

## 摘要

本論文是探討兩種金屬茂觸媒和三種雙金屬茂觸媒系統催化丙烯聚合反應之研究，利用含浸法製備奈米級支撐型觸媒，進行泥漿式之聚合反應。本研究改變觸媒種類、助觸媒種類、反應溫度、反應時間、載體表面積、鍛燒溫度六種變因對產量的影響，並對觸媒及高分子物化性(包括 DSC、黏度分子量、XRD、ICP-AES、NMR、OM、FESEM 等分析)的探討。

本研究發現使用  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒 (B觸媒) 有最高之產量，但其聚合產物物性不佳，然而使用  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒 (A觸媒) 雖可以明顯提高產物之物性，但是其活性低，造成產量不佳，因此使用三種雙金屬茂觸媒可以解決其兩難的問題，不但提高活性也可以提升物性，其中又以 A:B=2:1 之混合觸媒效果最佳。助觸媒方面雖然添加 MAO 優於添加 TEA，但由於 MAO 不易取得且昂貴，因此本研究使用 A:B=1:1 之混合觸媒與 TEA 助觸媒之反應系統中，找到反應最佳提升產量與活性之條件，有利於減少昂貴之  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  活性物與助觸媒 MAO 之使用量，進而提升其產物及生產成本之競爭力。

## Abstract

The purpose of this thesis is to study two metallocene and three binary metallocene catalysts for propylene polymerization and to use the impregnation method for preparing nano silica supported catalyst. The polymerization was carried out in a slurry reactor. We studied the effect of catalyst types, cocatalysts types, reaction temperature, reaction time, support types and calcination temperature on polymer yield. We characterized the catalysts and polymer with a variety of techniques, including DSC, viscometer, XRD, ICP-AES, NMR, OM, and FESEM.

We found that  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  catalyst (catalyst B) had the best yield, but its product did not have high melting point ( $T_m$ ).  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  catalyst (catalyst A) raised  $T_m$ , but its activity was too low. Binary metallocene catalysts solved the problems. The use of binary metallocene catalysts not only increased activity but also raised  $T_m$ . The A:B=2:1 mix catalyst had the best results. Although MAO is better than TEA, MAO is expensive. To use the A:B=1:1 mix catalyst and TEA cocatalyst system decreased  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  and MAO consumptions and improved the process competitiveness.

## 誌謝

回顧碩士班兩年，從一開始在研究領域中摸索，到現在對研究有系統的規劃，而對於實驗也從陌生到熟悉，我常以為，學如逆水行舟，而今輕舟已過萬重山。一路行來，點滴在心，而這部論文的完成，要感謝的人真的很多，僅將誌謝獻給每一個曾經在我的人生路上給我鼓勵的你們。

首先最感謝的是指導教授李國禎老師兩年來辛苦指導與費心指正，不只使我學會從事研究的態度與方法，還提供許多寶貴的意見，使我獲益良多。在此致上最誠摯的謝忱！

感謝口試委員王奕凱老師與吳榮宗老師，給予學生在論文撰寫的盲點上一一剖析，並指正論文中的缺失與卦漏之處，且提出修正方針讓學生整體論文更加充實，誠摯感謝。

此外，更有賴許多朋友的精神支持，甚或實質協助，我才能順利完成學業，感謝實驗室的啟倫、玉如、怡德同學與 104 實驗室的華良學長與其他實驗室同學對於實驗上的建議及幫忙。此外

在實驗低潮時刻，更加感謝容慈給我的精神鼓勵與關懷。以及中興大學貴儀中心簡美月小姐的熱心幫忙下，使得實驗與論文能如期完成，由衷感謝。

最後要感謝我的父母與家人，若不是他們長久以來的支持，不可能有我今天的小小成果，謹以此篇論文表達內心最誠摯的感激。

# 目錄

中文摘要-----	I
英文摘要-----	II
誌謝-----	III
目錄-----	V
表目錄-----	IX
圖目錄-----	XII
第一章 緒論-----	1
1-1 前言-----	1
1-2 聚丙烯簡介-----	4
1-3 研究目的-----	7
第二章 文獻回顧 -----	9
2-1 前言-----	9
2-2 有機金屬茂觸媒-----	10
2-3 助觸媒甲基氧化鋁 (MAO) 之介紹-----	13
2-4 Metallocene 觸媒反應機構-----	16
2-5 金屬茂觸媒的優點-----	18

2-6 金屬茂觸媒的發展-----	22
2-7 聚丙烯製造技術-----	25
2-8 載體之簡介-----	28
2-9 黏度分子量-----	30
第三章 實驗系統-----	32
3-1 實驗設計-----	32
3-2 實驗藥品及設備-----	33
3-2.1 實驗氣體與液體-----	33
3-2.2 實驗藥品-----	34
3-2.3 實驗儀器-----	35
3-2.4 儀器設備裝置圖-----	36
3-3 載體製備-----	38
3-4 觸媒的製備-----	38
3-5 丙烯聚合反應-----	41
3-5.1 助觸媒為 MAO 的丙烯聚合反應-----	41
3-5.2 助觸媒為 TEA 的丙烯聚合反應-----	42
3-6 黏度分子量實驗-----	44
3-7 掃瞄式電子顯微鏡 (SEM) / 場發射掃瞄式電子顯微鏡 (FESEM) 分析-----	46

3-8 微差掃描式分析儀(DSC)實驗-----	48
3-9 光學顯微鏡(OM)實驗-----	49
3-10 核磁共振儀(NMR)-----	50
3-11 X 射線繞射(XRD)實驗-----	52
3-12 感應耦合電漿原子發射光譜分析法(ICP-AES)-----	54
第四章 結果與討論-----	55
4-1 鍛燒溫度對聚合反應產量之影響-----	56
4-2 載體表面積之影響-----	58
4-2.1 對聚合反應產量之影響-----	58
4-2.2 對物性之影響-----	60
4-3 不同觸媒或觸媒比例之影響-----	65
4-3.1 對活性物吸附量之影響-----	65
4-3.2 對聚合反應產量影響與活性之比較-----	66
4-3.3 對物性之影響-----	69
4-4 助觸媒種類之影響-----	78
4-4.1 TEA 與觸媒添加量對產量之影響-----	78
4-4.2 助觸媒種類對產量之影響-----	80
4-4.3 助觸媒種類對物性之影響-----	83
4-5 反應溫度之影響-----	87

4-5.1 對反應中添加純觸媒之產量影響-----	87
4-5.2 對反應中添加混合型觸媒之產量影響-----	90
4-5.3 對不同觸媒與觸媒比例之物性影響-----	93
4-6 反應時間之影響-----	109
4-6.1 對添加助觸媒 MAO 反應之產量影響-----	109
4-6.2 對添加助觸媒 TEA 反應之產量影響-----	111
4-6.3 對物性之影響-----	113
4-7 光學顯微鏡(OM)之分析-----	116
4-8 X射線繞射(XRD)之分析-----	118
4-9 場發射掃描式電子顯微鏡 (FESEM) 之分析-----	121
第五章 結果與建議-----	127
第六章 參考文獻-----	130
簡歷-----	134



## 表目錄

表 1-1 聚丙烯美國地區之價格優勢-----	2
表 1-2 不同分子排列之聚丙烯基本性質比較-----	6
表 2-1 茂金屬結構的演化-----	12
表 2-2 金屬茂觸媒應用在聚烯烴之全世界產能-----	23
表 2-3 商業化的金屬茂觸媒之技術產品及應用-----	24
表 2-4 商業量產之丙烯氣相聚合製程-----	25
表 3-1 氣體與液體純度與購買公司一覽表-----	33
表 3-2 藥品等級與製造廠商一覽表-----	34
表 3-3 儀器設備型號與製造廠商一覽表-----	35
表 4-1 載體（奈米級）在不同鍛燒溫度之產物重-----	57
表 4-2 不同反應溫度下及不同載體表面積對產率之影響-----	59
表 4-3 載體表面積對產物黏度分子量之影響-----	61
表 4-4 載體表面積對 $\%(\text{mmmm})$ 之影響（反應溫度 $50^{\circ}\text{C}$ ）	62
表 4-5 載體對產物熔點之影響-----	63
表 4-6 不同活性物質之活性物吸附量-----	66
表 4-7 反應溫度 $55^{\circ}\text{C}$ 下不同觸媒種類對產量之影響-----	67
表 4-8 不同觸媒之活性比較-----	68

表 4-9 反應溫度 55°C 下不同觸媒種類對黏度分子量之影響--	71
表 4-10 觸媒種類對 %(m)之影響 (反應溫度 50 °C) --	72
表 4-11 觸媒種類對產物熔點之影響-----	74
表 4-12 觸媒添加量對產量之影響-----	79
表 4-13 0.03g Mix 1:1 下 TEA 添加量對產量之影響-----	79
表 4-14 不同溫度下兩種助觸媒之產量比較-----	81
表 4-15 不同溫度下兩種助觸媒之活性比較-----	81
表 4-16 助觸媒對產物黏度分子量之影響-----	84
表 4-17 助觸媒對 %(m)之影響-----	85
表 4-18 助觸媒對產物熔點之影響-----	85
表 4-19 兩種觸媒在不同反應溫度下對產量之影響比較-----	88
表 4-20 兩種觸媒在不同反應溫度下之活性-----	88
表 4-21 三種改良的混合型觸媒對產量影響之比較-----	90
表 4-22 三種改良的混合型觸媒在不同溫度之活性比較-----	91
表 4-23 兩種觸媒在不同反應溫度下對產物黏度分子量之影 響-----	96
表 4-24 三種改良型觸媒在不同反應溫度下對產物黏度分子 量之影響-----	96
表 4-25 反應溫度對 %(m)之影響 (Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 觸媒)	97

表 4-26 反應溫度對兩種觸媒聚合高分子熔點之影響-----	100
表 4-27 反應溫度對三種改良的混合型觸媒聚合之產物熔點 影響-----	100
表 4-28 反應時間與產量之關係（奈米級）-----	110
表 4-29 反應時間與產量之關係（表面積 300m <sup>2</sup> /g）-----	110
表 4-30 反應時間與產量之關係（奈米級）-----	111
表 4-31 反應時間對產物黏度分子量之影響-----	114
表 4-32 反應時間對產物熔點之影響-----	115

## 圖目錄

圖 1-1 1980 年至 1998 年世界之聚丙烯產量趨勢-----	3
圖 1-2 聚丙烯的三種立體分子結構-----	4
圖 1-3 三種不同聚丙烯分子排列之 X 光繞射分析-----	5
圖 1-4 同排聚丙烯之紅外線光譜圖-----	6
圖 2-1 第一個 metallocene 化合物:ferrocene 之結構示意圖----	9
圖 2-2 MAO 之直鏈狀與環狀結構圖-----	13
圖 2-3 甲基氧化鋁烷基化活化金屬茂觸媒-----	14
圖 2-4 (a) isotactic PP 與 (b) syndiotactic PP 之反應機構-----	17
圖 2-5 不同種類聚烯烴觸媒對分子量分布的影響-----	18
圖 2-6 constrained geometry catalyst 結構示意圖-----	19
圖 2-7 $C_2$ 對稱性及 $C_s$ 對稱性之 Metallocene 觸媒-----	20
圖 2-8 Union Carbide 流體化床製程-----	26
圖 2-9 Two Loops in series Reactor-----	27
圖 2-10 二氧化矽表面官能基之結構示意圖 (a) 孤立型矽羥 基 (b) 二羥型矽羥基 (c) 鄰位型矽羥基 (d) 甲矽 烷氧基-----	28
圖 2-11 二氧化矽表面之官能積經熱處理後之變化圖-----	29

圖 2-12 Mark-Houwink 方程式圖解極限黏度-----	31
圖 3-1 高溫鍛燒爐系統-----	36
圖 3-2 手套箱裝置示意圖-----	36
圖 3-3 聚合反應實驗裝置圖-----	37
圖 3-4 觸媒製作流程圖-----	40
圖 3-5 聚合反應流程圖-----	43
圖 3-6 光學顯微鏡及其各部位名稱-----	49
圖 4-1 載體鍛燒溫度對產量之關係圖-----	57
圖 4-2 不同載體對產率之關係圖-----	59
圖 4-3 載體表面積對產物黏度分子量之關係圖-----	61
圖 4-4 Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 觸媒在 50°C 下聚合產物之NMR圖 (奈米級)-----	62
圖 4-5 Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 觸媒在 50°C 下聚合產物之NMR圖 (表面積 300m <sup>2</sup> /g)-----	63
圖 4-6 載體與產物熔點之關係圖-----	64
圖 4-7 不同觸媒對產量之關係圖-----	67
圖 4-8 不同觸媒與活性之關係圖-----	68
圖 4-9 不同觸媒對產物黏度分子量與產量之關係圖-----	71
圖 4-10 觸媒種類對%(mmmm)與產量之關係圖-----	72

圖 4-11 Mix2:1 觸媒在 50°C 下聚合產物之 NMR 圖-----	73
圖 4-12 Mix1:1 觸媒在 50°C 下聚合產物之 NMR 圖-----	73
圖 4-13 Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 觸媒在 50 °C 下聚合產物之NMR圖-----	74
圖 4-14 觸媒種類對產物熔點與產量之關係圖-----	75
圖 4-15 Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 觸媒在 55°C 聚合產物之DSC圖-----	75
圖 4-16 Mix 2:1 觸媒在 55°C 聚合產物之 DSC 圖-----	76
圖 4-17 Mix 1:1 觸媒在 55°C 聚合產物之 DSC 圖-----	76
圖 4-18 Mix 1:2 觸媒在 55°C 聚合產物之 DSC 圖-----	77
圖 4-19 Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 觸媒在 55 °C 聚合產物之DSC圖-----	77
圖 4-20 TEA 添加量與產量之關係圖-----	80
圖 4-21 不同反應溫度對產量之關係圖-----	82
圖 4-22 不同反應溫度對活性之關係圖-----	82
圖 4-23 助觸媒與產物黏度分子量之關係圖-----	84
圖 4-24 Mix 1:1 觸媒在 50°C 下聚合產物之 NMR 圖 (助觸媒 TEA) -----	85
圖 4-25 助觸媒對產物熔點之關係圖-----	86
圖 4-26 反應溫度對產量之關係圖-----	89
圖 4-27 反應溫度對反應活性之關係圖-----	89
圖 4-28 反應溫度對產物之關係圖-----	91

圖 4-29 反應溫度對活性之關係圖-----	92
圖 4-30 反應溫度對產物黏度分子量之關係圖-----	97
圖 4-31 反應溫度對%(m)之關係圖 (Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 觸媒)	98
圖 4-32 Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 觸媒在 30 °C 下聚合產物之NMR圖-----	98
圖 4-33 Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 觸媒在 40 °C 下聚合產物之NMR圖-----	99
圖 4-34 Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 觸媒在 70 °C 下聚合產物之NMR圖-----	99
圖 4-35 反應溫度對熔點之關係圖-----	101
圖 4-36 Mix 2:1 觸媒在 30 °C 聚合產物之 DSC 圖-----	101
圖 4-37 Mix 2:1 觸媒在 40 °C 聚合產物之 DSC 圖-----	102
圖 4-38 Mix 2:1 觸媒在 50 °C 聚合產物之 DSC 圖-----	102
圖 4-39 Mix 2:1 觸媒在 60 °C 聚合產物之 DSC 圖-----	103
圖 4-40 Mix 2:1 觸媒在 70 °C 聚合產物之 DSC 圖-----	103
圖 4-41 Mix 1:1 觸媒在 30 °C 聚合產物之 DSC 圖-----	104
圖 4-42 Mix 1:1 觸媒在 40 °C 聚合產物之 DSC 圖-----	104
圖 4-43 Mix 1:1 觸媒在 50 °C 聚合產物之 DSC 圖-----	105
圖 4-44 Mix 1:1 觸媒在 60 °C 聚合產物之 DSC 圖-----	105
圖 4-45 Mix 1:1 觸媒在 70 °C 聚合產物之 DSC 圖-----	106
圖 4-46 Mix 1:2 觸媒在 30 °C 聚合產物之 DSC 圖-----	106
圖 4-47 Mix 1:2 觸媒在 40 °C 聚合產物之 DSC 圖-----	107

圖 4-48 Mix 1:2 觸媒在 50 °C 聚合產物之 DSC 圖-----	107
圖 4-49 Mix 1:2 觸媒在 60 °C 聚合產物之 DSC 圖-----	108
圖 4-50 Mix 1:2 觸媒在 70 °C 聚合產物之 DSC 圖-----	108
圖 4-51 反應時間與產量之關係圖-----	110
圖 4-52 反應時間與產量之關係圖-----	112
圖 4-53 反應時間對產物黏度分子量之關係圖-----	114
圖 4-54 反應時間對產物熔點之關係圖-----	115
圖 4-55 Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 觸媒在 40 °C 聚合產物之 OM 圖-----	116
圖 4-56 Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 觸媒在 55 °C 聚合產物之 OM 圖-----	117
圖 4-57 Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 觸媒在 70 °C 聚合產物之 OM 圖-----	117
圖 4-58 Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 觸媒在 50°C 下聚合產物之 XRD 圖--	118
圖 4-59 Mix 2:1 觸媒在 50°C 下聚合產物之 XRD 圖-----	119
圖 4-60 Mix 1:1 觸媒在 50°C 下聚合產物之 XRD 圖-----	119
圖 4-61 Mix 1:2 觸媒在 50°C 下聚合產物之 XRD 圖-----	120
圖 4-62 Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 觸媒在 50°C 下聚合產物之 XRD 圖-----	120
圖 4-63 Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 觸媒聚合 0.5 小時產物之 FESEM 圖	122
圖 4-64 Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 觸媒聚合 1 小時產物之 FESEM 圖---	122
圖 4-65 Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 觸媒聚合 2 小時產物之 FESEM 圖---	123
圖 4-66 Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 觸媒聚合 0.5 小時產物之 FESEM 圖-----	123



圖 4-67 Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 觸媒聚合 1 小時產物之FESEM圖-----	124
圖 4-68 Mix 1:1 觸媒聚合 0.5 小時產物之 FESEM 圖 (MAO)	124
圖 4-69 Mix 1:1 觸媒聚合 2 小時產物之 FESEM 圖 (MAO)	125
圖 4-70 Mix 1:1 觸媒聚合 0.5 小時產物之 FESEM 圖 (TEA)	125
圖 4-71 Mix 1:1 觸媒聚合 2 小時產物之 FESEM 圖 (TEA) --	126

# 第一章 緒論

## 1-1 前言

聚合物(polymer)一詞乃衍生自希臘文，為”多項構件組合”之意。聚合物又可稱為高分子或巨分子 (macromolecules)，聚合物之分子是由許多較小而結構簡單之單位，稱為小分子(mer)或單體(monomer)，藉由共價鍵相互結合而成的高分子量物質。一般聚合物中常見的元素有碳(C)、氧(O)、氮(N)、氫(H)、氟(F)、氯(Cl)與矽(Si)等元素。在描述聚合物時，通常以構造單位(structural units)與重複單位(repeat units)表示之<sup>[1]</sup>。

聚合物應用方面主要可分為五大類：(1) 塑膠 (plastics)；(2) 橡膠(rubbers)；(3) 纖維 (fibers)；(4) 黏著劑 (adhesives)；(5) 表面處理 (surface finishing) 及保護性塗料 (protective coating)。聚合物可兼具多種用途，且有獨立之工業發展性，即可看出聚合物在現代生活中所占有之重要地位，在食衣住行育樂各方面比比皆是，諸如保麗龍餐具、輪胎、人造皮革、人造纖維、塑膠建材、電器用品外殼、運動器材等等，特殊用途如軟性隱形眼鏡、人工血管、人造皮膚、電子材料光阻劑、印刷電路基板、導電性聚合物等，通常可經由觸媒的改進以及加工方式不同，來影響其應用性質及範圍<sup>[1]</sup>。而聚烯烴是

現代日常用品中最重要的聚合物，尤其是聚乙烯和聚丙烯，占美國 1988 年 44% 的塑膠銷售量<sup>[2]</sup>。在 1990 年，聚丙烯和聚乙烯在工業上的產能達到 4500 萬公噸<sup>[3]</sup>，而目前台灣聚乙烯有高密度聚乙烯（HDPE）年產約 59.4 萬公噸，低密度聚乙烯（LDPE）年產約 42.5 萬公噸，線性低密度聚乙烯（LLDPE）年產約 54 萬公噸，至於聚丙烯根據工研院之統計年產約 102 萬公噸。

目前聚丙烯在國際上持續穩定成長（圖 1-1），尤其在亞洲區，加上聚丙烯的市場價格優勢驅動下（表 1-1），更加速金屬茂觸媒系統之研究，也讓聚丙烯的發展更多元化。

表 1-1 聚丙烯美國地區之價格優勢<sup>[4]</sup>

Competitive resin	PP Volumetric price advantage, cents/cu. in.	
	1983 to 1986	1990 to 1993
HDPE	- 0.1 to +0.2	+0.15 to +0.3
PS	- 0.1 to +0.5	+0.15 to +0.5
PVC	+0.05 to +0.4	+0.5 to +0.8
Average	0.14	0.4

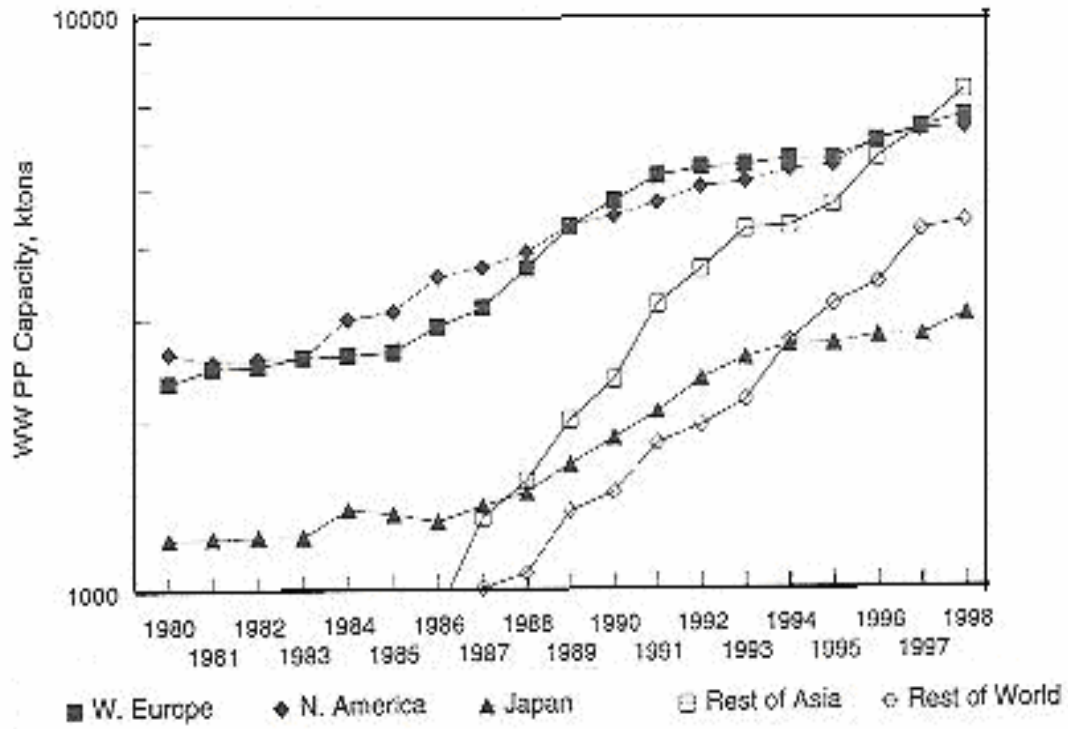


圖 1-1 1980 年至 1998 年世界之聚丙烯產量趨勢<sup>[4]</sup>

## 1-2 聚丙烯簡介

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

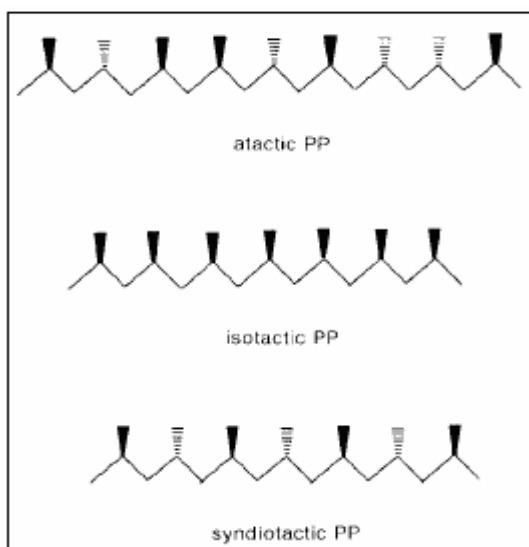


圖 1-2 聚丙烯的三種立體分子結構<sup>[5]</sup>

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 1-2 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 1-3 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。

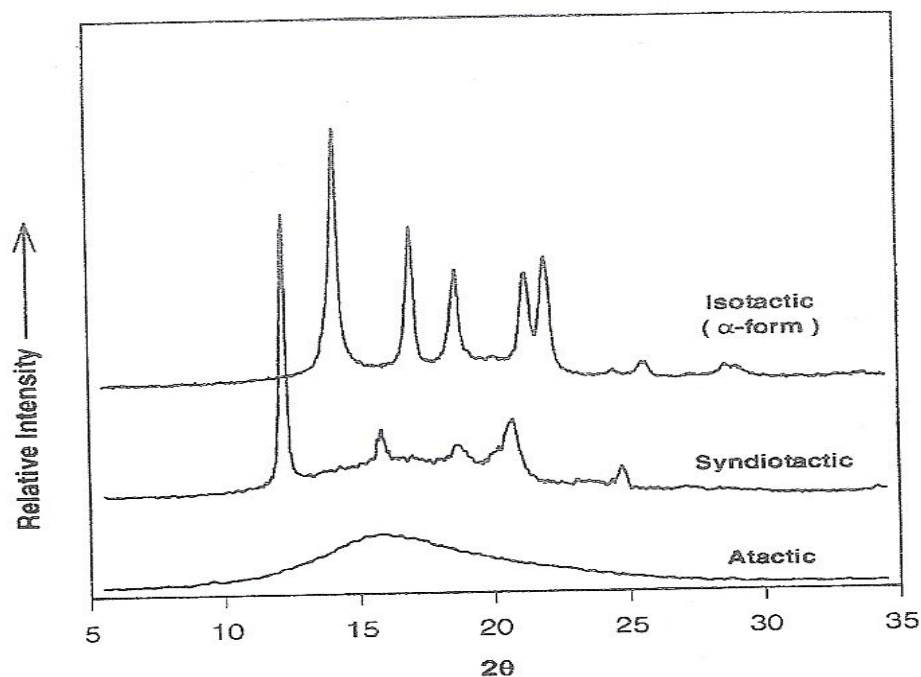


圖 1-3 三種不同聚丙烯分子排列之X光繞射分析圖<sup>[4]</sup>

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 1-4)為 1197、998 與  $840\text{cm}^{-1}$ <sup>[3]</sup>。表 1-2 可看出不同分子排列的聚丙烯之性質差異。

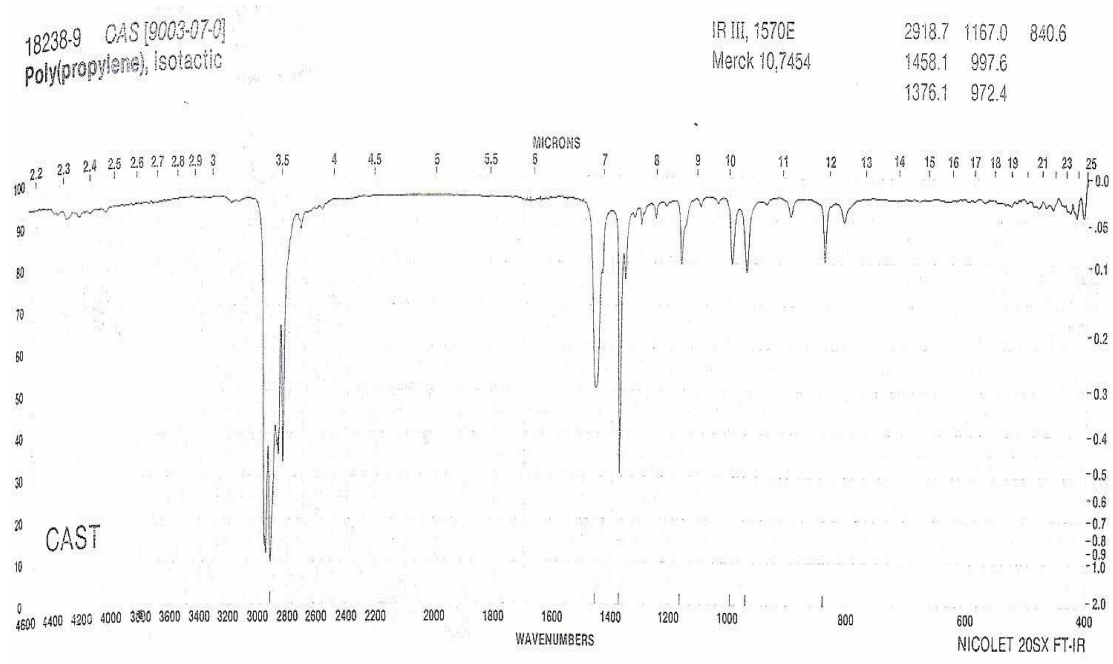


圖 1-4 同排聚丙烯之紅外線光譜圖 [6]

表 1-2 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 (°C)	165	135	---
溶解度 (在碳氫化合物中)	無	中	高
強度 (yield strength)	高	中	極低

### 1-3 研究目的

各種民生用品需求提高，帶動高分子市場的需求日增，因此聚丙烯在國際上持續穩定成長，尤其在亞洲區，加上聚丙烯的市場價格優勢驅動下，更加速金屬茂觸媒系統之研究，也讓聚丙烯的發展更多元化。而金屬茂觸媒可以合成以往齊格勒-那達系統所不能達到的優點，然而實驗中必須加入助觸媒甲基氧化鋁 (MAO)，來活化金屬茂觸媒，才能提高活性達到良好的產量。

實驗中所需之兩種活性物質和甲基氧化鋁之價格不便宜，尤其是其中 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 活性物質的價格更為昂貴，因此，本研究主要目的有三個：

- (1) 即是在探討支撐型金屬茂觸媒在不同表面積之載體或不同反應溫度下對反應產量之影響以及不同反應條件下對反應產量與產物之物化性之影響，期能獲得最佳之觸媒製備條件及最佳聚合反應條件。
- (2) 由於 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒聚合出的產物物性很好，但其價格為 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒價格貴約 14 倍左右，因此利用改良的混合型觸媒以降低實驗成本並可提高觸媒活性，以期能獲得最佳之觸媒製備條件及反應條件。



(3) 目前最好的助觸媒是甲基氧化鋁，能去除反應中不純物及有效活化金屬茂觸媒，但是其助觸媒價格昂貴且取得不易，因此，尋找另一替代助觸媒，期能獲得最佳反應條件並降低成本，以提升產品競爭力與附加價值。

## 第二章 文獻回顧

### 2-1 前言<sup>[7]</sup>

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（圖 2-1）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。而由 ferrocene 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<sup>[5]</sup>

## 2-2 有機金屬茂觸媒 <sup>[8][9][10][11]</sup>


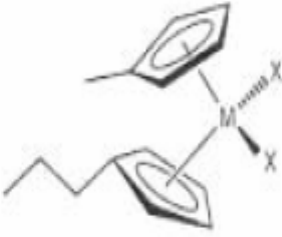

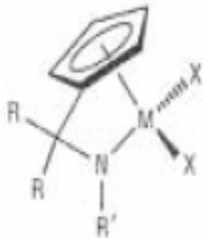
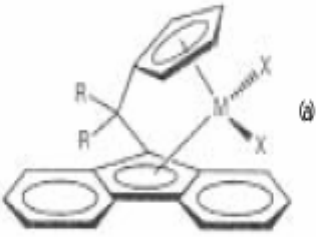
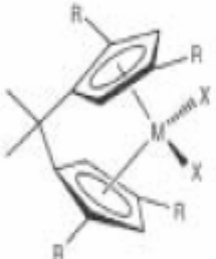
Ziegler-Natta觸媒商業化應用後，從最原始的第一代發展到第四代，增加了觸媒的活性、耐毒性及選擇性。但直到近年來，配位聚合觸媒才又有一次重大突破，也就是有機金屬茂觸媒之發現。第一個 metallocene 化合物是在 1951 年被發現 ferrocene ( $(C_5H_5)_2Fe$ )，1954 年 Wilkinson 與 Fisher 定出 ferrocene 的結構，發現此化合物為兩平行的 cyclopentadienyl (Cp) 配位基，中間以  $\pi$  鍵鍵結一個鐵離子，經由 ferrocene 的結構分析，metallocene 被定義為凡兩個 Cp 配位基以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)”。

在聚合觸媒中，最常用使用之金屬離子有鈦 (Ti)、鋯 (Zr)、鈦 (Hf)、釷 (Sc)、釷 (Y)、鐳 (Yb)、釷 (Sm)、鈾 (U) 及釷 (Th) 等。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 列舉近了 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 [8]

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	及高分子量 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 FP
Early 1990s		高度同規立構	用來商業產製同規立構 FP

## 2-3 助觸媒甲基氧化鋁 (MAO) 之介紹<sup>[9][11]</sup>

最常用的助觸媒是 methylaluminoxane (MAO)，它是由三甲基鋁水合而得到的寡聚合物，含有 Al-O-Al 鍵結。此寡聚的結構還未廣泛研究出來，但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 2-2），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。

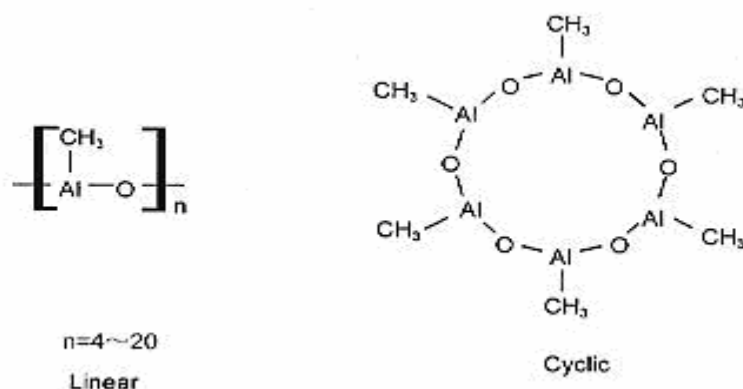


圖 2-2 MAO之直鏈狀與環狀結構圖<sup>[9]</sup>

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 2-3）：

(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，成為路易斯酸，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。

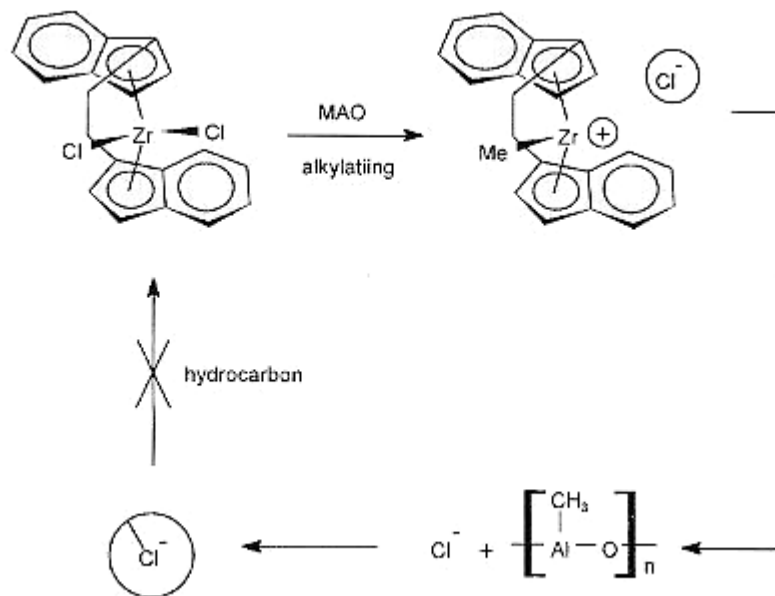


圖 2-3 甲基氧化鋁烷基化活化金屬茂觸媒<sup>[9]</sup>

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<sup>[5][11]</sup>

由圖 2-4 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環戊二烯配位基，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 syndiotactic PP。

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。

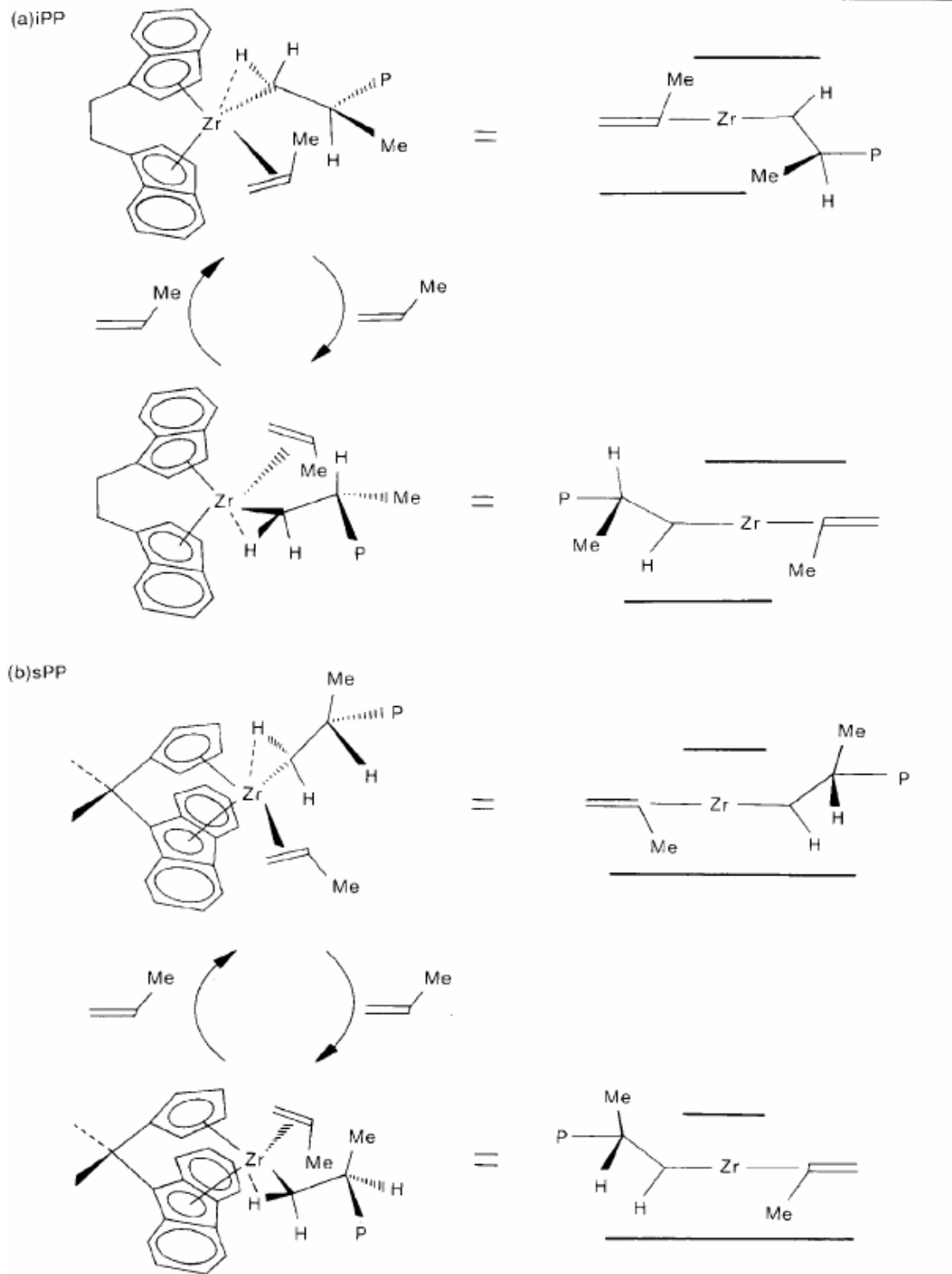


圖 2-4 (a) isotactic PP與 (b) syndiotactic PP之反應機構<sup>[5]</sup>

## 2-5 金屬茂觸媒的優點 <sup>[5][9][11]</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 2-5）械性質較佳。

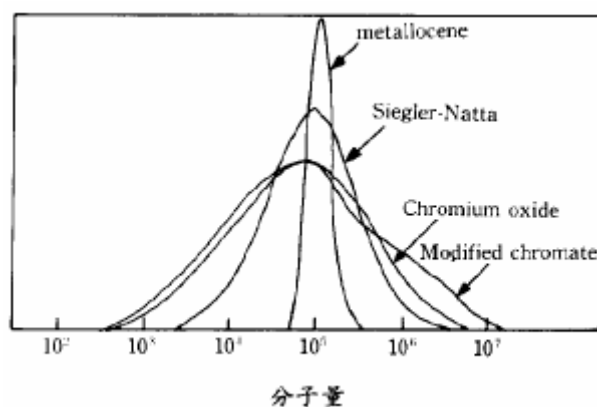


圖 2-5 不同種類聚烯烴觸媒對分子量分布的影響 <sup>[13]</sup>

- (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 聚合之共聚乙烯的密度

可以低到 0.86 左右，其中最著名的例子就是(圖 2-6)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 branch, 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。

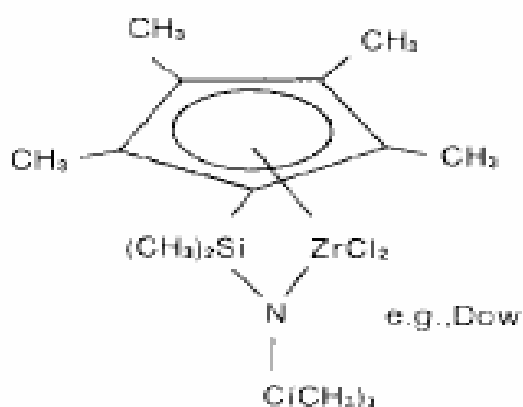


圖 2-6 constrained geometry catalyst結構示意圖 <sup>[5]</sup>

(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John、Ewen等人陸續發現一些具有 $C_2$ 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2-7）。

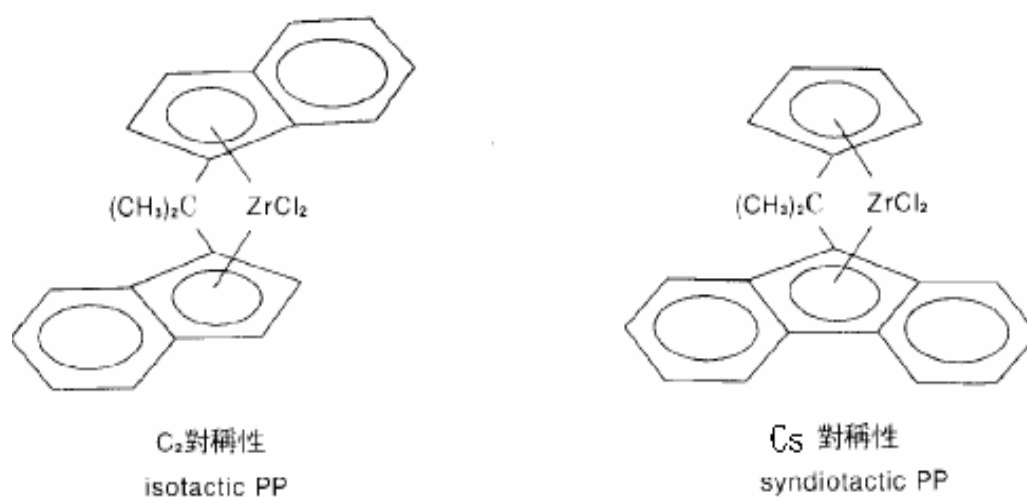


圖 2-7  $C_2$  對稱性及 $C_s$ 對稱性之Metallocene觸媒 [5]

(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氣性，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和基沒有影響。

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 金屬茂觸媒的發展 <sup>[2][5][12]</sup>

metallocene 觸媒自 1980 年開始發現在乙烯、丙烯聚合上之妙用後，到了 1991 年才有第一個商業化生產的實例出現。這是 Exxon 化學公司花費了上億美元的研發經費後，首度將 metallocene 觸媒系統用於 Exxon 公司位於美國路易士安耶州的高壓製程上，生產線型低密度聚乙烯(LLDPE)。這項新材料具有比傳統的聚乙烯較高的透光性、柔軟性、耐穿刺性及較佳的熱封特性等優點，可以應用到薄膜市場上，例如伸縮膜、收縮膜等。1993 年，Dow Chemical 也相繼推出 constrained geometry 觸媒系統應用到溶液法製程的商業化製程，在美國既有的聚乙烯廠生產。1995 年，Dow Chemical 公司又擴大了 constrained geometry 觸媒在溶液法製程的產能，每年約 37.5 萬噸的聚乙烯採用這種新型觸媒生產。1996 年，Exxon 化學公司也全力發展擴大了 metallocene 觸媒的效益，包括 Exxon 在美國德州廠的氣相製程已經每年以 10 萬噸的生產能力產製 metallocene based polyethylene，表 2-2 說明了金屬茂觸媒應用在聚烯烴之全世界產能狀況。

metallocene 觸媒的發展打破了歷年來 Ziegler Natta 觸媒獨佔烯烴生產方式，開創了均相觸媒在聚烯烴材料上之獨特技術。而助觸媒(MAO)之角色扮演的徹底研究，提供了聚烯烴聚合反應機制的完

善解釋。而首先被應用到商業化量產的產物就是聚乙烯，因為此類聚乙烯產品的機械、光學等性質均較傳統的聚乙烯為佳，且應用 metallocene 生產新世代因此 metallocene 觸媒所生產的材料將會在 film、wire、cable 及 medical device 市場上帶來直接的衝擊。而且應用 metallocene 生產新世代聚乙烯及聚丙烯可沿用聚乙烯及聚丙烯廠商現有的生產設備，或對現有設備作部分的修改即可進行生產，減少了另建新廠的投資風險，在表 2-3 為商業化的金屬茂觸媒之技術產品及其應用。

表 2-2 金屬茂觸媒應用在聚烯烴之全世界產能 <sup>[2]</sup>

Company	Region	Year of commercialization	Capacity (ton/year)
<b>Polyethylene</b>			
Dow	U.S.	1993	50,000
Exxon	U.S.	1995	100,000
Mitsui	Japan	1995	100,000
Mitsubishi	Japan	1994	100,000
Union Carbide	U.S.	1995	300,000
<b>Polypropylene</b>			
Chisso	Japan		20,000
Exxon	U.S.	1996	100,000
Hoeschst	Europe	1995	100,000
Mitsui Toatsu	Japan	1994-1995	75-100,000



表 2-3 商業化的金屬茂觸媒之技術產品及應用 <sup>[12]</sup>

金屬茂觸媒技術的產品	應用及市場
LLDPE	鑄型及吹製成型薄膜、收縮模、擠壓塗層
HDPE 及 MDPE (0.935~0.960g/ml)	旋轉及射出成型、吹製成型薄膜
VLDPE	熱封多層包裝膜、特殊的軟性薄膜
ULDPE	PP 改質、幾何薄膜
乙烯- $\alpha$ -烯烴塑橡體	PP 改質、控制滲透性的包裝膜
乙烯彈性體 ( 乙烯-辛烯 )	TPO 及 TPV，特別是汽車市場
丙烯彈性體和塑橡體	彈性鑄成膜、彈性纖維和織料、熱封層、聚合物改質
PP 和 PE 蠟	分散助劑、潤滑劑、油墨、拋光劑
Isotactic PP	射出成型、不織布、纖維、薄膜
Syndiotactic PP	標籤用之收縮膜、射出成型、接著劑
Syndiotactic PS	工程塑膠、PBT、聚縮醛、其他 EPT
環狀烯烴共聚體	阻隔性包裝膜和薄片、光學器材
EPDM	所有傳統 EPDM 市場

## 2-7 聚丙烯製造技術 <sup>[14][15]</sup>

在商業上丙烯聚合製程通常分為以下三類製程：

### 1. 氣相製程：

氣相法製備聚烯烴高分子，最早在 1957 年就已經有相關的研究，但一直要到 1968 年才由聯碳(Union Carbide)公司推出第一座氣相製程，稱為 Unipol Process。氣相製程最主要的困難點在於製程設計、氣/固相反應系統的掌握及產物物性的控制。商業化之氣相製程如表 2-4 所示。

表 2-4 商業量產之丙烯氣相聚合製程 <sup>[15]</sup>

	BASF*	Amoco/Chiso <sup>†</sup>	Union Carbide <sup>‡</sup>	Montell <sup>§</sup>
Process Medium	Novolen Gas	— Gas	UNIPOL Gas	SPHERIPOL Slurry-liquid monomer
Reactor Size	VSBR 25–50 m <sup>3</sup>	HSBR n/a	FBR n/a	Two loops in series 45 m <sup>3</sup> each loop
Catalysts used	TiCl <sub>3</sub> TiCl <sub>4</sub> /MgCl <sub>2</sub>	TiCl <sub>4</sub> /MgCl <sub>2</sub>	TiCl <sub>4</sub> /MgCl <sub>2</sub>	TiCl <sub>4</sub> /MgCl <sub>2</sub>
Temperature (°C)	50–100	57–93	n/a	70
Pressure (atm)	20–35	19–23	n/a	35–40
Reported yield (g/g cat)	10,000–20,000	Up to 30,000	Up to 40,000	Up to 50,000

Union Carbide 的氣相法是利用流體化床的反應器設計。將高活性載體觸媒利用氮氣注入反應器中，再把丙烯由反應器底部注入開始聚合反應。丙烯除了用來聚合也是用來冷卻及攪動反應器中的物質。

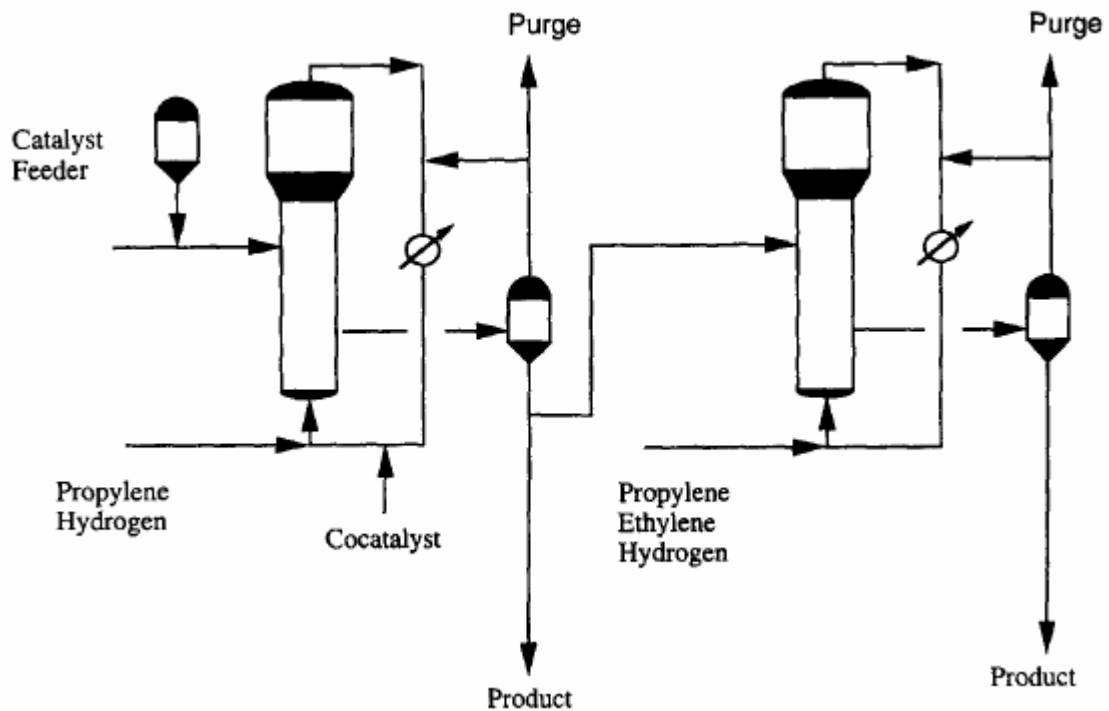


圖 2-8 Union Carbide流體化床製程 <sup>[15]</sup>

## 2. 溶液式(Solution)製程:

溶液式製程首先應用在低壓陰離子聚合反應，因為新材料之開發利用溶液式生產聚丙烯則漸漸成為烯烴類生產技術之一，到目前為止已有多家發展出各式溶液式製程生產聚丙烯，與其他(氣相與 Slurry Phase)製程方式比較上，溶液式製程最大的特色是在較寬廣的操作溫度下生產不同等級的烯烴類，一般而言氣相式和 Slurry 製程操作溫度空間大約是 30~50°C 而溶液式製程則可達 150°C，這表示可使用單一觸媒生產不同分子量的產品，大大減低觸媒的花費。然而溶液式製程最大缺點是在分離高沸點溶液時需要較高的能源成本。近年來在製程設計上突破瓶頸提高產能再加上高活性 metallocene 觸媒研發成

功，大大降低生產成本，因此溶液式製程受到全世界聚烯烴業者的注意。

### 3. 泥漿式 (Slurry) 製程:

Slurry 製程是在丙烯熔點溫度以下，而丙烯溶於有機溶劑進行，聚丙烯以細小顆粒析出。在過去三十年來有多種製程分別由各公司所研發並進行商業量產，但大致上再製程設計均大同小異，圖 2-9 為 Two Loops in series Reactor 示意圖。

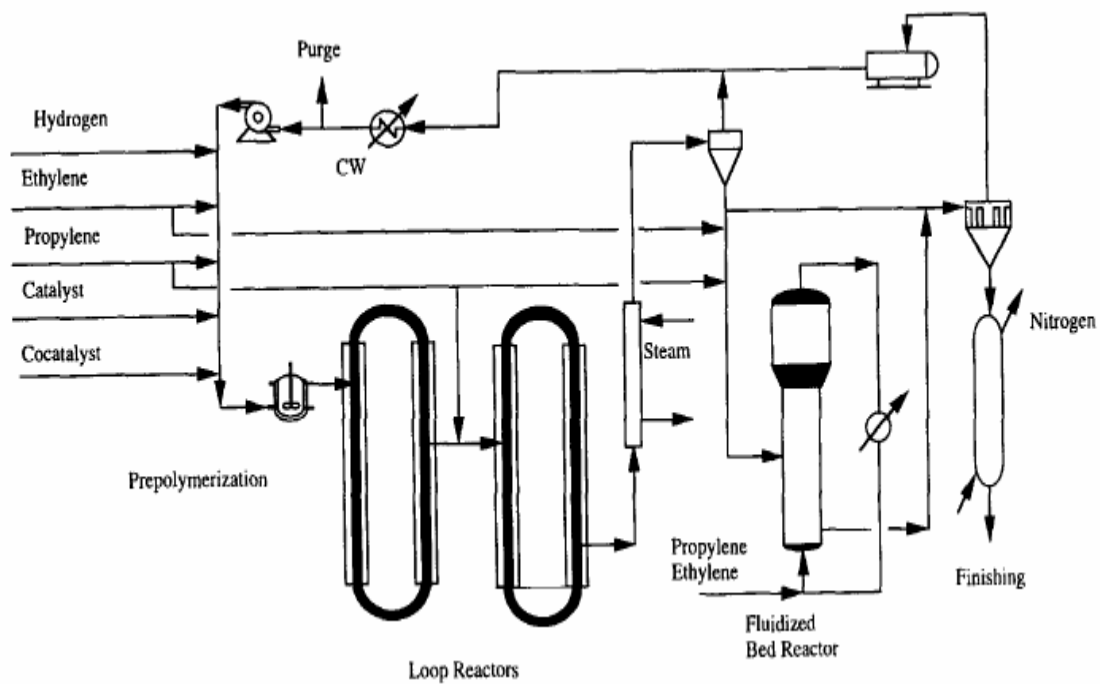


圖 2-9 Two Loops in series Reactor <sup>[15]</sup>

## 2-8 載體之簡介 <sup>【10】【16】</sup>

一般用來作為載體均具有多孔性，可用來增加觸媒之接觸面積，且均勻分散觸媒之活性物，而仍然保持其功效。而常用來作為載體的有分子篩(MCM-41、MCM-48)、氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、二氧化矽( $\text{SiO}_2$ )、氯化鎂( $\text{MgCl}_2$ )等。

顆粒大小、表面積、孔洞大小及分布是挑選適當載體之準則，對金屬茂觸媒系統來說，無定型及多孔性之二氧化矽是最好的載體，因二氧化矽具有高表面積、多孔洞、良好機械性質以及對反應之穩定性佳等優點。在二氧化矽之表面通常會有兩大類官能基，為甲矽烷氧基(siloxane group)與矽羥基(silanol group)。而矽羥基又可以分為三種形式：(1)孤立型(isolated silanol)(2)二羥型(geminal silanols)；(3)鄰位型(vicinal silanols)。此些官能基之結構如圖 2-10 所示。

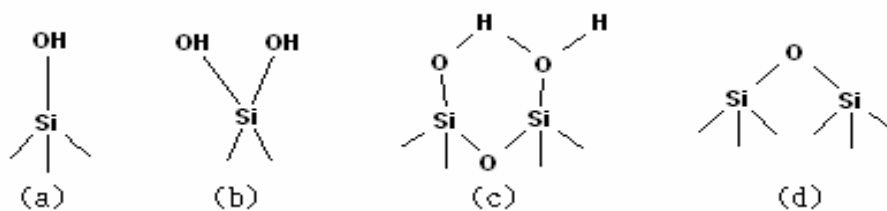


圖 2-10 二氧化矽表面官能基之結構示意圖 (a) 孤立型矽羥基

(b) 二羥型矽羥基 (c) 鄰位型矽羥基 (d) 甲矽烷氧基 <sup>【10】</sup>

二氧化矽之表面被這些官能基覆蓋，所以很容易吸收空氣中的水氣，但是這些物理性吸附可以在  $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$  之溫度下輕易地除去。在藉高於  $300^{\circ}\text{C}$  的鍛燒溫度將二氧化矽表面之官能基除去並留下熱穩定較高之孤立型矽羥基，以做為金屬茂觸媒之載體。圖 2-11 為二氧化矽表面之官能基經熱處理後之變化情形。

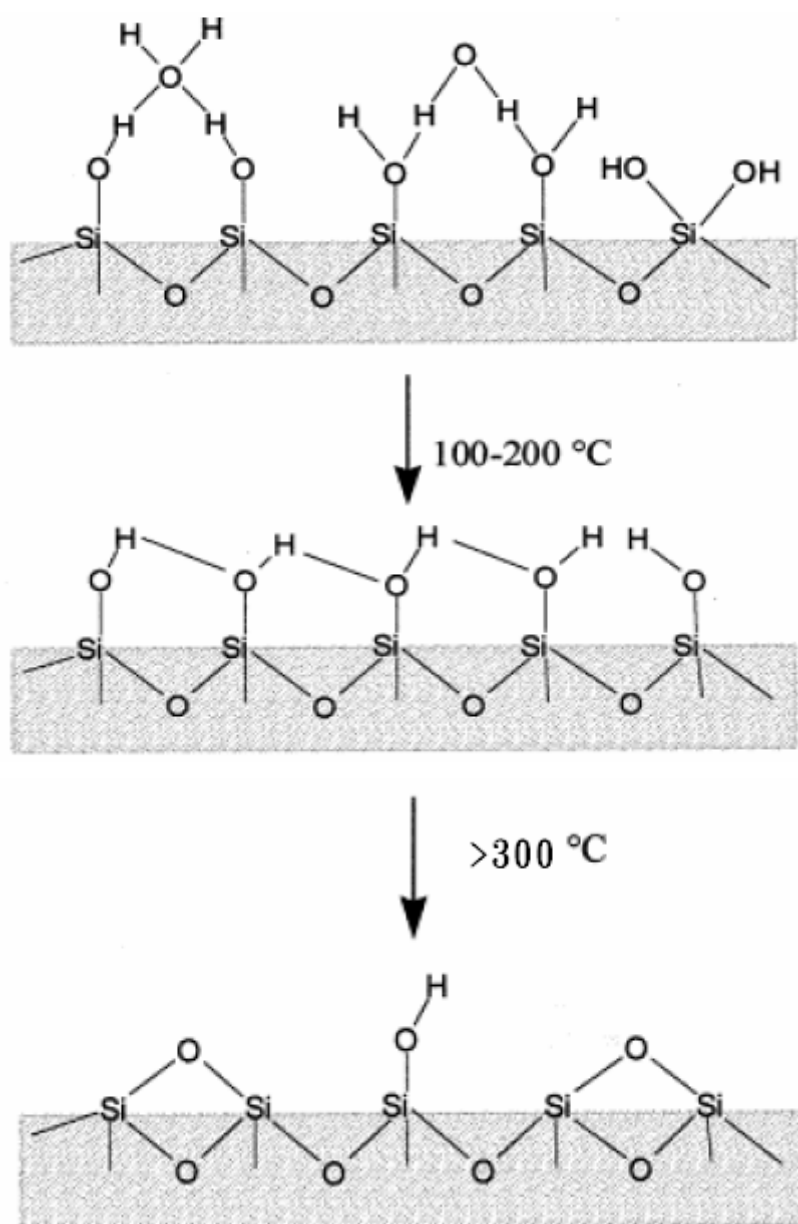


圖 2-11 二氧化矽表面之官能基經熱處理後之變化圖 [16]

## 2-9 黏度分子量

在決定聚合體分子量與其相關的資料當中，黏度的測定則為其中的方法之一，聚合體最明顯的性質便是黏度，因為在少量聚合體的情況下，它仍然具有相當高的黏度。

聚合物分子量與分子量分佈為決定高分子機械強度及物理性質的重要指標，一般測定分子量最長利用凝膠滲透層析儀(GPC, Gel Permeation Chromatography)來測知數目平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)及分子量分佈(MWD, Molecular Weight Distribution, Mw/Mn)，但由於聚丙烯結晶性很好，所以在室溫下不溶於任何溶劑，唯有在高溫下能微溶於臨二氯苯(o-dichlorobenzene)與 1,2,4-三氯苯(1,2,4-trichlorobenzene)中，雖然使用高溫 GPC 可以解決這項難題，但是高溫 GPC 也有極為昂貴、故障率高等不便因素，因此測定黏度後，再使用 Mark-Houwink 方程式(2.1)作圖(圖 2-12)求得極限黏度，最後再由 Mark-Houwink-Sakurada 方程式(2.2)換算黏度分子量是為一簡單方便的做法。

$$\eta_{in} = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{(\eta_{rel} - 1)}{C} \dots\dots\dots(2.1)$$

$$\eta_{in} = KM^a \dots\dots\dots(2.2)$$

其中 $\eta_{rel}$ :相對黏度 $\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$

$\eta_{sp}$ :  $\ln\eta_{rel}$

C: 濃度(g/dL)

$K=4.77 \times 10^{-4}$

$a=0.7$

K值與a值視溶劑與溶質的不同可由Polymer Handbook查得， $\eta_0$ 是純溶劑時的黏度， $\eta$ 是不同濃度時的黏度值。

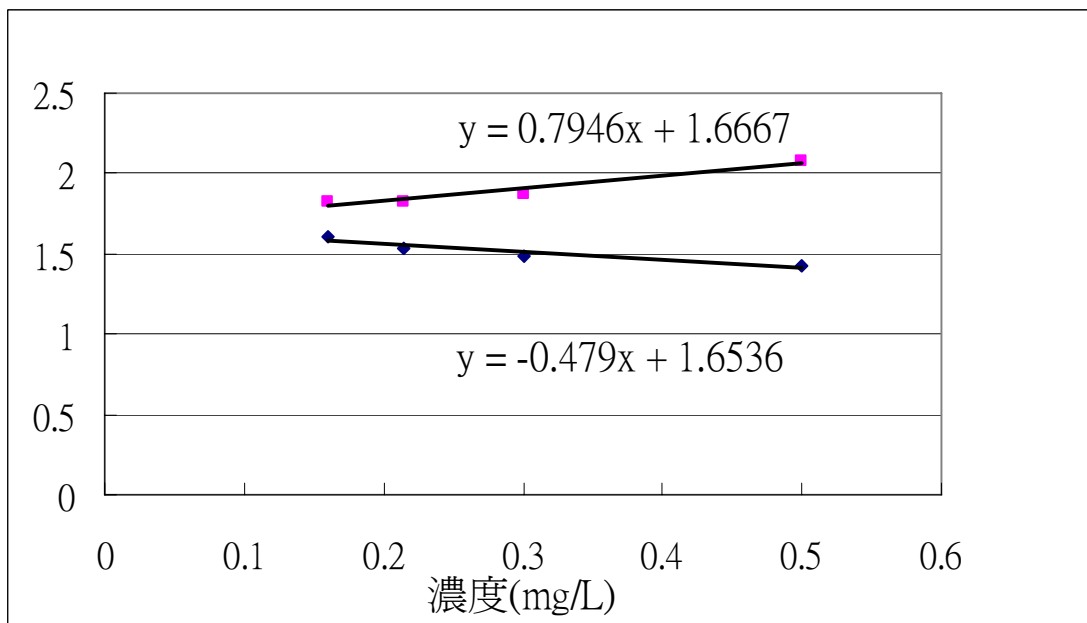


圖 2-12 Mark-Houwink 方程式圖解極限黏度



## 第三章 實驗系統

### 3-1 實驗設計

本實驗設計系統主要可分為下列十一個部份，第一項介紹實驗用之藥品及設備，第二至第四項為觸媒製備及聚合反應實驗，其餘第五至第十一項為產物的物性分析或觸媒特性分析：

- (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) 黏度分子量實驗
- (6) 掃瞄式電子顯微鏡 (SEM) /場發射掃瞄式電子顯微鏡(FESEM)
- (7) 微差掃瞄式分析儀(DSC)實驗
- (8) 光學顯微鏡(OM)實驗
- (9) 核磁共振儀(NMR)
- (10) X 射線繞射(XRD)實驗
- (11) 感應耦合電漿原子發射光譜分析法(ICP-AES)

## 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

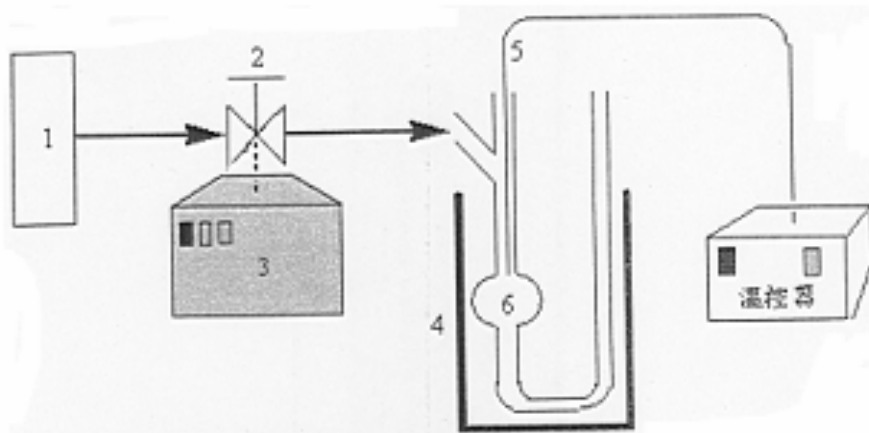
藥品	等級	製造廠商
Rac-Ethylenebis(indenyl)zirconium dichloride	試藥級	Strem
Rac-Dimethylsilybis(indenyl) zirconium dichloride	試藥級	Strem
三乙基鋁 (Triethylaluminum, TEA)	試藥級	Kanto Chemical
甲基氧化鋁 (Methylaluminoxane, MAO)	10% in Toluene	國喬提供
甲苯 (Toluene, C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )	無水 (99.8%)	Aldrich
甲醇 (Methanol, CH <sub>3</sub> OH)	98%	Acros
二氧化矽 (Silica gel)	15nm	Seedchem
二氧化矽 (Silica gel)	300m <sup>2</sup> /g	Strem
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	製造廠商
高溫鍛燒爐	訂製	登盈
高壓不銹鋼反應器	100ml	Parr
真空烘箱	5831-120	Nacpo
電子天平	B120S	Sartorius
毛細管動黏度儀	53110	SCHOTT GERATE
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 儀器設備裝置圖



- |            |             |
|------------|-------------|
| 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

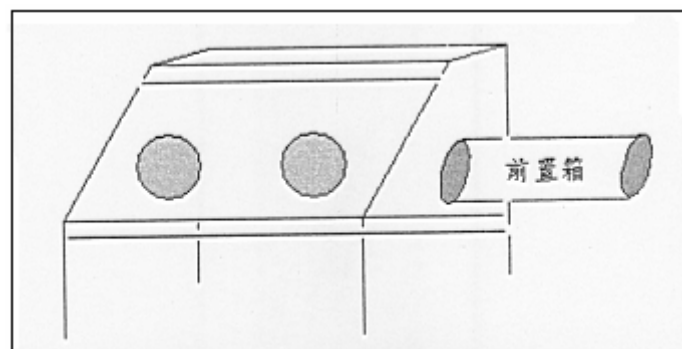
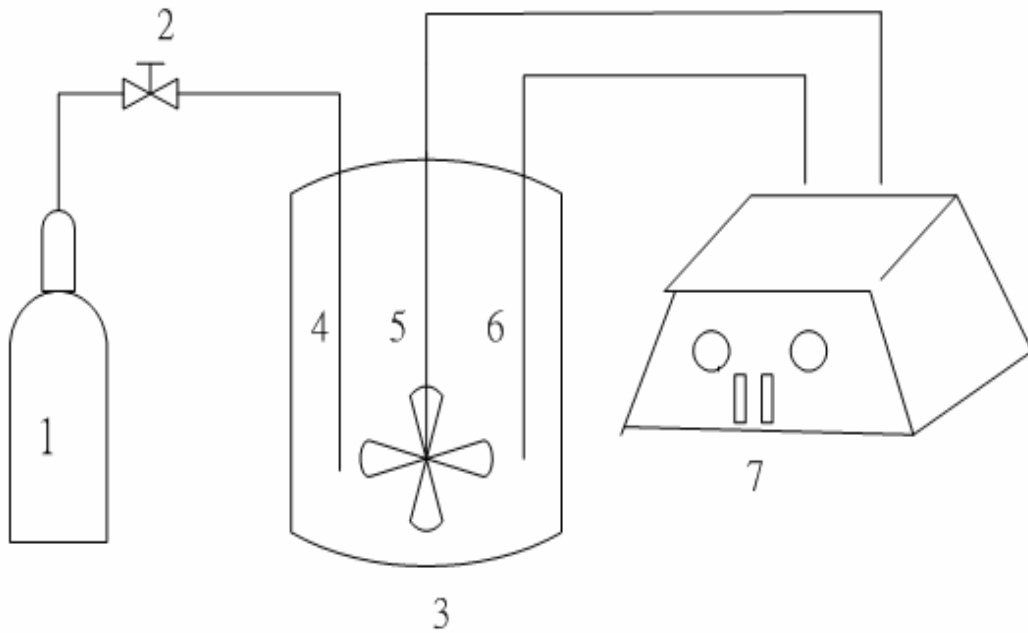


圖 3-2 手套箱裝置示意圖



- |             |               |
|-------------|---------------|
| 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 載體製備

本研究使用不同表面積與孔洞大小之Silica gel當作載體來製備觸媒，而其表面積分別為 300 m<sup>2</sup>/g、640 m<sup>2</sup>/g，而表面積為 640 m<sup>2</sup>/g 者為奈米級Silica gel，皆跟廠商購買而得。

### 3-4 觸媒的製備 <sup>[10][17][18]</sup>

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Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>與Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>兩種。其觸媒製備如下：

- (1) 取 0.5g 之載體放入 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，以去除水分。而選用鍛燒溫度有 300°C、400°C、450°C、500°C 與 600°C，載體為二氧化矽，其表面積有 300m<sup>2</sup>/g 與奈米級二氧化矽。
- (2) 將鍛燒後的二氧化矽置入手套箱，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。
- (2) 將經過步驟 2 處理之二氧化矽用甲苯沖洗 3 次，再取兩種活性物質依不同比例混合成 0.036g(混合比例請參閱下方)與 5ml 甲苯加入其中，混合均勻並在 50°C 下含浸 16 小時。

- 純 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 之活性物質 0.036g
- 純 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 之活性物質 0.036g
- Mix 2:1 為 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 與 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 重量比 2:1 之活性物質 0.036g
- Mix 1:1 為 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 與 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 重量比 1:1 之活性物質 0.036g
- Mix 1:2 為 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 與 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 重量比 1:2 之活性物質 0.036g

(4) 利用甲苯沖洗三次，乾燥後即得所需的觸媒。



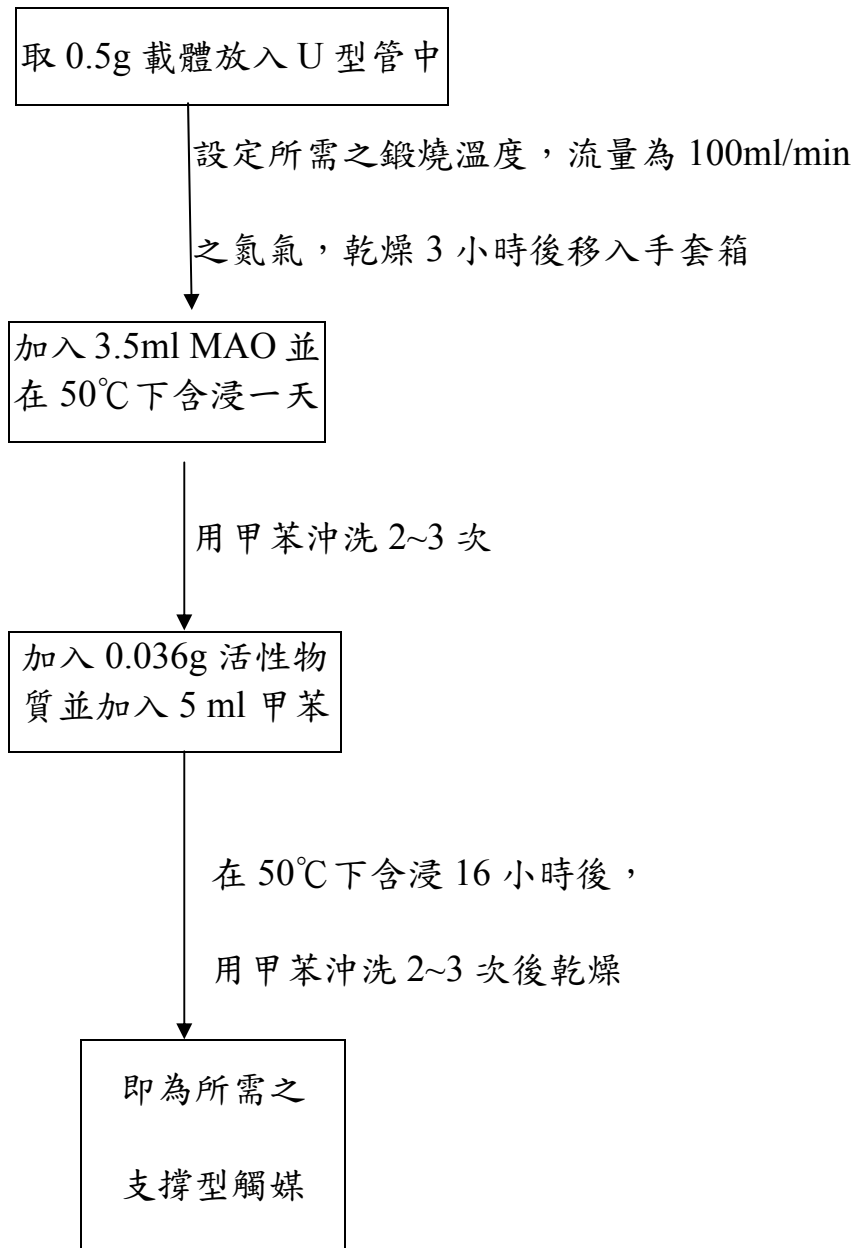


圖 3-4 觸媒製作流程圖

## 3-5 丙烯聚合反應

### 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。

Step 2~5 在手套箱內操作

(2) 將 50ml 無水 toluene 加入反應器中。

(3) 將 0.01g 觸媒加入反應器中。

(4) 加入 0.04ml MAO。

(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。

### 3-5.2 助觸媒為TEA的丙烯聚合反應 【10】【17】【19】【20】【21】

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，而攪拌速度和溫度是利用 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。

聚合反應實驗步驟如下：

(1) 將反應器以 110°C 乾燥 24 小時。

Step 2~5 在手套箱內操作

(2) 將 50ml 無水 toluene 加入反應器中。

(3) 將 0.03g 觸媒加入反應器中。

(4) 加入 0.04ml TEA。

(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。

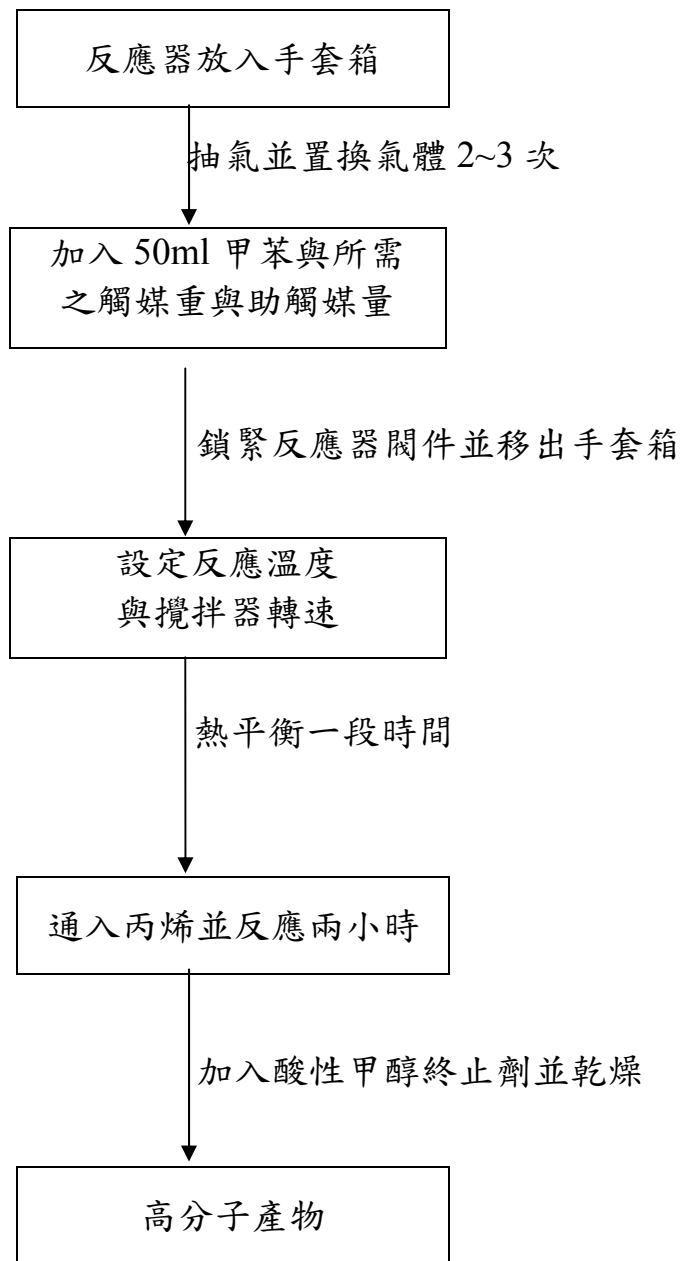


圖 3-5 聚合反應流程圖

### 3-6 黏度分子量實驗

本分析分成三個部分，第一個部分是相對黏度測定，第二個部分是將測得的相對黏度作圖得到極限黏度，第三個部份將極限黏度換算成黏度分子量。

(A) 測量相對黏度：

1. 將 15 ml 以 45 $\mu$ m 過濾膜過濾過的鄰二氯苯倒入 135 $^{\circ}$ C 恆溫的自動黏度儀中測量 $t_0$ 。
2. 將 0.075 g 的 PP 溶於 15 ml 鄰二氯苯，以 45 $\mu$ m 過濾膜過濾，然後將過濾過 15ml 濃度 0.5 g/dL 的溶液倒入 135 $^{\circ}$ C 恆溫的自動黏度儀中測量 $\eta_1$ 。
3. 將 10 ml 以 45 $\mu$ m 過濾膜過濾過的鄰二氯苯倒入 135 $^{\circ}$ C 恆溫的自動黏度儀中，配成濃度 0.3 g/dL 的溶液，然後測量 $\eta_2$ 。
4. 將 10 ml 以 45 $\mu$ m 過濾膜過濾過的鄰二氯苯中倒入 135 $^{\circ}$ C 恆溫的自動黏度儀中，配成濃度 0.214 g/dL 的溶液，然後測量 $\eta_3$ 。
5. 將 10 ml 以 45 $\mu$ m 過濾膜過濾過的鄰二氯苯中倒入 135 $^{\circ}$ C 恆溫的自動黏度儀中，配成濃度 0.16 g/dL 的溶液，然後測量 $\eta_4$ 。

(B) 作圖得到極限黏度：

利用Microsoft Excel將各個 $\eta_{sp}/C$ 與 $\eta_{rel}/C$ 對濃度作圖，畫出趨勢線即可得當濃度趨近零時之極限黏度。

(C) 換算黏度分子量：

利用 Mark-Houwink-Sakurada 方程式換算黏度分子量。

### 3-7 掃描式電子顯微鏡 (SEM) /場發射掃描式電子顯微鏡 (FESEM)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。

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鏷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。

當在真空中的金屬表面受到  $10^8$  V/cm 大小的電子加速電場時，會有可觀數量的電子發散出來，此過程即場發射，其原理是高電場使電子的電位障礙 Schottky 效應，亦即使能障寬度變窄，高度變低，

因此電子可直接“穿隧”通過此狹窄能障並離開陰極。場發射電子是由很尖銳的陰極尖端所發射出來，因此可得極細且又具高電流密度的電子束，其亮度可達熱游離電子槍的數百倍或甚至千倍。

本實驗都是在中興大學國科會貴重儀器中心完成。廠牌分別是日本JEOL 公司製造，型號JSM-6700 F 與飛利浦公司XL-40FEG。



### 3-8 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  $30^{\circ}\text{C}$ ，終點溫度為  $160^{\circ}\text{C}$ ，定溫速率  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  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。

### 3-9 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  $180^\circ$  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  $160^\circ\text{C}$  融熔 1 小時。再調整溫度降至  $130^\circ\text{C}$  讓產物在結晶 24 小時，即可於偏光下觀察結晶情況。

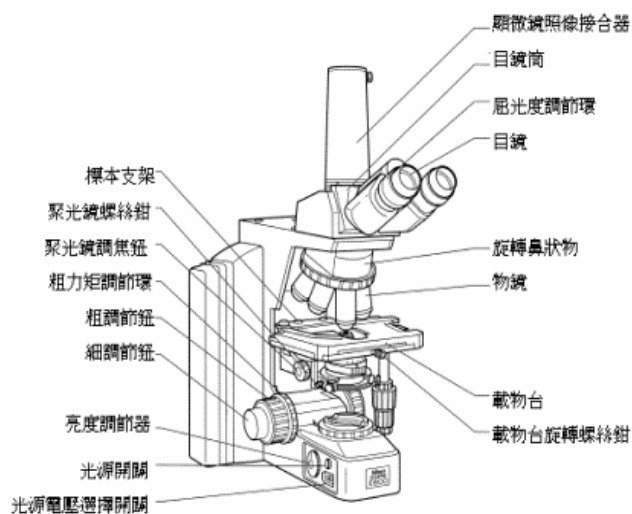


圖 3-6 光學顯微鏡及其各部位名稱

### 3-10 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，則在高能階上約有 999987 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。

### 3-11 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。

### 3-12 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 silica gel 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。

## 第四章 結果與討論

本研究主要探討有六種變因：(1) 觸媒、(2) 助觸媒、(3) 反應溫度、(4) 載體、(5) 鍛燒溫度、(6) 反應時間。而針對這六種變因對聚合反應產量、活性物之吸附量、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聚合反應產量之影響。
2. 變因為載體之表面積對聚合反應產量與物性之影響。
3. 變因為觸媒或觸媒比例對產量與物性之影響。
4. 變因為助觸媒種類對產量與物性之影響。
5. 變因為聚合反應溫度對聚合反應產量與物性之影響。
6. 變因為反應時間對聚合反應產量與物性之影響。
7. 光學顯微鏡(OM)之分析。
8. X射線繞射(XRD)之分析。
9. 場發射掃描式電子顯微鏡 (FESEM) 之分析。



## 4-1 鍛燒溫度對聚合反應產量之影響

為了得到較佳聚丙烯產量，所以製作觸媒的過程中，鍛燒溫度選擇是必須的。因此挑選鍛燒溫度 300 °C、400 °C、450 °C、500 °C、600 °C 作比較。聚合反應條件為 0.01 g 支撐型觸媒（活性物質為純  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ），助觸媒（MAO）0.4ml，反應溫度 55°C，聚合時間兩小時，攪拌速度 500rpm，壓力為 100Psi，載體為奈米級二氧化矽，結果如表 4-1、圖 4-1 所示。

從結果可知道載體在鍛燒溫度 300 °C 時，產物量明顯較少，可能是在此鍛燒溫度下，奈米級二氧化矽表面上所含的-OH group 數量還殘存一些，因此接上的MAO量受到限制，對於活化載體上的 metallocene 效用受到影響，然而載體在 400 °C~600 °C 鍛燒溫度下，所聚合的產物量並無很大差異，推斷在此溫度範圍中，奈米級二氧化矽表面上所含的-OH group 數量已經除去到一定量了。因  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒在參考文獻[10]中可知道鍛燒溫度 450°C 下有最佳產量，因此， $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒和混合型觸媒為與之比較，所以實驗之載體鍛燒溫度均為 450 °C。

表 4-1 載體（奈米級）在不同鍛燒溫度之產物重

鍛燒溫度 (°C)	產量 (g)
300	2.78
400	4.10
450	3.85
500	4.36
600	4.02

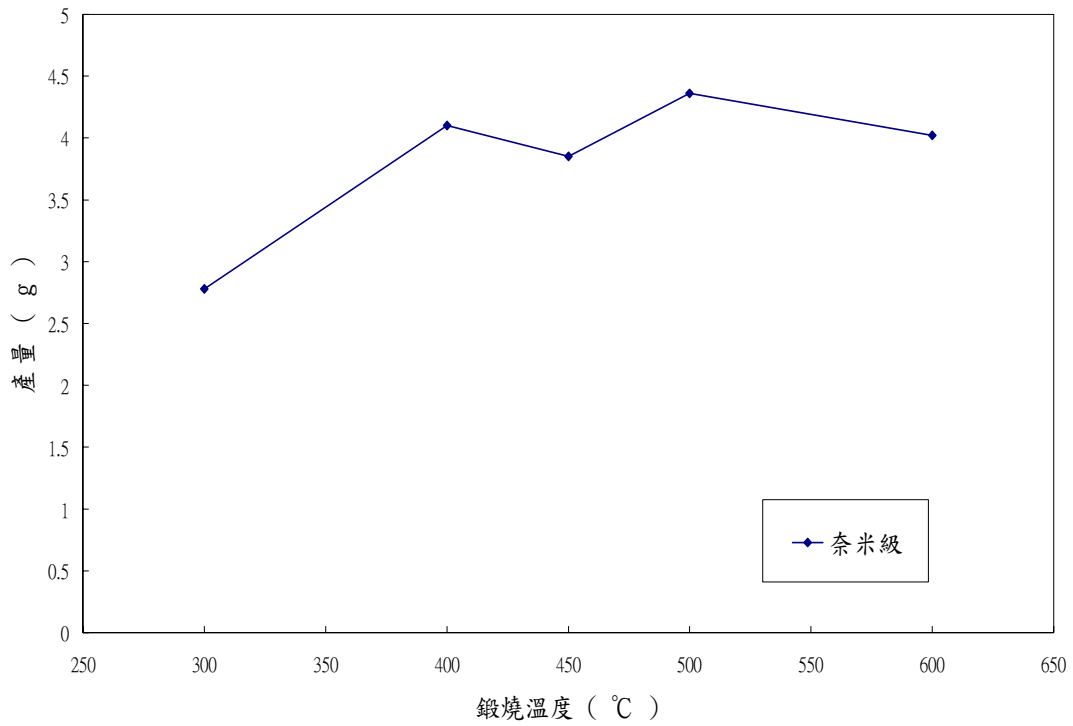


圖 4-1 載體鍛燒溫度對產量之關係圖

## 4-2 載體表面積之影響

在本實驗中，載體之表面積有兩種，分別為Silica gel-300 為Strem公司出產表面積為 300 m<sup>2</sup>/g；Nano Silica gel-600 為Seedchem公司出產，表面積為 640 m<sup>2</sup>/g的奈米級二氧化矽。而一般來說，表面積越大其孔洞越小，因此觸媒支撐於載體上亦會有所影響。

### 4-2.1 對聚合反應產量之影響

聚合反應條件為 0.01 g支撐型觸媒 ( $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 活性物)，助觸媒MAO 0.4 ml，聚合時間兩小時，攪拌速度 500 rpm，壓力 100Psi。而在不同反應溫度下，我們可清楚的發現（表 4-2、圖 4-2）奈米級二氧化矽的產量均優於表面積 300 m<sup>2</sup>/g二氧化矽的產量。且可以看到由於反應溫度越低時，會造成反應速率下降產量減少，而反應溫度超過 55 °C時，使得丙烯溶解度下降與觸媒活性降低的影響，造成產物減少，因此在反應溫度 55°C下，產量有極大值，即為最佳反應溫度。

表 4-2 不同反應溫度下及不同載體表面積對產率之影響

反應溫度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	奈米級二氧化矽聚合 之聚丙烯產量 (g)	$300\text{m}^2/\text{g}$ 二氧化矽聚合 之聚丙烯產量 (g)
40	1.85	0.264
45	2.56	0.38
50	3.02	1.34
55	3.85	1.63
60	2.63	1.45
65	2.47	1.23
70	1.74	0.87

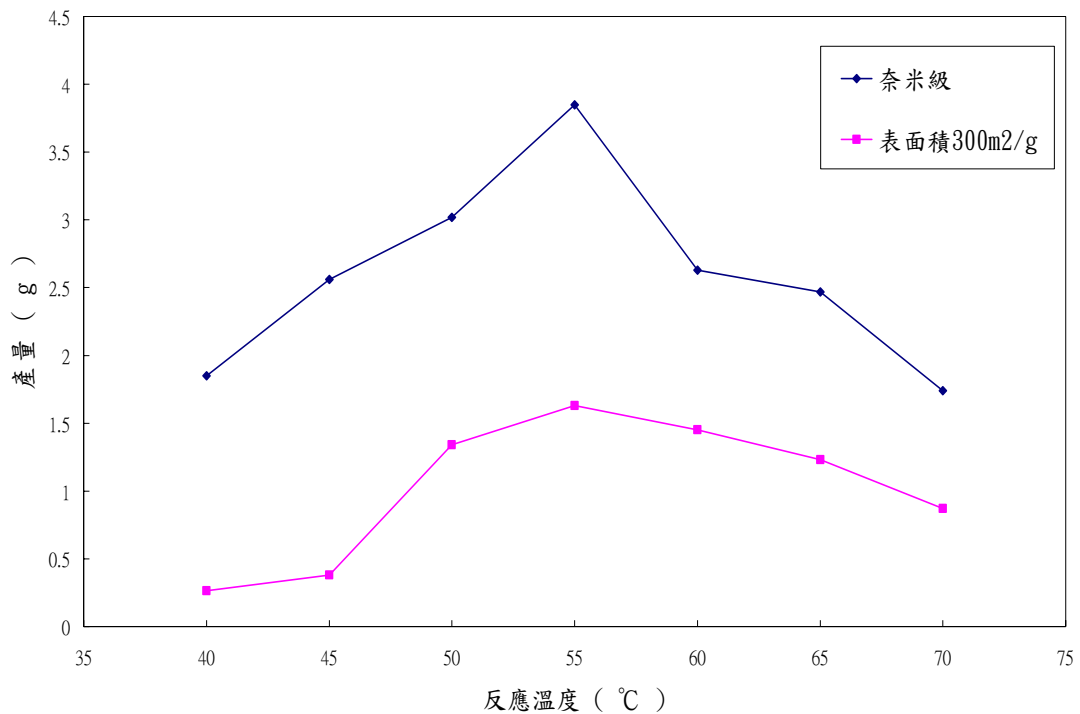


圖 4-2 不同載體對產率之關係圖

## 4-2.2 對物性之影響

聚合反應條件為 0.01 g 支撐型觸媒 ( $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  活性物)，助觸媒 MAO 0.4 ml，聚合時間兩小時，攪拌速度 500 rpm，壓力 100 Psi。從黏度分子量來看 (表 4-3 與圖 4-3)，不管是哪種載體聚合的高分子都是會隨著反應溫度減少而增加其黏度分子量，且奈米級聚合的高分子優於表面積  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ ，且可發現奈米級載體聚合之分子量隨反應溫度增加其分子量下降趨勢小，較不受反應溫度的影響。

核磁共振儀器 (NMR) 的分析可推測分子的幾何結構，對於本研究聚合的高分子之排列狀況提供了定性且定量數據，在 NMR 的分析下，同反應溫度  $50^\circ\text{C}$  下所聚合產物，以奈米級載體能有效提高同排聚丙烯之比例。圖 4-4 與圖 4-5 為奈米級聚合產物與表面積  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  聚合產物之 NMR 圖譜。

而熔點方面 (表 4-4 及圖 4-6) 可以看出奈米級大多是優於表面積  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  所聚合產物熔點，而其原因是奈米級載體能聚合較高的分子量與有較佳的同排聚丙烯之比例所造成的，且兩種載體都會隨反應溫度下降而使熔點上升，然而表面積  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  在反應溫度  $70^\circ\text{C}$  略高於  $65^\circ\text{C}$  時之熔點，可能原因是儀器測量誤差，或者是由於兩者反應溫度太接近，因此奈米級載體在  $65^\circ\text{C}$  之聚合反應過程中使反應溫度

上升，以致於熔點些微下降。總結產量與物性來看，都可以明顯的看出使用奈米級載體聚合都優於表面積 300 m<sup>2</sup>/g 載體。

表 4-3 載體表面積對產物黏度分子量之影響

反應溫度 (°C)	載體表面積為奈米級 之產物黏度分子量	載體表面積為 300m <sup>2</sup> /g 之產物黏度分子量
40	41068.63	40569.12
45	40274.12	37450.61
50	40192.83	36304.19
55	38272.8	34250.86
60	37931.42	30091.83
65	36712.01	25991.15
70	30914.09	19698.14

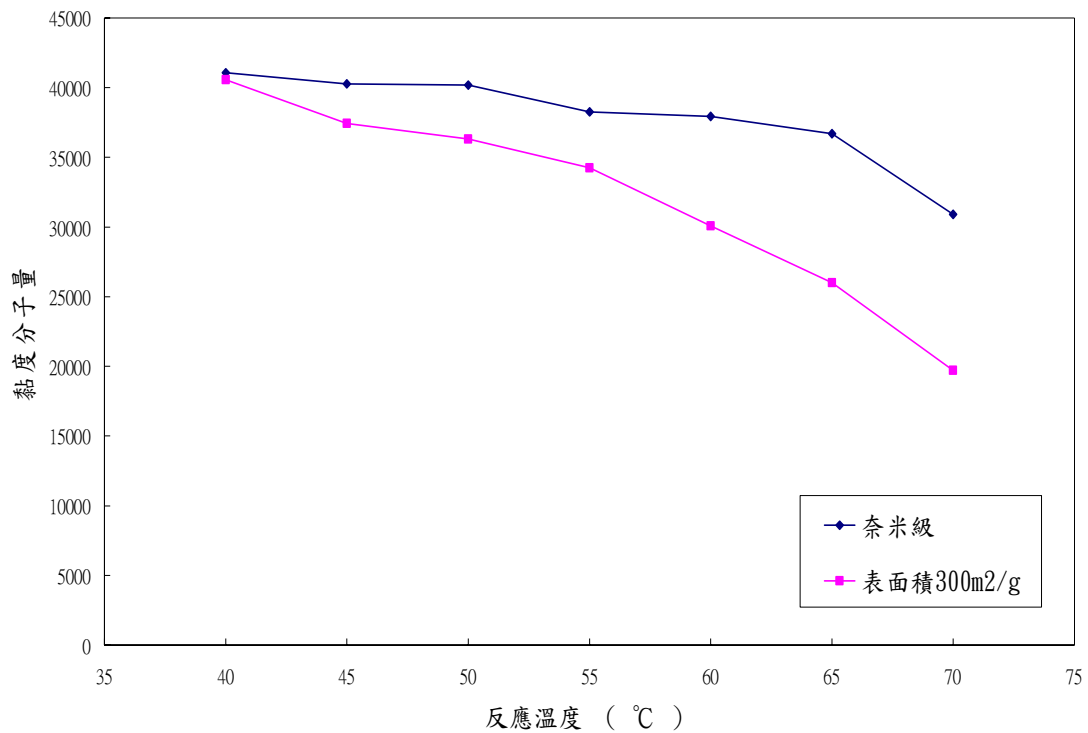


圖 4-3 載體表面積對產物黏度分子量之關係圖

表 4-4 載體表面積對  $\%$ (mmmm)之影響 (反應溫度 50 °C)

載體表面積	$\%$ (mmmm) [ $^{13}\text{C}$ NMR]
奈米級	92.87
300m <sup>2</sup> /g	87.48

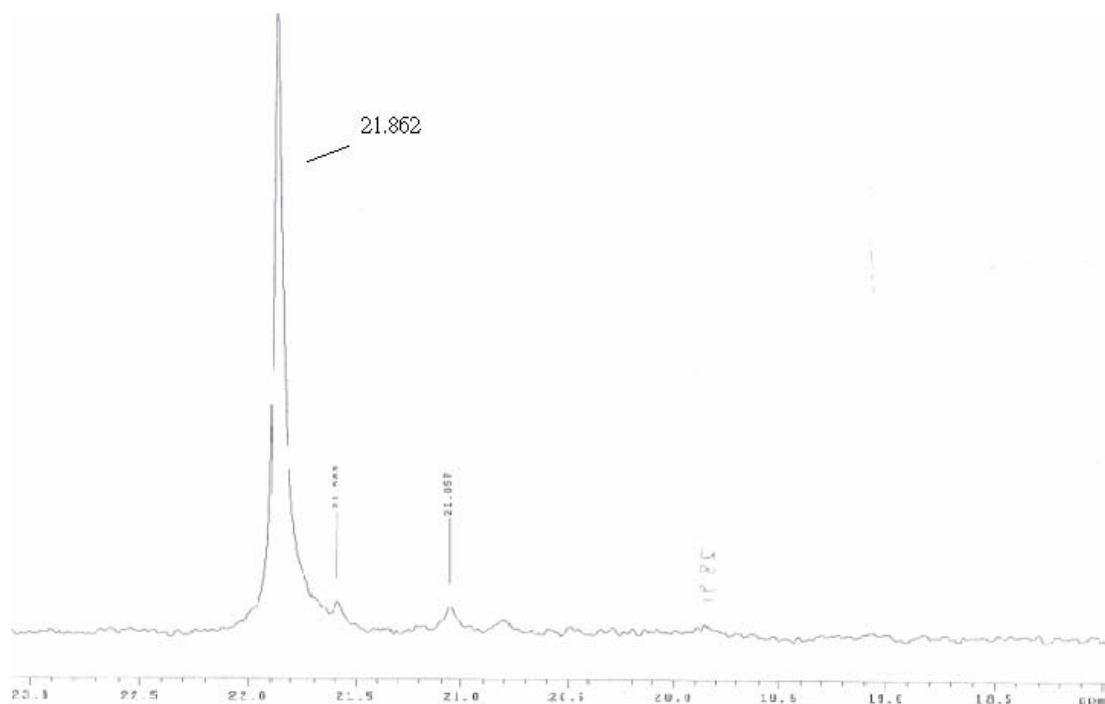


圖 4-4  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒在 50°C 下聚合產物之 NMR 圖 (奈米級)

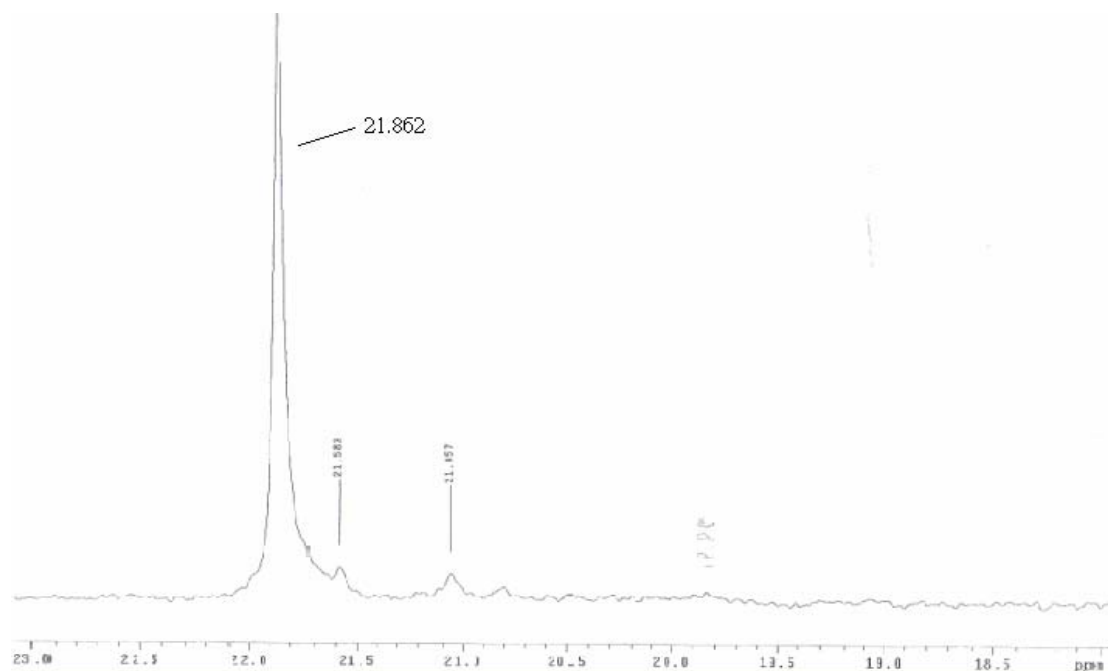


圖 4-5  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒在  $50^\circ\text{C}$  下聚合產物之NMR圖

(表面積  $300\text{m}^2/\text{g}$ )

表 4-5 載體對產物熔點之影響

反應溫度 ( $^\circ\text{C}$ )	奈米級載體之聚合 產物熔點 ( $^\circ\text{C}$ )	表面積 $300\text{m}^2/\text{g}$ 載體之 聚合產物熔點 ( $^\circ\text{C}$ )
40	147.13	147.68
45	146.29	143.51
50	144.12	142.57
55	141.34	140.35
60	138.45	139.21
65	137.09	136.35
70	135.98	136.85



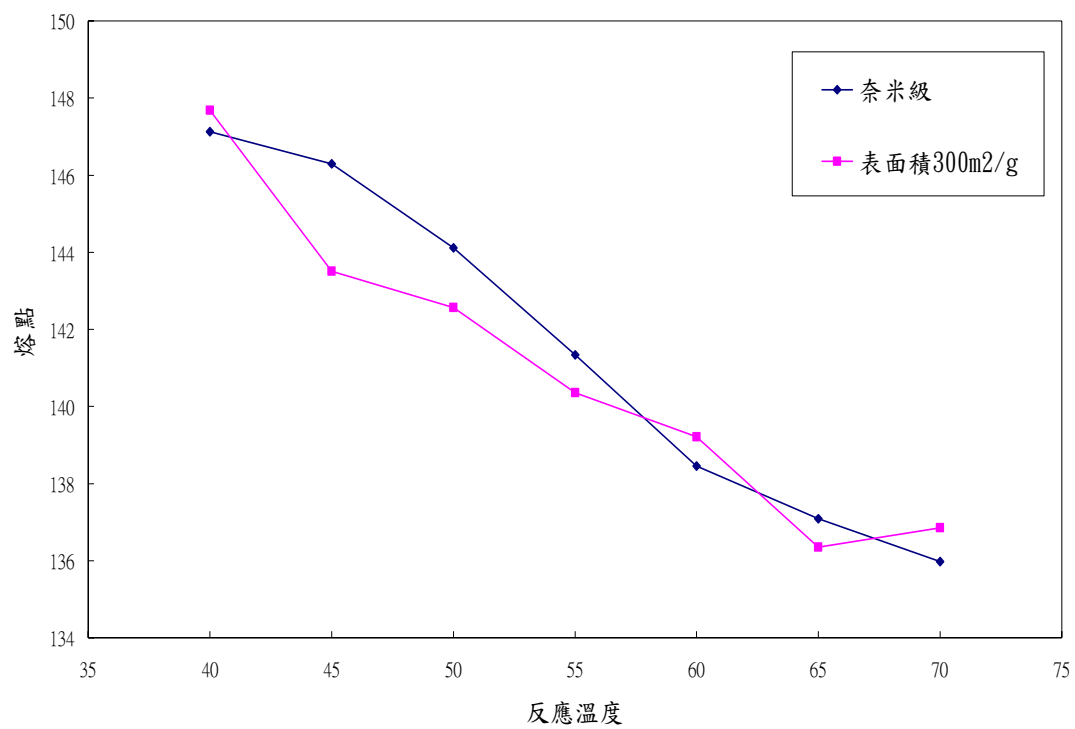


圖 4-6 載體與產物熔點之關係圖

### 4-3 不同觸媒或觸媒比例之影響

從文獻中可以知道，不同觸媒對反應聚合之產量會有所影響，其原因主要是製作不同觸媒所用的活性物質之活性大小不同，而造成產量不同。而實驗中所用的活性物質  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  活性遠大於活性物質  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ，然而其物性卻比  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  所聚合的產物差很多，因此，由參考文獻[17]發現使用混合型觸媒之想法，而此文獻中所用的混合型觸媒達到之效果不理想，所以使用上述兩種觸媒混合型觸媒來改善其活性小之缺點並保留其物性佳之優點。

#### 4-3.1 對活性物吸附量之影響

本實驗之活性物金屬為鋯 (Zr)，而根據 ICP-AES 可以知道每克支撐型觸媒裡面含有多少鋯含量，表 4-6 列出製作每種觸媒之鋯吸附量，而其差異不大，且鋯含量較大者也無顯示產量越大，因此可推斷出本研究主要是受到不同活性物質活性影響，而不是觸媒鋯含量之影響。

表 4-6 不同活性物質之活性物吸附量

活性物質	Zr (Wt%)	Al (Wt%)
Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	1.91	----
Mix 2:1	1.84	6.22
Mix 1:1	2.10	10.60
Mix 1:2	2.24	7.76
Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	1.77	7.45

### 4-3.2 對聚合反應產量影響與活性之比較

其聚合反應條件為 0.0 1g 支撐型觸媒 (含不同之活性物質)，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。

由表 4-7 可知道原本利用較低活性的 Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> 活性物質所製作的觸媒，聚合出的聚丙烯產量不多，而經由改良的混合型 Mix 2:1、Mix 1:1、Mix 1:2 所做成之觸媒 (圖 4-7 與圖 4-8) 可以大大提高產量與活性，其中又以 Mix 2:1 所做的觸媒產量最高活性最大。然而 Mix 2:1 的觸媒活性應該比 Mix 1:2 觸媒小，但實驗的結果卻剛好相反，且根據 ICP-AES 數據顯示，每種支撐型觸媒之鋁含量差異不大，其原因可能助觸媒所造成的，因為助觸媒容易受到時間、環境與助觸媒不同批次狀況，而使反應之產量受到影響。

本研究之活性金屬為鋯(Zr)，而表 4-6 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；

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

，鋯之原子量為 91。

表 4-7 反應溫度 55°C 下不同觸媒種類對產量之影響

觸媒種類	產量 (g)
Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	3.85
Mix 2:1	11.85
Mix 1:1	10.59
Mix 1:2	8.57
Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	14.45

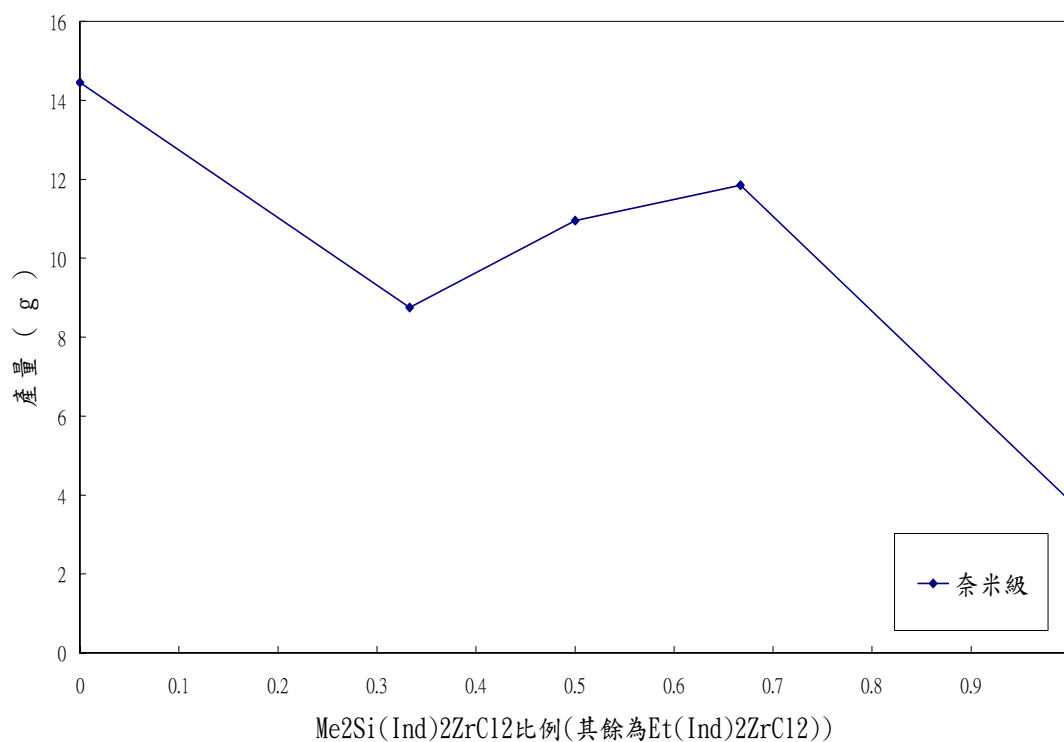


圖 4-7 不同觸媒對產量之關係圖

表 4-8 不同觸媒之活性比較

觸媒種類	反應活性 (Kg PP/mol Zr · hr)
Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	917.15
Mix 2:1	2930.30
Mix 1:1	2294.50
Mix 1:2	1740.78
Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	3714.55

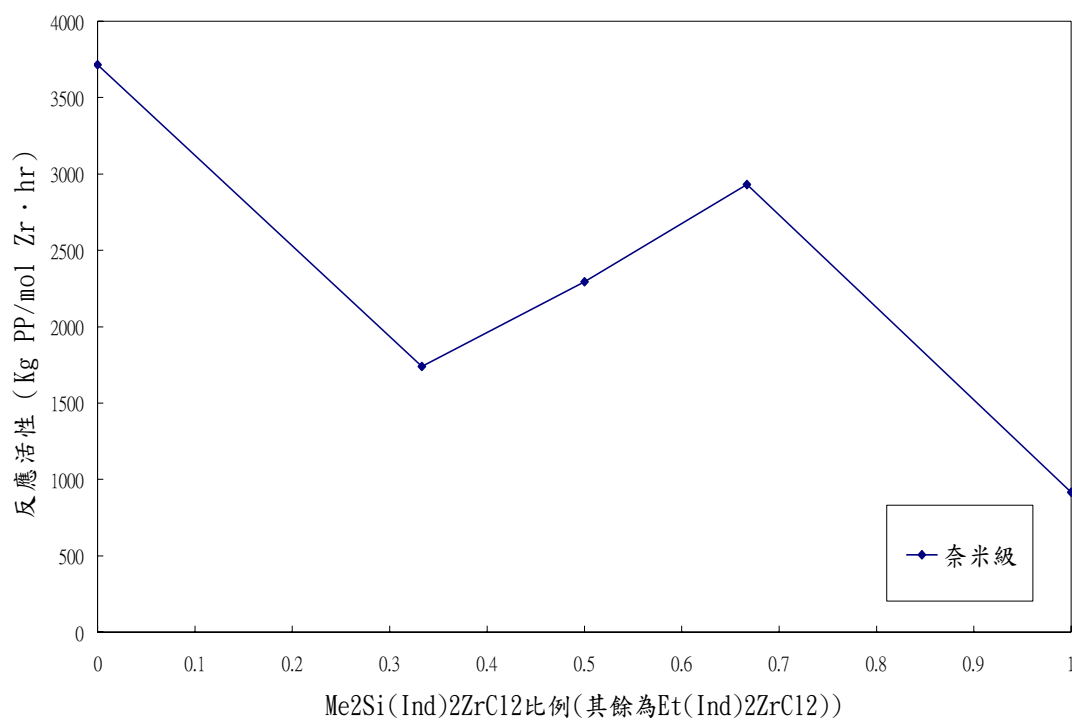


圖 4-8 不同觸媒與活性之關係圖

### 4-3.3 對物性之影響

聚合反應條件為 0.01g 支撐型觸媒（含不同之活性物質），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。

高分子物性是高分子好壞的重要依據，因此為了了解實驗所聚合高分子的物性好壞，量測黏度分子量、同排聚丙烯排列度、熔點等物性是必須的。而利用混合型觸媒雖大大提升產量與活性，但對於物性又得符合文獻上可接受的範圍內，因此，使用三種混合型觸媒比例，以找出提升高分子最佳產量及物性之條件並又能有效符合經濟效益之折衷方式。

量測黏度分子量方面（表 4-9 與圖 4-9），可發現 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒活性最高但其黏度分子量最低，相反的， $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒活性最低但其黏度分子量卻是最高，然而三種的混合型觸媒所聚合的黏度分子量範圍為兩萬多至三萬多之間，已經比參考文獻[17]所使用之混合型觸媒改良很多，且與參考文獻[19]、[22]、[23]所聚合之分子量差不多，仍在合理之範圍內。

另外從NMR分析下來看，不同之觸媒但同樣的反應條件下之產物的同排聚丙烯排列度不一樣，而其中使用 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒最能有效提高同排聚丙烯的排列度（表 4-10 與圖 4-10），最差的是 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒。再看三種混合型觸媒聚合之同排聚丙烯排列度範圍約 86~90%，已經能夠超越或達到文獻[17]、[22]、[23]的同排聚丙烯排列度。而可發現前述表面積  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  支撐之 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒所聚合之同排聚丙烯比例卻是小於Mix 2:1 觸媒所聚合者（90 %），因此可知混合型的Mix 2:1 觸媒最能有效減少 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 活性物使用量並提高同排聚丙烯之比例。圖 4-11 至圖 4-13 為奈米級不同觸媒種類之NMR圖。

DSC的分析圖譜中可知道（表 4-11 與圖 4-14） $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒在反應溫度  $55^\circ\text{C}$  聚合產物熔點為  $141.43^\circ\text{C}$ ，已可以大幅提升 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒聚合之產物熔點約  $7\sim 8^\circ\text{C}$ 。而三種混合型觸媒也均依比例地提升 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒所聚合之高分子熔點約  $4\sim 7^\circ\text{C}$ ，即熔點達到  $137^\circ\text{C}\sim 141^\circ\text{C}$  之間，與參考文獻[17]、[19]、[20]、[21]、[24]、[25]之聚丙烯熔點範圍差異不大，而其中以Mix 2:1 提升物性效果最好，此原因由於 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒可以大幅提升由 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒所聚合之聚丙烯同排比例和分子量，因此從也再次驗證做出的混合型觸媒沒有錯，都依照比例而增加熔點。圖 4-15 至圖 4-19 為不同觸

媒聚合產物之DSC分析圖。

總結來說，三種混合型觸媒不但大為提升 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒活性與產量，且在物性方面降低不多，都仍與參考文獻的物性差異不大，且又可降低 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 活性物使用量，減少實驗成本，而其中Mix 2:1 的物性與活性改良效果最好，甚至高於參考文獻的物性，達到不錯效果。

表 4-9 反應溫度 55°C 下不同觸媒種類對黏度分子量之影響

觸媒種類	黏度分子量
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	40192.83
Mix 2:1	34182.22
Mix 1:1	28962.16
Mix 1:2	24432.51
$\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	15482.39

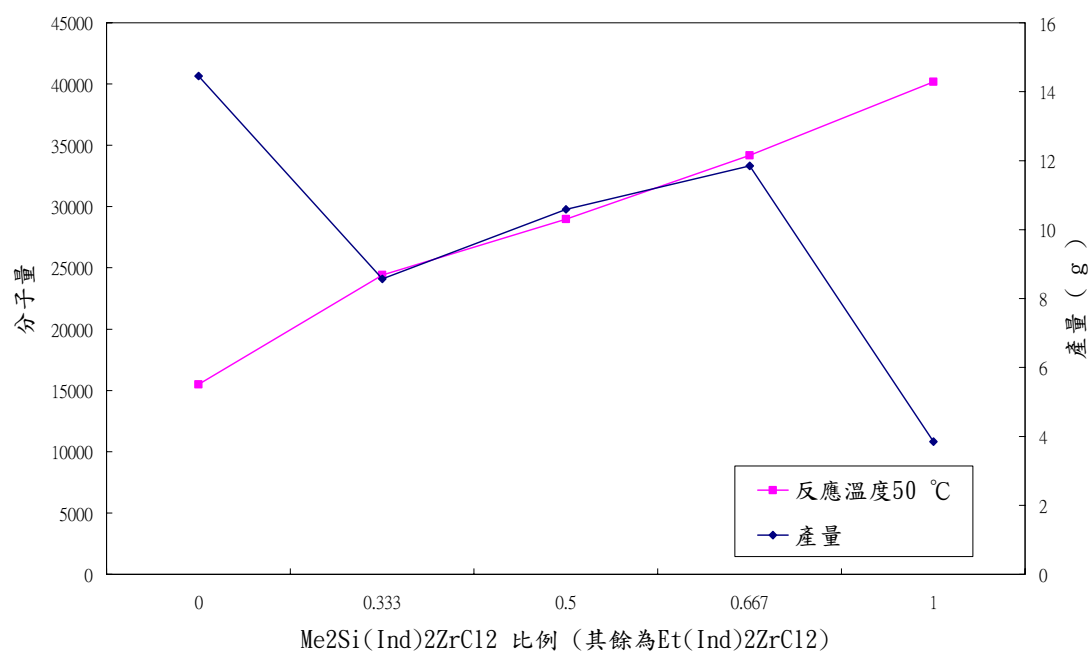


圖 4-9 不同觸媒對產物黏度分子量與產量之關係圖



表 4-10 觸媒種類對  $\%$ (mmmm)之影響 (反應溫度 50 °C)

觸媒種類	$\%$ (mmmm) [ $^{13}\text{C}$ NMR]
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	92.87
Mix 2:1	90.00
Mix 1:1	86.26
$\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	83.67

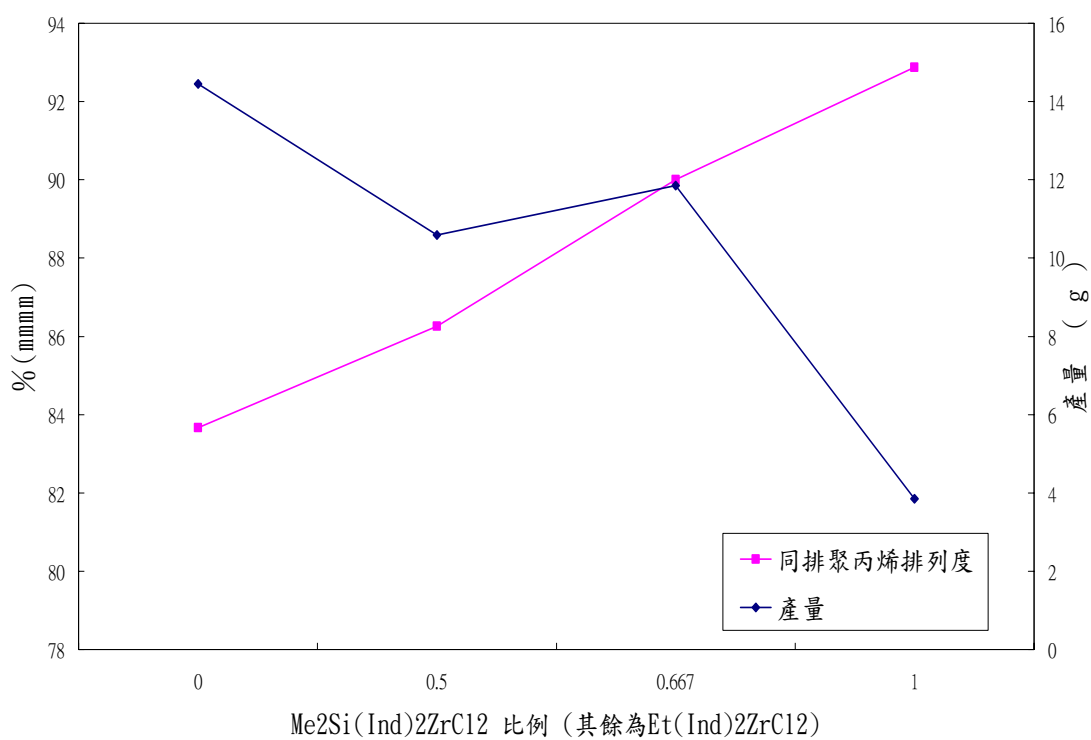


圖 4-10 觸媒種類對 $\%$ (mmmm)與產量之關係圖

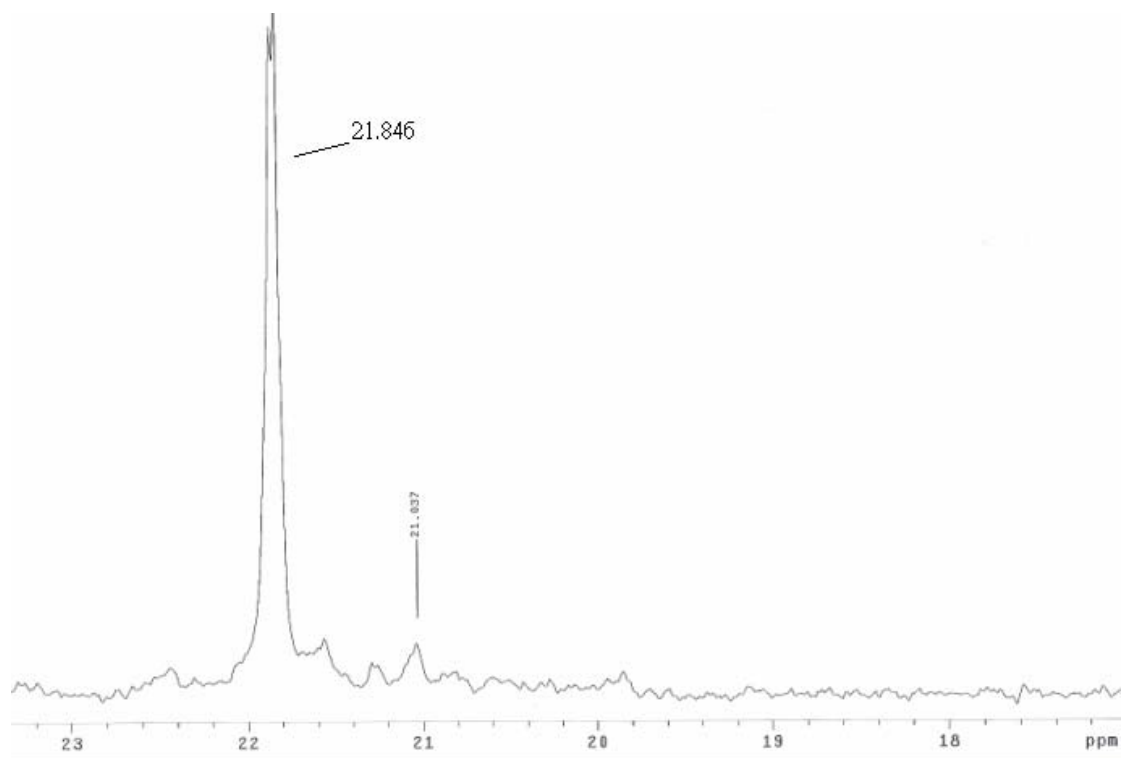


圖 4-11 Mix2:1 觸媒在 50°C 下聚合產物之 NMR 圖

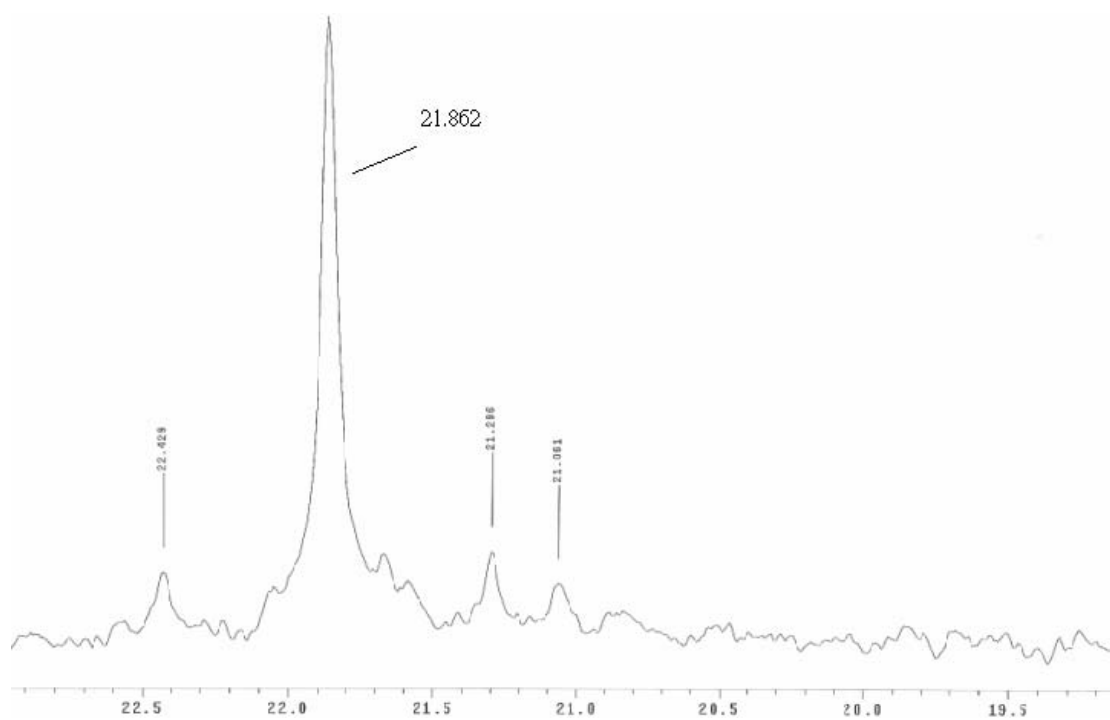


圖 4-12 Mix1:1 觸媒在 50°C 下聚合產物之 NMR 圖

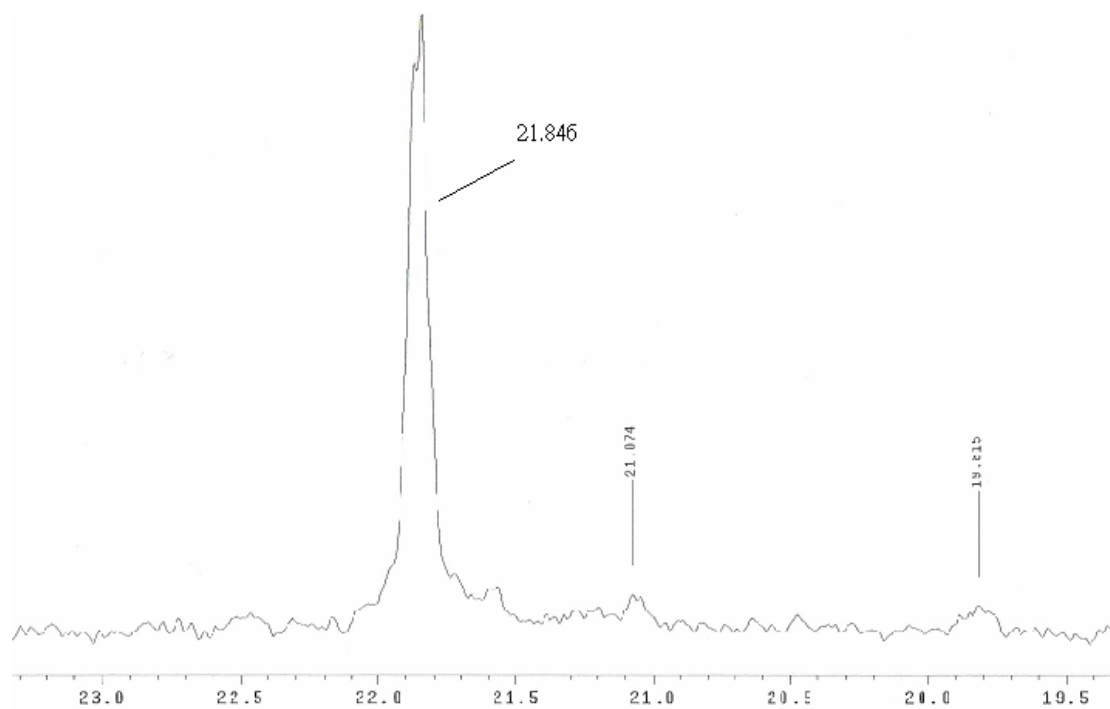


圖 4-13 Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>觸媒在 50 °C 下聚合產物之NMR圖

表 4-11 觸媒種類對產物熔點之影響

觸媒種類	產物熔點 (°C)
Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	141.43
Mix 2:1	140.70
Mix 1:1	139.31
Mix 1:2	137.80
Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	133.74

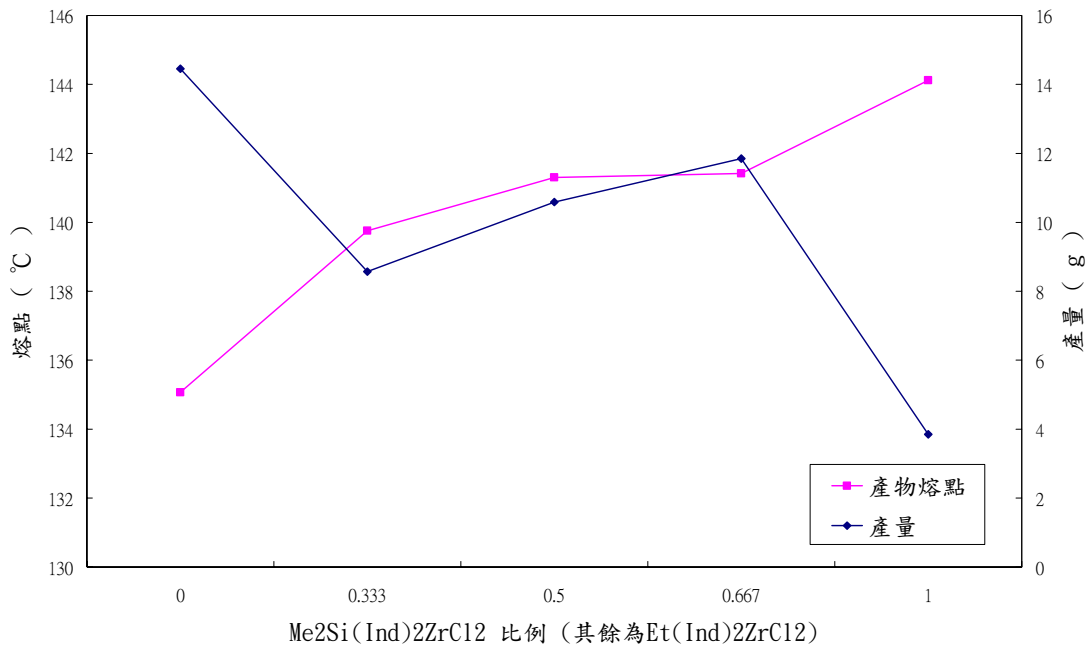


圖 4-14 觸媒種類對產物熔點與產量之關係圖

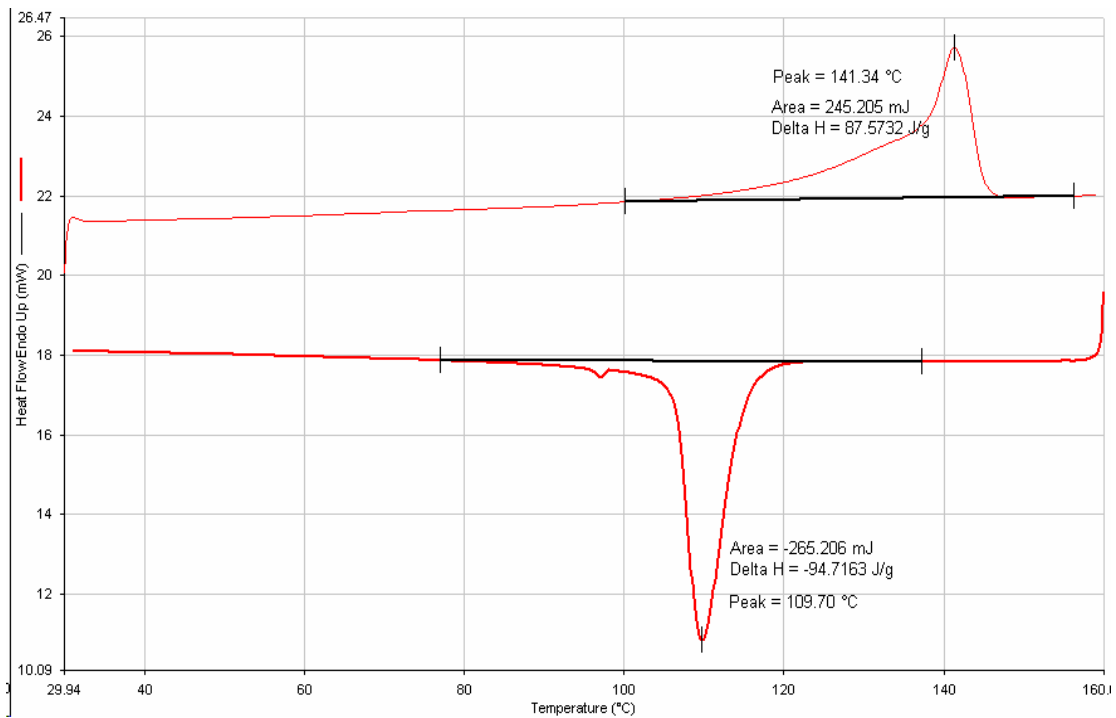


圖 4-15 Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>觸媒在 55°C 聚合產物之DSC圖

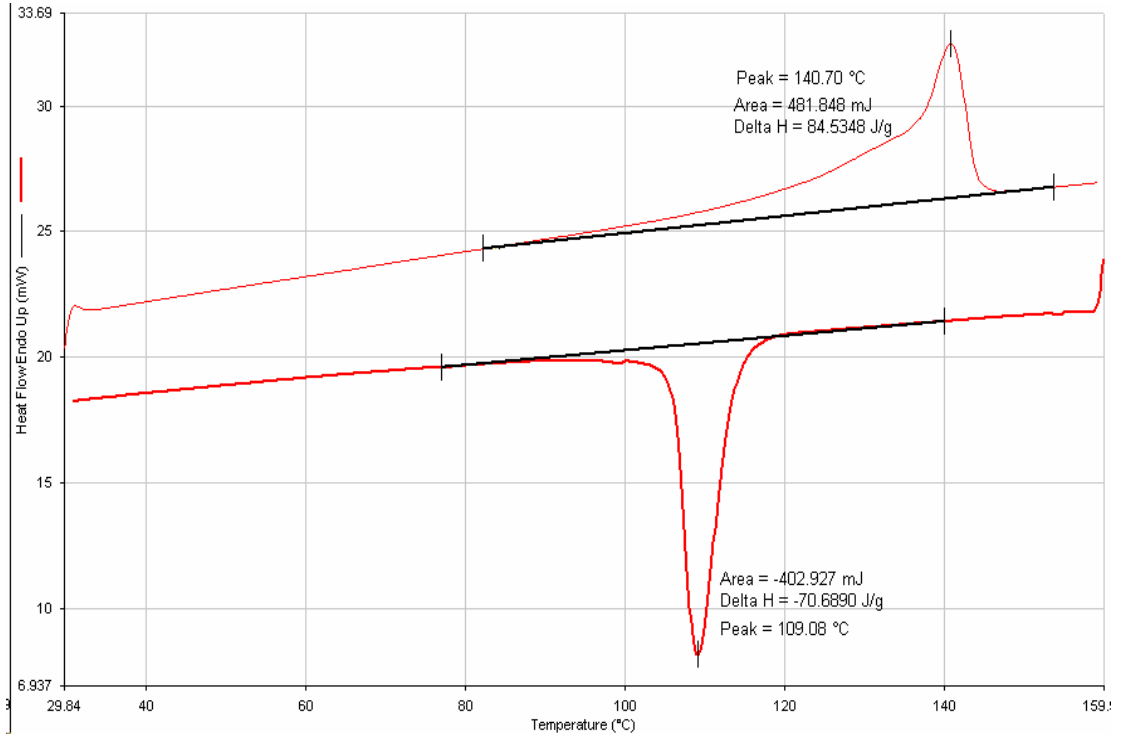


圖 4-16 Mix 2:1 觸媒在 55°C 聚合產物之 DSC 圖

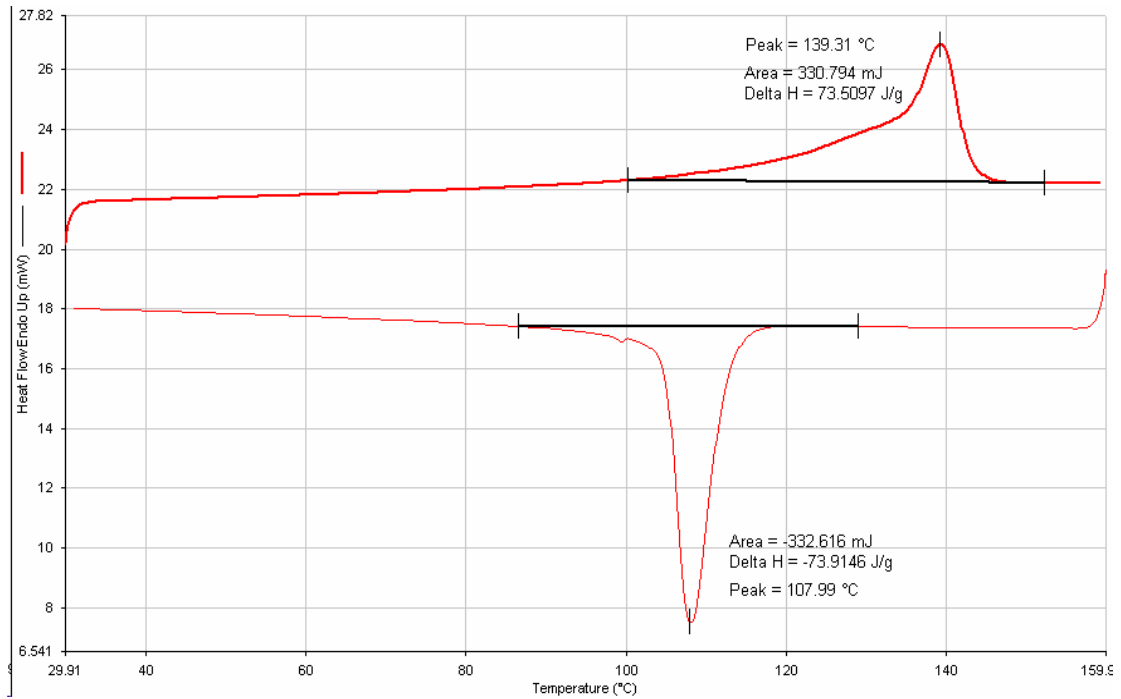


圖 4-17 Mix 1:1 觸媒在 55°C 聚合產物之 DSC 圖

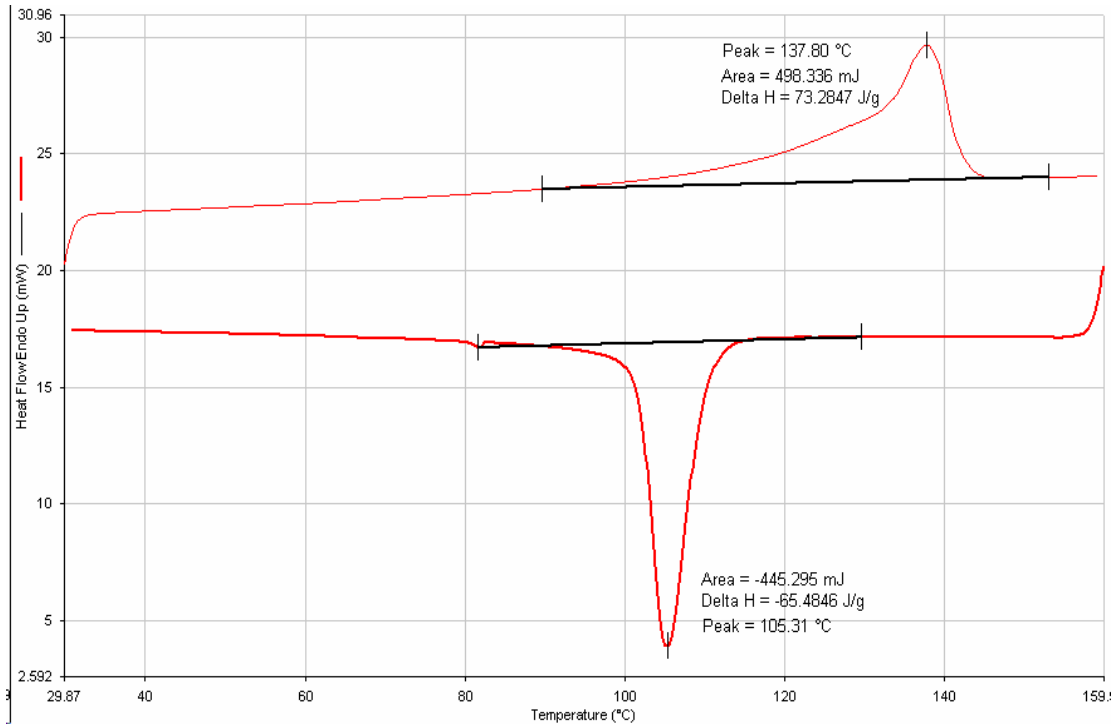


圖 4-18 Mix 1:2 觸媒在 55°C 聚合產物之 DSC 圖

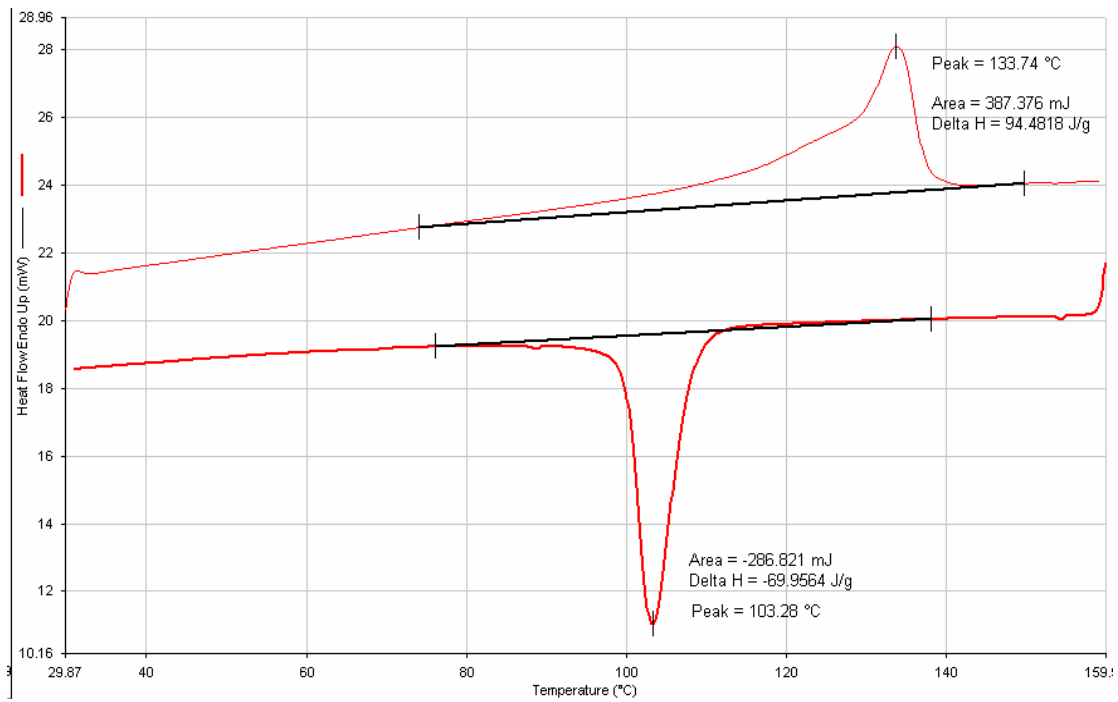


圖 4-19 Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> 觸媒在 55 °C 聚合產物之 DSC 圖

## 4-4 助觸媒種類之影響

文獻上可知道聚合反應所用之助觸媒多用 MAO 為主，因其活化金屬茂觸媒能力很好，可以有效提升聚合產量，但由於其價格昂貴且不易取得，所以參考文獻[16]、[17]、[18]所使用之助觸媒 TEA（三乙基鋁，triethylaluminum）。因此本實驗所用之助觸媒主要分為 MAO 與 TEA 兩種。

### 4-4.1 TEA 與觸媒添加量對產量之影響

為了找到觸媒與 TEA 助觸媒最佳之反應條件，因此先固定 TEA 之添加量為 0.4 ml，而其聚合反應條件為取不同 Mix 1:1 觸媒添加量，反應溫度 55 °C，聚合時間兩小時，攪拌速度 500 rpm，壓力為 100Psi，載體為奈米級二氧化矽。表 4-12 可看出在 0.03 g Mix 1:1 觸媒與 0.4 ml TEA 有最佳的產量與反應活性，然而沒有繼續增加觸媒量做 0.04g 和 0.05g Mix 1:1 與 0.4ml TEA 反應，是由於反應器容量只有 100ml，而使用 0.03g Mix1:1 所聚合產物的量已經快把反應器填滿，因此，如果繼續增加觸媒量，產物會塞滿整個反應器而造成嚴重的質傳現象，進而影響聚合反應量，所以不考慮增加觸媒量至 0.04g、0.05g Mix 1:1 等。

而在找到 0.03 g Mix 1:1 觸媒與 0.4 ml TEA 有佳的產量與反應活性後，換固定 0.03 g Mix 1:1 觸媒，改變 TEA 助觸媒添加量，而其他聚合反應條件不變。從表 4-13 可明確知道 TEA 增加量越多(圖 4-20)並不會提高產量與活性，反之亦然。因此，更加確立在 0.03 g Mix 1:1 觸媒下，加入 0.4 ml TEA 助觸媒最能有效活化金屬茂觸媒，達到產量與活性最佳狀態。

表 4-12 觸媒添加量對產量之影響

Mix 1:1 觸媒 添加量 (g)	產量 (g)	反應活性 (Kg PP/mol Zr · hr)
0.01	0.44	95.33
0.02	3.53	382.42
0.03	10.16	733.78

表 4-13 0.03g Mix 1:1 下 TEA 添加量對產量之影響

TEA 添加量 (ml)	產量 (g)
0	0.15
0.2	2.52
0.3	4.86
0.4	10.16
0.6	6.75
0.8	5.58
1.2	2.25



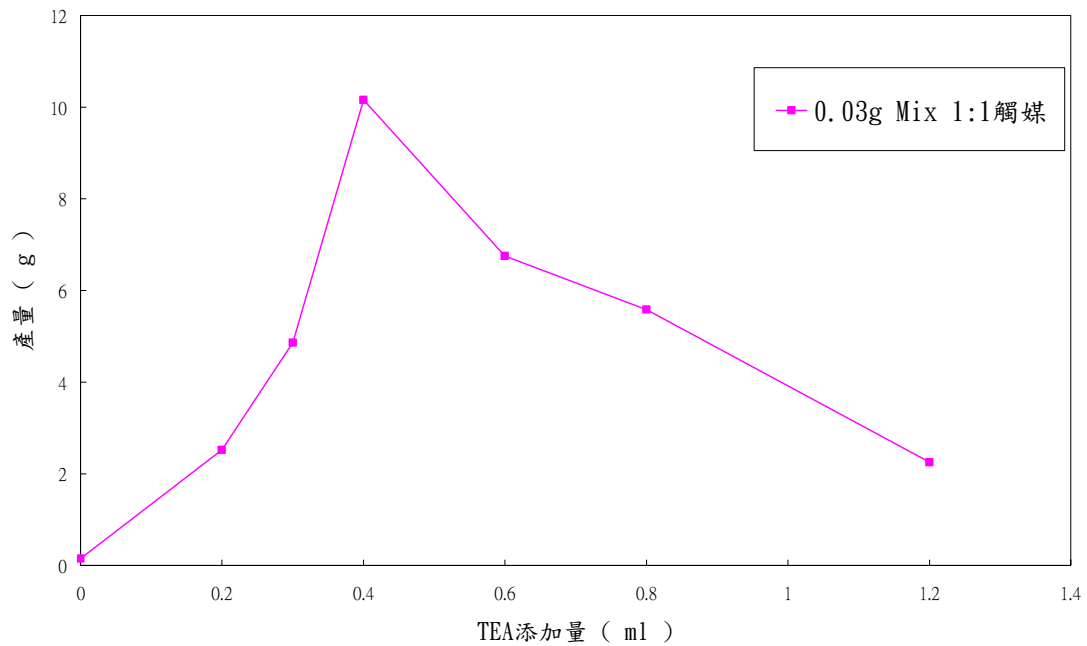


圖 4-20 TEA 添加量與產量之關係圖

#### 4-4.2 助觸媒種類對產量之影響

助觸媒為 MAO 之聚合反應條件為 0.01 g Mix 1:1 支撐型觸媒，助觸媒 0.4 ml MAO，聚合時間兩小時，攪拌速度 500 rpm，壓力為 100Psi，載體為奈米級二氧化矽。另一助觸媒為 TEA 之聚合反應條件為 0.03 g Mix 1:1 支撐型觸媒 (表 4-14)，助觸媒 0.4 ml TEA，聚合時間兩小時，攪拌速度 500 rpm，壓力為 100Psi，載體為奈米級二氧化矽。從圖 4-21 中可以看出來，反應中添加助觸媒 MAO 或者 TEA 所受反應溫度之影響相同，同樣在反應溫度 55 °C 下產量均為極大值，且其他反應溫度之產量趨勢也差不多，但助觸媒 MAO 活化能力與清除反應不純物較佳，因此助觸媒 TEA 的系統必須加入三倍的觸媒

，才能達到相同之效果。

從活性來看，兩者皆在 55 °C 下有最佳之活性 (表 4-15)，而添加助觸媒 MAO 明顯的比添加助觸媒 TEA 的反應活性來的高，而再從其他反應溫度看來也都是如此，且都高約三倍左右 (圖 4-22)，但在反應溫度 30 °C 時，添加 MAO 的反應活性只略高於添加 TEA 的反應活性，可能的原因是在低溫時，其反應的活性都已經大大的降低，此時溫度的影響大於助觸媒之影響。

表 4-14 不同溫度下兩種助觸媒之產量比較

反應溫度 (°C)	添加 MAO 之產量(g)	添加 TEA 之產量 (g)
30	1.05	2.88
40	4.17	3.25
50	5.13	5.42
55	10.59	10.16
60	8.69	8.47
70	3.41	3.46

表 4-15 不同溫度下兩種助觸媒之活性比較

反應溫度 (°C)	添加 MAO 之活性 (Kg PP/mol Zr · hr)	添加 TEA 之活性 (Kg PP/mol Zr · hr)
30	227.50	208.00
40	903.50	234.72
50	1111.50	391.44
55	2294.50	733.78
60	1882.83	611.72
70	738.83	249.89

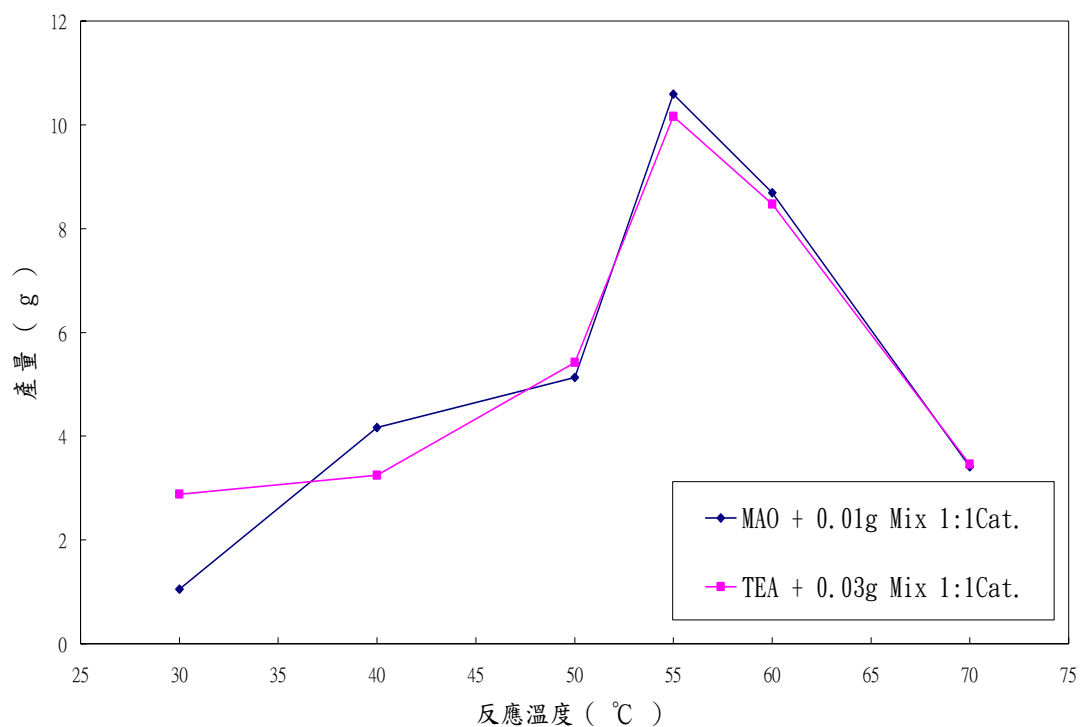


圖 4-21 不同反應溫度對產量之關係圖

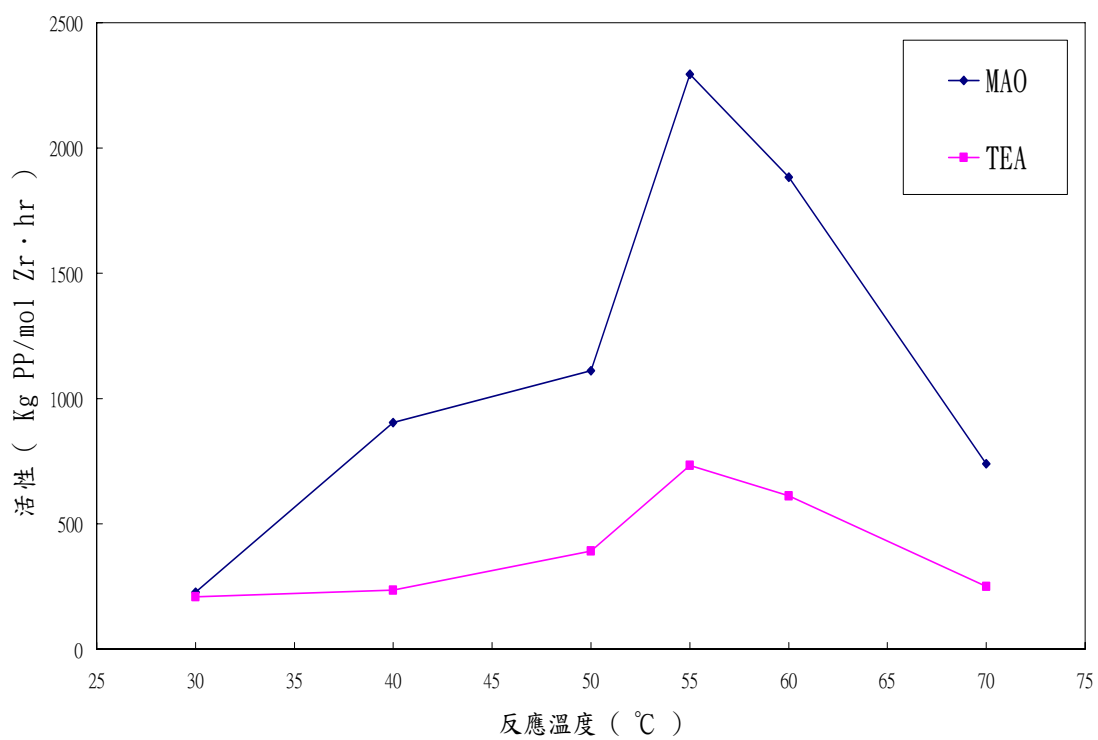


圖 4-22 不同反應溫度對活性之關係圖

### 4-4.3 助觸媒種類對物性之影響

反應條件為 Mix 1:1 支撐型觸媒，助觸媒 0.4 ml MAO 或 TEA，攪拌速度 500 rpm，聚合時間 2 小時，反應溫度 55°C，壓力為 100Psi，載體為奈米級二氧化矽。

在黏度分子量測量下(表 4-16 與圖 4-23)，可看出在任何溫度下，添加 MAO 所聚合出的分子量均較 TEA 高，另外 NMR 分析中(表 4-17)，也發現 MAO 助觸媒所聚合出的同排聚丙烯比例優於 TEA 助觸媒。其原因為 MAO 比 TEA 有較佳的活化金屬茂觸媒與去除反應不純物之能力，因此可以聚合出較高之黏度分子量與較高的同排聚丙烯比例。圖 4-24 為 Mix 1:1 觸媒在 50°C 下聚合產物之 NMR 圖(助觸媒 TEA)。

DSC 分析中(表 4-18 與圖 4-25)，也驗證在反應中添加 MAO 之聚合產物熔點均較反應中添加 TEA 者高，且約提高 1~4 °C。其原因為添加 MAO 所聚合之分子量與同排聚丙烯之比例都比添加 TEA 的高所造成；另一可能為反應中添加 TEA 所使用的 0.03 g 支撐型觸媒量為添加 MAO 所需之支撐型觸媒量的三倍，而反應過程中，聚合是屬於放熱反應，因此添加較多觸媒之聚合過程，往往會造成反應溫度較大之變動，導致熔點下降。

總結來說，雖然助觸媒 MAO 比 TEA 更能提高活性與產量，其物性也較佳一些，但因為助觸媒 MAO 不易取得且價格昂貴，因此使用助觸媒 TEA 也是不錯的方法之一。

表 4-16 助觸媒對產物黏度分子量之影響

反應溫度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	添加 MAO 助觸媒聚合之產物黏度分子量	添加 TEA 助觸媒聚合之產物黏度分子量
30	34584.69	28584.59
40	31010.12	26000.38
50	28962.16	24861.30
55	26546.27	23147.10
60	23869.40	21001.31
70	20002.57	12810.86

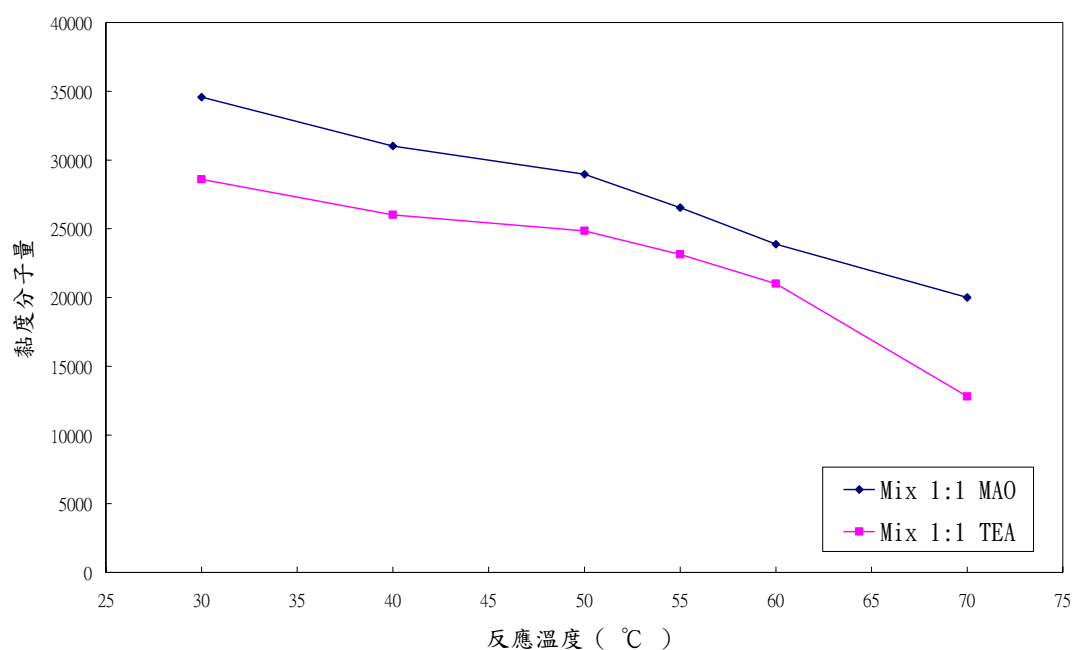


圖 4-23 助觸媒與產物黏度分子量之關係圖

表 4-17 助觸媒對 %(m)之影響

助觸媒	%(m) [ <sup>13</sup> C NMR]
MAO	86.26
TEA	82.45

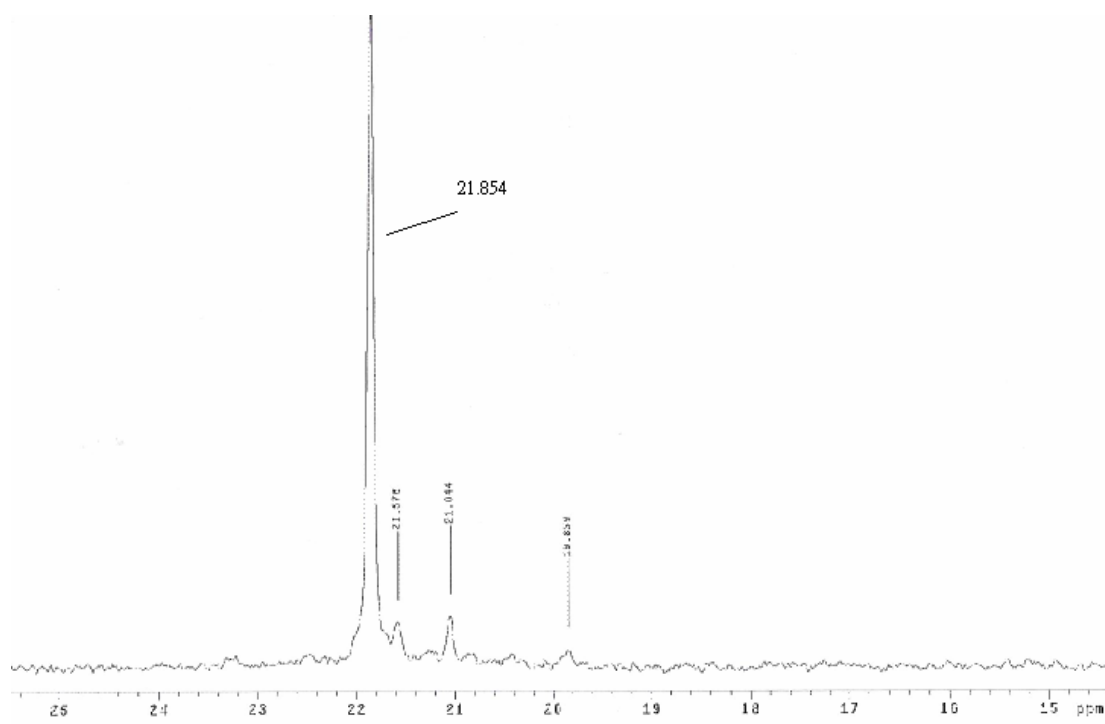


圖 4-24 Mix 1:1 觸媒在 50°C 下聚合產物之 NMR 圖 (助觸媒 TEA)

表 4-18 助觸媒對產物熔點之影響

反應溫度 (°C)	添加 MAO 之 產物熔點 (°C)	添加 TEA 之 產物熔點 (°C)
30	146.28	142.75
40	143.61	140.93
50	141.30	140.59
55	139.31	137.88
60	138.12	136.47
70	133.06	131.95

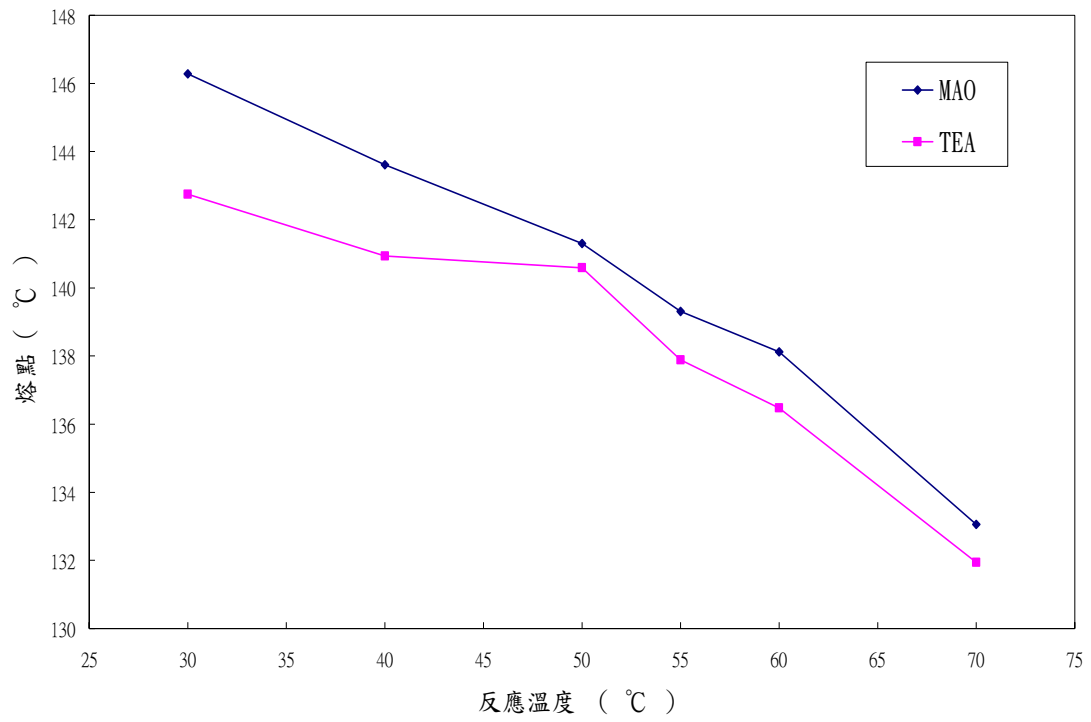


圖 4-25 助觸媒對產物熔點之關係圖

## 4-5 反應溫度之影響

反應溫度對聚合反應之產量、產物之物性與化性皆有所影響，因此本研究即挑選數個反應溫度來觀察討論其影響。一般來說，反應溫度多與其反應速率有關，進而影響整個反應之產量，通常反應溫度越高，反應速率越快，其產量亦越多。而依反應條件可分為兩部份來探討，一是兩種純的觸媒之比較，另一是改良型混合觸媒之比較。

### 4-5.1 對反應中添加純觸媒之產量影響

聚合反應條件為 0.01 g  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  或  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒 (表 4-19)，助觸媒 0.4 ml MAO，聚合時間兩小時，攪拌速度 500 rpm，壓力為 100Psi，載體為奈米級二氧化矽。

無論是  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  或  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  支撐型觸媒，其產量在反應溫度 55 °C 以下均隨著溫度遞減而降低，同樣地反應溫度 55 °C 以上亦隨著溫度增加而遞減，也就是說在反應溫度為 55 °C 均有最佳產量。其原因是反應溫度越低時，反應速率會跟著降低，因此產量降低，而在溫度高於 55 °C 時，因丙烯溶於甲苯的溶解度會漸漸降低，造成反應產量之減少。從產量與活性來看， $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒在不同反應溫度下均遠高於  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒聚合之產量 (圖 4-26)，活性也



在不同反應溫度下均比 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒活性大 2~4 倍左右 (圖 4-27)，因此可以在更低溫  $30^\circ\text{C}$  下聚合。

表 4-19 兩種觸媒在不同反應溫度下對產量之影響比較

反應溫度 ( $^\circ\text{C}$ )	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒聚合之產量 (g)	$\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒聚合之產量 (g)
30	----	4.11
40	1.85	5.23
50	3.02	9.18
55	3.85	14.45
60	2.63	4.42
70	1.74	3.88

表 4-20 兩種觸媒在不同反應溫度下之活性

反應溫度 ( $^\circ\text{C}$ )	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 反應活性 (Kg PP/mol Zr · hr)	$\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 反應活性 (Kg PP/mol Zr · hr)
30	----	1056.53
40	440.71	1344.44
50	719.42	2359.83
55	917.15	3714.55
60	626.52	1136.21
70	414.50	976.84

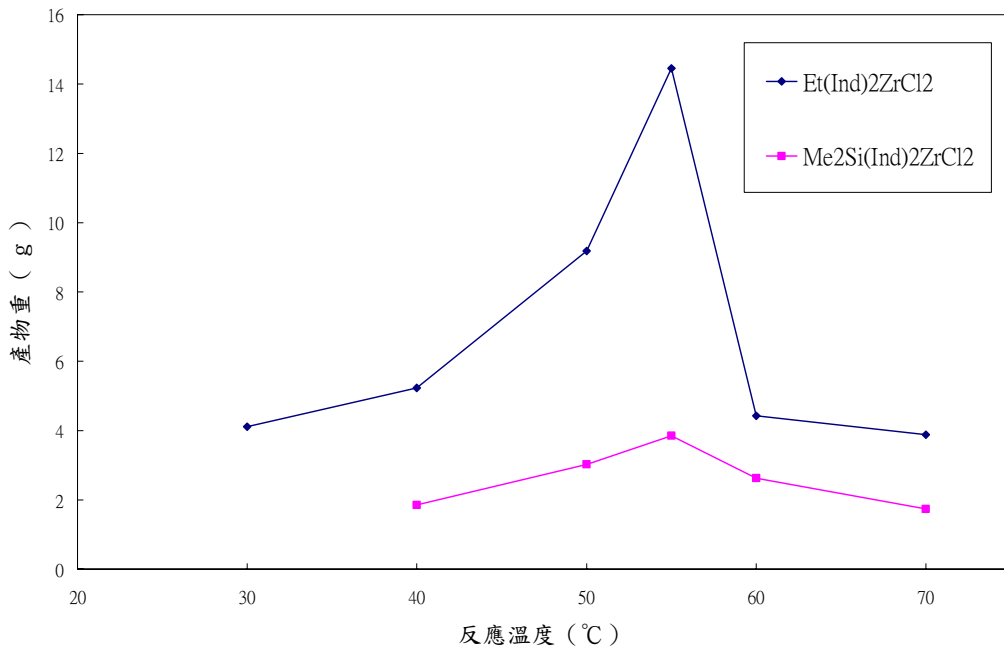


圖 4-26 反應溫度對產量之關係圖

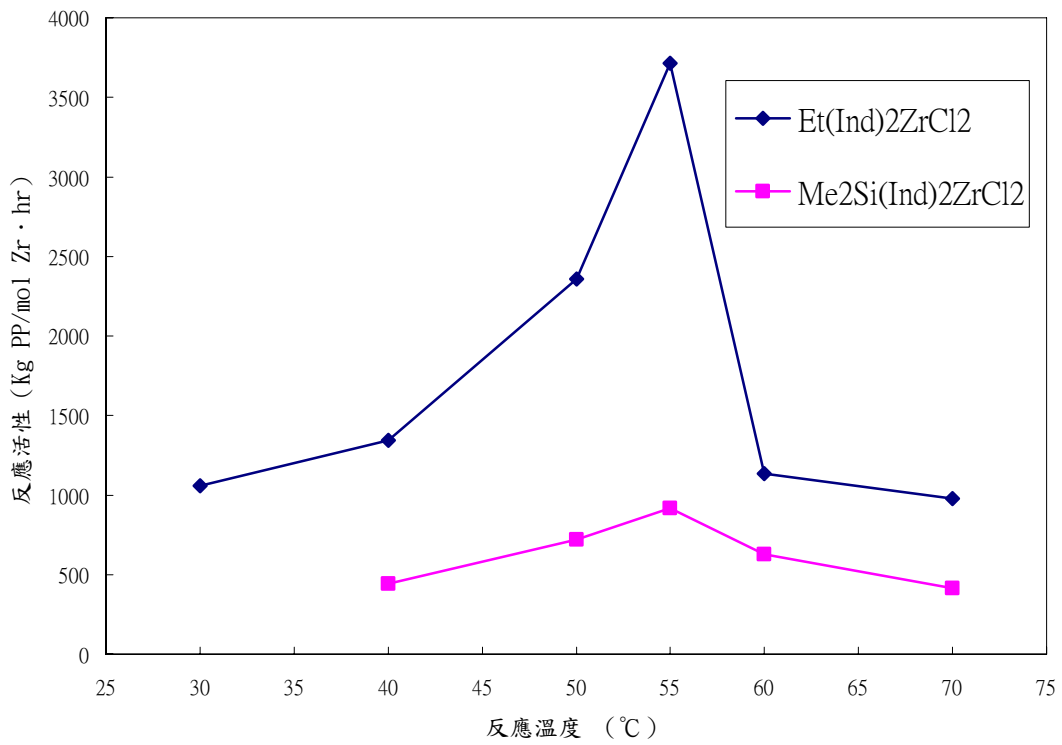


圖 4-27 反應溫度對反應活性之關係圖

#### 4-5.2 對反應中添加混合型觸媒之產量影響

聚合反應條件為 0.01 g 改良型之支撐型觸媒（表 4-21），助觸媒 0.4 ml MAO，聚合時間兩小時，攪拌速度 500 rpm，壓力為 100Psi，載體為奈米級二氧化矽。

從圖 4-28 與圖 4-29 可看出在不同反應溫度下，三種改良型觸媒與兩種純 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 和 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒有同樣產量趨勢，且在 55 °C 下均有最佳產量與活性。但可發現三種改良型觸媒在不同反應溫度下都已大幅提升純 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒聚合之產量與活性，且只略小於純 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒聚合之產量與活性，可以有效減少 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 活性物之用量，降低成本並提升競爭力。

表 4-21 三種改良的混合型觸媒對產量影響之比較

反應溫度 (°C)	Mix 2:1 觸媒聚 合之產量 (g)	Mix 1:1 觸媒聚 合之產量 (g)	Mix 1:2 觸媒聚 合之產量 (g)
30	5.12	1.05	3.95
40	7.41	4.17	4.85
50	9.85	5.13	5.34
55	11.85	10.59	8.57
60	4.61	8.69	3.87
70	3.74	3.41	2.65

表 4-22 三種改良的混合型觸媒在不同溫度之活性比較

反應溫度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	Mix 2:1 反應活 性 (Kg PP/mol Zr · Hr)	Mix 1:1 反應活 性 (Kg PP/mol Zr · hr)	Mix 1:2 反應活 性 (Kg PP/mol Zr · hr)
30	1266.09	227.50	802.34
40	1832.36	903.50	985.16
50	2435.73	1111.50	1084.69
55	2930.30	2294.50	1740.78
60	1139.97	1882.83	786.09
70	924.84	738.83	538.28

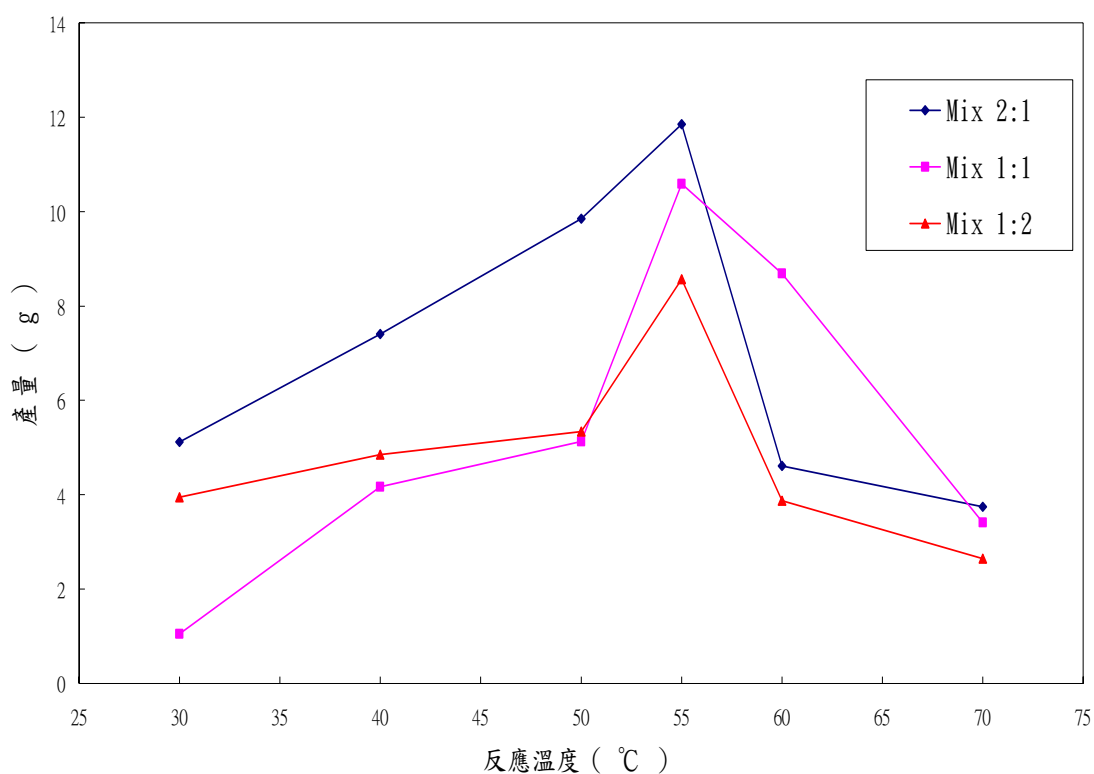


圖 4-28 反應溫度對產物之關係圖

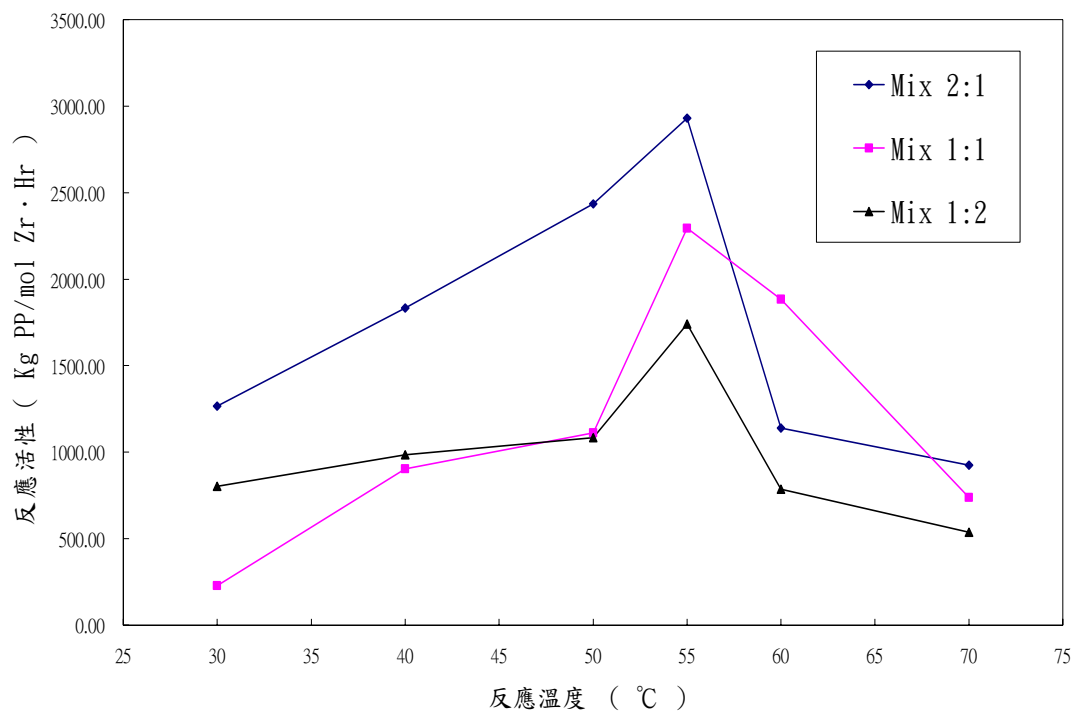


圖 4-29 反應溫度對活性之關係圖

### 4-5.3 對不同觸媒與觸媒比例之物性影響

聚合反應條件為 0.01 g 之支撐型觸媒，助觸媒 0.4 ml MAO，聚合時間兩小時，攪拌速度 500 rpm，壓力為 100Psi，載體為奈米級二氧化矽。

表 4-23 可明顯地看到，兩種觸媒均隨著反應溫度降低而使得黏度分子量增加，且由  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒所聚合出的高分子之黏度分子量均能提升  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒所聚合出的高分子好幾倍。而改良的混合型觸媒（表 4-24）也跟表 4-23 之觸媒一樣，因此可知反應溫度的降低能使得黏度分子量增加。三種改良的混合型觸媒中也可發現  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  活性物質比例佔越多，越能提高黏度分子量，不但符合且再次驗證表 4-23 所測量之  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒，其聚合高分子之黏度分子量是大於  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  所聚合的結果。

而改良的混合型觸媒比  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒聚合出的高分子之分子量明顯提升很多（圖 4-30），且改良型觸媒活性較高，可在較低的反應溫度下聚合，因此 Mix 2:1 觸媒在溫度 30 °C 下所聚合高分子，其黏度分子量反而可以高於  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒在溫度 40 °C 下使用聚合之高分子。

NMR分析中（表 4-25 與圖 4-31），可知道 $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒聚合的反應溫度越小，可提高聚合的聚丙烯排列度，進而提高同排聚丙烯之比例與物性，而其原因為在低反應溫度的時候亂度較小，排列會較規則。圖 4-32 至圖 4-34 為各反應溫度下之NMR圖。

聚丙烯熔點高低會受分子量大小與同排聚丙烯排列度大小兩個因素影響，而這兩種因素都隨反應溫度降低而提升，我們再從 DSC 分析中（表 4-26、表 4-27 與圖 4-35）知道，不管是使用哪種觸媒聚合，都顯示出均隨反應溫度降低而使高分子熔點不斷地提高，因此也相互驗證反應溫度越低越能提高物性。

兩種純觸媒中（表 4-26），在反應溫度  $70\text{ }^\circ\text{C}$  下 $\text{Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒最能有效地提高 $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒聚合之熔點約  $10\text{ }^\circ\text{C}$  左右，其餘在各反應溫度下均提升約  $7\sim 9\text{ }^\circ\text{C}$ 。而就算高活性的 $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒能在反應溫度  $30\text{ }^\circ\text{C}$  下聚合，其熔點也不會超過 $\text{Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒在  $55\text{ }^\circ\text{C}$  聚合高分子之熔點。

三種混合型觸媒中（表 4-27），Mix 1:2 已能有效提升 $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒聚合之高分子熔點，使之與 $\text{Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒聚合之高分子熔點差距縮短一半以上，而其餘混合型觸媒 Mix 1:1 與 Mix 2:1 也分別依比例提高聚合之高分子熔點，且因其兩個混合型觸媒活性較高，可在

較低之反應溫度 30 °C 下聚合，因此與  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒在溫度 40 °C 下聚合之高分子熔點差不多，甚至更高。圖 4-36 至圖 4-50 為改良的混合型觸媒之聚合產物 DSC 分析圖。

總結來說，反應溫度越低，使得產量與活性下降，但產物之物性會隨之提升。 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒活性高但聚合產物之物性低，就算能在較低的溫度下聚合，也無法提升很高的物性；相對  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒活性低產量少，無法在較低溫的反應下聚合，但其產物之物性卻已比  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒在最低溫聚合之物性高很多了，然而價格方面使用  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒卻是非常昂貴的。

因此製作混合型觸媒來改善其缺點並保留其優點，由產量與活性方面來看，三種混合型觸媒確定已改善了  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒缺點，再從物性方面分析，其聚合產物之物性比  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒聚合產物提升很多，且由於活性的提升，可以在更低溫 30°C 下反應，使得三種混合型觸媒聚合之物性已經達到或超越  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒在 40°C 聚合之物性，而又能減少實驗成本。



表 4-23 兩種觸媒在不同反應溫度下對產物黏度分子量之影響

反應溫度 (°C)	Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 觸媒聚合 之產物黏度分子量	Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 觸媒聚合 之產物黏度分子量
30	----	22662.33
40	41068.63	20421.78
50	40192.83	15482.39
55	38272.80	13790.56
60	37931.42	12953.24
70	30914.09	7086.32

表 4-24 三種改良型觸媒在不同反應溫度下對產物黏度分子量之影響

反應溫度 (°C)	Mix 2:1 觸媒 聚合之產物 黏度分子量	Mix 1:1 觸媒 聚合之產物 黏度分子量	Mix 1:2 觸媒 聚合之產物 黏度分子量
30	42554.59	34584.69	32098.52
40	37821.11	31010.12	27935.85
50	34182.22	28962.16	24432.51
55	33292.64	26546.27	21257.06
60	29321.86	23869.4	19776.3
70	22135.26	20002.57	17308.75

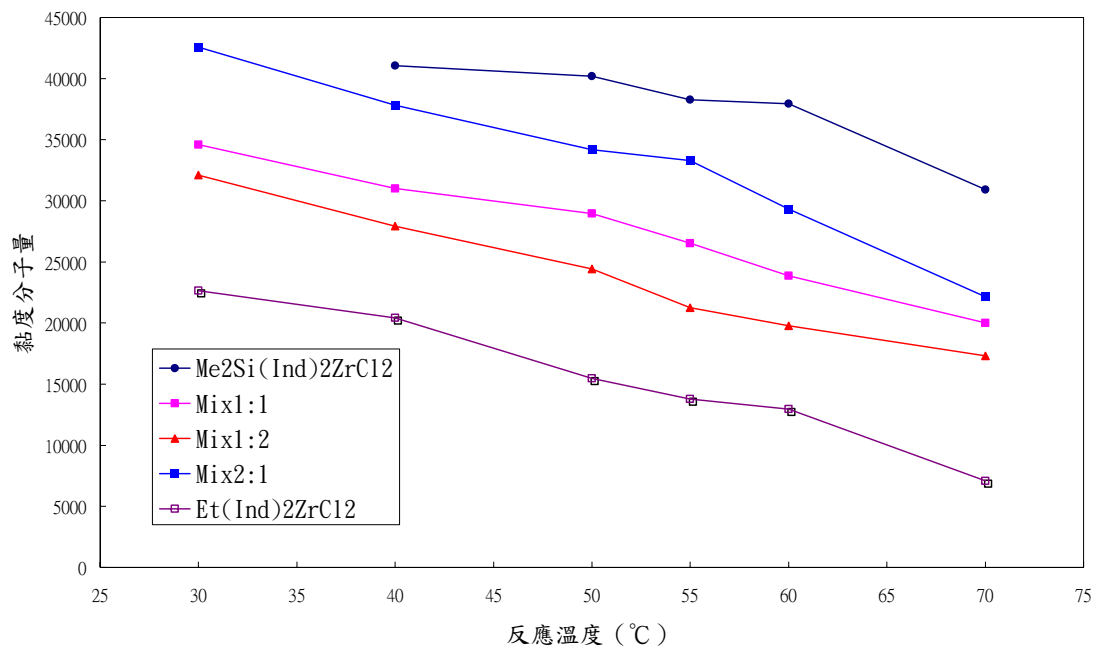


圖 4-30 反應溫度對產物黏度分子量之關係圖

表 4-25 反應溫度對 %(mmmm)之影響 (Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>觸媒)

反應溫度 (°C)	%(mmmm) [ <sup>13</sup> C NMR]
30	90.88
40	88.51
50	83.67
70	77.84

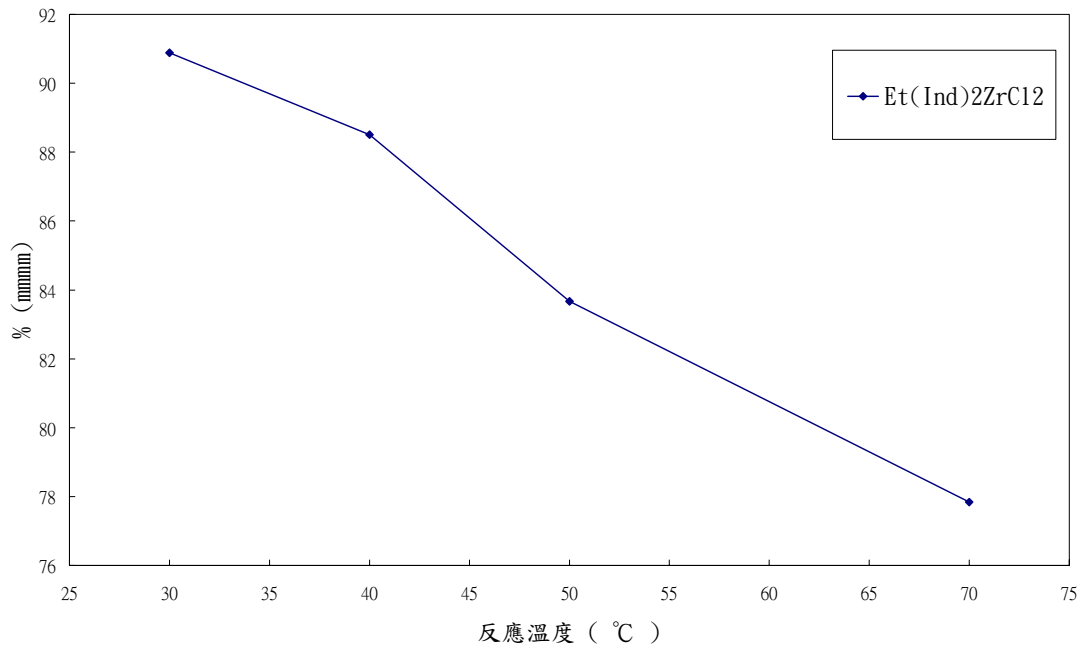


圖 4-31 反應溫度對 % (mmmm) 之關係圖 (Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>觸媒)

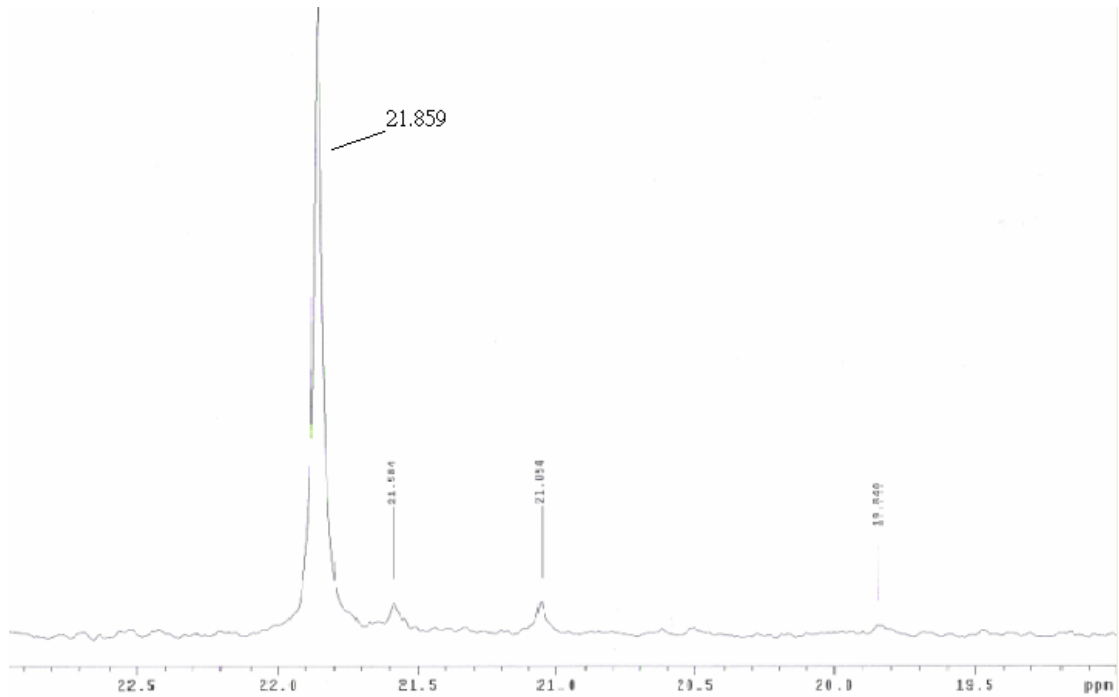


圖 4-32 Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>觸媒在 30 °C 下聚合產物之 NMR 圖

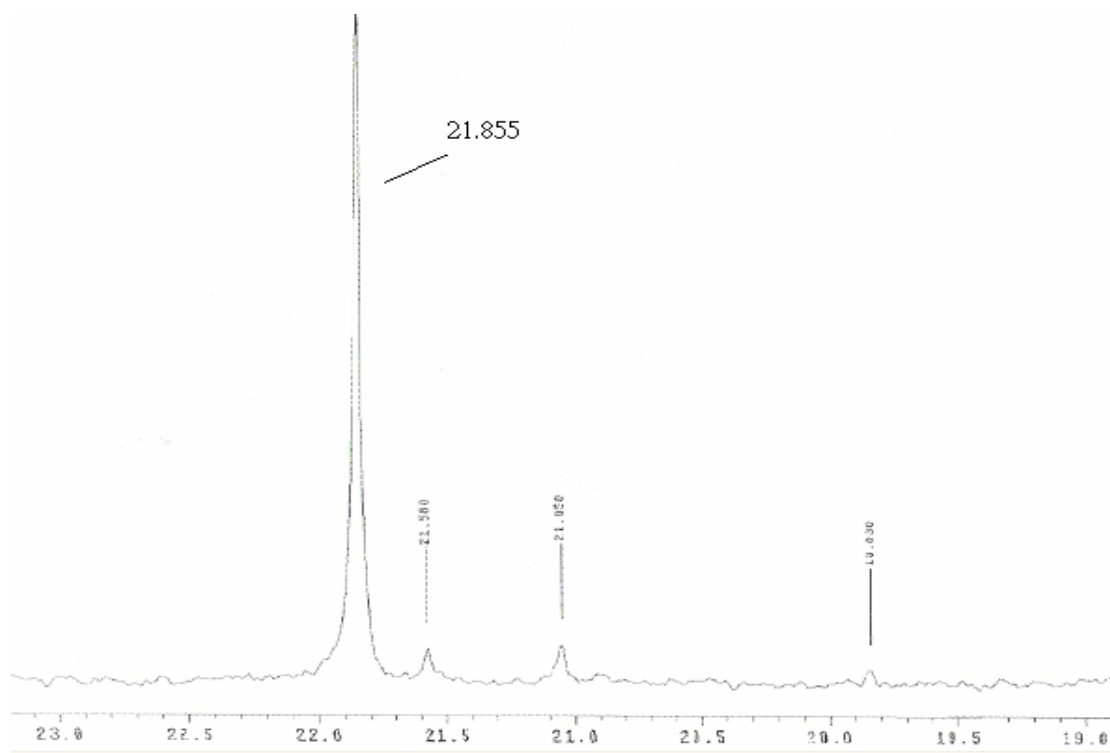


圖 4-33 Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>觸媒在 40 °C 下聚合產物之NMR圖

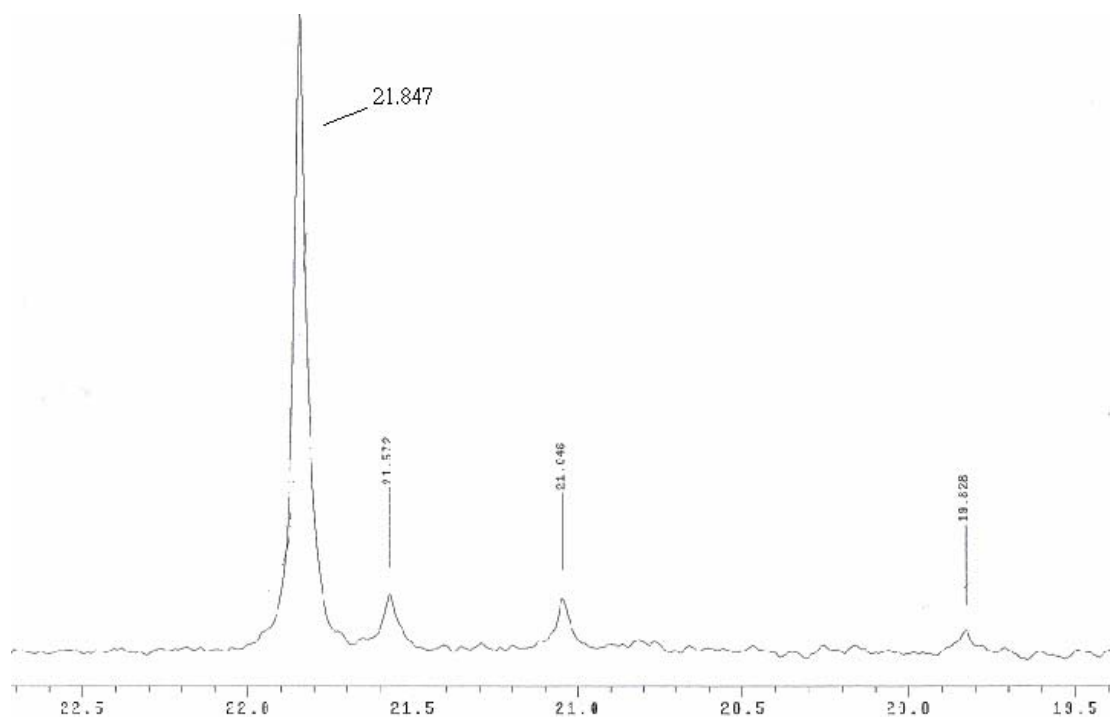


圖 4-34 Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>觸媒在 70 °C 下聚合產物之NMR圖

表 4-26 反應溫度對兩種觸媒聚合高分子熔點之影響

反應溫度 (°C)	Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 觸媒 聚合之產物熔點 (°C)	Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> 觸媒聚合 之產物熔點 (°C)
30	----	140.88
40	147.13	138.38
50	144.12	135.07
55	141.34	133.74
60	138.45	130.59
70	135.98	125.88

表 4-27 反應溫度對三種改良的混合型觸媒聚合之產物熔點影響

反應溫度 (°C)	Mix 2:1 觸媒聚 合之產物熔點 (°C)	Mix 1:1 觸媒聚 合之產物熔點 (°C)	Mix 1:2 觸媒聚 合之產物熔點 (°C)
30	147.26	146.28	144.76
40	144.75	143.61	142.44
50	141.42	141.30	139.76
55	140.70	139.31	137.80
60	138.60	138.12	134.61
70	134.77	133.06	132.80

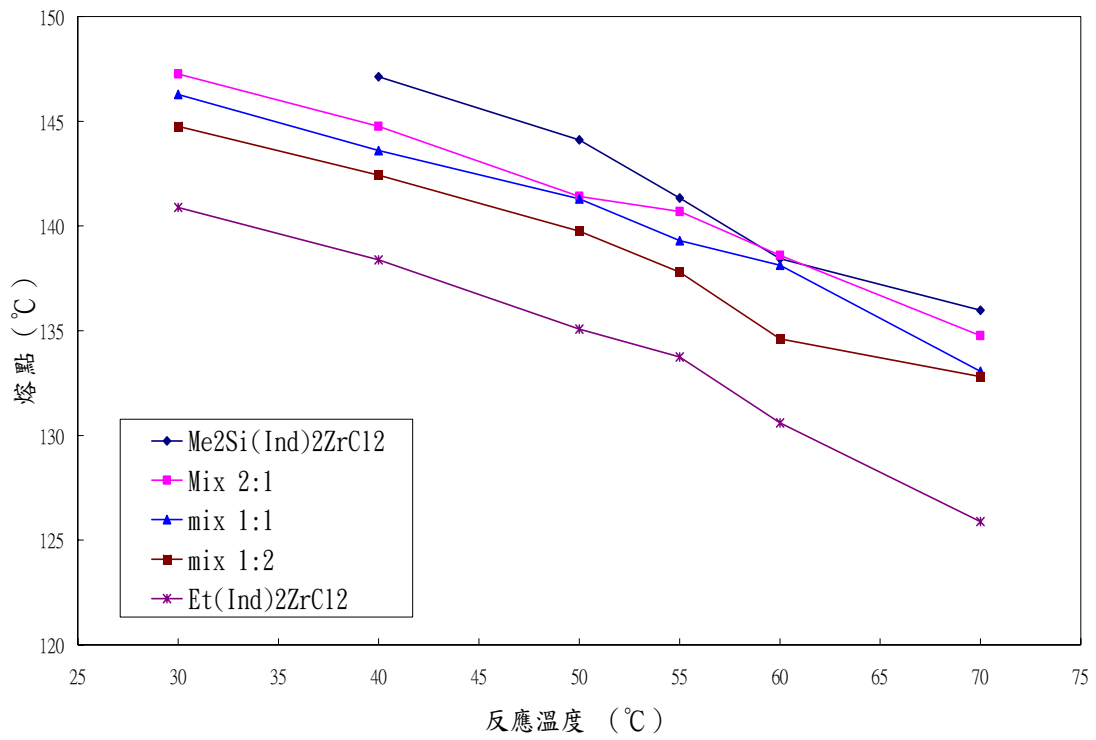


圖 4-35 反應溫度對熔點之關係圖

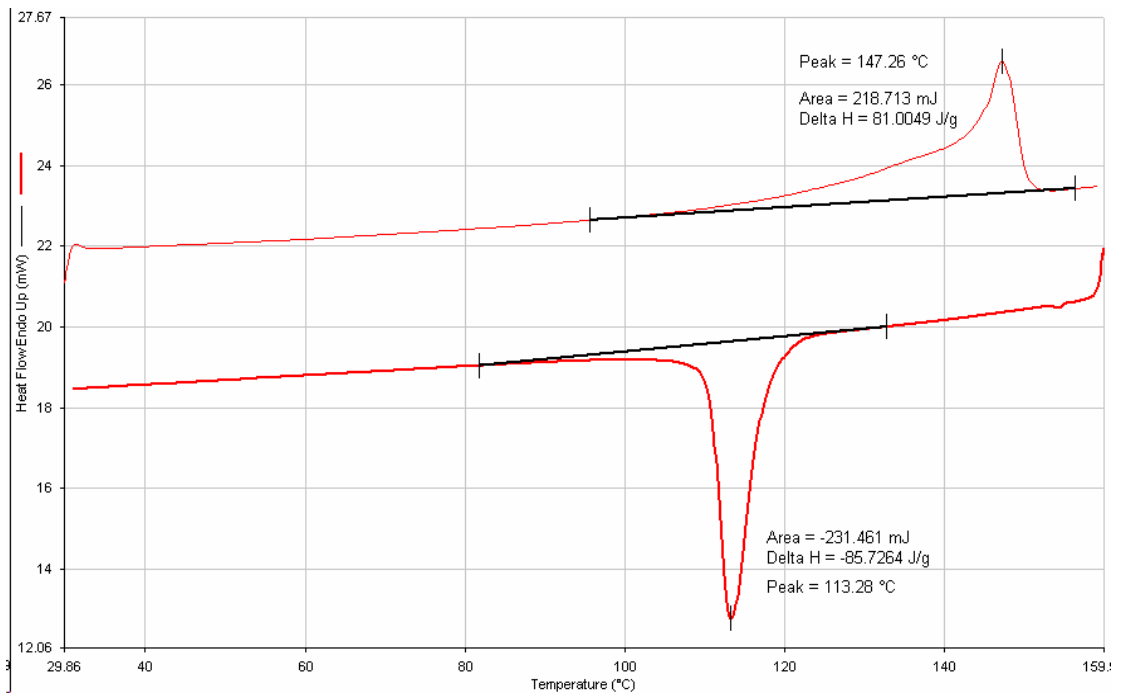


圖 4-36 Mix 2:1 觸媒在 30 °C 聚合產物之 DSC 圖

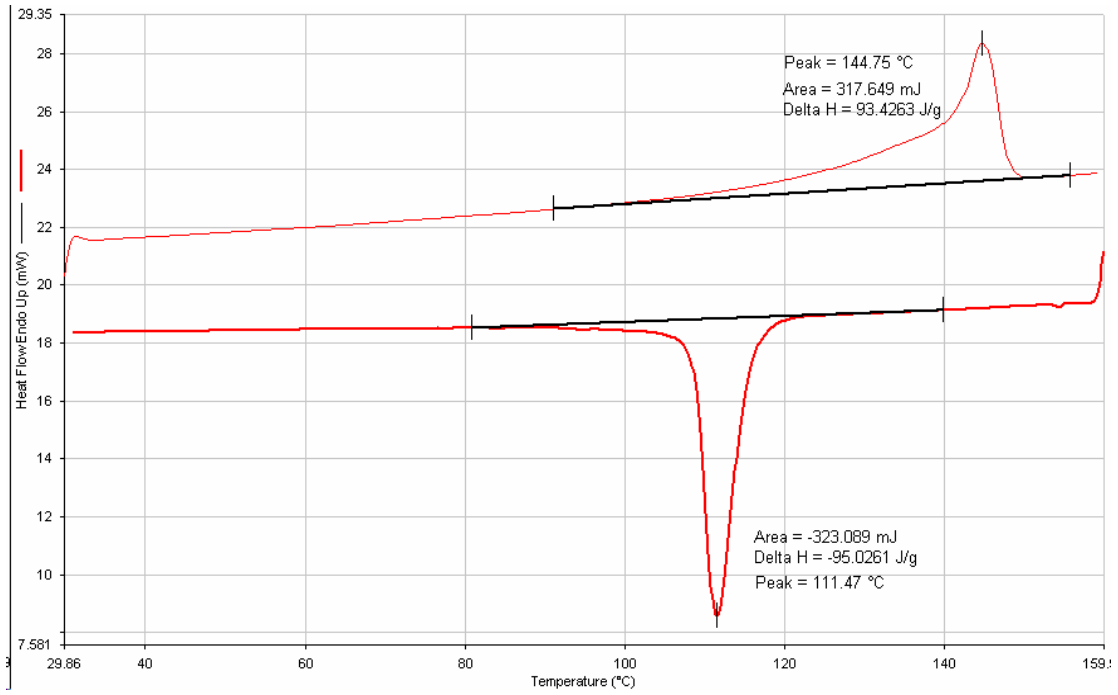


圖 4-37 Mix 2:1 觸媒在 40 °C 聚合產物之 DSC 圖

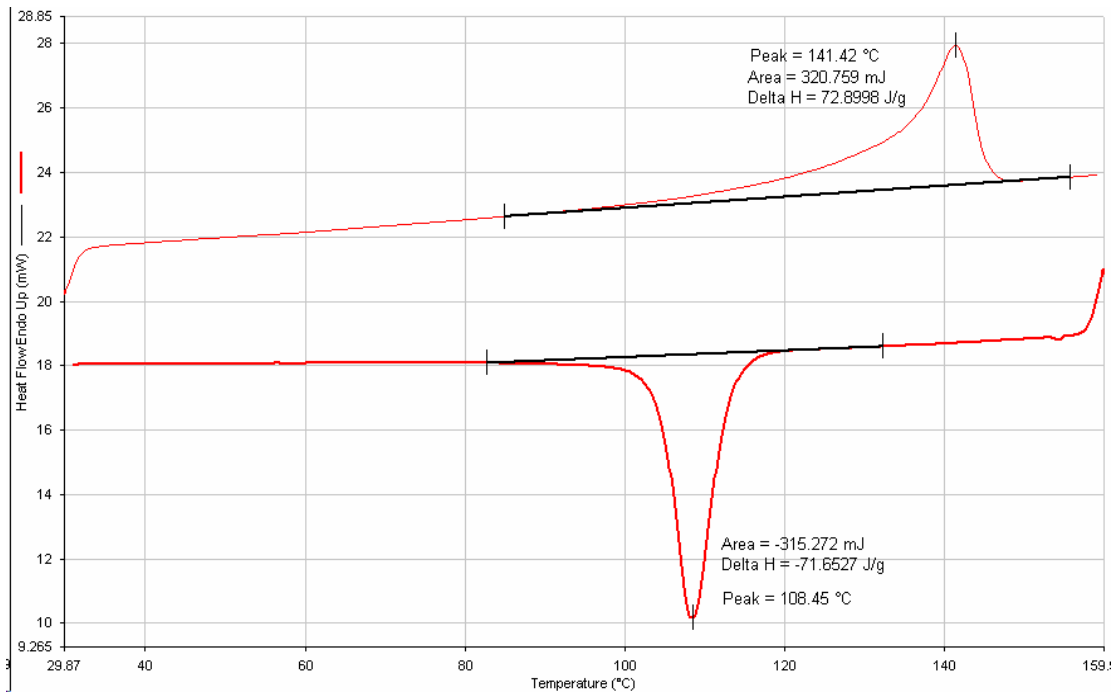


圖 4-38 Mix 2:1 觸媒在 50 °C 聚合產物之 DSC 圖

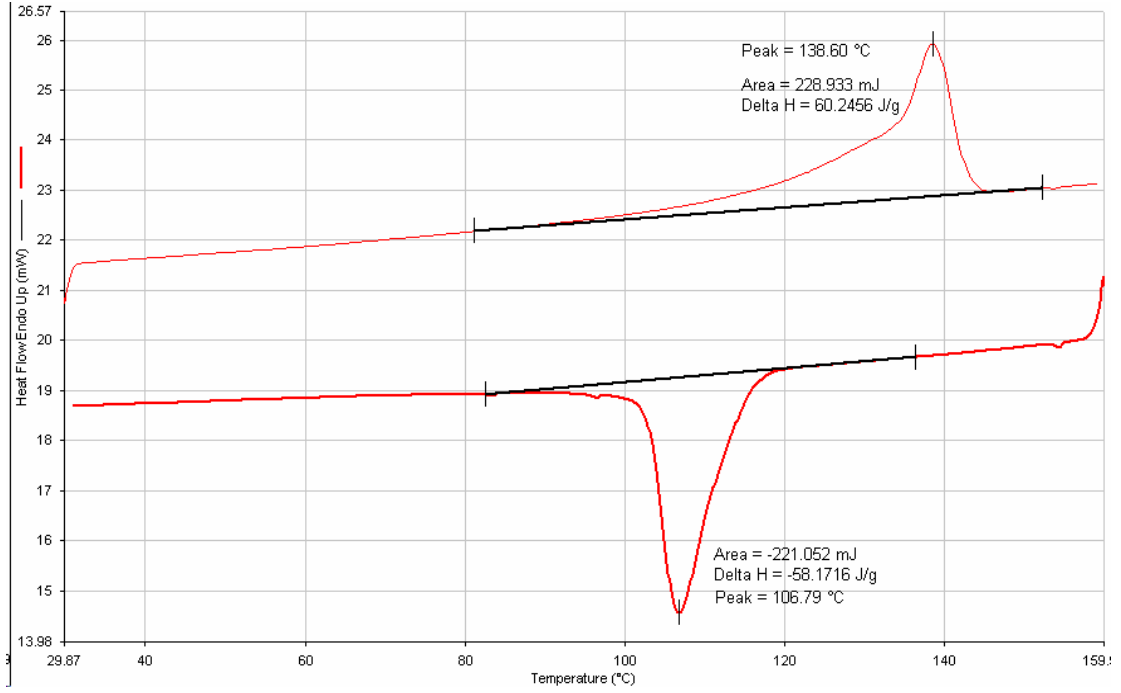


圖 4-39 Mix 2:1 觸媒在 60 °C 聚合產物之 DSC 圖

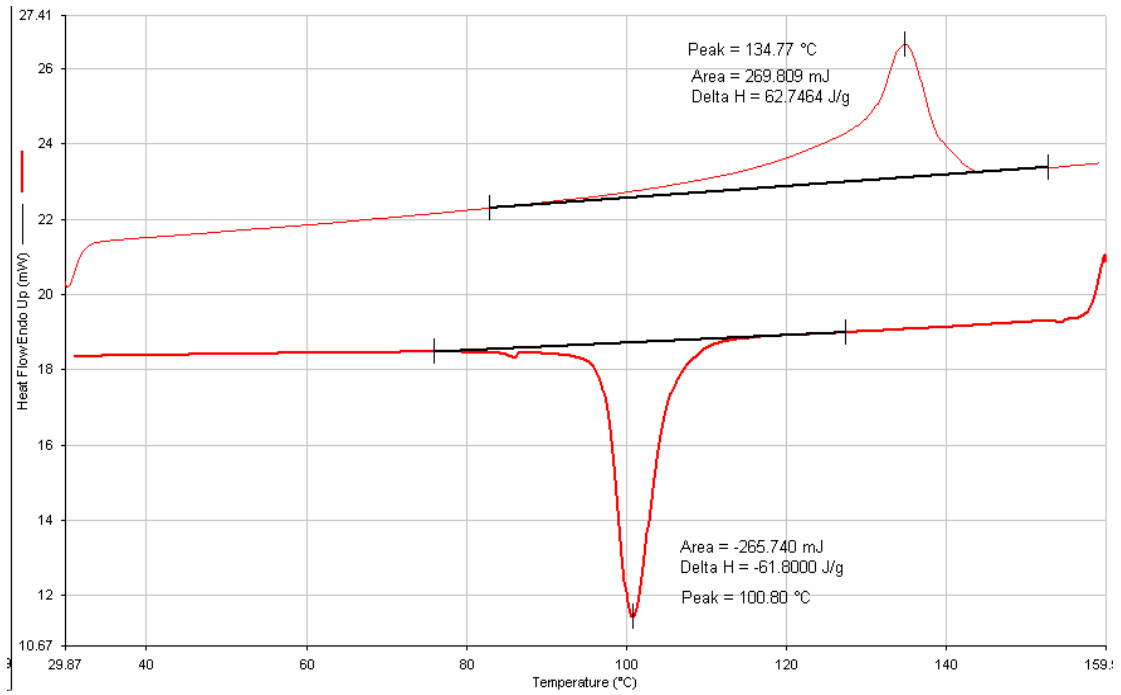


圖 4-40 Mix 2:1 觸媒在 70 °C 聚合產物之 DSC 圖



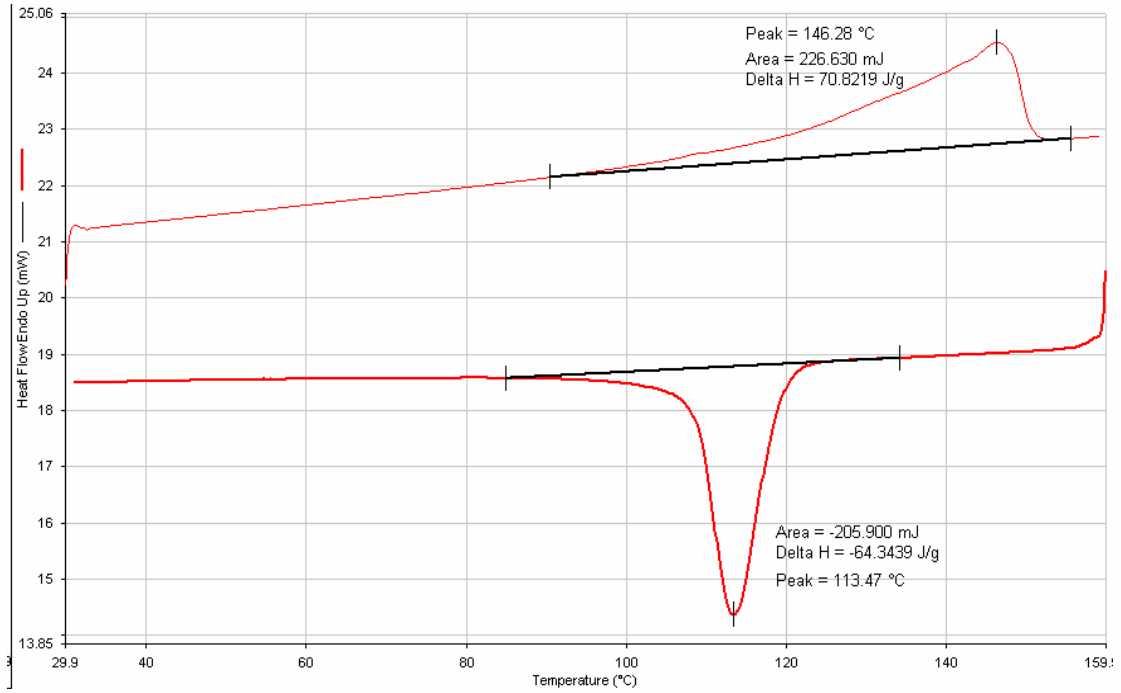


圖 4-41 Mix 1:1 觸媒在 30 °C 聚合產物之 DSC 圖

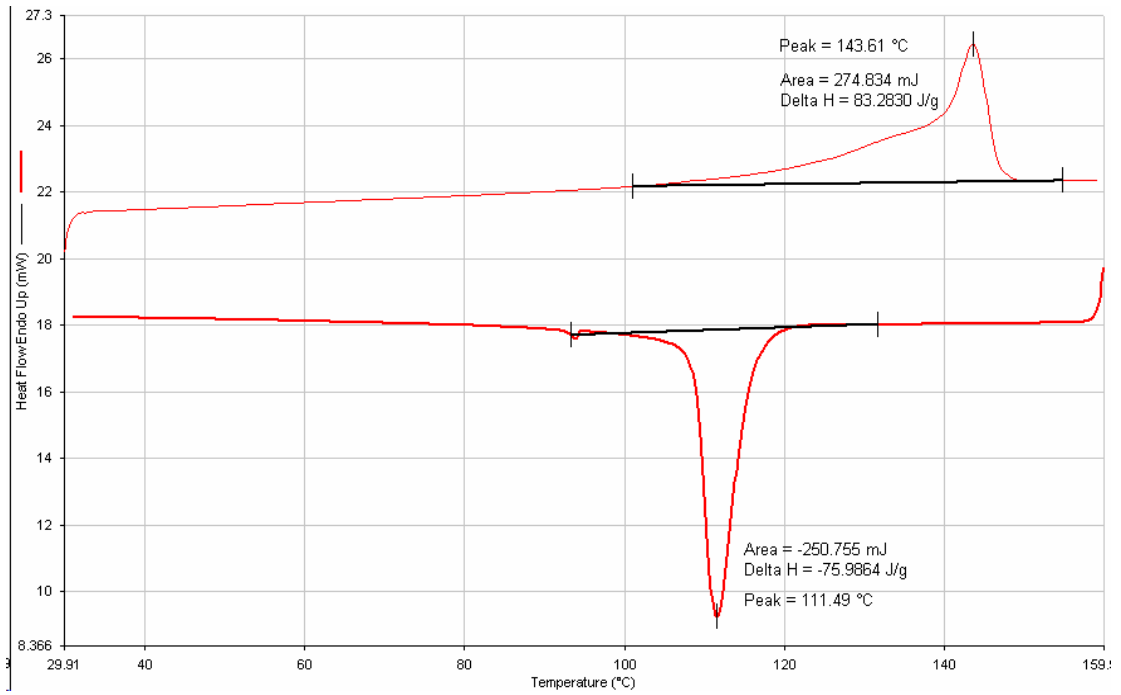


圖 4-42 Mix 1:1 觸媒在 40 °C 聚合產物之 DSC 圖

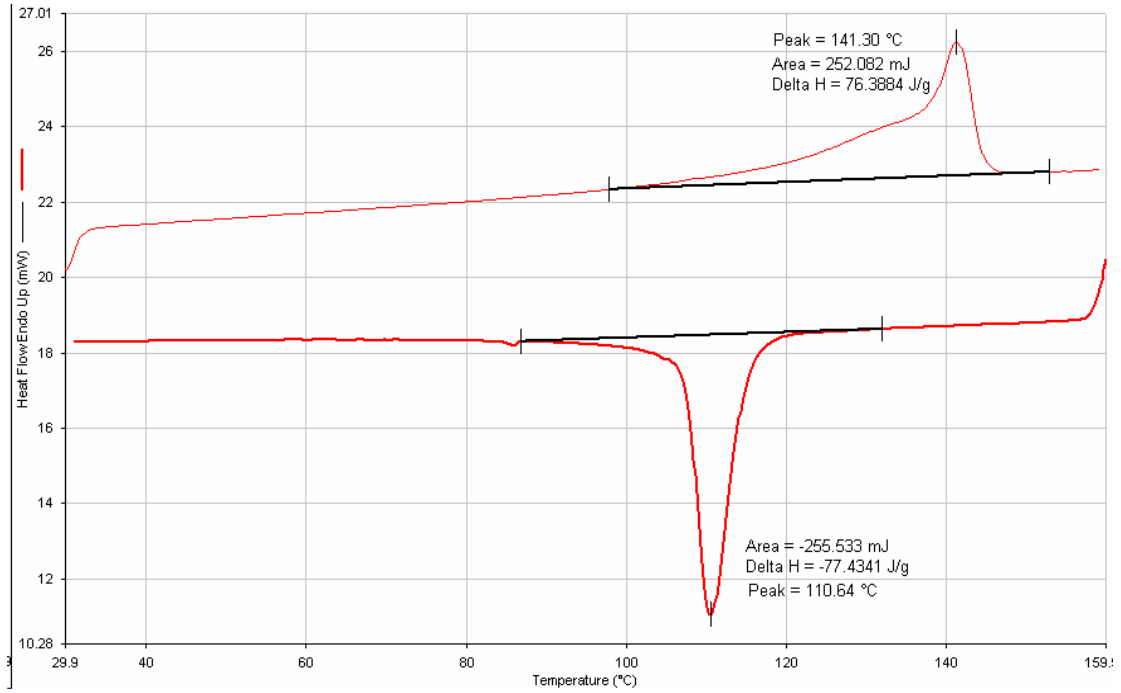


圖 4-43 Mix 1:1 觸媒在 50 °C 聚合產物之 DSC 圖

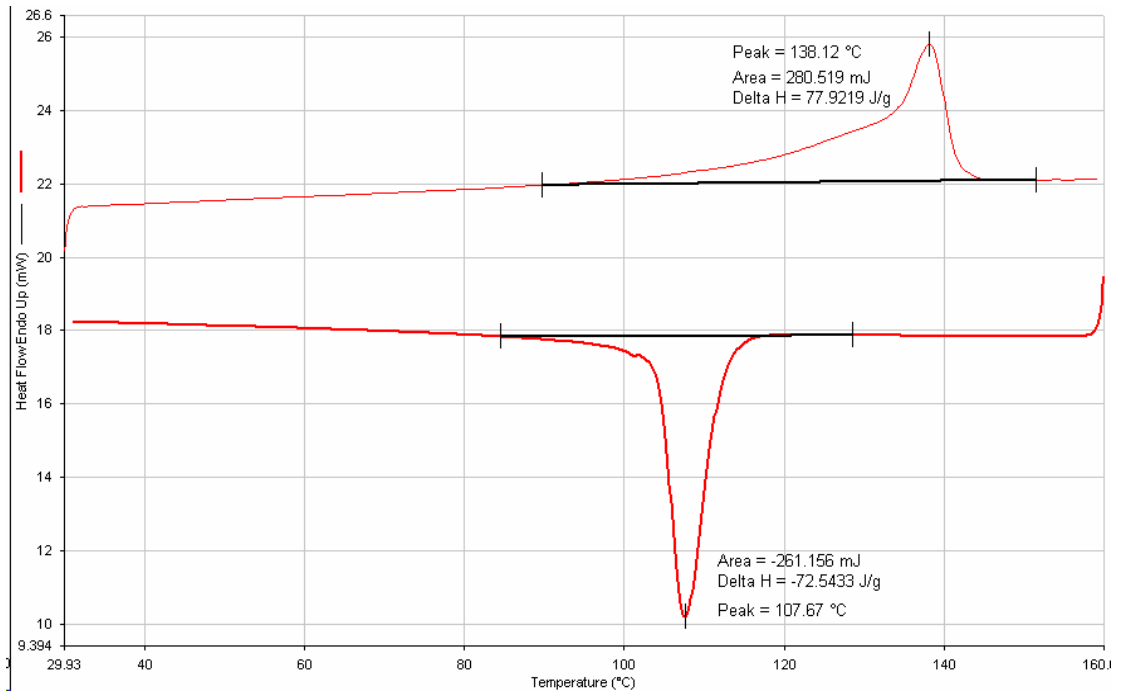


圖 4-44 Mix 1:1 觸媒在 60 °C 聚合產物之 DSC 圖

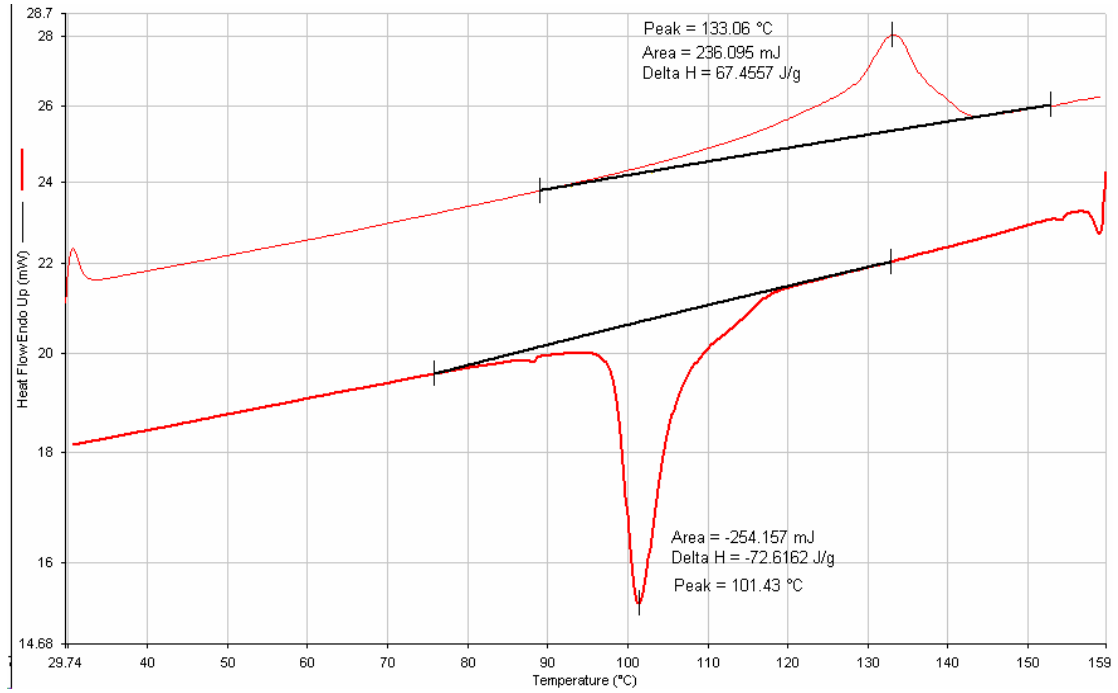


圖 4-45 Mix 1:1 觸媒在 70 °C 聚合產物之 DSC 圖

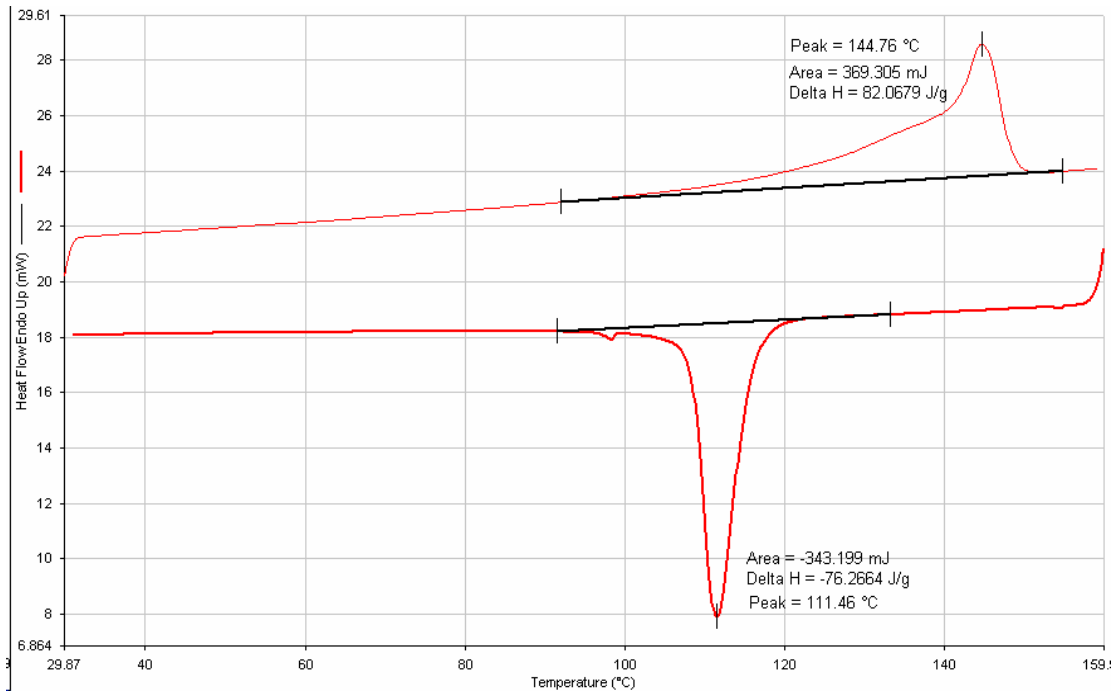


圖 4-46 Mix 1:2 觸媒在 30 °C 聚合產物之 DSC 圖

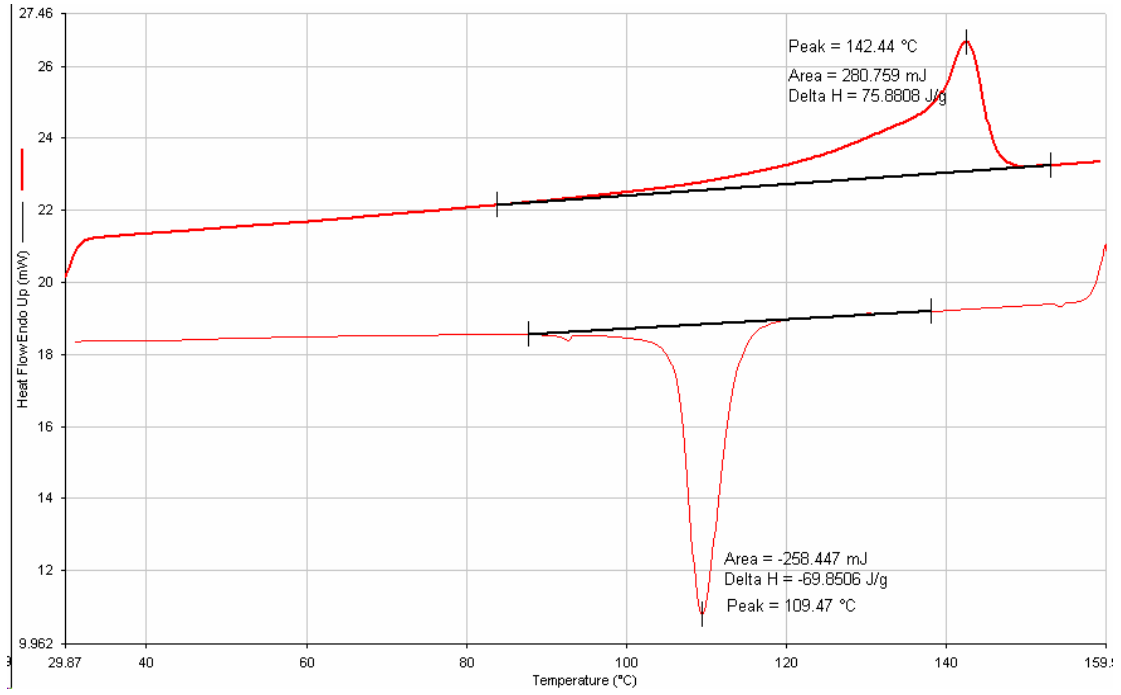


圖 4-47 Mix 1:2 觸媒在 40 °C 聚合產物之 DSC 圖

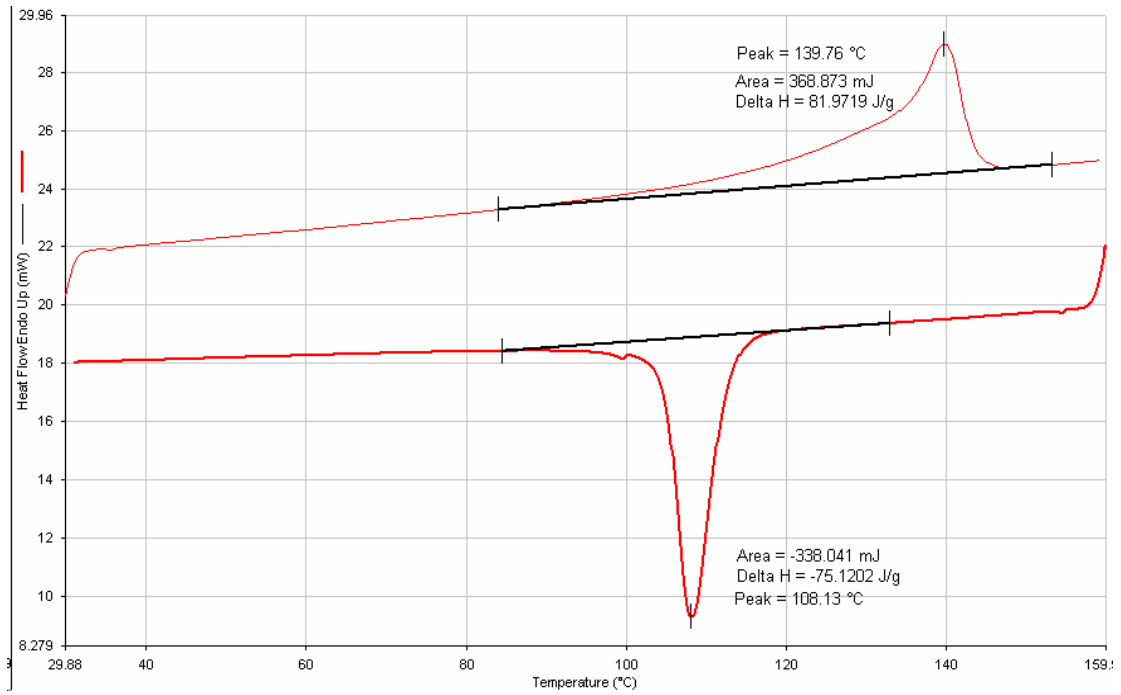


圖 4-48 Mix 1:2 觸媒在 50 °C 聚合產物之 DSC 圖

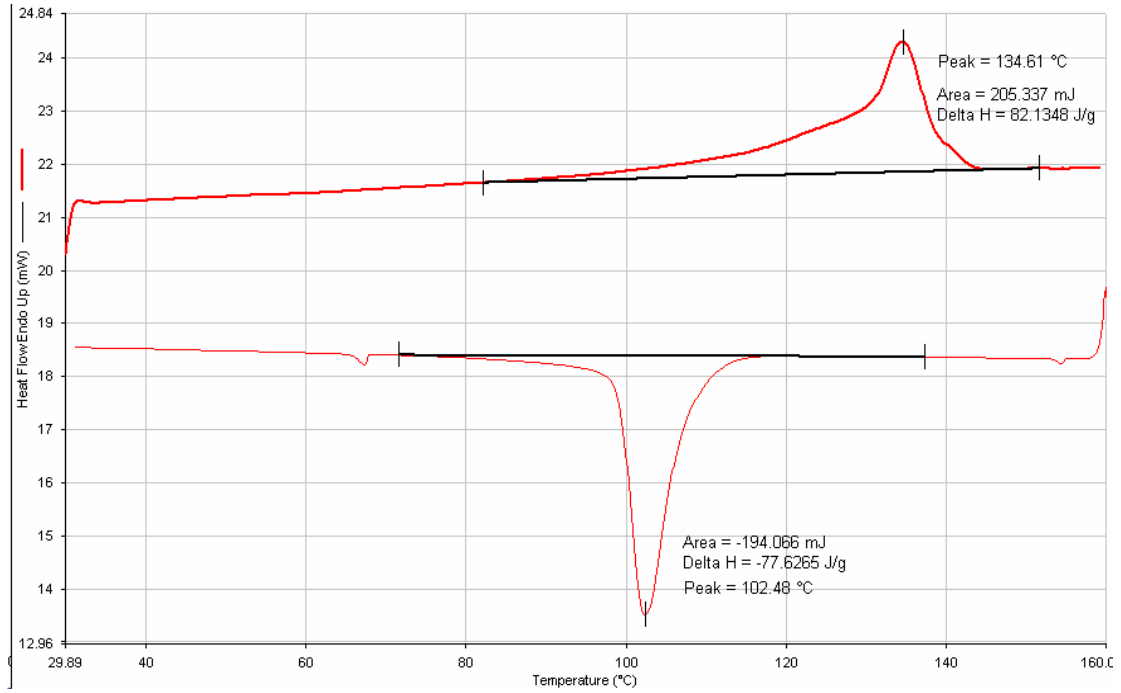


圖 4-49 Mix 1:2 觸媒在 60 °C 聚合產物之 DSC 圖

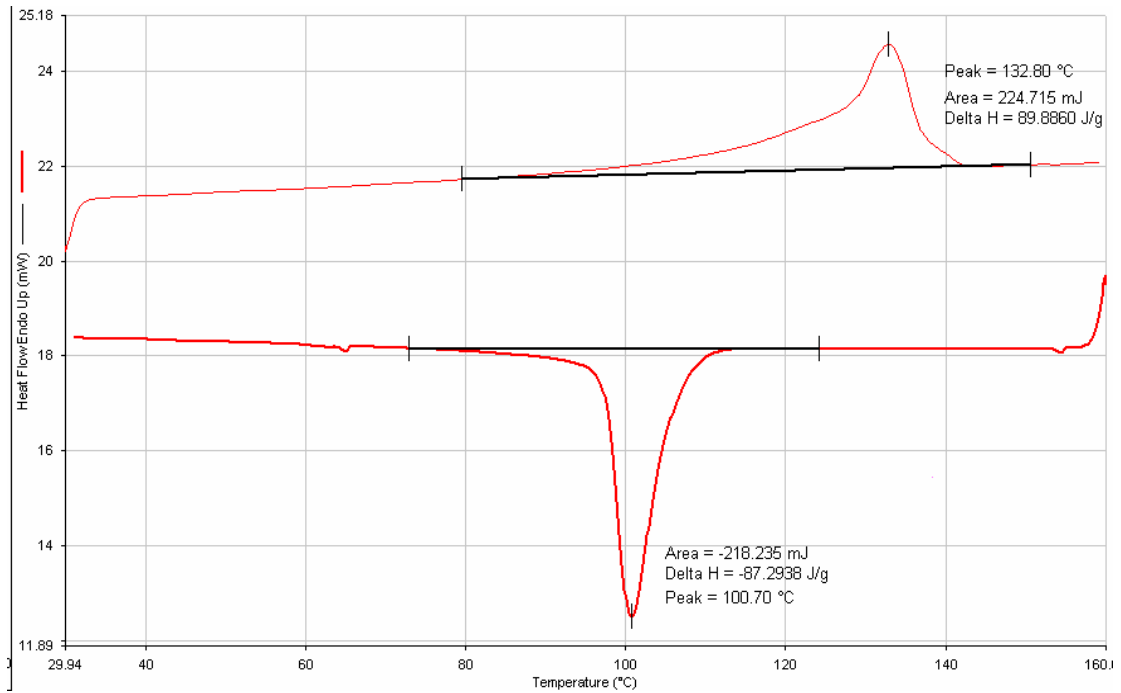


圖 4-50 Mix 1:2 觸媒在 70 °C 聚合產物之 DSC 圖

## 4-6 反應時間之影響

為了解反應時間對支撐型金屬茂觸媒催化丙烯聚合產量之影響，因此做了 0.5、1、1.5、2 小時之聚合反應時間，而使用不同支撐型觸媒並加入 0.4 ml TEA 或者 MAO 助觸媒，反應壓力為 100 psia，反應溫度為 50 °C 或 55 °C，載體為奈米級二氧化矽及表面積 300 m<sup>2</sup>/g。

### 4-6.1 對添加助觸媒 MAO 反應之產量影響

表 4-28 與表 4-29 使用 0.01 g Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>觸媒，反應溫度均為 50 °C，壓力為 100Psi，其中表面積 300 m<sup>2</sup>/g 在反應時間 0.5 與 1 小時之產量太少，所以增加觸媒量為 0.02 g，但表數據中已經降兩倍以同一觸媒量基準來比較。而從表中可看出不管載體為哪種，產量均隨著反應時間增加而增加，但並非呈現線性關係，原因可能是由於 Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>觸媒活性本來就不高且加入觸媒量少，以至於後期觸媒活性降低，反應速率下降產量跟著減少。

由圖 4-51 亦可看出載體為奈米級二氧化矽之支撐型觸媒所聚合出的產量均優於載體表面積 300 m<sup>2</sup>/g 之二氧化矽，且在反應半小時後更是大幅超越。

表 4-28 反應時間與產量之關係 (奈米級)

反應時間 (hr)	產量 (g)
0.5	0.76
1	1.83
2	3.02

表 4-29 反應時間與產量之關係 (表面積 300m<sup>2</sup>/g)

反應時間 (hr)	產量 (g)
0.5	0.32
1	0.85
2	1.34

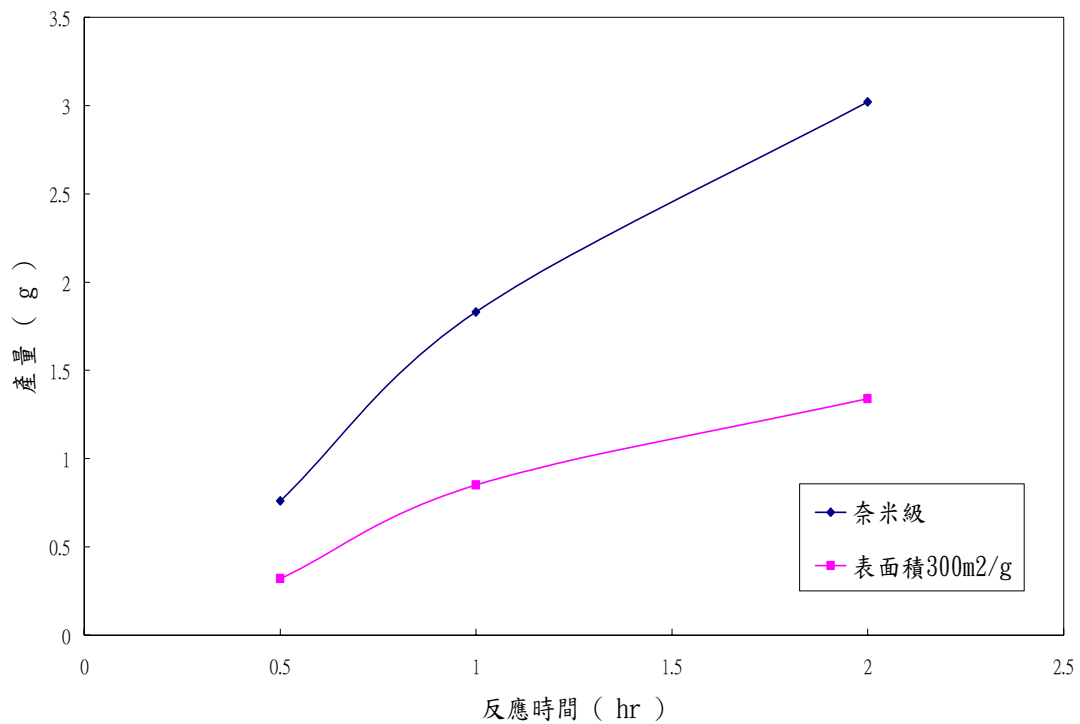


圖 4-51 反應時間與產量之關係圖

## 4-6.2 對添加助觸媒 TEA 反應之產量影響

反應條件為 0.03 g Mix 1:1 觸媒，反應溫度為 55 °C，壓力 100Psi，同樣的在改使用助觸媒 TEA 時（表 4-30），看是否反應時間的影響與對使用助觸媒 MAO 的影響有所不同。

由圖 4-52 可以明顯看出，反應時間與產量都並非線性關係，但是使用 TEA 助觸媒的產量在一小時以後大增，反應速率增快與 MAO 助觸媒不同，原因可能有兩個；其一可能由於使用 Mix1:1 觸媒活性很大，且反應加入觸媒量較多，因此反應至後期觸媒仍然持續大量反應。另一可能是由於初始反應時，丙烯溶於甲苯未達飽和，以致聚合進行還未達最大反應量。

表 4-30 反應時間與產量之關係（奈米級）

反應時間 (hr)	產量 (g)
0.5	1.34
1	2.72
1.5	6.58
2	10.16



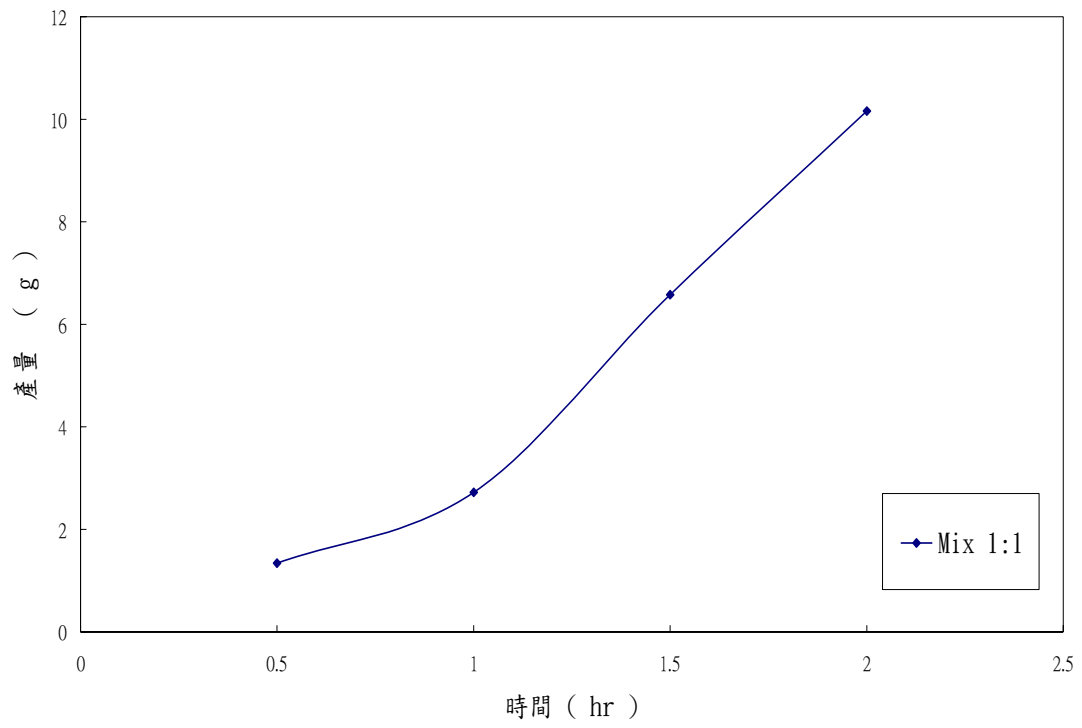


圖 4-52 反應時間與產量之關係圖

### 4-6.3 對物性之影響

其反應條件為 0.01g 支撐型觸媒 (活性物為  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ )，反應溫度  $50^\circ\text{C}$ ，助觸媒 0.4ml MAO，攪拌速度 500rpm，壓力 100Psi，載體為奈米級二氧化矽。

由表 4-31 與圖 4-53 可以知道，反應時間越長並沒有顯著地顯示分子量越大或越小，因此反應時間會影響產量多寡，但對黏度分子量大小卻不影響。

反應條件為 0.03g Mix 1:1 支撐型觸媒，助觸媒 0.4 ml TEA，反應溫度  $55^\circ\text{C}$ ，攪拌速度 500 rpm，壓力 100Psi，載體為奈米級二氧化矽。在表 4-32 及圖 4-54 可知，反應時間對兩種助觸媒系統所聚合之產物熔點影響均不明顯。總結來說，反應時間會影響產量的多寡，但是卻不會造成物性太大之變化。

表 4-31 反應時間對產物黏度分子量之影響

反應時間 (hr)	產物黏度分子量
0.5	40294.45
1	40864.59
2	40192.83

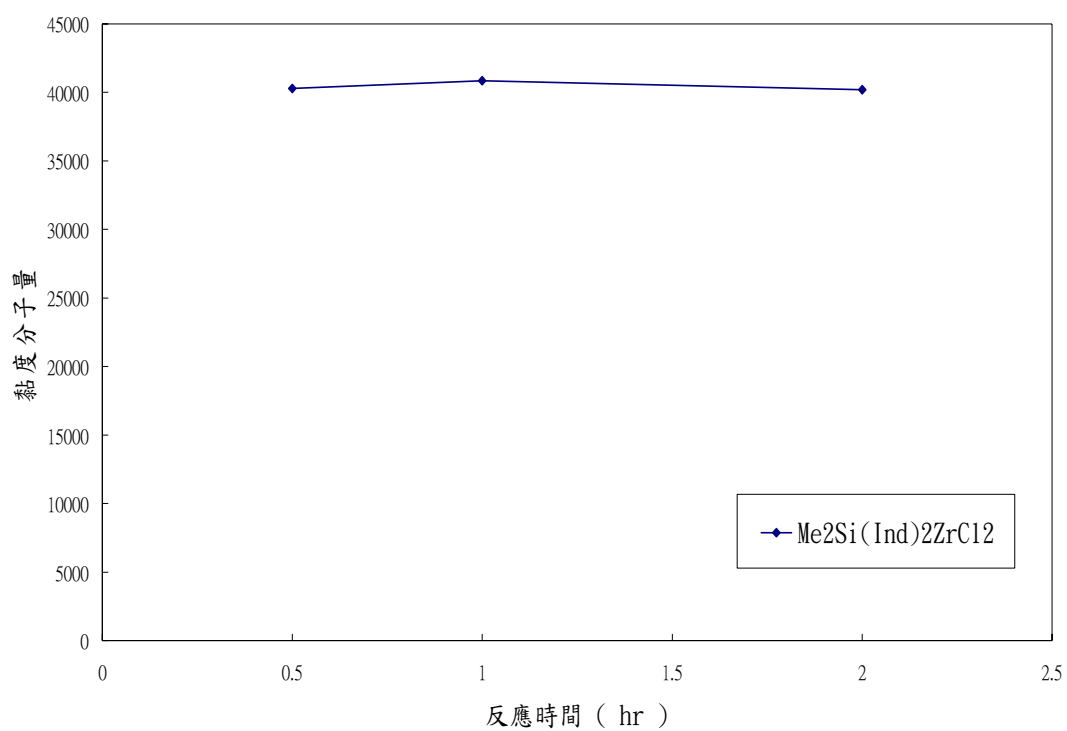


圖 4-53 反應時間對產物黏度分子量之關係圖

表 4-32 反應時間對產物熔點之影響

反應時間 (hr)	添加 MAO 之 產物熔點 (°C)	添加 TEA 之 產物熔點 (°C)
0.5	143.11	137.48
1	143.28	137.43
1.5	----	138.07
2	144.12	137.74

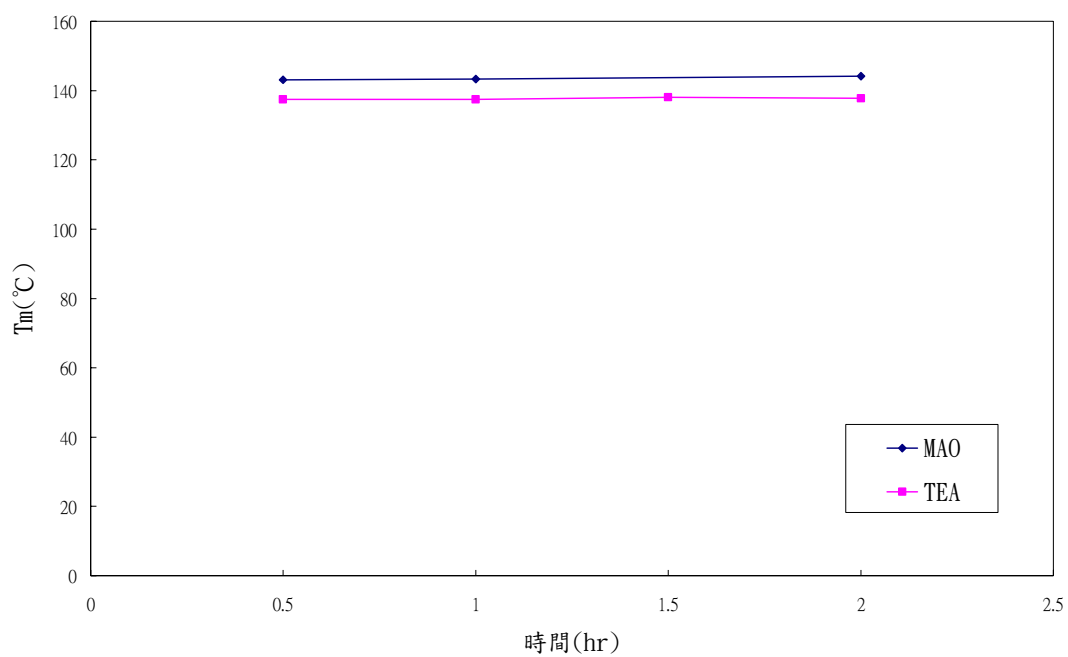


圖 4-54 反應時間對產物熔點之關係圖

## 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，結晶的結構及形態會影響聚丙烯材料的巨觀性質。而圖 4-55 至圖 4-57 為OM在 800 倍偏光圖，而實驗條件為 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒聚合之產物在  $160^\circ\text{C}$  下熔融，在  $130^\circ\text{C}$  下慢慢結晶，圖中都相同地顯示結晶為球晶的特性，因此可定性的知道實驗聚合的高分子都具規則性，且較低的反應溫度下，球晶尺寸也較大一些。

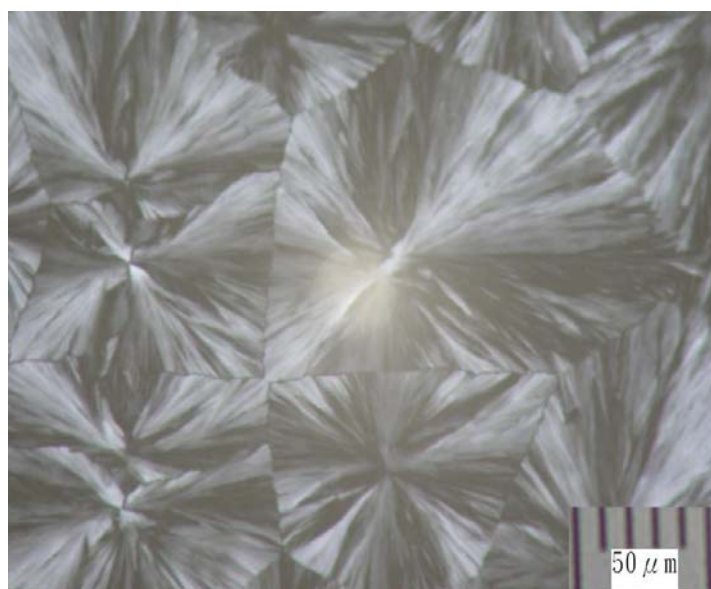


圖 4-55  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒在  $40^\circ\text{C}$  聚合產物之OM圖

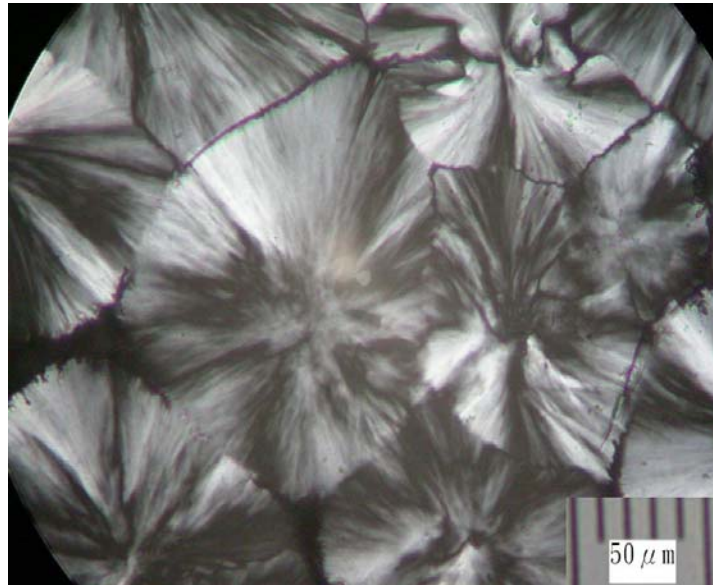


圖 4-56  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒在  $55\text{ }^\circ\text{C}$  聚合產物之OM圖

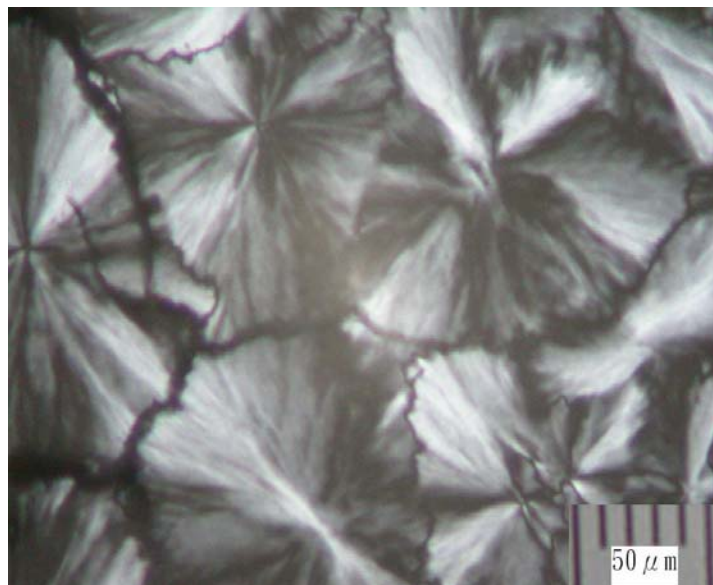


圖 4-57  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒在  $70\text{ }^\circ\text{C}$  聚合產物之OM圖

## 4-8 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4-58至圖4-62為不同觸媒聚合產物之XRD圖譜，可發現這五種圖譜的四個特性峰都一致相同，與文獻<sup>[4]</sup>相同，產物確定為同排聚丙烯( $\alpha$ -form)。

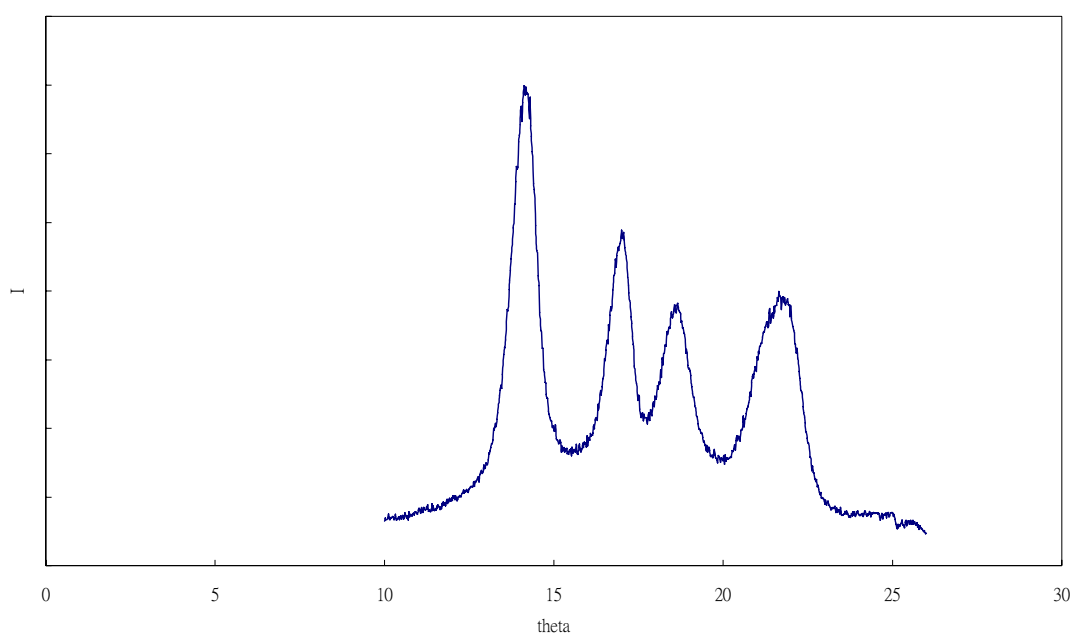


圖 4-58  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒在  $50^\circ\text{C}$  下聚合產物之XRD圖

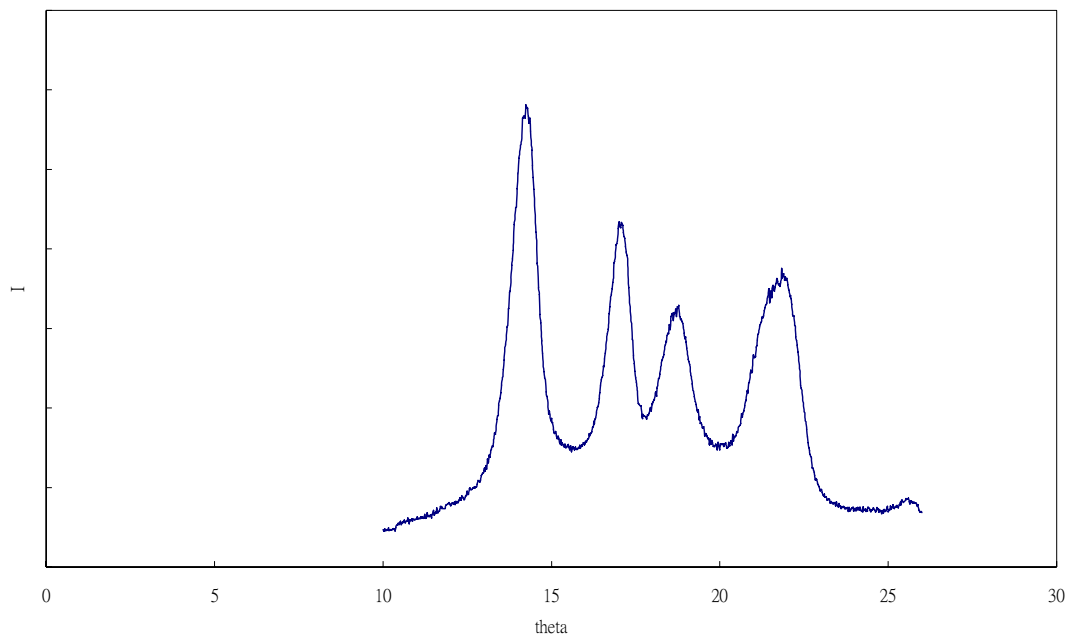


圖 4-59 Mix 2:1 觸媒在 50°C 下聚合產物之 XRD 圖

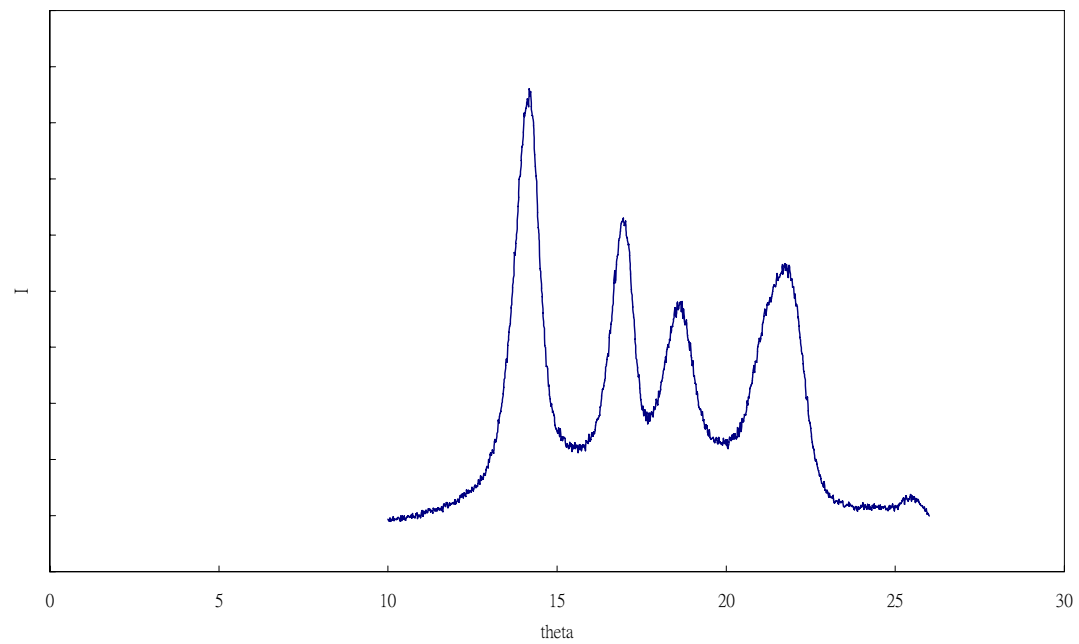


圖 4-60 Mix 1:1 觸媒在 50°C 下聚合產物之 XRD 圖



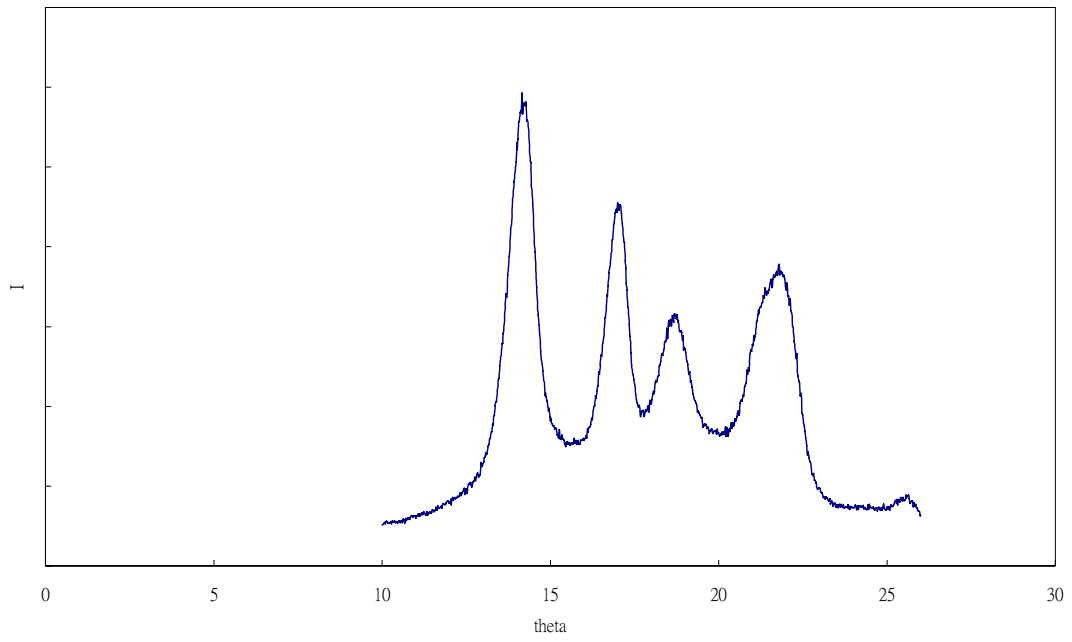


圖 4-61 Mix 1:2 觸媒在 50°C 下聚合產物之 XRD 圖

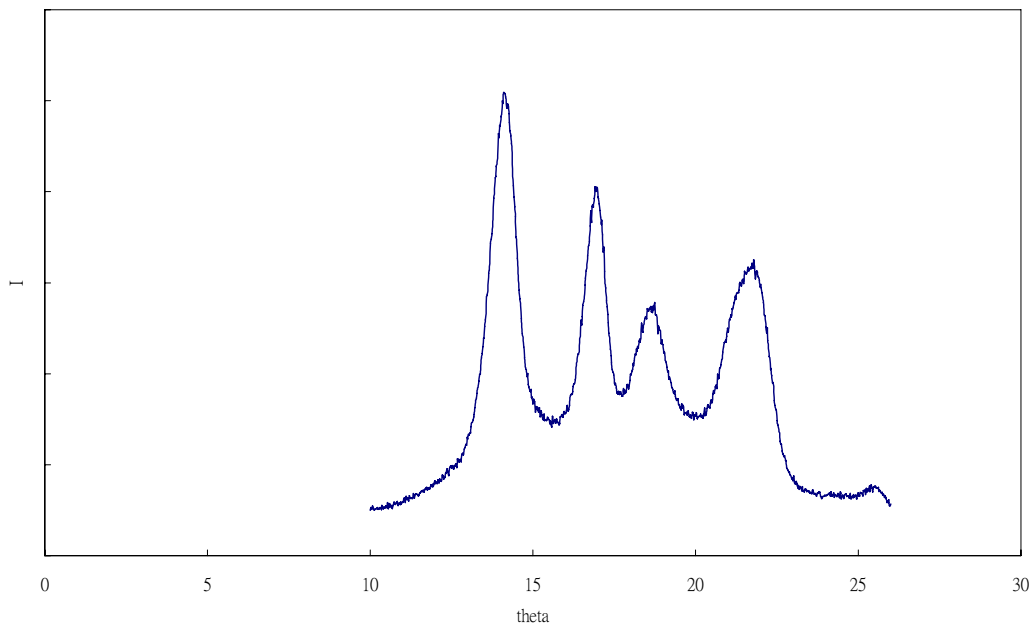


圖 4-62 Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> 觸媒在 50°C 下聚合產物之 XRD 圖

## 4-9 場發射掃描式電子顯微鏡 (FESEM) 之分析

圖 4-63 至圖 4-69 為反應溫度 50 °C 下聚合產物之 FESEM 圖與圖 4-70 至圖 4-71 為反應溫度 55 °C 的聚合產物之 FESEM 圖，而圖 4-63 至圖 4-65 為  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒分別聚合 0.5、1、2 小時的 FESEM 圖；圖 4-66 至圖 4-67 為  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒聚合 0.5、1 小時的 FESEM 圖；圖 4-68 至圖 4-71 為 Mix 1:1 觸媒分別與 MAO 或 TEA 聚合 0.5、2 小時的 FESEM 圖。

可以發現不同觸媒在初期聚合 0.5 小時的產物形狀為塊狀之結構，而在聚合 1 小時已經有片狀結構出現，塊狀結構比例也漸漸減少，聚合 2 小時的時候，幾乎只剩下片狀結構了。造成的原因可能是反應在 1 小時以後，觸媒之載體已經破碎，以致於產物之形狀不是一開始從載體孔洞聚合之塊狀。然而圖 4-70 在反應 0.5 小時就已經是片狀結構，其原因可能是添加 TEA 助觸媒反應所需之觸媒較添加 MAO 的多 3 倍，因此可能初期反應激烈，以至於載體提早破碎。

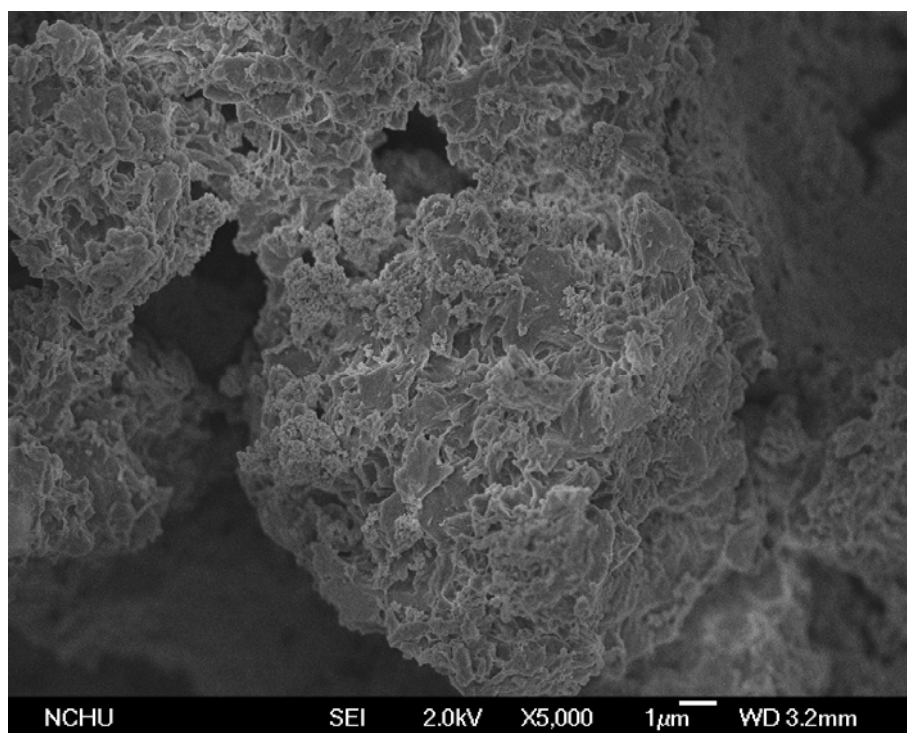


圖 4-63  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒聚合 0.5 小時產物之 FESEM 圖

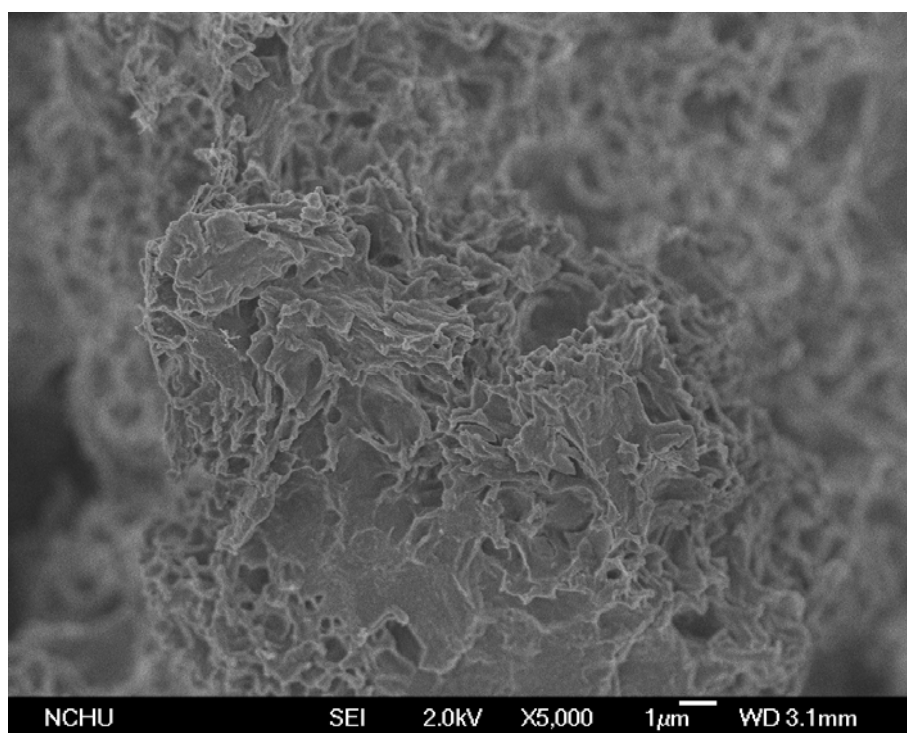


圖 4-64  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒聚合 1 小時產物之 FESEM 圖

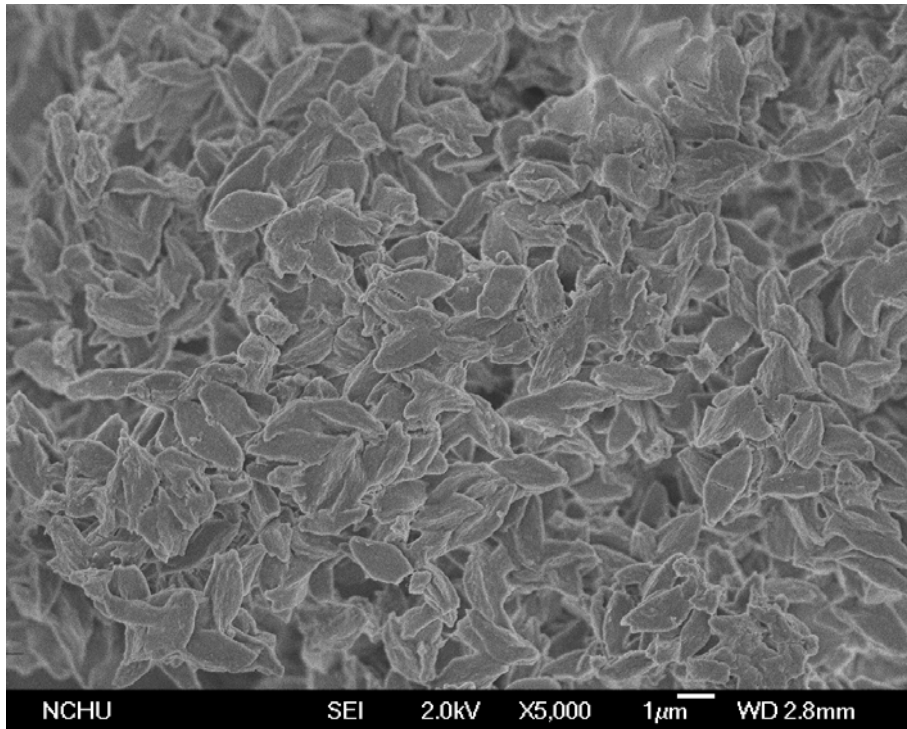


圖 4-65  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒聚合 2 小時產物之 FESEM 圖

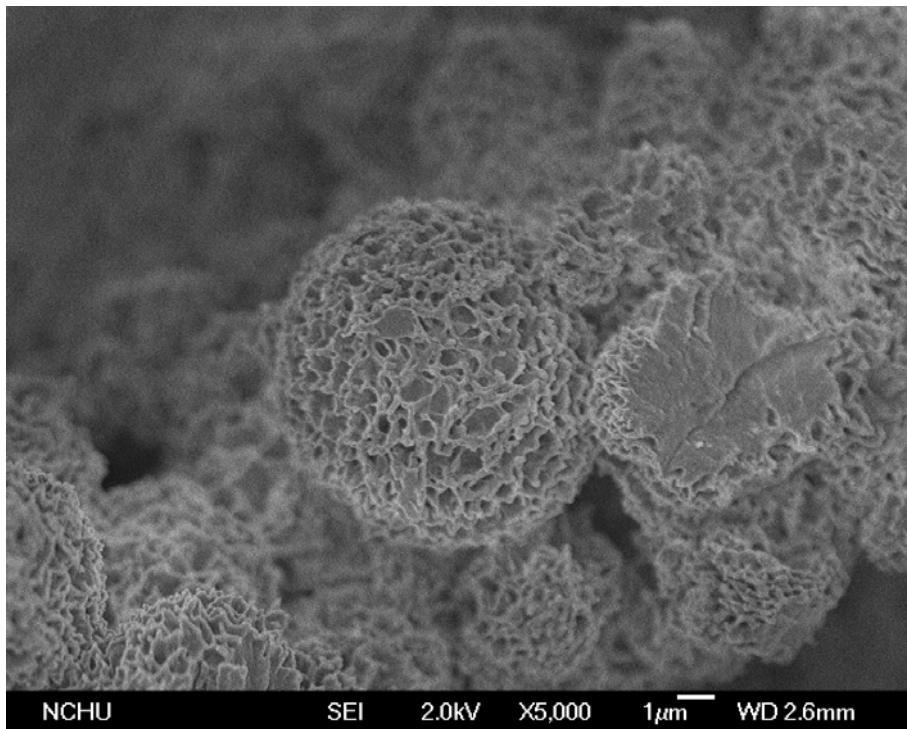


圖 4-66  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒聚合 0.5 小時產物之 FESEM 圖

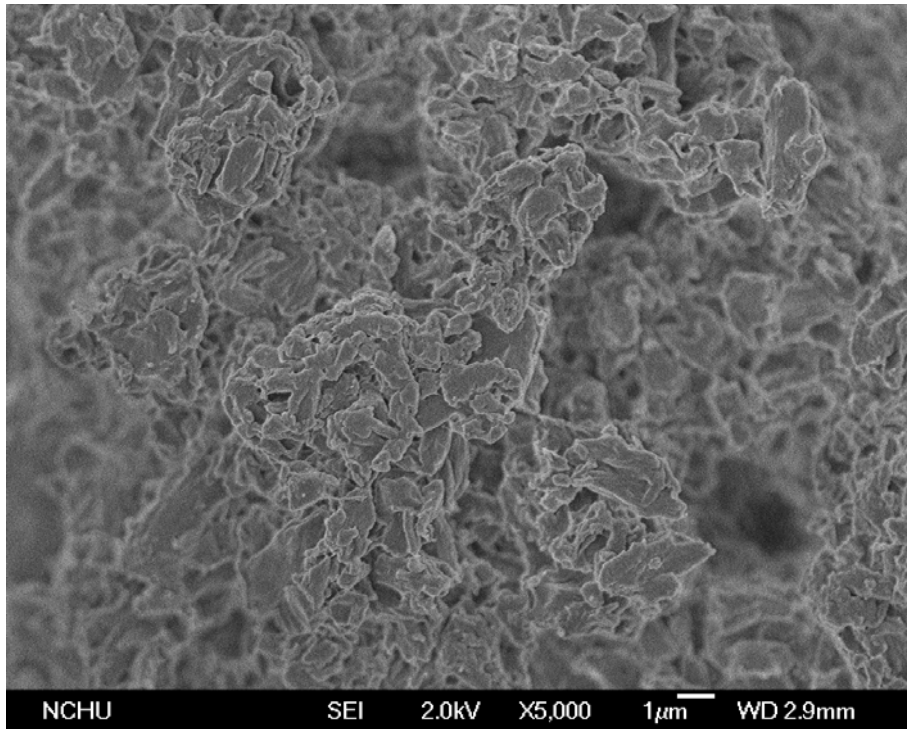


圖 4-67  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒聚合 1 小時產物之 FESEM 圖

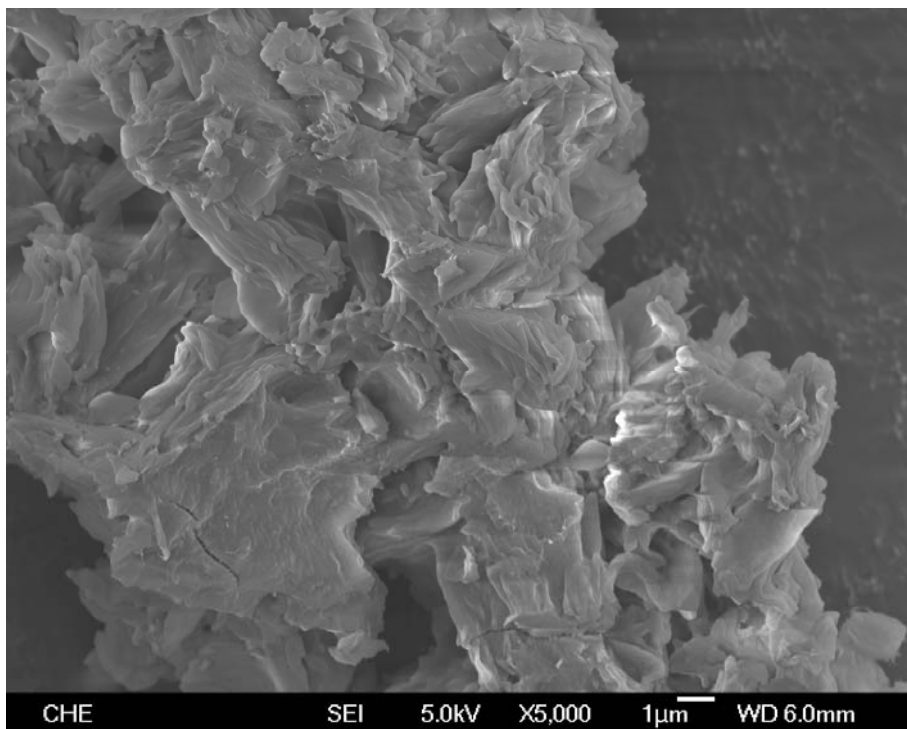


圖 4-68 Mix 1:1 觸媒聚合 0.5 小時產物之 FESEM 圖 (MAO)



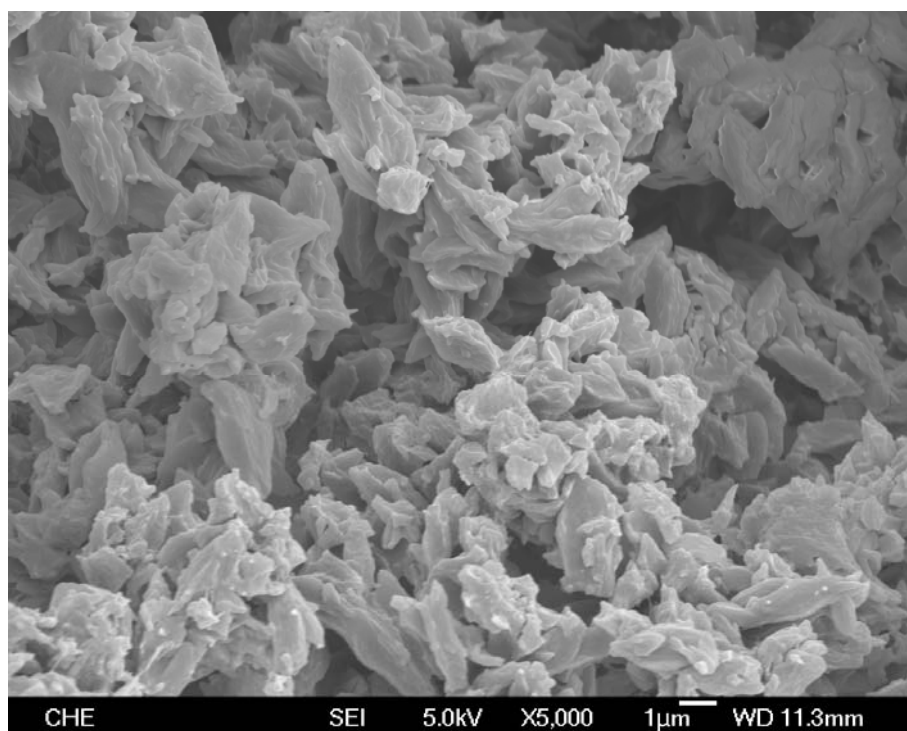


圖 4-69 Mix 1:1 觸媒聚合 2 小時產物之 FESEM 圖 (MAO)

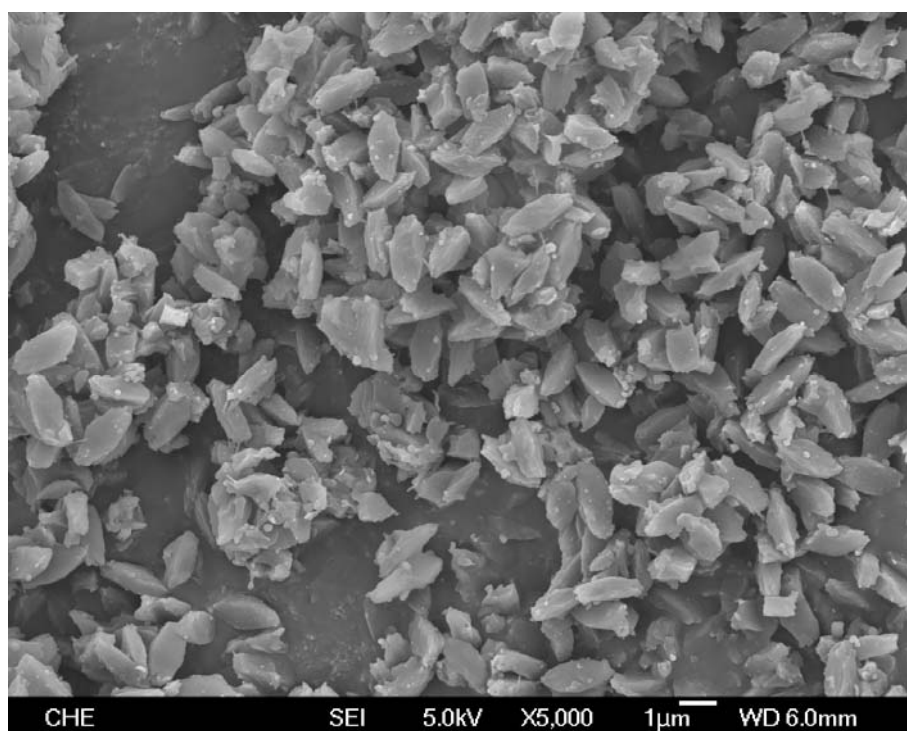


圖 4-70 Mix 1:1 觸媒聚合 0.5 小時產物之 FESEM 圖 (TEA)

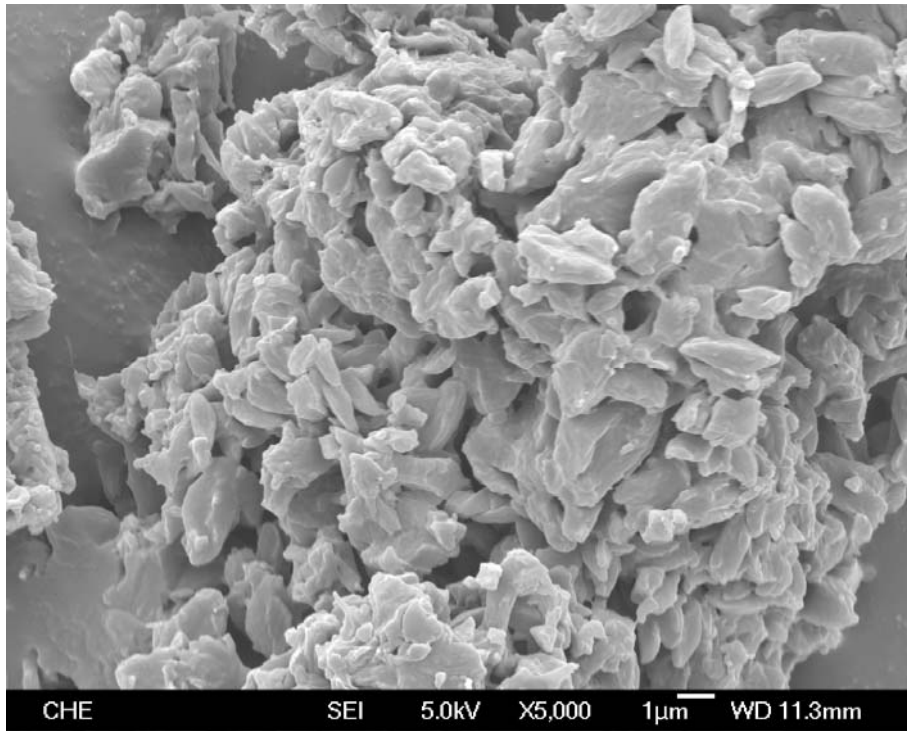


圖 4-71 Mix 1:1 觸媒聚合 2 小時產物之 FESEM 圖 (TEA)

## 第五章 結論與建議

本論文主要利用奈米級二氧化矽為載體，以含浸法製備載體，用來催化泥漿式丙烯聚合反應。藉由改變觸媒與混合型觸媒、助觸媒、反應溫度、反應時間、載體的變因，來比較各個條件對於聚丙烯產率、性質的影響，並探討混合型觸媒與 TEA 助觸媒之競爭力。以下為此研究之主要發現並進行討論與建議：

1. 影響聚丙烯分子量的方法主要有四個因素，依照影響之大小為觸媒種類 > 反應溫度 > 載體種類與助觸媒種類，但不受反應時間影響。雖然  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒產物之分子量為  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒產物分子量之數倍，但  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒價格昂貴且活性較低，因此利用混合型觸媒可以減少成本又能提高活性，且同反應條件下也能有效提高  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒之分子量，重要的是由於 Mix 2:1 觸媒活性提高，能在較低溫度反應 ( $30^\circ\text{C}$ )，反而可以聚合出比  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒在  $40^\circ\text{C}$  反應之產物更高的分子量。
2. 熔點為聚丙烯重要物性之一，而影響熔點的因素也有四種，依照影響大小為觸媒種類 > 反應溫度 > 助觸媒種類 > 載體種類，而熔點與分子量一樣都不受反應時間的影響。而  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒之產物的熔點較  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  觸媒聚合產物的熔點高  $7\sim 10^\circ\text{C}$ ，然



而利用混合型觸媒Mix 1:2 就能有效提升 4~6 °C，其它混合型觸媒在同反應條件下也更能有效提高Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>觸媒之聚合產物之熔點，同樣地，由於Mix 2:1 觸媒活性提高，能在較低溫度反應(30 °C)，反而可以聚合出比Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>觸媒在 40 °C 反應之產物更高的熔點。

3. 在產量方面不管是何種觸媒，均在反應溫度 55 °C 下有最佳的產量，然而Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>觸媒所聚合的物性好，但是其活性卻比Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>觸媒小很多，因此製作混合型觸媒可以截長補短，提高產量卻不會降低太多物性。
4. 助觸媒方面，添加 MAO 所聚合的產量與物性均較添加 TEA 好，但是相較於 TEA，MAO 是昂貴且不易取得。而本研究找出 0.03 g 的 Mix 1:1 觸媒與 0.4 ml TEA 為最佳的反應條件，且反應觸媒量只為添加 MAO 之觸媒量的三倍，是可以替代 MAO 的不錯方法之一。
5. 由NMR圖譜可知道，影響聚丙烯之排列度大小為觸媒種類 > 反應溫度 > 載體種類 > 助觸媒種類。Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>觸媒所聚合出的同排聚丙烯比例最高，而Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>觸媒最低，而利用Mix 2:1 觸媒可以有效提高同排聚丙烯之比例。

6. 三種混合型觸媒不但大為提升 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 觸媒活性與產量，且在物性方面降低不多，都仍與參考文獻的物性差異不大，且又可降低 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 活性物使用量，減少實驗成本，而其中Mix 2:1 的物性與活性改良效果最好，甚至高於參考文獻的物性，達到不錯效果。
7. 有效利用混合型觸媒加上替代之助觸媒 TEA，可以減少成本提高產量與物性，進而增加其競爭力。且在選擇助觸媒上有較多選擇，不會因其中某種助觸媒無法取得而停擺。

建議：

1. 由於替代之助觸媒 TEA 為文獻中所提到的其中一種，但是還有 IPRA (isoprenylaluminum) 與 TIBA (triisobutylaluminum) 兩種助觸媒，因此針對這兩種助觸媒對產量與高分子物化性的影響，仍然是有討論與比較的空間。
2. 實驗所用之觸媒價格不便宜，加上 0.03g Mix 1:1 加入 0.4ml TEA 助觸媒在反應兩小時的活性仍然很大，因此可以更深入探討此系統在更長時間的聚合反應下，觸媒何時會失去活性，而是否具有商業化價值。

## 第六章 參考文獻

- [1] 簡泰文，「高度立體規則性高分子材料結晶構型之研究-對排聚苯乙烯與對排聚丙烯」，中央大學化學研究所論文 1994。
- [2] Archie E. Hamielec, Joao B. P. Soares, Prog. Polym. Sci., 21,651-706(1996)。
- [3] 高木謙行，佐佐木平三，「聚丙烯樹脂 PP 原理與應用」。
- [4] Edward P. Moore, Jr., Polypropylene Handbook, Hanser (1996)。
- [5] 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)。
- [6] Charles J. Pouchert, The Aldrich Library of FT-IR Spectra Edition 1, Milwaukee, Wis. : Aldrich Chemical Co. (1985)。
- [7] 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)。
- [8] 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)。
- [9] 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)。
- [10] 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。
- [11] 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。
- [12] K. B. Sinclair, *Hydrocarbon Processing*, 39, April (2004)。
- [13] 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)。
- [14] 莊伯瑋，“鉻觸媒催化乙烯聚合反應研究” 東海大學化學工程研究所論文2004。
- [15] J. J. ZACCA, J. A. DEBLING and W. H. RAY,” Reactor residence time distribution effects on the multistage polymerization of olefins- I. Basic principles and illustrative examples, polypropylene” , *Chem. Eng. Sci.*, 51, 4859-4886 (1996) 。
- [16] G. G. Hlatky, ” Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization” ,*Chem. Rev.*, 100,1347-1376 (2000)。
- [17] 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)。
- [18] J. Xu, L. Feng, ” Characterization of isotactic polypropylene prepared with dimethylsilyl bis(1-indenyl)zirconium dichloride supported on methylaluminumoxane pretreated silica” ,

- European Polymer Journal,35,1289-1294 (1999) ◦
- [19] F. C. Franceschini, T. T. da R. Tavares, P. P. Greco, D. Bianchini, F. C. Stedile, G. B. Galland, J. H.Z. dos Santos, J. B. P. Soares, "Polypropylene obtained with in situ supported metallocene catalysts" , J. of Mol. Catal. A: Chemical 202,127-134 (2003) ◦
- [20] F. C. Franceschini, T. T. da R. Tavares, J. H.Z. dos Santos, J. B. P. Soares, "Polypropylene Made with In-Situ Supported  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  and  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$  Catalysts: Properties Comparison" ,Macromol. Chem. and Phys,205, 1525-1529 (2004) ◦
- [21] F. C. Franceschini, T. T. da R. Tavares, P. P. Greco, G. B. Galland, J. H. Z. dos Santos, J. B. P. Soares, " Effects of the Type and Concentration of Alkylaluminum Cocatalysts on the Molar Mass of Polypropylene Made with In Situ Supported Metallocene Catalysts" , J. of Appl. Polym. Sci., 95,1050-1055 (2005) ◦
- [22] J.M.Gomez-Elvira, P. Tiemblo, M. Elvira, L. Matisova-Rychla, J.Rychly,"Relaxations and thermal stability of low molecular weight predominantly isotactic metallocene and Ziegler-Natta polypropylene ", Polym. Deg. and Stability,85,873-882 (2004) ◦

- [23] W. W. Z. Fan, Y. Zhu, Y. Zhang, L. Feng, "Effect of cocatalyst on structure distribution of propylene polymers catalyzed by  $\text{rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{aluminoxane}$ ", *European Polymer Journal*, 38, 1551-1558 (2002) .
- [24] K. Weiss, Christine Wirth-Pfeifer, M. Hofmann, Sandra B., H. Lang, K. Bruning, E. Meichel, "Polymerisation of ethylene or propylene with heterogeneous metallocene catalysts on clay minerals", *J. of Mol. Catal A: Chemical* 182-183, 143-149 (2002) .
- [25] G. Schupfner, W. Kaminsky, "Microstructure of polypropene samples produced with different homogeneous bridged indenyl zirconium catalysts. Clues on the structure and reactivity relation", *J. of Mol. Catal. A: Chemical*, 102, 59-65 (1995) .



## 簡歷

姓 名： 柯 富 升

籍 貫： 台灣省彰化縣

出生年月日： 民國七十一年四月十日

學 歷： 東海大學化學工程學系（2000）

東海大學化學工程研究所（2004）

經 歷： 東海大學化學工程學系助教（2003）