

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96196879.6

[45]授权公告日 2002年1月9日

[11]授权公告号 CN 1077556C

[22]申请日 1996.9.4 [24]颁证日 2002.1.9

[21]申请号 96196879.6

[30]优先权

[32]1995.9.11 [33]DE [31]19533565.1

[32]1996.6.7 [33]DE [31]19622865.4

[86]国际申请 PCT/EP96/03867 1996.9.4

[87]国际公布 WO97/10187 德 1997.3.20

[85]进入国家阶段日期 1998.3.11

[73]专利权人 卡伯特公司

地址 美国马萨诸塞州

[72]发明人 F·施维尔非格 A·兹梅尔曼

J·沃尼尔 F·施霍尔 M·施密德

[56]参考文献

DE2941606 1981.4.23 C04B28/00

DE4437424 1996.4.25 C04B20/00

EP0672635 1995.9.20 C04B14/06

WO9615997 1996.5.30 C04B14/06

审查员 余仲儒

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 黄泽雄

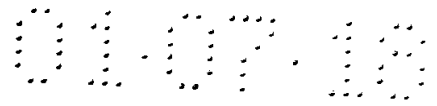
权利要求书2页 说明书14页 附图页数0页

[54]发明名称 含有气凝胶和粘合剂的复合材料,其制备方法及其应用

[57]摘要

本发明涉及一种复合材料,含有5至97%(体积)气凝胶颗粒和至少一种粘合剂,其特征是,气凝胶颗粒的粒度小于0.5mm,还涉及其制备方法及其应用。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权利要求书

1. 复合材料, 含有 5 至 97%(体积)气凝胶颗粒和至少一种粘合剂, 所述有机粘合剂为物理凝固的或化学固化的单组分粘合剂或者为化学固化的双组分粘合剂, 其特征是, 气凝胶颗粒的粒度大于 $1\mu\text{m}$ 但小于 0.5mm .
2. 按照权利要求 1 所述的复合材料, 其特征是, 气凝胶颗粒的含量为 20 至 95%(体积).
3. 按照权利要求 1 或 2 所述的复合材料, 其特征是, 气凝胶颗粒的粒度小于 0.2mm .
4. 按照权利要求 1 所述的复合材料, 其特征是, 气凝胶颗粒的粒度具有双模态分布.
5. 按照权利要求 1 所述的复合材料, 其特征是, 气凝胶是 SiO_2 气凝胶.
6. 按照权利要求 1 所述的复合材料, 其特征是, 气凝胶颗粒具有持久疏水的表面基团.
7. 按照权利要求 1 所述的复合材料, 其特征是, 气凝胶颗粒的孔隙率大于 60%, 密度低于 $0.6\text{g}/\text{cm}^3$.
8. 按照权利要求 1 所述的复合材料, 其特征是, 气凝胶颗粒和/或复合材料含有一种红外遮光剂.
9. 按照权利要求 1 所述的复合材料, 其特征是, 复合材料含有纤维.
10. 按照权利要求 9 所述的复合材料, 其特征是, 纤维的含量范围为 0.1 至 40%(体积).
11. 按照权利要求 1 所述的复合材料, 其特征是, 复合材料含有填料.
12. 按照权利要求 1 所述的复合材料, 其特征是, 使用苯酚-、间苯二酚-、脲-和蜜胺甲醛树脂及其混合物作为粘合剂.
13. 按照权利要求 1 所述的复合材料, 其特征是, 使用聚乙烯醇缩丁醛和/或聚乙烯醇作为粘合剂.
14. 按照权利要求 1 所述的复合材料, 其特征是, 密度低于 $0.6\text{g}/\text{cm}^3$, 导热性小于 $100\text{mW}/\text{mK}$.
15. 按照权利要求 1 所述的复合材料, 其特征是, 复合材料至少具有一个疏水表面.

16. 权利要求 1 至 15 中至少一项所述复合材料的制备方法, 其特征是, 使气凝胶颗粒与粘合剂混合; 在 1 至 1000 巴压力和 0 至 300℃ 温度下使混合物成型并固化。

17. 按照权利要求 16 所述的方法, 其特征是, 压制混合物使其成型和/或固化。

18. 权利要求 1 至 15 中至少一项所述的复合材料作为绝热材料的应用。

19. 成型体, 含有权利要求 1 至 15 中至少一项所述的复合材料。

20. 成型体, 基本上由权利要求 1 至 15 中至少一项所述的复合材料组成。

21. 按照权利要求 19 或 20 所述的成型体, 其特征是, 它具有有一种板的形状。

说明书

含有气凝胶和粘合剂的复合材料，其制备方法及其应用

本发明涉及一种新颖的任意形状的具有高绝热性能的复合材料，含有5-97%(体积)气凝胶颗粒和至少一种粘合剂，其中气凝胶颗粒的粒径小于0.5mm。

基于聚苯乙烯、聚烯烃和聚氨酯的常规绝缘材料通常在使用有机发泡剂例如氟氯化烃(FCKW)的情况下得到。包括在泡沫材料晶胞中的发泡剂决定该高绝热性能。这样的发泡剂会污染环境，因为它们缓慢地逸出到大气中。

另外公知的还有含有热固性树脂例如脲甲醛树脂、蜜胺甲醛树脂和酚醛树脂及其混合物的成型体。其中这些树脂与填料例如木粉、石棉和优选纤维素，必要时还与润滑剂例如硬脂酸锌、颜料例如二氧化钛、增塑剂例如甘油或者邻-、对-甲苯磺酰胺和/或酸性及裂解酸的固化促进剂混合成为所述的压制物料，该物料将在压制机中使用100至2500巴的压力和100至200℃的温度固化成为成型体(塑料手册10“热固性塑料”，Prof. Dr. Woebcken出版，第2版，1988，Hanser出版社，266-274页)。树脂可以在所述的熔体流动方法中作为粉末树脂，或者在所述的流体树脂方法中作为液体树脂使用。DIN 7708 类型 152 规定的典型的压制物料的组成为：

- 50%(重量)蜜胺-甲醛树脂
- 35%(重量)漂白的亚硫酸盐纤维素
- 1%(重量)润滑剂，例如硬脂酸锌
- 10%(重量)白色颜料，例如锌钡白
- 1%(重量)固化促进剂和
- 3%(重量)增塑剂

含有DIN 7708规定的这些物料的标准样品的密度为1.5至2.0g/cm³，导热性为300至600mW/m.K(塑料手册10“热固性塑料”，Prof. Dr. Woebcken出版，第2版，1988，Hanser出版社，269-270页)。因此，

它们不适合用于绝热。

气凝胶，特别是孔隙率超过 60 % 和密度低于 0.6g/cm^3 的气凝胶，由于其密度很低、孔隙率高且导热性极低，从而可以用作绝热材料，如 EP-A-0171722 所述。

高的孔隙率也可能导致机械稳定性降低，不仅对于干燥成气凝胶的凝胶如此，干燥成的气凝胶本身也是这样。

同样公知的是，气凝胶的介电常数极低，根据气凝胶的密度，其值为 1 至 2。气凝胶因此被注明可以用于电子应用，例如高频应用(参见 C.W. Hrubesh 等, J. Mater. Res. Vol. 8, No.7, 1736-1741)。

一般含义的气凝胶，即“用空气作为分散剂的凝胶”，通过干燥合适的凝胶得到。在这种意义上，“气凝胶”这一概念包括狭义的气凝胶、干凝胶和冷冻凝胶。其中当凝胶液体在临界温度以上的温度下和由高于临界压力的压力开始被除去时干燥的凝胶称为狭义的气凝胶。与此相反，如果在低于临界例如在形成液-汽-界面相的条件下脱除凝胶液体，则形成的凝胶称为干凝胶。在本申请中使用的概念气凝胶指用空气作为分散剂的凝胶。

气凝胶的成型过程在溶胶-凝胶过渡时结束。形成固体凝胶结构后，其外形仅仅可以通过粉碎例如研磨来改变。

对于许多应用来说，必须使用具有特定物体形状的气凝胶。在凝胶制备后，也即在干燥后，必须进行一个成型步骤，但基本上不发生与应用有关的气凝胶内部结构的改变。

EP-A-0340707 公开了一种密度为 $0.1-0.4\text{g/cm}^3$ 的绝热材料，由至少 50 % (体积) 直径为 0.5-5mm 的硅石-气凝胶-颗粒组成，它们借助于至少一种有机和/或无机粘结剂相结合在一起。

其中作为有机粘结剂公开了反应粘合剂、硅氧烷树脂粘合剂、熔体粘合剂和含水分散液粘合剂。

然而，较粗的颗粒使得得到的绝缘材料没有一致的外形，这对许多应用是不利的。另外，较粗的颗粒还使得由绝缘材料得到的成型体中的气凝胶材料分布不均匀。尤其是当成型体的最小尺寸例如箔或板的厚度不太大于一般气凝胶颗粒的直径时更是这样。首先在边沿部分必须提高粘结剂含

量，这会对成型体的导热性和介电性质特别是对表面产生不利作用。

尤其是对于电子应用需要特别薄的层(0.01-2.0mm)，这是不能通过上述气凝胶颗粒来制备的。

此外，这种绝缘材料组成的成型体的表面会形成由直径在 0.5-5mm 之间的气凝胶材料组成的机械性能不太稳定的区域，这在机械压力下可能通过表面上的气凝胶的破碎而最终造成直径或深度达 5mm 的表面不一致。

另外，基于气凝胶的粗颗粒，不可能得到厚度低于 0.5mm 的膜状绝热体。但是，即使较厚的膜层，也会承受相对于膜厚较大的气凝胶颗粒之苦，因为首先在边沿区域需要提高粘结剂含量，这会对干燥膜或干燥的成型体的导热性和电子性质产生不利影响。

EP-A-0340707 还描述了一种方法，按此用一种粘结剂涂覆气凝胶颗粒和/或与其混合，接着使得到的物料在一个模型中固化。由于气凝胶与无机和/或有机粘结剂之间的密度差较大和气凝胶颗粒较大，混合的物料容易离解，也就是说，它们在实际应用和储存所需的较长时间内不稳定。因此，只能通过在一个封闭的模型中使混合的物料较快地固化来成型。

另外，不容易用极低含量的液体来制备这种绝缘材料，因为用 EP-A-0340707 描述的方法混合气凝胶颗粒时，由于其机械强度低而很容易在剪切过程中破碎。

因此，本发明的任务是，提供一种基于气凝胶的复合材料，其导热性低、机械强度高且不含有有机发泡剂。

该任务由以下复合材料所完成，该材料含有 5-97%(体积)气凝胶颗粒和至少一种粘合剂，其特征是，气凝胶颗粒的粒径小于 0.5mm。

粘合剂形成一种基质，它粘结或者包裹气凝胶颗粒，在整个复合材料中作为连续相。

在组合物中气凝胶颗粒的含量明显低于 5%(体积)时，由于组合物中气凝胶颗粒的含量低，其有利的性质将大幅度丧失。这样的组合物将不再具有低密度和导热性。

气凝胶颗粒的含量明显高于 97%(体积)时，粘合剂的含量将低于 3%(体积)。在这种情况下，该含量太低而不足以互相粘结气凝胶颗粒和保证机械抗压强度和抗弯强度。

气凝胶颗粒的含量优选为 10 至 97%(体积), 特别优选 20 至 95%(体积), 尤其是 40 至 95 % (体积)。

本发明气凝胶颗粒的粒径小于 0.5mm, 优选小于 0.2mm。对于电子应用, 直径可以小得多, 但优选大于 1 μ m。粒径指单个气凝胶微粒的平均直径, 因为气凝胶微粒受制备的影响例如通过研磨, 因而不是必须具有球形。

使用较小的气凝胶颗粒会使得在组合物中的分布更加均匀, 这样会使得复合材料在所有位置尤其是表面上都具有几乎一致的低的导热性和介电常数。

小的气凝胶颗粒在相同的气凝胶含量下还会改进抗断裂和形成裂纹的机械稳定性, 因为在负荷下局部没有那么大的应力。

在复合材料中特别高的气凝胶颗粒含量可以通过粒度的双模态分布达到。

适合用于本发明组合物的气凝胶是基于适合用于溶胶-凝胶-工业的金属氧化物的气凝胶(例如参见 C.J.Brinker, G.W.Scherer, Sol-Gel-Science[溶胶-凝胶科学], 1990, 2 和 3 章), 例如 Si 或 Al 化合物, 或者是基于适合用于溶胶-凝胶-工业的有机物的气凝胶, 例如蜜胺甲醛缩合物(US-A-5086085) 或者间苯二酚甲醛缩合物(US-A-4873218)。它们也可以基于上述材料的混合物。优选使用含有 Si 化合物的气凝胶, 特别优选使用 SiO₂ 气凝胶, 尤其是 SiO₂-干凝胶。为了降低辐射对导热性的影响, 气凝胶可以含有红外遮光剂, 例如碳黑、二氧化钛、氧化铁、二氧化锆或者它们的混合物。

在一个优选的实施方案中, 气凝胶颗粒具有持久的疏水表面基团。适合于持久疏水的基团例如是通式-Si(R)_n 的甲硅烷基基团, 其中 n=1、2 或 3, 优选三取代的甲硅烷基, 其中基团 R 通常相同或不同, 相互独立地表示氢或一个线性、分支、环状、芳族或杂芳族有机非活性基团, 优选 C₁-C₁₈-烷基或 C₆-C₁₄-芳基, 特别优选 C₁-C₆烷基、环己基或苯基, 特别是甲基或乙基。特别优选使用三甲基甲硅烷基来使气凝胶持久地疏水化。这些基团的引入可以如 WO 94/25149 所述那样进行, 或者通过使气凝胶与例如一种活化的三烷基硅烷衍生物如一种氯代三烷基硅烷或一种六烷基二硅烷进行气相反应(参见 R. Iler, The Chemistry of Silica[硅石化学],

Wiley&Sons, 1979)。与 OH 基团相比，这样得到的疏水表面基团进一步降低了介电损耗因子和介电常数。具有亲水表面基团的气凝胶颗粒可以根据空气湿度吸附水，使得介电常数和介电损耗因子可以随空气湿度改变。但这是电子应用所不希望的。使用具有疏水表面基团的气凝胶颗粒可以抑制这种改变，原因是不吸附水。此外，由典型的应用温度决定基团的选择。

如果使用具有疏水基团的气凝胶颗粒，使用很小的粒径即可得到一种疏水的复合材料，其原因是疏水气凝胶极细而均匀地分布。然而，原则上所有气凝胶都是适合的。

另外，气凝胶的导热性随孔隙率的上升和密度的下降而降低。优选孔隙率大于 60 % 和密度低于 0.6g/cm^3 的气凝胶。特别优选密度低于 0.4g/cm^3 的气凝胶。

基本上所有公知的粘结剂都适合用于制备本发明的复合材料，其中本申请中的粘合剂指不含水的粘合剂。本申请意义上不含水的粘合剂是含水量低于 50%(重量)的溶剂或溶剂混合物。粘合剂可以以液体形式也即作为液体、熔体、溶液、分散液或者悬浮液使用或者作为固体粉末使用。

既可以使用物理凝固也可以使用化学固化的单组分粘合剂以及化学固化的双组分粘合剂。

适合的物理凝固的单组分粘合剂例如为熔体粘合剂，如乙烯乙酸乙烯酯共聚物和聚酰胺、聚乙烯蜡，分散液粘合剂，溶剂粘合剂和塑料溶胶。

适合的化学固化的单组分粘合剂例如为热固化的环氧树脂、甲醛缩聚物、聚酰亚胺、聚苯并咪唑、氨基丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、厌氧粘合剂、湿固化硅氧烷以及光固化和紫外线固化体系，其中优选聚乙烯醇缩丁醛和/或聚乙烯醇以及苯酚-、间苯二酚-、脲-和蜜胺甲醛树脂及其混合物。

适合的化学固化的双组分粘合剂例如是甲基丙烯酸酯、双组分硅氧烷、冷固化环氧树脂和冷固化聚氨酯。

苯酚-、间苯二酚-、脲-和蜜胺甲醛树脂的制备和应用是公知的，例如已由塑料手册 10 “热固性塑料”，Prof. Dr. Woebcken 出版，第 2 版，1988，Hanser 出版社，所描述。

粘合剂通常的用量为复合材料的 3-95%(体积)，优选 3-90%(体积)，特

别优选 5-80%(体积), 尤其是 5-60%(体积)。粘结剂的选择按照复合材料所需的机械和热性质进行。

选择粘合剂时, 还优选那些基本上不渗入多孔性气凝胶颗粒内部的产物。除了粘合剂的选择之外, 通过调节温度以及加工时间也可以影响粘合剂对气凝胶颗粒内部的渗入。

为了降低辐射对导热性的影响, 复合材料可以含有红外遮光剂, 例如碳黑、二氧化钛、氧化铁、二氧化锆或者它们的混合物, 这尤其对于高温下的应用是有利的。

另外, 复合材料还可以含有最多 85 % (体积) 的填料, 例如木粉、石棉和优选纤维素, 例如用来改进机械性能。以复合材料为基准, 填料的含量优选低于 70%, 特别优选为 0-50%(体积)。

另外, 复合材料还可以含有至少一种纤维材料。添加纤维对于热应用在裂纹形成和断裂强度方面是有利的。

与仅仅由气凝胶颗粒组成、通过表面粘结或者嵌入粘结剂基质的材料相比, 在粘合剂体积含量不变的条件下, 极低体积分量的纤维即可大大提高机械增强, 因为它们承担负荷的主要部分。如果使用较高体积分量的纤维和少量的粘合剂, 可以得到一种多孔材料, 其中由粘合剂粘结的纤维形成一种机械稳定的骨架, 气凝胶颗粒嵌入该骨架中。这样形成的气孔导致高的孔隙率和更好的隔音性能。

作为纤维可以使用天然纤维, 例如纤维素纤维、棉花纤维或亚麻纤维和合成纤维, 其中作为合成纤维既可以使用无机纤维例如玻璃纤维、矿物纤维、碳化硅纤维或碳纤维, 也可以使用有机纤维如聚酯纤维、聚酰胺纤维、或者聚芳族酰胺纤维。这些纤维可以是新的, 或者由废料, 例如碎玻璃废料或边角残料产生。纤维也可以有涂层, 例如镀有金属如铝的聚酯纤维。

纤维可以是光滑或带皱纹的单个纤维丝、纤维束或者纤维网或纤维织物。纤维网和/或纤维织物可以作为连在一起的整块和/或以多个小块的形式包含在复合材料中。

纤维可以具有圆形、三叶形(trilobal)、五叶形(pentalobal)、八叶形(oktalobal)、带形、圣诞树形、哑铃形或其它星形截面。也可以使用空心纤维。

通常使用直径在 $0.1\mu\text{m}$ 和 5mm 之间的纤维。在纤维的体积含量固定的情况下，使用较小直径的纤维通常可以得到抗断裂的复合材料。

复合材料中使用的纤维的直径优选小于气凝胶颗粒的平均直径，以便能够在复合材料中粘结高含量的气凝胶。通过选择非常细的纤维，可以使得复合材料容易弯曲。

纤维的长度不受任何限制。单纤维的长度优选大于气凝胶颗粒的平均直径。

复合材料中纤维的长度和分布可以影响其机械强度。对于这种应用目的，特别优选长度为 $0.5\text{-}10\text{cm}$ 的纤维。

还可以使用上述类型的混合物。

复合材料的稳定性和导热性随着纤维含量的增加而上升。为了避免由于添加纤维而明显提高导热性，优选纤维的体积含量为 $0.1\text{-}40\%$ (体积)，特别优选 $0.1\text{-}15\%$ (体积)。

另外，纤维材料的导热性应当优选低于 1W/mK 。

通过适合地选择纤维直径和/或纤维材料可以降低辐射对于导热性的影响，并取得较大的机械强度。

为此，纤维直径为

- a) 未镀金属的纤维时优选 $0.1\text{-}30\mu\text{m}$ 和/或
- b) 镀金属的纤维时优选 $0.1\text{-}20\mu\text{m}$ 。

通过使用涂黑的纤维，例如使用用碳黑涂覆的聚酯纤维或直接使用碳纤维，可以进一步降低辐射对导热性的影响。

为了改进纤维在基质上的凝固，通常还可以用粘料或耦合剂涂覆例如常用于玻璃纤维。

使用粘合剂可以使得纤维和气凝胶相互粘结，也可以用粘合剂作为纤维和气凝胶颗粒嵌入的基质材料。

另外，复合材料中还可以含有少量的润滑剂例如硬脂酸锌、颜料例如二氧化钛、增塑剂例如甘油和邻-、对-甲苯磺酰胺和/或酸性以及分解酸的固化促进剂。

如果复合材料由于使用粘合剂和/或由于使用亲水气凝胶颗粒而成为亲水的，必要时可以进行一种后处理，赋予复合材料疏水性。为此，可以使

用技术人员熟知的用于这一目的即可以赋予复合材料疏水表面的所有已知物质，例如漆、膜、甲硅烷基化剂、硅氧烷树脂、无机和/或有机粘结剂。

还可以在粘结时使用所谓的“耦合剂”。它使得粘合剂与气凝胶颗粒表面的接触更好，此外还可以得到与气凝胶颗粒以及粘合剂的坚固的结合。

本发明由气凝胶颗粒得到的成型体，尤其是含有或基本上由本发明的复合材料组成的板，密度优选低于 0.6g/cm^3 ，导热性优选低于 100mW/m.K 。特别优选导热性低于 50mW/m.K ，尤其是 $20\text{-}40\text{mW/m.K}$ 。

干燥后得到的复合材料的防火级别由气凝胶和粘合剂以及必要时的纤维材料的防火级别确定。为了达到复合材料尽可能高的防火级别(难燃或者不可燃)，使用难燃的粘合剂例如脲-和蜜胺甲醛树脂、聚硅氧烷树脂粘合剂、聚酰亚胺和聚苯并咪唑树脂和不可燃的纤维材料例如矿物纤维、玻璃纤维或 SiC 纤维。

为了制备本发明的复合材料，借助于至少一种粘合剂使气凝胶颗粒相互粘结。单个颗粒的相互粘结可以以点连接形式进行。可以例如通过用粘合剂对气凝胶颗粒喷雾实现这样的表面涂覆。然后将涂覆的颗粒例如装填在一个模型中，并在模型中固化。

在一个优选的实施方案中，还要用粘合剂部分或者完全填充单个颗粒之间的空隙。这种组合物例如可以通过使气凝胶颗粒和必要时的纤维与粘合剂混合而得到。

混合可以以各种可以想象的方式进行。一方面，可以将至少两种组分同时加入到混合装置中，另一方面，也可以预先放入一种组分，然后添加其它组分。

混合所需的混合装置不受任何限制。可以使用技术人员熟知的用于该用途的混合装置。

混合过程一直进行到气凝胶颗粒在组合物中接近均匀分布。其中可以通过混合时间，也可以通过例如混合装置的速度来调节混合过程。

然后成型并使混合物在模型中固化，其中固化按照粘合剂的类型通过加热和/或蒸发所使用的溶液和/或分散剂，或者在使用熔体粘合剂的情况下通过冷却到粘合剂的熔点以下进行。

在一个优选的实施方案中，压制混合物。其中技术人员根据应用目的可

以选择适合的挤压机和适合的挤压工具。由于含有气凝胶的挤压物料具有较高的空气含量，优选使用真空挤压机。在一个优选的实施方案中，将含有气凝胶的压制物料挤压成为板。为了避免压制物料粘结在冲模上，可以使用一种分离纸使含有气凝胶的待挤压混合物与冲模隔开。含有气凝胶的板的机械强度可以通过在其表面上叠置筛网、纤维网或纸来改进。这些筛网、纤维网或纸既可以以后补放置在含气凝胶的板上，其中筛网、纤维网或纸可以先例如用蜜胺树脂浸渍，然后在一个可加热的挤压机中与板表面加压粘结，也可以在一个优选的实施方案中，在一个加工步骤通过将必要时事先用蜜胺树脂浸渍过的筛网、纤维网或纸放置在一个压制模型中并放置在待挤压的含有气凝胶的挤压物料上，接着在压力和温度下压制成为一种含有气凝胶的复合板。

压制与使用的粘结剂有关，在任意模型中，压制压力通常为 1 - 1000 巴，温度为 0 - 300 °C。

在使用苯酚-、间苯二酚-、脲-和蜜胺甲醛树脂的情况下，在任意模型中的压制优选在 5 - 50 巴压力下进行，特别优选 10 - 20 巴，温度优选为 100 - 200 °C，特别优选 130 - 190 °C，尤其是 150 - 175 °C。

由于导热性低，本发明的复合材料固化后适合作为隔热材料。

下面借助于实施例进一步说明本发明，但并无任何限制作用。

类似于 DE-A-4342548 公开的方法得到疏水气凝胶。

气凝胶颗粒的导热性借助于灯丝法(参见例如 O. Nielsson, G. Rueschenpoehler, J. Gross, J. Fricke, 高温-高压, Vol. 21, 267-274 页,(1989))测定。

成型体的导热性按照 DIN 52612 测定。

实施例 1

由气凝胶和蜜胺甲醛树脂组成的成型体

使 20g 疏水的气凝胶(94 体积%)和 5g 蜜胺甲醛粉末树脂 Madurit® MW909(6 体积%)密切混合。疏水气凝胶颗粒的粒度为 50-250 μm ，堆积比重为 0.1g/cm³，BET 表面为 570m²/g，导热性为 15.7mW/mK。压制模型的底面面积为 12cm × 12cm，并且铺有一层分隔纸。含有气凝胶的压制物料在上面均匀分布，并整体覆盖有一层分隔纸。在 170 °C 温度和 10 巴压

力下压制 30 分钟。得到的成型体的密度为 0.32g/cm^3 ，导热性为 30 mW/mK 。

实施例 2

由气凝胶、蜜胺甲醛树脂和润滑剂组成的成型体

使 20g 疏水的气凝胶(93 体积%)和 5g 蜜胺甲醛粉末树脂 Madurit® MW909(6 体积%)和 1g 硬脂酸锌(1 体积%)密切混合，并在一个底面面积为 $12\text{cm} \times 12\text{cm}$ 的压机中在 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 温度和 10 巴压力下用 30 分钟压制。疏水气凝胶颗粒的粒度为 $50\text{-}250\mu\text{m}$ ，堆积比重为 0.117g/cm^3 ，BET 表面为 $540\text{m}^2/\text{g}$ ，导热性为 18.4mW/mK 。得到的成型体的密度为 0.33g/cm^3 ，导热性为 33 mW/mK 。

实施例 3

由气凝胶、蜜胺甲醛树脂和填料组成的成型体

使 140g 实施例 2 的疏水气凝胶颗粒(77 体积%)、75g 蜜胺甲醛粉末树脂 Madurit® MW909(10 体积%)和 17.5g Mikrotechnik 公司(Miltenberg am Main)类型 402-2B 的微纤维(13 体积%)密切混合。压制模型的底面面积为 $30\text{cm} \times 30\text{cm}$ ，并且铺有一层分隔纸，其上盖有一层筛眼大小为 5mm 的筛网。含有气凝胶的压制物料在上面均匀分布，其上盖有一层筛眼大小为 5mm 的筛网，并整体覆盖有一层分隔纸。在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 温度、20 巴压力和循环水冷却下压制 9 分钟。作为稳定的板得到的成型体的密度为 0.38g/cm^3 ，导热性为 37 mW/mK 。

实施例 4

由气凝胶、蜜胺甲醛树脂以及各种纤维材料和/或填料组成的成型体

使 140g 实施例 2 的疏水 SiO_2 气凝胶、75g 蜜胺甲醛粉末树脂 Madurit® MW909 和表 1 所示的纤维材料和/或填料密切混合。在一个底面面积为 $30\text{cm} \times 30\text{cm}$ 的压机中在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 温度和 10 至 20 巴压力下压制 20 分钟。得到的板的密度如表 1 所示。

表 1：压制物料的组成(体积%)和得到的成型体的密度

例号	气凝胶 [体积%]	Madurit MW909	纤维材料 [体积%]	填料 [体积%]	密度 [g/cm^3]

		[体积%]			
A	77%	10%	石棉 13 %		0.31
B	77%	10%	织物纤维 13 %		0.36
C	77%	10%	玻璃纤维 13 %		0.38
D	83%	11%		微纤维 6 %	0.39
E	88%	11%	玻璃纤维 1 %		0.36
F	78%	11%	石棉 11 %		0.33
G	78%	11%		微纤维 11 %	0.32
H	77 %	10.5%	玻璃纤维 0.5%	微纤维 12 %	0.32
I	77%	10.7%	玻璃纤维 0.3%	微纤维 12 %	0.40

对比例

由蜜胺甲醛树脂和硅酸组成的成型体

使 90g 蜜胺甲醛粉末树脂 Madurit[®]MW396 与 100g 硅酸 Perkasi[®]KS 404、30g 微纤维和 2.5g 硬脂酸锌彻底混合。在一个底面面积为 12cm × 12cm 的压机中在 155 ℃ 温度和 270 巴压力下压制 4 分钟。得到的成型体的密度为 1.37g/cm³，导热性为 150mW/m.K。

实施例 5

由气凝胶和聚乙烯醇组成的成型体

使 90%(重量)疏水的气凝胶颗粒和 10%(重量)聚乙烯醇溶液密切混合。疏水气凝胶颗粒的粒度为 500μm，堆积比重为 75kg/m³，BET 表面为 610m²/g，导热性为 15mW/(m.K)。聚乙烯醇溶液由 10%(重量)[®]Mowiol 40-88 和 90%(重量)乙醇组成。

压制模型的底面面积为 12cm × 12cm，并且铺有一层分隔纸。含有气凝胶的压制物料在上面均匀分布，并整体覆盖有一层分隔纸。在环境温度和 70 巴压力下压制 2 分钟，接着干燥。

得到的成型体的导热性为 24 mW/(m.K)。

实施例 6

由气凝胶和聚乙烯蜡组成的成型体

使 60%(重量)实施例 5 的疏水气凝胶颗粒和 40%(重量)聚乙烯蜡粉末[®] Ceridust 130 密切混合。

压制模型的底面面积为 12cm × 12cm，并且铺有一层分隔纸。含有气凝胶的压制物料在上面均匀分布，并整体覆盖有一层分隔纸。在 170 °C 温度和 70 巴压力下压制 30 分钟。

得到的成型体的导热性为 25 mW/(m.K)。

实施例 7

由气凝胶和聚乙烯蜡组成的成型体

使 50%(重量)实施例 5 的疏水气凝胶颗粒和 50%(重量)聚乙烯蜡粉末 Hoechst-Wachs PE 520 密切混合。

压制模型的底面面积为 12cm × 12cm，并且铺有一层分隔纸。含有气凝胶的压制物料在上面均匀分布，并整体覆盖有一层分隔纸。在 180 °C 温度和 70 巴压力下压制 30 分钟。

得到的成型体的导热性为 28 mW/(m.K)。

实施例 8

由气凝胶和聚乙烯醇缩丁醛组成的成型体

使 80%(体积)疏水的气凝胶颗粒和 20%(体积)聚乙烯醇缩丁醛[®] Mowital(聚合物 F)密切混合。疏水气凝胶颗粒的粒度为 500μm，堆积比重为 75kg/m³，BET 表面为 640m²/g，导热性为 11mW/(m.K)。

压制模型的底面面积为 30cm × 30cm，并且铺有一层分隔纸。含有气凝胶的压制物料在上面均匀分布，并整体覆盖有一层分隔纸。在 220 °C 温度下用 30 分钟压制 18mm 的厚度。

得到的成型体的密度为 361kg/m³，导热性为 33 mW/(m.K)。

实施例 9

由气凝胶和聚乙烯醇缩丁醛组成的成型体

使 90%(体积)实施例 8 的疏水气凝胶颗粒和 10%(体积)聚乙烯醇缩丁醛粉末[®] Mowital(聚合物 F)密切混合。

压制模型的底面面积为 30cm × 30cm，并且铺有一层分隔纸。含有气凝胶的压制物料在上面均匀分布，并整体覆盖有一层分隔纸。在 220 °C 温

度下用 30 分钟压制成 18mm 的厚度。

得到的成型体的密度为 335kg/m^3 ，导热性为 $24\text{ mW}/(\text{m.K})$ 。

实施例 10

由气凝胶和聚乙烯醇缩丁醛组成的成型体

使 95%(体积)实施例 8 的疏水气凝胶颗粒和 5%(体积)聚乙烯醇缩丁醛[®]Mowital(聚合物 F)密切混合。

压制模型的底面面积为 $30\text{cm} \times 30\text{cm}$ ，并且铺有一层分隔纸。含有气凝胶的压制物料在上面均匀分布，并整体覆盖有一层分隔纸。在 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下用 30 分钟压制成 18mm 的厚度。

得到的成型体的密度为 246kg/m^3 ，导热性为 $19\text{ mW}/(\text{m.K})$ 。

实施例 11

由气凝胶、聚乙烯醇缩丁醛和纤维组成的成型体

使 90%(体积)实施例 8 的疏水气凝胶颗粒、8%(体积)聚乙烯醇缩丁醛粉末[®]Mowital(聚合物 F)和 2%(体积)[®]Trevira 高强度纤维密切混合。

压制模型的底面面积为 $30\text{cm} \times 30\text{cm}$ ，并且铺有一层分隔纸。含有气凝胶的压制物料在上面均匀分布，并整体覆盖有一层分隔纸。在 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下用 30 分钟压制成 18mm 的厚度。

得到的成型体的密度为 269kg/m^3 ，导热性为 $20\text{ mW}/(\text{m.K})$ 。

实施例 12

由气凝胶、聚乙烯醇缩丁醛和再生纤维组成的成型体

使 80%(体积)实施例 8 的疏水气凝胶颗粒、10%(体积)聚乙烯醇缩丁醛粉末[®]Mowital(聚合物 F)和 10%(体积)粗分解的聚酯纤维残渣作为再生纤维密切混合。

压制模型的底面面积为 $30\text{cm} \times 30\text{cm}$ ，并且铺有一层分隔纸。含有气凝胶的压制物料在上面均匀分布，并整体覆盖有一层分隔纸。在 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下用 30 分钟压制成 18mm 的厚度。

得到的成型体的密度为 282kg/m^3 ，导热性为 $25\text{ mW}/(\text{m.K})$ 。

实施例 13

由气凝胶、聚乙烯醇缩丁醛和薄膜残渣组成的成型体

使 80%(体积)实施例 8 疏水的气凝胶颗粒、 10%(体积)聚乙烯醇缩丁醛粉末® Mowital(聚合物 F)和 10 % (体积)厚度为 14 μ m 的聚酯薄膜碎片作为薄膜残渣密切混合。

压制模型的底面面积为 30cm \times 30cm，并且铺有一层分隔纸。含有气凝胶的压制物料在上面均匀分布，并整体覆盖有一层分隔纸。在 220 $^{\circ}$ C 温度下用 30 分钟压制成 18mm 的厚度。

得到的成型体的密度为 355kg/m³，导热性为 26 mW/(m.K)。