

乙 烯 烴 類 的 聚 合 新 方 法

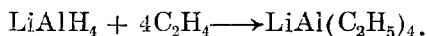
托布契也夫 克凌采爾

А. В. Топчиев и Б. А. Кренцель, Успехи химии, 25, 921—932 (1956)

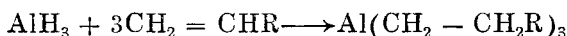
不飽和烴類及其衍生物的聚合引起研究工作者們的注意已有好幾十年，而且國內外已發表了許多專論和幾百篇研究報告。聚合過程是作為製造這些國民經濟重要物，例如合成橡膠、塑料、合成纖維、潤滑油添加劑等的基礎。最近幾年來，氣態不飽和烴聚合的固體物，特別是聚乙烯——乙烯的聚合物——具有巨大的意義。由於聚乙烯的特性，在許多新型高分子化合物中，聚乙烯在這些技術工業方面，如電氣和無線電業、化學機器製造業等，以及日用必需品的製造上得到了特別廣泛的應用。

可以毫不誇大地說，聚乙烯的消費需要祇是被限制於它的生產規模。同時，到目前為止，聚乙烯的生產規模也局限於它的製造複雜性。如像過去曾在“化學的進展”^[1]雜誌上所敘說過的，到最近為止，聚乙烯是由純乙烯在 1200—2000 大氣壓、溫度約 200° 下以少量氧引發聚合製得的，而且乙烯的單程轉化率不超過 12—15%。因為乙烯的轉化率不高，所以必須使乙烯在反應系統中多次的循環，又使製造過程大大地複雜起來。這些情況促使人們在較低壓力下能使單體烴大部轉化為固體聚合物，以尋求乙烯聚合為聚乙烯的新方法。可是直到最近的時候為止，沒有成功地解決這個問題。德國化學家 K. 齊格勒及同工作者在三乙鋁和四氯化鈦存在時在大氣壓下聚合乙烯的方法的發現是極其重要的事情。在這個發現之前，齊格勒等在有機金屬催化劑影響下曾對乙烯及其同系物的聚合反應作過長期和系統的研究。齊格勒^[2-4]在研究烴類與烷基金屬（鹼金屬）化合物反應的早期工作就奠定了有機金屬化合物存在時研究不飽和烴的聚合反應的基礎。例如，他曾在乙基鋰影響下研究了丁二烯的聚合^[5]和丁二烯的熱安定性^[6]。

1949 年間，齊格勒^[7]在氫化鋰鋁存在時研究了乙烯變成高級 α -烴的催化聚合；氫化鋰鋁與氫化鋰不同，易溶於乙醚等有機溶劑中。在 180—200° 時，乙烯聚合而生成 α -烴的混合物，從而分離得丁烯、己烯、辛烯、癸烯、十二烯等。他曾確定，這時真正的催化劑是四乙基鋰鋁，後者是在 120—140° 時由氫化鋰鋁和乙烯生成的：



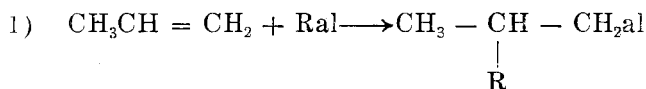
作者曾經發現，即使沒有氫化鋰或烷基鋰時，烷基鋁也催化着乙烯的聚合。不久就確定，氫化鋁與乙烯等烴作用時生成了三乙鋁及其同系物：

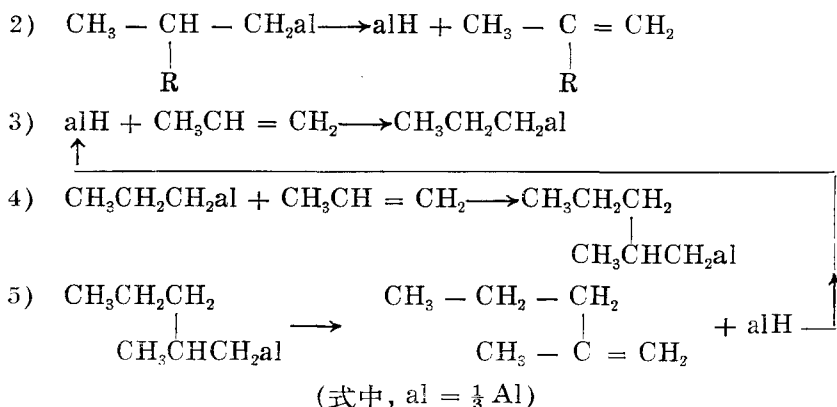


最初幾次在這類催化劑存在時製取固體聚乙烯都沒有成功。

但應用三丙鋁作為催化劑聚合丙烯時，却得到了最均勻的聚合產物^[7]。

反應機構如下：





因此, alH 和生成的三丙鋁是真正的催化劑。

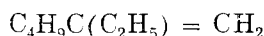
與三氯化鋁不同, 三乙鋁不能使異丁烯聚合。如果比較一下 AlCl_3 和烷基鋁催化劑的聚合合力, 便可得到下列一表(加號數表示聚合力的強度)。

	AlCl_3	$\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
乙 烯·····	++++	++	+	+++
異丁烯·····	+++++	++++	-	-

式聚烯烴或混合式聚物的芳構化是很有趣的。丙烯和丁烯的混合式聚物的結構為:



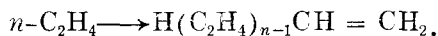
它們芳構化時生成甲苯。丁烯式聚物



芳構化時生成異構二甲苯的混合物和乙苯(對-二甲苯 55%, 隣-二甲苯 26% 和乙苯 19%)。芳構化產物中沒有間-二甲苯, 有間-二甲苯時, 將使二甲苯混合物中對-二甲苯的分離發生困難。

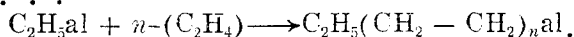
這樣, 從丁烯要三步、從乙烯四步(把對-二甲苯的氧化當作一步)便可製得對-苯二甲酸, 這是製造聚酯類合成纖維的必需品。上述可行的方法開創了只消從乙烯出發製取聚乙二醇對苯二甲酸酯的可能性, 因為合成這種聚酯的第二個必要組分——乙二醇也可從乙烯、經環氧乙烷而製得^[7]。

齊格勒和同工作者^[8,9]在三乙鋁存在時不飽和烴聚合的進一步研究指出, 在一定條件下, 可以使乙烯聚合成各種不同的、預期的和預先規定分子量的 α -烯烴。大體說來, 乙烯的聚合可以用總反應式表示:



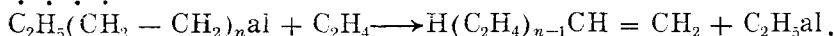
這個反應是順次經過下列兩個階段而形成的:

1. 烷基鋁對乙烯的加成:



這個階段是在 $100-120^\circ$ 時進行的; 爲了增加反應速率, 有時要適當地維持反應器壓力達 100 大氣壓。低於 100° 時, 反應進行得很慢; 高於 120° 時會引致不必要的副反應。

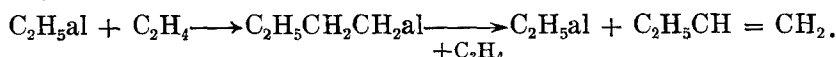
2. 烷基鋁的取代:



在較高溫度時, 取代反應便覺明顯。可是在高溫時, 生成的 α -烯烴便與三乙鋁相作用而形

成複雜的聚合物的混合物，使聚合變成不能控制。後來的研究指出，這種取代反應可以加入某些化合物——共催化劑而得以調節。例如，膠態鎳、四氯化鈦等可以作為這種共催化劑。在這兩個反應（增長和取代）同時進行時，聚合產物的組成決定於這兩反應速率之比。齊格勒與同工作者發現，不飽和烴控制聚合反應的關鍵正是在於增長反應和取代反應速率的調節。

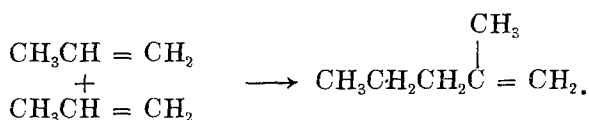
利用控制聚合反應，實際上可以把乙烯全部式聚合為 α -丁烯^[9]：



反應中應用 0.1—0.2% (三乙鋁的%) 的膠態鎳作為共催化劑；反應溫度為 100—110°。在這些條件下，實際上達到了丁烯的當量產量；這種事實有重大的意義，就是上述條件製得的 α -丁烯與三乙鋁不發生作用。

作者指出，在反應期間，鎳共催化劑的活度減低了，除了丁烯之外還大量生成己烯、辛烯、十二烯等不飽和烴。如果在乙烯中加入少量乙炔或別的炔烴，例如苯基乙炔，鎳共催化劑的活度便可增加幾倍。乙烯式聚合為丁烯時，催化劑的總消耗量約為 1%。

可以用類似的方法拿別的不飽和烴進行式聚合。例如，丙烯式聚合時便生成 2-甲基戊烯-1：



反應在 150—200° 時進行。

在烷基鋁存在時，雙鍵位於鏈中央的不飽和烴是不能進行聚合反應的。根據不久前發表過的資料^[43]，在鈦酸酯和烷基鋁組成的催化劑存在時，乙烯很順利地轉化成丁烯。

不飽和烴控制聚合的可能方向中間，目前最引人注意的是常壓製取聚乙烯的方法。在文獻上^[10]，人們表示懷疑，因為任何其它化工過程都比聚乙烯的低壓製法來得有趣。人們長期認為乙烯進行高壓聚合是理所當然的，雖然在專利文獻上也曾有過關於在某些過氧化物存在時、在 0° 和低於 100 大氣壓下液體乙烯聚合可能性的報告^[11]。應當指出，根據齊格勒的報告中說，還在他工作^[16]好久之前，M. 費休在 TiCl_4 和鋁粉（鋁粉為結合發生的氯化氫之用）存在時，藉 AlCl_3 在 150—180° 和 50—80 大氣壓下把乙烯聚合為潤滑油時，已觀察了既含有油狀聚乙烯又含有固體聚乙烯的聚合產物的生成。

當齊格勒及其同工作者用三乙鋁聚合乙烯方面的研究成果發表在期刊上之前，他們曾經對乙烯的聚合方法提呈過一系列的專利申明書，其中最重要的我們來比較詳細地介紹一下。在齊格勒和蓋勒特^[12]的早期專利之一中曾經敘述了在烷基氯化鎂存在時、在 100—200° 間和 500—1000 大氣壓下乙烯的溶液聚合。根據專利資料上說，在這些條件下，從 50 份乙烯單體可得 30 份無色固體聚乙烯。應該指出，應用有機鎂化合物聚合乙烯的可能性，就在齊格勒工作發表之前，在美國專利^[13]上已經提到過了。

在齊格勒、蓋勒特和居爾岡^[14]的另一個專利中指出， $\text{Me}(\text{R})_n$ 型化合物是不飽和烴聚合時的催化劑，這裏 Me 代表鋁、鋅、鎂或銣等離子，R 代表氫原子或一價飽和脂基或芳基。除了上述金屬之外，專利作者們提到了其它鹼土金屬（鈣、銣、鎂和鋇）。在上述催化劑存在時，乙烯在 150—220° 和稍高壓力下進行聚合。含有金屬的聚合催化劑，即使它們的用量極小，也表現出各自的作用^[15]。

在專利上介紹了乙烯聚合時應用十倍容積戊烷稀釋的烷基鋁，例如 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 或 $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 。代替專利中的烷基鋁和芳基鋁，作者們還提出應用氫化鋁或氫化鋰鋁。作者們指出，這些化合物在實驗條件下顯然是不安定的，當乙烯存在時便生成部分或全部乙基化的安定性產物，例如 $\text{AlH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ， $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 等，這些都是乙烯聚合反應中的活性引發劑。

在齊格勒與同工作者^[16]的論文中，載有低壓（一直到常壓）聚合乙烯新方法的報導。作者們應用了自己發現的有機金屬催化劑，以四氯化鈦為共催化劑，在 1—10 大氣壓時，作出了分子量 10,000—3,000,000 的聚乙烯的製法。乙烯的聚合是在溶有三乙鋁和共催化劑（總用量為溶劑重量的 ~1%）的烷烴或芳烴中進行。最好的溶劑是按費休-屈羅普法從 CO 和 H_2 製得的合成燃料中分離出來的柴油。當乙烯通入溶有催化劑的烴中時，乙烯便在室溫時開始聚合，然後把溫度逐漸提高至 70°。齊格勒指出，乙烯的聚合速率以乙烯的“吸收”量表示，每升催化劑溶液每小時約吸收乙烯 200 升，實際上乙烯被吸收得很完全。實驗完畢後，用無水乙醇洗滌聚乙炔和反應物中的催化劑，使催化劑分解；聚乙烯經充分洗滌後，其灰分含量僅 ~0.01%。改變實驗條件，特別是改變催化劑和共催化劑間的比例，便可調節所生成的聚乙烯的分子量。齊格勒及其同工作者在一篇論文^[17]中指出，這個乙烯的聚合法是在尋找能調節聚合過程的三乙鋁的添加物實驗時發現的；這和從乙烯製取丁烯時鎳的添加物相類似。

最初在常壓下製得的聚乙烯分子量為 700,000。這種高分子聚乙烯難於加工。這個事實是很有趣的：分子量 100,000—300,000 的聚乙烯，其性質與聚醯胺相似；有些聚乙烯試樣可以拉成和聚醯胺纖維一樣的好絲。

常壓或低壓下製得的聚乙烯與高壓下製得的聚乙烯不同，它的特性幾乎呈不分支的結構。

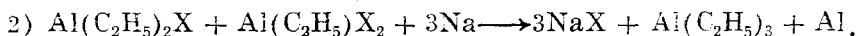
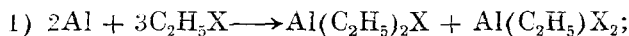
乙烯的新法聚合理論方面還研究得極少。某些學者認為在緩和條件下生成對乙烯聚合反應有催化作用的有機鈦中間物的正當假設，還是有可能性的。

有人^[17]推測， $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 和 TiCl_4 存在時，乙烯的游離基或陽離子鏈聚合機構是有矛盾的，但是這種情形到目前為止還沒有充分的實驗證明。

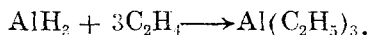
催化劑的基本——烷基金屬化合物，首先是三乙鋁——的製備，是新法合成聚乙烯的重要步驟之一。利用有機金屬化合物、即有機鎂等化合物的經典合成方法^[18]製備三乙鋁，步驟很多而操作煩複，故不能作為工業上製造聚乙烯催化劑的工業製法。

利用鋁與溴乙烷或氯乙烷相互作用，再用金屬鈉來處理所生成的鹵化乙基鋁混合物以製取三乙鋁，顯然是很好的。這個製法的後一步並不是必要的；因為 $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{X}_2$ 和 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}$ 型化合物在常壓聚合乙烯時，已經是活性催化劑了。

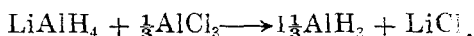
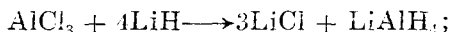
這種方法製備催化劑的機構可用下列反應式來表示：



氫化鋁與乙烯作用是製備三乙鋁的最簡單方法：



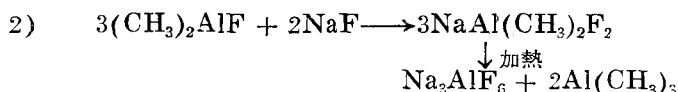
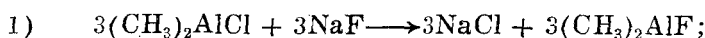
但是氫化鋁不能直接合成，必須從氫化鋰先製成氫化鋰鋁^[19]，氫化鋰鋁是昂貴的產物：



因此，氫化鋰及其再轉變為三乙鋁的製法，在經濟上是不合算的。

因此，齊格勒^[19]關於用鋁與氫和乙烯直接作用製取三乙鋁的報導，是有很大的意義：

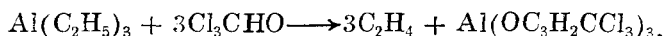
至 50° 時便凝結為晶體；加熱至 50° 以上時，又重新熔解。製得的絡合物很安定，加熱至高溫才分解為氟化鈉和三乙鋁。同時，三烷基鋁與醚、硫醚和胺的安定絡合物容易被鹼金屬的氟化物分解，這樣可使人們又從這些三乙鋁分子狀態的化合物出發來製取新的安定的三乙鋁絡合物。作者指出，上述絡合物應當能夠找到它們的應用，首先是作為不飽和烴聚合時的催化劑。鹵化二烷基鋁可用 NaF 轉變為相應的三烷基鋁和冰晶石，例如：



據齊格勒和萊庫爾^[24]的資料，有機鋁絡合物，例如 $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 是電的良導體，以致可把它們電解而獲得高純度鋁（含鋁 99.999 %）。作者們曾經計算過，每公斤鋁約耗電 2—3 瓩小時。

三乙鋁絡合物電解時，人們實際可得到等當量產量的四乙鉛；這時候，電解池陽極是鉛製的。四乙鉛不溶於電解質，從陽極底部成為液層流出，可以連續收集。而在陰極產生的鋁，便與乙烯、氫相作用而生成三乙鋁，這樣再回入電解質。

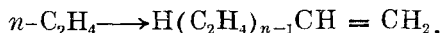
據齊格勒和斯納台等^[25]的資料說，三異丁鋁以及在合成三烷基鋁衍生物時生成的中間物鹵化二烷基鋁，可以成功地用作還原劑以代替氫化鋁。梅爾溫^[26]還觀察了三乙鋁還原三氯乙醛的反應：



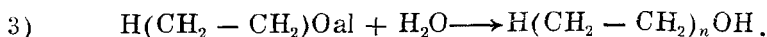
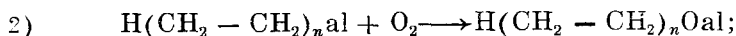
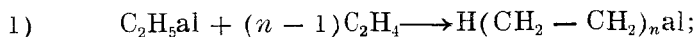
三異丁鋁還原醛為醇時，一克分子還原劑與三克分子醛作用。

據波尼茨^[27]的資料說，在催化過程時，除了鋁的活性化合物 AlR_3 或 HAlR_2 之外，還生成了聚合不活性催化劑 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 型三烷基化合物的氧化產物，這種化合物的含量是用特殊設計的電位滴定法測定的。

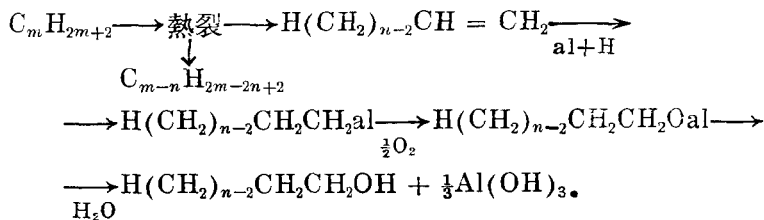
製備烷基鋁的簡單性，給開闢了從不飽和烴出發合成伯醇類的新途徑。齊格勒、克羅普和丑在爾^[28]敘述了用空氣氧化烷基鋁 $\text{AlR}_3 + 1\frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{Al}(\text{OR})_3$ ，然後用水把生成的醇復分解，生成含伯醇 90 % 以上的脂肪族醇類混合物。作者們確定，利用這個方法甚至易於得到這些醇類，例如從萘二烯-1,8 氧化為萘烯-1-醇-8；從莠烯氧化為水合莠烯。用這種新方法製取伯醇的出發烯烴，可以從高級正飽和烴的熱裂或甚至乙烯的聚合取得：



從乙烯合成高級伯醇可用下列反應式表示^[28]：

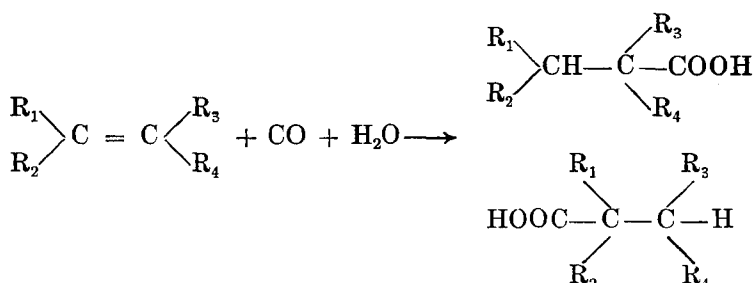


假使就從熱裂所得到的烯烴出發，則高級伯醇的生成可用下式表示：

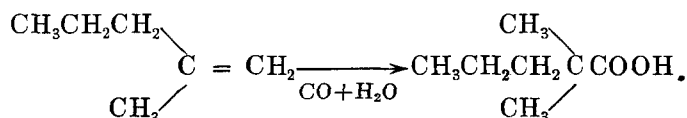


例如,用上述方法製取十二烷醇時,每公斤醇共需耗鋁 50 克。大規模用空氣氧化烷基鋁時,同時生成副產物純氮,這是合成烷基鋁第一階段中的必需品。

柯赫^[20]在有機金屬催化劑存在時,作出了從不飽和烴,特別是從乙烯及其同系物取得的 α -烯烴轉化為羧酸異構物的新方法:



例如,利用這個方法,甲基戊烯-1(丙烯的式聚物)變成了 α,α -二甲基戊酸:



當溫度從 0—30° 和壓力 20—100 大氣壓時,烯烴便與一氧化碳和水發生作用。濃硫酸及其與氟化硼的絡合物可作為反應的催化劑。

首先由納塔^[30]製得的結晶性丙烯聚合物是極有意思的。丙烯的聚合是在多相催化劑存在時進行的,這種催化劑的作用顯然與齊格勒的催化劑相似。據已發表的資料^[31],聚合產物中含有無定形和結晶形聚合物數量的多少,須視催化劑的結構而定。作者指出,聚丙烯的熔點為 148—160°。納塔^[32]應用三甲鋁和四氯化鈦,進行了 5—7 碳 α -烯烴的聚合,得到結晶形和無定形聚合物。

因此,烯烴聚合用的各種有催化作用的烷基鋁的發現,以及這些催化劑製法的日新月異,遂開闢了有機合成中有機鋁化合物應用的新方向發展前途。目前,世界上許多國家都在建立應用三乙鋁為催化劑低壓聚合乙烯的工業設備。在德意志聯邦共和國^[33]*裏,正在建立齊格勒催化劑常壓製造聚乙烯的一系列龐大設備。人們估計,用有機金屬催化劑工業生產的聚乙烯,將比高壓製得的聚乙烯便宜 30%。

近年來,在文獻上除了應用有機金屬催化劑之外,還出現了許多低壓製備聚乙烯的新方法的報導。有人報導^[34],美國“菲列普斯”公司曾想建立一個低壓聚合乙烯的大廠。1954 年時,已經出品了第一批名叫“Marlecs”的聚乙烯樣品。乙烯聚合的催化劑是以 SiO_2 和 Al_2O_3 組成為載體的氧化鉻。含 SiO_2 多量、含 Al_2O_3 少量的載體被認為是最適宜的。乙烯聚合的最佳條件是溫度 135—190° 和壓力 ~ 35 大氣壓。反應在溶劑(戊烷或辛烷)中進行,乙烯的轉化率達 100%。

用這種方法所製得的聚乙烯是熔點 113—127° 的固體聚合物,其平均分子量為 5,000—30,000,平均密度為 0.952。人們指出,“Marlecs”牌聚乙烯的特點是機械强度高、耐寒性好。雜誌上還報導^[44]說,另一家美國公司擁有幾個低壓製造聚乙烯的專利。乙烯大約在壓力

* 即西德——譯者。

70 公斤/平方厘米和溫度 232—238° 時進行聚合。催化劑是部分用還原的六價鉬氧化物。這個方法製得的聚乙烯試樣，分子量為 30,000—250,000。

低壓製造的聚乙烯與高壓製造的聚乙烯在性能上的不同，促成了低壓聚合乙烯製造聚乙烯的發展。文獻上已發表了低壓製備的聚乙烯的性能和應用範圍研究的詳細工作^[35]。這種新法製備聚乙烯的主要優點，在於可以製成任何分子量的產物。目前工業上最適用的聚乙烯，其分子量為 60,000—250,000，雖然在有許多情形中應用着分子量較低的聚合物。

低壓聚合乙烯時所製得的聚乙烯的特點是高度結晶性，這是因為聚合鏈的分支程度極小的緣故。低壓製得的聚乙烯與許多結晶性高分子化合物相似，具有球型結構。X-射線分析指出^[36]，低壓製得聚乙烯的結晶度，其晶子大小 200—350 Å 時約為 65—85 %。

一般說來，機械強度決定於結晶性高分子化合物的晶子，而無定形中間部分使物質賦有高度柔曲性和伸長性^[37]。低壓製得聚乙烯的特點，不但流動點高，而且抗張強度大，這樣就使它的彈性提高，並可伸長。由於低壓製得的聚乙烯的結晶性結構，故軟化點很高。低壓製得的聚乙烯較高壓製得的聚乙烯對有機溶劑的作用安定，而且氣體滲透性也低得多。

為使低壓製得的聚乙烯與高壓製得的聚乙烯一樣地賦有高度介電性能，必須用溶劑來處理它，以除去聚合物中的鋁殘留物。低壓製得的聚乙烯可以用來製造合成纖維。這種聚乙烯還可以製造多孔材料，並可用熔融模鑄法製成各種另件。

這種聚乙烯在各種金屬零件的表面造成塗蓋層是很方便的。為此，人們用空氣或惰性氣體把聚乙烯細粉粒風動成渦流，然後把熱至 300° 的待處理的另件放入，結果在另件表面形成了勻調的保護層^[38]。毫無疑問，在不久的將來低壓聚乙烯的應用範圍將愈加廣泛。這種聚乙烯吸引着人們的巨大興趣，正證明了這一點。1955 年美國有一家雜誌^[38]說：“低壓聚乙烯一直沒有離開過雜誌的第一頁、一直是人們最注意的問題。”

除了利用高效的有機金屬等催化劑在常壓和低壓下進行的聚乙烯新法合成研究之外，近年來可透射線引發作用聚合乙烯的研究，引起研究工作者們愈來愈注意。路易斯和同工作者^[39]在 γ -射線作用之下研究了乙烯的聚合。而且已經在室溫和相當低的壓力（20—110 大氣壓）、在 γ -射線作用下，把乙烯聚合成為固體產物。出發原料乙烯含有 C₂H₄ 97 %、N₂ 1.7 %、C₅H₁₂ 0.8 %、CO 0.37 %、CO₂ 0.05 % 和 O₂ 0.02 %。

下表為 γ -射線作用下乙烯聚合的實驗條件和結果。

在引用的工作中，作者指出聚合產物達到的產量相當高，因此這個方法可以被認為有工業應用的前途。

有人利用磁場可以在電子鎗裏得到 270,000 千米/秒的所需的電子加速^[40]。人們用大量 γ -射線照射使聚乙烯的熔點大大提高並減少其結晶相，是有其根據的；人們認為用較強的 γ -射線照射時，所生成的聚乙烯與未照射的聚乙烯在結構上有所不同。根據波克高夫和納曼^[41]的資料，用能量極高的電子轟擊普通的聚乙烯，便可得到照射的聚乙烯。在其它發表的工作^[42]中也報導了可透性射線作用下乙烯聚合為聚乙烯的類似資料。由於這種處理，聚乙烯的熔點便提高至 204°。而且還顯示出機械性能的改善和耐有機溶劑性的提高；而由機械應力使材料斷裂的缺點也完全消除了。最佳的照射量須視聚乙烯加工試樣的分子量和分支程度而定。聚乙烯電子照射的一般效應，與橡膠硫化時的效果很相似。要提高聚乙烯試樣的分子量，則保障最佳機械性能的照射量就得減小。因此，聚合和透射聚合物處理間的運用，又為聚合反應的進行和製取具有優良性能的產物開闢了新的可能性。

γ -射 線 作 用 下 乙 烯 的 聚 合

溫 度 (°C)	平均壓力 (公斤/平方厘米)	總輻射量 (兆倫琴物理當量)* (Мерафэр)	產 量**	聚合物外觀
6	53	4.20	1340	固 狀
8	69	5.46	1630	固 狀
13	80.5	4.10	1530	固 狀
13	61.5	5.28	2270	固 狀
39	99	4.47	3040	固 狀
88	93	1.90	490	固 狀
90	91	5.85	433	固 狀
132	119.5	4.05	955	固 狀
160	105	2.76	945	蠟 狀
190	79	2.88	1300	液 狀
217	77	3.77	4030	液 狀
220	82.5	4.86	1400	液 狀

* $1\text{фэр}=84\text{ erg/g}=0.84\text{ rad.}$, 1955年起國際規定用 rad. 為單位——譯者。

** 每噸乙烯原料中所作用的乙烯克分子數乘以兆倫琴物理當量數。

參 考 文 獻

- [1] А. И. Динцес, И. П. Лосев, Усп. хим., **20**, 480 (1951).
- [2] K. Ziegler, Ber., **62**, 2195 (1929).
- [3] K. Ziegler, Ber., **64**, 445 (1931).
- [4] K. Ziegler и др., Ann., **473**, 1 (1929).
- [5] K. Ziegler, Chem. Ztg., **62**, 125 (1937).
- [6] K. Ziegler и др., Ann., **567**, 43 (1950).
- [7] K. Ziegler, Brennst.-Chem., **33**, 193 (1952).
- [8] K. Ziegler, Angew. Chem., **64**, 323 (1952).
- [9] K. Ziegler, Brennst.-Chem., **35**, 321 (1954).
- [10] Chem. Age, **72**, 1285 (1955).
- [11] K. Ziegler, Brennst.-Chem., **30**, 181 (1949).
- [12] K. Ziegler, H. Gellert, Герм. пат., 883067 (1953); C., **125**, 662 (1954).
- [13] Ам. пат., 2475520; C. A., **43**, 9537c (1949).
- [14] K. Ziegler, H. Gellert, H. Külgorn, Герм. пат., 889229 (1954); C., **125**, 4496 (1954).
- [15] K. Ziegler, H. Gellert, Герм. пат., 878560 (1953); C., **125**, 4496 (1954).
- [16] K. Ziegler, H. Gellert, Angew. Chem., **67**, 541 (1955).
- [17] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, Angew. Chem., **67**, 426 (1955).
- [18] А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, Синтетические методы в области металлоорганических соединений, вып. 4, Изд. АН СССР, М.—Л., 1945.
- [19] K. Ziegler, Bull. Soc. Chim. France, (1956), 1.
- [20] K. Ziegler, Angew. Chem., **67**, 425 (1955).
- [21] K. Ziegler, H. Gellert, Angew. Chem., **67**, 424 (1955).
- [22] K. Ziegler, Angew. Chem., **67**, 213 (1955).
- [23] K. Ziegler, P. Köster, Герм. пат., 925348 (1955); C., 7796 (1955).
- [24] K. Ziegler, H. Lehmkuhl, Angew. Chem., **67**, 424 (1955).
- [25] K. Ziegler, K. Schneider, J. Schneider, Angew. Chem., **67**, 425 (1955).
- [26] H. Meerwein, J. Prak. Chem., **11**, 147, 236 (1937).
- [27] E. Bonitz, Chem. Ztg., **79**, 525 (1955).
- [28] K. Ziegler, F. Krupp, K. Zösel, Angew. Chem., **67**, 425 (1955).
- [29] H. Koch, Brennst.-Chem., **36**, 346R (1955).
- [30] G. Natta, J. Polymer Sci., **16**, 143 (1955).
- [31] G. Natta, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1708 (1955).
- [32] G. Natta, Atti Ac. Naz. Linc., **19**, 6, 397 (1955).

- [33] Chem. Ind., 1955, No. 5, 270.
- [34] Chem. Week, 1955, No. 19, 16; No. 20, 101.
- [35] E. Grams, E. Graube, Angew. Chem., **67**, 548 (1955).
- [36] K. Hoffmann, Angew. Chem., **66**, 711 (1954).
- [37] P. Miller, Koll. Z., **123**, 66 (1951).
- [38] Chem. Eng., **62**, 110, 116 (1955).
- [39] D. Luis и др. Chem. Ing. Technik, **27**, 618 (1955).
- [40] Petroleum Processing, **10**, 1738 (1955).
- [41] F. Bokgoff, D. Neiman, Chem. Eng., **62**, 228 (1955).
- [42] Matier Plast., 21, 591, 673 (1955).
- [43] Angew. Chem., **68**, 306 (1956).
- [44] Chem. Eng., **62**, 104 (1955).

(孫書棋, 黃繼亞, 唐士培, 張定武, 陳培德譯)