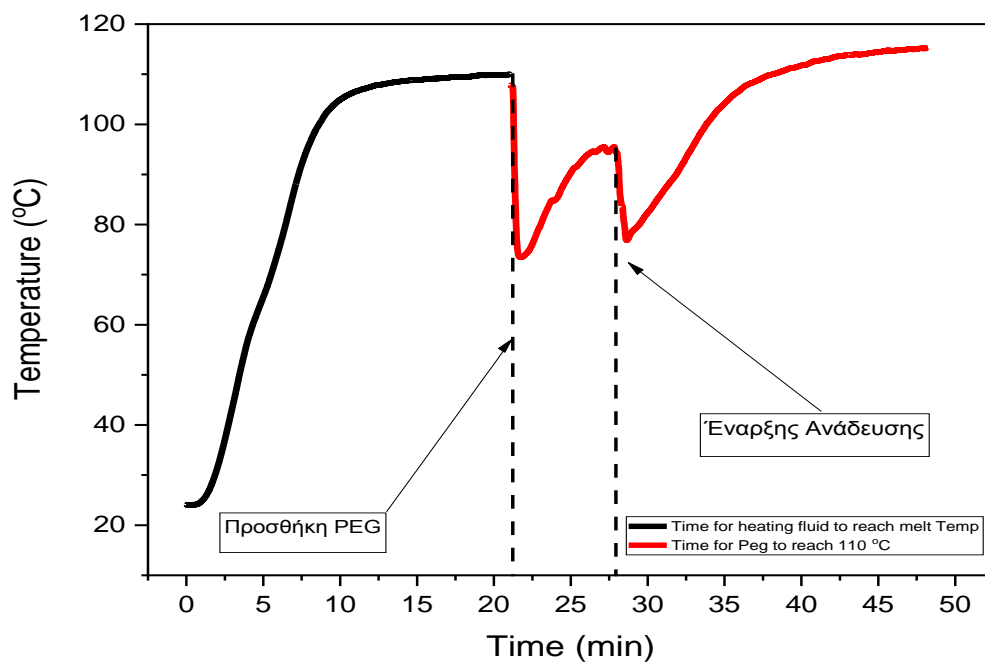
Πειραματικές Συνθήκες	
Ποσότητα PEG (g_{peg})	50
Θερμοκρασία κενού της PEG (°C)	110
Θερμοκρασία Αντίδρασης (°C)	110

Τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν για τους χρόνους διεργασίας τόσο με τις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης όσο και με την χρήση μικροκυμάτων συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

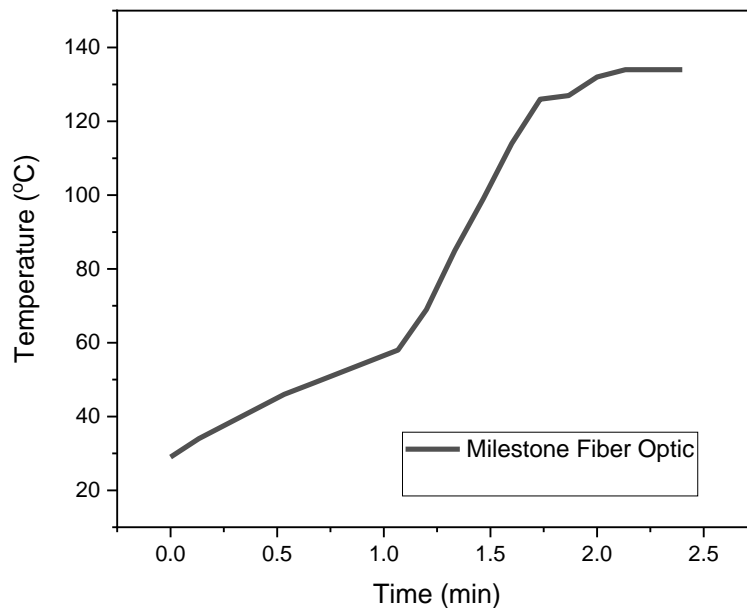
Πίνακας 5: Αποτελέσματα συνολικού χρόνου διεργασίας για τις δύο μεθόδους θέρμανσης με 50gr PEG.

Χρόνος διεργασίας (min)	Συμβατικές Μέθοδοι θέρμανσης	Θέρμανση με χρήση μικροκυμάτων
t_{total}	49	3

Η καταγραφή της θερμοκρασίας σε συνάρτηση με τον χρόνο για τις δυο μεθόδους θέρμανσης παρουσιάζεται στα παρακάτω διαγράμματα:



Διάγραμμα 1: Καταγραφή θερμοκρασίας για τις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης για 50 gr PEG.



Διάγραμμα 2: Καταγραφή θερμοκρασίας για το συνολικό χρόνο διεργασίας με την χρήση μικροκυμάτων για 50 gr peg.

Όπως παρατηρείται από το διάγραμμα 1 προκειμένου το θερμαντικό μέσο-λάδι να φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία κενού της PEG χρειάζονται περίπου 20 min,

γεγονός που αποτελεί σημαντική καθυστέρηση στην διεργασία με την χρήση συμβατικών μεθόδων θέρμανσης. Με την προσθήκη της στερεής PEG η θερμοκρασία του συστήματος μειώνεται ακαριαία, ενώ απαιτούνται περίπου 10-15 min προκειμένου να τηχθεί όλη η ποσότητα της PEG. Έπειτα, ενώ η θερμοκρασία είναι ίση με το σημείο τήξεως της PEG απαιτούνται άλλα 20 min προκειμένου το τήγμα της PEG να φτάσει την επιθυμητή θερμοκρασία κενού που είναι 110 °C. Και αυτό το στάδιο καθυστερεί σημαντικά τον συνολικό χρόνο διεργασία στην χρήση των συμβατικών μεθόδων, αυξάνοντας σημαντικά τον συνολικό χρόνο της διεργασίας με αυτή την μέθοδο.

Με την χρήση των μικροκυμάτων, όπως φαίνεται από το διάγραμμα 2, ο χρόνος που απαιτείται για την τήξη της PEG σε υψηλή ισχύ είναι μόλις 1,5min ενώ μετέπειτα για να φτάσει το σύστημα στην θερμοκρασία κενού απαιτείται μόλις 1min. Η μείωση του συνολικού χρόνου της διεργασίας που επιτεύχθηκε με την χρήση μικροκυμάτων για αυτές τις συνθήκες είναι ίση με 94,8%.

4.1.2. Συνολικός χρόνος διεργασίας με τις δύο μεθόδους θέρμανσης σε μεγάλη κλίμακα

Σκόπιμο είναι να μελετηθεί η επίδραση της κλίμακας του συστήματος στην μείωση του συνολικού χρόνου διεργασίας με την χρήση μικροκυμάτων. Η μελέτη αυτή είναι αρκετά σημαντική καθώς ο αντικειμενικός σκοπός αυτής της εργασίας είναι η ένταξη της χρήσης μικροκυμάτων στην βιομηχανική παραγωγή των προϊόντων HEUR και προπολυμερούς. Για τον σκοπό αυτό, πραγματοποιείται πείραμα με 500 g PEG, δηλαδή με δεκαπλάσια ποσότητα.

Η θερμοκρασία κενού της PEG καθώς και η θερμοκρασία αντίδρασης ορίζονται ίσες με 110 °C και σε αυτή την περίπτωση. Στους αντιδραστήρες όπου πραγματοποιείται το πείραμα έχει συνδεθεί θερμοστοιχείο ώστε να καταγράφει την θερμοκρασία κατά της διάρκεια της τήξης της PEG και ως να φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία κενού. Για τα μικροκύματα χρησιμοποιήθηκε ισχύς ίση με 1000 Watt. Επίσης, και στις δύο μεθόδους υπήρχε μηχανική ανάδευση κατά την διάρκεια τήξης της PEG και μέχρι να φτάσει την επιθυμητή θερμοκρασία κενού.

Πίνακας 6 :Πειραματικές συνθήκες για τα πειράματα υπολογισμού του συνολικού χρόνου διεργασίας για 500 gr PEG.

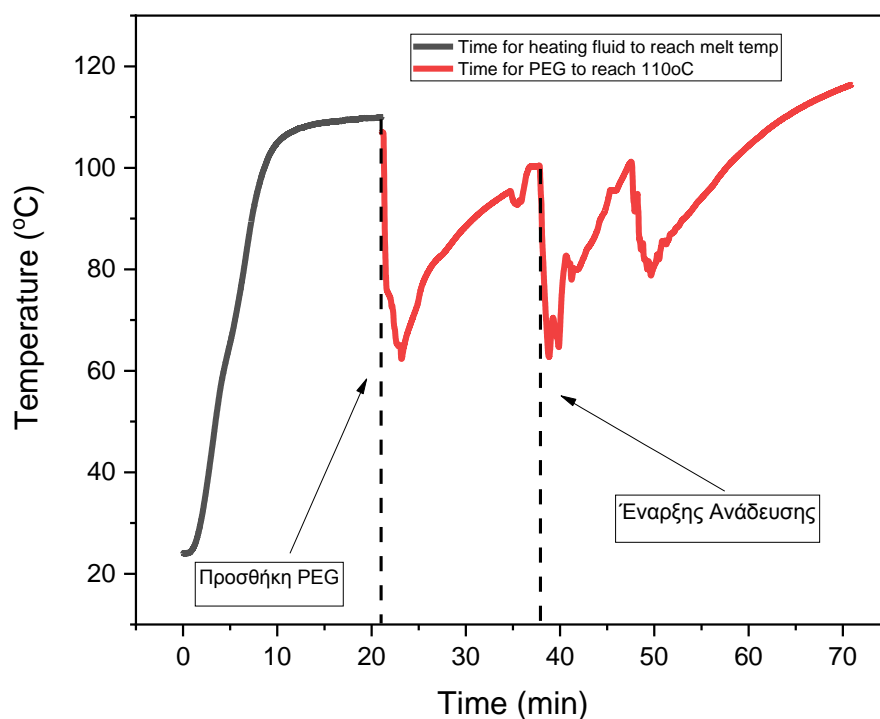
Πειραματικές Συνθήκες	
Ποσότητα PEG (g_{peg})	500
Θερμοκρασία κενού της PEG (°C)	110
Θερμοκρασία Αντίδρασης (°C)	110

Τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν για τους χρόνους διεργασίας τόσο με τις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης όσο και με την χρήση μικροκυμάτων συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

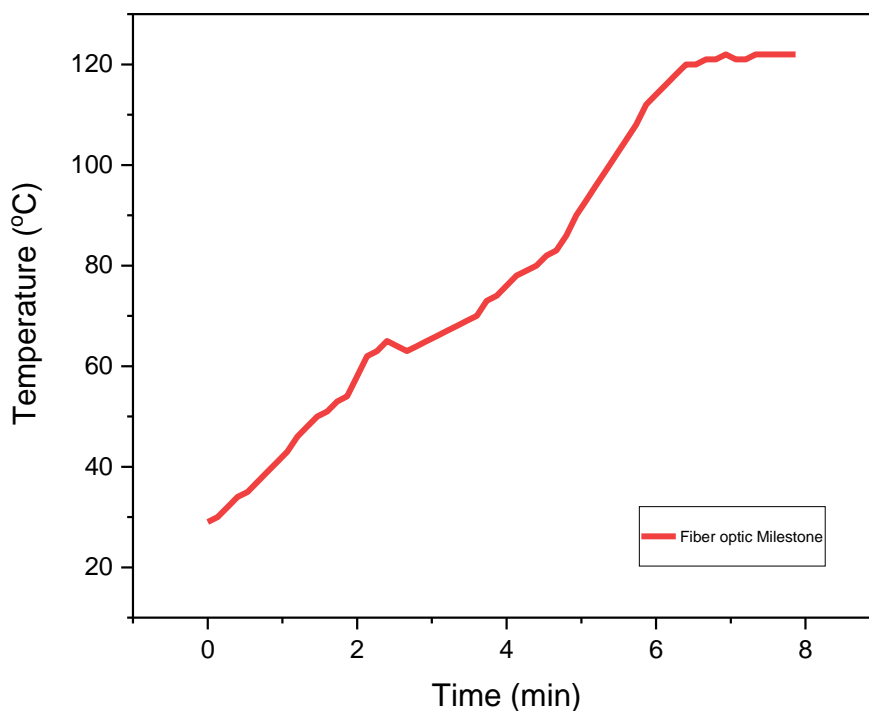
Πίνακας 7: Αποτελέσματα συνολικού χρόνου διεργασίας για τις δύο μεθόδους θέρμανσης με 500gr PEG.

Χρόνος διεργασίας (min)	Συμβατικές Μέθοδοι θέρμανσης	Θέρμανση με χρήση μικροκυμάτων
t_{total}	70	8

Η καταγραφή της θερμοκρασίας σε συνάρτηση με τον χρόνο για τις δυο μεθόδους θέρμανσης και για 500gr παρουσιάζεται στα παρακάτω διαγράμματα:



Διάγραμμα 3: Καταγραφή θερμοκρασίας για τις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης για 500gr PEG.



Διάγραμμα 4: Καταγραφή θερμοκρασίας για το συνολικό χρόνο διεργασίας με την χρήση μικροκυμάτων για 500 gr peg.

Όπως ήταν αναμενόμενο με την αύξηση της ποσότητας της PEG αυξήθηκε ο χρόνος τήξης της PEG καθώς και ο χρόνος που απαιτείται προκειμένου το σύστημα να φτάσει στην θερμοκρασία κενού. Για τα 500 gr PEG, όπως φαίνεται από το διάγραμμα 3-3, ο χρόνος αυτός είναι ίσο με 40min και αποτελεί το βασικό στάδιο που αυξάνει σημαντικά τον συνολικό χρόνο διεργασίας.

Στην περίπτωση των μικροκυμάτων, όπως δείχνει το διάγραμμα 3-4, απαιτούνται μόλις 2,5 min προκειμένου τα επέλθει η τήξη της PEG, ενώ χρειάζονται άλλα 5min ώστε το σύστημα να φτάσει τους 110 °C που είναι η θερμοκρασία κενού. Και στην περίπτωση της χρήσης μικροκυμάτων παρατηρείται μικρή αύξηση του συνολικού χρόνου διεργασίας, παρόλα αυτά οι διαφορές στον χρόνο μεταξύ των δύο μεθόδων είναι μεγάλες ακόμα και με αυξημένη ποσότητα PEG, καθιστώντας τα μικροκύματα ιδανικό τρόπο για την αποτελεσματική μείωση του συνολικού χρόνου διεργασίας.

Οι ποσοστιαίες μεταβολές για τα δύο πειράματα παρουσιάζονται συνοπτικά στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 8: Μεταβολή συνολικού χρόνου διεργασίας για διαφορετική κλίμακα PEG υπό την επίδραση σταθερής ισχύος.

Ποσότητα Peg (g)	Ποσοστιαία Μεταβολή συνολικού Χρόνου Διεργασίας
50	94,6%
500	88,2%

4.2. Διαδικασία Δειγματοληψίας

Για την μέτρηση του μοριακού βάρους των παραγόμενων προϊόντων δοκιμάστηκαν δύο τεχνικές δειγματοληψίας, οι αποκαλούμενες *solid* και *in situ*. Στη πρώτη περίπτωση-*solid method*-, το ρευστό, ιξώδες δείγμα αφήνεται να στερεοποιηθεί σε επίπεδη επιφάνεια και στη συνέχεια διαλύεται συγκεκριμένη ποσότητα στερεού δείγματος σε χλωροφόρμιο για την μέτρηση του μέσου μοριακού βάρους μέσω του GPC. Στην δεύτερη περίπτωση –*in situ method*-, το δείγμα παραλαμβάνεται με σπαθίδα μέσα από τον αντιδραστήρα και είναι σε μορφή τήγματος αφήνεται να πέσει απευθείας σε συγκεκριμένη ποσότητα χλωροφορμίου, να διαλυθεί επιτόπου και έπειτα να αραιωθεί στην κατάλληλη συγκέντρωση για την μέτρηση του μέσου μοριακού βάρους μέσω του GPC.

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

Πίνακας 9: Πειραματικές συνθήκες για τους δύο διαφορετικούς χρόνους δειγματοληψίας

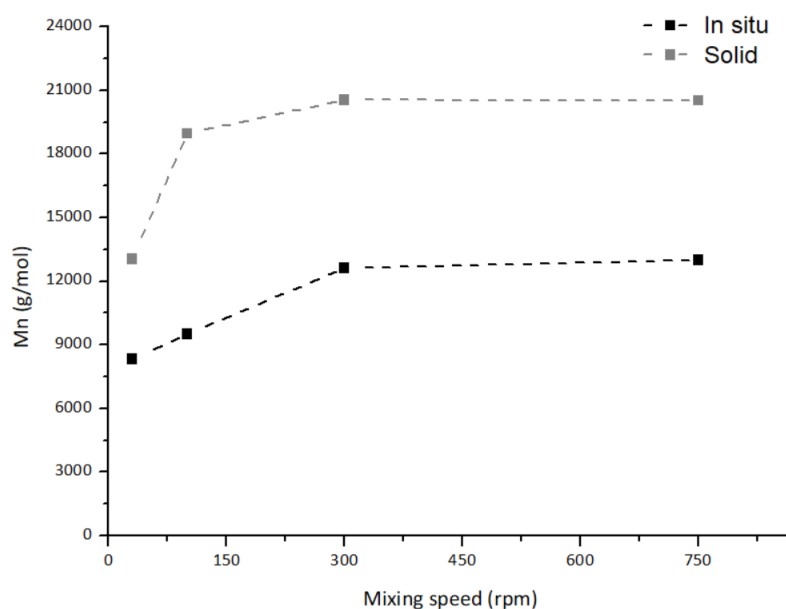
Υγρασία	Θερμοκρασία Αντίδρασης	Ταχύτητα Ανάδευσης	Καταλύτης	HMDI/PEG	PEG/Oct	Χρονική στιγμή δειγματοληψίας
(ppm)	(°C)	(rpm)	(%)			(min)
700-800	80	30/100/300/750	0.035	1.5	1	3/15

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα παραπάνω πειράματα συνοψίζονται στον πίνακα 10:

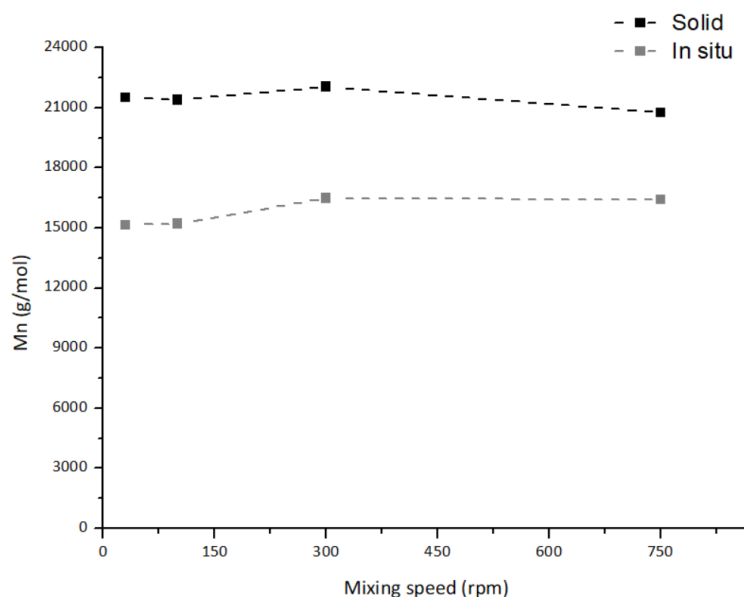
Πίνακας 10: Αποτελέσματα του μέσου μοριακού βάρους του πολυμερούς ως προς τον τρόπο δειγματοληψίας για διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης.

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

Στα επόμενα διαγράμματα απεικονίζονται τα αποτελέσματα των μοριακών βαρών όπως προέκυψαν κατά την πειραματική διαδικασία για τις δύο μεθόδους δειγματοληψίας για διάφορες ταχύτητες ανάδευσης, για χρόνους αντίδρασης 3 και 15 min αντίστοιχα.



Διάγραμμα 5 : Γραφική απεικόνιση του μέσου μοριακού βάρους του προϊόντος όπως μετρήθηκαν για *in situ* και *solid method* διαδικασίες δειγματοληψίας για χρόνος αντίδρασης 3min.



Διάγραμμα 6 : Γραφική απεικόνιση του μέσου μοριακού βάρους του προϊόντος όπως μετρήθηκαν για *in situ* και *solid method* διαδικασίες δειγματοληψίας για χρόνος αντίδρασης 15min.

Τα διαγράμματα 5 και 6 φανερώνουν τη μεγάλη διαφορά στο μέσο κατά αριθμό μοριακό βάρος και για τους δύο τρόπους δειγματοληψίας. Το γεγονός ότι τα *solid samples* έχουν σταθερά μεγαλύτερο μοριακό βάρος οδηγεί στην υπόθεση ότι ο πολυμερισμός συνεχίζεται μέχρι το δείγμα να σταθεροποιηθεί εξαιτίας της μεγάλης δραστηριότητας του δισοκυνίου, τη παρουσία καταλύτη αλλά και την υψηλή αρχική θερμοκρασία μέχρι να αρχίσει η στερεοποίηση. Ωστόσο, κρίθηκε σκόπιμη η επιβεβαίωση της εγκυρότητας αυτής της μεθόδου δειγματοληψίας πραγματοποιώντας προσθήκη άνυδρης μεθανόλης στα *in situ* δείγματα με σκοπό την αντίδραση των ελεύθερων ισοκυανικών ομάδων με τη μεθανόλη και την αποφυγή τυχόν περαιτέρου πολυμερισμού στο *in situ* δείγμα. Αναλυτικά στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι δύο συνθήκες των δύο διαφορετικών συνθέσεων που χρησιμοποιήθηκαν για την συγκριτική αξιολόγηση των μοριακών βαρών της *in situ* δειγματοληψίας με την *in situ plus dry methanol*.

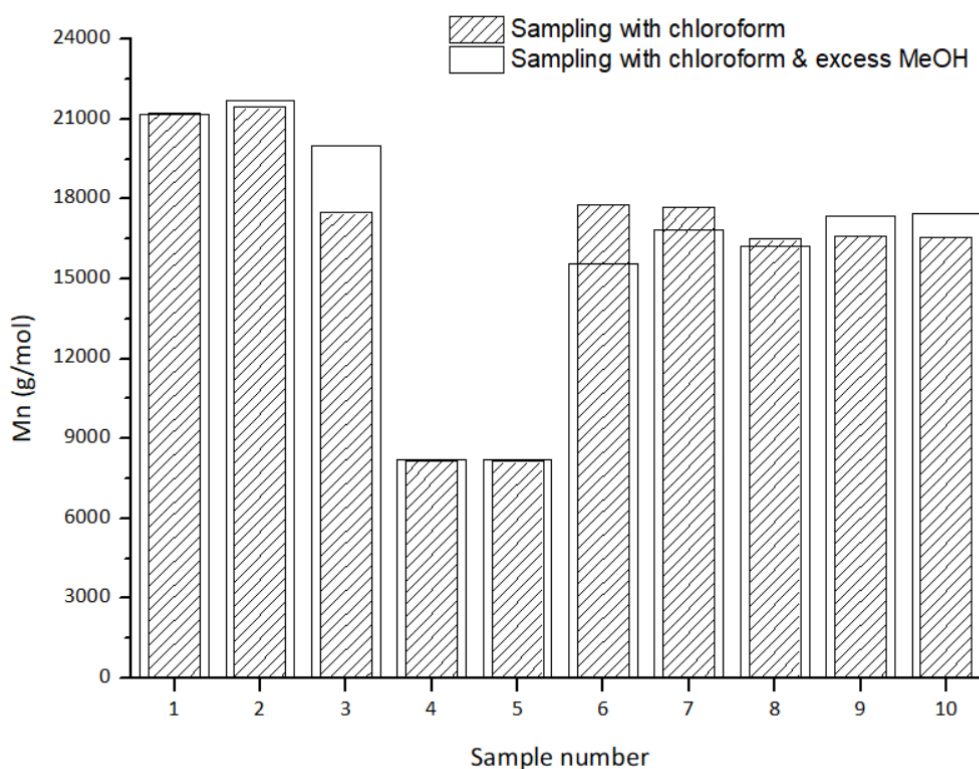
Πίνακας 11: Συνθήκες για τα πειράματα με τα δύο είδη της *in situ* δειγματοληψίας για διάφορες τιμές υγρασίας.

Υγρασία	Θερμοκρασία Αντίδρασης	Ταχύτητα Ανάδευσης	Καταλύτης	HMDI/PEG	PEG/Oct	Χρονική στιγμή δειγματοληψίας
(ppm)	(°C)	(rpm)	(%)			(min)
various	80	100	0.035	1.5	1	45

Πίνακας 12: Συνθήκες για τα πειράματα με τα δύο είδη της *in situ* δειγματοληψίας για διάφορες τιμές ταχύτητας ανάδευσης.

Υγρασία	Θερμοκρασία Αντίδρασης	Ταχύτητα Ανάδευσης	Καταλύτης	HMDI/PEG	PEG/Oct	Χρονική στιγμή δειγματοληψίας
(ppm)	(°C)	(rpm)	(%)			(min)
800	110	100	0.035	1.5	1	5

Τα μοριακά βάρη που προκύπτουν από τα παραπάνω πειράματα με *in situ* δειγματοληψία με χλωροφόρμιο καθώς και με *in situ* δειγματοληψία με χλωροφόρμιο και άνυδρη μεθανόλη, παρουσιάζονται στο επόμενο γράφημα:



Διάγραμμα 7: Αποτελέσματα των μοριακών για τις δύο μεθόδους δειγματοληψίας (*in situ* δειγματοληψία σε χλωροφόρμιο-*in situ* δειγματοληψία σε χλωροφόρμιο με προσθήκη άνυδρης μεθανόλης). Παραδείγματα 1-5: δείγματα όπως προέκυψαν από την μελέτη υγρασίας. Παράδειγμα 6-10: δείγματα όπως προέκυψαν από την μελέτη σε διαφορετικές στροφές ανάδευσης.

Τα αποτελέσματα του παραπάνω Διαγράμματος φανερώνουν ότι τα αποτελέσματα της *in situ* μεθόδου είναι έγκυρα καθώς δεν υπήρχε καμία διαφορά με αυτά στα οποία είχε προστεθεί μεθανόλη για την απενεργοποίηση των NCO ομάδων. Επομένως, ο τρόπος δειγματοληψίας «*in situ*» θεωρείται ο πλέον κατάλληλος για την ακριβή μέτρηση του μέσου μοριακού βάρους του προϊόντος για τον

καθορισμένο χρόνο αντίδρασης και όλα τα επερχόμενα αποτελέσματα έχουν πραγματοποιηθεί με βάση αυτόν.

Τέλος, σημειώνεται πως στα επόμενα κεφάλαια γίνεται μια παραμετρική ανάλυση ως προς τις συνθέσεις των πολυμερών με συμβατικές μεθόδους θέρμανσης και μικροκύματα και την επίδραση τους στο μοριακό βάρος του παραγόμενου πολυμερούς. Υπογραμμίζεται πως η αντιστοίχιση του προσδιορισμού μοριακού βάρους εκφράζει το μέγεθος M_n –μέσου κατ' αριθμό μοριακό βάρος.

4.3. Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης

Έπειτα από την μελέτη του συνολικού χρόνου διεργασίας με τις δύο μεθόδους θέρμανσης, ακολουθεί η μελέτη της επίδρασης θερμοκρασίας στον πολυμερισμό των προϊόντων τόσο με την χρήση συμβατικών μεθόδων όσο και με την χρήση μικροκυμάτων. Επιπλέον, πραγματοποιείται σύγκριση των δύο μεθόδων προκειμένου να διαπιστωθεί η επίδραση των μικροκυμάτων στο σύστημα.

Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται ο πολυμερισμός αποτελεί σημαντική παράμετρο της διεργασίας για δύο λόγους. Ο πρώτος αφορά τη παρουσία της υγρασίας η οποία δύναται να ενισχύσει με διαφορετικό τρόπο τη πραγματοποίηση παράπλευρων αντιδράσεων όταν η θερμοκρασία της αντίδρασης μεταβάλλεται. Ο δεύτερος λόγος αφορά τον τρόπο με το οποίο η θερμοκρασία επηρεάζει το ρυθμό ανάπτυξης του μοριακού βάρους του πολυμερούς. Για το σκοπό αυτό, πραγματοποιούνται περάματα και με τους δύο τρόπους θέρμανσης όπου εξετάζεται το μοριακό βάρος των προϊόντων σε χρόνους αντίδρασης 5,15,45 min για θερμοκρασίες 80 °C, 95 °C και 110 °C. Η θερμοκρασία της αντίδρασης πρέπει να είναι ανώτερη των 65-70 °C όπου προκύπτει η τήξη της PEG και χαμηλότερη από 120 °C. Στους 120 °C πειραματικά παρατηρήθηκε ότι έπειτα από κάποιο χρόνο έκθεσης σε αυτή τη θερμοκρασία η PEG κιτρινίζει. Το τελευταίο πιθανώς να συνδέεται με την οξείδωση της ή με κάποιο φαινόμενο που συνδέεται με υπάρχοντα αντιοξειδωτικά στη PEG. Η επιλογή των τριών χρόνων αντίδρασης γίνεται για να φανεί η επίδραση της θερμοκρασίας στην εξέλιξη του πολυμερισμού.

Τέλος, έπειτα από κάθε πείραμα στους καθορισμένους χρόνους αντίδρασης λαμβάνεται δείγμα του προϊόντος από τον αντιδραστήρα με την μέθοδο της In situ δειγματοληψίας όπου αναλύεται με την τεχνική GPC και έτσι προκύπτουν τα μοριακά βάρη του προϊόντος.

Οι πειραματικές συνθήκες που επιλέχθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων σύνθεσης των προϊόντων HEUR και προπολυμερούς σε συμβατικές μεθόδους θέρμανσης καθώς και με την χρήση μικροκυμάτων για την μελέτη της θερμοκρασίας συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 13: Συνθήκες διεξαγωγής Πειραμάτων σύνθεσης HEUR και προπολυμερούς με συμβατικούς μεθόδους θέρμανσης και με χρήση μικροκυμάτων.

Συνθήκες Πειράματος	1 ^ο Σετ Πειραμάτων	2 ^ο Σετ Πειραμάτων	3 ^ο Σετ πειραμάτων
Χρόνος Αντίδρασης (min)	5	15	45
Περιεχόμενη Υγρασία στην PEG (rpm)	800	800	800
Συγκέντρωση Καταλύτη	0.035%	0.035%	0.035%
HMDI/PEG (mol/mol)	1.5	1.5	1.5
PEG/Octanol (mol/mol)	1.0	1.0	1.0
Ταχύτητα Ανάδευσης (rpm)	100	100	100

4.3.1. Επίδραση θερμοκρασίας στην σύνθεση προπολυμερούς με συμβατικές μεθόδους θέρμανσης και μικροκύματα

Τα αποτελέσματα του μοριακού βάρους του προπολυμερούς που προέκυψαν κατά την πειραματική διαδικασία για τις προαναφερθείσες συνθήκες πειράματος παρουσιάζονται στον κάτωθι πίνακα:

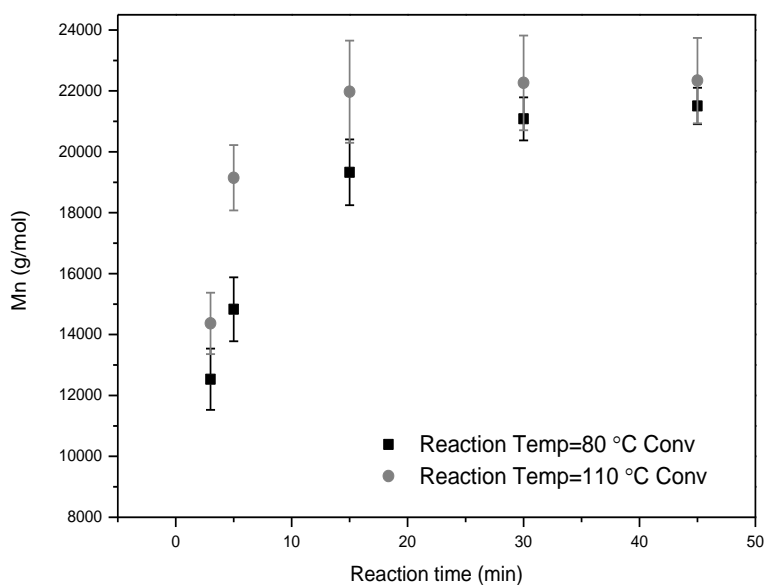
Πίνακας 14: Αποτελέσματα μοριακών βαρών για την σύνθεση προπολυμερούς και με τις δύο μεθόδους θέρμανσης για διάφορες θερμοκρασίες.

Χρόνος Αντίδρασης	Θερμοκρασία Αντίδρασης	M _n (g/mol)	
		Conventional	Microwaves
3 minutes	80	12533	9585
	110	14366	12513
5 minutes	80	14830	10556
	110	19148	14792
15 minutes	80	19329	13706
	110	21973	16645
30 minutes	80	22264	16066
	110	22106	17692

45 minutes	80	21505	17053
	110	22338	17884

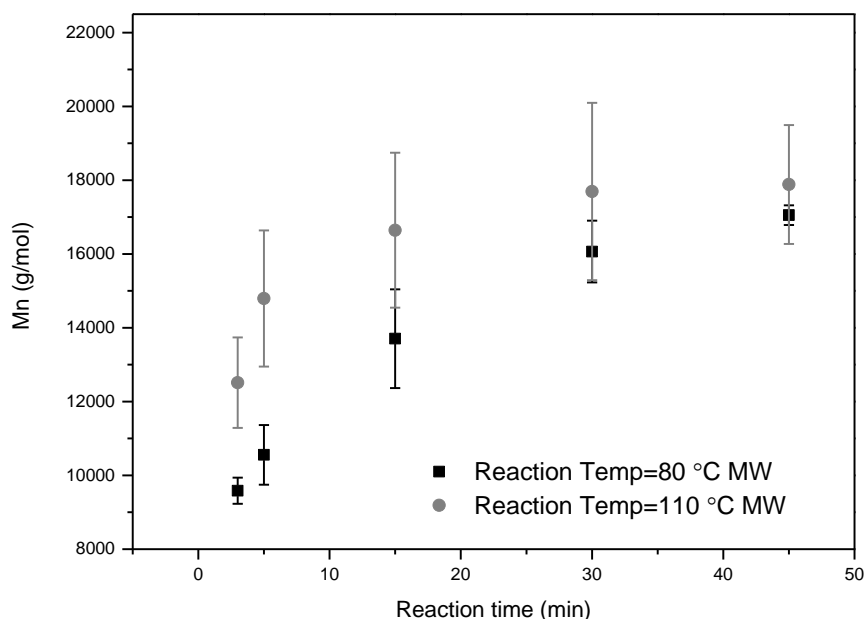
Από τα παραπάνω προκύπτουν τα διαγράμματα του μοριακού βάρους του προπολυμερούς σε συνάρτηση με τον χρόνο για τις διάφορες θερμοκρασίες πειράματος:

Temperature Effect on the Prepolymer Synthesis with Conventional Heating



Διάγραμμα 8: Διάγραμμα μοριακού βάρους προπολυμερούς σε συνάρτηση με τον χρόνο για διάφορες θερμοκρασίες με συμβατικές μεθόδους θέρμανσης.

Temperature Effect on the Prepolymer Synthesis with Microwave Heating



Διάγραμμα 9: Διάγραμμα μοριακού βάρους προπολυμερούς σε συνάρτηση με τον χρόνο για διάφορες θερμοκρασίες με μικροκύματα.

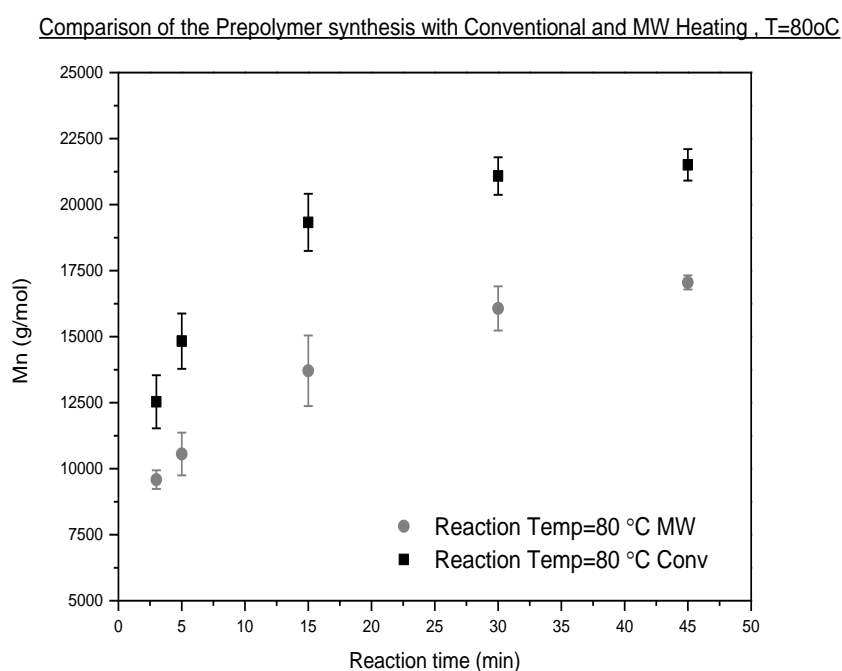
Σύμφωνα με τα εν λόγω διαγράμματα και για τους δύο τρόπους θέρμανσης η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στην ταχύτερη ανάπτυξη του πολυμερούς για τους ίδιους χρόνους αντίδρασης. Το τελευταίο μπορεί να συνδεθεί με την θεωρία της χημικής κινητικής όπου διατυπώνεται πως η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει τη ταχύτητα της αντίδρασης. Ακόμα από την ακόλουθη ανάλυση IR που παρουσιάζεται στο τέλος του υποκεφαλαίου αυτού παρατηρήθηκε πως τα φάσματα των προπολυμερών στους 80°C και 110°C και για τους δύο τρόπους θέρμανσης δεν παρουσιάζουν ποιοτικές διαφορές στις κορυφές της ουρίας και της ουρεθάνης. Συνεπώς, υπο αυτές της συνθήκες αντίδρασης του προπολυμερούς διαπιστώνεται πως η άνοδος της θερμοκρασίας ευνοεί την δημιουργία ουρεθανικών δεσμών, γεγονός που αποδεικνύεται πειραματικά από την ταχύτερη ανάπτυξη του μοριακού βάρους του προπολυμερούς. Επιπρόσθετα, παρατηρείται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας η αντίδραση φτάνει στο plateau της σε μικρότερους χρόνους. Συγκεκριμένα, για θερμοκρασία 110 °C τα μοριακά βάρη που προκύπτουν έχουν σχεδόν την ίδια τιμή από τα 15 min και έπειτα ενώ η τιμή τους ήδη από τα πρώτα 5min προσεγγίζει την τιμή που εμφανίζει η αντίδραση το plateau της. Από την άλλη, σε θερμοκρασία 80 °C εμφανίζεται αύξηση στο μοριακό βάρος για μεγαλύτερους χρόνους αντίδρασης, έπειτα από τα 30 min.

Συνεπώς, η αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης συνεπάγεται μεγαλύτερο βαθμό πολυμερισμού σε μικρότερους χρόνους και για τις δύο μεθόδους θέρμανσης. Το γεγονός αυτό δικαιολογεί την απουσία διαφοροποίησης των μοριακών βαρών για υψηλές θερμοκρασίες έπειτα από τα 15 min, καθώς το plateau της αντίδρασης έχει ήδη επιτευχθεί.

Σύγκριση των συμβατικών μεθόδων θέρμανσης με την χρήση μικροκυμάτων για την σύνθεση προπολυμερούς.

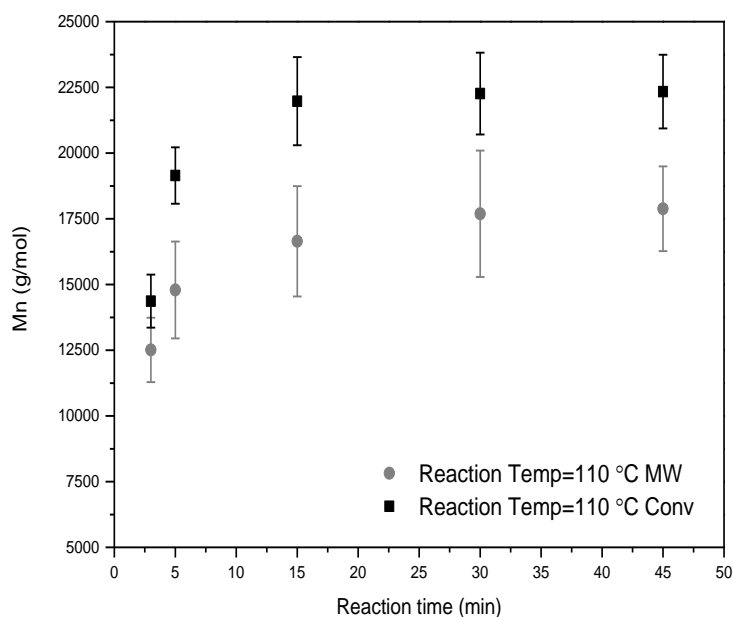
Προκειμένου να διαπιστωθεί η επίδραση της χρήσης των μικροκυμάτων ως τρόπο θέρμανσης για την σύνθεση το προπολυμερούς πραγματοποιείται η σύγκριση των αποτελεσμάτων για τις δύο μεθόδους θέρμανσης.

Έτσι, δημιουργούνται τα διαγράμματα του μοριακού βάρους σε συγκεκριμένους χρόνους αντίδρασης για τις παραπάνω θερμοκρασίες με την χρήση συμβατικών μεθόδων και μικροκυμάτων.



Διάγραμμα 10: Μοριακό βάρος σε συνάρτηση με τον χρόνο για T=80 τις δύο μεθόδους θέρμανσης.

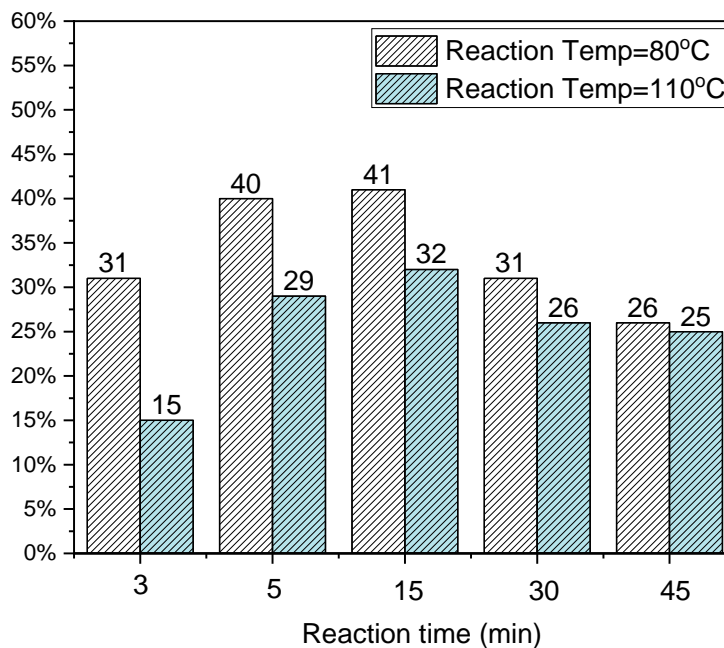
Comparison of the Prepolymer synthesis with Conventional and MW Heating , T=110oC



Διάγραμμα 11: Μοριακό βάρος σε συνάρτηση με τον χρόνο για T=110 με τις δύο μεθόδους θέρμανσης.

Από τα εν λόγω διαγράμματα παρατηρείται ότι και στις δύο θερμοκρασίες με την χρήση των μικροκυμάτων μειώνεται το plateau της αντίδρασης και συνεπώς μειώνεται το μοριακό βάρος του προπολυμερούς σε όλους τους χρόνους. Προκειμένου να ποσοτικοποιηθεί αυτή η διαφορά στα μοριακά βάρη υπολογίζεται η επι τοις εκατό μεταβολή των μοριακών βαρών που προκύπτουν από τις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης και από την χρήση των μικροκυμάτων. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο ακόλουθο διάγραμμα:

Prepolymer Case : % Increase in Mn when using Conventional Heating



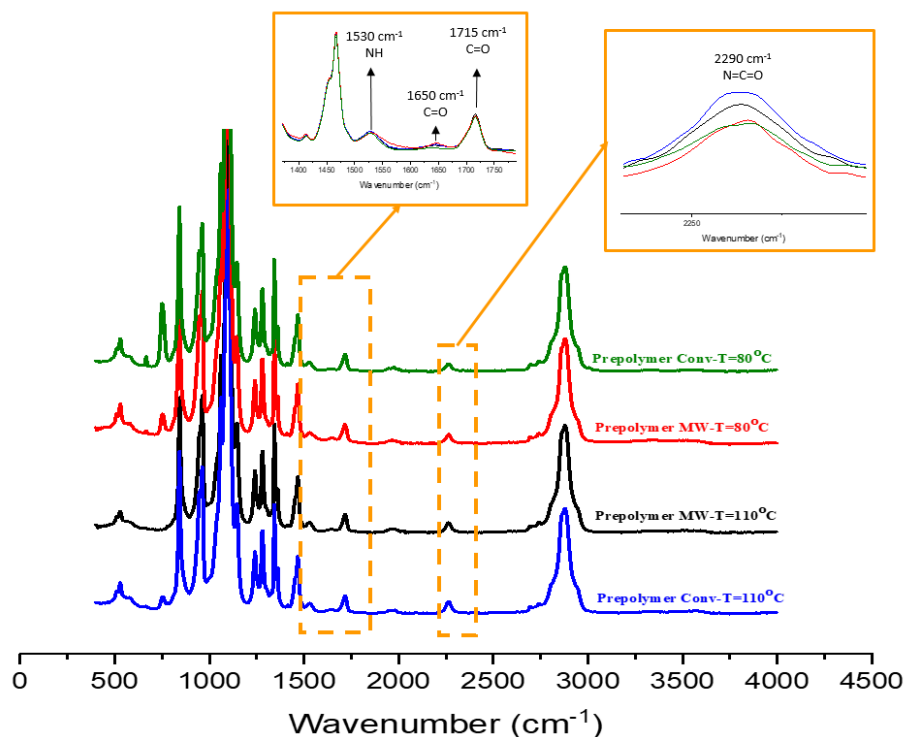
Διάγραμμα 12: Ποσοστιαία μεταβολή της τιμής του μοριακού βάρους του προπολυμερούς για T=80 °C και για T=110 °C με τις δύο μεθόδους θέρμανσης.

Από το διάγραμμα 9 παρατηρείται ότι σε όλους τους χρόνους της αντίδρασης ,για τις δύο θερμοκρασίες πειράματος και για τους δύο τρόπους θέρμανσης υπάρχουν σημαντικές διαφορές στην ανάπτυξη του μοριακού βάρους του προπολυμερούς . Επιπροσθέτως, παρατηρείται πως οι ποσοστιαίες διαφορές των μοριακών βαρών με τις δύο μεθόδους θέρμανσης είναι μεγαλύτερες από ότι είναι σε θερμοκρασία 110 °C. Ακόμα, είναι διακριτό πως στους 80oC οι διαφορές αυτές είναι πιο έντονες στους αρχικούς χρόνους αντίδρασης ενώ φαίνεται ότι σε υψηλότερους χρόνους όπου η αντίδραση προσεγγίζει το plateau η διαφορά στην ανάπτυξη των μοριακών βαρών είναι ίδια και στις δύο θερμοκρασίες. Συμπερασματικά, διαπιστώνεται πως στη σύνθεση προπολυμερούς με PEG(8000) και HMDI η χρήση μικροκυμάτων φαίνεται να επιβραδύνει την ταχύτητα ανάπτυξης του μοριακού βάρους αλλά και να διαφοροποιεί το τελικό μοριακό βάρος του πολυμερούς (plateau). Το φαινόμενο αυτό φαίνεται να συμβαίνει λόγω της ύπαρξης μη θερμικών φαινομένων λόγω της αλληλεπίδρασης των μικροκυμάτων με το αντιδρών σύστημα .

Ενας πιθανός λόγος γι' αυτή την ιδιαίτερη αλληλεπίδραση των μικροκυμάτων με το αντιδρών μείγμα είναι η ύπαρξη της υγρασίας στη PEG.

Όπως είναι γνωστό, το νερό είναι ένα μικρό μόριο με ισχυρά πολικό χαρακτήρα με αποτέλεσμα η έκθεση στο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο που δημιουργείται από τα μικροκύματα να προκαλεί την έντονη κινητικότητα του. Η κινητικότητα αυτή πιθανώς να ευνοεί τη παράπλευρη αντίδραση κατανάλωσης του HMDI από το νερό με τη χρήση των μικροκυμάτων. Η υπόθεση αυτή μπορεί να οδηγήσει στην

προαναφερθείσα μείωση στο μοριακό βάρος του προπολυμερούς που παρατηρείται στο διάγραμμα 9. Ενας τρόπος πειραματικής επιβεβαίωσης αυτής της υπόθεσης είναι η ανάλυση IR με σκοπό τον εντοπισμό διαφορών στο φάσμα μεταξύ των κορυφών ουρίας ουρεθάνης. Αναφορικά με τα αποτελέσματα του IR , παρουσιάζονται παρακάτω τα συγκριτικά φάσματα του προπολυμερούς στα 45min στους 80°C και 110°C και για τους δύο τρόπους θέρμανσης.



Εικόνα 27: Φάσματα προπολυμερών από IRR

Στα παραπάνω φάσματα των προπολυμερών που συντέθηκαν παρουσιάζονται δύο ενδιαφέρουσες περιοχές όπου αξίζει να εστιάσουμε και έχουν αποτυπωθεί σε δύο ξεχωριστά πλαίσια. Η χαρακτηριστική κορυφή του ισοκυανίου ($N=C=O$) (για κυματαριθμό στα 2270 cm^{-1}) υπάρχει σε όλα τα δείγματα των παραγόμενων ουρεθάνων, φανερώνοντας το ισοκυάνιο που δεν αντέδρασε. Εστιάζοντας στο εύρος 1500 cm^{-1} μέχρι 1750 cm^{-1} παρατηρείται πως εμφανίζονται 3 χαρακτηριστικές κορυφές, Στα 1530 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} , και 1715 cm^{-1} . Με βάση τη βιβλιογραφία ^{32 33 34 35} γίνεται αντιστοίχιση των κορυφών αυτών στους δεσμούς ουρίας και ουρεθάνης. Στα 1530 cm^{-1} εντοπίζεται ο δεσμός κάμψης N-H της ουρεθάνης, στα 1650 cm^{-1} εντοπίζεται η ασύμμετρη δόνηση τάσης του καρβονυλίου C=O της ουρίας ενώ στα 1715 cm^{-1} εντοπίζεται η ασύμμετρη δόνηση τάσης του καρβονυλίου C=O της ουρεθάνης. Το δίκορφο που παρατηρείται στα $1454\text{-}1467\text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχεί στις δονήσεις παραμόρφωσης (ψαλιδωτή) των $-CH_2$. Παρατηρούμε λοιπόν πως σε όλα τα προπολυμερή που έχουν συντεθεί τόσο με συμβατικές μεθόδους θέρμανσης αλλά και μικροκύματα το φάσμα τους περιέχει τις ίδιες κορυφές (ουρία και ουρεθάνη) με αποτέλεσμα να απαιτείται ποσοτικοποίηση του ποσοστού

παραγόμενης ουρίας-ουρεθάνης ώστε να αποδοθούν οι διαφορές των δύο μεθόδων θέρμανσης. Το τελευταίο είναι εφικτό μόνο μέσω αναλύσεων NMR, με σκοπό τον ποσοτικό προσδιορισμό των κύριων προϊόντων και των παραπροϊόντων. Η ανάλυση NMR δεν είναι μια εύκολη ανάλυση καθώς οι δομές των προϊόντων που προκύπτουν κατά τη σύνθεση του HEUR ή του προπολυμερούς του έχουν παρόμοιες χημικές δομές με αποτέλεσμα να απαιτούνται αναλύσεις H-NMR, C-NMR, 2D-NMR ~ (HSQC: ^1H - ^{13}C Heteronuclear Single Quantum Coherence Spectroscopy, COSY: ^1H - ^1H Correlation Spectroscopy). Οι αναλύσεις NMR δεν εκπονήθηκαν ολοκληρωμένα στο χρονικό πλαίσιο εκπόνησης αυτής της Διπλωματικής εργασίας αλλά κάποια πρώτα φάσματα είναι ήδη υπο επεξεργασία.

Διαφορετικά ένας άλλος τρόπος που θα αποτελούσε ένδειξη βέβαια για την διαφορετική αλληλεπίδραση των μικροκυμάτων στην αντίδραση είναι η μέτρηση των NCO ομάδων με σκοπό τον εντοπισμό διαφορετικών καταναλώσεων στις αντιδράσεις με τις δύο μεθόδους θέρμανσης. Η μέτρηση αυτή είναι δυνατό να επιτευχθεί μέσω τιτλοδότησης με ASTM μέθοδο. Αξίζει να σημειωθεί πως η μέθοδος αυτή έχει δοκιμαστεί στο εργαστήριο και δεν εξάγει αξιόπιστα αποτελέσματα οπότε δεν χρησιμοποιήθηκε για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων.

4.3.2. Επίδραση θερμοκρασίας στην σύνθεση HEUR με συμβατικές μεθόδους θέρμανσης και μικροκύματα

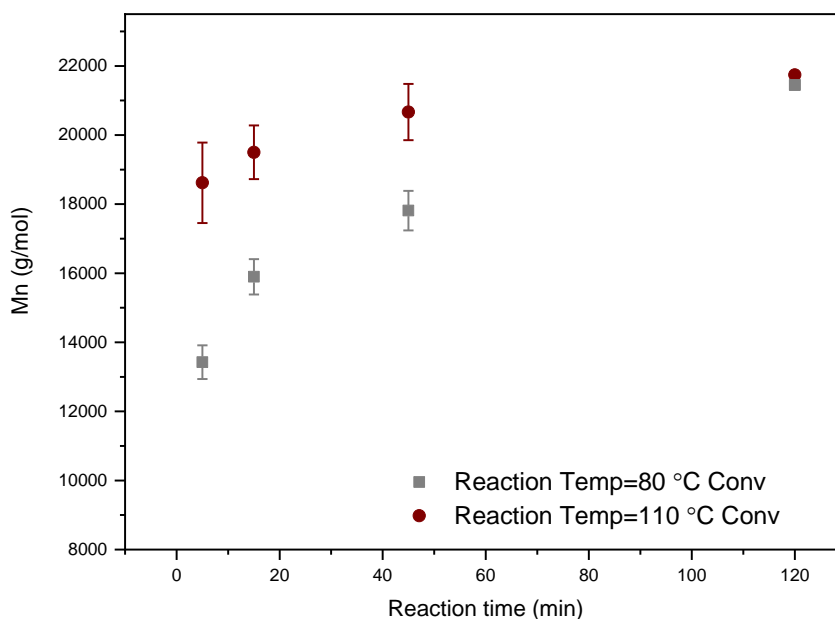
Τα αποτελέσματα του μοριακού βάρους του HEUR που προέκυψαν από την σύνθεση και με τις δύο μεθόδους θέρμανσης για τις προαναφερθείσες συνθήκες πειράματος παρουσιάζονται στον κάτωθι πίνακα:

Πίνακας 15: Αποτελέσματα μοριακών βαρών για την σύνθεση HEUR και με τις δύο μεθόδους θέρμανσης για διάφορες θερμοκρασίες.

Χρόνος Αντίδρασης	Θερμοκρασία Αντίδρασης	M_n (g/mol)	
		Conventional	Microwaves
5 minutes	80	13431	11101
	110	19789	19204
15 minutes	80	15897	13206
	110	20286	17983
45 minutes	80	17856	15287
	110	20232	18723

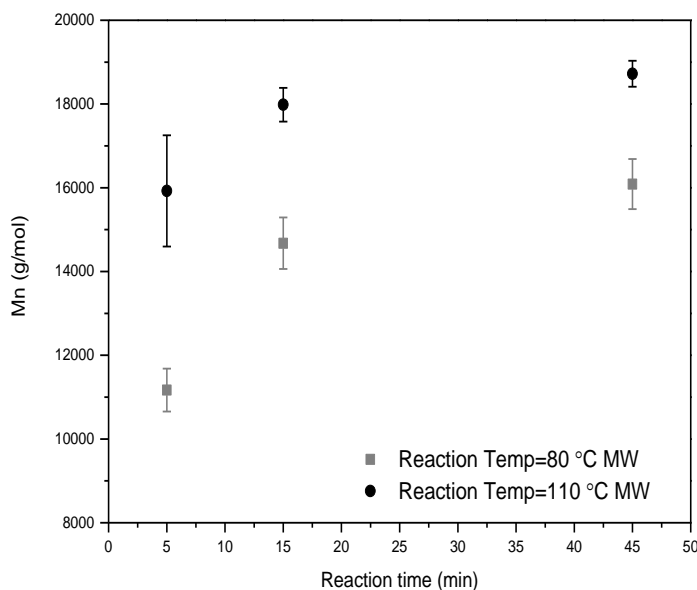
Έτσι καταστρώνονται τα διαγράμματα του μοριακού βάρους του HEUR σε συνάρτηση με τον χρόνο για τις διάφορες θερμοκρασίες και απεικονίζονται παρακάτω:

Temperature Effect on the HEUR Synthesis with Conventional Heating



Διάγραμμα 13: Διάγραμμα μοριακού βάρους HEUR σε συνάρτηση με τον χρόνο για διάφορες θερμοκρασίες με συμβατικές μεθόδους θέρμανσης.

Temperature Effect on the HEUR Synthesis with Microwave Heating



Διάγραμμα 14: Διάγραμμα μοριακού βάρους HEUR σε συνάρτηση με τον χρόνο για διάφορες θερμοκρασίες με μικροκύματα.

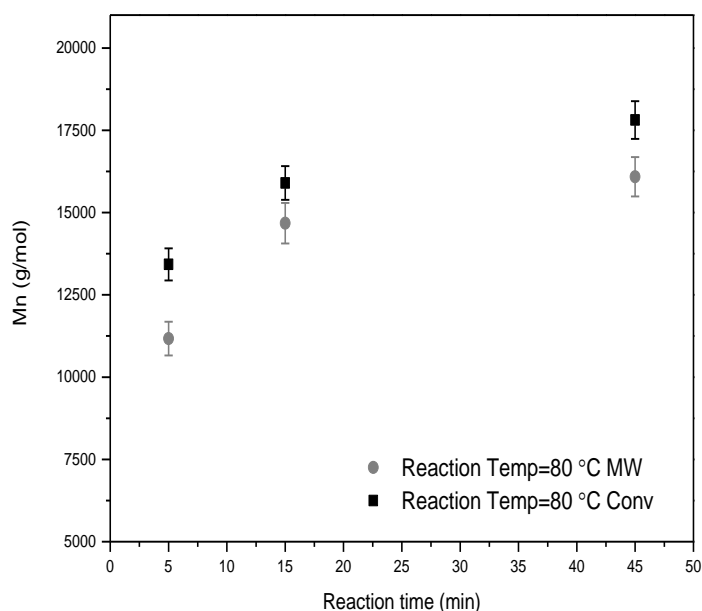
Τα αποτελέσματα των παραπάνω διαγραμμάτων συμβαδίζουν με τα συμπεράσματα που αναλύθηκαν στην ίδια μελέτη αλλά στη σύνθεση του προπολυμερούς του HEUR. Συγκεκριμένα, και για τους δύο τρόπους θέρμανσης η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στην ταχύτερη ανάπτυξη του μοριακού βάρους

του πολυμερούς για τους ίδιους χρόνους αντίδρασης. Ακόμα, διαπιστώνεται πως το τελικό μοριακό βάρος που επιτυγχάνεται στους 80oC και στους 110oC είναι το ίδιο. Αναφορικά με τις συνθέσεις του HEUR στα μικροκύματα διατυπώνεται πως δεν πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις IR.

Σύγκριση των συμβατικών μεθόδων θέρμανσης με την χρήση μικροκυμάτων για την σύνθεση HEUR.

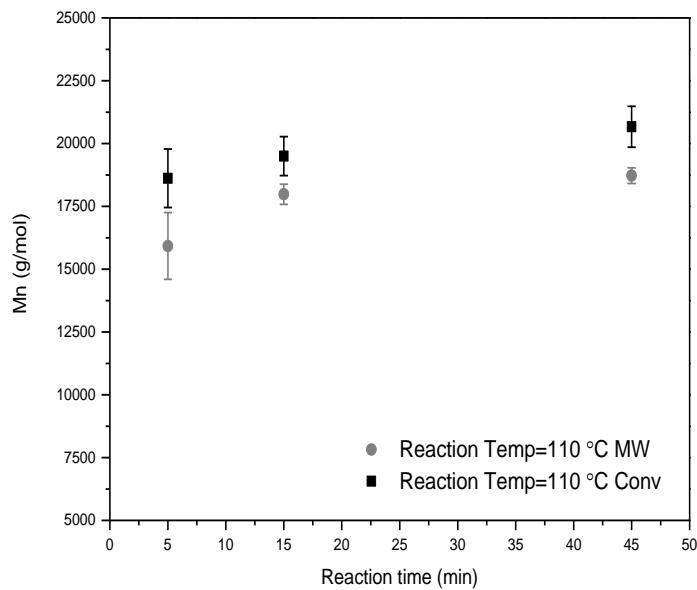
Προκειμένου να διαπιστωθεί η επίδραση της χρήσης των μικροκυμάτων ως τρόπο θέρμανσης για την σύνθεση το HEUR πραγματοποιείται και σε αυτή την περίπτωση η σύγκριση των αποτελεσμάτων για τις δύο μεθόδους θέρμανσης. Έτσι, δημιουργούνται τα διαγράμματα του μοριακού βάρους σε συγκεκριμένους χρόνους αντίδρασης για τις παραπάνω θερμοκρασίες για τις δύο μεθόδους.

Comparison of the HEUR synthesis with Conventional and MW Heating , T=80oC



Διάγραμμα 15: Μοριακό βάρος σε συνάρτηση με τον χρόνο για T=80 °C με τις δύο μεθόδους θέρμανσης.

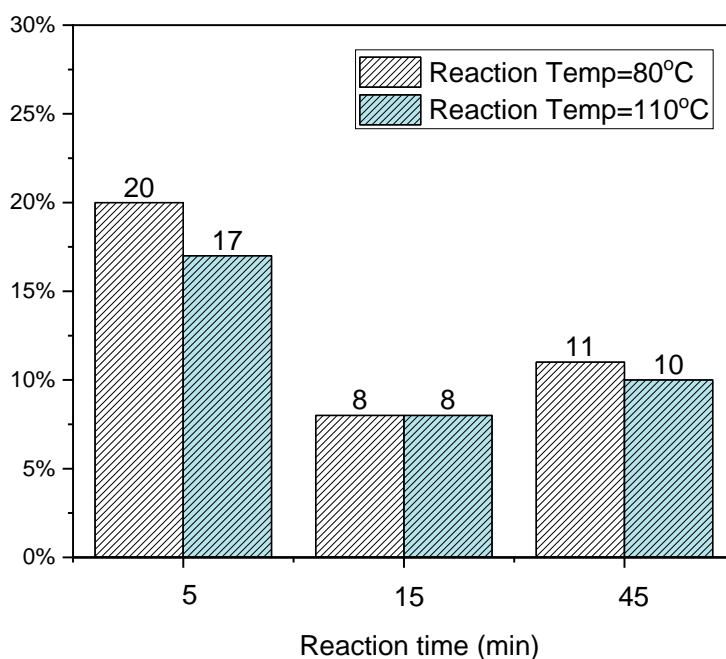
Comparison of the HEUR synthesis with Conventional and MW Heating . T=110oC



Διάγραμμα 16: Μοριακό βάρος σε συνάρτηση με τον χρόνο για T=100 °C για τις δύο μεθόδους θέρμανσης.

Από τα παραπάνω διαγράμματα διαπιστώνεται ότι με τη χρήση των μικροκυμάτων και για τις δύο θερμοκρασίες διεξαγωγής του πειράματος και τους ίδιους χρόνους αντίδρασης τα μοριακά βάρη είναι λίγο μικρότερα σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους. Ακόμα, φαίνεται ότι η χρήση των μικροκυμάτων και στη σύνθεση του HEUR οδηγεί σε μείωση του plateau της αντίδρασης. Η ποσοτικοποίηση αυτής της μείωσης του μοριακού βάρους του προϊόντος εκφράζεται με τον υπολογισμό της ποσοστιαίας μεταβολής του μοριακού βάρους για κάθε χρόνο για τις δύο θερμοκρασίες και για τις δύο μεθόδους θέρμανσης.

HEUR Case : % Increase in Mn when using Conventional Heating



Διάγραμμα 17 : Ποσοστιαία μεταβολή της τιμής του μοριακού βάρους του HEUR για T=80 °C και για T=110 °C με τις δύο μεθόδους θέρμανσης.

Από το διάγραμμα 14 φαίνεται ότι με την αύξηση του χρόνου και στις δύο θερμοκρασίες η ποσοστιαία μεταβολή των μοριακών βαρών που προκύπτουν από τις δύο μεθόδους θέρμανσης μειώνεται. Επιπρόσθετα, τόσο στους 80 °C όσο και στους 110 °C η μεταβολή των μοριακών βαρών για κάθε χρόνο είναι ίδια. Από τα παραπάνω παρατηρείται ότι και στην περίπτωση της πειραματικής σύνθεσης του HEUR υπάρχει επίδραση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου κατά την διάρκεια της αντίδρασης η οποία πιθανώς να οφείλεται στην ύπαρξη ενός μη θερμικού φαινομένου.

4.4. Σύνθεση σε μεταβαλλόμενα θερμοκρασιακά προφίλ με την χρήση των μικροκυμάτων

Εκτός από τα πειράματα σύνθεσης τα οποία γίνονταν σε σταθερή θερμοκρασία, εκμεταλλευόμενοι την δυνατότητα των μικροκυμάτων για αύξηση της θερμοκρασίας του αντιδρώντος μείγματος σε μικρό χρονικό διάστημα, πραγματοποιήθηκαν ορισμένα πειράματα σύνθεσης προπολυμερούς και HEUR με μεταβαλλόμενα προφίλ θερμοκρασίας υπό την επίδραση σταθερής ισχύος. Για τον σκοπό αυτό, δοκιμάστηκαν τρία διαφορετικά θερμοκρασιακά προφίλ για την σύνθεση του προπολυμερούς και τέσσερα διαφορετικά θερμοκρασιακά προφίλ για την σύνθεση του HEUR. Οι αρχικές και τελικές θερμοκρασίες, οι χρόνοι της αντίδρασης για τα δύο προϊόντα καθώς και τα μοριακά βάρη που προέκυψαν παρουσιάζονται στους πίνακες 12 και 13. Επίσης, το παραγόμενο HEUR συγκρίνεται

με ένα εμπορικό προϊόν του οποίου το μοριακό βάρος αναγράφεται στον πίνακα 16. Η θερμοκρασία του αντιδρώντος μίγματος καταγραφόταν από προσαρμοσμένο θερμοστοιχείο οπτικών ινών. Ενδεικτικά, τα Διαγράμματα 18,19,20 παρουσιάζουν τα θερμοκρασιακά προφίλ των αντιδράσεων σύνθεσης για τα δύο προϊόντα.

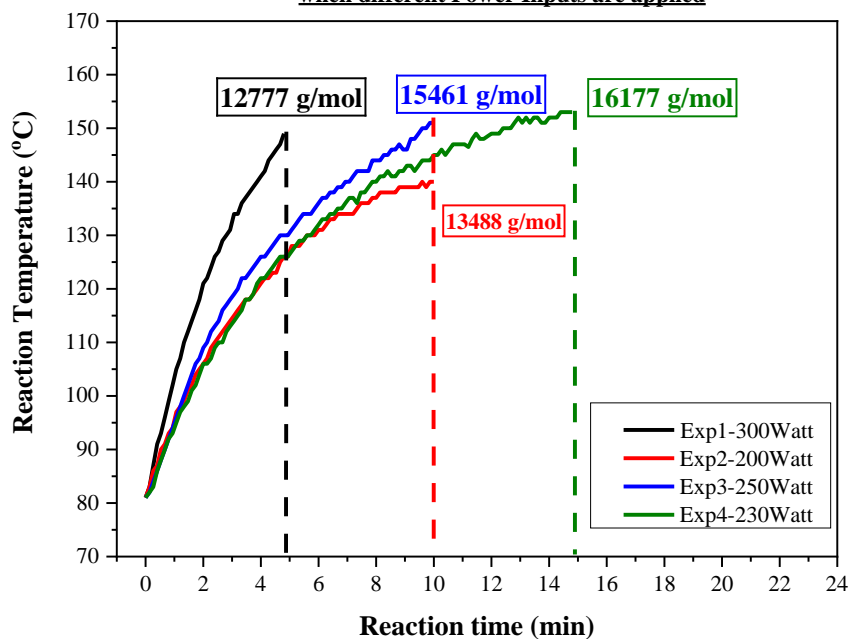
Πίνακας 16: Συνθήκες πειραμάτων για την σύνθεσης HEUR μεταβαλλόμενων θερμοκρασιακών προφίλ με την χρήση μικροκυμάτων.

Prepolymer	Αρχική θερμοκρασία (°C)	Τελική θερμοκρασία (°C)	Χρόνος αντίδρασης (min)	Mn (g/mol)
1° Θερμοκρασιακό προφίλ	80	150	5	12777
2° Θερμοκρασιακό προφίλ	80	140	10	13488
3° Θερμοκρασιακό προφίλ	80	150	10	15461
4° Θερμοκρασιακό προφίλ	80	150	15	16177

Πίνακας 17: Συνθήκες πειραμάτων για την σύνθεση προπολυμερούς μεταβαλλόμενων θερμοκρασιακών προφίλ με την χρήση μικροκυμάτων.

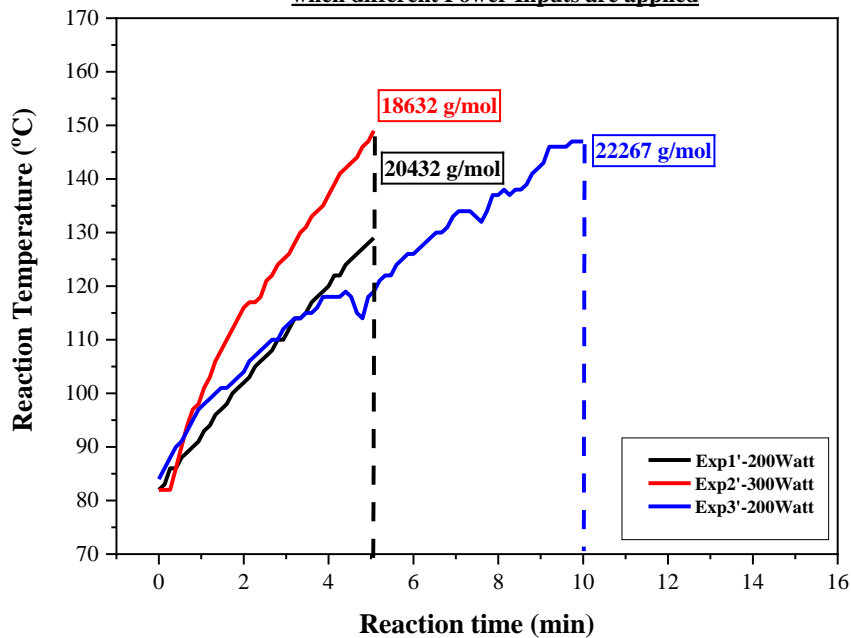
HEUR	Αρχική θερμοκρασία (°C)	Τελική θερμοκρασία (°C)	Χρόνος αντίδρασης (min)	Mn (g/mol)
1° Θερμοκρασιακό προφίλ	80	130	5	20432
2° Θερμοκρασιακό προφίλ	80	150	5	18632
3° Θερμοκρασιακό προφίλ	80	150	10	22267

**HEUR CASE : Recording of the Temperature Variation during the Reaction
when different Power Inputs are applied**



Διάγραμμα 18: Μεταβαλλόμενα θερμοκρασιακά προφίλ για την σύνθεση του HEUR.

**Prepolymer CASE : Recording of the Temperature Variation during the Reaction
when different Power Inputs are applied**



Διάγραμμα 19: Μεταβαλλόμενα θερμοκρασιακά προφίλ για την σύνθεση του προπολυμερούς.

Για την περίπτωση της σύνθεσης του HEUR από τον πίνακα 3-9 παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο μοριακό βάρος έχει επιτευχθεί για χρόνο αντίδρασης 15 λεπτά και τελική θερμοκρασία αντίδρασης 150°C. Ακόμα, αν δοθεί έμφαση στα πειράματα 1,3,4 της σύνθεσης του HEUR παρατηρείται πως τα πειράματα αυτά διαφέρουν ως προς το χρόνο αντίδρασης, ο οποίος για το 1^ο πείραμα είναι 5 λεπτά για το 3^ο 10 λεπτά και για το 4^ο 15 λεπτά. Γίνεται λοιπόν αντιληπτό πως παρόλο που τα προϊόντα αυτά εκτίθενται στην ίδια θερμοκρασιακή μεταβολή, αυτό που έχει το μεγαλύτερο μοριακό βάρος είναι αυτό με το μεγαλύτερο χρόνο αντίδρασης. Επιπροσθέτως, το πολυμερές του 2^{ου} πειράματος με χρόνο αντίδρασης 10 λεπτά και τελική θερμοκρασία αντίδρασης 135°C έχει μικρότερο μοριακό βάρος από το αντίστοιχο πολυμερές που έχει συντεθεί στον ίδιο χρόνο αλλά με μεγαλύτερη τελική θερμοκρασία. Συνολικά αποτυπώνεται πως η ανάπτυξη του μοριακού βάρους του HEUR με χρήση μικροκυμάτων δεν παρουσιάζει μεγάλη ευαισθησία στις αλλαγές τις θερμοκρασίας αναφορικά με την επιτάχυνση του, ιδιαίτερα αν λάβουμε υπόψη τα αντίστοιχα μοριακά βάρη στους χρόνους 5-15 min στους 110°C με χρήση συμβατικών μεθόδων θέρμανσης τα οποία ανέρχονται στα 19.000 g/mol και 21.000 g/mol αντίστοιχως. Συνεπώς, οποιοδήποτε φαινόμενο παράπλευρης αντίδρασης το οποίο ενισχύεται με τη χρήση μικροκυμάτων δεν φαίνεται να εξαρτάται από τη μεταβολή της θερμοκρασίας.

Για την περίπτωση του προπολυμερούς φαίνεται πως υπάρχει εξάρτηση αυτού του φαινομένου από τη θερμοκρασία καθώς η αντίδραση που έλαβε χώρα για 5 min με το 1^ο και το 2^ο επιβαλλόμενο θερμοκρασιακό προφίλ οδήγησαν σε μοριακά βάρη παραπλήσια με τα αντίστοιχα των συμβατικών μεθόδων θέρμανσης για 5 min στους 110°C.

4.5. Επίδραση της υγρασίας στην σύνθεση προπολυμερούς με τις δύο μεθόδους θέρμανσης.

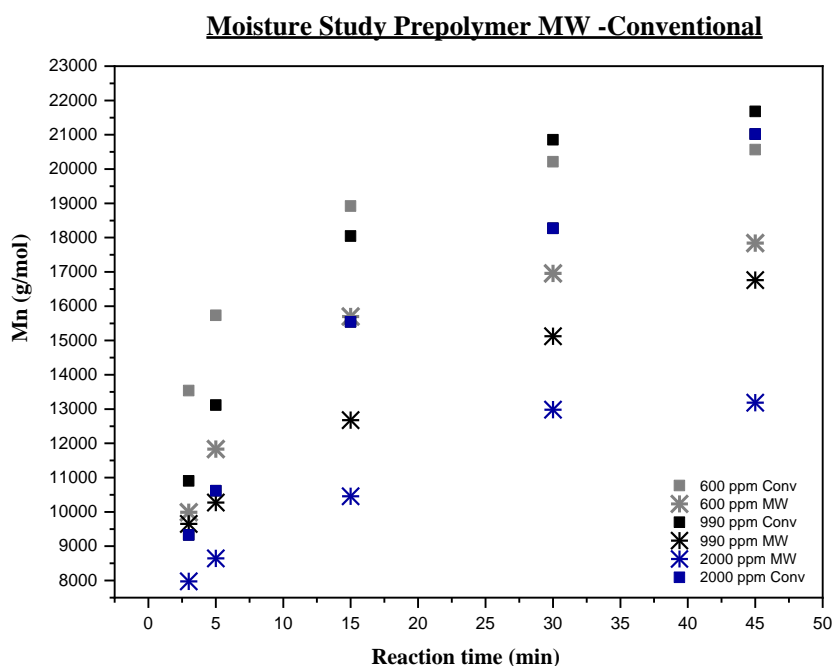
Η μελέτη σύνθεσης του HEUR και του προπολυμερούς του με τις δύο μεθόδους θέρμανσης κατέδειξε ότι οι διαφορές τους όσον αφορά τα αναπτυσσόμενα μοριακά βάρη των πολυμερών είναι φανερά πιο μεγάλες στη περίπτωση των προπολυμερών. Αυτό συμβαίνει διότι η εξέλιξη του πολυμερισμού στην περίπτωση του προπολυμερούς είναι πιο έντονη σε σχέση με του HEUR στον οποίο απουσιάζει η ένωση τερματισμού άρα οποιαδήποτε παράμετρος επηρεάζει το ρυθμό ανάπτυξης του μοριακού βάρους είναι φανερά πιο έκδηλη στην περίπτωση αυτή. Στην περίπτωση της σύνθεσης του προπολυμερούς με τη χρήση των μικροκυμάτων εικάζεται ότι η παρουσία υγρασίας εντός του αντιδρώντος μείγματος δύναται να ενεργοποιήσει πολύ περισσότερο τις παράπλευρες αντιδράσεις σε σχέση με συμβατικές μεθόδους θέρμανσης. Για το λόγο αυτό κρίθηκε ενδιαφέρουσα η σύνθεση κάποιων προπολυμερών με διαφορετικά επίπεδα υγρασίας με μικροκύματα και συμβατικές μεθόδους θέρμανσης.

Οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 18: Πειραματικές Συνθήκες για την σύνθεση HEUR με σκοπό την μελέτη της επίδρασης της υγρασίας.

Πειραματικές Συνθήκες	Σετ πειραμάτων υγρασίας
Θερμοκρασία Αντίδρασης	80
Ταχύτητα Ανάδευσης (rpm)	100
Συγκέντρωση καταλύτη (g_{cat}/g_{tot})	0.035 %
HMDI/PEG (mol/mol)	1.5
PEG/Octanol (mol/mol)	1
Χρόνος Αντίδρασης (min)	45

Τα επίπεδα της υγρασίας που μελετήθηκαν και στις δύο μεθόδους θέρμανσης είναι 600ppm, 990 ppm και 2000 ppm. Στο παρακάτω Διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μοριακών βαρών του προπολυμερούς σε συνάρτηση με τον χρόνο για τα διάφορα επίπεδα υγρασίας της PEG με τις δύο μεθόδους θέρμανσης:



Διάγραμμα 20: Διάγραμμα του μοριακού βάρους σύνθεσης του προπολυμερούς για διάφορες υγρασίες και με τους δύο τρόπους θέρμανσης.

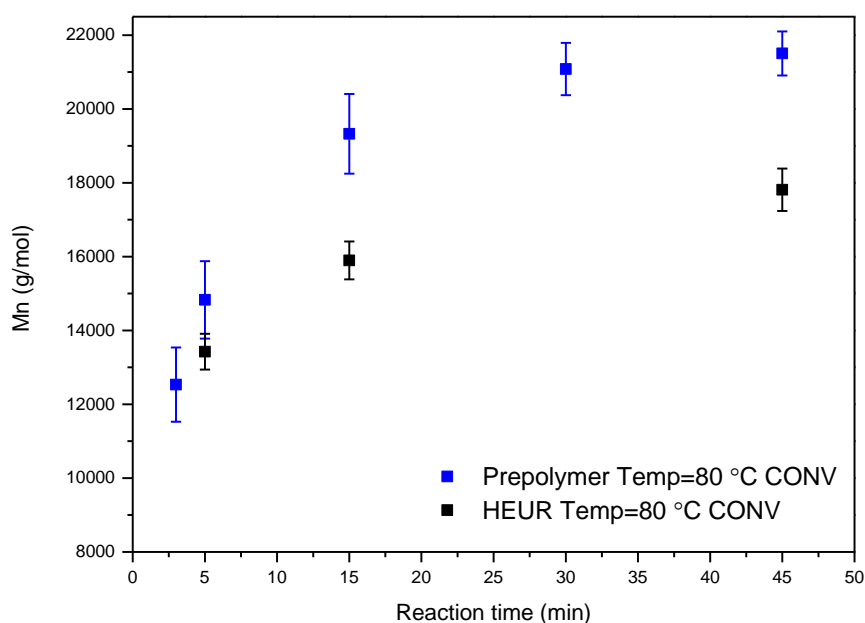
Στο παραπάνω Διάγραμμα αποτυπώνεται η εξέλιξη του πολυμερισμού για χαμηλά, μέσα και υψηλά επίπεδα υγρασίας. Όπως είναι φανερό για όλες τις περιπτώσεις συνθέσεων τα μικροκύματα επιβραδύνουν την εξέλιξη του πολυμερισμού και επηρεάζουν το plateau της αντίδρασης. Επομένως, η επίδραση της υγρασίας στο

πολυμερισμός είναι μεγαλύτερη όταν χρησιμοποιούνται μικροκύματα μειώνοντας σε μεγαλύτερο βαθμό το μοριακό βάρος του παραγόμενου προϊόντος. Αυτό πιθανώς οφείλεται στο γεγονός ότι η παράπλευρη αντίδραση του HMDI παρουσία υγρασίας προς σχηματισμό ουρίας ευνοείται περισσότερο με τη χρήση μικροκυμάτων.

4.6. Σύγκριση των προϊόντων HEUR και προπολυμερές

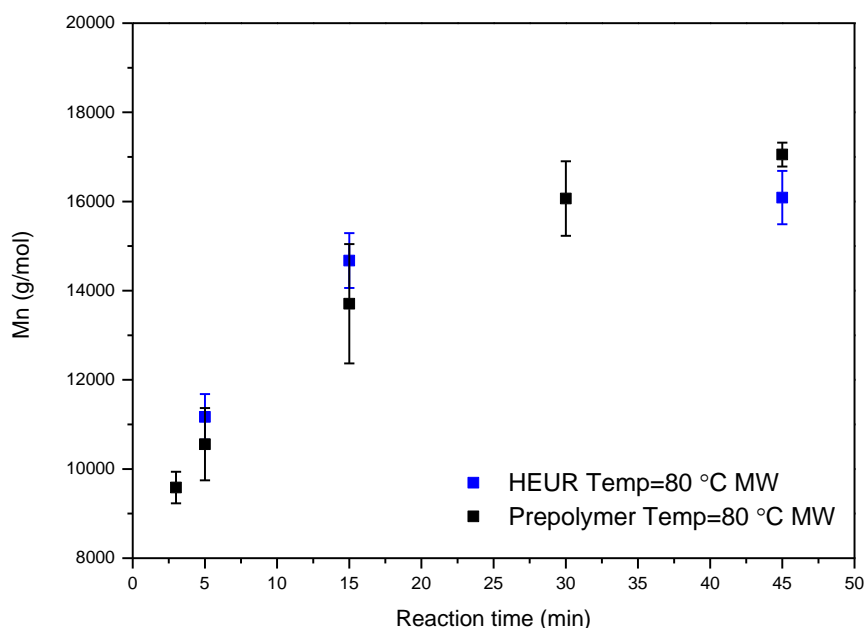
Στο υποκεφάλαιο αυτό γίνεται μια συγκριτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων σύνθεσης του HEUR και του προπολυμερούς του με τις δύο μεθόδους θέρμανσης. Συγκεκριμένα στο διάγραμμα 21 και 22 παρουσιάζεται η συγκριτική ανάπτυξη του μοριακού βάρους του HEUR και του προπολυμερούς του στους 80°C τόσο με συμβατικές μεθόδους θέρμανσης αλλά και με μικροκύματα.

Comparison of HEUR vs Prepolymer synthesis with Conventional Heating



Διάγραμμα 21: Γραφική απεικόνιση των μοριακών βαρών για το προπολυμερές και το HEUR όπως προέκυψαν με την χρήση συμβατικής μεθόδου θέρμανσης.

Comparison of HEUR vs Prepolymer synthesis with Microwave Heating

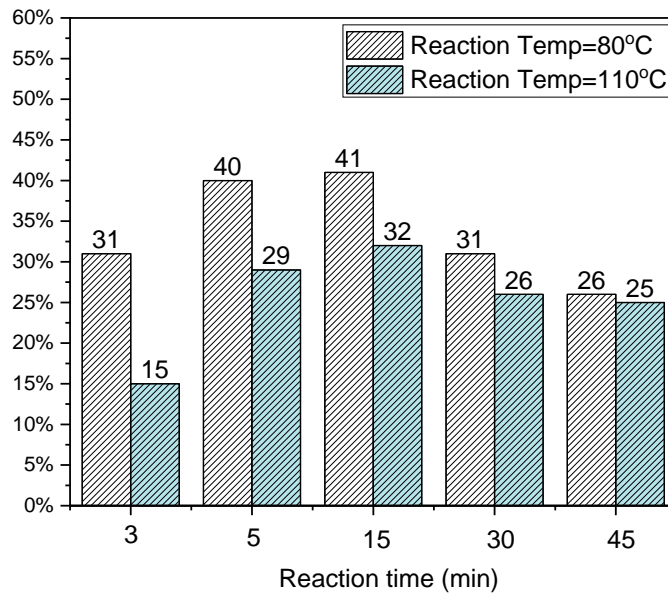


Διάγραμμα 22: Γραφική απεικόνιση των μοριακών βαρών για το προπολυμερές και το HEUR όπως προέκυψαν με την χρήση μικροκυμάτων.

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω Διαγράμματα με τη χρήση συμβατικών μεθόδων θέρμανσης η ανάπτυξη του μοριακού βάρους του προπολυμερούς είναι φανερά πιο γρήγορη σε σχέση με του HEUR για τις ίδιες συνθήκες αντίδρασης. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην απουσία της ένωσης τερματισμού η οποία επιβραδύνει την ανάπτυξη της πολυμερικής αλυσίδας και απενεργοποιεί ένα ποσοστό του HMDI το οποίο θα συμμετείχε στον πολυμερισμό της PEG. Ωστόσο, ιδιαίτερο ενδιαφέρον σημειώνει η ανάπτυξη του μοριακού βάρους του προπολυμερούς και του HEUR στην περίπτωση χρήσης των μικροκυμάτων. Η ανάπτυξη των δύο τελευταίων είναι σχεδόν ταυτόσημη καθ'όλη τη διάρκεια της αντίδρασης και υποδεικνύει την ύπαρξη ενός φαινομένου που προσομοιώνει το τρόπο με τον οποίο δρά η ένωση τερματισμού στην περίπτωση του HEUR. Στο σημείο αυτό γίνεται η υπόθεση ότι η υγρασία φαίνεται να δρα παρεμποδιστικά στην εξέλιξη του πολυμερισμού με τη χρήση μικροκυμάτων καθώς πιθανότατα καταναλώνει πολύ μεγαλύτερο ποσοστό του HMDI στην παράπλευρη αντίδραση προς σχηματισμό ουρίας. Η επιβεβαίωση της υπόθεσης αυτής είναι εφικτή μόνο με αναλύσεις NMR που έχουν προαναφερθεί παραπάνω.

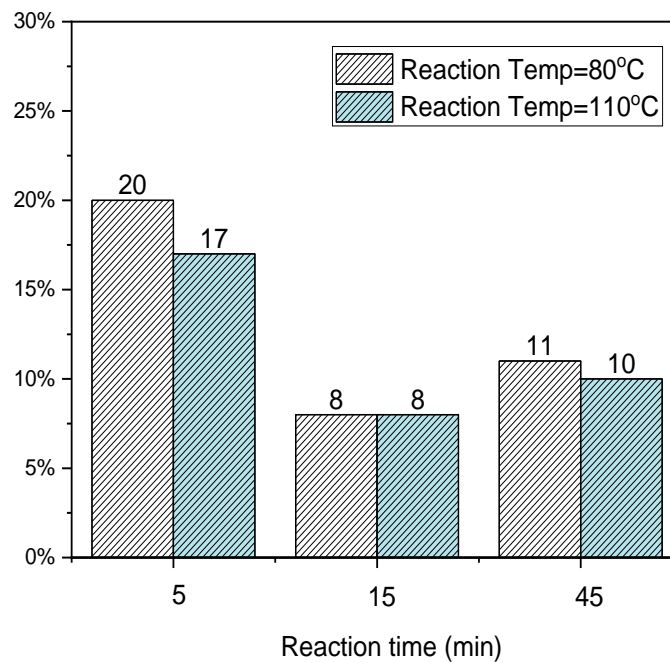
Ακόμα, κρίθηκε σκόπιμη η συγκριτική παρουσίαση των ποσοστιαίων διαφορών των μοριακών βαρών του HEUR και του προπολυμερούς που προκύπτουν με τη χρήση συμβατικών μεθόδων θέρμανσης και μικροκυμάτων τόσο στους 80°C αλλά και στους 110°C.

Prepolymer Case : % Increase in Mn when using Conventional Heating



Διάγραμμα 23: Ποσοστιαία μεταβολή της τιμής του μοριακού βάρους του προπολυμερούς για T=80 °C και για T=110 °C με τις δύο μεθόδους θέρμανσης.

HEUR Case : % Increase in Mn when using Conventional Heating



Διάγραμμα 24: Ποσοστιαία μεταβολή της τιμής του μοριακού βάρους του HEUR για T=80 °C και για T=110 °C με τις δύο μεθόδους θέρμανσης.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα είναι φανερό πως στην περίπτωση του προπολυμερούς η ποσοστιαία αύξηση των μοριακών βαρών με τη χρήση συμβατικών μεθόδων θέρμανσης είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των συνθέσεων του HEUR. Επίσης, είναι φανερό πως στην περίπτωση του προπολυμερούς στη σύνθεση των 80°C οι αποκλίσεις αυτές είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες των 110°C ιδιαίτερα για μικρούς χρόνους αντίδρασης φανερώνοντας και την επίδραση της θερμοκρασίας στην ιδιαίτερη αλληλεπίδραση του πεδίου με το αντιδρών μείγμα. Στην περίπτωση της σύνθεσης του HEUR το φαινόμενο αυτό φαίνεται να μην ενισχύεται με την αλλαγή θερμοκρασίας. Τελικώς, το μοριακό βάρος του προπολυμερούς στα 45 min, το οποίο συντέθηκε με συμβατικές μεθόδους θέρμανσης σημειώνει ~25% αύξηση σε σχέση με την αντίστοιχη θέρμανση με χρήση μικροκυμάτων τόσο στους 80°C όσο και στους 110°C. Στην περίπτωση του HEUR στα 45 min και στους 80°C, 110°C το μοριακό βάρος που προκύπτει από τη σύνθεση με συμβατικές μεθόδους θέρμανσης είναι κατά 10% αυξημένο σε σχέση με την αντίστοιχη σύνθεση με μικροκύματα.

Τελικώς, λαμβάνοντας υπόψη τις ποσοστιαίες διαφορές των μοριακών βαρών του προπολυμερούς και του HEUR για τις δύο μεθόδους θέρμανσης αλλά και τη συνεισφορά των μικροκυμάτων στην σημαντική μείωση του συνολικού χρόνου της διεργασίας κρίνεται ότι η χρήση των μικροκυμάτων πλεονεκτεί στην παραγωγή των δύο προϊόντων.

5. Συμπεράσματα

Στην περίπτωση σύνθεσης του HEUR σε εργαστηριακή κλίμακα, παρατηρήθηκε, επίσης, ότι η θέρμανση με μικροκύματα μειώνει το χρόνο της συνολικής διεργασίας έναντι της συμβατικής θέρμανσης που είναι πιο χρονοβόρα διεργασία με μέγιστο ποσοστό μείωσης χρόνου 95% όταν η κλίμακα είναι 50g ενώ 88% όταν είναι 500g.

Για την μέτρηση του μοριακού βάρους των παραγόμενων προϊόντων δοκιμάστηκαν δύο τεχνικές δειγματοληψίας, οι αποκαλούμενες *solid* και *in situ*. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα μοριακά βάρη που προέκυψαν με την μέθοδο *solid* είναι σταθερά μεγαλύτερα από την *in situ* μέθοδο και δεν συνάδουν με την πειραματική εικόνα της εξέλιξης του πολυμερισμού. Το τελευταίο κρίθηκε ότι οφείλεται στην συνέχεια του πολυμερισμού όταν ακόμα το δείγμα βρίσκεται σε μορφή τήγματος πριν στερεοποιηθεί. Η εγκυρότητα της *in situ* μεθόδου εξακριβώθηκε και με την προσθήκη περισσειας μεθανόλης. Έτσι, η δειγματοληψία των πολυμερών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο *in situ*.

Αναφορικά με την επίδραση της μικροκυματικής ακτινοβολίας στον πολυμερισμό του HEUR σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες διαπιστώθηκε πως το παραγόμενο μοριακό βάρος του HEUR είναι μικρότερο σε σχέση με το αντίστοιχο που συντέθηκε με συμβατικές μεθόδους θέρμανσης. Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι τόσο για τους 80°C όσο και τους 110°C στα 45 λεπτά αντίδρασης το μοριακό βάρος του HEUR που συντέθηκε με συμβατικές μεθόδους θέρμανσης ήταν κατά 10% μεγαλύτερο σε σχέση με την αντίστοιχη σύνθεση που έγινε με μικροκύματα.

Για τις αντίστοιχες συνθέσεις του προπολυμερούς στους 80°C και 110°C με τις δύο μεθόδους θέρμανσης, αποδείχθηκε ότι το μοριακό βάρος του προπολυμερούς που συντέθηκε με συμβατικές μεθόδους θέρμανσης και στις δύο θερμοκρασίες ήταν κατά 25% μεγαλύτερο σε σχέση με τις αντίστοιχες συνθέσεις στα μικροκύματα.

Αυτές οι ποσοστιαίες διαφορές στο μοριακό βάρος των HEUR και των προπολυμερών με τη χρήση των δύο μεθόδων θέρμανσης υποδεικνύουν πιθανότατα την ύπαρξη ενός μη θερμικού φαινομένου που προκύπτει από την ιδιαίτερη αλληλεπίδραση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου με το αντιδρών μείγμα. Μια υπόθεση για το είδος αυτού του μη θερμικού φαινομένου είναι η ενίσχυση της παράπλευρης αντίδρασης της κατανάλωσης του δισσοκυανίου με την περιεχόμενη υγρασία της PEG προς σχηματισμό ουρίας. Προκειμένου να διερευνηθεί η υπόθεση αυτή, στα 4 δείγματα που συντέθηκαν στους 80°C, 110°C με τις δύο διαφορετικές μεθόδους θέρμανσης πραγματοποιήθηκε ανάλυση IR για την διερεύνηση τυχόν διαφορετικών κορυφών μεταξύ των προϊόντων που συντέθηκαν με τις δύο μεθόδους θέρμανσης. Τα φάσματα έδειξαν ότι και στα 4 δείγματα υπήρχαν τόσο προϊόντα ουρίας αλλά και ουρεθάνης. Η ύπαρξη της ουρίας στο φάσμα του IR αποτελεί ένδειξη για την απόδοση του μη θερμικού φαινομένου των μικροκυμάτων στην ενίσχυση αυτής της παράπλευρης αντίδρασης. Ωστόσο, για να εξακριβωθεί πλήρως αυτός ο ιδιαίτερος τρόπος που φαίνεται να αλληλοεπιδρά το

ηλεκτρομαγνητικό πεδίο με το αντιδρών μείγμα χρειάζεται πλήρης χαρακτηρισμός του προϊόντος με NMR αναλύσεις τύπου H-NMR, C-NMR, 2D-NMR ~ (HSQC: ^1H - ^{13}C Heteronuclear Single Quantum Coherence Spectroscopy, COSY: ^1H - ^1H Correlation Spectroscopy) με σκοπό την ποσοτικοποίηση του λόγου της ουρίας προς την ουρεθάνη στα 4 αυτά δείγματα.

Επιπροσθέτως σημειώνεται πως στη περίπτωση χρήσης των μικροκυμάτων ο ρυθμός ανάπτυξης του μοριακού βάρους του HEUR και του προπολυμερούς είναι ταυτόσημος γεγονός που υποδεικνύει ότι η ύπαρξη ενός μη θερμικού φαινομένου προσομοιώνει το τρόπο με τον οποίο δρά η ένωση τερματισμού στην περίπτωση του HEUR.

Ακόμα, διαπιστώθηκε πως η επίδραση της υγρασίας στην σύνθεση του προπολυμερούς είναι μεγαλύτερη όταν χρησιμοποιούνται μικροκύματα μειώνοντας σε μεγαλύτερο βαθμό το μοριακό βάρος του παραγόμενου προϊόντος. Αυτό πιθανώς οφείλεται στο γεγονός ότι η παράπλευρη αντίδραση του HMDI παρουσία υγρασίας προς σχηματισμό ουρίας ευνοείται περισσότερο με τη χρήση μικροκυμάτων.

Τελικώς, λαμβάνοντας υπόψη τις ποσοστιαίες διαφορές των μοριακών βαρών του προπολυμερούς και του HEUR για τις δύο μεθόδους θέρμανσης αλλά και τη συνεισφορά των μικροκυμάτων στην σημαντική μείωση του συνολικού χρόνου της διεργασίας κρίνεται ότι η χρήση των μικροκυμάτων πλεονεκτεί στην παραγωγή των δύο προϊόντων.

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) From architectures to cutting edge-properties, the blooming world of Hydrophobically modified Ethoxylated Urethanes (HEURs). doi:10.1021/acs.macromol.0c01353i
2. Koleske J V. *Paint and Coating Testing Manual: 15th. Edition of the Gardner-Sward Handbook.*; 2012. doi:10.1520/mnl17-2nd-eb
3. Suzuki S, Uneyama T, Inoue T, Watanabe H. Nonlinear rheology of telechelic associative polymer networks: Shear thickening and thinning behavior of hydrophobically modified ethoxylated urethane (HEUR) in aqueous solution. *Macromolecules*. 2012;45(2):888-898. doi:10.1021/ma202050x
4. Barmar M, Ribitsch V, Kaffashi B, Barikani M, Sarreshtehdari Z, Pfragner J. Influence of prepolymers molecular weight on the viscoelastic properties of aqueous HEUR solutions. *Colloid Polym Sci*. 2004;282(5):454-460. doi:10.1007/s00396-003-0968-0
5. Akindoyo JO, Beg MDH, Ghazali S, Islam MR, Jeyaratnam N, Yuvaraj AR. Polyurethane types, synthesis and applications-a review. *RSC Adv*. 2016;6(115):114453-114482. doi:10.1039/c6ra14525f
6. Semenov AN, Joanny JF, Khokhlov AR. Associating Polymers: Equilibrium and Linear Viscoelasticity. *Macromolecules*. 1995;28(4):1066-1075. doi:10.1021/ma00108a038
7. Tam KC, Jenkins RD, Winnik MA, Bassett DR. A structural model of hydrophobically modified urethane-ethoxylate (HEUR) associative polymers in shear flows. *Macromolecules*. 1998;31(13):4149-4159. doi:10.1021/ma980148r
8. Ginzburg V V., Chatterjee T, Nakatani AI, Van Dyk AK. Oscillatory and Steady Shear Rheology of Model Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane-Thickened Waterborne Paints. *Langmuir*. 2018;34(37):10993-11002. doi:10.1021/acs.langmuir.8b01711
9. Kim M, Choi YW, Sim JH, Choo J, Sohn D. End chain length effect of hydrophobically end-capped poly(ethylene oxide)s on their self-assemblies in solution. *J Phys Chem B*. 2004;108(24):8269-8277. doi:10.1021/jp0492725
10. Guan T, Du Z, Chang X, et al. A reactive hydrophobically modified ethoxylated urethane (HEUR) associative polymer bearing benzophenone terminal groups: Synthesis, thickening and photo-initiating reactivity. *Polymer (Guildf)*. 2019;178(April):121552. doi:10.1016/j.polymer.2019.121552
11. Rehman F-. Synthesis and Characterization of Speciality Polyurethane

- Elastomers. Published online 2010:1-162.
12. Sonnenschein MF. *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*. 1st ed. (Rose J, ed.). John Wiley and Sons; 2014.
 13. Szycher M. *Szycher's Handbook of Polyurethanes*. 2nd ed. (Press C, ed.); 2013.
 14. Chattopadhyay DK, Raju KVS. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Prog Polym Sci*. 2007;32(3):352-418. doi:10.1016/j.progpolymsci.2006.05.003
 15. Isocyanate Reactions. <https://polymerdatabase.com/polymerchemistry/Urethanes.html>
 16. M. I. *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, 2nd Edition*. Smithers Rapra Technology; 2016.
 17. Kucińska-Lipka J, Sienkiewicz M, Gubanska I, Zalewski S. Microwave radiation in the synthesis of urethane prepolymers. *Eur Polym J*. 2017;88:126-135. doi:10.1016/j.eurpolymj.2017.01.017
 18. Hitchcock T. *Radio-Frequency and Microwave Radiation*. American Industrial Hygiene Association
 19. Kappe O, Stadler A. *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*. Wiley-VCH; 2005.
 20. Nayak J, Devi C, Vidyapeeth L. Microwave assisted synthesis : a green chemistry approach. *Int Res J Pharm Appl Sci*. 2016;3(5):278-285.
 21. Kappe CO. Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry. *Chem Soc Rev*. 2008;37(6):1127-1139. doi:10.1039/b803001b
 22. Díaz-Ortiz, Prieto P, de la Hoz A. A Critical Overview on the Effect of Microwave Irradiation in Organic Synthesis. *Chem Rec*. 2019;19(1):85-97. doi:10.1002/tcr.201800059
 23. Priecel P, Lopez-Sanchez JA. Advantages and Limitations of Microwave Reactors: From Chemical Synthesis to the Catalytic Valorization of Biobased Chemicals. *ACS Sustain Chem Eng*. 2019;7(1):3-21. doi:10.1021/acssuschemeng.8b03286
 24. Baghurst DR, Mingos DMP. Superheating effects associated with microwave dielectric heating. *J Chem Soc Chem Commun*. 1992;(9):674-677. doi:10.1039/C39920000674
 25. Mester Z, Sturgeon R. Sample Preparation for Trace Element Analysis. Published online 2003.
 26. de la Hoz A, Díaz-Ortiz A, Moreno A. Review on non-thermal effects of microwave irradiation in organic synthesis. *J Microw Power Electromagn Energy*. 2007;41(1):44-64. doi:10.1080/08327823.2006.11688549
 27. Paul-Dauphin S, Karaca F, Morgan TJ, Millan-Agorio M, Herod AA, Kandiyoti R.

- Probing size exclusion mechanisms of complex hydrocarbon mixtures: The effect of altering eluent compositions. *Energy and Fuels*. 2007;21(6):3484-3489. doi:10.1021/ef700410e
28. LATHE GH, RUTHVEN CR. The separation of substances and estimation of their relative molecular sizes by the use of columns of starch in water. *Biochem J*. 1956;62(4):665-674. doi:10.1042/bj0620665
 29. Moore JC. Gel permeation chromatography. I. A new method for molecular weight distribution of high polymers. *J Polym Sci Part A Gen Pap*. 1964;2(2):835-843. doi:10.1002/pol.1964.100020220
 30. Skoog DA, Holler FJ, Crouch SR. *Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης, 6η Έκδοση*. ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΚΩΣΤΑΡΑΚΗ; 2007.
 31. 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). doi:10.1155/2012/379724
 32. Stern T. Conclusive chemical deciphering of the consistently occurring double-peak carbonyl-stretching FTIR absorbance in polyurethanes. *Polym Adv Technol*. 2019;30(3):675-687. doi:10.1002/pat.4503
 33. Yilgör E, Burgaz E, Yurtsever E, Yilgör I. Comparison of hydrogen bonding in polydimethylsiloxane and polyether based urethane and urea copolymers. *Polymer (Guildf)*. 2000;41(3):849-857. doi:10.1016/S0032-3861(99)00245-1
 34. Delpech MC, Miranda GS. Waterborne polyurethanes: Influence of chain extender in FTIR spectra profiles. *Cent Eur J Eng*. 2012;2(2):231-238. doi:10.2478/s13531-011-0060-3
 35. Zhao X, Qi Y, Li K, Zhang Z. Hydrogen bonds and FTIR peaks of polyether polyurethane-urea. *Key Eng Mater*. 2019;815 KEM:151-156. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.815.151