

中國化學家對於高分子化學的貢獻

徐家駒 徐立本

高分子化學在我國發展較遲，過去中國化學家在這方面做研究的也較少。解放後由於黨和政府的重視和鼓勵，中國化學家所作出的貢獻，正如雨後春筍一樣。但這究竟還祇是剛剛開始，今後將有更多更大的貢獻是可以斷言的。

本文收集了 1957 年秋以前，國人對高分子化學或合成樹脂化學，和涉及這方面的塑料製造等，凡有正式文獻可找到作為參考的，都作了一些簡單的敘述。其他如介紹全部或一部分國外優秀文獻，或綜述高分子化學方面已有的成就，或未曾提出具體資料可供參考的文章等工作，雖也很寶貴，但均未採納或介紹。另外，已有很好成就，而且，或者早已為國內外同行所共知，但在正式文獻上尚未能找到作為引證的寶貴貢獻，也只能暫付闕如。

本文倉卒寫成，遺漏之處，在所難免，希讀者隨時指正補充。

(一) 醇酸縮合

多元酸和多元醇縮合而成樹脂或聚酯，從來就是重要的工業原料，中國化學家對這方面的研究，很早就已開始，只是偏重於塗料方面。

章鏡權^[1]曾將：(一)蓖麻油皂和 2,3-二氯丙醇共熱至 $200\sim 210^{\circ}\text{C}$ ，再加入鄰苯二甲酸酐。(二)以氫氧化鈉為催化劑，使蓖麻油與甘油在 CO_2 氣流下，共熱至 $250\sim 260^{\circ}\text{C}$ ；然後再加鄰苯二甲酸酐，在 $200\sim 210^{\circ}\text{C}$ 下攪拌加熱。成品酸值為 14.01。章氏認為應用第二法製成的油溶性醇酸樹脂，適宜於調製假漆。

章鏡權^[2,3]又曾試製成五種含油量各在 60% 以上的油溶性醇酸樹脂：(一)先將蓖麻原油在 $295\sim 300^{\circ}\text{C}$ 加熱 4 小時，所得脫水蓖麻油與無水甘油和氫氧化鈉進行醇解反應，然後再加鄰苯二甲酸酐，完成酯化反應。(二)應用相似操作法，以桐油代替脫水蓖麻油。(三)將亞麻仁油和甘油在 250°C 以上共熱 $5\frac{1}{2}$ 小時，最後溫度升達 300°C ，所得甘油酯與鄰苯二甲酸酐按 31 對 11 之比，在 $245\sim 250^{\circ}\text{C}$ 加熱 $3\frac{1}{2}$ 小時。(四)將桐油酸，戊四醇和鄰苯二甲酸酐混和後，共熱至 180°C 。(五)將蓖麻油酸先和戊四醇，在密陀僧催化作用下共熱，然後加鄰苯二甲酸酐，並完成酯化反應。全部操作均在 CO_2 氣流下進行。所有成品的各項性質和稀釋度也均經測定：酸值分別在 21.4~91.3 間，色澤 (Gardner 法) 11~15。由亞麻仁油合成的樹脂，雖然在乙醇中的溶解度特別低，但在其他溶劑中的溶解度却非常良好。

錢保功和徐肇翔^[4]採用桐油酸、豆油酸、松香配合豆油酸、蓖麻油或亞麻仁油等，和甘油、鄰苯二甲酸酐共起作用，製成高級塗料用的多元酯。由亞麻仁油改進的多元酯，結果最好，在 160°C 烘 2 小時後的漆膜，其堅硬性、柔軟性、耐酸性、沸水試驗都極良好；耐鹼性、耐溶劑性亦良好。

蔣百豐^[5]提及油與甘油間的比例不同，對生成一甘油酯有影響。

李世璿^[6]對油溶性醇酸樹脂的各項操作條件進行過研究。(一)醇解時，甘油的適當用量是乾性油的 25%。(二)鈣鹽和鉛鹽都是最好的催化劑；最適當用量按金屬計算為醇解甘油重量的 0.10~0.15%。(三)乾性油的選擇依需要而定。豆油需要較長的操作時間和乾燥時間，但酸值和顏色都較好，桐油熱聚合太快。(四)甘油對鄰苯二甲酸酐的克分子比，最宜在 2.2~2.4:3.0 間。(五)乾性油用量增加，樹脂的操作時間和乾燥時間也增長，酸值則下降。改性劑用量最好在 30~35% 間。(六)利用開式透平攪拌器，並通入 CO_2 ，在 204°C 所需的操作時間為 260°C 時的

五倍。採用亞麻仁油時，最實用的操作溫度應為 232°C 。(七)攪拌速度由每分鐘 590 轉改至 70 轉，並不影響樹脂性質，但需延長操作時間。(八)不通入 CO_2 時，酸值下降較慢，樹脂黏度增高極遲，操作時間較長。

關於聚酯反應的動力學方面的研究，唐敖慶等^[7]曾對二元酸與二元醇間進行過試驗。結果證明：聚酯反應是由於氫離子的催化作用所引起。當酸與醇在起聚酯反應，克分子數相等，並有外酸存在時，氫離子就由外酸供給，是二級反應；若並無外酸存在，氫離子就由二元酸本身電離而來，則為 $2\frac{1}{2}$ 級反應。若克分子數不相等，動力學方程式就極為複雜。一般表示公式為：

$$\frac{dc}{dt} = -K[\text{H}^+]\text{C}(a\text{C}_0 + \text{C}) \frac{\text{C}}{\text{C} + K'(a\text{C}_0 + \text{C})}$$

以往學者們以二元酸本身作催化劑，或以為聚酯反應是簡單的雙分子反應的說法，是與事實不符的；唐氏等的研究解決了在聚酯反應級數中爭論很久而未獲解決的問題。

(二) 松 香 酯 化

梁孟齊^[8]對松香的酯化反應作過研究。認為二元醇是一種不良的酯化劑。氧化鋅和琥珀酸都能發生催化效應；前者較好，但製成品色澤太深。減壓或機械攪拌對於酯化過程影響不大，但空氣對於成品的色澤却有極顯著的影響。採用甘油酯化時，溫度應在 280°C 左右；在 215°C 或 225°C 以下，即使應用催化劑，也不能降低酸值至適當程度。但溫度過高（如 300°C ），酯化雖快，結果產品不好。甘油用量應為松香重量的 12%；用量達到 14% 時，雖然更能降低酸值，但成品熔點降低。

沈慈輝^[9]以 WW 松香和 22% 甘油作用，以氧化鋅為催化劑，在二小時內可將酸值由 159 減至 4.6，但成品色澤較深。

(三) 酚 醛 縮 合

Li Man-Tchaung* 等^[10]將酚和甲醛(1:0.85)在 1% HCl 的催化作用下迴流反應 2~3 小時。縮合物經真空乾燥後，將 30 份加入於 $120\sim 130^{\circ}\text{C}$ 的松香 70 份中；混和後，另加 0.4% CaO，並升溫至 290°C 進行酯化反應，直至生成物能完全溶解於油中，酸值降至近 30 時為止。

Pan Li-chich*^[11]採用酚醛樹脂以調製硝化棉清漆。將 40% 甲醛溶液 115 克，15% HCl 10 克，酚 100 克，在 70°C 迴流反應半小時後所得的油狀縮合物，用溫水反復清洗除去酸和游離酚後，再在 120° 的 CO_2 氣流下烘乾，得無色樹脂。產量為酚當量的 97%，能溶於醇，並可在清漆溶劑中與硝化棉相混和。

陶延橋^[12]曾將 96~97% 的酚 120 克，36% 甲醛溶液 140 毫升和濃氨水 20 毫升，在 125° 和 $140\sim 145^{\circ}\text{C}$ 各加熱 $\frac{1}{2}$ 小時，然後將乳狀縮合物傾入冷水中；可在 50° 乾燥後粉碎之。此項樹脂應用於膠合層壓板中，性能良好。

孫履厚等^[13]對於油性酚醛松香酯進行了研究。應用 0.1N 的鹽酸、硫酸或醋酸和固體水楊酸等為催化劑時，醋酸最弱；水楊酸的促進力雖不如鹽酸，但對漆膜的安定性影響極微。應用鹼催化劑的生成物，其軟化點較高。強酸強鹼若殘存樹脂中，對於漆膜的耐酸耐鹼性均有不良影響。縮合物加入松香中後，升溫至 340°C ，保持 $\frac{1}{2}$ 小時；結果是：增加甲醛用量就能(1)提高軟化點，(2)反應時間需延長，(3)對生成物的油性無礙。催化劑可縮短酯化時間，並提高軟化點。反應溫度愈高，生成物愈透明，但色澤逐漸轉深；酸值則隨溫度增高而減少。松香加入量增多，軟化點降低，酸值也增加。松香加入量佔 50% 時，不能成為油性產物；松香加入量在 80% 時最為適宜。

錢保功和陸德民^[14]報告了用油性酚醛酯配製高級塗料的工業製造試驗。將對甲酚、甲醛

* 中文原姓名不詳，只能暫仍用著者文獻中所用之外文名字。

和氫氧化鈉以克分子比為 1:4:1 相混和後，於 25~30° 作用 48 小時；以 1N 鹽酸中和之，然後水洗得含水的 A 級酚醛樹脂，能溶於酒精和丙酮中。酚醛樹脂 100 克，松香 290 克和甘油 40 克在加壓下進行改性反應。加 0.1 毫升磷酸，在 280° 保溫 $\frac{1}{2}$ ~1 小時，製成品棕色，透明，酸值 14，軟化點 135°C。

羅家琪^[15]曾介紹一個“電木粉的實驗室製造法”。應用 0.3 克濃硫酸為催化劑，使酚和甲醛（克分子比 1:0.835）迴流反應 1 小時；然後水洗或中和，脫水，再加六次甲基四胺、木粉等研成塑膠粉，即可在 2,000~2,500 磅壓力下，165~170°，5~10 分鐘壓塑成型。

徐家鼐等^[16]在試製油溶性酚醛松香酯時，曾採用四種不同的方式來合成酚醛初級縮合物；(I)由酸性，(II)由碱性催化劑作用，在沸點進行縮合反應。(III)分段縮合——即先在酸性溶液中，酚、醛的克分子比 1:0.6，縮合成鏈型酚醛低聚物；再增加甲醛用量至 1.8~2.0 於室溫下碱性縮合反應 3 天。(IV)由雙酚丙烷和甲醛在室溫下進行碱性縮合反應 4 天。碱性反應產物均由稀酸中和，分離，水洗而得。第(I)、(II)兩類酚醛松香酯的品質較差，(IV)類的最好，但(III)類的產品也很好。(III)、(IV)兩類酚醛松香酯的酸值和軟化點（環球法）分別為 18~20，14，和 137~144°，134°C。

徐家鼐^[17]又對上述(III)分段縮合法，和(IV)雙酚丙烷型的兩種油溶性酚醛松香酯進行工業的試製工作，主要的結果如下：

	(III)	(IV)
縮合物用量：	22 $\frac{1}{2}$ 千克	20 千克
甘油用量：	13 千克	13 $\frac{1}{2}$ 千克
松香用量：	125 千克	125 千克
酚醛松香酯得量：	135~140 千克	130~135 千克
軟化點（環球法）：	130~135°C	132~138°C
酸值：	15~20	16~20
最高脂化溫度：	310~320°C	270~300°C
260°C 以上反應時間：	約 6 小時	約 5 小時

雙酚丙烷油溶性酚醛松香酯在塗料工業方面久享盛名。鄒曾綬^[18]曾將他自己試製成的雙酚丙烷松香酯，調製成油漆，得到許多優良的性能。

魯開文^[19]在捷克斯洛伐克專家指導下，對二甲酚-甲醛樹脂改性所成的松香酯進行製造研究。粗二甲酚先和甲醛溶性在 50~60°C 進行縮合，使生成各種酚醇的混合物；達到適當程度時，再以稀鹽酸中和之。水洗所得縮合物，加入松香中，並以甘油酯化之。酚醛克分子比在 1:1.5 時已够；甲醛用量減少，就使松香酯的軟化點降低。酚醛縮合溫度在 60°C 時，祇需 6~7 小時；但在 25~30°C 時，需要 120 小時。縮合反應終點由測定反應溶液的發渾點迅速決定；發渾點與反應時間的增加成直線關係；縮合溫度高，發渾點增加得較快。碱催化劑用量為酚量的 2%；碱催化劑用量多，發渾點雖慢，但樹脂的聚合度却高。採用醋酸鈣為酯化催化劑，可使反應較快。曾試以酚、甲酚和二甲酚進行比較，二甲酚的縮合物在熱松香裏的熔化性最好。根據試驗，總結經驗，將對二甲酚-甲醛縮合時和製成松香酯時的各種不正常情況列表說明原因，並定出消除辦法。

徐家鼐等^[20]對於酚和甲醛在酸性介質中進行縮合反應，和生成物的性質作了些研究，認為主要是由催化劑所支配着，而由稀釋劑如水、甲醇等予以調節；單是反應溫度的變動，不能形成最大的效應。一般說來：反應溫度增高，反應時間縮短。但催化劑可使醛的化合率增加，生成物的收獲量增大，粘度增加。因為縮合放熱，就使反應加速；但稀釋劑就可阻滯反應進行，而生成物的重量却仍增加。醛用量增加，反使醛的化合率減少。應用較少量或強度較低的催化劑，在較低的反

應溫度下，進行較長時間的縮合反應，一定能獲得比較完美的結果。

潘傳烈等^[21]曾以糠醛代甲醛，試製成一種糠醛塑料。以 5N NaOH 35 毫升為催化劑，使 100 克酚和 110 克糠醛在水浴上煮 8 小時。所得縮合物烘乾，磨成細粉，和以等重木粉，及 4% 六次甲基四胺，製成電木粉，就可在 180°C 和 2,000 磅壓力下，六分鐘壓塑成型。製成品黑而有光輝，耐水，耐酸，但耐鹼性較差。吸水量為 4~4.83%。抗壓強度 13,500 磅。硬度 19.3°，介電強度 157V/公分。

汪德熙和麥本熙^[22]全部採用焦性沒食子酸和糠醛以製造熱固型塑膠。曾以十種不同的克分子比(自 2:1 至 1:5)在 0.2% 硫酸催化作用下，進行縮合反應。克分子比大於 1:1 的，軟化點下降，在酒精中的溶解度較大。克分子比為 1.2:1 時最適當，加熱 90 分鐘後，縮合物可用二倍重量的糠醛作為溶劑兼塑化劑；和以等量木粉等配成塑膠粉，在 60°C 以下乾燥後，即可在 180°C 和 2500 磅壓力下，經 7 分鐘模塑成型。製成品黑而有光，比重 1.23，吸水量 6.2~6.5%，耐水，耐酸性較好，而耐鹼性較差。縮合物若溶入酒精中，以六次甲基四胺為硬化劑，則不能熔化和壓塑。

黃慶雲^[23]以間二甲苯，甲醛和硫酸(克分子比為 1:2:0.187)在 100°C 加熱 7 小時，製成一種黃色液態樹脂；平均分子量為 260，含氧量 14.7%，次甲羟基含量 22.4%。黃氏再將這種間二甲苯-甲醛樹脂和酚各 0.2 克分子，以間二甲苯磺酸(0.1%)為催化劑，在 90~135°C 間，加熱若干時間。經苯洗和乾燥後，再加以測定。在一定溫度下，分子量隨反應時間而直線上升。縮合反應在 120°C 進行，或催化劑量約在 0.2% 時，生成物的酚基含量和分子量最大。當二甲苯-甲醛樹脂的含氧量高於 11% 時，縮合物的組成保持一定。

黃慶雲^[24]再以苯胺 1.5 克處理二甲苯-甲醛樹脂 3.0 克，以 0.01~0.05% 克分子的二甲苯磺酸為催化劑，在 100~180°C 加熱 1~5 小時，得到棕紅色的液態或固態樹脂。能在若干溶劑中溶解，但不溶於水。由測定含氮量以判斷縮聚反應的進展程度。

(四) 塑 膠 粉

利用植物本身所含木質素等製造塑膠粉，在我國也已有不少人進行過研究。

孫增爵和彭少逸^[25]在襯鉛的壓熱器中，使竹片和稀硫酸(1%)在 160°C 煮 1~2 小時。水解產物經水洗，乾燥後，加入增塑劑等製成塑膠粉。加入桐油 15~16%，尚可增加塑料的強度。

陳文瑛^[26]曾對稻殼製造塑料進行過研究。採用酚，甲酚或桔酸作為縮合劑，稻殼的比例最低為 20%，最高達 100~200%。採用高壓法，較為經濟。水解反應若未完全，則製品硬度和光澤都不好，且難以成型。蒸煮時，水的用量為稻殼的三、四倍，過多則塑成品的抗水性低。塑型溫度宜在 185°C，過高易於焦化。

陳文瑛^[27]又介紹了另一些木素糠醛塑料的實驗室製法：(一)酚或甲酚和磨碎木漿，再加入木漿重量 20% 的濃硫酸，在 70°C 加熱約 6 小時。研成粉狀，配合硬化劑等，即可在 150°C 和 3,000~5,000 磅壓力下，壓塑成型。(二)氯化鋅或硫酸，水，酚及碎玉蜀黍芯煮成樹脂狀物，加入木粉等，配成塑膠粉。(三)木屑或植物纖維廢料，用 20~30% 的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液濕潤後，再與硫酸和酚類共熱，也可製成塑料。

陳文瑛^[28]曾介紹試製石炭酸，甘油合成樹脂的工作。應用濃硫酸 10 毫升為催化劑，在 160~190°C，使 1,000 克酚和 700 克甘油進行縮合。酚過量，可免生成不凝固性和不溶性的樹脂。塑膠粉在 1,000 磅壓力和 150°C 下壓塑成型。

陳懷九^[29]介紹用生漆製造塑膠粉的試驗。生漆，硫酸和甘油混合後，在 260° 加熱至粘度適宜時為止。在 140°~150° 和 2,000~5,000 磅壓力下，5~10 分鐘間壓成塑料。

陳關惠^[30]曾進行用桐油以製造塑料的試驗。桐油經加熱膠化後，加入 2~5 倍木粉，就可達到深層快乾的要求。催化劑或週期表中第六族非金屬元素和橡膠促進劑能使乾化力增強。

(五) 聚 酰 胺

錢人元, 施良和, 史觀一^[31]對於聚己內酰胺的特性粘數進行研究。先將聚己內酰胺試樣在 85% 甲酸溶液中加水分級沉澱, 得分子量不同的級份; 經羧基滴定, 並在 40% 硫酸溶液中, 於 25°C 測定聚己內酰胺的粘均分子量, 得下面的特性粘數分子量關係式:

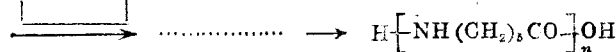
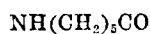
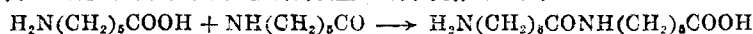
$$[\eta] = 5.92 \times 10^{-4} M^{0.688} \\ = 2.44 \times 10^{-5} M + 0.080$$

濃度單位是克/分升, 分子量範圍是 3,000~13,000。聚己內酰胺在 40% 硫酸中, 溶液粘度的切變速度依賴性是可以略去的。從粘度數據, 依照 Debye 和 Bueche 的特性粘數理論, 算出聚己內酰胺分子在 40% 硫酸中的等效 Stokes 半徑, 說明聚己內酰胺分子在 40% 硫酸溶液中的形態是無規則的綫團。

張德和, 陳康和錢人元^[32]測定了聚己內酰胺的分子量分佈情況。用 1% 聚己內酰胺在 85% 甲酸溶液中加水分級沉澱的方法, 測定了兩個試樣的分子量分佈曲綫。結果都顯示出一個極狹窄的高峯和一羣分佈極寬和分子量較低的部分。所以祇知試樣的數均分子量, 是不够了解聚合物內部聚合情況的。聚己內酰胺的羧基滴定法, 是在 175° 將樣品溶入苯甲醇中, 以酚酞為指示劑, 用 0.05N KOH 甲醇-苯甲醇(1:9)溶液滴定之。

王有槐, 周錦賢和王葆仁^[33]也測定了聚己內酰胺的沉澱度, 建立了以苯酚-乙醇-水(2:1:1)為溶劑, 丙酮為沉澱劑的方法。將 0.2 克聚己內酰胺溶入 10 毫升溶劑中, 在 20°C 以丙酮滴定至初次出現混濁為止。結果得到: 低聚物($\bar{M}_n$ 在 2120~5408 間)的沉澱度和自羧基滴定測得的數均分子量 $\bar{M}_n$ 倒數成直綫關係; 按 Schulz 方程 $r = \alpha + \beta/M$ 計算得: $\alpha = 21.1$, $\beta = 30,100$ 。這些數值並不適用於較高分子量的聚合物。數均分子量在 6430 以上時, 在另一直綫上; 在 9,000 以上時, 各試樣的沉澱度相差極微。

王葆仁, 王有槐和寶淨生^[34]對於己內酰胺的聚合反應進行研究。以五種不同量的 6-氨基己酸作為催化劑, 在 $230 \pm 1^\circ$ 的封管中, 使己內酰胺進行聚合, 然後再加以測定。實驗結果顯示出單體含量隨反應時間而迅速減少, 聚合體生成量則迅速增加; 但隨催化劑用量而有不同的速度。最後, 各組中的單體含量和聚合體生成量都分別趨向於一定的數值。低聚體在各個反應時間內大致不變。各組聚合體的數均分子量, 開始時以催化劑用量最多的上升最快, 用量較少的在經過若干時間後, 逐漸超過用量較多的; 最後, 各自達到一定的數值。由此推論得: 6-氨基己酸對己內酰胺具有引發和生鏈的作用; 而各級聚合體也有同樣的作用。



在起始時以加聚反應為顯著, 伴之而起的就有大分子間的縮聚反應; 最後, 通過鏈的降解和鏈的交換, 達到單體、圓型低聚體和各級聚合體與水之間的一個總平衡體系。

王葆仁, 畢先同和王有槐^[35]再對己內酰胺聚合反應的引發問題進行研究, 更證實己內酰胺聚合時的最初階段為加成聚合。自由基型的引發劑不能引發己內酰胺的聚合。羧酸在無水存在時, 引發作用極弱。胺類則缺乏引發效應。但羧酸和胺同時並存時, 就能迅速引發起己內酰胺的聚合。不論何種類型的氨基酸都有迅速的引發作用。苯甲酰胺基己酸的引發作用比苯甲酸差得多。碘化三甲基苯基銨(季銨鹽)不能引發己內酰胺的聚合; 而 *N*-甲基己內酰胺也不能用這些引發劑引起聚合。故己內酰胺的聚合顯然是引發劑的正、負兩種離子都有影響。引發機構是由於氫原子的轉移, 使己內酰胺發生雙離子式的極化, 因而發生聚合。

王有槐等^[36]對於聚己內酰胺的端基滴定法進行過研究。用同一溶劑[苯甲醇, 甲醇-水(2:1)混合溶劑], 在同一溫度(室溫)時, 用電導、電位或指示劑法分別先後進行氨基和羧基的滴定。滴定劑用標準鹽酸和 KOH 的甲醇-水溶液(約 0.03N)。三法測得的聚合物數均分子量都互相一致。但是同一個試樣, 由氨基測得的分子量, 一般的都高於從羧基所測得的分子量。

(六) 甲基丙烯酸甲酯

通常所謂“有機玻璃”是由聚甲基丙烯酸甲酯製成的, 具有種種特殊的優良性能。

夏炎和許海涵^[37]對於製備 α -甲基丙烯酸甲酯的重合體作了研究。按照 A. Brothman 法, 單體係由氰化鈉和丙酮混合的水溶液中、滴入 40% 硫酸而合成的 2-氰丙醇中, 滴入 SO_3 -5% 的發烟硫酸後, 再加含有鞣油的甲醇液脂化而成。實驗係注重表面平滑透明重合體的製備, 故採用靜置重合法。結果為: 在 55° 加熱 8 小時, 過氧化苯二甲酰催化劑用量增加, 雖可增加重合速度, 但重合度反而低下; 重合體均為液體。當催化劑用量為 0.1% 時, 重合時間增長, 生成物的重合度也增高; 重合體由液態而轉為固體。但若重合溫度由 60° 增至 100° 時, 重合體雖仍由液態以至固體, 重合度反而降低。較為適當的重合溫度在 50° 至 60°C 間。單體在 H_2 或 N_2, CO_2 等鈍性氣體下加熱 48 小時, 所得固體重合度較高, 但固化過程不如在空氣中為快。

齊愈齋和齊潔天^[38]報告了試製甲基丙烯酸甲酯的初步成果。應用羥基腈(即 2-氰丙醇)的水解或直接和甲醇合成的方法。羥基腈是以氨為催化劑, 使丙酮和氫氰酸加成而得; 另法為以氰化鈉為催化劑, 將丙酮加入氫氰酸中。產量大致差不多。羥基腈水解後, 加入鹽酸, 由此所得 α -羥基異丁酸, 在發烟硫酸存在下, 再與甲醇縮合成為 α -羥基異丁酸酯; 再以濃硫酸脫水而成甲基丙烯酸甲酯。或在濃硫酸作用下, 使羥基腈和甲醇在 $90\sim 92^\circ\text{C}$ 間加熱 3 小時, 直接合成之。根據克羅雷東(Chlorèton)水解可以生成 α -羥基異丁酸的方法, 曾先使丙酮和三氯甲烷在氫氧化鉀作用下, 加成為白色的克羅雷東 $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CCl}_3]$ 。

朱秀昌和曹家楨^[39]對於苯二甲酸二丁酯對於聚甲基丙烯酸甲酯的軟化溫度影響, 進行了研究。測定了苯二甲酸二丁酯含量不同時的聚甲基丙烯酸甲酯的軟化溫度、二級轉變溫度和低溫彈性模數。得出了苯二甲酸二丁酯含量和軟化溫度的關係式: $T = 112 - 947N$ (N 為苯二甲酸二丁酯的克分子濃度)。並從低溫彈性模數說明添加苯二甲酸二丁酯後, 顯著的改進了聚甲基丙烯酸甲酯的低溫衝擊強度。但若含量在 $1\sim 10\%$ 間, 則改進的程度就隨溫度下降, 而差異漸小。

錢人元和史觀一^[40]將“聚甲基丙烯酸甲酯的苯溶液粘度對切變速度的依賴性”作了研究。應用毛細管粘度計, 在外加水柱壓力下, 測定了聚甲基丙烯酸甲酯的四個已經分級的試樣 ($M = 4 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$) 和一個未經分級的試樣 ($M = 5 \times 10^6$) 在 25° 時苯溶液粘度對切變速度的依賴性。除 $M = 4 \times 10^5$ 的一個試樣外, 溶液粘度都有切變速度依賴性。

錢人元, 施良和與史觀一^[41]對上述問題、用光散射法測定特性粘數分子量關係, 又進行研究。在不同外加水壓下、用毛細管粘度計測定了聚甲基丙烯酸甲酯的五個分級試樣的苯溶液粘度, 並用光散射法在丙酮溶液中測定了重均分子量, 得到下列特性粘數、分子量關係式(25°C):

$$\begin{aligned} \text{不加外壓時:} & \quad [\eta] = 3.80 \times 10^{-3} M^{0.79} \text{ 毫升克} \\ S_R = 55 \text{ 達因/厘米}^2: & \quad [\eta]_S = 12.6 \times 10^{-3} M^{0.70} \\ D_R = 5000 \text{ 秒}^{-1}: & \quad [\eta]_D = 8.37 \times 10^{-3} M^{0.73} \end{aligned}$$

適用於分子量範圍在 $0.2 \sim 4.5 \times 10^6$ 。並指出用實驗數據驗證特性粘數理論時, α 值的切變速度依賴性有重要的影響。粘度係數中斜度係數 k' 或 β 值, 無論對 S_R 或 D_R 都沒有顯著的影響, 與前人的結果不同。

閔嗣桂和朱振和^[42]測定了甲基丙烯酸甲酯、丙酯、丁酯、庚酯、十六酯和乙酸乙烯酯共聚反應中的競聚率, 其中自丙酯至十六酯的 r_1, r_2 值均在 65 及 0.18 左右, 說明酯族自三個碳原子增加

至十六個後，競聚率的變化仍然很小。這說明醇基的大小對單體活潑度的影響不大。

Cheng Shih-yen 等^[43]對於苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物在稀溶液中的分子重合和分子團內部的結合作用做過研究。在 1, 1, 2, 2-四氯乙烷和四氯化碳溶液中的七個共聚物曾加以研究。重合度由滲透壓力計測定之。羧基的二聚度由紅外線分析法量得之。

(七)有機硅聚合物

中國化學家對於有機硅聚合物或硅樹脂方面的研究，才開始不久，所以這一方面的文獻還不多。

江英彥^[44]試用連續法製備正硅酸乙酯，使用混合塔和通氣塔裝置，收率超過 90%，高於一般的方法，適合於工業製造。如果採用氯化硅對酒精的克分子比為 1:2.5 以上，毋需冷卻裝置，即可在室溫(15~20°)下進行操作。混合時間以 50~60 分鐘為適當，在 65°C 左右進行通氣；反應時間約為 1 小時。

黃志鏜，王葆仁和孫樹門^[45]曾對八甲基圓四硅氧烷 $[(CH_3)_2SiO]_4$ 的製造作過研究。八甲基圓四硅氧烷在圓被打開後，就可聚合成為一種高分子量的聚硅氧膠，將二甲基二乙氧基硅烷 $(C_2H_5O)_2Si(CH_3)_2$ 100 克在 200 毫升乙醚和適量的鹽酸(8N—200 毫升)中進行水解，就可得八甲基圓四硅氧烷，產量為 80%， n_D^{20} 1.3967。二甲基二乙氧基硅烷是應用 Grignard 法製備的，原料用量的比例，在原硅酸乙酯和溴化甲基鎂的克分子比為 1:2 時，結果最好，可得滿意的產率(58%) n_D^{20} 1.3813，和文獻相接近。

黃志鏜和王葆仁^[46]研究了甲基氯硅烷的氯化反應。在偶氮雙異丁腈的引發作用下，用氯化硫酰進行氯化甲基氯硅烷的反應，可得到相應的單氯化物。反應速度是隨着被氯化的硅烷中所含硅氯鍵數增多而減慢。增加引發劑用量可增加反應速度。三甲基氯甲基硅烷可用氯化硫酰和過氧化苯甲酰進行氯化，得三甲基(二氯甲基)硅烷和二甲基二(氯甲基)硅烷。

陳耀祖、陳珊妹和王葆仁^[47]曾將甲基硅烷進行氣相氯化的研究。氯甲基硅烷是合成許多含硅有機化合物和高分子硅聚合物的重要中間產物。對下列兩類硅烷：



以及兩種氯代異丁烷進行氣相(光照)氯化，找出二氯取代的產物，其兩個氯原子的相互位置和原來硅烷裏有無硅氯鍵有很大關係。在沒有硅氯鍵的硅烷中，兩個氯原子取代在不同甲基上的產物比取代在同一甲基上時為多，這和碳化氫的取代相同。在具有硅氯鍵的硅烷中，兩個氯原子取代在同一甲基上的產物比較多，這就和碳化氫的取代不同點。所以認為：硅氯鍵所以有這種影響是因為它一方面阻止了 α -位甲基氯化，另一方面却還在促進 α -位氯甲基的繼續氯化。

曹怡，林一和王葆仁^[48]對於三甲基羥基硅烷和三苯基羥基硅烷的共縮合反應也作過研究。在酸性介質中，生成約 70% 的共聚物，約有 30% 的後者未起作用。在同樣條件下，後者不能單獨自相聚合。所以共聚反應不像是直接發生的。在碱性介質中，有時共聚物不能生成；直接共縮合速度快於二者的自行縮合。在酸性介質中，三甲基乙氧基(氯)硅烷和三苯基乙氧基(氯)硅烷的共水解反應，也能得到約 70% 共縮合物。

(八)離子交換樹脂

製成一種有離子交換作用的合成樹脂，在我國也是近年來才進行的工作。

徐家驊^[49]曾試製成一種磺酸型陽離子交換樹脂，並進行了商品生產。先由酚和苯二甲酸酐在濃硫酸中進行縮合和磺化後，再以過量鹼液使反應溶液轉成碱性，然後在 30~40°C 間加入甲醛溶液，並在 95°C 下加熱以完成聚合反應。樹脂在 150~170°C 老化 14 小時後，按常法處理，交換量為 1.8~2 毫克當量/克。樹脂在中性和酸性溶液中十分穩定，但在碱性溶液和有機溶劑

中稍不穩定，在 200°C 以上漸趨分解，而使交換量降低。

何炳林、蕭緒玲和徐長崐^[50]研究球狀酚醛型陽離子交換樹脂的製備法。選擇四氯乙烷為溶劑，聚苯乙烯為分散劑，在適當溫度下完成聚合反應。曾製成三種酚醛型陽離子交換樹脂，配方如下：(I) 酚 32 克，37% 甲醛 73 克，無水亞硫酸鈉 11.3 克，亞硫酸氫鈉 9.4 克；(II) 間苯二酚 22 克，甲醛 25 克，無水亞硫酸鈉 6.3 克，亞硫酸氫鈉 5.5 克；(III) 酚 15.2 克，水楊酸 33.2 克，燒碱 12.8 克，甲醛 48 克。得量分別為：25, 20, 50.5 克；每克樹脂的總交換量為 4.23, 5.66, 3.94 毫克當量；膨脹係數為：15, 16, 12%。

朱秀昌和曹家禎^[51]試製成一種聚苯乙烯磺酸型陽離子交換樹脂。將苯乙烯和二乙烯苯用懸浮聚合法製成球狀樹脂，在三氯乙烷膨脹劑中，用濃硫酸或氯磺酸磺化共聚物。產物呈淡黃色，無破裂現象，每克乾燥樹脂的交換量達 5 毫克當量以上。

何炳林、周朝華和錢庭寶^[52]報導製備羧基型陽離子交換樹脂。(1) 由甲基丙烯酸甲酯與二乙烯苯懸浮共聚而得珠形物，再經水解而得，但交換量均在 5 毫克當量/克以內。(2) 由甲基丙烯酸與二乙烯苯共聚而得的珠形樹脂，交換量可達 9~10 毫克當量/克。

何炳林和錢龍瑞^[53]試製成幾種磷酸型的陽離子交換樹脂，是根據 Kressmen 和 Tye 的方法，用不同成分的交聯劑二乙烯苯 (1~12%)，製成各種樹脂：交換量分別在 7.53~9.35 毫克當量/克和 3.00~4.51 毫克當量/毫升；膨脹係數 ($\text{—PO}_3\text{H}_2 \rightarrow \text{—PO}_3\text{Na}_2$) 為 52.8~90.7%；磷含量為 11.21~13.51%。由酸鹼計滴定後，證明這些樹脂是二元酸。

何炳林和蕭緒玲^[54]製成六種強碱性的多孔陰離子交換樹脂，將苯乙烯和二乙烯苯 (2%) 共聚，再經氮甲基化及胺化反應而成。交換量為 3.50~4.55 毫克當量/克；加熱至 100~105°C 約 18 小時所失重量在 48~66.3% 間；膨脹係數為 20~40%。

(九) 橡 膠

(I) 合成橡膠 中國化學家對於人造橡膠方面的研究也較少，這也許是和石油工業等化學工業的發展程度有聯帶的關係。

昌隆^[55]曾介紹過一則多硫合成橡膠的實驗。

凌鼎鐘、顧廷和^[56]曾對多硫的耐油合成橡膠及其製品做過試製工作。橡膠係由多硫化鈉溶液中滴入氯化鎂溶液，然後和二溴乙烯起作用，經水洗，凝聚而得。多硫化鈉必須過量，否則成品極軟，但也不宜太多。

錢人元、賀智端和程鎔時^[57]曾測定乳液聚合中，在 50°C 時所製備的丁苯橡膠的分子量分佈情形。在 1% 的苯溶液中，加入甲醇作為沉澱劑。經分級沉澱後，用粘度法測定各級份的分子量。所得分子量的分佈曲線，在分子量等於 50,000 處有一個明顯的高峯出現，與前人結果相符。特性粘數 $[\eta] > 3$ 的級份，從它們的溶解度和在甲苯溶液中的粘度數據看來，應該認為有顯著的支鏈和交聯存在，約佔試樣的 25%。甲苯溶液中的粘度數據指示在 $[\eta] < 3$ 時， $k' = 0.36$ ，與分子量無關，且 $k' + \beta = \frac{1}{2}$ ；當 $[\eta] > 3$ 時， k' 值顯著地增大，且 $k' + \beta > \frac{1}{2}$ 。這些差異的大小，可以看作丁苯橡膠分子支鏈或交聯程度的一種量度。所以建議同時用 M_n 和 $\bar{M}_n$ 來做橡膠品質的指示。

錢人元、秦汝和程鎔時^[58]對丁苯橡膠的分子量進行研究。曾用九個級份丁苯橡膠的甲苯溶液，在 25°C 時進行滲透壓測定，得到的數據 π/C 對 C 是非線性的，但 $(\pi/C)^{\frac{1}{2}}$ 對 C 為線性的，可外推得到 $\bar{M}_n$ 和 A_2 的數值，且 $A_2\bar{M}_n/[\eta]$ 為一常數。從粘度和滲透壓數據得到 $[\eta] = 1.25 \times 10^{-4} M^{0.78}$ 分升/克 (甲苯溶液 30°C)。所得 α 值較前人測定的為高，曾加以註釋。

(II) 天然橡膠 天然橡膠的主要產地，從來不在我國，而我國橡膠工業的正式發展還不過是近年來的事情，因此中國化學家對於天然橡膠的研究也不多見。

錢保功和余賦生^[59]曾對天然橡膠的粘彈性質——在中溫時的本體粘性流動，作過研究。採用 Hoeppler 平行板塑性計，按照定應力壓縮形變法的理論，在 $30\sim 90^\circ$ 和 $250\sim 1,500$ 克/厘米² 的荷重範圍內，測定了貌似本體粘度 η_a ，內切模數 G_i 和貌切活化能 ΔE_η 。所測得的 $G_i = 3.30 \times 10^5$ 達因/厘米² 和 $\Delta E_\eta = 12.7$ 千卡/克分子，在一定溫度範圍內 ($50\sim 90^\circ\text{C}$) 為不依賴於溫度的常數。對所測天然橡膠估計所得的粘流鏈段長約 30 個碳原子，從粘性流動的切變速率依賴於切應力的關係中獲得了 Eizenschitz 早已推導出而至今尚未在高聚物的本體粘性流動中獲得例證的非牛頓流動公式。該式復以 Saunder 及 Treloar 的數據重加處理而證實之。

程銘時，賀智端和錢人元^[60]也對天然橡膠的分子量分佈進行了測定。在無氧的情況下，光的作用是橡膠溶液粘度不斷下降的主要因素。在氮保護和不見光的情況下，應用測定粘度的設備，可得再現性很好的粘度數據和可靠的特性粘數值。因此得到烟片橡膠的兩次分級結果，都顯示出有很寬的分子量分佈，而且有相當大的一部分分子量在 $2\sim 3 \times 10^6$ 以上。試樣的 $\bar{M}_n = 1.3 \times 10^6$; $\bar{M}_w = 1.75 \times 10^6$ 。

高國經，葉毓銘^[61, 62]對重慶栽植八年的印度榕的橡膠乳漿成分曾作測定。結果為：含橡膠碳氫化合物在 $10.62\sim 21.14\%$ 間；變異很大，和每月的平均雨量成反比，對每月的平均溫度和日照時間似無關；最高含量在正月裏，最低含量在五月裏。印度榕的經濟價值可能認為是值得在我國西南區栽植的一種橡膠樹。

對於橡膠草利用方面，尤其是新疆所產的，也有不少人進行過研究。

羅士華等^[63, 64]報告了新疆產橡膠草的試驗，平均含膠量為 22.39% ，已適於工業上的利用。

杜春晏等^[65]認為新疆橡膠草的橡膠含量在 $16.72\sim 41.00\%$ 間，主要是在韌皮部。細膠草含膠較粗膠草多 10% 。提取方法是：水浸，抽去木質部，洗去表皮，淨韌皮部經熱壓而取得粗膠片，再以溶劑抽提得生膠。質軟而色黑，須多加硫和氧化鋅以增強其硬度。

李增貴和程溥^[66]以碱煮法和溶劑抽提分析法作一比較，測定了新疆多年生草根，青橡膠草中的橡膠含量。

(III) 橡膠代用品 製成類似橡膠的橡膠代用品也有人做過研究。

童永慶和錢家駒^[67]曾試驗以桐油及黃葛樹漿製造代橡膠。硫化桐油雖有彈性，但拉力不足，若與硫化的黃葛樹漿混合，再硫化之，則可以同時改進彈性和拉力。代橡膠的彈性，硬度和拉力，依含硫量，硫化時間和加熱溫度為轉移。若在硫化桐油中配合硫化黃葛樹漿 25% ，在 $110\sim 130^\circ$ 間再硫化之，所得製品最為良好，品質近乎橡膠。

俞瑞民^[68]也曾以四川生長很多的，含膠狀物 12.2% 的黃葛樹 (*Ficus lacor*) 漿試製代橡膠。所用桐油經二次加硫，加熱處理之。

(十) 高分子化學理論

在高分子化學理論方面，我國化學家所做的研究工作，至今尚不多見。除前述唐敖慶等^[7]對二元酸與二元醇的聚酯反應動力學的研究等以外，文獻中少有發表。

唐敖慶和江元生^[69]曾對縮聚-裂解反應動力學進行過理論分析的研究。對 AB 型 (胺基酸和羧基酸等分子間的縮聚反應)，AA 和 BB 型 (二元酸和二元醇，或二元酸和二元胺等)，以及 AA 和 BC 型 (二元酸和胺基醇等) 分子間的縮聚-裂解反應，由動力學方程出發，得到這三種類型反應過程中高聚分子的分佈情況，並求得幾種不同反應條件下的縮聚度 p (A 基起作用的百分數) 和 q (B 基起作用的百分數) 是各種時間的函數，利用它們和實驗數值比較，可以求得縮聚反應速度常數 K 和水解反應速度常數 $K-1$ ；並在 AA 和 BC 型分子間的反應中，可以求得 K' 和 K'' 的比值，藉以比較官能基團 B 和 C 的活潑度，並討論了三種平均分子量的表示式數值，以及它們相互的比值。

參 考 文 獻

- [1] 韋鏡權：自多元醇及多價酸製備油溶性樹脂的研究(英文原著)；中國化學會會誌，**3**，321~4 (1935)；C. A. **30**，1893~7 (1936)。
- [2] 韋鏡權：自多元醇及多價酸製備油溶性樹脂的研究(II)(英文原著)；中國化學會會誌，**4**，432~42 (1936)；C. A. **31**，1115~3 (1937)。
- [3] 韋鏡權：自多元醇及多價酸製備油溶性樹脂的試驗(英文原著)；交通大學研究所化學組油漆試驗報告第3號，7~16 (1936)。
- [4] 錢保功、徐肇翔：塗料用油溶性多元酯工業製造法之試驗報告；東北工業部化工局化工通訊，2卷，2期，119~34 (1951)。
- [5] 蔣百豐：造漆工業用醇酸樹脂；化學世界，**11** (VII)，363~6 (1956)。
- [6] 李世瑤：醇酸樹脂的操作條件；化學世界，**12** (VIII)，341~6 (1957)。
- [7] 唐敖慶、岳國粹、林德厚、李玉偉、李時偉：二元酸與二元醇的聚酯反應動力學的研究，I 聚酯反應的氫離子催化機轉；科學紀錄，新輯第1卷，第4期，225~30 (1957)。
- [8] 梁孟齊：松香脂化作用之研究；化學，**3**，691~705 (1936)；C. A. **31**，560~4 (1937)。
- [9] 沈慈輝：中央研究院院務報告 I-2，21 頁。
- [10] Li, Man-Tchaung & G. Dupont: The hardening of resin by phenol-formaldehyde resin; Bull Inst. Pin., 89~93 (1934)；C. A. **28**，6000~8 (1934)。
- [11] Li-chieh, Pan: Preparation of phenol-formaldehyl resins for pyroxylin lacquers; 化學工業，**12**，No. 1，68~70 (1937)；
- [12] 陶延橋：A synthetic resin in the plywood industry (英文原著)；武漢大學科學季刊，**9**，41~8 (1948)；C. A. **43**，433 (1949)。
- [13] 孫履厚、劉樺山、熊正忠、葉克恭：關於油溶性石炭酸合成樹脂之研究；化學工程，**15**，17~27 (1948)；C. A. **44**，1277 (1950)。
- [14] 錢保功、陸德民：塗料用油溶性酚醛酯工業製造法之試驗報告；東北工業部化工局，化工通訊，2卷，2期，135~50 (1951)。
- [15] 羅家琪：電木粉的實驗室製造法；化學世界，**7**(I)，27 (1952)。
- [16] 徐家驥、徐立本：油溶性酚醛松香酯；化學世界，**10**(VII)，315~20 (1955)。
- [17] 徐家驥：兩種油溶性酚醛松香酯的試製；化學世界，**12** (III)，106~7 (1957)。
- [18] 鄧曾綬：油溶性二羥基二苯丙烷-甲醛松香酯作塗料的試製研究；化學世界，**11**(V)，265~7 (1956)。
- [19] 魯開文：加脂酚醛樹脂的製造；化學工業，1957 年，創刊號，54~7。
- [20] 徐家驥、徐立本：酚醛縮聚反應中的催化劑作用；化學世界，**12**(IV)，163~6 (1957)。
- [21] 中國植物油料廠天津第一廠：試用糠醛製電木粉初步成功；科學技術通訊，第一年第四期，19 (1950 年 1 月 1 日)。
- [22] 汪德熙、麥本熙：從糠醇和焦性沒食子酸製造熱凝性塑膠；化學工程，**16**，25~8 (1949)；C. A. **44**，368 (1950)。
- [23] 黃慶雲、谷垣禎一：日本化學會工業化學雜誌，**58**，517~9 (1955)；C. A. **49**，16517 (1955)。
- [24] 黃慶雲：日本化學會工業化學雜誌，**58**，520~2 (1955)；C. A. **49**，16518 (1955)。
- [25] 孫增爵、彭少逸：自竹片製塑膠的試驗。(英文原著)；化學工程，**10** 及 **11** 17~20 (1944)。
- [26] 陳文瑛：稻殼製造塑料的初步研究；中國輕工業，十一月號，40~2 (1952)。
- [27] 陳文瑛：木素糠醛塑料的實驗室製法；化學世界，**9** (IV)，175 (1954)。
- [28] 陳文瑛：石炭酸甘油合成樹脂之試製；化學世界，**7**(IX)，32 (1952)。
- [29] 陳懷九：介紹用生漆製造熱硬性膠木粉的試驗；新科學 1 卷，4 期，22~5 (1950)。
- [30] 陳關惠：桐油塑料；化學世界，**9**(XI)，488~92，496 (XII)，521~3，531 (1954)。
- [31] 錢人元、施良和、史觀一：聚己內酰胺的特性粘數；化學學報，**21** (I) 50~61 (1955)。
- [32] 錢人元、陳康、張德和：聚己內酰胺的分子量分佈測定；化學學報，**21** (I) 63~8 (1955)。
- [33] 王有槐、周錦賢、王葆仁：聚己內酰胺沉澱度的測定；化學學報，**21** (I) 72~6 (1955)。
- [34] 王葆仁、王有槐、竇淨生：己內酰胺的聚合 I. 6-氨基己酸對己內酰胺聚合反應的催化作用；化學學報，**22** (I) 39~48 (1956)。
- [35] 王葆仁、畢先同、王有槐：己內酰胺的聚合 (II)，己內酰胺聚合反應的引發；化學學報，**22** (III)，225~32 (1956)。
- [36] 王有槐、陳康、張德和、楊涵美、錢人元、王葆仁：聚己內酰胺的端基測定；化學學報，**22** (IV)，305~10 (1956)。
- [37] 夏炎、許海涵： α -甲基丙烯酸甲酯重疊體製備之研究；化學工業 **21** 卷，34 期，14~5 (1949)。
- [38] 齊愈齋、齊潔天：試製甲基丙烯酸甲酯的初步報告；化學世界，**11** (V)，257~8 (1956)。
- [39] 朱尚昌、曹家楨：苯二甲酸二丁酯對於聚甲基丙烯酸甲酯的軟化溫度影響；化學學報，**21** (III)，247~52 (1955)。
- [40] 錢人元、史觀一：聚甲基丙烯酸甲酯的苯溶液粘度對切變速度的依賴性；化學學報，**21** (I)，78~97 (1955)。
- [41] 錢人元、施良和、史觀一：聚甲基丙烯酸甲酯的苯溶液粘度對切變速度的依賴性(II) 用光散射法測定特性粘數分子量關係；化學學報，**23** (III)，215~21 (1957)。
- [42] 閔嗣柱、朱振和：乙酸乙酯與甲基丙烯酸甲酯，丙酯，丁酯，庚酯，十六酯的競聚率；化學學報，**23** (IV)，262~5 (1957)。

- [43] Shih-yen Cheng and Herbert Morawetz: Polymer association III. Molecular aggregation and polymerization of heavy molecules of polystyrene according to their specific heat; *Compt. Rend.* **232**, 821-2 (1951); *C. A.* **45**, 5976 (1951).
- [44] 江英彦: 用連續法製備正硅酸乙酯; *化學學報*, **21** (I), 33~7 (1955).
- [45] 黃志鎧、王葆仁、孫樹門: 八甲基團四硅氧烷; *化學學報*, **21** (I), 69~71 (1955).
- [46] 黃志鎧、王葆仁: 甲基氯硅烷的氯化; *化學學報*, **22** (II), 123~6 (1956).
- [47] 陳耀祖、陳珊妹、王葆仁: 甲基硅烷的氣相氯化; *化學學報*, **23** (II), 124~8 (1957).
- [48] 曹怡、林一、王葆仁: 三甲基羥基硅烷與三苯基羥基硅烷的共縮合反應; *科學通報*, (XI), 331~2 (1957).
- [49] 徐家鑑: 一種陽離子交換樹脂的試製和它在製藥工業上的應用; *化學世界*, **10** (IV), 158~61 (1955).
- [50] 何炳林、蕭緒玲、徐長崐: 球狀酚醛類型陽離子交換樹脂的製備法; *南開大學學報(自然科學)*, 第二期, 59~64 (1956).
- [51] 朱秀昌、曹家禎: 聚苯乙烯磺酸型陽離子交換樹脂的製造; *高分子通訊* **1**, 51~3 (1957).
- [52] 何炳林、周朝華、錢庭寶: 弱酸類陽離子交換樹脂的製備; *科學通報*, VII, 207 (1957).
- [53] 何炳林、錢龍瑞: 磺酸型陽離子交換樹脂的製備及其性能的測定; *科學通報*, XVII 534 (1957).
- [54] 何炳林、蕭緒玲: 強碱性多孔陰離子交換樹脂的製備; *科學通報*, VI 169 (1957).
- [55] 昌隆: 合成橡膠之實驗; *化學世界*, **7** (II), 27 (1952).
- [56] 凌鼎鐘、顧廷和: 耐油合成橡膠及其製品的試製; *化學世界*, **10** (IV), 153~4 (1955).
- [57] 錢人元、賀智端、程銘時: 丁苯橡膠的分子量分佈測定; *化學學報*, **21** (IV), 357~65 (1955).
- [58] 錢人元、秦汝、程銘時: 丁苯橡膠的分子量; *化學學報*, **22** (IV), 249~58 (1956).
- [59] 錢保功、余賦生: 天然橡膠的粘——彈性質(I). 在中溫時的本體粘性流動; *化學學報*, **21** (IV), 366~83 (1955).
- [60] 程銘時、賀智端、錢人元: 天然橡膠的分子量分佈; *化學學報*, **22** (III), 156~61 (1956).
- [61] 高國經、葉毓銘: A chemical analysis of the latex of *Ficus elastica* planted in Chungking; *Bull. Chungking Inst. Ind. Research*, No. 21, 1~7 (1949); *C. A.* **44**, 9181 (1950).
- [62] 高國經、葉毓銘: 重慶印度榕橡膠乳漿之成份; *化學工業與工程*, 一卷, 一、二期, 33~6 (1950); *C. A.* **47**, 1961 (1953).
- [63] 羅士羣、馮午、吳相鉅: 新疆產橡膠草試驗的初步報告; *科學通報*, **2** (II), 150~1 (1951).
- [64] 羅士羣、吳相鉅、馮午: 橡膠草的研究 II. 新疆橡膠草的化學分析及橡膠含量之測定; *中國科學*, **2**, 381~7 (1951).
- [65] 杜春晏、陳建候、王靜宜、徐澄宇、蔣百萬: 新疆橡膠草工業利用的初步研究; *科學通報*, **2**, 260~5 (1951).
- [66] 李增貴、程遵: 用碱煮法測定青橡膠草中橡膠之含量部分 I: 新疆多年生草根; *化學世界*, **9** (IV), 168~9 (1954).
- [67] 章永慶、錢家駒: 桐油及黃葛樹汁製造代橡膠之研究; *化學工業*, **19**, (3, 4 期) 7~9 (1947).
- [68] 俞瑞民: 黃葛樹試製代橡膠的研究; *化學世界*, **11** (I), 41~3 (1956).
- [69] 唐放慶、江元生: 縮聚-裂解反應動力學的理論分析; *化學學報*, **22** (IV), 271~86 (1956).

高分子化合物領域中的成就

B. B. 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。