

اثر ذرات سیلیکای سنتزی، رزین اورتانی و فلئوروکربن روی آب/روغن‌گریزی پنبه

معصومه پارسامنش^۱، شهلا شکرریز^{۲*}

۱ دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۲ استادیار، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران



تاریخ دریافت:

۹۷/۱۰/۲۳

تاریخ پذیرش:

۹۷/۱۲/۲۷

چکیده

در این مقاله به بررسی اثر اعمال هم‌زمان و غیر هم‌زمان عوامل اتصال‌دهنده عرضی دی متیلول اتیلن اوره (DMDHEU) و ترکیب بر پایه پلی یورتان CERESOL CPN و ترکیب آب/روغن‌گریزی کننده بر پایه فلئوروکربن FOBUGARD AF300 روی آب‌گریزی، روغن‌گریزی پارچه پنبه‌ای پرداختیم. و سپس تأثیر ذرات سیلیکا روی آب‌گریزی، روغن‌گریزی و ثبات شست‌وشویی پارچه پنبه‌ای مورد بررسی قرار گرفت. ذرات سیلیکا با استفاده از TEOS (Tetraethyl orthosilicate) اتانول و هیدروکسید آمونیوم که به‌عنوان کاتالیزور برای کنترل اندازه ذرات مورداستفاده قرار می‌گیرد، سنتز شده و روی نمونه اعمال گردید. ذرات سیلیکا هیدروفیل، از طریق افزایش زبری سطح می‌توانند موجب بهبود آب‌گریزی و روغن‌گریزی شوند. آب‌گریزی و روغن‌گریزی نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. نمونه حاوی ۶٪ عامل اتصال‌دهنده عرضی پلی یورتانی و ۸٪ ترکیب فلئوروکربن FOBUGARD AF300 دارای مقادیر آب‌گریزی ۹ و روغن‌گریزی ۶ بود. همچنین، از آنالیزهای سطح، EDS، FESEM برای شناسایی مورفولوژی سطح، آنالیز عنصری، توزیع و اندازه ذرات سیلیکا در سطح پارچه اصلاح‌شده استفاده گردید. اعمال غیر هم‌زمان عوامل شبکه‌ای کننده و فلئوروکربن موجب بهبود آب‌گریزی و روغن‌گریزی گردید. همچنین، ذرات سیلیکا موجب بهبود ثبات شست‌وشویی اصلاحات صورت گرفته، شدند. به طوری که پس از ۵ سیکل شست‌وشو و عملیات حرارتی برای نمونه حاوی ۱٪ ذرات سیلیکای سنتز شده اعداد ۶ و ۹ به ترتیب برای روغن‌گریزی و آب‌گریزی به دست آمد.

فلئوروکربن، ذرات سیلیکا، آب‌گریزی، روغن‌گریزی، پلی یورتان

واژگان کلیدی

۱) مقدمه

پنبه یکی از رایج‌ترین الیاف سلولزی است. الیاف پنبه به دلیل جذب راحت رطوبت و راحت بودن به‌عنوان پوشش (لباس) از جمله مهم‌ترین پوشاک در صنعت محسوب می‌شوند. باوجود مزایای فراوان، این الیاف دارای معایبی از جمله چروک پذیری در حین عملیات استفاده و مراقبت (مانند شست‌وشو) می‌باشند [۱]. جذب آب در طول شست‌وشو باعث حرکت در زنجیر مولکولی سلولز در مناطق واسطه و آمورف (غیر کریستالی) می‌گردد، و آرایش جدید مولکول‌های سلولز توسط نیروهای هیدروژنی بین گروه‌های هیدروژنی مجاور تثبیت می‌شود [۲]. اصلاح شیمیایی پنبه به‌منظور افزایش مقاومت در برابر چین‌وچروک و افزایش پایداری آن مورد بررسی قرار گرفته است. جلوگیری از حرکت زنجیرها از طریق شبکه‌ای کردن آن‌ها با رزین یا پلیمر یکی از روش‌های رایج است [۳]. عوامل اتصال‌دهنده عرضی عموماً به دو گروه اصلی تقسیم می‌شوند: مواد شیمیایی بر پایه فرمالدئید و ترکیبات فاقد فرمالدئید [۴]. گروه اول به دلیل آزاد کردن فرمالدئید سمی بوده و برای محیط‌زیست مضر می‌باشند بنابراین گروه دوم که شامل پلی کربوکسیلیک اسیدها [۵-۷]، پلی یورتان‌ها [۸] و غیره می‌باشند امروزه بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند.

خاصیت آب‌گریزی یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های پارچه‌های با کاربرد خاص است [۹]. با الهام گرفتن از سطوح برگ گیاهان و اندام حیوانات سطوح آب‌گریز طراحی شدند [۱۰-۱۳]. انواع مواد شیمیایی برای دست یافتن به خاصیت ابر آب‌گریزی مورد استفاده قرار می‌گیرد، که شامل ترکیبات آلومینیوم و زیرکونیوم [۱۴]، واکس پارافین [۱۵]، ترکیبات سیلیکون [۱۶] و رزین فلئوروکربن [۱۷] است. مواد شیمیایی فلئورینه به دلیل داشتن انرژی سطحی پایین‌تر از مواد آب‌گریز سیلیکونی، هر دو خاصیت آب‌گریزی و روغن‌گریزی را ایجاد می‌کنند. پایداری شیمیایی بسیار عالی همراه با کشش سطحی کم موجب عملکرد بهتر اصلاحات انجام‌گرفته با مواد فلئورینه نسبت به دیگر مواد دافع روغن و آب می‌گردد [۹]. نسبت اتمی فلئور به کربن یک فاکتور کلیدی در کنترل آب‌گریزی است [۱۸]. هرچه نسبت فلئور به کربن افزایش یابد انرژی سطحی کاهش یافته و زاویه تماس آب بزرگ‌تری را به دست می‌دهد. همچنین چگالی فشردگی این دو قسمت (فلئور و کربن) فاکتور دیگری است که بر انرژی سطحی و پایداری آن تأثیر می‌گذارد [۱۹]. سطوحی با زاویه تماس آب بزرگ‌تر از ۱۵۰ درجه را ابر آب‌گریز می‌نامند. برای دستیابی به این سطوح انرژی سطحی و زبری سطح دو فاکتور کنترل‌کننده هستند [۲۰، ۲۱]. سیلیکا یکی از پرکاربردترین مواد معدنی مورد استفاده در زمینه‌های مختلف نظیر پوشش، منسوجات [۲۲]، کاتالیست‌ها [۲۳]، نانو کامپوزیت‌ها [۲۴] و غیره است. این نانو ذرات با اندازه ذرات بسیار کوچک و سطح بزرگ معمولاً به خاطر حضور گروه‌های هیدروکسیل در سطح خود آب‌دوست هستند، بنابراین از طریق پوشاندن آن‌ها با یک رزین با انرژی سطحی پایین مانند فلئوروکربن‌ها می‌توان یک

سطح آب‌گریز ایجاد کرد. نانو ذرات سیلیکا می‌توانند زبری سطح پارچه را افزایش داده و در نتیجه موجب افزایش زاویه تماس آب و بهبود آب‌گریزی شوند [۲۵].

پلی کربوکسیلیک اسیدها یکی از مهم‌ترین ترکیبات فاقد فرمالدئید برای تکمیل منسوجات هستند [۲۶]. ایجاد اتصال عرضی در پنبه با استفاده از پلی کربوکسیلیک اسیدها برای اولین بار توسط Row-land و همکارانش در سال ۱۹۸۸ منتشر شد [۲۷]. همچنین Welch استفاده از 1, 2, 3, 4-butane tetracarboxylic acid (BTCA) را برای مقاوم کردن پنبه در برابر چروک گزارش کرد [۲۸]. علاوه بر این، امروزه به دنبال جایگزینی مواد شیمیایی بر پایه فرمالدئید با ترکیبات فاقد فرمالدئید نظیر پلی کربوکسیلیک اسیدها و پلی یورتان‌ها هستند. در سال ۱۹۹۴، Sato و همکارانش پارچه سلولزی اصلاح‌شده با رزین فلئوروکربن و عامل اتصال‌دهنده عرضی را شسته و در ادامه تحت عملیات حرارتی قرار دادند. آن‌ها دریافتند آب‌گریزی پارچه پنبه‌ای با استفاده از رزین حاوی عامل اتصال‌دهنده عرضی کنترل می‌گردد [۱۷]. در سال ۲۰۰۱ Xu و همکارانش تأثیر عامل اتصال‌دهنده عرضی BTCA را بر ثبات شست‌وشویی پارچه آب‌گریز اصلاح‌شده با رزین فلئوروکربن بررسی کردند [۶]. در سال ۲۰۰۹، Bae و همکارانش با استفاده از ذرات نانو سیلیکا و یک ترکیب آب‌گریز کننده که دارای گروه‌های فلئورینه بود پارچه پنبه‌ای را اصلاح کردند [۲۹]. در سال ۲۰۱۲ گشتی و همکارانش پارچه پنبه‌ای آب‌گریز تهیه‌شده با استفاده از BTCA و نانو ذرات سیلیکا را تولید کردند [۳۰]. در سال ۲۰۱۲، Mohsin و همکارانش به منظور افزایش ثبات شست‌وشویی پوشش فلئوروکربن بر پایه پلیمر اکریلات روی پارچه پنبه‌ای از سیتریک اسید به‌عنوان یک عامل اتصال‌دهنده عرضی فاقد فرمالدئید استفاده کردند [۹]. در سال ۲۰۱۵، Roe و همکارانش با استفاده از مخلوطی از سیلان‌ها و ذرات نانو سیلیکا سطح پارچه پنبه‌ای را اصلاح کردند و به پارچه‌ای با خواص آب‌گریزی خوب با زاویه تماس ۱۳۹٫۱ درجه و پایداری بالا (۹۵٪ بازگشت زاویه تماس پس از شست‌وشو) دست یافتند. آن‌ها دریافتند شبکه‌های کننده‌های سیلانی به علت تشکیل شبکه سه‌بعدی موجب افزایش پایداری آب‌گریزی پارچه پنبه‌ای می‌گردند [۳۱].

در این مقاله هدف بررسی تأثیر اعمال هم‌زمان و غیر هم‌زمان عامل اتصال‌دهنده عرضی و ترکیب فلئوروکربن روی آب‌گریزی و روغن‌گریزی پارچه پنبه‌ای است. همچنین ذرات سیلیکای سنتزی به‌منظور افزایش آب‌گریزی، روغن‌گریزی و ثبات شست‌وشویی اصلاحات انجام‌شده (عامل اتصال‌دهنده عرضی و ترکیب فلئوروکربنی) مورد بررسی قرار گرفتند.

۲) بخش تجربی**۲) (۱) مواد**

در این پژوهش از پارچه پنبه‌ای سفید از نوع تاروپودی دارای تراکم

هم خورد تا ذرات SiO_2 طبق واکنش‌های شکل ۱ سنتز شوند.

(۳)(۲) اعمال به روش pad-dry-cure

در روش هم‌زمان ترکیب درصدهای مختلف از عوامل اتصال‌دهنده عرضی (۳، ۶ و ۹ درصد CPN یا ۶، ۸ و ۱۰ درصد DMDHEU) و ترکیب فلئوئوروکربنی (۸% FOBUGARD AF300) در یک محلول آماده‌شده و طی یک مرحله روی پارچه اعمال شدند. نمونه‌ها پس از ۳ دقیقه غوطه‌وری در محلول موردنظر با برداشت خیس ۹۰% با استفاده از دستگاه فولارد مدل E.Benz Zurich پد شدند. پارچه‌های پد شده به مدت ۳ دقیقه در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد خشک‌شده و به مدت ۱٫۵ دقیقه در دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد پخت شدند. برای تهیه محلول‌ها از آب دیونیزه استفاده شد. درحالی‌که در روش غیر هم‌زمان ابتدا محلول حاوی عامل اتصال‌دهنده عرضی روی پارچه اعمال‌شده و خشک و پخت گردید و در مرحله دوم محلول حاوی ترکیب فلئوئوروکربنی روی پارچه پد شده و خشک و پخت گردید. در مرحله دوم ذرات سیلیکای سنتز شده به‌صورت دیسپرس در محلول مورد استفاده قرار گرفتند. بدین منظور محلول‌هایی با ترکیب ۸% وزنی فلئوئوروکربن و ۱ و ۲ درصد وزنی ذرات سیلیکا تهیه گردید، روی نمونه‌ها پد شد و در دماها و زمان‌های یادشده در بالا خشک و پخت گردید.

(۴)(۲) اندازه‌گیری زاویه برگشت‌پذیری چروک

زاویه برگشت‌پذیری چروک نمونه‌ها طبق استاندارد ASTM D123 و با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری زاویه برگشت‌پذیری چروک Shirley اندازه‌گیری شد.

تاروپودی به ترتیب ۲۶ و ۲۳ و جرم توده معادل g/m^2 ۱۳۰ استفاده‌شده است. در مراحل تحقیق نیز از عوامل اتصال‌دهنده عرضی دی‌متیل‌اتیلن‌اوره DMDHEU، رزین بر پایه پلی‌یورتان پایه آبی (CERESOL CPN) تهیه‌شده از شرکت Dye Star، اسید استیک (Merck) برای تنظیم pH و آب مقطر برای رقیق کردن، مورد استفاده قرار گرفته است. در ادامه، از فلئوئوروکربن (FOBU-) GARD AF300 تهیه‌شده از شرکت Dye Star به‌عنوان ترکیب دافع آب و روغن استفاده شد. در نهایت، از ذرات سنتز شده با استفاده از TEOS (Tetraethyl orthosilicate)، اتانول و هیدروکسید آمونیوم که به‌عنوان کاتالیزور برای کنترل اندازه ذرات مورد استفاده قرار می‌گیرد و همگی از شرکت Merck خریداری شده‌اند، استفاده گردید. ایزوپروپیل‌الکل مورد استفاده در آزمون آب‌گریزی و روغن‌های مورد استفاده در آزمون روغن‌گریزی نیز از شرکت Merck تهیه شدند.

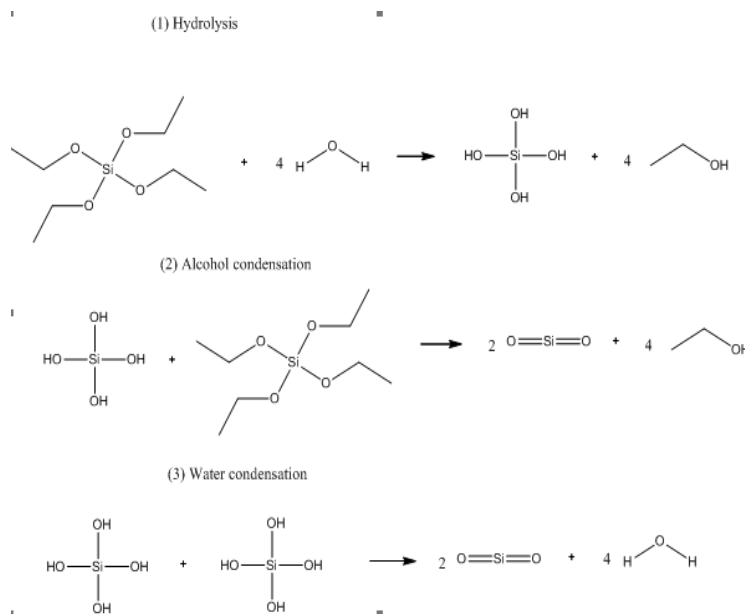
(۲)(۲) روش کار

(۱)(۲)(۲) آماده‌سازی پارچه پنبه‌ای

پارچه‌ها ابتدا در ابعاد A4 برش داده شدند و سپس با شوینده غیر یونی 1 g/l و نسبت حجم حمام به کالای ۱:۵۰ و اعمال حرارت و هم‌زدن در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ دقیقه شسته شدند، سپس توسط آب مقطر آبکشی شده در دمای محیط خشک شدند.

(۲)(۲)(۲) سنتز ذرات سیلیکا به روش اشتوبر

سنتز ذرات سیلیکا به روش اشتوبر که بر پایه فرآیند سل-ژل است، انجام شد. بدین منظور ۸۱٫۱۲ گرم TEOS با ۲۱۶٫۲ گرم اتانول، ۵۲٫۹۲ گرم آب مقطر و ۱۹٫۶۸ گرم آمونیوم هیدروکسید ۳۲% مخلوط شد. مخلوط حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۰ درجه سلسیوس



شکل ۱: واکنش‌های سل-ژل برای سنتز ذرات سیلیکا [۳۰].

۲) ۵) آزمون آب‌گریزی (3M)

آب‌گریزی نمونه‌ها با استفاده از آزمون 3M بررسی شد. در این آزمون از ۱۰ ترکیب درصد مختلف آب و ایزوپروپیل الکل به‌عنوان مایع‌های استاندارد استفاده می‌شود. از کشش سطحی بالا (آب) به پایین (ایزوپروپیل الکل) یک قطره روی سطح قرار می‌دهیم و تر کنندگی آن مشاهده می‌گردد. مایعی که دارای بالاترین شماره است و سطح را تر نمی‌کند به‌عنوان عدد آب‌گریزی گزارش می‌گردد. در جدول ۱ نحوه شماره‌گذاری مایعات استاندارد آزمون آب‌گریزی آورده شده است.

۲) ۶) آزمون روغن‌گریزی

روغن‌گریزی نمونه‌ها مطابق استاندارد AATCC TM 118 انجام شد.

با استفاده از قطرات ۸ مایع استاندارد که شامل ۸ هیدروکربن است. از کشش سطحی بالا به پایین یک قطره روی سطح قرار می‌دهیم و تر کنندگی و زاویه تماس آن مشاهده می‌گردد. مایعی که دارای بالاترین شماره است و سطح را تر نمی‌کند به‌عنوان عدد روغن‌گریزی گزارش می‌شود. جدول ۲ نحوه شماره‌گذاری مایعات استاندارد آزمون روغن‌گریزی را نشان می‌دهد.

۲) ۷) بررسی ثبات شست‌وشویی

در راستای بررسی پایداری اصلاحات انجام‌شده روی نمونه‌ها، نمونه‌ها تحت عملیات شست‌وشو قرار گرفتند. بدین‌صورت که با استفاده از شوینده غیر یونی ۱ g/l و نسبت حجم حمام به کالای ۱:۵۰ و اعمال

جدول ۱: مایعات استاندارد آزمون آب‌گریزی.

درصد آب و ایزوپروپیل الکل	عدد آب‌گریزی
۱۰۰٪ آب	W
۱۰٪ ایزوپروپیل الکل + ۹۰٪ آب	۱
۲۰٪ ایزوپروپیل الکل + ۸۰٪ آب	۲
۳۰٪ ایزوپروپیل الکل + ۷۰٪ آب	۳
۴۰٪ ایزوپروپیل الکل + ۶۰٪ آب	۴
۵۰٪ ایزوپروپیل الکل + ۵۰٪ آب	۵
۶۰٪ ایزوپروپیل الکل + ۴۰٪ آب	۶
۷۰٪ ایزوپروپیل الکل + ۳۰٪ آب	۷
۸۰٪ ایزوپروپیل الکل + ۲۰٪ آب	۸
۹۰٪ ایزوپروپیل الکل + ۱۰٪ آب	۹
۱۰۰٪ ایزوپروپیل الکل	۱۰

جدول ۲: مایعات استاندارد آزمون روغن‌گریزی.

روغن‌ها	عدد روغن‌گریزی
liquid paraffin	۱
65:35 liquid paraffin:n-hexadecane	۲
n-hexadecane	۳
n-tetradecane	۴
n-dodecane	۵
n-decane	۶
n-octane	۷
n-heptane	۸

جدول ۳: مقایسه اثر اعمال هم‌زمان و غیر هم‌زمان عوامل اتصال‌دهنده عرضی و 8% FOBUGARD AF 300 بر آب‌گریزی و روغن‌گریزی.

نمونه	هم‌زمان		غیر هم‌زمان		مجموع زاویه برگشت‌پذیری چروک در جهت تاروپود
	آب‌گریزی	روغن‌گریزی	آب‌گریزی	روغن‌گریزی	
نمونه ۲ (DMDHEU-6%-FB-8%)	۹	۶	۹	۶	۲۴۲
نمونه ۳ (DMDHEU-8%-FB-8%)	۱۰	۶	۹	۶	۲۲۳
نمونه ۴ (DMDHEU-10%-FB-8%)	۷	۴	۸	۵	۲۴۷
نمونه ۵ (CPN-3%-FB-8%)	۹	۶	۹	۵	۱۹۳
نمونه ۶ (CPN-6%-FB-8%)	۷	۴	۹	۶	۲۳۴
نمونه ۷ (CPN-9%-FB-8%)	۷	۴	۹	۶	۱۹۲
نمونه ۸ (CPN-12%-FB-8%)	۷	۴	۹	۶	۱۷۷

dry-cure روی پارچه پنبه‌ای اعمال شدند و آزمون‌های روغن‌گریزی و آب‌گریزی روی آن‌ها انجام شد. نتایج در جدول ۳ آورده شده است. در نمونه‌های حاوی رزین پلی‌یورتانی، نمونه‌های اعمال شده به صورت غیر هم‌زمان نتایج بهتری دارند. در ادامه بهترین درصد هر گروه از عوامل شبکه‌ای کننده انتخاب شد و تأثیر سیکل‌های شست‌وشو بر آن مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌های انتخاب شده عبارت‌اند از: نمونه ۲ و نمونه ۶ عامل اتصال‌دهنده عرضی DMDHEU زاویه برگشت چروک را بیش از عامل اتصال‌دهنده عرضی CPN افزایش می‌دهد. با اعمال ۶% DMDHEU زاویه برگشت چروک به ۲۴۲ می‌رسد در حالی که اعمال ۶% CPN زاویه برگشت چروک ۲۳۴ درجه به دست می‌دهد. زاویه برگشت چروک برای پنبه اصلاح‌نشده ۱۸۱ درجه اندازه‌گیری شده است.

استفاده از عوامل اتصال‌دهنده عرضی علاوه بر افزایش زاویه برگشت چروک موجب بهبود آب‌گریزی و روغن‌گریزی نمونه‌ها می‌گردد. چراکه عوامل اتصال‌دهنده عرضی از طریق ایجاد پیوند عرضی بین زنجیرهای سلولز و زنجیر سلولز و رزین فلئوروکربنی موجب افزایش پایداری اصلاحات صورت گرفته می‌شوند [۱۷]. به نظر می‌رسد در روش اعمال هم‌زمان حضور رزین فلئوروکربنی موجب کاهش اتصالات عرضی در سلولز می‌شود. از طرفی عامل اتصال‌دهنده عرضی حضور رزین فلئوروکربنی در سطح نمونه‌ها را کاهش داده

حرارت و هم‌زدن در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه برای هر چرخه شسته شدند، سپس توسط آب مقطر آبکشی شده و در نهایت در دمای محیط خشک شدند.

۸(۲) آنالیز سطح

به منظور بررسی مورفولوژی سطح و اندازه ذرات از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل MIRA3 (TESCAN) استفاده شد. همچنین طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) به منظور مقایسه تغییرات درصد محتوای فلئور و ذرات سیلیکا روی سطح پارچه اصلاح شده قبل و بعد از شست‌وشو و عملیات حرارتی مورد استفاده قرار گرفت.

۳) نتایج و بحث

درصد بهینه فلئوروکربن FOBUGARD AF300 روی پارچه پنبه‌ای پس از اعمال درصدهای مختلف و انجام آزمون‌های آب‌گریزی و روغن‌گریزی ۸٪ به دست آمد [۳۲].

۱(۳) مقایسه اثر اعمال هم‌زمان و غیر هم‌زمان عوامل اتصال‌دهنده عرضی و فلئوروکربن

عوامل اتصال‌دهنده عرضی DMDHEU و رزین بر پایه پلی‌یورتان CERESOL CPN به صورت هم‌زمان و غیر هم‌زمان به روش pad-

جدول ۴: تأثیر سیکل‌های شست‌وشو و عملیات حرارتی بر آب‌گریزی و روغن‌گریزی نمونه‌ها.

تعداد سیکل	آب‌گریزی بعد از X	روغن‌گریزی بعد از X	آب‌گریزی بعد از X	روغن‌گریزی بعد از X	سیکل
سیکل شست‌وشو	سیکل شست‌وشو	سیکل شست‌وشو	سیکل شست‌وشو	سیکل شست‌وشو	و عملیات حرارتی
نمونه	۱	۲	۳	۴	۵
نمونه ۱ (FB-8%)	۷	۲	۱	۵	۶
نمونه ۲ (DMDHEU-6%-FB-8%)	۳	۱	۱	۱	۵
نمونه ۶ (CPN-6%-FB-8%)	۲	۲	۱	۲	۳

جدول ۵: تأثیر ذرات سیلیکا بر آب‌گریزی و روغن‌گریزی نمونه‌ها.

نمونه	عدد آب‌گریزی	عدد روغن‌گریزی
نمونه ۱ (FB-8%)	۹	۶
نمونه ۹ (FB-8%-Si-1%)	۱۰	۷
نمونه ۱۰ (FB-8%-Si-2%)	۷	۵
نمونه ۶ (CPN-6%-FB-8%)	۹	۶
نمونه ۱۱ (CPN-6%-FB-8%-Si-1%)	۱۰	۷
نمونه ۱۲ (CPN-6%-FB-8%-Si-2%)	۸	۵
نمونه ۲ (DMDHEU-6%-FB-8%)	۹	۶
نمونه ۱۳ (DMDHEU-6%-FB-8%-Si-1%)	۹	۷
نمونه ۱۴ (DMDHEU-6%-FB-8%-Si-2%)	۸	۶

است. در بین نمونه‌های اصلاح‌شده نمونه حاوی اتصال‌دهنده عرضی DMDHEU و CPN عملکرد قابل قبولی در آب‌گریزی قبل و بعد از عملیات حرارتی داشته‌اند.

اساساً نظر به اینکه الیاف سلولزی در آب متورم می‌شوند، قسمت‌هایی از زنجیر سلولز در طی شست‌وشو آزادانه حرکت می‌کنند. در زنجیرهای سلولزی تکمیل شده با فلئوروکربن، زنجیرهای فلئور به دلیل کشش سطحی پایین فلئور تمایل دارند در طی شست‌وشو از سطح الیاف به سمت داخل الیاف چرخش کنند تا در شرایط محیط شست‌وشو قرار نگیرند [۳۳]. بنابراین، خاصیت آب‌گریزی آن‌ها کاهش می‌یابد. از طرفی در پارچه‌هایی که با عوامل ضد چروک (اتصال‌دهنده عرضی) و فلئوروکربن تکمیل می‌شوند، در بسیاری از موارد پیوند و اتصالات ایجاد شده، در هنگام شست‌وشو مانع از چرخش فلئوروکربن از سطح الیاف به داخل الیاف شده و در نتیجه موجب بهبود آب‌گریزی می‌گردند. DMDHEU با ایجاد اتصالات اتری با سلولز پنبه و CPN با ایجاد فیلم پوششی روی الیاف مانع چرخش کامل فلئوروکربن از سطح می‌شوند.

۳(۳) تأثیر ذرات سیلیکا بر آب‌گریزی و روغن‌گریزی

به منظور دستیابی به اثر لوتوس به ناهمواری‌های میکرو/نانو که با مواد هیدروفوبیک پوشانده می‌شوند نیاز است. بدین منظور برای ایجاد ناهمواری از ذرات سیلیکا استفاده شد. سیلیکا یک ماده هیدروفوب نیست بلکه گروه‌های هیدروکسیل فراوان روی سطح آن قرار دارد. بنابراین لازم است که سطح ذرات سیلیکا با مواد هیدروفوب پوشیده شود. مقالات زیادی وجود دارند که از سیلان‌های فلئور دار شده یا آلکیل دار شده برای هیدروفوب کردن سیلیکا استفاده کرده‌اند

و موجب کاهش خاصیت آب‌گریزی و روغن‌گریزی نمونه‌ها می‌گردد. درحالی‌که در روش غیر هم‌زمان عامل اتصال‌دهنده عرضی بهتر می‌تواند به‌عنوان واسطی بین رزین فلئوروکربنی و سلولز عمل کرده، رزین فلئوروکربنی روی سطح خارجی نمونه‌ها قرار می‌گیرد و موجب بهبود آب‌گریزی و روغن‌گریزی می‌گردد. از سوی دیگر، نتایج آزمون استرس-کشش در نقطه پارگی برای نمونه‌های اصلاح شده با عوامل اتصال‌دهنده عرضی نشان می‌دهد که استحکام نمونه حاوی DM-DHEU نسبت به نمونه پنبه خام کاهش یافته که این مهم به دلیل ایجاد اتصالات عرضی است، در حالی که برای نمونه حاوی CPN استحکام نسبت به نمونه خام تغییر چندانی نکرده است و به نظر می‌رسد CPN روی سطح الیاف یک فیلم الاستیک تشکیل می‌دهد [۳۲].

۲(۳) بررسی ثبات شست‌وشویی

در راستای بررسی پایداری اصلاحات انجام‌شده، نمونه‌ها تحت عملیات شست‌وشو و حرارتی قرار گرفتند و پس از یک، سه و پنج بار شست‌وشو آب‌گریزی و روغن‌گریزی آن‌ها اندازه‌گیری شد. نتایج در جدول ۴ گزارش شده است. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده در جدول ۴، آب‌گریزی و روغن‌گریزی نمونه‌های اصلاح شده با فلئوروکربن حتی پس از ۵ بار شست‌وشو و عملیات حرارتی به‌طور کامل بازیابی شده است. همچنین در بین نمونه‌های حاوی عامل اتصال‌دهنده عرضی پلی‌ورتانی نمونه ۶ عملکرد بهتری داشت. به‌طور کلی اثر شست‌وشو باعث کاهش آب‌گریزی و روغن‌گریزی نمونه شاهد و نمونه‌های اصلاح‌شده می‌گردد. به‌طوری‌که روغن‌گریزی به‌طور کامل از بین رفته و با عملیات حرارتی روغن‌گریزی و آب‌گریزی بازیابی شده

جدول ۶: تأثیر سیکل‌های شست‌وشو و عملیات حرارتی بر آب‌گریزی و روغن‌گریزی نمونه‌های حاوی ذرات سیلیکا.

تعداد سیکل تموت	آب‌گریزی بعد از X سیکل شست‌وشو			روغن‌گریزی بعد از X سیکل شست‌وشو			آب‌گریزی بعد از X سیکل شست‌وشو و عملیات حرارتی			روغن‌گریزی بعد از X سیکل شست‌وشو و عملیات حرارتی		
	۱	۲	۳	۱	۲	۳	۱	۲	۳	۱	۲	۳
نمونه ۱ (FB-8%)	۷	۲	۱	۵	۱	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰
نمونه ۹ (FB-8%-Si-1%)	۶	۳	۱	۴	۱	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰
نمونه ۱۰ (FB-8%-Si-2%)	۶	۱	۰	۴	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰
نمونه ۶ (CPN-6%-FB-8%)	۲	۲	۲	۱	۲	۱	۰	۰	۰	۰	۰	۰
نمونه ۱۱ (CPN-6%-FB-8%-Si-1%)	۶	۳	۳	۴	۳	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱
نمونه ۱۲ (CPN-6%-FB-8%-Si-2%)	۵	۳	۱	۳	۱	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰
نمونه ۲ (DMDHEU-6%-FB-8%)	۳	۱	۱	۱	۱	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰
نمونه ۱۳ (DMDHEU-6%-FB-8%-Si-1%)	۶	۳	۳	۴	۲	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱
نمونه ۱۴ (DMDHEU-6%-FB-8%-Si-2%)	۵	۲	۰	۳	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰

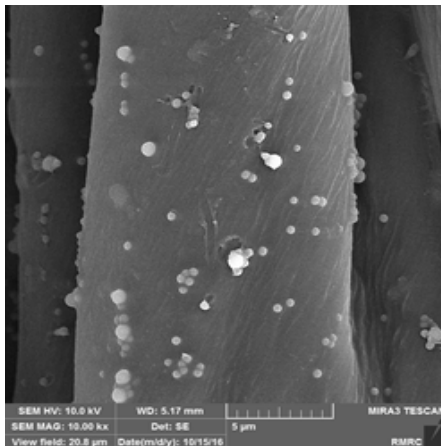
پس از اعمال ذرات سیلیکا نمونه‌ها تحت عملیات شست‌وشو قرار گرفتند تا مقاومت اصلاحات انجام‌شده روی سطح پارچه در مقابل شست‌وشو بررسی گردد. نتایج آب‌گریزی و روغن‌گریزی نمونه‌ها پس از یک، سه و پنج بار شست‌وشو و عملیات حرارتی در جدول ۶ آورده شده است. دوام در برابر شست‌وشوی پارچه‌های تکمیل‌شده یک پارامتر مهم به منظور مشخص کردن تأثیر تکمیل است. نمونه‌های دارای ۱٪ سیلیکا پایداری بیش‌تری در مقابل شست‌وشو داشته و پس از عملیات حرارتی در این نمونه‌ها خواص آب/روغن‌گریزی تا حدود زیادی بازیابی می‌گردد. با توجه به داده‌های جدول ۶ دو نمونه ۱۱ و ۱۳ بهترین عملکرد را داشته‌اند به طوری که پس از عملیات حرارتی آب‌گریزی و روغن‌گریزی نمونه‌های یادشده به‌طور کامل بازیابی شده است.

با استفاده از تصاویر SEM سایز تقریبی ذرات سیلیکای سنتز شده در حدود ۲۴۰ تا ۵۸۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. همچنین این ذرات کاملاً کروی بودند (شکل ۲). شکل ۳ نشان می‌دهد که ذرات سیلیکا به خوبی پخش شده‌اند و فولکولاسیون ذرات به ندرت مشاهده می‌شود که علت آن استفاده مستقیم از محلول سنتز شده ذرات سیلیکا روی پارچه پنبه‌ای است. درصد وزنی عناصر در سطح نمونه‌ها قبل و بعد از ۳ بار شست‌وشو

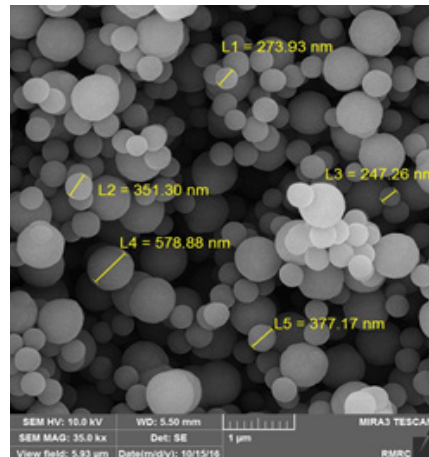
[۳۱]، اما به علت گرانی کاربرد صنعتی نداشته‌اند. در این مقاله از فلونوروکربن تجاری (FOBUGARD AF 300) استفاده شده است تا با کاهش کشش سطحی پارچه حاوی ذرات سیلیکا، سطح آن آب‌گریز گردد. به‌منظور اعمال ذرات سیلیکا روی نمونه‌ها آن‌هایی که پایداری بیش‌تری در برابر شست‌وشو داشتند انتخاب شدند. آب‌گریزی و روغن‌گریزی نمونه‌ها پس از اعمال ذرات سیلیکا اندازه‌گیری شد. نتایج در جدول ۵ قابل مشاهده است.

طبق نتایج به‌دست‌آمده پس از اعمال ذرات سیلیکا روی نمونه‌ها، نمونه ۱۱ آب‌گریزی و روغن‌گریزی بهتری را نشان می‌دهد. همچنین استفاده از ۱٪ سیلیکا موجب افزایش خاصیت آب/روغن‌گریزی می‌گردد، این مهم به دلیل افزایش زبری سطح پس از اعمال ۱٪ سیلیکا رخ می‌دهد. درحالی‌که، با افزایش درصد سیلیکا به ۲٪ خاصیت آب/روغن‌گریزی کاهش می‌یابد. که احتمالاً به دلیل پر شدن ناهمواری سطح توسط ذرات و کاهش زبری است. این مهم توسط مقالات دیگر تأیید شده است [۲۹]. طبق معادله ونزل (معادله ۱) فاکتور زبری (z) که به صورت نسبت سطح واقعی به سطح ظاهری تعریف می‌شود، همیشه بزرگ‌تر از یک است، بنابراین با افزایش زبری سطح زاویه تماس آب روی سطح افزایش می‌یابد و در نتیجه سطح آب‌گریزتر می‌شود [۳۴].

$$\text{Cos}(\Theta') = r \cdot \text{Cos}(\Theta) \quad (1)$$



شکل ۳: تصویر SEM از سطح پارچه اصلاح‌شده با ذرات سیلیکای سنتز شده.



شکل ۲: تعیین سایز ذرات با استفاده از تصویر SEM.

جدول ۷: درصد وزنی عناصر در سطح نمونه‌ها.

عناصر نمونه	درصد وزنی عناصر قبل از شست‌وشو				درصد وزنی عناصر بعد از ۳ بار شست‌وشو				درصد وزنی عناصر بعد از ۳ بار شست‌وشو و عملیات حرارتی			
	Si	F	O	C	Si	F	O	C	Si	F	O	C
نمونه ۱ (FB-8%)	۰	۱,۱۵	۳۳,۷۵	۶۵,۱۱	۰	۰,۶۴	۴۰,۰۶	۵۹,۳۰	۱,۱۳	۱,۱۳	۴۰,۳۷	۵۸,۵۰
نمونه ۱۱ (CPN-6%-FB-8%-Si-1%)	۱,۳۸	۲,۴۸	۴۵,۷۴	۵۰,۴۰	۰,۶۱	۱,۴۹	۴۳,۲۸	۵۴,۶۳	۲,۵۱	۲,۵۱	۲۸,۹۹	۶۷,۴۸

۵) مراجع

- [1] W. Schindler and P. Hauser, "Easy-care and durable press finishes of cellulose," *Chemical finishing of textiles*, pp. 51-72, 2004.
- [2] Y. Lam, C. Kan, and C. Yuen, "Wrinkle-resistant finishing of cotton fabric with BTCA-the effect of co-catalyst," *Textile Research Journal*, vol. 81, no. 5, pp. 482-493, 2011.
- [3] U. K. Sahin, N. C. Gursoy, P. Hauser, and B. Smith, "Optimization of ionic crosslinking process: an alternative to conventional durable press finishing," *Textile Research Journal*, vol. 79, no. 8, pp. 744-752, 2009.
- [4] V. A. Dehabadi, H.-J. Buschmann, and J. S. Gutmann, "Durable press finishing of cotton fabrics: An overview," *Textile Research Journal*, vol. 83, no. 18, pp. 1974-1995, 2013.
- [5] C. M. Welch, "Formaldehyde-free DP finishing with polycarboxylic acids," *American Dyestuff Reporter*, vol. 83, no. 9, pp. 19-27, 1994.
- [6] W. Xu and T. Shyr, "Applying a nonformaldehyde crosslinking agent to improve the washing durability of fabric water repellency," *Textile Research Journal*, vol. 71, no. 9, pp. 751-754, 2001.
- [7] M. P. Gashti, F. Alimohammadi, and A. Shamei, "Preparation of water-repellent cellulose fibers using a polycarboxylic acid/hydrophobic silica nanocomposite coating," *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, no. 14, pp. 3208-3215, 2012.
- [8] L. Yejiu, H. Jinlian, Z. Yong, and Y. Zhuohong, "Surface modification of cotton fabric by grafting of polyurethane," *Carbohydrate polymers*, vol. 61, no. 3, pp. 276-280, 2005.
- [9] M. Mohsin, C. Carr, and M. Rigout, "Novel one bath application of oil and water repellent finish with environment friendly cross-linker for cotton," *Fibers and Polymers*, vol. 14, no. 5, pp. 724-728, 2013.
- [10] G. Chen, Q. Cong, Y. Feng, and L. Ren, "Study on the wettability and self-cleaning of butterfly wing surfaces," *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, vol. 73, 2004.
- [11] J. Genzer and K. Efimenko, "Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: a review," *Biofouling*, vol. 22, no. 5, pp. 339-360, 2006.
- [12] Y. T. Cheng, D. Rodak, C. Wong, and C. Hayden, "Effects of micro-and nano-structures on the self-cleaning behaviour of lotus leaves," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 5, p. 1359, 2006.
- [13] K. Koch, B. Bhushan, and W. Barthlott, "Multifunctional surface structures of plants: an inspiration for biomimetics," *Progress in Materials science*, vol. 54, no. 2, pp. 137-178, 2009.
- [14] M. Lewin and S. Sello, "Handbook of fiber science and technology: chemical processing of fibers and fabrics, functional finishes, vol. II," Part B, Marcel Decker, NY, pp. 144-210, 1984.
- [15] M. Abo-Shosha, Z. El-Hilw, A. Aly, A. Amr, and A. S. I. E. Nagdy, "Paraffin wax emulsion as water repellent for cotton/polyester blended fabric," *Journal of Industrial Textiles*, vol. 37, no. 4,

و عملیات حرارتی به‌دست‌آمده از آنالیز EDS در جدول ۷ آورده شده است.

همان‌طور که جدول ۷ نشان می‌دهد در نمونه ۱ درصد F از ۱۵٪ به ۶۴٪ پس از ۳ بار شست‌وشو کاهش یافته است و پس از عملیات حرارتی درصد وزنی فلوئور افزایش می‌یابد. در نمونه ۱۱ اثر عامل اتصال‌دهنده عرضی CPN و ذرات سیلیکا باعث می‌شود درصد F از ۱۵٪ به ۴۸٪ افزایش یابد. همچنین پس از ۳ بار شست‌وشو این مقدار F از ۶۴٪ به ۴۹٪ افزایش یافته و پس از عملیات حرارتی میزان F به ۵۱٪ رسیده و درصد وزنی F ۱۰۰٪ بازیابی شده است. بنابراین، عامل اتصال‌دهنده عرضی CPN و ذرات سیلیکا همراه با فلوئوروکربن موجب بهبود خواص آب/روغن‌گریزی می‌شود.

۴) نتیجه‌گیری

پارچه پنبه‌ای اصلاح‌شده از طریق اعمال غیر هم‌زمان عوامل اتصال‌دهنده عرضی و فلوئوروکربن آب‌گریزی و روغن‌گریزی بهتری نسبت به اعمال هم‌زمان به دست داد. پارچه اصلاح‌شده با رزین پلی‌یورتانی CPN ۶٪، ترکیب فلوئوروکربنی FB ۸٪ و ذرات سیلیکا Si10٪ دارای بیش‌ترین میزان آب‌گریزی و روغن‌گریزی است. همچنین، افزودن ذرات سیلیکا موجب بهبود دوام اصلاحات در برابر شست‌وشو گردید. گرچه، پس از ۵ بار شست‌وشو میزان آب‌گریزی به‌طور چشمگیری کاهش پیدا می‌کند ولی با انجام عملیات حرارتی به‌اندازه قابل‌توجهی بازیابی می‌شود که دلیل آن چرخش زنجیرهای جانبی حاوی گروه‌های فلوئور به داخل پارچه در حین شست‌وشو و بازگشت آن‌ها به بیرون پس از عملیات حرارتی است. نتایج آنالیز EDS نیز مؤید این مهم است. درنهایت به آب‌گریزی ۹ و روغن‌گریزی ۶ پس از ۵ بار شست‌وشو و عملیات حرارتی دست‌یافتیم. همچنین، اعمال عامل اتصال‌دهنده عرضی پلی‌یورتانی CPN-۶٪ موجب افزایش زاویه برگشت‌پذیری چروک تا ۲۳۴ درجه گردید.

- Durable Press Finishing Agents: Part I: Catalyst, Additive, and Durability Studies,” *Textile Research Journal*, vol. 58, no. 8, pp. 480-486, 1988.
- [29] G. Y. Bae, B. G. Min, Y. G. Jeong, S. C. Lee, J. H. Jang, and G. H. Koo, “Superhydrophobicity of cotton fabrics treated with silica nanoparticles and water-repellent agent,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 337, no. 1, pp. 170-175, 2009.
- [30] M. P. G. F. A. A. Shamei, “Preparation of water-repellent cellulose fibers using a polycarboxylic acid/hydrophobic silica nanocomposite coating,” *Surface & Coating Technology*, vol. 206, pp. 3208-3215, 2012.
- [31] B. Roe and X. Zhang, “Durable hydrophobic textile fabric finishing using silica nanoparticles and mixed silanes,” *Textile Research Journal*, vol. 79, no. 12, pp. 1115-1122, 2009.
- [32] M. Parsamanesh, “Effects of crosslinking agent and silica nanoparticles with fluorocarbon on water and oil repellency properties of cellulosic fabric,” MSc Amirkabir University of Technology, 2016.
- [33] N. Shakib, A. Khoddami, and A. Ataeian, “AN IMPROVE-MENT IN FLUOROCARBON CHAIN REORIENTATION BY REACTIVE DYES,” 2011.
- [34] R. N. Wenzel, “Resistance of solid surfaces to wetting by water,” *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 28, no. 8, pp. 988-994, 1936.
- pp. 315-325, 2008.
- [16] S. Tragoonwichian, P. Kothary, A. Siriviriyannun, A. Edgar, and N. Yanumet, “Silicon-compound coating for preparation of water repellent cotton fabric by admicellar polymerization,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 384, no. 1-3, pp. 381-387, 2011.
- [17] Y. Sato et al., “Effect of crosslinking agents on water repellency of cotton fabrics treated with fluorocarbon resin,” *Textile research journal*, vol. 64, no. 6, pp. 316-320, 1994.
- [18] C.-T. Hsieh et al., “Influence of fluorine/carbon atomic ratio on superhydrophobic behavior of carbon nanofiber arrays,” *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 24, no. 1, pp. 113-117, 2006.
- [19] J. Song and O. J. Rojas, “Approaching super-hydrophobicity from cellulosic materials: A Review,” *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, vol. 28, no. 2, pp. 216-238, 2013.
- [20] Q. Zhu, Q. Gao, Y. Guo, C. Q. Yang, and L. Shen, “Modified silica sol coatings for highly hydrophobic cotton and polyester fabrics using a one-step procedure,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, no. 10, pp. 5881-5888, 2011.
- [21] H. Zhou, H. Wang, H. Niu, A. Gestos, and T. Lin, “Robust, self-healing superamphiphobic fabrics prepared by two-step coating of fluoro-containing polymer, fluoroalkyl silane, and modified silica nanoparticles,” *Advanced Functional Materials*, vol. 23, no. 13, pp. 1664-1670, 2013.
- [22] C.-H. Xue, S.-T. Jia, J. Zhang, and L.-Q. Tian, “Superhydrophobic surfaces on cotton textiles by complex coating of silica nanoparticles and hydrophobization,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 16, pp. 4593-4598, 2009.
- [23] J. A. Bootsma, M. Entorf, J. Eder, and B. H. Shanks, “Hydrolysis of oligosaccharides from distillers grains using organic-inorganic hybrid mesoporous silica catalysts,” *Bioresource technology*, vol. 99, no. 12, pp. 5226-5231, 2008.
- [24] K. Fukushima, D. Tabuani, C. Abbate, M. Arena, and P. Rizzarelli, “Preparation, characterization and biodegradation of biopolymer nanocomposites based on fumed silica,” *European Polymer Journal*, vol. 47, no. 2, pp. 139-152, 2011.
- [25] T. Soeno, K. Inokuchi, and S. Shiratori, “Ultra-water-repellent surface: fabrication of complicated structure of SiO₂ nanoparticles by electrostatic self-assembled films,” *Applied Surface Science*, vol. 237, no. 1-4, pp. 539-543, 2004.
- [26] C. Welch and B. Andrews, “Ester Crosslinks: A Route to High Performance Non-Formaldehyde Finishing of Cotton,” *Textile Chem. Color.* 21 (2), 13-17,” 1989.
- [27] S. P. Rowland, C. M. Welch, M. A. F. Brannan, and D. M. Gallagher, “Introduction of ester cross links into cotton cellulose by a rapid curing process,” ed: Sage Publications Sage CA: Thousand Oaks, CA, 1967.
- [28] C. M. Welch, “Tetracarboxylic Acids as Formaldehyde-Free