



Fluorine-Free Durable Water Repellency – A review

Sergio Taruselli
Technical Support Specialist
Sales Regional Italy
HeiQ Materials

Murray Height Ph.D.
Chief Technology Officer
HeiQ Materials
Switzerland

05th June 2015

CONVEGNO NAZIONALE AICTC 2015

Inside HeiQ



HeiQ è UN'AZIENDA Svizzera che produce specialità per il settore tessile con più di 30 addetti, 15 diverse nazionalità, presente in 7 Stati e in 4 continenti

HeiQ è stata fondata nel 2005 da un progetto di ricerca nato presso il Swiss Federal Institute of Technology (ETH)



HeiQ offre innovazione, ricerca e sviluppo personalizzate per la clientela ed I BRAND

Le innovative famiglie di prodotti HeiQ sono:

ADAPTIVE

DYNAMIC COOLING

PURE

NATURALLY FRESH

BARRIERECO

**FLUORINE-FREE
WATER-REPELLENT**

GLIDER

MOVE FREE

ULTRAVIOLET

LIVE OUTSIDE

IDENTITY

TRACK'N TRACE





HeiQ Global Presence





Durable Water Repellency (DWR)

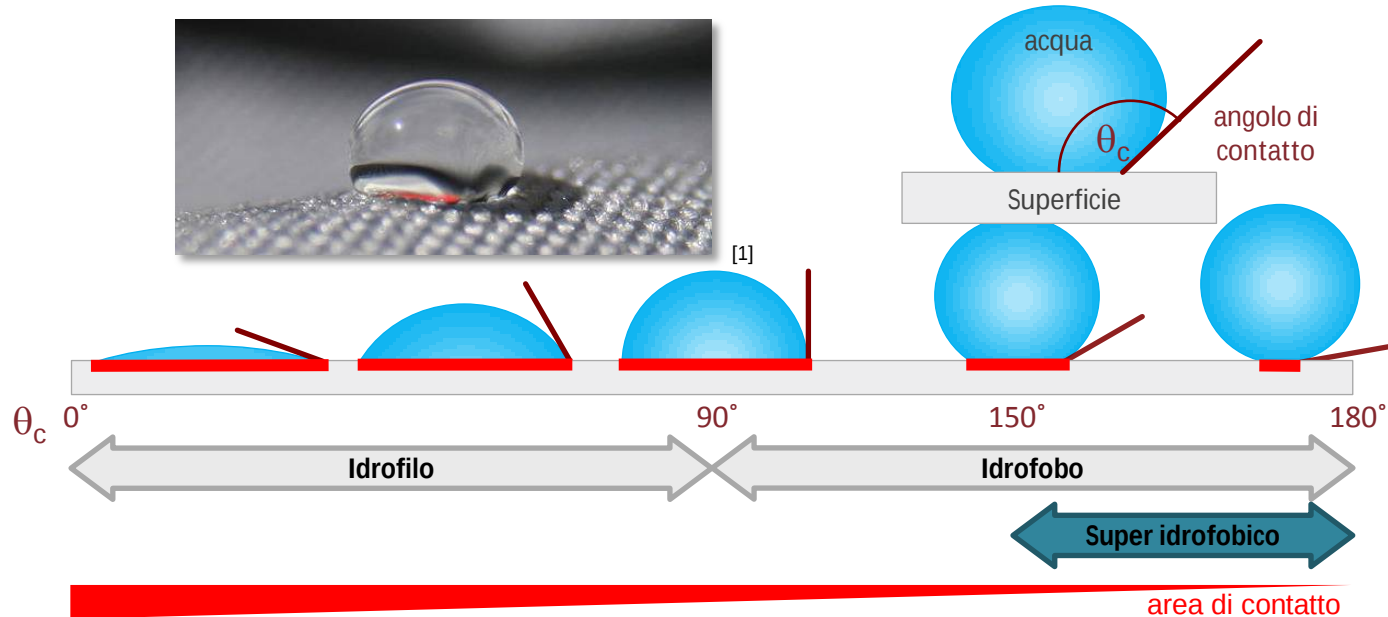
Il nostro obiettivo?

Rimanere puliti e asciutti



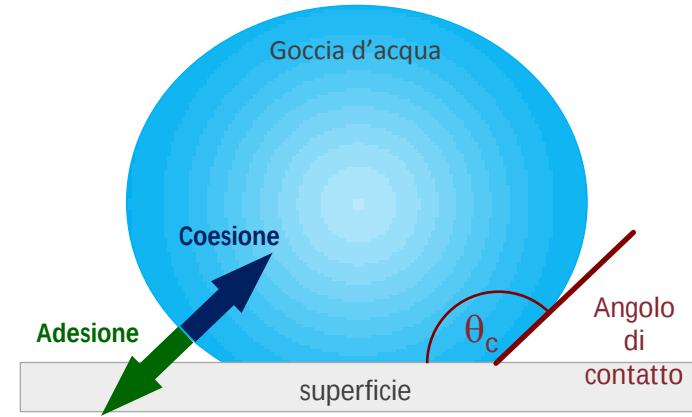
Idrorepellenza

- Pulito & Asciutto → riducendo al minimo il punto di contatto tra la goccia d'acqua ed il tessile aumentando così le performance idrorepellenti

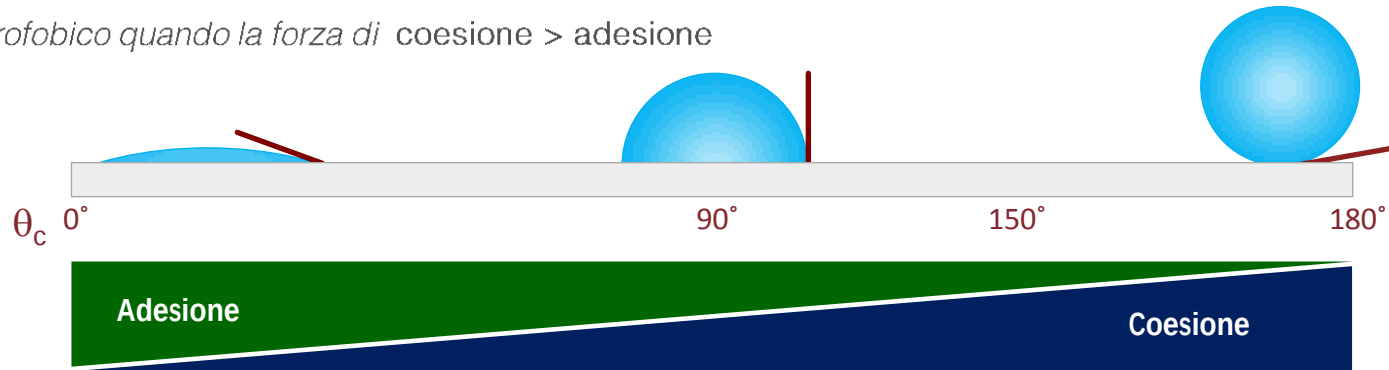


Idrorepellenza

- La goccia si forma per effetto di un equilibrio di forze^[2]
 - Coesione – proprietà molecolari del liquido (L/L)
 - Adesione – proprietà molecolari della superficie (S/L)

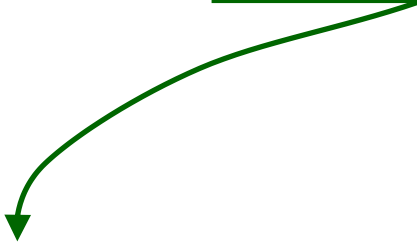


- Idrofobico quando la forza di coesione > adesione*

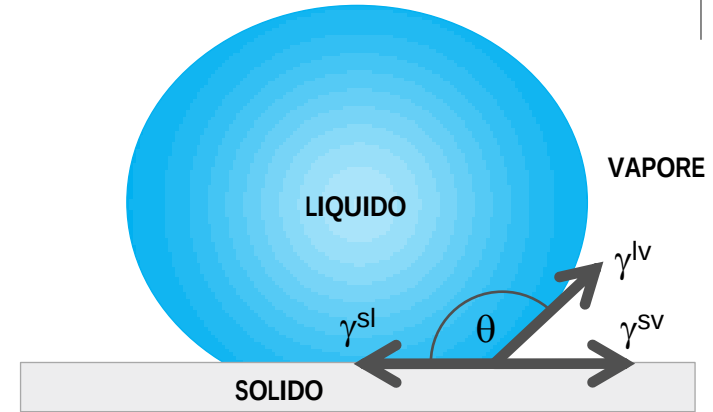


Idrorepellenza

- La goccia si forma per effetto di un equilibrio di forze^[2]
 - Coesione – proprietà molecolari del liquido (L/L)
 - Adhesion – proprietà molecolari della superficie (S/L)



- Utilizziamo il finissaggio per modificare le proprietà molecolari del substrato tessile:
 - Minore energia sulla superficie del tessuto da una minore adesione, quindi un maggiore effetto di idro repellente



Young's equation

$$\gamma^{sv} = \gamma^{sl} + \gamma^{lv} \cos \theta$$

- θ contact angle
 γ^{sl} solid/liquid interfacial free energy
 γ^{sv} solid/vapor surface free energy
 γ^{lv} liquid/vapor surface free energy

Idrorepellenza

Liquidi

Sostanza	Energia superficiale (mN/m)
Water	72
Paraffin oil	31
Octane	22

[3]

Solidi

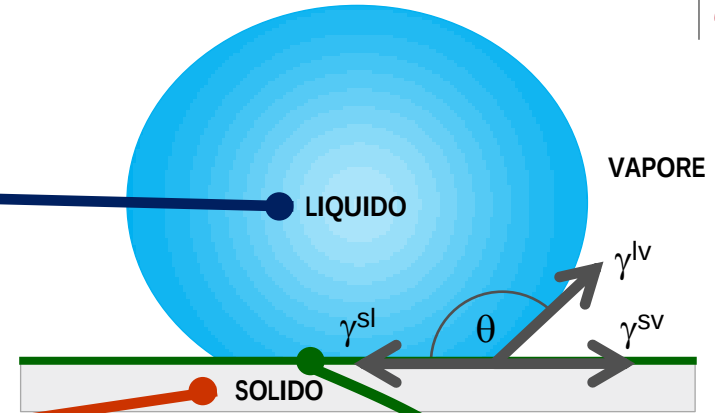
Sostanza	Energia superficiale (mN/m)
Polyamide (PA)	46
Polyester (PET)	43

[3]

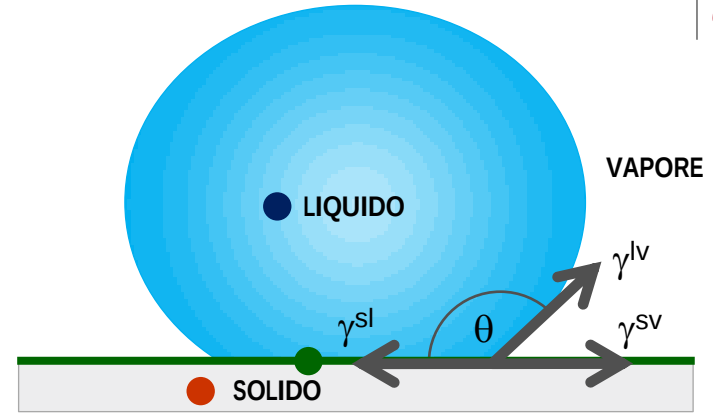
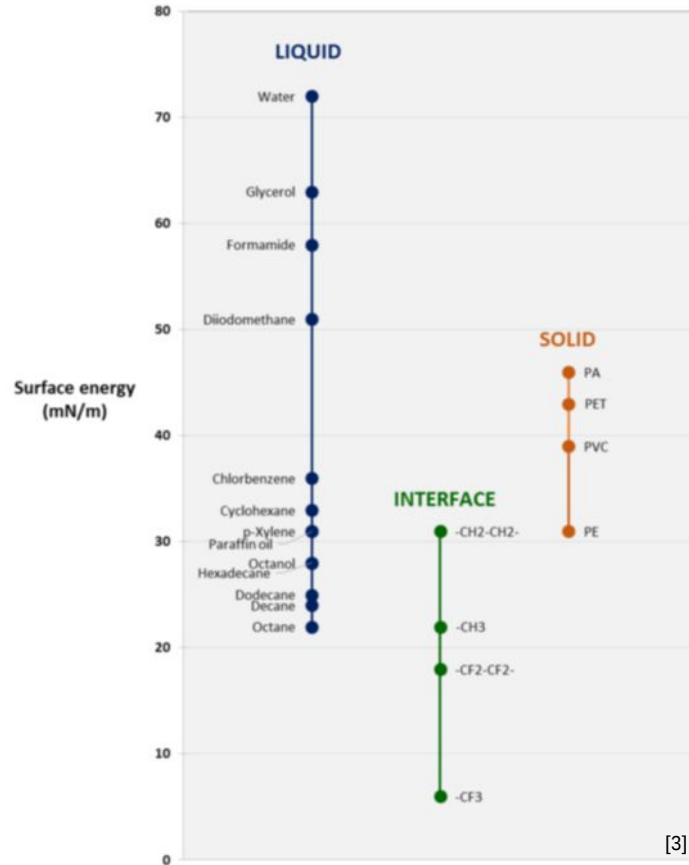
Surface groups

'Chimica'	Energia superficiale(mN/m)
-CH ₂ -CH ₂ -	31
-CH ₃	20 - 24
-CF ₂ -CF ₂ -	18
-CF ₃	6

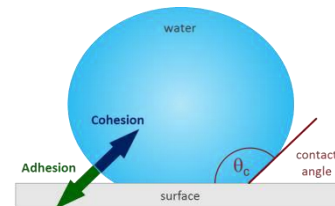
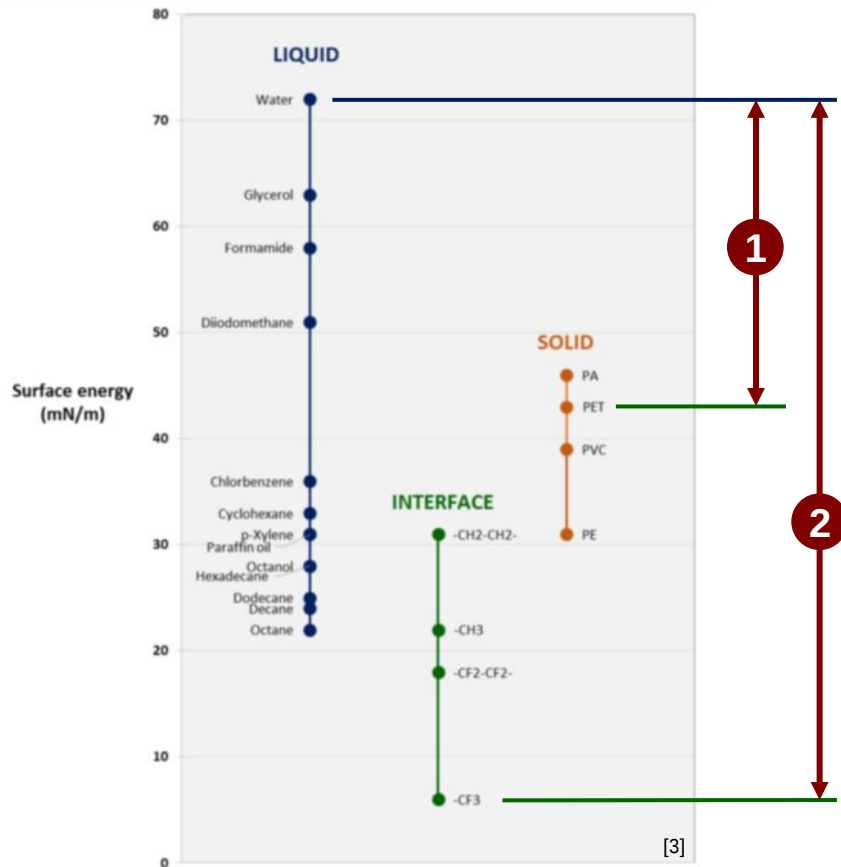
[3]



Idrorepellenza

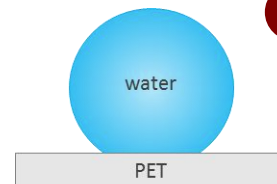


Idrorepellenza



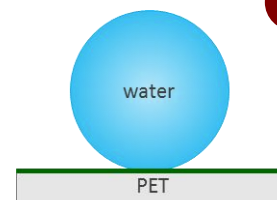
1

Alta coesione
bassa adesione
→ bassa bagnabilità

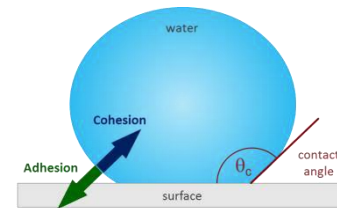
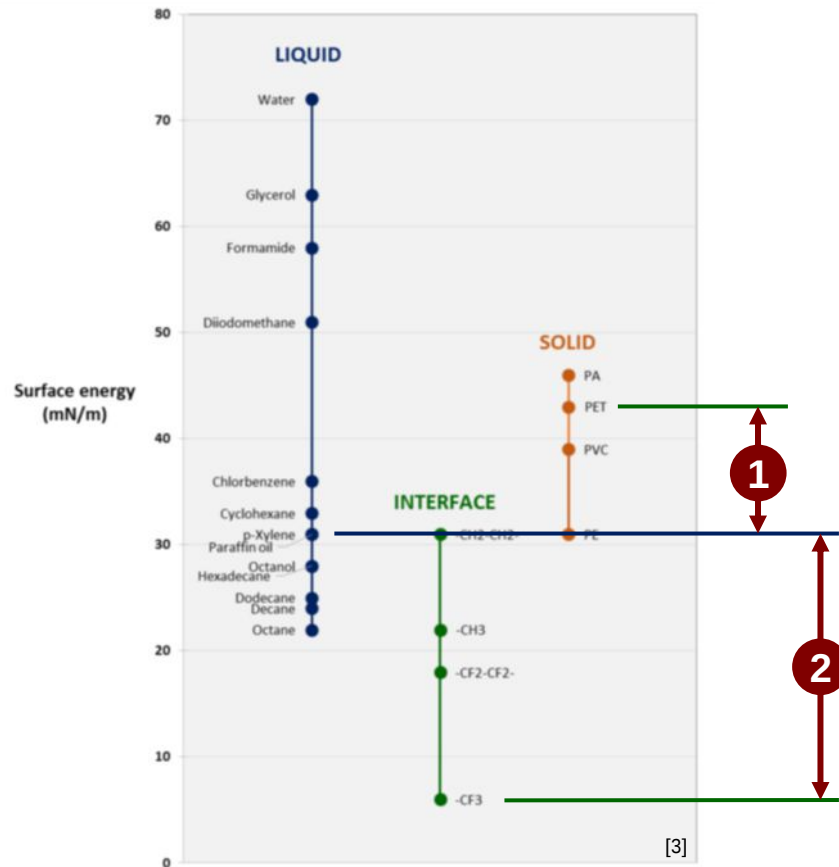


2

Alta coesione
Bassissima adesione
→ bassissima bagnabilità



Idrorepellenza



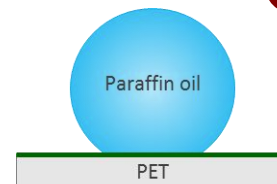
1

bassa coesione
Alta adesione
→ alta bagnabilità

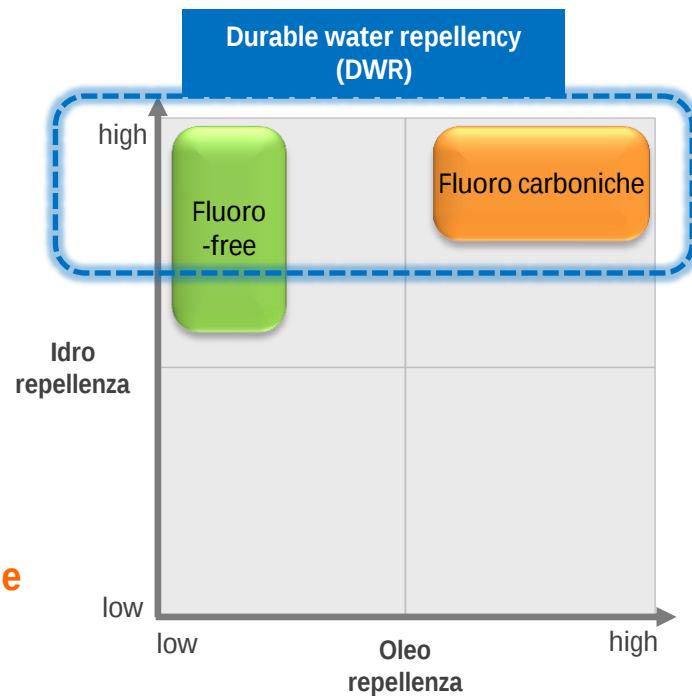
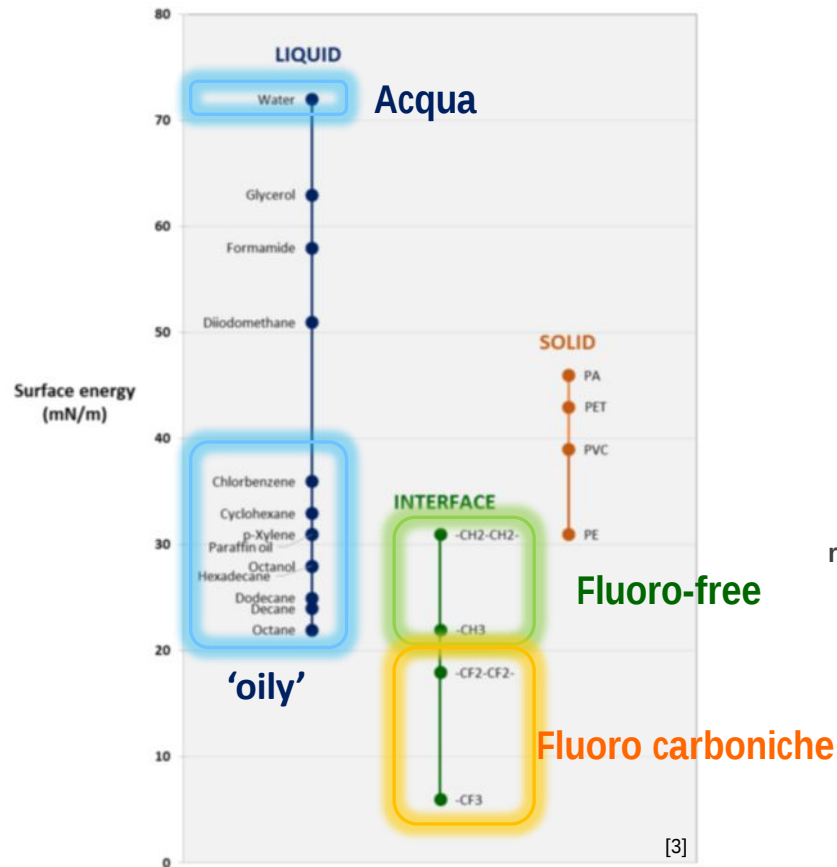


2

bassa coesione
bassissima adesione
→ bassa bagnabilità



Idrorepellenza

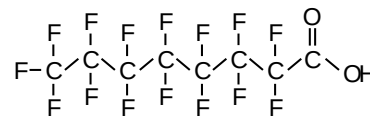


Fluoro-free

- Prodotti a base di fluoro: passaggio da C8 a C6

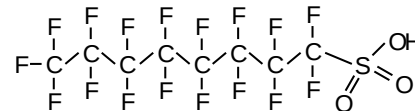
PFOA

Acido perfluorooctanoico $C_7H_{15}COOH$



PFOS

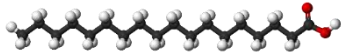
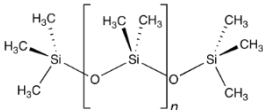
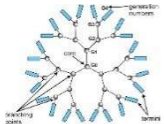
Perfluorooctano sulfonato $C_8H_{17}SO_3H$



- Tracce di questi due sottoprodotti PFOA/PFOS si possono trovare nelle acque reflue, nell'acqua e nel sangue
- Prodotto a base C6 limitano/evitano residui di PFOA/PFOS associati ai prodotti a base C8
- Fluoro-free: ottenere effetti DWR senza polimeri a base di fluoro

Finissaggi Fluorine-free

- Diverse possibilità di avere prodotti contenuti gruppi $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
- Lo scopo è quello d'avere la minore energia sulla superficie del tessuto

Category	Illustrative structure	Chemical basis	Comment
Paraffins	 [4]	eg. fatty acids & waxes	<i>Hydrocarbon chain with various approaches for anchoring to substrates</i>
Silicones	 [5]	eg. polysiloxanes	<i>Hydrocarbons along silicon-based polymer chain</i>
Multi-branched	 [6]	eg. polyurethanes	<i>Maximize presentation of low energy $-\text{CH}_3$ groups</i>

[7]

[4] <http://commons.wikimedia.org/wiki/File%3AStearic-acid-3D-balls.png> (accessed April 2015). By Jynto and Ben Mills (Derived from File:Caproic-acid-3D-balls.png.) [Public domain], via Wikimedia Commons

[5] <http://commons.wikimedia.org/wiki/File%3APmdsStructure.png> (accessed April 2015). By Smokefoot (Own work) [CC BY-SA 3.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)], via Wikimedia Commons

[6] <http://commons.wikimedia.org/wiki/File%3AGraphs.jpg> (accessed April 2015). By Olukin at en.wikipedia (Transferred from en.wikipedia) [Public domain], from Wikimedia Commons

[7] ZDHC, "Durable Water and Soil Repellent Chemistry in the Textile Industry – A Research Report", www.roadmaptozero.com/df.php?file=pdf/DWR_Report.pdf (accessed April 2015)



Finissaggi Fluorine-free

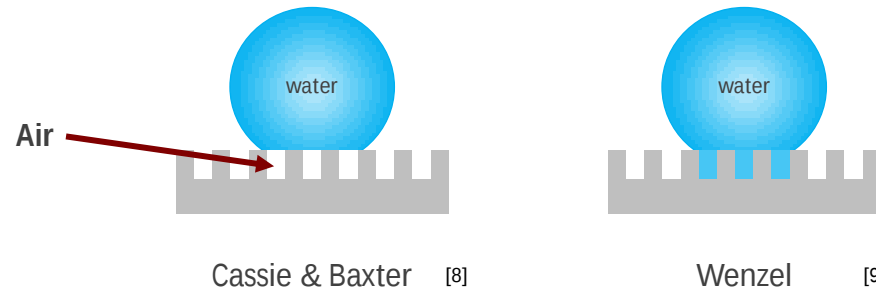
- Proprietà DWR :
 - Confronto tra le proprietà e le caratteristiche dei prodotti idro/oleo repellenti.

Category	Water repellency	Oil repellency	Wash durability	Abrasion resistance	Breathability	Mechanical handle
Paraffins	✓	✗	v	v	v	v
Silicones	✓	✗	v	v	✓	✓
Multi-branched	✓	✗	✓	✓	✓	✓
Fluorine (C6)	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Fluorine (C8)	✓	✓✓	✓✓	✓	✓	v

v = performance may vary significantly between different products in the category

Il substrato tessile

- Le proprietà idrorepellenti sono influenzate anche dalla costruzione del substrato tessile.



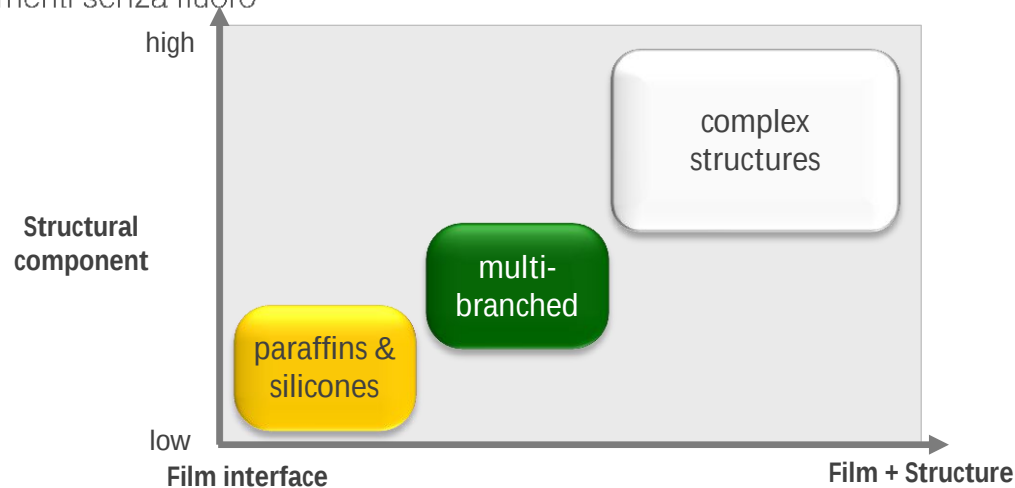
- Costruzioni battute che riducono il contatto tra l'acqua e la superficie aumentano le proprietà idrorepellenti

[8] Cassie, A. B. D., and S. Baxter. "Wettability of porous surfaces." Transactions of the Faraday Society 40 (1944): 546-551.

[9] Wenzel, Robert N. "Resistance of solid surfaces to wetting by water." Industrial & Engineering Chemistry 28, no. 8 (1936): 988-994.

Il substrato tessile

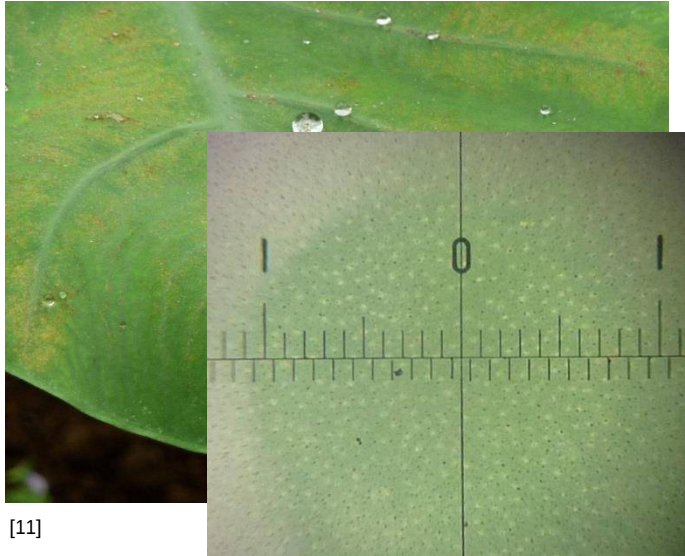
- La repellenza è influenzata dalla:
 - Chimica applicata
 - Costruzione del tessuto
- **La Costruzione del tessuto ed il finissaggio aumentano le proprietà repellenti**
 - La struttura del tessuto è d'importanza rilevante per ottenere delle ottime performance DWR con trattamenti senza fluoro



Il substrato

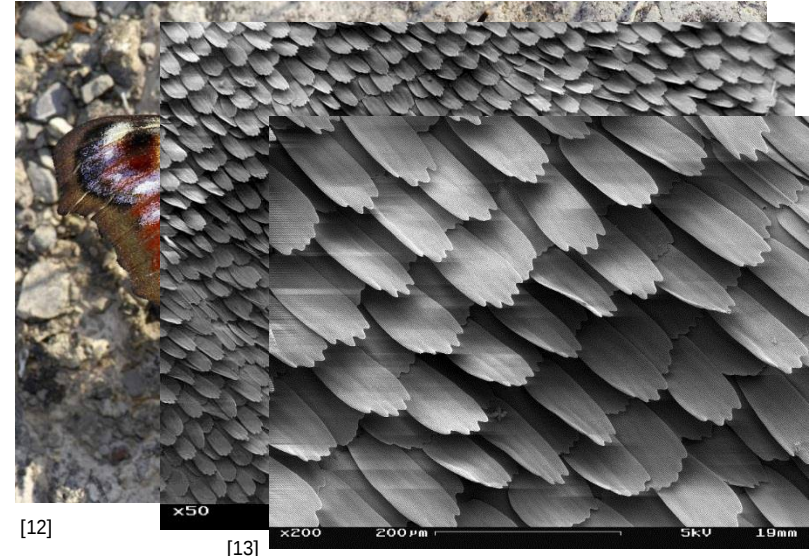
- Numerosi prodotti fluoro-free traggono ispirazione dalla natura... [10]

Foglia



[11]

Ali di farfalla



[12]

[13]

[10] Liu, Kesong, Xi Yao, and Lei Jiang. "Recent developments in bio-inspired special wettability." Chemical Society Reviews 39, no. 8 (2010): 3240-3255.

[11] http://commons.wikimedia.org/wiki/File%3ALotus_effect_on_leaf_of_taro_and_leaf_magnify.jpg (accessed April 2015). By Namazu-tron (Self Shot) [CC BY-SA 3.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)], via Wikimedia Commons

[12] http://commons.wikimedia.org/wiki/File%3AInachis_io_top_MichaD.jpg (accessed April 2015). By I, MichaD [CC BY-SA 2.5 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/2.5/>)], via Wikimedia Commons

[13] http://commons.wikimedia.org/wiki/File%3ASEM_image_of_a_Peacock_wing%2C_slant_view_2.JPG (accessed April 2015). By SecretDisc 11:38, 16 January 2007 (UTC) (Own work) [CC-BY-SA-3.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)], via Wikimedia Commons

Le sfide

I prodotti Fluoro-free hanno eccellenti proprietà DWR

Passare da prodotti a base di fluoro a prodotti fluoro-free mantenendo le stesse performance.....questa è la sfida

- Stiamo lavorando per raggiungere questo obiettivo



Le sfide

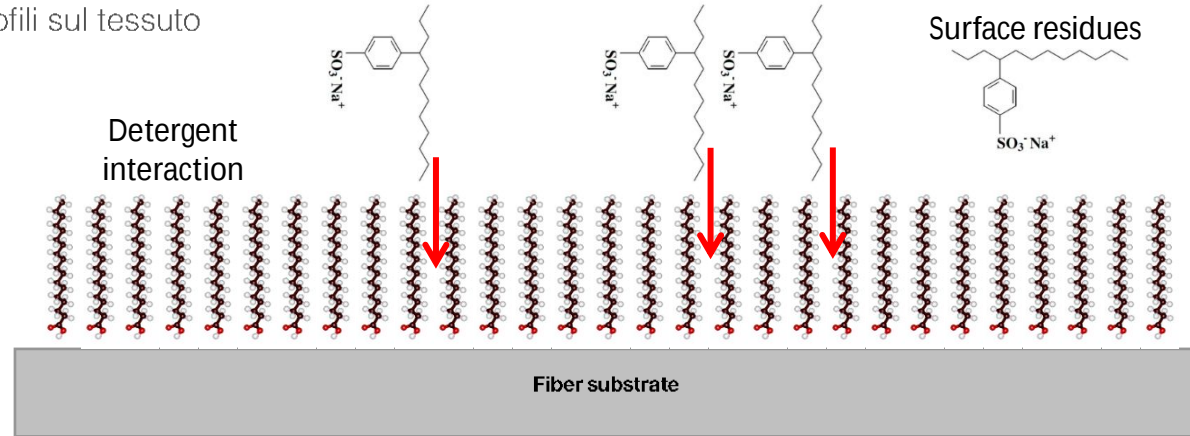
- Influenza dei detergenti
 - Tessuto finito con Fluoro-free
 - Lavaggio domestico con e senza detergente

Fabric substrate	Laundry	Spray rating (/100)	
		initial	3x 40°C
PA/EA	No detergent	100	95
	HL with detergent	100	80
PES/EA	No detergent	100	100
	HL with detergent	100	95

- L'utilizzo eccessivo di detergente diminuisce le performance DWR perchè?

Some Challenges

- Non abbiamo un'influenza rilevante sulle performance DWR da parte del detergente su di un trattamento con prodotti fluorurati
- I detergenti possono interagire con i film dei polimeri fluoro-free
 - Lasciando dei residui idrofili sul tessuto



- Consigli per il lavaggio:
 - Scegliere il miglior lavaggio possibile (minore quantità di detergente e lavaggio delicato)
 - Sciacquare sempre a fondo dopo il lavaggio per rimuovere tutti i residui di detergente
 - Etichettatura del capo con le istruzioni di manutenzione

Conclusioni

- Durable Water Repellency (DWR) è un trattamento richiesto su svariati tessuti con diverse destinazioni d'uso
- La richiesta di trattamenti idrorepellenti fluoro-free è in aumento
- La natura ci mostra esempi di strutture ed effetti idrorepellenti da cui trarre ispirazione per lo sviluppo di nuovi prodotti DWR
- Il raggiungimento di alte performance idrorepellenti fluoro-free dipende da diversi fattori:
 - La tipologia di prodotti chimici applicati
 - La costruzione del substrato tessile
 - La cura del capo/tessuto una volta trattato (tipologia di lavaggio e asciugamento)

Thank You For Your Interest



HeiQ Materials AG
Zürcherstrasse 42
5330 Bad Zurzach
Switzerland

Sergio Taruselli
Technical Support Specialist
Sales Regional Italy
taruselli@heiq.com
M: +393479765369

Phone: +41 56 250 68 50
Fax: +41 56 250 68 51
info@heiq.com

www.heiq.com

