

第一章 緒 論

1-1 前言^{[1][2]}

聚丙烯 (Polypropylene,PP) 為丙烯單體之聚合物，是現今社會中被廣泛應用於日常生活的塑膠材料之一，占全球熱塑性塑膠產量約 22%，密度較聚乙烯 (PE) 略低，約為 0.9，但耐熱性及硬度佳，性質穩定且質量為泛用樹脂中最輕^[5]。主要用途為薄膜、板管材、醫療器械、衣料、汽車用品及包裝袋、編織袋等，由於合成技術之改良，故在工業領域中也有相當之重要性。加工溫度範圍大，超過 120°C 仍可使用。流動性佳，因其黏度在熔點時急遽下降，對於應力斷裂和化學品侵蝕具有很好的耐禦力，故聚丙烯塑膠適合製作化學設備例如管、泵浦外殼和推進器、槽的內襯等。又由於它的耐電性絕緣性佳，所以也廣用於電之絕緣及電線外皮而且抗磨性也高。

1-2 聚丙烯簡介

1-2.1 聚丙烯的原由^{[1][4][8]}

1954年3月在義大利，聚丙烯首次被發現，經由Natta教授的改良，把Ziegler的TiCl₄觸媒導入了立體規則性聚合的觀念，而產生出來的高分子。從PP起，陸續發展出了不同立體規則性的高分子聚合物。

丙烯在聚合的時候，由於有立體構造上的不同，所以分為三種，如圖 1-1 所示。第一種為所有甲基(CH₃)均規則的排列在主鏈之同側，稱為同排聚丙烯(isotactic polymer, i-PP)之高度結晶性PP，具有較高熔點為主要之聚丙烯成分；第二種為所有甲基均在主鏈之兩側交錯排列，產生第二種結晶構造，熔點較同排聚合物低，稱為對排聚丙烯(syndiotactic polymer, s-PP)之結晶性PP；第三種為所有甲基均在主鏈之兩側凌亂排列，有較高分子量之非結晶性聚合物，稱為亂排聚合物(atactic polymer)。一般商業化之PP塑膠產品為了最佳堅硬度及耐衝擊強度要求必須含 97%之順式結晶性PP^[5]。主要是因為甲基都在主鏈的同一側時，聚丙烯可在一定單位的空間體積內，排列較規則、堆積充填較密集，容納更多分子，使分子間距離縮短，

因而，高分子間作用力容易形成，結晶度也就提高，融點也提高，密度也增大，機械強度也就變得優秀。

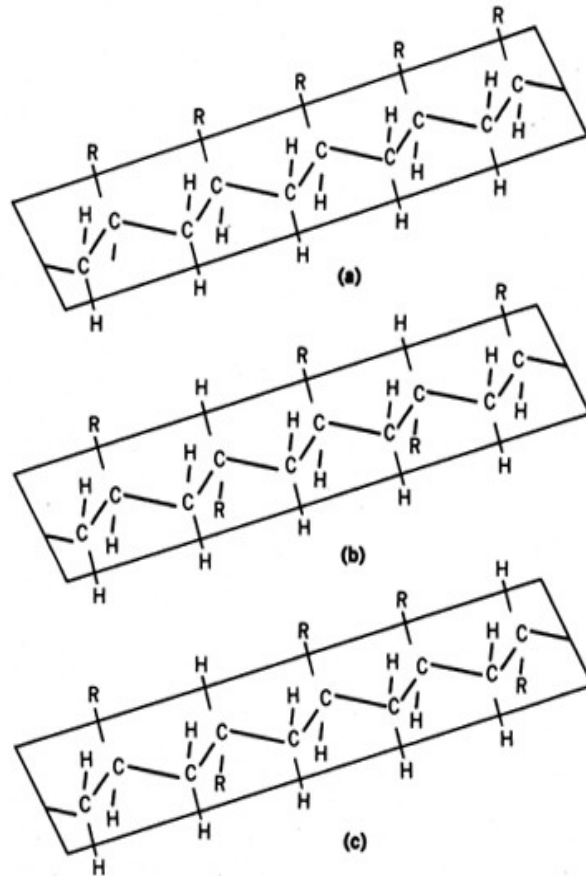


圖 1-1 不同規則性聚丙烯排列方式(a)同排聚丙烯；
(b)對排聚丙烯；(c)亂排聚丙烯^[1]

工業上獲得丙烯的方法大約有二種：

- (1)製造高辛烷值汽油時，接觸改質、熱分解等精製過程的副產品
- (2)石油精(naphtha)或輕質碳化氫氣裂解製造烯屬烴類時的副產品。

在美國主要是由第一種方法獲得,而在日本則由第二種獲得。

聚合用之丙烯單體若含有水、碳化物、碳基化物、不飽和碳化氫、氧等，都會成為毒化觸媒的物質，阻礙聚合反應，故需將粗丙烯進一步精製。一般來說用於聚合上的丙烯，其純度需達到 99.7%^[1]。

1-2.2 聚丙烯的商業化^[3]

聚丙烯的發現引起合成樹脂業及纖維業之注意，因為聚丙烯不只具有優秀的纖維特性，加上又已瞭解其分子結構。所以在 1957 年，蒙特卡蒂尼(Montecatini)公司首度完成聚丙烯之商業化。利用 Ziegler-Natta 觸媒系統合成之聚丙烯纖維，具有質輕、剛性強、耐磨耗性優良，原料價格便宜，適合做為消費量龐大之衣料及產業用資材，因此許多化工業相繼投入 Ziegler-Natta 觸媒系統之技術研究。其中以英國的帝國化學工業公司(I.C.I)、美國的赫克里斯公司(Hercules)等為其代表，而在亞洲方面以日本的三井東壓化學、三菱油化以及住友化學為最早發展的公司^[1]。

1967 年日本聚丙烯在生產量即超過高密度聚乙烯，而到了 1968 年生產量僅次於美國。而國際上聚丙烯之成長率也高於聚乙烯，在 1958 年~1968 年之間，世界市場平均成長率高達 40%(高密度聚乙烯

25%，低密度聚乙烯 19.5%)。聚丙烯生產能力可以比聚乙烯快速的原因，乃是因其性能除了優於聚乙烯之外，而且從成本方面來看，聚丙烯之原料價格比聚乙烯便宜。因此，在原料成本之經濟利益與高催化觸媒之發展下，提高了聚丙烯之商業競爭力。

而到了近幾年來全球聚丙烯的使用量逐年上升，各國平均需求量成長率可維持於 6%，中國大陸更是超過百分之十，而且運用的範圍也愈來愈廣，表 1-1 是中國聚丙烯的產量與需求。1980 年初期，新世代的 Metallocene 觸媒發展對聚烯烴工業將成革命性的影響，目前世界各大聚烯烴公司均投入大量的人力與財力發展此項研究。在國內，為了避免國內業者在此一重大技術上與國外脫節，化工所積極執行新世代工程塑膠專案，亦期望能早日將此新技術領域應用於商業化量產新材料高分子上。

表 1-1 中國聚丙烯產量與需求^[7]

單位：萬噸

| | 2000 | | | 2005 | | | |
|----|-------|-------|--------|-------|-------|--------|------|
| | 產能 | 需求 | 缺口 | 產能 | 需求 | 缺口 | 自給率 |
| PP | 311.0 | 422.0 | -111.0 | 350.0 | 730.0 | -380.0 | 47.9 |

資料來源：中國石化集團/IT IS 計畫，台灣經濟研究院整理

1-2.3 聚丙烯的種類與性質^{[1][8][14]}

1-2.1 節有提到，由於甲基 (CH₃) 排列的方式不同產生了三種不同型態的聚丙烯，分別是同排聚丙烯、對排聚丙烯及亂排聚丙烯，由於排列的方式不同所以性質也有很大的差異，如表 1-2。

表 1-2 三種不同聚丙烯的性質比較^{[1][10]}

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

最常運用在日常生活的是同排聚丙烯，同排聚丙烯具有 α 、 β 及 γ 三種結晶型態 (Crystalline forms)，其中 α 為單斜晶系，最常形成也是三種結晶型態中最穩定的，而 β 型則是由 Padden 與 Keith 在一個良好結晶尤其不含 α 之高分子中發現，它是屬於六方晶系，必須在高順向 (high orientation) 或在熔融中變形 (deformation in melt)，或者可經由快速冷卻、高結晶溫度、溫度梯度大之結晶條件下形成。若是在結晶過程中加入特定之結核劑 (nucleation agents) 亦可生成 β 結晶相。 β 之熱穩定性較 α 差，但其結晶速率較 α 快。在低分子量、分子移動度高時，可以得到 γ ，若是分子量高，亦可在 350 大氣壓以

上生成，而在 5000 氣壓則只會有 γ 。且 β 及 γ 若經由高於其熔點之熱處理後再結晶化則可得 α 型。

同排聚丙烯各結晶型態有不同之X光繞射圖譜(圖)， α 型主要之特徵峰位置為： $2\theta=14^\circ$ (110)、 17° (040)、 18° (130)、 21° (111) 與 22° (131, 041)； β 型主要之特徵峰位置為： $2\theta=16^\circ$ (330)、 21° (301)；而 γ 型主要之特徵峰位置為： $2\theta=20^\circ$ ，如圖 1-2 所示。

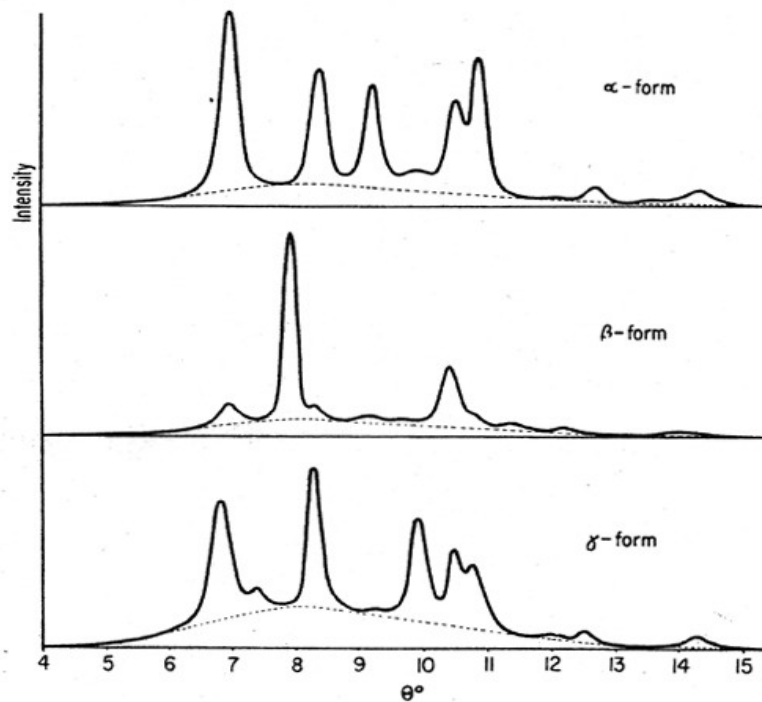


圖 1-2 同排聚丙烯不同結晶型態之X光繞射分析圖^[8]

1-3 研究動機及目的

本研究目的主要是藉由本實驗室近幾年來才開始使用的化學氣相沉積法 (Chemical Vapor Deposition, CVD) ^{[12][18]}，取代傳統Ziegler-Natta觸媒的製作方式。在傳統製備方法上，普遍是用含浸法^[17]去生成，而本實驗是先把載體氯化鎂先烘乾除水，再加入給電子基 (electron donor) 一起研磨，再利用化學氣相沉積法 (CVD) 使活性物質四氯化鈦(TiCl_4)擔在載體上，並利用觸媒聚合聚丙烯，進而觀察聚丙烯產量及性質的影響。同時也使用其他不同種類的給電子基 (electron donor) 進行相同方式之聚合，並做比較，期望可以開發出成本較為低廉但觸媒性質與傳統相同或是產率比傳統方法更佳之觸媒，以增進聚丙烯之產量。