



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111646702 A

(43)申请公布日 2020.09.11

(21)申请号 202010510756.6 *C08L 69/00*(2006.01)

(22)申请日 2020.06.08 *C08L 77/00*(2006.01)

(71)申请人 重庆国际复合材料股份有限公司 *C08K 7/14*(2006.01)

地址 400082 重庆市大渡口区建桥工业园B *C08J 5/04*(2006.01)

区

申请人 重庆亿焯新材料科技有限公司

(72)发明人 韩利雄 姚远 曾庆文 谭家顶
宋凡 苟习颖 彭珂 徐强 王艺
高冰心 许诗勇 黄浪

(74)专利代理机构 北京海虹嘉诚知识产权代理
有限公司 11129

代理人 朱亚娜

(51)Int.Cl.

C03C 13/02(2006.01)

C03B 37/022(2006.01)

权利要求书1页 说明书10页

(54)发明名称

一种高透明度玻璃纤维组合物及其玻璃纤维和复合材料

(57)摘要

本发明所述高透明度玻璃纤维组合物、玻璃纤维及复合材料,玻璃纤维组合物包含55.2-59.2wt%的SiO₂;11.6-15.6wt%的Al₂O₃;21.5-23.3wt%的CaO;0-0.5wt%的MgO;3.5-4.9wt%的Y₂O₃;0.1-1.2wt%的La₂O₃;0.1-1.2wt%的CeO₂;0-0.4wt%的TiO₂;0-0.3wt%的Fe₂O₃;Li₂O、Na₂O和K₂O的质量百分含量之和为0.3-1.5wt%。所述高透明度玻璃纤维的折射率为1.580-1.590,与聚碳酸酯树脂的折射率具有良好的匹配性,且颜色更浅;所述玻璃纤维浸胶纱线拉伸强度2600MPa以上,拉伸模量大于87GPa,具有良好的尺寸稳定性。所述玻璃纤维成型温度不超过1210℃,析晶上限温度不超过1150℃。

1. 一种高透明度玻璃纤维组合物,其特征在于,包括以下组分,各组分的含量以质量百分含量表示如下:

SiO ₂	55-60wt%;
Al ₂ O ₃	10-16wt%;
CaO	20-24wt%;
MgO	0-1.5wt%;
Fe ₂ O ₃	0-0.6wt%;
TiO ₂	0-1wt%;
Y ₂ O ₃ +La ₂ O ₃ +CeO ₂	3.1-6.9%;
Li ₂ O	0-1.0wt%;
Na ₂ O+K ₂ O	0-0.8wt%;

其中所述,Y₂O₃的质量百分含量为3.5-4.9wt%,所述TiO₂、Na₂O、K₂O是以杂质的形式引入,并非单独添加,且所述Li₂O、Na₂O、K₂O的质量百分含量之和不超过1.5wt%。

2. 根据权利要求1所述的高透明度玻璃纤维组合物,其特征在于,所述Y₂O₃、La₂O₃、CeO₂的质量百分含量之和为3.5-5.9wt%,其中所述La₂O₃的质量百分含量为0.1-1.2wt%,其中所述CeO₂的质量百分含量为0.1-1.2wt%。

3. 根据权利要求1所述的高透明度玻璃纤维组合物,其特征在于,以杂质形式引入的所述TiO₂的质量百分含量应控制在0-0.4wt%。

4. 根据权利要求1所述的高透明度玻璃纤维组合物,其特征在于,所述Fe₂O₃的质量百分含量应控制在0-0.3wt%。

5. 根据权利要求1所述的高透明度玻璃纤维组合物,其特征在于,所述Li₂O、Na₂O、K₂O的质量百分含量之和应控制在0.3-1.5wt%

6. 根据权利要求1所述的高透明度玻璃纤维组合物,其特征在于,所述SiO₂的质量百分含量应控制在55.2-59.2wt%。

7. 根据权利要求1所述的高透明度玻璃纤维组合物,其特征在于,所述Al₂O₃的质量百分含量应控制在11.6-15.6wt%。(择一保留或全部优选保留)

8. 据权利要求1所述的高透明度玻璃纤维组合物,其特征在于,所述CaO的质量百分含量应控制在21.5-23.3wt%。

9. 据权利要求1所述的高透明度玻璃纤维组合物,其特征在于,所述MgO的质量百分含量应控制在0-0.5wt%。

10. 一种高透明度玻璃纤维,其特征在于,由权利要求1-9之一所述的高透明度玻璃纤维组合物制成,且所述高透明度玻璃纤维的折射率为1.580-1.590。

11. 一种高透明度玻璃纤维增强复合材料,其特征在于,包括权利要求10所述的高透明度玻璃纤维。

一种高透明度玻璃纤维组合物及其玻璃纤维和复合材料

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料改性技术领域,特别是一种高透明度玻璃纤维组合物及其玻璃纤维和复合材料。

背景技术

[0002] 玻璃纤维是一种性能优异的无机非金属材料,它具有拉伸强度高、强度大、耐高温性、耐腐蚀性能好、隔热、隔音、不燃等优点,广泛应用于电子、电气、汽车、航空、舰船、环保、化工、建筑等各个领域。

[0003] 聚碳酸酯(PC)作为一种热塑性树脂,其透明性好,无毒,耐候耐热,抗冲击性、耐疲劳和电气性能俱佳,是五大工程塑料使用频率中增长速度最快的通用工程塑料,广泛应用于玻璃装配业、汽车工业和电子、电器工业、工业机械零件、光盘、包装、计算机等办公室设备、医疗及保健、薄膜、休闲和防护器材等领域。随着PC树脂应用范围的进一步扩展,为弥补其机械强度不足的缺陷,人们开始用玻璃纤维来增强其力学性能和尺寸稳定性。但PC树脂折射率较高,通常大于1.58,而普通玻璃纤维的折射率一般在1.54-1.56,两者相差较大,如果直接加入普通玻璃纤维,则其制品透光性下降,且随着普通玻璃纤维含量的增加,其制品透光性下降愈加明显。

[0004] 在无碱玻璃纤维发展历程中,人们多考虑的是提高玻璃纤维机械性能,对于提高玻璃纤维折射率和透明度的研究并不多。

[0005] 日本专利特开平5-155638公开了一种用于强化聚碳酸酯树脂的玻璃纤维组合物,其组成包括(重量百分比):SiO₂ 54-62%,Al₂O₃ 8-12%,CaO 18-22%,TiO₂ 0.5-1.9%,MgO 0-5%,ZnO 0-5%,BaO 0-5%,ZrO₂ 0.6-5%,Li₂O+Na₂O+K₂O 0-1%,这种玻璃纤维的折射率为1.5700-1.6000,加入0.5-1.9%的TiO₂,虽然能够提高玻璃纤维的折射率,但是当TiO₂含量高于0.5%,会使得玻璃纤维制品呈现淡黄色,透明度不高。

[0006] 中国专利CN200580015038.5中公开了一种聚碳酸酯树脂强化用玻璃纤维,它包括有B₂O₃和无B₂O₃两种类型。其中含有B₂O₃的玻璃纤维组分包括(重量百分比):SiO₂ 50-60%,Al₂O₃ 10-15%,CaO 15-25%,TiO₂ 2-10%,B₂O₃ 2-8%,MgO 0-5%,ZnO 0-5%,BaO 0-5%,ZrO₂ 0-5%,Li₂O+Na₂O+K₂O 0-2%,这种玻璃纤维的折射率为1.580-1.590。不含B₂O₃的玻璃纤维组分包括(重量百分比):SiO₂ 50-60%,Al₂O₃ 10-15%,CaO 15-25%,TiO₂ 4.1-5%,MgO 0-5%,ZnO 0-5%,BaO 0-5%,ZrO₂ 0-5%,Li₂O+Na₂O+K₂O 0-2%,ZnO+Y₂O₃ 1-5%,TiO₂+ZnO+BaO+ZrO₂ 6-8%,这种玻璃纤维的折射率为1.583-1.586,但是TiO₂含量明显偏高,使得玻璃纤维制品呈亮黄色,透明度受到严重影响。

[0007] 中国专利CN200910002941.8公开了一种类似的聚碳酸酯树脂强化用玻璃纤维,其主要组分包括(重量百分比):SiO₂ 50-60%,Al₂O₃ 10-15%,CaO 15-25%,TiO₂ 3-5%,MgO 0-5%,ZnO 0-5%,BaO 0-5%,ZrO₂ 0-5%,Li₂O+Na₂O+K₂O 0-2%,ZrO₂ 2-5%,这种玻璃纤维的折射率能够达到1.583-1.586,虽然能够提高玻璃纤维的折射率,但是,由于TiO₂的用量较多,使得玻璃制品颜色明显偏黄,生产难度偏大,这也限制了其应用范围。

发明内容

[0008] 本发明提供一种高透明度玻璃纤维组合物及其玻璃纤维和复合材料,它不仅具有优异的力学性能,同时透光性也非常好,可广泛应用于对力学性能和透明性都有较高要求的领域。

[0009] 本发明技术方案如下:

[0010] 一种高透明度玻璃纤维组合物,包括以下组分,各组分的含量以质量百分含量表示如下:

	SiO ₂	55-60wt%;
	Al ₂ O ₃	10-16wt%;
	CaO	20-24wt%;
	MgO	0-1.5wt%;
[0011]	Fe ₂ O ₃	0-0.6wt%;
	TiO ₂	0-1wt%;
	Y ₂ O ₃ +La ₂ O ₃ +CeO ₂	3.1-6.9%;
	Li ₂ O	0-1.0wt%;
	Na ₂ O+K ₂ O	0-0.8wt%;

[0012] 其中所述,Y₂O₃的质量百分含量为3.5-4.9wt%,所述TiO₂、Na₂O、K₂O是以杂质的形式引入,并非单独添加,且所述Li₂O、Na₂O、K₂O的质量百分含量之和不超过1.5wt%。

[0013] 作为优选,所述Y₂O₃、La₂O₃、CeO₂的质量百分含量之和为3.5-5.9wt%,其中所述La₂O₃的质量百分含量为0.1-1.2wt%,其中所述CeO₂的质量百分含量为0.1-1.2wt%。

[0014] 作为优选,以杂质形式引入的所述TiO₂的质量百分含量应控制在0-0.4wt%。

[0015] 作为优选,所述Fe₂O₃的质量百分含量应控制在0-0.3wt%。

[0016] 作为优选,所述Li₂O、Na₂O、K₂O的质量百分含量之和应控制在0.3-1.5wt%

[0017] 作为优选,所述SiO₂的质量百分含量应控制在55.2-59.2wt%。

[0018] 作为优选,所述Al₂O₃的质量百分含量应控制在11.6-15.6wt%。

[0019] 作为优选,所述CaO的质量百分含量应控制在21.5-23.3wt%。

[0020] 作为优选,所述MgO的质量百分含量应控制在0-0.5wt%。

[0021] 一种高透明度玻璃纤维,由上述的高透明度玻璃纤维组合物制成,且所述高透明度玻璃纤维的折射率为1.580-1.590。

[0022] 一种高透明度玻璃纤维增强复合材料,包括上述的高透明度玻璃纤维。

[0023] 本发明中,二氧化硅(SiO₂)是形成玻璃网络结构的主要氧化物之一,它主要起提高玻璃的机械强度、化学稳定性和热稳定性的作用。一定范围内,玻璃中SiO₂含量越高,玻璃力学强度越好,但同时玻璃的熔化温度和纤维成型温度也越高,生产难度也就越大。综合考虑,本发明所述SiO₂质量百分含量为55-60wt%,优选为55.2-59.2wt%。

[0024] 本发明中,氧化铝(Al₂O₃)与SiO₂一起共同构成玻璃网络结构,其含量越高,玻璃力学强度特别是弹性模量越优异,但同时玻璃高温粘度也会明显增加,一般Al₂O₃含量超过

16%，就会使得玻璃粘度过大，玻璃成纤困难，还容易出现析晶问题。因此，本发明所述 Al_2O_3 含量为10-16wt%，优选为11.6-15.6wt%。

[0025] 本发明中，氧化钙(CaO)和氧化镁(MgO)均属于碱土金属氧化物，具有调节玻璃高温粘度、改善玻璃析晶倾向的作用，但相对Mg,Ca的原子量和离子半径更大，对提高玻璃折射率效果更显著。同时，在无碱玻璃体系中，CaO+MgO总量一般不宜超过25%，最好在24%以下。本发明为了保证较高的折射率，优选选择添加CaO,MgO一般不专门加入，但考虑到矿物原料成本问题，本发明允许以矿物原料杂质形式引入少量MgO。实验证明，本发明中CaO含量控制在20-24wt%，MgO含量控制在0-1.5wt%时，综合效果最好。所述CaO的质量百分含量优选为21.5-23.3wt%，所述MgO的质量百分含量优选为0-0.5wt%。

[0026] 本发明高透明度玻璃纤维组合物及玻璃纤维中专门加入氧化钇(Y_2O_3)，还可以含有 La_2O_3 和 CeO_2 。实验发现，加入一定量的 Y_2O_3 、 La_2O_3 和 CeO_2 对提高玻璃折射率效果明显，而且它们没有着色作用，不会影响玻璃本身的颜色。实验还发现，单独加入其中一种物质时， Y_2O_3 效果要明显优于 La_2O_3 和 CeO_2 ；同时加入其中二种或三种物质时，则可以产生协同效果，优化折射率调整范围，降低析晶倾向，改善拉丝作业难度。本发明玻璃纤维中 Y_2O_3 + La_2O_3 + CeO_2 质量百分含量为3.1-6.9%；优选的为3.5-5.9wt%。其中，本发明高透明度玻璃纤维中优选的， Y_2O_3 质量百分含量为3.1-4.9wt%，更优选的为3.5-4.9wt%。优选的， La_2O_3 质量百分含量为0.1-1.2wt%， CeO_2 质量百分含量为0.1-1.2wt%。

[0027] 在玻璃中，二氧化钛(TiO_2)提高折射率的效果非常明显，许多折射率较高的玻璃中都含有较高的 TiO_2 ，但同时 TiO_2 也有明显的着色作用，当其含量超过0.5wt%时，玻璃就会呈现淡黄色，当其含量超过1wt%时，玻璃已经呈现非常明显的亮黄色。因此，本发明中基本不含有 TiO_2 ，但为降低原料成本，本发明允许矿物原料中以杂质形式引入少量 TiO_2 。为避免杂质 TiO_2 对玻璃颜色的影响，本发明高透明度玻璃纤维中 TiO_2 质量百分含量限定为0-1wt%，优选为0-0.4wt%。

[0028] 在玻璃纤维中，少量 Fe_2O_3 对性能没有太大影响，但含量偏高的话会导致玻璃发黄或发绿。通常为降低矿物原料成本，一般允许少量引入。本发明中， Fe_2O_3 不专门添加，它主要以矿物原料杂质形式被引入。但为了控制玻璃颜色，本发明玻璃纤维中 Fe_2O_3 质量百分含量限定为0-0.6wt%，优选为0-0.3wt%。

[0029] 为降低玻璃纤维熔化温度、改善纤维成型难度，本发明高透明度玻璃纤维中可加入少量 Li_2O ，其质量百分比含量为0-1wt%。本发明高透明度玻璃纤维中还含有少量碱金属氧化物 Na_2O 和 K_2O ，它们也有助于降低玻璃纤维生产难度。本发明玻璃组合物中 Na_2O 和 K_2O 总含量控制在0-0.8wt%。同时，所述 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的质量百分含量之和优选为0.3-1.5wt%。

[0030] 在本发明中，所述高透明度玻璃纤维的一种优选的方案为：55.2-59.2wt%的 SiO_2 ；11.6-15.6wt%的 Al_2O_3 ；21.5-23.3wt%的CaO；0-0.5wt%的MgO；3.5-4.9wt%的 Y_2O_3 ；0.1-1.2wt%的 La_2O_3 ；0.1-1.2wt%的 CeO_2 ；0-0.4wt%的 TiO_2 ；0-0.3wt%的 Fe_2O_3 ； Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的质量百分含量之和为0.3-1.5wt%。所述高透明度玻璃纤维的折射率为1.580-1.590，与聚碳酸酯树脂的折射率具有良好的匹配性，且颜色更浅；所述玻璃纤维浸胶纱线拉伸强度2600MPa以上，拉伸模量大于87GPa，具有良好的尺寸稳定性。所述玻璃纤维成型温度不超过1210℃，析晶上限温度不超过1150℃。

[0031] 本发明对于玻璃纤维的制备方法没有特殊限制,按照本领域技术人员熟知的池窑法或电熔窑法进行制备即可。

[0032] 所述池窑法或电熔窑法具体为:根据玻璃实际配方计算出所需原料添加比例;按照该比例将各种原料定量输送至混料仓,充分混合均匀,得到合格的配合料;将配合料输送至池窑或电熔窑的窑头料仓,由加料器匀速投送到池窑或电熔窑中;配合料在池窑中经1300-1500℃高温加热、熔融、澄清、均化后,形成合格的玻璃液;玻璃液经过作业通道冷却至成型温度,然后经铂金漏板流出形成玻璃丝;玻璃丝在拉丝机的高速牵引下迅速拉制成设定直径的玻璃纤维,经喷雾冷却、涂覆浸润剂、集束后被拉丝机缠绕成丝饼;然后在短切生产线上,丝饼被切成需要长度的短切原丝,经烘干、造粒、筛分等工序,即得到短切玻璃纤维纱。

[0033] 本发明相对于现有技术优势在于:

[0034] 1、本发明所述的高透明度玻璃纤维组合物,在保证其玻璃纤维制品的折射率维持在1.580-1.590的基础上,最大程度的降低TiO₂含量,甚至可以不含TiO₂,因此其制成的高透明度玻璃纤维透明度极佳,用该高透明度玻璃纤维增强的复合材料,亦具备良好的透明性,尤其是玻璃纤维增强PC复合材料,该高透明度玻璃纤维不会影响PC树脂的本色,因而可以广泛应用到对颜色特别是透明度要求高的场合。

[0035] 2、用该高透明度玻璃纤维组合物制成的高透明度玻璃纤维,具有良好的力学性能,其浸胶纱线拉伸强度高达2600MPa以上,拉伸模量达87GPa以上,因而更有利于保持玻璃纤维增强复合材料,特别是玻璃纤维增强PC复合材料的结构强度和尺寸稳定性。

[0036] 3、本发明所述的高透明度玻璃纤维组合物在制备高透明度玻璃纤维时,具有良好的成纤性能,其成型温度不超过1210℃,析晶上限温度不超过1150℃,生产难度与一般无硼无氟的无碱玻璃纤维相当,可在现有池窑工艺条件下实现规模化生产。

具体实施方式

[0037] 为了便于理解本发明,下面结合具体实施例和对比例,对本发明进行更详细的说明。

[0038] 本发明实施例和对比例中,玻璃纤维的高温粘度采用ORTON公司生产的BROOKFIELD高温粘度仪检测;玻璃液相线温度采用Orton Model梯度炉检测;玻璃纤维折射率采用GB/T7962.1-2010标准测定,拉伸模量采用ASTM D2343-03标准测定。

[0039] 其中 $T_{\log\eta=3}$ 表示玻璃粘度为1000泊时的温度,相当于玻璃纤维成型时玻璃液的温度,也称作“玻璃纤维成型温度”。

[0040] $T_{液}$ 表示玻璃液相线温度,相当于玻璃结晶速度为0时的温度,即相当于玻璃析晶温度上限,也常简称作“玻璃纤维析晶温度”。

[0041] 且实施例1-21各化合物成分为玻璃配方成分,对比例1和2中各化合物成分参考《玻璃纤维与矿物棉全书》第53-54页,数值为重量百分比。由于检测误差、微量杂质没有分析计入、小数位取值等因素,表中所述成分百分比含量合计可能没有完全100%。

[0042] 实施例1

[0043] 以质量百分数计,将60wt%的SiO₂,10.8wt%的Al₂O₃,22.4wt%的CaO,0.3wt%的MgO,0.3wt%的TiO₂,4.0wt%的Y₂O₃,0.7wt%的La₂O₃,0.3wt%的CeO₂,0.4wt%的Li₂O,

0.7wt%的 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$,0.1wt%的 Fe_2O_3 ,按照其配方计算所需原料的添加比例,按照该比例将各种原料定量输送至混料仓,充分混合均匀,得到合格的配合料;将配合料输送至池窑的窑头料仓,由加料器匀速投送到池窑;配合料在池窑中经1300-1500℃高温加热、熔融、澄清、均化后,形成合格的高透明度玻璃液1;高透明度玻璃液1经过作业通道冷却至成型温度,然后经铂金漏板流出形成高透明度玻璃丝1;玻璃丝1在拉丝机的高速牵引下迅速拉制成设定直径($13\pm 1\mu\text{m}$)的高透明度玻璃纤维1,经喷雾冷却、涂覆浸润剂、集束后被拉丝机缠绕成高透明度丝饼1;然后在短切生产线上,高透明度丝饼1被切成需要长度的短切原丝,经烘干、造粒、筛分等工序,即得到高透明度短切玻璃纤维纱1。

[0044] 经测试,高透明度玻璃纤维1的成型温度 $T_{10\eta=3}$ 为1206℃,玻璃液的析晶温度上限 $T_{液}$ 为1115℃,短切玻璃纤维纱1的折射率 $n_D/20^\circ\text{C}$ 为1.583,拉伸模量为87.2GPa。

[0045] 实施例2

[0046] 以质量百分数计,将59.2wt%的 SiO_2 ,11.6wt%的 Al_2O_3 ,22.4wt%的 CaO ,0.3wt%的 MgO ,0.3wt%的 TiO_2 ,4.0wt%的 Y_2O_3 ,0.7wt%的 La_2O_3 ,0.3wt%的 CeO_2 ,0.4wt%的 Li_2O ,0.7wt%的 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$,0.1wt%的 Fe_2O_3 ,按照其配方计算所需原料的添加比例,按照该比例将各种原料定量输送至混料仓,充分混合均匀,得到合格的配合料;将配合料输送至池窑的窑头料仓,由加料器匀速投送到池窑;配合料在池窑中经1300-1500℃高温加热、熔融、澄清、均化后,形成合格的高透明度玻璃液2;高透明度玻璃液2经过作业通道冷却至成型温度,然后经铂金漏板流出形成高透明度玻璃丝2;玻璃丝2在拉丝机的高速牵引下迅速拉制成设定直径($13\pm 1\mu\text{m}$)的高透明度玻璃纤维2,经喷雾冷却、涂覆浸润剂、集束后被拉丝机缠绕成高透明度丝饼2;然后在短切生产线上,高透明度丝饼2被切成需要长度的短切原丝,经烘干、造粒、筛分等工序,即得到高透明度短切玻璃纤维纱2。

[0047] 经测试,高透明度玻璃纤维2的成型温度 $T_{10\eta=3}$ 为1202℃,玻璃液的析晶温度上限 $T_{液}$ 为1120℃,短切玻璃纤维纱2的折射率 $n_D/20^\circ\text{C}$ 为1.584,拉伸模量为87.6GPa。

[0048] 实施例3

[0049] 以质量百分数计,将57.2wt%的 SiO_2 ,13.6wt%的 Al_2O_3 ,22.4wt%的 CaO ,0.3wt%的 MgO ,0.3wt%的 TiO_2 ,4.0wt%的 Y_2O_3 ,0.7wt%的 La_2O_3 ,0.3wt%的 CeO_2 ,0.4wt%的 Li_2O ,0.7wt%的 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$,0.1wt%的 Fe_2O_3 ,按照其配方计算所需原料的添加比例,按照该比例将各种原料定量输送至混料仓,充分混合均匀,得到合格的配合料;将配合料输送至池窑的窑头料仓,由加料器匀速投送到池窑;配合料在池窑中经1300-1500℃高温加热、熔融、澄清、均化后,形成合格的高透明度玻璃液3;高透明度玻璃液3经过作业通道冷却至成型温度,然后经铂金漏板流出形成高透明度玻璃丝3;玻璃丝3在拉丝机的高速牵引下迅速拉制成设定直径($13\pm 1\mu\text{m}$)的高透明度玻璃纤维3,经喷雾冷却、涂覆浸润剂、集束后被拉丝机缠绕成高透明度丝饼3;然后在短切生产线上,高透明度丝饼3被切成需要长度的短切原丝,经烘干、造粒、筛分等工序,即得到高透明度短切玻璃纤维纱3。

[0050] 经测试,高透明度玻璃纤维2的成型温度 $T_{10\eta=3}$ 为1194℃,玻璃液的析晶温度上限 $T_{液}$ 为1127℃,短切玻璃纤维纱2的折射率 $n_D/20^\circ\text{C}$ 为1.586,拉伸模量为88.4GPa。

[0051] 实施例4

[0052] 与实施例3的区别是,以质量百分数计,将 SiO_2 的添加量改为55.2wt%,将 Al_2O_3 的添加量改为15.6wt%。

[0053] 经测试,高透明度玻璃纤维的成型温度 $T_{\log\eta=3}$ 为1194℃,玻璃液的析晶温度上限 $T_{液}$ 为1127℃,短切玻璃纤维纱的折射率 $n_D/20^\circ\text{C}$ 为1.586,拉伸模量为88.4GPa。

[0054] 上述实施例1-4,是对 SiO_2 和 Al_2O_3 的变化范围的实验验证,对其测试结果进行分析可知,随着 SiO_2 成分含量的提高,高透明度玻璃纤维的成型温度 $T_{\log\eta=3}$ 也越高,而 Al_2O_3 的成分含量越高,玻璃液的析晶温度上限 $T_{液}$ 也会提高,同时玻璃模量也会越高,玻璃折射率影响不大,略微增加。

[0055] 实施例5

[0056] 与实施例3的区别是,以质量百分数计,将 SiO_2 的添加量改为58.2wt%,将 Al_2O_3 的添加量改为14.4wt%,CaO的添加量改为20.6wt%。

[0057] 经测试,高透明度玻璃纤维的成型温度 $T_{\log\eta=3}$ 为1199℃,玻璃液的析晶温度上限 $T_{液}$ 为1133℃,短切玻璃纤维纱的折射率 $n_D/20^\circ\text{C}$ 为1.574,拉伸模量为88.5GPa。

[0058] 实施例6

[0059] 与实施例3的区别是,以质量百分数计,将 SiO_2 的添加量改为57.7wt%,将 Al_2O_3 的添加量改为14wt%,CaO的添加量改为21.5wt%。

[0060] 经测试,高透明度玻璃纤维的成型温度 $T_{\log\eta=3}$ 为1196℃,玻璃液的析晶温度上限 $T_{液}$ 为1130℃,短切玻璃纤维纱的折射率 $n_D/20^\circ\text{C}$ 为1.581,拉伸模量为88.5GPa。

[0061] 实施例7

[0062] 与实施例3的区别是,以质量百分数计,将 SiO_2 的添加量改为56.8wt%,将 Al_2O_3 的添加量改为13.2wt%,CaO的添加量改为23.3wt%。

[0063] 经测试,高透明度玻璃纤维的成型温度 $T_{\log\eta=3}$ 为1191℃,玻璃液的析晶温度上限 $T_{液}$ 为1128℃,短切玻璃纤维纱的折射率 $n_D/20^\circ\text{C}$ 为1.587,拉伸模量为88.3GPa。

[0064] 实施例8

[0065] 与实施例3的区别是,以质量百分数计,将 SiO_2 的添加量改为56.4wt%,将 Al_2O_3 的添加量改为12.9wt%,CaO的添加量改为24wt%。

[0066] 经测试,高透明度玻璃纤维的成型温度 $T_{\log\eta=3}$ 为1188℃,玻璃液的析晶温度上限 $T_{液}$ 为1128℃,短切玻璃纤维纱的折射率 $n_D/20^\circ\text{C}$ 为1.588,拉伸模量为88.1GPa。

[0067] 上述实施例5-8,是在实施例3的基础上,验证优选CaO的成分含量范围对折射率的影响,随着CaO成分含量的增加,高透明度玻璃纤维的折射率会提高,同时,随着 SiO_2 和 Al_2O_3 总量的降低,高透明度玻璃纤维的成型温度 $T_{\log\eta=3}$ 下降,拉伸模量减小。

[0068] 实施例9

[0069] 与实施例3的区别是,以质量百分数计,将 SiO_2 的添加量改为57.5wt%,将MgO的添加量改为0。

[0070] 经测试,高透明度玻璃纤维的成型温度 $T_{\log\eta=3}$ 为1195℃,玻璃液的析晶温度上限 $T_{液}$ 为1127℃,短切玻璃纤维纱的折射率 $n_D/20^\circ\text{C}$ 为1.586,拉伸模量为88.3GPa。

[0071] 实施例10

[0072] 与实施例3的区别是,以质量百分数计,将 SiO_2 的添加量改为56.6wt%,将MgO的添加量改为0.9wt%。

[0073] 经测试,高透明度玻璃纤维的成型温度 $T_{\log\eta=3}$ 为1190℃,玻璃液的析晶温度上限 $T_{液}$ 为1132℃,短切玻璃纤维纱的折射率 $n_D/20^\circ\text{C}$ 为1.586,拉伸模量为88.2GPa。

[0074] 实施例11

[0075] 与实施例3的区别是,以质量百分数计,将SiO₂的添加量改为56.0wt%,将MgO的添加量改为1.5wt%。

[0076] 经测试,高透明度玻璃纤维的成型温度 $T_{\log\eta=3}$ 为1187°C,玻璃液的析晶温度上限 $T_{液}$ 为1134°C,短切玻璃纤维纱的折射率 $n_D/20^\circ\text{C}$ 为1.586,拉伸模量为88.1GPa。

[0077] 实施例9-11是在实施例3的基础上验证MgO的含量变化范围,由于需要保证高透明度玻璃纤维折射率,所以不能用MgO代替CaO,本实验中MgO是代替部分SiO₂。总体来说,少量MgO对性能影响不大,但含量过高会导致SiO₂含量偏低,进而使得成型温度下降,成型区间($T_{\log\eta=3}-T_{液}$)变小,不利于高透明度玻璃纤维的稳定拉丝。

[0078] 实施例12

[0079] 与实施例3的区别是,以质量百分数计,将Li₂O的添加量改为0wt%,对应的SiO₂的添加量为57.6wt%,Na₂O+K₂O添加量为0.7wt%。

[0080] 经测试,高透明度玻璃纤维的成型温度 $T_{\log\eta=3}$ 为1203°C,玻璃液的析晶温度上限 $T_{液}$ 为1127°C,短切玻璃纤维纱的折射率 $n_D/20^\circ\text{C}$ 为1.586,拉伸模量为88.1GPa。

[0081] 实施例13

[0082] 与实施例3的区别是,以质量百分数计,将Li₂O的添加量改为1.0wt%,对应的SiO₂的添加量为56.8wt%,Na₂O+K₂O添加量为0.5wt%。

[0083] 经测试,高透明度玻璃纤维的成型温度 $T_{\log\eta=3}$ 为1185°C,玻璃液的析晶温度上限 $T_{液}$ 为1125°C,短切玻璃纤维纱的折射率 $n_D/20^\circ\text{C}$ 为1.585,拉伸模量为88.1GPa。

[0084] 实施例14

[0085] 与实施例3的区别是,以质量百分数计,将Li₂O的添加量改为1.5wt%,对应的SiO₂的添加量为56.3wt%,Na₂O+K₂O添加量为0.5wt%。

[0086] 经测试,高透明度玻璃纤维的成型温度 $T_{\log\eta=3}$ 为1179°C,玻璃液的析晶温度上限 $T_{液}$ 为1126°C,短切玻璃纤维纱的折射率 $n_D/20^\circ\text{C}$ 为1.584,拉伸模量为87.7GPa。

[0087] 实施例12-14是在实施例3的基础上验证Li₂O的含量变化范围,可以看到,少量Li₂O对降低玻璃成型温度 $T_{\log\eta=3}$ 作用明显,且对其它性能影响不大。但如果含量过高,也会使得成型温度下降过低,成型区间($T_{\log\eta=3}-T_{液}$)过小,不利于玻纤稳定拉丝。

[0088] 实施例15

[0089] 与实施例3的区别是,以质量百分数计,将La₂O₃的添加量改为0.1wt%,对应的SiO₂的添加量为58.1wt%。

[0090] 经测试,高透明度玻璃纤维的成型温度 $T_{\log\eta=3}$ 为1202°C,玻璃液的析晶温度上限 $T_{液}$ 为1138°C,短切玻璃纤维纱的折射率 $n_D/20^\circ\text{C}$ 为1.580,拉伸模量为87.7GPa。

[0091] 实施例16

[0092] 与实施例3的区别是,以质量百分数计,将La₂O₃的添加量改为1.2wt%,对应的SiO₂的添加量为56.7wt%。

[0093] 经测试,高透明度玻璃纤维的成型温度 $T_{\log\eta=3}$ 为1192°C,玻璃液的析晶温度上限 $T_{液}$ 为1128°C,短切玻璃纤维纱的折射率 $n_D/20^\circ\text{C}$ 为1.588,拉伸模量为88.5GPa。

[0094] 实施例15-16是在实施例3的基础上验证La₂O₃的含量变化范围,可以看到,加入少量La₂O₃可以降低析晶温度 $T_{液}$,增大成型区间($T_{\log\eta=3}-T_{液}$),且对玻璃折射率和弹性模量也有

一定正面作用。

[0095] 实施例17

[0096] 与实施例3的区别是,以质量百分数计,将CeO₂的添加量改为0.7wt%,对应的SiO₂的添加量为56.8wt%。

[0097] 经测试,高透明度玻璃纤维的成型温度 $T_{\log\eta=3}$ 为1193℃,玻璃液的析晶温度上限 $T_{液}$ 为1125℃,短切玻璃纤维纱的折射率 $n_D/20^\circ C$ 为1.587,拉伸模量为88.5GPa。

[0098] 实施例18

[0099] 与实施例3的区别是,以质量百分数计,将CeO₂的添加量改为1.2wt%,对应的SiO₂的添加量为56.3wt%。

[0100] 经测试,高透明度玻璃纤维的成型温度 $T_{\log\eta=3}$ 为1192℃,玻璃液的析晶温度上限 $T_{液}$ 为1128℃,短切玻璃纤维纱的折射率 $n_D/20^\circ C$ 为1.588,拉伸模量为88.5GPa。

[0101] 实施例17-18是在实施例3的基础上验证CeO₂的含量变化范围,可以看出,与La₂O₃作用类似,少量CeO₂也有降低析晶温度、增大成型区间作用。但La₂O₃和CeO₂用量过高的话,不仅成本增加,还可能产生负面作用。

[0102] 实施例19

[0103] 与实施例3的区别是,以质量百分数计,将Y₂O₃的添加量改为4.9wt%,对应的SiO₂的添加量为56.3wt%。

[0104] 经测试,高透明度玻璃纤维的成型温度 $T_{\log\eta=3}$ 为1191℃,玻璃液的析晶温度上限 $T_{液}$ 为1132℃,短切玻璃纤维纱的折射率 $n_D/20^\circ C$ 为1.590,拉伸模量为88.9GPa。

[0105] 实施例20

[0106] 与实施例3的区别是,以质量百分数计,将Y₂O₃的添加量改为4.5wt%,对应的SiO₂的添加量为56.7wt%。

[0107] 经测试,高透明度玻璃纤维的成型温度 $T_{\log\eta=3}$ 为1192℃,玻璃液的析晶温度上限 $T_{液}$ 为1129℃,短切玻璃纤维纱的折射率 $n_D/20^\circ C$ 为1.588,拉伸模量为88.7GPa。

[0108] 实施例21

[0109] 与实施例3的区别是,以质量百分数计,将Y₂O₃的添加量改为3.5wt%,对应的SiO₂的添加量为57.7wt%。

[0110] 经测试,高透明度玻璃纤维的成型温度 $T_{\log\eta=3}$ 为1198℃,玻璃液的析晶温度上限 $T_{液}$ 为1125℃,短切玻璃纤维纱的折射率 $n_D/20^\circ C$ 为1.580,拉伸模量为87.7GPa。

[0111] 实施例19-21是在实施例3的基础上验证Y₂O₃的含量变化范围,分析可知,提高Y₂O₃含量,玻璃纤维的折射率和弹性模量都在明显增加,析晶温度也会随之升高,由于SiO₂含量相对降低,成型温度也在下降。所以如果继续增加Y₂O₃含量,一方面成本增加,折射率超标,另一方面成型区间($T_{\log\eta=3}-T_{液}$)也会过小,不利于拉丝生产。

[0112] 对比例1

[0113] 以质量百分数计,将54.4wt%的SiO₂,14.9wt%的Al₂O₃,16.6wt%的CaO,4.6wt%的MgO,微量的TiO₂,<0.5wt%的Na₂O+K₂O,<0.5wt%的Fe₂O₃,8.5wt%的B,0.3wt%的F,按照其配方计算所需原料的添加比例,按照该比例将各种原料定量输送至混料仓,充分混合均匀,得到合格的配合料;将配合料输送至池窑的窑头料仓,由加料器匀速投送到池窑;配合料在池窑中经1300-1500℃高温加热、熔融、澄清、均化后,形成合格的玻璃液;玻璃液经过

作业通道冷却至成型温度,然后经铂金漏板流出形成玻璃丝;玻璃丝在拉丝机的高速牵引下迅速拉制成设定直径($13\pm 1\mu\text{m}$)的玻璃纤维,经喷雾冷却、涂覆浸润剂、集束后被拉丝机缠绕成丝饼;然后在短切生产线上,丝饼被切成需要长度的短切原丝,经烘干、造粒、筛分等工序,即得到普通短切玻璃纤维纱。

[0114] 经测试,玻璃纤维的成型温度 $T_{10g\eta=3}$ 为 1214°C ,玻璃液的析晶温度上限 $T_{液}$ 为 1135°C ,短切玻璃纤维纱的折射率 $n_D/20^{\circ}\text{C}$ 为1.545,拉伸模量为 81.9GPa 。

[0115] 对比例2

[0116] 以质量百分数计,将58.0wt%的 SiO_2 ,11.2wt%的 Al_2O_3 ,22wt%的 CaO ,2.7wt%的 MgO , $<2.2\text{wt}\%$ 的 TiO_2 ,0.5wt%的 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$,0.3wt%的 Fe_2O_3 ,按照其配方计算所需原料的添加比例,按照该比例将各种原料定量输送至混料仓,充分混合均匀,得到合格的配合料;将配合料输送至池窑的窑头料仓,由加料器匀速投送到池窑;配合料在池窑中经 $1300\text{--}1500^{\circ}\text{C}$ 高温加热、熔融、澄清、均化后,形成合格的玻璃液;玻璃液经过作业通道冷却至成型温度,然后经铂金漏板流出形成玻璃丝;玻璃丝在拉丝机的高速牵引下迅速拉制成设定直径($13\pm 1\mu\text{m}$)的玻璃纤维,经喷雾冷却、涂覆浸润剂、集束后被拉丝机缠绕成丝饼;然后在短切生产线上,丝饼被切成需要长度的短切原丝,经烘干、造粒、筛分等工序,即得到普通短切玻璃纤维纱。

[0117] 经测试,玻璃纤维的成型温度 $T_{10g\eta=3}$ 为 1261°C ,玻璃液的析晶温度上限 $T_{液}$ 为 1173°C ,短切玻璃纤维纱的折射率 $n_D/20^{\circ}\text{C}$ 为1.579,拉伸模量为 83.1GPa 。

[0118] 下表1是本发明实施例1-21和对比例1-2的成分及性能汇总表。

[0119]

组成	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	CeO ₂	Li ₂ O	Na ₂ O 和K ₂ O	Fe ₂ O ₃	B	F	T _{10gT=3} °C	T _液 °C	折射 率Nd	拉伸 模量
实施例1	60	10.8	22.4	0.3	0.3	4	0.7	0.3	0.4	0.7	0.1	-	-	1206	1115	1.583	87.2
实施例2	59.2	11.6	22.4	0.3	0.3	4	0.7	0.3	0.4	0.7	0.1	-	-	1202	1120	1.584	87.6
实施例3	57.2	13.6	22.4	0.3	0.3	4	0.7	0.3	0.4	0.7	0.1	-	-	1194	1127	1.586	88.4
实施例4	55.2	15.6	22.4	0.3	0.3	4	0.7	0.3	0.4	0.7	0.1	-	-	1186	1135	1.586	88.7
实施例5	58.2	14.4	20.6	0.3	0.3	4	0.7	0.3	0.4	0.7	0.1	-	-	1199	1133	1.574	88.5
实施例6	57.7	14	21.5	0.3	0.3	4	0.7	0.3	0.4	0.7	0.1	-	-	1196	1130	1.581	88.5
实施例7	56.8	13.2	23.3	0.3	0.3	4	0.7	0.3	0.4	0.7	0.1	-	-	1191	1128	1.587	88.3
实施例8	56.4	12.9	24	0.3	0.3	4	0.7	0.3	0.4	0.7	0.1	-	-	1188	1128	1.588	88.1
实施例9	57.5	13.6	22.4	0	0.3	4	0.7	0.3	0.4	0.7	0.1	-	-	1195	1127	1.586	88.3
实施例10	56.6	13.6	22.4	0.9	0.3	4	0.7	0.3	0.4	0.7	0.1	-	-	1190	1132	1.586	88.2
实施例11	56	13.6	22.4	1.5	0.3	4	0.7	0.3	0.4	0.7	0.1	-	-	1187	1134	1.586	88.1
实施例12	57.6	13.6	22.4	0.3	0.3	4	0.7	0.3	0	0.7	0.1	-	-	1203	1127	1.586	88.1
实施例13	56.8	13.6	22.4	0.3	0.3	4	0.7	0.3	1	0.5	0.1	-	-	1185	1125	1.585	88.1
实施例14	56.3	13.6	22.4	0.3	0.3	4	0.7	0.3	1.5	0.5	0.1	-	-	1179	1126	1.584	87.7
实施例15	58.1	13.6	22.4	0.3	0.3	4	0.1	0.3	0.4	0.7	0.1	-	-	1202	1138	1.58	87.7
实施例16	56.7	13.6	22.4	0.3	0.3	4	1.2	0.3	0.4	0.7	0.1	-	-	1192	1128	1.588	88.5
实施例17	56.8	13.6	22.4	0.3	0.3	4	0.7	0.7	0.4	0.7	0.1	-	-	1193	1125	1.587	88.5
实施例18	56.3	13.6	22.4	0.3	0.3	4	0.7	1.2	0.4	0.7	0.1	-	-	1192	1128	1.588	88.5
实施例19	56.3	13.6	22.4	0.3	0.3	4.9	0.7	0.3	0.4	0.7	0.1	-	-	1191	1132	1.59	88.9
实施例20	56.7	13.6	22.4	0.3	0.3	4.5	0.7	0.3	0.4	0.7	0.1	-	-	1192	1129	1.588	88.7
实施例21	57.7	13.6	22.4	0.3	0.3	3.5	0.7	0.3	0.4	0.7	0.1	-	-	1198	1125	1.58	87.7
比较例1	54.4	14.9	16.6	4.6	微量	-	-	-	-	<0.5	<0.5	8.5	0.3	1214	1135	1.545	81.9
比较例2	58	11.2	22	2.7	<2.2	-	-	-	-	0.5	0.3	-	-	1261	1173	1.579	83.1

[0120] 本发明除了可以用于增强透明PC树脂外,也可以用于增强折射率在1.57-1.59左右的透明性聚酰胺(PA)树脂。

[0121] 根据本发明的玻璃纤维组合物与一种或多种有机和/或无机材料结合可制备得到性能优良的复合材料,所述有机材料可包括环氧树脂、不饱和聚酯、乙烯基树脂等热固性树脂以及聚碳酸酯(PC)、聚丙烯(PP)、聚酰胺(PA)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等热塑性树脂。

[0122] 尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例,可以理解的是,上述实施例是示例性的,不能理解为对本发明的限制,本领域的普通技术人员在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。