



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107531494 B

(45) 授权公告日 2021.07.06

(21) 申请号 201680008829.3

(22) 申请日 2016.02.04

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107531494 A

(43) 申请公布日 2018.01.02

(30) 优先权数据  
147/15 2015.02.04 CH

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2017.08.04

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/CH2016/000024 2016.02.04

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02016/123724 DE 2016.08.11

(73) 专利权人 弗卢姆罗股份有限公司  
地址 瑞士弗卢姆斯

(72) 发明人 L.胡伯 I.卡姆-米祖斯科维克

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 周铁 杨思捷

(51) Int.Cl.  
C01B 33/158 (2006.01)  
C01B 33/159 (2006.01)  
C04B 30/02 (2006.01)  
C04B 38/00 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 104024178 A, 2014.09.03  
WO 2008143384 A1, 2008.11.27  
CN 1241953 A, 2000.01.19  
US 5746992 A, 1998.05.05  
US 5306555 A, 1994.04.26  
CN 103101917 A, 2013.05.15

审查员 孙晓妍

权利要求书3页 说明书5页

(54) 发明名称

制备气凝胶的方法和气凝胶-复合材料

(57) 摘要

本发明涉及制备气凝胶的方法和借助该方法制备的由气凝胶和矿物材料构成的复合材料。通过将其在硝酸存在下用HMDSO疏水化,从而能够得到具有<18 mW/mK的导热系数的基于硅酸盐/酯制备的气凝胶材料。

1. 借助下列方法步骤制备气凝胶的方法：
  - a) 通过烷氧基硅烷或羟基烷氧基硅烷在醇或含醇的溶剂混合物中水解制备硅酸溶胶，
  - b) 产生凝胶并使其老化，
  - c) 在酸作为催化剂的存在下用甲硅烷基化剂使所述凝胶疏水化，和
  - d) 通过亚临界干燥使所述凝胶干燥，其特征在于，
  - e) 使用六甲基二硅氧烷作为疏水化剂和使用硝酸作为酸。
2. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述硅酸溶胶通过四乙氧基硅或三甲基氯硅的水解制备。
3. 根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，所述溶胶的制备在乙醇中进行。
4. 根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，凝胶化在30℃至80℃的温度区间中进行。
5. 根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，凝胶化在50℃至75℃的温度区间中进行。
6. 根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，凝胶化在60℃至70℃的温度区间中进行。
7. 根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，在步骤a) 中使用预水解的溶胶。
8. 根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，在所述疏水化过程中的pH设定为0.2至6的值。
9. 根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，在所述疏水化过程中的pH设定为0.5至5的值。
10. 根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，在所述疏水化过程中的pH设定为0.8至3的值。
11. 根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，溶胶通过具有5至30重量%的质量含量的SiO<sub>2</sub>的四乙氧基硅的水解制备。
12. 根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，溶胶通过具有10至25重量%的质量含量的SiO<sub>2</sub>的四乙氧基硅的水解制备。
13. 根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，至少方法步骤a) 至c) 在同一个反应器中进行。
14. 根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，在步骤a) 和b) 之间将所述溶胶与矿物纤维混合。
15. 根据权利要求14所述的方法，其特征在于，使用石棉纤维作为矿物纤维。
16. 根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，所述疏水化在没有预先溶剂交换的情况下进行，即原位进行。
17. 根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，已经在方法步骤a) 过程中添加所述甲硅烷基化剂。
18. 根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，水解、凝胶化和疏水化在基本上醇溶剂中进行。

19. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,水解、凝胶化和疏水化在乙醇中进行。
20. 根据权利要求18所述的方法,其特征在于,其中水含量小于20体积%。
21. 通过如下步骤获得的气凝胶:
- 通过烷氧基硅烷或羟基烷氧基硅烷在醇或含醇的溶剂混合物中水解制备溶胶,
  - 产生凝胶并任选使其老化,
  - 在酸作为催化剂的存在下用甲硅烷基化剂使所述凝胶疏水化,和
  - 使所述凝胶干燥,
- 其特征在于,
- 使用六甲基二硅氧烷作为疏水化剂和使用硝酸作为酸。
22. 由气凝胶和矿物纤维构成的复合材料,其为绝热板形式,通过如下步骤获得:
- 通过烷氧基硅烷或羟基烷氧基硅烷在醇或含醇的溶剂混合物中水解制备溶胶,
  - 将所述溶胶与矿物棉纤维混合以制备溶胶-矿物纤维混合物,
  - 产生凝胶并使其老化,
  - 在酸作为催化剂的存在下用甲硅烷基化剂使所述凝胶疏水化,和
  - 使所述凝胶干燥,
- 其特征在于,
- 使用六甲基二硅氧烷作为疏水化剂和使用硝酸作为酸。
23. 根据权利要求22所述的复合材料,其具有 $< 20 \text{ mW/mK}$ 的热导率。
24. 根据权利要求22或23所述的复合材料,其特征在于,所述溶胶通过四乙氧基硅或三甲基氯硅的水解制备。
25. 根据权利要求22或23所述的复合材料,其特征在于,所述溶胶的制备在乙醇中进行。
26. 根据权利要求22或23所述的复合材料,其特征在于,凝胶化在 $30^{\circ}\text{C}$ 至 $80^{\circ}\text{C}$ 的温度区间中进行。
27. 根据权利要求22或23所述的复合材料,其特征在于,凝胶化在 $50^{\circ}\text{C}$ 至 $75^{\circ}\text{C}$ 的温度区间中进行。
28. 根据权利要求22或23所述的复合材料,其特征在于,凝胶化在 $60^{\circ}\text{C}$ 至 $70^{\circ}\text{C}$ 的温度区间中进行。
29. 根据权利要求22或23所述的复合材料,其特征在于,在步骤a)中使用预水解的溶胶。
30. 根据权利要求22或23所述的复合材料,其特征在于,在所述疏水化过程中的pH设定为0.2至6的值。
31. 根据权利要求22或23所述的复合材料,其特征在于,在所述疏水化过程中的pH设定为0.5至5的值。
32. 根据权利要求22或23所述的复合材料,其特征在于,在所述疏水化过程中的pH设定为0.8至3的值。
33. 根据权利要求22或23所述的复合材料,其特征在于,溶胶通过具有5至30重量%的质量含量的 $\text{SiO}_2$ 的四乙氧基硅的水解制备。
34. 根据权利要求22或23所述的复合材料,其特征在于,溶胶通过具有10至25重量%的

质量含量的SiO<sub>2</sub>的四乙氧基硅的水解制备。

35. 根据权利要求22或23所述的复合材料,其特征在于,至少方法步骤a)、c)和d)在同一个反应器中进行。

36. 根据权利要求22或23所述的复合材料,其特征在于,所述疏水化在没有预先溶剂交换的情况下进行,即原位进行。

37. 根据权利要求22或23所述的复合材料,其特征在于,已经在方法步骤a)过程中添加所述甲硅烷基化剂。

38. 根据权利要求22或23所述的复合材料,其特征在于,水解、凝胶化和疏水化在基本上醇溶剂中进行。

39. 根据权利要求22或23所述的复合材料,其特征在于,水解、凝胶化和疏水化在乙醇中进行。

40. 根据权利要求38所述的复合材料,其特征在于,其中水含量小于20体积%。

## 制备气凝胶的方法和气凝胶-复合材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及根据权利要求1的前序部分的制备气凝胶的方法以及借助该方法获得的作为高性能绝热材料的复合材料。

### 背景技术

[0002] 气凝胶具有低密度、< 50nm范围开孔的大孔隙率和大内表面。由此产生低热导率。相应地,气凝胶也适合作为绝热材料。但是,高孔隙率也导致气凝胶的低机械稳定性。

[0003] 因此,近几年推荐源自纤维材料和气凝胶的复合材料。这样的复合材料可以例如用作绝热材料。在W0 93/06044中例如公开了具有下列方法步骤的制备气凝胶基体复合材料的方法:

[0004] - 制备气凝胶-前体,

[0005] - 将该气凝胶-前体与纤维混合,

[0006] - 使含有这些纤维的气凝胶-前体老化以制备凝胶,

[0007] - 将该凝胶浸入适合于超临界干燥的溶剂中,并

[0008] - 使该凝胶在超临界条件下干燥。

[0009] 适合作为可以嵌入在气凝胶中的纤维尤其还是玻璃或石棉纤维。但是所述方法的缺点是,必须在超临界条件下使该凝胶干燥,为此高压釜必须进行通常至少一次溶剂交换。这是非常昂贵和费时的过程。这种干燥需要特定的装置消耗(用于临界点干燥的压力反应器;例如在>74bar/>30°C下干燥CO<sub>2</sub>)。因此,气凝胶的超临界干燥仅适用于小型配制和在实验室规模中。

[0010] 由于凝胶的超临界干燥昂贵,研发一种在低于150°C下在循环空气流中和常压下也可以进行凝胶的亚临界干燥的方法。在凝胶的亚临界干燥过程中,应使生成的凝胶的游离Si-OH基团首先失活以进行进一步的浓缩。这例如通过将三甲基氯硅烷添加至凝胶来实现(参见F. Schwertfeger, D. Frank, M. Schmidt, 'Hydrophobic waterglass based aerogels without solvent exchange or supercritical drying', Journal of Non-Crystalline Solids, 225 (1998), 第24-29页)。在此,三甲基氯硅烷与凝胶的硅酸盐/酯表面的OH基团反应并消除HCl。通过硅酸盐/酯表面的疏水化,水从凝胶的孔隙中挤出。六甲基二硅氧烷和过量三甲基氯硅烷形成有机相并留在凝胶的孔隙中。生成的盐酸首先使水相饱和,然后在更高浓度下逸出到气相中。

[0011] 但是,所述方法的缺点是,不能结合石棉纤维使用,因为释放的盐酸将石棉纤维部分地溶解。石棉的至少52重量%由酸溶性成分(金属氧化物如Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)构成。出于这一原因,目前使用基于玻璃棉的气凝胶,其一方面在酸性pH下足够稳定,但另一方面在燃烧情况下仅具有不足的温度强度。

[0012] W0 94/25149描述了制备高孔隙率干凝胶的方法,其中凝胶表面用表面改性化合物进行疏水化,以在干燥前降低凝胶孔隙中的毛细管压力,以使凝胶在最终的干燥步骤中不萎陷。该方法由老化、清洗和干燥步骤的次序构成。所述方法非常昂贵,因为在用三甲基

氯硅烷进行疏水化之前和之后,必须用非质子溶剂清洗该凝胶。缺点还是在疏水化过程中释放的盐酸,其例如会腐蚀石棉纤维。

[0013] DE-OS-196 48 798描述了通过含水凝胶的表面改性(没有预先的溶剂交换)和随后的干燥来制备有机改性的气凝胶的方法。作为硅烷基化剂,优选使用六甲基二硅氧烷(HMDSO)。在此,此外还可以存在碱或酸作为疏水化反应的催化剂。

[0014] 优选的酸是盐酸、硫酸、磷酸、氢氟酸、草酸、乙酸或甲酸,但优选是盐酸。在干燥前,可以将硅烷基化的凝胶任选用质子或非质子溶剂清洗。根据DE-OS-196 48 798的教导,形成的凝胶优选进行亚临界干燥。由于根据DE-OS-196 48 798的教导完全不需要使用有机溶剂,因此所用硅烷基化剂可达到的所有SiOH基团可以与该硅烷基化剂反应。由此可以根据DE-OS-196 48 798实现水凝胶内表面的非常高的占据程度。

[0015] WO 2013/053951公开了制备具有5至25 mW/mK的热导率的干溶胶的方法,其中在第一方法步骤中将溶胶倒入反应器中,在该反应器中事先设置纤维状增强材料。使该溶胶随后凝胶化、老化和疏水化。然后,将疏水化的醇凝胶首先在直至80°C的温度下预干燥然后在次临界条件和> 100°C,优选120°C至140°C的温度下完全干燥,直至醇残余含量为< 3%。在此,除了最后提及的方法步骤外的所有方法步骤可以在相同反应器中进行。在此重要的是,内壁10具有70 mm或更小的相互距离。如果选择更大的壁间距,那么制成的纤维增强的干溶胶具有> 25 mW/Km的热导率。

[0016] 在第二方法步骤中形成的醇凝胶具有相对于原始溶胶重量的15重量%至90重量%的醇含量。通过优选HMDSO(六甲基二硅氧烷)的疏水化在盐酸存在下在1至3的pH值下实现。作为使用盐酸的替代方式,推荐甲酸。

[0017] US专利号5,746,992涉及硅-气凝胶的制备。在制备过程中,在次临界条件下从醇凝胶中除去醇。根据一个实施例,四乙氧基硅烷的水解分两步进行:在第一步中,将四乙氧基硅烷、甲醇、一些水和硝酸在玻璃容器中相互混合,封闭玻璃容器并在24小时过程中保持在60°C。在这一时间过程中,四乙氧基硅烷在酸性条件下部分水解。然后,将混合物通过添加氨的水/醇溶液设为碱性并再次在24小时的过程中保持在60°C,以在碱性条件下实现二次水解。在这些条件下获得清澈的硅酸凝胶,其在炉中干燥后具有74%的内部颗粒孔隙率。根据US 5,746,992不安排凝胶的疏水化。

[0018] WO 2015/014813公开了制备气凝胶材料的方法,其类似于WO 2013/053951的方法。如在WO 2013/053951中已经描述那样,首先在醇环境中制备醇凝胶,使其与通过酸催化可活化的疏水化剂,在此为HMDSO进行反应。相对于WO 2012/053951具有新颖性的是,疏水化剂HMDSO已经在第一方法步骤中就添加到氧化硅-溶胶中。溶胶中的疏水化剂的体积含量为3至80%。其在形成凝胶(其任选也可能是老化的)后才通过释放或添加至少一种与疏水化剂相互作用的疏水化催化剂而活化。

[0019] WO 2015/014813描述了制备粒料的实施例,其特征在于,将形成和老化的凝胶进行机械粉碎,然后转移到封闭的压力容器中并借助HCl在HMDSO存在下疏水化,并随后在传输带上在50°C下首先预干燥,然后在150°C下完全干燥。

[0020] 在另一个实施例中制备气凝胶-绝热材料板,这通过将具有22% SiO<sub>2</sub>含量的聚乙氧基二硅氧烷溶胶和HMDSO的醇溶液与用10% HCl掺杂的缓释剂混合来实现。在加入氨溶液后,将充分混合的溶胶放入合适模具(Passform)中,该合适模具预先用聚酯无纺布-纤维垫

铺砌。在5小时老化后,将凝胶板从合适模具中提起并在封闭的容器中在24h过程中在65℃下储存和疏水化。在这一温度下,HCl从微胶囊中逸出,并使存在的HMDSO活化。然后打开该容器并将凝胶板首先在50℃下和然后在130℃下干燥。

[0021] 发明目的

[0022] 本发明的目的是建议可以尽可能成本有利地进行的气凝胶制备方法。此外,该方法应允许气凝胶材料在工业规模中的尽可能环保的制备。该气凝胶材料(不含纤维基体)应具有> 80%,优选> 90%,特别优选> 92%的孔隙率和< 0.2 g/ml,优选0.15 g/ml,特别优选< 0.12 g/ml的密度。另一目的是,在该制备过程中可以不需要气凝胶材料的超临界干燥。另一目的是提供还可以含有对酸敏感的纤维例如石棉纤维的气凝胶-复合材料。目的是提供具有< 20 mW/mK,优选< 18 mW/mK的热导率 $\lambda$ 并可以在工业规模中制备的纤维-气凝胶-复合材料。

[0023] 描述

[0024] 本发明涉及制备气凝胶的方法,其中首先通过有机硅烷化合物例如四乙氧基硅烷(TEOS)在酸性或碱性条件下的水解制备硅酸溶胶,随后通过将碱加入溶胶中产生凝胶,并然后使生成的凝胶老化。在老化后,在酸作为催化剂的存在下用硅烷基化剂使凝胶疏水化,并然后优选通过亚临界干燥使凝胶干燥。对于制备气凝胶和/或(resp.)干凝胶,基本上可以使用如在W0 2013/053951或W0 2015/014813中所述的相同方法和参数。

[0025] 在本发明的范围内,气凝胶应理解为高孔隙率的固体,特别是基于硅酸盐/酯的那些,这不依赖于干燥方法。在这一意义上,本文中术语“气凝胶”理解为具有空气作为分散剂的高孔隙率材料。

[0026] 根据本发明,所述目的通过根据权利要求1的前序部分的方法来实现,该方法使用六甲基二硅氧烷作为疏水化剂和使用硝酸( $\text{HNO}_3$ )作为酸。本发明方法的巨大和令人惊奇的优点是,疏水化在硝酸的存在下产生高孔隙率、稳定且具有极低热导率的气凝胶。特别地,通过本发明方法可以以工业规模制备具有<90%,优选>92%的孔隙率和< 18 mW/mK的热导率的气凝胶。

[0027] 有利地,硅酸溶胶通过烷氧基硅烷或羟基烷氧基硅烷的水解,优选由四乙氧基硅烷(TEOS)或三甲基氯硅烷制备。使用TEOS的优点是,其在醇例如EtOH中可溶。相应地,溶胶的制备可以在醇、醇溶剂混合物或含醇溶剂混合物中进行,这对于过程而言是有利的,因为在稍后形成的凝胶的孔隙中存在较少水。醇溶剂混合物应理解为醇是主要成分并优选具有> 90体积%,特别优选> 95体积%的体积含量的混合物。相反,含醇溶剂混合物应理解为这一种或多种醇的体积百分含量< 50体积%,优选< 40 Vol-%的混合物。

[0028] 有利地,溶胶的制备优选在酸性环境中通过预先放置在溶剂,优选EtOH中的四乙氧基硅烷(TEOS)的水解进行。对于该水解,优选使用盐酸或甲酸。根据一个特别有利的方法方案,使用预水解的溶胶。由此可以明显缩短凝胶制备的过程。预水解的溶胶是稳定和能储存的,并且是商购可得的。优选地使用预水解的溶胶,其以5%至30% (m/m)  $\text{SiO}_2$ ,优选10%至25% (m/m)  $\text{SiO}_2$ 的量存在于醇,优选EtOH中。

[0029] 有利地,将所述疏水化过程中的pH设为1至7,优选2至5的值。在大约pH 2的酸性范围内,HMDSO与尚且游离的Si-OH基团快速反应。

[0030] 有利地,将所述疏水化过程中的pH设为0.2至5,优选0.5至3,特别优选0.8至2的

值。pH值在此在水相中测量。令人惊奇地,当硝酸用作疏水化催化剂时,这样的pH值与石棉纤维相容。

[0031] 适宜地,凝胶化在30°C至80°C,优选50°C至75°C,特别优选60°C至70°C的温度区间中进行。为了溶胶的凝胶化,向混合物中添加碱,例如作为氨水溶液存在的氨。

[0032] 有利地,水解、凝胶化和疏水化在基本醇溶剂,优选EtOH中进行,其中适宜的是水含量小于20体积%,优选小于10体积%,特别优选小于5体积%。已确定,较小的水含量对于制成的气凝胶的品质有积极影响。

[0033] 对于纤维-复合材料的制备,可以在凝胶制备之前和/或过程中添加纤维。优选地,在实际凝胶化(凝结)之前添加纤维,即纤维和溶胶优选在步骤a)和b)之间相互混合。特别有利地,使用石棉纤维作为矿物纤维。这样的巨大优点是,其几乎不可燃。

[0034] 通过优化各个方法步骤,令人惊奇地,可以在没有预先溶剂交换的情况下进行疏水化。这样的巨大优点是,一方面使该方法更快速进行,另一方面消耗较少溶剂量。

[0035] 原则上可设想,硅烷基化剂在方法步骤a)的过程中就已经添加。这样可以例如使用在碱性情况中稳定的硅烷基化剂并且使溶胶制备和凝胶化在碱性环境中进行。合适的、在碱性情况中稳定的硅烷基化剂是例如HMDSO。

[0036] 本发明的另一主题是通过下列方式获得的气凝胶,特别是干凝胶:

[0037] a) 制备溶胶,

[0038] b) 产生凝胶并任选使其老化,

[0039] c) 在酸作为催化剂的存在下用硅烷基化剂使所述凝胶疏水化,并

[0040] d) 使所述凝胶干燥,

[0041] 其特征在于,

[0042] e) 使用六甲基二硅氧烷作为疏水化剂和使用硝酸(HNO<sub>3</sub>)作为酸。

[0043] 该凝胶的其它有利性质已经在制备方法的探讨中阐述。

[0044] 本发明的另一主题是通过下列方式获得的气凝胶-纤维-复合材料:将根据所述方法制成的溶胶与矿物纤维,特别是石棉纤维混合。气凝胶-纤维-复合材料具有> 90%的孔隙率和< 18 mW/mK的热导率。令人惊奇地,矿物纤维在制备过程中并不明显溶解。特别地,由于石棉纤维的已知的对酸敏感性,不能期望疏水化在酸性条件下可以成功进行。

[0045] 尽管原则上也可以使用玻璃棉纤维以制备所述复合材料,优选使用石棉纤维。石棉纤维相对于玻璃棉纤维的优点在于,其耐火性明显更好。

[0046] 本发明的另一主题是绝热板形式的复合材料,其由本发明的气凝胶和矿物纤维构成。

[0047] 下面借助下列实施例进一步阐述本发明。

[0048] 气凝胶的制备

[0049] 预先放置122 L乙醇(纯且用2%甲乙酮(MEK)变性),然后添加47 L TEOS(98%)。然后将混合物加热至大约50°C。然后在搅拌下添加14 L草酸溶液(2.44 g = 0.0193 mol)。为了水解,将该溶液在50°C下搅拌大约24小时。然后使该混合物冷却至45°C并添加36.5 ml的在8 L水中的NH<sub>4</sub>OH溶液(28-30%) (= 0.07 M)。然后使该混合物静置大约24小时(不搅拌)。在这一时间内形成凝胶。然后,将该凝胶任选用庚烷动态清洗一次或两次,然后疏水化(见下)。随后的疏水化同样动态进行,这通过将硅烷基化剂循环引入实现(在大约60°C下大约

15小时)。在疏水化结束之后,将溶剂/疏水化剂混合物排出,后处理,稍后在下一制备过程中再次使用。

[0050] 液凝胶用三甲基氯硅烷的疏水化:

[0051] 在酸性条件下使液凝胶转化,这导致石棉分解:将1.6g液凝胶(由7% SiO<sub>2</sub>原硅酸四乙酯与石棉构成)与10ml三甲基氯硅烷合并。石棉经一夜分解,产生浅黄色纤维状且机械不稳定的物质。如此制成的复合材料是疏水的、高孔隙率的并浮在水上。

[0052] 通过不同的有机和无机酸作为催化剂使用HMDSO的疏水化试验

[0053] 作为疏水化催化剂,使用不同的有机和无机酸,例如硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、盐酸(HCl)、磷酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)、草酸、甲酸和乙酸。在所有这些试验过程中,所得的气凝胶-石棉纤维-复合材料具有“玻璃状”(透明)外观和多个至许多裂纹。在若干样品中,还在干燥后发现明显收缩。测得的热导率波动始终大于20 mW/mK,因此就对于高性能绝热材料的要求而言是不令人满意的。

[0054] 根据发明人基于多个试验的经验,看起来玻璃状和/或在干燥过程中发生收缩的样品(石棉纤维基体和气凝胶)的热导率明显高于看起来更可能“半透明”或“乳状”、几乎没有裂纹且在干燥过程中不收缩的样品。具有16至18 mW/mK的导热值的样品具有淡蓝色泽且几乎没有裂纹。

[0055] 热导率根据EN 12667标准(标准热板法)在20°C和常压下测定。

[0056] 气凝胶-纤维复合材料的制备

[0057] 向55 L在EtOH(纯)中的预水解的溶胶(75%预水解;20% (m/m) SiO<sub>2</sub>含量)加入大约大于两倍量的乙醇(130 L)并在搅拌下均化。同时,将混合物加热至大约45°C。在温度已设定且混合物是均化的之后,将NH<sub>4</sub>OH水溶液(大约6 L;0.55 M)加入到溶胶中,短暂均化,然后转移到配备有温度传感器且已引入有纤维基体的容器中。然后将该容器的内含物加热至大约65°C,使混合物静置以老化。凝胶老化进行24至120小时,优选48至96小时,特别优选大约72小时。

[0058] 在凝胶化后,将凝胶在相同容器中通过添加过量HMDSO(在此大约270 L的20至98% (m/m) HMDSO溶液)和大约5 L的HNO<sub>3</sub>的基本醇溶液(大约4至7% m/m)在24小时过程中在75°C下进行动态的,即通过液相循环的疏水化。

[0059] 在冷却后,将部分消耗的疏水化溶液转移到混合器/沉降器中,所制成的气凝胶-纤维-复合材料在循环空气炉中在大约150°C下干燥2至5小时。

[0060] 在混合器/沉降器中,向部分消耗的疏水化溶液加入水(疏水化溶液现存体积的大约10%),将混合物强力搅拌10至30分钟。然后使混合物静置过夜,由此使水相沉降在底部。分离出水相并弃置。可以将疏水化醇溶液再次用于下一批次中,只要任选此后将其用HMDSO浓缩。

[0061] 本发明涉及气凝胶制备方法和借助此方法制成的由气凝胶和矿物纤维构成的复合材料。通过将其用HMDSO在硝酸存在下疏水化,从而能够得到具有< 18 mW/mK的导热系数且基于硅酸盐/酯制成的气凝胶材料。