

Mi újság a PVC-gyártásban?

A jó öreg PVC még mindig tartja első helyét a felhasznált műanyagok mennyiségét tekintve. Vezető helyét veszélyeztette, hogy a ftalát típusú lágyítókat az EU Vegyi Ügynöksége, az ECHA nagy kockázatú vegyi anyagnak minősítette. Ma már a legkockázatosabb ftalátokat egyfelől más ftaláttermékekkel helyettesítették, másfelől pedig új ftalátmentes lágyítókat fejlesztettek ki.

Tárgyszavak: PVC; lágyítók; piaci adatok; környezetvédelem; fenntarthatóság; műanyag-alkalmazás.

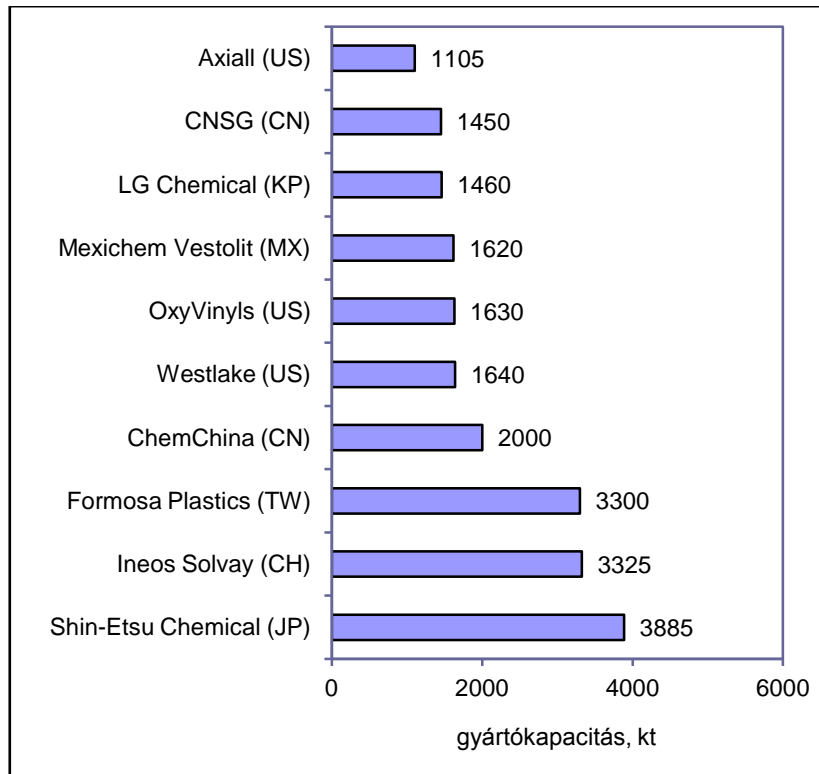
A PVC termelés helyzete

A világ PVC szükséglete 2013-ban az IHS globális információs cég adatai szerint 38,5 millió tonna volt. Ez 3%-kal több az előző évinél. 2010 óta a növekedés évente átlagosan 3,4%, és az építőipar – mint legfontosabb felhasználó – aktivitásának függvényében ehhez hasonló, 3,5–4%-os növekedést várnak a következő évekre is.

A PVC gyártókapacitások ugyanakkor kb. 61 millió tonnára nőttek (forrás: Tecnon), amelyek mintegy fele Kínára esik, de Észak-Amerika, India, Ázsia és Törökország növekedése is felülmúlta Európáét. A világ legnagyobb PVC gyártóit és kapacitásaikat az 1. ábra mutatja. Megjegyzendő, hogy ez a helyzet az utóbbi évek változásainak eredményeképpen állt elő. Az európai gazdasági térségben a PVC-kapacitások kihasználtsága kb. 81%. A kihasználatlan kapacitás mintegy 1 millió tonna. Európában a válság következtében a PVC iránt csökkent az igény, és még ma sem érte el a válság előttiit. 2013-ban az európai PVC felhasználás 4,3 millió tonna volt, ami még mindig 0,4 millió tonnával a 2010-es igény alatt van. A belső igény csökkenése miatt is nő az export Európából, amely ma már az összes értékesítés 22%-át teszi ki. Az import 3-4% között mozog.

A PVC alkalmazási területeiről a 2. ábra nyújt felvilágosítást. A legnagyobb termékcsoport a csövek és a csőszerelvények gyártása (43%), amelyet a profilok és a tömlők követnek (18%). A kemény fóliák és lemezek 17%-kal, a kábelek 8%-kal, a PVC paszták 6%-kal részesednek a felhasználásból. Európában a profilok a legfontosabbak, 1,3 millió tonnát használnak gyártásukhoz.

A gyártókapacitások legnagyobb része Közép- és Kelet-Európában van, míg a piaci munka a nyugat-európai cégek központjából történik. Európa legnagyobb PVC termelője a 2014 végére megalakuló Innovyn vegyesvállalat, amely a Solvay és az INEOS összeolvadásából jön létre.



1. ábra A világ legnagyobb PVC gyártói 2014-ben

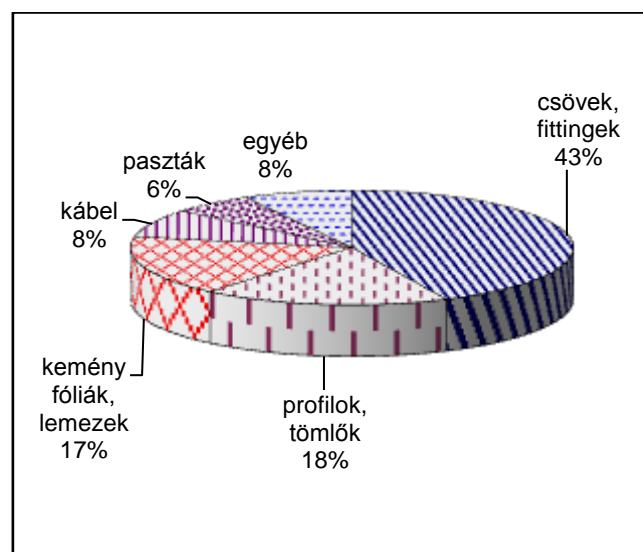
A szuszpenziós PVC ára és nyeresége még mindig meglehetősen kedvezőtlen, és mindenekelőtt a legfontosabb nyersanyag, az etilén árától függ. Kedvezőbb a fejlődés ebből a szempontból a speciális PVC típusoknál. A PVC-paszták iránti kereslet 2010-ben meghaladta a válság előtti, sőt 2010 végén már hiány állt elő, ami az ár emelkedéséhez vezetett. 2011 óta azonban a piac stagnál.

A világ PVC kapacitásainak 90%-a szuszpenziós technológiával dolgozik, mégpedig szakaszos eljárással. Ennek során víz, védőkolloid és iniciátorként szerves peroxid hozzáadása mellett vinil-kloridot polimerizálnak nyomás alatt. A polimer szemcseméretét a keverési technológiával és a védőkolloid (pl. PVOH vagy cellulóz-éter) megválasztásával állítják be. A PVC-paszták nagyüzemi előállítását szakaszos vagy folyamatos emulziós eljárással történik. Az eljárás során tenzidekkel stabilizálják a vizes diszperziót és szabályozzák a felhasználás igénye szerint a plasztiszol viszkozitását és más tulajdonságait.

A PVC alkalmazása hőre lágyuló műanyagként

Világviszonylatban a PVC 95%-át hőre lágyuló műanyagként használják. A legnagyobb termékcsoportok továbbra is a csövek és a profilok (ablakprofilok). Gyártásukhoz a 65–68 K-értékű típusokat használják. A feldolgozók fő követelménye az

alapanyag minőségének állandósága, szállítási megbízhatósága és kedvező ára. Ezen a piacon nagy a nyomás az árrésre, és ennek megfelelően a költségek csökkentésére. A receptúrákat töltőanyagok és reciklátumok felhasználásával optimalizálják, és a koextrúzió is egyre nagyobb teret nyer. A tiszta szuszpenziós (S) PVC mellett akrilát-kopolimereket is alkalmaznak ablakprofilok gyártására. Ilyenkor nincs szükség ütésálló modifikátorra. Vannak kopolimerek alacsony (7% körüli) acetáttartalommal, amelyeket tisztán vagy S-PVC-vel együtt használnak. De vannak a piacon 50%-os koncentrátumok is, amelyeket ütésálló modifikátorként használnak a feldolgozók. A műszaki profiloknál, főleg a vékonyabb és bonyolultabb geometriájúaknál alacsonyabb K-értékű PVC is szóba jön. A 70-es K-értékű emulziós (E) PVC hatékony, gazdaságilag is kedvező segédanyagként szerepel az extrúziós feldolgozásban, javítja a zselizálást és fényesebbé teszi a terméket.



2. ábra A PVC alkalmazási területei a világon 2013-ban. Összes felhasználás: 38,5 millió tonna

A kemény PVC fólia gyártásához 57–60 K-értékű S-PVC-t használnak. Jobb ömledéktulajdonságok, nagyobb deformálhatóság érdekében vinil-klorid/vinil-acetát kopolimereket alkalmaznak, főleg csomagolóanyagokhoz. A vinil-acetát kopolimerek pótlólagos polaritást eredményeznek, ami javítja a feldolgozhatóságot az olyan folyamatokban, ahol más anyagok is szerepet játszanak, például a préselésnél, laminálásnál és ragasztásnál. Példa erre a komplex beléptető- vagy bankkártyák, valamint a dekorfóliák előállítására. Fóliákhoz az E-PVC-t is alkalmazzák. A speciális *Luvitherm* eljárásban 78–80 K-értékű PVC-ből vékony, nagy szakítószilárdságú ragasztófóliát készítenek, amelyek beszakíthatósága, lefejthetősége és nyomtathatósága megfelel a követelményeknek. Egyéb kalanderes receptúrákban is használják a kis részecskemé-

retű, 59–60 K-értékű E-PVC-t a rázótömeg növelésére, valamint a folyási és a gélesedési tulajdonságok javítására. A mindössze néhány µm nagyságú E-PVC részecskék ugyanis kitöltik a 100–150 µm átmérőjű részecskék közötti teret és egyenletesebbé teszik az energiaeloszlást; az emulgeátortartalom pedig javítja a fólia antisztatikus tulajdonságait.

Viszonylag rövid idő alatt meghódították a piacot a *Luxury Vinyl Tiles* padlóburkoló lapok, amelyeket Németországban *Design Vinylnek* neveznek. Ezeket sokkal könnyebb lerakni, mint a normál tekerceses burkolatokat, melegebb érzetet keltenek, és kisebbek a járás során fellépő zajhatások. Az ilyen csempék felülete általában nagyon jó fautánzatú dombornyomású PVC fólia, amelyet különböző keménységű alaprétegre visznek fel. A hőre lágyuló lágy PVC termékek alapanyaga általában 64–80 K-értékű. *Minél nagyobb a K-érték, annál jobbak a mechanikai tulajdonságok.*

A lágy PVC termékekben a lágyító migrációjának megelőzése fontos innovációs terület. Ennek egyik módszere, hogy akrilátbázisú ojtott kopolimert készítenek, amelyhez kisebb mennyiségű lágyító is elegendő, mivel az akrilátok már magukban is csökkentik a keménységet, és a lágyítóknak jobb a kötődése a kopolimermátrixhoz, ami csökkenti a migrációt. Ezekkel az ojtott kopolimerekkel olyan lágy PVC termékeket is tudnak gyártani, amelyek egyáltalán nem tartalmaznak monomer lágyítót. Megfelelően megválasztott terpolimerekkel kisebb Shore keménységek is elérhetők.

Ugyancsak ojtott kopolimerrel javítják a migrációs és a visszaalakulási tulajdonságokat az autókban és az ablakoknál alkalmazott PVC tömitésekben. A megoldást a nagy K-értékű módosított PVC nyújtja, amellyel a gumihoz hasonló tulajdonságok érhetők el, és az egyéb változatokkal szemben világos színek is előállíthatók belőle.

PVC paszták

A lágyítókkal és más adalékanyagokkal előállított folyékony PVC-t sokféle módon lehet feldolgozni. Például merülőfürdőben vagy kenőkéssel (ráklival) papírt, textíliákat és vliéseket lehet PVC-vel bevonni. Ugyanezzel a módszerrel viszonylag egyszerűen lehet többretegű anyagokat gyártani, például műbőröket autó-üléshuzat céljaira vagy strapabíró padlókat akár hajtóanyagot adagolva habosított felülettel is. Rotációs öntéssel PVC bevonat vihető fel bonyolult geometriájú tárgyakra, kesztyűre, játékokra stb.

A sokféle alkalmazásnak megfelelően nagyon széles a PVC paszták termékválasztéka. A felhasználók igénylik az alacsonyabb viszkozitású pasztákat, amelyeket könnyebb feldolgozni. Ráadásul ezek kevesebb hígítót tartalmaznak, és ezért a késztermékből kevesebb illékony anyag (VOC: volatile organic compounds) távozik a légterbe. A töltőanyagok, amelyek közül leggyakrabban a krétát használják, a receptúrát olcsóbbá teszik, de ugyanakkor részben éppen a viszkozitás emelése által rontják a feldolgozhatóságot és a késztermék tulajdonságait. Több fejlesztés is arra irányul, hogy nagyobb töltőanyag-mennyiségnél se romoljanak a tulajdonságok.

Vannak változások a paszták adalékanyagaiban is. Az alternatív primer lágyítók alkalmazásának elterjedése megváltoztatja a gélesedési viszonyokat, amit gyorsan gé-

lesítő lágyítókkal vagy kopolimertartalmú, és így gyorsabban gélesedő PVC pasztákkal kompenzálják. A stabilizátorokat is változtatni kell az új ökológiai követelmények, előírások alapján. Sok korábban bevált anyagot nem, vagy csak korlátozottan szabad használni. *Ráadásul még nem fejeződött be az azodikarbonamidról jelenleg folyó vita a REACH keretében.* Ez a habosításnál használt hajtóanyag döntően befolyásolja a végtermék tulajdonságait. Esetleges betiltása komoly változásokat válthat ki a habosított termékek receptúráiban, ezért ezt a vitát figyelemmel kell kísérni.

Lágyítók fejlesztése

2009-ig Európában a kemény PVC termékek részaránya lassan nőtt, de a válság miatt az építőipari felhasználás csökkent, a növekedés megállt. Emiatt a lágy PVC termékek aránya 31%-ról 33%-ra nőtt. Ehhez használják fel a világ 7 millió tonna lágyítótermelésének 85%-át. A lágyítók ugyancsak 85%-át teszik ki a ftalátalapú lágyítók, amelyek egy részét azonban az EU Vegyi Ügynöksége, az ECHA nagy kockázatú vegyi anyagnak minősített. Emiatt megindult részben a legkockázatosabb ftalátok helyettesítése más ftaláttermékekkel, részben pedig új ftalátmentes lágyítókat fejlesztettek ki és terjesztettek el.

Mindenekelőtt folytatódik az évtizedek óta használt DEHP [bisz(2-etil-hexil)ftalát]] helyettesítése a hosszabb láncú DINP (diizonil-ftalát) és DIDP (diizodecyl-ftalát) ftalátokkal. 2012-ben a DEHP piaci részesedése már csak 20% volt. Most zajlik a DEHP regisztrálása a REACH keretében. *2015. február 21. után a DEHP-et már csak speciális engedéllyel lehet alkalmazni.* A két hosszú láncú lágyító piaci részaránya 74%-ra emelkedett, és 16%-ot tesz már ki az olyan alternatív ftalátok használata is, mint a ciklohexán-dikarbonsav-diizonilészter (DINCH).

Több éve vannak jelen a piacon ftalátmentes lágyítók különböző szerves vegyületekre alapozva. Ezek egyike az Emerald Kalama Chemical cég (Geleen, Hollandia) *K-Flex* lágyítócsaládja, amelynek tagjai a benzoésav különböző alkoholokkal alkotott észterei. Ezek a lágyítók nemcsak a lágy PVC-ben, hanem ragasztókban és tömítésekben is használhatók. *A K-Flex termékeket az ECHA is listázta, mint a BBP, a DBP és a DIBP ftalátok kiváltására javasolt termékeket.* A *K-Flex* lágyítók fontos tulajdonsága a gyors keveredés és zselizálás. Ennek köszönhetően alacsonyabbak a feldolgozási hőmérsékletek, ami a végtermék mechanikai tulajdonságainak és hajlékonyságának javítását eredményezi. A benzoátalapú lágyítókkal készített PVC padlók kiemelkedően jó ellenállást mutatnak a szennyeződésekkel és az extrakcióval szemben. Jellemző a benzoátalapú lágyítók jó összeférhetősége más lágyítókkal, és ezért alkalmasak más lágyítók hatásának fokozására. Az Emerald cég 2014 közepén helyezte üzembe Rotterdamban új üzemét benzoésav és benzoátok termelésére. Az európai jelenlét lehetővé teszi számukra az itteni vevőkkel kialakított szorosabb együttműködést a fejlesztésekben. Az európai piac fontosságára tekintettel törekszenek valamennyi *K-Flex* termék teljes körű REACH regisztrációjára, engedélyeztetésére.

A PVC és a fenntarthatóság

Európában egyre erősödik a cégek felelősségvállalása az emberekre és a környezetre kifejtett hatás mérséklésére. A vegyipar – és ezen belül a műanyagipar – fejlesztései nagy szerepet játszanak az energiamegtakarításban, a megújuló nyersanyagok felhasználásában. Az európai PVC szektor vállalatai és szövetségei már 2000-ben önkéntes fenntarthatósági programot indítottak el *Vinyl 2010* néven. Ennek eredményeire alapozva 2010-ben már a második ilyen tízéves program, a *VinylPlus* indult el. A fenntarthatósági program keretében az alábbi tevékenységekre koncentrálnak:

- a PVC újrafeldolgozásának növelése, az emisszió tovább csökkentése a környezetszennyezés mérséklése érdekében,
- a fenntarthatósági követelményeknek jobban megfelelő adalékok alkalmazása,
- a megújuló energiatípusok és nyersanyagok felhasználásának növelése,
- a fenntarthatósági szemlélet érvényesítésének ösztönzése a PVC feldolgozóknál.

2013-ban már összesen 444 000 tonna PVC-t hasznosítottak újra az EU 27 országában. Az ólomtartalmú stabilizátorok használata 2007–2013 között 81%-kal csökkent, ezek használata 2015 után már tiltott lesz.

A *VinylPlus* keretében a PVC építőipari termékekre új termékjelet hoztak létre, amelynek feltételeit a *BES 6001* előírás rögzíti.

Tovább folytatódik a klórgyártás átállítása az amalgámos eljárásról a környezetbarát és energiahatékonyabb membrános technológiára. 2013-ban az amalgámos technológia részaránya már csak 26% volt. A teljes betiltást az Európai Unióban 2017 decemberére irányozták elő.

Összeállította: Máthé Csabáné dr.

Attenberger, P., Kufner, T., Mieden, O., Winter, A.: Polyvinylchlorid (PVC) = Kunststoffe, 104. k. 10. sz. 2014. p. 36–41.

„Ein Standort in Europa ...” = Kunststoffe, 104. k. 8. sz. 2014. p. 24–27.