

## 摘要

本論文是探討四種載體在支撐型金屬茂觸媒系統中催化丙烯聚合反應之研究。利用稻殼灰分、Stöber Method 合成技術、奈米級溶膠三種製備方法製備出四種二氧化矽載體，分別為 RHA、M/T1500、M/T6000、nanosol，將載體利用含浸法製備支撐型觸媒，進行泥漿式之聚合反應。本研究探討載體粒徑、載體製備方式、觸媒種類、助觸媒添加量、反應溫度五種變因對產量的影響，並且對觸媒以及高分子物化性(包括 DSC、GPC、FESEM、HRTEM、XRD、FTIR、ICP-AES 等分析)的探討。

本研究發現四種載體中，Stöber Method 合成技術合成出來的載體 M/T6000，無論是產物的產量或物化性都優於其他載體。其顆粒大小僅 5nm，且分散性較其他奈米級載體佳。並且發現兩種活性物質中， $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$  聚合之聚丙烯有較佳之產量， $\text{Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$  聚合之聚丙烯則是有較佳之熔點及分子量。而助觸媒 MAO 之添加量在 2ml 時，其產量、熔點及分子量都比 1ml 時效果較佳，而提升至 3ml 時，雖然產量、熔點及分子量都有提升，但改善之幅度不顯著。

## Abstract

The purpose of this thesis is to study four carriers for propylene polymerization and to use the impregnation method for preparing silica supported catalyst. Three methods were used to prepare the four carriers, including rice husk ash method, Stöber Method and nano solution. The four carriers were used to carry out the propylene polymerization in a slurry reactor. We studied the effects of support types, support particle size, catalyst types, cocatalysts types and reaction temperature on polymer yield. We characterized the catalysts and the polymers with a variety of techniques, including DSC, GPC, FESEM, HRTEM, XRD, FTIR and ICP-AES.

We found that M/T6000 particle size was only 5nm had the best yield and produced the highest melting point ( $T_m$ ) polymer in propylene polymerization. We also found that  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  catalyst had the best yield, but its product had lower melting point ( $T_m$ ) than the polymers produced with  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  catalyst. With the MAO addition of 2ml in propylene polymerization, the yield and the polymer melting point ( $T_m$ ) were good.

## 誌謝

首先我要感謝我的指導教授李國禎老師兩年來的細心指導，諄諄教誨，非常有耐心的教導我；還要感謝王奕凱博士及吳榮宗博士撥冗費心審查，給予更專業的建議，非常感激。

我能夠完成這一本論文，真的要感謝非常多人的支持和幫忙。除了我的指導教授以及口試委員之外，在實驗上最要感謝的就是林月華助教和韓怡娟助教，常常一直麻煩她們，謝謝她們幫我把 SEM 圖照的那麼漂亮；還要感謝小豪和佩青，我們互相扶持一起努力，一起變成水電工，終於走過來了！還有謝謝學長常常提醒我研究上該注意的地方，要我加油；也謝謝學弟在我忙的焦頭爛額的時候，幫我分擔了很多事情，接下來換你們要加油囉！另外要感謝俊諺提供稻殼給我，要多少有多少；感謝台灣中油公司石化事業部許芳誠學長，縱使忙碌且困難重重，卻還是願意花時間協助我並提供丙烯讓我能夠做研究，而且熱情接待我們參觀中油，讓我們對業界有更深一層的了解，提攜後輩不遺餘力。

最後我愛我的家人、我的好朋友們，我會繼續努力的！Fighting！

# 目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
誌謝.....	III
目錄.....	IV
圖目錄.....	VIII
表目錄.....	XIII
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 聚丙烯簡介.....	4
1-3 聚丙烯之發展現狀與前景.....	5
1-4 觸媒簡介.....	7
1-5 研究目的.....	10
第二章 文獻回顧.....	11
2-1 前言.....	11
2-2 有機金屬茂觸媒.....	12
2-3 助觸媒甲基氧化鋁 (MAO) 之介紹.....	15
2-4 Metallocene 觸媒反應機構.....	18

2-5 金屬茂觸媒的優點與發展 .....	20
2-6 載體簡介 .....	24
2-7 聚丙烯製造技術 .....	26
第三章 實驗系統 .....	29
3-1 實驗設計 .....	29
3-2 實驗藥品及設備 .....	30
3-2.1 實驗氣體與液體 .....	30
3-2.2 實驗藥品 .....	31
3-2.3 實驗儀器 .....	32
3-2.4 分析儀器 .....	33
3-2.5 儀器設備裝置圖 .....	34
3-3 載體製備 .....	36
3-3.1 稻殼灰分介紹及製備 .....	36
3-3.2 Stöber Method 合成技術 .....	45
3-3.3 奈米級二氧化矽溶膠 .....	47
3-4 觸媒的製備 .....	48
3-5 丙烯聚合反應 .....	50
3-6 掃瞄式電子顯微鏡 (SEM) /熱場發射掃瞄式顯微鏡(FESEM) 分析 .....	52

3-7 高解析穿透式電子顯微鏡(HRTEM) .....	54
3-8 微差掃描式分析儀(DSC)實驗.....	55
3-9 凝膠滲透層析儀法(GPC).....	56
3-10 X 射線繞射 (XRD)實驗.....	58
3-11 傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)之原理與分析 .....	60
3-12 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-AES)之分析 .....	61
第四章 結果與討論 .....	62
4-1 變因為載體之粒徑大小對聚合反應之影響.....	63
4-2 變因為載體之製備方法對聚合反應之影響.....	65
4-3 變因為助觸媒之添加量對聚合反應之影響.....	67
4-4 變因為反應溫度對聚合反應之影響.....	69
4-5 熱場發射掃描式顯微鏡(FESEM)之分析及高解析穿透 .....	71
4-5.1 不同製備方法為變因之載體.....	71
4-5.2 以不同載體為變因所聚合之產物.....	74
4-5.3 以不同 MAO 添加量為變因所聚合之產物 .....	77
4-5.4 以不同反應溫度為變因所聚合之產物.....	79
4-6 微差掃描式分析儀(DSC)之分析 .....	83
4-6.1 以不同載體為變因所聚合之產物.....	83
4-6.2 以不同 MAO 添加量為變因所聚合之產物 .....	88

4-6.3 以不同反應溫度為變因所聚合之產物.....	99
4-7 凝膠滲透層析儀(GPC)之分析.....	103
4-7.1 以不同載體為變因所聚合之產物.....	103
4-7.2 以不同 MAO 添加量為變因所聚合之產物 .....	104
4-7.3 以不同反應溫度為變因所聚合之產物.....	106
4-8 X 射線繞射(XRD)之分析.....	107
4-9 傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)之分析.....	112
4-10 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-AES)之分析 .....	116
第五章 結論與建議.....	121
第六章 參考文獻.....	124

## 圖目錄

圖 1-1 丙烯主要衍生物及其用途 .....	3
圖 1-2 聚丙烯的三種立體分子結構 .....	4
圖 2-1 第一個 metallocene 化合物:ferrocene 之結構示意圖 .....	11
圖 2-2 MAO 之直鏈狀與環狀結構圖 .....	15
圖 2-3 甲基氧化鋁烷基化活化金屬茂觸媒 .....	16
圖 2-4 (a) isotactic PP 與 (b) syndiotactic PP 之反應機構 .....	19
圖 2-5 不同種類聚烯烴觸媒對分子量分布的影響 .....	20
圖 2-6 constrained geometry catalyst 結構示意圖 .....	21
圖 2-7 $C_2$ 對稱性及 $C_s$ 對稱性之 Metallocene 觸媒 .....	22
圖 2-8 二氧化矽表面官能基之結構示意圖 (a) 孤立型矽羥基 (b) 二羥型矽羥基 (c) 鄰位型矽羥基 (d) 甲矽烷氧基 .....	24
圖 2-9 二氧化矽表面之官能基經熱處理後之變化圖 .....	25
圖 2-10 Union Carbide 流體化床製程 .....	27
圖 2-11 Two Loops in series Reactor .....	28
圖 3-1 高溫鍛燒爐系統 .....	34
圖 3-2 手套箱裝置示意圖 .....	35
圖 3-3 聚合反應實驗裝置圖 .....	35



圖 3- 4 稻殼前處理—酸洗程序裝置設備 .....	42
圖 3- 5 稻殼前處理—熱解與煅燒程序裝置設備 .....	44
圖 3- 6 Stöber Method 合成技術流程圖 .....	46
圖 3- 7 觸媒製作流程圖 .....	49
圖 3- 8 聚合反應流程圖 .....	51
圖 3- 9 Waters Alliance GPCV- 2000 Series System .....	57
圖 4- 1 反應溫度對聚合反應產量之影響 .....	70
圖 4- 2 載體 RHA 之 FESEM 圖(×140).....	72
圖 4- 3 載體 RHA 之 FESEM 圖(×16000).....	72
圖 4- 4 載體 M/T1500 之 FESEM 圖 .....	73
圖 4- 5 載體 M/T6000 之 HRTEM 圖 .....	73
圖 4- 6 載體 nanosol 之 SEM 圖 .....	74
圖 4- 7 載體 RHA—產物之 SEM 圖 .....	75
圖 4- 8 載體 1500—產物之 SEM 圖 .....	75
圖 4- 9 載體 6000—產物之 SEM 圖 .....	76
圖 4- 10 載體 nanosol—產物之 SEM 圖 .....	76
圖 4- 11 MAO 添加量為 3ml—產物之 SEM 圖 .....	77
圖 4- 12 MAO 添加量為 2ml—產物之 SEM 圖 .....	78
圖 4- 13 MAO 添加量為 1ml—產物之 SEM 圖 .....	78

圖 4- 14 MAO 添加量為 0.5ml—產物之 SEM 圖 .....	79
圖 4- 15 反應溫度 40°C—產物之 SEM 圖 .....	80
圖 4- 16 反應溫度 50°C—產物之 SEM 圖 .....	80
圖 4- 17 反應溫度 55°C—產物之 SEM 圖 .....	81
圖 4- 18 反應溫度 60°C—產物之 SEM 圖 .....	81
圖 4- 19 反應溫度 70°C—產物之 SEM 圖 .....	82
圖 4- 20 以 M/T6000 製備 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 支撐型金屬茂觸媒 .....	84
圖 4- 21 以 M/T6000 製備 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 支撐型金屬茂觸媒 .....	85
圖 4- 22 以 M/T1500 製備 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 支撐型金屬茂觸媒 .....	85
圖 4- 23 以 M/T1500 製備 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 支撐型金屬茂觸媒 .....	86
圖 4- 24 以 RHA 製備 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 支撐型金屬茂觸媒 .....	86
圖 4- 25 以 RHA 製備 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 支撐型金屬茂觸媒 .....	87
圖 4- 26 以 nanosol 製備 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 支撐型金屬茂觸媒 .....	87
圖 4- 27 以 nanosol 製備 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 支撐型金屬茂觸媒 .....	88
圖 4- 28 載體為 M/T6000 其 MAO 添加量 0.5ml 之產物熔點 .....	89
圖 4- 29 載體為 M/T6000 其 MAO 添加量 1ml 之產物熔點 .....	90
圖 4- 30 載體為 M/T6000 其 MAO 添加量 2ml 之產物熔點 .....	90
圖 4- 31 載體為 M/T6000 其 MAO 添加量 3ml 之產物熔點 .....	91
圖 4- 32 載體為 M/T1500 其 MAO 添加量 0.5ml 之產物熔點 .....	92

圖 4- 33 載體為 M/T1500 其 MAO 添加量 1ml 之產物熔點 .....	92
圖 4- 34 載體為 M/T1500 其 MAO 添加量 2ml 之產物熔點 .....	93
圖 4- 35 載體為 M/T1500 其 MAO 添加量 3ml 之產物熔點 .....	93
圖 4- 36 載體為 RHA 其 MAO 添加量 0.5ml 之產物熔點 .....	94
圖 4- 37 載體為 RHA 其 MAO 添加量 1ml 之產物熔點 .....	95
圖 4- 38 載體為 RHA 其 MAO 添加量 2ml 之產物熔點 .....	95
圖 4- 39 載體為 RHA 其 MAO 添加量 3ml 之產物熔點 .....	96
圖 4- 40 載體為 nanosol 其 MAO 添加量 0.5ml 之產物熔點 .....	97
圖 4- 41 載體為 nanosol 其 MAO 添加量 1ml 之產物熔點 .....	97
圖 4- 42 載體為 nanosol 其 MAO 添加量 2ml 之產物熔點 .....	98
圖 4- 43 載體為 nanosol 其 MAO 添加量 3ml 之產物熔點 .....	98
圖 4- 44 反應溫度 40°C 之產物熔點 .....	100
圖 4- 45 反應溫度 50°C 之產物熔點 .....	100
圖 4- 46 反應溫度 55°C 之產物熔點 .....	101
圖 4- 47 反應溫度 60°C 之產物熔點 .....	101
圖 4- 48 反應溫度 70°C 之產物熔點 .....	102
圖 4- 49 M/T6000 載體之 XRD 圖譜 .....	107
圖 4- 50 M/T1500 之 XRD 圖譜 .....	108
圖 4- 51 RHA 之 XRD 圖譜 .....	108

圖 4- 52 nanosol 之 XRD 圖譜 .....	109
圖 4- 53 三種不同聚丙烯分子排列之 X 光繞射分析圖 .....	109
圖 4- 54 以 RHA 為載體聚合出之產物的 XRD 圖譜 .....	110
圖 4- 55 以 M/T1500 為載體聚合出之產物的 XRD 圖譜 .....	110
圖 4- 56 以 M/T6000 為載體聚合出之產物的 XRD 圖譜 .....	111
圖 4- 57 以 nanosol 為載體聚合出之產物的 XRD 圖譜 .....	111
圖 4- 58 M/T6000 之 IR 圖譜 .....	112
圖 4- 59 RHA 之 IR 圖譜 .....	113
圖 4- 60 nanosol 之 IR 圖譜 .....	113
圖 4- 61 同排聚丙烯之紅外線光譜圖 .....	114
圖 4- 62 合成出之產物聚丙烯 .....	115

## 表目錄

表 1-1 丙烯主要物理性質 .....	2
表 1-2 2007 年全世界前 10 位聚丙烯生產商情況(萬噸).....	6
表 2-1 茂金屬結構的演化.....	14
表 2-2 商業量產之丙烯氣相聚合製程.....	26
表 3-1 氣體與液體純度與購買公司一覽表.....	30
表 3-2 藥品等級與製造廠商一覽表.....	31
表 3-3 儀器設備型號與製造廠商一覽表.....	32
表 3-4 分析儀器設備型號與廠商一覽表.....	33
表 3-5 稻殼成分分析 .....	38
表 3-6 稻殼中有機質成分分析 .....	39
表 3-7 稻殼灰分中平均組成 .....	40
表 4-1 載體之粒徑大小對於聚合反應產量之影響... ..	63
表 4-2 載體之種類對於聚合反應產量之影響.....	65
表 4-3 載體為 M/T6000 其助觸媒添加量對聚合反應產量之影響.....	67
表 4-4 載體為 M/T1500 其助觸媒添加量對聚合反應產量之影響.....	67
表 4-5 載體為 RHA 其助觸媒添加量對聚合反應產量之影響 .....	68
表 4-6 載體為 nanosol 其助觸媒添加量對聚合反應產量之影響 .....	68

表 4- 7 反應溫度對聚合反應產量之影響 .....	69
表 4- 8 不同載體－產物之熔點 .....	84
表 4- 9 載體為 M/T6000 其助觸媒添加量對聚合反應產物熔點之影響 .....	89
表 4- 10 載體為 M/T1500 其助觸媒添加量對聚合反應產物熔點之影響 .....	91
表 4- 11 載體為 RHA 其助觸媒添加量對聚合反應產物熔點之影響	94
表 4- 12 載體為 nanosol 其助觸媒添加量對聚合反應產物熔點之影響 .....	96
表 4- 13 不同反應溫度－產物之熔點 .....	99
表 4- 14 不同載體之 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 支撐型觸媒對產物分子量之影響 .....	103
表 4- 15 不同載體之 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 支撐型觸媒對產物分子量之影響 .....	104
表 4- 16 載體為 M/T6000 其助觸媒添加量對聚合反應產物 .....	105
表 4- 17 載體為 M/T1500 其助觸媒添加量對聚合反應產物 .....	105
表 4- 18 載體為 RHA 其助觸媒添加量對聚合反應產物 .....	105
表 4- 19 載體為 nanosol 其助觸媒添加量對聚合反應產物 .....	106
表 4- 20 不同反應溫度－產物之分子量 .....	106
表 4- 21 不同載體之活性物吸附量 .....	116
表 4- 22 載體之粒徑大小對於聚合反應活性之影響 .....	117
表 4- 23 載體之種類對於聚合反應活性之影響 .....	118

表 4- 24 載體為 M/T6000 其助觸媒添加量對聚合反應活性之影響	118
表 4- 25 載體為 M/T1500 其助觸媒添加量對聚合反應活性之影響	118
表 4- 26 載體為 RHA 其助觸媒添加量對聚合反應活性之影響 .....	119
表 4- 27 載體為 nanosol 其助觸媒添加量對聚合反應活性之影響 ...	119
表 4- 28 RHA 其反應溫度對聚合反應產活性之影響 .....	120

# 第一章 緒論

## 1-1 前言

自石油化學工業發達以來，天然氣(natural gas)與輕油裂解氣(naphtha cracking gas)已成為化學品的寶藏。天然氣中之乙烷能轉化為乙烯。輕油裂解氣為乙烯(ethylene)丙烯(propylene)丁烯(butylene)的重要來源，又石油新煉油法，可得多種的芳香烴，作為塑膠的原料<sup>[1]</sup>。

丙烯(propylene)為輕油裂解工場之主要產品，化學活性相當高，為無色可燃性氣體，表 1-1 為丙烯的主要物理性質。藉著聚合、烷基化、水合、氧化、鹵化、氮氧化、羰基化或共聚等反應，產出一系列有價值而實用之丙烯衍生物(圖 1-1)。其中耗用丙烯最大量的是聚丙烯，是近代最重要的塑膠產品之一<sup>[2]</sup>。



表 1-1 丙烯主要物理性質 [2]

性質	數值
分子量	42.078
常壓下熔點，°C	-185
常壓下沸點，°C	-47.7
熔化潛熱，KJ/mol	3.004
氣化潛熱(-47.7°C)，J/g	249.9
液體相對密度 d(-47°C/4°C)	0.6095
液體相對密度 d(20°C/4°C)	0.5139
液體相對密度 d(25°C/4°C)	0.5053
三相點溫度，°C	-185.25
蒸氣相對密度(空氣=1)	1.49
臨界溫度，°C	91.9
臨界壓力，MPa	4.54
臨界密度，g/ml	0.233
氣體燃燒熱，KJ/mol	1927.72
熱容量 Cp <sub>298</sub> ，J/(mol °C)	63.93
常壓下空氣中閃火點低限，%(vol.)	2.0
常壓下空氣中閃火點高限，%(vol.)	11.1
熱值(以水蒸氣飽和，15.6°C)，KJ/m <sup>3</sup>	85600
生成熱△H <sub>298</sub> ，KJ/mol	20.43
生成自由能△F <sub>298</sub> ，KJ/mol	62.76
溶解度(常壓，20°C)，ml(氣體)/100ml 水	44.6
溶解度(常壓，20°C)，ml(氣體)/100ml 乙醇	1250
溶解度(常壓，20°C)，ml(氣體)/100ml 乙酸	524.5

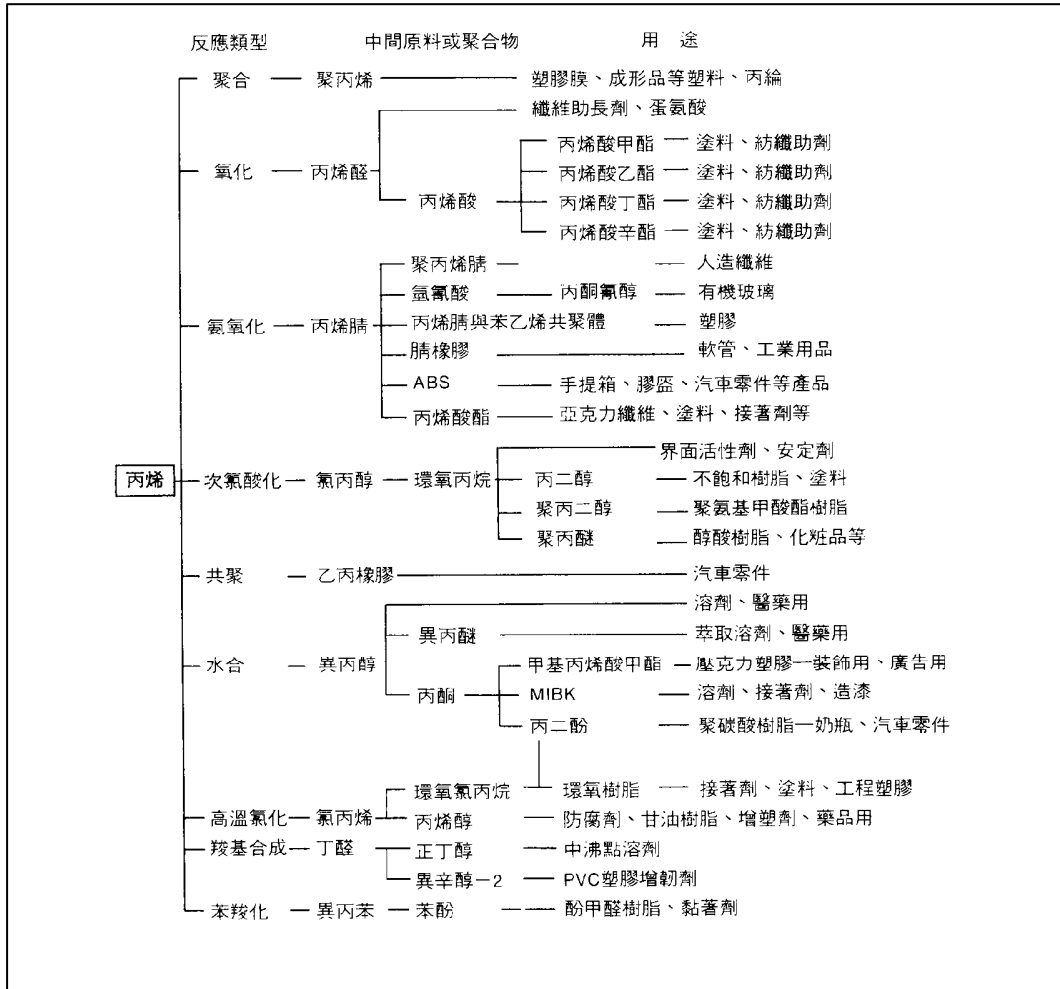


圖 1-1 丙烯主要衍生物及其用途 [2]

## 1-2 聚丙烯簡介

聚丙烯(polypolypropylene)為丙烯的聚合物，英文縮寫為PP。其綜合性能優良，容易加工成型，生產成本較低所以用途廣泛，其耐低溫性、耐衝擊性和耐老化性等特性皆使其發展日益擴大。

聚丙烯在聚合過程中會有三種不同的立體結構分子產生(圖 1-2)，可區分為同排聚丙烯(isotactic PP)、對排聚丙烯(syndiotactic PP)、亂排聚丙烯(atactic PP)，同排聚丙烯與對排聚丙烯為有規則或對稱之分子結構，因此具有結晶性，但對排聚丙烯熔點較同排聚丙烯低，而亂排聚丙烯排列無規則性且不對稱，以致於不具有結晶性，其物性也差，故無商業價值。

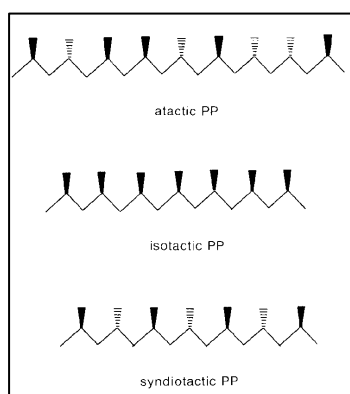


圖 1-2 聚丙烯的三種立體分子結構 **[3]**

### 1-3 聚丙烯之發展現狀與前景 <sup>[4]</sup> <sup>[5]</sup>

自1954年Giulio Natta發現同排聚丙烯(isotactic PP)以來，其工業生產發展非常迅速，2005年聚丙烯的世界年產量已達 3800萬噸左右；2007年，全世界聚丙烯的年產量達到約4698.2萬噸，其中亞洲地區的生產能力為1890.9萬噸，約佔全球聚丙烯總生產能力的40.25%。

近幾年，全球聚丙烯生產商的數量在逐漸減少，生產裝置越來越集中在少數幾家大的跨國公司手中，其中世界前10家聚丙烯生產企業的生產能力合計達到2385.4萬噸，約佔世界聚丙烯總生產能力的50.77%，其中巴塞爾公司是目前全球最大的聚丙烯生產商，2007年生產能力達到632.5萬噸，約佔全球聚丙烯總生產能力的13.46%；其次是中國石油化工集團公司，生產能力為333.8萬噸，約佔總生產能力的7.10%；再來是英力士石油化學公司，生產能力為255.0萬噸，約佔總生產能力的5.43%。預計今後幾年，全球聚丙烯的生產能力將以年平均約7.3%的速度增長，到2011年總生產能力將達到約6097.8萬噸。2007年全世界前10位聚丙烯生產商情況見表1-2所示。

表 1-2 2007 年全世界前 10 位聚丙烯生產商情況(萬噸) [5]

排序	生產商名稱	生產能力	佔世界聚丙烯 總生產能力的比例
1	巴塞爾公司	632.5	13.46
2	中國石油化工集團公司	333.8	7.10
3	英力士石油化學公司	255.0	5.43
4	埃克森美孚公司	186.9	3.98
5	道達爾石化公司	185.0	3.94
6	沙特基礎工業公司	171.0	3.64
7	台塑集團公司	168.0	3.57
8	北歐石油化工公司	165.4	3.52
9	中國石油集團公司	160.4	3.41
10	萊昂德爾公司	127.4	2.71
	合計	2385.4	50.77

## 1-4 觸媒簡介 <sup>[6]</sup> <sup>[7]</sup>

觸媒的形式可以是很多樣的。通常依催化系統的不同，我們將觸媒分為均相觸媒(Homogeneous catalyst)和異相觸媒(Heterogeneous catalyst)兩大類。所謂均相和異相之差別，意指和反應物之相一致稱之均相，反之則為異相，異相觸媒和反應物之間彼此有相界存在。以均相觸媒(Homogeneous catalysis)來說，此種觸媒是當其與反應物作用時，兩者位於相同相，即同是氣相或同是液相，且沒有相界(Phase Boundary)存在。均相觸媒絕大多數是過渡金屬錯合物(Transition Metal Complexes)，例如：Co、Ir、Ni、Pt、Rh和Ru之錯合物等等，而這些過渡金屬觸媒可以均勻溶解在溶液系統中來進行催化反應。

再以異相觸媒(Heterogeneous catalysis)來說，此種觸媒是當其與反應物作用時，兩者位於不同相，且有相介面存在。異相觸媒通常是表面上具有許多催化活性位置(Catalytically active sites)的固態分子材料，利用這些表面上的催化活性位置來與待催化反應物作用並進行催化。異相觸媒一般可將之分為三類：

1. 金屬或金屬氧化物，如：Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO等。
2. 附於擔體上的觸媒，如：氧化矽(silica)、氧化鋁(alumina)、氧化鎂(magnesia)、矽藻土(kieselguhr)及矽鋁化物

(silicaalumina) 和其他混和氧化物等。在這些擔體上可附上活性大的其他金屬。

3. 沸石觸媒，在工業上常用之沸石如：A,X,Y, Mordenite, ZSN-5等，再以離子交換，調入其他活性大的陽離子而植入在矽鋁的基質中 (Matrix)。

均相觸媒具有高反應性 (Activity) 及選擇性 (Selectivity) 的優點，不論是針對特定應用及反應上的學理研究，或是改善材料的本質作一些修飾，都比異相觸媒容易；但是實際上，均相觸媒在工業界的應用卻因其可能會腐蝕或沈積在反應器的管壁上而不如預期。此外，在分離反應物與生成物上，均相觸媒也沒有異相觸媒方便；在某些高溫反應條件下，均相觸媒會變得不穩定；這些缺點都限制了均相觸媒在工業的發展及應用。

異相觸媒又有載體 (supported) 與無載體 (unsupported) 之分，為了提高效益與降低成本，一般多選用適當的載體製成載體觸媒。而載體的選擇通常需考慮下列條件：

1. 本身是需無催化性的 (inertness)。
2. 適當的機械性，包括抗磨損度、硬度及壓縮度。
3. 進行反應及再生時的穩定度，如熱穩定度。

4. 高表面積。
5. 孔洞性、包括平均孔洞大小及孔洞分佈。
6. 低成本考量。

舉例來說，有很多氧化物皆可作為載體，但也有其限制，如氧化鉻易引起脫水反應及因其酸性而引起的不必要反應；而氧化鎂強度不夠，氧化鋅易被還原，氧化鋨價格較高但在高溫下穩定，而最常被使用的擔體則有氧化鋁、氧化矽、沸石及活性碳。



## 1-5 研究目的

本研究主要目的為探討支撐型金屬茂觸媒在不同粒徑的載體、不同製備方式的載體、不同反應溫度以及不同反應條件下對聚合反應活性與產物之物化性之影響，期能獲得最佳之觸媒製備條件及最佳聚合反應條件。

## 第二章 文獻回顧

### 2-1 前言 <sup>[8]</sup>

20 世紀中，有機金屬的化學領域中有兩項卓越的發明，分別為 ferrocene (圖 2-1) 及 Ziegler-Natta 觸媒。Ziegler-Natta 觸媒的發明揭開了高分子聚合物這門科學的序幕。而由 ferrocene 所衍生的環戊二烯 (cyclopentadiene) 配位的金屬有機錯合物，也就是 metallocene catalyst，並無太大的進展，直到 1985 年前後，Ewen 和 Kaminsky 分別宣佈具架橋 (bridge) 結構的  $\text{rac-Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$  及  $\text{rac-Et}[\text{IndH}_4]_2\text{ZrCl}_2$  觸媒利用助觸媒 MAO (methylaluminoxane) 活化後，成功的聚合出具高度立體規則性的聚合物，而此重大發現開創了均相觸媒能合成高度立體規則性聚合物的先例。此後的十多年，metallocene 觸媒發展的十分迅速，各種具獨特結構不同類型的觸媒系統相繼發展出來，廣泛的應用在烯烴及其衍生物的聚合或共聚。



圖 2-1 第一個 metallocene 化合物:ferrocene 之結構示意圖 <sup>[5]</sup>

## 2-2 有機金屬茂觸媒 <sup>[9]</sup> <sup>[10]</sup> <sup>[11]</sup> <sup>[12]</sup>

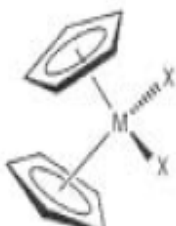
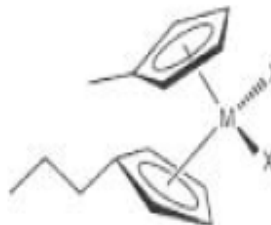
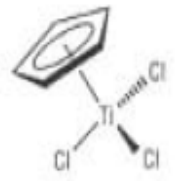
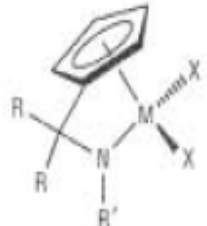
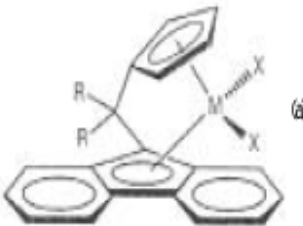
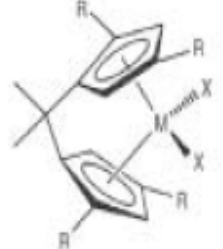
Ziegler-Natta 觸媒商業化應用後，從最原始的第一代發展到第四代，增加了觸媒的活性、耐毒性及選擇性。但直到近年來，配位聚合觸媒才又有一次重大突破，也就是有機金屬茂觸媒之發現。第一個 metallocene 化合物是在 1951 年被發現 ferrocene ( $(C_5H_5)_2Fe$ )，1954 年 Wilkinson 與 Fisher 定出 ferrocene 的結構，發現此化合物為兩平行的 cyclopentadienyl (Cp) 配位基，中間以  $\pi$  鍵鍵結一個鐵離子，經由 ferrocene 的結構分析，metallocene 被定義為凡兩個 Cp 配位基以平行或成某種角度的方式與一個金屬離子鍵結，即稱之為 metallocene。甚至更廣泛的定義為凡有一個 Cp 配位基以  $\pi$  鍵與金屬離子鍵結即稱之為 metallocene。而他們的特殊結構似三明治，亦被稱為”三明治化合物 (sandwich compounds)”或”半三明治化合物 (half-sandwich compounds)”。

在聚合觸媒中，最常用使用之金屬離子有鈦 (Ti)、鋯 (Zr)、鈦 (Hf)、釷 (Sc)、釷 (Y)、鎳 (Yb)、釷 (Sm)、鈾 (U) 及釷 (Th) 等。上下以兩個 Cp 配位基鍵結，Cp 的環上可以不同的取代基來調整 Metallocene 的電子與空間效應，或以兩個或三個環狀結構(分別為 Indenyl 與 Fluorenyl)代替 Cp，造成 Metallocene 化合物的

不對稱立體結構，以提高觸媒對產品的選擇性。

而為滿足 Metallocene 化合物的 16 電子規則，金屬除鍵結兩個 Cp 配位基外還須鍵結兩個烷基或鹵素配位基，使得金屬本身成為一個活性中心而催化烯烴的聚合反應。此外 2 個 Cp 配位基之間亦可以 C 或 Si 的官能基連接，也會影響 Metallocene 觸媒的活性與選擇性。金屬茂觸媒結構的特點影響了聚合作用的性能，表 2-1 列舉近了 40 年來茂金屬結構的演化以及性能。

表 2-1 茂金屬結構的演化 [12]

時間	茂金屬	立體規則性	性能
1950s		無	中度分子量 PE，有結合共聚合單體的可用能力及活性
Early 1980s		無	高分子量 PE，有結合共聚合單體的良好能力及活性
Early 1980s		間規立構	商業產製間規立構 聚苯乙烯之實用觸媒
Late 1980s		稍微有	及高分子量 PE，有結合共聚合單體的優良能力及活性
Late 1980s		高度間規立構	用來商業產製間規立構 PP
Early 1990s		高度同規立構	用來商業產製同規立構 PP

## 2-3 助觸媒甲基氧化鋁 (MAO) 之介紹 <sup>[9]</sup> <sup>[10]</sup>

最常用的助觸媒是 methylaluminoxane (MAO)，它是由三甲基鋁水合而得到的寡聚合物，含有 Al-O-Al 鍵結。此寡聚的結構還未廣泛研究出來，但一般推測可能有直鏈狀結構與環狀結構兩種結構同時存在 (圖 2-2)，至於何種結構才是真正活性物質或兩種結構比例多少，目前還不清楚。

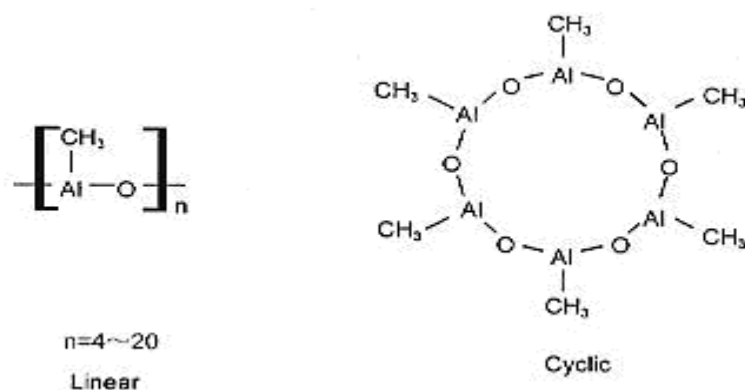


圖 2-2 MAO 之直鏈狀與環狀結構圖 <sup>[9]</sup>

由於助觸媒甲基氧化鋁為有機金屬觸媒系統能突破原本活性偏低的困境，明顯提高活性產率的關鍵，因此探討其在觸媒系統所扮演之角色，實屬必要。而甲基氧化鋁參與反應時所產生的效用如下所述 (圖 2-3)：

1. 作為金屬茂觸媒的烷基化試劑 (alkylating agent)，鋁原子上的甲基會與金屬茂觸媒上的鹵素 (Cl) 原子進行置換，因而產生觸媒的活性中間物。
2. 甲基氧化鋁再接受一個由活性中間物來的鹵素 (Cl)，使觸媒中心空出一個鍵結軌域，成為路易士酸，聚烯烴分子可鍵結上去而開始行鏈成長反應。
3. 甲基氧化鋁接受一個鹵素 (Cl) 原子後會增加其陰離子效應，進而穩定系統中之陽離子狀態，使整個系統進行陽離子聚合反應。
4. 甲基氧化鋁乃一路易士酸，為缺電子對之物質，故可與反應環境中的雜質如水分等可供給電子對的物質作用，進而減低觸媒被毒化之機率。

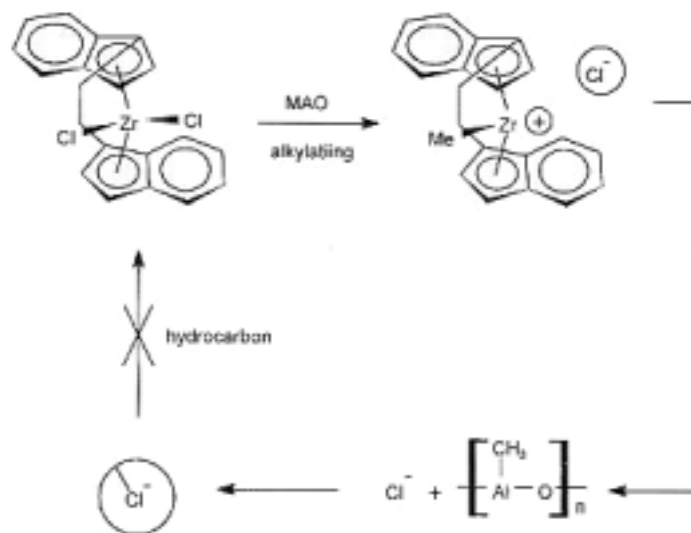


圖 2-3 甲基氧化鋁烷基化活化金屬茂觸媒 <sup>[9]</sup>

由以上的說明我們了解，甲基氧化鋁在聚合過程中扮演一個非配位性的陰離子角色。透過甲基氧化鋁中的烷基取代觸媒上的鹵素，到最末使得觸媒成為一個不飽和配位陽離子錯合物。在早期以三烷基鋁（ $\text{AlR}_3$ ）當助觸媒，反應機構亦同。其活性較低的原因出在所形成之配位鍵太強，使觸媒中心過度穩定而喪失活性。但以甲基氧化鋁為助觸媒所形成之配位鍵則較弱，既可穩定觸媒的陽離子狀態又不失活性，這正是使用甲基氧化鋁當助觸媒的原因之一。



## 2-4 Metallocene 觸媒反應機構 <sup>[3] [10]</sup>

由圖 2-4 可知金屬茂觸媒系統在聚合時，可藉著鍵結到金屬上的兩個環戊二烯配位基，創造出周圍不同的空間效應。當丙烯鍵結到金屬上進行鏈成長反應時，因周圍空間效應的影響，使得丙烯上之甲烷基全部指向同一方向，或是一上一下的排列生長，因而金屬茂觸媒可控制其立體選擇，聚合丙烯成 isotactic PP 或 syndiotactic PP。

此外在中止反應過程中，有下列數種不同的反應發生。在此則列舉出幾種不同方式的終止反應：

1. 分子內  $\beta$ -氫的轉移 ( $\beta$ -hydridetransfer)。
2. 鏈轉移到助觸媒烷基鋁上。
3. 鏈轉移到單體上。
4. 鏈轉移到氫分子上形成飽和的末端鏈，並且活化觸媒成為金屬氫化物。

其中第一和第三會在鏈的末端造成所謂的未飽和基團存在，即有一未反應之雙鍵存在。

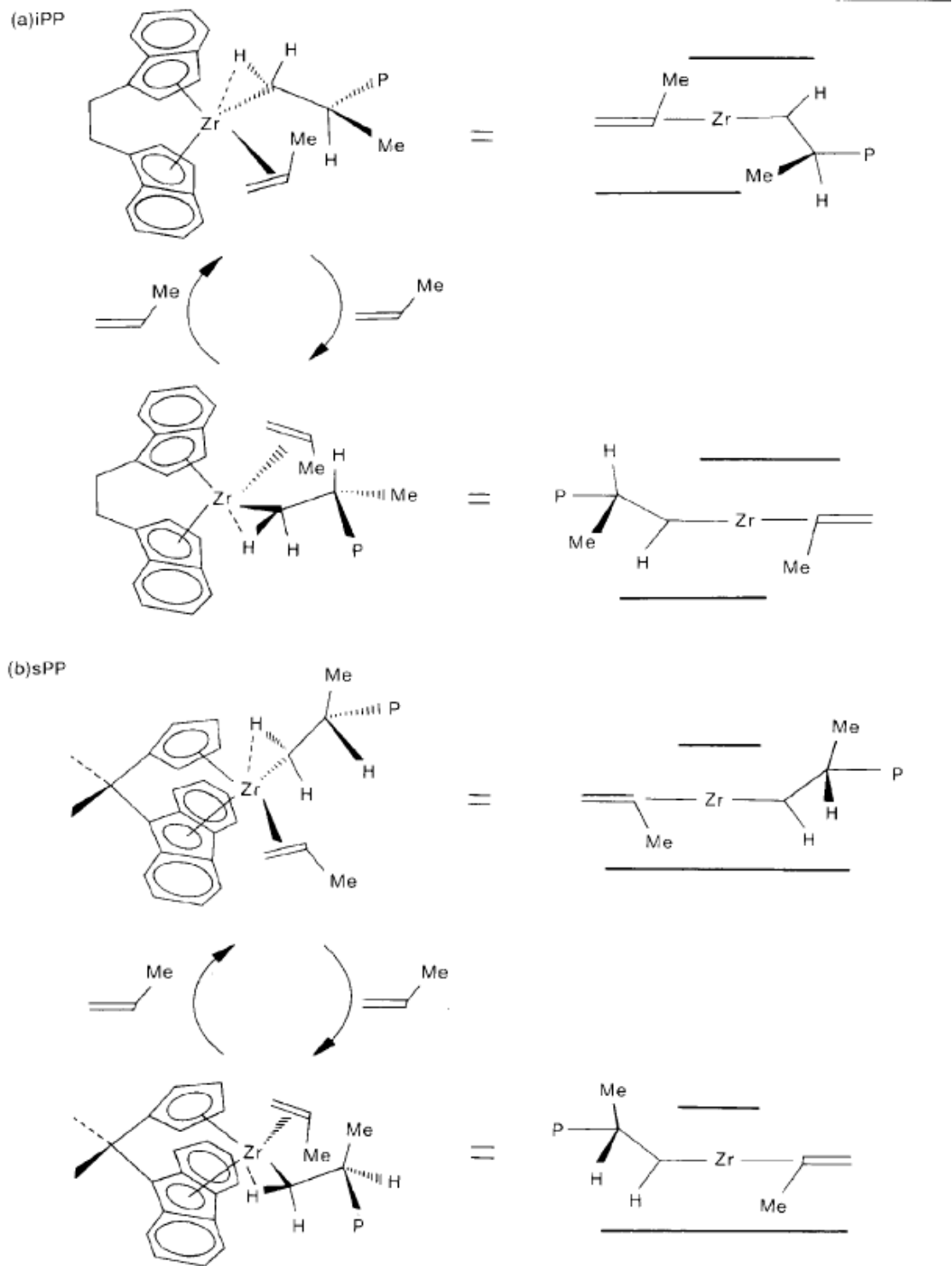


圖 2-4 (a) isotactic PP 與 (b) syndiotactic PP 之反應機構<sup>[3]</sup>

## 2-5 金屬茂觸媒的優點與發展 <sup>[3] [9] [10] [13]</sup>

金屬茂觸媒之所以能吸引這麼多業界的投入，除了金屬茂觸媒活性很高之外，其觸媒系統與 Ziegler-Natta 觸媒比較，具有如下優異性：

1. 單一均勻的活性點：因為 metallocene 觸媒是以分子型態被 MAO 活化後而催化聚合反應，不似 Ziegler-Natta 觸媒活性點在結晶物上的  $\text{TiCl}_3$ ，因而各活性點周圍的環境均對其活性有不同的影響，故 metallocene 觸媒催化生成的聚合物的均勻性頗高不論是分子量的均勻性或共聚物分布的均勻性均佳，因此用其觸媒生產之聚合物，因分子量分布較窄（圖 2-5）械性質較佳。

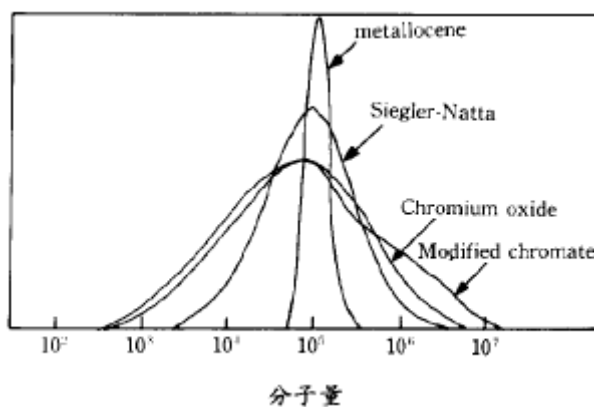


圖 2-5 不同種類聚烯烴觸媒對分子量分布的影響 <sup>[14]</sup>

2. 可接納較多種類及較多數量的共聚物：前者使用 metallocene 可以

催化以往 Ziegler Natta 觸媒所無法聚合的材料，如苯乙烯、丁二烯、1-丁烯等；後者使用 metallocene 聚合之共聚乙烯的密度可以低到 0.86 左右，其中最著名的例子就是（圖 2-6）constrained geometry catalyst (CGC)。DOW Chemical 公司把它拿來與 MAO 合用，用在乙烯的聚合反應上，竟然發現此觸媒聚合出來的聚乙烯具有可納入更多共聚物單體的特性，而得到非常低密度聚乙烯（very low density polyethylene, VLDPE），並且聚乙烯的分子結構中具有長鏈分支（long chain brance, LCB），使得由一般泛稱之 metallocene 觸媒（包括  $(C_5H_5)_2ZrCl_2$  與 constrained geometry catalyst 等）所聚合之聚乙烯，除了有一般的塑膠體（plastics）性質外，還可以擴大到塑橡體（plastomer）的應用領域上，因它具有之熱安定性、耐候性及耐衝擊強度，可取代一般橡膠或熱可塑性塑膠之部分。

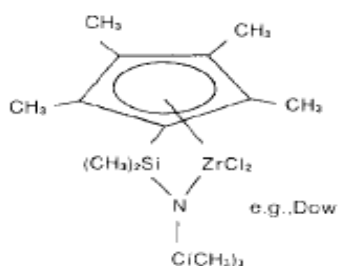


圖 2-6 constrained geometry catalyst 結構示意圖 <sup>[3]</sup>

3. 立體選擇性：以前用 Ziegler-Natta 觸媒催化聚丙烯反應時，觸媒本身不具立體選擇性，須添加一些外來物質（如酯化合物等）毒化產生不具向位聚丙烯之活性點，才可得到同向位聚丙烯；而異向位聚丙烯則無法以 Ziegler-Natta 觸媒得到。自 1980 年 metallocene 被發現可用於乙烯聚合反應後，1984 年科學家陸續發現一些具有  $C_2$  或  $C_s$  對稱性的 metallocene 觸媒可催化丙烯聚合反應分別得到同排聚丙烯或對排聚丙烯。目前研究發現，若金屬茂觸媒屬於  $C_s$  對稱性，則產生的聚烯烴具有 syndiotactic 的立體特性，而含有  $C_2$  對稱性的金屬茂觸媒則得到 isotactic 的聚烯烴(圖 2-7)。

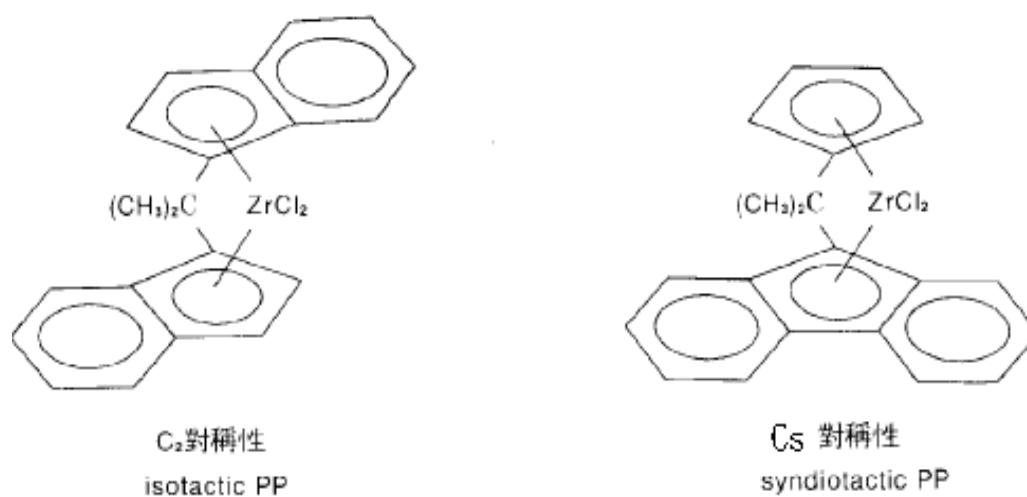


圖 2-7  $C_2$  對稱性及  $C_s$  對稱性之 Metallocene 觸媒<sup>[3]</sup>

4. 可氫化不飽和的聚烯烴:Metallocene 觸媒還有一個很特殊的用

途，就是它具有氫化能力，可氫化聚合物甚至單體。Metallocene 觸媒可完全氫化一些彈性體如 SBR、SIS 或 SDS 等，使得被氫化之產品有更好的耐衝擊性、剛性、耐熱性與耐候性及耐臭氧性，他的氫化效果比現在商用的鎳觸媒還好。Metallocene 若與一些還原劑如烷基鋰合用，它還具有選擇性氫化的能力，只氫化烯烴的不飽和鍵而對芳香烴的不飽基沒有影響。

由於有機金屬茂觸媒具以上之特性，把觸媒的應用帶入另一個新的紀元。我們可視所欲聚合之單體種類及目標物須具的結構特徵，選擇一適當的有機金屬茂觸媒，並加以修飾調整其對稱性、取代基團與架橋基（bridging）元素，以及 Cp 環之數目、角度和環上之基團等，在良好的反應條件下便可得到具特定立體結構的高分子聚合物。而此類高分子所展現出特有的機械性質、流變性、結晶性等，都非以往觸媒所能得到，這使聚烯烴工業有新的方向與契機。預見未來有機金屬茂觸媒系統技術的開發，將對相關如石化，塑化等產業有相當程度之衝擊。

## 2-6 載體簡介 <sup>[3] [8]</sup>

一般用來作為載體均具有多孔性，可用來增加觸媒之接觸面積，且均勻分散觸媒之活性物，而仍然保持其功效。而常用來作為載體的有分子篩 (MCM-41、MCM-48)、氧化鋁 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、二氧化矽 ( $\text{SiO}_2$ )、氯化鎂 ( $\text{MgCl}_2$ ) 等。

顆粒大小、表面積、孔洞大小及分布是挑選適當載體之準則，對金屬茂觸媒系統來說，無定型及多孔性之二氧化矽是最好的載體，因二氧化矽具有高表面積、多孔洞、良好機械性質以及對反應之穩定性佳等優點。在二氧化矽之表面通常會有兩大類官能基，為甲矽烷氧基 (siloxane group) 與矽羥基 (silanol group)。而矽羥基又可以分為三種形式：(1) 孤立型 (isolated silanol) (2) 二羥型 (geminal silanols)；(3) 鄰位型 (vicinal silanols)。這些官能基之結構如圖 2-8 所示。

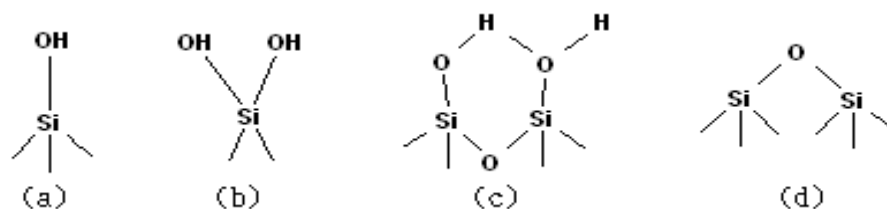


圖 2-8 二氧化矽表面官能基之結構示意圖 (a) 孤立型矽羥基 (b) 二羥型矽羥基 (c) 鄰位型矽羥基 (d) 甲矽烷氧基 <sup>[11]</sup>

二氧化矽之表面被這些官能基覆蓋，所以很容易吸收空氣中的水氣，但是這些物理性吸附可以在 100 ~200 之溫度下輕易地除去。在藉高於 300 的鍛燒溫度將二氧化矽表面之官能基除去並留下熱穩定較高之孤立型矽羟基，以做為金屬茂觸媒之載體。圖 2-9 為二氧化矽表面之官能基經熱處理後之變化情形。

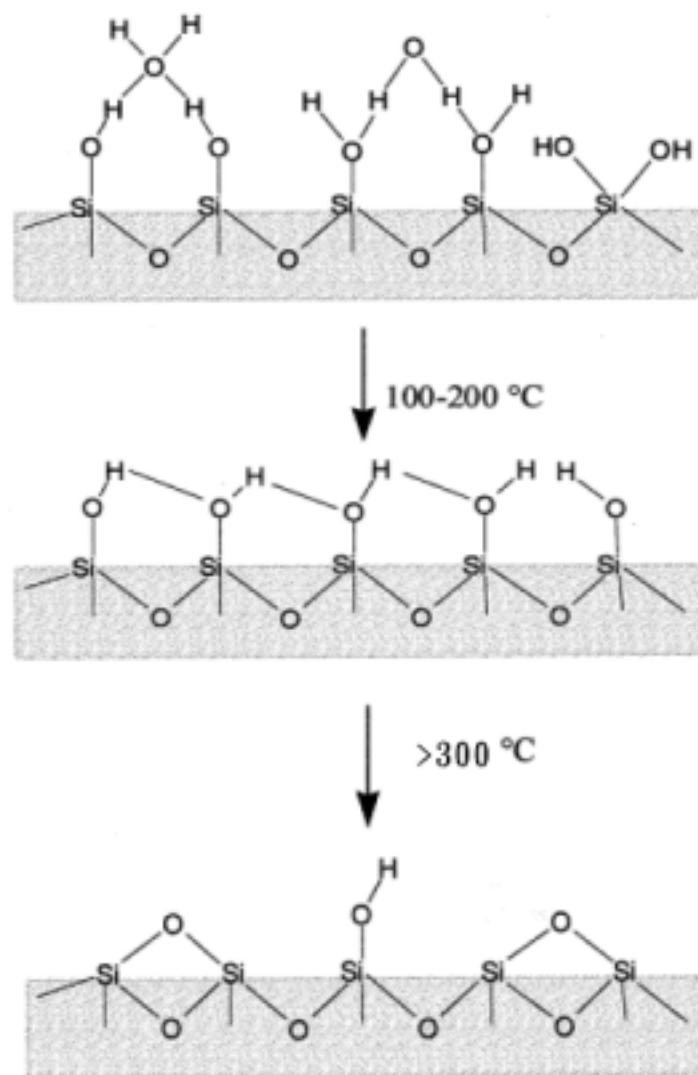


圖 2-9 二氧化矽表面之官能基經熱處理後之變化圖 [14]



## 2-7 聚丙烯製造技術 <sup>[15] [16]</sup>

在商業上丙烯聚合製程通常分為以下三類製程:

### 1. 氣相製程:

氣相法製備聚烯烴高分子，最早在 1957 年就已經有相關的研究，但一直要到 1968 年才由聯碳(Union Carbide)公司推出第一座氣相製程，稱為 Unipol Process。氣相製程最主要的困難點在於製程設計、氣/固相反應系統的掌握及產物物性的控制。商業化之氣相製程如表 2-2 所示。

表 2-2 商業量產之丙烯氣相聚合製程 <sup>[16]</sup>

	BASF*	Amoco/Chiso <sup>†</sup>	Union Carbide <sup>‡</sup>	Montell <sup>§</sup>
Process	Novolen	–	UNIPOL	SPHERIPOL
Medium	Gas	Gas	Gas	Slurry-liquid monomer
Reactor	VSBR	HSBR	FBR	Two loops in series
Size	25–50 m <sup>3</sup>	n/a	n/a	45 m <sup>3</sup> each loop
Catalysts used	TiCl <sub>3</sub> TiCl <sub>4</sub> /MgCl <sub>2</sub>	TiCl <sub>4</sub> /MgCl <sub>2</sub>	TiCl <sub>4</sub> /MgCl <sub>2</sub>	TiCl <sub>4</sub> /MgCl <sub>2</sub>
Temperature (°C)	50–100	57–93	n/a	70
Pressure (atm)	20–35	19–23	n/a	35–40
Reported yield (g/g cat)	10,000–20,000	Up to 30,000	Up to 40,000	Up to 50,000

Union Carbide 的氣相法是利用流體化床的反應器設計(圖 2-10)。將高活性載體觸媒利用氮氣注入反應器中，再把丙烯由反應器底部注入開始聚合反應。丙烯除了用來聚合也是用來冷卻及攪動反

應器中的物質。

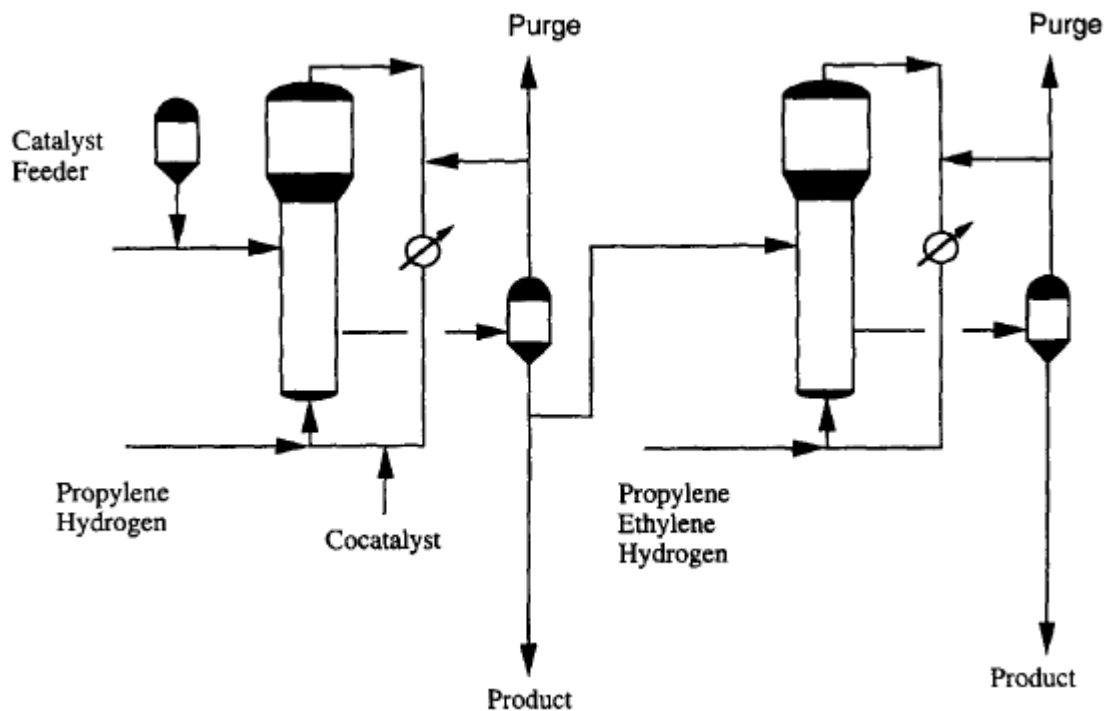


圖 2- 10 Union Carbide 流體化床製程 <sup>[16]</sup>

## 2. 溶液式(Solution)製程:

溶液式製程首先應用在低壓陰離子聚合反應，因為新材料之開發利用溶液式生產聚丙烯則漸漸成為烯烴類生產技術之一，到目前為止已有多家發展出各式溶液式製程生產聚丙烯，與其他(氣相與 Slurry Phase)製程方式比較上，溶液式製程最大的特色是在較寬廣的操作溫度下生產不同等級的烯烴類，一般而言氣相式和 Slurry 製程操作溫度空間大約是 30~50 而溶液式製程則可達 150 ，這表示可使用單一觸媒生產不同分子量的產品，大大減低觸媒的花費。然而溶液式

製程最大缺點是在分離高沸點溶液時需要較高的能源成本。近年來在製程設計上突破瓶頸提高產能再加上高活性 metallocene 觸媒研發成功，大大降低生產成本，因此溶液市製程受到全世界聚烯烴業者的注意。

### 3. 泥漿式 (Slurry) 製程:

Slurry 製程是在丙烯熔點溫度以下，而丙烯溶於有機溶劑進行，聚丙烯以細小顆粒析出。在過去三十年來有多種製程分別由各公司所研發並進行商業量產，但大致上再製程設計均大同小異，圖 2-11 為 Two Loops in series Reactor 示意圖。

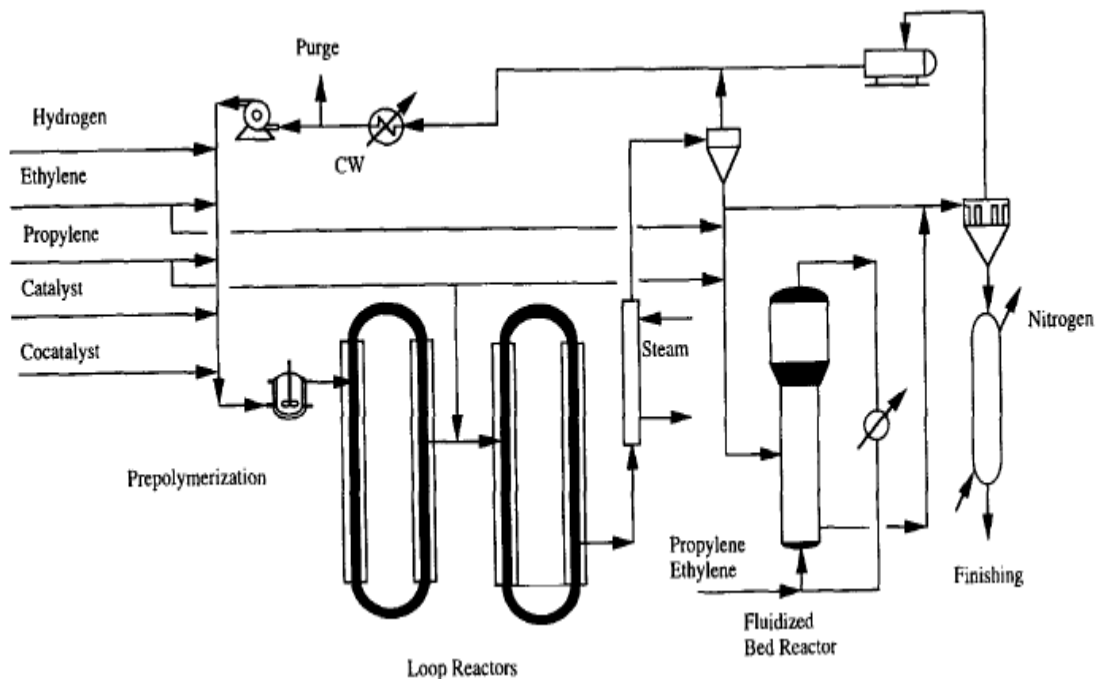


圖 2- 11 Two Loops in series Reactor <sup>[16]</sup>

## 第三章 實驗系統

### 3-1 實驗設計

本實驗設計系統主要可分為下列十一個部份，第一項介紹實驗用之藥品及設備，第二項至第四項為觸媒製備及聚合反應實驗，第五項至第十一項為觸媒特性分析及產物物性分析：

1. 實驗藥品及設備
2. 載體的製備
3. 觸媒的製備
4. 丙烯聚合反應
5. 熱場發射掃描式顯微鏡(TFSEM)實驗
6. 高解析穿透式電子顯微鏡(HRTEM)實驗
7. 微差掃描式分析儀(DSC)實驗
8. 凝膠滲透層析儀(GPC)實驗
9. X射線繞射(XRD)實驗
10. 傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)實驗
11. 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-AES)之分析

## 3-2 實驗藥品及設備

### 3-2.1 實驗氣體與液體

表 3-1 氣體與液體純度與購買公司一覽表

氣體名稱	純度	廠商
丙 烯 ( $C_3H_6$ )	99.99%	台灣中油公司提供
氬 氣 (Ar)	99.999%	翔源行
氮 氣 ( $N_2$ )	99.9%	東洋氣體公司
空 氣 ( $O_2$ 21% + $N_2$ 79%)	*	東洋氣體公司

### 3-2.2 實驗藥品

表 3-2 藥品等級與製造廠商一覽表

藥品	等級	製造廠商
Rac-Ethylenebis(indenyl)zirconium dichloride	試藥級	Strem
Rac-Dimethylsilybis(indenyl)zirconium dichloride	試藥級	Strem
Tetraethyl orthosilicate , TEOS	98%	Acros
Hexadecyltrimethyl ammonium chloride/ $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NCl$	99%	Acros
銨水 (Aqueous ammonia solution , $NH_3$ )	試藥級 (28%)	SHOWA
NanoSol 4T30S	30±1% silica in Toluene	長春提供
甲基氧化鋁 (Methylaluminumoxane , MAO)	10% in Toluene	國喬提供
甲苯 (Toluene , $C_7H_8$ )	無水 (99.8%)	Aldrich
甲醇 (Methanol , $CH_3OH$ )	98%	Acros
鄰二氯苯(o-dichlorobenzene , $C_6H_4Cl_2$ )	HPLC 級	TEDIA
Hydrochloric Acid / HCl	EP 級	聯工試藥
丙酮 (Acetone , $CH_3COCH_3$ )	無水 (99.8%)	Tedia
溴化鉀 (KBr)	98%	R.D.H.

### 3-2.3 實驗儀器

表 3-3 儀器設備型號與製造廠商一覽表

儀器設備名稱	型號	廠商
高溫鍛燒爐	訂製	登盈
高溫管狀爐	TF55035A	Lindberg/Blue M
高壓不銹鋼反應器	100ml	Parr
電子天平	XB 120A	Precisa
熱風循環烘箱	CDV-60	伸隆
快速打錠機	MHP-1	SHIMADZU
手套箱 (Glove box)	OMNI-LAB	VAC
氣體流量控制器	5850E series	Brooks
質量流率控制器	Model 5878	Brooks
加熱器	04644-series	Digital
溫度控制器	4842	Parr
高速中型離心機	Universal-32R	Hettich
超音波震盪機	5210	BRANSON
超純水製造機	Simplicity	Millipore

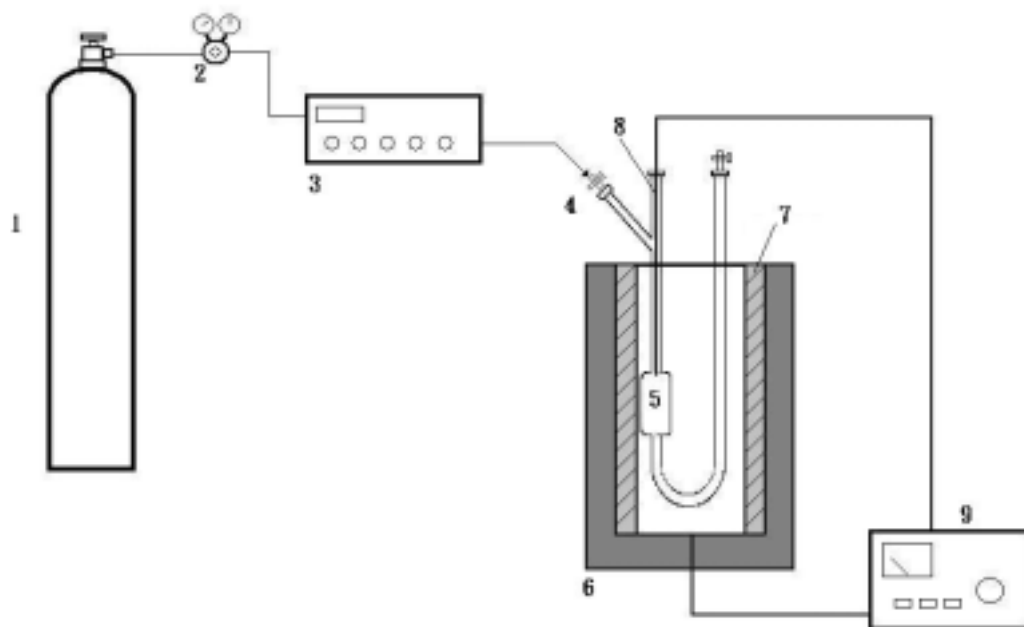
### 3-2.4 分析儀器

表 3-4 分析儀器設備型號與廠商一覽表

儀器設備名稱	型號	廠商
熱場發射掃描式顯微鏡(TFSEM)	JSM7000F	JEOL
穿透式電子顯微鏡(TEM)	JEM-2100	JEOL
熱示差掃描卡量計(DSC)	Pyris 1	Perkin Elmer
X 光繞射分析儀(XRD)	XRD-6000	Shimazu
感應耦合電漿原子射光譜分析儀 (ICP-AES)	S-35	Kontron
凝膠滲透層析(GPC)	GPCV-2000	Waters
傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)	IR-Prestige-21	Shimazu



### 3-2.5 儀器設備裝置圖



1. 氮氣或空氣鋼瓶
2. 壓力錶
3. 流量控制器
4. 針閥
5. U型石英管

6. 高溫鍛燒爐
7. 加熱線圈
8. 溫度探測器
9. 溫度控制器

圖 3-1 高溫鍛燒爐系統

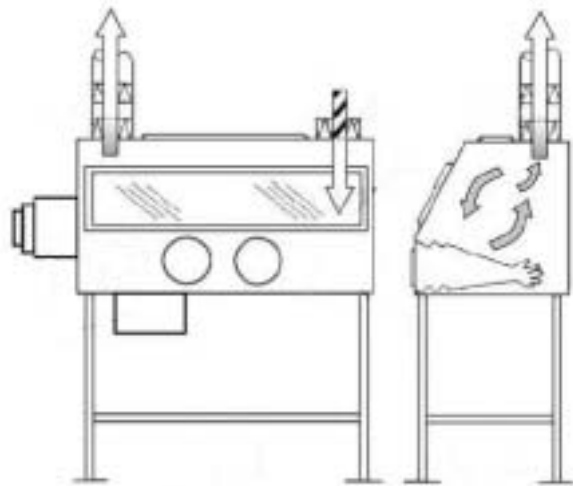
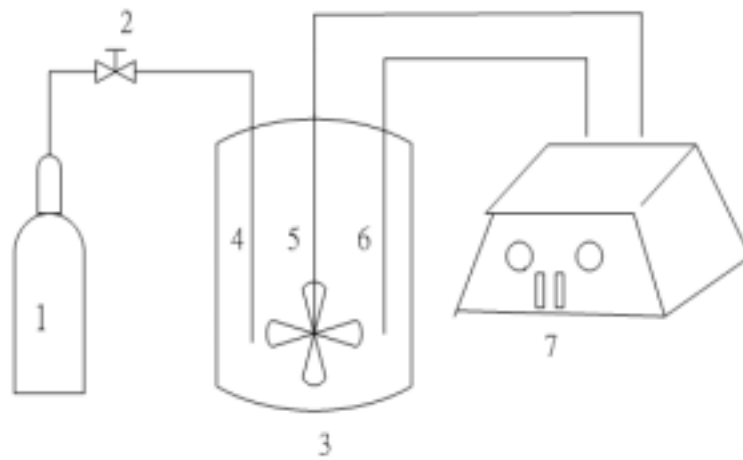


圖 3-2 手套箱裝置示意圖



- |             |               |
|-------------|---------------|
| 1. 丙烯       | 5. 攪拌器        |
| 2. 閥        | 6. 溫度感測計      |
| 3. 高壓不銹鋼反應器 | 7. 攪拌速率與溫度控制器 |
| 4. 進料口      |               |

圖 3-3 聚合反應實驗裝置圖

### 3-3 載體製備

本研究使用不同方法製備而得到的二氧化矽作為本實驗的體。分別以稻殼灰分、Stöber Method 合成技術、奈米級二氧化矽溶膠，用上述三種方法製成的二氧化矽來製備本實驗之觸媒。

#### 3-3.1 稻殼灰分介紹及製備 <sup>[17] [18] [19] [20] [21]</sup>

由於社會經濟型態及飲食習慣的改變，近三十年稻作的生產面積持續不斷地下降，但稻米的生產仍佔有農業相當大的比例，而稻殼即是水稻生產的主要廢棄物之一。

稻殼，俗稱粗糠，是稻穀碾成糙米後剩下的部分，在100公斤的稻穀中，約有稻殼20公斤，稻殼體積龐大，重量卻為同體積水的十分之一，其運送及存放都相當麻煩。其含水量低，燃燒後所產生的腐蝕性氣體（如二氧化硫等）非常少，又因其量大、便宜且取得方便，過去是磚瓦廠的常用燃料，現在因為磚瓦業的沒落，此用途幾近消失。

目前絕大部分的稻殼都是在碾米廠生產與處理，若能就地增設焚化爐，除可利用燃燒的熱能烘乾稻穀及發電外，還可以節省清運成本。而燃燒稻殼後的灰分含有大量的矽，而且型態較為單純（幾全為

二氧化矽的型態)，若能配合上增設焚化爐的推廣，則收集及清運二氧化矽的成本應可降得更低。

稻殼中成分主要包括無機質和有機質兩部分；無機質成分主要則為非晶型二氧化矽及一些微量的金屬和非金屬氧化物(表3-5)，而有機質的成分主要為纖維素 (cellulose)、木質素 (lignin) 和其他有機質醣類(表3-6)。由表3-7可得知二氧化矽為稻殼灰分中最主要的物質。

表 3-5 稻殼成分分析<sup>[20]</sup>

<b>Constituent</b>	<b>Content (wt.%)</b>
<b>Organic material &amp; moisture</b>	<b>73.87</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>22.12</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>1.23</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>1.28</b>
<b>CaO</b>	<b>1.24</b>
<b>MgO</b>	<b>0.21</b>
<b>MnO<sub>2</sub></b>	<b>0.074</b>

表 3-6 稻殼中有機質成分分析<sup>[20]</sup>

<b>Constituent</b>	<b>Content (wt.%)</b>
Cellulose	43.30
Lignin	22.00
D-Xylose	17.52
L-Arabimose	6.53
Methyl glucuronic acid	6.53
D-Galactose	2.37

表 3-7 稻殼灰分中平均組成<sup>[21]</sup>

<b>Constituent</b>	<b>Content (wt.%)</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>86.9~97.3</b>
<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>0.58~2.5</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>0.0~1.75</b>
<b>CaO</b>	<b>0.2~1.5</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Trace~0.54</b>
<b>MgO</b>	<b>0.12~1.96</b>
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>0.2~2.85</b>
<b>SO<sub>3</sub></b>	<b>0.1~1.13</b>
<b>Cl</b>	<b>Trace~0.42</b>

本研究所使用的原料係取自於苗栗苑裡地區的稻殼，整個的製備程序為先用水洗將稻殼表面之泥土去除，而後經過酸洗、熱解及煅燒等步驟後，則得到純度相當高的二氧化矽。詳細的內容則分別將其敘述如下：

#### 1. 稻殼前處理\_水洗程序

此步驟的主要目的是為了去除稻殼表面所沾附的泥土及一些可溶於水的表面雜質，其步驟詳述如下：

稱取大約50g 的稻殼，先以自來水清洗，重複此步驟數次，等到表面可見的雜質去除後，再以蒸餾水沖洗2~3 次後，將其放入373K的烘箱中乾燥除水約24 小時以上的時間。

#### 2. 稻殼前處理—酸洗程序

我們可知稻殼的成分是相當的複雜，其無機成份中除了主要的二氧化矽外，尚且含有其它的微量金屬氧化物，而酸洗此一步驟是為了去除稻殼中的金屬雜質，進而得到低金屬雜質含量的稻殼灰分。實驗設計為利用3N 的鹽酸在373K 的恆溫槽中進行酸洗程序，其詳細內容如下所述：

- (1) 稱取約10g經過水洗及乾燥後的稻殼，將其與3N的鹽酸400ml一同放到燒瓶內，瓶口處接上冷凝管，並將鐵氟龍攪



拌棒穿過冷凝管放入燒瓶內(圖3-4)，使其與溶液保持接觸。冷凝管的作用則是用於冷凝鹽酸蒸氣，讓其回流至燒瓶內，使得酸洗液的濃度能加以保持。

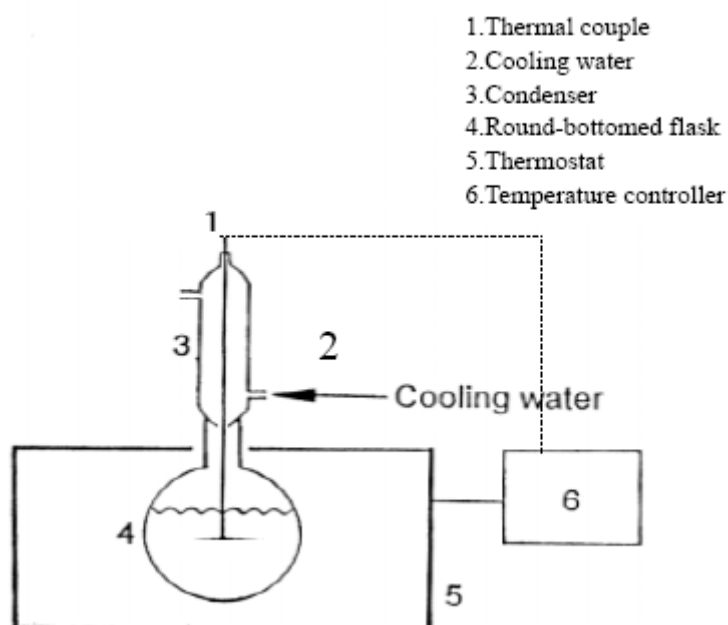


圖 3-4 稻殼前處理—酸洗程序裝置設備 [22]

- (2) 將恆溫槽的溫度旋至373K，待其到達設定溫度373K 後，將燒瓶裝入恆溫槽中，啟動攪拌器，進行1 小時的酸洗程序後取出，並且卸下冷凝管及攪拌器。
- (3) 將燒瓶內的稻殼取出，先以373K 逆滲透水重複洗滌數次後，再以常溫的逆滲透水沖洗1~2 次，以去除稻殼表面的鹽酸，之後將其置於373K 的烘箱中進行乾燥除水24 小時以上。

### 3. 稻殼前處理—熱解程序

稻殼前處理此一程序的目的是為了去除稻殼中除了碳以外的有機質。其構造則包括了石英反應管、溫度控制器、高溫爐及氣體進料系統等。高純度的氮氣則藉由流量計的控制，先經過硫酸鈣乾燥塔，隨後才通過石英反應管內（圖3-5）。其詳述如下：

- (1) 將適量的酸洗後稻殼填充於反應管內，通入流速500ml/min 高純度氮氣約15 分鐘，使反應管內達到無氧的狀態。
- (2) 打開溫度控制器，將高溫爐溫度昇至1173K。
- (3) 待溫度到達1173K 後，將氮氣流速調整至100ml/min，將反應管置入高溫爐中進行熱解1 小時。
- (4) 將熱解後之稻殼取出，放置於乾燥皿中。

### 4. 稻殼前處理—煅燒程序

經過熱解的稻殼，其含有碳和二氧化矽，為了得到高純度的二氧化矽擔體，勢必得將灰分中殘留的碳質除去，煅燒程序即為此目的。熱解後之稻殼放入石英管置於高溫爐中進行煅燒反應(圖3-5)。其詳述如下：

- (1) 取適量的熱解後稻殼，置於石英管中。
- (2) 將高溫爐溫度昇至1173K，將Air流速調整至100ml/min，等溫度穩定後，將放置有熱解後稻殼的石英管置入高溫爐

中，進行煨燒1 小時。

- (3) 煨燒1 小時後，將電源開關切掉，待自然降溫後將石英管取出，並將煨燒後的稻殼置於乾燥皿中，此稻殼灰分即為本研究的擔體原料。

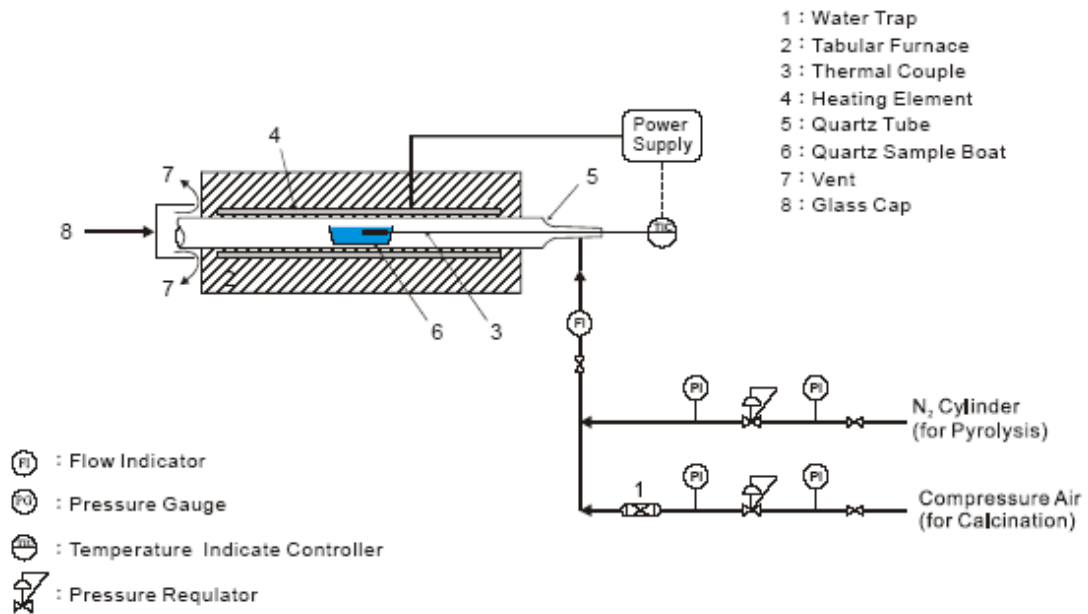


圖 3-5 稻殼前處理—熱解與煨燒程序裝置設備 [22]

### 3-3.2 Stöber Method 合成技術<sup>[23]</sup>

Stöber Method 是利用 TEOS 的水解和縮合反應形成二氧化矽的方法。本實驗將利用 Tetraethyl orthosilicate (TEOS)、Hexadecyltrimethyl ammonium chloride(HDMAC)、methanol、鉍水進行合成二氧化矽，並以去離子水當促進劑。其中 methanol 與 TEOS 的莫耳數比(M/T)將是影響粒徑大小的控制因素。

本實驗製備兩種粒徑尺寸，分別為 M/T1500 及 M/T6000，實驗步驟如圖 3-6：

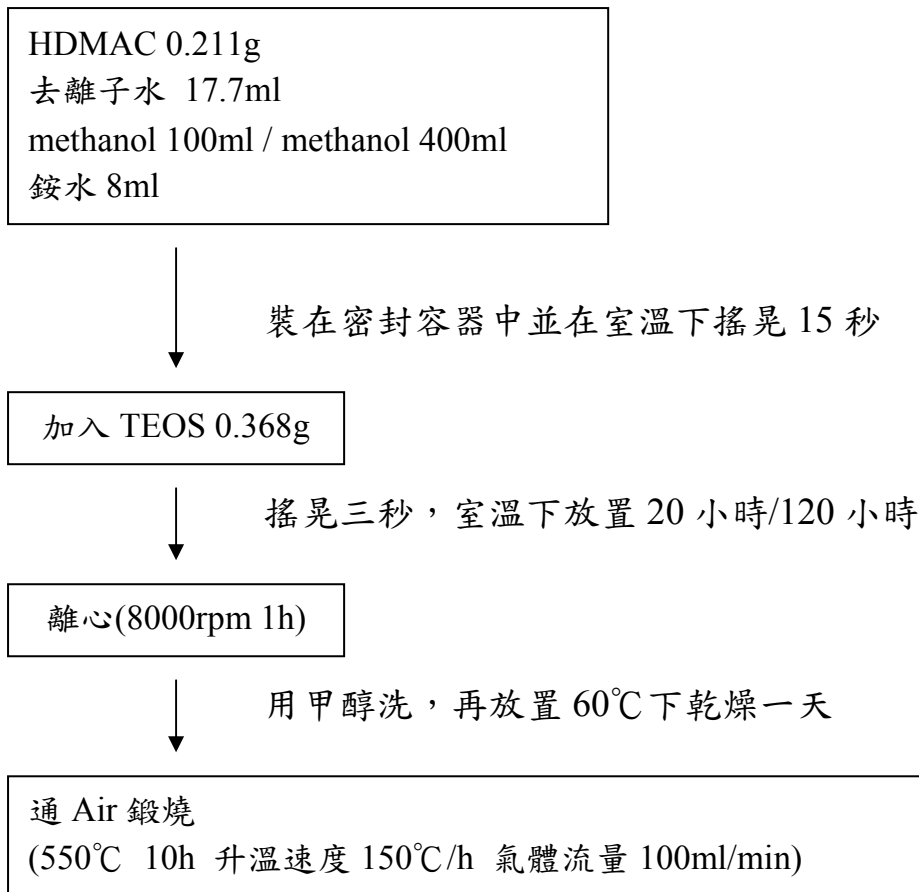


圖 3- 6 Stöber Method 合成技術流程圖

### 3-3.3 奈米級二氧化矽溶膠

奈米級二氧化矽溶膠為長春石化公司提供。產品型號 NanoSol 4T30S，固含量  $30\pm 1\%$ ，分散媒為 Toluene，平均粒徑 10~20nm，水份 0.03wt%。

### 3-4 觸媒的製備 【11】【24】【25】

本實驗主要採用含浸法 (Impregnation method) 製備支撐型觸媒，而使用之活性物質為  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  和  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  兩種。其觸媒製備如下(圖 3-7):

1. 取約 0.5g 之載體放入 U 型管，用  $450^\circ\text{C}$  鍛燒溫度於體積流量為 100ml/min 之氮氣環境下乾燥 4 小時，目的是除去游離水份並減少表面羥基。
2. 將鍛燒後的載體置入手套箱，將 3.5ml MAO 溶液加入 0.5g 載體中，均勻混合後在  $50^\circ\text{C}$  下含浸一天。
3. 將經過步驟 2 處理之二氧化矽用甲苯沖洗 3 次，再取活性物質 0.036g 與 5ml 甲苯加入其中，放入攪拌子混合均勻並在  $50^\circ\text{C}$  下含浸攪拌 16 小時。
4. 利用甲苯沖洗三次，乾燥後即得所需的觸媒。

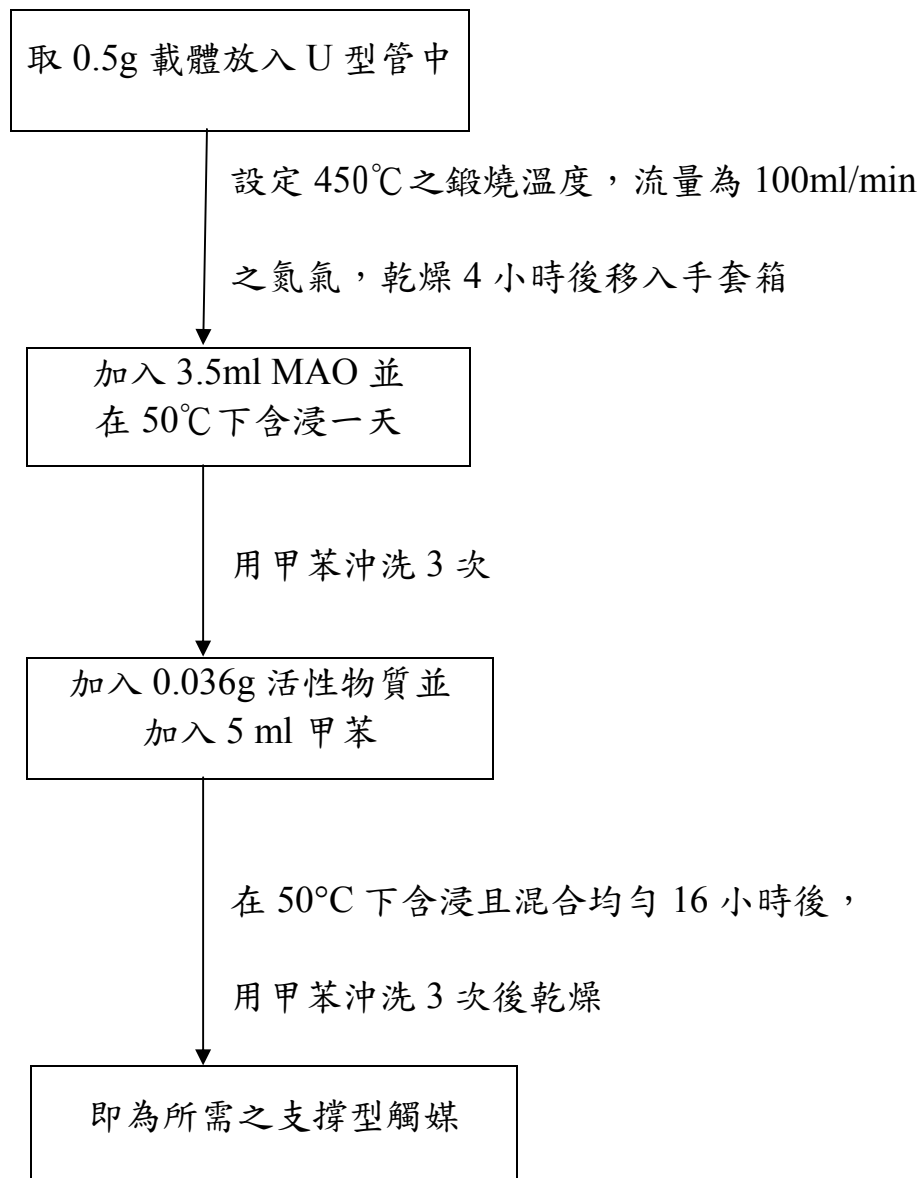


圖 3-7 觸媒製作流程圖





### 3-5 丙烯聚合反應 <sup>[13]</sup>

丙烯的聚合反應是在 100ml 的不鏽鋼批次反應器裡進行，反應器中的溫度是由內部所裝置的 J-type thermocouple 測知，而攪拌速度和溫度是利用 PID 控制系統所控制，由於聚合反應非常怕水所以填料步驟均需移置手套箱(Glove Box)中執行。

丙烯聚合反應實驗步驟如下：

1. 將反應器以 110°C 乾燥 24 小時。
  2. 將 50ml 無水 toluene 加入反應器中。
  3. 加入 2ml MAO。
  4. 將 0.03g 製備好之支撐型金屬茂觸媒  
加入反應器中。
  5. 將反應器鎖緊後關閉所有閥件移出手套箱。
  6. 接上丙烯管件，並排掉管內剩餘空氣以減少水氣影響。
  7. 加熱至所需反應溫度，並熱平衡一段時間。
  8. 通入丙烯，以壓力 100psi 及攪拌速率 400rpm 反應 2 小時。
  9. 降溫、洩壓、打開反應器，加入酸性甲醇 1 ml 終止反應。倒出  
產物與溶劑並乾燥秤重。
- 手套箱內操作

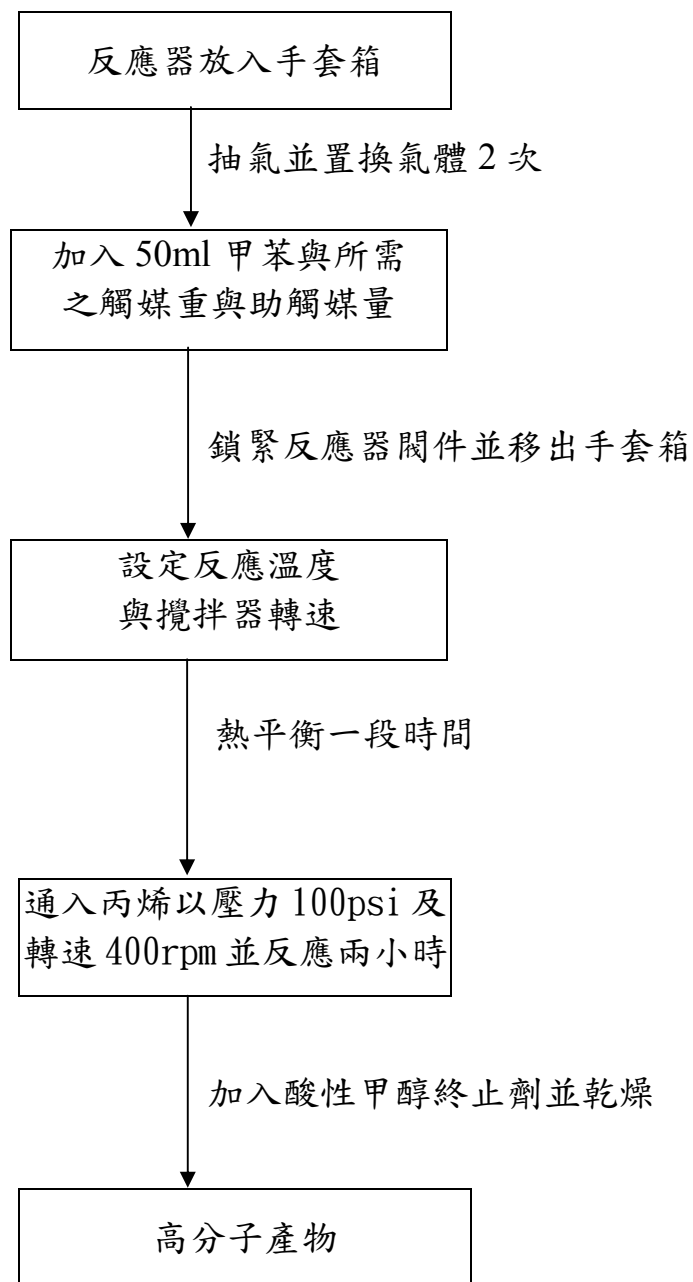


圖 3-8 聚合反應流程圖

### 3-6 掃描式電子顯微鏡 (SEM) / 熱場發射掃描式顯微鏡 (FESEM) 分析

掃描式電子顯微鏡包括兩部份：一為提供並聚集電子於樣品上產生訊息的主體，包含電子槍、電磁透鏡、樣品室及真空系統。二為顯像系統。

掃描式電子顯微鏡，其系統設計由上而下，由電子槍 (Electron Gun) 發射電子束，經過一組磁透鏡聚焦 (Condenser Lens) 聚焦後，用遮蔽孔徑 (Condenser Aperture) 選擇電子束的尺寸 (Beam Size) 後，通過一組控制電子束的掃描線圈，再透過物鏡 (Objective Lens) 聚焦，打在試片上，在試片的上側裝有訊號接收器，用以擇取二次電子 (Secondary Electron) 或背向散射電子 (Backscattered Electron) 成像。

電子槍所產生的電子，經過電磁透鏡聚成極小的電子束後，照射於樣品上後形成作用體積，並在不同層面釋放歐傑電子、二次電子、背向散射電子及 X 射線。電子束撞擊樣品後，產生的訊號由偵測器接收，並經轉換放大後顯示於螢光幕上，即可顯像或元素分析光譜圖 (Spectrum)。

而場發射式電子槍則比一般電子槍所使用之鎢燈絲和六硼化鏷燈絲的亮度分別高出 10~100 倍，同時電子能量散佈僅為 0.2~0.3eV，所以目前市售的高解析度掃描式電子顯微鏡都採用場發射式電子槍。本實驗是在東海大學化工系完成。廠牌是 JEOL 公司製造，型號 JSM7000F。

### 3-7 高解析穿透式電子顯微鏡(HRTEM)

穿透式電子顯微鏡的原理是利用電子束照射樣品，經由電子穿透或反射而讓偵測器接收，如圖 2-5-9。當高能電子照射穿透過薄固體樣品，產生穿透電子、反射電子、二次電子及 X 射線等電子成像訊號後，經過儀器處理得到樣品的結構，並由處理訊號的儀器，分辨樣品上不同位置所發出訊號的差別。若樣品含有多電子的原子，則電子無法穿過樣品，在偵測器上顯示黑點；若電子束可以穿透或較輕的原子，在偵測器上顯示亮點，這種不同亮度的對比影像即是樣品的結構與形狀。藉由穿透式電子顯微鏡測定，可觀察觸媒的細微孔洞結構和形狀以及金屬在載體中的分散情形和顆粒大小。本實驗是在東海大學應用科技服務中心完成。廠牌是 JEOL 公司製造，型號 JEM-2100。

### 3-8 微差掃描式分析儀(DSC)實驗

微差掃描式分析儀 (Differential Scanning Calorimeter) 之原理是當樣品發生熔融、蒸發、結晶、相轉變等物理或化學變化時，常會隨著吸熱或放熱反應，使樣品與參考物間產生溫度差或熱阻抗值的差，熱分析圖譜中將會出現吸熱或放熱帶，進而可推測樣品之性質。

。此分析主要可得到高分子物性，如熔點 ( $T_m$ )、結晶溫度 ( $T_c$ ) 及玻璃轉移溫度 ( $T_g$ )。

本儀器之廠牌為 Perkin Elmer，型號為 Pyris 1。而操作原理是將樣品與空白樣品置入可做等升降溫速率，或維持恆溫的加熱爐中，並通以穩定流速的氣體(氮氣)使爐內的氣體環境維持恆定，測定樣品在起始溫度為 30 ，終點溫度為 160 ，定溫速率 10 /min 下加熱或冷卻，其熱焓量的變化，連續的以「能量差」的函數形式記錄下來。

### 3-9 凝膠滲透層析儀法(GPC)

1964 年 Moore 首先提出藉由凝膠色層分析又稱為 Size exclusion chromatography(SEC)之技術，來測定高分子之平均分子量、分子量分布。分離之核心部為一根裝有多孔性填充物之管柱，填充物是由苯乙烯與二乙稀基苯之交聯共聚物凝膠，凝膠體之外觀為球形，球之表面與內面含有彼此貫穿之孔，這類孔之大小與孔徑分布，可由聚合條件來加以控制。當溶液經過管柱，溶質分子量大時，無法進入凝膠體內部的孔隙，使得溶質在管柱之滯留時間短，反之，當溶質分子量小時，則溶質可進入膠體之孔洞而增加其滯留時間，然後再從管柱流出。也就是分子量愈大之高分子會最先從管柱流出，而低分子量之溶質則會最慢從管柱流出。GPC 乃藉由這原理而達到不同分子量之分離。

GPC 的主要功能為量測物質的分子量，且經由重量平均分子量( $\overline{M_w}$ )與數量平均分子量( $\overline{M_n}$ )可求得分子量分佈指數，以了解分子量分佈情形(MWD)。

本實驗欲測量物質為聚丙烯的粉末固體，測定標準瓶為聚苯乙烯，實驗前需先使用鄰二氯苯在 135°C 溶解 30min 成液體才能測定，操作條件：溫度 135 ，鄰二氯苯 1ml/min。本實驗是在東海化工系

完成，廠牌是 Waters，型號 GPCV-2000。

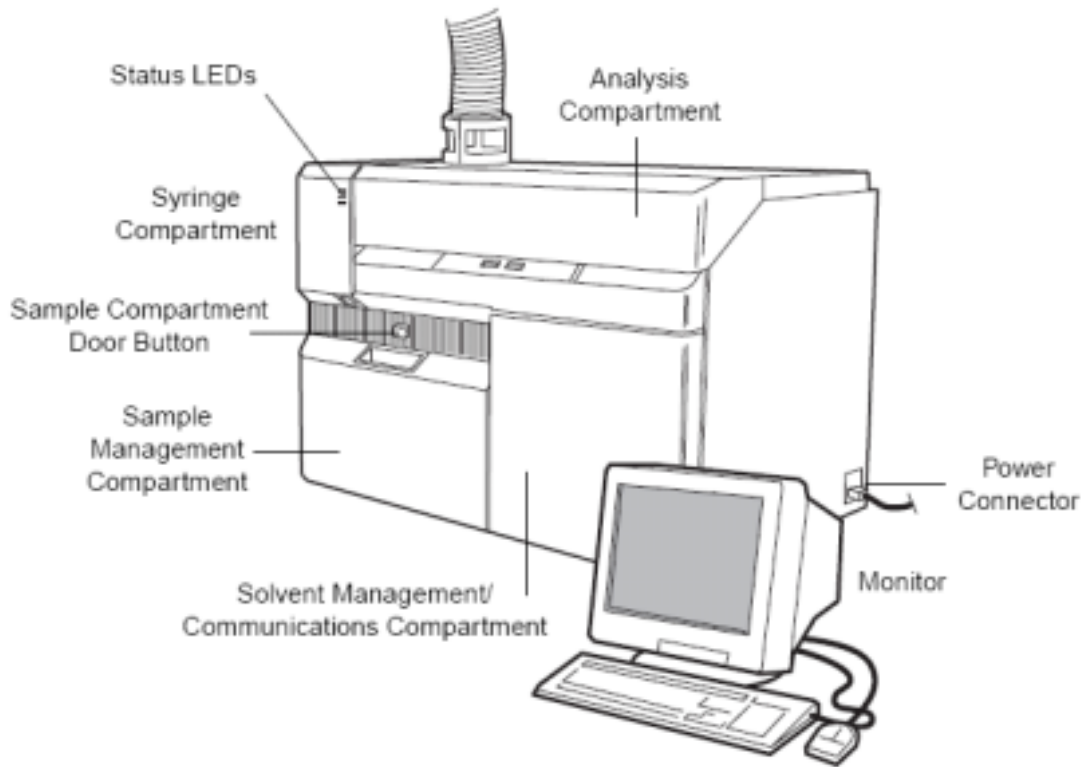


圖 3- 9 Waters Alliance GPCV- 2000 Series System



### 3-10 X 射線繞射 (XRD)實驗

X-射線是定義為短波長的電磁波，它乃由於高能量電子經過減速作用或是電子在原子內層軌域發生電子躍遷而產生的。X 光波長範圍大約在  $10^{-5}\text{\AA}\sim 100\text{\AA}$  左右，然而用於 X-射線光譜學的 X-射線波長範圍則大約  $0.1\text{\AA}\sim 25\text{\AA}$ 。X-射線繞射與其他種的電磁輻射相似，X-輻射的電向量與被其穿過的物質的電子間，因交互作用而造成散射。當 X-射線被晶體內有規則的環境所散射時，散射的光線間會發生干涉（有建設性與破壞性），因為散設中心之間的距離與輻射波長大小約在同一等級，結果產生繞射。

X 射線繞射實驗是用來判斷結晶物質的組成及結構。一般具有結晶構造的化合物在 X 射線繞射圖上有特定的波峰出現，因此常見的化合物可直接由繞射圖形和參考圖形之比較來確認。X 射線繞射也可以用做定量分析，用以決定樣品某一特定相所佔的大約比例，不過其儀器須經校正程序。

樣品若為粉末狀，通常取適量置於載具裡，利用玻璃片將樣品刮平均放入儀器中分析，若是高分子亦可先熱壓成片之後置入載具中分析。本實驗中所使用 X 光射線光源為銅靶的  $K\alpha$  射線，測量時電壓

與電流為 40kv 與 30mA。XRD 所用儀器之廠牌為日本 Shimazu 公司  
製造，型號為 XRD-6000。

### 3-11 傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)之原理與分析

傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)是利用光源所發出之紅外光通過光圈(Aperture)，進入干涉計(interferometer)，及光源照射在鍍著一層鍺(Ge)之溴化鉀(KBr)分割板(Beam-Splitter)，此分割板可讓入射光，一半穿透，另一半則反射。入射光經分割板使一半光束照射在固定鏡上，另一半光束照射在移動鏡上，此二光束在反射至分割板上，從固定鏡反射回來之光束，再透過分割板與從移動鏡反射回來之光束經分割板反射彼此重合干涉。

而分析的樣品製作可視欲測物之性質而有不同之作法，一般粉末多利用與溴化鉀依一定比例(多為 1：99)均勻混合，再利用壓片機打錠成片，樣品即製作成功。再將樣品置入傅立葉紅外線光譜儀(FTIR)中，掃描波長設定範圍為 400 至 4000 $\text{cm}^{-1}$  及可進行分析。本實驗是在東海化工系完成，廠牌是 Shimazu，型號 IR-Prestige-21。

### 3-12 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-AES)之分析

感應耦合電漿原子發射光譜分析法，乃是以感應耦合電漿(ICP)作為能量來源，以揮發、原子化、游離及激發樣品，進行原子發光光譜分析的儀器。利用每一個元素的原子能階各不相同，發出之線狀光譜各有特性，由特性光譜來判定光譜的元素為何，達到定性的目的。且由光譜線的強度，經由檢量線可導出未知試樣的濃度，做定量分析。因此可提供樣品中各種元素的主成分、副成分及微量成分的分析服務。

ICP-AES 可分析的元素已達 80 餘種，均可精確定量，相較於其他分析法，可減少繁複的樣品前處理步驟，如萃取、濃縮等，為一優秀多元素分析系統。ICP-AES 可分為兩種，一為連續式儀器可在短時間連續測定樣品中各元素之濃度，另一種為同時式儀器可同時測定樣品中多種元素之濃度。

本實驗觸媒載體為 silica gel 的粉末固體，因此需先使用 HF 將其溶解成液體才能測定樣品中元素之濃度。本實驗是在清華大學國科會貴重儀器中心完成，所用儀器之型號為德國 Kontron，S-35。

## 第四章 結果與討論

本研究主要探討有五種變因：(1) 載體、(2) 觸媒、(3) 助觸媒、(4) 反應溫度、(5) 反應時間。而針對這五種變因對聚合反應產量、熔點、分子量及其他物理性質的影響加以探討。本章內容分成以下幾部份：

1. 變因為載體之粒徑大小對聚合反應產量之影響。
2. 變因為載體之製備方法對聚合反應產量之影響。
3. 變因為助觸媒之添加量對聚合反應產量之影響。
4. 變因為反應溫度對聚合反應產量之影響。
5. 熱場發射掃描式顯微鏡(FESEM)之分析及高解析穿透式電子顯微鏡(HRTEM)之分析。
6. 微差掃描式分析儀(DSC)之分析。
7. 凝膠滲透層析儀(GPC)之分析。
8. X 射線繞射(XRD)之分析。
9. 傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)之分析。
10. 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-AES)之分析。

#### 4-1 變因為載體之粒徑大小對聚合反應之影響

本實驗利用相同製備方法製備出粒徑大小不同之粒子來比較其對於產量的影響。製作產物之條件為支撐型金屬茂觸媒 0.03g、助觸媒 MAO 2ml、反應溫度 55°C、壓力 100psi、反應時間兩小時、轉速 400rpm。由表 4-1 我們可以得知不同粒徑大小之載體對於產量之影響

表 4-1 載體之粒徑大小對於聚合反應產量之影響

		M/T1500	M/T6000
粒徑(nm)		700	5
產量	Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	11.3g	16.7g
	Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	7.27g	14.9g

相同重量之觸媒，在相同反應條件下，其使用之載體粒徑較小者，擁有較大之表面積，產生反應的機會就會相對增多，產量也較大。

但是因為 M/T6000 粒徑尺寸為奈米等級，故容易有聚集 (aggregate) 的情形，反而變成大分子了。要使奈米級粒子分散穩定的方法有下列幾種 **[26]** **[27]**：

1. 製備二氧化矽時,用甲醇洗滌二氧化矽沉澱,會減少二氧化矽的團聚作用
2. 製備完乾燥後研磨並用超音波震盪之

### 3. 加入分散劑

上述第一項原本就是實驗步驟中的其中一道程序，為了怕有聚集的現象產生，在製備完奈米等級的載體後會將其放入超音波震盪器加以震盪，用物理的方法將其分散，以得到分散的奈米粒子，對聚合反應才有真正的幫助。至於第三相方法因為怕會干擾反應故不採用。

## 4-2 變因為載體之製備方法對聚合反應之影響

本研究選擇三種製備二氧化矽的方法：稻殼灰分、Stöber Method 合成技術以及奈米級溶膠，由表 4-2 可以得知載體之製備方法對於聚合丙烯產量之影響。本實驗製作產物之條件為支撐型金屬茂觸媒 0.03g、助觸媒 MAO 2ml、反應溫度 55°C、壓力 100psi、反應時間兩小時、轉速 400rpm。

表 4-2 載體之種類對於聚合反應產量之影響

	RHA	nanosol	Stöber Method	
			M/T 6000	M/T 1500
粒徑(nm)	100	10~20	5	700
Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	15.82g	11.38g	16.7g	11.3g
Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	10.68g	10.06g	14.9g	7.27g

由表 4-2 我們可以得知由自行合成的 M/T 6000 奈米級載體可得到最多產量、其次是 RHA，而溶膠狀的奈米二氧化矽雖為奈米級粒子，產量卻比 RHA 還低。

推測 M/T 6000 奈米級載體因為粒徑小、表面積大，反應機率大因此產量最多；而 nanosol 推測應該是因為內含 0.03wt%的水分，而且在 SEM 及 TEM 下看到有聚集的現象，分散度並不佳，這可能是



造成產量較差的原因。而 RHA 產量有不錯的表現，推測則是因為稻殼為中孔洞物質，活性物質得以輕鬆進入孔洞內。另外 M/T 1500 雖然不是奈米級粒子，但是產量不會比 nanosol 的產量差太多，推測應該是因為其粒子分散度穩定，顆顆分明，活性物質能夠均勻分散在載體上，使產量有不錯的表現。

### 4-3 變因為助觸媒之添加量對聚合反應之影響

本實驗運用四種載體，以助觸媒(MAO)0.5ml、1ml、2ml、3ml為條件，取四點資料做比較，結果顯示於表 4-3~4-6。本實驗製作產物之條件用載體為 M/T6000 之支撐型金屬茂觸媒 0.03g、反應溫度 55°C、壓力 100psi、反應時間兩小時、轉速 400rpm。

表 4-3 載體為 M/T6000 其助觸媒添加量對聚合反應產量之影響

MAO 添加量 \ 活性物質	Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>
	0.5ml	6.74g
1ml	11.28g	5.35g
2ml	16.7g	14.9g
3ml	17.15g	15.5g

表 4-4 載體為 M/T1500 其助觸媒添加量對聚合反應產量之影響

MAO 添加量 \ 活性物質	Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>
	0.5ml	3.35g
1ml	4.18g	3.39g
2ml	11.3g	7.27g
3ml	16.17g	9.18g

表 4-5 載體為 RHA 其助觸媒添加量對聚合反應產量之影響

MAO 添加量 \ 活性物質	Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>
	0.5ml	5.21g
1ml	8.47g	4.69g
2ml	15.82g	10.68g
3ml	18.44g	12.12g

表 4-6 載體為 nanosol 其助觸媒添加量對聚合反應產量之影響

MAO 添加量 \ 活性物質	Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>
	0.5ml	4.55g
1ml	6.5g	4.15g
2ml	11.38g	10.06g
3ml	11.55g	10.46g

結果顯示 MAO 添加量從 1ml 到 2ml 其產量增加很多，而從 2ml 到 3ml 產量雖然也是增加，但是增加的幅度並不大，於是選用 2ml 當作本實驗助觸媒添加量的最佳條件。

#### 4-4 變因為反應溫度對聚合反應之影響

反應溫度對聚合反應之產量、產物之物性與化性皆有所影響，因此本研究即挑選數個反應溫度來觀察討論其影響。一般來說，反應溫度多與其反應速率有關，進而影響整個反應之產量，通常反應溫度越高，反應速率越快，其產量亦越多。

聚合反應條件為 0.03 g  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  或  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒，助觸媒 2ml MAO，聚合時間兩小時，攪拌速度 400 rpm，壓力為 100Psi，載體為 RHA。結果如表 4-7 所示。

表 4-7 反應溫度對聚合反應產量之影響

溫度(°C)	觸媒種類	
	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	$\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$
40	7.33g	8.48g
50	9.13g	11.31g
55	10.68g	15.82g
60	9.52g	13.26g
70	7.95g	9.5g

無論是  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  或  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒，其產量在反應溫度 55 以下均隨著溫度遞減而降低，同樣地反應溫度 55 以上亦隨著溫度增加而遞減，也就是說在反應溫度為 55 均有最佳產

量(圖 4-1)。

原因推測應該是反應溫度越低時，反應速率會跟著降低，因此產量降低，而在溫度高於 55 時，因丙烯溶於甲苯的溶解度會漸漸降低，造成反應產量之減少。從產量來看， $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒在不同反應溫度下，同樣均高於  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒聚合之產量。

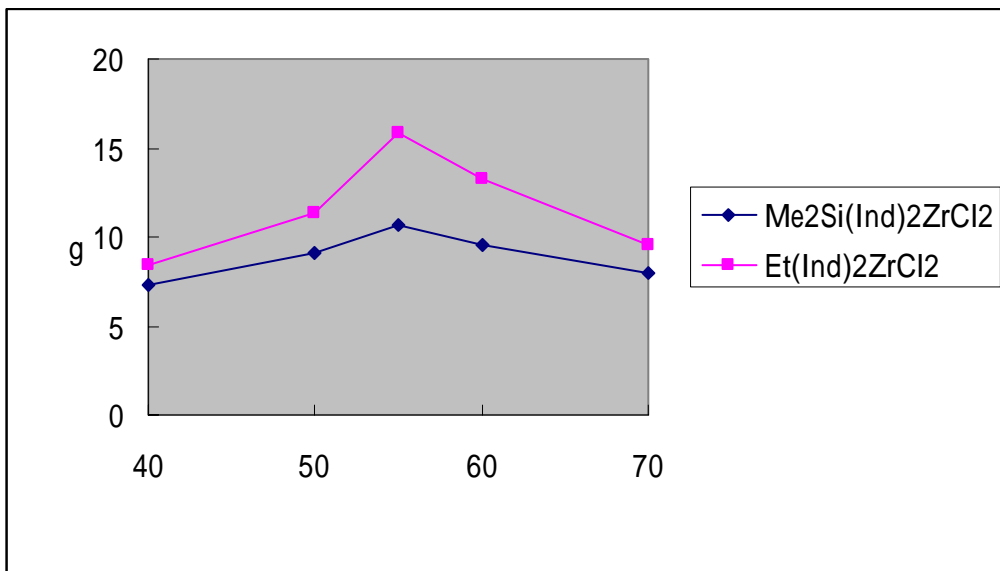


圖 4-1 反應溫度對聚合反應產量之影響

## 4-5 熱場發射掃描式顯微鏡(FESEM)之分析及高解析穿透式電子顯微鏡(HRTEM)之分析

我們可以經由熱場發射掃描式顯微鏡(FESEM)之分析及高解析穿透式電子顯微鏡(HRTEM)之分析，觀察到所製備之載體及所聚合之產物，以下將分成四小節分別介紹不同之變因所觀察到的外觀及表面結構。

### 4-5.1 不同製備方法為變因之載體

圖 4-2 至圖 4-6 為分別以不同方法製備之二氧化矽，圖 4-2 為 RHA 放大 140 倍之 SEM 圖，圖 4-3 為 RHA 放大 16000 倍之 SEM 圖，由圖 4-3 可以看出 RHA 為顆粒狀，粒徑大小約 100nm，且稍加研磨顆粒間就會分散開來。圖 4-4 為 Stöber Method 合成技術自行合成之 M/T1500，其顆粒大小約為 700nm，粒徑大小分布均勻，且顆顆分明，分散度佳。圖 4-5 為 Stöber Method 合成技術自行合成之 M/T6000，其顆粒大小約為 5nm，粒徑相當小，所以必須以 TEM 才能照得清楚，粒徑大小一樣分布的相當均勻，分散度佳。圖 4-6 為長春化工所提供之 nanosol，其粒徑約為 10~20nm，由 SEM 圖可以觀察到其分散度較差，有聚集的現象。

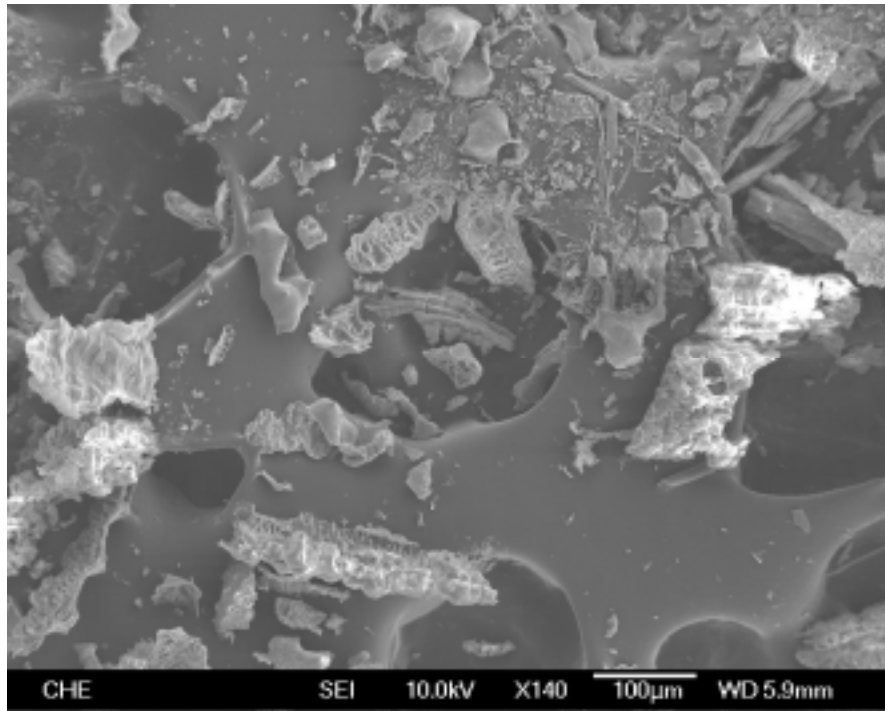


圖 4-2 載體 RHA 之 FESEM 圖( $\times 140$ )

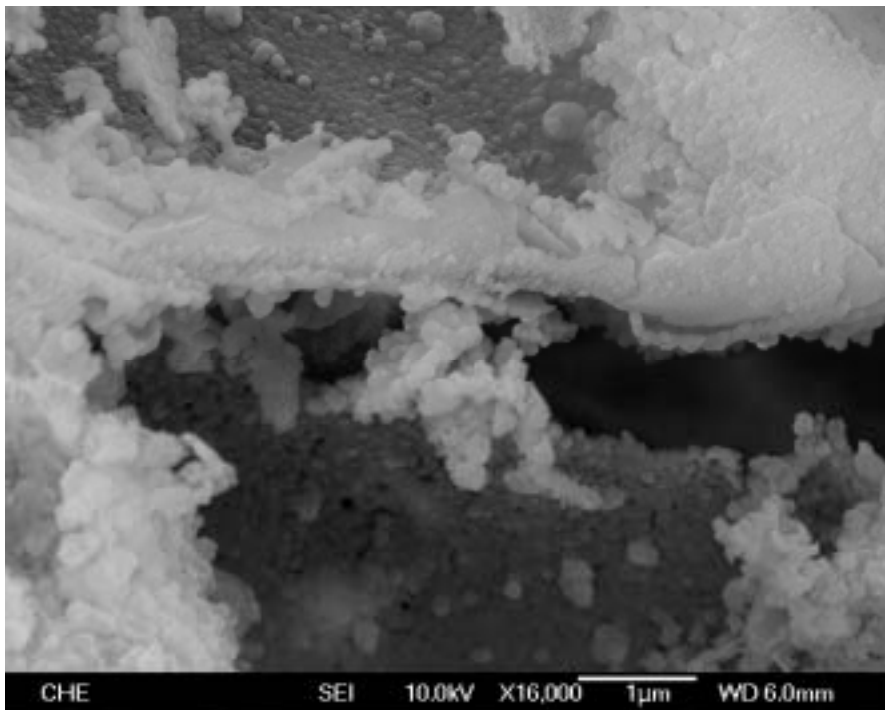


圖 4-3 載體 RHA 之 FESEM 圖( $\times 16000$ )

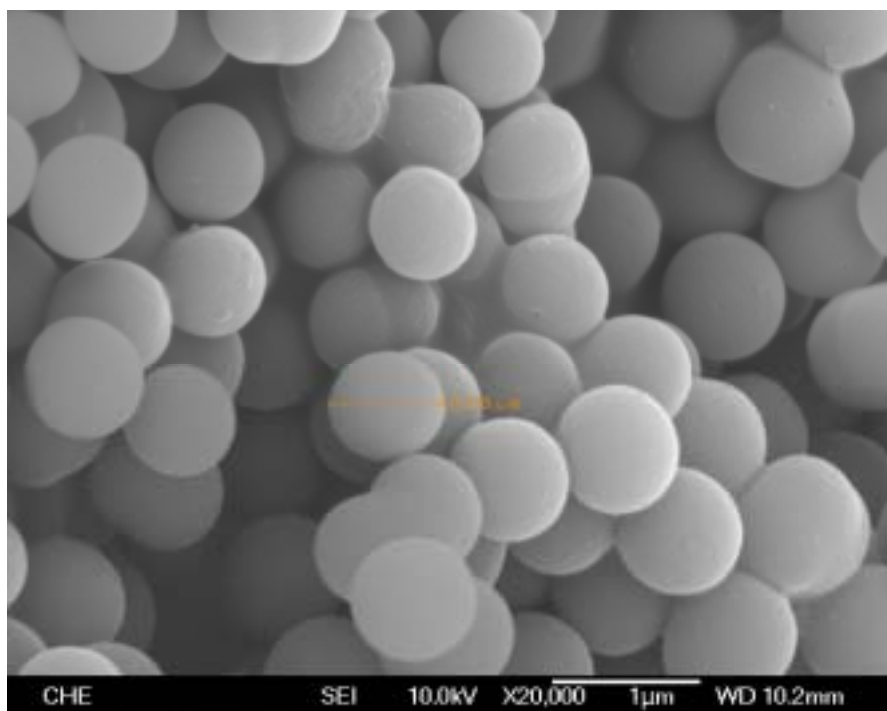


圖 4-4 載體 M/T1500 之 FESEM 圖

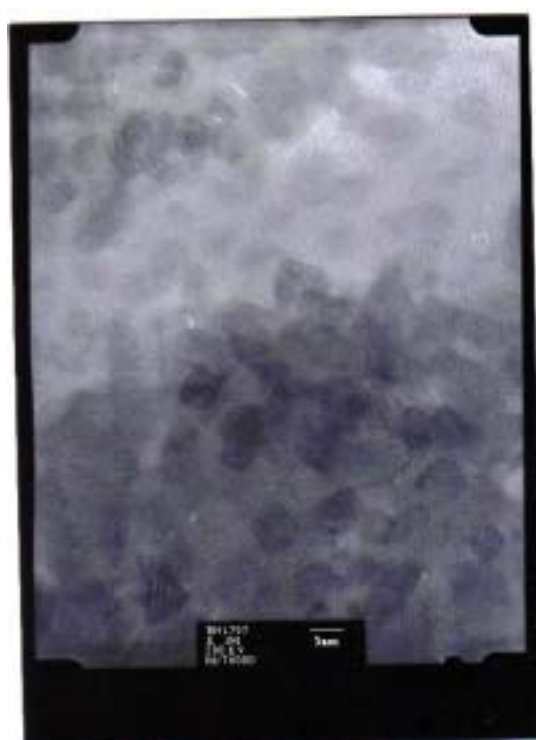


圖 4-5 載體 M/T6000 之 HRTEM 圖



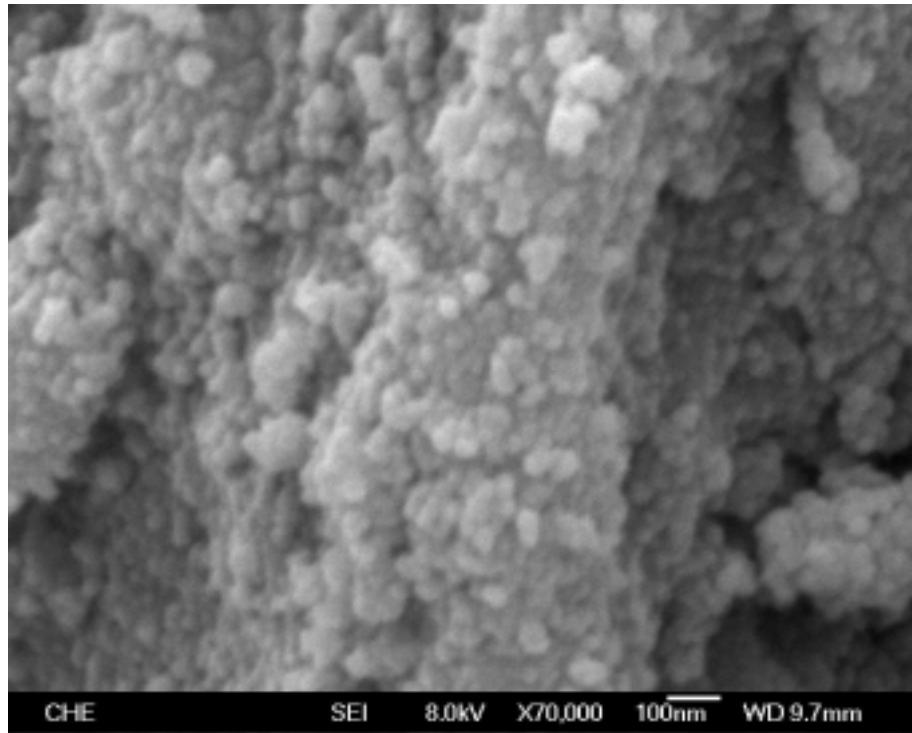


圖 4- 6 載體 nanosol 之 SEM 圖

#### 4-5.2 以不同載體為變因所聚合之產物

圖 4-7~圖 4-10 是以三種不同製備方法所製備出的載體聚合而成之產物，可以看到產物皆為塊狀、片狀或棒狀結構。本小節使用的聚合反應條件為 0.03 g  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒，助觸媒 2ml MAO，聚合時間兩小時，攪拌速度 400 rpm，壓力為 100Psi，反應溫度  $55^\circ\text{C}$ 。

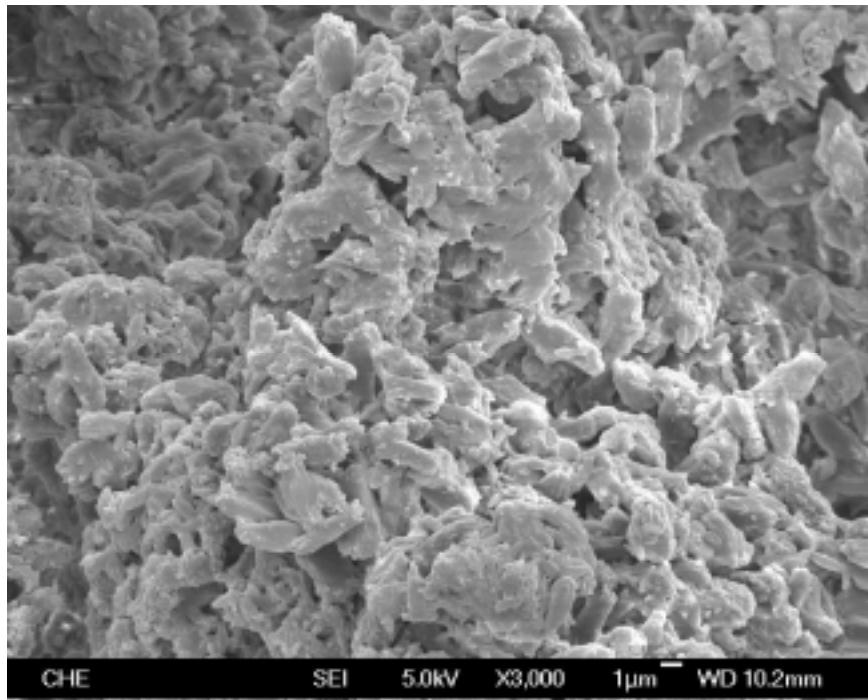


圖 4- 7 載體 RHA—產物之 SEM 圖

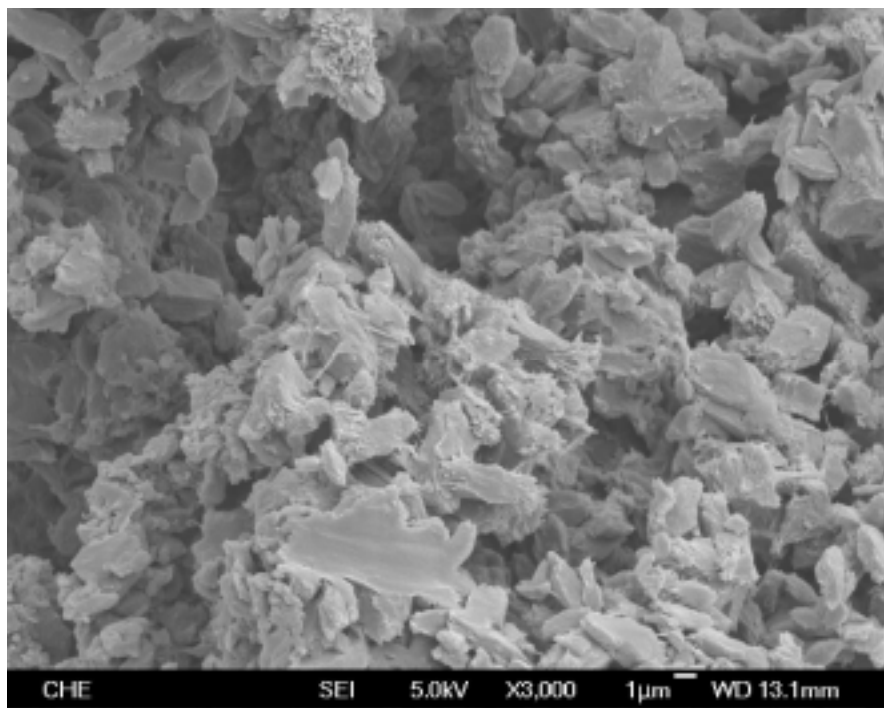


圖 4- 8 載體 1500—產物之 SEM 圖



圖 4- 9 載體 6000－產物之 SEM 圖

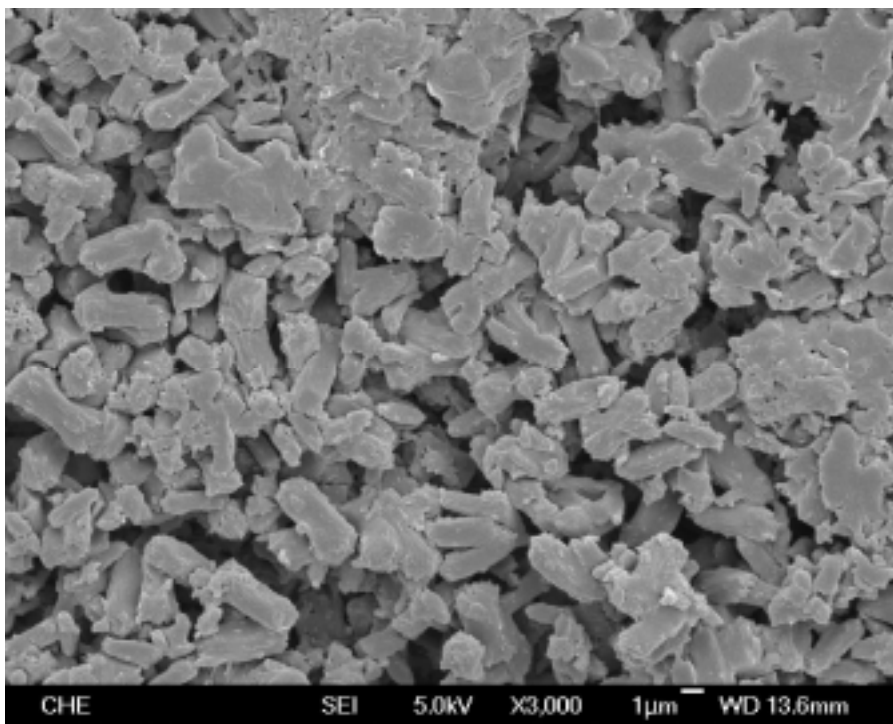


圖 4- 10 載體 nanosol－產物之 SEM 圖

### 4-5.3 以不同 MAO 添加量為變因所聚合之產物

圖 4-11~4-14 為不同 MAO 添加量所聚合之產物，可以觀察到 MAO 添加的量越多，其結構似乎越為緊密結實。本小節使用的聚合反應條件為 0.03 g  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒，載體為 M/T6000，聚合時間兩小時，攪拌速度 400 rpm，壓力為 100Psi，反應溫度 55°C。

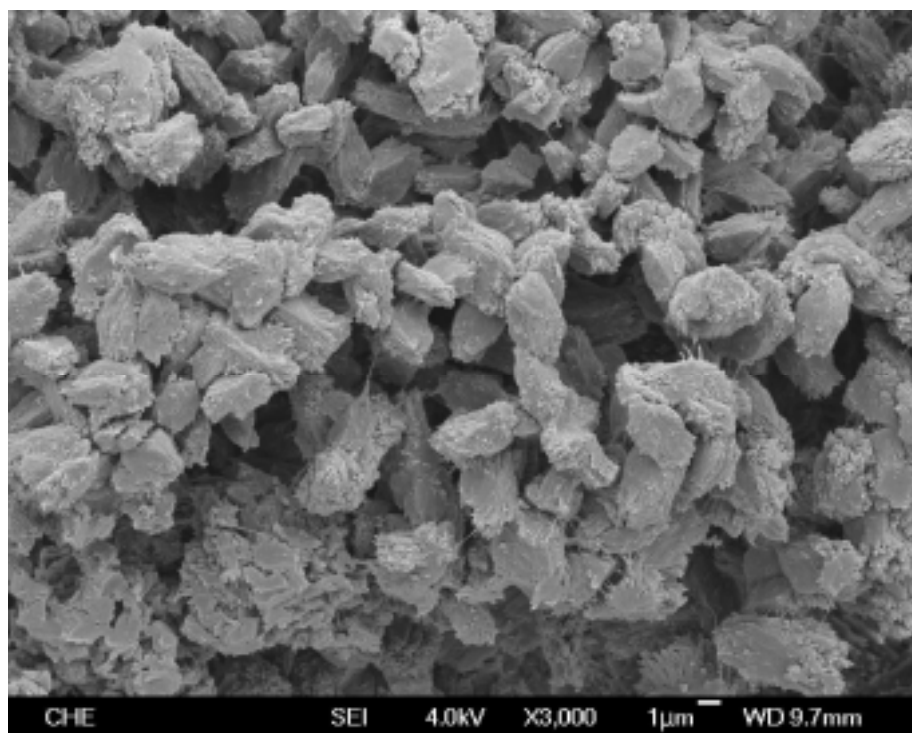


圖 4-11 MAO 添加量為 3ml—產物之 SEM 圖

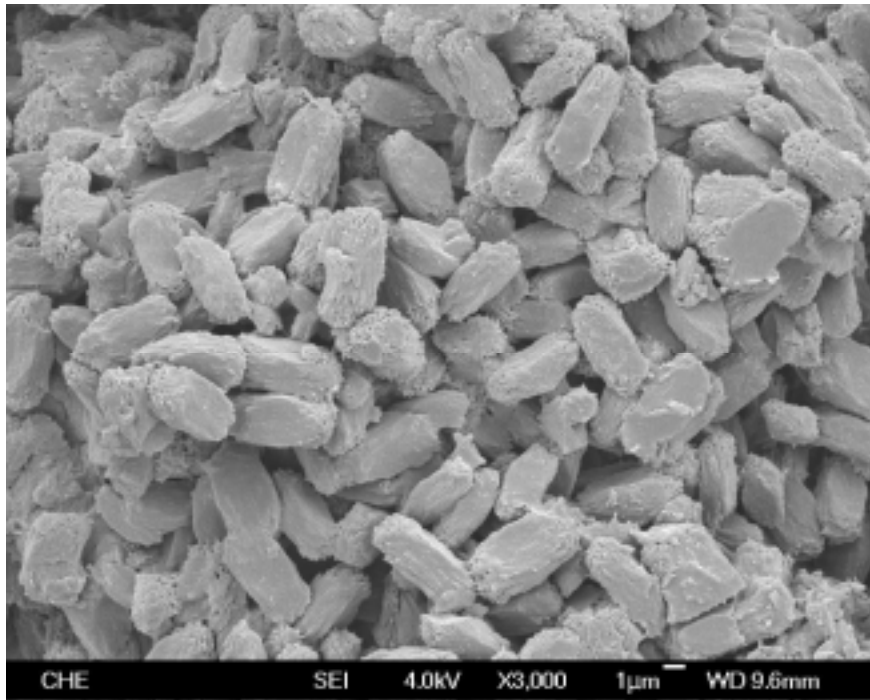


圖 4- 12 MAO 添加量為 2ml－產物之 SEM 圖

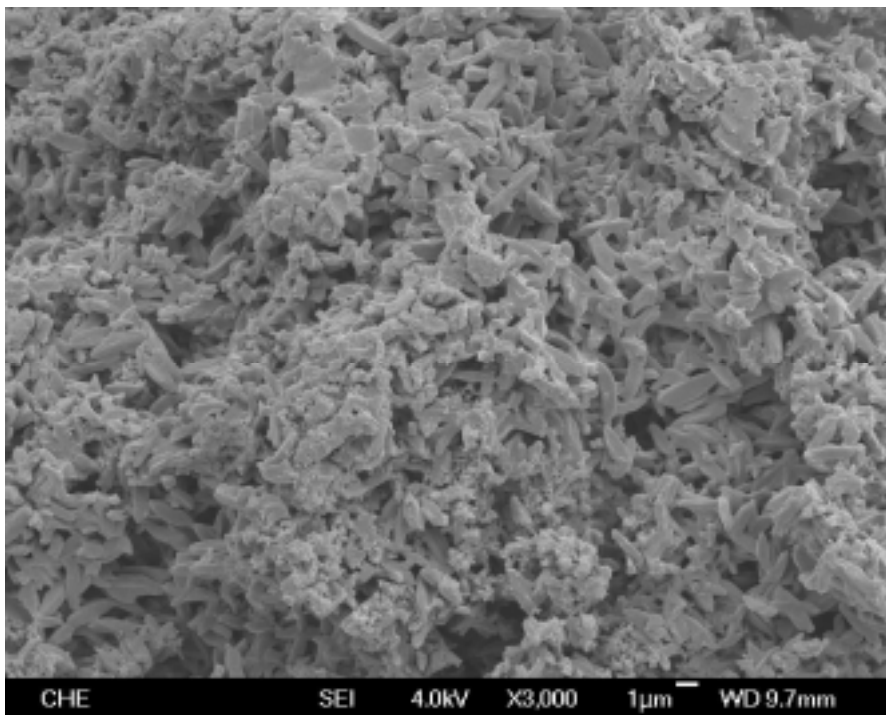


圖 4- 13 MAO 添加量為 1ml－產物之 SEM 圖

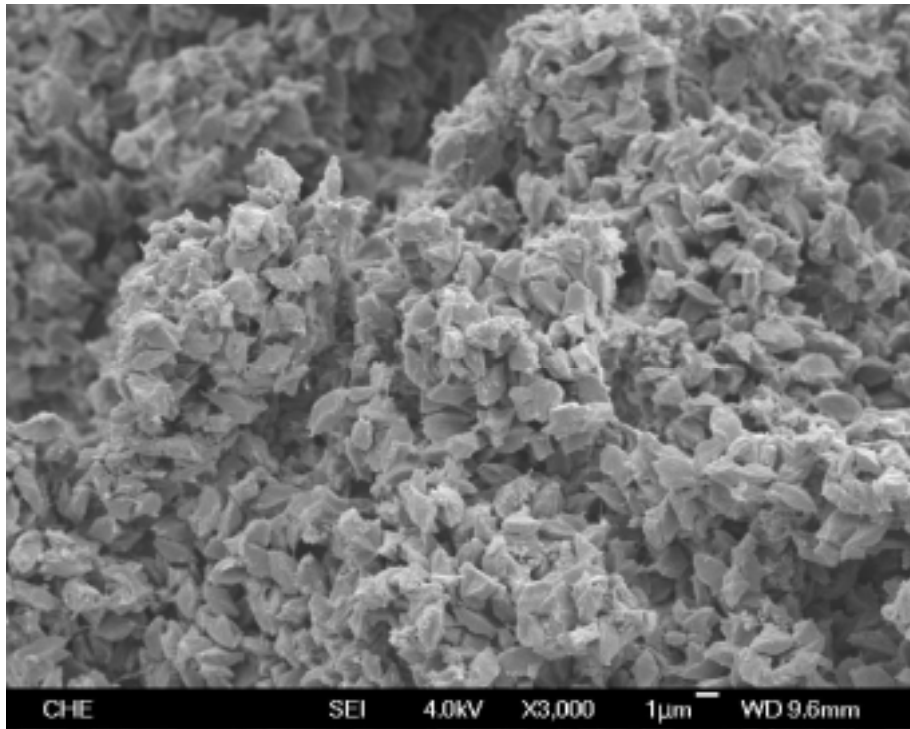


圖 4- 14 MAO 添加量為 0.5ml—產物之 SEM 圖

#### 4-5.4 以不同反應溫度為變因所聚合之產物

圖 4-15~4-19 為不同反應溫度所聚合之產物，可以看到反應溫度 55°C 時，其產物結構感覺較為緊密結實。本小節使用的聚合反應條件為 0.03 g  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒，助觸媒 2ml MAO，聚合時間兩小時，攪拌速度 400 rpm，壓力為 100Psi，載體為 RHA。

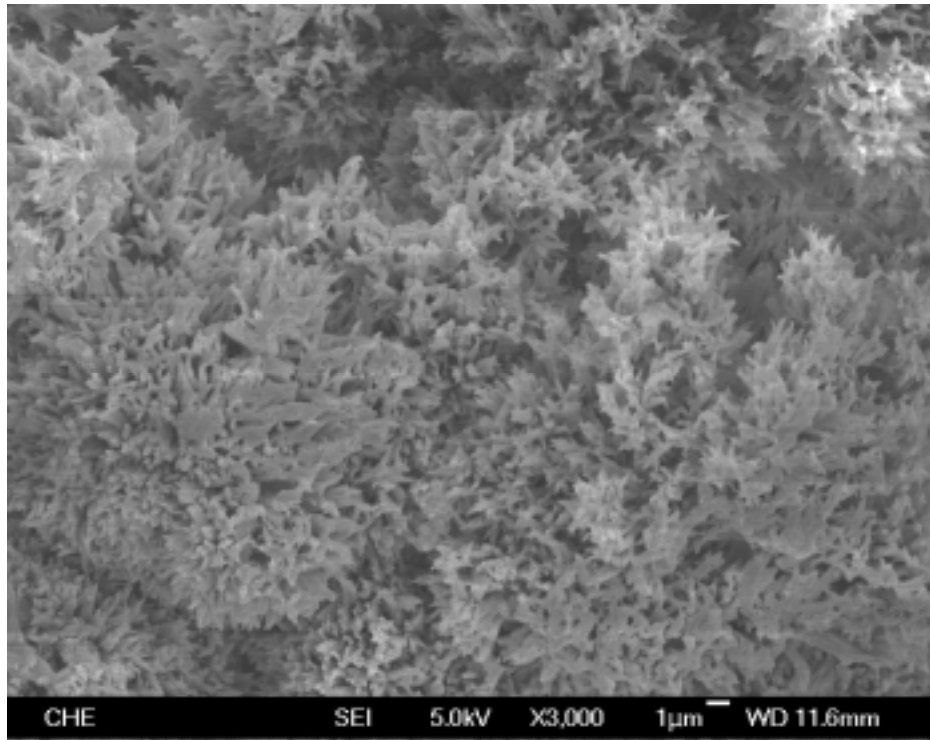


圖 4- 15 反應溫度 40°C – 產物之 SEM 圖

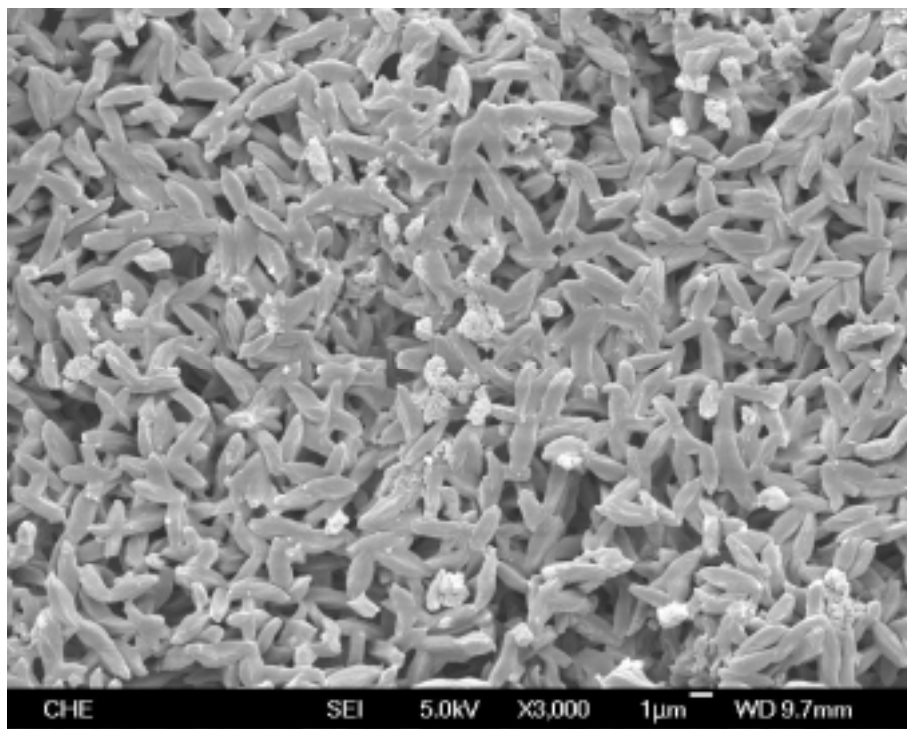


圖 4- 16 反應溫度 50°C – 產物之 SEM 圖

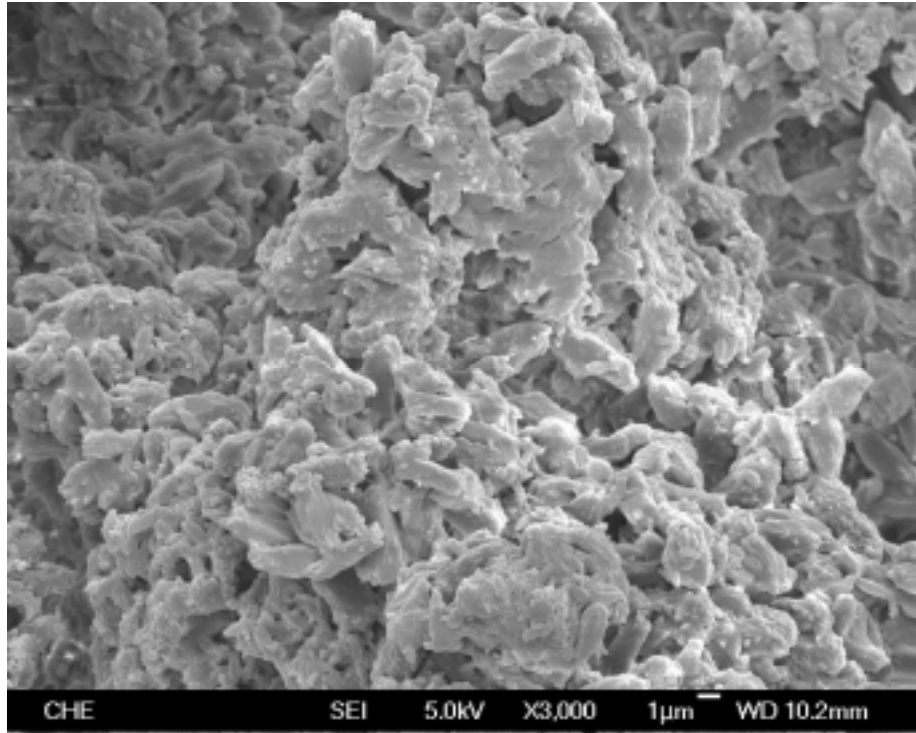


圖 4- 17 反應溫度 55°C - 產物之 SEM 圖

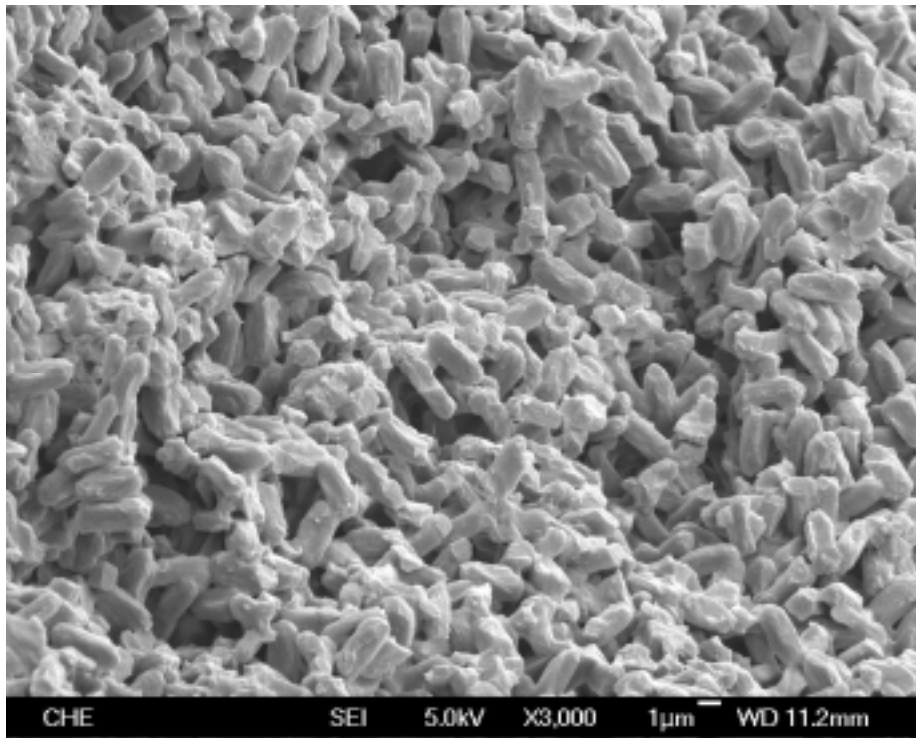


圖 4- 18 反應溫度 60°C - 產物之 SEM 圖



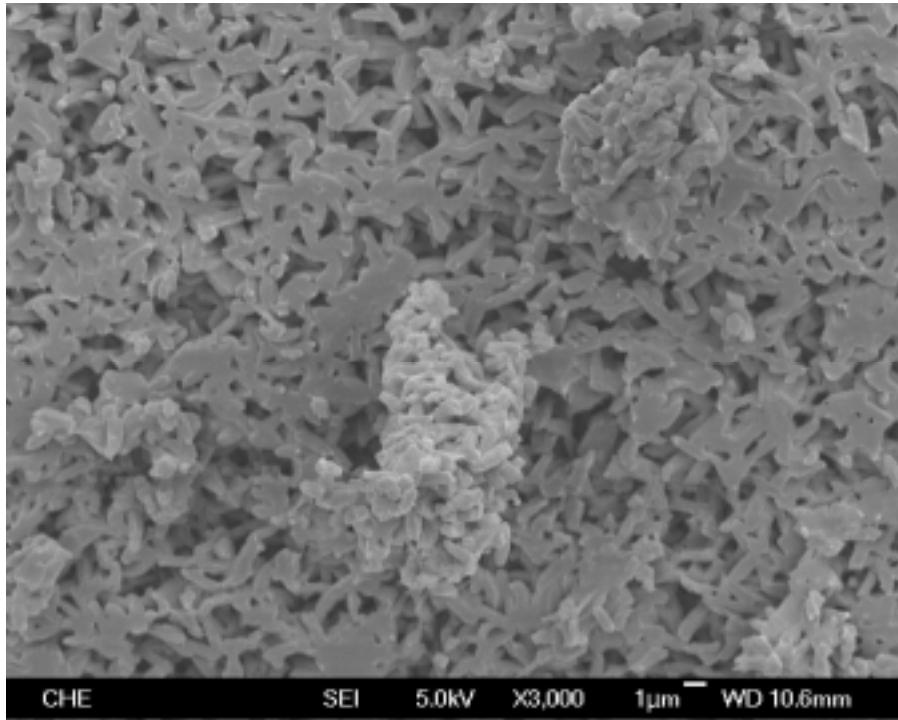


圖 4- 19 反應溫度 70°C – 產物之 SEM 圖

## 4-6 微差掃描式分析儀(DSC)之分析

我們可以經由微差掃描式分析儀(DSC)之分析，觀察到不同變因造成產物的熔點變化，以下將分成三小節分別詳細介紹。

### 4-6.1 以不同載體為變因所聚合之產物

由表 4-8 我們可以發現，在同樣的活性物質下，載體之製備方式對於熔點並沒有太大的直接關係，但是相同製備方式下的粒徑就有影響，M/T6000 的產物熔點較 M/T1500 的產物熔點高出大約 5°C，而且 M/T6000 也都比其他載體熔點要高。推測應該是因為能夠聚合出較高之分子量以及較佳之同排聚丙烯的比例，所以可以看出載體粒徑確實有影響熔點。而我們也可以發現活性物質  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  所聚合出來的產物其熔點較  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  高約 6~8°C，顯示出  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  所聚合出來的產物物性較佳。本節聚合條件為 0.03g 支撐型觸媒，壓力為 100Psi，溫度 55°C，聚合時間 2 小時，攪拌速度 400rpm，MAO 2ml。

表 4-8 不同載體－產物之熔點

載體 活性物質	M/T 6000	M/T 1500	RHA	nanosol
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	143.92°C	139.09°C	140.93°C	140.59°C
$\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	136.85°C	131.95°C	134.61°C	132.80°C

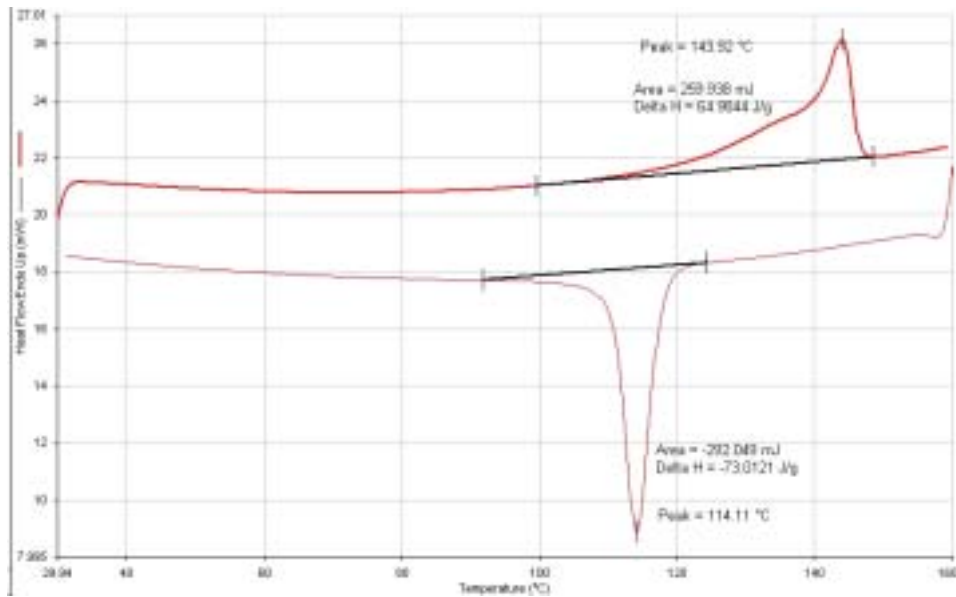


圖 4-20 以 M/T6000 製備  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型金屬茂觸媒

所聚合之產物熔點

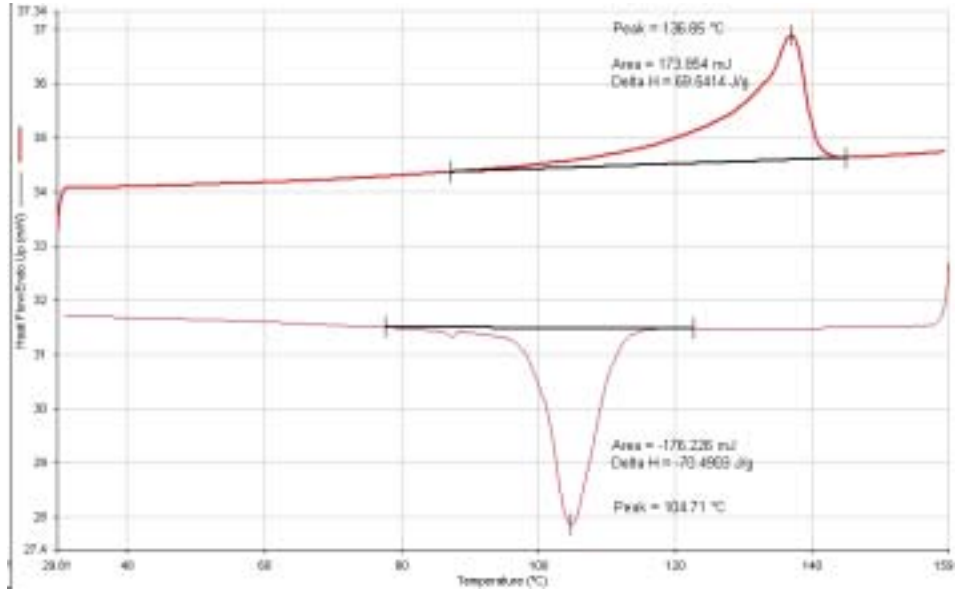


圖 4- 21 以 M/T6000 製備  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型金屬茂觸媒

所聚合之產物熔點

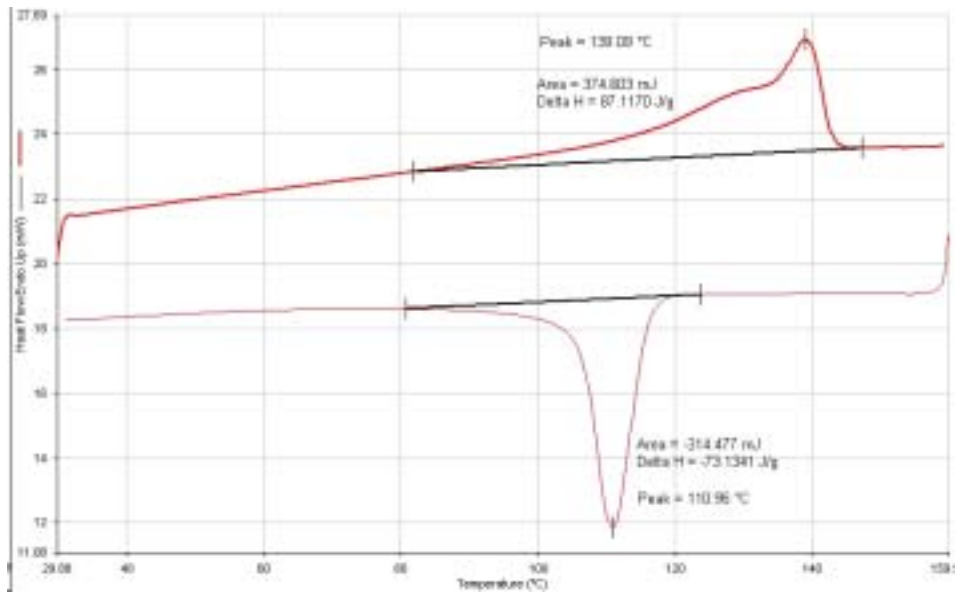


圖 4- 22 以 M/T1500 製備  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型金屬茂觸媒

所聚合之產物熔點

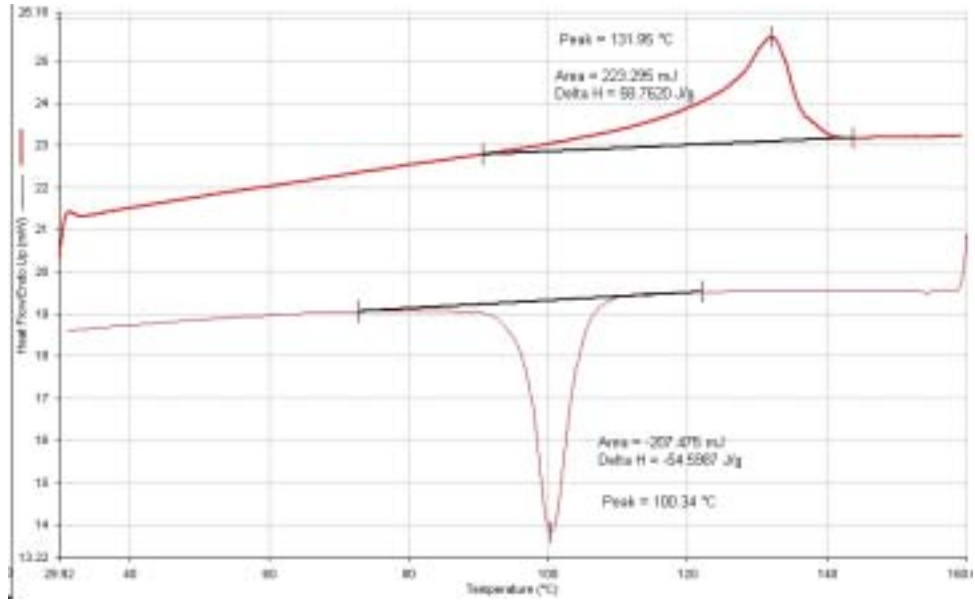


圖 4- 23 以 M/T1500 製備  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型金屬茂觸媒

所聚合之產物熔點

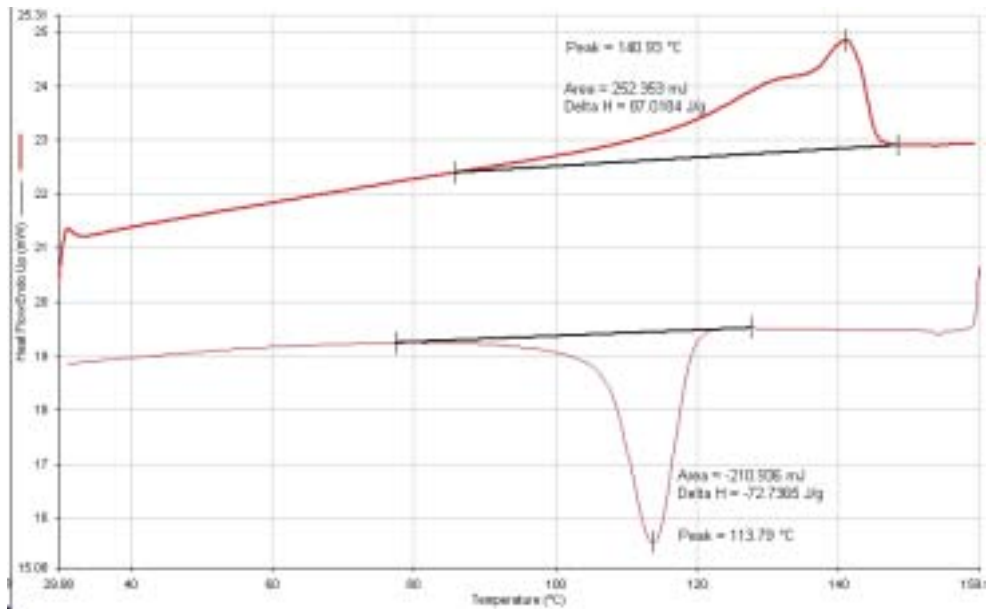


圖 4- 24 以 RHA 製備  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型金屬茂觸媒

所聚合之產物熔點

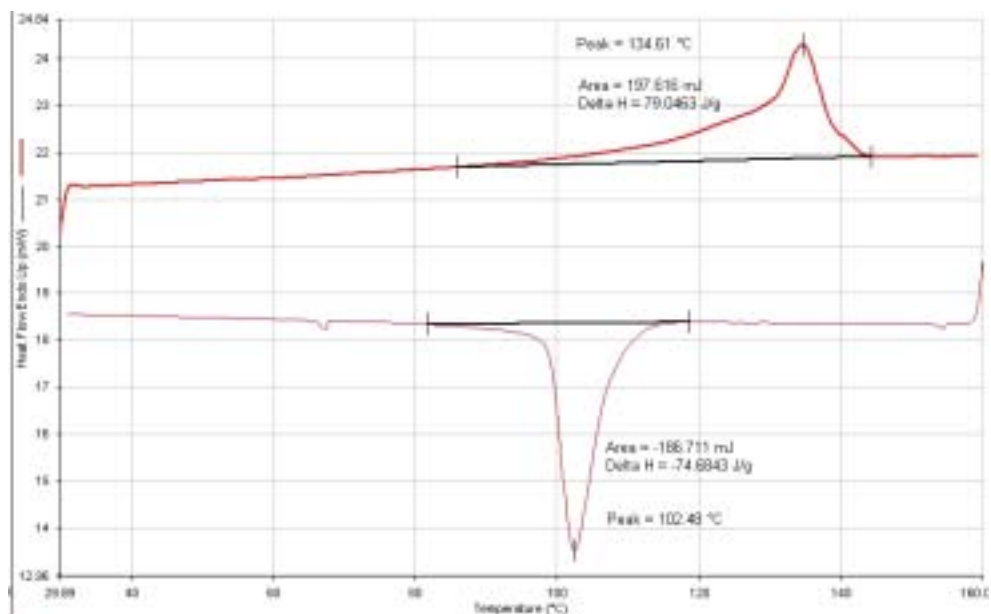


圖 4- 25 以 RHA 製備  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型金屬茂觸媒

所聚合之產物熔點

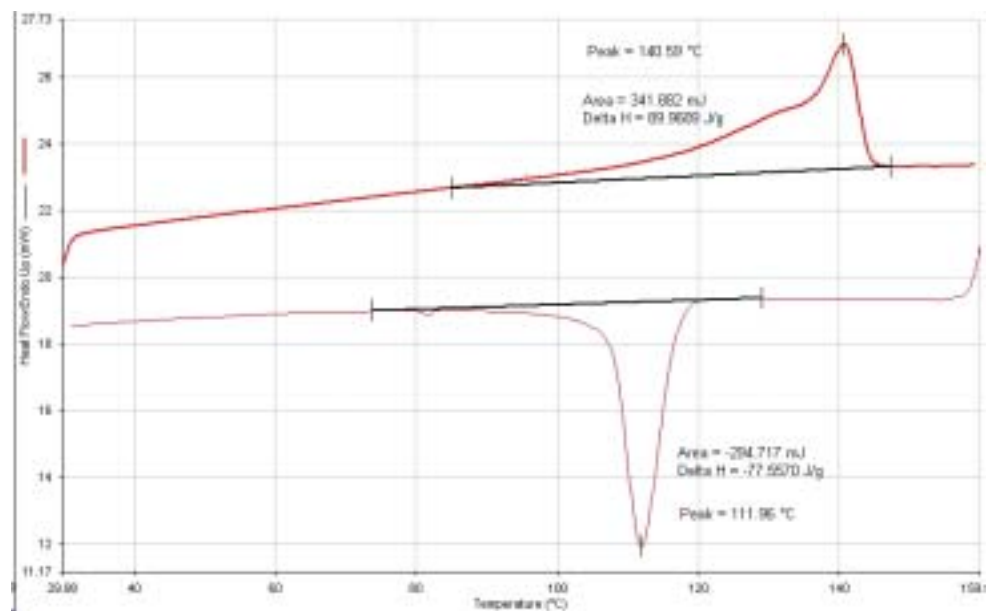


圖 4- 26 以 nanosol 製備  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型金屬茂觸媒

所聚合之產物熔點

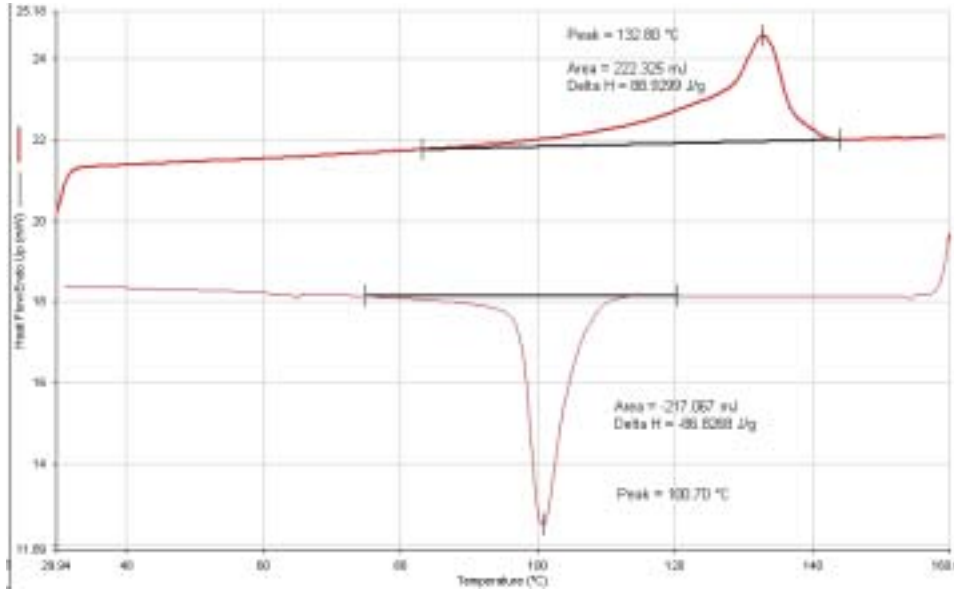


圖 4-27 以 nanosol 製備  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型金屬茂觸媒  
所聚合之產物熔點

#### 4-6.2 以不同 MAO 添加量為變因所聚合之產物

從表 4-9~4-12 我們可以觀察到無論哪一種載體其熔點都是隨著 MAO 的添加量增加而遞增，推測應該是 MAO 可以有效去除反應環境中的不純物，所以添加量越多聚合反應之產物的熔點越高。但是我們又可以觀察到 MAO 添加量 2ml 和 3ml 之間熔點的差距並不像 1ml 和 2ml 之間一樣大，所以考量經濟效益，我們選擇 MAO 添加量 2ml 作為反應條件。本節聚合條件為  $0.03\text{gMe}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒，壓力為 100Psi，溫度  $55^\circ\text{C}$ ，聚合時間 2 小時，攪拌速度 400rpm。

表 4-9 載體為 M/T6000 其助觸媒添加量對聚合反應產物熔點之影響

MAO 添加量(ml)	產物熔點(°C)
0.5	137.28
1	137.60
2	143.92
3	146.58

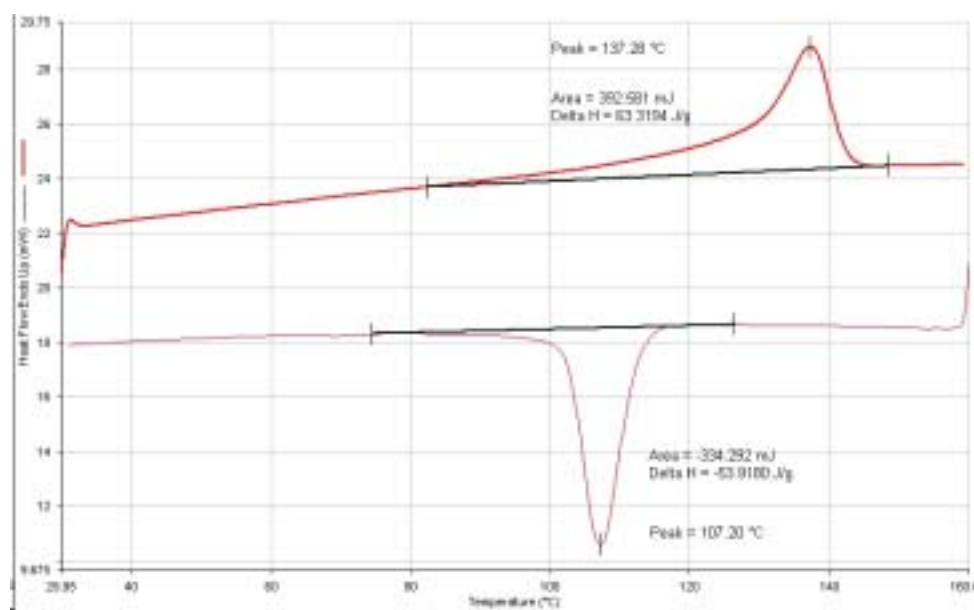


圖 4-28 載體為 M/T6000 其 MAO 添加量 0.5ml 之產物熔點



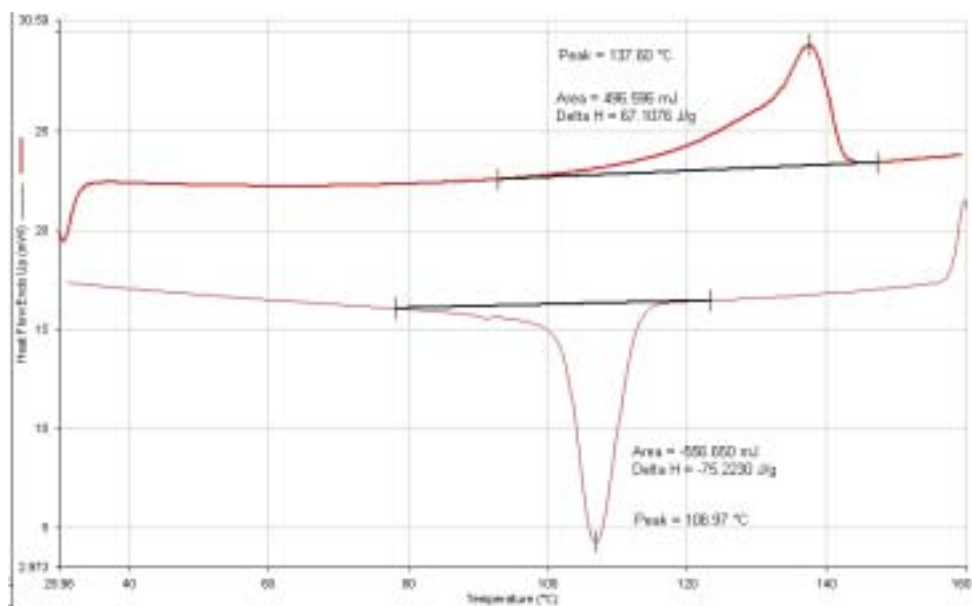


圖 4- 29 載體為 M/T6000 其 MAO 添加量 1ml 之產物熔點

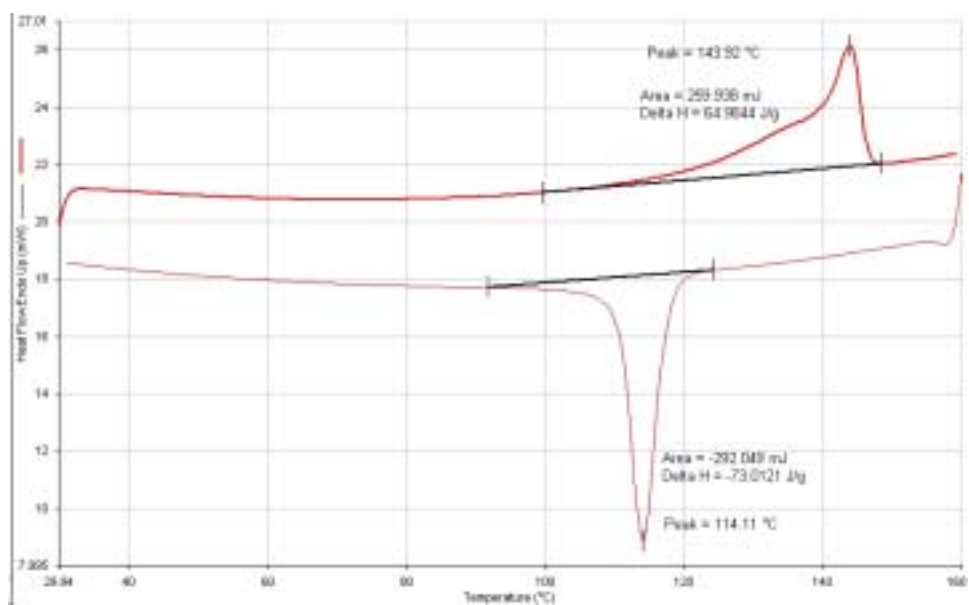


圖 4- 30 載體為 M/T6000 其 MAO 添加量 2ml 之產物熔點

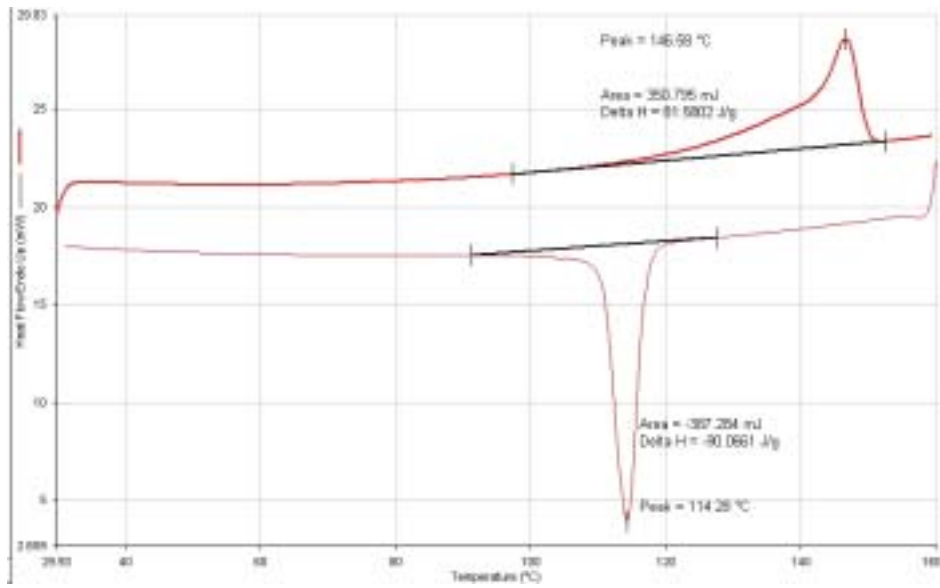


圖 4- 31 載體為 M/T6000 其 MAO 添加量 3ml 之產物熔點

表 4- 10 載體為 M/T1500 其助觸媒添加量對聚合反應產物熔點之影響

MAO 添加量(ml)	產物熔點(°C)
0.5	136.35
1	137.09
2	139.09
3	141.77

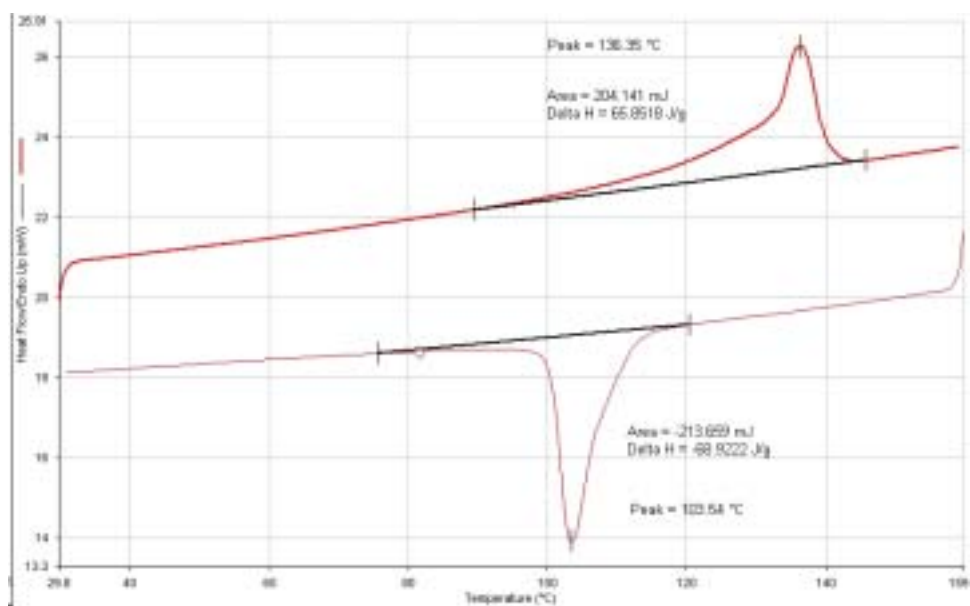


圖 4- 32 載體為 M/T1500 其 MAO 添加量 0.5ml 之產物熔點

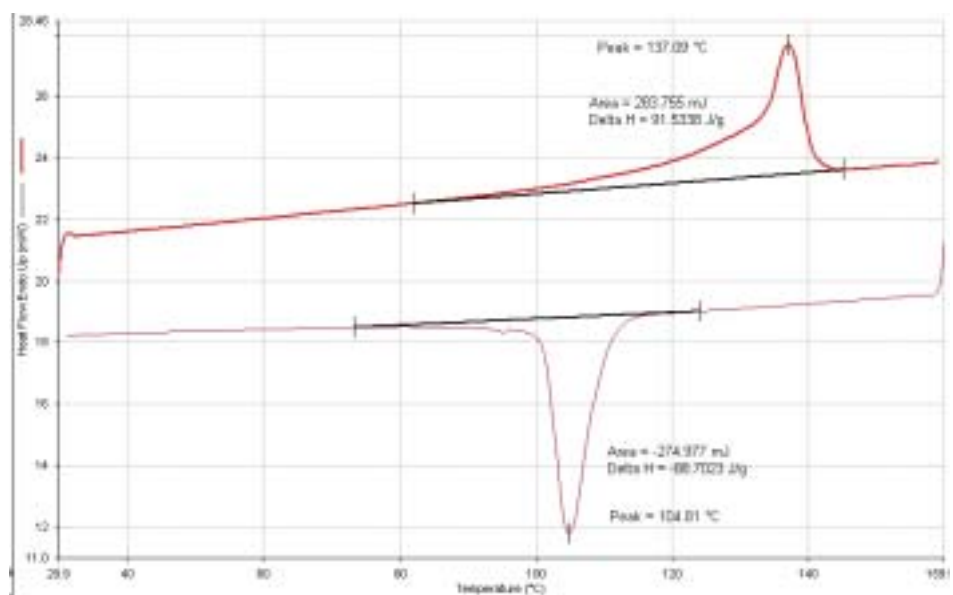


圖 4- 33 載體為 M/T1500 其 MAO 添加量 1ml 之產物熔點

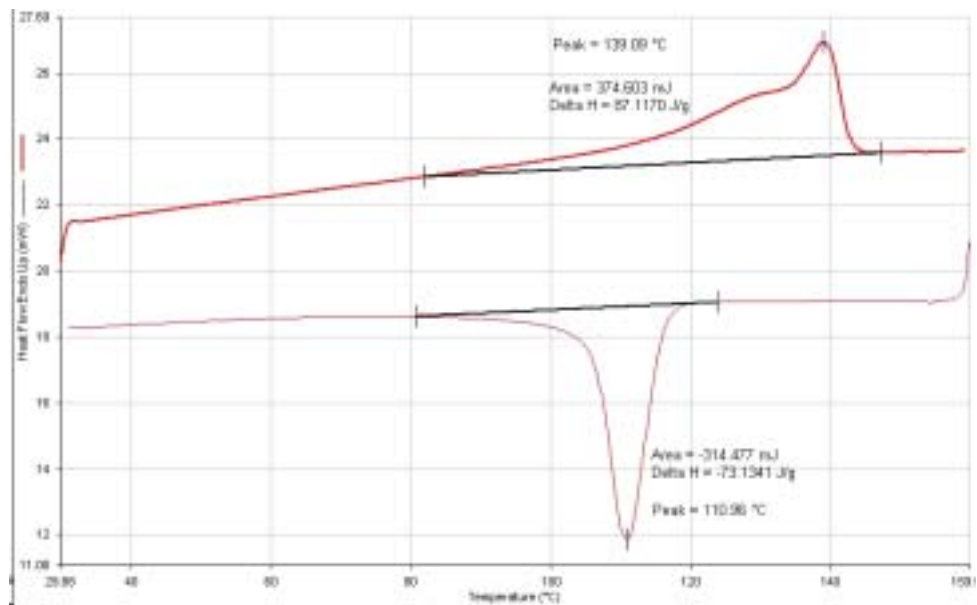


圖 4- 34 載體為 M/T1500 其 MAO 添加量 2ml 之產物熔點

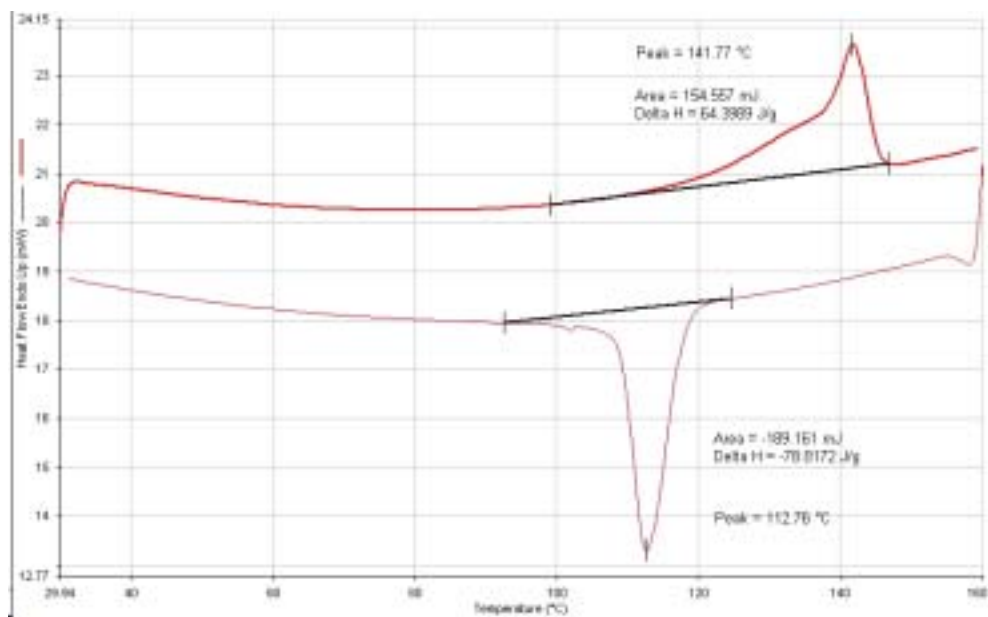


圖 4- 35 載體為 M/T1500 其 MAO 添加量 3ml 之產物熔點

表 4-11 載體為 RHA 其助觸媒添加量對聚合反應產物熔點之影響

MAO 添加量(ml)	產物熔點(°C)
0.5	137.43
1	137.48
2	140.93
3	146.28

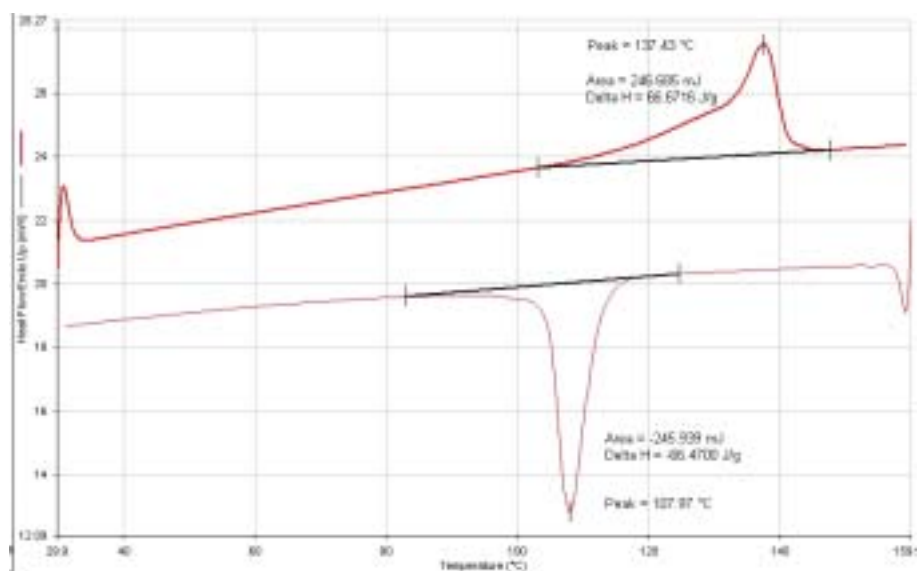


圖 4-36 載體為 RHA 其 MAO 添加量 0.5ml 之產物熔點

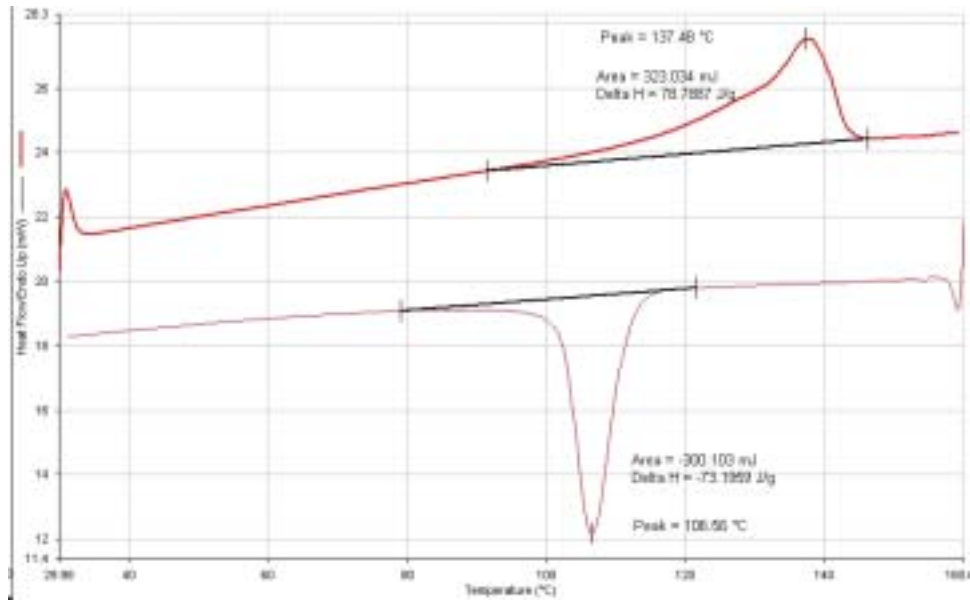


圖 4- 37 載體為 RHA 其 MAO 添加量 1ml 之產物熔點

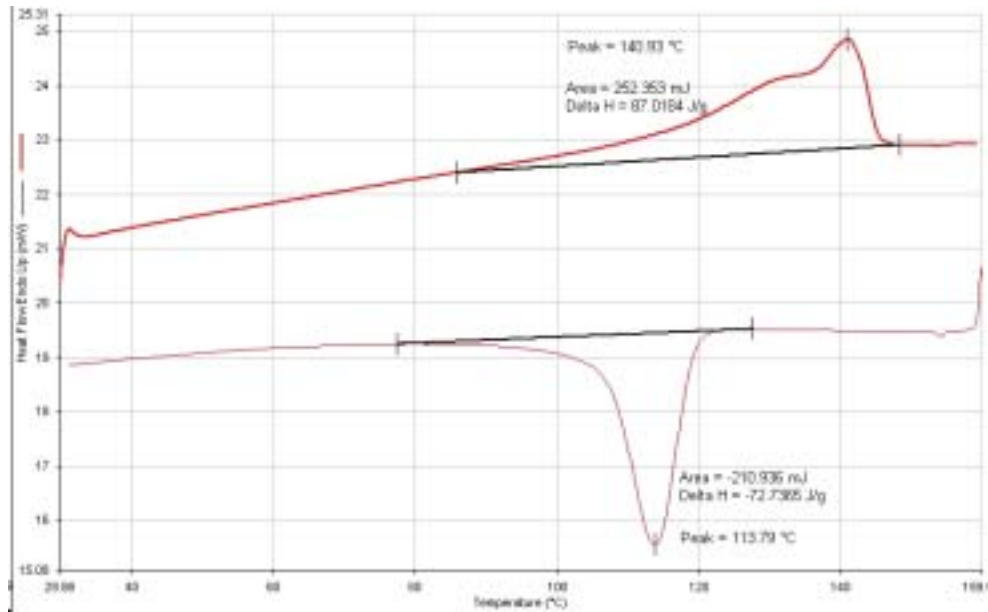


圖 4- 38 載體為 RHA 其 MAO 添加量 2ml 之產物熔點

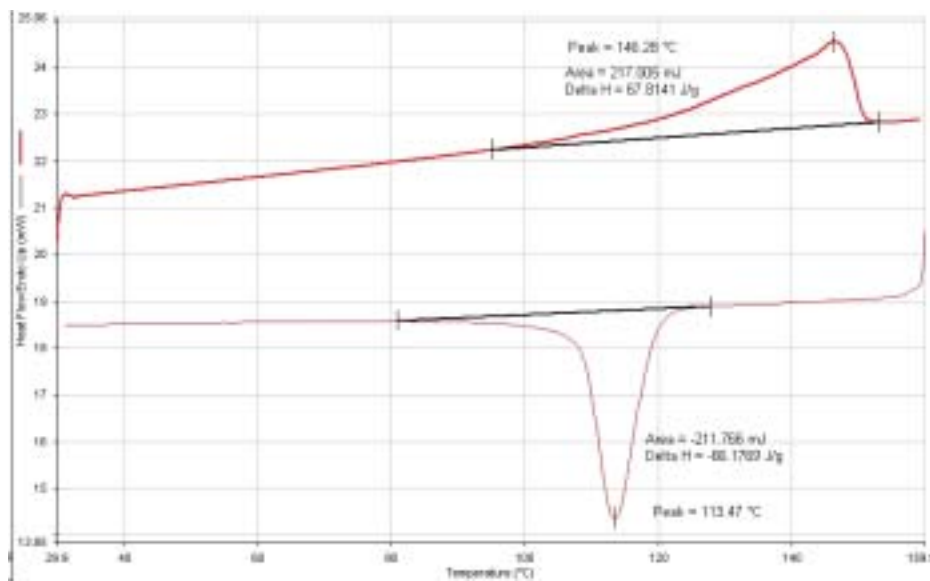


圖 4- 39 載體為 RHA 其 MAO 添加量 3ml 之產物熔點

表 4- 12 載體為 nanosol 其助觸媒添加量對聚合反應產物熔點之影響

MAO 添加量(ml)	產物熔點(°C)
0.5	136.47
1	137.17
2	140.59
3	145.67

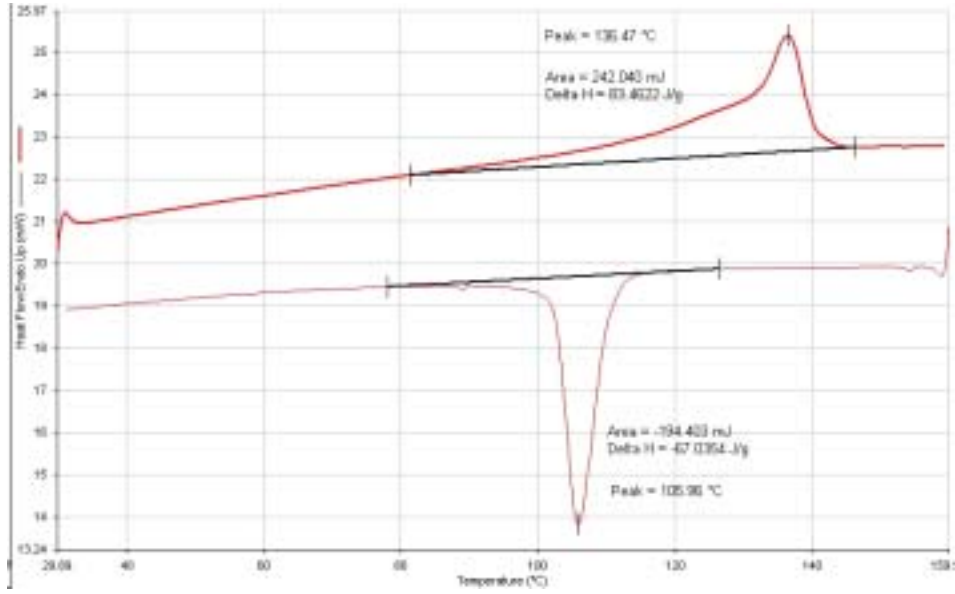


圖 4-40 載體為 nanosol 其 MAO 添加量 0.5ml 之產物熔點

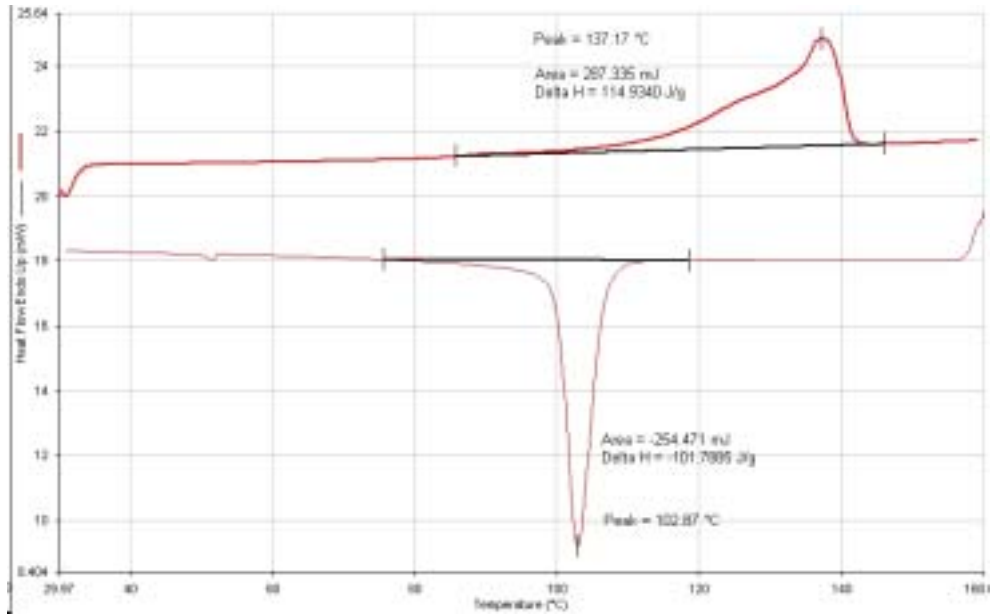


圖 4-41 載體為 nanosol 其 MAO 添加量 1ml 之產物熔點



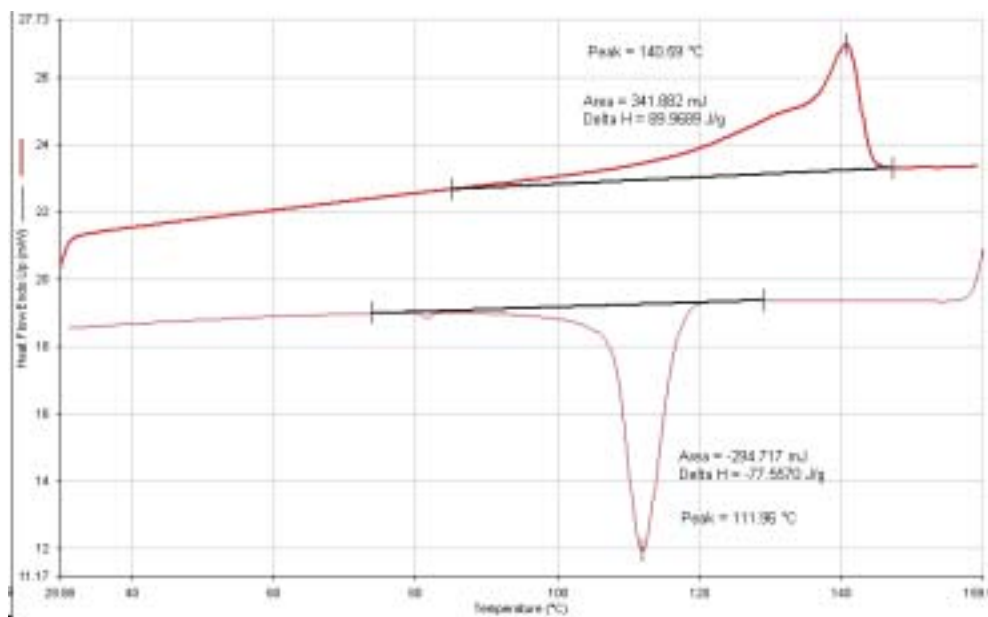


圖 4- 42 載體為 nanosol 其 MAO 添加量 2ml 之產物熔點

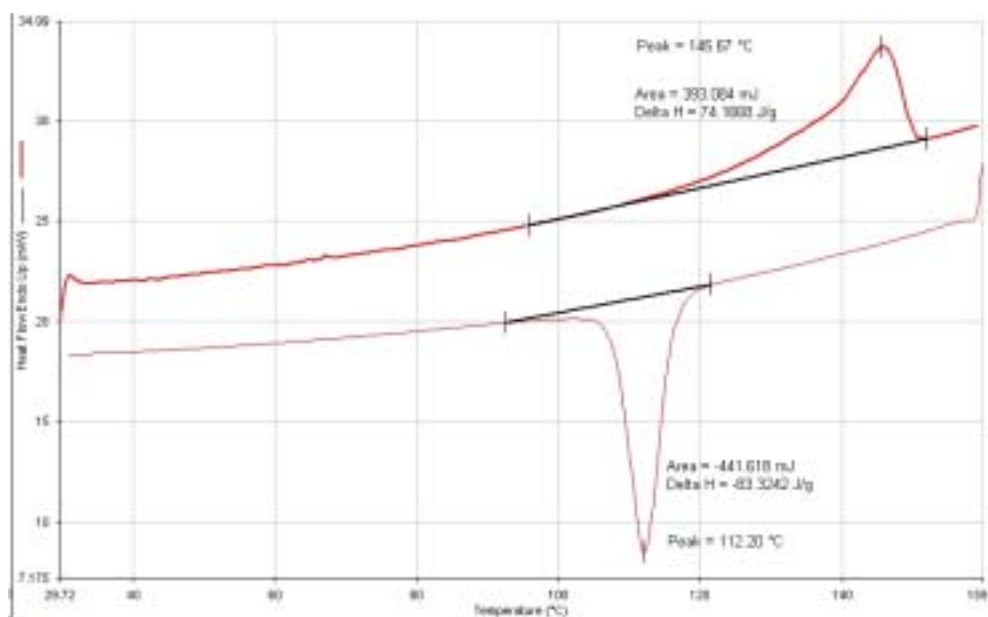


圖 4- 43 載體為 nanosol 其 MAO 添加量 3ml 之產物熔點

### 4-6.3 以不同反應溫度為變因所聚合之產物

反應溫度對聚合反應之產量、產物之物性與化性皆有所影響。聚丙烯熔點高低會受分子量大小與同排聚丙烯排列度大小兩個因素影響，而這兩種因素都隨反應溫度降低而提升。由表 4-13 可以發現熔點隨著反應溫度下降而遞增，反應溫度越低產量下降，但產物之物性會隨之提升，驗證反應溫度越低越能提高物性。本節聚合條件為 0.03g  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒，壓力為 100Psi，聚合時間 2 小時，攪拌速度 400rpm，載體為 RHA，MAO 2ml。

表 4- 13 不同反應溫度－產物之熔點

反應溫度(°C)	熔點(°C)
40	144.24
50	142.44
55	140.93
60	137.88
70	130.59

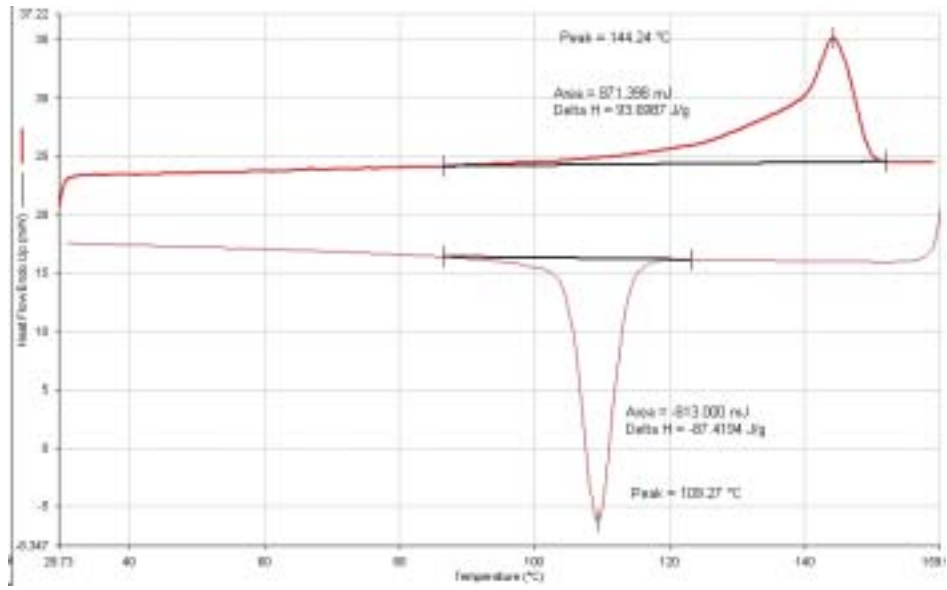


圖 4-44 反應溫度 40°C 之產物熔點

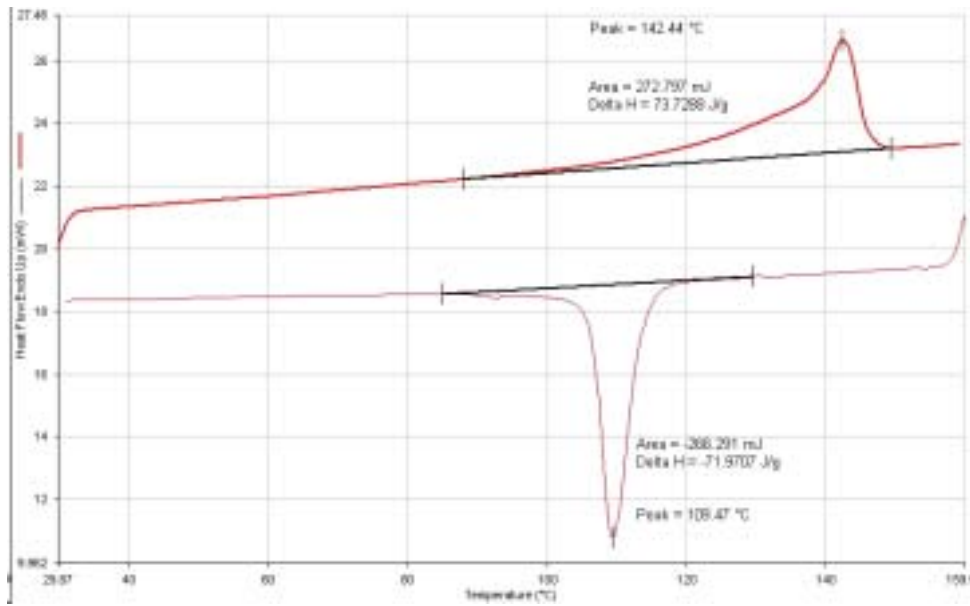


圖 4-45 反應溫度 50°C 之產物熔點

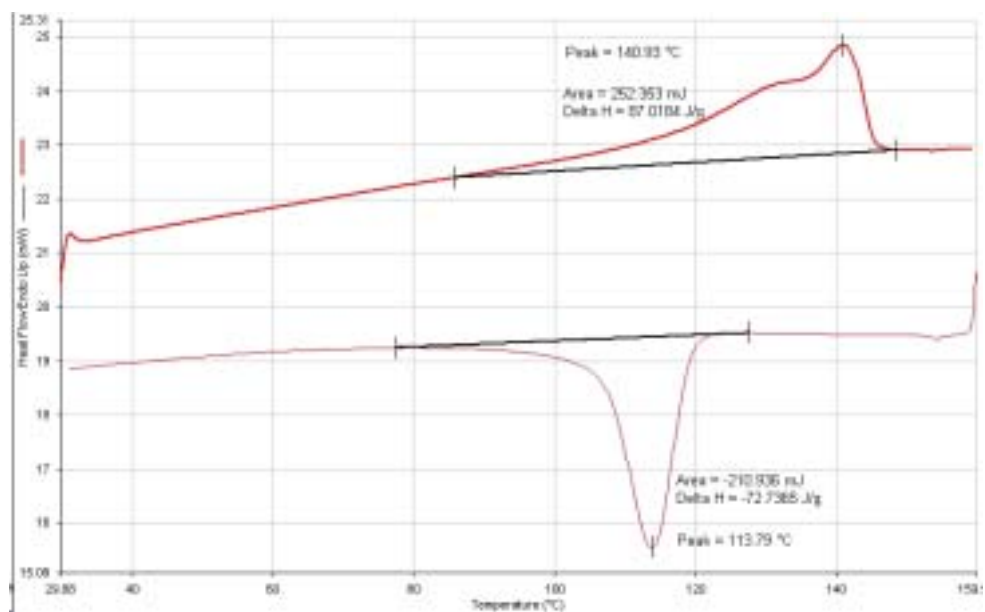


圖 4-46 反應溫度 55°C 之產物熔點

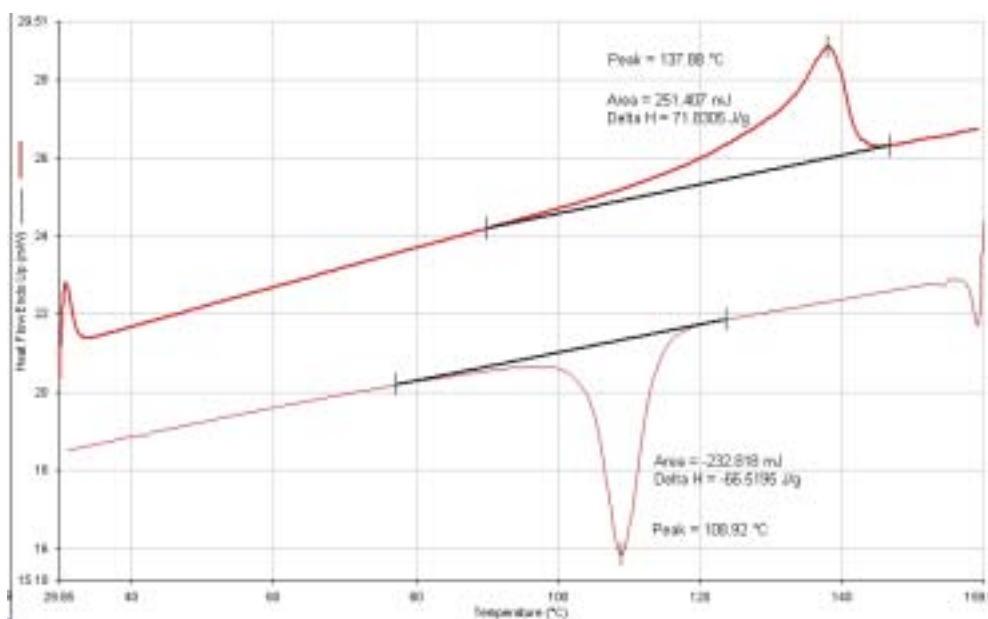


圖 4-47 反應溫度 60°C 之產物熔點

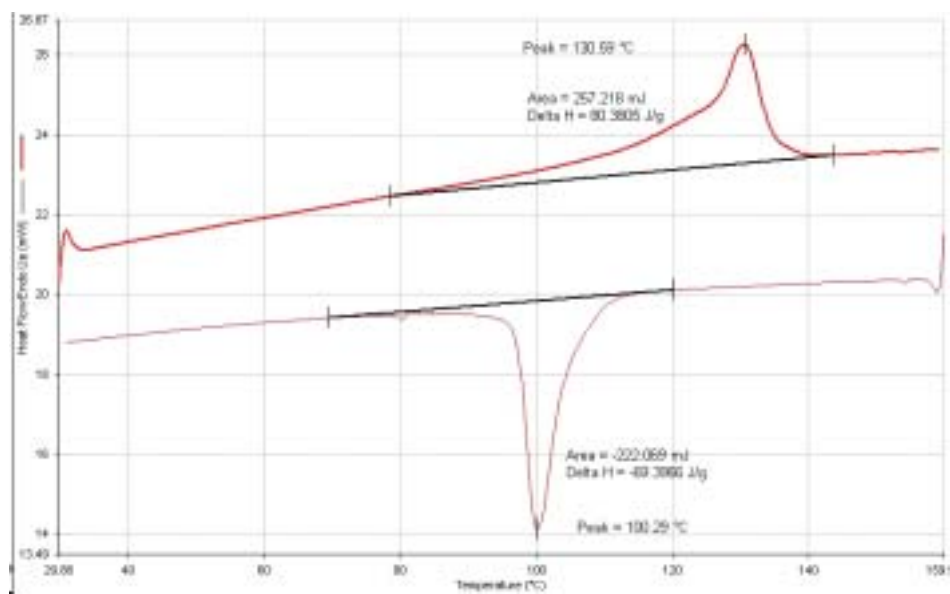


圖 4-48 反應溫度 70°C 之產物熔點

## 4-7 凝膠滲透層析儀(GPC)之分析

我們可以經由凝膠滲透層析儀(GPC)之分析，觀察到不同變因造成產物的分子量變化，以下將分成三小節分別詳細介紹。

### 4-7.1 以不同載體為變因所聚合之產物

由表 4-14 和 4-15 觀察不同載體對於產物分子量的變化，發現載體製備方式對於分子量大小並沒有太大的直接關係，但就同樣製備方式來看，載體粒徑就對分子量有明顯的影響，發現 M/T6000 所聚合之產物分子量較 M/T 1500 大，分子量分布也不算太寬，而且  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  所聚合的產物物性還是比  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  較佳。本節聚合條件為 0.03g 支撐型觸媒，壓力為 100Psi，溫度 55°C，聚合時間 2 小時，攪拌速度 400rpm，MAO 2ml。

表 4- 14 不同載體之  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒對產物分子量之影響

載體	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	PDI
M/T 6000	46493	94833	2.039744
M/T 1500	32435	61531	1.897051
RHA	43532	81239	1.866212
Nanosol	20633	78918	3.824843

表 4- 15 不同載體之  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒對產物分子量之影響

載體	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	PDI
M/T 6000	36926	71019	1.923275
M/T 1500	15752	48800	3.097942
RHA	32313	65703	2.033348
Nanosol	24675	64113	2.598338

#### 4-7.2 以不同 MAO 添加量為變因所聚合之產物

從表 4-16~4-19 觀察到 MAO 添加 1ml~2ml 之間時，分子量遽增，推測是 MAO 添加量條件較佳所以能夠活化金屬茂觸媒與去除反應不純物，使得分子量較大。而 MAO 添加 0.5ml 時，其分子量分布也較寬，物性較差。本節聚合條件為 0.03g  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒，壓力為 100Psi，溫度 55°C，聚合時間 2 小時，攪拌速度 400rpm，載體為 M/T6000。

表 4- 16 載體為 M/T6000 其助觸媒添加量對聚合反應產物

分子量之影響

MAO 添加量	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	PDI
0.5ml	10680	51436	4.816104
1ml	14879	33027	2.219705
2ml	46493	94833	2.039744
3ml	52801	101791	1.927825

表 4- 17 載體為 M/T1500 其助觸媒添加量對聚合反應產物

分子量之影響

MAO 添加量	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	PDI
0.5ml	12017	41929	3.488292
1ml	20873	42567	2.039371
2ml	33487	61531	1.837462
3ml	40496	82551	2.038472

表 4- 18 載體為 RHA 其助觸媒添加量對聚合反應產物

分子量之影響

MAO 添加量	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	PDI
0.5ml	14315	49141	3.432872
1ml	22523	51436	2.283736
2ml	31893	81239	2.547201
3ml	39818	109027	2.738109



表 4-19 載體為 nanosol 其助觸媒添加量對聚合反應產物

分子量之影響

MAO 添加量	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	PDI
0.5ml	12893	42348	3.284681
1ml	13536	43098	3.183917
2ml	45390	78918	1.738635
3ml	45447	108132	2.379301

4-7.3 以不同反應溫度為變因所聚合之產物

由表 4-20 可以明顯發現隨著反應溫度降低而使得分子量增加。

其中 50°C 之  $\overline{M}_n$  較低可能是因為實驗中的誤差或許是不純物的沾染所造成。本節聚合條件為 0.03gMe<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> 支撐型觸媒，壓力為 100Psi，聚合時間 2 小時，攪拌速度 400rpm，載體為 RHA，MAO 2ml。

表 4-20 不同反應溫度—產物之分子量

反應溫度(°C)	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	PDI
40	57299	107235	1.871484
50	26590	84957	3.195026
55	43532	81239	1.866212
60	38726	75519	1.950090
70	34272	69008	2.013525

## 4-8 X 射線繞射(XRD)之分析

利用 X 射線繞射儀來分析高分子的結晶狀態是常使用的方式，圖 4-49 及圖 4-52 為製備之二氧化矽的 XRD 圖譜，由圖可以觀察到所製備的二氧化矽特性峰皆相同，確定製備的是二氧化矽無誤。圖 4-54 至圖 4-57 為不同載體製備成  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒所聚合的產物之 XRD 圖譜，可發現這四種圖譜的四個特性峰都一致相同，與圖 4-53<sup>[28]</sup> 相同，產物確定為同排聚丙烯 ( $\alpha$ -form)。

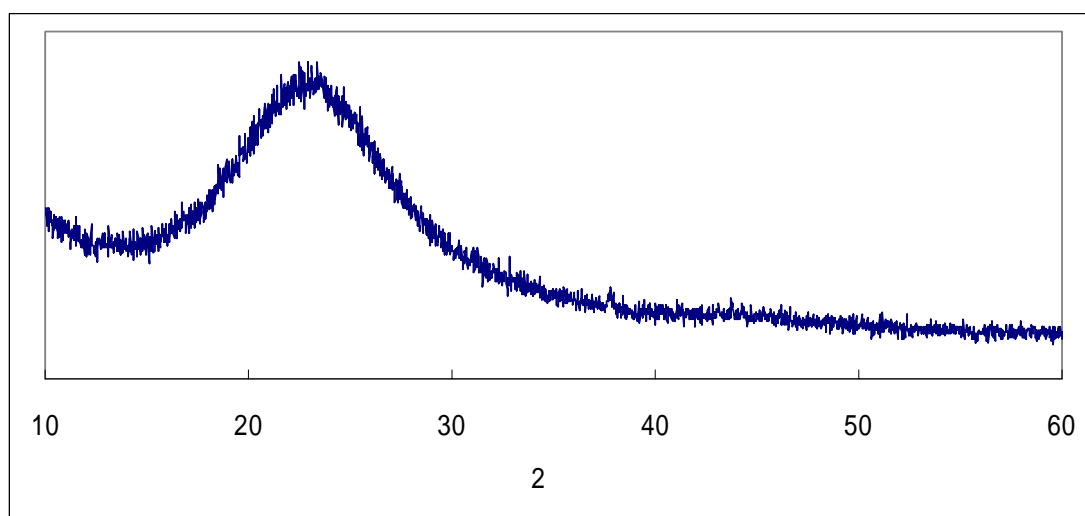


圖 4- 49 M/T6000 載體之 XRD 圖譜

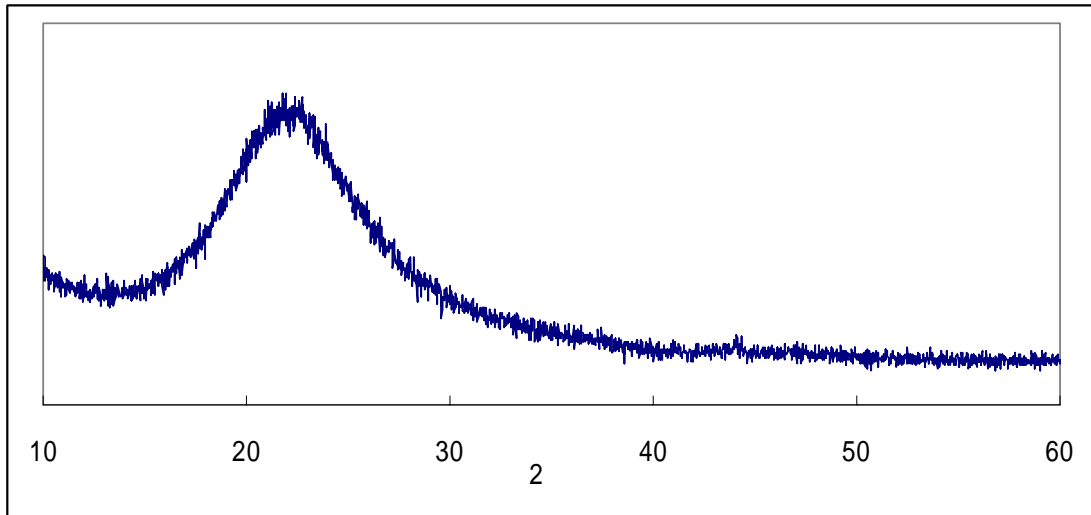


圖 4- 50 M/T1500 之 XRD 圖譜

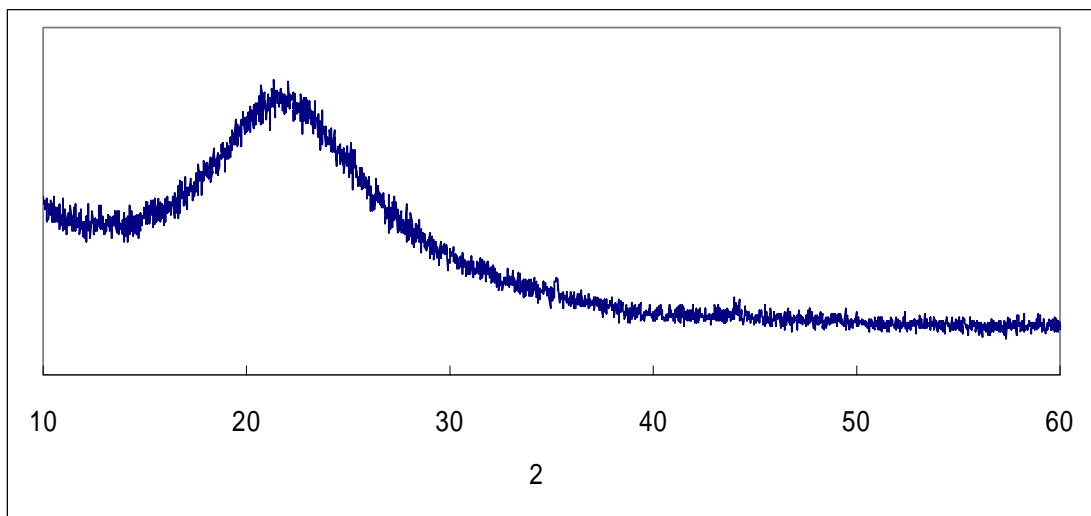


圖 4- 51 RHA 之 XRD 圖譜

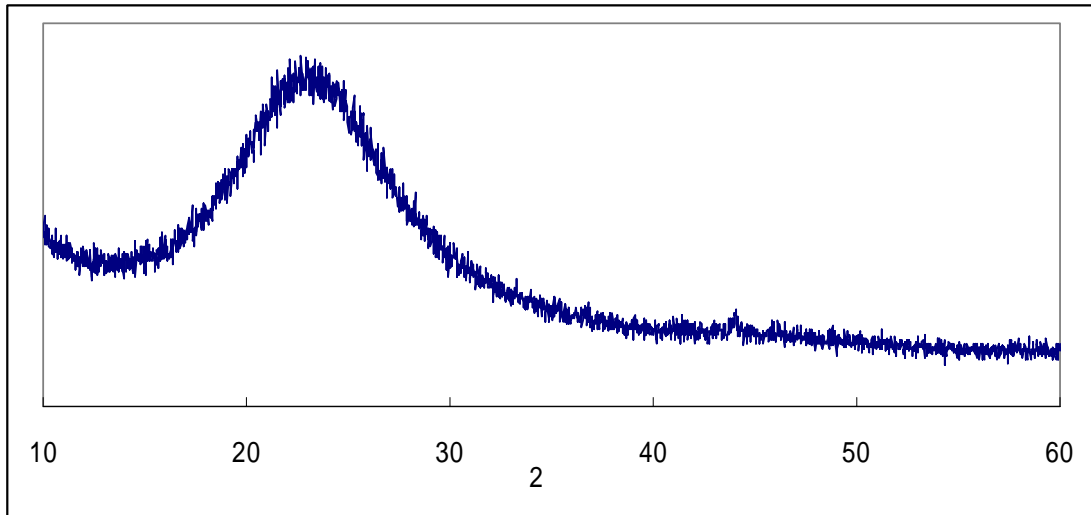


圖 4- 52 nanosol 之 XRD 圖譜

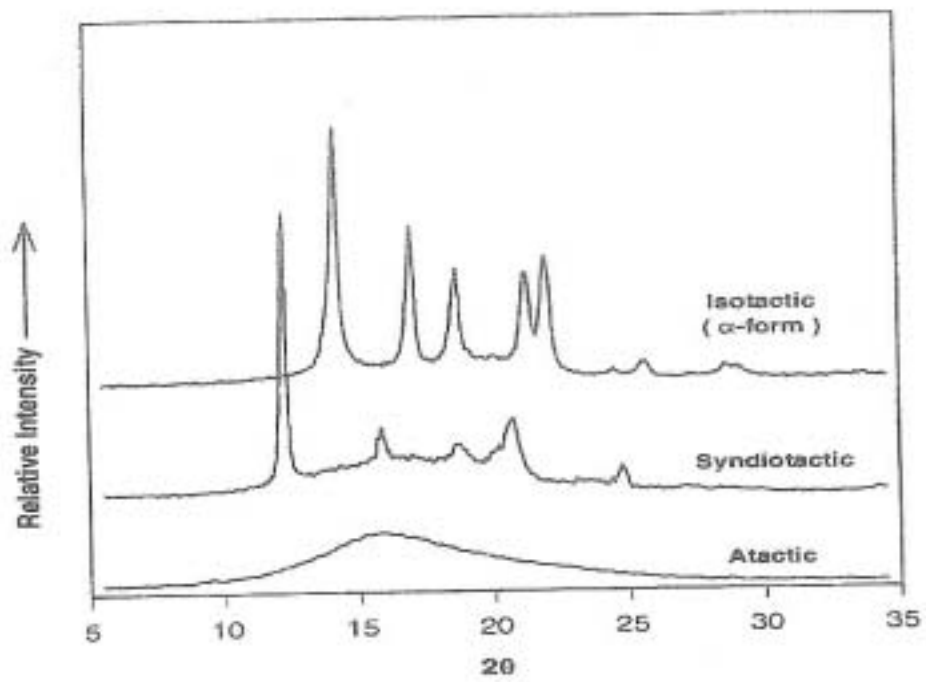


圖 4- 53 三種不同聚丙烯分子排列之 X 光繞射分析圖 <sup>[28]</sup>

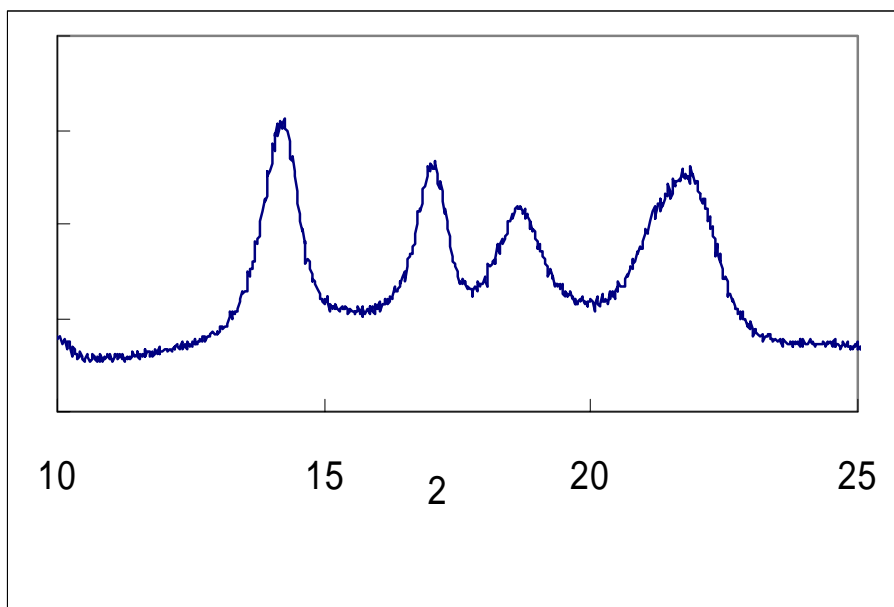


圖 4- 54 以 RHA 為載體聚合出之產物的 XRD 圖譜

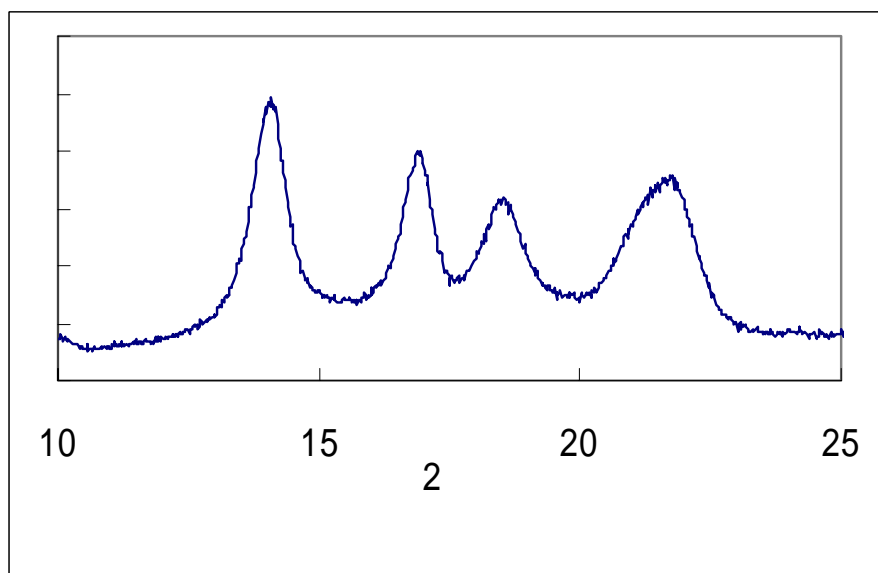


圖 4- 55 以 M/T1500 為載體聚合出之產物的 XRD 圖譜

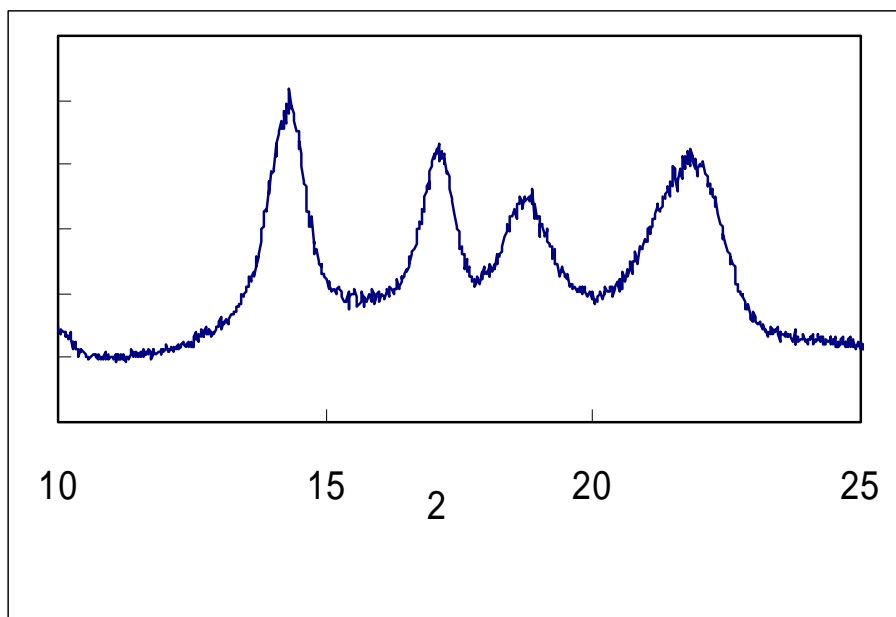


圖 4- 56 以 M/T6000 為載體聚合出之產物的 XRD 圖譜

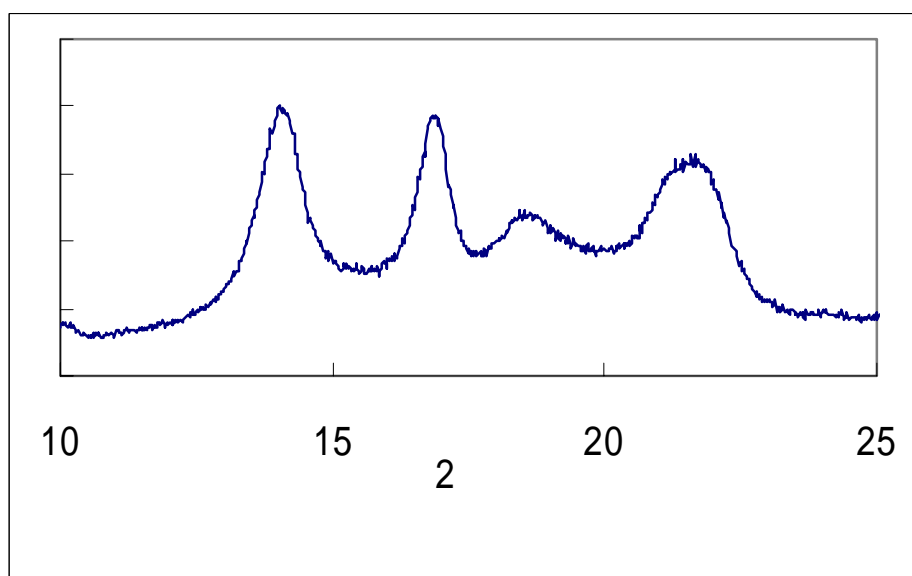


圖 4- 57 以 nanosol 為載體聚合出之產物的 XRD 圖譜

## 4-9 傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)之分析

藉由傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)，可以分析樣品上面的官能基類型。圖 4-58~圖 4-60 是以不同方法製備之二氧化矽之圖譜，可以看出與文獻上之二氧化矽圖譜相同<sup>[29]</sup>，波長  $1100\sim 1000\text{ cm}^{-1}$  為 Si—O—Si 伸縮震盪形式之官能基，波長  $464.7\text{ cm}^{-1}$  為 Si—O—Si 彎曲震盪形式之官能基，波長  $3200\sim 3400\text{ cm}^{-1}$  附近為 O—H 伸縮震盪形式之官能基。

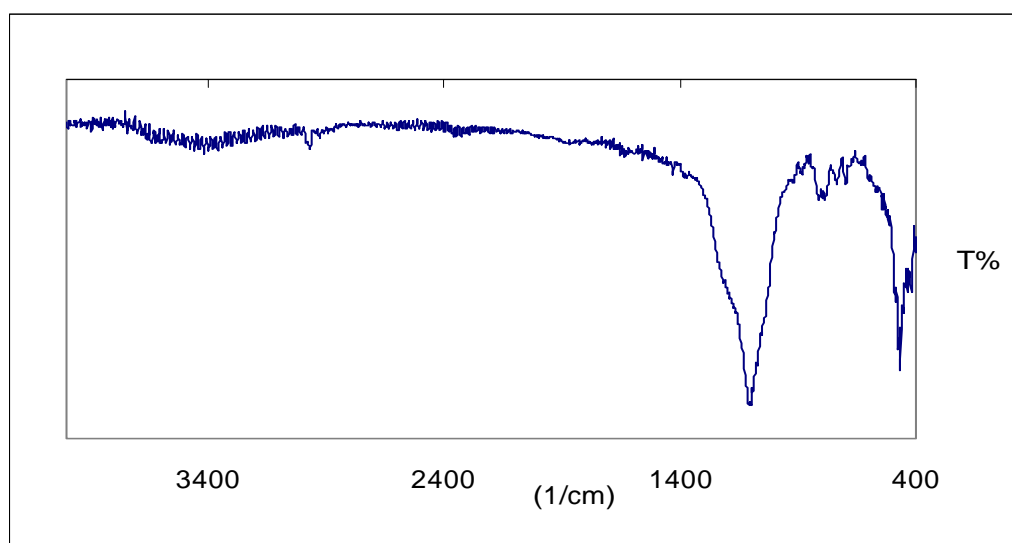


圖 4- 58 M/T6000 之 IR 圖譜

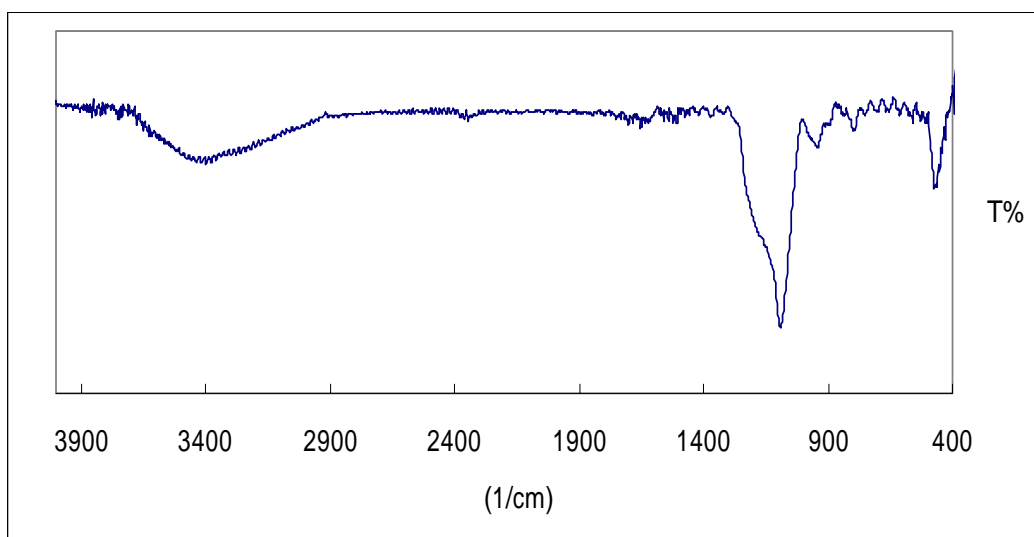


圖 4- 59 RHA 之 IR 圖譜

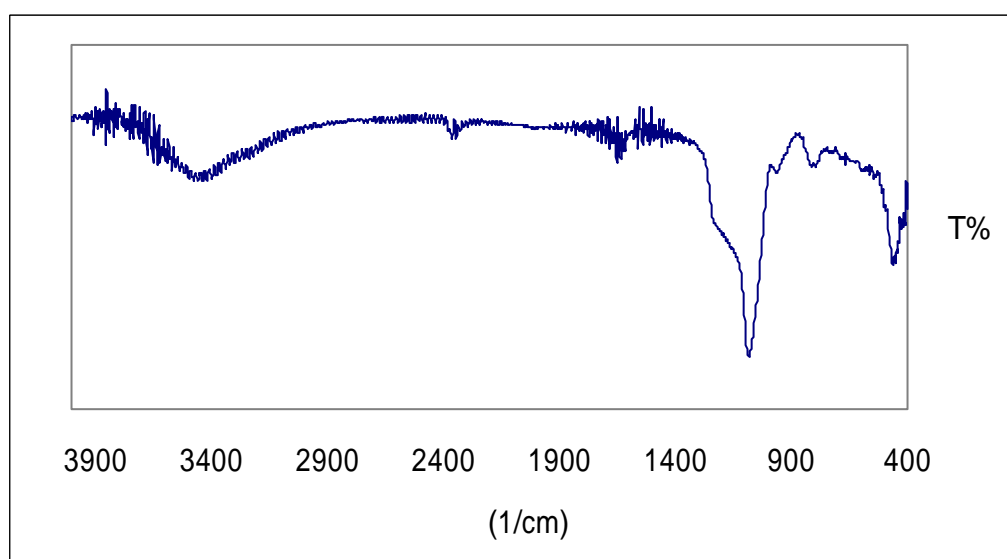


圖 4- 60 nanosol 之 IR 圖譜

我們可以由圖看出 nanosol 的 IR 圖譜含有較多 O—H 伸縮震盪形式之官能基，會造成的原因可能是 nanosol 本身含有 0.03wt% 的水分，這或許是造成 O—H 伸縮震盪形式之官能基特別明顯的原因。



合成之聚丙烯的紅外線光譜儀圖如圖 4-62，可以看出與文獻上之聚丙烯圖譜相同(圖 4-61)<sup>[30]</sup>，有波長為 2952~2972 $\text{cm}^{-1}$ ，2862~2882 $\text{cm}^{-1}$  及 1440~1470 $\text{cm}^{-1}$  之甲基( $\text{CH}_3$ )，波長為 2843~2863 $\text{cm}^{-1}$  之 H-C-H 官能基，波長為 2912~2929 $\text{cm}^{-1}$  之 H-C-H 官能基、波長為 1120~1180 $\text{cm}^{-1}$ 、885 $\text{cm}^{-1}$ ~1132 $\text{cm}^{-1}$  之 C-C 官能基、波長為 835~975 $\text{cm}^{-1}$  之末端甲基烷及波長為 800~830 $\text{cm}^{-1}$  之 C-C-C 官能基。圖 4-62 聚合條件為 0.03g $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒，壓力為 100Psi，聚合時間 2 小時，反應溫度 55 $^\circ\text{C}$ ，攪拌速度 400rpm，載體為 M/T6000，MAO 2ml。

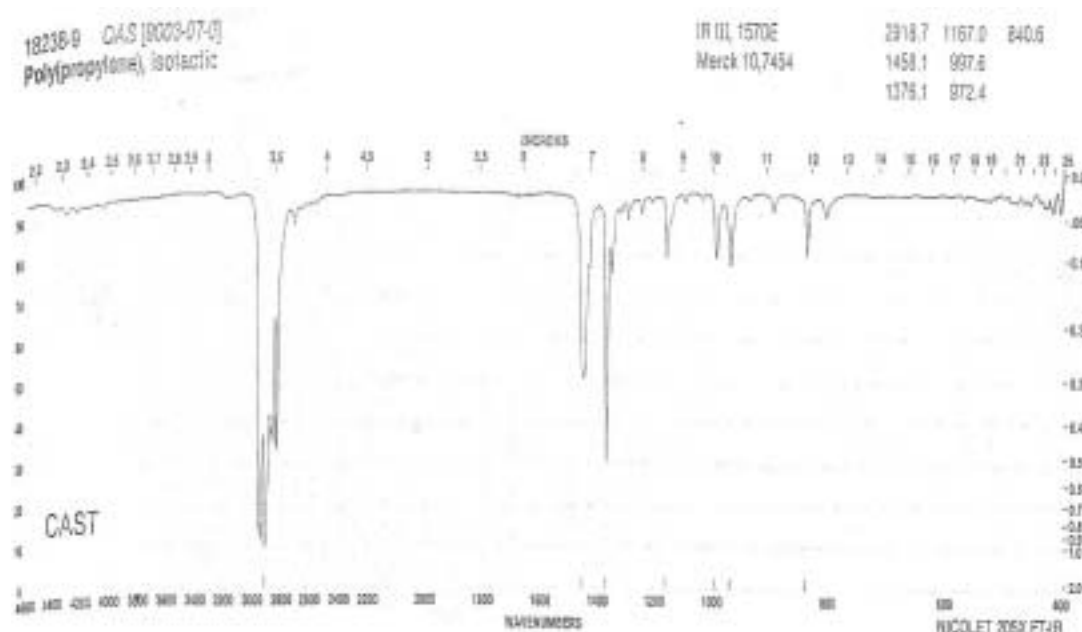


圖 4-61 同排聚丙烯之紅外線光譜圖<sup>[30]</sup>

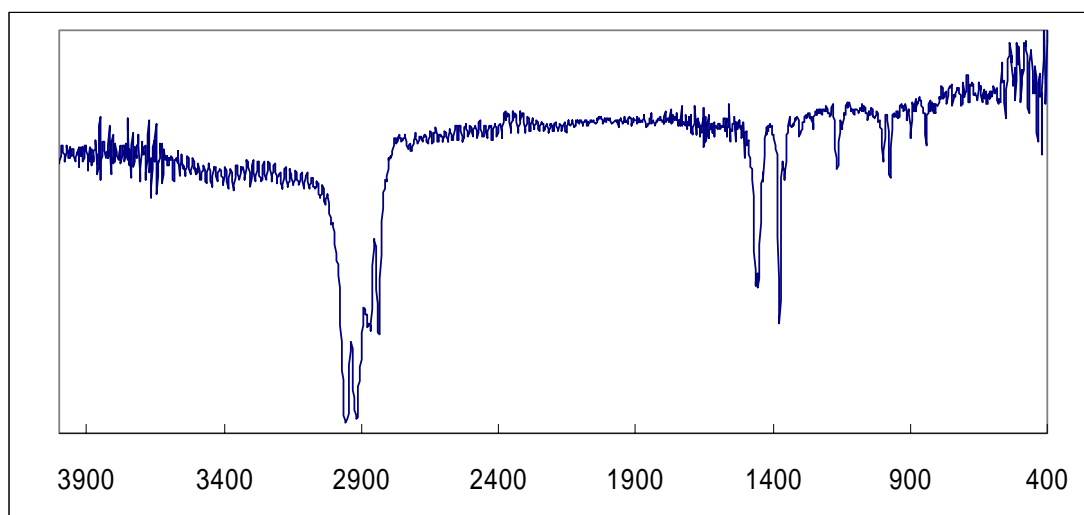


圖 4- 62 合成出之產物聚丙烯

#### 4-10 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-AES)之分析

表 4-21 可以觀察到各種載體製備成的觸媒所測量出來的 ICP-AES 分析結果，經由此表發現每一種載體都是  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  的 Zr 吸附量大於  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  的 Zr 吸附量，而且可以發現 Zr 的吸附量與反應物的產量並沒有明確的關聯性。表 4-21 之觸媒是以 0.5g 載體和 0.036g 活性物質製備及 450°C 下煅燒 4 小時而得。

表 4-21 不同載體之活性物吸附量

載體	活性物質	Zr(Wt%)	Al(Wt%)
M/T1500	$\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	0.786	0.828
	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	0.506	0.467
M/T6000	$\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	0.734	0.386
	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	0.473	2.09
RHA	$\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	0.679	1.09
	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	0.391	1.29
nanosol	$\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	0.386	1.10
	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	0.314	1.04

本研究之活性金屬為銦 (Zr)，而表 4-21 列出活性物重量百分比，由此可以計算出反應之活性大小，其計算公式如下所示；

$$\frac{\text{產量}}{(\text{支撐型觸媒使用量})(\text{活性物重量百分比})\left(\frac{1}{\text{原子量}}\right)} \times 2 \text{ hr} = \text{活性}$$

，銦之原子量為 91。

由表 4-22 可以發現粒徑大小對於反應活性的影響，粒徑較小的 M/T6000 其反應活性大於粒徑較大的 M/T1500。表 4-23 是載體之種類對於聚合反應活性之影響，可以發現每一種載體所製備之觸媒其反應活性都很大，其中 M/T1500 之反應活性雖然比較起來較差，但是也都大於 2000 Kg PP/mol Zr · hr。表 4-24 至表 4-27 為不同載體的助觸媒添加量對聚合反應活性之影響，可以發現在 2ml 以上的助觸媒添加量其反應活性皆大於 2000 Kg PP/mol Zr · hr。表 4-28 為 RHA 其反應溫度對聚合反應產活性之影響，可以看出反應溫度在 55°C 下有最佳的反應活性。

表 4- 22 載體之粒徑大小對於聚合反應活性之影響

		M/T1500	M/T6000
粒徑(nm)		700	5
活性	Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	2180.45	3450.73
	Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	2179.08	4777.66

表 4- 23 載體之種類對於聚合反應活性之影響

	RHA	nanosol	Stöber Method	
			M/T 6000	M/T 1500
粒徑(nm)	100	10~20	5	700
Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	3533.68	4471.42	3450.73	2180.45
Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	4142.71	4859.13	4777.66	2179.08

表 4- 24 載體為 M/T6000 其助觸媒添加量對聚合反應活性之影響

MAO 添加量	活性物質	
	Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>
0.5ml	1392.69	1321.07
1ml	2330.79	1715.47
2ml	3450.73	4777.66
3ml	3543.71	4970.05

表 4- 25 載體為 M/T1500 其助觸媒添加量對聚合反應活性之影響

MAO 添加量	活性物質	
	Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>
0.5ml	646.42	707.38
1ml	806.57	1016.11
2ml	2180.45	2179.08
3ml	3120.17	2751.58

表 4- 26 載體為 RHA 其助觸媒添加量對聚合反應活性之影響

MAO 添加量 \ 活性物質	Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>
	0.5ml	1163.75
1ml	1891.92	1819.22
2ml	3533.68	4142.71
3ml	4118.90	4701.28

表 4- 27 載體為 nanosol 其助觸媒添加量對聚合反應活性之影響

MAO 添加量 \ 活性物質	Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>
	0.5ml	1787.78
1ml	2553.97	2004.51
2ml	4471.42	4859.13
3ml	4538.21	5052.34

表 4- 28 RHA 其反應溫度對聚合反應產活性之影響

溫度(°C)	觸媒種類	
	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	$\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$
40	2843.27	1894.16
50	3541.47	2526.29
55	4142.71	3533.68
60	3692.75	2961.86
70	3083.96	2121.99

## 第五章 結論與建議

本論文主要是利用二氧化矽載體，以含浸法製備支撐型金屬茂觸媒並且用來催化泥漿式丙烯聚合反應。藉由改變載體、助觸媒、反應溫度、活性物質的變因，來比較各個條件對於聚丙烯產率、性質的影響，並探討載體的三種製備方法之競爭力。以下為此研究之主要發現並進行討論：

1. 三種製備二氧化矽載體的方法：稻殼灰分、Stöber Method 合成技術以及奈米級溶膠。我們可以用 Stöber Method 合成技術來合成出各種不同粒徑大小之二氧化矽，其中 M/T6000 載體，粒徑僅有 5nm，聚合出來的聚丙烯產量最高，物性佳。
2. 影響聚丙烯分子量的方法主要有四個因素，依照影響之大小為觸媒種類 > 反應溫度 > 載體粒徑 > 助觸媒添加量。熔點為聚丙烯重要物性之一，而影響熔點的因素也有四種，依照影響大小為觸媒種類 > 反應溫度 > 載體粒徑 > 助觸媒添加量。整體來看  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒聚合出來的聚丙烯其物性都比  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒來得好，而分子量和熔點都是隨著反應溫度下降而遞增，聚丙烯熔點高低會受分子量大小與同排聚丙烯排列度大小兩個因



素影響，而這兩種因素都隨反應溫度降低而提升。而載體粒徑我們也可以觀察到相同製備方式來看，奈米級的載體會有較佳的物性。而分子量和熔點都是隨著 MAO 的添加量增加而遞增，並且本研究在 MAO 添加量 2ml 時會有明顯提升的熔點和分子量。

3. 在產量方面以載體 M/T6000 製備  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒在反應溫度  $55^\circ\text{C}$ 、助觸媒 MAO 2ml 下擁有最好的產量。

建議：

1. M/T6000 雖然粒徑非常小只有 5nm，但是粒徑若小到某一個極限時，反而會產生反效果，因為粒徑如果太小會使得孔洞的孔徑也太小，這時活性物質反而不容易進入到孔洞內，所以並不是粒徑越小越好。因此可以進一步研究粒徑的極限值，找出最佳奈米級粒徑。另外長春公司提供之奈米級溶膠雖然產量以及物性都不是最佳，但是如果可以將其分散穩定而且水份完全去除，或許產量會有不一樣的結果。而 RHA 聚合出來的聚丙烯其產量及物性都不差，頗具有潛力，而且成本低廉，若大量製備更可降低成本。
2. 稻殼灰分中酸洗程序是得到高純度稻殼灰分的必要步驟，而且一定要先酸洗後才能熱解及煅燒，若程序相反則無法獲得高二氧化

矽純度的稻殼灰分。

3. 載體M/T6000在鍛燒前先磨細並且放入120°C烘箱過夜再進行鍛燒，以確保水份完全去除以及載體的分散度。奈米級載體最後再加上超音波震盪的程序，以防止聚集(aggregate)的現象產生
4. 觸媒製備時，一定要把載體磨細，將活性物質分散均勻，洗觸媒的時候也要拿捏恰當。洗不乾淨可能會造成觸媒有均相也有異相的情形產生，用來聚合時其產量和物性就會受到影響而無法看出趨勢；洗太多次也有可能把活性物質都洗掉了。
5. 可利用均相及異相觸媒做比較，觀察產量及物化性，並配合ICP-AES 做研究。
6. 所有載體可經由 BET 作測試，可以更確定其表面積大小。

## 第六章 參考文獻

- [1] 林建中，「高分子化學原理」第七版，歐亞書局（1981）。
- [2] 林俊雄，「C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub> 烯烴利用技術」，化工技術第五卷第九期，132-147（1997）。
- [3] 王先知，「Metallocene 觸媒在聚烯烴上之應用」，化工技術第五卷第九期，172-179（1997）。
- [4] 產業分析師 陳亭秀，全球聚丙烯市場發展趨勢，工研院經資中心，（2002/06/21）。
- [5] 聶穎、燕豐，「國內外聚丙烯的生產消費現狀及發展前景」，化工文摘 2008 年 02 期，18-21（2008）。
- [6] G. C. Bond, "Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications", Clarendon Press, Oxford, UK,（1987）。
- [7] 吳明賢，「Co(Salen)錯合物和含鈷金屬孔洞異相觸媒的合成、鑑定及催化研究」，中央大學化學研究所論文（2004）。
- [8] 余昭穎，「Metallocene 觸媒在氫化上的應用」，化工技術第 10 卷第 10 期，104-110（2002）。
- [9] 丁晴，『Metallocene 系列觸媒之發展與應用』，化工技術第九卷第六期，156-172（2001）。

- [10] 鄭孟勳，「以有機茂金屬觸媒合成丙烯-原冰烯之 COC 共聚物及其物性探討」，中央大學化學研究所論文（2000）。
- [11] 柯富升，「奈米支撐型雙金屬茂觸媒系統催化丙烯聚合反應之研究」，東海大學化工研究所論文（2006）。
- [12] 蔡信行，「烯烴聚合及其第四代觸媒的發展與新應用」，化工技術第 13 卷第一期，177-192（2005）。
- [13] 黃晟銘，「支撐型金屬茂觸媒系統催化丙烯聚合反應之研究」，東海大學化工研究所論文（2007）。
- [14] 王先知，「觸媒於聚合反應之應用」，化工技術第二卷第三期，86-94（1994）。
- [15] 莊伯璋，「鉻觸媒催化乙烯聚合反應研究」東海大學化學工程研究所論文（2004）。
- [16] J. J. ZACCA, J. A. DEBLING and W. H. RAY, "Reactor residence time distribution effects on the multistage polymerization of olefins-I. Basic principles and illustrative examples, polypropylene", Chem. Eng. Sci., 51, 4859-4886（1996）。
- [17] 倪禮豐，「稻殼再利用技術」，花蓮區農業專訊 61:19-20(2007)。
- [18] 倪禮豐，「水稻廢棄資材之利用」，花蓮區農業專訊 43:21-24（2003）。

- [19] 李昆展，「以稻殼灰分初濕含浸製備擔體銅觸媒之研究」，國立中央大學化學工程研究所論文（2001）。
- [20] M. A. K. Patel, and P. Prasanna, "Effect of Thermal and Chemical Treatment on Carbon and Silica Contents in Rice Husk", *J. Mater. Sci.*, 20, 4387 (1987)。
- [21] D. F. Houston, "Rice Hulls", *Rice Chemistry and technology*, Chapter 12, Houston, D. F., Eds., American of Association of Cereal Chemistry, St. Paul. Minnessota (1972)。
- [22] 郭茂穗，「以不同方法製備稻殼灰分-氧化鋁擔載鎳觸媒之研究」，國立中央大學化學工程研究所論文（2003）。
- [23] Naoki Shimura, Makoto Ogawa, "Preparation of surfactant templated nanoporous silica spherical particles by the Stöber method. Effect of solvent composition on the particle size", *Journal of Materials Science*, 42(14), 5299-5306 (2007)。
- [24] M. de Fátima V. Marques, C. C. Pombo, R. A.Siva, A. Conte, "Binary metallocene supported catalyst for propylene polymerization", *European Polym. J.*, 39, 561-567 (2003)。
- [25] J. Xu, L. Feng, "Characterization of isotactic polypropylene prepared with dimethylsilyl bis(1-indenyl)zirconium

- dichloride supported on methylaluminoxane pretreated silica”,  
European Polymer Journal,35,1289-1294 (1999)。
- [26] 陳郁文,「奈米小紅娘」,科學發展,2003年10月370期,34~39  
(2003)。
- [27] 葉安義,「奈米科技與食品」,科學發展,2007年10月418期,  
42~47 (2007)。
- [28] Edward P. Moore, Jr., Polypropylene Handbook,Hanser (1996)。
- [29] Madri Smit, Xuejing Zheng, Joachim Loos, Cor E. Koning,John C.  
Chadwick, Journal of Polym. Sci. : Polym. Chem. , 43,4734-2748  
(2005)。
- [30] Charles J. Pouchert, The Aldrich Library of FT-IR Spectra Edition 1,  
Milwaukee, Wis. : Aldrich Chemical Co. (1985)。