

高分子化合物化学与物理化学

美德維捷夫主編

科学出版社

14.57
376.1

高分子化合物化學與物理化學

C. C. Медведев 主編

陳 培 德 譯

13598/34

21588/1

科學出版社 1版 1社

1985年6月

內 容 介 紹

自 1945 到 1952 年,苏联在分子化学方面已进行了七次會議,宣讀了論文共約 200 篇。

本书係选譯苏联第七次分子化合物會議論文汇编中的前十四篇。其中第一篇是富有爱国主义教育的、启发性的总结报告,其他十三篇都是十分优秀的研究报告。在这些論文报告中,苏联学者以其十分严密、朴实的科学研究作风,处处从实际出发,並应用馬克思列宁主义的观点批判了外国学者的錯誤观念。从这些論文报告中,我們可以初步了解和学习苏联科学的优秀实质。

本书专供分子化学和分子物理化学研究工作者与教学工作参考之用。

分子化合物化学与物理化学

Химия и физико-химия
высокомолекулярных соединений
Изд. АН СССР, 1952

主編者 С. С. Медведев

翻譯者 陈 培 德

出版者 科 学 出 版 社

北京朝阳門大街 117 号

北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

印刷者 中 国 科 学 院 印 刷 厂

总經售 新 华 书 店

1955 年 6 月第 一 版 书号 5222 字数: 118,000

1959 年 8 月第二次印刷 开本: 850×1168 1/32

(京) 2,571—5,070 印张: 4 9/16

定价: 0.80 元

目 錄

俄國學者在研究聚合過程方面工作的意義.....	
..... K. B. 皮奧特羅夫斯基 (1)	
論多酯化作用中鏈增長停止的原因.....	
..... B. B. 科爾沙克等 (12)	
應用新方法研究醋酸乙烯酯與縮蘋果酸酯的共聚合作用	
..... C. H. 烏沙科夫等 (23)	
論乙烯類化合物聚合過程中過氧化物的作用.....	
..... M. Ф. 蕭斯塔科夫斯基等 (34)	
乙烯基烷醚類的催化離子共聚合反應.....	
..... M. Ф. 蕭斯塔科夫斯基等 (44)	
論再芳化反應..... Г. С. 科列斯尼柯夫等 (54)	
叔烷基和芳基取代的過氧化氫在合成、分解和引發活性	
方面的研究..... Т. И. 尤爾欣科 (62)	
論二異氰酸酯類與二元醇類的共聚合反應.....	
..... Ю. А. 斯特烈皮赫夫等 (73)	
季戊四醇與縮蘋果酸酐的縮合作用... Г. С. 彼得羅夫等 (84)	
三苯甲基型游離基對於苯乙烯聚合作用的影響問題.....	
..... А. А. 王雪特等 (97)	
論丙烯酸酯類的聚合物..... А. Я. 德凌別爾格等 (101)	
阻止橡膠的氧化..... А. С. 庫茲明斯基等 (110)	
論橡膠氧化中引發的機械活化..... А. С. 庫茲明斯基等 (121)	
橡膠的光化分解..... Б. А. 多加德庚等 (132)	

俄國學者在研究聚合過程方面 工作的意義¹⁾

К. Б. 皮奧特羅夫斯基

有成效的解決橡膠的工業合成問題中，俄國學者在研究聚合過程方面的工作有着巨大的意義。這種聚合過程是很特殊的，而且原則上不同於大多數有機化合物的化學反應。

現在，聚合反應廣泛地用於合成一系列的高分子物質，但它最先用之於工業規模却是在解決橡膠的合成問題。在這之前，聚合過程的研究是極稀少的，而俄國學者在這方面的研究是具有特殊作用。因此，促使我來作這樣的一個報告“俄國學者在這方面工作的意義”。

在俄國文獻上首先提到聚合作用的是在 1831—1833 年 Г. И. 蓋斯 (Гесс)^[1] 在其“純化學基礎”一書中，最先作了聚合過程的確定。“……另外的物體有一種現象：這種現象顯然是與異構作用有直接的關係。例如，某些碳氫化物有 100 倍於其原來的相同的組成，就是說，在其組成中氫和碳的相對數相同，雖然液狀碳氫化物的簡單原子數從其製法可以明白看出是 C_2H_6 組成，但在氣體中碳原子數與氫原子數的比例為 1:2，就是說碳氫化物的氣體和第三個碳氫化物的組成一樣。因此，第三個碳氫化物想必是由 C_2H_4 所組成的（不是這樣的，但那時候認為是這樣的）。在這種情形中，碳氫化物氣體是由 CH_2 組成的。這種物體為使與同分異構相區別，伯齊留斯 (Берцелиус) 稱之

1) К. Б. Пиотровский: “ЗНАЧЕНИЕ РАБОТ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ УЧЕНЫХ В ОБЛАСТИ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ”.

爲“聚合的物體”。

因此，蓋斯以乙烯族碳氫化物爲例就首先在俄國文獻上引用“聚合物體”這概念，把乙烯同系列的高級同系物當作次甲基的聚合物。

在同樣的立場上，Д. И. 門捷列夫 (Менделеев) 和 А. М. 布特列羅夫 (Бутлеров) 編寫了他們的有機化學教程。這樣，門捷列夫^[2]確定“聚合物體”的內容如下：“具有不同分子量的異構物，稱爲聚合物體。例如，乙烯 C_2H_4 、戊烯 C_5H_{10} 、二十七烯 $C_{27}H_{54}$ 都是聚合物體。”

在確定這個問題上，布特列羅夫^[3]不但對“聚合物體”，而且對促使生成聚合物的過程也作了直率的指示。他寫道：“……多元當量（不同的或相同的）的力彼此相結合，引起分子的某種複雜化，而可能生成某些在本質上不相同、但具有相同百分數組成的物質。例如，在一切不飽和碳氫化物的通式 $C_nH_{2n} = (CH_2)_n$ 中，在碳氫之間當量之比是相同的（二個氫比一個碳；按重量來說是 12 份碳比 2 份氫），但是這些碳氫化物的數量是極衆多而各不相同的，我們可用下面的分子式來表示： C_2H_4 ， C_3H_6 ， C_4H_8 ……等。總之，雖然碳氫之比總是相同，但是這系物質的分子的行列却是愈來愈複雜了。物體的這種組成關係稱爲聚合；而 C_2H_4 ， C_3H_6 ， C_4H_8 ，…… C_nH_{2n} 則爲聚合的物體或聚合物”。

必須指出，在上述的三種確定中（“聚合”，“聚合的物體”，“聚合物”），我們卓越的俄國化學家都是列舉乙烯族碳氫化物來研究聚合概念的。不飽和碳氫化物的化學是俄國學者特別着重注意的有機化學部分；當然，這些化合物的聚合過程就不可能不是他們研究的對象了。第一個最詳細的和最系統的研究不飽和碳氫化物方面聚合作用的便是布特列羅夫^[4]。在進行其初期的聚合研究中，布特列羅夫對這一過程應用了“縮合”（уплотнение）這個名詞。

由於這些研究，布特列羅夫不但確定了不飽和碳氫化物（異丁烯）的聚合能力，而且同時還建議了它的反應機構和反應過程中用的許多催化劑，如像 BF_3 在今日還有其實際的意義。

布特列羅夫的不飽和碳氫化物聚合工作後來被他的學生A. H. 維施涅格拉特斯基 (Вышнеградский), Ф. М. 弗拉維茨基 (Флавицкий), И. Л. 康達科夫 (Кондаков), В. Н. 里沃夫 (Львов) 等繼承了。

必須指出, 門捷列夫在有機化學方面相當小部分的實驗工作中仍舊注意着聚合反應。在 1867 年 12 月 30 日俄國自然科學工作者第一次代表大會上, 他 (同 Ю. 弗里茨蕭一起) 作了報告: “論從煤炭製取的新碳氫化物”, 並斷定在硫酸作用之下, 此碳氫化物可以生成聚合物^[5]。

與布特列羅夫及其學派的經典研究工作的同時和稍後, 俄國學者對共軛雙鍵碳氫化物的聚合方面亦有了研究。1878 年 A. M. 查依采夫 (Зайцев)^[6] 報告了關於碳氫化物 C_6H_{10} 及其聚合物 (二聚物) $C_{12}H_{20}$ 的製取。

1889 年 Н. И. 馬露茨查 (Мариуцца)^[7] 作了關於新碳氫化物二異丙烯的製備及其“縮合”能力方面的報告。

1895 年 A. M. 別爾根金 (Беркенгейм)^[8] 觀察了戊二烯的聚合作用。

A. E. 法沃爾斯基 (Фаворский) 的學生研究了異戊二烯的聚合作用。

在十九世紀末葉, 康達科夫所進行的不飽和碳氫化物聚合方面的研究, 不論是基於他自己的工作或者基於他前輩的研究, 使他能够作出關於聯乙烯方面的結論, 然後從聯乙烯的各種衍生物可得橡膠狀的聚合物^[9]。

與許多俄國學者及外國學者比較起來, 康達科夫在他的聚合方面工作, 對於解決橡膠的合成問題可說是接近成功的。必須指出, 二異丙烯 (2, 3-二甲基丁二烯-1, 3) 在冷卻時的“自動”聚合作用, 第一個研究的是康達科夫^[10], 雖然沒有成功, 但是德國在第一次世界大戰時却進行合成這種橡膠的試製。

不管俄國學者在聯乙烯類碳氫化物聚合方面多年的和極有成果的工作, 但是聚合過程的一般規律在 20 世紀之初還未確定。這個空白點終於光輝地被 С. В. 列別捷夫 (Лебедев) 的工作填補了; 從

1908年起列別捷夫就在這方面開始了系統的研究。1909年,列別捷夫^[11]曾經在俄國物理化學會議上作了報告“論用實驗方法確證最簡單的碳氫化合物(聯乙炔)起聚合的可能性”。其后,列別捷夫^[12]系統地研究了聯乙炔系碳氫化物的聚合作用,並將其實驗結果發表為論文,載於1912年出版的專論書籍“聯乙炔類碳氫化合物聚合方面的研究”中。

在這些研究中,列別捷夫研討了聯乙炔系碳氫化合物各代表的相對聚合速度、溫度對於聚合過程的影響、所得產物的特性以及它們的結構。根據他自己的實驗工作,列別捷夫建議了聯乙炔類碳氫化合物聚合過程的機構。在解決這個問題時,列別捷夫胆敢脫離當時聚合過程上的所謂統治觀點,例如在逐步聚合過程上,並提出了聚合過程的機構,其基本原理與近代的觀點完全符合。同時,列別捷夫就從這些原理出發,根據這些原理由於H. H. 謝明諾夫(Семенов)的研究,後來發展成為近代聚合過程的連鎖理論。

聚合過程的一般規律性原則上有這樣的重要,關於這我們早已提過了,我們應當稱之為“列別捷夫的聯乙炔類聚合規則^[13]”。

列別捷夫關於聚合的第一規則是確定溫度對聯乙炔類碳氫化合物聚合過程的影響。列別捷夫把它綜合如下:

“在形成聚合物或二聚物的時候,溫度起着極重要的作用。二聚物和聚合物的相對產量決定於加熱的溫度。升高溫度則二聚物量增多,而聚合物量減少”。

第二規則列別捷夫綜合為:

I. 在許多異構物中,共軛系兩端的取代基遷調至中部時,則聚合速度增加;反之則減低。

II. 具有共軛系的鏈成環時,則增加聚合速度。

III. 在同系列裏,假如在相當的溫度下加熱,共軛系中部的取代基質量增加時則聚合速度增加;若其兩端取代基質量增加,則聚合速度減低。”

列別捷夫的這些聚合規則,對於實際抉擇聚合條件,以及用什麼

單體來製取橡膠狀聚合物，是具有頭等重要的意義。在這個報告裏，我覺得不必詳細分析這些規則來証明它們的意義。

總結起來，在 1908—1912 年間列別捷夫所進行的聯乙烯類碳氫化合物聚合方面的研究，從嚴格的科學基礎上說來，已經對合成橡膠工業製法的研究接近成功。但是革命前俄國經濟的落後，而且在專制政治條件下不重視列別捷夫的工作，使得他的研究工作沒有結果，在實際上成爲一種虛幻。

偉大的十月社會主義革命之後，我國大致已創立了一切必須的條件以發展科學，特別是關於合成橡膠工業的發展及其全面的研究。世界第一次在蘇聯根據列別捷夫所建議的方法創立了合成橡膠工業，這是研究的勝利果實。因爲根據這個方法直接可以自酒精製得聯乙烯，然後再來聚合；蘇聯學者特別詳細地研究了聯乙烯的聚合作用，這個事實是十分自然的。

列別捷夫，М. А. 霍赫洛夫庚 (Хохловкин)^[14]，Н. Д. 澤林斯基及同工作者^[15]，Г. Г. 科布良斯基 (Коблянский)，К. Б. 皮奧特羅夫斯基^[16]以及其他許多工作者在很大的溫度範圍內詳細地研究了聯乙烯的熱聚合作用，指出：假如在嚴密隔絕氧的條件中進行聚合，則大部可得二聚物；至於聚合物的生成過程乃是催化過程。

列別捷夫、科布良斯基、霍赫洛夫庚及同工作者^[17]的研究工作，首先實驗地確定了聯乙烯熱聚合的熱效應及其應用鹼金屬的聚合作用。

應用鹼金屬來聚合是蘇聯學者特別縝密研究的對象。

俄國學者們的工作繼續了這些工作，應用鹼金屬來聚合不飽和化合物^[18]。

例如，1878 年 А. А. 克拉庫 (Кракау) 在金屬鈉作用之下觀察了苯乙烯的聚合作用。後來在 1899 年，康達科夫在金屬鈉存在時蒸餾二異丙烯，觀察其聚合作用；而 1908 年在同樣的金屬作用之下，Л. М. 庫契羅夫 (Кучеров) 觀察了異戊二烯的聚合作用。

但是，俄國學者首先觀察了這個極端重要的工業化方法之後，他

們並不以其發現而索取專利；而英人米契爾和斯屈蘭琪 (Mitchell, Strange) 在這個問題上宣稱其優先發明權僅在 1910 年。雖然俄國學者的工作發表在對英國人來講是外國文獻上，但是這個發現是不應當加到英國人頭上去的。

在蘇維埃年代裏，俄國學者確定了聯乙炔鹼金屬聚合過程的基本規律。在這方面，科布良斯基及其共同工作者^[19]、А. И. 雅庫布契克^[20] 關於雜質存在時用金屬鈉聚合聯乙炔的工作，С. С. 美特維捷夫 (Медведев)、А. Д. 阿布庚 (Абкин) 等^[21] 關於應用鹼金屬和有機金屬化合物研究聯乙炔的聚合反應動力學方面的工作，都具有特殊的意義。

П. Д. 當科夫 (Данков)^[22]、И. Л. 扎爾曼諾夫 (Зальманов) 和 А. И. 沙爾尼科夫 (Шальников)^[23] 關於製取膠體溶液和單分子鈉層用之聚合聯乙炔等工作是這方面進行的首要的工作。

И. В. 羅基江斯基 (Рокитянский) 與 М. Ю. 列卡赫 (Лекаx)、里沃夫關於在乙炔烴類存在時應用鹼金屬研究聯乙炔聚合過程方面的工作是極有意思的^[24,25]。這些工作應當看作乙炔烴和二炔烴類共聚合作用的第一次有目的的研究。在這個報告裏，我不能詳盡地來研討蘇聯學者關於應用鹼金屬研究聚合作用的全部工作，因為問題離開我們的報告太遠了。

與應用鹼金屬研究聯乙炔聚合作用的同時，在其它激發劑 (возбудители, инициаторы) 影響之下的聯乙炔聚合問題亦是很多研究工作的對象。在應用可溶性激發劑聚合聯乙炔方面，В. В. 貝佐夫 (Бызов)^[26] 做了很多的工作，他開始這項工作還在 1917 年之前。貝佐夫根據假設出發，認為當人們將某些會引起互變或異構的物質加入碳氫化合物時，聚合過程便會大大地加速。他提出了這些物質作為激發劑，如氧化偶氮化合物、重氮氨基化合物、雙重氮化合物、偶氮染料、酸性疊氮化合物、三氮唑、四氮唑、一硝基化合物、多硝基化合物、異氰酸酯類、二酮類、酮酸酯類、內鹽胺類、有機氧化物、酮類、脲類。

澤林斯基及其共同工作者^[27]、科布良斯基、Н. С. 別斯美爾特納

(Бессмертный)、皮奧特羅夫斯基^[28]的工作應用了重金屬氯化物作為聯乙炔聚合作用的激發劑。

Б. А. 多加德庚(Догадкин)^[29]及其同工作者關於水液乳濁聚合聯乙炔方面的工作具有特殊的意義。現在大家普遍地知道製造合成橡膠用的乳濁聚合方法的知識了。蘇聯研究工作者關於這個問題首先發表了實驗研究,這事實是極其顯明的。多加德庚在聯乙炔乳濁聚合方面的工作,比較外國文獻上載述同樣的研究要早好幾年,因此使我們具有頭等意義的俄國科學即現代合成橡膠工業製造的優先地位得到鞏固。

除了聯乙炔聚合作用的廣泛研究之外,在蘇維埃年代裏,俄國學者關於聯乙炔的同系物和同類物方面的聚合研究還貢獻了大量的工作。對於這些研究,首先應當歸結到 Е. Н. 加朋^[30]、А. Л. 克列邦斯基及其同工作者^[31]、А. А. 彼得羅夫^[32]以及其他許多研究工作者的工作。

由於蘇聯學者的許多工作才獲得了基於新型聚合物的高分子橡膠狀產物的製法。這些工作指出:製造橡膠狀產物的出發單體,不但可以應用聯乙炔系及其衍生物而且還可用乙炔烴類。例如,列別捷夫^[33]之進行異丁炔方面的聚合工作也是合乎邏輯的繼續布特列羅夫的研究。列別捷夫其在異丁炔聚合方面的研究確定了聚合過程的規律,並闡明其可以製取高分子產物的途徑。這些工作是組織生產異丁炔合成橡膠(聚異丁炔、異丁炔橡膠)的基礎。

在廣泛地進行研究不飽和化合物聚合方面,發展聚合過程現代理論的任務就放在蘇維埃學者的面前。俄國學者在這方面的工作,應當歸功於美特維捷夫及其同工作者的研究^[34]。在這些工作之中,發展了聚合過程的觀念,例如連鎖過程是基於謝明諾夫所研究的連鎖過程的理論而來的。

從這理論的基本原理出發,並用之於聚合過程,美特維捷夫及其同工作者以游離基激發確定了連鎖過程中一系列動力學的規律和聚合過程的機構。

近年以來，在橡膠合成上得到了廣泛而普遍的、聯乙烯系碳氫化合物與各種乙烯型衍生物的共聚合方法。俄國化學家 B. 索隆寧娜^[35]還在 1887 年，例如在丙烯醇的酯類與二氧化硫的共聚合作用中已經首先指出用各種單體的共聚合作用可以製得高分子產物。後來，俄國學者又首先指出並證明了共軛雙鍵二烯烴類與乙烯烴類的共聚合作用^[36]。

在俄國，還在 1913 年已闡述了異戊二烯與戊烯類似“混合聚合”的建議，代替戊烯可用別的能起聚合作用的碳氫化合物——丁二烯、苯乙烯等。

後來，美特維捷夫、阿甫庚等學者的工作確定了具有極重要意義的共聚合過程的規律^[37]，因為共聚合過程在近來得到了非常寬廣的流傳和應用。

我國學者在聚合方面已有的研究，除了合成橡膠問題之外，還有着更多其他方面的研究。但本報告的主要任務是在說明俄國學者僅在合成橡膠聚合方面的作用。

剛才談過的基於聚合過程的橡膠的工業合成，在 1928—1932 年中蘇聯第一個斯大林五年計劃年代中首先實現了，那時我國就創立了合成橡膠工業，其方法就是根據列別捷夫院士所研究出來的原始方法。

在德國，合成橡膠工業僅在 1936—1938 年時才建立起來，而美國則在第二次世界大戰時（1942—1943 年）才建立的。

在外國刊物中，對於我們祖國科學在這方面的成就故意避而不談或竟歪曲事實。還在 1912 年康達科夫寫道^[38]：“我個人覺得如果見到國家利益或工業利益的危險性的話，貿易部及工業部關於我國的合成橡膠本來就不該洩露；一方面，這是國家的利益所在；二方面，因為關於現在發表的合成橡膠專利都是首先在俄國發表過的方法加以改變而已；最後，還因為外國人對俄國發明權的隸屬上會加以阻礙。”

上面已經談過的列別捷夫在聯乙烯聚合中橡膠狀產物製造方面

不可反駁的優先地位大家是知道了吧！現在世界上合成橡膠產量85%以上是由聯乙烯製造的。列別捷夫的優先權已經及時地牢載於刊物，然而竟還有人企圖把這個發現妄加在德國化學家霍夫曼(Hoffman)的身上。

在外國刊物上，把1909—1912年列別捷夫所發現的和總結的二烯烴類聚合作用的基本規律，即二烯烴類的結構及其聚合速度之間相互的關係，加在美國人卡羅澤斯(Carothers)身上，而卡羅澤斯發表其工作僅在1934年。

與俄國學者在橡膠合成方面、在聚合過程方面的工作一樣，在歷史上有着同樣情形的，其中例如 М. В. 羅蒙諾索夫(Ломоносов)、門捷列夫、П. Н. 雅布洛契科夫(Яблочков)、А. Н. 洛迪京(Лодыгин)、А. С. 波波夫(Попов)以及我國許多同胞們的發現和發明，時常把他們的成果加在外國學者們的身上。

這種對於我們俄國學者工作的作用一味抹煞是階級鬥爭的一方面，而現在還不時地發生着。資本主義國家執政者想以此來蒙蔽我國人民的創造才能，而我國人民已首先在世界上建立了社會主義並正勝利地走向共產主義。

蘇聯學者的任務是：要和歪曲科學史現象的、共產主義的敵人作經常的鬥爭。

參 考 文 獻

- [1] Г. И. Гесс, “純化學基礎”, 卷 I, 1831; 卷 II, 1833 (見卷 II, 第 591 頁)。
- [2] Д. И. Менделеев, “有機化學”, 第二版, 聖彼得堡(版), 1863; 全集, 卷 VIII, 1948。
- [3] А. М. Бутлеров, “有機化學研究總論”, 聖彼得堡, 1887。
- [4] А. М. Бутлеров, “俄國物理化學會會誌”, 5, 302, 1873; 8, 279, 1876; 9, 38, 1877; 11, 197, 1879; 14, 199, 1882。
- [5] “俄國自然學工作者在聖彼得堡第一次代表大會的報告”, (1867年12月至1868年1月)。“物理學和化學部的會議報告”, 第13及71頁。
- [6] А. М. Зайцев, “俄國物理化學會會誌”, 10, 365, 1878。
- [7] Н. И. Мариуца, “俄國物理化學會會誌”, 21, 435, 1889。
- [8] А. М. Беркенгейм, “俄國物理化學會會誌”, 27(2), 183, 1895。

- [9] И. Л. Кондаков, “合成橡膠, 其同系物和同類物”, 尤烈夫斯基, 1912, 第 35 頁。
- [10] И. Л. Кондаков, J. prakt. Chem., 2, 64, 109, 1901; “合成橡膠, 其同系物和同類物”, 1912, 第 22 頁。
- [11] С. В. Лебедев, “俄國物理化學學會會誌”, 41, 1818, 1909; 42, 726, 1910.
- [12] С. В. Лебедев, “聯乙炔類碳基化合物方面的研究”, 聖彼得堡, 1912.
- [13] К. В. Пиотровский, Н. И. Смирнов, “應用化學雜誌”, 22, 918, 1949; Ю. А. Горин, К. В. Пиотровский, “化學的進展”, 18, 617, 1949.
- [14] С. В. Лебедев, М. А. Хохловкин, Н. И. Куйбина, А. П. Боготова, “物理化學雜誌”, 7, 130, 1936; М. А. Хохловкин, “合成橡膠”, 5, № 4, 12, 1936.
- [15] Н. Д. Зелинский, Я. И. Денисенко, М. С. Эвентова, С. И. Хромов, “合成橡膠”, 2, № 4, 11, 1933.
- [16] Г. Г. Коблянский, К. В. Пиотровский, “合成橡膠”, 5, № 3, 1936; Г. Г. Коблянский, К. В. Пиотровский, “ВНИИСК 報告”, II, 第 12 頁, 1948; Г. Г. Коблянский, К. В. Пиотровский, “應用化學雜誌”, 21, 1132, 1948; К. В. Пиотровский, “應用化學雜誌”, 22, 518, 1949.
- [17] С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский, М. А. Хохловкин, Н. И. Куйбина, М. Гольдман, “國營實驗工廠論文集”, “合成橡膠”, 選集, IV, 第 46 頁, 1934.
- [18] А. А. Кракау, “俄國物理化學學會會誌”, 10, 237, 1878; И. Л. Кондаков, “尤烈夫斯基大學學者札記”, 1899, № 2; “合成橡膠, 其同系物和同類物”, 1912, 第 44 頁; Л. М. Кучеров, “俄國物理化學學會會誌”, 45, 1634, 1913.
- [19] Г. Г. Коблянский, Е. И. Иванова, “合成橡膠”, № 4, 3—11, 1935; Г. Г. Коблянский, И. А. Лившиц, Л. Х. Христиансен, И. Б. Рокитянский, “合成橡膠”, 3, № 4, 3, 1934; Г. Г. Коблянский, И. В. Рокитянский, “合成橡膠”, 5, № 6, 2, 1936.
- [20] А. И. Якубчик, “國營實驗工廠論文集”, “合成橡膠”, 選集, IV, 第 11 頁, 1935.
- [21] А. Д. Абкин, С. С. Медведев, “普通化學雜誌”, 13, 705, 1939.
- [22] П. Д. Данков, П. Краснобаева, “物理化學雜誌”, 4, 346, 1935.
- [23] И. Л. Зальманов, А. И. Шальников, “物理化學雜誌”, 4, 353, 1935.
- [24] И. В. Рокитянский, М. Ю. Леках, “合成橡膠”, 5, № 9, 6, 1936.
- [25] В. Н. Львов, “普通化學雜誌”, 7, 928, 1927.
- [26] Б. В. Бызов, “應用化學雜誌”, 6, 1074, 1932.
- [27] Н. Д. Зелинский, Я. И. Денисенко, М. С. Эвентова, С. И. Хромов, “合成橡膠”, 2, № 4, 11, 1933.
- [28] Г. Г. Коблянский, Н. С. Бессмертный, К. В. Пиотровский, “合成橡膠”, 4, № 6, 1935.
- [29] В. Баландина, К. Березин, А. Добромыслова, Б. Догадкин, М. Лалук, “蘇聯科學院院報, 化學叢刊”, 397—407, 423—433, 1936; К. Березин, А. Добромыслова, Б. Догадкин, “蘇聯科學院院報, 化學叢刊”, 409—422, 1936.
- [30] Е. Н. Гапон, “俄國物理化學學會會誌”, 62, 6, 1930.
- [31] А. Л. Клебанский, Л. Г. Цюрих, И. М. Долгопольский, “蘇聯科學院(化學部)院報”, 2, 189, 1935.

- [32] А. А. Петров, “沃龍涅什大學論文集”, 卷 X, 第 2 期, 第 101 頁, 1938.
- [33] С. В. Лебедев, Ю. А. Боргман, “普通化學雜誌”, 5, 1595, 1935; С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский, “俄國物理化學學會會誌”, 61, 2175, 1929; 62, 1051, 1930.
- [34] С. С. Медведев 及其同工作者, “物理化學雜誌”, 13, 1191, 1201, 1389, 1939; 14, 922, 1940; 17, 391, 1943.
- [35] В. Солонина, “俄國物理化學學會會誌”, 19, 306, 1887; 30, 826, 1898.
- [36] И. И. Остроумовский, “橡膠及其同類物”, 莫斯科版, 1913, 第 80 頁.
- [37] А. Д. Абкин, С. С. Медведев, “物理化學雜誌”, 21, 1269, 1947; “蘇聯科學院報告”, 56, 177, 1947.

論多酯化作用中鏈增長停止的原因

B. B. 科爾沙克

C. B. 羅戈欣

在縮合過程中，平衡性和可逆性是反應的特點^[1]。藉多官能團化合物的縮合製取高分子化合物時，所得產物分子量之大小決定於一系列有利於或不利於高分子量產物的製取的物理性能和化學性能等因素^[1]。

人們已經確定，反應物質之間的對比對縮合過程有極大的影響。人們也曾指出：祇有反應物質有着等當量比例時，才能得到高分子量值的高分子化合物。

作者之一同 C. P. 拉菲科夫、Л. Н. 平庚娜^[3]曾首先以己二胺與己二酸的縮合作用一例指出線型縮合過程中出發物質之間的對比值。

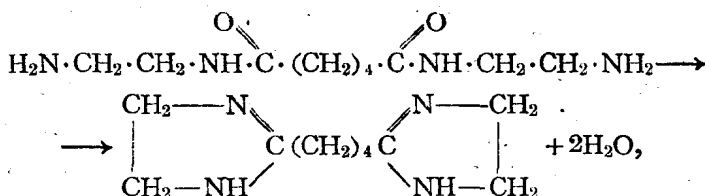
B. B. 科爾沙克和 B. B. 戈盧別夫^[4]研究了過量乙二醇或己二酸對所得化合物分子量大小的影響；發現分子量的大小與酸或二醇的過剩量成反比。

人們曾指出：最初少量過剩的組分有極大的影響。關於這點，科爾沙克、Г. С. 科列斯尼柯夫、А. В. 哈爾切夫尼科娃^[5]在研究二氯乙烷與苯的多縮合作用中發現有十分相同的關係。

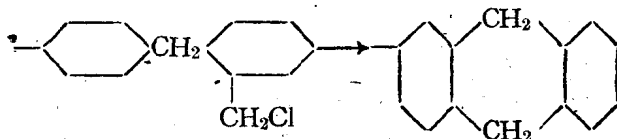
1) В. В. Коршак, С. В. Рогожин: "О ПРИЧИНАХ ОСТАНОВКИ РОСТА ЦЕПИ ПРИ ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ".

同時在某些工作中亦曾指出：在縮合過程中，作用的官能團可以發生各種不同的化學變化。通常，這些變化會促使官能團的活度喪失或使官能團完全破壞。

例如，科爾沙克和拉菲科夫^[6]所觀察的己二酸與乙二胺縮合時吡嘮啉啟 (glyoxalidine) 衍生物的生成，可以看出末端官能團的化學變化：



還有，在氯代甲苯的縮合情形中二氯化萘環的生成^[7]也可以看出：



科爾沙克和 B. A. 扎姆雅金娜^[8]曾經確定：己二胺與己二酸縮合時，發生羧基的分裂並釋出二氧化碳來。

必須指出，作用物質過剩和官能團化學變化的影響特別顯著地表現在線型聚合物生成過程之中，此時成長鏈的官能團數(=2)在整個鏈增長過程中保持不變。

在多官能團化合物縮合時，由於單體分子與成長鏈的官能團相互作用而生成大分子；此時，官能團數在反應進行中增加了，而部分官能團的破壞或斷裂是由於過剩組分不能使大分子形成過程終止之故。

而在線型聚合物的生成情形中，成長的大分子由於其官能團的斷裂或破壞可以促使鏈增長迅速停頓；其結果生成低分子量的反應物。

為研究官能團的化學變化對於高分子化合物生成過程的影響，