

# 目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
目錄	IV
圖目錄	VIII
表目錄	XV
第一章 序論	1
1-1 前言	1
1-2 聚丙烯簡介	2
1-2.1 聚丙烯的原由	2
1-2.2 聚丙烯的商業化	4
1-2.3 聚丙烯的種類與性質	6
1-3 研究動機及目的	8
第二章 文獻回顧	9
2-1 Ziegler-Natta 的簡介	9

2-2 觸媒的發展-----	13
2-2.1 第一代觸媒-----	13
2-2.2 第二代觸媒-----	14
2-2.3 第三代觸媒-----	14
2-2.4 第四代觸媒-----	16
2-2.5 第五代觸媒-----	16
2-2.6 第六代觸媒-----	17
2-3 氯化鎂的結構-----	20
2-4 給電子基的影響-----	23
2-5 聚丙烯合成方法及反應機構-----	25
2-6 化學氣相沉積法-----	29
第三章 實驗系統 -----	31
3-1 介紹藥品及設備-----	32
3-1.1 實驗藥品-----	32
3-1.2 實驗氣體-----	33
3-1.3 實驗儀器-----	34
3-2 觸媒製備的方法-----	35
3-2.1 CVD 實驗步驟-----	35
3-2.2 含浸法-----	36

3-3 丙烯聚合反應-----	38
3-3.1 丙烯聚合反應實驗步驟-----	38
3-4 熱重損失分析儀(TGA)-----	40
3-5 感應耦合電漿原子發射光譜分析法(ICP-AES)-----	40
3-6 傅立葉轉換紅外線光譜儀分析(FTIR)-----	42
3-7 孔洞與表面積實驗(BET)-----	43
3-7.1 BET 表面積之測定原理-----	43
3-7.2 BET 表面積及孔徑大小之測實驗-----	47
3-8 場發掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)及掃描式電子顯微鏡 (SEM)-----	50
3-9 X 射線繞射結晶儀實驗(XRD)-----	51
3-10 熱差式掃描卡量計分析實驗(DSC)-----	52
3-11 光學顯微鏡(Optical Microscope, OM)-----	53
3-12 密度分析-----	54
第四章 結果與討論-----	56
4-1 載體氯化鎂的熱重損失分析-----	56
4-2 表面積與孔洞分析-----	58
4-3 ICP-AES 分析-----	60
4-4 CVD 時間對 PP 產量的影響-----	61

4-5 聚合反應溫度對PP產量的影響-----	63
4-6 聚合反應時間對PP產量的影響-----	68
4-7 Al / Ti 比值對PP產量的影響-----	72
4-8 攪拌速度對PP產量的影響-----	76
4-9 傅立葉轉換紅外線光譜儀分析 (FTIR) 之分析-----	80
4-10 場發掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM) 及掃描式電子顯微 鏡(SEM)之分析-----	83
4-11 X 射線繞射結晶儀實驗 (XRD) 之分析-----	101
4-12 熱差式掃描卡量計分析實驗 (DSC) 之分析-----	108
4-13 光學顯微鏡 (Optical Microscope, OM) 之分析-----	113
4-14 密度測定-----	116
第五章 結論與建議 -----	119
5-1.1 實驗結論-----	119
5-1.2 實驗建議-----	121
第六章 參考文獻 -----	122
附錄-----	131
簡歷-----	132

## 圖目錄

圖 1-1 不同規則性聚丙烯排列方式-----	3
圖 1-2 同排聚丙烯不同結晶型態之 X 光繞射分析圖-----	7
圖 2-1 氫化鋁與乙烯作用-----	9
圖 2-2 氫化鋁與乙烯發生插入反應-----	10
圖 2-3 $C_2$ 對稱性及 $C_s$ 對稱性之觸媒-----	18
圖 2-4 metallocene 系統之聚丙烯反應機構-----	19
圖 2-5 經由 X 射線繞射氯化鎂的結果-----	20
圖 2-6 氯化鎂的模型(100)與(110)切面-----	21
圖 2-7 氯化鈦屬附著在氯化鎂上的情形-----	22
圖 2-8 單金屬和雙金屬活性中心-----	25
圖 2-9 雙金屬活性體反應機構-----	26
圖 2-10 單金屬活性體反應機構-----	27
圖 2-11 氯化鎂支撐型觸媒 (包含了四氯化鈦、苯甲酸乙酯 及三乙基鋁)-----	28
圖 2-12 CVD 主要機構-----	30
圖 3-1 CVD 操作裝置圖-----	37
圖 3-2 聚合反應系統裝置圖-----	39

圖 3-3 吸附曲線的形式-----	48
圖 3-4 遲滯現象的型態-----	49
圖 3-5 光學顯微鏡及其各部位名稱-----	54
圖 4-1 氯化鎂的熱重損失分析圖-----	57
圖 4-2 鍛燒 250°C 的氯化鎂孔徑分佈圖(一)-----	59
圖 4-3 鍛燒 250°C 的氯化鎂孔徑分佈圖(二)-----	59
圖 4-4 CVD 時間與 PP 產量關係圖-----	62
圖 4-5 不同實驗條件之反應溫度對反應活性關係圖-----	66
圖 4-6 不同實驗條件之反應溫度對 PP 產量關係圖-----	67
圖 4-7 不同實驗條件之反應時間對 PP 產量關係圖-----	71
圖 4-8 不同實驗條件之反應時間對反應活性關係圖-----	71
圖 4-9 不同實驗條件之反應時觸媒用量對 PP 產量關係圖---	75
圖 4-10 不同實驗條件之 Al/Ti 比值對 PP 產量關係圖-----	75
圖 4-11 不同實驗條件之攪拌速度對 PP 產量關係圖-----	79
圖 4-12 產物 PP 的紅外線光圖譜 (內部給電子基 Ethyl- benzoate)-----	81
圖 4-13 產物 PP 的紅外線光圖譜 (內部給電子基 2,2-Dimeth- oxypropane)-----	81

圖 4-14 產物 PP 的紅外線光圖譜 (內部給電子基 Diethyl-phthalate)	82
圖 4-15 產物 PP 的紅外線光圖譜(含浸法)	82
圖 4-16 載體氯化鎂鍛燒 250°C 之 FESEM 圖(X30000)	85
圖 4-17 載體氯化鎂鍛燒 250°C 之 FESEM 圖(X10000)	85
圖 4-18 載體氯化鎂鍛燒 250°C 之 SEM 圖(X1000)	86
圖 4-19 載體氯化鎂鍛燒 250°C 之 SEM 圖(X5000)	86
圖 4-20 載體氯化鎂鍛燒 250°C 且含有給電子基為 Ethylbenzoate 之 SEM 圖(X1000)	87
圖 4-21 載體氯化鎂鍛燒 250°C 且含有給電子基為 Ethylbenzoate 之 SEM 圖(X1000)	87
圖 4-22 載體氯化鎂鍛燒 250°C 且含有給電子基為 Ethylbenzoate 之 FESEM 圖(X3000)	88
圖 4-23 載體氯化鎂鍛燒 250°C 且含有給電子基為 Ethylbenzoate 之 FESEM 圖(X30000)	88
圖 4-24 載體氯化鎂鍛燒 300°C 且含有給電子基為 Ethylbenzoate 之 FESEM 圖(X10000)	89
圖 4-25 載體氯化鎂鍛燒 300°C 且含有給電子基為 Ethylbenzoate 之 FESEM 圖(X50000)	89

圖 4-26	載體氯化鎂鍛燒 250°C 且含有給電子基為 2,2-Dimethoxypropane 之 FESEM 圖(X50000)-----	90
圖 4-27	載體氯化鎂鍛燒 250°C 且含有給電子基為 2,2-Dimethoxypropane 之 FESEM 圖(X10000)-----	90
圖 4-28	載體氯化鎂鍛燒 250°C 且含有給電子基為 Diethylphthalate 之 FESEM 圖(X50000)-----	91
圖 4-29	載體氯化鎂鍛燒 250°C 且含有給電子基為 Diethylphthalate 之 FESEM 圖(X10000)-----	91
圖 4-30	載體氯化鎂鍛燒 250°C 且含有活性物質鈦之 FESEM 圖為給電子基為 Ethyl benzoate(X50000)-----	92
圖 4-31	載體氯化鎂鍛燒 250°C 且含有活性物質鈦之 FESEM 圖；給電子基為 Ethyl benzoate(X10000)-----	92
圖 4-32	產物聚丙烯之 FESEM 圖；CVD 法給電子基為 Ethyl benzoate 反應溫度 55°C(X3000)-----	93
圖 4-33	產物聚丙烯之 FESEM 圖；CVD 法給電子基為 Ethyl benzoate 反應溫度 55°C(X50000)-----	93
圖 4-34	產物聚丙烯之 FESEM 圖；CVD 法給電子基為 Ethyl benzoate 反應溫度 55°C(X10000)-----	94



圖 4-35	產物聚丙烯之 FESEM 圖；CVD 法給電子基為	
	Ethyl benzoate 反應溫度 40°C (X10000)-----	94
圖 4-36	產物聚丙烯之 FESEM 圖；CVD 法給電子基為	
	Ethyl benzoate 反應溫度 40°C (X50000)-----	95
圖 4-37	產物聚丙烯之 SEM 圖；CVD 法給電子基為	
	2,2-Dimethoxypropane 反應溫度 40°C (X5000)-----	95
圖 4-38	產物聚丙烯之 SEM 圖；CVD 法給電子基為	
	2,2-Dimethoxypropane 反應溫度 40°C (X10000)-----	96
圖 4-39	產物聚丙烯之 SEM 圖；CVD 法給電子基為	
	2,2-Dimethoxypropane 反應溫度 55°C (X5000)-----	96
圖 4-40	產物聚丙烯之 SEM 圖；CVD 法給電子基為	
	2,2 Dimethoxypropane 反應溫度 55°C (X10000)-----	97
圖 4-41	產物聚丙烯之 SEM 圖；CVD 法給電子基為	
	2,2 Dimethoxypropane 反應時間 0.5 小時 (X5000) -	97
圖 4-42	產物聚丙烯之 SEM 圖；CVD 法給電子基為	
	2,2 Dimethoxypropane 反應時間 0.5 小時 (X10000)	98
圖 4-43	產物聚丙烯之 FESEM 圖；含浸法反應溫度 40°C	
	(X5000)-----	98

圖 4-44 產物聚丙烯之 FESEM 圖；含浸法反應溫度 40°C	
(X5000)-----	99
圖 4-45 產物聚丙烯之 FESEM 圖；含浸法反應溫度 40°C	
(X10000)-----	99
圖 4-46 產物聚丙烯之 SEM 圖；CVD 法給電子基為 Diethyl-	
phthalate 反應溫度 55°C(X5000)-----	100
圖 4-47 產物聚丙烯之 SEM 圖；CVD 法給電子基為 Diethyl-	
phthalate 反應溫度 55°C(X10000)-----	100
圖 4-48 同排、對排、亂排之 X 射線繞射圖譜-----	102
圖 4-49 產物 PP 之 X 射線繞射圖譜 (CVD 法；給電子基為	
Ethyl benzoate；反應溫度為 40°C )-----	103
圖 4-50 產物 PP 之 X 射線繞射圖譜 (含浸法；給電子基為	
Ethyl benzoate；反應溫度為 40°C )-----	103
圖 4-51 不同實驗條件合成之 PP 晶格大小(14 <sup>0</sup> )-----	106
圖 4-52 不同實驗條件合成之 PP 晶格大小(17 <sup>0</sup> )-----	106
圖 4-53 不同實驗條件合成之 PP 晶格大小(18 <sup>0</sup> )-----	107
圖 4-54 不同實驗條件合成之 PP 晶格大小(22 <sup>0</sup> )-----	107
圖 4-55 反應溫度 40°C 對產物 PP (給電子基：Ethyl benzoate)	
之 DSC 圖-----	109

圖 4-56 反應溫度 50°C 對產物 PP (給電子基: 2,2 Dimethoxypropane) 之 DSC 圖	109
圖 4-57 反應溫度 55°C 對產物 PP(給電子基: Diethyl phthalate) 之 DSC 圖	110
圖 4-58 反應溫度 40°C 對產物 PP(含浸法) 之 DSC 圖	110
圖 4-59 商業用 PP 之 DSC 圖	111
圖 4-60 產物之偏光顯微鏡照片 (CVD 法; 反應溫度 40°C ; 給電子基: Ethyl benzoate)	113
圖 4-61 產物之偏光顯微鏡照片 (CVD 法; 反應溫度 40°C ; 給電子基: Ethyl benzoate)	114
圖 4-62 產物之偏光顯微鏡照片(商業用聚丙烯)	114
圖 4-63 產物之偏光顯微鏡照片 (CVD 法; 反應溫度 40°C ; 給電子基: 2,2 Dimethoxypropane)	115

## 表目錄

表 1-1 中國聚丙烯產量與需求-----	5
表 1-2 三種不同聚丙烯的性質比較-----	6
表 2-1 內、外部電子基的組合-----	24
表 3-1 藥品等級與製造廠商一覽表-----	32
表 3-2 氣體純度與購買公司一覽表-----	33
表 3-3 儀器設備型號與製造廠商一覽表-----	34
表 4-1 與載體相關分子量-----	57
表 4-2 鍛燒溫度對觸媒表面積及觸媒孔洞之影響-----	58
表 4-3 鈦觸媒於不同條件下之鈦含量-----	60
表 4-4 CVD 時間對 PP 產量之影響-----	62
表 4-5 反應溫度對產量之影響 (給電子基: Ethyl benzoate)	64
表 4-6 反應溫度對產量之影響 (給電子基: 2,2 Dimethoxy- propane)-----	65
表 4-7 反應溫度對產量之影響(給電子基: Diethyl phthalate)	65
表 4-8 反應溫度對產量之影響(含浸法)-----	66
表 4-9 不同反應時間與產物重量之關係 (給電子基: Ethyl- benzoate) -----	69

表 4-10	不同反應時間與產物重量之關係 (給電子基： 2,2-Dimethoxypropane)	69
表 4-11	不同反應時間與產物重量之關係 (給電子基： Diethyl phthalate)	70
表 4-12	不同反應時間與產物重量之關係 (給電子基：Ethyl- benzoate; 溶劑使用量：150 毫升)	70
表 4-13	觸媒用量對產量的關係 (給電子基：Ethyl benzoate)	73
表 4-14	觸媒用量對產量的關係 (給電子基：2,2 Dimethoxy- propane)	73
表 4-15	觸媒用量對產量的關係 (給電子基：Diethyl- phthalate)	74
表 4-16	不同攪拌速率下之產物重 (給電子基：Ethyl- benzoate)	77
表 4-17	不同攪拌速率下之產物重 (給電子基：2,2 Di- methoxypropane)	77
表 4-18	不同攪拌速率下之產物重 (給電子基：Diethyl- phthalate)	78
表 4-19	不同攪拌速率下之產物重(含浸法)	78

表 4-20	不同反應溫度聚合聚丙烯之晶格大小 (CVD 法 給電子基: Ethyl benzoate)-----	104
表 4-21	不同反應溫度聚合聚丙烯之晶格大小 (CVD 法 給電子基: 2,2 Dimethoxypropane)-----	104
表 4-22	不同反應溫度聚合聚丙烯之晶格大小 (CVD 法 給電子基: Diethyl phthalate)-----	105
表 4-23	不同反應溫度聚合聚丙烯之晶格大小(含浸法)----	105
表 4-24	不同條件製備觸媒合成之聚丙烯 DSC 結果-----	112
表 4-25	不同反應溫度合成之 PP 的密度 (給電子基: Ethyl benzoate)-----	116
表 4-26	不同反應溫度合成之 PP 的密度 (給電子基: 2,2 Dimethoxypropane)-----	117
表 4-27	不同反應溫度合成之 PP 的密度 (給電子基: Diethyl phthalate)-----	117
表 4-28	不同反應溫度合成之 PP 的密度(含浸法)-----	118