

有机物结构对炭黑生成的影响

宋东明, 潘功配, 王乃岩

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京, 210094)

摘 要: 研究了 4 种不同结构的有机物在高温下生成炭黑的情况, 找出了有机物的析炭温度, 使用 FTIR 和 SEM 对有机物在不同温度下的反应产物进行表征。结果表明: 不同结构的有机物产生的炭黑结构和粒径也不同; 适宜的产炭有机物不仅含碳量高, 还应该具有较高的 C/H 比。

关键词: 炭黑; 有机物; 结构; C/H 比

中图分类号: TQ567.5

文献标识码: A

The Influence of Organic Compounds Structure on Formation of Carbon Black

SONG Dong-ming, PAN Gong-pei, WANG Nai-yan

(Nanjing University of Science and Technology , Nanjing , 210094)

Abstract : The influence of four organic compounds with different structure on the formation of carbon black was studied. Forming temperature of carbon black was obtained by tests, the product residue of four organic compounds was characterized by FTIR and SEM. Result showed that the carbon black produced by organic compounds with different structure has different structure and particle size. The proper organic compound producing carbon black should have higher content of carbon and higher ratio of C/H.

Key words : Carbon black; Organic compound; Structure; Ratio of C/H

炭黑一般是由烃类物质(固态、液态或气态)经不完全燃烧或裂解生成的,其微晶具有准石墨结构,呈同心取向,有序程度介于结晶和无定形碳之间。每个炭黑聚集体都有其独特的外形,它们各向异性,是不规则的^[1-2]。炭黑聚集体的结构,决定了其对可见光和红外辐射有较强的衰减作用^[3-4]。炭黑型抗红外发烟剂就是利用氧化还原反应放出的大量热量,使富碳有机物形成大量炭黑聚集体粒子,所以在配方中使用哪种有机物是非常关键的。本文对 4 种不同结构的有机物进行了产炭试验,分析了有机物结构对炭黑生成

的影响,选择了适于作为发烟剂组分的富碳有机物。

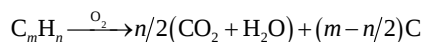
1 炭黑生成机理

不同的烃经高温裂解,分别通过自身路径,形成多环芳烃自由基。高活性、高度凝聚的多环芳香烃基团再相互作用成六角形的晶格面,生成晶核,接着晶核增长,分子体系向粒子体系转化,经碰撞、充填和沉积形成聚集体,最后生成炭黑。在有机化合物充分燃烧的情况下^[5],化学反应式为:

收稿日期: 2006-04-27

作者简介: 宋东明(1971-),男,在读博士研究生,主要从事抗红外发烟剂研究。

基金项目: 国防预研基金项目



令：

$$a = n/2, \quad b = m - n/2$$

则：

$$\text{C}/\text{H} = b/a$$

2 实验

2.1 仪器

茂福炉；MB-154S 型 FTIR 光谱仪(加拿大)；JSM-6380LV 扫描电子显微镜(日本)。

2.2 实验方法

选择了 4 种不同结构的有机物：直链有机物己二酸、环状有机物乌洛托品、芳香族有机物苯甲酸和苯酐，其含碳量和 C/H 比见表 1。

表 1 4 种有机物的含碳量和 C/H 比

Tab.1 Content of carbon and ratio of C/H of four organic compounds

有机物	苯酐	苯甲酸	己二酸	乌洛托品
含碳量/%	64.9	68.8	49.3	51.4
C/H 比	3.00	1.33	0.20	0

分别称取少量有机物，使用茂福炉加热到 200、300、400、500、600、700、750、800、850、900，维持数分钟后，分别取相同量残渣做红外光谱和扫描电镜分析。

3 结果与讨论

3.1 产炭情况和析炭温度

实验结果见表 2。从实验现象看，苯甲酸与苯酐在高温情况下均可以生成炭黑。苯甲酸在 800 开始有炭黑析出，苯酐在 750 开始有炭黑析出，己二酸和乌洛托品在整个实验过程中均未析出炭黑。

表 2 4 种有机物的产炭情况和析炭温度

Tab.2 Formation temperature of carbon black of four organic compounds

有机物	是否产炭	析炭温度/
苯甲酸	是	800
苯酐	是	750
己二酸	否	-
乌洛托品	否	-

3.2 残渣红外谱图分析

4 种有机物残渣的 800 时的红外谱图见图 1~4。

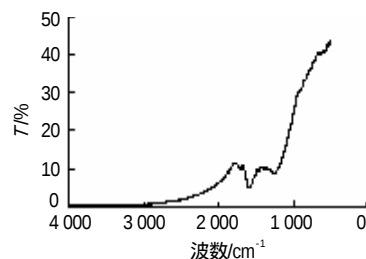


图 1 苯酐 800℃残渣的红外谱图

Fig.1 Infrared spectrum of residue of phthalic anhydride at

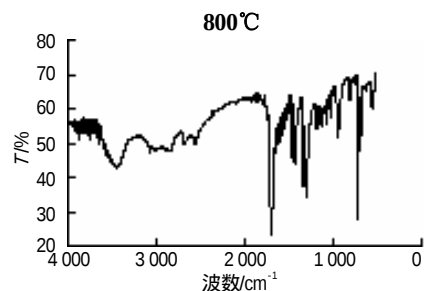


图 2 苯甲酸 800℃残渣的红外谱图

Fig.2 Infrared spectrum of residue of benzoic acid at 800℃

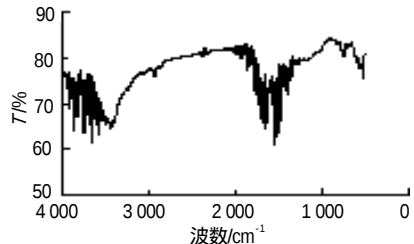


图 3 己二酸 800℃残渣的红外谱图

Fig.3 Infrared spectrum of residue of adipic acid at 800℃

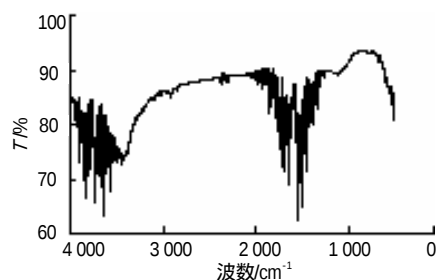


图 4 乌洛托品 800℃残渣的红外谱图

Fig.4 Infrared spectrum of residue of urotropine at 800℃

苯酐从 200~400，残渣谱图无变化。从 500 开始谱图发生变化，判断为化学键发生断裂，800 时残渣呈现的基本是炭黑谱，另有少量杂质峰。

苯甲酸 200~700 的谱图相似，只在吸收峰强度上有所差别，800 时呈现的是炭黑和苯甲酸两者红外光谱的叠加谱图。继续加热，谱图均类似。

己二酸在 600 之前仅发生相变，仍以己二酸形

式存在。700 之后谱图发生变化,但无炭黑生成。

乌洛托品在 500 之前仅发生相变,仍以乌洛托品形式存在。600 以后谱图有变化,但无炭黑产生。

谱图分析同实验现象是吻合的。苯酐呈现的基本是炭黑谱;苯甲酸本身的特征峰强度变小,炭黑谱出现,有少量炭黑析出;而已二酸和乌洛托品谱图上主要为 KBr 压片制样时产生的吸附水峰,无炭黑产生,两种有机物也已完全消失。根据实验现象和红外谱图分析可知,如果以苯酐作为炭黑型抗红外发烟剂中产炭组分,燃烧体系的温度必须大于 800 。

3.3 不同有机物产生的炭黑的表面形貌

图 5、图 6 分别为苯甲酸、苯酐 850 时产物的电镜照片。

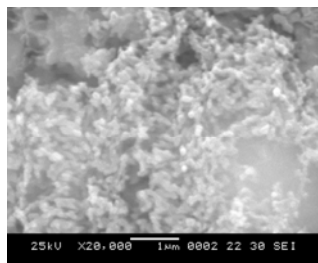


图 5 苯甲酸 850℃产物的电镜照片(放大 20 000 倍)

Fig.5 SEM image of product of benzoic acid at 850℃(×20 000)

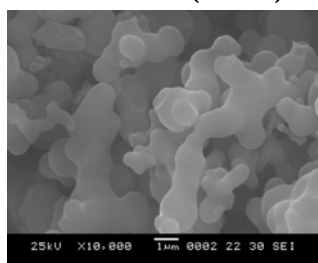


图 6 苯酐 850℃产物的电镜照片(放大 10 000 倍)

Fig.6 SEM image of product of phthalic anhydride at 850℃(×10 000)

从图 5~6 可见,苯甲酸和苯酐在 850 产生的都是炭黑,但它们产生的炭黑的表面形貌完全不同。苯甲酸产生的炭黑以球形和椭球形为主,粒径很小,大约为 0.05 μm ;苯酐产生的炭黑聚集体形状以分枝形为主,是典型的炭黑聚集体形态,粒径在 1~15 μm ,同 1~14 μm 红外波长接近,利于红外遮蔽。

3.4 有机物结构对炭黑生成的影响分析

己二酸属于饱和脂肪酸,乌洛托品属多元胺,其结构类似环烷烃,二者都含有 C-C 键和 C-H 键,C-H

键键能(413kJ/mol)比 C-C 键键能(348kJ/mol)要大,必须经过 C-C 键断裂、聚合、C-H 键脱氢生成共轭芳香烃基后,才能形成聚集体,转化为炭黑,在此过程完成之前二者就已经全部升华。而苯酐和苯甲酸都属于芳香族有机物,苯环中碳碳键键能介于 C-C 和 C=C 键之间,比 C-H 键键能大,在热反应过程中不等苯环碳碳键发生断裂,碳氢键便早已裂解脱氢完毕生成活性芳烃基团,并进而生成炭黑。

同时,有机物产生炭黑,不但同含碳量有关,而且跟 C/H 比有关,乌洛托品和己二酸 C/H 比很小,未能产生炭黑;苯甲酸 C/H 比较大,生成了少量炭黑,但粒子尺寸太小;苯酐 C/H 比最大,在 850 几乎完全生成炭黑,而且粒子尺寸也非常适于作为红外遮蔽材料。

4 结论

(1)实验证明,苯甲酸与苯酐在 800 时开始有炭黑生成,己二酸与乌洛托品在实验所控制的温度范围内均不能生成炭黑。

(2)芳香族有机物在燃烧时更易产生炭黑;适宜的产炭有机物不仅含碳量要高,还应该是 C/H 比较高的有机物。

(3)苯酐适于作为炭黑型发烟剂中的产炭组分,但整个体系的燃烧温度必须在 800 以上。

参考文献:

- [1] 李炳炎. 炭黑生产与应用手册[M]. 北京:化学工业出版社,2000.
- [2] J B 道奈,A 沃埃特著,王梦蛟等译. 炭黑[M]. 北京:化学工业出版社,1982.
- [3] Hamadi M B, Vervisch P, Coppalle A. Radiation properties of soot from premixed flat flame[J]. Combustion and Flame, 1987, (68): 57~67.
- [4] 李毅,潘功配,周遵宁. 炭黑消光性能的影响因素[J]. 火工品,2000, (4): 7~9.
- [5] A G 盖顿,H G 伍法德著,王方编译. 火焰学[M]. 北京:中国科学技术出版社,1994.