

毛主席语录

列宁为什么说对资产阶级专政，这个问题要搞清楚。这个问题不搞清楚，就会变修正主义。要使全国知道。

知识青年到农村去，接受贫下中农的再教育，很有必要。

农村是一个广阔的天地，在那里是可以大有作为的。

人们为着要在自然界里得到自由，就要用自然科学来了解自然，克服自然和改造自然，从自然里得到自由。

《青年自学丛书》编辑说明

毛主席教导我们：“知识青年到农村去，接受贫下中农的再教育，很有必要。”在毛主席的伟大号召下，一批又一批有共产主义觉悟的青年生气勃勃地奔赴农村，这是对缩小三大差别、限制资产阶级法权有深远意义的伟大事业。

在农村这个广阔的天地里，广大知识青年认真读马、列的书，读毛主席的书，以阶级斗争为纲，坚持党的基本路线，朝气蓬勃地战斗在三大革命运动的第一线，坚定地走工农相结合的道路，对建设社会主义新农村作出了贡献，无产阶级英雄人物不断涌现，一代革命青年正在茁壮成长。这是毛主席革命路线的伟大胜利。

按照毛主席关于“要关怀青年一代的成长”的教导，为了适应广大上山下乡知识青年自学的需要，特编辑、出版这套《青年自学丛书》。丛书以马列主义、毛泽东思想为指导，内容包括哲学、社会科学、文学、自然科学的一些基本知识和实用农业技术知识等。我们希望，这套丛书的出版，能对上山下乡知识青年的学习起积极作用，有助于他们进一步提高阶级斗争、路线斗争和无产阶级专政下继续革命的觉悟，进一步提高政治理论水平和文化科学水平，在又红又专的道路上阔步前进，更好地适应建设社会主义新农村和各项事业发展的需要。

我们对大力支持这套丛书的出版工作的有关单位和作者，表示衷心的感谢，并欢迎广大读者对这套丛书提出意见和批评，以便改进。

上海人民出版社

目 录

绪论.....	1
第一章 石油和烃.....	12
第一节 石油及其加工.....	12
第二节 天然气和甲烷、烷烃	27
第三节 石油的裂解 不饱和烃.....	48
第四节 石油的重整 芳香烃.....	73
学习指导.....	92
第二章 农林产品的利用(一).....	97
第一节 淀粉、纤维素及其利用	98
第二节 酿酒 酒精和醇	104
第三节 糠醛和醛 丙酮和酮	116
第四节 制醋 醋酸和羧酸	130
第五节 制糖	142
第六节 造纸 人造纤维	150
学习指导	158
第三章 农林产品的利用(二)	162
第一节 油脂	162
第二节 蛋白质	176
第三节 中草药有效成分及其提取方法	197
第四节 农副产品综合利用大有可为	213
学习指导	224
第四章 有机农药	228
第一节 有机农药概述	230

第二节	杀虫剂和杀菌剂	238
第三节	除草剂——除草醚	253
第四节	植物生长调节剂	271
第五节	正确对待有机农药	276
附录一	几种主要作物的病虫害及防治	287
附录二	有机农药对高等动物的毒性	292
附录三	常用农药的混合使用	293
附录四	常用乳剂、水剂有机农药的简易鉴别法	294
	学习指导	297
第五章	塑料 纤维 橡胶	301
第一节	树脂的合成	306
第二节	塑料	317
第三节	合成纤维	345
第四节	合成橡胶	360
	学习指导	373
	复习题答案	376

绪 论

一粒种子得到适宜的温度、水分和氧气时，就会萌发、发育为壮苗，壮苗进而生长、成熟，最后产生出许多籽实。在这个作物一生的简单过程中，组成种子的淀粉、糖、油脂和蛋白质，通过作物的生理活动被分解、转化为秧苗体生长所需要的养分和能量；另一方面，秧苗在阳光照射下，依靠叶绿素，又把从外界环境中吸收的水分、 CO_2 、无机盐等，再制成这些潜藏着化学能的物质，这些物质就组成了各种各样的农林产物。人们利用这些农林产物以及从自然界获取的石油、煤、天然气等天然资源，经过一番改造制作工夫，又能动地制得了大家经常遇到的酒、醋、葡萄糖以及塑料薄膜、汽油、合成洗涤剂、维尼纶、敌百虫、除草醚等各种化工产品。这一些物质，连同石油等天然资源以及组成种子的营养物质，我们都称它们为有机化合物。这是一类在组成、结构、性质上和无机物有很大差异的物质。

通过对这些物质的元素分析，发现其主要成分是碳，一般还含有氢，有的还含有氧、氮、硫、磷、卤素等。因此，有机化合物又常叫做含碳的化合物。其中仅仅只由碳氢两种元素所组成的物质是最基本、最简单的有机物质，叫做烃（音听，tīng），其他各种有机化合物都可看作由烃衍生出来的。这样，研究含碳化合物的化学，或者更确切地说，研究碳氢化合物及其衍生物的组成、结构、基本性质以及通过它们的化分、化合的矛盾运动而发生相互变化规律的科学，就叫做有机化学。

一、在生产中、在两种宇宙观的 激烈斗争中发展有机化学

伟大导师恩格斯说：“科学的发生和发展一开始就是由生产决定的。”（《自然辩证法》）中世纪后，由于染色、冶金、酿造工业的发展为化学积累了新的资料和提供了实验手段，使科学以神奇的速度发展起来。伟大领袖毛主席也早就教导我们：“在人类的认识史中，从来就有关于宇宙发展法则的两种见解，一种是形而上学的见解，一种是辩证法的见解，形成了互相对立的两种宇宙观。”回顾人们对于有机物变化规律的认识，对于有机化学发展的认识，正是在社会实践和两种宇宙观的斗争中不断深化和不断发展的。

据记载，我国在新石器时代就会酿酒。汉代时，各地都善于以谷物为原料用曲做酒，煎蔗为糖。到了唐代，已能造出浓酒和结晶状砂糖，并出现了蒸馏、压榨、结晶等操作技术。其他如石油的发现和利用；造纸、染色等工艺的发展都要比欧洲来得早；使用植物性农药和中草药更是有着悠久的历史，广大劳动人民在生产斗争中积累起来的丰富经验都为有机化学的发生和发展提供了实践基础。但是长期的封建统治阻碍了社会生产力的发展，封建统治阶级出于他们政治上的需要又大肆推行反动的孔孟之道，用唯心主义的天命观和先验论来欺骗和愚弄劳动人民，特别是到了封建社会的后期，一切只能以“孔子之是非为是非”，否则就被斥为“离经叛道”，根本谈不上研究一点自然科学了。

在欧洲，到了十八世纪末和十九世纪初，人们已从自然界天然资源中，从动植物体内提取和利用越来越多的有机物。发现有机化合物的种类要比无机物多得多，但其元素组成却只

有寥寥几种。由于当时科学水平的限制，更重要的是受形而上学自然观的束缚，即使从事化学研究工作的人也无法了解为什么如此有限的几种元素(如 C、H、O、N、P、S 等)能够构成如此无限多的有机物质？为什么从矿物取得的无机物和由动、植物取得的有机物会有那么大的差异？又为什么许多有机物可以转变为无机物，而多次将无机物转化为有机物的试验，却都告失败？两者之间究竟有没有内在的联系？……等等。在认识这些问题的过程中，人们又有过两种宇宙观的剧烈斗争。

十九世纪初，瑞典化学家柏齐利乌斯从他的主观唯心主义世界观出发，臆造出了一个不花力气的理论——“生命力学说”，认为一切有机物不同于无机物，它不受一般的物理和化学定律的支配，是在一种超自然的“生命力”影响下生长、转化的。而且认为这种生命力只有生物体才有，故只有生物体才能制造有机物，有机物不可能用无机物来人工合成。甚至干脆说：“有机化学就是研究动植物物质的，或在‘生命力’影响下所生成物质的化学。”至于“生命力”到底是种什么东西，他们认为是不可捉摸的，也是无法理解的。

这种唯心主义超物质的“生命力论”，其实是和我国古代的孔孟之道“天命论”以及欧洲中世纪的反动哲学(神学)一脉相承的，也是康德的“不可知论”在有机化学领域里的表现。它蒙住人们的眼睛，封闭了人们认识、研究和进一步人工合成有机物的道路，成了严重地阻碍有机化学发展的绊脚石。

然而，历史的发展是无情的。一八二八年，德国化学家维勒首次用人工方法从无机物制成第一种有机物——在加热氰酸铵时得到了过去一直只能在活的动物尿中提取的尿素。这个惊人的发现给了旧的自然观和“生命力论”当头一棒！它

“证明了化学定律对有机物和无机物是同样适用的，而且把康德还认为是无机界和有机界之间的永远不可逾越的鸿沟大部分填起来了”（《自然辩证法》）；它以事实有力地敲响了寄生于有机化学中的“生命力学说”的丧钟，剥下了强加在有机物上的神秘的外衣，从而为人工合成有机物开辟了道路。到了十九世纪中叶，继维勒以后，又人工制得了醋酸、脂肪、糖类等有机物质。以后，又从煤焦油中制得以前需要从茜草中提取才可以得到的茜素染料。从此，有机化学大踏步地向前发展了。

由于人工合成有机物的生产实践和科学实验的飞速发展，人们迫切希望从理论上去弄清有机物质的结构，例如原子在分子里究竟是如何排列的，原子间相互作用的本质等问题，以进一步指导有机化工的生产。

就在十九世纪六十年代，人们根据实践中得到的丰富感性知识，并借助于近代物理学方法，概括提出了一个有机结构理论。这个理论认为：原子在分子里并不是任意堆积，而是按一定顺序并根据各自的化合价相互结合着，由于原子种类、数目和连接方式不同，也就相应构成了许许多多不同种类的有机物分子；并提出物质的化学性质与其分子结构间存在着深刻的互相依赖关系。这个理论在一定程度上解释了有限几种元素之所以能够构成无限多种有机物的原因。但是它也提出了化学原子各以一定大小的化学亲和力相互作用而形成化学结构。这也就是只从原子化合价这种数量的表面现象以及用亲和力为基础的吸引力去描述分子中原子间的排列，而没有从“一切化学过程都归结为化学的吸引和排斥的过程”（《自然辩证法》）出发，去考虑有机物内充满着吸引和排斥的对立统一，因而它还不能真实地揭露出化学结构的本质。

到了十九世纪末，由于电力工业、玻璃工业的迅速发展，

以及相继出现的真空和光谱学的发展，发现了原子中的电子和天然放射性现象，而且借助于原子和分子光谱的数据，进一步提出和证实了电子运动具有二象性（即波动性与微粒性）的特点。生产实践的发展，促使人们在物质的微观领域内继续冲开形而上学的缺口。于是，人们开始用电子云的概念来描述分子中电子绕核运动的状况，而不再是一种行星轨道式的结构模型。

但是，在有机物结构理论的发展中，辩证唯物论和唯心论的斗争一刻也没有停止过。站在唯心主义立场的资产阶级学者，常常利用科学发展进程中暂时发生的困难，企图迫使科学屈从于唯心主义的观点，陷入有机物结构的不可知论。例如，二十世纪三十年代出现的“共振论”，就是从人为概念和武断因素出发，企图以主观构想出来的“共振结构”来代替有机物内部的真实结构。

有机结构理论的发展过程说明了自然科学只有在辩证唯物主义思想指导下，才有发展前途。我们必须“认真看书学习，弄通马克思主义”，自觉地运用辩证唯物主义的观点，认真地分析近代化学结构的新成就，取其精华，去其糟粕，批判渗透在有机化学领域里的各种资产阶级偏见，用事物本来的辩证法指导我们的实践。

人工合成有机物的成功以及有机结构理论的探索，不仅促进了有机化学的发展，还在为揭示无机物——有机物——蛋白质——生命机体的物质发展过程中，由低级到高级，由简单到复杂，由非生命直至生命运动的辩证发展规律中，提供了人们继续努力的方向。它使化学由此“进入到有机生命的领域，而且它已经足以使我们确信：它独自就可以给我们说明向有机体的辩证转化。”（《自然辩证法》）

208479-5-

伟大导师恩格斯早在一百年前曾经预言过：“生命是蛋白体的存在方式，这个存在方式的基本因素在于和它周围的外部自然界的不断的新陈代谢，而且这种新陈代谢一停止，生命就随之停止，结果便是蛋白质的分解。如果有一天用化学方法制造蛋白体成功了，那末它们一定会显示生命现象，进行新陈代谢，虽然可能是很微弱的和短暂的。”（《自然辩证法》）

然而，那些具有花岗岩头脑的“生命力论”者却认为，尽管这许多有机化合物可以用人工方法制造出来，而更高级的有机物——具有生命形式的蛋白质，却是绝对不可能人造出来的！

蛋白质是一类大分子化合物。例如一个血红蛋白的分子，分子量达67000，而水只有18。因此用人工合成一个异常庞大而又结构复杂的蛋白质分子，的确不是一件容易的事。

可是，就在一九六五年，以辩证唯物主义武装起来的我国工人阶级和科技人员，在毛主席革命路线指引下，人工全合成了世界上第一个具有全部生物活性的蛋白质——结晶牛胰岛素，并继而在一九七一年完成了分辨率为 1.8\AA 的胰岛素晶体结构的测定，从而实现了恩格斯在一百年前就提出的伟大历史任务，使人类在认识生命，揭开生命奥秘的伟大历程中又向前迈进了一大步。

这种对于生命起源的辩证唯物主义论断和伟大实践，是对唯心主义“生命力论”、“神创论”、“自然发生论”等最有力的批判，它在人类认识自然的历史上写下了光辉的一页。

以上有机化学发生发展的历史事实，向我们表明：

有机化学和其他科学一样是“一方面和哲学，另一方面和实践结合”（《马克思、恩格斯全集》第一卷，657页）而向前发展的。每当依靠了劳动人民生产斗争的经验并进行科学实验的时候，

每当唯物论和辩证法战胜唯心论和形而上学的时候，有机化学就大踏步向前发展。回顾历史，从人工制造有机物的辩证思想和实践成果冲破了唯心论“生命力”的统治，一直到今天，其间只有一百多年历史，就使我们不仅能合理利用本来就存在于石油、煤、粮食、油脂、中草药、木材、棉花等内的有机物，而且会人工合成许多复杂的天然有机物，如生物碱、维生素、抗菌素、激素等，此外，还能合成按人们要求的具有预定性能的有机物，如塑料、合成纤维、合成橡胶、农药等。

二、用唯物辩证法指导有机化学的自学

在今天，有机化合物的数目已以百万计，其来源不限于从动植物体直接提取，大多数是通过直接提取所得的基本物质以及石油、煤及天然气为原料人工合成的。“而我们能够制造的东西，我们当然不能认为是不可认识的。”（《反杜林论》）因此，虽然有机化合物数目繁多，其结构和性质也较复杂，但只要我们坚持以辩证唯物主义观点来分析它、认识它、学习它，我们就一定能正确地掌握有机化合物的内部矛盾和各种有机物之间的相互关系，认识各种有机化学现象的本质及其固有规律，为进一步指导再实践服务。

伟大导师恩格斯在谈到科学的分类时指出：“每一门科学都是分析某一个别的运动形式或一系列互相关联和互相转化的运动形式的，因此，科学分类就是这些运动形式本身依据其内部所固有的次序的分类和排列”。（《自然辩证法》）有机物之所以有别于无机物的根据应当从有机物的内部矛盾及其运动去找，这就是因为它们都含有碳。碳在周期系中是普通的一员，但其所处的特殊位置，也说明了它的特殊性能：如它不容易失去或得到电子而形成四价的正离子或负离子，常以共价键形

式和氢以及其他元素相结合，一般都是非极性或弱极性的共价键化合物。因此，从总体上看，就决定了它对热不稳定，容易燃烧，熔点、沸点一般都比较低(不超过400°C)，易溶于与其结构相似的有机溶剂中，而难溶于强极性的水中。再者，从反应进行的难易程度来看，无机物之间大部分是以离子反应进行，可以瞬息间完成；而有机物之间则多数是以分子反应进行，需要一定时间，反应也常常不局限于分子的某一部位，而可在几个部位同时发生，有时得到的产物又会和原料或反应试剂进一步反应。这就构成了有机化学的反应比较缓慢、比较复杂、需要人为控制反应进行的特点。

不仅如此，碳还能自己连成长链或环状，成为许许多多有机物的基本结构骨架。当组成有机物的元素不同时，其性质是不同的；有时即使元素种类相同，但其比例不同时，就会形成性质不同的化合物，这里量的变化引起了质变。甚至即使分子组成全部相同，但原子在空间的排列次序或方式不同(即结构不同)，也会形成物理和化学性质各不相同的化合物，这在有机化合物中特别普遍，叫做同分异构现象。

因此，有机化合物比起无机物来，要多上成百倍，而且它还在迅速地发展。按照人们一般的认识规律，即由简单到复杂，由感性认识发展到理性认识，本书在体系和内容的编排上选择了以石油、农林产品的利用、有机农药和高分子材料等四个方面为典型，尽量从这些工农业生产的典型出发来编写有机化学的基础知识，并且在一定实践的基础上着重学习一些理论。为此，我们首先从石油出发引出烃的概念，讨论有机化合物就从最简单的烃开始，然后通过农村中常见的一些农林产品的利用，使我们对于烃的含氧、含氮衍生物的一些基本结构及其性能间关系有些初步了解，对于某些有机化学反应的

现象和其固有规律也有理性上的认识，最后在有机农药和高分子材料方面得到进一步应用和加深理解。

伟大领袖毛主席教导我们：“事物矛盾的法则，即对立统一的法则，是自然和社会的根本法则，因而也是思维的根本法则。”因此，我们在学习有机化学时，应该自觉地运用这个根本法则来分析有机化学中的各种矛盾运动，注意处理好以下几个关系：

(一)“矛盾的普遍性和矛盾的特殊性的关系，就是矛盾的共性和个性的关系。”

就人类认识运动的秩序说来，“总是首先认识了许多不同事物的特殊的本质，然后才有可能更进一步地进行概括工作，认识诸种事物的共同的本质。当着人们已经认识了这种共同的本质以后，就以这种共同的认识为指导，继续地向着尚未研究过的或者尚未深入地研究过的各种具体的事物进行研究，找出其特殊的本质”。

有机化合物虽然数目众多，但也是有规律的。这种规律特别表现在同系列的现象上。在烃类中，烷、烯、炔可以分别形成同系列，在烃的含氧、含氮衍生物中，醇、醛、酮、酸、胺等也能各自形成同系列。由于同系列中各化合物结构特点相同，只是在组成上相差一个或多个 OH_2 原子团，故它们的物理性质也是有规律变化的。借助于同系列的研究就可大大简化和缩短对有机物的认识过程，而不必逐个地去详细研究了。这样一来，运用量变-质变规律，注意或处理好同系列的共性和具体的每一同系物的个性间的关系就显得十分重要了。我们在自学本书认识有机化合物时，也应遵循这种由特殊到一般，再由一般到特殊的认识规律，妥善处理矛盾的普遍性和特殊性的关系，即共性与个性的关系。

(二)“外因是变化的条件，内因是变化的根据，外因通过内因而起作用。”

基于有机化学反应比较缓慢、比较复杂的特点，因此在认识各类有机物和它们相互间的变化规律时，必须首先从分子内在的矛盾因素出发，既考虑到和官能团直接相连的原子间相互影响这一主要矛盾，也要考虑到不直接连接的原子间相互影响的次要矛盾；既注意分子的整体性，又注意基团的独立性；既要看到反应前分子的“静态”，又要看到参加反应时分子可能发生的极化、互变异构……等动态性能，同时，对于外界条件，诸如温度、压力、浓度、反应介质、催化剂……等，予以充分注意，从而能动地掌握变化的规律，以控制反应的进行，使反应朝着我们所需要的方向发展。

(三)“认识从实践始，经过实践得到了理论的认识，还须再回到实践去。”

在本书具体编写中，我们力求密切联系典型的工农业生产实际以及日常生活的经验作为理论知识的实践基础，强调从实践引出概念和造成感性知识的理性化。然而，“许多自然科学理论之所以被称为真理，不但在于自然科学家们创立这些学说的时候，而且在于为尔后的科学实践所证实的时候。”从实践中形成的有机化学，它还须再回到实践中去，一方面受实践的检验，同时指导进一步再实践。因此，学习有机化学时，不能满足于一般概念的了解，满足于纸面上能写得出相互反应的方程式，必须坚持实践第一的观点，密切联系工农业生产实际(如合理使用当地资源、合理使用农药等)，使有机化学更好地为工农业生产服务。

此外，有机化合物中原子的化分-化合运动、量和质互变的规律，以及各类有机化合物间既有本质上的差异，又是互相

联系,可以互相转化等等,也都是对立统一规律在有机化学运动中的具体体现。运用辩证唯物主义的基本观点,观察、分析和研究有机物质的运动规律,不但可以指导我们认识化学运动的本质,也将有助于我们学习和领会唯物辩证法。

广大知识青年热烈响应毛主席关于“知识青年到农村去”的伟大号召,满怀革命激情,奔赴农村、边疆,这对缩小三大差别,限制资产阶级法权,巩固无产阶级专政有着深远的历史意义和现实意义。知识青年在农村广阔天地里,认真读马列主义和毛主席著作,虚心接受贫下中农的再教育,在开展“农业学大寨”和普及大寨县的群众运动中,和贫下中农一起战天斗地,以阶级斗争为纲,大搞科学种田,使广大农村的面貌发生深刻的变化。伟大导师恩格斯曾经说过:“自由不在于幻想中摆脱自然规律而独立,而在于认识这些规律,从而能够有计划地使自然规律为一定的目的服务。”(《反杜林论》)学习有机化学,目的就在于运用有机化学知识来改造客观世界。因此,我们希望本书能对广大知识青年的学习和实践起点积极的作用,为更好地建设社会主义新农村和各项事业的发展发挥更多的力量。

第一章 石油和炷

第一节 石油及其加工

一、我国石油工业的发展

“中国是世界文明发达最早的国家之一”。远在二千多年以前的秦汉时代,我国劳动人民就在现在的陕西、甘肃省境内发现了石油,并对它的可燃性有了一定的认识。一千八百多年前,我们的祖先就已将石油用来煮饭和照明。在北魏时期(约一千四百多年前)已有从石油中提炼出润滑油,用来润滑车辆、机械的记载。到了唐朝(公元六一八——九〇七)还把石油用在军事上,用以烧毁敌人攻城用的工具和敌船。

八百多年前,宋代著名的法家和科学家沈括曾对我国石油资源的利用问题进行过研究,他总结群众利用石油作燃料的经验,根据石油不完全燃烧时生成炭黑的特点,亲自做一些实验,第一次将石油炭黑代替松木炭黑试制成优质墨。以前,人们叫石油为“石漆”、“石脂水”、“泥井油”或“火井油”,是沈括首先把它定名为“石油”,并沿用至今。沈括还预言:“此物后必大行于世”,现在已经证明是完全正确的。

我们的祖先不仅最早发现并利用石油,而且远在一五二一年(明代正德末年)就已经在今四川省乐山一带打下了一口有一千多米深的油井。这是世界上第一口油井。这与美国吹嘘的他们在一八五九年打的井深仅 21.69 米的“世界第

一口油井”比起来，要早三百多年，要深几十倍，比自称在一八四八年钻了“世界第一口油井”的苏联也早得多。

我国发现和利用石油的历史虽很悠久，但在历代反动的封建统治下，不可能得到发展，大好的天然资源任其废弃于地。到了国民党反动派统治时期，更是跟在洋人后面爬行，他们一不寻找，二不开发自己的石油资源，而是依靠从国外大量进口。以一九四九年十月一日新中国成立前头十个月为例，旧中国仅产原油六万吨，而进口却达二百多万吨，甚至广大农村灯用的煤油都是外国的，“洋油”充斥了整个中国石油市场。

帝国主义和修正主义为了使我国永远成为他们的“洋油”倾销市场，以达到长期掠夺和剥削中国人民的目的，还别有用心地大肆散布“中国贫油”的谬论。他们胡说什么中国东南部“找到石油的可能性不大”，西北部“不会成为一个重要的油田”，东北地区“也和华北一样不会含有大量的石油。”他们还为这种谬论制造根据说：“目前已知的油田绝大多数在海相沉积岩*中，而中国大部分是陆相沉积，因此都没有储藏有工业价值的石油的可能性。”一句话：要中国人民永远靠“洋油”过日子。解放后，刘少奇、林彪等一伙叛徒、卖国贼继承洋人的衣钵，也大肆兜售“中国贫油”的滥调，叫嚷“要在中国找到丰富的石油是妄想”，竭力阻挠我国石油工业的发展。

中国地大、物博，储藏着丰富的矿产。用毛泽东思想武装起来的广大中国人民是坚决不相信他们那一套骗人的鬼话的。“铁人”王进喜说得好：“我们就不相信，石油光埋在他们地底下，我们国家这么大的地方就没有大油田！”广大石油工

* 地球表面上各种各样被风化的物质，在流水、风力等自然条件作用下，从一地搬运至另一地，然后逐渐下沉，并堆积起来，叫做沉积现象。在山麓、湖泊、河谷堆积的为陆相沉积，在滨海、浅海、深海堆积的为海相沉积。

人和地质工作者为了狠狠回击帝、修、反强加给我们的所谓贫油国的诬蔑,为了不让敌人在石油上卡住我们的脖子,也为了使我国的石油工业大干快上,他们头顶蓝天,脚踏荒原,在极其艰苦的条件下,以战天斗地的大无畏革命英雄气概,投入了开发“争气油”的战斗。他们在毛主席的《实践论》、《矛盾论》等光辉哲学思想指引下,坚持唯物论的反映论,反对唯心论的先验论,坚持辩证法,反对形而上学,并把高度的革命精神和严格的科学态度结合起来,经过反复的实践、认识、再实践,终于在帝国主义和修正主义的御用“专家”、“权威”们眼里认为不会生油的陆相沉积里开发了世界上第一流的大油田——大庆油田(见图 1-1)。

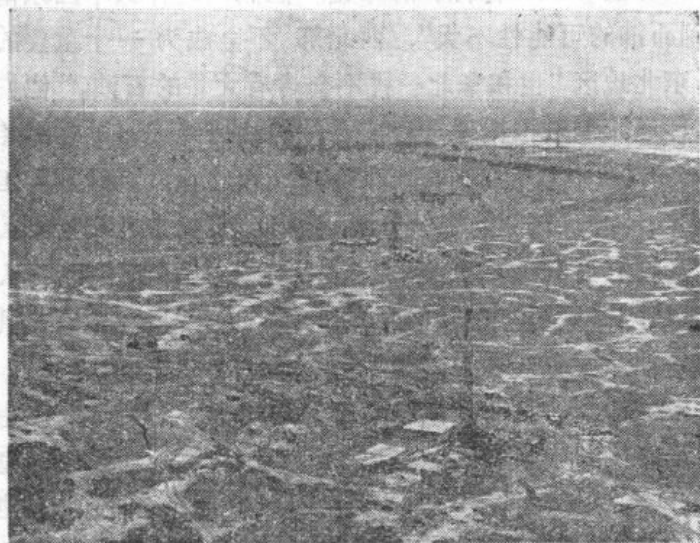


图 1-1 大庆油田

大庆油田的开发,以铁的事实给了诬蔑中国贫油的那些老爷们一记响亮的耳光,宣告了中国人民依靠“洋油”的时代

已一去不复返了，也有力地批判了“陆相沉积不生油”的唯心主义形而上学的错误理论，从而对石油地质科学理论的发展作出了重大的贡献，这是毛主席光辉哲学思想的伟大胜利。

广大石油工人和地质工作者并不以此为满足，他们在毛主席关于“工业学大庆”的光辉思想照耀下，继续跑步前进，在他们辛勤的寻找和开发下，不久，另一个新的大油田——胜利油田在渤海湾沿岸的盐碱荒滩上胜利地建立起来了。正当无产阶级文化大革命的滚滚洪流席卷全国的时候，英雄的石油工人又从华北东部滨海地区一片茫茫的盐碱荒地上传来了胜利的捷报——大港油田又建成了。

喜看富饶的祖国大地，到处开发着丰富的石油矿藏，新油田一个接一个地不断涌现，许多老油田也继续焕发出青春，如在新疆的克拉玛依、甘肃的玉门、青海的柴达木盆地等油田，都为我国年青的石油工业建立了新功。

现在，资本主义世界正在大闹“能源危机”，而我国石油工业在短短的二十六年里，特别是由于无产阶级文化大革命的推动，却成百倍地增长，解放前百分之九十以上的用油依赖“洋油”，如今不但完全自给，还有出口。这是毛主席无产阶级革命路线的伟大胜利，是“独立自主，自力更生，艰苦奋斗，勤俭建国”方针的伟大胜利。

二、石油的用途

大家都知道，石油是现代交通运输工具的“粮食”，如果没有这种“粮食”，汽车、内燃机车、轮船和飞机将无法开动。石油还是一种十分重要的战略物资，炸药的原料就来源于石油。军用飞机、舰艇、坦克，直至部分中、远程导弹和火箭的燃料也

都离不开石油。因此，可以这样说，没有石油就没有现代国防。在工业上，各种各样的机械，小的如手表，大的象五、六层楼高的船舶柴油机以及工厂里的车床、机器等在转动时，为了降低各个转动部件的摩擦和延长这些机器的使用寿命，一定要用润滑油来润滑，而润滑油是从石油中来的。其他如橡胶、油漆、油脂、医药、香料等工业上用的各种各样的溶剂；食品包装和医药工业上用的石蜡和凡士林；铺路和建筑上用的沥青等也都来自于石油。更引人注目的是，从石油加工中得到的各种产品，已成为现代化学工业中最重要的基本有机化工原料，只要将它们进行化学处理，就可制成各种用途的塑料、合成纤维、合成橡胶以及合成药物、合成染料、合成洗涤剂。

石油与农业的关系也极其密切，农业的动力机械象拖拉机、排灌机械的燃料主要来自于石油。没有石油，就谈不上农业机械化。在农业化学化方面，石油产品也占有很重要的地位。在化学肥料方面，合成氨是氨水、硫酸铵和尿素等氮肥的主要原料，而现在世界上大部分合成氨是以石油为原料来制造的。在农药方面，许多重要和常见的杀虫剂如敌百虫、六六六、杀虫脒以及除草剂——除草醚、2，4-滴等也都是以石油产品为原料制成的。不仅如此，石油化学产品还可以大量地代替轻工业上应用的农、副、畜牧产品原料，如从石油中取得的石蜡，经化学加工后，能够在油漆、肥皂工业上代替消耗量巨大的动、植物油脂。更有意思的是，近来人们还发现一种叫做“石油酵母”的微生物，由于它们专门吃石油中的石蜡，因此将它们放在含蜡的某些石油产品里培养繁殖，不仅可以除去石油产品中的蜡，而且由于这些酵母菌含有丰富的蛋白质，现在已可用作牛、羊等动物的饲料了。人们还希望，有一天也会吃上这种营养丰富的蛋白质哩！

三、石油的形成和主要化学成分

(一)石油的形成

古代陆上的动物、植物和水中的浮游生物死亡后，其遗体随水流和泥沙一起沉积在海盆地或湖盆地，经过漫长的岁月，遗体被泥沙一层层地盖上去，在没有空气的条件下，逐渐形成有机淤泥。由于地层的几经沧桑变迁，有机淤泥也被埋得越来越深。在高压、高温和某些嫌气性细菌的作用下，使有机质发生了一系列复杂的物理和化学变化，逐渐形成了石油。

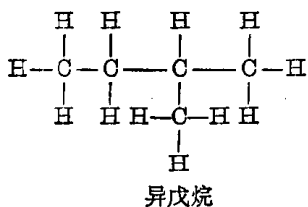
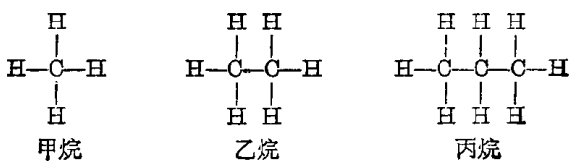
这里，我们清楚地看到，石油的形成主要取决于是否有大量的有机质沉积，取决于温度、压力和缺氧这些有利于有机质成油的条件，而不是什么海相或陆相沉积。

(二)石油的主要化学成分

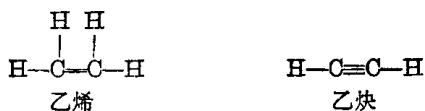
石油的成分很复杂。从元素的组成看，主要是由碳和氢两种元素组成的，它们在石油中约占96~99%。此外，还含有少量的硫、氮、氧等元素，它们通常在1%以下。

石油中的碳和氢等元素是以化合物的形式存在的。在有机化学上把纯粹由碳和氢两种元素组成的化合物叫做碳氢化合物，简称为烃。

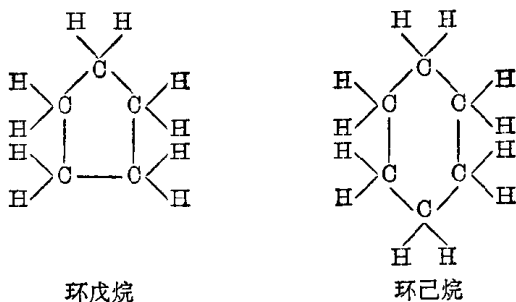
烃有一个特点，就是碳原子构成了分子的骨架，随着分子中碳原子和氢原子数目的不同，以及碳原子相互间连接的方式不同，可以构成千千万万种化合物。假如碳原子相互以一价连接成直链或带有侧链的链状结构，而其余价数完全为氢原子所饱和的，叫做饱和烷(音完，wán)烃，简称烷烃。如甲烷、乙烷、丙烷、异戊烷等。



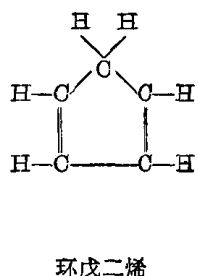
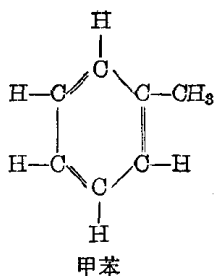
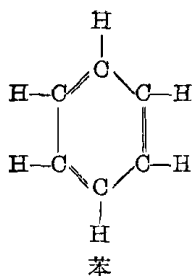
烷烃中如果少了一些氢原子，碳原子间就会以双键或叁键相互联结，构成了不饱和烃。如乙烯(音希, xī)、乙炔(音缺, quē)等；



碳原子的链如果闭合成环状结构，而其性质又类似烷烃的化合物，叫做环烷烃。如环戊烷、环己烷等；



假如环烷烃中又少了一些氢原子，就构成了芳香烃如苯、甲苯等，或环烯烃。如环戊二烯等；



石油的化学成分虽随产地而异，但按结构分主要是由各种烷烃、环烷烃和芳香烃组成的混合物(我国大多数油田的石油主要含烷烃，其次是环烷烃，芳香烃则很少)。石油经过化学加工后，产物中又会含有大量的不饱和烃。所有上述这些烃类都是很重要的燃料和化工原料，而我们对石油的利用，实际上就是对各种烃类的利用。

四、石油的加工

从油田里开采出来的石油，俗称原油。它是一种黄绿色或黑褐色的粘稠液体，不溶于水，并且比水轻。里面除含各种烃外，还含有少量的硫等杂质，所以有一种刺鼻的气味。原油不宜直接使用，需要经过加工处理后，才能制成适合各种用途的石油产品。

将原油进行加工，制成各种石油产品的过程，叫做石油的炼制，简称炼油，一般在炼油厂里进行。石油加工的主要目的是获得燃料油(如汽油、煤油、柴油等)、润滑油和石油化工原料。加工的方法有常减压蒸馏，催化裂化，裂解和铂重整。常减压蒸馏和催化裂化是获得燃料油和润滑油的重要方法；裂解是从石油制取不饱和烃等化工原料的重要手段；而铂重整则可获得高级汽油，但目前在我国主要用于生产芳香烃。下

面先着重介绍与燃料油生产有关的常减压蒸馏和催化裂化的基本原理, 然后, 再联系不饱和烃和芳香烃分别介绍石油的裂解和铂重整。

(一)常减压蒸馏

蒸馏是石油加工的一个重要步骤。通过蒸馏可以将石油中的汽油、煤油、柴油和润滑油等成分分离出来, 它是石油加工的第一步。

我们知道, 任何一种纯净物质, 都有自己固定的沸点, 如在一个大气压下, 水是 100°C 、酒精是 78.4°C 、甲烷是 -161.6°C 。利用物质沸点的不同, 以蒸馏的方法可将混合物进行分离。

在实验室里常用的一种简单蒸馏装置(图 1-2)是由蒸馏烧瓶、温度计、冷凝管和接受器四部分组成的, 利用这种简单装置能将混合物进行初步分离。如把稀酒溶液(含较少酒精

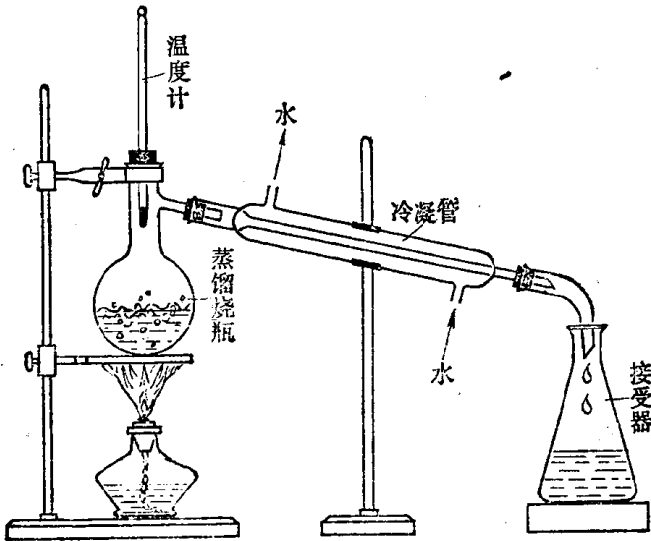


图 1-2 实验室简单蒸馏装置

和较多水的混合液)放在烧瓶里,慢慢地加热,由于酒精沸点低,容易气化,水的沸点高,难气化,因此,在烧瓶里,蒸气中的酒精含量要比稀酒溶液中的含量高。当这些蒸气碰到较冷的烧瓶壁时,又部分地被冷凝下来,同样由于沸点不同,冷凝液中的酒精含量却比蒸气中的含量少。这样,稀酒经过一次气化和冷凝过程,最后被导出的蒸气中,酒精的含量要比稀酒溶液中的含量高得多。经冷凝管冷凝后,流入接受器内便得到较浓的酒溶液。如果将其再反复进行蒸馏,最后可得很浓的酒精溶液。

石油是由各种沸点不同的烃组成的极其复杂的混合物,没有一个固定的沸点。好在我们对石油的利用也并不要求将其中所有烃的成分一一加以分开。通常是根据各种石油产品的用途,用蒸馏的方法把它分割成一定的沸点范围,如表 1-1 所示。

表 1-1 石油分割成燃料油和润滑油的沸点范围*

油 品	沸 点 (°C)	含碳原子数	理 想 组 份
车用汽油	79~200	C ₅ ~C ₁₁	芳香烃、异构烷烃
灯用煤油	200~300	C ₁₀ ~C ₁₇	烷烃、环烷烃
航空煤油	{ 60~230 150~280	{ C ₅ ~C ₁₅ C ₈ ~C ₁₅	{ 单侧链烷烃、异构烷烃
轻 柴 油	200~350	C ₁₁ ~C ₂₀	烷烃、环烷烃
轻质润滑油	300~420	C ₁₅ ~C ₂₆	{ 少环长侧链烷烃
中质润滑油	400~470	C ₂₅ ~C ₃₅	
重质润滑油	>470	>C ₃₅	

* 表中所示沸点范围不是绝对的, 在生产操作时常常根据具体生产情况和产品质量要求, 会有一定的变动。

在炼油厂里,对石油进行蒸馏,其原理就和上面讲的简单蒸馏原理一样,但是设备要复杂得多,它是在一个直径有好几公尺,高有几十公尺的庞大的圆柱形分馏塔里进行的。塔里填有几十层塔板,一层送一层。塔板的形式也很多,较老的是泡罩式,较新的有浮阀、舌型和浮动喷射等,其原理基本相似。现举泡罩式分馏塔为例,在这种塔的塔板上有许多气道和一个溢流管,在每个气道上盖有锯齿形边缘的泡罩,溢流管是一根短管,固定在塔板上,下口伸入下层塔板的油液中。见图1-3。当加热到 360°C 左右的原油从塔的中下部送入塔内时,

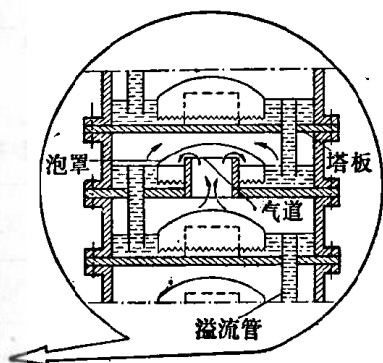
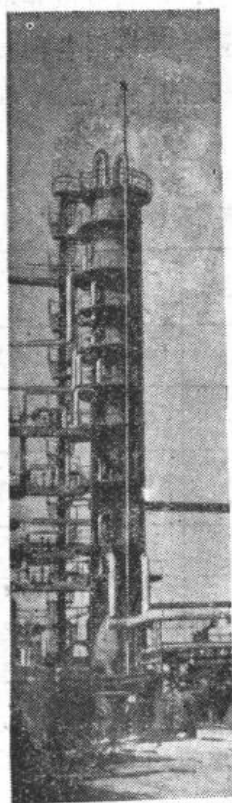


图1-3 蒸馏塔

其中一部分低沸点烃已气化成油气上升，而未气化的高沸点烃则成油液逐层流向塔底。为了控制油品质量，还向塔顶打入一部分冷的油液以进行回流。在每层塔板上，油气都要经过气道，穿过泡罩的锯齿形边缘和塔板上的油液，而油液的温度要比油气低，于是，在那里不断地进行着气液热交换的两种过程，一种是油液中低沸点的成分受热后部分气化成油气，继续上升；另一种是油气中的高沸点成分部分冷凝成油液，经溢流管层层下流。每层塔板如同一个简单蒸馏装置，而整个分馏塔就相当于将几十次简单蒸馏组合在一个设备中。这样，由下至上，温度层层降低，经过几十次连续不断地部分气化和部分冷凝过程，结果塔顶低沸点的烃越来越多，塔底高沸点的烃也越来越多，分别引出后，塔顶得到的是汽油，塔底是重油。若要得到沸点介于两者之间的产品，在塔的中间开几个侧线，分别引出，就得煤油、轻柴油、重柴油等产品。由于这些产品是通过原油直接蒸馏得到的，所以又称它们为直馏油。

但是，在塔底的重油里还含有重柴油、润滑油、石蜡、沥青等许多重要产品，也必须加以分离。在常压下（通常指一个大气压）要分离重油中的产品，就必须增高温度，但在高温条件下，又会导致高沸点烃的分解，影响润滑油的质量，更严重的还会出现炭化结焦，损坏设备，影响正常生产。如何解决这个矛盾呢？我们知道，水在一个大气压下，沸点是 100°C ，如果在高山上烧水，不到 100°C 水就沸腾了，山愈高，水的沸点就愈低，这是由于高山顶上气压低的缘故，炼油厂就根据这个气压降低而沸点会下降的原理，以减压蒸馏的方式来分离重油。减压塔也是分馏塔，没有常压塔高，塔内也装有许多层塔板，但比常压塔的层数少。在塔顶装有真空抽气机，可把塔内气压降至 0.1 大气压以下。从常压塔底放出的重油，经加热到

400°C 左右,送入减压塔蒸馏,就可把原来沸点约在 700°C 以下的各种烃分离成重柴油和几种润滑油。最后,在减压塔底下剩下的是沸点更高、难以蒸馏的减压重油(俗称渣油)。由于现代炼油厂一般都把常压蒸馏和减压蒸馏装置连在一起,如图 1-4 所示,所以习惯上称常减压蒸馏。

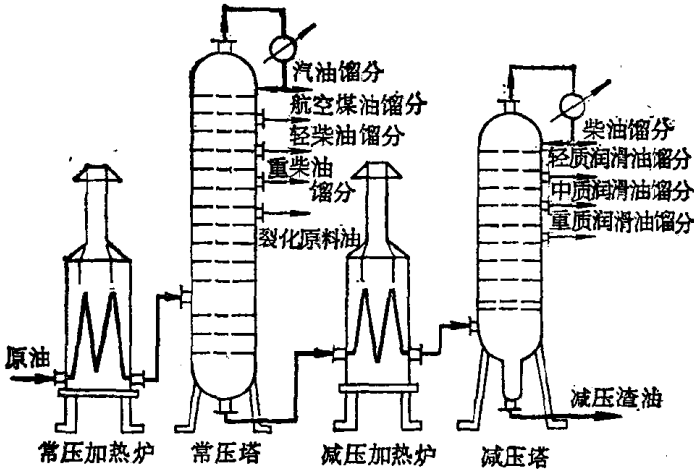


图 1-4 常减压蒸馏流程

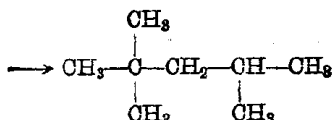
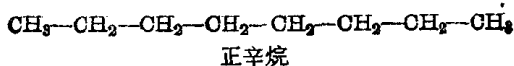
常减压蒸馏基本上没有使石油中所含有的各种烃分子受到破坏,仅是将原油中原来就含有的沸点不同的烃加以分离而已,所以它是一种物理加工方法。

(二) 石油的裂化

石油加工的重要目的是希望能获得大量的轻油(即汽油、煤油和柴油的总称),但原油经常减压蒸馏后,一般最多只能获得约占原油重量 40~50% 的轻油,这在数量和质量上都远远不能满足工农业生产日益发展的需要。另一方面,在石油加工过程中却分离出很多重油。我们知道,重油和轻油都是烃的混合物,由于它们烃分子中含碳原子数多少这一量的不

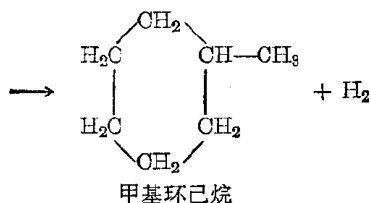
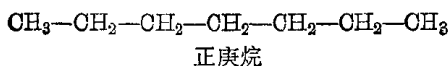
同,因而引起了质也不同。重油里的烃分子含碳原子数多,分子大,沸点高,不易燃烧,因此不能直接用作发动机燃料。而轻油里的烃分子含碳原子数少,分子小,沸点低,所以适合作内燃机燃料。这就很自然地促使人们去研究能否将重油的大分子转变成轻油的小分子以解决上述的矛盾。经过人们长期的实践,发现通过催化剂以及高温、高压的作用可以将重油的大分子“砍断”,使其“裂开化小”变成轻油小分子和气体,这个过程在炼油工业上叫做裂化。裂化是一种化学加工方法。最初,裂化系将重油在 500°C 左右的高温 and 30 个大气压力下进行热裂化,除得到含碳原子数较少的轻油馏份外,还产生大量的含甲烷、乙烷、乙烯、丙烯、丁烯等作为重要化工原料的裂化炼厂气,但热裂化所得到的油品质量不高,现已为催化裂化所代替。

催化裂化本质上也和热裂化一样,但由于借助了催化剂硅酸铝的作用,使裂化反应在较低的温度和较小的压力条件下进行,同时重油转化成轻油的产率较高,质量也好些。裂化气中烯烃含量增高,也更适宜作化工原料,而且催化裂化还具有设备简单、易于操作和控制、开工周期长等优点,因此,此法在我国的炼油厂里已普遍采用。在催化裂化过程中,不仅重油的长碳链分子断裂成轻油的小分子,而且还发生了许多复杂的化学反应。例如,直链的烷烃结构发生变化,生成带侧链的烷烃:

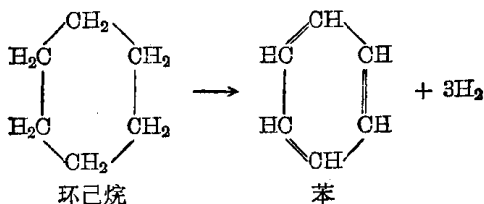


2, 2, 4-三甲基戊烷
(简称异辛烷)

或直链的烷烃发生脱氢反应, 转变为环烷烃:



而环烷烃进一步脱氢后, 生成芳香烃等等:



应该指出, 上述一些复杂的反应, 与油品质量直接有关。拿汽油来说, 含直链烷烃多的汽油, 当其蒸汽与空气的混合物在气缸中燃烧时, 往往使机器震动, 这种现象叫做爆震。爆震不但降低机器效率, 而且损坏机器, 浪费汽油。而带侧链的烷烃、环烷烃和芳香烃则爆震性较小。通常我们为了衡量汽油的质量, 选定辛烷值这个概念作为标尺, 即取爆震程度较大的正庚烷和爆震程度较小的异辛烷做为标准, 规定正庚烷的辛烷值为 0, 异辛烷的辛烷值为 100。在正庚烷和异辛烷的混合物中, 异辛烷所占的百分率叫做这混合物的辛烷值。辛烷值也是汽油的号数, 如 66 号汽油即表示这种汽油的辛烷值是 66, 其爆震性和 66% 的异辛烷及 34% 的正庚烷的混合物的爆震性相当。辛烷值也可超过 100, 例如甲苯的辛烷值为 106。我们可以用催化裂化的方法从改造汽油的内部结构来提高辛

烷值,此外,还可在汽油里用外加添加剂的方法来改进汽油的质量,如加入少量的四乙基铅 $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ 就可大大提高汽油的辛烷值。

经过催化裂化后,不但充分利用了石油资源,扩大了轻油的来源,而且使油品中的一些直链烷烃转变成带侧链的烷烃、环烷烃和芳香烃,从而提高了油品的质量。

第二节 天然气和甲烷、烷烃

一、天然气和甲烷

在石油开采过程中,除得到液体原油外,还能同时得到大量的石油气,我们叫它为油田气或石油伴生气。油田气的量很大,每开采一吨石油,有时可得几十或几百立方米的油田气。如果开采时,没有石油,净是气体,我们就叫它为天然气。

我国天然气的储量非常丰富,四川地区是世界上著名的天然气产地之一,早在二千二百多年前,我国劳动人民就发现了天然气。利用天然气的历史也很早,在宋朝时,劳动人民就用竹管将它从气井内导出,用以熬盐和做家用燃料。在一百七十多年前,四川自贡自流井气田已开发成功,兴起了天然气开采和制盐工业。我国天然气的开发和利用虽远比其他国家为早,但由于长期的反动统治,使其发展受到严重的束缚。解放后,特别是无产阶级文化大革命以来,全国各地在毛主席关于“备战、备荒、为人民”的伟大战略方针指引下,广泛地开展了群众性探采天然气的活动,天然气资源不断地发现。现在,天然气主要用做燃料和化工原料。

天然气是多种气体的混合物,其主要成分是甲烷,以体积计,含量一般在80~90%,有的高达98%。其他还含有乙烷、

丙烷、丁烷、戊烷以及氮气、二氧化碳、硫化氢等成分。

甲烷不仅存在于天然气中，在农村地区也会经常碰到，如在沼泽池塘地带，用棍棒搅动水底污泥时，会有大量气泡冒出水面，因为这种气体是在池沼里产生的，所以叫做沼气。广大贫下中农还创造性地利用人畜粪便、树叶、杂草、菜皮、秸秆、污泥和垃圾等含纤维素较高的有机物质，在密封的环境下，通过细菌发酵的方法来制取人造沼气，如图 1-5。以导管将其输入炉具和灯具，用于煮饭和照明。实践证明，南方一户五口左右的农家，修建一个体积为 10 米^3 左右的小发酵池，只要勤加管理，所产沼气可供全家煮饭照明之用。

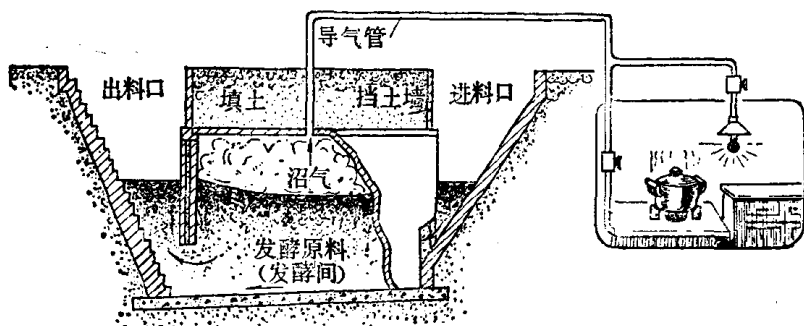


图 1-5 沼气发生池示意图

人工制取沼气并加以利用，是早在一九五八年大跃进时就出现的新生事物，但后来由于刘少奇反革命修正主义路线的干扰和破坏，使这一新生事物未能得到发展。

伟大的无产阶级文化大革命和批林批孔运动又重新促进了这一新生事物的发展。目前全国广大农村地区正在广泛地开展沼气的制取和利用工作，不少农村社队由于办了沼气，出现了“煮饭不烧柴和炭，点灯不用油和电”的动人景象。

利用人造沼气作燃料，不仅能节油省柴，减轻劳力，而且

还有利于搞好环境卫生，有利于除害灭病，增进人、畜健康。据测定统计，人、畜粪便经发酵后，各种寄生虫卵可减少95%以上。此外，蛋白质等有机质发酵后分解为氨，在密闭环境里，由于沼气的压力作用，使氨溶于发酵液内，因而其有效氮的含量比暴露发酵可提高40%以上，是庄稼的好肥料。所以这同时还是一个积肥与造肥的好办法。

由于沼气中含甲烷70%以上，因此甲烷又俗名沼气。

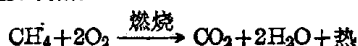
甲烷是由一个碳原子和四个氢原子所组成，分子式为 CH_4 ，是最简单的有机物。我们对烷烃的研究，就先从它开始。

(一) 甲烷的性质和用途

甲烷是一种无色、无气味、无毒的气体，比空气轻，微溶于水，易溶于汽油、煤油等有机溶剂。

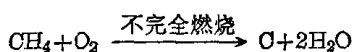
在一般情况下，甲烷的化学性质很不活泼，强酸（浓硫酸、浓硝酸）、强碱（熔融的氢氧化钠）或强氧化剂等也不易与它反应。例如，把甲烷通入酸性高锰酸钾（ KMnO_4 ）溶液里，紫色并不褪去。但我们并不能因此而得出结论，认为甲烷性质太稳定，就无法进行化学利用了。唯物辩证法告诉我们：绝对的肯定或绝对的否定都是错误的。甲烷在通常条件下虽然表现稳定，但这种稳定是有条件的、相对的，在适当条件下，它也会变得活泼起来。人们在长期的生产实践中，逐渐掌握了它的变化规律，使天然气成为现代工业上重要的能源和化工原料。

1. 氧化与燃烧：甲烷在常温时，不能被强氧化剂氧化，但在高温时能在空气中燃烧，发出淡蓝色火焰，同时分子破裂，碳原子和氢原子分别与空气中的氧结合，生成二氧化碳和水，并释放出大量的热：



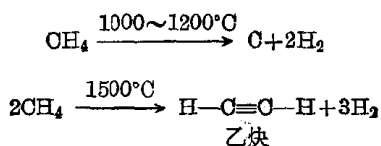
甲烷燃烧时产生的热和光就是我们用作动力和照明的基础。但是，事物总是一分为二的，当甲烷与空气混合并在含甲烷5~14%时，遇火花就会发生猛烈的爆炸，煤矿瓦斯爆炸实际上就是甲烷可燃性所造成的不利的一面在起作用。但只要采取改善矿井通风条件，使矿井中甲烷含量不在上述比例范围内就可避免事故发生。

当甲烷在空气不足时燃烧，会产生大量黑烟，这叫做不完全燃烧，工业上利用这个原理，以甲烷为原料来制取炭黑：



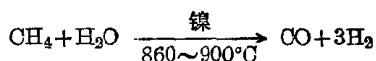
炭黑大量用作增强橡胶耐磨性的填充剂，也是黑色颜料、油漆、油墨和墨汁的原料。

2. 裂解反应：在没有空气存在的情况下，给甲烷施以高温，甲烷分子便会破裂“分家”，这种反应叫做裂解反应。例如，甲烷在1000~1200°C高温下生成炭黑和氢气。如果温度再高，两个甲烷分子又会转化成含两个碳原子的乙炔：



乙炔是非常重要的有机化工原料。工业上利用天然气来生产乙炔是今后发展的方向。副产物氢气还可用做合成氨等的原料。

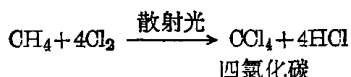
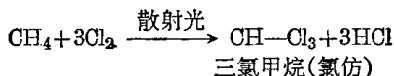
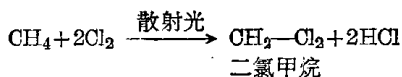
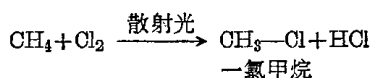
3. 与水反应：甲烷和水蒸汽在高温与催化剂的存在下作用，生成一氧化碳和氢气：



一氧化碳和氢气的混合气称为合成气。工业上利用天然

气来制造氮肥，主要是将甲烷转化为合成气，再用其中的氢气与空气中的氮气化合成氨(NH₃)。合成气也是制造甲醇(CH₃OH)的重要原料。

4. 卤代反应：烃类分子中的氢原子被其他原子或原子团所取代的反应叫做取代反应。取代反应是有机化学中的基本反应之一。在取代反应中，烃类的氢原子如被卤素(Cl、Br等原子)所取代则叫做卤代反应。例如，甲烷与氯气在散射光的作用下(不能由日光直接照射)发生卤代反应，生成一氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷与四氯化碳的混合物：

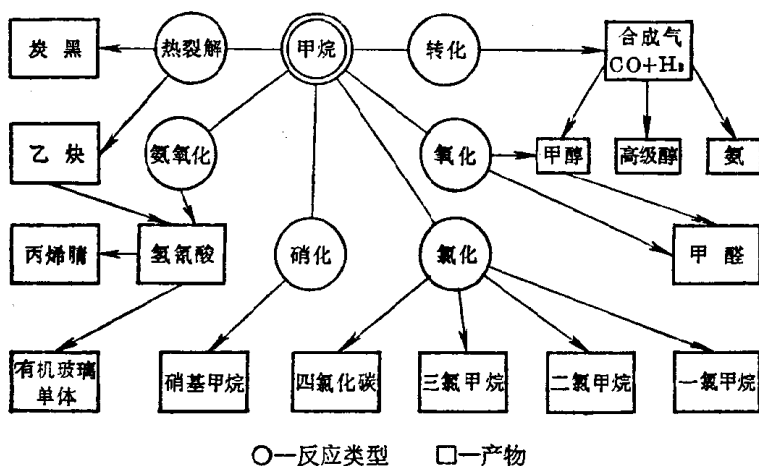


要使这些混合物彼此分离是比较困难的，但在工业生产上，可以用控制反应时的条件如调节氯气和甲烷的用量来使某一卤代产物成为主要产物。这些产物除都可用作有机溶剂外，其中三氯甲烷还是制造“塑料王”聚四氟乙烯的重要原料，而四氯化碳又可用作灭火剂。

甲烷的溴代反应较氯代反应为慢，所得到的溴甲烷是一种常用的农药熏蒸剂。氟代反应很猛烈，要在特殊条件下进行，而碘代反应一般较难进行。甲烷的用途还很多，如它和硝酸经过硝化反应可制得硝基甲烷(CH₃NO₂)，它是制造农药的原料。通过氨氧化制得的氢氰酸(HCN)，是制造合成羊毛

单体丙烯腈（音青，qīng, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ ）和塑料有机玻璃单体的重要原料。

天然气（甲烷）的利用综如下图：



（二）甲烷的分子结构

革命导师恩格斯说：“科学的发生和发展一开始就是由生产决定的。”（《自然辩证法》）有机化学也和其他科学一样，在长期的生产实践和科学实验过程中，积累了大量丰富的经验。随着生产的发展，人们对有机物的认识也不断地深化，因此，就不再满足于外部的一些表面现象，而要逐步地去揭示有机物分子内部的秘密，以了解其变化的规律性。

对甲烷分子结构的认识，也是在大量实践的基础上，经过由感性到理性，从低级到高级的逐步认识过程。许多的实践和分析结果都证明，甲烷分子中的一个碳原子和四个氢原子不在同一个平面上，而是分布在空间，形成了一个正四面体形的立体结构。碳原子处于正四面体的中心，四个氢原子分别连接在四面体的四个顶点上。碳原子的四根价键之间的夹角

(键角)彼此相等,均为 $109^{\circ}28'$,各碳氢键之间的距离(键长*)也相同,均为 1.09\AA 。甲烷分子的立体结构如图 1-6(a)。

如果以不同颜色和大小的小球代表碳原子和氢原子,以短棒作为碳氢原子间的价键,把它们连接起来,甲烷分子就可用如图 1-6(b) 球棒模型形象地表示出来。但要注意,这种模型并没有正确地表示出甲烷分子中碳氢原子的大小比例和原子间的距离,仅表示了分子的立体形象。

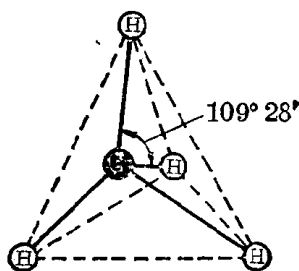


图 1-6(a) 甲烷的正四面体模型

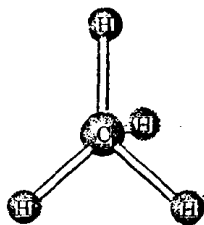


图 1-6(b) 甲烷的球棒模型

甲烷分子为什么会具有正四面体的结构呢?有一种轨道杂化理论对此作了解释。为了说明这种理论,先稍微回顾一下本丛书《无机化学》上册中学过的有关原子结构和电子云概念的知识是必要的。

我们知道,原子核外的电子按能量大小分别排布在不同的电子层上。每个电子层上的电子其能量也还有差异,因此将电子层又分为一个或几个“亚层”,分别用 s 、 p 、 d 、 f 等符号表示。离核最近的第一电子层上有一个亚层(s 亚层),离核稍远的第二电子层上有二个亚层(s 亚层和 p 亚层)。 s 亚层上有一个原子轨道(电子在原子范围内运动的轨道), p 亚层

* 由共价键所连接的原子在双方原子核之间有着一定的距离,这个距离叫做键长。其单位用 \AA (音埃)表示, $1\text{\AA}=10^{-8}$ 厘米。

上有三个原子轨道。根据不相容原理,在每个原子轨道里,最多能容纳二个自旋方向相反的电子。在 s 亚层和 p 亚层中的电子就分别叫做 s 电子和 p 电子。

原子核外的电子并不是象地球绕太阳那样在一定的轨道上旋转的,而是在核外一定的区域内绕核高速运动着。因此,可把它看做是一层蒙在核外的带负电荷的云雾一样,通常叫做电子云。电子最常出现的地方,电子云密度最大;反之,电子云密度则最小。根据实验分析和有关计算结果指出, s 电子的电子云(通常叫 s 轨道)以原子核为中心,呈球形对称分布,没有方向性[图1-7(a)], p 电子的电子云(通常叫 p 轨道)伸展成没有柄的哑铃状,切面成“8”字形,而且 p 电子云在空间可以有三个相互垂直的伸展方向,即左右(p_x),上下(p_z)或前后(p_y),见图1-7(b)。

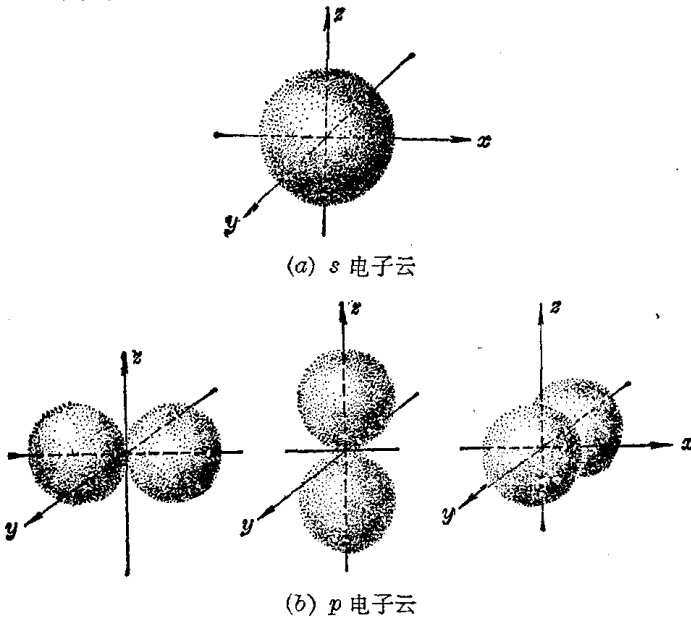


图 1-7 s 和 p 电子云在空间的分布

碳原子核外有六个电子,其电子排布是 $1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1$, 内层的两个电子(即 $1s^2$)一般不参与化学反应,而最外层(第二层)的四个电子由于离核稍远,能量较高,是参与化学反应的价电子。

按照一般的价键理论,价键的形成可以看作是电子云的重迭或电子配对的结果。在碳原子的最外层电子中, s 电子已配对,不再成键,可成键的是两个未配对的 p 电子。照此看来,碳原子应是二价。但这与事实不符,因为在甲烷分子中碳原子是四价的。为了解决这个矛盾,轨道杂化理论认为: $2s$ 与 $2p$ 属于同一个电子能层,它们之间的能量相差很小,当碳原子与氢原子形成甲烷时,在氢原子的作用下,碳原子的 $2s$ 轨道中的一个电子可被激发到 $2p$ 轨道上去,即 $O: 1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1 \longrightarrow O^*: 1s^2, 2s^1, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$ (O^* 表示碳原子的激发态),这样碳原子就形成了四价。

上述虽很好地解释了碳为什么能与四个氢原子结合的问题,但还不能说明甲烷分子中四个 $C-H$ 键是等同的,因为处于激发态时,碳原子的四个原子轨道中,一个是 s 轨道,三个是 p 轨道,它们不仅电子云分布方向不同,而且能量也有差别。为了解决新矛盾,这个理论认为,在甲烷分子中,碳原子的四个成键轨道并不是纯的 $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 原子轨道,而是由这些原子轨道“混合”起来重新组合成的四个能量等同的新轨道。这个组合成新轨道的过程叫做杂化。由一个 s 轨道和三个 p 轨道杂化形成的新轨道叫做 sp^3 杂化轨道。 sp^3 杂化轨道的形状也和单纯的 s 轨道、 p 轨道不同,见图 1-8(a),四个 sp^3 杂化轨道分别沿四个对称轴(以细线表示)对称地分布在碳原子的周围,对称轴之间的夹角各为 $109^\circ 28'$,如图 1-8(b),这样,四个杂化轨道之间的排斥力最小,形成的体系

也最稳定。因此，就解释了甲烷分子中碳原子四个价键的等同性和正四面体结构。

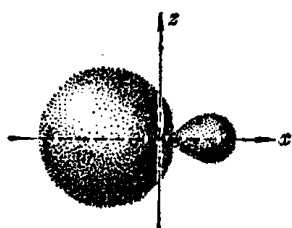


图1-8(a) 一个 sp^3 杂化轨道

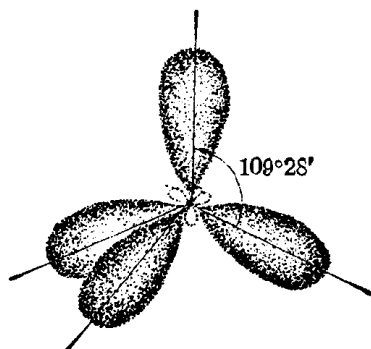


图1-8(b) 四个 sp^3 杂化轨道

由于 sp^3 杂化轨道变成偏于一面，即电子云密度在一端较大，这样就增加了它与另一个原子的电子云重叠的程度。我们知道，电子云重叠程度愈大，形成的共价键也愈牢固。在甲烷分子中，碳原子的四个 sp^3 杂化电子云分别与四个氢原子 $1s$ 电子云沿对称轴方向彼此重叠，形成了甲烷分子，如图1-9。这样形成的键叫做 σ 键 (σ 读西格马)， σ 键的特点是形成键的两个原子可以围绕着对称轴自由旋转，而不改变电子云的对称性，也不影响价键的强度和价键间的角度。由于 σ 键比较牢固，所以甲烷的性质在一般情况下是比较稳定的。

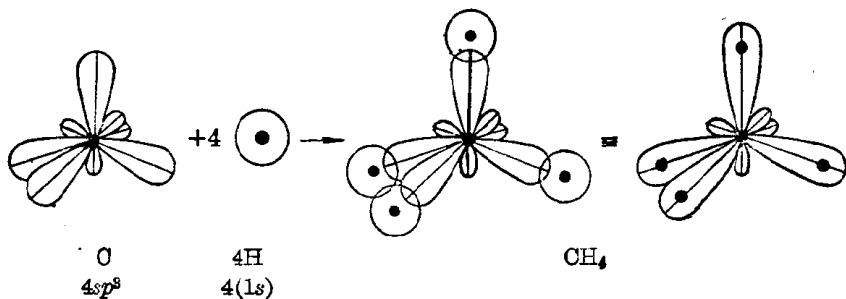


图1-9 甲烷分子的形成

轨道杂化理论依赖于大量的感性材料，对甲烷及其他有机物的分子结构作出了一些解释，解决了部分问题，但是，“认识从实践始，经过实践得到了理论的认识，还须再回到实践去。”因此，轨道杂化理论是否完善，尚有待于更进一步的受实践检验。

有机物的立体结构书写起来比较麻烦，为方便起见，一般

采用平面结构式，如把甲烷书写成 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ ，以短线代表共

价键。这种结构式只表明组成甲烷分子的原子种类和数目，以及各原子间的连接次序和化合价，不能表明各原子在空间的排列方式。有时也常以结构简式表示，如把甲烷写成 CH_4 。

二、烷烃——甲烷的同系物

在石油和天然气里，除含甲烷外，还含有乙烷(CH_3-CH_3)、丙烷($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)、丁烷($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)等一系列烷烃。特别在石油中，甚至可多到含有几十个碳原子的烷烃。此外，在某些植物中也含有高级烷烃，如白菜叶里含二十九烷；烟草叶里含二十七烷及三十一烷；苹果皮里含二十七烷及二十九烷。它们的结构特点是以碳-碳单键组成长链，碳的其余化合价则全部为氢原子所饱和。

毛主席教导我们：“就人类认识运动的秩序说来，总是由认识个别的和特殊的事物，逐步地扩大到认识一般的事物。”烷烃与甲烷相比，虽然碳链长了，但它们的化学组成、结构和性质都有些相似，因此在弄懂甲烷的基础上就有可能进而来认识烷烃的结构、性质和用途。

(一) 烷烃的结构

按照轨道杂化理论, 碳原子除以 sp^3 杂化轨道和氢原子的 $1s$ 轨道成键外, 还可以 sp^3 杂化轨道和另一碳原子的 sp^3 杂化轨道相互组成 C—C 键(图 1-10), 实验测定 C—C 键长为 1.54\AA ; 键能*为 83.6 千卡/克分子。C—C 键与 C—H 键一样, 也是 σ 键, 比较牢固, 并能绕键轴自由旋转。

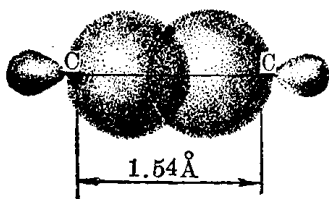


图 1-10 C—C 键电子云

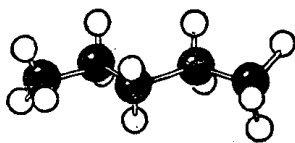


图 1-11 烷烃分子的球棒模型

甲烷分子是正四面体结构, 碳原子处在正四面体的中心。因此, 当碳原子组成碳链时, 碳链不会呈直线结构, 而是弯曲成锯齿形的, 如图 1-11。在甲烷的碳原子周围连接的是四个氢原子, 而在其他烷烃中连接的却是碳原子和氢原子, 由于碳原子和氢原子在空间相互影响的强弱程度不同, 使烷烃中碳、氢原子间和碳、碳原子间的键角不再象甲烷那样都等于 $109^{\circ}28'$ 。

(二) 烷烃的性质和用途

1. 物理性质: 化合物的物理性质主要是指它的颜色、气味、比重、熔点、沸点及溶解度等, 直链烷烃的物理性质列于表 1-2。

* 破裂一个共价键时所需要的能量叫做键能。键能愈大, 共价键愈牢固, 如使 1 克分子氢裂解为两克原子氢, 需要 104.34 千卡/克分子的能量, 因此 H—H 键的键能为 104.34 千卡/克分子。又如把气态甲烷裂解为一个碳原子和四个氢原子时, 需要 397.1 千卡/克分子的能量, 则 C—H 键的键能为 $\frac{1}{4} \times 397.1$ 千卡/克分子。对多原子分子说, 键能就是指这样计算出来的平均能量。

表 1-2 直链烷烃的物理常数

名 称	分子式	熔 点 (°C)	沸 点 (°C)	比 重 (液态时)	物 态 (通常状况)
甲 烷	CH ₄	-182.6	-161.6	0.424*	气
乙 烷	C ₂ H ₆	-182.0	-88.6	0.546*	气
丙 烷	C ₃ H ₈	-187.1	-42.2	0.582*	气
丁 烷	C ₄ H ₁₀	-138.0	-0.5	0.579**	气
戊 烷	C ₅ H ₁₂	-129.7	36.1	0.6263	液
己 烷	C ₆ H ₁₄	-95.3	68.8	0.6594	液
庚 烷	C ₇ H ₁₆	-90.5	98.4	0.6837	液
辛 烷	C ₈ H ₁₈	-56.8	125.6	0.7028	液
壬 烷	C ₉ H ₂₀	-53.7	150.7	0.7179	液
癸 烷	C ₁₀ H ₂₂	-29.7	174.0	0.7298	液
十一烷	C ₁₁ H ₂₄	-25.6	195.8	0.7404	液
十二烷	C ₁₂ H ₂₆	-9.7	216.2	0.7493	液
十三烷	C ₁₃ H ₂₈	-6.0	235.5	0.7568	液
十四烷	C ₁₄ H ₃₀	5.5	251.0	0.7636	液
十五烷	C ₁₅ H ₃₂	10.0	268.0	0.7688	液
十六烷	C ₁₆ H ₃₄	18.1	280.0	0.7749	液
十七烷	C ₁₇ H ₃₆	22.0	303	0.7767***	固
十八烷	C ₁₈ H ₃₈	28.0	308	0.7776***	固

* 在沸点时； ** 液体在压力下； *** 在熔点时。

烷烃的共同性质是：比水轻，能够燃烧，并且几乎都不溶于水。这种质的规定性，正是由于它们都是由碳、氢元素组成的，并且在数量上具有一定的比例（详见同系物）。另一方面，

由于各化合物碳、氢原子组成的绝对数量不同，所以又分别表现出各自的特性。这是量变引起了部分质变。如甲烷是气体，要冷到零下 161.6°C 才会凝结成液体，多了一个碳原子和两个氢原子的乙烷冷到零下 88.6°C 就变成液体了，它的液化温度比甲烷高出了七十多度。而丁烷只要冷到 0°C 左右就液化了。如果碳氢原子的数量继续增加，当化合物含 $5\sim 11$ 个碳原子时，它们就成了汽油的主要成分；含 $10\sim 17$ 个碳原子的化合物是煤油的成分；柴油和润滑油成分则是含 $16\sim 20$ 个碳原子的化合物； 20 个碳原子以上的化合物统称为石蜡，它们在通常状况下都是固态。由此可见，“分子式的这种量的变化，每一次都引起一个质上不同的物体的形成。”（《反杜林论》）

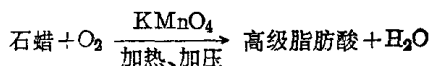
烷烃的例子证明了事物的质和量的规定性不是彼此完全无关的，而是有着密切的、内在的联系。也向我们清楚地说明了贯穿在一切事物中的一个基本规律——量变必定会引起质变。

此外，烷烃由于彼此结构相似，还可以互相溶解。从石油成分看，里面虽有气体和固体的烷烃，但从外观上看石油却呈液体状态，就是这个原因。

2. 化学性质：由于烷烃和甲烷具有相似的内在结构，所以它们的化学性质也和甲烷一样，一方面表现出稳定性如在常温下烷烃不与强酸、强碱、强氧化剂等作用，因此人们在生产和科学实验中，常用某些烷烃混合物如石油醚、石蜡油等作为溶剂，这些溶剂由于不易和溶质以及反应生成物作用，所以被称为惰性溶剂。但另一方面在特殊条件下也表现出可反应性，如在高温、高压或催化剂作用下，烷烃也能发生一系列的化学反应，这些反应就是我们对石油和石油产品进行化学加工和利用的理论基础。

(1) 氧化与燃烧 烷烃在高温时能被空气所氧化, 生成二氧化碳和水, 并放出大量的热。汽油、煤油、柴油等之所以成为内燃机的重要燃料就是这个道理。

如果在高温、高压和适当的催化剂存在下将丙烷、丁烷等低级烷烃进行部分氧化, 可得到甲醛、甲醇、乙醛、乙酸、丙酮等许多含氧的有机化合物, 它们都是重要的化工原料。工业上将石油加工中得到的石蜡(含 $C_{20}H_{42} \sim C_{30}H_{62}$ 的高级烷烃) 在高锰酸钾催化剂存在下, 用空气进行部分氧化, 可得到高级脂肪酸:



高级脂肪酸是制造肥皂和乳化剂的重要原料, 通过这个反应可从石油得到肥皂。因此, 发展石油工业也可为国家节约大量的用以制皂的动植物食用油脂。

(2) 裂化反应 甲烷在 1000°C 以上才能发生裂解, 而甲烷以上的烷烃一般在 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 即能进行裂化反应, 这是因为随着烷烃分子量的增大和碳链增长, C—O 键间断裂的机会也愈大, 因此对热的稳定性愈差。由于裂化可在 C—H 键和 C—C 键间发生, 所以反应后的产物很复杂, 例如十六烷 ($C_{16}H_{34}$) 经裂化后, 可能产生含 1~14 个碳原子的烷烃, 含 2~15 个碳原子的烯烃, 也有碳、氢、苯、甲苯、二甲苯和环烷烃等产生, 同时在裂化过程中, 还可能有小分子的烃相互结合起来生成比十六烷烃分子更大得多的物质(如裂化焦油)。所以不能用简单的化学式来表示。烷烃的裂化反应虽然复杂, 但是还是可以认识的, 只要我们严格控制裂化时的温度、压力、催化剂和反应时间等条件, 就能得到我们所需要的某些产量较高的产品。

裂化反应在石油加工和石油化工中非常重要，利用这个反应不仅可以大量增产汽油和改进汽油质量，而且也可使高级烷烃变成低级烯烃，为我们提供更多的基本有机化工原料。

(3) 卤代反应 在热或散射光照射下，烷烃和甲烷一样，分子中的氢原子可被卤素所取代，生成多种不同的卤代物。工业上将某些高级烷烃如十二烷进行氯代后得到氯代十二烷($C_{12}H_{26}Cl$)，它是制造合成洗涤剂(肥皂粉)的重要原料。

(三) 烷烃的同系列，同系物和同分异构

我们只要仔细研究表 1-2 中所列出的一系列烷烃的分子式，就可发现每一种烷烃的分子组成中，氢原子的数目总是为碳原子数目的两倍还多 2 个。例如，丙烷分子中含有三个碳原子，则氢原子数为 $2 \times 3 + 2 = 8$ ，所以，丙烷分子式为 C_3H_8 。根据这个特点可推知，如果某烷烃分子中含有 n 个碳原子，则氢原子数为 $2n + 2$ 。因此，我们可用一个共同的式子 C_nH_{2n+2} 来表示任何烷烃的组成，这个式子称为烷烃的通式。另一方面，我们还可发现，任何相邻的两个烷烃之间，其分子组成总是相差一个 CH_2 原子团(叫亚甲基)，而不相邻的两个烷烃之间则相差两个或多个 CH_2 原子团，如乙烷(CH_3-CH_3)比甲烷(CH_4)多一个 CH_2 原子团；丙烷($CH_3-CH_2-CH_3$)比乙烷又多一个 CH_2 原子团，而比甲烷则多两个 CH_2 原子团。象这种在结构上相似，在组成上仅相差一个或多个 CH_2 原子团，且具有同一个通式的一系列化合物，我们叫它为同系列。同系列中的化合物，彼此互称同系物，而相邻两个同系物在分子组成上的差额 CH_2 ，则叫做系差。

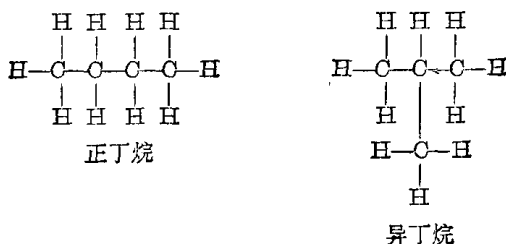
同系列和同系物的概念在有机化学的学习和研究中是很重要的。由于有机化合物为数众多，要一个一个化合物去研究是不可能的，但是我们可以运用同系列和同系物的概念，把

组成和结构相似并具有同一通式的化合物归成一类，而此一类同系列中各化合物的组成和结构彼此相似，因此它们的化学性质即所起的化学反应类型也基本相似，其物理性质随着分子量的增大而呈现规律性的变化。我们只要着重研究其中的几种化合物，就可推论其他同系物的大概性质。但在运用同系列概念时，我们要注意，每个同系物除具有共性外，也还有它自己的特殊的个性，特别是同系列中第一个成员。

人们在深入研究烷烃的化学组成和性质时，发现有许多化合物，其元素组成和分子量相同，但性质却有明显的差异。例如，含有四个碳原子的丁烷(C_4H_{10})就是一例：

	正丁烷	异丁烷
熔点	$-138.0^{\circ}C$	$-145^{\circ}C$
沸点	$-0.5^{\circ}C$	$-11.73^{\circ}C$
比重	0.579	0.563

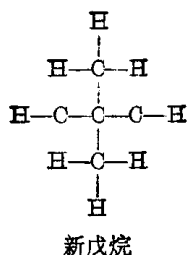
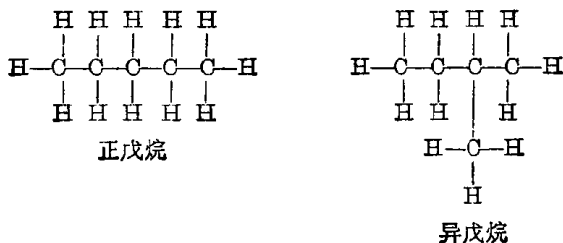
为什么具有相同元素组成和分子量的丁烷性质会有这么大的差异呢？经过人们反复研究之后，已经证明，丁烷分子中碳原子的排列可以有两种不同的方式，一种是直链的，另一种是带有侧链的：



直链的丁烷叫做正丁烷，带侧链的丁烷叫做异丁烷。组成两种丁烷分子的元素种类和数目虽然相同，但是由于分子中原子间彼此结合的顺序不同，因而就形成了两种不同的化

合物。在有机化学中,把这种分子式相同,分子结构不同,因而引起性质不同的物质叫做同分异构体,简称异构体,这种现象叫做同分异构现象。

同样道理,含有五个碳原子的戊烷(C_5H_{12}),有三种异构体,一种是直链的,两种是带有侧链的:



有机化合物的异构现象可有多种形式,上述正丁烷、正戊烷是直链结构;异丁烷、异戊烷和新戊烷是带侧链的结构,这种由于碳链排列不同而引起的异构现象叫做碳链异构。

在烷烃中,对甲烷、乙烷和丙烷来说,只有一种结构,而丁烷有二种可能的结构,戊烷则有三种,随着烷烃分子中碳原子数的增多,异构体的数目也就越多,如含六个碳原子的己烷有五种异构体;含七个碳原子的庚烷有九种;含八个碳原子的辛烷有18种;含九个碳原子的壬烷有35种等等。有机化合物中碳和碳可以相互连接成长链以及同分异构现象是使有机物数目众多的重要原因。

(四) 烷烃的命名

有机化合物为数众多, 并且结构很复杂, 因此给予每种有机物一个统一的和正确的命名具有十分重要的意义。有机化合物命名的要求是, 名称必须反映分子的元素组成和所含元素的原子数目, 而且要反映分子的化学结构, 以便我们看到一个化合物的名称, 就能准确地写出它的结构式或看到结构式就能叫出它的名称。

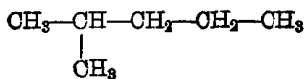
烷烃常用的命名法主要有两种:

1. 普通命名法: 普通命名法只适用于比较简单的烷烃。主要根据烷烃分子中含碳原子的数目来命名。分子中含一到十个碳原子数的依次用天干名, 即甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸来表示, 碳原子数在十个以上时用数字表示, 再在天干和数字后面加上表示烷烃的“烷”字。例如: C_6H_{14} ——己烷, $C_{12}H_{26}$ ——十二烷。

为了区别异构体, 用“正”字表示直链化合物(通常“正”字可以省去), 用“异”字表示在碳链一端含有 $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 结构而无其他侧链的化合物。例如:



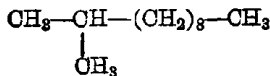
正己烷或己烷



异己烷



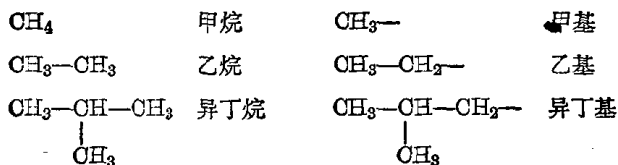
正十二烷或十二烷



异十二烷

2. 系统命名法: 此法目前是国际上统一采用的命名法。以系统命名法命名直链烷烃时, 和普通命名法相同, 但不加正字。对具有侧链的烷烃, 则以下列原则命名:

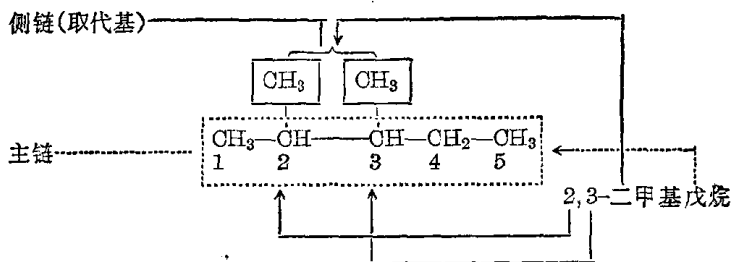
(1) 首先在分子中选择一个最长的碳链作为主链，根据主链中所含碳原子数写出直链烷烃名称，当作母体，而把主链以外的侧链看作取代烷基。所谓烷基，就是烷烃分子中除去一个氢原子后余下来的原子团，通常用“R-”表示。烷基一般是根据相应的烷烃而得名的。如：



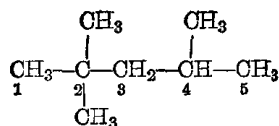
(2) 从距取代烷基(侧链)最近的一端开始，将主链碳原子依次用阿拉伯数字编号，取代烷基所在的位置，由它所连接的主链中的碳原子的号数表示，在位置与取代基名称之间加一短划“-”。

(3) 命名时，将简单取代基写在前面，复杂取代基写在后面，如几个取代基相同，则可合并，但表示相同取代基位置的阿拉伯数字要用逗号“,”隔开，取代基数目用汉文数字表示。

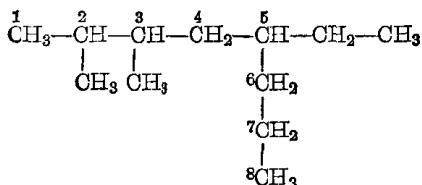
为了清楚起见，将 2, 3-二甲基戊烷图解说明如下：



了解了系统命名的原则后，我们就可很方便的将较复杂的有机化合物加以命名。例如：



2,2,4-三甲基戊烷(异辛烷)



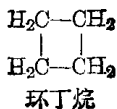
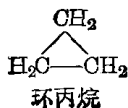
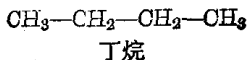
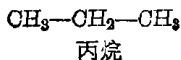
2,3-二甲基-5-乙基辛烷

系统命名法能较准确地反映有机物的分子结构，并能命名较复杂的有机物，但书写起来麻烦，所以对结构较简单的有机物，习惯上常用普通命名法，而复杂的则用系统命名法。

三、环烷烃

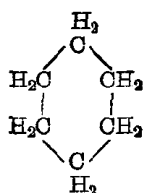
在某些地区开采的石油中，还含有一种环状的烷烃，如环戊烷、环己烷等。虽然它们的分子具有环状结构，但性质却和烷烃相似，所以我们叫它环烷烃。

环烷烃可以认为是由相应的烷烃分子，在链两端各失去一个氢原子后连接而成。如与丙烷相应的是环丙烷；与丁烷相应的是环丁烷；与己烷相应的是环己烷等。



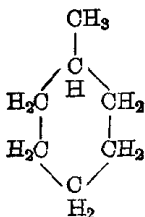


己烷

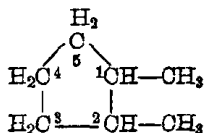


环己烷

环烷烃的命名法与烷烃相似，只要在相应的烷烃前加上一个“环”字(见上例)就可以了。如果环上有取代基时，把取代基名称放在“环”字前面。如果环上有两个或两个以上取代基时，取代基的位置用阿拉伯数字标明编号次序，使取代基在环上以最小数字为原则。如：



甲基环己烷



1,2-二甲基环戊烷

第三节 石油的裂解 不饱和烃

石油进行裂化后，除增产了优质汽油等轻油外，还副产不少的裂化炼厂气。在这种气体里，含有很多碳原子化合价没有完全被氢原子所饱和的烃类，如乙烯($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)、丙烯($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$)、丁二烯($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$)、乙炔($\text{CH}\equiv\text{CH}$)等，叫做不饱和烃。不饱和烃是塑料、合成纤维、合成橡胶和有机化工等极其重要的原料。由于石油化工的迅

速发展，单靠从裂化气里获得一点不饱和烃是远远不能满足需要的，因此，就促使人们从石油中寻求获得不饱和烃的更重要的途径，石油的裂解就在生产发展的推动下产生了。

一、石油的裂解

什么是裂解？与裂化有何区别？怎样裂解？裂解后怎么办？这都是我们需要了解的。

裂解和裂化一样都是在高温下，将含碳原子数较多，也就是分子量较高的烃，分裂成含碳原子数较少、分子量较低的烃的过程。裂化的主要目的是获得更多和质量更好的液态汽油，其中也有一些裂化气体产生，反应温度较低，一般不超过 500°C 。裂解的目的是希望最大量地获得气体产物，当然也有少量液体产生，反应温度一般在 $700\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 或更高，裂解气中不饱和烃的含量比裂化气中要高得多，所以裂解实际上就是将石油进行深度裂化，来获得以低级不饱和烃为主的石油化工原料的过程。

裂解的方法有多种，目前工业生产上常用的主要有两种，一是用管式炉方法裂解，二是用热载体方法裂解。管式炉裂解是目前最简单，采用最普遍的一种方法，其原理是，在炉里有一根直径为 $100\sim 110$ 毫米的弯弯曲曲的耐高温钢管，管里通入作为原料油的液化石油气（主要是乙烷和丙烷）和轻汽油，管外烧火加热，当热到 $800\sim 900^{\circ}\text{C}$ 时，管内的原料油即发生裂解反应，生成各种不饱和烃。管式炉的缺点是原料油不能采用原油、重油和渣油，并且设备要耗用不少耐高温钢材。热载体裂解法是将某些固体、液体或气体物质预先加热到很高温度，将它们作为热的载体，然后让热载体去和原料油接触，把热传给原料油，使其裂解。我国有些石油化工厂大规模使用的砂

子炉就是一例。砂子炉 (图 1-12) 是将被加热到 $800\sim 900^{\circ}\text{C}$ 的砂子作为热载体。其过程是, 在裂解反应器下侧通入原料油 (石油气、轻油、重油或原油都可) 和水蒸汽, 与上面落下的热砂子相遇, 原料油即被裂解。从反应器上部导出裂解气, 经旋风分离器*除去夹带的砂子, 然后送至废热锅炉, 利用其热量发生水蒸汽后, 再用冷水骤冷, 即可送分离工段分离。

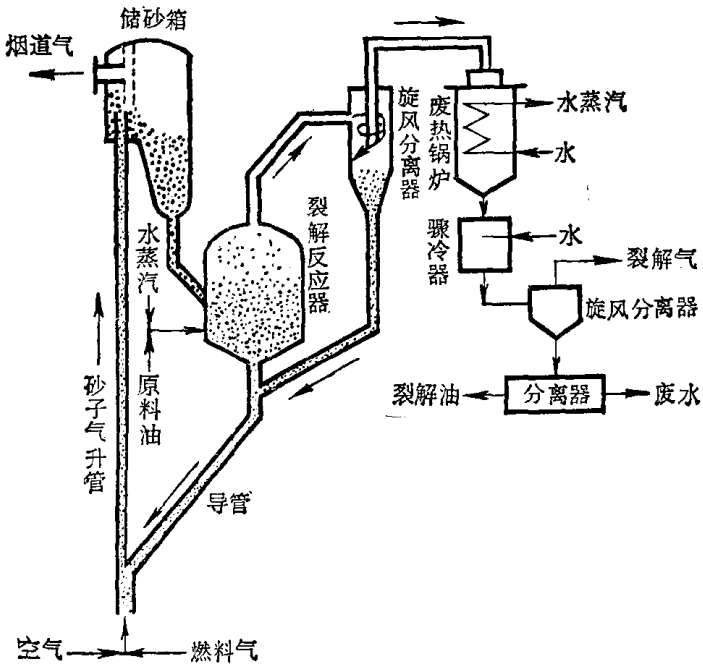


图 1-12 砂子炉示意图

热砂子将原料油裂解后, 自己温度降低, 和旋风分离器落下的砂子一起经反应器底部导管下落, 再被燃料燃烧后得到

* 用以分离气体中含有少量尘灰(或液滴)的设备。被净化的气体由切线方向进入具有锥形底的圆筒中, 由于离心力的作用, 使其中带有的尘灰(或液滴)抛向外周与器壁碰撞后, 由锥形底底部的出口下落, 气体则由上部中心的出口排出。

的高温烟道气和空气混合气体沿砂子气升管提升到很高的储砂箱,在提升过程中,砂子被加热。高温的砂子借其重力作用又落入反应器里,重新用于裂解,完成一个循环。砂子炉的优点是可用原油裂解,但操作方法比较复杂,砂子也要不断补充,并且砂子对设备的磨损也较大。为了克服这些缺点,目前有改用原油裂解时产生的焦炭来代替砂子作为热载体的方法。这种方法的优点是不需要另外补充焦炭,因为裂解过程中焦炭会不断产生,同时焦炭对设备的磨损也小。

生成的裂解气是一种非常复杂的混合气体,它除含有乙烯、丙烯、丁二烯等不饱和烃外,还含有甲烷、乙烷、 H_2 、 H_2S 等化合物,还有些液态裂解焦油。为了使它们物尽其用,工业生产上常用深度冷冻法或油吸收法将其一一分离。

所谓深度冷冻法,就是将裂解气冷到零下 $100^{\circ}C$ 左右,并在 $30\sim 40$ 个大气压力下,使气体烃大部分液化,然后利用各种烃的沸点不同,以分馏方法将它们加以分离。裂解气中各成分的沸点如表1-3所示。

表 1-3 裂解气中各成分的沸点

名 称	H_2	甲 烷	乙 烷	乙 烯	乙 炔	丙 烷
沸点($^{\circ}C$)	-252.8	-161.6	-88.6	-102.4	-83.4	-42.2
名 称	丙 烯	丁 烷	丁 烯	丁二烯	戊 烷	戊 烯
沸点($^{\circ}C$)	-47.7	-0.5	-6.5	-4.0	36.1	30.1

由上表看出,含五个碳原子的戊烷、戊烯沸点最高,加压后首先变成液体,从而和其他成分分离。而 H_2 和甲烷沸点最低,即使冷到零下 $100^{\circ}C$ 和加上 $30\sim 40$ 个大气压也难液化,因此 H_2 和甲烷也可分离出去,余下的是液态的含二、三、四个碳原子的成分,由于它们的沸点相差较大,可以通过几组

在塔底和塔顶都分别设有加热和冷却装置的分馏塔来进行分馏,将它们进一步分离。最后得甲烷-氢气、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷以及含四个碳和五个碳原子的馏份。

深度冷冻法分离的产品纯度高、处理量也大,但是设备要耗用较多的耐低温特殊钢材,而且动力消耗也大。

油吸收分离法的原理和深度冷冻法相似,不同的仅是采用冷到零下 100°C 的低温,而是用石油分馏中含三、四个碳原子的馏份(在低温下呈液态形式)来吸收除甲烷-氢气以外的其他成分。所以,甲烷-氢气就以气体形式从塔顶逸出,而裂解气的其余成分则被含三、四个碳原子的馏份吸收,以液体形式从塔底放出。由于含三、四碳的馏分是石油产品,所以这种分离方法叫油吸收法。

气体在溶剂中的溶解度与温度、压力有关。温度越低,压力越高,对气体吸收越有利,所以油吸收法也必须采用适当的压力(30大气压)和低温(-40°C)。

油吸收法不需要象深冷法那样的低温是其优点,但生产能力减小,并且所得产品的纯度较差。

经过深度冷冻或油吸收后,含四和五个碳原子的烃仍是混合物,工业上一般是利用某些溶剂能选择吸收其中一部分产品的特点来进行分离的。例如以糠醛或乙腈来吸收丁二烯,用二甲基甲酰(音先, xiān)胺来吸收异戊二烯 $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)$,然后再经解吸收作用就可分别得到丁二烯和异戊二烯。

二、烯 烃

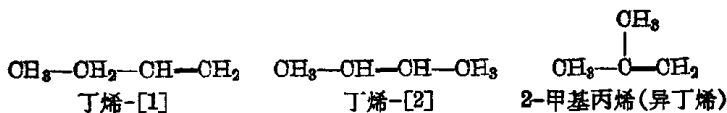
所谓烯烃,就是其分子中所含有的氢原子数比相应的烷

烃分子中所含氢原子数更稀少之意。如乙烯($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)与乙烷(CH_3-CH_3)相比,分子中少了两个氢原子;丙烯($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$)与丙烷($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)比也少两个氢原子;同样,丁烯($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)又比丁烷($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)少两个氢原子。烷烃的通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$,所以烯烃的通式为 C_nH_{2n} 。

烯烃也有一系列化合物,它们的物理性质与烷烃相似,一般也随着分子中碳原子数的增加而递增。在常温下含2~4个碳原子的烯烃是气体,含5~18个碳原子的烯烃是液体,含19个碳原子以上的烯烃为固体。

(一) 烯烃的同分异构现象和命名

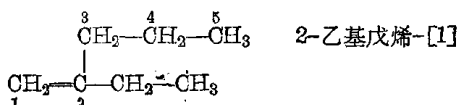
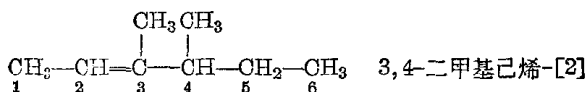
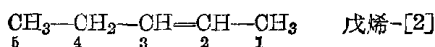
烯烃与烷烃一样,含四个碳原子以上的分子开始有同分异构现象,但由于在烯烃分子中多了一个双键,所以烯烃的同分异构现象比相应的烷烃要复杂。如丁烷有二个同分异构体,一个是直链的,另一个是侧链的;而对丁烯来说,不但存在上述象丁烷一样的碳链异构,还存在因双键位置不同而引起的异构现象:



丁烯-[1]的双键位于碳链的一端,丁烯-[2]的双键位于碳链中间,它们是两种不同的化合物。这种由于碳链相同而双键位置不同所引起的异构现象,叫做位置异构。在烯烃分子中,不仅有碳链异构,还存在位置异构,所以烯烃的同分异构体比相应的烷烃多。

烯烃的命名与烷烃相似,只是把“烷”字改成“烯”字。由于双键是烯烃的结构特征,因此必须从靠近双键的一端开始

编号,将双键位置写在化合物名称后面的方括号里。例如:



(二) 烯烃的性质和用途

烯烃中最重要的是乙烯和丙烯,它们的性质也最典型,所以下面重点加以介绍。

1. 乙烯的性质和用途

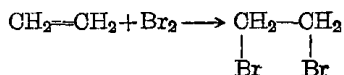
乙烯($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)是无色微带甜味的气体,比空气略轻,不溶于水,它是最简单的烯烃。

在农业上,乙烯是一种果实成熟激素,苹果、桔子、柿子、番茄等果实成熟前能产生少量的乙烯(百万分之几),它们即被本身产生的乙烯所催熟。基于这个原理,人们为了避免水果在运输途中造成损失,常在未成熟前就摘下,运到目的地后,将其放在一个密闭的房间里,通入少量的乙烯气体,2~3天后果实即被催熟。有时,也可将未成熟的果实放在密闭的箱子里或捂在米桶里,使果实自身产生的乙烯积聚起来,发挥催熟效果。

近年来,我国还制成了一种液体的乙烯型植物催熟激素——乙烯利(2-氯乙基膦酸, $\text{HO}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$)。它能使橡胶树的成熟期大大缩短,并能多产胶乳,乙烯利之所以能起催熟作用,实际上是它能分解放出乙烯的缘故。

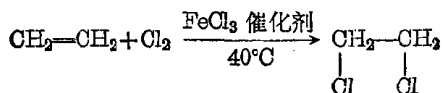
在工业上，乙烯是一种极其重要的基本有机化工原料，许多石油化工产品，就是以乙烯为原料来合成的。据统计，在世界范围内，乙烯系统的产品，占全部石油化工产品的一半左右，因此，在国外往往以乙烯的生产作为衡量石油化工发展水平的一个重要标志。为什么乙烯如此重要呢？这与乙烯分子所具有的活泼的化学性质是分不开的。

(1) 加成反应 烷烃在热或散射光条件下能与溴起非常缓慢的取代反应，但是如果将乙烯气体通入溴水中，则发现溴的红棕色会立即褪去，这是什么原因呢？毛主席教导我们：“任何运动形式，其内部都包含着本身特殊的矛盾。”双键是乙烯分子结构的特殊矛盾，这种特殊的矛盾就构成了乙烯不同于烷烃的特殊的本质。因双键不稳定，其中有一个键易被打开，使相邻的两个碳原子分别各与一个溴原子结合，生成了无色的1,2-二溴乙烷。

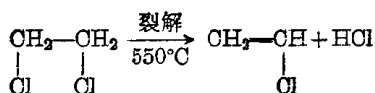


这种由不饱和化合物中的不饱和键，加上两个或两个以上的原子或原子团的反应，叫做加成反应。得到的1,2-二溴乙烷常与四乙基铅加在汽油中做抗震剂，也用作溶剂和杀菌剂。在实验室里还可利用这一反应来鉴别乙烯等不饱和烃。

乙烯与氯气也很容易起加成反应，得到的产物是1,2-二氯乙烷：

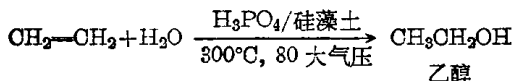


1,2-二氯乙烷不仅可作溶剂和农药矮壮素的原料，如果将它裂解脱去氯化氢后，可得到氯乙烯：

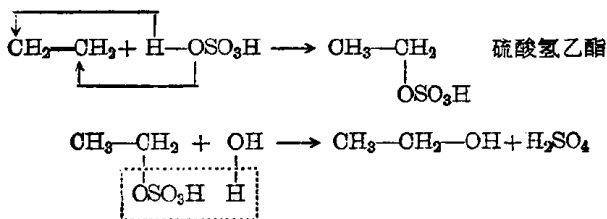


氯乙烯是聚氯乙烯塑料和合成纤维氯纶的原料，而上面两个反应就是以石油为原料制取氯乙烯的重要途径。

乙烯与水加成（即水合）可以得到合成乙醇（酒精）：

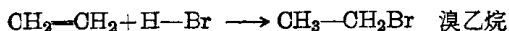
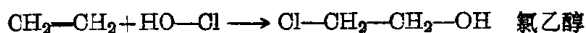


如果以乙烯与浓硫酸加成，可得到硫酸氢乙酯，再以硫酸氢乙酯与水共热，水解后，也得到乙醇：



乙醇是一种很重要的化工原料和溶剂，长期以来都以粮食为原料来进行发酵得到。但是随着石油化工的发展，合成法制乙醇必然会占主要地位。因为这样做不仅可节约大批粮食，而且也大大降低了成本。

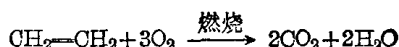
乙烯还可与次氯酸(HOCl)和卤化氢(HCl、HBr、HI)等发生加成反应。



这些反应产物和有关反应类型，在生产上都有很多应用。

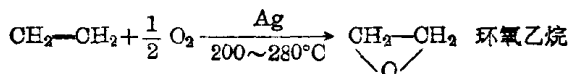
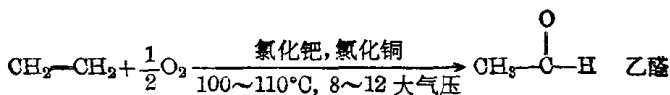
(2) 氧化反应 乙烯与甲烷一样，可以在空气中燃烧，但乙烯燃烧的火焰比甲烷明亮，主要是由于乙烯的含碳量比甲烷高的缘故。它在空气中的爆炸极限为3.0~33.5%。燃烧

结果,生成二氧化碳和水。

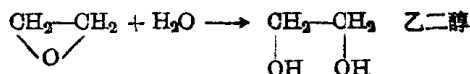


甲烷在一般情况下与强氧化剂酸性高锰酸钾溶液不起反应,但是,将乙烯通入上述溶液后,紫色的高锰酸钾溶液会立即褪色,这说明了乙烯分子中的双键能被高锰酸钾所氧化。因此这一反应也常被用来定性地检验乙烯等不饱和烃。

如果有催化剂存在,并控制反应条件,乙烯可被空气(或氧气)氧化生成乙醛或环氧乙烷。

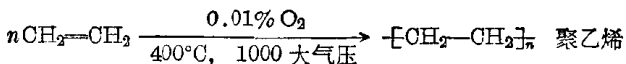


乙醛是重要的化工原料,工业上主要用它来制造醋酸。而环氧乙烷可用作抗冻剂、合成洗涤剂和农药乳化剂。工业上大量地将制得的环氧乙烷在硫酸或加压力下,与水加合制造乙二醇。



乙二醇是人们熟悉和喜爱的涤纶纤维(的确良)的主要原料之一。如果以六份乙二醇与四份水混合起来,这种液体直到零下 49°C 才会冻结,所以乙二醇也常用作汽车发动机冷却水箱中的防冻剂。

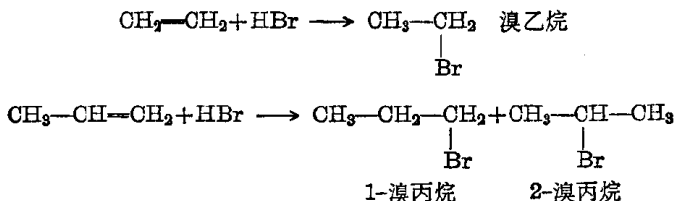
(3) 聚合反应 乙烯分子不仅能和很多化学试剂起加成反应,而且在适当的条件下,其本身也会自身起加成反应,生成具有很高分子量的化合物。



这种由小分子互相结合成为大分子(n 达到几千个以上)的反应叫聚合反应。它是高分子工业中的重要反应。得到的聚乙烯是塑料中的重要品种之一。

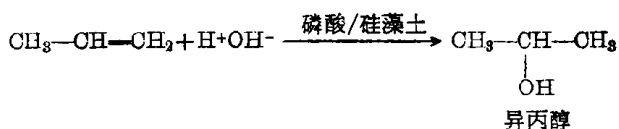
2. 丙烯的性质和用途

丙烯($\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$) 由于具有烯烃结构, 因此化学性质和乙烯一样, 能与卤素、卤化氢、 H_2O 、 H_2SO_4 、 HOCl 等起加成反应, 也能进行氧化和聚合反应。但丙烯与极性试剂加成时所得到的产物要比乙烯加成产物复杂, 例如乙烯与溴化氢加成时产物只有一种, 而丙烯与溴化氢加成时产物却有两种:

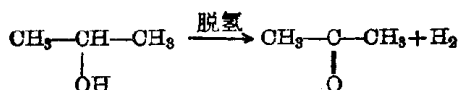


实验事实证明, 一般情况下, 2-溴丙烷在产物中占绝大多数。为什么丙烯加成时会形成两种不同的产物呢? 我们比较一下乙烯与丙烯的分子结构就可明白, 乙烯分子的双键在中央, 结构对称, 而丙烯分子中由于多了一个甲基(CH_3-)使双键移向边上, 造成分子结构的不对称。溴化氢分子容易离解成 H^+ 和 Br^- , 是一种极性试剂。人们在长期的生产实践中, 根据大量事实, 总结了这样一个规律: 即分子结构不对称的烯烃与极性试剂加成时, 试剂中带正电性的基团或原子主要是加到双键中含氢原子较多的碳原子上, 而负电性的基团或原子则加到双键中含氢原子较少的碳原子上, 因此在上述反应中 2-溴丙烷成了主要产物。这个规律叫做不对称烯烃加

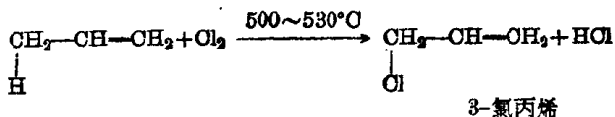
成法则。利用这个法则可以指导我们生产实践，如丙烯与水加成时主要应该得到异丙醇，而不是正丙醇。



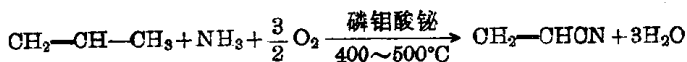
得到的异丙醇再经脱氢作用，就可得到重要的化工原料丙酮。



丙烯在一般情况下与氯气加成得到 1,2-二氯丙烷，但实验结果表明在高温下 (400°C 以上) 却有利于发生取代反应，即双键旁甲基上的一个氢原子被氯原子取代，生成 3-氯丙烯。这是从丙烯合成甘油的重要反应。



此外，丙烯和氧在氨的存在下以磷酸铋为催化剂发生氨氧化反应生成合成羊毛腈纶的原料丙烯腈。



从上述二个反应可见，双键旁边碳原子上的氢原子，由于受双键的影响，变得比较活泼，因此易起取代反应，我们叫这种氢原子为 α-氢原子。

(三) 烯烃的分子结构

从上面知道，烯烃的化学性质比烷烃活泼，原因是由于分子中含有碳-碳双键。碳-碳双键与碳-碳单键之间表面上

看来是键的数量上的区别，但实际上它们并不是倍数关系。许多事实表明，双键中的两个键并不相同，其中有一个键很容易破裂，当破裂的键和两个一价的原子或原子团结合成饱和化合物后，就变得象烷烃那样稳定了。为什么双键会有这样的性质呢？毛主席说：“事物发展的根本原因，不是在事物的外部而是在事物的内部，在于事物内部的矛盾性。”因此，要了解烯烃变化的规律性，就必须揭示支配烯烃性质的内部矛盾性——碳-碳双键的本质，现以最简单的乙烯为例加以说明。

近代物理方法测定表明，乙烯分子中的二个碳原子和四个氢原子都处在同一个平面上，彼此之间的键角约为 120° 。C=C 双键的键长为 1.33\AA ，比 C—C 单键 (1.54\AA) 短；C=C 键的键能 (146.4 千卡/克分子) 也不是 C—C 单键 (83.6 千卡/克分子) 的两倍，而是比两倍少。从这一事实出发也说明了双键中有一个键只需提供较少的能量就能使它破裂。

在烷烃分子中，我们知道碳原子是以 $2s$ 轨道和 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 三个 p 轨道杂化后，组成四个能量均等的 sp^3 杂化轨道成键。乙烯分子是怎样成键的呢？轨道杂化理论认为：由于其分子中的碳原子只和三个原子（二个氢原子和一个碳原子）结合，因此以不同于烷烃的另一种方式，即 $2s$ 轨道和 $2p_x$ 、 $2p_y$ 二个 p 轨道杂化，重新组合形成三个能量均等的新轨道，叫做 sp^2 杂化轨道。

sp^2 杂化轨道的形成及电子云的分布与 sp^3 杂化轨道相似，但 sp^2 杂化轨道是三个，它们对称地分布在碳原子周围，其对称轴都在同一平面上，并且彼此间成 120° 的角度，如图 1-13。

在乙烯分子中，每个碳原子各以两个 sp^2 杂化轨道和两

个氢原子的 $1s$ 轨道重叠形成四个 C—H 键，又各以另一个 sp^2 杂化轨道相互重叠形成一个 C—C 键，它们都是 σ 键(见图 1-14)。但是在每个碳原子上还各自剩下一个未参与杂化的 $2p_z$ 轨道，其对称轴垂直于三个 sp^2 杂化轨道所在的平面，并且相互平行，因此两个 $2p_z$ 轨道就可以在侧面重叠成键(见图 1-15)，这种键叫做 π 键(π 读派埃)，构成 π 键的电子叫做 π 电子。

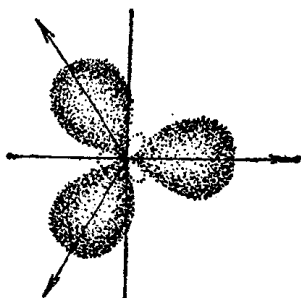


图 1-13 三个 sp^2 杂化轨道

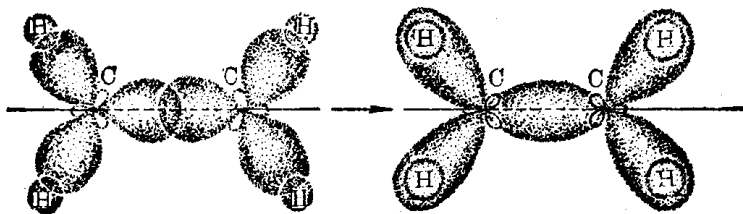


图 1-14 乙烯分子中 σ 键的形成

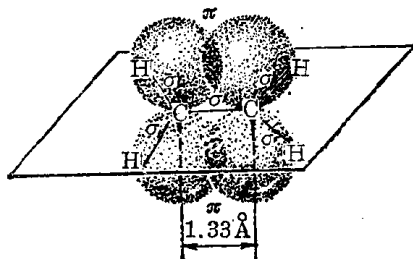


图 1-15 乙烯分子中 p 轨道的侧面重叠

一个碳原子的三个 sp^2 杂化轨道的对称轴相互间成 120°

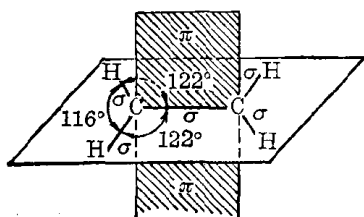


图 1-16 乙烯分子中键的分布

的夹角，但在形成乙烯分子后，其中两个 sp^2 杂化轨道与氢原子成键，而另一个 sp^2 杂化轨道与碳原子成键，因此键角就不完全相等。根据测定结果， $H-C-H$ 键角是 116° ，而两个 $C-C-H$ 键角是 122° (图 1-16)。

从上面清楚地看到，双键是由一个 σ 键和一个 π 键所组成，由于 π 键是由 p 轨道从侧面重叠形成的，其重叠程度比 σ 键正面重叠要小得多，所以 π 键不如 σ 键牢固，比较容易破裂。同时 π 键的电子云也不象 σ 键的电子云那样集中在联结两个原子的对称轴上，而是分散在上下两层，这样，原子核对 π 电子的束缚力就比较小，使 π 电子云具有较大的流动性，当其周围有极性试剂存在时，容易受外界的影响而发生变形，这种变形的结果就使电子云偏于某一个原子，因而使这个原子略微带有部分负电荷(用 δ^- 表示)，而另一个原子则略微带有部分正电荷(用 δ^+ 表示)，这叫做极化(图 1-17)。由于 π 键容易极化，所以烯烃具有较大的反应活性。

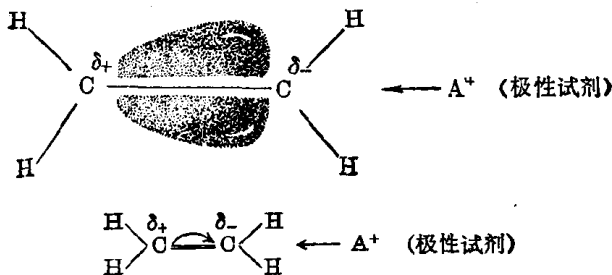
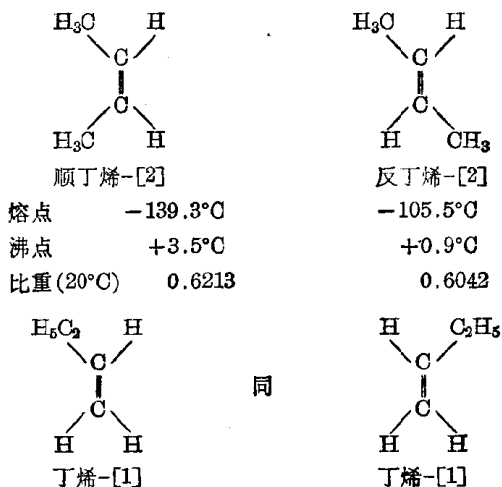


图 1-17 π 键的极化

必须指出, π 键的形成是由于两个互相平行的 p 轨道从侧面重迭的结果, 如果破坏这种平行, π 键就会遭到破坏, 因此, 在一般情况下, 以双键相连的碳原子是不能围绕 σ 键自由旋转的。

从这一认识出发, 我们可以预料到当双键上的两个碳原子所联结的原子或原子团不同时, 就会有两种不同的排列方式。如在丁烯-[2]分子中, 两个甲基可能同时处在分子的一边, 也可能分处在分子的两边。实验证明, 这两种丁烯-[2]都是存在的, 前者叫做顺(式)丁烯-[2], 后者叫做反(式)丁烯-[2]。象这种由于分子在空间排列的几何形象不同而产生的同分异构现象, 叫做几何异构。凡以双键相连的两个碳原子带有不同的原子或原子团时, 都可以产生几何异构现象。但是, 只要在其中任一碳原子上带有两个相同的原子或原子团时, 就没有几何异构现象。如丁烯-[1]就没有几何异构体。



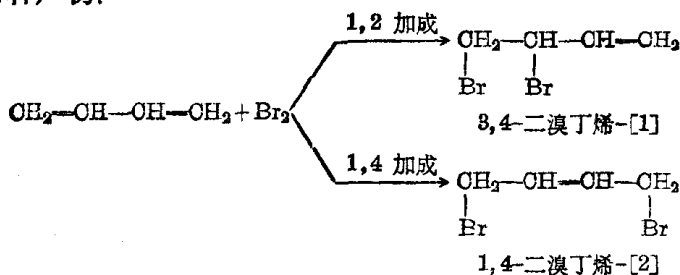
烯烃中几何异构体的存在, 反过来也证明了烯烃分子结构中双键是不能自由旋转的。

三、共轭二烯烃

分子中含有两个双键的烃类化合物，叫做二烯烃。其通式为 C_nH_{2n-2} 。根据二烯烃分子中两个双键所在位置的不同，二烯烃可有三种不同的结构，一种是两个双键相连的，如丙二烯 ($CH_2=C=CH_2$) 叫做聚集二烯烃。另一种是两个双键中间隔一个单键的，如丁二烯-[1, 3] ($CH_2=CH-CH=CH_2$) 叫做共轭二烯烃。第三种是两个双键中间隔两个或两个以上单键的，如戊二烯-[1, 4] ($CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$) 叫做隔离二烯烃。其中共轭二烯烃由于是合成橡胶的重要原料，所以我们重点讨论它。

(一) 主要化学性质

共轭二烯烃与烯烃一样，能起加成、聚合和氧化反应。但反应后的产物比较复杂。例如丁二烯-[1, 3] 和 Br_2 加成时得到两种产物：

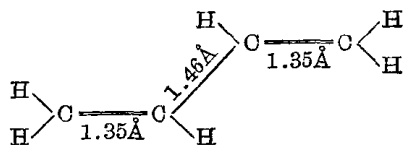


前一种，两个溴原子分别加在丁二烯分子的 1, 2 碳原子上，叫做 1, 2 加成；后一种则加在丁二烯分子两端的 1, 4 碳原子上，这时双键移向中央，叫做 1, 4 加成，虽然在反应中两种产物都有，但在一般情况下，主要得到的是 1, 4 加成产物。

为什么丁二烯-[1, 3] 分子会有这种特殊的性质呢？这就需要深入研究它的分子结构。

(二) 分子结构

近代物理方法实验证明：丁二烯-[1,3]分子中的四个碳原子和六个氢原子都在同一个平面上，并测得其键长如下：



其双键比一般的双键(1.33Å)长，而单键比一般的单键(1.54Å)短。这种键长趋于平均化的现象，说明在丁二烯-[1,3]分子中双键和单键之间存在着相互影响。

轨道杂化理论认为：丁二烯-[1,3]分子中的四个碳原子和乙烯分子中的碳原子一样，是以 sp^3 杂化轨道形成 σ 键的，所有的 σ 键(三个 C—C σ 键和六个 C—H σ 键)都在同一个平面上。在每个碳原子上还剩下一个没有参与杂化的 p 轨道，它们的对称轴都垂直于 σ 键所在的平面，并且互相平行，相邻的 p 轨道又可进行侧面重迭(图 1-18)，即分子中 C_2 和 C_3 二个碳原子上的 p 轨道不仅可和 C_1 、 C_4 上的 p 轨道分别重迭，而且它们彼此之间也在一定程度上重迭起来，这样 π 键就不仅仅局限于某两个碳原子之间，而是扩展到将四个碳原子连接起来，形成一个所谓大 π 键(图 1-19)。

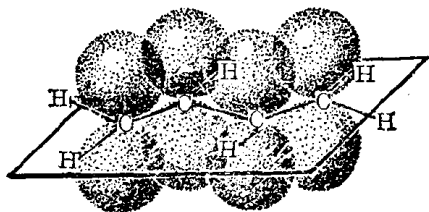


图 1-18 丁二烯-[1,3]分子中 p 轨道侧面重迭

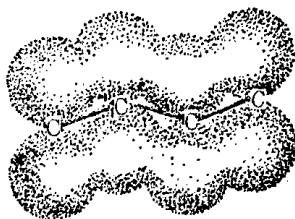
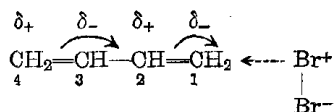


图 1-19 丁二烯-[1,3]分子中的大 π 键

大 π 键的形成,使丁二烯-[1,3]分子中的单键、双键不同于普通的单键和双键,而在一定程度上使键发生了平均化。这种存在于共轭体系中的原子间的相互影响,通常叫做共轭效应。由于这种共轭是由 π 键和 π 键所引起的,所以又叫 π - π 共轭。

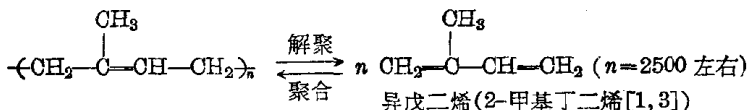
与乙烯分子相似,丁二烯-[1,3]分子在无外界影响时,其电子云的分布是完全对称的。但当与溴*等试剂起加成反应时,分子中的 π 电子在溴的正离子影响下发生极化作用,结果使 C_1 上电子云密度增高,略带部分负电荷,而 C_2 上电子云密度则相应地降低,略带部分正电荷,由于 O_2 略带部分正电荷,要吸引电子,从而又影响到 C_3 和 C_4 之间的 π 电子云,使 C_3 略带部分负电荷, C_4 略带部分正电荷。



当溴的正离子加到 C_1 上后, C_4 与 C_2 比较起来,其电子云密度降低更甚,所以溴的负离子加到 C_4 上的可能性最大(当然也有部分加到 C_2 上),结果便主要得到1,4加成产物。

(三)用途

人们在研究天然橡胶时,将它在高温和隔绝空气的条件下进行解聚,发现得到的是共轭二烯烃异戊二烯(2-甲基丁二烯-[1,3])的小分子化合物;相反,将异戊二烯以1,4加成方式进行聚合反应,又可重新得到类似天然橡胶的物质。



* 溴分子原是非极性物质,但在玻璃反应器壁或极性溶剂等影响下,可以发生极化,变成 Br^+-Br^- 。

这个反应给人们以很大的启发，既然天然橡胶的大分子是由异戊二烯小分子组成的，能不能以这样的小分子来人工合成橡胶呢？经过人们反复的实践，终于以石油化工产品异戊二烯为原料，在催化剂三乙基铝和四氯化钛作用下，合成了性能基本上与天然橡胶类似的合成天然橡胶（也常叫异戊橡胶）。

除此以外，还以丁二烯-[1,3]为基础，合成了丁苯、丁腈、顺丁等多种合成橡胶。它们在我国工农业生产中发挥了巨大的作用。

四、乙 炔

烃分子中含有碳-碳三键($\text{—C}\equiv\text{C—}$)的一类碳氢化合物，叫做炔烃。如乙炔($\text{CH}\equiv\text{CH}$)、丙炔($\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$)、丁炔-[1]($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C}\equiv\text{CH}$)等。“炔”就是表示分子中所含有的氢原子数与“烯”比较更为缺少之意。由于炔烃在组成上比相应的烯烃再少两个氢原子，所以炔烃的通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ 。

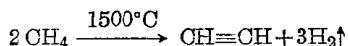
乙炔是炔烃中最重要和最简单的代表物。是制造许多有机化工产品最古老的起始原料。目前，虽然有些产品已改用廉价的乙烯、丙烯等来制造，但仍有不少产品如乙醛、氯乙烯以及维纶纤维的原料醋酸乙烯酯等，以乙炔为原料比通过用乙烯来制造具有方法和设备简单、技术成熟等优点。所以，乙炔还是一种非常宝贵的基本有机化工原料。

(一) 乙炔的来源

自然界中不存在乙炔，必须由人工来合成。目前工业上生产乙炔的方法按原料来源分有两种：一种是以天然气和石油为原料的烃类裂解法；另一种是以煤炭为原料的电石法。

1. 烃类裂解法

前面讲过, 甲烷在高温下裂解可制得乙炔:

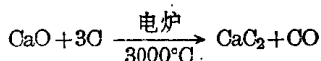


此法要求乙炔生成后, 在 0.001 秒的时间内很快离开反应区, 并使其温度急骤冷却至 300°C 以下, 否则在高温下, 乙炔容易分解, 生成碳和氢气, 还可引起聚合反应, 使乙炔产量大大降低。

随着石油化工的发展, 近来还在试用原油、重油和轻汽油等高温裂解来制取乙炔。我国天然气和石油资源都极丰富, 对发展烃类高温裂解法来制取乙炔, 具有良好的物质基础, 是一个很重要的发展方向。

2. 电石法

此法分两步: 第一步由生石灰和焦炭在电炉 3000°C 的高温下生产电石(碳化钙, CaC_2), 第二步将电石加水分解生成乙炔:



电石法生产乙炔的方法较古老, 但技术比较成熟, 容易掌握。缺点是耗电量大, 每生产一吨乙炔, 约用电石三吨, 折合耗电量约 1 万度, 因此成本很高。如有大量廉价的电力供应, 此法仍是可取的。

(二) 乙炔的性质和用途

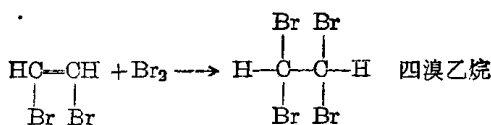
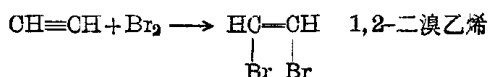
纯净的乙炔是无色、无臭的气体, 沸点 -83.4°C , 工业上由电石制得的乙炔由于混有少量的硫化氢(H_2S)、磷化氢(PH_3)等气体, 因而具有难闻的臭味。乙炔不易溶于水, 而易溶于丙酮中(在 12 个大气压下, 1 体积的丙酮能溶解 300 体积的乙炔)。

在高压下乙炔容易爆炸，液态乙炔甚至稍受震动就会爆炸。而乙炔的丙酮溶液却很稳定，工业上为了安全地储存和运输乙炔，一般在10~12个大气压下，将其压入盛有用丙酮饱和的多孔性物质(如硅藻土、石棉、木屑)的钢瓶中。

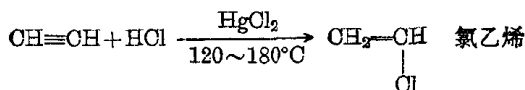
乙炔由于分子中含有三键，因此也象乙烯一样能起加成、氧化和聚合反应。

1. 加成反应

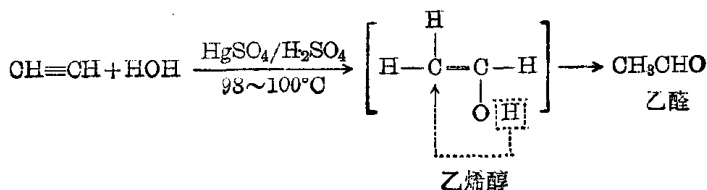
如果象乙烯那样将乙炔气体通入溴水，溴的红棕色也能褪去，说明起了加成反应。乙炔加成时，一般分两个阶段进行：



假如我们严格控制乙炔和加成物的比例，则可使反应主要停止在第一阶段。工业生产上就是用控制乙炔和氯化氢以1:1.08~1:1.1克分子比例的办法，来生产聚氯乙烯塑料的原料氯乙烯的。

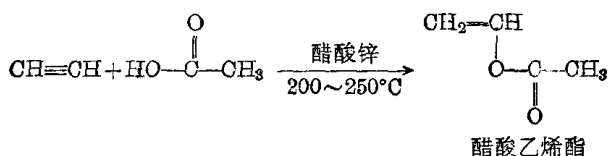


乙炔在催化剂存在下还可与水加成，工业上就利用这个方法来的生产重要的化工原料乙醛：



这个反应实际上是先生成方括号里的产物乙烯醇，但乙烯醇很不稳定，很快就转变成乙醛。以此法生产乙醛产率较高，但需要消耗大量的汞，而汞又有强烈的毒性，影响工人健康。为了克服这一缺点，我国工人阶级和科技人员已经研究成功了有效的非汞催化剂，这是乙醛生产上的重大进展。

工业上还大量地利用乙炔和醋酸作用，以生产醋酸乙烯酯，它是合成纤维维纶的重要原料。



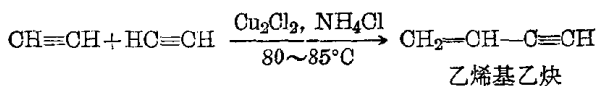
此外，乙炔还可与氢气、氰化氢(HCN)等加成。

2. 氧化反应

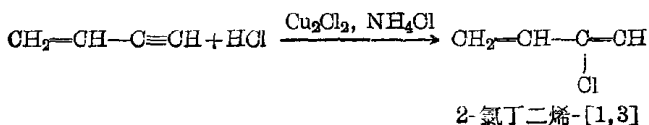
将乙炔通入高锰酸钾溶液，溶液的紫色也很快褪去，说明乙炔易被氧化。乙炔在空气中燃烧时发出明亮的火焰，同时产生浓烟。工业上还广泛应用乙炔在氧气中燃烧时产生高达3000°C以上的高温(氧炔焰)来焊接和切割金属。

3. 聚合反应

乙炔在不同的催化剂和反应条件下，可以聚合成不同的产物。如将乙炔通入氯化亚铜和氯化铵的盐酸溶液里，两分子的乙炔就发生二聚反应，生成乙烯基乙炔：

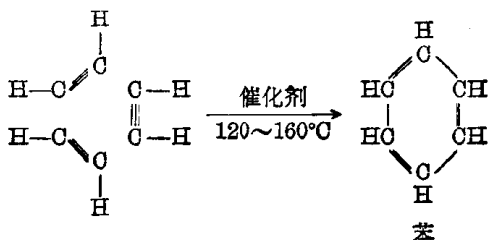


乙烯基乙炔再与氯化氢反应生成2-氯丁二烯-[1,3]：



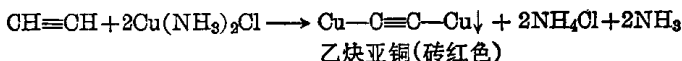
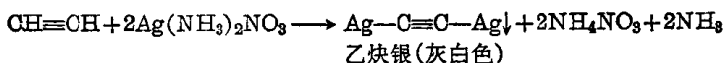
而2-氯丁二烯-[1,3]是合成氯丁橡胶的重要原料。

如果将乙炔在 120~160°C 温度下，通过一定的催化剂，则发生三分子聚合反应而得到苯。



4. 金属炔化物的生成

乙炔分子中的氢原子，由于受三键的影响，变得比较活泼，可以被金属取代生成金属炔化物，例如将乙炔通入硝酸银的氨溶液或氯化亚铜的氨溶液，则生成灰白色的乙炔银或砖红色的乙炔亚铜沉淀。



如果与三键上碳原子相连的不是氢原子，而是烷基，如 $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ ，则没有上述反应。因此，利用上述反应可以定性地检验乙炔和一烷基乙炔($\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$)的存在。

乙炔银和乙炔亚铜很不安定，特别在干燥情况下容易爆炸，所以乙炔工业上，禁用铜质设备(如属必要可用含铜 70% 以下的青铜合金)。

(三) 乙炔的分子结构

从乙炔的化学性质中可见，它既与烯烃有相似之处，也有许多不同之处。我们知道，任何物质的性质都是它一定结构

的客观反映,那么分子中具有碳-碳三键的乙炔是怎样的一种结构呢?

近代物理方法测定证明:碳-碳三键不等于三个碳-碳单键之和。例如,三键的键能为 199.8 千卡/克分子,远小于三个单键的键能(也小于一个单键和一个双键的键能)之和。三键的键长为 1.20\AA ,比单键和双键的键长都短。并且还证明:碳-碳三键与碳氢键之间的键角为 180° ,也就是说乙炔分子中的两个碳原子和两个氢原子处在一条直线上。

轨道杂化理论的解释是:在乙炔分子中,每个碳原子形成三键时,是以 $2s$ 轨道和一个 $2p_x$ 轨道重新组合形成两个能量均等的新轨道,叫做 sp 杂化轨道(图 1-20)。这两个 sp 杂化轨道的对称轴在同一条直线上,每个碳原子各以一个 sp 杂化轨道分别和一个氢原子的 $1s$ 轨道重叠,形成两个 C—H σ 键,又各以另一个 sp 杂化轨道相互重叠,形成一个 C—C σ 键。它们的对称轴都分布在同一条直线上,键角为 180° (图 1-21)。

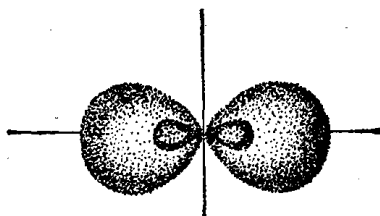


图 1-20 二个 sp 杂化轨道

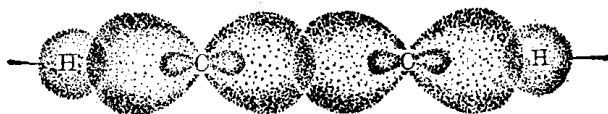


图 1-21 乙炔分子中 σ 键的形成

但是在每个碳原子上尚有两个未参与杂化的 $2p_y$ 和 $2p_z$ 轨道, 两个碳原子上的 $2p_y$ 轨道和 $2p_z$ 轨道的对称轴相互垂直, 同时它们又都与 sp 杂化轨道的对称轴垂直, 这样就形成两个 π 键, 它们的电子云对称地分布在 $O-C$ σ 键的周围 (图 1-22)。

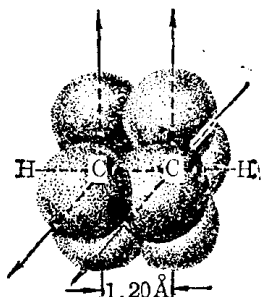


图 1-22(a) 乙炔分子中 p 轨道的侧面重叠

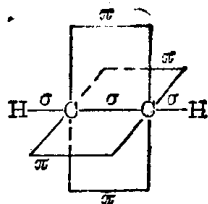


图 1-22(b) 乙炔分子中键的分布

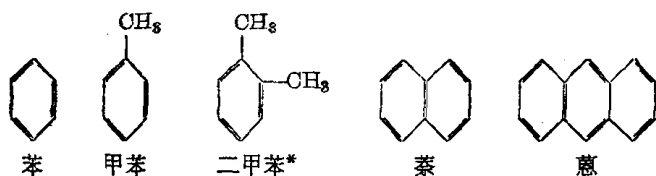
由于乙炔分子中的三键是由一个 σ 键和两个 π 键所组成, π 键能较小, 容易破裂, 因此三键与双键相似, 也具有很大的化学活泼性。又由于三键中的碳原子以 sp 杂化轨道与氢原子成键, 其中 s 成分要比 sp^2 、 sp^3 杂化轨道中的 s 成分大。 s 成分越大, 电子云也就越靠近原子核。在乙炔分子中, 碳氢键上的电子比在乙烯和乙烷中更靠近碳原子, 这样就使碳氢键的极性增加 $\equiv C^{\delta-}-H^{\delta+}$, 使氢原子具有一定的活泼性而可以被金属置换。

第四节 石油的重整 芳香烃

经过催化裂化得到的汽油由于侧链烷烃、环烷烃和芳香烃含量增高, 因而提高了它的质量。后来人们发现, 含芳香烃

多的汽油质量更高。于是，人们发展了催化重整的方法来提高汽油中芳香烃的含量。

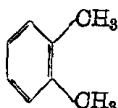
所谓芳香烃（简称芳烃）主要是指分子中含有一个或几个苯环的碳氢化合物。如苯、甲苯、二甲苯、萘（音乃，nài）和蒽（音恩，ēn）等，它们的结构式如下（写结构式时，为了简便，往往将环上的碳、氢原子略去）：

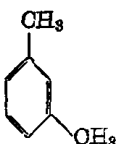
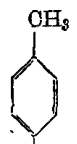


芳烃不仅可以提高汽油的质量，而且还是一类很重要的有机化工原料，在医药、农药、炸药、染料以及塑料、合成纤维、合成橡胶和合成洗涤剂等行业中有着极为广泛的用途。

芳烃以前主要是从煤炼焦副产品中分离得到，随着国防工业和有机合成工业的发展，已远远不能满足需要，而石油化工的发展为芳烃提供了一个极其重要的来源。石油的催化重整就是向石油索取芳烃的主要手段。

* 由于两个甲基在苯环上相对位置不同，二甲苯有三种异构体：两个甲基在

苯环上处于相邻位置的 ，叫邻-二甲苯或1,2-二甲苯；处于相间位

置的 ，叫间-二甲苯或1,3-二甲苯；而处于相对位置的 ，叫

对-二甲苯或1,4-二甲苯。

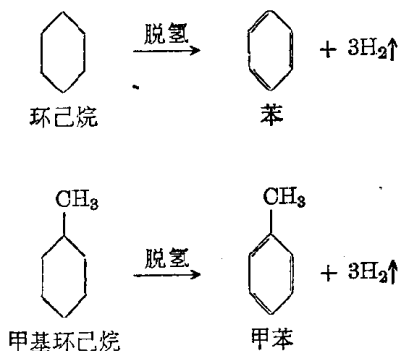
一、石油的催化重整

“重整”就是重新调整之意。石油的催化重整一般是选用60~130°C 馏程范围的直馏汽油为原料，借助催化剂的作用，并在490~530°C的高温及18~25个大气压力下，使汽油中所含的直链烷烃和环烷烃化合物分子经过重新调整排列，成为含较多芳烃化合物的化学过程。芳烃一般可从原来的约2%增加至30~50%。通常重整所用的催化剂为金属铂(白金)，所以叫铂重整。近来还用铼金属作催化剂，叫铼重整。铼重整效果较好，芳烃产率高，所以发展很快，大有后来居上之势。

在重整过程中，烷烃和环烷烃主要经过下列几种类型的反应形成芳烃：

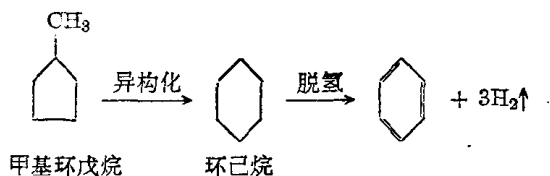
(一)环烷烃脱氢

汽油中原来含有的环烷烃，如环己烷、甲基环己烷，经过催化剂的作用，脱去六个氢原子，形成了苯和甲苯分子：



(二)环烷烃的异构化

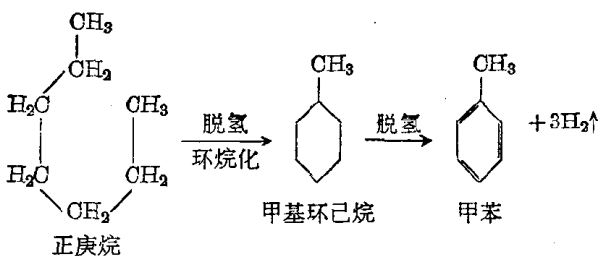
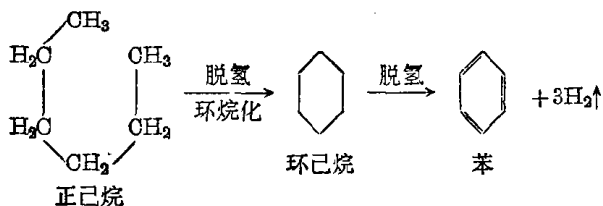
汽油中的环烷烃也可能发生环的改变，如甲基环戊烷在反应中生成环己烷，然后再脱氢生成苯：



由于甲基环戊烷变成环己烷时，分子中碳、氢原子数未变，仅发生结构改变，因此它们互为异构体。这种由一种结构形式变成另一种形式的异构体的反应，叫异构化反应。

(三) 烷烃的环烷化

烷烃在反应中脱氢形成环烷烃，然后环烷烃再脱氢生成芳烃：



这种由烷烃或环烷烃转变为芳烃的化学反应叫做芳构化反应。

重整也是一个复杂的过程，不仅发生了芳构化反应，还包括烷烃的裂解、异构化及不饱和烃的加氢等，得到的产物是芳烃和非芳烃的混合物。为了要分离芳烃，工业上用一种叫做二乙二醇醚(HO—CH₂—CH₂—O—CH₂—CH₂—OH)的溶

剂来对混合物进行抽提。这种溶剂有一个特点，就是对芳烃的溶解度很大，而对非芳烃则溶解度很小，用这种溶剂提取后，混合物中绝大部分芳烃就转移入溶剂中。然后将溶剂和芳烃分离，得混合芳烃。再将混合芳烃分馏，就得到苯、甲苯、二甲苯等重要的基本有机原料(一万吨石油，经重整后约可得700吨苯、1800吨甲苯、1300吨二甲苯)，未被溶剂抽提的部分，尚含较多的侧链烷烃和环烷烃，故仍可作为高辛烷值的汽油。

近年来，由于乙烯、丙烯的产量迅速提高，在以高温裂解制取烯烃的同时，也副产一定数量的含有芳烃的裂解焦油。将这种焦油进行加工和分离后，也能得到不少芳烃。

二、炼焦副产回收芳烃

煤是大家很熟悉的一种重要燃料，也是发展煤焦油化学工业的物质基础。它是由有机物和少量无机物组成的复杂混合物，其主要元素组成除碳外，还含有氢、氧、氮、硫等。

炼焦是将煤进行综合利用的主要途径。把煤放在密闭的炼焦炉内，不让空气进去，将其加热到1000~1300°C，使煤焦化分解。经过了一系列复杂的化学反应之后，最后生成三种不同状态的产物：固态产物——焦炭；气态产物——焦炉煤气；液态产物——煤焦油。这个过程，叫做高温炼焦，也叫煤的高温干馏。

焦炭是高温炼焦的主产品，主要用于冶金工业，也是生产电石和合成氨、尿素、甲醇所需要的水煤气($C + H_2O \rightarrow CO + H_2$)的重要原料。

焦炉煤气中含有很多氨和粗苯，氨可制成氨水，或用硫酸吸收后成为化肥硫酸铵(肥田粉)。粗苯则用煤焦油中分馏出

来的高沸点的洗油来吸收,使其和煤气分离,然后再将吸收粗苯后的洗油进行蒸馏,使粗苯分离出来。粗苯是一种浅黄色或褐色的液体,由多种芳烃组成,主要含苯(约占50~70%),其次是甲苯(15~22%)和二甲苯(4~8%)以及其他一些化合物。将粗苯进行分馏,就可分别得到苯、甲苯、二甲苯等芳烃化合物。据估计,一万吨煤炼焦后约可得65吨苯、13吨甲苯、3吨二甲苯。目前,由煤高温干馏所得的苯约90%左右是从焦炉气中提取的。提取芳烃后的焦炉气中,还含有氢气、甲烷、乙烯等气体,经过一系列分离和加工处理后,仍有很高的热值,可作炼钢、炼焦和民用燃料。

煤焦油是一种黑褐色的粘稠状液体,比水稍重,组成非常复杂,主要含萘、蒽、酚(音分, fēn)以及少量的其他芳烃化合物,目前已鉴定出其中所含有的化合物有好几百种,大部分还未充分利用,所以如何更好地利用煤焦油是当前焦化工业的重要课题之一。

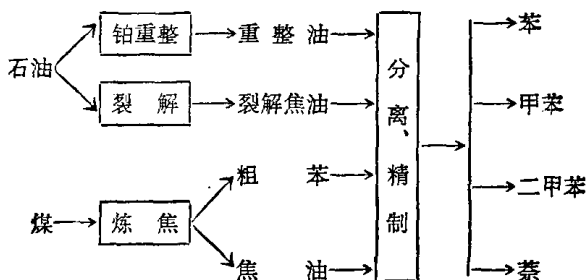
煤焦油的分离,主要采用分馏方法,即利用煤焦油中各种化合物沸点的不同,把煤焦油分割成下列几个不同沸点范围的馏份:

表 1-4 煤焦油分馏各馏份的沸点范围和主要成分

馏 份	沸 点 范 围 (°C)	主 要 成 分
轻 油	<180	苯、甲苯、二甲苯等
酚 油	180~210	苯酚、甲苯酚、二甲苯酚等
萘 油	210~230	萘等
洗 油	230~300	萘、蒽、酚等
蒽 油	300~360	蒽、菲等
沥 青	>360	沥青、游离碳等

再将这些馏份分别进行加工处理,最后可得各种产品。

综上所述,芳烃的重要来源如下:



此外,三分子乙炔在一定的温度和催化剂作用下,也可以聚合成苯。

我国是一个石油资源极其丰富的国家,随着石油化工的发展,从石油中提取芳烃,很快将成为重要手段。但是也应注意到,我国是社会主义国家,还有个合理利用资源的问题,因为从煤焦油中不仅能回收到大量重要的化工原料,而且就品种来说,有些两个或多个苯环连在一起的复杂化合物如萘、蒽等要从石油中大量获得,目前还是困难的。所以,我们在大力发展石油化工的同时,对于煤的综合利用不仅不能忽视,还应大力加强。

三、苯及其同系物

苯是芳烃中用途最广和结构最简单的一个化合物,并且绝大部分的芳烃中都含有苯环结构,所以苯是芳烃中最突出的典型代表物。我们要很好地了解芳烃,就必须了解苯的结构,否则,就不可能清楚地揭示芳烃的本质。

(一) 苯的分子结构

根据近代物理方法如光谱法、电子衍射法、X-射线法等

对苯进行研究的结果表明：苯分子是一个平面等边六角形结构，各个键角为 120° ，六角环上碳-碳原子之间的键长都是 1.40\AA ，即它既不同于一般的单键(C—C 键键长为 1.54\AA)、也不同于一般的双键(C=C 键键长为 1.33\AA)，而是一种介于单键和双键之间的独特的键。

按照轨道杂化理论：苯分子中六个碳原子都以 sp^2 杂化轨道相互重叠形成六个 C—C σ 键，又各以一个 sp^2 杂化轨道分别与氢原子的 $1s$ 轨道重叠形成六个 C—H σ 键。由于 sp^2

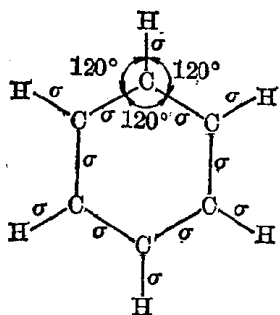


图 1-23 苯的分子骨架

杂化，所以键角为 120° ，并且所有的原子都在同一个平面上(图 1-23)。环的每个碳原子上还有一个未参与杂化的 $2p_z$ 轨道，其轨道中的 p 电子云垂直于环的平面，并且在侧面相互重叠(图 1-24)，形成一个闭合的大 π 键，均匀对称地分布在整环上，如图 1-25 所示。大 π 键的形成，使 π 电子云不再为某两个碳原子所有，而是为六个碳原子所共有，这样， π 电子云被完全平

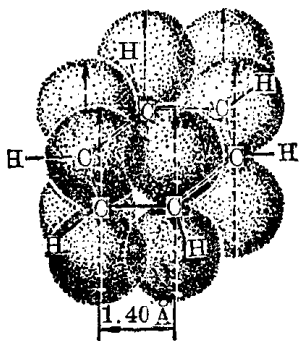


图 1-24 苯分子中 p 轨道的侧面重叠

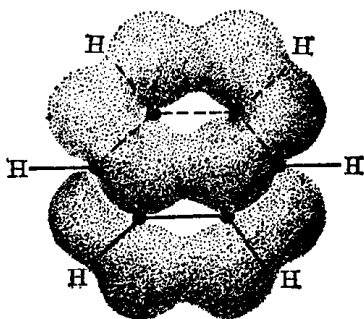




图 1-25 苯分子中的大 π 键

均化了,所以苯分子中六个 C—C 键的键长都是等同的。此外,还由于 π 电子云在整个苯环上运动,受到六个碳原子核的共同吸引,电子云产生较大的收缩,结果就使彼此结合得较牢,整个体系的能量也最小,所以苯环比一般的不饱和化合物稳定,即不易发生加成反应和氧化反应,而易发生取代反应,这就是苯的特性。这种特性叫做芳香性。苯的大 π 键结构很好地解释了苯的芳香性。

然而,“人类认识的历史告诉我们,许多理论的真实性是不完全的,经过实践的检验而纠正了它们的不完全性。许多理论是错误的,经过实践的检验而纠正其错误。”轨道杂化理论虽然很好地解释了苯的芳香性,但至今尚有许多其他问题还不能圆满地加以解释,用它来能动地改造客观世界,差距就更大,因此关于苯分子的真实结构尚有待在实践中进一步的发展与完善。对待有机化学中有关分子结构所作的理论解释,我们都应采取这种态度。

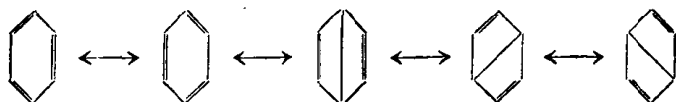
在表示苯的结构时,为了简便起见,通常仍用满足碳四价的单、双键表示法: ,但决不能错误地认为苯就是由交替的单、双键组成的环状结构。在有些书中,亦有在六角环中画

一个圆圈  以表示苯的结构。

关于苯的结构问题,长期来一直存在着争论,在这场争论中,始终存在着两种世界观的斗争,一些资产阶级学者总是企图以形而上学的观点来解释它,三十年代初期出现的“共振论”就是一例。

共振论者认为苯分子在基态时存在着下列五种不同的结构,而它的真实结构是“共振”于这些结构之间,并用双箭头

←→表示共振,将这五种共振结构连接起来以表示苯分子:



我们知道,任何一种化合物的分子,在基态时都有其特定的结构,而且是完全可以认识的。共振论者却人为地虚构出苯分子的多种结构,显然,这样的思想方法和表示方法,非但不能反映苯分子内部的本质,反而使客观存在的苯分子变得不可思议,其结果就必然使人们对分子结构陷入不可知论的泥坑。

共振论者自己也承认这个“理论”存在着“主观随意性”,是“人为的概念”,但可以“便利”化学问题的讨论。这就清楚地看出,共振论者是以方便与否作为衡量科学的标准,完全暴露出共振论者的思想是唯心主义的和实用主义的。

共振论的出现和流传,对有机化学这门科学的发展起了阻碍作用,它除了把有机物分子结构的研究引向不可知论的歧途外,还使人们满足于牵强附会地解释某些现象,从而放弃探求分子的真实结构。这充分说明了自然科学只有在辩证唯物主义思想指导下才有无限发展的前途。

(二) 苯及其同系物的性质

石油和煤通过加工后,除得到苯外,还得到甲苯、二甲苯等化合物,它们与苯具有同一个通式: C_nH_{2n-6} , 并且分子中都含有一个苯环结构,因此它们是苯的同系物。

苯及其同系物都是无色,并具有特殊芳香气味的液体(它们的蒸气均有毒),比水轻,不溶于水,可溶于酒精和乙醚,很易燃烧,燃烧时产生浓烟(因含碳比例较高),由于它们能溶解油脂及其他一些有机物,所以也常用作溶剂。

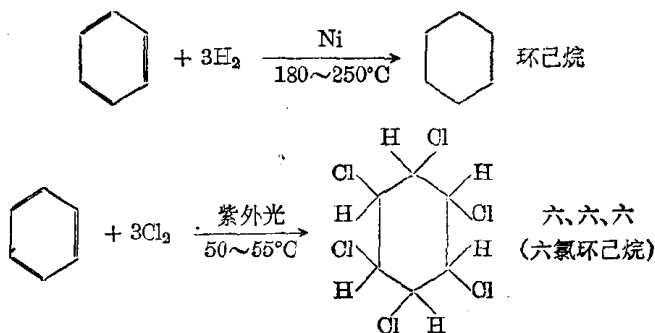
表 1-5 苯及其重要同系物的物理常数

名 称	分 子 式	熔点(°C)	沸点(°C)	比重(20°C)
苯	C ₆ H ₆	5.5	80.1	0.879
甲苯	C ₆ H ₅ CH ₃	-95	110.6	0.867
邻-二甲苯	1,2-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	-25.2	144.4	0.880
间-二甲苯	1,3-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	-47.9	139.1	0.864
对-二甲苯	1,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	13.2	138.4	0.861
乙苯	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₃	-95	136.1	0.867

苯最重要的化学特性是芳香性(难加成,难氧化,易取代),这是由于苯环的特殊结构决定的。芳烃化合物几乎都含有苯环,因此芳香性就成了芳烃共有的化学特性。

1. 难加成

从苯环内在结构看,其分子与乙烯分子相似,具有不饱和性,应完全有加成的可能,但实际上苯在普通条件下难加成,因为在苯环中有闭合的大π键,如果外加能量将大π键破坏了,苯及其同系物也就能起加成反应。例如在一定条件下苯与氢气和氯气都能分别起加成反应。

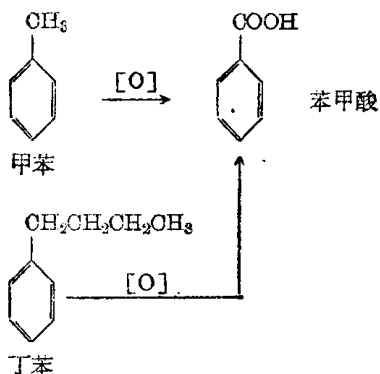


环己烷经进一步氧化后,可得己二酸,它是合成纤维锦纶的重要原料之一。六氯环己烷分子中含六个碳原子,六个氢原子

和六个氯原子，所以叫六、六、六。它是我国目前使用较为广泛的一种农药。工业上就是将苯和氯气连续地通入装有日光灯的搪瓷反应器里，在日光灯照射下进行反应。所得到的六、六、六，由于碳、氢、氯三种原子在空间排列的方式不同，就产生了 α 、 β 、 γ 等八种异构体，其中只有 γ -体具有杀虫效力。一般生产中， γ -体含量只占12~15%左右。工人同志为了支援农业，千方百计地提高 γ -体含量，他们采用放射性同位素 Co^{60} 放出的射线来代替紫外光，使 γ -体含量增加到22%左右，同时还把无杀虫效力的其他异构体分离出来，用以生产五氯酚钠、三氯杀螨砒、五氯硝基苯等多种农药，不仅充分利用了原料，也增产了农药。

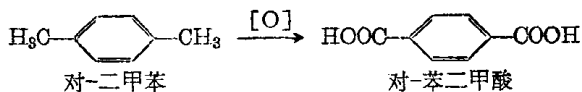
2. 难氧化

苯环很稳定，在普通情况下，即使用强氧化剂(如硝酸或高锰酸钾和浓硫酸的混合液)也很难使它氧化，如甲苯、乙苯等苯的同系物和氧化剂作用后，苯环不起反应而侧链被氧化，并且不论侧链上碳原子链多长，氧化后的产物都是苯甲酸，这样的氧化叫做侧链氧化。

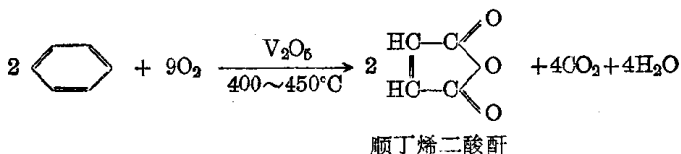


如果苯环上有二个侧链，则二个侧链都被氧化，如对-二

甲苯氧化后,生成对-苯二甲酸,它是合成纤维涤纶(的确良)的原料。



但是,苯环的稳定是相对的,在特殊条件下也能被氧化。工业上将苯在高温及钒催化剂作用下,与空气中的氧反应,苯环破裂,被氧化生成顺丁烯二酸酐(音肝, gān):

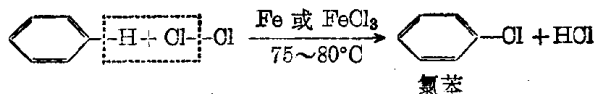


顺丁烯二酸酐是制造塑料、玻璃钢、绝缘漆、农药马拉松和增塑剂等的原料。

3. 易取代

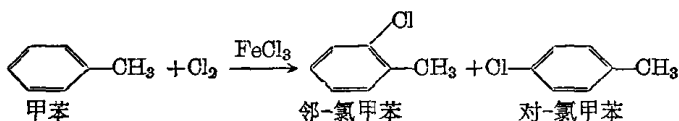
苯环由于大 π 键的影响,使环上的氢原子易被某些原子或基团所取代而发生取代反应。取代反应的结果,使苯及其同系物生成许多重要的芳烃化合物。因此,这一反应实际上是苯及其同系物在化学工业上具有广泛用途的化学基础。

(1) 卤代反应 苯在铁粉或三氯化铁催化剂作用下,可与氯或溴等卤素发生作用,生成氯苯或溴苯,同时放出卤化氢。

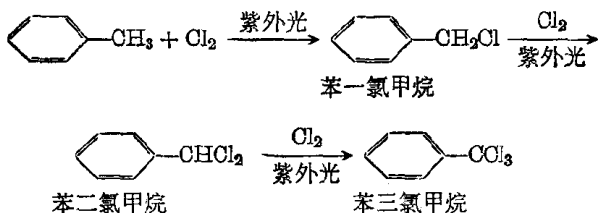


氯苯是制造苯酚和农药杀虫剂二、二、三的原料。

苯的同系物的卤代反应与苯相似,如甲苯和氯气在三氯化铁催化下,生成邻-氯甲苯和对-氯甲苯。

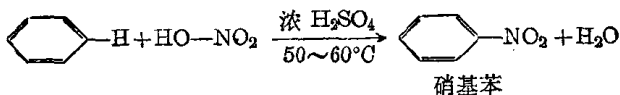


但是,当没有铁或三氯化铁催化剂参与,而改用紫外光照射时,甲苯的卤代就变成另一种形式,即发生侧链卤代。



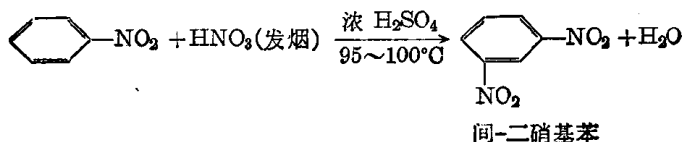
在这里,我们清楚地看到,即使同样的原料,但条件不同,所得到的产物也就不同。甲苯由原来的苯环卤代变为侧链卤代,从而得到两种性质完全不同的物质就是很好的例证。

(2) 硝化反应 硝酸($\text{HO}-\text{NO}_2$)在有机反应中,常看成是羟(音枪)基($-\text{OH}$)与硝基($-\text{NO}_2$)结合的产物。硝基取代了有机化合物分子中的氢原子,并与碳原子直接相连接的反应叫做硝化反应。如苯与浓 HNO_3 和浓 H_2SO_4 的混合物(俗称混酸)作用时,发生硝化反应,生成硝基苯。



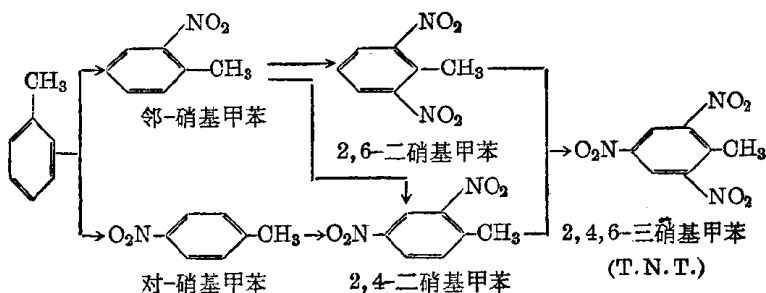
硝基苯是一种具有苦杏仁气味、有毒的黄色液体,主要用于生产苯胺($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$),苯胺是染料、医药等工业的重要原料。硝化反应中所使用的混酸,叫做硝化剂。硝化剂中的浓硫酸有二个作用,一是作反应的催化剂;二是有吸水作用,能吸收硝化反应中生成的水,相对地保持了反应中硝酸的浓度,从而有利于反应的进行。

苯环上如果有了一个硝基后,再进行硝化就比较困难,必须用发烟硝酸和加热到更高的温度才能生成间-二硝基苯:



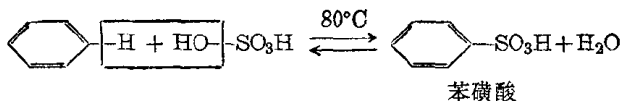
不言而喻,要在苯环上引入第三个硝基就更难了。

但是,如果苯环上已有的不是硝基,而是一个甲基,其硝化就比苯容易进行,反应温度也比苯低,如甲苯和混酸作用时,先生成邻-硝基甲苯和对-硝基甲苯,继续硝化,则得2,4-二硝基甲苯和少量的2,6-二硝基甲苯,硝化的最后结果,得到2,4,6-三硝基甲苯,俗称梯恩梯(T. N. T.),它是一种猛烈的无烟炸药。



由上可见,在有机化合物分子中,各个原子或基团之间并不是孤立地存在的,而是在一定的化学结构中既互相联系又互相影响着。硝基使苯环难于硝化,而甲基则使苯环易于硝化,就是这种相互影响的结果。

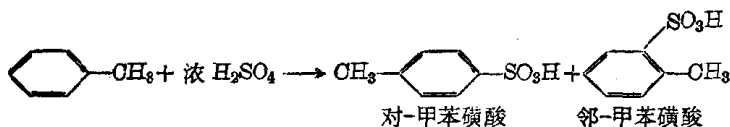
(3) 磺化反应 有机化合物分子中的氢原子被磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)取代的反应叫磺化反应。苯与浓硫酸作用时,生成苯磺酸:



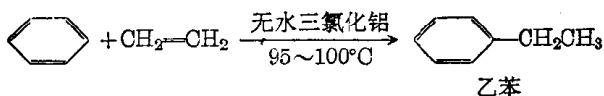
磺化反应与硝化和卤代不同，它是一个可逆反应，就是说，苯和浓 H_2SO_4 作用生成的苯磺酸和水又能生成苯和硫酸。生产上进行磺化反应时，为了减少逆反应，常用含 10% 三氧化硫(SO_3)的发烟硫酸作为磺化剂，因为 SO_3 可与反应中生成的水作用生成硫酸，另外也可降低磺化时的温度。

苯磺酸和硫酸很相象，是一个强酸。磺酸中的磺酸基具有强烈的吸水作用，因此干燥的苯磺酸很难制备，也很难储藏，工业上一般都是先用 NaOH 溶液将苯磺酸中和，然后，再加入大量食盐进行盐析，使苯磺酸成为钠盐 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$) 形式结晶析出。苯磺酸及其钠盐都极易溶于水，生产上常利用这一特性，在不溶于水的有机物质中引入磺酸基，从而得到易溶于水的产物。例如日常生活中使用的合成洗涤剂，其主要成分为十二烷基苯磺酸钠 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$)，就是由不溶于水的十二烷基苯，经磺化后，再用碱中和而制得的。在制备染料和药物中，也常引入磺酸基，以增加其水溶性。

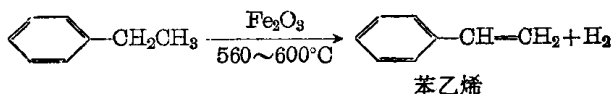
甲苯比苯容易磺化，在常温下就能反应，主要得到对-甲苯磺酸和邻-甲苯磺酸：



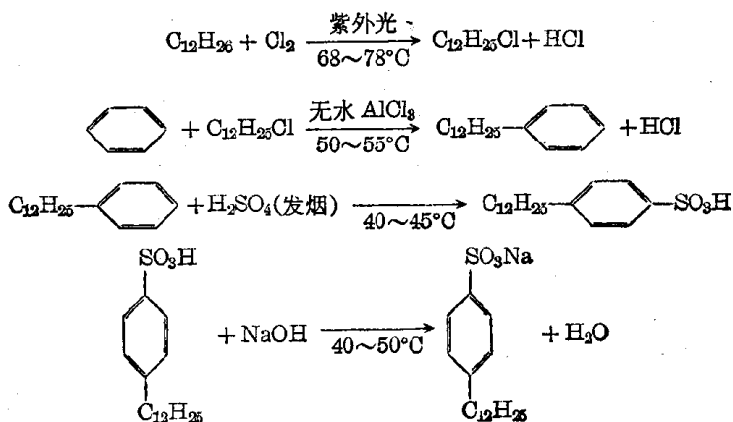
(4) 烷基化反应 苯环上的氢原子被烷基取代的反应叫做烷基化反应。烷基化试剂有卤代烷、烯烃和醇等。如苯和乙烯反应生成乙苯。



乙苯经过高温裂解、脱氢后生成的苯乙烯是生产聚苯乙烯塑料的重要原料。



烷基化反应是在苯环上引入烷基的一个重要手段，通过这个反应可以从苯合成一些有用的苯的同系物。例如，我们前面讲过的合成洗涤剂的主要原料十二烷基苯磺酸钠的制法，是用石油中含12个碳左右的烷烃（一般用煤油中180~280°C的馏份），经氯代反应得到氯代十二烷（也可用石油裂解气中的丙烯进行四分子聚合，生成十二烯（ $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ ），来代替氯代十二烷），然后与苯起烷基化反应，生成十二烷基苯，再经磺化反应，得到十二烷基苯磺酸，用碱中和后即成。



四、萘

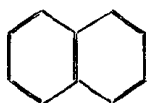
萘是一种重要的化工原料，在石油加工过程中会有少量

的萘产生,但更多的是存在于煤焦油的萘油馏份中。

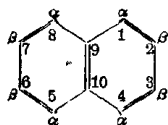
萘是白色结晶固体,熔点 80°C , 沸点 218°C 。不溶于水,易溶于热的酒精或乙醚中。萘有特殊的气味,这种气味有驱虫作用,市场上出售的卫生球(俗称樟脑丸)就是用较纯净的萘做成的。萘易升华,卫生球在箱子里放久了,会逐渐变小或消失,就是这个道理。

工业上提取萘就是利用其熔点较高和易于升华的特点,将煤焦油中的萘油馏份冷却到 $40\sim 50^{\circ}\text{C}$ 时,粗萘即从萘油中析出;也可将萘油进行分馏,则得到较纯净的粗萘。粗萘经过酸洗和碱洗,再经减压蒸馏或用升华方法处理,即得到纯萘。

萘(C_{10}H_8)是两个苯环彼此通过两个公共相邻的碳原子互相联合起来的化合物,其结构式为:

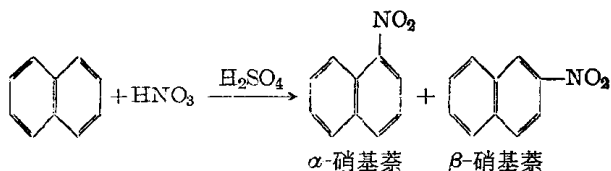


萘的结构和苯相似,也是一个闭合的共轭体系。但萘与苯并不完全一样,苯分子中的 π 电子云是均匀地分布在六个碳原子上的,而在萘分子中,因 9、10 两个碳原子为两个苯环所共有,它们除彼此互相连接外,还分别和环上 1、8 及 4、5 碳原子相连,因此,整个 π 电子云在十个碳原子上的分布是不完全均匀的。实验测定证明,萘结构式中 1、4、5、8 四个碳原子的位置是相同的,通常叫做 α -位, 2、3、6、7 四个碳原子的位置也相同,通常叫做 β -位。由于萘分子中的各个碳原子所处的位置不同,它的一元取代物就有 α 和 β 两种异构体(9、10 位上因无氢原子,不发生取代)。

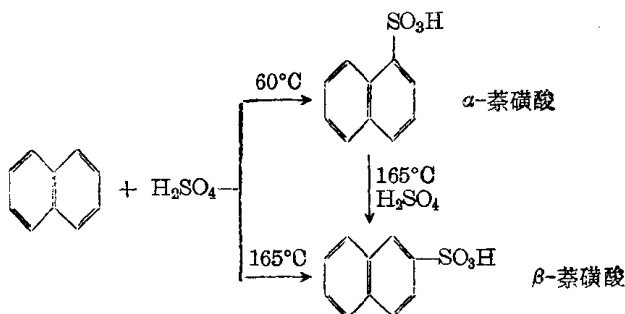


由于 α -位上的氢原子比 β -位上的氢原子活泼,取代反

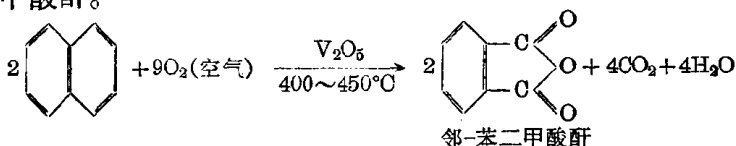
应主要发生在 α -位上。如萘进行硝化反应时, 主要得到 α -硝基萘。



磺化反应所得到的产物与反应温度有关, 低温时主要得到 α -萘磺酸, 高温时则主要是 β -萘磺酸。

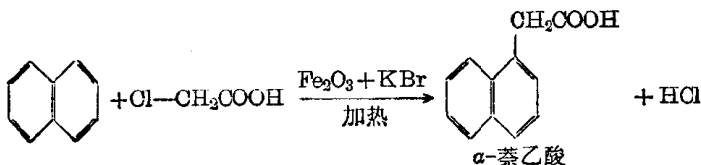


萘在高温及钒催化剂催化下还能被空气氧化生成邻-苯二甲酸酐。



邻-苯二甲酸酐是合成染料、合成纤维(涤纶)、塑料、增塑剂和药物的重要原料; 也可用来制造糖精、红汞(红药水)等。目前工业上几乎一半以上的萘被用来生产邻-苯二甲酸酐。

此外, 萘还是制造植物生长刺激素 α -萘乙酸的重要原料。



学习指导

一、目的要求

1. 本章以石油为典型, 简单介绍了石油工业上几种重要的加工方法。着重了解各种加工方法的目的、主要产物以及反应原理, 并了解我国石油工业飞速发展的蓬勃景象。

2. 通过石油加工后得到的产物来学习和掌握有机化学最基本的知识, 如烃、烷烃、烯烃、二烯烃、炔烃、芳香烃、同系列、同系物、同分异构、碳链异构、几何异构、芳香性、取代反应、加成反应、聚合反应、共轭效应以及各种烃的命名等概念, 为以后各章的学习奠定基础。

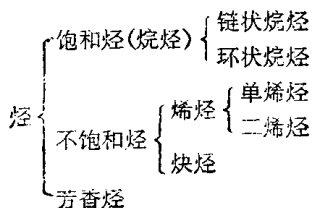
3. 掌握烷烃、烯烃、二烯烃、炔烃、芳香烃在化学性质上的共性与特性, 并了解这些特性与其分子结构之间的关系以及它们在生产实践上的应用。

二、内容提要

1. 石油是目前世界上最重要的能源之一, 也是发展有机化学工业的极其宝贵的原料。我国石油工业之所以有今天这样的大发展, 是我国石油工人在毛主席革命路线指引下, 与帝国主义、现代修正主义以及刘少奇、林彪一类叛徒、卖国贼斗出来的。我们要发扬大庆人艰苦创业的革命精神, 为在本世纪内把我国建设成为社会主义的现代化强国而贡献自己的力量。

2. 石油经常减压蒸馏、催化裂化、裂解和铂重整等不同方法加工后, 就分别得到以饱和烃、不饱和烃或芳香烃等为主的烃类, 而这些烃类就是石油作为燃料油、润滑油和有机化工原料的主要物质基础。

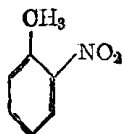
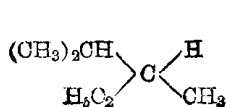
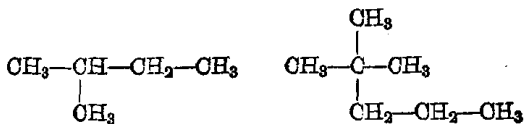
3. 烃按其分子中所含碳氢原子的比例数和化学结构的不同, 可分类列表如下:



4. 遵照毛主席关于“就人类认识运动的秩序说来，总是由认识个别的和特殊的事物，逐步地扩大到认识一般的事物”的教导，在叙述烷烃、烯烃、二烯烃、炔烃和芳香烃等烃类时，分别以甲烷、乙烯、丁二烯、乙炔和苯等作为个别的和特殊的事物代表，重点介绍了它们的分子结构(这是本章的难点)、性质以及在工农业生产中的应用。在具备了这些知识的基础上，然后再分别推论到上述各种烃类的一般性质。同时根据由浅入深、由简到繁的原则，着重讲述了有机化学的一些最基本的知识。

复 习 题

1. 石油有哪些重要用途？怎样从原油制得汽油、煤油、柴油、润滑油等油品？
2. 解释下列名词：
 - (1) 常减压蒸馏、催化裂化、裂解、铂重整、辛烷值；
 - (2) 烃、烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃、芳香性；
 - (3) 同系列、同系物、同分异构体、碳链异构、几何异构；
 - (4) 取代反应、加成反应、聚合反应、共轭效应。
3. 石油经过加工后能得到多种烃类：
 - (1) 写出下列烷烃、烯烃和芳香烃的分子式：辛烷、十八烷、戊烯、十二烯、含二十八个碳原子的烷和烯、甲苯；
 - (2) 下列各化合物属于哪一类烃？写出它们的名称。
 C_3H_6 、 C_6H_6 、 C_6H_{12} 、 C_6H_{14} 、 C_9H_4 、 $C_6H_5-C_2H_5$ 。
4. (1) 用系统命名法命名下列各化合物，并注明哪些是同分异构体：



(2) 写出下列各化合物的结构式:

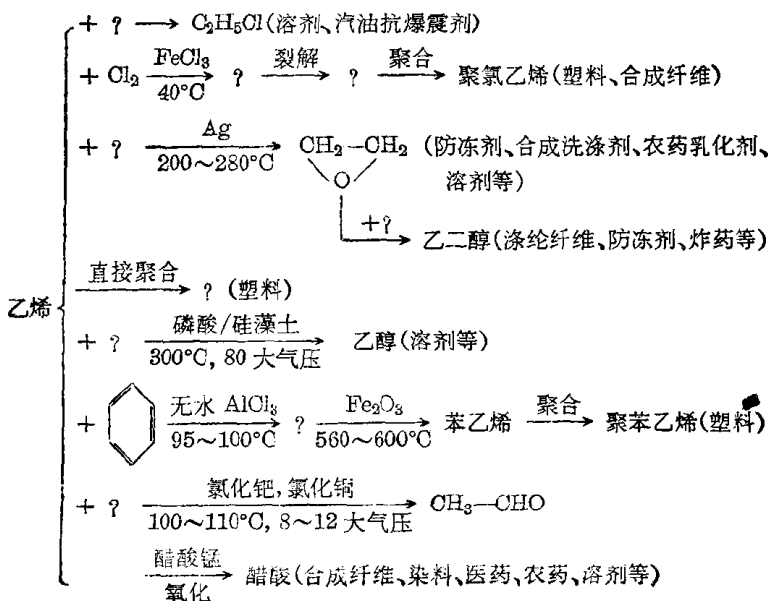
- 3-甲基戊烷、己烯-[1]、2,2,3-三甲基丁烷、甲基环己烷、
3,3-二甲基丁烯-[1]、4-甲基戊炔-[1]、对-硝基氯苯、
2,4,6-三硝基甲苯。

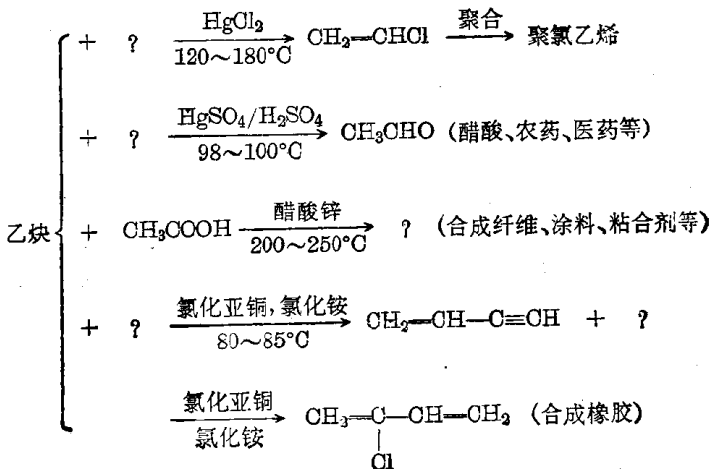
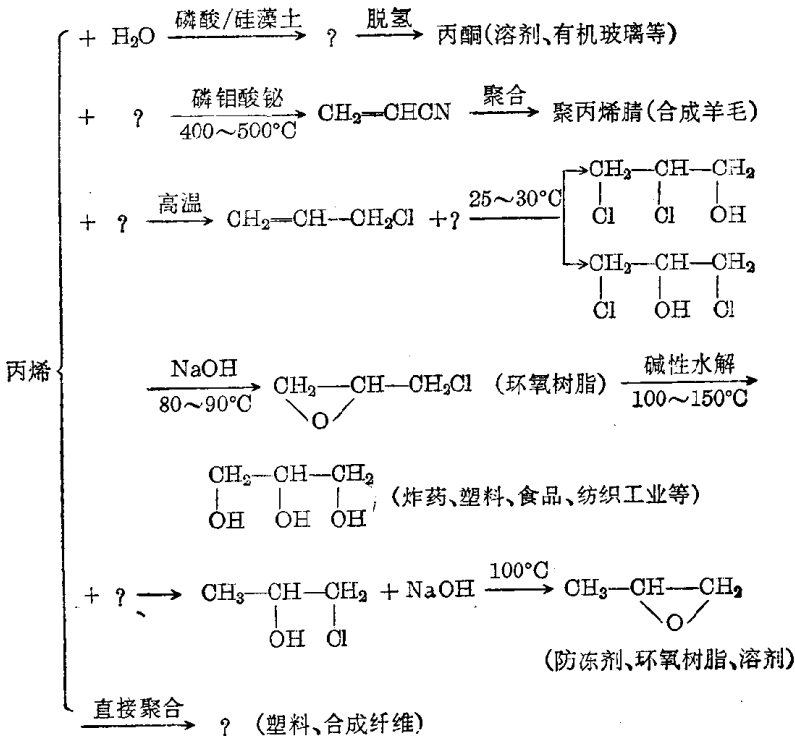
5. 用最简便的化学方法(要有明显的化学现象)鉴别下列各组化合物,并用反应方程式表示:

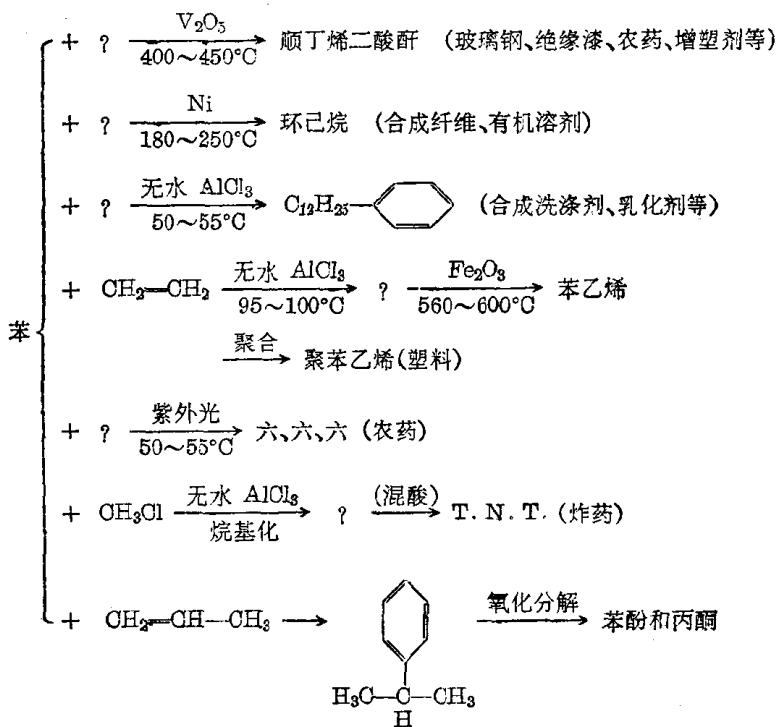
- (1) 丙烷、丙烯、丙炔;
(2) 环己烷、己烯-[3];
(3) 丁炔-[1]、丁炔-[2]。

6. 比较甲烷、乙烯、乙炔和苯之间有哪些相似的性质? 有哪些不同的性质? 试从结构上进行分析,并进一步体会毛主席关于“事物发展的根本原因,不是在事物的外部而是在事物的内部,在于事物内部的矛盾性”这一伟大教导的意义。

7. 石油和天然气经过加工后得到的乙烯、丙烯、乙炔和苯等都是非常重要的有机化工原料,由它们分别可以合成一系列有用的化工产品,试完成下列反应式(括弧中文字是该产品的主要用途)。







8. 什么叫煤的干馏? 煤干馏后得到哪些主要产物?
9. 某焦化厂工人坚决贯彻落实伟大领袖毛主席关于“以农业为基础、工业为主导”的发展国民经济的总方针, 利用从煤气中回收的氨生产化肥硫酸铵, 支援农业。该厂每小时产煤气量 60,000 米³, 煤气中含氨 6.8 克/米³, 问每天可生产 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 多少公斤?
10. 毛主席教导我们:“和形而上学的宇宙观相反, 唯物辩证法的宇宙观主张从事物的内部、从一事物对他事物的关系去研究事物的发展, 即把事物的发展看做是事物内部的必然的自己的运动, 而每一事物的运动都和它的周围其他事物互相联系着和互相影响着。”试考虑乙烷和乙烯、乙炔、苯、环己烷之间有什么联系?(提示: 主要指相互之间的转化关系。)

第二章 农林产品的利用(一)

农业是国民经济的基础。我国广大贫下中农和农村知识青年遵照毛主席关于“农业学大寨”、“备战、备荒、为人民”的伟大教导,挥舞银锄,战天斗地,改造山河,夺取了农业一个又一个的大丰收,为祖国的社会主义建设和人民生活提供了无比丰富的农林产品。同时,在毛主席关于综合利用一系列光辉指示照耀下,近年来全国不少农村地区根据就地取材、因地制宜的原则,办起了许多综合利用的工厂,如利用植物纤维素制造各种人造纤维的原料;以含多缩戊糖较多的玉米芯、棉子壳等制取糠醛、醋酸;用油脂制造肥皂、甘油以及其他油脂化工产品;以蛋白质制取氨基酸及各种蛋白质生物制剂;从野生植物和中草药中提取各种植物碱等医药有效成分等等,为各种农林产品的综合利用开辟了广阔的道路。

正如革命导师恩格斯所指出的:“随着对自然规律的知识迅速增加,人对自然界施加反作用的手段也增加了”。(《自然辩证法》)早在数千年前,我们的祖先就已从生产实践中,对天然有机化合物的认识和利用积累了宝贵的经验,北魏时期贾思勰所著的《齐民要术》一书中已详尽记载了古代酿酒、制醋等农产品加工的技术,到了唐朝已能制成结晶糖。举世闻名的我国古代四大发明之一——利用植物纤维造纸,更为人类的文化发展作出了杰出的贡献。

本章和下一章,我们将学习农林产品中所含的一些主要

成分——淀粉、纤维素、油脂、蛋白质等的特性，以及它们化学利用的途径，并由此进一步学习有关的有机化学知识——如烃的含氧、含氮衍生物、碳水化合物等。这些化合物都是生物体生命活动过程中的重要中间物，它们对于生物的生长发育都具有十分重要的意义，而且在有机化学工业的生产中也是极为重要的。

第一节 淀粉、纤维素及其利用

一、淀粉、纤维素的存在及其组成

淀粉大多存在于植物的种子(如大米含 80%、麦含 70%、玉米含 60% 左右)、块茎(如薯类含 20%) 以及干果(如栗子、白果)里，许多水生植物(如菱、藕等)及野生植物(如土茯苓、橡子、金刚刺、葛根、蕨根、苦楝子、野芋)中也含有丰富的淀粉。而纤维素是植物纤维的主要成分，它和半纤维素、木质素等一起，构成了植物的骨架。棉花中 90% 以上是纤维素，其他如树木、麻、野生植物以及各种作物的杆茎(如麦秆、稻草、高粱秆、甘蔗渣等)中也有大量的纤维素存在。

但是，无论是淀粉还是纤维素，它们不象前面讲的烃类那样，只含碳、氢两种元素，而是由碳、氢、氧三种元素组成，并发现这三种元素的比例符合于 $C_x(H_2O)_y$ 的通式，故又把它们称之为碳水化合物，以表示其组成相当于碳的水合物。

例如淀粉的分子组成为 $(C_6H_{10}O_5)_n = [C_6(H_2O)_5]_n$ ，意思是在淀粉的分子中，氢与氧原子的比为 2:1，整个淀粉分子是由 n 个小单位 $(-C_6H_{10}O_5-)$ 连接而成；同样纤维素分子组成也为 $(C_6H_{10}O_5)_m = [C_6(H_2O)_5]_m$ ，也由 m 个小单位 $(-C_6H_{10}O_5-)$ 连接起来。当然这里的 m 和 n 是不相等的，纤维素的 m 在

1000 以上,而直链淀粉的 n 约 200~300。因此,淀粉和纤维素又可叫做天然高分子化合物。

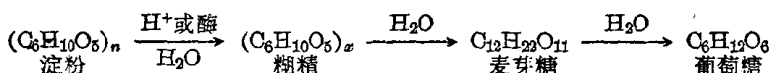
碳水化合物除了淀粉和纤维素以外,还有葡萄糖 $C_6H_{12}O_6 = C_6(H_2O)_6$ 和蔗糖 $C_{12}H_{22}O_{11} = C_{12}(H_2O)_{11}$ 等。然而,人们也发现有些化合物,它们具有碳水化合物的性质,而在组成上却并不符合上述通式 [例如鼠李糖 ($C_6H_{12}O_5$)]; 反之,也有许多化合物符合这个通式,而在性质上却与一般的碳水化合物毫无共同之处 [例如甲醛 ($HCHO$), 乙酸 (CH_3COOH) 等]。因此,碳水化合物这个名词已失去了原来的涵义,不过沿用已久,习惯上仍然被保留下来。为了区别起见,我们将类似葡萄糖这样的分子称为单糖,类似蔗糖这样的分子称为双糖,而淀粉、纤维素就叫做多糖,所有这些糖均统称糖。

二、淀粉的性质和用途

不同来源的淀粉其颗粒大小和形状不同。在植物体中,淀粉是以颗粒状存在的,如将含淀粉的植物带水磨碎,然后使所得的悬浮液静置,淀粉即沉淀于容器的底部。一般,天然淀粉不溶于水,也很难被淀粉酶水解。这是由于在淀粉颗粒的外面包有一层皮质淀粉(其分子量较大,由小单位 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 连接时,形成了一种象树枝一样的支链型结构,所以又叫支链淀粉),它是淀粉颗粒的保护体,约占淀粉中的 80%; 另外,20% 左右是直链淀粉,其分子量较小,可溶于热水。有的淀粉,如糯米,几乎全部为支链淀粉; 而有的豆类淀粉则直链淀粉可高达 98%。当我们把淀粉放在水里加热后,随着温度的升高,淀粉颗粒逐渐吸水、膨胀而破裂,破裂后直链淀粉溶解在水里,支链部分则形成胶状而有粘性的糊状物,叫做淀粉

糊。我们用面粉调制浆糊时，先用冷水把面粉调匀成悬浊液，然后必须加热、搅拌才成，其原因就在于此。淀粉糊是纺织工业中的重要浆料，用以防止在织布时织纱发生中断。

淀粉的另一个重要性质，是在酶或无机酸的存在下，可以发生水解反应：



首先生成分子量较小的糊精 ($x < n$)，然后继续水解生成麦芽糖或葡萄糖。工业上也就是利用这个原理，从含淀粉的原料(甘薯、玉米、野生植物等)来制取麦芽糖、葡萄糖，或进一步发酵制酒和酒精。如果使用特种的丙酮-丁醇菌来发酵，还可得到丙酮、丁醇等重要化工原料。

淀粉遇碘呈蓝色，这是淀粉的特性反应，而糊精遇碘呈紫红色，葡萄糖遇碘不显颜色，故可以此来鉴别淀粉的存在。由于水稻体内氮含量与淀粉含量之间有一定的负相关性。因此，利用淀粉的特性反应，可测定水稻叶鞘中淀粉的含量，从而推知水稻植株中氮素的营养状况。

三、纤维素的分离和利用

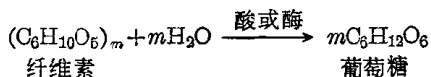
纤维素和淀粉都属多醣类。它常和半纤维素、木质素共存于植物的细胞中。要提取和利用植物纤维素，往往要把它和半纤维素、木质素分开。

半纤维素在植物界里分布很广，在草秆、玉米芯和木材中，在向日葵、棉籽、稻谷等种子外层的硬壳中含量较多。其组成主要为多缩戊糖 $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_n$ 和多缩己糖 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ 的混合物。半纤维素不溶于水，能溶于稀碱溶液，易被稀酸水解成单糖，故工业上将其中的多缩戊糖水解以制取糠醛；利用其中的

多缩己糖水解成己糖,然后再发酵制取酒精。

木质素(又名木素)存在于纤维素分子束间的空隙部分,是纤维素分子之间的胶粘物质。木质素是由 C、H、O 三种元素组成的芳香烃物质,其结构非常复杂,至今还未肯定。不过我们可以利用木质素难溶于酸,却能溶于亚硫酸盐或碱溶液的特点,用浓的无机酸(硫酸或盐酸)处理植物纤维原料,使其中纤维素和半纤维素水解成单糖,而木质素则成为细粒状态残留在水解液里,经分离、提取得到的木质素,以氨化处理后便成为氨化木素,它是一种很好的肥料。这种肥料对多种作物有增产效果,不仅提供作物生长所需要的氮素,而且施入土壤后,通过微生物的作用,被转化成胡敏酸。胡敏酸肥料*是当前使用很广泛的一种新型有机肥料,它是土壤腐植质的成分之一,能直接参加作物体内的代谢,调节其氧化还原作用,提高植物根系的呼吸强度,从而促进作物生长发育;此外,还能改变土壤的结构和改良土壤的理化性状。

纤维素是白色物质,在植物体中呈丝状,这种丝状物质是由许多胶束组成,每一胶束又包含约 60 个纤维素大分子。纤维素在浓酸或生物酶的催化作用下,会发生水解反应,最后得到葡萄糖。这里酸的作用不仅浸透到纤维素分子束间的孔隙中,引起膨胀,同时会使分子链上各小单位 $(C_6H_{10}O_5)$ 间的结合力削弱,以致使纤维素的大分子断裂:



用纤维素水解生产的葡萄糖也同样可以进一步发酵制取酒

* 胡敏酸常常亦是腐植酸肥料中的一个组成部分,不单可以由木质素氨化处理后制得,它也广泛存在于有机质较多的黑土、腐熟的猪粪,以及草炭(又称泥炭)、褐煤和其他天然有机肥料中,如将草炭用稀碱液处理,便可制得胡敏酸肥料。

精,以节约大量食用淀粉原料。纤维素遇碱,只引起纤维素的膨胀,形成碱化纤维素,而碱化纤维素却仍保持着纤维素原来的结构骨架。

因此,生产上就根据这一原理将含纤维素原料和碱液一起蒸煮(所用碱液是 NaOH 和 Na_2SO_3 的混合液。加入 Na_2SO_3 是起缓和作用,防止纤维素破坏,并增加浆液的白度,特别对于木浆,更可有效除去其中木质素)。这时,木质素和半纤维素等就溶解于碱液中,而与纤维素分离之。得到的纤维素浆液,纯度较高,可用来造纸和制造人造纤维。

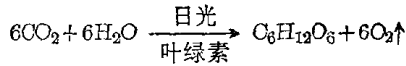
此外,也可用酸法来分离纤维素,即用亚硫酸盐 $[\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ 和亚硫酸]处理原料,使其中半纤维素水解成单糖。木质素则与亚硫酸作用,生成可溶性木素磺酸盐,溶解于蒸煮液里,而纤维素不与亚硫酸盐作用,即可被分离之。

分离纤维素后的废液还可利用,其中含有被水解的单糖等,还可用来发酵制取酒精、培养食用酵母或饲料酵母、合成皮革工业用的鞣料或提取多种有机合成原料等。最后得到的废液淤渣,经掺入化肥,加入聚乙烯醇水溶液等后,可以制成长效肥料。

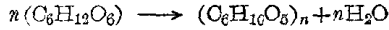
* * *

在植物体中,淀粉、纤维素、葡萄糖等碳水化合物是经常发生着相互间的转化。这种转化首先是植物吸收了太阳光后,经过光合作用,发生了能量的交换,把光能转变成化学能,而这些化学能就被储藏在糖、淀粉等有机物质中。例如,当植物的绿叶吸取空气中的 CO_2 后,在光合作用下,和由植物根部吸入的水分发生反应,形成葡萄糖*,同时放出氧气:

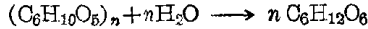
* 光合作用除了形成葡萄糖外,在有氮素供应时,也可直接合成氨基酸、蛋白质等有机化合物。



生成的葡萄糖一部分储藏起来，一部分就运输到其他部位，或再转化为淀粉和纤维素：

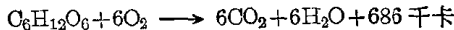


另一方面，淀粉在种子或叶子里受着酶的作用时，也能分解为葡萄糖：



在植物的各个不同发育期中，碳水化合物的生成和蓄积的动态是不同的。例如，在稻谷发芽时，种子中的淀粉迅速分解，因此糖分就迅速增加，通过糖分的生物氧化作用，产生能量，以供给幼苗初期生长的需要。到了成熟期，水稻体其他各部分的淀粉含量不断减少，以可溶性糖的形态向穗部输送，稻穗中的淀粉则迅速蓄积。

这种转化同样在人体中进行着。吃在嘴里的一口米饭，越嚼越甜，这就是有一小部分淀粉被唾液酶水解成麦芽糖的缘故。食物进入胃肠后，又受到胰脏分泌出来的比唾液淀粉酶效力更强的胰液淀粉酶作用，继续水解形成葡萄糖，再通过小肠壁，被吸入血液中，当人体肌肉活动或工作需要能量时，潜藏着化学能的葡萄糖又被氧化，放出热量：



多余的葡萄糖在肝脏中组合成动物性淀粉——肝糖而储存起来。肝糖是动物体内的储备糖，就象淀粉是植物的储备糖一样，也能被淀粉酶分解成为糊精、麦芽糖、葡萄糖等，所以当人体需要营养时，肝糖就又再转化为葡萄糖。当然，在肝脏内肝糖的储量是有一定限度的，多余下来的葡萄糖还可在细胞内转化为脂肪。

碳水化合物之间的这种相互转化，正说明了在自然界中，

一切物质都在运动，都在不断地变化。物质与物质之间既互相联系，又可相互转化，从一种状态转化为另一种状态。而这种物质间的相互转化又是和运动形式、能量的转化分不开的。我们也正是利用这种转化的可能性来为人类服务。用淀粉、纤维素来制糖、制酒、制醋、发酵饲料……以及其他方面的应用也是建立在这样的理论上。在以下各节中，我们可以看到这种转化到底是如何进行的，转化后的产物又有些什么新的特性。

第二节 酿酒 酒精和醇

一、酿酒和酒精的工业制法

我国劳动人民从实践中早就摸索出酿酒的方法，在唐朝就已制出酒精含量较高的烧酒。直到现在，用淀粉或糖类物质通过发酵法酿酒和生产酒精还是一个相当重要的方法。

一种复杂的有机物，由于微生物或酶的催化作用而分解、转化为较简单的化合物的过程，叫做发酵。

下面简单介绍发酵法酿酒的生产原理及过程：

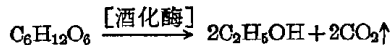
(1) 原料 含有多量淀粉的大米、糯米、高粱、玉蜀黍、大麦等都用来发酵酿酒，而薯类则是目前工业上制造酒精的常用原料。近年来，我国工人阶级在毛主席关于“深挖洞、广积粮、不称霸”的伟大方针指引下，开展了节粮运动，以土茯苓、橡子、葛根、蕨根、金刚刺、苦楝子、贯仲、木瓜等含淀粉较多(约40~70%)的野生植物代替粮食作物，以米糠、高粱糠、糖蜜、废糖渣等粮食加工和蔗糖工业的副产物来酿酒或制取酒精，也已取得了可喜的成果。

(2) 蒸煮 将所用原料经洗净、粉碎处理后，加水调成浆

状(有时还要拌入4~8%粗糠等填料以增加其透气性),然后加热至130°C进行高压蒸煮。这时,淀粉受热吸水膨胀,颗粒破裂,形成淀粉糊。这样的淀粉粒就容易被糖化剂中的酶作用而分解成单糖。所以蒸料要蒸得透,否则会造成糖化困难。

(3) 糖化(水解) 将蒸煮后的熟料冷却至60°C左右,加入适量糖化酶(或叫淀粉酶),保持一定的酸碱度,同时不断输送灭菌空气,使淀粉糊在酶的作用下水解成葡萄糖,并放出热量,这个过程叫做糖化。糖化完毕后,使温度降至30°C左右,再作发酵酒化处理。

(4) 酒化 在糖化液中加入适量的酒化酶(即酵母菌)维持pH值在4~5,在隔绝空气下酒化三天,这时酵母细胞就以发酵过程中所产生的一部分热能来维持自己的生命活动,同时淀粉水解的糖类也就逐渐变成了酒精,并副产CO₂。



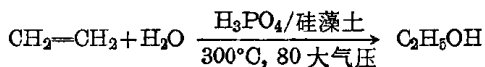
发酵后所得的最后产物中酒精含量并不高,必须经过蒸馏提浓。经初馏后,得到酒精含量较高的酒,然后再配置成各种品种的饮用酒(平常我们所讲的60度酒,就是指其中含60%体积的酒精)。若再经过精馏,就可得到95%左右的酒精,以及一些杂醇,如丙醇、丁醇、戊醇等。

副产的CO₂,经过压缩制得液态或固态CO₂(俗称干冰),可用作灭火剂或冷冻剂;剩下的酒糟营养丰富,是养猪的一种良好饲料。

糖化这一过程除了用酶水解外,也可用酸,特别对纤维素类原料,采用酸法水解可以制取酒精、葡萄糖、糖化饲料等。

为了从根本上扩大酒精的原料来源,大力发展石油化工,利用石油裂化气中的乙烯进行水合作用来制取酒精,乃是一

个很有前途的发展方向。如将乙烯在特定条件下与过量的水蒸汽发生加成反应,可以直接得到酒精:



然而,不管用哪一种方法得到的酒精,经过一再蒸馏,其含量总是为 95.57%。这是因为这种浓度的酒精在煮沸时,酒精和水总是以这种混合比例同时蒸出,气相中的酒精浓度也是 95.57%。因此,要想制得 99% 以上的无水酒精,必须采用特殊的处理方法,将其中的水分进一步除去,然后再精馏之。

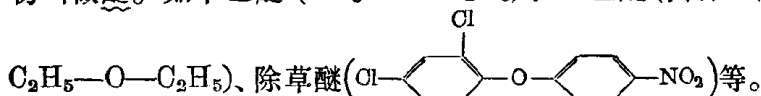
除去水分的方法,过去一般用石灰吸水或以苯带水。目前,较为先进的技术是采用钾型离子交换树脂来脱水。一方面由于树脂内部具有多孔性,可以通过物理吸附吸水;另一方面 K^+ 对水有较强的吸引作用,通过化学吸附形成水合 K^+ 。这样,当 95.57% 工业酒精在 65°C 左右通过干燥的钾型离子交换树脂后,流出来的即为无水酒精。

二、乙醇(酒精)的性质及用途

酒精是酒的主要成分,它是一种无色透明、具有特殊香味的液体。在常压下,沸点是 78.4°C ,容易挥发,很易燃烧。比水轻(在 15°C 时比重为 0.7943)。酒精能溶解多种无机物和有机物,可与水、乙醚等以任何比例相混,对其他一些难溶于水的物质(如脂肪、树脂、色素等)也有一定的溶解能力。将碘溶解于酒精中即是我们常用的碘酒。因此酒精在合成纤维、染料、医药、塑料、农药等有机合成工业上是一种重要的溶剂,也是农副产品中很多有效成分的浸提剂。

酒精的学名叫乙醇,它的分子式是 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,分子中各原

我们把具有 R—O—R' (R 和 R' 可同, 可不同) 结构的化合物——即一个氧原子和二个烃基 (R 和 R') 结合而成的化合物叫做醚。如甲乙醚 (CH₃—O—C₂H₅)、二乙醚 (简称乙醚,

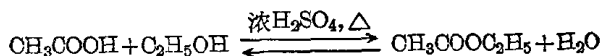


乙醚是无色具有特殊气味的液体, 沸点 35°C, 极易挥发, 它的蒸气易着火, 和空气混合时还会爆炸, 所以在处理乙醚及其蒸气时必须特别小心。乙醚能够溶解很多有机化合物, 故亦是一种很好的有机溶剂。在医学上, 可用来作麻醉剂。

伟大领袖毛主席教导我们: “唯物辩证法认为外因是变化的条件, 内因是变化的根据, 外因通过内因而起作用。”乙醇分子里具有羟基, 这是乙醇能脱水的根据。但条件不同, 脱水的方式和产物也就不同。因此我们可以根据物质本身所具有的化学特性, 充分发挥人的主观能动性, 控制反应条件, 使反应朝着我们所需要的方向转化。

(三) 与酸反应

乙醇在酸的催化作用下, 能与有机酸 (或无机酸) 反应生成酯。例如和醋酸作用生成乙酸乙酯:



浓 H₂SO₄ 在这里是催化剂, 同时又有脱水作用, 除去水后, 反应更有利于向生成酯的方向进行。醋酸乙酯是种重要的溶剂, 具有花果香味, 一般陈酒和陈醋 (含有醋酸) 之所以有香味, 就是因为生成了这种酯的缘故。

乙醇的磷酸酯是许多合成农药的重要原料。

三、醇 类

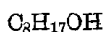
从上述反应可见, 乙醇的化学性质和烃类不同, 主要是通

过—OH 原子团表现出来。—OH 在这里取得了支配地位，成为醇类性质的主要根据。不过，这里的 —OH 原子团和过去无机物碱类中的 OH 根不同。实验事实告诉我们：乙醇的水溶液是不能导电的，而且也不显碱性反应，分子中 —OH 原子团是以共价键与 O 原子相结合。这种 —OH 原子团就叫做羟基（羟音抢，qiǎng）。在有机化学中，常把对有机化合物的化学特性起重要作用的原子或原子团，称为官能团。羟基就是乙醇的官能团。

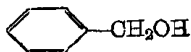
凡脂肪烃*或芳香烃侧链**上的氢原子被羟基(—OH)取代而生成的有机化合物都统称为醇(音纯，chún)。含有一个羟基的醇，叫做一元醇，如乙醇、甲醇、辛醇、苯甲醇等，一元醇的通式可用 R—OH 表示。含二个或三个羟基的醇叫做二元醇(如乙二醇)或三元醇(如丙三醇)，它们的结构式如下：



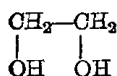
甲醇



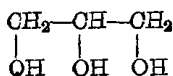
辛醇



苯甲醇




乙二醇



丙三醇

知道了乙醇的性质后，我们就可以进一步讨论一般醇类的通性了。因为在任何一种特殊的事物中总包含着这一类事物的普遍规律，没有不包含普遍性的特殊性；同样，醇类的共性也只能存在于一切个别醇的特性之中，不可能离开个性而孤立地去谈什么共性。因此，我们在讨论醇类共性的时候，要注意到各种不同的醇所表现出来特性上的差异。这就是要善

* 前面讲到的烷烃、烯烃、炔烃都统称为脂肪烃。

** 如果 —OH 基不在侧链上，而直接连在芳香烃的苯环上，就构成另一类化合物——酚，如 —OH，称为苯酚。详见第四章。

于去“发现一事物内部的特殊性和普遍性的两方面及其互相联结,发现一事物和它以外的许多事物的互相联结。”

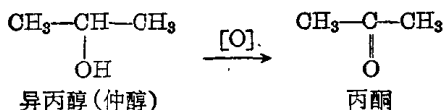
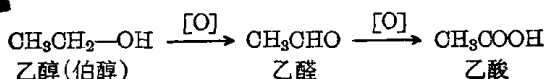
(一) 醇类通性存在于个别醇的特性之中

1. 醇的氧化反应

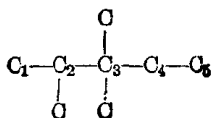
乙醇可以在一定条件下(如银催化剂存在)被氧化成乙醛。一般醇类中的—OH也可以被氧化。但—OH位置不同,其氧化难易程度也不同,所得产物也不一样。

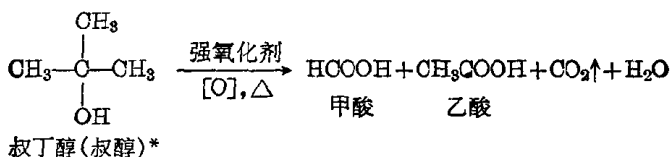
伯醇(—OH基与伯碳原子*相连,如乙醇 $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$)在上述氧化条件下,最初得到醛,继续氧化可以得到酸;仲醇(—OH基与仲碳原子相连,如异丙醇 $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{matrix}$)氧化则得到酮($\begin{matrix} \text{—C—} \\ || \\ \text{O} \end{matrix}$),一般就停留在这个阶段不再被氧化;而叔醇

(—OH与叔碳原子相连,如叔丁醇 $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{—C—CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{matrix}$)在同样条件下不易被氧化,如果采用热的重铬酸钾和浓硫酸的混合物,作为氧化剂,就发生了碳链断裂,生成一些小分子的混合物:

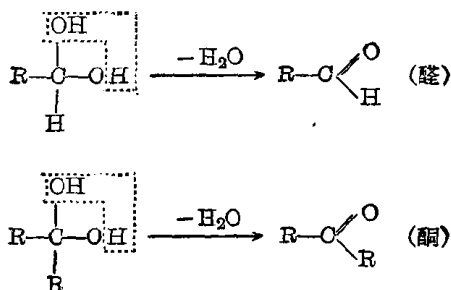


* 只和一个碳原子连接的碳原子称为伯碳原子(如 C_1 等);和二个碳原子连接的碳原子,称为仲碳原子(如 C_2);和三个碳原子连接的碳原子,称为叔碳原子(如 C_3);和四个碳原子连接的碳原子,称为季碳原子(如 C_4)。





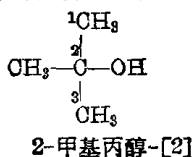
这种明显的差异性，实际上就是由于—OH官能团的存在，使得与—OH直接相连的碳原子(称为 α -碳原子)上的氢原子(称为 α -氢原子)变得比较活泼，容易被氧化成羟基，而在一个碳原子上同时有二个—OH是很不稳定的，继续失水就成醛或酮。



而叔醇中 α -碳原子上没有氢，故在一般条件下不易被氧化。

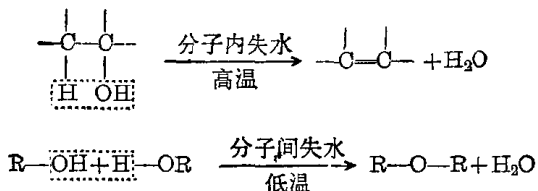
这样，我们就得出醇类氧化的一般规律：伯、仲醇氧化产物分别得到同数碳原子的醛或酮，叔醇在强氧化条件下碳链发生断裂，生成比原来碳原子数为少的氧化产物。

* 醇的命名除按伯、仲、叔习惯命名外，也常用系统命名法：选择官能团(这里是羟基)最长的碳链为主链，按C原子数目称为某醇，侧链的名称放在前面，规定从接近官能团的一端开始依次编号，羟基的位置就用和它相连的C原子的号数表示，并放在后面方括号内。故叔丁醇又可叫做2-甲基丙醇-[2]。



2. 醇的脱水作用

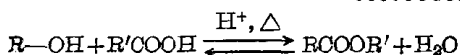
醇类和乙醇一样,在脱水剂的存在下加热,也可以生成烯或醚。一般,低温有利于醚的生成,高温有利于烯的生成:



这是形成不饱和结构和成醚的最常用方法。然而,“事物发展的根本原因,不是在事物的外部而是在事物的内部,在于事物内部的矛盾性。”外部的影响不过是提供了一个变化的条件罢了。不同醇的结构,对产物的影响是很大的。例如叔醇,由于三个烃基斥电子和空间位置障碍的影响,因此叔醇不易分子间失水成醚,一般总是分子内失水成烯。

3. 醇的酯化反应

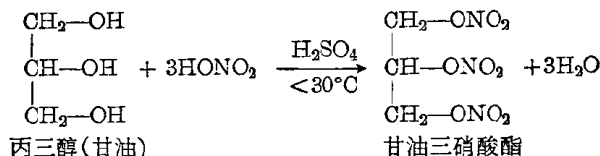
乙醇能与醋酸反应,生成醋酸乙酯。一般地,醇类都能和有机酸反应生成有机酸酯,这种反应称为酯化反应:



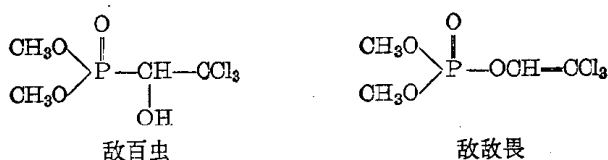
酯化反应除了受催化剂和温度影响外,也和醇的分子结构有关。对于同种有机酸来说,不同醇的相对酯化速率为:伯醇 > 仲醇 > 叔醇。这是因为与—OH相连C原子上取代基越多的话,由于空间位置障碍的影响,使羟基越难和羧基接近相互作用而生成酯的缘故。

有机酸酯广泛被用作溶剂,俗称的香蕉水就是乙酸异戊酯。高沸点的酯是塑料工业中重要的增塑剂。此外,在制造农药、医药、高分子材料、涂料以及作为稀有元素的萃取剂等方面,有机酸酯都有着十分广泛的用途。

醇类除了与有机酸作用外,还可与很多无机酸反应,生成无机酸酯。醇类与硝酸作用生成硝酸酯。多元醇的硝酸酯都是烈性炸药的主要成分,它们在受热后会发生爆炸。例如:



而农业上有一些重要杀虫剂则是醇的磷酸酯。例如:



(二) 缔合现象是醇类某些物理性质的内在根据

当我们详细地分析了直链饱和一元醇的物理常数(表2-1)后,我们就发现:

(1) 它们的沸点要比与其分子量相近的烷烃高得多(烷烃的物理常数参见第一章)。

(2) 甲、乙、丙醇在室温下能与水混溶,从丁醇开始,在水中溶解度显著地降低,九个C原子以上的醇和烷烃一样,几乎完全不溶于水。

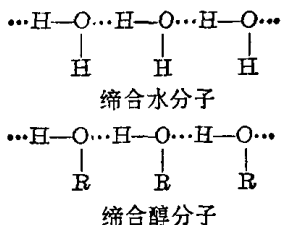
那么,为什么醇会有较高的沸点?为什么醇在水中的溶解度会随着碳链的增加而减少?产生这些现象的内在原因是什么呢?

“相互作用是我们从现代自然科学的观点考察整个运动着的物质时首先遇到的东西。”(《自然辩证法》)当我们比较了醇和水在结构上的特点后,发现二者都有一OH,而剩下的部分:醇分子中是烃基,而水分子中却是氢原子。在羟基中,由

表 2-1 直链饱和一元醇的物理常数

醇 类	分子式 ($C_nH_{2n+1}OH$)	熔 点 ($^{\circ}C$)	沸 点 ($^{\circ}C$)	溶 解 度 (克/100克水)
甲 醇	CH_3OH	-93.9	64.7	∞
乙 醇	C_2H_5OH	-112	78.4	∞
丙 醇	C_3H_7OH	-127	97.8	∞
丁 醇	C_4H_9OH	-89.5	117	9(15 $^{\circ}C$)
戊 醇	$C_5H_{11}OH$	-79	137.8	2.7(22 $^{\circ}C$)
己 醇	$C_6H_{13}OH$	-51.6	157.2	0.6(20 $^{\circ}C$)
庚 醇	$C_7H_{15}OH$	-34.6	175 (756mmHg)	极难溶解
辛 醇	$C_8H_{17}OH$	-16	194	难 溶 解
壬 醇	$C_9H_{19}OH$	-5	213.5	不 溶 解
癸 醇	$C_{10}H_{21}OH$	7	232.9	不 溶 解
十二醇	$C_{12}H_{25}OH$	24	259	不 溶 解

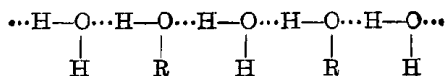
于氧原子的电负性很强,而且具有未共用电子,因此,它就能和另一分子中的氢原子依靠静电相互吸引而形成一种特种键——氢键。由于这种氢键的作用,就使液态时的醇分子或水分子都不是一个个单独分子,而是许多个单分子通过氢键缔合而成的缔合分子。这种通过氢键作用,使一个个单独小分子缔合为缔合分子的现象,称为氢键缔合现象。



氢键的键能比较小,只有6千卡/克分子左右,比一般的离子键、共价键要小得多,故较易被破裂。虽然如此,但在加热醇类使由液态(缔合分子状态)变为蒸气(单分子状态)时,

总还必须多供给一部分热量,使氢键缔合现象显著减弱,甚至消失。因此醇的沸点比相应的烷烃要高。

至于醇在水中溶解度的问题,当醇分子中烃基不太大时,如甲醇、乙醇等,它们的分子结构与水分子比较相似,而且由于缔合作用,使醇分子与水分子更易混溶。但是随着碳链的增长,烃基部分变得很大,使烃在整个醇分子中的比例也随之增大,相反羟基部分所占成分却缩小了。这时醇与水这两种分子在结构上的相似属于次要的,而二者的差异性却上升为主要的了。同时烃基增大后,其空间位置障碍又会遮住羟基进一步与水接近,形成氢键。所以随着碳链增长,醇在水中溶解度是越来越小,以致几乎完全不溶于水。



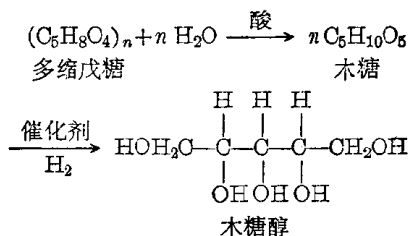
醇分子与水分子的缔合

根据这种解释,可以预料,当醇中羟基增多时,和水相似的部分增加了,同时和水形成氢键的部位也加多了,因此溶解度将会增加。事实也正是如此,例如甘油与水可以任何比例混合。一般讲,二元醇和多元醇在水中的溶解度总比一元醇要大。

(三)用醇类通性看由玉米芯制取的木糖醇

当我们了解了醇类的通性后,就能够应用这种规律性来指导我们认识这个比较复杂的醇。

木糖醇是一个多元醇,含有五个C原子和五个—OH。它可以通过含有多缩戊糖类较多的植物纤维(如玉米芯、棉籽壳、甘蔗渣、稻壳以及其他禾秆、种子皮壳等),经酸性水解成木糖后,再在一定催化剂存在下氢化来制得:



由于木糖醇含有五个—OH(比甘油还多二个),故很易吸湿。在石油加工中作为脱除微量水分的破乳剂,也可代替甘油广泛用于生产牙膏等日用品,以及制造各种醇酸树脂等涂料和各种深色漆和调合漆。

木糖醇的沸点较高,因此它和合成脂肪酸所生成的酯是一种不易挥发的高分子材料的增塑剂。如被硝酸硝化后,就成为一种可爆炸的物质,用于国防及矿山开采上。

一般如甘油等多羟基化合物都具有甜味,木糖醇也是这样,并且又无毒,故医疗上作为糖尿病人的代糖品,不仅提高甜味,当被人体吸收后,还可调节新陈代谢,增加营养。

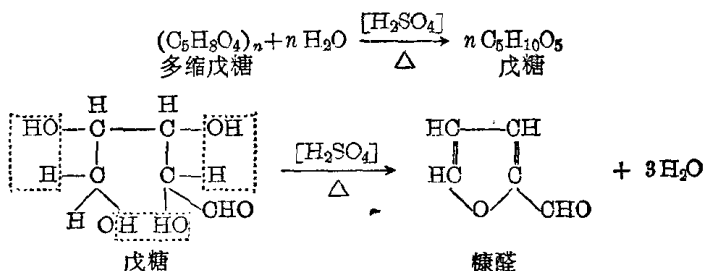
第三节 糠醛和醛 丙酮和酮

一、由多缩戊糖植物纤维制取糠醛

在常见的农副产品中,多缩戊糖是半纤维素的主要成分。多缩戊糖含量%如下:

玉米芯	12~24	花生壳	10~12
棉子壳	17~18	谷壳	12~13
甘蔗渣	15~22	稻草	15~17

如果让多缩戊糖在一定温度和稀硫酸(5%)的作用下水解成戊糖(前面的木糖是戊糖的一种),戊糖再进一步脱水就能得到一种清亮的淡黄色液体——糠醛(音全,quán)。



在实际生产中,水解及脱水是在同一反应器中进行的。将粉碎好并用酸拌匀的原料装入水解罐中,通入蒸汽蒸煮,使达到一定的温度和压力,即发生水解和脱水反应,生成的糠醛和其他较低沸点(如醋酸等)的混合蒸气经冷凝器冷凝后,送入蒸馏塔蒸馏,再经冷凝后,即可在分醛罐底部收集得粗糠醛。在粗糠醛中因含有醋酸等杂质,用Na₂CO₃溶液中和,静置分离得到副产物醋酸钠,上层溶液经进一步精馏后可得精糠醛。

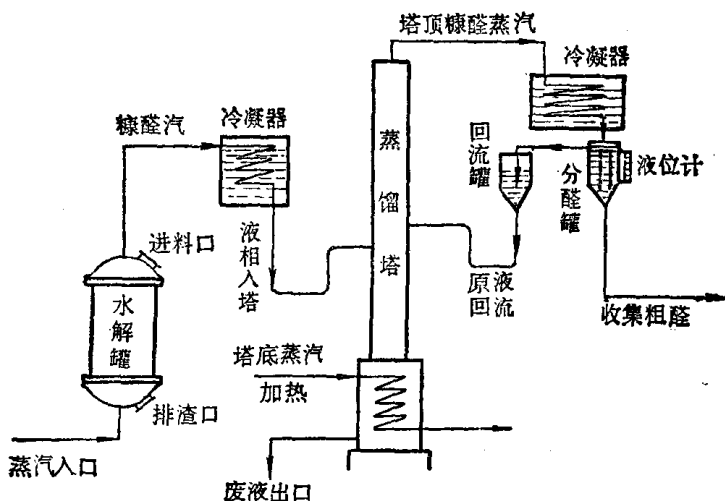


图 2-1 糠醛生产流程示意图

用这方法所需主要设备不多,只要有蒸汽供应,上马也容易,就是没有蒸汽,常压生产也可以,只是产率低一些。需要提出的倒是因为用 H_2SO_4 催化水解、脱水,对设备、管道均有腐蚀作用,要注意防腐维修。

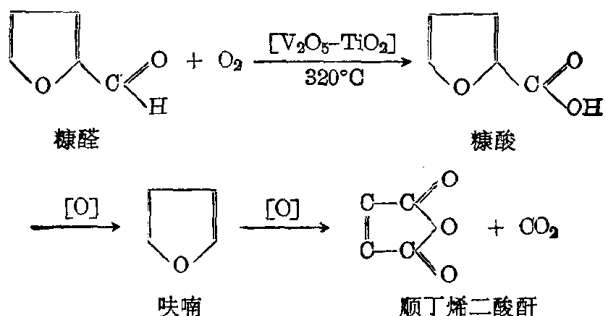
制取糠醛后剩下的残渣还可进行综合利用。水解后的残渣,主要成分是纤维素和木质素。可以把残渣里的纤维素用酸再次水解成葡萄糖,然后发酵成酒精、丁醇、丙酮、甘油等发酵产品。残渣的热值往往较高,可与煤掺合起来或单独作为燃料。由于残渣里还有一些无机盐类(如钾盐等),所以把残渣和垃圾、肥田粉、骨粉等配合起来,经过发酵可以制成颗粒肥料。

此外,多缩戊糖水解后所得之戊糖溶液,如不用来制糠醛,也可作为养料来大量地培养酵母,作为营养价值很高的饲料。

二、糠醛的性质及用途

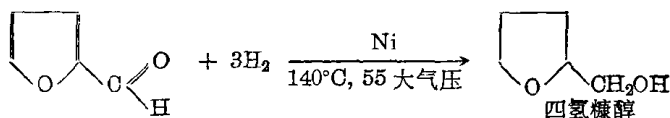
纯净的糠醛是一种无色透明、有刺激性气味的液体。在酸性介质内,或暴露于空气中,则会渐渐发黄。20°C 时比重为 1.159~1.161。常压下沸点为 158~162°C,所以挥发性较小。

糠醛本身是一种优良的选择性溶剂,它对芳烃和烯烃化合物溶解度较大,而对烷烃的溶解度较小,用它可以精炼润滑油和提制石油裂解气中 C_4 馏份。糠醛还是一种重要的化工原料,将其在一定温度和催化剂存在下氧化时,先生成糠酸(又叫呋喃甲酸),最后被氧化成顺丁烯二酸酐(简称顺酐)。



顺酐是一种无色晶体，有强烈刺激味，易升华，广泛用于医药工业生产长效磺胺（如“SMP”）及有机磷农药“马拉松”，还用于塑料、合成树脂、石油加工和国防工业等方面。

当糠醛催化加氢后，就可还原得四氢糠醇。



这里除了环上双键加氢以外，醛还被还原为醇。所得四氢糠醇是多种树脂、油脂、清漆、颜料的良好溶剂，也是有机合成工业的重要原料。用四氢糠醇酯类作为塑料和合成纤维的增塑剂，其耐寒性比常用的丁醇、辛醇酯类还要好。

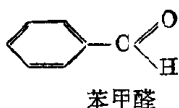
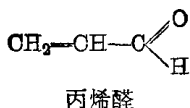
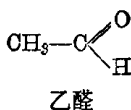
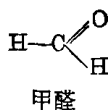
用糠醛还可和苯酚发生缩合反应，以制取糠醛苯酚树脂，作为合成塑料、涂料或粘合剂。此外，糠醛还是合成纤维、合成橡胶的重要原料。

用糠醛及煤油、石油混合制成的乳状液来消除杂草，用糠醛水溶液可以控制小麦黑穗病。用糠醛制取呋喃唑啉和呋喃西林是医学上很好的抗菌药物，以治疗尿路感染和肠道疾病。

三、醛的通性

当我们在认识糠醛的性质时（尤其是它的氧化、还原反

应),引起我们特别注意的是五元环旁的 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C}-\text{H} \end{array}$ 官能团, 这个官能团中碳原子一面和氢原子相连, 同时又和氧原子以双键相结合, 组成了不饱和官能团, 我们把具有 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C}-\text{H} \end{array}$ 官能团的化合物称为醛类化合物。 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C}-\text{H} \end{array}$ 称为醛基 (可以写成 $-\text{CHO}$, 但切不可写成 $-\text{COH}$)。显然醛也是一类烃的含氧衍生物。如:



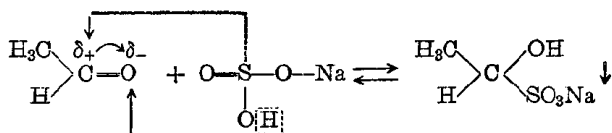
其中 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}- \end{array}$ 原子团就叫做羰基 (羰音汤, tāng)。羰基中的碳氧双键和前面碳-碳双键一样, 也是由一个 σ 键和一个 π 键组成, π 键不稳定, 容易断裂; 故也表现有较大的活泼性。所不同的, 只是碳-碳双键 ($-\text{C}=\text{C}-$) 中, π 电子云均匀地分布于二个碳原子之间, 而碳氧双键 ($-\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C}- \end{array}$), 由于氧原子的电负性比碳原子大, 因此对电子的吸引力也大, 致使 π 电子云发生变形, 变得偏向于氧原子一端, 而使羰基发生极化。极化的结果, 碳原子上带有部分正电荷 (用 δ_+ 表示), 而氧原子上则带有部分负电荷 (用 δ_- 表示), 即 $\begin{array}{c} \delta_+ \quad \delta_- \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}-\text{O} \end{array}$, 因此使羰基化合物具有一系列特殊的性质。

(一) 羰基的加成反应

在外界试剂的影响下, 羰基容易发生加成反应。由于羰

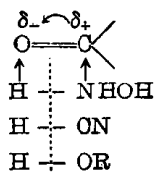
基是极化了的，故在一定条件下加成时，其方向是有规律的，即试剂中的 H（或正的部分）总是加在羰基的氧上，而其余部分（或负的部分）总是加在碳上。

例如乙醛能与亚硫酸氢钠的饱和溶液起加成反应，结果生成 α -羟基乙磺酸钠的白色沉淀。

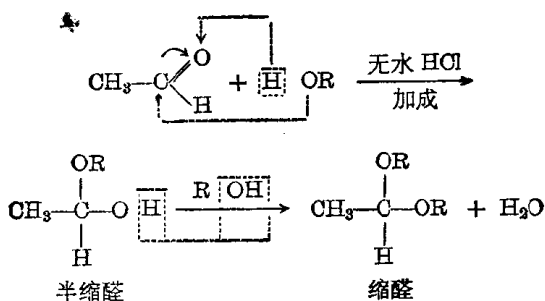


这个反应亦是一般醛的通性，故常用来分析或鉴别醛类。

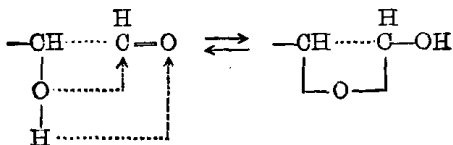
此外，羰基还可以与羟氨 (HNOH)、氢氰酸 (HCN) 和醇等试剂发生加成反应，其加成方向也服从上述一般规律：



被醇加成后可生成半缩醛和缩醛：



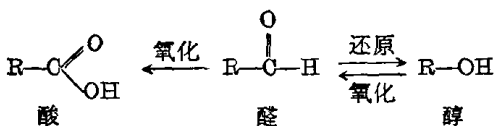
如在一个有机化合物中同时含有醛基和醇羟基，两种基团间也可以发生加成而生成环状半缩醛：



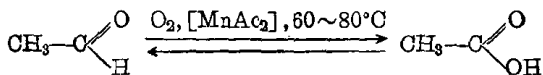
这种现象在以后认识糖的结构中有着重要的作用。

(二)氧化-还原反应

糠醛可以还原为糠醇，也能够氧化成糠酸。一般醛类化合物也有这种特性。

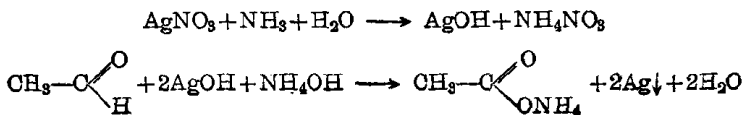


如乙醛在催化剂醋酸锰存在下，加热到 60~80°C 时，用氧气氧化，就能制取醋酸：



这种化学运动的现象正说明了“一切矛盾着的东西，互相联系着，不但在一定条件之下共处于一个统一体中，而且在一定条件之下互相转化”。这里醇是较低级的氧化阶段，而酸则是较高级的氧化阶段。人们利用这种规律来综合利用各种农副产品，以及进一步合成各种有机化工原料。

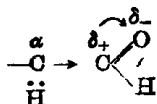
乙醛的容易被氧化还特别表现在能被弱氧化剂（如硝酸银的氨水溶液）氧化。当在洗净的试管中，放入 AgNO₃ 的氨溶液与少量乙醛共热之，于是乙醛被氧化成乙酸（在氨溶液中生成乙酸铵盐），而氧化银被还原为银，沉积在试管内壁上，生成光亮的银镜：



这个反应称为银镜反应。工业上，热水瓶胆壁涂银就是利用含醛基的化合物(如葡萄糖)的这一反应原理进行的。银镜反应是醛的特性反应，亦广泛用于鉴别醛的存在。

醛基中的氢原子之所以容易被氧化，也是和极化了的羰基这个内部特殊矛盾相联系的。因为羰基极化了，羰基上带部分正电荷的碳就要吸引与碳直接相连的氢原子上的电子，而使醛基上的氢原子显得更活泼而容易被氧化了。

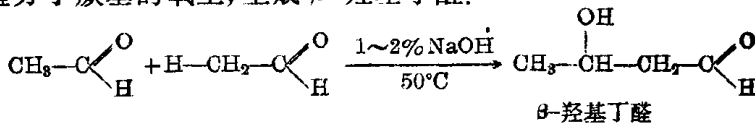
然而，运用唯物辩证法的宇宙观，“从事物的内部、从一事物对他事物的关系去研究事物的发展”，却使我们发现这个极化了的羰基，对于周围其他原子的影响远不止只有醛基上的氢原子。由于 α -C原子*距离羰基较近，当然羰基上带部分正电荷的碳也会影响到 α 位上C—H键中的电子云，从而使 α -H变得活泼，容易发生 α -H的反应，即：



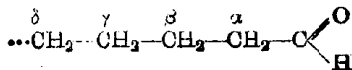
(三) α -H 的反应

1. 醇醛缩合反应

当乙醛于 50°C 时，在稀碱(NaOH)催化作用下，二分子乙醛就能自相加成，即一个乙醛分子中的 α -H加到另一个乙醛分子羰基的氧上，生成 β -羟基丁醛：



* 为了命名方便起见，习惯上我们称和官能团(如醛基)直接相连的碳原子为 α -C原子，以下依次为 β 、 γ 、 δ ……C原子，而连在 α -C上的氢原子称为 α -H。



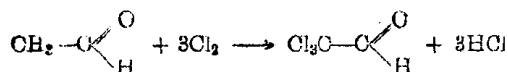
应该指出的是这类反应决不是指醇与醛的缩合，而是指两分子醛缩合成一个既有羟基又有醛基的化合物，故也可称为羟醛缩合。显然，甲醛、糠醛等没有 α -H 的醛类化合物是不会发生这类反应的。

醇醛缩合反应是一个增长碳链的方法，也是有机合成工业上的重要反应，利用这个反应，可以由乙醛为原料生产季戊四醇（用于高等油漆或原子能工业上）和辛醇（增塑剂的原料）。

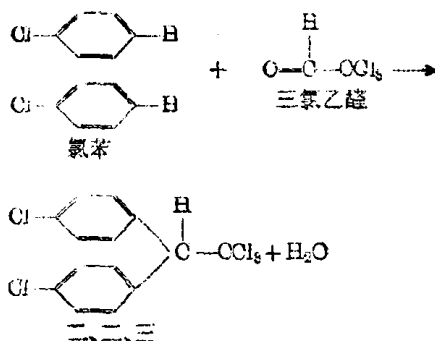
2. 卤代反应

乙醛分子中 α -H 的活泼性，除了表现于能与羰基加成发生醇醛缩合外，还容易被卤素取代。

当乙醛与氯气作用时，乙醛分子中的 α -H 就逐步被氯原子所取代，最后生成三氯乙醛：

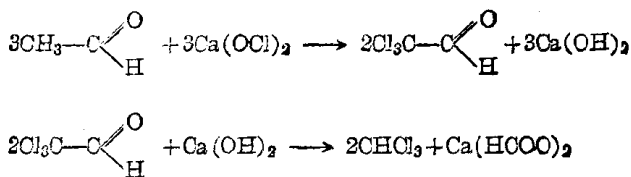


三氯乙醛是制造农药“二、二、三”（即滴滴涕，二氯二苯三氯乙烷）、敌百虫、敌敌畏的原料。



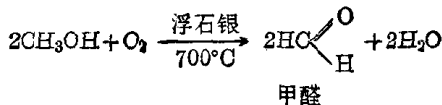
当卤代反应在碱溶液中进行，或者改用次氯酸盐 [例如 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$]，则乙醛中三个 α -H 迅速地完全被卤素取代，生

成三氯乙醛, 而且反应混合物在碱作用下发生键的断裂, 最后生成三氯甲烷(俗称氯仿)和甲酸盐:

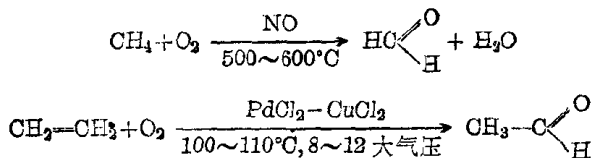


乙醛在碱溶液中与卤素作用得到卤仿的反应, 亦称卤仿反应。应该指出的是, 作为卤仿反应, 并不是所有醛都可以发生, 只有 α -C上连有三个 α -H的醛, 也即乙醛, 才能发生卤仿反应。

当我们已经熟悉了醛类的通性以后, 就可以利用其中某些性质来扩大醛的来源。例如用甲醇在一定的条件下氧化制取甲醛:



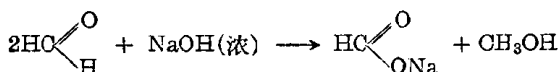
当然, 作为发展方向, 则还是利用烃的直接氧化以制取醛:



所得甲醛在常温下是气体, 沸点 -21°C , 具有强烈刺激味, 能溶于水。40%的甲醛水溶液俗叫福马林, 是一种很好的消毒剂。由于甲醛能使蛋白质变性凝固, 所以在农业上常用以浸泡种子, 以杀灭种子上病原菌的孢子, 而在解剖学上用以浸制标本。此外, 微生物接种前, 接种室常用甲醛熏蒸进行灭菌。

在工业上, 甲醛大量用于塑料的制造, 如酚醛塑料 (俗称电木)、脲醛塑料 (电玉)、工程塑料 (如聚甲醛) 等。在医药、皮革工业上, 甲醛也是一种不可缺少的原料。

当我们仔细观察了甲醛的分子结构后, 却发现它有它特殊之处——即一个羰基连接着两个氢原子, 但没有 α -H。因此, 在化学性质上, 甲醛除了表现有醛的一部分通性外, 也表现有它的特殊性, 比较突出的是: 当甲醛和浓碱液共热时, 则两分子甲醛中一分子被氧化成酸, 另一分子被还原成醇:



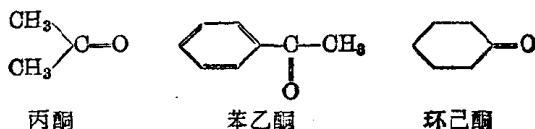
这种同一种分子间的相互作用, 得到不同方向的两种产物 (氧化和还原产物) 的自身氧化-还原反应, 称为歧化反应。凡是没有 α -H 的醛 (包括糠醛), 虽然不能发生醇醛缩合反应, 却可在浓碱作用下发生歧化反应。

由此可见, “对于物质的每一种运动形式, 必须注意它和其他各种运动形式的共同点。但是, 尤其重要的, 成为我们认识事物的基础的东西, 则是必须注意它的特殊点, 就是说, 注意它和其他运动形式的质的区别。只有注意了这一点, 才有可能区别事物。” 牢记毛主席的这一伟大教导来认识醛类及某些醛的特性是有着极其深刻的指导意义。

四、丙酮和酮

前面我们讨论了醛类 ($\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$) 化合物, 在这类化合物中, 羰基的一端连有烃基, 另一端是 H 原子。假定在羰基两端都同时连接二个烃基, 这样构成的化合物, 我们就称之为酮 ($\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'$, 酮音同, tóng), 这里 R、R' 可以一样, 也可以不一

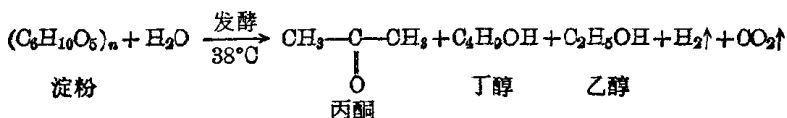
样;可以是脂肪烃基,也可以是芳香烃基或脂环烃基。例如:



而丙酮是酮中最简单的一个。

(一) 丙酮的来源

当谷类和薯类淀粉加水配成一定浓度的发酵胶液,然后经蒸煮杀菌后,以某种特殊微生物——丙酮-丁醇菌于 38~42°C 下连续发酵,则在发酵液中就能同时得到丙酮、丁醇和乙醇,它们的相对含量约为 30%、60%、10%,发酵中产生的 CO₂ 可以回收做液体 CO₂ 或干冰, H₂ 可以合成氨。



将发酵液经过蒸馏后,就可分别得到丙酮、丁醇和乙醇。

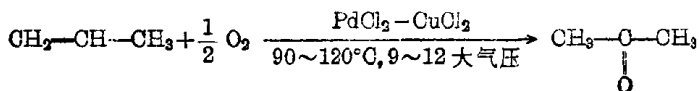
用发酵法生产丙酮,虽然是可行的,但需要用去大量粮食。为了进一步贯彻、落实毛主席关于“深挖洞、广积粮、不称霸”的伟大战略方针,近年来,各地开展了综合利用,因地制宜地为丙酮生产开创了一条新的原料途径。例如,从松焦油干馏后的废水或从木材干馏后得到的木醋液中提取丙酮;利用生产糠醛所得的副产物 NaAc 进行裂解;用甜菜糖蜜为原料来生产丙酮。但是,目前最先进最根本解决生产丙酮原料问题的还是采用资源丰富的石油。

1. 异丙苯法

它是石油加工产品丙烯和苯为原料,制取丙酮的一种重要方法。此法除得到丙酮外,同时还得到重要化工原料——苯酚(反应原理见第四章第三节)。

2. 丙烯直接氧化法

与乙烯直接氧化制乙醛相似,当丙烯于一定条件时,在氯化钯和氯化铜水溶液的催化作用下,以空气直接氧化,即得很高产率的丙酮(约 92~94%),这是随石油化工发展后取得的新成就之一。



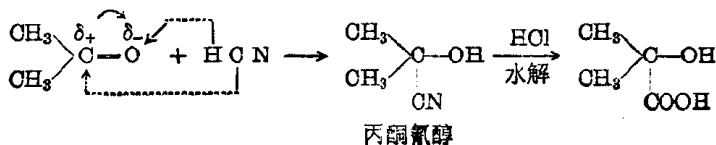
目前正在探索非钯催化剂的反应条件。

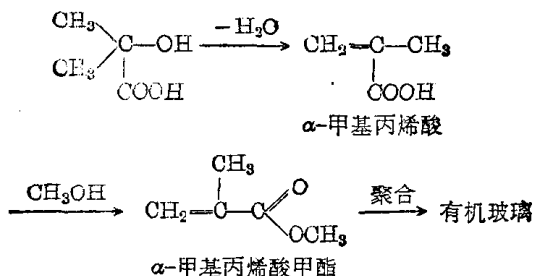
(二) 丙酮的性质

丙酮是无色有香味的易燃液体,易挥发(沸点为 56°C),比重 0.791,能与水、乙醇、乙醚、氯仿以及许多油类、有机液体互溶。其蒸汽与空气会形成爆炸混合物。丙酮是有机合成的重要原料,也是良好的有机溶剂,它广泛用于制药、油漆、塑料、人造纤维等工业。

丙酮所以有这么广泛的用途,和它的化学性质分不开的。从丙酮分子的内在结构来看,它与醛有相似之处,如也有活泼的羰基、有 $\alpha\text{-H}$ 等;但也有不同点,如没有与羰基直接连接的氢原子等等。因此,在化学性质上与醛有共性的地方,也有不同之处。例如:

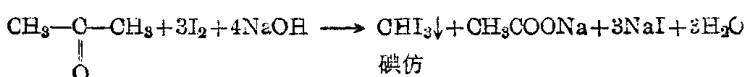
丙酮也可以与亚硫酸氢钠、氢氰酸……等一系列试剂发生羰基加成反应,加成方向也符合醛的一般规律。其中丙酮与 HCN 加成的产物——丙酮氰醇,经水解、脱水 and 酯化后得到的 α -甲基丙烯酸甲酯是制造有机玻璃的重要原料:





除丙酮外，一般脂肪族甲基酮($\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$)类化合物也都能发生羰基加成反应。如果羰基二边烃基较大，由于空间位置障碍使试剂难于接近，就不易发生羰基加成反应。

丙酮和乙醛相似，也可发生卤仿反应。如丙酮与碘的碱溶液作用即得碘仿：



碘仿是不溶于水的黄色固体，有特殊的气味，利用碘仿生成的现象可以检验甲基酮($\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$)的存在。不仅如此，我们可以由此及彼地联想起，凡能被次卤酸盐(NaOX)氧化成具有 $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \\ \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{R(H)} \end{array}$ 结构的物质[例如异丙醇($\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$)]也都能发生卤仿反应。

这样，卤仿反应不但可以用来制备氯仿、溴仿、碘仿，而且可以用来鉴别乙醛、甲基酮，以及能被氧化成这些物质的醇的存在。

但是，在醛和酮的分子结构上毕竟还存在着差异，即醛基总在分子的末端，羰基一端直接连有 H 原子，而酮基(即羰基)总在碳链中间，二端都连着烃基却没有与羰基直接连接的

H 原子。这种差异引起酮在性质上与醛的不同点，突出地表现在酮的氧化反应上。

酮类在一般的氧化条件下，很难被氧化。如丙酮不会发生银镜反应，不能被弱氧化剂氧化；在强氧化剂（如浓 HNO_3 、 KMnO_4 ）长时间作用下，则会使羰基一边的碳键断裂，生成含碳原子较少的酸。利用这种氧化反应的差异性（特别是银镜反应），我们就可以把醛和酮区别开来。

至此，我们对醛和酮这些物质的认识更具体了，而作为醛、酮、醛基、羰基……等“观念性的东西却不过是在人类头脑中变了位并且变了形的物质性的东西。”（《资本论》第二版跋）因此，在学习有机化学中各类具有特征官能团的化合物时，应该注意这些官能团所表现出来实在的、具体的性质，而把这些性质一面从分子结构特点上加以理解，一面又联系它的实际应用以指导进一步再实践，这样就能收到比较好的效果。

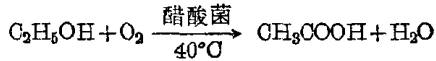
第四节 制醋 醋酸和羧酸

一、制醋和醋酸的工业制法

醋是大家熟悉的东西，除了可用作调味品外，在日常生活 中也有许多妙用。如用醋来冲洗热水瓶，以除去内壁上的水垢；假如把汽油灯灯罩或煤油灯芯在醋里浸上 4~5 分钟后取出晒干，就可比较经久耐用或减少煤烟；在痢疾流行的秋季，经常吃些醋拌的菜，可以增加胃内杀灭痢疾杆菌的作用。农村贫下中农还把醋和糖、酒等配成农药以诱蛾杀虫。

自古以来，人们就已懂得酒在空气中自然氧化“酸败而成醋”的道理。实质上这个过程就是发酵作用。用发酵法制醋，其基本原理和酿酒大致相似，只需将糖化、酒化后得到的未经

蒸馏的含酒产物，再和麸皮、谷糠、醋酸菌等混和后继续进行发酵，控制前期温度为 40°C ，后期为 36°C ，约经 40 天左右，醋酸含量达 5% 以上，并不再上升时，即为成熟。这时，乙醇在醋酸菌的催化氧化下，便变成了醋酸：



食用醋含醋酸在 5~6% 左右。成醋发酵一般只能在黄酒、葡萄酒等酒类里进行，因为醋酸菌需要氮和磷作为养料。烧酒或纯酒精溶液一般都不可能通过发酵而制得醋酸。

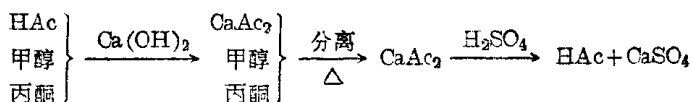
醋酸又名乙酸（简写为 HAc，Ac 表示醋酸根），是无色具有强烈刺激臭味的液体，比重为 1.049，沸点 118°C ，熔点 16.5°C 。当室温低于 16.5°C 时，醋酸就成冰状结晶，因此 96% 以上的醋酸又叫做冰醋酸。冰醋酸极易吸湿，能灼伤皮肤，使用时应尤加注意。

用发酵法得到的是较稀的醋酸溶液，适于食用。要想得到浓度较大的乙酸，就要用木材干馏或者有机合成的方法。

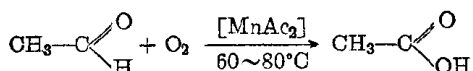
所谓木材干馏法，就是利用山区的树皮、枝桠、树根或者木材加工厂的劈头、锯屑等为原料，在隔绝空气的密闭容器里加热，使之发生一系列物理和化学的变化，最后得到固、液、气态等三种产物。固体就是木炭，气体是木煤气（主要是 CO 、 CO_2 、 CH_4 组成），液体产物叫做木馏液，其中含有木焦油和木醋液，很易澄清并加以分离。

木焦油是由许多有机化合物组成的混合物，成分很复杂。其中主要是脂肪酸和酚类以及脂肪烃和芳香烃的化合物。而在木醋液中含有醋酸、甲醇、丙酮，当加入石灰后，醋酸便被中和为醋酸钙（ CaAc_2 ），由于甲醇、丙酮的沸点较低，故加热后

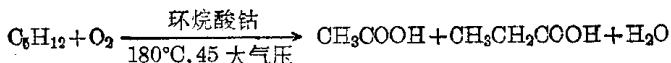
即可被分离掉，留下的 CaAc_2 再加浓硫酸蒸馏，即可获得浓度为 60% 的醋酸。



合成法是近代大量生产醋酸的主要方法。将乙醛在催化剂醋酸锰存在下，用空气或氧气进行氧化即得。



这是工业上采用已久的方法。随着石油化工的发展，战斗在化工战线上的我国工人阶级本着“独立自主、自力更生”的精神，利用炼油厂常压蒸馏出来的低沸点馏份（主要为 $\text{C}_5\sim\text{C}_7$ 组分）作原料，在 180°C 及 45 大气压下，以环烷酸钴作催化剂，用空气氧化而制得醋酸。如以 C_5 为例，其主要反应可表示如下：



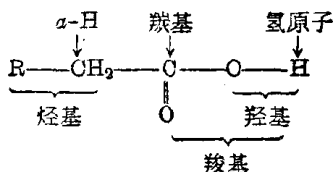
实际氧化过程远较复杂，除醋酸、丙酸外，还有甲酸、丁酸、丁二酸、丙酮等副产物生成，经分离和精制后，都可分别得到纯品。用烃类氧化是目前工业上合成醋酸的重要方向。

近来，人们在实践中发现了甲醇与 CO 在特殊催化剂的存在下，于 $175\sim 245^\circ\text{C}$ 及低压下进行羰基化反应合成醋酸，也是值得注意的新工艺。

醋酸是重要的有机化工原料，主要用以制造合成纤维（涤纶）、醋酸纤维素（作为照相底片、人造丝的原料）、药物（如阿司匹林）、染料（靛蓝）、农药（2,4-滴、 α -萘乙酸）等。醋酸的酯类可作喷漆的溶剂。醋酸和醋酸钠的缓冲溶液在农业上也有一定的应用（如土壤分析、农用微生物的培育等）。

二、醋酸 的性质

醋酸或羧酸类区别于醇、醛、酮的特殊性质是由其内部特殊结构所决定。运用辩证法的这种基本观点，解剖羧酸的结构，发现它可以分成如下所示的几个单位：

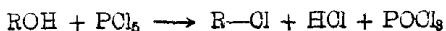


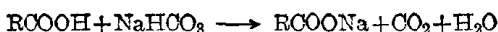
其中 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{---C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ 称为羧基（羧音梭，suō），含羧基的化合物称为羧酸。羧基是羧酸的特征官能团，它可看作是由羰基（ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{---C} \end{array}$ ）和羟基（ ---OH ）组成，然而当分子中不同的基团互相接近时，它们将彼此产生影响，因此羧基的性质不能认为只是羰基和羟基性质简单的相加，而是互相联系，互相制约，有质的变化。这种质的变化就突出地表现在由于 >C=O 的存在，而使羧基中羟基具有醇类化合物所没有的酸性上；以及又由于 ---OH 存在，而使 >C=O 特性减弱，以致不发生典型的羰基加成反应等。当然在羧酸分子中的羰基和羟基，在一定条件下仍保留原来基团的某些性质，如羟基可以被其他基团置换，羰基旁 $\alpha\text{-C}$ 原子上的氢比较活泼等，与醇分子羟基*和醛分子中的羰基有类似之处。我们在学习羧酸的这些性质时，就要注意把握这种共同点与不同点：

（一）羧基上氢原子的性质——酸性

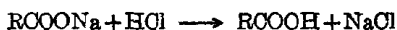
羧酸与 NaOH 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 等作用后，能生成盐：

* 如醇和五卤化磷作用，则羟基被卤原子置换而生成卤代烷：

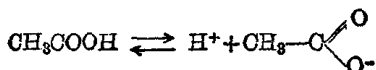




羧酸盐在水溶液中能稳定存在,并能电离为离子,但当加入强酸后,又可使盐重新变为羧酸。



这就说明:羧酸具有酸性,其酸性比碳酸强,比一般无机酸弱,其酸性的强度,常用它的电离常数 K_a 表示:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

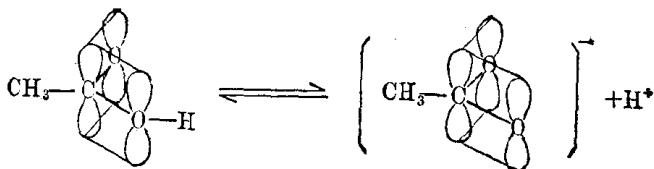
乙酸电离常数 $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$,一般羧酸的 K_a 也在 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ 范围。利用羧酸的酸性及其成盐的性质,可以使它和中性的醛、酮、醚、醇等分离开来,也可与其他非水溶性或易挥发物质分离。

羧酸具有酸性这一事实,说明羧基中的羟基和醇中羟基有所不同,也更进一步证明了原子间是相互联系和相互影响的。因为在羧基中的 >C=O 上有 π 电子云,而羟基中的氧原子上亦有未共用的 p 电子存在,它们的对称轴互相平行,因此在空间有可能会相互重叠,这种重叠是由 π 电子云和 p 电子云引起的,所以又叫做 $p-\pi$ 共轭。我们已知醛的羰基是极化了的,氧原子上的电子云密度较大。故 $p-\pi$ 共轭的结果,必然使 $-\text{OH}$ 基氧原子上的电子云向羰基氧原子方向移动,而使羟基氧原子上电子云密度降低,氢氧键中的电子云就更靠近氧原子,致使羟基上的氢容易电离为 H^+ ,而表现出酸性。其反应如下*:

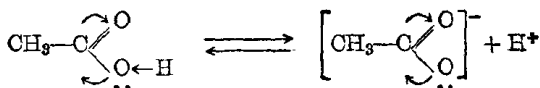
* 第135页反应式中的



上、下直线表示 π 电子和 p 电子侧面部分重叠。

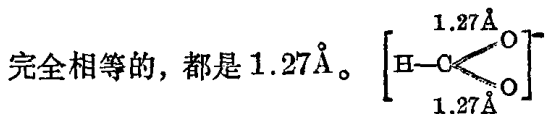


或者写成:



箭头表示电子云的偏移。

当 H^+ 电离后, 氧原子上带有负电荷, 这样就更容易与羰基上的 π 电子云发生 $p-\pi$ 共轭, 这时负电荷也不再是集中在一个氧原子上, 而是平均地分配在两个氧和一个碳上, 为整个大 π 键所共有, 因而羧酸根负离子就比较稳定。事实上, 用物理方法测定甲酸根负离子的键长, 证明两个碳氧键的键长是

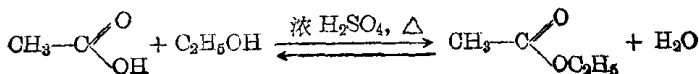


(二) 羟基的取代反应

由于羰基的存在, 又使得 $-OH$ 表现出一定的活泼性, 可被烷氧基 ($-OR$)、卤原子 ($-X$)、氨基 ($-NH_2$)、羧酸根 ($R-C(=O)-O-$) 所取代, 生成一系列羧酸的衍生物。

1. 酯

前面已经提到, 当乙醇和乙酸在浓 H_2SO_4 催化剂作用下加热, 即生成乙酸乙酯:

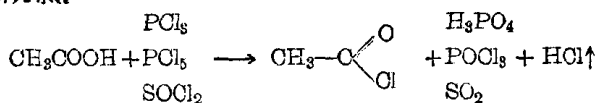


生成的酯在这种条件下, 往往又会和水相互作用, 发生水解反应, 生成酸和醇(酯的水解在碱存在时, 进行得更加完全, 因为碱可与酸作用生成盐)。这样, 酯化与水解就作为矛盾的双方共存于一个统一体系中, 因此, 酯化反应是个可逆的反应。

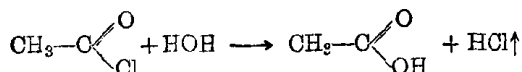
在反应开始时, 醇和酸的浓度较大, 酯化反应进行得比较迅速, 随着酯化的进行, 酯的浓度也越来越大, 酯的水解反应也随之加快。一定时间后, 当酯化与水解彼此势均力敌时, 二者达到了动态平衡。这里, 加热和使用酸作催化剂都能加速反应达到平衡的速度。然而, 绝对的静止, 无条件的平衡是不存在的。“个别运动趋向于平衡, 而整体运动又破坏个别的平衡。”(《自然辩证法》) 当我们增加反应物中任一原料的配比, 或者不断地从反应体系中移去水分时, 就能不断打破整个体系欲要达到平衡的趋势, 从而使提高酯的产率获得了可能性。因此, 实际生产中酯化反应都不在平衡条件下进行的。

2. 酰氯

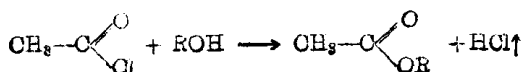
当乙酸与 PCl_3 、 PCl_5 或 SOCl_2 (亚硫酰氯) 作用后, 就能制取乙酰氯:



乙酰氯性质非常活泼, 在空气中即水解放出 HCl 气体而冒烟雾:



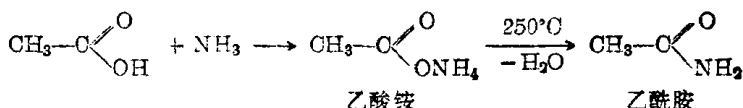
乙酰氯除了被水分解外, 还能被氨、醇所分解。如被醇分解:



乙酰氯主要用在药物、染料、农药等有机合成工业上。

3. 酰胺

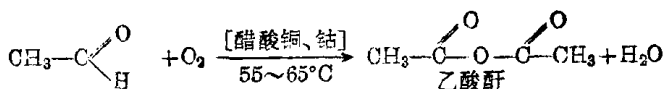
当乙酸和氨作用后,首先生成铵盐,然后醋酸铵在 250°C 时失水得到乙酰胺。



乙酰胺是无味、白色结晶,能溶于水,其水溶液是种很好的溶剂。一般的酰胺也存在于植物中,当作物多施用了氮肥,体内就会有酰胺的积累,成为植物体内氮的一种储藏形态。

4. 酸酐

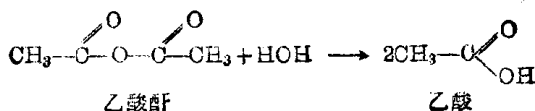
当二分子乙酸在脱水剂作用下失去一分子水后,就会变成乙酸酐。实际生产乙酸酐是用醋酸铜、醋酸钴为催化剂,通入氧气,使乙醛氧化而成:



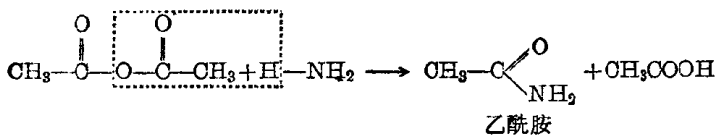
生成的乙酸酐(简称乙酐)又会继续水解成醋酸,故在反应过程中要设法移去水分,控制水解反应的进行,以提高乙酐的得率。

乙酐是无色具有刺激臭味的液体,沸点 140°C,它的化学性质和乙酰氯相似,也能水解、氨解和醇解,但不如乙酰氯活泼,作用比较缓慢。

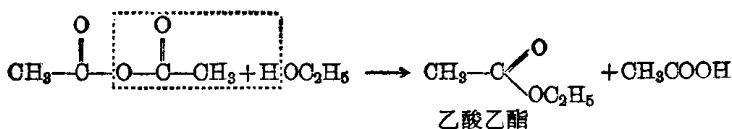
水解:



氨解:



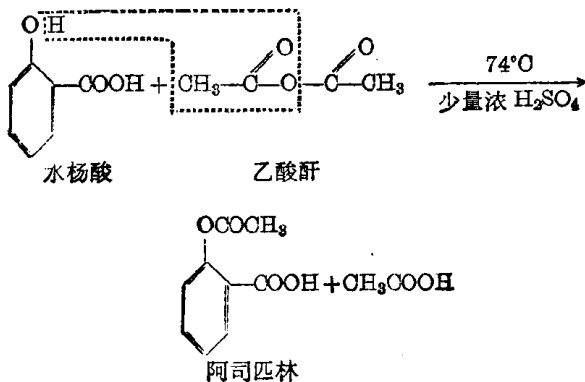
醇解:



当比较了酯、酰氯、酰胺、酸酐等羧酸衍生物后,可以发现

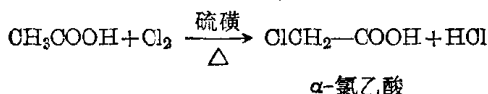
它们在结构上都有共同的部分 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$, 这个部分也就是乙
酸分子中除去羟基后剩余的部分,我们称这个基团为乙酰基,
所以羧酸衍生物又可叫做酰基化合物。在有机合成工业上,
它们(除酰胺外)常被用作乙酰化剂,也就是使其他化合物中
氢原子被取代,同时引入一个乙酰基,以改变原来的化合物的
性质。

例如:当用乙酸酐在少量浓硫酸存在下,使水杨酸中引入
酰基,变成乙酰水杨酸后就可降低原来水杨酸的毒性,成为一
种解热镇痛的药——“阿司匹林”。



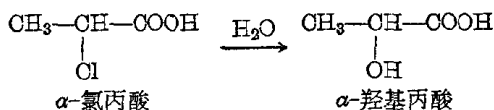
(三) α -H 的反应

在乙酸分子中，还保留了与羰基直接连接的 α 碳原子上 α -H 的活性，可以被卤素、—OH、—NH₂ 等取代而分别生成卤代酸、羟基酸和氨基酸等。例如：



α -氯乙酸是无色晶体，很易潮解，它的酸性很强（比醋酸强），对皮肤有腐蚀性。它是制造除草剂 2,4-滴及催芽促长的生长刺激剂 α -萘乙酸的重要原料。

当卤代酸进行水解后，可以得到相应的羟基酸。例如：



α -羟基丙酸又叫乳酸，由于存在于酸的牛乳中而得名。其他如苹果酸、酒石酸等都是工业上重要的羟基酸。

至于氨基酸，特别是 α -氨基酸是蛋白质的基本组成单位。我们将在下一章中深入讨论之。

三、羧 酸

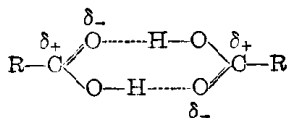
乙酸在生物体中分布很广，它是生物体内代谢过程中的一个重要中间体。此外，在自然界中还广泛存在其他羧酸，如甲酸（又叫蚁酸）、丁酸（又叫酪酸）、己酸（又叫羊油酸）、十六酸（软脂酸）、十八酸（硬脂酸）……等。特别是高级羧酸常以甘油酯——油脂的形式聚集于果实和种籽的细胞中。如将油脂水解，就会得到很多饱和一元羧酸，故这些饱和一元羧酸又叫做脂肪酸。这为棉籽、米糠以及其他多种野生油料作物的综合利用提供了一条途径。

恩格斯在《反杜林论》中指出：“由于元素的单纯的数量增加——而且总是按同一比例——而形成的一系列在质上不同的物体。”这种由于量变引起质变的规律在烷烃系列中是这样，在醇、醛、酮和羧酸系列中也是这样。例如：甲酸、乙酸、丙酸在室温下是有刺激气味和酸味的液体，易溶于水，而丁酸至壬酸则为难溶于水的油状液体，到了十个碳原子(癸酸)以上的直链羧酸乃是不溶于水的固体。

另外，羧酸的沸点是随着碳原子数的增加而增加，而且比同数碳原子的醇更高(见表 2-2)。其主要原因也是氢键的影响，在羧酸分子中，由于极化了的羰基的存在，致使羧酸分子中的氢键比醇还要强，甚至在蒸气及烃类溶剂的稀溶液中，也还有某些二聚体存在，这就是羧酸具有较高沸点和熔点的内因。

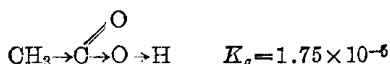
表 2-2 同数碳原子的烷、醇、酸的沸点和熔点

	甲 烷	甲 醇	甲 酸	乙 烷	乙 醇	乙 酸
沸点(°C)	-161.6	64.7	100.8	-88.6	78.4	118.1
熔点(°C)	-182.6	-93.9	8.6	-182	-112	16.67
	丙 烷	丙 醇	丙 酸	丁 烷	丁 醇	丁 酸
沸点(°C)	-42.2	97.8	141.1	-0.5	117	163.5
熔点(°C)	-187.1	-127	-22	-138	-89.5	-4.7



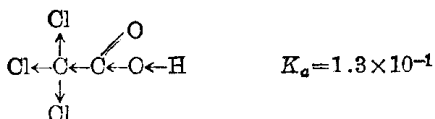
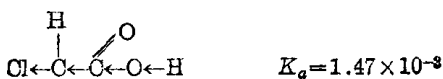
在酸性方面，不同羧酸的强弱也各不相同。甲酸的酸性就比乙酸强，因为乙酸比甲酸增加了亚甲基(—CH₂)后，形成

的甲基($-\text{CH}_3$)比 H 具有更大的斥电子能力, 甲基的这种影响不仅使甲基与羧基碳原子的 σ 电子云偏向于羧基碳原子, 而且这种性能可以沿着单键传递下去, 这种传递作用就称为诱导效应。这样就使乙酸羧基中的 H 原子比甲酸中的 H 原子难以电离为质子, 所以乙酸的酸性要比甲酸弱。同样, 乙基的



斥电子能力更比 $-\text{CH}_3$ 强, 所以丙酸的酸性要更弱些。但是, 随着距离的增加, 诱导效应在碳链中的传递也会很快削弱下去, 所以到了高级脂肪酸时, 其酸性差别就不大了。

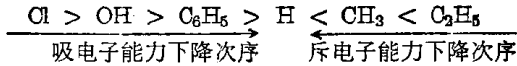
相反, 若在乙酸分子中引入一个吸电子的基团, 如 $-\text{Cl}$ 原子, 组成 α -氯乙酸, 则同样由于诱导效应的作用, 使其 H 原子具有更大的电离为质子的可能性, 故 α -氯乙酸的酸性要比



乙酸强, 二氯乙酸更强, 三氯乙酸的酸性几乎近于硫酸。同样, 卤素对羟基的影响, 也随着它们之间距离而有所不同: α -O 原子上的卤素影响最大, β 次之, 到 γ 位影响就很小了。

由此可见, “一切运动都存在于吸引和排斥的相互作用中。”“只有从这个普遍的相互作用出发, 我们才能了解现实的因果关系。”(《自然辩证法》) 既然取代基吸引或排斥电子能力的

强弱会影响羧酸的酸性,反过来,从各种取代酸的电离常数的测定,就可以比较各种取代基吸引或排斥电子能力的强弱,其规律如下:



事物的运动就是这样。人们对这些不同的运动形式的探讨,也就是我们自然科学的主要研究对象。

以上,我们讨论的都是饱和的一元羧酸。但就羧酸而言,它还有不饱和的一元酸(例如广泛存在于植物中的油酸、桐油酸、蓖麻酸等),还有饱和及不饱和的二元酸(如草酸即乙二酸、己二酸、对苯二甲酸、丁烯二酸等),也还有芳香酸(如安息香酸即苯甲酸、水杨酸)等等。在这里,就不一一讨论了。

第五节 制 糖

前面曾经提到,植物体吸收二氧化碳和水分,通过光合作用合成了葡萄糖,并由葡萄糖进一步转化为植物淀粉、纤维素等多糖类物质。现在,我们却要利用它的相反过程,综合利用这些多糖类物质来制取我们所需要的纯度较高的糖。

一、制 糖

(一)葡萄糖

葡萄糖是最简单的糖,在自然界中分布很广,对人类关系极为密切。常以游离态存在于葡萄(熟葡萄中含 20~30%)、蜂蜜、红薯以及其他水果和蔬菜中,又作为多糖(淀粉、纤维素、肝糖)的基本组成单位存在于植物的种子、根、杆、茎及人、动物的肝脏中。在动物及人类的血液中,也含有葡萄糖,称

为血糖。此外，正常人的尿中含有 0.1%；而糖尿病患者，由于体内葡萄糖正常代谢发生了障碍，尿中葡萄糖含量可增至 1.2%。

葡萄糖是人和动物能量的主要来源。当病人不能饮食时，必须注射葡萄糖以补充营养。在工业上可用作还原剂、生产维生素 C、代用血浆等。

利用淀粉制造葡萄糖有酶水解法和酸水解法两种，目前生产上主要用酸法。即将精制淀粉用水调成粉浆后，加入盐酸，调节其 pH 值为 1.3~1.5，然后在一定压力下，加热至 145°C，这时在酸的催化作用下，淀粉便水解成葡萄糖，而淀粉中所含的蛋白质，还存在于反应液中。

将反应液用 Na_2CO_3 中和，使 pH 控制在 4.8~5.2，这时由于蛋白质达到等电点（参见下一章），便凝固起来，从而与葡萄糖稀液分离之。经活性炭脱色、过滤后，得到浓度为 18~20% 的葡萄糖液，若经一次蒸发、再次脱色后，浓度可提高到 50%，并由棕黄色变成无色。为了除去糖液中残存的 Ca^{++} 、 Fe^{++} 及其他金属离子，并进一步提高糖液浓度，故使糖液经阳离子交换树脂后，再进行二次蒸发，提浓至 72~73%，然后进行结晶、干燥，即得葡萄糖成品。工业上用的葡萄糖在后处理上可要求低一些。

这里水解是关键的一步，其反应终点可用 KI 的碘溶液检验之（利用淀粉及其水解各中间阶段的产物对碘的不同显色反应），生产上也常用淀粉与糊精会使酒精混浊，而葡萄糖能溶解于酒精的特点来检验之。

近年来，随着人们实践的发展，采用酶法生产葡萄糖，特别是深层发酵双酶（枯草杆菌和黑曲酶）水解法直接糖化粗淀粉原料以制取葡萄糖；采用木屑在常压下浓酸水解法以制取

葡萄糖也已成功。

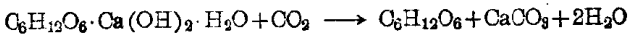
利用木霉或其他真菌产生纤维素酶，以酶解粗饲料获得可消化的糖，从而提高粗饲料的发酵和饲养实效，这对我国养猪事业具有特殊重要的意义。

为了提高发酵效果，防止营养单纯，我们常将粗料与精料、青料与干料适当搭配，随即接入为干料3~5%的曲种*，加水至手捏紧原料时指缝间稍有水滴为宜，保持温度25~35°C。发酵前期保持较好通气条件，以利好气性霉菌、细菌、酵母的大量生长繁殖，经一天到一天半后，发酵温度不再上升了，即可使堆料压实或封缸。此时料中的粗纤维、淀粉、果胶质等就较好地转化为多种糖类；同时饲料中的某些成分在微生物作用下，又进一步合成了营养价值较高的物质如：蛋白质、氨基酸、维生素、有机酸、醇等。这样，又甜又酸，又软又香、营养和适口性显著提高的微生物发酵饲料便成熟了。

(二)果糖

果糖是另一种单糖，是葡萄糖的同分异构体，它常常与葡萄糖共存于已成熟的水果及蜂蜜中，是最甜的糖，蜂蜜的强甜味，即由于所存在的果糖引起。

果糖性质基本上和葡萄糖相似。不过它不易被溴水所氧化，却能与Ca(OH)₂生成不溶于水的化合物，此化合物与CO₂作用，则又分解生成果糖和CaCO₃：



利用此性质可将果糖从其他糖类中分离出来。

* 目前也有采用“无曲”发酵饲料，就是不要预先制曲和人工接种，而是通过控制微生物的生长条件，促使饲料中原来存在的某些微生物大量生长繁殖，从而达到饲料发酵目的。

(三) 蔗糖

蔗糖就是人们平常吃的食糖，它是自然界分布最广的双糖（即水解后生成两分子单糖），以甘蔗（含 18~26%）、甜菜（含 14~20%）中含量最多。我国的台湾、广东、广西、福建、四川等省盛产甘蔗，华北及东北各省又是甜菜产区，这些都为蔗糖的生产提供了丰富的物质资源。

无论是从甘蔗还是甜菜中制取蔗糖，都必须经过原料粉碎、糖液提取、净化、脱色、浓缩、结晶等步骤，这样所得的蔗糖纯度可达 99.9%。

(四) 麦芽糖

麦芽糖是蔗糖的同分异构体。在自然界里没有游离态存在，一般由淀粉经过淀粉酶水解而成。其甜味大于葡萄糖，但不及蔗糖。

用淀粉水解制取麦芽糖，其基本原理、过程和制取葡萄糖相似，所不同的在于糖化时使用大麦芽中的淀粉酶作催化剂，这种酶可使淀粉的分子链上断裂下来的最小单位是双糖的形式，而不是葡萄糖，得到的麦芽糖，常常和糊精混在一起，成为平常所用的饴糖。麦芽糖主要用于糖果、糕点等食品工业及制药中。

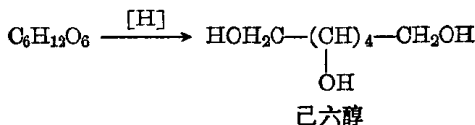
二、糖的结构与性质

从最简单的葡萄糖的分子式 $C_6H_{12}O_6$ 可以看到，它含有六个碳原子、十二个氢原子和六个氧原子，那么在组成葡萄糖分子时，它们到底是如何排列的？

唯物辩证法告诉我们，人们的认识，既不是从天上掉下来的，也不是头脑里固有的，而是从社会实践中产生的。“实践的观点是辩证唯物论的认识论之第一的和基本的观点。”人们

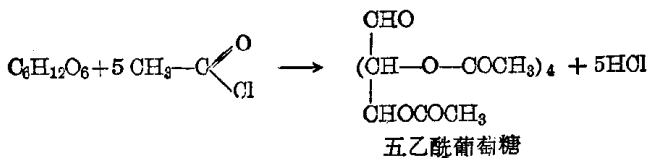
对葡萄糖分子结构的认识,也一点离不开实践,也正是从这些具体的、生动的实验材料中概括出葡萄糖的结构本质和规律。

首先葡萄糖能被还原为直链的己六醇:



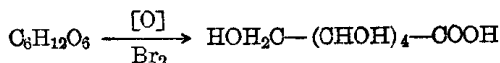
这说明葡萄糖分子中六个碳原子是相互连成一条直链。

其次,葡萄糖能与乙酰氯发生酯化反应,生成五乙酰葡萄糖:

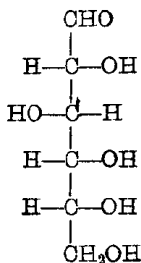


这又说明葡萄糖分子中含有五个能被酯化的醇羟基。由于同一碳原子上连有两个羟基是不稳定的,故这五个羟基一定是分配在五个碳原子上。

当葡萄糖分子用溴水氧化后能生成同数碳原子的葡萄糖酸,碳链并未断裂:



于是,可以断定在六个氧原子中有五个组成了羟基,剩下的一个氧就是醛基的组成部分,而不是酮基(因酮很难被氧化,即使氧化也要碳链断裂)。既然是醛基,那就只能排在分子链的末端。

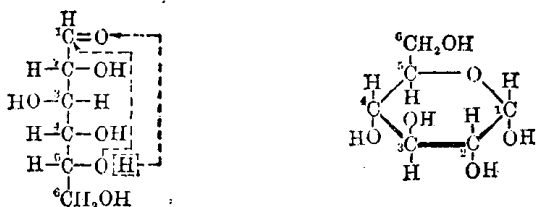


根据这样的判断,我们就可以把葡萄糖分子写成含有一个醛基和五个羟基的开链结构。然而,用这样的结构式能否完全

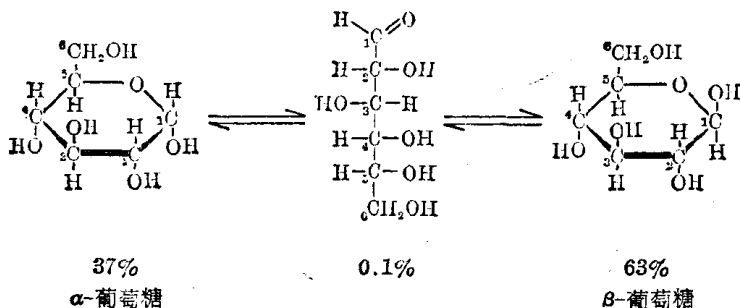
如实地反映出葡萄糖的内在结构呢?“马克思认为理论符合于现实是理论的唯一标准。”(《列宁选集》第一卷, 30 页)“人应该在实践中证明自己思维的真理性, 即自己思维的现实性和力量, 亦即自己思维的此岸性。”(《马恩选集》第一卷, 16 页)

把葡萄糖的这种多羟基醛的开链结构进一步拿到实践中去检验, 发现实际并非完全如此: 既然葡萄糖可以被还原为己六醇, 为什么它上面的醛基却不能发生一般醛基所具有的亚硫酸氢钠加成反应? 又为什么它只能与一分子甲醇作用?

通过对葡萄糖溶液的光学特性以及其他实验的测定, 于是人们提出葡萄糖的结构是环状半缩醛的结构。即在大多数情况和结晶的状态下, 葡萄糖主要是六员氧环(或叫吡喃环), 它是由醛基和第五碳原子(C₅)上羟基形成的半缩醛(一般醛基能被 ROH 加成, 得到半缩醛和缩醛)。如果把这种环状结构用六角形环表示, 则有如下右的立体结构形状。环的平面与纸垂直, 把开链式中位于 C 原子左方的 H 或 OH 写在环的上

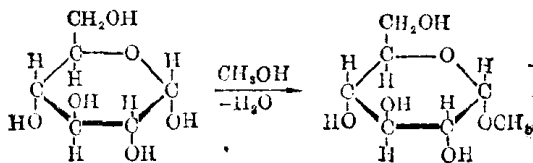


方, 位于 C 原子右方的 H 或 OH 写在环的下方, 如把纸的平面直立起来, 环的粗线部分表示在前面, 细线部分表示在后面。由于在形成半缩醛环的过程中, C₁ 中的 OH 可以在环的下面, 也可以在环的上面, 故又形成了 α-葡萄糖和 β-葡萄糖, 而且在水溶液里, α、β 两种结构和直链状结构(只是量很少, 约 0.1%) 互变异构, 最后达到一个动态平衡:



这种开链式和氧环式之间以动态平衡状态共存，使得葡萄糖分子虽然主要以氧环式存在，但少量的开链式并没有完全消除醛基的某些性质。因此，即使在弱氧化剂存在下，这个混合体系中的少量开链式葡萄糖也能发生醛的氧化反应（如银镜反应），致使平衡体系破坏，直到所有环状结构都变为醛式链状结构为止。然而，应该注意决定事物数量的数量界限，由于在平衡体系中醛基的浓度是如此之小，以至不足以与 NaHSO_3 发生显著的加成反应。

另外，由于葡萄糖分子中 C_1 上的醛基已和 C_5 上的羟基形成了半缩醛，故只有 C_1 上的羟基能够再和一分子甲醇形成缩醛，而不能和二分子甲醇反应：

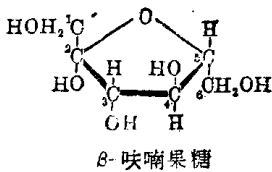
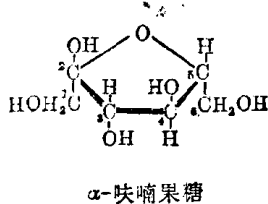
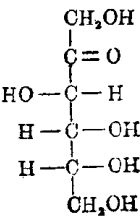


所得产物称为葡萄糖甙（音代，dài）。

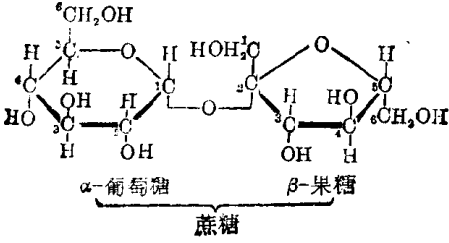
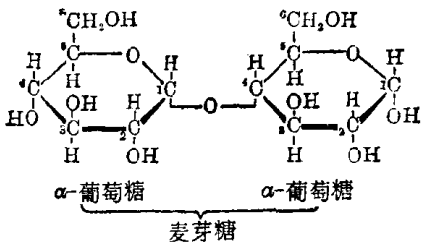
葡萄糖的氧环结构能够比较好地解释许多实验事实。它向我们说明了“在认识论上和科学的其他一切领域中一样，我们应该辩证地思考，也就是说，不要以为我们的认识是一成

不变的,而要去分析怎样从不知到知,怎样从不完全的不确切的知识到比较完全比较确切的知识。”(《列宁选集》第二卷,100页)

根据类似的方法,可以测得果糖的结构是六个碳原子的酮糖,因此它不易被溴水所氧化。其分子结构中除了羰基位在第二个C原子外,其余C₃、C₄、C₅的构型与葡萄糖完全相同。除了链状结构外,也有 α 、 β 二种环状结构。不过,果糖与其他糖配合时常以五员氧环(或叫呋喃环)出现。

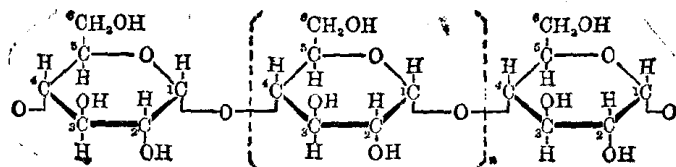


当二分子 α -葡萄糖按1,4-结合缩水后,即成麦芽糖。由一分子 α -葡萄糖与一分子 β -果糖按1,2-结合缩水后,即成蔗糖,所以麦芽糖和蔗糖都属双糖。

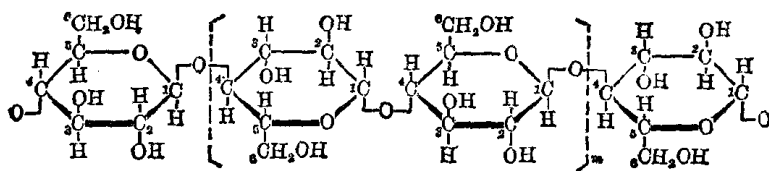


同样，淀粉在酸作用下水解的最终产物就是葡萄糖，可见淀粉是由许多葡萄糖缩水而成的多糖。实验证明，淀粉是由 α -葡萄糖以1,4-缩合而成的高分子。

支链淀粉则除1,4结合外，还由1,6结合形成支链。



至于纤维素，则是由 β -葡萄糖以1,4缩合而成的高分子，其分子量一般比淀粉要大得多。



在淀粉和纤维素分子中，虽然每个大分子链的末端会有自由醛基，但由于分子量很大，自由醛基所占比例小得几乎可以忽略，所以它们不象葡萄糖、果糖*、麦芽糖那样具有还原性。但可以被水解、发酵成单糖或双糖，以进一步制取醇、酮、酸等。

第六节 造纸 人造纤维

我们已经知道，纤维素的大分子链通过水解以后，变成了葡萄糖小分子，利用这一性质可以制糖和发酵成糖化饲料等。

* 在碱性条件下，酮式果糖极容易变成很不稳定的烯醇式结构 $\begin{array}{c} \text{—C—C—} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ ，并进而被氧化，氧化产物中有甲醛，因而表现出一定的还原能力。

如果我们不使大分子链断裂，而仍然保持原来纤维素的结构骨架，那就可以进一步来造纸和制造人造纤维。这是因为纤维素不但分子量大，而且其长链分子平行地排列，互相交织、纠缠起来，也可以借氧环上的羟基彼此以氢键横向相联，成为一捆捆纤维素束，使纤维素具有很好的机械强度及化学稳定性。

一、造 纸

造纸是中国古代四大发明之一。它和火药、指南针、印刷术一样传遍了五洲四海，对人类社会和文化发展作出了伟大的贡献。

早在二千多年前的我国西汉时代，就已有了纸张。一九五七年从陕西省西安市霸桥出土的墓葬文物——霸桥纸，可以推知在公元前 140~87 年西汉武帝时，我国劳动人民已能用大麻纤维来造纸。到了公元 89~105 年东汉和帝时，由于文化发展的需要，蔡伦集中了劳动人民造纸的丰富经验，在漂麻造纸的基础上，提出了“用树肤、麻头及敝布、鱼网以为纸”的设想，并引入了舂捣新技术，为造纸术作为一种新型的独立手工业开辟了广泛的、迅速发展的道路。

造纸的原料很多，目前我国除少数工厂用木材作原料外，大部分都用含纤维素的农林产品及野生植物，如芦苇、竹子、稻麦秸等，也有用旧麻、破布等为原料的。

造纸过程就是将原料切成一定大小的小片和 NaOH (同时加入 Na_2SO_3 等药剂) 一起蒸煮，把原料中木质素、半纤维素、树脂等非纤维素成分溶解除去 (否则会影响纸张的强度、颜色、平滑度等)，而让纤维素分离出来，制成纸浆。经过筛选、漂白、机械作用，使纤维素长度合适，浆色洁白，最后把它

铺成薄层(称为抄纸),经辊压、烘干即成纸张。剩下的造纸废液可以用来制造新型的有机肥料——胡敏酸铵。

在打浆和抄纸过程中,植物纤维要受到切断、压溃、摩擦等作用,使纤维细胞壁上出现了“突破口”,水分子就乘机涌入,使纤维润胀,于是分子链上有更多的羟基暴露出来,这些—OH 在水中和水分子形成氧桥,当纸浆平稳地流入抄纸机的网部后,形成了湿纸层,由于辊压、烘干作用,使与纤维素大分子中羟基形成氧桥的水分子脱去,纤维间加紧靠拢,羟基之间缩短到极小的距离,于是氢键就形成了(见图 2-2)。

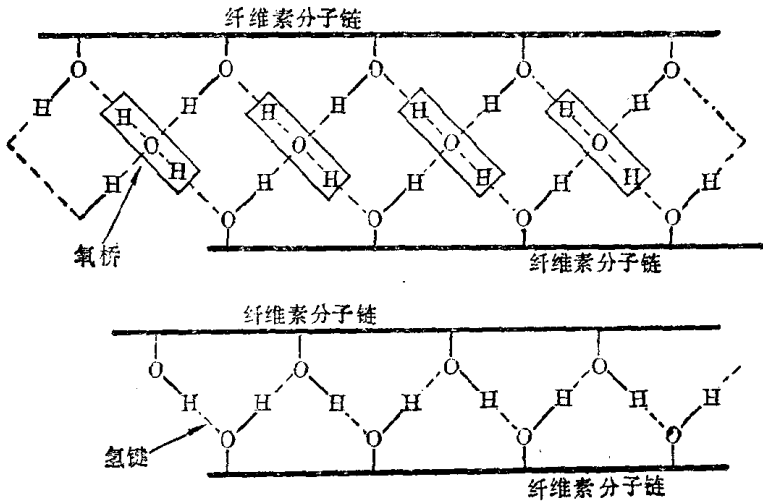


图 2-2 纸中纤维间的氢键

借助氢键的作用,我们就可以制造具有一定强度的纸。

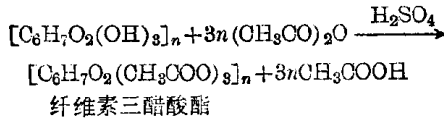
二、人造纤维

人造纤维就是利用自然界里不能直接供纺织用的纤维(如碎木料、甘蔗渣、芦苇、棉短绒等)经过与造纸相似的制浆

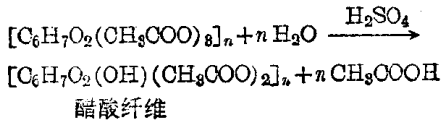
过程制成浆粕后,再经化学处理及机械加工,使它变成可供纺织用的纤维。

(一) 醋酸纤维

在纤维素分子里,每个葡萄糖环中含有三个羟基,可以进行不同程度的酯化反应,得到不同的酯。例如纤维素在硫酸存在下,用乙酰处理,主要得到纤维素三醋酸酯。

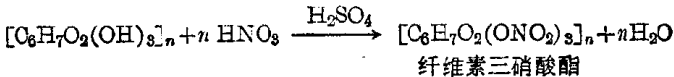


纤维素三醋酸酯易发脆,不适于工业上的要求,故一般将其进行部分水解生成溶于丙酮的二醋酸酯,然后经过细孔或窄缝压入热空气中,丙酮随即蒸发,剩下的二醋酸酯则成为丝状或片状的醋酸纤维,用来生产人造丝、电影照相胶片、X光底片等。



(二) 硝化纤维

硝化纤维就是纤维素硝酸酯。工业上采用浓 H_2SO_4 和浓硝酸的混合酸与纤维素作用,依据酸的浓度、反应时间和时间的不同,葡萄糖单位中的三个羟基,可能只有一个或二个,也可能三个都被硝化生成相应的酯:

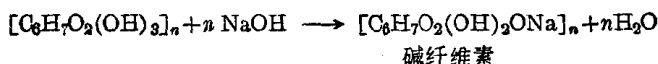


通常用产物中含N的百分数来表示酯化的程度,含N在11%以下的叫低氮硝棉,用酒精胶化,然后与樟脑共热,制得

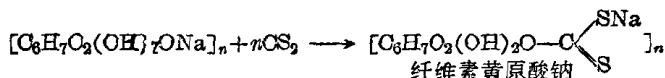
赛璐珞，可以压制成各种梳子、钮扣、钢笔杆等。当含 N 在 11~13% 叫中氮硝棉，能溶于乙醇与乙醚的混合溶剂中，制成珂罗酊，又叫火棉胶，可用于封闭瓶口，作喷漆和照相底片等。当含 N 在 13% 以上，叫高氮硝棉，不溶于乙醇和乙醚的混合物，俗称火药棉，用以制造无烟火药。

(三) 粘胶纤维

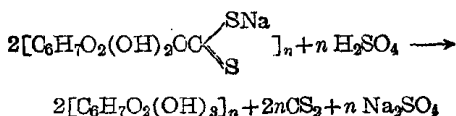
粘胶纤维俗称人造棉。它是用棉短绒、木材、芦苇等含纤维素的物质为原料，经化学处理提取纤维素后，再用 17~18% 烧碱使之碱化，得到碱纤维素：



碱纤维素仍保持着纤维素原来的结构骨架，故使其再与 CS_2 作用，生成纤维素黄原酸钠，将其溶于碱中，即得高粘性粘胶液：

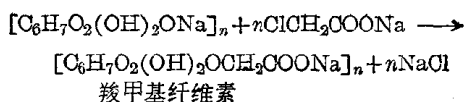


粘胶液经若干时间成熟后，由细孔压入凝固浴（由 Na_2SO_4 - ZnSO_4 - H_2SO_4 的混合液组成），即得粘胶丝， CS_2 在酸性凝固液中被脱去，纤维从凝固液里再生出来，所以粘胶纤维又叫再生纤维：



粘胶纤维根据不同使用要求进行处理，可以分别制得人造丝、人造棉（包括富纤）、人造毛等。

此外，若将碱纤维素与氯乙酸钠作用，则制得羧甲基纤维素：



羧甲基纤维素是无味、无臭的白色粉末，易溶于水，在纺织工业上可代粮浆纱，市售的化学浆糊粉就是羧甲基纤维素，此外在石油、制皂、合成洗涤剂等工业中都有广泛的应用。

伟大领袖毛主席深刻地指出：“一切矛盾着的東西，互相联系着，不但在一定条件之下共处于一个统一体中，而且在一定条件之下互相转化”。我们研究自然科学，就是要揭示这种对立面的互相联系、转化、转换以及内部的规律。

前面从农副产品的利用接触到许许多多烃的含氧衍生物，初学时，往往感到种类繁多，有点摸不到头绪。然而，它们之间亦是互相联系的和有内部规律的。在一定条件下，醇、醛（酮）、酸和羧酸衍生物可以相互发生化学反应，也可以互相转化。各类物质的化学性质，主要地是由其结构上的特征官能团所决定，但却是在和他类物质相互作用中表现出来。由于这种作用是相互的作用，在此时此地是原因，在彼时彼地就成了结果。因此，对于某类物质的某一性质和用途，常常又是它类物质的制法和来源。例如：醇和酸在酸性催化剂的存在下相互作用生成酯和水的反应，既是醇类的性质，又是酸类的性质，同时亦是酯类的制法之一。从反应来说，生成的酯又易发生水解，所以在整个系统中，既存在酯化反应，又存在酯的水解反应，而且两者在不同反应条件下，亦可互相转化。这样，我们就可以把烃的各类含氧衍生物间的相互关系用下图表示：

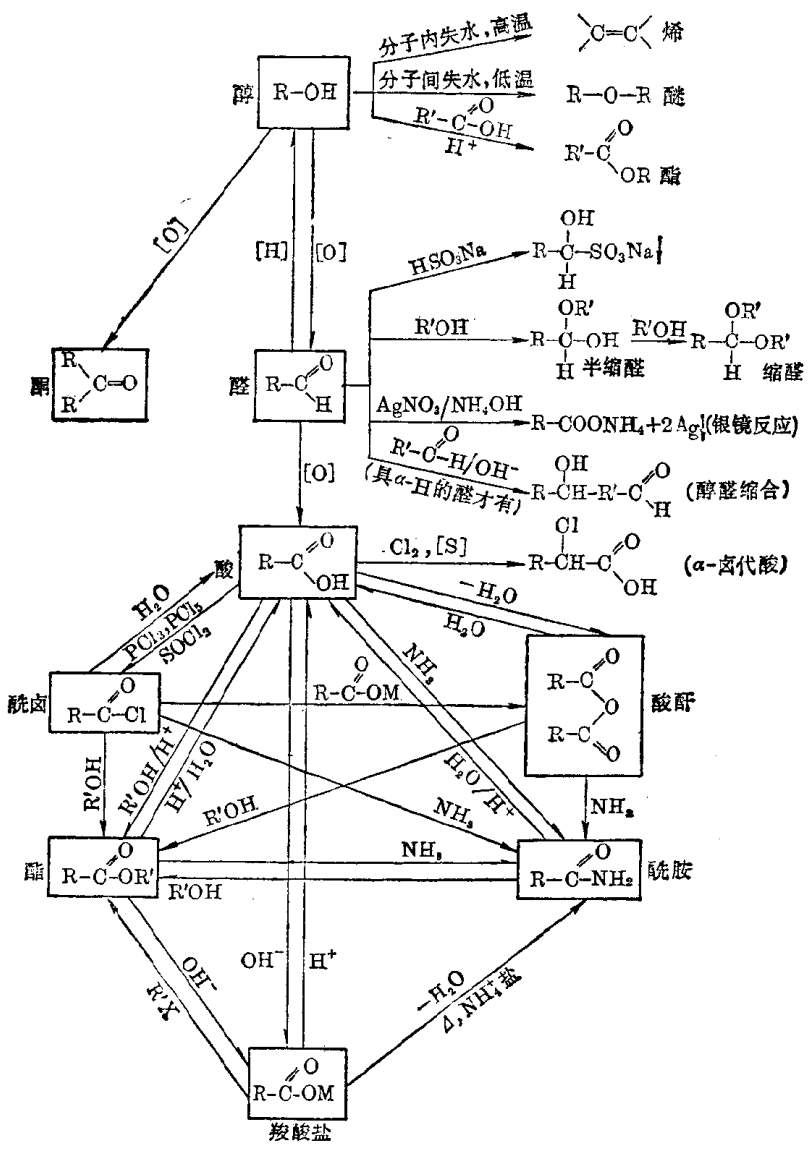


图 2-3 各类含氧衍生物间的相互关系

从上图我们可以看到这样的规律:

1. 对立统一规律是辩证法的实质和核心,在烃的含氧衍生物的相互关系上也得到具体的体现。在醇、醛(酮)、酸每个系列中,都有量与质互变的规律,而各系列间既有质上的差异,又彼此可以互相转化。

2. 事物的性质主要地由取得支配地位的矛盾的主要方面所规定的。对于各类物质所具有的性质,主要地也是由其内部特有的官能团所决定。我们既要看到分子的整体性,也要看到基团的独立性。例如,在羧基中的氢可以和碱作用生成羧酸盐,而醇中—OH基上的氢就不表现出酸性来。其次,由于这些特有官能团的存在,又会对其周围的原子或原子团带来影响。因此,既要考虑直接连接的原子间的相互影响,也要考虑不直接连接的原子间的互相影响,也要从一事物对他事物的关系上去研究各类物质的性质。例如 α -H的反应;极化了的羰基对醛基中H原子的影响、对羧基中羟基的影响等等。当然,碳链上的H被其他原子或原子团取代后,反过来又会对官能团产生影响, α -氯乙酸的酸性比乙酸强,就是说明了这种情况。唯物辩证法从来认为官能团的存在固然是各类物质性质变化的根据,但是也应该注意到外界的影响亦是物质性质变化的重要条件。例如,同是乙醇的失水反应,由于失水的条件不同,可以得到醚,也可以得到烯。

3. 对于具体的事物作具体的分析。此表仅反映了各类物质间进行反应可能性的一般规律,在分析某个具体反应时,还应考虑到物质的特性及某些特殊规律。在生产实践中,除了考虑反应进行的可能性外,还得根据原料来源、产品质量、成本及劳动保护等情况,选择适当的方法,也就是要研究反应的现实性。至于方法是否恰当,应该通过不断实践,最终还得由实践来检验。

学习指导

一、目的要求

1. 通过本章学习,着重了解农村中常见的含淀粉、纤维素、多缩戊糖等较多的农林产品的化学利用原理及途径。

2. 结合农林产品的利用,学习与掌握碳水化合物与烃的含氧衍生物——醇、醛、酮、羧酸及其衍生物的基本性质及其相互间的转化关系,力求用辩证唯物主义观点去分析它、理解它,为进一步考虑合理利用当地农林产品提供必要的基础知识。

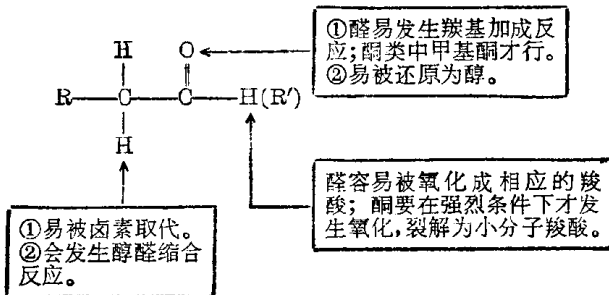
3. 通过人们认识碳水化合物和烃的含氧衍生物结构与性质的关系及其相互间转化规律的学习,体会唯物论和辩证法的基本观点,其中包括矛盾的普遍性与特殊性,内因与外因等关系,以及事物间互相联系和可以转化、“实践、认识、再实践、再认识”的马克思主义认识规律等。

二、内容提要

1. 概述淀粉、纤维素的主要存在形式、基本性质、分离提取及其利用途径。

2. 在了解了发酵法酿酒的化学原理后进而讨论酒精(乙醇)的性质,并从认识乙醇这个具体的特殊事物出发,逐步扩大到具有—OH官能团的一般醇类的共性,找出其共同规律,然后再用这个规律去推断一个比较复杂的醇——由玉米芯制得的木糖醇——的性质。

3. 运用类似的认识方法,从多缩戊糖水解释制得的糠醛扩大到认识一般醛类化合物的性质;由发酵法制得的丙酮扩大到一般酮类通性的讨论。



在认识醛(酮)通性时,也要注意个别醛(酮)所表现出来运动形式的特殊点。

4. 在了解了发酵法酿酒的过程后,进一步学习发酵制醋是不难的;而根据“每一事物的运动都和它的周围其他事物互相联系着和互相影响着”等观点去分析、认识羧酸的酸性以及其他性质却是本章的一个难点。

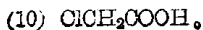
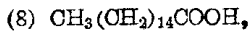
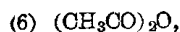
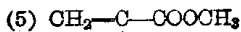
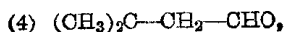
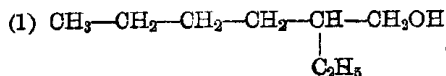
5. 简述制糖。着重运用“实践、认识、再实践、再认识”的规律,分析人们对葡萄糖结构的认识过程。

6. 简单介绍纤维素的另外两条重要利用途径——造纸及人造纤维的化学原理。

7. 烃的含氧衍生物等化工产品,除了可从农林产品加工制得外,大量的、从根本上解决其原料来源的还在于大力发展石油化工;有些衍生物虽在农林产品加工中没能直接得到,但在工农业生产中有着广泛用途,对这二方面我们均化了一定的篇幅加以介绍。

复 习 题

1. 据你所知,淀粉和纤维素各有哪些利用的途径?其原理是什么?
2. 我们平常所用的甘油是丙三醇,它可由油脂加工或石油裂解气制得。根据由一般到特殊的认识规律,请你用醇类的共性来推测甘油的某些性质。
3. 乙醇在医学上可作为消毒剂;而甲醇有毒,饮用后会使人眼睛失明。但是两者气味相近,与水都可任意混溶,外观上也很难区分,请你利用简单化学方法把它们鉴别之。
4. 写出下列化合物的名称:



5. 下列化合物中哪些能起碘仿反应? 写出反应式。

- (1) CH_3CHO , (2) $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$,
(3) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, (4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$,
(5) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}(\text{CH}_3)_2$, (6) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。

6. 今有下列各组试剂, 由于某种原因, 瓶上标签不见了, 请你利用它们的化学性质把它们鉴别开来, 并写出反应方程式。

- (1) 乙醛与丙酮, (2) 乙醛与丙醛,
(3) 戊酮-[2]与戊酮-[3], (4) 甲酸与乙酸,
(5) 丁醇-[1]、丁醇-[2]与 2-甲基丙醇-[2],
(6) 乙醇、乙醛、丙酮与乙酸。

7. 尿素又称脲, 是哺乳动物的代谢产物, 现在工业上已大量生产。它可看成碳酸 ($\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$) 的酰胺 ($\text{NH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$), 易溶于水,

在酸、碱或酶的作用下容易发生水解。请你计算一下尿素的含氮量, 并写出它的水解反应式, 以此说明为什么它是农业上一个含氮量高、施用后无有害离子产生的重要氮肥。

8. 从蓖麻油裂解制癸二酸的过程中有大量辛醇-[2]产生, 工人同志了解到庚酸乙酯是香料工业的重要原料, 试设计从辛醇-[2]合成庚酸乙酯的路线。

9. 试根据“每一事物的运动都和它的周围其他事物互相联系着和互相影响着”的观点, 把下列各酸按其酸性强弱排一顺序, 并说明道理。

- (1) ClCH_2COOH , (2) CH_3COOH ,
(3) HCOOH , (4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$,
(5) $\text{Cl}_3\text{C}-\text{COOH}$ 。

10. 思考下列各名词的含义, 并举例说明:

- (1) 发酵、糖化、酒化, (2) 酯化、水解,
(3) 羰基加成、卤仿反应、银镜反应、 α -H 反应,
(4) 醇醛缩合、半缩醛、缩醛、环状半缩醛,
(5) 单糖、双糖、多糖。

11. 利用纤维素加工制成人造棉、照相底片、纸张、葡萄糖等, 各自应用了纤维素的哪些性质?

12. 你如何根据本地资源实际情况,来正确理解和处理农林产品的利用和饲料、肥料、燃料以及化工产品的石油发展方向等方面的关系。
13. 随着石油化工的发展,烃的含氧衍生物等有机化工原料除了可从农林产品得到外,也可由石油为原料制得,试写出由石油为原料合成乙醇、丙酮及乙酸的路径。
14. 通过本章学习,你对唯物论与辩证法的一些基本观点有什么新的体会?

第三章 农林产品的利用(二)

第一节 油 脂

一、油脂的存在和提取

在日常生活中，我们经常接触的如猪油、牛油、豆油、菜油、花生油、桐油等都统称为油脂。油脂是油和脂肪的总称，由于它们熔点不同，习惯上将在室温下呈液态的叫做油，呈固态或半固态的叫做脂肪。

油脂普遍存在于动植物体内，是动植物储藏能量，保证新陈代谢正常进行所不可缺少的物质。在高等动物体中，脂肪多储藏于结缔组织中，如皮下脂肪、肠间膜脂肪等。在高等植物中，油脂以极细的油滴同蛋白质、水份等构成均匀的胶体，主要储藏于种子和果实的细胞中。

我国农业发达，油料作物品种极为丰富。大豆、油桐、棉籽、菜籽、芝麻等都是闻名于世的产物，还有许多农副产品(如米糠等)和野生油料植物(如苍耳籽等)资源，不仅满足了广大人民生活上的需要，并且提供了大量的工业原料。表3-1是我国几种重要的油料种子和农副产品的含油率。

将油脂从油料种子中分离提取出来的过程，俗称榨油。它在我国有着悠久的历史，劳动人民在长期的实践中创造和积累了丰富的经验，目前常用的方法有：

表 3-1 我国重要的油料种子和农副产品的含油率

油料名称	含油率 (%)	油料名称	含油率 (%)	油料名称	含油率 (%)
大豆	16~22	棉籽	12~25	亚麻籽	35~40
花生	40~51	向日葵籽	48~54	大麻籽	32~35
油菜籽	33~47	蓖麻籽	45~60	米糠	14~24
芝麻	48~58	油桐籽	63左右	玉米胚芽	12~17

(一) 压榨法

此法在我国油脂厂中应用较普遍，主要是通过机械压力把油从油料种子中压挤出来。

油料在压榨前需先经过筛选、轧坯、蒸烘等预处理过程，有些油料如棉籽在轧坯前还要脱绒和剥壳。筛选是为了除去油料中的杂质。轧坯是使油料在蒸烘时，受热和水份分布均匀，并使油料中部分细胞组织受到破坏，有利于油脂的榨出或浸出。蒸烘的目的是使油料中的蛋白质凝聚变性，破坏蛋白质胶体对小油滴的包围，同时也是为了保持压榨时有一定的温度，从而增加油脂的流动性，使小油滴容易汇成大油滴从料坯中流出。

上述方法由于经过蒸烘故称为热榨，如果不蒸烘则叫做冷榨。冷榨出油率没有热榨高，但冷榨出的毛油(未经精炼的粗油)中所含杂质较少、颜色淡、品质高，剩余下来的渣中蛋白质未受热变性，可加以利用。如大豆冷榨后，豆饼中的蛋白质可以做豆腐等。

(二) 萃取法

油料磨碎后，用轻汽油、苯或热乙醇等易挥发的有机溶剂，将油从油料中浸取出来，然后再将油与溶剂分离(溶剂回

收后可循环使用)。此法优点是出油率高,饼粕中蛋白质含量也高,缺点是耗用溶剂。

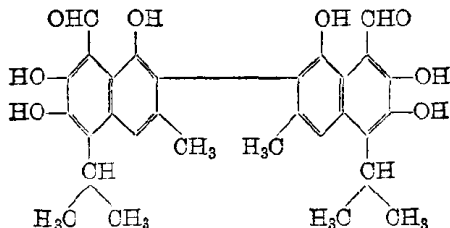
目前在一些大型油脂厂里,常将上述两法联合使用,先将油料进行压榨,压榨后的饼粕中尚含有不少残油,再用溶剂进行萃取,这叫做先压榨后萃取。这样做,不仅提高了油料的出油率,也减少了溶剂的损耗。

(三)水代法

其原理是以水代油。油料经烘炒、磨碎后,加入大量沸水搅拌振荡,由于蛋白质亲水性强,而油憎水性强,于是水就进入油料细胞组织中而将油代出。此法是我国劳动人民几千年前就创造出的一种简便方法,其设备简单,不需耗用有机溶剂和其他化学药品,出油率高,质量好。保持很浓香味的小磨麻油即以此法制成。

用上述方法提取得到的油中,尚混有或多或少的游离脂肪酸、色素和泥沙等杂质,棉籽油中还含有有毒的棉籽酚*等,因此还要经过碱炼(去除游离酸、棉籽酚等)、盐析(破坏蛋白质胶体使与油分离)、活性炭或白土脱色、过滤及减压下蒸汽脱臭味等精炼处理才能作为食用油脂,但对大多数工业用油脂不必精炼就可直接用做原料。

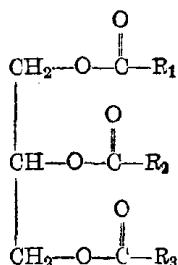
* 棉籽榨油后的毛油和棉籽饼中都含有棉籽酚,其结构式为:



它具有一定毒性,所以家畜吃了过多的棉籽饼后会引起中毒。棉籽酚呈微酸性,用碱精炼时能与碱作用生成盐类而被除去。

二、油脂的化学组成

“一切真知都是从直接经验发源的。”油脂虽然种类繁多，但是当人们用酸、碱或酶将天然油脂水解并经过化学分析的实践后，产生了一个概念，即所有的油脂从本质上讲都是三分子脂肪酸和一分子甘油形成的酯，其结构通式如下：



式中 R_1 、 R_2 、 R_3 可以相同，也可以不同，相同的叫做单纯甘油酯，不同的则叫做混合甘油酯，天然油脂绝大多数为混合甘油酯。油脂中所含的脂肪酸是多种多样的，这些脂肪酸差不多全部是含偶数碳原子的，并且不带侧链，碳链有饱和的，也有不饱和的，尤以软脂酸、硬脂酸和油酸在油脂中存在最普遍。表 3-2 和表 3-3 是天然油脂中几种重要的高级脂肪酸和一些油脂中重要脂肪酸的含量。

由表 3-3 可知，各种不同的油脂，它们的脂肪酸的质和量是不同的。例如，在大多数植物油脂中含熔点较低的不饱和脂肪酸较多，故在室温下，一般是液态。相反，在动物脂肪中，含熔点较高的饱和脂肪酸较多，在室温下呈固体状态。又如，桐油中含桐油酸达 80%，正是由于桐油酸的特殊结构，决定了它成为制造油漆的好原料。

多数脂肪酸在人体内都能合成，少数如亚油酸、亚麻油

表 3-2 几种重要的高级脂肪酸

名称	系统命名	分子式	熔点(°C)	
饱和脂肪酸	软脂酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	63~64	
	硬脂酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	70~71	
不饱和脂肪酸	油酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	13.2	
	亚油酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	-5	
	桐油酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	顺式 48~49 反式 71	
	亚麻油酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	-11	
	蓖麻油酸	12-羟基-十八碳烯-[9]-酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	5.5
		花生四烯酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	-49.5

表 3-3 一些油脂中重要脂肪酸的含量

油脂名称	软脂酸 (%)	硬脂酸 (%)	油 酸 (%)	亚油酸 (%)	其 他 (%)
大豆油	6.8	4.4	33.7	52.0	
花生油	6.3	4.3	61.1	21.8	花生四烯酸1.2~1.6
棉籽油	21.9	1.9	30.7	44.9	
蓖麻油	—	0.3	7.2	3.6	蓖麻油酸 87.8
桐 油	4.1	1.3	—	—	桐油酸 79.7
亚麻油	5.4	3.5	9.9	42.6	亚麻油酸 33.1
猪 油	28~30	12~18	41~48	6~7	
牛 油	24~32	14~32	35~48	2~4	

酸、花生四烯酸等是人体不能合成的，必需由食物供给，通常又称它们为营养必需脂肪酸。

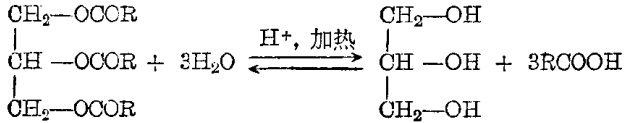
三、油脂的性质及其利用

油脂比水轻，比重一般在 0.90~0.95 之间，由于天然油脂是各种脂肪酸甘油酯的混合物，因此没有一定的沸点和熔点。油脂不溶于水，易溶于汽油、苯、乙醚、丙酮及热乙醇等有机溶剂中，用溶剂萃取法榨油就是根据这个道理。实验室也依据这个特点，称取一定量的油料种子，经烘炒破碎后，放入脂肪萃取器里用乙醚连续浸提，然后蒸去乙醚，称取油脂重量，由此来测定油料种子中的含油量。

“内因是变化的根据”，油脂是由饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸组成的甘油酯，因而它的化学性质兼有酯及烯烃的性质，能发生水解、加成和氧化反应，工农业生产上就是根据它的这些性质而加以利用的。

(一) 油脂的水解

我们知道,酯易被水解为醇和酸,油脂在一定条件下也易被水解,其产物为甘油和脂肪酸。



这是工业上制取高级脂肪酸和甘油的重要方法。生产上常用硫酸作催化剂来进行反应(近来,除加酸外还再加入一定量的乳化剂,使油脂乳化后和水的接触面积增大,从而促使水解易于进行),生成的脂肪酸浮于反应液的上层,甘油则溶于水溶液中。

油脂水解是酯化的逆反应。从酯化反应中知道,要提高酯的产率,通常采用增加反应物中某一原料(比较起来要价廉易得)的配比或移去某一生成物的方法来达到。同理,在水解反应中,为了促进水解这一矛盾的主要方面顺利进行,生产上通常采用定时放出甘油水溶液和补加新鲜水并进行几次水解的办法来提高水解率(一次水解率约为85%,二次水解率可达96%左右)。将反应后的混合物加以分离提纯后,就得到脂肪酸和甘油。如果用碱(如NaOH、KOH、Na₂CO₃等)进行碱性水解,则可促使油脂向生成脂肪酸钠盐(或钾盐)和甘油的方向进行。这是生成肥皂的反应,所以油脂的碱性水解又叫皂化反应。通常将1克油脂皂化时所需要的KOH的毫克数,叫做油脂的皂化值。皂化值大,说明此种油脂平均分子量小,也就是含低级脂肪酸多,皂化时消耗的碱量就多;反之,则平均分子量大,含高级脂肪酸多,皂化时耗碱量少。

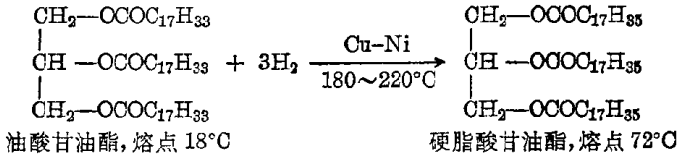
在农业上,油料作物种子播种后,依靠种子内存在的脂肪

酶的作用,使油脂水解以供给胚发芽时所需要的养份和能量,若水份供应不足,油脂水解缓慢,就使养份和能量供应不上,从而不利于发芽。因此,播种油料种子时要适当深一些,播种过浅,水份蒸发太快,不能满足种子发芽需要,发芽出苗就不齐,有时甚至死苗。

人体内对油脂的消化也主要是水解作用,在小肠内,油脂经脂肪酶的催化进行水解,其水解产物(包括少量油脂微粒)透过肠壁被吸收,然后进一步合成人体自身的脂肪。

(二)加成反应

液体油中,含不饱和脂肪酸甘油酯较多,在一定温度和催化剂存在下能和氢发生加成反应,叫做油脂的氢化。经过氢化后的油脂,由于饱和脂肪酸甘油酯含量增加,因而熔点增高,液态油就转变为固态脂肪,叫做硬化油。例如:



工业上常将经过精炼后的棉籽油、菜籽油、米糠油等液态油,放在氢化罐内,然后加入催化剂,进行加热,并用压缩机压入氢气,利用氢气的压力使油与催化剂充分接触发生氢化,约反应4~5小时后,冷却到适当温度,过滤,分离除去油内催化剂,再经冷却凝固,即得硬化油。硬化油是食品、肥皂和脂肪酸等工业上的重要原料,由于不饱和性小,储存时不易被空气氧化而发生酸败,运输也较为方便。

油脂中的碳-碳双键也可与碘起加成反应,100克油脂所能吸收碘的克数叫做碘值。由碘值可以知道油脂的饱和程度,碘值愈大表示油脂中不饱和程度愈大,反之则小。在油脂

氢化工业上就利用油脂的碘值和熔点来控制氢化程度。

(三) 油脂的酸败

油脂因储存不当或放置时间过久会逐渐产生一种陈油味, 俗称变酸, 这叫做油脂的酸败。产生酸败的主要原因有两种, 一是油脂中的碳-碳双键受外界温度和空气中氧的作用而被氧化成过氧化物, 再分解成带臭味的低级醛、酸等的混合物。另一个原因是微生物将油脂水解为甘油和脂肪酸, 脂肪酸再经微生物进一步氧化和分解, 生成有特殊气味的较低级的酮等。

油脂在水、光、热以及微生物的作用下很容易发生这些变化。因此, 在储藏油脂时, 应该注意将其保存在密闭容器中, 并放置在干燥、阴凉的地方, 也可以在油脂中加入少量的邻苯二酚、维生素 E (生育酚) 等, 因这些酚类化合物本身易被氧化, 所以可作为油脂的抗氧化剂。

天然油脂中常存有少量游离的脂肪酸, 油脂酸败后, 游离酸更随之增加, 它们的量可用 KOH 来滴定。通常把中和 1 克油脂中游离脂肪酸所需的 KOH 毫克数叫做酸值。通过酸值可检定油脂的纯度、保存的时间、酸败或水解的程度, 以判别油品的质量。

一些常用的油脂的皂化值、碘值和酸值见表 3-4。

表 3-4 一些常用的油脂的皂化值、碘值及酸值

油脂名称	皂化值	碘值	酸值
猪油	193~200	46~66	1.56
蓖麻油	176~187	81~90	0.12~0.8
花生油	185~195	93~98	—
菜籽油	170~180	92~109	2.4
棉籽油	191~196	103~115	0.6~0.9
豆油	189~194	124~136	—
亚麻油	189~196	170~204	1~3.5
桐油	190~197	160~180	—

(四) 油脂的干性

有些油脂将其涂成薄层后，在空气中会逐渐形成一种硬而有弹性的膜，这种结膜现象叫做油脂的干性。具有这种性质的油叫做干性油。闻名全球的我国特产——桐油，就是一种最理想的干性油。

油脂干性的强弱与其分子结构的不饱和程度即所谓碘值的大小有关。一般说，碘值大的干性强，碘值小的干性弱。通常将碘值在 130 以上的叫做干性油，100 以下的叫做不干性油，介于 100~130 之间的叫做半干性油。

油脂中含有不饱和脂肪酸是干性的必要条件，这是共性，但油脂的干性还与分子中的双键结构体系有关，即还有个性问题。如桐油中的桐油酸与亚麻仁油中的亚麻油酸，分子中都各含有三个碳-碳双键，但前者的干性比后者强，其原因就在于桐油分子中的双键是共轭的，而亚麻仁油中的双键是隔离的，所以油脂的干性好坏，不仅与分子中双键多少有关，还取决于其分子中是否含有共轭双键。

油脂干性的化学反应很复杂，至今尚未完全清楚，一般认为是由于油脂在空气中氧的作用下，发生一系列氧化聚合反应的结果。根据油脂的这种性质，工业上利用干性油或半干性油作原料，在里面加入少量氧化剂（如铅、锰、钴等的氧化物），加热熬炼成熟油，并在熟油里面加入颜料、树脂等就可制成油漆。

四、肥皂和合成洗涤剂

(一) 肥皂

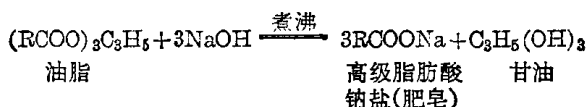
肥皂制造

肥皂是一种表面活性剂，是以动植物油脂为主要原料制

成的,是油脂在工业上最重要的用途之一。制肥皂时,大多以混合油脂为原料,如洗衣皂就是以硬化油为主,再加入一定比例的猪油、椰子油、棉籽油、米糠油等,这样做不仅保证了质量,而且降低了成本。随着我国石油工业的发展,现在还以石油炼制中得到的石蜡作为原料,将其在一定温度、压力和催化剂存在下进行氧化得到脂肪酸,用它来代替食用的动植物油脂生产肥皂。

制皂过程简述如下:

(1) 皂化 把混合油脂和 30% 的 NaOH 溶液按一定比例(根据混合油脂的皂化值计算)放在皂化锅内混合后,加以煮沸,并适当搅拌,此时油脂发生碱性水解,生成甘油和高级脂肪酸的钠盐,后者就是肥皂。



(2) 盐析 皂化后生成的肥皂和甘油、水份及杂质混溶在一起成糊状。利用肥皂不溶于浓食盐溶液而甘油和少量杂质却能溶于食盐溶液的性质,在皂化锅内加入食盐或饱和食盐水使肥皂析出,并浮于上层(因肥皂比重小),从而和甘油以及一些能溶于盐溶液的杂质分离开来。

(3) 碱析 分出的肥皂(俗称皂胶)里还含有少量未反应的油脂,因此还需再加入 NaOH 进行补充皂化,使皂化率达到 99.8% 以上,这个过程叫做碱析。碱析还能进一步洗去含在皂胶中的甘油和食盐,也能除去一些不溶于食盐水而能溶于碱水的杂质。一般碱析操作要反复进行 2~3 次,分离出的碱析废液可循环使用。

(4) 整理 目的是调整经过碱析处理后的皂胶内的水

份、游离碱、脂肪酸盐等的比例，以适应不同用途的要求。整理后的皂胶内加入一定量的水玻璃、松香等填料后，再经过冷凝、干燥、成型等手续就得肥皂成品。

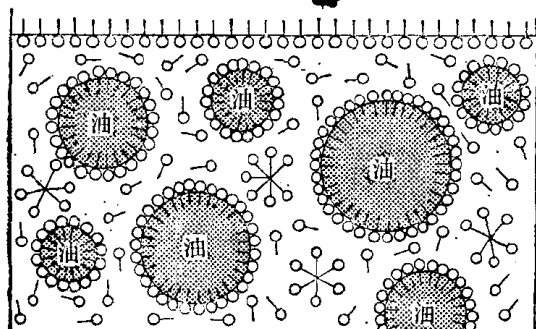
皂化锅下层分出的碱性甘油水用酸加以中和，并经沉淀、过滤、精馏、脱色等处理，可得纯度为98%的甘油。甘油是无色、粘稠的液体，吸湿性很大。主要用于制造炸药（硝化甘油）、医药、塑料增塑剂、润滑剂以及汽车、飞机、坦克等散热器里的防冻剂等。

（二）肥皂的去污原理

肥皂能去污，这是人所共知的。但为什么能去污呢？毛主席教导我们：“每一物质的运动形式所具有的特殊本质，为它自己的特殊的矛盾所规定。”肥皂之所以能作为洗涤剂来使用，是由肥皂分子的特殊矛盾规定的。

肥皂是高级脂肪酸的钠盐，在水溶液中能离解为 Na^+ 和 $\text{R}-\text{COO}^-$ ，在 $\text{R}-\text{COO}^-$ 原子团中，极性的 $-\text{COO}^-$ 部分易溶于水，叫做亲水基，非极性的烃基长链 R 一部分易溶于油，叫做憎水基。当肥皂与油污相遇时，亲水基的一端溶于水中，而憎水基的一端则没入油中，由于肥皂分子的既亲水又亲油的两重性，把原来互不相溶的水和油分子联系起来，使附着在织物表面的油污或尘土微粒易被润湿，进而与织物逐渐松开，由于搓洗作用，肥皂液渗入了空气，又产生了大量泡沫，泡沫不仅增加了肥皂液的表面积，而且具有较强的表面张力，这样，油污就更易脱离织物而被分散成细小的油滴进入肥皂液中。这时，肥皂液中的憎水烃基就插入到搓洗下来的油滴颗粒里，而亲水的 $-\text{COO}^-$ 部分则伸在油外面的水中，由于油滴颗粒被一层亲水基团团包围起来而不能再彼此结合（见图 3-1），因此，经水漂洗后就可达到去污的目的。由此看来，肥皂的去

污作用，是肥皂分子内存在着的亲水基团和憎水基团这样一对特殊矛盾同时起作用的结果。



○ 代表亲水基团 — 代表憎水基团

图 3-1 肥皂去污原理示意

肥皂虽具有优良的去污作用，但不宜在含较多钙盐或镁盐的硬水中使用，因为在硬水中，肥皂能生成不溶于水的高级脂肪酸钙盐或镁盐沉淀而不起泡沫，这不仅浪费了肥皂，而且还能使沉淀粘附在织物上不易洗掉。

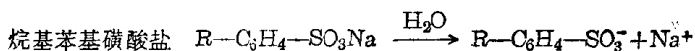
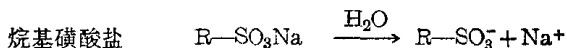
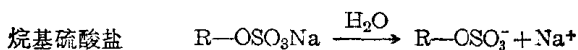
(三) 合成洗涤剂

毛主席教导我们：“认识的能动作用，不但表现于从感性的认识到理性的认识之能动的飞跃，更重要的还须表现于从理性的认识到革命的实践这一个飞跃。”人们在认识了肥皂分子的结构和去污作用原理后，为了节约大量的动植物食用油脂，以石油、苯、二氧化硫、硫酸、氢氧化钠等为原料，合成了一系列在分子中同时具有憎水基团和亲水基团即与肥皂分子结构相类似的化合物，这就是所谓的合成洗涤剂。

合成洗涤剂种类很多，按分子结构特点分为阴离子型、阳离子型和非离子型洗涤剂，现分别简单介绍如下：

1. 阴离子型洗涤剂：它是目前用得最多的一类合成洗涤剂，最重要的有烷基硫酸盐、烷基磺酸盐、烷基苯基磺酸盐

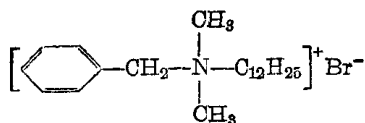
等。它们溶于水时，能象肥皂分子一样离解成具有表面活性作用的阴离子，其中一端是憎水的烃基，另一端是亲水基。如：



烃基 R 一般在 C₁₂ 左右最好，过大则使油溶性太强，水溶性相应减弱，太小又使油溶性减弱，水溶性增强，都直接影响洗涤剂的去污效果。

我国目前生产量最大的是十二烷基苯基磺酸钠。普通使用的洗衣粉就是以这种洗涤剂为主（约占 10~35%）再配上硫酸钠、硅酸钠、三聚磷酸钠、羧甲基纤维素和增白剂等添加剂*制成的。合成洗涤剂具有去污能力强、泡沫多并可在硬水中使用等优点。

2. 阳离子型洗涤剂：阳离子型洗涤剂与阴离子型洗涤剂相反，溶于水时其有效部分是阳离子。市场上出售的“新洁而灭”就是这种洗涤剂的代表，它的结构式为：

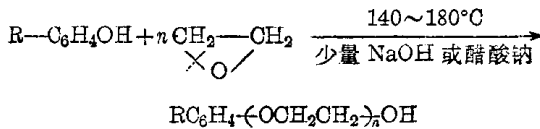


溴化 N-十二烷基-N,N-二甲基苄铵

* 加添加剂的目的在于改善洗涤性能，如硫酸钠能改进洗涤剂表面活性作用，增强发泡力。硅酸钠水解后，使溶液呈碱性，能提高去污力。三聚磷酸钠 (Na₅P₃O₁₀) 能与硬水中钙、镁离子结合，使水软化，并且本身也有很好的去污力。羧甲基纤维素能改善洗涤剂在溶液中的携污性能，并能增加泡沫稳定性，提高去污力。荧光增白剂则使织物增白等。

这类洗涤剂去污力较差，但具有强烈的杀灭细菌和霉菌的能力，是医疗卫生和农业、畜牧业上常用的一种良好的消毒杀菌剂。

3. 非离子型洗涤剂：这类洗涤剂在水溶液中不离解，因此其有效部分不是离子而是中性化合物。它们的亲水部分是羟基或聚氧乙烯基 $[-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n]$ 等，其中洗涤性能最好的是环氧乙烷和烷基苯酚的缩合产物。



式中 R—为含 $\text{C}_8\sim\text{C}_{10}$ 的烷基， $n=6\sim 12$ 。

非离子型洗涤剂在工业上常用作乳化剂、润湿剂、洗涤剂，也可用作印染固色剂和矿石浮选剂等。

第二节 蛋白质

一、蛋白质是生命的物质基础

蛋白质是指与卵蛋白相类似的一类含氮有机物。它广泛存在于一切生物体内，是构成细胞原生质和细胞核的基本成分，动物的肌肉、毛皮、内脏、血液、神经、乳、蛋、角蹄等都是由各种蛋白质构成的。人体按干重算 45% 是蛋白质。在各种植物体中如我们吃的米、面、豆类、薯类、蘑菇里都含有很丰富的蛋白质。即使使人致病的各种细菌、病毒以及人体为抗御这些有害微生物而产生的某些抗体等，也都是由蛋白质构成的。

蛋白质不仅是组成各种生物体的基本成分，而且更重要的还是一切生命活动所依赖的物质基础。早在一八七八年，

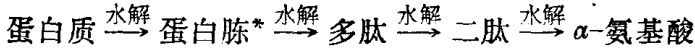
当蛋白质化学和生物学尚处于萌芽时期，无产阶级的伟大导师恩格斯就英明地指出：“生命是蛋白体的存在方式，”“无论在什么地方，只要我们遇到生命，我们就发现生命是和某种蛋白体相联系的，而且无论在什么地方，只要我们遇到不处于解体过程中的蛋白体，我们也无例外地发现生命现象。”（《反杜林论》）事实证明，动物体内的消化、运动、收缩、生长、繁殖等各种生命现象，无一不和蛋白质密切相关。例如，食物消化就是体内各种酶的作用，而酶就是一类具有特殊催化能力的蛋白质。肌肉收缩是由于肌肉中存在一种具有伸缩作用的肌动球蛋白的缘故。人从婴儿到少年再到成年的成长过程中，身体逐渐长高，体重不断增加，其原因就是由于以体内成长的新的蛋白质不断地补充旧的已消亡的细胞和组织，蛋白质在体内这种不断自我更新的过程，促进了身体的生长和发育。在呼吸这个吐故纳新的生理过程中，呼出二氧化碳，而吸进的新鲜氧气，就是靠血液中的血红蛋白来输送到体内各个组织的。总之，蛋白质在生命活动过程中起着促进食物消化，调节物质代谢，控制生长、繁殖等重大作用。因此，深入地研究蛋白质，将有助于我们进一步认识生命的本质。

二、蛋白质的最小结构单位——氨基酸

蛋白质与淀粉、纤维素一样，同属天然高分子化合物。它的分子量很大，有的达几千万之多，最小的也在一万以上。尽管其分子量大小不一或来源不同，但它们的分子却主要是由C、H、O、N四种元素组成的。此外，有些蛋白质还含有S、P等元素。

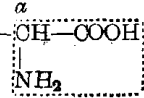
从前面知道，淀粉和纤维素在酸或酶的存在下水解时，这些大分子就逐渐分解，经过中间产物阶段，最终得到的是葡萄

糖小分子。如果将蛋白质在酸、碱或酶的作用下水解时，也会经过一些中间产物阶段，但最后得到的却是多种不同的 α -氨基酸。



可见氨基酸是组成蛋白质大分子的最小结构单位。

所谓氨基酸，是指在同一个分子中既含有氨基($-\text{NH}_2$)、又含有羧基($-\text{COOH}$)的化合物，由于氨基是连接在羧基邻位 α -碳原子上，所以叫 α -氨基酸，其通式为 $\text{R}-\overset{\alpha}{\text{CH}}-\text{COOH}$ 。虚



线框出部分是各种 α -氨基酸的共性，而其余部分(即R)则是不同之处，正是由于这部分结构互不相同，就使各个氨基酸具有不同的个性。

(一) 氨基酸的分类与命名

氨基酸按它们分子中所含氨基和羧基数的多少，可分中性、酸性和碱性三类。在分子中氨基和羧基数目相等的为中性氨基酸，羧基数多于氨基数的为酸性氨基酸；反之，氨基数多于羧基数的为碱性氨基酸。

氨基酸通常根据其性质和来源以俗名命名，如氨基乙酸($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$)因有甜味叫甘氨酸， α -氨基戊二酸-[1, 5] ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$)是味精的主要成分，最

早它是从谷物中提取得到的，因此叫谷氨酸等。

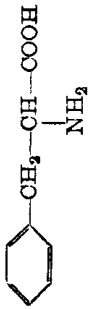
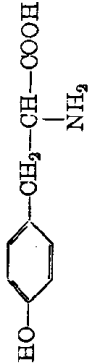
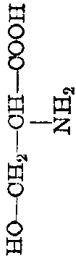
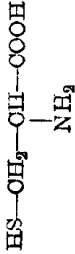
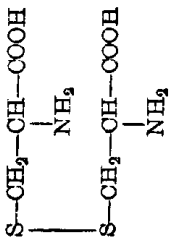
目前已知的氨基酸有二十余种，它们是构成蛋白质的基石，现分类列于表3-5。人体蛋白质也主要是由这些氨基酸

* 蛋白胨(音冻，dòng)是蛋白质的初级水解产物，仍保留着蛋白质的某些性质，属多肽化合物。工农业生产上主要用作微生物的培养基，如医药四环素、农药春雷霉素等抗菌素生产上都要用到它。

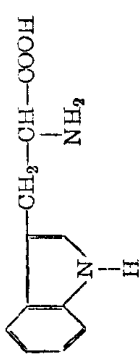
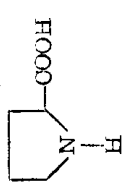
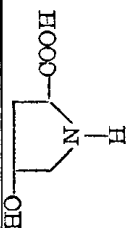
表 3-5 组成蛋白质的常见氨基酸

分类	俗名	系统命名	结构式	等电点
中性氨基酸	甘氨酸	氨基乙酸	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	5.97
	丙氨酸	α -氨基丙酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	6.00
	*缬氨酸	α -氨基异戊酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	5.96
	*亮氨酸	α -氨基异己酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	6.02
	*异亮氨酸	β -甲基- α -氨基戊酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	5.98

(续表)

分类	俗名	系统命名	结构式	等电点
中性氨基酸	*苯丙氨酸	β -苯基- α -氨基丙酸		5.48
	酪氨酸	β -对羟基苯基- α -氨基丙酸		5.66
	丝氨酸	β -羟基- α -氨基丙酸		5.68
	半胱氨酸	β -巯基- α -氨基丙酸		5.05
	胱氨酸	双- β -硫代- α -氨基丙酸		4.8

(续表)

分类	俗名	系统命名	结构式	等电点
中性氨基酸	*苏氨酸	β -羟基- α -氨基丁酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	6.16
	*蛋氨酸	γ -甲硫基- α -氨基丁酸	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	5.74
	*色氨酸	β -3-吲哚- α -氨基丙酸		5.89
	脯氨酸	α -羧基四氢吡咯		6.30
	羟脯氨酸	2-羧基-4-羟基四氢吡咯		5.83

(续表)

分类	俗名	系统命名	结构式	等电点
酸性氨基酸	天门冬氨酸	α -氨基丁二酸-[1, 4]	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	2.77
	谷氨酸	α -氨基戊二酸-[1, 5]	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	3.22
碱性氨基酸	精氨酸	δ -胍基- α -氨基戊酸	$\text{HN}=\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\text{N}}-\underset{\text{H}}{\text{N}}-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	10.97
	*赖氨酸	α - ϵ -二氨基己酸	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	9.74
	组氨酸	β -(5-咪唑)- α -氨基丙酸	$\text{HO}=\text{C}-\underset{\text{N}}{\text{N}}-\underset{\text{H}}{\text{C}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	7.59

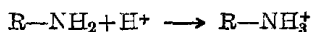
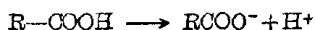
以一定比例组成的，其中有十几种在体内能由碳水化合物或脂肪酸的代谢中间物自行合成，但有八种(表中打*号者)则不能合成或合成速率低于消耗速率，它们必须由食物蛋白质供给，所以叫做必需氨基酸，缺少它们会影响人体的正常生长和发育。因此，在现代育种工作中，在培育高蛋白品种的同时，也在不断改善蛋白质的质量，以使谷物中富含各种必需氨基酸。同样道理，在牲畜饲养中，如果饲料里缺少牲畜体内不能合成的某些氨基酸并长期单纯地使用这种饲料的话，将会引起营养缺乏症，损害牲畜健康。贫下中农常用青饲料拌糠麸喂猪，就是将青饲料和糠麸中的蛋白质搭配起来，取长补短，提高营养价值。

(二)氨基酸的性质

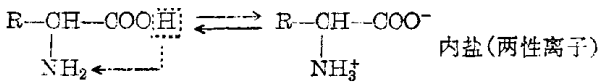
氨基酸都是无色结晶固体，熔点较高，一般能溶于水而难溶于酒精和乙醚中。

1. 两性及等电点

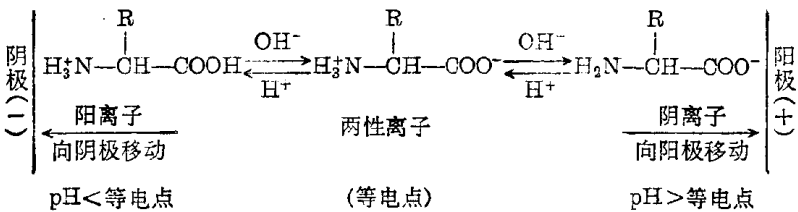
氨基酸分子中含有氨基和羧基，它们具有氨基和羧基的典型性质，在水溶液中，羧基能电离出 H^+ ，因而显示酸的性质，而氨基能和酸(H^+)结合，则显示碱的性质。



因此氨基酸是同时具有酸性又具有碱性，即具有酸碱两重性质的化合物。毛主席教导我们：“一切矛盾着的東西，互相联系着，不但在一定条件之下共处于一个统一体中，而且在一定条件之下互相转化”，酸性与碱性是一对矛盾，这对矛盾为什么会共处于一个统一体中呢？这是因为在氨基酸分子内部显酸性的羧基和显碱性的氨基可以相互中和生成内盐：



这种内盐形态的离子,由于同时带有正电荷与负电荷,因此又叫两性离子。氨基酸的熔点高,溶于极性溶剂水中而不溶于非极性的溶剂,就是由于分子里形成了内盐的缘故。但是当外界条件改变时,这种相对稳定的内盐也会随着转化,而且依一定的条件向其反面转化。如氨基酸在溶液中时,其所带电荷随溶液的 pH 值不同而改变。在酸性溶液中以带正电荷的阳离子形式存在,在电场中向阴极移动;在碱性溶液中,以带负电荷的阴离子形式存在,在电场中向阳极移动。如果把溶液调节到某一个 pH,使氨基酸在电场中既不移向阳极,也不移向阴极,而是成两性离子状态存在,此时溶液的 pH 值,叫做该氨基酸的等电点。氨基酸在不同 pH 溶液中的变化关系可表示如下:



氨基酸的等电点决定于氨基酸的结构,所以是氨基酸的特征常数。在中性氨基酸中,由于羧基的电离程度大于氨基,因而要向溶液中加入少量的酸来抑制羧基电离,这样就相对地增加了氨基的电离程度,所以其等电点略偏酸性。酸性氨基酸则需加入较多的酸来抑制羧基电离,因此等电点偏酸性。碱性氨基酸则需加入碱来抑制氨基电离,其等电点偏碱性。

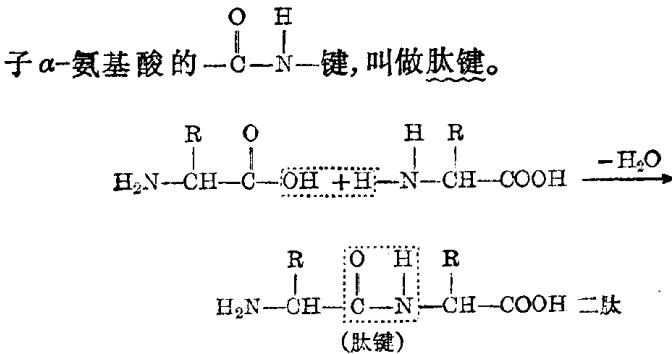
在等电点时,除不显电性外,溶解度大大降低,生产上常利用这一性质来沉淀氨基酸,如味精厂将谷氨酸发酵液调节至 pH=3.22 时,谷氨酸就达到等电点而被大量沉淀下来。

2. 与茛三酮反应

各种 α -氨基酸都可和茛三酮*起一种特殊的蓝紫色反应,由于这种颜色反应很灵敏,所以常用它来分析测定氨基酸。例如由于水稻体内游离氨基酸的含量(包括酰胺)与其当时的氮素水平密切有关,因此在水稻的营养诊断中,常利用此反应来推测水稻的含氮水平。

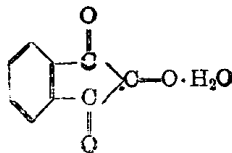
3. 成肽反应

α -氨基酸中的羧基和另一分子 α -氨基酸中的氨基在适当条件下可以起缩合反应,生成的化合物叫做二肽,连接两分子 α -氨基酸的 $-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-$ 键,叫做肽键。

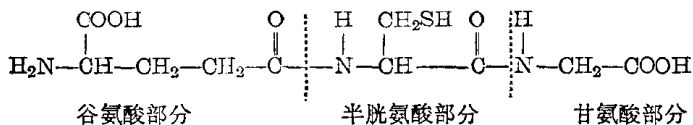


但是二肽分子中仍有游离的氨基和羧基,还能继续和 α -氨基

* 实际与氨基酸等起反应的是水合茛三酮,其结构式为



酸分子反应，通过肽键生成三肽、四肽，以致多肽。如生物体内普遍存在并具有重要生理作用的三肽，是由谷氨酸、半胱氨酸和甘氨酸组成的。



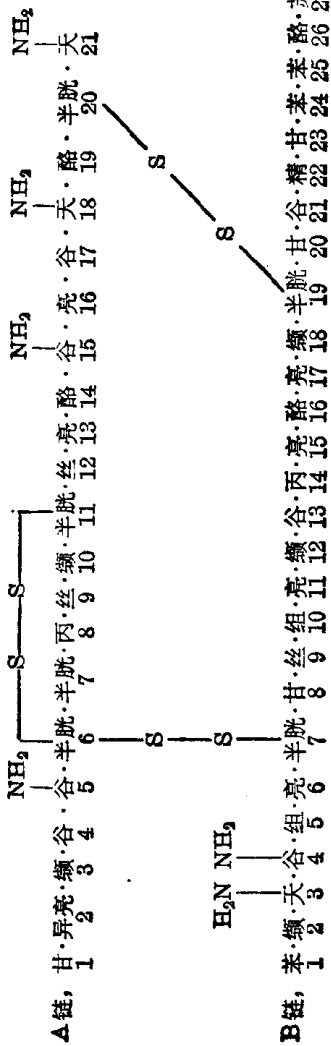
为简便起见，我们常以“谷”代表谷氨酸，“半胱”代表半胱氨酸，“甘”代表甘氨酸，以“·”表示肽键，因此可将上式简写成谷·半胱·甘肽。

三、蛋白质的分子结构与人工合成 蛋白质的巨大意义

(一)蛋白质的分子结构

目前的研究认为： α -氨基酸通过肽键形成的多肽链是组成各种蛋白质分子的基本结构。各种蛋白质分子的氨基酸组成是不同的，更重要的是各个氨基酸在不同的蛋白质分子中其排列顺序也是不同的，而且视蛋白质分子的大小，组成蛋白质的多肽链也可能有长有短，这样就使有限的二十余种氨基酸经过不同的排列组合，形成了各种各样的蛋白质。例如我国在世界上第一个人工全合成的蛋白质胰岛素*（牛胰）就是一个51肽，它是由51个（包括16种不同的） α -氨基酸以严格一定的排列顺序组成A、B两条多肽链，然后再用两个双硫键（—S—S—）将A、B两链联结起来组成的。其结构式如下：

* 胰岛素是一种能调节人体和高等动物体内血糖代谢的激素。如果缺少了它，血液中血糖含量就升高，引起糖尿病，所以医药上可用胰岛素医治糖尿病。反之，若体内胰岛素含量过多，则血糖量降低。如血糖量过低，就会引起休克，以致死亡。



蛋白质不仅种类繁多（如人体中就有十万种不同的蛋白质），而且还具有很复杂的立体结构。科学实验已经证明，组成蛋白质分子的多肽链并不象上述胰岛素结构式所示的那样伸直展开成平面形式，而是象弹簧一样盘绕折曲成螺旋状的（见图 3-2）。

由于多肽链中含有许多肽键，因此肽键上 $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ -\text{N}- \end{matrix}$ 基中的氢原子，能与相邻近螺旋圈上的另一个肽键上 $\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \end{matrix}$ 基中的氧原子以静电相互吸引组成氢键。各螺旋圈之间的固定主要就是靠氢键来维持的。

具有螺旋结构的多肽链，还会在空间进一步弯曲或盘绕起来形成更复杂的立体结构，如纤维状蛋白就是由数条螺旋状的多肽链互相拧合成缆绳状，如图 3-3。而球状蛋白则是由

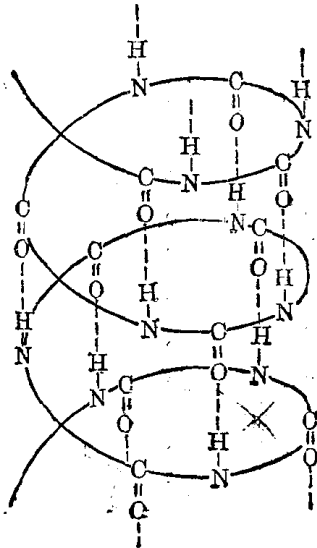


图 3-2 螺旋状的多肽链和氢键示意图

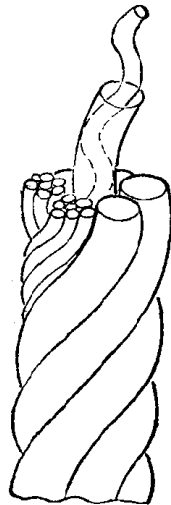


图 3-3 纤维状蛋白质结构示意图

一条或几条螺旋状的多肽链按一定的方式盘绕成复杂的球状体。在球蛋白中，肽链上的憎水基(烃基)被包在螺旋体的内部，而亲水基(如 $-\text{NH}_2$ 基、 $-\text{COOH}$ 基、 $-\text{OH}$ 基等)则暴露在螺旋体的外部，所以球蛋白一般能溶于水、盐水或稀酸、稀碱等极性溶剂中。

氢键在蛋白质分子中的数目是很多的，它对维持蛋白质分子复杂的立体结构起着极重要的作用。

由上可见，蛋白质是一种分子结构十分复杂的高分子化合物。正是由于蛋白质分子结构的复杂性，才使蛋白质表现出高度复杂的生理功能。

(二)人工合成蛋白质的巨大意义

蛋白质是生命的物质基础之一。革命导师恩格斯早在一百年前就预言：“只要把蛋白质的化学成分弄清楚，化学就能着手制造活的蛋白质。”(《自然辩证法》)但是由于蛋白质种类多，化学结构又极其复杂，要人工合成并不是件轻而易举的事。自一九五五年人们完全弄清了胰岛素的化学结构之后，我国科学工作者在辩证唯物主义世界观的指导下，遵照毛主席关于“中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平”的教导，破除迷信，解放思想，勇于实践，大胆创造，经过六年零九个月的艰苦工作，终于在一九六五年九月在世界上首次人工合成了具有全部生命活力的蛋白质——结晶牛胰岛素，从而使恩格斯的科学预见首先在毛泽东思想光辉照耀下的社会主义中国成了现实，这是社会主义制度优越性的生动体现，是战无不胜的毛泽东思想的伟大胜利。

胰岛素的人工合成不仅是自然科学方面的伟大成就，而且在哲学上也具有重大意义，它使人们在认识生命，揭开生命奥秘的伟大历程中向前迈出了一大步。生命的起源问题，从

来就是辩证唯物论和唯心论斗争的焦点之一，历来的剥削阶级，为了维护他们的反动统治，臆造了种种邪说，如中国的孔老二及其后来的徒子徒孙大肆宣扬什么生命是“天”生的，是“神”创的；西方的唯心主义者则胡说，生命是“上帝”造的；还有的说，生命是由“生物体”和“生命力”两者组成的等等。辩证唯物主义者坚决认为，世界上决不存在超物质的“神”和“上帝”。生命是整个自然界的結果，是由没有生命的无机物经过亿万年的运动、演化和发展的結果。现代科学告诉我们，自然界的发展过程，大体经历了这样一些阶段：

无机物→简单有机物→蛋白质、核酸类高分子化合物→蛋白体→单细胞生物→多细胞生物→猿→人类。

一八二八年有史以来首次用无机物氰酸铵人工合成了有机物尿素，从而证明了无机物和有机物之间并没有不可逾越的界限，这是人类认识生命的一次飞跃，也是对唯心论者的一次重大打击。现在我国首先人工合成了蛋白质，又突破了有机物与生物高分子之间的界限，再一次以雄辩的事实宣告了唯心主义者所臆造的“神”和“上帝”造人论的彻底破产。

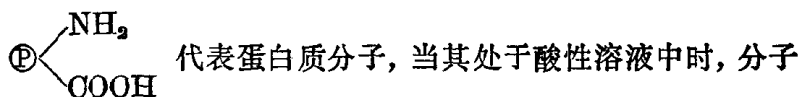
四、蛋白质的性质

由于氨基酸是组成蛋白质的基本单位，因此蛋白质在性质上与氨基酸有一些共性，如能产生两性电离等。但是氨基酸是小分子化合物，而蛋白质是由许多氨基酸组成的高分子化合物，量变必定引起质变，所以蛋白质又具有一些不同于氨基酸的个性，现将蛋白质的主要性质及其应用简述如下：

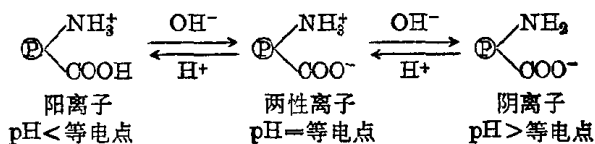
(一)两性电离与等电点

在蛋白质多肽链中，仍含有游离的羧基和氨基，所以

蛋白质和氨基酸一样，也具有两性电离和等电点。如以



成为带正电荷的阳离子, 当向酸性溶液中逐渐加碱使成碱性溶液时, 则带正电荷的阳离子逐渐转化为带负电荷的阴离子。如果调节溶液到某一酸碱度, 可使蛋白质分子几乎全以两性离子状态存在, 此时溶液的 pH 值就是该蛋白质的等电点。



在酸性或碱性条件下, 由于蛋白质颗粒间带有正电荷或负电荷, 同性电荷互相排斥, 不易聚集起来产生沉淀。而在等电点时, 正负电荷数几乎相等, 整个蛋白质颗粒处于电中性状态, 相互间斥力最小, 因而就容易产生沉淀。蛋白质的两性性质和等电点在科学实验和生产实践中有着极其重要的意义, 它是提取和分离蛋白质的重要依据之一。例如, 在不同 pH 下, 带有不同电荷的蛋白质颗粒, 在电场中会向与其电荷相反的电极移动, 带正电荷的颗粒移向阴极, 带负电荷的颗粒移向阳极, 这种现象叫做蛋白质的电泳。医学临床实践中, 常利用蛋白质的电泳来分离血清中的混合蛋白质, 并与正常人血清中各混合蛋白质占总血清蛋白的百分含量范围(表 3-6)相比, 可帮助诊断肝脏、肾脏等内脏中的某些感染性疾病。其原理与方法简述如下:

以质地均匀的滤纸条等作为支持物, 用 pH > 7 的缓冲溶液湿润后, 放在高压直流电源正负两极之间, 在滤纸中央偏阴极的地方, 用待电泳的血清涂一条垂直线, 此时血清中的蛋白

表 3-6 正常成人血清蛋白质组成、等电点、
分子量和占总血清蛋白的%含量

蛋白质组成	等电点(pH)	分子量	占总血清蛋白的%含量
清蛋白(A)	4.88	69,000	55~62
α-球蛋白	5.06	α ₁ : 200,000	α ₁ : 4~5
		α ₂ : 300,000	α ₂ : 6~9
β-球蛋白	5.12	90,000~150,000	9~12
γ-球蛋白	6.85~7.5	156,000~300,000	15~20

质在碱性缓冲液中就成为带负电荷的阴离子,通电后,蛋白质阴离子受异极吸引向正极移动,由于不同结构的蛋白质,其颗粒大小和所带的电量不同,因而,在一定强度的电场下,运动速度也就不同,经一定时间电泳后,就可把不同的蛋白质分开。然后将滤纸浸在显色液中,分开的蛋白质就显出五条不同深浅和宽度的色带,见图 3-4。根据各色带所显示颜色的深浅和宽度就可进一步测定血清中各蛋白质的相对含量。

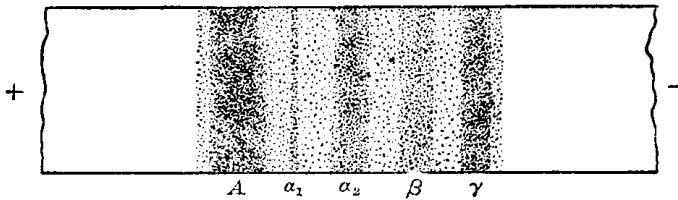


图 3-4 血清纸上电泳显示的色带示意图

(二)蛋白质的胶体性质

蛋白质水溶液与糖等低分子化合物水溶液不同,在糖水中分散着的是一个均匀的糖的小分子,而蛋白质是高分子化合物,其分子在水溶液中以比糖的小分子大许多倍的颗粒

状态存在，这种颗粒大小在1~100毫微米之间，已达到胶体颗粒范围，由于个儿较大，在溶液中扩散速度缓慢，并且不能透过半透膜，所以蛋白质溶液是一种胶体溶液。

在蛋白质分子的多肽链上尚含有 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 等极性基团和许多极性的肽键 $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad | \\ -\text{C}-\text{N}- \end{array}$ ，这些极性基和极性键具有亲水性，在溶液中能使水分子定向地排列在它们周围，形成一层水膜，这层水膜使蛋白质颗粒间不易直接互相接触和碰撞；此外，还由于蛋白质分子中具有可电离的极性基团，在酸性或碱性条件下，带有互相排斥的同性电荷。由于上述原因，蛋白质胶体溶液是比较稳定的。但是，“对立的统一是有条件的、暂时的、相对的，而对立的互相排除的斗争则是绝对的。”如果我们设法破坏其外层水膜或中和其电荷，则蛋白质胶体就会发生沉淀。例如我们吃的豆腐就是先做成稳定的蛋白质溶液——豆浆，再在豆浆中加入少量的盐卤（主要是 MgCl_2 ）或石膏（ CaSO_4 ）等盐类，由于这些盐类都是强电解质，在水中全部电离成离子，且这些离子吸引水分子的能力更强，故会使蛋白质外层的水膜破坏，同时又中和了蛋白质分子中的电荷，因而使豆浆中的蛋白质发生沉淀，制成了豆腐。这种加盐使蛋白质沉淀的现象叫做盐析。盐析在蛋白质生物制剂的生产中经常应用，常用的盐类有硫酸铵、氯化钠、硫酸钠等。此外，酒精、丙酮等有机溶剂也可用作蛋白质的沉淀剂。

（三）蛋白质的变性

大家知道卵蛋白有流动性，有胚的鸡蛋可以孵出小鸡，但当煮熟后蛋白凝固了，就不再能孵出小鸡，这种蛋白结块变硬并失去生物活性的现象叫做变性。蛋白质有其一定复杂的立体结构，但这种结构不太稳定，在高温、振荡、紫外线等物理因

素，或强酸、强碱、酒精、甲醛、重金属盐类等化学因素的作用下，使氢键等遭到破坏，原来按一定方式盘绕成螺旋状的多肽链变成松散紊乱状态，从而使性质发生改变，这就是蛋白质变性的原理。

蛋白质变性在工农业生产上用处很多，如工业上的鞣革；农业上用甲醛(福尔马林)来消毒种子；用波尔多液(重金属铜盐)杀菌；医学上用酒精、紫外线和高温来消毒等，都是使蛋白质或细菌体内蛋白质变性的实例。

(四)蛋白质的颜色反应

1. 与茚三酮反应：蛋白质与氨基酸一样，也能和水合茚三酮试剂产生蓝紫色的颜色反应，用此反应可鉴别蛋白质。

2. 双缩脲反应：双缩脲 $(\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2)$ 是由两分子尿素 $(\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2)$ 失去一分子氨后的缩合产物。双缩脲在碱性溶液中能与 Cu^{++} 结合生成紫红色的复杂化合物。在蛋白质和它的水解产物——蛋白胨、多肽分子中含有许多和双缩脲结构相似的肽键 $(-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-)$ ，因此也能起这种颜色反应。利用这种颜色反应可测定多肽和蛋白质。

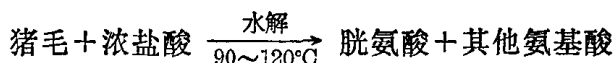
五、蛋白质的利用

蛋白质不仅对于生物体的生命起着决定性的作用，而且在工农业生产和医药上有着广泛的用途。动物的丝、毛(蚕丝、羊毛、兔毛、驼毛等)是纺织工业的重要原料，牛皮、猪皮、羊皮经鞣制后可成为柔软、富有弹性的皮革。动物胶也是蛋白质，它是用动物的皮和骨熬制成的，广泛用做木材的胶粘剂。无色透明的动物胶叫做白明胶，是制造电影胶片、照相底片的主要

原材料。由蛋白质制成的各种生物制剂如氨基酸、胎盘球蛋白、血清蛋白、水解蛋白和酶（如胰蛋白酶、胃蛋白酶）等都是重要的医药原料。此外，蛋白质还可制取蛋白粘胶纤维等。下面简单介绍胱氨酸和一些蛋白质生物制剂的制取。

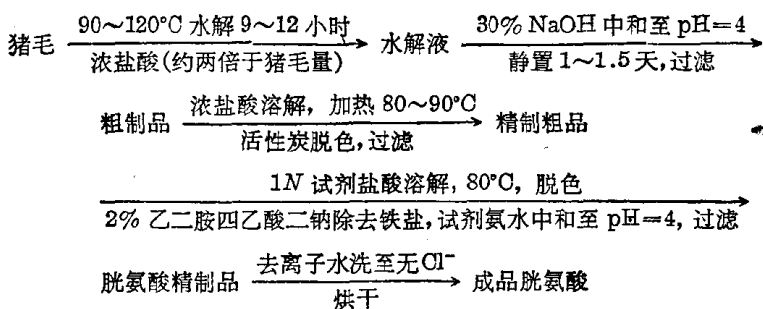
(一)猪毛水解制取胱氨酸

猪毛是一种角蛋白，不溶于水，但能被酸、碱等分解，生成胱氨酸和其他多种氨基酸。



胱氨酸有促进机体细胞氧化和还原机能，增加白血球和阻止病原菌发育等作用。在医疗上用于治疗各种脱发症，也用于痢疾、伤寒、流感等急性传染病，以及气喘、神经痛、湿疹和各种中毒疾患等。

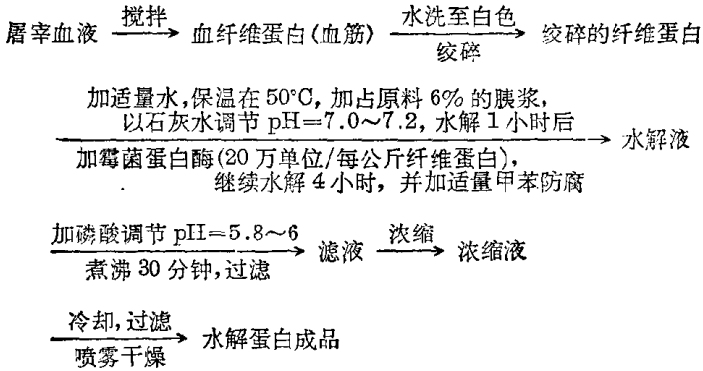
胱氨酸的制取过程如下：



(二)蛋白质生物制剂的制取

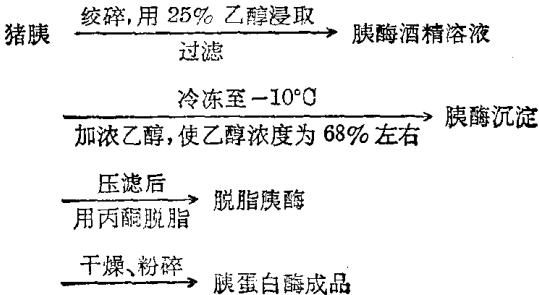
1. 口服水解蛋白的制取：水解蛋白是一种重要的药剂，含有人体所必需的各种氨基酸，它能在肠道中被直接吸收，对于缺乏蛋白质引起的肌体消耗和机能不全的患者能迅速有效地得到氨基酸补充。在临床上可用于治疗营养不良、重病后体亏、妊娠及产后虚弱等。

水解蛋白主要以动物的血纤维（也可用鸡毛、鸭毛等）为原料，其制取过程如下：



2. 胰蛋白酶的制取：酶是一种高效的生物催化剂，不同的酶具有不同的作用，如蛋白酶只能催化蛋白质的分解反应，不能催化淀粉的分解反应，而淀粉酶只能催化淀粉的分解反应，不能催化蛋白质的分解反应。由于酶是蛋白质，因此易受温度和 pH 的影响，人体内的大多数酶，在 37°C 左右和近乎中性的环境下具有最大的作用。

酶的种类很多，目前已发现的就有一千多种，胰蛋白酶就是其中之一，它是胰淀粉酶、胰脂肪酶、糜蛋白酶等的混合酶，主要存在于高等动物的胰脏中，能消化蛋白质，医药上用于制取消化药。胰蛋白酶制取方法如下：



第三节 中草药有效成分及其提取方法

伟大领袖毛主席教导我们：“中国医药学是一个伟大的宝库，应当努力发掘，加以提高。”几千年来，我国劳动人民一直利用中草药作为与疾病斗争的重要武器，它对人民的健康起了巨大的作用。

但是正确的东西往往总是与错误的东西相比较而存在，相斗争而发展的。在中草药的发展史上也始终存在着唯物论与唯心论、辩证法与形而上学的剧烈斗争。历代的反动统治者和儒家出于他们反动统治的需要，一方面宣扬孔老二的“生死有命”的天命观，另一方面又将祖国医药学引入神秘主义的歧途，他们将很多药物或验方胡说成“仙丹”、“神药”、“仙草”、“仙果”，企图以此来欺骗和愚弄劳动人民，竭力阻挠祖国医药学的发展。然而历史总是前进的，广大劳动人民和具有法家思想的医学家坚决不信他们那一套无稽之谈，明代伟大的医学家和药物学家李时珍就是其中一位出色的代表，他踏遍了千山万水，向无数的渔民、樵夫、猎户、药农请教，深入研究，亲自采集中草药，化了廿七年时间，终于写成了记载有一千八百九十二种药物和一万一千张药方的闻名世界的《本草纲目》，为我国和世界的医学和药物学的发展作出了杰出的贡献。

在国民党反动派统治时期，中医中药更受到极大的摧残，他们下了个废止中医的命令，把中医中药打入冷宫。

解放后，党和毛主席把奄奄一息的祖国医学重新扶植起来，使它焕发了青春，并给广大的中医中药工作者指明前进的方向，从而使中医中药不断地获得发展。但是刘少奇、林彪一伙却疯狂地反对毛主席的革命路线，他们竭力否定中医中药，

胡说：“中医中药不科学”，“草根树皮不能治病”，“西医西药必然要代替中医中药”，妄图扼杀祖国医学。

伟大的无产阶级文化大革命，象一声春雷唤起了沉睡多年的祖国医学，广大医药卫生人员坚决落实毛主席关于“把医疗卫生工作的重点放到农村去”的教导，深入工农兵，投身于轰轰烈烈的发掘祖国医药伟大宝库的群众运动。尤其值得欣喜的是：千百万赤脚医生正在茁壮地成长，广大农村中合作医疗象雨后春笋般地兴起，形成了大搞认、采、制、用中草药的群众运动热潮，使祖国医药在短短几年中取得了辉煌的成就。发现了许多防治常见病、多发病的有效中草药，如在防治老年慢性气管炎方面的满山红、矮地茶、蔊菜、棉花根等；抗肿瘤方面的喜树、长春花；治疗心血管系统疾病的黄花夹竹桃、银杏叶；治疗肝炎的田基黄、垂盆草；中药麻醉方面的洋金花和治老烂脚的“东方一号”药膏等。

各地在大搞中草药群众运动的同时，还对中草药成分积极地进行了研究。中草药中含有许多化学成分，根据其作用大致可分成四类：

1. 有效成分：对某些疾病具有治疗作用，是我们研究的主要对象。如生物碱、甙、挥发油等。

2. 辅助成分：本身没有特别药效，但有增强药效或促进有效成分吸收等作用。

3. 无效成分：是指目前还没有发现药效的成分，如色素、树脂等，这些物质有时还会带来不良的副作用。

4. 构材物质：构成中草药骨架的物质，如纤维素、木质素等。一般残留在药渣中。

目前已经提取和人工合成了一些中草药的有效成分，并在临床上得到广泛的应用，例如麻黄中提取的麻黄碱是发汗

解热、止咳平喘的良药；颠茄中提取的阿托品具有镇疼解痉和解有机磷中毒等作用；黄连中取得的黄连素(小檗碱)有抗菌消炎止痢的效能；萝芙木中提取的利血平可降低血压；槐树花里提取的路丁有防止血管脆化的功能；喜树里提取的喜树碱可治某些恶性肿瘤等。

但是有效成分或无效成分的划分也不是绝对的和固定不变的。随着科学的发展和人们认识水平不断地深化，原来认为是“无效”的物质，现在有不少已发现了它们的医疗价值，如从天花粉中提取的天花粉蛋白质现在认为有引产和抗癌作用；叶绿素能促使新肉芽生长等。即使是同一类化学成分如鞣质*在制造中草药制剂时，常被视为无效成分而被除去，但在五倍子、地榆等中草药中却作为有效成分而被应用。

中草药中有效成分种类很多，本节仅就生物碱、甙和挥发油这三类物质的基础知识和某些提取方法作一简单的介绍。

一、生物碱

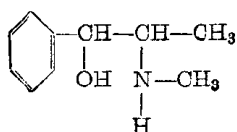
(一)什么是生物碱？

生物碱是一类含氮的、具有碱性的有机化合物，除个别得自动物体(如肾上腺素)外，绝大多数来源于植物，所以又叫植物碱。

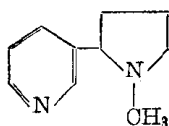
生物碱是人们研究得最早和最多的一类中草药有效成分，到目前为止已从各种植物中分离出二千多个不同的生物碱，其中结构已经确定、在医药上具有卓越疗效并已投入生产

* 鞣质是中草药中的有效成分之一。它能与蛋白质结合产生沉淀，有收敛作用，在临床上可作止血药。对胃溃疡出血、烧伤、烫伤以及腹泻等疾病有很好的疗效。在制造中草药注射剂、酏剂、水剂等制剂时，如其中含有鞣质，会在储存过程中产生浑浊或沉淀，因此必须除去。

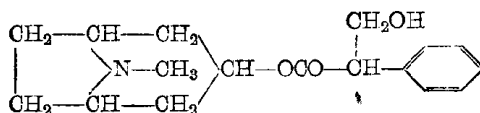
的就有八十多个。如前面提到过的麻黄碱、阿托品、黄连素、利血平、喜树碱等都是常用的生物碱。它们的结构式如下：



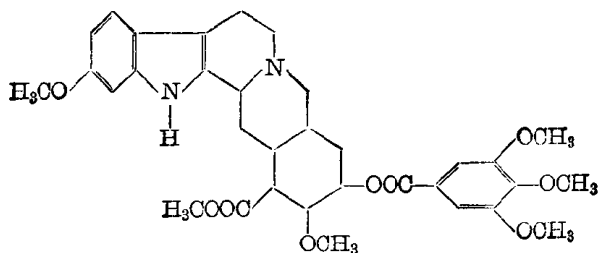
麻黄碱



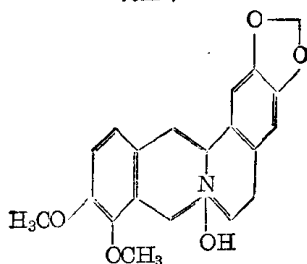
烟碱



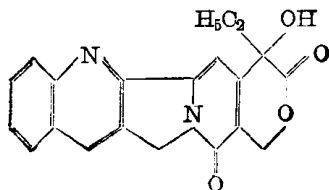
阿托品



利血平

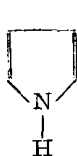


黄连素(小檗碱)

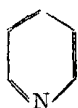


喜树碱

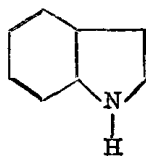
从上可以看出,生物碱大多具有复杂的结构,其氮原子与碳等构成环状化合物(个别生物碱如麻黄碱的氮原子不在环上),这种环属于杂环类。生物碱中含氮的杂环有:



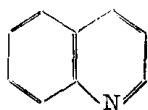
吡咯



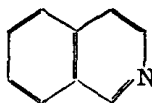
吡啶



吲哚



喹啉



异喹啉

等。如利血平中就含吲哚环,喜树碱和黄连素中分别含喹啉、异喹啉环,阿托品中含有一个互相联合起来的并共用两个碳原子和一个氮原子的四氢吡咯和六氢吡啶环等。

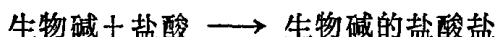
生物碱对人体大都具有强烈的生理作用,因而可被用作治疗剂。但事物都是一分为二的,因为它们可能同时具有毒性,所以必须恰当地使用。例如烟碱(俗称尼古丁)量少时对中枢神经有兴奋作用,并能增高血压,量大时则抑制中枢神经系统,使心脏麻痹以致死亡。农业上用烟草和香烟头的浸渍液来防治棉蚜虫、软体蔬菜害虫和果树害虫就是基于上述道理。

含有生物碱的中草药还很多,如益母草、延胡索、黄柏、百部、川贝、茶叶等。

(二)生物碱的性质

游离的生物碱除少数(如烟碱)为油状液体外,绝大多数为无色结晶性固体,味苦,一般难溶或不溶于水,易溶

于氯仿、酒精和丙酮等有机溶剂中。由于其结构中含有一个或几个氮原子，这些氮原子象氨分子中的氮原子一样能接受 H^+ ，与酸作用生成盐，所以生物碱一般都具有不同程度的碱性。



生物碱的盐则与生物碱相反，大部分易溶于水和乙醇，而难溶于其他有机溶剂中，医药上就是利用这种性质将生物碱制成生物碱的盐来使用的，例如盐酸麻黄碱、硫酸长春碱和磷酸可待因等。

生物碱能和某些试剂作用产生沉淀反应，这种试剂叫做生物碱沉淀试剂。当生物碱在酸性水溶液中与碘-碘化钾(I_2-KI)试剂作用时产生棕色或暗棕沉淀；与碘化铋钾($KBiI_4$)试剂作用时产生黄色或红棕色沉淀；与碘化汞钾($KHgI_3$)试剂作用则产生白色或淡黄色沉淀等。利用生物碱沉淀试剂可检查生物碱的存在或提取生物碱。

(三) 生物碱的提取

大多数生物碱与植物体中的有机酸(如草酸、苹果酸、柠檬酸等)或无机酸(如盐酸、硫酸等)结合成盐的形式而存在于某些药材中，由于生物碱的盐易溶于乙醇或酸性水溶液中，所以工业上常以乙醇或酸水为溶剂来提取。提取的方法通常有三种：

1. 冷浸渍法：将药材粉碎后，在常温下用溶剂浸泡，提取其中的有效成分。

2. 加热提取法：在加热的条件下，利用溶剂来浸出药材中的有效成分。

3. 渗漉法：此法应用较普遍。下面重点介绍以乙醇为

溶剂的渗漉法。将粉碎的中草药用乙醇溶剂润湿膨胀后，装入圆柱形或倒圆锥形的渗漉筒中（也可用氨水坛或缸等代替）。然后在上层不断地增添同样浓度的新鲜溶剂，使其渗过药材，渗漉液即从渗漉筒下部流出（见图 3-5 和图 3-6）。在渗漉筒中装药材时，松紧要均匀，太松可能会造成接触不良，太紧则又容易堵塞，装药量达到筒高 2/3 即可。在药材上盖以纱布或滤纸，并铺上清静砂粒，以免加入溶剂时将药材冲浮起来。操作时，徐徐加入乙醇溶剂，使药材完全浸没，然后打开下口活塞，将筒中空气排出，再关闭活塞。让溶剂将药材浸泡 24~48 小时后开始渗漉。渗漉液的流速一般控制在以每公斤药材每分钟 2~5 毫升为宜。在渗漉过程中，药材上部要

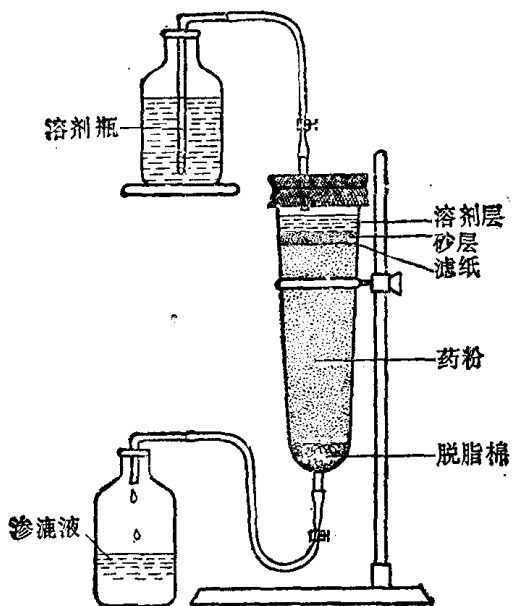


图 3-5 渗漉装置

始终保持有一定量的溶剂，以免药材干裂。渗漉过程进行到药材中的有效成分被提取完为止。

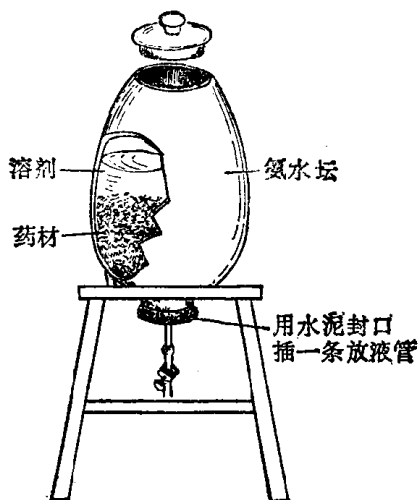
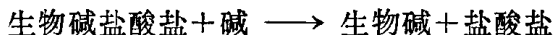
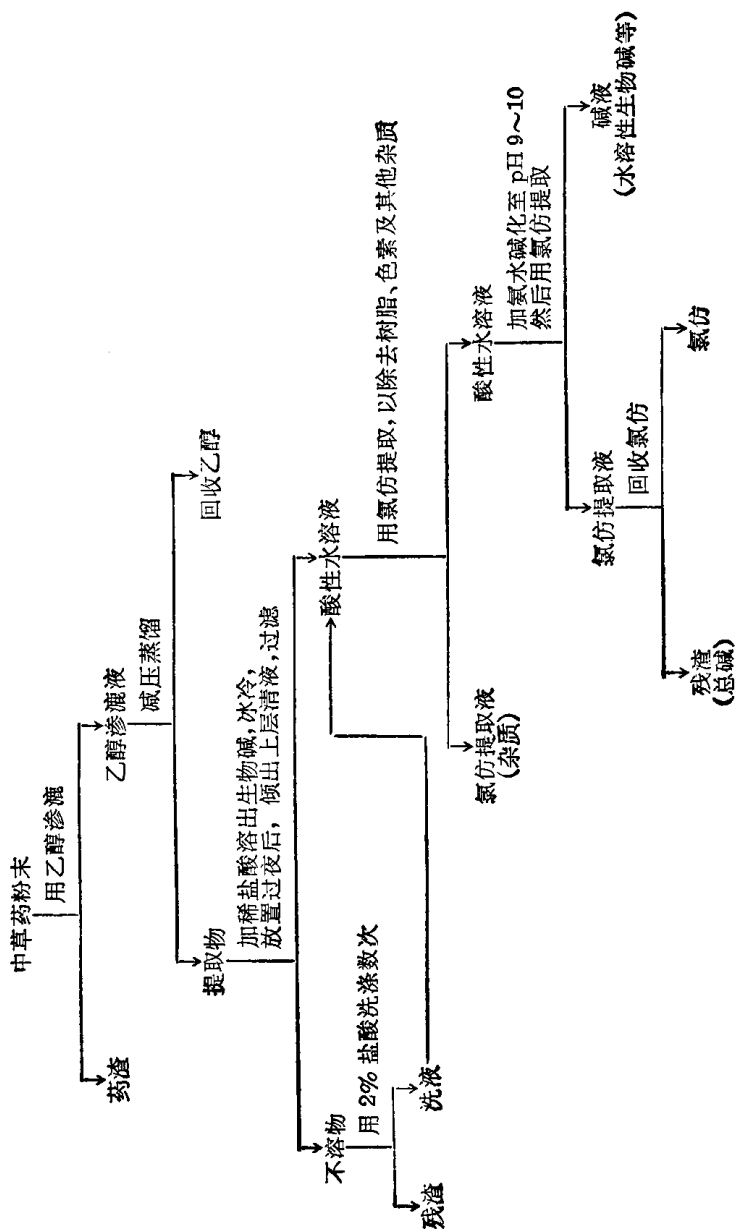


图 3-6 土法渗漉装置

得到的渗漉液进行减压蒸馏，回收乙醇溶剂后，剩余物就是生物碱和它的盐以及杂质。将剩余物在稀盐酸中溶解，滤去不溶物，得到生物碱盐酸盐的水溶液，用氯仿等有机溶剂除去杂质后，再加入氨水，使成碱性，就析出游离的生物碱。



游离的生物碱一般不溶于水，而溶于有机溶剂，通常用氯仿(CHCl_3)提取后再回收氯仿，即得生物碱粗制品。如果此药材中含有多种生物碱，它们都沉淀下来，则此粗制品是多种生物碱的混合物，叫做总碱。总碱再经过分离精制后，就能得到各别的生物碱精制品。乙醇提取生物碱的操作步骤列表如下：



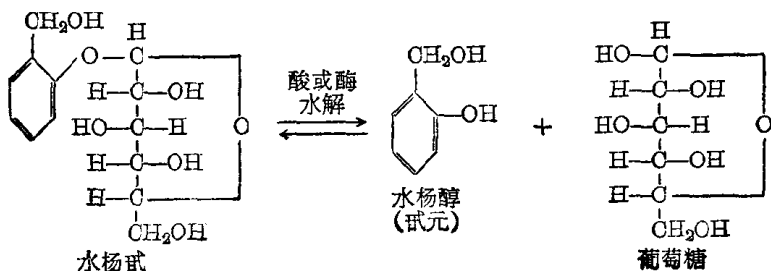
中草药中的生物碱如用稀酸水提取，则得到生物碱盐的酸性水溶液，加碱中和后，再用有机溶剂提取。以酸性水为溶剂，价廉易得，但水溶性杂质较多，精制较难，并且在浓缩时某些生物碱还可能水解等，因此有一定缺点。

二、甙

(一) 甙的含义与性质

甙(音代, dài) 是中草药中的一类很重要的有效成分, 在某些中草药的果实、皮和根部含量较多。如黄芩中的抗菌成分是黄酮甙, 洋地黄中的强心成分是强心甙, 大黄的泻下成分是蒽甙, 桔梗、沙参等的祛痰、镇咳成分是皂甙, 秦皮中的利尿成分是香豆精甙等。

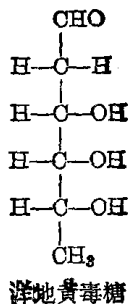
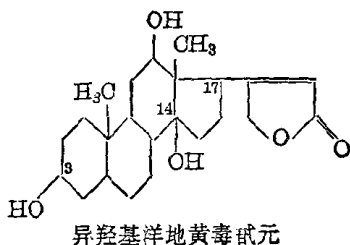
大多数甙都呈中性或微酸性反应, 是无色、无臭、有苦味的晶体, 易溶于水, 也可溶于甲醇、乙醇等有机溶剂, 难溶于醚及苯。在水溶液中甙能被酸或其本身中存在的酶水解, 水解后得到糖与非糖化合物两个部分, 其中非糖部分一般是含有羟基的醇类或酚类, 叫做甙元。而糖部分一般是单糖, 最常见的是葡萄糖、果糖、鼠李糖, 也有含多糖的, 如强心甙就含有三糖、四糖等。因此, 可以认为甙是由糖与非糖部分缩合而成的一类比较复杂的化合物, 故甙又名配糖体。例如水杨甙经过水解后得到葡萄糖和非糖部分水杨醇:



由于甙易被水解,因此在制取或应用含有甙的药材时,要避免将它在水溶液或酸性溶液中长时间的浸泡,更不要在酸性环境中将其加热,就是在保存或储藏药材时,也要注意杀酶,以免甙水解而降低其疗效。

(二) 几种重要的甙

1. 强心甙: 它们对心脏有显著的生理作用,能加强心肌收缩,使心跳减慢,强度增加,所以叫做强心甙。在医药上用作强心剂,可治疗充血性心力衰竭等病。但量大时易使人体中毒。医药上常用的强心甙类药物有狄戈辛、西地兰等,它们是从毛花洋地黄叶中提取的。



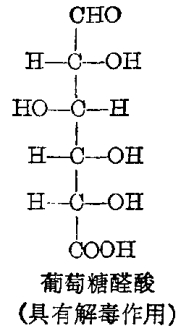
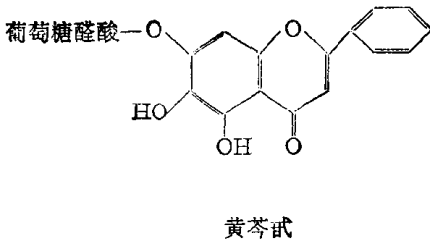
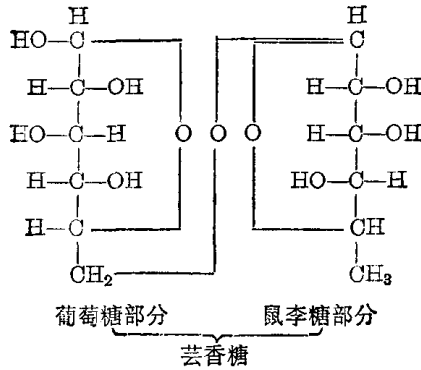
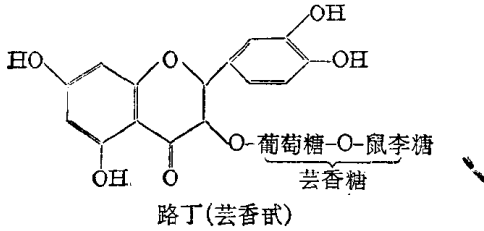
狄戈辛和西地兰的甙元相同,都是异羟基洋地黄毒甙元,其区别在于狄戈辛是在第三碳羟基上连续联结三分子洋地黄毒糖,而西地兰除在第三碳羟基上连续联结三分子毒糖外,还在毒糖后面联结一分子葡萄糖:

狄戈辛: 异羟基洋地黄毒甙元-O-(洋地黄毒糖)₃;

西地兰: 异羟基洋地黄毒甙元-O-(洋地黄毒糖)₃-葡萄糖

强心甙都是中性化合物,大部分为结晶固体,可溶于水、乙醇和甲醇,而不溶于石油醚。含强心甙的中草药有万年青、夹竹桃、洋地黄、黄花夹竹桃、罗布麻等。

2. 黄酮甙：这类甙及其甙元大多数为黄色结晶体，又由于分子中含有酮基故名黄酮甙。如槐树花中提取的路丁（芸香甙）和黄芩中提取的黄芩甙，都是黄酮甙，它们的结构式为：

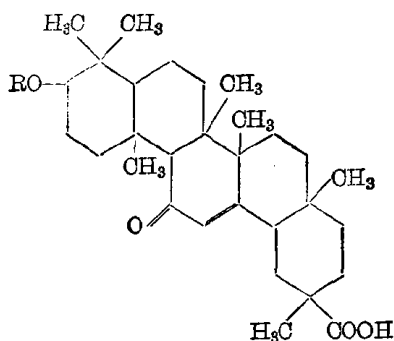


路丁是维生素P一类的化合物，能保持及恢复毛细血管的正常弹性，可用作防治高血压病的辅助药物。黄芩甙具有

抗菌消炎作用，是银黄注射液的主要成分。近来还发现黄芩甙对治疗肝炎具有一定的效果。

黄酮甙一般能溶于热水、甲醇和乙醇及稀碱溶液中，难溶于水及乙醚、苯等有机溶剂中，含黄酮甙的中草药有槐花、陈皮、黄芩、蒲黄、葛根、枳实、银杏叶等。

3. 皂甙：皂甙溶于水时呈胶体溶液，振摇后会产生持久的肥皂样泡沫，故有皂甙(或皂素)之称。皂甙味辛辣，能刺激支气管粘膜，从而增加分泌作用，所以内服时一般都有祛痰止咳的效果。如中药甘草中的重要成分是甘草皂甙(又名甘草次酸)，它不仅化痰止咳，也是甘草具有解毒作用的有效成分。其结构式如下：



甘草皂甙(甘草次酸)
R=两个葡萄糖醛酸

很多皂甙与血液接触后，会使红血球破裂产生溶血现象，所以含皂甙的中草药一般不能用作静脉注射剂，但口服时不会溶血，可能是在肠胃中被水解的缘故。

皂甙能溶于水和乙醇，并且温度升高时，溶解度也随之增大，而难溶于苯、乙醚、丙酮等极性小的溶剂中，所以提取皂甙时常以热水、热乙醇为提取剂。含皂甙的中草药有桔梗、远志、一支黄花、棉花根、甘草、党参等。

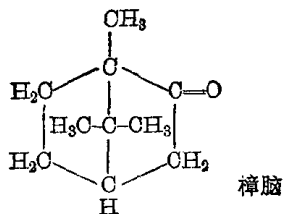
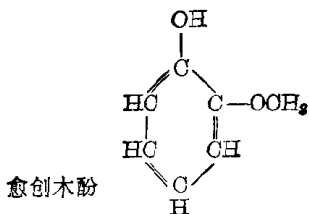
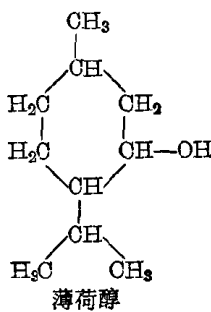
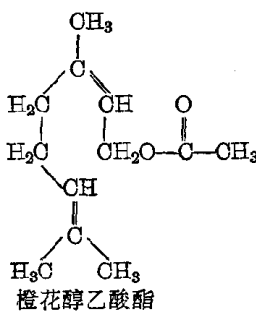
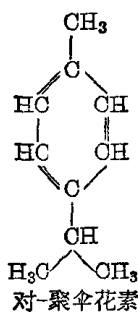
三、挥发油

挥发油(又名精油)是一类有特殊香气的无色或淡黄色的透明油状液体(个别的如八角茴香油在较低温度下是固体),由于其在常温下具有挥发性,故有此名。它们一般难溶于水,而易溶于有机溶剂,并可随水蒸汽一起蒸出。

含挥发油的中草药很多,如薄荷、霍香、佩兰、桔皮、生姜、樟树、桉叶等。正由于这类药物有挥发性,所以煎汤药时往往要后下,以免煎久后挥发而失去药效。

(一)挥发油的组成和用途

挥发油虽然存在于植物中,但和植物油脂截然不同。油脂是由三分子高级脂肪酸与一分子甘油所生成的酯,无挥发性。而挥发油的化学组成很复杂,大多为具有环状结构的(也有链状的)烃类、醇类、醚类、酯类和酚类等混合物,下面列举存在于挥发油中的一些化学成分的结构式:



对-聚伞花素是一种芳香烃,橙花醇乙酸酯是不饱和脂肪醇与乙酸生成的酯,两者都存在于佩兰的挥发油中,它们对流感病毒有明显的抑制作用。薄荷醇是一种脂环族醇,主要存在于薄荷中,有杀菌、防腐、止痛的功能。樟脑是脂环族的酮,有兴奋作用;而大叶桉中的愈创木酚能祛痰,因而也常用作镇咳剂。很多挥发油都具有治疗作用,如木香油、薄荷油能驱风健胃;松针油能治上呼吸道感染;松节油有舒经活络作用;土荆芥油可驱虫;丁香油有抗菌消炎,并有局部麻醉作用,常用作牙科局部镇痛药等。还应该指出的是,由于挥发油具有香气,所以它们还是香料工业上的重要原料。

(二)挥发油的提取

由于挥发油难溶于水,所以从中草药中提取挥发油一般采用水蒸汽蒸馏法。水蒸汽蒸馏是利用水蒸汽通入含挥发油的药材中,使其加热,当挥发油和水的混合液沸腾时,由水蒸汽将挥发油带出,其实验装置如图 3-7。

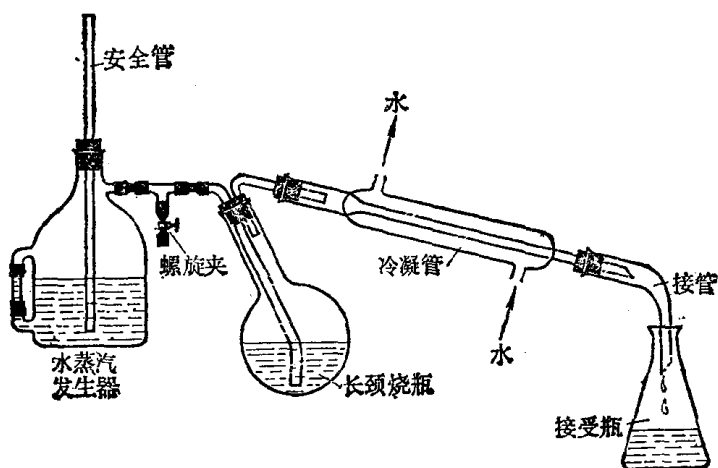


图 3-7 实验室水蒸汽蒸馏装置图

水蒸汽蒸馏主要是由蒸汽发生器、长颈烧瓶、冷凝管和接受瓶四部分组成。操作前，一般先将干药材用水浸润后，放入长颈烧瓶中，并加入适量的水，使正好盖没药材。然后加热蒸汽发生器，使水沸腾，蒸汽就进入长颈烧瓶（长颈烧瓶下用小火加热，以避免瓶内液体不断增加）。经一定时间蒸馏后，接受瓶中就可收集到冷凝下来的挥发油 and 水的混合液。大多数挥发油比水轻，浮于水的上层，可利用分液漏斗把两者分开。

水蒸汽蒸馏也可用土法进行，装置如图 3-8。在一口盛有水的铁锅上，放上蒸笼架，架中放置药材，用火加热后水蒸汽将挥发油带出，经冷凝流入接受器，由于油水分层，一定时间后，可将上层挥发油分出，水由下部放出。

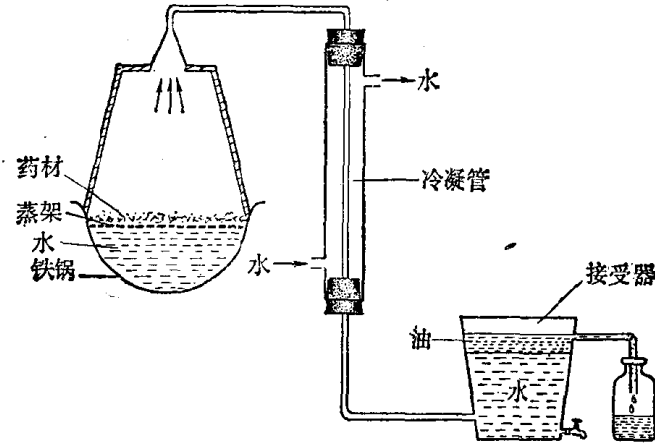


图 3-8 土法水蒸汽蒸馏装置

此外，如果有些挥发油所含的化学成分在水蒸汽蒸馏的温度下可能变性或分解时，还可利用溶剂萃取法、机械压榨法等方法来提取。萃取法可得较纯的挥发油，但成本高；压榨法则产率较低。

研究和提取中草药的有效成分，是创造我国统一的新医学、新药学的需要，也是提高中草药疗效的关键。中草药除含有效成分外，还含有大量的无效成分，甚至有毒成分。研究、提取和使用其中的有效成分，不仅在于去其糟粕，取其精华，达到提高疗效，减少副作用和服用方便的目的，而且还能扩大药物来源，如黄连素原来一直是从黄连和黄柏中提取的，但在研究了其他中草药的有效成分后，发现十大功劳和三颗针等药材中也含有丰富的黄连素。此外，对某些需要量较多而资源又少的中草药有效成分还可根据其化学结构来进行人工合成。

我国地大物博，中草药资源非常丰富。目前，一个发掘、利用和研究中草药的群众运动正在全国兴起，广大知识青年和赤脚医生在农村这个广阔天地里，应当为祖国统一的新医学、新药学的发展作出有力的贡献。

第四节 农副产品综合利用大有可为

“农村是一个广阔的天地，在那里是可以大有作为的。”我国土地辽阔，幅员广大，自然资源极其丰富，是一个具有雄厚农业基础的国家。广大贫下中农和知识青年在毛主席“农业学大寨”的伟大号召下，以愚公移山、改造中国的大无畏革命英雄气概，夺取了连年大丰收，迅速地改变了我国农村的面貌。随着我国农业生产的飞跃发展，每年除得到大量的粮、棉、油等主产品外，还伴随得到大量的谷壳、稻草、米糠、棉籽壳、玉米芯等农副产品。如何充分发挥这些天然资源的利用潜力，是放在我们面前的一个重要任务。

按照辩证唯物主义的观点，认识世界的目的，完全是为了

改造世界，自然界的一切资源，都可以被认识，并可加以充分利用的。只有还没有被认识的物质，没有不可利用的物质。人类生产的历史，就是在不同的生产方式下，在不同的深度和广度上利用自然资源的历史。物质在一定条件下又都是可以转化的，其关键就在于在正确路线指导下，充分发挥人的革命积极性，大搞科学实验。这样，“废”就可以转化为宝，“害”可以转化为利，“无用”可以转化为有用，小用可以转化为大用，一用也可以转化为多用，做到物尽其用。那种认为一物只能一用，“废物”不能利用，农副产品只能做做饲料、燃料的观点是形而上学的。

许多农副产品中富含淀粉、纤维素、糖、油脂、蛋白质等重要成分，综合利用就是通过物理的、化学的或生物学的加工方法把这些重要成分从中分离、提取出来，或转化成其他更有用的物质，来为我们的社会主义建设服务。随着三大革命运动的深入发展，人们对自然界的认识不断深化，因而对农副产品的利用也越来越充分。毛主席教导我们：“人民群众有无限的创造力。他们可以组织起来，向一切可以发挥自己力量的地方和部门进军，向生产的深度和广度进军，替自己创造日益增多的福利事业。”大力开展农副产品的综合利用，正是向生产的深度和广度进军的一个方面，也是农业、工业和科学技术水平提高和发展的重要标志，它不仅能为我国工农业生产建设所需要的原料、材料开辟一个取之不尽、用之不竭的新源泉，也是深入持久地开展增产节约运动的重要措施。

社会主义不仅从旧社会解放了劳动者和生产资料，也解放了旧社会所无法利用的广大自然界。无比优越的社会主义制度为农副产品的综合利用开辟了极其广阔的前景。我们应该遵循因地制宜、就地取材的原则，立足于当地现有人力与设

备条件，因陋就简，土法上马，向广大贫下中农学习，向有实践经验的老工人学习，正确处理原料、饲料、燃料三者之间的关系，这样综合利用的路子才会越走越宽广。

下面仅以米糠、棉籽和蓖麻油的综合利用为例，从中可以看出农副产品综合利用是大有可为的。

一、米糠的综合利用

稻谷剥去稻壳后得到糙米，再将糙米进一步加工，碾下的外皮叫做米糠。米糠中一般含脂肪 14~24%，淀粉等可溶性无氮物 35~41%，蛋白质 12~16%，纤维素 6~7.5%，其他还含有糠蜡、植物磷酸钙、谷维素等。

过去，由于刘少奇、林彪一伙推行反革命修正主义路线，反对搞综合利用，米糠主要被当作饲料用。“无产阶级文化大革命是使我国社会生产力发展的一个强大的推动力。”粮食加工战线上的广大职工和广大贫下中农在这一强大的政治动力推动下，“破除迷信，解放思想”，大搞米糠综合利用的群众运动。在利用米糠榨油的同时还提取出糠蜡、医药原料、各种脂肪酸和“七〇二”农药等许多重要产品，为国家创造了大量的财富，有力地支援了社会主义建设。

米糠综合利用的大致过程是，先将新鲜米糠加热蒸炒，做成饼，然后榨油（其出油率约为 9~12% 左右，米糠中含有脂肪分解酶，放置时间越长，出油率就越低），得到的毛糠油和糠饼再分别加以综合利用。

（一）毛糠油的利用

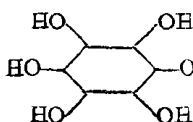
毛糠油中含 2~20% 的游离脂肪酸，3~9% 的糠蜡以及较多的其他杂质，所以酸值较高，色泽较深，必须加入碱、食盐以及在一定温度下进行精炼和脱蜡后，才能得到精炼糠油。糠

油是一种半干性油，主要是油酸、亚油酸和软脂酸的甘油酯，可供食用或氢化后做肥皂。糠蜡是高级脂肪酸和高级一元醇所成的酯，在工业上用于绝缘防腐材料，还可用于制造蜡笔、蜡纸、复写纸、皮鞋油、唱片以及做高温作业精密仪器的润滑剂等。

毛糠油精炼后得到的油脚中还含有油脂，经过加压水解，再用盐酸酸化和蒸馏后得到混合脂肪酸。据统计，每三吨油脚可得一吨脂肪酸。脂肪酸是重要的工业原料，可制肥皂，也可分别提取油酸、亚油酸和硬脂酸。油酸是一种很好的溶剂，广泛用于选矿、金属切割工业，还可用来制造锦纶-9 塑料；亚油酸能降低血管中的胆固醇，具有防止动脉硬化的作用；硬脂酸则用于肥皂、合成洗涤剂、润滑剂及橡胶、塑料工业上。提取脂肪酸后剩下的黑脚，用甲醇和碱处理，再以石油醚萃取，则得谷维素。提取谷维素后的残渣再用丙酮萃取还可得到谷固醇。谷维素和谷固醇都是医药原料，前者用于治疗植物神经功能失调引起的各种疾病，后者对降低胆固醇和治疗慢性气管炎有一定疗效。

(二) 糠饼的利用

榨油后的糠饼中含有淀粉、蛋白质、植物磷酸钙等，其利用途径是将糠饼粉碎，用稀硫酸或稀盐酸使其水解，然后用石灰水中和，调节 pH 在 4.8~5.1 左右，即得白色的植物磷酸钙(简称植酸钙，又叫菲汀)沉淀，植酸钙是一种含磷的有机化合物，具有促进人体新陈代谢、助长发育的功能，是种营养药剂。以植酸钙为原料，在一定温度和压力下再行水解，又可进

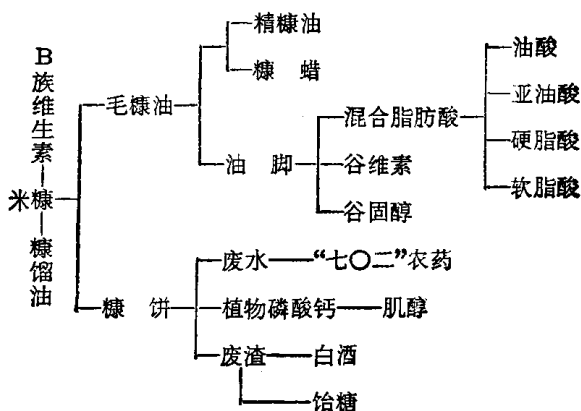
一步制得肌醇(环己六醇：)，肌醇是一种

贵重药品,可促进肝脏及其他组织中的脂肪代谢,用于治疗脂肪肝、肝炎、肝硬化、动脉粥样硬化等症。

提取植酸钙时的废渣还含有很多淀粉,可用以发酵酿酒或经糖化后制饴糖(麦芽糖)。酒糟或糖糟直接用做饲料,也可将其和统糠及植酸钙渣混和在一起发酵成糖化饲料,这种饲料具有香、甜、软、熟、酸等特点,并略带酒味,猪很爱吃,吃后贪睡,长膘快,并能减少猪的疾病。而酿酒和提取植酸钙时的废水还可利用来培养白地霉,生产农作物助长剂“七〇二”。

此外,将米糠进行干馏得到的糠馏焦油可制成糠馏油软膏*,用于治湿疹等皮肤病。用米糠发酵还可制取B族维生素。

下表简要介绍米糠综合利用情况:



二、棉籽的综合利用

棉籽很小,看起来似乎微不足道。我国是世界上主要产

* 糠馏油软膏的成分大致如下:糠馏油10%,氧化锌25%,蓖麻油5%,淀粉10%,凡士林50%。

棉国之一，棉多籽多，汇集起来却是一种巨大的、用之不竭的天然化工原料。棉籽中富含油脂，含油率一般在20%左右（对剥去外壳的棉籽仁来说含油率达30%以上），是我国植物油脂的重要来源之一。在棉籽仁外面还包有短绒和棉籽壳，棉籽的综合利用主要是在短绒、棉籽壳和榨油后的棉籽饼及棉油脚上大做文章。

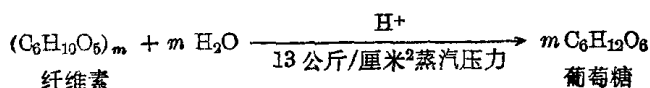
（一）短绒的利用

棉纤维和棉籽分离后，棉籽上仍残留一些未剥清的纤维，叫做短绒，遵照毛主席关于“必须把棉花抓紧”和“必须把布匹抓紧”的教导，应该将短绒加以充分利用。短绒主要用途是制造粘胶纤维，也是硝化纤维和醋酸纤维的重要原料，另外也用以制羧甲基纤维素、医用药棉和高级纸等。

（二）棉籽壳的利用

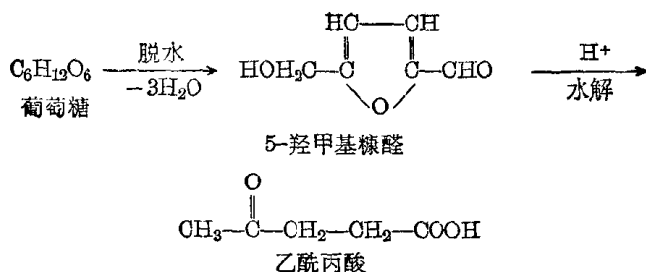
棉籽壳是棉籽外部的硬壳，主要由多缩戊糖（25%左右）、纤维素（37~48%）、木质素（29~32%）以及无机物等组成。

凡含多缩戊糖多的农副产品，在酸性催化剂作用下，经升温、加压水解后都能生成糠醛。因此，棉籽壳是制糠醛的好原料。提取糠醛后的棉籽壳残渣还含有大量纤维素，再在5%稀硫酸、一定温度和压力条件下进行二次水解，纤维素就被分解，转化为葡萄糖。



得到的葡萄糖利用途径有二：

1. 将葡萄糖脱水生成5-羟甲基糠醛，然后再进一步水解以生产乙酰丙酸：



乙酰丙酸又名果糖酸。它是一种用途非常广泛的化工原料,可用于制取药用果糖酸钙、人造血浆、食品罐头内壁涂料、电泳漆、亮光油墨树脂、耐寒增塑剂,并用作处理汽车、飞机、轮船等内燃机系统中过滤空气、燃料油、润滑油的滤芯材料。

制取乙酰丙酸后的废渣用稀硝酸进行化学处理,再用碱或氨水将残酸中和至中性后,还可制得植物激素,这种植物激素对水稻、三麦、棉花、茶叶等农作物均有一定增产效果。

2. 将葡萄糖液在各种酶或细菌的作用下进行发酵处理,可分别得到酒精、丙酮、丁醇、甘油、味精等发酵产品。

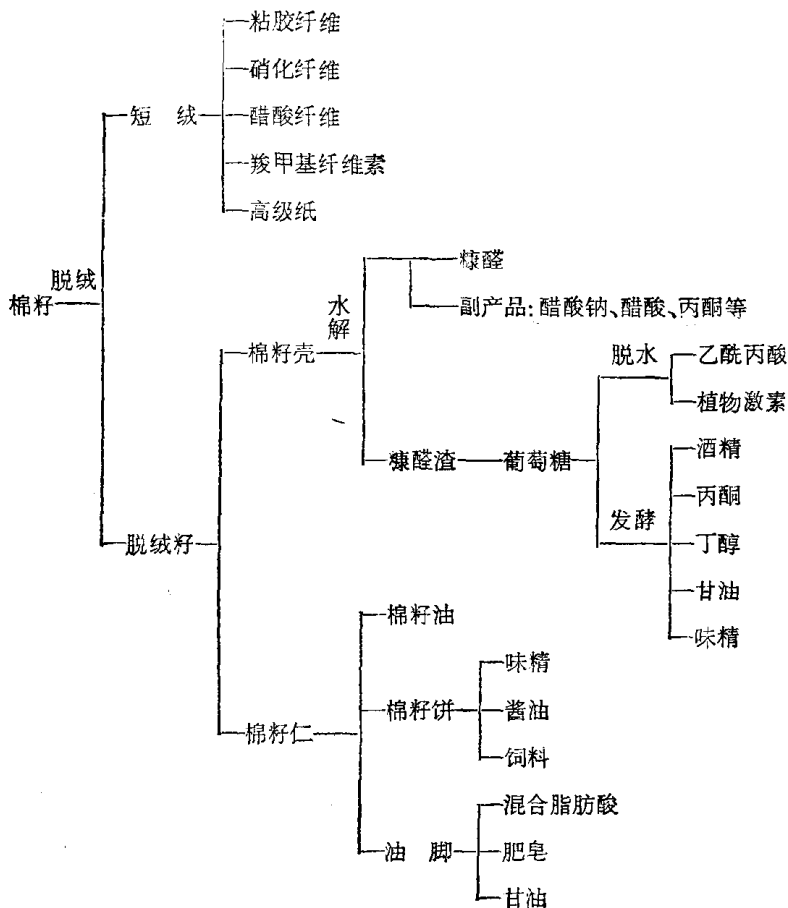
(三) 棉籽仁的利用

棉籽仁主要含油脂、蛋白质等成分,经榨油后得到棉籽油和棉籽饼。

棉籽油里含有游离脂肪酸、叶绿素、蜡及有毒的棉籽酚等杂质,因此颜色深、气味重,必须用碱精炼,精炼后的棉籽油可供食用或作其他工业原料,副产品棉油脚可提取脂肪酸,也可生产杀棉蚜虫用的农业杀虫皂或做肥皂。制皂过程中的废水还可提取甘油。

如果榨油时用丙酮等有机溶剂来萃取油脂,不仅可提高出油率,而且可使棉籽饼中的棉籽酚转入溶剂中而被除去,由于棉籽饼中含有 38% 的蛋白质及其他营养成分,故亦可用于生产味精、酱油等或作精饲料。

下表简要介绍棉籽综合利用情况:



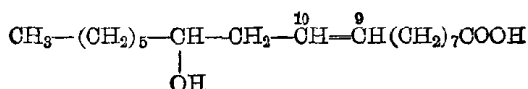
三、蓖麻油的综合利用

蓖麻籽含油率高达45~60%，除去外壳后的籽仁经冷榨或热榨，或用溶剂萃取，都能获得蓖麻油。通常冷榨所得的油透明无色，质量较好，可直接供医药上作泻药用。热榨或用溶

剂萃取得到的油，混有较多有毒的杂质（蓖麻碱和蓖麻蛋白），只能作工业用。

蓖麻油是一种用途非常广泛的工业油脂，很早就被用于医药、燃料、制皂、油漆、润滑油、磺化油等方面。近代人们发现蓖麻油热裂后的裂解产物还是多种工程塑料和合成香料的重要原料，因此，蓖麻油的用途更为突出。历年来，党和国家号召我们，要不失时机地利用屋前、屋后、路边、沟旁等闲散土地，为革命种植蓖麻。我们要以实际行动响应党和国家的号召，支援社会主义革命和社会主义建设。

从化学组成看，蓖麻油是由 80~88% 的蓖麻油酸（简称蓖酸）和少量的其他脂肪酸组成的甘油酯。蓖酸是含有羟基的具有 18 个碳原子的不饱和脂肪酸，双键位置在 9、10 碳原子之间，其结构式为：

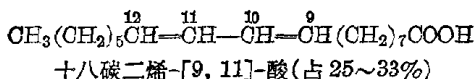
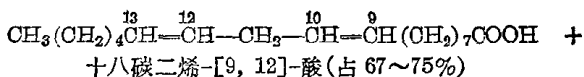
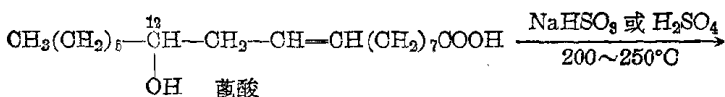


蓖酸

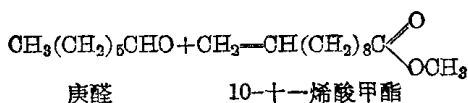
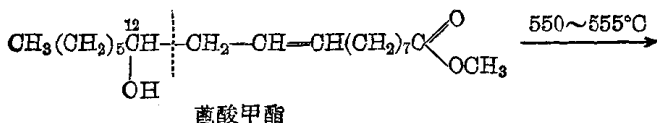
蓖麻油中含有大量带羟基的蓖酸甘油酯的特殊性，决定了蓖麻油的化学性质和用途，例如，分子中羟基的存在使蓖麻油易溶于乙醇，而难溶于冷的轻汽油等非极性溶剂，同时蓖麻油的粘度高、凝固点低，既耐寒又耐高温，因此是比较理想的航空润滑油、动力皮革保护油和刹车油。

蓖麻油在高温时还能发生如下的一系列化学反应：

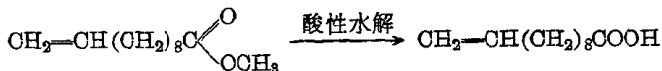
1. 脱水反应：蓖麻油是不干性油。在高温和有催化剂存在下，蓖麻油中的蓖酸分子能脱去一分子水，生成带两个双键的不饱和脂肪酸，可代替桐油、亚麻仁油等干性油用来制造油漆：



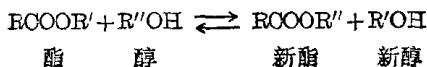
2. 酯交换热裂解反应：蓖麻油中的蓖麻酸甘油酯与甲醇在硫酸存在下加热进行酯交换反应*时，主要得到蓖麻酸甲酯和甘油(可加以回收)。将蓖麻酸甲酯高温裂解，碳链在羟基处断裂，并使双键位置移动得到庚醛和10-十一烯酸甲酯：

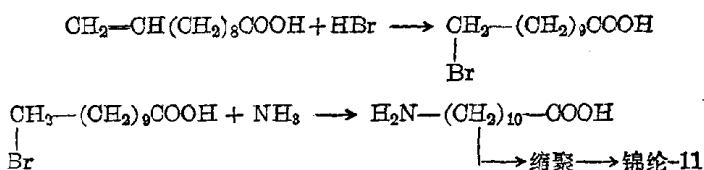


庚醛是合成香料的重要原料，10-十一烯酸甲酯在酸性情况下水解得到10-十一烯酸，然后将其与HBr加成，并用氨取代分子中的溴原子后，得到11-氨基十一酸，再加以缩聚就得到锦纶-11塑料：

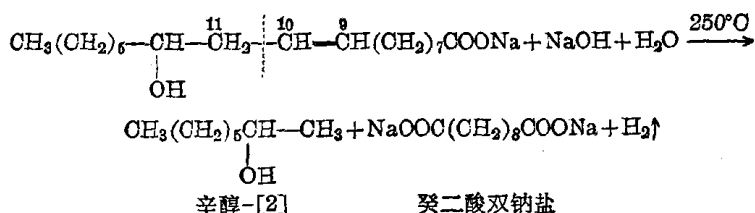


* 酯与醇或酸等作用而生成新酯和新醇或新酯和新酸等的反应叫酯交换反应，如：



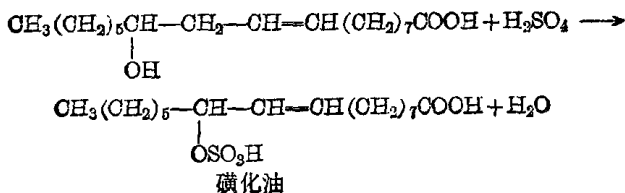


3. 碱裂化反应：生产上常将蓖麻油先进行水解，使其生成以蓖酸为主的混合脂肪酸和甘油，回收甘油后使蓖酸与碱反应生成蓖酸钠。然后将蓖酸钠与强碱在高温下反应，蓖酸分子内部发生自氧化作用，双键位置从9、10碳原子间转移到10、11碳原子之间，并随之双键断裂。10-位碳原子被氧化成羧基，而11-位碳原子则被还原成甲基，得到辛醇-[2]和癸二酸双钠盐：



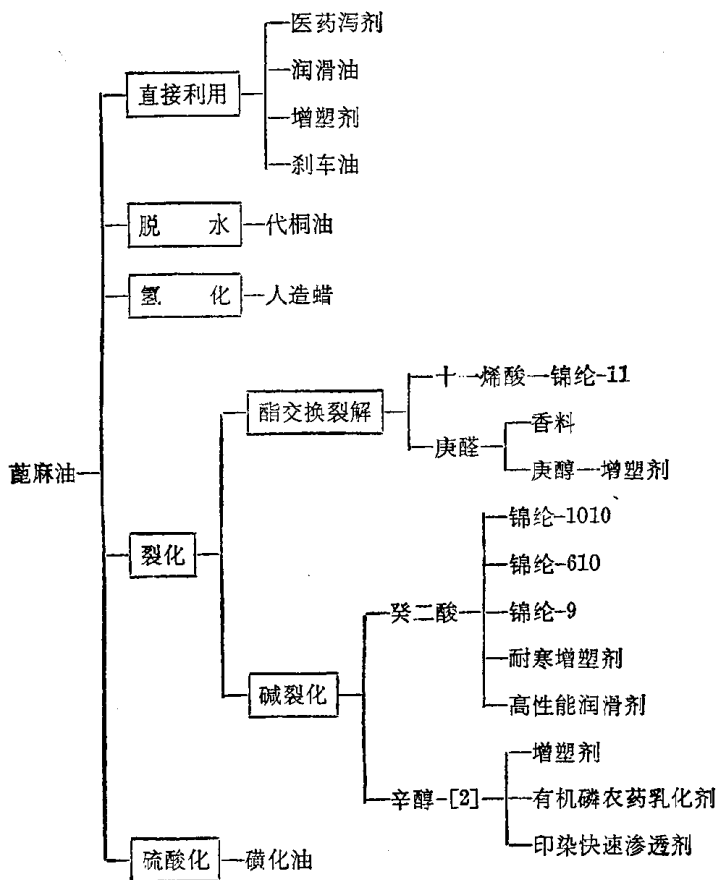
辛醇-[2]在工业上主要用作塑料增塑剂的原料，在印染工业中也用来合成一步印染法所需要的快速渗透剂。癸二酸双钠盐经硫酸中和、脱色、过滤再用硫酸酸化并经过洗涤、干燥等工序就得到癸二酸晶体。癸二酸是生产工程塑料锦纶-9、锦纶-610和我国独创的锦纶-1010的重要原料。

此外，蓖酸还可和硫酸进行硫酸化反应，再用碱中和过量的硫酸，便得磺化油：



磺化油是一种淡黄色液体，溶于水和乙醇，具有润湿、乳化、分散、润滑等作用，广泛用于纺织、制革、造纸和金属加工等工业，也可用作农药的乳化剂。

下表简要介绍蓖麻油综合利用情况：



学习指导

一、目的要求

本章包括油脂、蛋白质、中草药的有效成分及其提取方法和农副产

品综合利用四方面的内容,分别要求如下:

1. 掌握油脂的化学组成和性质,并进而了解它们在工农业生产实践中的应用。

2. 蛋白质是生命的物质基础,没有蛋白质,就谈不到生命。深刻理解蛋白质与生命的关系以及我国人工合成蛋白质的巨大意义。

蛋白质是由氨基酸组成的,因此,掌握氨基酸的结构和性质是了解蛋白质结构和性质的基础,同时对蛋白质在生产中的应用亦应有所了解。

3. 了解研究、提取中草药有效成分的意义和生物碱、甙、挥发油等中草药有效成分的化学组成、性质及一般的提取方法。

4. 了解农副产品进行综合利用的巨大政治和经济意义以及米糠、棉籽、蓖麻油等综合利用的途径。

二、内容提要

1. 物质的结构决定了物质的性质,而物质的性质又决定了人类对其利用的途径。油脂是由饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸组成的甘油酯,兼有酯及烯烃的性质,能发生水解、加成、氧化和聚合等一系列化学反应,人们根据油脂的这些性质,将其制成肥皂、甘油、脂肪酸、硬化油、油漆等产品。

肥皂是油脂在工业上最重要的用途之一,它之所以能去污,是由于其分子中同时具有憎水基与亲水基这一对特殊矛盾所规定的。人们认识了肥皂去污的原理后,又制成了与肥皂分子结构类似的各种合成洗涤剂。

2. 蛋白质不仅是构成生物体的基本成分,而且也是生命活动的物质基础。它经酸或酶水解后,得到二十余种氨基酸,因此,目前的研究认为:蛋白质是由许多不同的氨基酸借肽键联结起来,并在空间形成了具有螺旋状的复杂的立体结构。

氨基酸分子中含有带碱性的氨基和带酸性的羧基,具有两性电离及等电点性质(这是本节难点),构成蛋白质分子后,两端仍含有氨基和羧基,故仍具有两性电离及等电点。由于蛋白质是高分子化合物,分子颗粒大,在水溶液中具有胶体性质,其颗粒表面有许多极性基团,这些基团容易水化,形成水膜,同时分子两端还有可电离的氨基和羧基,所

以只要破坏其水膜或中和其电性后,就可使蛋白质胶体发生沉淀。又由于蛋白质具有复杂的立体结构,在某些物理因素或化学因素的影响下,可使结构破坏而发生变性。蛋白质的这些性质在工农业生产和医学上都有很多具体的应用。

3. 研究和提取中草药有效成分的意义在于取其精华,去其糟粕,以达到提高疗效,减少副作用,服用方便和扩大药源等目的,从而使中草药更好地为我国劳动人民服务。

中草药的有效成分很多,本节仅就生物碱、甙和挥发油的化学组成、性质和有关提取方法作一简单的介绍。

4. 农副产品中含有淀粉、糖、纤维素、油脂和蛋白质等成分,通过物理的、化学的和生物学的加工方法可以使其物尽其用。本节以米糠、棉籽、蓖麻油三种农副产品为代表,扼要地介绍了它们的综合利用的途径。

复 习 题

1. 什么叫油脂?自然界中的油脂主要含有什么成分?从油脂的结构出发,解释为什么在通常状况下脂呈固态、油呈液态?
2. 油脂与酸溶液或碱溶液混和后加热煮沸,分别发生什么反应?写出反应式,并指出它们有何实际意义?
3. 什么叫硬化油和干性油?它们各有什么用途?为什么我国的桐油是优良的干性油?
4. 怎样制取肥皂?肥皂为什么能去污?为何用硬水洗衣服洗涤效果差?
5. 某肥皂厂生产肥皂每日用油脂 2 吨,该油脂的皂化值为 250,问该厂每日需用纯度为 98% 的氢氧化钠多少?又每日回收甘油的最大量是多少?
6. 什么是氨基酸?为什么它能构成具有高分子量的蛋白质分子?
7. 蛋白质与生命有何关系?人工合成蛋白质有什么重大意义?
8. 正常人血液的 pH 约为 7.4,血液中蛋白质的等电点大多在 $\text{pH} \approx 6$ 左右,问此时蛋白质颗粒带何种电荷?为什么?
9. 根据蛋白质的性质解答下列问题:

- (1) 为何可用煮沸法消毒医疗器械?
 - (2) 为什么硫酸铜和氯化汞溶液可以杀菌?
 - (3) 为什么铜、汞、铅等重金属盐类对人体有毒?
 - (4) 误服了上述重金属盐类后, 临床上常用服大量牛乳或鸡蛋清来进行急救, 其原理是什么?
- 10.** 什么叫中草药的有效成分? 研究、提取和使用中草药有效成分有何重要意义?
- 11.** 生物碱, 甙和挥发油的含意是什么? 各有哪些主要性质? 如何提取生物碱和挥发油?
- 12.** 农副产品为什么可以利用? 大搞农副产品的综合利用有何重要意义?

第四章 有机农药

农业“八字宪法”是我们伟大领袖毛主席亲自总结、制定的，是发展农业生产极为重要的八个基本因素。其中“保”字主要指植物保护，就是采取各种有效措施和现代农业科学技术，以控制、消灭病、虫、杂草等危害，使作物健壮生长，保证丰产丰收。有机农药就是一项常用的、普遍的植保措施。

早在一千五百年前，我国古代劳动人民在长期的生产实践中，积累了丰富的防治农作物病虫害的经验，一些法家和进步科学家，继承了法家传统，注意总结劳动人民的实践经验，在实际斗争中作出了重要的贡献。如著名的农业科学家贾思勰在他所著《齐民要术》以及我国其他古书如《神农本草经》中，就有如“干艾能保藏麦种”、“矾石杀百虫”、“松毛可杀米虫”等记载，我国劳动人民在使用鱼藤、烟草、除虫菊、百部、藜芦等植物性农药上也有着悠久的历史。然而，在漫长的封建社会中，特别从宋朝的后期到元朝、明朝、清朝这段相当长的时期内，儒家的程朱理学已成为严重束缚我国科学技术发展的精神桎梏，而法家主张革新、前进的思想遭受压抑，劳动人民和进步科学家的发明创造被扼杀。

解放前，我国劳动人民身受三座大山的残酷压迫，反动统治阶级对植保事业漠不关心，农业上的病虫害则任其泛滥，一九二七年山东省曾发生一次蝗灾，据当时不完全统计，遭受飞

蝗危害的竟达六十九个县，七百万劳动人民四出逃荒，家破人亡，挣扎在饥饿死亡线上。至于农药工业，则几乎是空白。

解放后，在党和毛主席领导下，植保工作坚持“预防为主，综合防治”的原则，努力做到治早、治小、治了，及时消灭或控制了病虫害，取得显著的成绩。在蝗区利用飞机喷洒农药灭蝗，加以综合防治，历史上飞蝗成灾的情况早已一去不复返了。广大贫下中农逐渐掌握了许多病虫害的发生、发展以及对作物危害的规律，从而使不少病虫害的发展得到基本控制，群众性的植保队伍正在茁壮成长。与此同时，奋战在农药工业战线上的我国工人阶级，在“以农业为基础、工业为主导”的伟大方针指引下，狠批刘少奇、林彪一伙所推行的“专家路线”、“利润挂帅”等修正主义路线，使产量不断上升，高效低毒的新农药不断涌现；广大群众发扬自力更生的精神，大搞土农药，大力试制农用抗菌素，使农药生产呈现出一片欣欣向荣的崭新景象。可以深信，随着我国石油化工的飞速发展将会使有机农药的生产和试制得到越来越广阔的发展。

然而，“武器是战争的重要因素，但不是决定的因素，决定的因素是人不是物。”虽然，农药对作物的生长很重要，但要靠人去掌握、使用它。使用不当，非但达不到预期效果，相反对作物会引起药害，甚至由于残毒、环境污染等，对人畜健康造成更严重的后果。因此，必须掌握作物生长的特点，掌握各种病虫害的生活习性与危害规律，掌握各种农药的性质，从中找出规律性的东西，进行合理的防治。与此同时，进一步寻找高效、低毒、价廉的新型化学农药；狠抓农业防治，发展生物防治，开展各种物理防治，不失时机地进行人工防治，亦已成为当前农业科学研究的重要课题。广大知识青年应该遵循毛主席关于“许多东西单从书本上学是不成的，要向生产者学

习,向工人学习,向贫农下中农学习”的伟大教导,努力学习贫下中农在植保工作中的丰富经验,大力开展农业科学实验,为发展我国农业生产,实现农业现代化作出应有的贡献。

第一节 有机农药概述

凡农药的原药(未经加工成剂)是有机化合物,就叫做有机农药。

在本丛书《无机化学》上册中,曾经介绍过几种无机农药的生产与使用。从化学上来讲,它们都是属于无机化合物。由于无机农药剂型简单、防治效力较低、使用方法受到限制,而且容易造成药害。因此,近二十余年来,有些品种已逐渐被有机合成农药所淘汰。

随着科学种田的深入开展,在施用农药的实践过程中,经常会遇到这样一些问题:什么病、虫用什么药?药剂为什么能够治病杀虫?除草剂为什么能杀草又不伤作物?同一种药剂为什么要有几种剂型?有些药剂生产的化学原理又是怎样的?如此等等。

马克思主义告诉我们:“研究必须详细地占有材料,分析它的不同的发展形态,并探寻出这各种形态的内部联系。只有在完成这种工作之后,实际的运动方才能够适当地叙述出来。”(《资本论》第二版跋)为要解决这些问题,首先要认识和熟悉农药的种类、性能、剂型、生产原理以及对病、虫、草和作物的作用,以便对症下药。

一、有机农药的类型、防治对象和毒杀作用

有机农药的种类很多,不同的农药,其防治对象不同。根

据它们防治的对象和毒杀作用，大体可以分为下列几种类型：

(一) 杀虫剂

凡能毒杀害虫的药剂统称为杀虫剂。

自然界中昆虫种类很多，约有一百万种。其中对人类有益的(例如家蚕、蜜蜂、金小蜂、赤眼蜂等)，称为益虫；会危害农作物或对人类有害的(如螟虫、粘虫、蚜虫等)，称为害虫。根据其取食方式的不同，可将农业害虫分为两大类：一类是咀嚼式口器害虫，如蝗虫、菜青虫、螟虫、粘虫、红铃虫、地老虎等，它们是用嘴吃作物的叶、茎、根、果，使作物发生残缺、蛀孔、折倒、断根等现象；另一类是刺吸式口器害虫，如蚜虫、稻飞虱、红蜘蛛、介壳虫等，它们有一只象注射针样的嘴，刺入作物的某一部位(茎、叶、果)，吸收细胞汁液，使作物发生叶卷曲、皱缩、枯黄，甚至畸形等现象造成落蕾、落果、瘪谷等。因此，我们可以根据作物受害后的症状，来判断害虫的口器，以便采取有效的防治措施。

对于咀嚼式口器这一类害虫，经常施用具有胃毒杀虫作用的药剂，使喷撒在作物上的药剂随同作物某一部分被害虫吞食，然后进入消化道由中肠吸收，再输送到体内各组织中去，破坏或扰乱消化道、神经系统等的机能，而使害虫中毒死亡。具有这种作用的药剂，称做胃毒剂。常用的“敌百虫”就是一种具有强烈的胃毒作用的有机磷杀虫剂。

对于具有刺吸式口器的害虫，则施用主要具有触杀作用的药剂。这些药能溶解在脂肪里，当接触到昆虫时，即通过昆虫表皮的脂肪层，侵入其体内，破坏或扰乱器官的机能，造成虫体死亡。具有这种作用的药剂，称做触杀剂。触杀剂不待吃到胃里，即能发挥作用，见效较快。目前常用的触杀剂，绝大多数具有这种作用，如六六六、一六〇五、敌敌畏等。

对于防治体小、具有刺吸式口器、繁殖率快的害虫或螨类(如棉蚜、棉红蜘蛛等),要求药剂能渗入作物体内,并随同体内汁液传递到根、茎、叶、花、果各部分去,而不妨碍作物的生长,却使害虫吸食毒汁后与胃毒作用一样发生中毒死亡。这种药剂称为内吸剂。如内吸磷(1059)、甲拌磷(3911)、乐果等均属这一类。

此外,一般的昆虫腹部都有生殖器官和呼吸气门,可以采用熏蒸的方法,让药剂化为气体,经由害虫的呼吸气门进入气管系统,然后输送到体内各组织中去,造成中毒死亡。这样的药剂称做熏蒸剂。例如溴甲烷、氯化苦、敌敌畏、马拉松(4049)等。这类药剂对于杀灭仓库、储粮或棉包中的害虫、土壤消毒、环境卫生等方面具有特殊的效果。

为了能防治多种害虫,目前常用的农药大都具有多种杀虫作用。如敌百虫、一六〇五均具触杀和胃毒作用,而六六六、敌敌畏则兼具触杀、胃毒和熏蒸作用。

(二) 杀菌剂

植物的病害种类很多,其中有的由于真菌的侵袭造成,如麦类锈病、水稻纹枯病等,也有的因其他病源引起,如水稻白叶枯病是细菌引起,水稻的矮缩病则是由病毒引起的。我们把对真菌、细菌或病毒有抑制或杀灭作用的药剂,称做杀菌剂。过去使用的杀菌剂大多是一些保护剂,如有机汞制剂(西力生、赛力散等)、代森锌、福美双、稻脚青、灭菌丹等,施药须在发病以前,药剂覆盖于植物上,使植物免受病菌或病原物的侵染,若在发病之后施药,没有治疗效果。近年来,由于汞制剂对人畜有剧毒,对植物也会产生药害,故已列为禁用之例;而内吸性治疗剂却多起来了,如稻瘟净、统扑净、多菌灵(即苯腈咪唑^{#44})等,它们能渗进作物内部进而传导到各组织中去,抑

制或消灭病菌，故在发病后施用也有治疗效果。

杀菌剂中值得特别注意的是一类农用抗菌素，如春雷霉素、庆丰霉素、井冈霉素等，它们在防治水稻稻瘟病、纹枯病或其他病害上效果显著，已逐步推广使用。

(三) 除草剂

除草剂是专门用来防除农田杂草的化学药剂，属于除莠剂一类(莠可以是草本，也可以是木本)。

那末，为什么除草剂能杀草但又不伤作物？

我们知道，植物种子在发芽时，有的只有一片叶子先长出来，如作物中的稻、麦、玉米、高粱等，杂草中的稗草、狗尾草、马唐草、茅草、芦苇等，我们称它们为单子叶植物；有的在发芽时有两片叶子同时长出来，如作物中的棉花、豆类、瓜类、各种果树等，杂草中的鸭舌草、刺儿菜、蓼、四叶草等，称之为双子叶植物。有的是一年生，有的是多年生。因此，可以利用各种作物或杂草对某些药剂的敏感性、耐药性的差异；或者即使是同一类或同一种植物，在不同的生育期，也有不同的抗药能力；也可以根据作物和杂草生长时组织上的差别(如水稻的不完全叶芽鞘保护生长点，棉花的种壳保护等)。总之，是利用矛盾的特殊性，正确掌握施药日期、用量，采用不同的施药方法(如喷洒法、毒土法等)，从而达到草死禾生的效果。同样，除草剂也可以分为触杀型和内吸型，例如，敌稗、除草醚就是一种具有高度选择性的触杀型除草剂；而苯氧乙酸类(如2,4-滴、2-甲4-氯)、燕麦灵、西玛津、茅草枯等则都是具有内吸传导作用的除草剂。

此外，尚有一类称为灭生性除草剂。不管对杂草或作物，都具毒杀作用，而无选择性。这类除草剂可用于林区、铁道沿线等。目前生产和使用的有机除草剂大都具有一定的选择作

用，属于灭生性的较少。常用的灭生性除草剂如五氯酚钠及无机除草剂——氯酸钠等。

(四)植物生长调节剂

植物生长调节剂具有多种作用，有的药剂如矮壮素，有抑制植物细胞伸长而不抑制细胞分裂的特性，因此能使植物矮而壮，叶色深绿，并能抑制作物徒长、抗倒伏和抗盐碱等(但不影响生殖器官的发育)；有的药剂如九二〇、增产灵、萘乙酸、七〇二等，在适宜用量内，可以刺激植物茎叶生长，促进树木、种子、块根、块茎等发芽，刺激果实的生长。

以上根据农药的用途，大体上把有机农药分成这样四大类。诚然，这样的分类并不是唯一的，也不是某一个人头脑中想出来的，而是在一定程度上，反映了人们在与自然界作斗争中所得到的自由。由于生产的需要，又通过不断的实践才会发展这样那样的农药。当然，又由于实践的需要，将会有更多的适合于某些特殊要求的农药，这些，我们将在下面陆续加以介绍。

二、有机农药的剂型原理和药效

通常生产的原药，有些是块状的结晶体，另一些是油状的液体。它们大多数不溶于水，同时都具有一定的毒性。如将农药直接施于农田，不仅难于均匀覆盖于大面积土地上，且会伤害作物、污染环境、增加农本。必须经过一定的加工，以利发挥药效，适应于防治上的要求和机械施药的需要。

常见的剂型有以下几种：

(一)粉剂

粉剂是由原药与惰性粉(如高岭土、陶土、滑石粉等，作为填充剂)按一定比例，一同研细而成。如常用的6%六六六等。

这类药剂在缺水的地区，或原药没有适当溶剂可用等情况下尤为适合。然而粉剂在作物上的粘着性较差，易被风雨吹刷掉；并且原粉都是水所不能润湿的，当与水混合时，颗粒与颗粒之间的空气不能被水赶出来，因而成团地飘浮在水面上或沉在水下面，很难调和均匀。一般地，粉剂用作配制毒土、毒饵、拌种等，只能干施（喷粉），不能喷雾。

（二）可湿性粉剂

为了改变粉剂的这种缺点，除了使粉的颗粒更细之外，还加了适量的湿润剂，使原粉和惰性粉的细粒被湿润剂所包围，经搅拌后可在水里形成象泥浆水一样的悬浮状态，于是就可用喷雾器进行喷雾，而且在作物上粘着性也得到改善。象这样含有湿润剂的粉剂，就称之为可湿性粉剂。如6%六六六可湿性粉剂。

常用的湿润剂有皂角、肥皂粉等。由此可知，为什么可湿性粉剂当其在作物上粘附性不好时，加入少量肥皂粉后可以得到改善的道理。

（三）乳剂

可湿性粉剂如果粒子不够细或因受潮而使其悬浮性能变坏时，容易在喷雾器内沉淀，影响施药的均匀程度，还会堵塞喷头。为此，把原药溶在适当的溶剂如苯、二甲苯、煤油等里，成为溶液，再加入适量的乳化剂（和湿润剂同类物质），便制得乳油。使用时，加入大量水，并不断搅拌，由于乳化剂的存在，而使不溶于水的油状有机原药溶液在水中稳定地分散（其作用原理与肥皂去污一样），形成牛奶状的白色乳浊液。这样的剂型，称为乳剂。常见的乳油如40%乐果乳油、50%稻瘟净乳油等。

乳剂的特点是：容易在作物和病、虫、杂草上展布和粘附，

并且容易渗进它们的体内，所以其药效比同种原药的其他剂型要高。但是，也往往容易从人畜的皮肤进入体内，造成中毒事故。因此，在使用剧毒的 1605、3911、1059 等乳油时，要特别注意。

(四) 颗粒剂

利用粘土、煤渣、锯木屑等作为载体吸附一定量的原药，配制而成的一种颗粒状的剂型。如 5% 二二三颗粒剂，对防治玉米螟虫（玉米钻心虫）高粱条螟等有很好的杀虫效果（在玉米、高粱心叶期，点施在喇叭口内），药效期长，优于用药水灌心叶的效果。

此外，人们还根据生产上的各种需要，将原药制成烟剂、拌种粉剂、混合药剂等，这里不再一一介绍了。我们可以因时、因病、因作物等不同具体情况来选择合适的剂型。

三、农药的发展方向

上面对于农药的分类主要从其用途来说。当然，也可以从它们的分子组成来分，如二二三（滴滴涕）、六六六等分子中具有氯元素成分的，称为有机氯农药。这类农药（尤其是六六六中的无效成分）性质稳定，不易分解，在作物、土壤、水流中的残效期长，容易引起环境污染，在人体中亦会发生累积性毒害。但是如果提纯六六六中的有效成分（即 γ -体），同时注意无效成分的综合利用，改造原来六六六，看来还有大量工作要做。

如果农药的分子组成是含磷的有机化合物，就称为有机磷农药，如敌百虫、对硫磷（1605）、马拉松、稻瘟净等。这类农药品种多，药效高。很多品种是广效性的，对多种病虫害有理想的防治效果。这类农药容易分解，故残效期短，残毒小。

因此,在今后若干年内,有机磷农药仍将是我国农药重点发展方向之一。

近年来,由于有机氯农药残毒问题和某些有机磷农药(特别如乐果)抗性问题的出现,一类新型的、具有发展前途的氨基甲酸酯类农药正在试制和逐步推广使用中,如西维因、速灭威等。这类农药杀虫效力强大,在 15°C 以下效力也不变,故可防治越冬幼虫;有较强的选择性;由于易分解,故对人、畜毒性低,无体内累积中毒作用,今后一定会得到很大的发展。

其他,含氮的有机农药(如杀虫脒、多菌灵、统扑净等)、有机硫杀菌剂(如福美双、灭菌丹、“402”等)的新品种不断涌现,它们中有的高效低毒,有的具有内吸传导作用,有的兼具杀菌、杀螨、防除多种病虫害的特性,今后将陆续被用来替换原有的残毒较大、抗性严重的农药。

随着人们在植保工作上的不断实践,农药的总的概念也在不断发生变化。在有机农药发展的同时,微生物农药和性引诱剂等正在为农药工业的发展开辟着新的途径。

农用抗菌素就是利用发酵的方法,从微生物新陈代谢过程分泌出来的某些有机物质中制得的一种微生物农药。例如,利用放线菌制成的春雷霉素、庆丰霉素能有效地防治稻瘟病;利用杆菌制成杀螟杆菌、青虫菌等杀虫剂,对一般鳞翅目害虫有高效毒杀作用,用来防治稻苞虫、纵卷叶虫等幼虫。所不同的,前者以“素”治病,后者以“菌”杀虫。这类农药,高效低毒,对人畜无毒,对蜜蜂和病、虫的天敌无害,对作物安全,而且生产的原料大都为农副产品,可以因地制宜、土法生产,因而具有广阔的发展前途。然而,事物都是一分为二的。农用抗菌素由于在菌种的选育、培养、资源、使用范围等方面尚存在一

定问题；另外，据说也会引起人类对医用抗菌素的抗性。故目前正处于研究、试制、逐步推广中，和化学农药各自取长补短，有待进一步改进、提高。

此外，利用昆虫的性引诱剂来诱杀害虫，正在引起人们极大的兴趣。例如，把棉红铃虫雌性成虫的近尾腹部切下来，然后用溶剂萃取对雄性成虫有强烈诱致作用的化合物。这种以雌蛾腹端的提取液，能诱到很多棉红铃虫雄蛾，然后进行集中毒杀。用性引诱剂防治害虫，使用方法简单；完全避免了药剂在作物中的残留，也不会伤害害虫的天敌。这类药剂目前一般都从天然的昆虫中首先提取出来，一旦测得了提取物的分子组成和结构后，就可以用人工方法合成了。因此，看来也都是有发展前途的。

第二节 杀虫剂和杀菌剂

自从人们使用农药以来，杀虫剂、杀菌剂一直是占据重要的地位。由于它们用途广，重要性大，故至今仍作为主攻方向积极研究和大量生产。

目前使用的杀虫剂和杀菌剂有历史悠久的无机农药（如氟化物、波尔多液等）和植物性土农药（如除虫菊、茶籽饼、鱼藤、烟草等），有品种繁多而数量庞大的有机合成农药，也有农用抗菌素、细菌杀虫剂等新型的微生物农药。

在有机合成农药中，目前还是以有机磷杀虫剂、杀菌剂为主，其品种最多，使用也最广。本节将就有机磷杀虫、杀菌剂的一般生产过程及其特点、药效等方面进行较深入的讨论，并扼要介绍杀虫、杀菌剂的发展新方向。

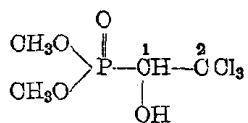
一、有机磷杀虫剂和杀菌剂

(一)一般生产原理

现以杀虫剂敌百虫为例,具体说明之。

1. 敌百虫的性能: 敌百虫是目前有机磷杀虫剂中很受欢迎也是耗用量最大的品种之一,具有低毒、高效、使用范围广等特点。

敌百虫分子结构式为:



学名: *o, o'*-二甲基-2, 2, 2三氯-1-羟基乙基磷酸酯。纯品为白色针状结晶,熔点 $83\sim 84^\circ\text{C}$,工业品的含量一般在 $90\sim 95\%$,凝固点 $65\sim 73^\circ\text{C}$,常压下挥发性很小(沸点为 $92^\circ\text{C}/0.05$ 毫米汞柱),可溶于水及氯仿、乙醚、苯、乙醇等有机溶剂中,在碱性溶液中转化为敌敌畏,毒性可提高近十倍。

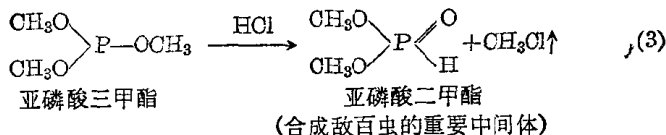
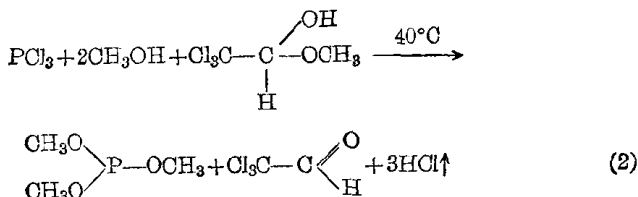
敌百虫是一种很好的胃毒剂,并具有触杀作用,但对高等动物的毒性较低,尤其是它的接触毒性更低,故使用起来十分安全。敌百虫在植物上容易分解而不会积累,对于咀嚼口器的害虫有特殊防治效果,因此广泛地用于植物保护、环境卫生、兽医(如消除牲畜体内外寄生虫)等方面。由于它农本低,使用范围广,目前还未发现象乐果那样有明显的抗药性,故为广大贫下中农所欢迎。

2. 敌百虫的生产过程: 制造敌百虫的主要原料为三氯化磷(PCl_3)、甲醇(CH_3OH)和三氯乙醛($\text{Cl}_3\text{C}-\text{C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$)。生产时,将它们直接加入同一个反应器内,在减压下经过酯化、排酸、缩合等过程,最后合成了敌百虫,其过程简述如下:

(1) 酯化 将三氯乙醛和甲醇在较低温度下 (不超过 45°C) 加入反应器 (生产上称它为冷锅) 后, 随即生成稳定性较差的半缩醛 (或叫醇合三氯乙醛):



然后在减压下 (真空度为 500 毫米汞柱以上) 滴加 PCl_3 和来自热锅的回流液 (主要成分为后面缩合反应中未反应完的三氯乙醛、甲醇和亚磷酸二甲酯等), 控制在 40°C 以下, PCl_3 和 CH_3OH 及半缩醛即发生酯化反应*, 生成亚磷酸三甲酯, 再被反应中产生的 HCl 分解为亚磷酸二甲酯:

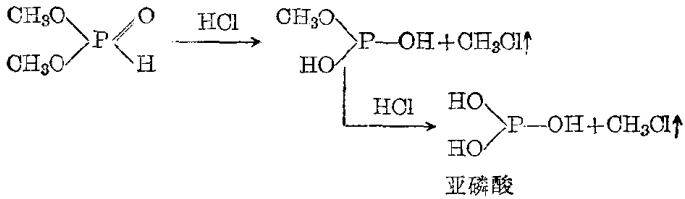


副产物氯甲烷和氯化氢可以分别回收之。

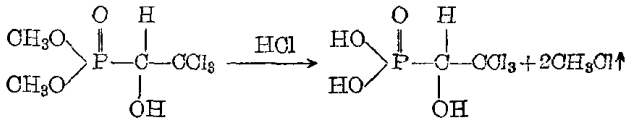
(2) 排酸 在酯化反应过程中, 会不断产生氯化氢气体。能否最大限度地 将氯化氢排除掉, 是提高敌百虫得率和质量的关键所在。因为:

① 我们所期望生成的中间体亚磷酸二甲酯在氯化氢存在下还会继续被分解, 最后变成亚磷酸 (H_3PO_3):

* 这里并不是直接由醇和酸反应, 但产物也是酯, 习惯上亦称为酯化反应。

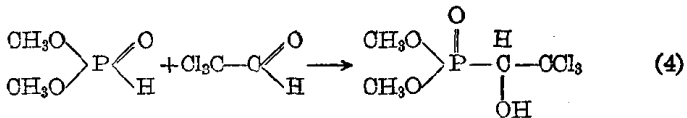


② 氯化氢对成品敌百虫也有分解作用：

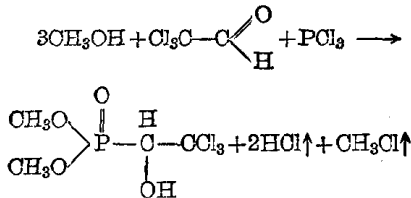


为此，生产中除不断用抽真空手段来排除氯化氢外，还利用一个叫做薄膜蒸发器的设备，使从冷锅出来的混合料经过这个具有很大蒸发表面的蒸发器，形成一层薄膜状的流层，并加热至 90°C 左右，让其迅速蒸发而将其中 HCl 带出。

(3) 缩合 在上述酯化、排酸过程中，已开始形成少量敌百虫，为使反应趋向完全，需在较高温度 (115~120°C) 下缩合。缩合过程是在热锅中进行的：



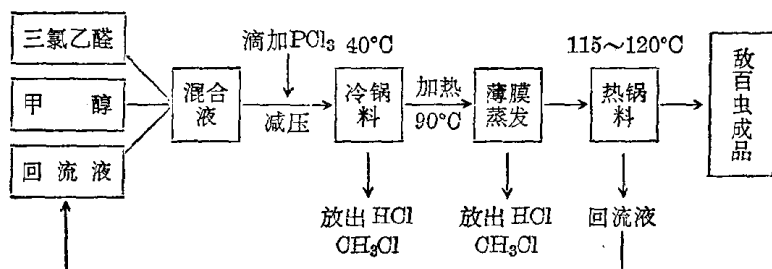
实际上这是羰基加成反应。综合反应式(1)(2)(3)(4)，得到：



所得敌百虫里含有大量过剩的三氯乙醛、甲醇等其他杂质，但它们的沸点都较敌百虫为低，在减压下先蒸发出来，经冷凝

后成为回流液，再打入冷锅内循环使用。

上述过程可以大致表示如下：



这个过程，在生产中称它为一步法。它是我国工人阶级遵循毛主席关于“独立自主、自力更生”伟大教导，大闹技术革新，走自己工业发展道路的生动体现。它比过去二步法*成本低、得率高、产品质量好。目前，我国敌百虫的生产不仅已经遍地开花，产量和质量均进入世界先进行列。而且现在敌百虫连续化生产的新工艺也已正式投产，规模越来越大，预计不久的将来，将有更大的发展。

3. 精制敌百虫：一般的有机化合物都可以通过重结晶的方法进行精制提纯。将有机化合物在加热条件下溶解在一定的溶剂中，随即趁热过滤，滤去不溶性杂质（有时亦加入活性炭脱色或吸附不溶性杂质，再过滤），然后使滤液慢慢冷却重新结晶。此时得到的有机化合物纯度就提高了。如果不合要求，可以再重结晶一次。

敌百虫也可以利用这个原理进行精制提纯。将工业敌百虫（含量在 94% 以下）放在甲醇-水混合溶剂中，经加热溶解、过滤、冷冻、结晶、分离干燥后，得到精制敌百虫，其含量达

* 二步法是将 PCl_3 和 CH_3OH 反应后生成的亚磷酸二甲酯分离出来，然后再和 $\text{Cl}_3\text{C}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$ 缩合，得到敌百虫。

98~99%。可用来消灭牛、羊、猪、马等家畜的体内外寄生虫，也曾被用以消除人体内的血吸虫、蛔虫等。

有机磷农药，除敌百虫以外，还有敌敌畏、稻瘟净、磷胺、三硫磷、乐果、马拉松、1605、1059、杀螟松、克瘟散等，尽管它们品种繁多，分子结构千差万别，但分析其共同点，则都含有磷这一基本要素。将黄磷制成三氯化磷(PCl_3)或五硫化二磷(P_2S_5)等，然后分别从 PCl_3 或 P_2S_5 出发，配合其他原料，经过一系列有机化学反应，就可以能动地制取符合我们需要的有机磷农药。不论有机磷杀虫剂或有机磷杀菌剂大都是这样制成的。

(二) 有机磷农药的特点

1. 毒性：测定一种农药毒性的高低，通常用大白鼠、小白鼠等动物进行试验。但是，不论什么动物，个体和个体之间总有差别，一头动物的致死量不足以代表真正的毒性。基于数理统计的理由，总是统计试验动物口服药剂后半数致死所需的药量，叫做口服致死中量。用 L_{D50} 表示之，单位为毫克/公斤体重。

显然， L_{D50} 越大，表示该农药毒性越小。（参见附表）

对于有机磷农药，有的 L_{D50} 很小，即属于剧毒农药，如甲拌磷 3911、1605、1059 之类。也有的 L_{D50} 较大，也就是说属于中毒或近于低毒的，如：敌百虫、乐果、杀螟松、马拉松等。不过，不管那一种有机磷，即使有时对高等动物毒性较大，但在其体内一般没有累积毒性，这是比有机氯较为优越之处。

应该指出的是：判断一个农药使用上的毒性，往往单凭口服致死中量——经口 L_{D50} 是不全面的，还应考察其经皮 L_{D50} 的大小。例如：

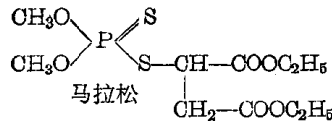
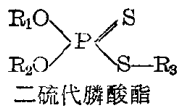
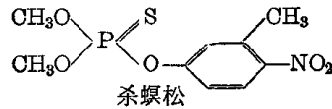
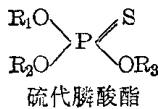
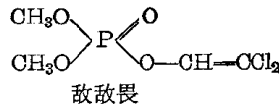
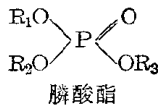
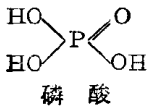
	经口 L_{D50}	经皮 L_{D50}
磷 胺	17~30 毫克/公斤	达 640 毫克/公斤

从经口 L_{D50} 来看, 磷胺口服毒性很高, 和一般剧毒农药 1605、1059 不相上下, 但其经皮 L_{D50} 很高, 使用中就较为安全, 不易通过皮肤吸收而造成中毒。

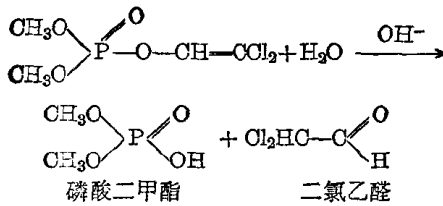
一般说来, 分子中有效基越多, 则毒性越大; 分子中若含有一 OH 、 —COOH 、 —NH_2 等极性基, 则增加了原来药剂的水溶性, 若含有一 CH_3 、 $\text{—C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{—CH}(\text{CH}_3)_2$ 等非极性基, 则增加了原来药剂的油溶性, 因而都会提高药剂对于昆虫表皮渗透作用, 增加其触杀效力。

对于有机磷农药, 其分子内烷基的大小在很大程度上会影响磷酸酯对生物体胆碱酯酶的作用。在大多数杀虫剂中, 乙基酯的毒力大于甲基酯。

2. 分解: 有机磷农药主要包括磷酸酯、硫代磷酸酯和二硫代磷酸酯:

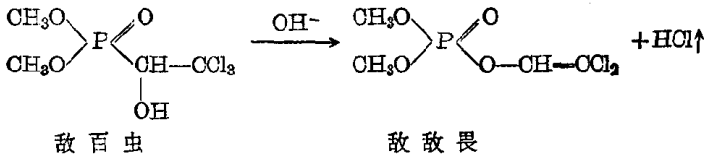


上列式中 R_1 、 R_2 、 R_3 分别代表各种取代基, 若改变 R_1 、 R_2 、 R_3 就可分别得到各种有机磷农药。它们均具有一般酯的特性, 容易水解, 特别在碱性条件下, 容易分解成其他物质而失去毒性。例如, 敌敌畏的分解:



在农业生产上，有机磷农药忌与碱性物质（如肥皂水、波尔多液、石硫合剂等）相混也就是这个道理。而在医学上，正是利用有机磷的这一性质，对误食有机磷农药患者，用肥皂水洗胃抢救，然后再用药物处理之。

在有机磷农药中只有敌百虫例外，它在一般碱性条件下，非但不失效，反而变成毒性比它高10倍的敌敌畏，然后在过量碱的存在下，敌敌畏再按上式分解失效：



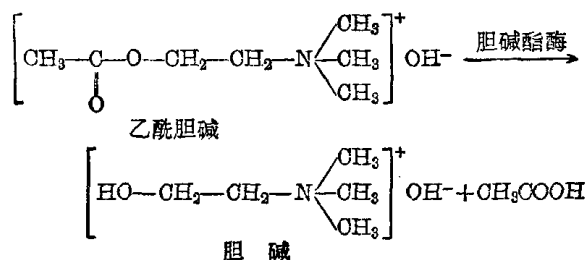
因此，如遇误食敌百虫而急性中毒者，不能马上用肥皂水洗胃，而应先用清水洗胃催吐处理之。

3. 致毒原理：

大多数有机磷农药都具备触杀、胃毒或吸入中毒三个作用。附着于害虫体外的药剂，可以很快地被吸入体内，从而引起中毒。

在昆虫的体内，分布着各种各样的神经。有些神经当受到外界某些感觉和刺激时，神经末梢就产生一种有毒的叫做乙酰胆碱的物质，把感觉和刺激传导到相应组织和器官中去；而当任务完成后，这种乙酰胆碱随即又被体内一种胆碱酯酶（存在于动物的脑、肌肉和血细胞中的一种生物酶，控制着神

经的正常活动)所分解,成为无毒的胆碱,使神经恢复正常的生理状态:



当有机磷农药侵入后,由于有机磷与胆碱酯酶结合成了很稳定的磷酰化胆碱酯酶,便很快地抑制了胆碱酯酶分解有毒的乙酰胆碱的能力。这样乙酰胆碱在动物体内就聚积起来,从而引起一系列以乙酰胆碱为传导介质的神经失去正常控制,最后麻痹瘫痪,乃至中毒死亡。

对人畜等高等动物,有机磷农药中毒机制也大体如此。

因此,当有机磷农药中毒后,除了应立即采取必要的急救措施外,还应运用下列两种药剂:

(1) 服用或注射阿托品:阿托品具有抵抗乙酰胆碱的毒性,阻断因乙酰胆碱蓄积而对副交感神经系统及中枢神经系统所产生的作用,以减轻或消除中毒症状。

(2) 静脉注射胆碱酯酶复活剂——“解磷毒”,以使被抑制的胆碱酯酶重新恢复其活性。

另外,中草药风茄花制剂对有机磷农药的解毒也有很好的效果。

二、杀虫剂、杀菌剂的新发展

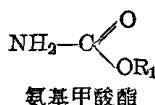
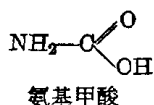
(一) 氨基甲酸酯类杀虫剂

“在生产斗争和科学实验范围内,人类总是不断发展的,

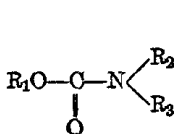
自然界也总是不断发展的,永远不会停止在一个水平上。”近年来,由于有机氯农药残毒和有机磷农药抗性(如有些地区发现红铃虫对乐果有抗性,棉蚜虫、红蜘蛛对1605、1059有抗性),一类新型的、有发展前途的氨基甲酸酯类杀虫剂相继出现了。

氨基甲酸酯类杀虫剂其杀虫效力强大,作用迅速,有较强的选择性;容易分解消失,故对人、畜毒性较低,没有体内积累中毒作用。其杀虫范围虽不及有机氯、有机磷来得广泛,但在棉花、水稻、果树、蔬菜等作物上都有一定的使用价值。

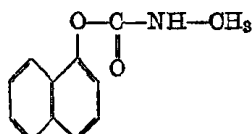
前一章,我们曾介绍过蛋白质和一些 α -氨基酸。而氨基甲酸是氨基酸中最为简单的一种。由氨基甲酸可以衍生出氨基甲酸酯:



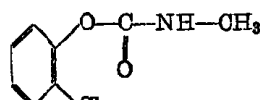
作为农药的,通常是氨基甲酸酯的N-取代物,即氨基上的氢原子被其他基团取代的生成物。当然,成酯的基团 R_1 不同时,农药的毒性也是不同的:



氨基甲酸酯的
N 取代物



西维因(N-甲基
氨基甲酸萘酯)



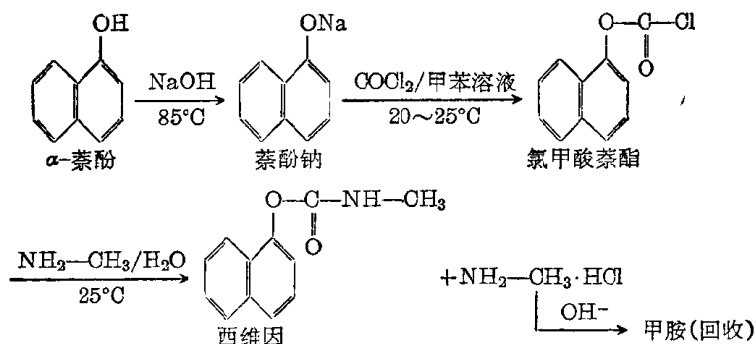
害扑威(N-甲基氨基
甲酸 2-氯苯酯)

式中 R_1 常是环状结构(苯环或萘环), R_2 、 R_3 一般是H或脂肪烃基。

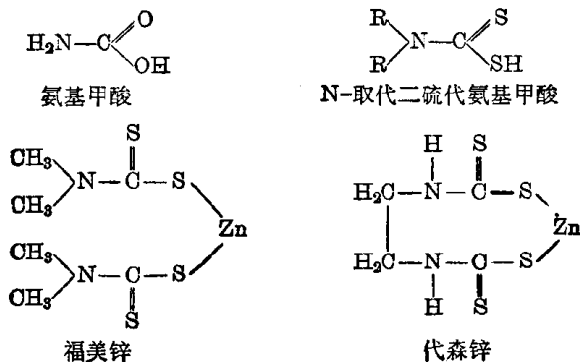
西维因是氨基甲酸酯类杀虫剂工业化生产的第一个品种。由于它高效低毒,兼具触杀和胃毒作用,杀虫范围较广,

对作物无药害,对光、热、酸性物质较稳定,故其发展速度相当快。广泛用于水稻叶蝉、飞虱、大豆食心虫的防治,对于棉花、果树、蔬菜等作物的主要害虫也有较好防治效果。

西维因的生产是以光气 (COCl_2)、 α -萘酚、一甲胺为原料,先将 α -萘酚与烧碱反应生成萘酚钠,然后冷却到 20°C 时,滴加光气的甲苯溶液,制得氯甲酸萘酯,最后再与一甲胺反应,即得西维因结晶固体。反应过程简单表示如下:



氨基甲酸也可以被S取代,形成二硫代氨基甲酸的衍生物,这就是目前很重要的有机硫杀菌剂。二硫代氨基甲酸是不稳定的,而其金属盐是稳定的,故常做成它的锌、铁、锰、镍盐:



福美锌和代森锌对人的毒性很小，可以代替波尔多液用于多种果树及蔬菜病害的预防（故曾被称为节铜药剂），对于马铃薯晚疫病效果特好。

(二) 杂环族内吸杀菌剂

内吸杀菌剂是内吸药剂中的一类。作为发展方向的是一类杂环族内吸杀菌剂。

1. 杂环化合物：前面提到过的糠醛、中草药有效成分中的生物碱等都是些杂环化合物。我们把这些由碳、氢和其他元素原子（如 N、S、O 等称为杂原子）共同构成的环状化合物称为杂环化合物。根据所连的 N、S、O 等杂原子的不同，环的大小、多少的不同，可以有多种杂环化合物，例如：

五员杂环：



呋喃



噻吩



吡咯



噁唑



噻唑



咪唑



吡唑

六员杂环：



吡啶

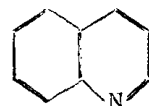


哌啶

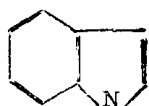


哌嗪

稠杂环：



喹啉

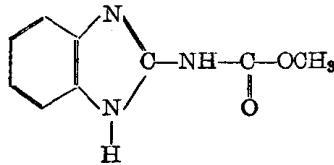


吲哚

还可以列出其他很多杂环化合物。这些杂环化合物所含

的杂环一般都比较稳定,不易被破坏,而且在一定程度上具有芳香性。它们的衍生物在生物体(如叶绿素、血红素、核苷酸)、医药(如维生素、磺胺类药物)、生物碱(如中草药、植物性农药)方面都具有十分重要的意义。

2. 杂环族内吸杀菌剂——苯骈咪唑^{#44}: 又叫多菌灵,是苯骈咪唑的衍生物——苯骈咪唑基氨基甲酸甲酯。其结构式为



是由一个苯环和一个咪唑环互相并联而成的苯骈咪唑基,取代了氨基甲酸甲酯中氨基上的氢原子而成。纯品为白色结晶粉末,熔点 300°C ,不溶于水及有机溶剂,故一般加工成50%可湿性粉剂。

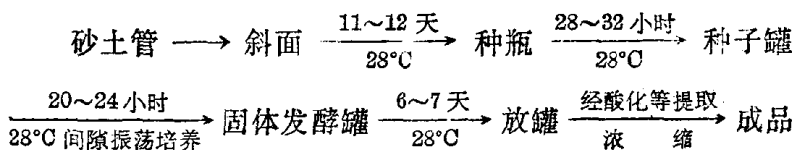
多菌灵高效、低毒、杀菌范围广、化学性质稳定,残效较长, $L_{D50}=6400$ 毫克/公斤。对人、畜毒性低,对作物安全,故广泛用于防治三麦赤霉病,棉花苗期炭疽、立枯病、油菜菌核病、水稻纹枯病、稻瘟病等,效果均在90%以上,是目前用来取代有机汞杀菌剂较为理想的一个品种,深受广大贫下中农欢迎。

(三) 农用抗菌素

抗菌素是微生物在新陈代谢过程中分泌出来的一种有机化合物,有的现在也可以人工合成了。其中有40余种应用于医药卫生,称为医用抗菌素;有10余种应用于农业生产上防治病虫害或刺激植物生长,称为农用抗菌素。

要得到“素”,首先要有“菌”。产生农用抗菌素的微生物,

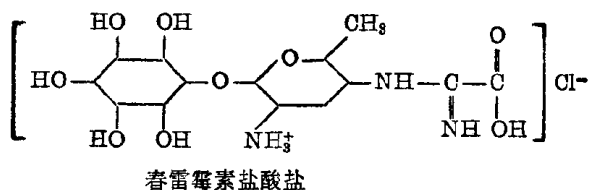
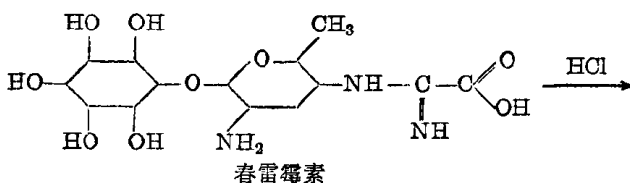
广布于自然界,尤以农田土壤和森林土壤中数量及种类为多。我国目前使用的十来种农用抗菌素,除灰黄霉素外,其余大都是放线菌产生的。比如产生春雷霉素的微生物,就是在我国江西地区土壤中分离、筛选得到的,称为小金色放线菌。这种菌种,在有机培养基中于适宜条件下大量繁殖后,经酸化过滤去除菌丝体等固体物质,就能在其中提炼出春雷霉素来,其土法生产过程如下:



春雷霉素产生菌最适生长条件为: 28°C , $\text{pH} 7.0\sim 7.2$, 好气。在培养中,以食油、甘油、淀粉、糊精、葡萄糖、麦芽糖等作为碳素和能量的来源,而以蛋白胨、黄豆饼粉、蚕蛹粉、硝酸盐等作为最好的氮素营养来源,此外还需加入磷、钾、镁等营养元素。

目前,春雷霉素不仅已实现工业生产,而且在上海、浙江、广东、江西、江苏等地开展了群众性土法生产的科学实验,取得较好成果。

春雷霉素的分子结构比较复杂,是一种氨基配糖体类的抗生物质。分子中含 $-\text{NH}_2$, 其中 N 原子能接受 H^+ , 故具有碱性, 当加以适量盐酸后, 就可以生成相应的可溶性盐酸盐(为白色针状或片状结晶, 熔点为 $206\sim 210^{\circ}\text{C}$), 易溶于水, 不溶于醇、苯、丙酮等有机溶剂。在酸性溶液中稳定, 在碱性溶液中易失去活性。例如, 在 $\text{pH}=5$ 的条件下于 50°C 储存 10 周, 其药效没有下降, 而在 $\text{pH}=9$ 时, 则下降至 42.6%, 故不能与碱性农药(如石硫合剂、波尔多液等)混用。



那末, 农用抗菌素为什么能防治植物的病害呢?

抗菌素之所以能防治植物病害, 主要是它阻碍、抑制了致病微生物细胞新陈代谢的某些环节, 从而使微生物的生长、发育和繁殖发生障碍, 甚至死亡。但是, 各种不同抗菌素其抑制、阻碍细胞新陈代谢的情况不完全一样。有的是抑制菌体细胞壁的合成或某些酶系统的生理作用; 有的是阻碍菌体氨基酸、蛋白质、核糖核酸的合成以及体内糖的代谢; 有的则是改变菌体的形态, 阻碍菌体对矿物质的吸收和菌体的生物氧化功能等。而春雷霉素的抗菌作用主要表现在干扰或抑制细菌的蛋白质合成, 能抑制某种霉菌——稻瘟病梨形孢子的生长, 使之肥大畸形, 因此, 对于防治水稻稻瘟病具有优良的效果。

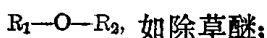
使用农用抗菌素, 药量低、药效长、无药害、对人畜无毒性, 而且一般具有内吸和广泛杀菌的特点, 生产原料来源丰富, 可以因地制宜、土法上马。目前, 除了春雷霉素以外, 其他品种如灭瘟素、放线酮、内疗素的生产已在逐步推广; 灰黄霉素、争光霉素、井冈霉素、庆丰霉素等新品种正在不断涌现。我们坚信, 在毛主席革命路线指引下, 作为一支农药的新军——农用抗菌素的发展前景必将更加广阔, 灿烂辉煌。

第三节 除草剂——除草醚

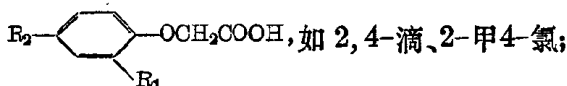
使用除草剂，是最近二、三十年才发展的一项重要农业技术。它不但可节省劳力、改善劳动条件，而且有明显增产作用。

目前，我们遇到的除草剂，除了无机除草剂（如氯酸钠 NaClO_3 、亚砷酸钠 NaAsO_2 ）外，属于有机除草剂的，品种很多，而且越来越多，各种的除草原理、应用范围也不完全一样，但大体上可以归纳为以下几类：

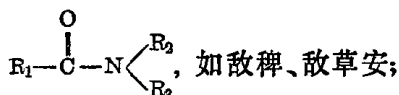
(1) 醚类：



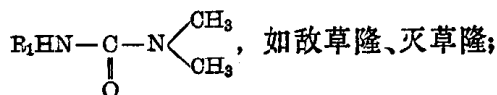
(2) 苯氧乙酸类：



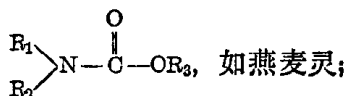
(3) 酰胺类：



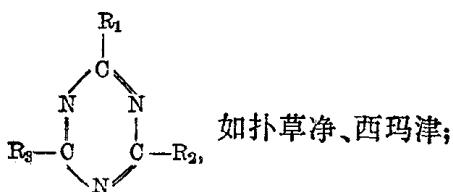
(4) 取代脲类：



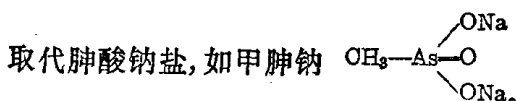
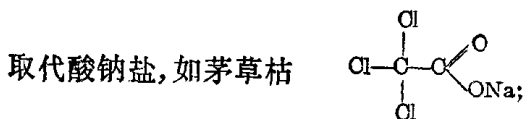
(5) 氨基甲酸酯类：



(6) 均三氮苯类：



(7) 其他有机除草剂：

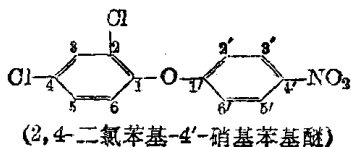


考虑到使用效果等方面的代表性以及学习有机化学原理的需要，本节将选择除草醚作为典型，介绍它的一般性能和使用，并通过它的生产原理介绍一些芳香族化合物（如苯酚 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ）的性质，以及苯环上取代基的定位规律等基本有机化学知识。但其他除草剂品种也各有自己的优越之处，应合理、正确选用。

一、除草醚的性能与合成路线

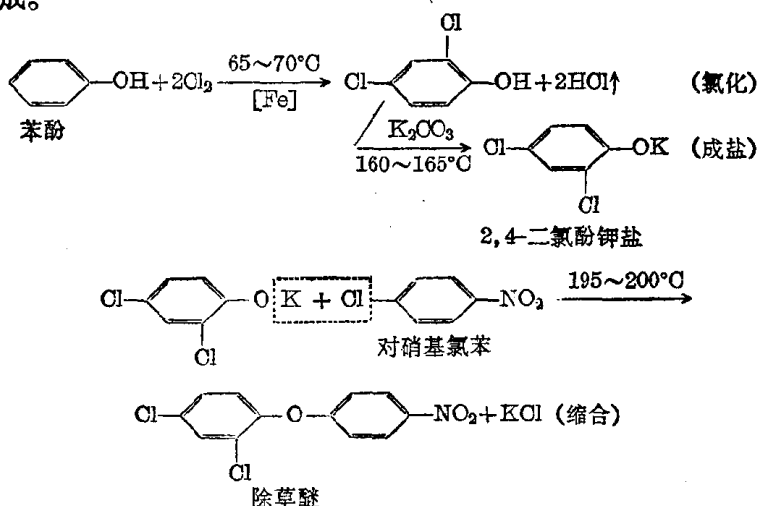
除草醚是一种优良的触杀型除草剂，有一定的选择性。应用于水田和许多旱田中，药效高，毒性低，对人、畜、鱼、贝类均无药害，同时使用方便，用药量低，是有发展前途的除草剂之一。

除草醚的结构式为：



除草醚纯品系奶黄色针状结晶，熔点 70~71°C，几乎不溶于水（在 12°C 水中的溶解度仅为 0.7~1.2 ppm），可溶于乙醇等有机溶剂中。故商品中常加工成 25% 可湿性粉剂（在纯度为 90% 以上的原药中加入陶土、茶籽饼粉、肥皂粉等填料）。除草醚在空气中稳定，对金属无腐蚀性。

工业上生产除草醚的路线较短，是以苯酚为原料、氯化后生成 2, 4-二氯苯酚，经加碱成盐后，再和对硝基氯苯缩合而成。



氯化反应的终点，是控制反应液的比重为 1.402~1.408（40°C 时），此时 2, 4-二氯酚可达 85% 左右，若比重小于或超过该数值，就会使反应液中对-氯酚或 2, 4, 6-三氯酚的含量增加，从而降低了二氯酚的含量。成盐主要是为了有利于缩合反应的进行。实际生产中，为了降低成本，常用 KOH 和 NaOH 的混合液代替 K₂CO₃。生成的 2, 4-二氯酚钾盐在参加缩合反应前要脱水干燥，以缩短缩合反应的时间，提高产量。同时，注意缩合温度的控制，防止冲料甚至爆炸事故的发生。

通过上述反应,得到的粗除草醚(含量在70%左右)尚夹杂有KCl(NaCl)以及未反应的二氯酚等。为此,在65~70°C下用1.5% NaOH水溶液进行洗涤。利用除草醚几乎不溶于水的性质,借以与其他杂质分离之。水洗后的碱性污水(含酚2万ppm)用氯化工段回收的30%盐酸进行酸化,酚便游离出来。经分离后,酸性污水中含酚量为2000ppm。继而经磺化煤吸附后,废水中含酚量下降为10ppm以下,最后进行排放。含酚的废水是除草醚生产中一个极为重要的问题,必须妥善处理,经过上述处理,既可回收到部分未反应的二氯苯酚,更重要的是避免了水域的污染。

当你看完了上面的介绍后,一定会产生一连串这样的问题,譬如:为什么苯酚可以和 Cl_2 发生反应?反应时,为什么要控制氯化液的比重?为什么有时上去一个氯原子,有时上去二个,有时上去三个?为什么氯原子上去的位置会在苯酚OH基的邻位和对位上,而不到间位上去?如果—OH基换成其他基团(如— NO_2)又将是如何呢?为什么含酚的污水要用1.5% NaOH来洗涤?酸化后,酚又会游离出来?这一切究竟有什么普遍的规律呢?

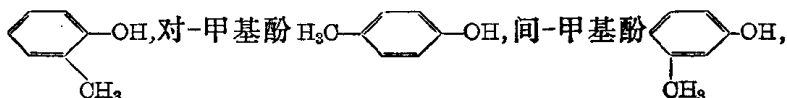
毛主席教导我们:“大家明白,不论做什么事,不懂得那件事的情形,它的性质,它和它以外的事情的关联,就不知道那件事的规律,就不知道如何去做,就不能做好那件事。”为此,我们必须对苯酚这一化合物的特性以及苯环上的取代反应进行较深入的讨论。

二、生产除草醚的主要原料之一——苯酚

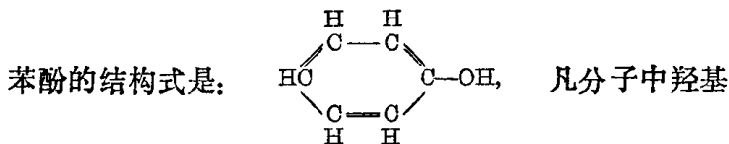
苯酚俗称石炭酸,是一种重要的有机化工原料,用它可以制取许多化工产品。除了这里用来生产除草醚以外,平常我

们遇到的合成纤维(如锦纶-6、锦纶-66)、塑料(如酚醛塑料、环氧树脂)、医药(如阿司匹林)、农药(如 2, 4-滴)、染料等均可通过苯酚来制得。

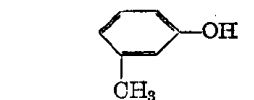
纯净的苯酚是无色具有特殊气味的晶体,熔点 $42\sim 43^{\circ}\text{C}$,在常温时稍溶于水,加热到 65°C 以上,能与水以任何比例互溶。苯酚有毒,能凝固蛋白质,故对皮肤有腐蚀性,医疗上用作消毒剂的“来沙儿”就是苯酚的同系物:邻-甲基酚



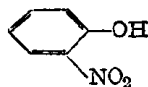
三者混合物的肥皂水溶液。



($-\text{OH}$)与芳香环(如苯环)直接相连的化合物,叫做酚。苯酚是酚类中最简单的一个。从这个结构式,我们可以把苯酚看作是苯环上的氢原子为羟基取代的结果。当然,苯环上剩下的氢原子还可以为其他基团(如 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{Cl}$ 等)所取代,于是就构成了一系列酚类的衍生物,命名时,一般把酚做母体,其他基团看作取代基。例如:



间-甲基酚或 3-甲基苯酚



邻-硝基苯酚或 2-硝基苯酚



对-氯苯酚或 4-氯代苯酚



2, 4-二氯苯酚

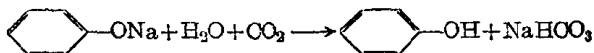
这些都是一元酚。如果苯环上同时连接有二个或三个羟基,就叫做二元酚或三元酚。

(一) 苯酚的化学性质

“对于物质的每一种运动形式,必须注意它和其他各种运动形式的共同点。但是,尤其重要的,成为我们认识事物的基础的东西,则是必须注意它的特殊点,就是说,注意它和其他运动形式的质的区别。”苯酚的分子结构既然存在着苯环以及与之直接相连的羟基,因此它必具有芳烃和醇所具有的一些性质;但又由于苯环与羟基的相互影响,而表现出某些不同于芳烃和醇类的特有的性质。我们在学习酚的性质时,必须时时注意运用这种观点,将酚与醇和苯加以比较、分析。

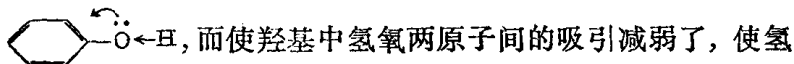
那么,那种既一致又不一致的特性究竟是怎样表现的呢?

1. 酸性: 一般醇类不具有酸性,而苯酚能溶于碱溶液生成酚钠盐,说明苯酚具有一定酸性(这是苯酚所以俗称石炭酸的由来)。然而,苯酚的酸性是比较弱的,当在酚钠水溶液中通入 CO_2 时,就会有酚游离出来。



这就说明酚的酸性比碳酸还弱。它不能使石蕊试纸变色,也不溶于碳酸氢钠溶液中。

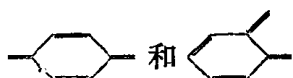
苯酚之所以具有酸性,是由于苯环上大 π 电子云对 $-\text{OH}$ 上氧原子中的 p 电子云的部分侧面重叠而发生了 $p-\pi$ 共轭:



原子具有较大活动性,容易被电离出来,表现有一定的酸性。前面粗除草醚的提纯和污水的处理,正是根据苯酚的弱酸性这一特性进行的。当粗除草醚(含有未反应完的苯酚和 2, 4-二氯苯酚)用 1.5% 稀碱水洗涤时,这些酚就成为酚钠盐溶于

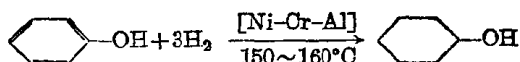
水中,而除草醚不溶于水,即可分开,分离后的酚钠盐水溶液再用盐酸酸化,酚又游离析出而回收之。当这种酸性含酚污水用磺化煤吸附后,然后再用碱洗涤磺化煤,使被吸附的酚类转为酚钠盐而溶解下来,洗下来的酚钠溶液再用酸处理又可回收到酚。目前,工业生产中常用这种方法来处理含酚的污水。

2. 氧化与加氢: 苯酚很容易被氧化, 纯净的苯酚为无色, 如长期暴露在空气中, 就逐渐变深成粉红色, 最后呈深褐色。这是因为氧化后生成具有醌(音昆, kūn)型结构的有色物质的缘故, 醌型结构通常可用下面两式表示:

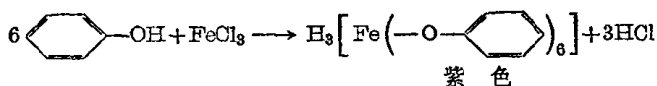


具有这种醌型结构的化合物大多具有特殊的颜色, 故在染料工业上得到广泛的应用。

在工业上利用酚类易被氧化的特点, 广泛用作抗氧化剂、防腐剂等。此外, 在高温和有催化剂存在下, 酚类化合物可以加氢, 反应发生在苯环上, 得到脂环醇。这个反应在合成纤维锦纶-6、锦纶-66 的生产中得到应用, 苯酚的这个性质和苯极为相似。



3. 和 FeCl_3 的显色反应: 大多数酚与 FeCl_3 溶液作用能够显出红、蓝、紫等不同的颜色, 而一般的醇不能和 FeCl_3 发生颜色反应, 故分析上常用这个反应所产生的不同颜色来鉴别酚类。显色的原因, 可能是由于生成了络盐的缘故。如:

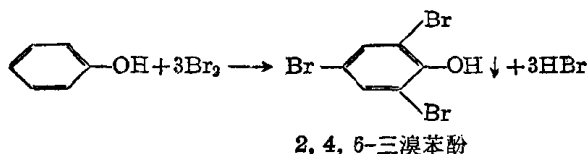


4. 酚醛缩合: 苯酚和甲醛在一定的酸或碱催化作用下

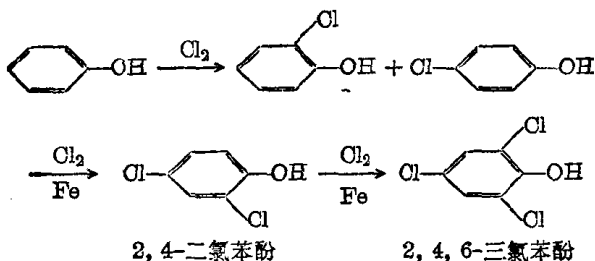
可以缩合成酚醛树脂。它是一种高分子化合物，经加工后得到酚醛塑料，俗称电木(详见第五章)。

5. 取代反应：苯酚和苯一样，能够在苯环上发生一系列取代反应，但是苯酚分子中的芳香环由于受羟基的影响，表现在与羟基处于不同相对位置的氢原子(如羟基的邻位，对位、间位)活泼性不一样，一般地邻、对位极为活泼，比苯容易发生各种取代反应。

(1) 卤代：苯酚和溴水作用，在室温时即能生成 2, 4, 6-三溴苯酚白色沉淀。在有机化合物的分析上，常利用这个反应定量地测定苯酚的含量。

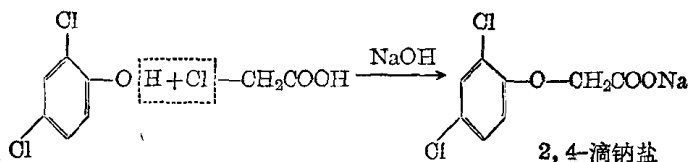


氯代时，则先产生邻-氯苯酚和对-氯苯酚，在铁催化剂作用下，能继续氯代生成 2, 4-二氯苯酚，如果温度过高或通氯过量时会生成 2, 4, 6-三氯苯酚。而一氯苯酚、二氯苯酚和三氯苯酚的比重是不同的，除草醚生产中氯化工段正是根据氯化液的比重来控制 2, 4-二氯苯酚的生产的。

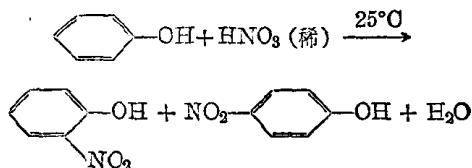


如果将 2, 4-二氯苯酚和氯乙酸 ($\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$) 在碱性

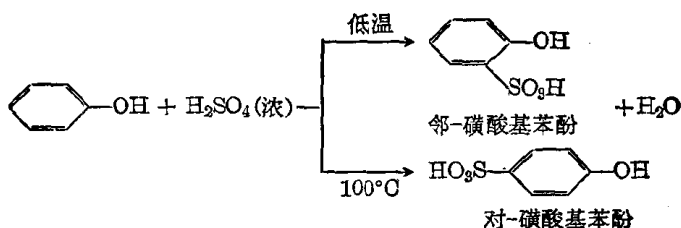
条件下反应，即可得到除草剂 2, 4-二氯代苯氧乙酸，俗称 2, 4-滴：



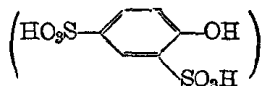
(2) 硝化：苯酚的硝化也比苯容易。例如，苯的硝化需要用混合酸在 $50\sim 55^{\circ}\text{C}$ 时进行，而苯酚即使在室温下用稀硝酸也能发生硝化反应，而且亦在邻、对位上，得到邻-硝基苯酚和对-硝基苯酚。



(3) 磺化：浓硫酸容易使苯酚磺化，温度能影响磺化反应的速度和磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)引入的位置。



继续磺化，则得 2, 4-二磺酸基苯酚

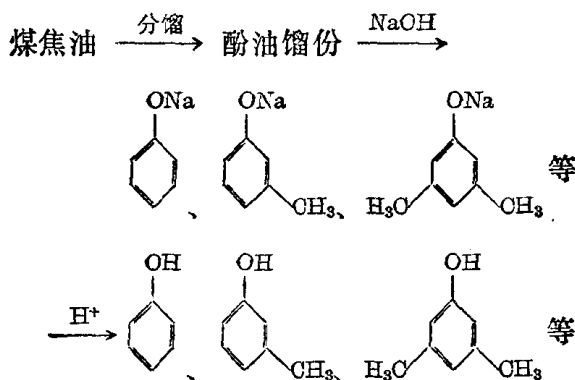


通过以上对于苯酚性质的简单介绍，以及醇和酚、酚和苯的性质、结构的对比，我们应该体会到分子中各原子间是互相

影响着的。只要我们注意抓住内部结构上的特征，同时又注意外部条件对它的影响，我们就能够对这个事物有比较明确的认识。

(二) 苯酚的来源

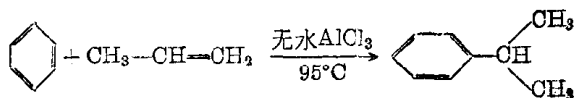
过去工业上主要是从煤焦油的酚油馏份中提取苯酚的。根据酚类具有酸性的特点，先用 NaOH 处理，使成酚钠盐溶于水，经分离后，再用酸处理，使酚析出，然后根据各种酚的沸点不同，用分馏法就可分别得到苯酚、甲苯酚和二甲苯酚：



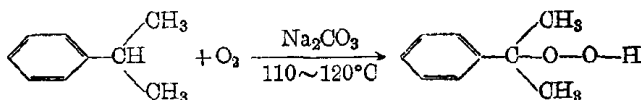
随着化工生产的发展，苯酚的需要量越来越大，这种以煤焦油分馏得到苯酚的方法已远远跟不上需要，因此合成的方法得到迅速的发展。

合成的方法很多，从苯为原料出发的有磺化碱熔法、氯化水解法、氧氯化法和直接氧化法等，也可以用甲苯氧化的方法。目前采用较多的，则是异丙苯氧化法。因为它可以从石油裂化气体丙烯和苯合成异丙苯来制取，因此扩大了原料的来源；另一方面这个方法可同时制得苯酚和丙酮两种重要的化工原料。现简单介绍如下：

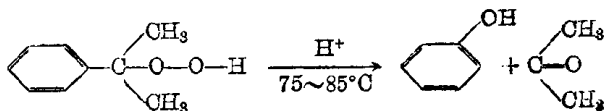
1. 苯和丙烯在催化剂无水 AlCl_3 和一定温度下反应, 制得异丙苯:



2. 异丙苯经空气氧化, 制得过氧化氢异丙苯:



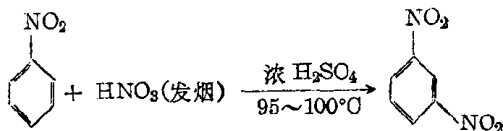
3. 再将过氧化氢异丙苯用稀硫酸 (或树脂) 分解得到苯酚和丙酮:



三、芳烃上取代基的定位效应

在比较苯及酚的取代反应时, 已经看到: 当苯环上已有了一个 $-\text{OH}$ 取代基后, 再引入第二个取代基或原子 (如 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 或 $-\text{Cl}$ 等) 时, 并不是在三种不同位置上 (即 $-\text{OH}$ 的邻、对、间位) 都具有相等的机会, 而是主要发生在邻、对位上。

与此相反, 如把硝基苯进行硝化反应时, 则第二个硝基主要是进入原有硝基的间位:



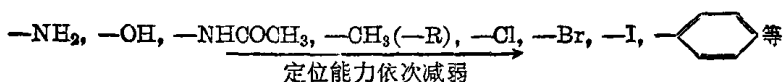
如果进行氯代或磺化时, 第二个取代基 ($-\text{Cl}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$) 也主要进入原有硝基的间位。这样看来, 第二个取代基进入苯环

的位置似乎与反应类型无关，而主要受环上原有取代基的制约。这种苯环上原有取代基对新进入的取代基的定位作用就称为取代基的定位效应。

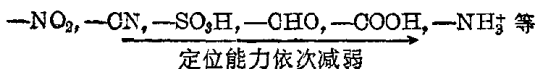
(一) 两类定位基

根据对大量实验事实的归纳，可以把普通的取代基分为两类：

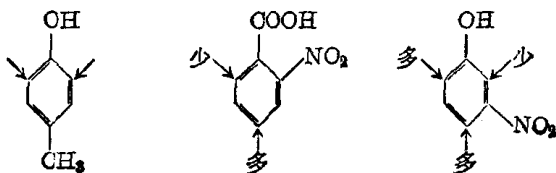
第一类取代基——邻、对位定位基：



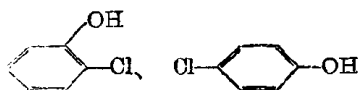
第二类取代基——间位定位基：



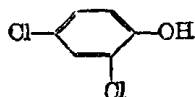
这样，根据苯环上原有定位基的类别，就很容易判断新引入基的位置了：如果苯环上原有基是第一类定位基，那么新引入的基主要进入它的邻、对位（当然不能说间位一点也没有）；反之，原有基是第二类，则新引入基进入它的间位（同样也不能说，邻、对位一点也没有）。应当指出，第一类基比第二类基定位效能强；在同类中，排列在前的比排列在后的定位效能要强些。根据这两点，再考虑原有基团空间位置障碍的影响，在苯的二元取代物（即苯环上已有了二个取代基的化合物）中，再引入第三个取代基时，我们就可以初步判断第三取代基进入苯环的主要位置了（箭头表示引入第三个取代基的位置）。如：



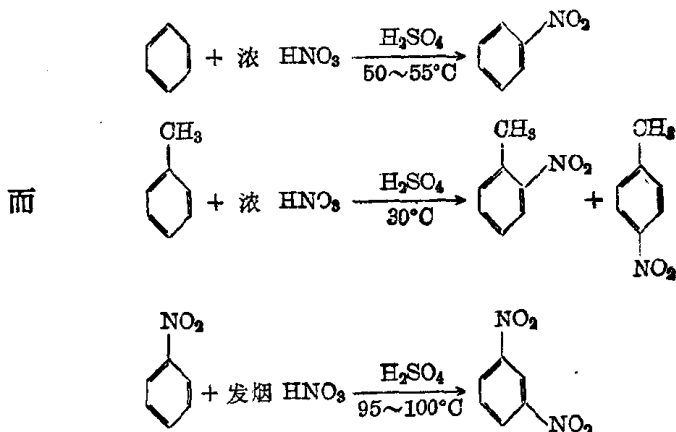
在除草醚的生产中，苯酚氯代，因—OH是第一类定位基，故—Cl主要地进入—OH的邻、对位，即



继续氯化，第二个—Cl应该进入哪一个位置呢？根据定位基排列次序，—OH和—Cl同属第一类，但—OH在—Cl的前面，也就是说第二个—Cl进入苯环的位置，主要由—OH的定位效能来决定，所以得到的主要为2, 4-二氯苯酚



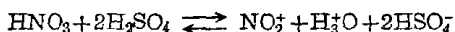
定位基不但影响新引入基进入苯环的位置，同时也影响新引入基的反应条件。例如：



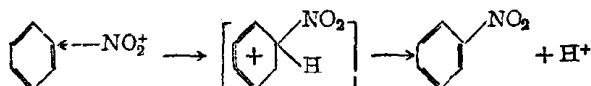
比较了它们的反应条件后，可以说，一般邻、对位定位基（卤素除外）会使取代反应变得容易；而间位定位基则使取代反应难于进行。换句话说，前者使苯环活化，后者使苯环钝化。

那么,为什么两类定位基会产生不同的定位效应呢?

让我们先来看一看苯环上的取代反应究竟是如何发生的。我们已经知道,原来苯环上的 π -电子云是密集而平均化的,但是 π -电子云又具有较大的活动性。因此,当外界一旦有一个带正离子试剂进攻时,苯环上的电子云就会发生移动,使苯环中受正离子试剂进攻的位置上碳原子电子云密度相对增加,其他位置电子云相应减小而呈现部分正电性,于是就发生了取代反应。例如硝化反应,当使用了混酸作硝化剂后,更有利于硝基正离子 NO_2^+ 的放出:



生成的 NO_2^+ 就是有效的硝化试剂,取代时,它进入苯环的位置,就是苯环上受它的进攻而使电子云密度变得较大的位置:



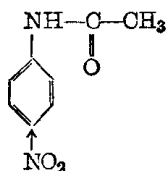
其他如磺化反应以 SO_3H^+ 为有效试剂,卤代反应以 X^+ 、烷基化反应以 R^+ 为有效试剂。我们把产生这些正离子的试剂: Cl_2 、 H_2SO_4 、 RX 、 HNO_3 通称为亲电试剂。

由此可见,我们一般所说的苯环上的取代反应(如硝化、磺化、卤代、烷基化反应等)都是由于正离子的进攻而引起的,是属于亲电取代(对进攻的试剂而言)的过程。显然,任何增加苯环上电子云密度的因素存在,都会促进亲电取代的发生;反之,任何减少苯环电子云密度因素存在,都会阻碍亲电取代的进行。

第一类定位基(除卤素外)大多是斥电子基,当它们进入苯环后,就会使苯环的电子云密度加大而活化,这样就有利于正离子的进攻,容易发生二次取代反应,特别是邻、对位上增

加比间位大，所以二次亲电取代主要就发生在邻、对位上；相反，第二类定位基大多是吸电子基，当它们进入苯环后，会使苯环电子云密度减小而变得钝化，特别是邻、对位上降低得更多*，所以总的说来，是不利于正离子进攻的，比苯难以发生亲电取代，特别是邻、对位更难，故二次亲电取代主要发生在间位上。

苯环上取代基的定位规则是从生产实践中总结出来的经验规律，各种取代基的定位效应只是定位规则中的主要因素。在反应时，取代基进入苯环的位置可能还受到其他条件的影响。例如乙酰苯胺硝化时，由于乙酰基的体积比较大，阻碍取代基进入邻位，故主要是对位取代产物。

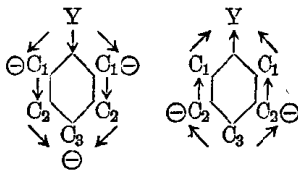


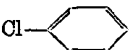
这种现象称为空间阻碍。

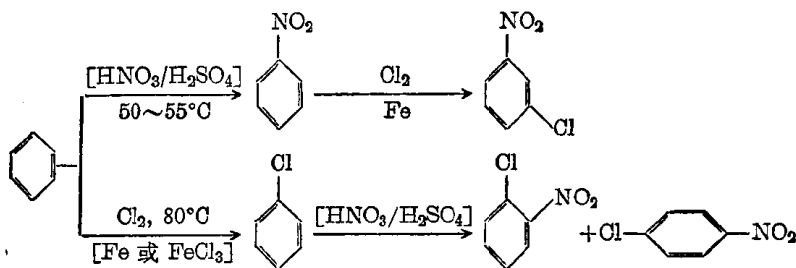
(二) 定位效应的应用——生产除草醚的另一主要原料对-硝基氯苯的合成路线讨论

* 其原因说法不一，比较多的是用诱导效应和共轭效应的分析比较来解释。现介绍另一种，供大家自学时参考：

从电子云移动的距离来看，两个邻位最近，两个间位次之，一个对位更次，所以这三种位置所受 Y 的影响，应是：邻位 > 间位 > 对位，当 Y 是斥电子基时，两个邻位位移到的电子云最多，间位次之，对位最少；反之，当 Y 是吸电子基时，从邻位移走的电子云最多，间位次之，对位最少。但另一方面，还应考虑到各个碳原子的实际情况，对位上虽然距离较远，但这一个对位要同时受到两边传来电子的影响（或要向两边移走电子云），而每一间位只从一边传来（或移走）电子，所以综合起来考虑，当电子云密度增加时，还是邻、对位增加得最多，降低时也降低得最多。



“马克思主义的哲学认为十分重要的问题，不在于懂得了客观世界的规律性，因而能够解释世界，而在于拿了这种对于客观规律性的认识去能动地改造世界。”根据对-硝基氯苯的分子结构：，在苯环上引入—Cl，就要进行氯代反应；引入—NO₂，就要进行硝化反应。那么，应该先进行哪一个反应呢？这时，就要考虑取代基的定位效应了：如果先硝化，则因—NO₂是间位定位基，继续氯化时，—Cl只能进入—NO₂的间位，得不到对-硝基氯苯。反之，先进行氯代，则因—Cl是邻、对位定位基，—NO₂可以进入—Cl的邻位和对位，生成邻-硝基氯苯和对-硝基氯苯，经分离后，就可得到对-硝基氯苯。但是，由于引入卤素原子后，会使苯环变得不活泼（在第一类定位基中只有卤素基—X是这样），故氯苯虽可进行硝化，但反应所需温度要比苯的硝化来得高（不过，也不能太高，太高了会使邻位比例增多或产生二硝基化合物）：



除了温度以外，混酸浓度也是生产上控制的重要条件之一。所得混合物中尚有不到1%的间-硝基氯苯，而对位和邻位之比为2:1，经分离后，得对-硝基氯苯，即可用来生产除草醚。

四、除草剂的使用

在讨论了生产除草醚的一些化学原理以后，让我们再回

到除草剂的使用问题上来。因为各种除草剂的除草原理不尽相同,每一种除草剂也各有其一定的使用范围和方法,如果我们不注意这些问题,纵然有了较好的除草剂,也不能最后达到草死禾生的效果,相反会产生药害。

(一)掌握除草剂的除草原理

譬如,除草醚主要起触杀作用,但有一定的选择性。如对伞形花科(胡萝卜、芹菜等)、十字花科(白菜、萝卜等)、菊科(莴笋等)以及多种树苗表现十分安全;对水稻有中等选择性;而对大多数一年生杂草和某些作物(如茄科的辣椒、茄子、藜科的菠菜)选择性很弱。除草醚的作用与光照有直接关系,在黑暗中常常不能发挥药效。因此有时药剂下渗,遇到作物的根,也不会产生药害。我们可以根据某些作物与杂草对除草醚抗性的不同;根据作物与杂草出土情况的不同;根据作物与杂草生育期的不同,选择适当剂量,采用恰当的使用方法,就能达到草死禾生的效果。

又如2,4-滴类除草剂是植物激素型除草剂,有高度选择性和内吸性。一般双子叶、阔叶杂草最敏感,容易杀死,而单子叶禾本科作物如水稻、小麦等耐药性最大,不易杀死。稗草也是禾本科杂草,对2,4-滴抗药性非常大,所以2,4-滴类不能除稗草。杂草的根、茎、叶吸收2,4-滴后,破坏了体内碳水化合物与蛋白质的代谢,阻碍叶绿素的形成,使杂草失去正常的生活能力。

(二)用量适当,时间恰好,方法恰当

一般用除草剂,能把大部分杂草杀死就可以了,不要单纯从增加药量来追求过高效果。相反,对于作物和杂草的生长发育和施药的方法要进行深入的科学研究,从而得出一种有效的使用方法。例如:除草醚的使用,对稻田(禾田、秧地)来

说，每亩用量约为 0.8~1.2 市斤。将 25% 可湿性粉剂与水分含量约 25% 的湿土(用手捏成团，松手即散开便可) 30~40 市斤均匀混和，配成药土。然后禾田在返青时，秧地在播种前 4 天左右施药，把药土均匀撒布到田间，使表土形成药物处理层。同时配合田间管理：保持田内水层以 1~2 寸深为宜，施药后 7~10 天不排水、不践踏、保持处理层以保证药效。而对于旱田作物来说，每亩用量需 1.5~3 市斤，拌入 120~200 市斤水配成混浊液，用喷雾器喷洒在播种后芽苗未萌发的作物地上，同时 7~10 天不翻动土壤，以保证药效。

有时为了扩大除草范围，常把几种除草剂交替使用或者混合使用(如表 4-1)。一旦由于使用不当发生了药害，除了及时采取排水或放水、补苗等措施外，一般地迅速补施速效肥，就会很快恢复。除草醚在施药后短时间内，某些作物(如水稻)可能有所反应，茎、叶局部出现褐色斑点，但很快便会自然消失，对作物发育生长完全没有影响。在秧田使用时，各地条件不一，育秧方式不同，应通过小区试验推广，有时可能降低出

表 4-1 常用除草剂混合使用表

除 草 剂	可以混用的除草剂、化肥或杀虫剂
除 草 醚	敌稗、五氯酚钠、2, 4-滴、2-甲4-氯等。硫酸铵、硝酸铵、碳酸氢铵、尿素、过磷酸钙。六六六、敌百虫等。
五 氯 酚 钠	除草醚、2, 4-滴、2-甲4-氯。硫酸铵、硝酸铵、碳酸氢铵、尿素、过磷酸钙。
敌 稗	除草醚、2, 4-滴、2-甲4-氯、五氯酚钠、硫酸铵、硝酸铵、尿素。二二三、六六六等，但不能与有机磷杀虫剂(如 1605、乐果、苏化 203 等)混用。
2,4-滴类和 2-甲4-氯	除草醚、敌稗、五氯酚钠。硫酸铵、硝酸铵、尿素、过磷酸钙。二二三、六六六、敌百虫、乐果等。

苗率,需适当加大播种量。

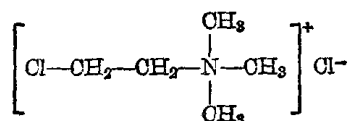
第四节 植物生长调节剂

关于植物生长调节剂的作用前面已经谈过,这节我们将介绍几种常见的品种:

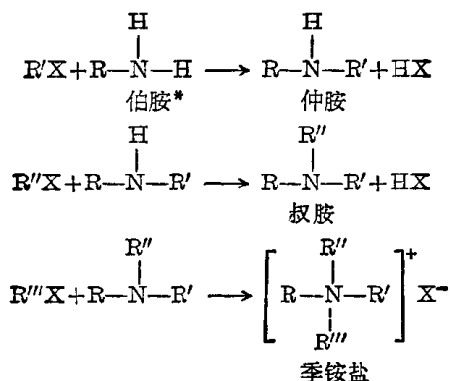
一、矮壮素

矮壮素又叫西西西,是一种生长抑制剂。它有抑制植物细胞伸长而不抑制细胞分裂的特性。因此,当小麦喷了矮壮素后,茎节长度缩短,根系发达,植株矮而壮,基杆变粗,这样可以防止因密植后植株高而细、易于倒伏的问题,还能使小麦抗盐碱,对于麦类、棉花、马铃薯等有明显增产效果。

矮壮素的分子结构是属于季铵盐一类的物质,学名为:2-氯乙基三甲基氯化铵。

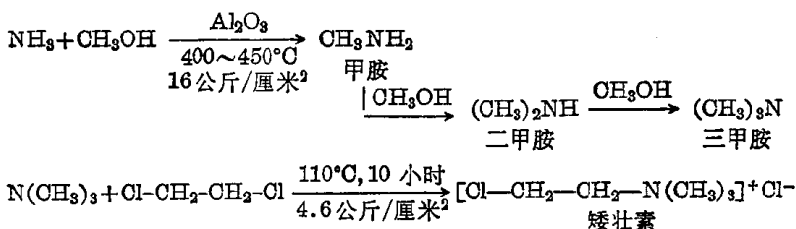


在有机化学中,我们常常遇到氨分子中的氢原子被烃基取代后所形成的一类物质,我们把这类物质统称为胺($\text{R}-\text{NH}_2$)。其中R可以是烷烃(称为脂肪胺),也可以是芳烃(称为芳香胺)。氨分子中的氢原子也可以逐步的被烃基取代,生成伯、仲、叔胺。仲胺与叔胺的烃基可以相同,也可以不同。而这种季铵盐就是由叔胺与卤代烷(RX , X代表卤素)结合生成四个烃基取代的铵盐。

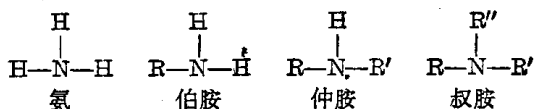


这种季铵盐犹如无机物中的铵盐一样,是结晶固体,具有盐的性质,可溶于水中。

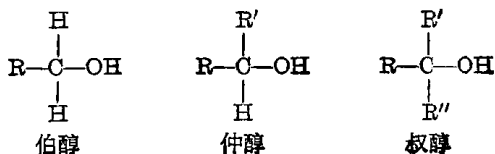
工业生产上是将甲醇与氨在催化剂(活性 Al_2O_3) 的作用下,加压并加热到 $400\sim 450^\circ\text{C}$ 连续反应先制得三甲胺,然后根据上述原理,使三甲胺与二氯乙烷共热即可得到矮壮素:



* 应该指出的是:伯、仲、叔胺的意义和醇类中的伯、仲、叔醇是不同的,前者是指氮原子和一个、两个、三个烃基相连。



而醇类中的伯、仲、叔却是指羟基和伯、仲、叔碳原子相连:



矮壮素是一种季铵盐，故可配成水溶液使用，对人、畜毒性低。施药后，作物叶色深绿，但仍需适当追肥，方可增产。使用时可和二二三、六六六、乐果等混用，但不能和强碱性药剂混配。使用浓度、施药时间、部位和方法必须严格掌握，以免造成药害。

二、九二〇(赤霉素)

九二〇是一种高效植物生长刺激素，具有高度生理活性，对植物的生长发育和一些生理过程都有很大影响。例如，九二〇可以促进细胞分裂和伸长，甚至可以改变细胞的形状。因此，可使植株的高度显著增加；种子、块茎、块根加速发芽。又由于它能影响作物对养分的输送、吸收，故可防止落蕾、落花、落铃，增加结果率，提高产量。

九二〇目前是从稻恶苗病菌经过培养发酵，再用化学方法提取制备的，和其他抗菌素一样，都是微生物体内合成的一种代谢产物。九二〇是粗制品，其组成十分复杂，赤霉素是它的有效成分，可以土法生产。

九二〇的纯品为白色结晶。难溶于水，能溶于醇类、丙酮及乙酸乙酯中，不溶于苯及氯仿。在酸性条件下，相对比较稳定，遇碱便中和失效，故使用时可以与酸性农药如二二三、敌百虫、乐果等混用，也可以与尿素、硫酸等肥料混用，但不能与石硫合剂等碱性农药混用。

考虑到微生物农药在使用上的特殊性，这里附带介绍一下九二〇土法产品的稀释问题：

在使用时，九二〇土法产品常需加水浸泡稀释成适当的浓度。而在一般土法产品中，九二〇的含量常用单位/克表示，意思就是每克土法产品中含九二〇若干单位（1个“单位”即

相当于纯九二〇 1 微克——百万分之一克), 如说“9000 单位”时, 即指 1 克土法产品中含九二〇 9000 微克。

而九二〇溶液的浓度常用单位/毫升表示, 意即每毫升溶液中含九二〇若干单位, 如说“20 单位浓度”时, 就是指 1 毫升溶液中含有九二〇 20 微克。所以

$$\text{加水稀释倍数} = \frac{\text{土法产品含量(单位)}}{\text{施用浓度(单位)}}$$

[例] 某土法产品九二〇含量为每克 4400 单位, 如用于麦类、棉花、水稻、油菜上, 一般要配成 20 单位浓度施用, 问需加多少水?

若所用土法产品以 1 斤计, 则加水倍数就是加水的斤数:

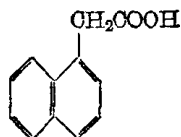
$$4400(\text{单位}) \div 20(\text{单位}) = 220(\text{倍})$$

即每斤土法产品要加 220 斤水。

三、萘 乙 酸

萘乙酸是一种催芽促长的生长刺激剂, 在一定浓度范围内, 可以促进作物生根、发芽, 促使作物早熟增产, 防止落花、落果。如以 10ppm 的萘乙酸喷洒棉株, 可以促进生长并可防止蕾铃脱落。幼树移栽时, 用萘乙酸水溶液(50~100ppm)浸根, 栽后容易成活。但若浓度过高, 则会发生抑制作用, 如用 400 ppm 浸马铃薯二小时即可防止储藏时发芽。

萘乙酸分子结构为



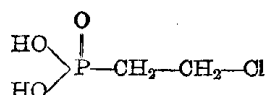
纯品为白色结晶, 熔点 133°C, 由于在水中溶解度很小, 往往

制成钠盐，以利于使用时溶解。如用萘乙酸，则需先用溶剂配成母液，然后再稀释到应用的浓度。

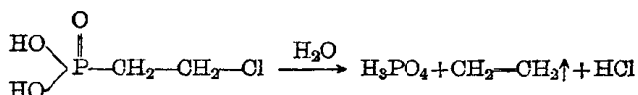
四、乙 烯 利

乙烯是果实正常生理活动的产物，并且为果实成熟所不可缺少的。假如能够利用人工的方法提高未成熟果实中乙烯的含量，便可加速果实的成熟。“乙烯利”就是为了达到这个目的而生产的。

乙烯利的分子结构为：

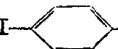


学名：2-氯乙基磷酸，纯品是无色长针状结晶，熔点 75°C。易溶于水、乙醇等。工业品为淡棕色液体。在 pH=3 以下的酸性溶液中比较稳定，pH=4 以上就逐渐分解，同时缓慢放出乙烯，随着 pH 增高，分解速度加快：



当乙烯利被植物吸收后，即进入到茎、叶、花、果等细胞中，由于一般植物的酸度都在 pH=4 以上，于是乙烯利逐渐分解并放出乙烯，刺激植物的生长、发育、代谢等。

目前乙烯利广泛用于增加橡胶乳产量，促使南瓜早开雌花、增加前期幼瓜，以及番茄、西瓜、香蕉等水果的催熟作用上，也能增强小麦抗倒伏作用。

其他的植物生长调节剂品种还很多，例如增产灵(4-碘苯氧乙酸，) 以及最近发展的七〇二都是

很值得进一步试验、推广的。七〇二是核糖核酸的水解产物，其中所含的核苷酸类物质是细胞机能的重要调节物质，能促进早发、提高成穗率、增加产量。七〇二可从淀粉发酵制醇、酮等溶剂过程中产生的大量废醪，再经进一步加工而制得。

第五节 正确对待有机农药

通过前面几节的学习，对于几类常用有机农药品种的生产原理和性能已经有了初步的认识。这些化学农药，虽是消灭农作物病、虫、草害，争取农业丰收的重要武器，但不是决定的因素，决定的因素是人不是物。为了全面贯彻“以防为主，防治并举，土洋结合，经济有效”的十六字植保方针，我们应该继续努力寻找和增产高效低毒的农药，但更重要的是要充分发挥人的积极作用，巧用农药，使农药真正经济、有效地用在作物上；同时调动一切力量开展综合防治。对于有机农药本身所产生的药害、抗性和残毒等问题也应该有一个正确的认识。本节将就这些问题开展一些讨论，以供广大知识青年在农村进一步实践时参考，在开展农业学大寨和科学种田的群众运动中作出新的贡献。

一、经济、有效地使用农药

施用农药，怎样真正做到经济、有效？这个问题除了要求农药本身高效低毒外，在实际使用中还应注意以下一些问题：

(一) 对症下药，在效果上下功夫

农药品种繁多，且多数具有高效及多方面应用的优点，但仍有各自性能和使用范围上的特点。因此，在使用农药前一定要掌握各种农药的性能和应用范围，同时结合作物生长和

病虫害的规律的分析,综合考虑抗性、药害、残毒等问题,选准药剂,做到对症下药。

在选准了药剂以后,还应考虑恰当的施药方法(如喷粉、毒土、喷雾、泼浇、拌种、毒饵、土壤处理、熏蒸等),掌握各种剂型的配药技术,结合天气预报,选择适当的施药时间,以充分发挥药剂的效能和应有的作用,做到经济、有效。

例如,粘虫是属于夜蛾类昆虫,又叫行军虫,它具咀嚼式口器,常在夜间出来活动,是麦类作物最主要的常发性害虫。粘虫低龄*时食量很小,一进入五、六龄阶段就开始暴食为主,连片成块地将叶子嫩茎吃个净光,严重影响产量。一、二龄幼虫身体很小,也常集中于心叶间取食叶肉,喷药防治不易直接接触虫体。三龄开始暴露叶面,蚕食叶缘。此时,卵亦已大部孵化,所以二、三龄盛期正是药剂防治的有利时机,同时三龄前幼虫皮层薄,抗药力也弱,药剂防治容易奏效。故可用2.5%敌百虫粉剂、25%二二三乳剂、40%乐果乳剂、新药剂杀虫脒或杀螟松等均有较好的效果。关键还是测准打好,把粘虫消灭于三龄之前。

(二)加强预测预报

做好作物病虫害的预测预报是贯彻“以防为主、防治并举”方针的关键。

所谓病、虫害的测报就是通过一系列田间调查和室内饲养观察、结合作物生长的现状和气候条件的分析研究,从而预测出病虫害发生数量、时间、分布情况、发展趋势,以及可能造

* 昆虫由卵变为幼虫,称为孵化。昆虫孵化后,通过脱皮方式进行生长。从卵孵化出来的幼虫,称第一龄,第一次脱皮后,称第二龄,以后每脱一次皮即增加一龄,食量也相应增加。脱皮次数因昆虫种类而异,一般4~10次,多的可达20次,一般害虫要经过5~6龄,长成熟幼虫。

成的危害程度,为大面积防治工作提供依据。

田间调查要做好两查两定。即查苗情、虫情,定防治对象;查病虫发生变化,定防治时间、措施。发生期的预报主要根据病虫害发生的特征和规律、历史资料及气象资料来进行。一般以卵、幼虫、蛹、成虫出现和达到高峰的日期,加上它们发育所需的天数来预报当代或下代成虫、蛹、幼虫和卵出现或达到高峰的日期。

例如,棉铃虫是危害棉花蕾铃的一大害虫,其低龄幼虫有多次转移危害的习性,一条幼虫可以危害十多个蕾铃,花蕾一经被害,就易脱落;棉铃被害后容易诱致病菌侵入,造成烂铃。但是,可以通过预测预报的方法,有效地控制它的危害。一般地,可以调查棉铃虫越冬蛹的密度和越冬场所的分布,为预期来年第一代发生量和越冬防治提供依据。当棉田六龄幼虫出现时,我们可以提取幼虫来分析龄期,根据虫龄历期和蛹期及产卵前期,作出发蛾高峰及产卵高峰的发生期预报,从而采用诱蛾、灭卵、杀幼虫和挖蛹相结合的综合防治措施,在产卵高峰期加以敌百虫、25% 二二三乳剂、西维因、马拉松的使用,就能有效地控制棉铃虫的为害,同时降低了农本。

目前,全国各地对于主要作物病、虫害的预测预报工作已经广泛开展起来了,一支群众性的测报队伍正在初步形成。只要充分发挥人的主观能动作用,坚持专业队伍和群众性的测报工作相结合,从而采取综合防治措施,把药剂用在关键时刻,就一定经济、有效地控制病虫害的危害。

二、大搞综合防治

学习有机农药进行化学防治固然是消灭病虫害的一个重要途径,然而却不是唯一的。为了认真贯彻十六字的植保方

针,应该大搞综合防治和土法防治。对于综合防治,这里只极简单的提一下。

(一) 狠抓农业防治

使用先进的技术措施,综合运用农业“八字宪法”,创造使作物生长有利而对病、虫害不利的条件,从而控制、减少或消灭病、虫害的发生和蔓延。例如:选育抗病丰产的良种和无菌种子;合理密植,巧施化肥;因地制宜,合理轮作;加强田间管理;结合积肥铲除杂草等都是行之有效的好方法。

(二) 发展生物防治

利用害虫的天敌来消灭害虫,进行以虫治虫。例如七星瓢虫、草蜻蛉能大量捕食蚜虫;小茧蜂能把卵产在蚜虫的身体里,孵化出来的幼虫,再把蚜虫吃掉。目前上海地区利用金小蜂防治棉铃越冬红铃虫;利用赤眼蜂防治稻纵卷叶螟等均已获得较好效果。

利用微生物防治病、虫害,以菌治菌、以菌治虫也取得了很好的成效。春雷霉素等农用抗菌素是利用某些细菌在新陈代谢过程中分泌出来的一些有机物质——抗菌素来治病;而利用杆菌制成的杀螟杆菌、青虫菌等杀虫剂则是以菌治虫,在防治稻苞虫、玉米螟、菜青虫方面具有较好的效果。

此外,用昆虫性引诱剂来诱杀害虫(如棉红铃虫)也是生物防治方向之一,有些农场已开展了这种研究活动。

(三) 开展各种物理机械防治

根据病虫的发生和发展的规律,利用器具或光、热等来杀灭病虫。例如,以暴晒麦种来杀死麦蛾;以温汤浸种防治黑穗病;用泥水、盐水等可淘除有病虫的种子(如小麦线虫)、菌核和秕粒;用黑光灯诱杀害虫蛾子;用糖醋诱蛾钵(糖:醋:酒:水=3:3:1:10斤)诱杀粘虫、地老虎;用 γ 射线(Co^{60})照射,形成

雄性不育来消灭害虫等等。

(四)不失时机地进行人工防治

在病虫害猖獗或突发性为害时,可以组织人工防治,打一场围歼病、虫害的“人民战争”。如铲除黑穗病的病株、捉地老虎、拔毒麦、采卵块等。

三、因地制宜,开展土法防治

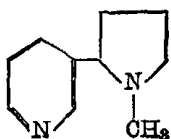
以植物为原料,从植物的根、茎、叶、花、果实、种子中,用溶剂提取植物性药剂是目前开展土法防治中较为有效的措施之一。这类农药按其化学组成,也属有机化合物,故其性能和有机农药相似。

我国古代劳动人民有着长期使用植物农药的丰富经验,许多植物性农药,如鱼藤、除虫菊、雷公藤、苦楝树、黄杜鹃、百部、藜芦和烟草等的应用有着悠久的历史。明朝李时珍所编《本草纲目》内叙述一千八百九十二种药品,其中有不少用来防治害虫的,包括百部、藜芦等。我国地大物博,气候和地理条件复杂,植物品种五花八门。因此各地因地制宜、就地取材,发展植物性土农药是大有可为的。

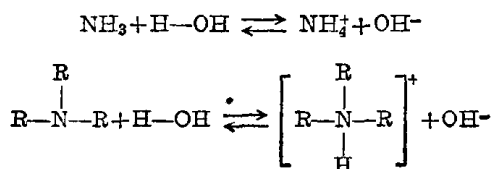
下面介绍几种常见的植物性农药:

(一)烟草

烟草中含有烟碱(俗称尼古丁)是防治病虫害的有效成分。烟碱是一种生物碱,分子中有一个吡啶环和一个氢化吡咯环。烟碱的结构式为:



因此,它是一种杂环族化合物。在烟碱分子中,除了吡啶环中的碱性氮原子外,在氢化吡咯环中含有叔胺 $\left(\begin{array}{c} R \\ | \\ R-N-R \end{array} \right)$ 。这些氮原子和氨分子中 N 原子一样,易吸收水中的 H^+ ,而增加了溶液中 OH^- 的浓度:



因此表现有一定的碱性。

烟碱易溶于水,故可用水浸泡出来,同时遇碱性物质如石灰水、肥皂等,不仅易于散布,而且促使烟碱迅速游离出来从而提高杀虫效力。

烟碱对昆虫有触杀、胃毒和一定熏蒸作用。由于它具有穿透昆虫表皮的能力,对昆虫的神经系统和呼吸系统均具有显著的生理效应,昆虫中毒后,翅震加速,氧消耗量大为增高,同时腹神经索产生麻痹现象,或摇摇欲跌或抑卧于物体表面而死。

近年来,人们利用香烟头和卷烟厂的下料——烟末(含烟碱 1~3%)的浸渍液(由 1 斤烟末加 3~4 斤水浸泡 24 小时)来防治棉花和蔬菜的蚜虫、棉红铃虫等取得了显著的效果。

(二)除虫菊

在夏天,我们经常用蚊香驱蚊,这是因为其中含有驱蚊有效成分除虫菊酯的缘故。

除虫菊属菊科,是一种高效低毒的植物性杀虫剂,具有良好的触杀作用,多种昆虫触及后能很快地麻痹神经甚至中毒死亡,而对人、畜几乎无毒。

除虫菊的基本化学结构是一种复杂的酯类化合物，称为除虫菊素，在除虫菊花中约含 0.8~1.5% 左右。除虫菊素是淡黄色粘稠液体，不溶于水，可溶于醇、醚、氯仿等有机溶剂中。化学性质不够稳定，在 60°C 以上开始分解，逐渐失去毒力；遇碱性物质时，就象若干有机磷酸酯类杀虫剂一样，迅速水解失效，残效期不长，再加上除虫菊花来源有限，故现在主要用于防治蚊蝇等害虫。

目前，部分除虫菊可以用人工合成“拟除虫菊酯”来代替。它性能稳定，对蚜虫和某些刺吸式口器害虫有较高的防治效果，其杀虫活性远较二二三等为高，而不会在人体内造成过量的残留，因而是一种很有前途的农药新品种。

(三) 鱼藤

鱼藤是一种豆科植物，除野生外也有人工栽培。我国广东、广西、福建、台湾等地有多种野生和栽培品种。根中含有有效杀虫成分——鱼藤酮，一般含量在 8~10%。

鱼藤酮结构复杂，是一种环状酮类化合物，熔点 160°C，通常为无色晶体，不溶于水，但可用苯等有机溶剂浸泡出来，再加入乳化剂就制成乳油。鱼藤酮遇酸性物质比较稳定，但遇碱性物质或受高温、日光的影响易被氧化而失效。

鱼藤对昆虫具有触杀和胃毒作用，进入虫体后，可使昆虫的心脏和呼吸器官中毒而死亡。它可防治多种作物害虫，特别对蚜虫杀伤力强，比烟碱毒力大 10~15 倍，而对人、畜毒性低，只及烟碱的 1%。但对鱼的毒力特别高，使用时应该注意。

近年来，我国江西地区用马蓼草、苦楝树叶、樟树叶各 2 斤（如无樟树，前两者各多加 1 斤）、煤油 2 两（柴油更好）、清水 30 斤，对于防治稻飞虱、浮尘子、稻蓟马、稻苞虫、负泥虫等效

果可达90%以上。

我国广东地区，存在有大量野生植物，如：大茶药、羊角扭、辣蓼、三桠苦、胡芦茶、杨兆木、桉树叶等，它们对于防治稻苞虫、稻纵卷叶虫、稻尺蠖、浮尘子和三化螟等均有显著效果。

各地农村知识青年可以根据当地植物生长情况，因地制宜、开展群众性的土法防治，从中获得实际防治经验。

四、有机农药的药害、抗性和残毒问题

(一)药害

药害主要是对作物而言。当施药后，作物或种子发生了不正常的生长状态，如烧伤、变黄、落叶、落果、徒长和畸形等，以致造成植株死亡或种子发芽率降低，我们就称发生了药害。慢性的药害往往并无特殊表现，但最后也会造成减产或粒子不饱满、品质变劣。

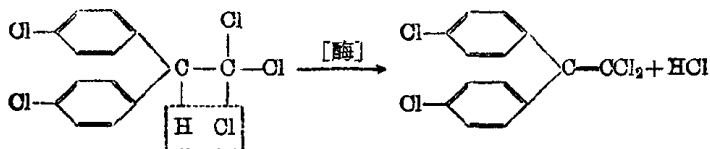
一般地，杀虫剂较杀菌剂不易发生药害。因为，杀虫剂的对象是动物，与植物之间生理差别很大；而杀菌剂，因菌类和其寄生作物同是植物，其间生理差别较小，故若使用不当或受气候变化影响就易发生药害。但总的说来，有机农药在规定浓度范围内使用要比无机农药安全。

目前，发生药害除了药剂本身性能以外(例如杀虫脒对土豆、烟草、大豆、玉米等有药害)，比较普遍的原因是使用方法上的问题。往往由于选用药剂不当，配制浓度过高，施药方法不对，施药次数过多，农药混配不合理，作物受药不匀等情况而引起。为此，必须强调指出，凡因抗性而须加大药剂浓度或将几种农药进行混配时，必须先作小区试验，无药害发生时，才能在大面积上施药。

(二) 抗性

抗性是对昆虫而言。由于昆虫的特殊生理作用的改变，往往在一个地区连续多年施用同一种药剂防治一种害虫时，发现用同样浓度和用药量，防治效果大为降低，这就可能是由于这种害虫对这一药剂产生抗药性的缘故。

例如二二三（滴滴涕）是一种有机氯农药，其分子结构可以看作乙烷的分子骨架上，氢原子为氯原子或氯苯基（ $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-$ ）取代后，生成的一种卤代烃，分子中连接在饱和碳原子上的卤原子（即氯原子）比较活泼，长期使用二二三后，由于昆虫体内酶的作用，分子中氯原子会以氯化氢形式脱去：



这样，昆虫对二二三就发生了解毒作用，从而产生了抗药性。如果在药剂中加入某些与该药结构类似的物质，从而减轻昆虫对原药剂的解毒作用，药剂的效力就会相对增加，这就是增效剂。

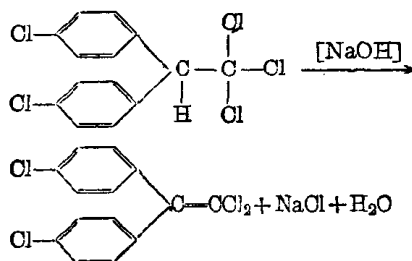
实践证明：采用轮换农药（包括换用生物制剂——如春雷霉素、杀螟杆菌等制剂）或混配药剂等是对付害虫抗药性的好办法。例如用6%六六六可湿性粉剂和25%二二三乳油混合，加水400斤，能有效地防治棉花上的蚜虫、棉铃虫以及水稻上的螟虫、稻苞虫等，其效果都比单独使用一种为好，且对1059、1605产生抗药性的蚜虫也有很好的杀虫效果。

那么，怎样混配呢？混配时应考虑以下几方面问题：

1. 混配后，没有产生降低药效的化学反应和不良的物理变化（如产生沉淀、乳油被破坏等）。

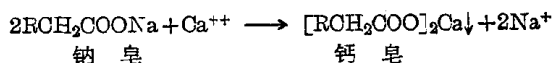
从有机磷农药的特点来看，它是酯类化合物，故一般（敌百虫除外）是不能和石硫合剂、波尔多液等碱性农药、氨水、肥皂、石灰等碱性物质混配，否则会使有机磷分解，降低药效。

有机氯如二二三，在碱的作用下，也会发生和前面昆虫体内酶作用下相似的分解反应：



不过，这种分解比较缓慢，所以有时确实需要与碱性药物混合使用时，也可以随用随配。相反地，有时加入适量肥皂粉后，反而增加了药剂在作物和虫体上的粘着展布性能，使药效增强。

至于含钙的农药较多的是无机农药，如磷酸钙、波尔多液等，也有有机农药，如杀菌剂稻宁——甲基胂酸钙，一般不要和矿油乳剂混用，也不能加入肥皂，否则矿油乳剂或肥皂和含钙的药剂发生化学作用，生成钙皂沉淀，使乳剂被破坏掉。



2. 混合后，对作物应不发生任何药害现象。

这类情况，在无机农药中是常见的，如波尔多液与石硫合剂混合后，即产生黑褐色的多硫化铜，造成对植物的药害。有机农药也应注意这类问题，如二二三本身是比较安全的药剂，但和矿物乳剂混用后，可使二二三渗入到果树的量过多而造成药害。

3. 如需和除草剂、植物生长调节剂或化肥等混用，还应考虑除草、激长、肥效等方面的要求。

总之，农药的混用不仅能对付害虫的抗药性，且能同时防治多种病虫害、除杂草、促生长、延长药剂的残效期，节省劳动力。在这方面，广大知识青年在农村实践中是大有可为的。应该强调的是，混配时，应取科学态度认真对待，必须先作药剂混配试验和小区药效试验，然后推广试用，以免造成损失。

(三) 残毒

在使用农药时，我们会遇到这样一个问题：为什么防治蔬菜瓜果上的害虫不能用二二三药剂？

我们知道，杀虫剂的作用依靠的是它们对虫的毒性。那么，不难想到，它们对人、畜高等动物也有一定危害，从卫生观点上要求，最好作物可食用的部分，在收获后不残留任何农药。但实际很难做到，这就是残毒问题。

一般无机农药的毒性，主要由于某一元素的特性发生作用，而有机合成农药则以分子结构为毒性基础，有些品种挥发性很强，在植物表面上受日光、气流的影响逐渐挥发、分解；被植物吸收的药剂，一般在植物代谢中也能分解解毒。

然而，象二二三一类农药是一种脂溶性的物质，它会渗入瓜果等表面的蜡质层，即使在食用前用肥皂水洗涤，可以除去大部分，但不能去净。进入人体后，其中一小部分经肝脏、胆囊最后随粪便排出，但也有一部分积聚在脂肪组织中不易排出体外。而且，二二三在人体内的分解和排泄都较慢（有机磷农药比它要快得多），于是久而久之，积累下来，就对人的肝脏、甲状腺、中枢神经等发生毒害。

二二三乳油则较其他二二三剂型更易渗透到果实表皮和蔬菜叶子里去，比较更耐雨水冲洗，药剂在作物上残留期也更

长,故更不宜于防治蔬菜和瓜果上的害虫,一般只能用于粮棉等大田作物上。由于二二三、六六六等有机氯农药在植物体、土壤和水流中残效期长,严重污染环境,对人又有残毒问题,故这类药剂使用将受到限制。

大部分有机农药在高等动物体内的分解情况与在植物体内相似,残留随时间延长而逐渐消失,故药剂的残留只要不超过一定限量,是可以允许的,不必过分紧张。但是,为了保证各类农药在植物体内尽量分解,常需严格规定施药与收获间隔的日数。这样,即使是剧毒药剂,也可避免过量的残留。

附录一 几种主要作物的病虫害及防治

作物	病虫害	生活习性及主要为害	防治方法
水 稻	螟虫 (钻心虫)	<p>主要危害的是二化螟、三化螟。其幼虫在稻根、稻柴里过冬,第二年随气温增高到 16°C,幼虫即化蛹成蛾,飞到秧田产卵。卵孵化为幼虫,随即钻入秧苗或稻秆,造成枯心或白穗。一年能繁殖二、三代,故水稻受害也有好几次(施药适期以掌握螟蛾盛发期后 7~12 天进行防治)。</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. 认真处理稻根、稻柴及其他蒿秆,消灭越冬螟虫。 2. 6% 六六六可湿性粉剂(2~3 斤/亩),或乙六混合粉(2~3 斤/亩)。 3. 25% 杀虫脍水剂(4~6 两/亩),喷雾、泼浇、毒土。 4. 50% 杀螟松乳剂(3 两/亩),喷雾、泼浇、毒土。 5. 3% 乐果+3% 六六六混合粉(2~3 斤/亩)等。喷雾、泼浇、毒土。
	稻苞虫 (苞叶虫、结虫等) *纵卷叶螟防治方法与此相同。	<p>一年约发生三代,为害成灾的是第二代幼虫。故七月下旬到八月初是田间防治关键时期。幼虫有结苞的习性,白天藏于苞内不动,夜、阴天、雨天出外取食。为害严重时,稻田里苞虫累累,全田叶片被吃光,抽穗抽不出,减少粒数和千粒重。</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. 稻苞虫有许多天敌——寄生蜂 13 种,寄生蝇 12 种,还有蜻蜓等。 2. 3% 乐果加 3% 六六六混合粉(3~4 斤/亩),或 2.5% 敌百虫粉剂(4~5 斤/亩)喷粉。 3. 50% 杀螟松乳剂(1500~2000 倍),喷雾。 4. 25% 杀虫脍水剂(4~5 两/亩),喷雾。 5. 杀螟杆菌 1000 倍,喷雾。

(续表)

作物	病虫害	生活习性及其主要为害	防治方法
水	稻飞虱	成虫和幼虫喜欢在稻丛下部吸取汁液, 受害的稻株茎秆上出现许多暗色斑点, 严重的稻株基部变成黑褐色, 全株发黄矮缩, 甚至造成颗粒不收。在水稻抽穗、孕穗和灌浆期, 飞虱数量增加最快, 受害最重。施药适期是若虫高峰期。	<ol style="list-style-type: none"> 1. 冬春两头防, 铲除杂草, 消灭卵块、虫源。 2. 6%六六六可湿性粉剂(3~4斤/亩), 喷粉。 3. 80%敌敌畏乳剂1000倍, 喷雾或50%磷胺乳剂4000~6000倍, 喷雾。 4. 50%马拉松乳剂, 1000~1500倍, 喷雾。 5. 25%速灭威可湿性粉剂(2两/亩), 喷雾。 6. 乐果-六六六混合粉剂(3~4斤/亩), 喷粉。
	稻瘟病 (稻热病、白穗病)	是水稻的重要病害。严重时, 水稻成片枯死, 轻微时, 谷粒不饱满, 品质降低, 秕粒多。它从苗期到抽穗后都可发生: 苗瘟、叶瘟、节瘟、穗瘟、粒瘟。特别在氮肥施用过多, 通风透光不良, 水浆管理不好情况下最易发生。	<ol style="list-style-type: none"> 1. 合理施肥, 搞好水浆管理。 2. 40%稻瘟净乳剂(500倍), 40%异稻瘟净乳剂(800倍)。 3. 2万单位春雷霉素浓缩液500倍, 喷雾。 4. 50%多菌灵(或50%统扑净)可湿性粉剂, 1000倍, 喷雾。 5. 40%灭菌丹可湿性粉剂300~500倍, 喷雾。 6. 庆丰霉素60~80单位。
	纹枯病	此病是真菌引起。为害叶鞘, 其次是叶片, 严重时穗部也会发病。主要危害稻苗, 使脚跟软, 严重的稻株基部腐烂, 以致倒伏, 减少千粒重。	<ol style="list-style-type: none"> 1. 消灭越冬病菌, 深耕细作, 深埋菌核。合理密植, 合理施肥, 合理排灌。 2. 20%稻脚青可湿性粉剂在分蘖末期, 孕穗期前使用(1.5~2两/亩+水200~250斤, 喷雾), 以免产生药害。 3. 50%多菌灵(或50%统扑净)可湿性粉剂(1.5~2两/亩), 喷雾。 4. 50%纹枯利可湿性粉剂(3~4两/亩), 喷雾。 5. 井冈霉素30~60单位, 喷雾。
稻			

(续表)

作物	病虫害	生活习性及其主要为害	防治方法
水稻	白叶枯病	此病由细菌引起。侵染来源主要是种子，播下带病种子引起稻苗发病。从苗期到穗期都能受害，先在叶尖，以后全叶变为枯白色，以致全叶枯死。	<ol style="list-style-type: none"> 1. 精选良种。 2. 发现白色流胶，立即喷雾，用50%代森铵水剂1000倍。 3. 10%杀枯净可湿性粉剂(1斤/亩+水200斤)喷雾。 4. 茶子饼8~10倍，喷雾。
	棉蚜	虫体虽小，但生殖力很强。一个雌蚜一生可产60~70个小蚜，4~5天一代，一年可繁殖二、三十代，春末初夏成群飞到棉株上为害。吸收棉苗营养，使棉苗叶片卷缩，停止生长发育，推迟现蕾、开花、吐絮时间。	<ol style="list-style-type: none"> 1. 烟末(烟头)1:30倍，喷雾。 2. 50%马拉松乳剂，或50%倍硫磷乳剂，1000~1500倍。 3. 80%敌敌畏乳剂或50%杀螟松乳剂，1500~2000倍。 4. 25%亚胺硫磷乳剂，500~1000倍，喷雾。
棉花	棉铃虫 (青铃虫、铃桃虫)	是蕾铃期主要害虫之一。它为害棉花嫩顶，使蕾铃脱落，棉铃腐烂，棉子不发芽，也不能用作油料。一年发生四代，其中第二、三代主要为害棉田。	<ol style="list-style-type: none"> 1. 25%二二三乳剂或25%西维因可湿性粉剂200倍，喷雾(产卵高峰施药)。 2. 50%马拉松乳剂2000倍。 3. 乐六，甲(乙)六粉剂，每亩3斤，喷粉(发蛾盛期)。 4. 2.5%敌百虫粉剂，每亩4斤，喷粉(发蛾盛期)。
	红铃虫	是棉花蕾铃期主要害虫之一。一年发生二到三代，幼虫在棉仓屋顶、棉籽、棉秆上越冬，来年五月开始化蛹，六月中下旬为羽化和产卵盛期。幼虫孵化后，很快钻到蕾铃内取食为害。受害的棉花，花蕾脱落，花瓣不开，不结桃，棉籽被害后，不能作种用，出油率低，花品不好。	<ol style="list-style-type: none"> 1. 25%二二三乳剂或25%西维因可湿性粉剂，200倍。 2. 3%乐果3%六六六混合粉剂，每亩3斤，喷粉。 3. 25%杀虫脍水剂，25%亚胺硫磷乳剂，500倍，喷雾。 4. 50%毒杀芬乳剂400倍，喷雾。

(续表)

作物	病虫害	生活习性及主要为害	防治方法
棉	红蜘蛛	是棉花苗期大害虫。此外,还受害大豆、玉米、花生、大麻等作物。一年发生十二到十五代,为害盛期多在五月下旬至七月上中旬,红蜘蛛取食棉花叶片的汁液,受害严重的棉叶变红,叶片落光,棉株死亡。红蜘蛛繁殖很快,消灭越早越好。	<ol style="list-style-type: none"> 1. 20% 三氯杀螨砒可湿性粉剂, 800~1000 倍, 喷雾。 2. 50% 三硫磷乳剂, 2000~3000 倍, 50% 毒杀芬乳剂 400 倍, 喷雾。 3. 25% 杀虫脲水剂 500~1000 倍, 或 50% 倍硫磷乳剂 1000~2000 倍, 喷雾。 4. 40% 乐果乳剂 1500~3000 倍, 喷雾。 5. 石硫合剂, 波美 0.2~0.3 度, 喷雾。
	立枯病与炭疽病	立枯病主要土壤传染, 种子有时也能传染。主要危害棉种和棉苗幼茎, 使棉籽腐烂和病株倒伏枯死。 炭疽病以种子传染为主。主要危害幼苗茎基部及子叶, 后期也能危害棉铃。使种子腐烂, 子叶边缘残缺不全枯死破裂, 棉铃不能裂开, 棉絮溃烂。	<ol style="list-style-type: none"> 1. 10% 抗菌剂“401”1000 倍, 浸种 24 小时, 100 倍, 闷种 24 小时。 2. 80% 抗菌剂“402”, 5000~8000 倍, 浸种 24 小时, 500 倍, 闷种 24 小时。 3. 50% 退菌特可湿性粉剂 1000 倍, 浇根(苗期)。 4. 10% 抗菌剂“401”, 1000 倍, 喷雾(苗期)。 5. 80% 抗菌剂“402”, 5000~8000 倍, 喷雾(苗期)。 6. 65% 代森锌可湿性粉剂, 500~600 倍, 喷雾(苗期)。
三麦	粘虫(行军虫)	一年发生四代。成虫迁飞能力很强, 喜欢采食花蜜和腐烂果汁、发酵淀粉等。幼虫共六龄。三龄以后食量大增, 进入五、六龄后, 暴食作物, 是为害最严重时期, 故防治要消灭在三龄以前的幼虫。粘虫除为害麦类外, 对棉花、玉米、豆类、甘薯、麻等也有危害。	<ol style="list-style-type: none"> 1. 2.5% 敌百虫粉剂, 3~4 斤/亩, 喷雾。 2. 3% 乐果 3% 六六六混合粉剂, 3~4 斤/亩, 喷雾。 3. 90% 晶体敌百虫, 1000 倍, 喷雾。 4. 40% 乐果乳剂, 1500~2000 倍, 喷雾。 5. 糖醋诱杀灭蛾。

(续表)

作物	病虫害	生活习性及主要为害	防治方法
三 麦	赤霉病	有秆腐、穗腐两种。都在三麦抽穗后,先在穗秆、麦秆形成褐色病斑,以后整个麦穗变成枯黄色,产生红色霉状物。造成大面积减产,麦粒有毒,既不能人吃,又不能喂禽畜。	<ol style="list-style-type: none"> 1. 50% 统扑净可湿性粉剂, 1000倍, 齐穗-灌浆期喷雾。 2. 50% 多菌灵可湿性粉剂, 1000倍, 齐穗-灌浆期喷雾。 3. 40% 灭菌丹可湿性粉剂, 200~300倍, 齐穗-灌浆期喷雾。 4. 50% 福美双可湿性粉剂, 200倍, 齐穗-灌浆期喷雾。
	锈病 (黄痘病)	由锈病菌引起。小麦感染后,叶上或秆上出现铁锈一样的鲜黄色病斑,造成秆、叶表皮破裂,制造养份能力降低,使产量降低,种子质量变坏。	<ol style="list-style-type: none"> 1. 敌锈钠 200倍, 喷雾。 2. 40% 灭菌丹可湿性粉剂 200~300倍, 喷雾。 3. 石硫合剂,波美0.5度, 喷雾。 4. 合理施肥、防止疯长。深沟排水。
油 菜	菌核病	由菌核引起。发病后,菌丝迅速传染,由叶、叶柄的病斑扩展至中、上茎秆发病。造成水份、养份输送隔断,或大片倒伏,严重减产。 老黄叶是传染菌核的主要桥梁,所以要彻底摘除老黄叶。	<ol style="list-style-type: none"> 1. 50% 氯硝铵可湿性粉剂200倍, 喷雾(开花盛期)。 2. 50% 多菌灵可湿性粉剂 1000倍, 喷雾。 3. 50% 统扑净可湿性粉剂 1000倍, 喷雾。 4. 深耕, 消灭病菌。合理密植、施肥。深沟排水。中耕除草。
	霜霉病与 白锈病	是菜花盛开时发生,二者合并危害,在花序发生就成龙头病,使花序弯曲,不结籽,造成减产。白锈病单害时,在三月底即发生,叶背长出白色浓泡,破裂后飞出白粉,使被害叶子变厚缩小。霜霉病在菜花开时开始危害,形色与白锈病基本相似。	<ol style="list-style-type: none"> 1. 油菜田块要进行轮作。 2. 65% 代森锌可湿性粉剂, 500~600倍, 喷雾。 3. 波尔多液 1:1:200倍, 喷雾。

* 本表主要根据上海地区使用情况,也适当参照外地经验。药量及具体浓度应根据当时作物、虫害、气候等情况来决定,表中数据仅供参考。

附录二 有机农药对高等动物的毒性

(白鼠口服急性致死中量 L_{D50} 毫克/公斤体重)

L_{D50} : <1—特别毒级, 1~50—剧毒级, 50~100—高毒级,
100~500—中毒级, 500~5000—低毒级, >5000—微毒级。

名 称	L _{D50}	名 称	L _{D50}
3911	3.7	纹枯利	1250
1059	6~12	统扑净	1500
磷胺	7.5~10	稻 宁	1886
1605	3.6~13	代森锌	5200
三硫磷	10~30	多菌灵	>5000
敌敌畏	56~80	灭菌丹	10000
六六六(γ 体)	125	五氯硝基苯	12000
亚胺硫磷	147	2,4-滴	500
倍硫磷	245	2-甲4-氯	590
二二三	250	敌稗	1400
乐果	250	毒草安	1580
杀螟松	250~430	绿麦隆	1600~2000
杀虫脒	335	除草醚	2630
西维因	560	敌草隆	3400
敌百虫	630	扑草净	3750
六六六(工业品)	1000	西玛津	5000
马拉松	930~1400	矮壮素	670
三氯杀磷砷	5000	萘乙酸	1000
克瘟散	214	乙烯利	4200
稻瘟净	237	烟碱	50~60
福美锌	500	鱼藤酮	132
福美双	865	除虫菊素	1500

附录三 常用农药的混合使用

肥皂	⊕ + - ⊕ - - - + ⊕ ⊕ ⊕ - -
波尔多液	⊕ + - ⊕ - - + + ⊕ ⊕ ⊕ - -
石硫合剂	⊕ + - ⊕ - - + ⊕ ⊕ ⊕ - -
除虫菊	+ + + + + + + + + ⊕ ⊕ ⊕
鱼藤	+ + + + + + + + + ⊕ ⊕ ⊕
烟碱	+ + + + + ⊕ + + + + ⊕ ⊕ ⊕
除草醚	+ + + + + + + + + + + + +
2,4-滴	+ + + + + + + + + + -
春雷霉素	+ + + + + + + ⊕ + + - - -
西维因	+ + + + + + + + + + - - -
敌百虫	+ + + + + + + + + ⊕ ⊕ ⊕
有机磷	+ + + + + + + + + - - -
二二三	+ + + + + + + + + + + +
六六六	+ + + + + + + + + ⊕ ⊕ ⊕
六三磷 虫因 六二机 百维 二有敌 西春 敌西春 雷霉 西春雷 霉素 2,4-滴 醚碱 除草除 烟碱 烟除烟 鱼藤 鱼除烟 菊 除虫除 石硫 石硫合 剂 波尔多 液 肥皂	

* +: 可以混用; -: 不能混用; ⊕: 随混随用。

附录四 常用乳剂、水剂有机 农药的简易鉴别法

随着农药工业和农村科学种田的蓬勃发展,农药品种日益增多,应用范围也越来越广。但在实际运输、保管、使用过程中,由于种种原因,瓶上标签不免脱落、腐烂,分不出是什么农药而不敢使用。这不仅增加农本,且易引起误用而造成药害。

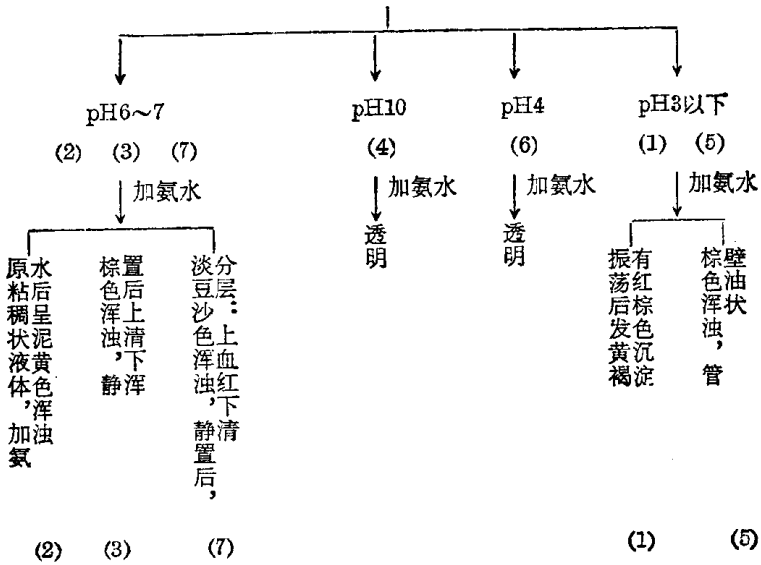
遵照毛主席关于“节约是社会主义经济的基本原则之一”的教导,为了便于群众因陋就简地对农药进行鉴别,各地都在进行农药简易鉴别方法的试验。现只将上海郊区的农资公司在有关单位的配合下试行的简易鉴别法推荐给大家,仅供参考使用。这个方法是将常用的 21 种液体农药首先根据其色泽进行分类,再测定它们的 pH 值,然后根据在加入氨水、酒精-KOH 溶液或 CuSO_4 饱和液等不同试剂后出现的各种变化现象来初步鉴别之。

由于该法是简易鉴别,故有很大局限性。它将随着农药生产的原料、工艺条件、批号、生产单位不同,其外观颜色、pH 值、加入试剂后的现象均会发生相应的变化。更主要的是这方面工作还是刚刚开始,很不成熟,我们介绍给大家的目的主要是提供一种思路,希望各地广大知识青年根据当地农药的生产和使用情况,结合自己的工作经验,在实践中订出适合本地区切实可行的方法,以使农药的简易鉴别更趋完善,更好地为农业生产服务。

第一类 酱红色农药

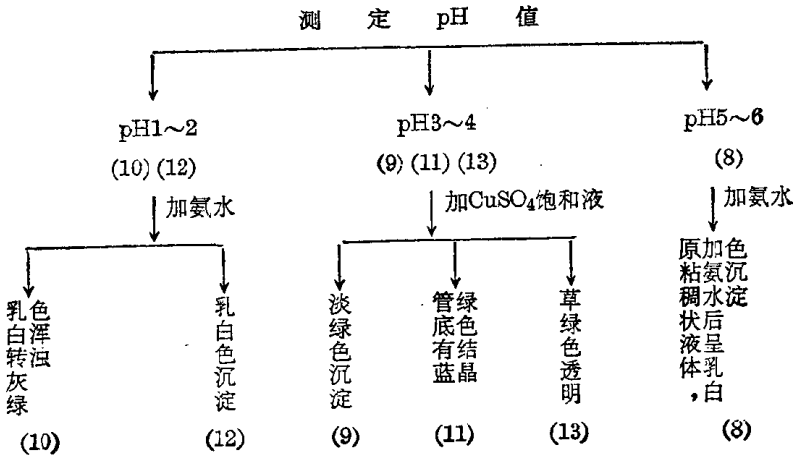
- 包括: (1) 50% 杀螟松乳剂(上海)
(2) 7.5% 鱼藤精乳剂(广州)
(3) 2% 井冈霉素水剂(上海)
(4) 20% 2-甲4-氯水剂(天津)
(5) 25% 杀虫脍水剂(上海)
(6) 2% 春雷霉素水剂(上海)
(7) 20% 敌稗乳剂(天津)

测 定 pH 值



第二类 棕红色农药

- 包括: (8) 50%毒杀芬乳剂(福建)
 (9) 50% 马拉松乳剂(上海)



(10) 25% 亚胺硫磷乳剂(上海)

(11) 80% 磷胺水剂(上海)

(12) 50% 三硫磷乳剂(上海)

(13) 50% 矮壮素水剂(上海)

第三类 橙黄色农药

包括: (14) 40% 稻瘟净乳剂(上海)

(15) 80% “402”乳剂(上海)

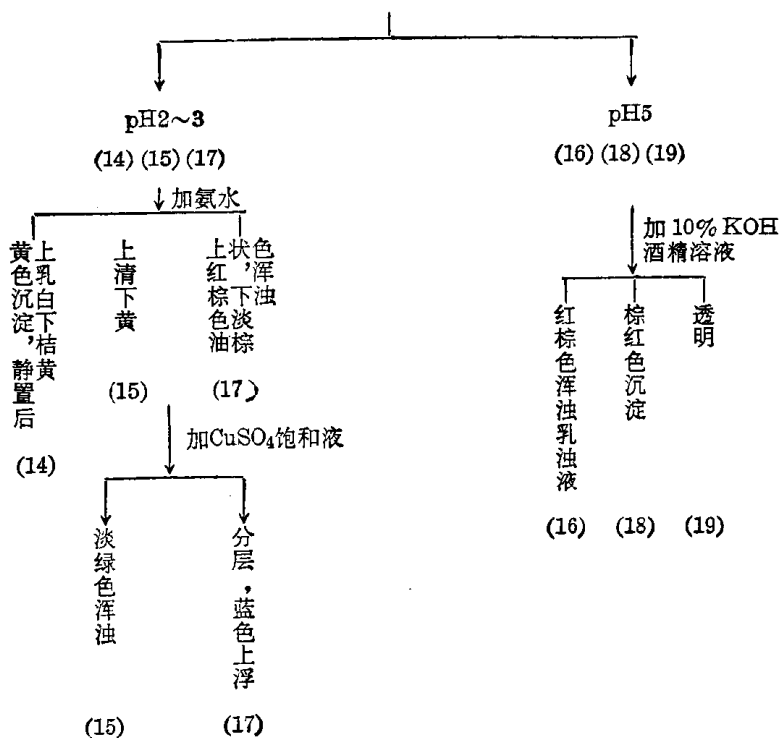
(16) 25% “二二三”乳剂(上海)

(17) 30% 敌敌畏乳剂(上海)

(18) 10% “六六六”乳剂(上海)

(19) 40% 乐果乳剂(上海)

测定 pH 值



第四类 其他农药

(20) 50% 代森铵水剂(天津)黄色液体,强烈臭鸡蛋味, pH 9~10, 加氨水呈黄色透明。

(21) “401”水剂(上海)近似无色,强烈大蒜味, pH=2, 加氨水时有白雾产生,发热,稍浑浊。

几点说明:

1. 农药对人畜都有不同程度的毒性,鉴别时必须严肃认真,防止中毒事故发生。操作时,严禁吃、喝一切东西;农药碰到皮肤时,应立即用肥皂洗清;碰到眼内,应迅速用水冲洗,再用 10% 磺胺乙酰钠眼药水滴眼。

2. 鉴别中用过的仪器,要用 10% 碱水浸泡 30 分钟,再用清水冲洗干净后倒置晾干,农药废液不要倒在河塘里,必须妥善处理。

3. 每一步测定必须取用干燥和清洁试管,以免互相沾污。观察颜色时,可将欲测农药倾置于小试管中,对光侧视(绝不能从管口上端对光直察(以免液层厚度不同,色泽不同)。

4. 一般取农药 10~15 滴,加试剂 5~10 滴,立即观察并记录现象,静置五分钟后,再记录变化情况(如分层、浑浊、沉淀等)。

5. 如农药变质或掺杂有其他杂质,用此法不能鉴别。如按上法尚不能确定是哪一种农药时,可用已知农药作对照试验。如还不能确定时,应不作肯定,以免误用引起药害。

学习指导

一、目的要求

1. 在前几章学习的基础上,本章进而讨论几类常用有机农药的生产和使用原理。要求了解各类农药的性能、防治对象和毒杀作用、剂型与药效关系,为准确选择药剂、开展植物保护工作提供有关知识。

2. 结合有机农药生产的学习,进一步掌握有机磷农药的特性、个别芳香烃化合物——如苯酚的化学性质,并一般了解芳烃上取代基的定位效应。

3. “武器是战争的重要因素,但不是决定的因素,决定的因素是

人不是物。”学习有机农药,但不要迷信有机农药。应该全面贯彻“以防为主,防治并举,土洋结合,经济有效”的十六字植保方针,正确处理人与药;化学防治与其他多种防治;有机农药与土农药;农药与作物、昆虫的关系等。虚心学习贫下中农和植保工作人员的实践经验,大力开展群众性的农业科学研究活动,为夺取农业大丰收作出应有贡献。

二、内容提要

1. 简述各类农药的防治对象、毒杀作用、剂型与药效的关系以及有机农药的发展方向。

2. 以敌百虫生产为例说明了一般有机磷农药的大致生产过程。但从生产观点来看,还要根据产品的产量、质量、原料单耗、设备条件、三废处理等要求来选择最适宜的生产条件。这里有一个理论联系实际的问题。学习有机化学的许多反应原理均应注意有关这方面的问题。

作为杀虫剂、杀菌剂的新发展,简要介绍了氨基甲酸酯系杀虫剂、杂环族内吸杀菌剂以及农用抗菌素等方面的基本知识。

3. 通过除草醚的生产,学习个别芳烃化合物(苯酚)的性质以及芳烃上取代基的定位效应。这是本章的难点。

4. 简单介绍几种植物生长调节剂。

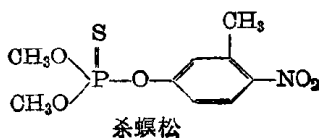
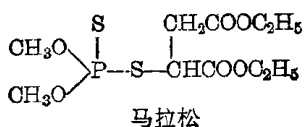
5. 有了高效低毒的药,还要靠人去用。要讲究经济、有效,把药用在“刀口”上;要大搞综合防治;要因地制宜,开展土法防治。正确对待有机农药的药害、抗性及残毒问题。

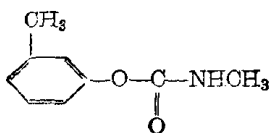
复 习 题

1. 我们应该怎样辩证地对待有机农药? 如何正确处理人与药、药与虫、药与作物间的关系?

2. 简述敌百虫的生产原理。一般有机磷农药的生产途径怎样? 有机磷农药的特点是什么?

3. 下列各有机农药属于哪一类酯的化合物:





速灭威

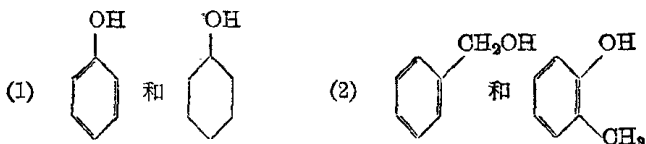
为什么这些农药不能与碱性物质混合使用?

4. 试比较:

(1) 醇和酚的异同点;

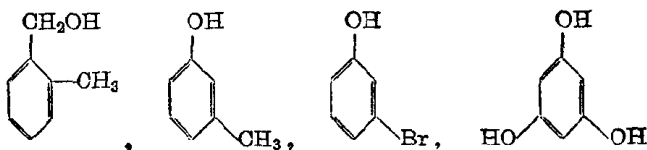
(2) 苯酚的芳环取代反应(如卤代、硝化、磺化等)与苯有哪些不同?为什么?

5. 鉴别下列各组化合物:

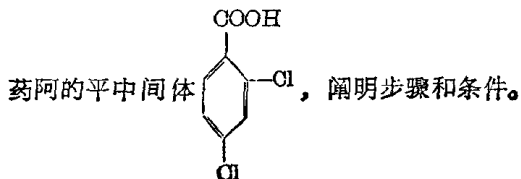


6. 根据实验测得某有机化合物的组成是: C 76.6%、H 6.38%、O 17.02%, 它的分子量是 94, 求这种有机物的分子式? 这种有机物的水溶液加 FeCl_3 溶液呈紫色, 遇溴水能产生白色沉淀, 试写出它的结构式和名称。

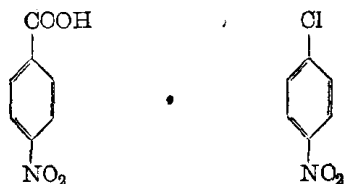
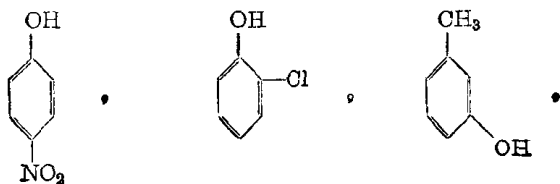
7. 叫出下列各化合物的名称:



8. 运用取代基的定位规律和有关反应, 以苯或甲苯为原料合成医药阿的平中间体



9. 写出下列化合物引入第三取代基的主要位置(用箭头表示):



10. 有一芳香烃分子式为 C_8H_{10} (I), 其氧化产物的分子式为 $C_8H_6O_4$ (II), 当 (I) 进行硝化引入一个硝基, 主要只得到一种硝基化合物 (III), 试写出化合物 (I) (II) (III) 的结构式。

第五章 塑料 纤维 橡胶

当你一看到这章的标题时，你一定会马上联想起周围的许许多多东西。例如：塑料制的粪勺、锦纶渔网、拖拉机的轮胎，以及育秧用的塑料薄膜、塑料雨衣、家里的收音机壳、电灯开关、灯头，还有日常穿的锦纶袜、“的确良”和“维尼纶”衬衣、雨鞋等，所有这些都是由人工合成的塑料、合成纤维、合成橡胶制成的。为了与天然的材料加以区别，我们就统称为三大合成材料。

然而，三大合成材料在国民经济和人民生活中的地位远不止如此。由于它们的品种多，原料来源丰富，加工简便，成本低，不仅可以代替木材、橡胶、棉、毛、丝等许多天然材料，而且具有这些材料所没有的许多优异性能，在某些方面还能代替金属、玻璃、陶瓷的用途，因此其发展也越来越快，应用也越来越广。

拿塑料来说，一般塑料的比重是 $0.9\sim 2.2$ ，其重量只是同体积铝的 $1/2$ 、钢的 $1/5$ 、铅的 $1/8$ ，这对要求全面减轻重量的运输机械如：飞机、舰艇、宇宙飞船等作结构材料或零部件，有特别重要的意义。塑料具有高强度、优良的自润滑、耐磨和电气绝缘性能，故可用来代替金属（如青铜、钢材）制成各种轴承套、凸轮、齿轮、各种远距离通讯器材上的电绝缘材料。如果塑料用玻璃纤维增强后，其强度甚至可以超过金属，而用作受力结构材料。此外，塑料的突出性能是耐腐蚀，对一般酸、碱、盐溶液和有机溶剂都有不同程度的抵抗能力，其中尤

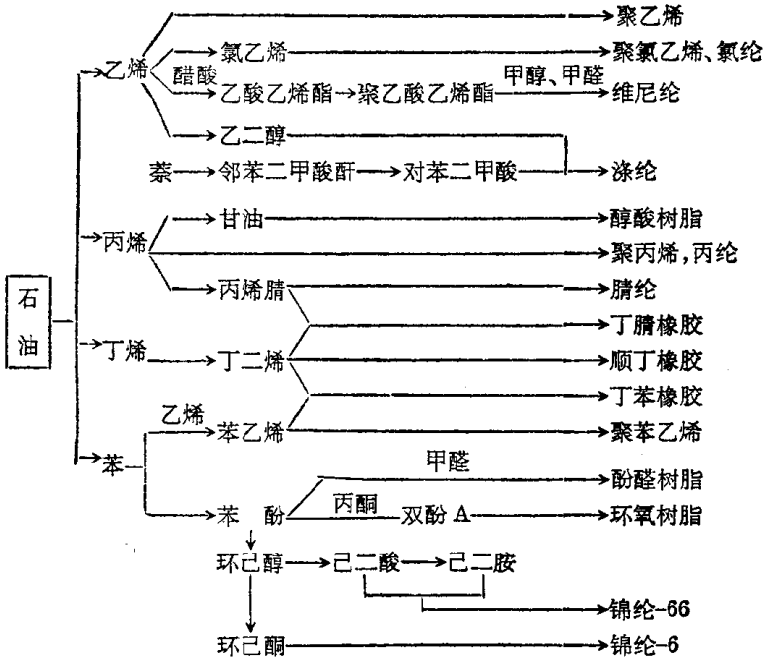
以聚四氟乙烯、聚苯醚等更为突出，可以用来代替不锈钢材。用塑料制成的泡沫塑料，不但轻巧，而且还很柔软，可以代替棉花、羊毛来缝制棉衣、被，或作防湿、防震、隔音、隔热的材料。

再看合成纤维。过去中国有句俗话：“三天打鱼，两天晒网。”就是说鱼网要经常晒。因为以前的鱼网大都用棉纱织成，上面涂了桐油、猪血等，如用后不晒就要发霉腐烂。而今使用锦纶（或涤纶）等合成纤维做成的鱼网，不怕海水和微生物的侵蚀，就不会有这种麻烦。我国自行设计制造、完全用国产设备装备起来的万吨远洋货轮“风庆”号上的缆绳就是用锦纶纤维制成的。正因为各种合成纤维具有天然纤维所没有的优良性能——即强度高、耐磨、耐腐蚀、吸水率低、比重轻等优点，故在国防、尖端科学技术等领域中用来制作特种合成材料，制作飞行服、降落伞、轮胎帘子线、特种过滤材料、传动带等。

橡胶是一种战略物资。某些合成橡胶具有耐油、耐热、耐老化等天然橡胶所不及的优点，故在工农业生产及国防尖端技术中提供了具有特殊性能的橡胶。同时，发展合成橡胶可以克服天然橡胶的数量和生产地区的局限性，以代替部分天然橡胶生产各种车轮的轮胎、工厂矿山的运输带、胶管、机械备件以及胶鞋、球类、热水袋等日常用品。

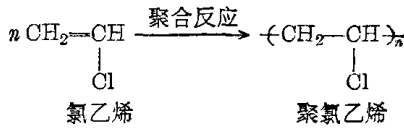
但是，在解放前，我国三大合成材料工业完全处于极端落后的状态，只能做一些简单的成型加工，制造少得可怜的几种塑料制品，塑料的原料完全依赖进口，真所谓“一穷二白”。“只有社会主义能够救中国。”特别是经过一九五八年大跃进和伟大的无产阶级文化大革命，促进了三大合成材料向深度和广度发展。外国有的品种，我们也有了；国外没有的，我们独创了。在毛主席的无产阶级革命路线指引下，我国工人阶级发扬“独立自主、自力更生”的革命精神，以大庆为榜样，建立了

一系列以炼油为核心的石油综合利用化工厂，同时，小型化工厂在全国亦是星罗棋布。现在，我们不但从炼厂气，而且还通过石油的裂解及重整得到各种烯烃及芳香烃，为进一步合成各种塑料、纤维、橡胶提供了越来越广的原料来源，如下表所示。



塑料、纤维、橡胶在国民经济和人民生活中之所以具有这样重要的意义，是由其高弹性、高强度、耐磨、耐腐蚀、电绝缘性等优越的机械、化学、电气性能所决定的。从其内部分子结构来看，则是因为它们都是一类叫做高分子的化合物。这类高分子化合物和前面学的低分子有机物不同，而是象淀粉、纤维素等天然高分子化合物一样，其分子量特别大，而且都是由小分子以一定方式重复连接起来。例如，聚氯乙烯就是由

氯乙烯聚合而成:



我们把用来合成高分子化合物的低分子物(如氯乙烯)称为单体;而得到的高分子化合物(如聚氯乙烯)又叫做高聚物;高聚物中的基本单位如: $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \right)$ 称为链节; n 就称为聚合度。

整个高分子链就相当于由 n 个链节按一定方式重复连接起来成为一根又细又长的链条一样,这些高分子链柔顺、蜷曲、彼此纠缠、钩绕在一起,有的高聚物分子链之间还会通过化学键而形成体型或网状的结构(好象丝瓜筋一样),如图 5-1 所示。因此:

$$\text{高聚物的分子量} = \text{聚合度} \times \text{链节的分子量}$$

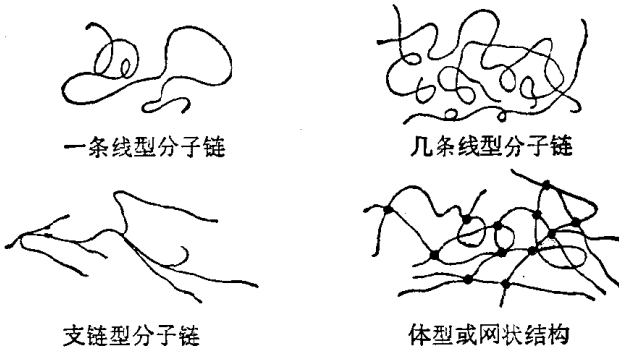


图 5-1 高聚物结构示意图

然而,在聚合过程中,每一条分子链接上去的链节并不是一样多,生成的聚氯乙烯分子链也并不都是一样长。所以高分子化合物的分子量(或聚合度)实际上只是一个平均值。假定生产的聚氯乙烯,其平均分子量为十万,那末在这个产品中就有比十万大些或小些的聚氯乙烯分子链存在,而十万只是

一个平均值。这一点显然是和低分子化合物的分子量概念不同的。这种现象称为高聚物的多分散性。高聚物的平均分子量和多分散性对塑料、纤维、橡胶制品的性能有着十分密切的关系。

高分子化合物表现有这样优越的性能正是因为这种特殊的内部矛盾运动的结果。例如，柔顺又互相缠绕在一起的长链分子，分子链上的基团就会互相作用，分子间作用力比较大，就产生了较高的强度，如果形成了交联网状结构，强度就更大。同时，分子链上的许多官能团包在里面，不易与化学试剂发生反应，故对化学药品比较稳定。又由于分子中化学键大多为共价键，难于电离和传递电子，因此具有对电的绝缘性。有时分子链上没有极性基团，则链与链之间的作用力就较小，这样在外力作用和一定的温度条件下，会使链中某些链段很容易发生运动，因而表现出较高的弹性。

目前，一般的塑料、纤维、橡胶等制品都是先将单体聚合成线型的高分子化合物，这些线型的高分子化合物具有可塑性，和天然树脂（例如松香、虫胶等植物、动物分泌出来的物质）有某些相似的性质，所以我们又把这个过程叫做树脂的合成。这种线型的高分子化合物就叫做合成树脂。

然后，以合成树脂为基本原料，在一定条件下加工成不同的制品。同是一种聚氯乙烯树脂，可以通过压延制成聚氯乙烯薄膜，或者模塑成一双聚氯乙烯凉鞋，也可以经过纺丝、拉伸等后处理制成氯纶短纤维，用来针织氯纶棉毛衫，因此作为塑料、纤维、橡胶来说，本身都不是绝对的。从某种意义上看，这样的分类主要是由树脂的不同加工方式和使用高聚物的条件所决定。本章将就树脂的合成以及塑料、纤维、橡胶等各类物品的生产原理、性能、使用中的一些问题进行讨论，并对这些

性能与结构上的关系给以扼要的说明。通过本章的学习,可对我国正在飞跃发展的某些三大合成材料品种的生产和性能有一个初步的了解,以便合理地使用、保管、维修,使它们在工农业生产、日常生活以及其他各项建设事业中发挥更大的作用。

第一节 树脂的合成

既然,塑料、纤维、橡胶都是由合成树脂在一定条件下经过不同的加工成型方法制成的。那么,合成树脂又怎样得到呢?它们在合成过程中又经历了那些有机化学的反应呢?实现这些反应的工业方法又将如何?

一、两类聚合反应

为要得到高分子量的合成树脂,就要设法把一些低分子化合物(即单体)通过一定方式“接”起来,这种由单体变成高分子聚合物的过程,就叫做聚合反应。

聚合反应可以分为两大类,一类是由单体分子逐次连接形成高分子化合物,这种反应称为加成聚合反应,简称加聚反应。一般乙烯类单体(即含碳-碳双键的单体)的聚合就是通过这种方式进行的。另一类则是由带二个或二个以上官能团的化合物相互作用,同时产生小分子如 H_2O 、 HCl 、 NH_3 等,而逐步形成高聚物的反应,叫做缩合聚合反应,简称缩聚反应。如聚酰胺(即锦纶类)、聚酯、酚醛树脂的合成等都是通过缩聚反应制得的。

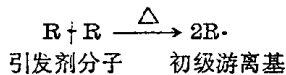
(一)加聚反应

现在我们以乙烯类单体的聚合为例来说明。

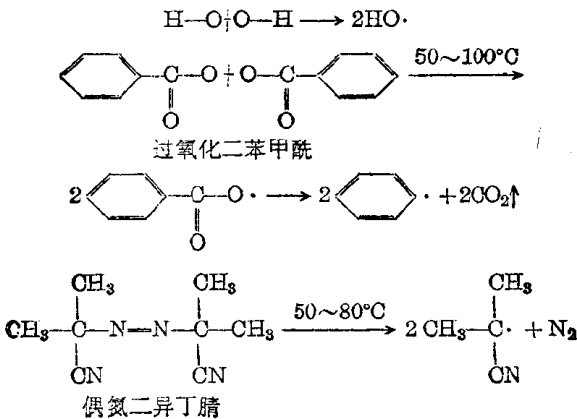
乙烯类单体是含有 >C=C< 结构的化合物,在这种结构

中,二个C原子通过 σ 、 π 键的作用连接起来,共处于一个统一体中,取得暂时的稳定,但是电子又有互相排斥和分离的倾向,特别是 π 电子又较活泼,所以在这统一体中又有对立的成分。当在受到外界加热或光照时,双键就会被激发而打开,然后把一个个单体通过单键连接起来,这样,单体的聚合就开始了。

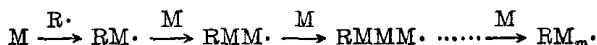
然而,单靠加热或光照射,聚合反应进行得较慢,容易发生副反应,而且产品的性能也不太好。生产上,常常加入一种引发剂来刺激聚合反应的发生。引发剂是一类活性更大的化合物,在热、辐射、光的作用下很易分解。当引发剂接受了外界的能量以后,就把这些能量转变为分子的内能,从而使分子内原子间的排斥因素胜过吸引因素,于是化学键发生断裂而形成单独未成对电子的原子或原子团,这种带有未成对电子,同时具有比原来分子较高能量的原子或原子团,就叫做游离基,常以 $R\cdot$ 表示。



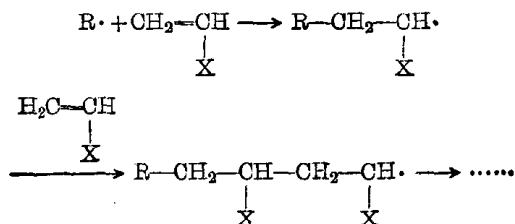
例如,常用的引发剂过氧化氢、过氧化二苯甲酰和偶氮二异丁腈的分解为:



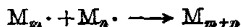
由于加入引发剂, 单体分子 M 借助于这种能量较大的游离基 R· 的作用, 变成具有聚合能力的活泼单体 RM·, 如果是乙烯类单体的话, >C=C< 中的双键就被激发而打开了, 这个过程就叫做链的引发。这种活泼单体 RM· 又可与第二个单体起作用, 连接成一个新的活化体 RMM·, RMM· 再与第三个单体作用……, 如此继续, 使聚合反应连锁地进行下去。



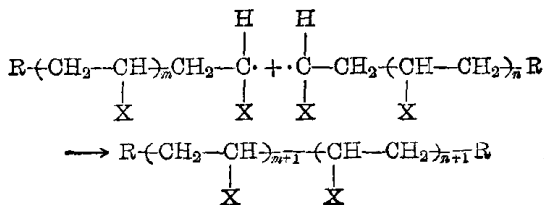
这叫做链的增长。对于乙烯类单体 (X——代表取代基):



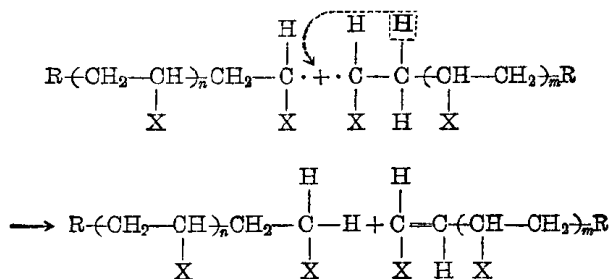
链的增长速度很快, 往往链的引发一开始, 随即进行增长, 每增长一次, 就建立一个新的暂时统一, 但同时又破坏自己的统一, 继续增长。这种增长过程一直到当着二个增长中的分子链碰在一起而互相连接起来, 形成一个不再增长的分子链, 这时链的增长就终止了, 叫做链的终止。这种终止因为是二个链游离基结合起来的, 故又叫做双基结合终止。



如乙烯类单体:



此外也可以发生氢原子由一个活性分子链转移到另一个活性分子链的终止反应，结果形成一个饱和的分子链和一个末端带有双键结构的分子链，这叫做双基歧化终止。如：



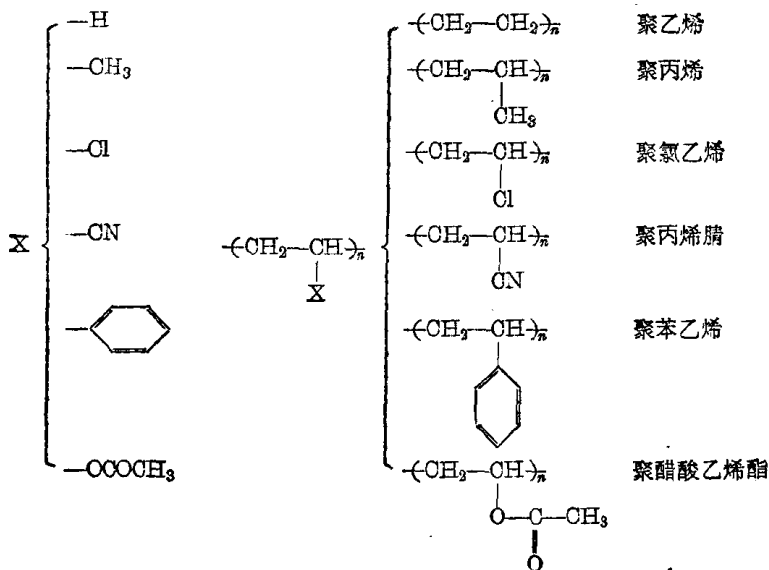
至于主要发生哪一类的终止反应，要看单体的性质和聚合温度等情况而定。

在实际聚合过程中，链的引发、增长和终止几乎都是同时发生的。当引发剂一旦引发得初级游离基 $\text{R}\cdot$ 后，立刻便与单体作用，生成链游离基。在链增长的同时，也会发生终止反应，但在聚合的开始阶段，单体的浓度大，增长机会多；链游离基的浓度小，终止机会少，故链增长反应是主要的。但是随着反应的进行，链游离基的浓度不断增加，终止的速度也相应加快。这种聚合反应的机理，我们称它为游离基反应历程。它是有机化学反应中一类较为普遍的反应历程。第一章中甲烷卤代反应也是游离基反应历程。

上述对于聚合反应机理的描述“呈现在我们眼前的，是一幅由种种联系和相互作用无穷无尽地交织起来的画面，其中没有任何东西是不动的和不变的，而是一切都在运动、变化、产生和消失。”（《反杜林论》）旧过程还没有完结，新过程又发生了，新过程又包含着新的矛盾，开始它自己的矛盾发展史。

一切乙烯类单体的聚合过程大体都是这样，变换式中 X

时, 就可以得到各种不同的乙烯类高聚物。当:



加聚反应除了由游离基引发外, 还可以用催化剂产生离子来引发, 这就是离子型的聚合反应。在离子聚合中, 最引人注意的是定向聚合, 丙烯通过定向聚合可以得到有规则结构的聚丙烯(即 $-\text{CH}_3$ 均在分子链的一边), 再经纺丝, 就是目前市场上的丙纶。而一般方法得到的聚丙烯只能作为塑料。

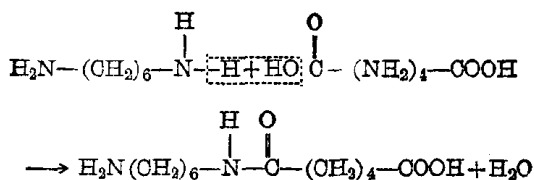
以上讨论的是由同一种单体聚合而成的高聚物, 分子链中所含基本链节结构都是相同的, 这种高聚物称为均聚物。此外, 也可以有两种不同的单体(如 A 与 B)聚合而成的高聚物, 称为共聚物(如 $\text{A—B—A—B—A—B}\dots\dots$)。共聚物在高聚物的性能改良中具有重要意义。

(二) 缩聚反应

缩聚反应是带有两个或两个以上官能团的低分子物质相互作用, 并同时产生小分子(如 H_2O 、 HCl 、 CH_3OH 、 NH_3 等)

的过程,故生成高聚物的组成和原料物质不同。随着所采用的单体不同,缩聚反应得到的产物结构也会不同。当所用单体仅有两个官能团时,大分子向两个方向增长,得到的高聚物为线型分子——在溶剂中可溶,受热后可熔。例如,由己二酸和己二胺合成聚酰胺-66,因为己二酸分子二端都有羧基(-COOH),己二胺分子的两端都有氨基(-NH₂),当羧基与氨基起

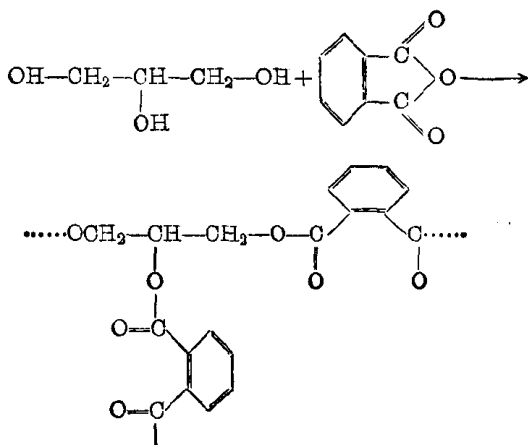
缩合反应时,就能生成酰胺键 $\left(\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \overset{\text{H}}{\text{N}} - \right)$,同时分离出水:



所生成的中间产物的两端仍有二个官能团,还可以继续与己二酸或己二胺起缩合反应,如此继续下去,以逐步形成线型结构高聚物。然而,引起我们特别注意的是:这里有水产生,如不及时排除,会使中间产物水解,使反应向相反方向进行。故一般线型的缩聚反应,总不象加聚反应那样是个连锁反应,而是一个可逆平衡反应。特别到了反应的后期,生成聚合物的分子量越来越高,反应体系粘度也越来越大,即使在高度真空下,也难于把产生的水排除完全。因此,缩聚物的平均分子量要比加聚的小得多,而且多分散性更大。

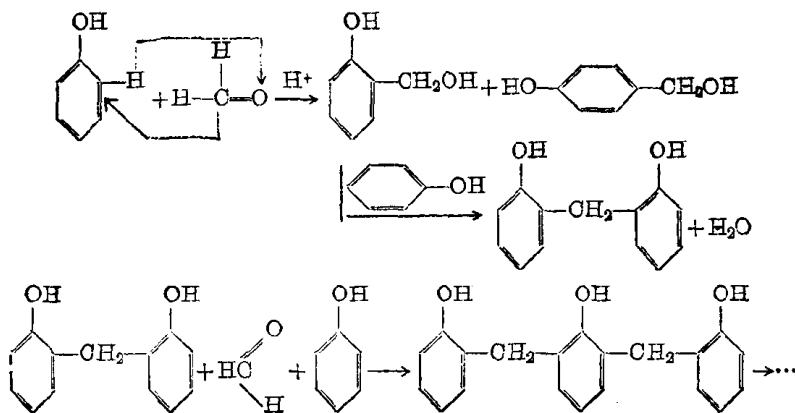
这是单体含两个官能团的情况,假若所用单体含有两个以上官能团时,大分子向三个方向增长,得到的高聚物是网状或体型结构——不溶也不熔。例如广泛用于涂料工业上的醇酸树脂,它是由三元醇(甘油)和二元酸酐(邻苯二甲酸酐)经

缩聚反应生成的聚酯。甘油有三个羟基(—OH), 因此可在三个方向同时发生缩合反应:

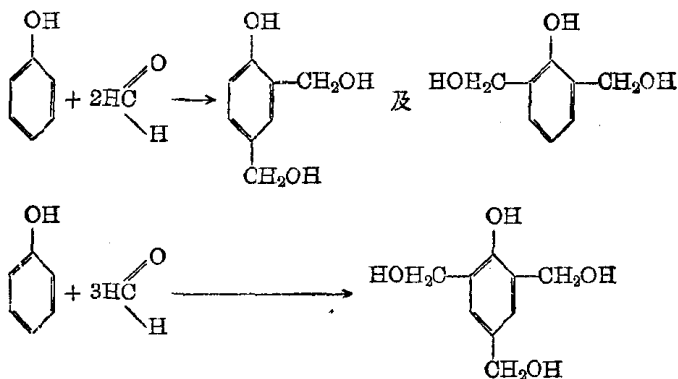


又如酚醛树脂、苯酚和甲醛虽然都没有三个官能团, 但是苯酚由于酚羟基的作用, 使苯酚上有三个位置(即羟基的二个邻位和一个对位)变得特别活泼, 容易发生反应。

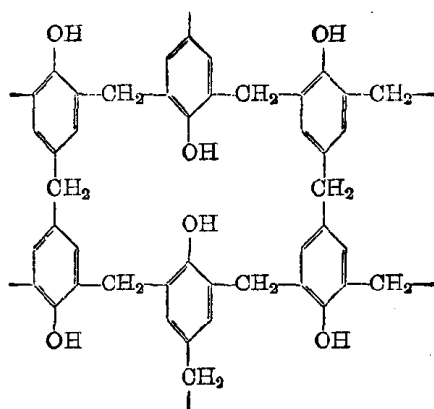
当酚与醛的克分子比 >1 (即苯酚过量时), 在酸性催化剂的作用下, 先生成邻-羟甲基苯酚和对-羟甲基苯酚, 然后进一步缩聚得线型的酚醛树脂:



在这种线型结构中不含羟甲基(-CH₂OH), 故本身不能进行缩聚, 也不能形成体型结构。但如加入过量甲醛或碱性催化剂六次甲基四胺后, 就能转变为体型或网状结构。如甲醛过量时, 会生成多元羟甲基苯酚:



当这些产物相互缩合, 或和上面线型结构继续进行缩聚后, 就形成体型树脂:



生产上为了制得一定形状的酚醛制品, 常常使这个体型化的反应在压模中进行。预先按照酚多醛少的配比制得线型酚醛树脂, 然后再与填料、颜料、碱性催化剂(如六次甲基四

胺)等加热辊压,以制得酚醛压塑粉,最后在140~200°C加压下进行模压,使其一面成型,一面固化成体型结构;或以可溶性的线型树脂浸渍填料,然后经干燥后加热加压固化,即可制得各种形状的酚醛制品,如图5-2所示。

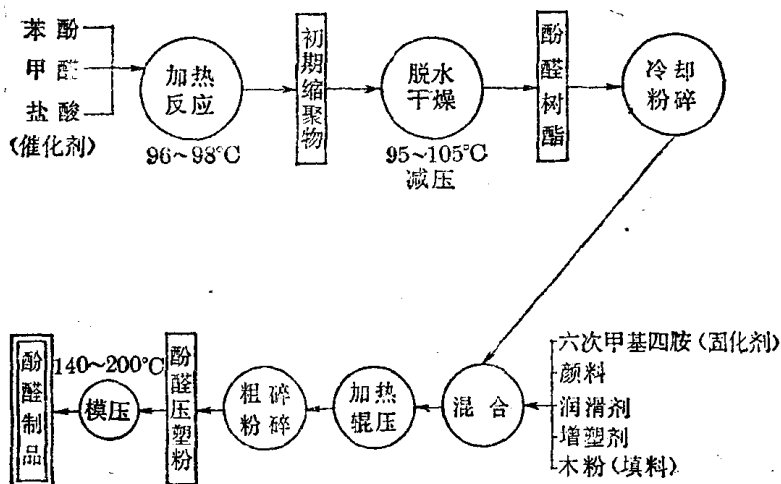


图5-2 酚醛制品生产过程示意图

二、聚合方法

在工业生产上,实现上述两类聚合反应,主要通过以下几种方法:

(一) 本体聚合

将单体和引发剂或催化剂同置于模型中加热(有时还要加压),单体即进行聚合,并硬化为整块物质,这种聚合方法称为本体聚合。例如以甲基丙烯酸甲酯制造透明的有机玻璃制品时,就用这种方法。该法可以直接制得成品,也可制成平板或薄片。由于本体聚合中添加的各种“剂”较少,因此制品的纯度较高,故热稳定性、电绝缘性较好。但是最大缺点是聚合反

应的热量难于排放失散，温度不能恒定，常发生局部过热，制品中易发生气泡、裂缝。

(二) 悬浮聚合

悬浮聚合是单体(加入油溶性引发剂)借机械搅拌以微珠形式悬浮于介质(通常是水)中而进行的聚合反应。由于微珠是分散在大量水中，故聚合热容易通过反应介质水传递出去。为了防止微珠又互相粘合起来，常要加入悬浮剂或分散剂(如明胶、聚乙烯醇、淀粉等)，同时控制一定的搅拌速度(搅拌速度大，则生成的小珠粒就小)，即可得到我们要求大小的珠粒，如图 5-3 所示。

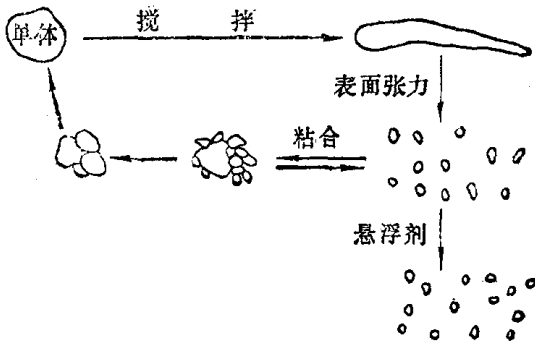


图 5-3 单体经悬浮聚合生成小珠的过程

这种方法广泛用于微珠状的离子交换树脂的生产中。

常用的引发剂有偶氮二异丁腈、过氧化二苯甲酰、过氧化二碳酸二异丙酯 $((\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$,

这些引发剂当溶解于单体后，也随同单体被分散在微珠内，好象在每一微珠内都同时进行着本体聚合。反应后，产物用碱进行洗涤，以除去残存的引发剂、表面吸附的悬浮剂以及少量低

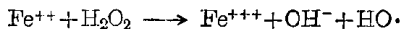
聚物,从而提高产品的热稳定性和机械性能。

(三) 乳液聚合

乳液聚合常以水作分散介质,在机械搅拌下用乳化剂使单体分散在水中形成乳浊液而进行的聚合反应。乳化剂是乳液聚合的重要组分,常用乳化剂有肥皂、油酸钠(钾)、烷基磺酸钠等。加入乳化剂后,反应体系成乳浊液,最后得到的产物为聚合物胶乳,粒子细、均匀,呈糊状。可以直接用来浸涂织物(如聚氯乙烯泡沫人造革);或者象卤水点豆腐一样,用电解质(盐类或酸类)将聚合物胶乳凝固再进行分离、洗涤、干燥。

在聚合反应中,为了控制粒度的大小、胶乳的分子量、pH值和保持胶乳的稳定性,尚须加入稳定剂、表面张力调节剂、缓冲剂和分子量调节剂等。

乳液聚合所用引发剂一般为水溶性的氧化-还原系引发剂(如亚铁盐 $\text{Fe}^{++}-\text{H}_2\text{O}_2$ 系),这种引发剂能在低温下产生游离基($\text{HO}\cdot$),引发单体使聚合反应在低温下以高速率进行,这也是乳液聚合的特点。如:



乳液聚合在胶乳形成的整个过程中,乳液的粘度始终是不太大的,很适宜于制造有胶粘性的聚合物,而且有多种添加剂以调节其反应速度和分子量,故目前在合成橡胶中得到广泛的应用。但事物都是一分为二的,由于乳液体系中的组份多而杂,故得到产物的纯度往往不高,在一定程度上会影响制品的热稳定性、介电性能和透明度。

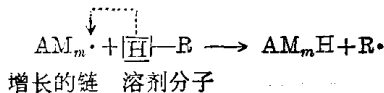
(四) 溶液聚合

溶液聚合是把单体和引发剂都溶解在惰性溶剂(只溶解而不与单体发生化学反应)中进行的聚合反应。反应生成的热同样可以通过溶剂而失散。假定所用的溶剂在溶解单体的

同时也能溶解所生成的高聚物，则聚合后可得到聚合物溶液，于是可直接拿来纺丝做成纤维，或制成油漆等涂料。也可以将聚合物溶液倾入不溶解聚合物的沉淀剂中，使聚合物沉淀析出。经过滤、洗涤、干燥后，即得最后的产物。

假定所用溶剂只能溶解单体而不能溶解聚合物，此时生成的聚合物就会呈沉淀状析出，而低分子物或低聚物仍留于母液中，这样得到的聚合物分子不但均匀而且分子量亦可以提高，溶剂、沉淀剂回收问题也可得到改进。

溶液聚合所用溶剂需要进行精制，以除去对引发剂、催化剂的活性有害的杂质。同时也要注意可能发生的对溶剂分子的链转移反应，从而终止原有链反应：



当然 $\text{R}\cdot$ 还可以引发一个新的链，但是，又得重新进行增长，这样得到的产物分子量就会降低。

如此看来，各种聚合方法各有其优缺点，应根据各种产品的用途选择适当的聚合方法。随着人们生产斗争和科学实验的不断发展，新的聚合方法如气相聚合、辐射聚合、立体定向聚合等的应用也越来越广。

在进行聚合反应时，除了选用良好的配方和纯度较高的单体外，还应注意其他外界条件(如温度、压力、氧气等)对反应的影响。在这里就不一一讨论了。

第二节 塑 料

将合成得到的树脂在一定条件下，经过不同加工方式，可

以制得各种塑料、纤维、橡胶的制品。从本节开始，我们将具体介绍这些主要品种的性能、生产工艺和使用原理。

随着人们实践不断发展，塑料工业的发展越来越迅速。根据塑料受热后的性能不同，可以分成热塑性塑料和热固性塑料两大类。

热塑性塑料受热时软化，可以塑制成一定的形状，冷却后变硬，且能多次重复受热塑制，例如：聚氯乙烯、聚乙烯、锦纶等，它们都是线型高分子化合物。而酚醛、脲醛、环氧类塑料等，在线型树脂阶段，受热时变软，可以塑制成一定形状，但加热到一定时间或加入少量的固化剂后，就硬化定型，再加热也不会软化，放在溶剂里也不会溶解，形成体型结构的高分子化合物，这就是热固性塑料。

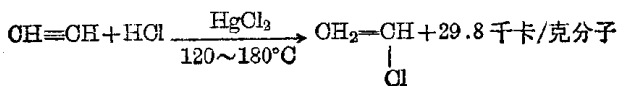
一、聚氯乙烯——一种使用广泛的热塑性塑料

聚氯乙烯是一种通用塑料。由于其原料来源丰富、价格低廉，容易加工成各种软、硬、透明制品，并具有较好的机械性能和耐腐蚀性等优点，故在工农业生产和日常生活中都得到广泛的应用。它是目前我国塑料中产量最大的品种。

(一) 单体氯乙烯的生产

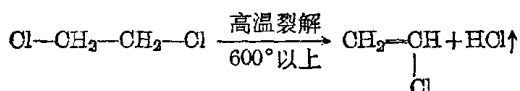
氯乙烯在常温常压下为无色可燃性气体，沸点 -13.9°C ，易溶于丙酮、乙醇、卤代烃等溶剂中，微溶于水，对人有麻醉作用。目前生产上合成氯乙烯大体有二条途径：

1. 由乙炔直接和氯化氢制得氯乙烯单体：以 HgCl_2 附载在载体活性炭颗粒上，制成汞触媒，使乙炔和 HCl 在汞触媒作用下，通过气相反应直接得到氯乙烯单体：

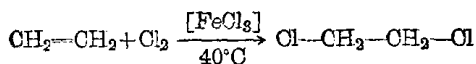


该法乙炔转化率高（可达99%以上），生产技术比较成熟，所需设备不太复杂，但其最大缺点是需用价贵、有毒的汞触媒，且要耗用大量电能来生产电石，然后得到乙炔，故近年来，大有为其他方法代替的趋势。

2. 先制得二氯乙烷，再由二氯乙烷裂解制得氯乙烯：

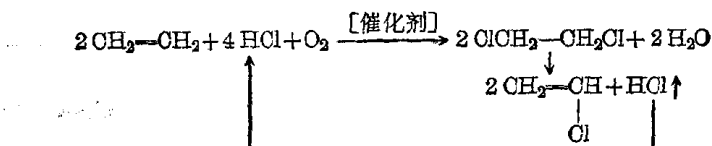


问题是如何制取二氯乙烷？石油工业的发展同样为聚氯乙烯的生产开辟了广阔的道路。石油（或重油）通过高温裂解后，从中获得乙烯气体，然后经氯化反应后即可制得二氯乙烷。



假定利用炼厂气中裂解生成的乙烯乙炔混合气体，则将混合气体中乙烯首先氯化成二氯乙烷，利用二氯乙烷裂解得到的 HCl 再与混合气中乙炔作用还可以联产氯乙烯，真正做到物尽其用。

近年来，人们为了综合利用二氯乙烷裂解所产生的 HCl，又采用了所谓氧氯化法。以乙烯气和 HCl、O₂ 在催化剂的作用下直接制取二氯乙烷，而产生的 HCl 可以循环使用：



（二）氯乙烯的聚合

氯乙烯的聚合一般采用悬浮聚合与乳液聚合，也有少量

采用本体聚合。至于溶液聚合，由于较易发生对溶剂分子的链转移反应，产品的分子量不高，所以一般不用于制造成型用的高聚物。

悬浮聚合在聚合釜内进行，常加入油溶性引发剂，如过氧化二碳酸二异丙酯(简称 IPP)，以明胶(或聚乙烯醇)作分散剂。单体氯乙烯用 N_2 气保护，在激烈的搅拌下于水相中进行聚合反应。聚合温度控制在 $50\sim 60^\circ C$ 。若温度过高，引发剂分解得很快，则单位时间内产生的游离基多，链引发速度加快，同时由于分子链间碰撞的机会增加，终止反应速率也加快，因而生成的聚合物其平均分子量较低。同时，温度过高，反应速度太快，聚合反应热量来不及失散，反过来又会使反应温度升高，从而产生爆聚现象，甚至引起冲料、爆炸等事故。随着反应中氯乙烯单体不断消耗，釜内压力不断下降，待降至一定数值时，反应便近终止。反应产物用碱液洗涤，以除去残存的引发剂、低分子聚合物和吸附于聚合物上的少量单体，以提高产品的热稳定性和机械性能。产物经脱水、干燥、筛分后即得聚氯乙烯粉状树脂。

乳液聚合系在机械搅拌下用乳化剂(十二烷基磺酸钠)使单体氯乙烯很好地分散在水相中，形成乳浊液，然后加入水溶性引发剂——如过硫酸铵 $[(NH_4)_2S_2O_8]$ 或过硫酸钾 $(K_2S_2O_8)$ ，以及其他各种添加剂(如辛醇等表面张力调节剂等)，在 $50^\circ C$ 左右进行聚合反应。乳液聚合的树脂颗粒较细，呈糊状，可以直接用于喷涂、浸渍和制造泡沫人造革，也可用硫酸铝使聚合物析出，再经洗涤、干燥得到聚氯乙烯粉末树脂。

(三) 聚氯乙烯的加工成型

1. 配料中各种添加剂对制品性能的影响

(1) 增塑剂 平常我们遇到的聚氯乙烯制品，有软的和

硬的两种,而且软的用久了会发硬变脆,这是什么道理呢?

原来因为在软聚氯乙烯的配料中加入一种增塑剂。增塑剂是一种低分子有机化合物,它的加入,可使原来聚氯乙烯分子间的距离变大,因而分子间引力减小,原来僵硬而不能自由活动的分子链变得活动灵活了,即成柔软的聚氯乙烯制品。常用的增塑剂有邻苯二甲酸二辛酯(或二丁酯)、癸二酸二辛酯(或二丁酯)等。对于增塑剂,我们要求其挥发性小、沸点高,对光、热、化学稳定性要高,同时要无臭无毒。但实际上,往往很难同时做到。所以平常使用聚氯乙烯制品时,我们尽量避免让它接触油、碱或在日光中曝晒,以免增塑剂溶解、分解或挥发,而使聚氯乙烯制品发硬变脆。

不过,塑料的发硬变脆(俗称老化),往往不单是增塑剂挥发这一原因,在受热、光、氧气的作用后,高分子链本身被氧化、被分解以及发生其他一些化学反应,也是引起老化的很重要原因。

(2) 稳定剂 聚氯乙烯树脂的特点之一是加工时(特别是作为涂料时)或经长时间的光照,会慢慢放出 HCl,而放出的 HCl 又会起催化作用,使聚氯乙烯连续分解,因而造成脆裂或变色。故加工时必须加入一种稳定剂以改善它的热稳定性。

显然,稳定剂应该是一种很好的 HCl 接受剂,并且不会因吸取 HCl 而产生促使树脂继续分解的反应物。常用的稳定剂为含 Sn、Pb、Cd、Ba、Ca 的有机化合物以及低分子量环氧树脂。这样一来,聚氯乙烯制品就有毒了。平常,聚氯乙烯制的塑料袋不能盛放食品,其中增塑剂的毒性固然是一个因素,但更主要的原因可能在于热稳定剂的缘故。

(3) 填充剂 为了进一步改进塑料的机械性能、耐热性、

电气及工艺性能，在配料中也常加入如玻璃纤维、石棉、云母等无机填料，木粉、棉屑以及各种植物纤维等有机填料，同时可以降低成本。树脂中加入玻璃纤维后，犹如水泥中加入钢筋一样，大大增强了塑料的机械强度，这样制成的塑料我们称之为增强塑料。

除此以外，为使塑料在压制时不至粘附压模，常需加入润滑剂（如硬脂酸）；为使塑料带有所需要的各种颜色，也要加入无机颜料或有机染料等着色剂；如果需要制造泡沫塑料的话，还要加入发泡剂（如偶氮二甲酰胺）等。所得聚氯乙烯耐酸、碱和有机溶剂。硬质制品机械强度高，电绝缘性高；软质制品柔软，富于弹性。但受热易软化、变形并发生分解，故其制品不宜曝晒，不可用开水泡、熨斗烫或迭压重物。聚氯乙烯很难燃烧，燃时软化，火焰呈黄色，外边绿色，并有 HCl 气味，离开火焰即熄灭。

2. 聚氯乙烯塑料的加工成型

平常我们遇到的各式各样聚氯乙烯制品，如薄膜、管、板、棒等各种异形材料，凉鞋、玩具等制品，大致通过这样几种成型方法制得的。

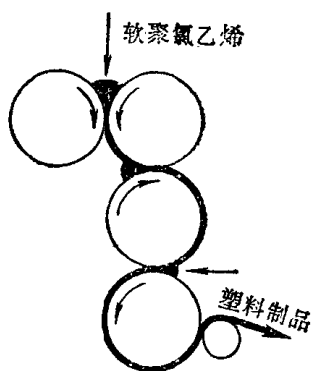


图 5-4 压延成型示意图

(1) 压延成型 将上述各种添加剂按一定比例和树脂混合，经滚炼、捏和均匀后，用金属滚筒进行压延，冷却后制得产品（见图 5-4），这种成型法适宜于生产软聚氯乙烯薄膜以及各种人造革等。聚氯乙烯薄膜的应用很广泛，不仅可以制造雨衣、窗帘、台布等，还可用作盛放化肥的塑料袋，

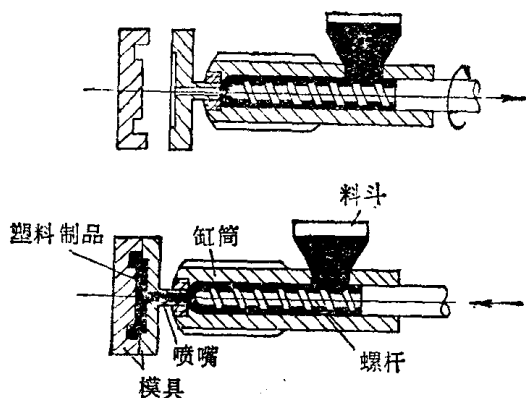


图 5-5 注射成型示意图

以及用于薄膜育秧、塑料温室等。

(2) 注射成型 注射成型主要用于热塑性塑料（如聚氯乙烯、聚苯乙烯等）的成型。将粒状料在注射机缸筒内加热熔融，在高压下注入到冷的或加热的模具中制得塑料制品（如图 5-5）。半导体收音机壳、塑料泵及其他各种机械零件等都可用注射成型生产。

(3) 压制成型 将原料加热熔融，在压机中加压成型，冷却后脱模（如图 5-6）。如生产凉鞋、各种生活日用品、硬板等。本法主要用于加工热固性树脂，在一定温度和压力下成型的同时进行化学反应，由硬化剂使原来经预聚的压缩粉（线型分子结构）交联成体型和网状结构而硬化成制品。如电木开关、插头、环氧树脂玻璃钢等。

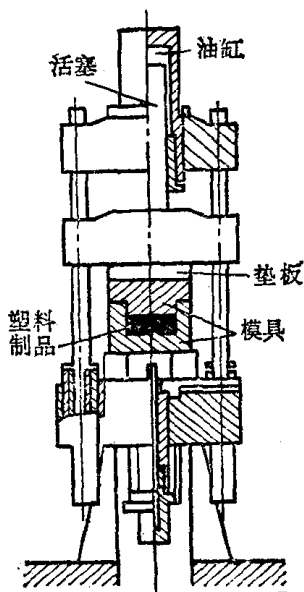


图 5-6 压机

(4) 挤压成型 挤压成型是将颗粒或粉状塑料送入挤压机缸筒内,经加热熔融呈粘流状态,借助螺旋杆的旋转推进压力将塑料进行挤压,通过一定的模型机头得到管、棒、电线及各种异型制件(如图 5-7)。

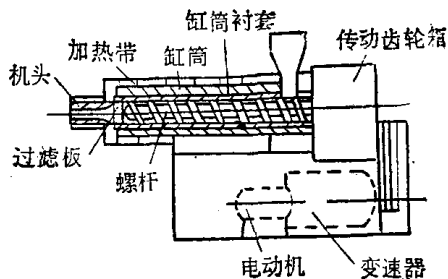


图 5-7 挤压机

由于我国塑料工业的不断发展,成型加工也发展得异常迅速,除了上述几种以外,还可以用真空成型、塑料喷涂、吹塑成型等方法,以适应工农业生产对制品性能的不同要求。

3. 自己动手,修修补补

我们懂得了聚氯乙烯是线型的高分子结构,具有热可熔、溶剂可溶以及热加工成型的方法以后,平时我们就应该合理使用和保管,万一破损以后,也可以自己动手,修修补补。

例如,聚氯乙烯的凉鞋,平常不能在强烈的日光下曝晒,更不能用火烤,洗时不要用硬刷子刷,尽量避免在有碎玻璃、破铁片和钉子一类的尖东西上行走。一旦鞋底开裂,可把裂口洗净、凉干,用烧热的小刀(或铁片)把破口两边烤化,然后抽出小刀,迅速把破口二边紧压在一起,待冷却后再松开手,破口就粘上了。同样,塑料鞋底或后跟磨薄了,也可用这种热熔合法补上一块。

聚氯乙烯的塑料雨衣的粘缝脱裂开来或被镰刀割破了,

也可用一段粗铁丝放在炉火中烧热(有电烙铁就更好了),压在垫了玻璃纸的破口上(或者补上一块同类塑料,上面再垫上玻璃纸,玻璃纸的作用是避免聚氯乙烯烫化穿洞),稍停一会,取出铁丝,慢慢揭开玻璃纸,破口就粘牢了。

除了用热熔合法以外,根据聚氯乙烯能溶解在一定溶剂里的特点,还可用粘结的办法来修补,即将聚氯乙烯配制成一种粘合剂,然后蘸取少许粘合剂,均匀地涂在破损部位上,随即贴上一块比破损部位稍大一些的同类塑料,用手加压片刻,待溶剂自然挥发后即可粘牢。

下面介绍一种聚氯乙烯粘合剂的配制方法:

聚氯乙烯粘合剂配方

四氢呋喃	50%
环己酮	22%
二氯甲烷	14%
邻苯二甲酸二辛酯	6%
聚氯乙烯(粉状)	8%

先将四氢呋喃、环己酮和二氯甲烷按比例配成混合溶剂,再将邻苯二甲酸二辛酯(作为增塑剂)和聚氯乙烯粉末按比例放入另一容器里,拌匀后,把前面的混合溶剂倒入,如没有后两样材料,可用聚氯乙烯薄膜等制品的碎片加入混合溶剂中

表 5-1 其他几种修补塑料的粘合剂配方

修补聚苯乙烯 塑料制品粘合剂	修补有机玻璃 制品粘合剂	修补纤维素塑料 (如赛璐珞)粘合剂	修补锦纶等聚酰胺 制品粘合剂
醋酸异戊酯 60%	三氯甲烷 95%	丙酮 25%	苯酚 50%
三氯甲烷 13%	有机玻璃 5%	醋酸乙酯 15%	三氯甲烷 30%
丙酮 20%		醋酸丁酯 56%	锦纶 20%
聚苯乙烯 7%		赛璐珞 4%	

即可，再不断地搅拌至透明胶体后，装入瓶中盖紧备用，以防挥发变干。如在配制时，搅拌不当，而使聚氯乙烯结块，只需等待几天，硬块便会慢慢溶解。如果只有环己酮，那也可单独取来配制，不过需要掌握粘胶液的厚度。这样配制的粘合剂搭接硬聚氯乙烯如粪勺、洗衣板等较好。

二、热固性塑料——环氧树脂的应用

在正式讨论这个问题之前，让我们先来介绍一下上海某自行车厂两千吨油压机是如何诞生的。为了采用先进的“少无切削”技术，增产冲击模具和零件，需要制造一台两千吨油压机，厂里缺乏大型加工设备；而用整块料制机，一旦产生裂缝也会延伸。工人们建议把油压机横梁和底座改为钢板结构，分成小块加工，然后象搭积木一样把它拼起来。但是要吃这么大的力，可用什么方法把这些钢板拼起来呢？如用铆接或螺钉紧固，要打洞，吃力就不均匀。于是他们组织了三结合试验小组，广泛进行调查研究，分析材料性能，计算承受压力，终于用环氧树脂粘合剂把 30 块钢板一一粘结起来，一台两千吨油压机就这样制造成功了。

读完了这个介绍以后，你一定会想：为什么环氧树脂能有这么大的本领？环氧树脂作为粘合剂应该如何使用？环氧树脂这类热固性塑料在工农业生产上还有哪些其他用途？……让我们对这些问题展开初步的讨论。

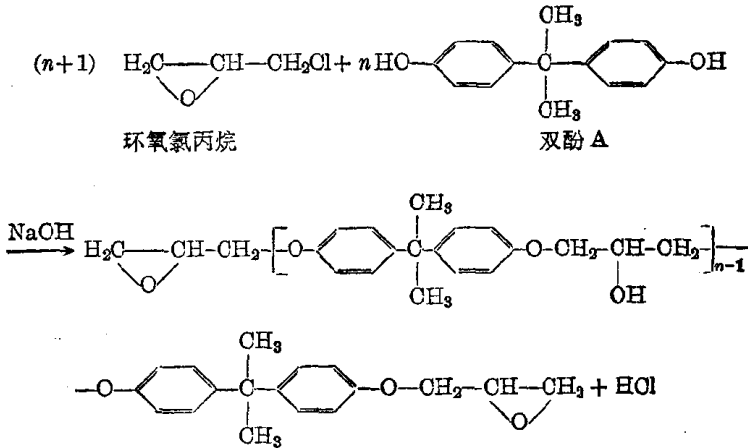
(一) 环氧树脂的性能及其生产原理

在化学结构中含有环氧基团 $(\text{CH}_2-\text{CH}-)$ 的树脂，叫做环

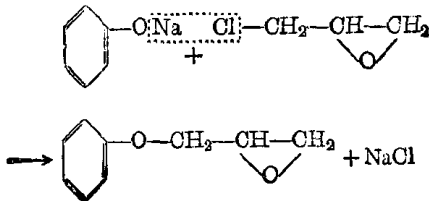
氧树脂。它本身是含有环氧基团的线型高分子化合物，具有热塑性，熔点为 $145\sim 155^\circ\text{C}$ ，不耐水及溶剂，故实用价值不大。

当它与有机胺类、酸酐类化合物(俗称硬化剂)作用后,由于分子链中环氧基、羟基的活性,随即进行化学交联,固化成不溶不熔的体型结构,这种体型的热固性树脂具有优良的物理机械性能、电气绝缘性、耐化学腐蚀性和对金属、非金属材料有优异的粘结力。因此,在机械、电气、化工、军事上得到了广泛的应用。

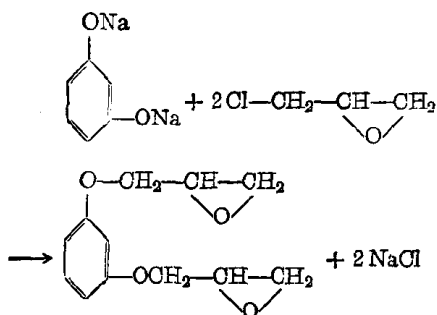
下面简单介绍目前产量最大、用得最广的一个品种——双酚A型环氧树脂的生产过程。它是由环氧氯丙烷和双酚A(即二酚基丙烷)在碱的作用下缩聚而成,其反应式为:



这个反应实际上可以看成酚类在NaOH作用下,首先生成酚钠,然后与环氧氯丙烷反应生成环氧丙基苯醚,如:



如用二元酚:

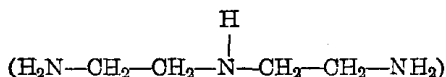


反应终了后,用水洗去生成的 NaCl,再脱水即得树脂。根据反应时所用原料的配比,制得的环氧树脂分子量可由400~4500不等,外观可是粘稠的液体到固体。

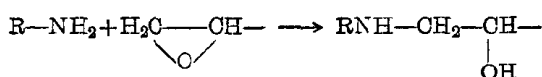
这种树脂本身不因受热、阳光或氧的影响引起任何反应,这对储藏有极大好处。此外,环氧树脂能溶于丙酮、戊醇、乙二醇、甲苯、二甲苯、环己酮等溶剂中,故常用它们来降低树脂的粘度,以便于使用。

(二) 环氧树脂粘合剂

当环氧树脂用各种脂肪族胺类作硬化剂时,在室温条件下就能使树脂硬化,并将各种被粘结的材料胶结起来。其中使用较广泛的硬化剂有乙二胺、己二胺、二乙烯三胺

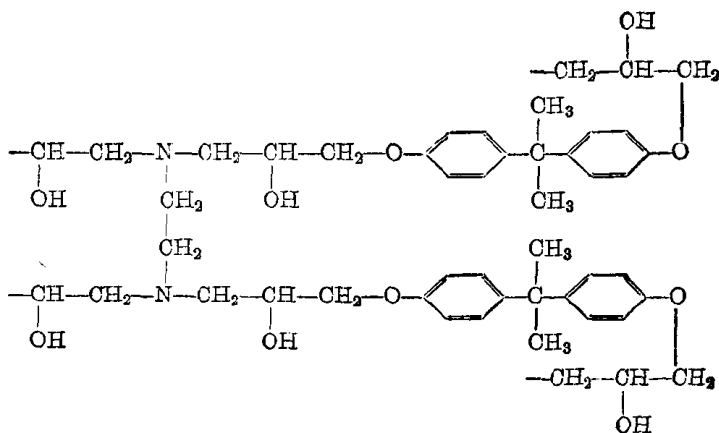


聚酰胺等。当环氧基与胺反应时,环氧键即被打开,生成羟基化合物:



若硬化剂为乙二胺 ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) 时,二端氨基中的四个氢原子都可发生上述反应,于是就交联成网状结构,

从而获得一定的胶接能力。



作为一种粘合剂,当它与被粘物有很好的浸润时,则一定有较大的粘结力。而且在这种环氧树脂网状结构中存在有脂肪族羟基 (—C—)、醚键 (—O—) 和环氧基 (—CH—OH—), 使它

对于多种材料(如木材、陶瓷、金属、玻璃等)具有不同程度的粘结能力。这种粘结力, 有人认为首先是粘合剂中的高分子物由于分子的运动迁移到被粘物的表面, 结果使高分子的极性基团逐渐向被粘物的极性部分(如木材纤维素中的 —OH)靠近, 然后通过分子间力的作用而牢固地胶接在一起。

为了使我们进一步了解和掌握粘结技术, 结合环氧树脂胶粘剂的特点, 进一步讨论一下影响胶接强度的几个因素是十分必要的。2000吨油压机所用粘合剂的配方是:

组 份	6101 环氧树脂	100 重量份
	H ₄ 6505 聚酰胺硬化剂	80 重量份
	填料(还原铁粉)	30~100重量份
硬化条件	先室温固化 8 小时, 然后 100°C 烘 6~8 小时	

1. 树脂本身对粘结强度的影响

当树脂的平均分子量较小时,其粘度较低,这使被粘物表面能很好被浸润,故其粘附性能较好,但这种树脂强度较差。因此很难有很高的胶接强度;反之,树脂的平均分子量较大时,分子间有较大的内聚力,但其粘度、熔点都较高,一般来讲,不会有足够的粘附性能,只有选择一定的分子量范围内的树脂,才能既有良好的粘附性又有较高的内聚强度。其次树脂的分子结构与胶结的性能也有密切的关系。除个别特殊情况外,一般含有极性基的胶粘剂对极性高分子化合物的粘附力较好,而非极性的较差,这是由于结构相似,混溶性较好,有利于分子扩散。

2. 填料的影响

粘合剂中加入填料不仅可以降低成本,还可以使被粘物表面有较好的配合,减少硬化时所产生的内应力及收缩性,提高其胶结强度。不同种填料对室温硬化环氧树脂的胶结强度的影响如表 5-2 所示:

表 5-2 不同种填料对室温硬化环氧树脂胶接强度的影响

填料种类	用 量 (%)	剪切强度 (公斤/厘米 ²)	强度增加 (%)
无 填 料	—	150	—
陶 瓷 粉	40	250	65
石 墨	10	300	100
电 木 粉	20	240	60
铁 粉	40	290	90
氧 化 铁	30	230	50

环氧树脂粘合剂的一个致命弱点是韧性差、耐热性低，不适宜用在受冲击的情况下，为此往往还需加入增塑剂或用酚醛树脂、聚硫化物、锦纶等高分子化合物进行改性。

3. 硬化剂的影响

环氧粘合剂的硬化剂一般有二类：一类是室温硬化，使用最普遍的是脂肪族胺类，但其剪切强度不太令人满意，而且要硬化3~4天后才能达到最高的强度。如果适当提高硬化温度或室温硬化后再补充进行热处理，可以使机械强度大大提高。

使用脂肪族胺类硬化时，粘合剂使用寿命短、脆性大，因此2000吨油压机就采用低分子量的聚酰胺作硬化剂，用室温硬化再补充热处理，达到了满意的强度。

至于我们常见的室温快干胶，则是以双酚A环氧树脂与三氟化硼络合物为主要成分的双组份环氧粘合剂；或者是另加改性胺类（由苯酚、甲醛、乙二胺缩合而成）以及多元芳香胺作为促进剂，这些粘合剂只要在25°C硬化两小时，就可达到较高的强度。

使用不同胺类硬化剂，环氧树脂在室温时的剪切强度见表5-3。

表 5-3 不同胺类硬化剂对环氧树脂在室温硬化时的剪切强度

硬化剂种类		乙二胺	二乙烯三胺	三乙烯四胺	650 聚酰胺
硬化条件		硬化剂用量 (%)			
		8	10	12	100
剪 切 强 度 (公 斤 / 平 方 厘 米)	室温硬化 24 小时	42	67	88	156
	室温硬化 48 小时	95	127	118	244
	室温硬化 96 小时	124	165	137	231
	80°C 硬化 3 小时	149	151	171	238

另一类是加热硬化的硬化剂，如酸酐类（邻苯二甲酸酐或

顺丁烯二酸酐）及双氰胺 $(H_2N-\overset{\text{NH}}{\underset{|}{C}}-NH-CN)$ ，这类硬化剂在加热条件下迅速硬化，并具有很高的胶接性和耐热性，同时改善胶层的耐冲击韧性。因此能用于金属或非金属材料受力结构的胶接。

4. 粘合工艺因素的影响

粘合时，一般包括这样几步：

粘合剂的配制 → 被粘物表面处理 → 涂胶 → 搭接，硬化 → 性能检验。

首先，应根据材料、胶粘要求等合理选择性能不同的粘合剂（包括配方中各组分）；其次，为了使粘合剂能同粘合表面真正接触，必须对被粘物表面进行处理，用机械、物理方法（如石英喷砂去油）或化学方法（酸洗、碱洗、有机溶剂去油、电化成膜等）使被粘物表面清洁、干燥、平整而又粗糙。这步往往是影响胶接质量的关键之一。然后进行配胶、涂胶和搭接硬化成型。

对于环氧粘合剂来说，如果牌号、配方选择恰当，使用得法，其粘结效果是十分理想的。两块铁片粘结处面积为5厘米²时，可以吊起一辆解放牌汽车。因此，目前人工合成粘合剂广泛用于宇宙航行、机械、造船、汽车和电子工业中。同样，许多金属、塑料、木制的农具、农业机械和家具破损以后，也可用环氧树脂、脲醛树脂、聚氨酯等多种粘合剂进行胶接，既可修旧利废、节约材料，又不耽误季节、影响生产。

（三）环氧树脂的其他应用

环氧树脂除了作为粘合剂以外，尚有下列用途：

1. 铸塑模具

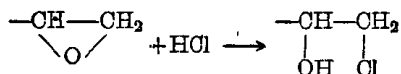
环氧树脂在固化时，没有气泡产生，固化后收缩性小，是目前热固性树脂中最小的一种。利用这一特性，广泛用于制取汽车、拖拉机、飞机零件的模具，比之金属模具成本低，生产周期短，并可节约大量金属。

2. 增强塑料

当环氧树脂中加入玻璃纤维(或玻璃布)作为填料制成层压制品和制件后，其强度可接近钢材的强度(而其重量却比钢材轻3~4倍)，称之为环氧树脂玻璃钢。如用环氧玻璃钢制作的氧气钢瓶，可承受150公斤/厘米²的压力。

3. 稳定聚氯乙烯

上面提过聚氯乙烯的热稳定性很差，在受热或紫外光照射下会连续分解放出氯化氢，造成脆裂或变色。但如加入2~5%低分子量环氧树脂后，就能捕获氯化氢，从而防止以上现象：



若与其他金属盐或硬脂酸锌等稳定剂共用，效果更好。

除此以外，环氧树脂还可用作油漆涂料，由于分子两端含有环氧基，分子中又有C—C键及C—O—C键，没有酯键，故其漆膜较其他酯类涂料抗碱性强，性质稳定。又因分子中含有强极性的—OH基，硬化时体积收缩率低，所以附着力甚佳，同时分子中酚基已经醚化，所以漆膜也不会变色。

三、其他塑料

(一) 其他通用塑料

以上通过聚氯乙烯和环氧树脂的生产和使用原理介绍了热塑性和热固性两类塑料的性能和应用。其他塑料品种尚有

很多,例如聚乙烯、聚苯乙烯、酚醛塑料和氨基塑料(主要是脲醛塑料)等,由于它们产量大、价格低、应用范围广,故把这四类连同聚氯乙烯统称为通用塑料。关于它们的生产方法、性能、用途以及简易鉴别法可参见表 5-4。

从塑料品种的发展来看,最初以电木之类热固性塑料为主,五十年代后,逐渐转向以发展热塑性塑料为主,而热塑性塑料中又以聚烯烃发展为最快。到了六十年代,由于科学技术发展对新材料的需要,出现了一类机械强度高,可以代替金属用作工程材料的一类塑料——工程塑料。

(二)工程塑料

工程塑料是一类新兴的高分子合成材料,它的应用和发展是近代塑料工业的重大突破。从广义上来说,凡是可以作为工程材料(或结构材料)的塑料都叫做工程塑料;从狭义上讲,是因为这类材料具有某些金属性能,能承受一定的外力作用,有良好的电性能、机械性能和尺寸稳定性,即使有时在高、低温下仍能保持其优良性能。因此,工程塑料在机器制造工业、仪器仪表工业、交通运输、建筑、电气电子、医学工业等方面,特别是在近代尖端科学技术部门已成为不可缺少的材料。

目前,工程塑料发展的几个品种包括:聚酰胺塑料(即锦纶类)、聚碳酸酯、聚甲醛、聚二甲基苯醚、聚砜等。关于它们的性能及用途可参见表 5-5。

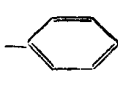
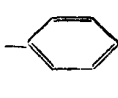

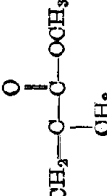
(三)改性塑料

除了这些塑料以外,对于原有的塑料,通过改性的研究以扩大其应用范围。改性的途径一般是共混、共聚、交联、增强四方面。塑料的改性对塑料工业的发展有着重要的意义。例如:我们都知道聚氯乙烯有许多优越的性能。但是,由于分子链间作用力较大,分子链比较僵硬,树脂流动性较差,一般要加

表 5-4 几种常用塑料的性能及用途

塑料品种	单体	生产方法	性能和用途	简易鉴别法
聚乙烯 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$	乙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	<p>加聚反应。按其生产方法可分为</p> <p>高压法: 1000~2000大气压, 200~300°C, 以过氧化物或氧为催化剂, 进行本体聚合。</p> <p>中压法: ~50大气压, 130~150°C, CrO_3-硅酸铝作催化剂, 在汽油中进行溶液聚合。</p> <p>低压法: 1~5大气压, 60~80°C, TiCl_4-烷基铝为催化剂, 在汽油中进行溶液聚合。</p>	<p>质轻, 乳白色, 蜡状, 无臭、无毒固体。具有良好的化学稳定性、电性能、耐冲击性、耐寒性及辐射稳定性, 具有很低的透气性及吸水性, 易于加工(各种方法制得的聚乙烯在性能上也略有差异)。因此, 广泛用于电气绝缘、机械零件制造、化工设备耐腐蚀衬里、防辐射的保护衣和各种板材、管道等。目前大多数食品、食品包装袋都用它制造。</p> <p>聚乙烯最大缺点是耐热性差, 在 50°C 以上易起氧化, 分解反应而引起变色, 并降低其机械性能和电性能。</p>	<p>乳白色, 蜡状。易燃, 火焰上部为黄色, 根部为蓝绿色, 有石蜡燃烧时的气味, 离火后继续燃烧。</p>

(续表)

塑料品种	单体	生产方法	性能和用途	简易鉴别法
聚苯乙烯 $\left[\text{CH}_2 - \text{CH} \left(\text{C}_6\text{H}_5 \right) \right]_n$ 	苯乙烯 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$ 	加聚反应。可以用本体聚合、悬浮聚合和乳液聚合。	无色、无味、透明的坚硬固体，透光率仅次于有机玻璃，容易着色。具有优良的电性能和良好的耐腐蚀性，用以制造高频绝缘材料、化工设备的衬里以及各种文具及日用品。此外，能制成质轻的泡沫塑料，广泛用于防震、隔音、隔热。聚苯乙烯最大缺点是耐冲击强度低，易脆裂，应用范围，所以限制了它的应用（如制成ABS树脂）。	透明、坚硬固体，易碎。制品敲在桌子上可发出清脆金属声。 易燃，燃时软化，有黑烟，空中有炭灰，橙色火焰，有芳香气味，离火后继续燃烧。
聚甲基丙烯酸甲酯 (有机玻璃) $\left[\text{CH}_2 - \text{C} \left(\text{CH}_3 \right) - \text{COOCH}_3 \right]_n$ 	α-甲基丙烯酸甲酯 $\text{CH}_2 = \text{C} \left(\text{CH}_3 \right) - \text{COOCH}_3$ 	加聚反应。主要采用模型浇注的本体聚合法，直接得到制品。也可用悬浮聚合和乳液聚合制得模塑料，再进一步加工得成品。	是目前最优秀的有机透明材料，透光率达92%、重量轻(比重1.18)、不易碎、耐老化，易于加工成型，但不能机械切削、车削钻孔，而且还能用丙酮、氯仿等溶剂自体粘结，能用吹塑、注射、挤压等加热成型，故广泛用于飞机、汽车制造、建筑、光学仪器、电讯仪表及日用装饰、装假牙等。缺点是耐磨性差。	透明，不易碎。 易燃，燃时软化，溅火星，浅蓝色火焰，焰端带有黄色，有花果香味，离火后继续燃烧。

(续表)

塑料品种	单体	生产方法	性能和用途	简易鉴别法
聚四氟乙烯 (塑料王) $-(CF_2-CH_2)_n-$	四氟乙烯 $CF_2=CF_2$	加聚反应。 低压气相聚合。	具有优良的耐高、低温性 (-200~250°C), 优异的耐 化学腐蚀性(在王水、强碱、 强腐蚀剂下都不会腐蚀), 优异的介电性能和低的摩 擦系数。因此, 在化工设备, 防腐、高低温输液管道, 制 造各种轴瓦、轴承垫等传动 零件以及原子能和航空工 业用的特种材料等方面, 得 到广泛应用。 其缺点是强度低, 加工困 难。	不溶于任何有机 溶剂中。 不燃。
脲醛塑料 (电玉)	脲素 $\begin{array}{c} H_2N-C-NH_2 \\ \\ O \end{array}$ 甲醛 $\begin{array}{c} H-C-H \\ \\ O \end{array}$	缩聚反应。 以一定比例脲素反 和甲醛进行缩合反 应, 控制一定 pH 值, 先生成水溶性 氨基树脂, 然后与 填料、润滑剂、颜料 等混合, 经处理后 得到脲醛树脂压塑 粉。	与酚醛树脂相比, 抗霉性 和耐电弧性好, 可以制成各 种颜色鲜艳的压塑粉。因 此, 广泛用于压制各种生活 日用品, 制作各种电话机、 收音机外壳。脲醛树脂目前 还用于竹、木材粘合剂, 大 量用于制作胶合板、刨花 板、纤维板等。 但耐热性较差, 吸水率较 高, 可与其他单体共聚来改 性。	颜色鲜艳。性脆。 难燃, 燃时膨胀, 变 起裂, 燃烧部分变 白色, 燃烧火焰为 浅黄色, 上部为淡 绿色, 并有甲醛和 氨臭味, 离火后即 熄灭。

(续表)

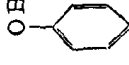

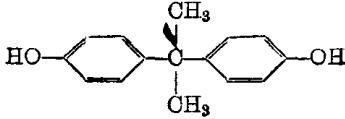
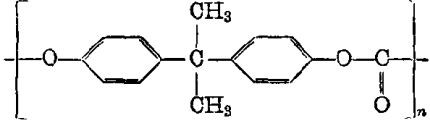
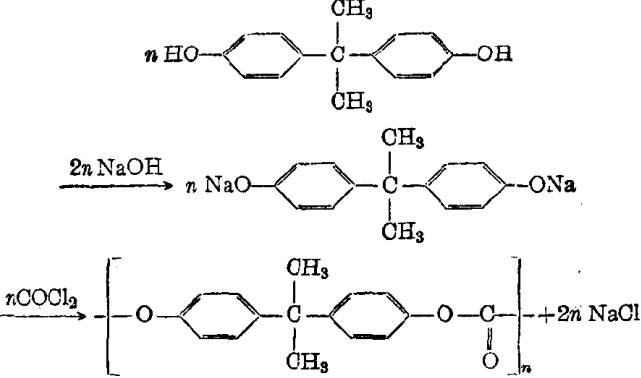
<p>塑料品种</p>	<p>酚醛塑料 (电木)</p>	<p>单体</p>	<p>苯酚  甲醛 </p>	<p>生产方法</p>	<p>缩聚反应。 生产上一般是先将甲醛和苯酚(二者克分子比要小于1)在酸性催化剂存在时于100°C以下进行缩合反应,得到线性的酚醛树脂,然后与填料、颜料、碱性催化剂(六次甲基四胺)加热辊压以制得酚醛压塑粉。最后在140~200°C,100~300公斤/厘米²压力下进行模压,即可得到各种形状的网状结构的酚醛塑料制品。</p>	<p>性能和用途</p>	<p>具有耐热、耐磨、耐化学腐蚀以及优越的电绝缘性能、成型品的稳定性好、价廉,是一种最古老但至今仍占相当重要地位的耐热性塑料,广泛用来制造各种电讯材料,代替金属制作各种耐磨、耐腐蚀的零件、化工设备及日常用品。 其缺点是性脆,不耐碱,着色性差。近来用线性酚醛树脂浸渍玻璃布等填料,然后干燥后加热加压固化以制得增强酚醛塑料,使其脆性大大得到改善。</p>	<p>简易鉴别法</p>	<p>制品大都为棕褐色。性脆。 难燃,燃烧时膨胀,起裂,火焰为黄色,有火星,有木材烧焦和药皂气味,离火后即熄灭。</p>
-------------	----------------------	-----------	--	-------------	---	--------------	---	--------------	--

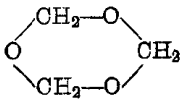
表 5-5 几种工程塑料的性能与用途

工程塑料名称	聚酰胺-1010 (锦纶-1010)
原料	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_2$ (癸二胺) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ (癸二酸) 可从蓖麻油中提取
聚合物结构	$\left[\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_8-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$
生产方法	<p>蓖麻油 $\xrightarrow[260 \sim 280^\circ\text{C}]{\text{皂化, 碱裂}}$ 癸二酸 $\xrightarrow[340^\circ\text{C}]{\text{氨化}}$ 癸二胺 $\xrightarrow[100^\circ\text{C}]{\text{加氢, [Ni]}}$ 癸二胺 $\xrightarrow{\text{精制}}$ 精制癸二酸 $\xrightarrow[65 \sim 75^\circ\text{C}]{\text{成盐}}$ 1010盐 $\xrightarrow[250^\circ\text{C}]{\text{缩聚}}$ 锦纶-1010 12 公斤/厘米³</p>
性能及用途	<p>聚酰胺塑料是在聚酰胺纤维基础上发展起来的并最早被使用的能承受负荷的热塑性工程塑料,而 1010 又是我国大跃进年代利用国内资源独创生产的一个性能优良的聚酰胺品种。聚酰胺在常温下具有较高的抗张强度和良好的冲击韧性,有一定的耐热性(可在 80°C 以下使用),耐磨性好,作传动零件时噪音小。质轻。耐油性极为优良,但对强酸、强碱及酚类等抗侵蚀力较差,无臭、无味、无毒、不会霉烂,因此广泛用于代替铜等有色金属在机械、仪表和汽车等工业部门制造轴承、齿轮、泵叶、衬套、输油管、电缆护套及汽车零部件等。</p>

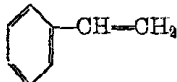
(续表)

工程塑料名称	<p style="text-align: center;">聚碳酸酯 (双酚 A 型聚碳酸酯)</p>
原料	<p style="text-align: center;">  (双酚 A) COCl_2 (光气) </p>
聚合物结构	<p style="text-align: center;">  </p>
生产方法	<p>在常温常压下，借双酚 A 钠盐与光气进行界面缩聚反应而生成聚碳酸酯。</p> <p style="text-align: center;">  </p>
性能及用途	<p>具有突出的抗冲击强度和热机械性能。较高的耐热性及耐寒性(可在 $130 \sim -100^\circ\text{C}$ 范围内使用), 抗拉、抗弯强度较高, 较广温度范围内有良好的电性能。吸水性低, 尺寸稳定性好, 透光率和耐磨性较好, 有一定抗化学腐蚀能力, 但不耐浓酸及浓碱。因此, 一般用于结构件、传动件、绝缘件方面, 在机械、电讯、航空、光学照明等方面广泛用来代替钢及其他有色金属、光学玻璃, 成为国民经济中不可缺少的合成材料之一。</p>

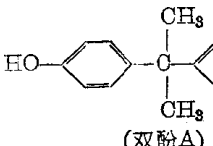
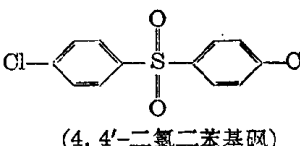
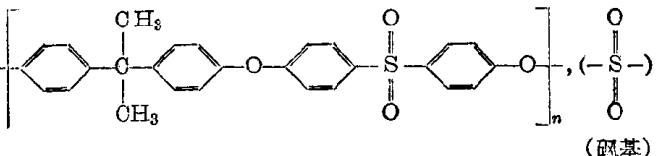
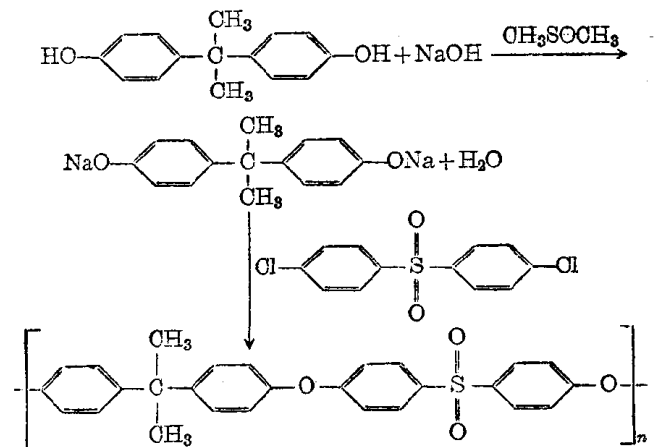
(续表)

工程塑料名称	聚甲醛
原料	<p style="text-align: center;">单体为三聚甲醛</p> $3\text{CH}_2\text{O} \xrightarrow[110^\circ\text{C}]{\text{H}_2\text{SO}_4} (\text{CH}_2\text{O})_3$ 
聚合物结构	<p style="text-align: center;">$\text{ROCH}_2-(\text{OCH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OR}$ (R为酰基或其他基团)</p> <p style="text-align: center;">是一种无侧链的高密度、高结晶度的线型聚合物。</p>
生产方法	<p style="text-align: center;">以三聚甲醛为单体,在BF_3-乙醚络合物的催化作用下进行开环聚合反应。</p> $(n+2)\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{HO}-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2\text{OH}$ $\xrightarrow{\text{乙酰化}} \text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$
性能及用途	<p>具有综合的优良性能。如很高的刚度、硬度,极好的耐疲劳性和耐磨性,较小的吸水性和变形性,在$-40\sim 100^\circ\text{C}$温度范围内可长期使用,较好的尺寸稳定性和化学稳定性和良好的电气绝缘性。因此,广泛用于代替铜、铜合金、锌、铝和钢等金属,制作各种润滑、装饰、传动零件、各种上下水道、阀门、纺织机梭子和农业喷雾器的喷嘴等。</p>

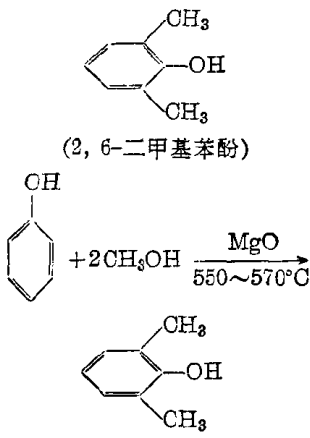
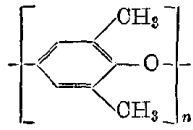
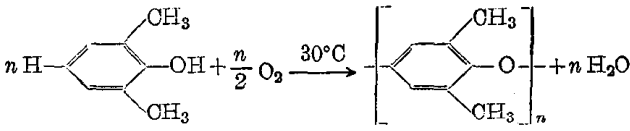
(续表)

工程塑料名称	ABS
原料	<p>丙烯腈 [A] 25~30% $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$</p> <p>丁二烯 [B] 25~30% $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$</p> <p>苯乙烯 [S] 40~50% </p>
聚合物结构	<p>共混</p> <p style="text-align: center;"> $\text{A}-\text{A}-\text{B}-\text{A}-\text{B}-\text{B}-\text{B}-\text{A}-\text{A}-\text{A}$ $\text{S}-\text{A}-\text{S}-\text{S}-\text{A}-\text{A}-\text{S}-\text{S}-\text{A}-\text{S}$ </p> <p style="text-align: right;">} 混合物</p> <p>接枝共聚</p> <p style="text-align: center;"> $\text{S}-\text{S}-\text{A}-\text{A}-\text{S}-\text{A}-\text{A}$ $\quad \quad \quad$ $\text{B}-\text{B}-\text{B}-\text{B}-\text{B}-\text{B}-\text{B}$ $\quad \quad \quad$ $\text{A}-\text{A}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{A}-\text{S}-\text{S}-\text{A}$ </p>
生产方法	<p>在苯乙烯[S]中加进丙烯腈[A]和丁二烯[B]组份。用共混(即混炼)或接枝共聚的方法制得,共混法是以AS共聚物与丁腈胶乳进行混炼,而接枝共聚是用悬浮聚合或乳液聚合法进行三元共聚,得到带有侧链的共聚物。</p>
性能及用途	<p>是在聚苯乙烯树脂改性(改变其脆性和耐温不高的缺点)基础上发展起来的,具有良好的综合性能,如在较广泛温度范围内有较高的抗冲击强度与表面强度,尺寸稳定性较好,具有一定化学稳定性和良好的电气绝缘性能,故在制造电讯器材和电动机、汽车飞机上的零部件、装饰材料以及收音机、电视机等日用品外壳上代替金属木材等工业用材,也可代替金属制作电镀工件,既降低了成本,增强了使用性能,又美观大方。</p>

(续表)

工程塑料名称	聚砒	
原料	 <p style="text-align: center;">(双酚A)</p>	 <p style="text-align: center;">(4, 4'-二氯二苯基砒)</p>
聚合物结构	 <p style="text-align: center;">(砒基)</p>	
生产方法	<p>用双酚A和NaOH在二甲基亚砒溶剂中反应生成双酚A钠盐,然后再与二氯二苯砒进行缩聚反应。</p> 	
性能及用途	<p>是我国工人阶级在无产阶级文化大革命中发展起来的一个新品种。其突出优点是耐温性好,可在-100~150°C下长期使用,而且在高温下能保持其在常温下所具有的各种机械性能和硬度,这是一般的工程塑料所比不上的。此外,具有良好的电性能和化学稳定性(除了某些极性有机溶剂外),还具有自熄性,故可大量地代替有色、黑色金属,在电气、电子工业、汽车、飞机制造等工业部门得到较为广泛的应用。</p> <p>但加工性能不够理想(要求在300~380°C的高温下进行成型),且耐溶剂性能差。</p>	

(续表)

工程塑料名称	聚苯醚
原料	 <p>(2, 6-二甲基苯酚)</p>
聚合物结构	
生产方法	<p>是由2, 6-二甲基苯酚在铜-铈-络合物催化作用下通氧, 进行氧化偶合反应缩聚而成。</p> 
性能及用途	<p>因其刚性强, 热变形温度高(190°C), 在加工处理上又与热固性塑料相同, 因此某些方面具有热固性塑料的特点。聚苯醚有一系列优异的性能, 如应用的温度范围广(-170~190°C), 高度耐化学腐蚀, 特低的吸湿性, 优良的电性能, 因此可以用来代替青铜等有色金属制造无声齿轮、凸轮轴承等机械零件, 代替不锈钢制作医疗手术用具, 以及各种绝缘支柱物、高频回路零件, 耐腐蚀的泵叶、管道、阀门等。</p>

增塑剂或加热到 190~210°C 时才能加工。如果使氯乙烯和醋酸乙烯酯 $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ | \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}\right)$ 进行共聚的话,就可提高聚氯乙烯树脂的流动性,以至于可以用来制造密纹唱片。

再如,透明、坚硬的聚苯乙烯有优良的电性能和良好的耐腐蚀性,它致命弱点是耐冲击强度低,其制品从手中落到地上就碎了。但如把苯乙烯(S)和丙烯腈(A)、丁二烯(B)进行共混或进行三元共聚,那么所得 ABS 树脂,就是一种用途广泛的工程塑料。其中由于丙烯腈的作用而使树脂持有较高的强度、耐热和耐化学药品;由于丁二烯的作用使树脂具有弹性,提高了抗冲击强度,而苯乙烯本身的优良的电性能和良好的加工成型性能却又保持下来了。

从七十年代世界塑料工业生产和科研发展趋向来看,除致力于塑料的改性外,同时还将致力于生产方面的改进,使基本的大吨位品种生产合理化、大型化和自动化,并采用先进的生产工艺,研制高效催化剂,提高生产能力,开拓新的应用领域,使塑料产品更加价廉而物美。

第三节 合成纤维

在日常生活中,人们常常习惯于把许多长度比直径大很多倍,并且有一定柔韧性的纤细物质,称为纤维。

棉、麻、丝、毛等都是我们常用的纤维。它们都是天然纤维,其中闻名于世的蚕丝织品又是我们祖先的一项重要发明。早在四、五千年以前,我国劳动人民就已掌握了养蚕缫丝技术,并能巧妙地织出轻薄而又美丽的丝绸来。汉唐时代(四至五世纪),我国丝绸已行销国外。关于棉、麻等天然纤维素的

利用和加工,在战国时(公元前710~249年)已较发达。

然而,单靠天然纤维,显然是不能满足人们需要的,到了十八世纪中叶,随着工业革命的进展,人们为了寻求更多的原料来源,从其他含纤维素的原料(如木材、碎布)中制得了粘胶纤维。这就是我们前面提到过的人造纤维。人造纤维的发明,证实了纤维可以通过人工的方法制造,显示了人类认识自然、改造自然的伟大力量。但是,人造纤维的性能和用途不能满足科学技术发展和人们日益增长的需要,其原料也受到动、植物资源的限制。

凡是含有纤维素的物质,即使是象甘蔗皮、芦苇、木屑之类,总可以想法使它们变成纤维。但是反过来,却不一定都要含有纤维素的物质才能制成纤维,正如羊毛、蚕丝都是不含纤维素的蛋白质。不管纤维素还是蛋白质,它们有一共同特点,都是天然的高分子物质,据此,随着现代高分子合成工业的发展,人们越来越多地从一些最简单、最丰富易得的物质,如空气、煤、天然气、石油等作为起始原料来合成高分子化合物,进而加工成品种既多、性能又好的纤维,这就是合成纤维。

合成纤维和人造纤维的主要区别就在于,它的纺丝原料不再是天然的高分子化合物,而是人工合成的高聚物。

从人类单纯利用天然纤维到发明人造纤维和合成纤维的整个过程,充分证明了我们伟大领袖毛主席的英明论断:“在生产斗争和科学实验范围内,人类总是不断发展的,自然界也总是不断发展的,永远不会停止在一个水平上。”今天,发展合成纤维可以减轻“粮棉争田”,更加具有战略意义。一个百万吨炼油厂,从炼厂气中分离得到的丙烯,足足可以供给一个年产5000吨腈纶工厂的生产,而这样一个工厂,一年内所生产的纤维约相当于12万亩高产棉田的产量。如果这么多的田

用来生产粮食,那这个数字就更可贵了。

那末,到底怎么样的高聚物,经过怎么样的处理才能成为纤维呢?目前的几种合成纤维商品又是怎样的高聚物?它们有哪些性能和用途?研究所有这些问题都应该遵循伟大导师恩格斯所教导的考察事物的方法那样,必须“从它们的联系、它们的连结、它们的运动、它们的产生和消失方面去考察”(《社会主义从空想到科学的发展》),才能对合成纤维有一个比较全面的了解。

一、成纤高聚物的要求

对纺成纤维的高聚物,应有下列要求:

(一)线型的分子结构

具有网状或体型结构的高聚物,不能溶解在任何简单的溶剂中,加热时则分解而不熔化,因此不能通过溶液纺丝或熔融纺丝来制成纤维。

供纺织用的纤维应该是由线性高分子链或带有少数分枝的支链型高分子组成。这些高分子,当在纺丝后进行拉伸-热定型时,其中某些部分就能近于平行地沿着纤维的轴向而整齐地排列成局部有规律的结构,构成纤维体内的局部结晶区。在结晶区内分子间作用力较大,保证了纤维的强度。而高分子上未整齐排列的部分,则构成纤维体内的无定形区域,在无定形区域内分子链仍可自由运动,使纤维柔软而有弹性(如图5-8)。如果集合这样许多既有晶区又有无定形区的分子群,就构成了既有相当坚韧可以保证一定强



图5-8 纤维拉伸后的晶区和无定形区

度、又较柔软能够弯曲的纤维。

(二)适当的分子量

在纤维的生产中, 高分子化合物的平均分子量(或平均聚合度)对制造的工艺条件, 以及所成的纤维的物理机械性能有很大的影响。假定平均分子量很低, 则所成纤维易断, 甚至不能纺丝。一般说来, 在一定范围内, 聚合物的平均分子量愈高, 则所成纤维的强力指标也愈高。然而, 分子量太高, 则纺丝液(或熔体)的粘度太高, 也会造成纺丝困难。对于不同的品种, 适宜的平均分子量范围是不同的。

(三)有较大的分子间力

当分子链上有强的极性基团(如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 等)存在时, 则在高分子链之间就会产生引力, 以分键(如氢键)的形式构成桥梁, 使高分子链贴近而成有秩序的结构, 由此促使分子链生成结晶区而保证纤维具有一定的强度。如果极性基团数目越多或者极性愈强, 则分子间的相互引力也愈强。缺乏强极性基团的橡胶分子(聚异戊二烯)或者一些带非极性侧基的长链碳氢化合物(如聚丙烯)在一般情况下是不能构成强度相当高的纤维的。

然而, 马克思主义辩证法的基本原理告诉我们: “一切矛盾都依一定条件向它们的反面转化着。” 如果将丙烯单体在一种特殊的催化剂的作用下, 丙烯分子能按照一定的空间规

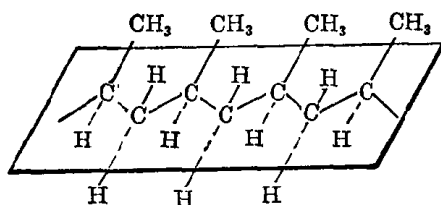


图 5-9 有规立体结构聚丙烯

整性而排列起来, 这时所生成的聚丙烯分子如果摊在平面上, 其甲基会完全分布在平面的一边(如图5-9), 这种规整的分子链相互之间就容

易排列整齐，结构紧密，甚至形成结晶。这样的聚丙烯能够制成性能优良的纤维，甚至某些方面可以超过棉花。这种特殊的催化剂就叫做定向聚合催化剂，采用定向催化剂进行的聚合反应就叫做定向聚合，这样的聚合物叫做有规立构聚合物。

(四)能溶解或熔融

溶液纺丝不仅要求高聚物有足够的溶解度，而且配成一定的浓度时具有很好的稳定性。对于溶剂则要求成本低、容易回收、生产安全。

熔融纺丝则要求高聚物在高温下熔融成流动熔体，而且不分解。

(五)要有丰富的单体原料来源

二、几种合成纤维的生产原理及性能

制造合成纤维大致可以分为这样几步：

第一步：从石油、煤、天然气或农副产品等资源中制取聚合用的单体；

第二步：将单体聚合成成纤的高聚物；

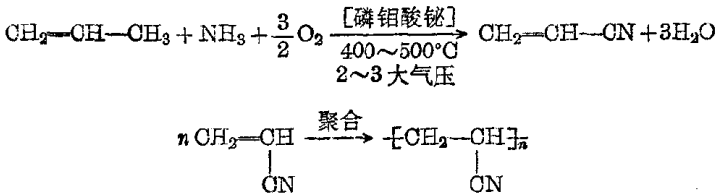
第三步：将聚合物进行纺丝、拉伸、热定型等后处理，得到合成纤维的长丝或短纤维，然后送去纯纺或混纺成各种纺织品。

(一)腈纶

腈纶质轻丰满，外观很象羊毛，因此又叫做合成羊毛，它的学名是聚丙烯腈。在石油化工发展的今天，聚丙烯腈已由石油经加工后的副产物丙烯来制得。因此，发展腈纶完全改变了过去“羊毛出在羊身上”的传统说法，具有很大的经济意义。

当我们对石油进行裂解、催化裂化或热裂化时，就副产得

到许多丙烯气体,将丙烯在磷钼酸铋催化剂存在下,进行氨氧化反应,就可以直接得到丙烯腈,进而聚合成聚丙烯腈:



若将丙烯腈单独进行聚合的话,得到的聚丙烯腈硬而脆,并且很难染色。为了改进硬而脆的缺点,常常加入5~10%的第二单体如丙烯酸甲酯、醋酸乙烯酯等与之共聚;同时加入1~2%第三单体如甲叉丁二酸 $\left(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{COOH}}{\overset{\text{COOH}}{\text{C}}} \right)$ 、丙烯磺酸钠等以改进其染色性能。这样形成的腈纶纤维结构疏松,而且有着大量酸性基团,适宜于用一种碱性染料——阳离子染料染成特别鲜艳而牢固的颜色。

腈纶不仅质轻丰满,而且强度大、抗温、保暖性好。腈纶的比重比羊毛小11%(羊毛为1.32,腈纶只1.17),而其强度相当于羊毛的2~3倍,而且不受湿度的影响,再加上腈纶可以加工成高蓬松性膨体纱,这样“一轻一松”,在获得同样编织厚度时,腈纶绒线可比羊毛线少用10~15%。

腈纶不霉不蛀,而羊毛是种角质化的蛋白质,是许多细菌和蛀虫的最好养料。腈纶耐日光耐气候作用比羊毛大一倍,比棉花大十倍,是目前天然及化学纤维中最好的,长时间收藏也不会老化变质,故又叫“晴纶”。因此,特别适宜于制幕布、蓬帐、军用帆布、炮衣等室外织物。

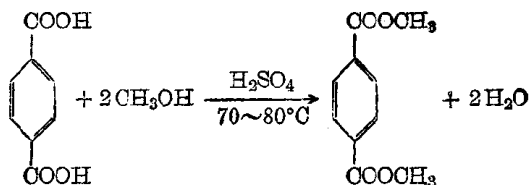
腈纶较耐化学药品的腐蚀,其耐碱性比羊毛好,耐酸性比棉花好,对其他一般的氧化剂、还原剂和盐类的作用均较稳

定，腈纶上的油污可用汽油、酒精、乙醚等擦洗，而不损伤纤维。然而，腈纶的耐磨性较其他合成纤维为差，同时，它的电阻率较大，摩擦易起静电，故织物易吸灰。

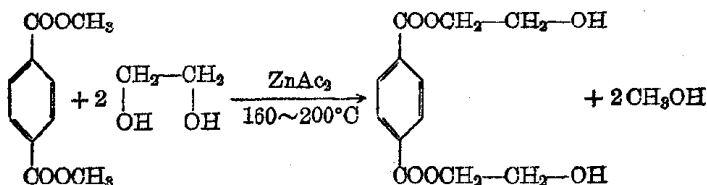
(二) 涤纶

涤纶就是用来制造大家熟悉的“的确良”的原料。它的学名叫聚对苯二甲酸乙二醇酯，是种聚酯纤维。

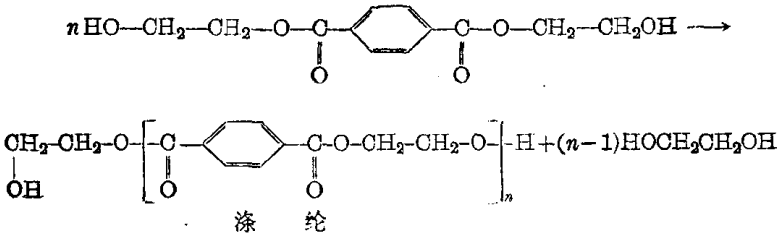
分析它的名称，你一定会马上说出这是由对苯二甲酸和乙二醇这二种原料制成的。不错，然而工业生产上并不是简单地将二者直接反应就可以了。因为对苯二甲酸在乙二醇中溶解性不好，直接和乙二醇酯化，速度较慢，而且对苯二甲酸不易提纯，用不纯的对苯二甲酸缩聚时得到的树脂分子量低，不能用于纺丝。因此常把对苯二甲酸预先和甲醇制成容易精制的对苯二甲酸二甲酯，加以提纯；



然后将对苯二甲酸二甲酯与乙二醇进行酯交换反应，制得涤纶单体——对苯二甲酸乙二醇酯。



将此单体在高真空下于 $265\sim 285^\circ\text{C}$ 时进行缩聚(以 Sb_2O_3 为催化剂)，并不断蒸出乙二醇，就得到涤纶树脂；



在 280~300°C 时，加热涤纶树脂进行熔融纺丝，然后进行拉伸、热处理等过程，就得到涤纶的长丝或短纤维，将其分别与棉、毛、丝等混纺，就可得到相应的“的确良”混纺商品。

至于对苯二甲酸和乙二醇这两个原料，均可通过石油加工得到。从石油和天然气生产涤纶的简单过程如图 5-10 所示。

涤纶纤维具有许多突出的性能。因为在涤纶的主链上有

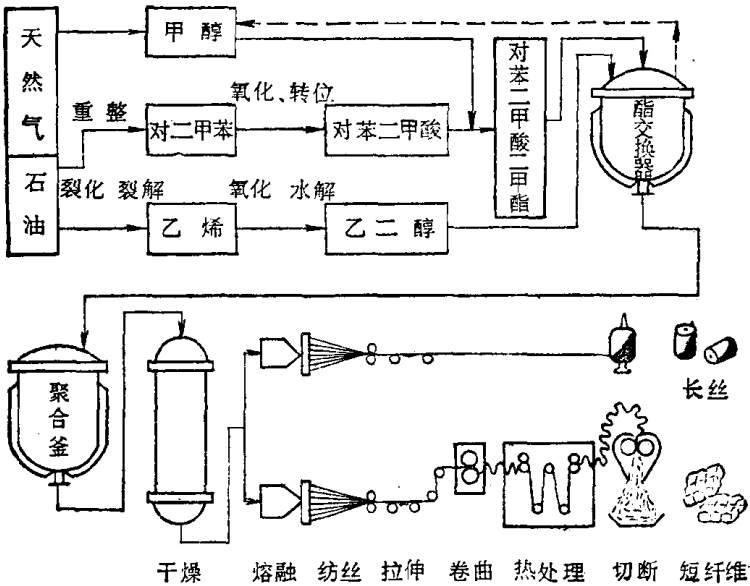


图 5-10 从石油和天然气生产涤纶

着僵硬的苯环结构,由于这种僵硬刚性基团 $\left(\text{—O—} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C} \end{array} \text{—O—} \right)$

的存在,使官能团排列得很规整、紧密,结晶度较高,不易变形,受力变形后也易恢复,所以织物的抗皱性能特别好,外形挺括。但是,“同世界上一切事物无不具有两重性(即对立统一规律)一样”,正因为涤纶分子排列紧密,因此它吸水率低,做成内衣穿着时有不透气的感觉,所以常常和棉纤维混纺。可是,洗起来倒容易干;同时,因吸湿性小,电绝缘性就好,适宜于做电绝缘材料。

涤纶纤维在工业上可做耐酸滤布。但是,由于涤纶分子的主链上有酯键,容易发生碱性水解,遇到醇类也会发生酯交换而受到破坏,因而不耐碱、不耐醇。不过对大多数有机溶剂、氧化剂、还原剂还是稳定的,常用来做工作服、渔网、传送带、人造血管等。

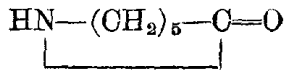
(三) 锦纶

锦纶是我国聚酰胺纤维的商品名称,又叫做尼龙或卡普隆,是目前世界上产量最大、应用范围最广、性能比较优良的一类纤维。

聚酰胺类纤维品种很多,我国主要生产锦纶-6、锦纶-66、锦纶-1010等,其中锦纶-1010是我国工人阶级和科技人员在毛主席革命路线指引下,利用国内资源——农副产品蓖麻油作原料,独创生产的一个新品种。

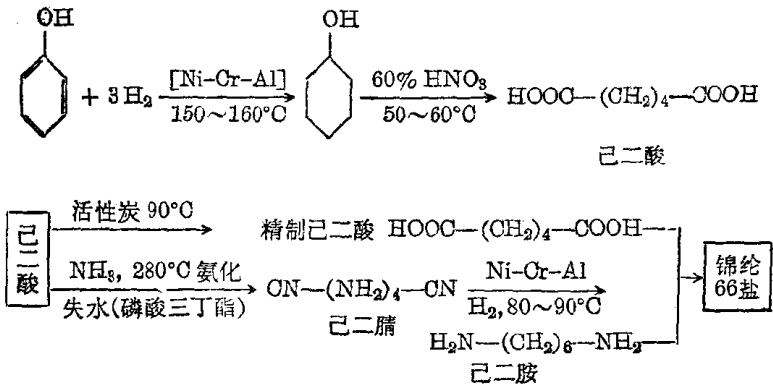
为什么要在锦纶后面加上不同的数字呢?这是因为锦纶一般是由二元胺和二元羧酸经缩聚而成的。这样,我们习惯上就用前面数字代表所用二元胺单体的碳原子数,后面数字代表二元羧酸的碳原子数,例如锦纶-66就是由己二胺和己二酸缩聚而成的。如果是由单一的内酰胺制成的话,就用一

个数字来表示,例如,锦纶-6就是由单体己内酰胺

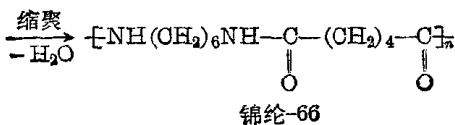
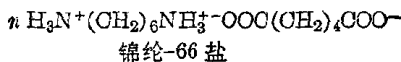


制成的。

工业上生产锦纶-66常以苯酚为原料,经氢化后还原成环己醇,然后用硝酸进行破环氧化,即得己二酸。将己二酸进行氨化、脱水、氢化后,就可制得己二胺。



如果己二胺和己二酸任一原料过量,都会使大分子端基变为过剩原料的官能团,使缩聚反应终止,产物的分子量降低,这样的高聚物是不能用来纺丝成纤维的。为此,必须严格控制缩聚反应中二元胺和二元酸的克分子比,将己二胺和己二酸预先制成锦纶-66盐,然后在一定温度和压力下,不断除去其中水分,进行缩聚反应。

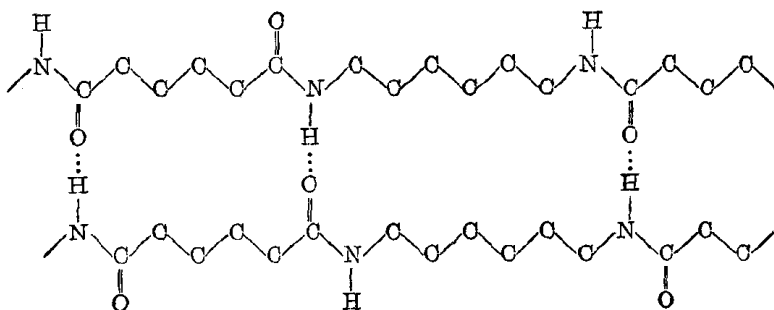


这样得到的高聚物其分子量约在1.2万~1.5万之间，可以直接纺丝，或经铸带、切片后纺丝。

近年来，由于应用苯酚生产的产品越来越多，苯酚的需要量也越来越大，因而生产己二酸逐渐转向由环己烷的氧化法来制造；也有不少单位采用了二烯或糠醛路线来制取己二胺。

聚酰胺纤维最突出的性能是强度大，弹性和耐磨性好。其强度比棉花大2~3倍，耐磨性高10倍，但比棉花轻35%。当我们考察了聚酰胺纤维的分子结构以后，这些性能是不难理解的。因为在长链分子中存在有酰胺基 $(-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{N}-)$ ，在酰胺基

之间可以通过氢键的作用，而使大分子间的相互作用力大大加强，如下面锦纶-66分子结构所示：



这就保证了纤维的强度；另一方面，分子链上又有许多亚甲基 $(-\text{CH}_2-)$ ，这些亚甲基不象涤纶上的苯环那样僵硬、刚性，相反，容易发生内旋转，比较灵活，而使纤维柔软并富有弹性。一般说来，凡是强度大，又富有弹性的纤维，其耐磨性总是好的。因此，广泛用来制造袜子、绳索、轮胎帘子线、运输带等需要经受摩擦的物品。

锦纶不仅质轻，强度高，而且不怕海水浸蚀，不发霉、不受

蛀，故在军工及民用上用来制作降落伞、宇宙飞行服、渔网等。

锦纶的基本结构是酰胺键，它在酸性介质下容易发生水解反应，生成含—COOH、—NH₂的化合物，所以不适宜于制造耐强酸的过滤布。其次，—CH₂—容易被氧化而使大分子断裂，使纤维颜色发黄，强度下降，故锦纶织物不宜在日光下曝晒，但加入耐光剂，织物耐光性有较大改进。

至于弹力锦纶丝则是由普通锦纶丝经高速度加拈-热定型-退拈等处理后，即得伸缩性很大的弹力丝。

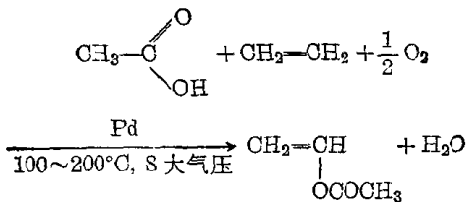
(四) 维纶

维纶又叫维尼纶，是我国聚乙烯醇纤维的商品名称。维纶的最大特点是吸湿性好，达5~6%（和棉花接近，棉花为6~8%），是目前所有合成纤维中最好的，而其强度为棉花的1.5~2倍，故又有“合成棉花”之称，加上它的性能优良，售价低廉，深受广大工农兵群众的欢迎。

说到聚乙烯醇，也许大家并不陌生，有些纪念邮票背面刷的一层胶，主要原料就是它。因为它无毒、防腐、并且溶于水，其水溶液又具有粘性，所以常用作粘合剂。

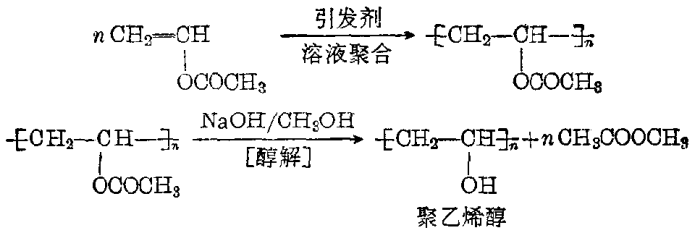
既是如此，它又怎么能做成纤维呢？

对于聚乙烯醇，我们千万不能习惯地将它的单体当作就是乙烯醇，因为乙烯醇是一种极不稳定的物质，而真正的原料是醋酸乙烯酯。



醋酸乙烯酯在偶氮二异丁腈引发下，经溶液聚合生成聚醋酸

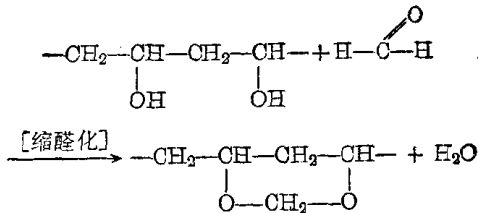
乙烯酯，再经醇解得到聚乙烯醇。



所得聚乙烯醇为水溶性，故可以水为溶剂，进行溶液湿法纺丝，在硫酸钠、硫酸锌及硫酸的溶液内凝固成纤维。

这样的纤维如果经过拉伸-热定型处理后，分子链就会沿着拉伸方向作规整排列，纤维的强度也增高，同时在聚乙烯醇大分子中的极性基团—OH有60~70%进入了晶格，形成氢键，减少了对水的亲和力。但是还有一部分自由羟基存在，由于这部分羟基对水仍有亲和力，因此，只经拉伸-热定型处理后的聚乙烯醇纤维不耐沸水，毫无实用价值。

将聚乙烯醇纤维中的自由羟基和甲醛进行醇醛缩合，生成疏水性的醚键，变成聚乙烯醇缩甲醛纤维(即维纶)，这种纤维的亲水性降低了，耐热性提高到115°C，成为良好的纺织纤维。



在自由羟基中大约还有5%没能参加这个反应，这部分—OH就可吸湿了，所以维纶的吸湿性仍是目前合成纤维中最高的一种，做成内衣，穿着舒服。但是切不可垫着湿布裹

烫，以免变形太大。

维纶的分子中由于—OH较多，加力后变形，在新处形成新的氢键，就不易复原，所以织物不象涤纶挺刮，一旦形成折绉后，就不易消失。

除了上述纤维外，还有新兴的、被称为后起之秀的丙纶，由于定向聚合催化剂(Ti的卤化物和Al的有机化合物)的发现，突破了丙烯的聚合关，使聚丙烯有可能用来作为合成纤维。

丙纶质轻，仅为棉花3/5，而且是目前合成纤维中唯一能浮在水面上的，故特别适合做缆绳；又因丙纶是等规聚合物，结晶度大，分子间有较大作用力，故强力高，耐磨性好(仅次于锦纶)，并具有良好的耐腐蚀性，所以工农业生产上用作滤布、渔网、工作服等。丙纶的最大缺点是其耐光性和染色性差，因为分子链上的叔碳原子在日光照射下容易被氧化成过氧化物($\text{—}\overset{\cdot}{\text{C}}\text{—O—O—H}$)，而使纤维变色，甚至继续分解而使分子链断裂；其次，因为分子链上没有易和染料分子结合的基团，再加上分子规整，排列紧密，吸水性较差，故其染色较困难。但所有这些缺点都可以通过加入防老剂、改进染料或进行化学处理来加以解决。

此外，还有一种叫做氯纶的纤维，它的原料就是大家熟悉的聚氯乙烯树脂。近年来，由于较好地解决了氯纶纺丝工艺上的一些问题，故也获得了较大的发展。氯纶的突出优点在于它的耐化学腐蚀性、保暖性和难燃性，耐晒、耐磨和弹性等也很好，所以用来制作耐腐蚀的滤布、工作服等，用它织成毛毯和地毯可以防止烟头失火。氯纶的主要缺点是耐热性差，沸水收缩率大和难以染色，因此氯纶织物要严防水洗烫或

接近高温物体。但是,通过低温聚合或聚氯乙烯树脂的改性,这些缺点同样是可以改进的。

三、纤维的纺丝与拉伸

生产合成纤维工艺是模拟蚕缫丝的过程。即要把成纤高聚物加工成为纤维,也需要象蚕吐丝那样先制成一种粘稠的液体,称为纺丝粘液。然后将这种纺丝液从合适的喷丝孔抽出,经过冷却、溶剂挥发或凝固浴凝固,使之成为有纤维形状的固态。制备纺丝粘液的方法有二种:一是将高聚物加热到熔点以上,使它熔化成纺丝粘液,这叫熔融法;另一种是借助适当溶剂将高聚物溶解成具有一定粘度的溶液,叫做溶液法。象锦纶、涤纶、丙纶等一般采用熔融法纺制,而氯纶、腈纶、维纶等则一般采用溶液法纺制。但是,这样抽出的纤维就象切面或粉丝一样,强度不高,还不能作为纤维使用。因此,还必须经过拉伸,即将刚纺出来的纤维再拉长若干倍,使原来排列很乱的分子链能顺着纤维的轴向而整齐地排列,这就叫做纤维的取向。经过拉伸后纤维的机械性能大大得到改善,不仅提高了强度,降低其伸长度,同时还可以提高纤维的耐热性,减少纤维的溶胀性。

但是这种取向尚未固定,遇到加热情况(如高温染色,热水洗涤等)会发生强烈收缩,收缩率可达10~40%。因而必须进一步在熔点以下通入热水、蒸汽或热空气进行热定型处理。经过热定型的纤维,若再遇热,收缩率可降低到5%以下。

关于合成纤维的基本情况暂且说到这里。从古代使用棉、麻等天然纤维,一直到人们以蚕为“师”研究和发展人造纤维、合成纤维的整个历史过程,充分说明了“客观现实世界的变化

运动永远没有完结，人们在实践中对于真理的认识也就永远没有完结。马克思列宁主义并没有结束真理，而是在实践中不断地开辟认识真理的道路。”因此，我们可以深信，随着人类三大革命运动实践的不断发展，一定还会有更新、更好的纤维生产出来。

第四节 合成橡胶

当你从电影或画报上看到我们祖国美丽的海南风光的时候，你一定会赞赏着奇特、茂盛、常年碧绿的热带植物。在这些热带植物中有一种高大的橡胶树，当人们用刀在树杆上割开一条切口时，便会流出牛奶状的白色树汁。这种树汁就叫做胶乳。若将胶乳经过凝聚、脱水等加工，便得固体的橡胶，这就是天然橡胶。

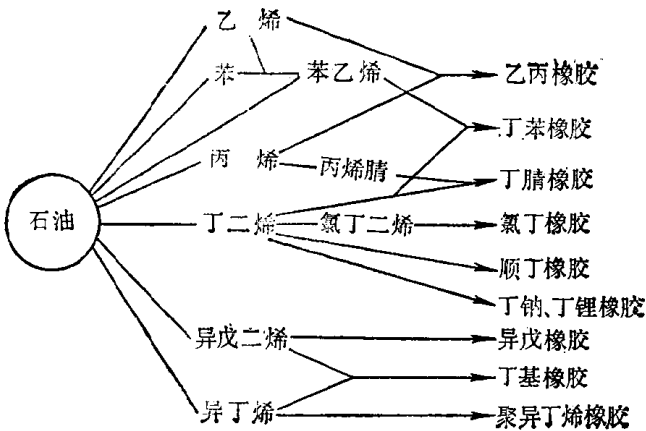
橡胶是一种重要的战略物资。一辆解放牌载重汽车就需橡胶 200 多公斤，一架喷气式飞机要用十万个橡胶零部件，至于现代尖端科学技术的发展，如导弹、火箭、宇宙飞船等更是需要大量不同性能的特种橡胶。在支援农业生产中，排灌用的皮管、水泵及农业机械上的轮胎、胶带、输送电力用的电线和电缆包皮等，都要用橡胶制造。

然而，天然橡胶的生产受到地区和气候条件的限制，不仅在数量上，而且在性能上都满足不了日益发展的需要。于是人们就想用合成的方法来制得橡胶。要想合成“天然橡胶”，就得了解天然橡胶。经过不断的研究，发现天然橡胶也是一种高分子化合物 $\left(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2\right)_n$ ，它的平均分子量很大

(约 20 万~40 万)，其基本成分是共轭二烯烃——异戊二烯

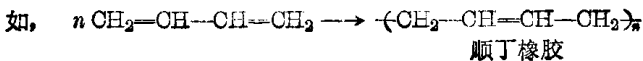
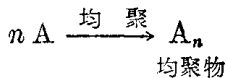
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ (\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2) \end{array}$$

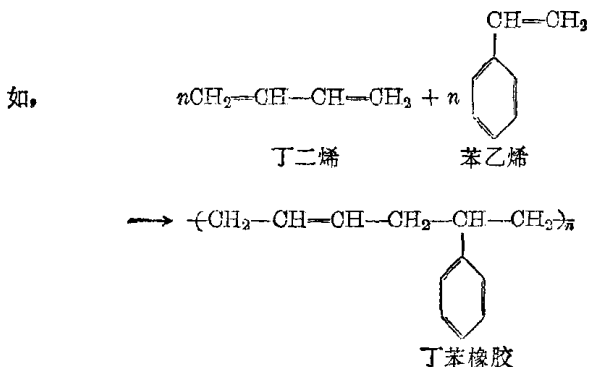
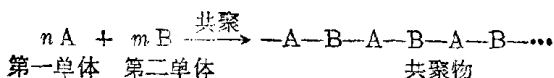
但是，在几十年前，异戊二烯只能从松节油中制得，大规模生产有困难，而丁二烯来源较为丰富。因此，就发展了以丁二烯为基础的一系列合成橡胶。随着科学技术的发展，单体种类越来越扩大，至今不但共轭二烯烃，而且许多单烯烃经过聚合或共聚，都可以制得各种合成橡胶，如下表所示：



一、合成橡胶简介

从这些单体出发，经过聚合反应，就可得到各种合成橡胶。在合成橡胶中，除了由一种单体参加聚合得到均聚物(如顺丁橡胶)外，也有许多是由二种或二种以上单体通过共聚反应，制得共聚物(如丁苯橡胶)。即：





在聚合方法上，现在普遍采用的是溶液聚合和乳液聚合。特别是乳液聚合，其反应产物最初得到的是浆状橡胶，外观和性质很象天然橡胶树汁。在反应中聚合热容易导出，故反应易于控制，制得的合成橡胶分子量较高，而且以水为介质，价廉而又安全。

合成橡胶具有优异的性能，某些方面甚至可以超过天然橡胶。特别是特种合成橡胶(如丁腈橡胶、硅橡胶、氟橡胶等)，有些能适应于长期接触燃料油、溶剂、酸、硷、氧化剂等而不失去原有性能；有些能耐高、低温，或耐真空、耐辐射和具有优良电性能，对于工农业生产和国防工业具有重大的特殊作用。

合成橡胶的主要品种有丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶、氯丁橡胶、乙丙橡胶、丁基橡胶等(常称之为通用橡胶)，它们的性能可参见表5-6。

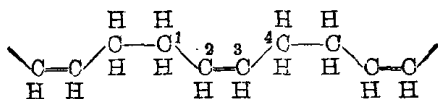
丁苯橡胶是由丁二烯和苯乙烯共聚而成，是目前世界上产量最多的合成橡胶。它比天然橡胶质地均匀、价格低，特别是加入炭黑补强后，其强度与天然橡胶相仿，能和天然橡胶以

表 5-6 合成橡胶主要品种的各种性能比较

性	能								
	天然	丁苯	异戊	顺丁	丁基	丁腈	氯丁	乙丙	
物理性能	比重	0.93	0.94	0.92	0.91	0.90	1.00	1.25	0.85
	导热性(千卡/米·小时·度)	0.12	0.21	—	—	0.078	0.21	0.16	—
机械性能	电绝缘性	好	好	很好	很好	优	差	很好	很好
	抗张强度(公斤/厘米 ²)	300~350	250~310	250~300	175~250	175~210	250~300	270~320	250~300
	300%定伸(公斤/厘米 ²)	110~120	80~120	90~110	90~120	70~90	—	—	90~110
	相对伸长(%)	600~850	600~700	600~800	450~550	650~850	450~700	500~650	450~550
	弹回率(%) 20°C	70~72	40~45	66~89	75~78	20~27	25~34	65~70	40~45
性能	抗撕裂性	优	差	很好	差	好	好	可	好
	耐磨性	很好	优	很好	优	好	很好	很好	很好
耐热性	玻璃化温度(°C)	-73	-60~-75	-70	-110	-67~-69	-32~-55	-40~-50	-59
	适用温度范围(°C)	-51~+80	-51~+82	-50~+80	-85~+80	-17~+98	-17~+121	-40~+115	-20~+88
耐老化性能	耐光性	可	可	可	可	优	可	优	优
	耐臭氧性	差	差	差	可	很好	差	很好	优
	耐候性	好	好	好	可	优	好	优	优
	耐燃性	很差	很差	很差	很差	很差	很差	很差	很差
	耐热性	差	可	好	很好	好	好	很好	很好
药品性	耐水	好	很好	好	好	很好	很好	很好	很好
	耐酸	好	好	好	好	很好	好	好	优
	耐碱	很好	很好	很好	好	优	好	好	优
溶剂性	耐脂肪族溶剂	差	差	差	差	可	优	差	差
	耐芳香族溶剂	很差	很差	很差	很差	可	差	很差	很差
	耐含氧烃类溶剂	很差	很差	很差	很差	差	很好	很差	很差

任意比例混用，以制造各种轮胎、密封配件、电绝缘材料等，但其综合性能不如天然橡胶。

顺丁橡胶是在发现了定向聚合催化剂后相继发展起来的一个新品种，由丁二烯 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) 定向聚合而得。由于采用了定向聚合，所得聚合物在空间的排列很有规律，组成有规立构的化合物。如下列顺丁橡胶的分子结构所示：



其 C—C 完全是在 C=C 的一侧，是种顺式结构，因为它是通过 1,4-加成方式聚合起来，所以它的全称叫做顺式-1,4聚丁二烯橡胶，简称顺丁橡胶。顺丁橡胶的最大特点是弹性好，耐磨、耐低温、耐老化性能好，超过天然橡胶。但其加工性能不如天然橡胶，做成的轮胎行驶时容易出裂纹，而且抗滑性不好。故一般用作制造三角胶带、耐热胶管、电绝缘制品、鞋底等。

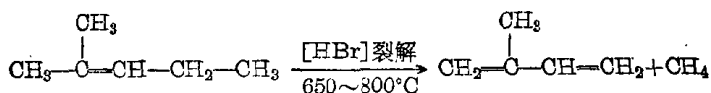
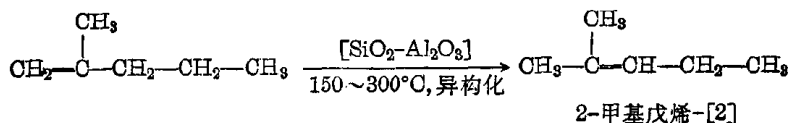
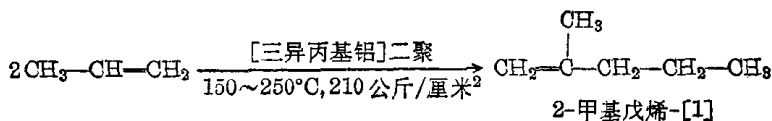
氯丁橡胶是由氯丁二烯 ($\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$) 聚合或由氯丁

二烯与其他单体共聚而成，为目前世界上名列第三位的合成橡胶品种，具有耐油、耐氧化、耐老化、耐燃烧、耐酸碱、耐曲挠和透气性好等性能，所以人们称它为万能橡胶。例如，它遇火燃烧，便分解出 HCl 气体阻止燃烧，这一特性是天然和一般合成橡胶所不具备的，故专门用来制造地下采矿用橡胶制品如运输带、胶管、电缆等。氯丁橡胶的缺点主要是耐寒性差，低温下易结晶；比重较大(为 1.25)，做成同体积的制品时，用量就大，成本便高。

丁腈橡胶是丁二烯和丙烯腈在水乳液中共聚而制得的，其结构式为 $\left[\text{-(CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{)-CH}_2\text{-CH} \begin{array}{c} | \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array} \right]_n$ ，由于分子中有

氰基（—CN）存在，所以它具有特别耐油和耐溶剂的优异性能，而且它的综合性能比其他的耐油特种橡胶（如硅橡胶、氟橡胶等）要好，因此广泛用来制造各种油箱、耐油制品、印刷用毯、粘合剂、印刷辊等，其缺点是耐寒性差，耐臭氧性差，电绝缘性能低劣。

至此，我们看到了合成橡胶虽然在某些性能方面超过了天然橡胶，但在加工性能、弹性、耐寒性等方面还不如天然橡胶，而且做成的轮胎在行驶时生热量大。因此人们就努力设法合成一种非常近似于天然橡胶的合成橡胶，于是发展了异戊橡胶。异戊橡胶的单体是异戊二烯。近年来，由于石油化工的迅速发展，从炼厂气得到的丙烯经过二聚、异构化、裂解反应，或者从油田气、轻汽油、石油加工过程中得到的 C_5 成分——异戊烷和异戊烯——经脱氢后，都可大量制得异戊二烯。



异戊橡胶也是属于有规立体结构，其结构与天然橡胶相

同。因此,它的性能与天然橡胶基本一样,具有良好的弹性和耐磨性,优良的耐热性和较好的化学稳定性,并且有比天然橡胶较好的电绝缘性能,所以实际上已用来代替天然橡胶的各种用途。

二、橡胶与橡皮

橡胶是有弹性的,为了便于将橡胶加工成各种制品,必须通过塑炼以提高其可塑性,使生胶在两个转速不同的滚筒中受挤压,由于热、氧、机械的作用而使橡胶长链分子被扯断,使分子量降低,从而使可塑性提高。

然而,只经过塑炼后制成的橡胶制品,其弹性很小,强度很低,容易变形,因而没有实用价值。若再经过硫化,橡胶的性能就有了突出的改进。所谓硫化,就是把橡胶胶料经过化学或物理方法处理后(一般用硫黄,其用量大致为橡胶的重量的2~3%),使橡胶分子从线型结构,通过打开双键,再以

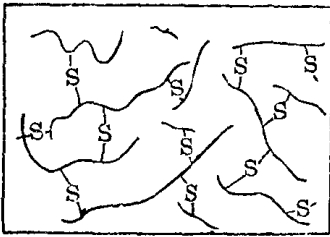


图5-11 硫桥

硫黄作桥梁(形成硫桥)变为体型网状结构,如图5-11所示。由于硫桥的交联作用,使这些地方变得比较牢固,不易变形,故硫化后橡胶的强度大大提高,而且分子链失去了它们自由运动的独立性,变得不能相

对滑动,这样既保证了强度又不致永久变形。

由于硫化时打开了一部分双键,所以硫化胶中化学反应能力较大的双键数量减少了,而且变成了网状结构后,遇到溶剂只能有限地膨胀而不能溶解,故化学稳定性提高了。

目前,我们使用的轮胎、胶鞋等制品都是经过硫化的硫化

胶,这就是俗称的橡皮。但是,任何量的变化都会引起质的变化,倘若硫化剂(如硫黄)的量达到25~30%,则分子链间交联太多,伸长受到限制,弹性也就失去,这时变成硬橡皮了。一般橡胶制品的生产过程是将塑炼后的生胶再和硫化剂、防老剂、填充料等其他配合剂加在一起进行混炼,使充分混和均匀后进行压模,这时橡胶制品的分子量不太高,加入的硫化剂还没有发生硫化反应,塑性仍很大,必须在一定温度下加热,使混在其中的硫化剂与橡胶分子发生交联反应,最后得到既有弹性又保证强度的橡胶成品。

在积极贯彻自力更生的方针,大力发展橡胶生产的同时,我们还必须坚持勤俭节约的原则,充分利用资源,节约新橡胶。例如市场上常见的制品,球鞋、套鞋、橡胶零件和一些轮胎等,在不影响产品质量的前提下,往往都要掺入一定量的再生胶。所谓再生胶,就是用废旧的橡胶制品经回炉处理后又重新获得可塑性的胶料,即将废旧的橡胶制品经分类后粉碎成粉末,再用磁选、风选等各种方法以除去混在胶末中的金属和纺织材料,然后将胶末和软化剂、活化剂等一起在高温脱硫罐内进行化学处理。这时有些硫桥就给拆了,原来那种大的网状结构也被打破,变成小的网状结构,甚至成为链状结构。这样,可塑性就大大提高。

将脱硫后具有可塑性的再生胶,再加入一定量硫磺,使它们充分混和后,就可加工成各种形状的制品,最后在均匀加热下,脱硫的再生胶又和硫磺发生硫化反应,形成硫桥,使其又重新获得较好的强度和弹性的新制品了。

三、橡胶的分子结构和性能的关系

“事物发展的根本原因,不是在事物的外部而是在事物的

内部,在于事物内部的矛盾性。”同样,橡胶的许多性能也是由它的内部结构所决定的。

(一)分子结构的化学本性对橡胶性能的影响

橡胶的分子都是线型的分子结构。当分子链上取代基的极性越小、体积越大而使分子链间作用力减小时,分子链就易于自由运动,也即分子链愈柔顺,因而其弹性也越大。柔顺性大的分子链在更低温度下,才会冻结而失去活动能力,因而耐寒性也越大。

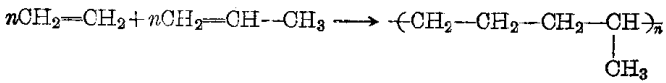
此外,分子链间作用力还影响橡胶的透气性,当分子间作用力大时,分子链就越难自由运动,因而不易形成被气体分子钻进去的空间,这样的橡胶就较气密。

氯丁橡胶、丁腈橡胶和氟橡胶是闻名的耐油橡胶,而一般橡胶制品是不能接触油类物质的。氟橡胶耐油性优于丁腈橡胶,丁腈橡胶又优于氯丁橡胶。从它们的结构上看,三者都有一种特性基团——氟($-F$)、氰($-CN$)、氯($-Cl$),而这些基团极性的大小为: $F > CN > Cl$, 所以橡胶分子链上取代基团的极性愈大,含量愈多,则耐油性愈好。但是,引入极性基会增加分子间的作用力,使分子链柔顺性下降,有损其耐寒性。故一般说,耐寒性与耐油性是有一定矛盾的。

再如,橡胶的老化问题。天然橡胶的致命弱点是容易老化*,这是因为分子链上含有易被氧化的双键存在,经过硫化后,这种双键的数目是减少了,但剩下的还不少。其他如丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶等由二烯烃聚合或共聚的合成橡胶,主链上也会有多个双键,因而也更容易受氧作用而易于老化。因此,一般的橡胶制品不宜在日光下曝晒,更不能在煤炉旁烤烘。

* 橡胶制品日久后变软发粘,出现裂纹的现象,叫做老化。

但是，乙丙橡胶就不一样了。它是由乙烯和丙烯进行二元共聚，即，



聚合后长链分子中再也没有 $-\text{C}=\text{C}-$ 这种结构了，所以它的耐臭氧性、耐气候和阳光老化性能特别优异。它的缺点是：由于没有双键，硫化困难，限制了它的应用。因此，近年来，将乙烯、丙烯和某些二烯烃进行三元共聚来解决这个矛盾。

(二) 分子量和分子量分布对性能的影响

橡胶的许多性能都随着分子量的变化而变化。当分子量较低时，强度和弹性都较低；随着分子量的增大，强度和弹性几乎成正比地增大。但是到一定程度后，分子量再增加，非但性能变化不大，反而橡胶变硬，塑性锐减，不易与配合剂混匀，给加工造成困难。

其次，橡胶和其他高聚物一样，都具有多分散性。在同一块橡胶中，分子量有大有小。如果某一分子量的分子数(或重量)特别多，比较集中，而别的分子量的分子数(或重量)较少，那么我们就说这种橡胶的分子量分布较窄；反之，就是分布较宽。对于橡胶的性能来说，当有低分子量分子存在时，这种分子链的可塑性较大，就相当于增塑剂的作用，因而有利于改善加工性能，但是另一方面，低分子量部分的存在，对强度、弹性等物理机械性能又有不良的影响。

因此，在满足加工要求的前提下，合成橡胶的分子量应该适当大些，分子量分布应该调节得适当宽些。

除了上述因素以外，橡胶中单体分子在空间排列的方式对橡胶的性能也有很大影响。

*

*

*

以上我们讨论了塑料、纤维、橡胶等一些品种的生产原理及其结构、性能和使用间的关系。这样的分类讨论主要是为了使用上的方便，却丝毫不应该形成一种绝对的概念。

事实上，我们已经接触到了同样的单体经过不同的聚合反应，可以形成不同的材料。例如，丙烯是塑料聚丙烯的主要原料，倘若丙烯在定向聚合催化剂存在下进行定向聚合的话，所得聚丙烯可以用来纺丝成丙纶纤维。

即使合成了同一种合成树脂，经过不同的加工成型方式，也可以获得不同的材料。例如，聚氯乙烯可以压延成塑料薄板，也可以溶纺成氯纶纤维；但如在加工时加入发泡剂，制成具有类似橡胶弹性的泡沫聚氯乙烯，就可用来压制塑料凉鞋。

甚至即使是同一材料，在不同的使用条件（如外界温度等）下，也可以改变其原来的特征。例如，丁腈橡胶的耐油性能十分优异，但在 -32°C 以下就要发硬而失去弹性，简直象一块塑料了。

由此可见，所谓塑料、纤维、橡胶本身都不是绝对的，而是随着聚合方式、加工成型、使用条件的改变而互相转化。所以，我们不要从纯粹的定义出发，而要从客观存在的事实出发，从分析这些事实中找出它们之间的区别、互相联结、互相转化的规律来。

当我们解剖了一条柔性线型高分子链的结构特征后，我们找到了在柔性高分子链上存在二种运动单元：一种是大分子链整体，另一种是链中的个别链段。从大分子链整体的结构来看，由于它们之间存在有一定的分子间力，以致不易活动，使高聚物具有固体的特征；但另一方面，由于高分子链节或个别链段可以自由旋转、自由运动，以致同一分子中相距较远的各部分的运动几乎互不相关，链段可以看作独立的活动

单位，这使高聚物又具有非常大的弹性和一定的柔软性。高聚物的许多特性都是和高分子链结构的这种两重性息息相关的。

当温度很低时，分子链的能量很低。除了原子的振动以外，整个分子链和个别链段都不能自由运动，好象被“冻结”一样。这时在外力的作用下，所能发生的形变很小，整个高聚物就象玻璃体一样坚硬，所以我们又叫玻璃态，平常所谓的塑料，就是处在这个状态。

随着外界温度的升高，分子获得了一定能量，其活动能力也增强了。当达到某一温度时，其中一种运动单位——链段开始运动了，而且随着温度升高，可以自由运动的链段数目也越来越多，分子链上可动部分也越来越长，这时在外力作用下所能发生的形变可能达到一个很大的数值，这样就表现出很高的弹性，这时高聚物处在一种高弹态（见图 5-12）。

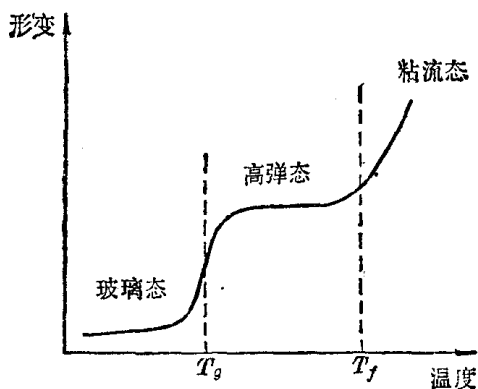


图 5-12 高聚物的力学状态

人们把由玻璃态向高弹态转变的温度叫做玻璃化温度，用 T_g 表示。对于每一种合成树脂来说，只要它的结构肯定，则在一定条件下测定它的玻璃化温度是特定的，而这个高聚

物究竟表现出橡胶还是塑料的性能，这是相对的，有条件的，可以相互转化的。这个转化的条件，就是加工成型或使用时的外界条件等。例如，当外界使用温度在 T_g 以下时，高聚物就象塑料一样；而在 T_g 以上时，就表现出橡胶的性能了。平常我们习惯于把 T_g 在室温以上的高聚物称为塑料， T_g 在室温以下的就叫做橡胶。作为一种塑料，高聚物的 T_g 要越高越好；可是作为橡胶， T_g 却越低越好。几种高聚物的玻璃化温度 T_g 可参见表 5-7。

表 5-7 几种高聚物的玻璃化温度

高 聚 物	T_g (°C)	高 聚 物	T_g (°C)
聚 苯 乙 烯	80~100	锦纶-66	48
有 机 玻 璃	57~68	天 然 橡 胶	-73
聚 氯 乙 烯	75	丁 苯 橡 胶	-60~-75
聚 乙 烯 醇	85	氯 丁 橡 胶	-40~-50
聚 丙 烯 腈	>100		

对于某一高聚物来说，玻璃化温度是确定的，但不是不可变的。当着人们通过共聚、共混、加入增塑剂或采用定向聚合等各种措施后，都可以使原来高聚物的 T_g 发生改变，从而提高其耐寒性或耐热性。而这种措施的实质或是改变了分子链的柔顺性；或是改变了分子间的作用力；或是改变了分子结构的规整性，从而使分子链的运动形式发生变化。例如，一般的聚苯乙烯 $T_g=80^\circ\text{C}$ ，而定向聚苯乙烯，由于分子排列规整 $T_g=240^\circ\text{C}$ ，这样其耐热性提高了。

然而，矛盾的运动并不到此结束了。当着外界的温度继续升高时，分子链得到的能量是如此之多，以至于从一些链段到整条分子链都可以自由运动，从而使各高分子链之间发生了相对的滑动。这时高聚物就象液体一样而发生了粘性流动，

所以人们又叫它为粘流态。

同样地,由高弹态向粘流态转变的温度叫做粘流化温度,用 T_f 表示。

粘流化温度 T_f 的高低,对于高聚物的加工有着十分重要的意义,一般对加工来说,总希望 T_f 越小越好。然而从使用上——如高聚物的耐热性来说——却希望 T_f 越高越好。而 $T_g \sim T_f$ 之间温度距离又决定着橡胶类物质的使用温度范围。

至于纤维,由于纺丝成型后,经过拉伸-热定型处理,部分形成结晶,其实际情况要复杂得多。

掌握了高聚物的 T_g 、 T_f , 以及它们与分子结构的关系以后,人们就可以通过改变高聚物的分子结构,从而使分子链的运动形式发生变化,以期获得预定性能的高分子材料。

学 习 指 导

一、目的要求

1. 通过塑料、纤维、橡胶主要品种的学习,复习和运用前面学过的知识,初步了解这些品种的生产原理、性能和使用上的特点,各类在加工成型上的大致过程,为合理使用、维修这些材料提供有关的基本知识。

2. 通过本章学习,一般地了解合成高分子树脂的两类基本聚合反应及生产上常用的几种聚合方法。

3. 认识三大合成材料与高分子的关系,从高分子的结构及化学本性上所具有的不同于低分子的特异性来理解高分子化合物的优良性能。

二、内容提要

1. 概说三大合成材料在国民经济中的重要性;三大合成材料的性能与高分子结构的关系。

2. 合成高分子树脂是三大合成材料的基础,故先简单介绍树脂合成中的二类聚合反应和生产上实施的方法。通过加聚反应介绍一种游离基反应历程,这种历程是有机化学中常见的一类基本反应历程。这是

本章的难点。

3. 通过聚氯乙烯塑料的生产及制品性能的介绍了解一般热塑性塑料的特征、加工成型及如何合理使用、维修等；通过环氧树脂的介绍了解一般热固性塑料的制造及性能，重点介绍环氧树脂作为粘合剂方面的应用。

4. 复习和综合运用已学过的知识，着重讨论腈纶、涤纶、锦纶、维纶等生产原理，及其性能和分子结构的关系。

对于成纤高聚物的要求，以及成纤加工中纺丝及拉伸所起的重要作用也作了扼要阐述。

5. 简单介绍合成橡胶的生产及发展概况，讨论橡胶的性能与分子结构的关系，以及橡胶加工过程中硫化这一步对橡胶制品的特殊作用。

6. 用高聚物的三态总结高分子合成材料，以辩证观点注意它们的相互联系及转化。

复 习 题

1. 你曾经接触到那些高分子材料？学习本章以后，你觉得应该如何合理地使用和保存？

2. 怎样从高聚物的内部结构和外界条件去理解高聚物所特有的使用性能？

3. 实施聚合反应，目前一般用那几种方法？各有什么优缺点？

4. 塑料制品破损以后，怎样进行修补？

5. 思考下列各名词的含义：

(1) 加聚、缩聚、共聚；

(2) 热塑性、热固性；

(3) 增塑剂、稳定剂、硬化剂；

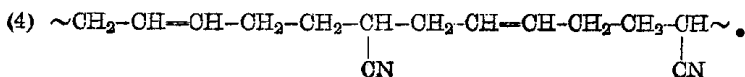
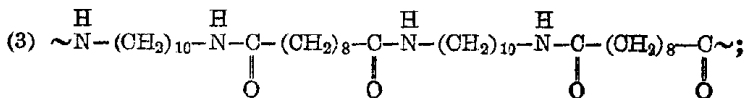
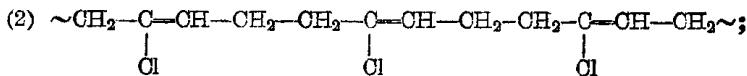
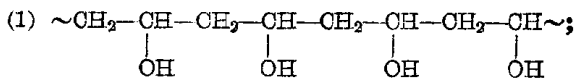
(4) 纤维、纤维素；

(5) 单体、链节、聚合度；

(6) 橡胶、橡皮；

(7) 线型结构、体型网状结构、有规立体结构。

6. 下列结构的高聚物是由何种单体经加聚还是缩聚反应（包括共聚反应）合成的？并指出各属于什么高分子材料。



复习题答案

第一章

3. (1) C_8H_{18} , $C_{13}H_{28}$, C_5H_{10} , $C_{12}H_{24}$, $C_{28}H_{58}$, $C_{28}H_{56}$, C_7H_8 。

(2) 烯烃或环烷烃 芳香烃 炔烃或环烷烃 烷烃
 丙烯或环丙烷 苯 己烯或环己烷 己烷

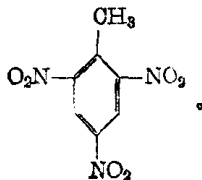
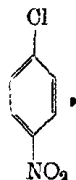
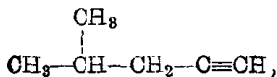
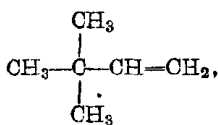
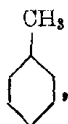
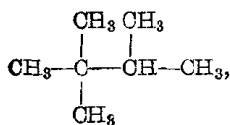
炔烃 芳香烃
 丙炔 乙苯。

4. (1) 2-甲基丁烷, 2,2-二甲基戊烷, 2-甲基丁烯-[1],

丁烷-[2], 2,3-二甲基戊烷, 邻-硝基甲苯,

2,2-二甲基戊烷和 2,3-二甲基戊烷互为同分异构体。

(2) $CH_3-CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-CH_2-CH_3$, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2$,



9. 38016 公斤。

第二章

4. (1) 2-乙基己醇, (2) 2-甲基戊酮-[3], (3) 甲乙醚,

- (4) 3-甲基丁醛, (5) α -甲基丙烯酸甲酯, (6) 乙酸酐,
 (7) 丙酰氯, (8) 十六烷酸(软脂酸), (9) 丙酰胺,
 (10) 氯乙酸。

5. (1)(2)(3)(6)能。

7. 含氮量 46.7%; NH_3 , CO_2 。

9. $\text{Cl}_3\text{C}-\text{COOH} > \text{ClCH}_2\text{COOH} > \text{HCOOH} > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ 。

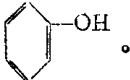
第三章

5. 364.4 公斤; 273.8 公斤。

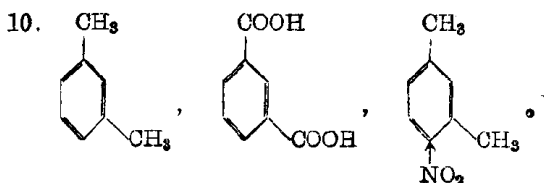
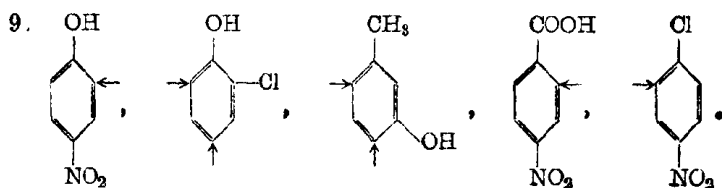
8. 带负电荷的阴离子。

第四章

3. 二硫代磷酸酯, 硫代磷酸酯, 氨基甲酸酯。

6. $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$, 

7. 邻-甲基苯甲醇, 间-甲酚, 间-溴苯酚, 1, 3, 5-苯三酚(或间-苯三酚)。



原
书
缺
页

[G e n e r a l I n f o r m a t i o n]

书名 = 有机化学知识

作者 = 上海师范大学《有机化学知识》编写组

页数 = 378

SS号 = 10937774

出版日期 = 1976年05月第1版

封面页

书名页

版权页

前言页

目录页

绪论

第一章 石油和烃

第一节 石油及其加工

第二节 天然气和甲烷、烷烃

第三节 石油的裂解 不饱和烃

第四节 石油的重整 芳香烃

学习指导

第二章 农林产品的利用 (一)

第一节 淀粉、纤维素及其利用

第二节 酿酒 酒精和醇

第三节 糠醛和醛 丙酮和酮

第四节 制醋 醋酸和羧酸

第五节 制糖

第六节 造纸 人造纤维

学习指导

第三章 农林产品的利用 (二)

第一节 油脂

第二节 蛋白质

第三节 中草药有效成分及其提取方法

第四节 农副产品综合利用大有可为

学习指导

第四章 有机农药

第一节 有机农药概述

第二节 杀虫剂和杀菌剂

第三节 除草剂 - 除草醚

第四节 植物生长调节剂

第五节 正确对待有机农药

附录一 几种主要作物的病虫害及防治

附录二 有机农药对高等动物的毒性

附录三 常用农药的混合使用

附录四 常用乳剂、水剂有机农药的简易鉴别法

学习指导

第五章 塑料 纤维 橡胶

第一节 树脂的合成

第二节 塑料

第三节 合成纤维

第四节 合成橡胶

学习指导

复习题答案

附录页