

# 氯化石蜡生色机理的探讨

黄恩才

(郑州工学院化工系)

**摘 要:** 氯化石蜡是具有广阔发展前景的精细有机化工产品,因价格便宜深受用户欢迎。其色泽是一项十分重要的技术指标,它直接关系到产品质量和使用范围。本文着重从合成氯化石蜡使用原料的组成结构的角度探明其生色机理,从而提出对原料的预处理要求,以便生产出品质优良的产品。

**关键词:** 氯化石蜡, 生色, 机理

**中图分类号:** TQ21

氯化石蜡是一种精细有机化工产品,无毒、无味、难燃、耐化学腐蚀、电性能优良、与聚氯乙烯树脂的相溶性好,是代替邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯较理想的廉价增塑剂,也是橡胶等高分子材料的阻燃剂等。随着其优良性能逐渐被人们认识,应用领域日趋扩大。在国外,自从美国癌症研究所和食品及药物管理局发现邻苯二甲酸二辛酯能够致癌<sup>(1)</sup>以来,邻苯二甲酸二辛酯的毒性引起了人们十分关注。1980年美国环境保护局下令禁止六种邻苯二甲酸酯新产品投产<sup>(2)</sup>,使氯化石蜡在美国、西欧和日本的市场上更加重要。目前不仅国内畅销,而且还部分出口。氯化石蜡的色泽直接决定着产品的使用范围和外售,化工部颁布的52型氯化石蜡技术标准(HG—1382—80)中,对其色泽有严格的规定:优级品(铂—钴) <100;一级品 <400;二级品 <700,而对产品的其它各项技术指标要求却基本一样。据统计我国氯化石蜡二级品和等外品80%以上是由于色泽超标所致<sup>(3)</sup>。因此,研究氯化石蜡的生色理论对于指导寻求降低色泽的措施,提高其质量具有很重要的实际意义。但是,到目前为止,这方面的研究报导甚少。

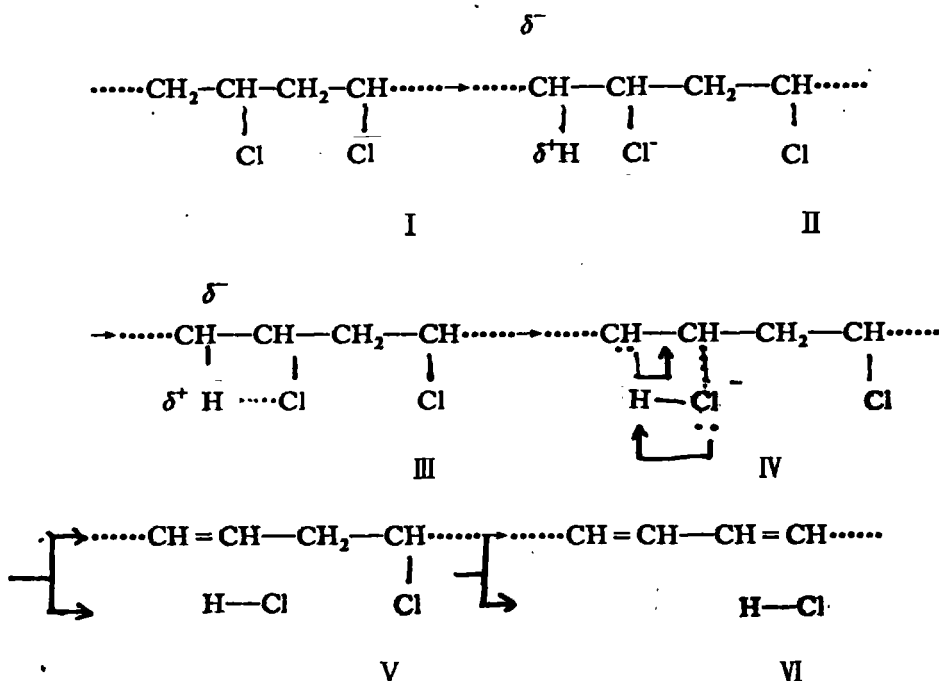
根据染料化学物质的生色理论<sup>(4)</sup>,氯化石蜡色泽及其深浅主要取决于生色基团—CH=CH—和助色基团Cl,探明氯化石蜡中上述基团产生的原因也就清楚了氯化石蜡的生色机理。

## 1 氯化石蜡的生色机理

氯化石蜡与原料烷烃相比,其化学性质不太稳定,在适当的条件下,氯原子与含氢较

\* 收稿日期: 1992-03-19

少的相邻碳原子中的氢原子结合成 HCl 脱出, 其反应机理是按离子反应机理进行的, 可用下述过程表示:



上式氯化石蜡脱除 HCl 形成双键的连串反应过程, 是典型的 1, 2—(或  $\beta$ —) 消去反应。首先起始于 C—Cl 极性键, 由于氯是电负性很强的原子, 引起的诱导效应可以使相邻的原子发生极化, 既可以使叔碳原子带正电荷, 又能使相邻的亚甲基上的氢原子带有诱导电荷  $\delta^+$  (见式中 II), 与  $\text{Cl}^-$  相互吸引形成过渡状态络合物 (式中 III), 该活性络合物的环状电子容易转移, 又可形成另一种过渡状态 (IV), 这种过渡状态的离子络合物, 先退去一个  $\text{Cl}^-$ , 使烷基成为正碳离子, 它必须除去一个  $\text{H}^+$  才能得到稳定 (V), 结果脱除 HCl 使氯化石蜡分子键上产生双键。双键的形成, 使邻近氯原子上的电子云密度增大, 更有利于促使进一步脱除 HCl, 生成单键与双键相连的共轭体系 (VI)。共轭体系增大, 吸收光谱向可见光波方向移动, 所以使氯化石蜡具有生色性。这种聚烯烃结构还易被氧化生成羰基化合物, 更进一步促使了氯化石蜡的分解。

## 2 影响氯化石蜡生色的各种因素

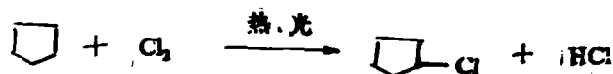
使氯化石蜡产生色泽的因素诸多, 例如工艺条件的控制、设备材质等, 影响甚为复杂, 这里着重对内因因素——所用原料的组成结构进行探讨。

生产氯化石蜡所用的原料是由天然石油经炼油厂加工切割出具有一定沸程的主要含正构烷烃分子的混合物。由于含碳数的不同, 在常温常压下有液体和固体之分, 即通常所说的液体石蜡和固体石蜡。前者还可分为轻蜡 (平均含 12 个碳原子) 和重蜡 (平均含 15 个

碳原子), 后者平均含 24~25 个碳原子。将其与氯气进行氯化反应即得氯化石蜡, 所以它实际是碳原子数不同的氯烃混合物。这种由石油分离得到的原料, 难免会夹杂有少量的环烷烃、芳烃和含氮含硫等有机化合物, 这些物质都能对氯化石蜡的色泽产生影响。

## 2.1 环烷烃

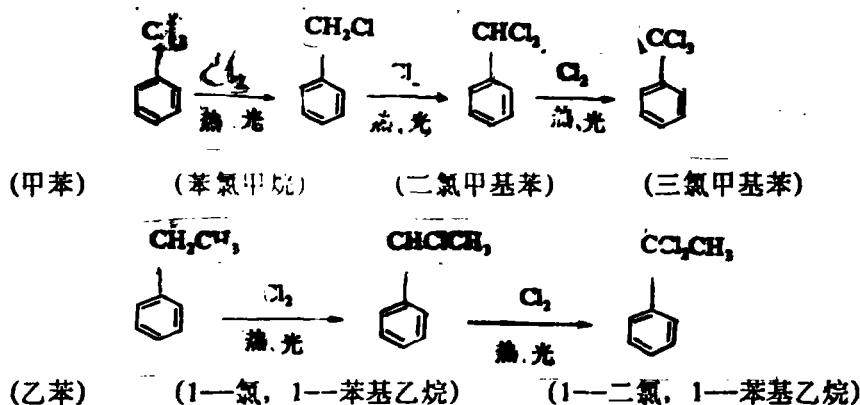
原料中微量的环烷烃主要是以环戊烷的形式存在, 这种物质在反应中和直链烃一样, 因受热或受光而生成相应的氯化物:



生成的氯代环戊烷与开链的直链氯烃相比, 由前者分子内有张力, 分子内基团间的排斥力大; 而后者则反之。故此, 氯代环戊烷的稳定性较差, 易于分解放出 HCl 而产生发色的双键化合物。

## 2.2 芳烃

原料中的芳烃主要是甲苯、乙苯、二甲苯等, 这些物质的苯环上有侧链, 当苯环上侧链含有  $\alpha$  氢原子时, 在氯化反应中, 它们也受热或光的作用,  $\alpha$  氢原子被一个、两个或三个氯原子取代:



氯化苄 (也叫苯氯甲烷) 等生成物, 它的氯原子和烯丙基氯分子中的氯原子十分相似, 都是通过一个  $\text{sp}^2$  杂化碳原子和苯环上的  $\text{sp}^2$  杂化碳原子相连, 也具有较大的活泼性, 在长时间的热氯化过程中, 很容易进行热解和缩合<sup>(4)</sup>, 热解则脱去 HCl 得到含有双链的生色物质, 缩合则形成大分子使氯化石蜡色泽加深。如果芳烃越多, 生成的有色物质也越多, 氯化石蜡的颜色就越深。原料中芳烃的含量与氯化石蜡的色泽如图 1 的实验曲线所示<sup>(5)</sup>。

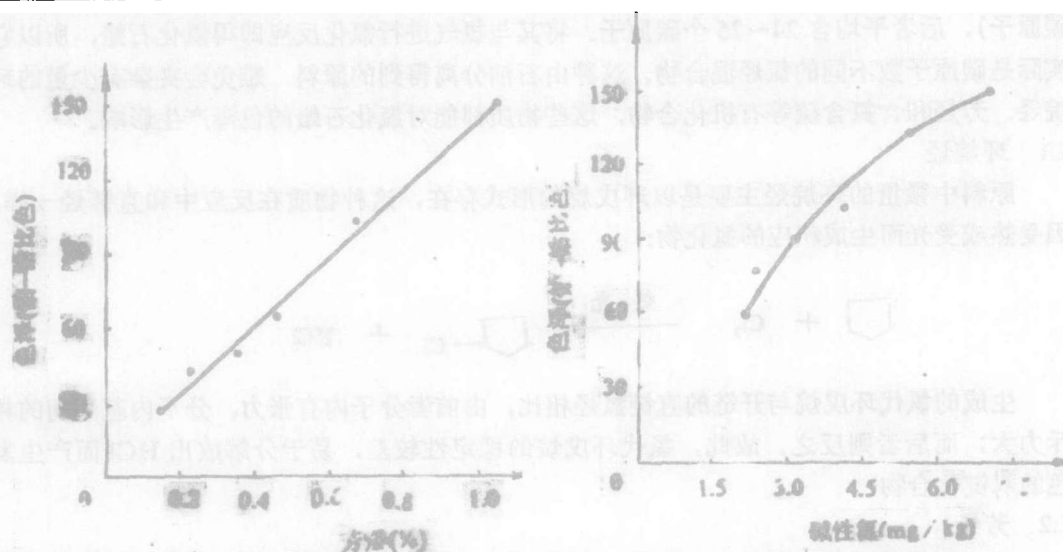


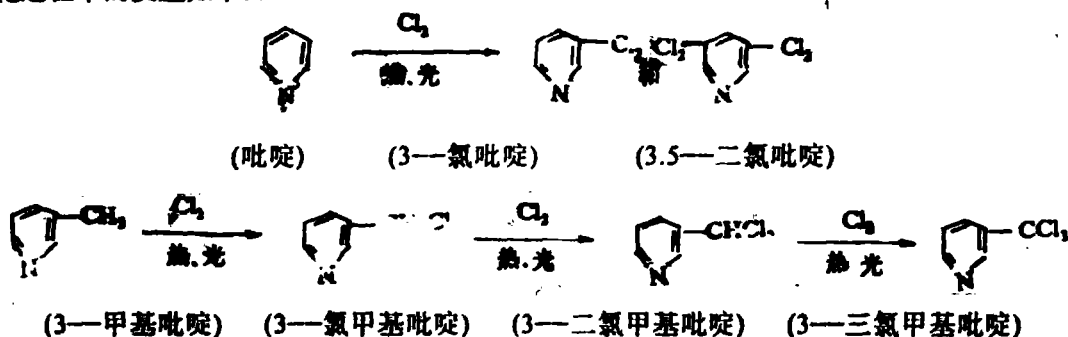
图 1 原料中芳烃含量与氯化石蜡色泽的关系

图 2 原料中碱性氮含量与氯化石蜡色泽的关系

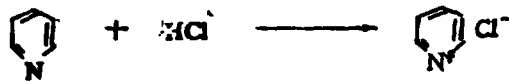
由图 1 可以看出, 芳烃的含量对氯化石蜡色泽的影响成直线上升, 若要得到色泽小于 100<sup>#</sup> 的优级产品, 最好使原料中芳烃的含量控制在 0.5% 以下。

### 2.3 氮化合物

原料中的氮化合物, 主要为吡啶及其衍生物甲基吡啶, 一般含量在 0.1% 以下, 在氯化过程中的反应如下:



吡啶具有弱碱性, 有一对电子可同酸共享, 因此氯化反应所生成的 HCl 可与其反应生成吡啶盐:



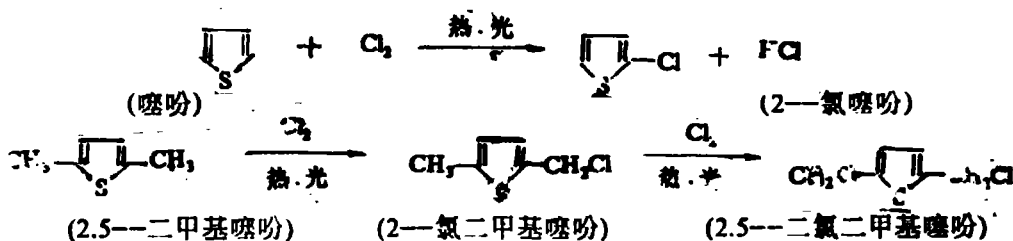
这种盐以悬浮物形成存在于氯化石蜡中, 吡啶的氯代物和芳香族氯代物一样, 易脱去 HCl 生成双键使氯化石蜡着色, 氯化石蜡的色泽随吡啶等碱性氮化合物在原料中含量的影响如图 2 所示<sup>[5]</sup>:

图 2 的实验曲线表明碱性氮含量的多少对氯化石蜡色泽影响很大, 若要生产小于 100<sup>#</sup> 的优质产品, 其在原料中的含量应控制在 4mg/kg 的范围内 (即应小于 4ppm)。

### 2.4 硫化物

原料中含硫化物主要是噻吩及其衍生物, 噻吩具有芳香性, 由于噻吩中的硫带有一

对在  $sp^2$  轨道上的未共享电子对，为  $\pi$  电子云提供两个电子，使噻吩的活泼性类同于苯的衍生物，它可与氯原子进行亲核取代反应：



生成物均具有芳香族氯代物的化学活性，易于受热脱出  $\text{HCl}$  形成生色基团双键而使氯化石蜡着色。要求原料中的含硫化合物小于 0.05% 以下。

## 2.5 铁

原料中的铁主要是由于包装、贮运不善等原因造成的。铁在氯化反应中形成三氯化铁，它对氯化石蜡的热分解起着催化作用，加快了脱  $\text{HCl}$  形成双键的速度，同时还能迟滞（或消除）反应中自由基的生成。因此铁的存在不但加速了生色基团的速度，而且还降低了氯化反应的速度，三氯化铁自身也能加深氯化石蜡的色泽。反应过程中若混有 0.003% 的三氯化铁，上述影响就十分显著，因此要求原料尽量不含铁。

综上所述，原料中的杂质在氯化反应中对氯化石蜡色泽的影响，其共同的特点都是它们的氯化产物不稳定，在热或光的作用下，易于进一步分解脱除  $\text{HCl}$  形成生色基团  $-\text{CH}=\text{CH}-$  双键，双键物质在反应条件下有可能再缩聚成大分子，更加深了氯化石蜡的色泽。为了更好地验证，我们还做了以下的试验：即把定量的优级品 52 型氯化石蜡（透明微黄色）倒入玻璃试管内，再将其浸入盛有甘油的玻璃烧杯中，缓慢加热甘油浴，当加热到  $100^\circ\text{C}$  后，控制甘油浴的升温速度（每分钟升温  $2^\circ\text{C}$ ），注意观察试管内氯化石蜡的色泽随升温（甘油浴的温度计）的变化，产品色泽随温度的升高逐渐加深，当升温至  $170^\circ\text{C}$  以后，产物变成褐黑色，具体变化如下：

温度 ( $^\circ\text{C}$ )	115 $^\circ\text{C}$ 以前	120	140	150	160	170~175
产品色泽(外观)	无变化	浅黄透明	黄色透明	深黄	棕褐	黑褐色

产品色泽随温度升高由浅变深的主要原因是温度升高，氯化石蜡的热解加快，即氯化石蜡中氯原子同邻近亚甲基上的氢原子结合成  $\text{HCl}$  脱出形成双键。随着温度的继续升高和时间的延长，脱  $\text{HCl}$  的速度越来越快（这可由  $\text{PH}$  试纸对放出的气体进行变色试验  $\text{PH}$  值的变化看出），形成共轭双键链段增长，色泽也就越来越深。同时还能观察到试管内有黑褐色固体悬浮物，这是因为在高温下形成的双键化合物缩聚成高聚物造成的。

## 3 结论

3.1 从理论上分析了氯化石蜡的生色机理，认为其色泽是由生色基团  $-\text{CH}=\text{CH}-$  所引起。

3.2 生产氯化石蜡使用的原料含有的环烷烃、芳烃、有机氮和有机硫等杂质在氯化反应

中是产生生色基团的主要原因,要制得色浅质优的产品,必须严格控制原料的纯度。

3.3 通过使优质的 52 型氯化石蜡热分解试验,观察其色泽随温度的变化进行了验证。

### 参 考 文 献

- (1) B.P.1, 376, 587
- (2) 薛持平. 中国氯碱. 1991. 12
- (3) 杨葆生. 氯碱工业. 1988
- (4) [美]J. 马奇著. 陶慎喜等译. 高等有机化学. 人民教育出版社. 1981
- (5) 张用敦. 增塑剂. 1987. (1)

## Discussion of the Colorinating Mechanism for Chlorinated Paraffin

Huang Enchai

(Zhengzhou Institute of Technology)

**Abstract:** Chlorinated paraffin is a kind of fine chemical product with wide applicability. The shade of its color, which is a very important technological indicator related to its quality and applying scope. This paper, from the point of composition of its raw materials, is to discuss the coloration mechanism of chlorinated paraffin, and is expected to propound the quality demand for the raw materials.

**Keywords:** Chlorinated paraffin; coloration; mechanism.

(上接第 54 页)

## FH Rotating Machinery On-line Monitoring Software Development

Gong Yi Zhang Ruilin Guan Hui-lin

(Zhengzhou Institute of Technology)

**Abstract:** The procedure of developing on-line monitoring software for rotating machinery is presented. The various functions of the system has been described in detail. Some topics of common interest is discussed.

**Keywords:** rotating machinery, on-line monitoring.