

高分子化合物領域中的成就

В. В. Коршак*

在蘇聯共產黨中央委員會五月全體大會的決議中曾經突出地強調高分子化合物的重要意義。全體大會決定在 1965 年末蘇聯人造及合成纖維的生產將增加 3.6 倍，塑料及合成樹脂將增加 7 倍，合成橡膠將增加 2.4 倍。

最近幾十年中高分子化合物領域得到了特別大的發展。上一世紀中實際上已應用了自然界的現成的高分子化合物，如木頭、棉花、羊毛、蠶絲、皮革、澱粉等；但除自然界能得到的產物以外的其他產物的性質一點也不知道。

這一類型的第一種合成產物是酚醛樹脂，在本世紀初由一個比利時化學家 L. H. Backeland 製得^[1]。高分子化合物的合成化學實際上是從這些產物開始的。但到三十年代初，才對區別於低分子的高分子化合物的性質有了認識，也才產生了真正的高分子科學。

科學發展的同時，生產及應用各類高分子化合物的工業也蓬勃地發展起來，到目前我們已有許多以應用及生產高分子化合物為基礎的工業領域。這些就是塑料、人造纖維、合成橡膠、及油漆顏料等，以及其他許多只應用這些材料的工業。

* 1958 年 10 月 6 日在北京中國科學技術大學的演講稿。

在這些工業領域中佔首位的是塑料，塑料的生產在最近五年中增長了一倍以上，見表 1。

表 1. 資本主義國家中塑料的生產

(每千噸為單位)^[2-6,10]

國別	年份	1938	1947	1950	1951	1952	1953	1954	1955	1957
總 數		300	870	1500	1800	1800	1800	2400	3100	4000
美 國		59	611	1034	1160	1103	1318	1335	1735	1940
西 德		60	23	113	191	195	250	338	430	589
英 國		30	103	135	160	150	185	233	319	400
日 本		—	—	18	42	50	58	76	108	304
法 國		12	24	27	40	35	46	78	91	126
意 大 利		—	9	15	26	29	43	57	65	—
其 他 國 家		—	—	153	181	238	250	233	352	—

人造及合成纖維工業也有同樣劇烈的增長。在最近幾年中這一領域成長得非常迅速，可從表 2 中的數字看到。

表 2. 在主要資本主義國家中人造及合成纖維的生產

(千噸為單位)^[2,7,9]

國 家	年 份	1951	1952	1953	1954	1955
人造及合成纖維總數						
	千噸	1963	1766	2067	2259	2950
	%	100	89	105	115	154
合成纖維總數						
	千噸	117	142	175	215	253
	%	100	121	149	183	219
美 國：人造及合成纖維						
	千噸	680	631	679	649	779
	合成纖維，千噸	93	116	137	157	172
英 國：人造及合成纖維						
	千噸	174	123	120	203	214
	合成纖維，千噸	6	7	9	15	21
日 本：人造及合成纖維						
	千噸	170	187	243	297	355
	合成纖維，千噸	3	4	6	10	18
意大利：人造及合成纖維						
	千噸	133	79	100	133	135
	合成纖維，千噸	2	2	4	8	9
西 德：人造及合成纖維						
	千噸	125	144	175	196	227
	合成纖維，千噸	3	4	5	7	12
法 國：人造及合成纖維						
	千噸	104	77	98	110	122
	合成纖維，千噸	3	3	6	8	12

合成及天然橡膠生產的增長也很快，見表 3。

從表 3 中可以看出合成橡膠的生產在量方面已開始接近天然橡膠。

從表中所列舉的數字看出聚合物生產是以極大速度在增長着。增長得如此快是有一系列原因的。

表 3. 資本主義國家中橡膠的生產
(每千噸為單位)^[2,9,10]

年份	合成橡膠 的產量	天然橡膠 的產量	合成橡膠與天然橡 膠產量的比例, %
1937	—	1232	0
1940	43	1440	2.9
1946	820	852	96.2
1950	544	1890	28.7
1951	923	1915	48.2
1952	892	1819	49.0
1953	951	1755	54.1
1954	727	1831	39.6
1955	1102	1943	56.6
1956	1230	1917	64.2
1957	1350	1930	69.9

首先一個原因是,我們下面還將看到,合成的材料有很大的應用範圍。它們被應用在國民經濟的各個領域,在技術上及工業上。合成的聚合物材料只作為天然材料的代用品的時代早已過去。現在它們是廣泛地被應用在各個領域中,此外,不僅從工業領域中擠出了那些傳統材料的有色及黑色金屬的應用,並且還發現了前所未有的和未想到的領域。

為了證明現在聚合物材料應用範圍的廣大,這裏舉幾個能够最鮮明地說明這種情況的例子。如聚合物材料,特別是塑料,廣泛地用來代替製造化學設備的有色金屬及鉛,如製造管子,特別是水管等。用作製造管子的原料的聚

乙烯及聚氯乙烯的優點是質輕和耐腐蝕,因此很耐久。足可以說,聚乙烯製成的水管可以在地面下存在 50 年以上,這實際上就是能够無限地長期使用。各種機器的零件,如軸承和齒輪,從前是以有色金屬製造的而現在却能很成功地為塑料所代替。照明器材,醫藥衛生用的零件等普遍都是從塑料製得。特別應指出塑料在建築技術上的普遍用途。建築物的牆、屋頂、板壁、天花板、各種衛生器材等——這些遠不能充分列出塑料的一切可能用途。

在一切塑料中有着特別廣大應用的是以玻璃纖維增強的聚酯,它們的名稱叫做玻璃層壓塑料(стеклотекстолит 或 стеклопластик)。這種材料的特點是它有無比高的強度,可以廣泛地用來製造汽車車身,飛機機身,汽船和輕海船的船身,此外在建築技術上用來製造各種零件。

在近代化的結構如飛機中,聚合物材料製成的零件應用十分廣;在圖-104 噴氣式運輸機中計有 12 萬零件是從各種塑料,橡皮及其他聚合物材料製成的。

有廣大用途的新的領域,包括聚合物中有游離的酸性或鹼性基團,稱做離子交換樹脂。離子交換樹脂的應用在化學工業及其他部門中有着廣闊的前途——水及水溶液中除去雜質,製造各種化學產品,分離金屬和稀有元素,開採海水中的金,抗生素以及其他貴重化學產品的分離與純化。

人造纖維與合成纖維是一個正開始大發展的領域,在目前它們已越來越廣地用來製造各種紡織品,布,綫織物,作羊毛、絲、皮及其他東西的代用品。

用合成纖維製造漁具效果極好,因為這種物件不腐爛、較結實,因此使用壽命較長並能負載重荷。

泡沫塑料這類新的聚合物有廣泛的應用。它們的特點是比重小;在製造熱絕緣材料,填充快艇的空間以減少下沉,製造緩衝結構及汽車車座等方面有了日益廣大的用途。

人造皮革的生產規模日益增長,它不僅作為天然皮革的補充,而且常常把天然皮革從許多應用範圍中排擠出去。

應當指出聚合物在醫學上的廣大應用範圍,它們被用來製造血的代用品,代替骨骼、筋骨、腦蓋的結構材料,製造假牙,血管甚至大動脈,製造人造腎臟及心臟的僧帽瓣等等。

近代汽車運輸基礎——橡膠,已成為目前生活中如此重要的材料,使我們不能想像得出,如果沒有了橡膠,人們將如何生活。它的最重要的應用領域是汽車與飛機輪胎以及在各項技術上所應用的大批的各種各樣的零件。

還可以提出許多高分子化合物的用途,但是我們認為,上面所舉的例子已經足夠指出它們在近代技術上所起的顯著作用。

應當指出高分子化合物領域中一個極有意義的發展傾向,和近代技術的其他領域一樣,合成

材料及其成長的規模越來越變為佔首要的地位,而且它的生產及應用猶在日益增長。舉纖維的生產為例來看吧。

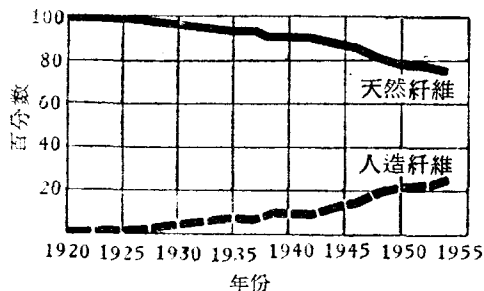


圖 1. 天然及人造纖維生產的比例

表 4. 各種類型纖維的產量^[10]
(千噸為單位)

纖 維	1955	1956
棉	8255	8098
羊毛	1246	1293
絲	27	29
天然纖維總數	9528	9420
人造纖維	2550	2690
合成纖維	265	312
人造纖維及合成纖維總數	2815	3002
人造纖維與合成纖維數量之比(%)	29.5	31.9

圖 1 表示天然纖維和人造纖維生產的百分比。從這圖中可以看出在紡織物生產的總數中人造纖維的比例日益增長,同時天然纖維的比例日益減小。

表 4 中指出近年來天然纖維和人造纖維生產比例的變化。

從這表中我們清楚地看到,現在人造纖維及合成纖維所佔的比例是如此之大,在天然纖維中只有棉纖維在產量上還能超過它們,而傳統的羊毛和絲已經遠遠落後於人造纖維及合成纖維的生產。這表現出今日科學與技術發展的一般傾向,如果說在最初階段人們採用天然材料並只把它們進行機械的加工,那末在最近階段用人工的方法製造人類所必需的材料傾向就會日益顯著。這一方面是由於必需滿足技術成長中所提出的各種不同需要,但是因為這種需要是包羅萬象的,天然材料已逐漸不能滿足。另一方面,合成材料的生產可以大大提高勞動生產率和減少勞動量。這些

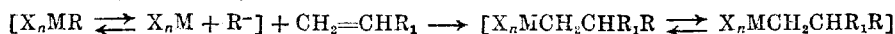
都是自然資源的天然纖維所不足之點。例如,Семенов 院士所指出的,年產三萬噸合成纖維的工廠等於從一千八百萬頭羊取得的羊毛產量,而消費的勞動却要少得多。他又指出,按目前發展的規模 15—20 年後聚合物的生產將達三千萬噸。如果考慮到聚合物與黑色金屬比重的區別,聚合物平均比重為 1.3,黑色金屬比重為 7.8,將噸數換算成立方米則能達二千三百萬立方米。

1956 年煉鋼共二億八千萬噸,約相當於三千六百萬立方米。因此,15—20 年以後全世界聚合物材料生產的規模按體積就將達到黑色金屬熔煉的規模。

Семенов 院士^[11]說:“如果人們常把十九世紀稱做蒸汽和電的時代,那末二十世紀可以稱做原子能和聚合物材料的時代。”

現在要談聚合物科學發展中在最近達到的新成就。其中首先要談到原則上完全是新型的聚合物,它們的存在還是最近才發現的。這個領域中首先要指出 Natta^[12] 製造立體規則聚合物的工作。這些工作是起源於 Ziegler^[13] 的工作。他以有機鋁的催化劑加上四氯化鈦以後在常壓下使乙烯聚合。

Natta^[14] 提出的立體規則聚合物的生成機理如下:開始生成鏈時,單體分子與催化劑的金屬原子及一個基團按下式起加成作用:



反應按陰離子聚合反應進行,生長的分子與鋁連接,不與鈦連接。鏈的生長按圖 2 進行。

此時,生成的聚合物的一個有趣的特徵是規則的立體結構,與自由基聚合作用得到的聚合物

不同。由圖 2 可以看出，單體分子長入催化劑表面與生長的鏈端之間，像樹用根從土壤中吸取養料而生長一樣。因此每一個長入的單體分子的排列都與以前長入的相同，而聚合物鏈在結構上完全由單一的 D-或 L-單元構成。因為生長的大分子鏈端沒有完全自由的時候，所以不發生消旋作用。但在自由基聚合時每個同類碳原子都有短時間的自由基狀態。此自由基與下一個烯分子起加成作用時有兩種方式，如圖 3。由於這裏沒任何因素阻礙其某一種方式的加成作用，所以形成的聚合物中的排列是雜亂的，即是無規構型的(атактический)，這與按 Natta 法得到的同構型的(изотактический)及交替構型的(синдиотактический)聚合物不同。

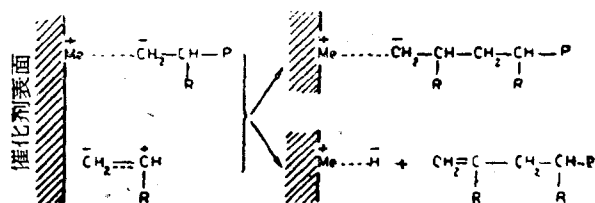


圖 2. 立體特定的金屬有機催化劑上的烯類聚合機理

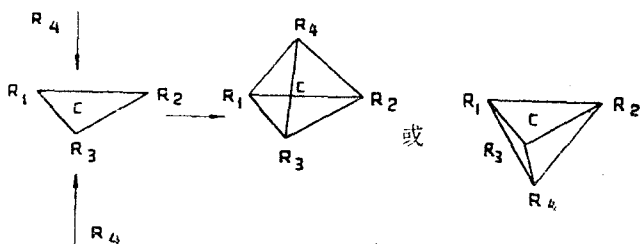


圖 3. 與自由基的加成作用

由立體規則聚合作用得到的聚合物中，每個碳原子都有一定的重複構型。如果不對稱碳原子的構型都一樣，即成同構型聚合物。D 與 L 構型嚴格地互相交替時，即成交替構型聚合物。排列沒有規則時，如自由基聚合時，則成無規構型聚合物。

圖 4 是同構型的、交替構型的、及無規構型的聚烯類的鏈結構。

圖 4 是同構型的、交替構型的、及無規構型的聚烯類的鏈結構。

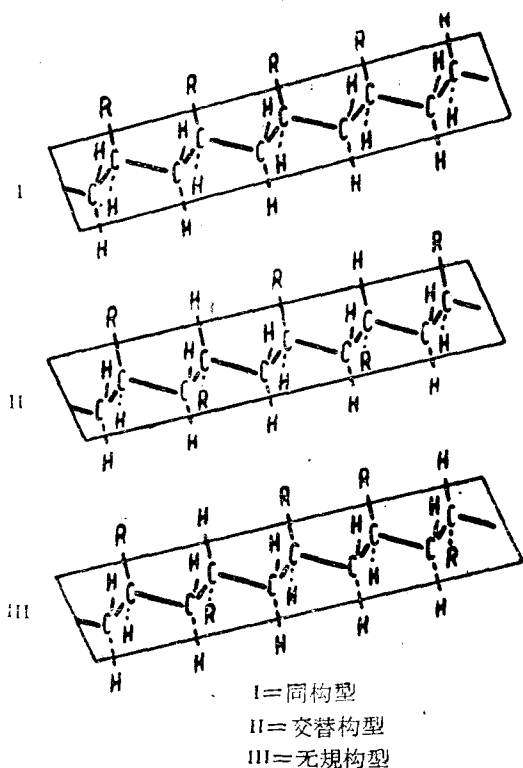


圖 4. 同構型、交替構型及無規構型聚合物鏈的結構

同構型聚合物的引人注意的特點，是由於其聚合物鏈的規則結構，容易聚集成固態而形成結晶的高熔點產物。

這類聚合物的另一特點是沒有分枝；而從自由基聚合得到的聚合物，因為鏈轉移作用而形成分枝結構。

圖 5 是自由基聚合得到的分枝聚合物。普通分枝聚乙炔在 105—115° 熔融，而在低壓下按 Ziegler 法得到的不分枝聚乙炔在 125°—135° 熔融。聚丙烯在 160° 熔融，但丙烯用自由基聚合時祇得到低分子量的液態聚合物。

另一類聚合物是嵌段聚合物、接枝聚合物、



圖 5. 分枝聚合物的結構

及共聚合物,這些聚合物過去雖然存在,但其結構並不知道。從自由基聚合得到的聚合物都是分枝的聚合物,在其大分子的主鏈上有“接枝”上去的側鏈。這些側鏈的存在大大影響聚合物的性質。

接枝聚合物的側鏈與主鏈的性質不同時,聚合物性質變化更大。這樣的接枝共聚合物最近研究得很多。現在已知道很多這類接枝共聚合物^[15]。接枝聚合物及嵌段聚合物的結構如圖 6。

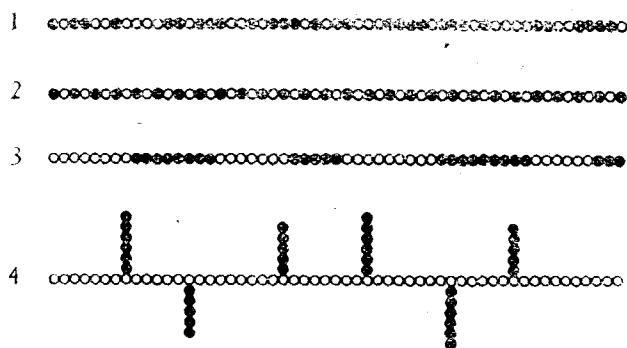


圖 6. 普通共聚合物、嵌段共聚合物、及接枝共聚合物的結構

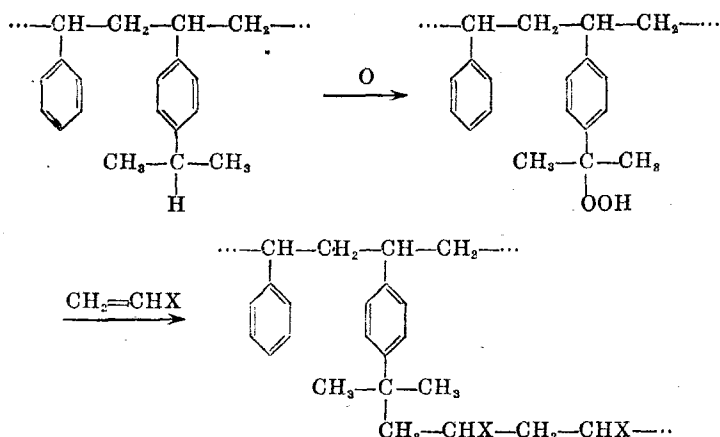
1. 普通共聚合物;
2. 交替共聚合物;
3. 嵌段共聚合物;
4. 接枝共聚合物。

如圖 6 所示,嵌段聚合物是由組成不同的許多聚合物段交替構成。

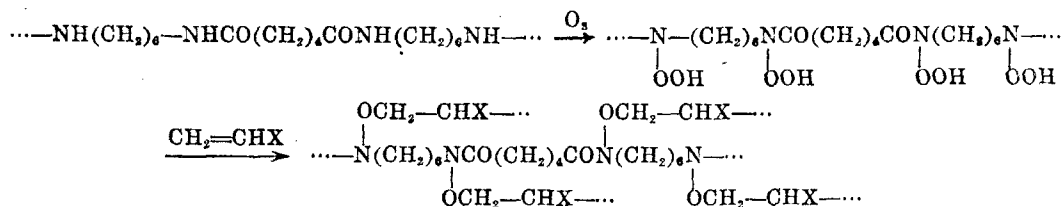
有幾個方法製備接枝聚合物,其中首先是利用鏈轉移反應,即於聚合的單體中加入另一種聚合物時,單體即接枝在此聚合物上;此時形成聚合物的混合物^[16]。

製得接枝共聚合物的較可靠的方法是:先在起始聚合物上生成活性點,然後將另一種單體接枝到此聚合物上去。

生成活性點的方法有種種,如利用氧化法,曾將苯乙烯與對異丙基苯乙烯的共聚合物先用空氣氧化。此時生成過氧化物的地方即可接枝成另一種聚合物,反應如下^[17]:



我們曾用起始聚合物先以臭氧處理再與單體作用的方法製得了接枝聚合物。這個方法可用於任何聚合物。特別是我們製得了以聚酰胺為主鏈將種種單體如苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等接枝上去的接枝共聚合物,其反應如下^[18]:

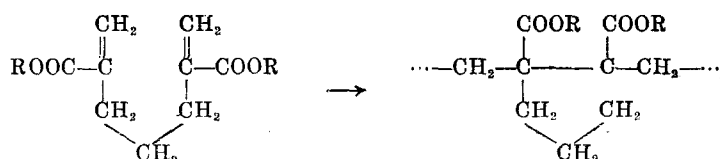


應用高能輻照及紫外綫輻照的方法很有前途。用紫外綫或更好用鈷 60 的 γ 綫將含鹵原子等的起始聚合物照射。此聚合物的不同地方便失掉氫原子而形成自由基,在這些地方可將另一種聚合物接枝上去。各研究者都廣泛地應用這個方法,特別是 Chapiro^[19], Ballantine^[20]等。

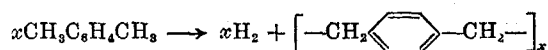
Каргин^[21] 等用機械方法將酚醛樹脂與丁二烯-丙烯腈共聚物混煉以製得接枝及嵌段共聚物。其他研究者也用過這個方法^[22]。如前述方法一樣，這個方法得到接枝及嵌段共聚物的混合體。

Hicks 及 Melville 提出了一個製嵌段共聚物的有趣方法^[23]。使單體經過用紫外綫照射的毛細管。此時即發生效合作用，生成的聚合物溶液再進入另一單體中，因此另一種單體繼續進行鏈生長。

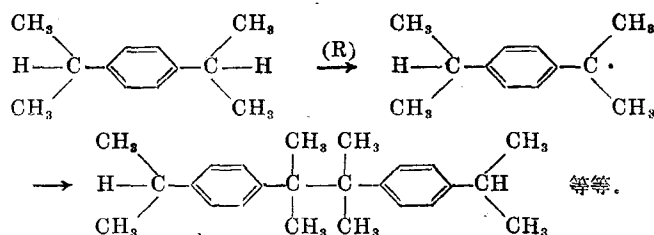
在新的聚合物結構類型中，還應當指出在鏈中含有環的聚合物。這類聚合物可由環聚合作用(циклополимеризация)製得，如 Marvel^[24] 所觀察到的 α, α' -二次甲基庚二酸酯的聚合：



最近很重視在主鏈中含有芳環的聚合物。如 Szwarc^[25] 將對二甲苯熱解成對苯二甲基(ксилилен)的聚合物。形成對苯二甲基時發生的反應如下：



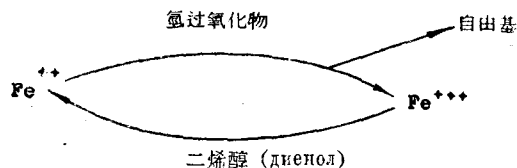
我們發現了製備結構與此類似的化合物的方法，即用聚再化合反應(полирекомбинация)^[26]。此時，將起始碳氫化物與過氧化物作用，生成的二次自由基互相再化合成聚合物鏈。反應式如下：



簡單談一下關於聚合物的新製法的工作。

首先應指出應用廣泛的高能輻射。用高能輻射可引發烯類聚合，關於這方面的工作很多，如已指出的 Chapiro^[19] 的工作。由這個方法製得的聚合物與普通方法製得的不同，由於有交聯的存在，它們的密度大，對熱及溶劑的安定性高。

氧化還原體系存在下的聚合得到了很大的發展。於過氧化物中加入還原劑及某種金屬鹽，常用鐵鹽。這種體系容易產生自由基，可使聚合作用在很低的溫度下進行，因而形成高分子量的分枝少的聚合物，此聚合物的特點是强度高。其反應如下：



由機械裂解及其他方法得到的自由基也廣泛地應用於引發聚合作用。

談一下最近製得的新聚合物。

先說已得到一般公認的低壓聚乙烯，它用有機鋁化合物及四氯化鈦作聚合催化劑按 Zieg-

ler^[29]法製得。

近來與這個方法競爭的還有兩個方法：即用固體催化劑的在壓力不大時的方法^[30, 31]及應用很高壓力(5000—20000 大氣)的方法^[32]。

表 5. 不同方法製得的聚乙烯的性質

	熔 點	密 度	抗張強度	伸 長	無定形部分含量	側鏈數與主鏈 碳原子數比
聚乙烯:			千克/厘米 ²	%	%	
高 壓	105	0.92	140	—	35—45	1:46
低 壓	125	0.95	—	—	7—13	1:333
中 壓	127	0.96	420	400	—	1:667
超高壓	127	0.96	232—7750	1200	10	1:200

聚丙烯是個很有前途的新聚合物，它的比重不大且熔點高。它在 160° 熔融，比重根據其結晶度在 0.842—0.914 之間。聚丙烯被提出用作合成纖維的原料。

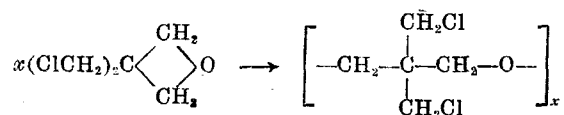
除同構型聚丙烯外，還製得了其他同構型聚合物，它們的熔點都較相應的無規構型高。如同構型聚苯乙烯的熔點是 220°，而普通聚苯乙烯在 80° 已軟化。

一組有趣的新聚合物是同構型聚 α -烯類，其中特別有趣的是聚 α -丁烯。

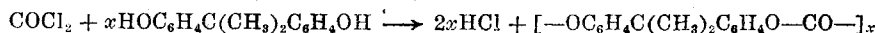
聚甲醛很早已有人知道，但不能得到足夠大的分子量，雖然在 1932 年 Staudinger 已經報導過能成纖維的甲醛聚合物的製備。但這些工作曾經被遺忘，在最近才重新得到高分子的甲醛聚合物，它們具有極有價值的性質。聚甲醛又名 Delrin 熔點為 185° 並有高的機械強度。

甲醛聚合的特點是必需用極純的單體，因為即使極微量的雜質就會受影響而得不到足夠大的分子量。聚甲醛原料易得，機械强度高，無疑，這些性質會使它在不久將來得到極廣泛的應用。

Penton(熔點為 180°)是一種有意義的新型聚合物，由環狀醚聚合而製得，按下列反應生成^[34]。



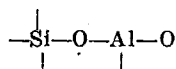
聚碳酸酯是一類新的聚合物，它們的特點是强度高、熱穩定性好，衝擊強度特別大^[35]。其中最普遍的產物是從光氣和對、對-二羥-二苯基-2,2 丙烷製得的聚合物，反應如下：



聚 ω -庚內酰胺是由 ω -氨基庚酸縮合而得，它是極有意義的製造纖維的原料，自聚 ω -庚內酰胺製得的纖維稱做“艾南”(Энант)，它有高的抗張強度和折疊強度。這種纖維能耐一萬五千次折疊不斷裂，而卡普隆僅能耐一千五百次折疊^[36]。

硅有機化合物化學得到了很大的發展，在這領域裏發現了大量新的聚合材料。由於他們的高熱穩定性，它們找到了各種各樣的應用，如橡膠，潤滑劑，成膜材料等等。

Анририанов 發現了一類新的元素有機化合物——鋁硅氧烷。這些鋁硅氧烷的主鏈是由硅、氧及鋁原子組成。



合成的多肽日益引起研究工作者的注意。它們是由 α -氨基酸的 N-甲酸酐或其他衍生物分解製得。這些研究使我們漸漸接近於合成生物生命過程的體現物——蛋白質。製造與有機體中相類似的蛋白質，無疑是一個很複雜的任務，因為用自然界蛋白質中見到的 20 種氨基酸可以組

成分子量爲 100,000 (聚合度約爲 1000) 的具有各種不同結構的分子 10^{1000} 種。地球上祇有 10^{50} 個原子, 可見上面的數字有多大了。

最後, 除這裏敘述過的聚合物外, 還有很多新的氟有機聚合物、聚酯、聚環氧樹脂, 及其他類別的聚合物。但我們不可能全部詳細討論近來製得的無數的化合物, 不得不如上只列舉出一些最有興趣的例子。

參 考 文 獻

- [1] L. H. Backeland. *Ind. Eng. Chem.*, **1**, 149 (1909).
- [2] В. Г. Фриденберг. *Хим. наука и пром.*, **2**, 108 (1957).
- [3] *Financial Times*, 25/VIII (1956).
- [4] *Foreign Commerce Weekly*, 16/VII(1956).
- [5] *Brit. Plastics*, **31**, No. 1 (1958).
- [6] *Modern Plastics*, **34**, 149 (1957).
- [7] *Reyon Zellwolle*, **8**, No. 1, 15 (1958).
- [8] *Chem. Age*, **77**, 239 (1957).
- [9] Я. И. Яшунская. *Хим. наука и пром.*, **2**, 369 (1957).
- [10] Э. С. Савинский. *Хим. наука и промышл.*, **13**, 379 (1958).
- [11] Н. Н. Семенов. Газета "Правда", № 8, 8/1—1958.
- [12] G. Natta, *Makromol. Chem.*, **16**, 213 (1955).
- [13] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Brell, H. Martin. *Angew. Chem.*, **67**, 541 (1955).
- [14] G. Natta, P. Pino, E. Mantica, F. Danusso, G. Mazzanti, M. Reraldo. *Chimica e industria*, **38**, No. 2, 124 (1956).
- [15] E. H. Immergut, H. Mark. *Makromol. Chem.*, **18—19**, 322 (1953).
- [16] J. R. Roland, L. M. Richards. *J. Polymer Science*, **9**, 61 (1952).
- [17] R. B. Mesrobian. *Ricerca Scient*, **25** Suppl., 291 (1955).
- [18] В. В. Коршак, К. К. Мозгова. *Изв. АН СССР, ОХН*, **1958**, 651.
- [19] A. Chapiro, M. Magat, A. Prévot-Bernas, J. Sebban. *J. chim. et phys.-chim. biol.*, **52**, No. 9, 689 (1955).
- [20] D. S. Ballantine, A. Glines, D. Metz, Behr. *J. Polymer Science*, **19**, 219 (1956).
- [21] В. А. Каргин, Б. М. Коварская, Л. И. Голубенкова, М. С. Акутин, Г. Л. Слонимский. *ДАН СССР*, **112**, 485 (1957).
- [22] D. J. Angner, W. F. Watson. *J. Polymer Science*, **18**, 129 (1955).
- [23] J. A. Hicks, H. W. Melville, *Nature*, **171**, 300 (1953).
- [24] C. S. Marvel, R. D. Vest. *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 5771 (1957).
- [25] M. Szwarc. *J. Polymer Science*, **6**, 319 (1951).
- [26] В. В. Коршак, С. Л. Сосни, М. В. Чистякова. *Изв. АН СССР, ОХН*, **1957**, 1271.
- [27] Г. П. Белоновская, Б. А. Долгопосок, Е. И. Тинякова. *Изв. АН СССР, ОХН*, **1956**, 1478.
- [28] R. G. R. Bacon. *Quart. Rev.*, **9**, 289 (1955).
- [29] K. Ziegler, K. G. Gellert. *Angew. Chem.*, **64**, 323 (1952).
- [30] *Chem. Wech.*, No. 19, 16; No. 20, 101 (1955).
- [31] *Chem. Eng.*, **62**, 104 (1955).
- [32] Канад. пат. 502597; Ржх **1955**, 36020.
- [33] Х. Марк. *Хим. наука и промышл.*, **3**, 358 (1958).
- [34] A. C. Farthing. *J. Appl. Chem.*, **8**, 186 (1958).
- [35] H. Schnell. *Angew. Chem.*, **68**, 633 (1956).
- [36] A. N. Nesmejanow, A. A. Strepichejew, R. C. Freidlina, L. J. Sacharkin, E. J. Wasiljewa, G. B. Owakimjan, A. A. Beer, K. G. Petrova, S. A. Karapetjan, V. N. Topschibaschewa, T. J. Schein, M. A. Besproswanni. *Chemische Technik*, **9**, 139 (1957).
- [37] К. А. Андрианов. *Успехи химии*, **26**, 895 (1957).

[呂純青 賀溥譯]