

化学基础讲义

(有机化学)

下 册

广东化工学院橡胶专业编

一九七二年七月

目 录

第五章	含硫有机化合物	195
第一节	芳香族磺酸化合物	195-201
一、	概念	
二、	磺酸及磺酸衍生物	
1、	磺酸	
2、	磺酰氯及磺酰胺	
第二节	硫醇和硫酚	201-209
一、	硫醇	
二、	芳基硫酚及其衍生物	
第三节	多硫化物	210-226
一、	二硫化物	
二、	二硫代氨基甲酸盐类化合物	
三、	秋兰姆类化合物	
四、	多硫聚合物	
第四节	次磺酰胺类化合物	226-229
一、	概念	
二、	常用的次磺酰胺类硫化促进剂	
第五节	硫脲及其衍生物	230-232
一、	概念	
二、	硫脲及其重要衍生物	
第六节	黄原酸及其盐类	233-236
一、	概念	
二、	常用的黄原酸盐及黄原酸二硫化物	

习题.....	2 3 7 - 2 3 9
第六章 杂环化合物.....	2 4 0 - 2 4 7
一、呋喃及其衍生物	
二、噻唑及其衍生物	
三、吡啶及其衍生物	
四、咪唑及其衍生物	
五、喹啉及其衍生物	
第七章 有机高分子化合物.....	2 4 8
第一部分 聚合反应和碳链橡胶.....	2 4 8
第一节 聚合反应.....	2 4 8 - 2 6 1
一、聚合反应和缩聚反应	
二、聚合反应是一种链锁反应	
三、游离基聚合反应	
四、离子聚合反应	
五、共聚合	
六、聚合反应的方法	
第二节 天然橡胶.....	2 6 1 - 2 6 8
一、天然橡胶的组成和结构	
二、天然橡胶的化学性质	
三、天然橡胶的性能和用途	
第三节 丁苯橡胶.....	2 6 8 - 2 7 3
一、丁苯橡胶的合成和主要品种	
二、丁苯橡胶的结构、性能和用途	
第四节 氯丁橡胶.....	2 7 3 - 2 7 8
一、氯丁橡胶的单体——氯丁二烯	

二、	氯丁橡胶的合成和品种	
三、	氯丁橡胶的结构、性能和用途	
	第五节 丁腈橡胶	278—281
一、	高分子工业上重要原料——丙烯腈的合成	
二、	丁腈橡胶的制造和品种	
三、	丁腈橡胶的结构、性能和用途	
	第六节 聚丁二烯橡胶和聚异戊二烯橡胶	281—287
一、	定向聚合的基本概念	
二、	聚丁二烯橡胶	
三、	聚异戊二烯橡胶	
	第七节 乙丙橡胶	288—291
一、	乙丙橡胶的合成	
二、	乙丙橡胶的结构、性能和用途	
	第八节 丁基橡胶	291—293
一、	丁基橡胶的合成	
二、	丁基橡胶的结构、性能和用途	
三、	卤化丁基橡胶	
	第九节 其他碳键合成橡胶	294—297
一、	聚丙烯酸酯橡胶	
二、	丁吡橡胶	
三、	氯磺化聚乙烯	
	第二部分 缩聚反应和含杂键橡胶	298
	第一节 缩聚反应	298—302
一、	缩聚反应概念	
二、	缩聚反应分类	

三、缩聚反应过程

第二节 聚硫橡胶.....302-308

一、概念

二、聚硫橡胶的制造

三、聚硫橡胶的性能和用途

四、液体聚硫橡胶

第三节 聚亚氨基甲酸酯橡胶.....308-312

第四节 我国合成橡胶工业的发展.....312-313

习 题.....313-316

第八章 元素有机化合物.....317

一、概念.....317-318

二、重要的元素有机化合物.....318-324

1. 卤化烃鎂 (格氏试剂)

2. 倍半氯代乙基铝

3. 三烷基铝

4. 烷基锂

5. 有机磷化合物

三、在工业上重要的元素有机高分子化合物...324-343

1. 硅橡胶

2. 有机硅树脂

3. 有机硅油

4. 氟橡胶

5. 氟塑料

四、其它元素有机高分子化合物.....343-344

1. 含铝 (Al) 高分子化合物

2. 含钛 (Ti) 高分子化合物

3. 含锡 (Sn) 高分子化合物

4. 含磷高分子化合物

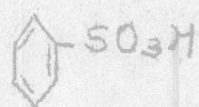
习 题.....344-345

第五章 含硫有机化合物

第一节 芳香族磺酸化合物

一、概念

芳香族磺酸可以看作是芳烃环上的氢原子被磺酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 取代后生成的化合物，也可以看作是硫酸 (H_2SO_4) 分子中一个羟基被芳基取代后的生成物。它的通式是 $\text{Ar}-\text{SO}_3\text{H}$ 式中 Ar 代表芳基。例如：



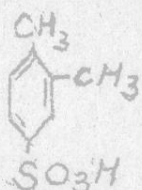
苯磺酸



对甲苯磺酸



邻二甲苯磺酸-[4]



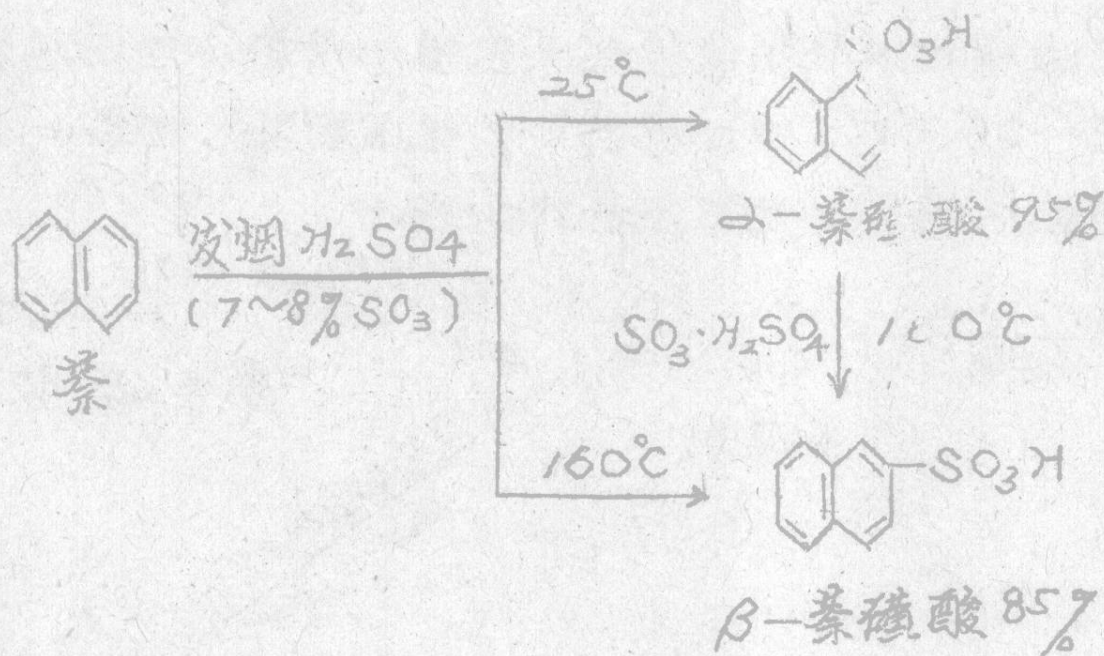
磺酸是一个很强的酸，不挥发，极易溶解于水中，并且有很强的吸水性，不溶于一般的有机溶剂中。由于磺酸极易吸水，因此干燥的磺酸很难制备，也很难贮存，一般都是把它制成钠盐或钾盐。由于磺酸在水中的溶解度很大，所以我们对于有些不易溶解于水的化合物，常把磺酸基引入到这种化合物的分子中，来增加它在水中的溶解度。磺酸和硫酸一样，都是促进酯化、聚合、失水等作用的催化剂。

二、磺酸及磺酸衍生物

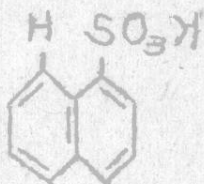
芳烃很容易和浓硫酸发生作用，环上的氢原子就被磺酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 取代，这种反应叫做磺化作用，这是芳烃的一个重要的取代作用。普通的磺化作用中所用的硫酸的浓度不一致，要看苯环上有没有其它取代基团，例如苯酚，因受羟基的影响，很容易磺化；但硝基苯则很难磺化，需用发烟硫酸 ($7\sim 8\% \text{SO}_3$)，并且在较高的温度下操作才能磺化。

显然，在较高的温度时，增加了基团的振动，空间位阻效应增加。

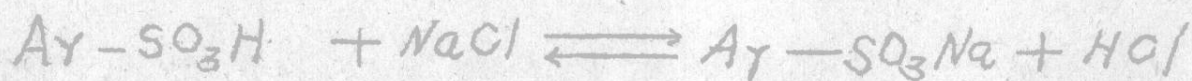
又如、萘的磺化作用，也与温度及空间阻碍的关系很大。



显然，由于温度增高，α-位置上的磺酸基受8位上H的空间位阻增加：



制备磺酸钠时，一般是把它制成钠盐，将磺化后的混合物慢慢地倒入水中，加入过量的食盐，因磺酸和盐酸的强度差不多，所以两者成以下的平衡体系：



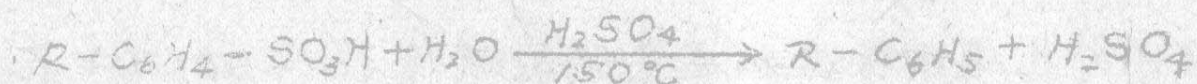
在过量的钠离子存在下，磺酸钠盐的溶解度降低，最后成为结晶状态析出。

(2) 磺酸的性质

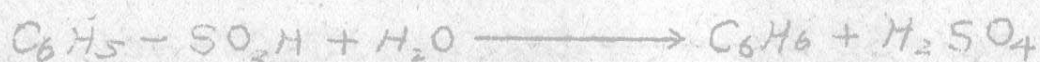
磺酸一般是无色的吸水的结晶形物质，是很强的酸，磺酸基在适当的情况下，可被各种基团或原子，如氢、羟基、氨基等置换，故常用磺酸制备多种化合物。

(1) 被氢置换

磺酸和稀硫酸或磷酸在高温下共热时，磺酸基就被氢置换生成芳烃和硫酸，这个反应相当于磺化的逆反应：



例如把苯磺酸在过热蒸汽的作用下，或与稀硫酸共热到135~200℃，磺酸基就被氢置换生成苯和硫酸



这个反应很重要，有时因制备某一化合物关系，必须先引磺酸基入某一分子，如果在最后并不需要磺酸基留在分子内，就可利用这个反应来除去磺酸基。

(2) 被羟基置换

磺酸盐和氢氧化钠或氢氧化钾在300℃左右共熔，可生成酚钠或酚钾，再加酸或二氧化碳和水，就可得到酚；例如：



苯磺酸钠

苯酚钠



在工业上或实验室里常用这个方法 苯酚 来制取酚。

(3) 被氰基置换

将磺酸的钾盐和氰化钾共热至熔融时，磺酸基可为氰基(-CN)置换，例如

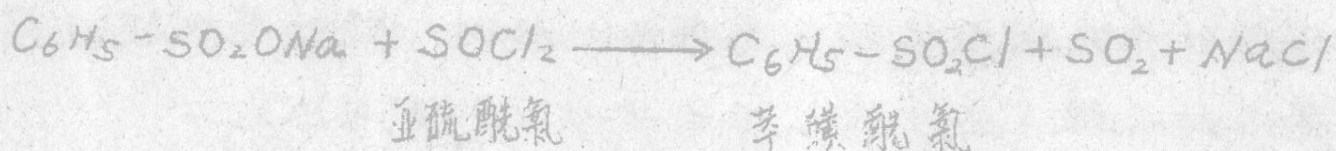
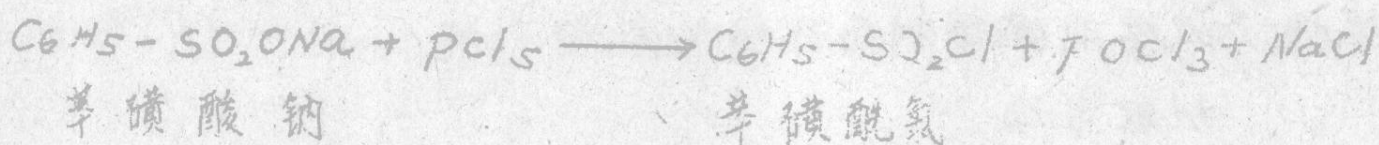
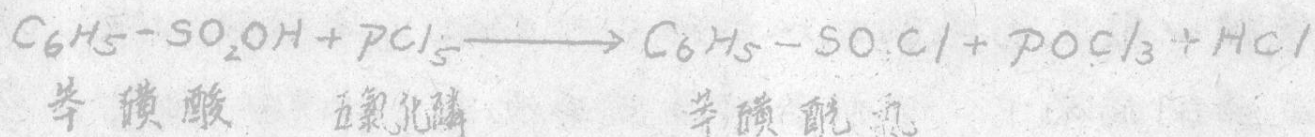


苯磺酸钾

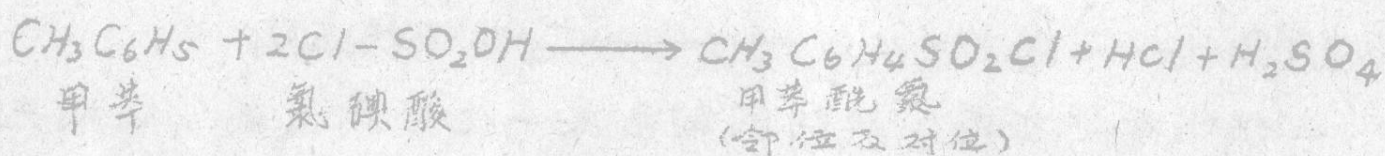
苯甲腈

2. 磺酰氯及磺酰胺

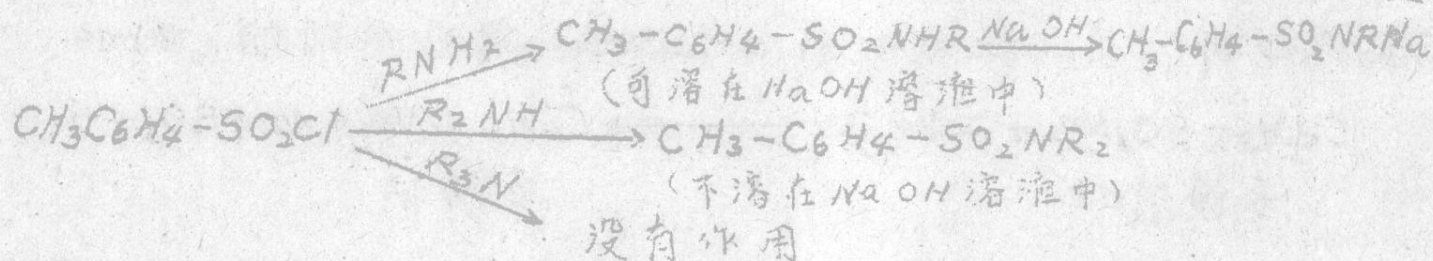
磺酸或磺酸盐与五氯化磷或亚硫酸酐 (SOCl_2) 发生作用, 磺酸中的羟基 (或 $-\text{ONa}$ 基) 就被氯取代, 生成磺酰氯, 这和由羧酸变为酰氯的作用完全相同; 例如:



磺酰氯也可直接由芳烃和过量的氯磺酸 ($\text{Cl}-\text{SO}_3\text{H}$) 相作用而成, 例如由甲苯和氯磺酸的作用, 可得到邻位和对位两种甲苯磺酰氯:

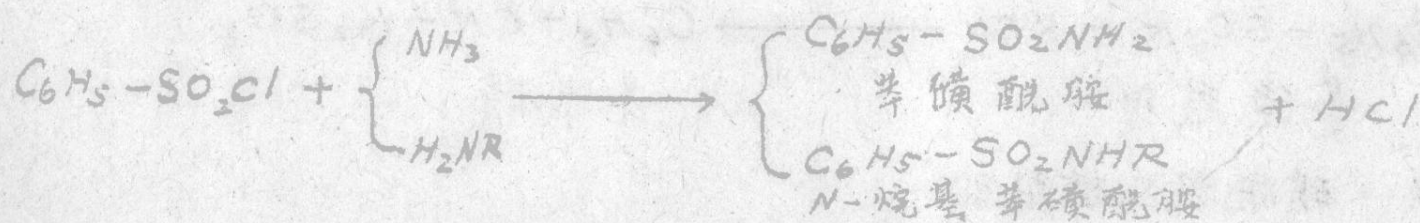
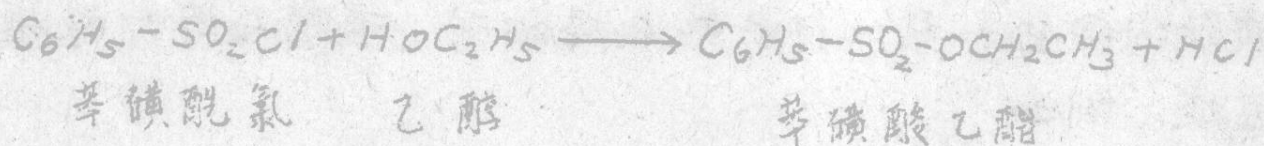


苯磺酰氯是无色油状液体, 熔点 -4.5°C , 沸点 251.5°C , 邻甲苯磺酰氯是油状液体, 对甲苯磺酰氯在常温下是固体。苯磺酰氯或甲苯磺酰氯是分离各种胺的重要试剂, 现在多用对甲苯磺酰氯代替苯磺酰氯, 因为它是一个固体, 操作时比较方便:



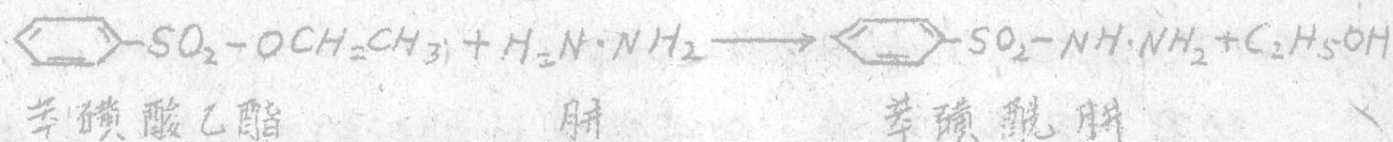
磺酰氯在有机合成工业中用途很广。

磺酰氯分子中的氯和酰基中的氯很相象, 非常活泼, 过氧化物就生成磺酸酯, 过氧或胺就生成磺酰胺; 例如:

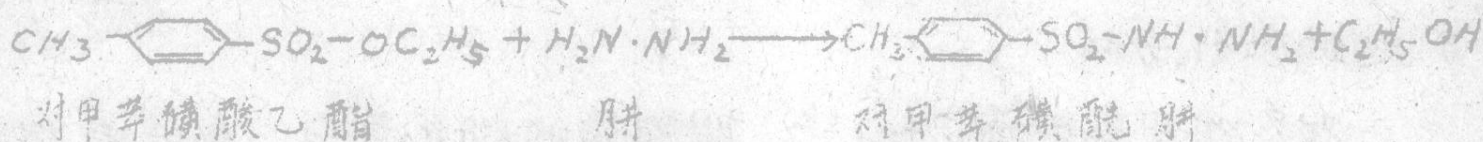
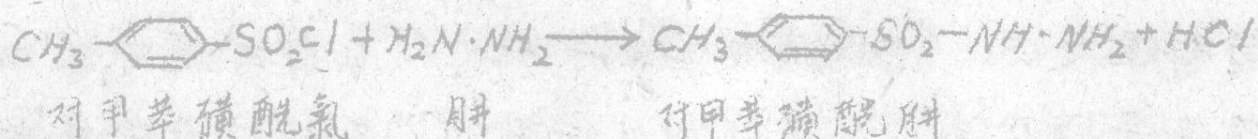




苯磺酰氯或苯磺酸酯都可以和肼作用生成苯磺酰肼：



对甲苯磺酰氯或对甲苯磺酸酯同样也可以和肼作用，生成对甲苯磺酰肼：



苯磺酰肼和对甲苯磺酰肼都是天然胶合剂及多种塑料的发泡剂，现将较详细的介绍如下：

(1) 苯磺酰肼 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_2-\text{NH}\cdot\text{NH}_2$

性质 微白色至浅黄色无味晶体或粉末，比重1.41~1.43。在空气中分解温度高于95℃，分解后产生氮气，并有恶臭，标准发气量为150毫升/克。本品具有两性特点，不但能溶于碱溶液中，同时又可在酸中水解。

功用

适于用作天然胶、合成胶、环氧化物、酚醛树脂、聚酯树脂等的发泡剂，在制微孔橡胶时的用量为0.25~0.5%，应用时需考虑到它是两性物质这一特点，在某些碱性或酸性介液中，它的分解温度降低，它在生胶和塑料中的散性较差，因此常加油制成油膏以助分散。本品及其分解产物均无毒，操作时不必特殊防护。

(2) 对甲苯磺酰肼 $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{NH}\cdot\text{NH}_2$

性质 白色结晶状细粉末，比重1.42，微溶于水、酸类，

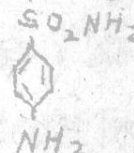
易溶于碱。溶于甲醇、乙醇和丁酮，不溶于苯和甲苯。加热到 105°C 以上时逐渐熔融转变为分解，放出氮气，标准发泡量 120 毫升/克。无毒。常温下无吸湿现象。

商品中有 80% 对甲苯磺酰肼和 20% 脂肪酸的糊状物出售，为淡奶油色膏状物，熔点 103°C ，分解温度 $106\sim 108^{\circ}\text{C}$ ，分解后产生 100% 氮气。溶于甲醇和乙醇。

功用 用作天然胶、合成胶及种塑料的发泡剂，产生微细闭孔结构，收缩小，撕裂强度大。在海绵胶中它的起发常接近于发泡剂 H，但其发孔均匀，分解无毒，弹性好，化学性能稳定。由于分解温度低，混炼温度要低于 80°C ，在夏季混炼操作过程中会发生早期发泡。与发泡剂 H 併用时，应绝对避免后者因酸引起的激烈分解。

80% 对甲苯磺酰肼和 20% 脂肪酸的糊状商品，由于有脂肪酸的加入，使它与胶料中的其它配合剂容易完全混合。因此，这种膏状发泡剂的应用范围更广，而且它易溶于橡胶胶料中，故能得到结构优良而孔径均一的海绵制品。由于本品的分解温度较低，故应在胶料混炼的最后阶段加入，而且混炼温度应低于 70°C 。本品用来生产不污染、无色、无味的闭孔海绵制品。使用本品时可不用其它的发泡助剂。

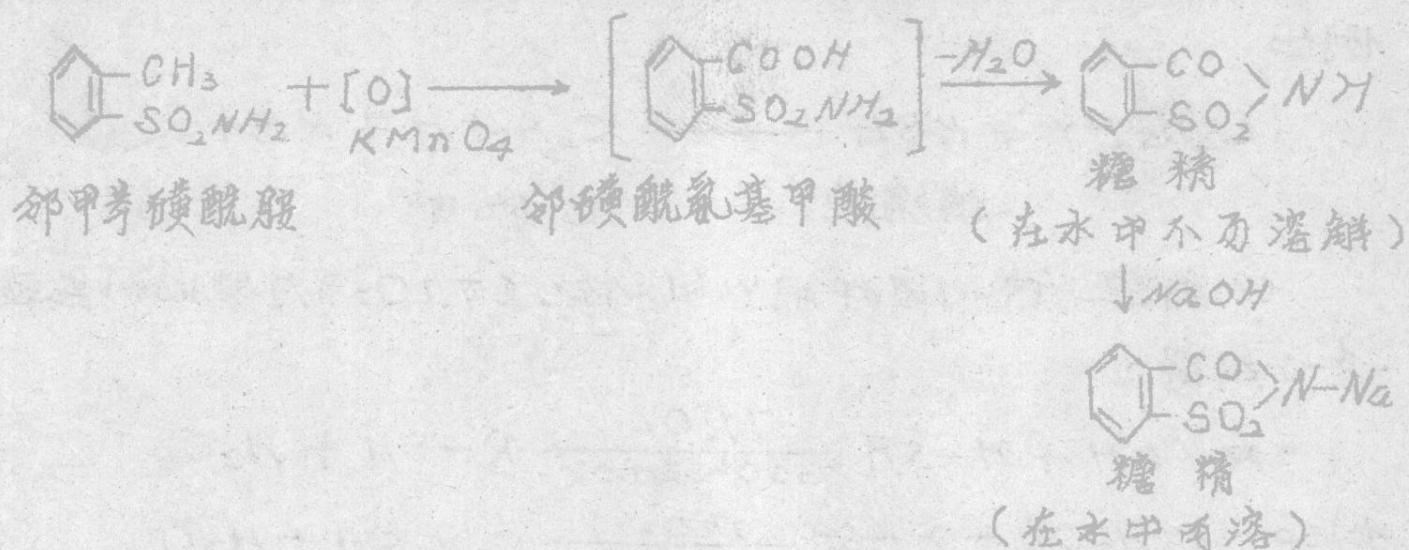
(3) 苯磺酰胺 SO_2NH_2

在苯磺酰胺分子内与磺酰氨基成对位的碳原子上再引入一个氨基时，就得到对氨基苯磺酰胺，，它是重要的磺胺

类药物的母体，所有磺胺类药物都是它的衍生物，是杀链球菌或葡萄球菌的特效药。

(4) 邻甲苯磺酰胺 SO_2NH_2

邻甲苯磺酰胺经高锰酸钾氧化后，可制得糖精：



糖精是邻磺酰氨基苯甲酸的环酐亚胺，在水中不容易溶解，但它分子内的亚氨基(>NH)上的氢原子能与NaOH起作用，使它被钠取代而生成可溶性的钠盐，普通用的糖精就是它的钠盐。

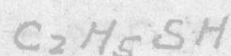
第二章 硫醇和硫酚

一、硫醇

1. 概念

醇(R-OH)中的氧原子为硫原子代替时所得的化合物叫做硫醇。硫醇的通式为R-SH，式中R为烷基。

例如



乙硫醇



十二烷基硫醇

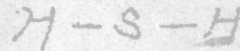
醇可以看成是水中的一个氢原子为烷基取代的衍生物，而硫醇则可以看成是硫化氢中的一个氢原子为烷基取代的衍生物：



水



醇



硫化氢

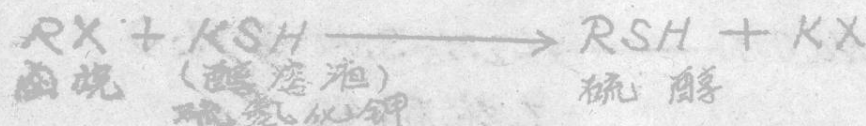


硫醇

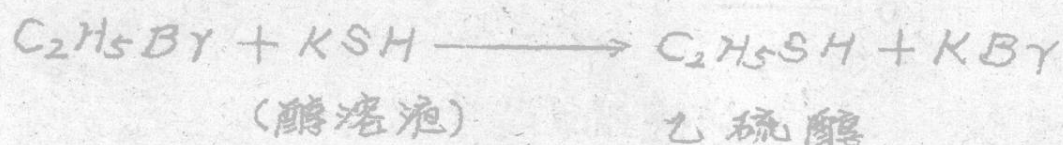
硫化氢为弱酸，因而它的衍生物硫醇也具有弱酸性。

2. 制法

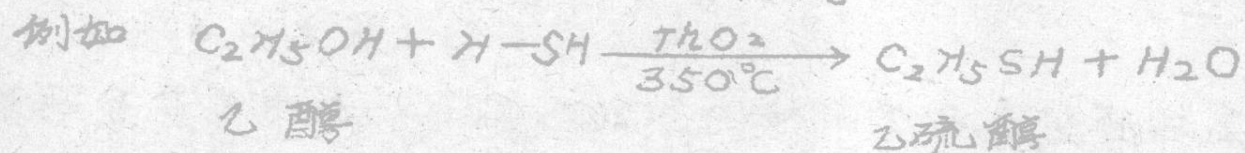
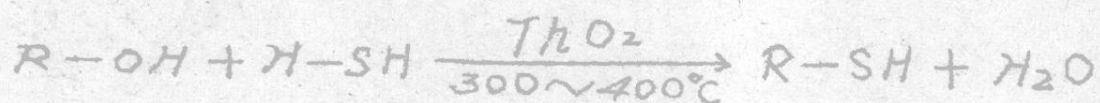
(1) 由卤代烷和硫化钾或硫化钠在醇溶液中作用而成



例如



(2)由醇与硫化氢作用以氧化钨(WO_2)为催化剂在较高温度下制得:

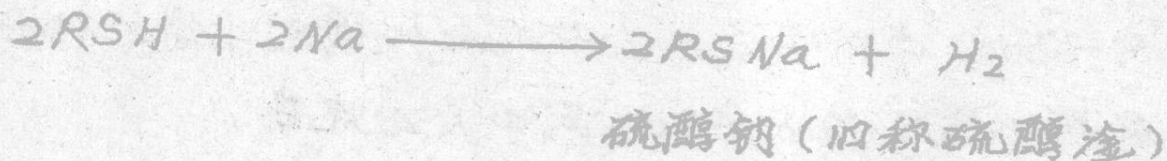


3. 性质

甲硫醇为气体, 其它为液体。有特臭, 沸点较相应的醇为低, 例如乙硫醇的沸点只有 $37^\circ C$, 不易溶于水, 它的重要化学反应如下:

(1) 和碱金属的作用

硫醇和醇一样, 遇到碱金属, 硫醇基上的氢原子就被碱金属原子取代而放出氢气:



乙醇钠



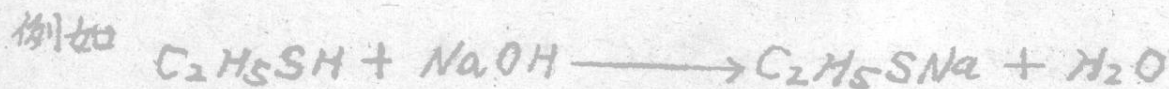
乙硫醇钠

(2) 弱酸性

由于硫醇具有弱酸性, 能与碱作用生成硫醇化物:



硫醇钠



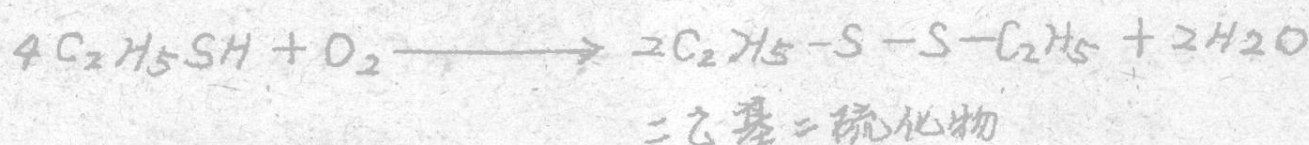
乙硫醇钠

(3) 氧化

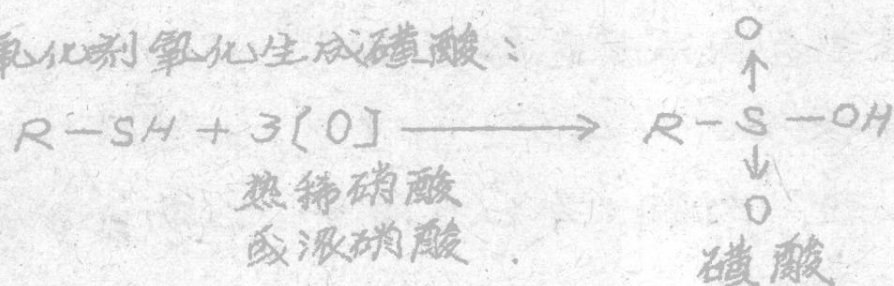
硫醇的氧化作用与醇的氧化作用完全不同；被空气或碘 I_2 氧化生成二烷基二硫化物：



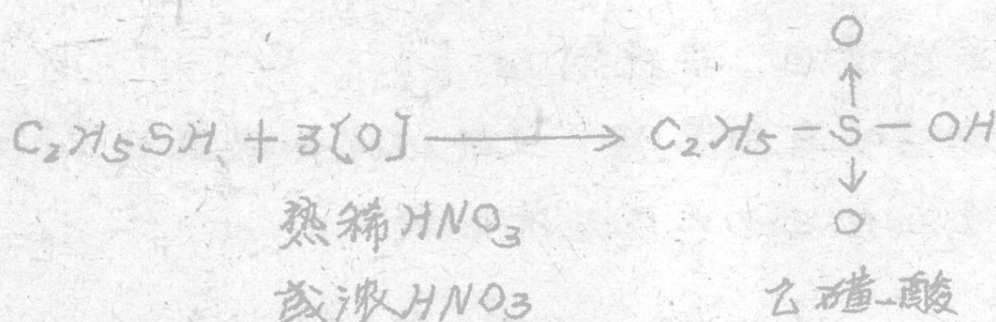
例如



被强氧化剂氧化生成磺酸：



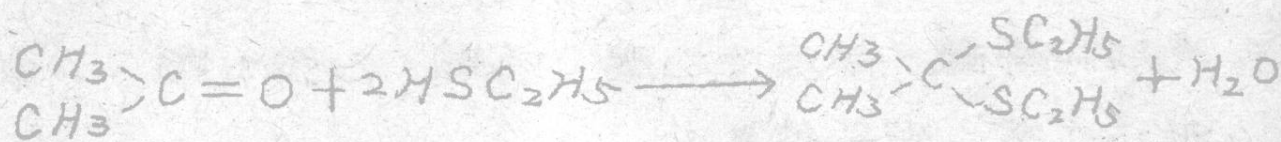
例如



4. 重要的硫醇

(1) 乙硫醇 C_2H_5SH

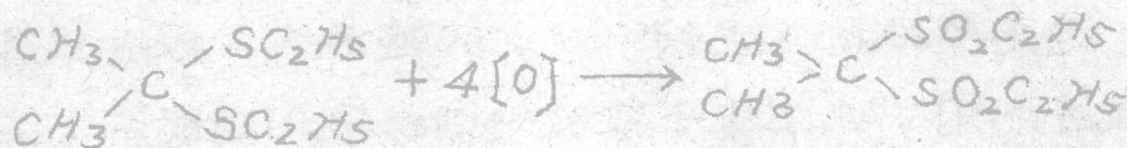
医药上用乙硫醇来制砜类 ($R \cdot SO_2 \cdot R'$) 药物。它与丙酮作用，生成丙酮缩硫醇，再把所得的产物氧化，就生成丙酮缩二乙砜：



丙酮

乙硫醇

丙酮缩硫醇



丙酮缩二乙砜

丙酮缩二乙砜可用作眼药。

(2) γ -巯基丙醇 C_3H_7SH

高级的硫醇一般多用还原剂将二烷基二硫化物还原而制得
因此用还原剂将二烷基二硫化物还原就得到二烷基硫醇：



二烷基二硫化物

二烷基硫醇

二烷基硫醇也可用二烷基醇蒸气和硫化氢在高温下通过氧化
钨 WO_2 催化剂，则起以下的反应而制得：



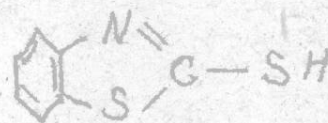
二烷基醇

二烷基硫醇

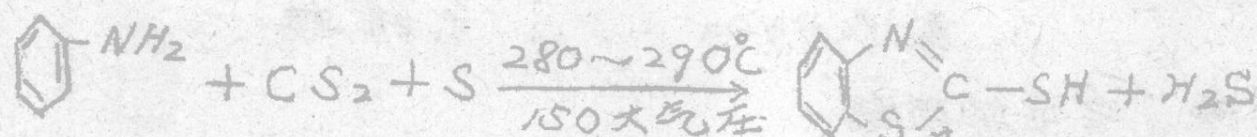
但

二烷基硫醇是无色或淡黄色粘性液体，有特殊气味较低级
硫醇大为减弱，沸点 $165 \sim 166^\circ C$ (39毫米汞柱)，不溶于水，
溶于乙醇、乙醚、丙酮、苯和汽油等。在高分子合成工业
的乳液聚合中用作调节剂。

(3) 硫醇基苯并噻唑，促进剂 M



硫醇基苯并噻唑是由苯胺、二硫化碳和硫黄在 $280 \sim 290^\circ C$
温度和 150 大气压的压力下反应而制得：



苯胺

二硫化碳

硫醇基苯并噻唑
(促进剂 M)

性质

淡黄色至深黄色细粉，有特殊气味，味极苦，纯品熔点
 $177 \sim 178^\circ C$ ，比重 1.42，商品熔点 $165 \sim 179^\circ C$ 。不溶于水、
汽油和稀酸，能溶于乙醇、丙酮、乙酸乙酯、二氯甲烷和碱，
难溶于苯，贮藏稳定。

功用

通用型硫化促进剂，对天然橡胶及一般合成橡胶均有快速
的促进作用，但在聚丁橡胶中则为硫化延缓剂。在天然橡胶中
，兼有增塑剂的功效。硫化范围很广。由于硫化温度低
，在混炼过程中常引起早期硫化。秋兰姆类、胍类、
二硫代氨基甲酸酯类促进剂及一氧化铅、氧化镁、碳酸镁等都

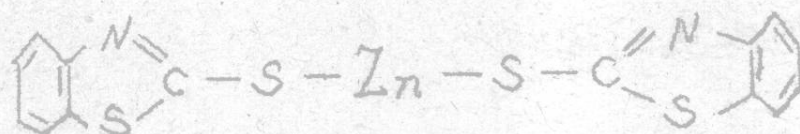
能增加其活性。本品能以氢氧化钠溶液的形式在胶乳中应用。当以分散状态加入胶乳中时会降低胶乳的稳定性。制品不变色且有良好的耐老化和耐磨性能，根据用量的多少，是伸强力可高可低。硫醇基苯并噻唑是重要而使用了的有机促进剂，它的缺点是制品有苦味，不适于用来制造接触食品的橡胶制品，如奶头、输送牛奶的胶管等，主要用于制造轮胎、内胎、胶带、胶鞋和工业制品等。

一般用量(份)：

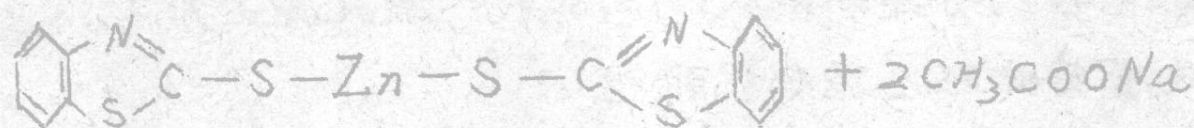
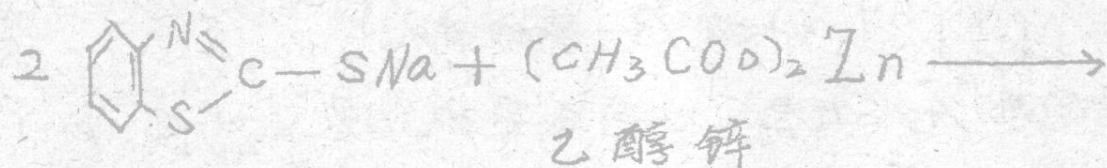
促进剂M 促进剂TMTD 二硫代氨基甲酸盐 硫磺类促进剂

天然胶和	1~2	—	—	3~2
一般合成胶	0.5~1	0.3~0.2	—	1.5
丁基胶	0.5	1.0	—	2~2.5
胶乳胶料	0.5~0.25	—	0.75~1	1~1.25

(4)、硫醇基苯并噻唑的锌盐，促进剂MZ



将硫醇基苯并噻唑溶于稀氢氧化钠溶液中，加入当量的乙酸锌溶液，所得沉淀物即为硫醇基苯并噻唑的锌盐：



硫醇基苯并噻唑的锌盐

乙酸钠

(促进剂MZ)

性质

硫醇基苯并噻唑的锌盐(促进剂MZ) 是无毒 无味、淡

黄色粉末，比重1.63~1.64，加热至200℃以上时，即不熔融而分解，能溶于丙酮、微溶于苯、四氯化碳、二氯甲烷、和乙醇、不溶于汽油及水，遇强酸及强碱溶液即分解。

功用

天然胶、一般合成胶及胶乳用促进剂。性质与促进剂M相似，但促进效力稍弱。硫化温度较高（138℃），故不易引起早期硫化，硫化范围宽。秋兰姆类、胍类、二硫代氨基甲酸盐类促进剂和一般碱性物质，对它有活化作用。在聚丁胶中稍有延缓硫化作用。在水中易分散，当活化时，特别是与二硫代氨基甲酸盐类促进剂并用时，能用于胶乳胶料。这时可不加氧化锌，但活性有所降低。本品也是一种重要的胶乳敏化剂。不污染、不变色，能提高胶料和金属的粘合力，硫化胶的耐老化性能优良。

适于制造胶乳制品、胶乳海绵、电缆、胶鞋、医疗卫生用品等。一般用量为0.5~1.5份。

二、芳基硫酚及其衍生物

1. 概念

芳基硫酚的结构通式是 $ArSH$ ，式中 Ar 代表芳基，如苯基（ C_6H_5- ）、萘基（ $C_{10}H_7-$ ）。

芳基硫酚中最简单的一种是苯硫酚 ，可以看成是苯酚分子中羟基（ $-OH$ ）上的氧原子为硫原子所代替，因此叫做苯硫酚；，叫做β-萘硫酚。

芳基硫酚 $ArSH$ 也可以看成是硫化氢（ $H-S-H$ ）分子中一个氢原子为芳基所取代的衍生物；硫化氢是弱酸，因而它的衍生物芳基硫酚也具有弱酸性。

2. 重要的硫酚及其衍生物

(1)、苯硫酚



苯硫酚与五氯化磷作用生成苯硫酰氯、再将苯硫酰氯在酸