



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114008001 A

(43) 申请公布日 2022.02.01

(21) 申请号 202080046118.1

(22) 申请日 2020.04.21

(30) 优先权数据

2019-121941 2019.06.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.12.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/017255 2020.04.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/261735 JA 2020.12.30

(71) 申请人 三菱铅笔株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 山田邦生 小山隆雄

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

C04B 38/06 (2006.01)

C04B 35/524 (2006.01)

C01B 32/05 (2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

玻璃状碳成型体

(57) 摘要

本发明的玻璃状碳成型体为如下玻璃状碳成型体:最大内切球直径为5mm以上,具有分散于玻璃状碳成型体中的直径500nm以下的孔隙,且密度为 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。

1. 一种玻璃状碳成型体,其为玻璃状碳成型体,所述玻璃状碳成型体的最大内切球直径为5mm以上,具有分散于所述玻璃状碳成型体中的直径500nm以下的孔隙,且密度为 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。
2. 根据权利要求1所述的玻璃状碳成型体,其声阻抗为2~6兆瑞利。
3. 根据权利要求1或2所述的玻璃状碳成型体,其中,所述孔隙的直径超过0nm且为300nm以下的范围内。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的玻璃状碳成型体,其还含有:分散于所述玻璃状碳成型体中的炭质粉体。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的玻璃状碳成型体,其依据JIS K 7074的弯曲强度为50~250MPa。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的玻璃状碳成型体,其依据JIS K 7074的弯曲模量为10~35GPa。
7. 一种权利要求1~6中任一项所述的玻璃状碳成型体的制造方法,其包括如下步骤:
通过将固化性树脂、消失性物质和溶剂混合,从而使它们相溶,制作前体组合物;以及对所述前体组合物在非氧化气氛下进行热处理,使所述固化性树脂碳化而形成所述玻璃状碳成型体的主体,且使所述消失性物质消失,形成所述玻璃状碳成型体的所述孔隙。
8. 根据权利要求7所述的玻璃状碳成型体的制造方法,其中,将所述前体组合物的固体成分的重量作为基准,所述消失性物质的含有率超过0重量%且为30重量%以下。
9. 根据权利要求7或8所述的玻璃状碳成型体的制造方法,其中,所述消失性物质的热解温度为 $300^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 。
10. 根据权利要求7~9中任一项所述的玻璃状碳成型体的制造方法,其中,在所述前体组合物中还含有炭质粉体。
11. 根据权利要求7~10中任一项所述的玻璃状碳成型体的制造方法,其中,所述溶剂的沸点为 150°C 以上。

玻璃状碳成型体

技术领域

[0001] 本发明涉及：能在需要厚度的各种用途中开展的玻璃状碳成型体、和玻璃状碳成型体的制造方法。

背景技术

[0002] 以往，广泛使用有将固化性树脂炭化焙烧而得到的、具有玻璃状的非常均质、致密的结构玻璃状碳(无定形碳)。这种碳材料具有一般的碳材料所具有的优点即导电性、化学稳定性、耐热性、高纯度等性质，还具有构成颗粒无脱落、无渗透性之类的优异的特长。利用这些特长的玻璃状碳被用于治具、容器、半导体制造装置用构件等。

[0003] 专利文献1中公开了一种炭质多孔体，其特征在于，包含无定形碳成分作为骨架材料，在其组织中包含以重量比计为0~50%的碳粉末，且堆密度为0.3~1.3g/cm³。

[0004] 专利文献2中公开了一种炭质多孔体，其特征在于，包含无定形碳作为骨架材料，堆密度为0.3~1.0g/cm³，且其表面部的空隙的比例小于中心部。

[0005] 专利文献3中公开了一种玻璃状碳材料的制造方法，其特征在于，其为使固化性树脂固化、将得到的固化树脂焙烧而制造玻璃状碳材料的方法，其中，在使前述固化性树脂固化之前，使热塑性酚醛树脂溶解于前述固化性树脂。

[0006] 专利文献4中公开了一种玻璃状碳材料的制造方法，其为将在固化前的初始缩合物的状态下能包含20重量%以上的水的热固化性树脂在非活性气氛中、以800℃以上的温度进行炭化焙烧而制造玻璃状碳材料的方法，其特征在于，该热固化性树脂具有规定的组成和粘度。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1：日本特开2003-128475号公报

[0010] 专利文献2：日本特开2003-165784号公报

[0011] 专利文献3：日本特开平10-152310号公报

[0012] 专利文献4：日本特公昭63-44684号公报

发明内容

[0013] 发明要解决的问题

[0014] 近年来，需要尺寸大、且机械强度大的玻璃状碳成型体，例如在板状的情况下，需要厚度厚、且机械强度大的玻璃状碳成型体。然而，根据以往的方法制造大型的玻璃状碳成型体的情况下，存在碳化时产生裂缝、以及所得到的玻璃状碳成型体的强度小等问题。

[0015] 因此，存在提供尺寸大、且机械强度大的玻璃状碳成型体的必要性。

[0016] 用于解决问题的方案

[0017] 本发明人等进行了深入研究，结果发现通过以下的方案可以解决上述课题，完成了本发明。即，本发明如下述：

[0018] 〈方案1〉一种玻璃状碳成型体,其为玻璃状碳成型体,所述玻璃状碳成型体的最大内切球直径为5mm以上,具有分散于前述玻璃状碳成型体中的直径500nm以下的孔隙,且密度为 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。

[0019] 〈方案2〉根据方案1所述的玻璃状碳成型体,其声阻抗为2~6兆瑞利。

[0020] 〈方案3〉根据方案1或2所述的玻璃状碳成型体,其中,前述孔隙的直径超过0nm且为300nm以下的范围内。

[0021] 〈方案4〉根据方案1~3中任一项所述的玻璃状碳成型体,其还含有:分散于前述玻璃状碳成型体中的炭质粉体。

[0022] 〈方案5〉根据方案1~4中任一项所述的玻璃状碳成型体,其依据JIS K7074的弯曲强度为50~250MPa。

[0023] 〈方案6〉根据方案1~5中任一项所述的玻璃状碳成型体,其依据JIS K7074的弯曲模量为10~35GPa。

[0024] 〈方案7〉一种方案1~6中任一项所述的玻璃状碳成型体的制造方法,其包括如下步骤:

[0025] 通过将固化性树脂、消失性物质和溶剂混合,从而使它们相溶,制作前体组合物;以及

[0026] 对前述前体组合物在非氧化气氛下进行热处理,使前述固化性树脂碳化而形成前述玻璃状碳成型体的主体,且使前述消失性物质消失,形成前述玻璃状碳成型体的前述孔隙。

[0027] 〈方案8〉根据方案7所述的玻璃状碳成型体的制造方法,其中,将前述前体组合物的固体成分的重量作为基准,前述消失性物质的含有率超过0重量%且为30重量%以下。

[0028] 〈方案9〉根据方案7或8所述的玻璃状碳成型体的制造方法,其中,前述消失性物质的热解温度为 $300^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ 。

[0029] 〈方案10〉根据方案7~9中任一项所述的玻璃状碳成型体的制造方法,其中,在前述前体组合物中还含有炭质粉体。

[0030] 〈方案11〉根据方案7~10中任一项所述的玻璃状碳成型体的制造方法,其中,前述溶剂的沸点为 150°C 以上。

[0031] 发明的效果

[0032] 根据本发明,可以提供一种尺寸大、且机械强度大的玻璃状碳成型体。

具体实施方式

[0033] 《玻璃状碳成型体》

[0034] 本发明的玻璃状碳成型体的最大内切球直径为5mm以上,具有分散于玻璃状碳成型体中的直径500nm以下的孔隙,且密度为 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。

[0035] 根据上述构成,虽然尺寸大,但是通过存在直径500nm以下的孔隙且密度高,可以成为具有大的机械强度的玻璃状碳成型体。

[0036] 此处,本说明书中,“玻璃状碳成型体”例如是指,玻璃状碳占成型体的50体积%以上、60体积%以上、70体积%以上、80体积%以上、或90体积%以上、且占成型体的100体积%以下、98体积%以下、或95体积%以下。另外,优选玻璃状碳成型体的90体积%以上、95

体积%以上、或98体积%以上由玻璃状碳、和分散于玻璃状碳中的炭质粉体构成。

[0037] 玻璃状碳成型体的最大内切球直径大是指,该玻璃状碳成型体的尺寸大,其值可以为5mm以上、7mm以上、10mm以上、13mm以上、15mm以上、18mm以上、或20mm以上,而且可以为100mm以下、90mm以下、80mm以下、70mm以下、60mm以下、50mm以下、40mm以下、35mm以下、30mm以下、或25mm以下。

[0038] 玻璃状碳成型体的密度可以为1.1g/cm³以上、或1.2g/cm³以上,而且可以为1.8g/cm³以下、1.7g/cm³以下、1.6g/cm³以下、1.5g/cm³以下、1.4g/cm³以下、或1.3g/cm³以下。该密度可以为依据JIS Z 8807而测得的密度。

[0039] 本发明的玻璃状碳成型体可以为碳块、碳板等形态。特别是,本发明的玻璃状碳成型体为碳板的情况下,上述最大内切球直径是碳板中的最厚的部分的厚度。

[0040] 从提高玻璃状碳成型体的机械强度的观点出发,优选本发明的玻璃状碳成型体的声阻抗为2兆瑞利以上、或3兆瑞利以上。而且,可以为6兆瑞利以下、5兆瑞利以下、或4兆瑞利以下。

[0041] 上述声阻抗根据以下式(1)求出。

[0042] 声阻抗(Z:兆瑞利) = 密度(ρ :g/cm³) × 声速(C:m/sec) / 10³ (1)

[0043] 此处,上述声速例如可以为依据JIS Z 2353-2003而测得的声速。

[0044] 对于上述声阻抗,例如在以下提及的玻璃状碳成型体的制造方法中,可以通过调节炭质粉体的种类和含量、消失性物质的种类和含量而调节。

[0045] 从容易地进行碳化过程中发生的热解气体的脱气、容易地制造的观点出发,优选本发明的玻璃状碳成型体的孔隙的直径为超过0nm、1nm以上、3nm以上、5nm以上、8nm以上、10nm以上、15nm以上、20nm以上、30nm以上、40nm以上、50nm以上、60nm以上、70nm以上、80nm以上、或90nm以上,而且,从不使玻璃状碳成型体的密度过低、其结果确保良好的机械强度的观点出发,优选为500nm以下、450nm以下、400nm以下、350nm以下、300nm以下、250nm以下、220nm以下、200nm以下、180nm以下、150nm以下、130nm以下、或110nm以下。该孔隙的直径例如可以为通过基于扫描型电子显微镜(SEM)的图像解析法、X射线CT法、或气体吸附法等而测得的平均的直径。

[0046] 具有上述构成的玻璃状碳成型体的依据JIS K 7074的弯曲强度可以为50MPa以上、60MPa以上、70MPa以上、80MPa以上、90MPa以上、100MPa以上、或110MPa以上。另外,该弯曲强度可以为250MPa以下、240MPa以下、230MPa以下、220MPa以下、210MPa以下、200MPa以下、190MPa以下、180MPa以下、160MPa以下、150MPa以下、140MPa以下、或130MPa以下。

[0047] 此处,弯曲强度依据JIS K 7074而测定。具体而言,是指:对单纯支撑两端的试验片的1点施加载荷(3点弯曲),以规定的试验速度使试验片挠曲,使用得到的破坏时载荷或最大载荷,用以下式求出的弯曲模量 σ_b (MPa)。

[0048] $\sigma_b = (3P_b L) / (2bh^2)$

[0049] 式中,L是指支点间距(mm),b是指试验片的宽度(mm),h是指试验片的厚度(mm), P_b 是指破坏时载荷或最大载荷(N)。此处,需要注意将试验片切成任意大小而能进行测定。

[0050] 具有上述构成的玻璃状碳成型体的依据JIS K 7074的弯曲模量可以为10GPa以上、11GPa以上、12GPa以上、13GPa以上、14GPa以上、15GPa以上、16GPa以上、或17GPa以上。另外,该弯曲模量可以为35GPa以下、33GPa以下、30GPa以下、29GPa以下、或28GPa以下。

[0051] 此处,弯曲模量依据JIS K 7074而测定。具体而言,是指:对单纯支撑两端的试验片的1点施加载荷(3点弯曲),以规定的试验速度使试验片挠曲,记录载荷-挠曲曲线,使用载荷-挠曲曲线的直线部的初始梯度,用以下式求出的弯曲模量 E_b (MPa)。

$$[0052] \quad E_b = (1/4) \times (L^3/bh^3) \times (P/\delta)$$

[0053] 式中,L是指支点间距(mm),b是指试验片的宽度(mm),h是指试验片的厚度(mm),P/ δ 是指载荷-挠曲曲线的直线部的梯度(N/mm)。此处,需要注意将试验片切成任意大小而能进行测定。

[0054] 本发明的玻璃状碳成型体可以还含有:分散于玻璃状碳中的炭质粉体。

[0055] 以下,对本发明的玻璃状碳成型体的各构成要素进行说明。

[0056] 〈玻璃状碳〉

[0057] 玻璃状碳例如可以通过使含有固化性树脂、消失性物质和溶剂的前体组合物碳化而得到。详细地,在玻璃状碳成型体的制造方法中进行说明。

[0058] 〈炭质粉体〉

[0059] 炭质粉体可以为分散于玻璃状碳中的碳颗粒。

[0060] 作为碳颗粒,例如可以举出非晶碳粉末、石墨烯、碳纳米管、石墨、和炭黑等。它们可以单独使用,而且也可以组合而使用。

[0061] 碳颗粒的形状没有特别限定,例如可以为扁平状、阵列状、球状等形状。

[0062] 碳颗粒的平均粒径可以为10nm以上、20nm以上、30nm以上、50nm以上、70nm以上、100nm以上、200nm以上、300nm以上、500nm以上、700nm以上、1 μ m以上、2 μ m以上、或3 μ m以上,而且可以为20 μ m以下、18 μ m以下、15 μ m以下、13 μ m以下、10 μ m以下、或7 μ m以下。此处,本说明书中,平均粒径是指,在激光衍射法中根据体积基准而算出的中值粒径(D50)。通过碳颗粒的平均粒径为10nm以上,可以容易地分散,且抑制增稠,其结果可以容易地进行对模具的填充和脱泡处理。另外,通过碳颗粒的平均粒径为20 μ m以下,可以抑制碳颗粒的沉降,其结果容易地分散。

[0063] 将玻璃状碳成型体整体的重量作为基准,玻璃状碳成型体中的炭质粉体的含有率可以为50重量%以下、45重量%以下、40重量%以下、35重量%以下、30重量%以下、25重量%以下、20重量%以下、或15重量%以下,另外,可以为5重量%以上、7重量%以上、或10重量%以上。通过炭质粉体的含量为50重量%以下,可以更容易地进行玻璃状碳成型体的成型。另外,通过炭质粉体的含量为5重量%以上,可以确保玻璃状碳成型体的良好的机械性质

[0064] 《玻璃状碳成型体的制造方法》

[0065] 制造玻璃状碳成型体的本发明的方法包括以下步骤:

[0066] 通过将固化性树脂、消失性物质和溶剂混合,从而使它们相溶,制作前体组合物;以及

[0067] 对前体组合物在非氧化气氛下进行热处理,使固化性树脂碳化而形成玻璃状碳成型体的主体,且使消失性物质消失,形成玻璃状碳成型体的前述孔隙。

[0068] 以往,想要制造最大内切球直径为5mm以上的玻璃状碳成型体的情况下,在固化的阶段、碳化的初始阶段由于生成大量的低分子量物质,因此,存在体积大幅收缩、且由该低分子量物质形成的气体蓄积在内部,因而容易产生裂纹的问题。想要制作的玻璃状碳成型

体的最大内切球直径越变大,距离成型体的表面远的(深的)部位处发生的气体越多,由此,体积的收缩和气体的发生量变大,其结果,在碳化的阶段对碳前体施加的应力变大,变得容易产生裂纹等。

[0069] 与此相对,本发明人等发现:通过上述方法,可以制造最大内切球直径为5mm以上的玻璃状碳成型体。具体而言,通过固化性树脂、消失性物质和溶剂相溶,在碳化的阶段能够均匀地在碳前体整体中形成能使气体从碳前体的内部逸出的通路,其结果可以良好地抑制由气体的蓄积所引起的应力,因此,可以制造上述玻璃状碳成型体而不产生裂纹。

[0070] 如上述那样制造而成的玻璃状碳成型体的密度可以为 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、或 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,而且可以为 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、或 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0071] 本发明的方法可以还包括如下步骤:通过在模具中投入前体组合物使其固化,从而将前体组合物成型。

[0072] 〈前体组合物的制作〉

[0073] 通过将固化性树脂、消失性物质和溶剂混合,从而使它们相溶,由此进行前体组合物的制作。

[0074] 混合可以用分散器等公知的搅拌手段而进行。

[0075] 前体组合物中,可以还添加炭质粉体。可以与固化性树脂、消失性物质和溶剂一起进行炭质粉体的添加,或也可以将它们混合后进行炭质粉体的添加。

[0076] 〈前体组合物的成型〉

[0077] 前体组合物的成型可以通过在模具中投入前体组合物并固化而进行。

[0078] 〈前体组合物的热处理〉

[0079] 前体组合物的热处理如下:对前体组合物在非氧化气氛下进行热处理,使固化性树脂碳化而形成玻璃状碳成型体的主体,且使消失性物质消失,形成玻璃状碳成型体的前述孔隙。

[0080] 热处理例如可以升温至 800°C 以上、 850°C 以上、或 900°C 以上、且 3000°C 以下、 2800°C 以下、 2500°C 以下、 2200°C 以下、 2000°C 以下、 1800°C 以下、 1600°C 以下、 1500°C 以下、 1400°C 以下、 1300°C 以下、 1200°C 以下、 1150°C 以下、 1100°C 以下、 1050°C 以下、或 1000°C 以下的温度而进行。

[0081] 以下,对制造玻璃状碳成型体的本发明的方法中使用的物质进行说明。

[0082] (固化性树脂)

[0083] 固化性树脂通常为经三维交联并固化的树脂。特别是,本发明的固化性树脂优选使用在非氧化气氛下、加热至 1000°C 时能碳化而不热解、且碳化收率为40%以上的固化性树脂。

[0084] 作为上述固化性树脂,例如可以使用一种或二种以上的呋喃树脂、酚醛树脂、环氧树脂、呋喃-苯酚系树脂、苯酚改性呋喃共缩合物、三聚氰胺树脂、脲树脂、呋喃-脲系树脂等固化前体。

[0085] (固化剂)

[0086] 例如,使用呋喃树脂、苯酚-呋喃系树脂、呋喃-脲系树脂作为固化性树脂的情况下,作为固化剂,可以使用例如对甲苯磺酸等有机磺酸系固化剂。

[0087] (消失性物质)

[0088] 消失性物质为可以在提供的热解温度下、通过热解而消失的物质、特别是有机物。

[0089] 该热解温度可以通过用升温速度10℃/分钟、氮气气氛下的TG测定求出。具体而言,各测定温度T下的重量减少率W(%)中,将求出各温度下的dW/dT并标绘时的dW/dT的峰温度作为物质的热解温度。

[0090] 消失性物质的热解温度优选为低于上述固化性树脂碳化的温度的温度,例如优选为500℃以下、480℃以下、450℃以下、或420℃以下。通过热解温度为上述温度,可以良好地构成用于逸出固化性树脂的炭化温度域中发生的、包含低分子量物质的气体的通路。

[0091] 另外,该热解温度优选为300℃以上、320℃以上、350℃以上、或380℃以上。通过热解温度为300℃以上,可以抑制在碳化的初始温度下产生大量的低分子量物质所导致的、前体组合物的急剧的收缩,其结果可以抑制上述通路关闭。

[0092] 作为消失性物质,可以使用例如聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、聚乙烯吡咯烷酮、和聚乙二醇等。

[0093] 特别是,使用聚乙二醇作为消失性物质的情况下,从使热解温度为上述的范围内的观点出发,优选消失性物质的分子量为400以上、600以上、800以上、1000以上、3000以上、5000以上、8000以上、10000以上、12000以上、14000以上、或17000以上、且100000以下、90000以下、80000以下、70000以下、60000以下、50000以下、45000以下、40000以下、35000以下、30000以下、或25000以下。需要说明的是,在混合分子量不同的消失性物质而使用的情况下,可以以各成分的含有率加权的分子量的加权平均处于上述的范围内。

[0094] 对于消失性物质的含有率,将前体组合物的固体成分的重量作为基准,从良好地形成上述通路的观点出发,优选超过0重量%、1重量%以上、2重量%以上、3重量%以上、或4重量%以上,而且从使玻璃状碳成型体的机械强度良好的观点出发,优选为10重量%以下、9重量%以下、8重量%以下、7重量%以下、6重量%以下、或5重量%以下。此处,“前体组合物的固体成分的重量”是指,固化性树脂和消失性物质的总计重量。

[0095] (溶剂)

[0096] 本发明的溶剂为可以与固化性树脂和消失性物质相溶的溶剂。此处,本说明书中,“相溶”是指,使用光学显微镜将在固化前且添加炭质粉体前的前体组合物放大至100倍以上并观察时,未确认到未溶解物的状态。

[0097] 从较长地维持与消失性物质的相溶状态、其结果良好地形成通路的观点出发,优选溶剂的沸点为150℃以上。该沸点可以为150℃以上、160℃以上、170℃以上、180℃以上、190℃以上、或200℃以上,而且可以为300℃以下、280℃以下、或250℃以下。

[0098] 作为溶剂,例如可以举出苜醇等醇、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基亚砷(DMSO)、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮(DMI)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)等非质子系极性溶剂、丙二醇、三乙二醇、四乙二醇、分子量600以下的聚乙二醇等二醇系溶剂、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇(Solfit)等二醇醚等。它们可以使用一种或混合二种以上而使用。

[0099] 作为满足上述溶解度参数的条件的固化性树脂/热解性有机物/溶剂的组合,例如可以采用以下的组合:

[0100] 呋喃树脂/聚乙二醇/苜醇+四乙二醇、呋喃树脂/聚乙二醇/苜醇+三乙二醇、呋喃

树脂/聚乙二醇/苜醇+二乙二醇、呋喃树脂/聚乙烯吡咯烷酮/苜醇+四乙二醇、酚醛树脂/聚乙二醇+PVB/四乙二醇+苜醇、呋喃树脂/聚乙二醇/NMP。

[0101] 它们是一例,只要为具有均匀的相溶状态的组合就可以采用。

[0102] 实施例

[0103] 根据实施例和比较例,对本发明具体地进行说明,但本发明不限于于这些。

[0104] 《实施例1》

[0105] 将作为固化性树脂的呋喃树脂(VF303、日立化成株式会社)120重量份、作为消失性物质的分子量11000的聚乙二醇(PEG)(热解温度426℃)14重量份、以及作为溶剂的苜醇(BA)(沸点205℃)26重量份和四乙二醇(TEG)(沸点328℃)40重量份进行配混,用分散器等充分搅拌,得到均匀的溶液。将前体组合物的固体成分的重量作为基准,消失性物质的含有率为10重量%。

[0106] 在得到的溶液中,添加作为固化剂的对甲苯磺酸(PTS)2重量份,进一步进行搅拌而均匀化,对得到的物质进行减压脱泡处理,得到前体组合物。将该前体组合物填充至直径100mm厚度25mm的模具中并进行固化。将固化后的前体组合物从模具中拆下,在氮气气氛下、进行热处理直至1000℃的温度,得到直径80mm厚度20mm的玻璃状碳成型体。

[0107] 得到的玻璃状碳成型体是通过基于SEM的图像解析法而测得的孔隙的直径为50nm左右、弯曲强度为80MPa、弯曲模量为19GPa、声阻抗为4.5兆瑞利的玻璃状碳成型体。

[0108] 《实施例2》

[0109] 将作为固化性树脂的呋喃树脂(VF303、日立化成株式会社)126重量份、作为热解性有机物的分子量20000的聚乙二醇(热解温度426℃)10重量份、作为溶剂的Solfit(沸点174℃)20重量份和三乙二醇(TrEG)(沸点287℃)30重量份进行配混,用分散器等充分搅拌,得到均匀的溶液。将前体组合物的固体成分的重量作为基准,消失性物质的含有率为7重量%。

[0110] 在得到的溶液中,添加石墨(鳞片状石墨、日本石墨株式会社、平均粒径5μm)14重量份,用珠磨机等均匀分散。在得到的分散液中,添加作为固化剂的对甲苯磺酸1重量份,进一步进行搅拌而均匀化,对得到的物质进行减压脱泡处理,得到前体组合物。将该前体组合物填充至直径100mm厚度30mm的模具中并进行固化。将固化后的前体组合物从模具中拆下,在氮气气氛下、进行热处理直至1400℃的温度,得到直径80mm厚度25mm的玻璃状碳成型体。

[0111] 得到的玻璃状碳成型体是通过基于SEM的图像解析法而测得的孔隙的直径为50nm左右、弯曲强度为96MPa、弯曲模量为17.5GPa、声阻抗为4.4兆瑞利的玻璃状碳成型体。

[0112] 《实施例3》

[0113] 将作为固化性树脂的呋喃树脂(VF303、日立化成株式会社)80重量份、作为热解性有机物的分子量20000的聚乙二醇(热解温度426℃)2重量份和分子量600的聚乙二醇(热解温度390℃)2重量份、作为溶剂的苜醇(沸点205℃)10重量份和二乙二醇(DEG)(沸点244℃)10重量份进行配混,用分散器等充分搅拌,得到均匀的溶液。

[0114] 在得到的溶液中,添加非晶碳粉末(平均粒径10μm)80重量份,将其用珠磨机、分散器等均匀分散。在得到的分散液中,添加作为固化剂的对甲苯磺酸3重量份,进一步进行搅拌而均匀化,对得到的物质进行减压脱泡处理,得到前体组合物。将该前体组合物填充至直径100mm厚度30mm的模具中并进行固化。将固化后的前体组合物从模具中拆下,在氮气气氛

下、进行热处理直至1000℃的温度,得到直径80mm厚度25mm的玻璃状碳成型体。

[0115] 得到的玻璃状碳成型体如下:通过基于SEM的图像解析法而测得的孔隙的直径为50nm左右、弯曲强度为115MPa、弯曲模量为24GPa、声阻抗为5.3兆瑞利。

[0116] 《比较例1》

[0117] 将作为固化性树脂的呋喃树脂(VF303、日立化成株式会社)120重量份、作为溶剂的苯醇(沸点205℃)26重量份和四乙二醇(沸点328℃)40重量份进行配混,用分散器等充分搅拌,得到均匀的溶液。

[0118] 在得到的溶液中,添加作为固化剂的对甲苯磺酸1重量份,进一步进行搅拌而均匀化,对得到的物质进行减压脱泡处理,得到前体组合物。将该前体组合物填充至直径100mm厚度30mm的模具中并进行固化。将固化后的前体组合物从模具中拆下,在氮气气氛下、进行热处理直至1400℃的温度,结果引入大的裂纹和位于内部的细的裂纹,得不到玻璃状碳成型体。因此,无法测定孔径、弯曲强度、弯曲模量和声阻抗。

[0119] 《比较例2》

[0120] 添加作为固化性树脂的呋喃树脂(VF303、日立化成株式会社)70重量份、作为热解性有机物的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)(粒径5μm、热解温度400℃)20重量份、和作为炭质粉体的石墨(鳞片状石墨、日本石墨株式会社、平均粒径5μm)10重量份,用珠磨机、分散器等均匀分散。

[0121] 在得到的分散液中,添加作为固化剂的对甲苯磺酸1重量份,进一步进行搅拌而均匀化,对得到的物质进行减压脱泡处理,得到前体组合物。将该前体组合物填充至直径100mm厚度30mm的模具中并进行固化。将固化后的前体组合物从模具中拆下,在氮气气氛下、进行热处理直至1000℃的温度,结果炭化物中引入裂纹,得不到玻璃状碳成型体。因此,无法测定弯曲强度、弯曲模量和声阻抗。

[0122] 《比较例3》

[0123] 将作为固化性树脂的呋喃树脂(VF303、日立化成株式会社)126重量份、作为溶剂的Solfit(沸点174℃)20重量份和三乙二醇(沸点287℃)30重量份进行配混,用分散器等充分搅拌,得到均匀的溶液。

[0124] 在得到的溶液中,添加作为炭质粉体的石墨(鳞片状石墨、日本石墨株式会社、平均粒径5μm)10重量份,用珠磨机、分散器等均匀分散。在得到的分散液中,添加作为固化剂的对甲苯磺酸1重量份,进一步进行搅拌而均匀化,对得到的物质进行减压脱泡处理,得到前体组合物。将该前体组合物填充至直径100mm厚度30mm的模具中并进行固化。将固化后的前体组合物从模具中拆下,在氮气气氛下、进行热处理直至1000℃的温度,结果炭化物中引入裂纹,得不到玻璃状碳成型体。因此,无法测定弯曲强度、弯曲模量和声阻抗。

[0125] 将实施例和比较例的各构成和评价结果示于表1。需要说明的是,表1的“溶液状态”中,用光学显微镜将固化前且添加炭质粉体前的前体组合物放大至100倍以上并观察时,未确认到未溶解物的情况记作“相溶”,不是这样的情况记作“不相溶”。

[0126] [表1]

[0127] 表1

[0128]

		实施例1	实施例2	实施例3	比较例1	比较例2	比较例3
固化性树脂	种类	呋喃树脂	呋喃树脂	呋喃树脂	呋喃树脂	呋喃树脂	呋喃树脂
	重量(重量份)	120	126	80	120	70	126
消失性物质	种类	PEG	PEG	PEG	-	PMMA	-
	重量(重量份)	14	10	4	-	20	-
溶剂	种类	BA	Solfit	BA	BA	-	Solfit
		TEG	TrEG	DEG	TEG	-	TrEG
	重量(重量份)	66	50	20	66	-	50
溶液状态		相溶	相溶	相溶	相溶	不相溶	相溶
炭质粉体	种类	-	石墨粉	非晶碳粉	-	石墨粉	石墨粉
	重量(重量份)	-	14	80	-	10	10
固化剂	种类	PTS	PTS	PTS	PTS	PTS	PTS
	重量(重量份)	2	1	3	1	1	1
模具填充时的厚度(mm)		25	30	30	30	30	30
碳板的厚度(mm)		20	25	25	裂缝	裂缝	裂缝
声阻抗(兆瑞利)		4.5	4.4	5.3	-	-	-
密度(g/cm^3)		1.25	1.18	1.34	-	-	-
声速(m/sec)		3636	3741	4018	-	-	-
孔隙的直径(nm)		约50	约50	约50	-	-	-
弯曲强度(MPa)		80	96	115	-	-	-
弯曲模量(GPa)		19	17.5	24	-	-	-

[0129] 使用了固化性树脂、消失性物质和溶剂相溶的前体组合物的实施例1~3中,可以制作厚度20~25mm的玻璃状碳成型体。

[0130] 与此相对,使用了不含有消失性物质的前体组合物的比较例1和3、以及使用了不含有溶剂的前体组合物的比较例2中,无法制作厚度20mm以上的玻璃状碳成型体。