

蘇聯高分子化合物化學和物理一般問題的第八次會議

В. А. Кропачев

蘇聯科學院化學學部和高分子化合物研究所於 1956 年 1 月 25 日到 28 日在列寧格勒召開了高分子化合物化學和物理一般問題的第八次會議。參加會議的有莫斯科、列寧格勒、基輔、喀山、雅洛斯拉夫里、塔什干及其他蘇聯城市的科學研究機構和工業企業的工作者 600 人以上。

會議的任務是向廣泛的科學界介紹蘇聯及其他國家在分子化學及物理方面的重要總結和成就。會議上所宣讀的主要的總結性報告曾經預先刊載在“化學成就”(Успехи химии) 1955 年第 7 期上。此外，會議上還聽取了幾個範圍比較狹小的問題的報告。在這些報告中，作者提出了自己研究的實驗結果。本文將敘述主要報告中提出的問題及其有關的討論。

М. М. Котон (蘇聯科學院高分子化合物研究所) 做了一個內容豐富的關於合成新型聚合物方法的總結報告。柯通把刊載在“化學成就”上的材料做了補充，並指出各國由於廣泛採用了共聚合的方法而合成了最有價值的高分子化合物。由於 H. Mark, H. W. Melville 等人提出的合成新型共聚體——“鑲嵌”及“接枝”共聚體——的方法，在共聚合方面開闢了更大的可能性。這類聚合體同時具有各種寶貴的性質，如高抗張強度、衝擊強度等。乙稀與一氧化碳的共聚合作用具有很大的科學及實際意義。在高溫高壓下可從它們得到聚醇、聚酮、聚羧酸

及其他高分子化合物。聽眾傾聽了報告人談到的催化聚合作用的發展前途。這一領域中的新發現，特別是從 α -烯類化合物合成結晶的高分子化合物 (Ziegler, Natta) 和在低壓下合成聚乙烯使這一領域成為在分子理論上及實際上的一個最有希望的領域。Котон 簡短地報導了他的實驗室中所進行的關於在主鏈中含有芳香核的高分子化合物的研究工作。特別指出由於聚合反應條件的變化(溫度、溶劑性質)，同一單體在同一種接觸劑的存在下可以得到各種不同結構的聚合體，如線型、飽和、不飽和甚至立體結構。

有些會議參加者的報告中報導了合成新的烯類聚合體的具體情況。З. А. Роговин 的報告中比較了各種聚合體合成方法的發展前途；他特別指出用鑲嵌聚合的方法合成雜鏈聚合體是沒有多大前途的，主要是因為在工藝加工時(高溫)會發生聚合體中鍵的重排，則聚合物的性質也將改變。在碳鏈聚合體中沒有觀察到鍵斷裂的現象，因此對這種類型的聚合體說來，鑲嵌聚合的方法就具有很大的意義。Роговин 提出應密切注意聚合體混合物塑化和加工的方法。Е. М. Лаврентьева 及 Е. П. Мельникова 的報告中，注意到了聚合體鏈的反應方面工作的發展。Б. А. Долгопоск 指出催化聚合方法有特殊的發展新途，並認為低溫製得的聚乙烯有特殊性質出現的原因，與其說是由於激發的方法，不如說是由於聚合溫度的降低，並認為在低溫進行的游離基反應中也可能達到同樣類似的效果。Долгопоск 和 Роговин 在討論時指出，發展鑲嵌聚合體、帶芳香核的聚合體以及其他主鏈上帶有環狀結構的聚合體合成方面的工作的必要性，尤其是在合成耐高溫的塑料及橡膠。

А. Я. Берлин 的報告中指出必需密切注意合成帶有芳香核甚至帶有稠環的聚合體。他還強調指出研究聚合體鏈的反應的重要性，這對解決聚合體老化問題及其在各種不同條件下的穩定性問題具有特別的意義。這些反應也可利用於合成新聚合體。

А. А. Конкин 報導了製造合成纖維的新方法(丙烯腈在水—鹽溶液中聚合)。聚合後直接得到可以紡絲的溶液，簡化了工藝過程，並且不需應用價值昂貴的溶劑。

Н. В. Михайлов 指出用普通溶劑或熔融法製成聚合體混合物而得到具有優越性能的聚合體的方法是很有價值的；他還報導了人造纖維研究所研究的具體材料和過程的規律。

В. А. Каргин 與 Г. Л. Слонимский (Л. Я. Карпов 研究所)的報告中提出了發展聚合體結晶態的新觀念。作者提出要研究結晶聚合體行為的特點，這個特點決定晶態和非晶態體系所特有的許多性質的總合。他們還着重指出了用結構分析來測定結晶聚合體性質的缺點。他們特別指出纖維素纖維中的高度定向並不等於說他們是晶態的；同樣，對一切合成纖維也都是如此。

晶態聚合體的相態是特殊的——對大分子說來他們是單相，但對大分子的個別鏈節說來是二相的。所有對結晶度的估計都認為是屬於形式的，應該在弄清楚聚合體晶體的性質後加以修改。

報告中提出了許多討論的問題，引起大家熱烈交換意見，有證明報告中某些地方是正確的，也有進行反駁的。А. И. Китайгородский 指出，X-線圖上有三元空間衍射的存在，清楚地證實了長程序的存在，因此也就有晶區的存在。聚合體的晶區當然是不完整的，但這不祇是僅為聚合體所特有的性質；結晶聚合體的特征是聚合體中同一個分子能夠經過幾個有序的區域。結構分析所得的數據不能說明究竟晶體是片狀還是針狀，正如 Каргин 與其同工作者所說的一樣。В. И. Касаточкин 對報告中所提出的熱力學和結構因素的差異表示不能同意，這差異引致物質的結構不決定它的熱力學狀態的結論；他指出在同一個 X-線圖上可以同時記

下聚合體的晶態區、液態區以及極無序的所謂“氣態”區域的存在。定向樣品的 X-線圖上發生圓錐形的和兩個稜形的干涉圖。纖維素的異向同性樣品的 X-線圖上也觀察到週期為 4.6 及 4.2°A 的兩個環；這是由於分子間干涉的結果，而與原子面的稜形干涉圖不同。這個事實，按 Касаточкин 的意見，消除了對纖維素有相當大的三向的有序晶區的懷疑。В. Н. Никитин 的發言中也贊成這個結論。М. В. Волькенштейн 指出三向長程序是判斷結晶態所必要的和充足的標準，而其存在是可以結構分析的方法來確定的。Волькенштейн 認為聚合體的結晶是有缺陷的多晶體，其結構類似長鏈低分子化合物的結晶，這種結晶也是有缺陷的。Волькенштейн 表示懷疑片狀晶體這概念是否正確，他指出報告者所引的實驗數據是不夠充分的，照他的意見，認為這些數據必須經過應有的處理。Волькенштейн 及接着他發言的 О. Б. Птицын 指出，報告的主要缺點是忽視了動力學規律，而結晶聚合體不是平衡體系。Волькенштейн 和 Птицын 認為相的觀念不能個別地應用於聚合體的晶區及非晶區；因此整個結晶聚合體可看作是單相的體系。

Г. Л. Слонимский 使聽眾注意到一種特殊現象，即關於可描述其相態的結晶聚合體行為的綜合事實是極端矛盾的。因此，結晶態概念必須如此發展，使能藉助於適當的理論概念以了解實際實驗已證明了的性質上的內部矛盾。於結晶聚合體上正如在許多其他體系上一樣，可採用熱力學研究，但必須考慮到其性質的雙重性中所表現的特點。

Н. В. Михайлов 着重指出，討論中發言人的立場可歸於下列幾個基本問題：(1) 在說明聚合體的結晶狀態上，僅用一幾何學是否已足夠，即結構標準與熱力學標準間是否容許有分歧；(2) 聚合體的結晶是單相還是二相的；(3) 聚合體結晶的結構圖形是怎麼樣的。他又指出，無定形與晶形聚酰胺吸收水蒸氣的實驗證明此二種聚酰胺的平衡吸水量相同，這事實與其他實驗數據證實 Каргин 及其同工作者所下的結論。定向不同的纖維素樣品的溶解熱相同，是一個新的獨立的證據，說明在整個定向範圍內沒有相的變化，雖然 X-線圖的說法恰巧相反。按 Михайлов 所說某些學者不必要地過高地估價聚合體結晶時發生的動力學困難，妨礙了承認結晶聚合體的單相性。Михайлов 還指出，己內酰胺的二聚體及三聚體的針狀結晶已經得到。溶解熱效應的數據，及纖維素從各向同性轉到定向狀態時沒有定性的繞射圖畫的數據說明纖維素是無定形物質。

Х. У. Усманов 根據自己的研究也得到同樣結論。他還敘述了研究棉纖維的工作。

С. Е. Бреслер 對這個觀點進行了反駁，指出等溫吸收的相同性可以不由冷拉或未冷拉橡膠中結晶和無定形相的不存在而決定，而是決定於低分子物質——吸附劑(己烷)——加入後結晶體的熔融。測量非晶態橡膠的機械變形所作的功及其熱效應的數據指出熱效應與功相接近，而在晶態橡膠時此二值的相差很大。由此證明，存在着對結晶不敏感與很敏感的二種性質，所以結晶態是否存在應當按這個來判斷。

Г. М. Бартнев (橡皮工業科學研究所)作了“聚合體強度及破裂歷程”的總結性報告，他說明了這個問題的情況，指出在破裂時聚合體的行為與簡單物體間有許多不同的特點，並強調研究強度時須要考慮到多種因素(分子量、聚合體結構、溫度、表面活潑的介質等)。劇烈影響高分子化合物強度的一個特殊因素是分子的定向作用，定向作用對纖維及膜薄的影響尤大。Бартнев 特別注意聚合體材料中生成缺陷的機構與動力學的問題，指出必須擴大聚合體強度的理論研究，並規定了進一步研究聚合體強度性質的基本方向。此報告引起了熱烈的討論。

Е. В. Кувтинский 指出，在“強度”及“破裂”概念本身中，在劃分聚合體為脆的、彈性的、

可塑的時候，有許多混亂的地方，這將妨礙科學地去解決問題；他指出把破裂過程認為是鄰界過程（有鄰界應力存在）的舊概念，現在被將破裂過程認為是一個有時間特性的過程所取代。

與 Бартенев 的結論相反，В. Е. Гуль 的發言中指出，聚合體的破裂過程應視為一連續過程，而這個過程的活化能可與物質的內聚能等同。

К. З. Захаров、Г. А. Лебедев、Ю. С. Зуев 等報告了有關在負荷時聚合體物質的強度及行為問題研究的許多實驗工作。

А. Г. Эпштейн 與 Бартенев 在討論他的報告中某幾點時指出，詳細研究用於製造輪胎的全部橡膠樣品所得到的結論，是聚合體的破裂大小與其任何強度性質之間不存在任何關係。兩個破壞區域的存在不是主要決定強度的原因。比較正確的是將破裂過程分為兩個階段——初期破裂點的形成與它的擴展。

Г. П. Михайлов (高分子化學研究所) 做了“聚合體的介電損耗與極化”的報告。米哈依洛夫討論了研究高分子化合物的理論前提後，並敘述了在這一方面所積累的大量實驗材料。弛豫性質的介電極化及介電損耗研究方法本身對闡明聚合體結構上的許多問題有特別大的可能性。尤其是能夠總結出聚合體在玻璃態及彈性態時大分子的熱運動性質或活動性。報告人作出結論：介電損耗弛豫與以鏈節運動形式出現的大分子的熱運動有關。如果在高分子鏈上加入具有偶極矩的結構單元，即可解決鏈中個別原子團的立體異構及旋轉阻礙的問題。

在有關這個報告的許多發言中，會議參加者報導了研究聚合體介電性質領域中的新的實驗數據。

在 Б. А. Догадкин 及 М. М. Резниковский (輪胎工業科學研究所) 的報告中，討論了體型網狀聚合物製備的方法和特點（單體的聚合和縮聚反應除外）。他們指出：在二硫化物分解時生成的自由基從橡膠聚合體鏈的甲基上接受一個活潑的氫，而使這些鏈轉變成聚合體的自由基。這些自由基再重新結合而形成立體聚合體。基本上聚合體鏈內部雙鍵參加這個反應，但是這種作用的數目很有限，在最初的自由基上不會多於六個作用。在報告中也討論了聚合體的那些物理性質是決定於交鏈的存在，及這些性質與網的稠密程度、網的均勻性及鏈的性質等的關係。

在這個報告的討論中 Б. А. Долгоплоск 指出：聚合體上產生的自由基與內部雙鍵的相互作用是極少可能的，並且把鏈的“縫合”反應看作由於這個作用而引起是不可以的。在這方面，氧化過程不應同純自由基過程相混，且後者與前者不同，它主要是終止氫原子，接到乙炔基或異丙烯基上去，而不是接到內部的雙鍵上。接着 Долгоплоск 說明了有促進劑存在時硫化作用的反應歷程方程式，他把硫化的引發作用看作是氧化還原過程。這樣，許多具有還原性質的硫化促進劑的功用是決定於下面的事實，即在與硫的反應中他們是質子給予體，這樣就導致二硫化氫的形成及其後來與過氧化氫的分解相類似的鏈反應分解。

在 А. Я. Дринберг 的報告中着重討論了飽和聚合體在老化時的反應。作者證明，他在調節了硬的薄膜中反應進行的條件後，基本上可以做到有網狀聚合體生成，並且使解聚現象減到最低程度。在結構化過程中薄膜的某些物理機械性質有劇烈的改變。在研究烯類聚合體和共聚體結構對結構化的影響的基礎上，Дринберг 對實際上利用這種聚合體作為防護塗料作了推薦。

Г. А. Патрикеев 在關於 Догадкин 的報告的發言中提出了許多問題，引起了橡皮工業工作者的興趣。他還指出，橡皮與橡膠的機械性質間有着根本的區別。區別在於橡皮的機

械性質決定於聚合體分子的彈性變形。其他足以區別出橡皮和橡膠結構的性能是“輪廓”(Контур),這是由於分子間有堅固鍵的生成而產生的。這個彈性網或構架(Каркас)按 Патрикеев 的意見,還承受了很大一部分的外部荷重。

А. С. Кузьминский (橡皮工業科學研究所)在“聚合體的老化”報告中,綜述了關於研究聚合體結構對熱老化、氧化老化及光老化的影響,以及機械應力對聚合體中化學過程發展的影響等工作的主要問題。指出關於聚合體老化的許多問題的理論性研究都不夠。例如,決定聚合體老化各種方式發展的基本作用就很少研究。對於闡明聚合體結構與其反應能力的關係,及阻化劑分子結構及其保護作用的關係等方面做的工作也不夠。報告人指出,聚合體對光老化、熱老化,特別是對放射性老化的穩定性與聚合體鏈的鍵能無直接關係。對於某一種老化穩定的聚合體,在其他條件下可以完全不適用。於分子中引入某些化學基團(如苯核)可使聚合體對離子輻射的穩定性大大提高。聚合體的高分子量部分起化學變化的速度較低分子量部分為大。Кузьминский 還敘述了他及其同工作者所設計的加速聚合體老化的方法與儀器。

在關於這個報告的發言中,В. Л. Карпов 探討了許多有關核子輻射對聚合體作用的問題。利用這種作用可使聚合體能具有許多我們所期望的性質:增高熱穩定性、形成不飽和性、能進行硫化等等。在高能量離子輻射作用下的老化不同於其他老化過程的地方,主要在於作用能的大小。每一個電子與原子的衝撞都放出比鍵能更大的能量。但這並不常常引起鍵的斷裂,因為分子中鍵上也可能有能量的重分配,特別在有苯核存在時。

М. М. Котон 的發言中指出,目前最重要的是瞭解高熱穩定性聚合體的結構對其耐老化性的影響。實驗證明,對於熱老化、紫外線輻射和離子輻射,帶有苯基的聚合體較為穩定。但是對於綜合因素(如氧、水分等)的影響還不清楚。穩定劑和穩定的增塑劑的選擇還應當進行很認真的研究。

Ю. С. Зуев 的一系列實驗數據證明了橡膠及橡皮老化時光敏化劑(Фотосенсибилизаторы)的保護作用,特別指出某些增光體有很大的穩定作用。確定阻化劑的防光作用與其結構的關係時,必須善於把光的作用和化學作用區別開。

Дринберг 使會議參加者注意延長聚合體(特別是防護塗料)使用時間在國民經濟上的巨大意義,以及發展老化問題的研究的重要性。但是情況並不順利,因為現在還沒有測定加速老化的統一方法。Дринберг 特別強調在模仿大氣老化時必需加上壓力改變,因為根據實驗數據這一因素起重要的作用。

Х. У. Усманов 報導了一些纖維素老化方面的新材料。他指出尋找保護纖維素不受光作用的方法特別重要,因為已經注意到棉花鈴殼打開後,棉花纖維的聚合度就大大下降,且纖維的強度也減少,這樣便造成了纖維質量的降低。

會上還聽取了一些有關專門性問題的報告和帶有啓發性的新的實驗結果。

С. Е. Бреслер (高分子化合物研究所)報告了用示踪原子方法進行硫化和聚合反應的研究工作。他指出用放射性汞在聚合反應中進行自由基的定量研究是可能的。

С. Н. Журков (蘇聯科學院工業研究所列寧格勒分所 ЛФТИ АН СССР) 的報告闡明了聚合體強度與溫度時間的關係。報告中證明時間因素對強度說來有最重大的意義。他用實驗方法研究了從幾千分之一秒到 2—3 個月這個範圍內強度與時間的關係,並且估計出許多聚合體破裂過程的活化能。

Л. Г. Токарева (全蘇人造纖維科學研究所)的報告中報導了她和 Н. В. Михайлов、

В. С. Клеменков 共同進行的關於含氯烯類聚合體的穩定作用的工作中的新數據。她以含氯烯類聚合體為例研究了熱分解的結果。所研究的含氯烯類聚合體有純的也有混合的，是經相同的溶劑得到的，其中有纖維素衍生物及其他聚合體等附加劑。注意到了這些附加劑的穩定作用，可以用 C-Cl 鍵分子間的穩定機構來解釋。

Ю. С. Лазуркин 和 Г. П. Ушаков (蘇聯科學院)的報告中報導了有關玻璃態聚合體及結晶聚合體冷拉的問題。此報告中特別指出分開研究等溫及非等溫條件下冷拉的必要性。

Г. Л. Слонимский、В. А. Каргин 及 Л. И. Голубенькова 的“可溶酚醛樹脂的物理化學研究”報告中，有用測力重量在廣泛的溫度範圍內關於可溶酚醛樹脂的熱機械研究的結果。作者作出結論：在可溶酚醛樹脂固化作用的全部三個階段中，分子間的物理鍵（氫鍵型）起着極本質的作用；物理鍵在第一階段時，形成長鏈，第二階段形成立體網狀結構，而僅在第三階段（已凝酚醛樹脂）化學鍵才開始有顯著的作用。確定了已凝酚醛階段有彈性的存在。

С. А. Субботин 在報告中討論了橡膠老化的新數據，特別是關於丁苯橡膠保存時的穩定性與其製造條件的關係。指出了鐵鹽的負作用，橡膠中加入鐵鹽以加速熱塑化，但在老化方面也因此使橡膠的性質變壞。為此作者推薦用酚類化合物。

會議上決定了許多組織問題。計劃在 1956 年底召開第九次會議，會上將要報告原始的、未發表的工作。第九次會議將分組進行，以便把聚合體的化學及物理的多種多樣的問題更完全地包括進去。

1956 年，高分子化合物委員會將舉行四次會議，討論個別最迫切的問題。