در دسترس بصورت الکترونیک @ www.jscw.icrc.ac.ir

نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ، جلد ۱۰، شماره ۲، (۱۳۹۹) ۱۰-۱

نوع مقاله: مروری

Dor: 20.1001.1.22517278.1399.10.2.1.4

# مروری بر پوشش‌های فلوئورو پلیمرها

سعید همتی[۱]، فرهود نجفی[۲*]، بهزاد شیرکوند هداوند[۲]

۱- کارشناس ارشد، گروه رزین و افزدونی‌ها، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵۴.

۲- دانشیار، گروه رزین و افزدونی‌ها، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵۴.

تاریخ دریافت: ۹۸/۱۱/۲۸ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۹/۰۲/۲۹ تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۲/۳۰ در دسترس به‌صورت الکترونیک: ۹۹/۰۳/۲۱

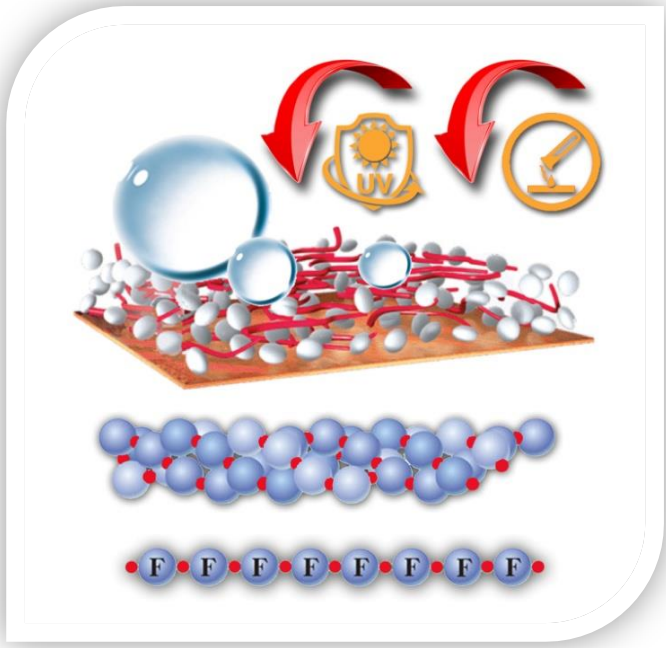
## چکیده

در سال‌های اخیر پوشش‌های با خواص ویژه مانند آب‌گریزی، روغن‌گریزی، مقاومت به مواد شیمیایی، خوردگی و شرایط جوی در کشورهای زیادی توسعه یافته و بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. یکی از موادی که از آن در ساخت این پوشش‌ها استفاده می‌شود، فلوئورو پلیمرها می‌باشد. استفاده از فلوئورو پلیمرها در پوشش‌ها دارای مزایای زیادی می‌باشد و دلیل آن ویژگی‌های منحصر به فرد این پلیمرها از جمله، آب‌گریزی، پایداری گرمایی و شیمیایی بالا، انرژی سطحی پایین، ثابت دی‌الکتریک پایین و مقاومت در برابر هوازدگی و خوردگی می‌باشد. ویژگی‌های اصلی فلوئورو پلیمرها به دلیل ساختار اتمی فلوئور و کربن و پیوند کوالانسی (C-F) آن‌ها می‌باشد. مشکل اصلی استفاده از فلوئورو پلیمرها در پوشش، حلالیت بسیار ضعیف آنها در حلال‌های آلی و نیاز به دمای فرآیند بسیار بالای آن‌ها می‌باشد. فلوئورو پلیمرهای مرسوم که در پوشش‌ها استفاده می‌شود و شامل پلی تترافلوئورو اتیلن (PTFE)، کوپلیمرهای اتیلن پروپیلن فلوئوردارشده (FEP)، کوپلیمرهای پرفلوئورو آلکوکسی (PFA)، کوپلیمرهای اتیلن تترافلوئورو اتیلن (ETFE)، پلی وینیلیدین فلوئوراید (PVDF)، کوپلیمر اتیلن کلرو تری‌فلوئورو اتیلن (ECTFE)، فلوئورو اتیلن وینیل اتر (FEVE) می‌باشد. به علاوه اینکه الفین‌های فلوئوردارشده پایه پلیمری، به ویژه فلوئور آکریلات‌ها، فلوئورو سیلیکون آکریلات‌ها، فلوئورو یورتان‌ها، پرفلوئورو پلیمرها خواص ویژه‌ای را به نمایش گذاشته‌اند که باعث افزایش کاربرد آنها در پوشش‌ها شده است.

## واژه‌های کلیدی

فلوئوروپلیمرها، پوشش، خواص ویژه، آب‌گریز، مقاومت شیمیایی.

## چکیده تصویری




*نویسنده مسئول: fnajafi@icrc.ac.ir

Ministry of Science, Research and Technology
Institute for Color Science and Technology

Available online @ www.jscw.icrc.ac.ir

Journal of Studies in Color World, Vol. 10, No.2, (2020) 1-10
Type: Review paper

نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ
Journal of Studies in Color World
www.jscw.icrc.ac.ir

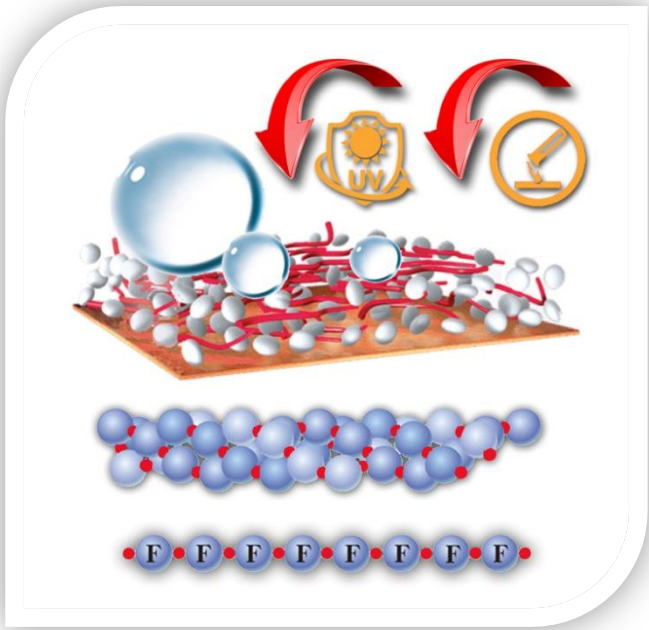
# A Review on Fluoropolymers Coatings

Saeed Hemmati, Farhood Najafi*, Behzad Shirkavand Hadavand
Department of Resin and Additives, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 167654-654, Tehran, Iran.

## Abstract
In recent years, coatings with special properties such as hydrophobic, oleophobic, resistance to chemical, corrosion and weathering have been developed in many countries and have received more attention. One of the materials used in the manufacture of these coatings is fluoropolymers. The use of fluoropolymers in coatings has many advantages due to the unique characteristics of these polymers such as, hydrophobicity, high thermal and chemical stability, low surface energy, low dielectric constant and resistance to weathering and corrosion. The main characteristics of fluoropolymers are due to their atomic structure of fluorine and carbon and their covalent bond (C-F). The main problems of fluoropolymers for using in coatings are their very poor solubility in organic solvents and very high temperatures process. Conventional fluoropolymers used in coatings include polytetrafluoroethylene (PTFE), fluorinated ethylene propylene copolymers (FEP), perfluoroalkoxy alkanes copolymers (PFA), ethylene tetrafluoroethylene copolymers (ETFE), polyvinylidene fluoride (PVDF), ethylene chlorotrifluoroethylene (ECTFE) and fluoroethylene vinyl ether (FEVE). In addition, polymer-based fluorinated olefins, especially fluoro acrylates, fluoro-silicon acrylates, fluoro-urethanes and perfluorinated polymers have special properties that have increased their application in coatings.

## Keywords
Fluoropolymers, Coating, Special properties, Hydrophobic, Chemical resistance.

## Graphical abstract




Corresponding author: fnajafi@icrc.ac.ir

## ۱- مقدمه

در دهه‌های اخیر، محققانی که به مطالعه پوشش‌های سطح و علم مواد پرداخته‌اند، بسیار علاقمند به مواد و پوشش‌های ابرآب‌گریز بوده‌اند [۱]. توسعه پوشش‌های ابرآب‌گریز که دارای عملکرد عالی، عمر طولانی و قیمتی ارزان باشند، یکی از مشکلات این روزهای علم مواد می‌باشد [۲]. پوشش‌های ابرآب‌گریز به دلیل ویژگی‌های خود تمیزشوندگی منحصر به فرد، جذابیت روز افزون برای صنعت و اقتصاد دارند [۳]. ساخت پوشش-های ابرآب‌گریز از طبیعت الهام گرفته شده است، نظر به اینکه آب بر روی بسیاری از سطوح طبیعی مانند برگ‌های درخت کُنار[1]، بال‌های پروانه و غیره دفع[2]می‌شود [۴، ۵]. این رفتار آب که از روی برخی سطوح طبیعی دفع می‌شود بیشتر به دلیل حضور مواد مومی با ساختار میکرو- نانو و انرژی سطحی پایین، روی این سطوح می‌باشد. این موضوع به خوبی توسط نین هوز[3] و همکارانش ثابت شده است [۶]. سطح برگ‌های درخت کُنار یک نمونه مرسوم برای پژوهشگران سراسر دنیا در زمینه ابرآب‌گریزی می‌باشد، که از آن می‌توان به اهمیت هندسی و شیمیایی سطح پی برد. سطوح ابرآب‌گریز اهمیت شگرفی برای دنیای فناوری دارد. می‌توان از آنها در حوزه‌های سطوح ضدخوردگی، ضدرسوب، الکترووتینگ[4] و حتی در سامانه‌های رهایش دارو[5] استفاده کرد [۷].

برای درک تأثیر سطوح فوق آب‌گریز باید ویژگی‌های سطح فوق آب‌گریز تعریف شود. سطوح فوق آب‌گریز دارای خاصیت دفع آب عالی هستند و از نظر کمی، زاویه تماس آنها با آب برابر یا بیشتر از ۱۵۰ درجه است. زاویه تماس قطرات مایع بر روی یک سطح یکنواخت مسطح کاملاً مطابق با رابطه یانگ (رابطه ۱) می‌باشد.

$$\cos\theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})/\gamma_{LV} \qquad (۱)$$

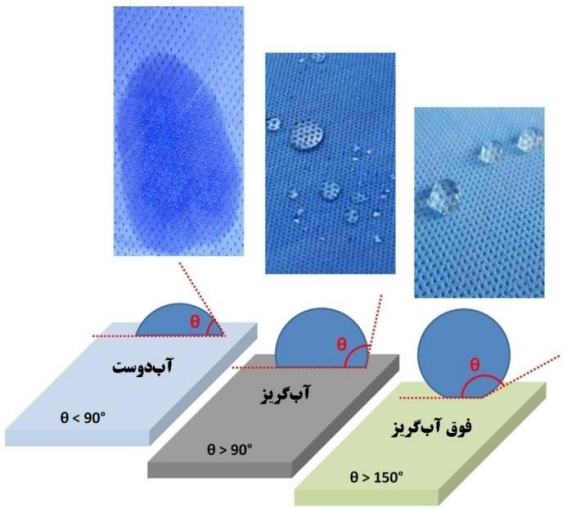
در رابطه ۱، $\theta$ = زاویه تماس (°) و $\gamma$ = تنش کشش سطحی ($J / M^2$) می‌باشند و سطوح تماس اشاره به S، جامد؛ V، بخار و L، مایع دارد.

رابطه یانگ تعادل هر سه تنش بین سطحی درگیر در نقطه سه‌گانه جامد، مایع و بخار یک قطره مایع بر روی سطح جامد صاف را توصیف می‌کند. سطوح آب‌گریز انرژی آزاد سطح پایینی دارند و با قطره آب زاویه بالاتر از ۹۰ درجه تولید می‌کنند. از طرف دیگر سطوح آب‌دوست با دارا بودن انرژی آزاد سطح بالا، با قطرات آب زاویه تماس پایین‌تر از ۹۰ درجه تولید می‌کنند و بنابراین تمایل به جذب آب دارند. در سطوح فوق آب‌گریز زاویه تماس قطرات آب بیشتر از ۱۵۰ درجه می‌باشد. نحوه قرارگیری قطره آب در سطح آب‌دوست، آب‌گریز و فوق آب‌گریز در شکل ۱ نشان داده شده است [۸].

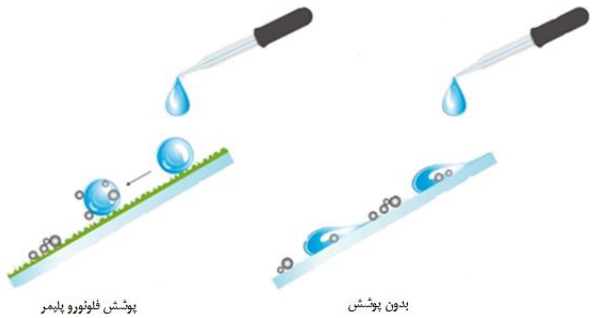
پوشش‌های پلیمری فلوئورودار با توجه به وجود فلوئورو در ساختار آنها می‌توانند خاصیت آب‌گریزی را در سطح پوشش افزایش دهند (شکل ۲). فلوئورو پلیمرها برای سال‌های زیادی در صنعت پوشش مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این محصولات ویژگی‌های مطلوب زیادی دارند که شامل مقاومت مثال‌زدنی در مقابل شرایط جوی، مقاومت شیمیایی عالی، پایداری حرارتی خوب، مقاومت در برابر آب و روغن و لک‌شدگی می‌باشد.

فلوئوروپلیمرها به دلیل داشتن این ویژگی‌ها، بطور گسترده در پوشش‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. از آنها در بسیاری از کاربری‌ها از جمله به عنوان پوشش در صنایع شیمیایی، نفت و گاز، نساجی، کاغذ و پلاستیک استفاده می‌شود [۹]. فلوئورو پلیمرها می‌توانند باعث افزایش خواص پوشش‌ها در صنایع مدرن، تولیدات خانگی و ساختمانی شود. کیفیت رزین‌های فلوئورو پلیمرها باعث شده که از آنها به عنوان یک راه حل ایده‌آل برای کاربری‌های که نیاز به مقاومت بالا به حلال‌ها، اسیدها و همچنین به عنوان موادی که توانایی کاهش اصطکاک را دارند، نام برده شود [۱۰].

فلوئوروپلیمرها که می‌توان از آنها به عنوان افزودنی‌های فعال سطح نام برد، باعث کاهش انرژی سطحی می‌شوند، درحالی که مقاومت شیمیایی، مقاومت به پرتو فرابنفش (UV)، رطوبت‌گیری، چربی‌زدایی، عدم نگهداری گرد و خاک را افزایش می‌دهند [۱۱]. توجه دیگر فلوئورو پلیمرها، استفاده از آنها در حفاظت از فلزات در برابر خوردگی است و دلیل آن پایداری ویژه و بالای آنها در برابر عوامل خوردگی و همچنین آب‌گریزی‌شان می‌باشد. استفاده از فلوئورو پلیمرها یک روش امیدوارکننده برای بدست آوردن پوشش‌های خاص، برای کاربردهای مختلف است [۹].




*شکل ۱- زاویه تماس و سطوح آب‌دوست، آب‌گریز و فوق آب‌گریز [۸].*




*شکل ۲- آب‌گریزی پوشش‌های فلوئوروپلیمرها [۹].*

[1] Lotus leaves
[2] Repel
[3] Huang
[4] Electrowetting
[5] Drag reductions

مقاله

## ۲- محدودیت‌های استفاده از فلوئورو پلیمرها در پوشش‌ها

متاسفانه برخی از ویژگی‌های فلوئورو پلیمرها باعث محدودیت استفاده از آنها در پوشش می‌شود. برای مثال چسبندگی ضعیف فلوئورو پلیمرها به زیر لایه است. همچنین فلوئورو پلیمرها در حلال‌هایی که در صنعت پوشش مورد استفاده قرار می‌گیرند، حل نمی‌شوند. بنابراین برای اینکه بتوان از فلوئورو پلیمرها در پوشش‌ها استفاده کرد دمای فرآیندی به بالای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌رسد که باعث کاهش شدید استفاده از آنها در پوشش‌ها می‌شود [۹-۱۴].

## ۳- ساختار فلوئورو پلیمرها و ویژگی‌ها

ویژگی‌های اصلی فلوئورو پلیمرها به دلیل ساختار اتمی فلوئور و کربن و پیوند کوالانسی آنها می‌باشد [۱۲]. ویژگی‌های خاص اتم فلوئور باعث افزایش علاقمندی به پلیمرهایی شده است که دارای اتم فلوئور می‌باشند [۱۵]. یک اتم نسبتا کوچک فلوئور دارای قطبیت‌پذیری[1] کم و الکترونگاتیوی بسیار زیاد است. پیوندهای تشکلیل شده بین کربن و فلوئور بسیار قوی می‌باشد. انرژی بالاتر پیوند C-F نسبت به پیوند C-H باعث پایداری گرمایی بیشتری می‌شود. پرفلوئورو پلیمرها، که تنها شامل پیوند C-F هستند، مقاومت شیمیایی و جوی فوق العاده‌ای دارند [۱۶]. گشتاور دوقطبی کوچک این ترکیبات به آب و روغن‌گریزی‌شان، کشش سطحی پایین، ضریب شکست کم، ضریب اصطکاک کم و چسبندگی کم به سطوح کمک می‌کند [۱۰].

یک راه برای فهمیدن اهمیت فلوئور این است که تفاوت بین پلی اتیلن (PE) خطی با پلی تترافلوئورو اتیلن (PTFE) با نام تجاری تفلون که یک فلوئورو پلیمر با ویژگی‌های کامل است، مورد بررسی قرار گیرد [۱۷]. تفاوت‌های مهمی بین ویژگی‌های PE و PTFE وجود دارد [۱۳] که می‌توان به موارد زیر اشاره کرد.

PTFE یکی از پلیمرهایی است که کمترین انرژی سطح را داراست،

PTFE بالاترین مقاومت شیمیایی در بین پلیمرها را داراست،

PTFE یکی از پلیمرهایی است که بیشترین پایداری حرارتی را داراست و نقطه ذوب و جاذبه خاص PTFE بیشتر از دو برابر پلی اتیلن است.

تفاوت بین PTFE و PE را می‌توان به تفاوت بین پیوند C-F با پیوند C-H نسبت داد. تفاوت در خواص الکترونیکی و اندازه F و H را در موارد زیر می‌توان بررسی کرد [۱۳]:

F بیشترین الکترونگاتیوی را در بین عناصر داراست،

F دارای جفت الکترون آزاد می‌باشد،

F به آسانی به $F^-$ تبدیل می‌شود،

قدرت پیوند بین C-F بیشتر از C-H است و

F بزرگتر از H است.

## ۴- فلوئورو پلیمرهای مرسوم در رنگ و پوشش

فلوئورو پلیمرهای مرسوم که برای پوشش‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند دارای تنوع فراوانی است. از موارد مهم می‌توان به پلی تترافلوئور اتیلن (PTFE)، کوپلیمرهای پرفلوئورو آلکوکسی (PFA)، کوپلیمرهای اتیلن پروپیلن فلوئوردارشده (FEP)، کوپلیمرهای اتیلن تترافلوئورو اتیلن (ETFE)، پلی وینیلیدین فلوئورید (PVDF)، کوپلیمر اتیلن کلرو تری‌فلوئورو اتیلن (ECTFE) و رزین فلوئورو اتیلن وینیل اتر (FEVE)، پلی وینیل فلوئورید (PVF) و پلی کلروتری فلوئورو اتیلن (PCTFE) اشاره کرد [۱۲]. در جدول ۱ برخی از خواص فیزیکی فلورو پلیمرها با یکدیگر مقایسه شده‌اند و ساختار شیمیایی آنها نیز آورده شده است [۱۸].

### ۴-۱- پلی تترافلوئورو اتیلن (PTFE)

رشد صنعت فلوئورو پلیمرها با کشف پلی تترا فلوئورو اتیلن (PTFE) توسط پلانکت[2] در سال ۱۹۳۸ شروع شد [۱۹]. پودر سفیدی که بطور تصادفی کشف شد و در جادویی را به یکی از عرصه‌های شیمی کاربردی (صنعت فلوئوروپلیمر) باز کرد. این صنعت تاثیر زیادی بر کل جهان در طول ۷۰ سال گذاشته است [۱۱]. پلی ترا فلوئورو اتیلن (PTFE) یک پلاستیک مهندسی شناخته شده است که دارای ویژگی‌های عالی مانند عایق الکتریکی خوب، پایداری گرمایی بالا، مقاومت شیمیایی عالی، سایش کم و خاصیت آب‌گریزی می‌باشد [۱۸]. ویژگی‌های مهم PTFE از دو پیوند قوی شیمیایی کربن-کربن و فلور-فلور نشات می‌گیرد. اندازه ذرات اتم فلوئور یک پوشش دائمی را اطراف پیوندهای C-C بوجود می‌آورد و از آنها محافظت می‌کند که باعث افزایش مقاومت شیمیایی و پایداری مولکول می‌شود. PTFE در هیچ یک از حلال‌های متداول مورد استفاده در صنعت پوشش‌ها حل نمی‌شود [۱۲].

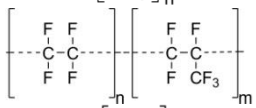
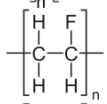
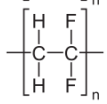
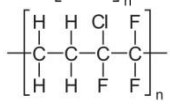
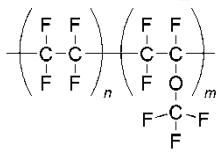
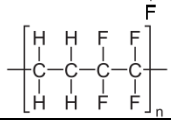
پلی ترا فلوئورو اتیلن یک پلیمر خطی از تترا فلوئورو اتیلن (TFE) می‌باشد (شکل ۳). تهیه PTFE به دلیل ویژگی‌های شیمیایی TFE، خطرناک می‌باشد. بنابراین، وسایل و شرایط خاصی برای تهیه آن مورد نیاز است [۲۰، ۲۱].

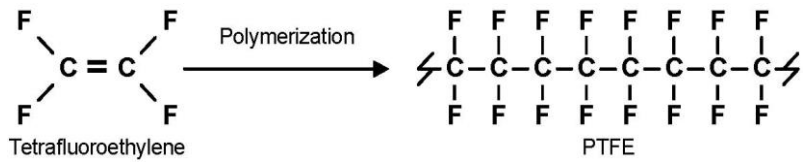
PTFE که به سادگی برای پوشش‌ها استفاده می‌شود، به صورت یک پراکنه آبی است که از طریق پلیمریزاسیون امولسیونی تولید می‌شود. پوشش‌های PTFE ویژگی‌های بی‌نظیری دارند که از آنها در کاربردهای زیادی استفاده می‌شود. مثال‌هایی از کاربردهای آنها در پوشش‌ها، در ظروف نچسب، نساجی، لاستیک و پلاستیک و غیره می‌باشد. محدودیتی که باعث کاهش استفاده از PTFE در پوشش‌ها می‌شود، گرانروی مذاب بسیار زیاد پلیمر در دمای پخت است، که اغلب باعث تشکیل سوراخ در پوشش نهایی می‌شود. بنابراین PTFE با وجود اینکه دارای مقاومت شیمیایی عالی می‌باشد، برای پوشش‌های ضدخوردگی توصیه نمی‌شود [۱۴]. پیش‌بینی می‌شود که تجارت فیلم‌های PTFE که در سال ۲۰۱۸ برابر ۴۶۳ میلیون دلار بود تاسال ۲۰۲۶ به رقم ۶۷۵ میلیون دلار برسد. مقایسه روند پیشرفت تجارت فیلم‌های PTFE در شکل ۴ نشان داده شده است [۲۲].

[1] Polarizability

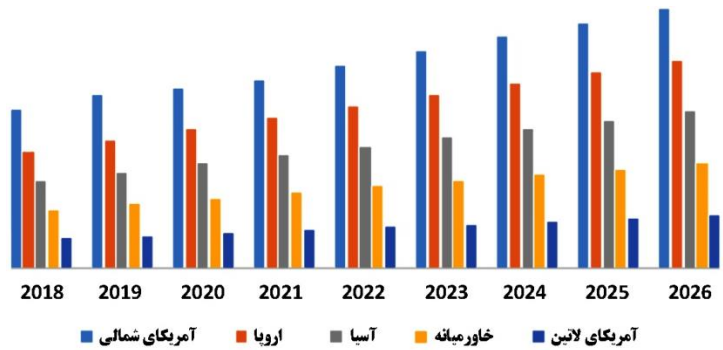
[2] Plunkett

جدول ۱- برخی ازفلوئورو پلیمرها: خواص و ساختار شیمیایی [۱۸].

| فلوئورو پلیمر | دمای ذوب (°C) | مدول کششی (MPa) | شکست طولی (٪) | دی‌الکتریکی (kV/mm) | ساختار شیمیایی |
|---|---|---|---|---|---|
| PTFE | ۳۱۷-۳۳۷ | ۵۵۰ | ۳۰۰-۵۵۰ | ۱۹/۷ | |
| PCTFE | ۲۱۰-۲۱۵ | ۶۰-۱۰۰ | ۱۰۰-۲۵۰ | ۱۹/۷ | |
| FEP | ۲۶۰-۲۸۲ | ۳۴۵ | ~۳۰۰ | ۱۹/۷ |  |
| PVF | ۱۹۰-۲۰۰ | ۲۰۰۰ | ۹۰-۲۵۰ | ۱۲-۱۴ |  |
| PVDF | ۱۵۵-۱۹۲ | ۱/۰۴-۲/۰۷ | ۵۰-۲۵۰ | ۶۷۶۳ |  |
| ECTFE | ۲۳۵-۲۴۵ | ۲۴۰ | ۲۵۰-۳۰۰ | ۸۰ |  |
| PFA | ۳۰۲-۳۱۰ | ۲۷۶ | ~۳۰۰ | ۱۹/۷ |  |
| ETFE | ۲۵۴-۲۹۷ | ۸۲۷ | ۱۵۰-۳۰۰ | ۱۴/۶ |  |




شکل ۳- پلیمریزاسیون TFE [۱۱].




شکل ۴- میزان تجارت PTFE و پیش‌بینی رشد آن در جهان [۲۲].

**۴-۲- کوپلیمر اتیلن پروپیلن فلوئوردار شده (FEP)**

کوپلیمر اتیلن پروپیلن فلوئوردار شده یک کوپلیمر تجاری از هگزافلوئورو پروپلین و تترا فلوئورو اتیلن است (شکل ۵). FEP به عنوان روکش سیم و کابل، به عنوان عامل ممانعت‌کننده در چسبیدن موادی مانند اپوکسی در ترکیبات لمینیت کربن فیبر اپوکسی به بخش‌های فلزی، برای پوشش‌دهی، مخازن حمل و توزیع مواد شیمیایی خطرناک استفاده می‌شود. همچنین این ماده در چاپ سه‌بعدی کاربرد دارد [۲۳]. FEP دارای اکثر ویژگی‌های PTFE از جلمه ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و

مقاله

الکتریکی می‌باشد، با این تفاوت که FEP قابلیت فرآیندپذیری مذاب با استفاده از روش‌های قالب‌گیری تزریقی و اکسترودر را دارد [۲۳].

### ۴-۳- کوپلیمرهای پرفلوئورو آلکوکسی (PFA)

کوپلیمر PFA از TFE و یک پرفلوئورو آلکیل وینیل اتر مانند پرفلوئورو پروپیل وینیل اتر (PPVE) است. PPVE یک مایع بی‌رنگ و بی‌بو است که به شدت قابل اشتعال و دارای شعله‌ای بی‌رنگ است [۱۳]. کوپلیمریزاسیون پرفلوئورو آلکیل وینیل اترها با TFE می‌توان در یک حلال هالوژن‌دار [۲۴، ۲۵]، در فاز آبی [۲۴] انجام شود. آغازگر برای این پلیمریزاسیون معمولا پروکسید محلول در آب مانند آمونیم پرسولفات است [۱۲]. رزین PFA شباهت زیادی به رزین FEP دارد با این تفاوت که PFA در دماهای بالاتر از FEP نیز کاربرد دارد [۲۳]. روش تهیه کوپلیمر PFA از TFE در شکل ۶ آورده شده است. پلیمرهای PFA بطور کامل فلوئوردارشده و همچنین قابل ذوب هستند. ویژگی‌های شیمیایی PFA همانند PTFE می‌باشد. مقاومت شیمیایی و پایداری گرمایی آنها قابل مقایسه با PTFE می‌باشد. PFA معمولا به عنوان ماده سازنده در لوله و اتصالات و راکتور واکنش برای مقاومت در برابر مواد شیمیایی تهاجمی و همچنین به عنوان پوشش‌های مقاوم در برابر خوردگی در صنایع فرآوری مواد شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. کاربردهای معمولی شامل ساخت اسکرابر گاز، راکتور، مخازن مهار و لوله کشی است. در نیروگاه‌های زغال‌سنگ از آنها به عنوان پوشش آستری مبدل‌های حرارتی استفاده می‌شود [۱۳].

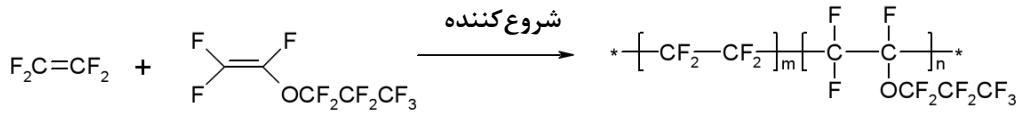
### ۴-۴- کوپلیمرهای اتیلن تترا فلوئورو اتیلن (ETFE)

اتیلن تترا فلوئورو اتیلن یک کوپلیمر از اتیلن و تترافلوئورو اتیلن است که به کمک آغازگر شیمیایی ساخته می‌شود (شکل ۷) [۱۲]. کوپلیمرهای اتیلن تترافلوئورو اتیلن پلیمری با پایه فلوئورو کربن، بسیار با دوام و انطباق‌پذیر با قابلیت‌های فوق‌العاده است. این پلیمر شگفت‌انگیز که ظاهری شبیه به پلاستیک شفاف تفلونی دارد، جایگزین شیشه و پلاستیک‌های معمولی در بسیای از ساختمان‌ها شده است، تا جائیکه از آن به عنوان مصالح ساختمانی آینده نام برده می‌شود. یکی از مزایای این پلیمر آن است که می توان آن را با رنگ‌ها و طرح‌های متفاوت تهیه کرد و به وسیله نورافکن یا جایگذاری لامپ‌های LED در پشت آن، نورپردازی زیبایی را ایجاد کرد [۲۷]. کوپلیمرهای اتیلن تترافلوئورو اتیلن یک در میان به دلیل مقاومت شیمیایی و گرمایی بالا، بازدارندگی اشتعال، مقاومت جوی و عایق الکتریکی بطور گسترده در زمینه‌های فضایی، هسته‌ای، سازه‌های جدید و غیره استفاده می‌شوند [۲۵، ۲۶].

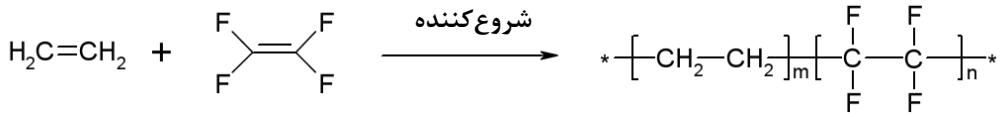
ETFE ویژگی‌های مکانیکی بهتری نسبت به PTFE و FEP دارد. از ویژگی‌های ETFE می‌توان به مقاومت فوق‌العاده در محدوده گسترده‌ای از دما (۲۰۰- تا ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد)، مقاومت شیمیایی عالی، قدرت مکانیکی بی‌نظیر، اشتعال‌پذیری کم، مقاومت جوی خوب، خواص عایق عالی و خاصیت غیرچسبندگی عالی اشاره کرد [۱۱].

### ۴-۵- کوپلیمر اتیلن کلرو تری فلوئورو اتیلن (ECTFE)

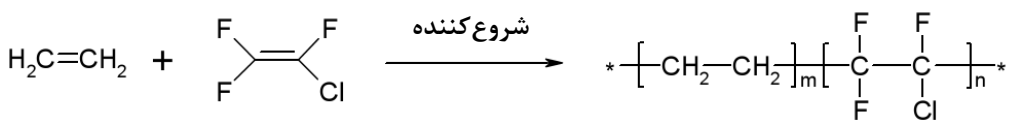
کوپلیمر اتیلن کلرو تری فلوئورو اتیلن یک کوپلیمر از اتیلن و کلرو تری‌فلوئورو اتیلن می‌باشد [۱۱]. ECTFE که نام تجاری آن Halar می‌باشد یک پلیمر گرمانرم غیرشفاف، نیمه‌بلوری، قابل ذوب، گران با ویژگی مقاومت شیمیایی خوب است. واکنش سنتز ECTFE در شکل ۸ آمده است. از این ترکیب فلوئوردار می‌توان به عنوان رزین در رنگ‌های پودری (پوشش‌دهی الکترواستاتیکی) بر روی سطوح فلزی، استفاده بصورت ورق بر روی پلاستیک‌های تقویت‌شده (الیاف کربن و الیاف شیشه) و یا سطوح فلزی، به عنوان لایه نازک محافظ با استفاده از چسب مناسب استفاده کرد [۲۷، ۲۸]. استفاده از انواع فلوئوروپلیمرها در رنگ‌های پودری با توجه به خواص مورد انتظار در پوشش می‌باشد که در فرمولاسیون رنگ باید به نوع پلیمر مورد انتخاب توجه کرد. در جدول ۲ برخی از خواص فلوئوروپلیمرها با یکدیگر مقایسه شده است [۲۷].




شکل ۶- روش تهیه PFA [۱۱].




شکل ۷- روش تهیه ETFE [۱۱].




شکل ۸- روش تهیه ECTFE [۱۱].

جدول ۲- خواص فلوئوروپلیمرهای PVDF، ECTFE، PFA و FEP [۲۷].

| خواص | PVDF | ECTFE | PFA | FEP |
|---|---|---|---|---|
| چگالی ($g/cm^3$) | ۱/۷۸ | ۱/۶۸ | ۲/۱۵ | ۲/۱۵ |
| نقطه ذوب (°C) | ۱۵۵-۱۷۰ | ۲۴۰ | ۳۰۰-۳۱۰ | ۲۵۰-۲۸۰ |
| بیشینه دمای کاربردی (°C) | ۱۵۰ | ۱۶۶ | ۲۶۰ | ۲۰۵ |
| سختی Shore D | D ۷۰-۸۰ | D ۷۵ | D ۶۳-۶۵ | D ۵۵-۶۶ |
| استحکام کششی (MPa) | ۳۵-۵۲ | ۳۱-۴۸ | ۲۸-۳۰ | ۲۱-۲۸ |
| استحکام خمشی (MPa) | ۵۹-۷۵ | ۴۸ | - | ۲۱ |
| درصد جذب آب (ASTM D-570) | ۰/۰۴ | <۰/۰۱ | <۰/۰۳ | <۰/۰۱ |

### ۴-۶- پلی وینیلیدین فلوئور (PVDF)

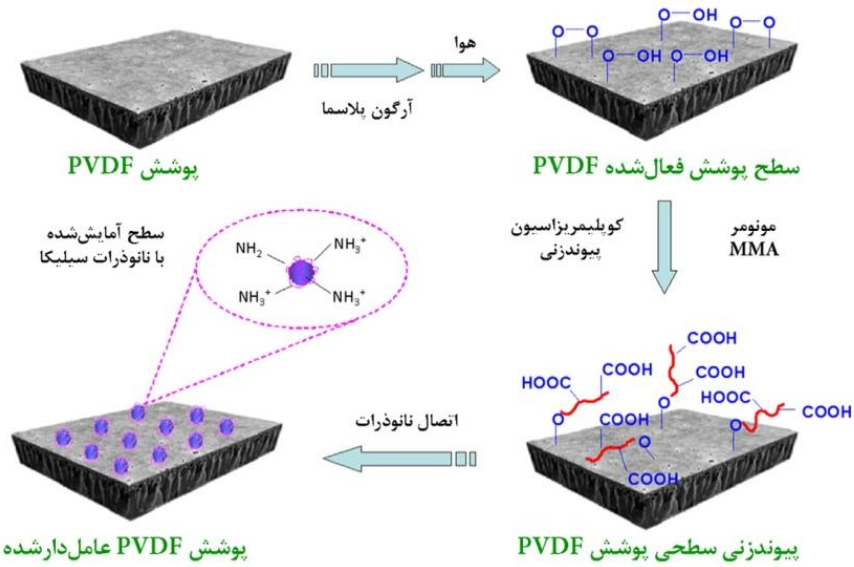
شناخته‌ترین فلوئورو پلیمر که در پوشش مورد استفاده قرار می‌گیرد، PVDF می‌باشد [۹]. یکی از نام‌های تجاری پلی وینیلیدین فلور KYNAR می‌باشد. این پلیمرها در برابر روغن و چربی، آب و بخار، گاز مقاوم هستند به همین دلیل ارزش زیادی برای صنعت دارند. PVDF به پایداری شیمیایی و مقاومت در برابر پرتو فرابنفش معروف است. پلی وینیلیدین فلوئور بطور کلی در تولید و پوشش وسایلی که در محیط‌های خشن و جاهایی که به مقاومت مکانیکی و گرمایی بالایی نیاز است کاربرد دارد [۱۲]. بیش از چهار دهه است که از PVDF در پوشش‌های معماری استفاده می‌شود. این رزین معمولا با رزین آکریلیک به نسبت ۷۰ به ۳۰ ترکیب می‌شود [۹].

پلی وینیلیدین فلوئور مصارف مختلفی را در پوشش‌های سطح و غشاها برای کاربردهای خاص دارند. در مواردی نیاز است که به نوعی اصلاحاتی بر روی سطح پوشش به کمک زنجیره‌های پلیمری و یا با استفاده از نانوذرات صورت پذیرد که این قابلیت در پلی وینیلیدین فلوئور وجود دارد. شکل ۹ یکی از روش‌های عامل‌دارکردن پلی وینیلیدین فلوئور را نشان می‌دهد [۲۹].

### ۴-۷- فلوئورو اتیلن وینیل اتر ناخالص (FEVE)

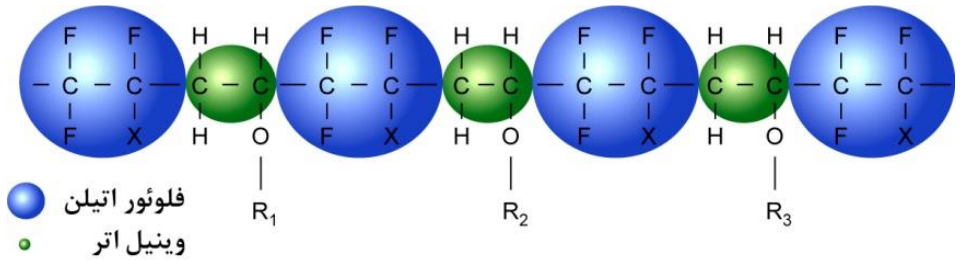
پلیمرهای FEVE بصورت فلوئورو پلیمری خالص نیستند. آنها هر دو ویژگی فلوئوروپلیمرها و هیدروکربن‌ها را دارند. فلوئورو پلیمرهای خالص دارای دوام عالی هستند اما به شرایط کاربری خاص نیاز دارند. آنها در حلال‌ها حل نمی‌شوند و نمی‌توانند در پوشش‌های مایع[1] استفاده شوند. وجود مونومر وینیل اتر باعث تغییر فلوئورو پلیمرهای خالص به یک کوپلیمر قابل حل‌شدن در حلال‌ها می‌شود [۳۰]. پوشش‌های که از رزین‌های FEVE ساخته شده نسبت به دیگر رزین‌های پایه فلوئوروپلیمرها، ویژگی‌های بیشتری را به نمایش می‌گذارند. از FEVE می‌تواند در فرمول‌بندی پوشش‌هایی استفاده کرد که در دمای اتاق ساخته می‌شوند. به این معنی که می‌توان از آنها در بسیاری از پوشش‌ها استفاده کرد. بر خلاف فلوئورو پلیمرهای خالص که تنها در دمای بسیار بالا می‌توان آنها را به کار برد. از FEVE همچنین می‌توان به عنوان یک پوشش برای زیرلایه‌های حساس به حرارت مانند پلاستیک‌ها استفاده کرد. از FEVE می‌توان در فرمول‌بندی پوشش‌ها برای تولید پوشش‌هایی با محدوده وسیعی از براقیت استفاده کرد. رزین‌های FEVE امتزاج‌پذیری بهتری با محدوده وسیعی از رنگدانه‌ها دارند، که این باعث افزایش انتخاب‌های رنگ برای طراحان می‌شود. پوشش‌های حاوی FEVE تا دمای ۴۰- درجه سانتی‌گراد یا کمتر از خود انعطاف‌پذیری نشان می‌دهند. FEVE از طریق کوپلیمریزاسیون یک مونومر فلوئورو اتیلن با یک مونومر وینیل اتر ساخته می‌شود [۹]. ساختار این مواد در شکل ۱۰ آورده شده است.

[1] Liquid coatings




شکل ۹- عامل‌دار کردن پوشش PVDF با نانوذرات [۲۹].

مقاله




شکل ۱۰- ساختار یک در میان FEVE [۳۰].

به دلیل ساختار خاصی که رزین FEVE دارد، پوشش‌های که از آن ساخته می‌شوند ویژگی‌هایی مانند مقاومت عالی در برابر شرایط جوی از خود به نمایش می‌گذارند. طبیعت گروه‌های وینیل اتر می‌تواند به منظور تغییر ویژگی‌های آنها تغییر کند. براقیت، انعطاف‌پذیری، سختی، چسبندگی، امتزاج‌پذیری با رنگدانه و شفافیت می‌تواند با تغییر مونومرهای وینیل‌اتر تغییر کند.

گروه‌های عاملی هیدروکسی این امکان را به FEVE می‌دهند تا شبکه‌ای شوند. این شبکه‌ای‌شدن می‌تواند در دماهای بالا یا در دمای اتاق انجام گیرد [۹]. رزین FEVE که در سال ۱۹۸۲ تجاری شد، در پوشش‌های معماری، نگه‌دار صنعتی، فضایی، دریایی مورد استفاده قرار می‌گیرید. بسیاری از پل‌ها از جمله پل آکاشی استریت بریج[1] در ژاپن از روپوش FEVE[2] پایه یورتانی پوشش داده شده‌اند.. روپوش‌های FEVE یورتان همچنین دارای کاربری‌های معماری می‌باشند. افزایش تقاضا برای پوشش‌هایی با دوام بیشتر، باعث توسعه رزین FEVE شده است [۳۰].

فلوئورو اتیلن وینیل اتر از نظر خواص آب و روغن‌گریزی نیز از اهمیت بالایی برخوردار است. اصلاح این پلیمر به کمک نانو ذرات و تهیه نانوکامپوزیت‌های آن منجر به تولید پوشش‌های آب‌گریز و فوق آب‌گریز می‌شود. در تحقیقی که از نانوذرات اکسید سیلیسیم به عنوان اصلاح‌کننده فلوئورو اتیلن وینیل اتر صورت گرفته است میزان زاویه تماس بالای ۱۵۰ درجه در زمان پوشش‌دهی و پس از ۱۰ روز با افت ۱۰ درجه‌ای مشاهده شد (شکل ۱۱) [۳۱].

## ۵- الفین‌های فلوئوردارشده پایه پلیمری

الفین‌های فلوئوردارشده پایه پلیمری، به ویژه فلوئور آکریلات‌ها، فلوئورو سیلیکون آکریلات‌ها، فلوئورو یورتان‌ها، پرفلوئورو پلی‌اترها خواص ویژه‌ای را به نمایش گذاشته‌اند که باعث افزایش جذابیت آنها برای استفاده در پوشش‌ها شده است [۳۲].

### ۵-۱- فلوئورو آکریلات‌ها

فلوئورو آکریلات‌ها برای مدت بسیار زیادی بصورت تجاری بوده‌اند. کوپلیمرهای آکریلات فلوئوردار شده برای کاربردهای بسیار زیادی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. از جمله در پوشش‌های آسان تمیزشونده، ترمیم کاغذ، مقوا و چرم، به عنوان رسوخ‌کننده برای سطوح متخلخل و پوشش محافظت‌کننده برای کاربری‌های الکترونیکی. برخی از موادی که برای تولید پلیمرهای فلوئورو آکریلات مورد استفاده قرار می‌گیرند عبارتند از پلی هگزا فلوئورو پروپیلن اکساید، کوپلیمر پلی دی‌فلوئورو متیلن اکسید/ تترا فلوئورو اتیلن اکسید، ان-متیل پرفلوئورو متان سولفون آمید و اتیل اکریلات [۳۲].

### ۵-۲- فلوئور سیلیکون آکریلات‌ها

با وجود اینکه پلیمرهای آکریلات ویژگی‌های مکانیکی و چسبندگی خوبی دارند، دارای مقاومت به آب و پایداری گرمایی ضعیفی هستند [۳۳]. امولسیون سیلیکون آکریلات به دلیل ویژگی‌های متنوعی که دارند از جمله ویژگی‌های تشکیل فیلم خوب، قدرت چسبندگی بالا، مقاوم به دماهای بالا و پایین، مقاومت شیمیایی، جویی، مقاوم در برابر پرتو فرابنفش و ضدآلودگی به طور گسترده به عنوان چسب‌ها، پوشش‌های معماری، پوشش‌های نساجی و غیره مورد استفاده قرار گرفته‌اند. پوشش‌هایی که از پلیمرهای فلوئور و سیلیکون تهیه شده‌اند، ویژگی‌های فلوئور و سیلیکون را به صورت هم‌زمان دارند. گروه‌هایی که شامل سیلیکون هستند، به دلیل انرژی آزاد سطحی کمی که دارند، تمایل دارند تا به سطح مهاجرت کنند و در سطح قرار گیرند و انرژی سطحی را کاهش دهند [۳۲]. در تحقیقی فلوئورو آکریلات به کمک ترکیبات سیلوکسانی اصلاح شد (شکل ۱۲) و ترکیب بدست آمده بر روی منسوج پوشش‌دهی شد. نتایج نشان داد که خاصیت آب‌گریزی پوشش به حد قابل توجهی افزایش یافت و تا حد ترکیب فوق‌آب‌گریز شد [۳۴].

### ۵-۳- فلوئورو یورتان‌ها

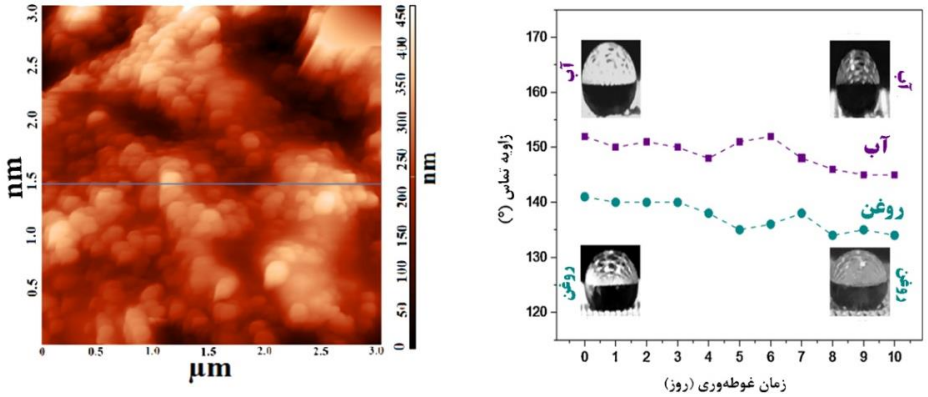
بدون شک استفاده از ترکیبات فلوئوردار در سامانه‌های یورتانی به دلیل کاربرد فراوان آنها در پوشش می‌توانند ارزشمند باشد. دلیل جذاب بودن یورتان‌های فلوئوردارشده انرژی سطحی پایین آنها می‌باشد، زیرا چسبندگی به سطح هنگامی که انرژی سطحی کم می‌شود کاهش می‌یابد [۳۵]. پلی فلوئورو یورتان‌ها می‌توانند از دی‌ال‌های فلوئوردار شده و یک دی‌ایزوسیانات مرسوم یا از یک دی‌ایزوسیانات فلوئوردار و دی‌ال‌های مرسوم ساخته شوند. پوشش‌هایی که بر پایه رزین‌های فلوئورو یورتان هستند ویژگی ابرآب‌گریزی را به نمایش می‌گذارند و در صنایع گوناگون از جمله هوایی، دریایی، رادار زمینی و سامانه‌های ماکروویو کاربرد دارند [۳۲]. نمونه‌های پوشش داده شده از یورتان‌های فلوئوردارشده بر روی سطوحی که در برابرشرایط جوی قرار داشته‌اند از پایداری خوب آنها حکایت دارد (شکل ۱۳).

### ۵-۴- پرفلوئورو پلی اترها

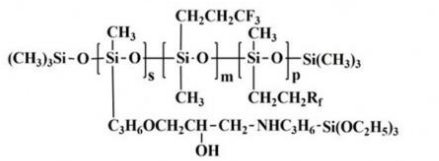
پرفلوئورو پلیمرها اصولا با ویژگی‌هایی همچون پایداری گرمایی و

[1] Akashi Strait Bride
[2] Topcoat

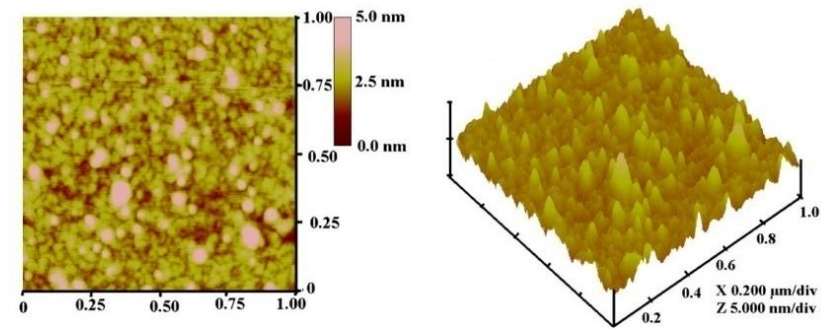
شیمیایی، دوام عالی، ضریب اصطکاک پایین، ترشوندگی پایین شناخته می‌شوند [۳۵]. ترکیبات پرفلوئورو پلی اتر (PFPE)، که برای صنعت پوشش نسبتا جدید هستند، به عنوان عوامل فعال سطح در یک فرمول‌بندی گسترده، مورد استفاده قرار می‌گیرند. این مواد به دلیل داشتن وزن مولکولی پایین، غیرسمی و غیرقابل اشتعال بودن می‌توانند در دماهای بالا (از ۸۰- تا نزدیک ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد) مورد استفاده قرار گیرند [۳۲].




*شکل ۱۱- تغییر زاویه تماس آب و روغن با زمان غوطه‌وری پوشش نانوکامپوزیتی $FEVE\text{-}SiO_2$ اصلاح شده [۳۱].*




| مقدار PFAS (g) | زاویه تماس آب (°) |
|---|---|
| 0 | 0 |
| 0.1 | 139.3 ± 1.2 |
| 0.2 | 141.4 ± 1.8 |
| 0.3 | 143.9 ± 1.3 |
| 0.4 | 144.7 ± 1.1 |
| 0.5 | 144.9 ± 1.9 |




*شکل ۱۲- تغییرات زاویه تماس آب بر روی پوشش حاوی مقادیر مختلف یک ترکیب فلوئور آکریلات سیلیکون‌دار [۳۴].*

*شکل ۱۳- روکش فلوئورو یورتان صندلی‌های استادیوم FRP بعد از گذشت بیست سال [۹]*

مقاله

پرفلوئورو اترها (PFPE) به دلیل دما انتقال شیشه پایینی که دارند (۱۲۰-) مایع‌های گرانرویی هستند [۳۵]. آنها با بسیاری از زیر لایه‌ها[1] قابلیت امتزاج‌پذیری دارند و برای استفاده در جوهرها و پوشش‌های آکریلیک، اپوکسی و پلی یورتانی مناسب می‌باشند. کاربری‌های زیادی برای این مواد فعال سطح فلوئوردار به دلیل ویژگی‌های مناسبی که به پوشش‌ها می‌دهند وجود دارد. این محدوده ویژگی‌ها از بهبود جریان، ترشوندگی و هم‌سطح‌کنندگی تا افزایش تحمل‌پذیری، آب‌گریزی، قابلیت تمیزشوندگی و مقاومت شیمیایی می‌باشد [۳۲].

## ۶- نتیجه‌گیری

تقاضا برای پوشش‌هایی با چندین عملکرد، قیمت مناسب، کارایی بالا رو به افزایش است. فلوئورو پلیمرها دارای خصوصیت‌های ویژه‌ای نظیر آب‌گریزی، مقاومت شیمیایی و پایداری گرمایی بالا، مقاومت به روغن، چربی، لک‌شدگی و عایق الکتریکی می‌باشند که باعث شده از آنها به عنوان یک انتخاب عالی برای استفاده در فرمول‌بندی چنین پوشش‌هایی نام برده شود. پوشش‌های فلوئورو پلیمرها معمولی قسمت کوچکی از محصول نهایی هستند اما تاثیر بسیار زیادی در عملکرد و موفقیت تجاری محصول نهایی دارند.

[1] Substrates

## ۹- مراجع


1. A. S. Pashinin, V. I. Zolotarevskii, M. R. Kiselev, A. M. Emel'yanenko, "Thermal stability of superhydrophobic coatings", Doklady Phys. Chem. 436, 19-22, **2011**.
2. S. V. Gnedenkov, S. L. Sinebryukhov, D. V. Mashtalyar, V. M. Buznik, A. M. Emelyanenko, L. B. Boinovich, "Hydrophobic properties of composite fluoropolymer coatings on titanum", Prot. Met. Phys. Chem. 47, 93-101, **2011**.
3. X. Liu, X. Liang, Y. Zhou, F. Liu, "Extreme wettability and tunable adhesion: biomimicking beyond nature?", Soft Matter. 8, 2070-2086, **2012**.
4. X. Gao, L. Jiang, "Water-repelent legs of water striders", Nature, 432, 1, **2004**.
5. Y. Zheng, X. Gao, L. Jiang, "Directional adhesion of superhydrophobic butterfly wings", Soft Matter. 3, 178-182, **2007**.
6. C. Neinhuis, W. Barthlott, "characterization and dis tribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces", Ann. Botan. 79, 667-677, **1997**.
7. Y. Huang, D. K. Sarkar, X. Grant Chen, "A one-step process to enginerrsuperhydrophobic copper surface" Mater. Lett. 64, 2722-2724, **2010**.
8. L. Oberli, D. Caruso, C. Hall, M. Fabretto, P. J. Murphy, D. Evans, "Condensation and freezing of droplets on superhydrophobic surfaces", Adv. Colloid Interface Sci. 210, 47-57, **2014**.
9. W. Darden, "*Fluoropolymer Coatings for Plastics*", 12th annual coatings for plastics symposium lombard, **2009**.
10. A. Dreveton, "Overview of the fluorochemicals industrial sectors", Procedia engineering, 138, 240-247, **2016**.
11. H. Teng, "Overview of the development of the fluoropolymer industry", Appl. Sci. 2, 496-512, **2012**.
12. L. W. Mckeen, "*Introduction to fluoropolymers: chapter 11: fluorinated coatings technology, history, and applications*", Elsevier, **2013**.
13. S. Ebnesajjed, "*Introduction to Fluoropolymers: Chapter 4: History of expanded PTFE*", Elsevier, **2013**.
14. M. Yamabe, "*Organofluorine chemistry: fluoropolymer coatings*", Springer, 397-401, **1994**.
15. A. Harsanyi, G. Sandford, "Organofluorine chemistry: applications, sources and sustainability", Green Chem. 17, 2081-2086, **2015**.
16. L. W. McKeen, "Permeability properties of plastics and elastomers", Elsevier, 2017.
17. E. Dhanumalayan, G. M. Joshi, "Performance properties and applications of polytetrafluoroethylene (PTFE): A review", Adv. Compos. Hybrid Mater. 1, 247-268, **2018**.
18. H. Teng, "Overview of the development of the fluoropolymer industry", Appl. Sci. 2, 496-512, **2012**.
19. R. J. Plunkett, R. B. Seymour, G. S Kirshenbaum, "*The History of Polytetrafluoroethylene discovery and development*", High performance polymers: their origin and development, Springer, Dordrecht, **1986.**
20. S. Ebnesajjed, "*Introduction to fluoropolymers: Chapter 7: manufacturing polytetrafluoroethylene*", Elsevier, **2013**.
21. S. V. Gangal, "*Polytetrafluoroethylene, homopolymers of tetrafluoroethylene*", John Wiley & Sons, **1989**.
22. Maximize Market Research, Polytetrafluoroethylene Films Market, https://www.maximizemarketresearch.com/ market-report/polytetrafluoroethylene-ptfe-films-market/455/, **2020**.
23. S. Ebnesajjed, "*Fluoroplastics, Volume 2: Melt processible*", Elsevier, **2016**.
24. X. Shi, H. Shi, H. Wu, "Synthesis of novel perfluoroalkyl ether derivatives", Res. Chem. Intermed. 44**,** 5091-5105, **2018**.
25. S. V. Gangal, P. D. Brothers, "*Perfluorinted polymers, tetrafluoroethylene-perfluorovinyl ether copolymer*", John Wiley & Sons, **2010**.
26. J.C. Chilton, "Lightweight envelopes: Ethylene tetra-fluoro-ethylene foil in architecture", Construc. Mater. 166, 343-357, **2013**.
27. E. Leivo, T. Wilenius, T. Kinos, P. Vuoristo, T. Mäntylä, "Properties of thermally sprayed fluoropolymer PVDF, ECTFE, PFA and FEP coatings", Prog. Org. Coat. 49, 69-73, **2004**.
28. N. Bosh, L. Deggelmann, C. Blattert, H. Mozaffari, C. Müller, "Synthesis and characterization of Halar® polymer coating deposited on titanium substrate by electrophoretic deposition process", Surf. Coat. Technol. 347, 369-378, **2018**.
29. G. Kang, Y. Cao, "Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes: A review", J. Memb. Sci. 463, 145-165, **2014**.
30. R. Parker, K. Blankenship, "*Protective organic coatings: fluoroethylene vinyl ether resins for high-performance coatings*" ASM Hand Book, AGC Chemicals Americas, 89-95, **2015**.
31. M. R. Ghadimi, A. Dolati, "Preparation and characterization of superhydrophobic and highly oleophobic FEVE-$SiO_2$ nanocomposite coatings", Prog. Org. Coat. 138, 105388, **2020**.
32. B. Jones, "Fluoropolymers for coating applications" JCT Coat. Tech. Magaz. 45-75, 2008.
33. L. Xu, L. Xu, W. Dai, T. Tsuboi, H. Xie, "Preparation and characterization of a novel fluoro-silicone acrylate copolymer by semi-contiuous emulsion polymerization", J. Fluorine Chem. 153, 68-73, **2013**.
34. H. Jin, W. Xu, "The preparation and properties of fluoroacrylate-modified polysiloxane as a fabric coating agent", Coating. 8, 1-10, **2018**.
35. M. Gómez, M. Lazzari, "PFPE-based materials for the fabrication of micro- and nano-optical components", Microelectron. Eng. 97, 208-211, **2012**.