

# 第一章 緒論

## 1-1 前言

聚丙烯(Polypropylene, PP)是熱塑性塑膠中發展最快的一種，聚丙烯的主要用途是生產注塑製品，其中貨物周轉箱是其主要用途；此外，由於其密度低，具有良好的機械性能，因此也大量用於汽車配件。另外聚丙烯在纖維和薄膜方面所佔的比例也很大。

## 1-2 全球聚丙烯市場概況 <sup>[15]</sup>

由於 Metallocene 觸媒新產品的發展及亞洲地區經濟復甦而迅速增長的需求，將給全球聚丙烯生產廠商很大的鼓勵。2000-2005 年世界聚丙烯的需求年均增長率達 7%，2005 年全球聚丙烯需求量達 3800 萬公噸左右。2001 年全球聚丙烯的產能及需求情況，除中國大陸有較大缺口外，其它地區基本上均是產能大於需求，亞洲成為主要的生產區域與消費區域，為全球聚丙烯市場競爭焦點，屆時國際聚丙烯產能過剩，將對中國大陸的聚丙烯生產廠造成巨大的壓力。

### 1-3 我國聚丙烯市場概況 <sup>[15]</sup>

我國的聚丙烯產業是開始於 1976 年，國內目前擁有 PP 生產量較大的廠商有三家，包括台化年產 30 萬公噸、福聚 36 萬公噸及永嘉的 36 萬公噸。PP 主要使用於薄膜或吹袋，數量達 148,815 公噸，佔內銷量的 36.8%，其次則是使用於射出成型，數量達 109,325 公噸，比率佔 27.1%，而一般(押出)成型比率亦有 13.6%之多，其餘均低於 10%，分別使用於抽絲、編織袋、吹瓶等方面，亦有使用於汽車的零配件、加纖或耐火材料混練製成複合材料，以提高 PP 之附加價值等。其詳細用途分佈數量及比率如圖 1-1。

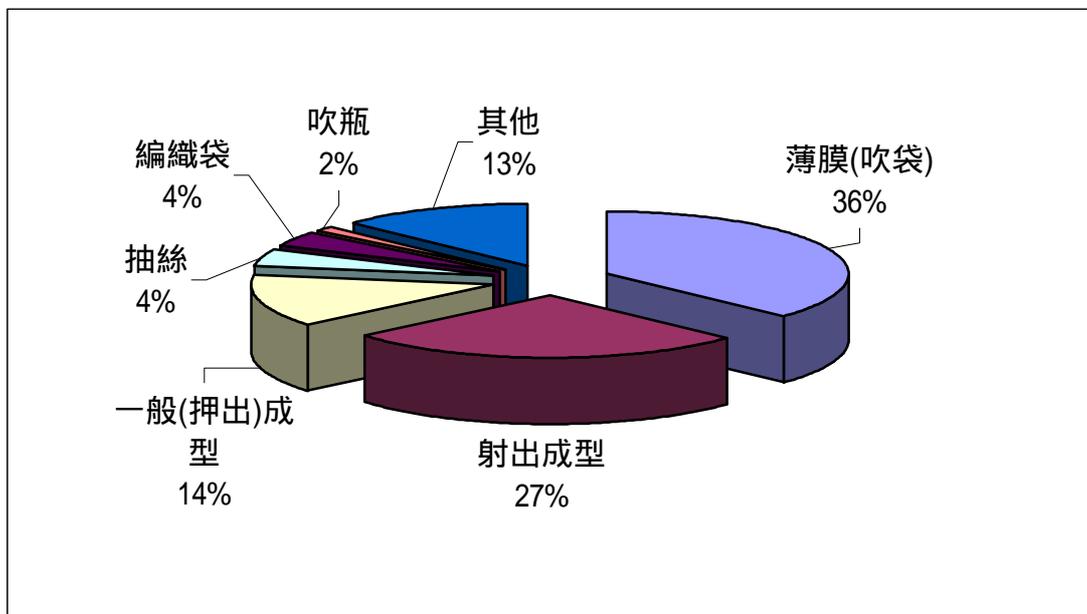


圖 1-1 PP 用途分佈數量及比率

## 1-4 聚丙烯發展 <sup>[15]</sup>

聚丙烯(PP)是一種用途廣泛的泛用型塑膠，是丙烯最重要的下游衍生產品，佔全球丙烯需求量的 50%，聚丙烯是成長最快的泛用塑膠，總產量僅次於聚乙烯。從 1991 年起全球產量年平均成長率為 9%，在泛用塑膠中成長速度僅次於 LLDPE。在 1997~2002 年間，全球聚丙烯需求年平均成長率為 7.1%，聚丙烯需求成長快速的原因可簡單歸納為以下幾點，即便宜、輕、良好的加工性和用途廣泛，加上催化劑和新技术的開發進一步促進應用領域的擴大，如汽車和食品包裝等新用途的發展，均進一步促進需求的成長。中國大陸近年來對聚丙烯塑膠需求保持 2 位數成長，其市場應足以提供週邊國家消化新增的 PP 產能，國內台化公司 2001 年在六輕中新增 30 萬噸 PP 產能，大陸市場仍足以消化台灣新增的產量，相對減輕福聚在內銷市場的壓力；而出口的部分，在內銷市場無法順利取代，外銷將是 PP 業者未來努力的目標。

## 第二章 文獻回顧

### 2-1 金屬茂觸媒和齊格勒-那達觸媒之發展 【1】【2】【4】【6】

聚合反應是石化工業中最重要之反應，主要產品包括塑膠、橡膠及合成纖維。聚合反應使用之觸媒與一般之觸媒不同，因此觸媒活性必須相當高，使用微量觸媒，才不至於影響產品之品質。主要原料可分為乙烯、丙烯、丁二烯與苯乙烯等。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 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。最早使用 Ziegler- Natta 觸媒，之後由於產品要求，觸媒不斷改良，提高其活性，最近幾年來 metallocene 觸媒經過改良後，而使高分子聚合反應產生突破性之發展。其實，metallocene 觸媒並非新的物質，早於 1955 年即被發現，但由於活性不佳，因此不被重視，讓  $TiCl_3$  及  $TiCl_4$  之 Ziegler- Natta 觸媒獨霸天下。直到新的活化劑(activator)被發現，此即為 methyl aluminoxane(MAO)，metallocene 才再燃起火花。雖有 MAO 配合時可得到高活性，但缺點是 MAO 消耗量大，因此必須繼續改良此化合物。

## 2-2 有機金屬 Ferrocene 觸媒介紹 <sup>[7][8][9][10]</sup>

而由 ferrocene (圖 2-1) 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  $\text{rac-Et[Ind]}_2\text{ZrCl}_2$  及  $\text{rac-Et[IndH}_4\text{]}_2\text{ZrCl}_2$  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

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)”。 metallocene 觸媒的通式如圖 2-2：

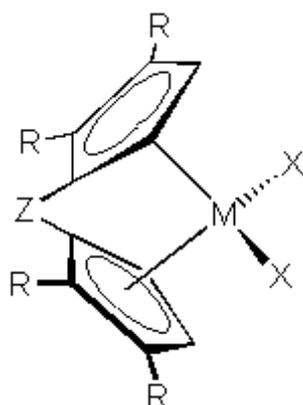
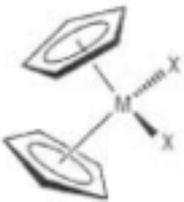
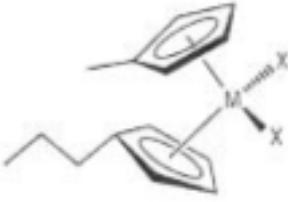
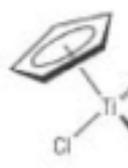
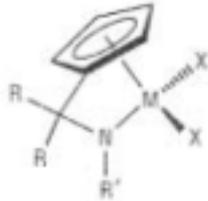
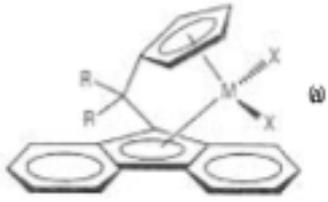
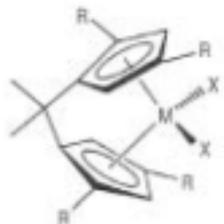


圖 2-2 metallocene 觸媒的通式

其中的過渡金屬(M)通常為鈦(Ti)、鋯(Zr)、鉿(Hf)、釷(Sc)、釷(Y)、鐳(Yb)、釷(Sm)、鈾(U)及釷(Th)等，X則為Cl或烷基，Z則為架橋官能基，通常為C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>或CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>，而R為H或烷基。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列舉了近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 [7]

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	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>[8][9][10]</sup>

助觸媒甲基氧化鋁 (MAO) 是由三甲基鋁與水反應而得到的寡聚合物，含有 Al-O-Al 鍵結。此寡聚的結構還未廣泛研究出來，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 2-3)，且環狀結構比直鏈狀穩定，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。

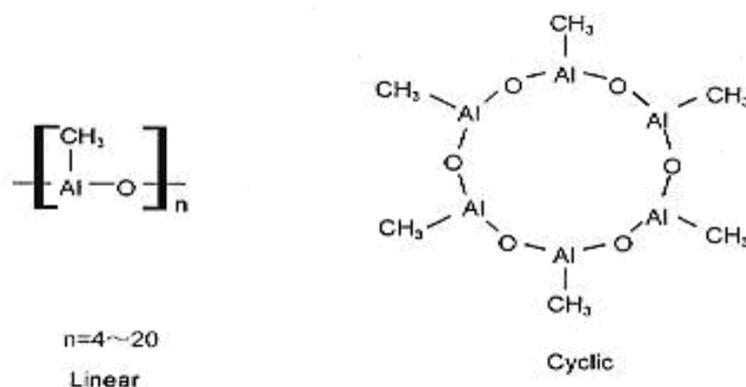


圖 2-3 MAO 之直鏈狀與環狀結構圖

除了甲基氧化鋁外，也有由三乙基鋁( $\text{AlEt}_3$ , TEA)與三異丁基鋁(triisobutylaluminum, TIBA)兩者分別與水反應各為乙基氧化鋁(ethylaluminoxane, EAO)與異丁基氧化鋁(triisobutylaluminum, IBAO)，均可做為助觸媒，但活性均不如甲基氧化鋁。

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 2-4）：

- （1）作為金屬茂觸媒的烷基化試劑（alkylating agent），鋁原子上的甲烷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。

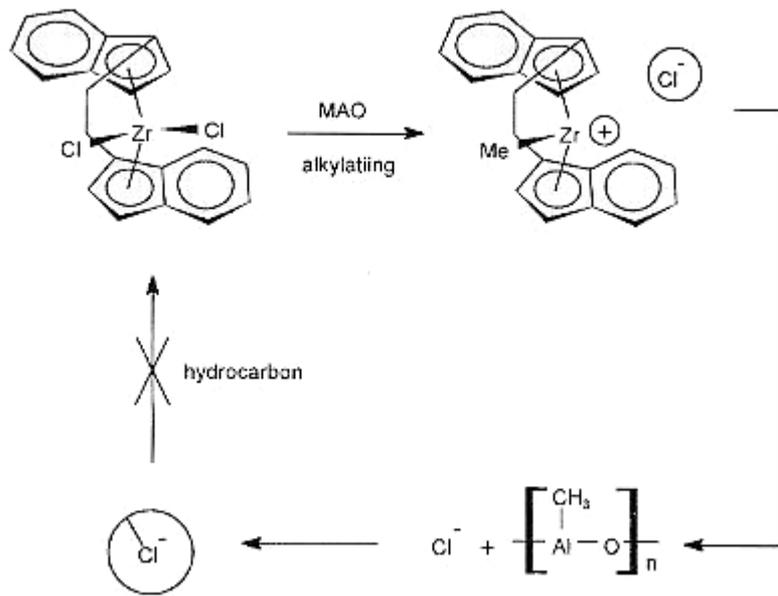


圖 2-4 甲基氧化鋁烷基化活化金屬茂觸媒<sup>[8]</sup>

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 【4】【10】

Metallocene 觸媒與傳統的 Ziegler-Natta 異相觸媒最主要的不同點在於 metallocene 的分子結構非常明確，聚合反應發生在分子的一個點，也就是過渡金屬上。高分子化學家喜歡將 metallocene 觸媒表示成單點觸媒(single-site catalyst)，有別於一般傳統觸媒具有多重活化位置的特性。一般相信 metallocene 觸媒的活化位置具有陽離子的特性，有人提出鋯觸媒  $L_2ZrCl_2$ (zirconium catalyst, where L represents the pi ligands)形成活化位置的機構如圖 2-5。包括開始的時候 MAO 與觸媒的錯合，接著  $Cl-CH_3$  進行交換形成  $L_2Zr(CH_3)_2$ ，再進一步與 MAO 作用還原成具有帶正電之活性中心，始與烯烴單體進行反應進而得到高分子。

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 Indenyl 配位基，如圖 2-6，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 Fused ring 系列也可以取代 Indenyl，如圖 2-7，而聚合丙烯 syndiotactic PP。

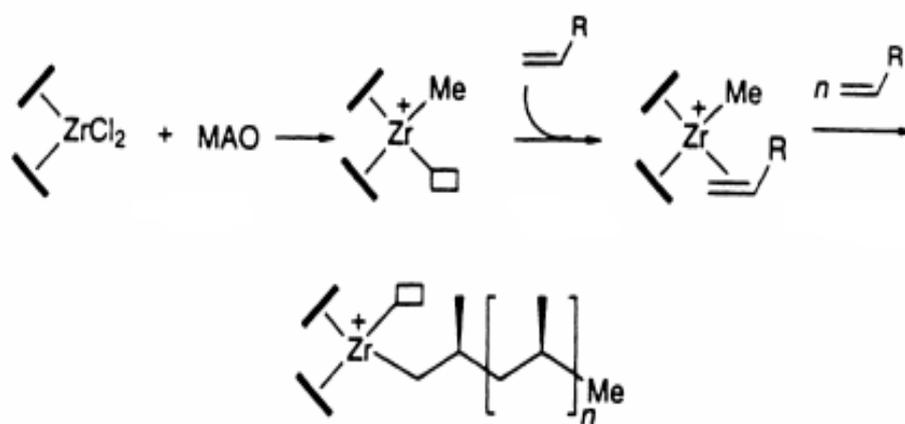


圖 2-5

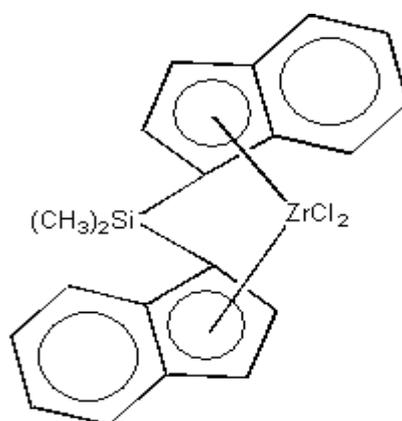


圖 2-6

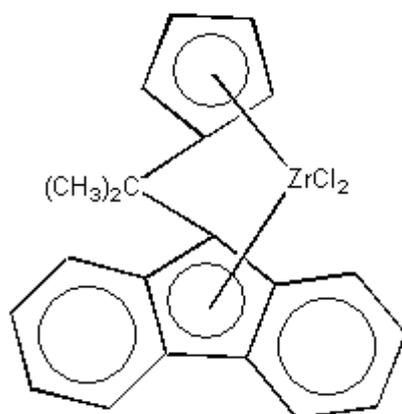


圖 2-7

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。

## 2-5 金屬茂觸媒的優點<sup>[4][8][10]</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 2-8）械性質較佳。

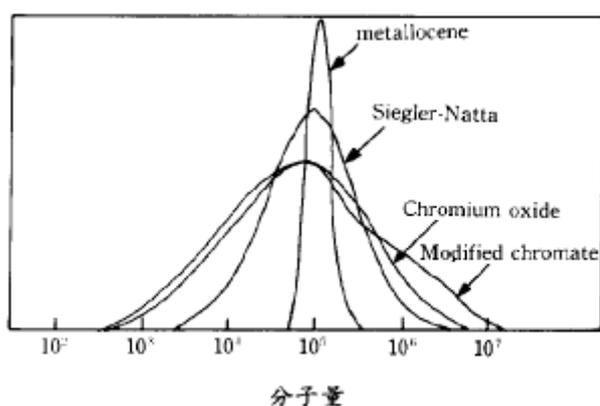


圖 2-8 不同種類聚烯烴觸媒對分子量分布的影響<sup>[11]</sup>

- (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 聚合之共聚乙稀的密度可以低到 0.86 左右，其中最著名的例子就是（圖 2-9）

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，因它所具有之熱安定性、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。

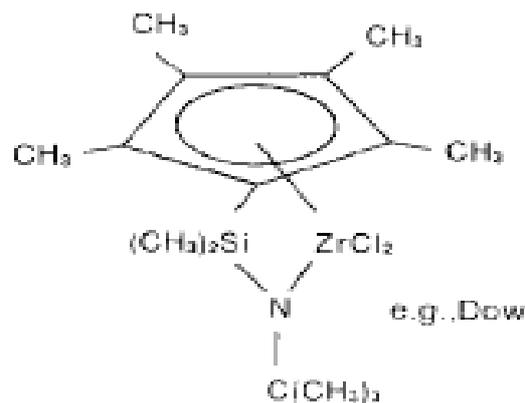


圖 2-9 constrained geometry catalyst 結構示意圖 【4】

(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 的立體特異性，而含有  $C_2$  對稱性的金屬茂觸媒則得到 isotactic 的聚烯烴（圖 2-10）。

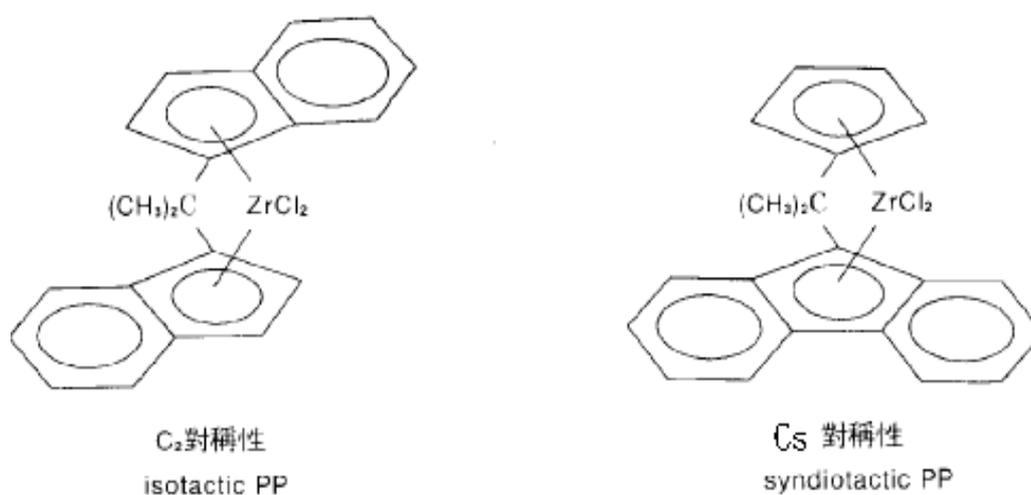


圖 2-10  $C_2$  對稱性及  $C_s$  對稱性之 Metallocene 觸媒<sup>[4]</sup>

(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 支撐型金屬茂觸媒 <sup>[9][13][14][16]</sup>

一般來說金屬茂觸媒系統不適合在氣相或漿狀反應器中使用，通常只用在均相反應中，但是很容易造成反應器的積垢現象，加上助觸媒甲基氧化鋁價格昂貴，為了有效活化金屬茂觸媒往往需要添加大量之甲基氧化鋁(通常金屬茂觸媒與甲基氧化鋁(MAO)之莫耳比為1/1000)，因此在成本上無法與價格便宜之齊格勒-那達觸媒系統相較。而所生成之聚合物的顆粒大小亦不易控制。因此製備支撐型金屬茂觸媒不僅可將金屬茂觸媒之發展推廣至氣相或漿狀反應，進而提升合成之聚合物的型態、密度及控制顆粒大小，並減少反應器之積垢現象與降低甲基氧化鋁之使用量。

支撐型金屬茂觸媒是將金屬茂觸媒系統含浸分散到載體上，並且保持其觸媒活性。目前製備支撐型金屬茂觸媒系統的方法主要有三種：(1) 將金屬茂觸媒直接分散到載體上；(2)先修飾(modified)載體後再將金屬茂觸媒分散在上面；(3) 金屬茂觸媒先利用助觸媒先活化後再分散至載體上。在本研究中，採用第二種方法先利用甲基氧化鋁修飾載體後，再含浸金屬茂觸媒，以製備支撐型金屬茂觸媒。

## 2-7 載體之簡介 【12】【17】【20】

蒙脫石是膨潤土的最主要的成分，其特性決定了膨潤土的基本性能，而蒙脫石是西元1847年A.A.Damour 和D.Saluetat 在研究法國 Montmorillon 黏土時，對其中含有少量鹼和鹼土金屬的含水鋁酸鹽礦物所得到的命名；西元1887年Le.Chatelier 提出其化學式為  $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ；西元1933年Hofmann、Enden、Wilm 三人更提出了該礦物的結晶構造特徵之原始假設。主要結構如下 圖2-11：

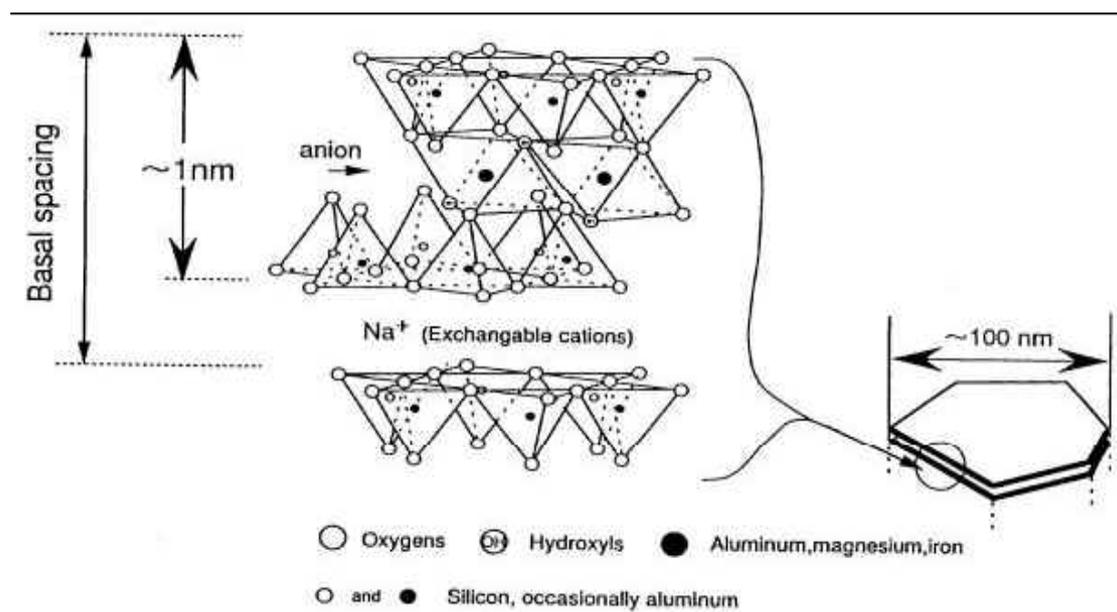


圖2-11 礦物的結晶構造

蒙脫土為一具有層狀結構之矽酸鹽層所組成的天然無機材料，一般因不同帶電量之金屬離子的取代，使矽酸鹽層內帶有負電荷，矽酸鹽層間則帶有陽離子。而矽酸鹽層是由四面體（tetrahedral）結構與八面體（octahedral）結構以不同比例的堆疊方式所組成，依矽酸鹽層

之四面體結構和八面體結構之堆疊數量與順序的不同，可分為以下兩種：

(1) 四面體和八面體之比例為1：1 的黏土，如高嶺土(Kaolinite)、蛇紋石(Serpentin)等。

(2) 四面體和八面體之比例為2：1 的黏土，如蛭石(Vermiculites)、蒙脫土(Montmorillonite)、雲母(Talcs)等。

蒙脫土主要是由上下兩層的二氧化矽( $\text{SiO}_2$ )之四面體結構，包夾住一層氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )或氧化鎂( $\text{MgO}$ )之八面體結構所形成的單位晶格，而單位晶格因帶不同電荷之 $\text{Mg}^{2+}$ 離子取代八面體結構中 $\text{Al}^{3+}$ ，使矽酸鹽層之單位晶格中有過多的負電位，而為了達到化學之電位平衡，故在矽酸鹽層表面會吸附許多帶正電之陽離子，以達最穩定之化學結構存在於自然界中。

根據文獻<sup>[17]</sup>有人採用原位聚合法聚合聚丙烯-蒙脫土複合材料，原位聚合法即是丙烯進入蒙脫土層間後進行聚合反應，然後在支撐型金屬茂觸媒 ( $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MMT}$ ) 的作用下，進行陽離子聚合反應而得到複合材料。金屬茂觸媒不能直接用來聚合有極性官能基的單體，因為極性官能基會降低金屬茂觸媒的活性，且科學家發現直接在蒙脫

土層上聚合丙烯，會有-OH 和-SiO<sub>2</sub>毒化的問題，因此支撐型金屬茂觸媒可解決這問題之方法，其蒙脫土層間含有許多極性基團，所以我們先將助觸媒架附到黏土層間之官能基，避免觸媒被毒化，讓隨後加入Metallocene catalyst中心金屬帶正電而具有活性，確保單體能夠由黏土層間開始成長，藉由鏈成長的爆發力使黏土均勻分散在聚丙烯中。此研究之合成方法顯示聚合出來的聚丙烯比起純的聚丙烯更有好的熱穩定性、機械性質、阻隔性質。

同時修飾過的蒙脫土<sup>[20]</sup>，是利用Alkyltriphenylphosphonium (Ph) 介面活性劑先修飾蒙脫土，使得層間距離變大，熱穩定性增加，隨後加入TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub>物質以製備Ziegler-Natta/PMMT觸媒，進而催化丙烯，而原位聚合法反應完後即為PP-PMMT複合材料，由XRD和TEM測量PP-PMMT，結果顯示蒙脫土的矽酸層能有效分散在同排聚丙烯中。以蒙脫土當載體不會改變觸媒立體結構性的問題，而且Ziegler-Natta/PMMT觸媒所聚合出來的聚合物擁有較高同排比例和較高之產物熔點、分子量。

## 2-8 製備支撐型金屬茂觸媒之反應機構<sup>[17]</sup>

金屬茂觸媒不能用來聚合有極性的單體，因為極性官能基會減少金屬茂觸媒的活性。且科學家發現直接在蒙脫土層上聚合丙烯，會有 -OH 和 -SiO<sub>2</sub> 毒化金屬茂觸媒，因此支撐型金屬茂觸媒可解決這問題之方法。

圖2-12 是利用製備支撐型金屬茂觸媒系統方法的第二種方法，先利用甲基氧化鋁修飾載體後，再含浸金屬茂觸媒，以製備支撐型金屬茂觸媒。

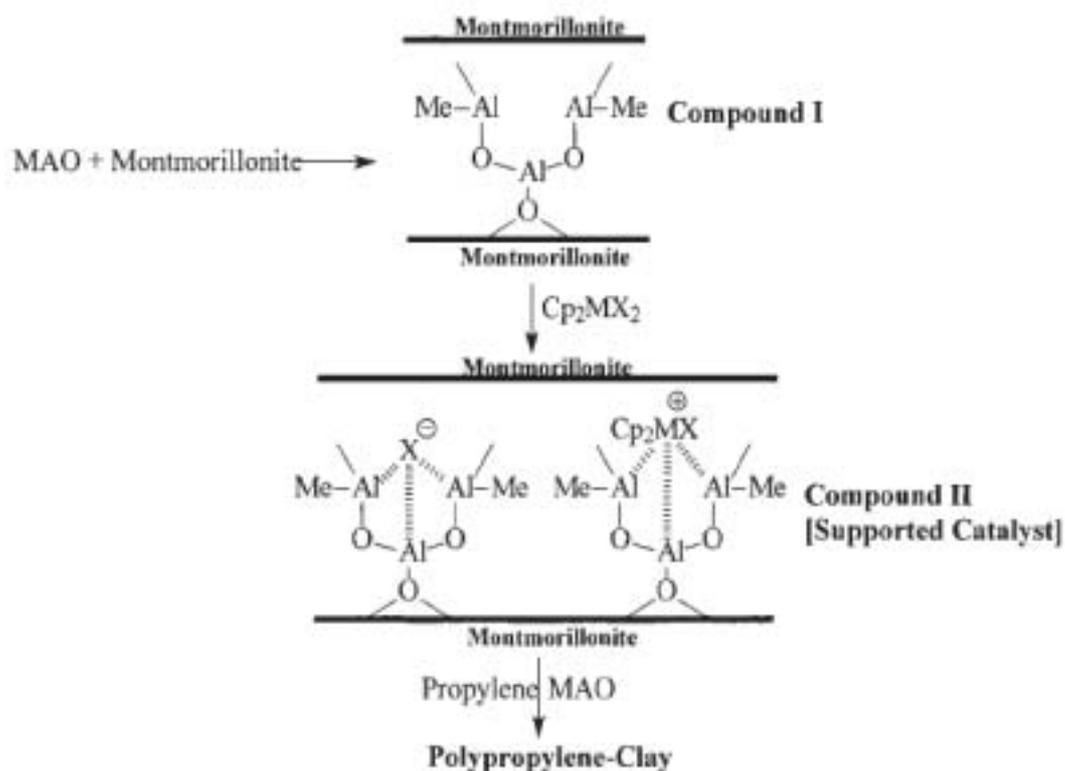


圖 2-12 製備支撐型金屬茂觸媒系統方法

## 2-9 聚丙烯簡介<sup>[3][5]</sup>

聚丙烯是以丙烯為原料加以聚合而成，其化學性質安定，依據其不同立體排列狀況可區分（1）同排聚丙烯（isotactic PP）；（2）對排聚丙烯（syndiotactic PP）；（3）亂排聚丙烯（atactic PP），圖 2-13 可知其各排列狀況。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，然而亂排聚丙烯排列無規則性也不對稱，以致其不具有結晶性，其物性也差，而無商業價值。而由圖 2-14 可窺探出在 X 光繞射儀（XRD）分析下，三種聚丙烯不同的結晶構造與無結晶狀況。

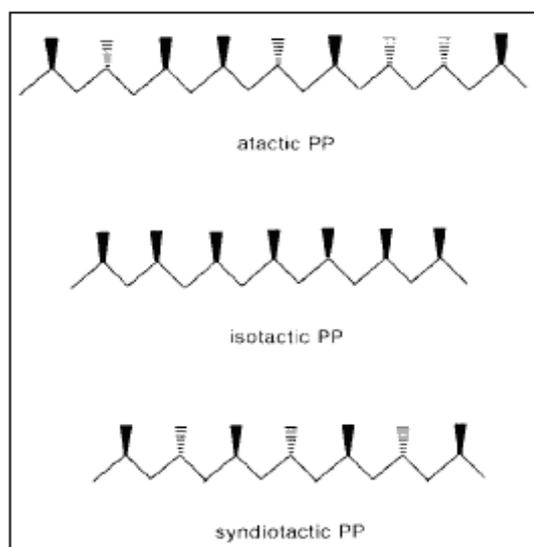


圖 2-13 聚丙烯的三種立體分子結構<sup>[5]</sup>

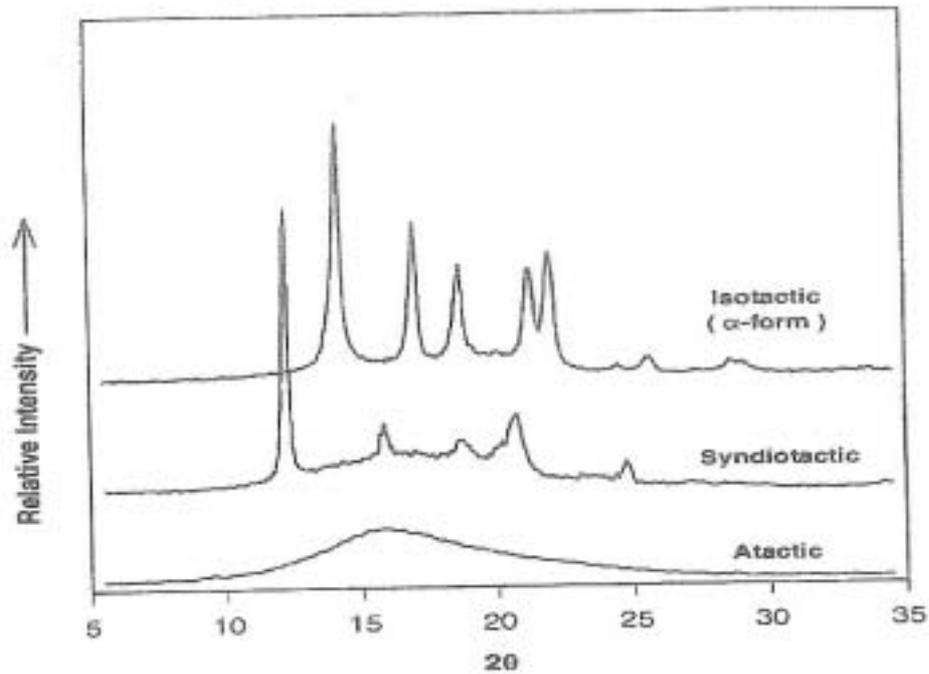


圖 2-14 三種不同聚丙烯分子排列之 X 光繞射分析圖

分子巨觀結構之資訊可以從紅外線吸收光譜圖得到，對於同排聚丙烯而言，影響光譜圖的因素為其螺旋鍵規則性地震動，而非聚合物之結晶所影響，主要用來辨別為同排聚丙烯吸收峰(圖 2-15)為 1197、998 與  $840\text{cm}^{-1}$ 。表 2-2 可看出不同分子排列的聚丙烯之性質差異。

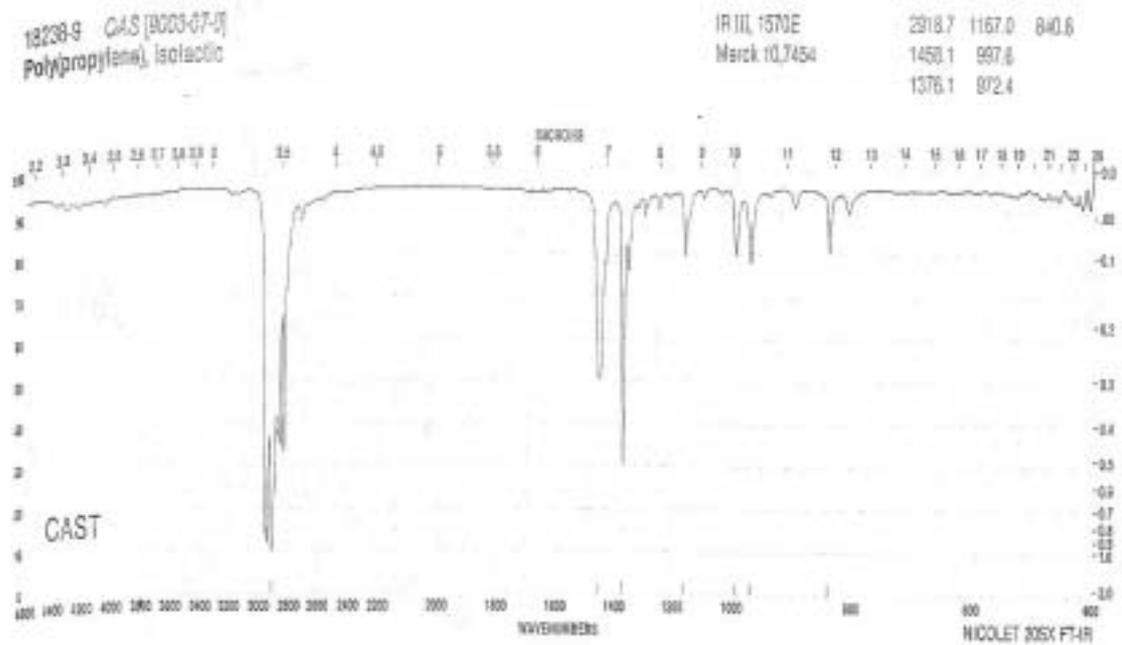


圖 2-15 同排聚丙烯之紅外線光譜圖 [5]

表 2-2 不同分子排列之聚丙烯基本性質比較

性質	同排聚丙烯	對排聚丙烯	亂排聚丙烯
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.92~0.94	0.89~0.91	0.85~0.90
熔點 ( )	165	135	---
溶解度 (在碳氫化合物中)	無	中	高
強度 (yield strength)	高	中	極低

## 第三章 實驗系統

### 3-1 實驗設計

本章將分述實驗所用的藥品、設備、實驗步驟、及產物、觸媒之特性分析，實驗設計系統主要可分為下列十三個部份：

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)
6. 微差掃描式分析儀(DSC)實驗
7. 光學顯微鏡(OM)實驗
8. 核磁共振儀(NMR)
9. X 射線繞射(XRD)實驗
10. 感應耦合電漿原子發射光譜分析法(ICP-AES)
11. 表面積測定儀(BET)
12. 凝膠滲透層析儀(GPC)
13. 傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)

## 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 <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	99.99%	東洋氣體公司
氬氣 (Ar)	99.999%	翔源行
氮氣 (N <sub>2</sub> )	99.9 %	東洋氣體公司
液態氮 (Liquid N <sub>2</sub> )	*	翔源行

### 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
蒙脫土(Hydrated Aluminum Silicate , Montmorillonite)	Cloisite Na <sup>+</sup> (No organic modifier) S <sub>BET</sub> : 18.98m <sup>2</sup> /g	Southern Clay Product
甲基氧化鋁 ( Methylaluminumoxane , MAO )	10% in Toluene	Aldrich(St. Louis,MO) & Albemarte( Baton Rouge,La)
甲苯 ( Toluene , C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )	無水 ( 99.8% )	Aldrich
甲醇 ( Methanol , CH <sub>3</sub> OH )	98%	Acros
鄰二氯苯(o-dichlorobenzene , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> )	試藥級	TEDIA
Hydrochloric Acid / HCl	EP 級	聯工試藥
丙酮 ( Acetone , CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> )	無水 ( 99.8% )	Tedia
溴化鉀 ( KBr )	98%	R.D.H.

### 3-2.3 實驗儀器

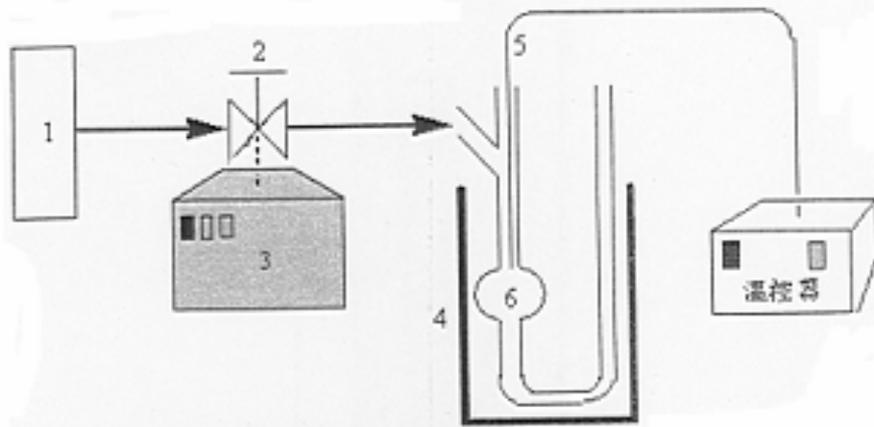
表 3-3 儀器設備型號與製造廠商一覽表

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
質量流量控制器	Model 5878	Brooks
加熱器	04644-series	Digital
溫度控制器	4842	Parr

### 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
傅立葉轉換紅外線 光譜儀(FTIR)	IR-Prestige-21	Shimazu
X 光繞射分析儀 (XRD)	XRD-6000	Shimazu
熱示差掃描卡量計 (DSC)	Pyris 1	Perkin Elmer
偏光顯微鏡(OM)	E400	Nikon
熱場發射掃瞄式 顯微鏡(TFSEM)	JSM7000F	JEOL
表面積測定儀(BET)	ASAP2020/C	Micromeritics
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
高磁場核磁共振儀 (NMR)	Unity Inova-600	Varian



- |            |             |
|------------|-------------|
| 1. 氮氣鋼瓶    | 4. 鍛燒爐      |
| 2. 流量控制閥   | 5. 溫度計      |
| 3. 氣體流量控制閥 | 6. U 型石英鍛燒管 |

圖 3-1 高溫鍛燒爐系統

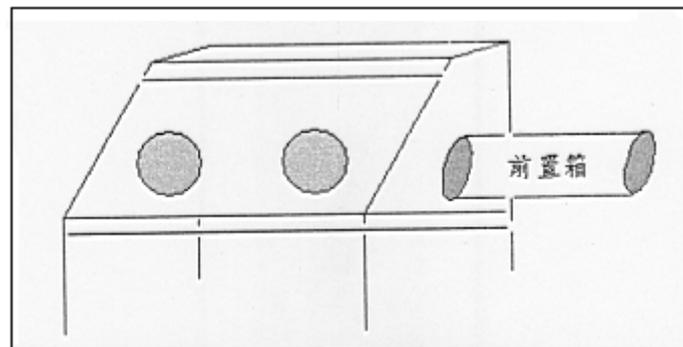
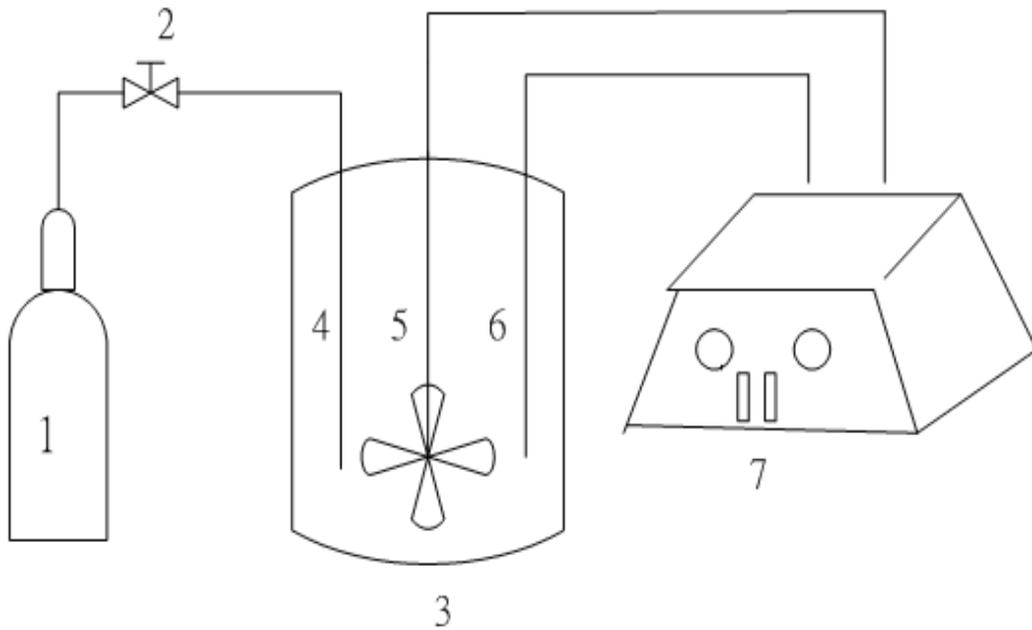


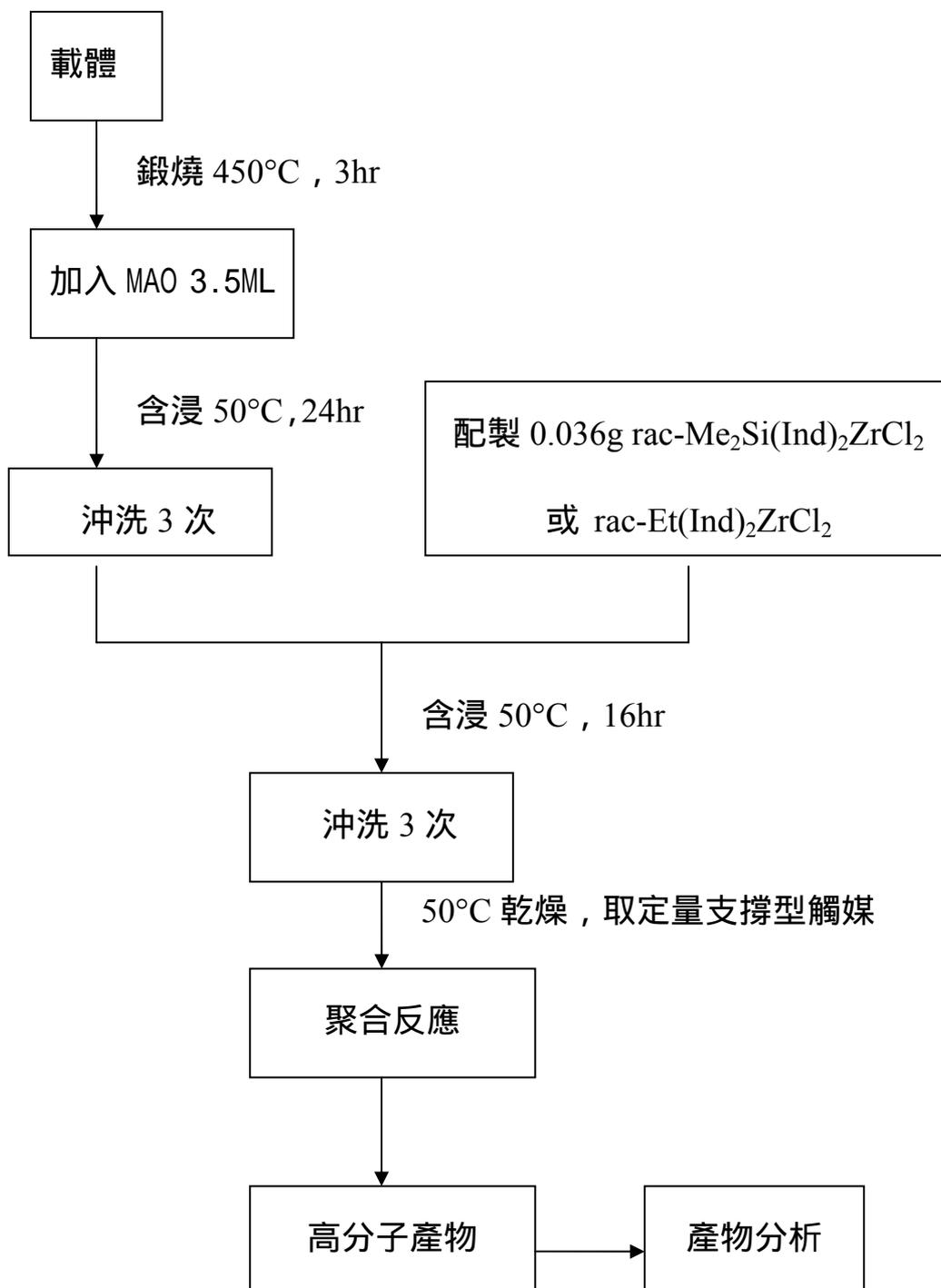
圖 3-2 手套箱裝置示意圖



- |             |               |
|-------------|---------------|
| 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 實驗流程



### 3-4 觸媒的製備 [9][13]

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：

1. 取約 0.7g 之載體(蒙脫土)放入 U 型管，用不同的鍛燒溫度於體積流量為 100ml/min 之氮氣環境下乾燥 3 小時，目的是除去游離水份並減少表面羥基。而選用鍛燒溫度有 200°C、300°C、400°C、450°C、500°C 與 600°C。
2. 將鍛燒後的載體置入手套箱，秤 0.5g 放入樣品瓶中，再將 3.5ml MAO 溶液加入 0.5g 載體中，均勻混合後在 50 °C 下含浸一天。
3. 將經過步驟 2 處理之蒙脫土用甲苯沖洗 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°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。

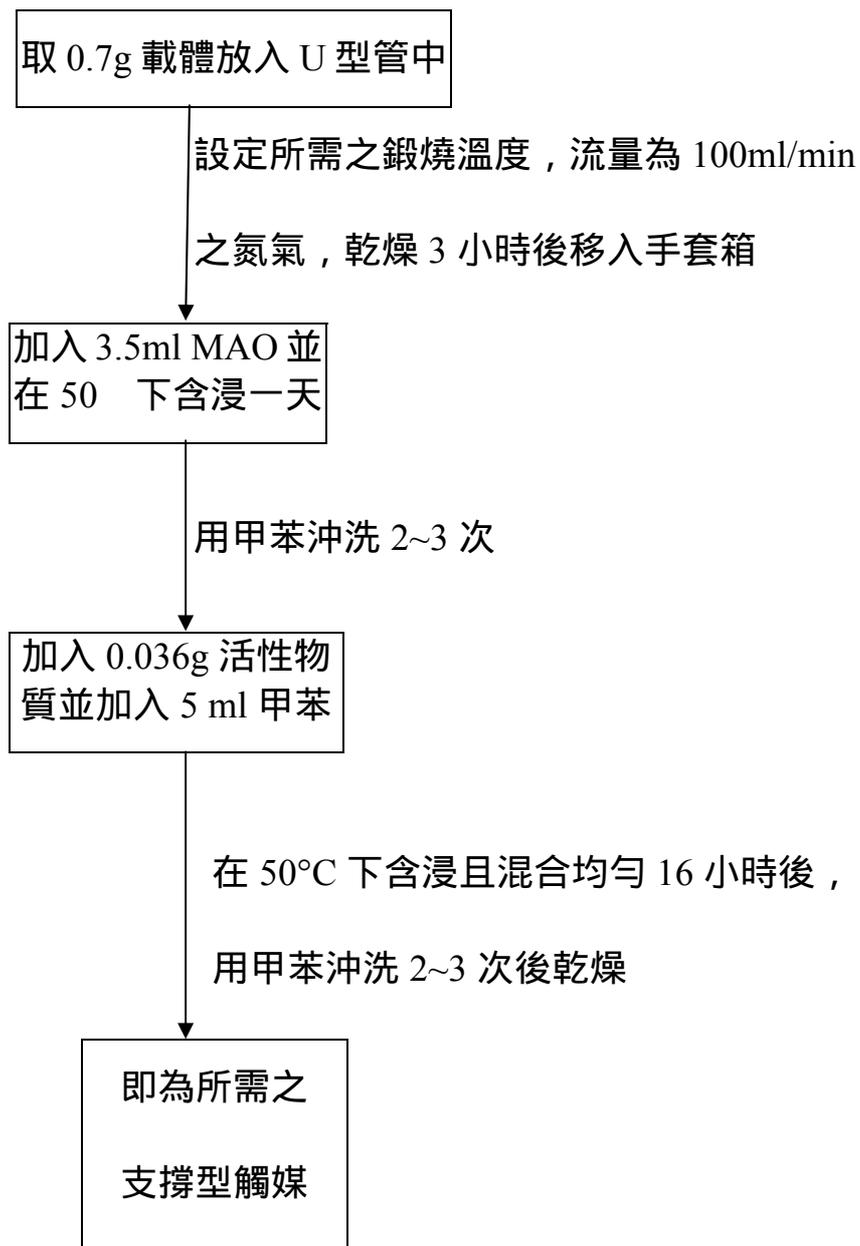


圖 3-4 觸媒製作流程圖

## 3-5 丙烯聚合反應 [9][13]

### 3-5.1 助觸媒為 MAO 的丙烯聚合反應

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，而攪伴速度和溫度是利用 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 3ml MAO。
- (4) 將 0.03g 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，以攪拌速率 500rpm 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

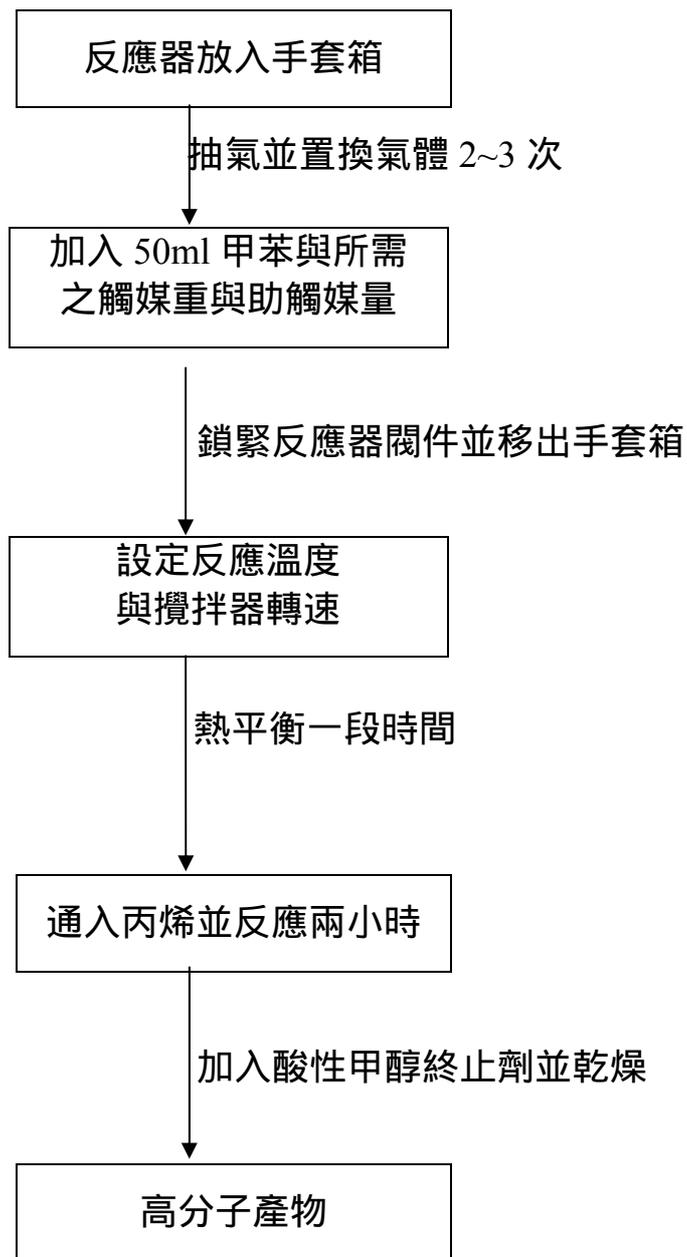


圖 3-5 聚合反應流程圖

### 3-6 掃瞄式電子顯微鏡 (SEM) / 熱場發射掃瞄式顯微鏡 (TFSEM) 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

六硼化鑪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。

本實驗都是在東海大學化工系完成。廠牌分別是 JEOL 公司製造，型號 JSM7000F。

### 3-7 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。

### 3-8 光學顯微鏡(OM)實驗

顯微鏡結構（如圖 3-6）是由一系列的透鏡(物鏡)使被觀測的物體放大，所形成的影像再投射到目鏡作進一步的放大。最後被眼睛所看到的放大影像是原物的反轉，且平面位置呈 180° 倒轉。可以藉由顯微鏡裝設偏光板，觀察產物的結晶狀態，一般同排聚丙烯從熔融態結晶時，多為球晶構造，並可以利用尺規將所拍攝到的物品大小計算出來。

由此分析，可以觀察聚丙烯產物的結晶狀態，先將產物取適量於載玻片上，蓋上蓋玻片於 160°C 融熔 1 小時。再調整溫度降至 130°C 讓產物在結晶 24 小時，即可於偏光下觀察結晶情況。

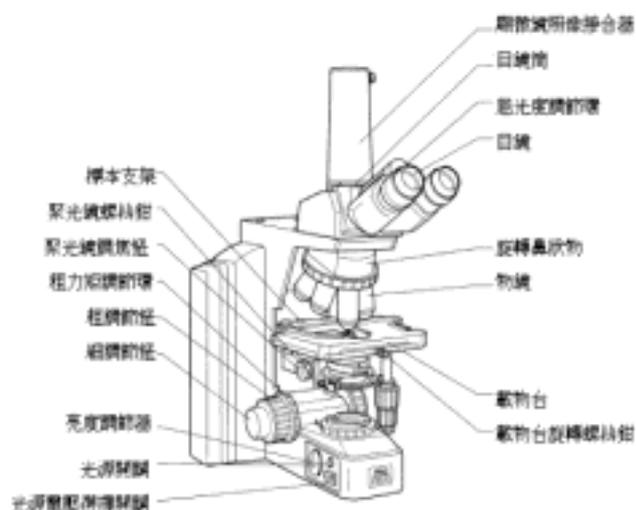


圖 3-6 光學顯微鏡及其各部位名稱

### 3-9 核磁共振儀 (NMR)

核磁波譜學是研究自旋角動量不為零的原子核所具有的磁與外加電磁波脈衝產生磁作用時的熱力學行為，以其對分子做分析、鑑定以及結構上的研究。當我們將這一類原子核置於外加強大靜磁場後（通常磁場方向定位在+Z 軸上），它們會對應到某些特定的量子化方向，而每一個方向都會反映到某個不連續且能量特定的能階；反之，與外加靜磁場反向的原子核磁矩對應至較高能階。在熱平衡狀態時，位於較低能階的原子核分佈會稍微超出位於較高能階的原子和分佈，造成在+Z 方向的靜磁矩。

舉例來說，在外加靜磁場存在下而造成氫原子核的進動頻率為 100MHz 時，如果在低能階上有一百萬個氫原子的話，則在較高能階上約有 99987 個氫原子核。因此低能階只比高能階多出 13 個氫原子核，而這十萬分之一左右的氫原子核分佈差異就是 NMR 訊號來源。

由於原子核本身具磁矩，因此該磁矩受到固定外加靜磁場作用時所產生的磁轉矩（magnetic torque）會造成原子核穩定的進動（precession）。此進動頻率（即所謂的 Larmor 頻率）會與外加靜磁場強度成正比。此時如果在垂直於外加靜磁場的方向施以與 Larmor 頻率相當的電磁波脈衝，則會使原子核受到磁矩作用而躍遷至 XY 平

面上（即為脈衝激發）。此 XY 平面上的磁矩在接收圈上產生的感應電壓就會形成 NMR 的時域訊號（time domain signal）。基於原子核分佈的差異是 NMR 吸收訊號的來源，因此只要增加低能階與高能階原子核分佈的差值，就可以增加 NMR 訊號的靈敏度。

雖然 NMR 波譜儀所測量的是原子核本身，但是共振時的 Larmor 進動頻率所顯示訊號在頻譜空間中的分布情形會與原子核外的電子雲分佈有關；而電子雲密度也會對應到原子核的排列組合（亦即分子結構）。不同官能基上的原子核進動頻率會對應到特定的頻率區間，這一類的進動頻率稱為化學位移，它是 NMR 頻譜中鑑定原子核種類的重要資訊。除化學位移外，原子核與原子核之間透過化學鍵的 J-耦合作用所造成頻譜的細微結構可提供分析頻譜時更多的資訊。

借由不同脈衝實驗技術，可以得到經由化學鍵傳遞的原子核之間的耦合作用（through-bond J-coupling）或是經由空間傳遞的原子核間的耦合作用（through-space dipolar interaction）的資訊，進而直接或間接的推測分子的幾何結構以及推測其化性與物性。

### 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勻放入儀器中分析，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 感應耦合電漿原子發射光譜分析法(ICP-AES)

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。

本實驗觸媒載體為蒙脫土的粉末固體，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。

### 3-12 表面積(BET)分析法

BET 方法是由 1938 年 S. 布魯諾爾、P. H. 埃米特與 E. 特勒將朗謬爾吸附等溫式，推廣到多層吸附而得到的，其基本假設為：吸附是可以單層或多層的，除了第一層外其他層之吸附熱等於該吸附物之液化熱，一般來說會凝結的惰性氣體(如液態氮)都可以用來當作 BET 法中的吸附物，依據其吸附行為，可測知多孔性物質之表面積，然而必需先知道下列數據：(1) 樣品乾燥後重量；(2) 相對壓力值；(3) 在數個相對壓力下，被吸附於樣品表面支重量( $\frac{P}{P_0} = 0.05 \sim 0.3$ )，再利用吸附方程式來計算樣品之表面積，如下所示：

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{P(C-1)}{V_m C P_0} \dots\dots\dots 3-1$$

$V$ ：再平衡壓力為  $P$  時，所吸附之體積

$V_m$ ：單層飽和吸附體積

$P_0$ ：吸附物在溪復溫度下的壓力

$C$ ：吸附熱與吸附物液化熱之常數

作  $\frac{P}{V(P_0 - P)}$  與  $\frac{P}{P_0}$  之圖，可得一直線，其斜率為  $S = \frac{(C-1)}{V_m C}$  及截距  $I = \frac{1}{V_m C}$ ，可求得觸媒表面積。

觸媒表面積之大小並不一定與觸媒之活性成正比；但其由表面積大小，可推測一般觸媒之活性，因此觸媒之表面積只作為輔助分析之工具。

### 3-13 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)。

本實驗觸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，廠牌分別是 Waters ，型號 GPCV-2000。

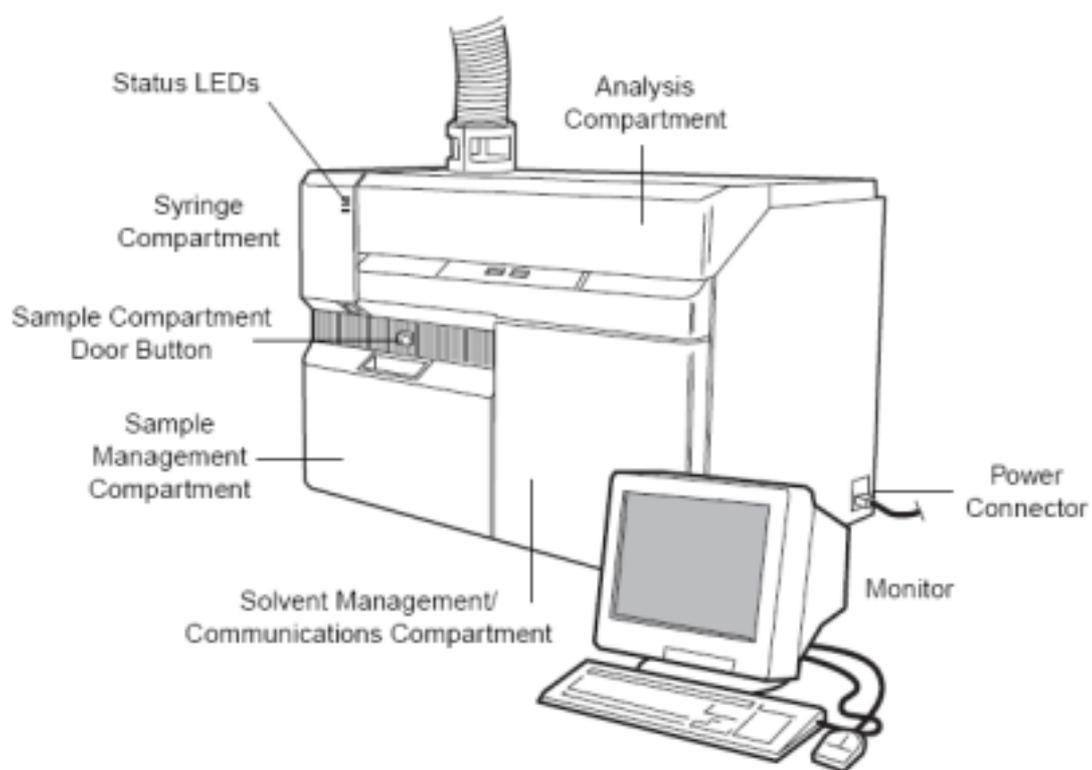


圖3-7 Waters Alliance GPCV- 2000 Series System (前視圖)

### 3-14 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，樣品及製作成功。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

## 第四章 結果與討論

本研究主要探討有五種變因：(1) 載體之鍛燒溫度、(2) 助觸媒之添加量、(3) 反應時間、(4) 反應溫度、(5) 反應壓力。而針對這六種變因對聚合反應產量、活性物之吸附量、聚合物熔點、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. 變因為載體之鍛燒溫度：

- ◇ 對載體表面積之影響
- ◇ 對載體層間距離之影響
- ◇ 對載體表面羥基之影響
- ◇ 對活性物(Zr)吸附量之影響
- ◇ 對聚合反應產量之影響
- ◇ 對聚合反應活性之影響
- ◇ 對聚合反應產物熔點之影響

### 2. 變因為助觸媒之添加量：

- ◇ 對聚合反應產量與高分子熔點之影響
- ◇ 對聚合反應產物分子量之影響

3. 變因為聚合反應之時間：
  - ◇ 對聚合反應產量之影響
  - ◇ 對聚合反應產物分子量與熔點之影響
  
4. 變因為聚合反應之溫度：
  - ◇ 對聚合反應產量與聚合物熔點之影響
  - ◇ 對聚合反應產物分子量之影響
  - ◇ 不同觸媒聚合高分子之分子量比較
  
5. 變因為聚合反應之壓力：
  - ◇ 對聚合反應產量與其物性之影響
  
6. 核磁共振儀(NMR)之分析
  
7. 光學顯微鏡(OM)之分析
  
8. 傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)之分析
  
9. X 射線繞射(XRD)之分析
  
10. 熱場發射掃描式顯微鏡(TFSEM)之分析

## 4-1 變因為載體之鍛燒溫度

作為茂金屬催化劑載體的蒙脫土必須經過高溫鍛燒，目的是除去游離水份並減少表面羥基，因此分別在 200 °C、300 °C、400 °C、450 °C、500 °C、600 °C 下將蒙脫土鍛燒 3 小時，再與茂金屬反應製得支撐型觸媒，探討鍛燒溫度對支撐型觸媒催化丙烯聚合行為的影響。

### 4-1.1 對載體表面積之影響

藉由表面積測定儀(BET)精準的分析，其結果如表 4-1 和圖 4-1 所示，可看出蒙脫土經高溫鍛燒後的表面積狀況，在鍛燒溫度為 300°C 表面積為最大，而隨鍛燒溫度升高，表面積則呈現遞減的現象，其原因為受高溫影響而慢慢燒結，使得表面積下降。圖 4-2 至 4-5 為載體蒙脫土在 300°C、400°C、500°C、600°C 鍛燒之等溫吸附/脫附曲線圖。而從圖 4-6 之 BJH Desorption  $dV/d\log(D)$  Pore Volume 孔徑分佈圖知道鍛燒溫度愈高，孔徑則變小。

表 4-1 不同鍛燒溫度對 BET 表面積之影響

鍛燒溫度(°C)	BET 表面積 $S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)
未鍛燒	18.9803
400	29.2475
500	21.9238
600	17.7569
600	17.7569

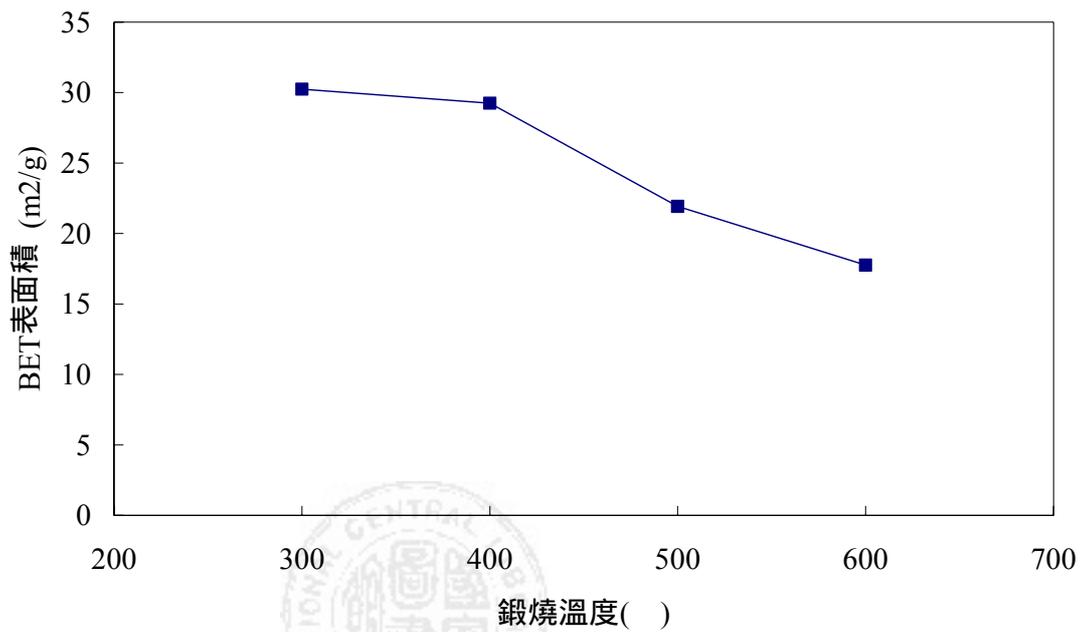


圖 4-1 不同鍛燒溫度對 BET 表面積之關係圖

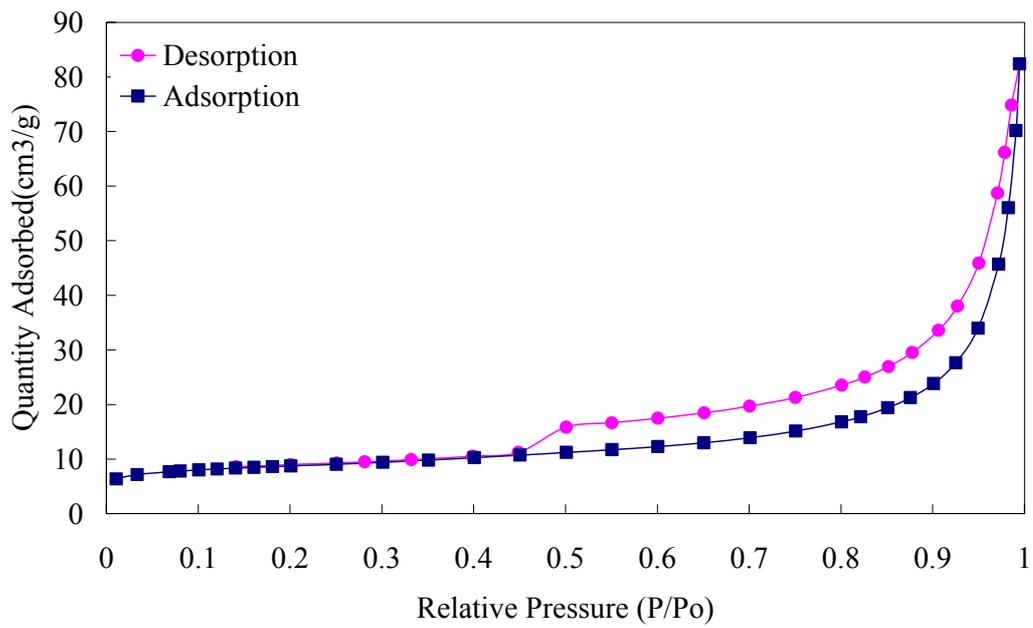


圖4-2蒙脫土 ( 300°C 鍛燒 ) 之等溫吸附/脫附曲線圖

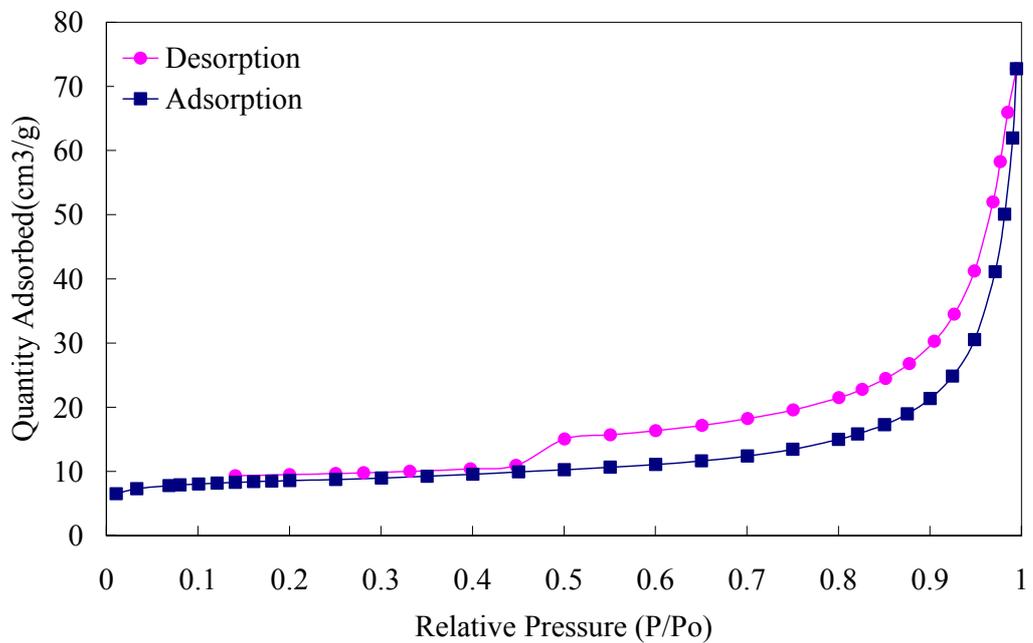


圖 4-3 蒙脫土 ( 400°C 鍛燒 ) 之等溫吸附/脫附曲線圖

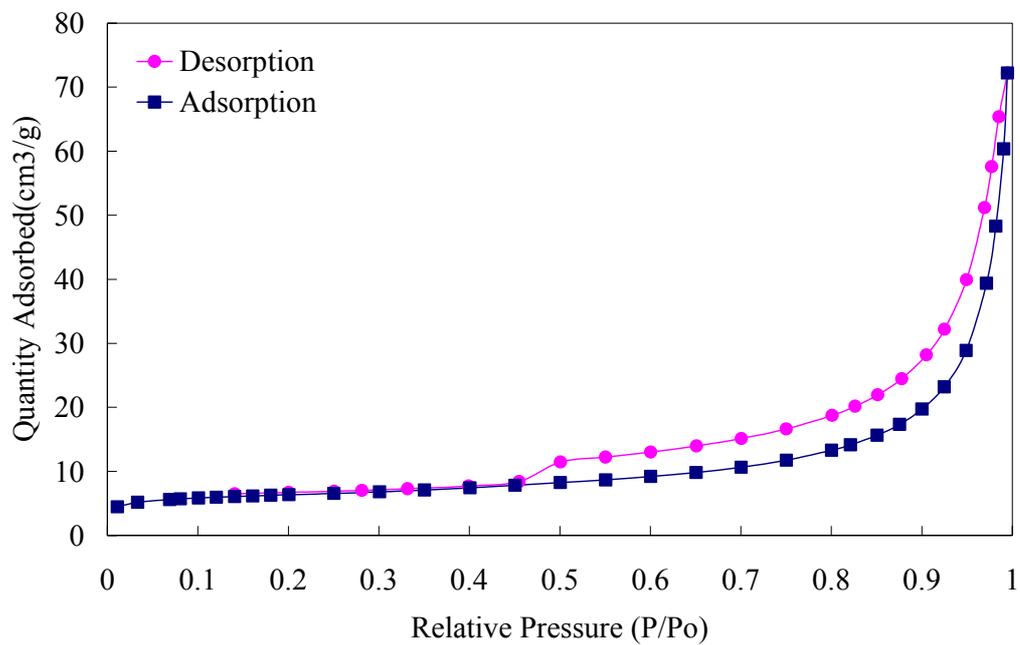


圖 4-4 蒙脫土 ( 500°C 鍛燒 ) 之等溫吸附/脫附曲線圖

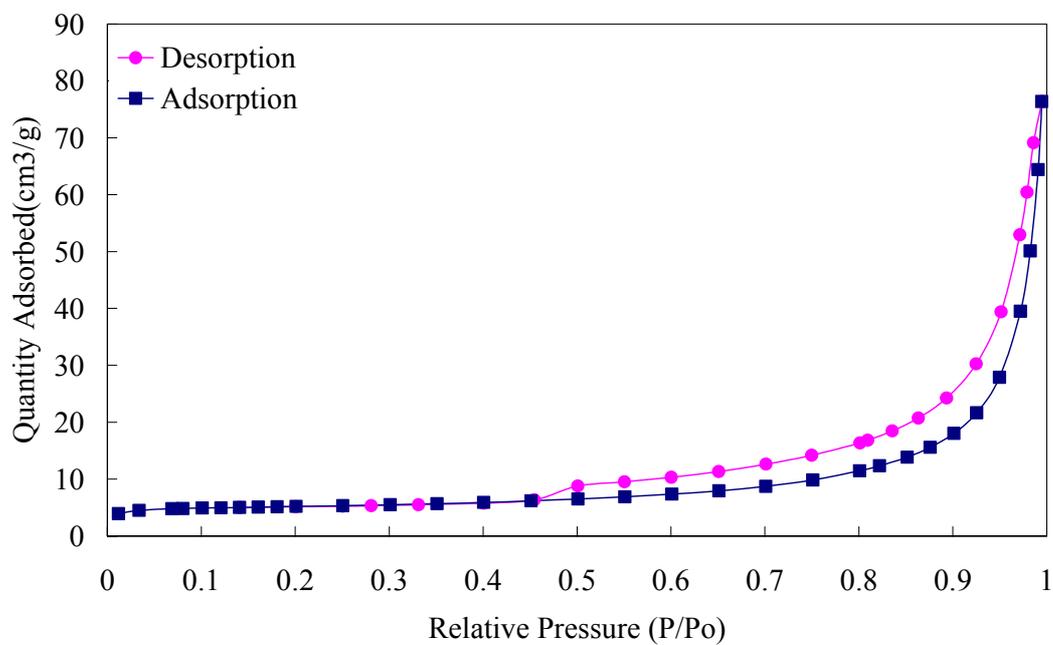


圖 4-5 蒙脫土 ( 600°C 鍛燒 ) 之等溫吸附/脫附曲線圖

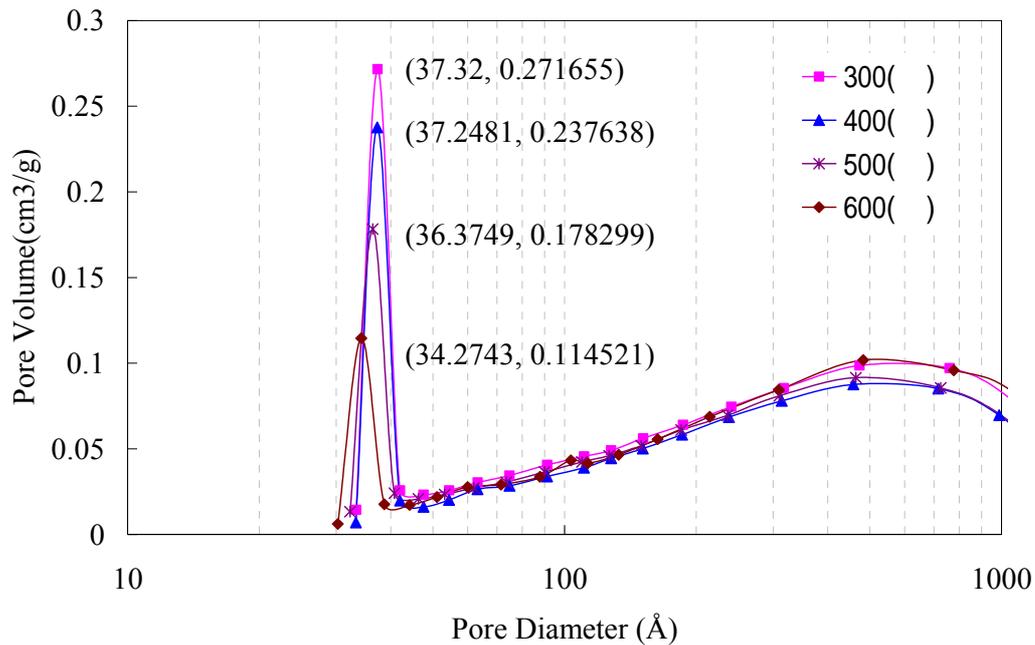


圖 4-6 不同鍛燒溫度對孔徑分佈圖之關係圖

#### 4-1.2 對載體層間距離之影響

載體各矽酸鹽層之層間距離稱為 basal-spacing 或  $d$ -spacing，此值可由X 光繞射分析得知：若入射光波長為 $\lambda$ ，繞射峰之角度為 $2\theta$ ，則層間距可由布拉格繞射公式求得： $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$ ， $\lambda = 0.15418$  nm，所以可利用所測得的XRD圖譜來初判蒙脫土內黏土層的排列狀況(掃描角度 $2 \sim 10^\circ$ )。圖4-7為蒙脫土未鍛燒(a)與經鍛燒 $200 \sim 600^\circ\text{C}$  (b~g)的XRD 疊圖。已知蒙脫土原本的  $d$ -spacing 為  $12.42 \text{ \AA}$ ，經過各個不同鍛燒溫度的蒙脫土其 $d$ -spacing 已經縮減至  $10 \text{ \AA}$  以下，由圖4-7與表4-2顯示，可以發現不管載體鍛燒溫度為何 $2\theta$ 皆在 $9^\circ$ 左

右位置上，但其 $2\theta$  的位置皆比未鍛燒的蒙脫土來的大，由此可初步推論蒙脫土經鍛燒之後對層間距離的影響甚小，甚至減少 $d$ -spacing，因此需考慮添加有機化學去改質蒙脫土，看是否會撐開蒙脫土層間距離。

表4-2 蒙脫土未鍛燒與經鍛燒200~600°C之層間距離

載體鍛燒溫度(°C)	2-Theta (degree)	$d$ -space (nm)
未鍛燒	7.12	1.242
200	9.04	0.978
300	9.02	0.980
400	9	0.983
450	9.14	0.968
500	9.08	0.974
600	9.08	0.974

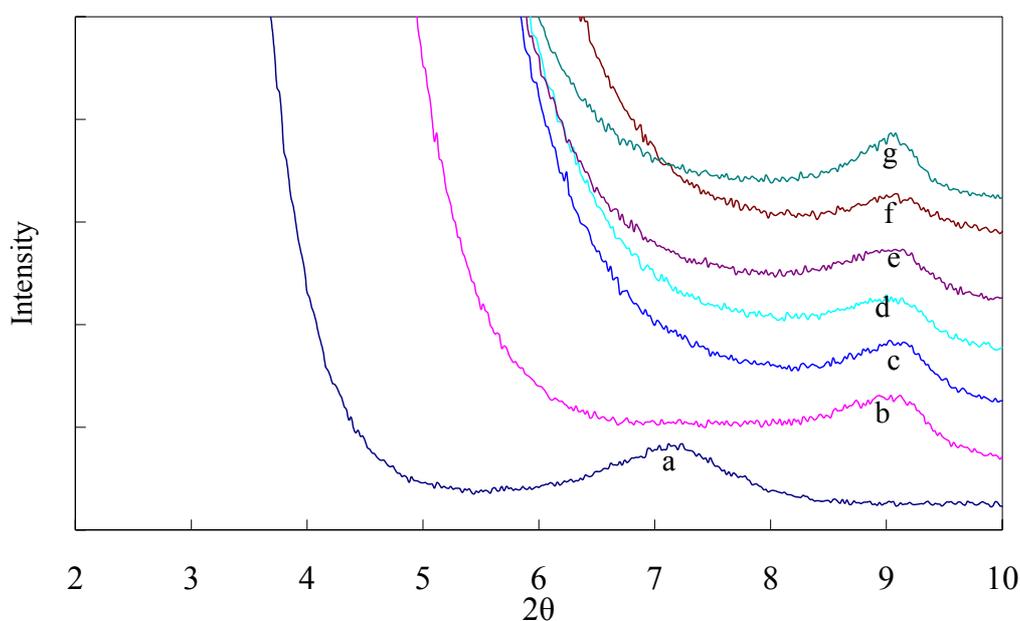


圖 4-7 蒙脫土未鍛燒(a)與經鍛燒 200~600°C (b~g)的 XRD 疊圖

### 4-1.3 對載體表面羥基之影響

利用FTIR 光譜分析官能基特徵峰的消長與出現位置，以了解試樣內鍵結的變化情形。分析方式是將粉末狀的蒙脫土壓成錠的溴化上，再做 IR 鑑定。FTIR光譜掃描範圍：400~4000  $\text{cm}^{-1}$ 。圖4-8是載體蒙脫土未鍛燒(a)和200~600°C (b~g)鍛燒的IR 圖譜，由圖4-8得知在3630 $\text{cm}^{-1}$  (-OH官能基)、1040  $\text{cm}^{-1}$  (Si-O官能基)、520 $\text{cm}^{-1}$  的 (-Al-O-官能基)、460  $\text{cm}^{-1}$  的 (-Mg-O-官能基)有吸收峰產生，且可發現當蒙脫土鍛燒溫度越來愈高時，蒙脫土的特徵吸收峰 (-OH官能基) 變化不明顯，顯示蒙脫土表面羥基不隨著高溫裂解而去影響羥基特徵峰的消長，可能利用化學方法來處理觸媒載體表面的羥基比鍛燒溫度更顯著重要。

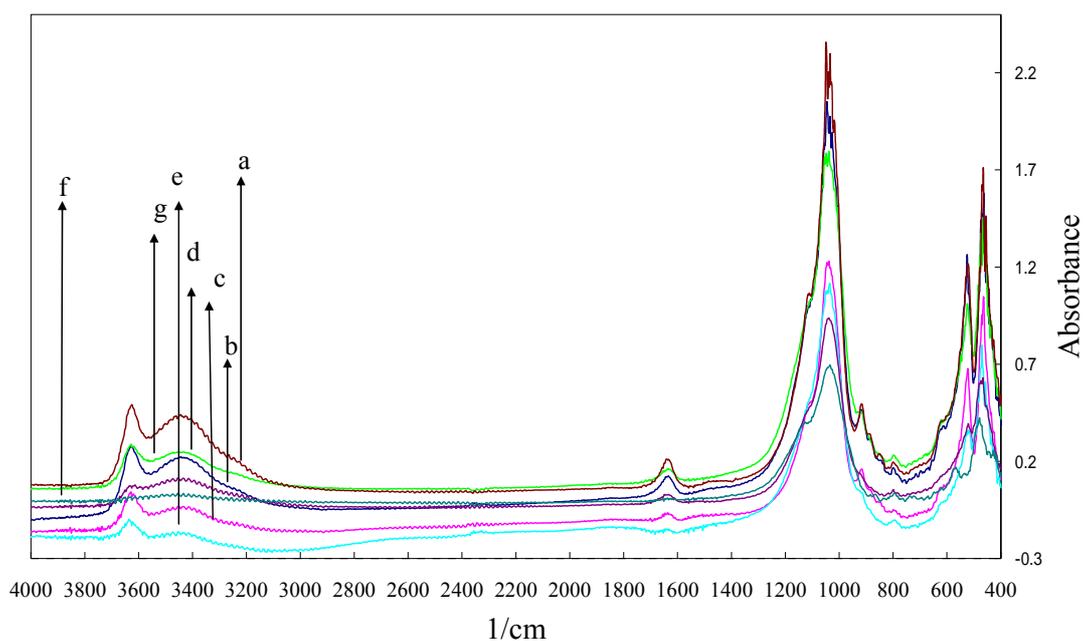


圖 4-8 載體在不同鍛燒溫度之 FTIR 圖

#### 4-1.4 對活性物(Zr)吸附量之影響

不同鍛燒溫度的載體表面所殘餘的 SiOH 官能基不同，所以也影響著活性物吸附到載體上的多寡，此實驗之活性物金屬為鋯 (Zr)，而活性物吸附量以感應耦合電漿原子發射光譜儀(ICP-AES)分析為準，表 4-3 列出製作  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  和  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒之鋯吸附量，從表 4-3 中可以看出  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒在  $300^\circ\text{C}$  鍛燒時，活性物 (Zr) 之吸附量為最大，而  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒在  $600^\circ\text{C}$  鍛燒時，活性物 (Zr) 之吸附量為最大。

從圖 4-9 中可看到載體鍛燒溫度 400°C~600°C 時，兩種不同觸媒的活性物質(Zr)在載體的吸附量所呈現的趨勢是一樣的，推測在鍛燒溫度 400°C 以上，蒙脫土表面之官能基幾乎除去並留下熱穩定較高之矽羟基，在 400°C 以下則容易吸收空氣中的水氣，導致活性物吸附到載體上的含量受影響。

表 4-3 不同觸媒之載體在不同鍛燒溫度的活性物吸附量

載體鍛燒溫度(°C)	Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 之載體 體吸附量 Zr(Wt %)	Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 之載體 吸附量 Zr(Wt %)
200	1.48	1.51
300	1.55	1.21
400	1.17	1.7
450	1.33	1.87
500	1.07	1.51
600	1.49	2.27

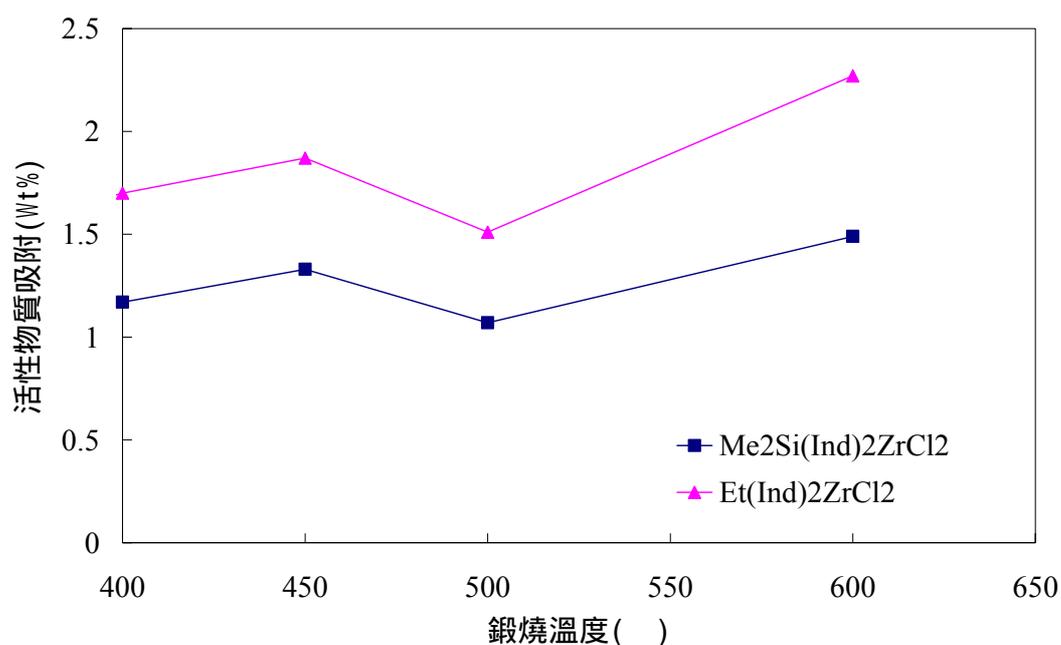


圖 4-9 不同觸媒之載體鍛燒溫度對活性物吸附量之關係圖

#### 4-1.5 對聚合反應產量之影響

為了求得聚丙烯最佳的產量，故選用不同鍛燒溫度 200 °C、300 °C、400 °C、450 °C、500 °C、600 °C 作為比較。聚合反應條件為 0.03 g 支撐型觸媒（活性物質為純  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  和純  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ），反應溫度 55 °C，添加助觸媒（MAO）3ml，壓力為 100Psi，聚合時間 2 小時，攪拌速度 500rpm，載體為蒙脫土。

從表 4-4、圖 4- 10 可知道  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒之載體在 450 °C 鍛燒溫度下，所聚合的產物量為最佳，然而  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒之載體在鍛燒溫度 200~600 °C 時，產物量皆大於 10g，可能是在各個鍛燒溫度下，載體表面羥基含量已除去一定的量，因此聚合的產物量並無很大差異，且觸媒載體在鍛燒溫度 300 °C 和 450 °C 所聚合之產量相近，因此實驗鍛燒溫度皆選用 450 °C。且發現  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒在載體鍛燒溫度 400~500 °C 所聚合的產量皆大於  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒在載體鍛燒溫度 400~500 °C 所聚合的產量。且銦含量較大者也無顯示產量越大。

表 4-4 不同觸媒之載體在不同鍛燒溫度的產量

載體鍛燒溫度(°C)	Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 觸媒 聚合之產量 (g)	Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 觸媒 聚合之產量 (g)
200	13.76	3.64
300	13.94	3.05
400	10.78	18.8
450	13.55	19.78
500	10.92	12.11
600	12.04	2.15

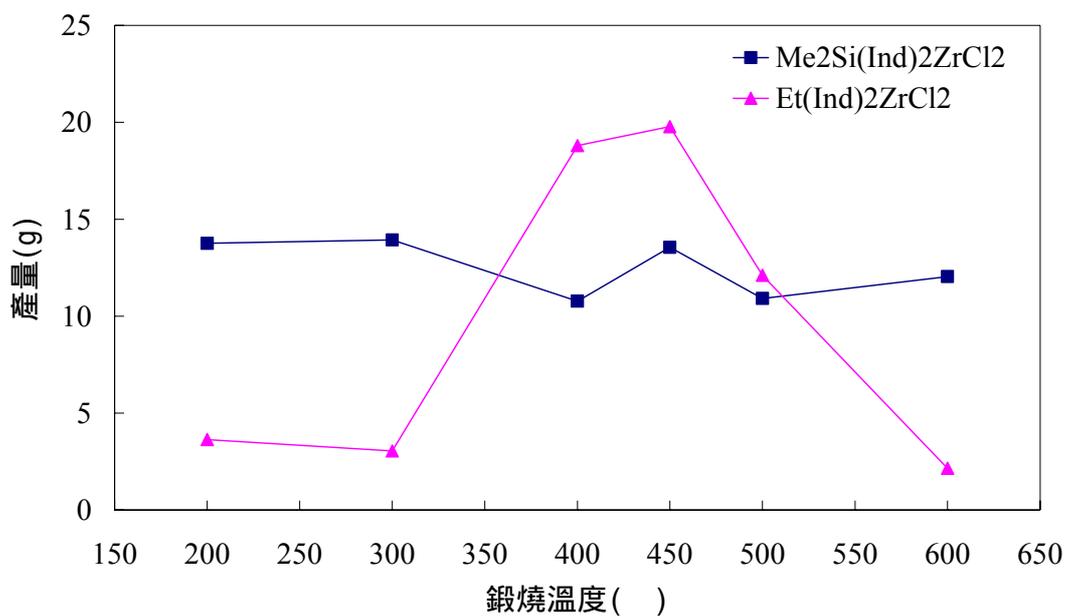


圖 4-10 不同觸媒之載體鍛燒溫度對產量之關係圖

#### 4-1.6 對聚合反應活性之影響

本研究之活性金屬為鈷 (Zr)，而表 4-3 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：

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

，鈷之原子量為 91。

本實驗聚合反應條件為 0.03 g 支撐型觸媒（活性物質為  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  和純  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ），反應溫度  $55^\circ\text{C}$ ，添加助觸媒（MAO）3ml，壓力為 100Psi，聚合時間 2 小時，攪拌速度 500rpm，載體為蒙脫土，計算結果如表 4-5 及圖 4-11 所示。

從圖表中得知  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒聚合之反應活性皆大於 1000 Kg PP/mol Zr · hr，在載體鍛燒溫度為  $450^\circ\text{C}$  時，反應活性幾乎達到最佳條件，在  $450\sim 500^\circ\text{C}$  雖然增加 2.67 Kg PP/mol Zr · hr，此反應活性趨於平穩，變化不大。而  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒在載體鍛燒溫度  $400\sim 500^\circ\text{C}$  才有高於 1000 Kg PP/mol Zr · hr 之反應活性，在  $400^\circ\text{C}$  時則有最佳條件出現，在載體鍛燒溫度  $450^\circ\text{C}$  時反應活性為 1604.26 Kg PP/mol Zr · hr，比  $400^\circ\text{C}$  時減少 63 Kg PP/mol Zr · hr。

表 4-5 不同觸媒在不同鍛燒溫度之反應活性

載體鍛燒溫度(°C)	Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 觸媒 之反應活性 (Kg PP/mol Zr . hr)	Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 觸媒 之反應活性 (Kg PP/mol Zr . hr)
200	1410.09	365.61
300	1364.02	382.30
400	1397.41	1677.26
450	1545.18	1604.26
500	1547.85	1216.35
600	1225.55	143.65

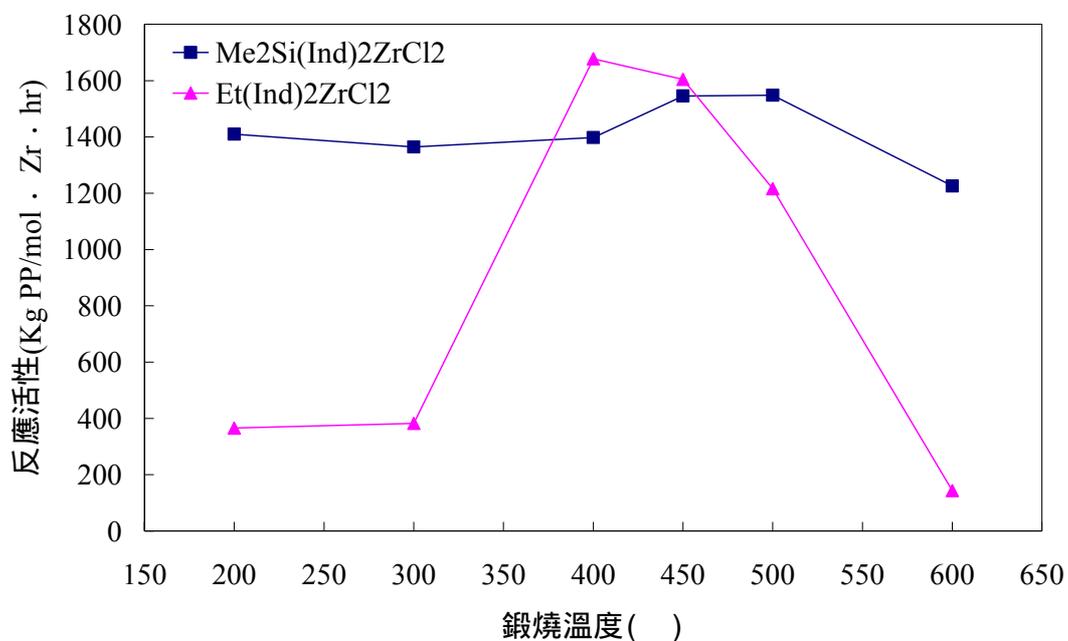


圖 4-11 不同觸媒在不同鍛燒溫度對反應活性之關係圖

#### 4-1.7 對聚合反應產物熔點之影響

由表 4-6 及圖 4-12 知道鍛燒溫度對聚合之產物熔點影響不明顯， $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒在載體鍛燒溫度 450 °C 熔點為最高，而  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒在載體鍛燒溫度 600 °C 熔點為最高。此時  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒(載體鍛燒為 450 °C)的熔點比文獻<sup>[13]</sup>提高約 4 °C，而  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒(載體鍛燒為 450 °C)的熔點和文獻<sup>[13]</sup>相當，因此本實驗仔細探討  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒最適當之製備條件，然後尋找不同反應變因對同排聚丙烯之影響，進而討論產量、聚合物熔點及分子量。

表 4-6 不同觸媒在不同鍛燒溫度所聚合之產物熔點

載體鍛燒溫度(°C)	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒 聚合之產物熔點(°C)	$\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒 聚合之產物熔點(°C)
200	143.71	131.83
300	144.11	134.93
400	143.89	130.02
450	145.67	132.86
500	144.20	132.85
600	131.74	138.10

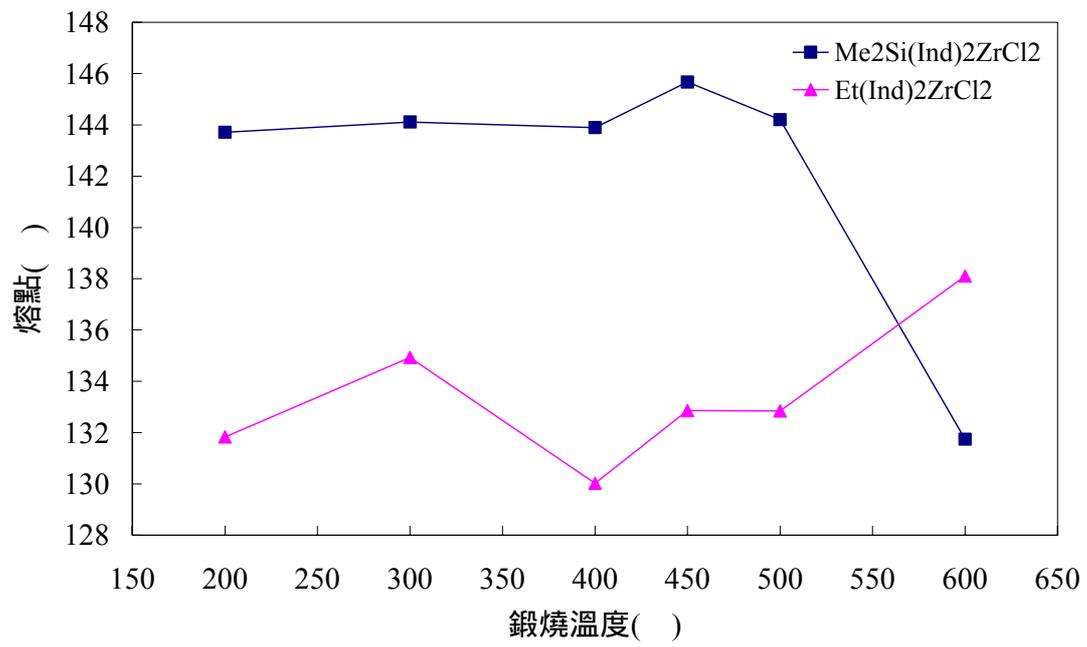


圖 4-12 不同觸媒在不同鍛燒溫度對產物熔點的關係圖

## 4-2 變因為助觸媒之添加量

由於 MAO 活化金屬茂觸媒能力很好，可以有效提升聚合產量，但價格昂貴也不易取得，雖然也有其他助觸媒可用，但活性均不如甲基氧化鋁，所以本實驗採用甲基氧化鋁，因此需找到反應之最佳 MAO 添加量條件，其聚合反應條件為取 0.03g  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒添加量，反應溫度 55 °C，壓力為 100Psi，聚合時間兩小時，攪拌速度 500 rpm，載體為蒙脫土。

### 4-2.1 對聚合反應產量與高分子熔點之影響

本實驗以助觸媒(MAO)0.5ml、1ml、2ml、3ml、4ml、5ml 為條件，取六點資料做比較。由表 4-7 及圖 4-13 可知助觸媒添加量在 0.5ml~3ml 時，產量隨助觸媒添加量的增加而快速的上升，當添加量超過 3ml 時，產量均下降，但沒有明顯的趨勢。從中可以發現助觸媒添加量在 3ml 時為最佳之反應條件，可使每單位的觸媒活性達到最佳的產量，獲得最高之經濟效益並節省成本。由圖 4-14 得知在 MAO 添加為 3ml 時其反應活性達到最佳條件。從表 4-7 及圖 4-15 知道 MAO 添加量對熔點關係，在助觸媒添加量 1~5ml 時，熔點隨助觸媒添加量增加而遞增。

表 4-7 不同 MAO 添加量對產量、活性、產物熔點的影響

MAO 添加量 (ml)	產量(g)	反應活性 (Kg PP/mol Zr . hr)	產物熔點(°C)
0.5	0.5	57.02	146.15
1	5.53	630.61	143.66
2	8.76	998.95	144.50
3	13.55	1545.18	145.67
4	6.5	741.23	146.17
5	9.72	1108.42	146.50

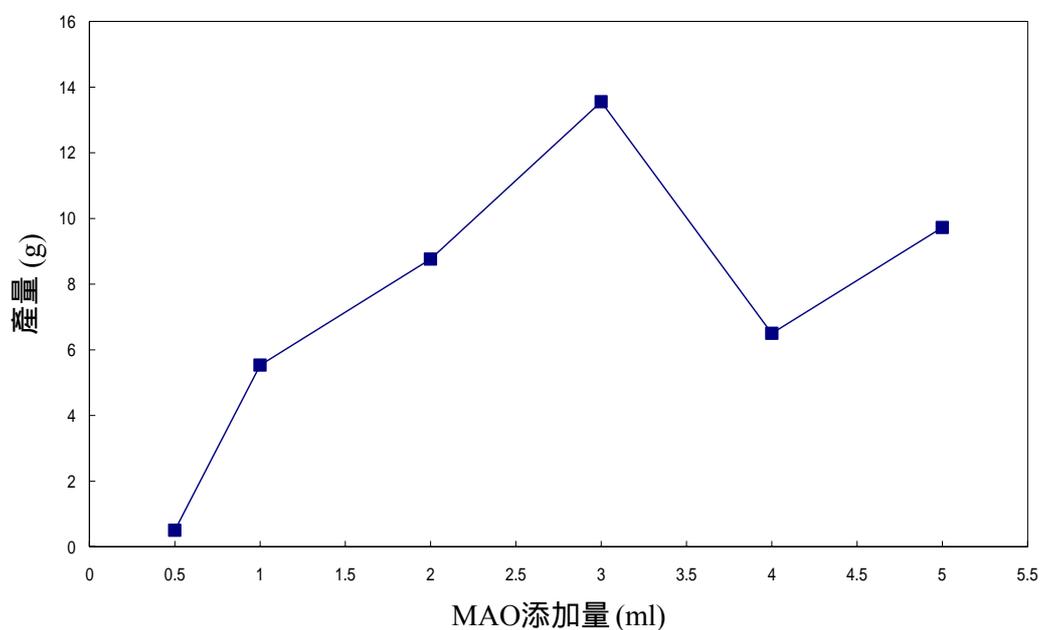


圖 4-13 MAO 添加量對產量之關係圖

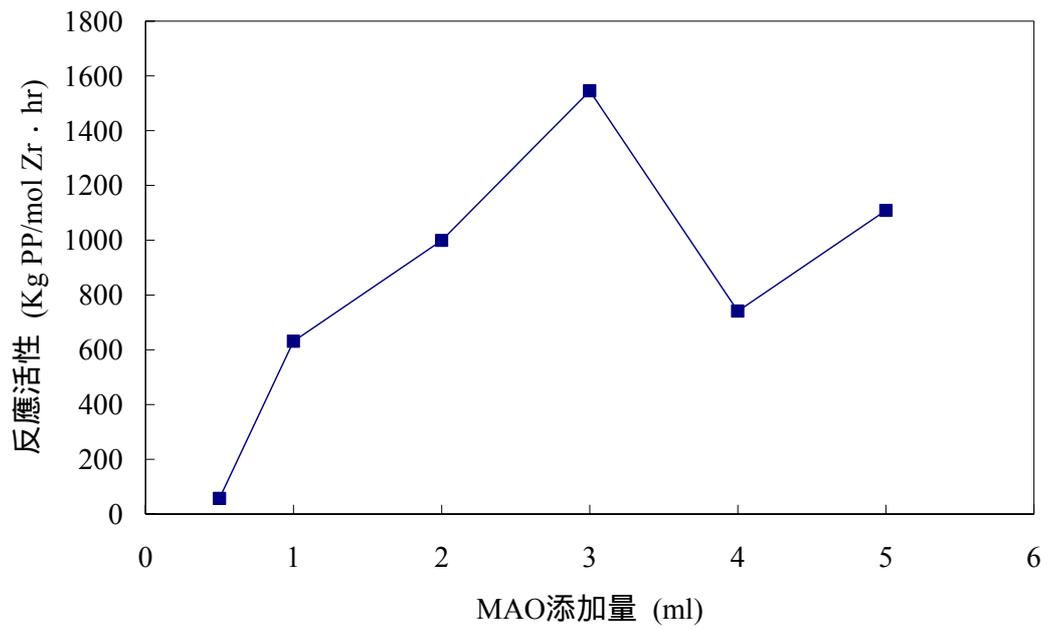


圖 4-14 MAO 添加量對反應活性之關係圖

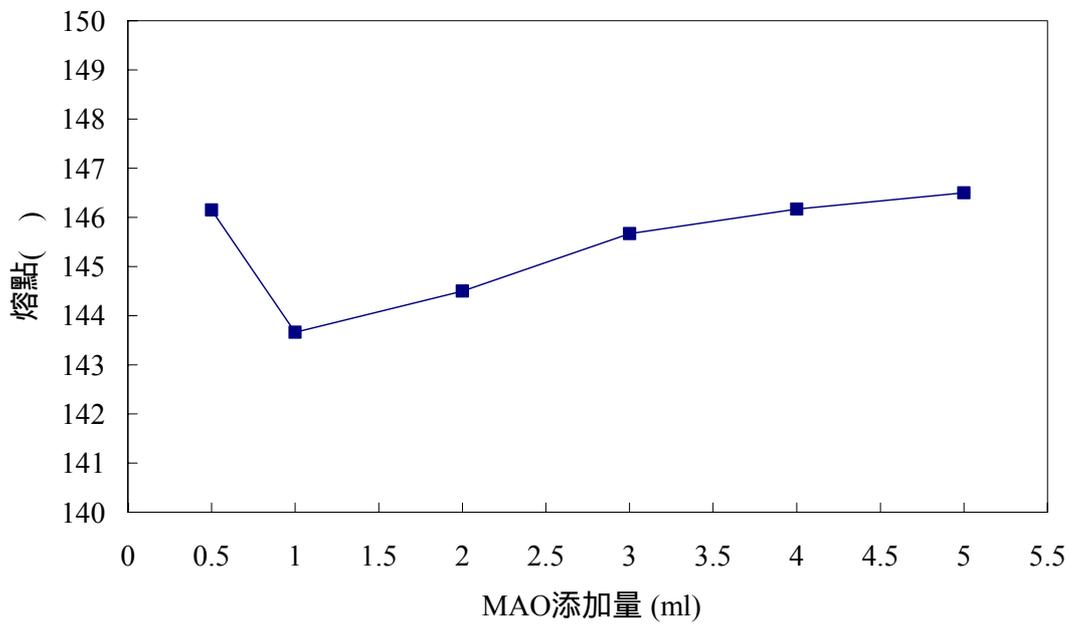


圖 4-15 MAO 添加量對熔點之關係圖

## 4-2.2 對聚合反應產物分子量之影響

由 GPC 測得之  $\overline{M}_n$ 、 $\overline{M}_w$  及 PDI 其結果，列於表 4-8，將 MAO 添加量對分子量作圖，其結果如圖 4-16 所示，可發現 MAO 添加量對分子量的影響不明顯，在 MAO 添加 2ml 時， $\overline{M}_n$ 、 $\overline{M}_w$  分子量為最高，其原因可能是鏈轉移到鋁的反應降低了，且達到一飽和點。

表 4-8 不同 MAO 添加量對分子量之影響

MAO 添加量 (ml)	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	PDI
0.5	56678	103112	1.819258
1	24284	102546	4.222772
2	66105	116868	1.767913
3	44254	89539	2.023317
4	58413	108892	1.864166
5	24289	111138	4.575756

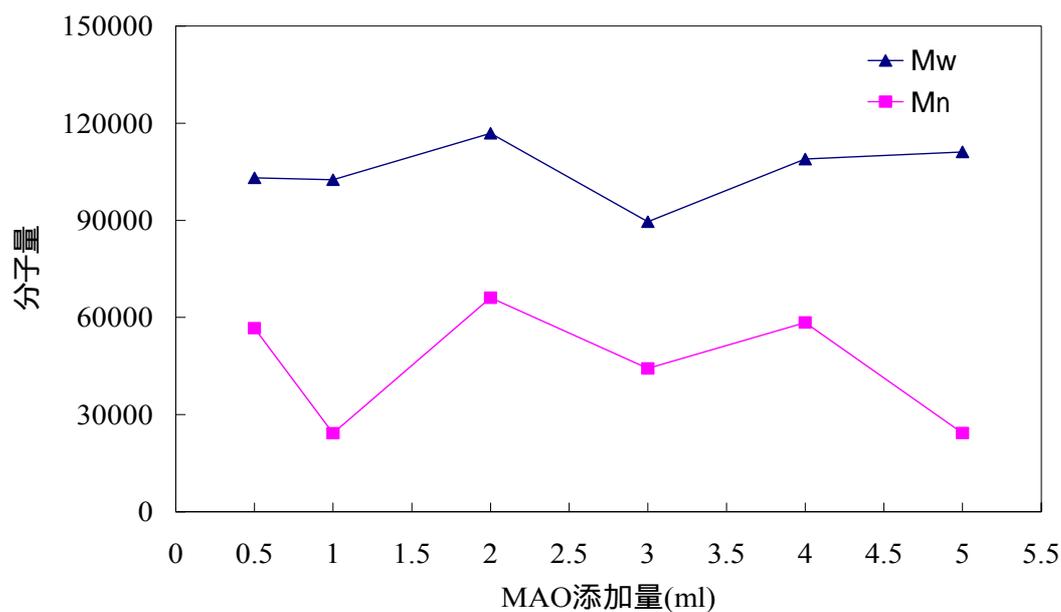


圖 4-16 MAO 添加量對分子量之關係圖

### 4-3 變因為聚合反應之時間

聚合反應條件為取 0.03g  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒添加量，反應溫度 55 °C，添加助觸媒 (MAO) 3ml，壓力為 100Psi，攪拌速度 500 rpm，載體為蒙脫土。

#### 4-3.1 對聚合反應產量之影響

表 4-9 及圖 4-17 顯示聚合物產量(載體鍛燒為 300°C 及 450°C)對時間的關係，在載體鍛燒為 450°C 其經兩小時反應之產量與 300°C 鍛燒之觸媒生產 2 小時之產量相近，從這兩種不同製作方法之觸媒去反應的結果得知產量隨聚合反應時間的增加而漸增， $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒(載體鍛燒為 450 °C)反應 0.5~1 小時則呈現一穩定的趨勢，而在 1~1.5 小時有一段聚合反應的加速區，1.5 小時就到達最高產量，1.5 小時後，雖有稍微降低產量，但變化不會很大，理論上反應時間愈久產量應隨之增加，且到最後會趨於緩和，在兩小時產量變低可能是把產物取下時沒清理乾淨導致。同時  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒(載體鍛燒為 450 °C)在反應 0.5~2 小時之產量幾乎大於  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒(載體鍛燒為 300 °C)產量。

表 4-9 反應時間對產量的影響

反應時間(hr)	觸媒載體在 300 °C 鍛燒所聚合之產量(g)	觸媒載體在 450 °C 鍛燒所聚合之產量(g)
0.5	2.18	8.11
1	7.72	8.73
1.5	7.97	15.30
2	13.94	13.55

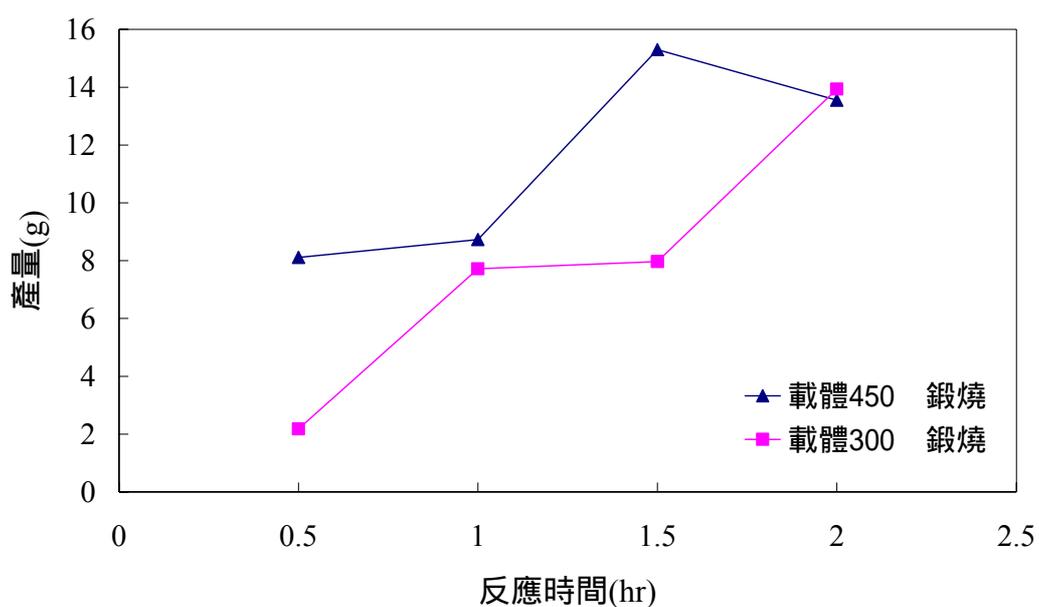


圖 4-17 反應時間對產量的關係圖

### 4-3.2 對聚合反應產物分子量與熔點之影響

從表 4-10 及圖 4-18 和表 4-11 及圖 4-19 得知隨著反應時間增長分子量沒有明顯遞增或減少，且反應時間在 0.5 小時和 2 小時的產物高分子其分子量分佈為較狹窄，而熔點則隨著時間之增長而遞增。

表 4-10 反應時間對分子量的影響

反應時間(hr)	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	PDI
0.5	51286	94794	1.84833
1	23933	91072	3.805355
1.5	30454	93207	3.06061
2	44254	89539	2.023317

表 4-11 反應時間對熔點的影響

反應時間(hr)	產物熔點(°C)
0.5	142.44
1	143.07
1.5	144.24
2	145.67

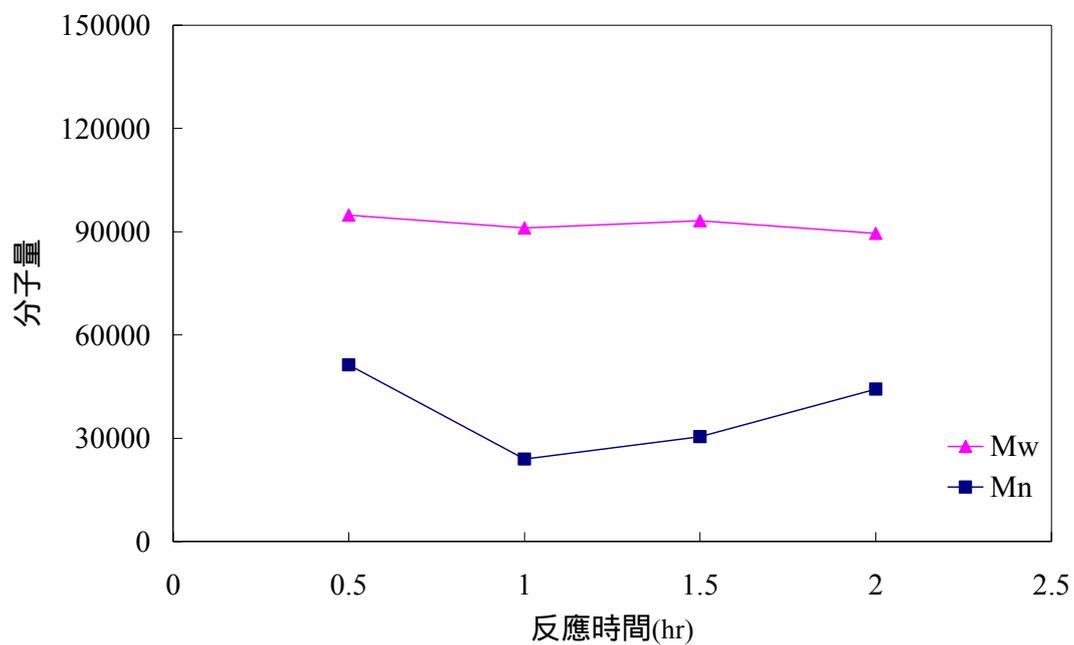


圖 4-18 反應時間對分子量的關係圖

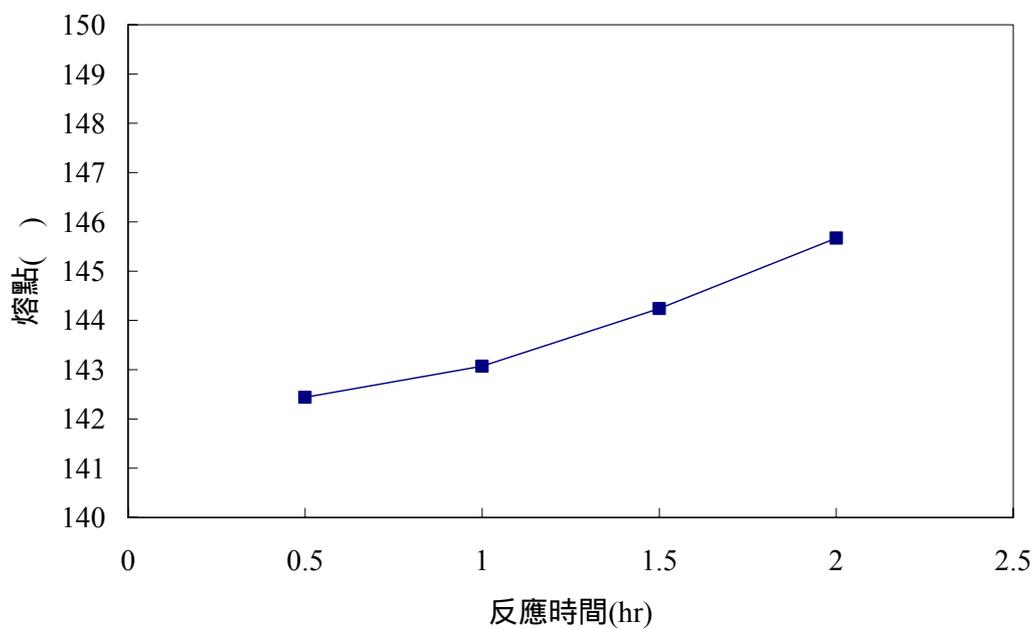


圖 4-19 反應時間對熔點的關係圖

## 4-4 變因為聚合反應之溫度

一般來說，反應溫度會影響反應速率，進而改變所聚合之產量，並會影響聚合物之物性。本節聚合反應條件為 0.03 g  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒，添加助觸媒 (MAO) 3ml，壓力為 100Psi，聚合時間 2 小時，攪拌速度 500rpm，載體為蒙脫土。

### 4-4.1 對聚合反應產量與聚合物熔點之影響

可由表 4-12 及圖 4-20 得知反應溫度對產量的改變有特殊的影響，反應溫度在 40~55 °C 時，產量有迅速遞增的趨勢，在 55 °C 時達到最佳之產量，而 55~70 °C 之間，又呈現下降的傾向，而在 60~70 °C 之間，產量變化不大，表 4-13 及圖 4-21 所示反應活性則和產量變化的趨勢相同。由 DSC 測得之熔點如表 4-14 及圖 4-22 所示，發現聚合反應溫度越高，熔點隨之遞減。

表 4-12 反應溫度對產量的影響

反應溫度(°C)	反應壓力 ( 20Psi ) 之 產量(g)	反應壓力 ( 100Psi ) 之 產量(g)
40	0.51	3.266
50	0.57	6.645
55	2.48	13.55
60	0.63	7.22
70	0.52	7.01

表 4-13 反應溫度對反應活性的影響

反應溫度(°C)	反應壓力 20Psi 之 反應活性 (Kg PP/mol Zr . hr)	反應壓力 100Psi 之 反應活性 (Kg PP/mol Zr . hr)
40	58.16	372.44
50	65	757.76
55	282.81	1545.18
60	71.84	823.33
70	59.30	799.39

表 4-14 反應溫度對產物熔點的影響

反應溫度(°C)	反應壓力 20Psi 之 產物熔點(°C)	反應壓力 100Psi 之 產物熔點(°C)
40	151.87	147.52
50	148.73	145.85
55	144.55	145.67
60	139.92	145.54
70	---	139.95

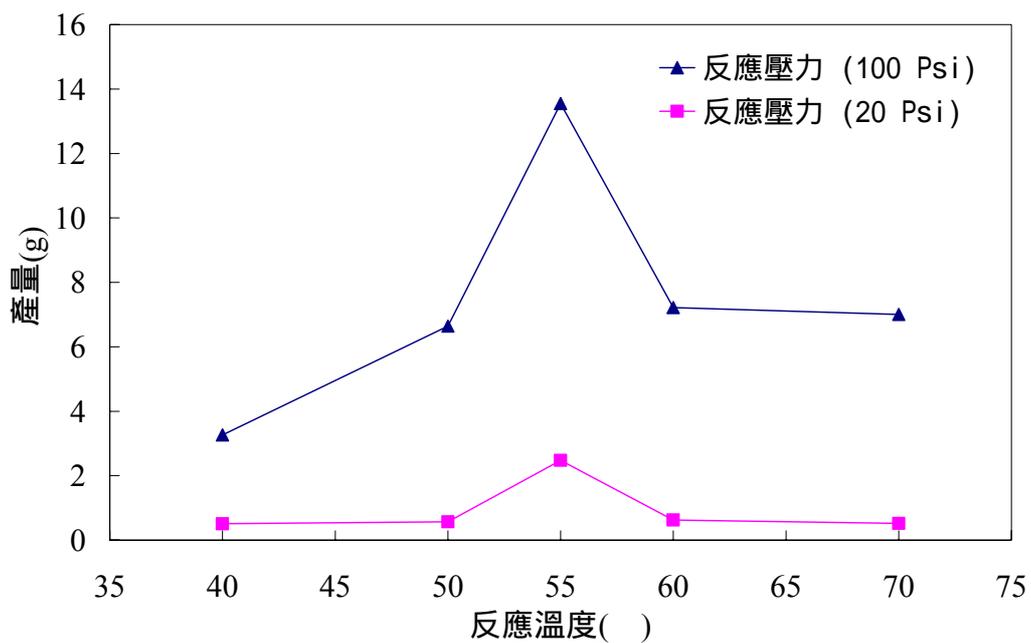


圖 4-20 反應溫度對產量的關係圖

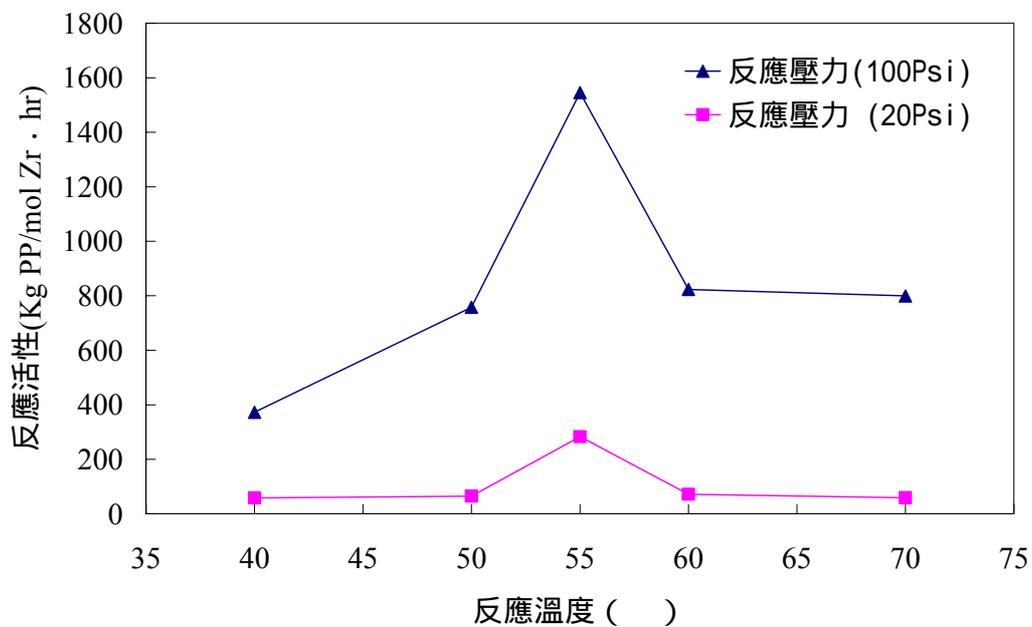


圖 4-21 反應溫度對反應活性的關係圖

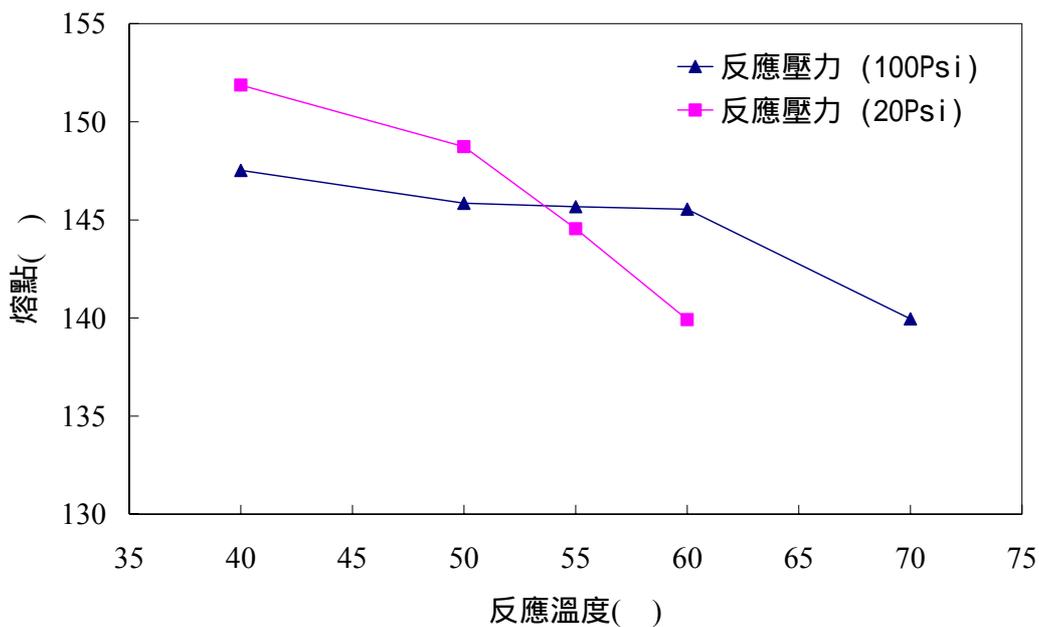


圖 4-22 反應溫度對熔點的關係圖

#### 4-4.2 對聚合反應產物分子量之影響

由 GPC 測得之  $\overline{M}_n$ 、 $\overline{M}_w$  及 PDI 列於表 4-15，將分子量對反應溫度作圖，如圖 4-23 所示，可發現分子量隨反應溫度的上升而明顯下降，在 50~60 °C 時，分子量下降趨勢漸趨緩和，而分子量分布情形則在反應溫度 40~60 °C 較為狹窄(即 PDI 介於 1~2)，此分佈情形符合金屬茂觸媒特性，觸媒對分子量分布狹窄，而在反應溫度為 70 °C，PDI 值就為 3.037717，其分子量分布則變成較寬廣(即 PDI 大於 2)。

表 4-15 反應溫度對分子量的關係

反應溫度(°C)	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	PDI
40	68048	121601	1.786986
50	52026	107535	1.514336
55	44254	89539	2.023317
60	49977	102154	2.044023
70	24153	73370	3.037717

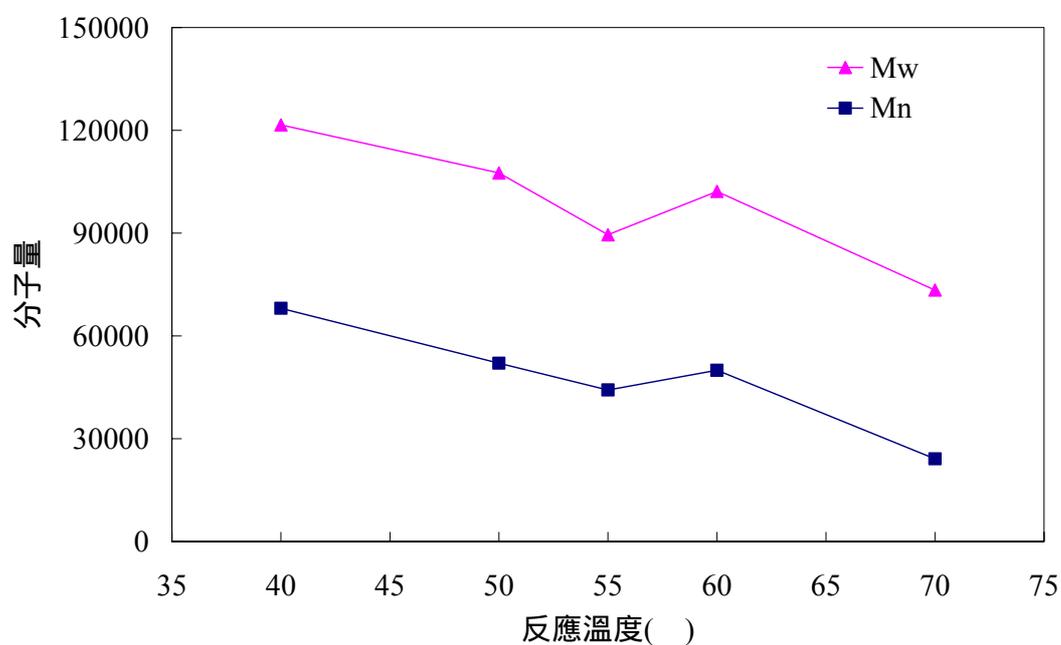


圖 4-23 反應溫度對分子量之關係圖

#### 4-4.3 不同觸媒聚合高分子之分子量比較

表 4-16 至 4-20 及圖 4-24 至 4-28 為學長<sup>[13]</sup>製作的不同之活性物質觸媒，包括使用  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  (A 觸媒)  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  (B 觸媒) Mix 2:1(A:B)、Mix 1:1(A:B)、Mix 1:1(A:B)，所聚合之聚丙烯，拿這

些產物去測分子量。其聚合反應條件為 0.0 1g 支撐型觸媒，助觸媒 MAO 0.4 ml，反應溫度 55 °C，壓力為 100Psi，聚合時間兩小時，攪拌速度 500 rpm，載體為奈米級二氧化矽。

從圖 4-24、圖 4-25、圖 4-26、圖 4-28 可發現分子量隨溫度的上升而明顯下降，而圖 4-27 則沒有此現象出現，推論可能其聚合溫度沒控制得當，導致無法判斷分子量的變化。另外表 4-16 至 4-20 中之反應溫度 55 °C 之  $\overline{M}_n$ 、 $\overline{M}_w$ 、PDI 值皆比我聚合之聚丙烯小。

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

反應溫度(°C)	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	PDI
40	31586	104174	3.298086
50	57299	107235	1.871484
55	28629	88619	3.095487
60	24675	64113	2.598338
70	20670	41386	2.002213

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

反應溫度(°C)	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	PDI
30	44864	83118	1.852668
40	46493	94833	2.039744
50	27849	58503	2.100764
55	19301	39363	2.039361
60	16624	43624	2.624143
70	16521	34175	2.068552

表 4-18 Mix 2:1 支撐型觸媒反應溫度對產物分子量之影響

反應溫度(°C)	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	PDI
30	63176	114939	1.819358
40	47832	108756	2.273724
50	27242	70399	2.584189
55	32313	65703	2.033348
60	24188	63298	2.616957
70	20051	58359	2.910495

表 4-19 Mix 1:1 支撐型觸媒反應溫度對產物分子量之影響

反應溫度(°C)	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	PDI
30	21032	57704	2.743621
40	13609	43421	3.190504
55	16207	40596	2.504749
60	17120	44425	2.594995
70	22267	54517	2.44831

表 4-20 Mix 1:2 支撐型觸媒反應溫度對產物分子量之影響

反應溫度( )	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	PDI
30	44103	106297	2.410198
40	35782	92505	2.585236
55	16396	64166	3.913477
60	24920	63104	2.532249
70	21722	54932	2.528907

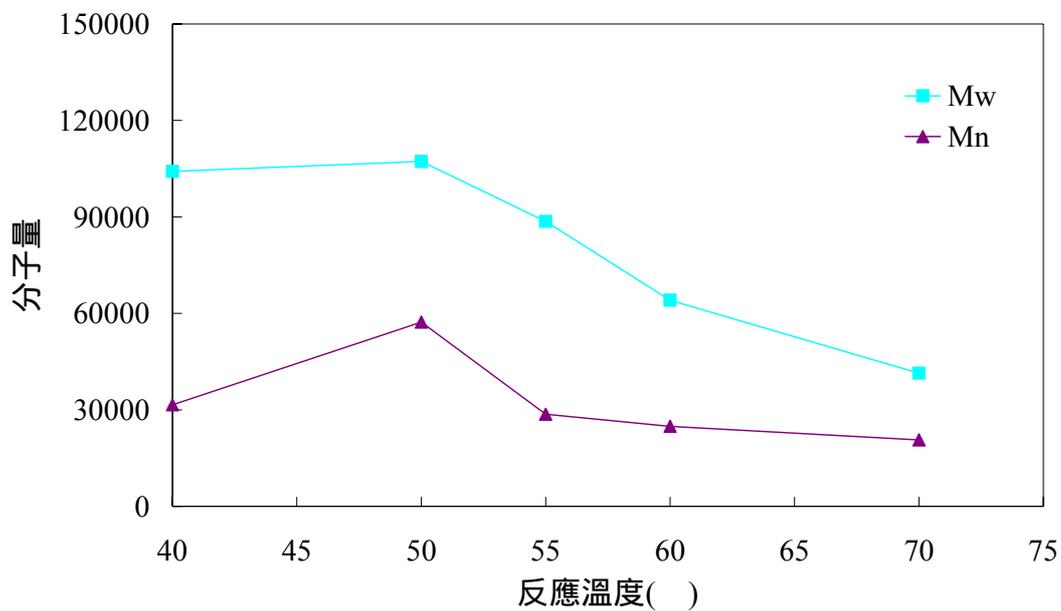


圖 4-24  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒反應溫度對產物分子量之關係圖

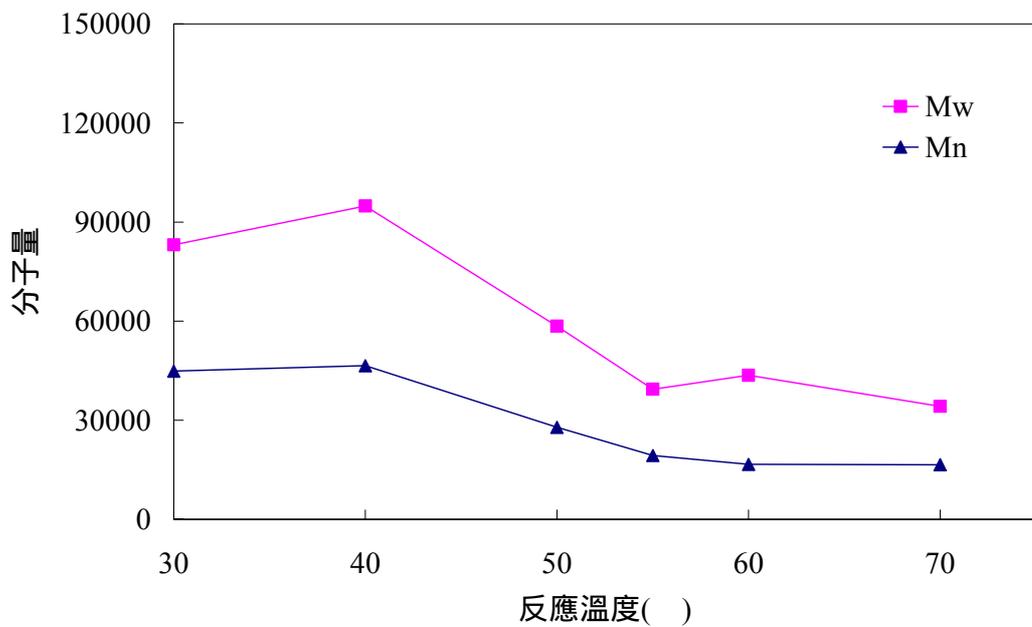


圖 4-25  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒反應溫度對產物分子量之關係圖

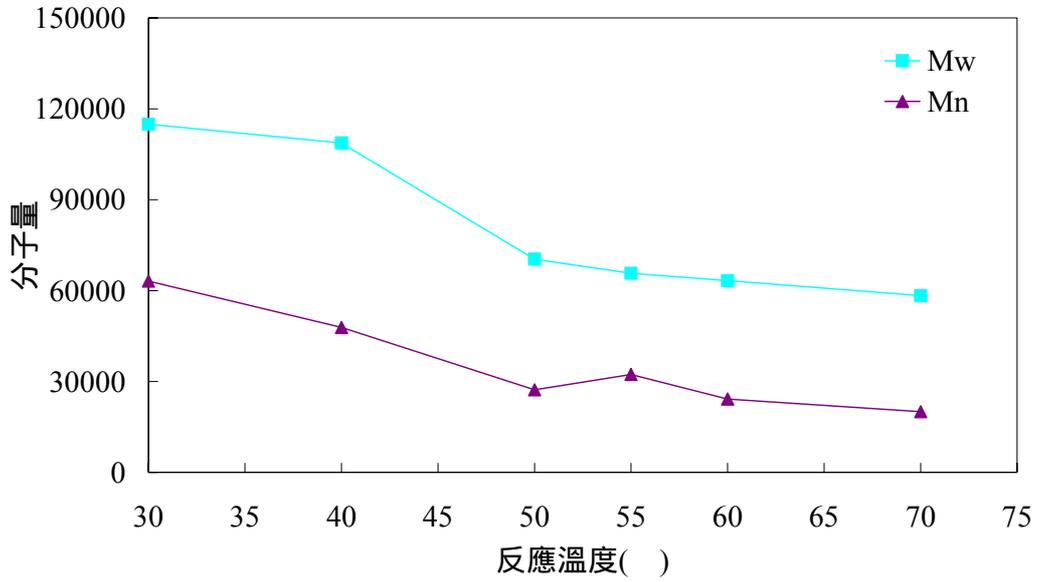


圖 4-26 Mix 2:1 支撐型觸媒反應溫度對產物分子量之關係圖

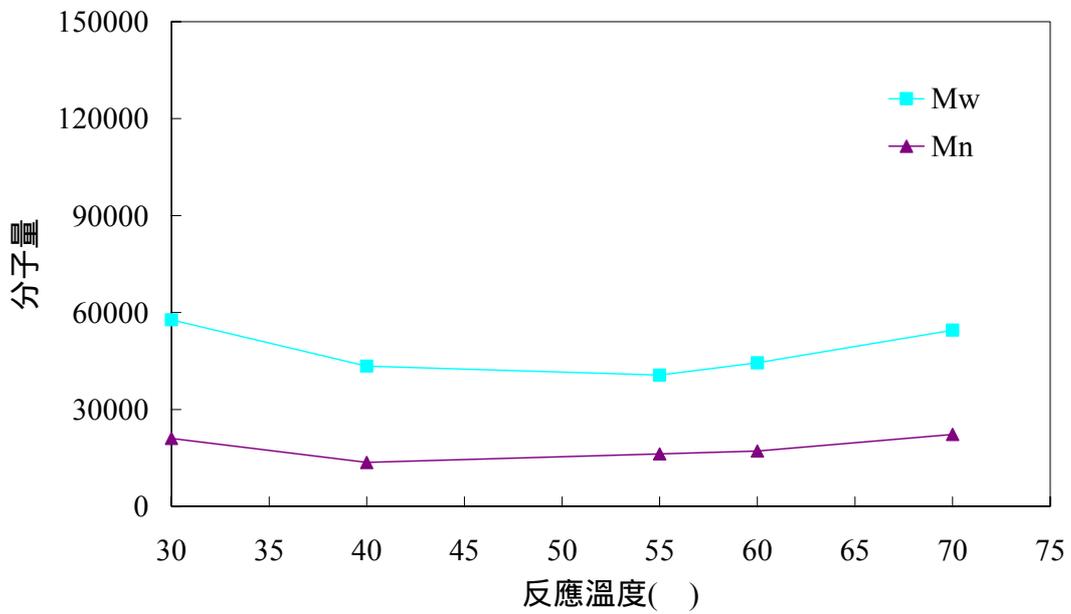


圖 4-27 Mix 1:1 支撐型觸媒反應溫度對產物分子量之關係圖

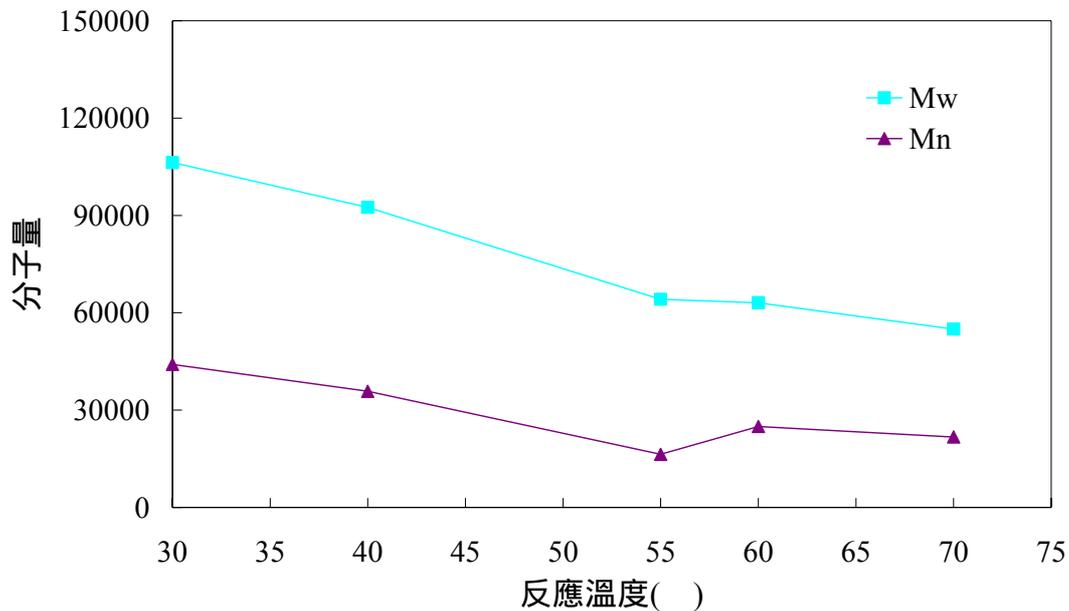


圖 4-28 Mix 1:2 支撐型觸媒反應溫度對產物分子量之關係圖

## 4-5 變因為聚合反應之壓力

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，反應溫度 55°C，添加助觸媒 (MAO) 3ml，聚合時間 2 小時，攪拌速度 500rpm，載體為蒙脫土。

### 4-5.1 對聚合反應產量與其物性之影響

從表 4-21 及表 4-22 及圖 4-29 至圖 4-31 發現產量和熔點隨單體壓力增加而漸增，而分子量卻隨單體壓力增加而漸減。

表 4-21 反應壓力對產量、產物熔點之影響

反應壓力(Psi)	產量(g)	產物熔點(°C)
20	2.48	144.55
60	5.97	144.43
100	13.55	145.60

表 4-22 反應壓力對產物分子量之影響

反應壓力(Psi)	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	PDI
20	56538	100700	1.781109
60	49849	94194	1.889600
100	44254	89539	2.023317

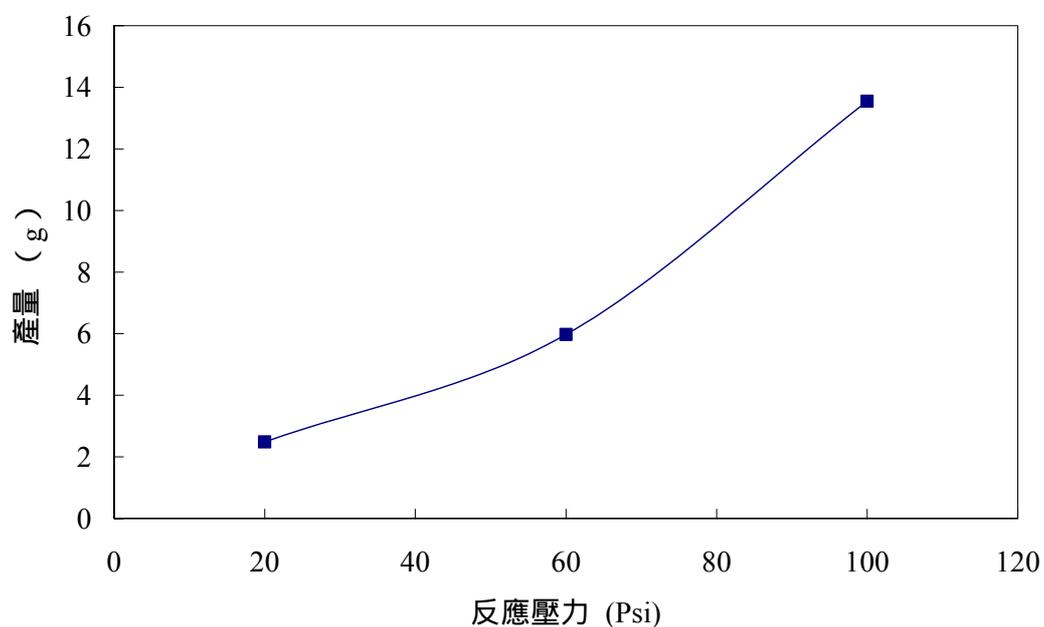


圖 4-29 反應壓力對產量之關係圖

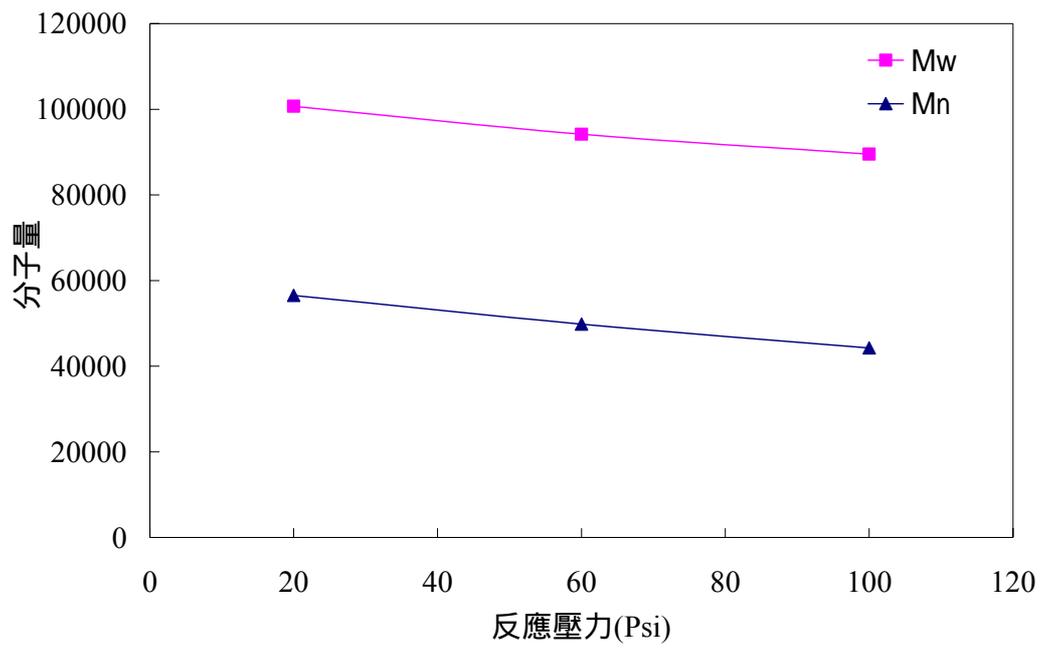


圖 4-30 反應壓力對產物分子量之關係圖

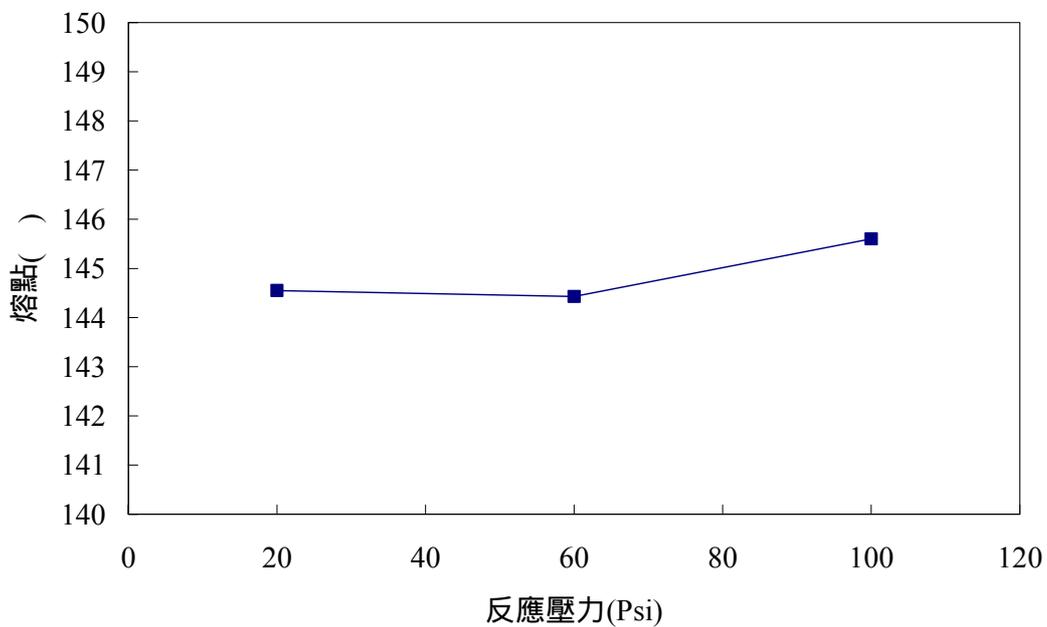


圖 4-31 反應壓力對產物熔點之關係圖

## 4-6 核磁共振儀(NMR)之分析

核磁共振儀器的分析可推測分子的幾何結構，對於研究聚合的高分子之排列狀況提供了定性且定量的數據，本實驗製作產物條件為 0.03 g  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒，助觸媒 3 ml MAO，壓力 100Psi，聚合時間 2 小時，反應溫度  $50^\circ\text{C}$ ，圖 4-32 為聚丙烯排列度之 NMR 圖，由此圖可以了解其高分子之 isotacticity，如表 4-23 所示。

從文獻<sup>[16]</sup>中我們發現有一方程式也可算出同排的比例，方程式如下：

$$\%(\text{mmmm}) = 0.5627T_m + 3.1302$$

$$\%(\text{mmmm}) = 0.5627 \times 145.85 + 3.1302 = 85.20$$

由核磁共振儀器所測出之定量數據  $\%(\text{mmmm}) = 86.91$  與文獻中之方程式算出來  $\%(\text{mmmm}) = 85.20$  的排列度相近

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

觸媒種類	$\%(\text{mmmm})$ [ $^{13}\text{C}$ NMR]
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	86.91

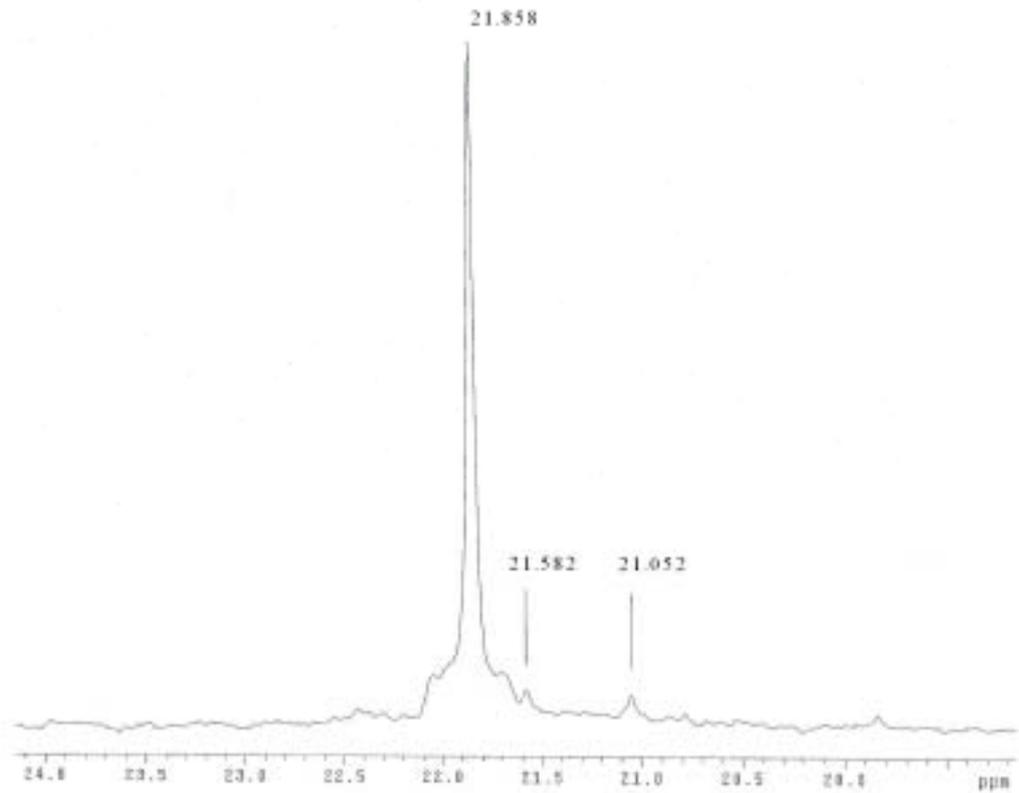


圖 4-32  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒在  $50\text{ }^\circ\text{C}$  下聚合產物之 NMR 圖

#### 4-7 光學顯微鏡(OM)之分析

規則性的同排聚丙烯是結晶性高分子材料，聚合物中結晶的部分，對物性有極強烈的影響，尤其是對機械性質影響最為顯著。由於聚合物分子鏈在結晶區域比在無定型區域堆積得更緊密，其單位面積可承受的外力也較大，且束縛聚合物分子鏈的淨力遠大於無定型區域，因此結晶可顯著的增加聚合物的強度以及剛性。圖 4-33 至圖 4-34 為 OM 在 800 倍偏光圖，圖中都相同地顯示結晶為球晶的特性。

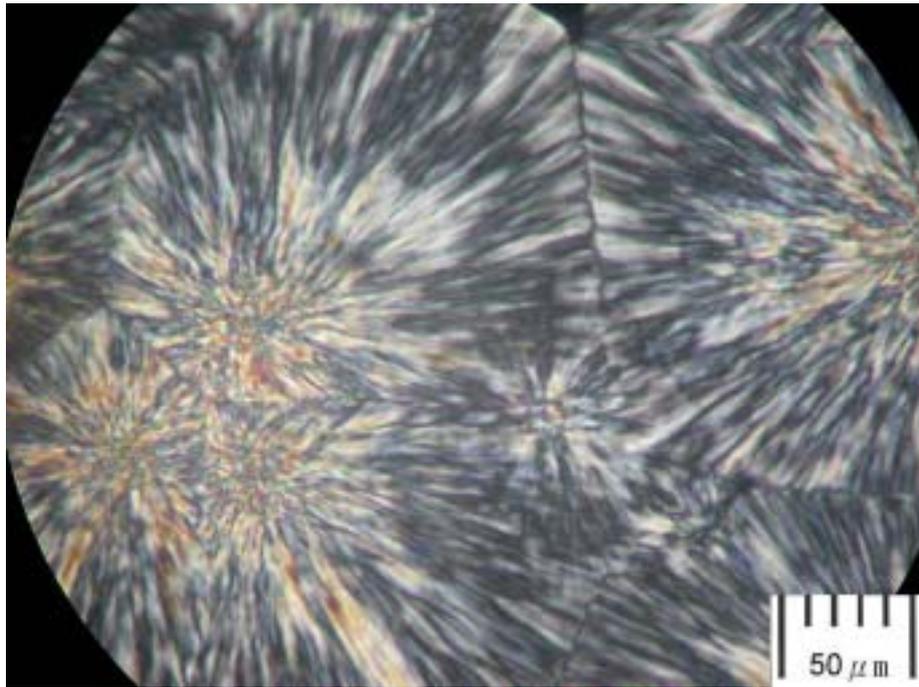


圖 4-33  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒在  $55\text{ }^\circ\text{C}$  聚合產物之 OM 圖

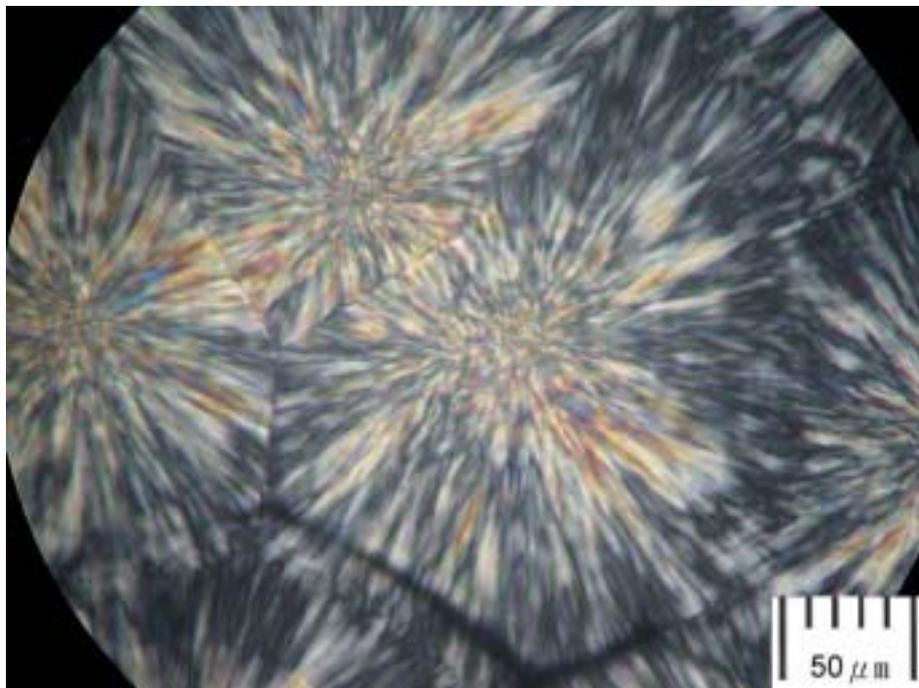


圖 4-34  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒在  $55\text{ }^\circ\text{C}$  聚合產物之 OM 圖

#### 4-8 傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)之分析

合成之聚丙烯的紅外線光譜儀圖如圖 4-35 所示則有波長為  $2952\sim 2972\text{cm}^{-1}$  ,  $2862\sim 2882\text{cm}^{-1}$  及  $1440\sim 1470\text{cm}^{-1}$  之甲基( $\text{CH}_3$ ) , 波長為  $2843\sim 2863\text{cm}^{-1}$  之 H-C-H 官能基 , 波長為  $2912\sim 2929\text{cm}^{-1}$  之 H-C-H 官能基、波長為  $1120\sim 1180\text{cm}^{-1}$ 、 $885\text{cm}^{-1}\sim 1132\text{cm}^{-1}$  之 C-C 官能基、波長為  $835\sim 975\text{cm}^{-1}$  之末端甲基烷及波長為  $800\sim 830\text{cm}^{-1}$  之 C-C-C 官能基。

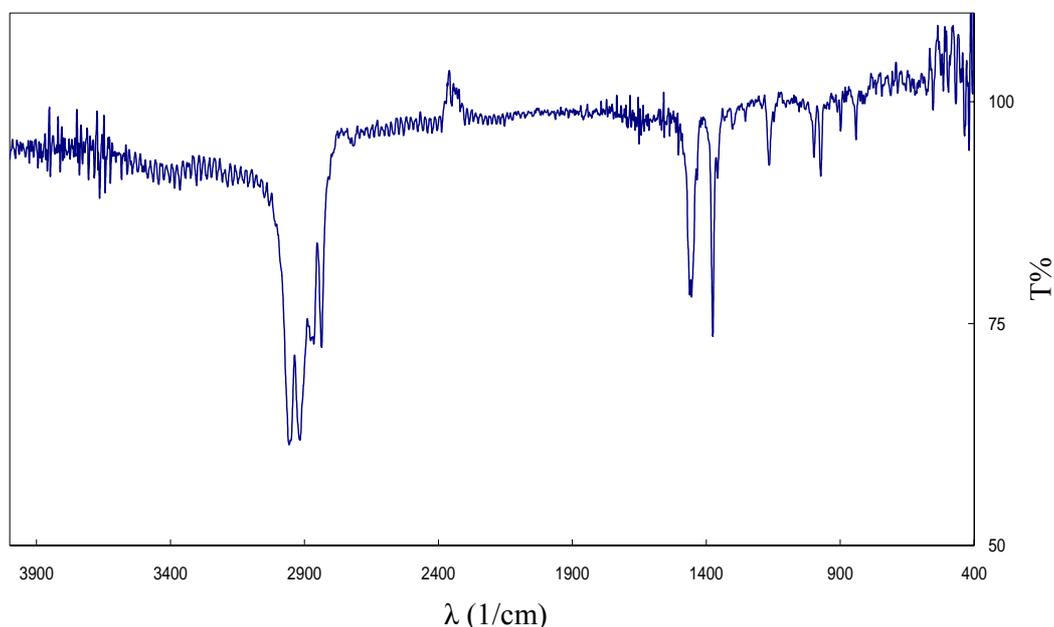


圖 4-35  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒聚合同排聚丙烯之 FTIR 圖

## 4-9 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 4-36 為支撐型  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒在聚合反應條件為 0.03g 支撐型觸媒，助觸媒 (MAO) 3ml，反應壓力為 100Psi，聚合時間兩小時，55°C 下聚合產物之 XRD 圖；而圖 4-37 至圖 4-41 為  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒在聚合反應條件為 0.03g 支撐型觸媒，助觸媒 (MAO) 3ml，反應壓力為 100Psi，聚合時間兩小時，反應 40~70°C 下聚合產物之 XRD 圖。

這六種圖譜的四個特性峰都一致，與文獻<sup>[5]</sup>相同，產物確定為同排聚丙烯 ( $\alpha$ -form)， $\alpha$ -form 主要特徵峰位置為： $2\theta = 14^\circ(110)$ 、 $17^\circ(040)$ 、 $18^\circ(130)$ 、 $21^\circ(111)$ 。同排聚丙烯為有規則或對稱之分子結構，因此具有結晶性，且發現支撐型  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒所聚合出來的產物之 XRD 圖強度比支撐型  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒大。

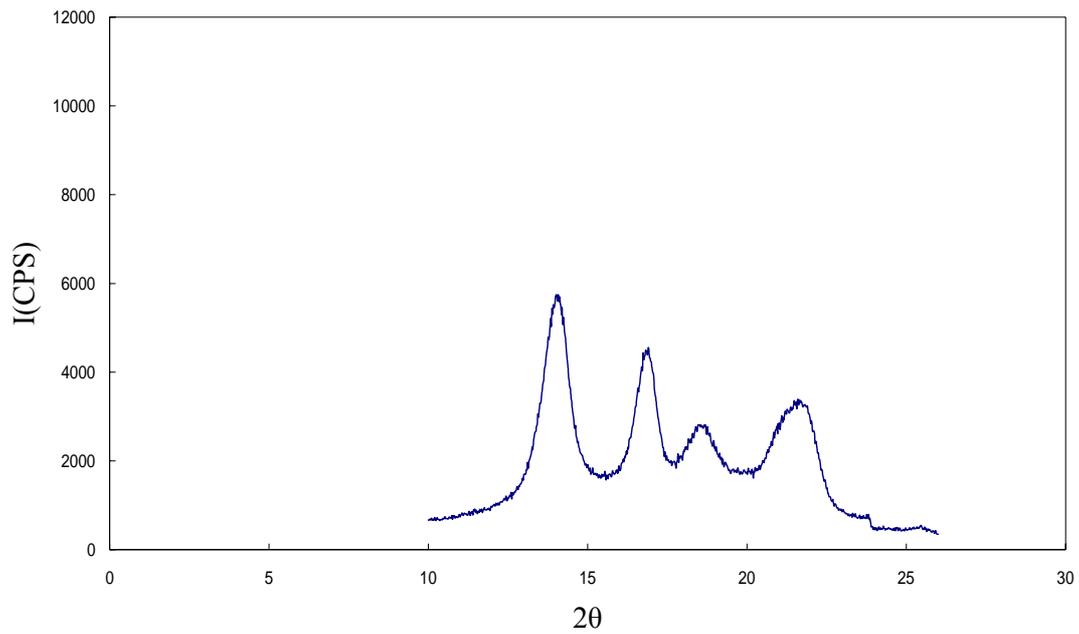


圖 4-36 支撐型  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒在  $55^\circ\text{C}$  下聚合產物之 XRD 圖

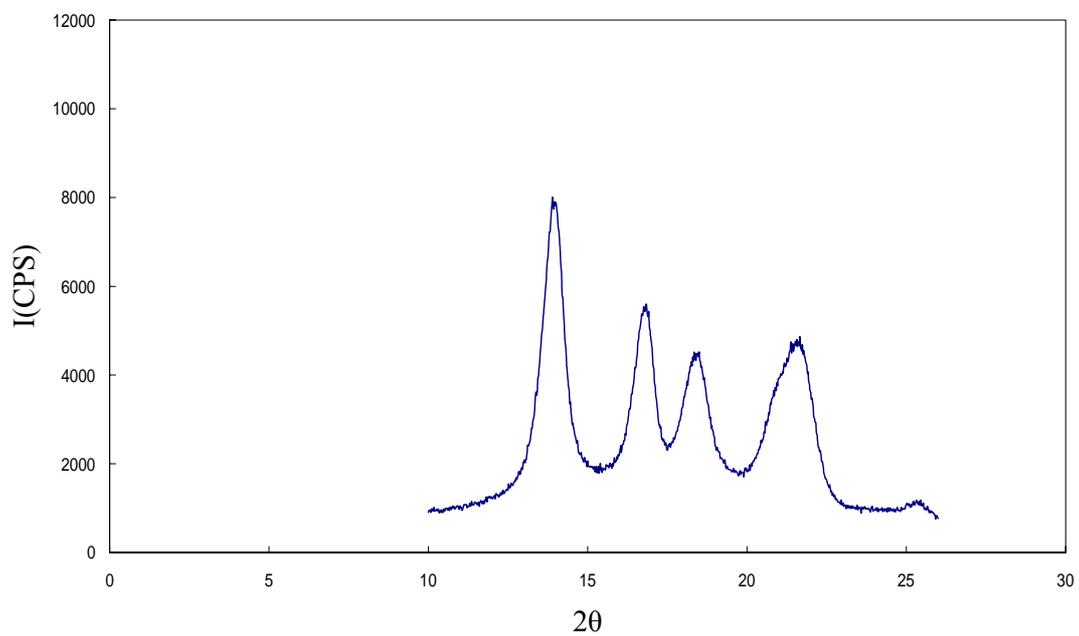


圖 4-37 支撐型  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒在  $40^\circ\text{C}$  下聚合產物之 XRD 圖

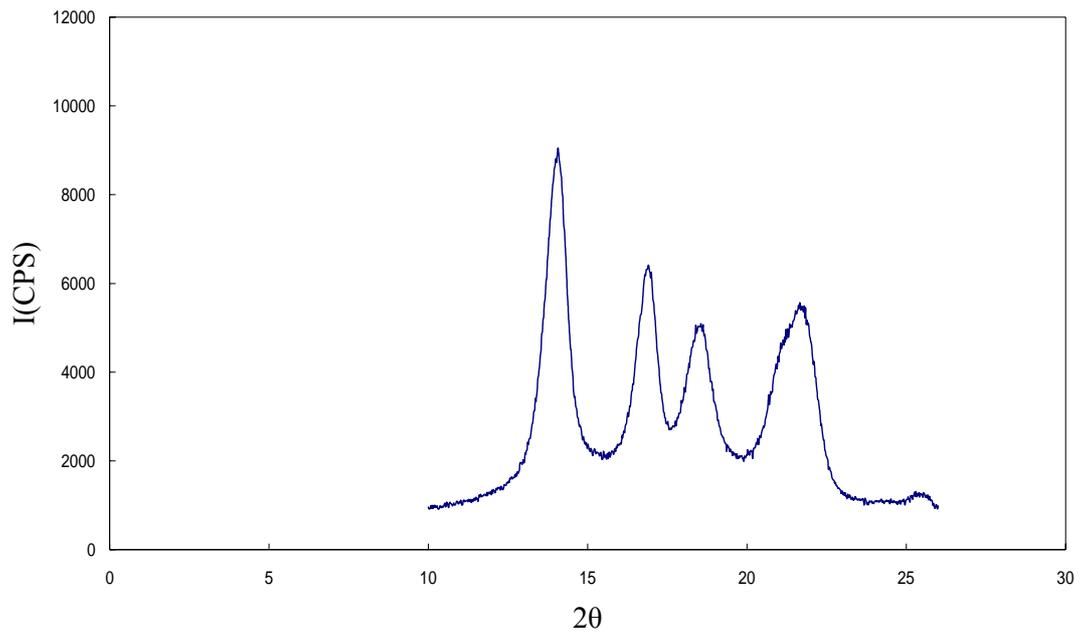


圖 4-38 支撐型  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒在  $50^\circ\text{C}$  下聚合產物之 XRD 圖

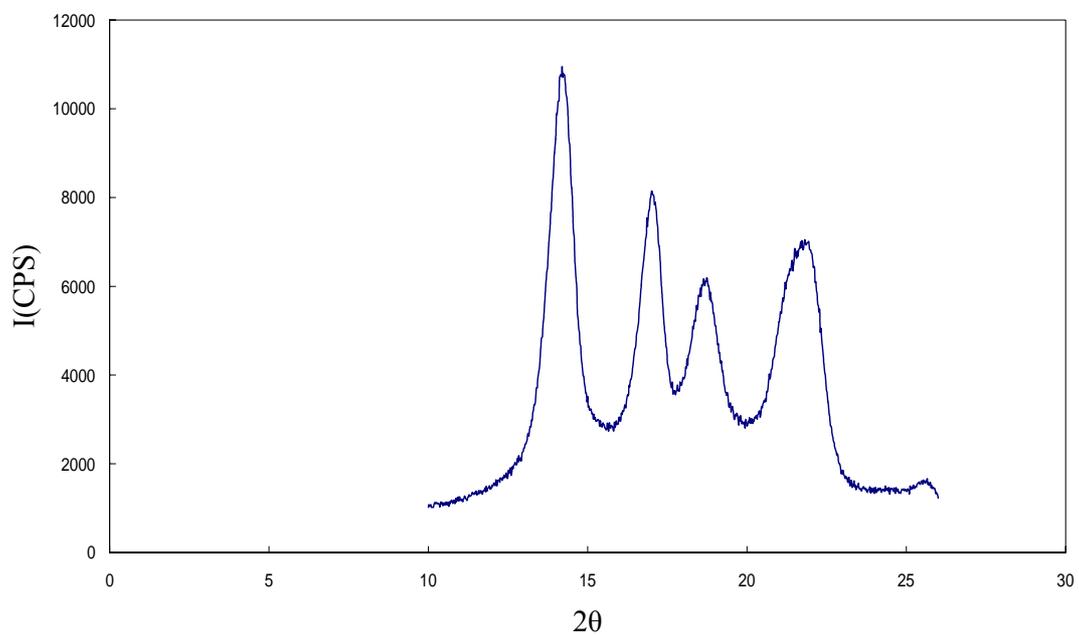


圖 4-39 支撐型  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒在  $55^\circ\text{C}$  下聚合產物之 XRD 圖

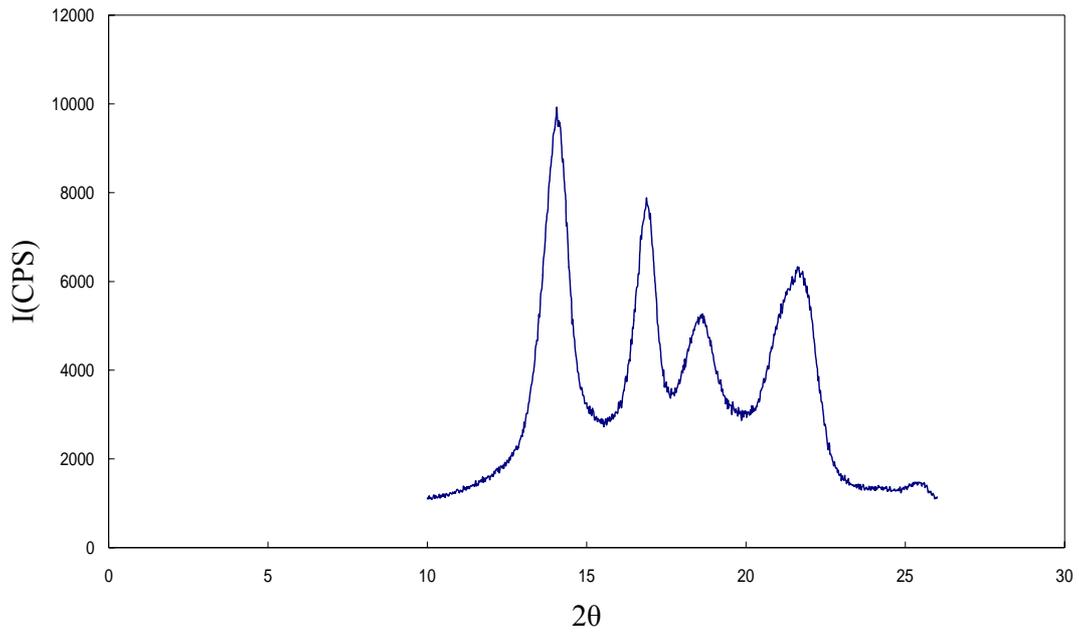


圖 4-40 支撐型  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒在  $60^\circ\text{C}$  下聚合產物之 XRD 圖

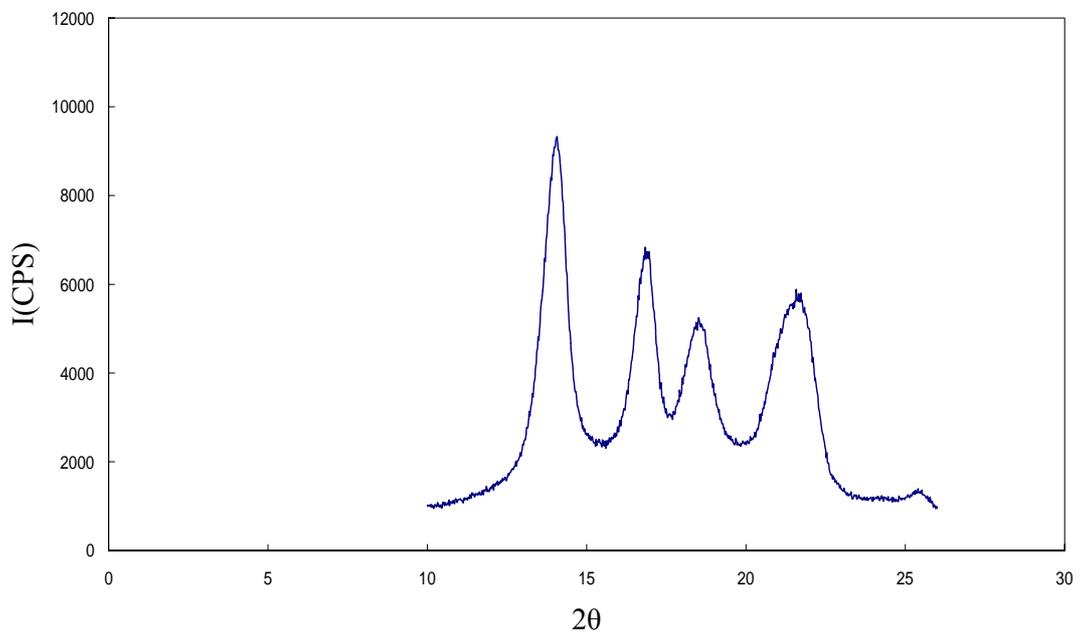


圖 4-41 支撐型  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒在  $70^\circ\text{C}$  下聚合產物之 XRD 圖

#### 4-10 熱場發射掃描式顯微鏡(TFSEM)之分析

圖 4-42 至圖 4-43 為原始蒙脫土和經過 450 °C 鍛燒之 SEM 圖，可發現蒙脫土其構造為片狀，而經過鍛燒後會有聚集之現象，圖 4-44 至圖 4-45 為由  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒和  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒所製備成的支撐型金屬茂觸媒。

圖 4-46 至圖 4-49 為  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒分別在反應 55 °C，添加助觸媒 MAO 3ml 下聚合 0.5、1、1.5、2 小時之產物之 SEM 圖，由圖可發現在反應 0.5 小時之產物有非常密集之塊狀現象，而到 1 小時時已有片狀之產物，同時片狀上也有少量之塊狀物，而在 1.5 小時後，產物已有片狀之雛形出現，最後反應 2 小時的產物，皆呈現較明顯的片狀結構。圖 4-50 至圖 4-51  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒分別在 40 °C、70 °C 下反應，添加助觸媒 MAO 3ml 下聚合 2 小時之產物之 SEM 圖。

由圖 4-50 至圖 4-51 可知道在 40 °C 反應所得的產物顆粒密集且都約 20 $\mu\text{m}$ ，而 70 °C 反應所得的產物大小約 2 $\mu\text{m}$ 。

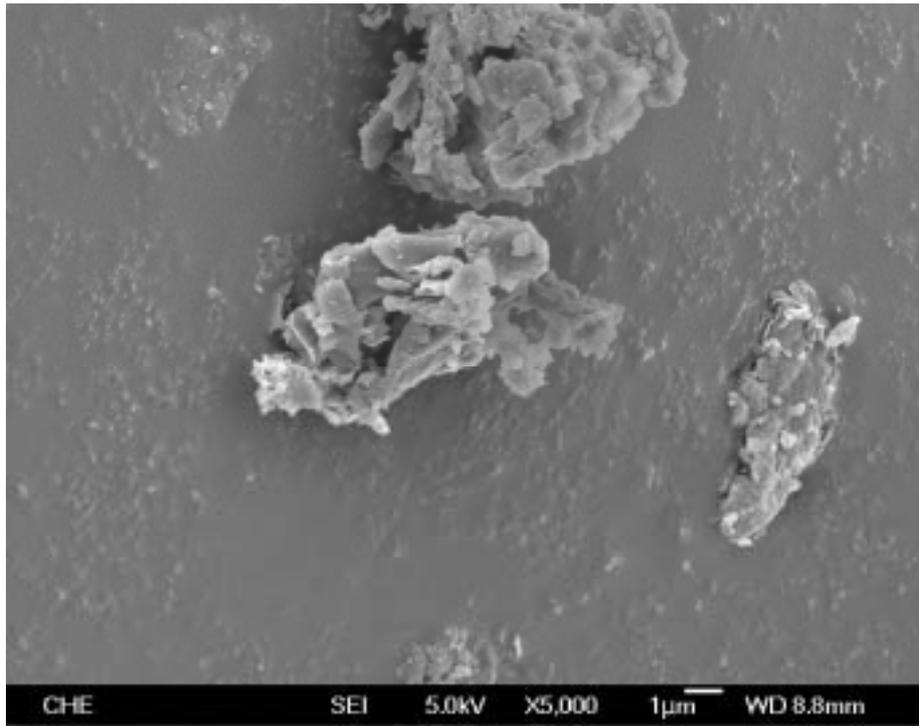


圖 4-42 原始蒙脫土之 SEM 圖

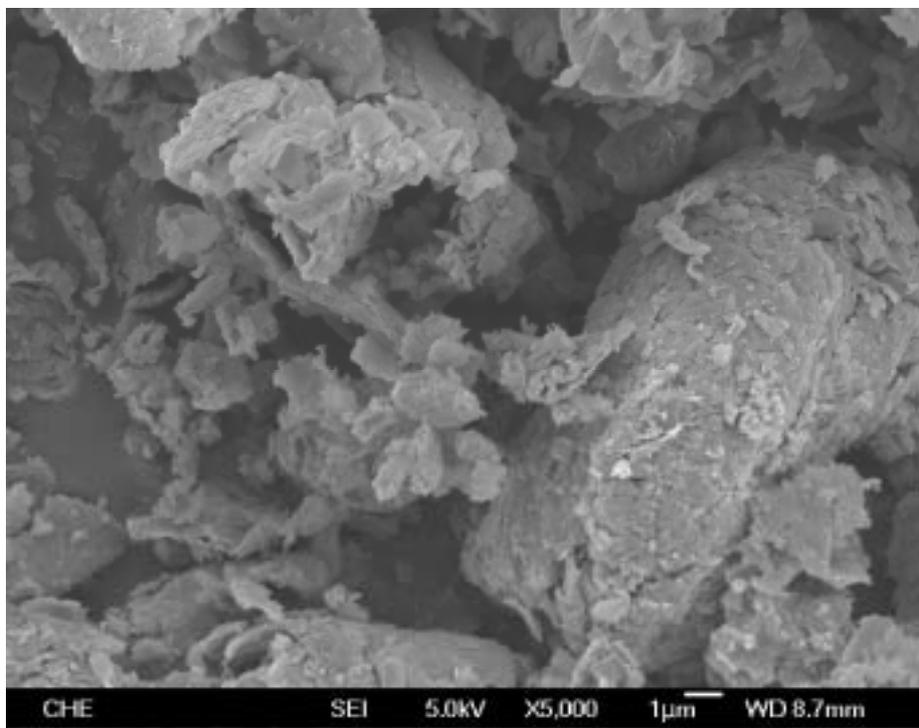


圖 4-43 蒙脫土經 450 °C 鍛燒之 SEM 圖

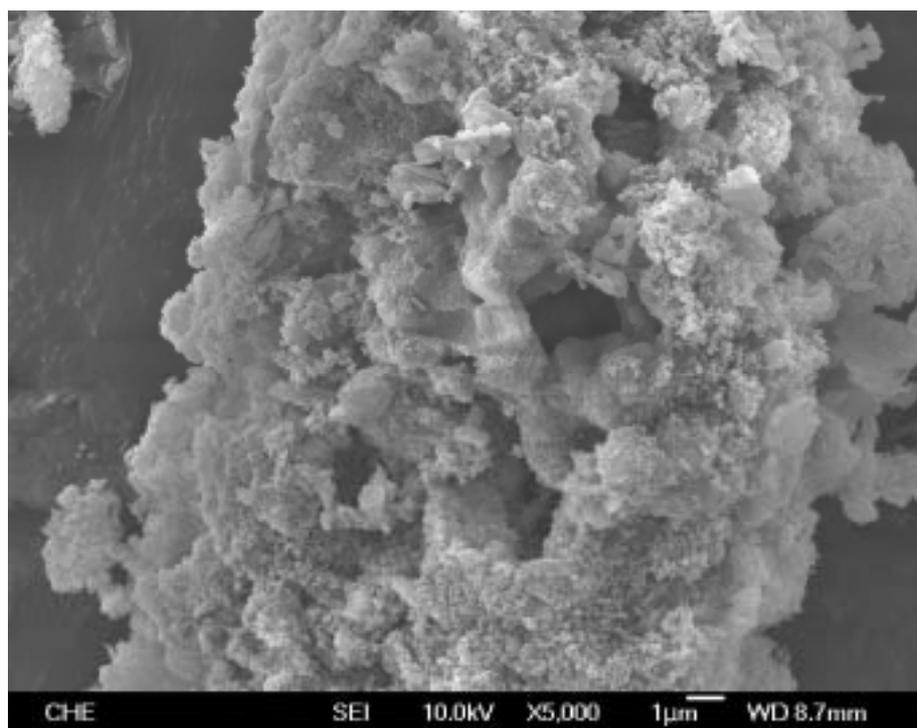


圖 4-44 Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> 支撐型觸媒(載體鍛燒 450 °C)之 SEM 圖

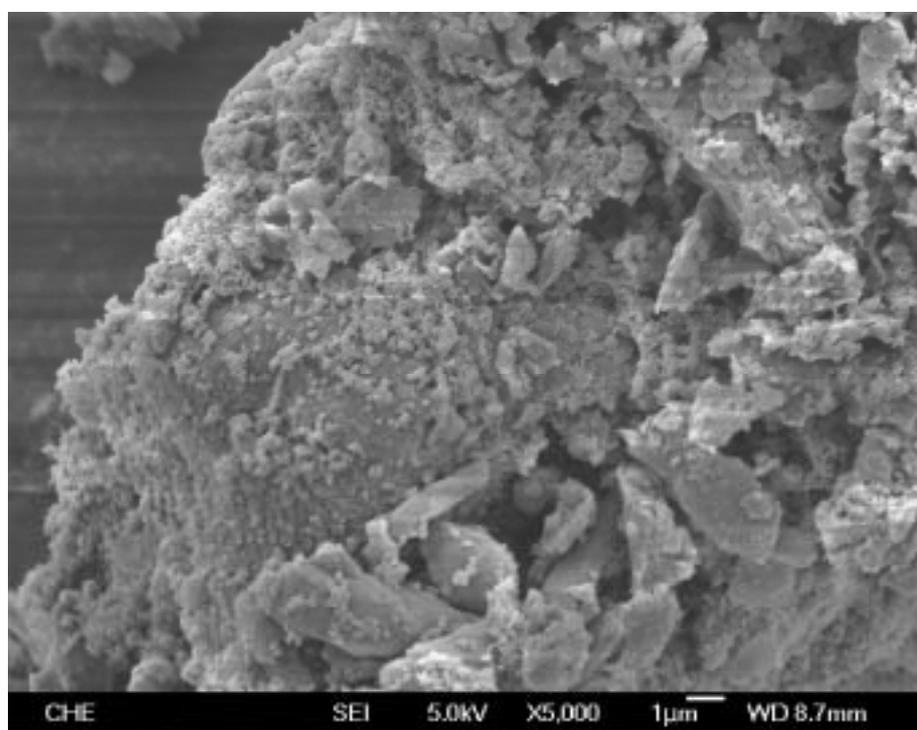


圖 4-45 Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> 支撐型觸媒(載體鍛燒 450 °C)之 SEM 圖

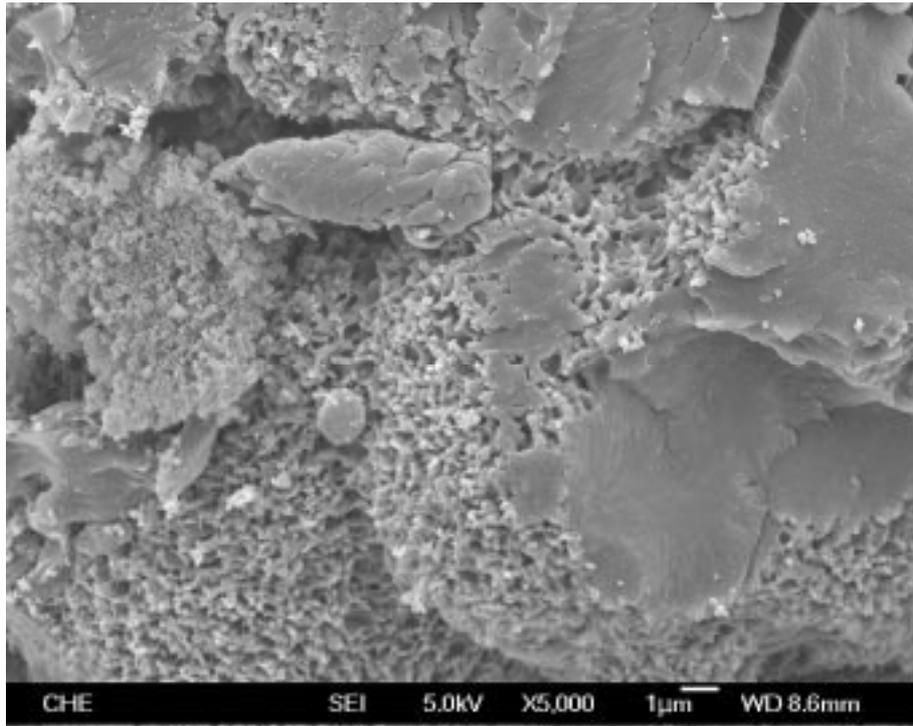


圖 4-46  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒聚合 0.5 小時產物之 SEM 圖

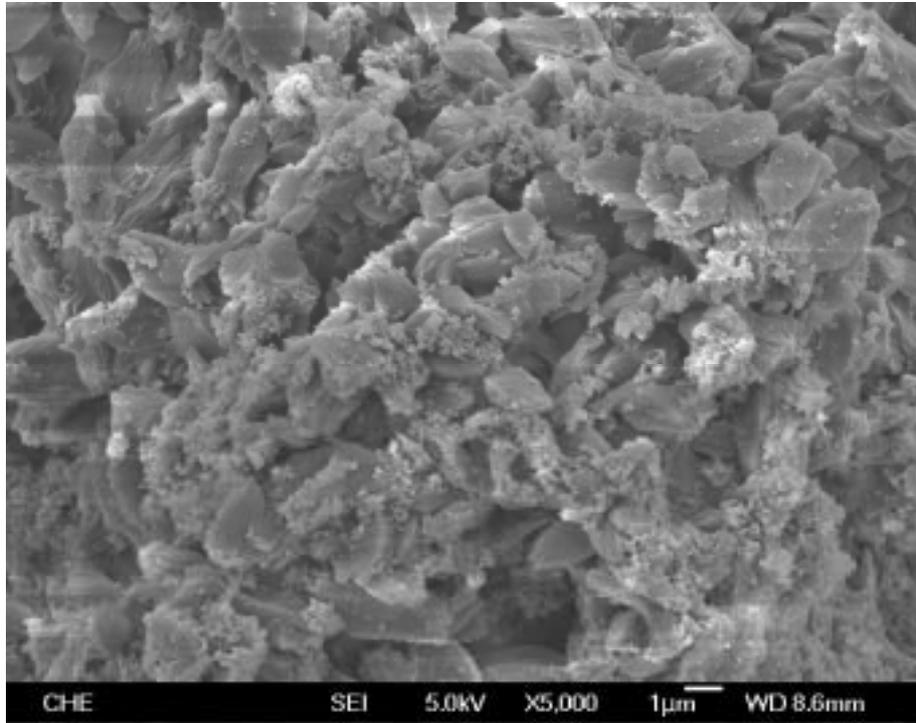


圖 4-47  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒聚合 1 小時產物之 SEM 圖

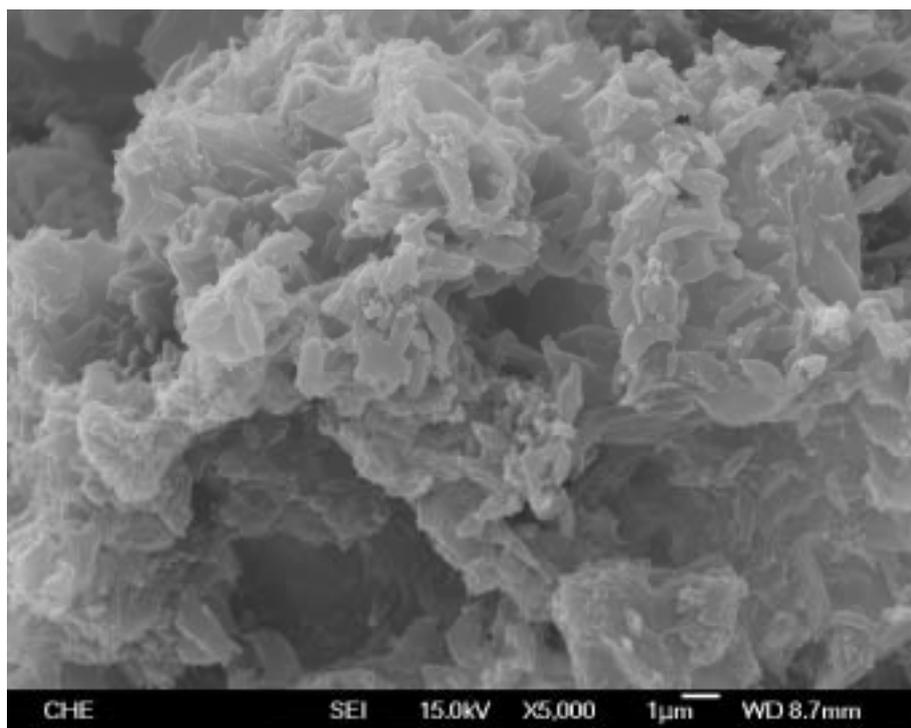


圖 4-48  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒聚合 1.5 小時產物之 SEM 圖

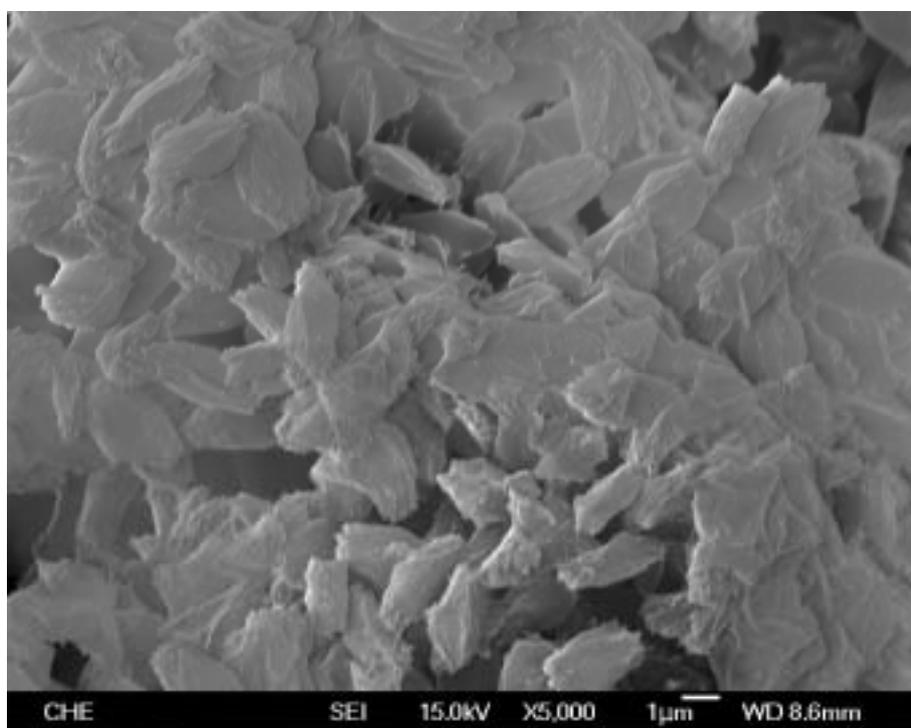


圖 4-49  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒聚合 2 小時產物之 SEM 圖

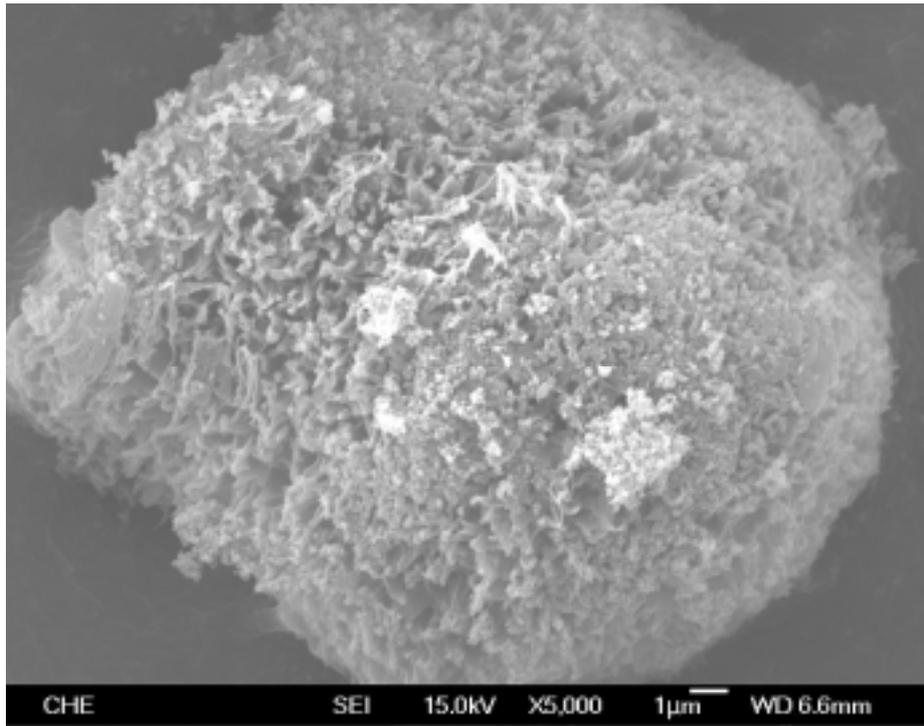


圖 4-50  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒聚合溫度  $40^\circ\text{C}$ , 反應 2 小時產物 SEM 圖

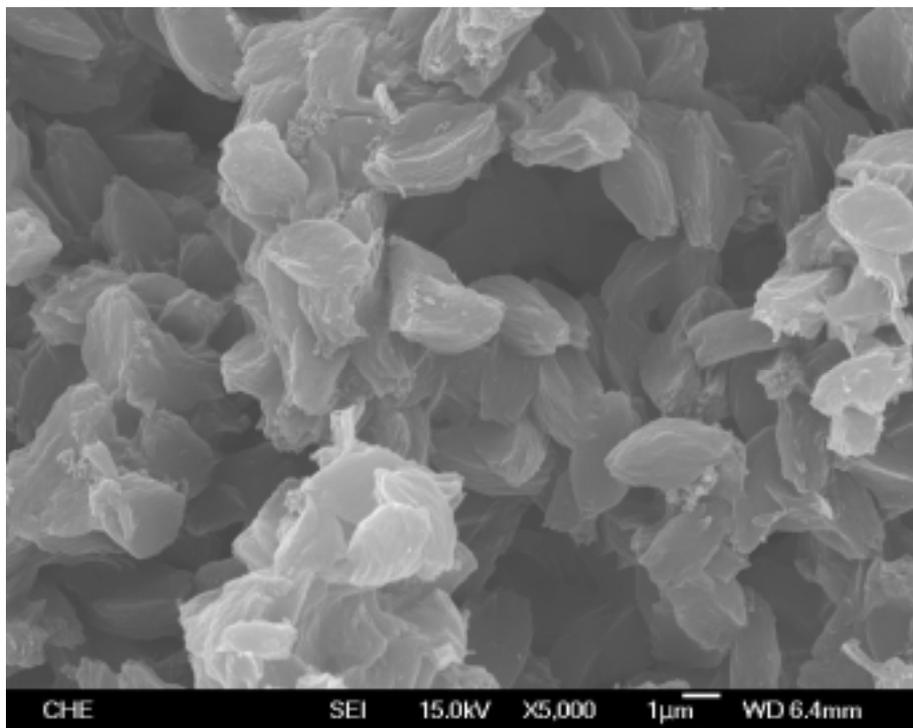


圖 4-51  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒聚合溫度  $70^\circ\text{C}$ , 反應 2 小時產物 SEM 圖

## 第五章 結論與建議

本論文主要利用蒙脫土為載體，以含浸法製備載體，用來催化泥漿式丙烯聚合反應。藉由改變鍛燒溫度、助觸媒添加量、反應時間、反應溫度、反應壓力的變因，來比較各個條件對於聚丙烯產量及性質的影響。本研究可以歸納以下幾點結論和建議：

1. 就鍛燒溫度而言，以  $\text{rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$  和  $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$  為活性物質，鍛燒含浸成 Zr/MMT 觸媒，其中  $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MMT}$  觸媒以 450 °C 有最佳的產量， $\text{rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MMT}$  觸媒在 450 °C 有最佳的產量；由 ICP-AES 發現鋯含量較大者並無顯示產量越大；由 DSC 測得  $\text{rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MMT}$  觸媒所聚合之產物的物性較佳，而  $\text{rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MMT}$  觸媒所聚合之產物物性與文獻<sup>[13]</sup> 比較無明顯提升。
2. 本研究中發現 MAO 添加量為 3ml 時有最佳的反應條件，而隨著 MAO 添加更多時，熔點隨之上升，但對分子量影響不大。
3. 反應時間方面，隨著時間增長產量和熔點隨之遞增，而分子量沒明顯變化。

4. 在反應溫度方面不管是何種觸媒，均在反應溫度 55 °C 下有最佳的產量，當聚合反應溫度下降時，產物熔點均上升，分子量也均上升，同時本研究所使用載體是蒙脫土，反應溫度 55 °C 下能有效提升熔點和分子量。
5. 當反應壓力上升，發現其產量和熔點隨單體壓力增加而漸增，而分子量卻隨單體壓力增加而漸減。

建議：

1. 由於本實驗是使用天然蒙脫土 ( Cloisite Na<sup>+</sup> ) 當載體，文獻<sup>[20]</sup>顯示，如能將蒙脫土添加 Alkyltriphenylphosphonium (Ph) 介面活性劑或利用 alkylimidazolium (Im) 離子交換法去改質蒙脫土，因此不同載體對產量與高分子物熔點、分子量的影響，仍然是有討論與探討的空間。

## 參考文獻

- [1] 吳榮宗,「石化工業用觸媒」, 化工技術第十卷第七期  
270-287(2002)。
- [2] 高木謙行, 佐佐木平三,「聚丙烯樹脂 PP 原理與應用」。
- [3] Edward P. Moore, Jr., Polypropylene Handbook,Hanser ( 1996 )。
- [4] 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 )。
- [5] Charles J. Pouchert, The Aldrich Library of FT-IR Spectra Edition 1,  
Milwaukee, Wis. : Aldrich Chemical Co. ( 1985 )
- [6] 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 )。
- [7] 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 )。
- [8] 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 )。
- [9] 高怡婷,「支撐之奈米金屬茂觸媒催化丙烯聚合反應之研究」,  
東海大學化工研究所論文 2005。
- [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] 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)。
- [12] 李佩芸, 「利用有機茂金屬觸媒系統以原位聚合法合成聚甲基丙烯酸甲酯奈米複合材料之研究」, 中原大學化學研究所論文 1993。
- [13] 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。
- [14] 朱銀邦、徐君庭、范志強、封麟先, 高分子學報第四期(2000)
- [15] 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)。
- [16] 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)
- [17] Jyh-Ming Hwu, George-J Jiang, "Preparation and Characterization of Polypropylene–Montmorillonite Nanocomposites Generated by In Situ Metallocene Catalyst Polymerization" , Journal of Applied Polymer Science, 95, 1228–1236 (2005)
- [18] Archie E. Hamielec, Joao B. P. Soares , Prog. Polym. Sci., 21, 651-706(1996)
- [19] Gregory G. Hlatky, Chem. Rev. , 100, 1347-1376(2000)

- [20] Aihua He a, Limei Wang b, Junxing Li a, Jinyong Dong c, Charles C. Han, "Preparation of exfoliated isotactic polypropylene/ alkyl-triphenylphosphonium -modified montmorillonite nanocomposites via in situ intercalative polymerization", *Polym.*, 47 , 1767-1771 (2006)