



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی نساجی

بهبود خواص دافعیّت آب و روغن ترکیبات فلئوروکربن با تغییر آرایش فضایی در سطح منسوج

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی نساجی - شیمی نساجی و علوم الیاف

منیره صفاری

اساتید راهنما

دکتر اکبر خدای

دکتر علیرضا مرادی

۱۳۸۹

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	چکیده
۲	فصل اول: کلیات
۲-۱	۱- مقدمه
۳-۱	۲- مفهوم دافعییت
۴-۱	۳- کشش سطحی
۵-۱	۱-۳- کشش سطحی بحرانی
۶-۱	۴- آبرگریزی پارچه های نساجی
۷-۱	۵- ترکیبات دافع
۹-۱	۶- تکمیل های فلوئوروکربنی
۱۰-۱	۷- تاریخچه کشف ترکیبات فلوئوروشیمیایی
۱۲-۱	۸- سنتز زنجیرهای فلوئوروشیمیایی
۱۲-۱	۸-۱- تلومر شدن
۱۳-۱	۸-۲- فلوئوردار شدن الکتروشیمیایی
۱۳-۱	۹- سنتز بلوک های ساختار فلوئوروشیمیایی (الکل ها و متاکریلات ها)
۱۵-۱	۱۰- سنتز ترکیبات فعال - استرها ، پلی اورتان ها و پلیمرهای متاکریلیک
۱۷-۱	۱۱- خصوصیات شیمی- فیزیکی پلیمرهای فلوئورینه و سطوح عمل شده با آنها
۱۸-۱	۱۲- ساختار ترکیبات فلوئوروکربنی
۲۱-۱	۱۳- هیبریدهای فلوئوروسیلیکون
۲۱-۱	۱-۱۳- کوپلیمرهای ماکروم فلوئوروسیلیکون
۲۲-۱	۲-۱۳- کوپلیمرهای بلوک فلوئوروسیلیکون
۲۳-۱	۱۴- ترکیبات اصلی در مواد تکمیلی فلوئوروشیمیایی
۲۵-۱	۱۵- کاربرد ترکیبات فلوئوروکربنی روی منسوج
۲۵-۱	۱-۱۵- آماده سازی منسوج برای کاربرد ترکیبات فلوئوروکربنی
۲۶-۱	۲-۱۵- روشهای کاربرد ترکیبات فلوئوروکربنی
۲۷-۱	۱۶- کارکردهای مورد انتظار از ترکیبات فلوئوروشیمیایی در بازار
۲۸-۱	۱۷- کاربرد منسوجات عمل شده با ترکیبات دافع فلوئوروکربنی
۲۹-۱	۱۸- رفتار ترکیبات فلوئوروکربنی در شستشو و خشک شویی
۳۰-۱	۱۹- تکمیل کننده های فلوئوروشیمیایی هیبریدی با عملکرد دو گانه
۳۲-۱	۲۰- خواص سطحی پلیمرهای فلوئوروشیمیایی
۳۳-۱	۲۱- ترکیبات فلوئوروکربنی با خاصیت LAD (LaundryAir dry)
۳۴-۱	۲۲- ایجاد پیوند عرضی در سلولز
۳۴-۱	۱-۲۲- ترکیبات متیلول

۳۶	۱-۲۲-۲ پلی کربوکسیلیک اسید ها.....
۴۰	۱-۲۲-۳ دی ایزو سیانات ها.....
۴۰	۱-۲۳-۲۳ مروری بر تحقیقات انجام شده.....
۴۰	۱-۲۳-۱ کاربرد بسط دهنده ها (اکستندرها).....
۴۲	۱-۲۳-۲ کاربرد نانومولکول ها و دندیرمهای فلئوروکربنی.....
۴۳	۱-۲۳-۳ کاربرد جاذب های مشتقات سیلان به همراه پیوند دهنده عرضی.....
۴۴	۱-۲۳-۴ کاربرد پلاسما.....
۴۴	۱-۲۴ اهمیت موضوع تحقیق.....
۴۴	۱-۲۵ هدف از تحقیق.....
۴۶	فصل دوم: تجربیات
۴۶	۲-۱-۱ مشخصات مواد و دستگاه های مورد استفاده.....
۴۶	۲-۱-۲ مشخصات پارچه مورد استفاده.....
۴۷	۲-۱-۲ مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده.....
۴۸	۲-۱-۳ مشخصات دستگاه های مورد استفاده.....
۴۹	۲-۲ کاربرد ترکیبات فلئوروکربنی روی پارچه پنبه ای.....
۴۹	۲-۲-۱ آماده سازی نمونه ها.....
۴۹	۲-۲-۲ تعیین غلظت بهینه فلئوروکربن.....
۵۰	۲-۲-۳ تعیین دمای پخت بهینه در کاربرد فلئوروکربن.....
۵۱	۲-۳ تاثیر ترکیبات ایزوسیاناتی بر کارایی ترکیب فلئوروکربنی.....
۵۱	۲-۳-۱ تاثیر دی ایزوسیانات اووگارد.....
۵۲	۲-۳-۲ بررسی تاثیر هگزامتیلن دی ایزوسیانات.....
۵۲	۲-۳-۳ بلوکه کردن گروه های ایزوسیاناتی در هگزامتیلن دی ایزوسیانات.....
۵۳	۲-۳-۴ کاربرد نمونه های هگزامتیلن دی ایزوسیانات بلوکه شده روی پارچه.....
۵۴	۲-۴ تاثیر دی متیلول دی هیدروکسی اتیلن اوره بر کارایی ترکیب فلئوروکربنی.....
۵۵	۲-۴-۱ بررسی سازگاری ماده DMDHEU و ترکیب فلئوروکربن.....
۵۵	۲-۴-۲ بررسی سازگاری کاتالیزورهای مصرفی با ترکیب فلئوروکربن.....
۵۵	۲-۴-۳ تعیین غلظت بهینه DMDHEU در کاربرد با فلئوروکربن.....
۵۶	۲-۵ تاثیر پلی کربوکسیلیک اسیدها (مالئیک اسید و اتاکونیک اسید) بر کارایی ترکیب فلئوروکربنی.....
۵۸	۲-۵-۱ بررسی سازگاری MA و IA با ترکیب فلئوروکربن.....
۵۸	۲-۵-۲ بررسی سازگاری کاتالیزورهای مورد استفاده با ترکیب فلئوروکربنی.....
۵۹	۲-۵-۳ تعیین غلظت بهینه مالئیک اسید و اتاکونیک اسید در کاربرد با فلئوروکربن.....
۵۹	۲-۶ تاثیر لاریل اکریلات و لاریل متاکریلات به عنوان اکستندر بر کارایی ترکیبات فلئوروکربنی.....
۶۰	۲-۷ نحوه بررسی کارایی روش های انجام شده.....
۶۰	۲-۷-۱ آزمون آبگریزی 3M.....

۶۰	۲-۷-۲ بررسی تغییر آرایش یافتگی زنجیر فلئوروکربنی در اثر شستشو
۶۱	۳-۷-۲ اندازه گیری کشش سطحی
۶۲	۴-۷-۲ آزمون نفوذ
۶۲	۲-۷-۵ آزمون ageing
۶۲	۸-۲ اندازه گیری پارامترهای فیزیکی
۶۲	۲-۸-۱ اندازه گیری استحکام
۶۳	۲-۸-۲ اندازه گیری خمش پارچه
۶۴	۲-۸-۳ طیف سنجی مادون قرمز
۶۵	فصل سوم: بحث و بررسی نتایج
۶۵	۳-۱ کاربرد رزین‌های فلئوروکربنی (معمولی و LAD) روی پارچه پنبه‌ای و تعیین غلظت بهینه
۶۷	۳-۱-۱ بررسی نتایج دفعیت پارچه عمل شده با ترکیب فلئوروکربن پس از شستشو
۷۰	۳-۱-۲ بررسی نتایج دفعیت پارچه عمل شده با ترکیب فلئوروکربن پس از شستشو و حرارت دهی
۷۲	۳-۲ تعیین دمای پخت بهینه در کاربرد رزین‌های فلئوروکربنی مورد استفاده
۷۴	۳-۳ تاثیر ترکیبات ایزوسیاناتی بر کارایی دفعیت ترکیب فلئوروکربن
۷۴	۳-۳-۱ تاثیر دی ایزوسیانات اووگارد XI بر کارایی دفعیت ترکیب فلئوروکربن
۷۶	۳-۳-۲ تاثیر هگزا متیلن دی ایزوسیانات بر کارایی دفعیت ترکیب فلئوروکربن
۷۷	۳-۳-۳ بلوکه کردن گروه‌های ایزوسیاناتی در هگزا متیلن دی ایزوسیانات
۷۹	۳-۳-۴ کاربرد هگزا متیلن دی ایزوسیانات و نمونه‌های بلوکه شده‌ی آن با بی سولفیت سدیم روی پارچه
۸۳	۳-۴ بررسی تاثیر ترکیب DMDHEU بر کارایی ترکیب فلئوروکربن
۸۵	۳-۴-۱ بررسی سازگاری ماده DMDHEU و ترکیب فلئوروکربن
۸۵	۳-۴-۲ بررسی سازگاری کاتالیزورهای مصرفی با ترکیب فلئوروکربن
۸۶	۳-۴-۳ تعیین غلظت بهینه DMDHEU در کاربرد با فلئوروکربن
۹۰	۳-۵ تاثیر پلی کربوکسیلیک اسیدها (مالئیک اسید و اتاکونیک اسید)
۹۱	۳-۵-۱ بررسی سازگاری کاتالیزورهای مورد استفاده با ترکیب فلئوروکربنی
۹۱	۳-۵-۲ بررسی سازگاری IA و MA با ترکیب فلئوروکربن
۹۲	۳-۵-۳ تعیین غلظت بهینه مالئیک اسید و اتاکونیک اسید در کاربرد با فلئوروکربن
۹۶	۳-۶ تاثیر لاریل اکریلات و لاریل متاکریلات به عنوان اکستندر بر کارایی ترکیبات فلئوروکربن
۹۷	۳-۷ نتایج اندازه گیری کشش سطحی
۹۹	۳-۸ نتایج آزمون نفوذ
۱۰۰	۳-۹ نتایج آزمون زمان دادن (ageing)
۱۰۱	۳-۱۰ مقایسه روش‌های مختلف مورد استفاده برای بهبود دفعیت ترکیبات فلئوروکربن
۱۰۴	فصل چهارم: نتیجه گیری کلی و پیشنهادات
۱۰۴	۴-۱ نتیجه گیری کلی

۲-۴ پیشنهادات..... ۱۰۸

مراجع..... ۱۰۹

فصل اول

کلیات

۱-۱- مقدمه

ایجاد خاصیت آبگریزی در منسوجات، یکی از تکمیل‌های کاربردی در فرآیندهای نساجی است که در واقع ایجاد محدودیت در خیس شوندگی است. خاصیت دفع لکه در پارچه‌ها، توانایی پارچه برای مقاومت در برابر نفوذ آلودگی‌های مایع تحت شرایط استاتیک، که در آن فقط نیروی موینگی و وزن قطره وجود دارند، می‌باشد [۱].

به دلیل گوناگونی آزمایش‌های پویا و استاتیک در جهت اندازه‌گیری خواص آبگریزی در منسوجات، ارائه تعریف دقیقی برای این عمل بسیار دشوار است. در اثر "تعاریف و تعابیر نساجی" (۱۹۹۵)^۱، "دافعیت آب"^۲ به‌عنوان درجه نسبی از پایداری یک پارچه در مقابل خیس شدن سطح، نفوذ آب و جذب آب و یا هر ترکیبی از آنها، تعریف شده است. "ضد آب"^۳ بر خلاف دافعیت به‌عنوان قابلیت پارچه در زمینه پایداری کامل در مقابل نفوذ آب تعریف می‌شود. تفاوت قائل شدن بین تعابیر دافعیت آب و ضد آب از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. با قرار گرفتن مواد آبگریز بر روی سطح الیاف، پارچه قابلیت دافعیت پیدا می‌کند. به‌طور معمول پارچه‌های دافع آب دارای منفذ‌های باز بوده و قابلیت نفوذ هوا و بخار آب را دارند، در صورتی که پارچه‌های ضد آب دارای منفذ‌های بسته‌ای هستند که سطح پارچه را به‌صورت کامل در مقابل آب و معمولاً در برابر هوا نفوذ ناپذیر می‌کند. به‌عنوان

^۱ "Textile Terms and Definitions"

^۲ Water repellency

^۳ Water proof

مثال پارچه‌های پوشش داده شده با لاستیک را می‌توان به‌عنوان ضد آب نام برد. تفاوت اصلی بین پارچه‌های دافع آب و ضد آب در تفاوت قابلیت نفوذ آنها تحت شرایط فشار هیدرواستاتیک و بخار آب می‌باشد. در فشار هیدرواستاتیک خیلی بالا، نفوذ مقدار کمی آب در پارچه‌های دافع صورت می‌پذیرد، در صورتی که این امکان در پارچه‌های ضد آب وجود ندارد [۱].

دافعیّت منسوجات به خواص شیمیایی و فیزیکی مواد مانند هندسه و زبری سطح منسوج، خاصیت مویینگی، آلودگی‌های سطح و مواد تکمیلی موجود روی سطح بستگی دارد. تکمیل‌های دافع بسته به میزان توانایی آنها در کم کردن انرژی سطحی الیاف و افزایش زاویه تماس مایع و لیف، متفاوت می‌باشند [۱].

ساختار فشرده^۱ پارچه نیز از شرایط لازم برای آبگریزی می‌باشد. بنابراین بیشتر پارچه‌های آبگریز بر اساس پارچه‌های تار-پودی می‌باشند، زیرا بافت آن‌ها باعث کاهش خلل و فرج می‌گردد. فضای باز بین ساختار پارچه‌های حلقوی تار یا پودی، باعث می‌شود آب به سهولت در آنها نفوذ کند، مگر اینکه با یک لایه غیر قابل نفوذ مثل پلی‌اورتان یا پلی‌وینیل کلراید و یا نئوپرن پوشانده شوند. کاربرد تکمیل‌های دافع آب نمی‌تواند از نفوذ آب به داخل چنین ساختارهایی جلوگیری کند [۲].

در توضیح آبگریزی، واژه‌های فراوانی بکارگرفته شده است، ولی هیچ کدام بیان کاملی از این مطلب نمی‌باشند. از جمله نام‌های تجاری مورد استفاده می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

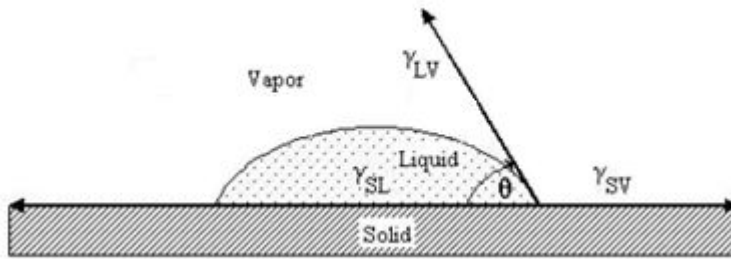
- Showerproof
- Showerproofed
- Rainproof
- Waterproof
- Rain-resistant
- Shower-resistant
- Rain-repellent
- Shower-repellent
- Stainproof
- Siliconised

میان جامد و مایع در تماس با آن همیشه تمایلی (حتی به میزان ناچیز) وجود دارد، بنابراین واژه آبگریزی یک لفظ نسبی می‌باشد [۲].

۱-۲- مفهوم دافعیّت

وقتی یک قطره از یک مایع روی یک سطح جامد قرار گیرد، شکل قطره به تعادل بین سه نیرو بستگی دارد، که در شکل ۱-۱ نشان داده شده است.

¹ Closed pack



شکل ۱-۱: زاویه تماس در حالت تعادل [۳]

زاویه تماس θ به سه کشش سطحی بستگی دارد: کشش بین سطوح گاز-مایع (γ_{LV})، کشش بین سطوح گاز - جامد (γ_{SV}) و کشش بین سطوح جامد-مایع (γ_{SL}).

خیس شدن سطح جامد بوسیله ی مایع، در نتیجه ی کاهش زاویه تماس اتفاق می افتد. به این ترتیب مایع به سهولت روی سطح پخش می گردد. با بالا رفتن زاویه تماس به طوریکه پخش و انتقال موینگی صورت نگیرد، سطحی دافع ایجاد می شود.

ضریب پخش یک مایع روی سطح جامد (S_{SL}) به صورت رابطه ۱-۱ تعریف می شود:

$$S_{SL} = \gamma_{SV} - (\gamma_{LV} \cos\theta + \gamma_{SL}) \quad (1-1)$$

γ_{SV} ، انرژی آزاد سطح جامد است در حالی که γ_{SL} ، انرژی آزاد در واحد سطح مشترک مایع - جامد می باشد. اگر ضریب پخش مثبت باشد، پخش مایع روی سطح جامد اتفاق می افتد و مایع یک فیلم نازک روی سطح جامد تشکیل می دهد و پخش مایع روی سطح باعث کاهش انرژی آزاد سطحی می گردد. برعکس، اگر ضریب پخش منفی باشد، سطح جامد، مایع را دفع کرده و پخش اتفاق نمی افتد. این به دلیل است که جامد، سطحی با انرژی پایین است یا در اثر عمل با مواد شیمیایی به یک سطح با انرژی پایین تبدیل شده است. سطح هایی که شامل هیدروکربن، سیلوکسان یا گروه های فلئوئورکربن اند، انرژی پایینی دارند. این سطوح، مایع را دفع می کنند مگر اینکه γ_{LV} و γ_{SL} به اندازه کافی کم باشند و ضریب پخش مثبت گردد [۳].

۳-۱ - کشش سطحی

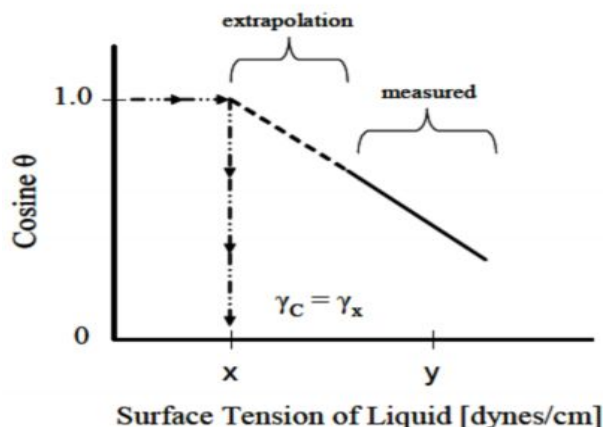
مولکول های موجود در توده یک ماده از تمامی جهات پیرامون خود درگیر نیروهای بین مولکولی می باشند. حال آنکه مولکول های موجود بر روی سطح به دلیل برابر نبودن نیروهای اعمالی از تمام جهات، ناپایدار هستند و به سمت توده کشیده می شوند. در نتیجه می توان گفت که یکی از اساسی ترین ویژگی های سطوح مایع، تمایل آن ها به جمع شدگی و انقباض به منظور کاهش سطح در کمترین مقدار ممکن و رسیدن به حداقل انرژی آزاد می باشد. علت کروی بودن حباب آب در هوا نیز به همین صورت قابل توجیه است. علاوه بر آن مولکول های موجود در سطح، نیروهای جاذبه قوی تری را به مولکول های دیگر موجود بر روی سطح که در همسایگی آن ها قرار دارند، اعمال

می‌کنند. بنابراین اتم‌ها یا مولکول‌های موجود در سطح مایع و یا جامد، دارای انرژی بالاتری نسبت به اتم‌ها و مولکول‌های موجود در توده می‌باشند و همین امر سبب می‌شود که کشش سطحی و یا انرژی آزاد سطحی، به عنوان یک خاصیت سطحی مهم تلقی شود [۴]. برای فهم بهتر پدیده کشش سطحی، می‌توان فرض کرد که سطح مانند یک غشای تحت کشش عمل می‌کند که نیروی کشش در سطح با زاویه‌ی قائم عمل می‌کند و تمایل به کشیدن مایع از هر دو طرف خط قائم بر سطح را دارد. بنابراین واحد کشش سطحی به صورت نیرو در واحد طول N/m و یا انرژی در واحد سطح J/m^2 (واحد انرژی آزاد سطحی) تعریف می‌گردد. برای مایعات، کشش سطحی و انرژی آزاد سطحی از لحاظ عددی باهم برابر است. کشش سطحی و یا انرژی آزاد سطحی (γ) برابر با کار مورد نیاز برای افزایش مساحت واحد از سطح در دما و فشار ثابت می‌باشد [۴].

۱-۳-۱- کشش سطحی بحرانی

کشش سطحی بحرانی^۱ یک جامد توسط کشش سطحی یک مایع که کاملاً روی یک سطح پخش شده تعریف می‌شود. این کمیت به صورت تجربی از ترسیم نمودار $\cos\theta$ نسبت به کشش سطحی یک سری از مایعات همولوگ روی یک سطح انرژی پائین به دست می‌آید [۵].

کشش سطحی بحرانی یک سطح، مقیاسی از خواص دافعی سطح می‌باشد و ماکزیمم کشش سطحی برای مایعی است که زاویه تماس (θ) برابر صفر دارد. کشش سطحی بحرانی برای یک سطح صاف، می‌تواند با اندازه‌گیری زوایای تماس سری‌های همولوگ مایعاتی مثل آلکان‌ها، روی سطح تخمین زده شود. نمودار کسینوس زاویه تماس در مقابل کشش سطحی مایعات، همانطور که در شکل ۱-۲ نشان داده شده است، تقریباً یک خط راست ایجاد می‌کند که برون‌یابی این خط تا $\cos\theta = 1$ (زاویه تماس = صفر)، کشش سطحی مورد نیاز یک مایع برای خیس کردن سطح را می‌دهد [۶].



شکل ۱-۲: منحنی تعیین کشش سطحی بحرانی یک سطح جامد [۶]

^۱Critical Surface Tension (CST)

کشش سطحی بحرانی برای بسیاری از سطوح پلیمری جامد اندازه‌گیری شده است. پلیمرهایی که کشش سطحی بحرانی آن‌ها پائین‌تر از کشش سطحی بحرانی آب خالص (72 dynes/cm در 20°C) باشد، به‌عنوان پلیمرهای آبگریز (هیدروفوبیک) در نظر گرفته می‌شوند. کشش سطحی بحرانی به‌طور اساسی تحت تأثیر بیرونی‌ترین لایه اتم‌های روی سطح جامد می‌باشد [۵].

کارکرد تکمیل‌های دافع، کم کردن کشش بحرانی سطح تا مقداری کمتر از کشش سطحی مایعات مورد نظر، می‌باشد. در جدول ۱-۱ کشش سطحی بحرانی برخی الیاف نساجی و مایعات نشان داده شده است [۶].

جدول ۱-۱: مقادیر کشش سطحی آب و انرژی سطحی بحرانی برخی الیاف [۵]

Water	γ_{LV} (dynes/cm)	Textile Surface	γ_C (dynes/cm)
@ 20 °C	72.75	Nylon 6,6	46
@ 100 °C	58.9	Wool	45
with Surfactant	25-35	Cotton	44
		Polyester	43
		Polypropylene	29

برای ایجاد دافعیّت آب در پارچه‌ها بایستی کشش سطحی بحرانی لیف را به حدود $24-30 \text{ dynes/cm}$ کاهش داد. کشش سطحی آب خالص 72 dynes/cm می‌باشد، لذا این مقادیر کشش سطحی برای دافع آب بودن مناسب هستند [۶].

۱-۴- آبگریزی پارچه‌های نساجی

آبگریزی پارچه‌های نساجی به مقاومت آن در برابر خیس شدن و شدت نفوذ مایع بستگی دارد. معمولاً مایعاتی که پارچه در استفاده نهایی بیشتر با آن‌ها تماس دارد، آب و روغن می‌باشند. مهمترین پارامترهایی که مقاومت پارچه نسبت به خیس شدن را مشخص می‌کنند، عبارتند از [۲]:

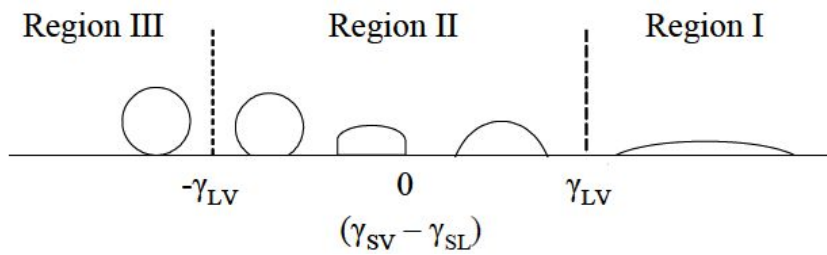
- ۱- طبیعت شیمیایی الیاف (حضور یا عدم حضور گروه‌های قطبی و غیر قطبی)،
- ۲- هندسه و ناهمواری سطح الیاف،
- ۳- خواص موینگی پارچه‌ها.

معادله فشار هیدرواستاتیک لازم برای نفوذ مایع به پارچه (زاویه تماس صفر و انحناى دایره‌ای سطح مایع) در رابطه ۲-۱ آورده شده است. γ_{SV} کشش سطحی جامد-بخار، γ_{LV} کشش سطحی بخار-مایع و R شعاع انحناى سطح مایع می‌باشد.

$$\Delta P = 2 (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / R \quad (2-1)$$

برای غیر قابل نفوذ کردن پارچه نسبت به مایع، باید ΔP منفی و بزرگ باشد بنابراین مقدار $(\gamma_{sv} - \gamma_{lv})$ باید منفی بوده و تا حد امکان، R کوچک باشد. در صورتی که پارچه‌ها با مواد تکمیلی با انرژی سطحی کم، عمل شوند آبگریزی اتفاق می‌افتد.

ساختار پارچه نقش مهمی را در خیس شوندگی منسوج ایفا می‌کند. وقتی یک قطره از مایع در تماس با سطح جامد قرار می‌گیرد سه حالت ممکن است اتفاق بیفتد (شکل ۱-۳) [۲]:



شکل ۱-۳. حالات مختلف رفتار مایع در تماس با سطح [۲]

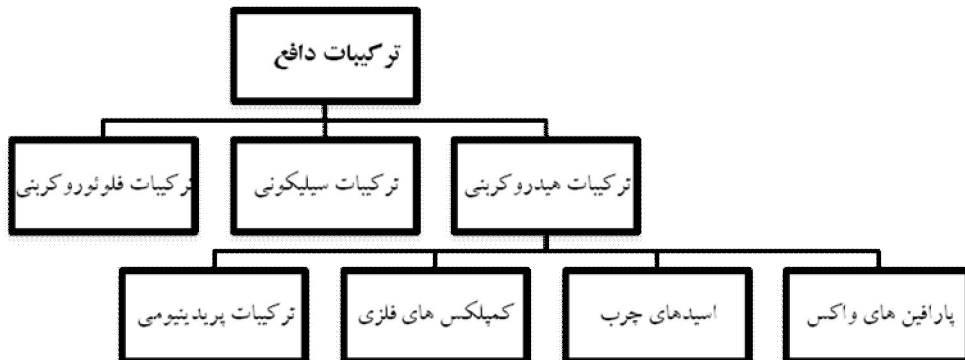
(۱) قطره پخش می‌شود و تر شدن اتفاق می‌افتد. $(\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) \geq \gamma_{lv}$

(۲) قطره کروی نیست ولی زاویه تماس شکل می‌گیرد. $\gamma_{lv} > (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) > -\gamma_{lv}$

(۳) قطره کاملاً کروی می‌باشد. $(\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) \leq -\gamma_{lv}$

۱-۵- ترکیبات دافع

مواد دافع آب که بیشترین استفاده را در تکمیل منسوجات دارند، در شکل (۱-۴) نشان داده اند:



شکل ۱-۴: انواع مواد دافع آب [۸،۷]

قدیمی ترین و اقتصادی ترین روش برای ایجاد دافعیات آب در پارچه‌ها، پوشاندن آن با واکس پارافینی است [۸،۷]. پارافین‌ها و اسیدهای چرب اصلاح شده، اولین ترکیبات دارای خاصیت دافع آب بودند که بعداً با امولسیون‌های سیلیکون جایگزین شدند. کاربرد سیلیکون‌ها بر پایه‌ی پلی سیلوکسان‌ها برای بهبود دافعیات آب منسوجات، اولین بار توسط کیپینگ^۱ در سال ۱۹۰۱ کشف گردید ولی تا ۵۰ سال بعد به صورت تجاری مورد استفاده قرار نگرفت [۹].

موفقیت بیشتر در سال ۱۹۶۰ با تولید دیسپرس‌های فلوئوروکربنی حاصل شد. مقایسه محصولات تجاری این ترکیبات، نشان می‌دهد که واکس‌های پارافینی و اسیدهای چرب اصلاح شده ملائینی، دافعیات آب مناسبی را ایجاد می‌کنند و مقاومت خوبی در مقابل فشار آب دارند (جدول ۱-۲). هر دو دسته این مواد جهت استفاده به عنوان ماده افزودنی یا بسط دهنده^۲ برای تکمیل‌های فلوئوروکربن، به منظور کاهش قیمت، مناسب می‌باشند. اما این مواد اثر دافعیات ماندگاری ندارند و بخشی از آن در مراحل خشک کردن و پخت، خارج می‌شود. امولسیون‌های سیلیکون در ماندگاری خاصیت دافعیات آب و بویژه نرمی زیردست، نقش دارند [۹].

بهترین اثر دافعیات با فلوئوروکربن‌هایی بر پایه‌ی مشتقات اکریلات یا اورتان، بدست آمده است. برخلاف تکمیل‌های بر پایه‌ی سیلیکون یا پارافین واکس، که الیاف را فقط دافع آب می‌کنند، فلوئوروکربن‌ها علاوه بر خاصیت دفع آب، همزمان خواص دافعیات روغن و چرکی را نیز ایجاد می‌کنند. این مواد نسبت به شستشو و خشک شویی نیز مقاوم هستند. اما این مواد عموماً در مقایسه با سیلیکون‌ها سطح زبرتری ایجاد می‌کنند که با تغییر دادن نحوه کاربرد، می‌تواند اصلاح گردد [۱۰].

جدول ۱-۲: مقایسه مواد شیمیایی دافع و خواص آنها [۹]

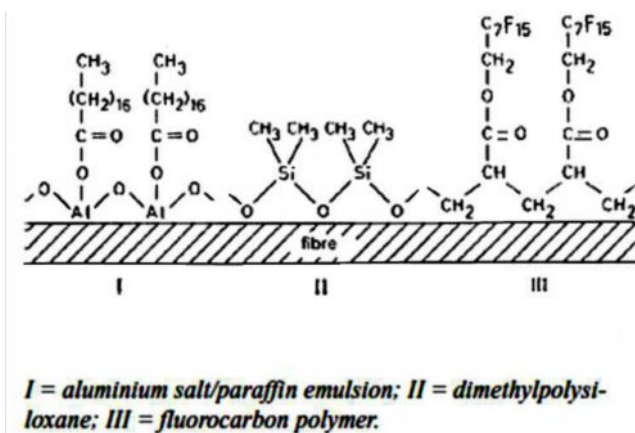
	Paraffin	Fatty acid	Silicone	Fluorocarbon
Chemistry	-Waxes	-Condensation products (melamine formaldehyde)	-Polymers (H-siloxane)	-polymers (Acrylate, Urethane)
Advantage	-Water repellent -Resistant to Water pressure -Extender for FC	-Water repellent -Resistant to Water pressure -Extender for FC	-Water repellent -Durable -Soft handle	-Water, oil and soil repellent -Durable
Disadvantage	-Non Permanent -Emissions	-Slight permanence -Emissions	-Attracts dirt variation in handle -Poor adhesion	

¹ Kipping

² Extender

در هر حال دافعیته اولیه ایجاد شده در یک تکمیل، تنها ملاک برای انتخاب آن روش نیست. دوام و ماندگاری تکمیل مورد نظر نسبت به شستشو و خشک‌شویی، مقاومت در مقابل سایش و آلوده شدن، سهولت کاربرد و هزینه تکمیل دافع، فاکتورهای مهمی بوده و مورد توجه می‌باشند [۱].

در شکل (۵-۱) نحوه ی قرار گرفتن سه نوع مهم از ترکیبات دافع آب (نمک آلومینیوم امولسیون‌های پارافین، ترکیبات سیلیکون و فلئوروکربن) روی سطح منسوج نشان داده شده است [۱۱].



شکل ۵-۱: نحوه ی آرایش ترکیبات دافع آب مختلف روی سطح لیف [۱۱]

پارافین‌ها و اسیدهای چرب اصلاح شده، با محدودیت‌های معینی، فقط روی الیاف سلولزی به کار می‌روند. چادرها، سایبان‌ها، لباس‌های کار، بارانی‌ها و البسه نظامی با این محصولات کم قیمت تکمیل می‌شوند. تکمیل‌های دافع آب سیلیکونی نیز برای لباس‌های شنا، بارانی و لباس‌های نظامی تولید شده از الیاف صد در صد پنبه یا مخلوط آن، بکار می‌رود. این ترکیبات نسبت به پارافین‌ها و اسیدهای چرب هزینه‌ی بالاتری دارند [۱۰].

فلئوروکربن‌ها به دلیل خواص بی نظیر و همچنین قابل استفاده بودن برای انواع سطوح، مناسب‌تر از انواع دیگر بوده و با وجود قیمت بالا، به طور وسیعی استفاده می‌شوند [۱۰].

۶-۱- تکمیل‌های فلئوروکربنی

ترکیب فلئوروکربنی به عنوان دسته‌ای از ترکیبات آلی که درصد زیادی از هیدروژن‌های متصل به کربن آن بوسیله فلئور جایگزین شده است، تعریف می‌شود. اکثر ترکیبات فلئوروکربنی به صورت مصنوعی تولید می‌شوند. این بخش گسترده از مواد شیمیایی به دو گروه تقسیم می‌شوند:

- ۱- ترکیبات غیر فعال مانند گازهای فلئورینه و اترهای پرفلئور آلکیل،
- ۲- ترکیبات فعال مانند اسیدها، آمین‌ها، الکل‌ها و الفین‌های پرفلئورو.

ترکیباتی که در حوزه نساجی مورد استفاده قرار می‌گیرند، از دسته‌ی دوم می‌باشند [۱۲].

تکمیل‌هایی که آب، روغن و چرک را بطور همزمان دفع می‌کنند، در زمینه‌های صنعتی، خانگی و پوشاک حائز اهمیت می‌باشند. دافعیات آب با گروه‌های مختلفی می‌تواند بدست آید، ولی روغن‌گریزی تنها با فلئوئوروکربن حاصل می‌شود [۱۴]. پوشش‌های فلئوئورینه، به دلیل کارایی بهینه در ایجاد هر دو خاصیت آبگریزی و روغن‌گریزی، بدون تاثیر منفی بر نفوذپذیری آب و بخار در منسوج و زیر دست پارچه، مهمترین دسته از مواد تکمیلی دافع آب و روغن و چرکی برای منسوجات می‌باشند. به علت کارایی برجسته این ترکیبات و قابلیت ایجاد چند خاصیت در یک پلیمر، امروزه مواد پوششی فلئوئورینه جایگزین واکس‌های پارافینی و پلیمرهای سیلوکسان شده‌اند [۱۵]. این ترکیبات، علاوه بر ایجاد دافعیات آب در منسوج خاصیت دافعیات روغن نیز ایجاد می‌کنند. در حقیقت این مواد منسوجات را در مقابل محلول‌ها و مایعات روغنی حفاظت می‌کنند. این تکمیل‌نمایی باعث ایجاد خواص دافعیات خاک و چرکی^۱ نیز می‌گردد [۱۳].

به‌علاوه بر خلاف تکمیل‌های دافع آب رایج، ترکیبات فلئوئوروشیمیایی مزیت پایداری در مقابل شستشو و خشک‌شویی را نیز دارا می‌باشند [۱۶]. اگرچه سطح قیمت ترکیبات فلئوئوروکربنی خالص بالا می‌باشد، با این وجود تاثیرات منحصر به فرد آنها، تعادل مناسبی بین قیمت و کارایی تکمیل ایجاد می‌شود [۱۷].

۱-۷- تاریخچه کشف ترکیبات فلئوئوروشیمیایی

ترکیبات فلئوئوروشیمیایی آلی تا قرن ۱۹ میلادی شناخته شده نبودند، اما امروزه به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این ترکیبات کاربردهای فراوانی در داروها، سطح فعال‌ها، نرم‌کننده‌ها، الاستومرها و فلئوئوروپلاستیک‌ها دارند [۱].

از آنجاکه تعداد محدودی از ترکیبات پوشش‌دهنده‌ی فلئوئورینی در طبیعت کشف شده‌اند، بیشتر ترکیبات فلئوئورینه آلی به صورت مصنوعی و از طریق واکنش‌های شیمیایی با ماده اولیه هیدروژن فلئوئورید (فلئوئورین) تولید می‌شوند [۱۸].

سوآرت^۲، پروفیسور دانشگاه بلژیک را کاشف ترکیبات شیمیایی فلئوئورینی می‌دانند. در پایان قرن ۱۱، او روش‌های بسیار موثری را برای وارد کردن اتم‌های فلئوئورین به ترکیبات آلی ارائه داد. واکنش‌های سوآرت هنوز هم برای توسعه بسیاری از ترکیبات دارویی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۸].

شرکت 3M، اولین گام را در زمینه توسعه تکنولوژی ترکیبات فلئوئوروشیمیایی و کاربردهای صنعتی آن برداشته است. این شرکت اولین مواد پرفلئوئورینه شده را از طریق فلئوئورینه کردن الکتروشیمیایی (ECF) تولید کرد. در این روش همه اتم‌های هیدروژن در یک ترکیب آلی با اتم‌های فلئوئورین جایگزین می‌گردند [۳].

در پایان سال ۱۹۴۰، ویلیام زیسمن^۳ تحقیقات خود را در زمینه چگونگی خیس شدن یک سطح جامد به وسیله مایعات، در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی ناول ایالات متحده آغاز کرد. او مشاهده کرد که از بین نمونه‌های آزمایش شده، ترکیبات فلئوئوروشیمیایی بیشترین مقاومت را نسبت به پخش شدن مایعات نشان می‌دهند [۳].

¹ Soil

² Swart

³ William Zisman

در سال ۱۹۵۳، چند قطره از مایع ترکیب فلوئوروشیمیایی بر روی کفش تنیس جان مولین^۱، تکنیسین شرکت 3M، ریخت. پس از خشک شدن این مایع، از بین بردن آن با استفاده از صابون، آب، الکل و حلال‌های دیگر مشکل بود. این اتفاق منجر به کشف خاصیت دافع آب و روغن بودن ترکیبات فلوئوروکربنی گردید و به‌عنوان اکتشاف دافع آب و روغن اسکچگارد^۲، نامیده شد. در آن زمان واکس‌ها و استرهای روغنی فلزی تنها مواد دافع آب شناخته شده بودند. این ترکیبات فلوئوروشیمیایی در ترکیب باکروم، هردو خاصیت دافع آب و دافع روغن را ایجاد می‌کنند. با وجود پیدایش یک ترکیب دافع آب و روغن اما به دلیل رنگ سبز کروم و دافعیّت مکانیکی ضعیف این مواد، شرکت 3M از فرستادن این محصول به بازار خودداری کرد [۳].

گروه توسعه دهنده محصولات 3M، پنج خصوصیت را برای محصول جدید در نظر گرفتند [۳]:

- دافعیّت آب و روغن،
- موثر بودن در غلظت‌های پایین،
- استحکام و دوام کافی و مقاومت در برابر سایش، شستشو و خشک شویی،
- قابلیت کاربرد محلول آبی ترکیب،
- ایجاد زیردست و ظاهر قابل قبول برای پارچه.

شرمن^۳ و اسمیز^۴، مطالعاتی را در مورد پیشرفت لاتکس‌هایی از پلیمرهای فلوئوروشیمیایی، بدون کمپلکس‌های فلزی انجام دادند. در سپتامبر ۱۹۵۶، اولین محصول دافع باران و لکه‌ی اسکچگارد که مورد نظر گروه توسعه 3M بود، تولید شد و در سال ۱۹۶۰ تحت عنوان FC-208 به طور کامل تجاری شد. این بارانی دافع آب، به مصرف‌کنندگان این امکان را می‌داد که بدون خیس شدن، زیر باران بمانند. آبریزی آن‌ها در مقایسه با بارانی‌های صد در صد پلاستیکی غیر قابل نفوذ، بی‌نظیر بود. در سال‌های بعد تعداد دیگری از فرمول‌های تجاری برای استفاده در منسوجات مختلف ارائه شد [۳].

در جدول ۱-۳ پیشرفت محصولات اسکچگارد در تولید لباس‌های بارانی نقل شده است. معمولاً پلیمرهای فلوئوروشیمیایی حلالیت کمی در آب و روغن دارند و در مقایسه با ترکیبات سیلیکونی و واکس‌های پارافینی، مقاومت بیشتری به مواد شوینده نشان می‌دهند. به منظور افزایش مقاومت این ترکیبات به شستشو یا خشک شویی با شوینده‌ها، شرکت 3M سیستم‌های پیوند عرضی را در محصولات خود توسعه داد که نتیجه آن تولید محصولاتی مانند FC-232، FC-251 و FC-270 بود [۳].

از اوایل سال ۱۹۸۰، در آزمایشگاه‌های مرکزی شرکت اروپایی 3M، ترکیبات فلوئوروشیمیایی زیادی برای کاربردهای نساجی، توسعه یافتند که هدف تولید این محصولات جدید، داشتن خصوصیتی مانند دوام بیشتر وزیردست بهتر بود [۳].

¹ Joan Mullin

² Scotchgard

³ Sherman

⁴ Smith

جدول ۱-۳: روند پیشرفت محصولات دافع فلوئوروشیمیایی اسکچگارد برای لباس های بارانی [۳]

Commercial introduction	Product	Technical Features
1953	Fluorochemical Cr-complex	1 st experimental oil and water repellent
1960	FC-208	1 st commercial <i>scotchgard</i> product
1974	FC-232	Strong laundering and dry-clean durability
1984	FC-251	
1992	FX-3575	Soft hand product+ tumble dry properties
1993	FC-3531	Strong dynamic WR
1995	FC-3551	
1996	FC-290	Anionic compatible product
1997	FC-5101 FC-5102	High initial repellent, very soft, durable, low-temp. cure +LTD(FC-5101,FC-5102) +LAD(FC-5102)

۱-۸ - سنتز زنجیرهای فلوئوروشیمیایی

زنجیرهای پرفلوئوروآلکیل به ۳ روش تولید می شوند:

- تلومریزه شدن^۱

- فلوئوردار شدن الکتروشیمیایی^۲

- فلوئوردار شدن مستقیم^۳

قابل ذکر است روش های اول و دوم، در تولید ترکیبات فلوئوروشیمیایی دافع، بیشترین کاربرد را دارند [۳].

۱-۸-۱ - تلومریزه شدن

روش تلومریزه شدن که شامل واکنش های پلیمریزه شدن رادیکال آزاد تترا فلوئورواتیلن می باشد، در شکل

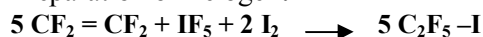
۱-۶ نشان داده شده است [۱۹]:

¹ Telomerisation

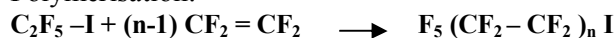
² Electrochemical fluorination (ECF)

³ Direct fluorination

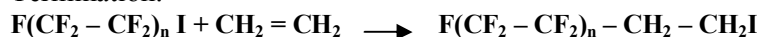
Preparation of Telogen:



Polymerisation:



Termination:

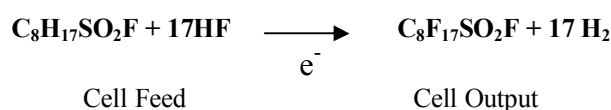


شکل ۱-۶: سنتز زنجیرهای فلئوروشیمیایی به روش تلو مریزاسیون [۱۹]

در این روش بلوک‌های ساختار خطی ($\text{C}_n\text{F}_{2n+1} - \text{C}_2\text{H}_4\text{I}$) با توزیع طول زنجیر (n) از ۴ تا ۱۴ تولید می‌شوند. طول زنجیر تلومر در فرمول تجاری به طور متوسط بین ۸ تا ۱۰ است [۱۹].

۱-۸-۲- فلئوردار شدن الکتروشیمیایی

فلئوردار شدن الکتروشیمیایی، فلئورینه کردن ترکیبات هیدروکربن آلی با انیدریدو هیدروژن فلئورید، در یک سل الکتروشیمیایی است.

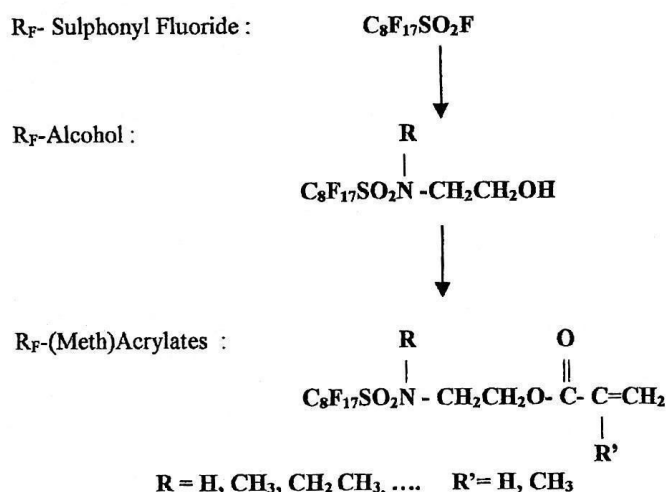


شکل ۱-۷: سنتز زنجیرهای فلئوروشیمیایی به روش فلئوردار شدن الکتروشیمیایی [۲]

همانطور که در شکل ۱-۷ نشان داده شده است، در این روش "اکتان سولفونیل فلئوراید" به پرفلئورواکتان سولفونیل فلئوراید تبدیل می‌شود که ماده اولیه برای سنتز الکل‌های پرفلئورینه و اکریلیک‌های پرفلئورینه است [۲].

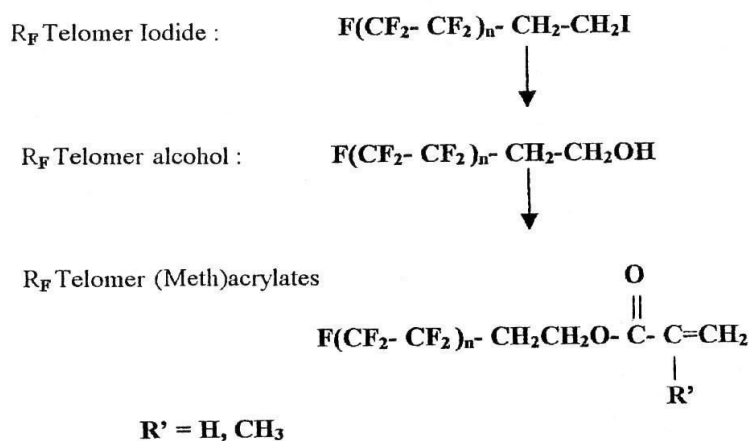
۱-۹- سنتز بلوک‌های ساختار فلئوروشیمیایی (الکل‌ها و متاکریلات‌ها)

همانطور که در شکل ۱-۸ نشان داده شده است، سولفونیل فلئوراید تولیدی در مراحل قبل، می‌تواند به آسانی به گروه الکی تبدیل شود که به این ترتیب سنتز مشتقات پلی یورتان، استرها و پلیمرهای اکریلیک امکان پذیر می‌گردد.



شکل ۸-۱: سنتز پلیمرهای (متا) اکریلیکی از سولفونیل فلوئوراید

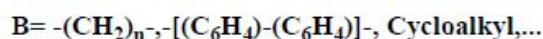
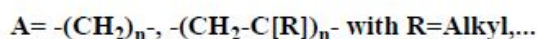
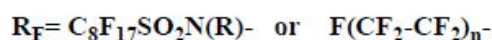
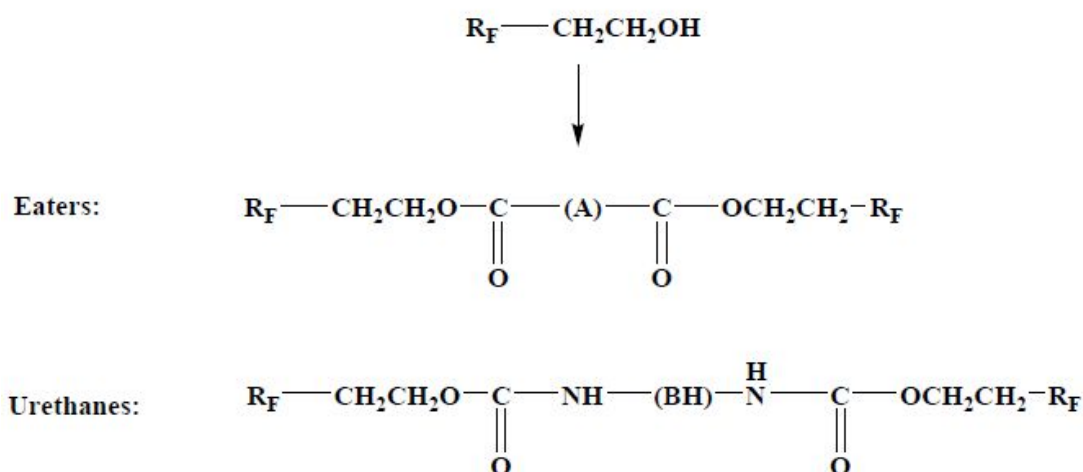
از آنجا که گروه R در الکل ها می تواند رادیکال های متیل، اتیل، بوتیل و ... باشد، حلالیت و خواص ذوبی محصولات مختلف، متفاوت است. ترکیب صحیح گروه R و ساختار اکریلیک یا متاکریلیک، تاثیر قابل توجهی بر خواص مکانیکی، ذوبی و حرارتی پلیمر نهایی دارد. همانطور که در شکل ۹-۱ نشان داده شده است، یدو تلومر نیز می تواند به الکل تلومر تبدیل شده و اکریلات یا متاکریلات تلومر تولید کند [۳].



شکل ۹-۱: سنتز پلیمرهای (متا) اکریلیکی از یدو تلومر

۱-۱۰-۱- سنتز ترکیبات فعال - استرها، پلی اورتان‌ها و پلیمرهای متاکریلیک

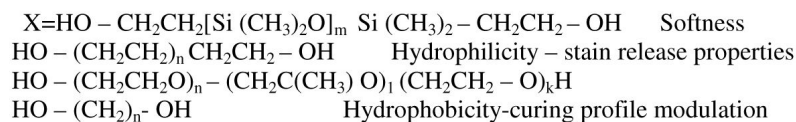
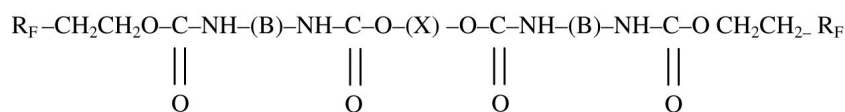
بلوک‌های ساختار فلئوروشیمیایی (الکل‌ها و (متا) اکریلات‌ها)، می‌توانند برای ایجاد ترکیبات فعال نهایی که موجب ایجاد خواص دافعی سطح عمل شده می‌شوند، استفاده گردد. سه دسته مهم این ترکیبات عبارتند از: استرها، پلی اورتان‌ها و کوپلیمرهای اکریلاتی (شکل‌های ۱۰-۱ تا ۱۲-۱) [۳].



شکل (۱۰-۱): کوپلیمرهای بلوک فلئوروکربنی پلی اورتان [۳]

در بسیاری از موارد، فرمولاسیون ترکیبات فلئوروشیمیایی، ترکیبی از چند دسته از این ترکیبات است. در ساختار کلی ترکیبات شیمیایی استر و اورتان، تنوع گسترده‌ای در انتخاب کربوکسیلیک اسیدها (دی، تری و یا پلی اسید) و ایزوسیانات‌ها (آلیفاتیک یا آروماتیک، با درجه عاملیت مختلف) وجود دارد که می‌تواند برای تولید ترکیبات فعال با جنبه‌های کاربردی مختلف به کار رود [۳].

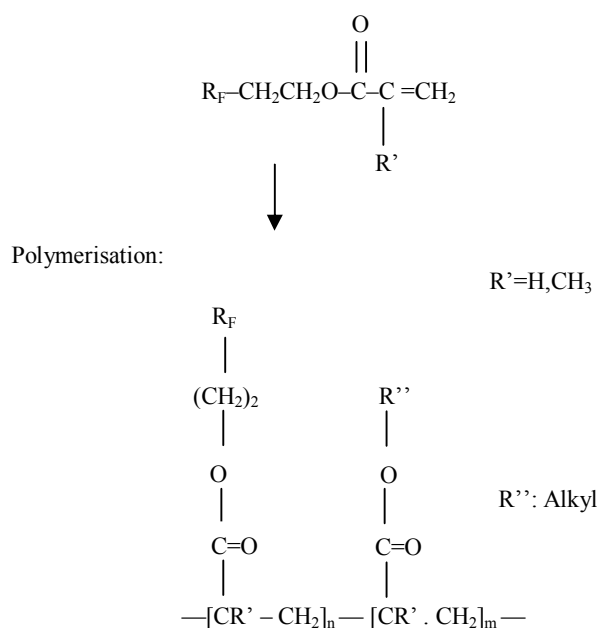
همچنین همانطور که در شکل ۱-۱۱ نشان داده شده است، با تغییر طول زنجیر (X) در پلیمر اورتان، تنوع کاربرد محصول نهایی امکان پذیر می‌گردد. وجود واحدهای پلی دی متیل سیلوکسان در اورتان‌های فلئوروپلیمری در ایجاد خواص نرمی زیر دست پارچه‌های عمل شده موثر می‌باشد، همچنین در بسیاری موارد، این فلئوروپلیمرها سازگاری بهتری با امولسیون‌های سیلیکونی دیگر دارند [۳].



شکل ۱-۱۱: کوپلیمرهای فلئوروشیمیایی با خواص ویژه (نرمی زیر دست، خواص دفع لکه و تعدیل پروفایل پخت) [۳]

ترکیب مواد فلئوروشیمیایی متاکریلاتی با مونومرهای هیدروکربنی مختلف، نحوه‌ی کارایی کوپلیمر نهایی را تعیین می‌کند. انتخاب مونومر بر خواص کاربردی ترکیب از قبیل پروفایل پخت، دافعیّت دینامیکی، دافعیّت استاتیکی (دافع آب و روغن) و ماندگاری در شستشو و خشک‌شویی، اثرگذار است [۳].

در شکل ۱-۱۲، پلیمریزه شدن پلی فلئورومتاکریلات آورده شده است که از بلوک‌های فلئوروشیمیایی (متا) اکریلات برای ایجاد ترکیبات پلی فلئورومتاکریلات که در عمل موجب ایجاد خواص دافعیّت سطح می‌شوند، استفاده گردیده است.



شکل ۱-۱۲: پلیمریزه شدن پلی فلئورومتاکریلات [۳]