

Nagy vízfelvételekre képes, „szuperabszorbens” polimerek és szálak

Tárgyszavak: kopolimer; szintézis; szuperabszorbens; gél; duzzadás; vízfelvétel; vizet megkötő szálak anyaga; Lyocell eljárás.

Mik azok a szuperabszorbensek?

Szuperabszorbensnek nevezik azokat a polimereket, amelyek rövid idő alatt tömegük sokszorosát kitevő mennyiségű vizet szívják fel, és azt még akár nyomás alatt is magukban tartják. Ezek az anyagok a hagyományos nedvszívókkal (rongy, szivacs stb.) szemben számos előnyt mutatnak bizonyos alkalmazási területeken (pl. pelenkák, higiéniai betétek, talajnedvesítők, géllaktuátorok, vízszigetelő szalagok, gyógyszerrel célba juttató rendszerek stb.).

Egy indiai egyetemen (**Sri Krishnadevaraya University**, Anantapur) szuperabszorbens kopolimereket szintetizáltak, és vizsgálták azok tulajdonságait. A németországi **BGB Stockhausen GmbH** pedig *Lyocell* szálgyártó eljárásába adalékként vont be szuperabszorbens polimereket, hogy eddig is gyártott nedvszívó termékeinek tulajdonságát tovább javítsa.

Szuperabszorbens polimerek szintézise és tulajdonságai

Szuperabszorbenseket lehet szintetizálni pl. akrilamid, kalcium-akrilát és nátrium-metakrilát kopolimerizációjával. (A vegyi anyagok rövid jelét az 1. táblázat tartalmazza.) Indiai kutatók a fenti monomereken kívül használtak még ammónium-perszulfát iniciátort, térhálósítóként pedig N,N-metilén-bisz-akrilamidot, etilén-glikol-dimetakrilátot és diallil-ftalátot. A kalcium-akrilátot kalcium-oxidból és akrilsavból állították elő, a nátrium-metakrilátot pedig titrálással metakrilsavból. A polimerizációt vizes oldatban végezték bemért monomerek és iniciátor jelenlétében. A reakciót melegítéssel indították meg, a keletkező gélt először alkohollal, majd vízzel mosták, végül tömegállandóságig szárították. A szárított, átlátszó gélt megőrölték és szitálták. A gélpor 1 g-ját vízben vagy sóoldatban áztatták, majd 10 perces lecsepegtetés után mérték a duzzasztott polimer tömegét. A vízfelvételt a következő képlettel számolták:

$$Q = (m - m_0) / m_0$$

Az eredményt g víz/g gél egységben adták meg, m a duzzasztott, m_0 a száraz gél tömege.

1. táblázat

A szövegben alkalmazott vegyi anyagok rövidítése

Akrilamid	AM
Kalcium-akrilát	CaA
Nátrium-metakrilát	NaMA
Ammónium-perszulfát	AmPSz
N,N-metilén-bisz-akrilamid	MBAMM
Etilénglikol-dimetakrilát	EGDMA
Diallil-ftalát	DP
Karboxi-metilezett cellulóz	CMC
Szuperabszorbens polimer	SAP

2. táblázat

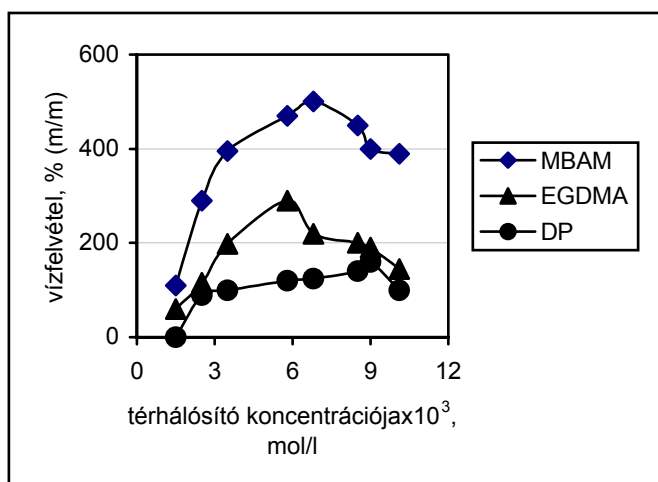
A poliakrilamid, kalcium-akrilát és nátrium-metakrilát komonomerből készített kopolimerminták összetétele és vízfelvétele
(Térhálósító: MBAM, $7,8 \times 10^{-3}$ mol/l; iniciátor: AmPSz, $3,8 \times 10^{-3}$ mol/l;
hőmérséklet: 80 °C, reakcióidő: 2 h)

A minta jele	Monomer a betáplált elegyben (mol/l)			Vízfelvétel
	AM	CaA	NaMA	Q, % (m/m)
S1	0,80	0,10	–	110
S2	0,80	0,16	–	130
S3	0,80	0,20	–	190
S4	0,80	0,22	–	120
S5	0,80	–	0,12	160
S6	0,80	–	0,20	190
S7	0,80	–	0,20	280
S8	0,80	–	0,18	210
S9	0,80	0,20	0,24	370
S10	0,80	0,22	0,24	500
S11	0,80	0,25	0,24	450
S12	0,80	0,28	0,24	390

A kopolimerek vízfelvételét a 2. táblázat tartalmazza a vizsgált kopolimer összetételének függvényében. Az ionos egységek arányának növelésével nő a vízfelvétel, de túl sok ionos csoport növeli a vízdoldhatóságot, ami rontja a

duzzadás esélyeit. A polimerek összetételét és az összes monomer jelenlétét a gélben jól lehetett infravörös spektroszkópiával igazolni. A gélek hőstabilitását termograviméterikus analízissel (TGA) vizsgálva kiderült, hogy 100 °C alatt csak kevés adszorbeált víz távozik el a rendszerből, majd 300–400 °C között figyelhető meg nagyobb (88%-ig terjedő) tömegvesztés. A használhatóság szempontjából legfontosabb paraméterek a vízfelvevő képesség és a duzzasztott gél modulusa, amelyet a térháló sűrűsége befolyásol.

Az 1. ábrán látható három különböző térhálósító koncentrációjának hatása a gél duzzadására. Minden térhálósítónál észleltek egy határkoncentrációt, amely fölött csökken a duzzadás. Az elérhető maximális duzzadás viszont függ a térhálósító kémiai összetételétől; legnagyobb az erősen poláris MBAM alkalmazásakor. A térhálósító koncentrációjának növelése általában növeli a kopolimer kitermelését is. Az iniciátorkoncentrációnak ugyancsak van egy optimuma a duzzadóképessegre nézve. Ha nagyon gyors az iniciálás (túl gyors a gyökképződés), nincs idő a térháló kialakulására, csökken a duzzadóképeség. A 2. ábra azt mutatja, hogy milyen hatással van a duzzasztó közegbe helyezett NaCl koncentrációja a duzzadás mértékére. Látható, hogy a só koncentrációjának növelésével csökken a duzzadóképeség. Vizsgálták a duzzadás kinetikáját is, és kiderült, hogy szinte az összes vizsgált polimer esetében 1 órán belül beáll a maximális duzzadás. A duzzasztott gélek vízleadásának kinetikáját 60 és 100 °C-on a 3. ábra mutatja. A magasabb hőmérsékleten természetesen gyorsabb a vízleadás.

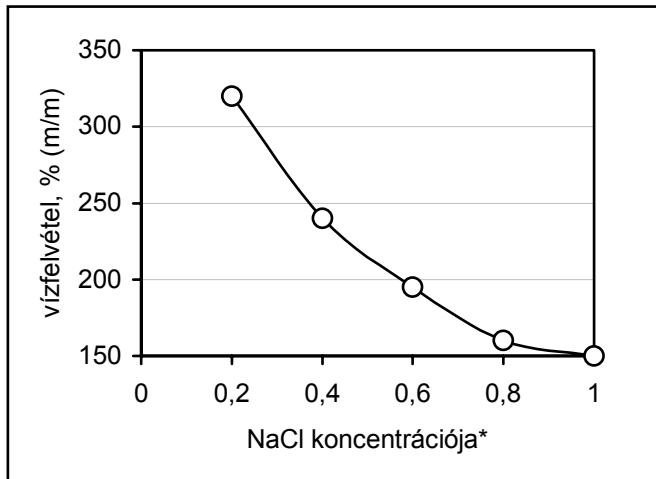


1. ábra
A különböző térhálósítók koncentrációjának hatása az 1. táblázatban S10 összetétellel jelölt kopolimer vízfelvételére

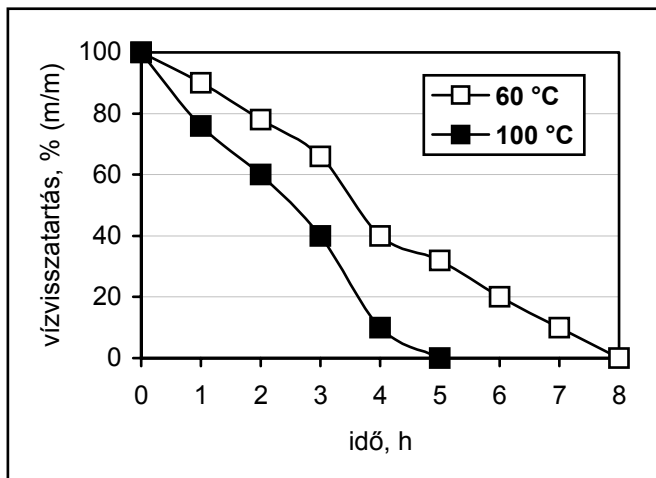
Vízmegekötés szuperabszorbens szálak segítségével

A szálfejlesztéssel foglalkozó egyetemek és ipari kutatóhelyek régen foglalkoznak nagy vízfelvevő képességű műanyag vagy cellulózalapú szálak kialakításával. A számtalan kozmetikai, higiéniai és orvosi alkalmazás, valamint

az újonnan kialakuló műszaki alkalmazások növelik a keresletet az ilyen szálak iránt. Az eddigi fejlesztések eredményeképpen kétféle anyagcsoport alakult ki: az egyik csoportban a szálak duzzadás után is megtartják szálszerű jellegüket, a másik csoportban viszont gélesednek. A stabil szálszerkezetű anyagoknál fizikai módosítást (pl. nedvszívó CMC por hozzáadását) vagy kémiai módosítást (pl. a cellulózsálak karboxi-metilezését) alkalmaznak. A gélle alakuló szálakat szuperabszorbens polimerizátumokból készítik szálhúzási módszerrel. Ezek a szálak azonban nehezen dolgozhatók fel, és a gélle alakulás a mechanikai szilárdság elvesztésével jár.



2. ábra
Ionmentesített vízben oldott NaCl koncentrációjának hatása a S10 jelű kopolimer duzzadására. (*A NaCl koncentrációja feltehetően %-ban értendő.)



3. ábra
A S10 összetételű kopolimer vízvisszatartó képességének időfüggése 60 °C-on és 100 °C-on

A **Stockhausen GmbH** – a szuperabszorbensek egyik vezető gyártója – már régóta foglalkozik szuperabszorbens szálak fejlesztésével, aminek alapját a cég által gyártott térhálós akrilsav alapú termékek és az ún. *Lyocell technológia* képezik. A fejlesztés céljai az alábbiakban összegezhetők:

- a *Lyocell technológiával* készült szálak szilárdságának és hidrofilitásának kihasználása,

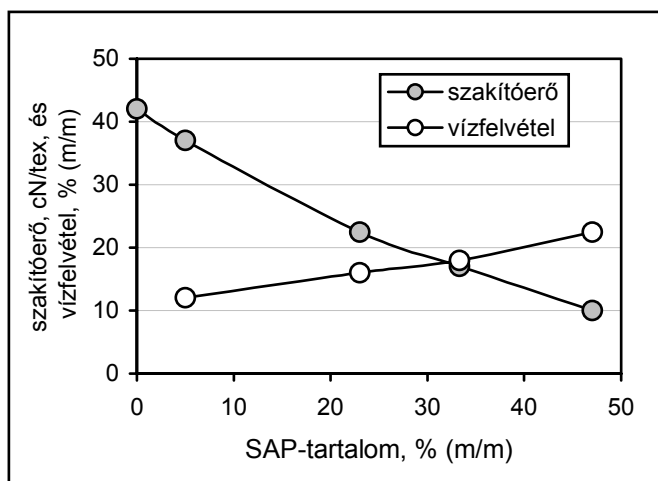
- a megfelelő szuperabszorbens kiválasztása (amely összefér a feldolgozási technológiával, megfelelő a tulajdonságegyüttese és a méreteloszlása),
- olyan szál kifejlesztése, amelynek elegendő a szilárdsága, és könnyen feldolgozható filcszerű termékekké,
- szerkezete megmarad a vízfelvétel után, és nem adja le a vizet külső hatásra sem.

A megfelelő szuperabszorbens-típus kiválasztása után folyadékágyas ellenáramú őrlőberendezésben 12 µm-nél kisebb átmérőjű port állítottak elő belőle. A szemcseátmérő-eloszlás bimodális volt egy kisebb csúccsal 0,8 és egy nagyobb csúccsal 5 µm körül. Őrlés közben hűtést is alkalmaztak, hogy az adszorbens ne degradálódjék. A nagyobb fajlagos felület jelentősen növelte az adszorbens vízfelvételét is. Az oldható rész koncentrációja nem változott lényegesen az őrlés folyamán. Az őrlött szemcsékből szálhúzásra alkalmas Lyocell-oldatot készítettek, amelyben a szuperabszorbens mennyisége akár az 50%-ot is elérte. A szálkészítésnél változtatták a cellulóztartalmat, a szuperabszorbens mennyiségét és típusát, valamint a szálfinomságot. A készített szálak tulajdonságait a 3. táblázat foglalja össze. Az adatokból látható, hogy a szál tulajdonságok még viszonylag nagy szuperabszorbens-tartalom mellett is elfogadhatók maradtak. Mivel a szakadási nyúlás 12–18%, a szálak feldolgozhatók textilé. A szakítóerő függését a szuperabszorbens-tartalomtól a 4. ábra mutatja. A 33% SAP-tartalmú szálakat még jól lehetett dolgozni. Az ennél nagyobb SAP-tartalmú szálak feldolgozása már nehezebb volt, mert a szárítás folyamán hajlamosak voltak összeragadni.

3. táblázat

A szuperabszorbenssel módosított és Lyocell technológiával készült szálak főbb jellemzői

A minta jele	Cellulóz-tartalom, %(m/m)	SAP-tartalom, %(m/m)	Szál-finomság, tex	Fajlagos szakítóerő, cN/tex	Fajlagos hurkolt szakítóerő, cN/tex
Lyocell (módosítatlan)	12	–	1,0	36-38	10
587.1	12	5	0,39	36,1	6,4
572.1	10	23	0,98	22,4	5,3
572.2	10	23	0,50	23,0	6,4
576.1	10	33,3	1,01	18,3	4,3
576.2	10	33,3	0,49	19,1	4,6
577.1	9	47,0	0,94	10,4	4,0
577.2	9	47,0	0,57	12,6	4,4



4. ábra
A szálak szakadásához szükséges erő, ill. vízfelvétel a SAP-tartalom függvényében

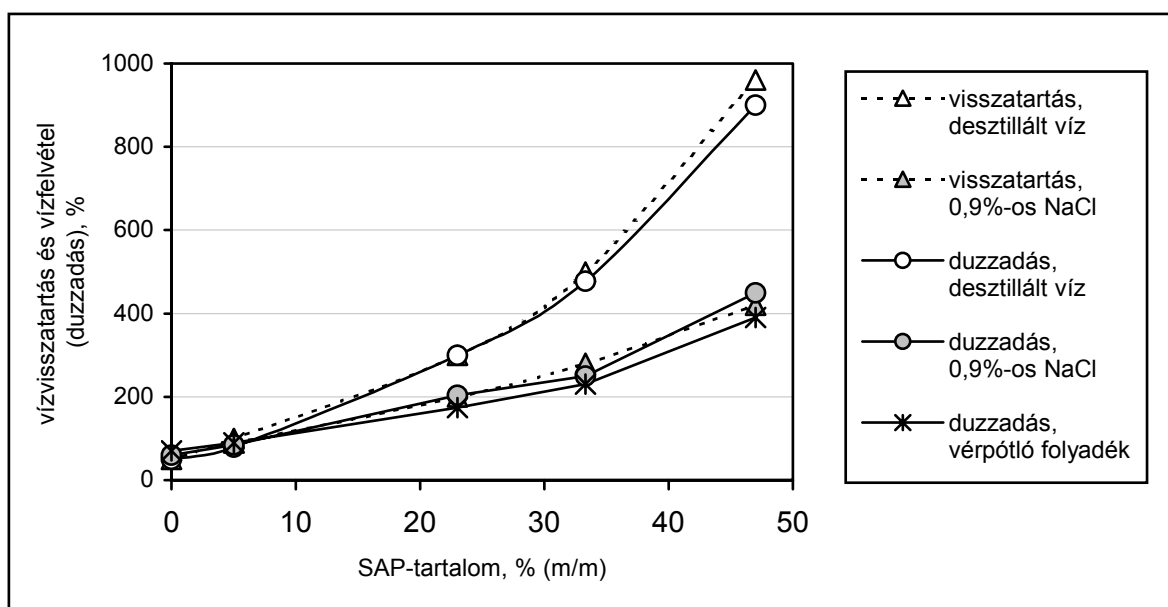
A 4. táblázat tartalmazza néhány műszálféleség vízfelvételét, amelyből látható, hogy a SAP adalékot nem tartalmazó Lyocell szálaknak is meglehetősen jó a nedvszívó képessége. A SAP-tartalmú szálak vízfelvételét ugyancsak a 4. ábra mutatja azonos kísérleti feltételek mellett. 23% SAP-tartalommal a SAP adalékkal módosított Lyocell szálaknak nagyobb a vízfelvétele, mint a többi vizsgált száltípusnak. A különböző száltípusok nedvesség-visszatartó képessége az 5. táblázatban látható, és ezzel kell összehasonlítani a módosított Lyocell szálak 5. ábrában megtalálható adatait. Ugyanebben az ábrában vannak a különféle közegekben mért duzzadási értékek. Ezek vérpótló oldatban nagyobbak, mint a szuperabszorbenseké önmagukban. Ez valószínűleg a szálak nagy porozitásával magyarázható.

4. táblázat
Néhány textilszál nedvességfelvétele 20 °C-on,
65% relatív páratartalmú levegőben

Száltípus	Nedvességtartalom, %
PE, PP	0
Elastan	0,5–1,5
Poliészter	0,2–0,5
Poliamid 6, poliamid 66	3,5–4,5
Cellulóz-acetát	6–7
Pamut (nyers)	7–11
Viszkóz	12–14
Gyapjú	15–17
Modal	12,5
Nomex	4,5–5,0
Kevlar	1,5–2,5
Lyocell	11,5

5. táblázat
Különböző szálak vízvisszatartó képessége

Száltípus	Vízvisszatartó képesség, %
Pamut	45–50
Len	50–55
Gyapjú	40–45
Selyem	40–50
Lyocell	60–65



5. ábra 0,5 tex finomságú szálak vízvisszatartó képessége és duzzadása a SAP-tartalom függvényében különböző folyadékokban

A feldolgozhatóságot filcgyártó tűzőberendezésen próbálták ki tisztán és polipropilénszállal keverve. A kevert szálak közül a módosított Lyocell szálak 5 dtex/60 mm méretűek voltak 33% SAP-tartalommal, a PP szálak pedig 6,7 dtex/60 mm méretűek. A feldolgozás ugyan problémamentes volt, de a normál Lyocell szálakhoz képest kevésbé sima felszín miatt kissé eltérő szál-előkészítésre volt szükség. Természetesen a SAP-pal módosított Lyocell szálak arányának növekedésével nő a filcek duzzadása és vízvisszatartó képessége is.

Bár a fejlesztés még nem fejeződött be, az eddigi eredmények is azt mutatják, hogy lehetséges a Lyocell-szálak szuperabszorbensekkel való módosí-

tása, ill. ezek feldolgozása önmagukban vagy más szálakkal keverve filcekké. Az így kapott termékeket jól lehet majd orvosi, higiéniai és más területeken hasznosítani.

Dr. Bánhegyi György

Raju, K. M.; Raju, M., P.; Mohan, Y. M.: Synthesis and swelling behavior of superabsorbent polymeric materials. = International Journal of Polymeric Materials, 53. k., 5. sz. 2004. p. 419–429.

Büttner, R.; Dohrn, W.; Knobelsdorf, C.: Eine neue hochabsorptive Faser aus der Lyocell-Familie. = Gummi Fasern Kunststoffe (GAK), 57. k. 6. sz. 2004. p. 377–380.