

Origine dei fluorurati e
attuale stato dell'arte



Busto Arsizio, 28 febbraio 2014



Scaletta argomenti

1. Cenni scientifici
2. Passaggi storici
3. Processi produttivi
4. Meccanismo di funzionamento
5. Applicazione tessile
6. Metodi di controllo
7. Attuale situazione del mercato

Cenni scientifici

La maggior parte delle proprietà dei fluoro-polimeri sono dovute al fluoro stesso, l'elemento più elettronegativo il non-metallo più reattivo.

Periodic Table of the Elements

1 IA New Original												13 IIIA		14 IVA		15 VA		16 VIA		17 VIIA		18 VIIIA																	
1 H Hydrogen 1.00794	2 He Helium 4.002602											5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.00643	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.9984032	10 Ne Neon 20.1797																						
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012182											13 Al Aluminum 26.9815385	14 Si Silicon 28.0855	15 P Phosphorus 30.973761508	16 S Sulfur 32.06	17 Cl Chlorine 35.45	18 Ar Argon 39.948																						
11 Na Sodium 22.98976928	12 Mg Magnesium 24.304											19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.955910	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938044	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933200	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.408	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.64	33 As Arsenic 74.921601	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798										
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90584	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90638	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.90550	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.90447	54 Xe Xenon 131.29																						
55 Cs Cesium 132.90545	56 Ba Barium 137.327	57 to 71 Lanthanide series	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.9479	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.221	78 Pt Platinum 195.078	79 Au Gold 196.966569	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.3833	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980389	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon 222																						
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89 to 103 Actinide series	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (266)	107 Bh Bohrium (264)	108 Hs Hassium (265)	109 Mt Meitnerium (268)	110 Ds Darmstadtium (271)	111 Rg Roentgenium (272)	112 Uub Ununbium (285)	113 Uut Ununtrium (284)	114 Uuq Ununquadium (289)	115 Uup Ununpentium (288)	116 Uuh Ununhexium (286)	117 Uus Ununseptium (289)	118 Uuo Ununoctium (289)																						
Atomic masses in parentheses are those of the most stable or common isotope.																																							
Source: Copyright © 1987 Michael Day (www.chemed.org/chemed) 100 www.chemed.org/chemed																																							
57 La Lanthanum 138.9055	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.90765	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium (145)	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.92534	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.93032	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.93421	70 Yb Ytterbium 173.04	71 Lu Lutetium 174.967																									
89 Ac Actinium (227)	90 Th Thorium 232.0381	91 Pa Protactinium (231)	92 U Uranium 238.02891	93 Np Neptunium (237)	94 Pu Plutonium (244)	95 Am Americium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkelium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrencium (262)																									

Note: The subgroup numbers 1-18 were adopted in 1984 by the International Union of Pure and Applied Chemistry. The names of elements 112-118 are the Latin equivalents of those numbers.

I A C

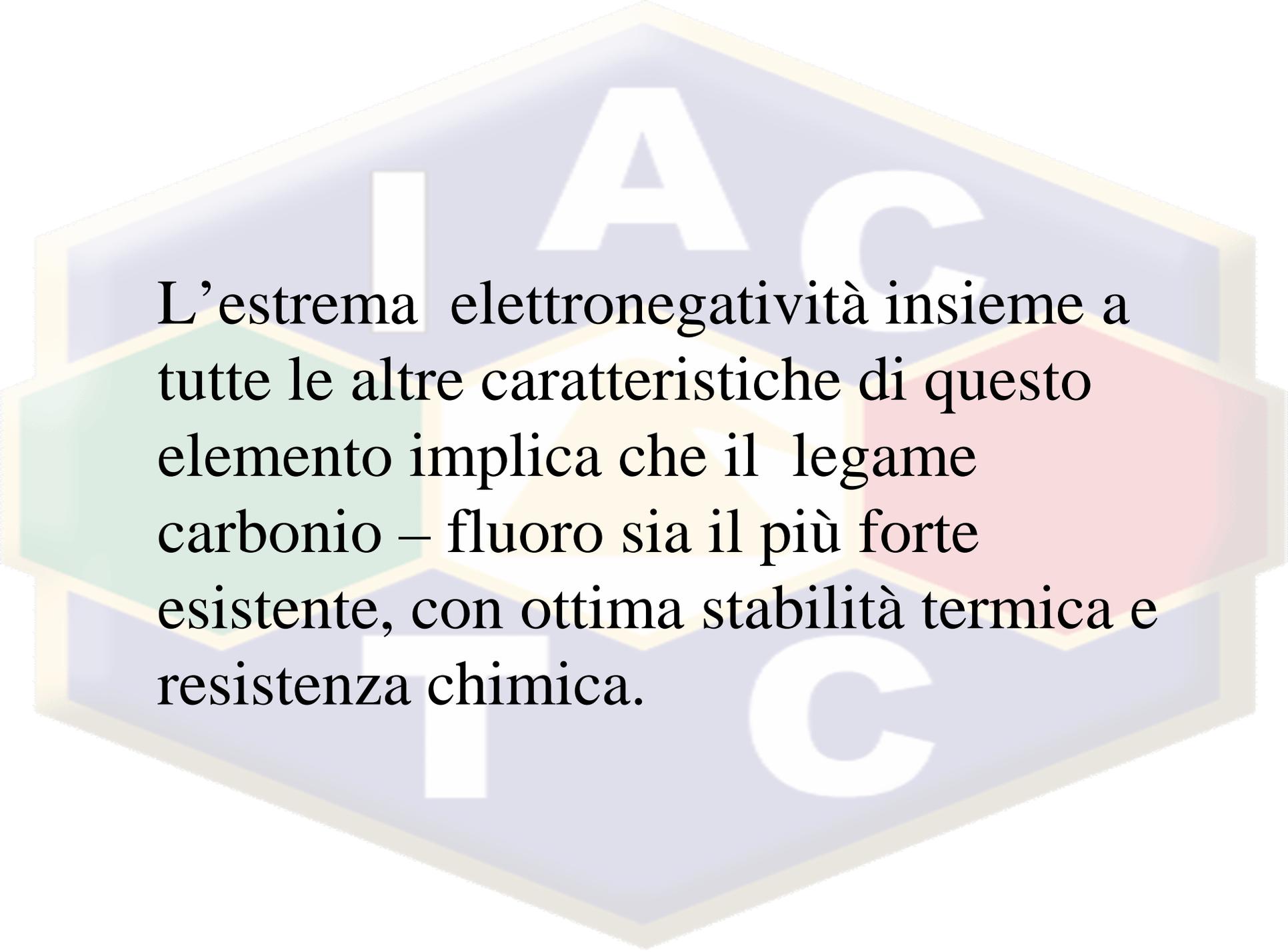
- **Atomic Mass:** 18.998403
- **Electronegativity:**
- *Pauling:* 3.98
- **Electron Affinity:** 79.5 kcal mol⁻¹
- **Polarizability:** 0.6 Å³
- **Effective Nuclear Charge:**
- *Slater:* 5.2
- *Clementi:* 5.1
- *Froese Fischer:* 4.61
- **Radius:**
- *Ionic F¹⁻:* 133 pm
- *Covalent:* 74 pm
- *Van der Waals:* 135 pm

- **Atomic Ionization Energies:**
- *2p :* 1681 kJ mol⁻¹
- *2s :* 3652 kJ mol⁻¹
- *1s :* 66960 kJ mol⁻¹
- **Successive Ionization Energies:**
- *F → F⁺ :* 1681 kJ mol⁻¹
- *F⁺¹ → F⁺² :* 3374 kJ mol⁻¹
- *F⁺² → F⁺³ :* 6050 kJ mol⁻¹
- *F⁺³ → F⁺⁴ :* 8408 kJ mol⁻¹
- *F⁺⁴ → F⁺⁵ :* 11023 kJ mol⁻¹
- *F⁺⁵ → F⁺⁶ :* 15164 kJ mol⁻¹
- *F⁺⁶ → F⁺⁷ :* 17867 kJ mol⁻¹
- *F⁺⁷ → F⁺⁸ :* 92036 kJ mol⁻¹
- *F⁺⁸ → F⁺⁹ :* 106432 kJ mol⁻¹
- **Common Ions :** F¹⁻

T

Atom	I. P. (kcal/mol)	E. A. (kcal/mol)	α_v (nm ³)	r_v (nm)	χ_p
H	313,6	17,7	$6,67 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-1}$	2,20
F	401,8	79,5	$5,57 \cdot 10^{-4}$	$1,47 \cdot 10^{-1}$	3,98
Cl	299,0	83,3	$2,18 \cdot 10^{-3}$	$1,75 \cdot 10^{-1}$	3,16
Br	272,4	72,6	$3,05 \cdot 10^{-3}$	$1,85 \cdot 10^{-1}$	2,96
I	241,2	70,6	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$1,98 \cdot 10^{-1}$	2,66
C	240,5	29,0	$1,76 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-1}$	2,55
N	335,1	-6,2	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$1,55 \cdot 10^{-1}$	3,04
O	314,0	33,8	$0,82 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-1}$	3,44

I.P. ionization potential; E.A. electron affinity; α_v : atom polarizability; r_v : Van der Waals' radius; χ_p : electronegativity (Pauling).

The background features a large, light blue hexagonal shape with a yellow border. Inside this hexagon, the letters 'IAC' are written in a large, white, sans-serif font, appearing twice: once at the top and once at the bottom. The text is centered horizontally. The overall design is clean and modern.

L'estrema elettronegatività insieme a tutte le altre caratteristiche di questo elemento implica che il legame carbonio – fluoro sia il più forte esistente, con ottima stabilità termica e resistenza chimica.

Passaggi storici

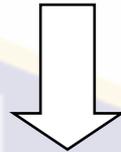
- 1892: Frederic Swarts, ricercatore belga pioniere della chimica del fluoro
- 1938: Dupont mette a punto il capostipite dei fluorurati, il politetrafluoroetilene (PTFE)
- 1940: 3M avvia lo sviluppo della ECF (elettrofluorurazione)

Processi produttivi

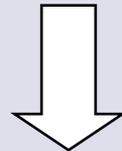
I derivati metaacrilici sono i principali prodotti generati a partire dagli intermedi fluorochimici

Questi componenti agiscono riducendo il valore dell' Energia Superficiale del substrato su cui le resine fluorocarboniche vengono applicate

Forti legami C-F



Bassa Energia Superficiale



Alta oleo-idrorepellenza e resistenza allo sporco

Resine Fluorocarboniche: Sintesi

- Ci sono molte tecniche che possono essere impiegate nella preparazione dei composti fluorochimici:
 - *Telomerizzazione* – processo di polimerizzazione del TetraFluoroEtilene (TFE)
 - *ECF* – *Elettrofluorurazione del Fluoroottanil Sulfonato con fluoruro di idrogeno anidro*
- Queste tecniche vengono utilizzate per produrre composti fluorochimici impiegati nei trattamenti idro-oleo repellenti

Resine Fluorocarboniche: Sintesi

Telomerizzazione del TetraFluoroEtilene (TFE)

Formazione del Telomero



Polimerizzazione/Telomerizzazione



Conversione



FLUORIDAZIONE ELETTROCHIMICA

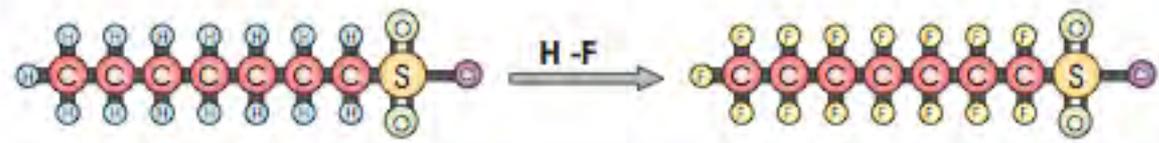


Figura n° 1

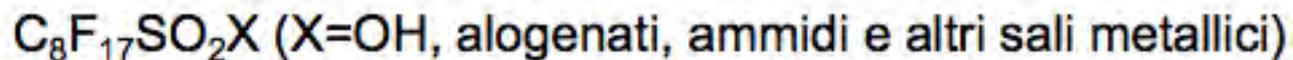
TELOMERIZZAZIONE da TETRAFLUORO di ETILE



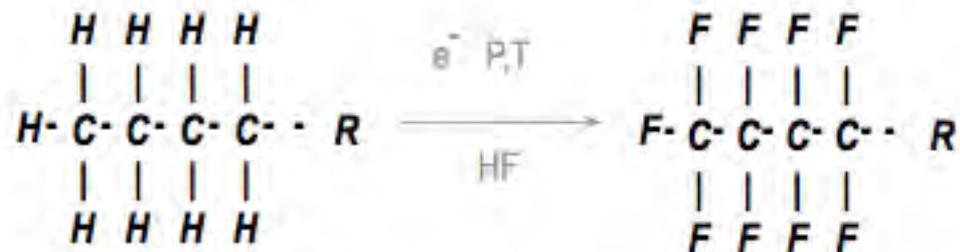
Figura n° 2

Resine Fluorocarboniche: Sintesi

- In seguito all'elettrofluorurazione si formano Perfluoroottanil sulfonato e Idrogeno
- Il Perfluoroottanil sulfonato è il materiale di partenza per la sintesi del derivato alcolico e successivamente del derivato metaacrilico

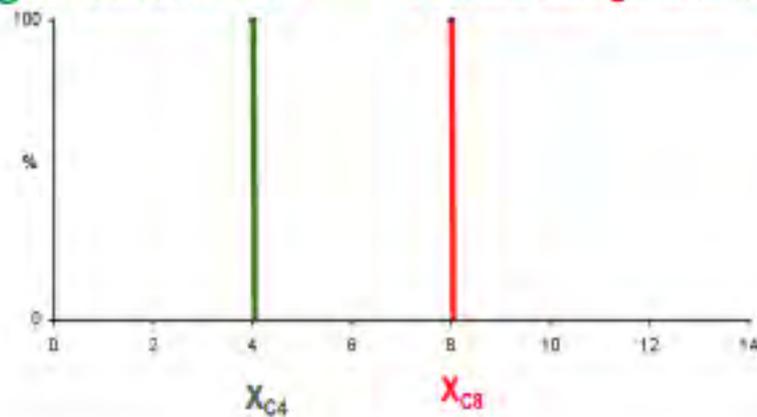


- Questa chimica è stata dismessa nel 2000, ma lo stesso tipo di processo è stato sviluppato con il Fluorobutano sulfonato per sintetizzare il Perfluorobutanil sulfonato (Nuova chimica C4)



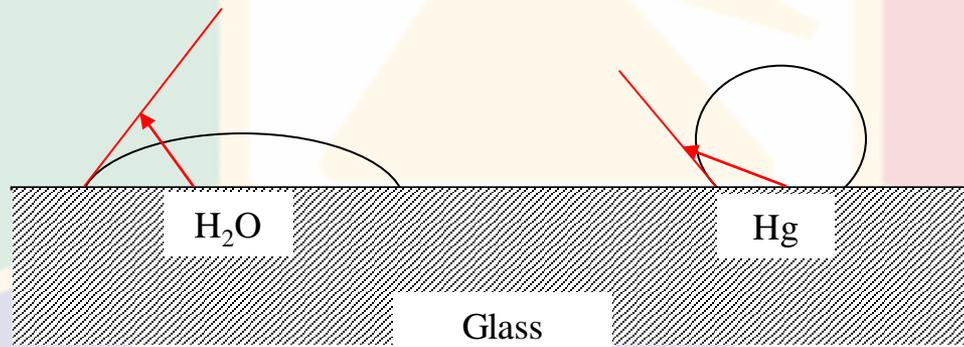
Tecnologia Sostenibile

Prima del phase-out



Meccanismo di funzionamento

Riducendo l' Energia Superficiale del substrato, l' angolo di contatto di un liquido con la superficie aumenta, diminuendo la capacita' del liquido di bagnare la superficie



Se l' angolo di contatto $< 90^\circ$, il liquido BAGNA la superficie

Se l' angolo di contatto $> 90^\circ$, il liquido NON bagna la superficie

In termini di Tensione Superficiale, aumentando l'effetto della Tensione Superficiale di un liquido, aumenta la tendenza del liquido ad assumere una forma sferica

Oppure, questo effetto può essere spiegato con la differenza tra: COESIONE che agisce tenendo insieme le molecole del liquido ADESIONE che agisce mettendo in contatto le molecole del liquido con quelle della superficie

Se $ADESIONE > COESIONE$

Il liquido BAGNA la superficie



Se $ADESIONE < COESIONE$

Il liquido NON bagna la superficie



Resine Fluorocarboniche: Proprietà

Idro-oleo repellenza

Antimacchia (sporco solido)

Facilità di rimozione delle macchie

Resistenza ai lavaggi (a secco e in lavatrice)

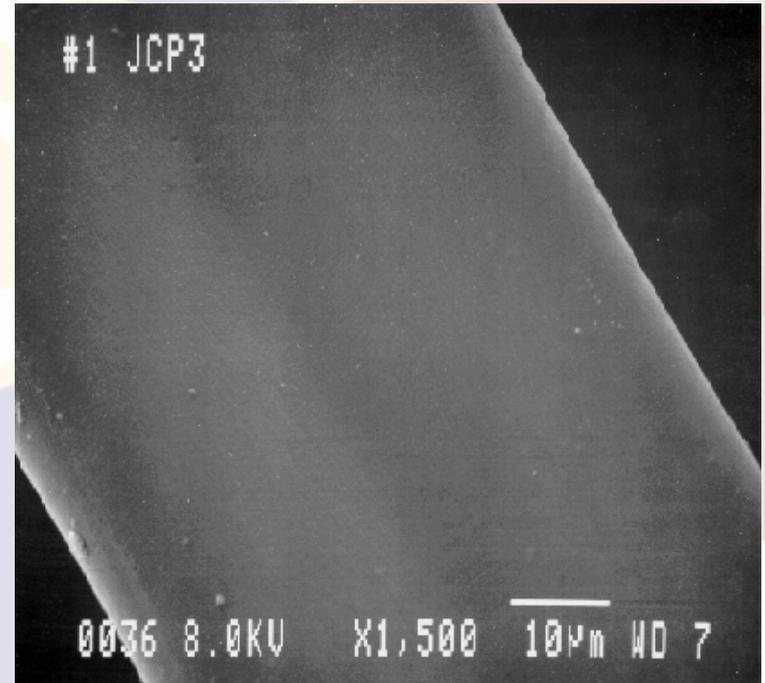
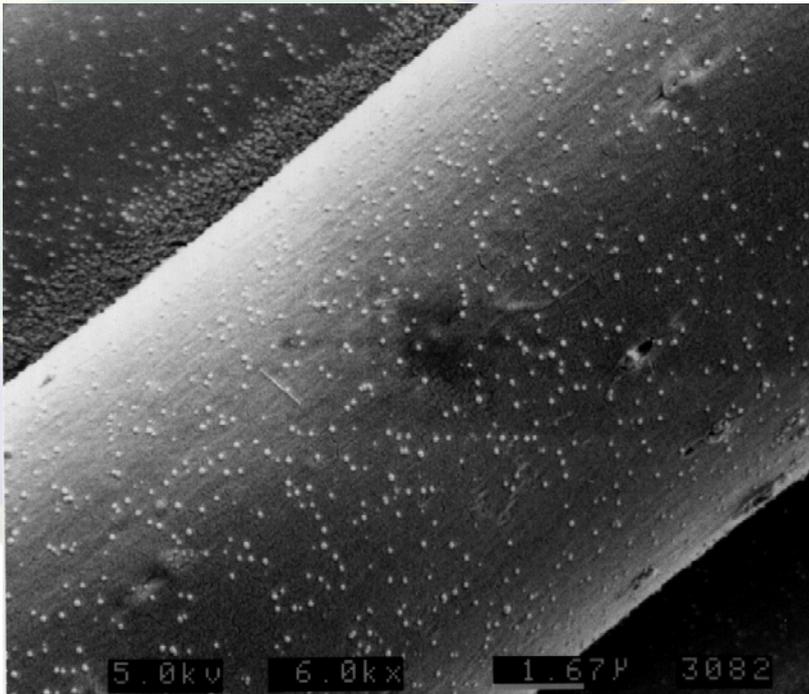
Resistenza all'abrasione

Stabilità dimensionale

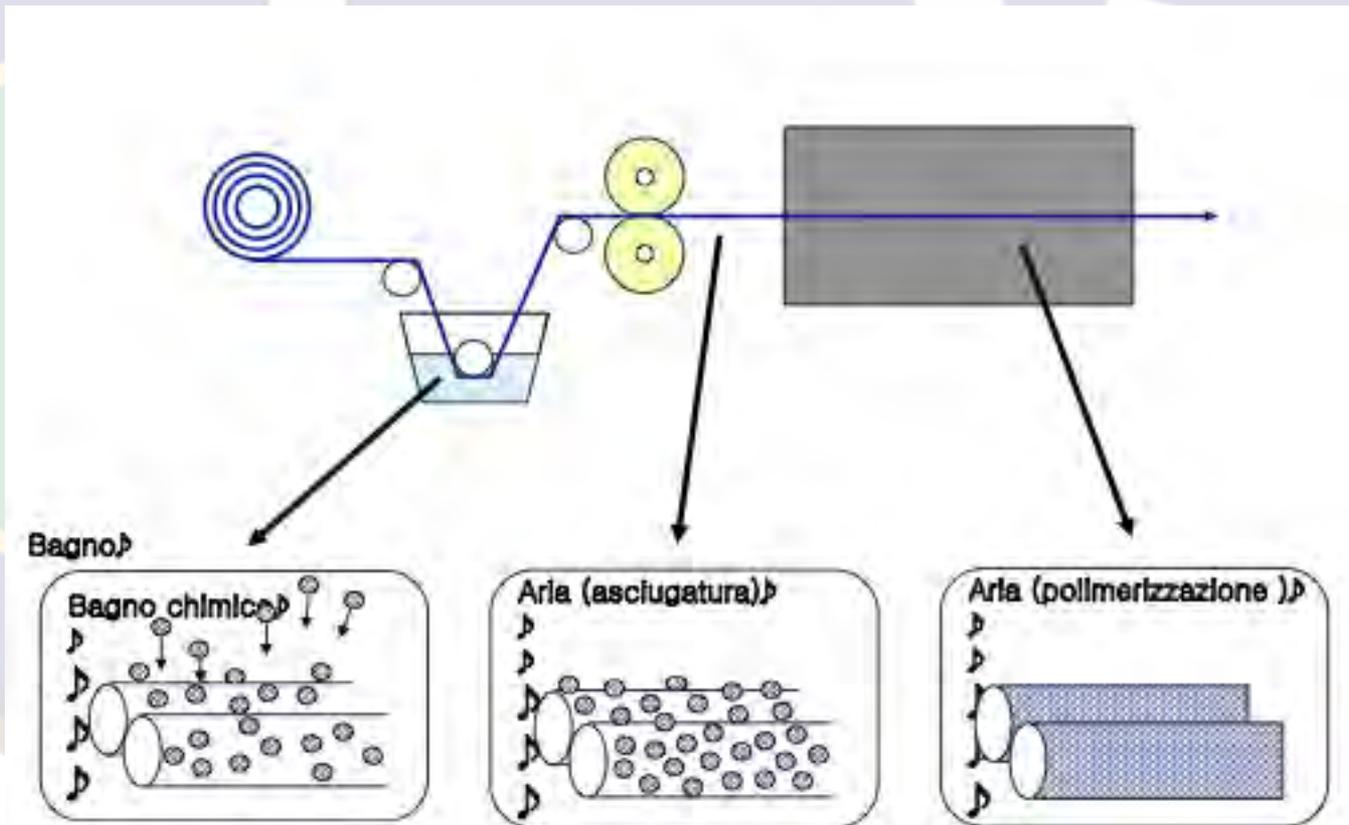
Copertura tipica di un fluorochimico

non polimerizzato

polimerizzato



Applicazione nell'industria tessile



Condizioni per un buon esito

- Assenza di bozzime, olii e grassi
- Assenza di residui di tensioattivi
- pH neutro o leggermente acido
- Compatibilità di altri prodotti in ricetta
- Sufficiente idrofilità (pick-up)
- Perfetta polimerizzazione

Caratteristiche richieste dal mercato

Tipo di tessuto	Oleorepellenza	Idrorepellenza
Tessuti Sportivi	Non elevata	Elevata
Uniformi, Vestiario da Lavoro	Elevata	Elevata
Tendaggi	Non elevata	Elevata
Tappeti	Media	Media
Tessili Tecnici (Coperture Edili ed Agricole, Abbigliamento Tecnico, Tessuti Militari)	Elevata	Elevata
Tessuti per Auto	Non elevata	Media

Principali metodi di test per tessuti funzionali

Oleo repellenza	<u>AATCC 118</u>	<u>3M Oil Repellency I</u>
<i>Repellenza ai liquidi base acqua</i>	<u>AATCC 193</u>	<u>3M Water Repellency III</u>
<i>Rilascio delle macchie oleose</i>	<u>AATCC 130</u>	<u>3M Stain Release I</u>
<i>Repellenza all'acqua - Spray Test</i>	<u>AATCC 22</u>	<u>3M Water Repellency I</u>

•AATCC: American Association of Textile Chemists and Colorists

IAC

TENSIONE SUPERFICIALE

reagenti per controllo idrorepellenza

Soluzione N° 1	47,0 Dyne/cm
Soluzione N° 2	36,0 Dyne/cm
Soluzione N° 3	31,2 Dyne/cm
Soluzione N° 4	28,5 Dyne/cm
Soluzione N° 5	27,2 Dyne/cm
Soluzione N° 6	26,5 Dyne/cm
Soluzione N° 7	25,8 Dyne/cm
Soluzione N° 8	25,1 Dyne/cm
Soluzione N° 9	24,6 Dyne/cm
Soluzione N° 10	24,5 Dyne/cm

tabella n° 2

TENSIONE SUPERFICIALE

reagenti per controllo oleorepellenza

N° 1 nujol	31,5 Dyne/cm
N° 2 nujol/N esano	29,6 Dyne/cm
N° 3 N esadecano	27,3 Dyne/cm
N° 4 N tetradecano	26,4 Dyne/cm
N° 5 N dodecano	24,7 Dyne/cm
N° 6 N decano	23,5 Dyne/cm
N° 7 N ottano	21,4 Dyne/cm
N° 8 N eptano	19,8 Dyne/cm

tabella n° 3

Situazione attuale del mercato (uso tessile)

