

Hidrotalsiet, vervaardig uit magnesieterts, as niegiftige hittestabiliseerder vir polivinielchloried

J. van der Laan en O.C. Vorster

Departement Polimeertegnologie, Tshwane Universiteit van Tegnologie

E-pos: vorsteroc@tut.ac.za

UITTREKSEL

Gedurende die afgelope paar jaar het die druk op polivinielchloried (PVC)-verwerkers aansienlik toegeneem om na omgewingsvriendelike stabiliseerders soos hidrotalsiet (HT) oor te skakel, aangesien die meeste hittestabiliseerders wat tans in gebruik is, giftige swaarmetale soos lood, kadmium, of barium bevat. Die vervaardigingsproses van HT is tans baie duur, aangesien dit die herwinning van magnesium uit seewatersoute behels. Hierdie studie is daarop gemik om te bewys dat dit wel moontlik is om meer bekostigbare en niegiftige HT uit magnesieterts te vervaardig.

Tydens die studie is die doeltreffendheid en koste-implikasies van HT vervaardig uit magnesieterts, vergelyk met kommersieel beskikbare stabiliseerders asook HT-stabiliseerders soos vervaardig uit seewatersoute. Die effek van voorafvermengingsprosesse van die stabiliseerders en smeermiddels, asook partikelgrootteverspreiding op die finale stabiliseringsvermoë, is ook ondersoek.

'n Kostevergelykende studie het aangetoon dat PVC-verwerkers wel koste kan besnoei deur na hierdie plaaslik vervaardigde stabiliseerder oor te skakel. HT kan dus inderdaad as kostedoeltreffende en niegiftige stabiliseerder vir geplastiseerde PVC aangewend word. Die wêreldwye omskakeling na HT as omgewingsvriendelike stabiliseerder vir geplastiseerde PVC sal dus ekonomies meer lewensvatbaar word indien hierdie vorm van HT gebruik word.

ABSTRACT

The production of hydrotalcite from magnesite ore as non-toxic heat stabiliser for polyvinyl chloride

In recent years polyvinyl chloride (PVC) processors had to submit to worldwide pressure to convert to environmentally friendly stabilisers such as hydrotalcite (HT), since most of the heat stabilisers currently in use contain heavy metals such as lead, cadmium or barium – these being highly toxic. The presently used HT production process is, however, very expensive as it involves the recovering of magnesium from seawater magnesia. The purpose of this study was to prove that it is indeed possible to produce cost effective and non-toxic HT from an alternative source.

During this study the costing and heat stabilising ability of the hydrotalcite produced from magnesite was compared to that of commercially available heat stabilisers. The effect of the pre-mixing process, as well as the influence of particle size distribution was also investigated. A cost comparative and stabilising efficiency study indicated the cost effectiveness of HT produced from magnesite ore, in comparison with other commercially available stabilisers. The use of HT as produced from magnesite ore would indeed assist in the worldwide changeover to environmentally friendly stabilisers.

INLEIDING

Polivinielchloried (PVC)

Die gebruik van PVC het gedurende 2002 in Noord-Amerika met 7.3% toegeneem¹. Van die ander welbekende polimere het die gebruik van slegs polistireen vinniger gegroei, naamlik met 8.8%. Die toename in gebruik van poliëtileen en polipropileen was 6.3% en 6.0% respektiewelik. Altesaam 70% van die wêreld se PVC-produkte vind toepassings in die bou- en konstruksiebedryf en wel as dreineringspype, ommanteling vir elektriese bedrading, kables, vloerteëls en vensterrame.

Die gewildheid van PVC kan toegeskryf word aan lae koste en sy eienskappe. Die uitvloeisel hiervan is dat 40% van die wêreld se chloor in die vervaardiging van PVC gebruik word.² Dit beteken dat byvoorbeeld in 2000 ongeveer 14.5 miljoen ton giftige chloorgas, wat andersins siektetoestande en suurreën sou veroorsaak, nie in die atmosfeer vrygestel is nie, maar in die polimeer vasgevang is.

Komersiële stabiliseerders tans in gebruik

Die verwerking van PVC het in 'n fyn kuns ontwikkel en is genoodsaak deur die feit dat die polimeer ontbind as gevolg van die effek wat 'n toename in skuifkragte, temperatuur en energie op die ontbinding van die polimeer het, gepaardgaande met die

vrystelling van HCl. Dit noodsaak die toevoeging van effektiewe stabiliseerders in PVC-formulerings en verbeter die duursaamheid van die produk deur die vrystelling van HCl te beperk of dit te absorbeer.

Stabiliseerders wat tans in die mark beskikbaar is, kan in twee groepe verdeel word, naamlik metaalbevattende en niemetaalbevattende stabiliseerders. Metaalbevattende stabiliseerders is gewoonlik gebaseer op giftige metale soos Pb, Ba, Cd en Sn en kan nadelig vir die gesondheid wees. Die gebruik van niegiftige stabiliseerders word dus al hoe meer 'n noodsaaklike vereiste vir die formulering en uiteindelijke gebruik van PVC-produkte.

Hidrotalsiet (HT) – agtergrond

HT is in 1842 by Snarum, Noorweë ontdek³ en is 'n anorganiese Mg- en Al-dubbellaagkompleks waarvan die buitenste lae uit Mg- en Al-katione bestaan, met 'n CO₃²⁻-laag tussenin.^{4,5,6} Die gesamentlike lading van hierdie ione is enkel positief en word deur OH-anione gebalanseer wat dwarsdeur die kristalstruktuur versprei is (figuur 1).

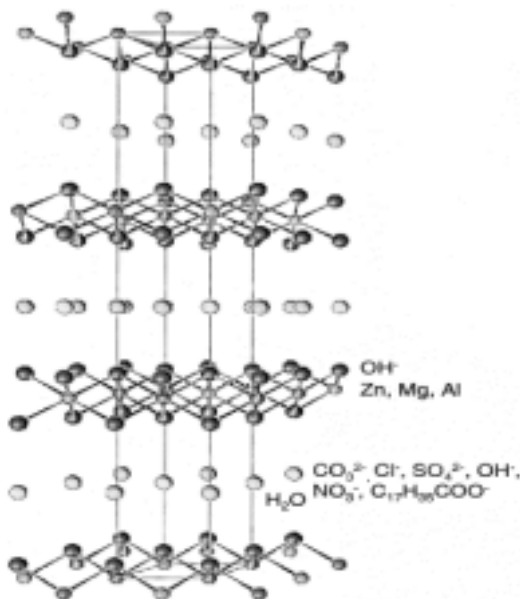
Die rede vir die toevoeging van HT by PVC-formulerings, is dat dit 'n baie effektiewe absorbeerder van soutsuur is. Dit vind plaas deurdat die chloriedione met die karbonaatione uitruil, sodat dit nie verdere beskikbaar is om outokatalitiese degradering van die PVC produkte; waarin dit vermeng is, te veroorsaak nie.⁷

TEORIE

Produksie van hidrotalsiet

Magnesieterts ($MgCO_3$) word ontgin by Chamotte Holdings (CH) se Strathmoremyn naby Malelane waarna die erts teen 'n hoë temperatuur gerooster word om dit na MgO om te skakel. Daarna word dit deur middel van 'n unieke vervaardigingsproses in 'n loodsaanleg tot HT verwerk. Na_2CO_3 word na $NaHCO_3$ omgeskakel deur die pH te verhoog na tussen 7.0 en 7.5. Hierdie $NaHCO_3$ word dan tesame met die $NaHCO_3$ -afvloeielsel van vorige bereidings, aluminium trihidraat (ATH) en die omgeskakelde MgO gevoeg by 'n pH van 11. HT word dan in 'n outoklaaf berei deur die temperatuur oor 5 ure na $180^\circ C$ en $1000 kPa$ te laat toeneem, waarna dit vir 'n verdere 5 ure by daardie temperatuur gelaat word om te reageer. Daarna word die verhitings-elemente afgeskakel en die mengsel word toegelaat om vir 10 ure af te koel. Die HT filterkoek word met water gewas en die waswater; wat inderdaad 'n $NaHCO_3$ oplossing is, word herwin en gestoor vir daaropvolgende HT bereidings. Dit is die uitstaande kenmerk van hierdie bereidingsprosedure. Voorlopige patentreg word tans vir hierdie prosedure afgewag. Hierdie vervaardigingsproses vir HT is dus minder omslagtig en goedkoper as die proses wat van seewater gebruik maak. Dit baan die weg vir goedkoper HT en die uiteindelijke omskakeling na hierdie omgewingsvriendelike stabiliseerder.

Dit is uit die staanspoor aanvaar dat hierdie proses aan sekere beperkinge onderworpe mag wees, soos onder andere die rol van onsuiverhede en groter partikelgrootte. Die rede daarvoor is dat die teenwoordigheid van ander minerale by magnesieterts nie uitgesluit kan word nie. Die invloed van hierdie "onsuiverhede" op die stabilisering van PVC is ondersoek deur die resultate met dié van kommersieel beskikbare HT-stabiliseerders te vergelyk. Klem is gelê op die optimalisering van PVC-formulerings wat HT, di-oktielftalaat (DOP), Ca- en Zn-stearaat, steariensuur en anti-oksidente bevat.



Figuur 1: Struktuur van Hidrotalsiet

NAVORSING

Metodiek

Alle formulering is vir 15 minute in 'n Jones hoëspoedmenger vermeng. Daarna is dit verder by $165^\circ C$ op 'n Bridge tweerolmeul in velle verwerk. Die stabiliseringsvermoë van die CH-hidrotalsiete is vergelyk met dié van kommersieel beskikbare stabiliseerders deur stroke plastiek uit die velle te sny wat op die tweerolmeul verwerk is. Die metode wat tydens hierdie navorsing toegepas is, stem ooreen met ASTM metode D2115 en is soortgelyk aan, maar nie identies tot DIN 53726 en ISO 305-1990 stabiliteitstoetse nie. Die dinamiese invloed van hoëskuifkragte deur middel van 'n Brabender reometer; soos gemeld in ASTM D2538, was nie bepaal tydens hierdie navorsing nie, omdat hoëskuifkragte afwesig is in die verwerking van die finale geplastiseerde produkte.

Die metode wat tydens hierdie navorsing gebruik is om die statiese invloed van hitte op PVC-formulerings te bepaal, stem ooreen met DIN 53-381F. Dit behels die blootstelling van stroke van die monster aan $180^\circ C$ vir 180 min, deur dit op die laai van 'n Metrastat termiese analiseerder te plaas wat teen 'n konstante tempo vanuit die oond onttrek. Gevolglik is die gedeelte van die stroke wat laaste uit die oond kom, die langste aan die toestand blootgestel. Die verhitting veroorsaak ontbinding teen 'n tempo wat verwant is aan die spoed waarteen die monster vanuit die oond onttrek en kan as 'n kleurverandering waargeneem word. Dit verskaf 'n baie goeie aanduiding van die effektiwiteit van die stabiliseerderformulering.

Die mate van verkleuring is direk eweredig aan die graad van ontbinding en verander vanaf die aanvanklike kleur na geel, oranje, bruin en swart. Aangesien kleuroorgange baie subtiel plaasvind, is 'n unieke evalueringmetode toegepas tydens hierdie navorsing wat deur hierdie outeur ontwikkel is. Daar is gebruik gemaak van 'n gerekenariseerde en kommersieel beskikbare Hewlett Packard Scanjet 2200C aftaster. Hierdie aftaster kan op verskeie stellings geplaas word, wat dit dan sodoende moontlik maak om die oomblik van kleurverandering bo enige redelike twyfel te bepaal.

Hierdie evalueringproses maak gebruik van 'n laeresolusie swart-en-wit aftastingsmetode, waartydens die instrument op 150 piksels per vierkante duim geplaas word asook op 'n aftastingsintensiteit van 75. Verder maak die verstelling van die instrument na 'n blou filter dit moontlik om die oomblik van vergelying aan te dui en die NTSC-verstelling maak dit moontlik om die oomblik van katastrofiese ontbindingstyd te bepaal. Die tydverloop tot die eerste kleurverandering staan bekend as die voorontbindingstyd en die oomblik wat die kleur donkerbruin word, as katastrofiese ontbinding. Die stabielste formulering word dus aangedui deur die langste voorontbindingstyd. Alle formuleringe wat met mekaar vergelyk is, is deurgaans op dieselfde manier voorberei en verouder om enige moontlike ander invloede uit te skakel.

Stabiliseringsvermoë van Chamotte Holdings HT

Aanvanklike ondersoek

Die stabiliseringsvermoë van die HT is bepaal deur van toenemende hoeveelhede (1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 en 3.5 dph (dele per honderd polimeer)) in PVC-formulerings gebruik te maak. Die voorontbindingstye van Chamotte Holdings hidrotalsiete (CH-HT) wat nie met water gewas is nie, het tussen 13.1 en 17.4 minute gewissel. Geen verband kon bespeur word tussen die tye en die hoeveelhede HT in die formulering nie. Verdere eksperimente het

'n verbetering in die stabiliseringsvermoë getoon van CH-HT formulering wat 1.5, 3.5 en 5.0 dphp hidrotalsiet bevat en wat met water gewas is. In hierdie geval was die voorontbindingstye onderskeidelik 19.6, 23.1 en 22.8 minute en toon aan dat wateroplosbare onsuiverhede soos natriumsoute waarskynlik tydens die vervaardigingsproses uitgewas is.

Invloed van hoëspoedvoorafvermenging

Tydens formulering word alle bestanddele normaalweg onderwerp aan 'n hoëspoedvermengingsproses waartydens al die bestanddele vir vyftien minute teen ongeveer 2700 opm vermeng word. Daar is egter gevind dat wanneer die vermengingsproses deur 'n addisionele hoëspoedvoorafvermengingsproses van al die vastestowwe (stabiliseerders en smeermiddels) voorafgegaan word, dit 'n buitengewoon groot invloed op die uiteindelijke stabiliteit van 'n formulering het. Hierdie bestanddele sluit sinkstearaat (Zn-St), kalsiumstearaat (Ca-St), steariensuur, die anti-oksidente (AO), sowel as HT teen 'n dosering van 0.1 dphp in en is teen 6000 opm in 'n koffiemeul uitgevoer.

Die stabiliseringsvermoë van 'n monster wat nie die hoëspoedvoorafvermengingsproses ondergaan het nie, is vergelyk met dié van 'n soortgelyke formulering wat dit wel ondergaan het. Voorontbindingstye het van 28 tot 127 minute toegeneem. Die rede hiervoor is waarskynlik 'n meer homogene verspreiding, die fyner verdeling van agglomerate, asook dat die kompleksing van Zn- en Ca-stearaat⁸ ook 'n rol speel. Die Ca/Zn stearaat-kompleks tree as primêre kettingstabiliseerder van PVC op aangesien die die outakatalitiese voortplanting van die dubbelbindings as gevolg van ontbinding teenwerk deur met die aliliese chloriedione te reageer. Die hoëspoedvoorafvermengingsproses het dus tot gevolg dat die HT effektief deur die Ca/Zn-stearaatkompleks bedek word. Dit het tot gevolg dat beide die Ca/Zn-stearaatkompleks en HT, wat as sekondêre PVC stabiliseerder optree omdat dit HCl kan absorbeer, geredelik by elke moontlike punt teenwoordig is waar ontbinding teengewerk word.

Die moontlikheid bestaan ook dat die sinergistiese effek van die HT, Zn-St, Ca-St en die AO deur die nabyheid van die verskillende spesies in die PVC-matriks bevoordeel word. Dehidrochlorering word dus verhoed en/of beperk, afhangende van die spesifieke stabiliseringsmeganisme en dit vertraag die outokatalitiese effek van HCl.

Vergelykende studie met kommersiële stabiliseerders

Die stabiliseringsvermoë van CH-HT is met dié van kommersiële HTs vergelyk deur van al bogenoemde bevindinge gebruik te maak. Die voorontbindingstyd van CH-HT was 62 minute en vergelyk gunstig met die 59 minute van die kommersiële HT by dieselfde konsentrasie. Dit met inagneming van die feit dat die herhaalbaarheid van eenderse monsters wat met die Metrastat geanaliseer was, gewissel het tussen 19.7 en 21.8 minute, oftewel 9.6%.

Industrieel aanvaarde toedieningshoeveelhede is vir die kommersiële loodstabiliseerder en kommersiële Ba/Cd/Zn-stabiliseerder gebruik. Die voorontbindingstyd van CH-HT vergelyk ook goed met 1.0 dphp van die kommersiële loodstabiliseerder en die 64.5 minute van 1.5 dphp van 'n Ba/Cd/Zn-stabiliseerder. CH-HT het dus al die eienskappe van 'n effektiewe hittestabiliseerder.

Invloed van partikelgrootte

'n Verdere faktor wat die stabiliseringsvermoë van CH-HT mag beïnvloed, is die partikelgrootte en partikelgrootteverspreiding. Dit is omdat magnesiet die grondstof is en silika en ander harde minerale saam in die erts voorkom. Die partikelgrootte-analise is met 'n Malvern Mastersizer 2000 instrument by Micron Scientific in Boksburg uitgevoer en het getoon dat die gemiddelde partikels heelwat groter is as dié wat vanaf seewatersoute gepresipiteer is (Alcamizer 1) (tabel 1).

Die CH-HTs vermeld in tabel 1 was onder soortgelyke toestande geproduseer en uit die d_{50} -waardes van die HT monsters in die tabel hieronder, lyk dit of die stabiliseringsvermoë daarvan toenemend verbeter hoe kleiner die middelwaarde (d_{50}) van die HT-partikels as $10\mu\text{m}$ is en die d_{10} waarde as $3\mu\text{m}$ is. Daarbenewens lyk dit of die stabiliseringsvermoë verbeter wanneer die d_{10} en d_{90} waardes min van mekaar verskil en die partikels dus merendeels in 'n nou verspreidingsband rondom die d_{50} -waarde voorkom.

Dit lyk egter of die groter partikels van die boonste verspreidingsgedeelte van HT J nie die stabiliteit so negatief beïnvloed het nie. Dit is waarskynlik omdat dit agglomerate is wat tydens die hoëspoedvermengingsproses fyner verdeel is. Daar kan dus tot die verkeerde gevolgtrekking gekom word indien slegs die d_{50} -waarde in ag geneem word en nie ook die wydte van die verspreidingsband rondom die d_{50} -waarde nie.

Koste-effektiwiteit van CH-hidrotalsiet

'n Kostevergelykende studie van CH-hidrotalsiet is teenoor die kommersiële lood-, Ba/Cd/Zn- en HT-stabiliseerders gedoen. Pryse is deur 'n plaaslike verspreider van die produkte verskaf en die toedieningshoeveelhede is op die industriële norm vir Pb- en Ba/Cd/Zn-stabiliseerders gebaseer. Ten opsigte van HT is dit egter vanaf 3.0 dphp na 0.74 dphp verminder, aangesien dit die toedieningshoeveelheid is waarteen CH-hidrotalsiet gebruik word (tabel 2).

Hierdie resultate toon dat die stabiliseerderpakket wat CH-hidrotalsiet bevat, 8% minder kos as dié met die kommersiële HT. Die koste van CH-hidrotalsiet is soortgelyk aan dié van die kommersiële loodstabiliseerder. Dit is ook 75% goedkoper as die kommersiële Ba/Cd/Zn-stabiliseerder maar met die bykomende voordeel dat dit nie giftig is nie.

GEVOLGTREKKING

Dit is duidelik dat die CH-hidrotalsiet tot effektiewe stabilisering bydra. Die CH-hidrotalsietfilterkoek moet na vervaardiging met water gewas word om wateroplosbare onsuiverhede te verwyder. HT met 'n nou verspreiding rondom

TABEL 1 Stabiliseringsreeks vir CH-hidrotalsietmonsters teen 1.5 dphp

Monster-nummer	Voorontbindingstye (min)	Grootte $d_{10(\text{gem})}$ (μm)	Grootte $d_{50(\text{gem})}$ (μm)	Grootte $d_{90(\text{gem})}$ (μm)
Alcamizer 1	24.1	0.9	2.5	6.1
J	22.4	1.2	5.2	27.4
D	19.6	0.8	2.6	14.2
L	19.2	1.6	6.7	23.5
I	15.5	1.9	8.4	52.1
K	14.9	2.9	9.1	27.7

TABEL 2 Koste van verskillende PVC-stabiliseerders

MENGESELS	Eenheids-koste (R/kg)	KOSTE							
		Chamotte HT		Kommersiële HT		Kommersiële Pb-stabiliseerder		Kommersiële Ba/Cd/Zn-stabiliseerder	
		Verh	R	Verh	R	Verh	R	Verh	R
Koste van die stabiliseerdermengsel wat per 100kg PVC benodig word		0.74	12.71	0.74	13.71	1.0	13.00	2.0	51.00
Effektiewe voorontbindingstyd @ 180°C:		61.9 minute		59.2 minute		46.9 minute		64.5 minute	
Stabiliseerderkoste in vergelyking met CH-hidrotalsiet:				+8%		+2%		+300%	

die d_{50} -waarde het 'n beter stabiliseringseffek as HT met 'n wye verspreiding. Alhoewel die hoëspoedvermengingproses teen 2700 opm bydra tot die homogenisering van al die bestanddele van 'n formulering, dra die verdere hoëspoed-voorafvermengingproses van die aktiewe vaste bestanddele teen 6000 opm, waarskynlik by tot die meer effektiewe bedekking van die HT deur die stearate. Sodoende is beide primêre en sekondêre stabiliseerders homogeen deur die polimeermatriks beskikbaar om die ontbinding van die PVC teen te werk.

Die aanwending van CH-hidrotalsiet, by dieselfde toedieningsgraad, stabiliseer geplastiseerde PVC net so goed of beter as kommersieel beskikbare hidrotalsiete. Die stabiliteit sodoende verkry met CH-hidrotalsiet, is soortgelyk aan die industrieel aanvaarde toedieningshoeveelhede van beide Ba/Cd/Zn- en loodstabiliseerders. Wat koste betref, vergelyk CH-hidrotalsiet baie goed met kommersieel beskikbare stabiliseerders en dit het die bykomende voordeel dat dit omgewingsvriendelik is. CH-hidrotalsiet kan dus inderdaad as 'n kostedoeltreffende plaasvervanger van die giftige stabiliseerders gebruik word.

ERKENNING

Hierdie navorsing is befonds deur die Nasionale Stigting vir Navorsing onder innovasiefondsnummer 32416. Dr. Johan van Schalkwyk en Ernst Giesekke het ook in 'n groot mate bygedra tot die navorsing deur riglyne te verskaf en aanbevelings te maak. Die Tshwane Universiteit van Tegnologie en die Sentrum vir Polimeertegnologie word ook bedank vir hulle ondersteuning en Chamotte Holdings vir die bereiding van die CH-hidrotalsietmonsters.

VERWYSINGS

1. American Plastics Producers' Statistics Group. 2002. *Year in review – Rollercoaster 2002 generates plastics growth*. http://www.americanplasticscouncil.org/benefits/economic/03/pips_02_year_review.html. [Accessed 2005/06/02].
2. Thornton, J. (2000). U.S. Green Building Paper. *Environmental impacts of polyvinyl chloride (PVC) building materials*. 1–77.
3. Mindat.org. (2004). *Mineral index*. <http://www.mindat.org/min-1987.html>. [Accessed 2003/03/15].
4. Brown, G., Gastuche, M.C. 1967. Clay minerals. *Mixed magnesium-aluminium hydroxides II. Structure and structural chemistry of synthetic hydroxycarbonates and related minerals and compound*. 7, 193 – 201.
5. Yang, W., Kim, Y., Liu, P.K.T., Sakimi, M., Tsotsis, T.T. (2002). Chemical Engineering Science. *A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg-Al-CO₃ layered double hydroxide*. 57 (15), August, 2945 – 2953.
6. Kameda, T., Yabuuchi, F., Yoshioka, T., Uchida, M., Okuwaki, A. (2003). *Journal of Water Research. New method of treating dilute mineral acids using magnesium-aluminum oxide.*, 37, 1545-1550.
7. Van der Ven, L., van Gemert, M.L.M., Batenburg, L.F., Keern, J.J., Gielgens, L.H., Koster, T.P. M., Fischer, H.R. (2000). Applied clay science. *On the action of hydrotalcite-like clay materials as stabilizers in polyvinylchloride*. 17, 25-34.
8. Benavides, R., Castillo, B.M., Castaneda, A.O., Lopez, G.M. Arias, G. (2001). Polymer degradation and stability. *Different thermo-oxidative degradation routes in poly (vinyl chloride)*. 73, 417.