

Hygiène : la révolution des superabsorbants

Myriam Gourmand* ingénieur recherche et développement superabsorbants,
Jean-Marc Corpart** chef du service agent d'interface

Summary : Superabsorbent revolution in hygiene

For the past 20 years, baby care has been made so much easier. In the old days, changing a baby was an endless work with a constant row of drying nappies on display. Today, a parent's life has been transformed by the introduction of relatively cheap disposable nappies based on a wide family of superabsorbent polymers (SAP), a 100-800 μm powder with tremendous absorption power. The continual increase of SAP production has been mainly owned to the market growth in hygiene applications such as disposable diapers and sanitary napkins and, more recently, to the increase of the SAP content in baby diapers and the market expansion of adult disposable diapers. Due to the promised consumption in the hygiene applications and their competitiveness, SAP research and development have been greatly accelerated and have mainly focused to fit its performance to these applications.

Mots clés : Superabsorbant, hygiène, couche-culotte, développement, croissance.

Key-words : Superabsorbent, hygiene, diapers, development, growth.

Certaines applications domestiques ou industrielles requièrent une grande capacité d'absorption en eau. Jusqu'à ces vingt dernières années, la nature a fourni des solutions toutes prêtes : c'est le cas des éponges naturelles, de la cellulose et du coton hydrophile qui présentent des performances d'absorption significatives (de l'ordre de 20 fois leur poids sec) fondées, entre autre, sur la capillarité. C'est sur ce principe que, dans les années 60, sont apparus les premiers changes jetables pour bébés qui ont révolutionné la vie quotidienne des mamans du monde entier ! Mais ces changes étaient loin d'être parfaits : les principaux inconvénients de ces matelas absorbants, outre l'encombrement, étaient une absorption et une rétention insuffisantes conduisant à un taux de fuite important et à une sensation d'humidité persistante due à la libération du liquide sous la pression du bébé. Il aura fallu encore une dizaine d'années pour qu'apparaissent les premiers brevets revendiquant l'introduction de produits « superabsorbants » dans les changes jetables.

La naissance des superabsorbants

En effet, alors que les polymères hydrosolubles fortement réticulés étaient déjà utilisés comme résines échangeuses d'ions, ce n'est que vers le début des années 70 que le département d'Agriculture des États-Unis (USDA) eut l'idée de développer des résines absorbantes très faiblement réticulées sous le nom de « Super Slurper ». Ces produits ont immédiatement révolutionné le concept des matériaux absorbants par leur exceptionnelle capacité d'absorption de l'eau (environ 500 fois leur poids sec) et leur capacité à retenir le liquide absorbé sous pression [1].

Face à l'intérêt des industries chimiques pour ce type de produit, l'USDA communiqua son savoir-faire à une quarantaine de sociétés, dont deux sont toujours présentes sur le marché des superabsorbants (SAP). Parallèlement, n'ayant pas eu accès à ces informations, les sociétés japonaises durent développer leurs propres programmes de recherche à partir de matières premières telles que l'amidon, la carboxy méthyl cellulose (CMC), l'acide acrylique et l'alcool polyvinylique. Les efforts menés furent tels que les premiers essais industriels eurent lieu simultanément

aux États-Unis et au Japon, dès 1973, et que les productions industrielles de superabsorbants (ou SAP) démarrèrent en 1978. Les premiers changes jetables contenant du superabsorbant mélangé à de la cellulose (fluff) apparurent au Japon et aux États-Unis en 1980 et, depuis 1983, la production mondiale en superabsorbant est directement liée à l'évolution des couches pour bébés et adultes : elle est passée de 15 000 tonnes en 1985 à 530 000 en 1995 et devrait atteindre 700 000 tonnes en 1999.

Un peu de physique

A l'œil nu, les polymères superabsorbants sont une poudre blanche, similaire à du sable ou du sucre de table (diamètre entre 100 et 800 μm), qui, en présence d'eau, absorbe graduellement la solution aqueuse et se transforme en un gel mou et déformable. A une échelle beaucoup plus petite, chaque particule de superabsorbant est un réseau tridimensionnel de chaînes de polymères hydrophiles attachées entre elles (figure 1). Les matériaux les plus performants à base de polyacide acrylique partiellement neutralisé comportent de nombreuses fonctions ioniques se dissociant en milieu aqueux et formant des charges négatives le long des chaînes

Elf Atochem, Centre d'application de Levallois, 95, rue Danton, 92300 Levallois-Perret Cedex.
 * Tél. : 01.47.59.13.47. Fax : 01.47.59.14.22.
 E-mail : myriam.gourmand@levl.elf-atochem.fr
 ** Tél. : 01.47.59.14.20. Fax : 01.47.59.14.18.
 E-mail : jean-marc.corpart@levl.elf-atochem.fr

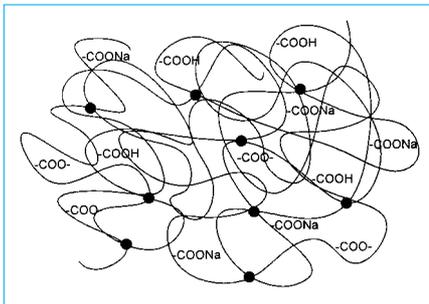


Figure 1 - Représentation schématique d'un superabsorbant.

de polymère. C'est cette caractéristique qui est à l'origine des très importantes capacités d'absorption des superabsorbants. En effet, selon le modèle classique des réseaux ioniques, le superabsorbant atteint son équilibre de gonflement lorsque toutes les forces s'exerçant sur lui s'équilibrent, à savoir :

- Une force motrice de gonflement obtenue par l'addition du potentiel chimique lié au mélange polymère-solvant, μ_m , et de deux types d'interaction de nature coulombienne n'existant pas dans le cas des gels neutres : la répulsion électrostatique entre les motifs chargés le long des chaînes de polymère (correspondant au $\mu_{\text{élec}}$) et la pression osmotique (correspondant au μ_{ion}) due à la différence de concentration en ions à l'intérieur du gel (présence des contre-ions des charges) et dans le solvant.

- Une force limitant le gonflement liée à l'élasticité du réseau polymère, $\mu_{\text{élast}}$.

L'équilibre de gonflement du gel polyélectrolyte est donc atteint lorsque :

$$\mu_m + \mu_{\text{élec}} + \mu_{\text{ion}} + \mu_{\text{élast}} = 0$$

Les paramètres influençant directement les **performances d'absorption** sont donc :

- La densité de charge sur les chaînes de polymère : elle se situe généralement entre 65 et 80 % afin de maximiser les interactions coulombiennes et de se situer à un pH compatible avec la peau des bébés.

- La densité de réticulation des chaînes : plus le superabsorbant est réticulé et moins il gonfle, mais plus sa force de gel est élevée (c'est-à-dire, moins le gel est déformable). C'est donc un paramètre critique avec des effets antagonistes sur les performances d'absorption libre et sous pression.

- La force ionique du liquide qui modifie les interactions coulombiennes : d'une part, les charges portées par les

chaînes polymères sont écrantées par le sel et la répulsion électrostatique diminue et, d'autre part, l'écart de la concentration en ions à l'intérieur du gel et dans le solvant se réduit et la pression osmotique baisse. La présence de sel dans le liquide à absorber diminue donc très nettement la capacité d'absorption des superabsorbants (figure 2). Typiquement, un superabsorbant absorbe jusqu'à 500 fois son poids sec en eau

pure n'absorbe plus qu'une soixantaine de fois son poids en liquide physiologique (solution aqueuse à 0,9 % en NaCl couramment utilisée en hygiène).

De plus, à l'opposé des produits absorbants utilisés dans le passé, et dont la capacité d'absorption est régie par la présence d'un gradient de pression selon la loi de Darcy, le transport du liquide à l'intérieur des grains de superabsorbants se fait par un processus de

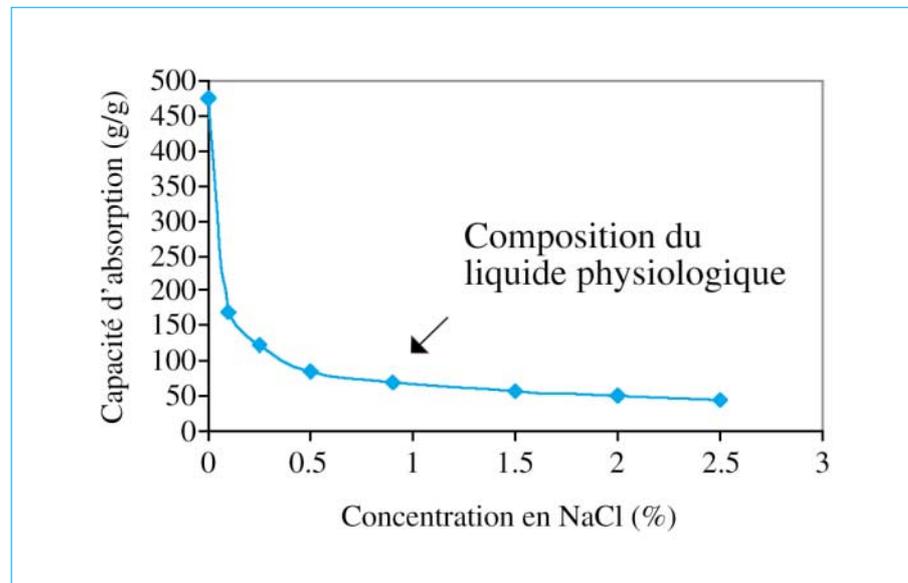


Figure 2 - Capacité d'absorption des superabsorbants dans des solutions de NaCl à différentes concentrations.

Qu'est-ce qu'une couche-culotte ?

De nos jours, les couches-culottes modernes ultrafines sont loin d'être aussi simples qu'il y paraît et l'utilisateur n'est généralement pas au courant des sophistications qu'elles contiennent [9, 10] : elles sont composées de nombreux matériaux, chacun ayant une fonction particulière pour que bébé soit au propre et au sec (figure 3).

- **Voile de surface** : il permet aux mictions d'atteindre le tampon d'acquisition et le tampon absorbant mais il isole également la peau de bébé du liquide absorbé : c'est le concept « sec au toucher ».
- **Tampon d'acquisition** : il doit absorber très rapidement le liquide pour que bébé n'ait pas l'impression d'être mouillé, puis le diffuser au tampon absorbant pour être prêt à absorber la miction suivante.
- **Tampon absorbant** : il est composé de fluff (pâte à papier défibrillée) permettant la diffusion du liquide dans les 3 directions, et de superabsorbants dont le rôle est de stocker le liquide et de le retenir même sous pression. Il doit garder une cohésion même lorsqu'il est gonflé d'urine.
- **Enveloppe extérieure** : elle empêche l'humidité de la couche de se transférer aux vêtements ou au lit de bébé. On trouve maintenant ces enveloppes extérieures, le plus souvent en polyéthylène, recouvertes d'un non-tissé afin d'améliorer le toucher dans les changes Premiums. Certains films sont maintenant respirables, c'est-à-dire qu'ils laissent passer la vapeur mais pas le liquide, ce qui améliore la sensation de sec sur les fesses des bébés.
- **Bandes adhésives** sensibles à la pression et repositionnables, attaches Velcro® pour les changes Premiums, barrières élastiques anti-fuites au niveau des jambes...

diffusion mettant en jeu le gradient d'activité chimique des molécules suivant la loi de Fick. Les molécules d'eau y sont alors retenues par de fortes liaisons dipole-ion avec les charges du polymère, ce qui confère à ces produits des capacités de rétention même sous pression [2].

Vers des microcapteurs de plus en plus performants et des changes de plus en plus fins

On comprendra aisément que les superabsorbants destinés aux changes jetables pour l'hygiène bébé ou adulte doivent avoir un comportement spécifique en terme de capacité d'absorption, de vitesse d'absorption (temps de prise en gel) et de « tenue » à la pression résultant du poids de l'individu (suction capillaire, force de gel). Leur développement a donc été directement lié à l'évolution du marché des changes jetables.

Les premiers superabsorbants sur le marché (appelés « Super Slurper ») étaient constitués de copolymères hydrolysés d'amidon greffé par du polyacrylonitrile. Ces systèmes étaient initialement destinés aux marchés de l'agriculture et de l'horticulture où ils permettaient la rétention d'eau dans le sol lors de la croissance et du transport des végétaux. De ce fait, ils possédaient une forte capacité d'absorption. Mais, lorsque ces produits furent introduits dans des changes, des performances

médiocres furent obtenues. En effet, de par leur très faible densité de réticulation, la capacité d'absorption sous pression de ces superabsorbants était diminuée et la forte déformation des particules lors du gonflement empêchait toute diffusion du liquide entre les fibres de fluff (effet « gel-blocking »), ce qui conduisait inévitablement à des fuites.

Très rapidement, la deuxième génération de superabsorbants, qui est d'ailleurs toujours d'actualité, a vu le jour avec des systèmes à base de polyacide acrylique neutralisé beaucoup moins sensibles au sel que l'amidon greffé. Les produits sont légèrement plus réticulés, ce qui évite une trop grande déformation des particules et par conséquent l'effet « gel-blocking » est considérablement réduit. L'absorption sous pression de ces superabsorbants est donc améliorée, mais, en contrepartie, leur capacité de rétention est plus faible. Simultanément à ces améliorations, la structure des changes a été optimisée : à la fin des années 80, ces derniers contiennent majoritairement du fluff (pour la diffusion et l'absorption) avec 5 à 6 g de superabsorbant servant à retenir le liquide. Le SAP n'est plus réparti dans tout le fluff mais se situe dans les couches inférieures, créant ainsi une zone de « stockage » de l'urine loin des fesses de bébé (évitant ainsi l'érythème fessier [3]) et une zone « d'acquisition » permettant la diffusion du liquide même après plusieurs mictions. Ces changes sont assez épais

et les paquets de couches très volumineux. En 1990, la demande mondiale en superabsorbant est de 230 000 tonnes par an et se concentre principalement aux États-Unis et en Europe où les changes jetables représentent 90 % de la consommation en superabsorbant.

La construction de ces changes a été remise en partie en cause au début des années 90, lorsque le prix du fluff s'est mis à flamber. Dès lors, les fabricants de couches ont décidé de substituer une partie du fluff par du superabsorbant : la quantité moyenne de SAP par change a alors augmenté jusqu'à 8-9 g, certaines couches parmi les leaders du marché (Pampers, Huggies) comportant aujourd'hui entre 12 et 15 g de SAP (tableau 1). De ce fait, les changes sont devenus beaucoup plus fins et plusieurs modifications ont été apportées afin de conserver une bonne diffusion du liquide dans le tampon (rôle initial du fluff). Ainsi, ces structures ultrafines sont maintenant composées d'un tampon d'acquisition (par exemple les « curly fibers » de Procter & Gamble) permettant d'absorber rapidement le liquide, de le distribuer et de maintenir une certaine cohésion au tampon lorsqu'il est gonflé (figure 3). L'augmentation du grammage en superabsorbant a également nécessité une optimisation des performances des SAP en ce qui concerne l'absorption sous pression et la diffusion du liquide dans le lit de gel. De très nombreux brevets ont ainsi été déposés par les producteurs de superab-

Valorisation des déchets

Les polymères superabsorbants sont difficiles à recycler et ne sont pas facilement biodégradables. Des recherches à long terme sont menées sur les polymères biodégradables, à la fois vis-à-vis des superabsorbants mais aussi des films plastiques et des non-tissés utilisés dans les changes. Actuellement, les industries européennes considèrent que l'énergie générée par l'incinération des couches est une réponse acceptable à cours terme pour ce type de déchets, d'autant plus que le volume à traiter reste relativement faible comparé aux polymères plastiques de grande consommation et aux autres déchets [3].

Tableau 1 - Évolution de la composition des tampons absorbants.

	Composition	Tendance
1978	100 % fluff	Tampon épais
1980-1985	3 g SAP/change	↓
1986-1990	6 g SAP/change	
1991-	10-15 g SAP/change	

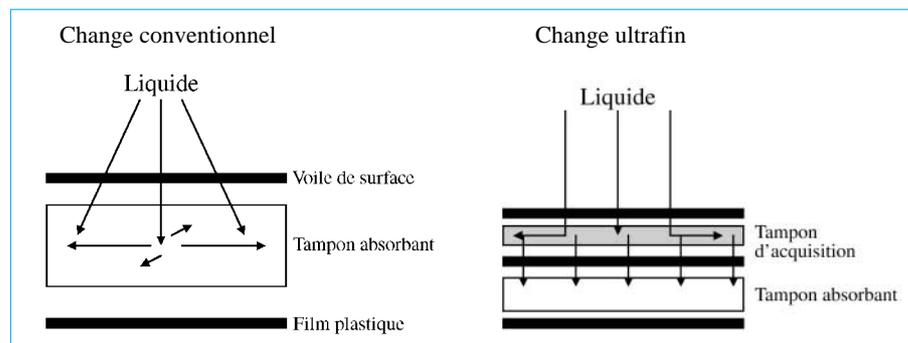


Figure 3 - Comparaison schématique de tampon absorbant conventionnel et ultrafin.

sorbants : l'idée généralement retenue pour améliorer l'absorption sous pression est d'introduire une deuxième étape de réticulation en surface. Le produit obtenu comporte ainsi une structure cœur-coquille [4] (le cœur étant moins réticulé que la coquille) permettant d'améliorer la force de gel, et donc l'absorption sous pression, sans diminuer la capacité de rétention. La très faible déformation des particules qui en résulte permet également d'améliorer la perméabilité du tampon absorbant. Des procédés de synthèse conduisant à des distributions de taille plus uniformes sont également revendiqués comme moyen d'améliorer cette propriété.

D'autres avantages sont également associés à cette évolution vers des tampons absorbants ultrafins. D'une part, cela permet de réduire la masse des déchets et la pollution générée par le traitement des fibres de cellulose et, d'autre part, cela a un impact économique significatif sur le transport, la manipulation et le stockage (augmentation des ratios chiffre d'affaires/m² de la grande distribution) [5]. Enfin, ces changes ultrafins sont beaucoup plus flexibles, ce qui permet un meilleur ajustement à la morphologie des bébés (et par conséquent moins de fuites), sans oublier l'aspect esthétique. La quantité importante de superabsorbants répartie dans le tampon absorbant a également permis un retour à des changes unisexes, ce qui facilite la logistique et l'organisation des rayons chez les distributeurs.

Cette nouvelle tendance, conjuguée à une extension du marché hygiène bébé hors des pays fortement industrialisés et à l'émergence de l'hygiène adulte, a eu un impact très important sur la demande mondiale en superabsorbants (figu-

Les procédés industriels de synthèse des superabsorbants

Il existe actuellement deux familles de procédés industriels de polymérisation permettant d'obtenir des polymères superabsorbants : en suspension inverse et en solution, ce dernier procédé étant le plus répandu depuis ces 10 dernières années. La technologie en solution consiste à polymériser une solution aqueuse d'acide acrylique partiellement neutralisé en présence d'un agent de réticulation et d'un amorceur radicalaire. Le gel obtenu dans le réacteur est ensuite récupéré, découpé, séché puis broyé et tamisé pour obtenir la distribution granulométrique adéquate.

Dans le cas de la polymérisation en suspension inverse, la phase aqueuse, de composition similaire à celle décrite précédemment, est dispersée dans une phase continue organique en présence d'un tensioactif et chaque goutte ainsi formée constitue un « microréacteur » indépendant dans lequel a lieu la polymérisation. La taille des gouttes est contrôlée par la vitesse d'agitation, la nature et la concentration en tensioactif. Cette étape de polymérisation est probablement plus délicate à mener que dans le cas de la polymérisation en solution, mais la taille finale des particules de superabsorbant est directement contrôlée lors de la synthèse : ce procédé ne nécessite donc aucune étape de broyage ultérieure et tamisage ultérieure.

Ces deux techniques conduisent à des particules de SAP de morphologie très différente (figure 5) :

- Des « cailloux » sont obtenus par polymérisation en solution.
- Dans le cas de la polymérisation en suspension inverse, il est possible d'obtenir soit des particules de SAP composées de billes agglomérées destinées à l'hygiène (dans ce cas, l'agglomération des billes est obtenue par l'introduction contrôlée d'une deuxième charge de monomères dans le réacteur), soit des particules structurées en forme de « chou-fleur » (selon la nature du tensioactif) ayant des vitesses de gonflement très rapides et destinées aux applications industrielles autres que l'hygiène.

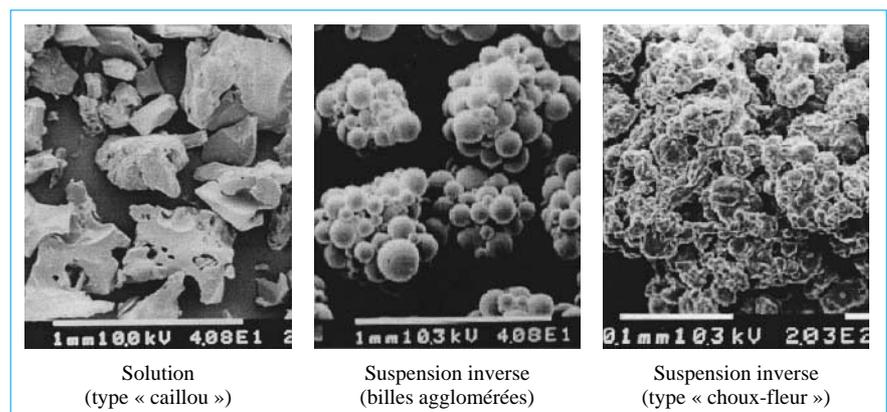


Figure 5 - Morphologie des différents superabsorbants commerciaux.

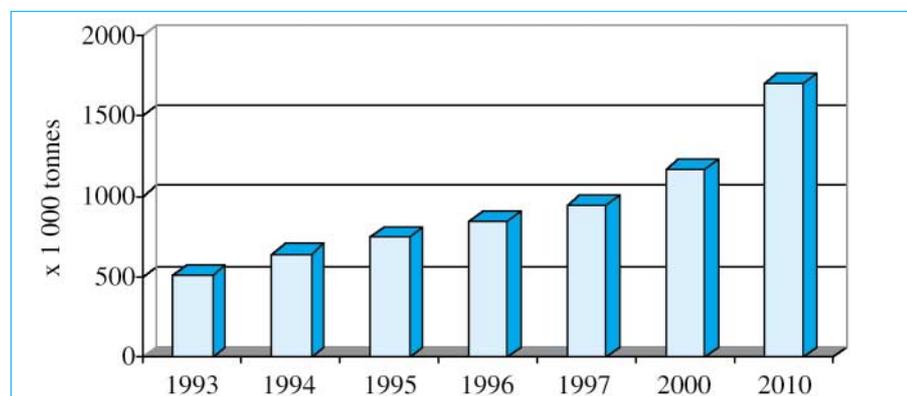


Figure 4 - Évolution de la demande mondiale en superabsorbant pour les produits d'hygiène [6].

re 4). A titre indicatif, 192 milliards de produits absorbants de toutes sortes (changes, couches...) ont été consommés dans le monde en 1995 [6], la consommation ayant progressé de plus de 8 % par an depuis 1992.

Dans les prochaines années...

De nos jours, les changes jetables modernes, dont l'industrie représente plusieurs milliards de dollars après à peine un quart de siècle d'existence, ont

transformé la vie des parents par une simplicité d'utilisation, une efficacité reconnue et un gain de temps incommensurable. Un change idéal doit résister à plusieurs mictions, avoir zéro fuite, offrir un aspect sec au toucher et éviter le développement d'irritation sur les fesses des bébés. Grâce à la remarquable propriété d'absorption et de rétention sous pression des superabsorbants, les fabricants de couches tendent vers cet idéal. Les prochains développements s'orientent vers un maximum de confort et une attention toute particulière est dirigée vers le soin de la peau : il existe déjà sur le marché des changes contenant un composé hydratant sur le voile de surface. Quant aux producteurs de superabsorbants, ils développent des grades [7, 8] neutralisant les fluides et

minimisant les odeurs (principalement le dégagement d'ammoniaque généré par la dégradation de l'urée par les bactéries présentes à la surface de la peau) avec pour conséquence le maintien d'un pH adapté à la peau de bébé sur une durée de plus de 12 heures.

Références

- [1] *Absorbent hygiene products*, EDANA program notes, Module 1, Edition sept. 97-juin 98.
- [2] Buchholz F.L., Graham A.T., *Modern superabsorbent polymer technology*, Ed. John Wiley & Sons Inc., 1998.
- [3] Meier W.P., *Modern baby diapers : health benefits and environmental considerations*, Procter & Gamble, Nonwovens world, 1997, vol. 6, n° 1, p. 89-95.
- [4] Collette C., Hidalgo M., Rebre S.R., Taupin Y., *Controlled particle morphology : the key to improve the absorption/diffusion balance of superabsorbent powders*, Elf Atochem, Insight 96, San Antonio, Texas, 1996.
- [5] E.N. Schutt, *Status Quo In superabsorbents and fluff pulp*, Nonwovens Industry, 1998, vol. 29, n° 2, p. 52-55.
- [6] Starr J.R., Hanna P., *Changing absorbent products outlook for key raw materials*, John R. Starr Inc, Etats-Unis, Session Hygiene II, Index 96, Genève, 1996.
- [7] Taupin Y., Gancet C., *New superabsorbent with odor control activity*, Elf Atochem, Session Hygiene I, Index 96, Genève, 1996.
- [8] Schmidt H., *Modern supersorbent polymers : integrated concept for the personal care industry*, Stockhausen, Session Hygiene I, Index 99, Genève 1999.
- [9] Ratnapandian S., Warner S.B., *Modern diaper technology*, *Tappi Journal*, 1996, vol. 79, n° 6, p. 173-177.
- [10] White C., *Baby diapers and training pants : a market overview*, MCW technologies, *Nonwovens industry*, 1999, vol. 30, n° 1, p. 26-39.