



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101146674 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 18

(21) 申请号 200680009510. 9

(22) 申请日 2006. 01. 25

(30) 优先权数据

60/647, 079 2005. 01. 26 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 09. 24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/002336 2006. 01. 25

(87) PCT申请的公布数据

W02006/081203 EN 2006. 08. 03

(73) 专利权人 南方研究院

地址 美国亚拉巴马州

(72) 发明人 S · C · 布朗 A · W · 凯恩

R · L · 汤普森

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 唐铁军 钟守期

(51) Int. Cl.

B32B 9/00 (2006. 01)

C08J 9/26 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1461289 A, 2003. 12. 10,

US 6467731 B1, 2002. 10. 22,

CN 1171094 A, 1998. 01. 21,

US 6770584 B2, 2004. 08. 03,

US 5393619 A, 1995. 02. 28,

审查员 冯俊华

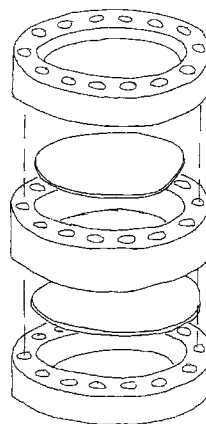
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 9 页

(54) 发明名称

复合材料及其制造方法和用途

(57) 摘要

本申请描述了相对轻质、高强度并且低热导率的复合材料。本申请还描述了所述复合材料的制造方法和用途。



1. 一种用于制造一种复合材料的方法,包括:

a) 提供一种网状玻璃态碳前体;

b) 将一种有机气凝胶前体组合物渗入该网状玻璃态碳前体;

c) 使渗入的有机气凝胶前体组合物在能够有效地生成一种固化的有机气凝胶的条件下进行固化;以及

d) 使固化的有机气凝胶在能够有效地生成一种干燥且固化的有机气凝胶的条件下进行干燥;

其中所述干燥且固化的有机气凝胶与网状玻璃态碳前体紧密接触,并且其中渗入或固化中的至少一个在一个流通单元中进行。

2. 权利要求1的方法,其中所述网状玻璃态碳前体的孔隙率在3孔/英寸至150孔/英寸的范围内。

3. 权利要求1的方法,其中所述网状玻璃态碳前体的体积密度在0.01至0.10g/cm³的范围内。

4. 权利要求1的方法,其中所述有机气凝胶前体组合物含有间苯二酚和甲醛。

5. 权利要求1的方法,其中所述有机气凝胶前体组合物含有苯酚和甲醛。

6. 权利要求1-5中任意一项的方法,其中在步骤b)的渗入过程之前,对网状玻璃态碳前体进行抽空。

7. 权利要求1-5中任意一项的方法,其中所述网状玻璃态碳前体在一个流通单元中进行抽空。

8. 权利要求1-5中任意一项的方法,其中在一个流通单元中将所述有机气凝胶前体组合物渗入所述网状玻璃态碳前体中。

9. 权利要求1的方法,其中步骤c)的固化过程包括将所述渗入的有机气凝胶前体组合物在60℃至100℃的范围内的一个温度下加热2小时至500小时的范围内的一段时间。

10. 权利要求1-5和9中任意一项的方法,其中所述渗入的有机气凝胶前体组合物在一个流通单元中进行固化。

11. 权利要求1的方法,其中所述网状玻璃态碳前体包括一种网状聚氨酯。

12. 权利要求1-5、9和11中任意一项的方法,其中步骤d)包括:

i) 用一种有机溶剂洗涤所述固化的有机气凝胶,以从所述固化的有机气凝胶中基本去除水;

ii) 用液态二氧化碳洗涤 i) 中的基本去除水的固化的有机气凝胶,以从所述固化的有机气凝胶中基本去除有机溶剂;以及

iii) 使 ii) 中的基本不含有机溶剂的固化的有机气凝胶处于超临界条件下,以基本去除液态二氧化碳。

13. 权利要求12的方法,其中步骤d)在一个流通单元中在加压下进行。

14. 权利要求13的方法,其中步骤d)不导致所述固化的有机气凝胶与所述网状玻璃态碳前体分离。

15. 权利要求13的方法,其中所述溶剂包括丙酮。

16. 权利要求1-5、9和11中任意一项的方法,进一步包括使所述干燥且固化的有机气凝胶热解,以提供一种碳气凝胶复合材料,所述碳气凝胶复合材料包括一种嵌在一种多孔

碳气凝胶基质中的网状玻璃态碳。

17. 由权利要求 1-16 中任意一项的方法制备的复合材料,其中所述复合材料可耐受 -250°C 至 $2,150^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度。

18. 一种复合材料,包括:

a) 一种网状玻璃态碳泡沫;以及

b) 一种多孔碳气凝胶基质,

其中所述多孔碳气凝胶基质与所述网状玻璃态碳泡沫紧密接触,并且

其中所述复合材料的密度在 0.05 至 $0.35\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内。

19. 权利要求 18 的复合材料,其中所述复合材料的表面积在 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内。

20. 权利要求 17-19 中任意一项的复合材料,其中所述复合材料可被加工为任何所需的尺寸和形状。

21. 一种制品,含有权利要求 17-20 中任意一项的复合材料。

22. 一种热防护系统,含有权利要求 17-20 中任意一项的复合材料。

23. 权利要求 22 的热防护系统,其中所述热防护系统包括一种砖。

24. 权利要求 22 的热防护系统,进一步包括一种氧化防护系统。

25. 权利要求 22 的热防护系统,进一步包括一种辐射防护系统。

复合材料及其制造方法和用途

[0001] 相关申请的交叉参引

[0002] 本申请要求享受 2005 年 1 月 26 日提交至美国专利与商标局的申请号为 60/647,079 的美国临时专利申请的优先权,在此为所有目的将其公开的内容以全文引用的方式纳入本申请。

[0003] 致谢

[0004] 本发明的开发工作部分由美国空军研究实验室 (U.S. Air Force Research Laboratory) (合同/许可号 F33615-99-C-5002) 和美国国家航空航天局 Langley 研究中心 (NASA-Langley Research Center) (合同号 NASI-02043) 提供内部支持。美国政府可对本发明享有某些权利。

技术领域

[0005] 本申请描述了相对轻质的、高强度的且具有低热导率的复合材料。本申请还描述了制造该复合材料的方法以及该复合材料的用途。

背景技术

[0006] 气凝胶是优良的绝热体,并具有其它特殊的物理性质。但气凝胶材料本身通常相当脆弱并缺乏在多种最终应用中所需的强度。为此,进行过多种尝试以强化气凝胶,特别是在制造时向其中加入纤维或将气凝胶前体组合物渗入强度较高的多孔结构中,所述制造气凝胶的方法例如熟知的溶胶-凝胶工艺。将这些材料结合可产生一种单独与气凝胶材料或单独与多孔碳结构材料相比具有整体改善的特性的复合材料。而且,这些复合材料可用于多种应用,例如宇宙飞船等的热防护系统,或作为炉体保温材料或防火隔离材料,以及用于隔热和隔音,以及用于电子元件例如超级电容中。

[0007] 这就是有机气凝胶与碳泡沫材料——网状玻璃态碳 (reticulated vitreous carbon) (RVC)——形成的复合材料的情形。气凝胶提供特殊的光学、热学、声学 and 电学性质,而 RVC 为复合材料提供强度。而且,气凝胶和 RVC 均可以非常轻。为此,可通过将气凝胶前体组合物渗入已经过处理的 RVC 泡沫中来制造气凝胶与 RVC 的复合材料。然而,常规的气凝胶渗透处理需要较大的、昂贵的处理设备。此外,已知对气凝胶的后续处理会导致气凝胶的收缩和裂缝,从而有可能损害所得复合材料的特性。

[0008] 因此,本申请描述了通过一种更易于放大并节约成本的工艺来制造有机气凝胶与 RVC 的复合材料的方法。该工艺可减少制造复合材料所需的总的处理时间并减少或消除复合材料常见的收缩和裂缝。

发明内容

[0009] 本申请描述了相对轻质的、高强度的且具有低热导率的复合材料及其制造方法和用途。

[0010] 本发明的其它优点一部分在以下说明书中给出,一部分可由说明书推导出,或者

可通过对本发明的实施而得知。除了本申请所公开的优点之外,本发明的其它优点还可通过利用所附的权利要求中所特别指出的要素和组合来实现和获得。应认识到之前的概述和以下的详述、附图和实施例仅为示例性的和解释性的,并不像权利要求一样对本发明进行限制。

附图说明

[0011] 所附的图包括在本说明书中并作为本说明的一部分,其示例说明本发明的几种实施方式,并与说明书一起用于解释本发明的原理。

[0012] 图 1 所示为未组装的流通单元(flow cell)的透视图。

[0013] 图 2 所示为组装的流通单元的透视图。

[0014] 图 3 所示为一种用于软模(soft mold)工艺的不锈钢气凝胶复合材料处理工具。

[0015] 图 4 所示为炉中的一个大型气凝胶复合材料。

[0016] 图 5 所示为在真空袋中的固化的复合材料。

[0017] 图 6 所示为溶剂洗涤中的、带有处理工具的气凝胶复合材料。

[0018] 图 7 所示为三种气凝胶复合材料的计算机辅助断层 X 射线图。

[0019] 图 8 所示为一种气凝胶复合材料的截面的计算机辅助断层 X 射线图。

[0020] 图 9 所示为一种气凝胶复合材料的计算机辅助断层 X 射线扫描图的拼贴图。

[0021] 图 10 所示为碳泡沫材料、碳气凝胶和本发明的气凝胶复合材料的热导率相对于温度的变化图。

具体实施方式

[0022] 通过参照以下对本发明的优选方面的详细描述及其所包括的实施例,并参照附图及上下文对其的描述,可更容易地理解本发明。然而,在公开和描述本发明的组合物、制品、设备和 / 或方法之前,应认识到本发明不局限于本申请公开的具体的合成方法、具体实施方式或具体设备,它们当然是可以改变的。还应认识到此处所用术语仅是为了用于描述本发明的具体方面,并不欲作出限制。

[0023] 应指出,说明书和所附的权利要求中使用的单数形式“一”、“一个”和“该”包括复数的指代物,除非文中明确作相反说明。

[0024] 本申请中范围可表示为从“约”一个具体数值,和 / 或至“约”另一具体数值。当表述这样一个范围时,另一种实施方式包括从该一个具体数值和 / 或至该另一具体数值。类似地,当通过使用前置修饰词“约”将数值表示为近似值时,应认识到该具体数值形成另一种实施方式。

[0025] 在本说明书和其后的权利要求中,将会使用多个定义为如下含义的术语:

[0026] 本申请中使用的术语“任选的”或“任选地”意为其后所述的事件或情形可发生或可不发生,并且说明书包括所述事件或情形发生的情况以及所述事件或情形不发生的情况。

[0027] 本申请中通过使用术语“有效的”、“有效量”或“有效的条件”来表示该量或反应条件能够实现化合物的功能或有效量所表述的性质。正如下文中将指出的,所需的确切量可从一个方面变化到另一个方面,取决于公认的变量,例如所使用的原料或化合物以及观

察到的工艺条件。因此,并不总能指定确切的“有效量”或“有效的条件”。然而,根据本申请的公开内容,应认识到合适的有效量可容易地由一个本领域普通技术人员仅通过常规实验确定和/或优化。

[0028] 本申请中使用的术语“孔隙率”拟用于指一种给定材料的每英寸长度(per-linear-inch)的孔个数(ppi)的平均值。本申请中的孔隙率的测定可对网状玻璃态碳前体、有机气凝胶、有机气凝胶与 RVC 泡沫的复合材料或碳气凝胶复合材料进行。

[0029] 本申请中使用的术语“网状玻璃态碳”(RVC) 泡沫为一种仅由玻璃态碳组成的开孔泡沫材料。玻璃态碳是一种玻璃状形式的碳,该形式的碳结合了玻璃的一些性质和普通工业碳的性质。RVC 具有低的相对密度(3%)、高的表面积和刚性、低的流体流动抗性,并且能够在非氧化环境中耐受非常高的温度。可从市面购得很大范围内的孔径级别的 RVC,所述孔径范围为约 5PPI 至约 100PPI。例如,可从 Ultramet 公司获得的系列 RVC 产品 ULtraFoam。就 ULtraFoam 而言,RVC 可具有例如 10、20、45、65、80 或 100ppi 的孔隙率。RVC 泡沫在很宽温度范围内具有独特的惰性,并具有非常低的本体热导率和高电导率。其不寻常的刚性几何形态提供了大的表面积和低的流体流动压降。此外,RVC 泡沫的结构提高了其在受控的孔隙率范围内保留充入的材料的能力。

[0030] 本申请中使用的术语“网状玻璃态碳前体”为任何在热处理(例如热解)时转化为网状玻璃态碳的化合物或化合物的混合物。

[0031] 本申请中使用的术语“基质”拟用于指一种网状的多孔气凝胶材料,其中嵌入复合材料的网状玻璃态碳成分。

[0032] 本申请中使用的短语“紧密接触”指气凝胶基质至少大体上与至少一部分网状玻璃态碳前体或网状玻璃态碳增强结构相接触。

[0033] 本申请中使用的术语“渗入”指通过使有机气凝胶前体组合物渗透网状玻璃态碳前体的孔结构而进入网状玻璃态前体。

[0034] 本申请中使用的术语“热解”的动词或名词形式指通过加热而使有机化合物或组合物分解或转化为纯的或基本纯的碳。此外,术语“基本纯”用于碳时拟用于指至少大于 80% 的纯度、至少大于 85% 的纯度、至少大于 90% 的纯度、至少大于 95% 的纯度或者甚至大于 99% 的纯度的碳。

[0035] 本申请中使用的术语“碳气凝胶”指一种有机气凝胶,所述有机气凝胶已经过热处理从而将有机气凝胶组合物分解或转化为至少基本纯的碳。

[0036] 公开了可用于所公开的方法和组合物、可与所公开的方法和组合物共同使用、可用于制备所公开的方法和组合物或者作为所公开的方法和组合物的产品的化合物、组合物和组分。上述物质和其它物质在本申请中公开,并且应认识到当公开了这些物质的组合、子集、相互作用、组等时,尽管没有明确公开这些化合物的单个或集体的具体组合和排列,也认为每种组合和排列在本申请中被具体考虑到并公开。例如,如果公开并讨论了一些不同的含羟基化苯的化合物以及一些醛,则具体考虑了这些含羟基化苯的化合物和醛的每种组合和排列,除非明确作相反说明。因此,如果公开了一类分子 A、B 和 C 以及一类分子 D、E 和 F 并公开了一种分子组合的实例 A-D,则即使没有单独描述,也单独地或集体地考虑了每种组合。因此,在本实例中,由于公开了 A、B 和 C、D、E 和 F,以及组合的实例 A-D,则组合 A-E、A-F、B-D、B-E、B-F、C-D、C-E 和 C-F 中的每一种被具体考虑到并应被认为获得了公开。同

样,它们的任何子集或组合也被具体考虑到并公开。因此,例如亚组 A-E、B-F 和 C-E 是被具体考虑到的,并应认为由于公开了 A、B 和 C, D、E 和 F,以及组合的实例 A-D,从而获得了公开。这一概念适用于本申请公开内容的所有方面,包括但不限于制造和使用所公开的组合物中的步骤。因此,如果有多种可实施的其它步骤,应理解为这些其它步骤中的每一个都可与所公开的方法的任意具体实施方式或实施方式的组合共同实施,并且每种这样的组合是被具体考虑到的并应认为得到了公开。

[0037] 一方面,本申请描述了一种用于制造有机气凝胶复合材料的方法,所述有机气凝胶复合材料包含一种有机气凝胶和一种网状玻璃态碳泡沫。根据所述方法,将一种有机气凝胶前体组合物渗入一种网状玻璃态碳前体中,然后在能够有效地生成固化的或胶凝的气凝胶的条件下固化一段足够长的时间。固化后,再对气凝胶进行处理并干燥到至少基本上去除水,以获得一种与网状玻璃态碳前体紧密接触的多孔有机气凝胶聚合物基质。一方面,在气凝胶干燥之后,将干燥并固化的有机气凝胶和网状玻璃态碳前体的复合材料热解到至少基本将气凝胶聚合物分解并将有机气凝胶聚合物还原至形成基本纯的多孔碳基质。

[0038] 常规的 RVC 前体可从市面获得并且可制造和/或获得多种尺寸、形状和结构的 RVC 前体。此外,本领域技术人员可认识到,RVC 前体还可被加工为几乎任何所需的结构。适用于本发明的制造 RVC 前体的示例性方法在美国专利 6,103,149、6,040,266 和 5,372,380 中进行了公开和描述;现将其公开的全部内容以全文引用的方式纳入本申请中。一方面,RVC 前体是通过一种羟基化苯与一种醛的反应生成的一种聚合物。另一方面,RVC 前体是一种充满了一种或多种树脂的网状聚氨酯。另一方面,市售的网状玻璃态碳前体可从 Ultramet 公司获得,其具有本申请中给出的任意一种或多种所需的特征和/或性质。

[0039] 一方面,适用于本发明的 RVC 前体以及热解的复合材料具有在约 3 孔/英寸 (ppi) 至约 150 孔/英寸 (ppi) 的范围内的平均孔隙率,包括但不限于孔隙率为 5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、100、105、110、115、120、125、130、135、140、145 和由这些点产生的任何范围。另一方面,适用于本发明的 RVC 前体以及经过热解的复合材料的体积密度在约 0.01g/cm³ 至约 0.10g/cm³ 的范围内,包括但不限于密度为 0.015、0.02、0.025、0.03、0.035、0.04、0.045、0.05、0.055、0.06、0.065、0.07、0.075、0.08、0.085、0.09、0.095g/cm³ 和由这些点产生的任何范围。

[0040] 常规的气凝胶前体组合物是一种包括一种或多种羟基化苯化合物、一种或多种醛、一种或多种催化剂和水的混合物。为此,可将任何常规气凝胶前体组合物用于本发明。例如,一方面,气凝胶前体组合物包含间苯二酚作为羟基化苯化合物以及甲醛作为醛组分。另一可选的方面,气凝胶前体组合物可包含苯酚作为羟基化苯化合物以及甲醛作为醛化合物。尽管任何已知适用于制造气凝胶的催化剂都可以使用,一方面,碳酸钠可作为催化剂组分。制备适合的气凝胶前体组合物的示例性方法在美国专利 5,945,084 中被公开和描述,现为全部目的将其所公开的全部内容以援引的方式纳入本申请。一方面,气凝胶前体包含 2,4-二羟基苯甲酸的钾盐和甲醛。

[0041] 一方面,为了将气凝胶渗入 RVC 前体,首先将 RVC 前体置于一个流通模具或流通单元中,例如图 1 中所示的装置。本申请中使用的术语“流通单元”或“流通模具”拟用于指在本申请中所述的任意一个或多个后续处理步骤中能够支持网状玻璃态碳前体的任何流通式装置。例如,一方面,流通单元可在渗入有机气凝胶前体组合物的过程中支持网状玻璃

态碳前体。另一方面,流通单元可在有机气凝胶前体组合物固化的过程中被封闭并用作一种模具。另一方面,流通单元被构造和设置成使得后续的气凝胶处理液通过一种固化的气凝胶和 RVC 的复合材料。为此,一方面,流通单元用耐溶剂、耐常规气凝胶处理条件例如加压和升温条件的聚合物材料制造。而且还应认识到,在一个实例中,本发明的流通单元的尺寸和形状可设置为能够支持和 / 或制造一种具有任何所需的尺寸和形状的有机气凝胶复合材料。此外,另一方面,应认识到本发明的流通单元可被整合在一个压力容器系统中。

[0042] 一方面,如图 1 和 2 所示,一种示例性的流通单元包括三个可栓接在一起的聚合物环。为此,可使用任何适用于流通模具的常规聚合物材料。然而,一方面,流通模具由可从 Dupont 购得的 **Delrin®** 聚合物构成。一个烧结的不锈钢圆盘位于每两个环之间并支持将受到渗入的网状玻璃态碳泡沫。应认识到尽管图 1 的流通模具被构造为能够接纳圆盘形的网状玻璃态碳前体,但该流通单元也可被构造和设置为使得其能够接纳具有任何所需的尺寸和形状的网状玻璃态碳前体。

[0043] 另一方面,流通单元由不锈钢构成并设计为用于所述复合材料的大规模制造。在这一方面,不需要插入物 (insert) (例如 **Delrin®**)。

[0044] 一方面,将 RVC 前体固定于流通单元中并抽成真空。然后使气凝胶前体组合物流入流通模具以渗入并至少基本充满 RVC 前体的孔洞。为了促进气凝胶前体渗入 RVC 前体,可使用真空。使用流通单元方法的一个优点是减少了用于最终形成气凝胶复合材料的处理流体。

[0045] 一方面,将气凝胶前体组合物渗入 RVC 前体后,封闭流通模具并将气凝胶前体组合物加热一段足够长的时间并达到足够的温度以使气凝胶前体组合物固化。可例如使用任何常规设备加热有机气凝胶。或者,可使用连续流动设备。一方面,封闭的流动模具本身是耐热容器,以使得装有渗入了有机气凝胶前体组合物的 RVC 前体的整个流通单元可置于恒温控制炉中。为此,固化过程中一般不需要特殊的气氛。

[0046] 另一方面,可将 RVC 前体置于“软模”中,所述软模是一种用于强化 RVC 前体的框架。在这一方面,装有 RVC 前体的软模被置于一个真空袋中。然后将气凝胶前体加入 RVC 前体中,之后施加真空以去除过量的气凝胶前体,真空袋变紧。然后将装有模具的真空袋转移到一个炉中以进行后续的加热和固化。所述软模可用多种材料制造,例如不锈钢。软模的使用使得能够形成几乎任何形状或尺寸而无需较高的加工成本。

[0047] 本领域普通技术人员可认识到的是,固化循环 (cure cycle)——即所需的固化时间和温度状况——取决于所用的具体气凝胶前体组合物。一方面,固化循环包括将封闭的模具 (例如流通单元或软模) 加热到约 60℃ 至约 100℃ 范围内的一个固化温度,所述固化温度包括但不限于例如 65℃、70℃、75℃、80℃、85℃、90℃ 和 95℃ 的温度。此外,所需的使气凝胶前体组合物固化的时间可随所用的具体气凝胶前体组合物、固化温度和待固化的气凝胶前体组合物的量变化。一方面,使气凝胶前体组合物固化所需的时间可在约 2 小时至约 500 小时的范围内,包括但不限于时间为 5、10、15、20、25、30、35、40、45、55、60、65、70、75、80、85、90、95、100、150、200、250、300、350、400、450 小时,以及由这些点产生的任何范围。

[0048] 一方面,固化后,可将有机气凝胶聚合物通过一种流通方法洗涤并干燥,以去除残留的水并生成一种与网状玻璃态碳前体紧密接触的干燥的有机气凝胶基质。一方面,所述

流通方法首先包括一个溶剂交换步骤,以从有机气凝胶复合材料中去除水。为此,在本发明的方法中可使用适于进行溶剂与水的交换的任何有机溶剂。在本发明的一方面,使用丙酮从固化的有机气凝胶中去除水。其它溶剂包括但不限于轻质醇(例如乙醇、甲醇、丙醇、异丙醇)。一方面,当使用流通单元时,将装有固化的气凝胶复合材料的流通单元置于加压容器例如 Parr 压力容器系统中。然后将压力容器中充入足量的有机溶剂以完全覆盖有机气凝胶。然后在加压条件下,使有机溶剂例如丙酮通过流通单元或流通模具,以至少基本去除固化的气凝胶复合材料中存在的水。所用的有机溶剂的量和洗涤步骤的时间/压力可由本领域普通技术人员确定。

[0049] 通过与有机溶剂进行溶剂交换将水至少基本(例如高于 80%、高于 85%、高于 90%、高于 95% 或者甚至高于 99% 的水)从复合材料中去除后,一方面,可通过使用液态二氧化碳进行溶剂交换而从固化的气凝胶中去除有机溶剂。在这一方面,将流通单元重新置于加压容器中并使液态二氧化碳通过流通单元。 CO_2 的压力可由本领域普通技术人员确定。一方面,此步骤可在 800psi 及 20°C 进行。

[0050] 将有机溶剂至少基本(例如高于 80%、高于 85%、高于 90%、高于 95% 或者甚至高于 99% 的有机溶剂)从固化的气凝胶中去除后,可将装有气凝胶复合材料和液态二氧化碳的加压流通单元处理至超临界条件以使液态二氧化碳转化为气相。一旦二氧化碳至少基本转化为气相,则在高于二氧化碳的临界温度的温度下将流通单元系统中的压力释放以保证固化的气凝胶内没有凝结的液体生成。所得的干燥的固化复合材料包含一种与网状玻璃态碳前体紧密接触的干燥的有机气凝胶基质。

[0051] 在实施本申请中所描述的流通单元方法时会认识到的是,对流通单元中的固化的气凝胶进行的处理使得处理液(即有机溶剂、液态二氧化碳和气态二氧化碳)流过流通单元的烧结的钢盘并流入固化的气凝胶。这减少了依靠相对较低的扩散速度进行的常规蒸发干燥方法所用的处理时间。例如,已知典型的和常规的气凝胶处理需要花费约两个月(60 天)的时间来完成。但当使用流通处理方法时,提供干燥的有机气凝胶和网状玻璃态碳泡沫的复合材料所需的总处理时间可减少到约两周或更少。而且,流通处理限制或甚至消除了有机气凝胶基质在处理过程中的收缩,并因此可提供一种基本无分离的有机气凝胶复合材料。

[0052] 如果需要,可以使用常规方法对有机气凝胶和 RVC 前体复合材料进行热解以形成碳气凝胶复合材料,此处称其为热解的复合材料。一方面,将低密度的干燥并固化的气凝胶置于恒温炉中,并在适合的气氛下加热到热解温度进行一段时间的热解。本申请中使用的术语“适合的气氛”涉及能够使得固化且干燥的有机气凝胶进行高温热解以形成一种低密度开孔碳气凝胶复合材料的任何气氛。一方面,适合的气氛是非氧化性的。一种适合的气氛可为相对惰性的,例如干燥的氮气。或者,适合的气氛可为一种还原性气氛,例如氢气。热解温度可随热解时间、干燥并固化的有机气凝胶的具体组成以及待热解的复合材料的量而变化。热解温度一般为约 200°C 至 1,500°C,并且包括其间的任何温度梯度。热解时间可随热解温度、干燥并固化的有机气凝胶的具体组成以及待热解的复合材料的量而变化。一方面,热解时间为约 1 至 24 小时。

[0053] 另一方面,本发明提供一种包含一种多孔有机气凝胶基质和网状玻璃态碳泡沫的有机气凝胶复合材料,其中多孔碳气凝胶基质与网状玻璃态碳泡沫紧密接触。本发明的有

机气凝胶的特征可为相对较大的表面积、相对较高的强度、相对较低的热导率和相对较高的孔隙率。例如,本申请所述的热解的有机气凝胶和 RVC 泡沫复合材料的密度在 $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $0.35\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内,包括但不限于密度为 $0.10\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.15\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.20\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.25\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.30\text{g}/\text{cm}^3$ 或由这些点产生的任何范围。

[0054] 另一方面,本申请所述的热解的复合材料的表面积在约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 之间,包括但不限于表面积为 $150\text{m}^2/\text{g}$ 、 $200\text{m}^2/\text{g}$ 、 $250\text{m}^2/\text{g}$ 、 $300\text{m}^2/\text{g}$ 、 $350\text{m}^2/\text{g}$ 、 $400\text{m}^2/\text{g}$ 、 $450\text{m}^2/\text{g}$ 、 $500\text{m}^2/\text{g}$ 、 $550\text{m}^2/\text{g}$ 、 $600\text{m}^2/\text{g}$ 、 $650\text{m}^2/\text{g}$ 、 $700\text{m}^2/\text{g}$ 、 $750\text{m}^2/\text{g}$ 、 $800\text{m}^2/\text{g}$ 、 $850\text{m}^2/\text{g}$ 、 $900\text{m}^2/\text{g}$ 、 $950\text{m}^2/\text{g}$ 或由这些点产生的任何范围。

[0055] 本申请所述的复合材料和方法的多个优点之一为复合材料提高的强度和尺寸稳定性。例如,本申请所述的复合材料在加工过程中的破损率为约 5%;而纯气凝胶则为近 50%。这是由于通过本申请所述的方法制造出来的复合材料具有的尺寸稳定性之故。高的尺寸稳定性和低的热导率相结合使得本申请所述的复合材料可用于多种应用。

[0056] 另一方面,本发明提供几种包含本申请所述的碳气凝胶复合材料的制品。例如,考虑到一种包括本申请所述的碳气凝胶复合材料的防护系统。一方面,所述防护系统是一种包括本申请所述的一种气凝胶复合材料的砖。为此,一方面,所述防护系统砖可进一步包括一种氧化防护系统。另一方面,所述防护系统砖可包括一种辐射防护系统。本领域普通技术人员应认识到的是,另一方面,可构想本发明的防护系统可用于一种被设计为进行太空飞行并随后重新进入地球大气层的飞行器中。

[0057] 还考虑到本申请所述的复合材料可用于燃料电池或者汽车或其它机器上的内燃机的热控制。另一方面,本申请所述的复合材料可用于燃料电池组的膜电极组件 (MEA) 材料。另一方面,所述复合材料可用于汽车或工业设备的热回收系统中。另一方面,所述复合材料可用于电容器或其它电子元件中。一方面,所述复合材料可用作减少污染或化学处理中的催化剂或催化剂载体。另一方面,所述复合材料可用于汽车、住宅或商用建筑、公共交通工具、包装、太空探测器或星际结构的隔热。

[0058] 实施例

[0059] 给出以下实施例和实验数据以为本领域普通技术人员提供对本申请所公开并要求保护的氧化剂扩散设备如何制造、使用和 / 或评价的充分公开和描述,其拟单纯用于示例性说明本发明而不欲对发明人认为的本发明的范围作出限制。已尽力保证数字(例如量、温度等)的准确性。但一些误差和偏差应当予以考虑。除非另有说明,份数为重量份,温度用 $^{\circ}\text{C}$ 表示或者为环境温度,压力为大气压或接近大气压。

[0060] 实施例 1——台式(低压)流通单元和不锈钢模具

[0061] 1. 将从 Ultramet 公司购得的 RVC 前体 Ultrafoam 切割以完全充满四个 200ml 的不锈钢静态模具 (static mold) 和一个 300ml 的不锈钢流通单元。

[0062] 2. 将 RVC 前体置于每个模具中并将这些模具栓接起来。

[0063] 3. 将 2,000.0g 水、256.80g 间苯二酚、392.80g 甲醛和 1.3607g 碳酸钠混合。搅拌至所有固体溶解且物质被充分混合。该混合物即为表 1 中的制剂 4。表 1 还提供了其它气凝胶前体制剂。

[0064]

表 1

	1	2	3	4	5	6	8	1/2
水	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
间苯二酚	32.1	64.2	96.3	128.4	160.5	192.6	256.8	16.05
甲醛	49.1	98.2	147.3	196.4	245.5	294.6	392.8	24.55
碳酸钠	0.17	0.34	0.51	0.68	0.85	1.02	1.36	0.085
水	100	100	100	100	100	100		
间苯二酚	3.21	6.42	9.63	12.84	16.05	19.26		
甲醛	4.91	9.82	14.73	19.64	24.55	29.46		
碳酸钠	0.017	0.034	0.051	0.068	0.085	0.102		
水	2000	2000	2000	2000	2000	2000		
间苯二酚	64.2	128.4	192.6	256.8	321	385.2		
甲醛	98.2	196.4	294.6	392.8	491	589.2		
碳酸钠	0.34	0.68	1.02	1.36	1.7	2.04		

[0065] 4. 将各模具抽气到至少 29 英寸汞柱的真空, 然后使用入口阀控制由 (3) 得到的树脂混合物流入模具直至流动停止。对各模具称重以保证完全渗入, 然后将其置于 80℃ 的炉中 33 小时。将炉关掉并使其冷却过夜。

[0066] 5. 冷却后, 从静态模具中移出湿的气凝胶复合材料并放入至少 15 升丙酮中以进行扩散。每天进行丙酮交换, 至少进行三天。水扩散出去之后, 从丙酮中取出气凝胶并放入压力容器中进行二氧化碳交换。封闭容器并充入液态二氧化碳。将容器压力用泵提高至 1,400psi。用泵使液态二氧化碳通过压力容器, 对流出物进行收集和检测。当流出物中不再有丙酮时, 封闭压力容器并加热至 50℃。使用出口阀控制容器压力处于 1,800psig。在 50℃ 保持至少一小时, 然后使二氧化碳从容器中以不超过 200psig/ 小时的速度流出。压力低于 600psig 之后, 将容器冷却至室内条件。当容器释放完全部压力后, 将其打开并移出干燥的有机气凝胶复合材料。

[0067] 6. 在扩散样品进行丙酮交换的过程中, 将冷的流通单元与丙酮原料槽和泵连接。控制进料压力为 50psig, 使 2 升丙酮用四天流过气凝胶。洗涤后, 从流通单元中移出气凝胶并放入压力容器中进行二氧化碳交换。将容器封闭并充入液态二氧化碳。通过泵将容器压力提高到 1,400psi。用泵使液态二氧化碳通过压力容器, 对流出物进行收集和检测。当流出物中不再有丙酮时, 封闭压力容器并加热至 50℃。使用出口阀控制容器压力处于 1,800psig。在 50℃ 保持至少一小时, 然后使二氧化碳从容器中以不超过 200psig/ 小时的速度流出。压力低于 600psig 之后, 将容器冷却至室内条件。当容器释放完全部压力后, 将其打开并移出干燥的有机气凝胶复合材料。测量并称重: (36g, 直径 3.33 英寸, 高 1.62 英寸)。

[0068] 实施例 2- 软模

[0069] 1. 切割 13.6×8.8×2.2” 的 Ultrafoam 块。置于软模框架中。图 3 示出了可用于本申请的框架的一方面。使用合适材料的真空袋及渗入板。使用真空泵抽至高于 29”Hg

的真空并保持此状态以使系统保持真空。

[0070] 2. 将 2,000.0g 水、256.80g 间苯二酚、392.80g 甲醛和 1.3604g 碳酸钠混合（表 1 中的制剂 4）。搅拌至所有固体溶解且物质被充分混合。向 6,000g 水中加入树脂浓溶液。搅拌直至充分混合。

[0071] 3. 使用入口阀进行控制，缓慢地用树脂溶液填充抽空的 RVC 前体，直至所有的流动停止。使用真空泵从模具中去除过量的树脂直至真空袋重新变紧。称重以保证完全渗入，然后将其置于 80℃ 的炉中两周。图 4 显示了炉中的大块气凝胶复合材料。图 5 显示了固化后真空袋中的复合材料。

[0072] 4. 从炉中移出。冷却后，去除真空袋材料和渗入板。将湿的气凝胶复合材料和框架置于至少 15 升丙酮中进行扩散。这显示在图 6 中。每天进行丙酮交换，至少进行三天。水扩散出去之后，从丙酮中取出气凝胶并放入压力容器中进行二氧化碳交换。封闭容器并充入液态二氧化碳。将容器压力用泵提高至 1,400psi。用泵使液态二氧化碳通过压力容器，对流出物进行收集和检测。当流出物中不再有丙酮时，封闭压力容器并加热至 50℃。使用出口阀控制容器压力处于 1,800psig。在 50℃ 保持至少一小时，然后使二氧化碳从容器中以不超过 200psig/小时的速度流出。压力低于 600psig 之后，将容器冷却至室内条件。当容器释放完全部压力后，将其打开并移出干燥的有机气凝胶复合材料。

[0073] 5. 将干燥的有机气凝胶复合材料置于碳化炉中。将炉抽空，然后用氩气吹扫。持续通入氩气，8 小时内加热至 290℃ 并保持两小时，然后用 8 小时加热至 490℃ 并保持两小时。将炉关掉并使其冷却至室温。测量碳化的气凝胶，获得重 215.25g 的 10.66×7.06×1.87” 的整块材料。使用表 1 中的制剂 1 和 2，制得了以下复合材料：制剂 1：12.7 英寸 × 6.2 英寸 × 2.1 英寸 / 密度为 0.13g/cm³。制剂 2：13.4 英寸 × 7.8 英寸 × 2.0 英寸 / 密度为 0.09g/cm³。

[0074] 实施例 3——复合材料的计算机辅助断层 X 射线图

[0075] 进行了计算机辅助断层 X 射线检测（CT 扫描）以检验干燥的气凝胶复合材料的渗入情况和一致性。图 7 是对三个在不锈钢模具（流通单元）中进行渗入的气凝胶圆盘的扫描。上方的材料由制剂 4 生成（45ppi；0.18g/cm³），中间的材料由制剂 2 生成（65ppi，0.09g/cm³），底部的材料由制剂 2 生成（45ppi，0.13g/cm³）。气凝胶中可看见泡沫结构，但看不见孔结构。在图 8 中，与图 7 相比可在气凝胶中观察到更明确的结构。这可通过肉眼观察到的样品中遍布的虫孔状结构得到证实。图 9 还显示了由制剂 2 制造的复合材料（65ppi；0.09g/cm³）中密度增加的线。这可能是由于在渗入之前进行的抽气过程中工具和泡沫的局部破损导致的。

[0076] 实施例 4——热导率研究

[0077] 参见图 10，本申请所述的发明的两种复合材料（充以表 1 中的碳气凝胶 1 的 45ppi 和 65ppi 的 Ultrafoam）与单纯的碳气凝胶相比具有相似的热导率。开孔的碳泡沫 Ultrafoam 具有高的热导率。因此本发明的复合材料具有低的热导率和耐变形力，这些都是所需的性质。

[0078] 在本申请全文中，援引了多篇出版物。现将这些出版物所公开的全部内容以引用的方式纳入本申请中以更加详尽地描述与本发明相关的现有技术。

[0079] 对本领域技术人员来说很明显的是，可对本发明进行多种改进和变化而不偏离本

发明的范围和主旨。在考虑了说明书和本申请所公开的本发明的实施方式后,本发明的其它实施方式对本领域技术人员来说是显而易见的。说明书和实施例仅拟作为示例,本发明的实际范围和主旨由以下权利要求进行说明。

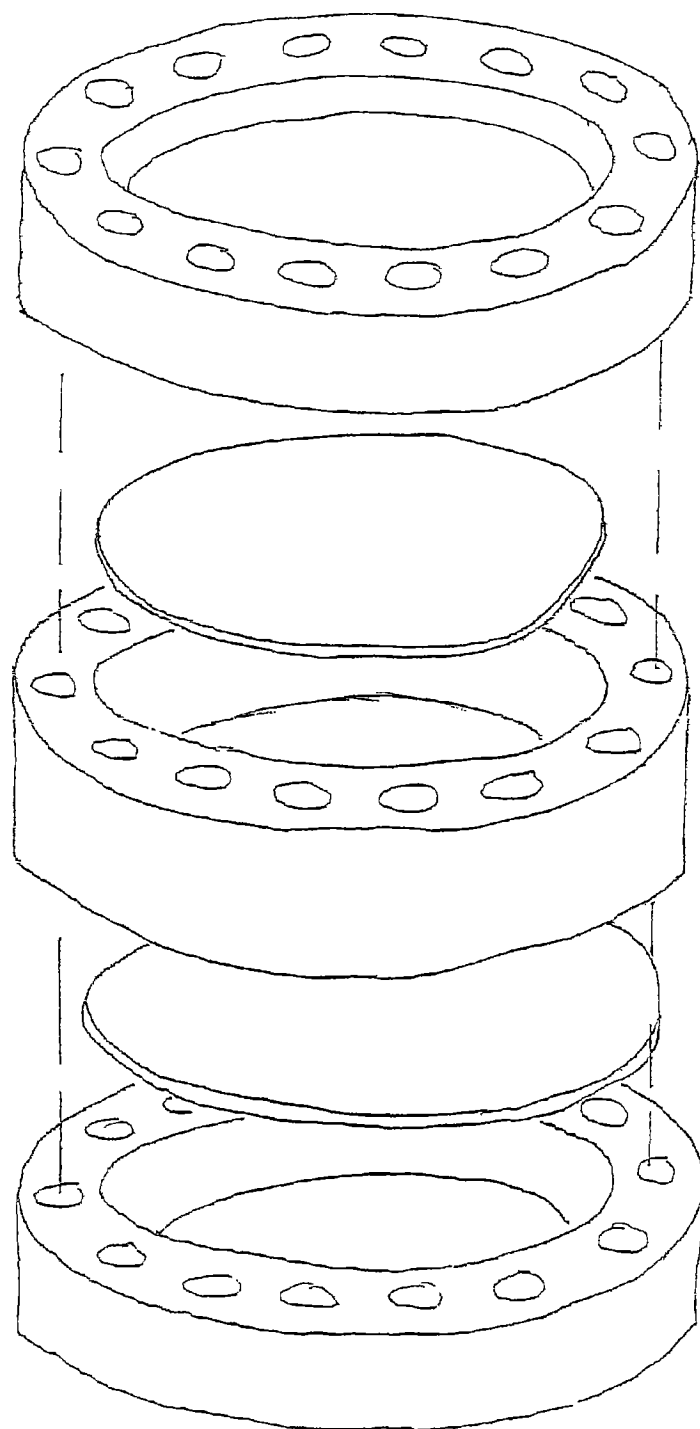


图 1

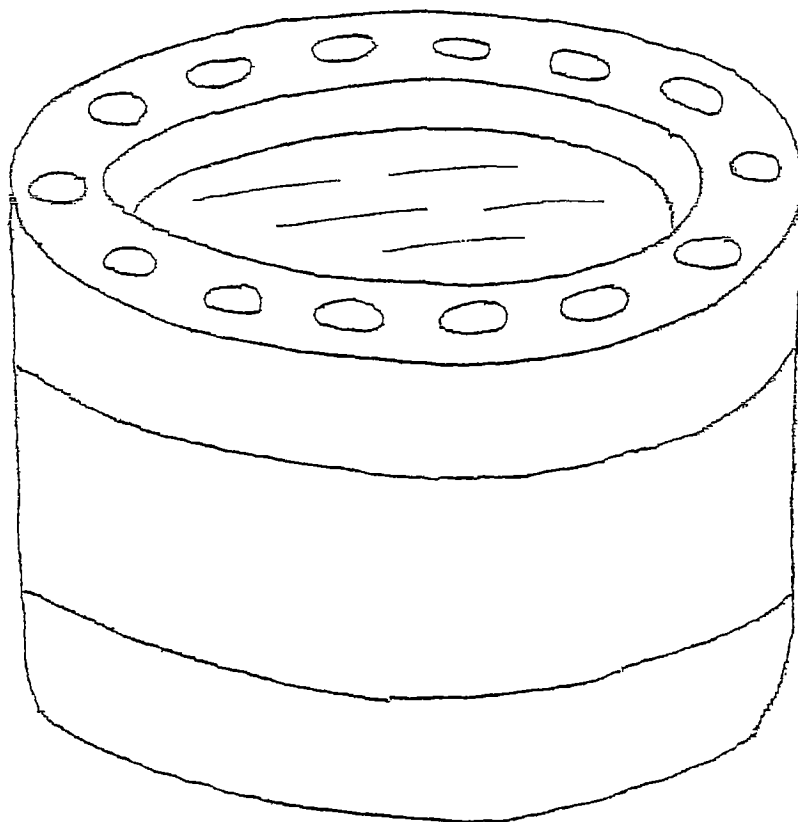


图 2

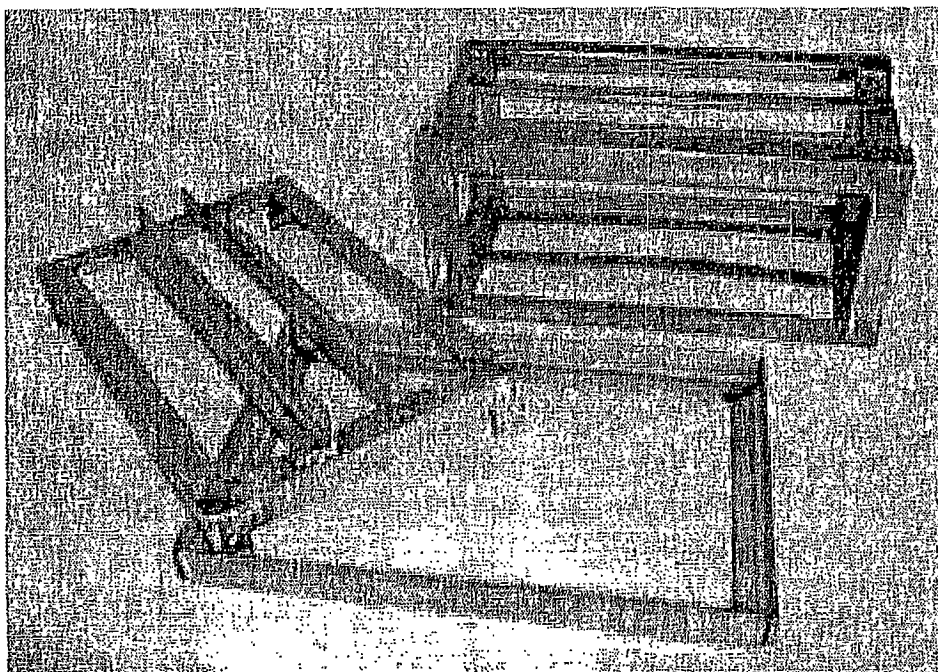


图 3

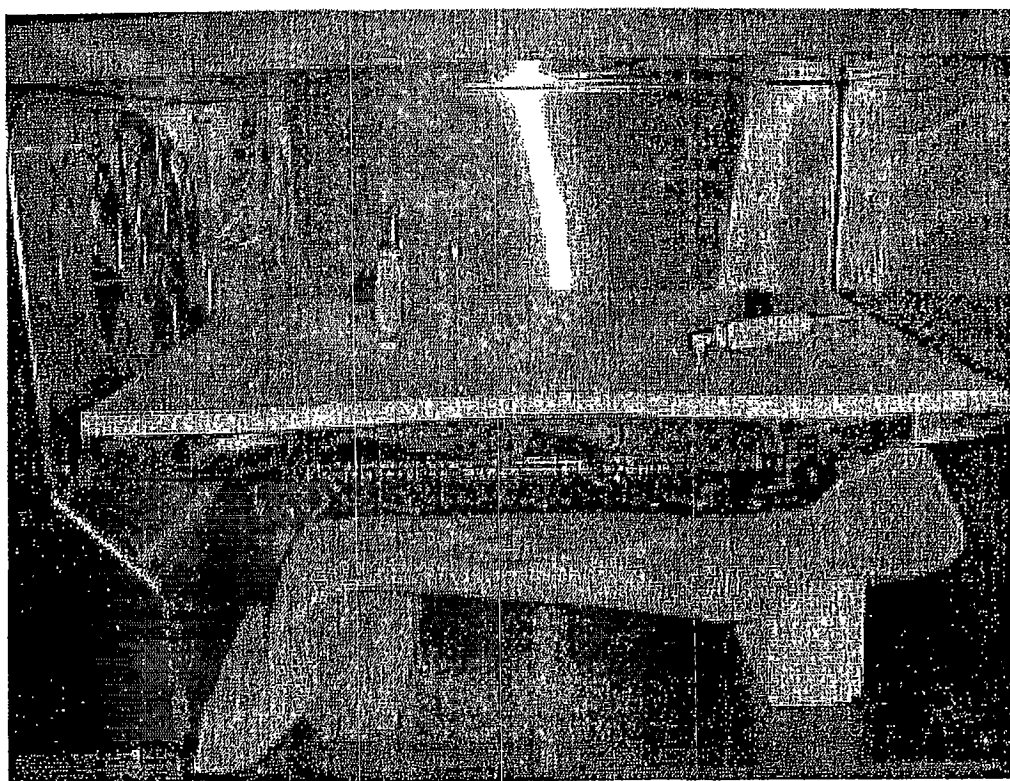


图 4

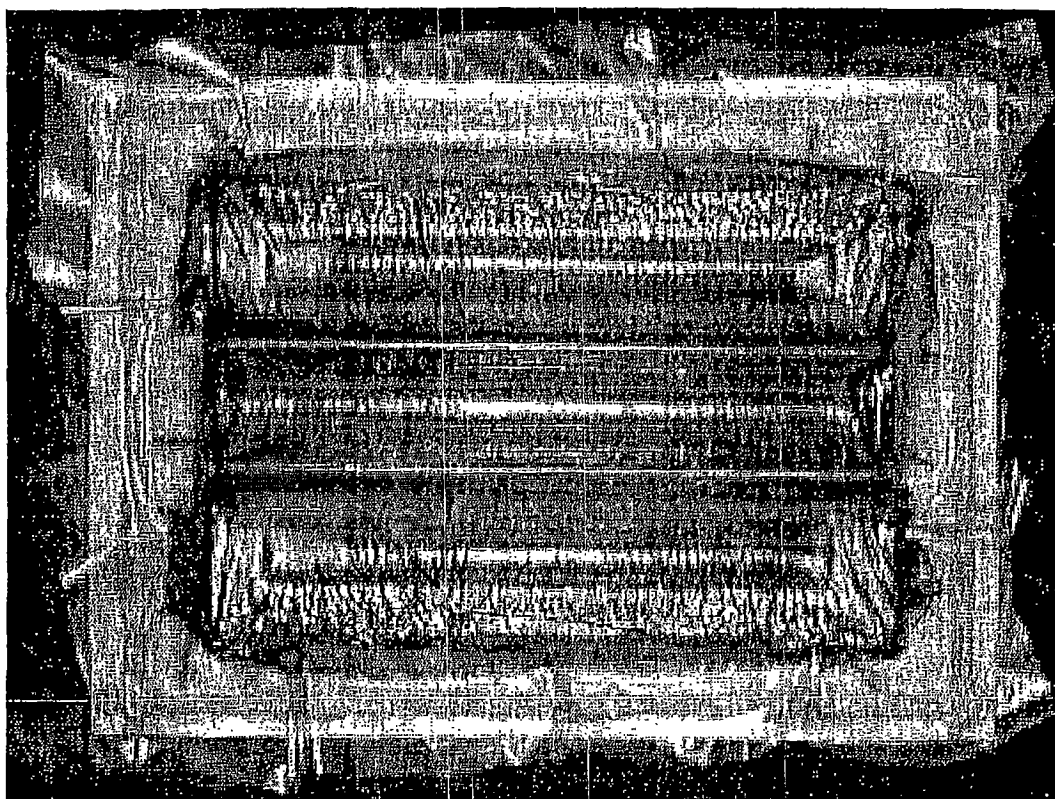


图 5

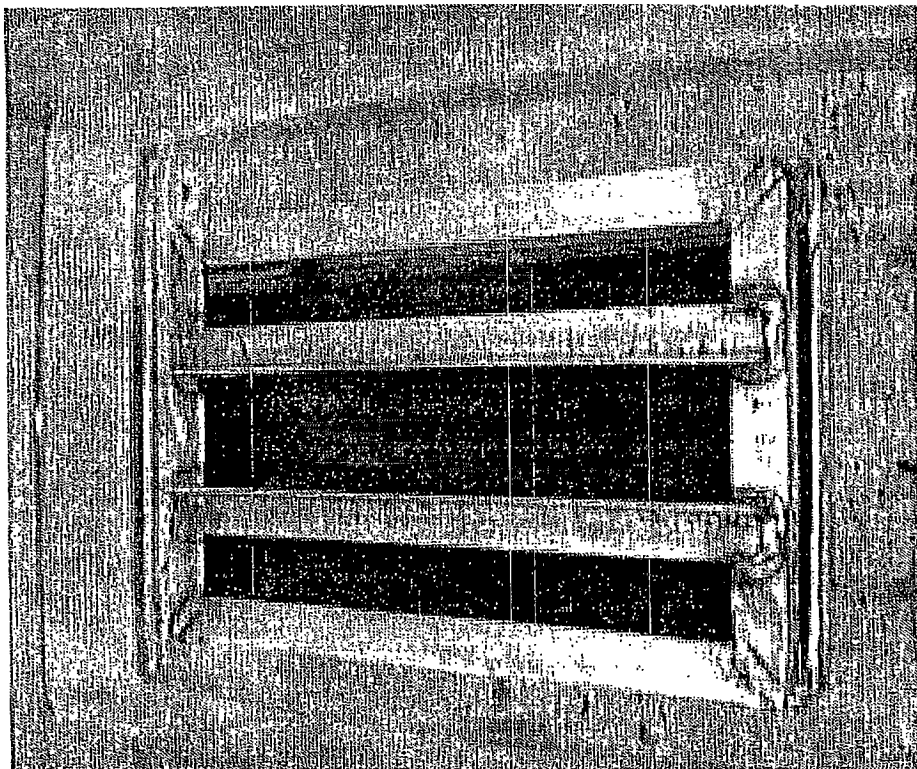


图 6

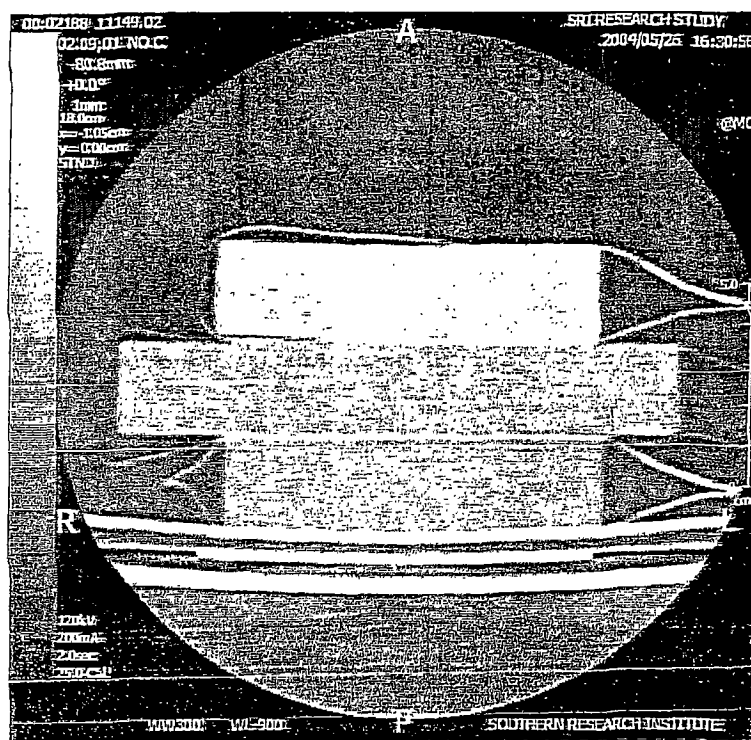


图 7

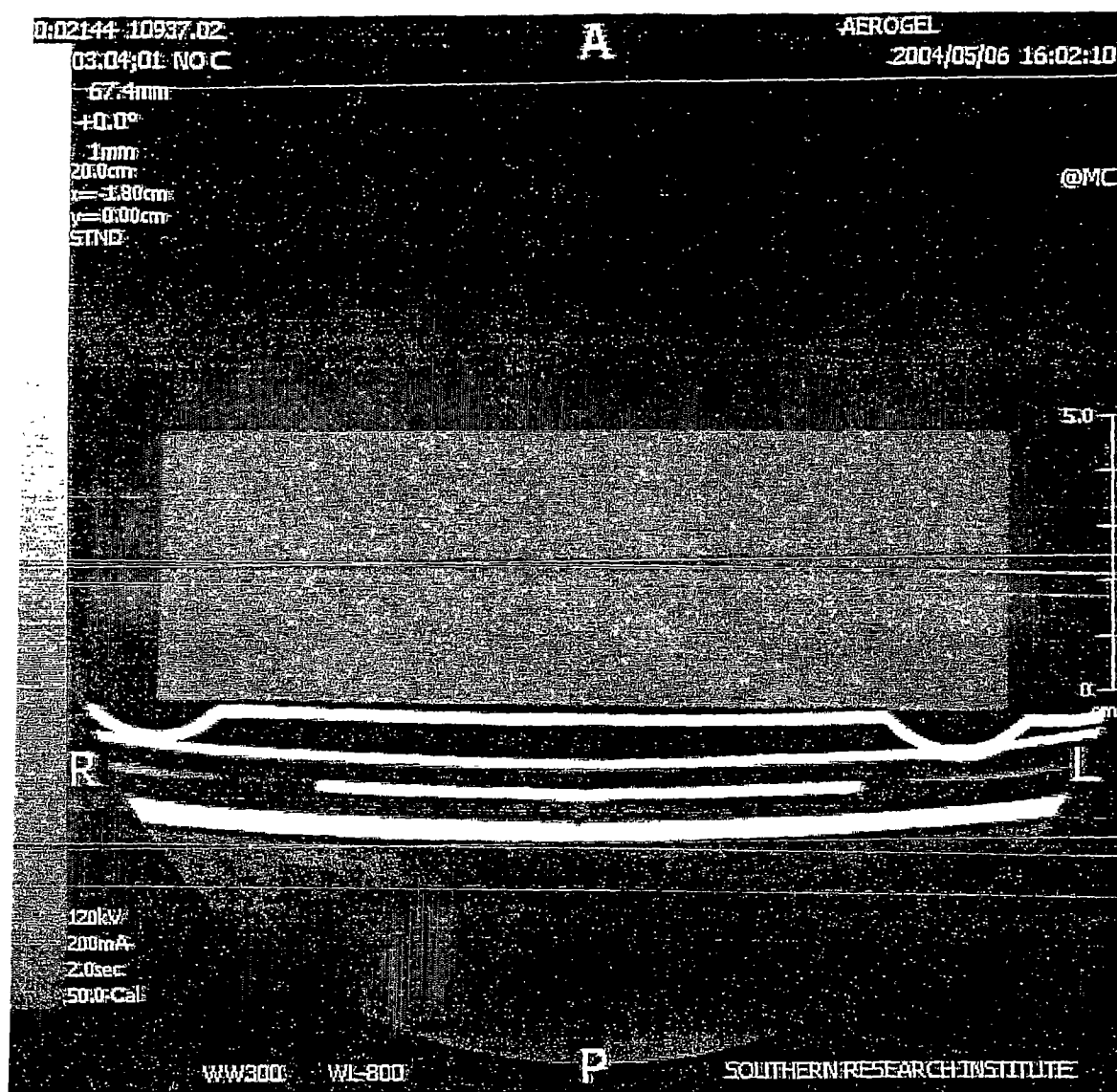
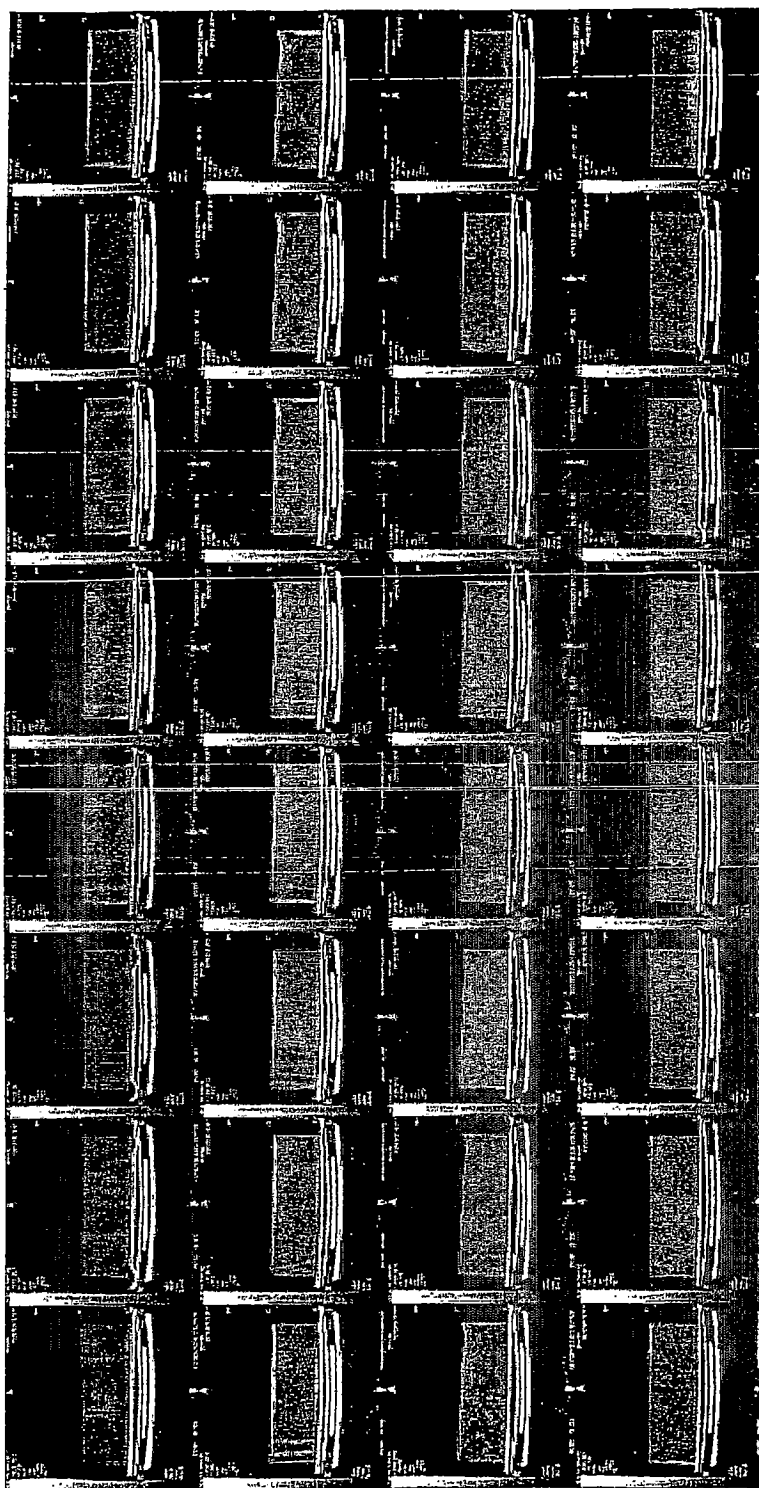


图 8



6



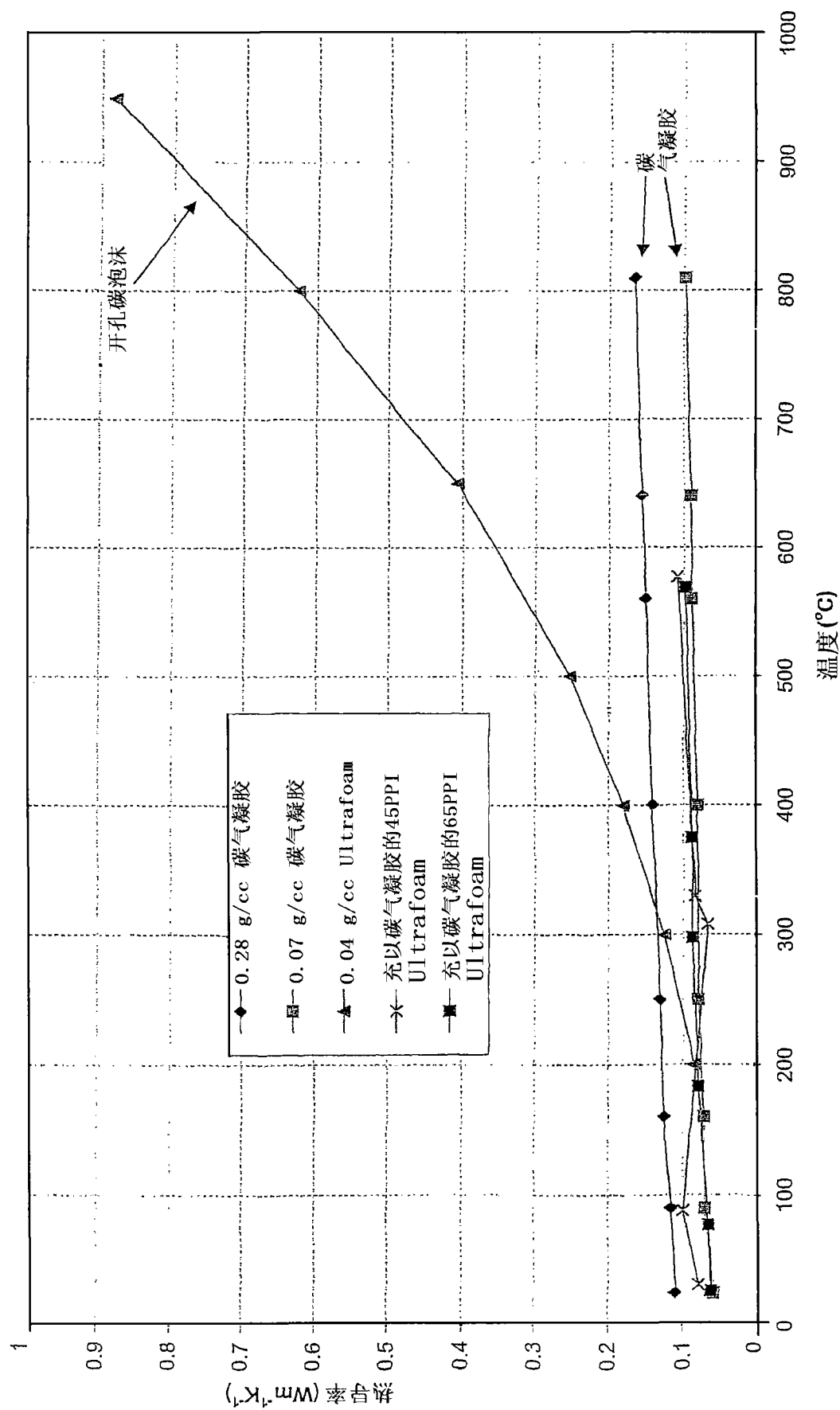


图 10