

有机高分子化学

木 工 专 业

云南林业学院

目 录

第一章 绪论

第二章 烃类

第三章 烃类衍生物 (一)

— 含有简单官能团的烃类衍生物

第四章 烃类衍生物 (二)

— 含有不饱和和官能团的烃类衍生物

第五章 聚合物与高分子

第六章 缩聚反应与缩聚物

第七章 氨基酸与蛋白质

第八章 碳水化合物

第一章 绪论

一、有机化合物

化学是研究物质及其变化的科学。有机化学是化学的一个部门，它是研究有机化合物的化学。

1. 有机化合物的涵义

什么是有机化合物呢？有机化合物这个名称，从十九世纪初就开始使用了，但当时有机物还只限于由动植物有机体内产生的物质，如蛋白质、糖、油脂、纤维素等。由于当时的生产水平和人们认识水平的限制，还不能用人工方法合成这些物质，因此有不少人就认为在实验室内只能制造出来源于非生物界的无机物质，而有机物质只能在有生命的生物体中制造出来，认为生物体具有一种所谓“生命力”，而“生命力”的存在是制造有机物质的必要条件。有机化学就是一门“在生命力影响下所生成的物质的化学”。那么，究竟“生命力”又是一些什么东西呢？他们认为生命力是超物质的，没有规律的，是神秘而不可知的东西。由于这种核心的“生命力”学说流行一时，曾经严重地阻碍了有机化学的发展，这种迷信束缚了人们的思想，即使人们放弃了用人工方法合成有机物质的尝试。

正如毛主席所教导的那样，“人们的认识，主要地依赖于物质的生产活动，逐渐地了解自然的现象，自然的性质，自然的规律性，人和自然的关系”。由于劳动人民和自然科学家中，在生产实践中，逐渐积累了有机化学方面的知识，逐渐地了解自然现象并掌握了它的规律性，因而先后用人工方法合成了许多有机物质，如1828年从加热无机物氰酸铵中制得有机物尿素，1845年合成了醋酸，1861年合成了糖类物质等，这些重大科学成果面前，终于不再有人相信什么“生命力学说”了，人们摒弃了这种核心观点，就大大地促进了这门学科的发展，一百多年来，许多有机物一个接一个地被制造出来。

如简单的蛋白质、塑料、人造纤维等等。现在人们不但能合成自然界已有的很多种有机物，而且能制造自然界所没有的多种有机物，从历史上遗留下来的“有机化合物”和“有机化学”这些名词，现在虽然仍旧采用着，可是它们的涵义已发生了根本的变化。

经过分析知道，有机化合物的组成中都含有碳元素，所以有机化合物是指含碳的化合物。研究含碳化合物的化学就称为有机化学。但一些具有无机物典型性质的简单含碳化合物例如 CO 、 CO_2 以及碳酸盐等，仍放在无机物中去研究，而不放在有机化学中讨论。

有机化合物除含有碳元素外，绝大多数也都含有氢，还常含有氧和氮。有些有机物含有硫和卤素（氟、氯、溴、碘）等。有机化合物的元素组成虽然比较简单，但由于碳元素的特性与其它元素不同，能生成多种多样性的化合物。目前已知的有机化合物总数已达数百万种，而不含碳的无机物质只有几万种。所以虽然有机化学主要是研究元素周期系中碳—氢元素成的化合物，但仍有必要将它作为一种独立学科来研究。

有机化合物有那些特性呢？概括起来大致有以下几点。

(1) 大多数有机化合物都容易燃烧，不耐热，加热至 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 时即分解。而多数无机化合物能耐热且不能燃烧。

(2) 大多数有机化合物难溶于水，而易溶于有机溶剂如酒精、乙醚等中。

(3) 无机化合物的化学反应常瞬间完成，而多数有机化合物的化学反应速度很慢，为了加速反应，常采用升温光照或加催化剂等方法。且常有付反应发生。例如乙醇在浓硫酸催化作用下加热至 140°C 时可以生成乙烯，同时也会有少量乙醚产生。由乙醇在此条件下产生乙醚的反应即为付反应。

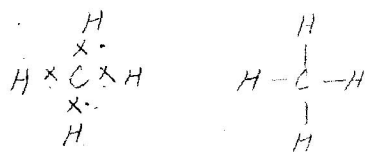
但必须注意，上述这些有机化合物的特性不是有机物的绝对标志。因为有机物还有它本身的特点，例如有些有机物（如四氯化碳 CCl_4 ）是不能燃烧的，甚至还难氧化。因此，我们在讨论有机化合

物的新键性质时。不能忽略具体有机化合物本身的特殊性。

2. 有机化合物的结构

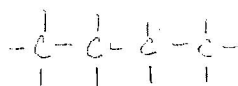
碳只是元素周期表中的一个元素，为什么能形成那么多的化合物呢？如我们的食物蛋白质、糖、油脂、维生素等，我们的衣料棉、麻、丝、毛、皮革，都是碳的化合物，许多农业原料、矿产和许多生物物质和人造纤维、塑料、木材、树脂、石油等也都是碳的化合物。这主要是由于碳原子有特殊的成键性能，它不但可以和氢、氧等多种元素的原子结合成键，而且碳原子间的结合力也特别强，因此研究有机物时，必须对碳原子结构有所了解。

碳原子位于周期表中的第二周期第四族。恰好是在卤族元素和碱金属元素的中间。碳原子的最外电子层有四个价电子，它既不像钾元素等原子容易失去电子成为阳离子，也不像氯元素等原子容易得到电子成为阴离子，因此，当碳原子之间或碳原子与其它元素的原子之间相互化合时，主要是通过共用电子对的方式成为八电子的稳定结构，而结合成分子，也就是以共价键的方式相互连接组成分子。所以有机化合物都是共价化合物。例如甲烷(CH_4)就是由一个碳原子和四个氢原子以共价键相结合而成的：



(“.”代表氢是属于氢原子的价电子，“x”代表碳是属于碳原子的价电子)

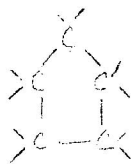
由于碳原子是以共价键进行结合的，因此碳原子可以彼此相互结合，它们相互结合时，可以成为链状，也可以成为环状。链子可长可短，环也可大可小。例如：



直链状



支链状



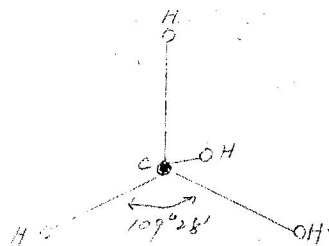
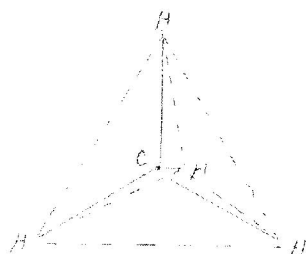
环状

我们所熟知的葡萄糖分子的分子中含有6个碳原子；而纤维素分子中则有千万个碳原子连结起来；又如石蜡或成分之一的己烷，它的6个碳原子是连结成直链状的，而苯或苯的分子中的6个碳原子却连结成环状。此外，碳原子不仅可以两两通过共用一对电子相互结合，还可两两通过共用两对或三对电子而相互结合。



例如水果催熟剂乙烯，它的分子中含有两个碳原子，这两个碳原子是通过共用两对电子而连结起来的，这种键叫做双键 $H-C=C-H$ ，可作为照像或解切用的工具。乙炔分子中也含有两个碳原子，但这两个碳原子是通过共用三对电子而连结起来的，这种键叫做叁键 $H-C\equiv C-H$ 。从以上所举例子可以看到碳原子在结构上的这种特点，而使得有机化合物种类繁多，千变万化，具有其特殊性。

随着自然科学的发展，对碳原子的结构已有了更进一步的解释，这就是碳和共价键中电子结合时，它中所有的电子并不像甲烷分子中所表示的那样，即所有电子完全分布在一个平面上，而是形成正四面体的形状。例如甲烷分子中的碳原子位于正四面体的中心，四个氢原子位于正四面体的四个顶点，碳原子与价键之间的夹角是 $109^{\circ}28'$ 。



甲烷的立体结构图

分子中碳原子的正四面体结构的建立，对于进一步认识有机化合物的分子结构及其性质提供了非常宝贵的条件，以后我们还要进

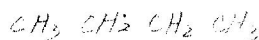
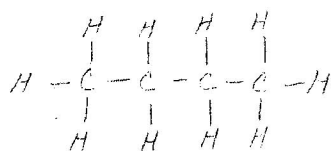
~b~

一步讨论。

3. 有机化合物的分类。

有机化合物的数目繁多，为了研究方便起见，需要一完整的分类方法加以分类。它的分类方法是在有机物结构的基础上，按碳链结合方式的不同，把有机物可分成三大类：

1. 链状化合物：碳原子和碳原子相连接成一种直链或带支链结构的化合物。因为它们最初在油脂中发现，所以常称为脂肪族化合物。例如：



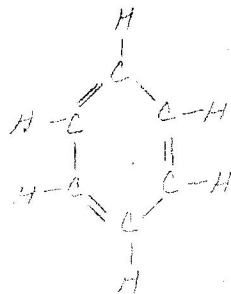
正丁烷



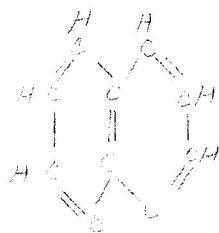
异丁烷

2. 环状化合物：碳原子之间连接成环状结构的化合物。根据碳环的结构，它又分为芳香族与脂环族两种化合物。

(1) 芳香族化合物：这是一类在分子结构中含有苯环的化合物。由于它的性质和脂肪族化合物不同，而且最早发现的几个化合物是由树脂和香精油等天然物质中取得都带有香味，故称为芳香族化合物。例如：

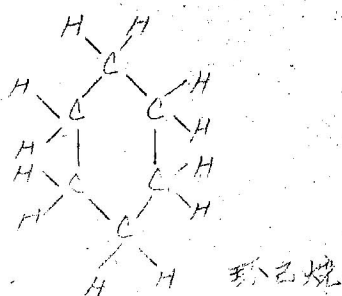
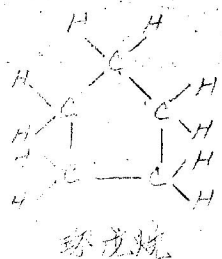


苯

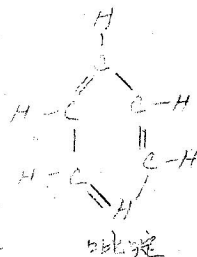
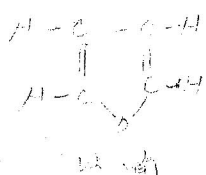


萘

(2) 脂环族化合物，这是一类不含苯环的环状化合物。因为它们的性质和脂肪族化合物相似，所以称为脂环化合物。例如：



3. 杂环化合物，这类化合物也具有环状结构，但组成环的原子不完全是碳原子，而是由碳原子与其它元素的原子共同组成，因此称为杂环化合物。其中的非碳原子叫做杂原子。常见的有氧、硫、氮。例如：



在有机化合物的分子中，我们通常把碳氢化合物看作母体，而把其它化合物看成是母体中的一个或多个氢原子被某些原子或原子团取代后所得的产物。这些原子或原子团有卤原子（-X）、羟基（-OH）、羰基（>C=O）、羧基（-C(=O)OH）、胺基（-NH₂）等。它们在决定有机物的化学性质上起很重要的作用，通常把这些原子或原子团称为功能团或官能团。

在上述几大类化合物中，每一类又按照化合物所含官能团的不同可再分为若干类。例如脂肪族化合物中含有羟基的一系列化合物作为一类称为醇。

二、高分子化合物

高分子化合物是一类应用很广的化合物。例如淀粉、纤维素、蛋白质等它们分别构成人类的食物、衣着、和生命的基础。虽然

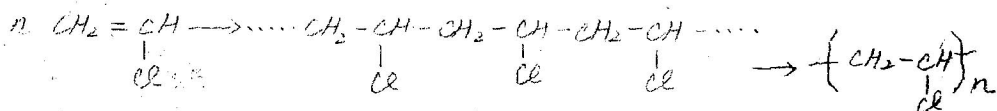
~ 8 ~

人们很早就使用这些天然的高分子物质。但在有机化学发展初期，高分子化合物只作为有机化学的一部分。把它作为一门独立的科学对高分子物质进行合成、性能、结构和应用方面的研究还只有近四十多年的历史。现在我们将有机化合物与高分子化合物一起进行讨论就成为很自然的事。

1. 高分子化合物的意义

高分子化合物是由大量的原子以共价键和结合起来的分子所组成的物质。作为一般分子的分子量都比较低。例如水(H_2O)的分子量是18，酒精 C_2H_5OH 的分子量是46，再大的分子如油脂的分子量也不过是几百或一千，而高分子的分子量至少是上万，一般是几万到十几万，大的有几百几千几万。例如纤维素的分子量为25,000~1,000,000，或更大。同样从分子体积的大小来说，高分子要比小分子大得多，因此高分子也叫大分子。但是从绝对的意义上来说高分子还是小的用肉眼看不见，用普通的显微镜也看不见。

高分子的分子量虽然比一般分子大几千几万倍，每个分子中的原子数也多几千几万倍，但认识和研究它并不困难。因为目前所知道的高分子物质不论是天然的或合成的，其结构都有一定的规律性。例如由氯乙烯聚合得到的聚氯乙烯分子，它是由许许多多氯乙烯分子连接而成一条长链分子。

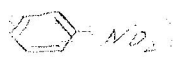


因此，我们只要认识链的一段结构就可以概括链的其余部分。链的最小一段叫重复单位，或链节。一个高分子的链节数称为聚合度。凡为氯乙烯的聚合度。聚合度 $\times$ 链节分子量 = 高分子化合物的分子量。

2. 高分子化合物的特性

(1) 多分散性 高分子化合物与低分子物质显著的区别之一在于它具有多分散性。

常见有机物的类别及其官能团

化合物类别	官能团结构与名称	举 例
烷 烃	$-C-C-$ 单键	乙 烷 CH_3-CH_3
烯 烃	$>C=C<$ 双键	乙 烯 $CH_2=CH_2$
炔 烃	$-C\equiv C-$ 叁键	乙 炔 $CH\equiv CH$
芳香烃	 苯环	苯 
卤代烃	$-X (F, Cl, Br, I)$ 卤素	氯乙烷 CH_3-CH_2-Cl
醇或酚	$-OH$ 羟基	乙醇 CH_3-CH_2-OH 苯酚  (羟基直接与苯环相连)
醚	$-O-$ 醚键	乙 醚 $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$
醛	$-C(=O)-H$ 醛基	乙 醛 $CH_3-C(=O)-H$
酮	$-C(=O)-$ 酮基	丙 酮 $CH_3-C(=O)-CH_3$
羧 酸	$-C(=O)-OH$ 羧基	乙 酸 $CH_3-C(=O)-OH$
脂	$-NH_2$ 胺基	乙 胺 $CH_3-CH_2-NH_2$
硝基化合物	$-NO_2$ 硝基	硝基苯 
磺 酸	$-SO_3H$ 磺酸基	苯磺酸 

一种结构一定的低分子化合物分子量是确定的。然而，在分子化合物中分子量的概念却与之不完全相同。因为既使是一个纯粹的物质，也是由化学组成相同而长度不等的分子混合物。这一特性就称为高分子物质分子量的多分散性。换句话说，每一个分子是由同一重复单元或链节所组成，但每个分子中的链节数则不相同。如聚氯乙稀 $\left(CH_2-CH \right)_n$ 每个聚氯乙稀分子的 n 值不一定都相等。故有一个范围。由于分子物质具有这种特性，所以一般测得的分子

~10~
子芳都是平均分子芳。

高分子化合物分子芳的大小，分子芳的多分散性对高分子物质的性能有决定性影响。

(2) 高分子链的几何形状：在低分子中对分子的几何形状和物理性质的关系只在很少情况下加以讨论。但在高分子化合物中，分子链的形状却有很重要的意义。它们的结构形状不同，在物理机械性能方面表现也不同。

一般高分子链的几何形状有线型 支链型和体型三种。如各所示：



线型



支链型



体型

线型结构的分子，主链是线状长链大分子。线型长链大分子是比较蜷曲的。属于这类结构的高分子物质，遇热能软化，冷却后又凝固。这一过程可以反复转变，对其性能及外观没有影响。它的溶解性较大，在适当溶剂中能溶解也能溶胀。耐热，耐磨性较差，如各种乙烯类聚合物。这类高分子物质由于受热能软化，故又称为热塑性高分子化合物。

体型高分子化合物它初期阶段的分子为线型结构，末期阶段的分子即为网状结构。网状体型分子的形就是按三座标轴的方向进行的，同时分子的体积没有限度，因而分子芳也没有限度，其大小决定于制品的大小。由于分子结合牢固，它不溶于任何溶剂，最多能溶胀，熔点高于其分解温度，所以它是一种不溶解也不能溶化的固体。如酚醛树脂、脲醛树脂都属于此类。这类高分子物质又称为热固性高分子化合物。

介于线型和网状体型结构之间还有一种支链型结构的分子。它是带有侧枝的长链支链的数芳和它的长短是不同的。这种分子

物质的性能介于热塑性与热固性之间。在一般情况下，支链能使溶介度降低，但不致造成完全不溶，但如支链过于繁多，其结果就和线性的交联相似，往往两者难以区别，如树脂的硫化。

3. 高分子化合物的分类和命名

高分子化合物的种类繁多，至今仍在不断扩大。迄今已有不少分类方法，现将常见的分类方法简述于下。

(1) 按高分子物质的性能用途分类可分为塑料(包括涂料)、橡胶、纤维三类。后两类又有天然与合成的区别。

(2) 按形成高分子物质的反应类型分为聚合物与缩聚物。通过聚合反应得到的高分子物质属于聚合物。通过缩聚反应得到的高分子物质称为缩聚物。

(3) 按高分子链结构分类可分为直链、支链和元素有机高分子化合物。碳链高分子化合物是大分子主链均由碳原子构成。例如聚氯乙烯。杂链高分子化合物是在大分子主链上除碳原子外，尚含有氧、氮、硫、磷等。例如聚酯、含有氧原子。元素有机高分子化合物是在大分子主链中含有硅、磷、硫等例如聚硅氧烷。



天然高分子化合物一般都有专有名称，例如纤维素、蛋白质等。它们不能反映出该物质的结构。

合成高分子化合物如是属于聚合物，常根据原料(单体)的名称并在前面加一字“聚”字。例如苯乙烯单体通过聚合反应得到的物质叫聚苯乙烯如是属于缩聚物，常在原料名称的后面加上“树脂”二字。如苯酚和甲醛的缩聚产物叫酚醛树脂。

三、胶合材料

参阅胶合材料学第一章胶合材料概述。

四、学习有机、高分子、胶合材料学的重要性

木材主要由纤维、半纤维素、及木素三个主要化学成分所组成。此外还有单宁、树脂、色素、蜡、蛋白质等次要成分。这些成分有些是有机化合物，有些是有机高分子化合物。所以在木材综合

利用中，我们首先要了解木材的化学组成及其特性后才能进一步利用它，改造它。这就与有机高分子化学的知识有密切关系。

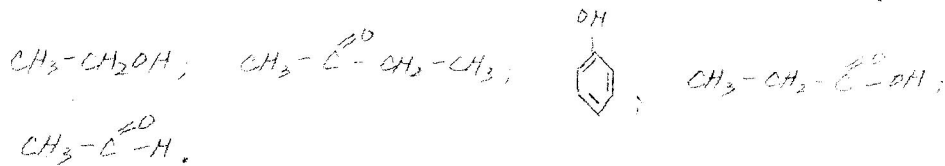
此外，在人造板生产中胶粘剂是不可缺少的材料，人们最早使用的胶粘剂大都是来源于自然界的胶粘物质如蛋白胶等。随着科学事业的发展，对胶粘剂性能的要求不断提高胶粘剂的品种也不断增加，天然胶粘剂已不能满足要求，许多各种合成胶粘剂所代替，在合成胶粘剂中，主要都属有机高分子化合物。合成胶粘剂的发展也是与高分子化学的发展有着密切关系的。所以对胶粘剂的合成、性能和应用的了解，也是与有机、高分子的基本知识分不开的。

关于木材胶粘剂的发展方向及目前存在问题可参阅胶合材料学的第一章第二节。对木材胶粘剂目前存在问题的介绍也需要有一定的有机化学及高分子化学的基本理论作指导。

第一章 复习思考题

1. 有机化合物与无机化合物比较具有那些特征？为什么具有这些特征？

2. 将下列化合物按官能团分类，并写出官能团的名称。

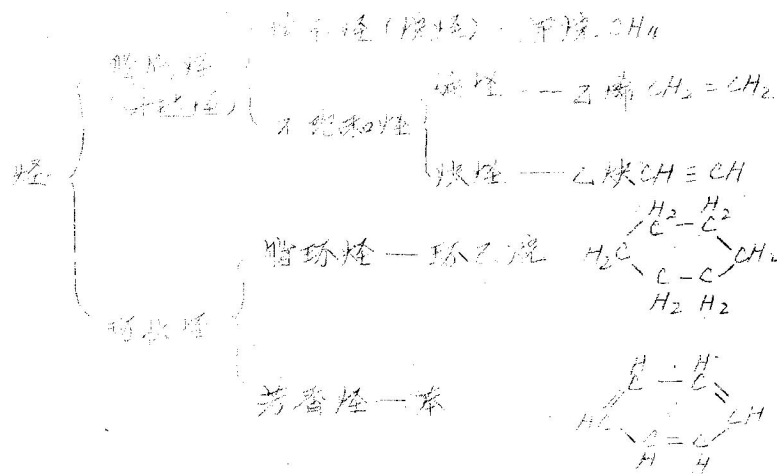


3. 什么是分子化合物？它有哪些特点？

第二章 烃类

凡是由碳和氢两种元素组成的有机化合物都叫做烃。也叫碳氢化合物。它是有机化合物中在元素组成上最简单的化合物。也可以看做是一切有机化合物的母体。

烃的种类很多，按照碳原子结合方式不同可分成以下几类



一、石油和煤

学习有机化学常从石油讲起，因为石油的组成都是最基本的有机化合物烃类。而石油又是有机合成工业的起始原料。从石油中不仅可以分馏 提炼汽油、煤油等，而且还能提取出许多产品，这些产品并生产农药、医药、化肥、合成洗涤剂、人造纤维等化工产品的主要原料。这就是石油的综合利用。

石油是一种矿产。我国有着极其丰富的石油资源。而解放前，帝国主义者为长期奴役中国，控制了中国的石油，使中国成为“贫油国”。解放后在毛主席共产党领导下，我国的石油工业突飞猛进，我们有了大庆胜利油田等石油基地，中国人民用“洋油”的时代一去不复返了。

石油一般是指从油田里取得的褐色或黑色的粘稠液体。俗称原油。它不是一种单纯的化合物而是由上百种碳氢化合物所组成的混

~14~

合物。原油不宜拿来直接使用，须经炼制加工后才能适合于各种不同的用途。石油的炼制主要是蒸馏。按照各种成分的挥发性（或沸点）不同，可将石油蒸馏成若干馏分。

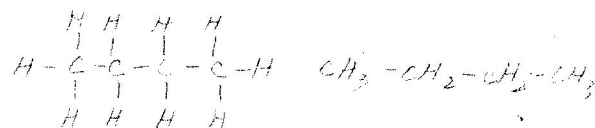
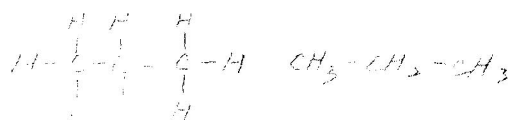
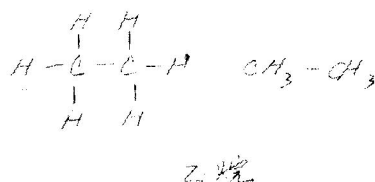
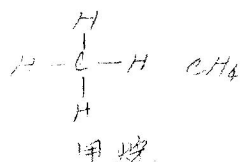
石油蒸馏产品

产品名称	蒸馏温度	主要成分的分子式和名称	用途
天然气	常温下为气体	CH_4 (甲烷) 至 C_4H_{10} (丁烷)	燃料、化工原料
石油醚	$60 \sim 90^\circ\text{C}$	C_5H_{12} (戊烷), C_6H_{14} (己烷)	溶剂
汽油	$90 \sim 160^\circ\text{C}$	C_7H_{16} (庚烷), C_8H_{18} (辛烷), C_9H_{20} (壬烷), $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ (癸烷)	内燃机燃料
煤油	$150 \sim 300^\circ\text{C}$	C_9H_{20} , $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ (+-烷) $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$, $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$, $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	喷气发动机燃料、灯油
柴油	$200 \sim 360^\circ\text{C}$	分子中含碳原子12个到23个	柴油发动机燃料
润滑油	$> 350^\circ\text{C}$	分子中含碳原子18~32个	机械和发动机的润滑
			医药
		分子中含碳原子30~70个	蜡烛、蜡线
沥青	减压蒸馏后的残渣		建筑材料

从石油蒸馏产品中可以总结以下几点

1、石油产品都是碳氢化合物，因此总称为烃类。石油初步蒸馏所得的产品一般都属于烷烃。烷烃的碳原子之间都是用单键相连接，碳的四价共价键除与单键相连的碳原子相连外，其余都和氢原子相连，被氢原子所饱和，因此又称之为饱和烃。

烷烃中最简单的是甲烷（又名沼气）。烷烃分子中碳原子的数目增加时，氢原子的数目也相应增加，从而得到一系列烷烃的化合物。如：



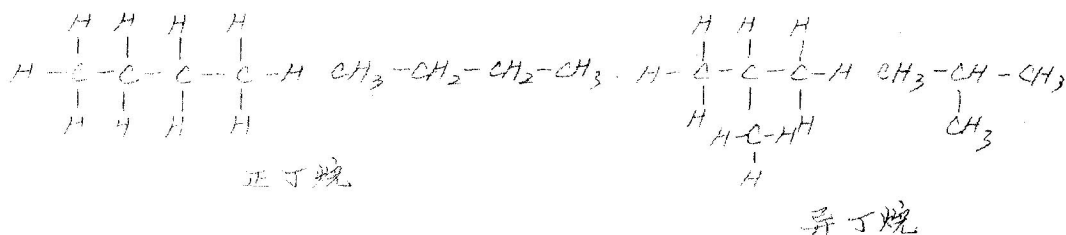
上面这些烷烃不难看出从甲烷开始，每增加一个碳原子，就相应地增加两个氢原子。因此，烷烃的组成可以用 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 来表示，这叫做通式。烷烃的种类虽多，但它们都具有相同的结构特点。随着分子中碳原子数目的递增，它们在组成上总是相差一个 CH_2 。这样一个系列，这样的一系列化合物叫做同系列。同系列中各个化合物叫做同系物。同系列的概念不仅存在于烷烃，其它类有机化合物也都存在着这种规律。同系列的概念对研究有机化合物给了不少方便，因为一般地说，属于同系列中的同系物，具有相似的化学性质，它们的物理性质也随着碳原子数的改变而显示有规律的变化。因此在每一同系列里，当我们知道其中某些化合物的性质时，就可推论其它同系物的性质。但是在使用同系列概念时，我们也要注意每个同系物还有各自自己的特殊性质，所以我们要考虑一般和个别的关系。如烷烃的物理性质，各不相同。

名称	分子式	熔点	沸点	常温下的状态
甲烷	CH_4	-182.5°	-161.4°C	气体
乙烷	C_2H_6	-95.3°C	-68.7	液体
丙烷	C_3H_8	-25.6°C	$+95.8$	液体
丁烷	C_4H_{10}	-2°C	35	固体

二、在烷烃中，对甲烷、乙烷、丙烷来说，只可能有一种结构。但丁烷就可能有两种结构，因为丁烷分子中的四个碳原子可能有两

~16~

种结合顺序：一种是由碳原子连成一条直链，另一种则带有分支成为一丁支链，为了区别这两种化合物，前一种称正丁烷后一种称异丁烷。



这两种丁烷虽然它们的分子式都是 C_4H_{10} ，但是原子的排列方式不相同，亦即只有不同的结构（结构是指分子中原子之间的结合方式和排列顺序），这种分子式相同，而结构不同的化合物，叫做同分异构体，这种现象称为同分异构现象。

同分异构体虽然具有相同的分子组成，但由于它们的结构不同，因而表现出不同的性质。我们知道，一化合物的性质是取决于这个化合物的分子组成和结构情况的，结构是化合物具备一定的性质的内因。例如上面所说的两种不同结构的丁烷，就具有不同的沸点。直链状的正丁烷沸点是 -0.6°C ，而带支链的异丁烷沸点为 -10.2°C 。

随着烷烃分子中碳原子数目的增加，原子的排列方式就更多，因此同分异构现象就愈复杂，同分异构体的数目也愈多，如分子式为 C_5H_{12} 的烷烃有三种同分异构体，分子式为 C_6H_{14} 的烷烃就有十五个同分异构体。同分异构现象的存在，是有机化合物数目众多的一个主要原因。

3、由于有机化合物的分子比较复杂，同分异构现象较普遍，所以必须有一较完善的命名方法，不仅要表示分子的组成和所含各元素原子的数目，而且要表示出它们的分子结构的情况。

比较常用的命名法是系统命名法。在谈这种命名法之前，我们首先要弄清楚一个名词——烷基的概念。

所谓烷基，是指烷烃分子中去掉一个氢原子后所余下的部分。