

第二章 文獻回顧

2-1 Ziegler-Natta的簡介^{[1][4][8][9]}

1923 年起Ziegler博士，就開始從事有機金屬化合物的合成、及其反應之研究，曾先後研究鈉(如 NaBH_4)、鉀(如 KBH_4)、鋰(如 LiAlH_4)等金屬化合物。之後，他進入德國Max Planck Institute研究所從事有機鋁金屬之研究，1953 年他以氫化鋁鋰 (Lithium Aluminium Hydride, LiAlH_4)，與乙烯進行反應，發現氫化鋁會有乙烯的附加反應，生成烷基鋁。他隨即領悟到這個反應，原本是氫化鋁先分解生成氫化鋁 (Aluminum Hydride)，及一氫化鋰，而氫化鋁才與乙烯作用的結果，如圖 2-1。

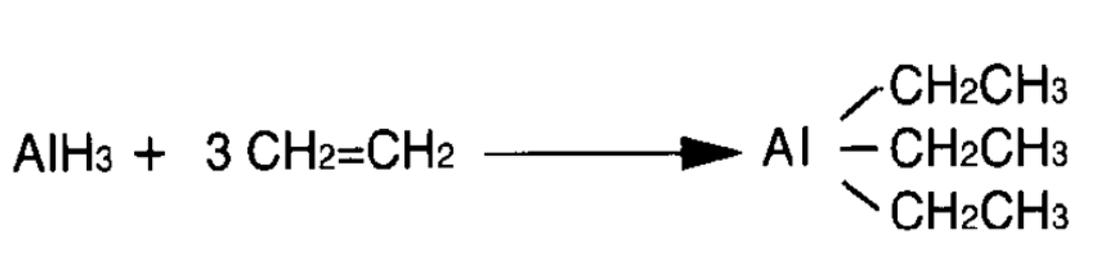


圖 2-1 氫化鋁與乙烯作用^[4]

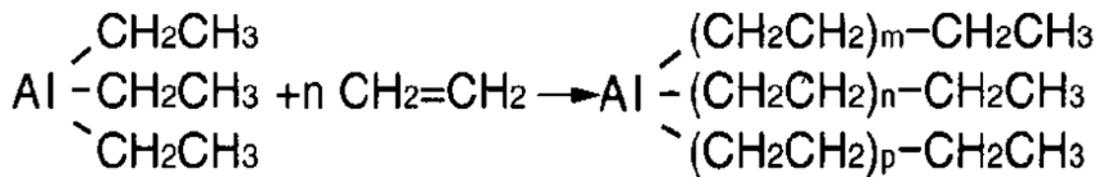


圖 2-2 氯化鋁與乙烯發生插入反應^[4]

如果乙烯過量，則反應持續發生，而發現了所謂的插入反應 (Insertion Reaction)，如圖 2-2 所示，這個反應在 90~100°C，100 氣壓下進行，乙烯繼續在 Al-C 鍵進行插入反應，生成低分子量的乙烯。可是卻在一次實驗時，發現情況完全不同，也就是不像往常得到低分子量的烷鏈，而結果是生成丁烯。仔細詳查原因，終於知道了是實驗使用的高壓反應器，因別的實驗時使用的鎳 (Nickel) 化合物，沒有完全清洗乾淨，而有少許附著，可能就是殘留鎳的緣故。這時一個研究者會有兩個選擇，一是按原計畫將殘留之鎳洗淨重作，一是查查會不會是因鎳存在之故，引發了觸媒效應而使丁烯生成，Ziegler 博士選擇了後者，囑咐助手 Breil，查查鎳以外的過渡金屬化合物添加的影響，Breil 於是按照周期表上，鎳金屬附近的過渡金屬化合物開始實驗，由鈷、白金、鐵、銅、銀、金，可是一直看不出效應，但是實驗到了周期表左邊的金屬，使用了 Zirconium acetylacetonate 時，情況變的完全不一樣了，得到了和鎳完全相反的結果，當打開高壓反應器

時，裡面生成了滿滿一罐的高分子量聚乙烯，這時是 1953 年 10 月 26 日，再繼續與各種金屬化合物聚合實驗觀察，發現使用鈦化合物的結果最好，在常溫常壓就能生成聚乙烯，這種 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 和 TiCl_4 的組合後來稱為Ziegler觸媒。

Ziegler 博士在 1952 年曾在德國法蘭克福，作了三乙基鋁之乙烯的大分子量聚合反應演講，當時義大利米蘭工科學的 Natta 教授，也是意大利國公司 Montecatini 顧問，他意識到 Ziegler 博士這方面研究的重要性，因而建議 Montecatini 公司買這個專利權，並提供 Ziegler 博士一筆研究費，而條件是 Ziegler 博士必須提供研究資料，且 Natta 研究室可以派人到 Max Planck 研究所從事研究。

當 Ziegler 研究室的研究群，發現了常溫常壓可以使乙烯聚合的觸媒後，不久這個成果也傳到了 Natta 教授，Natta 教授於 1953 年 5 月，訪問過 Max Planck 研究所，在參觀時問了 Ziegler 博士的一位得力助手「丙烯的聚合的做的如何呢？」助手回答說有做過，但是實驗結果不好。Natta 教授就在這次訪問回去後不久，他的研究群就著手於丙烯的聚合，就在 1954 年 3 月，成功的使丙烯聚合。之後他們很積極地大力投入，而建立了立體規則性聚合的觀念，隨即申請丙烯聚合的專利。

後來，就以周期表第 I 至第 III 族之有機金屬化合物，與第 IV 族至第 VIII 族之過渡金屬化合物的混合系，總稱之為 Ziegler-Natta 觸媒，也稱之為配位觸媒 (Coordination Catalyst)，或錯合物觸媒 (Complex Catalyst)，或異相觸媒 (Heterogeneous Catalyst)。

2-2 觸媒的發展^{[1][4][8][9][10]}

有關於 Ziegler-Natta 觸媒的發展至今大約有六十年之久，發展的世代有很多種說法，以下將以一種簡單方法介紹一下 Ziegler-Natta 觸媒發展的過程和不同的特性。

2-2.1 第一代觸媒

自從Natta博士的專利問世之後，Natta教授的實驗室及一些工廠的研究室很快的就發現可以藉由TiCl₃和AlCl₃的混合，使得活性增加來產生高分子量的聚丙烯，這種形式的觸媒就叫作第一代的Ziegler-Natta觸媒，在1959年被Stanffer Chem.公司運用在商業的製程上。

在使用了TiCl₃和AlCl₃系統的觸媒使丙烯聚合後，發現生成聚丙烯的量及立體規則性都很低，同排聚丙烯的比例大約只有90%，所以需要移除多餘的觸媒，及亂排的聚丙烯，會造成製程的複雜性以及多餘的花費。

許多研究者考慮到TiCl₃只有表面的鈦原子會表現出活性，占的比例相當低，所以要開始改善鈦的利用效率。研究者們也討論出以下三

個急需著手處理的方法，來增加鈦原子運用到丙烯聚合的比例：

- 1、縮小觸媒的顆粒；
- 2、散播金屬鈦到高表面積的擔體上；
- 3、使用具有可溶性的過渡金屬化合物。

2-2.2 第二代觸媒

在 70 年代早期Solvay努力發展新觸媒的發明，發展出比第一代觸媒更高的表面積（第一代的觸媒表面積大約 $150\text{m}^2/\text{g}$ ，約增加了 $30\text{m}^2/\text{g}$ 到 $40\text{m}^2/\text{g}$ ），使得產量約增加了五倍，而且同排聚丙烯的量約增加到了 95%；依舊使用 AlEt_2Cl 為助觸媒。所以就把Solvay所發明的觸媒叫作第二代的觸媒。在 70 到 80 年代間，有許多公司運用了第二代觸媒，也自行導入了低鋁含量的的觀念，來製造聚丙烯。

2-2.3 第三代觸媒

早在 60 年代初期的時候就有學者試圖發展支撐型高表面積的化合物（主要是 $-\text{OH}$ ），能夠利用化學的方法固定過渡金屬化合物（例如：矽、鋁、氫氧化鎂或鎂的氫氧氣的化合物）。儘管主要的方法都用於乙烯的聚合（PE），還沒有成功的方法運用在丙烯上，主要都是

因為活性太低。在 60 年代後期，發現了「氯化鎂」，可以使觸媒對於乙烯聚合及丙烯聚合都具有非常高的活性，但是由於立體選擇性太低了（<50%）所以還只有運用在乙烯的聚合上（1972 年 Montedison 公司商業化生產聚乙烯）。

在幾年之後，加入適當具有立體規則性的路易斯鹼 (Lewis bases) 與氯化鎂以及四氯化鈦 (TiCl_4) 共同結合可以生成高活性的觸媒，這種路易斯鹼 (Lewis bases) 叫作內部給電子基 (internal donor)，然後在反應的時候加入烷基鋁的助觸媒，以及第二種路易斯鹼 (Lewis bases)，叫作外部給電子基 (external donor) 一起反應，才開啟了支撐型觸媒運用在丙烯聚合的路。而內部給電子基使用的是苯甲酸乙酯 (Ethyl benzoate, EB)；外部給電子基為對-甲基苯磺酸甲酯 (methyl-p-toluate, MPT)。之後就把運用氯化鎂為載體而路易斯鹼用來修正觸媒的系統，稱為第三代觸媒。

雖然這一代觸媒活性比起前兩代都還要高，但是依舊要移除多餘的觸媒以及亂排的聚丙烯，生成的聚丙烯中依舊有 6%~10% 是亂排聚丙烯。所以學者們開始把目標放在觸媒合成的途徑和較高效能的給電子基上。

2-2.4 第四代觸媒

在 80 年代初期，Galli 等人新發現了一組給電子基 (electron donor)，內部給電子基是苯二甲酸烷基酯 (alkylphthalates)；外部給電子基是烷基氧矽烷 (alkoxysilanes)。跟第三代使用安息香酸酯 (benzoic acid ester) 比起來更能夠提昇聚丙烯的產量以及同排聚丙烯的比例。這一系統的觸媒一直延用至現今工業上的製程，工業上稱作「超活性第三代觸媒」(super-active third generation) 但是為了避免跟第三代混淆，而且是使用不同的給電子基，所以就叫作第四代觸媒。

2-2.5 第五代觸媒

在 80 年代中期，又發現了新的給電子基 1,3-雙醚類(1,3-diethers)，這是內部給電子基的一種，而且具有高活性以及高立體規則性。在此系統下並不用使用任何的外部給電子基。但是這個發現，到現在都還沒有運用到工業上，但是它的潛能卻相當大，可以算是新世代合成聚丙烯的觸媒，所以就把它稱作第五代觸媒。至今仍然有相當多的學者投入研究。

2-2.6 第六代觸媒^{[3][6][11][13]}

同時在 80 年代中期，另一種 α -olefin 聚合反應之觸媒系統 metallocene/MAO 由德國教授 Kaminsky 及 Sinn 發展出來，此類觸媒系統具有非常高的聚合活性，具有相當高的立體選擇性，而且觸媒的活性可以維持相當長的時間。Metallocene 觸媒的定義為，凡一個或兩個 Cp(cyclopentadienyl)配位基中間以平行或成某種角度的方式與一個金屬離子鍵結，即稱之。而一般 Metallocene 的觸媒因具有單一活性點的特性，故也可稱為 single site catalyst(SSC)。然而活性部位最常用的金屬離子有 Zr、Ti、Hf、Sc、Ln 及 Th 等。

在聚丙烯方面的觸媒，在 1984 年 Brintzinger 發現了合成同排聚丙烯 (i-PP) 的觸媒，我們稱之為「 C_2 對稱性」；在 1988 年 Ewen 發現了合成對排聚丙烯 (s-PP) 的觸媒，我們稱之為「 C_S 對稱性」^[3]，如圖 2-3。

甲基氧化鋁 (methylaluminumoxane, MAO) 在聚合的過程中所扮演的角色主要是作為一個烷基化試劑活化 metallocene 觸媒成為具有催化活性的陽離子，是由三甲基鋁水合而得到的寡聚物，而提供鍵結空位給烯烴單體上的碳碳雙鍵，MAO 本身則形成一個巨大的陰離子用以穩定活性中心的正電荷，使得聚合反應之鍵成長可以持續進行下

去，如圖 2-4。除了烷基化作用之外，MAO本身是一個很好的親電子團，且反應時MAO對觸媒的比例相當高，所以一般認為MAO可以除去反應環境中的不純物(例如水)而不致於毒化觸媒^[3]。

1985年Hoechst公司宣佈第一個metallocene-iPP開發成功；1988年Fina公司宣佈發明sPP用之metallocene觸媒；三井東壓則在1993年發表射出級sPP試驗性產品^[3]。

所以把這系統的觸稱作第六代觸媒。

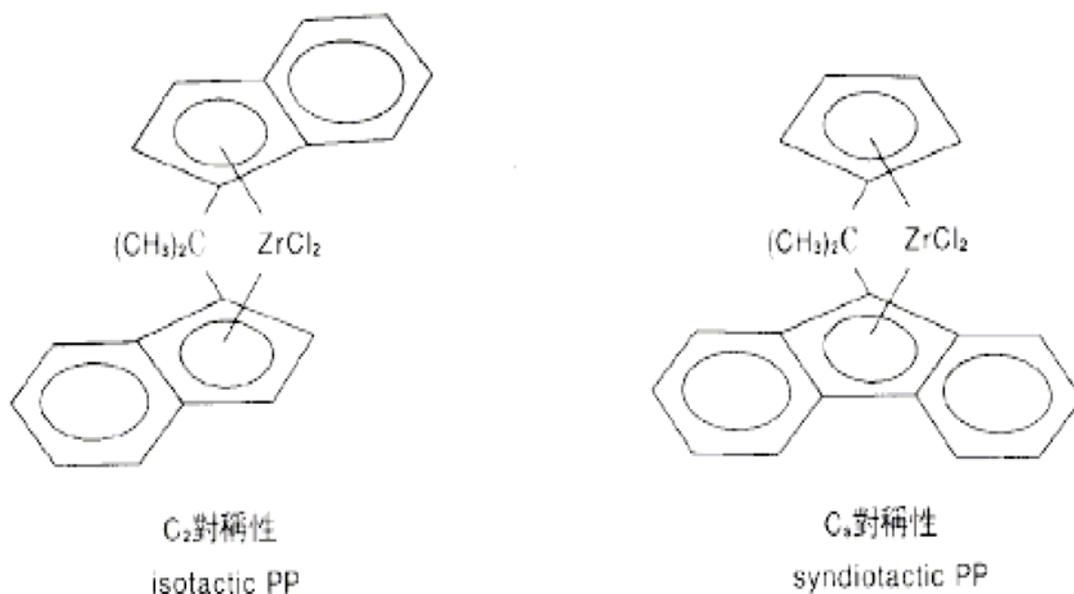


圖 2-3 C_2 對稱性及 C_s 對稱性之觸媒^[3]

2-3 氯化鎂的結構^{[8][15]}

氯化鎂是一種具有結晶性的鹽類，基本構造為立方體的堆疊（邊長約為 2.56\AA ），由鎂原子 (Mg^{2+}) 當中心點，外圍包覆著六個與他鎂原子共同的氯離子 (Cl^-)。由X射線繞射的結果可以發現在 $2\theta = 15^\circ$ 、 35° 、 51° 的時候有特徵峰，如圖 2-5。

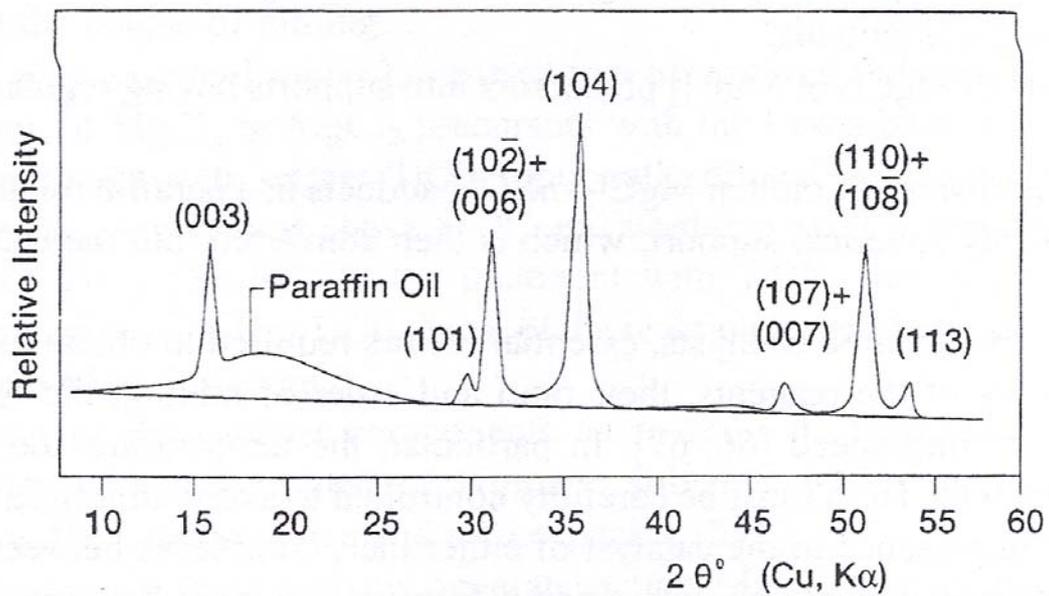


圖 2-5 經由X射線繞射氯化鎂的結果^[8]

經由許多學者的推測，氯化鎂的結構可以分成兩個切面，分別是 (100) 以及 (110) 面，如圖 2-6。當四氯化鈦吸附在氯化鎂上的時候就會變成圖 2-7 的樣子。但是在 (110) 的表面上，會產生具有亂排聚丙烯的位置，所以才需要加入給電子基，生成可以產生同排性的活性位置。

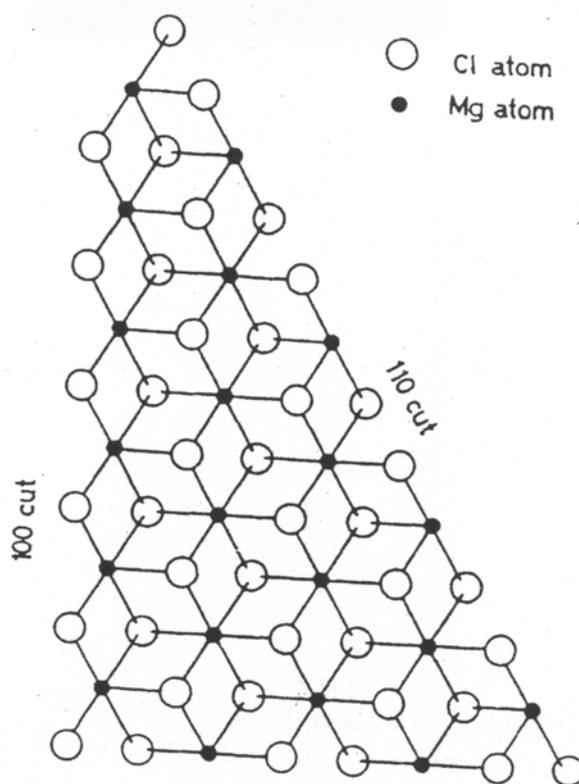


圖 2-6 氯化鎂的模型 (100) 與 (110) 切面^[8]

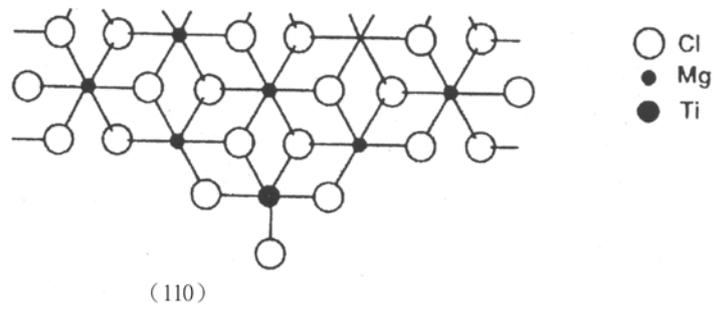
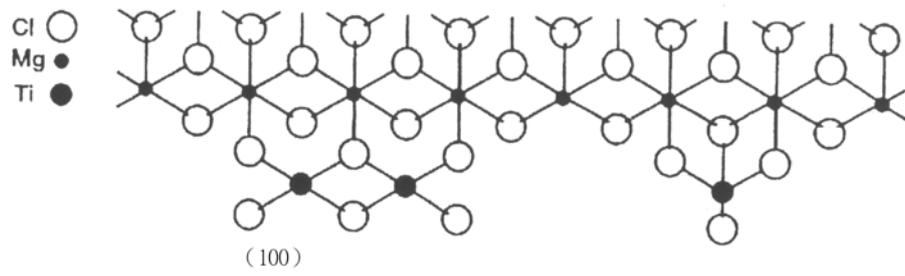


圖 2-7 氯化鈦附著在氯化鎂上的情形^[8]

2-4 給電子基的影響^{[8][15]}

自從以氯化鎂為載體以來，第三、四、五代的觸媒都發展出不同的給電子基，有外部的也有內部的，經由學者們的整理之後可以發現它們有幾個原則：

內部給電子基：

- 1、避免氯化鎂在研磨的過程發生凝結的現象，也可以增加整體有效的表面積；
- 2、避免四氯化鈦吸附在氯化鎂的過程中生成不具立體選擇性的活性位置；
- 3、參與形成具有高效率同排規則性的活性位置；
- 4、以生成更高效率的同排規則性位置取代外部給電子基。

外部給電子基：

- 1、毒化不具有立體選擇性的活性位置；
- 2、使不具立體選擇性的活性位置變成具有高同排規則性的活性位置；
- 3、使高同排規則性的活性位置能夠產生更高效率的同排規則性位置；
- 4、增加同排規則性位置的反應性。

從以上的說明可以明顯的看出給電子基的主要作用在提昇產率以及同排聚丙烯的比例，但是在外部給電子基的部份，需要配合內部給電子基，才可以達到最好的效果。然而表 2-1 整理了主要運用在工業上的給電子基的組合。

表 2-1 內、外部電子基的組合^[40]

Type	Internal donor	External donor
1	Monoester	Monoester
2	Diester	Alkosysilane
3	1,3-Diether	none

2-5 聚丙烯合成方法及反應機構^{[3] [4]}

Ziegler-Natta觸媒就是指以週期表第 I 族到第 III 族的有機金屬化合物，與第 IV 族至第 VIII 族之過渡金屬化合物的混合系，總稱之為 Ziegler-Natta觸媒，也稱之為配位觸媒。但其中以 TiCl_4 和 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 的組合來合成 PP 的結果最好。

有很多研究對 Ziegler-Natta觸媒的活化部位提出不同的假設，這些活化部位的假設大致可以分為單金屬(monometallic)和雙金屬(bimetallic)^{[2][3][4]}，如圖 2-8。

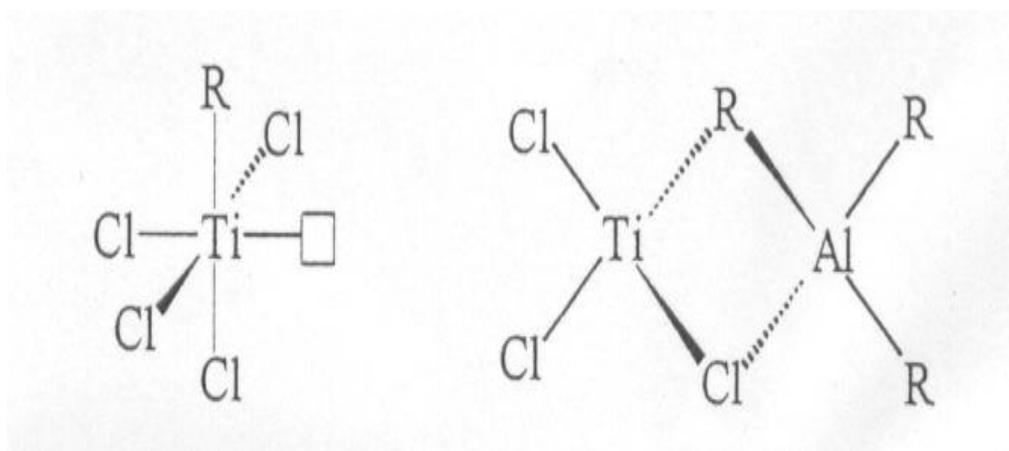


圖 2-8 單金屬和雙金屬活性中心^[3]

其中□表示未填滿的八面體軌域(unoccupied octahedral orbital)。

聚合的成長反應機構至今仍有一些爭議，在雙金屬活性中心的反

應機構是藉著烯烴單體上的碳碳雙鍵配位鍵結到鈦金屬上，進而極化鋁-碳鍵而發生插入反應，如圖 2-9。單金屬活性中心的反應機構，首先是烯烴單體上的 π 電子與鈦的空d-軌域形成配位(coordination)，然後此烯烴錯合物再插入金屬-碳鍵之間而留下另一個與原先組態相反的空軌域，如圖 2-10。

但是在以氯化鎂為載體的時候，此時聚合反應所進行的是單金屬活性中心的反應機構，而且當加入外部給電子基苯甲酸乙酯 (Ethyl benzoate, EB) 以及助觸媒三乙基鋁 (Triethyl aluminum) 的時候，它的活性位置將會如圖 2-11 所示^[16]。

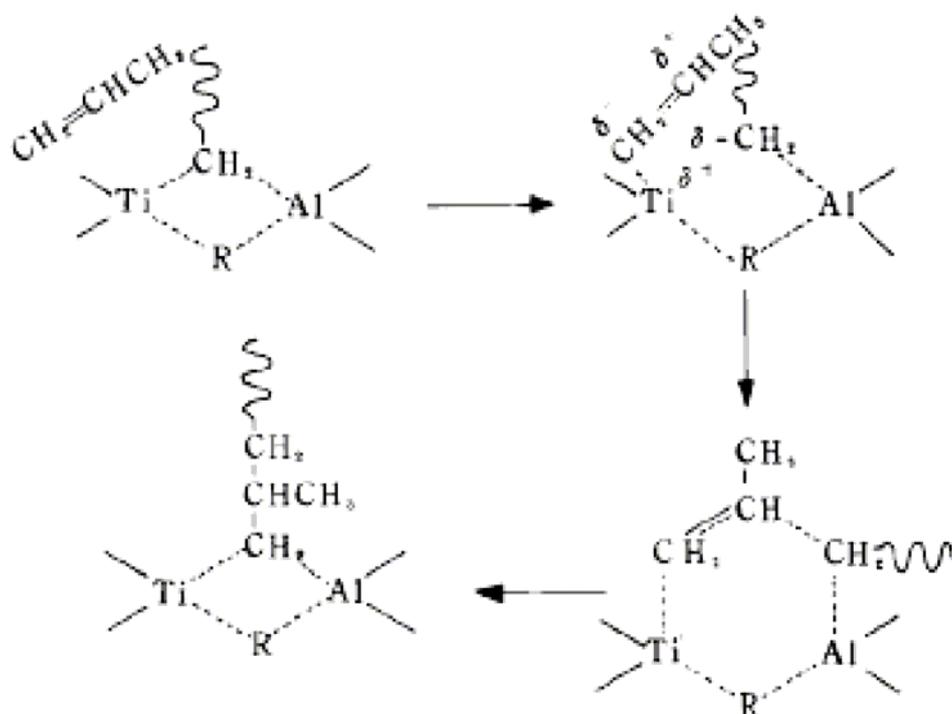


圖 2-9 雙金屬活性體反應機構^[2]

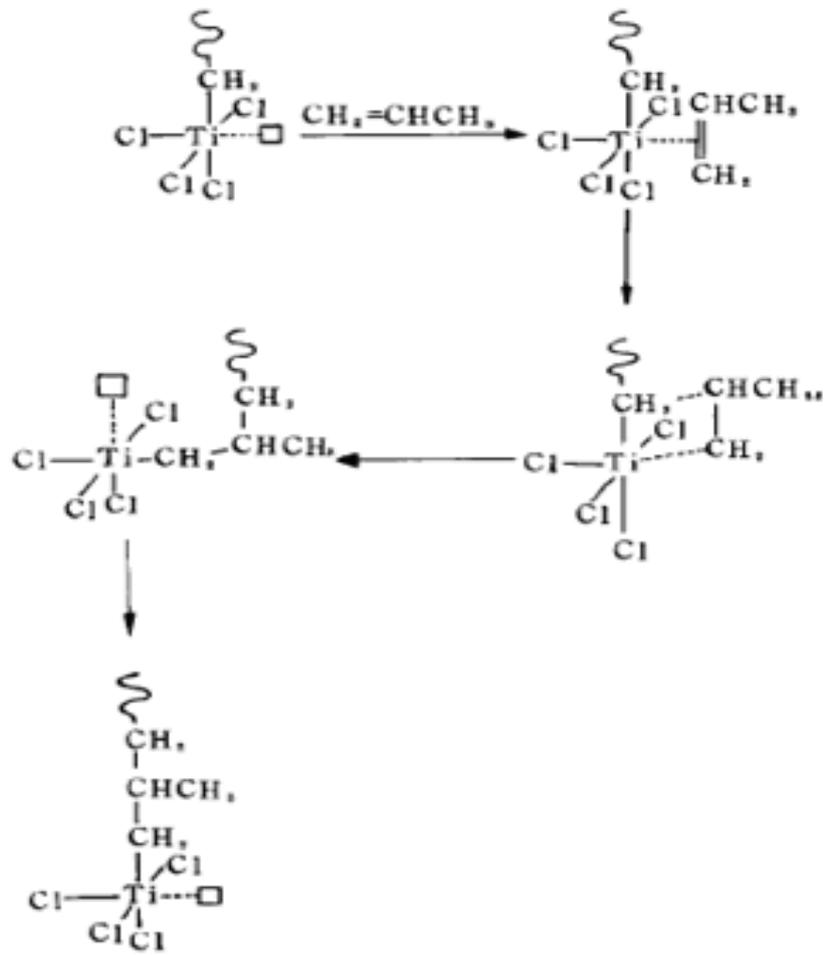


圖 2-10 單金屬活性體反應機構^[2]

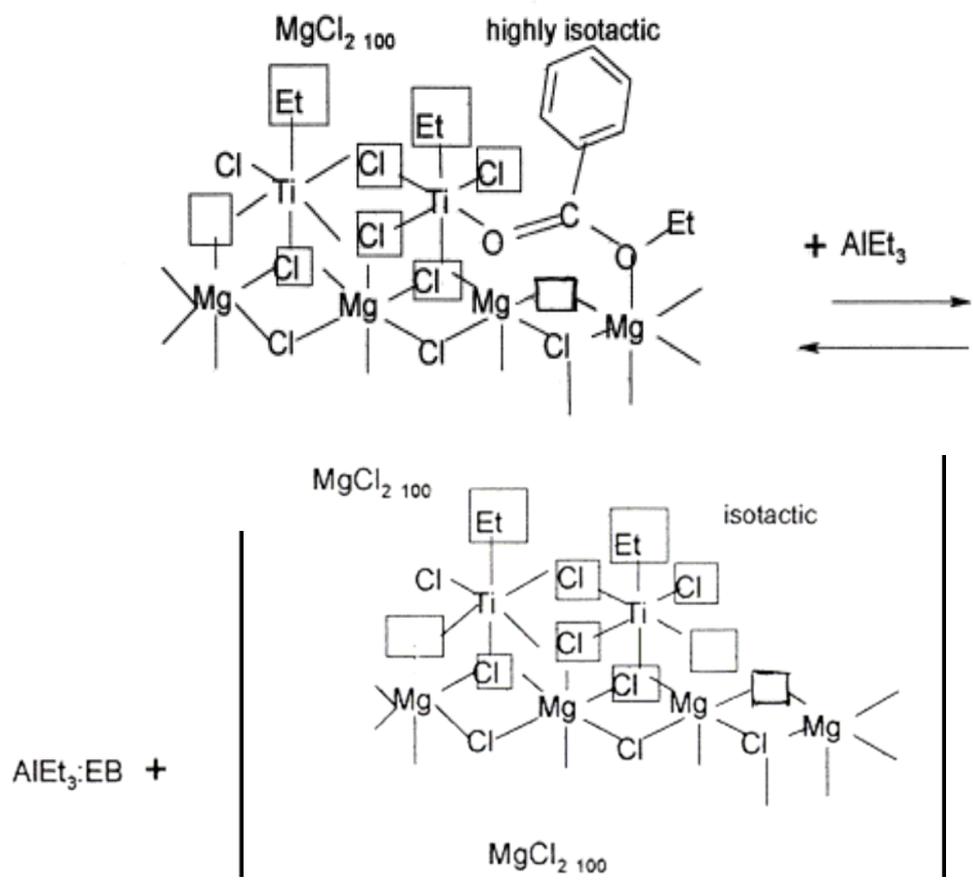


圖 2-11 氯化鎂支撐型觸媒（包含了四氯化鈦、
 苯甲酸乙酯及三乙基鋁）^[16]

2-6 化學氣相沉積法

化學氣相沉積法 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 是近一、二十年發展起來的製備無機材料的新技術，該法已經廣泛應用於提煉純物質、研發新晶體、沉積各種單晶、多晶或玻璃態無機薄膜材料。它們的物理功能可以通過氣相摻雜的沉積過程精確控制。

化學氣相沉積法 (CVD) 是在鍛燒管內，將吸附物質 (通常為氣體) 經由特別的反應達到吸附的步驟，使得吸附物質得以沉積在觸媒表面上。

由質量傳遞的觀點來了解 CVD 的反應，由圖 2-12 可知薄膜之沉積反應需經幾個步驟而成，首先參與的反應氣體，將從反應器的主氣流裡，藉著反應氣體在主氣流及固體表面間的濃度差，以擴散的方式，經過邊界層，傳遞到固體的表面，即步驟 (a)。而當參與反應的反應物在表面相會後，藉著固體表面所提供的能量，沉積反應的動作將發生，為步驟 (c)。當沉積反應完成之後，反應的副產物及部分未參與反應的反應氣體，將從固體的表面，經由邊界層回到主氣流裡，即步驟 (d)。

通常CVD的沉積反應需要較高的溫度，因此能量傳遞的情形，也

會影響到CVD反應的表現，尤其是沉積薄膜的均勻性^[38]。

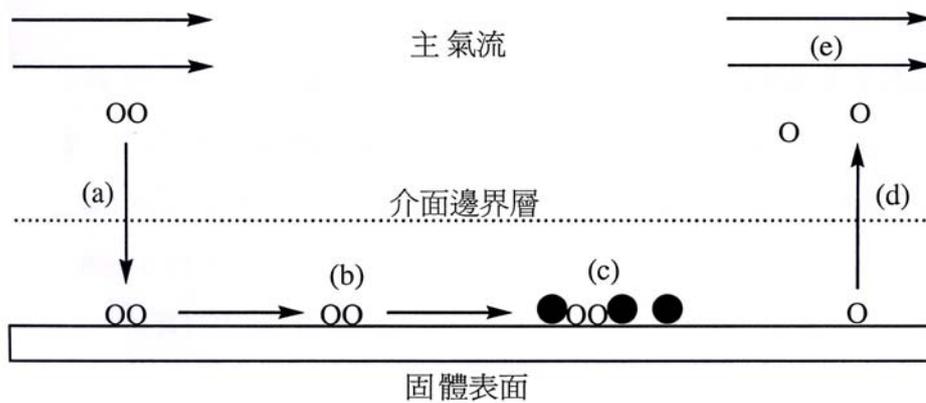


圖 2-12 CVD 主要機構(a)反應物擴散通過介面邊界層。(b)反應物吸附在固體表面。(c)反應副產物及部分生成物以擴散通過界面邊界層。(d)生成物與未反應物進入主氣流並離開系統。