

生物可溶矿物纤维

百泰超级绝热中心 周立鸣*

摘要: 本文介绍了矿物纤维对人体健康的影响以及国际上对矿物纤维进行健康分类的主要规范,通常认为溶解速率常数 $K_{dis} < 100 \text{ ng}/(\text{cm}^2 \cdot \text{hr})$ 可归类为生物可溶矿物纤维。同时分析评估了矿物纤维的水解性能和生物可溶矿物纤维成分设计的几种主要计算理论。最后简要介绍了新型生物可溶耐高温纤维的主要性能特点。

关键词: 矿物纤维 玻璃棉 矿物棉 硅酸铝纤维 耐火纤维 CMS 纤维 陶瓷纤维 生物可溶 致癌物 溶解速率常数 水解自由能 生成热焓 桥氧 非桥氧

一、概述

矿物纤维按化学结构可分为玻璃态纤维(使用最广的纤维材料,如玻璃纤维、矿物棉、硅酸铝纤维等),多晶态纤维(如,多晶莫来石纤维、天然矿物纤维等)以及单晶纤维(如,钛酸钾、钛酸钠晶须及 SiC 晶须)。这些不同的化学结构及化学成分以及不同成形方式使纤维材料具有不同的化学性能(如,生理 PH 值下的溶解性能、纤维表面生物活性等)以及物理形态(如,纤维直径,长度及其分布范围),这样就最终导致了这些纤维对人体健康影响的复杂性。至今为止,人们对矿物纤维对人体健康评价的实验数据主要基于两点:第一点是动物实验,另一点是对与矿物纤维有长期接触人群的健康统计分析。尽管目前对纤维的生物活性对人体的影响及致病机理还没有定论,但是大量的实验数据表明,纤维停留在肺部的时间将明显增大了病变的风险。也就是说能在短时间内迅速溶解于人体肺液的纤维就不可能诱导肺部的病变。生物可溶矿物纤维就是根据这一共识发展起来的绿色健康型矿物纤维。

随着人们对健康、环保的日益重视,特别是在发达国家,本着以人为本的产品设计理念,并通过一些高标准的政策法规的导向作用,近几年来,在生物可溶矿物纤维开发方面取得了长足的进步。越来越多的生物可溶矿物纤维开始进入市场。特别是在耐火纤维领域,出现了一些新型成分系统的生物可溶纤维,由此对传统耐火纤维造成了很大的影响和冲击。

我国在生物可溶矿物纤维的开发基本上是空白,怎样尽快开发具有自主知识产权的生物可溶矿物纤维,摆脱国外专利对我们产品开发的束缚是今后摆在我国矿物纤维类生产厂家一个严峻的课题。

本文以玻璃态矿物纤维为重点,介绍了有关国际上对矿物纤维健康分类及矿物纤维对人体的健康影响机理过程,也简要介绍了在进行生物可溶矿物纤维成分设计时所采用的主要几种理论,同时分析了生物可溶耐高温棉主要性能特点。

二、矿物纤维健康分类

隶属于世界卫生组织(WHO)的国际癌症研究社(IARC)依据致癌危险程度将所有材料分成 1、2、3、4 四大类:1 组为致癌物;2 组又分为两小组,2A 小组为很可能致癌物,2B 小组为可能致癌物;3 组为不分类为致癌物;4 组为很不可能致癌物。应该说属于 3 组、4 组的材料基本上是一种对人体不构成健康危险的安全材料。

对于广泛用于绝热领域的矿物纤维,如玻璃棉、矿物棉以及连续玻璃纤维对人体健康的影响,经过长期流行病学研究,没有足够的证据证明这些纤维有致癌的危险。特别是近几年来,经过不懈努力,许多新型生物可溶纤维不断进入市场。

基于这些事实，国际癌症研究社（IARC）在2001年对绝热类玻璃棉、矿物棉及连续玻璃纤维重新分类，从“可能致癌物”类升到了第三组。但是，对于普通耐火纤维及特殊用途的传统玻璃棉，如过滤用玻璃棉、蓄电池隔板棉仍然留在可能致癌物类。

欧盟在IARC的基础上，同时，咨询了有关权威的国际专家，以纤维平均直径与纤维的生物可溶性——欧盟指数KNB为主要指标（ $KNB = [Na_2O + K_2O + CaO + MgO + BaO] * 100$ ，等式中的氧化物含量均为重量百分数），对矿物纤维进行了更严格的归类。欧盟在其“危险物品指南（Directive 97/69/EC）”中规定将矿物纤维分成1、2、3、0四类：

- 1类为致癌物，如石棉类。
- 2类为很可能致癌物：纤维平均直径不大于 $6\mu m$ ，欧盟KNB指数小于18。
- 3类为可能致癌物：纤维平均直径不大于 $6\mu m$ ，欧盟KNB指数大于18。
- 0类为不分类为致癌物。纤维平均直径大于 $6\mu m$ ，如连续玻璃纤维。

按照这一欧盟规定，传统的耐火纤维均分类为很可能致癌物，绝热类矿物纤维一般归类在3类的可能致癌物。但是该指南中还特别规定，经过下列四个生物实验之一合格的3类绝热类矿物纤维可升级到0类（在其产品上可不贴“可能致癌物”的标签）：

- 1、动物腹腔注射实验证明是非致癌物；
- 2、长期吸入实验证明是非致癌物；
- 3、吸入残留实验满足长纤维在肺中的半消失期小于10天；
- 4、肺部注入残留实验满足长纤维在肺中的半消失期小于40天。

紧接着，德国政府参照欧盟规定制定了自己的矿物纤维分类标准，并以KI指数作为生物可溶性的指标（ $KI = [(Na_2O + K_2O + CaO + MgO + BaO + B_2O_3) - 2 * (Al_2O_3)] * 100$ ，等式中的氧化物含量均为重量百分数）。对于经下列三个生物实验之一合格的矿物纤维为非致癌物，否则就为致癌物：

- 1、德国指数KI必须大于40。
- 2、肺部注入残留实验满足纤维在实验鼠肺中的半消失期小于65天（2000年后已改为40天）；
- 3、动物腹腔注射实验证明非致癌物。

最近，欧盟对于能在肺液中快速溶解、断裂的矿物纤维，已经不再要求使用“可能致癌物”的警告标志。

三、矿物纤维对人体健康的主要影响因素

（一）矿物纤维的吸入过程描述

矿物纤维进入呼吸系统，一部分直径较粗的纤维停留在上呼吸道系统，这部分纤维可以通过人体的肌肉活动及毛绒粘液功能将它们24-72小时内排出呼吸道。另一部分较小直径的纤维则进入人体肺部深处，在起始的几小时内肺部通常产生局部炎症，同时，驻留在肺部深处巨噬细胞在几分钟到几小时内开始其发起对外来物的包围反击，其后，两种纤维清除机能开始：第一种是对长度小于 $20\mu m$ 的纤维，巨噬细胞担任清道夫作用，将短纤维搬运清除。对于长度大于巨噬细胞（对于人类，其几何尺寸为 $14\sim 21\mu m$ ）的纤维，巨噬细胞则无法将其清理出肺部，只能将其包围施以酸性介质（PH为 $4.5\sim 5.0$ ），如果在该环境条件下，纤维被侵蚀而断裂成小于长度 $20\mu m$ 的纤维碎段，那么，巨噬细胞就能很容易地清理出肺部。如果纤维长度超过 $20\mu m$ 不能被巨噬细胞清除，则需要用第二

种纤维清除机能即纤维在肺液中的逐步溶解的清除过程,这一清除过程的快慢主要与纤维材料的化学成分相关。

(二) 对人体健康影响的“3D”要素

到目前为止,尽管矿物纤维在人体内的具体致病机理还没有明确的统一认识,但是经过近六十年研究探索,特别是近几年的最新研究成果,在矿物纤维对人体健康影响的许多方面达成了共识,这些共识为保障人体健康,安全使用矿物纤维以及新型生物可溶矿物纤维的发展指明了方向。目前,人们主要的共识是矿物纤维对人体健康的影响主要有如下三个因素,即所谓的“3D”要素:

- 1、纤维的吸入剂量(Dose);
- 2、纤维几何尺寸(Dimension);
- 3、纤维在人体中的耐久性(Durability)。

在纤维的生产、使用现场,纤维在空气中的浓度,目前国际上公认的标准是每毫升空气中不高于1根纤维。纤维直径细而短则容易飘浮在空气中,这样就更易产生较高纤维浓度的空气。例如,石棉纤维的晶相解理面一般在纤维长度方向,因此,它可以分裂产生纤维直径很细的飘浮纤维,最细直径可达到 $0.02\mu\text{m}$ 。

纤维的几何尺寸是决定纤维能否吸入肺部深处的重要因素。目前,一般以 $3\mu\text{m}$ 的纤维直径作为临界直径。直径高于 $3\mu\text{m}$ 的粗纤维通常只能停留在上呼吸道系统,通过粘液系统及肌肉活动机能就可以得到有效的清除。对于直径小于 $3\mu\text{m}$ 的细纤维就较容易进入肺部深处,并有可能对人体健康产生潜在的危害。这种情况下,细纤维的长度扮演重要的角色。因为,对于较短的细纤维(一般小于 $20\mu\text{m}$),巨噬细胞可以将它们像普通粉尘一样清理出肺部。而对于较长的细纤维(一般小于 $20\mu\text{m}$),巨噬细胞无能为力,只能留驻在肺部深处,靠肺液的溶解、侵蚀来清除掉。

纤维在人体肺液中的溶解能力对于留驻在肺部深处中的细长纤维停留时间起着关键的作用。如果纤维在人体肺部停留时间长,那么就会造成肺局部持续的发炎,诱导肺部病变的几率就大大增加。尽管细长纤维通常仅占到吸入纤维总量的15%~20%,但是大量的实验表明,细长纤维在肺部的停留时间是诱导肺部病变的关键因素。例如,即使用最高剂量的纤维注入实验动物肺部,只要纤维能迅速溶解,以后就不会对实验动物产生任何副作用,虽然纤维也造成了肺部早期的一些创伤。另外一个事实是,巨噬细胞完全清除掉吸入肺部的短纤维通常需要70多天的时间,而溶解速率常数只要大于 $100\text{ ng}/(\text{cm}^2\cdot\text{hr})$ 的矿物纤维不到70天就可完全溶解在肺液中。

综上所述,矿物纤维的生物可溶性是决定矿物纤维对人体健康安全性的关键指标,因此目前对矿物纤维进行致癌分类时,都直接或间接使用了矿物纤维溶解能力这一指标,如,欧盟KNB指数,德国KI指数。

研究表明,采用相同生产工艺生产、几何尺寸基本相同的矿物纤维,由于化学成分的差异,它们在溶解速率常数可能相差上百倍。正因为如此,近几年来,许多矿物纤维制造商掀起了生物可溶矿物纤维的开发热,在市场上也出现了许多生物可溶矿物纤维的新品种,如,Fibrox技术公司FIBROX 300矿棉,Manville公司的JM909玻璃棉,Thermal Ceramics公司的CMS系统耐高温棉等。

一般而言,玻璃体比相似成分的晶体具有更好的水解性能。则主要是由于玻璃体的化学结构与晶体相比,比较松散。因此,目前除硅灰石纤维外,许多非玻璃体纤维的生物可溶性都比较差。例如,最新的实验证明以抗化学侵蚀优异著称

的钛酸钾（钠）晶须在肺部留驻一年，也未见其在几何尺寸上的任何变化。当然，尽管这些纤维都被归类在“可能致癌物”，但是实验表明这些纤维对人体健康的影响差异还是很大。例如，氧化铝纤维、玄武岩纤维等尽管溶解速率很低，但却比同样是低溶解速率的石棉、SIC 晶须、钛酸钾（钠）晶须对人体健康的影响要小。这一现象可通过两个方面来解释，一是有些脆性较大的纤维吸入肺部后，都断裂形成了小于 20 μm 的短纤维而为巨噬细胞所清除，如氧化铝纤维；二是有些纤维表面有较高的生物活性，更容易诱导肺部病变。如，有些石棉纤维由于其强度较弱的部位是长度方向的晶相解理面，因此肺液对其侵蚀的结果可能变成多根纤维直径更细的纤维，因此仍然停留在肺部深处，这种侵蚀后刚生成的细小纤维表面有很强的生物活性，可能更易诱导肺部的病变，这就解释了有些石棉纤维尽管其可溶性比玄武岩纤维相对还要好，但是实验表明石棉对肺部的病变几率却远远高于后者。

四、 矿物纤维溶解速率常数 K_{dis}

纤维在模拟人体肺液中的溶解速率常数可以用 Leineweber 公式表示如下：

$$K_{dis} = d_0 * r_0 * [1 - (M/M_0)^{1/2}] / 2t \quad (1)$$

式中， d_0 指纤维初始直径，cm； r_0 指纤维初始密度，ng/cm³； M_0 指纤维初始质量； M 指纤维最终质量； t 指测定浸渍时间，Hr； K_{dis} 的单位为 ng/(cm².hr)。这样溶解速率常数 K_{dis} 就可以通过上述公式用实验手段获得。有了溶解速率常数 K_{dis} 就可以估算出纤维在肺液中的停留时间。图一为纤维溶解速度常数 K_{dis} 与其在肺液中的半消失期的关系。通过线性回归法即可得到半消失期 $t_{0.5}$ 与 K_{dis} 的数学关系式为：

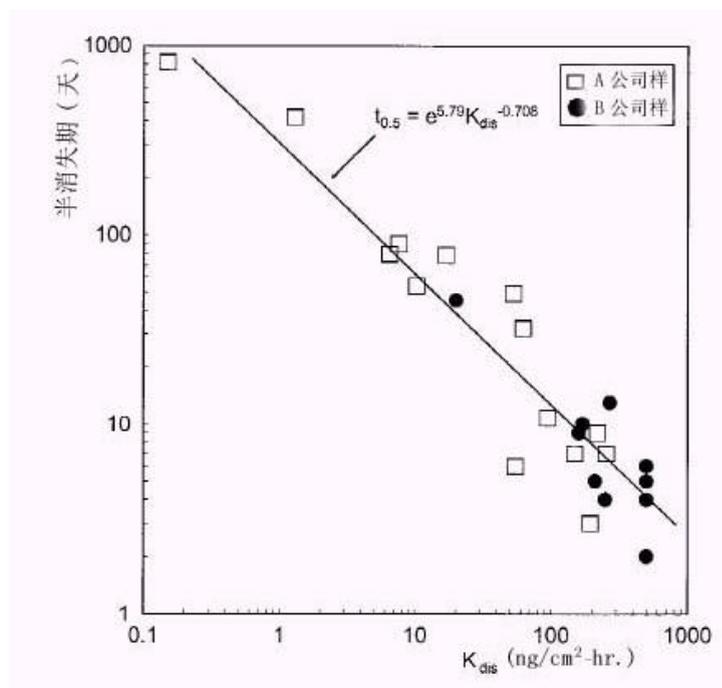
$$t_{0.5} = e^{5.79 * K_{dis}^{-0.708}} \quad (2)$$

通过式（2）就可由 K_{dis} 计算出半消失期（ $t_{0.5}$ ），这样就可以与欧盟标准中的半消失期相比较，评估出纤维的生物可溶性。通常认为，作为生物可溶性矿物纤维的溶解速率常数应满足： $K_{dis} > 100$ ng/(cm².hr)。

模拟人体肺液通常采用 Gamble 溶液（也有采用 Leineweber 溶液），在 37℃ 下，来进行纤维的溶解性试验。根据 PH 值的要求，可以对这种溶液进行适当的改性。表一为标准 Gamble 溶液化学组分。

过去有的玻璃棉的在模拟人体肺液中的溶解速率常数 K_{dis} 为 9~12 ng/(cm².hr) 经过重新的成分设计 K_{dis}

可以得到大幅度的提高。最近有的玻璃棉产品如 JM909 的 K_{dis} 已达到了 1000，最新品种矿棉的 K_{dis} 已达到 1400。



图一 纤维溶解速率常数与其在肺液中半消失期关系

表一 标准 Gamble 溶液的化学组成

化学组分	NaCl	NH ₄ Cl	NaHCO ₃	甘氨酸	柠檬酸钠	CaCl ₂	胱氨酸(L)	H ₂ SO ₄	NaH ₂ PO ₄	DTPA	ABAC
摩尔浓度	116 × 10 ⁻³	10 × 10 ⁻³	27 × 10 ⁻³	5 × 10 ⁻³	0.2 × 10 ⁻³	0.2 × 10 ⁻³	1 × 10 ⁻³	0.5 × 10 ⁻³	1.2 × 10 ⁻³	0.2 × 10 ⁻³	50ppm

表二为几种常用矿物纤维的溶解速率常数及其在肺液中的半消失期。表中可以看出石棉、传统耐火纤维、传统岩棉以、传统过滤棉以及 E 玻璃棉均不能满足生物可溶矿物纤维的条件。

表二 几种常用矿物纤维的溶解速率常数及其在肺液中的半消失期

矿物纤维类型	石棉	传统耐火纤维	MCS 纤维 ²	传统典型岩棉	生物可溶岩棉	典型矿渣棉	无碱 E 玻璃棉	C 玻璃棉	475 玻璃棉 ³	902 玻璃棉 ⁴
溶解速率常数 ¹ K _{dis}	~0.1	~3	~150	~20	~500	~400	9	100	12	150
半消失期(天)	~800	~50	~6	~60	~6	~9	~80	~10	~50	~7

注：

- 1、溶解速率常数 K_{dis} 单位为：ng/(cm²-hr)。
- 2、MCS 纤维指近几年开发的 MgO-CaO-SiO₂ 系统生物可溶耐高温棉。
- 3、传统用于高效过滤材料的典型玻璃棉。
- 4、用于高效过滤材料、新近开发的生物可溶玻璃棉。

矿物纤维在 PH=7.4 的中性溶液中与普通水中的水解性能非常接近，因此在近中性的溶液中有高溶解率的矿物纤维的耐水、耐候性差，在湿度较高的环境使用将缩短其使用寿命。随着对矿物纤维在人体肺液中溶解机理的深入认识，最近人们对矿物纤维在 PH=4.5~5.0 酸性介质的水解性能赋予更多的关注。因为在这一 PH 值的条件下，更易寻找到既具有较高的生物可溶性，又具有较高抗水耐候性能的矿物纤维成分。

纤维材料在高温下应用时，会产生高温析晶，不同的纤维成分及环境条件决定着生成的晶体结构。通常，由于晶体比其玻璃体有更紧凑、更强的化学结构，因此纤维的生物可溶性在高温环境中产生一定析晶后，一般有一定的下降。当然其下降幅度，与生成的晶体类型有关，例如硅灰石晶体的生物可溶性就比透辉石晶体明显要好。

五、生物可溶矿物纤维的成分设计原则及理论基础

(一) 经验判断公式

1、三 C 指数

决定纤维主要化学性能的二 C 指数 (公式中所有氧化物含量均以摩尔百分含量计算，RO 指碱土金属氧化物，R₂O 指碱金属氧化物)：

(1) 生物溶解指数 C-bio

$$C-bio = (SiO_2 + Al_2O_3) / (B_2O_3 + R_2O + RO)$$

(2) 耐酸指数 C-acid

$$C-acid = SiO_2 / (Al_2O_3 + B_2O_3 + R_2O + RO)$$

(3) C 耐水指数 C-moist

$$C-moist = (SiO_2 + Al_2O_3 + B_2O_3) / (R_2O + RO)$$

在成分设计中，这三个指数要互相兼顾。通常 C-bio 2.30，C-acid 1.95，

C-moist 2.4, 为了获得生物可溶性好的玻璃纤维, 应尽量降低 C-bio。当然, 还要满足纤维成型工艺及使用要求。

对于用于一些专门用途, 如用作过滤材料以及蓄电池隔板材料, 要求纤维直径小于 $3 \mu\text{m}$ 。如此小的纤维直径对环境湿度更为敏感, 如果纤维有较高的水解性, 意味着纤维的使用寿命过低而不能作为材料使用。因此, 在确定纤维生物溶解率的同时应兼顾纤维的抗水性。

2、欧盟指数 KNB 也是预测矿物纤维生物可溶性能的经验指数, 该指数愈高, 则其水解性能与好。

3、德国指数 KI 与欧盟指数 KNB 相类似, 但更强调了氧化铝含量对纤维水解性能的负面影响。

通常满足了 KI 或 KNB 的要求, 遇到的最大问题是大部分成分在纤维成型温度附近熔体粘度过低, 以至不能形成合适的纤维, 因此大大缩小了纤维化学成分的可选择范围。

因此, 在进行生物可溶矿物纤维的化学成分设计时, 不仅应满足生物可溶的要求, 而且应满足各种矿物纤维生产工艺的要求以及最终产品的使用要求。

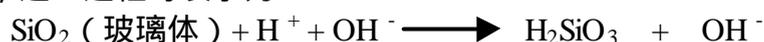
(二) 三种理论计算模式

经验判断公式只能极其粗略地用成分来判断矿物纤维的生物可溶性能, 而不能揭示纤维内在化学结构与其水解性能的关系, 更不能反映各种组份对整体纤维水解性能的影响大小。因此, 有必要采用一种能将纤维化学结构与其水解性能密切联系的理论, 来更为精确地反映纤维的生物可溶性能。无论这种关系是定性的还是定量的都对纤维的成分设计有巨大的指导作用。

目前在生物可溶矿物纤维成分设计中, 主要可采用三种理论观点来定量比较矿物纤维的水解性能。通过在热化学及结构化学原理的基础上, 建立了一种更能定量反映纤维在浸渍的溶液中的水解反应情况。这种纤维溶解模型涉及到热力学的数据(如, 生成热焓, 水化自由能)以及玻璃结构的概念(如, 低聚物, 聚合度, 网络形成体, 网络中间体及网络改性体等)。

1、水解自由能理论

根据利用 Raman 光谱以及固体核磁共振等实验手段的分析, 玻璃体的结构不只是网络体, 而且更接近于单独的环状物、链状物和其它硅酸盐低聚物的复合体, 这也就构成了玻璃态纤维水解模型化学结构的依据。例如, 玻璃体的水解总自由能、玻璃成型总热焓就可以将组成玻璃体的合适的组份的分自由能、分生成热焓进行算术叠加。根据 Paul 水解模型, 玻璃体在 PH 值小于 8 的水溶液介质中, 首先网络形成体的表面质点在水分子的作用下断裂, 形成水相产物, 这种水相产物既可以进入水溶液介质, 也可以留驻在残留的凝胶或沥滤层中。例如, 对于 SiO_2 组份, 这一过程可表示为:



水溶液中的 OH^- 浓度提高, PH 值升至 8.5 左右, 这样的 PH 值对大部分玻璃体的侵蚀进一步提高, 网络改性体(如 Na_2O , K_2O , MgO 等)开始与水溶液中的 H^+ 进行离子交换反应:



这样, 就形成了玻璃体在水溶液中的水解反应, 其水解过程平衡常数 K_h 为:

$$K_h = \text{Exp}(-\Delta G_{\text{hydr}} / RT) \quad (3)$$

式中, ΔG_{hydr} 即为玻璃体水解自由能, R 为气体常数, T 为绝对温度。

ΔG_{hydr} 的值愈低, 则玻璃体愈易水解, 所形成的纤维也有更好的生物可溶性能。

ΔG_{hyd} 为正值时,说明纤维的水解很弱。根据 Paul 水解模型的假设,纤维水解自由能 ΔG_{hyd} 的计算可以将纤维内所有组份水解反应的水解自由能 $\Delta G_{hyd,i}$ 的算术叠加: $\Delta G_{hyd} = \sum (\Delta G_{hyd,i} * Mi)$, 式中, Mi 分别为某一组份所占的摩尔分数。纤维中每一组份的水解反应的水解自由能 $\Delta G_{hyd,i}$ 可以从有关资料中查得。例如, SiO_2 的水解自由能为 15.7kJ/mol, $NaAlSi_3O_8$ 的水解自由能为 68.1 kJ/mol, $CaSiO_3$ 的水解自由能为 -73.2 kJ/mol 等。

2、 生成热焓理论

另一个反映玻璃态纤维化学结构稳定性的重要指标是玻璃的生成热焓 H_f , H_f 愈小,则玻璃体的化学结构愈牢固。依据热力学数据,可以计算各种成分纤维的生成热焓。但是纤维的化学结构并不是各种氧化物简单的机械混合,为了获得比较准确的玻璃生成热焓,就必须对组成玻璃体的各种氧化物组合成符合或接近实际化学结构的低聚物单元。根据长期的实践总结,在这种成分组合上,也有着一般可遵循的原则。例如, Al_2O_3 优先与碱金属氧化物结合成碱性长石,并且以钾长石优先于钠长石,如果这一结合将碱金属氧化物全部消耗,那么 Al_2O_3 将再跟碱土氧化物结合成碱土长石。否则,剩余的碱金属氧化物将结合成硅酸盐。所有剩余的碱土氧化物及二价过渡金属氧化物将结合成辉石类硅酸盐化合物。这样,玻璃态纤维的生成热焓就可以表示为: $H_f = \sum (\Delta H_{f,i} * Mi)$, 式中, Mi 分别为某一组份单元所占的摩尔分数。 $\Delta H_{f,i}$ 为所构建的某一低聚物单元的生成热焓,这类数据可在有关资料中找到。 H_f 实际反映了玻璃体内化学键能的平均强度大小, H_f 较小,则表示纤维内部结构有较高的化学键能,较低的水解性能。

3、 桥氧与非桥氧

在玻璃态纤维中网络结构的完整性还可以用其化学结构的非桥氧或桥氧所占的比例来描述。非桥氧比例高意味着玻璃结构网络完整性较差,可以预计有较好的水解性能。计算时,首先求出总氧量,即将每种氧化物摩尔百分含量与相应分子式中的氧原子数的乘积求和。其次,按照以下规则求出非桥氧:除网络形成体氧化物不贡献非桥氧外,二价网络改性体,如 CaO , MgO 等每个分子贡献两个非桥氧;单价网络改性体,如 Na_2O , K_2O 等每个分子贡献一个非桥氧;网络中间体,如 Al_2O_3 等每个分子贡献-1 个非桥氧。将除网络形成体外所有氧化物的摩尔百分含量与相应的非桥氧数的乘积求和就可以计算出构成玻璃体所有非桥氧量。最后就可计算出非桥氧在总氧量中的比例。非桥氧含量一定程度反映了玻璃体稳定的网络结构的破坏程度。非桥氧含量高则说明网络结构破坏程度较高,玻璃体的水解性能提高。

水解自由能反映玻璃体水解反应的难易程度(但不能反映水解反应的快慢程度),玻璃体生成热焓则反映了玻璃体内化学结构的平均键强。桥氧与非桥氧的比率则反映了玻璃体内部结构的聚合程度。在实际设计成分时,应根据纤维材料的应用领域,将上述三个指标相互参照、兼顾,选择适当的指标参数。

作为生物可溶矿物纤维,当然希望在人体模拟肺液有很高的溶解率,而在又有很高的抗水性能。但是由于纤维的抗水性与其在人体模拟肺液的溶解率又有很密切的相关性,因此在进行纤维成分设计时,在选择高生物可溶的纤维成分的同时应根据其用途兼顾纤维的抗水性能指标,同时还要满足纤维的成型工艺要求及使用性能要求。

六、 生物可溶耐高温棉

欧盟 KNB 指数及德国 KI 指数对于玻璃棉、矿物棉而言,主要是限制其可

选择的成分范围，其采用的基本成分系统与传统成分系统基本一致。但对于传统耐火纤维材料，几乎全部被封杀。需要重新寻找全新的成分系统才能满足要求。经过人们的不懈的努力探索，终于找到了 $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ 为主要成分系统的全新的耐高温纤维。目前，就 CMS 系统纤维而言，其主要方面的性能与传统普通硅酸铝纤维性能相当，但溶解速率常数 K_{dis} 却比传统耐火纤维大约 50 倍。同时，在抗某些有色金属熔体的侵蚀方面，如熔融铝液，也明显优于传统耐火纤维。早期 CMS 纤维的分类温度约为 1100 。最近，分类温度达 1200 左右的新型 CMS 纤维也已投入市场。由 CMS 系统纤维派生的另一生物可溶耐火纤维系统是硅酸镁 (MS) 系统纤维，该系统纤维的分类温度可达 1260 ，与传统高铝纤维相当，但与典型 CMS 纤维相比，导热系数偏高。

在进行 CMS 系统成分设计时，通常还可以适当添加其它组份来改善有关性能。例如，添加适量的 ZrO_2 ，一方面对适当提高纤维的耐火温度。另一方面，可以降低 CMS (包括 MS) 纤维的有关性能对成分中其它杂质含量的敏感度。与传统耐火纤维相比较，CMS (包括 MS) 系统的纤维也有一些不足，主要有：

- 1、 经过高温使用后，纤维的脆性比较大，特别是 CMS 系统的纤维。这样一定程度影响其在一些有震动及高冲刷气流环境中的应用；
- 2、 在与传统耐火纤维制成混杂纤维制品如真空成型制品时，制品在高温下的线收缩率明显增加。因此降低了制品的使用温度；
- 3、 碱性氧化物及还原性气氛对其使用温度的负面影响更为明显。因此无论在生产中，还是使用中都要严格防止碱性氧化物的污染；
- 4、 还没有分类温度达到 1400 (相当于传统含锆纤维)的生物可溶纤维品种。

任何新生事物都不可能十全十美，CMS (包括 MS) 系统纤维也不例外，其性能在今后的实践中将会得到不断的优化和系列化，更多的新型生物可溶耐高温纤维将会走进市场。

对于耐高温纤维，通常含的组份比较少，杂质含量也很小。通过对纤维进行化学稳定性理论计算(如，水解自由能计算、生成热焓计算及非桥氧与桥氧的比例等)就可以得到比较准确的纤维溶解能力判断依据。