

摘要

本論文是探討支撐型金屬茂觸媒催化丙烯聚合反應之研究，利用含浸法製備支撐型觸媒，進行泥漿式之聚合反應。本研究使用蒙脫土載體去製備 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 和 $\text{MeSi}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 支撐型金屬茂觸媒而對丙烯進行聚合反應。首先我們先尋求最適當之載體，然後探討不同反應條件對同排聚丙烯之產量、分子量、熔點的影響，並且進而分析支撐型觸媒與產物之物性(包括 ICP-AES, FTIR, BET, XRD, DSC, GPC, OM, ^{13}C -NMR, TFSEM 之分析)。

從研究中發現金屬茂觸媒支撐在蒙脫土之觸媒有較好之產量和活性，卻未能吸附較多之活性物，此載體在 450°C 鍛燒有最大的產量和活性。 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 支撐型觸媒雖有較高之產量，但其熔點並不比文獻^[13]上的高， $\text{MeSi}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 支撐型觸所測之熔點卻比文獻^[13]高。

我們發現最佳之反應溫度為 55°C 和最佳助觸媒 MAO 之添加量為 3ml，由 DSC 顯示聚丙烯之熔點隨反應溫度之降低和添加助觸媒量之增加而遞增。

Abstract

The purpose of this thesis is to study supported metallocene catalysts prepared by impregnation method for propylene polymerization in a slurry reactor. A montmorillonite particle was used as the support to prepare an $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ and a $\text{MeSi}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ catalyst for propylene polymerization of propylene. First we change calcination temperature to find the best support. Then, we studied the effect of reaction condition on isotactic polypropylene yield, molecular weight, and its melting point. Finally, the catalyst and the polymer produced were characterized with ICP-AES, FTIR, BET, XRD, DSC, GPC, OM, ^{13}C -NMR, TFSEM.

We found that metallocene supported on montmorillonite particle had the better yield and activity, but it didn't contain high Zr content. The supports calcined at 450 °C had best yield and activity. We found that $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ catalyst had the better yield, but its product did not have higher melting point (T_m) than that reported before. And $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ catalyst had higher melting point(T_m) than that reported before.

We found the optimum polymerization temperature was 55°C and the amount of external MAO in the reaction mixture was MAO 3ml. DSC results indicated that polymer melting point increased with the decrease of polymerization temperature and the increase of MAO.

誌謝

首先誠摯的感謝指導教授李國禎博士，老師悉心的教導使我得以一窺觸媒反應工程的深奧，不時的討論並指點我正確的方向，使我在這兩年中獲益匪淺。

另外感謝口試委員王奕凱老師與吳榮宗老師，對於論文內容提供許多寶貴意見與匡正之處，使得本論文得以更臻完善，在此一併致上謝意。

同時感謝一路以來支持我的朋友、同學，你們給予實質上的建議及幫忙。最後給我摯愛的家人，謝謝你們的支持，讓我心無旁騖的在學業上的努力，順利完成研究所的求學階段。

目錄

中文摘要-----	I
英文摘要-----	II
誌謝-----	IV
目錄-----	V
圖目錄-----	IX
表目錄-----	XIV
第一章 緒論-----	1
1-1 前言-----	1
1-2 全球聚丙烯市場概況-----	1
1-3 我國聚丙烯市場概況-----	2
1-4 聚丙烯發展-----	3
第二章 文獻回顧-----	4
2-1 金屬茂觸媒和齊格勒-那達觸媒之發展-----	4
2-2 有機金屬 Ferrocene 觸媒介紹-----	5
2-3 助觸媒甲基氧化鋁(MAO)之介紹-----	9
2-4 Metallocene 觸媒反應機構-----	12

2-5 金屬茂觸媒的優點-----	15
2-6 支撐型金屬茂觸媒-----	19
2-7 載體之簡介-----	20
2-8 製備支撐型金屬茂觸媒之反應機構-----	23
第三章 實驗系統-----	27
3-1 實驗設計-----	27
3-2 實驗藥品及設備-----	28
3-2.1 實驗氣體與液體-----	28
3-2.2 實驗藥品-----	29
3-2.3 實驗儀器-----	30
3-2.4 分析儀器-----	31
3-3 實驗流程-----	34
3-4 觸媒的製備-----	35
3-5 丙烯聚合反應-----	37
3-5.1 助觸媒為 MAO 的丙烯聚合反應-----	37
3-6 掃瞄式電子顯微鏡 (SEM) /熱場發射掃瞄式顯微鏡 (TFSEM)分析-----	39
3-7 微差掃描式分析儀(DSC)實驗-----	41
3-8 光學顯微鏡(OM)實驗-----	42

3-9 核磁共振儀 (NMR) -----	43
3-10 X 射線繞射(XRD)實驗-----	45
3-11 感應耦合電漿原子發射光譜分析法(ICP-AES)-----	47
3-12 表面積(BET)分析法-----	48
3-13 凝膠滲透層析儀法 (GPC) -----	50
3-14 傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)之原理與分析-----	52
第四章 結果與討論-----	53
4-1 變因為載體之鍛燒溫度-----	55
4-1.1 對載體表面積之影響-----	55
4-1.2 對載體層間距離之影響-----	59
4-1.3 對載體表面羥基之影響-----	61
4-1.4 對活性物(Zr)吸附量之影響-----	62
4-1.5 對聚合反應產量之影響-----	64
4-1.6 對聚合反應活性之影響-----	66
4-1.7 對聚合反應產物熔點之影響-----	68
4-2 變因為助觸媒之添加量-----	70
4-2.1 對聚合反應產量與高分子熔點之影響-----	70
4-2.2 對聚合反應產物分子量之影響-----	73
4-3 變因為聚合反應之時間-----	74

4-3.1 對聚合反應產量之影響-----	74
4-3.2 對聚合反應產物分子量與熔點之影響-----	76
4-4 變因為聚合反應之溫度-----	78
4-4.1 對聚合反應產量與聚合物熔點之影響-----	78
4-4.2 對聚合反應產物分子量之影響-----	81
4-4.3 不同觸媒聚合高分子之分子量比較-----	82
4-5 變因為聚合反應之壓力-----	87
4-5.1 對聚合反應產量與其物性之影響-----	87
4-6 核磁共振儀(NMR)之分析-----	90
4-7 光學顯微鏡(OM)之分析-----	91
4-8 傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)之分析-----	93
4-9 X 射線繞射(XRD)之分析-----	94
4-10 熱場發射掃描式顯微鏡(TFSEM)之分析-----	98
第五章 結果與建議-----	104
參考文獻-----	106

圖目錄

圖 1-1 PP 用途分佈數量及比率-----	2
圖 2-1 第一個 metallocene 化合物:ferrocene 之結構示意圖----	5
圖 2-2 metallocene 觸媒的通式-----	6
圖 2-3 MAO 之直鏈狀與環狀結構圖-----	9
圖 2-4 甲基氧化鋁烷基化活化金屬茂觸媒-----	11
圖 2-5 活化位置機構-----	13
圖 2-6 金屬茂觸媒 Indenyl 系列-----	13
圖 2-7 金屬茂觸媒 Fused ring 系列-----	13
圖 2-8 不同種類聚烯烴觸媒對分子量分布的影響-----	15
圖 2-9 constrained geometry catalyst 結構示意圖-----	16
圖 2-10 C_2 對稱性及 C_s 對稱性之 Metallocene 觸媒-----	17
圖2-11 礦物的結晶構造-----	20
圖 2-12 製備支撐型金屬茂觸媒系統方法-----	23
圖 2-13 聚丙烯的三種立體分子結構-----	24
圖 2-14 三種不同聚丙烯分子排列之 X 光繞射分析圖-----	25
圖 2-15 同排聚丙烯之紅外線光譜圖-----	26
圖 3-1 高溫鍛燒爐系統-----	32

圖 3-2 手套箱裝置示意圖-----	32
圖 3-3 聚合反應實驗裝置圖-----	33
圖 3-4 觸媒製作流程圖-----	36
圖 3-5 聚合反應流程圖-----	38
圖 3-6 光學顯微鏡及其各部位名稱-----	42
圖3-7 Waters Alliance GPCV- 2000 Series System (前視圖) ---	51
圖 4-1 不同鍛燒溫度對 BET 表面積之關係圖-----	56
圖4-2 蒙脫土(300°C鍛燒)之等溫吸附/脫附曲線圖-----	57
圖 4-3 蒙脫土(400°C鍛燒)之等溫吸附/脫附曲線圖-----	57
圖 4-4 蒙脫土 (500°C 鍛燒) 之等溫吸附/脫附曲線圖-----	58
圖 4-5 蒙脫土 (600°C 鍛燒) 之等溫吸附/脫附曲線圖-----	58
圖 4-6 不同鍛燒溫度對孔徑分佈圖之關係圖-----	59
圖 4-7 蒙脫土未鍛燒與經鍛燒 200~600°C 的 XRD 疊圖-----	60
圖 4-8 載體在不同鍛燒溫度之 FTIR 圖-----	62
圖 4-9 不同觸媒之載體鍛燒溫度對活性物吸附量之關係圖-----	63
圖 4-10 不同觸媒之載體鍛燒溫度對產量之關係圖-----	65
圖 4-11 不同觸媒在不同鍛燒溫度對反應活性之關係圖-----	67
圖 4-12 不同觸媒在不同鍛燒溫度對產物熔點的關係圖-----	69
圖 4-13 MAO 添加量對產量之關係圖-----	71

圖 4-14 MAO 添加量對反應活性之關係圖-----	72
圖 4-15 MAO 添加量對熔點之關係圖-----	72
圖 4-16 MAO 添加量對分子量之關係圖-----	73
圖 4-17 反應時間對產量的關係圖-----	75
圖 4-18 反應時間對分子量的關係圖-----	77
圖 4-19 反應時間對熔點的關係圖-----	77
圖 4-20 反應溫度對產量的關係圖-----	80
圖 4-21 反應溫度對反應活性的關係圖-----	80
圖 4-22 反應溫度對熔點的關係圖-----	81
圖 4-23 反應溫度對分子量之關係圖-----	82
圖 4-24 Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂ 支撐型觸媒反應溫度對產物分子量 之關係圖-----	85
圖 4-25 Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ 支撐型觸媒反應溫度對產物分子量之關 係圖-----	85
圖 4-26 Mix 2:1 支撐型觸媒反應溫度對產物分子量之關係圖-	86
圖 4-27 Mix 1:1 支撐型觸媒反應溫度對產物分子量之關係圖-	86
圖 4-28 Mix 1:2 支撐型觸媒反應溫度對產物分子量之關係圖-	87
圖 4-29 反應壓力對產量之關係圖-----	88
圖 4-30 反應壓力對產物分子量之關係圖-----	89

圖 4-31 支反應壓力對產物熔點之關係圖-----	89
圖 4-32 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒在 50 °C 下聚合產物之 NMR 圖	91
圖 4-33 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 支撐型觸媒在 55 °C 聚合產物之 OM 圖---	92
圖 4-34 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 支撐型觸媒在 55 °C 聚合產物之 OM 圖-----	92
圖 4-35 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 支撐型觸媒聚合同排聚丙烯之 FTIR 圖-----	93
圖 4-36 支撐型 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒在 55°C 下聚合產物之 XRD 圖-----	95
圖 4-37 支撐型 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒在 40°C 下聚合產物之 XRD 圖-----	95
圖 4-38 撐型 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒在 50°C 下聚合產物之 XRD 圖-----	96
圖 4-39 支撐型 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒在 55°C 下聚合產物之 XRD 圖-----	96
圖 4-40 支撐型 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒在 60°C 下聚合產物之 XRD 圖-----	97
圖 4-41 支撐型 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒在 70°C 下聚合產物之 XRD 圖-----	97

圖 4-42 原始蒙脫土之 SEM 圖-----	99
圖 4-43 蒙脫土經 450 °C 鍛燒之 SEM 圖-----	99
圖 4-44 Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂ 支撐型觸媒(載體鍛燒 450 °C)之 SEM 圖-----	98
圖 4-45 Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ 支撐型觸媒(載體鍛燒 450 °C)之 SEM 圖	100
圖 4-46 Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂ 支撐型觸媒聚合 0.5 小時產物之 SEM 圖-----	101
圖 4-47 Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂ 支撐型觸媒聚合 1 小時產物之 SEM 圖-----	101
圖 4-48 Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂ 支撐型觸媒聚合 1.5 小時產物之 SEM 圖-----	102
圖 4-49 Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂ 支撐型觸媒聚合 2 小時產物之 SEM 圖-----	102
圖 4-50 Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂ 觸媒聚合溫度 40°C , 反應 2 小時產 物 SEM 圖-----	103
圖 4-51 Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂ 觸媒聚合溫度 70°C , 反應 2 小時產 物 SEM 圖-----	103

表目錄

表 2-1 茂金屬結構的演化-----	8
表 2-2 不同分子排列之聚丙烯基本性質比較-----	26
表 3-1 氣體與液體純度與購買公司一覽表-----	28
表 3-2 藥品等級與製造廠商一覽表-----	29
表 3-3 儀器設備型號與製造廠商一覽表-----	30
表 3-4 分析儀器設備型號與廠商一覽表-----	31
表 4-1 不同鍛燒溫度對 BET 表面積之影響-----	56
表 4-2 蒙脫土未鍛燒與經鍛燒 200~600°C 之層間距離-----	60
表 4-3 不同觸媒之載體在不同鍛燒溫度的活性物吸附量-----	63
表 4-4 不同觸媒之載體在不同鍛燒溫度的產量-----	65
表 4-5 不同觸媒在不同鍛燒溫度之反應活性-----	67
表 4-6 不同觸媒在不同鍛燒溫度所聚合之產物熔點-----	68
表 4-7 不同 MAO 添加量對產量 活性 產物熔點的影響-----	71
表 4-8 不同 MAO 添加量對分子量之影響-----	73
表 4-9 反應時間對產量的影響-----	75
表 4-10 反應時間對分子量的影響-----	76
表 4-11 反應時間對熔點的影響-----	76

表 4-12 反應溫度對產量的影響-----	79
表 4-13 反應溫度對反應活性的影響-----	79
表 4-14 反應溫度對產物熔點的影響-----	79
表 4-15 反應溫度對分子量的關係-----	82
表 4-16 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 支撐型觸媒反應溫度對產物分子量 之影響-----	83
表 4-17 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 支撐型觸媒反應溫度對產物分子量之影 響-----	83
表 4-18 Mix 2:1 支撐型觸媒反應溫度對產物分子量之影響----	84
表 4-19 Mix 1:1 支撐型觸媒反應溫度對產物分子量之影響----	84
表 4-20 Mix 1:2 支撐型觸媒反應溫度對產物分子量之影響-----	84
表 4-21 反應壓力對產量、產物熔點之影響-----	88
表 4-22 反應壓力對產物分子量之影響-----	88
表 4-23 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 支撐型觸媒對 $\%(\text{mmmm})$ 之影響----	90