

Мустафина Альбина Фаридовна,
АО “НПО Стеклопластик”,
пгт. Андреевка, Московская обл., Россия

Демина Наталья Михайловна,
доктор технических наук,
АО “НПО Стеклопластик”Ю
пгт. Андреевка, Московская обл., Россия

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СТЕКЛОШАРИКОВ ТИПА Е ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СТЕКЛЯННЫХ ВОЛОКОН

Аннотация: Проведены исследования точного химического состава стеклошариков типа Е китайских производителей, используемых для производства армирующих стекловолоконистых материалов. Обсуждено вероятностное влияние состава стекол на выработочные свойства при формировании стеклянных волокон

Ключевые слова: стеклошарики типа Е, химический состав стекла, стекловолоконно типа Е, оксид кремния, оксид бора, стекловолоконистые армирующие материалы.

Производство полимерных композиционных материалов (ПКМ) в настоящее время переживает период интенсивного роста в направлении новых возможностей применения. Эти, легкие в сравнении с металлическими, конструкционные материалы успешно применяются в транспортной отрасли, системах устойчивого производства энергии, основанных на энергии ветра и приливной волны. Научно-технический прогресс предъявляет все возрастающие требования к уровню потребительских свойств и производительности полимерных композитов.

Лидером мирового потребления среди армирующих волокон для полимерных композитов уверенно являются стеклянные волокна.

В производстве стеклянного волокна последние годы наблюдается громадный рост объемов производства. Практически все индустриально развитые страны мира производят стеклянные волокна. Китай существенно увеличивал производство стеклянного волокна начиная с 2002 г., в том числе из-за нарастающей скорости внутреннего потребления. Ежегодный прирост производства стеклянного волокна в Китае составлял в среднем 33% в год и производительность в 2007 г. составила 1 450 000 тонн. На сегодня Китай по тоннажу превзошёл все другие страны производящие стекловолоконно – более 70% от общего мирового производства. Мировое производство стеклянного волокна в 2024 году превысило семь миллионов тонн со стабильным ежегодным приростом производства 5-6% [1].

Для армирования ПКМ используются стекловолоконистые материалы различных видов – стеклоткань, стеклоровинг, крученые стеклянные нити, нетканые материалы. В зависимости от назначения полимерного композиционного материала выпускаются несколько типов волоконистых армирующих материалов из специальных стекол отличающихся компонентным составом и физико-химическими характеристиками стекла. Наиболее применимые для производства непрерывных стеклянных волокон: стекло Е – алюмоборосиликатное стекло, обладает высокими диэлектрическими свойствами; стекло S – магневоалюмосиликатное стекло, высокопрочное, высокомодульное; стекло С – щелочекальциевосиликатное стекло с добавлением диоксида циркония или оксида бора, химстойкое; стекло AR – щелочекальциевосиликатное стекло с высоким содержанием диоксида циркония, щелочестойкое; стекло ECR – алюмокальциевосиликатное стекло с массовой долей щелочей



не более 1% с добавлением оксида цинка и диоксида титана, электроизоляционное, химстойкое; стекло D – боросиликатное стекло, низкие диэлектрические свойства и другие [2].

Основная доля мировой продукции – это алюмоборосиликатное стекловолокно типа E. Почти 90% всех стеклянных волокон, которые выпускаются сегодня в мире это стекловолокно типа E (electrical) – низкой электрической проводимости. Они применяются для производства стекловолокнистых материалов используемых для армирования стеклопластиков диэлектрического назначения, а также конструкционных ПКМ широкого потребления.

Стекловолокно типа E производят из алюмоборосиликатных стекол согласно международного стандарта ASTM D578-98. Стандарт регламентирует содержание всех неорганических оксидов, причем оксида бора от 0 до 10% масс., при этом понижение концентрации оксида бора компенсируется, как правило, повышением концентрации оксида кремния. Также стандартом допускается отсутствие оксида магния и титана (таблица 1) [3].

Таблица 1

Химический состав стекол для производства стекловолокон типа E

Литературный источник	Массовая доля компонента, % масс.								
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Mg O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O+K ₂ O+Li ₂ O	F ₂
ASTM D578-98 [3].	52,0-62,0	0-10,0	12,0-16,0	16,0-25,0	0-5,0	0-1,5	0,05-0,8	0-2,0	0-1,0

В России стекловолокно типа E производят по одностадийной технологии из шихты на АО «Русатом Стекловолокно» г. Гусь-Хрустальный. Подвид стекла типа E марки ECR – стеклянный состав, не содержащий бора, обладающий коррозионностойкими свойствами армирующего стекловолокна. Предприятие производит рубленые стеклонити, ровинги, стеклоткани. Стеклошарики АО «Русатом Стекловолокно» не производит.

Стеклошарики типа E для получения стекловолокнистых материалов по двухстадийной технологии производит ООО «Каспийский Завод Стекловолокна» Республика Дагестан. На сегодняшний день стеклошарики типа E также предлагаются на российский рынок различными китайскими производителями.

При выборе поставщика стеклошариков необходимо знать точный химический состав стекол. Представлялось актуальным и важным изучить точный химический состав стеклошариков типа E предлагаемых различными китайскими поставщиками. Для определения точного химического состава стекла применяют как приборно-инструментальные методы определения содержания окислов, так и методики классической “мокрой” химии, отличающиеся высокой точностью – относительная погрешность определения не превышает 0,1-0,2%. АО “НПО Стеклопластик” для определения точного химического состава стекол типа E применяет метод классической “мокрой” химии по методическим рекомендациям по анализу алюмоборосиликатного бесщелочного стекла [4].

Выполнены определения химического состава алюмоборосиликатных стеклошариков типа E пяти китайских производителей, предлагаемых на отечественном рынке (таблица 2).

Таблица 2

Химический состав стеклошариков типа E китайских производителей

	Массовая доля компонента, % масс.										
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Mg O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	F ₂
Образец № 1	52,11	5,83	14,72	19,91	4,21	0,62	0,57	0,28	0,52	0,19	1,08



Образец № 2	53,02	6,13	14,01	19,75	4,18	0,55	0,51	0,17	0,51	0,15	1,05
Образец № 3	52,31	6,48	14,09	19,92	4,22	0,58	0,53	0,19	0,49	0,18	1,03
Образец № 4	53,47	5,65	14,32	19,51	4,14	0,61	0,56	0,29	0,46	0,11	0,92
Образец № 5	52,53	6,42	14,69	19,96	4,10	0,75	0,53	0,19	0,20	0,13	0,53

Выполненные исследования показали, что химический состав изучаемых стеклошариков достаточно близок. При этом, содержание оксида кремния составляет 52,11-53,47% масс., в соответствии со стандартом ASTM D578-98 находится на нижнем пределе. Содержание оксидов алюминия, кальция и магния определено в узких концентрационных интервалах и составляет для оксида алюминия 14,01-14,72% масс., оксида кальция – 19,51-19,96% масс., оксида магния – 4,10-4,22% масс. Содержания оксида бора составляет от 5,65 до 6,48% масс. для всех пяти образцов тестируемых стеклошариков.

Диоксид кремния и оксид бора являются главными волокнообразующими компонентами в составе стекла типа Е. Так как по результатам выполненного исследования содержание оксида кремния находится на нижнем пределе, а содержание оксида бора в интервале от 5,65 до 6,48% масс., такие стеклошарики, вероятно, могут обеспечить хорошие выработочные свойства стеклянных волокон повышенного диаметра. Экономическая эффективность использования будет определена при промышленном опробовании в условиях нашего производства.

Для того, чтобы промышленно эффективно производить тонкие стеклянные волокна с диаметром элементарных волокон ниже 11 микрон и текстильные стекловолокнистые материалы для армирования полимерных композитов ответственного назначения требуется, чтобы содержание оксида бора в стекле было выше.

Так как оксид бора является вторым по значимости волокнообразующим компонентом в составе стекла, разница в его содержании даже в 1% масс. существенно влияет на процесс волокнообразования при формировании стеклянных волокон. Снижение содержания оксида бора в составе стекла повышает вязкость расплава стекла, что приводит к повышению температуры на стадии выработки стекловолокна. При этом увеличиваются затраты электроэнергии, а также потери платиnorodиевых сплавов – драгоценных металлов из которых изготовлены фильерные питатели. Для экономичного плавления стеклошариков, формирования стеклянных волокон и высокоэффективную выработку тонких стеклянных волокон типа Е с диаметром элементарного волокна 6-9 мкм, выработки многокруточных нитей для производства тканей конструкционного назначения в условиях нашего производства предпочтительно использовать стеклошарики типа Е с повышенным содержанием оксида бора. Для сравнения, содержание оксида бора в составах стекол типа Е российских производителей достигает 10% масс., верхний концентрационный предел согласно международного стандарта [5].

Список литературы:

1. Демина Н.М., Разумеев К.Э., Белгородский В.С. «Химические волокна для полимерных композиционных материалов». Сборник научных трудов Международного научно-технического симпозиума «Современные инженерные проблемы ключевых отраслей экономики страны» 2024 год, том 2, стр. 24-29.



2. ГОСТ 32650-2014 (ISO 2078:1993) Стекловолокно. Нити. Типы и марки.
3. ASTM D 578-98 Standard Specification for Glass Fiber Strands
4. Методические рекомендации по анализу алюмоборосиликатного бесщелочного стекла. Под ред. Широковой А.В. Москва, 1978.
5. Колесов Ю.И. Типы и составы стекол для производства непрерывного стеклянного волокна (обзор)/Ю.И. Колесов, М.Ю. Кудрявцев, Н.Ю. Михайленко//Стекло и керамика. – 2001. №6, с. 5-10.

