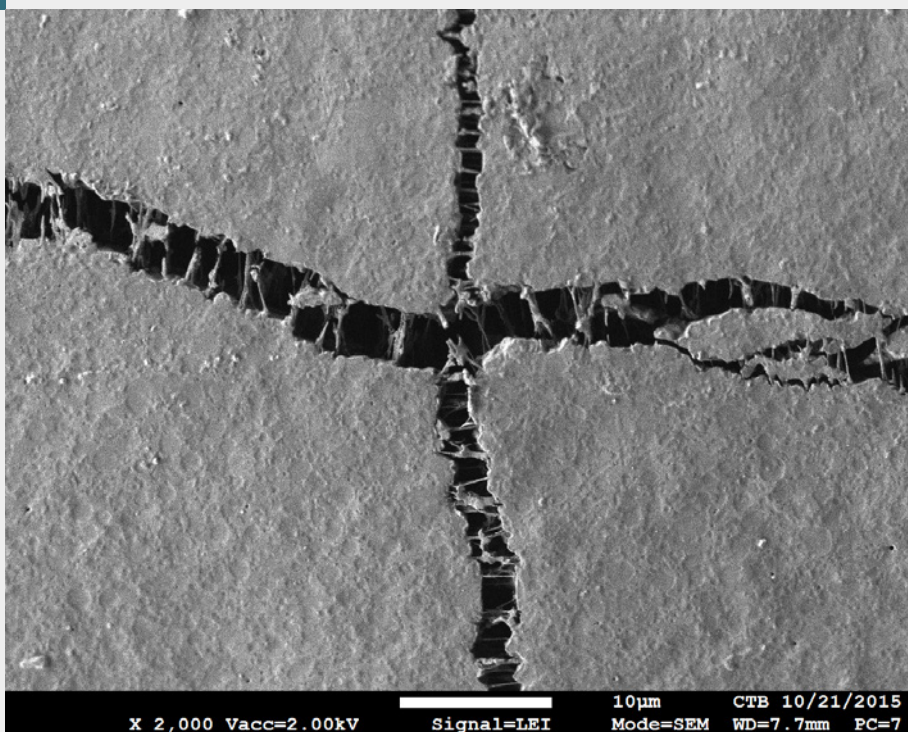
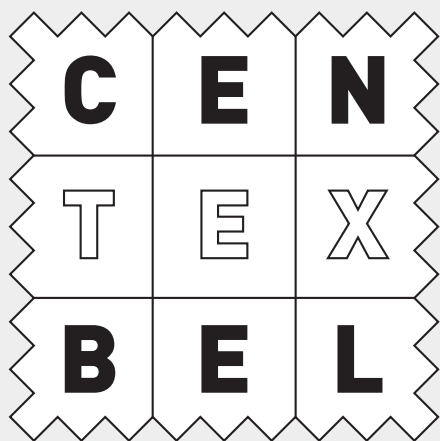


Centexbel INFO

Nieuwsbrief voor de textiel- en kunststofverwerkende industrie

2015-09

Chemical Assessment



SEM image of the month : “microscopic crack”

Centexbel INFO : “Chemical Assessment”

<i>Hormoonverstorende chemicaliën: Het gevaar van dagelijkse producten</i>	3
<i>UV-stabilisatoren</i>	5
<i>Teflon zwaar onder vuur</i>	6
<i>Rondleiding in het chemisch labo: inspectie- en screeningstechnieken</i>	8
<i>DMF? Centexbel voert testen uit op zowel N,N-dimethylformamide als dimethylfumaraat</i>	12
<i>Centexbel onderzoekt ecologische alternatieven voor schadelijke additieven</i>	14
<i>Outside-the-Box</i>	16

Verantwoordelijke uitgever: Jan Laperre, directeur generaal

Redactiecomité: Jan Laperre, Stijn Devaere, Eline Robin

Layout & graphics: Eline Robin

Fotografie: Marc Van Hove

© Centexbel 2015

Disclaimer:

Centexbel streeft naar correcte en actuele informatie, maar kan niet garanderen dat de informatie juist is op het moment waarop zij wordt ontvangen, of dat de informatie na verloop van tijd nog steeds juist is. Daarom kunt u aan de informatie op deze pagina's geen rechten ontleen en aanvaardt Centexbel geen aansprakelijkheid voor schade als gevolg van onjuistheden en/of gedateerde informatie.

Hormoonverstorende chemicaliën

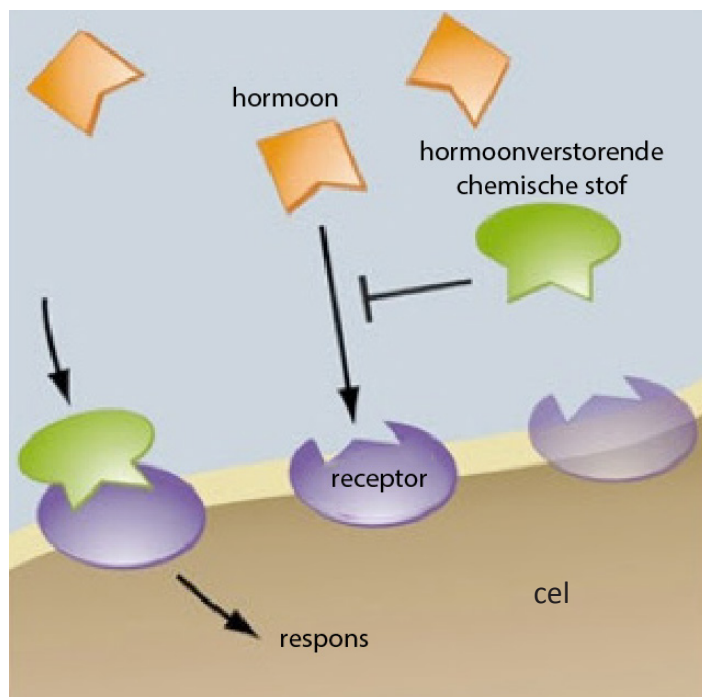
Het gevaar van dagelijkse producten

Eddy Albrecht | ea@centexbel.be & Stijn Steuperaert | ss@centexbel.be

In 2012 onderzocht Greenpeace 141 kledingstukken. In vier ervan werden hoge concentraties van ftalaten teruggevonden. In 89 kledingstukken werden te hoge hoeveelheden nonylfenoethoxylaten (NFE) vastgesteld naast een reeks andere toxische stoffen. Ftalaten en nonylfenoethoxylaten staan bekend als hormoonverstorende chemicaliën of EDC's (endocrine disruptors). Het probleem gaat veel verder dan textiel, want EDC's zitten zowat in alles waarmee we dagelijks in contact komen. Centexbel neemt dit probleem al jaren zeer ernstig en legt zich toe op het opsporen en analyseren van verboden en ongewenste stoffen in textiel en kunststoffen. Bovendien gaan we op zoek naar performante en veilige alternatieven.

EDC's¹ dringen het lichaam binnen via de inname van voedsel, stof of water, het inademen van gassen en deeltjes in de lucht en via de huid (cosmetica, contact met kleding en andere). Bovendien kunnen EDC's tijdens de zwangerschap via de moeder in de foetus terechtkomen. Kinderen zijn de meest kwetsbare groep en het effect van blootstelling aan EDC's komt vaak pas veel later aan het licht. Uit onderzoek blijkt dat het de gevoeligheid aan niet-overdraagbare ziekten kan doen toenemen.

Het hormonale systeem regelt vitale functies, zoals lichaamsgroei (inclusief de ontwikkeling van de hersenen en het zenuwstelsel), seksuele ontwikkeling, de productie en gebruik van insuline, het metabolisme, intelligentie en de mogelijkheid zich voort te planten. Hormonen zijn chemicaliën, zoals insuline, oestrogeen en testosteron die in wisselwerking treden met specifieke doelcellen. Het hormonale systeem gebruikt deze chemicaliën om boodschappen te sturen naar de cellen, vergelijkbaar met het zenuwstelsel dat elektrische boodschappen uitstuurt om de lichaamsbewegingen te sturen en te coördineren.



Hormoonverstorende stoffen (groen) kunnen de fysiologische werking en het normale bindingsproces van hormonen (oranje) met hun receptoren (paars) verstoren

Eens het organisme binnengedrongen kunnen EDC's de hormonale werking verstoren door:

- de werking van natuurlijke hormonen zoals oestrogeen en testosteron te imiteren;
- de hormoonreceptoren te blokkeren waardoor ze de werking van hormonen verhinderen;
- in te werken op de synthese, het transport, het metabolisme en de uitscheiding van hormonen waardoor de natuurlijke hormoneconcentraties worden gewijzigd.

Net zoals de lichaamseigen hormonen zijn EDC's ook actief bij heel lage dosissen.

Tijdens de laatste zestig jaar werd een steeds groeiend aantal hormoonverstorende chemicaliën gebruikt in de productie van zowat alles wat we kopen of in aanraking mee komen zoals interieurartikelen (in huis en wagen), cosmetica, schoonmaakmiddelen, speelgoed, voedselverpakkingen, tapijt, computers, telefoontoestellen, tandvullingen, elektrische apparaten en kleding.

Bepaalde chemische stoffen kunnen gezondheidsproblemen veroorzaken, waaronder kanker, afwijkingen bij de geboorte, vertraagde cognitieve ontwikkeling, en kunnen zelfs dodelijk zijn.

Zo werd het bijvoorbeeld onomstootbaar bewezen dat asbest een fatale vorm van longkanker kan veroorzaken, dat thalidomide (een product dat hier beter bekend staat onder de merknaam Softenon) ernstige vervormingen van de ledematen veroorzaakt bij de foetus en dat het inademen van hoge concentraties van bepaalde industriële solvents onomkeerbare hersenbeschadiging veroorzaakt en zelfs de dood tot gevolg kan hebben.

Sinds korte tijd weten we ook dat een groot aantal chemicaliën de baarmoeder binnendringen en een invloed hebben op de ontwikkeling van het ongeboren kind, zelfs bij extreem lage dosissen.

Sommige EDC's lossen op in het lichaamsvet (lipofiel). Ze stapelen zich op in het vet van verschillende diersoorten en besmetten aldus een groot deel van de voedselketen.

EDC's worden vaak teruggevonden in lichaamsvloeistoffen (bloed, urine, vruchtwater en moedermelk) en in het weefsel van zowel mannen, vrouwen, kinderen als foetussen.

Een heel leven lang wordt het organisme dus elke dag blootgesteld aan deze contaminanten.

1 <http://www.who.int/ceh/risks/cehemerging2/en/>



Het effect van hormoonverstorende chemicaliën op de gezondheid

Hormonen zijn ofwel van natuurlijke oorsprong ofwel door de mens gemaakt. Natuurlijke hormonen omvatten oestrogenen, progesteron en testosteron die in het lichaam van mens en dier aanwezig zijn en fyto-oestrogenen die in bepaalde planten voorkomen, zoals luzerne en soja en die een gelijkaardige werking hebben als de dierlijke oestrogenen wanneer ze door het organisme zijn opgenomen. Het menselijke organisme neemt deze stoffen gemakkelijk op en scheidt ze snel weer uit. Die stoffen stapelen zich dus niet op in het weefsel. De “man-made” of antropogene stoffen daarentegen bestaan uit chemische producten die gebruikt worden in de industrie, de landbouw en in tal van consumptiegoederen. Daarnaast bestaan er andere synthetische hormonen, zoals anticonceptiemiddelen, hormoonvervangende middelen of hormonale voedingsadditieven in de veeteelt die speciaal werden ontwikkeld om het hormonale systeem te beïnvloeden.

Heel wat ziekten en stoornissen worden met EDC's in verband gebracht, zoals:

- lage zaadkwaliteit bij jonge mannen
- abnormale ontwikkeling van geslachtsorganen
- premature geboorte en laag geboortegewicht
- cognitieve stoornissen en verstoorde hersenontwikkeling
- verscheidene vormen van kanker
- vroegtijdige ontwikkeling van borsten bij jonge meisjes
- obesitas en diabetes
- Alzheimer en Parkinson

Vele van bovenstaande ziekten en stoornissen komen steeds meer voor, voornamelijk in Noord-Amerika en Europa waar hormoonontregelaars aan een stevige opmars bezig zijn.

Het tempo waarin bepaalde ziekten en stoornissen toenemen, sluit genetische factoren als enige plausibele verklaring uit.

Hoe komen we in contact met EDC's?

EDC's komen vrij in de lucht als bijproducten van fabricage- of afvalverbrandingsprocessen. Pesticiden die in de landbouw en huishoudelijk worden gebruikt, zijn een bekende bron van EDC's, maar hormoonontregelaars zijn ook terug te vinden in tal van gewone producten zoals cosmetica, textiel, speelgoed, kinderverzorgingsproducten, meubilair en zelfs voeding. Elk willekeurig gezin gebruikt zonder het te weten een heel arsenaal aan EDC's.

Blootstelling aan EDC's is mogelijk door het eten, inademen of simpelweg aanraken van dingen. EDC's kunnen worden ingeademd bij het gebruik van producten als luchtverversers, haarlak en deodorant. Inname van EDC's kan bijvoorbeeld via voedsel, dranken of het gebruik van plastic dozen voor het bewaren van voedingsmiddelen. Een andere bron van blootstelling is stof. EDC's stapelen zich op in huisstof waaraan vooral peuters blootstaan. Onderzoek¹ bij 20 peuters en kleuters van 1,5 tot 4 jaar oud wees uit dat de kinderen gemiddeld 3,2 keer meer hormoonontregelende brandvertragers in hun bloed hadden dan hun moeders. Daar komt nog bij dat vele EDC's worden geabsorbeerd in het milieu en zich ophopen in vet. Blootstelling aan deze EDC's is mogelijk door het eten van vet voedsel en vis uit besmet water.

Limietwaarden?

Een standaardtest tracht meestal de hoogste dosis te achterhalen waaraan een organisme kan worden blootgesteld zonder toename in de frequentie of ernst van schadelijke effecten die optreden in een testgroep in vergelijking met een controlegroep. Dit is de zogenaamde NOAEL-dosis (No Observed Adverse Effects Level). Voor beleidsdoeleinden wordt de NOAEL gedeeld door een veiligheidsfactor om rekening te houden met het verschil tussen de reële blootstelling bij mensen en de laboratoriumexperimenten die meestal op dieren worden uitgevoerd.

Nieuwe inzichten tonen echter aan dat vooral de levensfase waarin mensen aan EDC's worden blootgesteld een cruciale rol speelt. Hormonen spelen een fundamentele rol bij de ontwikkeling van kinderen, en de blootstelling van (ongeboren) kinderen en zelfs adolescenten aan EDC's kan ongunstige effecten hebben op hun ontwikkeling. **Met andere woorden, EDC's hebben ook bij zeer lage dosissen een negatief effect op de gezondheid.**

En net om die laagste dosissen te kunnen detecteren investeert Centexbel in geavanceerde apparatuur en de opleiding van hooggespecialiseerde medewerkers. Wij stellen enkele van deze testen aan u voor op de volgende pagina's.

¹ <http://www.ewg.org/research/fire-retardants-toddlers-and-their-mothers>

Bepalen van UV-stabilisatoren

Eddy Albrecht | ea@centexbel.be & David Van De Vyver | dvv@centexbel.be

UV-stabilisatoren worden gebruikt om textiel en kunststoffen voor buitentoepassingen te beschermen tegen de invloed van UV uit zonlicht. Ook in gordijnen achter glas of in textiel voor de binnenbekleding van auto's kunnen ze nuttig zijn. Tot voor kort waren producenten en klanten vooral geïnteresseerd in het gehalte dat aanwezig was wegens de kostprijs van UV-stabilisatoren en de toegevoegde waarde voor het eindproduct.

UVA en REACH SVHC

Tijdens de recente herzieningen van de REACH SVHC (substances of very high concern) lijst werd echter een aantal UV-stabilisatoren opgenomen. Het gaat om UV-stabilisatoren van het benzotriazol type. Ze worden ook UVA-stabilisatoren genoemd omdat ze volgens het principe van UV-absorptie werken.

	CAS nr
2-benzotriazol-2-yl-4,6-di-tert-butylphenol (UV-320)	3846-71-7
2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-ditertpentylphenol (UV-328)	25973-55-1

In de huidige consultatieronde van het ECHA (target voor publicatie nieuwe aanvulling van de SVHC lijst half december 2015) zaten 2 extra benzotriazolen:

	CAS nr
2,4-di-tert-butyl-6-(5-chlorobenzotriazol-2-yl)phenol (UV-327)	3864-99-1
2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(tert-butyl)-6-(sec-butyl)phenol (UV-350)	36437-37-3

Er wordt aangenomen dat ook deze twee UV-stabilisatoren worden opgenomen in de SVHC-lijst.

Centexbel screent de aanwezigheid van deze stoffen via een **LCMS methode**. Er wordt een algemeen extract gemaakt, waarbij gekeken wordt of deze UV-stabilisatoren in belangrijke mate aanwezig zijn. Daarnaast wordt ook de aanwezigheid van andere SVHC stoffen zoals nonylfenolen en nonylfenoethoxylaten, PFOA, azodicarbonamide (chemisch blaasmiddel) en een paar directe kleurstoffen gecontroleerd.

Voor elk van deze stoffen is ook een kwantitatieve methode beschikbaar. Zo beschrijven we de analyse van PFOA op pagina 7. Voor de benzotriazol UV-stabilisatoren wordt een **kwantitatieve solventextractie gevolgd door een HPLC analyse**. Gezien de UV activiteit van de stoffen kan een UV of DAD detector gebruikt worden. Centexbel maakt echter gebruik van MS als detector omdat die nog meer informatie verstrekt (vb. bij overlappen).

Andere courant gebruikte UVA-stabilisatoren van dit type zijn Tinuvin P (drometrizole) en Tinuvin 326. Behalve de benzotriazolen worden ook de benzophenonen onder de stabilisatoren van het UV-absorptietype gerangschikt.

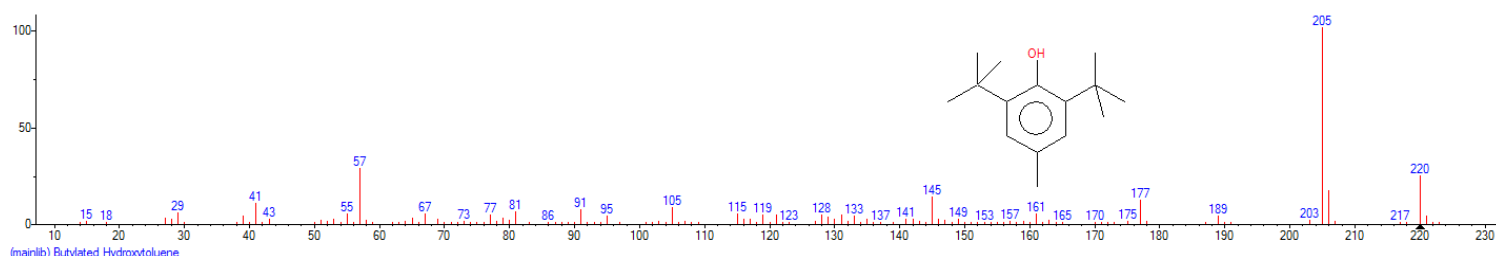
HALS (Hindered Amine Light Stabiliser) stabilisatoren

Naast de benzotriazolen zijn HALS verbindingen een belangrijke klasse van UV-stabilisatoren. Van oudsher werd een stikstofbepaling gebruikt voor de detectie. Dit is echter weinig specifiek. Door de beschikbaarheid van de **triple quad MS** als detector analyseert Centexbel HALS types via de LCMS analyse. Op dit ogenblik werken de Centexbel experts aan methodes om ook een reeks HALS stabilisatoren te bepalen. Wegens het feit dat veel HALS types polymere stabilisatoren zijn, wordt de chromatografische analyse complexer.

Hindered Phenol stabilisatoren

Een andere reeks stabilisatoren zijn de anti-oxidanten. Voor polyolefines wordt bijvoorbeeld vaak gebruik gemaakt van gehinderde fenolstructuren die de thermische degradatie van het polymeer tijdens de extrusie tegengaan. Tot deze groep behoort ook BHT (butylated hydroxy toluene) dat vaak verantwoordelijk is voor de vergeling van kleding en een belangrijke parameter kan zijn in de VOC emissie.

Om deze groep antioxydantia te analyseren, beschikt Centexbel over een **HPLC methode**. Behalve BHT worden ook Irgafos 168 – Irganox 1010 – Irganox 1076 – Irganox3114 en het antislipmiddel Erucamide bepaald.



Structuur en massaspectrum van BHT. De –OH groep van fenol is afgeschermd door tertiaire butylgroepen.

Teflon zwaar onder vuur!

In de VS lopen 3.600 rechtzaken tegen DuPont, de uitvinder van Teflon

Eddy Albrecht | ae@centexbel.be

Teflon is de naam voor polytetrafluorethyleen (PTFE) en wordt geproduceerd door polymerisatie van tetrafluorethyleen. Teflon is stabiel tot 260 graden. Bij 350 graden begint de stof te ontleden. Omdat PTFE bestaat uit fluor en koolstof, komen bij ontleding deze stoffen vrij. Teflon wordt onder andere gebruikt als anti-aanbaklaag in pannen en ovenschalen. De eerste Teflonpan werd in 1954 op de markt gebracht onder de merknaam "Tefal", een combinatie van "Tef" van Teflon en "al" van aluminium.



Teflon wordt ook gebruikt in vetafstotende voedselverpakkingen, elektronische apparaten (voorkomt ruis in antennes) of als isolatie in automatische versnellingsbakken van auto's. Tenslotte wordt Teflon gebruikt in leidingen om corrosie tegen te gaan.

Perfluorooctaanzuur (PFOA) staat ook bekend onder de naam C8. In de industrie wordt het gebruikt als oppervlakte-actieve stof in de productie van polymeren.

In consumptiegoederen wordt het vooral toegepast in de productie van teflon of polytetrafluorethyleen (PTFE).

In zuivere toestand is PFOA een kleurloze vaste stof. Bij een correct gebruik van bijvoorbeeld een teflonpan bestaat er geen gevaar, maar de stof kan vrijkomen door oververhitting boven de 260 graden en door slijtage van de pan.

Zowel de milieuvervuiling als de blootstelling van personen tijdens de productie zijn zeer zorgwekkend en gaven aanleiding tot het verbieden van PFOA's in de Verenigde Staten en Denemarken.

Ook DuPont zelf stopte het gebruik ervan wereldwijd in 2013, hoewel de producten die voor die datum werden geproduceerd niet werden teruggeroepen.

PFOA kan niet door het lichaam worden afgebroken zodat het jarenlang blijft opgeslagen en zich in het lichaam opstapelt. Op langere termijn brengt dit schade toe aan het spijsverteringsstelsel, de lever en schildklier. PFOA is via de placenta of moedermelk ook schadelijk voor kinderen en ongeboren baby's.

Desondanks is het gebruik nog niet wereldwijd verboden en wordt PFOA in China en Rusland nog volop gebruikt in sportartikelen en goedkope namaakpannen met antikleeflaag.

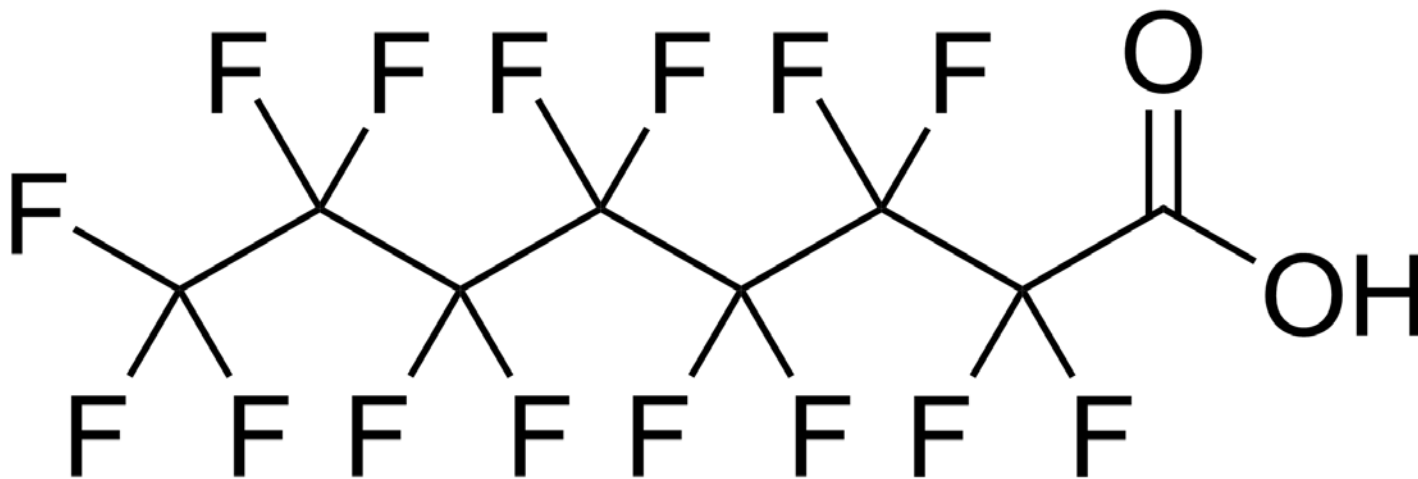
Maar ook grote wereldwijde merken kregen "een veeg uit de pan" van Greenpeace¹ omwille van het gebruik van PFOA's in voetbalschoenen en keepershandschoenen.

"Seventeen out of twenty-one football boots and half of the goalkeeper's gloves tested were found to contain ionic PFCs such as the particularly dangerous PFOA."

Greenpeace

Op de volgende pagina beschrijven we hoe Centexbel te werk gaat om PFOA's kwalitatief te screenen en kwantitatief te bepalen, waarbij wordt gestreefd naar steeds lagere limietwaarden (om te voldoen aan de evolutie op het vlak van normen en regelgeving), een trend die ook wordt gevolgd door de fabrikanten van de analysetoestellen.

¹ <http://www.greenpeace.org/international/en/press/releases/Greenpeace-investigation-reveals-toxic-scandal-with-World-Cup-merchandise/>



PFOA wordt in verschillende stappen gescreend en geanalyseerd

Screenen van fluor en PFOA

Wanneer een consumentenartikel op risico-onderdelen wordt onderzocht, gaan we van start met het testen van de aanwezigheid van fluor.

Deze test kunnen we uitvoeren via SEM electronenmicroscopie met EDX detectie. De elektronen van de SEM exciteren het fluor dat specifieke X stralen uitzendt die kunnen worden gemeten. Deze screening is onmogelijk uit te voeren met een klassiek XRF systeem met EDX detectie.

De aanwezigheid van Teflon in teflonmembranen en -finishes met een vrij hoog gehalte, kan ook via FTIR spectroscopie worden aangetoond en geïdentificeerd.

Wanneer fluor wordt gemeten, kan dit duiden op de aanwezigheid van residueel PFOA.

Als we willen nagaan of die hoeveelheid significant is, geeft een screening op LCMS van een algemeen solventextract uitsluitsel.

Samen met PFOA worden andere stoffen gedetecteerd, zoals nonylfenol en nonylfenolethoxylaten, azodicarbonamide en UV stabilisatoren (= REACH SVHC parameters).

Kwantitatieve bepaling van PFOA

Het bijzondere aan de PFOA-bepaling is dat de stof wordt opgespoord tot een zeer lage grens terwijl de methode zelf risico's op contaminatie inhoudt. Zowel bij de productie van hoogzuiver water, analytische standaarden en chemicaliën en in de analyse-apparatuur zelf wordt teflon gebruikt. Daarom moet een onderscheid worden gemaakt tussen "achtergrond PFOA" en het PFOA uit het staal zelf.

Centexbel gebruikt hiervoor Triple Quad LCMS toestellen van ABSciex. Deze apparaten worden ook ingezet bij dopinganalyses, sporenanalyse in voeding en de medische sector.

Hierbij behalen we zeer lage detectielimieten. In het geval van PFOA is dit nodig omdat Noorwegen sinds juni 2014 een limiet hanteert van 1µg/m² voor textiel, tapijt en andere gecoate artikelen. De limiet dient gehaald te worden ongeacht het gewicht van materiaal, wat de analyse nog complexer maakt.

Centexbel heeft ondertussen heel wat ervaring met deze analyses.

Niet alleen wordt het eveneens geïdentificeerde PFOS (perfluorosulfonisch acid) meegemeten maar werd de analyse ook uitgebreid met de hogere perfluoroalkylzuren (C9 tot C14).

In de praktijk blijken bij gebruik van C8 fluorcarbontechnologie ook steeds de hogere "even" alkylverbindingen (C10-, C12-, C14-) voor te komen. Het gehalte is lager.

Bij de huidige gangbare C6 technologie blijkt analoog steeds een lage hoeveelheid C8 (PFOA) voor te komen.

Wanneer de technologie echter goed wordt toegepast, ligt het gehalte echter beneden de strenge Noorse grenswaarde voor PFOA.

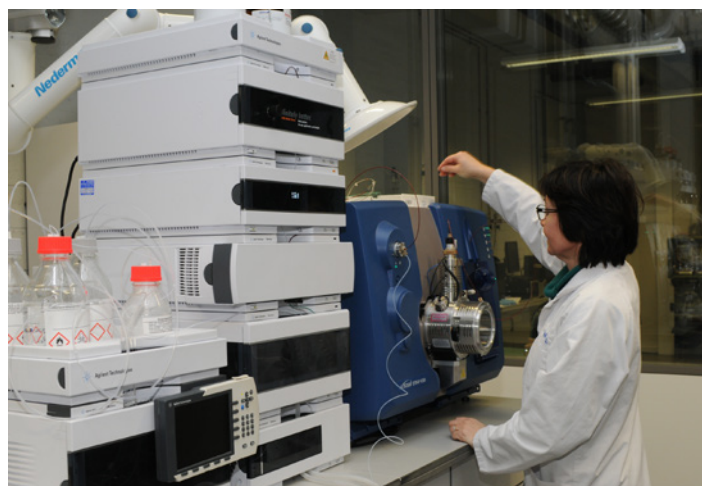
Wat brengt de toekomst?

Wegens de brandende actualiteit van de problematiek, staan ons zowel op het vlak van de wetgeving als van instrumentatie enkele belangrijke evoluties te wachten.

Duitsland en Noorwegen dienden recent een voorstel in om PFOA gerelateerde stoffen (zoals zouten en stoffen die tot PFOA kunnen degraderen) te beperken tot 2 ppb. Hoewel dit voorstel het waarschijnlijk niet zal halen, blijft de problematiek zeer belangrijk.

Ook op het vlak van instrumentatie worden volop nieuwe ontwikkelingen uitgedokterd. Zo zou de Raman spectroscopie een goede techniek zijn voor de structuuropheldering van perfluoro-verbindingen.

In de chromatografie zet de trend zich nog verder om steeds lagere detectielimieten te behalen.



Triple Quad LCMS toestellen van ABSciex

Rondleiding in het chemisch labo

Inspectie- en screeningstechnieken

Eddy Albrecht | ea@centexbel.be

Meer dan 60 jaar ervaring in chemische analyses en toegepast onderzoek hebben geleid tot een “state-of-the-art” chemisch laboratorium. Bij het uitzoeken van de meest geavanceerde instrumenten of tijdens de ontwikkeling van nieuwe testmethodes houden we rekening met de dagelijkse noden van onze industriële partners. In het ISO 17025 geaccrediteerd labo biedt Centexbel bovendien een ruime waaier aan genormaliseerde testen.

Het chemisch labo is bijzonder trots op zijn expertise in inspectietechnieken, in het testen van beschermende kleding, thermische analyses, de bepaling van elementen, chromatografische scheidingstechnieken en de emissietesten van interieurmaterialen. Vandaag gidsen we u langs de verschillende inspectietechnieken van Centexbel.

Een beeld zegt meer dan 1000 woorden

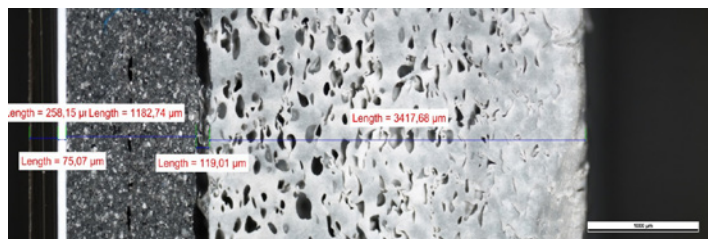
Een duidelijke foto laat de communicatie tussen klanten en leveranciers uit verschillende continenten veel vlotter verlopen: we zien onmiddellijk waarover het gaat. Onderzoekers maken ook heel graag gebruik van deze beelden om na te gaan of hun ideeën werden omgezet in reële innovaties.

Optische microscopie en beeldanalyse

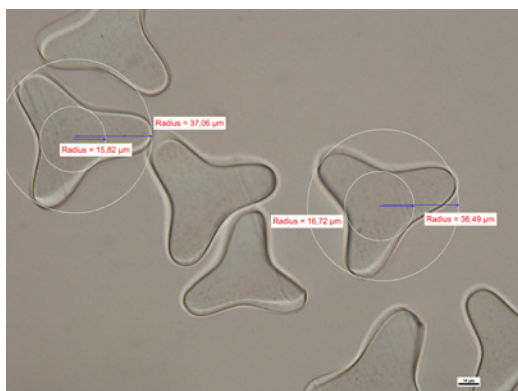
Met de nieuwste microscopen kunnen 3D reconstructies worden gemaakt.

Met de **Nikon Eclipse LVPol - “3D”** neemt Centexbel “stap-voor-stap” beelden op. Deze Z-stapels (stacks) kunnen mathematisch gecombineerd worden tot een 3D beeld, die zichtbaar worden met een 3D-brilletje.

Ook “**stitching**” is een nieuwe beeldtechniek: verschillende frames worden samengevoegd tot een overzicht waarop een beeldanalyse kan worden uitgevoerd.



Doorsnede vinyl vloerbekleding (3D + stitching)



Vandaag is beeldanalyse een routinetechniek om bijvoorbeeld de parameters van trilobaal geëxtrudeerde vezels te meten.

Optisch-digitale binoculaire microscopie

De digitalisering leidt tot nieuwe instrumenten die de binoculaire microscopen stilaan vervangen.

Met de **Olympus DSX 100** maakt Centexbel uiterst heldere beelden met een extreme velddiepte (zie foto's hieronder).

In combinatie met de stitchingtechniek krijgen we een panoramisch zicht op macro-objecten: “extended focal image”. Door de lens vrij te kantelen “Free tilting” kunnen we een staal vanuit alle perspectieven bekijken.



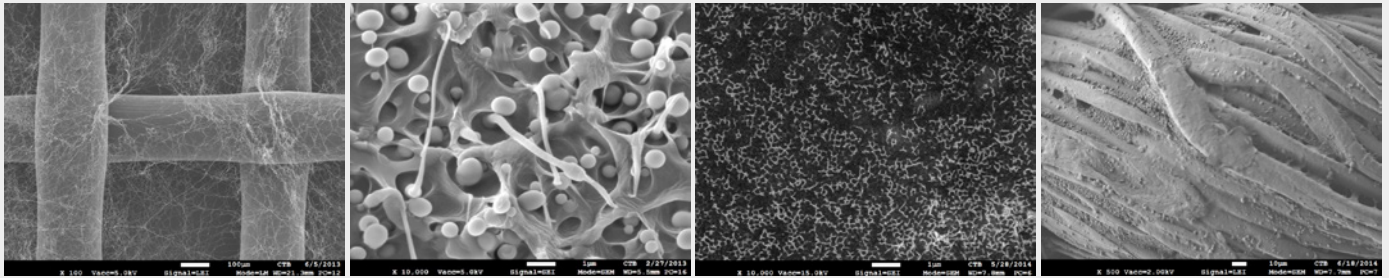
Tapijt met jute backing



Bedrukt schuim voor zitkubus



Beeldanalyse van een meubelstof



FEG-SEM foto's van nanomaterialen: vlnr: elektrospinning, microfibrillen, nanokoolstofbuisjes en microcapsules

FEG SEM elektronenmicroscop

Optische microscopie heeft zijn beperkingen. Om nanomaterialen te kunnen observeren, moeten we overschakelen op een performante elektronenmicroscopie.

Centexbel maakt gebruik van de **Field Emission Gun Scanning Electron Microscope "JEOL JSM7600F"** om te zien of een elektrospinning geslaagd is, op welke manier koolstofnanobuisjes (CNT) werden gedeponeerd of hoe nanofibrillen erin slagen een polymeerstructuur te verstevigen.

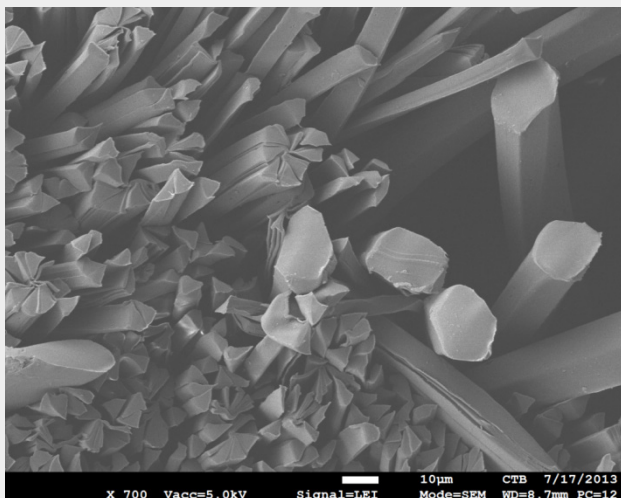
Natuurlijk is het gebruik van elektronenmicroscopie niet beperkt tot het in beeld brengen van nanomaterialen.

Zo is het bijzonder informatief om de "gespleten" structuur van een microvezeldoekje te observeren of te zien hoe de haakjes van een klittenband gevormd zijn.

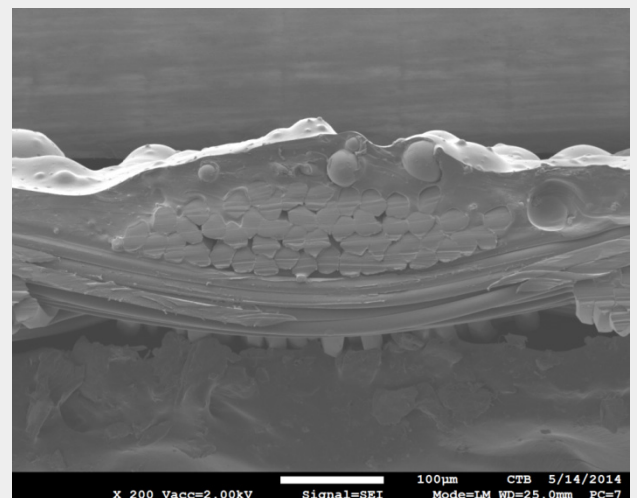
Of wat denkt u van de beelden van een weefsel met een coating waarin glasparsels verwerkt zijn of van schuimcellen?

Op de website van Centexbel publiceren we iedere maand een foto uit ons archief SEM beelden:

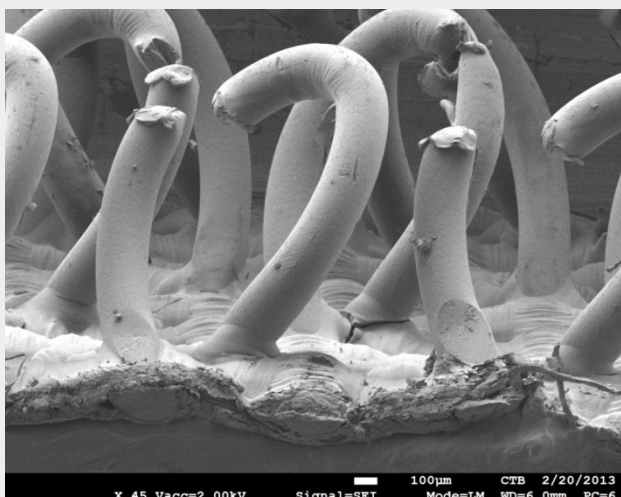
www.centexbel.be/nl/beeld-van-de-maand



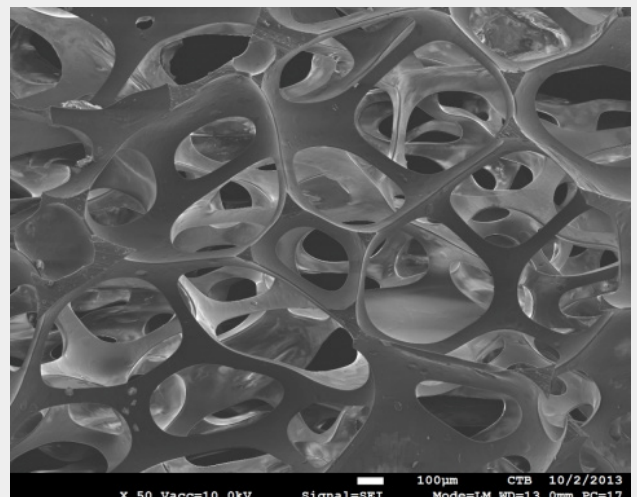
FEG-SEM: microvezel



FEG-SEM: coating met glasparsels



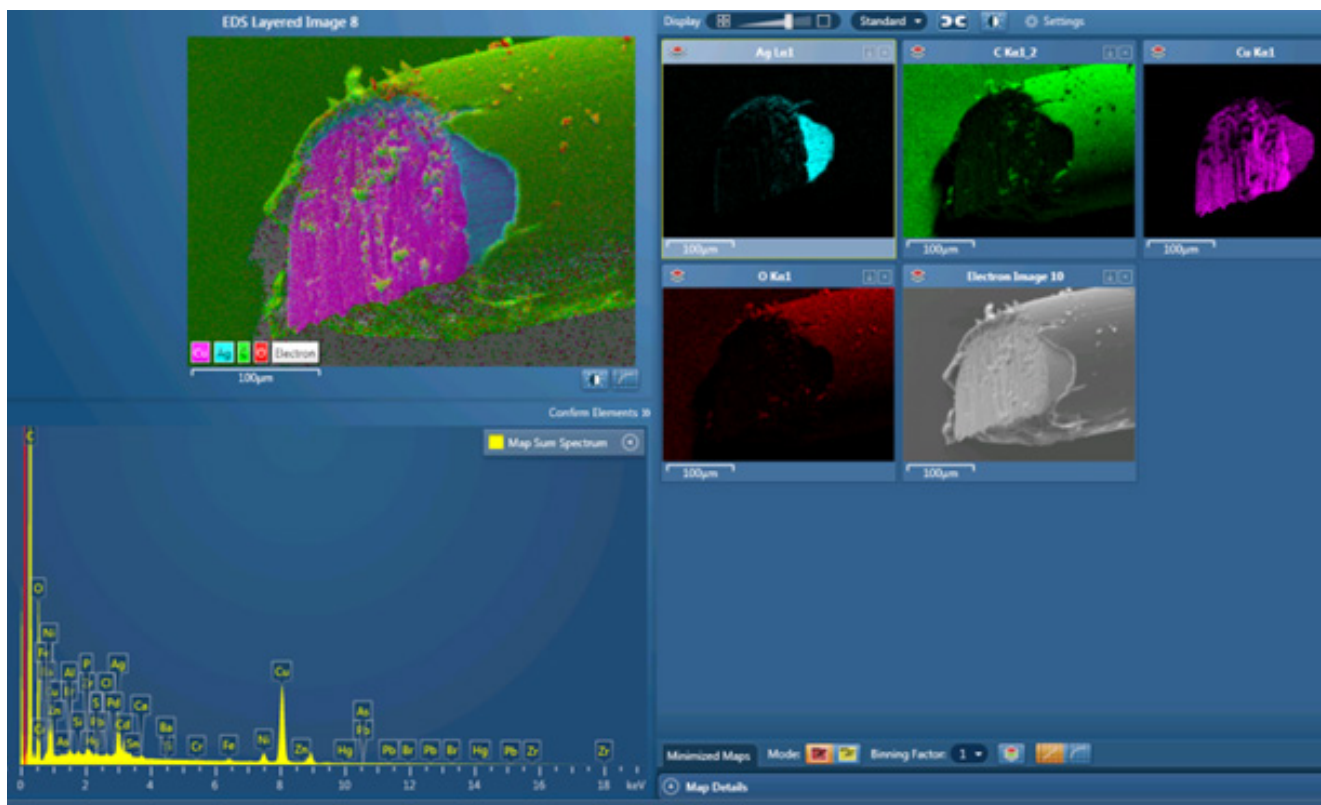
FEG-SEM: klittenband



FEG-SEM: schuimcellen

SEM EDX mapping

Mapping met de **Energy Dispersive XRay measurement (EDX – Oxford)** voegt nog extra informatie toe aan de beelden.



EDX mapping van een gecoate kopervezel toont de aanwezigheid van een zilveren tussenlaag

Mapping kan ook nog met andere technieken worden uitgevoerd dan enkel met de SEM:

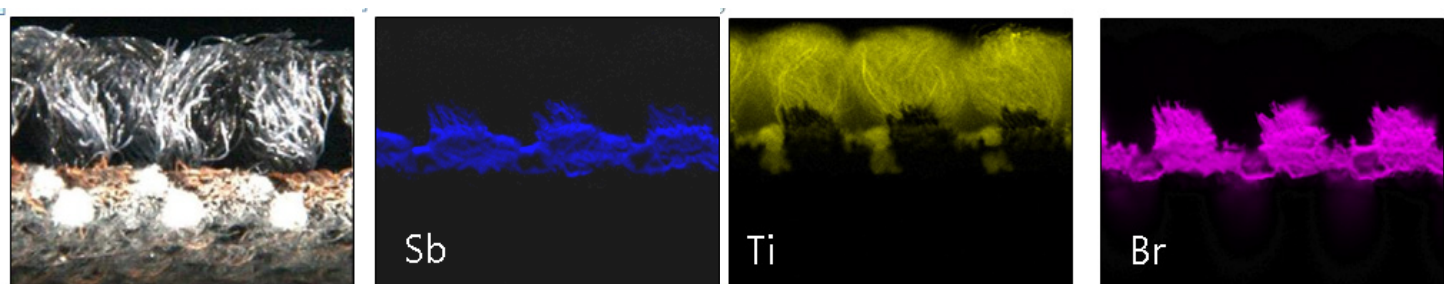
- µXRay technieken geven eveneens een beeld van de distributie van elementen
- IR microscopie levert dezelfde mapping informatie op voor de chemische verbindingen van elementen
- dynamische headspace analyse (DHS) speurt naar de aanwezigheid van vluchtige en semi-vluchtige delen (VOC en SVOC) in onderdelen van consumptiegoederen
- LCMS en ICPMS kunnen ook gebruikt worden in screening mode.

Met een combinatie van technieken kunnen we speuren naar bijvoorbeeld de aanwezigheid van REACH SVHC bestanddelen of naar een brede waaier van vlamvertragende stoffen.

XRay mapping

Het **Edax Orbis PC (polycapillair) µXRay Fluorescence systeem** kan elementen uit de range van Na tot U in kaart brengen. De verschillende bestanddelen van een product worden heel snel de ene na de andere gemeten waarmee veel informatie wordt verkregen tegen een lage prijs. Bovendien kunnen de duurdere testen, zoals een ICP-analyse, beperkt worden tot die delen die positief testten.

Een mapping kan zowel op het oppervlak als op de doorsnede worden uitgevoerd waarbij bijvoorbeeld de penetratie van (antimoon- en broomhoudende) vlamvertragers, samen met de coating van de pool in een tapijt worden blootgelegd. Onderstaande beelden duiden de aanwezigheid van antimoon, titanium (in de pool) en broom aan.

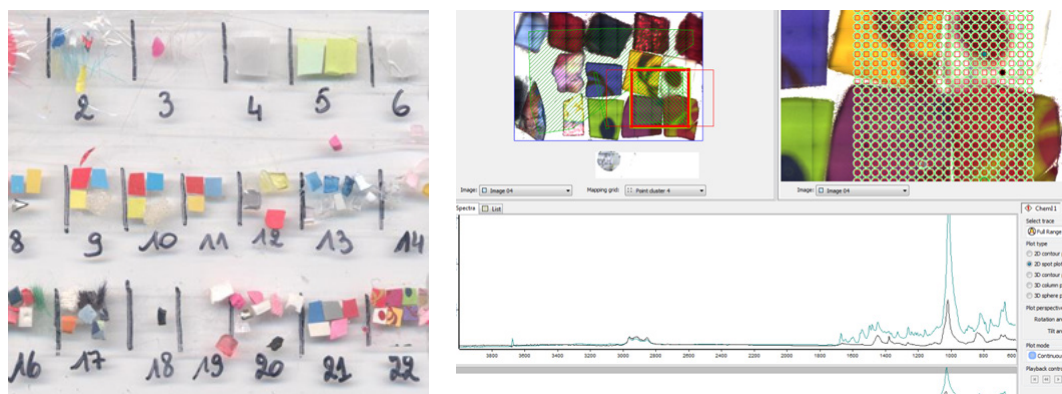


µXRF mapping van een tapijtdoorsnede voor de elementen Ti, Br en Sb

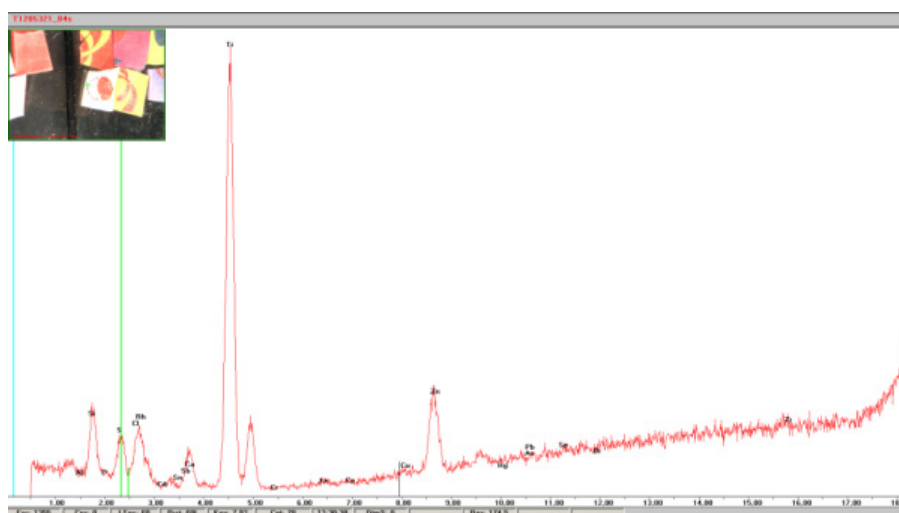
Combinatie XRF en FTIR

XRF geeft informatie over de aanwezige chemische elementen. Met de **FTIR analyse** krijgen we complementaire informatie over de verbingen van deze elementen. Centexbel heeft een eigen **FTIR bibliotheek** opgesteld met producten die in de textiel en polymeerindustrie worden toegepast. Bovendien beschikken we over commerciële bibliotheken van onder andere kunststoffen, additieven en brandwerende middelen.

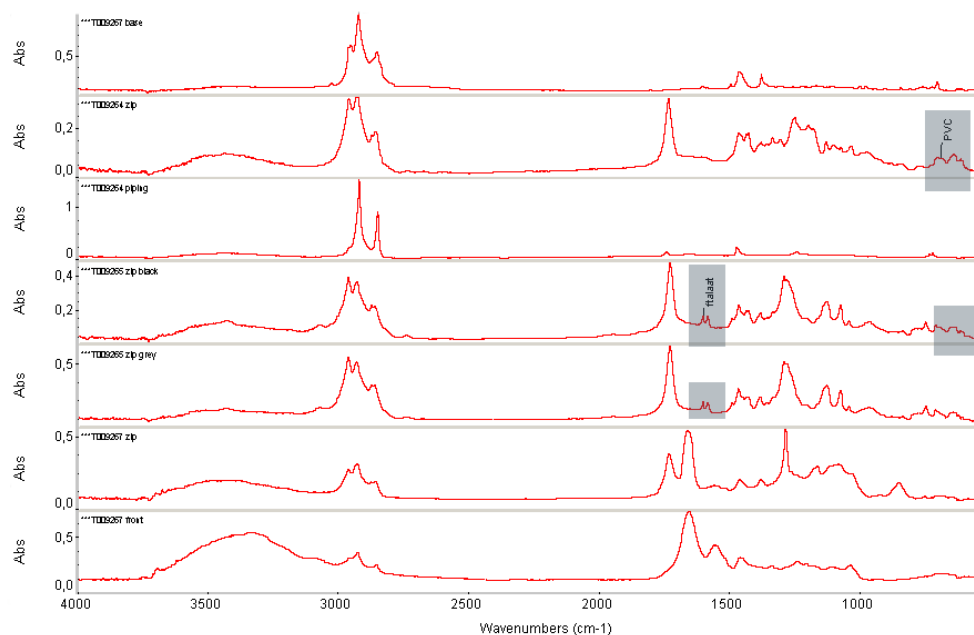
De spectra worden waargenomen in transmissie of door het gebruik van ATR kristallen (totale reflectie). Een typisch voorbeeld van screening is de selectie van monsters met ftalaathoudende PVC weekmakers. In combinatie met de XRF informatie over de aanwezigheid van chloor (Cl), kunnen complex samengestelde consumentengoederen snel gescreend worden.



Screening van de onderdelen van 22 verschillende speelgoedartikelen op de aanwezigheid van verboden bestanddelen met gebruik van de FTIR spot testing of mapping (bedrukte ballonnen)



De ballononderdelen worden gescreend via μ XRF op aanwezigheid van titanium (matteringsmiddel), zwavel en zink (rubberadditieven) en silicone (losmiddel)



Screening aanwezigheid van ftalaat en/of PVC patroon met de FTIR – XRF geeft extra informatie zoals over de aanwezigheid van chloor

DMF? Twee verschillende stoffen, allebei ongewenst

Centexbel voert testen uit op zowel N,N-dimethylformamide als dimethylfumaraat

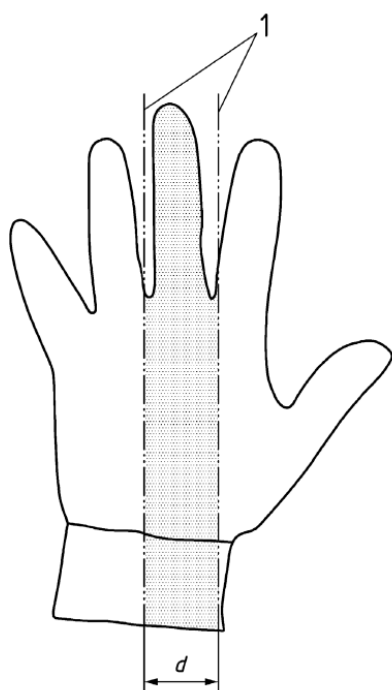
Eddy Albrecht | ea@centexbel.be

Beschermende handschoenen voorzien van een polyurethaancoating kunnen productieresten van het coatingsolvent DMF (N,N-dimethylformamide) bevatten. Blootstelling aan DMF kan echter irritaties veroorzaken en/of de lever aantasten. Bovendien wordt het product beschouwd als reproductie-toxisch. Daarom wordt het gebruik ervan door REACH aan banden gelegd. Ook in de toekomstige productnormen voor beschermende handschoenen zal DMF worden vermeld.

Om dit niveau te controleren past Centexbel een zeer gevoelige analysemethode toe. De Belgische coaters anticipeerden een paar jaar geleden al op deze problematiek. Voor hen werkte Centexbel een methode uit om hen te ondersteunen in de ontwikkeling van coatings met een laag residueel DMF gehalte. Nu is er ook een ontwerp van Europese norm (prEN 16778-2014) voor het bepalen van het residueel DMF gehalte op handschoenen.

De normgever opteerde voor een eenvoudige ultrasoon-extractie waardoor de uitvoering goedkoop en breed toegankelijk is (en haalbaar voor productiecontrole).

Eén van de uitdagingen in de analyse van DMF is het vluchtige karakter van de stof, waardoor een uiterst zorgvuldige staalvoorbereiding zich opdringt met onder andere een gekoelde bewaring van de stalen. Bovendien zijn werkhandschoenen niet gelijkmatig besmet, zodat we moeten letten op een representatieve staalname van het materiaal. Het normontwerp werkt met een test op twee stalen. Analyse gebeurt op de middenvinger tot de manchet en afzonderlijk op de rechter- en linkerhandschoenen. Wanneer de gemeten hoeveelheden in de verschillende stalen te veel van elkaar afwijken, worden beide resultaten afzonderlijk gerapporteerd. Indien niet, volstaat het gemiddelde.



staalname (bron prEN 16778)

Centexbel voert zowel de testen volgens prEN 16778 op handschoenen uit als een verwante methode op gecoate stalen in het algemeen.

Met de algemene methode kunnen we behalve DMF ook andere gelimiteerde solventen bepalen die van belang zijn voor beschermende kleding, zoals N-methylpyrrolidone (NMP) en dimethylacetamide (DMAc). Deze producten worden gebruikt bij coating en/of vezelextrusie (acryl) maar kunnen ook in bepaalde pigmenten aanwezig zijn.

Deze methode is ook geschikt om formamide (typisch aanwezig in EVA puzzelmatten) te bepalen, waarvan de maximaal toegelaten hoeveelheid zowel door Frankrijk als door Oeko-Tex® is gelimiteerd tot 200 mg/kg.





Ter verduidelijking: de ene DMF is de andere niet!

Een tweede stof die eveneens wordt afgekort tot DMF (dimethylfumaraat) is dan weer een biocide en verhindert schimmelvorming op lederen meubelen en schoeisel tijdens de opslag of het vervoer in een vochtig klimaat. Dit type DMF bevindt zich meestal in kleine zakjes die worden vastgemaakt aan de binnenkant van meubelen of in de schoenendozen gelegd.

DMF verdampt en impregneert het product, waardoor het product tegen schimmels wordt beschermd. Het heeft echter ook negatieve gevolgen gehad voor consumenten die met deze producten in aanraking komen. Na contact met DMF raakte de huid van consumenten gesensibiliseerd (contactdermatitis), met een pijnlijke aandoening als gevolg. In een aantal gevallen werden bovendien acute ademhalingsproblemen gemeld. Dermatitis is zeer moeilijk te behandelen en de sensibilisering is onomkeerbaar.

Omdat sensibilisatie voor DMF kan optreden, kan deze stof in zeer lage concentraties bij bepaalde personen een ongewenste reactie veroorzaken.

Naar aanleiding van een aantal ernstige gevallen van irritatie veroorzaakt door lederen sofa's en laarzen in 2008 in o.a. Frankrijk, Groot-Brittannië en Zweden, vaardigde eerst Frankrijk (december 2008) en daarna de EU (januari 2009) een verbod uit op de aanwezigheid van dimethylfumaraat in consumentenartikelen en dit tot de zeer lage waarde van 0.1 mg/kg. Nochtans was dimethylfumaraat via de biociderichtlijn in Europa al verboden sinds 1998. Als conserveringsproduct gebruikt in transport kwam het echter ongestoord samen met de consumentenartikelen de EU binnen.

Meer lezen over dermatitis veroorzaakt door dimethylfumaraat:

- <http://www.dermnetnz.org/dermatitis/dimethyl-fumarate.html>
- http://www.liberation.fr/societe/2008/11/24/victimes-du-fauteuil-veneneux_259029
- http://www.60millions-mag.com/actualites/articles/le_dimethylfumarate_enfin_interdit

Testen, screenen, meten

Centexbel voert testen uit op de aanwezigheid van dimethylfumaraat (DMF).

De aanwezigheid van deze stof kan worden gescreend via thermische extractie of door het uitvoeren van een kwantitatieve solvent-extractie.

Beide methoden maken gebruik van GCMS als detectietechniek.

Thermische extractie geeft bovendien een brede informatie over andere solventen of REACH SVHC stoffen.

De kwantitatieve solvent-extractie is de referentie-analyse als er werkelijk dimethylfumaraat aanwezig is en wordt ook in het kader van het Oeko-Tex® label gehanteerd.

Een aantal retailers vraagt bij de levering van goederen die bijvoorbeeld worden ingezet in de productie van sofa's een testrapport.

Beide analyses worden aanvaard.

Onderzoek

Centexbel onderzoekt ecologische alternatieven voor schadelijke additieven

Myriam Vanneste | mv@centexbel.be - Ine De Vilder | ivi@centexbel.be - Anneke Saey | as@centexbel.be

David De Smet | dds@centexbel.be - Frederik Goethals | frg@centexbel.be - Isabel De Schrijver | ids@centexbel.be

Jan Hoogewys | jan.hoogewys@vkc.be - Monika Rymarczyk | mr@centexbel.be

Omdat blijkt dat een aantal chemische bestanddelen die in zowel de textiel- als kunststofverwerkende industrie veelvuldig worden toegepast een nefaste uitwerking hebben op de gezondheid van de mens en op het milieu, moeten we zoeken naar alternatieve, onschadelijke producten. De grootste uitdaging bestaat in het vinden van onschadelijke alternatieven die minstens even efficiënt zijn als de bestaande producten tegen een aanvaardbare kostprijs. Daarom stellen we u graag vier Centexbel initiatieven voor, waarin we voor verschillende toepassingen en processen nieuwe, soms verrassende, producten ontwikkelen en testen.

Alternatieve producten voor coatings

Biogebaseerde biociden

Biocides worden gebruikt om de groei van micro-organismen te voorkomen die onaangename geuren verspreiden, infecties overbrengen en materialen afbreken. Daarom worden biocides toegevoegd aan textielproducten die gevoelig zijn voor de groei van micro-organismen. Helaas bevatten biociden vaak zeer zorgwekkende bestanddelen, geven ze aanleiding tot allergische reacties en/of zijn ze kankerverwekkend, neurotoxisch en hormoonverstorend.

Tijdens het Bio-AmiCoFitex (cornet project met steun van IWT 120273) ontwikkelde Centexbel verschillende bio-gebaseerde textielfinishes en -coatings met een antibacteriële of antischimmel werking, die volledig beantwoorden aan de nieuwe biocide richtlijn.

Daarom heeft Centexbel het gebruik van hernieuwbare materialen onderzocht met biocide werking op basis van materialen die ook worden toegepast in de voedselverwerking, zoals tijm, look en andere “heerlijk geurende” ingrediënten, die bekend staan om hun antiseptische werking. De resultaten zijn uitstekend en hoeven slechts minimaal geoptimaliseerd te worden om ingezet te kunnen worden door de textielindustrie.

Meer lezen over de resultaten:

<http://www.centexbel.be/news/biobased-textile-coating-and-finishing>



Milieuvriendelijke PU-coatings

Omdat PU-coatings verschillende interessante eigenschappen combineren, worden ze zowel in alledaagse als in hoogwaardige textieltoepassingen gebruikt. Zo blijven PU-coatings ook bij lage temperaturen flexibel, hebben ze een hoge trek- en scheursterkte, zijn ze goed bestand tegen schuren en voelen ze zacht aan.

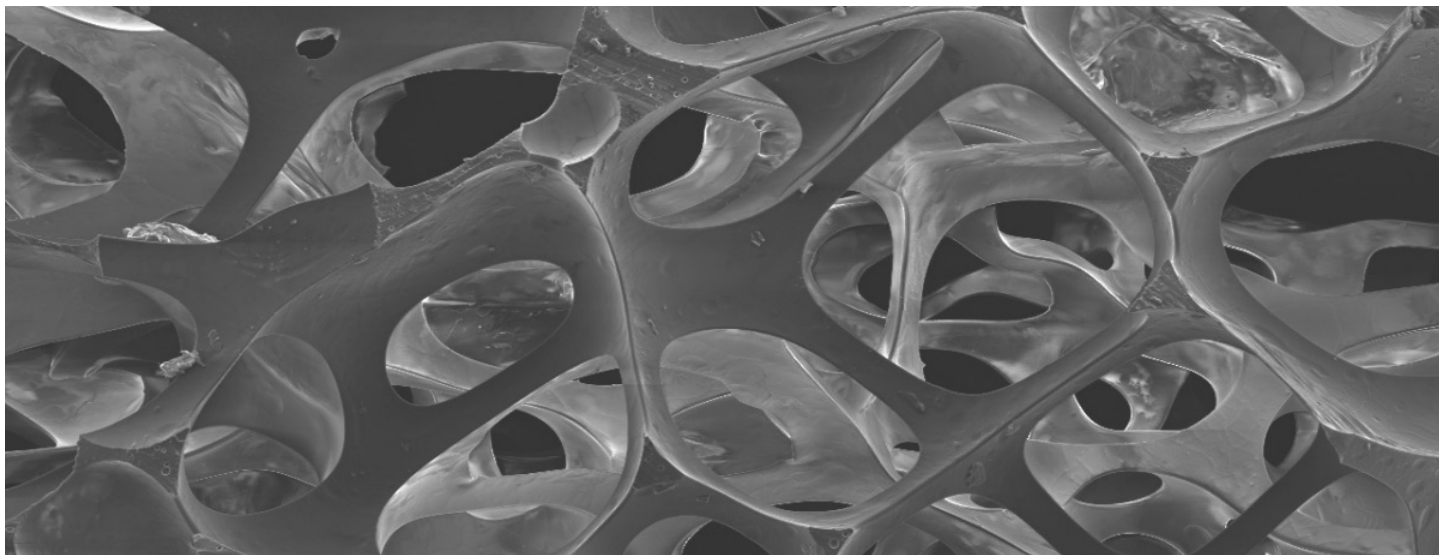
Toch is onderzoek noodzakelijk. DMF (dimethyl formamide), het solvent dat wordt gebruikt in de productie van de PU-coatings werd immers op de REACH SVHC-lijst geplaatst.

Het PU4HQ project ondersteunt bedrijven bij het realiseren van hoogwaardig gecoate textielmaterialen met nieuwe milieuvriendelijke polyurethaan technologieën.

Om dit te kunnen doen, worden tijdens het project

- milieuvriendelijke polyurethaan grondstoffen en processen geïdentificeerd voor het coaten van textielmaterialen
- formuleringen ontwikkeld op basis van polyurethaan basismaterialen en worden de producteigenschappen van de nieuw ontwikkelde coatingmaterialen beoordeeld.

Bij voorkeur kunnen de nieuwe technologieën worden toegepast op de bestaande installaties. Tegelijk wordt kennis opgebouwd rond de nieuwe proces-technologieën om deze PU-systemen aan te brengen.



Alternatieve vlamvertragende producten

FR4Tex

Op het vlak van vlamvertragende producten staan producenten voor een heuse uitdaging: enerzijds moeten producten brandveilig zijn, en dus brandvertragers bevatten om zoveel mogelijk mensenlevens te redden en de materiële schade te beperken. Anderzijds staat een aantal brandvertragende producten op de SVHC-lijst van zeer zorgwekkende producten (REACH) wegens hun schadelijke impact op mens en milieu.

Het FR4Tex traject (met steun van het IWT - 110796) dat nog tot 31 mei 2016 loopt, zoekt daarom naar alternatieve vlamvertragende systemen voor de verschillende toepassingen in textielcoating en -extrusie via:

- het in kaart brengen van de belangrijkste vlamvertragers en hun toepassingen in de textielsector
- het zoeken naar synergieën tussen leveranciers en textielindustrie
- de optimalisatie van brandveilig textiel via het testen en evalueren van alternatieve vlamvertragende systemen
- de bewustmaking van het probleem en informatieverbreiding rond wetgeving en labelling (REACH, Oeko-Tex®, EcoFlower...)
- het verspreiden van de testresultaten aan de bedrijven van de doelgroep

Project website: <http://www.fr4tex.be/>

Alternatieven voor blaasmiddelen

Free Foaming

Opgeschuimde polymeerproducten zijn zeer gegeerd voor de productie van (thermische, akoestische) isolatiematerialen of voor het creëren van lichtere kunststoffen zonder verlies van (mechanische) eigenschappen.

In textielcoatings zorgt het gebruik van schuimen voor een verhoogd comfort en een betere resiliëntie van bijvoorbeeld kunstleer en vinyl vloerbekledingen.

Maar omdat azodicarbonamide (ADCA) op de SVHC-lijst werd geplaatst, zijn zowel de schuimtechnologie als de gebruikte chemische stoffen die daarin worden toegepast aan een nieuw onderzoek toe.

Een economisch verantwoorde substitutie van SVHC-blaasmiddelen gaat niet enkel over het overschakelen op een ander blaasmiddel van een andere producent, maar veronderstelt ook ontwikkelingen op het vlak van processen, producten en eventuele machineaanpassingen.

Het “Free Foaming” project (Fisch project met steun van IWT 145016) richt zich daarom op volgende taken:

- screenen en karakteriseren van blaasmiddelen en nucleating agents voor het opschuimen van polymeren (thermosets, thermoplasten, composieten, coatings)
- specifiek voor textielcoatings: het vervangen van azodicarbonamide (ADCA) door exotherme en endotherme blaasmiddelen of combinaties, door expandeerbare microsferen... en dit zowel voor plastisol (PVC) als dispersies (polyurethaan)
- specifiek voor kunststoffen: het vervangen van exotherme door endotherme blaasmiddelen, evaluatie van het fysische verschuimen, solid state voorsaturatie, foam beads en gemicroniseerde chemische blaasmiddelen
- (semi-) industriële proeven
- karakterisatie van schuimstructuren en hun eigenschappen

Outside-the-Box

Looking for new, interesting, sometimes hilarious ideas that might be a breakthrough, one day

Eline Robin | er@centexbel.be

Source: tail-lights.com - <http://blaze.cc> and gizmag.com

During this month's search of great ideas others have come up with, we encountered a very beautiful safety device for... horses and a wonderful bike light using a laser projection.

Horse-riding safety device brings new meaning to the term "tail light"

It may look like a bit of disco bling for the equestrian set, but the Tail Lights Rider Safety System has a very serious purpose. According to Michigan-based Tail Lights, thousands of horses and riders are injured and killed each year in collisions, so it's come up with an LED lighting safety system for horses.



A more compact version of the previous Tail Lights Pro, the Tail Lights Rider System is based on a very simple concept. It consists of front and tail units with LED lights to warn any approaching motorist that there's a horse on the scene. The front unit, which is diffused so as not to effect the horses' vision, consists of a badge that clips to the breast collar or to the rider when bareback riding. Meanwhile, the tail unit is made of four strands of LED lights streaming down from, not surprisingly, the tail. The tail unit attaches to the base of the tail using a proprietary wrap.

The system is controlled by a handheld remote that allows the rider to turn the lights on and off, set the light pattern, change the colors, or adjust the brightness. The tail unit can be adjusted to various colors, including pink, green, and red.

Tail Lights is currently running a Kickstarter campaign through December 10 to raise US\$18,500 for tooling and production. Pledges for the Tail Lights Rider System are available for US\$155 and if the campaign works out, the company says its existing production capabilities mean that it can ship in December.





Blaze bike light uses a laser to keep cyclists safer

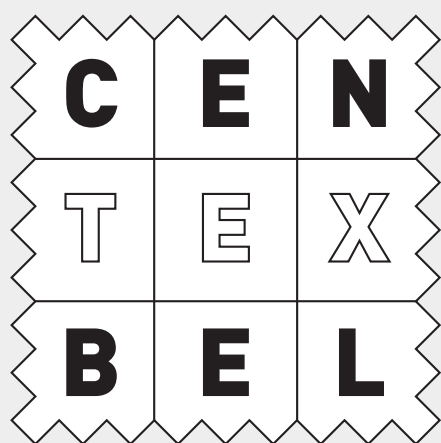
According to a study conducted by the UK's Transport Research Laboratory, 79 percent of bicycle-vs-car accidents occurred when drivers maneuvered into the path of cyclists travelling at speed. In order to help lower that number, University of Brighton product design student Emily Brooke created the Blaze Laserlight as a final-year project. The bicycle headlight is designed to let motorists know that a bike is approaching, by laser-projecting an image of a bicycle onto the road approximately six meters (20 ft) in front of the rider. Four years and one successful Kickstarter campaign later, the Laserlight is now available to buyers in North America.

First and foremost, if you're riding in a motorist's blind spot (or if they just don't shoulder-check), the glowing green bike symbol on the road surface slightly ahead of them should alert them to the fact that there's a bike back there – that's the idea, anyway. It could also let drivers crossing your path at intersections know that you're on your way, plus it may give motorists pulling out from curb-side parking spots a heads-up that it is not safe to proceed.

It is worth noting that although early reports stated that the laser was visible in bright daylight, it's not very visible. Although it stands out vividly once dusk approaches, the bike symbol mostly just looks like a single green point when the sun is high. Additionally, if you use the laser, be prepared for numerous questions and comments from curious onlookers – whether you consider that to be a detriment or a selling point is up to you.



Centexbel & VKC-Centexbel support the textile and plastic processing supply chains in the development and introduction of novel materials, innovative products and technological processes.



CENTEXBEL & VKC-CENTEXBEL

GENT | Technologiepark 7 | BE-9052 Gent | Belgium | +32(0)9 220 41 51 | gent@centexbel.be

KORTRIJK | E. Sabbelaan 49 | BE-8500 Kortrijk | Belgium | +32(0)56 28 18 28 | kortrijk@centexbel.be

GRÂCE-HOLLOGNE | Rue du Travail 5 | BE-4460 Grâce-Hollogne | Belgium | +32 4 296 82 00 | g-h@centexbel.be

www.centexbel.be | www.vkc.be