

第三章 實驗系統

本研究擬製備 Ziegler-Natta 觸媒，以氯化鎂為載體，Diethyl-phthalate、Ethyl benzoate、2,2-Dimethoxypropane 為內部給電子基 (internal donor)，並分別使用兩種方法。方法一為 cvd 法；方法二為含浸法。經由以上兩種方法製備出來的觸媒，拿來作丙烯聚合反應，再經由一些條件的改變，以及儀器的測量，來比較出化學氣相沉積法 (CVD) 的優缺點。

本章將分述實驗所用之藥品、儀器與實驗步驟，以及觸媒與產物的分析條件與方法。

3-1 介紹藥品及設備

3-1.1 實驗藥品

表 3-1 藥品等級與製造廠商一覽表

藥品	等級(純度)	製造廠商
Magnesium chloride ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)		MERCK
Diethyl phthalate ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$)	$\geq 96\%$	Fluka
Ethyl benzoate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$)	$\geq 99\%$	Fluka
2,2-Dimethoxypropane ($(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2$, TEA)	$\geq 98\%$	Acros
Triethyl aluminum, in n-Hexane ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$)	15%	Kanto
Titanium(IV) chloride (TiCl_4)	99.9%	SHOWA
Heptane (C_7H_{16})	$\geq 99\%$	Riedel-deHaën
Methyl alcohol (CH_3OH)		TEDIA
Hydrochloric Acid (HCl)	試藥級	SHOWA

3-1.2 實驗氣體

表 3-2 氣體純度與購買公司一覽表

氣體名稱	純度	廠商
氮氣 (N ₂)	99.9%	東洋氣體公司
氬氣 (Ar)	99.999%	翔源行氣體公司
氮氣 (N ₂)	99.999%	東洋氣體公司
聚合級丙烯 (propene, C ₃ H ₆)	99.9%	東洋氣體公司

3-1.3 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	製造廠商
氣體流量控制器	5850E series	Brooks
質量流量控制器	Model 5878	Brooks
高溫鍛燒爐	訂製	登盈
熱電偶	Type K	登盈儀器公司
加熱板	04644-series	COLE PARAMA
快速打錠機	MHP-1	SHIMADZU
高壓反應系統	4842(1000ml)	PARR
真空烘箱	5831-120	Nacpo
電子天平	XS 125A	Precisa

3-2 觸媒製備的方法

3-2.1 CVD 實驗步驟

CVD 裝置圖如圖 3-1 所示。

- 1、取載體 3 克 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，置於 130°C 高溫爐中，乾燥 4 小時。
- 2、乾燥完後，取出載體填裝於石英管中。
- 3、將氣體流量控制器，連接上裝填載體的石英管中，並將石英管放置於高溫管爐中。
- 4、在 250°C 的高溫管爐中通入 $100\text{ml}/\text{min}$ 氮氣，乾燥 4 小時。
- 5、乾燥完畢後，拆下管件放進手套箱中。
- 6、將乾燥後剩餘之氯化鎂放入球磨機中（乾燥後大約剩下 1.5 克），再加入 1 毫升 ED（給電子基），用封口膜封起來，研磨約 48 小時。
- 7、研磨後，取出約 0.5 克之半成品觸媒，再次裝填於石英管中準備進行 CVD。
- 8、將石英管放置於通有 $50\text{ml}/\text{min}$ 氮氣之高溫管爐中。

- 9、將氣體流量控制器，分別連接油浴加熱器及裝有載體之石英管。
- 10、先將油浴溫度升高至 70°C ，且高溫管爐溫度升高至 120°C ，待溫度穩定後，暫時關掉氮氣流量。
- 11、加入 0.5 毫升氯化鈦 (TiCl_4) 於油浴加熱器中，再開啟氮氣流量為 $50\text{ml}/\text{min}$ ，鍛燒 2 小時，可得到黃色粉末狀觸媒。

3-2.2 含浸法

- 1、取載體 3 克 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，置於 130°C 高溫爐中，乾燥 4 小時。
- 2、乾燥完後，取出載體填裝於石英管中。
- 3、將氣體流量控制器，連接上裝填載體的石英管中，並將石英管放置於高溫管爐中。
- 4、在 250°C 的高溫管爐中通入 $100\text{ml}/\text{min}$ 氮氣，乾燥 4 小時。
- 5、乾燥完畢後，拆下管件放進手套箱中。
- 6、將乾燥後剩餘之氯化鎂放入球磨機中（乾燥後大約剩

下 1.5 克)，再加入 1 毫升 ED（給電子基），用封口膜封起來，研磨約 48 小時。

7、研磨後，取出約 0.5 克之半成品觸媒，放置於樣品瓶中，加入 4 毫升氯化鈦（ TiCl_4 ）及 4 毫升庚烷（heptane），靜置約 12 小時。

8、將產物用庚烷（heptane）沖洗三次，置於室溫乾燥，即可得到黃色粉末狀觸媒。

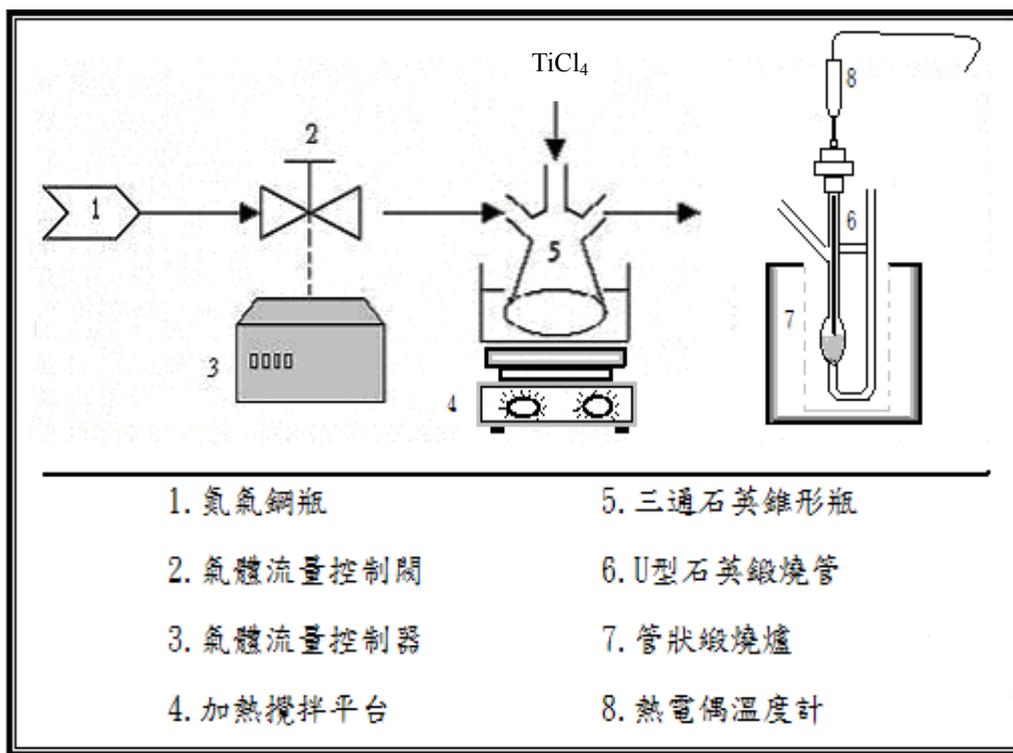


圖 3-1 CVD 操作裝置圖

3-3 丙烯聚合反應

丙烯的聚合反應是在 600 毫升的不鏽鋼批次反應器進行反應，反應器中的溫度是由內部所裝置的 J 型熱感測器 (J-type thermocouple) 測得，而攪拌速度和溫度是利用 PID 控制系統所控制，由於此聚合反應非常怕水所以填料步驟均需在充滿氬氣 (Ar) 之手套箱 (Glove Box) 中進行。

3-3.1 丙烯聚合反應實驗步驟

1. 先將反應器置於 110°C 烘箱中乾燥 24 小時。

2. 將 100 毫升 無水庚烷 (heptane) 加入乾燥後之反應器中。

3. 以針筒抽取 2 毫升的三乙基鋁 (triethyl Aluminum, TEA)，注入反應器中。

4. 再取 0.01 克之觸媒加入反應器中。

5. 而後將反應器所有閥件鎖緊移出手套箱。

6. 接上丙烯管件，抽光管內剩餘空氣。

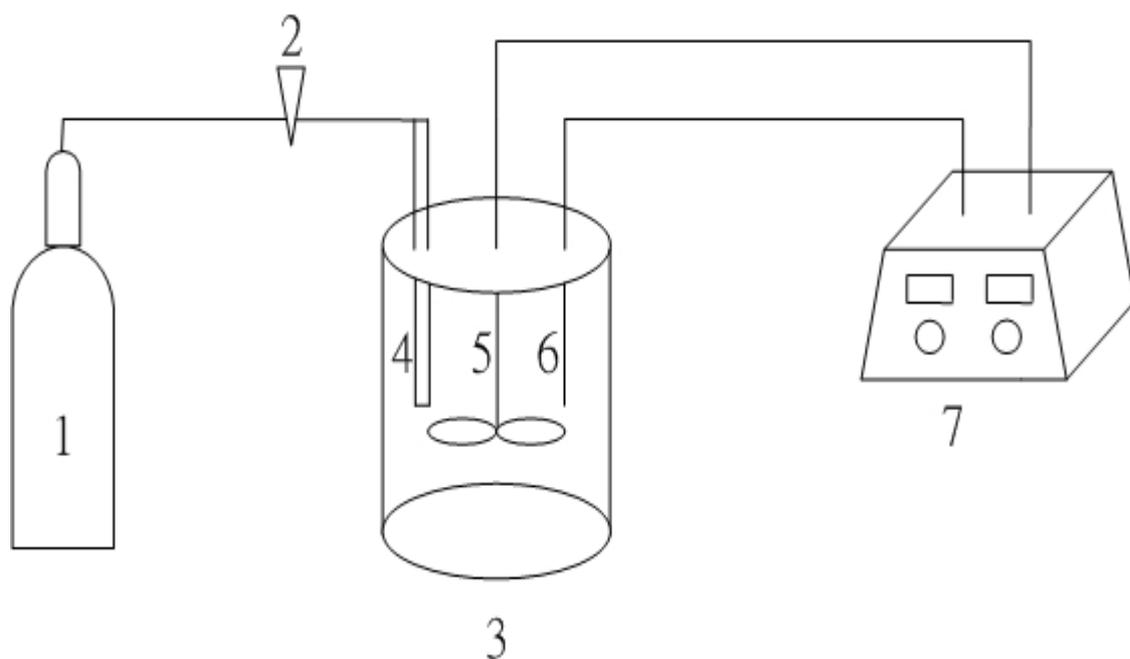
7. 溫度調整至 70°C。

8. 當溫度穩定後，通入丙烯至 350 psi，以攪拌速率 500 rpm，

攪拌 1 小時。

9. 反應結束後，降溫、洩壓、打開反應器，加入約含有 10% 鹽酸的甲醇 2 毫升，倒出產物與溶劑、過濾並乾燥秤重。

Step 2~4 在手套箱內操作



- | | |
|------------|--------------|
| 1、丙烯氣體 | 5、攪拌器 |
| 2、氣體控制閥 | 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、氣體進料口 | |

圖 3-2 聚合反應系統裝置圖

3-4 熱重損失分析儀 (TGA)

利用熱重分析儀 (Thermal Gravimetric Analyzer, TGA, 為 TG 公司製造, 型號 Q50) 檢測, 可以確定載體氯化鎂的六個結晶水在何種溫度下會完全移除。而實驗時, 樣品重量約 25 毫克, 在純氮氣的情形下, 升溫速率為 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 加熱溫度由 $30\sim 800^{\circ}\text{C}$ 。

3-5 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 (簡稱 ICP-AES), 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。

本實驗觸媒載體為氯化鎂 (MgCl_2) 的粉末固體,因此需先使用 HNO_3 將其溶解成液體才能測定樣品中元素之濃度。

本實驗是委託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。

3-6 傅立葉轉換紅外線光譜儀分析 (FTIR)

傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FTIR) 乃光源所發出之紅外光通過光圈 (Aperture)，進入干涉計 (Interferometer)，即光源照射在蒸著一層鍍 (Ge) 之溴化鉀 (KBr) 分割板 (Beam-Splitter)，此分割板可讓入射光，一半透過，一半反射。入射光經分割板一半光束照射在固定鏡上，另一半光束照射在移動鏡上，此二光束再反射至分割板上，從固定鏡反射回來的光束透過分割板與從移動鏡反射回來的光束經分割板反射彼此重合干涉。

將觸媒或聚丙烯粉末與溴化鉀 (KBr) 粉末以 1:99 重量比例均勻混合，再置於壓片機中，壓成圓形盤片，取出後放入傅立葉轉換紅外線光譜儀中，掃瞄波長範圍由 400 至 4000cm^{-1} 。

本實驗所使用的是日本島津 (Shimazu) IR Prestige Fourier Transform Infrared Spectrophotometers，型號為 IR-Prestige-21。

3-7 孔洞與表面積實驗 (BET) ^{[35][36]}

3-7.1 BET 表面積之測定原理

觸媒的性能與其表面積之大小和孔徑度的分佈有密切的關係，因為觸媒表面直接接觸到反應物氣體，所以表面積的大小控制了觸媒的活性，而孔洞大小和孔洞的形式控制其選擇性。標準特性分析包含總表面積的測定與孔徑大小分佈的測定。總表面包含觸媒的內表面積與外表面積，藉由 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法來測量。而孔徑的大小測定則藉由不等量氮氣吸附觸媒的孔洞中，再分別以氬氣填充，由此可得出吸附前後所吸附上去的量，再利用 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 吸附法，可得出孔徑的大小分佈。

藉由氣體的物理吸附來測定表面積，表面積是由氣體的分子數以單層覆蓋於固體表面而決定。由測定氣體體積或氣體重量計算單層的吸附氣體分子數目進而求出固體的表面積。等溫線 (Isotherm plot) 是表示氣體在一固定溫度下的吸附量，在固體上達到一個平衡。通常吸附曲線可分為六種形式^[35]，如下：

- (1) Type I : 又稱作 Langmuir-type 等溫曲線，通常發生在具有微小孔洞 (micropore) 的多孔性固體中。在相對壓力值遠小於 1 時，所吸附之氣體便已將所有孔洞填滿。
- (2) Type II : 又稱作 S-type 等溫曲線通常發生在非多孔性 (nonporous) 和大孔隙 (macroporous) 物質。曲線圖中的轉彎點 B，一般認為是單層吸附已經完成，開始轉往多層吸附。
- (3) Type III : 此類吸附曲線呈下凹形，發生於氣體分子與固體間之吸附力遠小於氣體分子間的作用力時，會有此類型的圖型，且通常在單層吸附尚未完成前就開始多層吸附。
- (4) Type IV : 多發生於多孔性物質。在低相對壓力時圖形和 Type II 相似。但隨著壓力上升吸附劑開始在孔洞中凝結而發生毛細現象 (capillary condensation)，造成吸附量驟劇增。其脫附曲線常具有遲滯現象 (hysteresis)，為典型的中孔洞物質之吸附曲線。
- (5) Type V : 其低分壓區類似 Type III，高分壓則有毛細現象。此類吸附曲線較為少見。
- (6) Type VI : 此類型的吸附行為多發生在具有規則且均勻的非孔洞物質，會發生多重吸附，此類吸附曲線亦相當少見。

典型的中孔洞物質其吸附等溫線主要有兩個特徵，一個是受毛細現象的影響，而使得在某一段分壓範圍時吸附量急遽上升；另一個則是遲滯現象發生，亦即吸脫附曲線中，吸附與脫附所走的路徑不一樣，在特定分壓下吸附量總是比脫附量來的高。而遲滯現象的形狀則會受孔洞結構的不同而有所影響，因此常被用來說明孔洞的大小和形狀。

根據IUPAC的報告^[35]，遲滯現象的型態可分為四類，如圖 3-4。H1 的吸附曲線跟脫附曲線幾乎垂直且互相平行，主要是發生在具有規則球體陣列間的孔或是具規則圓柱形孔的物質，被吸附物在吸附與脫附的行為有著較大的差異。H2 則是認定為具有墨水瓶孔 (ink bottle pores) 之物質。H3 通常出現在粒子以平版狀排列造成的狹縫型孔隙 (slit-like shaped)。H4 的型態和H3 相似，由平版型孔隙所造成。而在高分壓相異行則是因為H4 平版孔隙較H3 窄的緣故。

Brunauer、Emmett 及 Teller (BET) 吸附理論為 Langmuir 吸附理論的延伸，可用以計算非孔洞性固體表面之多層吸附現象。利用不同吸附分子層中氣體分子蒸發及冷凝速率之平衡，可導出 BET 吸附方程式。此理論假係設氣體的吸附熱與表面分子的覆蓋率無關。其吸附

方程式為：

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} \equiv \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0}$$

其中， P_0 為吸附氣體的飽和蒸氣壓， V_m 為單一吸附層的容積， P 為平衡壓力， V 為吸附氣體的總體積， C 為常數，此常數可由吸附熱 (ΔH_i) 和氣體凝結 (ΔH_c) 來算得。以 $P/V(P_0-P)$ 對 P/P_0 之作圖應該是一條直線，而斜率是 $\frac{C-1}{V_m C}$ ，截距為 $\frac{1}{V_m C}$ ，即可求出 V_m 。相對壓力值有正確範圍是介於 0.05~0.35 之間。在高的相對壓力下，BET 方程式是不正確的因為毛細管凝結的效應關係，當 P/P_0 低於 0.05 時，吸附氣體的量是太小以至於偵測不到充分的正確值。

若氣體吸附僅限定於 n 個分子層 (n 與孔隙大小有關)，則其方程式為：

$$V = \frac{V_m C}{1-x} \times \frac{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}}{1 + (c-1)x - cx^{n+1}}$$

其中， $x = P/P_0$ ，當 $n=1$ 時，此公式即成為 Langmuir 吸附方程式；當 $n=\infty$ 時，此式即為 BET 吸附方程式。

3-7.2 BET 表面積及孔徑大小之測實驗

氯化鎂載體之表面積測定利用BET計算在液氮溫度下之氮分子物理吸附量。取約 0.200~0.500 克之樣本置於石英管中以專用管塞塞住，為防止粉末樣品流入儀器內。將石英管裝置於除氣 (Degases) 處抽真空，並以加熱包加熱，以去除表面水分及不純物。完成除氣 (Degases) 步驟後，將樣品稱重並與石英管直接連接至樣品分析處。使石英管慢慢浸入於液態氮中，使其吸附氮氣於樣品上呈飽和狀態，再於室溫下量測脫附之氮氣量。以氮氣在室溫脫附量及氮氣之單分子面積 (約 0.162nm^2) 計算觸媒之表面積，亦可進行實驗計算其孔徑大小及體積。由於表面積的大小會影響觸媒活性成分的分佈，進而對反應產量有直接的影響；而孔徑分佈及大小會影響反應物吸附速率及擴散速率、觸媒的催化特性，但是並不一定與觸媒的活性與生成物產量成正比，所以在此觸媒的表面積只當作輔助其他分析的工具。

孔洞與表面積實驗所用之儀器是 Micromeritics 公司製造，型號為 ASAP2020。

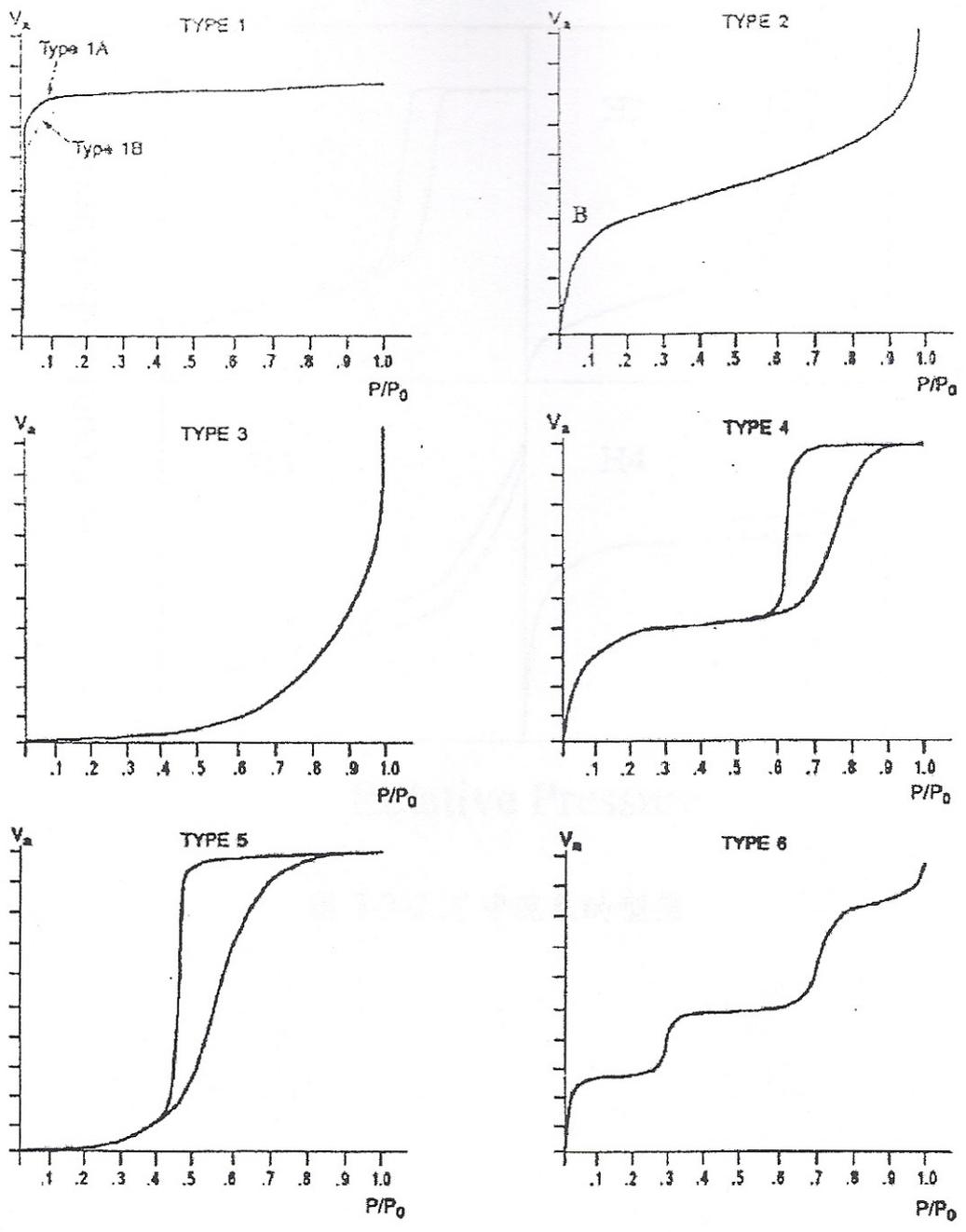


圖 3-3 吸附曲線的形式^[35]

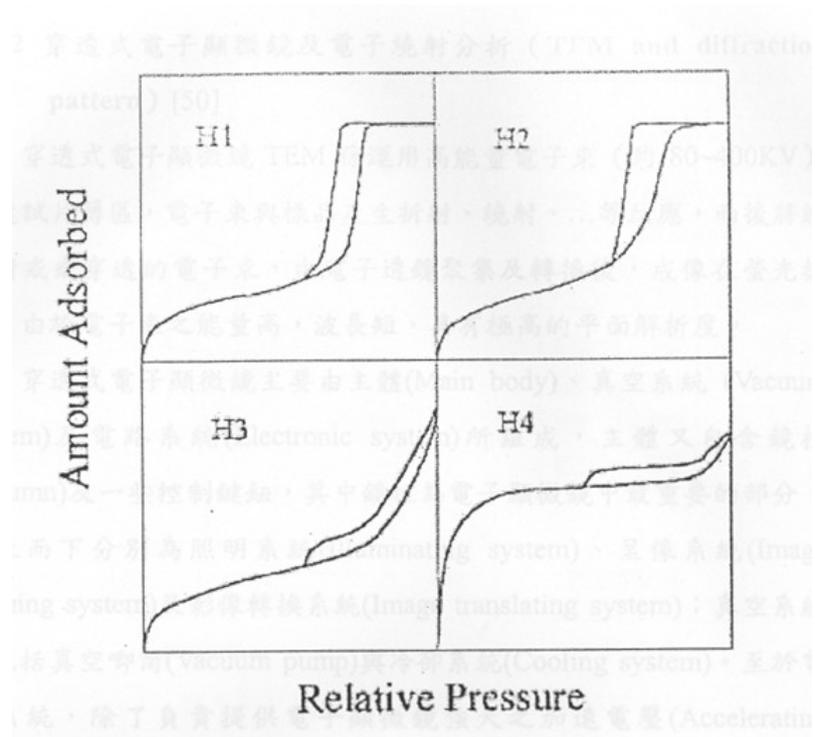


圖 3-4 遲滯現象的型態^[35]

3-8 場發掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM) 及掃描式電子顯微鏡(SEM)

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。

電子槍所產生的電子束，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，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，即可顯像以及元素分析光譜圖 (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鎢燈絲的亮度又分別高出 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顯微鏡都是採用場發式電子槍。

本實驗是在中興大學國科會貴重儀器中心完成。

廠牌是日本 JEOL 公司製造，型號為 JSM-6700 F

3-9 X 射線繞射結晶儀實驗 (XRD)

材料的成分和組織結構是決定其性能的基本因素，化學分析能定出材料的成分，形貌分析能揭示材料的顯微形貌，而 X 射線繞射分析還可用以量測奈米材料的晶粒度（晶格大小）。

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，因此許多化合物可直接經由繞射圖形與參考圖形的對照來確認其結構。X 射線繞射也可以用來做定量的分析，用以決定樣品某一特定相所佔的大約比例，不過其儀器需要經校正程序。

將反應出來的聚丙烯高分子取適量粉末置於塗有凡士林之圓形凹槽的鋁板上，以玻璃片將樣品壓填刮平再置入儀器中測試，使用 X 光射線光源為銅靶 $K\alpha$ ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$) 射線，測量所使用的電壓為 40kV 與 30mA，以 $2^\circ/\text{min}$ 的掃描速度，以及掃描的角度範圍 $2\theta = 10^\circ \sim 26^\circ$ 進行分析，由繞射的波峰位置可以推測晶格型態與大小。

XRD 所使用的廠牌為日本 Shimazu 公司製造，型號為 XRD-600。

3-10 熱差式掃描卡量計分析實驗 (DSC)

熱差式掃描卡量計 (Differential Scanning Calorimeter)，簡稱 DSC，操作原理是將樣品盤和空盤置於可做固定升(降)溫速率或恆溫的加熱爐中，並通以穩定流速的氣體 (氮氣) 使爐內的氣體環境維持恆定，測定樣品在固定升(降)溫速率下加熱或冷卻，或以恆溫的方式進行。其熱焓量的變化，連續的以「能量差」的函數形式記錄下來。

熱分析方法在高分子的應用上相當廣泛。利用 DSC 的分析方法可以很快的獲得高分子聚合物的熔點 (T_m)、玻璃轉移溫度 (T_g)、結晶溫度 (T_c)、轉變的焓 (ΔH)、相平衡及熱穩定性。當樣品發生熔融、蒸發、結晶、相轉變等物理或化學變化時，常會伴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差，熱分析圖譜中將會出現吸熱或放熱區間，進而可推測樣品之性質。本分析是為量測 PP 的熔點 (T_m) 與結晶溫度 (T_c)。

本儀器之廠牌為 Perkin Elmer，型號為 Pyris 1。

操作條件：

樣品重：約 5 毫克

升溫速率：5°C/min

溫度範圍：30°C~180°C，且在 30°C 及 180°C 均持溫 5min。

3-11 光學顯微鏡 (Optical Microscope, OM)

顯微鏡結構 (如圖 3-5) 是由一系列的透鏡及物鏡，來放大觀測的物體，再把形成的影像投射到目鏡上，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。同時可以藉由顯微鏡裝設偏光板，觀察產物的結晶狀態，亦可利用顯微鏡用的加熱平台將產物升溫至融熔態，藉以觀看當中是否有不熔物體，最後可以利用尺規將所拍攝到的物品大小標示出來。

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，蓋上蓋玻片置於 170°C 中融熔 1 小時。再調整溫度降至 140°C 讓產物再結晶 24 小時，即可於偏光板下觀察結晶情況。

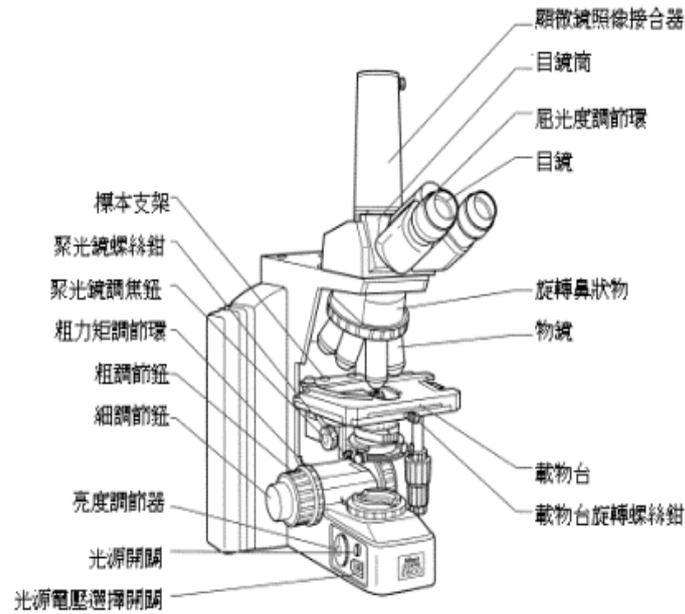


圖 3-5 光學顯微鏡及其各部位名稱

3-12 密度分析

密度分析是為了得到丙烯聚合反應出來的聚丙烯是否達到商業上對聚丙烯的密度標準與各次反應結果品質是否穩定。

測試方式為先測量當時的水溫，設定水溫之後儀器會自動算出當時水的密度。之後在空氣中秤樣品重量，由儀器儲存該數據然後再將樣品置於水中，因為水的浮力，使得秤得的重量會改變，經由儀器的計算可以得到樣品的密度。

藉由樣品測得的密度再與市面上聚丙烯密度做比較，辨別聚合物是否符合商用聚丙烯的標準。

本分析是採用日本 MIRAGE 型號 SD-120L 的電子比重計。