Superabsorber auf Basis nachwachsender Rohstoffe

Funktionsprinzip von Superabsorbern

Superabsorber sind Materialien, die das 20- bis mehrere 100-fache ihrer Masse an Flüssigkeiten aufnehmen können und diese auch bei mechanischer Beanspruchung nicht abgeben. Solche Flüssigkeiten können salzhaltige wässrige Lösungen und organische Flüssigkeiten und deren Mischungen sein. Im Falle von wässrigen Lösungen bestehen die Superabsorber aus vernetzten Makromolekülen mit ionischen und/oder polaren Gruppen. Seit dem Beginn der siebziger Jahre wurden auf der Basis von neutralisierter, vernetzter Polyacrylsäure (PANV) leistungsfähige und vielseitig einsetzbare Superabsorber entwickelt. Basis für die Herstellung von Polyacrylsäure ist Erdöl.

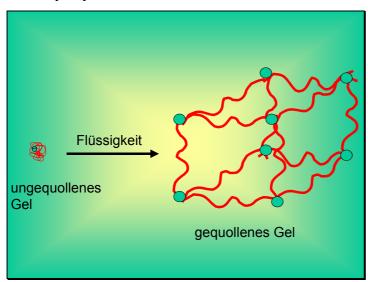


Abbildung 1: Quellung des Superabsorbers

Die Abbildungen 1 und 2 demonstrieren, wie man sich die Aufnahme von wässrigen salzhaltigen Flüssigkeiten in einen Superabsorber vorstellt. Die Wassermoleküle dringen zusammen mit den Salzmolekülen in das ungequollene Gel ein und blähen dieses auf. Aus Abbildung 2 wird auch deutlich, dass die Aufnahmekapazität von salzhaltigem Wasser deutlich geringer als von reinem Wasser ist, da die Wirkung der ionischen und polaren Gruppen des Absorbers teilweise von den Salzmolekülen behindert wird. Dieser Effekt tritt auch bei den herkömmlichen Superabsorbern aus vernetzter Polyacrylsäure (PANV) auf.

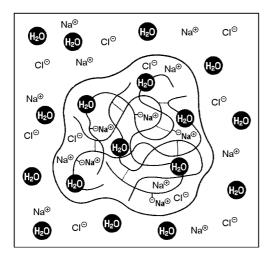


Abbildung 2: Gequollenes Gel mit äußerer Natriumchlorid-Lösung und ins Gel eingewanderten Natrium- und Chlorid-Ionen.

Motivation und Ziele

Ziel der Forschung und Entwicklung von Superabsorbern aus nachwachsenden Rohstoffen ist die Produktion von Materialien, die gesundheitlich unbedenklich und umweltverträglich sind. Das eröffnet die Aussicht, dass diese Superabsorber auch für pharmazeutische Produkte und als Lebensmittel-Zusatzstoffe eingesetzt werden können. Außerdem könnten die verbrauchten Superabsorber kompostiert und damit dem natürlichen Kreislauf wieder zugeführt werden.

Herstellung von Superabsorbern aus nachwachsenden Rohstoffen

Als Basis für die Synthese von Superabsorbern aus nachwachsenden Rohstoffen sind Cellulose, Stärke und Pektine geeignet. Cellulose wird aus Holz gewonnen; Stärke wird überwiegend aus Mais, Kartoffeln und Getreide hergestellt, kann aber auch aus Erbsen, Guaran, Johannisbrot, Tapioka u.a. gewonnen werden; Pektine finden sich in den Zellwänden von Landpflanzen.

Bei der Markteinführung von Superabsorbern ist der Preis der Rohstoffe und damit der Preis der Superabsorber eine entscheidende Größe. Handelsübliche Stärke kostet 0,70 bis 1 DM pro Kilogramm. Vergleicht man diesen Preis mit dem Preis eines herkömmlichen Superabsorbers (Polyacrylsäure, neutralisiert, vernetzt, PANV) von 4 bis 5 DM pro Kilogramm, so ergeben sich realistische Möglichkeiten mit Superabsorbern aus Stärke im Preisgefüge der PANV-Superabsorber zu bleiben.

Bei der Synthese von Superabsorbern aus Polysacchariden müssen diese chemisch modifiziert werden. Wegen der preiswerteren Rohstoffe und der guten Handhabbarkeit bietet sich Stärke als Ausgangsprodukt an.

Bei der Derivatisierung von Stärke werden ionische oder polare Gruppen in das Molekül eingeführt. Prinzipiell gibt es hierfür verschiedene Möglichkeiten: Oxidation, Veresterung, Veretherung, Phosphatierung u.a. Da ein guter Katalysator für die selektive Oxidation ohne Bindungsspaltung des Stärkemoleküls bisher nicht gefunden wurde, bietet sich die Veresterung durch natürliche Säuren oder die Veretherung an. Die Natur macht uns diese Derivatisierung vor. Pektin (enthalten in den Zellwänden von Landpflanzen) und Carageenan (Irish Moos) sind Naturstoffe, die ionische Gruppen enthalten. Als Rohstoffe für Superabsorber sind diese Stoffe zu teuer. Die Vernetzung der derivatisierten Stärke kann mit Vernetzern (z.B. Zitronensäure) oder intermolekular mit den vorhandenen funktionellen Gruppen erfolgen.

Bei den Derivatisierungen und Vernetzungen ist besonderer Wert darauf gelegt worden, dass gesundheitlich unbedenkliche Substanzen verwendet werden, z.B. natürliche, mehrfunktionelle Säuren. Dies eröffnet die Aussicht, dass Superabsorber aus nachwachsenden Rohstoffen auch als Medicalprodukte (Produkte für die pharmazeutische Industrie) und als Lebensmittel-Zusatzstoff eingesetzt werden können.

Eigenschaften

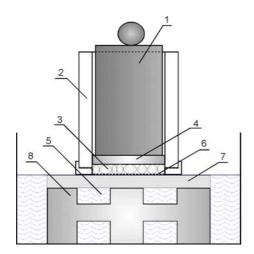
Bei den Eigenschaften von Absorbern sollen drei wichtige Eigenschaften herausgegriffen werden: die Absorptionskapazität unter verschiedenen Bedingungen, die toxikologischen Eigenschaften und die Umweltverträglichkeit zusammen mit der Abbaubarkeit.

Die Absorptionskapazität wird üblicherweise als Quellungsgrad gemessen. Dies ist das Verhältnis der Masse der aufgenommenen Kochsalz-Lösung zur Masse des Absorbers. Die Dauer der Quellung beträgt 1 Stunde. Die Kochsalz-Lösung dient als Urin-Ersatz.

Bezüglich der Absorptionskapazität gibt es drei verschiedene, allgemein akzeptierte Größen mit anerkannten Meßverfahren:

1) Die Absorption ohne Belastung FSC (Free Swelling Capacity); diese wird auch freie Quellung genannt. Dauer der Quellung = 1 Stunde.

- 2) Die Absorption unter Belastung AUL (Absorption Under Load); hierbei wird der Quellungsgrad bei einer Belastung von 460 kg/m² (das entspricht einem Druck von 4500 Pa) gemessen. Dauer der Quellung = 1 Stunde (siehe Abbildung 3).
- 3) Das Flüssigkeitsrückhaltevermögen CRC (Centrifuge Retention Capacity); hierbei wird der Quellungsgrad nach Behandlung des gequollenen Gels in einer Zentrifuge (Durchmesser = 24 cm, Dauer der Zentrifugation = 2 Minuten, Umdrehungszahl = 2800 min⁻¹) gemessen. Dauer der Quellung vor der Zentrifugation = 1 Stunde (siehe Abbildung 4).



1 = Gewicht

2 = Zylinder

3 = Absorber

4 = Teflonscheibe

5 = Testlösung

6 = Metallnetz

7 = Filterplatte

8 = Sockel

Abbildung 3: Apparatur zur Messung der Absorption unter Belastung



Abbildung 4: Flüssigkeitsrückhaltevermögen (CRC); Durchmesser der Zentrifuge: 24 cm; Dauer der Zentrifugation: 2 Minuten; Umdrehungszahl: 2800 min⁻¹; Dauer der Quellung: 1 Stunde.

Tabelle 1 vergleicht die Absorptionskapazitäten von Superabsorbern aus Polyacrylsäure (PANV) und Carboxymethylstärke (CMSV) der 1. und 2. Generation. Die Begriffe 1. und 2. Generation bezeichnen Entwicklungsstufen, wobei die 2. Generation die höhere Entwicklungsstufe darstellt. Die Absorptionskapazitäten von CMSV der 2. Generation erreichen etwa 70 % der Kapazitäten von PANV. Es erscheint realistisch, dass die Absorptionskapazitäten von CMSV bei weiteren Forschungs- und Entwicklungsbemühungen in Richtung auf höhere Absorptionskapazitäten optimiert werden können.

Tabelle 1: Kapazitäten von Superabsorbern: Quellungsgrade in Kochsalz-Lösung

Superabsorber	FSC [g/g]	AUL [g/g]	CRC [g/g]
PANV	40 – 54	20 – 30	30 – 40
CMSV 1. Generation	20 – 30	10 – 15	10 – 20
CMSV 2. Generation	35 – 40	15 – 20	25 – 30

Abbildung 5 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahme von vernetzter Carboxymethylstärke. Für eine schnelle Aufnahme von Flüssigkeiten sollten die Superabsorber einen Durchmesser von 100 bis 500 µm haben und eine poröse Struktur aufweisen. Dies ist für Carboxymethylstärke durch ein zum Patent angemeldetes Verfahren gewährleistet. Die REM-Aufnahme zeigt deutlich die poröse Struktur.

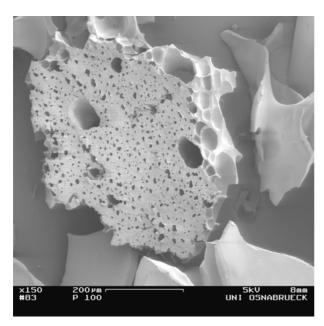


Abbildung 5: Rasterelektronen-Mikroskopie (REM) von vernetzter Carboxymethylstärke (CMSV).

Tabelle 2 vergleicht die toxikologischen Eigenschaften von vernetzter Carboxymethylstärke (CMSV) und vernetzter Polyacrylsäure (PANV). Carboxymethylstärke ist als Medicalprodukt (Herstellung von pharmazeutischen Produkten) zugelassen. In der ehemaligen DDR war und in einer Reihe von asiatischen Ländern ist CMS als Lebensmittel-Zusatzstoff zugelassen. Es werden Überlegungen angestellt, die Zulassung von CMS als Lebensmittel-Zusatzstoff in Deutschland zu beantragen.

Tabelle 2: Toxikologische Efigenschaften von Carboxymethylstärke, vernetzt (CMSV) und Polyacrylsäure, neutralisiert, vernetzt (PANV)

► Carboxymethylstärke, vernetzt (CMSV)

- ➤ Keine karzinogene Wirkung bekannt, antikarzinogene Wirkung Tumorwachstum bei bestimmten Karzinomen um 50 % inhibiert.
- >Keine Reizwirkung auf der Haut (HET-CAM-Test)

▶ Polyacrylsäure, neutralisiert, vernetzt (PANV)

- Nachrichten aus der Chemie, **47**(1999)Nr. 9, Seite 1119 Offizielles Organ der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh): "Bei den krebserzeugenden Arbeitsstoffen In der neuen Katagorie 4 (Substanzen mit Wirkungsschwelle) finden sich neutralisierte, vernetzte Polyacrylsäure ("Superabsorber"),
- MAK- und BAT-Werte-Liste 2000 Senatskommision zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft. "Polyacrylsäure (neutralisiert, vernetzt), Krebserzeugend Kategorie 4"

Tabelle 3 vergleicht die biochemische Abbaubarkeit und die Kompostierbarkeit. Da CMSV im Gegensatz zu PANV nicht aus einer reinen Kohlenstoffkette besteht, sollte es gut abbaubar sein. Dies wird durch entsprechende Versuche bestätigt. Es bestehen daher keine Bedenken, dass CMSV in entsprechenden Anlagen kompostiert wird. Das bei der Kompostierung freiwerdende Kohlendioxid (CO₂) wurde zuvor von den rohstoffliefernden Pflanzen durch Photosynthese aufgenommen. Es entsteht daher im Gegensatz zu petrochemischen Produkten (PANV) kein zusätzliches CO₂. Die Verwendung von CMSV ist CO₂-neutral (siehe Abbildung 6).

Tabelle 3: Biochemische Abbaubarkeit und Kompostierbarkeit.

Biochemische Abbaubarkeit

	CSB [mg/g]	BSB ₅ [mg/g]	β = BSB ₅ /CSB	
Stärke	1100	680	62	gut abbaubar
CMSV	860	280	38	gut abbaubar
PANV	880	70	8	schlecht abbaubar

CSB = chemischer Sauerstoffbedarf

BSB₅ = biologischer Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen

Abbaubarkeit im Kompost

	20 Tage	90 Tage
Cellulose	57 %	80 %
CMSV	38 %	50 %
PANV		14 % (max.)



Abbildung 6: Umweltverträglichkeit von Superabsorbern aus nachwachsenden Rohstoffen.

Anwendungen

Für Absorber aus nachwachsenden Rohstoffen ergeben sich folgende Anwendungen:

- Babywindeln
- Inkontinenzartikel
- Hygieneartikel
- Ultraschallgele
- Elektrodengele
- Diätetische Lebensmittel (Verdickungsmittel)
- Wundpflaster für nässende Wunden
- Feuchtigkeitsschutz für Lebensmittelverpackungen
- Wasserspeicher für Pflanzen in Trockengebieten und Städten
- Flockungsmittel
- Klärschlammentwässerung
- Ionenaustauscher

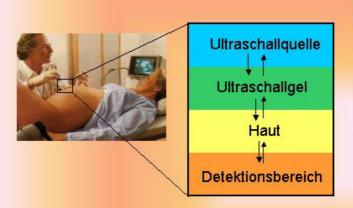
Die Anwendungen in Babywindeln und als Ultraschallgele sind in der Entwicklung und besonders weit gediehen. Die weiteren oben angegebenen Anwendungen könnten kurzfristig oder mittelfristig realisiert werden.



Abbildung 7: Superabsorber in Windeln und Pflegebetteinlagen.

Superabsorber in Windeln und Pflegebetteinlagen erfordern besondere Eigenschaften, die in Abbildung 7 dargestellt sind. Vergleicht man die Eigenschaften der bisher entwickelten Superabsorber aus nachwachsenden Rohstoffen (CMSV) mit herkömmlichen Superabsorbern (PANV), so werden etwa 70 % der Eigenschaften von PANV erreicht. Die Vorteile der CMSV-Superabsorber liegen in der gesundheitlichen Unbedenklichkeit und Umweltverträglichkeit.

Ultraschallgele in der medizinischen Diagnostik



Ultraschallgele dienen als Kontaktmedium zwischen der Ultraschallquelle und der Haut des Patienten.

Sie bestehen aus einem gequollenen System schwach vernetzter Polymere.

Das Anforderungsprofil umfaßt in diesem Fall:

- Dermatologische und toxikologische Unbedenklichkeit, Hautverträglichkeit.
- Sonographische Eigenschaften: störungsfreie Wiedergabe des Ultraschallbildes.
- Mechanische Eigenschaften: Stabilität gegen die angelegte Ultraschallfrequenz zur Gewährleistung authentischer Resultate.

Abbildung 8: Ultraschallgele in der medizinischen Diagnostik

Ultraschalluntersuchungen sind preiswert und gesundheitlich unbedenklich; die Medizin zieht sie daher bei Untersuchungen der inneren Organe anderen Verfahren vor. Die Ultraschallgele werden dabei als Kontaktmittel zwischen der Ultraschallquelle und der Haut verwendet. Da die herkömmlichen Ultraschallgele aus Polyacrylsäure nicht von jedem Patienten vertragen werden und zu Hautirritationen führen können, bietet es sich an, Ultraschallgele aus nachwachsenden Rohstoffen zu verwenden.

Der Ersatz von herkömmlichen Superabsorbern aus Polyacrylsäure (PANV) durch solche aus nachwachsenden Rohstoffen erfordert aber noch ein Umdenken bei Herstellern, Verarbeitern, Verbrauchern und Politikern.

Unser besonderer Dank gilt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt und der Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten.

Prof. Dr. M. D. Lechner Professor für Physikalische Chemie an der Universität Osnabrück