



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας II - Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης
Διεργασιών και Συστημάτων

**Επίδραση των δομικών χαρακτηριστικών του
HEUR στη ρεολογική συμπεριφορά των
υδατικών διαλυμάτων, ακρυλικών
γαλακτωμάτων και υδατοδιαλυτών βαφών**

Διπλωματική Εργασία

Γαϊτάνης Δημήτριος Γεώργιος

Επιβλέπων καθηγητής

Στεφανίδης Γεώργιος

Αναπληρωτής Καθηγητής

Αθήνα, 2023

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο “Επίδραση των δομικών χαρακτηριστικών του HEUR στη ρεολογική συμπεριφορά των υδατικών διαλυμάτων, ακρυλικών γαλακτωμάτων και υδατοδιαλυτών βαφών” εκπονήθηκε στο εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά τη διάρκεια του ακαδημαϊκού έτους 2022-2023, υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Στεφανίδη Γεώργιου.

Καταρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Στεφανίδη για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος, την εμπιστοσύνη του καθόλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας και την ευκαιρία που μου παρείχε να συμμετάσχω στο ερευνητικό έργο του εργαστηρίου. Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω εγκάρδια την Υποψήφια Διδάκτορα Ιωάννα Τζώρτζη για την πολύτιμη καθοδήγηση και υποστήριξη της σε όλα τα στάδια αυτής της διαδικασίας. Συγχρόνως, θέλω να ευχαριστήσω την Διδάκτορα Κατερίνα Ζέρβα, καθώς και τον Υποψήφιο Διδάκτορα Ιωάννη Παπαϊωάννου για την αμέριστη βοήθεια τους, τις τεχνικές τους συμβουλές και τις ευχάριστες ώρες εντός του εργαστηρίου.

Τέλος, δεν θα μπορούσα να παραλείψω την οικογένεια μου και τους φίλους μου, τους οποίους ευχαριστώ ιδιαίτερος για την ανιδιοτελή τους στήριξη και κατανόηση καθόλη τη διάρκεια της φοιτητικής μου πορείας.

Περίληψη

Οι τροποποιημένες υδρόφοβες αιθοξυλιωμένες ουρεθάνες (HEUR) αποτελούν μία κατηγορία πολουρεθανών που χρησιμοποιείται ως πρόσθετο σε επιστρώσεις και βαφές με σκοπό την τροποποίηση της ρεολογικής τους συμπεριφοράς. Το HEUR είναι ένα αμφίφιλο πολυμερές όπου ο κορμός του αποτελείται από υδρόφιλες αλυσίδες πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG) οι οποίες πολυμερίζονται με δισοκυάνια, ενώ τα άκρα της αλυσίδας αντιδρούν με υδρόφοβες μονο-αλκοόλες. Η αμφίφιλη δομή του HEUR προσδίδει μοναδικές ρεολογικές ιδιότητες στη ρεολογική συμπεριφορά των υδατικών διαλυμάτων του, λόγω της ικανότητας τους να αυτοοργανώνονται στο νερό λόγω σχηματισμού μικυλλιακών συστάδων και την διασύνδεση τους για σχηματισμό ενός φυσικού παροδικού δικτύου. Το ποσοστό του υδρόφιλου και υδρόφοβου μέρους του καθορίζουν το τύπο της ρεολογικής συμπεριφοράς των διαλυμάτων του HEUR η οποία κυμαίνεται από χαμηλά ιξώδη και νευτωνική συμπεριφορά μέχρι πολύ υψηλά ιξώδη και έντονα ψευδοπλαστική συμπεριφορά, το οποίο καθορίζει και το τύπο της εφαρμογής στην οποία θα χρησιμοποιηθεί το HEUR. Οι υπάρχουσες μελέτες στη βιβλιογραφία έχουν επικεντρωθεί στην επίδραση του υδρόφιλου και υδρόφοβου τμήματος του HEUR κυρίως σε υδατικά διαλύματα, θεωρώντας στενή κατανομή μοριακών βαρών (Uni-HEUR) ενώ η βιομηχανική σύνθεση του HEUR οδηγεί σε ευρεία κατανομή μοριακών βαρών (SG-HEUR) η οποία επηρεάζει σημαντικά την ρεολογική συμπεριφορά των διαλυμάτων του HEUR. Σχετικά με τις κρίσιμες συγκεντρώσεις σχηματισμού μικυλλίων αλλά και της διασύνδεσης τους για σχηματισμό του φυσικού παροδικού δικτύου, στη βιβλιογραφία υπάρχουν ελάχιστες αναφορές σχετικά με το εύρος των συγκεντρώσεων σχηματισμού μικυλλιακών συστάδων οι οποίες είναι πολύ χαμηλές σε σχέση με τα εύρη των συγκεντρώσεων που χρησιμοποιούνται βιομηχανικά. Ακόμα, η ρεολογική συμπεριφορά και η ευστάθεια των ακρυλικών γαλακτωμάτων (latex-based emulsions) του HEUR έχει ερευνηθεί σχεδόν αποκλειστικά υπό την παρουσία επιφανειοδραστικών ουσιών οι οποίες τροποποιούν σημαντικά τη ρεολογική τους συμπεριφορά, καθιστώντας δυσνόητο το τρόπο με τον οποίο επιδρούν τα δομικά χαρακτηριστικά του HEUR στη ρεολογική συμπεριφορά και την ευστάθεια των ακρυλικών γαλακτωμάτων. Τέλος, ενώ η τελική εφαρμογή του HEUR αφορά το τελικό προϊόν βαφής καμία προηγούμενη μελέτη δεν

αναλύει την επίδραση των διαφορετικών τύπου HEUR στην ρεολογική συμπεριφορά των βαφών.

Για το λόγο αυτό στη παρούσα διπλωματική εργασία αρχικά εξετάστηκε η επίδραση του μήκους του υδρόφιλου τμήματος του HEUR στις ρεολογικές ιδιότητες των υδατικών διαλυμάτων του χρησιμοποιώντας διαφορετικές PEG κατά την σύνθεση του. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκαν PEG με μοριακά βάρη 2000,4000 και 8000 g/mol, οι οποίες οδηγούν στην παραγωγή HEUR με μοριακά βάρη 8000,14000 και 23000 g/mol αντίστοιχα, και διαπιστώθηκε ότι το μέγεθος της PEG, σε αυτά τα εύρη μοριακών βαρών, δεν επηρεάζει σημαντικά την πυκνότητα του σχηματιζόμενου δικτύου του HEUR και το ιξώδες του διαλύματος, παρά μόνο σε αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις, άνω του 30% κατά βάρος. Στη συνέχεια, ερευνήθηκε η επίδραση της δομής του δισοκυανίου και της αλκοόλης που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή του HEUR. Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκαν δομές HEUR με HMDI, IPDI, HDI, πεντανόλη, εξανόλη, οκτανόλη και δωδεκανόλη και αποδείχθηκε ότι η αύξηση του μεγέθους είτε του δισοκυανίου είτε της αλκοόλης τερματισμού, οδηγεί σε αύξηση του υδρόφοβου μεγέθους του πολυμερούς, ισχυρότερο σχηματισμό δικτύου και υψηλότερο ιξώδες διαλύματος

Αναφορικά με την ευστάθεια των κολλοειδών μιγμάτων λάτεξ-HEUR παρατηρήθηκε ότι η αύξηση του μοριακού βάρους του πολυμερούς, που οφείλεται στο μέγεθος της χρησιμοποιούμενης PEG, οδηγεί σε διεύρυνση των συγκεντρώσεων λάτεξ και HEUR, στις οποίες δεν παρατηρείται διαχωρισμός φάσεων. Ειδικότερα, για μίγματα πολυμερών με μικρά μοριακά βάρη (8000 g/mol) και σε υψηλές συγκεντρώσεις HEUR (>1,5% w/w), ο μηχανισμός του διαχωρισμού φάσεων προτείνεται ότι είναι η κροκίδωση λόγω ώσμωσης. Επιπλέον, για μίγματα πολυμερών μεσαίου μοριακού βάρους (14000 g/mol) με συγκέντρωση HEUR 1-2% w/w, ο μηχανισμός του διαχωρισμού φάσεων προτείνεται ότι είναι η γεφυρωτική διασύνδεση. Ωστόσο, στα μίγματα λάτεξ με πολυμερές μεγάλου μοριακού βάρους (23000 g/mol) δεν σημειώθηκε διαχωρισμός φάσεων για κανένα συνδυασμό συγκεντρώσεων λάτεξ-HEUR.

Τέλος, συγκρίνοντας τη ρεολογική συμπεριφορά όλων των διαλυμάτων HEUR, διαπιστώθηκε ότι ο τύπος της ακολουθεί την ίδια τάση στις διαμορφώσεις των ακρυλικών γαλακτωμάτων και των βαφών. Αναλυτικότερα, έντονα ψευδοπλαστική συμπεριφορά παρουσιάζει το HEUR με HMDI και δωδεκανόλη, ισορροπημένη

συμπεριφορά οι δομές HEUR με μοριακό βάρος πολυμερούς 14000-33000 g/mol από HMDI και οκτανόλη και νευτωνική συμπεριφορά τα HEUR με IPDI/HDI-οκτανόλη και HMDI-εξανόλη.

Λέξεις κλειδιά: Πολυουρεθάνη, HEUR, Τροποποιητές ρεολογίας, PEG, Ισοκυάνιο, Ένωση τερματισμού, Λάτεξ, Βαφές

Abstract

Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethanes (HEUR) are a class of urethanes extensively used as rheology modifiers in the paint and coating industry. In the present thesis, the effect of the structural units of HEUR on the behavior of its aqueous solutions, as well as on the stability and behavior of latex formulations and waterborne paints, is examined. Initially, PEGs with molecular weight of 2000, 4000 and 8000 g/mol were investigated. It was discovered that the size of the PEG does not affect the density of the formed network, except at fairly high concentrations. Moreover, it was demonstrated that the bulkier diisocyanate, i.e. HMDI, leads to stronger network formation and increased viscosity of the solution compared to IPDI and HDI, due to the larger hydrophobic size imparted to the polymer. Additionally, the aqueous solutions of HEUR produced from pentanol, hexanol, octanol and dodecanol were studied, proving that increasing the size of the end-capper results in a more viscous solution, due to larger hydrophobic size. Regarding the stability of the latex formulations, it was witnessed that mixtures of HEUR with a MW of 8000 g/mol, exhibited phase separation at higher HEUR concentrations due to depletion flocculation. Mixtures with HEUR of MW 14000 g/mol showed a small unstable region for medium HEUR concentrations, in which bridging flocculation occurred. However, in mixtures with a polymer of 23000 g/mol, no phase separation was observed. Thus, increasing the molecular weight of the polymer, via PEG length, augments the system's stability. Finally, it was found that the type of rheological behavior of waterborne paints conforms to the pattern of aqueous solutions concerning the HEUR structure. Specifically, modifying the molecular weight of PEG in the range of 4000-8000 g/mol does not alter the rheological properties of the paint, while larger PEGs obtain an increase in viscosity. Furthermore, studying paints with HEUR structures from HMDI, IPDI, HDI, hexanol, octanol and dodecanol, revealed that increasing the hydrophobic size of the polymer, either through the diisocyanate or the alcohol, leads to increased viscosity of the paint and enhancement of pseudoplastic behavior. On the contrary, reducing the hydrophobic size intensifies the Newtonian behavior of the paint.

Keywords: polyurethane, HEUR, Rheology modifiers, PEG, Isocyanate, End-capper, Latex, Paints

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	ii
Περίληψη	iii
Abstract.....	vi
Κατάλογος Πινάκων	ix
Κατάλογος Εικόνων	x
Κατάλογος Διαγραμμάτων	xii
1. Εισαγωγή.....	1
1.1. Τροποποιημένες Υδροφοβες Αιθοξυλιωμένες Ουρεθάνες (HEUR).....	1
1.1.1. Δομή HEUR.....	3
1.1.2. Σύνθεση HEUR.....	5
1.1.3. Διάλυση HEUR στο νερό	10
1.1.4. Επίδραση των δομικών χαρακτηριστικών του HEUR στη ρεολογική συμπεριφορά των υδατικών του διαλυμάτων.....	15
1.2. Συστήματα λάτεξ-HEUR	19
1.2.1. Προσρόφηση πολυμερών.....	19
1.2.2. Σχηματισμός δικτύου μεταξύ λάτεξ και HEUR.....	21
1.2.3. Ευστάθεια κolloειδών συστημάτων	22
1.2.4. Αποσταθεροποίηση και κροκίδωση (flocculation).....	23
1.2.5. Διαγράμματα φάσεως διασποράς (Dispersion Phase Diagrams, DPD).	29
1.3. Υδατοδιαλυτές βαφές με λάτεξ.....	30
1.3.1. Σύνθεση υδατοδιαλυτών βαφών	30
1.3.2. Σχηματισμός δικτύου μεταξύ των συστατικών της βαφής και επιθυμητή ρεολογική συμπεριφορά	33
2. Πειραματικό Μέρος.....	35
2.1. Πρώτες Ύλες	35
2.2. Πειραματική διάταξη	35
2.2.1. Παραγωγή HEUR	35
2.2.2. Σχηματισμός μιγμάτων λάτεξ-HEUR.....	37
2.3. Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας	37
2.3.1. Παραγωγή HEUR	37
2.3.1.1. Προκατεργασία πρώτων υλών.....	37
2.3.1.2. Πραγματοποίηση της αντίδρασης	38
2.3.2. Σχηματισμός μιγμάτων λάτεξ-HEUR.....	39

2.3.3.	Σύνθεση προϊόντων βαφής από παραγμένα HEUR.....	40
2.4.	Μέθοδοι ανάλυσης πρώτων υλών και προϊόντων.....	40
2.4.1.	Karl Fischer.....	40
2.4.2.	Υγρή χρωματογραφία διέλευσης μέσω πηκτής (GPC).....	41
2.4.3.	Ρεολογία.....	41
3.	Ανάλυση Αποτελεσμάτων	43
3.1.	Επίδραση του μεγέθους της PEG στις ρεολογικές ιδιότητες των υδατικών διαλυμάτων του HEUR	43
3.1.1.	Ρεολογική συμπεριφορά του HEUR.....	43
3.1.2.	Κρίσιμη συγκέντρωση διασύνδεσης.....	46
3.2.	Επίδραση της δομής του δισοκυανίου στις ρεολογικές ιδιότητες των υδατικών διαλυμάτων του HEUR	50
3.2.1.	Κρίσιμη συγκέντρωση διασύνδεσης.....	50
3.2.2.	Ρεολογική συμπεριφορά του HEUR.....	53
3.3.	Ταυτόχρονη επίδραση δισοκυανίου και ένωσης τερματισμού στις ρεολογικές ιδιότητες των υδατικών διαλυμάτων του HEUR.....	57
3.3.1.	Κρίσιμη συγκέντρωση διασύνδεσης.....	57
3.3.2.	Ρεολογική συμπεριφορά του HEUR.....	59
3.4.	Συνολική σύγκριση όλων των δομικών χαρακτηριστικών του πολυμερούς HEUR στη συμπεριφορά των υδατικών διαλυμάτων	63
3.4.1.	Κρίσιμη συγκέντρωση διασύνδεσης.....	63
3.4.2.	Ρεολογική συμπεριφορά του HEUR.....	65
3.5.	Επίδραση του μεγέθους της PEG στη ρεολογική συμπεριφορά και τη σταθερότητα του μίγματος λάτεξ-HEUR.....	68
3.5.1.	Ρεολογική συμπεριφορά του HEUR.....	68
3.5.2.	Διαγράμματα φάσεως διασποράς	69
3.6.	Σύγκριση της επίδρασης των τροποποιητών ρεολογίας HEUR στη συμπεριφορά των υδατικών διαλυμάτων, των μιγμάτων λάτεξ-HEUR και της βαφής 72	
3.6.1.	Ρεολογική συμπεριφορά	72
4.	Συμπεράσματα	77
	Βιβλιογραφία	79
	Παράρτημα	86

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Σύνθεση της βαφής	31
Πίνακας 2: Συθήκες διεξαγωγής πειραμάτων	39
Πίνακας 3: Μοριακά βάρη και δείκτης πολυδιασποράς των παραγόμενων HEUR με μεταβλητό μέγεθος PEG	46
Πίνακας 4: Υπολογισμένες τιμές C_p	47
Πίνακας 5: Μοριακά βάρη και δείκτης πολυδιασποράς των παραγόμενων HEUR με μεταβλητή δομή ισοκυανίου	50
Πίνακας 6: Υπολογισμένες τιμές C_p	51
Πίνακας 7: Μοριακά βάρη και δείκτης πολυδιασποράς των παραγόμενων HEUR	57
Πίνακας 8: Υπολογισμένες τιμές C_p για HEUR με διαφορετικό υδρόφοβο μέγεθος..	58
Πίνακας 9: Ισοδύναμο υδρόφοβο μέγεθος για διάφορες δομές HEUR.....	62
Πίνακας 10: Συνολικά αποτελέσματα C_p για όλες τις συνθέσεις HEUR	63
Πίνακας 11: Ρυθμός διάτμησης στον οποίο ξεκινάει η διατμητική λέπτυνση για κάθε δομή πολυμερούς HEUR	66
Πίνακας 12: Μοριακά βάρη και δείκτης πολυδιασποράς διαφόρων δομών HEUR....	73

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Χημική δομή HEUR.....	2
Εικόνα 2: Δομική μονάδα πολυαιθυλενογλυκόλης	3
Εικόνα 3: Χημική δομή HDI, IPDI και HMDI.....	4
Εικόνα 4: Δομή ουρεθανικού δεσμού.....	6
Εικόνα 5: Αντίδραση ισοκυανίου και αλκοόλης προς σχηματισμό ουρεθάνης	6
Εικόνα 6: Αντίδραση ισοκυανίου με νερό.....	7
Εικόνα 7: Αντίδραση ισοκυανίου με αμίνη	8
Εικόνα 8: Αντίδραση ισοκυανίου με ουρία	8
Εικόνα 9: Αντίδραση ισοκυανίου με καρβοξυλικό οξύ.....	8
Εικόνα 10: Αντίδραση ισοκυανίου με αμίδιο	9
Εικόνα 11: Αντίδραση ισοκυανίου με ουρεθάνη.....	9
Εικόνα 12: (a) Σχηματική απεικόνιση των πιθανών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων και (b) Πολύπλοκες δομές: υπεργέφυρα, υπερβρόχος και «αιωρούμενο» άκρο, τα μικύλλια με λειτουργικότητα μεγαλύτερη του 2 εμφανίζονται με μαύρο χρώμα.....	12
Εικόνα 13: Σχηματική απεικόνιση της δομής των HEUR σε υδατικό διάλυμα διαφόρων συγκεντρώσεων.....	13
Εικόνα 14: Απεικόνιση των (a) διαμοριακών αλληλεπιδράσεων και (b) ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων	16
Εικόνα 15: Διαμόρφωση ισορροπίας μίας προσροφημένης πολυμερικής αλυσίδας...20	
Εικόνα 16: Επαναδιαμόρφωση μιας προσροφημένης αλυσίδας πολυμερούς από την πρώτη επαφή με μια επιφάνεια μέχρι να επιτευχθεί ισορροπία.....	20
Εικόνα 17: Σχηματική απεικόνιση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σωματιδίων λάτεξ και του HEUR.....	22
Εικόνα 18: Τύποι κροκίδωσης που προκαλούνται από προσθήκη πολυμερούς.....	24
Εικόνα 19: Ένεργη και ανενεργή διάταξη προσροφημένων πολυμερών σε σωματίδιο	24
Εικόνα 20: Γεφυρωτική διασύνδεση μεταξύ σωματιδίων λάτεξ και HEUR.....	25
Εικόνα 21: Γεφυρωτική διασύνδεση με απευθείας πολυμερική αλυσίδα	26
Εικόνα 22: Γεφυρωτική διασύνδεση που προκαλείται από διαμοριακές αλληλεπιδράσεις (μικύλλια)	27

Εικόνα 23: Σχηματική απεικόνιση κολλοειδών σωματιδίων σε πολυμερικό διάλυμα. Όταν δεν υπάρχει επικάλυψη των οριακών στρωμάτων depletion (δύο άνω σφαίρες) η οσμωτική πίεση είναι ισότροπη. Όταν υπάρχει επικάλυψη (δύο κάτω σφαίρες) δημιουργείται διαφορά οσμωτικής πίεσης μεταξύ διαφόρων σημείων του διαλύματος. Η ασκούμενη τάση υποδεικνύεται με τα βέλη.....	28
Εικόνα 24: Γενική μορφή διαγράμματος διασποράς φάσεων για ένα σύστημα που περιέχει λάτεξ, τροποποιητή ρεολογίας και επιφανειοδραστική ουσία.....	29
Εικόνα 25: Ενδεικτική σύνθεση υδατοδιαλυτής βαφής.....	30
Εικόνα 26: Αναπαράσταση του δικτύου μεταξύ λάτεξ και HEUR. Οι κόκκινοι κύκλοι απεικονίζουν την επιφανειοδραστική ουσία.....	33
Εικόνα 27: Επιθυμητή σχέση ιξώδους, ρυθμού διάτμησης και ιδιοτήτων βαφής.....	34
Εικόνα 28: Πειραματική διάταξη παραγωγής πολυμερών HEUR	36
Εικόνα 29: Ρεόμετρο, χειρισμός δείγματος και γεωμετρία ανάλυσης.....	42
Εικόνα 30: Σχηματική απεικόνιση μικυλλίων και κατόπιν συστάδων μικυλλίων από (a) PEG8000 (b) PEG4000 και (c) PEG2000	50
Εικόνα 31: Επιφανειακή τάση του πολυμερικού διαλύματος συναρτήσει της συγκέντρωσης (% κατά βάρος) του HEUR με PEG4000 στο νερό	86

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Ιξώδες συναρτήσει ρυθμού διάτμησης για υδατικά διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων (% κατά βάρος) του HEUR με PEG2000	43
Διάγραμμα 2: Ιξώδες συναρτήσει ρυθμού διάτμησης για υδατικά διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων (% κατά βάρος) του HEUR με PEG4000	44
Διάγραμμα 3: Ιξώδες συναρτήσει ρυθμού διάτμησης για υδατικά διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων (% κατά βάρος) του HEUR με PEG8000	44
Διάγραμμα 4: Ιξώδες συναρτήσει ρυθμού διάτμησης για υδατικά διαλύματα HEUR με PEG2000, PEG4000 και PEG8000 συγκέντρωσης (a) 20% και (b) 35% κατά βάρος.....	46
Διάγραμμα 5: HEUR με PEG2000: Νευτωνικό ιξώδες συναρτήσει συγκέντρωσης HEUR στο νερό (% κατά βάρος).....	48
Διάγραμμα 6: HEUR με PEG4000: Νευτωνικό ιξώδες συναρτήσει συγκέντρωσης HEUR στο νερό (% κατά βάρος).....	48
Διάγραμμα 7: HEUR με PEG8000: Νευτωνικό ιξώδες συναρτήσει συγκέντρωσης HEUR στο νερό (% κατά βάρος).....	49
Διάγραμμα 8: HEUR με HMDI: Νευτωνικό ιξώδες συναρτήσει συγκέντρωσης HEUR στο νερό (% κατά βάρος).....	51
Διάγραμμα 9: HEUR με IPDI: Νευτωνικό ιξώδες συναρτήσει συγκέντρωσης HEUR στο νερό (% κατά βάρος).....	52
Διάγραμμα 10: HEUR με HDI: Νευτωνικό ιξώδες συναρτήσει συγκέντρωσης HEUR στο νερό (% κατά βάρος).....	52
Διάγραμμα 11: Ιξώδες συναρτήσει ρυθμού διάτμησης για υδατικά διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων (% κατά βάρος) του HEUR με HMDI.....	54
Διάγραμμα 12: Ιξώδες συναρτήσει ρυθμού διάτμησης για υδατικά διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων (% κατά βάρος) του HEUR με IPDI.....	54
Διάγραμμα 13: Ιξώδες συναρτήσει ρυθμού διάτμησης για υδατικά διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων (% κατά βάρος) του HEUR με HDI	55
Διάγραμμα 14: Ιξώδες συναρτήσει ρυθμού διάτμησης για υδατικά διαλύματα HEUR με HMDI, IPDI και HDI (a) συγκέντρωσης 20% κατά βάρος και (b) διαφορετικών συγκεντρώσεων.....	56

Διάγραμμα 15: HEUR με HDI και δωδεκανόλη: Νευτωνικό ιξώδες συναρτήσει συγκέντρωσης HEUR στο νερό (% κατά βάρος)	58
Διάγραμμα 16: Ιξώδες συναρτήσει ρυθμού διάτμησης για υδατικά διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων (% κατά βάρος) του HEUR με HDI και δωδεκανόλη	60
Διάγραμμα 17: Ιξώδες συναρτήσει ρυθμού διάτμησης υδατικών διαλυμάτων HEUR συγκέντρωσης 20% κατά βάρος για δομές HEUR με διαφορετικό αποτελεσματικό υδρόφοβο μέγεθος.....	61
Διάγραμμα 18: Κρίσιμη συγκέντρωση διασύνδεσης για όλες τις δομές HEUR που παράχθηκαν.....	64
Διάγραμμα 19: Ιξώδες συναρτήσει ρυθμού διάτμησης υδατικών διαλυμάτων HEUR συγκέντρωσης 20% κατά βάρος για όλες τις συνθέσεις HEUR που μελετήθηκαν.....	66
Διάγραμμα 20: Ιξώδες συναρτήσει ρυθμού διάτμησης για διάφορες δομές HEUR σε μίγματα λάτεξ-HEUR	68
Διάγραμμα 21: Διαγράμματα φάσεως διασποράς για HEUR με (a) PEG2000, (b) PEG4000 και (c) PEG8000.....	70
Διάγραμμα 22: Ιξώδες συναρτήσει ρυθμού διάτμησης για διάφορες δομές HEUR σε (a) υδατικά διαλύματα συγκέντρωσης 20% κατά βάρος, (b) μίγματα λάτεξ-HEUR και (c) υδατοδιαλυτές βαφές.....	73
Διάγραμμα 23: Ιξώδες συναρτήσει ρυθμού διάτμησης για βαφές με HEUR (a) όλες οι δομές, (b) διαφορετικό μοριακό βάρος πολυαιθυλενογλυκόλης, (c) διαφορετική δομή δισκοκτανίου και (d) διαφορετική αλκοόλη τερματισμού	75

1. Εισαγωγή

1.1. Τροποποιημένες Υδρόφοβες Αιθοξυλιωμένες Ουρεθάνες (HEUR)

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται ιδιαίτερα μεγάλη ανάπτυξη στον κλάδο των επικαλύψεων και των οργανικών βαφών. Αυτά τα προϊόντα εξασφαλίζουν την επιθυμητή εμφάνιση, δίνοντας το κατάλληλο χρώμα και λάμψη στις επιφάνειες που χρησιμοποιούνται, ενώ συγχρόνως διαδραματίζουν προστατευτικό ρόλο απέναντι σε φαινόμενα διάβρωσης που προκαλούνται μεταξύ άλλων από υγρασία, ακτινοβολία, βιολογική αλλοίωση και χημική/μηχανική καταπόνηση. Οι βαφές και οι επικαλύψεις χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, αυτές που περιέχουν το νερό ως διαλύτη (waterborne paints) και αυτές που περιέχουν άλλους διαλύτες (solventborne paints). Ωστόσο, λόγω περιβαλλοντικών περιορισμών, η ζήτηση στην δεύτερη κατηγορία εμφανίζει μειωτική τάση ¹.

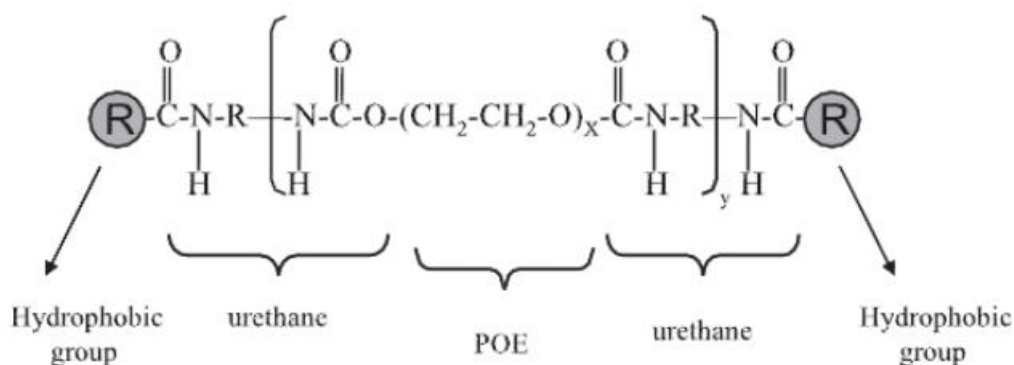
Οι απαιτήσεις στις ρεολογικές ιδιότητες των επικαλύψεων και των βαφών κατά την αποθήκευση, τη διαχείριση και την εφαρμογή τους είναι ιδιαίτερα υψηλές, επιβάλλοντας έτσι τη χρήση πηκτικών προσθέτων και προσθέτων που τροποποιούν τις ρεολογικές ιδιότητες των συστημάτων επικάλυψης (Thickeners and Rheology Modifiers, TRM). Οι ενώσεις αυτές, παρά τη μικρή συγκέντρωσή τους στο τελικό προϊόν, επιδρούν σημαντικά στις ρεολογικές ιδιότητες του προϊόντος, αυξάνοντας το ιξώδες του και προσδίδοντας του ψευδοπλαστική συμπεριφορά.

Τα πρόσθετα TRM διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες, τα συμβατικά (conventional) και τα συνδεδετικά (associative). Τα συμβατικά TRM δεν περιέχουν υδρόφοβες ομάδες και η δράση τους οφείλεται κυρίως στο μεγάλο μοριακό τους βάρος, ενώ τα συνδεδετικά TRM είναι υδατοδιαλυτά πρόσθετα που περιέχουν υδρόφοβα τμήματα, τα οποία είναι ικανά να συνδεθούν μεταξύ τους. Αυτή η ακανόνιστη σύνδεση είναι υπεύθυνη για τη μεταβολή του ιξώδους του διαλύματος ².

Η πιο κοινή κατηγορία ενώσεων στην περίπτωση των συνδεδετικών TRM είναι οι ουρεθάνες. Ειδικότερα, οι τροποποιημένες υδρόφοβες αιθοξυλιωμένες ουρεθάνες (Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethanes, HEUR) αποτελούν βασική κατηγορία των τροποποιημένων υδρόφοβων, μη ιοντικών, συνθετικών, συνδεδετικών TRM (hydrophobe modified nonionic synthetic, HMNS) ³. Τα πολυμερή HEUR

χρησιμοποιούνται ως τροποποιητές ρεολογίας σε υδατοδιαλυτά συστήματα όπως μελάνια, βαφές και επικαλύψεις^{1,4,5,6}. Αυτές οι ενώσεις αποτελούνται συνήθως από υδρόφιλες αλυσίδες πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG) οι οποίες πολυμερίζονται με δυσκοκάνια προς σχηματισμό ουρεθανικού δεσμού, ενώ τα άκρα της αλυσίδας αντιδρούν με υδρόφοβες αλκοόλες ή αμίνες μεγάλου μεγέθους³.

Η τυπική δομή μίας HEUR παρουσιάζεται παρακάτω.



Εικόνα 1: Χημική δομή HEUR⁷

Οι ιδιότητες που καθιστούν το HEUR ως ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο πρόσθετο των βαφών είναι απόρροια της συμπεριφοράς του εύκαμπτου υδρόφιλου τμήματος και του άκαμπτου υδρόφοβου τμήματος του. Γενικά, το άκαμπτο τμήμα είναι συνήθως δυσκίνητο και δύσκαμπτο, ενώ το εύκαμπτο τμήμα λόγω του μεγάλου μοριακού βάρους που διαθέτει κινείται ελεύθερα, σχηματίζοντας τυλιγμένες μορφές. Η σύνδεση των δύο τμημάτων μέσω του ουρεθανικού δεσμού οδηγεί σε αναστολή της πλαστικής ροής των πολυμερικών αλυσίδων, προκαλώντας την ελαστικότητα που χαρακτηρίζει τις ελαστομερείς ουρεθάνες. Η μηχανική παραμόρφωση οδηγεί στο ξετύλιγμα του εύκαμπτου τμήματος, ενώ τα άκαμπτα τμήματα ευθυγραμμίζονται κατά την κατεύθυνση της τάσης⁸.

1.1.1. Δομή HEUR

Η χημική δομή των HEUR παρουσιάστηκε παραπάνω στην Εικόνα 1. Ακολουθεί σύντομη ανάλυση των δομικών στοιχείων που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση των τροποποιημένων υδρόφωβων αιθοξυλιωμένων ουρεθανών (HEUR).

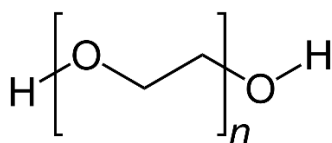
Πολυόλες

Οι πολυόλες είναι δομές πολυμερών που περιέχουν δύο ή περισσότερες υδροξυλομάδες που μπορούν να αντιδράσουν με το ισοκυάνιο. Ακόμα, χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες στην παραγωγή πολουρεθανών, συνθέτοντας τον εύκαμπτο σκελετό της αλυσίδας του πολυμερούς⁹.

Οι κυριότερες πολυόλες μπορούν να ομαδοποιηθούν σε δύο κατηγορίες, τις πολυαιθερικές και τις πολυεστερικές πολυόλες, ανάλογα τη μέθοδο που χρησιμοποιείται για τη σύνθεσή τους⁸.

Συνήθως, το υδρόφιλο τμήμα των HEUR αποτελείται από πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG), αλλά έχει μελετηθεί και η σύνθεση με συμπολυμερή της PEG με πολυπροπυλενογλυκόλη (PPG) ή πολυβουτυλενογλυκόλη (PBG)¹.

Για τη σύνθεση των HEUR της παρούσας μελέτης χρησιμοποιείται η PEG, η οποία έχει δύο δραστικές υδροξυλομάδες, που παρέχουν το δραστικό υδρογόνο στην αντίδραση με το ισοκυάνιο προς σχηματισμό του ουρεθανικού δεσμού. Επίσης, η PEG αποδίδει τις κατάλληλες ρεολογικές ιδιότητες στο τελικό προϊόν, λόγω του υδρόφιλου χαρακτήρα που προσδίδει στα εύκαμπτα τμήματα του πολυμερούς².



Εικόνα 2: Δομική μονάδα πολυαιθυλενογλυκόλης

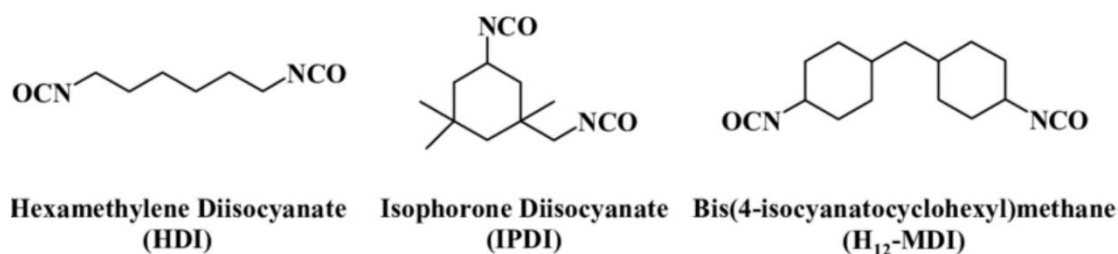
Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιούνται πολυαιθυλενογλυκόλες με διάφορα μοριακά βάρη. Ο συμβολισμός που χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό τους είναι PEGXXXX, όπου XXXX το μοριακό βάρος της πολυαιθυλενογλυκόλης σε g/mol.

Ισοκυάνια

Το ισοκυάνιο αποτελεί το άκαμπτο τμήμα της ουρεθάνης, ενώ παράλληλα διαθέτει ισχυρά υδρόφοβο χαρακτήρα. Διαφορετικά ισοκυάνια συνεισφέρουν στη συμπεριφορά του τελικού προϊόντος και στις ιδιότητές του με διαφορετικούς τρόπους. Οι ενώσεις που περιέχουν το ισοκυάνιο διακρίνονται σε αρωματικές και αλειφατικές και μπορεί να έχουν μία ή περισσότερες δραστικές ομάδες.

Τα αρωματικά δισοκυάνια έχουν μεγαλύτερη δραστικότητα από τα αλειφατικά, αλλά εμφανίζουν οξειδωτικό χαρακτήρα όταν έρχονται σε επαφή με υπεριώδη ακτινοβολία, με αποτέλεσμα να αλλοιώνεται το χρώμα τους μετά την έκθεση τους στο φως. Το γεγονός αυτό καθιστά ακατάλληλη τη χρήση τους σε επικαλύψεις και βαφές^{8,10,11}.

Για τη σύνθεση των HEUR της παρούσας μελέτης χρησιμοποιούνται τρία αλειφατικά δισοκυάνια, το 4,4-Dicyclohexylmethane Diisocyanate (H₁₂MDI), το Isophorone Diisocyanate (IPDI) και το Hexamethylene Diisocyanate (HDI). Οι δομές τους παρουσιάζονται παρακάτω. Το H₁₂MDI αναγράφεται και ως Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methane.



Εικόνα 3: Χημική δομή HDI, IPDI και HMDI

Καταλύτες

Οι καταλύτες χρησιμοποιούνται στην παραγωγή HEUR, καθώς προκαλούν μείωση του χρόνου αντίδρασης ή τη διεξαγωγή της αντίδρασης σε χαμηλότερη θερμοκρασία¹².

Για τη σύνθεση ουρεθανών που χρησιμοποιούνται σε επικαλύψεις, τα σύμπλοκα υδραργύρου είναι οι αποτελεσματικότεροι καταλύτες, χάρη στην ιδιαίτερα επιλεκτική κατάλυση της πολυόλης με το ισοκυάνιο. Ωστόσο, εξαιτίας της τοξικότητας των καταλυτών υδραργύρου χρησιμοποιούνται εναλλακτικά καρβοξυλικές ενώσεις του

ψευδαργύρου και του βισμούθιου. Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιείται καρβοξύλιο του βισμούθιου^{8,11}.

Ενώσεις τερματισμού (End-cappers)

Οι ενώσεις τερματισμού είναι αρωματικές ή αλειφατικές αλκοόλες ή αμίνες οι οποίες προστίθενται στο σύστημα με σκοπό να σταματήσει η αντίδραση πολυμερισμού. Οι ενώσεις αυτές είναι συνήθως υδρόφοβες και έχουν μία μόνο δραστική ομάδα, η οποία συνδέεται με το ισοκυάνιο της πολυμερικής αλυσίδας και το εμποδίζει να αντιδράσει περαιτέρω με μόρια πολυόλης, τερματίζοντας έτσι τον πολυμερισμό^{13,14}.

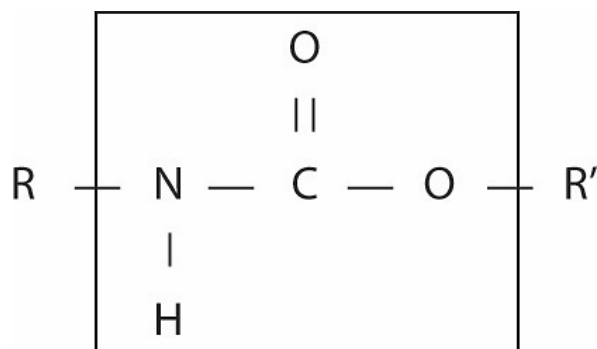
Επιπλέον, η χρήση αυτών των ενώσεων μεταβάλλει το μέγεθος των υδρόφοβων άκρων της αλυσίδας, επηρεάζοντας έτσι τόσο το σχηματιζόμενο δίκτυο του πολυμερούς στο νερό όσο και τις ρεολογικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος¹³.

Έχουν μελετηθεί διάφορες ενώσεις τερματισμού όπως υδρόφοβες αλκοόλες ή αμίνες¹, καθώς και εναλλακτικές ομάδες όπως αλκυλικές αλυσίδες φθορίου^{15,16,17} και αλκυλοφαινύλια^{18,19,20}. Ωστόσο, στην παρούσα έρευνα χρησιμοποιούνται οι παρακάτω αλκοόλες: πεντανόλη, εξανόλη, οκτανόλη και δωδεκανόλη.

1.1.2. Σύνθεση HEUR

Αντίδραση πολυμερισμού

Η σύνθεση πολυουρεθανών πραγματοποιείται χάρη στην αντίδραση πολυμερισμού του ισοκυανίου με το δραστικό υδρογόνο της υδροξυλομάδας της πολυόλης προς σχηματισμό ουρεθανικών δεσμών, οι οποίοι έχουν τη δομή που παρουσιάζεται παρακάτω.



Εικόνα 4: Δομή ουρεθανικού δεσμού ¹²

Η συγκεκριμένη αντίδραση πολυμερισμού ανήκει στην κατηγορία του συμπολυμερισμού, αφού πολυμερίζονται συγχρόνως δύο μονομερή, η πολυόλη και το ισοκυάνιο προς σχηματισμό ουρεθανών. Έτσι, οι ουρεθάνες χαρακτηρίζονται ως εναλλασσόμενα συμπολυμερή.

Επιπλέον, ο μηχανισμός της αντίδρασης εντάσσεται στην κατηγορία του σταδιακού πολυμερισμού. Ειδικότερα, τα μονομερή αντιδρούν σχεδόν στιγμιαία σχηματίζοντας διμερή και τριμερή, τα οποία κατόπιν αντιδρούν μεταξύ τους προς σχηματισμό μορίων μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Συνεπώς, κάθε χρονική στιγμή το αντιδρών μίγμα αποτελείται από αλυσίδες διαφορετικού μοριακού βάρους, ενώ το συνολικό μοριακό βάρος αυξάνεται με βραδύ ρυθμό ¹².

Η χημική αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η εξής:



Εικόνα 5: Αντίδραση ισοκυανίου και αλκοόλης προς σχηματισμό ουρεθάνης ¹²

Αυτή είναι μια αντίδραση πολυμερισμού προσθήκης κατά την οποία το ενεργό υδρογόνο προστίθεται στο φορτισμένο αρνητικά άζωτο του ισοκυανίου και η αλκυλομάδα της πολυόλης R' δημιουργεί ομοιοπολικό δεσμό με το θετικά φορτισμένο άτομο του άνθρακα του ισοκυανίου. Οι δραστηριότητες και των δύο μονομερών είναι

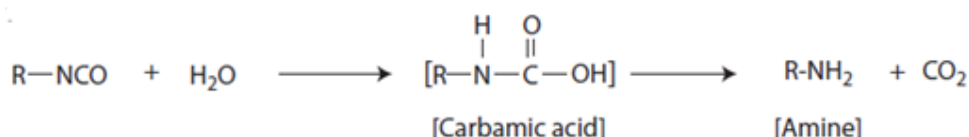
δύο, με αποτέλεσμα οι ουρεθάνες που παράγονται να είναι γραμμικά θερμοπλαστικά πολυμερή ¹².

Παράπλευρες αντιδράσεις

Η μεγάλη δραστηριότητα του ισοκυανίου, που οφείλεται στην ομάδα $-N=C=O$ που διαθέτει και τις διαφορές δομές συντονισμού των διπλών δεσμών, το καθιστά κατάλληλο για την πραγματοποίηση διαφόρων ανεπιθύμητων αντιδράσεων, παράλληλα με την επιθυμητή αντίδραση που είναι αυτή με την πολυόλη. Οι κυριότερες παράπλευρες αντιδράσεις παρουσιάζονται συνοπτικά παρακάτω.

Αντίδραση με νερό

Η σημαντικότερη παράπλευρη αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην παραγωγή των HEUR είναι αυτή του ισοκυανίου με το νερό, το οποίο περιέχεται στην πολυαιθυλενογλυκόλη με τη μορφή υγρασίας. Η αντίδραση αυτή οδηγεί στο σχηματισμό ενός ασταθούς ενδιάμεσου προϊόντος, του καρβαμικού οξέος, το οποίο κατόπιν αποσυντίθεται σε αμίνη και διοξείδιο του άνθρακα ¹².



Εικόνα 6: Αντίδραση ισοκυανίου με νερό ¹²

Στη συνέχεια, η παραγόμενη αμίνη αντιδράει εκ νέου με το ισοκυάνιο σύμφωνα με την επόμενη αντίδραση.

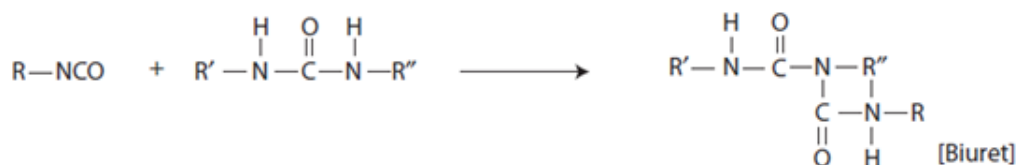
Αντίδραση με αμίνη

Οι αμίνες εξαιτίας των πυρηνόφιλων και αυτοκαταλυτικών χαρακτηριστικών τους αντιδρούν έντονα με το ισοκυάνιο προς σχηματισμό ουρίας, όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί ¹².



Εικόνα 7: Αντίδραση ισοκυανίου με αμίνη ¹²

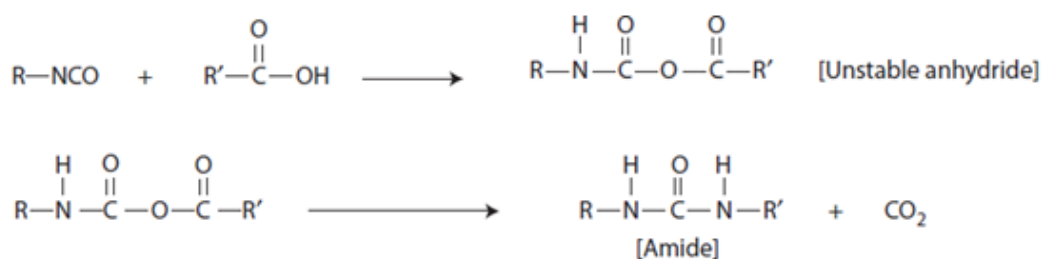
Η ουρία που σχηματίζεται από την παραπάνω αντίδραση περιέχει ένα ενεργό υδρογόνο, το οποίο είναι ικανό να αντιδράσει περαιτέρω με το ισοκυάνιο προς σχηματισμό σταθερών διουρικών δεσμών, όπως φαίνεται παρακάτω.



Εικόνα 8: Αντίδραση ισοκυανίου με ουρία ¹²

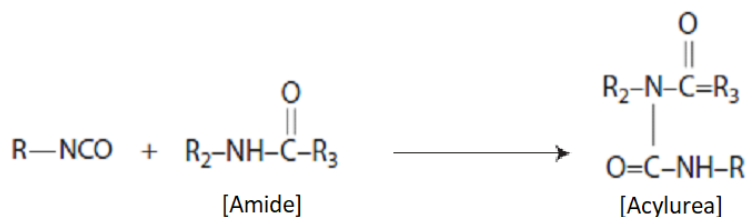
Αντίδραση με καρβοξυλικά οξέα

Παρά το γεγονός ότι η δραστηριότητα των καρβοξυλικών οξέων είναι μικρότερη από αυτή των αμινών και των αλκοολών, αυτά αντιδρούν αυτοκαταλυτικά με το ισοκυάνιο προς τον σχηματισμό ενός ενδιάμεσου ασταθούς ανυδρίτη, ο οποίος κατόπιν διασπάται σε αμίδιο και διοξείδιο του άνθρακα ¹².



Εικόνα 9: Αντίδραση ισοκυανίου με καρβοξυλικό οξύ ¹²

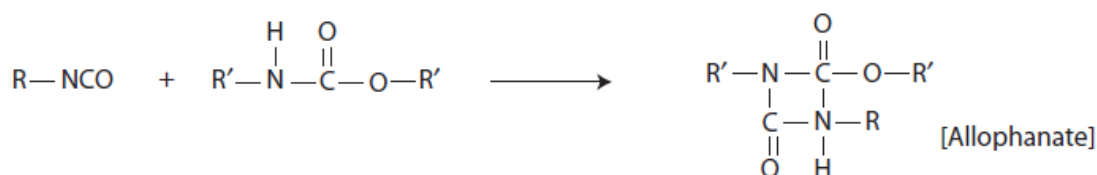
Το παραγόμενο αμίδιο δύναται να αντιδράσει με το ισοκυάνιο οδηγώντας στον σχηματισμό ακυλουρίας.



Εικόνα 10: Αντίδραση ισοκυανίου με αμίδιο ¹²

Αντίδραση με ουρεθανικούς δεσμούς

Οι ουρεθανικοί δεσμοί περιέχουν ένα δραστικό υδρογόνο στον δεσμό N-H δίπλα στην καρβονυλική ομάδα, το οποίο κάτω από ορισμένες συνθήκες αντιδρά με το ισοκυάνιο προς σχηματισμό αλλοφανικού οξέος, όπως παρουσιάζεται ακολούθως ¹².



Εικόνα 11: Αντίδραση ισοκυανίου με ουρεθάνη ¹²

Τύποι HEUR και μέθοδοι πολυμερισμού

Τα HEUR χωρίζονται σε δύο ομάδες βάσει της κατανομής του μοριακού τους βάρους, τα Uni-HEUR και τα S-G HEUR. Ειδικότερα, τα Uni-HEUR εμφανίζουν πολύ στενή κατανομή μοριακού βάρους, ενώ τα S-G-HEUR εμφανίζουν ευρεία κατανομή ¹.

Στην περίπτωση των Uni-HEUR δεν πραγματοποιείται πολυμερισμός αλλά επιλέγεται η πολυόλη με το επιθυμητό μοριακό βάρος και αντιδρά με κάποιο υδρόφοβο μονοϊσοκυάνιο με σκοπό τον σχηματισμό δύο ουρεθανικών δεσμών ανά μακρομόριο, έναν σε κάθε άκρο του. Εναλλακτικά, Uni-HEUR δύναται να παραχθεί και μέσω αντίδρασης της πολυόλης με μεγάλη περίσσεια διισοκυανίου, με στόχο την άμεση σύνδεση των ομάδων του ισοκυανίου με την πλειονότητα των μορίων πολυόλης και συνεπώς την αποφυγή του πολυμερισμού. Επομένως, το πολυμερές χαρακτηρίζεται

από πολύ στενή κατανομή μοριακού βάρους, ενώ το υδρόφιλο μήκος του ταυτίζεται με το μήκος της πολυαιθυλενογλυκόλης που χρησιμοποιείται ^{1,21}.

Αντίθετα, το υδρόφιλο μήκος ενός S-G HEUR καθορίζεται από το μοριακό του βάρος, δηλαδή κατά κύριο λόγο τον αριθμό των μονάδων PEG που συνδέονται μαζί, παράγοντας διμερή, τριμερή κλπ. Ακόμα, τα S-G HEUR συνθέτονται συνήθως μέσω της αντίδρασης πολυμερισμού των τερματικών υδροξυλικών ομάδων της PEG με δισοκυάνια και υδρόφοβες μονο-αλκοόλες ^{1,22,23}. Ωστόσο, η χρήση ισοκυανίων σε αυτήν τη διαδικασία ενέχει σημαντικούς κινδύνους για την υγεία και το περιβάλλον, και έχουν αναζητηθεί εναλλακτικές προσεγγίσεις. Ανάμεσα στις διάφορες συνθετικές οδούς για τις πολυουρεθάνες χωρίς ισοκυάνια (non-isocyanate polyurethanes, NIPUS), εμφανίζεται ελπιδοφόρα η μέθοδος της πολυπροσθήκης κυκλικών καρβονικών ενώσεων με αμίνες για την παραγωγή πολυυδροξυουρεθάνης (polyhydroxyurethanes, PHUs) ^{24,25}.

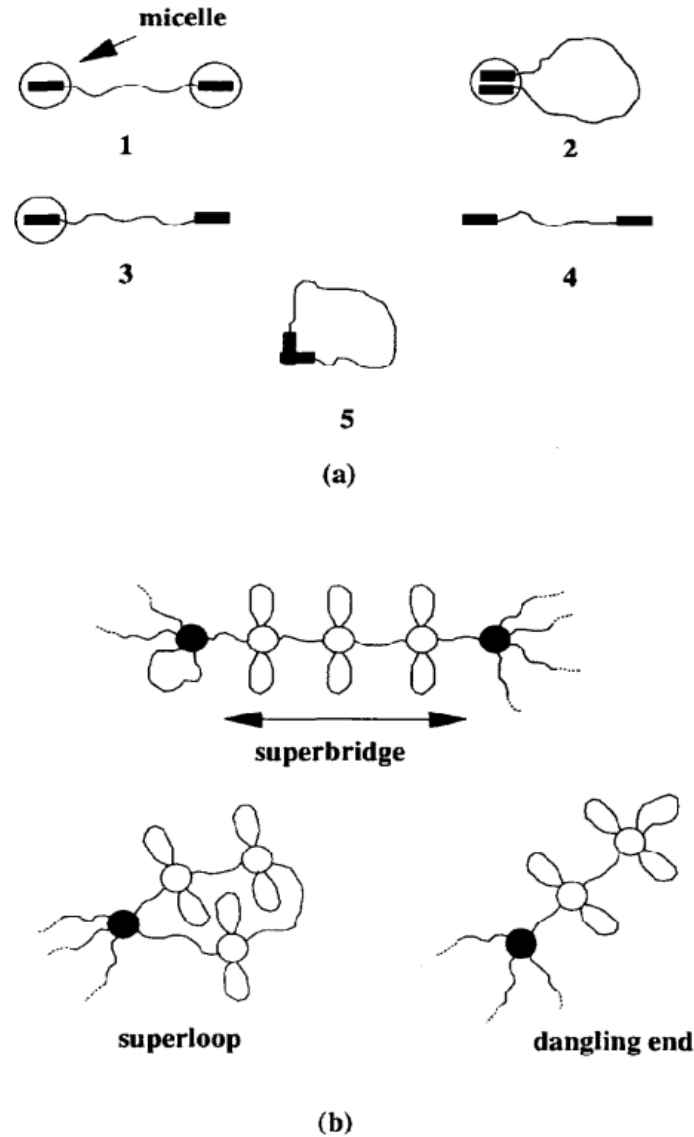
Δύο συνηθισμένες μέθοδοι χρησιμοποιούνται για την παραγωγή πολυουρεθάνων με τη χρήση δισοκυανίων: οι μέθοδοι ενός και διπλού σταδίου ²⁶. Η μέθοδος ενός σταδίου περιλαμβάνει την ταυτόχρονη προσθήκη όλων των πρώτων υλών στον αντιδραστήρα. Η διαδικασία αυτή χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία, καθώς είναι σχετικά οικονομική και ανταποκρίνεται επιτυχώς στις απαιτήσεις παραγωγής προϊόντων για συγκεκριμένες εφαρμογές. Από την άλλη, η μέθοδος διπλού σταδίου (ή μέθοδος προπολυμερούς) περιλαμβάνει δύο διαδοχικά στάδια αντίδρασης. Στο πρώτο στάδιο, η πολυόλη αντιδρά με το δισοκυάνιο, παρουσία καταλύτη, προς τον σχηματισμό ενός προπολυμερούς με τερματικές ομάδες ισοκυανίου. Κατόπιν, στο δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται η προσθήκη είτε μιας ουσίας με πολλαπλή δραστηριότητα, γνωστής ως επιμηκυντής αλυσίδας, είτε ενός μονοδραστικού συστατικού που αναφέρεται ως ένωση τερματισμού, ανάλογα με τον τύπο της PU που συντίθεται. Η τεχνική διπλού σταδίου οδηγεί γενικά στην παραγωγή πολυμερών μεγαλύτερου μέσου μοριακού βάρους, αφού η πολυμερική αλυσίδα αφήνεται να επεκταθεί αρχικά χωρίς την ύπαρξη ένωσης τερματισμού ^{12,27,28}.

1.1.3. Διάλυση HEUR στο νερό

Η ιδιαίτερη ρεολογική συμπεριφορά των HEUR στο νερό μπορεί να ερμηνευτεί μέσω ενός μηχανισμού που περιγράφει τις αναδιατάξεις των υδρόφιλων και υδρόφοβων

τμημάτων τους. Σύμφωνα με αυτόν τον μηχανισμό, σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις το πολυμερές βρίσκεται στο διάλυμα με τη μορφή διασκορπισμένων μονομερών. Μόλις η συγκέντρωση του διαλυμένου πολυμερούς φτάσει την κρίσιμη συγκέντρωση μικυλλίων (Critical Micelle Concentration, CMC) ή αλλιώς κρίσιμη συγκέντρωση συσσωμάτωσης (Critical Aggregation Concentration, CAC), το διάλυμα βρίσκεται σε κατάσταση κορεσμού από μονομερή. Οποιοδήποτε μόριο πολυμερούς προστεθεί πέρα από αυτήν τη συγκέντρωση, έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό μικυλλίων με τη μορφή ανθών, λόγω των ενδομοριακών και διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των υδρόφοβων ομάδων των πολυμερικών αλυσίδων²⁹.

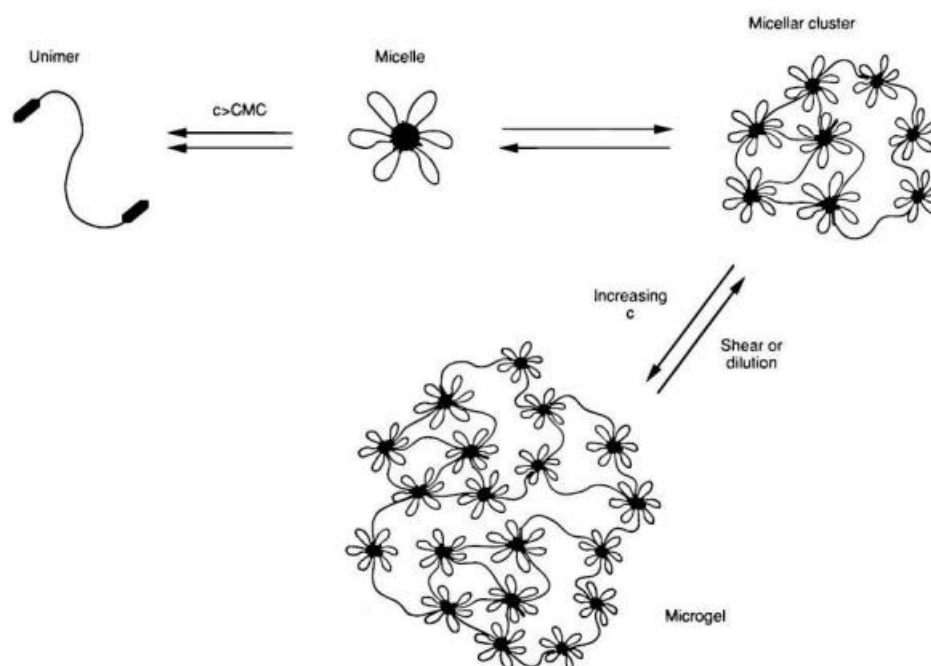
Οι πιθανές αλληλεπιδράσεις των πολυμερικών αλυσίδων παρουσιάζονται παρακάτω στην Εικόνα 12 (a) και περιλαμβάνουν τη γέφυρα μεταξύ δύο μικυλλίων (1), τη δημιουργία βρόχου εντός ενός μικυλλίου (2), την κατάσταση ελεύθερης αλυσίδας (3), την κατάσταση μονού δεσμού(4) και τον κλειστό βρόχο (5)



Εικόνα 12: (a) Σχηματική απεικόνιση των πιθανών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων και (b) Πολύπλοκες δομές: υπεργέφυρα, υπερβρόχος και «αιωρούμενο» άκρο, τα μικύλλια με λειτουργικότητα μεγαλύτερη του 2 εμφανίζονται με μαύρο χρώμα ³⁰.

Στις μικυλλιακές δομές οι υδρόφοβες ομάδες συγκεντρώνονται στον πυρήνα, ενώ τα υδρόφιλα τμήματα τις περιβάλλουν εξωτερικά υπό μορφή βρόχων. Στην περίπτωση που η συγκέντρωση του HEUR στο διάλυμα αυξηθεί περαιτέρω, ξεπερνώντας την κρίσιμη συγκέντρωση διασύνδεσης (Critical Percolation Concentration, C_p), οι πολυμερικές αλυσίδες ξεκινούν να συνδέουν τα μικύλλια μεταξύ τους προκαλώντας τον σχηματισμό ενός πυκνού παροδικού δικτύου ^{1,10,31}.

Αυτός ο μηχανισμός παρουσιάζεται ακολούθως στην Εικόνα 13:



Εικόνα 13: Σχηματική απεικόνιση της δομής των HEUR σε υδατικό διάλυμα διαφόρων συγκεντρώσεων ³²

Στην παρούσα βιβλιογραφία δεν αναγράφονται ξεκάθαρα αποτελέσματα για τις τιμές των CMC και C_p στα υδατικά συστήματα HEUR. Ειδικότερα, για την μέτρηση της τιμής της CMC χρησιμοποιείται συχνά η μέθοδος μέτρησης της επιφανειακής και διεπιφανειακής τάσης ^{33,34}. Ωστόσο, ο προσδιορισμός αυτής της συγκέντρωσης είναι ιδιαίτερα δύσκολος για τα συστήματα πολυμερών, καθώς οι συγκεκριμένες ενδομοριακές ενώσεις των υδρόφωβων τμημάτων πραγματοποιούνται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (10^{-6} - 10^{-7} M) ^{33,35}.

Επιπλέον, όπως διαπιστώθηκε από τους Jia Yang και Rajinder Pal ³⁶, ορισμένα διαλύματα πολυμερούς, στα οποία δεν προστίθεται επιφανειοδραστική ουσία, παρουσιάζουν αμελητέα επιφανειακή δραστηριότητα, καθώς η επιφανειακή τάση του διαλύματος είναι κοντά σε αυτή του νερού, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει εξάρτηση της επιφανειακής τάσης από τη συγκέντρωση του πολυμερούς. Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε και στην παρούσα μελέτη, αφού έγινε προσπάθεια προσδιορισμού της κρίσιμης συγκέντρωσης διασύνδεσης για το HEUR που παράχθηκε από PEG4000, HMDI και οκτανόλη, η οποία όμως δεν επέφερε κάποιο αποτέλεσμα. Το διάγραμμα

της επιφανειακής τάσης συναρτήσει της συγκέντρωσης του συγκεκριμένου πολυμερούς παρουσιάζεται στο παράρτημα για λόγους συνεκτικότητας της εργασίας. Άλλες μέθοδοι προσδιορισμού της CMC περιλαμβάνουν, μεταξύ άλλων, τη φασματομετρία φθορισμού³⁷, τη σκέδαση του φωτός και τη μέτρηση αγωγιμότητας^{29,33}.

Από την άλλη πλευρά, υπάρχει πληθώρα βιβλιογραφίας για τον προσδιορισμό της κρίσιμης συγκέντρωσης μικυλίων (CMC) για διαλύματα με επιφανειοδραστικές ουσίες, καθώς είναι προσεγγιστικά τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από αυτήν των πολυμερών³³. Αυτός ο προσδιορισμός γίνεται με διάφορες φυσικοχημικές και ηλεκτροχημικές μεθόδους. Μία σημαντική φυσικοχημική μέθοδο αποτελεί η μέτρηση του ιξώδους, το οποίο μεταβάλλεται αναλογικά με την συγκέντρωση της επιφανειοδραστικής ουσίας. Έτσι, μόλις η συγκέντρωση του διαλύματος υπερβεί τη CMC η κλίση του ιξώδους συναρτήσει της συγκέντρωσης αυξάνεται ραγδαία, υποδηλώνοντας τη δημιουργία μικυλίων και κατ' επέκταση την αύξηση της πυκνότητας του δικτύου^{38,39,40,41}.

Αναφορικά με την κρίσιμη συγκέντρωση διασύνδεσης, C_p , παρατηρείται σε σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις πολυμερούς στο υδατικό διάλυμα. Με αύξηση της συγκέντρωσης πέρα από τη CMC, οι αποστάσεις μεταξύ των διαφορετικών μικυλίων ελαττώνονται, γεγονός που επιτρέπει στις πολυμερικές αλυσίδες να συνδέουν συχνότερα μικύλλια, δημιουργώντας έτσι συστάδες μικυλίων (clusters). Σε ακόμα υψηλότερες συγκεντρώσεις, οι κορώνες των μικυλίων αρχίζουν να επικαλύπτονται με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός πυκνού τρισδιάστατου παροδικού δικτύου, στο οποίο παρατηρείται αλληλοδιείσδυση των συστάδων. Το φαινόμενο αυτό ανιχνεύεται ως μια δραματική αύξηση του ιξώδους του διαλύματος, η οποία προκαλείται από αύξηση της συγκέντρωσης πάνω από την κρίσιμη συγκέντρωση διασύνδεσης, C_p . Κάτω από αυτήν την τιμή το ιξώδες παραμένει σχετικά χαμηλό, λόγω των μη συσσωματωμένων συστάδων, αλλά αυξάνεται ραγδαίως όταν ξεκινάει η σύνδεση τους. Αξίζει να σημειωθεί ότι το φαινόμενο αυτό εμφανίζεται σε αρκετά υψηλή συγκέντρωση πολυμερούς, όπου υπάρχει ενδεχόμενο το διάλυμα να είναι πολύ ανομοιογενές με μεγάλες διακυμάνσεις συγκέντρωσης. Λόγω αυτών των διακυμάνσεων, οι σύνδεσμοι μεταξύ των μικυλίων των συστάδων είναι πολυάριθμοι και προσωρινοί, ενώ οι συστάδες συνεχώς θραύονται και σχηματίζονται^{42,43,44}.

Στο πρώτο σκέλος της παρούσας εργασίας μελετάται η επίδραση των δομικών χαρακτηριστικών των τροποποιημένων υδρόφοβων αιθοξυλιωμένων ουρεθανών (HEUR) στην πυκνότητα του σχηματιζόμενου δικτύου και τη ρεολογική συμπεριφορά του υδατικού διαλύματος. Στη μελέτη αυτή, παρουσιάζεται σημαντική αύξηση στην κλίση του ιξώδους συναρτήσεως της συγκέντρωσης του πολυμερούς στο διάλυμα, για όλες τις δομές HEUR που παράχθηκαν. Επομένως, γίνεται η υπόθεση ότι το σημείο αλλαγής κλίσης αντιστοιχεί στην κρίσιμη συγκέντρωση διασύνδεσης (Critical Percolation Concentration), C_p , δηλαδή στο σημείο όπου πραγματοποιείται εκτεταμένη σύνδεση των συστάδων των κυκλίων προς τον σχηματισμό ενός πλήρως ανεπτυγμένου τρισδιάστατου δικτύου. Η υπόθεση αυτή είναι βάσιμη, καθώς πέρα από τα παραπάνω, οι συγκεντρώσεις των συνθέσεων είναι αισθητά μεγαλύτερες από το εύρος των γενικών τιμών CMC για τα πολυμερή που αναγράφονται στην βιβλιογραφία ²⁹, με διαφορά περίπου δύο τάξεων μεγέθους.

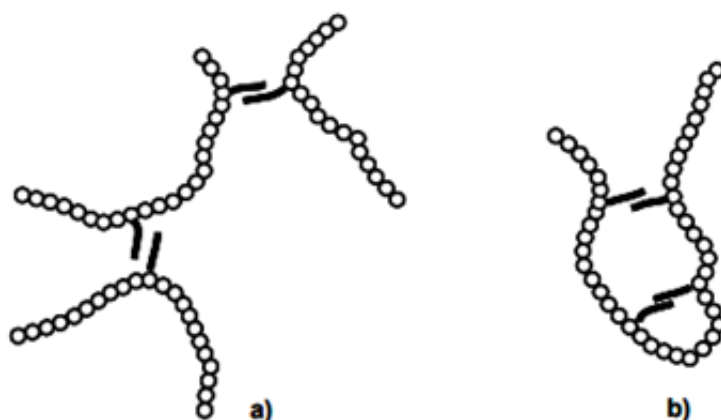
1.1.4. Επίδραση των δομικών χαρακτηριστικών του HEUR στη ρεολογική συμπεριφορά των υδατικών του διαλυμάτων

Μεγάλο μέρος της παρούσας εργασίας αποτελεί η επίδραση των δομικών χαρακτηριστικών των τροποποιημένων υδρόφοβων αιθοξυλιωμένων ουρεθανών (HEUR) τόσο στην πυκνότητα του σχηματιζόμενου δικτύου όσο και στη ρεολογική συμπεριφορά του υδατικού διαλύματος. Για τον λόγο αυτό, ακολουθεί η περιγραφή της παρούσας βιβλιογραφίας σχετικά με την επίδραση της δομής των υδρόφιλων/υδρόφοβων τμημάτων, αλλά και του δισοκυανίου στις ρεολογικές ιδιότητες των HEUR.

Επίδραση υδρόφιλου τμήματος

Ανεξάρτητα από τις διάφορες δομές HEUR που παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία, το υδρόφιλο τμήμα κατασκευάζεται πάντα από PEG, επιτρέποντας τη διαλυτότητα στο νερό. Το τμήμα αυτό είναι κατά κύριο λόγο υπεύθυνο για το τελικό μοριακό βάρος του πολυμερούς, καθώς αποτελεί περισσότερο από 90% κατά βάρος της δομής του HEUR. Το μήκος της υδρόφιλης ομάδας είναι μία κρίσιμη παράμετρος, αφού καθορίζει την υδρόφιλη/υδρόφοβη αναλογία, θεωρώντας σταθερή την υδρόφοβη ομάδα ¹.

Η χρήση PEG μικρού μήκους ευνοεί τις ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις υδρόφοβες ομάδες, σε σχέση με τις διαμοριακές, χάρη στην ελάττωση της μεταξύ τους απόστασης. Αυτό το γεγονός προωθεί τον σχηματισμό μικυλίων έναντι του σχηματισμού δικτύου. Ως αποτέλεσμα, η πυκνότητα του παραγόμενου δικτύου είναι χαμηλή και το διάλυμα εμφανίζει χαμηλό ιξώδες. Αυξάνοντας το μοριακό βάρος της PEG, αυξάνεται η απόσταση μεταξύ των υδρόφοβων ομάδων του πολυμερούς, ενισχύοντας έτσι τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Κατά συνέπεια, τα μικύλια συντίθενται από λιγότερες αλυσίδες πολυμερούς και ευνοείται ο σχηματισμός δικτύου, αυξάνοντας έτσι την πυκνότητα του. Επομένως, η αύξηση του μοριακού βάρους της PEG οδηγεί σε αύξηση του ιξώδους του υδατικού διαλύματος^{17,21}. Ωστόσο, η αύξηση αυτή παρατηρείται μέχρι ενός σημείου, στο οποίο η υδρόφιλη/υδρόφοβη αναλογία είναι τόσο μεγάλη, όπου οι υδρόφοβες ομάδες είναι πολύ λίγες, περιορίζοντας την επίδραση τους στον σχηματισμό δικτύου. Για να αντισταθμιστεί αυτό απαιτείται αύξηση της συγκέντρωσης του πολυμερούς, που είναι σπάνια επιθυμητό¹.



Εικόνα 14: Απεικόνιση των (a) διαμοριακών αλληλεπιδράσεων και (b) ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων

Ακόμα, η αύξηση του μοριακού βάρους του HEUR συνεπάγεται αύξηση και στον αριθμό των διακλαδώσεων μεταξύ των αλυσίδων, οδηγώντας σε αύξηση του ιξώδους. Ωστόσο, πέρα από ένα σημείο, εμποδίζει τον σχηματισμό δικτύου, προκαλώντας απώλεια των επιθυμητών ιδιοτήτων του πολυμερούς⁴⁵.

Τέλος, παρά το γεγονός ότι η PEG αποτελεί το υδρόφιλο μέρος του πολυμερούς, οι ρεολογικές ιδιότητες του HEUR εξαρτώνται και από την μέθοδο σύνθεσης. Όπως

αναφέρθηκε παραπάνω, οι δύο κύριοι τρόποι σύνθεσης οδηγούν στην παραγωγή Uni-HEUR και S-G HEUR. Η σημαντική διαφορά μεταξύ τους είναι ο δείκτης πολυδιασποράς PDI (Polydispersity Index), με τα Uni-HEUR να παράγονται με στενή κατανομή μοριακών βαρών, δηλαδή μικρό PDI, ενώ τα S-G HEUR με πιο ευρεία κατανομή, δηλαδή μεγαλύτερο PDI. Μετά από σύγκριση των δύο κατηγοριών χρησιμοποιώντας πολυμερή ίδιου μοριακού βάρους και ίδιας υδρόφοβης ομάδας, αποδείχθηκε ότι τα S-G HEUR απαιτούν διπλάσια ποσότητα από τα Uni-HEUR για να επιτύχουν τις ίδιες ιδιότητες²². Αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο στις μικρές αλυσίδες που υπάρχουν στο διάλυμα με μεγάλο δείκτη πολυδιασποράς, δηλαδή σε αυτό με S-G HEUR, και συνδέονται μεταξύ τους με ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις αντί να συμβάλλουν στον σχηματισμό δικτύου μέσω διαμοριακών αλληλεπιδράσεων¹.

Επίδραση υδρόφοβου τμήματος

Μολονότι οι υδρόφοβες ομάδες αποτελούν λιγότερο από το 10% κατά βάρος του HEUR, είναι κατά κύριο λόγο υπεύθυνες για τις τελικές ρεολογικές ιδιότητες. Αυτό συμβαίνει επειδή αλληλεπιδρούν μέσω ενδομοριακών ή διαμοριακών συσχετίσεων, οδηγώντας στον σχηματισμό μικυλλίων και παροδικών δικτύων. Αξίζει να σημειωθεί ότι όσο χαμηλότερο είναι το μοριακό βάρος της υδρόφιλης ομάδας τόσο πιο έντονες είναι οι διαφορές μεταξύ δύο υδρόφοβων ομάδων. Επιπλέον, οι ρεολογικές ιδιότητες του πολυμερούς εξαρτώνται κυρίως από δύο παραμέτρους, την πυκνότητα και τον χρόνο χαλάρωσης του δικτύου. Επομένως, είναι σημαντικό να εξηγηθεί η σχέση αυτών των παραμέτρων με τη δομή του υδρόφοβου τμήματος του HEUR¹.

Η πυκνότητα του δικτύου εξαρτάται από τέσσερις παράγοντες, το μέγεθος της υδρόφιλης και της υδρόφοβης ομάδας, όπως αναλύθηκε προηγουμένως, τη συγκέντρωση του πολυμερούς στο διάλυμα και τον αριθμό συνάθροισης (aggregation number, συμβολίζεται ως N_{agg}) που υποδηλώνει τον αριθμό των μορίων πολυμερούς που συνθέτουν ένα μικύλλιο. Η αύξηση της συγκέντρωσης του πολυμερούς οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης των μικυλλίων και κατά συνέπεια την αύξηση της πυκνότητας του δικτύου. Ωστόσο, έχει αποδειχθεί ότι δύο διαφορετικά HEUR με ίδιο μοριακό βάρος και για δεδομένη συγκέντρωση, μπορούν να παρουσιάσουν διαφορετική πυκνότητα δικτύου, η οποία εξαρτάται στην ικανότητα των υδρόφοβων ομάδων τους να αλληλοεπιδράσουν⁴⁵. Ακόμα, οι ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις

μεταξύ των μορίων πολυμερούς ευνοούν τη σύνδεση πολλών αλυσίδων σε μικύλλια, οδηγώντας σε υψηλότερο αριθμό N_{agg} , ενώ οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις ευνοούν τη σύνδεση μικυλλίων μεταξύ τους, μειώνοντας έτσι τον αριθμό N_{agg} . Οι Du et al κατέληξαν ότι για δεδομένο αριθμό ανθράκων στην υδρόφοβη ομάδα, η χρήση περισσότερων μικρότερων αλυσίδων άνθρακα επιτυγχάνει μικρότερο αριθμό N_{agg} σε σχέση με τη χρήση μίας μεγαλύτερης αλυσίδας ²⁰, ενώ οι Wang et al ¹⁹ και Peng et al ⁴⁶ μεταβάλλοντας το μήκος και τον αριθμό των αλκυλικών αλυσίδων αντίστοιχα, διαπίστωσαν ότι η αύξηση του αριθμού των ατόμων άνθρακα της υδρόφοβης ομάδας οδηγεί σε πυκνότερο δίκτυο. Συμπερασματικά, η αύξηση του μεγέθους και του αριθμού των υδρόφοβων ομάδων, καθώς επίσης και της συγκέντρωσης του πολυμερούς οδηγούν σε υψηλότερη πυκνότητα του δικτύου ¹.

Αναφορικά με τον χρόνο χαλάρωσης του δικτύου, η αύξηση του υποδηλώνει ότι οι υδρόφοβες ομάδες συμπλέκονται και αποσυμπλέκονται μεταξύ τους πιο αργά, ενισχύοντας τόσο την πυκνότητα του δικτύου, όσο και την ψευδοπλαστική του συμπεριφορά, δηλαδή την μείωση του ιξώδους με αύξηση του ρυθμού διάτμησης. Σύμφωνα με μελέτες ^{19,20}, η αύξηση είτε του μήκους είτε του αριθμού των αλκυλικών αλυσίδων της υδρόφοβης ομάδας προκαλεί αύξηση του χρόνου χαλάρωσης, γεγονός που συνάδει με την ενίσχυση της πυκνότητας του δικτύου ¹.

Επίδραση της δομής του δισοκυανίου

Σύμφωνα με τους Kaczmariski et al ^{45,47} η δομή του δισοκυανίου που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση των HEUR έχει μικρότερη επίδραση στη ρεολογική συμπεριφορά του πολυμερούς σε σύγκριση με τις υδρόφιλες και υδρόφοβες ομάδες. Ωστόσο, παρά τη μικρή του επίδραση, στις ίδιες μελέτες διατυπώνεται πως ένα ογκώδες δισοκυανίο όπως το $H_{12}MDI$ προκαλεί το φαινόμενο του σχηματισμού μικυλλίων σε μικρότερη συγκέντρωση σε σχέση με το HDI, αυξάνοντας το αποτελεσματικό μέγεθος της υδρόφοβης ομάδας του, δηλαδή το συνδυασμό του δισοκυανίου και της αλκυλικής αλυσίδας της ένωσης τερματισμού. Αυτή η διαφορά των δύο σχηματιζόμενων δικτύων γίνεται εμφανής και με σύγκριση των τιμών του ιξώδους τους ¹.

Οι έρευνες του Russel και των συναδέλφων του ^{48,49} κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η ομάδα μεθυλενοδικυκλοεξυλίου που χωρίζει τις δύο ομάδες ισοκυανίου στο μόριο του $H_{12}MDI$ αντιστοιχεί σε πρόσθετο αποτελεσματικό υδρόφοβο μήκος περίπου έξι

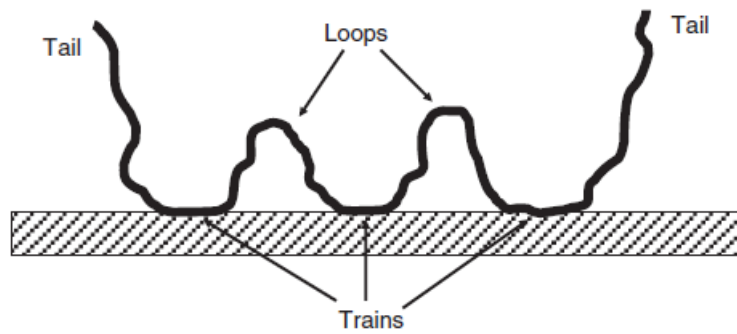
ομάδων μεθυλενίου (CH_2). Ο αριθμός αυτός αντιπροσωπεύει τις ομάδες μεθυλενίου που απαιτούνται για να επιτύχουν τις ανάλογες συνδυασμένες υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στο ισοκυάνιο και την ένωση τερματισμού. Επιπλέον, ο δακτύλιος ισοφορόνης που περιέχεται στο IPDI αντιστοιχεί σε 3-4 ομάδες μεθυλενίου, ενώ το HDI προσθέτει αποτελεσματικό υδρόφοβο μήκος ισάξιο με μόλις δύο περίπου ομάδες μεθυλενίου. Συνεπώς, σύμφωνα με τους Ronald et al ⁵⁰ αποδεικνύεται ότι οι πιο ογκώδεις στερεοχημικά δομές δισοκυανίων αυξάνουν το υδρόφοβο μέγεθος του πολυμερούς και κατ' επέκταση την πυκνότητα του σχηματιζόμενου δικτύου σε μεγαλύτερο βαθμό από αυτόν που υποστηρίζουν οι Kaczmariski et al ^{45,47}.

1.2. Συστήματα λάτεξ-HEUR

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες, τα συνδεδετικά πολυμερή, γνωστά επίσης ως συνδεδετικά πηκτικά πρόσθετα και τροποποιητές ρεολογίας, έχουν αποτελέσει ένα εξαιρετικά χρήσιμο εργαλείο για τη βελτίωση των ιδιοτήτων εφαρμογής των βαφών με λάτεξ. Παρέχουν επιθυμητή εμφάνιση, αποτελεσματική τροποποίηση της ρεολογικής συμπεριφοράς, εξαιρετική ροή, ομοιόμορφη κάλυψη, ομοιόμορφη δημιουργία μεμβράνης και λάμψη. Οι δύο βασικοί τύποι συνδεδετικών πυκνωτικών παραγόντων που χρησιμοποιούνται στις επικαλύψεις είναι οι μη ιονικοί και οι ανιονικοί. Οι πιο κοινοί μη ιονικοί πυκνωτικοί παράγοντες έχουν μια αλυσίδα πολυοξυαιθυλενίου (POE) με υδρόφοβα άκρα και είναι γνωστοί ως τροποποιημένες υδρόφοβες αιθοξυλιωμένες ουρεθάνες (HEUR) ⁵¹.

1.2.1. Προσρόφηση πολυμερών

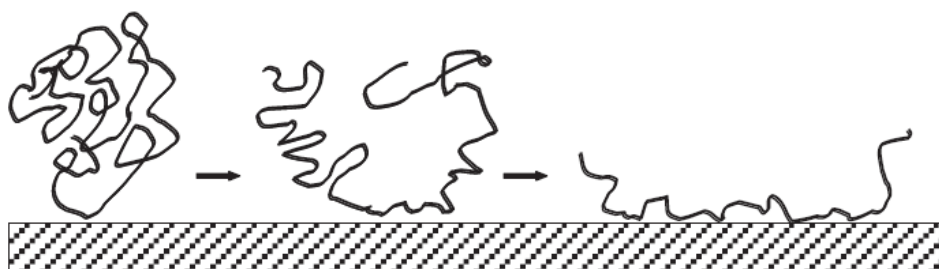
Μια προσροφημένη αλυσίδα πολυμερούς απεικονίζεται στην Εικόνα 15, η οποία δείχνει ορισμένα τμήματα της συνδεδεμένα με την επιφάνεια (trains), τα οποία χωρίζονται από τμήματα που εκτείνονται στο διάλυμα ως βρόχοι (loops). Στο τέλος κάθε αλυσίδας υπάρχουν σχετικά μακριές ουρές (tails) που προβάλλουν περαιτέρω μέσα στο διάλυμα.



Εικόνα 15: Διαμόρφωση ισορροπίας μίας προσροφημένης πολυμερικής αλυσίδας ⁵²

Οι αλληλεπιδράσεις που ευθύνονται για τη σύνδεση των αλυσίδων πολυμερούς στις επιφάνειες των σωματιδίων μπορεί να είναι ηλεκτροστατικής φύσεως, δεσμοί υδρογόνου, υδρόφοβες συσχετίσεις και δέσμευση ιόντων.

Ωστόσο, η προσρόφηση του πολυμερούς δεν πραγματοποιείται στιγμιαία μόλις έρθει σε επαφή με ένα σωματίδιο. Αυτό το στάδιο είναι η αρχή της διαδικασίας προσρόφησης, καθώς η αλυσίδα πολυμερούς υπόκειται σε αλλαγές του σχήματός της μέχρι να επιτευχθεί η κατάσταση ισορροπίας, όπως αυτή που φαίνεται στην Εικόνα 15. Ο ρυθμός με τον οποίο συμβαίνει αυτή η διαδικασία έχει σημαντική επίδραση στην ευστάθεια του συστήματος. Η Εικόνα 16 απεικονίζει την παραπάνω διαδικασία από την αρχική επαφή μιας τυχαίας αταξινόμητης αλυσίδας με μια επιφάνεια μέχρι να επιτευχθεί η διαμόρφωση ισορροπίας.



Εικόνα 16: Επαναδιαμόρφωση μιας προσροφημένης αλυσίδας πολυμερούς από την πρώτη επαφή με μια επιφάνεια μέχρι να επιτευχθεί ισορροπία ⁵²

Παρατηρείται ότι η πολυμερική αλυσίδα ξεδιπλώνεται και το τελικό πάχος του προσροφημένου στρώματος είναι πολύ μικρότερο από το αρχικό.

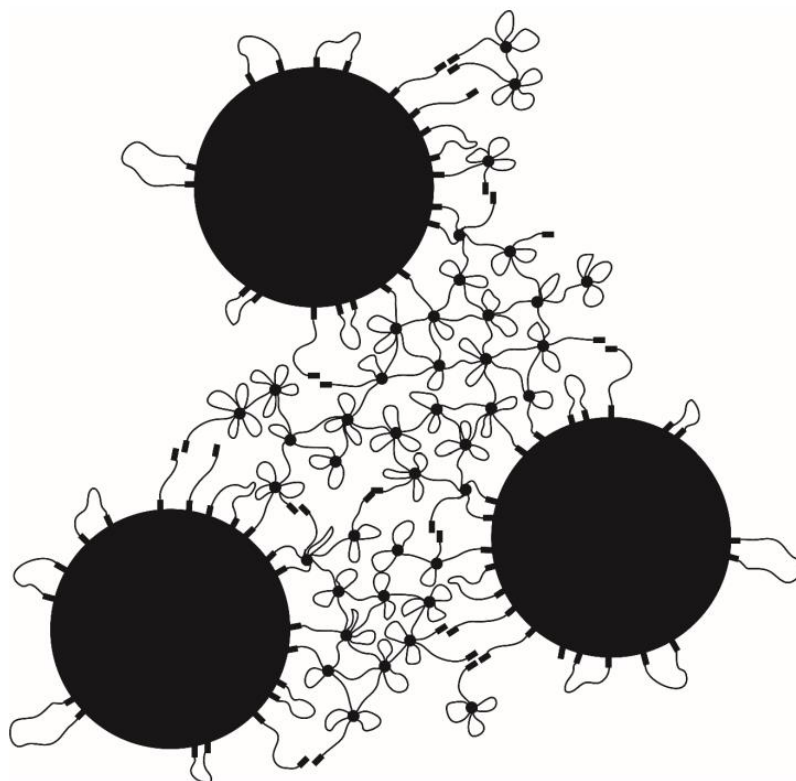
Έχει αποδειχθεί με τη μέθοδο της ηλεκτροφόρησης ότι η ισορροπία προσρόφησης του HEUR επιτυγχάνεται πιο γρήγορα όταν το πολυμερές έχει μια πολύ στενή κατανομή μοριακού βάρους, σε σύγκριση με τα εμπορικά δείγματα HEUR που έχουν αρκετά ευρείες κατανομές ⁵².

1.2.2. Σχηματισμός δικτύου μεταξύ λάτεξ και HEUR

Όταν προστίθεται λάτεξ σε ένα σύστημα HEUR-νερού, οι υδρόφοβες ομάδες του HEUR αλληλεπιδρούν με τις υδρόφοβες επιφάνειες των σωματιδίων του λάτεξ ⁵³, ενώ τα υδρόφιλα τμήματα τείνουν να παραμένουν στην υδατική φάση ⁵⁴.

Η φύση των ασθενών αλληλεπιδράσεων van der Waals μεταξύ των δύο υδρόφοβων ειδών δημιουργεί μία κατάσταση προσρόφησης-εκρόφησης των υδρόφοβων ομάδων των μορίων HEUR από τα σωματίδια του λάτεξ ⁵⁵. Ως αποτέλεσμα, όσο πιο ισχυρή είναι η αλληλεπίδραση μεταξύ τους, τόσο χαμηλότερος είναι ο ρυθμός προσρόφησης-εκρόφησης και, συνεπώς, η διάρκεια ζωής του υδρόφοβου στην υδατική φάση ⁵³.

Σύμφωνα με μελέτες, η δημιουργία και η μετακίνηση βρόγχων μεταξύ των επιφανειών των σωματιδίων εξαρτάται, μεταξύ άλλων, από τις υδρόφοβες ομάδες του HEUR, τις συγκεντρώσεις του μίγματος, καθώς και την υδροφοβικότητα και το μέγεθος των σωματιδίων του λάτεξ ⁵⁵.



Εικόνα 17: Σχηματική απεικόνιση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σωματιδίων λάτεξ και του HEUR ⁵³

1.2.3. Ευστάθεια κολλοειδών συστημάτων

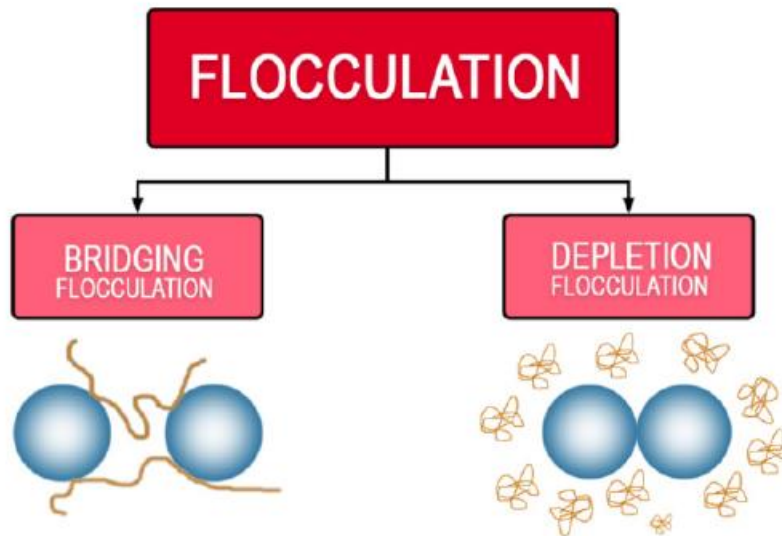
Τα κολλοειδή συστήματα, όπως είναι το μίγμα λάτεξ-HEUR περιέχουν δύο φάσεις, όπου μια ουσία διασκορπίζεται στην άλλη. Η διασκορπισμένη ουσία αποκαλείται συνήθως διασκορπισμένη φάση, ενώ η άλλη ονομάζεται συνεχής φάση. Εξαιτίας του γεγονότος ότι τα κολλοειδή συστήματα δεν είναι συνήθως πραγματικά διαλύματα, αλλά ομογενή μίγματα δύο ή περισσότερων ουσιών, δεν είναι σταθερά με την πάροδο του χρόνου. Μετά από κάποιο χρονικό διάστημα, η διασκορπισμένη φάση μπορεί να αποκοπεί από τη συνεχή φάση υπό τη μορφή ιζήματος. Σε αυτήν την περίπτωση, συμβαίνει διαχωρισμός φάσεων, ο οποίος επηρεάζει τις ιδιότητες του συστήματος. Επομένως, είναι πολύ σημαντικό να διατηρείται η σταθερότητα των κολλοειδών συστημάτων. Υπάρχουν διάφοροι τύποι σταθερότητας, όπως η κινητική, η θερμοδυναμική, η ηλεκτροστατική και η στερεοχημική ⁵⁶.

Η κινητική σταθερότητα συνδέεται με την ύπαρξη φράγματος ενέργειας που εμποδίζει τα σωματίδια να συσσωματώνονται. Η θερμοδυναμική σταθερότητα αναφέρεται στην

κατάσταση στην οποία η φάση συσσωμάτωσης έχει υψηλότερη ελεύθερη ενέργεια από τη διασκορπισμένη φάση. Η ηλεκτροστατική σταθερότητα είναι αποτέλεσμα των ηλεκτροστατικών απωθητικών δυνάμεων. Εάν τα σωματίδια που αιωρούνται στο υγρό μέσο έχουν το ίδιο ηλεκτροστατικό φορτίο στην επιφάνειά τους, δεν ελκύονται μεταξύ τους, με αποτέλεσμα την αύξηση της σταθερότητας. Ωστόσο, αυτή η μορφή σταθερότητας ισχύει αφενός για συστήματα στα οποία οι ηλεκτροστατικές απωθητικές δυνάμεις είναι ισχυρότερες από τις ελκτικές δυνάμεις και αφετέρου για αυτά που περιέχουν μικρά σωματίδια. Ο τελευταίος τύπος σταθερότητας είναι η στερεοχημική, η οποία επιτυγχάνεται με την προσθήκη μακρομορίων, επιφανειοδραστικών ουσιών ή πολυμερών στο σύστημα. Οι προαναφερθείσες ενώσεις μπορούν να προσροφηθούν στις στερεές επιφάνειες και ανάλογα με το φορτίο της επιφάνειας, μπορούν να προκαλέσουν είτε απωθητική είτε ελκτική αλληλεπίδραση μεταξύ των σωματιδίων. Εάν τα μόρια που προσροφούνται στη στερεή επιφάνεια απωθούνται μεταξύ τους, παρατηρείται αύξηση της σταθερότητας, ενώ αν έλκονται, παρατηρείται αποσταθεροποίηση και κροκίδωση ⁵⁶.

1.2.4. Αποσταθεροποίηση και κροκίδωση (flocculation)

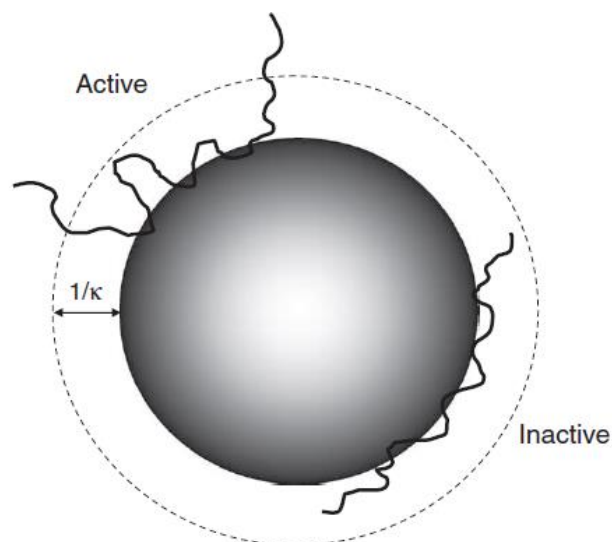
Η κροκίδωση (flocculation) είναι το αντίθετο της διαδικασίας σταθεροποίησης και συμβαίνει όταν ο άθροισμα των δυνάμεων έλξης μεταξύ των σωματιδίων του λάτεξ είναι ισχυρότερο από τις δυνάμεις απωθητικότητας. Αυτό το φαινόμενο προκαλεί τον σχηματισμό μεγαλύτερων συστάδων σωματιδίων, με αποτέλεσμα τον διαχωρισμό του μίγματος σε δύο φάσεις και την αλλοίωση των ρεολογικών του ιδιοτήτων. Η κροκίδωση ανάλογα την αιτία που την προκαλεί, χωρίζεται σε δύο κατηγορίες, τη γεφυρωτική διασύνδεση (bridging flocculation) και την κροκίδωση λόγω ώσμωσης (depletion flocculation) ⁵⁶.



Εικόνα 18: Τύποι κροκίδωσης που προκαλούνται από προσθήκη πολυμερούς ⁵⁶

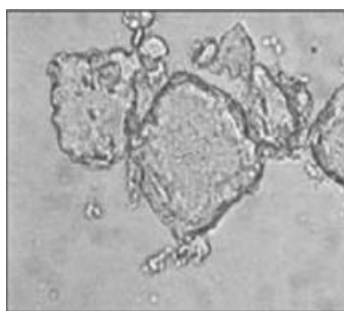
Γεφυρωτική διασύνδεση (Bridging flocculation)

Μετά την προσρόφηση τους, οι μακριές πολυμερικές αλυσίδες μπορεί να έχουν βρόχους και ουρές που εκτείνονται σε κάποια απόσταση μακριά από την επιφάνεια του σωματιδίου, καθιστώντας ικανή την προσκόλληση τους και σε άλλα σωματίδια. Στην Εικόνα 19 φαίνεται ένα "ενεργό" πολυμερές το οποίο έχει προσροφηθεί πρόσφατα στην επιφάνεια και ακόμα έχει μια σχετικά εκτεταμένη διάταξη, ικανή να δημιουργήσει γέφυρες επαφής με άλλα σωματίδια ⁵².



Εικόνα 19: Ενεργή και ανενεργή διάταξη προσροφημένων πολυμερών σε σωματίδιο ⁵²

Γεφυρωτική διασύνδεση συμβαίνει όταν αυτές οι πολυμερικές αλυσίδες συνδέουν δύο ή περισσότερα κολλοειδή σωματίδια, στα οποία έχουν προσροφηθεί, προκαλώντας συσσωματώματα ⁵⁶. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να συμβεί μόνο αν υπάρχει επαρκής μη κατειλημμένη επιφάνεια στα σωματίδια για να επιτραπεί η προσάρτηση τμημάτων των προσροφημένων πολυμερικών αλυσίδων σε άλλα σωματίδια. Πιο συγκεκριμένα, η πυκνότητα προσρόφησης δεν πρέπει να είναι υπερβολικά υψηλή, προκαλώντας απενεργοποίηση των ενεργών διατάξεων ^{52,57}. Ωστόσο, γεφυρωτική διασύνδεση παρατηρείται συνήθως σε επίπεδα τροποποιητών ρεολογίας και, ειδικότερα HEUR, πολύ χαμηλότερα από αυτά που συναντώνται στις πραγματικές συνθέσεις επιστρώσεων και βαφών ⁵⁸.

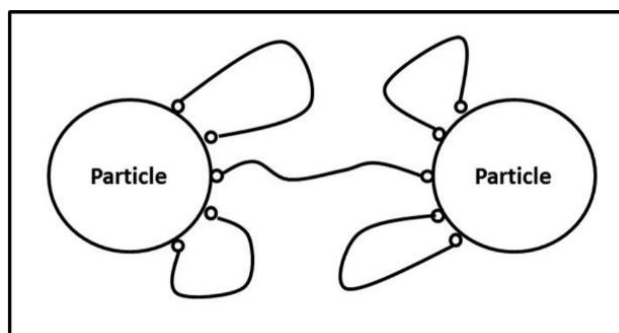


Εικόνα 20: Γεφυρωτική διασύνδεση μεταξύ σωματιδίων λάτεξ και HEUR ⁵⁵

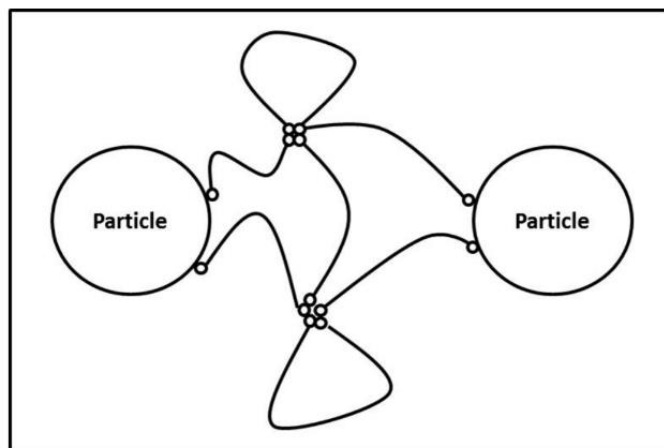
Η ομάδα των Travis Smith et al ⁵⁴ ερεύνησε την επίδραση του μοριακού βάρους του HEUR στη σταθερότητα του συστήματος λάτεξ-HEUR. Παρατηρήθηκε λοιπόν, ότι το πολυμερές με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος, περίπου 26800 kg/mol, οδηγεί στον σχηματισμό σταθερού δικτύου και δεν εμφανίζει διαχωρισμό φάσεων, σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων λάτεξ και HEUR που μελετήθηκε. Αντιθέτως, με μείωση του μοριακού βάρους του πολυμερούς (από 9400 έως 18800 kg/mol), συνεπώς και του μήκους του, τα μίγματα εμφανίζουν το φαινόμενο της συναίρεσης, δηλαδή ορατό διαχωρισμό φάσεων κατά τον οποίο τα συσσωματώματα των σωματιδίων συγκεντρώνονται στον πυθμένα του συστήματος, δημιουργώντας στην κορυφή μία διάφανη υδατική φάση με λιγοστά σωματίδια ⁵³. Αυτό το φαινόμενο παρουσιάζεται σε αυξανόμενο εύρος συγκεντρώσεων λάτεξ και HEUR με ελαττούμενο το μοριακό βάρος του πολυμερούς. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι, τόσο σε προηγούμενες έρευνες

^{51,59,60} όσο και σε αυτήν, γίνεται σημαντική συσχέτιση των δειγμάτων που εμφανίζουν συναίρεση με αυτά που έχει διαπιστωθεί γεφυρωτική διασύνδεση των σωματιδίων ⁵⁴.

Δύο μηχανισμοί της γεφυρωτικής διασύνδεσης έχουν προταθεί σύμφωνα με μελέτες. Ο πρώτος, που φαίνεται στην Εικόνα 21, ονομάζεται απευθείας γεφυρωτική διασύνδεση και συμβαίνει σε πολύ χαμηλή κάλυψη του πολυμερούς στο λάτεξ. Αυτό προκύπτει από το υψηλό μέτρο αποθήκευσης και τον μικρό διαχωρισμό των σωματιδίων. Ο δεύτερος, που παρουσιάζεται στην Εικόνα 22, συμβαίνει σε σχετικά υψηλότερες συγκεντρώσεις πολυμερούς, ενώ συγχρόνως το σύστημα βρίσκεται ακόμα στην περιοχή της γεφυρωτικής διασύνδεσης. Σε αυτήν την περίπτωση τα διαφορετικά σωματίδια λάτεξ δεν συνδέονται απευθείας με μία πολυμερική αλυσίδα, αλλά με περισσότερες, ορισμένες εκ των οποίων δεν είναι προσροφημένες στα σωματίδια, αλλά σχηματίζουν δομές μέσω διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Αυτή η κατηγορία γεφυρωτικής διασύνδεσης χαρακτηρίζεται από αύξηση της απόστασης μεταξύ των σωματιδίων του κολλοειδούς συστήματος, καθώς και από μείωση του μέτρου ελαστικότητας ⁵⁵.



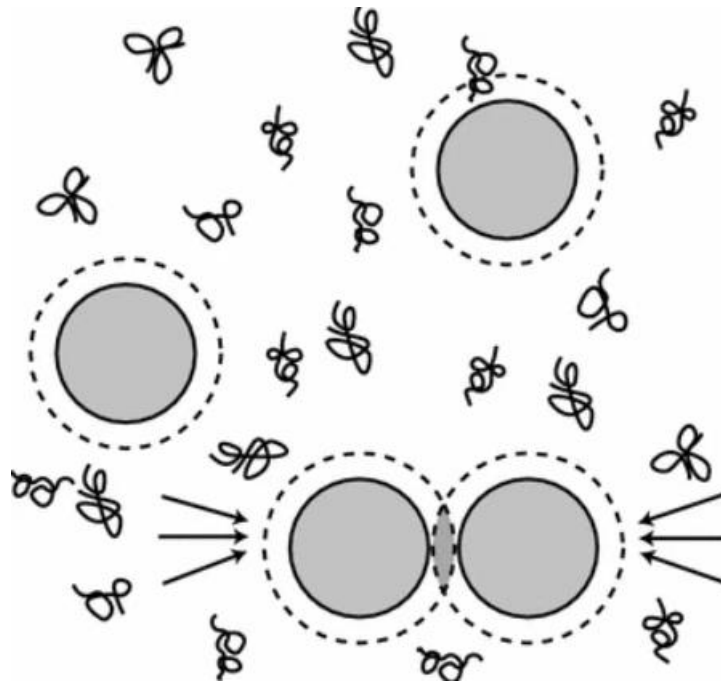
Εικόνα 21: Γεφυρωτική διασύνδεση με απευθείας πολυμερική αλυσίδα ⁵⁵



Εικόνα 22: Γεφυρωτική διασύνδεση που προκαλείται από διαμοριακές αλληλεπιδράσεις (μικύλλια) ⁵⁵

Κροκίδωση λόγω ώσμωσης (Depletion flocculation)

Για να επεξηγήσουμε το φαινόμενο της κροκίδωσης λόγω ώσμωσης ας θεωρήσουμε ένα σύστημα latex, HEUR και επιφανειοδραστικής ουσίας (surfactant) που συνήθως περιέχεται σε εμπορικά μείγματα βαφών. Όταν οι επιφάνειες των σωματιδίων του συστήματος είναι κορεσμένες από επιφανειοδραστικές ουσίες ή/και HEUR και στη συνέχεια προστίθεται παραπάνω ποσότητα ενός ή και των δύο συστατικών, τα τελευταία δεν δύνανται να προσροφηθούν στα σωματίδια σχηματίζοντας μικυλλιακές δομές στον ελεύθερο χώρο της συνεχούς φάσης του διαλύτη. Αυξάνοντας περαιτέρω τη συγκέντρωση οι μικυλλιακές δομές μεγαλώνουν περισσότερο ασκώντας πίεση στα σωματίδια τα όποια έρχονται πιο κοντά αποκλείοντας τις πολυμερικές αλυσίδες μεταξύ των σωματιδίων. Με το τρόπο αυτό δημιουργείται μια διαφορά ωσμωτικής πίεσης μεταξύ της συνεχούς φάσης των μικυλλίων και του περιεχόμενου ελεύθερου χώρου μεταξύ των σωματιδίων η οποία ενεργεί ως δρώσα δύναμη για την έλξη των σωματιδίων, τα οποία προσπαθούν να εξισορροπήσουν τη διαφορά της ωσμωτικής πίεσης. Έτσι, τα σωματίδια συσσωματώνονται και δημιουργείται διαχωρισμός φάσεων. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται κροκίδωση λόγω ώσμωσης (depletion flocculation). Το συγκεκριμένο φαινόμενο εξαρτάται από τον όγκο των στερεών σωματιδίων, το μοριακό βάρος του τροποποιητή ρεολογίας, την επιφανειοδραστική ουσία καθώς και τη συγκέντρωσή τους ⁵⁵.



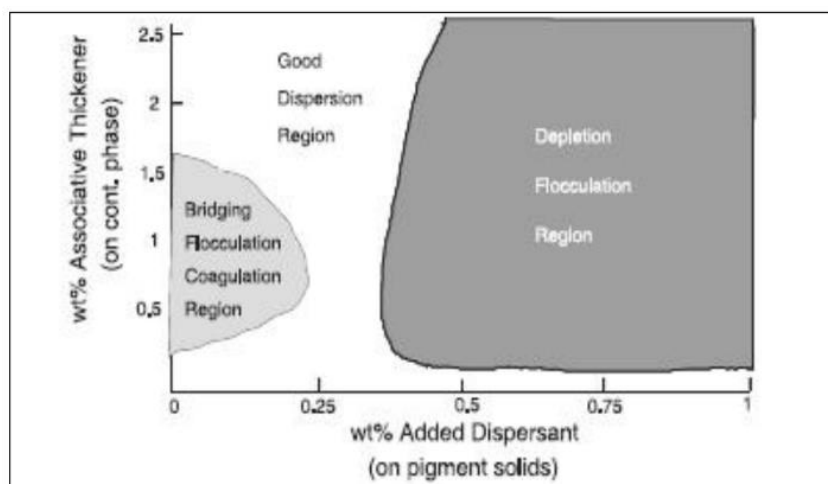
Εικόνα 23: Σχηματική απεικόνιση κολλοειδών σωματιδίων σε πολυμερικό διάλυμα. Όταν δεν υπάρχει επικάλυψη των οριακών στρωμάτων depletion (δύο άνω σφαίρες) η οσμωτική πίεση είναι ισότροπη. Όταν υπάρχει επικάλυψη (δύο κάτω σφαίρες) δημιουργείται διαφορά οσμωτικής πίεσης μεταξύ διαφόρων σημείων του διαλύματος. Η ασκούμενη τάση υποδεικνύεται με τα βέλη⁶¹.

Ωστόσο, κροκίδωση λόγω ώσμωσης μπορεί να παρατηρηθεί και απουσία επιφανειοδραστικών ουσιών. Πιο αναλυτικά, σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις του συνδετικού τροποποιητή ρεολογίας οι επιφάνειες των σωματιδίων καλύπτονται σε πολύ μεγάλο βαθμό από πολυμερές. Έτσι, στην περίπτωση που οι συνδετικές αλληλεπιδράσεις των μορίων του πολυμερούς είναι αδύναμες και δεν ευνοείται ο σχηματισμός σταθερού δικτύου, το ελεύθερο πολυμερές δύναται να μετατραπεί πρακτικά σε μη συνδετικό τροποποιητή ρεολογίας και να αποκλειστεί από τον ελεύθερο χώρο μεταξύ των σωματιδίων. Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται διαφορά στην οσμωτική πίεση, η οποία ωθεί τα σωματίδια σε κοντινή απόσταση μεταξύ τους, προκαλώντας κροκίδωση λόγω ώσμωσης^{52,58,61}.

1.2.5. Διαγράμματα φάσεως διασποράς (Dispersion Phase Diagrams, DPD)

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα συνδεδεμένα πολυμερή, λόγω των υδρόφοβων χαρακτηριστικών τους, αλληλεπιδρούν με σωματίδια λάτεξ, χρωστικές, πληρωτικά, επιφανειοδραστικές ουσίες και συνδιαλύτες. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις μπορούν να οδηγήσουν σε καλή διάχυση των σωματιδίων, παράγοντας υψηλής ποιότητας ρεολογικές και οπτικές ιδιότητες. Όμως, υπό ορισμένες συνθήκες, οι υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις μπορούν να μεταβληθούν σε τέτοιο σημείο όπου παρουσιάζεται κροκίδωση (floculation) των σωματιδίων. Αυτό οδηγεί σε υποβάθμιση των ιδιοτήτων του προϊόντος, λόγω κακής διάχυσης του λάτεξ και των χρωστικών. Για να διευκολυνθεί η οπτικοποίηση αυτών των περίπλοκων αλληλεπιδράσεων σε αυτά τα συστήματα, χρησιμοποιούνται τα διαγράμματα διασποράς φάσεων για τα υδατικά συστήματα λάτεξ-HEUR.

Η Εικόνα 24 απεικονίζει μια γενικευμένη έκδοση του διαγράμματος διασποράς φάσεων για συστήματα που περιέχουν λάτεξ, επιφανειοδραστική ουσία και συνδεδεμένο τροποποιητή ρεολογίας. Αυτό το διάγραμμα δημιουργείται με χρήση πειραματικών σημείων και απεικονίζει τις περιοχές που παρατηρείται γεφυρωτική διασύνδεση, ομοιόμορφη διάχυση και κροκίδωση λόγω ώσμωσης⁵¹.



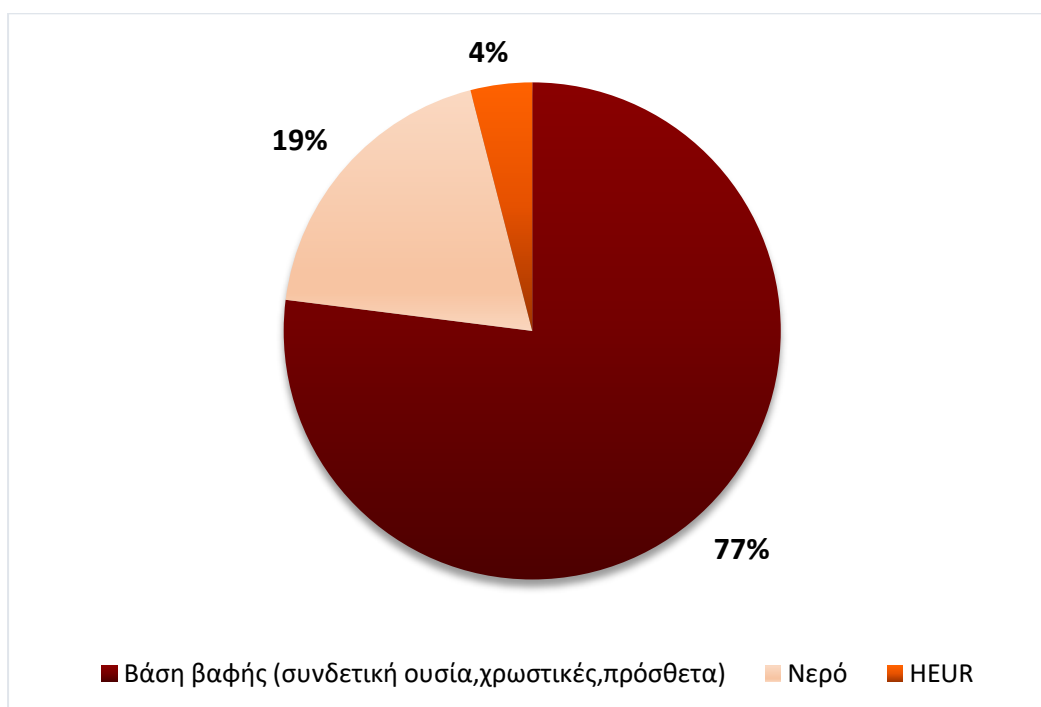
Εικόνα 24: Γενική μορφή διαγράμματος διασποράς φάσεων για ένα σύστημα που περιέχει λάτεξ, τροποποιητή ρεολογίας και επιφανειοδραστική ουσία⁵⁵

Ωστόσο, στην παρούσα έρευνα δεν χρησιμοποιείται επιφανειοδραστική ουσία, οπότε στα διαγράμματα διασποράς φάσεων απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις του λάτεξ και του τροποποιητή ρεολογίας HEUR.

1.3. Υδατοδιαλυτές βαφές με λάτεξ

Οι υδατοδιαλυτές βαφές με λάτεξ είναι πολύπλοκα συστήματα που περιέχουν πολλά διαφορετικά συστατικά. Αποτελούνται κυρίως από συνδετικές ουσίες, πρόσθετα πύκνωσης, πληρωτικά υλικά, χρωστικές ουσίες, παράγοντα διασποράς και επιφανειοδραστικές ουσίες. Για τη βέλτιστη λειτουργία των βαφών, είναι σημαντικό τα σωματίδια που περιλαμβάνονται να είναι καλά σταθεροποιημένα ⁶².

1.3.1. Σύνθεση υδατοδιαλυτών βαφών



Εικόνα 25: Ενδεικτική σύνθεση υδατοδιαλυτής βαφής

Πίνακας 1: Σύνθεση της βαφής

Συστατικό	Ποσότητα (g)	Συγκέντρωση wt%
Ακρυλικό συνδετικό στυρενίου	353,61	41,6
Χρωστικές TiO ₂	159,80	18,8
Νερό	130,04	15,3
Πληρωτικό CaCO ₃	110,58	13,0
Παράγοντας συνένωσης	17,00	2
Παράγοντας διασποράς	5,10	0,6
Αντιαφριστικό	3,01	0,4
Βιοκτόνο	1,70	0,2
NH ₄ OH (28%)	0,78	0,1
Μερικό Σύνολο (g)	782	
Υδατικό διάλυμα HEUR 20 wt%	33,9	4,0
Νερό	34,1	4,0
Σύνολο βαφής (g)	850	100
HEUR	6,78	0,8

Οι συνδετικές ουσίες είναι το πιο σημαντικό συστατικό των βαφών, καθώς σε αυτό οφείλεται ο σχηματισμός φιλμ. Στις βαφές με βάση το νερό, ως συνδετικό υλικό χρησιμοποιείται συχνά το λάτεξ, το οποίο είναι ένα κολλοειδές σύστημα, με μικρά σωματίδια πολυμερούς διεσπαρμένα στο νερό. Μετά την εφαρμογή της βαφής, το νερό αρχίζει να εξατμίζεται με αποτέλεσμα τα σωματίδια να πλησιάζουν μεταξύ τους. Επίσης, το υλικό αυτό έχει μεγάλη επίδραση σε ορισμένες ιδιότητες όπως η γυαλάδα, η ευκαμψία και η σκληρότητα ⁶².

Τα πρόσθετα πύκνωσης είναι πολυμερή και έχουν μεγάλη επίδραση στις βαφές, αν και αποτελούν ένα πολύ μικρό μέρος τους. Η χρήση αυτών των ενώσεων επιτυγχάνει αύξηση του ιξώδους, έλεγχο της ρεολογικής συμπεριφοράς και σταθεροποίηση του κολλοειδούς συστήματος. Υπάρχουν διάφορα είδη πυκνωτικών προσθέτων, όπως συνθετικά, για παράδειγμα οι πολυουρεθάνες (HEUR), και φυσικά, όπως οι κυτταρινικοί αιθέρες (EHEC) ⁶².

Οι τροποποιημένες υδρόφοβες αιθοξυλιωμένες ουρεθάνες (HEUR) αυξάνουν το ιξώδες των υδατοδιαλυτών βαφών. Είναι συνδετικοί πυκνωτικοί παράγοντες που

αποτελούνται από ένα κορμό υδρόφιλης πολυαιθυλενογλυκόλης, με υδρόφοβες ομάδες συνδεδεμένες στα δύο άκρα. Αυτές οι υδρόφοβες ομάδες αλληλεπιδρούν αφενός μεταξύ τους, συμβάλλοντας στην αύξηση του ιξώδους, αφετέρου με άλλα υδρόφοβα τμήματα, όπως τα σωματίδια του λάτεξ, επηρεάζοντας τη σταθερότητα του συστήματος ⁶². Η ισχύς αυτών των αλληλεπιδράσεων μπορεί να αυξηθεί με αύξηση του υδρόφοβου μεγέθους του HEUR ⁶³. Δεδομένου ότι η αύξηση του ιξώδους βασίζεται κυρίως σε υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις και οι διακλαδώσεις μεταξύ των αλυσίδων είναι πολύ μικρής σημασίας, οι ενώσεις αυτές είναι κατάλληλες για την επίτευξη νευτωνικής συμπεριφοράς ⁶².

Τα πληρωτικά υλικά ενσωματώνονται στις βαφές για να τους προσδώσουν υφή, ειδικές ιδιότητες, να βελτιώσουν την ισχύ τους ή και να μειώσουν το κόστος τους. Τα πληρωτικά είναι γενικά μεγαλύτερα σε μέγεθος σε σύγκριση με τις χρωστικές και όταν περιλαμβάνονται στη βαφή, έχουν μεγάλη επίδραση στη μείωση της λάμψης ⁶².

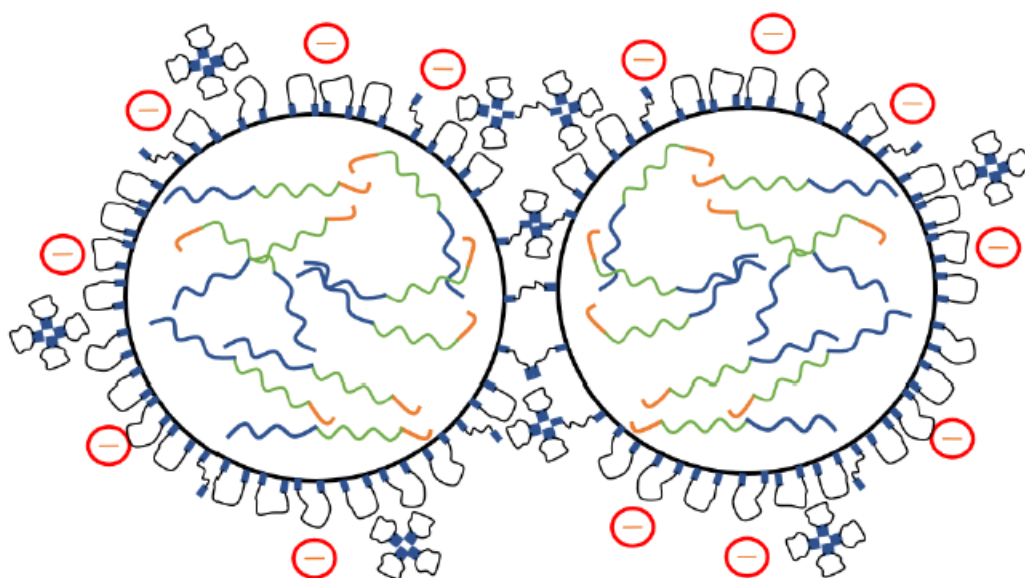
Οι χρωστικές είναι μια κατηγορία υλικών που μπορεί να προσθέσει ιδιότητες όπως ενισχυμένο χρώμα, αδιαφάνεια, γυαλάδα, αντοχή στην υπεριώδη ακτινοβολία και ανθεκτικότητα στις υδατοδιαλυτές βαφές με λάτεξ. Μια ευρέως χρησιμοποιούμενη χρωστική είναι το TiO₂, η κύρια λειτουργία του οποίου σε μια βαφή είναι να παράγει αδιαφάνεια ^{62,63}.

Η λειτουργία του παράγοντα διασποράς είναι να ενισχύει τη διαδικασία διάχυσης και να εξασφαλίσει ένα λεπτό μέγεθος σωματιδίων προκειμένου να σταθεροποιηθούν οι χρωστικές του διαλύματος. Ο παράγοντας διασποράς αποτελείται από πολυμερή και μπορεί να είναι ακρυλικός ή να έχει διαφορετική φύση ⁶².

Οι επιφανειοδραστικές ουσίες είναι ενεργοί παράγοντες που μειώνουν τη διεπιφανειακή τάση μεταξύ δύο φάσεων του υλικού. Στην περίπτωση των υδατοδιαλυτών βαφών με λάτεξ, αυτές οι φάσεις είναι υγρού-αερίου στη διεπιφάνεια του μίγματος με τον αέρα και στερεού-υγρού στη διεπιφάνεια πολυμερούς-μέσου διασποράς ⁶³.

1.3.2. Σχηματισμός δικτύου μεταξύ των συστατικών της βαφής και επιθυμητή ρεολογική συμπεριφορά

Το πολυμερές HEUR σε πλήρως διαμορφωμένα προϊόντα βαφών και επικαλύψεων προσροφάται στα σωματίδια του λάτεξ και προκαλεί τόσο απωστικές δυνάμεις μικρής εμβέλειας όσο και ελκτικές δυνάμεις μεγάλης εμβέλειας μεταξύ των σωματιδίων. Οι απωστικές δυνάμεις μπορεί να είναι στερεοχημικής ή/και ηλεκτροστατικής φύσης και εμποδίζουν την αποσταθεροποίηση του συστήματος και την εμφάνιση του φαινομένου της συναίρεσης, το οποίο μπορεί να προκληθεί αν αυξηθούν σημαντικά οι ελκτικές δυνάμεις ^{63,64}. Ως αποτέλεσμα, η ρεολογία των διαλυμάτων καθορίζεται από τον σχηματισμό και τη συμπεριφορά των παροδικών γεφυρών HEUR μεταξύ των σωματιδίων όπως φαίνεται στην Εικόνα 26. Αυτές οι γέφυρες βρίσκονται σε μια δυναμική ισορροπία, ενώ υφίστανται συνεχώς μετατροπές από βρόχο (πολυμερική αλυσίδα με τα δύο άκρα της προσκολλημένα στο ίδιο σωματίδιο) σε γέφυρα ή από γέφυρα σε βρόχο ⁶³.

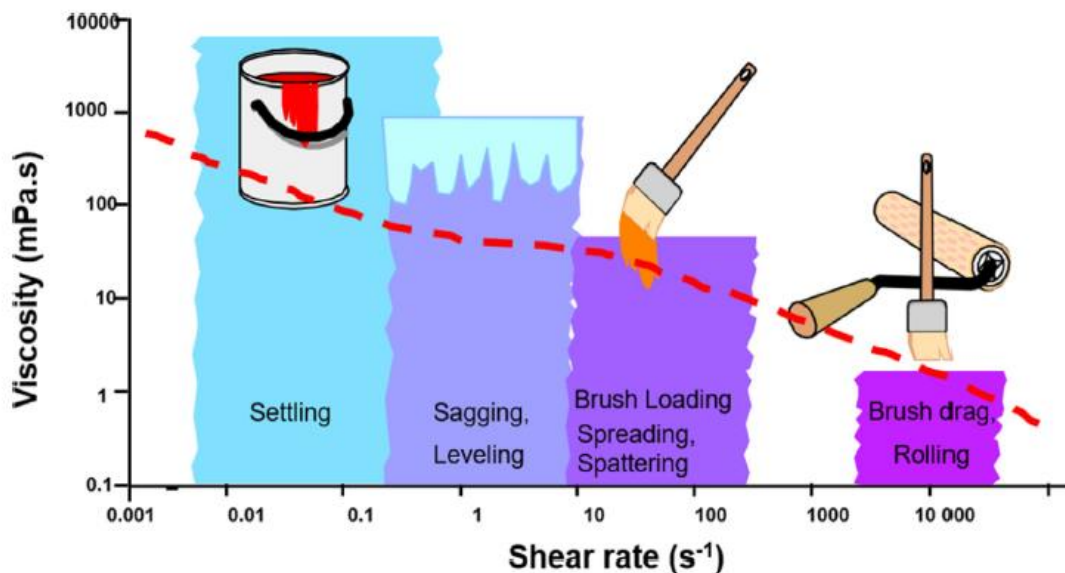


Εικόνα 26: Αναπαράσταση του δικτύου μεταξύ λάτεξ και HEUR. Οι κόκκινοι κύκλοι απεικονίζουν την επιφανειοδραστική ουσία ⁶³

Έχει αποδειχθεί ότι η μείωση του μεγέθους των HEUR που χρησιμοποιούνται σε υδατοδιαλυτές βαφές, πέρα από ένα σημείο, συνεπάγεται τον ανεπιθύμητο διαχωρισμό φάσης, λόγω κροκίδωσης (flocculation) ⁶⁴.

Ρεολογική συμπεριφορά

Η απόδοση της βαφής εξαρτάται από πολλαπλά χαρακτηριστικά, συμπεριλαμβανομένων, μεταξύ άλλων, των οπτικών ιδιοτήτων (σκέδαση φωτός, αδιαφάνεια κ.λπ.), τη σταθερότητα σε συνθήκες κατάψυξης-απόψυξης και την κατάλληλη ρεολογική συμπεριφορά. Προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η απόδοση της βαφής κατά την αποθήκευση, το βούρτσισμα, τον ψεκασμό και την ομαλοποίηση, η καμπύλη του ιξώδους συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης πρέπει να έχει τη μορφή που φαίνεται στην Εικόνα 27 ⁵⁰. Ενδεικτικά, απαιτείται χαμηλό ιξώδες για εφαρμογές με πινέλο ή ρολό, ενώ απαιτούνται υψηλότερα ιξώδη για την εξομάλυνση της επίστρωσης της βαφής μετά την εφαρμογή της. Η προσθήκη τροποποιητών ρεολογίας HEUR σε υδατοδιαλυτές βαφές λάτεξ επιτρέπει την κάλυψη αυτών των απαιτήσεων του δυναμικού ιξώδους ⁶³.



Εικόνα 27: Επιθυμητή σχέση ιξώδους, ρυθμού διάτμησης και ιδιοτήτων βαφής ⁵⁰

2. Πειραματικό Μέρος

2.1. Πρώτες Ύλες

Πολυαιθυλενογλυκόλες (PEG) με μοριακά βάρη 2000, 4000 και 8000 g/mol με καθαρότητα >99,5% προμηθεύτηκαν από την Clariant. Χρησιμοποιήθηκαν H₁₂MDI (4,4-Methylenebis (cyclohexyl isocyanate), μίγμα ισομερών, 90% καθαρότητας) και HDI (Hexamethylene diisocyanate, καθαρότητας >99%) από την Acros Organics, IPDI (Isophorone diisocyanate, μίγμα ισομερών, καθαρότητας >98%) από την Thermo Scientific, 1-οκτανόλη (καθαρότητα 99%) από την Alfa Aesar, 1-δωδεκανόλη (καθαρότητα 98%) από την Acros Organics. Ως καταλύτης επιλέχθηκε το καρβοξυλικό βισμούθιο (KKAT XCB221) που παρέχεται από την King Industries. Χλωροφόρμιο (>99,8% καθαρότητα) σταθεροποιημένο με αμυλένιο αγοράστηκε από την Fisher Chemicals και ξηράθηκε χρησιμοποιώντας μοριακά κόσκινα 4 Å. Για τη σύνθεση μιγμάτων λάτεξ, χρησιμοποιήθηκε ακρυλικό γαλάκτωμα πολυστυρενίου (λάτεξ) Encor 662 (η περιεκτικότητα του σε στερεά είναι 50%, το μέγεθος των σωματιδίων 200 nm και το νευτωνικό ιξώδες ίσο με 60 mPa·s, μετρημένο στους 23 °C με ιξωδόμετρο Brookfield) από την Arkema και διάλυμα υδροξειδίου του αμμωνίου συγκέντρωσης 28% κατά βάρος από τη Thermo Scientific. Τέλος, οι βαφές παρασχέθηκαν από την Arkema.

2.2. Πειραματική διάταξη

2.2.1. Παραγωγή HEUR

- **Αντιδραστήρας με διπλά τοιχώματα**, ανάμεσα στα οποία ρέει το θερμαντικό μέσο (λάδι ή νερό), καθώς και το κατάλληλο καπάκι με 4 λαιμούς.
- **Θερμαντική πλάκα** η οποία βρίσκεται κάτω από τον αντιδραστήρα για την καλύτερη θέρμανση του συστήματος. Η θερμοκρασία της πλάκας ορίζεται ανάλογα την επιθυμητή θερμοκρασία του συστήματος.
- **Λουτρό λαδιού** που περιέχει λάδι σιλικόνης και **λουτρό νερού** που περιέχει απιονισμένο νερό. Τα παραπάνω λουτρά χρησιμοποιούνται για την παροχή της

απαραίτητης θερμότητας στο σύστημα. Ειδικότερα, για την αφυδάτωση της πολυαιθυλενογλυκόλης είναι απαραίτητη η χρήση του λουτρού λαδιού, καθώς αυτή πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 110 °C, ενώ για την πραγματοποίηση της αντίδρασης στους 80 °C δύναται να χρησιμοποιηθούν και τα δύο είδη λουτρών.

- Ανάδευση με **μηχανικό αναδευτήρα**.
- **Αντλία κενού**, η χρήση της οποίας είναι αναγκαία στην αφυδάτωση της PEG στους 110 °C στα επιθυμητά επίπεδα υγρασίας, προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι παράπλευρες αντιδράσεις που οφείλονται στην παρουσία νερού στο σύστημα. Η πίεση που επιτυγχάνεται με τη συγκεκριμένη αντλία είναι 1-5 mbar.
- **Θερμοστοιχείο** για τον έλεγχο της θερμοκρασίας του αντιδρώντος μίγματος.
- **Παροχή αερίου αζώτου** με σκοπό την δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας πάνω από το αντιδρών μίγμα καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης, ώστε να μην απορροφηθεί από την PEG υγρασία από την ατμόσφαιρα οδηγώντας σε παράπλευρες ανεπιθύμητες αντιδράσεις.



Εικόνα 28: Πειραματική διάταξη παραγωγής πολυμερών HEUR

2.2.2. Σχηματισμός μιγμάτων λάτεξ-HEUR

- Ποτήρι ζέσεως το οποίο λειτουργεί ως **δοχείο ανάμιξης** του συστήματος latex/νερού/HEUR
- **Μηχανικός αναδευτήρας** για ανάδευση του μίγματος

2.3. Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

2.3.1. Παραγωγή HEUR

2.3.1.1. Προκατεργασία πρώτων υλών

Τήξη, αφυδάτωση και μέτρηση υγρασίας της PEG

Και τα τρία είδη πολυαιθυλενογλυκόλης που χρησιμοποιήθηκαν βρίσκονται σε μορφή σκόνης στις συνθήκες αποθήκευσης. Επομένως, για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση χωρίς τη χρήση διαλύτη είναι απαραίτητη η τήξη της PEG, η οποία συμβαίνει σε θερμοκρασία περίπου 67 °C. Με χρήση της διάταξης συμβατικής θέρμανσης (λουτρό λαδιού και νερού) ο χρόνος για την πλήρη τήξη της PEG πλησιάζει μέχρι και την μία ώρα, αναλόγως την αρχική ποσότητα. Για τον λόγο αυτό, επιλέγεται η χρήση μικροκυμάτων προκειμένου ο αναγκαίος χρόνος να μειωθεί σε λίγα λεπτά (5-10 min), προσέχοντας όμως η θερμοκρασία να μην ξεπεράσει τους 115 °C, προκαλώντας υποβάθμιση του αντιδρώντος υλικού.

Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω μία από τις σημαντικότερες παράπλευρες αντιδράσεις είναι αυτή της ισοκυανικής ομάδας με το νερό. Εφόσον, η PEG είναι η βασική πηγή υγρασίας του συστήματος, η επιλογή του προμηθευτή γίνεται με βάση το μικρότερο αρχικό ποσοστό υγρασίας. Ωστόσο, αυτό το ποσοστό κυμαίνεται μεταξύ 2000-6000 ppm (ανάλογα την PEG), τιμή απαγορευτική για την πραγματοποίηση του επιθυμητού πολυμερισμού, όπως έχει αποδειχθεί από προηγούμενες μελέτες του εργαστηρίου. Επομένως, είναι απαραίτητη η αφυδάτωση της PEG πριν από την έναρξη της αντίδρασης. Η αφυδάτωση επιτυγχάνεται με χρήση της αντλίας κενού (πίεση 1-5 mbar), του λουτρού λαδιού (θερμοκρασία λουτρού 115 °C) και της ανάδευσης με μαγνητικό αναδευτήρα, ο οποίος επιτρέπει την καλή ανάμιξη της υγρής PEG και

μειώνει τον απαραίτητο χρόνο αφυδάτωσης. Επιπλέον, ο αντιδραστήρας σφραγίζεται αεροστεγώς με την ειδική κόλλα της DUPONT. Με την παραπάνω διαδικασία, το ποσοστό υγρασίας μειώνεται σημαντικά (τελική υγρασία 400-800 ppm) σε 2-4 ώρες αναλόγως την αρχική ποσότητα PEG και την αρχική υγρασία.

Μετά το πέρας της αφυδάτωσης, το σύστημα ανοίγεται και εφαρμόζεται συνεχής παροχή αέριου αζώτου με σκοπό τη δημιουργία μιας αδρανούς ατμόσφαιρας πάνω από την αφυδατωμένη PEG και συνεπώς την αποφυγή προσρόφησης υγρασίας. Στη συνέχεια, λαμβάνεται δείγμα της τηγμένης PEG, σε προζυγισμένο φιαλίδιο με χλωροφόρμιο, προκειμένου να μετρηθεί ως προς την υγρασία του με τη μέθοδο της Karl Fischer. Αν η υγρασία του δείγματος βρίσκεται στα επιθυμητά επίπεδα (<800 ppm) τότε ακολουθεί η προσθήκη των αντιδρώντων και η έναρξη της αντίδρασης, ενώ σε αντίθετη περίπτωση συνεχίζεται η αφυδάτωση υπό κενό.

Δημιουργία διαλύματος καταλύτη

Ο συγκεκριμένος καταλύτης έχει υψηλό ιξώδες και απαιτείται σε μικρές ποσότητες στο τελικό μίγμα (συγκέντρωση καθαρού καταλύτη 0,035% w/w), με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η απευθείας προσθήκη της απαιτούμενης ποσότητας. Επομένως, είναι απαραίτητη η παρασκευή ενός αραιότερου διαλύματος καταλύτη, η οποία γίνεται ζυγίζοντας αρχικά μια μικρή ποσότητα καθαρού καταλύτη και στη συνέχεια αραιώνοντας με χλωροφόρμιο μέχρι τελικής συγκέντρωσης 2% w/w.

2.3.1.2. Πραγματοποίηση της αντίδρασης

Αρχικά, στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται οι πειραματικές συνθήκες:

Πίνακας 2: Συνθήκες διεξαγωγής πειραμάτων

Πειραματικές Συνθήκες	
Ποσότητα PEG (g)	~40
Λόγος ισοκυανίου/PEG (mol/mol)	1,5
Λόγος PEG/stopper (mol/mol)	1
Συγκέντρωση καταλύτη (g_{cat}/g_{tot})	0,035%
Θερμοκρασία αντίδρασης (°C)	80
Χρόνος αντίδρασης (min)	45
Ταχύτητα ανάδευσης (rpm)	100
Υγρασία της PEG (ppm)	<700

Πολυμερισμός

Μετά την προετοιμασία των πρώτων υλών, ακολουθεί η έναρξη της αντίδρασης. Αρχικά, προστίθεται στον αντιδραστήρα συγκεκριμένη ποσότητα καταλύτη από το διάλυμα 2% w/w προκειμένου η τελική του συγκέντρωση στο μίγμα να είναι 0,035% w/w και αφήνεται μερικά λεπτά να αναδευτεί. Στη συνέχεια προστίθεται ορισμένη ποσότητα stopper (οκτανόλη ή δωδεκανόλη) ώστε ο μοριακός λόγος PEG/stopper να ισούται με 1 και το μίγμα αφήνεται να αναδευτεί μέχρι την προσθήκη του ισοκυανίου, η οποία αντιστοιχεί και στην στιγμή έναρξης της αντίδρασης. Η ανάδευση του αντιδρώντος μίγματος πραγματοποιείται με μηχανικό αναδευτήρα τριών πτερυγίων με ταχύτητα 100 rpm. Μετά το πέρας της αντίδρασης λαμβάνονται δείγματα προς ανάλυση.

2.3.2. Σχηματισμός μιγμάτων λάτεξ-HEUR

Αρχικά, υπολογίζονται οι απαραίτητες ποσότητες λάτεξ, νερού και διαλύματος πολυμερούς HEUR που πρέπει να χρησιμοποιηθούν για να επιτευχθεί η επιθυμητή συγκέντρωση του τελικού διαλύματος. Στη συνέχεια, προστίθεται συγκεκριμένη ποσότητα λάτεξ σε ένα ποτήρι ζέσεως και αναδύεται ελαφρώς με ένα μηχανικό αναδευτήρα προκειμένου να ομογενοποιηθεί, πριν προστεθεί η υπολογισμένη ποσότητα νερού. Κατόπιν, προστίθεται στάγδην διάλυμα αμμωνίας συγκέντρωσης 28% κατά βάρος μέχρι η τιμή του pH να βρίσκεται μεταξύ 8,5 και 8,8. Τέλος,

προστίθεται ποσότητα υδατικού διαλύματος HEUR, το μίγμα αναδεύεται με ταχύτητα 1100 στροφών ανά λεπτό για 15 λεπτά και μετά τοποθετείται σε κατάλληλο δοχείο ώστε να παρατηρηθεί αν υπάρχει διαχωρισμός φάσης μετά από 72 ώρες.

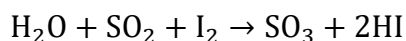
2.3.3. Σύνθεση προϊόντων βαφής από παραγμένα HEUR

Στο τελευταίο στάδιο της παρούσας μελέτης παράχθηκαν στην εταιρία Arkema ορισμένες συνθέσεις HEUR. Οι συνθέσεις αυτές έγιναν σε μεγαλύτερη κλίμακα, μάζας περίπου 300 γραμμαρίων τελικού μίγματος, μεταξύ των οποίων βρίσκονται όλες όσες μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία εκτός αυτής με HDI και δωδεκανόλη. Αυτά τα πολυμερή χρησιμοποιήθηκαν για την δημιουργία υδατικών διαλυμάτων συγκέντρωσης 20% κατά βάρος, μιγμάτων λάτεξ-HEUR, καθώς και υδατοδιαλυτών βαφών σύμφωνα με τις μεθόδους της εταιρίας. Κατόπιν, όλα τα παραπάνω διαλύματα εστάλησαν πίσω στο εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών του ΕΜΠ, ώστε να αναλυθεί η ρεολογική τους συμπεριφορά με χρήση του ρεομέτρου.

2.4. Μέθοδοι ανάλυσης πρώτων υλών και προϊόντων

2.4.1. Karl Fischer

Η μέτρηση της υγρασίας πραγματοποιείται με χρήση αυτόματου κουλομετρικού τιτλοδότη Karl Fischer. Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας του νερού μέσω της μεθόδου Karl Fischer βασίζεται στην αντίδραση οξείδωσης του διοξειδίου του θείου με ιώδιο, παρουσία νερού όπως φαίνεται παρακάτω.



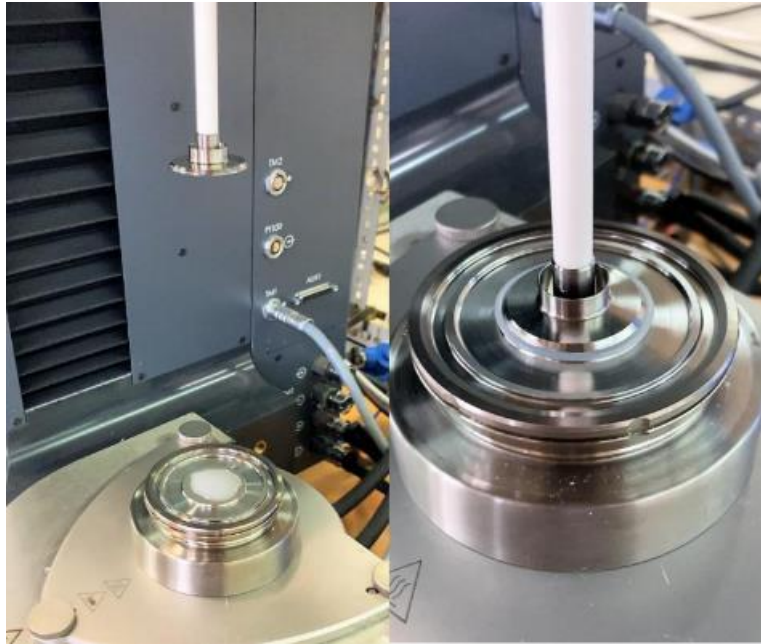
Σε αυτήν την αντίδραση η στοιχειομετρία του νερού με το ιώδιο είναι 1:1. Το ιώδιο παράγεται απευθείας μέσα στο διάλυμα με ηλεκτροχημικά μέσα μέχρι το σημείο όπου βρίσκεται σε περίσσεια, υποδηλώνοντας ότι έχουν καταναλωθεί όλα τα μόρια νερού του μετρούμενου διαλύματος. Το σημείο αυτό αποτελεί το τέλος της τιτλοδότησης και υποδεικνύεται βολταμετρικά εφαρμόζοντας εναλλασσόμενο ρεύμα σταθερής ισχύος σε ένα διπλό ηλεκτρόδιο πλατίνας (Pt) το οποίο ανιχνεύει την περίσσεια I_2 μέσω διαφοράς τάσης⁶⁵.

2.4.2. Υγρή χρωματογραφία διέλευσης μέσω πηκτής (GPC)

Το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος M_w και το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό αριθμού M_n , προσδιορίστηκαν με GPC από τη Shimadzu, χρησιμοποιώντας τέσσερις στήλες Styragel από την Waters. Ο δείκτης πολυδιασποράς, PDI, υπολογίστηκε ως: $PDI = M_w/M_n$. Το χλωροφόρμιο ήταν η κινητή φάση (1 mL/min) σε θερμοκρασία λειτουργίας 30°C. Ως πρότυπα βαθμονόμησης χρησιμοποιήθηκαν πολυαιθυλενογλυκόλες/οξείδια (PEG/PEO). Τα δείγματα συλλέχθηκαν με τη μέθοδο «in-situ», στην οποία τα τηγμένα δείγματα διαλύθηκαν απευθείας σε φιαλίδια με προζυγισμένο ξηρό χλωροφόρμιο.

2.4.3. Ρεολογία

Οι ρεολογικές ιδιότητες των HEUR σε υδατικά διαλύματα μετρήθηκαν σε ρεόμετρο HAAKE/MARS iQ Air. Χρησιμοποιήθηκε ένας αισθητήρας δίσκου-κώνου (C35 2.0°/Ti) με διάμετρο γεωμετρίας 35 mm και γωνία κώνου 2°, κατασκευασμένος από τιτάνιο (Ti). Η απόσταση του κενού ανάμεσα στις επιφάνειες ήταν 0,096 mm. Τα υδατικά διαλύματα HEUR παρασκευάστηκαν μέσω της άμεσης προσθήκης κατάλληλης ποσότητας νερού στον αντιδραστήρα μετά το τέλος του πολυμερισμού, δημιουργώντας τις επιθυμητές συγκεντρώσεις. Αξίζει να σημειωθεί ότι η συγκέντρωση κατά βάρος αναφέρεται στη διάλυση του στερεού περιεχομένου (υπό μορφή τήγματος λόγω θερμοκρασίας) του αντιδραστήρα σε νερό. Αυτό το στερεό περιεχόμενο περιλαμβάνει το συνολικό τήγμα πολυμερούς, HEUR, μονομερή που δεν αντέδρασαν και οποιαδήποτε παραπροϊόντα που μπορεί να υπάρχουν, καθώς δεν πραγματοποιήθηκαν στάδια καθαρισμού των πρώτων υλών. Αυτό το πρωτόκολλο πειραματικής διαδικασίας συνάδει με βιομηχανικές πρακτικές, οι οποίες δεν περιλαμβάνουν βήματα καθαρισμού. Το διάλυμα ανακατεύτηκε κατά τη διάρκεια της νύχτας για να ομογενοποιηθεί και, στη συνέχεια, τα δείγματα αφέθηκαν να ξεκουραστούν κατά τη διάρκεια της επόμενης ημέρας. Το νευτωνικό ιξώδες και τα προφίλ ιξώδους-ρυθμού διάτμησης λήφθηκαν από τον έλεγχο μεταβαλλόμενου ρυθμού διάτμησης από 0,01 έως 1000 s⁻¹. Όλες οι ρεολογικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στους 23 °C.



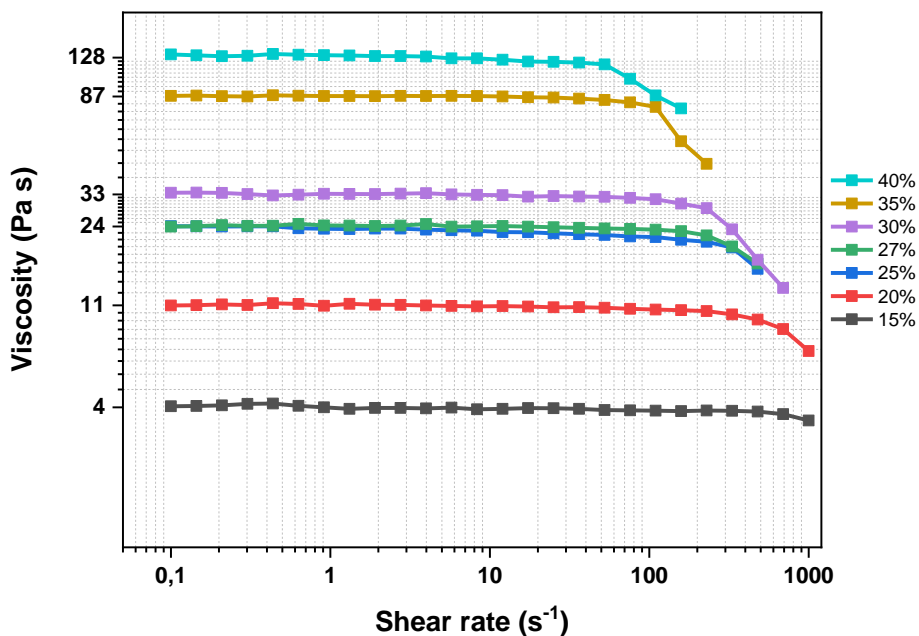
Εικόνα 29: Ρεόμετρο, χειρισμός δείγματος και γεωμετρία ανάλυσης

3. Ανάλυση Αποτελεσμάτων

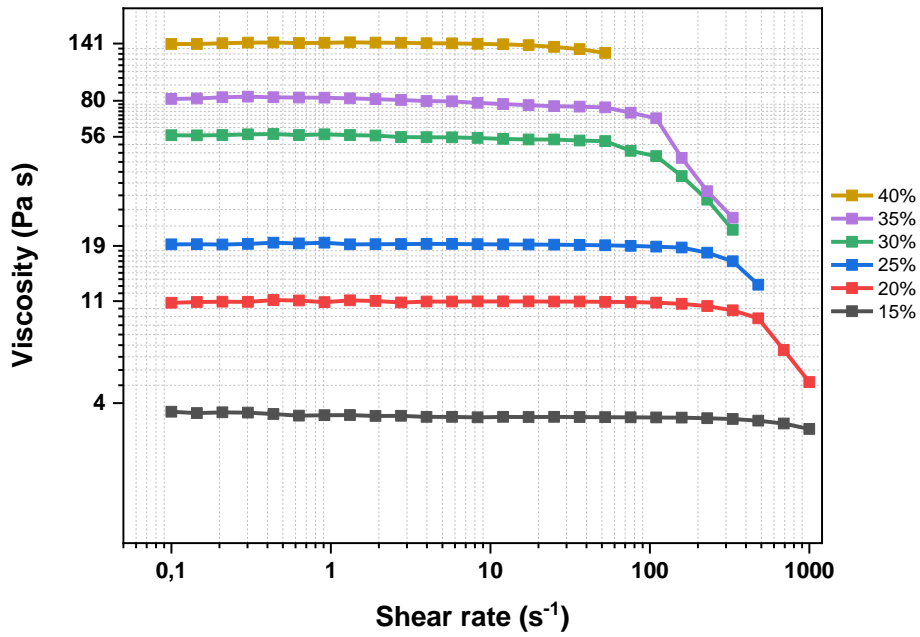
3.1. Επίδραση του μεγέθους της PEG στις ρεολογικές ιδιότητες των υδατικών διαλυμάτων του HEUR

3.1.1. Ρεολογική συμπεριφορά του HEUR

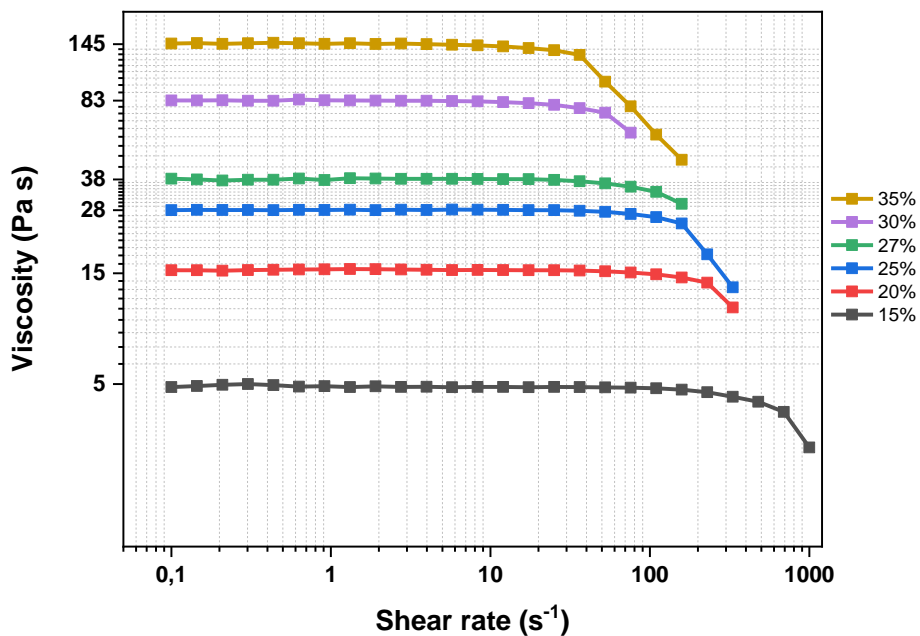
Έπειτα από την παραγωγή κάθε δείγματος HEUR και την διάλυση τους σε νερό στην επιθυμητή συγκέντρωση, πραγματοποιήθηκε η μέτρηση του ιξώδους του διαλύματος με τη χρήση του ρεομέτρου. Με τον τρόπο αυτό, προκύπτουν τα Διαγράμματα 1-3 στα οποία απεικονίζεται το ιξώδες συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης, στο εύρος 0,1-1000 s^{-1} , για διάφορες συγκεντρώσεις για τα HEUR που παράχθηκαν με PEG2000/PEG4000/PEG8000, HMDI και οκτανόλη.



Διάγραμμα 1: Ιξώδες συναρτήσει ρυθμού διάτμησης για υδατικά διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων (% κατά βάρος) του HEUR με PEG2000



Διάγραμμα 2: Ιξώδες συναρτήσει ρυθμού διάτμησης για υδατικά διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων (% κατά βάρος) του HEUR με PEG4000

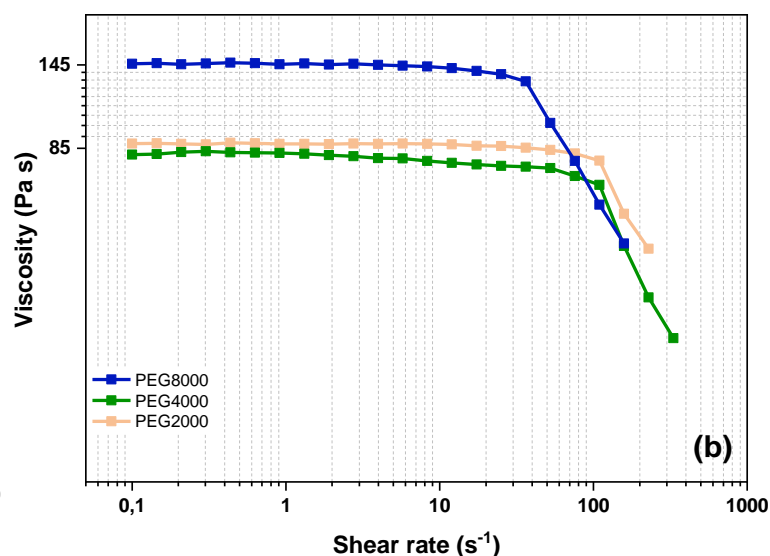
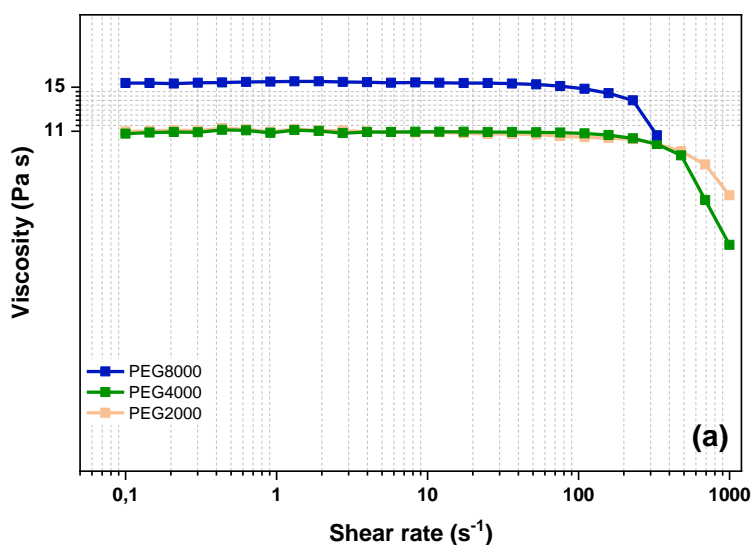


Διάγραμμα 3: Ιξώδες συναρτήσει ρυθμού διάτμησης για υδατικά διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων (% κατά βάρος) του HEUR με PEG8000

Αρχικά, παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του HEUR οδηγεί σε αύξηση του ιξώδους. Επιπλέον, όλα τα δείγματα εμφανίζουν νευτωνικό πλατό και κατόπιν διατμητική λέπτυνση (shear thinning) η οποία κατά κανόνα ξεκινάει να εμφανίζεται σε μικρότερους ρυθμούς διάτμησης με αύξηση της συγκέντρωσης του HEUR στο διάλυμα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ένα υδατικό διάλυμα HEUR με περισσότερες διασταυρώσεις (entanglements) αλυσίδας, ανεξάρτητα από το εάν προέρχονται από την υδρόφιλη/υδρόφοβη συνεισφορά ή την συγκέντρωση, είναι πιο ευαίσθητο στις δυνάμεις διάτμησης, μετατοπίζοντας την έναρξη της διατμητικής λέπτυνσης σε μικρότερους ρυθμούς διάτμησης.

Ακόμα, ορίζεται η τιμή του νευτωνικού ιξώδους ως η μέση τιμή του ιξώδους μέχρι το σημείο που αρχίζει να παρατηρείται απόκλιση μεγαλύτερη ή ίση του 2% από την προηγούμενη τιμή. Οι τιμές του νευτωνικού ιξώδους χρησιμοποιήθηκαν παρακάτω για τον εμπειρικό υπολογισμό της κρίσιμης συγκέντρωσης διασύνδεσης, C_p , δηλαδή της συγκέντρωσης στην οποία επιτυγχάνεται ο σχηματισμός πυκνού παροδικού δικτύου με αποτέλεσμα την ραγδαία αύξηση του ιξώδους, στα Διαγράμματα 5-7. Αυτός ο τρόπος υπολογισμού του νευτωνικού ιξώδους χρησιμοποιείται και στην υπόλοιπη εργασία.

Γενικά, η αύξηση του μοριακού βάρους της PEG προκαλεί αύξηση του μοριακού βάρους του παραγόμενου HEUR, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται περισσότερες διασταυρώσεις μεταξύ των αλυσίδων και να πυκνώνει το δίκτυο. Το φαινόμενο αυτό οδηγεί σε υψηλότερο ιξώδες.



Διάγραμμα 4: Ιξώδες συναρτήσει ρυθμού διάτμησης για υδατικά διαλύματα HEUR με PEG2000, PEG4000 και PEG8000 συγκέντρωσης (a) 20% και (b) 35% κατά βάρος

Στο Διάγραμμα 4 (a) φαίνεται ότι για τιμές συγκέντρωσης HEUR κάτω από τις τιμές της C_p (όπως θα παρουσιαστεί στην επόμενη ενότητα), το ιξώδες των υδατικών διαλυμάτων είναι σχεδόν το ίδιο ανεξάρτητα από το μέγεθος της PEG. Ωστόσο, όπως παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4 (b), σε συγκέντρωση 35% κατά βάρος, που είναι μεγαλύτερη από τη C_p , παρατηρείται αύξηση του ιξώδους με αύξηση του μήκους της PEG. Αυτή η αύξηση είναι ιδιαίτερα έντονη για την PEG8000, η οποία φαίνεται να έχει ιξώδες μηδενικής τάσης 145 Pas, ενώ οι PEG2000 και PEG4000 έχουν περίπου 85 Pas. Αυτό συμβαίνει καθώς αυξάνεται σημαντικά ο αριθμός των διαθέσιμων αλυσίδων HEUR για τον σχηματισμό και τη σύνδεση των συστάδων των μικυλλίων, καθιστώντας το δίκτυο πιο πυκνό και αυξάνοντας το ιξώδες του υδατικού διαλύματος. Η διαφορά μεταξύ της καμπύλης της PEG2000 και της PEG4000 είναι αμελητέα και πιθανόν οφείλεται σε αποκλίσεις στην μέτρηση.

3.1.2. Κρίσιμη συγκέντρωση διασύνδεσης

Αρχικά, στον Πίνακα 3 παρατίθενται τα μέσου αριθμού (M_n) και μέσου βάρους (M_w) μοριακά βάρη των παραγόμενων πολυμερών από PEG2000/PEG4000/PEG8000, HMDI και οκτανόλη, καθώς και ο δείκτης πολυδιασποράς τους (Polydispersity Index, $PDI = M_w / M_n$).

Πίνακας 3: Μοριακά βάρη και δείκτης πολυδιασποράς των παραγόμενων HEUR με μεταβλητό μέγεθος PEG

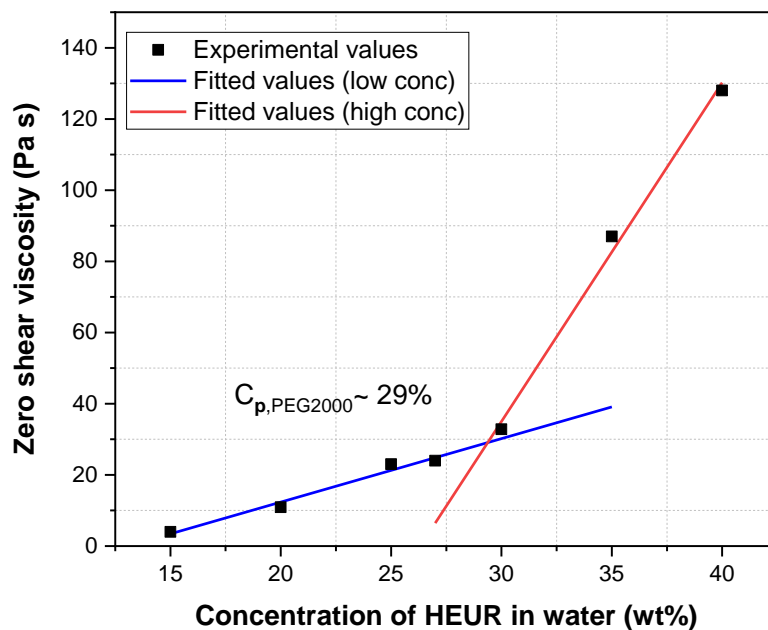
PEG	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI
PEG2000	7581	13379	1,8
PEG4000	14078	23933	1,7
PEG8000	23233	39744	1,7

Τόσο η κρίσιμη συγκέντρωση μικυλλίων, CMC, όσο και η κρίσιμη συγκέντρωση διασύνδεσης, C_p , μπορούν να προσδιοριστούν εμπειρικά με τη χρήση ενός γραφήματος του ιξώδους συναρτήσει της συγκέντρωσης του HEUR σε υδατικό διάλυμα. Οι τιμές αυτές καθορίζονται από το σημείο στο οποίο αλλάζει η κλίση του γραφήματος. Ωστόσο, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η τιμή της CMC βρίσκεται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, ενδεικτικά 10^{-6} - 10^{-7} M ³³.

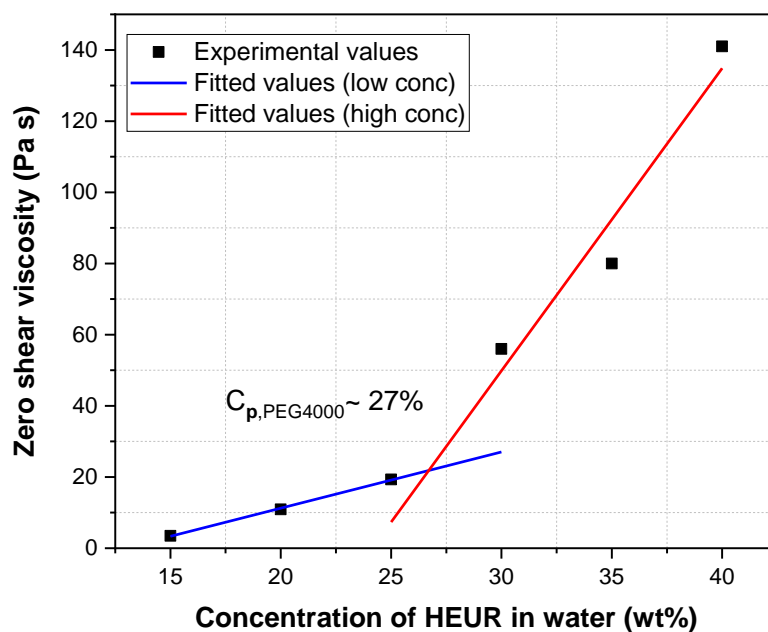
Αντιθέτως, η παρούσα μελέτη εστιάζει κυρίως στο εύρος των συγκεντρώσεων που χρησιμοποιούνται βιομηχανικά και έχουν σημαντική επίδραση στις ιδιότητες των υδατικών διαλυμάτων. Για αυτόν τον λόγο, προσδιορίζεται μόνο η τιμή της C_p για τα διάφορα υδατικά διαλύματα HEUR. Ο Πίνακας 4 αναφέρει τις τιμές της C_p που υπολογίστηκαν για τις PEG2000, PEG4000 και PEG8000, ενώ τα αντίστοιχα γραφήματα παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 5-7.

Πίνακας 4: Υπολογισμένες τιμές C_p

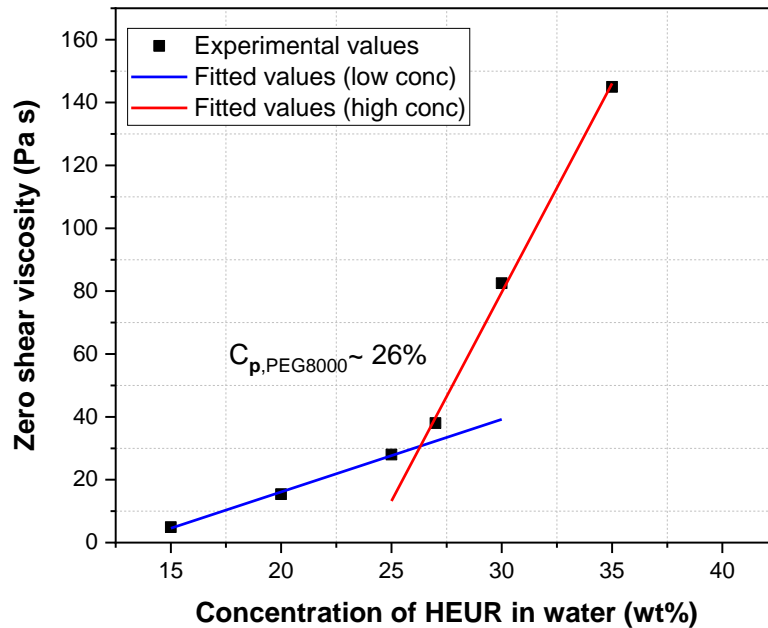
PEG	C_p (συγκέντρωση % κατά βάρος)
PEG2000	29
PEG4000	27
PEG8000	26



Διάγραμμα 5: HEUR με PEG2000: Νευτωνικό ιξώδες συναρτήσει συγκέντρωσης HEUR στο νερό (% κατά βάρος)

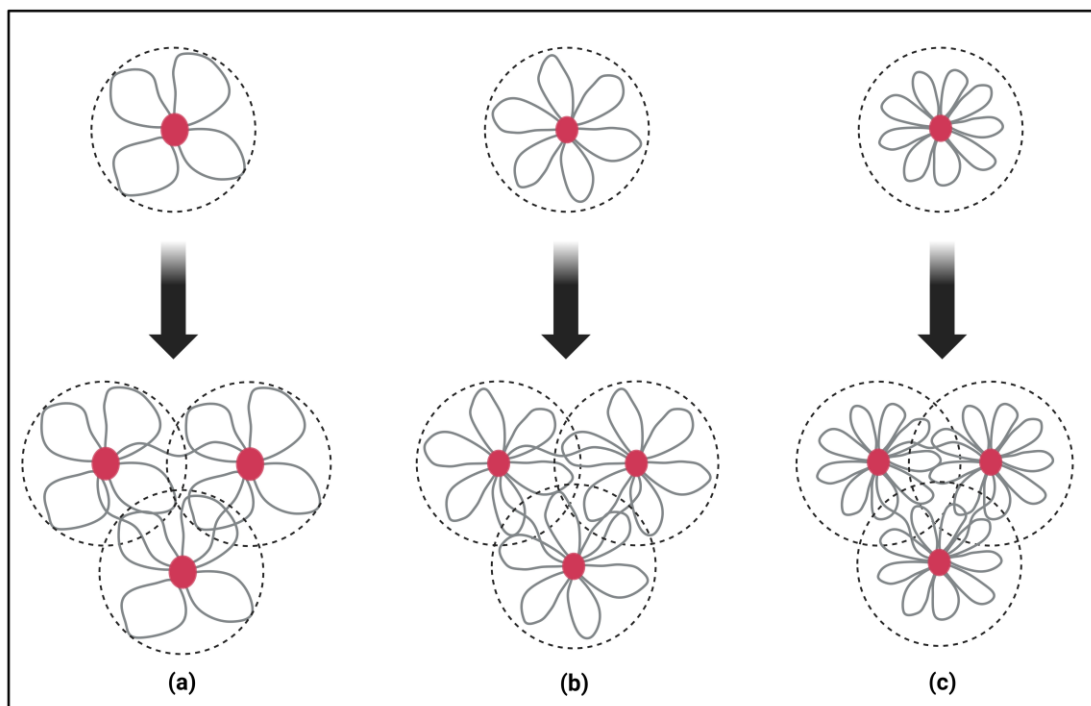


Διάγραμμα 6: HEUR με PEG4000: Νευτωνικό ιξώδες συναρτήσει συγκέντρωσης HEUR στο νερό (% κατά βάρος)



Διάγραμμα 7: HEUR με PEG8000: Νευτωνικό ιζώδες συναρτήσεως συγκέντρωσης HEUR στο νερό (% κατά βάρος)

Παρατηρείται ότι η αύξηση του μεγέθους της PEG που χρησιμοποιείται για την παραγωγή των HEUR δεν επηρεάζει ιδιαίτερα τη C_p , καθώς οι υπολογισμένες τιμές και για τα τρία πολυμερή είναι πρακτικά ίδιες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στο εύρος των μοριακών βαρών της PEG που μελετήθηκαν, οι συστάδες μικυλλίων του πολυμερούς που σχηματίζονται στο νερό έχουν περίπου το ίδιο μέγεθος και συνεπώς δύνανται να συγκροτήσουν ένα συνδεδεμένο δίκτυο σε κοντινά σημεία συγκέντρωσης. Ωστόσο, για χαμηλότερου μοριακού βάρους PEG τα μικύλλια αποτελούνται από περισσότερες μικρές αλυσίδες, ενώ για μεγαλύτερες PEG, αποτελούνται από λιγότερες και πιο μακριές αλυσίδες. Με τον τρόπο αυτό, το συνολικό μέγεθος των μικυλλίων και κατ' επέκταση των συστάδων τους παραμένει παρόμοιο, παρά τις διαφορές στη σύνθεσή τους. Αξίζει να σημειωθεί ότι, για PEG μικρότερου ή μεγαλύτερου μεγέθους, έξω από το εύρος τιμών που μελετήθηκε, οι διαφορές μεταξύ των σχηματιζόμενων δικτύων μπορεί να οξυνθούν.



Εικόνα 30: Σχηματική απεικόνιση μικυλλίων και κατόπιν συστάδων μικυλλίων από (a) PEG8000 (b) PEG4000 και (c) PEG2000. Created with BioRender.com

3.2. Επίδραση της δομής του δισοκυανίου στις ρεολογικές ιδιότητες των υδατικών διαλυμάτων του HEUR

3.2.1. Κρίσιμη συγκέντρωση διασύνδεσης

Αρχικά, στον Πίνακα 5 παρατίθενται τα μέσου αριθμού (M_n) και μέσου βάρους (M_w) μοριακά βάρη των παραγόμενων πολυμερών από PEG8000, HMDI/IPDI/HDI και οκτανόλη, καθώς και ο δείκτης πολυδιασποράς τους.

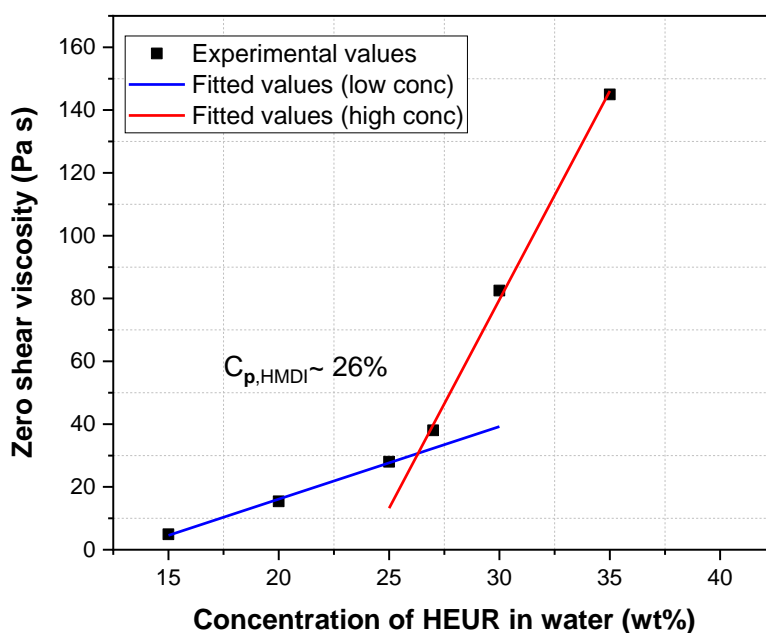
Πίνακας 5: Μοριακά βάρη και δείκτης πολυδιασποράς των παραγόμενων HEUR με μεταβλητή δομή ισοκυανίου

PEG	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI
HMDI	23233	39744	1,7
IPDI	19130	31290	1,6
HDI	21358	36666	1,7

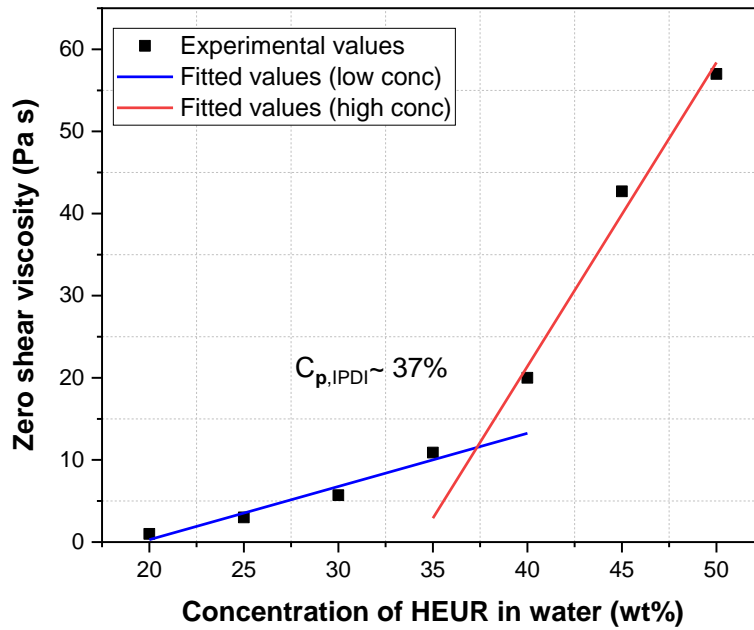
Ο Πίνακας 6 αναφέρει τις τιμές της κρίσιμης συγκέντρωσης διασύνδεσης που υπολογίστηκαν για τα παραπάνω HEUR, ενώ τα αντίστοιχα γραφήματα που χρησιμοποιήθηκαν για τον εμπειρικό υπολογισμό της παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 8-10.

Πίνακας 6: Υπολογισμένες τιμές C_p

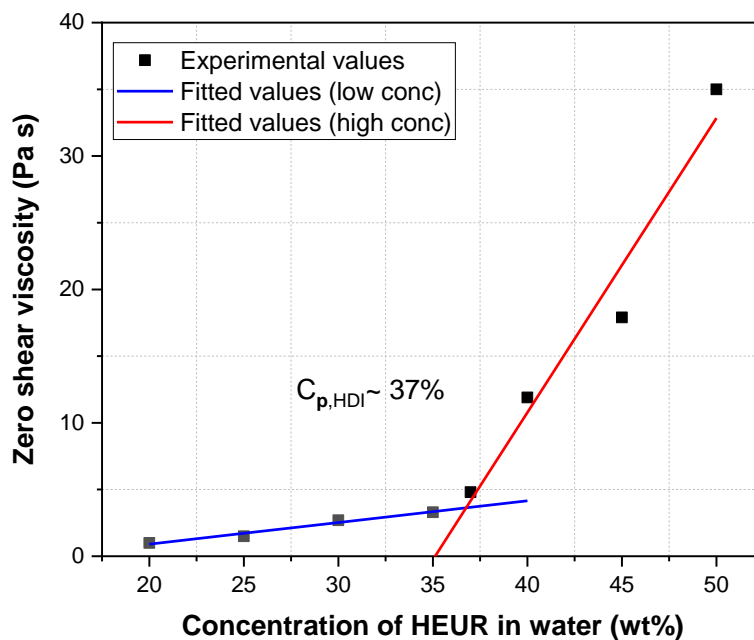
Διυσοκυνάριο	C_p (συγκέντρωση % κατά βάρος)
HMDI	26
IPDI	37
HDI	37



Διάγραμμα 8: HEUR με HMDI: Νευτωνικό ιξώδες συναρτήσεως συγκέντρωσης HEUR στο νερό (% κατά βάρος)



Διάγραμμα 9: HEUR με IPDI: Νευτώνικό ιξώδες συναρτήσε συγκέντρωσης HEUR στο νερό (% κατά βάρος)



Διάγραμμα 10: HEUR με HDI: Νευτώνικό ιξώδες συναρτήσε συγκέντρωσης HEUR στο νερό (% κατά βάρος)

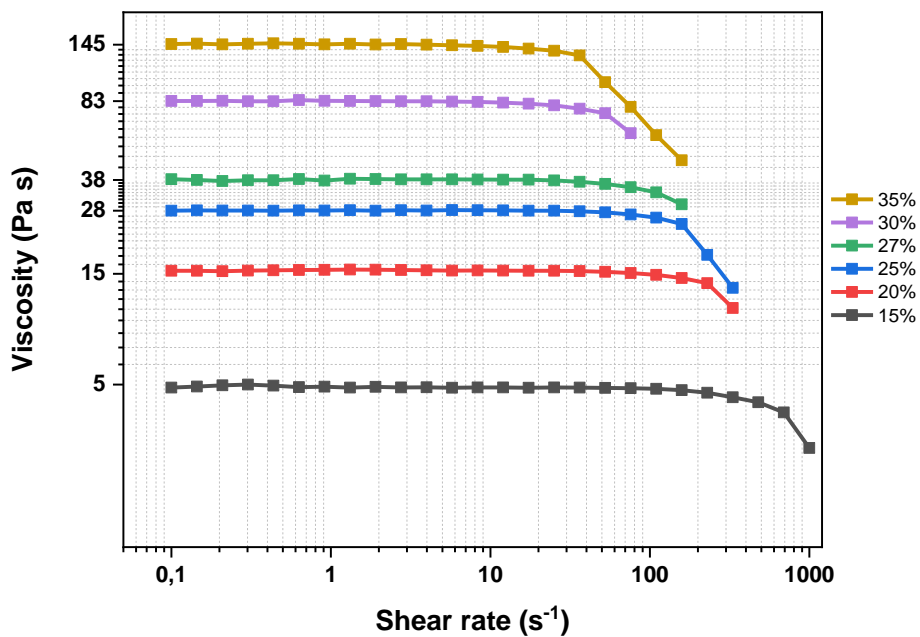
Παρατηρείται ότι το HEUR με HMDI εμφανίζει μία πολύ μικρότερη τιμή για τη C_p (26% κατά βάρος) συγκριτικά με αυτές για τα HEUR με IPDI και HDI (περίπου 37% κατά βάρος και για τα δύο). Αυτό οφείλεται στο μεγαλύτερο αποτελεσματικό μέγεθος της υδρόφοβης ομάδας του HMDI, δηλαδή στο συνδυασμό του ισοκυανίου και της ένωσης που χρησιμοποιείται για τον τερματισμό της αλυσίδας. Αυτό το μέγεθος οφείλεται κατά κύριο λόγο για τις ενδομοριακές και διαμοριακές αλληλεπιδράσεις των πολυμερικών αλυσίδων μεταξύ τους. Επομένως, χρησιμοποιώντας κοινή ένωση τερματισμού (οκτανόλη στην συγκεκριμένη μελέτη), το HMDI που περιέχει δύο απλούς κυκλικούς δακτυλίους στη δομή του εμφανίζει αυξημένο όγκο του υδρόφοβου τμήματος συγκριτικά με το IPDI, που περιέχει μονό δακτύλιο, και το HDI που είναι γραμμικό μόριο χωρίς δακτύλιο. Αυτή η διαφορά στις υδροφοβικότητες των παραπάνω μορίων ερμηνεύεται και μέσω του ισοδύναμου υδρόφοβου μεγέθους σε αριθμό μεθυλενίων (CH_2)⁵⁰.

Ως αποτέλεσμα, το μεγαλύτερο υδρόφοβο τμήμα επιτυγχάνει ισχυρότερη διασύνδεση μεταξύ των μικυλλίων και των συστάδων του πολυμερούς, απαιτώντας χαμηλότερη συγκέντρωση για τον σχηματισμό δικτύου, δηλαδή χαμηλότερη C_p .

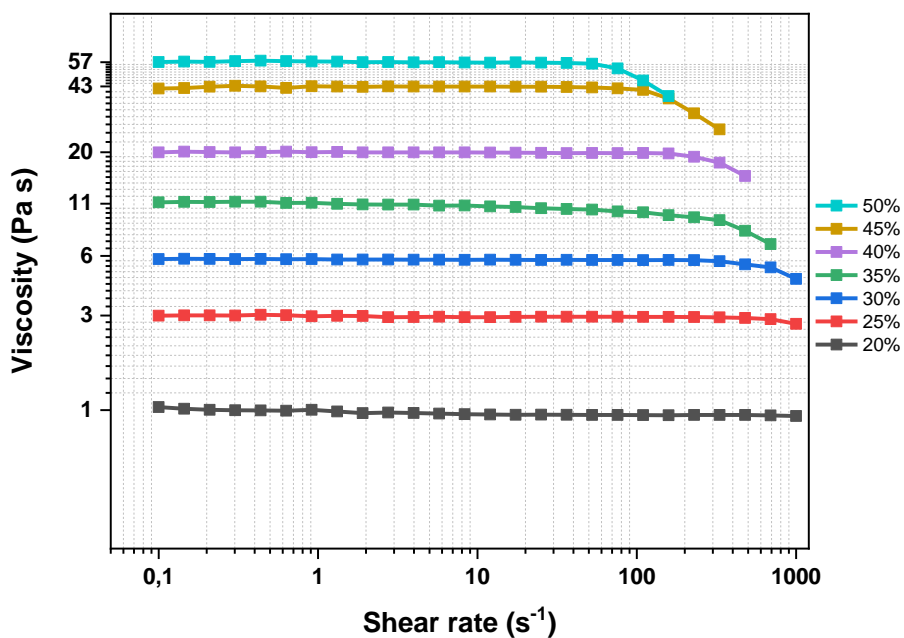
Συγχρόνως, η χρήση των IPDI και HDI επιδεινώνει τις αλληλεπιδράσεις των αλυσίδων HEUR μεταξύ τους, επιτρέποντας αυξημένη κινητικότητα των μορίων στο νερό και καθιστώντας αναγκαία την αύξηση της συγκέντρωσης του πολυμερούς για τον σχηματισμό συμπαγούς δικτύου. Επιπλέον, αυτά τα δισοκυάνια εμφανίζουν κοινή C_p αλλά το αποτελεσματικό υδρόφοβο μέγεθος τους προκαλεί διαφοροποιήσεις στο ιξώδες των υδατικών διαλυμάτων HEUR οι οποίες θα αναλυθούν παρακάτω στη ρεολογική συμπεριφορά.

3.2.2. Ρεολογική συμπεριφορά του HEUR

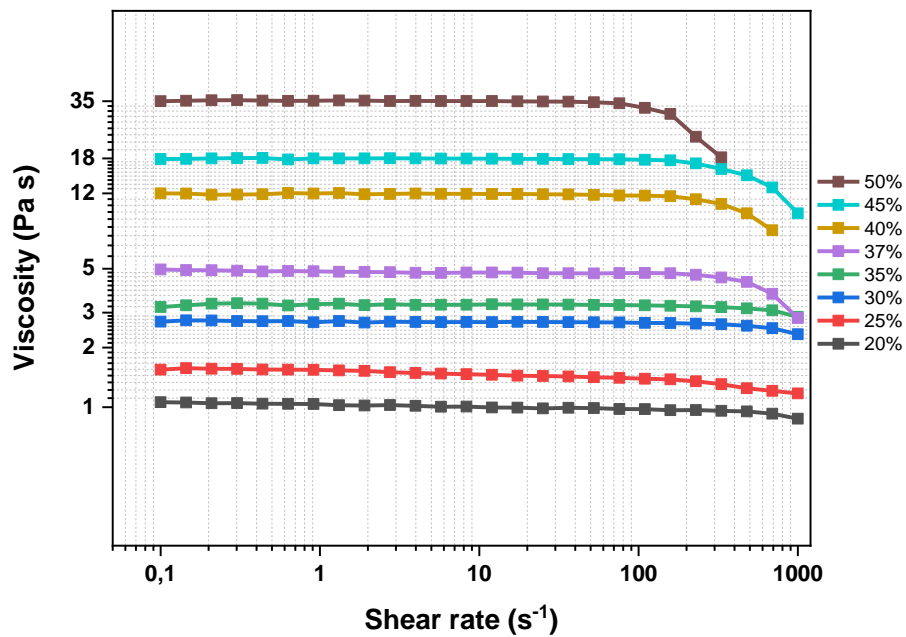
Στα Διαγράμματα 11-13 απεικονίζεται το ιξώδες συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης για διάφορες συγκεντρώσεις για τα HEUR που παράχθηκαν με PEG8000, HMDI/IPDI/HDI και οκτανόλη.



Διάγραμμα 11: Ιξώδες συναρτήσει ρυθμού διάτμησης για υδατικά διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων (% κατά βάρος) του HEUR με HMDI



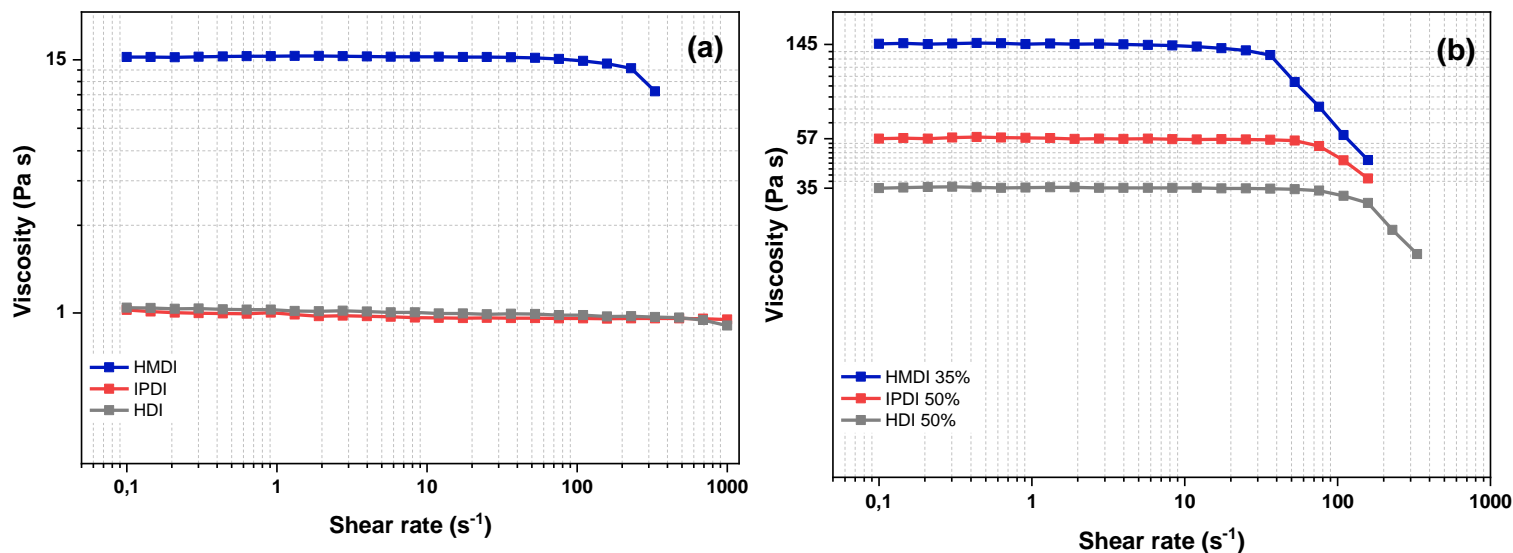
Διάγραμμα 12: Ιξώδες συναρτήσει ρυθμού διάτμησης για υδατικά διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων (% κατά βάρος) του HEUR με IPDI



Διάγραμμα 13: Ιξώδες συναρτήσει ρυθμού διάτμησης για υδατικά διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων (% κατά βάρος) του HEUR με HDI

Αρχικά, παρατηρείται όπως προηγουμένως ότι όλα τα δείγματα εμφανίζουν νευτωνικό πλατό και κατόπιν διατμητική λέπτυνση. Επιπλέον, ορίζεται η τιμή του νευτωνικού ιξώδους όμοια με προηγουμένως και οι τιμές αυτές χρησιμοποιήθηκαν για τον εμπειρικό υπολογισμό της C_p στα Διαγράμματα 8-10.

Στο Διάγραμμα 14 που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκριτικά οι καμπύλες του ιξώδους συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης για τα HEUR που παράχθηκαν με διαφορετική δομή ισοκυανίου.



Διάγραμμα 14: Ιξώδες συναρτήσει ρυθμού διάτμησης για υδατικά διαλύματα HEUR με HMDI, IPDI και HDI (a) συγκέντρωσης 20% κατά βάρος και (b) διαφορετικών συγκεντρώσεων

Στο Διάγραμμα 14 (a) φαίνεται ότι για συγκέντρωση HEUR 20% κατά βάρος, το HMDI παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερες τιμές στο ιξώδες συγκριτικά με τα IPDI και HDI, τα οποία εμφανίζουν σχεδόν τις ίδιες τιμές μεταξύ τους. Επιπλέον, στο Διάγραμμα 14 (b) παρουσιάζεται ότι το HMDI σε συγκέντρωση 35% κατά βάρος έχει ιδιαίτερα μεγάλη επίδραση στο ιξώδες (145 Pas), ενώ τα IPDI και HDI σε συγκεντρώσεις 50% κατά βάρος επιτυγχάνουν μόνο 57 και 35 Pas αντίστοιχα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η δομή του δισοκυανίου μεταβάλλεται από αλυσίδα με διπλό κυκλικό δακτύλιο σε μονό και κατόπιν σε γραμμική αλυσίδα, μειώνοντας έτσι τον όγκο του υδρόφοβου μέρους του HEUR και περιορίζοντας τις ενδομοριακές και διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων HEUR. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση του μεγέθους των σχηματιζόμενων μικυλλίων και συστάδων. Κατά συνέπεια, το δίκτυο που δημιουργείται στο νερό αποδυναμώνεται, προκαλώντας μείωση του ιξώδους. Επομένως, αποδεικνύεται ότι τα IPDI και HDI δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν με την οκτανόλη για την παραγωγή HEUR με προδιαγραφές ιξώδους της τάξης των 100

Ρας και άνω, αλλά είναι κατάλληλα για εφαρμογές που απαιτούν νευτωνική ρεολογική συμπεριφορά.

3.3. Ταυτόχρονη επίδραση δισοκυανίου και ένωσης τερματισμού στις ρεολογικές ιδιότητες των υδατικών διαλυμάτων του HEUR

3.3.1. Κρίσιμη συγκέντρωση διασύνδεσης

Αρχικά, στον Πίνακα 7 παρατίθενται τα μέσου αριθμού (M_n) και μέσου βάρους (M_w) μοριακά βάρη των παραγόμενων πολυμερών, καθώς και ο δείκτης πολυδιασποράς τους (Polydispersity Index, $PDI = M_w / M_n$)

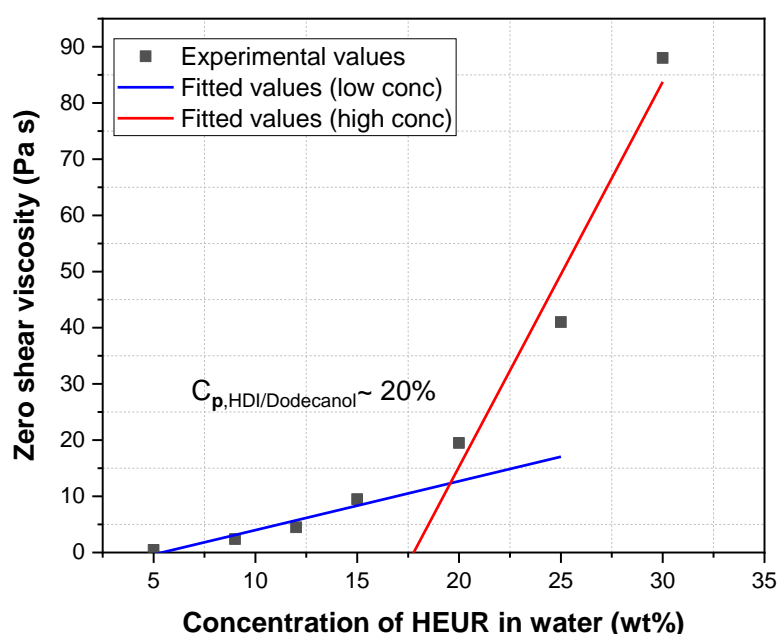
Πίνακας 7: Μοριακά βάρη και δείκτης πολυδιασποράς των παραγόμενων HEUR

Δισοκυάνιο/Αλκοόλη	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI
HMDI/Δωδεκανόλη	16982	27027	1,6
HMDI/Πεντανόλη	19387	30624	1,6
HDI/Δωδεκανόλη	20495	34076	1,7
HDI/Οκτανόλη	21358	36666	1,7

Ο Πίνακας 8 αναφέρει τις τιμές της C_p που υπολογίστηκαν για τα HEUR με HMDI/Δωδεκανόλη, HMDI/Πεντανόλη, HDI/Δωδεκανόλη και HDI/Οκτανόλη, ενώ το αντίστοιχο γράφημα για το HEUR με HDI/Δωδεκανόλη παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 15. Πρέπει να σημειωθεί ότι η εύρεση της C_p για τα HEUR με HMDI/Δωδεκανόλη και HMDI/Πεντανόλη πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια προηγούμενης διπλωματικής εργασίας στο Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών.

Πίνακας 8: Υπολογισμένες τιμές C_p για HEUR με διαφορετικό υδρόφοβο μέγεθος

Δισοκυάνιο/Αλκοόλη	C_p (συγκέντρωση % κατά βάρος)
HMDI/Δωδεκανόλη	13
HMDI/Πεντανόλη	28
HDI/Δωδεκανόλη	20
HDI/Οκτανόλη	37



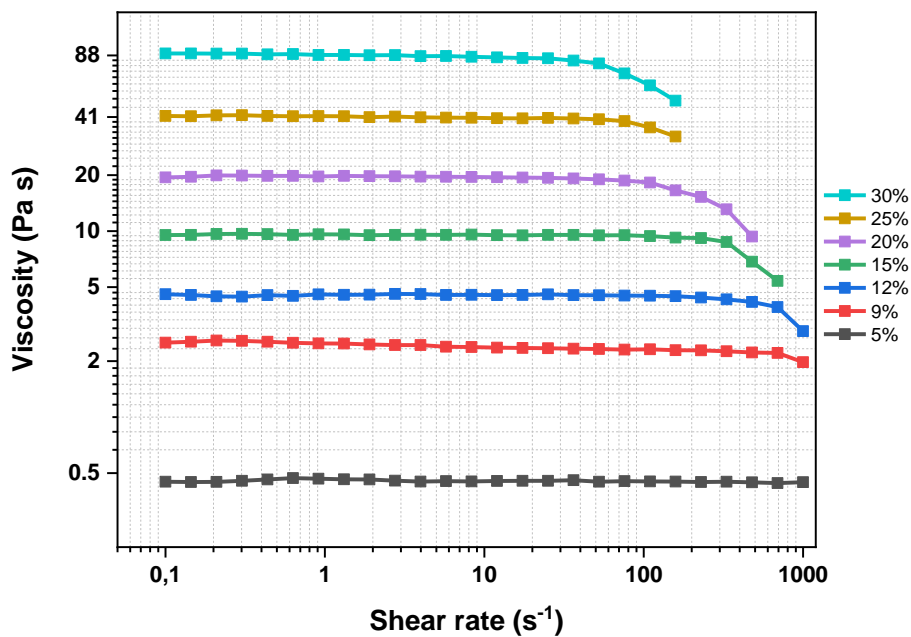
Διάγραμμα 15: HEUR με HDI και δωδεκανόλη: Νευτωνικό ιξώδες συναρτήσεως συγκέντρωσης HEUR στο νερό (% κατά βάρος)

Παρατηρείται ότι το HEUR με HMDI/Δωδεκανόλη έχει τη μικρότερη τιμή κρίσιμης συγκέντρωσης διασύνδεσης, μόλις 13% κατά βάρος, ενώ το HDI/Οκτανόλη έχει τη μεγαλύτερη τιμή, ίση με 37%. Ενδιάμεσες τιμές για τη C_p παρουσιάζουν τα HDI/Δωδεκανόλη και HMDI/Πεντανόλη με 20% και 28% κατά βάρος, αντίστοιχα. Αυτές οι διαφορές οφείλονται στην αλλαγή του αποτελεσματικού υδρόφοβου μεγέθους του HEUR, το οποίο είναι υπεύθυνο για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων. Η αλλαγή του δισοκυανίου από το γραμμικό μόριο του HDI στο πιο ογκώδες HMDI, το

οποίο περιλαμβάνει δύο κυκλικούς δακτυλίους, οδηγεί σε αύξηση του υδρόφοβου μεγέθους του παραγόμενου HEUR. Παρόμοια επίδραση έχει και η αλλαγή της αλκοόλης που χρησιμοποιείται ως ένωση τερματισμού, από πεντανόλη σε οκτανόλη και κατόπιν σε δωδεκανόλη. Επομένως, η χρήση των δύο μεγαλύτερων μορίων δισοκυανίου και αλκοόλης, οδηγεί στο μεγαλύτερο δυνατό αποτελεσματικό υδρόφοβο μέγεθος, ενώ αντίθετα, η χρήση των δύο μικρότερων μορίων σε κάθε περίπτωση οδηγεί στο μικρότερο δυνατό υδρόφοβο μέγεθος. Οι δύο ενδιάμεσες περιπτώσεις μπορούν να ερμηνευθούν μέσω του ισοδύναμου υδρόφοβου μεγέθους σε αριθμό μεθυλενίων, CH_2 (η επεξήγηση παρουσιάζεται παρακάτω στον Πίνακα 9). Η δομή HEUR με HMDI/Πεντανόλη αντιστοιχεί σε 11 ομάδες CH_2 δηλαδή εμφανίζει μικρότερο μέγεθος από τη δομή με HDI/Δωδεκανόλη που αντιστοιχεί σε 14 ομάδες CH_2 . Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η αύξηση του αποτελεσματικού υδρόφοβου μεγέθους των HEUR προκαλεί αύξηση του όγκου των μικυλλίων και ενίσχυση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αποδοτικότερη σύνδεση μεταξύ των πολυμερικών συστάδων και τον σχηματισμό πυκνού παροδικού δικτύου στο νερό σε μικρότερη συγκέντρωση, δηλαδή σε χαμηλότερες τιμές C_p , ερμηνεύοντας έτσι την παρατηρούμενη μείωση της C_p με αύξηση του υδρόφοβου μεγέθους.

3.3.2. Ρεολογική συμπεριφορά του HEUR

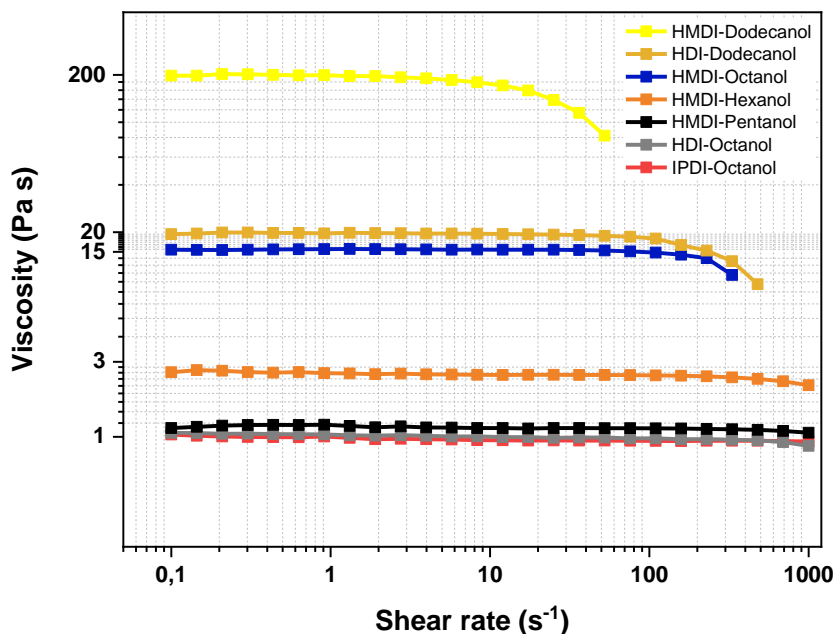
Στο Διάγραμμα 16 απεικονίζεται το ιξώδες συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης για διάφορες συγκεντρώσεις για το HEUR που παράχθηκε με PEG8000, HDI και δωδεκανόλη.



Διάγραμμα 16: Ιξώδες συναρτήσει ρυθμού διάτμησης για υδατικά διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων (% κατά βάρος) του HEUR με HDI και δωδεκανόλη

Παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί σε μετατροπή της νευτωνικής συμπεριφοράς σε ψευδοπλαστική. Επιπλέον, οι τιμές του νευτωνικού ιξώδους ορίστηκαν όμοια με προηγουμένως για τον υπολογισμό της κρίσιμης συγκέντρωσης διασύνδεσης.

Στο Διάγραμμα 17 απεικονίζεται η εξάρτηση της ιξώδους από το ρυθμό διάτμησης για υδατικά διαλύματα συγκέντρωσης 20% κατά βάρος των HEUR που παράχθηκαν με PEG8000 και διάφορους συνδυασμούς δισοκυανίου και αλκοόλης, οδηγώντας σε διαφορετικά αποτελεσματικά υδρόφοβα μεγέθη.



Διάγραμμα 17: Ιξώδες συναρτήσει ρυθμού διάτμησης υδατικών διαλυμάτων HEUR συγκέντρωσης 20% κατά βάρος για δομές HEUR με διαφορετικό αποτελεσματικό υδρόφοβο μέγεθος

Αρχικά, παρατηρείται ότι το υδατικό διάλυμα του HEUR που αποτελείται από HMDI-Δωδεκανόλη, δηλαδή έχει το μεγαλύτερο υδρόφοβο τμήμα, εμφανίζει το υψηλότερο ιξώδες με τιμή 200 Pas και ξεκινάει το shear thinning του από πολύ χαμηλές τιμές του ρυθμού διάτμησης, περίπου 4 s^{-1} . Στη συνέχεια, ακολουθεί το HDI-Δωδεκανόλη με νευτώνικό ιξώδες 20 Pas, που είναι σημαντικά μικρότερο από τον προηγούμενο συνδυασμό και το HMDI-Οκτανόλη με ιξώδες 15 Pas. Στο κάτω μέρος του διαγράμματος βρίσκονται τα HEUR με HMDI-Εξανόλη/Πεντανόλη και HDI/IPDI με Οκτανόλη με πολύ μικρές τιμές ιξώδους, κάτω από 3 Pas σε όλες τις περιπτώσεις. Συνεπώς, προκύπτει ότι η αλλαγή της ένωσης τερματισμού από πεντανόλη σε οκτανόλη και από οκτανόλη σε δωδεκανόλη προκαλεί αύξηση του ιξώδους μεγαλύτερη της μίας τάξης μεγέθους για κάθε μεταβολή ξεχωριστά, διατηρώντας σταθερή τη δομή του δισοκυανίου. Παρόμοιο μέγεθος μεταβολής παρατηρείται και για την αλλαγή του δισοκυανίου από IPDI/HDI σε HMDI, για σταθερή αλκοόλη τερματισμού. Είναι, λοιπόν, εμφανές ότι κάθε αλλαγή στο αποτελεσματικό υδρόφοβο μέγεθος, είτε αφορά το μέγεθος και τη δομή του δισοκυανίου είτε της ένωσης τερματισμού, επιδρά

καθοριστικά στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυμερικών συστάδων και, συνεπώς, στο ιξώδες του παραγόμενου HEUR. Αυτό επιτρέπει τη δημιουργία HEUR σύμφωνα με ποικίλες ρεολογικές απαιτήσεις, μέσω διαφόρων συνδυασμών στη χημική τους δομή.

Στον Πίνακα 9 που ακολουθεί παρουσιάζεται το αντίστοιχο αποτελεσματικό υδρόφοβο μέγεθος σε ισοδύναμο αριθμό μεθυλενίων, CH₂, των παραπάνω HEUR, σύμφωνα με τιμές που αναγράφονται στη βιβλιογραφία, δηλαδή το HMDI αντιστοιχεί σε 6 ομάδες CH₂, το IPDI σε 3-4 (στην παρούσα ανάλυση θεωρείται η τιμή 3 ως καταλληλότερη) και το HDI σε 2 ομάδες CH₂⁵⁰.

Πίνακας 9: Ισοδύναμο υδρόφοβο μέγεθος για διάφορες δομές HEUR

Διυσοκυάνιο	Αλκοόλη	Ισοδύναμο υδρόφοβο μέγεθος σε αριθμό μεθυλενίων (CH ₂)
HMDI	Δωδεκανόλη	18
HDI	Δωδεκανόλη	14
HMDI	Οκτανόλη	14
HMDI	Εξανόλη	12
HMDI	Πεντανόλη	11
HDI	Οκτανόλη	10
IPDI	Οκτανόλη	11

Τα στοιχεία του παραπάνω πίνακα σε συνδυασμό με το Διάγραμμα 17 μπορούν να ομαδοποιηθούν σε τρεις κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει το πολυμερές με HMDI-Δωδεκανόλη που έχει το μεγαλύτερο υδρόφοβο μέγεθος. Το αντίστοιχο υδατικό διάλυμα εμφανίζει ιδιαίτερα υψηλή τιμή ιξώδους και σημαντικά ψευδοπλαστική συμπεριφορά. Στη συνέχεια ακολουθούν τα υδατικά διαλύματα HEUR με HDI-Δωδεκανόλη και το HMDI-Οκτανόλη με ίδιο ισοδύναμο υδρόφοβο μέγεθος και παρόμοια ρεολογική συμπεριφορά μεταξύ τους, η οποία μπορεί να χαρακτηριστεί ως ισορροπημένη (balanced behavior), αφού παρουσιάζει ένα ευρύ νευτωνικό πλατό ακολουθούμενο από διατμητική λέπτυνση. Η τρίτη κατηγορία περιλαμβάνει τα τέσσερα τελευταία πολυμερή με το μικρότερο μέγεθος, τα οποία αφενός δεν

επιτυγχάνουν σημαντική αύξηση στο ιξώδες, και αφετέρου, εμφανίζουν σχεδόν αποκλειστικά νευτωνική συμπεριφορά.

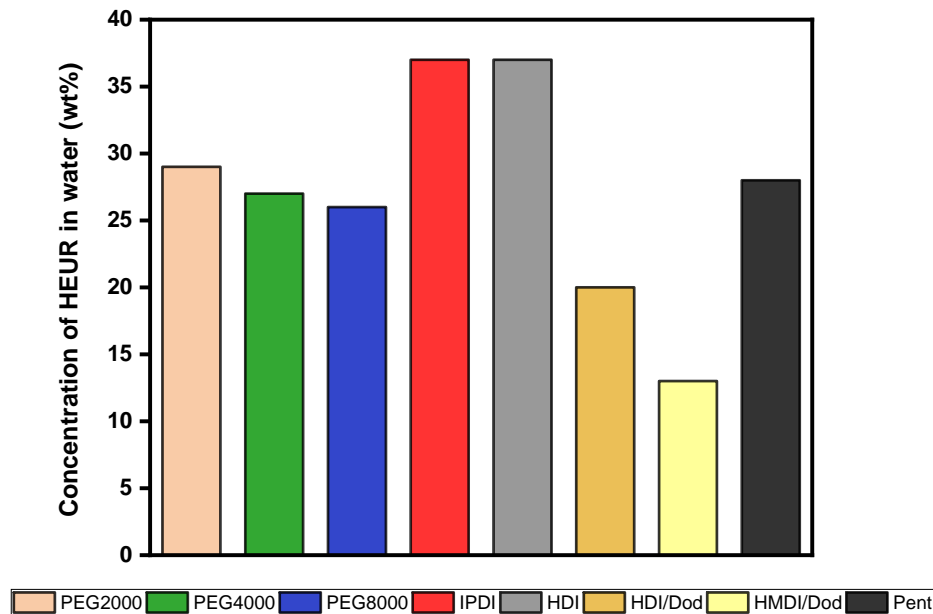
3.4.Συνολική σύγκριση όλων των δομικών χαρακτηριστικών του πολυμερούς HEUR στη συμπεριφορά των υδατικών διαλυμάτων

3.4.1. Κρίσιμη συγκέντρωση διασύνδεσης

Στον Πίνακα 10 παρατίθενται οι κρίσιμες συγκεντρώσεις διασύνδεσης για όλες τις δομές HEUR που παράχθηκαν, ενώ στο Διάγραμμα 18 παρουσιάζονται γραφικά.

Πίνακας 10: Συνολικά αποτελέσματα C_p για όλες τις συνθέσεις HEUR

PEG	Διισοκυάνιο	Αλκοόλη	C_p (συγκέντρωση % κατά βάρος)
2000	HMDI	Οκτανόλη	29
4000	HMDI	Οκτανόλη	27
8000	HMDI	Οκτανόλη	26
8000	IPDI	Οκτανόλη	37
8000	HDI	Οκτανόλη	37
8000	HDI	Δωδεκανόλη	20
8000	HMDI	Δωδεκανόλη	13
8000	HMDI	Πεντανόλη	28



Διάγραμμα 18: Κρίσιμη συγκέντρωση διασύνδεσης για όλες τις δομές HEUR που παράχθηκαν

Η αύξηση της κρίσιμης συγκέντρωσης διασύνδεσης στα υδατικά διαλύματα HEUR συμβολίζει την αποδυνάμωση του δικτύου, καθώς απαιτείται μεγαλύτερη συγκέντρωση του πολυμερούς για να σχηματιστούν αρκετές συστάδες μικυλλίων και να συνδεθούν μεταξύ τους.

Το μέγεθος της PEG δεν επηρεάζει ιδιαίτερα τη C_p , όπως φαίνεται στο σχήμα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στο εύρος των μοριακών βαρών της PEG που μελετήθηκαν, οι συστάδες μικυλλίων του πολυμερούς που σχηματίζονται στο νερό έχουν περίπου το ίδιο μέγεθος. Ωστόσο, για χαμηλότερου μοριακού βάρους PEG τα μικύλλια αποτελούνται από περισσότερες μικρές αλυσίδες, ενώ για μεγαλύτερες PEG, αποτελούνται από λιγότερες και πιο μακριές αλυσίδες. Με τον τρόπο αυτό, το συνολικό μέγεθος των μικυλλίων και κατ' επέκταση των συστάδων τους παραμένει παρόμοιο, παρά τις διαφορές στη σύνθεσή τους.

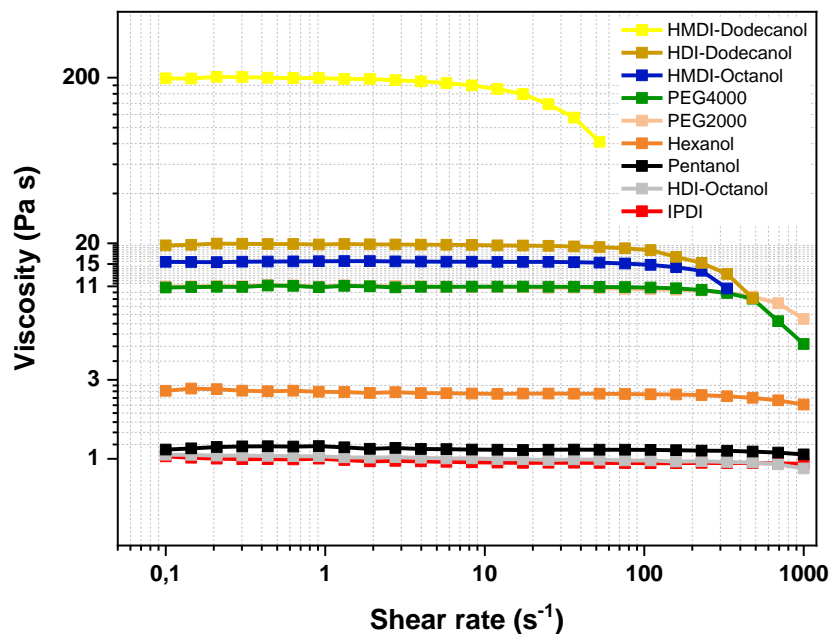
Ακόμα, τα πολυμερή που περιέχουν IPDI και HDI εμφανίζουν τη μεγαλύτερη C_p και, ως εκ τούτου, σχηματίζουν το πιο αδύναμο δίκτυο στο νερό. Αυτό συμβαίνει επειδή η

χρήση αυτών των δισοκυανίων μειώνει το υδρόφοβο αποτελεσματικό μέγεθος του πολυμερούς, επιδεινώνοντας τόσο τις ενδομοριακές όσο και τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις των αλυσίδων HEUR μεταξύ τους. Αυτό επιτρέπει την αυξημένη κινητικότητα των μορίων στο νερό, με αποτέλεσμα να απαιτείται μεγαλύτερη συγκέντρωση πολυμερούς για τον σχηματισμό ενός πυκνού δικτύου, δηλαδή υψηλότερη τιμή της C_p .

Τέλος, η παραγωγή πολυμερούς με χρήση δωδεκανόλης αντί της οκτανόλης ή της πεντανόλης, ως ένωσης τερματισμού, οδηγεί στον σχηματισμό του ισχυρότερου δικτύου. Αυτό συμβαίνει επειδή η δωδεκανόλη αυξάνει σημαντικά το υδρόφοβο μέγεθος του HEUR, ενισχύοντας έτσι την σύνδεση των μικυλλίων και των συστάδων μεταξύ τους, μέσω διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Ως αποτέλεσμα, το πολυμερές με δωδεκανόλη εμφανίζει τη χαμηλότερη C_p στη σύνθεση με το ογκώδες HMDI και τη δεύτερη χαμηλότερη με το γραμμικό μόριο HDI, το οποίο με την οκτανόλη σχηματίζει το πιο ασθενές δίκτυο στο νερό από όσα μελετήθηκαν. Επιπρόσθετα, η χρήση πεντανόλης αντί οκτανόλης προκαλεί αποδυνάμωση του σχηματιζόμενου δικτύου και αύξηση της κρίσιμης συγκέντρωσης διασύνδεσης.

3.4.2. Ρεολογική συμπεριφορά του HEUR

Στο Διάγραμμα 19 απεικονίζεται το ιξώδες συναρτήσεως του ρυθμού διάτμησης για υδατικά διαλύματα HEUR με συγκέντρωση 20% κατά βάρος, για όλες τις δομές πολυμερών που μελετήθηκαν. Ακόμα, στον Πίνακα 11 παρουσιάζεται η τιμή του ρυθμού διάτμησης στην οποία ορίστηκε ότι ξεκινάει η διατμητική λέπτυνση, δηλαδή το σημείο όπου το ιξώδες ξεκινά να μειώνεται με αύξηση του ρυθμού διάτμησης.



Διάγραμμα 19: Ιξώδες συναρτήσει ρυθμού διάτμησης υδατικών διαλυμάτων HEUR συγκέντρωσης 20% κατά βάρος για όλες τις συνθέσεις HEUR που μελετήθηκαν

Πίνακας 11: Ρυθμός διάτμησης στον οποίο ξεκινάει η διατμητική λέπτυνση για κάθε δομή πολυμερούς HEUR

Υδατικά διαλύματα HEUR	Έναρξη διατμητικής λέπτυνσης (shear thinning) (s^{-1})
HMDI-Dodecanol	4
HDI-Dodecanol	80
HMDI-Octanol	110
PEG4000	160
PEG2000	230
Hexanol	330
Pentanol	>1000
HDI-Octanol	>1000
IPDI	>1000

Παρατηρείται ότι οι συνθέσεις με μεγαλύτερο νευτώνικό ιξώδες εμφανίζουν διατμητική λέπτυνση σε μικρότερους ρυθμούς διάτμησης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ένα υδατικό διάλυμα HEUR με περισσότερες διασταυρώσεις και αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων, ανεξάρτητα από το εάν προέρχονται από την υδρόφιλη/υδρόφοβη συνεισφορά, είναι πιο ευαίσθητο στις δυνάμεις διάτμησης, μετατοπίζοντας την έναρξη της διατμητικής λέπτυνσης σε μικρότερους ρυθμούς διάτμησης.

Αρχικά, το υδατικό διάλυμα HEUR με HMDI και δωδεκανόλη επιδεικνύει την πιο έντονη ψευδοπλαστική συμπεριφορά, μετατοπίζοντας μάλιστα την καμπύλη σε μικρές τιμές του ρυθμού διάτμησης, περίπου 4 s^{-1} . Ωστόσο, η σύνθεση HEUR από HDI και δωδεκανόλη εμφανίζει μεγάλη μεταβολή στο ιξώδες και πλησιάζει τη συμπεριφορά του HMDI με οκτανόλη, υποδηλώνοντας ότι και οι δύο δομικές παράμετροι επηρεάζουν σημαντικά τις μοριακές αλληλεπιδράσεις και, κατά συνέπεια, τη ρεολογική συμπεριφορά του διαλύματος.

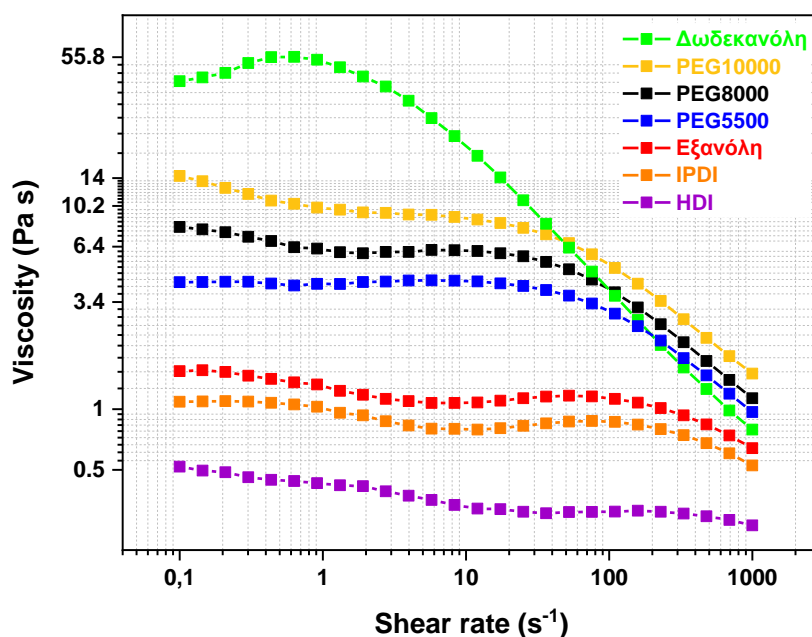
Ακόμα, παρατηρείται ότι τα διαλύματα HEUR που παράχθηκαν με PEG2000, PEG4000 και PEG8000 εμφανίζουν παρόμοια ρεολογική συμπεριφορά. Αυτό έρχεται σε πλήρη συνάφεια με τις αντίστοιχες τιμές της C_p που υπολογίστηκαν, αποδεικνύοντας την ομοιότητα των σχηματιζόμενων δικτύων, παρά τις διαφορές στο μήκος των πολυμερικών αλυσίδων.

Τέλος, τα διαλύματα πολυμερών που περιέχουν HMDI με εξανόλη/πεντανόλη και IPDI/HDI με οκτανόλη παρουσιάζουν σχεδόν αποκλειστικά νευτώνική συμπεριφορά και έχουν τη μικρότερη επίδραση στο ιξώδες, επιτυγχάνοντας τιμές κάτω από 3 Pas. Αυτό οφείλεται στο ασθενές υδρόφοβο τμήμα τους, που παρέχει ελάχιστες πολυμερικές δομές, όπως μικύλλια και συστάδες, ικανές να παρέχουν ρεολογική αλληλεπίδραση στο διάλυμα, καθιστώντας τα συγκεκριμένα διαλύματα πολυμερών κατάλληλα για εφαρμογές που απαιτούν χαμηλό ιξώδες και νευτώνική συμπεριφορά.

3.5.Επίδραση του μεγέθους της PEG στη ρεολογική συμπεριφορά και τη σταθερότητα του μίγματος λάτεξ-HEUR

3.5.1. Ρεολογική συμπεριφορά του HEUR

Στο Διάγραμμα 20 απεικονίζεται η εξάρτηση της ιξώδους από το ρυθμό διάτμησης για τα διαλύματα λάτεξ-HEUR που παράχθηκαν στην Arkema με διάφορες δομές HEUR.



Διάγραμμα 20: Ιξώδες συναρτήσει ρυθμού διάτμησης για διάφορες δομές HEUR σε μίγματα λάτεξ-HEUR

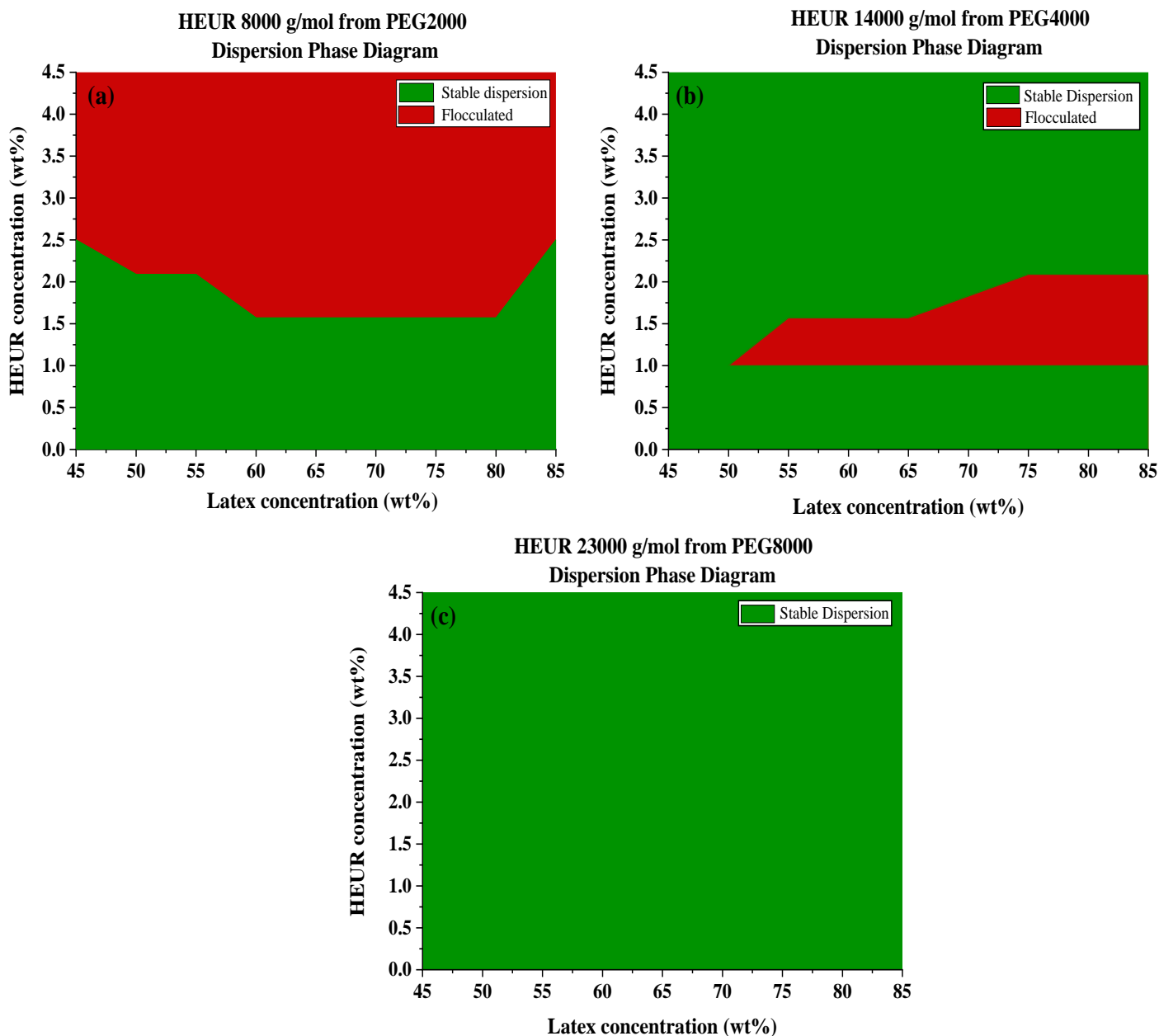
Οι συνθέσεις από PEG2000/PEG4000 με HMDI και οκτανόλη απουσιάζουν από το Διάγραμμα 20, καθώς στις συγκεκριμένες συγκεντρώσεις προκαλείται διαχωρισμός του μίγματος σε δύο φάσεις. Για αυτόν τον λόγο, μελετώνται στην επόμενη ενότητα τα διαγράμματα φάσεως διασποράς των HEUR με μοριακά βάρη 8000, 14000 και 23000 g/mol, που παράχθηκαν με χρήση PEG2000, PEG4000 και PEG8000 αντίστοιχα, ώστε να διερευνηθεί για κάθε μέγεθος πολυμερούς το εύρος των συγκεντρώσεων λάτεξ και HEUR, στο οποίο δεν παρατηρείται διαχωρισμός φάσεων.

Επιπλέον, στο Διάγραμμα 20 παρατηρείται ότι ο τύπος της ρεολογικής συμπεριφοράς (έντονα ψευδοπλαστική, ισορροπημένη και νευτωνική) των υδατικών διαλυμάτων

HEUR διατηρείται και στα μίγματα με λάτεξ. Αυτό το γεγονός υποδεικνύει την ισχύ της υδρόφοβης αλληλεπίδρασης μεταξύ των αλυσίδων HEUR και των σωματιδίων του λάτεξ. Ειδικότερα, η αύξηση του υδρόφοβου τμήματος του πολυμερούς, είτε μέσω του δυσκοκυανίου είτε μέσω της αλκοόλης, ενισχύει τις υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις με τα σωματίδια του λάτεξ και οδηγεί σε υψηλότερο ιξώδες διαλύματος. Επιπλέον, οι δομές HEUR με ίδιο υδρόφοβο μέγεθος, αλλά μεταβαλλόμενο υδρόφιλο τμήμα, δηλαδή διαφορετικό μήκος PEG, επιδεικνύουν παρόμοια ρεολογική συμπεριφορά μεταξύ τους, με αυξημένο ιξώδες για το πολυμερές μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Αυτό μπορεί να ερμηνευθεί μέσω του μήκους του πολυμερούς, καθώς οι μακρύτερες αλυσίδες επιτυγχάνουν αποτελεσματικότερη διασύνδεση με τα σωματίδια του λάτεξ, με αποτέλεσμα ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις και αυξημένο ιξώδες.

3.5.2. Διαγράμματα φάσεως διασποράς

Το Διάγραμμα 21 απεικονίζει τα διαγράμματα φάσεως διασποράς των μιγμάτων λάτεξ-HEUR-νερού για τα HEUR που παράχθηκαν από PEG2000/PEG4000/PEG8000, HMDI και οκτανόλη. Οι περιοχές των διαγραμμάτων που απεικονίζονται με πράσινο χρώμα αντιστοιχούν στις συγκεντρώσεις που το μίγμα βρίσκεται σε σταθερή κατάσταση και αποτελείται από μία μόνο φάση, ενώ η κόκκινη απεικόνιση συμβολίζει τις συγκεντρώσεις στις οποίες παρατηρείται κροκίδωση και ο διαχωρισμός του μίγματος σε δύο φάσεις.



Διάγραμμα 21: Διαγράμματα φάσεως διασποράς για HEUR με (a) PEG2000, (b) PEG4000 και (c) PEG8000

Είναι εμφανές ότι η αύξηση του μοριακού βάρους του πολυμερούς, μέσω του μήκους της PEG οδηγεί σε διεύρυνση της «πράσινης» περιοχής, δηλαδή του εύρους των συγκεντρώσεων λάτεξ, HEUR και νερού όπου το μίγμα αποτελείται από μία μόνο φάση και συνεπώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία βαφής με τις ανάλογες ρεολογικές ιδιότητες. Ειδικότερα, παρατηρείται ότι για το HEUR με μοριακό βάρος

8000g/mol, που παράχθηκε από PEG2000, το μεγαλύτερο μέρος του γραφήματος είναι κόκκινο, δηλαδή στα περισσότερα δείγματα εμφανίστηκε διαχωρισμός φάσεων. Το φαινόμενο αυτό παρουσιάζεται στις υψηλές συγκεντρώσεις HEUR, με τιμές αποκλειστικά μεγαλύτερες από 1,5% κατά βάρος, ενώ σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις το σύστημα είναι ευσταθές. Αυτό αποτελεί μια ισχυρή ένδειξη ότι στο εύρος των συγκεντρώσεων που βρίσκεται στην ασταθή περιοχή πραγματοποιείται κροκίδωση λόγω ώσμωσης, δηλαδή οι επιφάνειες των σωματιδίων λάτεξ είναι κορεσμένες από πολυμερές, με αποτέλεσμα οι ελεύθερες αλυσίδες να μην μπορούν να προσροφηθούν και να αποκλείονται από τον χώρο μεταξύ των σωματιδίων, δημιουργώντας διαφορά στην ωσμωτική πίεση ⁶¹. Η διαφορά αυτή οδηγεί στην προσκόλληση των σωματιδίων. Συνεπώς, το συγκεκριμένο πολυμερές είναι κατάλληλο για παραγωγή τέτοιων διαλυμάτων μόνο σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις HEUR (γενικά χαμηλότερες του 1,5% κατά βάρος).

Το HEUR με μοριακό βάρος 14000 g/mol, παραγμένο από PEG4000, παρουσιάζει μία σημαντικά μικρότερη «κόκκινη» περιοχή, συγκριτικά με το HEUR8000. Αυτή η περιοχή παρατηρείται για τιμές συγκέντρωσης πολυμερούς 1-2% και ευνοείται από υψηλότερες συγκεντρώσεις λάτεξ, ενώ περιβάλλεται από την ευσταθή κατάσταση, τόσο για μικρότερες όσο και μεγαλύτερες συγκεντρώσεις HEUR. Το γεγονός αυτό, δηλαδή ότι σε αυτό το εύρος συγκεντρώσεων η ασταθής περιοχή διευρύνεται με ταυτόχρονη αύξηση της συγκέντρωσης τόσο του λάτεξ όσο και του πολυμερούς, υποδηλώνει την ύπαρξη μίας βέλτιστης ποσότητας πολυμερούς ανά σωματίδιο για αποτελεσματική κροκίδωση, όπως διαπιστώθηκε και από τους Pelssers et al ⁵⁷, σύμφωνα με τους οποίους το φαινόμενο αυτό είναι χαρακτηριστικό της γεφυρωτικής διασύνδεσης μεταξύ των αλυσίδων του πολυμερούς και των σωματιδίων του λάτεξ.

Επιπλέον, τα δείγματα που ανήκουν σε αυτήν την περιοχή εμφανίζουν συναίρεση μετά από 72 ώρες, ενισχύοντας την παραπάνω υπόθεση με βάση τη βιβλιογραφία ^{51,54,59,60}. Ωστόσο, παρά την ασταθή περιοχή, προκύπτει ότι τα μεγαλύτερου μεγέθους HEUR που παράγονται από PEG4000 είναι πιο κατάλληλα για την σύνθεση τέτοιων διαλυμάτων σε σχέση με αυτά από PEG2000 και δεν εμφανίζουν διαχωρισμό φάσης στην κλασική αναλογία συγκεντρώσεων που χρησιμοποιείται στις βαφές, όπως παρουσιάζεται στην Ενότητα 3.6.1.

Τέλος, στα διαλύματα που παράχθηκαν από HEUR μοριακού βάρους 23000g/mol, με χρήση PEG8000, δεν παρατηρείται διαχωρισμός φάσεων για κανένα ζεύγος συγκεντρώσεων λάτεξ-HEUR στο εύρος που μελετήθηκε. Το γεγονός ότι η αύξηση του μοριακού βάρους του πολυμερούς HEUR ενισχύει το εύρος συγκεντρώσεων στο οποίο επιτυγχάνεται σταθερότητα του συστήματος συνάδει με την βιβλιογραφία ⁵⁴ και οφείλεται σε δύο κύριους παράγοντες. Πρώτον, τα πολυμερή που παράγονται από PEG υψηλότερου μοριακού βάρους έχουν μακρύτερες πολυμερικές αλυσίδες, οι οποίες παρέχουν μεγαλύτερη στερεοχημική παρεμπόδιση, δημιουργώντας ισχυρότερη απωθητική δύναμη μεταξύ των σωματιδίων λάτεξ στα οποία προσροφούνται. Με αυτόν τον τρόπο, δυσχεραίνεται η προσέγγιση των σωματιδίων και ο σχηματισμός συσσωμάτων. Δεύτερον, η αύξηση του μοριακού βάρους της PEG ενισχύει τον υδρόφιλο χαρακτήρα του μορίου, με αποτέλεσμα την βελτιωμένη κατανομή των μορίων του HEUR μεταξύ της υδατικής φάσης του διαλύματος και της επιφάνειας των σωματιδίων του λάτεξ στα οποία είναι προσκολλημένα. Αυτό συμβάλλει στην πιο ομοιόμορφη κατανομή των αλυσίδων HEUR και εμποδίζει τον διαχωρισμό των φάσεων.

3.6. Σύγκριση της επίδρασης των τροποποιητών ρεολογίας HEUR στη συμπεριφορά των υδατικών διαλυμάτων, των μιγμάτων λάτεξ-HEUR και της βαφής

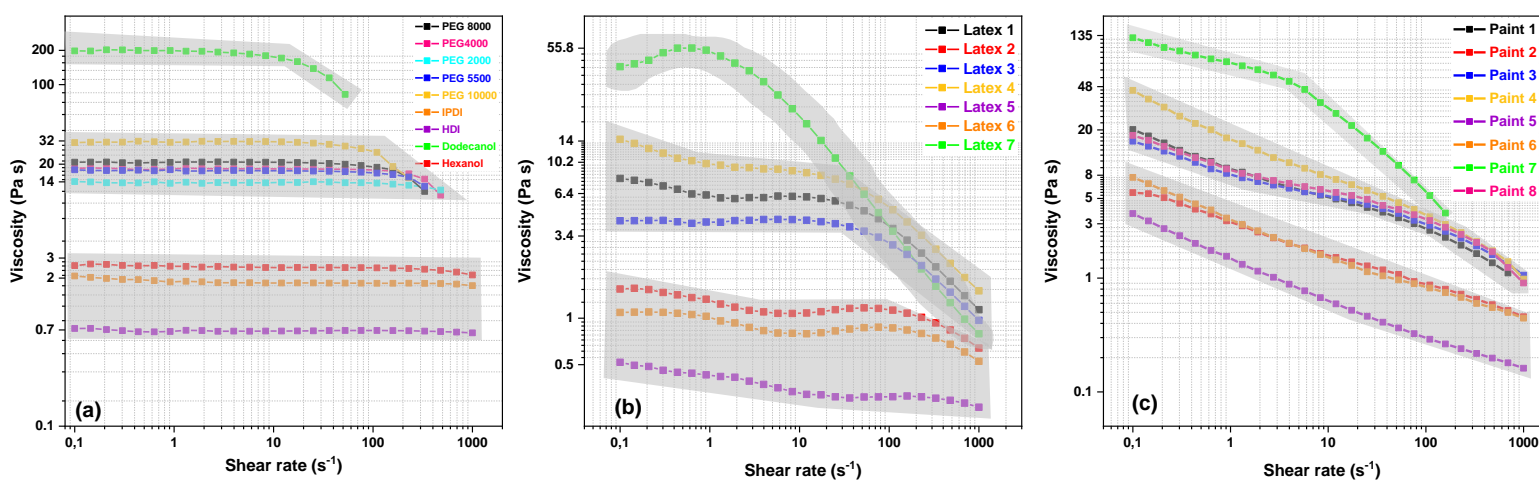
3.6.1. Ρεολογική συμπεριφορά

Αρχικά, παρατίθενται στον Πίνακα 12 τα μοριακά βάρη των πολυμερών, των οποίων η ρεολογική συμπεριφορά μελετάται παρακάτω.

Πίνακας 12: Μοριακά βάρη και δείκτης πολυδιασποράς διαφόρων δομών HEUR

PEG	Διυσοκύνιο	Αλκοόλη	Mn (g/mol)	PDI
2000	HMDI	Οκτανόλη	7581	1,8
4000	HMDI	Οκτανόλη	14078	1,7
5500	HMDI	Οκτανόλη	17788	1,7
8000	HMDI	Οκτανόλη	23233	1,7
10000	HMDI	Οκτανόλη	32744	1,8
8000	IPDI	Οκτανόλη	19130	1,6
8000	HDI	Οκτανόλη	21358	1,7
8000	HMDI	Δωδεκανόλη	16982	1,6
8000	HMDI	Εξανόλη	21291	1,7

Στο Διάγραμμα 22 απεικονίζεται το ιξώδες συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης για τα υδατικά διαλύματα, τα διαλύματα λάτεξ-HEUR και τις τελικές βαφές για όλα τα HEUR που παράχθηκαν, εκτός από αυτό με PEG8000, HDI και δωδεκανόλη. Όλα τα HEUR και τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για αυτά τα διαγράμματα παράχθηκαν στην Arkema και κατόπιν απεστάλησαν στο ΕΜΠ προκειμένου να αναλυθούν.

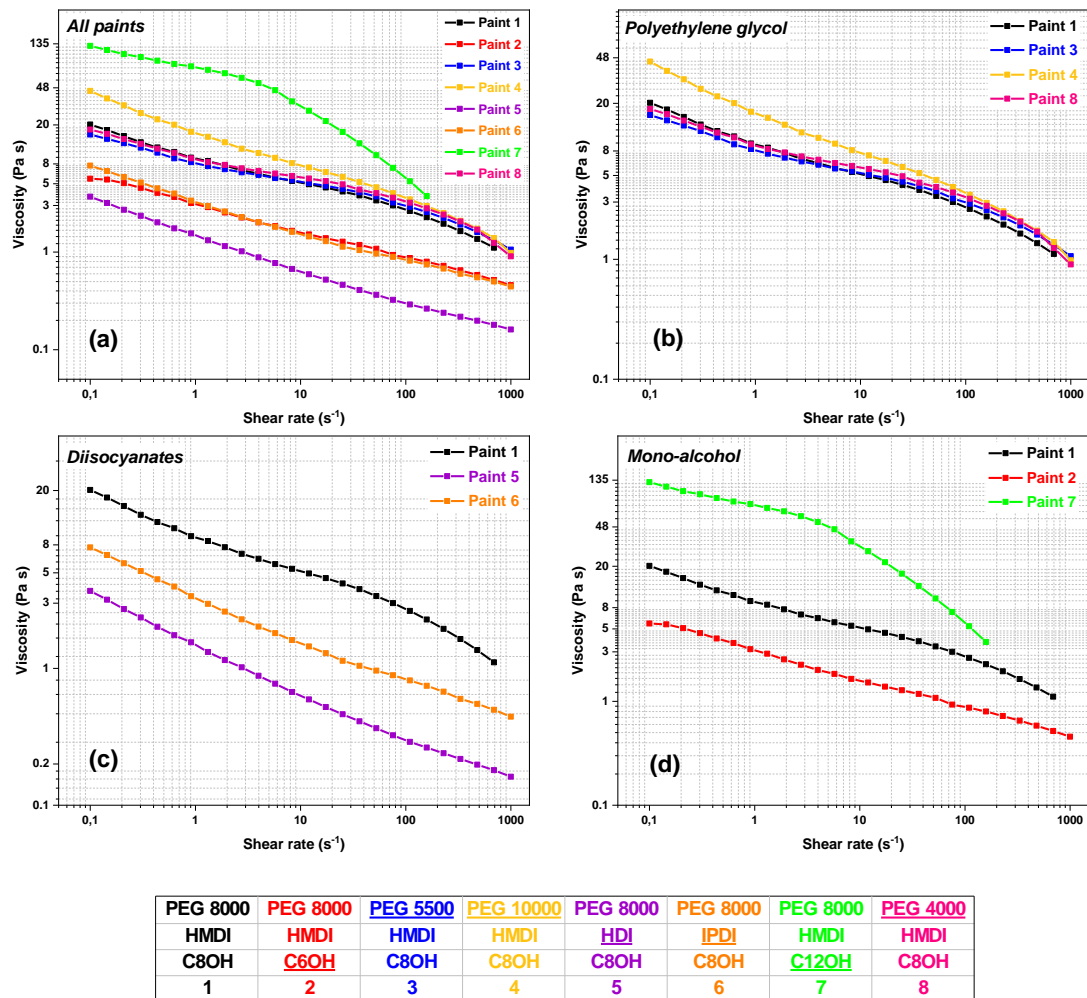


Διάγραμμα 22: Ιξώδες συναρτήσει ρυθμού διάτμησης για διάφορες δομές HEUR σε (a) υδατικά διαλύματα συγκέντρωσης 20% κατά βάρος, (b) μίγματα λάτεξ-HEUR και (c) υδατοδιαλυτές βαφές

Οι συνθέσεις PEG2000/PEG4000 με HMDI και οκτανόλη απουσιάζουν από το γράφημα των διαλυμάτων λάτεξ-HEUR, καθώς στις συγκεκριμένες συγκεντρώσεις προκαλείται διαχωρισμός του μίγματος σε δύο φάσεις, όπως φαίνεται στην Ενότητα 3.5.2, και επομένως δεν έχει νόημα η μέτρηση του ιξώδους του. Επίσης, η σύνθεση PEG2000, HMDI και οκτανόλη δεν περιλαμβάνεται στο γράφημα των βαφών για τον ίδιο λόγο. Γενικά, όπως αποδείχθηκε στην Ενότητα 3.5, η PEG2000 δεν ενδείκνυται για την παραγωγή υδατοδιαλυτών βαφών με λάτεξ, καθώς προκαλεί κροκίδωση και διαχωρισμό του μίγματος σε δύο φάσεις σε ένα ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων, που περικλείει και την αναλογία που χρησιμοποιείται στα προϊόντα βαφής⁶⁴.

Αρχικά, παρατηρείται ότι ο τύπος της ρεολογικής συμπεριφοράς των διαλυμάτων λάτεξ-HEUR και των βαφών (νευτωνική, ισορροπημένη και ψευδοπλαστική συμπεριφορά) ακολουθεί την ίδια τάση με τα υδατικά διαλύματα και τα διαλύματα λάτεξ. Σε αυτό το σημείο πρέπει να επισημανθεί ότι όλες οι βαφές παρουσιάζουν ψευδοπλαστική συμπεριφορά, δηλαδή μείωση του ιξώδους με αύξηση του ρυθμού διάτμησης. Ωστόσο, ο τύπος νευτωνικής συμπεριφοράς, όσον αφορά τις βαφές, υποδηλώνει την μικρή μεταβολή της απόλυτης τιμής του ιξώδους μεταξύ των μικρών και μεγάλων ρυθμών διάτμησης μικρούς και μεγάλους ρυθμούς διάτμησης ($0,1-1000 \text{ s}^{-1}$). Ομοίως, ο τύπος της ισορροπημένης συμπεριφοράς υποδεικνύει μέτρια μεταβολή της τιμής του ιξώδους, ενώ της ψευδοπλαστικής συμπεριφοράς τη σημαντική μείωση του ιξώδους στο ίδιο εύρος του ρυθμού διάτμησης.

Στο Διάγραμμα 23 αναλύεται επιμέρους το γράφημα των βαφών.



Διάγραμμα 23: Ιξώδες συναρτήσει ρυθμού διάτμησης για βαφές με HEUR (a) όλες οι δομές, (b) διαφορετικό μοριακό βάρος πολυαιθυλενογλυκόλης, (c) διαφορετική δομή δισοκυανίου και (d) διαφορετική αλκοόλη τερματισμού

Τα HEUR με μοριακά βάρη 14000, 18000 και 23000 g/mol, από PEG 4000, 5500 και 8000 g/mol αντίστοιχα, εμφανίζουν ταυτόσημη ρεολογική συμπεριφορά μεταξύ τους όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 22 (b). Ωστόσο, το HEUR με μοριακό βάρος 33000 g/mol, από PEG10000, διαφέρει από αυτά, επιτυγχάνοντας σημαντική αύξηση του ιξώδους στις χαμηλές και μεσαίες τιμές του ρυθμού διάτμησης, ενώ στις υψηλότερες παρουσιάζει παρόμοια ψευδοπλαστική συμπεριφορά με αυτήν των προηγούμενων HEUR.

Επιπλέον, η χρήση ως δισοκυανίων των IPDI και HDI αντί του HMDI επηρεάζει σημαντικά τις ρεολογικές ιδιότητες των βαφών, ελαττώνοντας αισθητά το ιξώδες. Αυτό

συμβαίνει εξαιτίας της μικρότερης δομής τους, η οποία υποβιβάζει την υδροφοβικότητα των μορίων του πολυμερούς και κατ' επέκταση την ικανότητα τους να σχηματίσουν ένα πυκνό δίκτυο τόσο μεταξύ τους όσο και με τα υδρόφοβα σωματίδια του λάτεξ και των χρωστικών που περιέχονται στις βαφές. Επιπλέον, το IPDI που περιέχει έναν κυκλικό δακτύλιο και είναι πιο ογκώδες από το HDI, επιτυγχάνει μεγαλύτερη αύξηση του ιξώδους σε σχέση με το HDI.

Τέλος, παρατηρείται ότι το μήκος του υδρόφοβου τμήματος, δηλαδή της ένωσης τερματισμού, έχει ιδιαίτερη επίδραση στη ρεολογική συμπεριφορά των βαφών. Συγκεκριμένα, η εξανόλη παρουσιάζει μειωμένη ικανότητα αύξησης του ιξώδους σε όλο το εύρος του ρυθμού διάτμησης συγκριτικά με την οκτανόλη, ενώ η δωδεκανόλη οδηγεί σε τεράστια αύξηση του ιξώδους της βαφής και τροποποιεί το σχήμα της καμπύλης, σχηματίζοντας ένα πιο επίπεδο νευτωνικό πλατό σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης.

4. Συμπεράσματα

Η παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάζει σημαντικά ευρήματα σχετικά με την επίδραση των δομικών χαρακτηριστικών του HEUR (Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane) στην πυκνότητα και τη ρεολογική συμπεριφορά του σχηματιζόμενου παροδικού δικτύου στο νερό, την επίδραση του μοριακού βάρους της PEG στην ευστάθεια των μιγμάτων λάτεξ-HEUR, καθώς και στην συσχέτιση των ρεολογικών ιδιοτήτων των υδατοδιαλυτών βαφών με τη χημική δομή του HEUR που χρησιμοποιείται στη σύνθεσή τους.

Αρχικά, παρατηρήθηκε ότι η μεταβολή του μοριακού βάρους του πολυμερούς στο εύρος 8000-23000 g/mol, μέσω της χρήσης PEG μοριακού βάρους 2000-8000 g/mol δεν επηρεάζει σημαντικά την πυκνότητα του σχηματιζόμενου δικτύου σε χαμηλές και μεσαίες τιμές της συγκέντρωσης του διαλυμένου πολυμερούς. Το τελευταίο οφείλεται στο παρόμοιο μέγεθος των μικυλλίων και των πολυμερικών συστάδων που διαμορφώνει το HEUR στο νερό όταν το μοριακό του βάρος κυμαίνεται στο εύρος 8000-23000 g/mol, καθώς η τιμή της κρίσιμης συγκέντρωσης δικτύωσης C_p ήταν παρόμοια σε όλες τις περιπτώσεις.

Παρατηρήθηκε επίσης ότι οι δομές του δισοκυανίου και της μονο-αλκοόλης, επηρεάζουν σημαντικά τον σχηματισμό μικυλλιακών συστάδων στο νερό και τη ρεολογική συμπεριφορά του υδατικού διαλύματος. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας του γεγονότος ότι αυτές οι ενώσεις συνθέτουν το αποτελεσματικό υδρόφοβο μέγεθος του πολυμερούς, το οποίο είναι υπεύθυνο για τις ενδομοριακές και διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Επομένως, το HMDI, ως το πιο ογκώδες και το πιο υδρόφοβο δισοκυανίο, οδηγεί στον σχηματισμό του ισχυρότερου δικτύου στο νερό με το υψηλότερο ιξώδες. Αντίθετα, η χρήση των IPDI και HDI προκαλεί μείωση του υδρόφοβου αποτελεσματικού μεγέθους του πολυμερούς, αποδυναμώνοντας τις ενδομοριακές και διαμοριακές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις αλυσίδες του HEUR.

Σχετικά με την επίδραση της ένωσης τερματισμού (μονο-αλκοόλη), μελετήθηκαν η χρήση της πεντανόλης, εξανόλης, οκτανόλης και δωδεκανόλης. Διαπιστώθηκε ότι η αύξηση του μεγέθους της αλκοόλης προκαλεί σημαντική αύξηση του υδρόφοβου μεγέθους του πολυμερούς, ενισχύοντας τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μικυλλίων και των συστάδων τους. Συνεπώς, παρουσιάζεται ιδιαίτερη αύξηση στην

πυκνότητα του σχηματιζόμενου δικτύου και στο ιξώδες του υδατικού διαλύματος. Αξιίζει να σημειωθεί ότι σε κάθε περίπτωση αύξησης του ιξώδους, το φαινόμενο της διατμητικής λέπτυνσης μετατοπίζεται σε μικρότερες τιμές του ρυθμού διάτμησης.

Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση του μοριακού βάρους του HEUR στην ευστάθεια των μιγμάτων ακρυλικού γαλακτώματος (λάτεξ)-HEUR, με διαφορετικά μοριακά βάρη της PEG. Παρατηρήθηκε ότι η αύξηση του μοριακού βάρους του HEUR οδηγεί σε μεγαλύτερο εύρος συγκεντρώσεων HEUR και λάτεξ στο οποίο δεν παρουσιάζεται διαχωρισμός φάσεων. Συγκεκριμένα, το HEUR8000 που παράχθηκε από PEG2000 εμφάνισε διαχωρισμό φάσεων σε μεγάλο εύρος υψηλών συγκεντρώσεων HEUR και λάτεξ, πιθανώς εξαιτίας του μηχανισμού κροκίδωσης λόγω ώσμωσης. Αντιθέτως, το HEUR14000 που συντέθηκε με PEG4000 παρουσίασε μια ευρεία περιοχή ευστάθειας, η οποία διακόπτεται μόνο στο εύρος συγκεντρώσεων HEUR 1-2%, όπου παρουσιάζεται η βέλτιστη αναλογία HEUR προς λάτεξ για γεφυρωτική διασύνδεση και συνεπώς διαχωρισμό φάσεων. Τέλος, με τη χρήση του πολυμερούς HEUR23000 που συντέθηκε από PEG8000, επιτεύχθηκε ευστάθεια του κολλοειδούς συστήματος σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν, λόγω μεγαλύτερης στερεοχημικής παρεμπόδισης μεταξύ των μικροσωματιδίων λάτεξ και βελτιωμένης κατανομής των μορίων του HEUR στην υδατική φάση και στις επιφάνειες των σωματιδίων.

Ολοκληρώνοντας, μελετήθηκε η συσχέτιση μεταξύ των ρεολογικών ιδιοτήτων των υδατοδιαλυτών βαφών με τις δομές των HEUR που χρησιμοποιήθηκαν στη σύνθεσή τους. Η πλειονότητα αυτών των δομών έχει παραχθεί και μελετηθεί προηγουμένως σε υδατικά διαλύματα. Διαπιστώθηκε λοιπόν, ότι ο τύπος της ρεολογικής συμπεριφοράς των μιγμάτων λάτεξ-HEUR και των υδατοδιαλυτών βαφών εξαρτάται από τη δομή του πολυμερούς και ακολουθεί την ίδια τάση με τα υδατικά διαλύματα. Αναλυτικότερα, το HEUR με HMDI και δωδεκανόλη, δηλαδή με το μεγαλύτερο υδρόφοβο τμήμα, παρουσιάζει έντονα ψευδοπλαστική συμπεριφορά και ραγδαία αύξηση του ιξώδους. Οι συνθέσεις HEUR με μοριακό βάρος πολυμερούς 14000-33000 g/mol από PEG4000-PEG10000, HMDI και οκτανόλη παρουσιάζουν παρόμοια και ισορροπημένη ρεολογική συμπεριφορά, με το μακρύτερο πολυμερές (33000 g/mol) να εμφανίζει υψηλότερο ιξώδες από τα υπόλοιπα σε χαμηλές και μεσαίες τιμές του ρυθμού διάτμησης. Τέλος, οι δομές HEUR με IPDI/HDI-οκτανόλη και HMDI-εξανόλη επιδεικνύουν νευτωνική συμπεριφορά με ιδιαίτερα χαμηλή τιμή ιξώδους.

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). *Macromolecules* 2020, 53 (16), 6754–6766. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c01353>.
2. Koleske J V. *Paint and Coating Testing Manual: 15th. Edition of the Gardner-Sward Handbook.*; 2012. doi:10.1520/mnl17-2nd-eb
3. 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.
4. Bampouli, A.; Tzortzi, I.; Schutter, A. De; Xenou, K.; Michaud, G.; Stefanidis, G. D.; Gerven, T. Van. Insight Into Solventless Production of Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethanes (HEURs): The Role of Moisture Concentration , Reaction Temperature , and Mixing Efficiency. *ACS Omega* 2022, No. int. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04530>.
5. Ginzburg, V. V.; Chatterjee, T.; Nakatani, A. I.; Van Dyk, A. K. Oscillatory and Steady Shear Rheology of Model Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane-Thickened Waterborne Paints. *Langmuir* 2018, 34 (37), 10993–11002. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01711>.
6. Kästner, U. The Impact of Rheological Modifiers on Water-Borne Coatings. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2001, 183–185, 805–821. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00507-6](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00507-6).
7. Iqbal, K. Study of Rheological Behaviour of Coating Paste Containing Conductive Polymer Complex. 74.
8. 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.
9. Mark F. Sonnenschein. *Polyurethanes - Science, Technology, Markets, and Trends*; Midland, Michigan, USA, 2015.
10. Semenov AN, Joanny J-F, Khokhlov AR. Associating polymers: Equilibrium and linear viscoelasticity. *Macromolecules.* 2002;28(4):1066–1075.

11. Chattopadhyay DK, Kothapall RV. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications.
12. Szycher M. Szycher's Handbook of Polyurethanes. CRC Press; 2013.
13. 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
14. 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
15. Xu, B.; Li, L.; Yekta, A.; Masoumi, Z.; Kanagalingam, S.; Winnik, M. A.; Zhang, K.; Macdonald, P. M.; Menchen, S. Synthesis, Characterization, and Rheological Behavior of Polyethylene Glycols End-Capped with Fluorocarbon Hydrophobes. *Langmuir* 1997, 13 (9), 2447–2456. <https://doi.org/10.1021/la960799l>.
16. Elliott, P. T.; Xing, L. L.; Wetzel, W. H.; Glass, J. E. Influence of Terminal Hydrophobe Branching on the Aqueous Solution Behavior of Model Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane Associative Thickeners. *Macromolecules* 2003, 36 (22), 8449–8460. <https://doi.org/10.1021/ma020166f>.
17. Cathébras, N.; Collet, A.; Viguié, M.; Berret, J. F. Synthesis and Linear Viscoelasticity of Fluorinated Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethanes (F-HEUR). *Macromolecules* 1998, 31 (4), 1305–1311. <https://doi.org/10.1021/ma9709011>.
18. Myers, R. Frequency-Dependent Rheological Characterization of Viscoelastic Materials Using Magnetic Nanoparticle Probes, Oregon State University, 2020.
19. Wang, F.; Peng, J.; Dong, R.; Chang, X.; Ren, B.; Tong, Z. Highly Efficient Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethanes (HEURs) End-Functionalized by Two-Tail Dendritic Hydrophobes: Synthesis, Solution Rheological Behavior and Thickening in Latex. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2016, 502, 114–120. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.004>.
20. Du, Z.; Wang, F.; Chang, X.; Peng, J.; Ren, B. Influence of Substituted Structure of Percec-Type Mini-Dendritic End Groups on Aggregation and Rheology of

- Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethanes (HEURs) in Aqueous Solution. *Polymer (Guildf)*. 2018, 135, 131–141. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.12.022>.
21. Barmar, M.; Kaffashi, B.; Barikani, M. Investigating the Uni-HEUR Thickener Performance Considering Hydrophilic Segment Length. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2010, 364 (1–3), 105–108. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2010.05.002>.
 22. May, R.; Kaczmariski, J. P.; Glass, J. E. Influence of Molecular Weight Distributions on HEUR Aqueous Solution Rheology. *Macromolecules* 1996, 29 (13), 4745–4753. <https://doi.org/10.1021/ma9507655>.
 23. Barmar, M.; Barikani, M.; Kaffashi, B. The Effect of Molecular Weight on the Behaviour of Step-Growth Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane (S-G HEUR) End-Capped with Dodecyl Alcohol. *Iran. Polym. J. (English Ed)*. 2004, 13 (3).
 24. Cornille, A.; Auvergne, R.; Figovsky, O.; Boutevin, B.; Caillol, S. A Perspective Approach to Sustainable Routes for Non-Isocyanate Polyurethanes. *Eur. Polym. J.* 2017, 87, 535–552. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.11.027>.
 25. Quienne, B.; Pinaud, J.; Caillol, S. Synthesis of Hydrophobically Modified Ethoxylated Non-Isocyanate Urethanes (HENIURs) and Their Use as Rheology Additives. *Eur. Polym. J.* 2022, 175 (June), 111384. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111384>.
 26. Król, P. Synthesis Methods, Chemical Structures and Phase Structures of Linear Polyurethanes. *Properties and Applications of Linear Polyurethanes in Polyurethane Elastomers, Copolymers and Ionomers. Prog. Mater. Sci.* 2007, 52 (6), 915–1015. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.11.001>.
 27. Ionescu M. *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, 2nd Edition. τ 2.; 2016.
 28. Odian, G. *Principles of Polymerization*, Fourth.; John Wiley & Sons, Inc, 2004. <https://doi.org/10.1002/047147875X>.
 29. Sushant S. Kulthe, Yogesh M. Choudhari, Nazma N. Inamdar & Vishnukant Mourya (2012): Polymeric micelles: authoritative aspects for drug delivery, *Designed Monomers and Polymers*, DOI:10.1080/1385772X.2012.688328

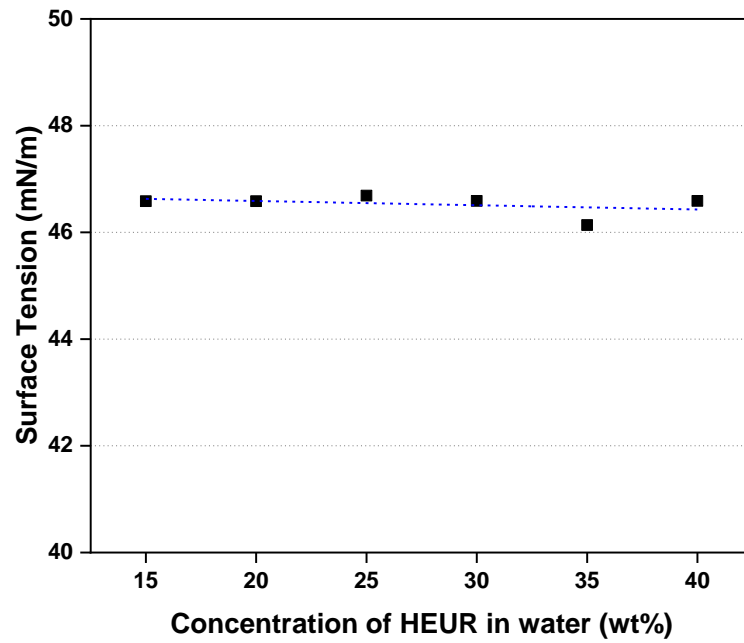
30. Tom Annable, Richard Buscall, Rammile Ettelaie, Diane Whittlestone; The rheology of solutions of associating polymers: Comparison of experimental behavior with transient network theory. *Journal of Rheology* 1 July 1993; 37 (4): 695–726. <https://doi.org/10.1122/1.550391>
31. Lu M, Song C, Wan B. Influence of prepolymer molecular weight on the rheology and kinetics of HEUR-thickened Latex Suspensions. *Prog Org Coatings*. 2021;156(April):106223.
32. Tam, K. C., Jenkins, R. D., Winnik, M. A., & Bassett, D. R. (1998). A Structural Model of Hydrophobically Modified Urethane–Ethoxylate (HEUR) Associative Polymers in Shear Flows. *Macromolecules*, 31(13), 4149–4159. <https://doi.org/10.1021/ma980148r>
33. Kapse, A., Anup, N., Patel, V., Saraogi, G. K., Mishra, D. K., & Tekade, R. K. (2020). Polymeric micelles: a ray of hope among new drug delivery systems. In *Drug Delivery Systems* (pp. 235–289). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814487-9.00006-5>
34. Emmert, Katie, "Determining the Critical Micelle Concentration of Polymer Matrix for Drug Delivery Purposes" (2015). Williams Honors College, Honors Research Projects. 12. https://ideaexchange.uakron.edu/honors_research_projects/12
35. Djabourov, M., Nishinari, K., & Ross-Murphy, S. (2013). *Physical Gels from Biological and Synthetic Polymers*. Cambridge: Cambridge University Press. doi:10.1017/CBO9781139024136
36. Yang J, Pal R. Investigation of Surfactant-Polymer Interactions Using Rheology and Surface Tension Measurements. *Polymers*. 2020; 12(10):2302. <https://doi.org/10.3390/polym12102302>
37. Tang, Z., Zhang, L., Wang, Y., Li, D., Zhong, Z., & Zhou, S. (2016). Redox-responsive star-shaped magnetic micelles with active-targeted and magnetic-guided functions for cancer therapy. *Acta Biomaterialia*, 42, 232–246. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2016.06.038>
38. Mabrouk, M.M., Hamed, N.A. & Mansour, F.R. Physicochemical and electrochemical methods for determination of critical micelle concentrations of surfactants: a comprehensive review. *Monatsh Chem* 153, 125–138 (2022). <https://doi.org/10.1007/s00706-022-02891-2>

39. Lindman, B., Wennerström, H. (1980). Micelles. In: *Micelles. Topics in Current Chemistry*, vol 87. Springer, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/BFb0048488>
40. Mukerjee, P. and Mysels, K.J. (1971) *Critical Micelle Concentration of Aqueous Surfactant Systems*. Vol. 36, US Government Printing Office, Washington DC.
41. Serero, Y., Aznar, R., Porte, G., Berret, J., Calvet, D., Collet, A., & Viguier, M. (1998). Associating Polymers: From "Flowers" to Transient Networks. *Physical Review Letters*, 81, 5584-5587.
42. Karlson, L. (2002). *Hydrophobically Modified Polymers Rheology and Molecular Associations*.
43. Yuan, F. (n.d.). *Multi-scale Computational Studies of Waterborne Coatings*.
44. Beaudoin, E., Gourier, C., Hiorns, R. C., & François, J. (2002). Structure and Properties of Hydrophobically End-Capped Poly(ethylene Oxide) Solutions in the Presence of Monovalent and Divalent Cations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 251(2), 398–408. <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8402>
45. Kaczmariski, J. P.; Glass, J. E. Synthesis and Characterization of Step Growth Hydrophobically-Modified Ethoxylated Urethane Associative Thickeners. *Langmuir* 1994, 10 (9), 3035–3042.
46. Peng, J.; Dong, R.; Ren, B.; Chang, X.; Tong, Z. Novel Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethanes End-Capped by Percec-Type Alkyl Substituted Benzyl Alcohol Dendrons: Synthesis, Characterization, and Rheological Behavior. *Macromolecules* 2014, 47 (17), 5971–5981.
47. Kaczmariski, J. P.; Tarnag, M. R.; Ma, Z.; Glass, J. E. Surfactant and Salinity Influences on Associative Thickener Aqueous Solution Rheology. *Colloids Surf., A* 1999, 147, 39–53.
48. Pham QT , Russel WB , Thibeault JC , Lau W . Micellar solutions of associative triblock copolymers: Entropic attraction and gas –liquid transition. *Macromolecules* 1999;32:2996–3005 .
49. Meng, X.-X., & Russel, W. B. (2006). Rheology of telechelic associative polymers in aqueous solutions. *Journal of Rheology*, 50(2), 189–205. <https://doi.org/10.1122/1.2167467>
50. Larson, R. G., van Dyk, A. K., Chatterjee, T., & Ginzburg, V. v. (2022). Associative thickeners for waterborne paints: Structure, characterization,

- rheology, and modeling. *Progress in Polymer Science*, 129, 101546. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2022.101546>
51. Kostansek, E. (2003). Using dispersion/flocculation phase diagrams to visualize interactions of associative polymers, latexes, and surfactants. *Journal of Coatings Technology*, 75(5), 1–8. <https://doi.org/10.1007/BF02720511>
 52. Gregory, J., & Barany, S. (2011). Adsorption and flocculation by polymers and polymer mixtures. *Advances in Colloid and Interface Science*, 169(1), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.06.004>
 53. Smith, T. B. (2015). SYNERESIS AND RHEOLOGY MECHANISMS OF A LATEX-HEUR ASSOCIATIVE THICKENER SYSTEM
 54. Smith, T., Chisholm, D., Cheng, A. et al. Effects of latex and thickener polarities on rheology and phase stability of latex–HEUR mixtures. *J Coat Technol Res* (2023). <https://doi.org/10.1007/s11998-022-00746-3>
 55. Bell, T. J. (2014). DEVELOPMENT AND IMPLEMENTATION OF DISPERSION PHASE DIAGRAMS (DPDs) FOR FOUR DIFFERENT HYDROPHOBICALLY MODIFIED ETHOXYLATED URETHANE (HEUR) BASED ACRYLIC PAINT SYSTEMS
 56. Matusiak, J., & Grządka, E. (2017). Stability of colloidal systems - a review of the stability measurements methods. *Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska, sectio AA – Chemia*, 72(1), 33. doi:<http://dx.doi.org/10.17951/aa.2017.72.1.33>
 57. Pelssers, E. G. M., Stuart, M. A. C., & Fleer, G. J. (1990). Kinetics of bridging flocculation. Role of relaxations in the polymer layer. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 86(9), 1355. <https://doi.org/10.1039/ft9908601355>
 58. Kostansek, E. (2007). Controlling particle dispersion in latex paints containing associative thickeners. *Journal of Coatings Technology and Research*, 4(4), 375–388. <https://doi.org/10.1007/s11998-007-9037-9>
 59. Jenkins, R. D., Durali, M., Silebi, C. A., & El-Aasser, M. S. (1992). Adsorption of model associative polymers on monodisperse polystyrene latex. *Journal of Colloid and Interface Science*, 154(2), 502–521. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(92\)90164-H](https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90164-H)
 60. Ma, Z., Chen, M., & Glass, J. E. (1996). Adsorption of nonionic surfactants and model HEUR associative thickeners on oligomeric acid-stabilized poly(methyl

- methacrylate) latices. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 112(2–3), 163–184. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(95\)03494-3](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03494-3)
61. Lekkerkerker, H. N. W., & Tuinier, R. (2011). *Colloids and the Depletion Interaction* (Vol. 833). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-1223-2>
62. Farmand, E. (n.d.). Examination of the factors determining the degree of gloss in paint films.
63. Bonilla, B. M. (2020). RHEOLOGICAL STUDIES OF FULLY-FORMULATED COATINGS THICKENED WITH HEUR: EFFECTS OF SURFACTANTS.
64. Reuvers, A. J. (1999). Control of rheology of water-borne paints using associative thickeners. *Progress in Organic Coatings*, 35(1–4), 171–181. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(99\)00014-4](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(99)00014-4)
65. 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

Παράρτημα



Εικόνα 31: Επιφανειακή τάση του πολυμερικού διαλύματος συναρτήσει της συγκέντρωσης (% κατά βάρος) του HEUR με PEG4000 στο νερό