

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl.⁴

D01F 9/08



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 86 1 04264 A

CN 86 1 04264 A

[43] 公开日 1986年12月17日

[21] 申请号 86 1 04264

[22] 申请日 86.6.21

[30] 优先权

[32]85.6.21 [33]英国 [31]85.15765

[71] 申请人 帝国化学工业公司

地址 英国伦敦米尔班克·帝国化学大厦

[72] 发明人 迈克尔·戴维·泰勒 马丁·休·斯塔西
杰弗里·斯图尔特·肯沃西 斯图尔特·
塞缪尔·博菲

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 罗 宏

[54] 发明名称 无机氧化物纤维及其生产方法

[57] 摘要

包含细直径无机氧化物纤维的纤维产品,例如氧化铝纤维,可将它压缩以增加纤维体积分数到至少0.25而不致过分损坏纤维。优选的具体实施方案中该纤维为标称连续且基本上校直,是用喷射纺织技术通过收敛的槽及收集在卷绕转鼓来制造。该产品可以是绒垫或毛毡、带或纺织物。

权 利 要 求 书

1 . 一种纤维产品包含平均直径小于1 0 微米的无机氧化物纤维, 所述纤维产品可经压缩以增加其中纤维的体积分数, 直至大于0 . 2 5 而不致发生纤维过分断裂, 这种过分的纤维断裂由产品的比拉伸强度下降至低于5 0 % 来表示。

2 . 按权利要求1 所要求的纤维产品, 其中所述产品可经压缩而使其中的纤维的体积分数增加至0 . 5 或更大, 而不致发生纤维过分断裂。

3 . 按权利要求1 或2 所要的纤维产品, 其中纤维的平均直径小于5 微米。

4 . 按权利要求1 至3 中任意一项所要求的纤维产品, 其中所述纤维为基本上校直的, 以致至少有9 0 % 的纤维基本上是平行。

5 . 按上述各项权利要求中的任意一项所要求的纤维产品, 其中所述的纤维为标称连续的纤维。

6 . 按权利要求5 所要求的纤维产品, 其中在所述产品的每一平方厘米中, 中断纤维的比例不大于1 : 1 0 0 。

7 . 按权利要求5 或6 所要求的纤维产品, 其中所述产品在垂直于纤维校直的总方向上, 其拉伸强度至少为2 5 , 0 0 0 帕。

8 . 按上述各项权利要求中任意一项所要求的纤维产品, 其中所述产品具有绒垫或毛毡形状。

9 . 按权利要求1 至7 中任意一项所要求的纤维产品, 其中所述产品具有带的形状。

1 0 . 按权利要求1 至7 或9 中任意一项所要求的纤维产品, 其中所述产品为纺织物的形状。

1 1 . 按权利要求1 至9 中任意一项所要求的纤维产品, 其中所述产品包含基本上校直的纤维并在纤维的校直的总方向上的镜反射能力至少为10个单位。

1 2 . 按权利要求1 1 所要求的纤维产品, 其中所述产品的镜反射能力至少为2 0 个单位。

1 3 . 按上述各项权利要求中任意一项所要求的纤维产品, 其中所述产品包含氧化铝纤维。

1 4 . 按上述各项权利要求中任意一项所要求的纤维产品, 其中所述产品的纤维包含无机氧化物的过渡相及包含相稳定剂。

1 5 . 按权利要求1 4 所要求的纤维产品, 其中所述的无机氧化物是氧化铝, 而所述相稳定剂是氧化硅。

1 6 . 按权利要求1 3 或1 5 中所要求的纤维产品, 其中所述产品的纤维的表观密度为1 . 7 5 至3 . 3 克/ 毫升。

1 7 . 制造一种按权利要求1 至1 6 中任意一项所要求纤维产品的方法, 其中包括将纺丝纤维组合物制成多道纤维先质流, 在气流中夹带新纺纤维先质流, 让在空气中被拖走的纤维先质通过收敛的槽, 在卷绕转鼓上收集纤维先质, 然后将纤维先质转化成无机氧化物纤维。

1 8 . 按权利要求1 7 所要求的方法, 其中纺丝纤维组合物通过喷丝孔经挤压而制成纤维先质流, 进入相对湿度大于7 0 % 的收敛气流中。

1 9 . 按权利要求1 7 或1 8 所要求的方法, 其中所述纤维先质通过加热转化成无机氧化物纤维。

2 0 . 按权利要求1 9 所要求的方法, 其中所述纤维先质在温度高至6 0 0 °C 的蒸汽中加热, 然后在高于1 1 0 0 °C 的温度下加热。

2 1 . 按权利要求1 7 至2 1 中任意一项所要求的方法, 其中在加热以转化所述纤维先质成无机氧化物纤维之前或之后, 将收集在卷绕转鼓上的产品切段并以一条或多条带的形状从转鼓上被移走。

2 2 . 按权利要求1 7 至2 1 中任意一项所要求的方法, 该方法包括把从卷绕转鼓上收集的产品经进一步纺织步骤, 织成纺织物。

2 3 . 按权利要求2 2 所要求的方法, 其中把从卷绕鼓上收集的产

品纺成线纱或制成带之前，在所述产品上复盖以有机伴纺纤维。

无机氧化物纤维及其生产方法

本发明涉及无机氧化物纤维及其生产方法，特别涉及新类型或新形状的无机氧化物纤维及生产此种新类型或新形状的无机氧化物纤维的方法。

用纺丝纤维组合物纤维化生产无机氧化物纤维，已为人们所熟知。这种纺丝纤维组合物包括可溶性金属化合物的溶液，当对此化合物加热时会分解而生成金属氧化物。例如氧化铝纤维可通过将水合氯化铝的水溶液纤维化而制备，随之分解铝化合物而生成氧化铝纤维。所述纺丝纤维组合物可包含纺丝纤维辅助剂如赋予纤维正确的流变特征的有机聚合物和添加剂如氧化硅等相位转变抑制剂，或可在所述的组合物中溶解或悬浮金属氧化物粒子。

从纺丝纤维组合物生产纤维在某种程度上依赖生成的纤维的形状而可以采用不同的技术来实现。最普通的无机氧化物纤维的形状（值得提及的为氧化铝纤维）是相对短（例如2至5厘米）的切段纤维，即通过把行程中的新纺凝胶纤维部分干燥，在纺丝设备的底部的造绒网或输送带上收集部分干燥的纤维而获得形状如绒垫状或毛毡状切段纤维，然后将该纤维加热使之干燥，并将这无机氧化物先质转化成无机氧化物。在上述产品形状中，所述纤维是在绒垫或毛毡的长和宽的方向上随机定向的；它的直径相当细微如由1至10微米，典型的平均纤维直径为3微米。

上述产品可通过喷射纺丝技术或离心纺丝技术来生产。前者，纺丝纤维组合物是通过喷丝孔挤压入一道或多道高速运动的空气流中，此气

流拉细和拉伸生成的凝胶纤维，带入这些纤维并通过干燥区，使它们在行程中至少能部分干燥。在离心纺丝技术中，纺丝纤维组合物被输送入旋转雾化器，例如倒置转筒或圆盘，纺丝纤维组合物以凝胶纤维的形式从该转筒或圆盘中喷出，而喷出的凝胶纤维在通过干燥区的行程中至少会部分干燥。

上述关于随机定向的无机氧化物纤维的绒垫或毛毡状产品的一般类型之生产方法，已在例如英国专利说明书1,360,197（喷射纺丝）及专利公告2,096,586 A（离心纺丝）中叙述。

曾经建议过连续长丝形状的无机氧化物纤维，此种纤维可利用如转鼓设备来卷绕由喷丝孔连续挤压出来的纺丝纤维溶液。凝胶纤维是在喷丝孔和转鼓装置间进行干燥，而其干燥程度足于使卷绕在转鼓设备上的长丝纤维不粘结在一起。这种方法在专利说明书1,360,197中已建议过。虽然曾经建议过用离心纺丝技术生产连续的无机氧化物纤维，但实践上很难达到。通常连续纤维是不用离心纺丝技术来生产的。

迄今已生产的连续的无机氧化物纤维的直径较之前述的绒垫或毛毡状产品的随机定向细纺纤维（例如3微米）为大。通常连续的无机氧化物纤维的直径大于8微米，一般不小于10微米。在此技术领域，一般相信对直径小于8至10微米的纤维来说，当纤维仍处在凝胶阶段时太脆弱，以致不宜于生产连续形状的纤维。特别是由氧化物先质或由尺寸小于约10微米的氧化物粒子的溶胶或分散体组成纺丝纤维组合物生产的纤维来说，上述结论是正确的。因此，在英国专利1,360,297中虽曾建议过用喷射纺丝技术从纺丝纤维溶液制造细直径（例如直径为3微米）的连续纤维，但这种纤维在市场中尚未见有所供应，因为它只不过是实验室中的精品而已。

自15年前将细直径的无机氧化物的随机定向绒垫或毛毡状产品投入到工业化生产后，就引起了人们的广泛注意，并努力试图用各种方法

生产高度定向、校直纤维形状的细纤维。然而，由于所述纤维不容于诸如梳理等工艺过程，这些企图均告失败，因而，迄今为止，具有校直纤维形状的细直径（3 微米）的无机氧化物（氧化铝）纤维，在实践上仍是未知的。

前述无机氧化物（氧化铝）的校直纤维产品形状已知是由连续的长丝纤维制造的。例如由它们制造的连续纤维和校直纤维产品在英国专利 1,246,973 和英国专利 1,457,801 中均已叙述。英国专利 1,264,973 中叙述的纤维是由无机氧化物粒子的悬浮体（溶胶）制造，并具有相对大的直径，例如大于 10 微米。英国专利 1,457,801 中叙述的纤维是由有机铝聚合物制造的，其直径则大于 8 微米。这些参考资料未预见由细直径纤维制造的较直的、连续的纤维产品的可能性，却的确说明所述纤维和产品。由于细直径纤维处在凝胶阶段时的固有脆弱性，实质上是无法获取的。

近年来，金属和合金与无机氧化物（例如氧化铝）纤维结合以生产较之单用金属或合金在耐磨性能和/或高温性能方面均已得到改进的金属基质组合物，使人们对之产生极大的兴趣。在这方面值得引起注意的是汽车制造工业方面的部件生产的新进展，特别是活塞或活塞的部件及连杆。纤维的这种用途，指明了生产校直纤维产品形状的纤维的愿望所在，例如在一个部件上赋予单方向性的强度，意即使该部件的纵向强度大于其横向强度。

同时，金属基质组合物与纤维结合包括将纤维一起打包，以在组合物中获得纤维的高体积分数。无机氧化物纤维为硬而脆的物体，随机定向的毡垫或毛毡状产品的纤维在压缩过程中导致大量纤维发生断裂。与此相反，定向或校直的纤维，则经过压缩而获得纤维的高体积分数时，结果只有少量纤维发生断裂。

对细直径的无机氧化物纤维的产品形状有一个要求，即在对此产品

进行压缩时不会发生纤维断裂的情况，而本发明涉及的就是这样一种产品形式。

根据本发明提供的一种纤维产品，包括平均直径小于10 微米的无机氧化物纤维，可通过对它进行压缩以使其中纤维的体积分数的增加大于0.25 (25%) 而仍不致发生纤维断裂。详细地说，当与由随机定向的相同直径的纤维制成的产品进行比较时，在压缩到相同的纤维的体积分数条件下，则本发明的纤维的断裂程度比前者低很多。在本发明的一个具体实施方案中，所述的产品被压缩以增加其中纤维的体积分数增大至约0.5 (50%) 或更大而不致发生显著的纤维断裂(意即：纤维长度的减小)现象。压缩纤维时所用压力可大于5 兆帕而仍不致发生大量的纤维断裂现象。

压缩产品时发生的纤维断裂现象，其结果是使产品在纤维校直的总方向上的拉伸强度降低。过度的纤维断裂可由产品的比拉伸强度(= 断裂力/样品重量)的急骤下降(意即下降至低于50%)来表示。所谓压缩到“不致发生显著的纤维断裂”是指对产品进行压缩而不致发生产品的比拉伸强度的下降至低于50%。

压缩至发生显著的纤维断裂的程度是以产品的比拉伸强度的急骤下降来表示，可粗略地将产品的条带(各个条带之长相同，宽和重量大致相同)压缩至不同的纤维体积分数，确定每个被压缩样品条带的比拉伸强度，并记录发生比拉伸强度急骤下降的各压缩样品条带间的压缩程度。根据本发明作为例证条带是基本上校直纤维做成的条带，其中纤维的体积分数为0.1(10%)而规格为50 毫米×3 毫米(纤维的总的校直方向是在条带的长度方向上)被压缩至厚度相应于纤维体积分数为0.2(20%)、0.3 (30%)、0.35 (35%)、0.4(40%)及0.45 (45%)，压缩过程是在50毫米×3 毫米的通道中用与之匹配的柱塞进行。把每个压缩条带的拉伸度加以测定，然后计算各压缩条带的比拉伸强度。在测试中发现用

同一条带压缩至0.2 (20%) , 0.3 (30%) 及0.35 (35%) 条带的比拉伸强度为 $\pm 20\%$, 而压缩至纤维体条带积分数为0.4 (40%) 时的比拉伸强度较最初三条压缩条带的比拉伸强度只降低5% 。纤维承受明显的断裂时的压缩度为纤维0.35 (30%) 至0.4 (40%) 体积分数间的压缩率。

产品的比拉伸强度急骤下降表明有过量的纤维断裂, 作为检验产品压缩性能的简单作法, 可用手指扯拉产品样品来检验: 纤维未被损坏的产品有不易扯散的情况, 而纤维已损坏的产品则易于扯散。运用这种简易检验方法, 有经验的工作人员可合理地及准确地确定发生纤维过量损坏的压缩程度。

鉴于纤维产品包含着无机氧化物纤维, 因此必须明确, 压缩产品发生过量纤维损坏现象的纤维体积分数是用包含无机氧化物纤维制成的产品来测定, 而不可用包含无机氧化物的先质制成的产品来测定。通常无机氧化物纤维是由其先质材料制造的, 此先质材料先制成凝胶纤维, 然加热以转化先质材料成所需的无机氧化物, 而凝胶纤维转化成无机氧化物纤维。凝胶纤维常会含有有机材料, 例如聚合物纺丝辅助剂。在加热凝胶纤维使之转化成无机氧化物纤维时, 上述有机材料可以被除去。

如上所述, 虽然压缩性能的测试必须在包含无机氧化物纤维的产品上进行, 这种产品的压缩性能可用含有凝胶纤维的产品的压缩特性来确定而作为指导。凝胶纤维比其最终产品的无机氧化物纤维较软, 并易于流变, 因此在压缩时比其最终产品的无机氧化物纤维发生较少的断裂现象。然而对一种含凝胶纤维的产品在40千帕压力下进行压缩, 产品中的凝胶纤维的体积分数仍然是其最终产品中的无机氧化物纤维的抗压缩损坏的良好指示物。通常在压缩产品中凝胶纤维的体积分数越高则其最终产品中的纤维的抗压缩损坏能力也越大, 因此其最终产品中纤维发生过量损坏所对应的纤维体积比例也越大。作为实例, 我们发现一种包含

着氧化铝先质凝胶纤维，在40千帕压力下可压缩纤维体积分数至33%，产出包含氧化铝纤维，且可将它压缩至纤维体积分数为29%，而不致发生氧化铝纤维大量断裂的最终产品。当凝胶纤维产品压缩至纤维体积分数为40%时，产出可压缩至纤维体积分数高于45%，而不致发生氧化铝纤维大量断裂的最终产品。然而，必须明确，包含凝胶纤维的产品的压缩特性仅作为产品压缩特性的指导，因此对包含凝胶纤维的产品的压缩特性的测试是不能代替对最终产品的测试。然而通常包含凝胶纤维的先质产品，如果在40千帕压力下压缩至纤维体积分数为30%时，则其最终产品将的压缩至纤维体积分数为大于25%，而不致发生纤维过量损坏的现象。

本发明优选的产品为一种包含无机氧化物的、基本上校直的纤维产品，该产品的纤维平均直径不大于10微米，最好不超过5微米。

在本发明的说明书全文中所说的“基本上校直纤维产品”是指一种产品形状，其中所有纤维伸展在相同的总方向上，但不必在整个长度上互相平行，因此纤维间在一定程度上的交叠是可能的；而任意的个别的纤维可部分或甚至在整个长度上伸展到与纤维的总校直方向成30°或甚至更大的夹角。在这种产品中给予人的总体感受为所有的纤维是平行的感觉，但实际上是轻度的交叠，而纤维的缠结以赋予产品的横向稳定性是必需的，以便处理时，不致造成纤维的松散。其中以至少90%的纤维基本上平行为最好。

在一个特别推荐的具体实施方案中，产品中的无机氧化物纤维“标称连续的”，这一术语的意义是指，每条纤维可能不是真正的在无限长或在整个产品的长度的意义上是连续的，而是，每条纤维有足够的长度，例如至少0.5米或通常为数米长，故此在总体感受上给人以连续纤维的感觉。在产品中的出现有自由末端的纤维，此表示对纤维连续性的中断，不过，通常每平方厘米的产品表面上，自由末端的数量是很少的，

而每平方厘米中中断纤维的比率不会大于1 : 1 0 0 。

根据本发明的典型产品为包含有标称连续纤维的厚度为数毫米的绒垫或毛毡状产品。达到这样厚度的产品，每平方厘米产品中纤维的自由末端数可达约2 5 0 0 个。将它与用同样纤维直径的短的（直至5 厘米）切段纤维制造同样重量产品中有5 0 , 0 0 0 自由末端比较，由标称连续的纤维制造的产品，不论是在外观上和性能上与用短的切段纤维制造的产品比较，其差别是极为明显的。

本发明所述的基本上校直的又有标称连续的结构的首选产品，用该产品的高镜反射能力来证实。现已发现产品中纤维的校直程度越高，特别是对标称连续的纤维，则产品的镜反射能力也越高，所述产品在纤维的校直的总方向上显示镜反射能力大于1 0 单位，最好为大于2 0 个单位。

所谓“镜反射能力”是指英国专利说明书3 9 0 0 (D2 部分：1 9 6 7) 所述的光从产品表面反射的测试方法。

在进行英国专利说明书3 9 0 0 (第2 部分：1 9 6 7) 所叙述的测试方法时，以用与产品表面的法线成6 0 ° 的入射光线为最好。60 ° 入射角为英国专利中推荐为测试油漆的一般性能为目的。通常，由本发明所述的纤维产品表面所反射的光线比由油漆表面反射的光线少，由于，反光率低于5 0 单位是典型的，因此本发明越出了英国专利3900 (D2 部分：1 9 6 7) 而接受低于5 0 单位的读数。

必须明确，一般来说，在沿纤维的校直总方向上的镜反射能力是大于在垂直于纤维的校直总方向上的镜反射能力。本发明所摘录的数值为沿纤维校直总方向上的镜反射能力。根据本发明所述的典型的氧化铅先质纤维产品作为例证，该产品在沿纤维校直的总方向上镜反射能力达到3 0 - 4 0 单位，而在垂直于纤维校直的总方向上则为2 - 1 5 单位。作为对照，由随机定向的短的（低于5 厘米）相同纤维直径的氧化铝先

质纤维制成的绒垫，在各个方向都显示只有2 - 6 单位的镜反射能力。上面摘录的镜反射能力的数字，是以未经热处理的凝胶纤维产品进行测试而得的。

镜反射能力，是一种由产品表面反射入射光线比例的量度，它是可以确定产品性质。它与产品的其他特定性质比较是有其优越性，它不但可以易于确定，而且它可以由凝胶纤维（意即：已经干燥了的纤维，但未经加热到能使氧化铝先质转化成氧化铝所需的温度）显示，同样也可以由最终热处理的纤维显示出来。因此，就可能在不需经过对产品进行热处理程序，而事先即确定所述的纤维是否充分校直以便生产令人满意的产品。

如前所述产品中小程度非校直的纤维，对赋予产品横向稳定性以便于令人满意地处理产品是有利的。本发明所推荐的产品包含基本上校直的、标称连续的纤维，具有一定程度的横向粘性，以致纤维在正常生产处理条件下可防止发生显著的松散现象。

由于把一些纤维放置于与纤维的校直的总方向成一夹角的位置上，结果在产品的横向产生粘性，所推荐的产品横向粘性是那种在垂直于产品的纤维的校直总方向上，显示具有拉伸强度至少为2 5 , 0 0 0 帕的产品的横向粘性。产品的横向强度，在某种程度上依赖于纤维的直径，这是由于在相同的缠结程度下，较粗大的纤维会比细的纤维产生较大的横向强度。事实上，较粗大的纤维比较细的纤维的缠结倾向性差，因而在实际上较粗大的纤维造成产品中的横向强度较低的结果。

本发明中所述产品中的纤维是多晶的金属氧化物纤维，例如氧化铝和氧化锆纤维，优选氧化铝纤维。其中的氧化铝纤维可包含 α - 氧化铝或氧化铝的过渡相，重要的有如 γ - 或 δ - 氧化铝。典型的纤维可能全部包含过渡（相）氧化铝或小部分的 α - 氧化铝嵌入在如 γ - 或 δ - 氧化铝等的过渡（相）氧化铝中。以纤维包含零或小量 α - 氧化铝为优选，

以按重量含 α -氧化铝低于20%，特别是以按重量低10%为更好。一般来说，纤维中 α -氧化铝的含量越高，则纤维的拉伸强度会越低，同时，其挠曲性也越低。本发明推荐纤维，显示出可接受的拉伸强度并具有高的挠曲性。在一个本发明特别推荐的具体实施方案中，所述纤维之拉伸强度大于1750兆帕，模量大于200千兆帕。

所述纤维的密度在很大程度上依赖于该纤维所经受的热处理过程，及该纤维中有没有相稳定剂存在。纺丝后，并至少部分干燥后，通常将凝胶纤维在温度从200℃至到约600℃的蒸汽中加热，以便分解金属氧化物先质，然后继续加热以便烧尽各种有机残余并把生成的金属氧化物纤维烧结。可采用1000℃或以上的烧结温度。经蒸汽处理的纤维是高度疏松的，当烧结达到900℃至950℃时仍然保持着这种高度孔隙度。然而将含氧化硅的氧化铝纤维在1100℃以上，例如，在1350℃或更高的温度烧结时，纤维只具很低的孔隙度。因此通过控制烧结温度及其中相稳定剂的数量，可获得具高度孔隙度的低密度纤维或具低度孔隙度的高密度纤维。氧化铝的低密度纤维或高密度典型表观密度为1.75克/毫升和3.3克/毫升。如需要制造密度为上述范围内的纤维，可在热处理时认真控制烧结温度即可。氧化锆纤维的典型外观低或高密度为4.0克/毫升和5.6克/毫升。

现已观察到在把纤维烧结在1000℃以上的温度时，纤维的模数没有受到明显的影响，也没有伴随纤维的表观密度而有相应的巨大变化。例如表观纤维密度可在2克/毫升至3.3克/毫升范围内变动时，氧化铝纤维的模量，经观测只在约170-230千兆帕至约240-300千兆帕变化。因此纤维模量与纤维密度之比（比模量），通常对低密度纤维来说是较大的。

可用喷射纺丝技术或离心纺丝技术生产校直纤维产品，在两种情况下都由一种纺丝纤维组合物制成多道纤维先质流，在行程中被部分干燥

以生成凝胶纤维，并用例如高速转动的卷绕转鼓等适宜的收集装置收集该凝胶纤维。优选使用喷射纺丝技术，其中所述纺丝纤维组合物被挤压成多道纤维先质流，这些纤维先质流在空气中被拖走，并使其通过一个收敛的槽而到达卷绕转鼓。最好是将挤压出来的纺丝纤维组合物，通到相对湿度大于70%的收敛的气流中。卷绕转鼓的转动速度依赖于转鼓的直径而定，同时须与纤维的纺丝速度相匹配，从免过分的拉伸现象出现在脆弱凝胶纤维阶段。仅作为指导，15厘米直径的卷绕转鼓调至1500转/分已是相当典型。在实践中，需使转鼓的转速比纤维的挤压速度稍快，因而使纤维稍受拉伸，以此来达到把纤维拉细直至所需要的直径，同时也可保持纤维的直线性。当然所经受的拉伸应是不足于使大部分纤维发生断裂。

如前所述，所述纤维不一定真正连续，通常只是数米长而已。在使用卷绕转鼓来收集纤维的情况下，纤维的最小长度应该是近似于转鼓的圆周，因为较此长度为短的纤维有从转鼓飞脱的趋势。由于所述纤维并非无限长，故同时喷纺多条纤维是极为重要的，以使通过设备收集的纤维其结果获得束状或片状产品，而纤维中的自由末端被纤维束或片携带，从而给出连续纤维的整体感受。

所用的纺丝纤维组合物为本技术领域已知的，可供生产多晶的金属氧化物纤维的各种组合物；最好是不含或基本上不含尺寸大于10微米，最好大于5微米的悬浮固体粒子的纺丝纤维溶液。为生产长的纤维而不是短的纤维，可以对纺丝纤维组合物的流变性质进行调整，例如，应用纺丝纤维辅助剂如有机聚合物或者改变纺丝纤维组合物中的成纤组分的浓度。

本发明中所述纤维产品可以是本文前面所述的绒垫或毛毡状产品。所述产品包含基本上校直的及标称连续的纤维，由于其中一些纤维的缠结性能，结果显示具有横向的粘性。这种类型的典型产品为厚度数毫米

(例2至5毫米)、宽数厘米而长为1米或更长的绒垫或毛毡状产品，在卷绕转鼓收集纤维后，把收集好的纤维沿与转鼓的转轴平行的方向上切割(绒垫或毛毡的长和宽因而由卷绕转鼓的大小决定)即可获得上述产品。其他产品形式如纱线、粗纱、条带、丝带等，可先在卷绕鼓收集产品进行加工，或者直接运用适宜的纤维收集技术而获得该类产品。在使用卷绕转鼓收集产品时，沿纤维校直的总方向上切割产品而得到条带或丝带，并把它们从转鼓上取出，如需要将它们转化成纱线或粗纱。

运用适当的纺织技术，可将以纱线、粗纱、条带或丝带形式的产品转化成纺织产品。所述纤维的纺织产品形状，对结合在金属基质组合物作为金属的增强材料而加以应用，是所述纤维特别有用的产品形状。纤维纺织物产品形状是按照本发明的特征提供的。

所述纤维产品可用于通常采用氧化铝纤维的各种应用上。例如，作为隔热或隔音材料或作为金属基质组合物的增强材料。

用下列实例来说明本发明，其中纤维密度或孔隙度用下列方法确定：

纤维的孔隙度——如上所述，凝胶纤维经分解后会产生内在的多孔结构。多孔性的大小兼皆依赖于所用的原材料及分解和绕结的方法。若纤维中孔隙平均直径小于8毫微米，纤维的吸水能力成为量度孔隙体积的简便方法。

定义：

吸水量(克，相对湿度86%)

$$\text{纤维孔隙度} = \frac{\text{吸水量(克，相对湿度86\%)}}{\text{干燥纤维重量}} \times \text{纤维真密度}$$

为确定吸水量：将一纤维样品在150℃下干燥2小时以达恒定重量，将该样品放在盛有饱和的氯化钾(可维持相对湿度为86%的恒定蒸汽压)的干燥器中3天。先后称其重量，增加的重量为孔隙的体积。将水饱和样品放进氮比重计(例如，Quantachrome 立体比重计)即可

确定样品的总体积。该总体积是指氧化铝的体积加上内在孔隙的体积。
表观密度则定义为：

$$\text{表观密度} = \frac{\text{干纤维重量 (克)}}{\text{水饱和纤维的总体积 (毫升)}}$$

纤维的真密度是通过用氮比重计测量已知重量的干燥的氧化铝纤维的体积（由于氮气能完全透入氧化铝中的内在孔隙，因而得到氧化铝的真体积）而获得的。使用 Quantachrome 立体比重计时，至少要用2克纤维样品。

各种氧化铝组合物经950 °C或低于此温度下热处理后拥有在上述限定孔隙尺寸范围内的孔隙。在某些情况下，氧化铝纤维在高达1100 °C下处理时其孔隙的尺寸仍在上述限定范围内。

然而，有时也不可能如上述用水填满某些氧化铝纤维的内在孔隙，这是有赖于使用精确纺丝纤维组合物和热处理温度而定。氧化锆纤维拥有直径只大到30 毫微米的孔隙，因此不能用水来填满其内孔隙。在这种情况下，用吸水法获得的孔隙度是较真值为低，而其表观密度较其真值为高。例如，在950 °C以上处理时，孔隙的直径须用氮气等温滞后回线来检验。如果在吸收及解吸两支线上观察到一个清晰的单独的最大值，则总体积吸收就是总孔隙体积的量度。

在这种情况下：

$$\text{孔隙体积 (毫升/克)} = \frac{\text{吸收氮气的总体积 (毫升, 标准状况)} \times 2.8}{22400 \times 0.8081 \times \text{干燥纤维重量 (克)}}$$

当不能观察到一个清晰的单独的最大值时，真总孔隙体积会高过由上式计算出来的，计算所用的氮气体积为：使吸收氮气的体积的值等于解吸支线上首次观察到的、发生与吸收支线偏离的点上的值。

实例1

凝胶纺丝纤维溶液的制备：

将0.1克的硫脲溶解在600克商品水合氯化铝溶液，（豪赫斯特“Hoechst”公司的洛克伦“Locron L”）。将溶液用螺旋桨搅拌，并加入6.5克聚乙烯氧化物（联合炭化公司，普利奥克斯

“Polyox”WSR-N-750），在2小时内溶解该聚合物。在此阶段，溶液的粘度约为1泊。再将160克水合氯化铝粉末（豪赫斯特的洛克伦P）加到溶液中，经2小时搅拌，该粉末溶解，再加入35克硅氧烷表面活性剂（陶氏“DOW”DC193）。用玻璃纤维过滤器（沃特曼“Whatman”GF/B）过滤溶液，标称滤出率为1至1.5微米。

溶液粘度，用低切变乌帕德毛细管粘度计测定，结果为1.8泊。

纤维的形成

将溶液通过一排小孔进行挤压，其两边为狭缝，空气通过狭缝直接集中在射出挤压物的方向上。空气以60米/秒的速度流动，25℃温度下使其湿化至相对湿度为85%。另外在湿空气流之外层通以温度为60℃的包络干燥气流。长的（标称连续的）凝胶纤维形成后，将它与共流气流送到收敛的槽中，在槽底，挤入的混合物以1.4米/秒气体的速度撞击一个覆盖以金刚砂纸的、以1.2米/秒的线速度而转动着的滚筒。一层由基本上校直纤维毛毡在滚筒上聚集起来。

经30分钟后，把滚筒从槽底推出，使其停止转动，把校直纤维毛毡沿一条平行于滚筒转轴方向进行切割，由滚筒上取出产品。此时，凝胶纤维包含43%重量的耐温材料，而耐温材料中二氧化硅的组分为4.1%重量。凝胶纤维的平均纤维直径为5微米。

纤维毛毡的性质

将纤维毛毡样品用锡莱（Shirley）测厚计压缩，所观察到的压缩

特性由图1 中曲线 A表示。作为对照的目的，另一凝胶纤维毛毡，厚度约1 0 毫米而平均纤维直径为5 微米，但此毛毡中的纤维则随机分布，也用同样的程度进行压缩。在图1 中，用“随机”曲线来表示对照毛毡的压缩特性。

样品的平均镜反射能力沿着纤维的校直总方向为2 7 . 3 单位，而垂直于纤维的校直总方向则为8 . 8 单位。作为对照的目的，上面叙述的由短的，随机定向纤维制成的毛毡的也做了镜反射能力测定，在毛毡的长度方向上和宽度方向上，其值分别为3 . 9 单位和4 . 1 单位。

将“似纺丝”凝胶纤维毛毡置于处理炉中加热至150 ℃，30分钟后，即刻转移到第二个处理炉中并用1 大气压的、300 ℃蒸汽清洗。在45分钟内把清洗蒸汽的温度提高到600 ℃后，用空气清洗处理炉，并经45分钟以上的时间把温度逐渐升高到900 ℃以上。此时，该纤维是白色且多孔的。主要的结晶相为 η - 氧化铝，孔隙度按体积为40%，表面面积为140 平方米/ 克。纤维的平均直径为3 . 6 微米。用马斯(Marsh)微一拉伸测试计测定纤维样品(2 5 条纤维)。把测定结果制成曲线图，纤维强度及模量间的相干关系作为纤维直径的函数由该曲线图来确定。表1 给出拉伸强度和拉伸模量间的相干关系作为纤维的直径的函数。

表 1

直径(微米)	拉伸模量(千兆帕)	拉伸强度(兆帕)
2 . 7 5	2 7 2	2 4 5 0
2 . 9 5	2 6 8	2 3 5 5
3 . 1	2 6 2	2 3 5 0
4 . 3 5	2 3 7	2 1 5 0
6 . 0	2 1 5	2 0 2 0

实例2

将实例1 的最终产品，在1 5 分钟在空气中加热至1 3 0 0 ℃。

获得直径为3 微米的耐温纤维。纤维中的主要氧化铝相为 δ - 氧化铝，其形状为小结晶，与它一起的还有3 % 重量的 α - 氧化铝。该纤维的孔隙度为10 % 。

从毛毡上扯拉出来的纤维束样品用改良的英斯特朗拉伸测试计进行压缩。图2 中曲线 A 表示压缩特性。作为对照的目的，如例1 中所述由随机定向的短纤维制成的毛毡，用同样的热处理和压缩方法进行测试，此对照物的缩特性曲线在图2 中也用“随机”来表示。如上述对已压缩过的纤维束样品进行拉伸测试。压缩至按纤维体积分数42.5 % 的样品仍然很强，而压缩至按纤维体积的52% 时则变弱，这暗示着纤维束中的填密体积是处在这限定范围之内。作为对照的目的，对随机定向的短的纤维也进行同样的测试，结果显示在压缩按纤维体积分数12.5 % 时，已造成对纤维严重的损坏。

将纤维毛毡样品2 厘米长、1 厘米宽夹在英斯特朗拉伸测试计的夹具上，夹具间相距2 毫米并在垂直于纤维校直的总方向上进行拉伸。在这方向上的拉伸强度为42,500 牛顿/ 平方米 。

拉伸模量及拉伸强度的测量是由50 条纤维来进行。模量与强度间的相干关系作为直径的函数加以确定，由表2 表示。

表 2

纤维直径(微米)	拉伸模量(千兆帕)	拉伸强度(兆帕)
2.75	293	2520
2.95	277	2330
3.1	275	2310
4.35	259	2175
6	250	2080

实例3

制备一种纺丝纤维溶液，按实例1 叙述的方法纺出纤维。将纺出的

纤维收集在以9 米/ 秒的线速度转动的滚筒，获得基本上校直纤维，其平均纤维直径为5 微米，而8 7 % 的纤维基本上是平行的（ $\pm 10^\circ$ 以内）。

将凝胶纤维毛毡在锡莱测厚计压缩，其压缩特性在图1 中用曲线 B 表示。

样品的平均镜反射能力在沿着纤维的校直的总方向上为2 0 . 5 单位，而在垂直于该方向上则为1 0 . 9 单位。

所述纤维按实例2（1 3 0 0 $^\circ\text{C}$ ）的步骤进行热处理。纤维束的压缩特性也加以确定，在图2 中用曲线 B 表示。

已压缩的纤维束用与实例2 相同的方法与设备进行测试，在对压缩至按纤维体积分数2 9 . 4 % 的样品进行观察时发现强度急剧下降的现象。但按纤维体积分数2 6 % 样品则毫无损坏。

实例4

由下列成分配制纺丝纤维溶液：

水合氯化铝溶液（豪赫斯特，洛克伦 L）	6 0 0 克
水合氯化铝薄片（豪赫斯特，洛克伦 S）	1 5 0 克
聚乙烯氧化物（普利奥克斯W S R- N- 7 5 0 ）	5 . 7 5 克
硅氧烷（陶氏 D C- 1 9 3 ）	4 1 . 8 克
硫脲	0 . 1 克

将硫脲溶解于水合氧化铝溶液中，再将普利奥克斯加入，经3 小时以上的时间，完全溶化，并用螺旋桨搅拌器搅拌，在1 5 分钟内把洛克伦 S 薄片加入溶液中，继续搅拌3 小时。通过盖尔曼聚丙烯滤垫（盖尔曼科学，部件号6 1 7 9 0 ）粗滤该溶液，然后用沃特曼 G F/ B 玻璃纤维过滤器过滤。溶液的粘度用乌伯娄德粘度计测量，在2 5 $^\circ\text{C}$ 时为16 泊。

将溶液通过一排小孔进行挤压，挤压率为3 . 2 毫升/ 孔/ 小时。

以温度为 25°C 、相对湿度为 88% 的湿空气流撞击挤出物，此挤出物则被拉细成纤维。以 68° 至 70° 的干燥空气在湿空气流的外层形成包络气流，把空气和纤维流进收敛的槽中，从这槽中把纤维卸放在覆盖着细金刚砂纸的、线速度为 10 米/秒的卷绕转鼓。空气流以 16 米/秒的速度离开该槽。产出长的，基本上连续的纤维（凝胶纤维），其平均直径为 13 微米，在耐温材料中包含 4.5% 的二氧化硅。

将 10 克凝胶纤维在蒸气中加热（ 100 分钟内温度从 340° 升至 520°C ）而后在空气中加热（ 1 小时内温度升至 $800^{\circ}-900^{\circ}\text{C}$ ）。

纤维的表观密度经测定为 1.93 克/毫升。用马斯微拉伸测试计测定 20 条纤维。其平均直径为 9.5 ± 1.5 微米，杨氏模量为 52 ± 27 千兆帕，拉伸强度为 452 ± 203 兆帕。用锡莱测厚计、以 500 千帕压力压缩该产品，产品中纤维的体积分数为 42% ，解除压力后，样品毫无损坏。将 1 克处理在 900°C 的纤维，加热至 1300°C ，经 30 分钟后，其表观密度为 3.4 克/毫升。测试 20 条纤维，结果其直径为 9.14 ± 0.90 微米，杨氏模量为 120 ± 21 千兆帕及拉伸强度为 449 ± 149 兆帕。把样品在 500 千帕压力下压缩至体积分数为 30.6% ，将压力解除后，样品无损坏。

实例5

制备与实例4相同的凝胶纤维。

将 5.3 克凝胶纤维在温度为 150° 及通有空气流的管形炉中加热 40 分钟。随后用蒸汽替换空气流。在 2.5 小时之内把温度升至 600°C ，并维持在 600°C 1.5 小时，又把蒸汽用空气替换，并把温度在 1 时 40 分钟以上的时间内升至 940°C 。该纤维的表观密度为 1.76 克/毫升。用 20 条纤维进行测试，结果杨氏模量为 45.3 ± 4.3 千兆帕，拉伸强度为 377 ± 100 兆帕而直径为 7.4 ± 0.64 微米。以 100 千帕压力压缩，纤维体积分数为 32.2% ，

解除压力后，纤维未损坏。

实例6

将0.1克硫脲溶解在600克商品水合氯化铝溶液(洛克伦L, 豪赫斯特公司), 再加入16.5克聚乙二醇(P E G 1 0 0 0 0) 然后进行搅拌, 以便以后在批中保持清晰度, 跟着加入21.8克六水合氯化镁。5分钟后, 用克利夫斯B型混合器以1500转/分进行搅拌, 并加入5.8克聚乙烯氧化物(普利奥克斯-W S R-203)。继续用螺旋桨搅拌器进行混合搅拌。30分钟后, 将水合氯化铝薄片(豪赫斯特洛克伦P) 逐渐加入, 该薄片经3小时完全溶解。此时用乌伯娄德悬浮级粘度计测试溶液的粘度, 结果为32.5泊。为降低粘度混合加入5毫升水使粘度为22.1泊使溶液更为稳定。

将溶液以每个孔1.6毫升/小时的挤压率进行挤压并按实例1中叙述的方法用25℃、相对湿度为88%的湿空气, 用65℃的干燥空气。该纤维是用以线速度10米/秒转动着的转鼓在其鼓面上收集, 而与之共流的气流以14米/秒的速度从槽底卸放出来。

该产品为凝胶先质纤维制成的校直纤维毛毡, 在耐温材料中包含2%镁, 平均直径4.5微米。该纤维可在40千帕压力下压缩至纤维体积分数为28%。

在更进一步的操作中, 纺丝速度提高到每孔3毫升/小时, 其他条件不变。产出的凝胶纤维平均直径为8.8微米, 而直径的分布范围由7至12微米。

将6.1克凝胶纤维(平均直径 8.8 ± 0.9 微米)在管形炉中用空气吹在样品上加热至150℃, 用150℃蒸汽替换空气, 接着升高温度, 经2.75小时以上的时间由200℃升至710℃。蒸汽清洗后再用空气替换, 并把温度经50分钟以上的时间升高至900℃。将样品从炉中取出。其表观密度为2.03克/毫升, 孔隙度36.4%,

表面面积144平方米/克，平均纤维直径 5.46 ± 0.86 微米。用锡莱测厚计在100千帕的压力下压缩至纤维体积分数为35.4%，解除压力后，样品无损坏。

实例7

按实例6的一般程序制备纺丝纤维溶液。0.1克硫脲与600克水合氯化铝溶液混合，跟着与22.1克聚乙二醇（PEG10000）。

用克利夫斯B实验室混合器运转速度为2000转/分搅拌溶液，缓慢地加入氧化铝稳定二氧化硅溶胶（Wesol P）到批中，在5分钟内加入42克。

将5.8克聚乙烯氧化物（普利奥克斯WSR-205）迅速地加入到溶液中，7分钟后用螺旋桨搅拌器替换克利夫斯混合器，用30分钟以上加入170克水合氯化铝薄片。在3小时内溶解薄片，然后，虽然有些困难，仍通过GF/B过滤器，即在50磅/方英寸的压力下将溶液过滤。溶液的粘度为8.2泊。

按实例6的程序和挤压率将溶液纺丝，卷绕转鼓之线速度增加到12米/秒。凝胶先质纤维中包含的耐温材料中二氧化硅含量为4.5%，直径为4.3微米。在40千帕压力下压缩纤维毛毡至体积分数为30.5%，仍未损坏纤维。

上述凝胶纤维，直径5微米，处理在管状炉中。温度在40分钟内升至150℃，用空气清洗该炉。用蒸汽替换空气，在2小时内将温度升至500℃。再用空气替换蒸汽，在1.5至2小时内温度升至950℃。产品的性质列于下表。

平均纤维直径 (微米)	表观密度 (克/毫升)	孔隙度 (%)	表面面积 平方米/克	压缩性* 压力 (千帕)	体积分数 (%)
3.0	2.05	35.3	161	500	35.2

* 解除压力后，纤维没损坏。

实例8

不包含耐温材料稳定剂的溶液制备如下：

将0.1克硫脲溶解在600克水合氯化铝（豪赫斯特洛克伦 L）溶液中，并加入16.5克聚乙二醇（PEG10000）。纺丝辅助剂用聚乙烯氧化物（WRN-750），经3小时以上的时间用螺旋桨搅拌器搅拌使之溶解。继续搅拌，经15分以上的时间，缓慢地加入水合氯化铝薄片，继续搅拌2小时，溶液即制备完毕。在50磅/方英寸压力下通过GF/B过滤器将溶液过滤，溶液粘度为14.1泊。如实例6的程序一样将溶液纺成丝，并制成校直纤维毛毡。纤维的直径为5微米，纤维的压缩特性与实例6中相应值相似。

上述凝胶纤维，直径5微米，在管状炉中处理，步骤如下：在40分钟内升温至150℃，同时用空气清洗该炉。用蒸汽替换空气，在2小时内升温至500℃，再用空气替换蒸汽，在1.5至2小时内，升温至950℃。产品的性质如下：

平均纤维直径 (微米)	表观密度 (克/毫升)	孔隙度 (%)	表面面积 平方米/克	压缩性* 压力 (千帕)	体积比例 (%)
3	2.08	29.4	139	500	40.9

* 解除压力后，纤维无损坏。

实例9

制备氧化钇稳定氧化锆纤维的先质溶液如下：

将67.7克冰醋酸、16.4克36.5%重量/重量浓缩盐酸和0.025克硫脲混合在一起，用PVC覆盖其桨叶的螺旋桨搅拌器进行搅拌。

碱性的碳酸锆膏状物包含38%体积/体积锆，它是由镁先质物

(电子有限公司)转化而成的。溶液的制备中用了287.5克该碱性的碳酸锆膏状物,首200克膏状物经45分钟以上的时间,以每次25克的等分部分混合搅拌加入到上述酸溶液中,分次加入是在每5分钟加入一次的。25克含水合氯化钇经5分钟以上的时间加入,搅拌40分钟。剩余的碳酸锆膏状物以每隔5分钟12.5克的量加入到溶液中。此阶段完毕时,溶液的粘度为8泊。

用50磅/方英寸压力,通过沃特曼GF/B纤维过滤器,加压过滤,细心操作以便回收所有的液体。

将3.9克聚乙烯氧化物(联合碳化WSR-N-750)溶解在溶液中,用相同的螺旋桨搅拌器搅拌2小时。在25℃温度下,用乌伯娄德悬浮级粘度计测定粘度,结果为68.4泊,混合以13毫升水后粘度降至25.8泊。

用沃特曼GF/B过滤器过滤溶液后,得到透明的纺丝纤维溶液。

将此溶液以每孔1.5毫升/小时的速率通过一排小孔挤出,在孔的每一边为狭缝,这些狭缝在挤压物的出射方向上收敛。让湿空气,其温度为27℃相对湿度为84%,以60米/秒的速度通过狭缝。以加热至63℃的干燥空气流包络着湿空气流。

将形成的标称连续的凝胶纤维与空气流一起输送到收敛的槽中,空气以14米/秒的速度离开槽的底,而纤维则撞击到用细金刚砂纸覆盖的、以10米/秒线速度转动的卷绕转鼓上,则在鼓上聚集基本上校直纤维的毛毡产品。

15分钟后,由槽底推出转鼓,停止转动,取出校直纤维毛毡。此阶段,该凝胶纤维包含按重量54%耐温材料,其中按重量7.6%为钇。其平均直径为4.6微米。

从所述的凝胶纤维毛毡切割面积为10平方厘米的圆盘,并在锡莱测厚计上加以40000帕的压力,该凝胶纤维压缩至27%体积/体

积，并没有造成纤维损坏。

将10.5克凝胶纤维放置在管状处理炉中，在空气流中以5℃/分的加热率在2.75小时以上的时间加热至900℃。

获得平均直径为3.1微米，表观密度为4.0克/毫升，孔隙度为28%，表面面积为18平方米/克，用X-射线衍射分析结果为四方晶体的氧化锆(ZrO_2)。在100千帕压力下压缩至体积比例为42%，解除力，未发现纤维有所损坏。

实例10

将实例9中的纺丝速率提高至每孔3毫升/小时，但维持其他纺丝参数不变。产出平均直径为7.7微米，单独纤维直径由4至12.5微米的范围的纤维。10分钟后停止纺丝，而把校直的完全稳定的氧化锆先质纤维的纤维束从转鼓上取走。

将5克凝胶纤维放置在管形处理炉中，在1小时内加热至200℃，并用4升/分空气清洗。30分钟后，在200℃的条件下，把清洗空气降至3米/分，并导入2公升/分的过热蒸汽(以室温和压力计算)。然后在100分钟内将温度升至500℃，并在此温度上维持20分钟，停止蒸汽供应，空气流提高至4升/分。再将温度在80分钟内升至900℃，维持在该温度20分钟，然后使之冷却。

获得的纤维有下列性质：

组合物 (% Y_2O_3)	平均 直径 (微米)	孔隙 度(%)	表面面积 (平方米/克)	表观密度 (克/毫升)	压力 (千帕)	压缩力* 体积比例 (%)
7.6	4.5	18.3	10.6	4.5	250	40.6

* 解除压力后，纤维未损坏。

实例11

按实例9所叙述的方法，将碳酸锆膏状物消化在醋酸及盐酸的混合

液中。用等分量的酸、硫脲和碳酸锆膏状物，但只加入半分量的六水合氯化钇（12.5克）。

商品碳酸锆中在氧化锆上含有0.5%硫酸盐，此种盐在对碳酸锆进行消化完毕时，从溶液中被移走。此阶段，溶液的粘度为6泊。把1.53克二水合氯化钇溶解在10毫升的水中，与上述溶液一起搅拌1小时。在50磅/方英寸的压力下通过GF/B过滤器过滤后回收336.5克。然后加入3.4克聚乙烯气化物（普利奥克斯WSR-N-750），在2小时内，用螺旋桨搅拌器搅拌使之溶解。

将溶液静放过夜，再形成沉淀物，把上面的溶液用GF/B过滤器过滤。产出稳定的透明的纺丝纤维溶液，粘度为2.1泊（在25℃时测定）。

与在实例9中相同，将溶液通过一排小孔挤出，在其每一边边与收敛的空气狭缝撞击，该空气狭缝由携带湿空气流速为60米/秒的气流组成。该空气温度为26℃而相对湿度为93%，在湿气流的外层有温度为63℃的包络干燥气流。将混合气流导入收敛的槽内，从这槽中射出并撞击在以10米/秒的线速度转动的转鼓上。

在槽中形成细的、基本上连续的纤维，并在转鼓上聚集成校直纤维毛毡。10分钟后，将转鼓由槽底推出，停止转动，将薄的校直纤维毛毡沿一条与转鼓转轴平行的线切割并取走。

部分稳定氧化锆纤维先质包含55%耐湿材料、不含硫酸盐类、并在耐湿材料上包含3.6%钇。该纤维平均直径为4.6微米，而其单独纤维的直径是在2.5至9微米的范围。在锡莱测厚计中以40千帕压力将该纤维产品压缩至体积分数为32%。

将5克该凝胶纤维放置在管形炉中，在1小时内加热至200℃，并同时用4升/分的空气清洗。在200℃维持30分钟后，将清洗空气降低至3升/分，并导入升/分的过热蒸汽（以室温和压力计算，把

温度在100分钟内升至500℃，维持在此温度20分钟。然后停止蒸气供应，再把空气流提高到4升/分。在80分钟内提高温度至900℃，维持在此温度20分钟，然后冷却。

所获得的纤维具有下列性质：

组合物 (% Y ₂ O ₃)	平均 直径 (微米)	孔隙度 (%)	表面面积 (平方米/克)	表观密度 (克/毫升)	压缩力* 压力 (千帕)	体积比例 (%)
3.5	3.1	19.4	8.5	4.4	500	34.6

* 解除压力后，纤维未损坏。

实例12与13

由下列成分制备纺丝纤维溶液：水合氯化铝溶液（豪赫斯特，洛克伦 L） 600克

水合氯化铝固体（豪赫斯特，洛克伦 S）	115克
聚乙烯氧化物（普利奥克斯 WSR-N-750）	5.8克
硅氧硅（陶氏，DC-193）	94.0克
硫脲	0.1克

混合的程序按照实例4所述进行，最后获得的溶液其粘度为12.8泊。

实例12 - 将溶液以每孔1.8毫升/小时的挤压率产出基本上连续的校直纤维毛毡，平均直径为5微米。凝胶纤维中耐温材料包含10%氧化硅。

实例13 - 将溶液以每孔2.9毫升/小时的挤压率挤压而产出另一种样品，在相同纺丝条件下产出校直连续纤维毛毡，其直径范围在12至16微米间。

将大约各17克实例12及实例13的纤维放置在管形炉中，在热气流中于50分钟内加热至150℃。后用过热蒸汽将空气替换，以2小时以上的时间将温度提高至500℃。停止供应蒸汽并恢复空气流，

以100分钟以上的时间升温至950℃，然后进行冷却。

各纤维的性质列于表中

实例号	平均纤维直径 (微米)	孔隙度 %	表面面积 (平方米/克)	表观密度 (克/毫升)	压缩性* 压力 (千帕)	体积分数 (%)
-----	----------------	-------	-----------------	----------------	-----------------	-------------

12	3	45.9	181	1.76	1000	33.6
----	---	------	-----	------	------	------

13	7	46.0	166.4	1.81	250	33.0
----	---	------	-------	------	-----	------

* 解除压力后，纤维未损坏。

实例14

将1.25升铝酸钠(包含20%重量/重量 Al_2O_3)储备溶液用2升蒸馏水稀释。另外通过加入1.429升蒸馏水到0.571升70%浓硝酸中而制备20%的硝酸溶液。

将这两种溶液泵入(通过蠕动泵, 30毫升/分)一个小的装配有溢流设备、玻璃pH电极、完善搅拌设备及水冷却设备的容器(250毫升)中。在此容器中这两种溶液合成氢氧化铝并连续不断地沉淀下来。pH计的读数输出用来控制蠕动泵对硝酸的输出量, 沉淀温度保持在25℃, 此由水冷却设备来达到目的, pH计的调准点为7.0, 但其实际值可在6.3区7.8间波动。当pH的控制失效后, 即停止沉淀作用的操作。溢流出来的淤浆经布赫拿(Buchner)过滤器过滤后, 收集成厚块体。此块体用软水洗涤以去除钠离子。洗涤后, 迅速分析, 并发现它包含5.6%重量/重量过氧化氮(NO_2), 0.08%钠离子及17.2%氧化铝。在一小时洗涤时间内, 该凝胶(874.7克)用53.8毫升70%硝酸化成游浆, 并在回流下加热1小时, 生成云雾状溶液, 冷却后, pH值为3.93、密度为1.24克/毫升。这溶液之铝/过氧化氮之摩尔比为1.78。

通过蒸馏把溶液浓缩至27%（氧化铝）的强度，冷却至室温，并把3.6克普利奥克斯N750及0.036克硫脲搅拌溶解在溶液中。再把29克DC193硅氧烷与溶液（500克）及5毫升水混合。经三部盖尔曼聚丙烯过滤器过滤后，在25℃，溶液粘度5泊。

将溶液通过一排小孔以每孔2.2毫升/小时挤压。纺丝程序如实例9所叙，其中湿空气在26℃温度下，其相对湿度为80%，而干燥空气则在68℃。纤维毛毡在覆盖着细金钢砂纸的转鼓上收集，转鼓以10米/秒的线速度转动，而空气则以14米/秒离开收敛槽。

将3.3克生成的凝胶纤维放置在管状炉，在气流中以3℃/分加热直至温度达到200℃。在温度达到140℃时，将旺盛的亚硝烟放出。维持在200℃30分钟后，清洗空气用蒸汽流替换，以1.5小时以上的时间升温至500℃。停止供应蒸汽又恢复用空气流，20分钟后，将温度在1小时内升至900℃，维持在此温度20分钟，然后把它冷却。

该纤维的直径为4.2微米，孔隙度31%，表面面积41平方米/克，表观密度为1.96克/毫升。经750千帕压力压缩，其纤维体积分数为33.2%，并在解除压力后，纤维未损坏。

实例15至20

平均直径为5微米的凝胶纤维，按实例21所述制备法来制备。各凝胶的样品用不同的方法在管形炉中热处理，其结果列于表3中。实例16中，液体挤压率为0.7毫升/孔/小时。实例17中，纤维在热处理前，在室温下暴露在氨气中30分钟（重量增长6.5%）。

表 3

实例号

热 处 理

	空气时间 / 温度 (小时 / °C)	蒸气时间 / 温度 (小时 / °C)	空气间 / 温度 (小时 / °C)
15	1/150	4/150-600	1/950
16	1.5/200	1.5/200-500	2/900
17	0.7/150	2/150-500	1.5/950
18		1.7/520	1/900+0.5/1100
19	1/150	2.6/150-500	+0.5/950+0.5/1250
20		1.7/520	1/900+0.5/1300

平均直值 (微米)	平均强度 (兆帕)	平均模量 (千兆帕)	孔隙度 %	表面面积 (平方米 / 克)
3.11+0.74	1738+320	202+41	35.9	84
2.2			36	40
3			46.4	141
3			35.0	93
3.17+1.31	1916+496	234+32	12	25
3.11+0.43	822+290	257+60	5.4	12

实例号	表观密度 (克 / 毫升)	压缩性* 压力 (千帕)	体积分数 (%)
15	1.95	100	30.8
16	2.03	250	43.3
17	1.74	100	37.4
18	2.20	500	31.5
19	2.88	500	40.1
20	3.38	500	34.9

* 解除压力后，样品未损坏。

实例2 1

一大批纺丝纤维溶液按下列成分制备：

水合氯化铝溶液(豪赫斯特洛克伦 L)	5 . 5 0 公斤
水合氯化铝薄片(豪赫斯特洛克伦 S)	1 . 8 5 公斤
聚乙烯氧化物(普利奥克斯W S R- N- 3 0 0 0)	4 0 . 3 克
硅氧烷(陶氏 D C- 1 9 3)	3 8 2 . 3 克
硫脲	1 . 6 克

按实例4 所述的程序将溶液进行化合和混合。混合后溶液的粘度为2 2 泊。通过巴尔斯敦 B型过滤器(标称滤出率为2 . 5 微米) 过滤溶液。

将溶液通过一排幼细孔挤出，在其上为收敛狭缝，供应相对湿度为8 2 % 温度为2 3 °C 的湿空气流，流速为5 5 米/ 秒，再以温度为45 ° 的暖干燥空气流包络在湿空气的外层流动，并把气流输送到收敛长方形槽内。挤出率为0 . 8 毫升/ 孔/ 小时。产出幼细、直的、基本上连续的纤维。

气流以1 7 米/ 秒的速度离开长方形槽，纤维则指向精细穿孔的不锈钢转鼓，该转鼓以线速度1 2 . 5 米/ 秒转动，内部施以2 千帕内吸力。4 5 分钟后停止转鼓的转动，解除吸力。在转鼓上聚集校直先质纤维毛毡，纤维直径为5 . 6 微米，单独纤维直径分布在3 至9 微米。毛毡样品在4 0 千帕压力下压缩至纤维体积分数为4 2 % 。

将一个先质纤维样品，根据实例4 叙述的程序加热。产品冷却后，压缩到纤维体积分数超过5 0 % 而不致发生纤维断裂现象。压缩特性如下表所示：

压力 (兆帕)	体积分数% 纤维
0.012	15
0.05	22.9
0.062	26.9
0.186	29.9
0.464	36.6
0.62	38.8
0.93	32.0
2.0	51

在解除压力后毛毡的恢复率为28.4%。在纤维体积分数为51%情况下，基本上没有发生纤维断裂现象。

实例2 2

按实例2 1 所描述溶液及设备，制备基本上校直纤维毛毡，将纤维聚集在穿孔转鼓直至其面积密度为0.5 公斤/平方米。停止转鼓的转动但继续施加吸力。又再转动转鼓，但以较低的线速度即2 米/秒转动，让碳增强的尼龙轮切刀横动在纤维毛毡上，这样，在毛毡上切出一条螺距为0.5 厘米的螺旋切口线，而螺距为转鼓周界长的1%。

切割完毕后，停止转鼓的转动，同时也解除吸力。螺旋的末端用5 厘米直径的空气移动器拣起，再以低速转动转鼓，这样把螺旋纤维束从转鼓上卸放下来，通过空气移动器把纤维束收集在收集桶中。

把纤维束卷成环形绞纱，直径约为30 厘米。用已制好耐温纤维束线圈把绞纱在四个总上轻绑，推邻总间相差90°。

按实例4 的程序把绞纱进行热处理，而把冷却了的校直多孔纤维束卷绕在筒子上。

把纤维束输送到编积机上，并用8 股167 德西得丝 (DECITEX) 粘胶线卷紧。将多条纤维束编织在一起，并可用

方法聚集1 . 5 公里长的耐温纱。该纱可在工业带编织机上，织成约7 . 5 厘米宽、1 0 米长的带。然后在1 3 0 0 ℃温度下热处理，以便把粘胶烧掉同时又把氧化铝烧结。

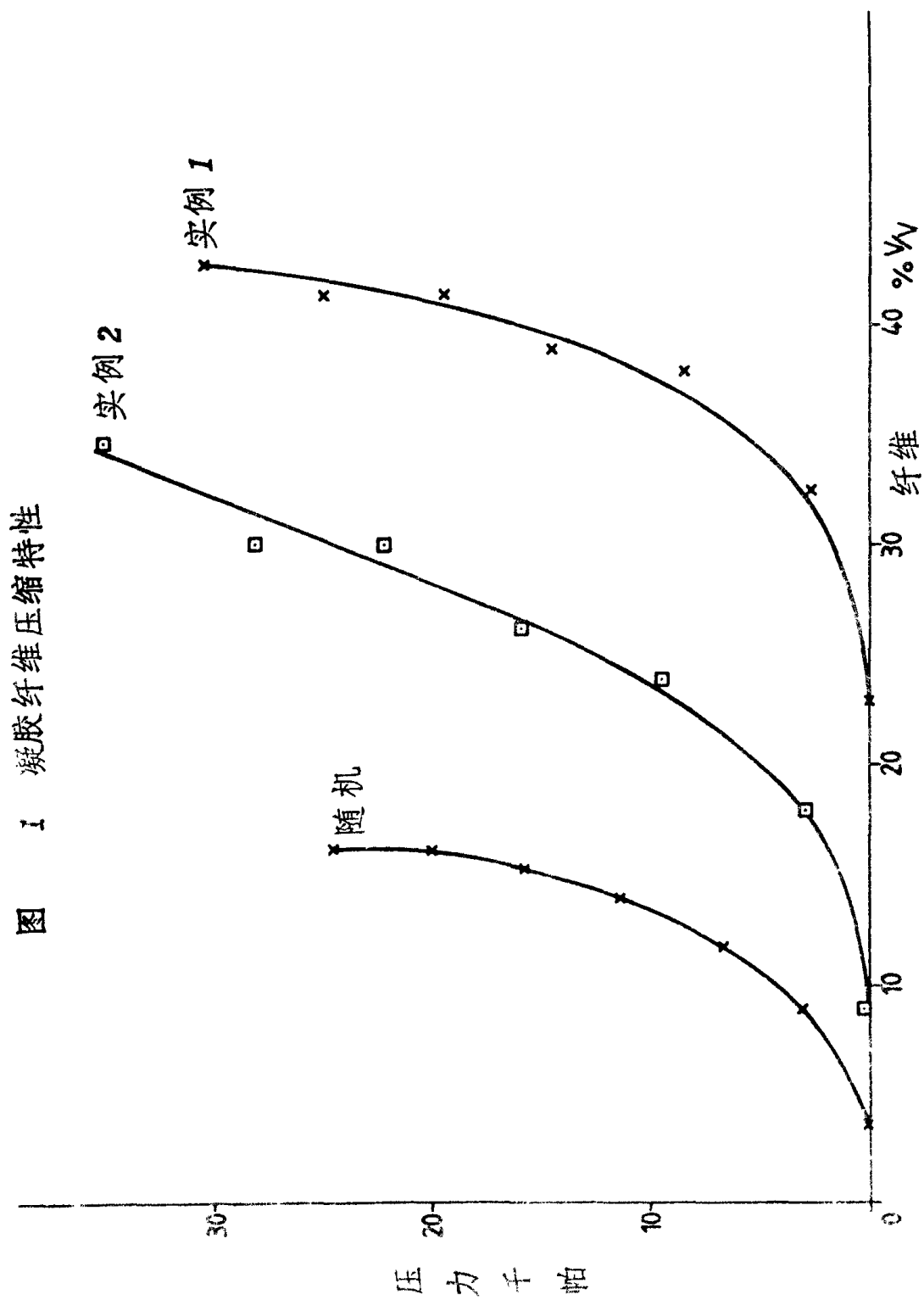


图 2 耐温纤维压缩特性

