

聚丙烯塑膠

(Polypropylene Resin)

高木謙行 著
廖明隆 編

台湾文源书局有限公司

聚丙烯塑膠

(Polypropylene Resin)

高木謙行著

廖明隆編譯

台灣文源書局有限公司印行

前 言

目前國內的石油化學工業正處於突飛猛進的發展趨勢之中，尤其是針對中油第四輕油裂解計劃之進行，許多大規模的企業均紛紛擬定計劃，期望配合中油的建設之進行發展石油化學下游工業。其中有關 PP 塑膠工廠的設立亦屬於頗受嚮往的一項石油化學工業，目前除了全國最大的企業台塑關係企業正積極地擬定 PP（聚丙烯）生產工廠的建設計劃以外，台灣福聚公司也正推動其高雄 PP 工廠的第二期擴建計劃的探討與準備。由於 PP 塑膠製品類似 PE 塑膠具有大衆化實用性，不但價格低廉，又具有充分的強度，尤其是 PP 的薄膜加工製品具有甚佳的光澤度在物品的美觀包裝的應用上頗受重視，PP 的扁平絲亦具有甚佳的耐編織性，因此在配合其原有的優越強度被加工織成重包裝編織袋時，係具有多方面的用途，如食米、肥料、化學纖維的包裝袋用途等。PP 的射出加工製品係具有足夠的硬度與韌性，因而在機械和電子零件的製造上亦佔了一席之地。此外舉凡在食品及其他物品的包裝應用方面亦具有無毒性及不受侵蝕性，PP 的密度又較 LDPE 和 HDPE 為低，成為其重要的特性之一。本人有感於國內 PP 塑膠工業的發展之重要性，特着手編譯此書，希望藉此書能與 PP 塑膠生產工廠的工作人員及加工業者共同探討研究，相互勉勵以促進新種類的 PP 塑膠粒和加工製品之開發。茲因本人才疏學淺，在此書中如有任何疏漏之處尚祈多予指教。

目 錄

1	PP的化學	1
1-1	丙烯	1
1-2	丙烯的聚合	3
1-2-1	聚合觸媒	4
1-2-2	聚合反應	16
1-3	PP的製造法	21
2	PP的構造和物性	25
2-1	分子構造和結晶構造	25
2-1-1	tacticity (立體異構度)的測定	27
2-1-2	分子構造和結晶構造	31
2-1-3	球晶構造	35
2-1-4	結晶化度	39
2-2	分子量與分子量分佈	43
2-2-1	分子量	43
2-2-2	分子量分佈	45
2-3	熱的性質	47
2-3-1	玻璃轉移點	47
2-3-2	結晶熔解	48
2-3-3	熱物性	50
2-3-4	結晶化	52
2-3-5	熱分解	54
2-4	熔融物性	56
3	PP的性質	58
3-1	PP在塑膠中的有關之位置	58
3-1-1	PP的種類	58

2 聚丙烯 (PP) 塑膠

3-1-2 與其他種塑膠之比較	63
3-2 PP 的機械性質	68
3-2-1 降伏強度、伸長率	69
3-2-2 剛性	71
3-2-3 衝擊強度	73
3-2-4 表面硬度	77
3-2-5 摩擦阻力	79
3-3 耐久性	79
3-3-1 耐 creep (蠕變性)	79
3-3-2 耐疲勞性	83
3-4 熱的性質	84
3-4-1 熱的性質	84
3-4-2 熱傳導性	85
3-5 電氣的性質	86
3-6 耐 stress cracking (應力龜裂) 性	86
3-7 耐藥品性和透過性	89
4 PP 塑膠的耐老化性	107
4-1 有關於無氧的狀態下之劣化作用	108
4-1-1 熱劣化	108
4-2 有關於氧氣存在的狀態下之熱劣化	109
4-2-1 氧化生成物和物性變化	110
4-2-2 影響熱的氧化作用之因子	114
4-3 金屬的接觸劣化	132
4-4 安定劑和安定化機構	139
4-4-1 游離基連鎖禁止劑	141
4-4-2 過氧化物分解劑	149
4-4-3 相乘效果劑	152
4-5 變色	152

4-6	PP 塑膠的熱劣化試驗法	166
4-6-1	氧氣加熱法	166
4-6-2	空氣加熱法	166
4-6-3	耐熱性的評價	167
4-7	耐候(光)性	168
4-7-1	紫外線所引起的劣化作用	168
4-7-2	屋外暴露試驗和人工促進耐候試驗的關係	169
4-7-3	耐候性的具體檢出法	176
4-7-4	為提高耐候性所應用的技術之問題點	178
5	PP 塑膠的加工法	194
5-1	射出成形	194
5-1-1	製品設計, 模型設計	194
5-1-2	有關於射出成形的一般事項	205
5-1-3	熔融塑膠的流動性	206
5-1-4	成形收縮率	207
5-1-5	後收縮和熱收縮	211
5-1-6	成形品的變形	213
5-1-7	成形條件和物性	219
5-1-8	故障對策	222
5-2	中空成形	224
5-2-1	使用塑膠原料	225
5-2-2	製品設計	225
5-2-3	模型設計	226
5-2-4	成形	229
5-3	film (薄膜)	243
5-3-1	T - die (T-型模頭) 法薄膜	243
5-3-2	Circular die (圓形模頭) 薄膜	253
5-3-3	二軸延伸薄膜	257

4 聚丙烯 (PP) 塑膠

5-4 延伸 film (線帶) 類	264
5-4-1 延伸 tape (線帶)	264
5-4-2 Split yarn (分裂紗線)	271

聚丙烯 (PP) 塑膠

1. PP的化學

1.1 丙 烯

聚丙烯 (PP) 的原料為丙烯，係屬於 Olefin (烯) 系碳化氫 C_3H_6 之一種，其有關的分子式可以表示為 $CH_2 = CH - CH_3$ 。

表 1.1 係說明丙烯的主要物理性質。

表 1.1 丙烯的物理性質

分子量		42.046
氣體密度 0°C, 1 atm (大氣壓)	(Kg/cm ³)	1.9149
氣體比重 0°C, 1 atm (大氣壓)	(空氣 = 1)	1.481
液體密度 0°C (飽和)	(Kg/l)	0.5464
20°C (飽和)	(Kg/l)	0.5139
蒸氣壓 0°C	(atm) 大氣壓	5.9
20°C	(atm) 大氣壓	9.8
熔點 (飽和)	(°C)	-185.25
沸點 1 atm (大氣壓)	(°C)	-47.70
臨界溫度	(°C)	91.9
臨界壓力	(atm) 大氣壓	45.4
臨界密度	(Kg/l)	
蒸發熱 (沸點)	(Kcal/kg)	104.6
氣體比熱 C_p (定壓), 25°C, 1 atm (大氣壓)		0.368

2 聚丙烯 (PP) 塑膠

氣體比熱 C_v (定容), 25°C , 1 atm (大氣壓)		0.321
總發熱量 25°C , 1 atm (大氣壓) 氣體	(Kcal/kg)	11,692
	(Kcal/m ³)	20,110
真發熱量 25°C , 1 atm (大氣壓) 氣體	(Kcal/kg)	10,942
	(Kcal/m ³)	18,820

工業上在生產丙烯方面，大體上採用以下兩種途徑：

- (1) 爲了製造高 Octane value (辛烷值) 的汽油所實施的接觸改質，熱分解等的精製操作之副產物。
- (2) 經由 naphtha (石腦油) 或輕質碳化氫氣體的 Cracking (裂解) 以製造 Olefin (烯) 類物質時的副產物。

在美國多半以(1)的場合爲丙烯原料之來源，在日本則以應用 Steam cracking (蒸汽裂解) 製造乙烯時的副產物即(2)的場合爲丙烯之主要來源。

乙烯的製造裝置係具有種種的方式，根據其所使用原料的來源，製造條件等的不同所生成的分解氣體之組成則有大幅度的變化。

再者由這些分解氣體的蒸餾操作所製得的丙烷、丙烯組分之品質也會有不同之變化。對於聚合用的丙烯單體方面，有如水、硫化物、Carbonyl (羰基) 化合物、不飽和碳化氫、氧氣等含於其中，則會致使觸媒中毒而妨礙聚合反應的進行，因而有必要對粗質丙烯實施精製操作。

關於精製的方法方面則具有各式各樣的方法，一般場合內爲了脫除粗質丙烯中的酸性物質如硫化氫、二氧化碳、Carbonyl (羰基) 化合物等物質，往往需採用苛性鈉和 Monoethanolamine (單乙醇胺) 水溶液對粗質丙烯實施洗淨處理。然後使用精餾塔脫除乙烷、乙烯等的低沸點物質和丙烷、丁烷及丁烯等的高沸點物質。如粗質丙烯中尚含有乙炔、methyl acetylene (丙炔)、propadiene

(丙二烯)等物質時則在實施精餾操作以前有必要進行選擇性滷水操作。最後再通過固定末的化學吸着塔或 molecular sieve 等的乾燥塔完全地將丙烯中的不純物脫除並實施乾燥。

表 1.2 上係表示經由以上之精製操作所得出的聚合級丙烯的規格之一例。

表 1.2 聚合級的丙烯單體的規格例

丙 烯	99.5 (重量%, 最小值)
成 分	ppm (重量, 最大值)
Propadiene (丙二烯)	10
Methylacetylene (丙炔)	20
乙 烯	50
丁 烯	1,000
Butadiene (丁二烯)	20
飽和碳氫	5,000
CO + CO ₂	10
H ₂	2
H ₂ O	3
O ₂	5
S	5

1.2 丙烯的聚合

聚丙烯 (PP) 係屬於丙烯的聚合物，最初係使用三氯化鋁 ($AlBr_3$) 一類的 Friedel Craft 觸媒試驗性地進行丙烯的陽離子聚合反應，結果不過是獲得較低分子量的無定形高分子聚合物。其後經過實施依配位離子結構的方式對烯類化合物進行聚合操作，再加上出現所謂的 Ziegler 觸媒，經過持續的一連串研究之結果，終於合成出固體，高分子量的結晶性 PP。

4 聚丙烯(PP)塑膠

1.2.1 聚合觸媒

Ziegler 觸媒的發現係導致配位離子聚合觸媒能夠逐漸發展的端緒，關於這一種觸媒方面則係屬於觸媒的一成分的有機金屬化合物和 Olefin (烯) 類的反應之基礎的研究所產生的結果。即 Ziegler 氏自 1923 年以後不斷進行各種有機金屬化合物與 Olefin (烯) 類的反應之研究，而發現 Triethylaluminium (三乙基鋁) 用於乙烯的聚合反應時可以獲得低分子量的 PE，至於在實施這種反應之際如添加四氯化鈦一類的過渡金屬化合物，則發現在低壓的情況下有甚高分子量的 PE 生成。

關於 Ziegler 型觸媒方面主要係屬於週期表中第 4~6, 8 族的過渡金屬化合物與同表中第 1~3 族的金屬，金屬的氫化物，金屬的鎘氫化物、有機金屬化合物等物質反應所獲得之物質，對應各式各樣的聚合目的而有數目衆多的觸媒被提出發表。對於丙烯的聚合場合方面係具有種種的觸媒系物質被提出報告，但在實際的工業場合內最重要且理論上有深入研究的則是三氯化鈦與 Alkyl aluminium (烷基鋁) 化合物的組合，此則屬於已加有一成分的三成分觸媒系，以下將以這些物質作為中心進行說明。

(i) 觸媒成分

(a) 三氯化鈦

三氯化鈦 ($TiCl_3$) 屬於離子性的結晶物質，係可以經由四氯化鈦 ($TiCl_4$) 的還原反應製造出來。其有關的還原方法具有以下幾種

- (1) 應用氫氣的還原作用之方法。
- (2) 應用金屬 (Al、Mg、Zn、As、Sn 等) 的還原作用之方法。
- (3) 應用有機金屬化合物的還原作用之方法。

根據不同的調製條件，可以瞭解 α 、 β 、 γ 、 δ 等四種結晶構造之生成。

在低溫的狀況下使用氫氣或烷基鋁化合物實施 $TiCl_4$ 的還原反

應可以獲得褐色的 β - $TiCl_3$ ，這一種物質具有線狀的結晶構造，其觸媒活性較低，在高溫的情況下進行還原反應，或則是應用金屬對其實施還原反應則可以獲得具有紫色的層狀構造的 α -或 γ - $TiCl_3$ ；特別是以金屬 Al 對 β - $TiCl_3$ 實施還原反應所得出的 γ - $TiCl_3$ 內如再以固溶體的狀態含入 $AlCl_3$ 時，則應用機械方法將這種物質磨碎之後，便可以獲得觸媒活性較佳的 δ - $TiCl_3$ 物質。

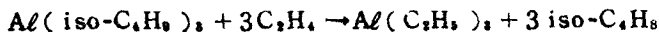
對於純粹的 $TiCl_3$ 方面，係無法表示其熔點的大小，在高溫的狀況下會引起昇華作用，至於在 $440^\circ C$ 以上的高溫情況下則會經由不均化反應形成 $TiCl_4$ 和 $TiCl_2$ 。三氯化鈦與酸、醇、酮等均會發生反應，或與氧氣、水等的反應非常激烈，因而在取用處理這一種物質時有必要加以注意。

(b) 烷基鋁化合物

烷基鋁化合物的合成法方面係具有數種方法。以下將說明有關 Triethyl aluminium (三乙基鋁) ($Al(C_2H_5)_3$) 的場合之例子。

(1) 直接合成法

(i) Tri-isobutyl (三異丁基) 置換法：在少量的 Tri-isobutyl-Aluminium (三異丁基鋁) 的存在下使鋁、Isobutylene (異丁烯) 和氫氣於高溫的狀況下進行反應可以得到 Tri-isobutylaluminium (三異丁基鋁)。然後在以上的生成物內加入乙烯進行置換反應則可以製出 Triethylaluminium (三乙基鋁)，同時回收 isobutylene (異丁烯)。

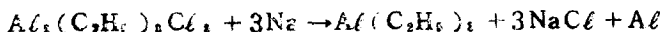


(ii) 二段法：在活性化鋁內進行 Triethyl aluminium (三乙基鋁) 和氫氣的反應可以製出氫化二乙基鋁，再使這種生成物和乙烯進行反應，便可以生成更多的 Triethylaluminium (三乙基鋁)。



(2) Sesqui-Chloride (倍半氯化物) 法

由實施活性化鋁和氯化乙烷的反應可以合成出 ethyl aluminium sesquichloride (倍半氯化乙基鋁)，然後再以金屬鈉進行這種生成物的還原反應便可以製出三乙基鋁。



烷基鋁化合物通常屬於無色的液體；其與空氣、氧等接觸會引起火燒而燃燒；其與水接觸則會產生爆發性的反應而分解及燃燒。如增大其所含烷基的碳原子數，並實施鹵素的置換反應之後便可以減低這一種性質。表 1.3 上係表示代表性的烷基鋁之物理性質。

表 1.3 烷基鋁化合物的物理性質

烷基鋁化合物	分子式	沸點 (°C)	凝點 (°C)	比重 (d/°C)
三乙基鋁	$Al(C_2H_5)_3$	186.6	-52	0.835/25
氯化二乙基鋁	$Al(C_2H_5)_2Al$	214.1	-85	0.961/25
二氯化乙基鋁	$Al(C_2H_5)Cl_2$	194.0	+22	1.270/50
Ethyl aluminium sesquichloride (倍半氯化乙基鋁)	$Al_2(C_2H_5)_2Cl_2$	211.8	-20	1.092/25
Tri-isobutyl aluminium (三異丁基鋁)	$Al_2(iso-C_4H_9)_3$ (分解)		+1	0.786/20

(c) 其他的觸媒成分

爲了提高經由以上二種觸媒成分所構成的觸媒系的聚合活性及立體特異性等的觸媒性能，已有人建議添加各式各樣的第 3 種成分，在日本國內提出申請的特許例有數百件之多。以下僅對幾種物質提出說明，例如 $CdCl_2$, $HgCl_2$, PCl_3 , PCl_5 , $POCl_3$, $SbCl_5$, SO_2 等的無機化合物， $SbAl_2(C_2H_5)_2Cl_2$, $NaZn(C_2H_5)_3$,

(C_2H_5) Hg I, $Ti(OC_4H_9)_4$ 等的有機金屬化合物, (C_2H_5) N , pyridine (吡啶), (C_2H_5) $_2O$, ($CH_3OCH_2CH_2$) $_2O$, $C_2H_5OCH_2CH_2NH_2$, (C_6H_5) $_3P$, (C_6H_5O) $_3P$, (C_2H_5) $_3PO$, (CH_3) $_2N$, PO , (C_4H_6) $_2S$, Cyclopentadiene (環戊二烯), Indene (茚), fluorene (芴) 等主要含有 N, O, P, S 鹵素等的有機化合物等多數的化合物均有被提出說明。

再者除了以上觸媒成分的組合以外, 與所謂中壓法 FE 一樣, 係採用以 Silica (二氧化矽), Alumina (氧化鋁) 擔體內承載 6 價的氧化鉍所組成的觸媒作為主體的 Philips 觸媒; 再者也有使用 Alumina (氧化鋁) 擔體內承載氧化鉍所組成的觸媒作為主體的 Standard (標準) 觸媒; 這兩種觸媒對於丙烯的聚合場合而言所產生結晶性高分子聚合物的收率上並不太好。此外也有人提出三氯化鈦、三氯化鋁、鹼金屬氫化物等三成分所構成的觸媒系, 以及三氯化鈦、金屬鈉和二乙基鋁的錯合體, Tetrakisdimethyl aminosilane (四—二甲基氨基硅烷等三成分所組成的觸媒系及其他多數的觸媒系。

(ii) 觸媒成分間的反應

如對三氯化鈦和三烷基鋁加熱至一般的聚合反應溫度 ($< 80^\circ C$) 時, 並不能確認三氯化鈦的外觀上有所變化, 再者 Ti 的原子價也沒有發生變化。此外如對反應性較三烷基鋁為小的氯化二烷基鋁加熱至 $100^\circ C$ 時並無 Ti 的還原作用發生。但是對於觸媒的成分方面, 其單獨物質並不具有高聚合觸媒能, 祇有藉其二觸媒成分間微小的相互作用才能產生這種高聚合觸媒能。

在以上的二成分觸媒系內添加第三種成分時可以提高其觸媒性能, 這一點是可以明顯地看出來, 多數的電子賦與體均能與三氯化鈦或烷基鋁化合物作成錯合體物質。

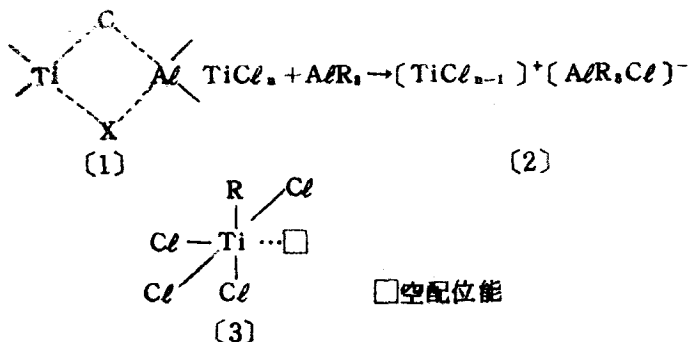
(iii) 觸媒的活性種和其有關的作用機構

以上所述有關觸媒成分間的反應並不十分明朗, 究竟是產生何

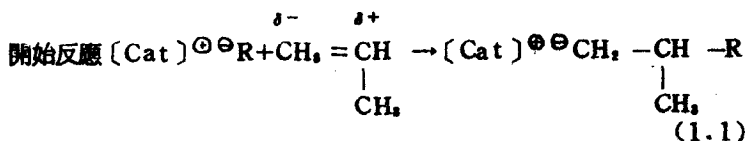
8 聚丙烯 (PP) 塑膠

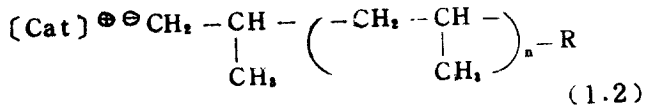
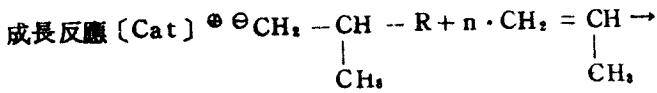
種活性種而進行何種聚合反應等，並無一定的說法。

Ti 和 Al 之間內經由 [1] 類的烷基之碳原子的半結合或鹵素的架橋所形成的錯合體，將鋁 (Al) 配位於 [2] 類的鎢離子對或烷基化的 Ti 化合物的 Cl 之孤立電子對內的單純錯合體等有被採用為活性種；另一方面也有「Ti-Al 錯合體」說 (二元金屬活性種)，具有 1 個烷基和 1 個空的配位座的 [3] 類配位構造之 Ti 離子等被採用作為活性種；此外也有人提出一種「Ti-Ti 錯合體」說 (一元金屬活性種)，和游離基或離子游離基作為活性種的「游離基」說，但在決定這些說法所應用的實驗根據並不充分。

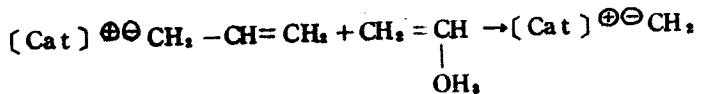
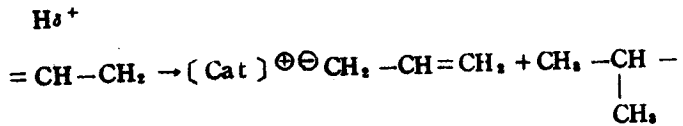
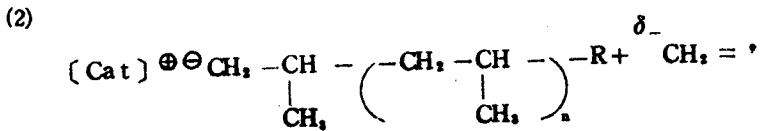
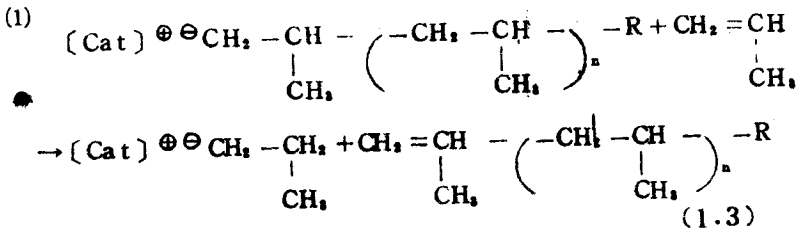


但是根據許多實驗事實的較佳說明，目前受到最多研究者的支持的則係具有較少形式的錯合體之活性種。吾人可以考慮以配位陰離子機構 (Coordinated anionic polymerization mechanism) 進行聚合的方法。也就是有關於丙烯的聚合元素反應方面，以考慮 Natta 氏所提出的以下之各種反應最妥當。



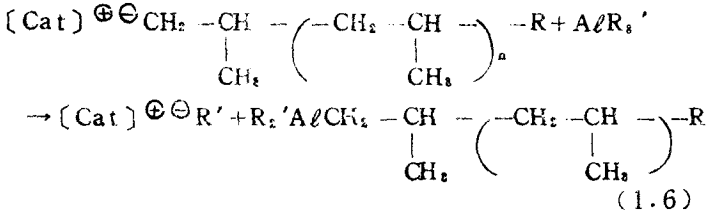


連鎖移動反應 (朝向單體)

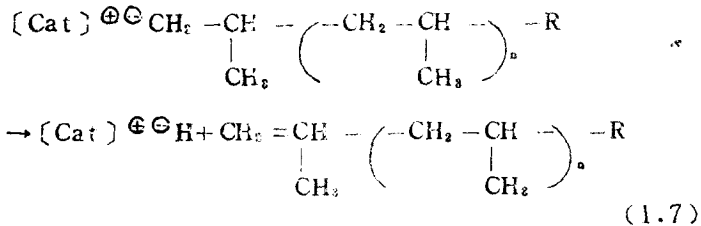




連鎖移動反應 (朝向烷基鋁化合物)



停止反應



如以上所記載表示於 (1.1) 和 (1.2) 式一樣，活性種也許是可以考慮為經由 Ti 離子所激勵的單體分子，其與觸媒結合後會逐次附加於已分極的金屬—碳原子結合間而連續地進行成長反應之物質。關於高分子聚合物的鏈究竟結合至何種原子上方面所達成一致的見解之中，係考慮根據經由三氯化鈦和烷基胺的反應生成物，可以獲得微量的 Isotactic polypropylene (順式立構 PP) 之實驗事實，而瞭解 Ti 原子係擔任聚合反應中的主要角色。

(iv) 立體特異性聚合機構

將丙烯聚合所獲得的 PP 方面係和後面所述一樣，具有頭—尾型線狀構造，也就是在單體構造單位 $-\text{CH}_2 - \overset{\cdot}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$ 內存在有 1 個不齊的碳原子以致於獲得 d - 或 l - 式的立體配位，通常根據其有