

**PROIECTAREA OPTIMALĂ A COMPOZIȚIEI CHIMICE PENTRU FIBRE  
DE STICLĂ CU BIOPERSISTENȚĂ REDUSĂ  
PARTEA I. ABORDAREA TEHNOLOGICĂ ȘI SELECTAREA  
PROPRIETĂȚILOR DE INTERES**

**OPTIMAL DESIGN OF THE CHEMICAL COMPOSITION FOR GLASS FIBERS  
WITH LOW BIOPERSISTENCE  
PART I. TECHNOLOGICAL APPROACH AND SELECTION  
OF THE INTEREST PROPERTIES**

**DOREL RADU<sup>1</sup>, VASILICA DIMA<sup>1,2</sup>, MIHAI EFTIMIE<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup>Universitatea POLITEHNICA București, Str. G. Polizu nr. 1, sector 1, 011061 București, România

<sup>2</sup>Fundația pentru Știința și Ingineria Materialelor – Șerban Solacolu, Str. G. Polizu nr. 1, sector 1, 011061 București, România

*Prezenta lucrare tratează un aspect tehnologic important al problematicii referitoare la materialele vitroase: stabilirea compoziției optime pentru fibrele de sticlă cu biopersistență redusă, dar cu stabilitate chimică ridicată în exploatare.*

*Pentru realizarea obiectivului propus, în prima parte a lucrării, conform cerințelor unei abordări sistematice, se face caracterizarea tehnologică a acestor tipuri de fibre. Totodată se selectează proprietățile de interes (stabilitatea chimică, viteza de dizolvare a fibrelor) pe baza diverselor puncte fixe de viscozitate, atât din punctul de vedere al tehnologiei de obținere, cât și al comportării sticlelor în diferite domenii de utilizare.*

*The paper deals with an important technological aspect regarding vitreous materials: to determine the optimal composition for glass fibres with low biopersistence and with high chemical stability in service.*

*To reach this goal, in the first part of the study, according with requirements of a systemic approach, a technologic characterisation of these fibre types is made. Also the properties of interest (chemical stability, dissolution rate of the fibres) are selected based on fixed points of viscosity, both in terms of production technology and the glasses behaviour in different fields of use.*

**Keywords:** Glass fibers, optimal design, low biopersistence

## 1. Introducere

Studiate sistematic de mai multe decenii, materialele oxidice vitroase cu diverse proprietăți s-au menținut în mod constant în centrul preocupărilor științifice ale multor cercetători. Acumularea informațiilor teoretice și practice a permis diversificarea domeniilor de utilizare, dar a adăugat și o nouă abordare privind posibilitățile de obținere a unor sticle cu proprietăți prestabilite.

În noiembrie 1997, Uniunea Europeană a stabilit prin EN 97/69, criteriile pentru clasificarea fibrelor de sticlă în conformitate cu riscul potențial de îmbolnăvire pe care îl reprezintă.

Fibrele de sticlă, în funcție de dimensiunile lor și compoziție, se încadrează în clasele: 2 (probabil cancerigene), 3 (posibil cancerigene) sau 0 (necancerigene), având în vedere potențialul pericol pe care îl au asupra sănătății dacă sunt inhalate.

Astfel, fibrele cu raportul dintre diametrul mediu geometric și lungime (LWGMD - length weighted geometric mean diameter) mai mare decât 6 μm (fibrele mari) nu sunt considerate ca fiind potențial cancerigene, deoarece ele nu pot fi inhalate [1].

## 1. Introduction

Systematically studied for several decades, vitreous oxide materials with different properties were constantly in the centre of scientific concerns of many researchers. The accumulation of theoretical and practical information permitted the diversification of fields of use, but also added a new perspective on the possibilities of glasses obtaining with preset properties.

In November 1997, the European Union set in EN 97/69 the criteria for classification of glass fibres in accordance with the potential risk of disease posed by them.

Glass fibres, depending on their size and composition belongs to the classes: 2 (possibly carcinogenic), 3 (possibly carcinogenic) or 0 (non-cancerous), given the potential danger on health if inhaled.

Thus, the fibres with the length weighted geometric mean diameter (LWGMD) greater than 6 mm (large fibres) are not considered to be potentially carcinogenic, because they cannot be inhaled [1].

The synthetic vitreous fibres, having in

\* Autor corespondent/Corresponding author,  
Tel.: +40 21 402.39.96, e-mail: [m.eftimie@gmail.com](mailto:m.eftimie@gmail.com)

Acele fibre vitroase sintetice, având din punct de vedere al compoziției chimice, o concentrație a oxizilor alcalini mai mică decât 18%, sunt clasificate în "categoria 2, probabil cancerigene". Fibrele sub incidența acestei clasificări trebuie să implice criteriile de etichetare pentru avertizare [1]. Utilizatorii categoriei 2 de fibre sunt de asemenea supuși sub incidența Directivei 90/394/EC, pentru a evalua alternative mai puțin toxice și a folosi un material înlocuitor, când este disponibil.

Acele fibre vitroase sintetice, având din punct de vedere al compoziției chimice, o concentrație a oxizilor alcalini mai mare sau egală cu 18% sunt clasificate în "categoria 3, posibil cancerigene". Și fibrele sub incidența acestei clasificări trebuie să implice criteriile de etichetare speciale de avertizare.

Spre deosebire de fibrele din categoria 2, există prevederi în categoria 3 care permit fibrelor să fie exceptate (exonerate) de la clasificare.

Majoritatea fibrelor vitroase sintetice sunt clasificate ca fiind "iritante" (Xi).

În lucrare se face referire în special la fibrele vitroase care, având dimensiuni micronice, ar putea fi inhalate. Pe această bază se identifică o serie de corelații proprietate – compoziție oxidică, ce se vor constitui într-un model matematic de programare optimală care va fi prezentat în partea a II-a a lucrării.

## 2. Baza teoretică

În domeniul materialelor oxidice, proiectarea și conducerea unui proces tehnologic se realizează cu scopul de a obține un material, semifabricat sau produs finit, cu o anumită calitate  $Q$  și în condiții de eficiență economică (cost de fabricație minim).

Calitatea  $Q$  a unui material sau produs se definește ca un cumul de proprietăți definitorii  $P_j$ , care trebuie să prezinte valori între anumite limite prestabilite, în conformitate cu cerințele impuse de domeniul de utilizare [2]. Rezultă că :

$$Q = \{P_1, P_2, \dots, P_j, \dots, P_m\} \quad (1)$$

$$P_j \in [P_j^0 - \Delta P_j, P_j^0 + \Delta P_j] \quad j = \overline{1, m} \quad (2)$$

în care:  $m$  reprezintă numărul de proprietăți considerate definitorii pentru stabilirea calității produsului;  $P_j^0$  – valoarea optimă a proprietății  $j$ ;  $\Delta P_j$  – abaterea maximă admisibilă a valorii proprietății  $j$  de la cea optimă, care să nu conducă la modificarea nivelului de calitate impus.

Într-o abordare sistemică, orice material este considerat un sistem  $S$ , caracterizat de trei mulțimi:  $X$  – mulțimea variabilelor independente;  $Y$  – mulțimea variabilelor dependente;  $F$  – mulțimea funcțiilor, care relaționează mărimi din  $Y$  cu variabile din  $X$ , definite astfel:

terms of chemical composition an alkali concentration of less than 18% are classified as "category 2, probably carcinogenic". Fibres under this classification must involve labelling warning criteria[1]. The users of fibre belonging to the 2nd category are also subject to the scope of Directive 90/394/EC, to evaluate less toxic alternatives and use a substitute material, when available.

The synthetic vitreous fibres, having in terms of chemical composition, an alkali concentration greater than or equal to 18% are classified as "category 3, possibly carcinogenic". And fibres under this classification must involve special labelling warning criteria.

Unlike fibres belonging to the 2<sup>nd</sup> category, in the 3<sup>rd</sup> category provisions exists which allow the fibres to be exempt from the classification.

Most synthetic vitreous fibres are classified as "irritant" (Xi).

The paper makes particular reference to vitreous fibres which, having micrometric sizes, could be inhaled. On this basis, a number of correlations property - oxide composition are identified, which will form an optimal programming mathematical model to be presented in the 2<sup>nd</sup> Part of the study.

## 2. Theoretical basis

In the oxide materials field, the design and control of a process are made in order to obtain a material, semi-finished or finished product, with a particular quality  $Q$  and in economic efficiency conditions (minimum manufacturing cost).

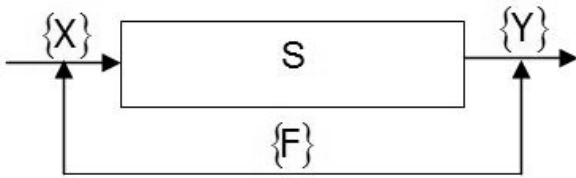
The quality  $Q$  of a material or product is defined as a sum of defining properties  $P_j$ , which must have values between predetermined limits in accordance with the requirements of the field of use [2], resulting the following:

$$Q = \{P_1, P_2, \dots, P_j, \dots, P_m\} \quad (1)$$

$$P_j \in [P_j^0 - \Delta P_j, P_j^0 + \Delta P_j] \quad j = \overline{1, m} \quad (2)$$

where  $m$  represents the number of properties considered important for the determination of the product quality;  $P_j^0$  – optimal value of the property  $j$ ;  $\Delta P_j$  – maximum permissible deviation from the optimal value for the property  $j$ , which does not lead to change in the required quality level.

In a systemic approach, any material is considered a system  $S$ , characterized by three sets:  $X$  - the independent variables set,  $Y$  - the dependent variables set,  $F$  - the set of functions that relate values from  $Y$  with variables from  $X$ , defined as:



$$S = \{X, Y, F\} \quad (3)$$

$$X = \{x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n\} \quad (4)$$

$$Y = \{y_1, y_2, \dots, y_j, \dots, y_m\} \quad (5)$$

$$F = \{f_1, f_2, \dots, f_k, \dots, f_p\} \quad (6)$$

în care  $x_i$  reprezintă o variabilă de intrare (independentă);  $n$  – numărul variabilelor de intrare;  $y_j$  – variabilă de ieșire, dependentă;  $m$  – numărul variabilelor dependente;  $f_{jk}$  – funcție de forma  $y_j = f_{jk}(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n)$ ;  $p$  – numărul de corelații.

Este cunoscut faptul că pentru un sistem vitros proprietățile sunt determinate, în mare măsură, de particularitățile lui structurale. La rândul lor, acestea se constituie în raport cu compoziția chimică de start și de ruta de geneză utilizată la procesare, inclusiv parametrii termotehnologici atașați acestora.

În condițiile în care ruta de geneză sau/și parametrii ei caracteristici nu prezintă deosebiri importante, se poate considera că proprietățile sticlelor sunt determinate doar de compoziția oxidică. Altfel spus, pentru sistemul "fibre oxidice vitroase cu o biopersistență redusă", mulțimea  $X$  a datelor de intrare se constituie din oxizii potențiali a participa la formarea sticlei ( $x_i$  – procentul molar sau gravimetric din oxidul  $i$  considerat).

În cazul analizat rezultă că mulțimea variabilelor de ieșire,  $Y$ , este formată din mulțimea proprietăților  $P_j$ ,  $j = \overline{1, m}$ , care pot asigura nivelul de calitate necesar pentru fibrele respective.

Componentele mulțimii  $F$  sunt funcții  $f_{jk}$  care corelează proprietățile  $P_j$  cu compoziția oxidică potențială a sticlei pentru fibre:

$$P_j = f_{jk}(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n), j = \overline{1, m}; k = \overline{1, p} \quad (7)$$

Într-un mod ideal, stabilirea explicită a funcțiilor  $f_{jk}$  ar trebui făcută „ab initio”, utilizând principiile de bază care guvernează procesul de obținere a sticlei din materiile prime respective, folosindu-se mărimi fundamentale caracteristice oxizilor (structura electronică a oxizilor, câmpul electrostatic, potențial de ionizare) și procesului (temperatură, potențial chimic, constante de reacție acid-bază).

Însă, dată fiind complexitatea proceselor care au loc la obținerea sticlei, la nivelul actual al cunoștințelor științifice, acest mod de abordare nu este posibil de urmat, chiar pentru sisteme oxidice foarte simple. Cu atât mai mult, această evaluare este practic imposibilă, în cazul sticlelor cu mai mulți componenți oxidici.

Din acest motiv, explicitarea funcțiilor  $f_{jk}$ , din relațiile (7), se face folosind metode statistice semiempirice. Este cazul metodelor regresiei matematice multiple, liniară sau neliniară [2,3]. Corelarea proprietăților cu compoziția oxidică se

where  $x_i$  represents an input variable (independent);  $n$  – the number of the input variables;  $y_j$  – the exit variable, dependent;  $m$  – the number of dependent variables;  $f_{jk}$  – function with the form  $y_j = f_{jk}(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n)$ ;  $p$  – the number of correlations.

It is known that for a vitreous system the properties are mainly determined by its structural features. In turn, they are in relation to the starting chemical composition and the genesis route used in processing, including the thermo-technological parameters attached to it.

When the genesis route and/or its characteristic parameters do not present significant differences, one can consider that the glass properties are determined only by the oxide composition. In other words, for the “oxide vitreous fibres with a low biopersistence” system, the set  $X$  of the input data consists of participating potential oxides in glass formation ( $x_i$  – gravimetric or molar percentage of the oxide  $i$  considered).

In the analyzed case it results that the set of output variables,  $Y$ , is made up of  $P_j$ ,  $j = \overline{1, m}$ , set properties, which can provide the quality level required for these fibres.

The components of the  $F$  set are functions  $f_{jk}$  who correlate the  $P_j$  properties with the potential oxide composition of glass fibre:

$$P_j = f_{jk}(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n), j = \overline{1, m}; k = \overline{1, p} \quad (7)$$

In an ideal mode, the explicit settlement of the  $f_{jk}$  functions should be made “ab initio”, using the basic principles governing the process of glass obtaining from the respective raw materials, using fundamental measures characteristic to oxides (electronic structure of oxides, electrostatic field, ionization potential) and process (temperature, chemical potential, acid-base reaction constants).

But, given the complexity of processes taking place in glass obtaining, at the current level of scientific knowledge, this approach is not possible to follow, even for simple oxide systems. All the more, this assessment is virtually impossible for multi-component oxide glasses.

For this reason, the explicit functions  $f_{jk}$ , from the relations (7), are made using semi-empirical statistical methods. It is the case of the mathematical multiple regression methods, linear or nonlinear [2,3]. The correlation properties – oxide composition is based on original

face pe baza unor rezultate experimentale originale sau/și cuprinse în diverse baze de date [4].

### 3. Evaluarea proprietăților de interes

În general, proprietățile  $P_j$ , care definesc calitatea unui material sau produs reprezintă:

- proprietăți tehnologice (de procesare);
- proprietăți de utilizare.

Proprietățile tehnologice sunt acele caracteristici care, în funcție de particularitățile operațiilor și proceselor care sunt parcurse de-a lungul fluxului tehnologic, trebuie să prezinte anumite valori impuse. De exemplu, la obținerea fibrelor de sticlă, topitura vitrogenă trebuie să aibă valori bine stabilite pentru viscozitate și tensiunea superficială, funcție de procedeul utilizat.

Proprietățile de utilizare sunt acelea care dau valoarea de întrebuintare a materialului sau produsului.

#### 3.1. Proprietăți tehnologice

Și în cazul particular al sticlelor pentru fibre la proiectarea optimă a compoziției oxidice prezintă interes două tipuri de proprietăți:

- Primul grup se referă la proprietățile importante pentru tehnologie. Procesele de topire și fasonare sunt controlate de caracteristicile viscozitate-temperatură și de cristalizare a sticlei. Un control mai riguros al viscozității este specific pentru procesul de tragere a fibrelor.

- Viscositatea este o proprietate de bază pentru tehnologie, determinând comportarea topirii, domeniul de prelucrare, parametrii de recoacere și, de asemenea tendința la cristalizare a sticlei. Viscositatea este măsurată de obicei la temperaturi diferite cu scopul de a stabili răspunsul topirii de sticlă la diferite metode de fasonare. Punctele de referință folosite pentru a caracteriza comportarea viscozității pot fi rezumate astfel [3]:

- domeniu de topire:  $\eta = 10 \cdot 10^2 \text{dPa}\cdot\text{s}$
- domeniu de fasonare :  
 $\eta = 10^3 \cdot 10^4 \text{dPa}\cdot\text{s}$
- tragerea fibrelor:  $\eta = 10^3 \cdot 5 \times 10^3 \text{dPa}\cdot\text{s}$
- sinterizarea:  $\eta = 10^8 \cdot 5 \times 10^8 \text{dPa}\cdot\text{s}$
- temperatura tranziției vitroase :  
 $\eta = 10^{13} \cdot 10^{13,5} \text{dPa}\cdot\text{s}$

În afară de temperatură, viscozitatea depinde și de compoziția sticlei. Compoziția sticlei are o influență puternică asupra viscozității la temperaturi mai mici, în timp ce temperatura este factorul predominant în domeniul temperaturilor mai ridicate.

Relația între viscozitate și temperatură este în mod obișnuit dată de relația tip Arrhenius :

$$\log \eta = A + B/T \quad (8)$$

unde A și B, sunt constante care depind de compoziție și care pot fi estimate din cea mai

experimental results and/or contained in various databases [4].

### 3. Assessment of the properties of interest

Generally, the  $P_j$  properties, defining the quality of a material or product represent:

- the technological properties (processing);
- the use properties.

Technological properties are those characteristics which, depending on the particularities of the operations and processes completed over the technological flux, must have certain imposed values. For example, to obtain the glass fibres the vitreous melt must have well-established values for viscosity and surface tension, according to the used method.

The use properties are those that give the value to use the material or product.

#### 3.1. Technological properties

In the particular case of glasses for fibre, in the optimal design of oxide composition two types of property are of interest:

- The first group relates to the important properties of technology. Melting and forming processes are controlled by the viscosity-temperature characteristics and the crystallization of glass. More rigorous control of viscosity is specific for the fibre drawing process.

- The viscosity is a base propriety in technology, determining the behaviour of the melt, the range of processing, the parameters of annealing and also the tendency to crystallisation of glass. The viscosity is usually measured at different temperatures in order to determine the response of the glass melt to different ways of trimming. The reference points used to characterize the behaviour of viscosity can be summarized as follows [3]:

- melting range:  $\eta = 10 \cdot 10^2 \text{dPa}\cdot\text{s}$
- trimming range:  $\eta = 10^3 \cdot 10^4 \text{dPa}\cdot\text{s}$
- fibres drawing:  $\eta = 10^3 \cdot 5 \times 10^3 \text{dPa}\cdot\text{s}$
- sintering:  $\eta = 10^8 \cdot 5 \times 10^8 \text{dPa}\cdot\text{s}$
- glass transition temperature:  
 $\eta = 10^{13} \cdot 10^{13,5} \text{dPa}\cdot\text{s}$

In addition to temperature, the viscosity depends on glass composition. Glass composition has a strong influence on viscosity at lower temperatures, while temperature is the predominant factor in higher temperatures. The relationship between viscosity and temperature is normally given by Arrhenius type equation:

$$\log \eta = A + B/T \quad (8)$$

where A and B are constants depending of composition and which can be estimated from the best linear fit of  $\log \eta$  with  $1/T$ .

For the commercial glasses (multi-components) the assessment of the viscosity is

bună corelație liniară a  $\log \eta$  cu  $1/T$ .

Pentru sticlele comerciale (multicomponente) evaluarea viscozității se face cu relația Vogel-Fulcher-Tammann (VFT):

$$\log \eta = A + B/(T-T_0) \quad (9)$$

în care A, B și  $T_0$  sunt coeficienți care depind de compoziția oxidică a sticlelor.

Utilizându-se metoda experiențelor planificate [2,3] și prin tratarea statistică a datelor experimentale pot rezulta relații de calcul ale viscozității în funcție de compoziția oxidică a sticlei [5, 6]. De exemplu, pentru sticlele din sistemul  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO}$  [5], coeficienții A, B și  $T_0$  din relația VFT se explicitează cu relația :

$$A = -1,4788 \cdot \text{Na}_2\text{O} + 0,8350 \cdot \text{K}_2\text{O} + 1,6030 \cdot \text{CaO} + 5,4936 \cdot \text{MgO} - 1,5183 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 1,4550 \quad (10)$$

$$B = -6039,7 \cdot \text{Na}_2\text{O} - 1439,6 \cdot \text{K}_2\text{O} - 3919,3 \cdot \text{CaO} + 6285,3 \cdot \text{MgO} + 2253,4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 5736,4 \quad (11)$$

$$T_0 = -25,07 \cdot \text{Na}_2\text{O} - 321,0 \cdot \text{K}_2\text{O} + 544,3 \cdot \text{CaO} - 384,0 \cdot \text{MgO} + 294,4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 198,1 \quad (12)$$

în care  $\text{Na}_2\text{O} = \frac{\% \text{mol Na}_2\text{O}}{\% \text{mol SiO}_2}$  și omoloagele.

Relația este valabilă pentru un domeniu de viscozitate de  $10^2 - 10^{13}$  dPas. Calculele indică o valoare foarte mică pentru abaterea standard (standard deviation) de circa 3°C.

Într-o astfel de abordare se pot determina temperaturile caracteristice diverselor valori reprezentând "puncte fixe de viscozitate" în funcție de compoziția oxidică a sticlelor.

### 3.2. Proprietăți intrinseci

Al doilea grup de proprietăți cuprinde proprietățile intrinseci, inclusiv cele *in-vitro* ale sticlei, deseori măsurate în fluidul care simulează lichidul pulmonar (SBF). Acesta este o soluție de săruri care conține aceiași ioni anorganici ca și plasma umană. Cunoașterea proprietăților *in-vitro* este esențială pentru evaluarea compatibilității cu corpul uman și au în vedere dizolvarea și biopersistența fibrelor de sticlă.

Pentru fibrele de sticlă proprietățile intrinseci care dau valoarea de întrebuițare se definesc în funcție de domeniul concret de aplicare. Totuși, în general, se pot lua în considerare densitatea, modulul de elasticitate, rezistența mecanică, fragilitatea și coeficientul de dilatare ca fiind cele mai importante.

De la caz la caz, acestui grup li se pot asocia și alte proprietăți, cum ar fi capacitatea calorică și coeficientul de conductivitate termică în cazul fibrelor folosite pentru termoizolații.

Dintre proprietățile prezentate numai fragilitatea nu depinde în mod important de compoziția chimică, având o valoare practic constantă, de  $2,39 \text{ N}^{1/4} \mu\text{m}^{-1/4}$  [7] pentru sticlele

made with the Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) equation:

$$\log \eta = A + B/(T-T_0) \quad (9)$$

where A, B and  $T_0$  are coefficients depending on the oxide composition of glasses.

Using the method of planned experiments [2, 3] and by statistical treatment of experimental data may result relations of viscosity calculation based on oxide composition of glass [5, 6]. For example, for glasses in the  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO}$  system [5], the coefficients A, B and  $T_0$  from the VFT relation are calculated with the equation:

$$A = -1.4788 \cdot \text{Na}_2\text{O} + 0.8350 \cdot \text{K}_2\text{O} + 1.6030 \cdot \text{CaO} + 5.4936 \cdot \text{MgO} - 1.5183 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 1.4550 \quad (10)$$

$$B = -6039.7 \cdot \text{Na}_2\text{O} - 1439.6 \cdot \text{K}_2\text{O} - 3919.3 \cdot \text{CaO} + 6285.3 \cdot \text{MgO} + 2253.4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 5736.4 \quad (11)$$

$$T_0 = -25.07 \cdot \text{Na}_2\text{O} - 321.0 \cdot \text{K}_2\text{O} + 544.3 \cdot \text{CaO} - 384.0 \cdot \text{MgO} + 294.4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 198.1 \quad (12)$$

where  $\text{Na}_2\text{O} = \frac{\% \text{mol Na}_2\text{O}}{\% \text{mol SiO}_2}$  and so on.

The relation is valid for a viscosity range of  $10^2 - 10^{13}$  dPas. The calculations show a very small value of approx. 3 °C for the standard deviation.

In such an approach the characteristic temperatures of the various values representing "fixed viscosity points" can be determined according to the oxide composition of glasses.

### 3.2. Intrinsic properties

The second group of properties includes intrinsic properties, including the *in-vitro* ones of the glass, often measured in the fluid simulating the lung fluid (SBF). This is a solution of salts containing the same inorganic ions as human plasma. Knowledge of the properties *in-vitro* is essential for assessing the compatibility with human body and take into account the dissolution and biopersistence of the glass fibres.

The intrinsic properties of glass fibres that give the use value are defined according to the application domain. However, in general, the density, modulus of elasticity, mechanical strength, fragility and the coefficient of expansion may be taken into consideration as the most important.

From case to case, other properties, such as the heat capacity and the thermal conductivity coefficient for fibres used for thermal insulation can be linked to this group.

Among the presented properties only the fragility does not depend mainly to the chemical composition, having a virtually constant value of  $2.39 \text{ N}^{1/4} \mu\text{m}^{-1/4}$  [7] for oxide glasses. Maximum relative deviations in various cases belong to the

oxidice. Abaterile relative maxime înregistrate în diverse cazuri particulare se înscriu în domeniul  $\pm 2\%$  [7]. Practic, toate celelalte proprietăți prezintă dependențe mai mult sau mai puțin importante (rezistența mecanică) în raport cu compoziția oxidică a fibrelor [2,8]. În general, aceste dependențe reprezintă funcții liniare sau neliniare. Totuși, în majoritatea cazurilor, relațiile de calcul pentru proprietățile  $P_j$  ale sticlelor oxidice sunt de forma:

$$P_j = \sum_{i=1}^n f_{ij} \cdot x_i \quad (13)$$

în care  $x_i$  este fracția gravimetrică sau molară a oxidului  $i$ ;  $n$  – numărul de oxizi,  $f_{ij}$  – coeficienți de regresie.

Una dintre cele mai importante proprietăți ale fibrelor de sticlă care determină nivelul valoric al biopersistenței este rezistența (stabilitatea) chimică, apreciată prin/respectiv viteza de dizolvare a fibrelor de sticlă. Această proprietate este influențată și de factori extrinseci (forma și mărimea probei, durata de contact cu fluidul etc.). De aceea, viteza de dizolvare a fibrelor necesită o abordare diferită.

### 3.3. Viteza de dizolvare a fibrelor oxidice

În timpul procesării (fibrilizarea topiturilor), al manipulării sau al punerii în operă, calea dominantă de expunere este inhalarea din aer a fibrelor mici și fine sau a fragmentelor de fibre, dar nu trebuie neglijat nici efectul iritant pe care-l pot avea asupra pielii și ochilor.

În condițiile în care fibrele pătrunse în plămâni interacționează cu fluidul respectiv, produsele reacțiilor se elimină mai ușor, iar firele încrustate în țesuturile vii se pot eventual debloca și sunt eliminate mai repede. Se consideră că reducerea timpului cât fibrele rămân în plămâni, adică a biopersistenței, este esențială pentru diminuarea sau chiar eliminarea riscului unei îmbolnăviri grave. Comportarea efectivă a fibrelor oxidice vitroase în plămâni se studiază *in-vivo* pe unele animale de laborator, rezultatele obținute constituind reperele utilizate pentru evaluarea rezultatelor obținute *in-vitro* [9].

Eliminarea naturală a fibrelor din plămâni se produce, în principiu, prin dizolvarea parțială a straturilor superficiale, ceea ce determină rotunjirea vârfurilor ascuțite și a muchiilor tăioase și desprinderea lor din țesuturile în care erau încrustate.

Dizolvarea chimică a fibrelor în fluidul pulmonar intra și extracelular, cât mai repede și fără urmări, este principalul proces de eliminare. Rezultă deci, că biopersistența este corelată direct cu stabilitatea chimică a sticlelor.

Multe laboratoare din lume au dezvoltat diverse metode de determinare a vitezei de dizolvare a fibrelor de sticlă în medii pe cât posibil asemănătoare mediului pulmonar (teste *in-vitro*) [6-12].

$\pm 2\%$  range [7]. Virtually, all other properties have dependencies more or less important (mechanical strength) in relation to the composition of oxide fibres [2, 8]. Generally, these dependencies are linear or nonlinear functions. However, in most cases, the relations for calculating the properties  $P_j$  of oxide glasses are of the form:

$$P_j = \sum_{i=1}^n f_{ij} \cdot x_i \quad (13)$$

where  $x_i$  is the gravimetric or molar fraction of the  $i$  oxide;  $n$  – the number of oxides,  $f_{ij}$  – regression coefficients.

One of the most important properties of glass fibres that determine the value level of the biopersistence is the chemical resistance (stability), assessed by/respectively the dissolution rate of glass fibres. This property is influenced by extrinsic factors (the shape and size of the sample, duration of contact with the fluid, etc.). Therefore, the dissolution rate of fibres requires a different approach.

### 3.3. The dissolution rate of the oxide fibres

During processing of fibres, handling or put into work, the dominant route of exposure is the inhalation from the air of small and thin fibres or fibre fragments, but should not be neglected the irritant effect that they can have on skin and eyes.

When the fibres that have penetrated the lungs interact with the fluid, the reaction products are removed more easily and the fibres embedded in living tissue can eventually unlock and are eliminated quickly.

It is considered that the reduction of time the fibres remain in the lungs, i.e. the biopersistence, is essential for reducing or even eliminating the risk of serious illness. The actual behaviour of the vitreous oxide fibres in the lungs is studied *in-vivo* on some laboratory animals, the obtained results being the reference used for the evaluation of the results obtained *in-vitro* [9].

The natural elimination of the fibres from the lungs occurs, in principle, by partial dissolution of the superficial layers, which determine the rounding of the sharp edges and sharp peaks and their separation from the tissues in which were embedded.

The chemical dissolution of fibres in intra- and extracellular lung fluid quickly and without consequences is the main process of elimination. It follows therefore that the biopersistence is directly correlated with the chemical stability of glasses.

Many laboratories worldwide have developed various methods for determining the dissolution rate of glass fibres in environments similar as possible with the lung environment (*in-vitro* tests) [6-12].

Ghidul de încercări al EURIMA - The European Insulation Manufactures Association [10] prezintă stadiul actual privind metodele pentru măsurarea vitezei de dizolvare *in-vitro* relevante pentru evaluarea biopersistenței fibrelor vitroase pentru vata minerală utilizată ca izolație și a altor tipuri de fibre vitroase silicatică.

O metodă de calcul a constantei de dizolvare  $k_{dis}$  în funcție de compoziția oxidică a fibrelor este prezentată în lucrarea [12]. Relațiile de calcul propuse s-au obținut pentru un număr de 29 fibre având compoziții diferite. Utilizându-se metoda regresiei matematice s-au propus relații de calcul de forma:

$$\lg k_{dis} = \sum_{i=1}^n f_i \cdot x_i \quad (14)$$

în care  $x_i$  reprezintă fracția gravimetrică a oxidului  $i$  ( $n$  – numărul de oxizi);  $f_i$  – factori (coeficienți statistici) caracteristici fiecărui oxid  $i$ .

Se consideră că metoda ar putea fi folosită și pentru predicția comportării *in-vivo* a unor fibre [12].

Căutarea unei corelări a biopersistenței cu unele elemente de structură și compoziție a sticlelor este justificată de necesitatea de a înțelege mai profund legitățile fenomenului, ceea ce ar permite selectarea unor compoziții optime.

În literatură sunt luate în considerare unele mărimi cum ar fi: numărul de atomi de oxigen puntați, care reflectă gradul de polimerizare, energia liberă de hidratare a structurii vitroase, bazicitatea optică precum și indicele cancerigenic,  $K_i$ , care se calculează pe baza compoziției chimice.

În lucrarea [13] se arată că pentru fibre silicatică vitroase viteza de dizolvare nu se corelează cu nici una dintre mărimile precizate. Totuși, o bună corelație se relevă, conform figurii 1, între viteza de dizolvare și raza ionică medie,  $r_{avg}$ , definită cu relația:

$$r_{avg} = \sum_{i=1}^n r_i \cdot x_i \quad (15)$$

în care  $r_i$  este raza ionică a ionilor alcalini și alcalino-pământoși din oxizii  $i$  componenți;  $x_i$  – fracția molară a oxidului  $i$ .

Din punct de vedere științific este o problemă complexă și dificilă de a găsi compoziții care să realizeze un compromis între o reactivitate mare față de lichidul din plămâni (deci să aibă o biopersistență redusă) și o stabilitate chimică satisfăcătoare în mediul în care sunt utilizate. Din punct de vedere tehnologic trebuie să se păstreze condițiile convenabile de topire și filare a sticlei și proprietățile necesare în utilizare. Reglementările și normele în Europa și în lume, pentru fibrele care au acțiune dăunătoare asupra sănătății (au o biopersistență ridicată), obligă producătorii la înlocuirea cu compoziții adecvate, care să aibă o biopersistență redusă.

The tests guide of EURIMA - The European Insulation Manufactures Association [10] presents the actual status on the methods for measuring the *in-vitro* dissolution rate relevant for assessing the biopersistence of the vitreous fibers for mineral wool used for insulation and of other types of vitreous silicate fibres.

A calculation method of the dissolution constant  $k_{dis}$  according to the oxide composition of fibers is presented in the paper [12]. The proposed calculus relations were obtained for a total of 29 fibres with different compositions. Using the mathematical regression method there were proposed the calculus relations of the form:

$$\lg k_{dis} = \sum_{i=1}^n f_i \cdot x_i \quad (14)$$

where  $x_i$  is the gravimetric fraction of the  $i$  oxide ( $n$  – the number of oxides);  $f_i$  – factors (statistic coefficients) characteristic of each oxide  $i$ .

It is considered that the method could be used for the prediction of the *in-vivo* behaviour of some fibres [12].

Finding a correlation of the biopersistence with some elements of structure and composition of the glasses is justified by the need to understand more deeply the phenomenon rules, which would allow the selection of optimum compositions.

In literature some index are considered such as: the number of bridging oxygen atoms, which reflects the degree of polymerization, the hydration free energy of the vitreous structure, the optical basicity and the carcinogenic index,  $K_i$ , which is calculated based on the chemical composition. The work [13] shows that for the vitreous silicate fibres the dissolution rate does not correlate with any of the specified properties. However, a good correlation is revealing, according to figure 1, between the dissolution rate and the average ionic radius,  $r_{avg}$ , defined by the relationship:

$$r_{avg} = \sum_{i=1}^n r_i \cdot x_i \quad (15)$$

where  $r_i$  is the ionic radius of alkali and alkaline earth ions in the  $i$  component oxides,  $x_i$  – the molar fraction of the  $i$  oxide.

From the scientific point of view is a complex and difficult problem to find compositions which can achieve a compromise between a high reactivity to the liquid in the lungs (and therefore have a low biopersistence) and a satisfactory chemical stability to/in the environment where they are used. From the technological point of view satisfactory conditions must be kept for melting the glass and fibre drawing and also the required properties. Rules and regulations in Europe and worldwide, for fibres which have harmful effects on health (have a high biopersistence), constrain the manufactu-

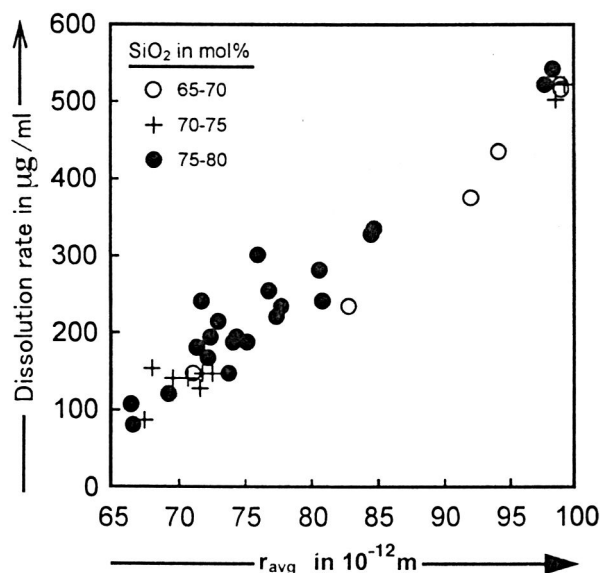


Fig. 1 - Corelația dintre viteza de dizolvare și raza ionică medie a ionilor alcalini și alcalino-pământoși / The correlation between the dissolution rate and the average ionic radius of alkali and alkaline earth ions [13]

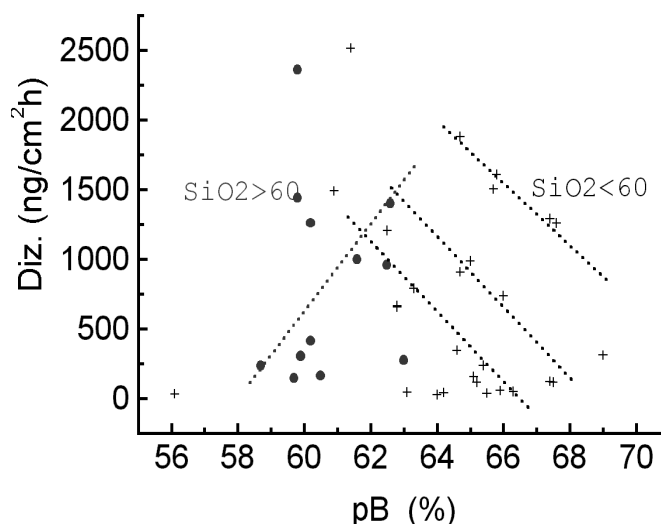


Fig. 2 - Corelația dintre viteza de dizolvare a fibrelor de sticlă și ponderea bazicității sticlei respective / The correlation between the dissolution rate of glass fibres and the glass basicity percent [11].

Singura mărime folosită de alți autori pentru caracterizarea biopersistenței, care a permis o oarecare ordonare a datelor, este indicele cancerigenic  $K_i$ :

$$K_i = (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{BaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3) - 2\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (% grav.)} \quad (16)$$

Trebuie adăugat că EN 97/69 CE recomandă  $K_i > 40$  pentru fibrele cu biopersistență redusă.

Informațiile din literatură nu fac referiri la mecanismele dizolvării. Probabil din această cauză încercările de corelare cu alte mărimi au succes limitat. Figura 2 însă poate sugera interpretări utile [11].

Aspectul general al punctelor experimentale poate, la prima vedere, să nu sugereze existența unei corelații. Totuși, dreptele care indică dependențele aparente definesc și o zonă de valori mici ale biopersistenței, între valorile pB 61 și 65 %.

Pentru calculul ponderii bazicității s-a folosit relația aditivă [14]:

$$pB = \sum pB_i \times c_i \quad (17)$$

$pB_i$  fiind ponderea bazicității oxidului  $i$ , iar  $c_i$  concentrația lui în fracție de greutate.

Dreptele care indică dependențele aparente definesc și o zonă de valori mici ale biopersistenței, între valorile pB 61 și 65 %.

Considerarea mecanismelor proceselor apare ca fiind esențială.

Diagrama din figura 2 poate fi comentată în felul următor: în cazul sticlelor cu peste 60%  $\text{SiO}_2$ , efectul protector al peliculei de gel de silice care se formează prin hidroliza straturilor superficiale scade pe măsură ce crește bazicitatea, până la valori ale bazicității de ordinul 62-63% așa încât intensitatea dizolvării crește și,

replaced with the appropriate compositions, which have a low biopersistence.

The only index used by other authors to characterize the biopersistence, which allowed some sort of data, is the carcinogenic index  $K_i$ :

$$K_i = (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{BaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3) - 2\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (% grav.)} \quad (16)$$

Furthermore EN 97/69 EC recommends  $K_i > 40$  for the fibres with low biopersistence. The information in the literature does not refer to the mechanisms of dissolution. Perhaps because of this the correlation attempts with other properties have limited success. However, Figure 2 can suggest useful interpretations [11]. The general appearance of the experimental points may not suggest, at first, a correlation. However, the lines showing the apparent dependencies define an area with low biopersistence values between 61 and 65% pB (basicity percent).

To calculate the basicity percent the additive relation was used [14]:

$$pB = \sum pB_i \times c_i \quad (17)$$

$pB_i$  is the basicity percent of the  $i$  oxide, and  $c_i$  its concentration, gravimetric fraction.

The lines indicating the apparent dependencies define an area with low biopersistence values between 61 and 65% pB.

To consider the processes mechanisms appear to be essential.

The diagram in Figure 2 can be commented as follows:

For glasses with over 60%  $\text{SiO}_2$ , the protective effect of silica gel film which is formed by hydrolysis of the superficial layers decreases as the basicity increases, up to values of 62-63% so that the dissolution intensity increases and thus decreases biopersistence.



deci, biopersistența scade.

Este interesant că sticlele cu mai puțin de 60% SiO<sub>2</sub>, care au practic toate bazicități mai mari de 63%, se comportă diferit, solubilitatea lor părând să scadă pe măsură ce bazicitatea crește peste 63%.

Apare impresia că, față de o anumită valoare a bazicității relative a soluției care simulează mediul pulmonar (care s-ar putea aprecia la 63%), pelicula de gel a sticlelor devine din ce în ce mai acidă și, deci, interacțiunea chimică se intensifică. Pentru sticlele cu SiO<sub>2</sub> mai puțin creșterea bazicității le apropie de bazicitatea mediului și intensitatea interacțiunii scade. Faptul că în dreapta diagramei punctele experimentale par să se așeze pe trei drepte diferite sugerează că și alți componenți în afară de SiO<sub>2</sub> intervin în sensul modificării mecanismului.

#### 4. Concluzii

În această primă parte s-au prezentat:

- cerințele abordării sistemice a problemelor de modelare optimală;
- structura de bază a modelului;
- identificarea principalelor proprietăți tehnologice și de performanță specifice tipului studiat de fibre vitroase.

Scopul final al lucrării este de a realiza un model matematic care să permită calculul optimal al compoziției chimice pentru fibrele vitroase cu biopersistență redusă.

#### REFERENCES

1. xxx, European Classification and Labeling of Man-made Vitreous fibers, EN 97/69
2. M.B. Volf (et al), Mathematical approach to glass, Amsterdam, Elsevier, 1988.
3. D. Radu, A. Volceanov, and S. Jinga, The optimal design of the oxide materials, Ed. Printech, București, 2000.
4. xxx, "SCIGLASS 3.5" Database – (C) 1998 SciVision.
6. E. Vedel, H. Arstila, H. Ylanen, L. Hupa, and M. Hupa, Predicting physical and chemical properties of bioactive glasses from chemical composition, Part 1: Viscosity characteristics, Glass Sci. Technol. A., 2008, **49** (6), 251.
7. N. Lonnroth, Y.Z. Yue, Influence of chemical composition on the physical properties of basaltic glasses, Glass Sci. Technol. A., 2009, **50** (3), 165.
8. H. Scholze, Le verre, Ed. Dunod, Paris, 1990.
9. M. Guldberg, V. Christensen, and W. Krois, Method for determining in-vitro dissolution rates of man-made vitreous fibres, Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. 1995, **68** (6).

It is interesting that glasses with more than 60% SiO<sub>2</sub>, virtually all having basicity higher than 63%, behave differently, their solubility appears to decrease as the basicity rises above 63%.

It appeared the impression that, given a certain amount of relative basicity of the solution that simulate the lung environment (which could appreciate to be 63%), the gel film of glasses becomes more acid and thus the chemical interaction intensifies.

For glasses with less SiO<sub>2</sub> the basicity increase brings them close to the environment basicity and the intensity of interaction decreases. The fact that in the right of the diagram the experimental points seem to stand on three different lines suggests that other components in addition to SiO<sub>2</sub> are involved in order to amend the mechanism.

#### 4. Conclusions

In this first part were presented:

- the requirements of the systemic approach of the optimal modelling problems;
- the basic structure of the model;
- the identification of the main technological and performance specific properties of the studied type of vitreous fibres.

The final goal of this study is to make a mathematical model which will permit the optimal calculation of the chemical composition for the vitreous fibres with low biopersistence.

\*\*\*\*\*

10. M. Guldberg, and A.L. Madsen, In-vitro dissolution of vitreous silicate fibres according to EURIMA test guideline – Results of two Round Robins, Glass Sci. Technol. 2003, **76** (4).
11. P. Baltă, and V. Dima, The biopersistence of the glass fibres, Romanian Journal of Materials, 2004, **34** (1), 15.
12. W. Eastes, R. Potter, J. Hadley, Estimating rock and slag wool fiber dissolution rate from composition, Inhalation Toxicology, 2000.
13. M. Ohsawa, Y. Misu, Evaluation of chemical indexes to predict the dissolution rate of amorphous silicate fibers in a physiological salt solution Glass Sci. Technol. 2003, **76** (6).
14. P. Baltă., Glass Technology (in Romanian), Didactical and Pedagogical Publishing House, 1984.

\*\*\*\*\*