

Szuperabszorbens polimerek (SAP)

A szuperabszorbens polimerek nagy mennyiségű vizet és vizes oldatokat képesek felszívni és magukban tartani. Legnagyobb részét részlegesen semlegesített, enyhén térhálósított poliakrilsavból készülnek. Kulcsfontosságúak az egyszer használatos pelenkák, egészségügyi betétek és inkontinenciabetétek előállításában.

Tárgyszavak: vízabszorpció; poliakrilsav; felületi feszültség; pelenka.

Történeti áttekintés

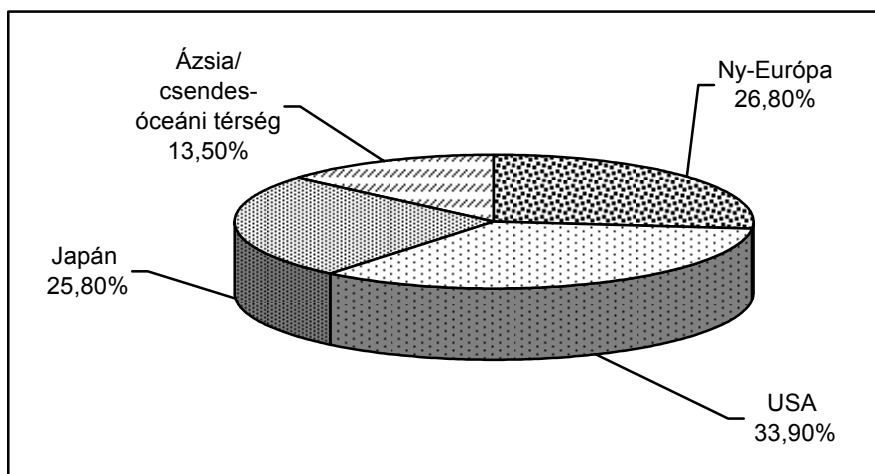
A szuperabszorbens polimerek gyártása Japánban kezdődött 1978-ban, női egészségügyi betétek céljára. A korai termékek térhálósított keményítő-poliakrilátok voltak. A poliakrilsav végül felváltotta a korábbi nedvszívó anyagokat, és manapság ez a szuperabszorbens polimerek elsődlegesen alkalmazott alapanyaga. Az 1980-as évek elején Európában továbbfejlesztették az SAP-t elsősorban babapelenka-gyártás céljára. Az első pelenkák csak kevés (kb. 1–2 g) polimert tartalmaztak, majd 1983-ban Japánban piacra dobtak olyan vékonyabb pelenkákat, amelyek már 4–5 gramm SAP-t és kevesebb vattát tartalmaztak.

Az SAP használata forradalmasította a higiéniai termékek gyártását. A szuperabszorbens polimerek ugyanis még enyhe mechanikai nyomás hatása alatt is saját tömegüknél 30-szor több folyadékot, pl. vizeletet képesek megkötni és megduzzasztani, gumyszerű gél formájában megtartani.

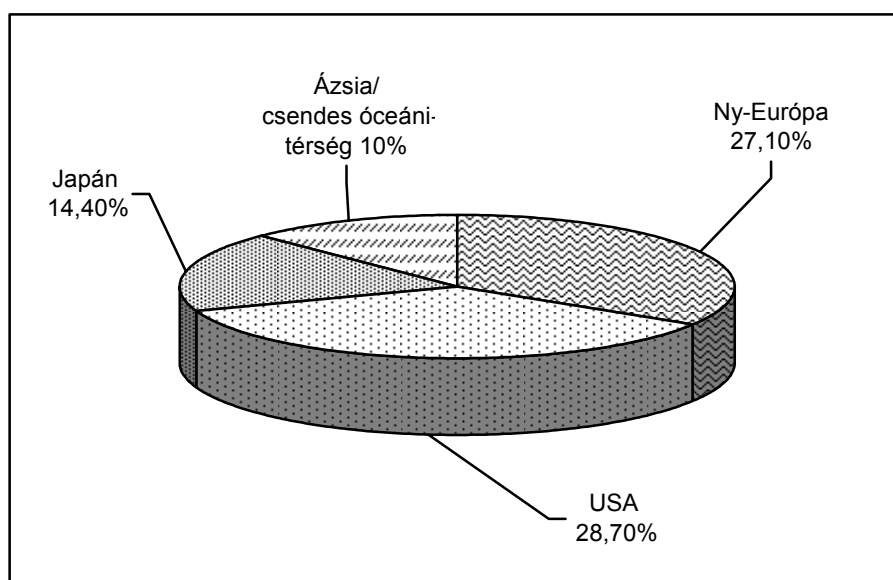
Piaci helyzet

Amióta 1983-ban Japánban bemutatták az SAP-t tartalmazó pelenkát, a világpiac hatalmasat nött és drámaian megváltozott. Az SAP gyártása az 1985-ös évi néhány ezer tonnáról 1995-re már több mint 700 ezer tonnára nött. *2004-ben a világ SAP termelési kapacitása meghaladta az 1,3 millió tonnát. Az 1. ábrán a termelési kapacitások, a 2. ábrán a felhasználás regionális eloszlása látható. Jentős mennyiségeket exportáltak, ill. importáltak, a toplistát Japán vezeti 196 ezer tonna nettó exporttal.*

Az SAP ára minőségi paramétereitől függ, azaz a nyomás alatti nedvességfelvevő képességtől, a maradék monomertartalomtól, az extrahálható polimerektől, a nedvszívó sebességtől és a gélerősségtől. A különböző alkalmazási területek eltérő tulajdonságú SAP típusokat igényelnek.



1. ábra. SAP termelési kapacitások megoszlása régiók szerint



2. ábra. A SAP felhasználás megoszlása régiók szerint

A térhálós akril SAP árait 2004-ben 1,4–1,6 EUR/kg értéken jegyezték. 2005-ben ez kb. 10%-kal emelkedett, a SAP kiindulási anyaga, a szilárd akrilsav árának emelkedése következtében.

A SAP előállítása

Gyártók

Szuperabszorbens polimereket ma már számos vállalat képes gyártani, azonban a gyártás koncentrációja néhány nagy gyártónál ennél a polimerfajtánál is megfigyelhető.

A szuperabszorbens polimerek vezető gyártói a **BASF** (23%), a **Degussa** (20%) a **Nippon Shokubai** (20%) a **Dow Chemical** (12%) és a **San-Dia Polymers** (10%). Ezek a cégek tartják kezükben a világ SAP termelésének 85%-át.

Technológia

Az SAP-t akrilsavból készítik térhálósítószerrel oldószeres vagy szuszpenziós polimerizációval. A térhálósítószer típusával és mennyiségével szabályozható a térhálósítás foka, amely befolyásolja a duzzadási kapacitást és a gél modulusát, valamint az oldható polimertartalmat is.

A gyártás rendszerint négy-, néhány esetben háromlépcsős művelet. A polimert vizes oldatban, a szilárd akrilsav polimerizációjával állítják elő a térhálósító monomer és az iniciátor jelenlétében. Néhány esetben akrilamidot is használnak komonomerként. A semlegesítés végezhető a polimerizáció előtt és után is, a reaktor típusától és a reakció körülményeitől függően. A gyökös iniciátor általában $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Szuszpenziós polimerizációval sokkal kisebb mennyiségben állítanak elő SAP-t. A technológiában a monomer cseppjeit vagy a monomer oldatának cseppjeit diszpergálják egy vele nem elegyedő fázisban. A polimerizáció a diszpergált cseppekben, egymástól függetlenül megy végbe.

A polimer lágy, gumyszerű gél, amely színtelen és átlátszó. A lágy gél köztiterméket szállítószalagon alagútkemencében forró levegővel szárítják. Dobszárítók is használatosak a szárításhoz, ha fontos a helytakarékoság.

A szárított, kemény pogácsát amorf, szemcsés porrá őrlik. Végül az apró szemcséket további – legtöbbször felületi – térhálósításnak vetik alá hőkezeléssel, hogy csökkentsék az extrahálható polimer- és maradék monomertartalmat. Az eredmény a térhálós végtermék. Szinte az összes gyártott szuperabszorbens polimert por alakban hozzák forgalomba.

Felhasználás

A szuperabszorbens polimerek tulajdonságait legnagyobb mértékben a személyi higiéniai termékekben használják ki (3. ábra).

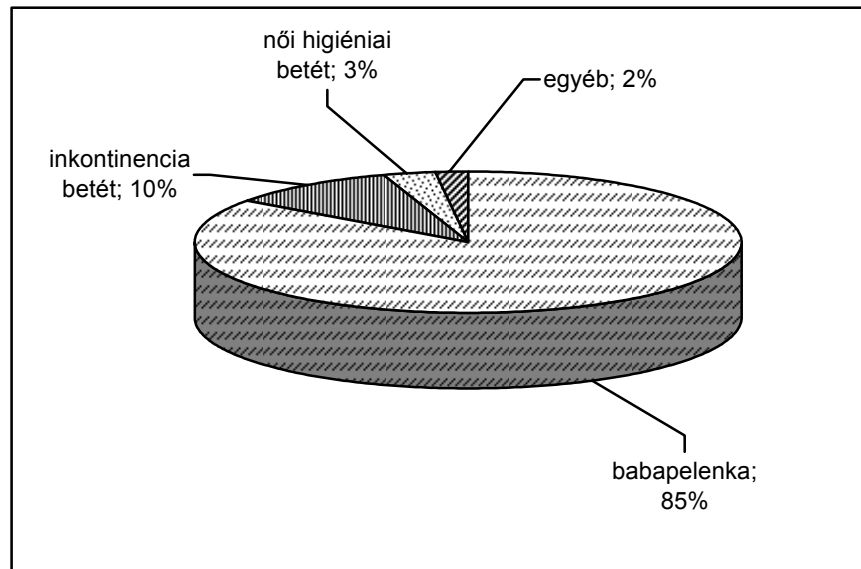
A szuperabszorbens polimereket még számos területen alkalmazzák, így a mezőgazdaság, az építőipar, a csomagolóipar, a villamosipar, a gyógyszeripar, a tűzoltóság, és a hulladékkezelés is használ SAP-t, használják még a kőolajiparban, az akkumulátor- és elemgyártásban, és előfordulnak további 20 szakterületen is.

Pelenkagyártás

Felépítés

Az egyszer használatos pelenkák három alapvető részből állnak: a pórusos fedőrétegből, a nedvszívó magból és a nedvességet át nem eresztő hátoldali rétegből. A

fedőréteg elosztatja és átengedi a vizeletet a nedvszívó maghoz, és távol tartja a baba bőrétől, valamint megőrzi a nedvszívó mag szerkezeti egységét. Rendszerint pórusos, hidrofób anyagból készül, pl. nemszított poliészter- vagy polipropilénkerméből. A hátoldal általában egy nem pórusos, hidrofób anyag, pl. polietilénfólia, amely szárazon tartja a baba ruházatát. A nedvszívó mag veszi fel a folyadékot és tartja magában, akár a baba testének nyomása alatt is.



3. ábra. A SAP felhasználás megoszlása alkalmazási területek szerint

A nedvszívó mag tervezése

A pelenka magját adó polimermátrix tervezésekor nagyon sok szempontot kell figyelembe venni. Az optimális működésben nagy szerepet játszik a szemcsék mérete, elhelyezkedése, és a polimer relatív mennyisége is. A nedvszívó képesség optimalizálása azt követeli meg, hogy az SAP alacsony térhálósítási fokú legyen. Ez azonban alacsony gélmodulust jelent, és amikor a polimer duzzad, ún. „gélblokk”-ot eredményez. Ez a gél olyan duzzadt része, amely megakadályozza, hogy a beérkező folyadék a pelenka belsejébe jusson. A gélblokkolt csomók miatt a pelenka sokkal nagyobb valószínűséggel szivárog, és eközben a vizelet a baba bőrével hosszú ideig érintkezik. Ezért az abszorpciós sebességnek nem szabad kisebbnek lennie, mint a baba vizelési sebessége. Ugyanakkor ha az SAP duzzadását késleltetik, akkor több idő jut a vizelet elosztatására, az könnyebben behatol a pelenkába, kisebb telítődést okoz a magban, így a további nedvesség is megköthetővé válik.

Az anatómiai ismeretek növekedésével a SAP eloszlását megváltoztatták, valamint különböző sűrűségű rétegeket helyeztek el a betétben, lehetővé téve, hogy a folyadék mozogjon, és ezáltal tárolása hatékonyabb legyen.

Az SAP működésének további vizsgálatai nyomán az 1990-es évek elején lehetővé vált az ultravékony pelenkák előállítása. A felhasznált vatta mennyisége a felére csökkent, az SAP koncentráció magasabb lett, a polimer aránya a vattához képest növekedett.

Egy különálló, nemszőtt textíliából álló réteget helyeztek a pelenkába, hogy növeljék annak vizeletelozlató képességét. Az elozlató réteget a nedvszívó mag és a pórusos fedőréteg közé helyezték. Ennek a rétegnek kisebb a nedvszívó képessége, mint a szokásos cellulózvattának vagy a szuperabszorbens polimernek, továbbá a sűrűsége is kisebb, ez teszi lehetővé a folyadék gyors elozlatását. Készíthető kémiailag térhálósított cellulózrostokból, vagy nem nedvszívó, nemszőtt anyagból is (mint pl. polipropilénszálból készült nemez), amely eléggé pórusos, hogy lehetővé tegye a folyadék gyors és szabad keresztuláramlását.

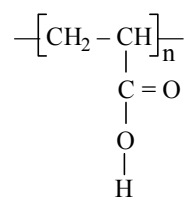
A SAP elhelyezése

Az SAP a babapelenkában alapvetően kétféle módon helyezhető el: rétegelve, vagy ömlesztve. A rétegelési eljárásban a porított szuperabszorbens polimert először a cellulózvatta-réteg felületére szórják, majd a vattát összehajtogatják, így a polimer a nedvszívó rendszer közepébe kerül. Ezt a szerkezetet ezután bevonják a nemszőtt textíliával. Az ömlesztett szerkezet előállításánál a szuperabszorbens polimert először homogéneven összekeverik a vattával. Ezután kialakítják a nedvszívó szerkezetet, majd részlegesen bevonják a nemszőtt textíliával.

Mindegyik esetben megoldandó feladat a pelenka laza, pórusos szerkezetének biztosítása, a porított polimer összetömörödésének megakadályozása. A legutóbbi idők japán fejlesztése a hőkezeléssel ömleszthető szálak használata a nedvszívó szerkezeten belül, amely segíti a szuperabszorbens polimert a helyén tartani.

Kémiai jellemzők

A poliakrilsav ionizálható csoportot tartalmaz mindegyik ismétlődő (–COOH) csoporton, szerkezete a következő:



Ez a polimerlánc azután a –COOH csoportokon keresztül térhálósítható.

Az SAP a legtöbb esetben kemény, száraz granulátum vagy por, amely leginkább tiszta, fehér homoknak vagy granulált cukornak tűnik. Amikor vízbe teszik, sűrű zagy keletkezik, majd az SAP felszívja a vizet és lágy, gumyszerű géllé alakul.

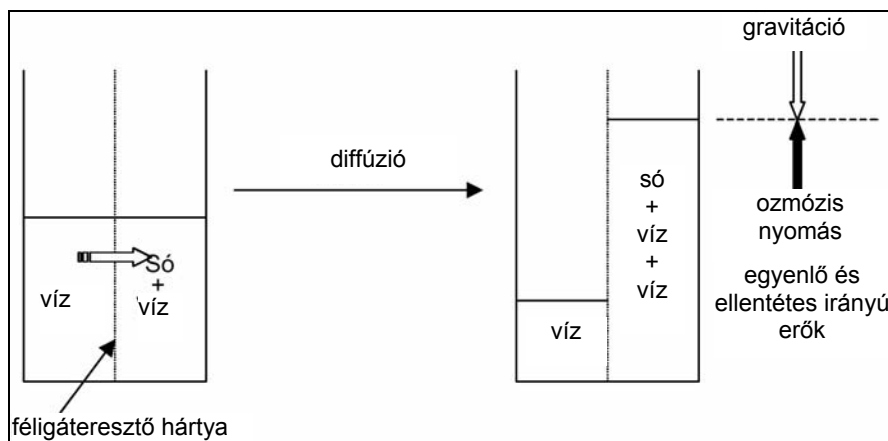
Duzzadási kapacitás

Az SAP elsődleges és vitathatatlanul legfontosabb tulajdonsága a duzzadóképeség, mert a hatékonyság kritériuma a pelenka egységnyi költségére eső folyadékmegkötő képesség. A duzzadóképeség ebben az esetben körülbelül 20–40 ml folyadék/g polimer.

A nagyobb térhálósítási fokú SAP duzzadt állapotban sokkal ridegebb. A ridegebb duzzadt szemcsék félrenyomhatják a kompozit szál összetevőit, megtartva a pórusosságot és átjárhatóságot a folyadék számára. Azonban a térhálósítás fokát optimalizálni kell, mivel a túl rideg részecskék a szálak elszakításával szivárgást okozhatnak.

Az abszorpció mechanizmusa

Az ionizált, térhálós polimer duzzadásának mechanizmusa az ozmózisnyomás elvén alapul (4. ábra). Flory szerint a polimer féligáteresztő hártaként működik, amely nem engedi a töltéssel rendelkező szubsztituenseket kilépni a polimerből a környező oldatba, mert az ionizált monomeregységek kötött töltéseket tartalmaznak, amelyek megkötik az ionokat a környező külső oldatból. Töltésgradiens alakul ki, a szabad ionok koncentrációja a polimeren belül nagyobb, mint a polimeren kívül. A gradiens által kifejtett ozmózisnyomás okozza a polimerlánc duzzadását, ahogy további ionok diffundálnak belé.

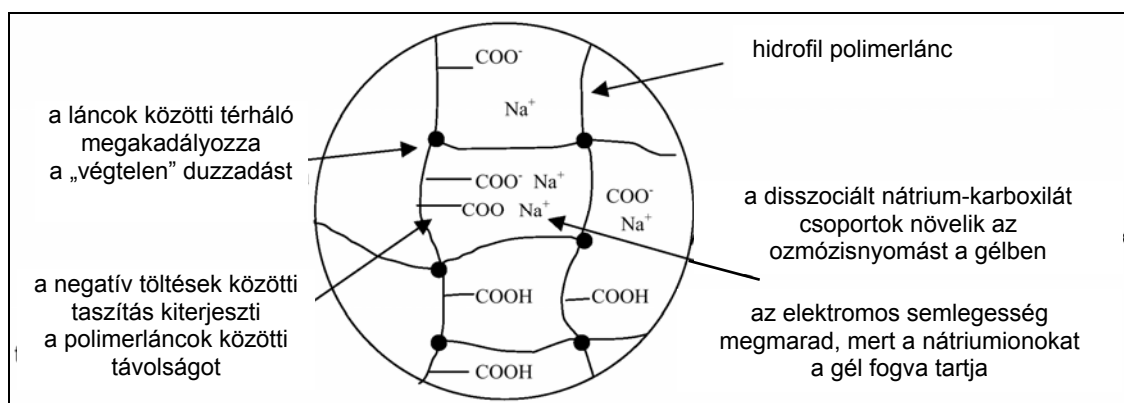


4. ábra. Az ozmózis

Az SAP hajlékony polimerláncok térhálója. A leghatékonyabb vízmegkötő szerek azok a térhálós polimerek, amelyek disszociált, ionos állapotú funkciós csoportokat tartalmaznak (pl. $-\text{COO}^- \text{Na}^+$). Amíg a pamut hagyományosan veszi fel a vizet – a víz felszívódik, és nedvesíti a szálakat – addig a szuperabszorbens polimer a molekuláris szintű diffúzió elvén működik, hiszen a „szálak” hosszú láncú molekulák. *A cellulózból készült vatta egy grammja átlagosan 12 g vizet képes megkötni, azonban az SAP egy grammja képes lehet akár 1000 g víz abszorbeálására is.*

A víz bediffundál a szuperabszorbens polimer részecskéibe, az megduzzad, így a további molekulák is elférnek. Mivel a polimer molekulák térhálót alkotnak, a nagyobb fokú térhálósság nagyobb gélmodulust tesz lehetővé, és elősegíti a részecskék ellenállását a baba súlyából fakadó nyírófeszültséggel szemben.

Az 5. ábra szemlélteti a gél szerkezetét és a duzzadás mechanizmusát. A kötött ionos állapotú funkciós csoportok (nagyobb ionkoncentráció) miatt a külső térből a polimer belsejébe vándorol a víz. Ott az ozmózisnyomás kiegyenlítődéig növekedne a víz mennyisége (csökkenne az ionkoncentráció, amíg a külső és belső tér ionkoncentrációi azonosakká nem válnak), azonban a gél térhálós szerkezete megakadályozza a végtelen duzzadást, tehát az ozmózisnyomás és a gélmodulus egyensúlyának bekövetkezéséig nő a gélben a víz mennyisége.



5. ábra. A gél duzzadása

A pelenka magjában kapillárisok vannak a vatta, a polimer szemcsék, vagy a kető kombinációjának szálai között. A kapillárisokon keresztül folyó folyadék felületi feszültsége hatással van a folyadék eloszlására a pelenka magjában. Az oldat felületi feszültsége miatt a folyadék mozgását a pelenka magjának hajszálcsöveiben levő szennyeződések is befolyásolják.

A pelenkában az SAP rendszer hőmérséklete időben változó, először az emberi test belső hőmérsékletével megegyező hőmérsékletű sóoldattal (vizelet) érintkezik, amely lassan lehűl a külső környezet hőmérsékletére. A polimer diffúziós koefficiense hőmérsékletfüggő, amelyet figyelembe kell venni a nedvszívó mag tervezésekor.

Pelenkagyártók

Világszerte a szuperabszorbens polimerek kb. 85%-át adják el babapelenkában, amelyet öt fő gyártó állít elő. Ezek a gyártók a **Procter&Gamble (P&G)**, a **Kimberly-Clark**, a **Paragon Trade Brands**, a **Molnycke** és az **Unicharm**.

Az SAP felhasználása az egészségügyben

A kereskedelemben többféle *infúziós és katéteres zsák* kapható, de ezek rendszerint terjedelmesek, és tartalmuk visszafolyhat, ha a tasak pl. oldalára dől, vagy fejjel lefelé helyzetbe kerül, és ezzel kontaminációt okoz. Ezért a hagyományos zsákot állandóan nyílásával felfelé kell tartani, ami nagyon kényelmetlen lehet, különösen a páciens szállítása során.

Az **Osakai Orvosi Kollégium** idegsebészeti osztályán kifejlesztettek egy olyan tasakot, amely szuperabszorbens polimert tartalmaz. Mind a zsák, mind a vezeték PVC-ből készül, és a tasak szuperabszorbens polimert tartalmaz. *Az átlagos polimer szemcse átmérője 200–400 µm, és 1 g polimer 25 g vizet 47 másodperc alatt vesz fel.* Vízvisszatartó képessége 47 g/g. A szuperabszorbens polimert két réteg itatóspapír közé fektetik, az abszorpciót a kapillárisjelenség is elősegíti. Ez a zsák pillekönnyű és kompakt, könnyen szállítható, tartalma nem tud visszafolyni, bármilyen helyzetbe is kerül. Nem igényel különösebb odafigyelést, az orvosi személyzet koncentrálna a páciens kezelésére, valamint szabad mozgására.

Környezeti hatások

Az USA-ban a SAP mennyiségének 90%-át eldobható termékekben használják, amelyek legtöbbje a szemétkosárba kerül. Észak-Európában, ahol felismerték a szuperabszorbens polimerek okozta környezeti problémákat, ezeket a pelenkákat általában elégetik. Az 1980-as évek végén az USA-ban legalább 20 államban fontolgatták tiltások és büntetőadók bevezetését. Azonban az eldobható és a szövetpelenkák összehasonlító elemzése kimutatta, hogy a környezeti hatást illetően nincs túl nagy különbség közöttük. Ennek ellenére a felhasználók világosan érzékelték, hogy az eldobható SAP termékek, különösen a pelenkák terhelik a környezetet. A gyártók érdekeltté váltak a biológiailag bontható termékek kifejlesztésében. A biodegradálható SAP-t tartalmazó árucikkek elhelyezhetők a városi szeméttelpeken, vagy lehúzhatók a WC-n. A házi emésztőben, vagy a városi szennyvíztisztító telepen lebomlanak. *Néhány gyártó megpróbálkozott biológiailag lebontható pelenka piacra dobásával, de ezek széles körben nem terjedtek el,* mivel a biodegradálható SAP előnyei csak akkor érezhetőek igazán, ha a teljes rendszer bontható biológiailag, vagyis a pelenkák mintegy 30%-át kitevő külső borítása, szalagjai, ragasztótartalma és műanyag részei is.

A környezetterhelés mértéke azonban jelentős, hiszen egy-egy csecsemő átlagosan 8–10 000 pelenkát használ el. Korábban a szennyezett pelenkák széklet- és vizelet-tartalma a csatornába jutott, az egyszer használatos termékeknél pedig ezek is a szeméttelpepre kerülnek, ami egészségügyi szempontból nem megnyugtató.

Egészség és biztonság

A szuperabszorbens polimer fehér, szagtalan, szűk méreteloszlású, 800–1000 µm átmérőjű szemcsékből álló por. Annak ellenére, hogy a szemet és a bőrt irritálhatja,

nem mérgező, amíg szennyezettsége megfelel az előírásoknak. A szennyezések tartalmazhatnak maradék monomert, térhálósítószer, a katalízisból származó melléktermékeket, extrahálható polimert és nehézfémeket.

Higiéniai alkalmazásokra a maradék akrilsav mennyiségének kevesebb, mint 100 ppm-nek kell lennie. Az extrahálható polimer normál esetben 4–6% között van. Ipari alkalmazásokban a maradék akrilsav- és akrilamid-tartalom rendre <600 ppm, ill. <25 ppm.

Kilátások

A szuperabszorbens polimereket folyamatosan továbbfejlesztik, mert a pelenkagyártók szeretnék csökkenteni gyártási költségeiket. Egy olyan SAP, amely helyettesítheti az egyéb komponenseket a nedvszívó magban, csökkentheti a termék árát és egyszerűsítheti a konstrukciót. Például, egy olyan SAP szál, amely gyors folyadékfelszívódást biztosít, megfelelő mértékben bolyhos, valamint továbbítja a folyadékot, helyettesítheti a hagyományos vattát. Egy ilyen felépítés egyszerűbb és olcsóbb pelenkát eredményezne a jelenleginél.

A szuperabszorbens polimer iránti kereslet egyenesen emelkedett az elmúlt harminc év során. 2010-ig az előrejelzések évi 6% keresletnövekedést ígérnek. A leggyorsabb növekedést (12%) Ázsia-Óceánia régiótól várják. Közép-Keleten 8,5%, Ausztráliában és Új-Zélandon 8%, Latin-Amerikában 6%, USA-ban 4,3%, és Nyugat-Európában 4,8% növekedést prognosztizálnak.

A nem higiéniai célú felhasználások gyorsabban fognak növekedni a higiéniai célúaknál. A biológiailag bontható szuperabszorbens polimer gyorsan növekvő szerepet fog játszani a következő öt évben. A piac fő szereplői növelni fogják termelőkapacitásukat, hogy az előrejelzéseknek megfelelő keresletet ki tudják elégíteni. A következő öt évben a kínálat bővülését egyedül a szilárd akrilsav hozzáférhetősége korlátozhatja.

Összeállította: Dr. Farkas Ferenc

Chemical Profile, SAP = European Chemical News, 8-21. Aug. 2005. p. 31.

Ohta, T.; Kuroiwa, T.: A drainage bag (jelly bag) using a superabsorbent polymer: technical note = Surg. Neurol. 1999. 51. sz. p.464-465.

www.eng.buffalo.edu/courses/ce435/Diapers/diapers.html

www.functionalpolymers.basf.com/jsr/FunctionalPolymers/en_GB/function/conversions:/publish/upload/SAP_Hygiene/Download_Elliot.pdf



Nyújtható tömlőcímkék szabálytalan alakú edényekre

Az **ITW Auto-Sleeve** cég PE-LD-ből erősen megnyújtható tömlő alakú fóliacímkéket gyárt, amelyeket nem szabályos henger alakú, görbített falú edények (tejtermékek, szén-dioxidos és szén-dioxidmentes italok edényeinek) díszítésére alkalmas. A címkék 30%-kal is tágíthatók, felhelyezés után pedig hőkezelés nélkül simulnak rá a PET, PE-HD vagy üvegpalack falára. A *Triple S* márkanévű címkéket flexográfás eljárással akár tízféle, közöttük fémes hatású színnel nyomtathatják, felvihető rájuk UV-védő bevonat is. A címkéknek magas fényük van, és durva körülmények között sem lesz kopottas külsejük.

European Plastics News, 32. k. 7. sz. 2005. p. 30.

P. K.-né

Rekordszélességű fólia

A **Reifenhäuser** Spanyolországba az **Armando Alvarez S. A.** céghez szállította az általa valaha is gyártott legnagyobb fóliafúvó extrudert. A háromrétegű fólia előállítására alkalmas óriás, 35 m magas berendezés egyik extrudere 150 mm, a másik 200 mm átmérőjű csigával rendelkezik, és összességében 2200 kg/h teljesítményre képesek. A fóliatömlő kerülete 18,5 m, a vastagságot 0,080 és 0,200 mm között lehet beállítani. A belső hűtéssel ellátott szerszám átmérője 2200 mm.

A berendezésen kiváló tulajdonságú agrofóliákat gyártanak, időjárásállóak, nagy szilárdságúak, fényáteresztő és hővisszatartó tulajdonsággal rendelkeznek. A többrétegű szerkezet további előnye, hogy a drága adalékokat csak a vékony külső rétegben kell alkalmazni, ami jelentős költség megtakarítást eredményez.

Kunststoffe, 95. 11. sz. 2005. p. 86., www.reifenhauser.comT

O. S.

Újabb tervek az autógyártás bővítésére Szlovákiában

A **Peugeot Citroën** autógyár Nagyszombaton eredetileg 700 millió EUR értékű befektetést tervezett, amelyet most 357 millió EUR-ral megemelt. Az eredetileg tervezett gyár 2006-ban kezd termelni, éves kapacitása 300 ezer személygépkocsi lesz. A most bejelentett bővítés 150 ezer darabos pluszt jelent 2009-től kezdődően. A beruházást támogató állami hozzájárulás is megnövekszik 53,6 millió EUR-ral.

A **Hundai** ugyanakkor várhatóan Csehországot választja új, 2008 évi indulásra tervezett, évi 300 ezer gépkocsit gyártó üzemének helyszínéül.

Napi Gazdaság, 2005. dec. 9–10.

O. S.