

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 13/00 C09C 1/56

F16L 59/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95197422. X

[45] 授权公告日 2002 年 12 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1096880C

[22] 申请日 1995. 12. 14 [21] 申请号 95197422. X

[30] 优先权

[32] 1994. 12. 15 [33] US [31] 08/356,849

[86] 国际申请 PCT/US95/16196 1995. 12. 14

[87] 国际公布 WO96/18456 英 1996. 6. 20

[85] 进入国家阶段日期 1997. 7. 22

[73] 专利权人 卡伯特公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 拉尔夫·U·伯斯

詹姆斯·A·贝尔蒙特

戴维·J·考尔

道格拉斯·M·史密斯

威廉·M·阿克曼

[56] 参考文献

US4604207A 1986. 8. 9 B01D15/08

US5240968A 1993. 8. 31 C08J9/00

审查员 王长青

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 范明娥

权利要求书 1 页 说明书 28 页 附图 4 页

[54] 发明名称 含碳化合物的凝胶组合物

[57] 摘要

含有可附着到凝胶组分上碳组分的新型凝胶组合物。优选地,碳组分选自炭黑、碳纤维、活性炭和石墨碳;凝胶组分选自金属氧化物凝胶和聚合物凝胶。也公开了一种新型凝胶组合物,包含:凝胶组分和具有附着至少一个有机基团的炭黑产品,有机基团包含 a) 至少一个芳基,和 b) 至少一个离子基团,至少一个可离子化的基团,或离子基团和可离子化基团的混合物,其中至少一个有机基团的芳基被直接附着到炭黑上。还公开了新型凝胶组合物,包含:凝胶组分和具有附着至少一个有机基团的炭黑产品,有机基团包含 a) 至少一个 C₁ - C₁₂ 烷基,和 b) 至少一个离子基团,至少一个可离子化的基团,或离子基团和可离子化基团的混合物,其中至少一个有机基团的烷基被直接附着到炭黑上。也公开了凝胶组合物的用途。



ISSN 1008-4274

1.一种包括金属氧化物凝胶和碳组分的凝胶组合物，该碳组分选自炭黑、碳纤维、活性碳、石墨碳和其混合物，其中该碳组分连有至少一个有机基团，该有机基团包括 a)至少一个芳基或至少一个 C₁-C₁₂ 烷基，和 b)至少一个离子基团、至少一个可离子化的基团、或离子基团和可离子化基团的混合物，其中至少一个有机基团的芳基或烷基直接连到所述碳组分上。

2.根据权利要求1的凝胶组合物，其中有机基团包括磺苯基或其盐、羧苯基或其盐、或其混合物。

3.根据权利要求2的凝胶组合物，其中有机基团包括对-磺苯基或其盐。

4.根据权利要求1的凝胶组合物，其中离子的或可离子化的基团包括羧酸或其盐，磺酸或其盐和季铵盐、或其混合物。

5.根据权利要求4的凝胶组合物，其中离子的或可离子化的基团选自乙烷磺酸或其盐。

6.根据权利要求1的凝胶组合物，其中金属氧化物凝胶包括氧化硅、氧化钛、氧化铝、或其混合物。

7.根据权利要求6的凝胶组合物，其中金属氧化物凝胶是氧化硅。

8.根据权利要求1的凝胶组合物，其中该碳组分是炭黑。

9.根据权利要求8的凝胶组合物，其中金属氧化物凝胶是氧化硅。

10.根据权利要求1的凝胶组合物，其中该碳组分占组合物重量的1-50%。

11.根据权利要求10的凝胶组合物，其中该碳组分占组合物重量的10-20%。

12.根据权利要求1的凝胶组合物，其中该碳组分占组合物重量的50-99%。

13.根据权利要求12的凝胶组合物，其中该碳组分占组合物重量的75-85%。

14.热绝缘材料，包括权利要求1-13中任一项的凝胶组合物。

15.根据权利要求14的热绝缘材料，其中碳组分是炭黑，金属氧化物凝胶是氧化硅。

含碳化合物的
凝胶组合物

5

本发明涉及新型凝胶组合物。

凝胶和其制备方法是众所周知的。本文中使用的术语“凝胶”包括气凝胶,干凝胶,水凝胶和现有技术中已知的其它凝胶。术语“气凝胶”由 S.S.Kistler 的 US2188007 进行了描述,通常是指已在超临界温度/压力条件下进行干燥的凝胶。凝胶尤其是气凝胶有广泛的应用,它们包括绝热和隔音材料、催化
10 剂支撑体和载体、过滤器、分子筛和电子部件。

堆积密度低的凝胶在许多应用领域中使用是特别有利的。因为它们的堆积密度低,所以气凝胶已成为选择用于许多应用领域的凝胶。但是,正如上文所说的,气凝胶通常是采用超临界干燥制备的,这就要求使用比较昂贵的工艺设备和条件。
15

对于某些应用来说,例如吸附剂,更为有利的是使用堆积密度高的凝胶。

本发明提供了一种新型凝胶组合物,它们与至今已知的凝胶相比具有改进的性能特性。本发明的凝胶组合物包含:附着到凝胶组分上的碳组分。碳
20 组分可以选自下列物质:可附着到凝胶组分上的炭黑,碳纤维,活性炭和石墨。必要时可以对碳组分进行改性,以使碳组分附着到本发明凝胶组合物的凝胶组分上。优选地,对碳组分进行化学改性。

本发明还涉及新型凝胶组合物,它们包含:

凝胶组分和

25

附有至少一个有机基团的炭黑产品,有机基团包括: a)至少一个芳基,和 b)至少一个离子基团,至少一个可离子化基团,或离子基团和可离子化基团的混合物,其中至少一个有机基团的芳基直接附着到炭黑上。在下面本发明的详细描述部分还涉及了炭黑产品的制备方法,和优选的新型凝胶组合物的实施方案。

30

本发明还包括一种新型凝胶组合物,它们包含:

凝胶组分和

附有至少一个有机基团的炭黑产品，有机基团包括：a)至少一个 C₁ - C₁₂ 烷基，和 b)至少一个离子基团，至少一个可离子化基团，或离子基团和可离子化基团的混合物，其中至少一个有机基团的烷基直接附着到炭黑上。在下面本发明的详细描述部分还涉及了炭黑产品的制备方法，和优选的新型
5 凝胶组合物的实施方案。

在本发明凝胶组合物中使用的合适凝胶组分包括金属氧化物凝胶，例如硅胶，二氧化钛凝胶和氧化铝凝胶等；和聚合物凝胶，例如间苯二酚甲醛（R - F）凝胶，蜜胺甲醛（M - F）凝胶和苯酚 - 糠醛（P - F）凝胶等。优选的凝胶组分是金属氧化物凝胶。

10 凝胶组合物中碳组分的用量将取决于凝胶组合物的最终用途。在本发明凝胶组合物中碳组分的用量一般为 1 - 99 %（重量）。在要求制备堆积密度低的凝胶组合物时，本发明凝胶组合物中的碳组分的用量为 1 - 50 %（重量），优选地为 10 - 20 %（重量）。而当要求制备堆积密度高的凝胶组合物时，本发明凝胶组合物中的碳组分的用量为 50 - 99 %（重量），优选地为
15 75 - 85 %（重量）。本文所使用的术语“堆积密度”是指凝胶颗粒重量除以颗粒总体积的值。

本发明的凝胶组合物可以有利地用于各方面，而这些用途对于凝胶组合物的现有技术中那些熟练的技术人员来说已知的。本发明的凝胶组合物特别适用于下列领域，它们包括：

- 20 绝缘材料，包括绝热、电绝缘和隔音材料。
特定添加剂，包括平光剂、增稠剂、填料和增强剂。
吸附剂
催化剂支撑体
隔膜
25 过滤器
辐射检测器
涂料，包括耐热涂料
电介质，包括低 K 电介质。

在下文本发明的详细描述部分，进一步地详述了本发明的凝胶组合物，
30 其制备方法和其用途。从下面的更为详细的描述中，本发明凝胶组合物的优点对于现有技术中的那些熟练技术人员来说将更为明显。

图 1 是在实施例 5 中制备的由庚烷干燥的凝胶组合物的断裂面的扫描电子显微镜 (SEM) 图。

图 2 是在实施例 8 中制备的由庚烷干燥的凝胶组合物的断裂面的 SEM 图。

5 图 3 是在实施例 14 中制备的由庚烷干燥的凝胶组合物的断裂面的 SEM 图。

图 4 是在实施例 18 中制备的由庚烷干燥的凝胶组合物的断裂面的 SEM 图。

10 图 5 是在实施例 19 中制备的由庚烷干燥的凝胶组合物的断裂面的 SEM 图。

图 6 是在实施例 20 中制备的由庚烷干燥的凝胶组合物的断裂面的 SEM 图。

图 7 是在实施例 21 中制备的由庚烷干燥的凝胶组合物的断裂面的 SEM 图。

15 图 8 是在实施例 22 中制备的由庚烷干燥的凝胶组合物的断裂面的 SEM 图。

如上所述, 本发明的凝胶组合物包含: 附着到凝胶组分上的碳组分。所附的扫描电子显微镜图示出了附着到凝胶组分上的特定碳组分。

图 1 是不包含碳组分的凝胶组合物的断裂面的 SEM。

20 图 2 是包含碳组分但是未附着到凝胶组分上的凝胶组合物的断裂面的 SEM。与之相反, 图 3 是包含碳组分并且附着到凝胶组分上的凝胶组合物的断裂面的 SEM。

在下面的实施例部分更详细地解释了图 1 - 3, 并且解释了图 4 - 8。

25 另外, 碳组分被附着到凝胶组分上的本发明凝胶组合物的擦掉 (Rub - off) 特征比碳组分未被附着到凝胶组分上的类似的凝胶组合物的低。在下面的实施例部分进一步详述了有关的擦掉性。

30 本发明的凝胶组合物的碳组分可以选自下列的物质, 它们是可附着到凝胶组分上的炭黑, 可附着到凝胶组分上的碳纤维, 可附着到凝胶组分上的活性炭和可附着到凝胶组分上的石墨碳。某些碳组分将不能附着到凝胶组分上, 除非对它们进行改性。优选地, 碳组分可按下列方法进行化学改性。

一种可附着的碳组分可以通过在液体反应介质中将碳组分与重氮盐进

行反应而制备，以将至少一个有机基团附着到碳组分的表面上。优选的反应介质包括水，任何含水介质和任何含醇介质。水是最优选的介质。在与本发明相同申请日，于1994年12月15日提出的题为“炭黑与重氮盐的反应，所制备的炭黑产品及其用途”的美国专利申请中描述了经改性的碳组分和其各种制备方法，这里引入本文作为参考之用。在与本发明相同申请日，于1994年12月15日提出的题为“炭原料与重氮盐的反应和所制备的碳产品”的美国专利申请中也描述了经改性的碳组分和其各种制备方法，这里引入本文作为参考之用。

在下文中描述了采用炭黑作为碳组分制备在本发明凝胶组合体中使用的可附着的碳组分的方法。除了炭黑外，可采用类似的方法制备可附着的碳组分。

为了制备可附着的炭黑，仅要求重氮盐具有足够的稳定性，以使其能与炭黑进行反应。因此，可采用某些另外被认为是不稳定的重氮盐进行反应，并使其进行分解。某些分解过程可以和炭黑和重氮盐之间的反应竞争，并且可以降低附着到炭黑上的有机基团的总数。另外，反应可以在提高的温度下进行，在该温度下许多重氮盐对分解是敏感的。提高的温度也有利于增加重氮盐在反应介质中的溶解度，并且在工艺过程中改进其操作。但是提高的温度会由于其它分解过程而损失部分重氮盐。

当有易于搅拌的含水浆料的稀释剂或适量的用于炭黑造粒的水存在时，可以使炭黑与重氮盐进行反应。必要时，可以采用常规的造粒工艺来形成炭黑颗粒。

优选的可以附着到炭黑上的有机基团是以作为官能团的离子基团或可离子化基团取代的有机基团。可离子化的基团是在使用介质的情况下能形成离子基团的基团，离子基团可以是阴离子基团或阳离子基团和可形成阴离子或阳离子的可离子化的基团。

形成阴离子的可离子化官能团包括例如酸性基团或酸性基团的盐。因此，有机基团包括由有机酸产生的基团。优选地，当它包含形成一种阴离子的可离子化基团时，这种有机基团具有 a) 芳基或 $C_1 - C_{12}$ 烷基和 b) 至少一种 pK_a 小于 11 的酸性基团，或至少一种 pK_a 小于 11 的酸性基团的盐，或至少一种 pK_a 小于 11 的酸性基团和至少一种 pK_a 小于 11 的酸性基团的盐的混合物。酸性基团的 pK_a 是指有机基团作为整体而不仅仅是酸性取代基的 pK_a 。

更优选地, pKa 小于 10, 最优选地, pKa 小于 9。优选地, 有机基团的芳基或 C₁ - C₁₂ 烷基被直接附着到炭黑上, 芳基可以进一步地被例如烷基取代或未被取代, C₁ - C₁₂ 烷基可以是支链或直链的, 优选地是乙基。更优选地, 有机基团是苯基或萘基, 酸性基团是磺酸基, 亚磺酸基, 膦酸基或羧酸基团。

- 5 实例包括 - COOH, - SO₃H 和 - PO₃H₂, 和其盐, 例如 - COONa, - COOK, - COO⁻NR₄⁺, - SO₃Na, - HPO₃Na, - SO₃⁻NR₄⁺ 和 PO₃Na₂, 其中 R 是烷基或苯基。特别优选的可离子化取代基是 - COOH 和 - SO₃H 和其钠和钾盐。

- 10 更优选地, 有机基团是取代或未取代的磺苯基或其盐; 取代或未取代的(多磺)苯基或其盐; 取代或未取代的磺萘基或其盐; 或取代或未取代的(多磺)萘基或其盐。优选的取代磺苯基是羟基磺苯基或其盐,

具有能够形成阴离子的可离子化官能团的具体有机基团是对 - 磺苯基, 4 - 羟基 - 3 - 磺苯基和 2 - 磺乙基。

- 15 胺是代表形成阳离子基团并可被连接到相同的有机基团上的可离子化官能团的实例, 正如上文对形成阴离子的可离子化基团讨论的一样。例如可使胺在酸性介质中质子化以形成铵基团。优选地, 具有胺取代基的有机基团的 pK_b 小于 5。季铵基团 (- NR₃⁺) 和季磷鎓基团 (- PR₃⁺) 也是代表阳离子基团的实例, 并且正如上文对形成阴离子的可离子化基团讨论的一样, 它们可被连接到相同的有机基团上。优选地, 有机基团包含芳基, 例如苯基
20 或萘基和季铵或季磷鎓基团。芳基优选地被直接附着到炭黑上。季铵化的环胺和季铵化的芳胺也可以用作有机基团, 因此, 在这种情况下, 可使用 N 取代的吡啶鎓化合物, 例如 N - 甲基 - 吡啶基。

- 具有附着用离子基团或可离子化基团取代的有机基团的炭黑产品的一个优点是, 与相应的未经处理的炭黑相比, 该炭黑产品可以增加水分散性。
25 通常, 炭黑产品的水分散性随着附着到炭黑上具有可离子化的有机基团的数量或附着到指定有机基团上的可离子化基团的数量增加而增加。因此, 增加与炭黑产品相联的可离子化基团的数量将增加其水分散性, 并可控制水分散性至所要求的水平。可以注意到含有胺作为附着到炭黑上的有机基团的炭黑产品的水分散性可以通过酸化含水介质而增加。

- 30 当制备水分散的可附着的炭黑产品时, 优选地是将离子基团或可离子化基团在反应介质中离子化, 所得到的产品溶液或浆料可以在应用时稀释或在

使用前进行稀释。另外可按在常规炭黑的技术中使用的方法将炭黑产品进行干燥，这些技术包括(但不限于)在炉中或旋转窑中进行干燥。但是过分的干燥会引起水分散性的降低。在炭黑产品不太易于象所要求的那样分散在含水赋形剂中的情况下，可采用常规已知技术例如粉磨或研磨来分散炭黑产品。

- 5 与传统的炭黑颜料相反，化学改性的可附着的炭黑产品易于分散在含水介质中，化学改性的可附着的炭黑产品不需要常规的研磨过程，也不需要加入分散剂以达到适用的分散。优选地，化学改性的可附着的炭黑产品只需要低剪切搅拌或混合以易于将颜料分散在水中。

- 10 由可附着的炭黑产品形成颗粒最好是采用常规的湿法，针形 (pin) 造粒法进行。所制成的颗粒通过低的剪切搅拌或混合易于分散在水中，从而减少或避免了所需的研磨或使用分散剂。

本发明还包括新型凝胶组合物，它们包含：

凝胶组分和

- 15 具有附着有至少一个有机基团的炭黑产品，有机基团包含 a)至少一个芳基，和 b)至少一个离子基团，至少一个可离子化基团，或离子基团和可离子化基团的混合物，其中至少一个有机基团的芳基被直接附着到炭黑上。优选地，离子或可离子化基团选自以下物质：羧酸或其盐；磺酸或其盐；和季铵盐。优选地，有机基团选自以下基团：磺苯基或其盐；对磺苯基或其盐；和羧基苯基或其盐。在本发明凝胶组合物的各实施方案中使用的炭黑产品可以
20 参照可附着的碳组分的产生而按上述方法制备。

本发明进一步包括新型凝胶组合物，它们包含：

凝胶组分和

- 25 具有附着至少一种有机基团的炭黑产品，有机基团包含 a)至少一个 $C_1 - C_{12}$ 烷基，和 b)至少一个离子基团，至少一个可离子化基团，或离子基团和可离子化基团的混合物，其中至少一个有机基团的烷基被直接附着到炭黑上。优选地，离子或可离子化基团选自以下物质：乙烷磺酸或其盐。在本发明凝胶组合物的各实施方案中适用的炭黑产品可以参照可附着的碳组分的产生而按上述方法制备。

- 30 本发明的凝胶组合物可以按现有技术中用于制备凝胶组合物的任何已知方法制备。例如，本发明的凝胶组合物可以按有关醇盐体系的下列方法制备：

1)将所需的凝胶组分的前体(在该实施例中为醇盐)溶解在乙醇中;
 2)向该溶液中加入水,以使醇盐与水的摩尔比约为1;
 3)向制成的溶液中加入酸,以使水与酸的摩尔比约为1:0.0007,从而制备溶胶;

- 5 4)向溶胶中加入碳组分;
 5)加入催化剂(一般是酸或碱)以起动溶胶的胶凝;
 6)使所得到的凝胶在一个模子中于50℃下老化约24小时;
 7)用水冲洗得到的凝胶,以用水置换出溶剂组分,然后将凝胶在水中在升高的温度(最高达100℃,优选地为约70℃)下老化达24小时;
 10 8)用溶剂冲洗经老化的凝胶,以除去水并用溶剂置换出水;
 9)干燥获得的凝胶,形成本发明的凝胶组合物。

适于在本发明凝胶组合物中使用的凝胶前体包括(但不限于)现有技术中已知的金属氧化物凝胶前体,例如:

	<u>金属氧化物</u>	<u>作为凝胶前体的形式</u>
15	SiO ₂	醇盐, 硅酸钠, 胶体
	TiO ₂	醇盐, 胶体
	Al ₂ O ₃	醇盐, 胶体, 铝酸钠, 盐

特定前体的选择是根据所要求的凝胶类型来确定。

- 下面进一步详述了本发明凝胶组合物的制备方法,并在以下的实施例部分给出了典型的制备方法。

正如上文所述的,本发明的凝胶组合物可在对于凝胶组合物来说任何已知的应用领域中使用。作为本技术领域普通熟练的技术人员应该认识到,本发明的特定凝胶组合物是否适于在特定应用领域中使用将取决于凝胶组合物的特性,例如掺入到组合物中的碳原料量和组合物的堆积密度。

- 25 本发明凝胶组合物的典型用途包括(但不限于):

绝缘材料应用

本发明凝胶组合物可有利地应用于下列热绝缘材料,电绝缘材料和/或声绝缘材料领域。

热绝缘材料

- 30 本发明的凝胶组合物可作为疏松填料掺入到热绝缘材料中。另外,本发明的凝胶组合物也可以与选自下列物质的原料混合: 硅酸钙, 无机纤维, 金

属氧化物粉末，聚合物泡沫体和玻璃纤维等，并将混合物掺入到热绝缘材料中。另外，本发明的凝胶组合物可以在真空下用于热绝缘材料中。

电绝缘材料

本发明的凝胶组合物可以掺入到聚合物组合物中，以用作电绝缘材料。

5 声绝缘材料

本发明的凝胶组合物可以作为疏松填料掺入到声绝缘材料中。另外，本发明的凝胶组合物可以与其它材料例如纤维素或聚合物泡沫组合，并将组合物作为填料掺入到声绝缘材料中。

特定的添加剂应用

10 本发明的凝胶组合物可以用作特定的添加剂，例如增稠剂、平光剂、填料或增强剂。所包括的各种实例如下：

增稠剂

本发明的凝胶组合物可以作为增稠剂在颜料组合物和油墨中使用。本发明的无毒凝胶组合物也可以作为增稠剂在食品中使用。

15 平光剂

术语“平光剂”是指使油漆、清漆或膜的涂料成品黯淡或无光泽的一种组合物。本发明的凝胶组合物可用作大漆、半光泽清漆、搪瓷或乙烯基膜的平光剂。

填料

20 本发明的凝胶组合物可以用作水泥、粘合剂和天然或合成橡胶组合物的填料。

增强剂

本发明的凝胶组合物也可用作聚合组合物例如模塑闸衬中和天然或合成橡胶组合物中的增强剂。

25 吸附剂

本发明的凝胶组合物可以用作液体、气体或蒸汽吸附的材料。

催化剂支撑体

本发明的凝胶组合物还可用作粉末金属或金属氧化物催化剂材料的基质支撑体。

30 隔膜

本发明的凝胶组合物也可用作选择液体、气体或蒸汽分离的材料。

过滤器

本发明的凝胶组合物可以用于颗粒过滤的材料。

辐射检测器

5 本发明的凝胶组合物可用于辐射检测器例如 Cherenkov 辐射检测器中检测辐射。

耐热涂料

本发明的凝胶组合物可以以薄膜形式用作绝热涂层。

低K电介质

本发明的凝胶组合物可以在电介质材料例如低介电常数材料中使用。

10 本专业领域的普通技术人员从上面所列出的用途中应该认识到：本发明的凝胶组合物可以在许多到目前为止使用普通凝胶组合物的应用领域（尽管不完全是）中使用。还应该认识到上面所列出的并不详尽，而仅仅是代表本发明凝胶组合物的许多潜在的用途。

15 本发明的各个方面和具体实施方案的效果和优点将通过下面的实施例作进一步的阐述，其中采用下列实验操作。

在实施例中使用的炭黑的氮表面积（ N_2SA ）用米²/克（ m^2/g ）表示，按照 ASTM 实验操作 D3037 方法 A 进行测定。

20 在实施例中使用的炭黑的邻苯二甲酸二丁酯吸附值（DBP）用毫升/100克炭黑（ml/100g 炭黑）表示，按照 ASTM D2414 中所列的操作步骤进行测定。

在实施例中使用的炭黑的平均初始颗粒大小用纳米(nm)表示，按照 ASTM D3849 中所列的操作步骤进行测定。

采用由 Hitachi Corporation 生产和销售的 Hitachi S570 扫描电子显微镜拍摄扫描电子显微镜图，每个 SEM 图采用了 20 千伏的功率，放大 25000 倍。

25 用下面的操作步骤测定改性和未改性炭黑的含水残余量。用 45 克水摇动炭黑（5 克）达 5 分钟，将所得到的分散体倒入筛子中，用水漂洗直到洗液呈无色，若无其它说明使用 325 目筛子。在干燥筛子后，称重筛子上的残余量并以本实验中使用的炭黑的百分数表示。

凝胶组合物的堆积密度和擦掉性用下列操作步骤进行测定：

30 堆积密度

在圆柱形模具中浇注和形成凝胶。在全部情况下，在干燥时保持凝胶的

圆柱形。通过物理测量干凝胶的尺寸而确定凝胶的总体积。称重干凝胶并除以几何体积而确定堆积密度。在棒状几何结构未被保持而在验证上述方法的情况下，使用汞代替。用汞代替测定凝胶组合物的堆积密度按如下方法进行。在干净的空玻璃杯中装入汞至特定的高度，称重玻璃杯，然后倒出汞，再次洗净玻璃杯。接着，将已经称重的干凝胶试样置于玻璃杯中，按照前面的方法将汞加入玻璃杯中至相同的特定高度，称重含汞和试样的杯的重量。然后，根据汞的密度将这两种情况下的汞的重量转换成体积。装在空杯中的汞体积和装在装有试样的杯中的汞体积的差值称之为置换体积。由于汞不湿润试样，所以该体积等于试样的总体积。然后，用试样的重量除以置换体积来确定密度。

擦掉性

按下列方法测定凝胶组合物的擦掉特性。将特定尺寸（直径约 6 毫米，高 25 毫米）的干凝胶采用手动压力在白布上沿着 25 毫米长度方向滚动几次至 2 - 3 英寸。然后将碳沉积的相对程度与灰色标度产生的已校正的计算机进行比较。计算机产生了变化的灰色阴影和取决于灰色程度的从 0 到 50 给定的数。随着数从 0 增加到 50，灰色程度增加。在将凝胶施加到布上后，目视比较所沉积的碳和计算机图和相应给定的灰色标度数，低的数目对应于低的擦掉性。该擦掉值与 SEM 图结合起来用于确定碳材料是否附着到了凝胶组分上。

下面的实施例详细描述了改性的碳材料和凝胶组合物的生产方法，包括从醇盐前体和硅酸钠前体生产的本发明的凝胶组合物。

实施例

在下面的实施例中使用了三个炭黑，CB - A，CB - B 和 CB - C。按照上述操作标准确定各炭黑的分析特性，结果示于下列表 1 中：

表 1 - 炭黑分析特性

炭黑	$N_2SA(m^2/g)$	DBP(ml/100g)	平均初始颗粒大小(nm)
CB - A	24	130	130
CB - B	230	70	16
CB - C	560	120	16

碳材料的改性

实施例 1 - 4 描述了改性碳材料, 尤其是炭黑的方法。这些实施例也给出了用于制备其余实施例中所使用的改性炭黑, 即改性 CB - A, 改性 CB - B, 酚(Phenolic) CB - B 和改性 CB - C 的操作步骤。

实施例 1

5 本实施例描述了使用在上述表 1 中定为 CB - A 的炭黑而制备改性的炭黑产品。

向在 21 克水中的 10.1 克磺胺酸和 6.23 克浓硝酸溶液中加入 200 克 CB - A, 将在 10 克水中的 4.87 克 NaNO_2 溶液加入到快速搅拌的混合物中。在与炭黑反应的过程中就地形成氢氧化 4 - 磺基苯重氮内盐。15 分钟后, 在炉中在 125 °C 下干燥沉淀物。

所制成的炭黑产品称为“改性 CB - A”, 并是一种具有附着 4 - $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 基团的炭黑。

实施例 2

15 本实施例描述了使用在上述表 1 中定为 CB - B 的炭黑而制备改性的炭黑产品。

将由 36.2 克磺胺酸, 8.76 克 NaOH 和 162 克水制备的溶液在冰上冷却。在搅拌的同时加入 20 克 NO_2 。将所制成的悬浮液温热到 75 °C, 并立即加入到装有 300 克 CB - B 的造粒机中。在造粒 3 分钟后, 再加入 35 克水。再造粒 2 分钟后, 从造粒机中取出产品, 并在约 125 °C 的炉中进行干燥。与 94 % 未进行反应的炭黑相比, 该产品的 325 目残余量为 0.14 %。

所制成的炭黑产品称为“改性 CB - B”, 并且是一种附着 4 - $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 基团的炭黑。

实施例 3

25 本实施例描述了采用上述表 1 中定为 CB - B 的炭黑而制备与实施例 2 不同的改性炭黑产品。

将 5 - 氨基 - 2 - 羟基苯磺酸 (1.89 克) 溶解在 100 克温水中, 加入 10 克 CB - B, 使混合物冷却至室温。加入浓盐酸 (1.18 克), 然后加入 0.85 克亚硝酸钠的水溶液, 在与炭黑进行反应的过程中就地形成重氮盐。在搅拌 15 分钟后, 在 125 °C 的炉中干燥所获得的分散液。与 94 % 未进行反应的炭黑相比, 该产品的 325 目残余量为 0.06 %。

所制成的炭黑产品称为“酚 CB - B”, 并且是一种附着 4, 3 -

$C_6H_4(OH)(SO_3^-)$ 基团的炭黑。

实施例 4

本实施例描述了采用上述表 1 中定为 CB - C 的炭黑而制备的改性炭黑产品。

5 将 200 克 CB - C 与 2.8 升水混合，将磺胺酸（42.4 克）溶解到搅拌的混合物中，然后在快速搅拌的同时加入在 100 克水中的 25.5 克 NO_2 冷却溶液。在与炭黑反应的过程中就地形成氢氧化 4 - 磺基苯重氮内盐。释放出气泡。在搅拌 1 小时后，将 5 克 NO_2 直接加入到混合物中。搅拌分散液 15 分钟，静置过夜，并在 130 °C 的炉中干燥。

10 所制成的炭黑产品称为“改性 CB - C”，并是一种附着 4 - $C_6H_4SO_3^-$ 基团的炭黑。

正如下面的实施例所阐述的，改性炭黑，改性 CB - A，改性 CB - B，酚 CB - B 和改性 CB - C 可附着到凝胶组分上并用于形成本发明的凝胶组合物。为了对比起见，使用未经改性的炭黑，即 CB - A，CB - B 和 CB - C 而制备了凝胶组合物。

醇盐凝胶前体（高达 50%，按填料重量（固体）计）实施例

实施例 5 - 22 是仅仅用醇盐前体制备的凝胶，并且醇盐的用量少于或等于碳组分的 50% 重量（固体）。

实施例 5

20 将 61ml（毫升）原硅酸四乙酯（纯度：98%），61ml 乙醇，4.87ml 去离子水和 0.2ml 的 1M 盐酸在 500ml 圆底烧瓶中剧烈搅拌混合而制备浓缩硅溶胶。将烧瓶置于加热罩中，将该混合物在 70 °C 下冷凝回流 2 小时。冷却所制成的含 15% SiO_2 （重量）的溶胶并储存在 5 °C 下直到使用。

在凝胶化前，温热溶胶至室温，用乙醇稀释来调节浓度，以使所制成的
25 混合物含 11% SiO_2 （重量）。这个过程可以通过将 70%（体积）原溶胶与 30%（体积）乙醇混合来完成。通过加入 0.5M NH_4OH ，开始进行凝胶化，其氨与溶胶的体积比为 1:10。在加入氨后，搅拌混合物 2 - 5 分钟，然后将其浇铸到圆柱形管中。在 7 - 10 分钟内发生凝胶化。为防止干燥，将凝胶密封在模子中并在 50 °C 下老化 24 小时。在老化开始后，从模子中取出凝胶，
30 置于装有去离子水的密封管中，再于 70 °C 下老化 24 小时。在将凝胶从炉子中取出时，用去离子水漂洗几次。

然后将凝胶置于装有丙酮的密封管中, 并使其在 50 °C 下交换孔流体(原生水) 10 小时。在 10 小时结束时, 用丙酮漂洗凝胶, 重复该过程共 3 次。在漂洗 3 次后, 将部分凝胶直接从丙酮中干燥, 首先在 50 °C 下干燥 12 小时, 然后在 140 °C 下再干燥 12 小时。所制成的凝胶有些收缩, 各自具有的堆积密度为 0.5 - 0.6g/cm³。

将剩余的凝胶置于装有庚烷的密封管, 使其在 50 °C 下交换孔流体 10 小时。在 10 小时结束时, 用庚烷漂洗凝胶, 重复该过程共 3 次。在漂洗 3 次后, 将凝胶直接从庚烷中干燥, 首先在 70 °C 下干燥 12 小时, 然后在 140 °C 下再干燥 12 小时。这些凝胶保持了其圆柱形形状, 具有少许收缩, 各自具有的堆积密度为 0.4 - 0.44g/cm³。

用丙酮和庚烷干燥的凝胶典型试样的堆积密度和擦掉特性是按本文所述的方法进行测定的。结果示于下列表 2 和 3 中。

实施例 6

本实施例描述了含有本文中称为“CB - A”的未改性炭黑组分凝胶组合物的制备过程, 它所具有的分析特性示于表 1 中。

在本实施例中, 除一个步骤外基本上重复实施例 5 的步骤。在凝胶开始形成前, 向溶胶中加入特定量的 CB - A, 其中的溶胶已被稀释到 70 % (体积) 原溶胶和 30 % (体积) 乙醇。计算炭黑的加入量, 以使所保持的总固含量相同, 从而使炭黑的加入量实际上代替了等量的二氧化硅。在该实施例中, 所要求的固含量是 11 %, 刚好如实施例 5。因此, 11 % 的固体中, 95 % 由二氧化硅组成, 剩余的 5 % 固体是以游离炭黑加入的。为了使固含量保持相同, 用适量的乙醇稀释溶胶, 以计算出调节的二氧化硅含量。

一旦相对比率被确定, 就将适量炭黑搅拌加入到溶胶中达 5 - 10 分钟。将 CB - A 分散到溶液中, 以使溶液中 5 % 总固含量是 CB - A, 并用二氧化硅平衡。正如在上述实施例中所述的, 凝胶化开始。为促进凝胶化所用的体积比保持在 1:10, 剩余的碱浓度为 0.5M。

正如在上述实施例中所述的, 加入氨, 剧烈搅拌 2 - 5 分钟, 从而使 CB - A 分散, 然后将其浇铸到圆柱形管中。在 8 - 12 分钟内, 发生凝胶化。然后将凝胶在 50 °C 下老化 24 小时, 取出浇铸体, 在 70 °C 的去离子水中再老化 24 小时。随后凝胶按实施例 5 中描述的用丙酮和庚烷进行溶剂交换干燥。

用丙酮和庚烷干燥的凝胶典型试样的堆积密度和擦掉特性是按本文所

述的方法进行测定的。结果示于下列表 2 和 3 中。

实施例 7 - 11

重复实施例 6 的步骤，只是 CB - A 的用量从总固体量的 10 增加到 50 %，用二氧化硅平衡。在各实施例中使用的炭黑的具体用量（按总固体量的百分数计）示于下列表中：

实施例	炭黑量 (CB - A) % 总固体
7	10
8	15
9	20
10	30
11	50

当 CB - A 的量从 10 % 改变到 20 % 时，湿凝胶明显地增强。对于给定的溶剂来说，干凝胶的收缩减小，随着 CB - A 的含量增加，堆积密度变小。与炭黑含量无关的一个因素是各干凝胶的擦掉特性。在处理含 CB - A 的干凝胶时，显著量的残余炭黑从材料中沉积到用来处理它们的手套上和周围的介质上。另外，对于用 CB - A 制备的凝胶来说，碳粉的磨损率是相当大的。凝胶的擦掉特性和大量的磨损率表明有未附着到凝胶组分上的炭黑存在。

各实施例中，用丙酮和庚烷干燥的凝胶典型试样的堆积密度和擦掉特性按照本文描述的方法进行测定。结果示于下列表 2 和 3 中。

实施例 12

本实施例描述本发明凝胶组合物的制备过程，该凝胶组合物包含附着到凝胶组分上的炭黑。

在本实施例中，基本上重复实施例 6 - 11 中所使用的步骤，只是凝胶组合物中掺入了实施例 1 中的改性 CB - A。

如实施例 6 所示的，将改性 CB - A 分散到部分水解的二氧化硅溶液中，以使溶液中 5 % 的总固含量是改性 CB - A，并用二氧化硅平衡。然后加入氨制备一组凝胶，按如上描述的相同方法进行老化，按实施例 7 - 11 所述用丙酮和庚烷进行溶剂交换并干燥。

经改性的 CB - A 更易于分散, 并且就其凝固特性来说, 剩余的分散时间比未经改性的 CB - A 长。湿状态下的凝胶看起来比没有炭黑的那些凝胶更强, 而比包含未改性 CB - A 的凝胶略强。但是, 对于给定的溶剂来说, 由改性 CB - A 制成的材料的堆积密度较低。更重要的是观察到擦掉特性显著降低, 表明该炭黑是活化地掺入到凝胶网络中的, 并附着到凝胶组分上。

用丙酮和庚烷干燥的凝胶典型试样的堆积密度和擦掉特性是按本文所述的方法测定的。结果示于下列表 2 和 3 中。

实施例 13 - 17

本实施例说明了本发明凝胶组合物的制备过程, 该凝胶组合物包含附着到凝胶组分上的炭黑。

重复实施例 12 的步骤, 只是改性 CB - A 的用量从总固体的 10 % 增加到 50 %, 用二氧化硅平衡。在各实施例中使用的炭黑的具体用量(按总固体的百分数计)示于下表中:

实施例	炭黑量 (CB - A) % 总固体
13	10
14	15
15	20
16	30
17	50

15

当与用未改性的 CB - A 制备的凝胶进行比较时, 实施例 13 - 17 中掺入了改性 CB - A 的干凝胶的收缩减小, 对于给定溶剂来说, 随着改性 CB - A 的含量增加, 堆积密度变小。另外, 与用未改性 CB - A 制备的凝胶相比, 对于给定的溶剂和改性 CB - A 含量来说, 湿凝胶实际上更强, 而干凝胶的堆积密度更低。

20

整个改性 CB - A 凝胶系列的另一个显著的特征是在擦掉特性上有明显的差异。在处理干凝胶时, 与用未改性 CB - A 制备的凝胶组合物相比, 沉积在手套和周围介质上的残余碳量明显地减小。用改性 CB - A 制备的凝胶的碳粉磨损率与用未改性 CB - A 制备的凝胶相比也明显地降低。这些结果

表明改性 CB - A 是附着到凝胶组分上。

各实施例中用丙酮和庚烷干燥的凝胶典型试样的堆积密度和擦掉特性是按本文所述的方法测定的。结果示于下列表 2 和 3 中。

实施例 18

- 5 在本实施例中，基本上重复实施例 6 - 12 中的操作步骤，只是采用不同的炭黑，即“CB - B”，它所具有的分析特性示于表 1 中。

正如上述实施例中所述的，将 CB - B 分散到部分水解的二氧化硅溶液中，以使溶液中 15 % 的总固含量是 CB - B，并用二氧化硅平衡。按照实施例 5 中所述的，加入氨，进行老化，溶剂交换并干燥而制备一组凝胶。

- 10 用丙酮和庚烷干燥的凝胶典型试样的堆积密度和擦掉特性是按本文所述的方法测定的。结果示于下列表 2 和 3 中。

实施例 19

本实施例说明了本发明凝胶组合物的制备过程，该凝胶组合物包含附着到凝胶组分上的炭黑。

- 15 在本实施例中，基本上重复实施例 18 中的操作步骤，只是凝胶组合物中掺入了实施例 2 的改性 CB - B。

- 正如上述实施例中所述的，按照确定的措施冲洗改性 CB - B，并将它们分散到部分水解的二氧化硅溶液中，以使溶液中 15 % 的总固含量是改性 CB - B，并用二氧化硅平衡。然后按照前面所述的相同方法制备一组凝胶，
20 老化，按前面实施例所述用丙酮和庚烷进行溶剂交换并干燥。

用丙酮和庚烷干燥的凝胶典型试样的堆积密度和擦掉特性是按本文所述的方法测定的。结果示于下列表 2 和 3 中。

实施例 20

- 25 本实施例说明了本发明凝胶组合物的制备过程，该凝胶组合物包含附着到凝胶组分上的炭黑。

在本实施例中，基本上重复实施例 19 中的操作步骤，只是凝胶组合物中掺入了实施例 3 的酚 CB - B。

- 正如上述实施例中所述的，冲洗酚 CB - B，并将它们分散到部分水解的二氧化硅溶液中，以使溶液中 15 % 的总固含量是酚 CB - B，并用二氧化
30 硅平衡。然后按照上面实施例的方法，加入氨制备一组凝胶，进行溶剂交换并干燥。

用丙酮和庚烷干燥的凝胶典型试样的堆积密度和擦掉特性是按本文所述的方法测定的。结果示于下列表 2 和 3 中。

实施例 21

在本实施例中，基本上重复实施例 5 - 21 中的操作步骤，只是采用不同的炭黑，即“CB - C”，它的分析特性示于表 1 中。

正如上述实施例中所述的，将 CB - C 分散到部分水解的二氧化硅溶液中，以使溶液中 15 % 的总固含量是 CB - C，并用二氧化硅平衡。按照上述实施例中所述的，加入氨制备一组凝胶，进行溶剂交换并干燥。

用丙酮和庚烷干燥的典型凝胶试样的堆积密度和擦掉特性是按本文所述的方法测定的。结果示于下列表 2 和 3 中。

实施例 22

本实施例说明了本发明凝胶组合物的制备过程，该凝胶组合物包含附着到凝胶组分上的炭黑。

本实施例中，基本上重复实施例 21 中的操作步骤，只是凝胶组合物中掺入了实施例 4 的改性 CB - C。

正如上述实施例中所述的，冲洗改性 CB - B 并将它们分散到部分水解的二氧化硅溶液中，以使溶液中 15 % 的总固含量是改性 CB - B，并用二氧化硅平衡。按照上述实施例中所述的，加入氨制备一组凝胶，进行溶剂交换并干燥。

用丙酮和庚烷干燥的凝胶典型试样的堆积密度和擦掉特性是按本文所述的方法测定的。结果示于下列表 2 和 3 中。

表2 - 在丙酮中干燥的醇盐前体凝胶 ($\leq 50\%$ 碳)

实施例序号	炭黑	炭黑%重量 (固体)	干燥溶剂	堆积密度 (g/cm^3)	擦掉性
5	无	无	丙酮	0.60	-
6	CB - A	5	丙酮	0.55	17.5
7	CB - A	10	丙酮	0.45	23
8	CB - A	15	丙酮	0.48	35
9	CB - A	20	丙酮	0.43	40
10	CB - A	30	丙酮	0.49	35
11	CB - A	50	丙酮	0.51	45
12	改性 CB - A	5	丙酮	0.45	7.5
13	改性 CB - A	10	丙酮	0.43	15
14	改性 CB - A	15	丙酮	0.38	15
15	改性 CB - A	20	丙酮	0.38	25
16	改性 CB - A	30	丙酮	0.42	25
17	改性 CB - A	50	丙酮	0.47	30
18	CB - B	15	丙酮	0.45	25
19	改性 CB - B	15	丙酮	0.44	15
20	酚 CB - B	15	丙酮	0.35	10
21	CB - C	15	丙酮	0.38	35
22	改性 CB - C	15	丙酮	0.37	15

表3 - 在庚烷中干燥的醇盐前体凝胶 ($\leq 50\%$ 碳)

实施例序号	炭黑	炭黑%重量 (固体)	干燥溶剂	堆积密度 (g/cm^3)	擦掉性	SEM 图号
5	无	无	庚烷	0.40	-	1
6	CB - A	5	庚烷	0.38	15	-
7	CB - A	10	庚烷	0.37	20	-
8	CB - A	15	庚烷	0.31	30	2
9	CB - A	20	庚烷	0.34	40	-
10	CB - A	30	庚烷	0.36	35	-
11	CB - A	50	庚烷	0.41	45	-
12	改性 CB - A	5	庚烷	0.36	5	-
13	改性 CB - A	10	庚烷	0.34	15	-
14	改性 CB - A	15	庚烷	0.29	10	3
15	改性 CB - A	20	庚烷	0.30	25	-
16	改性 CB - A	30	庚烷	0.31	20	-
17	改性 CB - A	50	庚烷	0.33	30	-
18	CB - B	15	庚烷	0.36	25	4
19	改性 CB - B	15	庚烷	0.31	10	5
20	酚 CB - B	15	庚烷	0.26	5	6
21	CB - C	15	庚烷	0.31	30	7
22	改性 CB - C	15	庚烷	0.30	10	8

SEM 图号: 扫描电子显微镜图序号

正如 SEM 图所示的，在实施例 14 的本发明凝胶组合物的图 3，实施例 19 的本发明凝胶组合物的图 5，实施例 20 的本发明凝胶组合物的图 6 和实施例 22 的本发明凝胶组合物的图 8 中，改性炭黑被附着到本发明凝胶组合物中的二氧化硅凝胶组分上。正如图 3，5，6 和 8 所示，在这些凝胶组合物的 SEM 的断裂面上没有出现或出现了最少量的附着碳组分（改性炭黑）的清楚的聚集体。这些结果表明改性炭黑在几个位置附着到二氧化硅凝胶组分上，并且二氧化硅与炭黑的键合比在常规凝胶组合物中的二氧化硅与二氧化硅的键合更强，其常规凝胶组合物中不包含附着到凝胶组分上的碳组分。

相反，如图 2，4 和 7 中所示的，凝胶组合物的断裂面显示出明显的炭黑聚集体，其中的凝胶组合物包含未附着到凝胶组分上的碳组分。在这些凝胶组合物中，炭黑未附着到硅胶组分上。

硅酸钠凝胶前体（高达 50%，按填料重量（固体）计）实施例

实施例 23 - 28 是关于用硅酸钠前体制备的凝胶，其用量低于或等于碳组分的 50% 重量（固体）。

15 实施例 23

将从市场购买的硅酸钠（ $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为 3.22:1）与去离子水混合，制备二氧化硅贮备溶液，水与硅酸钠的体积比为 1.33:1。在一个有夹套的烧杯中剧烈搅拌下使混合物的温度保持在 15 °C。用水稀释浓硫酸(96%)，制备含 $2\text{MH}_2\text{SO}_4$ 的另一溶液。然后向 50ml 经搅拌的 2M 酸中缓慢加入 104ml 20 硅酸钠贮备溶液的等分试样，使硅酸盐的加入速度恒定在 1ml/分钟，并使夹套的烧杯中的酸溶液保持在 15 °C。所得到的硅溶胶在盐溶液中含约 10% 二氧化硅。

通过控制加入 1MNaOH 直到溶胶的 PH 达到 5 而完成凝胶化。这里，将溶胶剧烈搅拌 1 分钟，然后浇注到圆柱形管中。在 5 分钟内发生凝胶化，为防止干燥，使管密封。将凝胶在模子中，于 50 °C 下老化 1 - 2 分钟，随后将它们置于含有去离子水的密封管中并保持在室温下。每隔 3 小时加入新鲜的水共计达 12 小时，在此时确定（通过插入钠电极）硫酸钠盐已经完全从凝胶中除去。

然后将凝胶在 70 °C 的去离子水中老化 24 小时。在将凝胶从炉子中取出 30 时，用去离子水漂洗几次，置于装有丙酮的密封管中，使其在 50 °C 下交换孔液体 10 小时。在 10 小时结束时，用丙酮漂洗凝胶，并贮存在 50 °C 下的新鲜

丙酮中。重复该过程三次。

在这三次间隔后，将凝胶置于装有庚烷的密封管，使其交换孔液体 10 小时。在 10 小时结束时，用庚烷漂洗凝胶，并将其贮存在 50 °C 下的庚烷中。重复该过程三次。

- 5 在这三次间隔后，直接从庚烷中干燥凝胶，首先在 70 °C 干燥 12 小时，然后在 140 °C 再干燥 12 小时。所获得的干凝胶保持了其圆柱形形状，具有的收缩最小。

凝胶组合物的典型试样的堆积密度和擦掉特性是按本文所述的方法测定的。结果示于下列表 4 中。

10 实施例 24

本实施例说明了凝胶组合物的制备过程，该凝胶组合物含有未改性的炭黑组分，即“CB - A”，具有的分析特性示于表 1 中。

- 基本上重复实施例 23 的步骤但有某些操作变化。在开始形成凝胶前，向溶胶中加入具体量的特定炭黑，CB - A（如实施例 6 - 11），计算加入的炭黑量，以使所保持的总固含量相同，从而使炭黑的加入量实际上代替等量的二氧化硅。在该实施例中，所要求的固含量为 10 %，刚好如实施例 23。因此，10 % 的固体中，90 % 由二氧化硅组成，剩余的 10 % 固体是以游离炭黑（CB - A）加入的。为了使固含量保持相同，用适量的去离子水稀释溶胶，以计算出调节的二氧化硅含量。

- 20 一旦相对比率被确定，就将适量炭黑搅拌加入到溶胶中达 5 - 10 分钟。在该实施例中，将 CB - A 分散到含有与硫酸结合的硅酸钠的溶液中，以使溶液中 10 % 总固含量是 CB - A，并用二氧化硅平衡。正如在实施例 23 中所述的，通过用 1MNaOH 将 pH 增加到最终的 5 而使凝胶化开始。

- 25 如实施例 23，在凝胶化后，将材料在 50 °C 下老化 1 - 2 小时，将其从模子中取出，然后在室温下冲洗掉其中的盐 12 小时。接着将载荷凝胶如实施例 23 所述进行溶剂交换并由庚烷中干燥。

凝胶组合物典型试样的堆积密度和擦掉特性是按本文所述的方法进行测定的。结果示于下列表 4 中。

实施例 25

- 30 本实施例说明了本发明凝胶组合物的制备过程，该凝胶组合物包含附着到凝胶组分上的炭黑。

在该实施例中，基本上重复实施例 24 中使用的步骤，只是凝胶组合物中掺入了实施例 1 中的改性 CB - A。

5 将改性 CB - A 分散到装有丙酮的烧杯中，真空过滤，然后用去离子水重复漂洗，直到漂洗水的 pH 接近中性。在 140 °C 下干燥改性 CB - A 12 小时。

如实施例 24，将改性 CB - A 分散到含有与硫酸结合的硅酸钠的溶液中，以使溶液中 10 % 的总固含量是改性 CB - A，并用二氧化硅平衡。与未改性的 CB - A 相反，由于表面基团的稳定性，要限制改性 CB - A 的加入。只有在 pH 值大于 3 时，才将改性 CB - A 加入到溶胶中，从而能保持表面
10 改性。因此，通过控制加入 1MNaOH，小心地使 pH 上升到 3，并将适量的改性 CB - A 分散到溶胶中。如上文所述，通过控制加入 1MNaOH 直到溶胶的 pH 达到 5 而实现凝胶化。

在凝胶化后，如上文所述，将材料在 50 °C 下老化 1 - 2 小时，从模子中取出，然后在室温下冲洗掉盐 12 小时。随后将凝胶组合物在 70 °C 的去离子水中老化至多 24 小时，然后如前面的实施例所述的，将部分凝胶进行溶剂
15 交换并从庚烷中干燥。

凝胶组合物典型试样的堆积密度和擦掉特性是按本文所述的方法测定的。结果示于下列表 4 中。

实施例 26

20 本实施例中，基本上重复实施例 24 中使用的操作过程，只是采用不同的炭黑，即“CB - B”，具有的分析特性示于表 1 中。

在开始形成凝胶前，向溶胶中加入一定量的 CB - B 如上述。计算加入的 CB - B 量，以使所保持的总固含量相同，从而使 CB - B 的加入量实际上替代等量的二氧化硅。在该实施例中，所要求的固含量为 10 %，刚好如
25 实施例 23。因此，10 % 的固体中，90 % 由二氧化硅组成，剩余的 10 % 固体是以游离 CB - B 加入的。为了使固含量保持相同，用适量的去离子水稀释溶胶，以计算出用于调节的二氧化硅含量。

一旦相对比率被确定，就将适量炭黑搅拌加入到溶胶中达 5 - 10 分钟。在该实施例中，将 CB - B 分散到含有与硫酸结合的硅酸钠的溶液中，以使
30 溶液中 10 % 总固含量是 CB - B，并用二氧化硅平衡。正如在上述实施例中所述的，通过用 1MNaOH 将 pH 增加到最终的 5 而使凝胶化开始。

在凝胶化后，如前面所述，将材料在 50 °C 下老化 1 - 2 小时，将其从模子中取出，然后在室温下冲洗掉其中的盐 12 小时。接着将凝胶组合物在 70 °C 的去离子水中老化至多 24 小时。然后如上述实施例所述，将部分凝胶组合物进行溶剂交换并从庚烷中干燥。

- 5 凝胶组合物典型试样的堆积密度和擦掉特性是按本文所述的方法进行测定的。结果示于下列表 4 中。

实施例 27

本实施例说明了本发明凝胶组合物的制备过程，该凝胶组合物包含附着到凝胶组分上的炭黑。

- 10 在该实施例中，基本上重复实施例 26 中使用的步骤，只是凝胶组合物中掺入了实施例 2 中的改性 CB - B。

将改性 CB - B 分散到装有丙酮的烧杯中，真空过滤，然后用去离子水重复漂洗，直到漂洗水的 pH 接近中性。在 140 °C 下干燥改性 CB - B 12 小时。

- 15 如实施例 24，将改性 CB - B 分散到含有与硫酸结合的硅酸钠的溶液中，以使溶液中 10 % 的总固含量是改性 CB - B，并用二氧化硅平衡。与未改性的 CB - B 相反，由于表面基团的稳定性，要限制改性 CB - B 的加入。只有在 pH 值大于 3 时，才将改性 CB - B 加入到溶胶中，从而能保持表面改性。因此，通过控制加入 1MNaOH，小心地使 pH 上升到 3，并将适量的
20 改性 CB - B 分散到溶胶中。如上文所述，通过控制加入 1MNaOH 直到溶胶的 pH 达到 5 而实现凝胶化。

- 在凝胶化后，如上文所述，将材料在 50 °C 下老化 1 - 2 小时，从模子中取出，然后在室温下冲洗掉盐 12 小时。随后将凝胶组合物在 70 °C 的去离子水中老化至多 24 小时，如前面的实施例所述的，将部分凝胶进行溶剂交换
25 并从庚烷中干燥。

凝胶组合物典型试样的堆积密度和擦掉特性是按本文所述的方法测定的。结果示于下列表 4 中。

实施例 28

- 本实施例说明了本发明凝胶组合物的制备过程，该凝胶组合物包含附着
30 到凝胶组分上的炭黑。

在该实施例中，基本上重复实施例 26 中使用的步骤，只是凝胶组合物

中掺入了实施例 3 中的酚 CB - B。

将酚 CB - B 分散到装有丙酮的烧杯中，真空过滤，然后用去离子水重复漂洗，直到漂洗水的 pH 接近中性。在 140 °C 下干燥酚 CB - B 12 小时。

如实施例 24，将酚 CB - B 分散到含有与硫酸结合的硅酸钠的溶液中，以使溶液中 10 % 的总固含量是酚 CB - B，并用二氧化硅平衡。与未改性的 CB - B 相反，由于表面基团的稳定性，要限制酚 CB - B 的加入。只有在 pH 值大于 3 时，才将酚 CB - B 加入到溶胶中，从而能保持表面改性。因此，通过控制加入 1MNaOH，小心地使 pH 上升到 3，并将适量的酚 CB - B 分散到溶胶中。如上文所述，通过控制加入 1MNaOH 直到溶胶的 pH 达到 5 来实现凝胶化。

在凝胶化后，将材料在 50 °C 下老化 1 - 2 小时，从模子中取出，然后在室温下冲洗掉盐 12 小时。随后将凝胶组合物在 70 °C 的脱离子水中老化至多 24 小时，然后如前面的实施例所述的，将凝胶进行溶剂交换并从庚烷中干燥。

凝胶组合物典型试样的堆积密度和擦掉特性是按本文所述的方法测定的。结果示于下列表 4 中。

表 4：硅酸钠前体凝胶 ($\leq 50\%$ 碳)

实施例 序号	炭黑	量 %	干燥溶剂	堆积密度 g/cm ³	擦掉性
23	无	无	庚烷	0.20	-
24	CB - A	10	庚烷	0.22	25
25	改性 CB - A	10	庚烷	0.21	15
26	CB - B	10	庚烷	0.19	16
27	改性 CB - B	10	庚烷	0.19	7
28	酚 CB - B	10	庚烷	0.21	2.5

醇盐前体 (大于 50 %，按填料重量 (固体) 计) 实施例

实施例 29 - 34 是关于用醇盐前体和大于 50 % 重量 (固体) 的碳组分制备的凝胶。

实施例 29

重复实施例 11 的步骤, 只是将 CB - A 的用量增加到 60 % 的总固含量, 并改变老化和干燥步骤。如上所述, 加入适量的 CB - A, 用乙醇稀释溶胶, 以保持恒定的总固含量。按与上述实施例 5 - 22 的相同方式开始凝胶化。然后将凝胶在密封的圆柱形模子中在 50 °C 下老化 24 小时。所不同的是不是用水冲洗并在 70 °C 下老化, 而是接着直接将这
5 些凝胶从母液中干燥, 首先在 50 °C 下干燥 10 小时, 然后在 140 °C 下干燥 10 小时。

所制成的产品大部分是包含细粉的松散体。所得产品的典型试样的堆积密度按本文描述的方法测定, 结果示于下列表 5 中。

实施例 30

10 本实施例说明了本发明凝胶组合物的制备过程, 该凝胶组合物包含附着到凝胶组分上的炭黑。

在本实施例中, 基本上重复实施例 29 中的操作步骤, 只是凝胶组合物中掺入了实施例 1 的改性 CB - A。

正如上述实施例中所述的, 冲洗改性的 CB - A, 并将它们分散到部分
15 水解的二氧化硅溶液中, 以使溶液中 60 % 的总固含量是改性 CB - A, 并用二氧化硅平衡。如前面所述, 用乙醇稀释溶胶, 以保持恒定的总固含量, 并按类似的方式开始进行凝胶化。按照实施例 29 通过在密封的圆柱形模子中于 50 °C 下老化 24 小时, 然后在 140 °C 下老化 10 小时直接从母液中干燥出凝胶。

所得产品呈固态, 一部分颗粒实际上很硬。几乎没有碳粉存在, 当与
20 实施例 29 中用未改性的碳材料制备的凝胶制品进行比较时, 该凝胶制品是耐用的并且具有粘附性。

所得产品的典型试样的堆积密度按本文描述的方法测定, 结果示于下列表 5 中。

实施例 31

25 该实施例说明了本发明凝胶组合物的制备过程, 该凝胶组合物包含附着到凝胶组分上的炭黑。

重复实施例 30 中的操作步骤, 只是将改性 CB - A 的用量增加到 70 % 的总固含量, 用二氧化硅平衡。如前面所述, 用乙醇稀释溶胶, 以保持恒定的总固含量, 并按类似的方式开始进行凝胶化。然后将凝胶在密封的圆柱形
30 模子中于 50 °C 下老化 24 小时, 接着直接从母液中干燥, 首先在 50 °C 下干燥 10 小时, 再在 140 °C 下干燥 10 小时。

所得颗粒很硬，并易于处理而不会破碎或产生粉末。所得产品的典型试样的堆积密度按本文描述的方法测定，结果示于下列表 5 中。

实施例 32

在本实施例中，基本上重复实施例 29 中的操作步骤，只是采用不同的
5 炭黑，即“CB - C”，具有的分析特性示于表 1 中。

将 CB - C 分散到部分水解的二氧化硅溶液中，以使溶液中 80 % 的总固含量是 CB - C，并用二氧化硅平衡。如前面所述，用乙醇稀释溶胶，以保持恒定的总固含量，并按类似的方式开始进行凝胶化。然后将凝胶在密封的圆柱形模子中于 50 °C 下老化 24 小时，接着直接从母液中干燥，首先在 50
10 °C 下干燥 10 小时，再在 140 °C 下干燥 10 小时。

所得制品与实施例 29 类似，即形成弱的，破碎的凝胶，大部分由碳粉组成。网络是不相连的，缺乏本发明凝胶组合物的实施例中所看到的整体结构。

所得产品的典型试样的堆积密度按本文描述的方法测定，结果示于下列
15 表 5 中。

实施例 33

本实施例说明了本发明凝胶组合物的制备过程，该凝胶组合物包含附着到凝胶组分上的炭黑。

在该实施例中，基本上重复实施例 32 中的操作步骤，只是凝胶组合物
20 中掺入了实施例 4 中的改性 CB - C。

如上述实施例所述，冲洗改性的 CB - C，然后将它们分散到部分水解的二氧化硅溶液中，以使溶液中的 80 % 的总固含量是改性 CB - C，用二氧化硅平衡。如前面所述，用乙醇稀释溶胶，以保持恒定的总固含量，并按类似的方式开始进行凝胶化。然后将凝胶在密封的圆柱形模子中于 50 °C 下老化
25 24 小时，接着直接从母液中干燥，首先在 50 °C 下干燥 10 小时，再在 140 °C 下干燥 10 小时。

所得制品是颗粒，外观和整体上与实施例 30 和 31 中的极为类似。只有少量的碳粉存在，凝胶是很粘附的。

所得产品的典型试样的堆积密度按本文描述的方法测定，结果示于下列
30 表 5 中。

实施例 34

本实施例说明了本发明凝胶组合物的制备过程，该凝胶组合物包含附着到凝胶组分上的炭黑。

5 重复实施例 33 中的操作步骤，只是将凝胶组合物中的改性 CB - C 的用量增加到 85 % 的总固含量。如前面所述，加入适量改性 CB - C，用乙醇稀释溶胶，以保持恒定的总固含量，并按类似的方式开始进行凝胶化。然后将凝胶在密封的圆柱形模子中于 50 °C 下老化 24 小时，接着直接从母液中干燥，首先在 50 °C 下干燥 10 小时，再在 140 °C 下干燥 10 小时。

所得颗粒易于处理而不破碎或产生粉末。所得产品的典型试样的堆积密度按本文描述的方法测定，结果示于下列表 5 中。

10 实施例 35

本实施例说明了本发明凝胶组合物的制备过程，该凝胶组合物包含附着到凝胶组分上的炭黑。

15 重复实施例 33 中的操作步骤，只是将凝胶组合物中所用的改性 CB - C 的用量增加到 90 % 的总固含量。如前面所述，加入适量的改性 CB - C，用乙醇稀释溶胶，以保持恒定的总固含量，并按类似的方式开始进行凝胶化。然后将凝胶在密封的圆柱形模子中于 50 °C 下老化 24 小时，接着直接从母液中干燥，首先在 50 °C 下干燥 10 小时，再在 140 °C 下干燥 10 小时。

所得颗粒易于处理而不破碎或产生粉末。所得产品的典型试样的堆积密度按本文描述的方法测定，结果示于下列表 5 中。

20 表 5 - 醇盐前体凝胶 (> 50 % 碳)

实施例 序号	炭黑	量 %	干燥溶剂	堆积密度 g/cm ³	形式
29	CB - A	60	母液	0.53	粉末
30	改性 CB - A	60	母液	0.54	颗粒
31	改性 CB - A	70	母液	0.61	颗粒
32	CB - C	80	母液	0.66	粉末
33	改性 CB - C	80	母液	0.65	颗粒
34	改性 CB - C	85	母液	0.66	颗粒
35	改性 CB - C	90	母液	0.63	颗粒

实施例 29 - 35 的结果说明本发明的凝胶组合物，实施例 30，31 和 33

- 35 是用附着到凝胶组分上的碳组分制备，是粘附固体。相反，用未附着到凝胶组分上的碳组分制备的凝胶组合物，实施例 29 和 32 则分离。

5 这些结果说明，对于本技术领域的普通熟练技术人员来说，与分离的实施例 29 和 32 的凝胶组合物相比，本发明的凝胶组合物实施例 30，31 和 33 - 35 有利于用作吸附剂。

总的来说，上述实施例的 SEM 和擦掉性数据说明了在本发明的凝胶组合物中，碳组分(改性 CB - A，改性 CB - B，酚 CB - B 和改性 CB - C)是附着到凝胶组分上。

10 特别是，在实施例 12 - 17，19 - 20，22，25 和 27 - 28 中制备的具有附着到凝胶组分上的碳组分的本发明的凝胶组合物具有的擦掉性比在实施例 6 - 11，18，21，24 和 26 中制备的碳组分未被附着到凝胶组分上的类似凝胶组合物的低。尽管上文中没有给出数据，但是，与在实施例 29 和 32 中制备的碳组分未被附着到凝胶组分上的凝胶组合物相比，对于在实施例 30 - 31 和 33 - 35 中制备的具有附着到凝胶组分上的碳组分的凝胶组合物来说，类似的结果可以预见。

20 同样地，SEM 图，特别是实施例 14 的本发明凝胶组合物的图 3，实施例 19 的本发明凝胶组合物的图 5，实施例 20 的本发明凝胶组合物的图 6 和实施例 22 的本发明凝胶组合物的图 8 说明了在本发明的凝胶组合物中，改性炭黑被附着到硅胶组分上。正如图 3，5，6 和 8 中所示的，在这些凝胶组合物的 SEM 断面上，极少量或没有附着的碳组分(改性炭黑)以明显的聚集体形式存在。这些结果指明改性炭黑在几处的位置上被附着到硅胶组分上，二氧化硅与炭黑的键合比在常规凝胶组合物中的二氧化硅与二氧化硅的键合更强，而常规凝胶组合物不含有附着到凝胶组分上的碳组分。

25 与之相反，正如图 2，4 和 7 中所示的，包含未附着到凝胶组分上的碳组分的凝胶组合物的 SEM 断面示出了炭黑的明显聚集体。在这些凝胶组合物中，炭黑未被附着到硅胶组分上。

应该清楚地明白本文中所描述的本发明的形式仅是用于说明本发明，而不是对本发明范围的限制。

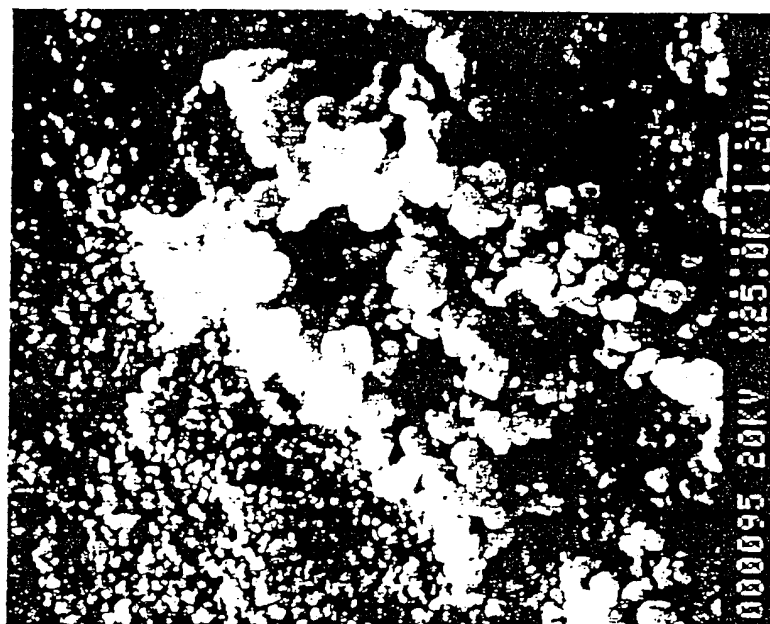


图 2

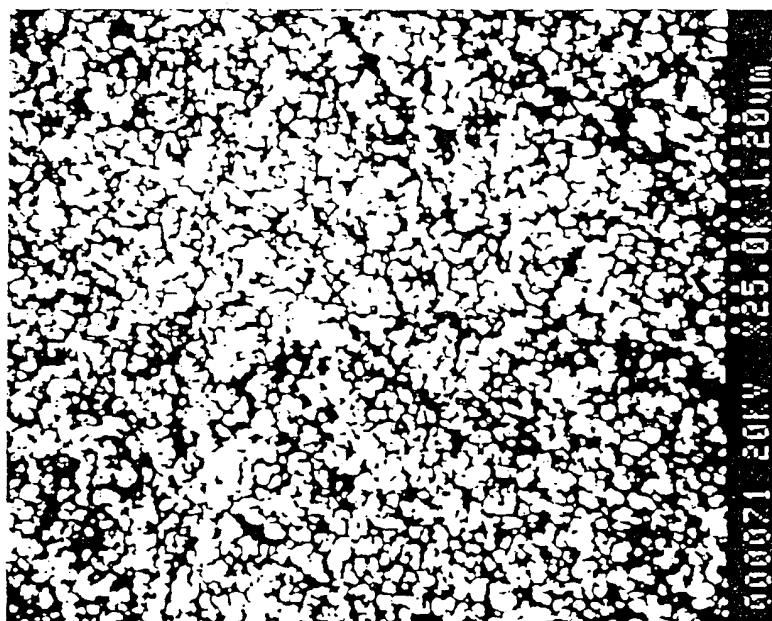


图 1

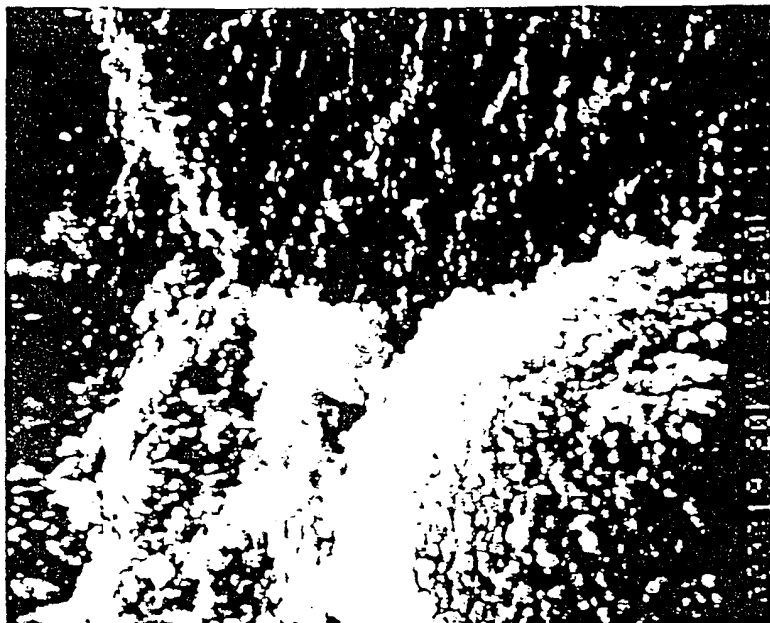


图 4

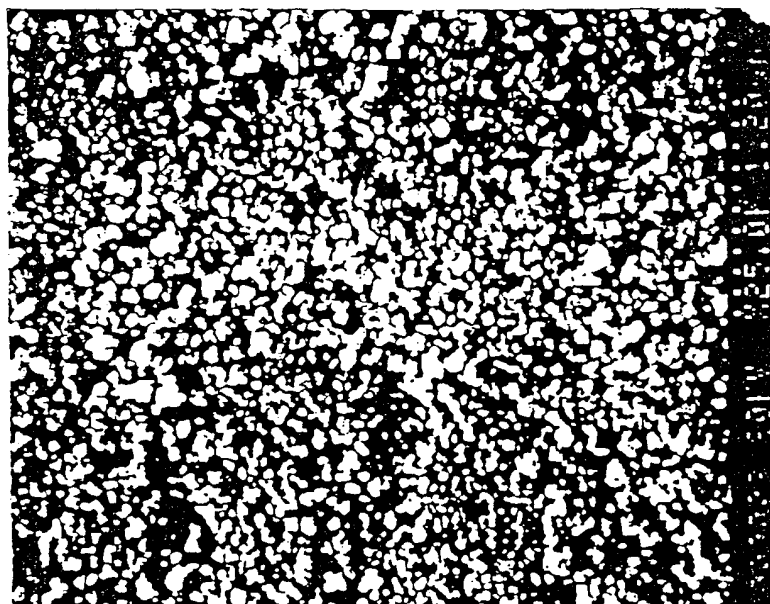


图 3

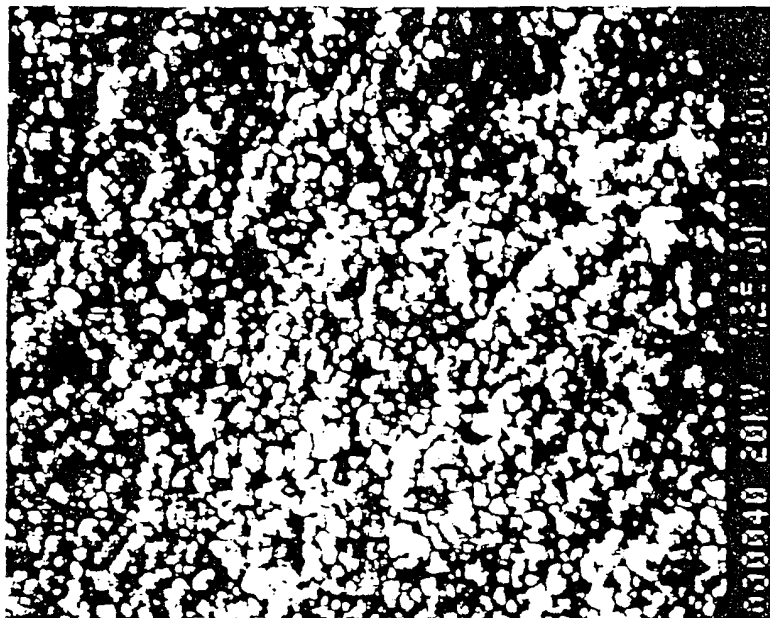


图 6

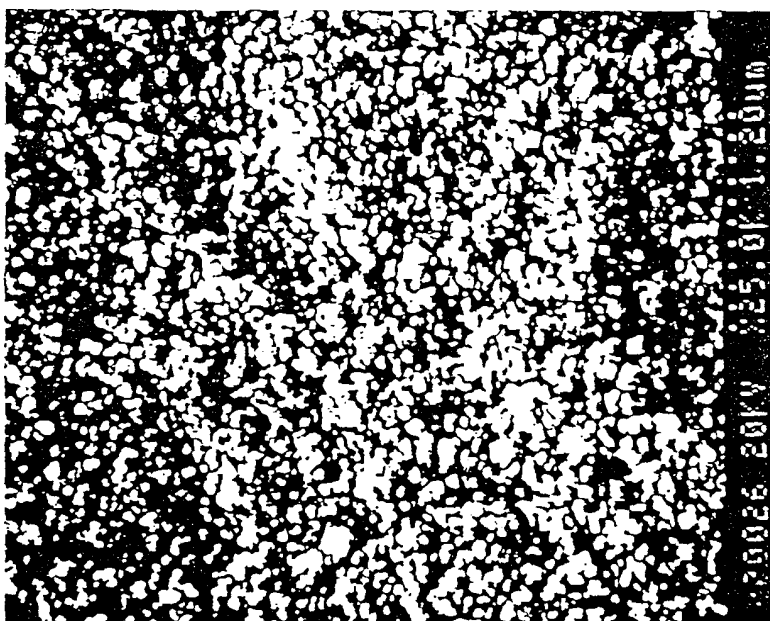


图 5

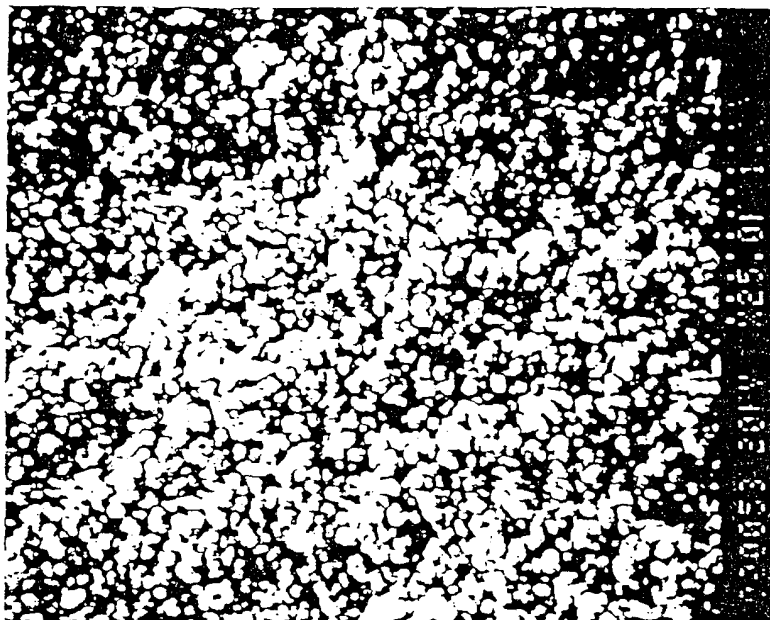


图 8

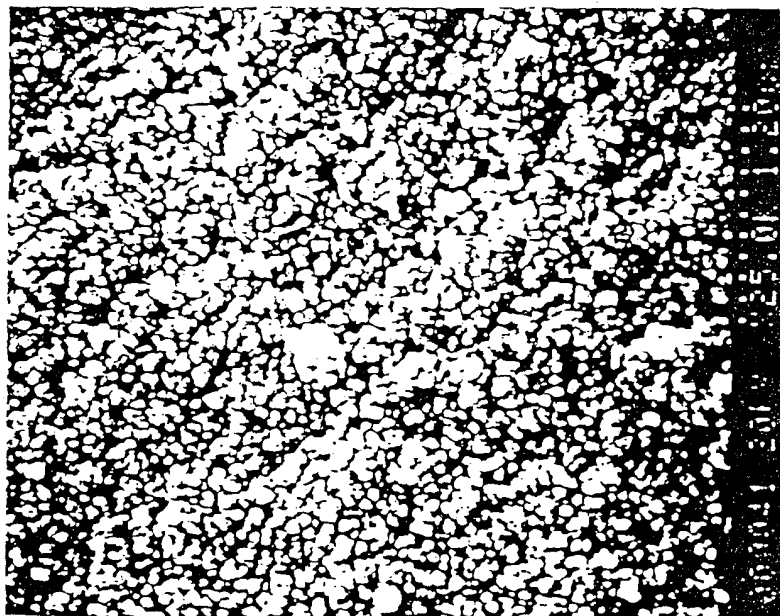


图 7