



纺织服装高等教育“十一五”部委级规划教材

◎ 祝志峰 主编

本书在简介有机化学、高分子科学及表面活性化学基础知识的基础上，讲授了成纤用高聚物、非织造布粘合化学、浆料的结构与性能、苧麻脱胶、绢丝精练以及毛纤维化学加工等纺织工程问题。

# 纺织工程化学

Chemistry in Textile Engineering

东华大学出版社



纺织服装高等教育“十一五”部委级规划教材

本书是“十一五”期间教育部规划教材，由纺织工业出版社出版。本书可作为高等院校纺织工程、服装工程、轻化工程、化学工程、环境工程、材料工程、能源工程、生物工程、食品工程、制药工程、冶金工程、机械工程和自动化工程等专业及相关专业的教材，也可供从事纺织、服装、轻工、化工、环保、材料、能源、生物、食品、制药、冶金、机械和自动化工程工作的工程技术人员参考。

◎ 祝志峰 主编

# 纺织工程化学

Chemistry in Textile Engineering

东华大学出版社

## 内容提要

本书将有机化学及高分子科学的基础知识与现代纺织技术紧密地结合,在简要介绍有机化学基础知识、高分子科学基本原理和表面活性剂化学的基础之上,讨论了纤维素、蛋白质及重要的合纤用高分子的合成方法、结构与性质;非织造布的粘合原理、粘合界面上的物理化学作用、粘合理论、粘合破坏和影响粘合强度的因素;浆料的粘合与成膜作用;淀粉、聚乙烯醇及聚丙烯酸类浆料的结构与性能;苧麻脱胶、绢丝精练以及毛纤维化学加工等生产过程中的化学问题。以便使纺织工程专业的毕业生掌握处理这些化学问题的基本原理和方法,学会当代纺织生产所必须掌握的化学知识与技能,提高学生在纺织工程专业领域内从事科技工作的能力。

本书加强了对生产实际技能的训练,可以作为纺织院校纺织工程专业“纺织化学”之类课程的教材使用,也可作为纺织工程技术人员的参考用书,并可供相关专业的师生及工程技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

纺织工程化学/祝志峰主编. —上海:东华大学

出版社,2010.5

ISBN 978-7-81111-690-8

I. ①纺… II. ①祝… III. ①化学—应用—纺织工业  
IV. ①TS101.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 061072 号

## 纺织工程化学

祝志峰 主编

东华大学出版社出版

上海市延安西路 1882 号

邮政编码:200051 电话:(021)62193056

新华书店上海发行所发行 苏州望电印刷有限公司印刷

开本:787×1092 1/16 印张:18.75 字数:474千字

2010年6月第1版 2010年6月第1次印刷

印数:0001~3000

ISBN 978-7-81111-690-8/TS·195

定价:38.00元



# 前 言

在纺织工程专业领域内存在着很多化学加工过程,涉及到大量的化学问题,例如:经纱上浆与浆料的选择和使用、非织造织物粘合剂的选择与使用、毛纤维的洗毛与炭化、和毛油的成分与性能、绢纺原料的精练加工以及麻纤维脱胶化学加工等。这些化学加工过程是影响纺织生产能否正常进行并决定产品质量的关键环节。

我国纺织高等教育自1986年进行了专业调整,将原来的棉纺、机织、毛纺、麻纺、绢纺等专业合并为纺织工程专业。这种专业调整虽然拓宽了学生的专业领域,解决了学生专业知识面过于狭窄的问题,但由于在教学中仍偏重于纺织工艺过程,造成纺织工程专业的毕业生缺乏现代纺织生产所必要的化学知识与技能,不能很好地胜任纺织工程专业领域内的一些技术和管理工作。我们经常接触到一些纺织企业的工程技术人员,他们长期从事纺织工程专业的技术工作,对纺织工艺大多非常熟悉和精通,但由于在学校接受正规专业训练时对化学知识掌握不够,严重制约了他们在专业上的进一步发展。

随着科学技术的迅猛发展,化学新技术在纺织工程领域中的应用越来越多,纺织工业对工程技术人才的要求已经发生了很大变化,这对我国纺织高等院校纺织工程专业的培养目标和教学改革提出了新的要求。目前,大学毕业生的供需关系已从供方市场转变为需方市场,如果从事纺织工程专业的教育工作者不能看到社会对纺织工程专业人才质量要求的变化,将难以以为纺织工业培养出适应现代纺织生产的合格人才,甚至可能会误人子弟。我国各纺织院校已经意识到了上述问题的严重性,并已经开始采取整补措施,在纺织工程专业学生的培养过程中,相继开设了相关的化学类课程,以提高毕业生解决纺织化学工程技术问题的能力。

但鉴于目前没有适合纺织工程专业“纺织化学”类课程使用的理想教材,难以使教学内容与学生知识水平相匹配,使这种专业培养与努力所取得的实际效果大打折扣,严重制约了纺织工程专业毕业生化学技能的提高。因此,我们从纺织工程专业学生的化学基础相对薄弱这种现状出发,根据纺织工程专业的实际需要,有针对性地编写了适合于纺织工程专业本科学生培养过程中使用的《纺织工程化学》,旨在提高学生的化学基础,进行有针对性的专业训练,以提高毕业生在纺织工程领域内从事技术工作的能力。

“纺织化学”是为纺织工程专业本科生开设的必修课程,主要是为了使学生掌握有机化学的基础知识,了解高分子的基本概念、连锁聚合反应、逐步聚合反应和高分子化学反应,掌握表面活性剂化学的基本原理,认识重要的纺织用高分子化合物,如纤维素、蛋白质以及各种成纤用聚合物的合成方法、结构与性质,掌握非织造布粘合剂的粘合原理、粘合界面上的物理化学作用、粘合理论、粘合破坏和影响粘合强度的因素,理解浆料的粘合与成膜作用,掌握淀粉、聚乙烯醇及聚丙烯酸类浆料的结构与性能,了解苧麻脱胶、绢丝精练以及毛纤维化学加工等生产过程,以便使纺织工程专业的本科毕业生认识纺织生产过程中所涉及的化学问题,掌握其基本原理和方法,学会当代纺织生产所必须掌握的化学知识与技能,并为后续专业课程的学习奠定一定的基础。在提高学生化学基础的同时,有针对性地在本专业领域内进行必要的专业训练,

为学生奠定了必要的化学基础,提高毕业生在纺织工程领域内从事技术工作的能力。

“纺织化学”课程已在东华大学、江南大学、安徽工程科技学院等院校中为纺织工程专业本科生开设了多届,并取得了一定的教学效果。为此,我们根据授课过程中所编写的讲义,在总结近年开设“纺织化学”经验的基础上,编写了《纺织工程化学》一书。本教材有以下特点:

(1)在深度、广度和次序安排上,突出纺织工程专业特色,使之能够适应我国纺织院校纺织工程专业学生的知识结构。例如,在理论深度上适中掌握,避免过度地渲染理论问题;在知识的广度上主要阐述纺织工程领域内所涉及到的化学知识;在章节次序安排上尽量做到由浅入深,承前启后,使学生在掌握了有机化学、高分子科学及表面活性剂化学的基础知识之后,再介绍重要的纺织用高分子化合物、非织造布粘合化学、浆料的结构与性能,认识苧麻脱胶、绢丝精练以及毛纤维化学加工等生产过程。

(2)内容避免重复。在编写过程中,我们根据“纺织化学”课程的教学目的,在内容安排上尽量避免与目前已开设课程中原有的内容重复。例如,本书仅介绍纺织化学加工过程中的化学原理,而对于所涉及到的化学加工过程,学生可以在相关的纺织工艺课程中学习;又例如,对于组成纤维的成纤聚合物,为了避免与纺织材料等课程的内容相重复,仅介绍纺织工程专业学生所欠缺的知识,简述成纤用聚合物的合成方法、结构与性质,从而为在纺织材料学中学习各类纤维的性能奠定基础;同理,为了避免与染整课程中的内容重复,染料还是放在染整概论讲述为宜,本书仅为之奠定有机化学的基础。

(3)本书适合作为我国纺织院校纺织工程专业四年制本科生“纺织化学”类课程的教材使用,课时数为60~72学时。对于不同学时的教学安排,可以根据需要,取舍合适的教学内容,也可以通过将部分章节的内容作为选学或自学的方式予以调整。

《纺织工程化学》由祝志峰教授主持编写与统稿,并与黄小华教授、郭腊梅副教授、张斌副教授和王迎霞博士共同完成撰写。全书共分成十章,第九章由黄小华教授撰写,第四章由郭腊梅副教授撰写,第八章由张斌副教授撰写,第一章由王迎霞博士撰写,其余第二、第三、第五、第六、第七及第十章由祝志峰教授撰写,最后由祝志峰教授负责全书统稿。此外,博士生乔志勇参与了第六章中关于粘合化学一节部分内容的撰写工作。在此谨向支持与帮助完成本书编写和出版工作的各界同仁表示衷心的感谢。

编者

2010年4月

## 目 录

第一章 有机化学基础知识.....	001
第一节 分子结构基础知识.....	001
一、原子结构基础知识 .....	001
二、共价键与价键理论 .....	002
三、杂化轨道理论 .....	006
四、有机化合物的分类 .....	007
第二节 烷烃.....	008
一、烷烃的通式与结构式 .....	008
二、烷烃的命名 .....	010
三、烷烃的结构 .....	012
四、烷烃的构象 .....	012
五、烷烃的物理性质 .....	014
六、烷烃的化学性质 .....	015
七、环烷烃 .....	016
第三节 烯烃.....	016
一、烯烃的结构 .....	017
二、烯烃的异构 .....	018
三、烯烃的命名 .....	019
四、烯烃的物理性质 .....	020
五、烯烃的化学性质 .....	020
第四节 芳香烃.....	023
一、苯的结构 .....	023
二、单环芳烃的分类和命名 .....	024
三、单环芳烃的物理和化学性质 .....	026
第五节 醇、酚、醚.....	028
一、醇 .....	029
二、酚 .....	033
三、醚 .....	036

第六节 醛和酮	037
一、羰基的结构	038
二、醛、酮的物理和化学性质	038
第七节 羧酸及其衍生物	040
一、羧酸的分类与命名	040
二、羧酸的物理及化学性质	041
三、羧酸的衍生物	044
第二章 高分子化学基础	053
第一节 高分子化合物概述	053
一、高分子科学	053
二、高分子的基本概念	054
三、高分子的分类	056
四、高分子化合物的命名	057
第二节 聚合反应	061
一、聚合反应类型	061
二、自由基型加聚反应	062
三、缩聚反应	067
第三节 实施聚合的方法	070
一、自由基聚合方法	070
二、缩聚方法	071
第四节 高分子化学反应	071
一、高分子化学反应的特点	071
二、高分子化学反应简介	072
第三章 高分子的结构与性能	075
第一节 高分子间的作用力	075
一、范德华力	075
二、氢键	076
三、高分子间的作用力	077
第二节 高分子的结构层次	078
第三节 近程结构	079
一、结构单元的化学组成	079
二、结构单元的键合	080
三、高分子链的构型	081
四、高分子链的几何形状	083

第四节 远程结构	084
一、相对分子质量及其分布	084
二、高分子链的柔顺性	085
第五节 聚集态结构	089
一、高分子的结晶	089
二、高分子的取向	091
第六节 分子运动与力学状态	093
一、高分子分子运动的特点	093
二、高分子的力学状态	094
三、高分子的玻璃化转变	097
四、高分子的高弹性	099
第七节 力学性能	100
一、力学性能的基本指标	100
二、拉伸与拉伸破坏	102
三、高分子材料的强度	105
第四章 表面活性剂化学与应用	109
第一节 表面活性与表面活性剂	109
一、表面与表面张力	109
二、表面活性与表面活性剂	111
三、表面活性剂的分子结构特点与分类	112
第二节 表面活性剂化学	116
一、表面活性剂的一般化学性质	116
二、表面活性剂在水中的状态	117
三、表面活性剂的亲水亲油平衡值(HLB值)	118
四、聚乙二醇型非离子表面活性剂的浊点	119
第三节 表面活性剂的应用	120
一、表面活性剂的复配	120
二、润湿和渗透作用	121
三、乳化作用	124
四、起泡和消泡作用	126
五、分散与聚沉作用	127
六、洗涤作用	128
七、其他作用	130



<b>第五章 成纤高聚物</b> .....	132
<b>第一节 纤维素</b> .....	132
一、纤维素的化学结构 .....	132
二、纤维素的化学性质 .....	133
<b>第二节 蛋白质</b> .....	137
一、氨基酸 .....	138
二、蛋白质的组成与分类 .....	140
三、蛋白质的结构 .....	140
四、蛋白质的性质 .....	142
<b>第三节 重要的合纤用高聚物</b> .....	143
一、合纤用高聚物的基本特征 .....	143
二、聚酯 .....	145
三、聚酰胺 .....	146
四、丙烯腈共聚物 .....	148
五、等规聚丙烯 .....	150
六、聚乙烯醇 .....	151
七、聚氨酯弹性体 .....	153
<b>第六章 非织造布粘合化学</b> .....	157
<b>第一节 非织造布粘合剂概述</b> .....	157
一、粘合的基本概念 .....	157
二、组成与分类 .....	158
三、基本要求 .....	160
<b>第二节 粘合原理</b> .....	160
一、粘合的作用力 .....	160
二、粘合理论 .....	162
三、粘合破坏 .....	164
四、粘合剂与被粘物的物理状态 .....	165
五、影响粘合强度的因素 .....	165
<b>第三节 非织造布的粘合与性能</b> .....	168
一、非织造布的粘合 .....	169
二、粘合剂的施用方式 .....	169
三、粘合对非织造布性能的影响 .....	170
<b>第四节 几类主要的非织造布粘合剂</b> .....	171
一、乳液及乳胶型粘合剂 .....	171

二、溶液型粘合剂 .....	175
三、热熔粉末粘合剂 .....	175
四、热熔纤维粘合剂 .....	176
<b>第七章 纺织浆料化学</b> .....	<b>179</b>
<b>第一节 概述</b> .....	<b>179</b>
一、经纱上浆的目的 .....	179
二、经纱上浆对浆料的要求 .....	180
三、浆料的粘合与成膜作用 .....	180
<b>第二节 浆料的粘合作用</b> .....	<b>181</b>
一、粘合的条件 .....	181
二、影响粘合强度的因素 .....	182
<b>第三节 浆料的成膜与浆膜性能</b> .....	<b>183</b>
一、成膜机理 .....	183
二、影响浆膜性能的主要因素 .....	184
<b>第四节 原淀粉的结构与性质</b> .....	<b>186</b>
一、淀粉的化学结构 .....	186
二、淀粉的化学性质 .....	187
<b>第五节 变性淀粉浆料</b> .....	<b>190</b>
一、淀粉变性的内在因素 .....	190
二、酸解淀粉 .....	190
三、氧化淀粉 .....	191
四、交联淀粉 .....	192
五、羧甲基淀粉 .....	193
六、醋酸酯淀粉 .....	195
七、磷酸酯淀粉 .....	196
八、接枝淀粉 .....	198
<b>第六节 聚乙烯醇浆料</b> .....	<b>201</b>
一、聚乙烯醇的制备 .....	201
二、化学结构 .....	202
三、商品规格 .....	202
四、化学性质 .....	203
五、上浆性能 .....	205
六、选用原则 .....	209

第七节 聚丙烯酸类浆料	210
一、单体	210
二、聚合反应	211
三、上浆性能	212
四、常用的聚丙烯酸类浆料	214
第八章 羊毛纤维的初步加工化学	218
第一节 原毛中的杂质与性质	218
一、羊毛脂	218
二、羊毛汗	219
三、尘土及羊粪尿	220
四、植物性杂质	220
第二节 洗毛	220
一、洗毛的目的和要求	220
二、洗涤剂	221
三、助剂	222
四、洗毛原理	224
五、洗毛方法和工艺	224
六、洗净毛的质量要求	228
七、洗毛新技术	228
第三节 炭化	229
一、炭化的目的与方法	229
二、炭化原理	230
三、散毛炭化工艺	230
四、羊毛炭化新工艺	232
五、炭化羊毛的质量要求	232
第九章 绢纺原料的精练加工化学	234
第一节 绢纺原料	234
一、蚕丝的品种及分类	234
二、蚕丝的形成	235
三、蚕茧的构成及茧丝的排列形式	236
四、绢纺原料的来源	237
第二节 丝素和丝胶的性质	238
一、蚕丝的物质组成	238
二、蚕丝的化学组成	239

第三节 绢纺原料的精练原理	246
一、精练的目的与要求	246
二、化学精练的基本原理	246
三、常用的化学助剂及其作用	247
四、生物精练的基本原理	250
第四节 绢纺原料的精练工艺	250
一、化学精练工艺	250
二、酶精练工艺	253
三、微生物精练工艺	255
四、精练工艺实例	256
第十章 麻纤维加工化学	260
第一节 各类麻纤维的特性与用途	260
一、苕麻	260
二、亚麻	261
三、黄麻和洋麻	261
四、罗布麻	262
五、其他麻纤维	262
第二节 各类麻纤维的初加工	262
一、苕麻	263
二、亚麻	263
三、黄麻和洋麻	265
第三节 原麻的化学成分及纤维素伴生物	265
一、原麻的化学成分	265
二、半纤维素	266
三、果胶	267
四、木质素	267
五、脂蜡质	269
六、灰分	269
第四节 苕麻化学脱胶	270
一、苕麻化学脱胶必须遵循的原则	270
二、苕麻化学脱胶的基本原理	271
三、苕麻化学脱胶加工工艺	271
第五节 麻纤维的化学改性	278
一、麻纤维改性的原理	279
二、苕麻纤维的改性方法	279

# 第一章 有机化学基础知识

本章知识要点:简要地介绍了共价键和杂化轨道理论,阐述了烷烃的结构及 $\sigma$ 键的特点;结合烯烃的结构介绍了 $\pi$ 键的特点及烯烃的化学性质;简要解析了芳香烃的结构和共轭的概念;概述了醇、酚、醚的结构及主要物化性质;介绍了醛、酮的结构及主要物化性质;最后简介了羧酸及其衍生物的结构及主要物化性质。

## 第一节 分子结构基础知识

早在 19 世纪中期,人们就通过实验得知,所有的有机化合物都含有碳元素,绝大多数有机物都含有氢元素,有些有机物还含有氧、氮、硫、卤素等元素,所以有机化合物常被称为碳氢化合物及其衍生物。

有机化合物和无机化合物虽然都遵循着相同的元素化学变化规律,但它们的物理化学性质却有着显著的差异。相对于无机化合物来说,有机化合物种类繁多,元素组成相同的有机化合物,可能具有完全不同的性质;有机化合物的熔点一般较低,挥发性大,热稳定性较差,能燃烧,燃烧后的产物主要有  $\text{CO}_2$  气体等;有机化合物一般水溶性较差,但易溶于与其结构相似的有机溶剂;有机化合物发生化学反应的速率较无机反应缓慢,并且容易发生多种副反应。本章将介绍常见的各类有机化合物的结构、命名及基本物理化学性质。

众所周知,物质的性质主要是由其结构决定的,因此要更好地认识有机化合物的本质,首先必须了解有机化合物的结构特点。

### 一、原子结构基础知识

原子由原子核和核外电子组成,核外电子可分为不同的电子层,以  $n=1, 2, 3, \dots$  等表示电子层离核的远近。离核越近的电子层, $n$  越小,能量越低;反之,则能量越高。处于最外层的电子称为价电子,它们是原子核外较为活跃的电子,其活跃程度对原子的物理化学性质起着非常重要的作用。每个电子层又可分为几个亚层,以  $s, p, d$  等表示,如第 1 层只包含一个亚层,即  $1s$  亚层,第 2 层包括  $2s, 2p$  两个亚层,第 3 层包括  $3s, 3p, 3d$  三个亚层。同一电子层中各亚层的能量按  $s, p, d$  等顺序递增,处于同一亚层的各轨道的能量相同,如图 1-1 所示。

那么对于多电子的原子来说,在这些核外的原子轨道上,核外电子如何排布呢?核外电子的排布遵循三个基本原理:

(1)核外运动着的电子总是尽可能处于能量最低的状态,即核外电子优先填充能量最低的轨道,然后再依次进入能量较高的轨道。

(2)在每个原子轨道中,最多只能容纳两个自旋方向相反的电子。

(3)在能量相同的原子轨道上分布的电子,将尽可能分占不同的轨道,且自旋方向相同,可使体系的能量最低。

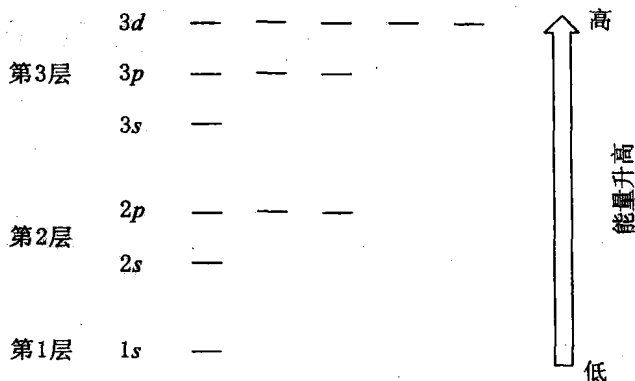


图 1-1 原子核外电子层及其亚层轨道示意图

以有机化合物中最常见的碳、氢、氧、氮等元素原子为例,它们的核外电子排布情况分别为: $C(1s^2 2s^2 2p^2)$ 、 $H(1s^1)$ 、 $O(1s^2 2s^2 2p^4)$ 、 $N(1s^2 2s^2 2p^3)$ ,轨道右上标的数字表示该轨道上的电子数目,如图 1-2 所示。

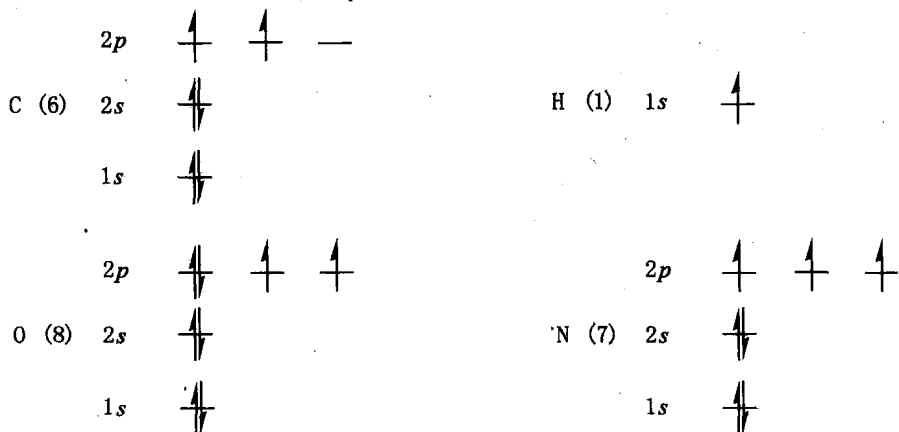


图 1-2 常见原子的核外电子排布示意图

核外电子由于受到核内质子的静电吸引,绕原子核高速运动,其运动轨迹(即它在核外空间各处出现的概率)犹如笼罩在原子核周围的云雾,可形象地称为电子云。各亚层的电子云形状和伸展方向也不同,量子力学把这种在一定电子亚层上、具有一定形状和伸展方向的电子云所占据的空间称为轨道。

有机化合物中最常见的是  $s$  轨道和  $p$  轨道,其形状如图 1-3 所示。 $s$  亚层只有一个轨道,其电子云是球形对称分布的,在空间各方向上的伸展程度相同; $p$  亚层有三个轨道,向空间的三个相互垂直的方向上伸展,每条  $p$  轨道电子云是哑铃形,以  $p_x$ 、 $p_y$ 、 $p_z$  表示。

## 二、共价键与价键理论

在原子结构上,有机化合物与无机化合物都遵循上述原子结构的规律,它们也都遵循元素周期律。由于电子层数(代表周期)不同或最外层电子数(代表主族)不同,各元素的原子半径、



原子得失电子的能力都随着原子序数的不同而呈现周期性变化。原子得到电子或吸引电子的能力称为电负性,处于同一周期的原子,随着原子序数的增大,电负性逐渐增强,即原子对电子的吸引力越强,越容易得到其他原子的电子,成为带负电荷的阴离子;相反,电负性较弱的元素原子容易失去电子,成为带正电荷的阳离子。碳原子处于周期表的第二周期第四主族,排在易失去电子而成为阳离子的碱金属原子和易得到电子而成为阴离子的卤族元素原子之间,得失电子的能力都不强,难以形成稳定的阴离子或阳离子。既然如此,那么在以碳、氢等原子为主要组成元素的有机化合物分子中,各原子是通过何种作用结合在一起并稳定存在的呢?

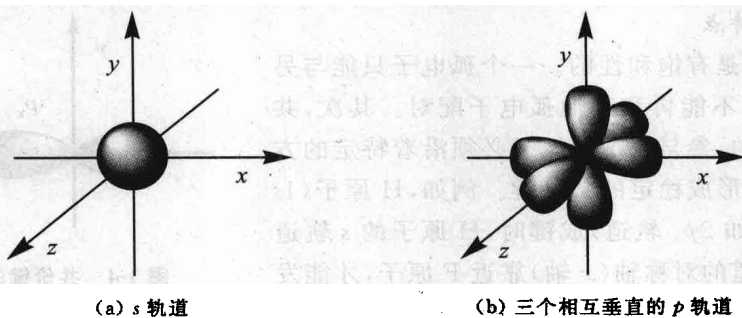
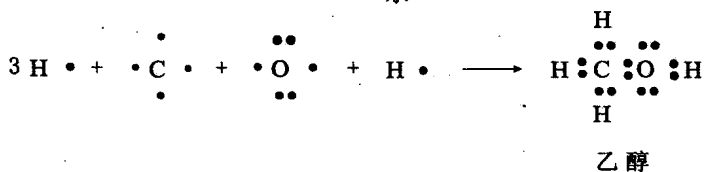
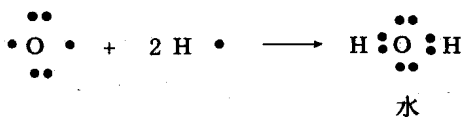
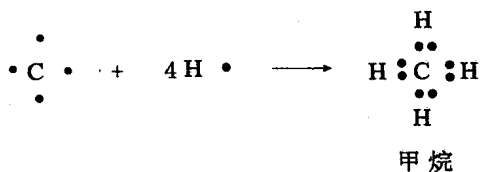
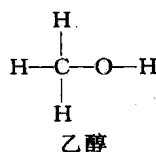
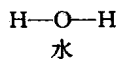
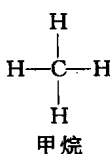


图 1-3 原子轨道形状示意图

1916年,美国化学家路易斯提出了早期的共价键理论。他认为,原子间通过共用电子对来达到各自最外层电子(价电子)的稳定状态,这样的原子间作用力称为共价键。例如:

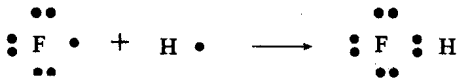


这种以点代表价电子的分子式,称为路易斯式。后来凯库勒采用一条短线“—”代表原子间通过共用电子对所形成的共价键,这样的分子式写法称为凯库勒式(或键线式),它在目前更为通用,例如:



价键理论认为,当两个原子接近时,它们各自的一个未成对价电子所处的轨道发生重叠交盖,并且这两个价电子的自旋方向相反,则这两个价电子能够在重叠而成的电子轨道上配对,

在原子之间形成共价键。两个原子可以通过共用这一对电子来满足各自最外层电子的稳定结构,轨道重叠的程度越大,即两个原子核间的电子云密度越高,体系能量也会降低,形成的共价键越稳定。例如,H原子和F原子通过共用电子对形成共价键,H原子可达到最外层两个电子的稳定结构,而F原子也可以达到最外层八个电子的稳定结构,HF分子得以稳定存在。



### 1. 共价键的基本特点

首先,共价键是有饱和性的。一个孤电子只能与另一个孤电子配对,不能再和其他孤电子配对。其次,共价键是有方向性的,参与成键的原子必须沿着特定的方向相互靠近,才能形成稳定的共价键。例如,H原子( $1s$ 轨道)和F原子(如 $2p_x$ 轨道)成键时,H原子的 $s$ 轨道只有沿着 $2p_x$ 轨道的对称轴( $x$ 轴)靠近F原子,才能发生 $1s$ 轨道和 $2p_x$ 轨道的最大程度的重叠,形成稳定的共价键,如图1-4。

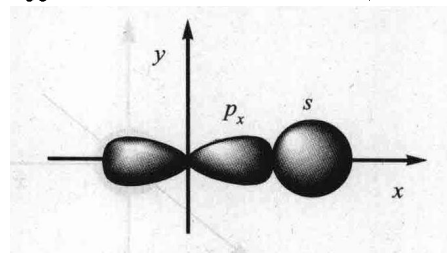


图1-4 共价键的方向性

### 2. 共价键的类型

有机化合物中最常见的共价键类型是 $\sigma$ 键和 $\pi$ 键。

两个原子轨道沿着键轴的方向,以“头碰头”的方式重叠交盖所形成的共价键,称为 $\sigma$ 键。 $\sigma$ 键可以单独存在,构成有机物分子的骨架。由于这种成键方式总是能够满足最大程度的轨道重叠交盖,所以 $\sigma$ 键比较稳定牢固。另外, $\sigma$ 键电子云在成键的两原子间沿键轴呈圆柱形对称分布,成键的两个原子绕键轴旋转时,不会改变和破坏 $\sigma$ 键电子云的重叠程度,因此 $\sigma$ 键可以绕键轴自由旋转。

两个原子轨道沿着键轴的方向平行靠近,以“肩并肩”的方式重叠交盖所形成的共价键,称为 $\pi$ 键。 $\pi$ 键不能单独存在,通常与 $\sigma$ 键同时存在构成共价双键或共价叁键,成为烯烃、炔烃、醛、酮等化合物的特征基团。由于 $\pi$ 键重叠交盖的程度比 $\sigma$ 键要小,故其稳定或牢固程度比 $\sigma$ 键小得多,容易受到破坏并发生断裂,即分子发生化学反应,例如烯烃和炔烃的化学反应活性比烷烃高。

在以后的几节中,本书将结合各类有机化合物,详细介绍这两种共价键的形成以及它们各自的特点。

### 3. 键的属性

(1)键长 成键的两原子核间的距离称为键长。键长的实质是在成键的两原子所形成的共价键达到最稳定的状态时两原子核间的距离,其大小主要由成键两原子的原子半径及两原子间的相互作用力决定。不同原子之间所成的共价键,其键长不同;相同原子所成的不同类型的共价键,键长也不同。两原子间所成键的键长越短,表明该共价键结合得越牢固。表1-1列出了一些常见共价键的键长。

表 1-1 常见共价键的键长与键能

共价键	键长(nm)	键能(kJ/mol)	共价键	键长(nm)	键能(kJ/mol)
C—C	0.154	345	C=C	0.134	610
C—N	0.147	305	C≡C	0.120	835
C—O	0.143	360	C=O	0.122	749
C—H	0.107	415	C—Cl	0.176	339
N—H	0.104	389	C—Br	0.191	285
O—H	0.096	464	C—I	0.212	218

(2)键能 形成共价键时所放出的能量或共价键断裂时所吸收的能量,称为键能。每个共价键都具有特定的键能。一般来说,越稳定牢固的共价键,其键能越大。表 1-1 中也列出了一些常见共价键的键能。

(3)键角 同一分子中相邻的键与键之间的夹角称为键角。键角反映分子的空间结构,例如,甲烷( $\text{CH}_4$ )分子中的四个碳氢键,两两之间的夹角皆为  $109.5^\circ$ 。在这种有机化合物的简易立体画法中,通常以“—”表示平行于纸面方向的共价键,楔型实线表示指向纸面外的共价键,楔型虚线表示指向纸面内的共价键,见图 1-5。

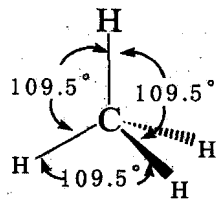


图 1-5 甲烷分子中碳氢键的键角

(4)键的极性 两个相同的原子所形成的共价键,共用电子对的电子云对称地分布在两原子核之间,这样的共价键没有极性,称为非极性共价键,如  $\text{H—H}$  键、 $\text{Cl—Cl}$  键等。若两个成键原子的电负性差异不大,所成共价键的极性很小,通常也称为非极性共价键,如  $\text{C—H}$  等。

如果成键两原子的电负性差异较大,那么电负性较大的原子核对共用电子对的吸引相对较强烈,原子间的电子云将不再对称分布,而是偏向于电负性较大的原子一方,这样的共价键具有极性,称为极性共价键。此时,电负性较大的原子,其电子云密度较大,具有部分负电荷,以  $\delta^-$  表示,共价键另一端的电子云密度较小,具有部分正电荷,以  $\delta^+$  表示,例如:



键的极性是以偶极矩( $\mu$ )来度量的。偶极矩是电荷电量与正负电荷中心之间的距离之乘积( $\mu = e \cdot d$ ),单位为德拜,简称为 D。偶极矩是矢量,有方向性,沿着键轴方向,以  $\text{+} \longrightarrow$  表示,箭头指向电负性较大的原子。成键原子的电负性差异越大,则键的偶极矩越大。

分子的极性由它所包含的共价键的极性来决定,同样以偶极矩度量,是分子中各化学键偶极矩矢量的总和。例如,在一氯甲烷分子中,碳氯键的极性较强,而三个碳氢键的极性很弱,整个分子具有极性( $\mu = 1.86\text{D}$ ),极性方向沿着碳氯键指向氯原子;而四氯化碳分子中,四个碳氯键都是强极性的,但它们在碳原子四周呈完全对称分布,因而整个分子的偶极矩为 0,即四氯化碳是非极性分子,如图 1-6 所示。