

MŰANYAGFAJTÁK, KOMPOZITOK, BIOMŰANYAGOK

Fejlesztések a „zöld lágyítók” területén

A cikk a PVC-hez használt lágyítók világméretű piacán jelenlevő és folyamatosan fejlesztő nyolc fontos, többségében multinacionális vegyipari cégnek a környezetvédelmi célok teljesítése érdekében végzett tevékenységét, új típusait mutatja be a lágyító üzletág igazgatókkal készített interjúk alapján.

Tárgyszavak: PVC, lágyító, bio-anyagok, nyomon követhetőség, fenntarthatóság, nem-ftalát típusú lágyítók

Manapság a műanyagipar minden területén az alapanyagok és az adalékanyagok gyártói a következő termék-generációk kifejlesztése során, a fenntartható fejlődésre vonatkozó stratégia keretében, a megújuló alapanyag-forrásokra és az újrafeldolgozott hulladékanyagokra koncentrálnak. Nem meglepő, hogy a PVC lágyítók terén végzett új innovációk is ilyen zöld színezetűek.

Tipikus példa a **Perstorp** svéd vegyipari cég, mely lényegesen kibővítette a megújuló és/vagy újrafeldolgozott anyagokat felhasználó *Pro-Environment* termékcsaládját. A cég növekvő igényeket tapasztalt a bio-irányzathoz kapcsolódó lágyítók piacain, főként az építő- és az autógyártásban. Legújabb megújuló alapanyag-fejlesztésük az *Emoltene 100 Pro* tartós használatra szánt DPHP* lágyító. Első változata, mely ez év májusában került piacra, 14% megújuló forrást tartalmaz, a tervezett második változat 71% megújuló alapanyagon alapuló lágyító lesz.

A két éve bevezetett *Prevalen Pro* poliol észter is ISCC PLUS bizonyítvánnyal rendelkezik, mely azt jelenti, hogy a felhasznált anyagok az alapvető forrásoktól végig nyomon követhetők fizikai és kémiai módszerekkel és GHG (üvegházhatású gáz) kalkulációval. Az építőipari szabványok a fenntarthatóság irányába mozdulnak el, a hitelességet a nyomon követhetőség jelenti. Az építőanyagokhoz mellékelendő EPD (Környezeti Terméknyilatkozat) kibocsátását segíti a Perstorp cég hiteles GHG adatszolgáltatása. Az autógyártás is megköveteli a teljes termelési lánc magas szintű nyomon követhetőségét, hiteles GHG adatokat és a beszállítói lánc során az újrafeldolgozott anyagok ellenőrzését.

Körforgásos gazdaságra irányuló lépések

A **BASF** lágyító portfólióját is a fenntarthatóság szem előtt tartásával fejlesztik. Az új típusokhoz vagy fenntartható forrásokból, vagy vegyi újrafeldolgozásból származó alapanyagokat használnak a fosszilis anyagok helyett. A Perstorphoz hasonlóan az alternatív anyagforrásokat a tömegmérlegben alapuló megközelítés szerint deklarálják a termékeikhez, tehát közlik az alternatív anyagok részarányát az egyes lágyító típusaikban. A BASF bevezetett több biomasszán (BMB), azaz megújuló forráson alapuló lágyítót, így a *Hexamoll DINCH BMB*, *Palatinol N BMB*, *Palatinol10-P BMB* és *Plastomoll DOA BMB* típusokat. Ezekhez szerves hulladékokból készülő „bio-nafta” (vagyis biológiai eredetű olajkeverék) vagy biogáz kerül felhasználásra, a hagyományos

* A cikk végén egy táblázatot közlünk, amely a rövidítések feloldását tartalmazza.

alapanyagoknál kedvezőbb „karbonlábnyomot” eredményezve. A tömegarány szemlélet szerinti minősítés mellett a BMB lágyítók REDcert2 minősítéssel rendelkeznek.

A most bevezetett *Hexamoll DINCH Cricled™* nem-ftalát lágyító típushoz a (gazdaságosan) nem újrafeldolgozható műanyag hulladékokból vegyi eljárással készülő pirolízisolaj kerül felhasználásra. A BASF Chem Cycling Project külső partnerekkel közösen folyik, a *Cycled™* termékeket is független szervezet minősíti. A CO₂ emisszió csökkenthető, ha kőolaj származék helyett pirolízisolaj a kiinduló anyag. Ha figyelembe vesszük, hogy ez a műanyag hulladék-frakció nem elégetésre, hanem hasznosításra kerül, a kibocsátás-csökkenés típustól függően 50–60% (1. ábra).

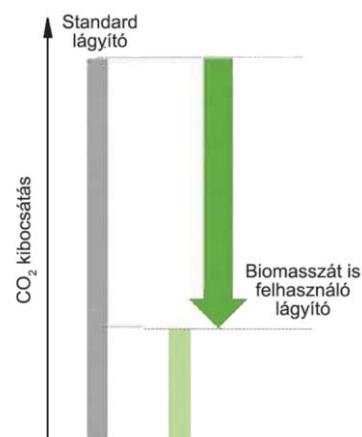
Az **Eastman** multinacionális cég is hasonló megközelítéssel él, bevezetett három új, minősített reciklátum tartalmú lágyító típust. Ezek a típusok az eddig forgalmazott típusokkal azonos műszaki tulajdonságokkal rendelkeznek, de 20–59% reciklátumot tartalmaznak.

Az *Eastman 168 Renew 20* nem-ftalát lágyítót (20% reciklátum) padlóburkoló, faltapéta és vízszigetelő anyagokhoz ajánlják. Az *Eastman DOA Renew 20* alacsony hőmérsékleten is kiváló rugalmasságot biztosít, és különösen élelmiszeripari alkalmazásokra alkalmas. Az *Eastman Triacetin Renew 59* (59% reciklátum) élelmiszeripari ragasztók és burkolófilmek (wrap film) gyártásához alkalmas (2. ábra).

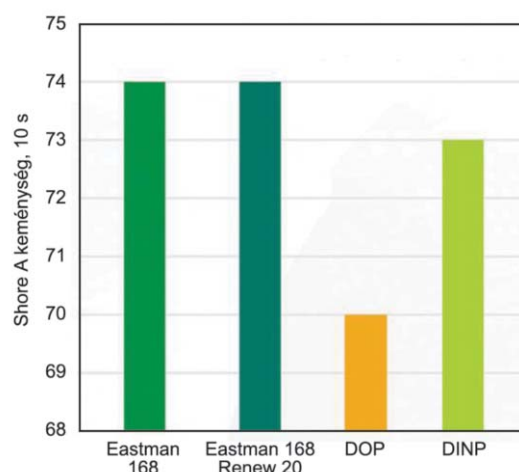
Az új típusok megkapták az US FDA és European FSA élelmiszerekkel érintkező felhasználhatóságot garantáló tanúsítványait, és „egy az egyben” alkalmasak a korábbi kőolajszármazékból készülő típusok helyettesítésére. Nem kell változtatni a receptúrákon és nincs szükség új bizonyítványokra, ráadásul a cég azonnal szállítóképes. Gyártásuk a „Carbon Renewal Technology” eljárásukkal történik, ez kémiai reciklálás. A kiindulási anyag nehezen újrafeldolgozható műanyag hulladék, és bevezetése alacsonyabb üvegházhatású gáz kibocsátást eredményez. A reciklátum tartalmat a tömegarány szerinti minősítéssel az ISCC tanúsítja. Az Eastman további új típusok kidolgozását tervezi, a fenntarthatóság érdekében.

Alacsony környezeti terhelésű vegyipar

Az olasz (az **ENI** csoporthoz tartozó **Versalis** és a bioműanyagokra specializálódott **Novamont** cég vegyes vállalata) **Matrica** cég vegyi termékei kizárólag megújuló forrásokból készülnek. Technológiájuk alkalmazásával, amely alacsony környezeti hatásúnak tekinthető, növényi



1. ábra. A biomassza alapú nyersanyagot felhasználó lágyítók esetében a széndioxid emisszió akár 60%-kal is csökkenhet (a pontos érték függ a konkrét lágyító típustól).



2. ábra. Az Eastman 168 Renew 20 lágyító hatása a Shore A keménységre (60 g lágyító 100 g PVC-hez), összehasonlítva a reciklátumot nem tartalmazó Eastman 168, valamint a DOP és DINP típusokkal.

olajokból mono- és dikarbonsavak gyárthatók, ezekből „bio” polimerek, csúsztatók, kozmetikumok és lágyítók is készülnek.

A cég újonnan kifejlesztett magas megújuló tartalmú alifás diészterei nagyon kedvező tulajdonságokkal rendelkeznek a hagyományos ftalát PVC lágyítókkal összehasonlítva. Kitűnő a kompatibilitásuk és lágyító hatásuk a PVC-vel, ami különösen az alacsony hőfokon történő alkalmazásoknál mutatkozik meg. Az új típusuknak a hagyományos alifás diészterekkel összehasonlítva jobb a migráció-állóságuk és az extrakció-állóságuk.

A belga **Proviron**, mely főként közepes volument igényelő piaci rések ellátására fejleszt vegyi termékeket, folytatja bio-alapú lágyítók fejlesztését. Jó eredményeket értek el egy modifikált epoxi-lágyítóval a DINP, DOTP és a DINCH típusok helyettesítésében a hagyományos alkalmazásoknál, mint padlóburkolók, műbőrök. 2021 kezdete óta sok cég elkötelezettsége a környezet megóvása és a fenntartható fejlődés irányába jelentős mértékben megnőtt, stratégiájukba is beleépítették a „zöldebbé válást”. A Proviron cég befejezte a vizsgálatokat egy olyan lágyító típusal, mely a legigényesebb autóiipari alkalmazásokat is ki fogja elégíteni (alacsony illékonyság és „párásodás” /fogging/, színtartóság), ez a típus 2022-től válik elérhetővé.

A japán **Adeka** is új programot indított a bio-alapú lágyítók fejlesztése területén. Bár ez még a kezdeti stádiumban van, de az *ADK Cycloaid PNB-205* már ígéretes, és bevezették a Japán piacra. Az Adeka hasznosítani fogja vevőinek visszajelzéseit a további fejlesztésben és a bio-alapú lágyítócsalád kibővítésében. A cég főként a PVC-hez használt speciális lágyítókra, de néhány gumiiipari alkalmazásra is fókuszál.

Az Adeka *Cizer C* sorozat lineáris vagy elágazó láncú trimellitát lágyító olyan PVC alkalmazásokhoz, ahol magas hőállóság, alacsony illékonyság és jó hidegállóság szükséges, mint amilyen a kábelipar és az belső téri autó-elemek. Az Adeka *Cizer PN* típusok polimer lágyítók, jó olajállósággal, alacsony migrációs hajlammal és illékonysággal. Ezeket csövekhez, kábelekekhez és tömítésekhez használják, melyeknél az olajállóság fontos.

Az amerikai **Valtris** cég *Sanitizer Platinum G-2000* epoxidált szója alapú lágyító típusa 85% biológiai eredetű alapanyagból készül, megkapta az USDA „Tanúsított Bio-Alapú Termék” bizonyítványát. Ez egy kitűnő általános rendeltetésű lágyító, összehasonlítható a DOTP és a DINCH lágyítókkal. Mark Holt, a polimer módosítók üzletág igazgatója szerint a G-2000 típus jó feldolgozási és hidegállósági, valamint kiváló hőstabilitási értékeket mutat. A vevők receptúráikban kombinálhatják a többi Santicizer Platinum lágyítóféleséggel.

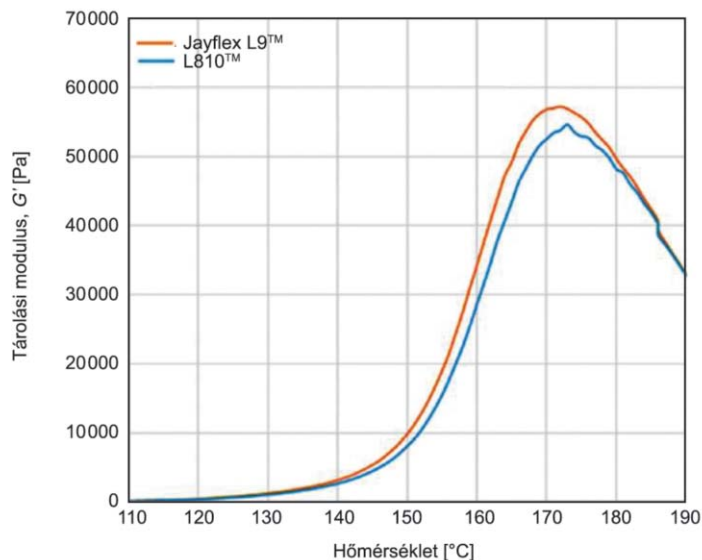
Új, bár nem bio-alapú típus a *Santicizer Platinum P-1800*, mely gyorsan zselizálható, nem-ftalát típus. Gyártása ciklohexanoát technológiával történik, és alacsony illékonyságú és migrációs hajlamú. Egyidejűleg nyújt alacsonyabb lágyító tartalmú receptúrából adódó feldolgozási költségeket, és javított késztermék-tulajdonságokat.

A receptúrák összeállítói a *Santicizer Platinum P-1400*, *P-1700* és *P-1800* kombinálásával biztosítani tudják az egyes alkalmazások speciális igényeinek kielégítését, ehhez más lágyító gyártók hasonló nem-ftalát típusaival is gyakran kombinálják a felhasználók a Santicizer lágyítókat. A P-1800 típust általános lágyítókkal kombinálva a késztermék gyártók a hatékonyság és a gyártási sebesség növekedését érik el, anélkül, hogy az emisszió és migráció romlana.

Nagy molekulású (HMW) lágyítók előnyei

Az **ExxonMobil** cégcsoport új típusú (*Jayflex L95TM*) bővítette HMW lágyító családját, mely trinonil trimellitát észter. Lineáris és elágazó C9 alkoholokat tartalmaz. Ezek célszerű keverése előnyöket nyújt a lágyított PVC rendszerekben. Nagy igényeket támaztó felhasználási területeken használják, mint az autóiipari belső burkolóanyagok és kábelek, szélturbina tálca kábelek. Az elágazó láncú trimellitátok (pl. TOTM) hidegállósága kevésbé jó, mint az általános TM lágyítóké, míg a lineáris L9TM helyettesítheti a lineáris C8 és C10 trimellitátokat. A C8/C10 alkoholok hozzáférhetősége korlátozott, ez az elmúlt öt évben kritikus helyzeteket okozott az érintett PVC feldolgozók szállítókésztségében.

Az új HMW (nagy móltöme-gű) lágyítókkal készülő PVC receptúrák kiváló hidegállóságot, hőállóságot, kisebb migrációs- és párasodási (fogging) hajlamot biztosítanak, mint a korábbi, elágazó szénláncú trimellitátok, feldolgozhatóságuk és hatékonyságuk pedig jobb. Alacsony illékonyságuk lehetővé teszi például a C osztályú autóiipari kábelekre vonatkozó (3000 óra 125 °C) előírás teljesítését. Szemben más lineáris lágyítókkal, melyeknek fázisátalakulásuk (kristályosodás – olvadás) van 0 °C körül, az L9TM-nek ilyen nincs, míg hidegállósága azonos a hasonló molekulású lineáris L810TM-éhez. A kenési technológiával feldolgozott PVC plasztizolóknak megfelelő viszkozitásúaknak és jól zselizálhatónak kell lenniük a jó termelékenység eléréséhez. Trimellitát lágyítók használata esetén a zselizálási hőmérséklet magasabb, mint a hagyományos lágyítók alkalmazásánál, de a L9TM ugyanolyan, mint az L810TM (3. ábra). A Jayflex L9TM regisztrálásra került a REACH rendszerben, és jól kiegészíti a cég HMW lágyító családját. Már kereskedelmi forgalomban van Európában, Észak-Amerikában és az Ázsia-Csendes Óceán régióban is.

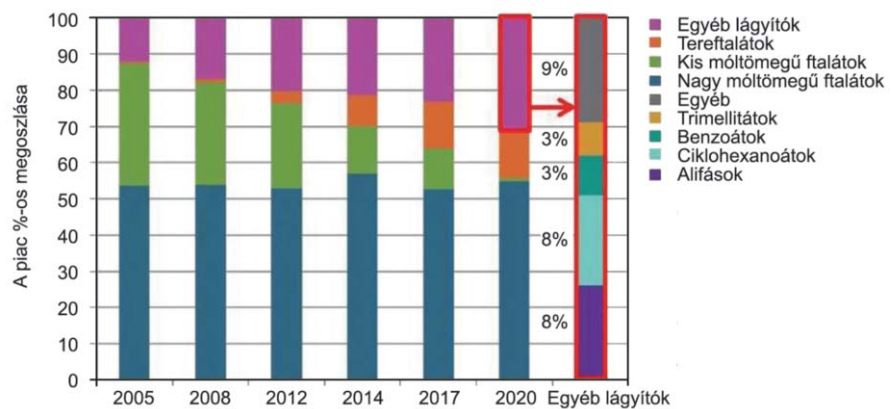


3. ábra. A Jayflex L9TM és az L810TM lágyítókat tartalmazó PVC zselizálási folyamata: a tárolási modulus változása a hőmérséklet függvényében reométeres vizsgálat szerint.

Egyéb lágyítási módszerek

A hagyományos lágyító-adagolás mellett használnak úgynevezett belső lágyítást is, amikor lágyító molekulákat kovalensen hozzákötik a PVC főláncához. Ilyenkor a rugalmas, nagyobb méretű oldalláncok meggátolják azt, hogy az erősen poláris C–Cl kötések tartalmazó láncok egymás közvetlen közelébe kerüljenek és aggregálódjanak. Ennek hatására a főláncok mozgása (ami az üvegállapotból a gumiállapotban történő átmenet oka) alacsonyabb hőmérsékleten beindul, vagyis a PVC „lágyabb” lesz. Egy vizsgálatban összehasonlították a PVC főláncához különböző kémiai módszerekkel hozzákötött tributil-citrát (TBC), propargil-éter-tributil-citrát (Pr-TBC), olajsav és két végén diglicidil-éter funkcióval ellátott polidimetil-sziloxán (PDMS, molekulatömege kb. 800) hatását a PVC tulajdonságaira. Az üvegesedési hőmérséklet a PVC-re jellemző

84 °C-ról egészen kb. 40 °C-ig csökkenthető volt (a lágyító típusától és koncentrációjától függően), míg a szakítószilárdság kb. a felére, a szakadási nyúlás kb. duplájára nőtt. A migráció teljesen megszűnt, és a kémiailag kötött lágyítókat extrakcióval sem lehetett eltávolítani. A Central Michigan University-n két kutató a természetes eredetű szénhidrátok lebontásával nyerhető 2,5-bisz-hidroximetil-furán különböző észtereit használták fel ftalát lágyítók helyett. 100 súlyegység PVC-hez 20, 25 és 30 súlyegység furán-alapú lágyítót adva egyre jobban csökkent az üvegesedési hőmérséklet, nem romlott a PVC hőstabilitása és annak ellenére, hogy a lágyító nem volt kémiailag hozzákötve a főlánchoz, nem volt jelentős a migrációs hajlam. Az eljárás léptéknövelésével hasznos termékek kaphatók sok, jelenleg kidobott vagy deponált cellulóz tartalmú hulladékból.



4. ábra. A világ lágyító felhasználásának alakulása az elmúlt 25 évben lágyító típusok szerint. Az alacsony molekulású típusok 2020-ra gyakorlatilag eltűntek: A nem SVHC (veszélyesnek ítélt) anyagok közé sorolt nagyobb molekulású orto-ftalátok (arányuk 55%-ra nőtt), és az egyéb lágyítótípusok (immár 25%-ot képviselnek) dominálnak.

Tudományos és szabályozási háttér

Az Európai Lágyítógyártók Szövetsége (www.europeaplasticizers.eu) az alábbi információkat tette közzé különféle lágyítók egészségügyi hatásaival kapcsolatban.

Lágyító modellezés

A 2017-ben szakmai szövetségek felkérésére fiziológiai alapú farmatokinetikai modellezést (PBPK) végeztek a teljes lágy PVC értékláncot felölelő fenntarthatósági iniciatívák áttekintésére. Célja a lágy PVC biztonságos használatának tudományos megalapozása kockázat-elemzéssel, szemben a korábbi in-vitro kutatásokkal, melyek szövetségünk véleménye szerint nem elég jellemzőek az egész szervezet teljes anyagcsere-folyamatára. Az első PBPK modell a DINCH-ra vonatkozott, és 2019-ben került publikálásra, a DINP modell pedig 2020 augusztusában. Folyamatban vannak: DEHTP, DPHP, DEHA, DINA, és DBA modellek. A kidolgozott modellek tudományos folyóiratokban kerülnek publikálásra.

A DINP értékelése

Az elmúlt évben az Edinborough-i Egyetem (UK) tanulmányt publikált „Hím reprodukció alakulása DBP és DINP anyagoknak kitett Wistar patkányok vizsgálatával” témakörben. Az Európai Lágyító Szövetség szerint a vizsgálat világos különbséget talált a kismolekulájú DBP és a DINP között, megerősítve, hogy az utóbbi nem befolyásolja negatívan a reprodukció és nem zavarja az endokrin rendszer működését (nem „endokrin disruptor”).

Kockázatelemzés

Megújított EU kockázatelemzés készült a DBP, BBP, DEHP, DINP és DIDP ftalát lágyítók hatásáról az élelmiszerekkel közvetlenül érintkezésbe kerülő anyagok (FCM) területén. Ennek az öt ftalát lágyítónak a szóba jöhető mennyisége nem veszélyezteti az emberi egészséget. Ennek ellenére ezek a lágyító típusok bekerültek a legújabb, 2020-as EFSA javaslat 1. fejezetébe, betiltandóként. A témában 2022-ben várható új kockázatelemzés. A 4. ábra a lágyítófelhasználás típusok szerinti megoszlását mutatja az elmúlt 25 évben.

Összeállította: Wappel Kálmán

Green moves in plasticizers – www.compoundingworld.com , 2021. augusztus, p. 27–36.

Najafi V., Abdollahi H. – Internally plasticized PVC by four different green plasticizer compounds: 2020. European Polymer Journal, 128.k., 5. sz., 109620. cikk

Howell B.A. Lazar S. – Green Plasticizers for PVC: Bio-based Plasticizers from Carbohydrate-Derived 2,5-Bis(hydroxymethyl)furan, Ind. Eng. Chem. Res., 2019, 58.k., p. 1222–1228, <https://advanceseng.com/green-plasticizers-pvc/>

A cikkben használt rövidítések:

BBP	benzil-butyl-ftalát
BMB	biomassza alapú
DBA	dibutyl-adipát
DEHA	di(etilhexil)-adipát
DEHP	di(etilhexil)-ftalát
DEHTP	di(etilhexil)-tereftalát
DIDP	diizodecyl-ftalát
DINCH	1,2-ciklohexán-dikarbonsav diizononil észter
DINA	diizononil-adipát
DINP	diiozononil-ftalát
DOA	dioktil-adipát
DOTP	dioktil-tereftalát
DPHP	di-2propil-heptil-ftalát
EPD	Környezeti Terméknyilatkozat
GHG	üvegház hatású gáz
ISCC	International Sustainability Carbon Certification
PBPK	fiziológiai alapú farmakokinetikai modell
PDMS	poli(dimetil-sziloxán)
Pr-TBC	propargil-éter-tributyl-citrát
TBC	tributyl-citrát
TOTM	tris 2-etilhexil mellitát