



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106794996 A

(43)申请公布日 2017.05.31

(21)申请号 201580053603.0

N·萨菲罗普洛斯 W·董

(22)申请日 2015.10.02

D·米哈尔卡 G·古尔德

I·梅尔尼科夫

(30)优先权数据

62/059,555 2014.10.03 US

62/118,864 2015.02.20 US

62/232,945 2015.09.25 US

(74)专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314

代理人 程伟

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.03.31

(51)Int.Cl.

C01B 33/158(2006.01)

C01B 33/159(2006.01)

C08K 3/04(2006.01)

C08K 3/22(2006.01)

C08K 3/34(2006.01)

C08K 3/36(2006.01)

C08K 3/38(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/053750 2015.10.02

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/054524 EN 2016.04.07

(71)申请人 斯攀气凝胶公司

地址 美国马萨诸塞州

(72)发明人 O·埃文斯 K·德克费特

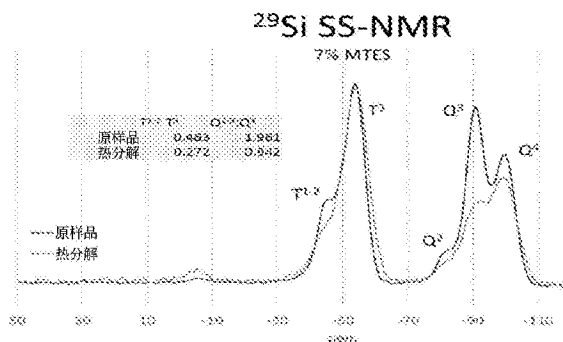
权利要求书4页 说明书24页 附图2页

(54)发明名称

改良的疏水性气凝胶材料

(57)摘要

本发明是提供一种气凝胶组成物,其耐用且易于处理,其在水环境中具有良好性能,且其亦具有良好的燃烧及自热性质。本发明亦提供一种制备气凝胶组成物的方法,此气凝胶组成物耐用且易于处理,其在水环境中具有良好性能,且其亦具有良好的燃烧及自热性质。本发明进一步提供一种改良气凝胶组成物的疏水性,吸水率,燃烧热,或热分解温度开端的方法。



1. 一种方法,包括:

- a) 提供包括二氧化硅凝胶前驱物材料及溶剂的前驱物溶液;
- b) 使所述前驱物溶液中的二氧化硅凝胶前驱物材料转变成凝胶组成物;
- c) 自所述凝胶组成物萃取至少一部份所述溶剂以获得第一气凝胶组成物;以及
- d) 使所述第一气凝胶组成物在高于300℃的温度曝露于减氧氛围以获得第二气凝胶组成物;

其中所述方法进一步包括在步骤d)之前将至少一种疏水性结合硅并入所述第一气凝胶组成物中。

2. 如权利要求1所述的方法,其中所述方法进一步包括将强化材料并入所述第一气凝胶组成物中。

3. 如权利要求2所述的方法,其中所述强化材料包括纤维强化材料的板片。

4. 如权利要求1至3中任何一项所述的方法,其中所述第一气凝胶组成物在400℃至700℃的温度曝露于减氧氛围历时约30秒至约200分钟。

5. 如权利要求1至4中任何一项所述的方法,其中所述第一气凝胶组成物的处理的曝露温度限于低于850℃的温度。

6. 如权利要求1至5中任何一项所述的方法,其中所述减氧氛围包括0.1体积%至5体积%氧气。

7. 如权利要求1至6中任何一项所述的方法,其中所述第二气凝胶组成物具有1wt%至25wt%之间的疏水性有机含量。

8. 如权利要求1至7中任何一项所述的方法,其中所述第二气凝胶组成物中的至少50%的所述疏水性有机材料包括脂肪族疏水性基团。

9. 如权利要求1至8中任何一项所述的方法,其中通过在所述前驱物溶液中包含至少一种具有至少一种疏水性基团的二氧化硅凝胶前驱物材料而将所述疏水性结合硅并入所述第一气凝胶组成物中。

10. 如权利要求1至9中任何一项所述的方法,其中通过使所述凝胶或第一气凝胶组成物曝露于疏水化剂而将所述疏水性结合硅并入所述第一气凝胶组成物中。

11. 一种方法,包括:使包括至少一种疏水性结合硅的第一气凝胶组成物在高于300℃的温度曝露于减氧氛围以获得第二气凝胶组成物。

12. 如权利要求1至11中任何一项所述的方法,其中所述第一气凝胶组成物为包括强化材料的强化气凝胶组成物。

13. 如权利要求1至12中任何一项所述的方法,其中所述强化材料包括纤维强化材料的板片。

14. 如权利要求1至13中任何一项所述的方法,其中所述第一气凝胶组成物在300℃至650℃之间的温度曝露于减氧氛围历时约30秒至约200分钟之间。

15. 如权利要求1至14中任何一项所述的方法,其中所述热处理的曝露温度限于低于850℃的温度。

16. 如权利要求1至15中任何一项所述的方法,其中所述减氧氛围包括0.1体积%至5体积%氧气。

17. 如权利要求1至16中任何一项所述的方法,其中所述第二气凝胶组成物具有1wt%

至25wt%之间的疏水性有机含量。

18. 如权利要求1至17中任何一项所述的方法,其中所述第二气凝胶组成物中的至少50%的所述疏水性有机材料包括脂肪族疏水性基团。

19. 如权利要求1至18中任何一项所述的方法,其中相对于所述第一气凝胶组成物,所述第二气凝胶组成物具有更低的吸水率百分率。

20. 如权利要求1至19中任何一项所述的方法,其中相对于所述第一气凝胶组成物,所述第二气凝胶组成物具有更低的燃烧热。

21. 如权利要求1至20中任何一项所述的方法,其中相对于第一气凝胶组成物,所述第二气凝胶组成物具有更高的热分解温度发端。

22. 一种气凝胶组成物,是通过如权利要求1至21中任何一项所述的方法制得者。

23. 如权利要求22所述的气凝胶组成物,其中所述气凝胶组成物具有下述性质:

- a) 0.60g/cm<sup>3</sup>或更小的密度;
- b) 50mW/M\*K或更小的导热率;
- c) 40wt%或更小的吸水率;
- d) 小于717cal/g的燃烧热;以及
- e) 300°C或更高的疏水性有机材料的热分解发端。

24. 如权利要求22所述的气凝胶组成物,其中所述气凝胶组成物具有下述性质:

- a) 0.40g/cm<sup>3</sup>或更小的密度;
- b) 30mW/M\*K或更小的导热率;
- c) 40wt%或更小的吸水率;
- d) 小于600cal/g的燃烧热;以及
- e) 525°C或更高的疏水性有机材料的热分解发端。

25. 如权利要求22至24中任何一项所述的气凝胶组成物,其中所述气凝胶组成物中的所述疏水性有机含量为1wt%至25wt%之间。

26. 如权利要求22至25中任何一项所述的气凝胶组成物,其中所述气凝胶组成物具有0.01至0.4之间的 $T^{1-2}:T^3$ 的比值。

27. 一种气凝胶组成物,包括二氧化硅为主的骨架;其中所述气凝胶组成物具有下述性质:

- a) 0.60g/cm<sup>3</sup>或更小的密度;
- b) 50mW/M\*K或更小的导热率;
- c) 40wt%或更小的吸水率;
- d) 小于717cal/g的燃烧热;以及
- e) 300°C或更高的疏水性有机材料的热分解发端。

28. 如权利要求22至27中任何一项所述的气凝胶组成物,其中所述气凝胶组成物为包括强化材料的强化气凝胶组成物。

29. 如权利要求22至28中任何一项所述的气凝胶组成物,其中所述强化材料包括纤维强化材料的板片。

30. 如权利要求22至29中任何一项所述的气凝胶组成物,其中所述气凝胶组成物具有0.40g/cm<sup>3</sup>或更小的密度。

31. 如权利要求22至30中任何一项所述的气凝胶组成物,其中所述气凝胶组成物具有 $30\text{mW}/\text{M}^*\text{K}$ 或更小的导热率。

32. 如权利要求22至31中任何一项所述的气凝胶组成物,其中所述气凝胶组成物具有小于 $600\text{cal}/\text{g}$ 的燃烧热。

33. 如权利要求22至32中任何一项所述的气凝胶组成物,其中所述气凝胶组成物具有 $550\text{cal}/\text{g}$ 或更小的燃烧热。

34. 如权利要求22至33中任何一项所述的气凝胶组成物,其中所述气凝胶组成物具有 $500\text{cal}/\text{g}$ 或更小的燃烧热。

35. 如权利要求22至34中任何一项所述的气凝胶组成物,其中所述气凝胶组成物具有 $250\text{cal}/\text{g}$ 至 $600\text{cal}/\text{g}$ 之间的燃烧热。

36. 如权利要求22至35中任何一项所述的气凝胶组成物,其中所述气凝胶组成物具有 $500^\circ\text{C}$ 或更高的疏水性有机材料的热分解发端。

37. 如权利要求22至36中任何一项所述的气凝胶组成物,其中所述气凝胶组成物具有 $525^\circ\text{C}$ 或更高的疏水性有机材料的热分解发端。

38. 如权利要求22至37中任何一项所述的气凝胶组成物,其中所述气凝胶组成物具有 $575^\circ\text{C}$ 或更高的疏水性有机材料的热分解发端。

39. 如权利要求22至38中任何一项所述的气凝胶组成物,其中所述气凝胶组成物具有 $600^\circ\text{C}$ 或更高的疏水性有机材料的热分解发端。

40. 如权利要求22至39中任何一项所述的气凝胶组成物,其中所述气凝胶组成物具有 $525^\circ\text{C}$ 至 $650^\circ\text{C}$ 之间的疏水性有机材料的热分解发端。

41. 如权利要求22至40中任何一项所述的气凝胶组成物,其中所述气凝胶组成物中的所述疏水性有机含量为约 $1\text{wt}\%$ 至约 $25\text{wt}\%$ 之间。

42. 如权利要求22至41中任何一项所述的气凝胶组成物,其中所述气凝胶组成物中的所述疏水性有机含量为约 $1\text{wt}\%$ 至约 $15\text{wt}\%$ 之间。

43. 如权利要求22至42中任何一项所述的气凝胶组成物,其中所述气凝胶组成物中的至少 $50\%$ 的所述疏水性有机含量包括脂肪族疏水性基团。

44. 如权利要求22至43中任何一项所述的气凝胶组成物,其中所述气凝胶组成物具有约 $0.01$ 至 $0.4$ 之间的 $T^{1-2}:T^3$ 的比值。

45. 如权利要求22至44中任何一项所述的气凝胶组成物,其中所述气凝胶组成物具有约 $0.1$ 至 $1.5$ 的 $Q^{1-3}:Q^4$ 的比值。

46. 一种气凝胶组成物,包括二氧化硅为主的骨架;其中所述气凝胶组成物具有下述性质:

- a)  $40\text{wt}\%$ 或更小的吸水率;以及
- b) 小于 $717\text{cal}/\text{g}$ 的燃烧热。

47. 如权利要求22至46中任何一项所述的气凝胶组成物,其中所述气凝胶组成物为包括强化材料的强化气凝胶组成物。

48. 如权利要求22至47中任何一项所述的气凝胶组成物,其中所述气凝胶组成物具有小于 $600\text{cal}/\text{g}$ 的燃烧热。

49. 如权利要求22至48中任何一项所述的气凝胶组成物,其中所述气凝胶组成物具有

250cal/g至600cal/g之间的燃烧热。

50. 如权利要求22至49中任何一项所述的气凝胶组成物,其中所述气凝胶组成物中的疏水性有机含量为1wt%至25wt%之间。

51. 如权利要求22至50中任何一项所述的气凝胶组成物,其中所述气凝胶组成物具有0.01至0.4之间的 $T^{1-2}$ : $T^3$ 的比值。

52. 一种气凝胶组成物,包括二氧化硅为主的骨架;其中所述气凝胶组成物具有下述性质:

- a) 40wt%或更小的吸水率;以及
- b) 300°C或更高的疏水性有机材料的热分解发端。

53. 如权利要求22至52中任何一项所述的气凝胶组成物,其中所述气凝胶组成物为包括强化材料的强化气凝胶组成物。

54. 如权利要求22至53中任何一项所述的气凝胶组成物,其中所述气凝胶组成物具有525°C或更高的疏水性有机材料的热分解发端。

55. 如权利要求22至54中任何一项所述的气凝胶组成物,其中所述气凝胶组成物具有525°C至650°C之间的疏水性有机材料的热分解发端。

56. 如权利要求22至55中任何一项所述的气凝胶组成物,其中所述气凝胶组成物中的疏水性有机含量为1wt%至25wt%之间。

57. 如权利要求22至56中任何一项所述的气凝胶组成物,其中所述气凝胶组成物具有0.01至0.4之间的 $T^{1-2}$ : $T^3$ 的比值。

## 改良的疏水性气凝胶材料

[0001] 相关申请案的交叉参考

[0002] 本申请主张2014年10月3日提交的美国临时申请案第62/059,555号;2015年2月20日提交的美国临时申请案62/118,864号;及2015年9月25日提交的美国临时申请案第62/232,945号的优先权;所述申请案的内容以引用的方式并入本文中,以任何术语的定义于本申请的控制中。

### 背景技术

[0003] 低密度气凝胶材料广泛地被视为是可采用的最佳固体绝缘体。气凝胶作为绝缘体主要是因为使传导性(低结构密度导致穿过固体骨架的能量转移的弯路),对流(大的孔体积及非常小的孔尺寸导致最小对流),以及辐射(IR吸收或散射掺杂剂可轻易地分散遍及气凝胶基质)达到最小。气凝胶可使用于广大的应用范围,包含:加热和冷却绝缘,隔音,介电质,航空,能量贮存和生产,以及过滤。再者,气凝胶材料显示许多其他令人关注的声学,光学,机械,及化学性质,使其可大量地使用于各种绝缘及非绝缘应用。

### 发明内容

[0004] 在一总体方面,本发明可提供一种气凝胶组成物,其耐用且易于处理,其在水环境中具有良好性能,且其亦具有良好的燃烧及自热性质。在某些实施例中,本发明提供一种气凝胶组成物,其是一种可挠曲,有弹性,且自支撑的强化气凝胶组成物,其在水环境中具有良好性能,且其亦具有良好的燃烧及自热性质。

[0005] 在另一总体方面,本发明可提供一种包括二氧化硅为主的骨架的气凝胶组成物,其具有下述性质:a)  $0.60\text{g}/\text{cm}^3$ 或更小的密度;b)  $50\text{mW}/\text{m}^2\text{K}$ 或更小的导热率;以及c)  $40\text{wt}\%$ 或更小的吸水率在某些实施例中,本发明的气凝胶组成物具有 $717\text{cal}/\text{g}$ 或更小的燃烧热。在某些实施例中,本发明的气凝胶组成物具有 $300^\circ\text{C}$ 至 $700^\circ\text{C}$ 之间的疏水性有机材料的热分解温度发端。在某些实施例中,本发明的气凝胶组成物具有 $0.50\text{g}/\text{cm}^3$ 或更小, $0.40\text{g}/\text{cm}^3$ 或更小, $0.30\text{g}/\text{cm}^3$ 或更小, $0.25\text{g}/\text{cm}^3$ 或更小,或者 $0.20\text{g}/\text{cm}^3$ 或更小的密度。在某些实施例中,本发明的气凝胶组成物具有 $45\text{mW}/\text{M}^2\text{K}$ 或更小, $40\text{mW}/\text{M}^2\text{K}$ 或更小, $35\text{mW}/\text{M}^2\text{K}$ 或更小, $30\text{mW}/\text{M}^2\text{K}$ 或更小, $25\text{mW}/\text{M}^2\text{K}$ 或更小, $20\text{mW}/\text{M}^2\text{K}$ 或更小的导热率,或者 $5\text{mW}/\text{M}^2\text{K}$ 至 $50\text{mW}/\text{M}^2\text{K}$ 之间的导热率。在某些实施例中,本发明的气凝胶组成物具有 $35\text{wt}\%$ 或更小, $30\text{wt}\%$ 或更小, $25\text{wt}\%$ 或更小, $20\text{wt}\%$ 或更小, $15\text{wt}\%$ 或更小,或者 $10\text{wt}\%$ 或更小的吸水率。在某些实施例中,本发明的气凝胶组成物具有 $650\text{cal}/\text{g}$ 或更小, $600\text{cal}/\text{g}$ 或更小, $550\text{cal}/\text{g}$ 或更小, $500\text{cal}/\text{g}$ 或更小, $450\text{cal}/\text{g}$ 或更小, $400\text{cal}/\text{g}$ 或更小的燃烧热,或者 $150\text{cal}/\text{g}$ 至 $717\text{cal}/\text{g}$ 之间的燃烧热。在某些实施例中,本发明的气凝胶组成物具有 $400^\circ\text{C}$ 或更高, $450^\circ\text{C}$ 或更高, $475^\circ\text{C}$ 或更高, $500^\circ\text{C}$ 或更高, $525^\circ\text{C}$ 或更高, $550^\circ\text{C}$ 或更高, $575^\circ\text{C}$ 或更高, $600^\circ\text{C}$ 或更高的疏水性有机材料的热分解温度发端,或者 $400^\circ\text{C}$ 至 $700^\circ\text{C}$ 之间的疏水性有机材料的热分解温度发端。在优选实施例中,本发明的气凝胶组成物具有下述性质:a)  $0.40\text{g}/\text{cm}^3$ 或更小的密度;b)  $40\text{mW}/\text{M}^2\text{K}$ 或更小的导热率;c)  $40\text{wt}\%$ 或更小的吸水率;以及d)  $140\text{cal}/\text{g}$ 至 $600\text{cal}/\text{g}$ 之间的燃烧热。在某些实施

例中,本发明的气凝胶组成物具有525℃至700℃的热分解温度发端。在某些实施例中,本发明的气凝胶组成物具有约0.01至0.5之间的 $T^{1-2}:T^3$ 二氧化硅物种之比值以及/或约0.1至1.5之间的 $Q^{2-3}:Q^4$ 二氧化硅物种之比值。在某些实施例中,本发明的气凝胶组成物为强化气凝胶组成物,纤维强化气凝胶组成物,或气凝胶毛毯组成物。在某些实施例中,本发明的气凝胶组成物具有约1wt%至约30wt%之间,约1wt%至约25wt%之间,约1wt%至约20wt%之间,约1wt%至约15wt%之间,约1wt%至约10wt%之间,或约1wt%至约5wt%之间的疏水性有机含量。

[0006] 在另一总体方面,本发明可提供一种制备气凝胶组成物的方法,包括:a)提供包括二氧化硅凝胶前驱物材料,溶剂,及任选的触媒的前驱物溶液;b)使前驱物溶液中的二氧化硅凝胶前驱物材料转变成凝胶材料或组成物;c)自凝胶材料或组成物萃取至少一部份溶剂以获得气凝胶材料或组成物;d)通过下述一者或两者将至少一种疏水性结合硅并入气凝胶材料或组成物中:i)在前驱物溶液中包含至少一种具有至少一种疏水性基团的二氧化硅凝胶前驱物材料,或ii)使前驱物溶液,凝胶组成物,或气凝胶组成物曝露于疏水化剂;以及e)使气凝胶材料或组成物在高于300℃的温度曝露于减氧氛围。在某些实施例中,本发明的方法包括将所述气凝胶组成物在300℃至650℃之间的温度曝露于减氧氛围历时约30秒至约200分钟以获得经处理的气凝胶材料或组成物。在某些实施例中,本发明的方法包括通过在前驱物溶液中的二氧化硅凝胶前驱物材料转变成凝胶组成物之前或期间使强化材料与前驱物溶液组合而将强化材料并入气凝胶组成物中。在优选实施例中,强化材料包括纤维强化材料的连续板片。在某些实施例中,本发明的方法包括气凝胶组成物的热处理温度曝露限于低于850℃的温度。在某些实施例中,本发明的方法使前驱物溶液中的至少一种凝胶前驱物转变成凝胶材料的总时间在30小时或更短时间的内。在某些实施例中,本发明的方法包括减氧氛围包括0.1体积%至5体积%氧气。在某些实施例中,本发明的方法包括将至少一种疏水性结合硅并入气凝胶材料或组成物中的步骤提供约1wt%至约25wt%之间的气凝胶组成物中的疏水性有机含量。在优选实施例中,本发明的方法制造气凝胶组成物。在某些实施例中,本发明的方法制造的气凝胶材料或组成物具有下述性质:a)0.60g/cm<sup>3</sup>或更小的密度;b)50mW/m<sup>2</sup>\*K或更小的导热率;c)40wt%或更小的吸水率;d)150cal/g至717cal/g之间的燃烧热;以及e)300℃至700℃的疏水性有机材料的热分解温度发端。

[0007] 在另一总体方面,本发明可提供一种制备气凝胶组成物的方法,包括:a)制造包括至少一种疏水性结合硅的气凝胶组成物;以及b)使气凝胶组成物在高于300℃的温度曝露于减氧氛围。在另一总体方面,本发明可提供一种方法,使包括至少一种疏水性结合硅的第一气凝胶组成物在高于300℃的温度曝露于减氧氛围以获得第二气凝胶组成物。在某些实施例中,本发明的方法包括将所述气凝胶组成物在300℃至650℃之间的温度曝露于减氧氛围历时约30秒至约200分钟以获得经处理的气凝胶材料或组成物。在某些实施例中,本发明的方法包括气凝胶材料或组成物的热处理温度曝露限于低于850℃的温度。在某些实施例中,本发明的方法包括二氧化硅为主的气凝胶组成物。在某些实施例中,本发明的方法包括气凝胶组成物为强化气凝胶组成物。在某些实施例中,本发明的方法包括减氧氛围包括0.1体积%至5体积%氧气。在某些实施例中,本发明的方法包括将具有约1wt%及约25wt%之间的疏水性有机含量的气凝胶组成物。在某些实施例中,本发明的方法制造相对于处理方法前的气凝胶组成物,经处理的气凝胶材料或组成物具有改良的疏水性。在某些实施例

中,本发明的方法制造相对于处理方法前的气凝胶组成物,经处理的气凝胶组成物具有较低的吸水率。在某些实施例中,本发明的方法制造相对于处理方法前的气凝胶组成物,经处理的气凝胶材料或组成物具有较低的燃烧热。在某些实施例中,本发明的方法制造相对于处理方法前的气凝胶组成物,经处理的气凝胶组成物具有较高的热分解温度发端。

### 附图说明

[0008] 图1为本发明气凝胶组成物的实例的<sup>29</sup>Si固态NMR图谱。

[0009] 图2为描绘本发明气凝胶组成物的实例的TGA/DSC分析图。

### 具体实施方式

[0010] 气凝胶是一种具有开口的多孔性材料,包括互联结构的骨架,具有整合在骨架内的孔的相对应网络,以及主要是包括气体如空气的孔的网络内的间隙相。气凝胶的特征在于低密度,高孔隙率,大表面积,及小孔尺寸。气凝胶与其他多孔性材料的区隔在于其物理及结构性质。

[0011] 在本发明的本文内,“气凝胶”或“气凝胶材料”一词是指一种凝胶,包括互联结构的骨架,具有整合在骨架内的互联孔的相对应网络,以及含有气体如空气作为分散的间隙介质;且其特征可归因于气凝胶的下述物理和结构性质(依据氮孔隙率测定试验):(a)约2nm至约100nm的平均孔直径,(b)至少80%或更大的孔隙率,及(c)约20m<sup>2</sup>/g或更大的表面积。

[0012] 本发明的气凝胶材料因此包含任何气凝胶或满足前段所示的定义要素的其他开口化合物;包含可归类为干凝胶,冻凝胶,环境干燥凝胶,微孔材料等化合物。

[0013] 气凝胶材料的进一步特征亦可在于其他物理性质,包含:(d)约2.0mL/g或更大,优选为约3.0mL/g或更大的孔体积;(e)约0.50g/cc或更小,优选为约0.25g/cc或更小的密度;以及(f)至少50%的孔体积包括具有2至50nm的孔直径的孔,虽然满足这些其他性质并非作为气凝胶材料的化合物所需的特征。

[0014] 在本发明的本文内,“创新加工及萃取技术”一词是指以对凝胶的骨架结构造成低孔崩塌及低收缩的方式,以气体如空气取代湿凝胶材料中的液体间隙相的方法。干燥技术,如常压蒸发,经常在被蒸发或移除的间隙相的液气界面导入强毛细压力及其他质量转移限制。因液体蒸发或移除所产生的强毛细力可造成凝胶材料内显着的孔收缩及骨架崩塌。在液体间隙相萃取期间使用创新加工及萃取技术减少在液体相萃取期间毛细力对凝胶的孔及骨架的负面影响。

[0015] 在某些实施例中,创新加工及萃取技术使用近临界或超临界流体,或者近临界或超临界条件,自湿凝胶材料萃取液体间隙相。此可通过在接近或高于液体或液体混合物的临界点自凝胶移除液体间隙相而达成的。可使用共溶剂及溶剂交换使近临界或超临界流体萃取制程优化。

[0016] 在某些实施例中,创新加工及萃取技术包含改质凝胶骨架以减少液气界面的毛细压力及其他质量转移限制的不可逆效应。此实施例可包含以疏水化剂,或其他官能化剂处理凝胶骨架,其可使凝胶骨架经得起或自在低于液体间隙相的临界点进行液体相萃取期间的任何崩塌力复原。



[0017] 在本发明的本文内，“骨架”或“骨架结构”一词是指形成凝胶或气凝胶的固体结构的互联寡聚物，聚合物或胶体颗粒的网络。组成骨架结构的聚合物或颗粒通常具有约100埃的直径。然而，本发明的骨架结构亦可包含形成凝胶或气凝胶内的固体结构的所有直径大小的互联寡聚物，聚合物或胶体颗粒的网络。再者，“二氧化硅为主的气凝胶”或“二氧化硅为主的骨架”一词是指其中二氧化硅包括形成凝胶或气凝胶内的固体骨架结构的寡聚物，聚合物或胶体颗粒的至少50重量%的气凝胶骨架。

[0018] 在本发明的本文内，“气凝胶组成物”一词是指包含气凝胶材料作为复合物的成分的任何复合物材料。气凝胶组成物的实例包含，但不限于：纤维强化的气凝胶复合物；包含添加剂元素如遮光剂的气凝胶复合物；气凝胶-发泡体复合物；气凝胶-聚合物复合物；以及将气凝胶微粒，颗粒，细粒，珠粒，或粉末并入固体或半固体材料，如黏合剂，树脂，接合剂，发泡体，聚合物，或类似的固体材料中的复合物材料。

[0019] 在本发明的本文内，“单一”一词是指其中包含在气凝胶材料或组成物中的大多数（重量计）气凝胶为单一互联气凝胶奈米结构形式的气凝胶材料。单一气凝胶材料包含初始形成为具有单一互联凝胶或气凝胶奈米结构，但其后续地破裂，断裂或分块成非单一气凝胶奈米结构的气凝胶材料。单一气凝胶材料与微粒气凝胶材料有所差异化。“微粒气凝胶材料”一词是指其中包含在气凝胶材料中的大多数（重量计）气凝胶为微粒，颗粒，细粒，珠粒，或粉末形式的气凝胶材料，其可组合或压缩在一起但其在个别颗粒间缺乏互联气凝胶奈米结构。

[0020] 在本发明的本文内，“强化的气凝胶组成物”一词是指在气凝胶材料内包括强化相（其非为气凝胶骨架的一部份）的气凝胶组成物。强化相可为对气凝胶材料提供增加的挠曲性，弹性，贴合性或结构安定性的任何材料。众所周知的强化材料的实例包含，但不限于：开口发泡体强化材料，闭口发泡体强化材料，开口膜材，蜂巢强化材料，聚合物强化材料，及纤维强化材料如离散纤维，织物材料，非织物材料，棉絮，网织物，垫席，及毡制品。此外，纤维为主的强化可与一种或多种其他强化材料组合，且可定向连续地贯穿或在组成物的限制优选部份。

[0021] 在本发明的本文内，“纤维强化的气凝胶组成物”一词是指包括纤维强化材料作为强化相的强化气凝胶组成物。纤维强化材料的实例包含，但不限于：离散纤维，织物材料，非织物材料，棉絮，网织物，垫席，毡制品，或其组合。纤维强化材料可包括许多材料，包含，但不限于：聚酯，聚对苯二甲酸烯炔酯，聚萘二甲酸（乙二）酯，聚碳酸酯（例如嫫索，尼龙），棉，（例如DuPont出品的莱卡），碳（例如石墨），聚丙烯腈（PAN），氧化的PAN，未碳化热处理的PAN（如那些以SGL碳出品者），玻璃纤维为主的材料（如S-玻璃，901玻璃，902玻璃，475玻璃，E-玻璃），二氧化硅为主的纤维如石英（例如Saint-Gobain出品的Quaetzel），Q-毡制品（Johns Manville出品），Saffil（Saffil出品），Durablanket（Unifrax出品）及其他二氧化硅纤维，Duraback（Carborundum出品），聚芳酰胺纤维如Kevlar，Nomex，Sontera（全部由DuPont出品），Conex（Taijin出品），聚烯烃如Tyvek（DuPont出品），Dyneema（DSM出品），Spectra（Honeywell出品），其他聚丙烯纤维如Tynar，Xavan（两者皆由DuPont出品），氟聚合物如具有商品名如特氟隆（Teflon）的聚四氟乙烯（PTFE）（DuPont出品），Goretex（W.L.GORE出品），碳化硅纤维如Nicalon（COI Ceramics出品），陶瓷纤维如Nextel（3M出品），丙烯酸聚合物，羊毛，丝绸，麻，皮革，麂皮的纤维，PBO-Zylon纤维（Tyobo出品），液晶材料如Vectan

(Hoechst出品), Cambrelle纤维 (DuPont出品), 聚胺酯, 聚酰胺, 羊毛纤维, 硼, 铝, 铁, 不锈钢纤维及其他热塑性塑料如PEEK, PES, PEI, PEK, PPS。

[0022] 在本发明的本文内, “气凝胶毛毯”或“气凝胶毛毯组成物”一词是指以强化材料的连续板片予以强化的气凝胶组成物。气凝胶毛毯组成物与以非连续纤维或发泡体网络, 如纤维材料的分离结块或从块予以强化的其他强化气凝胶组成物有所差异化。气凝胶毛毯组成物特别可使用于需要挠曲性的应用, 此乃由于其具有高度配合性而可如毯子般使用于覆盖简单或复杂几何结构的表面, 同时亦可保有气凝胶的优异隔热性质的故。气凝胶毛毯组成物及类似的纤维强化气凝胶组成物见述于公开的美国专利申请案第2002/0094426号(段落12-16, 25-27, 38-58, 60-88), 其依据个别引用的章节及段落并入本文列为参考。

[0023] 在本发明的本文内, “湿凝胶”一词是指其中互联孔网络内的移动间隙相主要包括液相如传统溶剂, 液化气体如液态二氧化碳, 或其组合的凝胶。气凝胶通常需要初始制造湿凝胶, 接着创新加工及萃取而以空气取代凝胶中的移动间隙相。湿凝胶的实例包含, 但不限于: 醇凝胶, 水凝胶, 酮凝胶, 碳凝胶, 及本领域中已知的任何其他湿凝胶。

[0024] 在本发明的本文内, “添加剂”或“添加剂元素”一词是指可在气凝胶制造之前、期间、或之后添加至气凝胶组成物的材料。可添加添加剂以改变或改良气凝胶所要的性质, 或者抵消气凝胶非所要的性质。添加剂通常是在凝胶化之前或期间添加至气凝胶材料。添加剂的实例包含, 但不限于: 微纤维, 填充剂, 强化剂, 安定剂, 增稠剂, 弹性化合物, 遮光剂, 着色或染色化合物, 辐射吸收化合物, 辐射反射化合物, 腐蚀抑制剂, 导热成分, 相改变材料, pH值调节剂, 氧化还原调节剂, HCN缓和剂, 废气缓和剂, 导电化合物, 介电化合物, 磁性化合物, 雷达阻挡成分, 硬化剂, 抗收缩剂, 及本领域中已知的其他气凝胶添加剂。添加剂的其他实例包含防烟剂及灭火剂。公开的美国专利申请案第20070272902A1号(段落[0008]及[0010]-[0039])包含防烟剂及灭火剂的教示, 依据个别引用的段落并入本文列为参考。

[0025] 在本发明的本文内, “可挠曲”或“挠曲性”一词是指气凝胶材料或组成物可被弯曲或挠曲无宏观失效的性能。本发明的气凝胶组成物优选能够弯曲至少 $5^{\circ}$ , 至少 $25^{\circ}$ , 至少 $45^{\circ}$ , 至少 $65^{\circ}$ , 或至少 $85^{\circ}$ 无宏观失效; 及/或具有小于4呎, 小于2呎, 小于1呎, 小于6吋, 小于3吋, 小于2吋, 小于1吋, 小于1/2吋的弯曲半径无宏观失效。同样地, “高度可挠曲”或“高度挠曲性”一词是指气凝胶材料或组成物能够弯曲至至少 $90^{\circ}$ 及/或具有小于1/2吋的弯曲半径无宏观失效。再者, “分类的可挠曲”及“分类为可挠曲”一词是指依据ASTM分类标准C1101 (ASTM国际, West Conshohocken, PA) 分类为可挠曲的气凝胶材料或组成物。

[0026] 本发明的气凝胶材料或组成物可为可挠曲, 高度可挠曲及/或分类的可挠曲。本发明的气凝胶材料或组成物亦可为可悬垂。在本发明的本文内, “可悬垂”或“悬垂性”一词是指气凝胶材料或组成物可被弯曲或挠曲至 $90^{\circ}$ 或更大及约4吋或更小的弯曲半径无宏观失效的性能。本发明的气凝胶材料或组成物优选可挠曲使得组成物为非刚性而可应用于及配合于三维表面或对象, 或者预形成为各式各样的形状及构型以简化安装或应用。

[0027] 在本发明的本文内, “有弹性”或“弹性”一词是指气凝胶材料或组成物在经由压缩, 挠曲, 或弯曲后至少部份回复至原始形式或尺度的性能。弹性可为完全或部份, 且其可以回复百分率表示的。本发明的气凝胶材料或组成物优选具有形变后超过25%, 超过50%, 超过60%, 超过70%, 超过75%, 超过80%, 超过85%, 超过90%, 或超过95%回复至原始形式或尺度的弹性。同样地, “分类的弹性”及“分类为弹性”一词是指依据ASTM分类标准C1101

(ASTM国际, West Conshohocken, PA) 分类为弹性的本发明的气凝胶材料或组成物。

[0028] 在本发明的本文内, “自支撑”一词是指气凝胶材料或组成物主要基于气凝胶的物理性质及气凝胶组成物中的任何强化相而为可挠曲及/或有弹性的性能。本发明的自支撑气凝胶材料或组成物与其他气凝胶材料, 如涂料(其仰赖底下的基材对材料提供挠曲性及/或弹性)有所差异化。

[0029] 在本发明的本文内, “收缩率”一词是指: 1) 干燥的气凝胶材料或组成物, 或类似气凝胶的材料或组成物的所测得的最终密度, 与从溶胶凝胶前驱物溶液的固含量计算的目标密度间的差异, 相对于2) 从溶胶凝胶前驱物溶液的固含量计算的目标密度的比率。收缩率可通过下式计算的:  $\text{收缩率} = [\text{最终密度}(\text{g}/\text{cm}^3) - \text{目标密度}(\text{g}/\text{cm}^3)] / [\text{目标密度}(\text{g}/\text{cm}^3)]$ 。本发明的气凝胶材料的收缩率优选为50%或更小, 25%或更小, 10%或更小, 8%或更小, 6%或更小, 5%或更小, 4%或更小, 3%或更小, 2%或更小, 1%或更小, 0.1%或更小, 约0.01%或更小, 或在这些值的任两者间的范围。

[0030] 在本发明的本文内, “导热率”或“TC”一词是指材料或组成物在两表面间温度差异下, 在材料或组成物的任一侧的两表面间转移热的性能的量度。导热率特定地测量为每单位时间及每单位表面积转移的热能, 除以温度差异。其通常是以SI制单位 $\text{mW}/\text{m}^2\text{K}$ (每米\*绝对温度/毫瓦)记录的。材料的导热率可通过本领域中已知的方法测定的, 包含, 但不限于: 通过热流计装置的稳态热传送性质测试法 (ASTM C518, ASTM国际, West Conshohocken, PA); 通过防护型加热板装置的稳态热通量测量及热传送性质测试法 (ASTM C177, ASTM国际, West Conshohocken, PA); 管道绝缘的稳态热转移性质测试法 (ASTM C335, ASTM国际, West Conshohocken, PA); 薄加热器导热率测试 (ASTM C1114, ASTM国际, West Conshohocken, PA); 通过防护型加热板装置及热流计方法测定耐热性 (EN12667, British Standards institution, 英国); 或稳态耐热性及相关性质的测定-防护型加热板装置 (ISO 8203, International Organization for Standardization, 瑞士)。在本发明的本文内, 依据 ASTM C177或ASTM C518标准, 在约37.5°C的温度及约2psi的压缩取得导热率测量, 除非另有说明。本发明的气凝胶材料或组成物优选具有约50 $\text{mW}/\text{m}^2\text{K}$ 或更小, 约40 $\text{mW}/\text{m}^2\text{K}$ 或更小, 约30 $\text{mW}/\text{m}^2\text{K}$ 或更小, 约25 $\text{mW}/\text{m}^2\text{K}$ 或更小, 约20 $\text{mW}/\text{m}^2\text{K}$ 或更小, 约18 $\text{mW}/\text{m}^2\text{K}$ 或更小, 约16 $\text{mW}/\text{m}^2\text{K}$ 或更小, 约14 $\text{mW}/\text{m}^2\text{K}$ 或更小, 约12 $\text{mW}/\text{m}^2\text{K}$ 或更小, 约10 $\text{mW}/\text{m}^2\text{K}$ 或更小, 约5 $\text{mW}/\text{m}^2\text{K}$ 或更小, 或在这些值的任两者间的范围的导热率。

[0031] 在本发明的本文内, “密度”一词是指气凝胶材料或组成物的每单位体积的质量量度。“密度”一词通常是指气凝胶材料的实际密度, 以及气凝胶组成物的整体密度。密度通常是以 $\text{kg}/\text{m}^3$ 或 $\text{g}/\text{cc}$ 记录的。气凝胶材料或组成物的密度可通过本领域中已知的方法测定的, 包含, 但不限于: 预形成的块状及板状隔热的尺度及密度的标准测试法 (ASTM C303, ASTM国际, West Conshohocken, PA); 毛毡或棉絮隔热的厚度及密度的标准测试法 (ASTM C167, ASTM国际, West Conshohocken, PA); 或预形成的管道绝缘的表观密度的测定 (ISO 18098, International Organization for Standardization, 瑞士)。在本发明的本文内, 依据 ASTM C167标准, 取得密度测量, 除非另有说明。本发明的气凝胶材料或组成物优选具有约0.60 $\text{g}/\text{cc}$ 或更小, 约0.50 $\text{g}/\text{cc}$ 或更小, 约0.40 $\text{g}/\text{cc}$ 或更小, 约0.30 $\text{g}/\text{cc}$ 或更小, 约0.25 $\text{g}/\text{cc}$ 或更小, 约0.20 $\text{g}/\text{cc}$ 或更小, 约0.18 $\text{g}/\text{cc}$ 或更小, 约0.16 $\text{g}/\text{cc}$ 或更小, 约0.14 $\text{g}/\text{cc}$ 或更小, 约0.12 $\text{g}/\text{cc}$ 或更小, 约0.10 $\text{g}/\text{cc}$ 或更小, 约0.05 $\text{g}/\text{cc}$ 或更小, 约0.01 $\text{g}/\text{cc}$ 或更小, 或在这些值

的任两者间的范围的密度。

[0032] 在本发明的本文内，“疏水性”一词是指气凝胶材料或组成物排斥水的性能量度。

[0033] 气凝胶材料或组成物的疏水性可以吸水率表示的。在本发明的本文内，“吸水率”一词是指气凝胶材料或组成物吸收或保留水的潜能量度。吸水率可以当在某些测量条件下曝露于水时气凝胶材料或组成物吸收或保留水的百分率(重量计或体积计)表示的。气凝胶材料或组成物的吸水率可通过技艺中已知的方法测定的,包含,但不限于:测量纤维玻璃绝缘的保水(排水性)特性的标准测试法(ASTM C1511,ASTM国际,West Conshohocken,PA);通过浸泡隔热材料的水吸收的标准测试法(ASTM C1763,ASTM国际,West Conshohocken,PA);建筑应用的隔热产品:通过部份浸泡的短期水吸收的测量(EN 1609,British Standards institution,英国)。在本发明的本文内,依据ASTM C1511标准,在常压及常温下,取得吸水率测量,除非另有说明。本发明的气凝胶材料或组成物优选可具有约100wt%或更小,约80wt%或更小,约60wt%或更小,约50wt%或更小,约40wt%或更小,约30wt%或更小,约20wt%或更小,约15wt%或更小,约10wt%或更小,约8wt%或更小,约3wt%或更小,约2wt%或更小,约1wt%或更小,约0.1wt%或更小,或在这些值的任两者间的范围的依据ASTM C1511标准的吸水率。本发明的气凝胶材料或组成物可具有约100wt%或更小,约80wt%或更小,约60wt%或更小,约50wt%或更小,约40wt%或更小,约30wt%或更小,约20wt%或更小,约15wt%或更小,约10wt%或更小,约8wt%或更小,约3wt%或更小,约2wt%或更小,约1wt%或更小,约0.1wt%或更小,或在这些值的任两者间的范围的依据ASTM C1763的吸水率。具有相对于另一气凝胶材料或组成物的改良的吸水率的气凝胶材料或组成物会具有比参考的气凝胶材料或组成物更低的吸水率百分率。

[0034] 气凝胶材料或组成物的疏水性可以吸水蒸气率表示的。在本发明的本文内，“吸水蒸气率”一词是指气凝胶材料或组成物吸收或保留水的潜能量度。吸水率可以当在某些测量条件下曝露于水蒸气时气凝胶材料或组成物吸收或保留水蒸气的百分率(重量计)表示的。气凝胶材料或组成物的吸水蒸气率可通过本领域中已知的方法测定的,包含,但不限于:测量表面未加工矿物纤维绝缘的水蒸气吸收的标准测试法(ASTM C1104,ASTM国际,West Conshohocken,PA)。在本发明的本文内,依据ASTM C1104标准,在常压及常温下,取得吸水蒸气率测量,除非另有说明。本发明的气凝胶材料或组成物优选可具有约50wt%或更小,约40wt%或更小,约30wt%或更小,约20wt%或更小,约15wt%或更小,约10wt%或更小,约8wt%或更小,约3wt%或更小,约2wt%或更小,约1wt%或更小,约0.1wt%或更小,或在这些值的任两者间的范围的吸水蒸气率。具有相对于另一气凝胶材料或组成物的改良的吸水蒸气率的气凝胶材料或组成物会具有比参考的气凝胶材料或组成物更低的吸水蒸气率/保水蒸气率百分率。

[0035] 气凝胶材料或组成物的疏水性可通过测量在与材料表面的界面的水滴的平衡接触角表示的。本发明的气凝胶材料或组成物可具有约90°或更大,约120°或更大,约130°或更大,约140°或更大,约150°或更大,约160°或更大,约170°或更大,约175°或更大,或在这些值的任两者间的范围的水接触角。

[0036] 在本发明的本文内，“燃烧热”或“HOC(heat of combustion)”一词是指燃烧气凝胶材料或组成物所释放的热能量的量度。燃烧热通常是以每公克气凝胶材料或组成物所释放的热能的卡(cal/g),或每公斤气凝胶材料或组成物所释放的热能的兆焦耳(MJ/kg)记录

的。气凝胶材料或组成物的燃烧热可通过本领域中已知的方法测定的,包含,但不限于:产品的火测试反应-测量燃烧总热量(产热值)(ISO 1716, International Organization for Standardization, 瑞士)。在本发明的本文内,依据可比于ISO 1716标准的条件取得燃烧热测量,除非另有说明。本发明的气凝胶材料或组成物优选可具有约750cal/g或更小,约717cal/g或更小,约700cal/g或更小,约650cal/g或更小,约600cal/g或更小,约575cal/g或更小,约550cal/g或更小,约500cal/g或更小,约450cal/g或更小,约400cal/g或更小,约350cal/g或更小,约300cal/g或更小,约250cal/g或更小,约200cal/g或更小,约150cal/g或更小,约100cal/g或更小,约50cal/g或更小,约25cal/g或更小,约10cal/g或更小,或在这些值的任两者间的范围的燃烧热。具有相对于另一气凝胶组成物的改良的燃烧热的气凝胶组成物会具有比参考的气凝胶组成物更低的燃烧热值。

[0037] 在本发明的本文内,“疏水性有机材料的热分解发端”,“热分解发端”及“ $T_d$ ”一词是指在来自出现在材料或组成物内的疏水性有机材料分解的快速放热反应的环境的最低温度量度。材料或组成物的热分解发端可使用热重量分析(TGA)测量的。材料的TGA曲线是描绘当其曝露于增加的周围温度时材料的重量损失(%质量)。材料的热分解发端相关于TGA曲线的下述切线的交点:与TGA曲线的底线相切的线,及与相关于疏水性有机材料分解的快速分解事件期间最大斜率点的TGA曲线相切的线。在本发明的本文内,疏水性有机材料的热分解发端的测量是使用如本段落所提供的TGA分析取得的,除非另有说明。

[0038] 材料的热分解发端亦可使用差示扫描热量测定(DSC)分析测量的。材料的DSC曲线是描绘当其曝露于逐渐增加的周围温度时材料所释放的热能(mW/mg)。材料的热分解温度发端可相关于DSC曲线,其中 $\Delta$  mW/mg(热能输出的改变)最大地增加,因此表示来自气凝胶材料的放热的热产出。在本发明的本文内,使用DSC的热分解发端的测量是使用20°C/分钟或更小的温度升降速率取得的,除非另有说明。

[0039] 本发明的气凝胶材料或组成物优选具有约100°C或更大,约150°C或更大,约200°C或更大,约250°C或更大,约300°C或更大,约350°C或更大,约400°C或更大,约450°C或更大,约500°C或更大,约550°C或更大,约600°C或更大,约650°C或更大,约700°C或更大,约750°C或更大,约800°C或更大,或在这些值的任两者间的范围的热分解发端。具有相对于另一气凝胶材料或组成物的改良的热分解发端的气凝胶材料或组成物会具有比参考的气凝胶材料或组成物更高的热分解温度发端。

[0040] 在本发明的本文内,“自热温度”一词是指在绝缘系统,如包括气凝胶材料或组成物的绝缘系统内在特定测量条件下出现放热反应的环境热的最低温度的量度。在本发明的本文内,绝缘系统的自热温度的测量是依据下述程序测量的,除非另有说明:a) 提供在各侧具有20mm尺度的几何立方体的绝缘系统;b) 在绝缘系统的中心放置热电偶测量装置;以及c) 使绝缘系统曝露于一系列增加的温度直至自热放热事件发生,其是以显着足以表示绝缘系统内的自热放热事件的量由超过试样的外部曝露温度的热电偶测量装置的温度表示的。优选地,本发明的气凝胶材料或组成物优选具有约100°C或更高,约150°C或更高,约200°C或更高,约250°C或更高,约300°C或更高,约350°C或更高,约400°C或更高,约450°C或更高,约500°C或更高,约550°C或更高,约600°C或更高,约650°C或更高,约700°C或更高,约750°C或更高,约800°C或更高,或在这些值的任两者间的范围的自热温度。具有相对于另一气凝胶材料或组成物的改良的自热温度的气凝胶材料或组成物会具有比参考的气凝胶材料或

组成物更高的自热温度。

[0041] 气凝胶描绘成如最常包括互联的寡聚物,聚合物或胶体颗粒的互联结构的骨架。气凝胶骨架可由许多前驱物材料制成,包含:无机前驱物材料(如使用于制造二氧化硅为主的气凝胶的前驱物);有机前驱物材料(如使用于制造碳为主的气凝胶的前驱物);混合的无机/有机前驱物材料;及其组合。在本发明的本文内,“混成气凝胶”一词是指由两种或更多种不同凝胶前驱物的组合所制造的气凝胶。

[0042] 无机气凝胶通常是由金属氧化物或金属烷氧化物材料所形成。金属氧化物或金属烷氧化物材料可为基于可形成氧化物的任何金属的氧化物或烷氧化物者。所述种金属包含,但不限于:硅,铝,钛,锆,钪,钇,铈等。无机二氧化硅气凝胶是经由二氧化硅为主的烷氧化物(如四乙氧基硅烷)的水解及缩合,或者经由硅酸或水玻璃的凝胶化予以传统地制造的。二氧化硅为主的气凝胶合成的其他相关的无机前驱物材料包含,但不限于:金属硅酸盐如硅酸钠或硅酸钾,烷氧基硅烷,部份水解的烷氧基硅烷,四乙氧基硅烷(TEOS),部份水解的TEOS,TEOS的缩合聚合物,四甲氧基硅烷(TMOS),部份水解的TMOS,TMOS的缩合聚合物,四正丙氧基硅烷,部份水解及/或四正丙氧基硅烷的缩合聚合物,聚硅酸乙酯,部份水解的聚硅酸乙酯,单烷基烷氧基硅烷,双-三烷氧基烷基或芳基硅烷,多面体倍半硅氧烷,或其组合。

[0043] 在本发明的某些实施例中,预水解的TEOS,如Silbond H-5(SBH5,Silbond公司),其是以约1.9-2的水/二氧化硅比值予以水解,可以市面购得者使用的或可在并入凝胶化制程之前予以进一步水解使用的。部份水解的TEOS或TMOS,如聚硅酸乙酯(Silbond 40)或聚硅酸甲酯亦可以市面购得者使用的或可在并入凝胶化制程之前予以进一步水解使用的。

[0044] 无机气凝胶亦可包含包括至少一种疏水性基团的凝胶前驱物,如烷基金属烷氧化物,环烷基金属烷氧化物,及芳基金属烷氧化物,其可赋予或改良凝胶的某些性质如安定性及疏水性。无机二氧化硅气凝胶可特定地包含疏水性前驱物如烷基硅烷或芳基硅烷。疏水性凝胶前驱物可使用作为主要的前驱物材料以形成凝胶材料的骨架。然而,疏水性凝胶前驱物更通常是作为与形成混成气凝胶的简单金属烷氧化物组合的共前驱物。二氧化硅为主的气凝胶合成的疏水性无机前驱物材料包含,但不限于:三甲基甲氧基硅烷[TMS],二甲基二甲氧基硅烷[DMS],甲基三甲氧基硅烷[MTMS],三甲基乙氧基硅烷,二甲基二乙氧基硅烷[DMDS],甲基三乙氧基硅烷[MTES],乙基三乙氧基硅烷[ETES],二乙基二乙氧基硅烷,乙基三乙氧基硅烷,丙基三甲氧基硅烷,丙基三乙氧基硅烷,苯基三甲氧基硅烷,苯基三乙氧基硅烷[PhTES],六甲基二硅氮烷及六乙基二硅氮烷等。

[0045] 气凝胶可被处理以赋予或改良疏水性。疏水性处理可在液相萃取之前施加予溶胶凝胶溶液,湿凝胶,或在液相萃取后施加予气凝胶。疏水性处理特别常用在金属氧化物气凝胶,如二氧化硅气凝胶的制造。凝胶的疏水性处理的实例在下文详述,特别是在处理二氧化硅湿凝胶的文中。然而,本文所提供的特定实例及说明并非意欲将本发明的范围局限于任何特定种类的疏水性处理程序或气凝胶基材。本发明可包含本领域中已知的任何凝胶或气凝胶,以及气凝胶(湿凝胶形式或干燥的气凝胶形式)的疏水性处理的相关方法。

[0046] 疏水性处理是通過使凝胶上的羟基部份,如存在于二氧化硅凝胶的骨架上的硅烷醇基(Si-OH),与疏水化剂的官能基反应而进行的。所得的反应使硅烷醇基与疏水化剂转化成二氧化硅凝胶的骨架上的疏水性基团。疏水化剂化合物与凝胶上的羟基可依据下述反应

予以反应： $R_nMX_{4-n}$  (疏水化剂) + MOH (硅烷醇)  $\rightarrow$   $MOMR_n$  (疏水性基团) + HX。疏水性处理可发生在二氧化硅凝胶的外部大表面上，以及凝胶的多孔网络内的内孔表面上两者。

[0047] 凝胶可浸泡在疏水化剂与其中可溶疏水化剂的任选的疏水性处理溶剂的混合物中，且其亦可与湿凝胶中的凝胶溶剂混溶。可使用广大范围的疏水性处理溶剂，包含溶剂如甲醇，乙醇，异丙醇，二甲苯，甲苯，苯，二甲基甲酰胺，及己烷。液体或气体形式的疏水化剂亦可与凝胶直接地接触以赋予疏水性。

[0048] 疏水性处理制程可包含混合或搅拌以帮助疏水化剂渗透湿凝胶。疏水性处理制程亦可包含改变其他条件如温度及pH值以进一步强化或优化处理反应。反应完成后，冲洗湿凝胶以移除未反应的化合物及反应副产物。

[0049] 气凝胶的疏水性处理的疏水化剂通常为式： $R_nMX_{4-n}$ 的化合物；式中M为金属；R为疏水性基团如 $CH_3$ ， $CH_2CH_3$ ， $C_6H_5$ ，或类似的疏水性烷基，环烷基，或芳基部份；以及X为卤素，通常为Cl。疏水化剂的特定实例包含，但不限于：三甲基氯硅烷 [TMCS]，三乙基氯硅烷 [TECS]，三苯基氯硅烷 [TPCS]，二甲基氯硅烷 [DMCS]，二甲基二氯硅烷 [DMDCS] 等。疏水化剂亦可具有式： $Y(R_3M)_2$ ；式中M为金属；Y为桥接基团如NH或O；及R为疏水性基团如 $CH_3$ ， $CH_2CH_3$ ， $C_6H_5$ ，或类似的疏水性烷基，环烷基，或芳基部份。所述种疏水化剂的特定实例包含，但不限于：六甲基二硅氮烷 [HMDZ] 及六甲基二硅氧烷 [HMDSO]。疏水化剂可进一步包含式： $R_nMV_{4-n}$ 的化合物，式中V为卤素以外的反应性或离去基团。所述种疏水化剂的特定实例包含，但不限于：乙烯基三乙氧基硅烷及乙烯基三甲氧基硅烷。

[0050] 在本发明的本文内，“疏水性结合硅”一词是指包括共价地键结于硅原子的至少一种疏水性基团的凝胶或气凝胶的骨架内的硅原子。疏水性结合硅的实例包含，但不限于由包括至少一种疏水性基团（如MTES或DMDS）的凝胶前驱物所形成的凝胶骨架内的二氧化硅基团中的硅原子。疏水性结合硅亦可包含，但不限于通过将其他疏水性基团并入组成物中而赋予或改良疏水性的以疏水化剂（如HMDZ）予以处理的在凝胶骨架中或凝胶表面上的硅原子。本发明的疏水性基团包含，但不限于甲基，乙基，丙基，异丙基，丁基，异丁基，叔丁基，辛基，苯基，或者本领域中已知的其他取代或未取代的疏水性有机基团。在本发明的本文内，“疏水性基团”，“疏水性有机材料”，及“疏水性有机含量”一词是特定地排除有机溶剂与硅烷醇基团间的反应产物的凝胶材料骨架上的可轻易地水解的有机结合硅烷氧基。

[0051] 在本发明的本文内，“脂肪族疏水性基团”，“脂肪族疏水性有机材料”，及“脂肪族疏水性有机含量”一词是指限于脂肪族烃的疏水性结合硅上的疏水性基团，包含，但不限于可为饱和或未饱和的含有1-40个碳原子的烃部份（但非芳香族），其可包含直链，支链，环状部份（包含稠合，桥接，及螺-稠合多环），或其组合，如烷基，烯基，炔基，（环烷基）烷基，（环烯基）烷基，或（环烷基）烯基部份，及杂-脂肪族部份（其中以选自由氧，硫，氮，及磷所组成群组的一个或多个原子独立地取代一个或多个碳原子）。在本发明的某些实施例中，气凝胶组成物中的至少50%疏水性有机材料包括脂肪族疏水性基团。

[0052] 可使用NMR图谱，如CP/MAS<sup>29</sup>Si固态NMR分析含于气凝胶中的疏水性结合硅的量。气凝胶的NMR分析可定出特征及相对定量：M-型疏水性结合硅（单官能二氧化硅，如TMS衍生物）；D-型疏水性结合硅（双官能二氧化硅，如DMDS衍生物）；T-型疏水性结合硅（三官能二氧化硅，如MTES衍生物）；及Q-型疏水性结合硅（四官能二氧化硅，如TEOS衍生物）。NMR分析亦可通过使疏水性结合硅的特定类型分类成次-类型（如T-型疏水性结合硅分类成T<sup>1</sup>物种，T<sup>2</sup>

物种,及T<sup>3</sup>物种)而使用于分析含于气凝胶中的疏水性结合硅的键结化学。关于二氧化硅材料的NMR分析的特定细节见于Geppi等人的论文“研究有机/无机多成分材料的固态NMR应用”,特定地第7-9页(Appl.Spec.Rev.(2008),44-1:1-89),其依据特定引用的页数并入本文列为参考。

[0053] CP/MAS<sup>29</sup>Si NMR分析中的疏水性结合硅的特征可基于下述化学位移波峰:M<sup>1</sup>(30至10ppm);D<sup>1</sup>(10至-10ppm),D<sup>2</sup>(-10至-20ppm);T<sup>1</sup>(-30至-40ppm),T<sup>2</sup>(-40至-50ppm),T<sup>3</sup>(-50至-70ppm);Q<sup>2</sup>(-70至-85ppm),Q<sup>3</sup>(-85至-95ppm),Q<sup>4</sup>(-95至-110ppm)。这些化学位移波峰是约略且示例,非意欲局限或定义。可归因于材料内的各种硅物种的精确化学位移波峰可视材料的特定化学成分而定,且通常可经由本领域中例行的实验及分析予以解码。

[0054] 本发明的气凝胶材料可具有约0.01至约0.5之间,约0.01至约0.3之间,或约0.1至约0.3之间的T<sup>1-2</sup>:T<sup>3</sup>的比值。T<sup>1-2</sup>:T<sup>3</sup>的比值表示T<sup>1</sup>与T<sup>2</sup>物种的组合相对于T<sup>3</sup>物种的比值。T<sup>1</sup>,T<sup>2</sup>及T<sup>3</sup>的量可通过分别地与<sup>29</sup>Si NMR分析中的如前所定义的T<sup>1</sup>物种,T<sup>2</sup>物种或T<sup>3</sup>物种相关的个别化学位移波峰的积分予以定量。本发明的气凝胶材料可具有约0.1至2.5之间,约0.1至2.0之间,约0.1至1.5之间,约0.1至1.0之间,或约0.5至1.0之间的Q<sup>2-3</sup>:Q<sup>4</sup>的比值。Q<sup>2-3</sup>:Q<sup>4</sup>的比值表示Q<sup>2</sup>与Q<sup>3</sup>物种的组合相对于Q<sup>4</sup>物种的比值。Q<sup>2</sup>,Q<sup>3</sup>及Q<sup>4</sup>的量可通过分别地与<sup>29</sup>Si NMR分析中的如前所定义的Q<sup>2</sup>物种,Q<sup>3</sup>物种或Q<sup>4</sup>物种相关的个别化学位移波峰的积分予以定量。

[0055] 在本发明的本文内,“疏水性有机含量”一词是指结合于气凝胶材料或组成物的骨架的疏水性有机材料的量。气凝胶材料或组成物的疏水性有机含量可以气凝胶骨架上的疏水性有机材料的量相对于气凝胶材料或组成物的材料总量的重量百分率表示的。疏水性有机含量可通过本领域中众所周知者基于使用于制造气凝胶材料或组成物的材料的本质及相对浓度予以计算的。疏水性有机含量亦可使用热重量分析(TGA)在惰性氛围中测量的。更明确地说,气凝胶中的疏水性有机材料的百分率可相关于当在TGA分析期间施加燃烧热温度,在TGA分析期间调整湿气损失,残留溶剂损失,及可轻易水解的烷氧基损失下的气凝胶材料或组成物的重量损失的百分率。

[0056] 本发明的气凝胶材料或组成物可具有50wt%或更小,40wt%或更小,30wt%或更小,25wt%或更小,20wt%或更小,15wt%或更小,10wt%或更小,8wt%或更小,6wt%或更小,5wt%或更小,4wt%或更小,3wt%或更小,2wt%或更小,1wt%或更小,或在这些值的任两者间的范围的疏水性有机含量。

[0057] “燃料含量”一词是指气凝胶材料或组成物中的可燃烧材料的总量,其可相关于当在TGA或TG-DSC分析期间施加燃烧热温度,在调整湿气损失下的气凝胶材料或组成物的重量损失的总百分率。气凝胶材料或组成物的燃料含量可包含疏水性有机含量,以及其他可燃烧材料如残留的醇类溶剂,填充剂材料,强化材料,及可轻易水解的烷氧基。

[0058] 有机气凝胶通常是由碳为主的聚合物前驱物形成的。所述种聚合物材料包含,但不限于:间苯二酚醛(RF),聚酰亚胺,聚丙烯酸酯,聚甲基丙烯酸酯,丙烯酸酯寡聚物,聚环氧烷,聚胺酯,聚酚,聚丁二烷,端三烷氧基甲硅烷基聚二甲基硅氧烷,聚苯乙烯,聚丙烯腈,聚糠醛,三聚氰胺甲醛,甲酚甲醛,酚糠醛,聚醚,聚醇,聚异氰酸酯,聚羟基苯,聚乙烯醇二醛,聚三聚氰酸酯,聚丙烯酰胺,各种环氧化物,琼胶,琼胶糖,几丁聚糖,及其组合。举一实例,有机RF气凝胶通常是由间苯二酚或三聚氰胺与甲醛在碱性条件下的溶胶凝胶聚合反应制造的。



[0059] 有机/无机混合气凝胶主要包括有机硅氧烷薄膜(有机地改质的二氧化硅)气凝胶。这些有机硅氧烷薄膜材料包含共价地键结于二氧化硅网络的有机成分。有机硅氧烷薄膜通常是经由有机地改质的硅烷,  $R-Si(OX)_3$ , 与传统烷氧化物前驱物,  $Y(OX)_4$ , 的水解与缩合形成的。这些式中, X可代表, 例如,  $CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$ ; Y可代表, 例如, Si, Ti, Zr, 或Al; 以及R可为任何有机片段如甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 异丙基, 甲基丙烯酸酯, 丙烯酸酯, 乙烯基, 环氧化物等。有机硅氧烷薄膜气凝胶中的有机成分亦可分散遍及二氧化硅网络或化学地键结于二氧化硅网络。

[0060] 在本发明的本文内, “有机硅氧烷薄膜”一词是包含前述材料以及其他有机地改质的陶瓷, 有时称为“ormocer”。有机硅氧烷薄膜经常使用作为涂料, 其中有机硅氧烷薄膜经由, 例如, 溶胶凝胶制程浇铸在基材上。本发明的其他有机-无机混合气凝胶的实例包含, 但不限于二氧化硅-聚醚, 二氧化硅-PMMA, 二氧化硅-几丁聚醣, 碳化物, 氮化物, 及前述有机与无机气凝胶形成化合物的其他组合。美国专利申请公开案第20050192367号(段落[0022]-[0038]及[0044]-[0058])包含所述种混合有机-无机材料的教导, 其依据个别引用的章节及段落并入本文列为参考。

[0061] 本发明的气凝胶优选为主要由水解的硅酸酯(由硅烷氧化物所形成者)的醇溶液所形成的无机二氧化硅气凝胶。然而, 本发明整体而言可以本领域中已知的任何其他气凝胶组合物实施的, 而不局限于任何一种前驱物材料或前驱物材料的混合物。

[0062] 气凝胶的制造通常包含下述步骤: i) 形成溶胶-凝胶溶液; ii) 由溶胶-凝胶溶液形成凝胶; 以及iii) 经由创新加工及萃取自凝胶材料萃取溶剂, 以获得干燥的气凝胶材料。此制程在下文详述的, 特别是在形成无机气凝胶如二氧化硅气凝胶的文中。然而, 本文所提供的特定实例及说明并非意欲将本发明的范围局限于任何特定种类的气凝胶及/或制备方法。本发明可包含通过本领域中已知的任何相关的制备方法所形成的任何气凝胶。

[0063] 形成无机气凝胶的第一步骤通常是经由在醇为主的溶剂中的金属烷氧化物前驱物的水解与缩合形成溶胶-凝胶溶液。形成无机气凝胶的主要变量包含含于溶胶-凝胶溶液中的烷氧化物前驱物的种类, 溶剂的本质, 溶胶-凝胶溶液的加工温度和pH值(其可通过添加酸或碱予以改变), 以及溶胶-凝胶溶液内的前驱物/溶剂/水比率。形成溶胶-凝胶溶液的这些变量的控制可在从“溶胶”状态至“凝胶”状态的凝胶材料的后续转变期间控制凝胶骨架的成长及聚集。虽然所得的气凝胶的性质受到前驱物溶液的pH值及反应物的莫耳比率影响, 但可形成凝胶的任何pH值及任何莫耳比皆可使用于本发明。

[0064] 溶胶-凝胶溶液是通过组合至少一种凝胶化前驱物与溶剂而形成的。使用于形成溶胶-凝胶溶液的适合溶剂包含具有1至6个, 优选为2至4个碳原子的低级醇类, 虽然可使用熟知此项本领域者已知的其他溶剂。可使用的溶剂的实例包含, 但不限于: 甲醇, 乙醇, 异丙醇, 乙酸乙酯, 乙酰乙酸乙酯, 丙酮, 二氯甲烷, 四氢呋喃等。亦可组合多种溶剂以达成分散的所要程度及使凝胶材料的性质优化。溶胶-凝胶的优化溶剂及凝胶形成步骤的选择因此是视特定前驱物, 并入溶胶-凝胶溶液的填充剂和添加剂; 以及凝胶化和液相萃取的目标加工条件, 及最终气凝胶材料所要的性质而定。

[0065] 水亦可存在于前驱物-溶剂溶液中。水可使金属烷氧化物前驱物溶解至金属氢氧化物前驱物中。水解反应可为(使用乙醇溶剂中的TEOS作为实例):  $Si(OEt)_4 + 4H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4(C_2H_5OH)$ 。所得的水解的金属氢氧化物前驱物依然以“溶胶”状态, 个别分子或分子

的小聚合(或寡聚合)胶体群簇悬浮在溶剂溶液中。例如,  $\text{Si(OH)}_4$  前驱物的聚合反应/缩合反应可如下发生:  $2\text{Si(OH)}_4 = (\text{OH})_3\text{Si-O-Si(OH)}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。可持续此聚合反应直至形成聚合(或寡聚合)  $\text{SiO}_2$  (二氧化硅) 分子的胶体群簇。

[0066] 酸及碱可并入溶胶-凝胶溶液以控制溶液的pH值, 及催化前驱物材料的水解和缩合反应。虽然任何酸皆可使用于催化前驱物反应及获得较低pH的溶液, 但优选酸包含:  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 草酸及乙酸。任何碱可同样地使用于催化前驱物反应及获得较高pH值的溶液, 优选碱包括  $\text{NH}_4\text{OH}$ 。

[0067] 溶胶-凝胶溶液可包含其他共凝胶化前驱物, 以及填充剂材料和其他添加剂。填充剂材料和其他添加剂可在凝胶形成之前或期间的任何点分配至溶胶-凝胶溶液中。填充剂材料和其他添加剂亦可在经由本领域中已知的各种技术胶体化后并入凝胶材料中。包括凝胶化前驱物, 溶剂, 触媒, 水, 填充剂材料和其他添加剂的溶胶-凝胶溶液优选为能够在适合条件下有效形成凝胶的均匀溶液。

[0068] 一旦溶胶-凝胶溶液形成且优化, 溶胶-凝胶中的凝胶形成成分可转变成凝胶材料。凝胶形成成分转变成凝胶材料的制程包括初始凝胶形成步骤, 其中固化凝胶直至凝胶材料的凝胶点。凝胶材料的凝胶点可视为凝胶化溶液呈现抗流动性及/或形成遍及其体积的实质上连续的聚合物骨架的点。许多凝胶形成技术是本领域中已知者。实例包含, 但不限于: 使混合物于静止状态保持一段足够的时间; 调整溶液的pH值; 调整溶液的温度; 将一能量形式导至混合物上(紫外光, 可见光, 红外光, 微波, 超音波, 颗粒辐射, 电磁波); 或其组合。

[0069] 凝胶形成成分转变成凝胶材料的制程亦可包含液相萃取前的老化步骤(亦称为固化)。在达到其凝胶点后使凝胶材料老化可通过增加网络内的交联数目而进一步强化凝胶骨架。可调整凝胶老化期间以控制所得气凝胶材料内的各种性质。此老化程序可使用于防止液相萃取期间的潜在体积损失及收缩。老化可涵盖: 使凝胶在静止状态保持(萃取前)一段延长的时间; 使凝胶保持在升温; 添加交联促进化合物; 或其任何组合。老化的优选温度通常为约  $10^\circ\text{C}$  至约  $100^\circ\text{C}$  之间。通常持续凝胶材料的老化直至湿凝胶材料的液相萃取。

[0070] 凝胶形成成分转变成凝胶材料的时间包含初始凝胶形成的期间(从凝胶化起始直至凝胶点), 以及液相萃取前凝胶材料的任何后续固化和老化的期间(从凝胶点直至液相萃取的起始)。凝胶形成成分转变成凝胶材料的总时间通常为约1分钟至数天, 优选为约30小时或更短, 约24小时或更短, 约15小时或更短, 约10小时或更短, 约6小时或更短, 约4小时或更短, 约2小时或更短, 约1小时或更短, 约30分钟或更短, 或约15分钟或更短。

[0071] 可以适合的第二溶剂冲洗所得的凝胶材料以取代存在于湿凝胶中的第一反应溶剂。所述种第二溶剂可为具有1个或多个脂肪族碳原子的直链单元醇, 具有2个或多个碳原子的二元醇, 支链醇, 环状醇, 脂环族醇, 芳香族醇, 多元醇, 醚, 酮, 环状醚或其衍生物。

[0072] 一旦凝胶材料形成且被加工, 可使用萃取方法(包含创新加工及萃取技术)自湿凝胶至少部份地萃取凝胶的液相, 以形成气凝胶材料。其中, 液相萃取在气凝胶特征, 如孔隙率和密度, 以及相关性质如导热率的工程化上扮演重要的角色。通常, 是在以对湿凝胶的多孔网络及骨架造成小收缩的方式自凝胶萃取液相时获得气凝胶。

[0073] 气凝胶通常是通过在接近或高于液体移动相的临界点的温度及压力自凝胶材料移除液体移动相形成的。一旦到达临界点(接近临界)或超过(超临界)(亦即系统的压力及

温度分别在或高于临界压力及临界温度),即在液体中出现与液相或气相有所区隔的新超临界相。然后可移除溶剂没有导入液-气界面,毛细压力,或通常与液-气边界相关的任何相关质量转移限制。此外,超临界相通常与有机溶剂更可混溶,因此具有更佳萃取的能力。共溶剂及溶剂交换通常亦使用于使超临界流体干燥制程优化。

[0074] 若在低于超临界点发生蒸发或萃取,由液体蒸发所产生的毛细力会造成凝胶材料内的孔收缩及骨架崩塌。在溶剂萃取制程期间使移动相保持在接近或高于临界压力及温度减少所述种毛细力的负面影响。在本发明的某些实施例中,使用刚刚低于溶剂系统的临界点的近-临界条件可制造具有充分低收缩的气凝胶材料或组成物,因此制得商业上可行的终端产品。

[0075] 数种其他气凝胶萃取技术是本领域中已知者,包含使用超临界流体于干燥气凝胶的许多不同方法。例如,Kistler (J.Phys.Chem. (1932) 36:52-64) 说明一种简单的超临界萃取制程,其中使凝胶溶剂保持在高于其临界压力及温度,因此减少蒸发的毛细力并保持凝胶网络的结构整体性。美国专利第4,610,863号说明一种萃取制程,其中以液体二氧化碳交换凝胶溶剂及在二氧化碳呈超临界状态的条件予以后续地萃取。美国专利第6670402号教导通过将超临界(而非液体)二氧化碳注射至已预加热且预加压至实质上超临界条件或以上的萃取器中经由快速溶剂交换自凝胶萃取液体相,因此制造气凝胶。美国专利第5962539号说明一种通过交换具有低于聚合物分解温度的临界温度的流体的有机溶剂,及超临界地萃取流体/溶胶-凝胶而自在有机溶剂中呈溶胶-凝胶形式的聚合物材料获得气凝胶的制程。美国专利第6315971号揭露一种制造凝胶组成物的制程,包括:干燥包括凝胶固体及干燥剂的湿凝胶以在足以减少干燥期间凝胶的收缩的干燥条件下移除干燥剂。美国专利第5420168号说明一种制程,其中间苯二酚/甲醛气凝胶可使用简单的空气干燥程序制造的。美国专利第5565142号说明干燥技术,其中将凝胶表面改质成更强且更疏水,使得凝胶骨架及孔可抵抗环境干燥或次临界萃取期间的崩塌。自气凝胶材料萃取液相的其他实例可见于美国专利第5275796号及第5395805号。

[0076] 使用超临界条件的二氧化碳自湿凝胶萃取液相的一优选实施例,包含,例如:首先以液体二氧化碳实质地交换存在于凝胶的孔网络中的第一溶剂;然后加热湿凝胶(通常在高压釜中),超过二氧化碳的临界温度(约31.06°C)并增加系统压力至大于二氧化碳的临界压力(约1070psig)的压力。凝胶材料周围的压力可被轻微地变动以促进自凝胶移除超临界二氧化碳。二氧化碳可经由萃取系统循环以促进自湿凝胶持续移除第一溶剂。最后,温度及压力缓慢地回到环境条件以制造干气凝胶材料。二氧化碳亦可在注射至萃取室中之前预加工至超临界状态。

[0077] 形成气凝胶的其他选择方法的一实例包含在水中酸化碱性金属氧化物先驱物(如硅酸钠)以制造水凝胶。盐副产物可通过离子交换及/或以水冲洗后续形成的凝胶而自硅酸先驱物移除的。自凝胶的孔移除水可经由以极性有机溶剂如乙醇,甲醇,或丙酮交换而进行的。然后使用创新加工及萃取技术至少部份地萃取凝胶中的液相。

[0078] 形成气凝胶的其他选择方法的另一实例包含通过经由将表面羟基转换成疏水性三甲基甲硅烷基醚而化学改质呈湿水胶状态的基质材料以减少溶剂/孔界面的有害毛细压力,因此可在低于溶剂的临界点的温度及压力自凝胶材料萃取液相。

[0079] 因关于大规模连续形成凝胶材料的困难度;以及关于使用创新加工及萃取技术以

大体积自凝胶材料萃取液相的困难度而可使气凝胶材料或组成物的大规模生产复杂化。本发明的气凝胶材料或组成物优选适用于大规模生产。在某些实施例中，本发明的凝胶材料可经由连续浇铸及胶体化制程予以大规模生产。在某些实施例中，大规模生产本发明的凝胶材料或组成物需要使用大规模萃取容器。本发明的大规模萃取容器可包含具有约 $0.1\text{m}^3$ 或更大，约 $0.25\text{m}^3$ 或更大，约 $0.5\text{m}^3$ 或更大，或约 $0.75\text{m}^3$ 或更大体积的萃取容器。

[0080] 本发明的凝胶组成物可具有15mm或更小，10mm或更小，5mm或更小，3mm或更小，2mm或更小，或者1mm或更小的厚度。

[0081] 干气凝胶材料或组成物可进一步予以加工以使气凝胶材料或组成物的目标性质优化。在某些实施例中，可对干气凝胶组成物施加一种或多种热处理，如热解，以制造经热处理的气凝胶组成物。小心地控制热处理可使用于减少或稳定气凝胶材料或组成物的烃燃料含量，其可改良气凝胶材料或组成物的相对应HOC及 $T_d$ 性质。在某些实施例中，干气凝胶组成物的热处理可在一范围的温度，压力，持续时间，及大气条件下发生。

[0082] 在本发明的某些实施例中，可对干气凝胶组成物施加 $200^\circ\text{C}$ 或更高， $250^\circ\text{C}$ 或更高， $300^\circ\text{C}$ 或更高， $350^\circ\text{C}$ 或更高， $400^\circ\text{C}$ 或更高， $450^\circ\text{C}$ 或更高， $500^\circ\text{C}$ 或更高， $550^\circ\text{C}$ 或更高， $600^\circ\text{C}$ 或更高， $650^\circ\text{C}$ 或更高， $700^\circ\text{C}$ 或更高， $750^\circ\text{C}$ 或更高， $800^\circ\text{C}$ 或更高，或在所述值的任二者之间的范围的处理温度。

[0083] 在本发明的某些实施例中，可对干气凝胶组成物施加历时3小时或更长，10秒至3小时之间，10秒至2小时之间，10秒至1小时之间，10秒至45分钟之间，10秒至30分钟之间，10秒至15分钟之间，10秒至5分钟之间，10秒至1分钟之间，1分钟至3小时之间，1分钟至1小时之间，1分钟至45分钟之间，1分钟至30分钟之间，1分钟至15分钟之间，1分钟至5分钟之间，10分钟至3小时之间，10分钟至1小时之间，10分钟至45分钟之间，10分钟至30分钟之间，10分钟至15分钟之间，30分钟至3小时之间，30分钟至1小时之间，30分钟至45分钟之间，45分钟至3小时之间，45分钟至90分钟之间，45分钟至60分钟之间，1小时至3小时之间，1小时至2小时之间，或1小时至90分钟之间，或在所述值的任二者之间的范围的一种或多种热处理。

[0084] 在本发明的某些实施例中，可对干气凝胶组成物施加 $200^\circ\text{C}$ 至 $750^\circ\text{C}$ 的处理温度历时10秒至3小时。

[0085] 气凝胶材料或组成物的热处理可在减氧环境中发生。在本发明的本文内，“减氧环境”一词是指包括10vol%氧气或更小（其低于在标准条件的环境空气中的氧气量）的体积浓度的氛围。减氧环境可包括具有增加惰性气体（包含但不限于氮气，氩气，氦气，氖气，氙气，及氙）浓度的正加压氛围。减氧环境亦可包括具有减少氧气浓度的真空氛围，包含真空及部份真空。减氧环境可进一步包含含于其中限制燃烧已消耗密封氛围中的一部份氧气含量的密封容器中的氛围。减氧环境可包括10vol%氧气或更少，8vol%氧气或更少，6vol%氧气或更少，5vol%氧气或更少，4vol%氧气或更少，3vol%氧气或更少，2vol%氧气或更少，或者1vol%氧气或更少。减氧环境可包括0.1至10vol%之间的氧气，0.1至5vol%之间的氧气，0.1至3vol%之间的氧气，0.1至2vol%之间的氧气，或者0.1至1vol%之间的氧气。在本发明的一实施例中，疏水性气凝胶材料或组成物是在包括约85%至约99.9%之间的惰性气体（如氮气）的减氧氛围中予以热处理。在本发明的优选实施例中，干疏水性气凝胶组成物是在包括约95%至约99.9%之间的惰性气体（如氮气）的减氧氛围中予以热处理约1分钟至约3小时之间。

[0086] 气凝胶材料或组成物的热处理可高度决定某些气凝胶材料的各种性质。例如：Rao等人(J.Sol-Gel Sci.Tech.,2004,30:141-147)教示一种由TEOS前驱物与经由共凝胶化与表面衍生两者添加的各式各样的疏水剂(包含MTMS,MTES,TMES,PhTES,ETES,DMCS,TMCS及HMDZ)以提供疏水性,但当曝露于高于310°C的温度时皆丧失疏水性(除了DMCS共凝胶,其安定直至390°C,及PhTES共凝胶,其安定直至520°C)所制成的气凝胶材料;Liu等人(J.Sol-Gel Sci.Tech.,2012,62:126-133)教示一种由硅酸钠前驱物所制成的气凝胶材料,其是以HMDZ处理以提供疏水性,但当在标准氛围中曝露于高于430°C的温度时丧失其疏水性;Zhou等人(Inorg.Mat.,2008,44-9:976-979)教示一种由TEOS前驱物所制成的气凝胶材料,其是以TMCS处理以提供疏水性,但当在标准氛围中曝露于高于500°C的温度时丧失其疏水性。在一实施例中,本发明的气凝胶材料或组成物的热处理限制在低于950°C,低于900°C,低于850°C,低于800°C,低于750°C,低于700°C,低于650°C,或低于600°C的温度曝露。

[0087] 在某些实施例中,本发明提供气凝胶材料,组成物及加工方法,其可控制热处理以减少或稳定气凝胶材料的烃燃料含量(因此改良气凝胶材料的相对性质如HOC及Td);且其亦可使气凝胶材料在高温,包含曝露于约550°C或更高的温度,及曝露于约650°C或更高的温度时保持功能程度的疏水性。

[0088] 本发明的实施例可使用本文所述的任何加工,萃取及处理技术,以及本领域中已知的其他加工,萃取及处理技术予以实施以制造本文所界定的气凝胶,类气凝胶材料,及气凝胶组成物。

[0089] 气凝胶组成物可以各种纤维强化材料予以纤维强化以达到更加挠曲,有弹性及可配合的复合物产品。纤维强化材料可在制造湿,纤维状凝胶组成物的凝胶化制程中的任何点添加至凝胶。然后可干燥湿凝胶组成物以制造纤维强化的气凝胶组成物。纤维强化材料可为离散纤维,织物材料,非织物材料,棉絮,网织物,垫席,及毡制品的形式。纤维强化材料可由有机纤维材料,无机纤维材料,或其组合所制成。

[0090] 在优选实施例中,非织物纤维强化材料以互联或交织纤维强化材料的连续板片并入气凝胶组成物中。此制程包括通过将凝胶前驱物溶液浇铸或灌注成互联或交织纤维强化材料的连续板片而初始地制造纤维强化凝胶的连续板片。然后可自纤维强化凝胶板片至少部份地萃取液相以制造板片状,纤维强化的气凝胶组成物。

[0091] 气凝胶组成物亦可包含遮光剂以减少热转移的辐射成分。在凝胶形成前的任何点,皆可将遮光化合物或其前驱物分散至包括凝胶前驱物的混合物中。遮光化合物的实例包含,但不限于:碳化硼[B<sub>4</sub>C],硅藻土,亚铁酸锰,MnO,NiO,SnO,Ag<sub>2</sub>O,Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,碳黑,氧化钛,铁钛氧化物,硅酸锆,氧化锆,铁(I)氧化物,铁(II)氧化物,二氧化锰,铁钛氧化物(钛铁矿),氧化铬,碳化物(如SiC,TiC或WC),或其混合物。遮光化合物前驱物的实例包含,但不限于:TiOSO<sub>4</sub>或TiOCl<sub>2</sub>。

[0092] 本发明的气凝胶材料及组成物已显示作为绝缘材料高度有效。然而,本发明的方法及材料的应用非意欲局限于绝缘相关的应用。本发明的方法及材料可应用于可自本发明的材料及方法所提供的性质或程序的独特组合得到好处的任何系统或应用。

[0093] 下述实施例提供本发明的各种非限制性实施例及性质。

[0094] 实施例1-

[0095] 使用K等级硅酸钠作为前驱物,其包括2.88重量计的SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O,且含有31.7wt%

SiO<sub>2</sub>及11wt%Na<sub>2</sub>O。甲基硅醇钠是以水中30%NaSiO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>取得的。合并硅酸钠与甲基硅醇钠使得31.4%的所得气凝胶质量是源自甲基硅醇钠(来自NaSiO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>的SiO<sub>1.5</sub>CH<sub>3</sub>)，气凝胶材料内具有7.0wt%的预期疏水性有机含量。

[0096] 在将其添加至32%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>之前以水稀释此组合使得在酸化溶胶中有9.68wt%二氧化硅固体(6.64wt%SiO<sub>2</sub>及3.04wt%SiO<sub>1.5</sub>CH<sub>3</sub>)。使H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>与Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>两者皆在冰浴中冷却至10℃。在快速搅拌下将Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>缓慢地添加至H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。以温度绝不超过12℃的速率进行此放热添加以避免凝胶化。使溶胶冷却至4℃以促使一些Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O的沉淀。使溶液的温度保持在4℃。为了进一步沉淀硫酸钠，添加相当于水溶胶的68.7体积%用量的乙醇，使得溶胶中的成分的莫耳比率为1:0.409:2.34:6.97:0.156的Si(来自水玻璃):Si(来自甲基硅醇盐):EtOH:H<sub>2</sub>O:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。通过真空过滤立即地移除Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。

[0097] 通过添加作为触媒的稀氢氧化铵(水中的10vol%的28%NH<sub>4</sub>OH)以0.07-0.08g/cc的目标气凝胶密度浇铸凝胶。使用85vol%溶胶，5vol%EtOH，及10vol%触媒流(以几秒添加的)。触媒添加后，以300rpm搅拌溶胶30秒，然后浇铸成纤维强化相并使其的凝胶化。固化约1小时后，以3:1的EtOH:凝胶体积比率将气凝胶材料在EtOH浴中放置6小时以在老化之前减少水含量。然后使其在以3:1的流体:凝胶比率的含有0.8wt/vol%NH<sub>3</sub>的乙醇老化流体中于68℃老化14小时。以超临界CO<sub>2</sub>对试样施加溶剂萃取，然后于110℃干燥2小时。

[0098] 纤维强化相为具有9微米直径纤维，约10mm厚及约3.8oz/sq ft的密度的二氧化硅PD棉絮。所得的气凝胶材料为约45wt%气凝胶及55wt%纤维，导致约0.16-0.20g/cc的预期材料密度(得到0.07-0.08g/cc气凝胶密度)。

[0099] 实施例2-

[0100] 通过以酸触媒在EtOH及H<sub>2</sub>O中共水解TEOH与MTES而制造溶胶。调整溶胶材料的莫耳比率以获得气凝胶材料内具有约7.0wt%有机含量的气凝胶。使溶胶在60℃搅拌4小时，然后冷却至室温。在水解期间有约3%溶胶体积损失，添加EtOH以使溶胶回至其原始体积。

[0101] 将0.5M NH<sub>4</sub>OH添加至合并的溶胶，具有0.07-0.08g/cc目标气凝胶密度。将溶胶浇铸成纤维强化相并使其的凝胶化。固化约1小时后，使气凝胶材料在以3:1的流体:凝胶比率的含有0.8wt/vol%NH<sub>3</sub>的乙醇老化流体中于68℃老化约16小时。以超临界CO<sub>2</sub>对试样施加溶剂萃取，然后于110℃干燥2小时。

[0102] 纤维强化相为具有9微米直径纤维，约10mm厚及约3.8oz/sq ft的密度的二氧化硅PD棉絮。所得的气凝胶材料为约45wt%气凝胶及55wt%纤维，导致约0.16-0.20g/cc的预期材料密度(得到0.07-0.08g/cc气凝胶密度)。

[0103] 实施例3-

[0104] 通过以酸触媒在EtOH及H<sub>2</sub>O中共水解TEOH与MTES而制造溶胶。调整溶胶材料的莫耳比率以获得气凝胶材料内具有约7.0wt%有机含量的气凝胶。使溶胶在60℃搅拌4小时，然后冷却至室温。将碳化硼[B<sub>4</sub>C]，碳黑，二氧化锰，氧化钛，或硅酸锆并入分批的合并溶胶中，然后将其搅拌不短于1小时。

[0105] 将0.5M NH<sub>4</sub>OH添加至合并的溶胶，具有0.07-0.08g/cc目标气凝胶密度。将溶胶浇铸成纤维强化相并使其的凝胶化。固化约1小时后，使气凝胶材料在以3:1的流体:凝胶比率的含有0.8wt/vol%NH<sub>3</sub>的乙醇老化流体中于68℃老化约16小时。以超临界CO<sub>2</sub>对试样施加溶剂萃取，然后于110℃干燥2小时。

[0106] 纤维强化相为具有9微米直径纤维,约10mm厚及约3.8oz/sq ft的密度的二氧化硅PD棉絮。所得的气凝胶材料为约45wt%气凝胶及55wt%纤维,导致约0.16-0.20g/cc的预期材料密度(得到0.07-0.08g/cc气凝胶密度)。

[0107] 实施例4-

[0108] 通过以酸触媒在EtOH及H<sub>2</sub>O中水解TEOS,然后在常温搅拌不短于6小时而制造聚硅酸乙酯溶胶。通过以酸催化在EtOH及H<sub>2</sub>O中水解MTES,然后在常温搅拌不短于6小时而制造聚甲基硅倍半氧烷溶胶。合并聚硅酸乙酯 (TEOS) 与聚甲基硅倍半氧烷 (MTES) 以获得具有约10-11wt%有机含量的气凝胶。将碳化硅粉末 (F1200Grit) 或二氧化钛粉末并入分批的合并溶胶中,具有约15:1的溶胶-对-粉末的重量比率。将合并溶胶搅拌不短于1小时。

[0109] 将0.5M NH<sub>4</sub>OH添加至合并的溶胶,具有0.07-0.08g/cc目标气凝胶密度。将溶胶浇铸成非织物,玻璃纤维强化相并使其凝胶化。使气凝胶材料在含有0.5wt/vol%NH<sub>3</sub>的乙醇老化流体中老化不短于10小时。以超临界CO<sub>2</sub>对试样施加溶剂萃取,然后于约180°C以传统热予以干燥。

[0110] 所得的气凝胶材料为约45wt%气凝胶及55wt%纤维,导致约0.16-0.20g/cc的预期材料密度(得到0.07-0.08g/cc气凝胶密度)。

[0111] 实施例5-

[0112] 通过以酸触媒在EtOH及H<sub>2</sub>O中水解TEOS,然后在常温搅拌不短于6小时而制造聚硅酸乙酯溶胶。通过以酸触媒在EtOH及H<sub>2</sub>O中水解MTES,然后在常温搅拌不短于6小时而制造聚甲基硅倍半氧烷溶胶。合并聚硅酸乙酯 (TEOS) 与聚甲基硅倍半氧烷 (MTES) 以获得具有约10-11wt%有机含量的气凝胶。将氧化铁,碳化钛,硅藻土,亚铁酸锰或铁钛氧化物并入分批的合并溶胶中。将合并溶胶搅拌不短于1小时。

[0113] 将0.5M NH<sub>4</sub>OH添加至合并的溶胶,具有0.07-0.08g/cc目标气凝胶密度。将溶胶浇铸成非织物,玻璃纤维强化相并使其凝胶化。使气凝胶材料在含有0.5wt/vol%NH<sub>3</sub>的乙醇老化流体中老化不短于10小时。以超临界CO<sub>2</sub>对试样施加溶剂萃取然后于约180°C以传统热予以干燥。

[0114] 所得的气凝胶材料为约45wt%气凝胶及55wt%纤维,导致约0.16-0.20g/cc的预期材料密度(得到0.07-0.08g/cc气凝胶密度)。

[0115] 实施例6-

[0116] 通过在EtOH及1mM aq草酸中共水解TEOS与有机硅烷疏水物而制造溶胶。有机硅烷疏水物共前驱物可选自下述者:甲基三甲氧基硅烷 (MTMS),甲基三乙氧基硅烷 (MTES),三甲基乙氧基硅烷 (TMES),乙基三乙氧基硅烷 (ETES),及苯基三乙氧基硅烷 (PhTES)。在此实施例中,使用PhTES作为有机硅烷疏水物。EtOH:H<sub>2</sub>O:草酸的莫耳比率保持恒定在5:7:1.26x10<sup>-4</sup>,草酸与水以1mM草酸一起导入。提供TEOS与PhTES的莫耳比率以获得在各例中具有8.0及9.0wt%疏水性有机含量,且目标密度为0.07-0.08g/cc的气凝胶。此二配方的溶胶成分的莫耳比率分别为0.0719:1:8.98:12.57:2.26x10<sup>-4</sup>及0.0825:1:9.18:12.85:2.3x10<sup>-4</sup>PhTES:TEOS:EtOH:H<sub>2</sub>O:草酸。

[0117] 将溶胶搅拌15分钟,然后浇铸成纤维强化相并使其在60°C烘箱中凝胶化。在60°C固化21-33小时后,使气凝胶材料在以3:1的流体:凝胶比率的含有0.8wt/vol%NH<sub>3</sub>的乙醇老化流体中于68°C老化22小时。以超临界CO<sub>2</sub>对试样施加溶剂萃取,然后于110°C干燥2小

时。

[0118] 纤维强化相为具有9微米直径纤维,约10mm厚及约3.8oz/sq ft的密度的二氧化硅PD棉絮。所得的气凝胶材料为约45wt%气凝胶及55wt%纤维,导致约0.16-0.20g/cc的预期材料密度(得到0.07-0.08g/cc气凝胶密度)。

[0119] 实施例7-

[0120] 通过以1mM aq草酸触媒在MeOH中共水解TEOS与PhTES而制造溶胶。MeOH:H<sub>2</sub>O:草酸的莫耳比率保持恒定在66:7:1.26x10<sup>-4</sup>,草酸与水以1mM草酸一起导入。所有配方的目标密度皆为0.07-0.08g/cc。改变PhTES含量以达成具有7.0,11.0,或19.0wt%目标有机含量的气凝胶。这些配方的溶胶成分的莫耳比率分别为1:0.062:16.57:1.76:3.16x10<sup>-5</sup>,1:0.105:18.15:1.93:3.47x10<sup>-5</sup>,及1:0.217:22.18:2.35:4.24x10<sup>-5</sup>TEOS:PhTES:MeOH:H<sub>2</sub>O:草酸。将溶胶在28℃搅拌24小时。

[0121] 为了使水解的溶胶凝胶化,以在先前步骤每莫耳H<sub>2</sub>O额外添加1莫耳H<sub>2</sub>O的用量添加1M NH<sub>4</sub>OH。此分别对7.0,11.0,及19.0wt%有机物配方每莫耳TEOS促成0.0316,0.0347,或0.0424莫耳NH<sub>4</sub>OH。将溶胶搅拌3分钟,然后浇铸成纤维强化相并使的在28℃凝胶化。使凝胶于室温固化2天,然后以每24小时新鲜乙醇在乙醇浴中浸泡4天。以超临界CO<sub>2</sub>对试样施加溶剂萃取,然后于110℃干燥2小时。

[0122] 纤维强化相为具有9微米直径纤维,约10mm厚及约3.8oz/sq ft的密度的二氧化硅PD棉絮。所得的气凝胶材料为约45wt%气凝胶及55wt%纤维,导致约0.16-0.20g/cc的预期材料密度(得到0.07-0.08g/cc气凝胶密度)。

[0123] 实施例8-

[0124] 通过以86mM NH<sub>4</sub>OH触媒在MeOH中共水解原硅酸四甲酯(TMOS)与PhTES而制造溶胶。溶剂与触媒间的莫耳比率保持恒定在11:5:3.7x10<sup>-3</sup>MeOH:H<sub>2</sub>O:NH<sub>4</sub>OH,NH<sub>4</sub>OH与水以86mM NH<sub>4</sub>OH一起导入。所有配方的最终密度皆为0.07-0.08g/cc。改变PhTES含量以达成具有7.0,11.0,或19.0wt%目标有机含量的气凝胶。这些配方的溶胶成分的莫耳比率分别为1:0.062:16.61:7.55:5.59x10<sup>-3</sup>,1:0.105:18.04:8.20:6.07x10<sup>-3</sup>,及1:0.217:21.78:9.90:7.33x10<sup>-3</sup>TMOS:PhTES:MeOH:H<sub>2</sub>O:NH<sub>4</sub>OH。

[0125] 将溶胶搅拌15分钟,然后浇铸成纤维强化相并使的凝胶化。使凝胶于室温固化3天,然后以每24小时新鲜乙醇在乙醇浴中浸泡4天。以超临界CO<sub>2</sub>对试样施加溶剂萃取,然后于110℃干燥2小时。

[0126] 纤维强化相为具有9微米直径纤维,约10mm厚及约3.8oz/sq ft的密度的二氧化硅PD棉絮。所得的气凝胶材料为约45wt%气凝胶及55wt%纤维,导致约0.16-0.20g/cc的预期材料密度(得到0.07-0.08g/cc气凝胶密度)。

[0127] 实施例9-

[0128] 通过以1M HCl触媒在EtOH及水中共水解TEOS与1,2-双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷(BTESE)而制造溶胶。通过分别使用1:0.223:13.84:3.46:2.42x10<sup>-3</sup>,1:0.275:15.04:3.76:2.63x10<sup>-3</sup>,及1:0.334:16.24:4.06:2.84x10<sup>-3</sup>的TEOS:BTESE:EtOH:H<sub>2</sub>O:HCl莫耳比率获得具有7.0,8.0,或9.0wt%有机含量的气凝胶。在各例中,溶剂与触媒间的比率保持恒定在8:2:1.4x10<sup>-3</sup>EtOH:H<sub>2</sub>O:HCl,同时改变BTESE含量。使溶胶在60℃搅拌4小时,然后冷却至室温。在水解期间有约3%溶胶体积损失,添加EtOH以使溶胶回至其原始体积。



[0129] 为了使水解的溶胶凝胶化,添加稀 $\text{NH}_4\text{OH}$ 使得最终浇铸的溶胶含有8.0vol%0.5M  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,且最终气凝胶的目标密度为0.07-0.08g/cc。将溶胶浇铸成纤维强化相并使其凝胶化。固化约1小时后,使气凝胶材料在以3:1的流体:凝胶比率的含有0.8wt/vol% $\text{NH}_3$ 的乙醇老化流体中于68°C老化约16小时。以超临界 $\text{CO}_2$ 对试样施加溶剂萃取,然后于110°C干燥2小时。

[0130] 纤维强化相为具有9微米直径纤维,约10mm厚及约3.8oz/sq ft的密度的二氧化硅PD棉絮。所得的气凝胶材料为约45wt%气凝胶及55wt%纤维,得到约0.16-0.20g/cc的预期材料密度(得到0.07-0.08g/cc气凝胶密度)。

[0131] 实施例10-

[0132] 使用K等级硅酸钠作为前驱物,其包括2.88重量计的 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ ,且含有31.7wt%  $\text{SiO}_2$ 及11wt% $\text{Na}_2\text{O}$ 。首先以水稀释硅酸钠前驱物,然后添加至32% $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。所得的溶液在酸化溶胶中包括10.34wt% $\text{SiO}_2$ ,1.34M  $\text{Na}^+$ ,及1.50M  $\text{H}^+$ 。使 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 与 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 两者皆在冰浴中冷却至10°C。在快速搅拌下将 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 缓慢地添加至 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。以温度绝不超过12°C的速率进行此放热添加以避免凝胶化。使溶胶冷却至4°C以促使一些 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的沉淀。使溶液的温度保持在4°C。

[0133] 以直至最终溶胶中有6.72wt% $\text{SiO}_2$ 的用量添加THF,因此使 $\text{Na}_2\text{SiO}_4$ 进一步沉淀。通过真空过滤立即地移除 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,再将 $\text{NaCl}$ 添加至过滤的溶胶溶液中直至溶胶饱和。 $\text{NaCl}$ 引发水相与有机相的分离。自有机相移除95% $\text{H}_2\text{O}$ ,且100% $\text{SiO}_2$ 分层至有机相中。单离有机相,具有约0.18g  $\text{SiO}_2/\text{mL}$ 的预期固体含量。以相当于THF层的104%体积的用量添加乙醇,使得溶胶中的成分的莫耳比率为1 (Si) : 6.256 (EtOH) : 0.975 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) : 4.115 (THF)。

[0134] 制备MTES前驱物溶胶溶液,包括:69.4wt%MTES,具有2.7 $\text{H}_2\text{O}:\text{Si}$ (莫耳比率)及以EtOH稀释的70mM乙酸(99.7%),其提供预期的26wt%固体含量 $[\text{SiO}_{1.5}(\text{CH}_3)]$ 。MTES:EtOH: $\text{H}_2\text{O}:\text{HOAc}$ 的莫耳比率为1:0.624:2.703:0.0199。使溶胶在保温瓶中搅拌5小时,然后通过冷却予以淬冷。

[0135] 合并85.9vol%硅酸溶胶(1a)与14.1vol%MTES溶胶(1b),再搅拌2小时,具有源自疏水性成分(来自MTES的 $\text{SiO}_{1.5}\text{CH}_3$ )的预期31.4wt%的最终气凝胶质量,及7.0wt%的预期疏水性有机含量。

[0136] 通过添加EtOH及作为触媒的稀氢氧化铵(水中的2.5vol%的28% $\text{NH}_4\text{OH}$ )以0.07-0.08g/cc的目标气凝胶密度浇铸凝胶。使用67vol%溶胶溶液,21vol%EtOH,及12vol%触媒流(以几秒添加的)。触媒添加后,以300rpm搅拌溶胶30秒,然后浇铸成纤维强化相并使其凝胶化。固化约1小时后,使气凝胶材料在以3:1的流体:凝胶比率的含有0.8wt/vol% $\text{NH}_3$ 的乙醇老化流体中于68°C老化约16小时。以超临界 $\text{CO}_2$ 对试样施加溶剂萃取,然后于110°C干燥2小时。

[0137] 纤维强化相为具有9微米直径纤维,约10mm厚及约3.8oz/sq ft的密度的二氧化硅PD棉絮。所得的气凝胶材料为约45wt%气凝胶及55wt%纤维,导致约0.16-0.20g/cc的预期材料密度(得到0.07-0.08g/cc气凝胶密度)。

[0138] 实施例11-

[0139] 使用K等级硅酸钠作为前驱物,其具有2.88重量计的 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ ,含有31.7wt% $\text{SiO}_2$ 及11wt% $\text{Na}_2\text{O}$ ,且具有1.48g/mL的密度。首先以水稀释使得稀释的溶液含有22.1wt%原始

水玻璃(7.0wt%SiO<sub>2</sub>)。通过使其通过安伯来特(amberlite)Na<sup>+</sup>树脂而使稀释的硅酸钠离子交换。然后通过添加H<sub>2</sub>O及1M NH<sub>4</sub>OH触媒使所得的硅酸凝胶化,使得稀释剂H<sub>2</sub>O及触媒流分别构成最终水溶胶的6.9vol%及0.4vol%。在浇铸成纤维强化相并使的凝胶化之前以300rpm搅拌溶胶30秒。Si:H<sub>2</sub>O:NH<sub>3</sub>的莫耳比率为1:47.8:0.0016及目标二氧化硅气凝胶密度为0.07-0.08g/cc。使凝胶在50℃老化3小时。用36小时以乙醇进行溶剂交换三次,然后用36小时以己烷交换乙醇三次。

[0140] 纤维强化相为具有9微米直径纤维,约10mm厚及约3.8oz/sq ft的密度的二氧化硅PD棉絮。所得的气凝胶材料为约45wt%气凝胶及55wt%纤维,导致约0.16-0.20g/cc的预期材料密度(得到0.07-0.08g/cc气凝胶密度,不包含疏水性处理)。

[0141] 以下述疏水性甲硅烷基化剂的一进行湿凝胶的疏水性处理:甲基三甲氧基硅烷(MTMS),甲基三乙氧基硅烷(MTES),乙基三甲氧基硅烷(VTMS),苯基三甲氧基硅烷(PhTMS),苯基三乙氧基硅烷(PhTES),或二甲基二甲氧基硅烷(DMDMS)。使用流体:凝胶比率4:1在含有20vol%疏水物的己烷浴中于50℃进行凝胶的硅烷化24小时。流体中的疏水物对凝胶中的Si的莫耳比率为2.8-5.0,取决于使用哪个疏水物而定。用24小时以己烷冲洗凝胶两次,然后以超临界CO<sub>2</sub>施加溶剂萃取,然后于110℃干燥2小时。

[0142] 实施例12-

[0143] 通过在草酸触媒存在下,以EtOH稀释,TEOS的水解及缩合制备二氧化硅凝胶。TEOS:EtOH:H<sub>2</sub>O:草酸的莫耳比率为1:7.60:10.64:1.92x10<sup>-4</sup>,草酸与水以1mM草酸一起导入。目标二氧化硅气凝胶密度为0.07-0.08g/cc的气凝胶。将溶胶搅拌15分钟,然后浇铸成纤维强化相并使的在60℃烘箱中凝胶化。

[0144] 纤维强化相为具有9微米直径纤维,约10mm厚及约3.8oz/sq ft的密度的二氧化硅PD棉絮。所得的气凝胶材料为约45wt%气凝胶及55wt%纤维,导致约0.16-0.20g/cc的预期材料密度(得到0.07-0.08g/cc气凝胶密度,不包含疏水性处理)。

[0145] 使用4:1流体:凝胶比率将凝胶转移至含有在甲醇中的20vol%疏水性剂的浴中并于45℃加热24小时。疏水性剂为下述者其一:甲基三甲氧基硅烷(MTMS),甲基三乙氧基硅烷(MTES),乙基三乙氧基硅烷(ETES),或苯基三乙氧基硅烷(PhTES)。流体中的疏水物对凝胶中的Si的莫耳比率为2.8-4.8,视使用哪个疏水物而定。在45℃以EtOH冲洗凝胶三次,每次6小时,然后以超临界CO<sub>2</sub>施加溶剂萃取,然后于110℃干燥2小时。

[0146] 实施例13-

[0147] 实施例1,2,6,7,8及9制得在各实施例中预期在气凝胶材料中具有约7.0-9.0wt%疏水性有机含量(复合物的3.0-5.0wt%)的气凝胶组成物。实施例4制得在气凝胶材料中具有约9.0-11.0wt%疏水性有机含量(复合物的4.0-6.0wt%)的气凝胶组成物。实施例7及8亦制得在气凝胶材料中具有约11.0wt%及19.0wt%PhTES疏水性有机含量(复合物的6.0-9.0wt%)的气凝胶组成物。实施例3及5在调整制造条件(疏水性材料的用量,时间,温度等)下可制得在气凝胶材料中具有约9.0-11.0wt%疏水性有机含量的气凝胶组成物。实施例10-12在调整制造条件(疏水性材料的用量,时间,温度等)下可制得在气凝胶材料中具有约7.0-9.0wt%疏水性有机含量的气凝胶组成物。

[0148] 以10℃/min的温度升降速率于管炉中在N<sub>2</sub>下对实施例1,2,6,7,8和9制得的试样,以及包括碳化硅粉末的实施例4制得的试样施加热处理,直至选择的处理温度到达200℃至

700°C。在处理期间完成后,使管炉冷却至室温再移除试样。

[0149] 处理的试样包含:实施例2的7%MTES试样;实施例1的7%NaSiO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>试样;实施例9的7%,8%及9%BTESE试样;实施例6的8%及9%PhTES试样;实施例7的7%,11%及19%PhTES试样;实施例8的7%,11%及19%PhTES试样。在200°C至700°C的各种温度下对试样施加热处理历时10秒至1小时。选择在475°C处理10分钟及在525°C处理10分钟的试样进行进一步测试。

[0150] 通过将各批的试样密封在不锈钢箔袋中再将箔袋置入在450°C至800°C的各种温度预热的惰性炉中而对包括二氧化钛粉末的实施例4制得的试样施加热处理历时不超过60分钟。实施例4的经处理的试样在本发明中是以粉末材料(S=碳化硅;T=二氧化钛),热处理温度(450-800)及处理时间(0-60)鉴别的。

[0151] 7%,8%及9%BTESE的试样的热处理显示在约475°C开始分解的迹象。PhTES的试样的热处理皆显示在高于400°C的高温有不安定苯基物种的迹象。

[0152] 实施例14-

[0153] 表1是表示实施例13的经处理的气凝胶复合物试样的密度测量。依据ASTMC167完成密度测量。所有的复合物气凝胶试样皆具有低于0.216g/cc的测得的密度。

[0154] 实施例15-

[0155] 表1是表示实施例13的经处理的气凝胶复合物试样的导热率(TC)测量。依据ASTM C177在约37.5°C的温度及2psi(8x8试样)或8psi(4x4试样)的压缩完成TC测量。

[0156] 所有经处理的气凝胶复合物试样测量皆具有在或低于31.6mW/mK的导热率测量值。

[0157] 实施例16-

[0158] 具有约7.0-8.0wt%疏水性有机含量的气凝胶组成物在制得时通常被预期是亲水性者,具有约350wt%或更高的预期C1511吸水率值(在环境条件下浸没15分钟)。

[0159] 表1是表示实施例13的减氧热处理之前及之后两者的经处理的气凝胶复合物试样的吸水率测量。所有测量皆依据ASTM C1511(在环境条件下浸没15分钟)进行的。

[0160] 7%MTES及7%NaSiO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>的预处理试样两者皆具有大于400wt%吸水率的吸水率测量。7%,8%及9%BTESE的预处理试样皆具有大于340wt%吸水率的吸水率测量。PhTES材料的预处理试样皆具有大于280wt%的吸水率测量值。

[0161] 7%MTES的后处理试样具有约0.0wt%吸水率的吸水率测量,其低于7%MTES的预处理试样。7%NaSiO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>的后处理试样具有约81%吸水率的吸水率测量(在475°C热处理10分钟的试样)。BTESE的所有后处理试样皆具有大于290wt%吸水率的吸水率测量。PhTES的所有后处理试样皆具有大于275wt%吸水率的吸水率测量值。

[0162] 实施例17-

[0163] 表1是表示实施例13的减氧热处理之前及之后两者的经处理的气凝胶复合物试样的燃烧热(HOC)量度。HOC量度是依据可比于ISO 1716测量标准的条件完成的。

[0164] 7%MTES的预处理试样具有约600cal/g的HOC量度;后处理试样(在525°C热处理10分钟)具有约425cal/g的HOC量度。7%NaSiO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>的预处理试样具有约415cal/g的HOC量度;后处理试样(在525°C热处理10分钟)具有约140cal/g的HOC量度。9%BTESE的预处理试样具有约780cal/g的HOC量度;9%BTESE的后处理试样(在525°C热处理10分钟)具有约285cal/g

的HOC量度。9wt%PhTES(来自实施例3-1)的预处理试样具有约437cal/g的HOC量度;后处理试样(在525℃热处理10分钟)具有约144cal/g的HOC量度。7wt%PhTES(来自实施例3-3)的预处理试样具有约351cal/g的HOC量度;后处理试样(在400℃热处理10分钟)具有约120cal/g的HOC量度。11wt%PhTES(来自实施例3-3)的预处理试样具有约403cal/g的HOC量度;后处理试样(在400℃热处理10分钟)具有约110cal/g的HOC量度。

[0165] 实施例18-

[0166] 图1是显示实施例13的7%MTES试样在525℃减氧热处理10分钟之前及后两者的CP/MAS<sup>29</sup>Si固态NMR分析。

[0167] 7%MTES的预处理试样显示约0.463的T<sup>1-2</sup>:T<sup>3</sup>比率,及约1.961的Q<sup>2-3</sup>:Q<sup>4</sup>比率。7%MTES的后处理试样显示约0.272的T<sup>1-2</sup>:T<sup>3</sup>比率,及约0.842的Q<sup>2-3</sup>:Q<sup>4</sup>比率。将重迭波峰个别地去折合积分以得到比率。

[0168] 实施例19

[0169] 图2是显示实施例13的7%MTES试样,7%NaSiO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>试样,9%BTESE试样,及9%PhTES(来自实施例3-1)试样在525℃减氧热处理10分钟之前及后两者的TGA/DSC分析。TGA/DSC分析是在常温至1000℃,以20℃/min的升降速率完成的。

[0170] 表1是表示基于图2所示的TGA/DSC分析绘图的后处理试样的热分解温度开端(℃)。

[0171] 7%MTES的后处理试样(在525℃热处理10分钟)具有约545℃的T<sub>d</sub>量度。7%NaSiO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>的后处理试样(在525℃热处理10分钟)具有约600℃的T<sub>d</sub>量度。9%BTESE的后处理试样(在525℃热处理10分钟)具有约460℃的T<sub>d</sub>量度。9%PhTES的后处理试样(在525℃热处理10分钟)具有约595℃的T<sub>d</sub>量度。

[0172] 表1

实施例	复合物密度 (g/cc)	导热率** (mW/M-K)	吸水率* (wt%)	吸水率** (wt%)	HOC* (cal/g)	HOC** (cal/g)	Td** (°C)
1	0.173	30.5	~450	81.0	416	142	600
2	0.159	25.1	~425	0.0	601	426	544
4-T-5-600	0.206	15.9	-	5.8	-	269	636
4-T-10-600	~0.200	-	-	0.9	-	-	626
4-T-5-625	0.187	15.8	-	4.5	-	317	624
4-T-10-625	~0.185	-	-	1.7	-	-	625
4-T-5-650	0.203	16.85	-	1.5	-	265	636
4-T-20-650	~0.200	-	-	1.5	-	-	625
4-S-10-525	0.202	16.0	-	2.5	-	355	609
4-S-10-550	0.216	18.0	-	0.0	-	316	610
4-S-10-575	0.212	-	-	0.0	-	343	625
6-8%	0.142	-	475	401.0	252	-	-
6-9%	0.148	21.0	480	432.0	437	144	594
7-7%	0.185	20.3	450	360.0	715	146	-
7-11%	0.182	24.9	371	311.0	868	352	-
7-19%	0.199	31.2	283	277.0	1076	571	-
8-7%	0.180	17.9	403	354.0	351	132	-
8-11%	0.177	17.5	412	413.0	403	157	-
8-19%	0.175	18.7	461	404.0	531	303	-
9-7%	0.182	-	~400	343.0	612	-	-
9-8%	0.180	-	~355	328.0	-	-	-
9-9%	0.183	31.6	~345	297.0	780	287	459
*	减氧热处理之前						
**	在475°C-525°C减氧热处理10分钟之后, 除非另有说明						

[0173]

[0174] 本文所用连接词“及”(and)是意指包含而连接词“或”是非意指排除,除非另有说明。例如,“或,或者”词组是意指排除。

[0175] 说明本发明(特别是在申请专利范围的文中)的文中所使用的“一种”,“一个”,或其他类似用语是阐释为单数及复数两者,除非文中另有说明或文中明显地矛盾。

[0176] “包括”,“具有”,“包含”及“含有”等用语是阐释为开放性用语(亦即,意指“包含,但不限于”),除非另有说明。

[0177] 本文所用“约”是指通常针对所鉴别的性质,组成,用量,值或参数的偏差程度;如基于实验误差,测量误差,逼近误差,计算误差,来自平均值的标准偏差,例行性细微调整等。

[0178] 本文所记述的数值范围仅是意欲作为个别地参照于落在范围内的各分别值的速记方法,除非文中另有说明,且各分别值是以其在文中个别地记述般并入本说明书中。

[0179] 本文所述的所有方法皆可以任何适合的顺序进行的,除非文中另有说明或文中明显地矛盾。本文所提供的任何及所有实施例,或示例性语言(例如,“如”,“例如”)的用途,仅是意欲更佳阐述本发明而非对本发明的范围造成限制,除非另有专利范围主张。

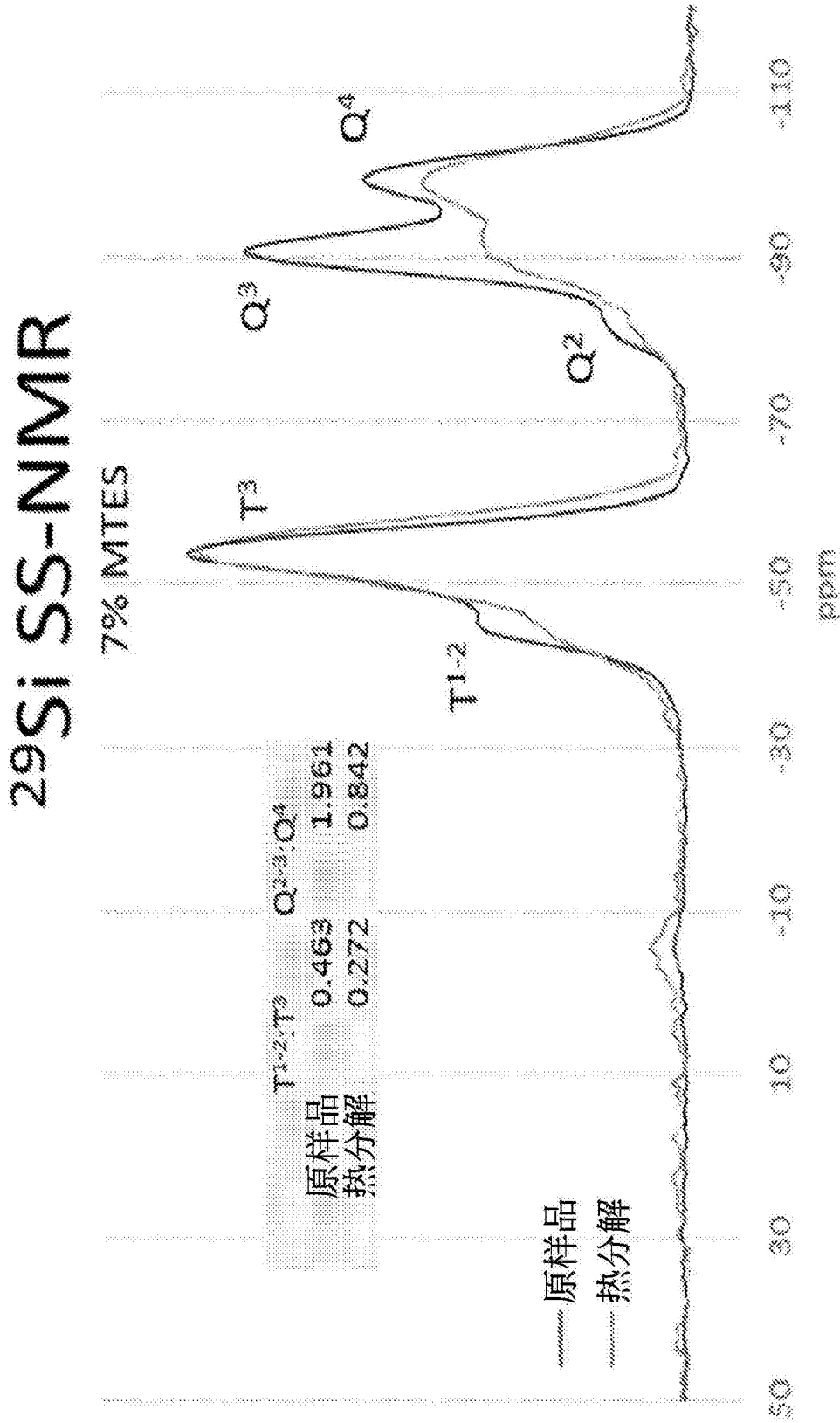


图1

虚线:原样品  
实线:热分解,525C/10min  
升降速率:20C/min  
7% Na(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>

### TGA/DSC in air

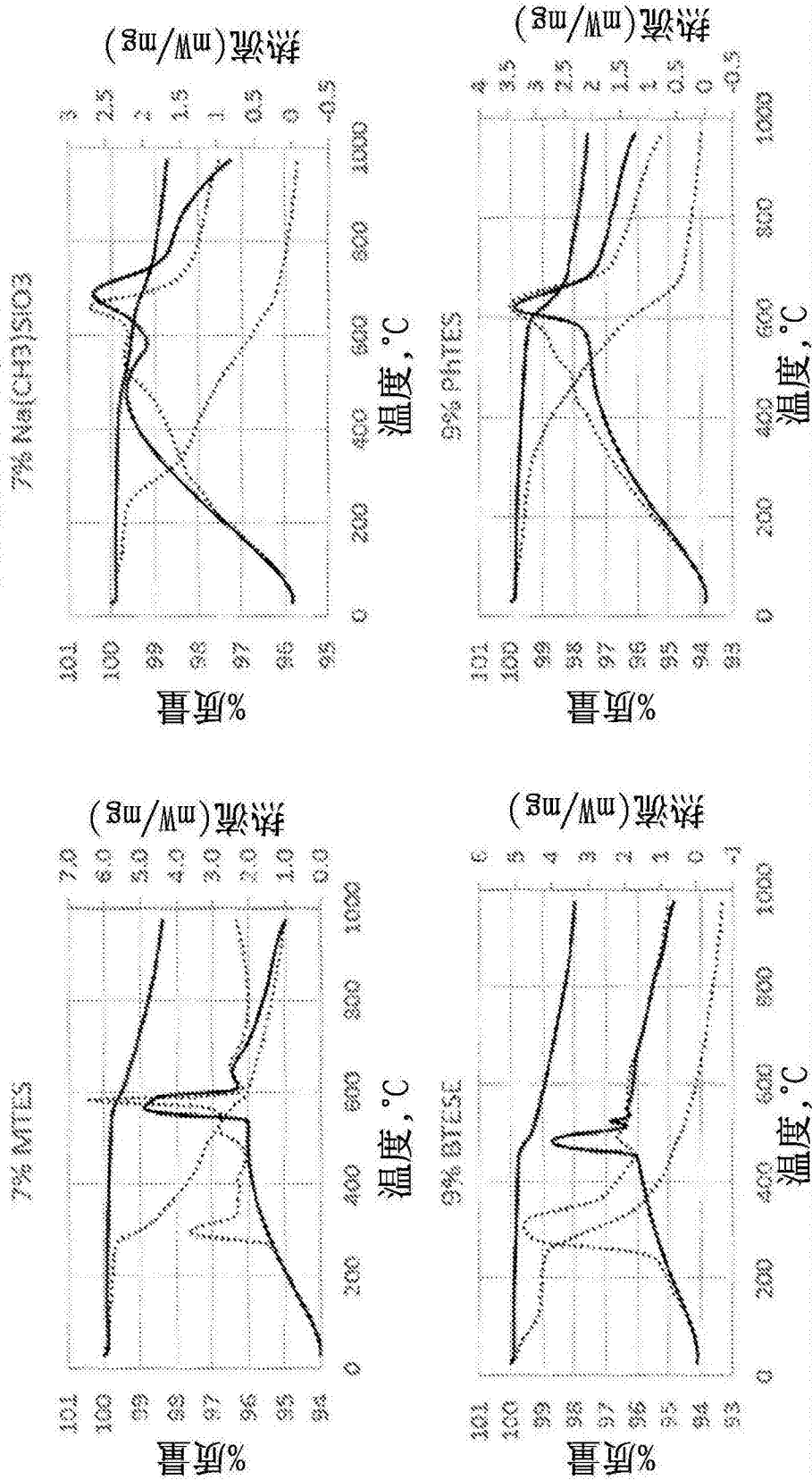


图2