

КОНВЕРСИОННЫЙ КАРБОНАТ КАЛЬЦИЯ КАК НАПОЛНИТЕЛЬ ТЕРМОПЛАСТОВ

Л.В. Рудакова, С.И. Нифталиев, Е.С. Натарова

Людмила Васильевна Рудакова, Екатерина Сергеевна Натарова

Кафедра фармацевтической химии и фармацевтической технологии, Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко, ул. Студенческая, 10, Воронеж, Российская Федерация, 394036

Сабухи Ильич Нифталиев *

Кафедра неорганической химии и химической технологии, Воронежского государственного университета инженерных технологий, просп. Революции, 19, Воронеж, Российская Федерация, 394036

E-mail: sabukhi@gmail.com *

Определены основные физико-химические свойства конверсионного карбоната кальция рентгеноструктурным методом и лазерной дифракцией. Выявлено, что для получения кондиционного продукта для использования в качестве наполнителя необходимым является его доизмельчение. Результаты изменения дисперсности конверсионного мела выражены через медианный (D_{50}), максимальный (D_{98}) и минимальный (D_{10}) размеры частиц. Установлено, что в процессе измельчения происходит переход от начального одимодального распределения к бимодальному, которое характеризуется достаточно широким интервалом варьирования размеров частиц измельченного материала. Определены оптимальные параметры измельчения. Методом сканирующей электронной микроскопии конверсионного карбоната кальция до и после измельчения установлено, что частицы исходного продукта представляют собой поликристаллические плотные агрегаты выраженной сферической формы, что является следствием массовой кристаллизации карбоната кальция в условиях высокого пересыщения по полинуклеарному механизму роста. Проведена количественная оценка компонентного состава водорастворимых примесей на основании определения содержания нитратной $N-NO_3^-$ и аммонийной $N-NH_4^+$ форм азота в различных формах присутствия – общей, связанной, водорастворимой, а также дополнительного определения содержания ионов кальция Ca^{2+} в водной вытяжке. Экспериментально установлено, что предварительная термообработка конверсионного карбоната кальция позволяет существенно снизить суммарное содержание водорастворимых веществ в измельченном продукте более чем в 5 раз: при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$ степень удаления по ионам NH_4^+ и NO_3^- составляет $\sim 40-50\%$, а при $500\text{ }^\circ\text{C}$ – $\sim 60\%$ по NO_3^- и $\sim 90\%$ по NH_4^+ . Дана оценка возможности использования полученного продукта в качестве наполнителя полимерных композиционных материалов, сравнением основных параметров (цветовая характеристика по системе CIE Lab (W и L), насыпная плотность, дисперсный состав, удельная поверхность, рН водной вытяжки) с известными данными тонкоизмельченного природного мела и микрокальцита.

Ключевые слова: конверсионный карбонат кальция, полимерные композиционные материалы, наполнитель

CONVERSION CALCIUM CARBONATE AS FILLER OF THERMOPLASTICS

L.V. Rudakova, S.I. Niftaliev, E.S. Natarova

Lyudmila V. Rudakova, Ekaterina S. Natarova

Department of Pharmaceutical Chemistry and Pharmaceutical Technologies, N.N. Burdenko Voronezh State Medical University, Studencheskaya st., 10, Voronezh, 394036, Russia

Sabukhi I. Niftaliev *

Department of Inorganic Chemistry and Chemistry Technology, Voronezh State University of Engineering Technology, ave. Revolutsii, 19, Voronezh, 394036, Russia

E-mail: sabukhi@gmail.com *

X-ray and laser diffraction methods were used to determine basic physical and chemical properties of conversion calcium carbonate. It was found that for obtaining standard product for use as a filler, it is necessary to regrind it. The results of dispersion changes in conversion chalk (chalk stone) were expressed in terms of median (D_{50}), maximum (D_{98}) and minimum (D_{10}) particle size. It was established that during the grinding process a transition occurs from the initial odio-modal distribution to the bimodal distribution, which is characterized by a sufficiently wide range of the sizes of the particles of the crushed material. The optimum parameters of grinding were determined. With the help of SEM method, used before and after grinding of conversion calcium carbonate, it was established that the particles of primary material are represented by polycrystalline dense aggregates of spherical shape, due to mass crystallization of calcium carbonate at the condition of high supersaturation according to polynuclear growth mechanism. The component composition of water-soluble impurities was quantitatively estimated on the basis of the determination of the content of nitrate $N-NO_3^-$ and ammonium $N-NH_4^+$ forms of nitrogen in various forms of presence-total, bound, water-soluble, and additional determination of the Ca^{2+} content of calcium ions in aqueous extract. It has been experimentally established that preliminary heat treatment of conversion calcium carbonate allows to significantly reduce the total content of water-soluble substances in the ground product by more than 5 times: at a temperature of $400^\circ C$, the degree of removal by NH_4^+ and NO_3^- ions is $\sim 40-50\%$, and at $500^\circ C$ - $\sim 60\%$ for NO_3^- and $\sim 90\%$ for NH_4^+ . The estimation of the possibility of using the obtained product as a filler of polymer composite materials was done comparing the main parameters (CIELab (W and L) color characteristics, bulk density, dispersed composition, specific surface, pH of aqueous extract) with known finely ground natural chalk and microcalcite.

Key words: conversion calcium carbonate, polymeric composite materials, filler

Для цитирования:

Рудакова Л.В., Нифталиев С.И., Натарова Е.С. Конверсионный карбонат кальция как наполнитель термопластов. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60. Вып. 4. С. 100–107.

For citation:

Rudakova L.V., Niftaliev S.I., Natarova E.S. Conversion calcium carbonate as filler of thermoplastics. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 4. P. 100–107.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время происходит развитие производства полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе наполненных термопластов, введением в состав которых различных дис-

персных наполнителей создается возможность изменять в широких пределах физико-химические и механические характеристики получаемых продуктов за счет возникновения межфазного взаимодействия между компонентами и изменения внутренней структуры гетерофазной системы [1].

Чаще всего среди неорганических наполнителей для ПКМ применим карбонат кальция [2, 3], получаемый как синтетически (химически осажденный), так и путем тонкого измельчения природных минералов – мела, известняка, мрамора.

В первую очередь выбор наполнителя определяется размерами и формой его частиц, распределением их по размерам, так как данные характеристики оказывают существенное влияние на прочность полимерной композиции [4]. Однако немаловажное значение имеют и другие показатели – наличие примесей, химическая инертность, цветовые характеристики, плотность и удельная поверхность частиц.

В настоящее время значительная часть отечественных наполненных термопластов производится на основе природного тонкодисперсного мела. Качество наполнителей зачастую не удовлетворяет возрастающим требованиям производителей ПКМ, что связано с недостаточным качеством исходного сырья для производства – природного мела.

Поэтому поиск новых видов доступного и дешевого сырья для производства высококачественных карбонатных наполнителей приобретает важное значение для развития отечественного производства наполненных термопластов.

Перспективным сырьем для получения наполнителя ПКМ может стать конверсионный карбонат кальция – побочный продукт производства комплексного минерального удобрения – нитроаммофоски.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения компонентного состава химически осажденного карбоната кальция использовали многоцелевой рентгеновский дифрактометр PANalytical Empyrean.

Дисперсный состава изучаемых проб проводился лазерно-дифракционным методом на анализаторе Microtrac S3500 фирмы «Microtrac Inc» в режиме диспергирования пробы в водной среде. Калибровка прибора осуществлялась с применением ГСО гранулометрического состава [5].

Измельчение карбоната кальция проводили с использованием лабораторной ролико-кольцевой вибрационной мельницы VM 4. Масса одновременно загружаемой пробы 100 ± 5 г, величина энергонапряженности 11 кВт/кг. При длительности измельчения более 5 мин происходил существенный разогрев мелющей гарнитуры и, соответственно, загруженной в мельницу пробы, поэтому использовали схему: измельчение – охлаждение пробы (30 мин) – дальнейшее измельчение.

Термообработку конверсионного карбоната кальция проводили следующим образом. Исследуемый образец постоянной массы (150 ± 5 г), равномерно распределенный в фарфоровой чашке, помещали в рабочее пространство предварительно выведенной на рабочий режим муфельной печи и обрабатывали в течение установленного времени. Затем пробу охлаждали в эксикаторе, вручную растирали с целью разрушения сформировавшихся агрегатов и просеивали через сито (размер ячеек 0,5 мм). Формирование необходимых проб массой более 150 г аналогично измельчению проводили путем параллельных экспериментов.

Определение суммы карбонатов кальция, магния, стронция в пересчете на CaCO_3 проводили комплексонометрически [6].

Содержание фосфора в пересчете на P_2O_5 находили фотометрическим методом с применением молибдата аммония [7].

Фтор находили потенциометрически с применением ионселективного электрода.

Количественно нерастворимый в HCl остаток определяли гравиметрическим методом, при этом осадок после фильтрации солянокислого раствора разложения навески прокаливали при 850°C .

Общее содержание водорастворимых примесей установили гравиметрическим методом с предварительной водной «горячей» экстракцией.

Количественная оценка компонентного состава водорастворимых примесей проводилась на основании определения содержания нитратной N-NO_3^- и аммонийной N-NH_4^+ форм азота в различных формах присутствия – общей, связанной (окклюзированной), водорастворимой, а также дополнительного определения содержания ионов кальция Ca^{2+} в водной вытяжке [8]. Для полного извлечения нитратного и аммонийного азота, в том числе и связанных форм, пробы карбоната кальция растворялись в 20%-ном растворе соляной кислоты. После разложения и фильтрации содержание N-NO_3^- в растворе определяли спектрофотометрическим в ультрафиолетовой области при $\lambda = 221$ нм. Определение общего содержания азота (с учетом нитратной и аммонийной форм) проводили титриметрически.

Содержание $\text{N-NO}_3^-_{\text{в/р}}$ определялась аналогично общей форме, но в этом случае для анализа бралась водная вытяжка образца карбоната кальция. В водной вытяжке также определяли $\text{N-NH}_4^+_{\text{в/р}}$ фотометрическим методом по реакции с реактивом Несслера ($\lambda = 400$ нм).

Определение других форм азота проводилось расчетным методом по формулам (1-3):

$$N - NH_4^+_{\text{общ.}} = N_{\text{общ.}} - N - N_3^-_{\text{общ.}}, \% \quad (1)$$

$$N - NH_4^+_{\text{связ.}} = N - NH_4^+_{\text{общ.}} - N - NH_4^+_{\text{в/р}}, \% \quad (2)$$

$$N - NO_3^-_{\text{связ.}} = N - NO_3^-_{\text{общ.}} - N - NO_3^-_{\text{в/р}}, \% \quad (3)$$

Методом сканирующей электронной микроскопии (прибор Inspect S SEM FEI) получены микрофотографии конверсионного карбоната кальция до и после измельчения.

Статистическую обработку экспериментальных данных проводили по стандартным формулам [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Конверсионный карбонат кальция по внешнему виду представляет собой сыпучий порошок белого цвета с незначительными вкраплениями видимых невооруженным взглядом зерен темного цвета. Рентгеноструктурный анализ показал, что доминирующей фазой продукта является кальцит.

В табл. 1 представлен химический состав конверсионного карбоната кальция.

Таблица 1

Химический состав конверсионного карбоната кальция

Table 1. Chemical composition of the conversion calcium carbonate

Компоненты	Содержание, % масс.
Сумма карбонатов кальция, магния, стронция в пересчете на CaCO ₃	95,5
Магний, Mg	0,01
Стронций, Sr	1,20
Полуторные оксиды, в том числе Fe ₂ O ₃	0,10 0,08
Фосфор в пересчете на P ₂ O ₅	0,33
Фтор, F	0,27
Водорастворимые примеси, в том числе:	0,16
NH ₄ ⁺	0,01
NO ₃ ⁻	0,09
Ca ²⁺	0,03
Нерастворимый в HCl остаток, в том числе	0,41
SiO ₂	0,20
H ₂ O	0,02

По своему химическому составу конверсионный карбонат кальция существенно отличается от природных минералов карбоната кальция. Продукт содержит в значительных количествах фтор, фосфор, стронций на фоне достаточно низкого содержания магния.

Фосфор и фтор присутствуют в составе продукта в виде отдельных твердых фаз: трикальцийфосфата Ca₃(PO₄)₂ и фторида кальция CaF₂. Стронций изоморфно замещает кальций в кристал-

лической решетке кальцита вследствие достаточной близости радиусов ионов Sr²⁺ и Ca²⁺. Наличием данных примесей объясняется достаточно низкое содержание основного вещества. Но так как фтор, фосфор, стронций образуют нерастворимые, термо- и химически стабильные соединения, не в меньшей степени инертные по отношению к компонентам полимерных композиций, чем основной компонент – карбонат кальция, их присутствие можно считать допустимым в составе наполнителя.

Следует отметить достаточно высокое содержание водорастворимых соединений (Ca(NO₃)₂ и NH₄NO₃) в составе конверсионного карбоната кальция (0,16%) при низком содержании влаги. Причиной наличия данных соединений является неполное вытеснение раствора аммиачной селитры из осадка карбоната кальция промывной водой на фильтрах и частичная конверсия нитрата аммония в нитрат кальция на стадии сушки при высоких температурах. Повышенное содержание водорастворимых солей в наполнителе будет затруднять смачивание частиц полимером, снижать адгезионное взаимодействие на границе раздела фаз между наполнителем и полимерной матрицей, что отрицательно повлияет на механические и эксплуатационные характеристики получаемых композиций. Наличие ионов NO₃⁻ и NH₄⁺ в составе наполнителя является крайне нежелательным, так как возможно их химическое взаимодействие с компонентами получаемых полимерных композиций, а также выделение в атмосферу. Данные обстоятельства снижают качество конверсионного карбоната кальция как исходного сырья для получения наполнителя термопластов.

Зерновой состав конверсионного карбоната кальция приведен в табл. 2.

Таблица 2

Зерновой состав конверсионного карбоната кальция
Table 2. Grain structure of the conversion calcium carbonate

Фракция, мкм	Содержание, % масс
-5	0,1
+5-30	4,1
+30-50	12,6
+50-100	45,5
+100-150	22,9
+150-200	9,1
+200-300	4,2
+300	1,5

Основная масса частиц конверсионного карбоната кальция имеет размеры 30...150 мкм, что не удовлетворяет требованиям по дисперсно-

сти наполнителей термопластов [10]. Для получения кондиционного продукта для использования в качестве наполнителя ПКМ необходимым является доизмельчение конверсионного карбоната кальция для корректировки его дисперсности.

Были проведены опыты по измельчению продукта в лабораторной вибрационной мельнице при различной продолжительности обработки.

Результаты изменения дисперсности конверсионного карбоната кальция при измельчении, выраженной через медианный (D_{50}), максимальный (D_{98}) и минимальный (D_{10}) размеры частиц, представлены в табл. 3.

Таблица 3

Изменение дисперсности конверсионного карбоната кальция при измельчении

Table 3. Change in the conversion calcium carbonate dispersion at grinding

Время измельчения, мин	D_{50} , мкм	D_{98} , мкм	D_{10} , мкм
Исходный продукт	83,4	272,3	41,7
1	17,4	229,0	1,6
3	6,4	166,0	1,0
5	4,5	140,4	0,9
10	6,7	112,8	1,0

Видно, что процесс интенсивного измельчения в вибрационной мельнице практически завершается по достижении 3 мин, увеличение продолжительности обработки до 10 мин приводит к заметному снижению только величины D_{98} , характеризующей содержание остаточных фракций неизмельченного продукта. Следует отметить, что измельчение конверсионного карбоната кальция является обратимым процессом – при продолжительности процесса более 5 мин происходит агрегатирование разрушенных частиц, что отражается в некотором увеличении значений D_{10} (с 4,52 до 6,75 мкм) и D_{50} (с 0,921 до 0,987 мкм), что может быть вызвано как продолжительным воздействием внешних сжимающих сил в рабочем объеме вибрационной мельницы, так и значительной избыточной энергией вновь образованных поверхностей и возникающим при этом когезионным взаимодействием наиболее дисперсных частиц измельченного продукта.

Динамика изменения вида кривых распределения частиц по размерам после виброизмельчения конверсионного карбоната кальция, построенных в логнормальных координатах (рис. 1), показывает, что в процессе измельчения происходит переход от начального одимодального распределения к бимодальному, которое характеризуется до-

статочно широким интервалом варьирования размеров частиц (σ) измельченного материала.

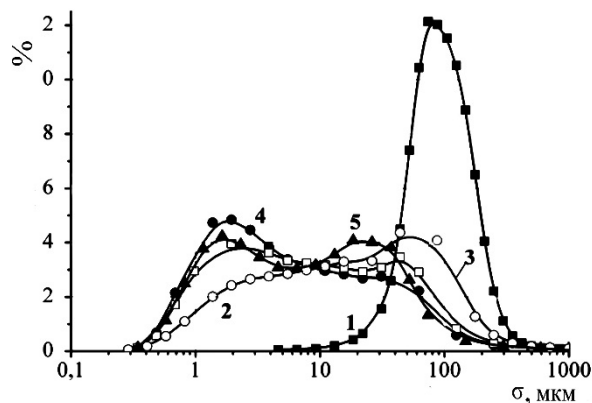


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения частиц конверсионного карбоната кальция: 1 – исходный продукт; 2 – 1 мин; 3 – 3 мин; 4 – 5 мин; 5 – 10 мин

Fig. 1. Differential distribution curves of conversion calcium carbonate particles: 1 – starting product; 2 – 1 min; 3 – 3 min; 4 – 5 min; 5 – 10 min

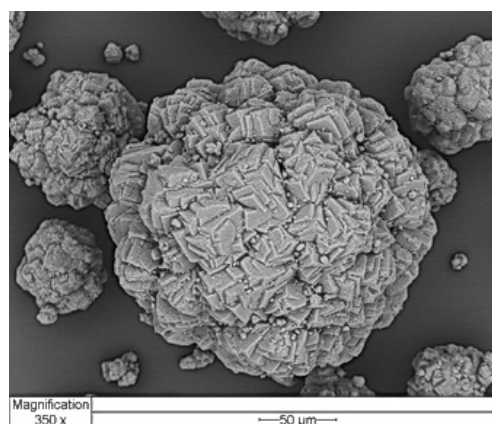


Рис. 2. Электронная микрофотография конверсионного карбоната кальция до измельчения (увеличение $\times 350$)

Fig. 2. Electronic microphotography of the conversion calcium carbonate before grinding (magnification $\times 350$)

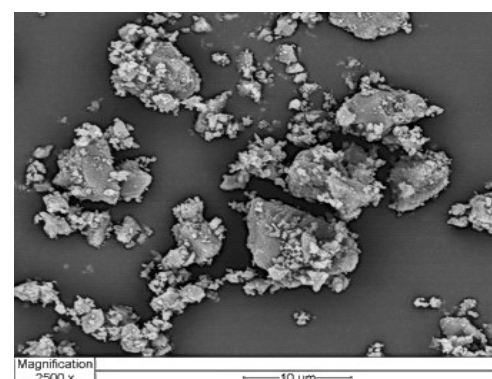


Рис. 3. Электронная микрофотография конверсионного карбоната кальция после измельчения в течение 5 мин (увеличение $\times 2500$)

Fig. 3. Electronic microphotography of the conversion calcium carbonate after grinding during 5 min (magnification $\times 2500$)

Бимодальный характер распределения частиц объясняется снижением скорости диспергирования при вовлечении в процесс измельчения все более мелких классов исходного продукта.

Полученные методом сканирующей электронной микроскопии микрофотографии конверсионного карбоната кальция до и после измельчения (рис. 2, 3) показали, что частицы исходного продукта представляют собой поликристаллические плотные агрегаты выраженной сферической формы, являющиеся сростками отдельных кристаллов.

Получение данной структуры является следствием массовой кристаллизации карбоната кальция в условиях высокого пересыщения по полинуклеарному (блоковому) механизму роста.

На полученных изображениях конверсионного карбоната кальция после измельчения характерно наличие одиночных частиц продукта размерами 1...5 мкм в присутствии рыхлых агломерированных структур. Форма частиц измельченного продукта изометрическая, зернистая, преобладают частицы кубической и округлой форм. Продукт после измельчения сохраняет кристаллическую структуру частиц, которые имеют выраженные кристаллические грани.

Наличие в составе измельченного конверсионного карбоната кальция двух выраженных фракций частиц с различными размерами, что следует из бимодального характера распределения, а также объемная форма разрушенных частиц являются, в целом, благоприятными факторами для обеспечения высокой степени наполнения полимерной матрицы. Более плотная упаковка частиц полидисперсного наполнителя в сравнении с монодисперсным создается за счет того, что мелкие частицы могут располагаться в зазорах между более крупными [11].

Однако при измельчении конверсионного карбоната кальция происходит существенное увеличение содержания водорастворимых веществ в получаемом продукте, что является в данном случае неблагоприятным фактором.

На рис. 4 представлена зависимость содержания водорастворимых веществ, в том числе по NH_4^+ и NO_3^- , от продолжительности измельчения в интервале 1-30 мин.

С увеличением продолжительности обработки материала до 30 мин содержание водорастворимых веществ экспоненциально увеличивается с исходного содержания 0,16% до 0,52%, наиболее интенсивный рост происходит в период до 15 мин. Аналогичная зависимость проявляется

и для ионов NH_4^+ и NO_3^- , содержание которых возрастает с 0,012 и 0,088% до 0,17 и 0,33%, соответственно.

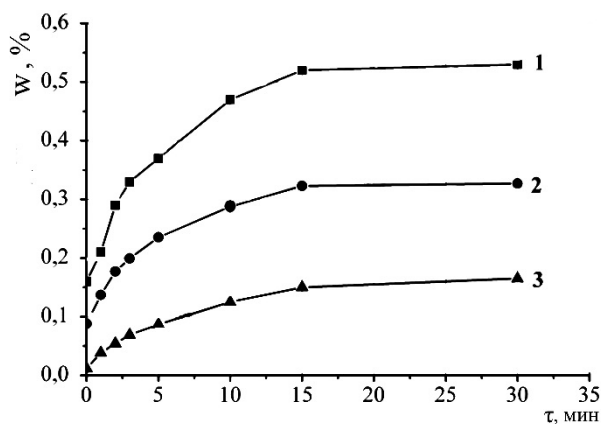


Рис. 4. Зависимость содержания водорастворимых примесей (w) от времени измельчения (τ) конверсионного карбоната кальция: 1 – общее содержание водорастворимых веществ; 2 – NO_3^- ; 3 – NH_4^+

Fig. 4. The dependence of the water-soluble impurities content (w) on the conversion calcium carbonate grinding time (τ): 1 - the total content of water-soluble substances; 2 – NO_3^- ; 3 – NH_4^+

Повышение содержания водорастворимых примесей при разрушении частиц конверсионного карбоната кальция можно связать с их строением и механизмом образования. При быстрой кристаллизации происходит поверхностная и объемная сорбция примесных компонентов маточного раствора растущими агрегатами карбоната кальция. При разрушении частиц, соответственно, происходит раскрытие межкристаллитных полостей и выход окклюзированных примесей NH_4^+ и NO_3^- на образующуюся поверхность, что аналитически увеличивает содержание водорастворимых веществ в измельченном продукте.

Объемная сорбция примесей является, по видимому, неизбежным явлением при получении конверсионного карбоната кальция, что обусловлено заданными концентрационными и температурными условиями на стадии кристаллизации. В этом случае повышение эффективности промывки вытеснением или разбавлением получаемого осадка карбоната кальция не приведет к полному удалению захваченных гидрофильных примесей, что в итоге не позволит получать после измельчения наполнитель с низким содержанием водорастворимых примесей. В свою очередь организация дополнительной стадии отмывки уже измельченного продукта не может быть признана рациональным решением вопроса вследствие трудностей с фильтрацией и промывкой ультрадисперсных частиц,

усложнением технологической схемы, необходимостью утилизации промывных вод и т.п.

Однако существенно снизить переход связанных соединений в водорастворимую форму при измельчении можно при использовании предварительной высокотемпературной термообработки продукта. Возможность применения такого способа основана на термической неустойчивости соединений NH_4NO_3 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при высоких температурах. Известно [12], что заметное разложение NH_4NO_3 начинается при $\sim 150^\circ\text{C}$, а интенсивно процесс протекает при нагреве выше 200°C . $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ полностью диссоциирует на CaO и NO_2 при 500°C . Таким образом, проводя термообработку конверсионного карбоната кальция при высоких температурах перед его измельчением, по-видимому, можно существенно снизить содержание ионов NH_4^+ и NO_3^- , как в доступной форме на поверхности частиц, так и в связанной – окклюзированной форме. Предельная температура обработки ограничивается температурой диссоциации основного компонента – карбоната кальция, которая составляет $820\dots 920^\circ\text{C}$.

Для оценки эффективности предложенного способа были проведены опыты по получению наполнителя на основе предварительно термообработанного конверсионного карбоната кальция. Отжиг осуществлялся в лабораторной муфельной печи при различных температурах ($300, 400, 500^\circ\text{C}$) в течение 1 ч. Далее после охлаждения полученные пробы измельчали в вибрационной мельнице при одинаковых условиях в течение 10 мин. Для определения общего содержания примесей использовалось кислотное разложение измельченных проб, определение водорастворимых форм примесей проводили в водной вытяжке. Результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

Влияние термообработки на содержание водорастворимых соединений в конверсионном карбонате кальция после его измельчения (время термообработки – 1 ч, измельчения – 10 мин)

Table 4. Influence of the thermal treatment on the content of water-soluble compounds in the conversion calcium carbonate after its grinding (thermal treatment time – 1 h, grinding time- 10 min)

Температура, $^\circ\text{C}$	NH_4^+ , %		NO_3^- , %		водораств. вещества, %
	Σ	в/р форма	Σ	в/р форма	
без термообработки	0,41	0,13	0,62	0,29	0,47
300	0,40	0,14	0,62	0,33	0,49
400	0,23	0,07	0,30	0,17	0,25
500	0,17	0,05	0,06	0,02	0,08

Полученные результаты показали, что предварительная термообработка конверсионного карбоната кальция позволяет существенно снизить суммарное содержание водорастворимых веществ в измельченном продукте более чем в 5 раз (до $0,08\%$ при 500°C). При этом происходит снижение и их общего содержания с учетом связанных окклюзированных форм. При температуре 400°C , степень удаления по ионам NH_4^+ и NO_3^- составляет $\sim 40\text{--}50\%$, а при 500°C – $\sim 60\%$ по NO_3^- и $\sim 90\%$ по NH_4^+ .

Таким образом, высокотемпературный отжиг конверсионного карбоната кальция можно признать достаточно эффективным способом снижения водорастворимых примесей.

Для дальнейшего определения физических свойств мела, термообработанный (500°C) и измельченный (10 мин) продукт, был дополнительно рассеян на сите с размером ячейки $0,045\text{ мм}$ для выделения классов необходимой крупности.

Были определены свойства полученного наполнителя (А) и отечественных карбонатных наполнителей природного происхождения – тонкоизмельченного мела (Б) и микрокальцита (В): цветовые характеристики по системе CIE Lab* (W и L), насыпная плотность, дисперсный состав, удельная поверхность и pH водной вытяжки (табл. 5).

Оценку характера взаимодействия поверхности частиц продукта с полимерной матрицей проводили по значениям удельного седиментационного объема наполнителя (v) в неполярной органической среде.

Таблица 5

Физические свойства наполнителей
Table 5. Physical properties of the fillers

Показатель	Значение		
	А	Б	В
- белизна (W)	$94,4 \pm 0,5$	$89,4 \pm 0,4$	$96,0 \pm 0,6$
- светлота (L)	$94,5 \pm 0,4$	$91,5 \pm 0,5$	$96,3 \pm 0,5$
Размер частиц, мкм:			
- D_{50}	$5,51 \pm 0,12$	$3,71 \pm 0,09$	$7,88 \pm 0,18$
- D_{98}	$46,91 \pm 2,31$	$35,40 \pm 1,88$	$26,02 \pm 1,35$
- D_{10}	$0,97 \pm 0,03$	$1,09 \pm 0,05$	$1,55 \pm 0,12$
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	$2,34 \pm 0,13$	$2,40 \pm 0,14$	$1,57 \pm 0,10$
Насыпная плотность, $\text{г}/\text{см}^3$:			
- с уплотнением	-	$1,007 \pm 0,009$	$1,400 \pm 0,013$
- без уплотнения	-	$0,599 \pm 0,003$	$0,790 \pm 0,005$
pH водной вытяжки	$9,5 \pm 0,2$	$9,0 \pm 0,2$	$9,3 \pm 0,2$
v , $\text{м}^3/\text{г}$	$1,7 \pm 0,1$	$2,7 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,1$

Примечание: * – источник освещения С, угол наблюдения – 2°
Note: *- light source, C. The observation angle is 2°

Из данных видно, что конверсионный мел по некоторым характеристикам превосходит карбонатные наполнители природного происхождения и может стать их доступной альтернативой при производстве ПКМ.

ВЫВОДЫ

Полученные данные показывают, что после измельчения и термообработки конверсионный карбонат кальция может рассматриваться как аль-

тернатива традиционным карбонатным наполнителям для производства наполненных термопластов. По совокупности свойств как наполнителя, полученный продукт практически не уступает микрокальциту и тонкодисперсному мелу. К достоинствам продукта можно отнести высокий показатель белизны и, соответственно, возможность его использования для создания ПКМ с высокими требованиями по цветовым характеристикам, а также достаточно высокую насыпную плотность, что может снизить затраты на транспортировку.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Липатов Ю.С.** Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия. 1991. 245 с.
2. **Нифталиев С.И., Перегудов Ю.С., Лыгина Л.В.** Применение химически осажденного мела при производстве нитроаммофоски. *Экология и промышленность России*. 2010. № 5. С. 26-30.
3. **Мамбиш С.Е.** *Пластические массы*. 2007. № 12. С. 3-5.
4. **Завьялова Н.Б., Строганов В.Ф., Строганов И.В., Ахметшин А.С.** *Известия КГАСУ*. 2007. Т. 7. №1. С. 63-66.
5. ISO 13320-1:1999 Particle size analysis. Laser diffraction methods. Part 1: General principles. 34 p.
6. **Клещов Н.Ф., Костыркина Т.Д., Бескова Г.С., Моргунова Е.Т.** Аналитический контроль в основной химической промышленности. М.: Химия. 1992. 272 с.
7. **Garsia F., Le Bolay N., Frances C.** Changes of surface and volume properties of calcite during a batch wet grinding process. *Chem. Eng. J.* 2002. V. 85. N 2-3. P. 177-187.
8. **Золотов Ю.А.** Основы аналитической химии. Практическое руководство. М.: Высш. шк. 2001. 463 с.
9. **Рубан А.И.** Методы обработки экспериментальных данных. Красноярск: ИПЦ КГТУ. 2008. 80 с.
10. **Кабанов В.А.** Энциклопедия полимеров. Т. 2. М.: Советская энциклопедия. 1974. 1032 с.
11. **Кац Г.С.** Наполнители для полимерных композиционных материалов. М.: Химия. 1981. 736 с.
12. **Позин М.Е.** Технология минеральных солей. Т. 2. М.: Химия. 1970. 1558 с.

REFERENCES

1. **Lipatov Yu.S.** Physical and chemical bases of polymer filling. M.: Khimiya. 1991. 245 p. (in Russian).
2. **Niftaliev S.I., Peregudov Yu.S., Lygina L.V.** Application of chemically precipitated chalk at manufacturing nitrogenphosphoruspotassic fertilizer. *Ekologiya i Promyshlennost Rossii*. 2010. N 5. P. 26-30 (in Russian).
3. **Mambish S.E.** *Plasticheskie massy*. 2007. N 12. P. 3-5 (in Russian).
4. **Zavyalov N.B., Stroganov V.F., Stroganov I.V., Akhmetshin A.S.** *Izvestia KGASU*. 2007. V 7. N 1. P. 63-66 (in Russian).
5. ISO 13320-1:1999 Particle size analysis. Laser diffraction methods. Part 1: General principles. 34 p.
6. **Kleshchov N.F., Kostyrkina T.D., Beskova G.S., Morgunova E.T.** Analytical control in general chemical industry. M.: Khimiya. 1992. 272 p.
7. **Garsia F., Bolay N., Frances C.** Changes of surface and volume properties of calcite during a batch wet grinding process. *Chem. Eng. J.* 2002. V. 85. N 2-3. P. 177-187. DOI: 10.1016/S1385-8947(01)00152-8.
8. **Zolotov Yu.A.** Fundamentals of Analytical Chemistry. M.: Vyssh. Shkola. 2001. 463 p. (in Russian).
9. **Ruban A.I.** Methods of analysis of experimental data. Krasnoyarsk: IPC KSTU. 2008. 80 p. (in Russian).
10. **Kabanov V.A.** Encyclopedia of polymers. V. 2. M.: Sovetskaya Entsiklopedia. 1974. 1032 p. (in Russian).
11. **Katz G.S.** Fillers for polymer composites. M.: Khimiya. 1981. 736 p. (in Russian).
12. **Posin M.E.** Mineral salts technology. V. 2. M.: Khimiya. 1970. 1558 p. (in Russian).

*Поступила в редакцию 08.12.2016
Принята к опубликованию 20.02.2017*

*Received 08.12.2016
Accepted 20.02.2017*