

蘇聯的高分子化學及其學派

馮新德 胡亞東

高分子化合物化學(高分子化學)是一門新興的科學。像有機化學的其他許多部門一樣,在最近二十多年來才從有機化學中分離出來,發展成爲一門獨立的科學。高分子化學是天然與合成橡膠工業、天然與合成纖維工業、塑料工業、油漆、塗料、黏膠以及其他有關高分子化學工業的基礎科學。高分子化學在應用物理化學、膠體化學和物理學的方法方面,比有機化學的其他部門來得更爲廣泛。

我們知道,在科學的邊緣領域上,關係着兩種或更多種科學的理論問題,是具有重大意義的。科學在這裏的發展常常是最有力的,現在科學領域中的所謂生長點有許多都是邊緣科學,有很多的例證,今天的高分子化學也就是一個典型例子。

高分子化學在蘇聯的化學科學中有着迅速生長的特別領域。他們不僅已經能够用人工方法合成各式各樣的高分子化合物,並且在合成工業中,就生產量來說,高分子化合物產品已經僅次於液體燃料而佔居第二位了。高分子化學產品,如橡膠、塑料、纖維等,不僅用來製造各種日常用品,而且是許多工業部門所必需的材料,同時不僅作爲一般用具的材料,而且已經用作許多生產工具的材料。一般的合成橡膠,大家已經都很熟悉,而新的合成橡膠能具有特殊的性能,例如可以耐高溫、耐低溫等;用塑料來製造強度相當於鋼的製件已經成功。有機不碎玻璃是大家都熟悉的材料,新的具有化學穩定性的塑料,可以耐王水和強酸;新的合成纖維可以耐火、耐油,而且不會生霉。高分子化合物如此廣泛地被應用着,它在國民經濟中的重要地位是可想而知的。常有人說,幾乎沒有任何一個工業部門,在那裏高分子化合物沒有得到重要的和有價值的應用,這並沒有過分。恰好說明,如果沒有高分子化合物作爲工業材料,就不能想像許多工業部門能在現代的高度技術水平上發展。

因此這是完全可以理解的。蘇聯共產黨第十九次代表大會向蘇聯科學家提出了光榮而巨大的任務。在這個任務下,提出了須要解決一系列的重大問題,其中有:動力及有機工業原料方面要求更有效地利用煤、石油及天然氣,以便生產更多更好的燃料、油脂、塑料、合成纖維、離子交換劑等工業原料。有機材料方面要求特殊性能的,如耐熱的、化學穩定的、高强度的材料,如特種橡膠、塑料、纖維等。還指出要“增加塑料生產,發展合成物料的製造以代替有色金屬”,“五年內人造纖維的生產應當增加至4.7倍,在1955年產額將超過1940年的11倍”。蘇聯科學院院長涅斯米揚諾夫也指出:“化學家的任務是研究出製造合成橡膠的工業方法,使其在各方面皆優於天然橡膠。塑料和人造樹脂在生產中應用很廣,從膠布、雨衣、襪子一直到汽車和飛機上的零件都有應用。我們的任務是改進人造塑料的技術,使其在堅固性上能够代替金屬”。爲了完成這些巨大的任務,沒有高度的理論水平和理論的指導是不可能的。因此蘇聯化學家在解決這些實際問題中,進行了多方面的理論探討。全面性的理論研究是爲了更徹底更有效地解決重大的實際問題。

近年來蘇聯科學家取得了巨大的成就。如蘇聯科學院 1952—1953 年總結中指出：有機化學研究所獲得了用石油加工所產生的氣體合成新的人造纖維與增塑劑。在多縮聚理論方面繼續探討反應機構，得出了新的數據，並在這個基礎上，進行研究新合成方法及現有高分子化合物的性質，也製出了新品種的塑料和人造纖維。高分子化學研究所在橡膠的氧化還原性的加硫與去硫作用的研究上，獲得了有價值的成績，由於硫化反應機構的研究工作，提供了製取具有良好機械性能的合成橡膠的實用方法。也還合成了具有很高膠黏性的新型黏合劑，可以在汽車工業和琢磨材料生產中作為鉛錒料的代用品。

二

蘇聯是合成橡膠的真正發源地。化學家們自 A. M. 布特列洛夫有系統地研究不飽和化合物時開始，即已着手處理有關合成橡膠的問題。1859 年，布特列洛夫以二碘甲烷與醋酸銀作用，希望先得到甲二醇的醋酸酯，然後經皂化而得到游離的甲二醇。然而事實上他所得到的只是甲醛的聚合體，他稱之為“二聚甲醛”（диоксиметилен），這也就是我們現在所知的多聚甲醛。1861 年，他發表了“關於次甲基衍生物的歷史”，說明用石灰水處理多聚甲醛得到了醣類物質，稱 метиленилан，這就是具有糖類性質的物質的首次合成；同時也敘述了關於製備次甲基的實驗。從這些實驗結果，他得出了重要的結論：當銅和水與二碘甲烷作用時，並不生成次甲基，當 CH_2 分子釋出時，它即倍加起來而生成乙烯及其他具有 C_nH_{2n} 分子式的碳氫化合物。顯然，在次甲基及其高級同系物之間存在着若干種聚合物，同時根據所得結果看來，很可能說明了次甲基是不能以游離狀態存在的。在任何情況下，這些結果都是分子複雜化有趣的例子。當布特列洛夫在理論上的看法形成了結構理論後開始系統地研究聚合問題，當時對聚合反應的過程，他應用了“縮合”這個名詞。這些工作與他初次研究二碘甲烷的性質以及合成第三醇類的工作有着一定的聯系。

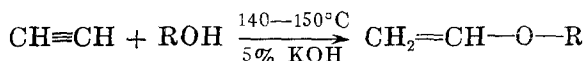
在 19 世紀 70 年代，布特列洛夫首先確定了異丁烯的聚合性能，並研究了氯化鋅與硫酸對異丁烯的作用以及異丁烯的二聚體和三聚體的結構。關於他的稀硫酸對異丁烯作用的研究，已經成為含有 C_4 餾分的石油裂煉氣體中分離異丁烯以製取異丁橡膠的基本方法。此外，三氯化硼對不飽和碳氫化合物——丙烯的聚合作用的研究，在今天還是具有重大的實際意義的。因為我們可以通過異丁烯在低溫及三氯化硼的作用下，合成非常重要的高辛烷值汽油；也可以用來製得具有優越性能的，例如具有抗氧化、耐酸及不易透過氣體等性能的合成橡膠——異丁橡膠。必須指出，布特列洛夫在不飽和碳氫化合物方面的研究不只是發現了個別烯類化合物的聚合性能，而且在他的化學結構理論的基礎上，根據系統地研究與實驗，也說明了烯類化合物的聚合能力決定於它們的化學結構。

應該指出，門捷列夫雖然在有機化學方面進行的實驗工作很少，但也注意到了聚合反應。在 1867 年 12 月俄國自然科學工作者第一次代表大會上，他曾與 Ю. 弗里茨蕭一起作了“論從煤製取的新碳氫化合物”的報告，並斷定在硫酸作用下，這個碳氫化合物可以生成聚合物。此外，門捷列夫在硝化纖維的工作上，也研究過乾燥和塑型的方法。

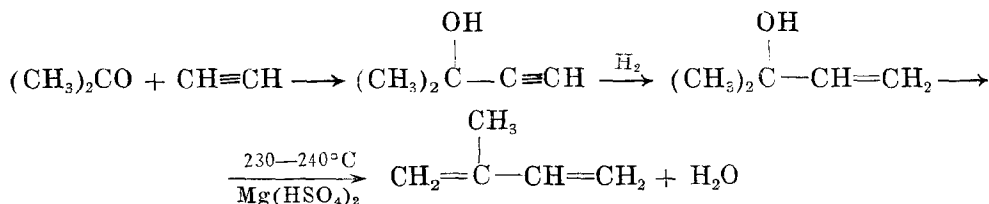
布特列洛夫的學生們繼承了他在不飽和碳氫化合物聚合方面的工作。A. M. 扎依采夫在 1878 年報告了關於碳氫化合物 C_6H_{10} 及其聚合物（二聚體） $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$ 的製取。A. H. 維施涅格拉茨基和 M. Д. 里沃夫注意到了硫酸不僅可以引起異丁烯聚合，對異戊烯也有相同的作用。И. А. 康達柯夫和 A. E. 法伏爾斯基的工作具有更重要的意義。

三

A. E. 法伏爾斯基是布特列洛夫的最優秀的學生。他繼承了布特列洛夫的工作，並在自己的科學活動的初期就找到了自己的道路。早在布特列洛夫實驗室工作的時候，他已經注意到單取代乙炔在加熱和醇鈉或醇鉀作用下，轉變為異構體的雙取代乙炔，例如乙基乙炔轉變為二甲基乙炔。粗看來不是一件大事，却是此後研究那些複雜變化的開端，找到了不飽和烴的某些特性。在 1891 年他發表了“論不飽和烴的異構化的歷程問題”的論文，許多有價值的工作是被他的學生們所完成的。在這些工作中，首先是 2-甲基丁二烯的合成和結構的確定，是在 1897 年戈嘎茨基 (В. П. Гадзяцкий) 和莫基也夫斯基 (В. А. Мокиевский) 所完成的。遠在 1888 年，法伏爾斯基已經指出，在粉狀苛性鈉存在時，乙炔可以與醇類作用而得到乙烯醚，



在 1891 年他用甲基乙炔與乙醇作用得到了 α -甲基乙炔基乙醚，由於當時乙炔是不容易得到的物質，因此這反應不能引起工業方面的注意，50 多年後他又和他的學生 М. Ф. 蕭斯塔可夫斯基研究出製取乙烯醚的許多方法，指出了乙炔在高壓和高溫下進行反應的可能性，這樣就為近代的乙炔化學開闢了道路。1940 年法伏爾斯基還發表了他的合成 2-甲基丁二烯的有趣的方法：先從乙炔與丙酮縮合製成二甲基乙炔基甲醇 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ ，收率高達 75%，而德國的梅林所試驗的方法收率只有 35%。再將二甲基乙炔基甲醇先行加氫得二甲基乙炔基甲醇，而後脫水即得 2-甲基丁二烯。



這個工作得到了極高的評價，因而獲得了斯大林獎金。法伏爾斯基在不飽和烴方面的研究，奠定了合成橡膠的基礎，由而開闢了合成橡膠的領域。

四

法伏爾斯基的學生 С. В. 列別捷夫 (1874—1934) 是法伏爾斯基學派的最優秀的代表人物，也是布特列洛夫學派的繼承者之一。他是世界上首先擬定了丁二烯合成橡膠的生產方法並用於工業，因而免除了蘇聯自國外輸入天然橡膠。他的丁二烯合成橡膠方法是世界聞名的。早在 1908 年，根據法伏爾斯基的建議，列別捷夫開始了不飽和化合物——溴乙烯和丙烯酸酯的聚合作用的研究，同年，在化學學會作了關於丙烯酸酯聚合作用速率的報告。此後即進行了丁二烯、丙二烯、乙烯以及乙炔類化合物的研究，1909 年 12 月作了關於丁二烯型的熱聚合作用的報告，並展覽出首先製得的丁二烯的熱聚合物樣品。到 1912 年末，寫成“丁二烯型化合物聚合作用方面的研究”的碩士學位論文。在這些研究中，他研討了丁二烯型化合物的相對聚合速度，溫度對於聚合過程的影響，所得聚合產物的特性以及它們的結構。根據他自己的實驗工作，建議了聚合作用的機構，提出了聚合反應的規律性，我們應該稱之為“列別捷夫的丁二烯型化合物的聚合規則”。這些規則對於實際選擇所用的單體以及聚合條件具有十分重要的意義。

這一段的工作對合成橡膠工業製法的研究可說已經接近成功,但是革命前的俄國經濟的落後,又在專制政治條件下,不可能重視列別捷夫的工作,因此不能有效地實現他的理想。

在 1902—1906 年間,俄國化學家在俄國物理化學會誌上發表了不少關於用催化法使酒精轉變為丁二烯的有關問題。在 1910 年, O. Г. 菲里保夫公佈了將乙醇蒸氣通過金屬鋁使之接觸分解以製造丁二烯的方法, 值得注意的是列別捷夫在完成丁二烯聚合作用研究中所用的丁二烯,正是按菲里保夫方法製造的。此外,在 1915 年,奧斯特羅密斯連斯基(И. И. Остро́м-сленский)提出了二種很有價值的製造丁二烯的方法,第一種方法是將等分的乙醇和乙醛混合通過以礬土為催化劑的加熱銅管而得;第二種方法是從乙醇開始,先使之轉化為乙醛,而後經由乙醛及 1,3-丁二醇最後生成丁二烯,這一方法是奧斯特羅密斯連斯基在 1911 年 9 月已經研究成功,同年 12 月在門捷列夫學會代表大會上作了報告的。1912 年德國化學家開始用以上方法工作。還必須提到 Б. В. 貝佐夫,他是從彼得堡大學培養出來的,也是法伏爾斯基的學生,在 1915 年就已經獲得了用石油熱裂法從石油製造丁二烯的專利。

關於合成橡膠的問題在偉大十月社會主義革命後的初期就提出來了。1918 年 9 月蘇聯最高國民經濟會議曾召集了有關合成橡膠問題的優秀科學家的代表會議,出席會議的有法伏爾斯基、列別捷夫及其他很多代表。當時認為最適合的是貝佐夫的方法,並進行審查奧斯特羅密斯連斯基的方法。直到 1927 年,貝佐夫的方法一直是蘇聯實際從事於合成橡膠研究及技術工作所採用的唯一方法。此後聯共(布)黨第 14 次代表大會決定了國家工業化綱領,在 1926 年宣布了公開徵求合成橡膠的工業製造方法,同時規定競賽提案的時間至 1928 年 1 月 1 日。每個提案應包括製造合成橡膠的詳細記錄以及不少於 2 公斤的樣品。列別捷夫取得了一些化學家的同意組織了一個 7 人小組,積極從事工作,用了一年半到二年的時間,證明了乙醇是工業製取丁二烯的較好原料。在高溫下將乙醇通過脫水及脫氫的混合催化劑轉化為丁二烯,再應用金屬鈉使之聚合。評選委員會認為這項提案很有價值,經過審查決定以工廠規模實現列別捷夫所提出的方法。1928 年列別捷夫在列寧格勒大學創立了合成橡膠的專門實驗室,而合成橡膠工廠則在 1930 年 12 月開工,在 1931 年 1 月製得了第一批的近乎 300 公斤的合成橡膠,以此為原料的汽車試驗輪胎在工廠中製造出來了,而且順利地通過了一切試驗。1932 年 6 月用列別捷夫方法的第一個合成橡膠工廠開始運轉,以後數年中又陸續建立了許多新的工廠,到 1935 年已經年產幾千噸的合成橡膠了。在 1932 年由於列別捷夫的卓越貢獻,他獲得了列寧勳章。在德國,1937 年才開始合成橡膠的生產,應用了俄國科學家 М. Г. 庫契洛夫反應和奧斯特羅密斯連斯基的方法。美國的合成橡膠工業遲至 1942 年才建立起來。

我們知道,雖然德國在第一次世界大戰時期開始試製工業規模的二甲基丁二烯型合成橡膠約 2 噸,但也是以俄國化學家 Н. И. 馬里烏茲和 И. Л. 康達柯夫的研究成果為根據的。早在 1889 年,馬里烏茲首次從二甲基異丙基甲醇 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 與硫酸或鹽酸加熱以製得 2,3-二甲基丁二烯,同時報告了這種碳氫化合物由於濃酸存在而起的聚合作用。1895 年 A. M. 別爾根金確認了戊二烯 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 具有聚合作用的傾向。1900 年布特列洛夫的學生 И. Л. 康達柯夫由四甲基二氯乙烷 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Cl})-\text{C}(\text{Cl})=(\text{CH}_3)_2$ 經氫氧化鉀醇溶液作用而製得 2,3-二甲基丁二烯,把它加熱則部分變成白色的與橡膠相似的彈性體,後來他又將 2,3-二甲基丁二烯放置於密封管中保存,一年以後也變成白色海綿狀橡膠類似物,但其不溶性則與加熱所得的不同,康達柯夫認為自行聚合的聚合物有着比加熱所得者較大的分子量。這些重要的發現,對後來製造合成橡膠觀念的發展具有重大的意義。可以

認為，康達柯夫的實驗證明了合成橡膠的可能性。英國化學家維別爾也說：“我們現在有這種產物，按照化學上的說法，無疑地是天然橡膠的第一種已知的同系物，這對於實現合成橡膠這樣一個一向無從預測而現在日益接近的可能性，首先提供了具體的概念。”上面所述的具有世界意義的合成橡膠工業的創立，是偉大的十月社會主義革命後順利解決重要的科學技術問題的一個光輝的例子。在蘇聯科學院方面，從 1935 年起有機化學研究所的工作也有了很大的發展，其中包括天然與合成高分子化合物的研究。下面敘述的是現代蘇聯高分子化學學派的幾個例子。

五

M. Ф. 蕭斯塔可夫斯基是法伏爾斯基的學生，他循着法伏爾斯基所開闢的乙炔化學的廣闊領域，近年來對乙烯醚類化合物的製備、聚合以及其他化學性能方面的研究，有着傑出的成績。蕭斯塔可夫斯基在 1942—1943 年間發表了一系列關於乙烯醚的合成方法：正丁醇與乙炔有氫氧化鉀存在時在熱壓釜中作用，可得到近乎 80% 產率的乙烯基正丁醚以及相應的乙烯異丙醚，苯甲醇可以得到相應的乙烯醚；二元醇方面， α - ω 丁二醇可以得到相應的雙乙烯醚；三元醇方面，用甘油可得到三乙烯醚；屬於苯酚方面的有苯酚及磷甲氧基苯酚，屬於一元醇衍生物的有 β -氨基乙醇，屬於二元醇衍生物的有 β -乙氧基乙醇。在 1948 年曾發表乙烯正丁醚與 α -甲基丙烯酸作用而得到相應的酯 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OC}_4\text{H}_9$ ，最近又從事於乙炔與己內酰胺合成 N-乙烯己內酰胺以及乙炔與硫醇作用而得相應硫醚的研究。

在 1943 年左右，蕭斯塔可夫斯基也研究了乙烯醚的聚合作用。以三氯化鐵、三氟化硼或三氯化鋁為催化劑研究乙烯甲醚、乙醚、異丙醚、正丁醚、正戊醚以及其他醚的聚合反應，並測定了以三氯化鐵為催化劑時的乙烯正丁醚的聚合熱。他在 1949 年第 6 次蘇聯高分子化學會議上的報告中指出，乙烯醚在光、熱、或氧化催化劑（過氧化物、臭氧、氧、無機氧化物）作用下，不起聚合或聚合不好，必須有酸性試劑（如硫酸、磷酸、鹽酸以及三氯化鋁、三氟化硼等）存在時才容易聚合。他進一步認為，含有 CH_2 基的乙烯類化合物的聚合傾向，可以分成三類：第一類有如乙烯醚以及烷基乙烯醚等需要酸性試劑聚合；第二類有如丙烯酸和酯、丙烯腈、鹵代乙烯等在光、熱或氧化催化劑存在時極易聚合，但用酸性試劑則不易聚合；第三類有如乙烯、苯乙烯及萘乙烯對二種不同催化劑沒有顯著的區別，但比較起來以過氧化物較好。蕭斯塔可夫斯基用銻絡合物的理論，解釋乙烯醚在酸性催化劑存在時的聚合作用，認為這種聚合反應與佛利特爾-克瑞富特反應過程相類似。他也研究了二個系統的離子型共聚合反應，一是乙烯乙醚和乙烯丁醚，二是乙烯異丙醚和乙烯丁醚。結果指出，活性較大的單體它的自聚合反應發生於共聚合反應之前，如要製取具有不同活度的二個單體（乙烯醚）的共聚物，必須減低活度較大的濃度，但當活度較小的單體過剩時，則須繼續加入活度較大的單體。以二種催化劑，過氧化苯甲酰和三氯化鐵，來研究苯乙烯與乙烯乙醚的共聚合反應，應用前者為催化劑時則最初引發過程指向苯乙烯，應用後者為催化劑時則指向乙烯乙醚；但任一單體一經活化，就可以吸引共聚合系統中的第二個組份，也就成為萬能的催化劑似的。

乙烯醚類的聚合體對光以及某些化學試劑相當安定，無嗅，無味，對人體也沒有生理作用。蕭斯塔可夫斯基所合成的乙烯正辛醚和正丁醚的聚合體都是優良的潤滑油硬化劑，比以往所用的聚異丁烯要好。著名的蕭斯塔可夫斯基藥膏也是乙烯醚的衍生物，它是燙傷、凍傷等的鎮痛劑。

法伏爾斯基的另一位優秀學生 И. Н. 納札羅夫以乙炔基乙炔方面的工作而著名，他根據法伏爾斯基的方法，使丙酮或其他的酮與乙炔基乙炔縮合而得到了乙炔基炔醇類，這就大大地擴展了乙炔在合成上的用途，也開闢了製備有機化學中新化合物的道路。乙炔基炔醇非常容易聚合，可以不需要特殊的催化劑，而自動進行聚合生成玻璃狀物質，著名的納札羅夫黏膠即以此為根據，這種黏膠可以黏金屬、玻璃、瓷器、石料、木材、塑料等等。用這種黏膠可以把這些物品黏得這樣牢，以致在把它們打破或拉碎時，是在新的地方而不是在黏合的地方破裂。這種黏膠在光學工業中代替了昂貴的加拿大樹膠，並且性能更好，由此納札羅夫獲得了斯大林獎金。近年來，納札羅夫轉向研究乙炔基乙炔與其他酮類綜合以得到固醇類化合物，以及由乙炔基乙炔合成具有古柯鹼類似性能的含氮雜環化合物藥物。

六

B. B. 科爾沙克是現代蘇聯高分子化學學派中的傑出人物之一。由於他在 1950 年出版的“高分子化合物化學”一書，而獲得了斯大林獎金。這本書是在他與 C. P. 拉斐柯夫於 1943 年出版的“高分子化合物的合成與研究方法”一書的基礎上擴充而成的。1953 年他又寫成並出版了“高分子化合物的一般合成方法”一書，這是屬於“高分子有機化學方法”叢書的第一卷。這些著作對研究與教學工作起了良好的作用。1952 年在“化學的進展”上發表的“高分子化合物在合成方面的成就”一文，就是總結 1949—1951 年間的文獻的著作。在高分子化合物的命名與分類方面，科爾沙克依照大分子鏈中循序着的鏈節的結構，在 1949 年提出了高分子化合物的命名與分類方法，並在 1953 年作了部分的修改。他在高分子化學方面的研究，主要是關於生成聚合物的縮聚反應及其機構，由於他能將所提出的頗有價值的理論問題的結論與實際應用很好地結合起來，在 1953 年被選為蘇聯科學院通訊院士。

科爾沙克在 1935 年左右，在 П. П. 蕭雷根的實驗室中進行醇鈉與氯代縮醛的縮合研究。蕭雷根是俄國卓越化學家之一，在莫斯科化學學派中佔着特殊的地位。他和 H. H. 蕭雷吉娜在碳水化合物方面和纖維化學方面有着著名的研究。他的著作“碳水化合物化學”和“纖維化學”顯然是與高分子化學特別是人造纖維方面極有關係的，這些著作對提高年輕化學家的科學水平起了很大作用。在 1936 年左右，蕭雷根和他的學生們曾用二氯甲烷代替甲醛合成類似的酚醛塑料。

科爾沙克在 1940 年研究過格利納試劑與六氯乙烷的作用，這是與他後來發現在六氯乙烷中格利納試劑可以引發苯乙烯聚合反應極有關係的。後來對富瑞特爾反應中，催化劑與鹵代烷形成絡合物方面作出了極有價值的研究。在這方面，科爾沙克轉入研究在三氯化鋁型催化劑作用下，氯甲苯可以縮合成多次苯基甲基 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{}$)_n 的高分子化合物，並確定其結構。隨着又研究了苯與二氯乙烷的縮合作用而得到多次苯基乙基，並研究了作用物的比例對所得聚合物分子量大小的影響，再進而從二苯基甲烷在三氯化鋁存在時，得到多次苯基甲基；從二苯乙烷得到多次苯基乙基；二苯丙烷得多次苯基丙基等而發現了新的縮合反應，所謂芳基交換作用或者叫作再芳化作用。關於從二苯丁烷則只能得四氫化萘(tetralin)的問題，他也作出了解釋。

科爾沙克及其共同工作者研究了二元酸與二元胺、二元醇、氨基酸的縮聚作用，在大量實驗數據的基礎上，建立了線型縮合的理論，這種理論能夠解釋多縮合反應的規律，並從而可以調節反應的進行。這方面的研究成果也就是他的最主要的貢獻。科爾沙克與拉斐柯夫於 1945

年左右開始研究己二酸與二元胺的縮聚反應，發現反應物質之間的對比對縮聚反應有極大的影響，只有反應物質有着相等當量比例時，才有可能得到高分子量的聚合物，從而證實了分子量的大小與一反應物質的過剩量成反比；隨後對於縮聚反應內鏈終止成長的原因作了詳盡的研究，認為由於反應物質的功能團可以發生各種不同的化學變化，因而促使功能團喪失活度或完全破壞。在己二酸與乙二胺縮合時，發現末端氨基能與羰基縮合脫水而成含氮五員環作為端基，因此鏈便中斷；又己二胺與己二酸縮合時，發現羰基裂解放出二氧化碳。在二元酸與二元醇縮聚反應中，也證實了反應物質的熱安定性對於所得高分子聚合物具有重大的意義；由於乙二酸和丙二酸的熱安定性小，所以它們與二元醇類作用時便難於生成高分子聚合物，也同樣證明在縮聚反應時除非末端功能團不起分解作用，才能得到極高分子量的聚合物。

科爾沙克也指出縮聚反應的平衡性和可逆性是縮聚反應的特點。在生成高分子聚合體的同時，也同樣發生破壞反應，這就是由於反應物質和成長的鏈之間的相互作用，以二元酸與二元胺或二元醇的反應來說，即進行酸解、氨解或醇解等，於是鏈發生中斷。他也研究了高分子化合物的破裂趨勢與分子量的關係，發現分子量增大則破壞趨勢也增大，也就是說，首先促使最大的分子破裂，因而所生成的多縮合產物，按分子量的分佈說來，是有極均勻的組成的。科爾沙克不僅研究了二元酸與二元胺的縮聚反應，也製取了可溶於有機溶劑而有作為膠黏劑、塗料等發展前途的聚酰胺；也不僅研究了二元酸與二元醇的縮聚作用，也還製得了具有優良機械性能與絕緣性能的聚酯。

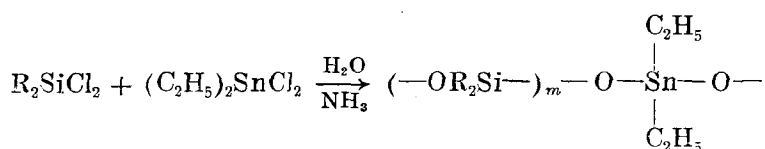
蕭雷根與蕭雷吉娜在 1935—1939 年之間研究了多種苯乙烯衍生物的聚合能力，指出了取代基長度、空間阻礙以及分子量大小等因素，並認為溫度高則聚合速度快，但聚合度則減低。科爾沙克在聚合反應方面，在 1948 年左右也研究了單體結構對聚合能力的關係，對於取代基大小及數目的影響，指出空間阻礙這個因素，並合成了若干作為單體的乙烯類化合物，觀察它們的聚合能力來證實空間阻礙因素，也指出有些因空間阻礙而對游離基型聚合反應喪失能力，但對於離子型聚合反應還可以進行。他也指出引入極化取代基到乙烯分子中則增加聚合能力。此外，還提出了己內酰胺水解聚合的反應機構。近年來，對二異氰酸酯類與二元醇類的共聚合反應也進行了基本性的研究。

七

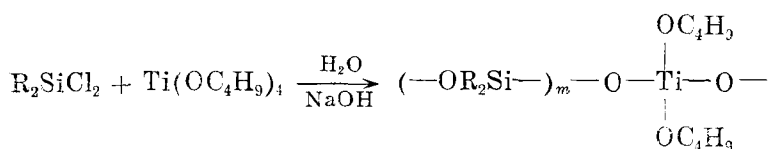
近 20 多年來，人們對於硅有機化合物逐漸發生了極大的興趣，這是因為高分子硅有機化合物在工業上有許多寶貴的性能例如耐熱與絕緣。這方面的研究工作開端於蘇聯。1933 年，蘇聯硅有機化學研究的先導者 B. H. 多爾果夫出版了他的著作“硅有機化合物化學”，他在書中指出了硅有機化合物將有廣闊的前途。不久之後，蘇聯化學家 K. A. 安德里阿諾夫取得了 1937 年蘇聯發明權證書 55899 號，其中敘述了在工業上極其寶貴的幾種含硅合成樹脂的製造方法，即由正硅酸酯進行水解，將所得的羥基衍生物進行縮合而得樹脂狀的高分子硅有機化合物。他又在 1939 年指出了苯基聚硅醚以及苯甲基聚硅醚在工業上的寶貴性能——卓越的耐熱性能及絕緣性能，於是奠定了硅有機化學中新領域的基礎，也就是說，高分子硅有機化合物化學在近二十年來已經成為硅有機化學發展上的最重要的方向。安德里阿諾夫積極地領導開展着高分子硅有機化合物方面的研究工作，高分子硅有機化學是蘇聯化學領域中的一個生長點。至於美國在這方面的廣泛注意是 1941 年以後的事，直到 1944 年才有工業產品。

正硅酸酯是合成高分子硅有機化合物的一項重要原料，因而正硅酸酯的合成是首先遇到

的問題，由於四氯化硅與醇的反應有其複雜性，因而條件的研究是十分基本的。1940 年安德里阿諾夫提出以加熱法除去副產品氯化氫和未進行反應的化合物，並發現除溫度條件外，所用醇的水分是影響收率的重要因素。關於用四氯化硅與格利納試劑作用製取烷基氯硅烷 ($R_n Si Cl_{4-n}$) 時，要用乙醚為溶劑，因而工廠條件難於採用，安德里阿諾夫證明可以有效地用正硅酸乙酯代替乙醚，由此合成了一系列的烷基及芳基氯硅烷，並且大大簡化了反應生成物的分離手續，使這一方法獲得了工業上的價值。安德里阿諾夫在他的著作 1946 年出版的“硅有機高分子化合物”一書中，詳盡地敘述了烷基乙氧基硅烷的水解反應及脫水反應，他認為水解速率是由直接連結在硅原子上的烷基的數量以及烷基的大小所決定的，烷基的數量大則水解速率高，烷基大則速率低。他也曾研究各種乙基乙氧基硅烷在水解縮合反應中的黏度與分子量的變化，並測定了它們的偶極矩和水解中間產物的介電常數。安德里阿諾夫對於這些高分子硅有機化合物已經卓有成效地應用於工業中去，例如防水膜、耐高溫漆（耐溫達 350—450°）和用聚矽氧烷製成的絕緣漆、黏度係數很低的潤滑劑等等。由於這些傑出的貢獻，安德里阿諾夫獲得了斯大林獎金。在 1953 年，安德里阿諾夫對硅有機化合物的命名與分類方法提出了建議與原則。最近安德里阿諾夫開始了研究含有其他金屬的高聚物，他用二氯二乙基錫與二氯二乙基硅烷共同水解，得到了含錫的高聚物：



含錫的高聚物是與玻璃相似的物質，溶解於有機溶劑中。用同樣的方法也製了含鈦的高聚物：



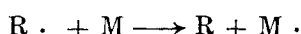
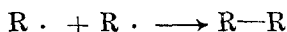
這些工作還是剛在開始，但是合成硅—氧—錫型和硅—氧—鈦型高聚物的可能性應該是無疑的。

八

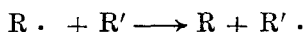
關於聚合反應機構方面的研究工作，現在有很大一部分是在 C. C. 梅特維捷夫通訊院士領導下進行的。梅特維捷夫在三十年代初期開始研究氧化反應，在研究脂肪族化合物的氧化反應問題上發展了蘇聯偉大學者巴赫關於氧化反應的鏈鎖反應動力學的理論。1933 年以後梅特維捷夫開始了聚合反應機構的研究，這個工作一直繼續了 20 多年，到目前為止梅特維捷夫已經領導並發展了一支強大的學派，工作仍在不斷進行中。梅特維捷夫在聚合反應方面的工作大致可分為四個方面：（一）一般聚合反應機構及動力學的研究；（二）催化聚合反應的研究；（三）共聚合反應；（四）乳液聚合反應的研究。最近又在氧化還原引發問題上開始了工作。

梅特維捷夫早在 1935 年就發表了關於聚合反應的鏈鎖反應性質的文章，他首先研究了氯乙烯在過氧化物及過氧化氫物影響下的聚合反應；氯丁二烯及丁二烯在金屬鈉影響下的聚合反應，從動力學的分析中指出反應是鏈鎖反應過程的性質。在 1940 年發表了醋酸乙烯聚合反應動力學的研究工作，詳細地分析了動力學數據，證明聚合反應速度與引發劑（過氧化苯甲酰）

濃度的平方根成正比，與單體的濃度成正比。並指出由於過氧化苯甲酰分解而產生的游離基 $C_6H_5COO\cdot$ 一是聚合反應的生長中心，實驗證明 $C_6H_5COO\cdot$ 連結在分子鏈的端部。在研究苯乙烯的聚合反應時對氧的影響做了詳細的考慮 (1944)，認為聚合反應與氧化反應有共同的地方，都是鏈鎖反應。梅特維捷夫在研究氯丁二烯的溶液聚合反應時 (1940) 指出可以利用從碘化氫中游離出碘的事實來證明長鏈游離基的存在。同時指出鏈的不斷增長是因為反應介質的黏度很大，因而使長鏈的活動性受到了限制，不能進行兩個鏈相互結合的鏈終止反應。他在研究丙烯腈在水溶液中 (引發劑為過硫酸鉀) 的聚合反應時 (1948) 指出聚合反應速度與單體濃度的 2.5 方成正比，引發作用是通過引發劑 (P) 與單體 (M) 的複合物而進行的。並認為鏈終止反應或是因兩個長鏈游離基的相互結合或是因長鏈游離基與單體或溶劑進行置換反應而進行的：



鏈終止反應也可能是由於長鏈游離基與不活潑的高聚體相碰撞而進行的：



梅特維捷夫還研究了 (1943) 在苯乙烯聚合反應中溶劑的鏈傳遞作用，各種溶劑的鏈傳遞作用按下列次序加強苯，甲苯，乙苯，二乙苯，二氯乙烷，四氯化碳。他的研究工作是廣泛的，涉及到聚合反應的每一個步驟。

在共聚合方面梅特維捷夫研究了丁二烯與丙烯腈及 α -甲基丙烯腈的游離基共聚合反應；氯乙炔與偏氯乙炔的游離基共聚合反應；異戊二烯——苯乙烯，異戊二烯—— α -甲基苯乙烯，異戊二烯——丁二烯，基乙炔——丁二烯的離子型共聚合反應。在研究游離基型共聚合反應時得到了近似的共聚合方程式：

$$\frac{M_1}{M_2^0} = \left(\frac{M_2}{M_2^0} \right)^K,$$

$$K = \frac{r_1 \frac{M_1^0}{M_2^0} + 1}{r_2 + \frac{M_1^0}{M_2^0}}.$$

利用這個方程式可以大大地簡化了計算共聚物組成的手續。並指出當

$$\frac{M_2}{M_1} = \frac{r_1 - 1}{r_2 - 1}$$

時可以生成“恆比組成”的共聚物。梅特維捷夫利用共聚合反應速度的動力學公式計算競聚率，這樣可以簡化了按共聚合組成的積分方程式來計算競聚率的複雜手續。

在研究共聚合反應時，證明游離基的活性是按下列次序增長的：苯乙烯，丁二烯，甲基丙烯酸甲酯，氯乙炔，丙烯酸甲酯，醋酸乙炔。並且研究了共聚合速度與單體組成的關係，他指出醋酸乙炔作為游離基，較苯乙烯活潑，而作為單體則它的活性較苯乙烯為小。因此，若聚合作用在純醋酸乙炔中進行，雖然醋酸乙炔分子的活性較小，但是由於它的游離基的活性很大，結果反應速度還是很大的。而苯乙烯的聚合作用也是同樣的，苯乙烯的游離基具有較小的活性，但是苯乙烯分子却很活潑，因而聚合速度是很大的。但在醋酸乙炔中加入少量苯乙烯，則聚合速度大為減小，這是因為醋酸乙炔的游離基容易與較活潑的苯乙烯分子進行反應，但是生成的游

離基，即以苯乙烯為末端的游離基，其活性很小，不易與大量的較不活潑的醋酸乙烯分子進行反應，而此時在反應體系中醋酸乙烯是大量的，因而聚合速度由於加入少量的苯乙烯而大為減小。在這個情況下，苯乙烯的作用與減速劑相同。

梅特維捷夫及其共同工作者在研究異戊二烯與苯乙烯在催化劑 (SnCl_4) 影響下的共聚合時，發現參加共聚合反應不只兩種單體，還有第三個組份即具有雙鏈的聚合物，因此他認為此時競聚率 r_1 及 r_2 就不能適用於表示兩種單體的反應能力。梅特維捷夫及其共同工作者現在還在進行有關共聚合反應理論的研究。

在乳液聚合反應方面，梅特維捷夫也領導着一部分科學家在進行研究工作。他在莫斯科羅蒙諾索夫化工學院合成橡膠教研室所進行的合成橡膠方面的工作大部分是有關乳液聚合反應的問題。梅特維捷夫及其共同工作者研究了各種不同單體在水溶液中，在肥皂溶液中及在乳液中的聚合反應，主要着重在研究反應速度與各種因素的關係。他們指出當用水溶性引發劑時，引發作用與單體的增溶溶解度沒有直接的關係，因此認為丙烯腈及甲基丙烯酸甲脂的聚合反應是在單體在水的分子溶液中進行的。在研究異戊二烯（不溶解在水中）的乳液聚合反應時，梅特維捷夫指出所有反應的三個階段即引發，鏈的增長及鏈終止都在乳化劑存在的地方進行，即在膠束中，在單體——聚合體的顆粒中或在單體顆粒的表面進行，而後者佔極少的成份。在最近的工作中梅特維捷夫指出異戊二烯在肥皂溶液中進行聚合反應時膠乳顆粒的大小是隨聚合進度而增加的，顆粒的數目則隨之減少，總的顆粒表面積保持不變，同時聚合速度也不因顆粒數目的變化而改變，因而得出結論認為聚合反應是在膠乳顆粒表面進行的（不管顆粒是膠束抑或是聚合體）。

梅特維捷夫在最近幾年內又進行了乳液聚合中氧化還原引發系統的研究。對於以異丙苯過氧化氫為氧化劑，以亞鐵鹽，鐵氰化鉀，亞硫酸鈉，亞硫酸氫鈉及對苯二酚為還原劑的引發系統做了詳盡的研究。在研究甲基丙烯酸及丙烯腈在水溶液中的聚合反應時指出對苯二酚參加引發作用是以離子狀態出現的，用異丙苯過氧化氫及對苯二酚所引發的甲基丙烯酸及丙烯腈的聚合反應其反應活化能僅為 7.2 千卡/克分子及 6.9 千卡/克分子。由動力學實驗的結果可以認為氧化還原引發作用是在水相中以離子狀態進行的，因之其反應活化能甚低。從動力學數據分析中可以看出當氧化劑與還原劑的作用很快的情況下，聚合反應速度與氧化劑濃度成反比。

梅特維捷夫在 1935 年就發表了關於催化聚合反應的文章，在這方面最初的工作是研究以鈉為催化劑的丁二烯的聚合反應，認為反應是通過生成鈉的有機化合物而進行的鏈鎖反應。在研究苯乙烯在四氯化錫存在下的聚合反應時指出溶劑的介電常數對反應速度有很大影響，介電常數越大，反應速度越大。反應速度與單體濃度的平方成正比，與催化劑成正比：

$$\frac{dM}{dt} = K[M]^2[C].$$

此外還反駁了有些學者認為參加催化作用的不是 SnCl_4 等化合物而是 H^+ 的看法，並指出只有在低溫及具有較低介電常數的溶液中上述看法才是正確的，而不能用於一般情況。

在聚合反應機構方面他的研究工作是多方面的，而且具有其獨特的研究方法，即從動力學的分析着手，但是他並不單純的研究聚合反應的動力學，這是與英國的梅爾維爾 (Melville) 學派不同的地方。

九

在蘇聯近 14、15 年來和其他國家同樣，在乳液聚合反應方面進行了很多研究工作，一部分是上面所談到梅特維捷夫的工作，而更多更有系統的則是 A. И. 尤爾仁科於 40 年代初期在列別捷夫合成橡膠研究所開始，而一直繼續到今天的一系列工作。在合成橡膠的生產中乳液聚合反應是極其重要的，世界上最早對乳液聚合反應進行研究的是 1935 年以前蘇聯都格特金 (Б. А. Догадкин) 教授。而對乳液聚合反應較有系統的研究工作則是尤爾仁科在 1946 年所發表的文章，在這篇文章中尤爾仁科第一次 (比美國的哈爾金早一年) 提出了乳液聚合反應的膠束學說。這一工作對以後在乳液聚合反應的研究工作上提供了極有價值的參考。

尤爾仁科研究了各種乳化劑對聚合反應的影響。發現聚合反應以後高聚物的顆粒比最初單體在水中分散的顆粒要小幾百倍到幾千倍。而各種不同乳化劑在相同的濃度時對聚合反應速度却有不同的影響，聚合速度按下列次序增長：二丁基磺酸萘 < 松香肥皂 < 油酸鉍 < 油酸鈉或油酸鉀，乳化劑的濃度越大，聚合速度也越大。從上面幾種情況看來，乳化劑的作用就不僅是簡單的穩定作用了。因此尤爾仁科便進一步研究了各種單體在乳化劑溶液中的增溶溶解作用，同時並研究了增溶溶解作用與聚合反應的關係。最後得結論：聚合反應是在膠束中 (micelle) 進行的。而乳化劑之所以能夠影響聚合反應主要是因為它對單體具有增溶溶解的作用，固體乳化劑因為沒有增溶作用，便不能影響聚合反應。增加乳化劑的濃度可使單位體積內的膠束數目增加，因而增加了反應區域，相應地也增加了反應速度。各種不同的乳化劑由於其增溶能力的不同，所以對聚合速度也有不同的影響。尤爾仁科及古夏科夫進一步研究了乳膠 (latex) 的分散度，指出聚合體的顆粒是隨反應轉化率的增加而加大，而顆粒的數目在聚合過程中却保持不變。並指出不同性質的乳化劑對乳膠的分散度 (即顆粒大小) 的影響不同，而這個影響是與不同乳化劑的膠束的大小直接關係。高聚體顆粒的大小與乳化劑的濃成反比。由此看來，很明顯，聚合反應應該在膠束中進行。

最近尤爾仁科及茨維特科夫研究了引發劑濃度與乳化劑濃度對聚合反應的影響。發現增加引發劑的濃度也加大了聚合速度，在引發劑濃度不大時聚合速度與引發劑濃度的平方根成正比。但是當引發劑的濃度達到一定限度時，再增加其濃度則不能影響聚合速度。乳化劑的濃度對聚合反應的影響也和引發劑相同。因此尤爾仁科又研究了引發劑及乳化劑對聚合反應速度的影響的相互關係。認為只有當乳化劑的濃度較高時下列關係才成立：

$$\frac{R_1}{R_2} = \sqrt{\frac{C_1}{C_2}}, \text{ 此處 } R_1 \text{ 及 } R_2 \text{ 為聚合速度 } C_1 \text{ 及 } C_2 \text{ 為引發劑濃度}$$

根據上述情況尤爾仁科做出了下列結論：只有當膠束的數目 (即乳化劑的濃度) 相當多時，由引發劑分裂而產生的游離基才能全部有效地進入膠束中參與引發作用。當膠束的數量很少時 (即乳化劑的濃度不大時) 引發劑的游離基不能 100% 地進入膠束中參加引發作用，部分引發劑的游離基相互作用而消失了活性。

近年來尤爾仁科研究了電解質對增溶作用及聚合作用的影響，實驗指出電解質可以增加單體的增溶溶解度同時也可以增加乳液聚合反應速度。但是當電解質的濃度過高時聚合速度有顯著下降的現象，這也是因為在高濃度電解質溶液中單體的增溶溶解度由於乳化劑的鹽析作用而減低的原因。

乳液聚合反應是比較複雜的，乳化劑不只影響聚合反應，同時也影響引發劑的分解。尤

爾仁科最近研究了各種乳化劑對引發劑分解反應的影響，指出親水性大的乳化劑對引發劑的分解作用沒有很大的促進作用，而親水性較小的乳化劑如硬脂酸鉀等對引發劑(異丙苯過氧化氫)的分解起加速作用。

尤爾仁科現在在勒沃夫(Львов)大學領導着一部分工作者還在繼續進行有關乳液聚合反應的研究工作。

十

蘇聯高分子化學及其學派決不止上面所提到的這一些，雖然一方面是由於簡短的篇幅不可能敘述得更詳盡完善，但也由於詳細的資料還不易得，也就是對這方面所知道的還很不够，這是另一方面的理由。對有些蘇聯的卓越的化學家說得不够充分，甚至只提到一點，也有的根本沒有提到。例如對於蘇聯人造纖維化學有極大貢獻的蕭雷根提得還嫌不够，對蘇聯酚醛塑料有卓越貢獻的 Г. С. 彼得羅夫他在 1951 年與 И. Г. 洛謝夫合著一本“合成樹脂化學”，最近還發表了關於季戊四醇與縮蘋果酸酐的縮合反應的研究。再如法伏爾斯基的學生 С. Н. 達尼洛夫在蘇聯科學院的研究所中領導着天然高分子化合物及其衍生物的研究，最近成功地解決了用硫代硫酸鈉與纖維作用以代替黏液人造絲中所需要的毒性較大的二硫化碳；С. Н. 烏沙柯夫對聚合物的塑化和醋酸乙烯的共聚合及其理論，以及聚合物的化學性能(如聚乙烯醇的脫水)等方面，進行了許多研究工作，Б. А. Долгоплов 在合成橡膠及游離基聚合反應方面與傑出的貢獻，但公開發表的文章很少因而已沒有提到。此外，也還有不少傑出的蘇聯化學家，例如澤林斯基等，雖然他的主要工作不在高分子化學方面，但也有或多或少的這方面的工作以及還有不少的新進的比較年輕的高分子化學家，他們已經有傑出的論文發表，也都沒有提到。當然，還有許多高分子物理化學家、膠體化學家以及物理、機械、加工理論方面的都不能在這裏提到。上面的例子很足夠說明本文在敘述方面的極大局限性，雖然在一定程度上也還是有意識這樣安排的，因為希望集中注意在少數有代表性的人物上。關於敘述得不够的或者完全沒有被敘述到的蘇聯高分子化學家的工作，也完全應該在今後儘早地介紹出來。

上面這些事例，一方面說明蘇聯高分子化學學派科學研究力量的壯大，一方面也說明了現代高分子化學領域的日益廣闊。蘇聯化學家在布特列洛夫學說的指導下，在法伏爾斯基所開闢的領域中，對高分子化學的研究獲得了輝煌的成就，為共產主義的建設解決着各種優良品質的材料問題，同時也充實和發展了高分子化學這門科學的內容和理論。