

Water absorberende UV-cured coatings

Super absorberende polymeren (SAPs) zijn hydrofiele materialen die grote hoeveelheden water kunnen opnemen, men noemt ze ook wel eens 'hydrofiele gels' of 'hydrogels'. De best gekende zijn de SAP poeders die bvb. in luiers en maandverband verwerkt worden en die doorgaans samengesteld zijn op basis van acrylzuur en acrylamide. Door een grotere variatie in de opbouw van SAPs, gebruik makende van een breed palet aan beschikbare monomeren en macromoleculaire structuren, kunnen veel verschillende types gemaakt worden. De vernettingsgraad van het netwerk kan getuned worden en leidt tot meer of minder waterabsorptie in de praktijk.

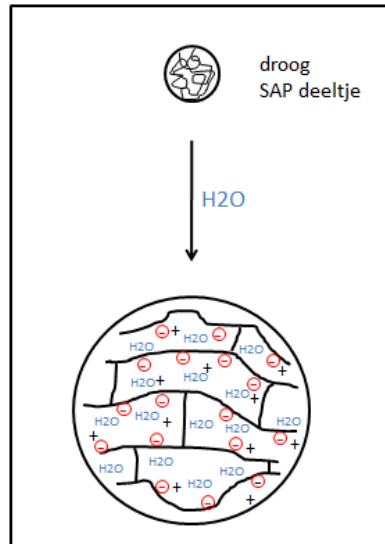
Tot op heden worden SAPs vooral geproduceerd en verkocht in hun poedervorm. Integratie van SAPs voor een toepassing vereist daarom vaak het incorporeren van het SAP poeder in een andere chemische formulering. Enerzijds kan dit voor sommige toepassingen omslachtig of zelfs onmogelijk zijn (bvb. in een waterige formulering), anderzijds kan de incorporatie van poeders in een formulering aanleiding geven tot ongewenste stofproductie in de productieomgeving. Daarom ontwikkelde ChemStream een super absorberende coating die op een substraat kan aangebracht worden via coaten en UV-curen. Deze coating bevat geen water-zwelbare deeltjes, maar zwelt zelf in contact met water.



Foto 1: gradueel gezwollen UV-cured SAP-materiaal

De chemie van SAPs

De meest klassieke SAP samenstellingen worden opgebouwd uit acrylzuur en acrylamide, maar ook andere monomeren zoals methacrylzuur, acrylonitril, vinylsulfonzuur, hydroxyethylmethacrylaat, etc. zijn mogelijke bouwstenen. Vóór de polymerisatie zet men minstens een deel van de zuurfuncties om in hun zoutvorm, omdat dit de waterzwellbaarheid van de gevormde hydrogel bevordert. Het zwelmechanisme berust namelijk op de osmotische druk die zich binnenin de hydrogel opbouwt door de aanwezigheid van de vele zoutgroepen. Het algemeen principe wordt geïllustreerd in Figuur 1. Dit verklaart bvb. waarom dergelijke hydrogels minder zwelkracht vertonen in sterk zout aquatisch milieu t.o.v. gedemineraliseerd water.



Figuur 1: schematische voorstelling van een typisch anionisch SAP materiaal

Om te verhinderen dat het deeltje zou oplossen in water, dient men enkele crosslinks aan te brengen en zodus een onoplosbaar netwerk te genereren dat toch voldoende los is van structuur om te kunnen zwellen tot een gel. Deze crosslinks worden voorzien door het toevoegen van een multifunctioneel monomeer. Hoe meer crosslinks, hoe steviger de gelstructuur en hoe minder de zwelcapaciteit van de gel. Hoe minder crosslinks, hoe zwakker de gelstructuur en hoe groter de zwelcapaciteit van de gel. De kunst bestaat erin een evenwicht te vinden tussen zwelcapaciteit en gelsterkte, afhankelijk van de toepassing waarvoor de gel gebruikt zal worden.

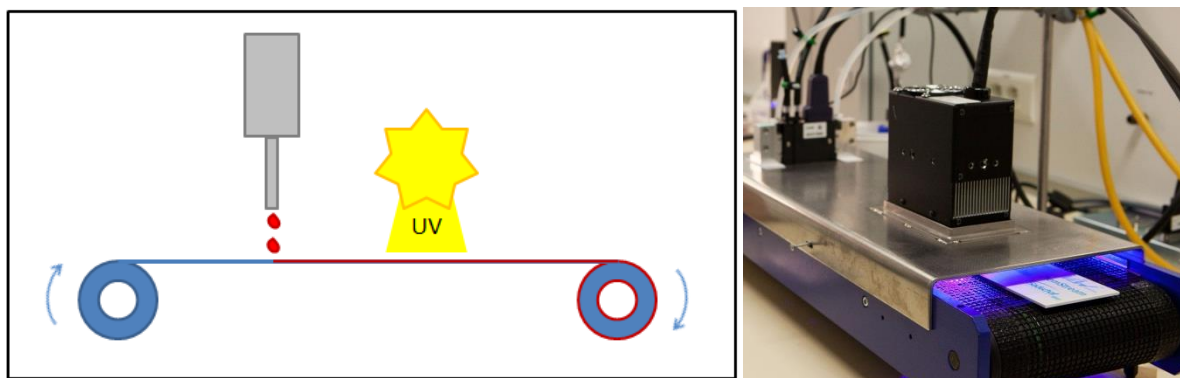
Het UV-curing proces

Om de polymerisatie van de anionische monomeren en hun zouten te verwezenlijken, wordt in de productie van gangbare SAPs via een oplossings- of suspensiepolymerisatie in een reactievat gewerkt. Via een oplossingspolymerisatie bekomt men na drogen een vaste massa aan SAP materiaal die men hierna dient te verpulveren tot kleinere deeltjesgroottes, terwijl men via een suspensiepolymerisatie meteen een poeder of microsferen bekomt om as such te kunnen gebruiken.

Wij verkiezen echter om de polymerisatiereactie niet in een reactievat uit te voeren, maar pas op het moment dat de formulering op een substraat aangebracht is. Dit zorgt ervoor dat waterzwellbare lagen op een flexibele en snelle manier kunnen aangebracht worden op een drager. UV-curing maakt gebruik van een radicaal geïnitieerde polymerisatiereactie, steunend op de aanwezigheid van een fotoinitiator in het reactiemengsel en een UV-lamp om radicalen te genereren. De chemie van dit soort proces werd reeds eerder uiteengezet in VOM artikel "De veelzijdigheid van UV-curing technologie", editie mei 2011, pag. 26.

Het doel van de ontwikkeling is dus het aanbrengen van de precursor-formulering op een substraat en het in-line curen/polymeriseren van de aangebrachte laag tot een super absorberende coating (zie Figuur 2). Het aanbrengen van de coating kan via dippen, likrol, borstel, rakel, gordijn coaten, nozzle coaten, sprayen etc. en wat het substraat betreft, kan men coaten op garens, textiel, unwovens, plastic folies, enzovoort. Het onmiddellijk in-line curen gebeurt d.m.v. een UV-lamp die de polymerisatiereactie initieert. De keuze van UV-lamp is afhankelijk van de samenstelling van de formulering en de productiesnelheid die nagestreefd wordt

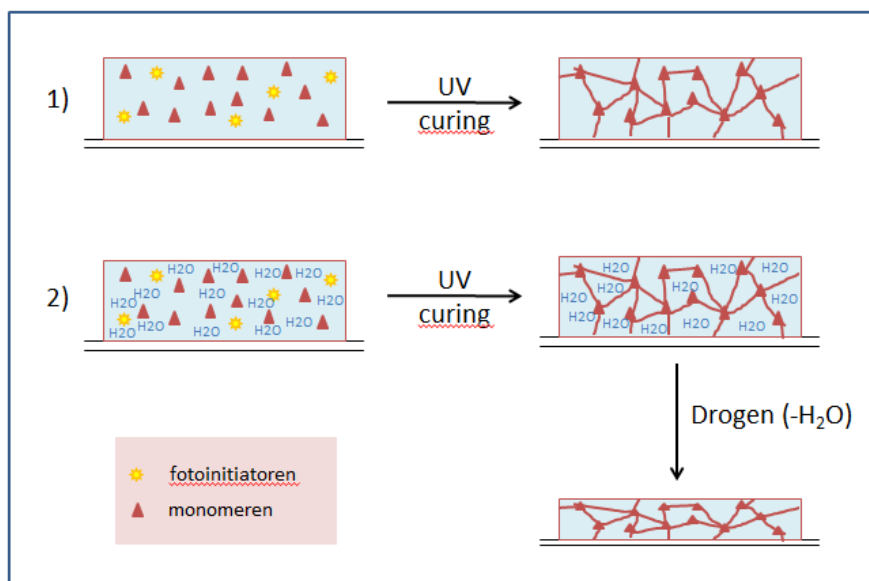
en kan variëren in output wat betreft het vermogen en het UV-emissiespectrum (bvb. standaard kwiklamp, Fe-, Ga- of In-gedopeerde kwiklampen of UV-LED lampen met een zeer nauw emissiespectrum). Na het curen dient dan enkel nog het finale substraat opgerold of verwerkt te worden, klaar voor verkoop.



Figuur 2: schematische voorstelling van het in-line UV-curing principe: afrol, depositie van de formulering, UV-curing en oprol

Foto 2: basisopstelling van een digitale UV-printing unit

In de UV-curingssystemen maakt men vaak het onderscheid tussen 100 % UV-curable formuleringen en water-gebaseerde UV-curable formuleringen. In de eerste vormen de reactieve bouwstenen zelf het solvent in de formulering, wat betekent dat geen extra solvent nodig is ter verdunning van het systeem en dus achteraf ook geen solvent dient verdampt te worden. In dit systeem is dus geen extra droogstap nodig na coaten en curen. In het tweede systeem wordt water gebruikt als solvent, wat na coaten en curen ook verdampt dient te worden. Het spreekt voor zich dat een 100 % UV-curable systeem energetisch het meest gunstige is. Figuur 3 schetst beide principes. Afhankelijk van de oplosbaarheden van de gekozen bouwstenen of monomeren kan men een 100 % UV-curable formulering maken of dient men over te stappen op een water-gebaseerde UV-curable formulering.



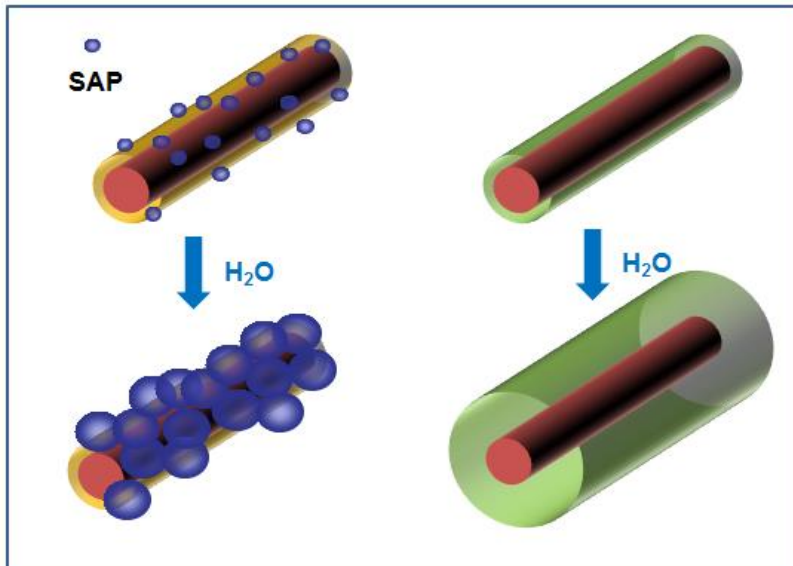
Figuur 3: Schematische weergave van 1) een 100% UV-curable systeem en 2) een water-gebaseerd UV-curable systeem.

Het spreekt voor zich dat naast de anionische monomeren en de fotoinitiatoren ook andere additieven kunnen nodig zijn om de gewenste fysische karakteristieken te bekomen van de uiteindelijke SAP-coating. Voor de hand liggende additieven zijn surfactanten, voor voldoende spreiding op het substraat, en verdickers, voor het afstemmen van de reologie van de formulering t.a.v. de gewenste applicatiemethode. Daarnaast kunnen ook weekmakers, anti-tack additieven, kleurstoffen, en andere additieven toegevoegd worden, afhankelijk van de voorziene toepassing.

Het toepassen van super absorberende UV-coatings in de praktijk

Zoals reeds vermeld kunnen super absorberende coatings in verschillende toepassingsgebieden gebruikt worden. Een eerste toepassingsmogelijkheid is het gebruik van super absorberende garens in optische kabels voor de communicatiesector. Deze worden in een optische kabel geïntegreerd om een water-blokkerende barrière te bekomen bij infiltratie van water. Tot op heden wordt nog steeds los SAP poeder gemixt in een coatingsamenstelling als Plastisol, wat zorgt voor stofproductie in de productieomgeving en wat door het noodzakelijk gebruik van weekmakers als ftalaten niet milieuvriendelijk is. Met een UV-curable super absorberende coating kan men deze nadelen overkomen. Deze materialen zijn niet noodzakelijk biodegradeerbaar, maar wel onschadelijk voor het aquatisch milieu.

In Figuur 4 kan men het verschil in aanpak zien tussen de standaard garens en de UV-cured super absorberende garens. Het is duidelijk dat de efficiëntie van de zwelcapaciteit groter is wanneer de volledige coating water kan opnemen, en niet enkel de SAP-deeltjes die in de coating los geïntegreerd worden. Tevens heeft de super absorberende coating het voordeel dat de gezwollen vorm van de coating intact blijft, de sterkte van de gel kan men sturen door de juiste ingrediënten te kiezen.



Figuur 4: het verschil tussen de integratie van SAP poeder in een coating of het gebruik van een super absorberende coating as such

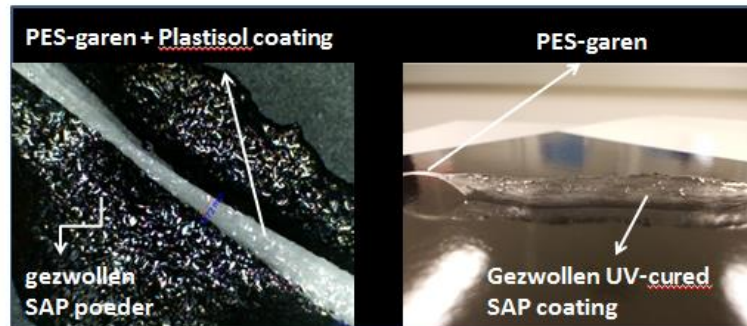


Foto 3: het verschil, na zwellen, tussen de integratie van SAP poeder in een coating (links) of het gebruik van een super absorberende coating as such (rechts)

Foto 3 illustreert nog beter het verschil in het gedrag van beide concepten. We zien duidelijk de gezwollen SAP deeltjes afvallen van de draad bij opname van water (links), terwijl de hydrogel coating in gezwollen toestand zijn vorm van een 'dikke spaghetti' blijft behouden (rechts).

Een ander verschil tussen SAP poeder en een SAP coating is het verschil in zwelkinetiek. Typisch gaan kleine deeltjes sneller water opnemen uit hun omgeving dan grote deeltjes daar het opnemen van water door het materiaal volledig op diffusie gestoeld is. Daar dient men uiteraard rekening mee te houden in het geval van super absorberende coatings. Dunne lagen zullen sneller water opnemen dan dikke lagen. De finale totale wateropname zal echter groter zijn voor de dikke lagen, aangezien het om meer materiaal gaat dan bij dunne lagen.

Het spreekt voor zich dat dergelijke super absorberende coatings niet enkel in optische kabels gebruikt kunnen worden. Overal waar waterabsorptie een issue is, kan men toepassingen bedenken. Hierbij denken we aan water blokkerende middelen in het algemeen, zoals hierboven besproken, of voor het vertraagd afstaan van een geïncorporeerd ingrediënt zoals een medicament, een meststof, een geurstof, e.a.

Voor meer informatie:

ChemStream,

Els Mannekens