

·教育与教学·

漫谈结晶高分子的开发历史

胡文兵*

(南京大学化学化工学院 配位化学全国重点实验室 南京 210023)

摘要: 以淀粉、纤维素、天然橡胶、聚酯、聚酰胺和聚乙烯(包括沥青和石蜡)为主要案例,简略地介绍了天然和合成结晶高分子的开发利用历史,主要关注结晶高分子开发利用的历史脉络及其对人类文明所带来的深远影响,希望能激发读者学习高分子物理的兴趣,增强开发高分子材料的信心。

关键词: 结晶高分子; 科学史; 高分子教学

Brief Introduction to the Exploitation History of Crystallizable Polymers

HU Wen-bing*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210023)

Abstract: Made the examples of starch, cellulose, natural rubber, polyester, polyamide and polyethylene, the exploitation history of crystallizable polymers was briefly introduced. It mainly focused on the historical discoveries and their impact to our civilization, in order to raise the interesting in the study of polymer physics and to enhance the confidence on the exploitation of new polymer materials.

Keywords: Crystallizable polymers; Science history; Polymer education

引用: 胡文兵. 漫谈结晶高分子的开发历史. 高分子通报, 2026, 39(2), 294–299.

Citation: Hu, W. B. Brief introduction to the exploitation history of crystallizable polymers. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2026, 39(2), 294–299.

结晶是凝聚态物理最基本的相变现象,是微观的原子或分子从气态或液态转变到晶态固体的重要热力学转变过程,为固体材料带来了必要的力学性能和其它有用功能。高分子结晶不同于小分子结晶,有其独特的机制^[1]。天然结晶高分子涉及蛋白质大分子以及多糖高分子,在自然界既如纤维素那样支撑起参天大树,也如蚕丝那样庇护弱小的动物,也如淀粉颗粒那样为种子存储营养。合成结晶高分子则涉及聚乙烯、聚丙烯、聚酯和聚酰胺等大品种合成高分子材料,近百年来为现代人类进入快节奏生活和维持高水平健康带

来了革命性的品质提升。

笔者近期在讲授高分子结晶学原理系列课程时,顺便梳理了几种典型天然和合成结晶高分子的开发利用历史,现整理成科普文章,为高分子物理课堂教学提供参考案例。由于收集到的信息难以周全,且考证所有素材的准确性亦颇具难度,因此本文以漫谈的形式展开,参考文献的引用也不够详尽。读者若有兴趣,文中大多数内容均可根据关键词进一步进行文献检索。我们主要关注结晶高分子开发利用的历史脉络,阐明结晶所带来的影响,希望能有助于提升读者学习高分子

高分子物理教育与教学专题;2025-09-24 收稿,2025-12-10 录用,2026-01-08 网络出版

基金项目:国家自然科学基金(基金号 22433002)

* 通信联系人:胡文兵, E-mail: wbhu@nju.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.25.286

物理的兴趣, 增强研究和开发结晶高分子材料的信心。

1 淀粉

淀粉在植物生命循环过程中发挥着重要的能量存储功能, 也一直是人类在进化过程中主要的食物来源。意大利南部(Grotta Paglicci 洞穴)发现了距今3.26万年的旧石器时代研磨工具, 其缝隙里残留有燕麦淀粉颗粒^[2]。淀粉粒分析方法已经在古代遗址挖掘中用于判断农业发展水平, 是一种考古鉴定手段^[3]。汉字“淀粉”二字也描述了这种植物种子磨碎后成为白色小颗粒(粉), 因存在结晶区而不溶于水(淀)。

人类对淀粉的加工利用历史, 可以追溯至象征人类文明起源的用火烹煮食物时期。由于淀粉存在结晶区, 结构相对稳定, 难以被人类的消化系统充分分解吸收。早期人类采集的植物淀粉所能提供的热量相当有限, 人类需要像野兽般不停地觅食才能得以生存。自从人类学会生火并加热烹煮食物后, 植物种子淀粉颗粒的结晶区被热水溶胀溶解, 动物肉类蛋白长纤维也变短并分解出氨基酸, 这大幅提高了食物的营养吸收水平, 增强了体质, 促进了人类大脑发育, 提升了抵御疾病侵袭的能力, 进而解放了劳动生产力。人类种群因此得以养育更多的人口并繁衍生息, 有多余的食物相互交换, 也有了闲暇的时间游戏娱乐, 于是, 慢慢地发明了舞蹈、音乐、语言和社会组织, 开启了文明演化进程。古希腊神话讲述了普罗米修斯从天庭盗取圣火给人类而遭受严厉惩罚^[4]。在中国古代传说中, 燧人氏因发明钻木取火而位列三皇五帝之首^[5]。这些历史传说的背景就是人类学会用火烹煮食物, 自此逐渐脱离了如野兽般的生活。恩格斯在《反杜林论》^[6]中也指出: “就世界性的解放作用而言, 摩擦生火还是超过了蒸汽机, 因为摩擦生火第一次使人支配了一种自然力, 从而最终把人同动物界分开。”

淀粉作为材料开发也有较长的历史。我国榆林地区在距今4300年前的新石器时代的白灰面中检出支链淀粉添加物, 也许当时人类就已将糯米粉用于石灰基灰浆建筑的改性加固^[7]。公元前800年, 古埃及人用淀粉来提升纸张的硬度和强度, 做成浆糊用于粘接。欧洲人清洗贵族的衣物后在领子和袖口给织物上浆, 使其干后保持坚

挺。淀粉的英文单词 Starch 就源自德语“Stärke”, 意思是坚硬, 而淀粉坚硬的品质主要来自其结晶区。1716年, Leeuwenhoek 发明了光学显微镜, 首次观察到淀粉颗粒内环型结晶畴的形貌结构。1811年, Courtois 发现碘原子与结晶淀粉发生碘蓝反应, 无定形淀粉没有碘蓝反应。1878年, Musculus 和 Gruber 发现淀粉实际上是多糖 polysaccharide。1918年, Scherrer 首先获得了淀粉结晶区的X射线衍射谱。1937年, Badenhuisen 取名直链淀粉和支链淀粉来代替早期的 α -和 β -amylose, Hans 发现淀粉结晶的螺旋构象与碘复合才发生碘蓝反应。当前, 淀粉也作为塑料共混组分用于可降解塑料地膜、一次性餐具、食品包装和医疗用品等, 广泛存在于日常生活中, 为构建可持续社会贡献了重要力量。

2 纤维素

结晶纤维素提供了植物的基本力学强度, 保护植物细胞, 支撑起参天大树。天然纤维织物可追溯到1万年前, 古埃及人广泛使用亚麻布、棉花和莎草纸。距今4000年前, 我国也已出现麻类织物。目前仍在广泛使用的天然结晶纤维素材料包括木材、棉花、纸张和绳索等。1838年, 法国 Anselme Payen 第一次从植物细胞壁分离出主要化学成分并将其命名为 Cellulose, 因在应用中呈纤维状, 中文翻译更形象地称为纤维素。1869年, 德国 Schützenberger 使用醋酸酐进行纤维素的乙酰化, 制备出醋酸纤维。1891年, Cross、Bevan 和 Beadle 等制成纤维素磺酸钠溶液, 命名“黏胶纤维”。1904年, Bayer 染料公司根据德国 Eichengrün 的发明, 申请了醋酸酯纤维的工艺专利。1905年, Muller 等借助黏胶遇酸析出纤维素的方法实现了工业化生产, 产品分为棉型、毛型和长丝型, 俗称人造棉、人造毛和人造丝。

纤维素结晶结构的研究也助力历史上高分子科学的诞生。1913年, 日本 Nishikawa 和 Ono 最先用X射线衍射实验证明了纤维素是取向结晶的。1920年, Herzog 和 Jancke 采用X射线观察了纤维素结晶结构, Herzog、Jancke 和 Polanyi 最早确定了苧麻纤维素II的晶体结构。1926年, Sponsler 提出纤维素的2个重复化学结构单元可构成一个晶胞, 这启发 Meyer 和 Mark 在1928年提出了聚合物重复单元化学结构可占据晶胞c轴单元, 而不需

要在晶胞中塞入整个大分子,从而有力地支持了 Staudinger 于 1920 年提出的大分子假说。1930 年, Herrmans 等提出了缨状微束 (fringed micelle) 结晶模型来解释纤维素冻胶的高弹性。1947 年, Flory 提出该模型为取向诱导结晶生成纤维晶的成核机制。

纤维素的化学改性利用也取得了长足的进步。1832 年, 法国 Braconnot 用浓硝酸处理棉花、木材和纸张等制得纤维素硝酸酯。1845 年, 瑞士 Schonbein 在厨房做化学实验不慎打翻了硝酸和硫酸的混合酸, 围裙擦拭后用火烤发现能完全燃烧, 因此发明了稳定较差的硝酸纤维素炸药。1862 年, 英国 Parkes 在国际博览会上展示出具有较低熔点的硝化纤维素固体材料, 他将其命名为 Parkesine, 代表了塑料的发明, 可替代昂贵的象牙制品。1869 年, 美国发明家 Hyatt 以赛璐珞 (Celluloid) 为硝化纤维素塑料命名并获得专利, 该材料用于制造台球和电影胶片。1872 年, 瑞典发明家 Alfred Nobel 将硝化纤维素与硝化甘油混合, 发明了双基炸药。1886 年, 法国 Paul Vielle 将硝化纤维加稳定剂制成胶粒, 发明了无烟火药。当前, 塑化木粉可提升传统木材的强度和防腐性, 回收玉米芯和秸秆用于塑料共混改性, 可制成可降解塑料制品, 改性纤维素材料在日常生活中的应用变得越来越广泛, 推动了社会的可持续发展。

其他碳水化合物纤维的开发也值得一提。1811 年, 法国 Braconnot 发现了甲壳素。1823 年, 欧吉尔从甲壳动物外壳提取聚乙酰胺基葡萄糖, 命名为几丁质 (Chitin)。带正电的结晶甲壳素纤维具有抗菌效果, 可用于耐穿服装。1937 年, 温莎夫人在婚礼穿“龙虾裙”, 使利用海洋资源开发的纤维一时成为时尚。1881 年, 英国 Stanford 在海带中发现了海藻酸并发表专利。从海带的稀碱溶液中可提取出海藻酸钠, 加酸可生成海藻酸 (alginic acid), 这是由 2 种单体组成分子量 $1.2 \times 10^4 \sim 1.9 \times 10^4$ 的共聚物, 可制成海藻酸钙纤维, 结晶度较高, 俗称海藻纤维。

3 天然橡胶

公元前 1200 年~前 400 年的中美洲奥尔梅克 (Olmec) 文明时期, 印第安土著用橡皮球玩游戏, 他们把树上流出的白色液体称为“树的眼泪”。1770 年, 英国 Joseph Priestley 发现此类材料适合用

来擦掉纸上留下的铅笔记号, 取名“Rubber”(橡胶、橡皮, 英文词根 rub 本意是“擦掉”)。1839 年, 美国 Charles Goodyear 发明了天然橡胶聚(顺式-1, 4-异戊二烯)的硫化交联方法, 开发了天然橡胶弹性体的工业生产技术。1920 年, 德国 Hermann Staudinger 证明天然橡胶主要成分聚异戊二烯是一种聚合产物, 提出了大分子 (Macromolecule) 聚合概念, 后因这一成就获得了 1953 年诺贝尔化学奖。天然橡胶具有良好的拉伸硬化性能, 源于其应变诱导结晶行为, 是一个显著的放热过程。早在 1805 年, 英国盲人哲学家 John Gouch 发现快速拉伸印第安橡胶条, 会有明显的发热现象。1859 年, 英国 James Joule 用定量实验证明了 Gouch 报道的这一发热现象。1925 年, 德国 Katz 采用 X 射线衍射首次观察到了天然橡胶的拉伸诱导结晶现象。由于天然橡胶因应变诱导结晶而表现出良好的应变硬化性能, 适合用来做飞机轮胎的胎侧胶和胎面胶(常规汽车轮胎用丁苯橡胶代替天然橡胶做胎侧胶, 胎面胶仍使用较高耐磨性的天然橡胶)。近年来, 人们逐渐发现天然橡胶内含少量蛋白质和脂质颗粒, 作为可牺牲的物理交联网, 对缓解应力集中、发挥高强应变诱导结晶性能具有不可忽视的重要作用, 其综合性能表现仍优于合成橡胶。

古塔波胶为聚(反式 1, 4-异戊二烯), 常温下就具有较高的结晶度, 在热水中软化可成型为工具手柄和手杖等。1843 年, 英国 William Montgomery 在新加坡观察到土著人从古塔波树 (*palaquium gulla*) 提取树液制成古塔波胶 (gutta-percha, 在中国也叫杜仲胶)。古塔波胶高结晶性提升了耐盐水及耐化学性, 同时具有理想的电气绝缘性能, 很快被欧洲人用作水下电报线的第一代电缆绝缘材料。

1848 年, 英国 Thomas Hancock 制备出天然橡胶与古塔波胶的共混物用于雨衣, 发明了历史上第一个共混加工产品。这 2 种聚合物组分的化学结构相似但不相溶, 二者通过共混相容而获得各自性能的互补效果: 天然橡胶不结晶, 具有良好的加工涂敷性, 而古塔波胶能结晶, 具有良好的防水性。两组分结晶能力的差异是其共混发生相分离的主要热力学驱动力^[8]。

4 聚酯

生命体采用天然聚磷酸酯-核酸长链 DNA 分

子来储存和复制遗传密码信息, DNA 双螺旋链较为刚硬, 不像柔性蛋白质那样可以近邻折叠收纳起来, 必须依靠折叠酶将其有序平行盘卷起来, 方能以染色体的形式收纳入微小的细胞核中^[9]。

东南亚紫胶虫分泌并渗出树木表面形成紫胶, 是一种天然聚酯, 提纯后获得虫胶, 固体材料性能因结晶而较硬, 熔点比水的沸点稍高, 水解后生成多元羧基酸, 如 9,10,16-三羟基十六烷酸。据《摩诃婆罗多》记载, 3000 年前虫胶就被用于印度宫殿的构筑和装饰, 后被广泛用于清漆、染料和留声机唱片。

细菌可天然生产出可结晶的聚(3-羟基丁酸酯)PHB 及其 3-羟基戊酸共聚物, 作为其能量代谢和储备物质。1925 年, 法国微生物学家 Maurice Lemoigne 首次在巨大芽孢杆菌(*Bacillus megaterium*)中分离取得 PHB。现代社会也利用细菌的这种合成功能来大规模生产这类生物来源的聚酯, 作为半结晶聚羟基脂肪酸酯(polyhydroxyalkanoates, PHA)系列可生物降解的绿色塑料, 近年来其生产规模和应用领域正在快速拓展。

乳酸是生命代谢的一种重要小分子中间产物, 可由富含碳水化合物的植物种子浸水发酵, 通过细菌大量生成。早在 1845 年, 法国 Pelouze 通过蒸馏脱水缩聚获得乳酸二聚体。1913 年, 美国 Nef 采用低压和高温脱水方法, 获得低聚物聚乳酸(poly(lactic acid))。1932 年杜邦公司的 Wallace Carothers 发明了丙交酯开环聚合方法制得低分子量聚乳酸(poly(lactide)), 但其熔点低, 易吸潮, 力学性能不高。1954 年, 杜邦公司 Lowe 发明了丙交酯提纯技术, 获得了较高分子量聚乳酸, 才因其较高的熔点而有了实用价值。1966 年, Kulkarni 等将聚乳酸及其共聚物用于可体内生物降解和无毒的生物医用材料。1975 年, 美国 Ethicon 公司开发聚乳酸纤维用于手术缝合线, 开始以 Vicryl 商品名销售。1997 年, Cargill-Dow 公司, 即后来的 Nature Works 公司, 开启了工业化大规模生产热潮。

1930 年, 杜邦公司 Hill 发现可从十八烷二酸与 1,3-丙二醇聚合的聚酯熔融产物中拉伸出半结晶纤维, Carothers 和 Hill 将这一现象命名为“冷拉伸”(cold drawing), 但纤维熔点低, 未开发出实用产品。1941 年英国 Whinfield 和 Dickson 成功合成出半结晶聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET), 俗称涤纶树脂。1950 年杜邦公司买下该专利, 开发出

商业化的 PET 纤维和工程塑料系列, 后者已成为该公司支柱聚物品种之一。1950 年, 杜邦公司 Hebel 申请聚酯纱线的高速纺丝工艺发明专利, 使用 3000~5200 yard/min (2743 至 4755 m/min) 的纺丝速度(定义为纱线固化后达到的速度), 该纱线在热松弛过程中因进一步结晶会自发卷曲, 结晶提供的刚性使得纤维呈现出羊毛般的回弹性, 后来开发出杜邦公司著名的卷曲纤维 Dacron 用作保温棉。1973 年杜邦公司两项专利覆盖“由 PET 制备的空心双轴取向热塑性制品”以及制备此种制品的工艺与装置, 让聚酯从纤维走向吹塑成型的中空透明容器。人们通过添加成核剂加速结晶成核, 从而控制晶粒尺寸小于可见光波长来避免光散射, 以保持容器较高的透明性。人类首次用轻质高分子材料替代玻璃用于容纳液体的容器, 这就是日常生活中的矿泉水瓶和可乐瓶。

5 聚酰胺

自然界的生命采用聚酰胺蛋白质肽链来构筑生命体所需要的几万种结构材料, 其中作为天然材料加以开发利用比较著名的有蚕丝、羊毛和皮革。

蚕丝最早出自亚洲地区, 有 5000 多年的开发历史, 其主要成分是结晶度较高的 β -折叠肽链蛋白质。早在新石器时代晚期, 古蜀的西陵氏、蜀山氏、蚕丛氏等部落即以养蚕著称, 包括古代传说中被黄帝打败的蚩尤, 名称文字多带“虫”字偏旁。据《史记·五帝本纪》本纪:“黄帝居轩辕之丘, 而娶于西陵之女, 是为嫫祖”, 传说嫫祖发明了蚕丝技术。丝绸诞生于东方, 近千年形成通向西方的丝绸之路, 为推动人类东西方文明的交流和文化传播发挥了重要的历史性贡献。

1930 年, 英国 Astbury 和 Woods 采用 X 射线衍射表征发丝蛋白, 提出了蛋白质 β -折叠的二级结构模型。1935 年, 杜邦公司 Wallace Carothers 根据天然蚕丝肽键 NHCO 的化学结构特点, 成功合成了聚酰胺材料尼龙 66, 制成尼龙纤维, 也称锦纶, 期望能替代来源有限且昂贵的蚕丝。1938 年, 杜邦公司先是将其制作成牙刷毛上市, 1940 年制作出尼龙袜上市, 成为妇女的摩登生活时尚产品。1964 年杜邦公司吸取了早期错失 PET 发明的教训, 试着在聚酰胺主链中引入芳香基团, Stephanie Kwolek 开发成功了聚芳酰胺凯夫拉(Kevlar)纤

维, 1971 年制作防弹衣上市并成功销售, 也成为该公司支柱聚合物品种之一。

陆地和海洋里的生物丝, 如蜘蛛丝和贻贝足丝, 也大多依赖 β -折叠肽链的蛋白质所带来的超高韧性, 可以说没有折叠链结晶所带来的高力学性能, 就无法发挥生物丝在生命体中的特殊功能, 在这方面的各种仿生材料开发也方兴未艾。

6 聚乙烯

聚乙烯的开发可以从自然界广泛存在的沥青和石蜡说起。沥青(asphalt)源于希腊语“不滴落”之意, 描述一种黑色黏稠液体或半固体(主要是短链烷烃结晶)的石油。公元前 3000 年在摩亨佐·达罗(Mohenjo-daro)出土的印度河流域文明时期大浴槽使用了沥青防水。两河流域苏美尔人将沥青用作船舶填缝和防水, 以及巴比伦城墙和铺路的砂浆。古埃及人用沥青来熏制木乃伊, 由于其主要来源是死海, 罗马人称死海为 Palus Asphaltites(沥青湖)。中国在秦汉时期, 将天然沥青缓慢煮沸以去除较高的馏分, 留下分子量较高的热塑性材料冷却后变硬, 用来覆盖需要防水的物体如剑鞘。沥青的来源除天然沥青外, 还有煤焦沥青和石油沥青。

石蜡的主要成分也含有可结晶的短链烷烃。其早期来源于蜂蜡, 可用于替代油脂照明。公元前 3000 年, 古埃及用蜂蜡制作木乃伊防腐, 也制作蜡烛用于烛台照明。公元前 500 年罗马和公元前 200 年秦朝就有蜡烛用于照明, 古代唐诗宋词多有蜡烛的描写, “春蚕到死丝方尽, 蜡炬成灰泪始干”。1825 年, 法国 Chevreul 和 Gay-Lussac 申请硬脂酸合成专利, 用于大规模制作肥皂和蜡烛。1830 年, 德国 Karl von Reichenbach 从木焦油提取液蜡, 1838 年将其命名为 paraffin(后翻译为石蜡), 源自拉丁语 *parum*, 意思为一点点。1933 年开始大规模合成聚乙烯蜡, 用作蜡烛、蜡笔、密封防水等。

1898 年, 德国 Pechmann 在重氮甲烷试管底观察到蜡状聚物质, 取名聚甲撑(polymethylene)。1935 年, 英国 ICI 公司 Reginald Gibson 和 Eric Fawcett 发明高压法, 由乙烯气体聚合制备低密度聚乙烯 LDPE(由此开始命名 polyethylene, PE)。1939 年, ICI 公司 Bunn 确定了聚乙烯的正交晶胞结构。1951 年, Ziegler 和 Natta 发现新型催化剂可显著提升聚烯

烃序列规整性, 获得高结晶度的聚乙烯和聚丙烯, 同时美国菲利浦石油公司 Hogan 和 Banks 开发氧化铬-硅铝胶催化剂工业化中温生产高密度聚乙烯 HDPE, 商品名 Marlex, 也开发出了等规聚丙烯生成技术。1957 年, 英国 Andrew Keller 从 HDPE 稀溶液中培养出单晶, 证明了折叠链模型。1960 年, 加拿大杜邦公司生产线型低密度聚乙烯 LLDPE。1979 年, 得益于荷兰 Pennings 和英国 Keller 在聚乙烯稀溶液流动诱导结晶方面的基础研究, 荷兰帝斯曼(DSM)公司 Smith 和 Lemstra 发明了冻胶纺丝法, 利用十氢萘做溶剂实现了超高分子量聚乙烯的高倍拉伸纺丝, 并开发出高强纤维产品 Dyneema, 已经被广泛应用于高强绳缆、防割手套和防弹衣等, 近年来超高分子量聚乙烯也用于制备高品质的锂电池隔膜。超高分子量聚乙烯晶体的理论杨氏模量可接近碳-碳共价键, 即世界上最硬的物质金刚石。

自然界通过生命进化, 采用可有序收卷的聚磷酸酯核酸长链来传递复制生命遗传信息, 采用可有序折叠和螺旋构象组装起来的聚酰胺蛋白质肽链来构筑生命体, 采用可结晶的淀粉、纤维素和壳聚糖等多糖物质来存储能量和构筑生命防护体, 已经充分挖掘利用了高分子结晶有序所带来的各种材料力学性能和特殊功能。“道法自然”, 从人类用火加工烹煮食物, 到出产丝绸, 开辟东西方文明交流, 再到纤维素改性发明塑料和天然橡胶硫化发明高弹橡胶, 以及靠大规模合成纤维材料替代资源有限的天然纤维用于纺织品生产, 人类对结晶高分子的开发利用解决了人类生存所需要的基本吃饭穿衣问题, 并且为人口的繁衍生息和日常生活品质的提升做出了巨大的贡献。相信随着科技的发展, 特别是现代人工智能技术和材料基因组技术的不断进步, 结晶高分子的分子设计和开发利用还大有潜力可挖, 还将继续为新质生产力的提升、社会的可持续发展, 以及人类的繁荣昌盛做出更大的贡献。

参考文献

- 1 Hu, W. B. Polymer features in crystallization. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2022**, 40(6), 545–555.
- 2 Mariotti Lippi, M.; Foggi, B.; Aranguren, B.; Ronchitelli, A.; Revedin, A. Multistep food plant processing at Grotta Paglicci (Southern Italy) around 32,

- 600 cal B.P. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2015**, 112(39), 12075–12080.
- 3 陶大卫. 淀粉粒的鉴别和分析及在考古学中的应用. 中国科学院大学博士学位论文, **2011**.
- 4 百度百科. 普罗米修斯 [EB/OL]. (2025-10-31) [2025-12-15]. <https://baike.baidu.com/item/普罗米修斯/5031>.
- 5 百度百科. 钻木取火 [EB/OL]. <https://baike.baidu.com/item/钻木取火/1318829>. (2025-10-13) [2025-12-15].
- 6 恩格斯. 《反杜林论》第一编哲学(十一), 北京: 人民出版社, **1970**. 112.
- 7 Weng, X.; Ma, M. Z.; Zhang, B. J. Detection of early Chinese organic-inorganic composite lime surface from the Lushanmao site, 4300 years ago. *J. Cult. Herit.*, **2021**, 52, 128–133.
- 8 Hu, W. B.; Mathot, V. B. F. Liquid–liquid demixing in a binary polymer blend driven solely by the component-selective crystallizability. *J. Chem. Phys.*, **2003**, 119(20), 10953–10957.
- 9 Hu, W. B. The physics of polymer chain-folding. *Phys. Rep.*, **2018**, 747, 1–50.