

12. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Осимян В.Г., Ениколопов Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. – М.: Химия, 1990. – 240с.
13. Кулезнев В.Н., Гусева В.К. Основы технологии переработки пластмасс. – М.: Химия, 1995. – 525с.
14. Тамдор З., Гогос К. Теоретические основы переработки полимеров. Перевод с англ. – М.: Химия, 1984, 627с.
15. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. – М.: Химия, 1991. – 259с.
16. Мэнсон ДЖ., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. Перевод с англ. – М.: Химия, 1979. – 439с.
17. Пол Дж., Ньюмен С. Полимерные смеси.. Перевод с англ. – М.: Мир, т.1, 2
18. Флори П.Д. Химия полимеров. М.: Химия, 1984, –348с.
19. Малкин А.Я., Папкина С.П. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров. М.: Химия, 1980, с. 9-91.
20. Технология производства обуви. Ч. VII. Рецептура клеев, отделочных и вспомогательных материалов. Методы приготовления и применения. – М.: ЦНИИТЭИ легпром, 1989.
– с. 10-13.
21. Морозова Л.П. Обувные клеи. М.: Легкая и пищевая пром-сть. 1983. – 128с.
22. Рафиков С.Р., Бутов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров.
– М.: Наука, 1978. – 328с.
23. Уэндландт У. Термические методы анализа. – М.: Мир, 1978. – 528с.
24. Шестак Я. Теория термического анализа. – М.: Мир, 1987. – 456 с.
25. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. – М.: Мир, 1972. – 238с.
26. Шаламберидзе М.М., Чесунова А.Г., Васенин Р.М. Совершенствование технологических свойств полиуретановых клеев при введении латентных отвердителей// Изв. вузов. Технология легкой пром-сти. 1989, № 4. – с.28-30.

Надійшла 12.12.2008

УДК 66.1; 677.4; 678.03

АКТУАЛЬНОСТЬ СИНТЕЗА СТЕКЛОВОЛОКОН НОВОГО СОСТАВА

К.Е. БАКУРАДЗЕ, Е.П. БУАДЗЕ, Е.И. БАКУРАДЗЕ

Кутаисский государственный университет им. Ак.Церетели

В.П. ПЛАВАН

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Работа носит обзорный характер и посвящена получению стекловолокон из производственных отходов химической и металлургической промышленности. Приведена характеристика существующих стекловолокон, их положительные и отрицательные стороны. Авторами поставлена задача синтеза нового стекловолокна из производственных отходов

литопонного производства и производства ферросплавов с учетом недостатков существующих стекловолокон, при этом предусмотрено применение дешевого недефицитного сырья

В современной технике стеклянные волокна занимают все возрастающий удельный вес среди конструктивных и текстильных материалов, применяемых для технических целей. Изделия из непрерывного и штапельного стекловолокон применяются для тепло-, звуко-, гидро- и электроизоляции, что способствует существенной экономии топлива, повышению надежности холодильных установок, сокращению потерь теплоты в энергетических установках, паро- и трубопроводах.

Изделия из стеклянных волокон отличаются малой объемной массой, высокой прочностью, выдерживают воздействие высоких температур и агрессивных сред, что обеспечивает их эффективное применение также и для фильтрации горячих и химических агрессивных газов и жидкостей.

Фильтрующая способность материала на основе стекловолокна определяется его структурой, плотностью и толщиной, а также величиной просветов и шероховатостью поверхности. Кроме того, большое значение имеет воздухо- и водопроницаемость ткани [1]. Ткань на основе стеклянного волокна с успехом заменяет органические волокна при фильтрации агрессивных жидкостей, очистке нефтепродуктов и характеризуется долговечностью. В качестве основы в тканях для фильтрации применяются кварцевые, кремнеземные, алюмокремнеземные и магнийалюмосиликатные волокна, обладающие высокой температуростойкостью и химической устойчивостью против агрессивных жидкостей и газов.

Температуростойкость указанных волокон обусловлена, в основном, применением при их синтезе оксидов тугоплавких металлов или их соединений, требующих для спекания и плавления повышенных температур (1600–1800 °С), в связи с чем промышленное производство непрерывных тугоплавких волокон связано со значительными технологическими сложностями. Наиболее простую технологию производства имеют базальтовые волокна, способные выдержать воздействие высоких температур (600°С – и выше), но обладающие сравнительно низкой кислотостойкостью. При этом производство базальтовой ткани в настоящее время промышленностью не освоено.

Объекты и методы исследования

В связи с изложенным особую актуальность приобретает синтез новых составов стекловолокон, характеризующихся одновременно комплексом положительных свойств и недефицитностью сырья.

В настоящее время практически доказана перспективность применения горных пород и отходов промышленности в производстве стекловолокна. Одновременно присутствие различных оксидов – плавней в указанных сырьевых материалах придает им легкоплавкость, а конечному продукту – многие ценные свойства, вследствие чего отпала необходимость применения дорогостоящих оксидов, что также выгодно в экономическом отношении.

Исходя из того, что данная работа носит обзорный характер, для решения поставленной задачи нами использована комплексная методика исследований, включающая литературный обзор, патентный поиск и анализ достижений в данной области.

Постановка задачи

Цель данной работы – показать целесообразность и актуальность получения волокна с целью использования его как фильтрующего материала.

Результаты и их обсуждение

Фильтровальные материалы на основе стеклоткани обладают существенными преимуществами перед аналогичными материалами из органических, хлопчатобумажных, шерстяных и других тканей.

Высокая прочность стеклянной ткани, теплостойкость, небольшое снижение прочности при воздействии агрессивных сред обеспечивают интенсификацию и упрощение процессов фильтрации, увеличение срока службы материалов. Отпадает также необходимость сооружения дорогостоящих охладительных установок [1].

Применение стеклянной ткани позволяет добиться не только чистоты фильтрации, но и высокой скорости процесса, которая обуславливается, в основном, малой воздухопроницаемостью ткани.

Воздухопроницаемость ткани является одной из основных характеристик для оценки фильтрующей способности материала. Она зависит от структуры, плотности, толщины, массы и характера переплетения ткани.

Высокие показатели стеклоткани определяются свойствами исходных волокон, в данном случае высокой химической устойчивостью и температуростойкостью. Со своей стороны, химическая устойчивость стекловолокна зависит от химического состава применяемого стекла, притом в виду чрезвычайно развитой поверхности стеклянных волокон при воздействии агрессивных сред их разрушение происходит интенсивнее, чем массивного стекла [2]. Процесс разрушения стекловолокна в агрессивной среде оценивается комплексом параметров, таких, как потеря массы, изменение диаметра и прочности. При воздействии кислот химическая устойчивость и прочность стеклянных волокон обуславливается химическим составом, концентрацией кислот и температурой обработки. Химическая устойчивость стекла и стекловолокна характеризуется скоростью перехода их компонентов в раствор. Растворы кислот при взаимодействии со стеклом или стекловолокном вызывают удаление их поверхностного слоя щелочных компонентов путем гидролиза щелочно-земельных силикатов с образованием геля кремниевой кислоты. В результате на поверхности стекла образуется пленка, которая снижает его химическую активность и предохраняет стекло от дальнейшего разрушения [3,4]. При повышении содержания в стеклах кремнезема их кислотность увеличивается. Так, например, кварцевые, кремнеземные, бесщелочные алюмосиликатные стекловолокна выявляют высокую устойчивость в кислотных растворах.

Так как с увеличением содержания в стеклах щелочных оксидов растет число разрывов $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, уменьшается степень полимеризации кремнекислородных тетраэдров, диффузия щелочных ионов в раствор облегчается скорость разрушения стекла возрастает. В зависимости от ионного радиуса, силы поля иона модификатора и скорость разрушения стекла растворами различна [4].

Замена щелочных оксидов щелочноземельными оксидами в количестве 6-10% благоприятно влияет на улучшение кислотостойкости. Особо следует отметить влияние оксидов Ca и Zn; несколько менее эффективно действие оксидов Mg и Ba [1]. По другим сведениям [4], при замене кремнезема оксидом Ba в количестве 4-6-мол.% в натриевосиликатном стекле количество переходящих в раствор компонентов уменьшается в 1,6 раза. Как указывает автор, для достижения более высоких показателей количество Ba следует значительно повысить – вплоть до 30%.

Из элементов третьей группы значительное влияние на кислотостойкость стекол оказывает оксид алюминия. Как показано в работах [2,4], кислотоустойчивость трехкомпонентных алюмосиликатных стекол определяется, в основном, соотношением кремнезема и глинозема в их составе.

Чем выше содержание SiO_2 относительно Al_2O_3 , тем более устойчивы стекла и тем меньшее влияние на кислотостойкость оказывает изменение количеств щелочных металлов.

В литературе имеются довольно противоречивые сообщения о влиянии оксидов Mn на кислотоустойчивость стекол. В работе [5] отмечается низкая кислотостойкость многомарганцевых стекол, а в работе [4] отмечается указывается о положительное влияние на кислотоустойчивость стекловолокон добавок MnO_2 в количестве до 10%.

При воздействии агрессивных реагентов на стекловолокно происходит растворение отдельных компонентов. Данный процесс влияет не только на химическую устойчивость волокон, но и на их прочность. При глубоком вымывании компонентов прочность волокна значительно снижается даже в том случае, когда растворяется небольшое количество компонентов. Например, прочность алюмоборосиликатного волокна в результате воздействия кислоты снижается примерно на 30%, что объясняется значительным и глубоким растворением B_2O_3 и Na_2O [1].

Кроме химического состава, на прочность стекловолокон оказывает влияние тепловое прошлое стекла, метод, условия формования и состояние поверхности волокна [2]. Наибольшее значение прочности наблюдается у волокна, вытянутого при высокой температуре и охлажденного с большой скоростью. Как отмечается в работе [7], разность температур поверхности и сердцевины в стекловолокне уменьшается вследствие высокой скорости охлаждения, в результате чего напряжение меньше и образование трещин происходит менее интенсивно, чем и объясняется высокая прочность стекловолокон.

Одной из причин снижения прочности стекловолокон является наличие микротрещин на его поверхности, которые могут образовываться при вытягивании волокон при температуре ВПК, при выработке из структурно-неоднородной стекломассы способами, связанными с возникновением больших натяжений, а также после термической обработки волокон. В последнем случае микротрещины появляются в результате возникновения микрокристаллов (центров кристаллизации) на границах с аморфной фазой, создающих большие внутренние напряжения и способствующих их разупрочнению [2].

Стекланные волокна в отличие от других видов волокон могут применяться в нагретом до температуры 500°C состоянии без опасения их разрушения. Однако, при их нагреве выше 200°C и последующем охлаждении прочность волокон постепенно снижается. В зависимости от химического состава понижение прочности волокон после термической обработки происходит при различных температурах: для бесщелочного алюмоборосиликатного – при 300°C , для натрийкальцийсиликатных, боратных и свинцовых – в пределах $100\text{--}200^\circ\text{C}$ [2].

В работе [8] в результате сопоставления значений прочности после термообработки в пределах $250\text{--}700^\circ\text{C}$ стандартного алюмоборосиликатного стекловолокон и синтезированного Д-24 выявлено, что синтезированные в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaC} - \text{Mg}$ волокна по сравнению с алюмоборосиликатным составом обладают более повышенной температурной устойчивостью (на $100\text{--}200^\circ\text{C}$). Повышенная температурная устойчивость обнаружена также у базальтовых волокон [9] которые с успехом применяются в качестве фильтрующего материала при температуре $400\text{--}650^\circ\text{C}$ для очистки воздуха. При нагреве базальтовых волокон до 600°C с последующим охлаждением их прочность снижается на 20%. При дальнейшем повышении температуры до 700°C прочность составляет 30–50% от исходной. Нагрев

волокна до 700 °С без последующего охлаждения вызывает уменьшение прочности на 25%, что авторами объясняется высокоэластичной и вязкой деформацией, протекающей в вершинах микротрещин, приводящей к частичному «залечиванию» трещин.

Высокой температурной устойчивостью характеризуются кварцевые, кремнеземные, алюмосиликатные волокна. Если для бесщелочных составов стекловолокон температура применения при длительной эксплуатации составляет 500-7000 °С, то вышеперечисленные волокна выдерживают 1000°С и больше [1]. Температуростойкость этих волокон определяется их высокой температурой плавления (1750-1800 °С). При 1450-1500 °С они спекаются и при этом происходит деформация в твердой фазе, но без размягчения [7]. При нагревании кварцевых волокон до 1000°С их прочность повышается на 30%. Однако, после нагрева и охлаждения прочность кварцевых волокон снижается уже после обработки при 600°С [2], что авторами связывается с поверхностной кристаллизацией волокон. Несмотря на высокие показатели вышеперечисленных волокон в технологическом отношении они труднодоступны. В результате повышенной температуры ВПК и способности волокнообразования их промышленное производство связано с достаточными сложностями и реализация высоких физико-механических свойств затруднена [2].

При использовании обычных промышленных составов стекловолокна повышение их температуростойкости достигается вводом в их состав оксидов алюминия, титана и циркония [2,7].

В патенте США [10] для повышения химической и температуростойчивости предусматривается введение в систему Si O₂ - Al₂O₃-RC оксидов железа и марганца с тем условием, что суммарное содержание CaO-Fe₂O₃-FeO-MnO равно 20%.

В другом источнике [11] кислотность огнеупорного волокна достигается содержанием Cr₂O₃ до 12% в вышеперечисленной системе.

Выводы

Таким образом, из рассмотренных литературных источников следует, что химически- и температуростойчивое стекловолокно должно обладать не только минимальными потерями массы в среде агрессивных растворов, но и наименьшим изменением прочности и диаметра волокна после химической и термической обработки.

Кроме того, для текстильной переработки непрерывного стекловолокна в тканые материалы стекловолокно должно характеризоваться определенными технологическими свойствами, такими как: толщина нити, диаметр волокна в ней, прочность на растяжение, разрывное удлинение нити, устойчивость к многократным изгибающим воздействиям и трению, а также склонность к электризации [7].

Достижение комплекса высоких физико-механических свойств возможно путем синтеза стекол с помощью элементов с сильными связями, способствующим и возрастанию степени связанности и уплотнению структурной сетки. При этом следует учесть то обстоятельство, что синтезированные стекла должны обладать и технологичностью – удовлетворять определенным требованиям, необходимым для производства непрерывного стекловолокна.

Кроме того, для широкого промышленного внедрения составов непрерывного стекловолокна необходимо предусмотреть применение дешевого недефицитного сырья, исключая дорогостоящие добавки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зак А.Ф. Физико-химические свойства стеклянного волокна. -Ростехиздат, 1962.-222 с.
2. Аслонова М.С. Стеклянные волокна. -М.: Химия, 1979. -255 с.
3. Павлушкин Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов. - М.: Стройиздат, 1983. - 431 с.
4. Дубров С.К. Стекло для лабораторных изделий и химической аппаратуры. -М.-Л.: Наука, 1965. -105 с
5. Саруханишвили А.В., Кутателадзе Н.К., Биадзе Н.А. Изучение химической устойчивости многомарганцевых стекол в растворах соляной кислоты//Сообщения АН ГССР, 1970. №1.
6. Лапсина Р.Р., Паукш П.Г., Гофман Б. Влияние добавок некоторых окислов на свойства безборных бесщелочных стекол и стекловолокон. - М.: ТИ «Безборные, бесщелочные и малощелочные стеклообразные системы и новые стекла на их основе», 1967. - 200-205 с.
7. Непрерывное стеклянное волокно. Под ред. М.Г.Черняка. -М.: Химия, 1965.- 319 с.
8. Житкевич З.В., Колесов Ю.И. Стеклянные волокна с повышенной температурной устойчивостью «Структура, состав, свойства и формование стеклянных волокон» (Материалы 1 Всесоюзного симпозиума по стеклянному волокну), ч.1. -М.: 1968, 87-92 с.
9. Дубровский В.А., Махова М.Ф., Рычко В.А. и др. Свойства расплавов основных магматических горных пород Украины и волокон на их основе. Волокнистые материалы из базальтов Украины - К.: Техника, 1971, с. 5-12.
10. Патент США №4363878 СОЗ 13/00. Щелочно- и термостойкое неорганическое волокно. .т.1025. №2.
11. Заявка Франции №2481263 СОЗс 13/009. Использование огнеупорных волокон на основе окиси алюминия и двуокиси кремния, содержащих кристаллы муллита в качестве кислотостойкой теплоизоляции, 1981, №44.

Надійшла 12.12.2008