

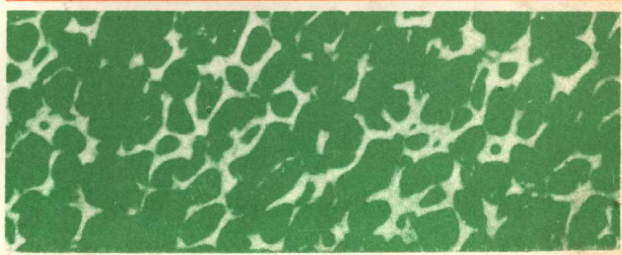
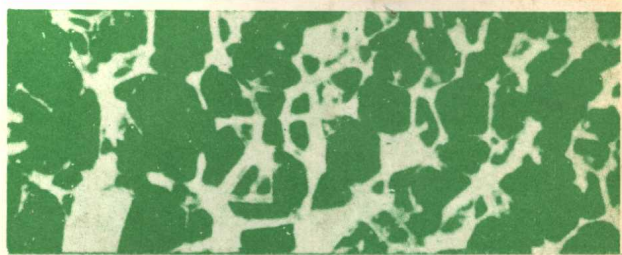
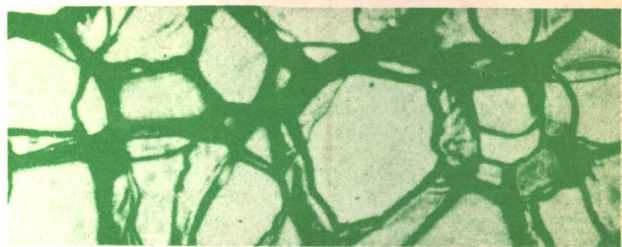
化學叢書

聚丙烯樹脂 PP

原理與實用

(日本化工講座之一)

高木謙行 著
佐佐木平三
賴耿陽 譯著



復漢出版社印行

中華民國六十八年五月一日出版

聚丙烯樹脂原理與實用

原著者：高木謙
佐木平

譯著者：賴耿

出版者：復漢出版社

地址：台南市德光街六五一號
郵政劃撥三一五九一號

發行人：沈岳林

印刷者：國發印刷廠

地址：台南市安平路五五六號

打字者：克林照相植字排版打字行

地址：台南市海安路和平街一二七巷一二號

本社業經行政院新聞局核准登記局版台業字第〇四〇二號

版權所有
翻印必究

平裝 B
精裝
元 五

序

聚丙烯（PP）屬於泛用塑膠，生產量已超過高密度PE。

在國際市場中，石油化學工業製品很重視經濟性，一旦生產過剩，有礙石化工業的健全發展。

筆者認為這不能只由塑膠製造廠負全責，應由最終用戶、加工業配合開發新用途，消化原料生產量。

所以本書的編輯宗旨在使用塑膠的人、加工業充分瞭解PP的性質、使用法，若真有所助益，實屬至幸。

編者

1979年2月

聚丙烯樹脂(PP)實用／目次

第1章 聚丙烯的歷史.....1

1.1 發展史.....1

1.2 樹脂改良經過.....5

1.2.1 低溫衝擊強度的改良.....6

1.2.6 耐銅害性品.....7

1.2.2 剛性的改良.....6

1.2.7 帶電防止.....7

1.2.3 透明性的改良.....7

1.2.8 二次加工性的改良.....7

1.2.4 不燃化.....7

1.2.9 染色性的改良.....8

1.2.5 耐候性的改良.....7

第2章 聚丙烯的化學.....9

2.1 丙烯.....9

2.2 丙烯的聚合.....10

2.2.1 聚合催化劑.....10

2.2.2 聚合反應.....18

2.3 聚丙烯的製造法.....21

第3章 聚丙烯的構造與物性.....24

3.1 分子構造與結晶構造.....24

3.1.1 立體規則性.....24

構造.....27

3.1.2 tacticity 的測定.....25

3.1.4 球晶構造.....30

3.1.3 分子構造與結晶.....25

3.1.5 結晶化度.....32

3.2 分子量與分子量的分佈.....34

3.2.1 分子量.....34

3.2.2 分子量分佈.....36

3.3 熱性質.....37

3.3.1 玻璃轉移點.....37

3.3.2 結晶融解.....37

3.3.3 熱物性·····	38	3.3.5 熱分解·····	41
3.3.4 結晶化·····	39		
3.4 熔解熱性·····			41
3.4.1 熔融流動指數·····	42	3.4.3 Barus效果·····	43
3.4.2 流體曲線·····	42		
3.5 固體物性·····			44
3.5.1 力學性質·····	44		
3.6 共聚合物的物性·····			46
3.6.1 隨意共聚合物·····	46	3.6.2 block 共聚合物·····	46

第4章 聚丙烯的性質····· 47

4.1 聚丙烯在塑膠中的地位·····			47
4.1.1 聚丙烯的種類·····	47	較·····	53
4.1.2 與其他樹脂的比			
4.2 聚丙烯的機械性性質·····			53
4.2.1 降伏強度、伸度·····	54	4.2.4 表面硬度·····	59
4.2.2 剛性·····	55	4.2.5 摩耗抵抗性·····	59
4.2.3 衝擊強度·····	56		
4.3 耐久性·····			60
4.3.1 耐潛變性·····	60	4.3.2 耐疲勞性·····	62
4.4 熱性質·····			63
4.4.1 耐熱性·····	63	4.4.2 熱傳導性·····	64
4.5 電氣性質·····			64
4.6 耐應力破裂性·····			64
4.7 耐藥品性及透過性·····			65

第5章 聚丙烯的耐老化性····· 71

5.1 在無氧狀態的劣化·····			71
5.1.1 熱劣化·····	71	5.1.2 光劣化·····	72
5.2 有氧存在時的熱劣化·····			72
5.2.1 氧化生成物與 物性變化·····	73	5.2.2 影響熱氧化的因 素·····	75

5.2.3 聚丙烯的劣化機構	82
5.3 金屬的接觸劣化	84
5.4 安定劑與安定化機構	88
5.4.1 基連鏈禁止劑	88
5.4.2 過氧化物分解劑	92
5.4.3 相乘效果劑	96
5.5 變色	102
5.6 聚丙烯的熱劣化	102
5.6.1 氧加熱法	102
5.6.2 空氣加熱法	103
5.6.3 耐熱性評價	103
5.7 耐候(光)性	103
5.7.1 紫外線劣化	104
5.7.2 屋外曝露試驗與人工促進耐候試驗的關係	105
5.7.3 耐候性的具體偵知法	109
5.7.4 提高耐候性的技術問題	111

第6章 聚丙烯的加工法 117

6.1 射出成形	117
6.1.1 製品設計、金屬模設計	117
6.1.2 射出成形的一般事項	123
6.1.3 熔融樹脂的流動性	124
6.1.4 成形收縮率	124
6.1.5 後收縮及熱收縮	27
6.1.6 成形品的變形	128
6.1.7 成形條件與物性	131
6.1.8 故障對策	133
6.2 中空成形	134
6.2.1 使用樹脂	135
6.2.2 製品設計	135
6.2.3 金屬模設計	135
6.2.4 成形	137
6.2.5 故障對策	140
6.3 膜	143
6.3.1 T模法膜	145
6.3.2 圓模(circular die)膜	148
6.3.3 二軸延伸膜	150
6.4 延伸帶類	154
6.4.1 延伸帶	154
6.4.2 split yarn	157

6.4.3	帶 (band)·····	158	
6.5	紡絲·····		159
6.5.1	紡絲方法概要···	159	維持性的關係···160
6.5.2	製造條件與纖維		
6.6	二次加工·····		164
6.6.1	表面裝飾法及接 着·····	164	6.6.3 積層加工紙的接 着·····173
6.6.2	熔着·····	169	6.6.4 鍍金····· 173
第 7 章 聚丙烯的用途 ·····		176	
7.1	製品企畫·····		176
7.1.1	所用等級的選定	176	7.1.2 製品設計·····177
7.2	使用例·····		181
7.2.1	家庭用品·····	182	7.2.6 建材·····188
7.2.2	電氣產業用·····	183	7.2.7 農・畜・水產業 用資材·····189
7.2.3	汽車用·····	184	7.2.8 衣料·····189
7.2.4	化學工業用·····	185	7.2.9 醫療用·····189
7.2.5	包裝・輸送用資 材·····	187	7.2.10 其他用途·····190

1. 聚丙烯的歷史

1.1 發展史

1953 年義大利 Natta 教授 Montecatini 公司作研究，使用 Ziegler 型催化劑，開始製造聚丙烯（poly propylene，下文大都簡稱 PP），發現此聚合物的分子配列很有規則，且有結晶性，命名為 isotactic polymer。

但 Natta 教授作成 PP 前有一段小插曲，早先德國 Kaiser Wilhelm 研究所長 Niegler 博士研究有機金屬化合物與烯屬烴（olefine）的反應，金屬烷基（alkyl）化合物與金屬鹵化合物成為乙烯的聚合催化劑，在低壓可得結晶性高密度聚乙烯（PE），不久，Natta 教授訪問該研究所，得知 Niegler（觸媒），Natta 教授知道丙烯尚未成功，所以回國後全心致力於丙烯的聚合。

Natta 教授改造 Niegler 催化劑，從 PP 起，陸續完成很多立體規則性高分子的聚合，解析它們的構造，分別命名為 isotactic，syndio、stereo block 等。

Natta 教授對於這些聚合法申請專利，後來與 Niegler 博士共享專利。

這些成果在 1955 年、1956 年的學會中發表，很受世人注目，此發表引起合成樹脂業及纖維業關心的不只是 PP 有優秀的纖維適性，PP 還有空前的立體規則性，且已解明其分子構造。

總之，PP 乃兩偉大化學家 Niegler 博士及 Natta 教授的成果，兩者缺一，就不會有今天的 PP，此項功績使兩位博士獲得 1963 年的諾貝爾化學獎。

Montecatini 公司開發利用 Niegler-Natta 催化劑的聚合法，1957 年完成 PP 的企業化。

如此誕生的 PP 纖維輕、強力、耐摩耗性優良，纖維原料價格低廉，被譽為“夢中纖維”，適用為消費量龐大的衣料及產業用資材，所以

世界上的大化工廠紛紛引入 Montecatini 公司的技術而將 P P 企業化。

美國的 Hercules 公司、英國的 I C E 公司、德國的 Hoechst 公司、荷蘭的 Shell 公司等爲其代表，日本的三井東壓化學、三菱油化、住友化學三廠分別與東洋 rayon 、三菱 rayon 、東洋紡績等纖維公司合作，以纖維的企業化爲前提，從 Montecatini 公司引入技術，1962 年三井東壓化學開始運轉，同年秋天，三菱油化及住友化學也動工。

美國 Avisun 公司在 Ziegler Natta 催化劑中加第 3 成份，

表1.1 聚烯屬煙的消費實績及預想消費量

(單位：千噸)

聚烯屬煙種類	1965	1966	1967	1968	1970	1975
低密度 P E	2,280	2,780	3,230	3,900	5,300	9,000
高密度 P E	655	835	1,025	1,260	1,700	3,000
P P	305	400	615	830	1,300	3,000
合 計	3,240	4,075	4,570	5,930	8,300	15,000

• Chem.Age. Jan. 31, 1969

表1.2 P P 的需要實績

需 要 部 門	37 年	38 年		39 年		40 年		41 年	
	數 量	數 量	成長率	數 量	成長率	數 量	成長率	數 量	成長率
射 出 成 形	1,445 (27)	6,702 (43)	364	15,622 (46)	123	26,000 (46)	67	40,710 (42)	57
膜						15,700 (27)		26,444 (27)	68
平 紗	491 (7)	2,164 (14)	340	5,297 (16)	145	3,500 (6)	262	7,411 (8)	112
纖 維	3,277 (62)	6,429 (42)	96	11,527 (34)	79	9,000 (16)	△22	17,776 (18)	98
中 空 成 形	79 (1)	94 (1)	19	514 (2)	447	1,500 (3)	192	1,503 (1)	—
押 出 成 形 等	75 (1)	109 (1)	45	742 (2)	581	1,300 (2)	75	3,564 (4)	174
國 內 需 要 計	5,367 (100)	15,494 (100)	189	33,702 (100)	118	57,000 (100)	69	97,408 (100)	71
輸 出	—	11	—	243	121	1,200	394	2,418	102
合 計	5,367	15,505	189	33,945	119	58,200	71	99,826	72

• 石油化學工業協會作成資料

確立自廠技術。1968年三井石油化學以自家技術企業化。宇部興產及日本olefine化學分別引入美國Rexall公司及Eastman公司獨立開發的技術，1969年起開始作業。

PP在日本開始生產以後，以新樹脂的姿態順利推展，1967年超過先問世的高密度PE，1968年的生產量僅次於美國。

國際上的PP成長率也高於PE，1958年～1968年的世界市場平均成長率為40%（高密度PE 25%，低密度PE 19.5%）。

PP的用途廣，全世界需要量在1975年可能已超過高密度PE，表1.1為各種聚烯屬烴的消費實績。

日本PP在1962年以後各分野的需要量如表1.2所示。

PP纖維在1963年與射出形成並列，以後的伸展少，1965年低於1964年，不振的原因在染色性不良、紡絲性不如耐隆、特多隆，1966年以後的進展乃因棉被、裝璜業的採用。

射出成形方面，早期因不習慣而有技術問題，但1963年以後保持首位，雜貨方面除了要求耐衝擊性的用途外，已取代高密度PE，理由是PP的成形性優於PE（易得扁平的成形品、方形成形品，PE則易

及推定*

(單位：噸)

42年		43年		44年		45年		46年		47年		48年	
數量	成長率	數量	成長率	數量	成長率	數量	成長率	數量	成長率	數量	成長率	數量	成長率
63,955 (41)	57	93,299 (39)	45	129,000 (40)	39	160,000 (40)	24	177,000 (40)	10	193,800 (39)	9	214,000 (18)	10
38,466 (24)	45	56,145 (23)	46	77,000 (24)	37	93,000 (24)	21	102,100 (23)	10	112,300 (23)	10	123,900 (22)	10
14,346 (9)	94	27,881 (12)	94	35,400 (11)	27	46,300 (12)	31	59,500 (13)	28	71,000 (14)	19	83,600 (15)	18
28,119 (18)	58	34,331 (14)	22	38,300 (12)	12	43,900 (11)	15	48,300 (10)	10	51,000 (10)	6	53,600 (10)	5
2,627 (2)	75	2,961 (1)	12	3,300 (1)	11	3,700 (1)	12	4,100 (1)	11	4,600 (1)	12	5,100 (1)	11
9,335 (6)	162	26,447 (11)	282	39,000 (12)	48	49,100 (12)	26	58,000 (13)	18	66,600 (13)	15	75,300 (14)	13
156,828 (100)	61	241,064 (100)	54	322,000 (100)	34	396,000 (100)	23	449,000 (100)	13	499,300 (100)	11	555,500 (100)	11
4,610	91	15,969	348	50,000	312	60,000	20	48,000	△20	60,000	25	72,000	20
161,438	62	257,032	59	372,000	45	457,600	28	497,000	9	559,300	12	627,500	12

變形，)而且形成品外觀(光澤，透明性，不易受傷)良好，直到耐衝擊性良好的共聚物上市後，取代高密度PE獨占的容器分野，配合形成性和耐熱變形性而開發汽車工業、電工業等產業資材分野，維持高密度成長率。

PP膜的透明性、膜力(容易自動包裝)獲高評價，因麪包的自動包裝化、纖維包裝等普及而順利伸展，在日本的消費量僅次於射出形成，確保PP需要量的25%；起初沒想到的平線(flat yarn)用於麻袋、帶類、裝璜，1965年以後維持很高的成長率，將來可望追過纖維。

在押出形成方面，因PP為結晶性聚合物，粘度在熔點附近急降，不適於真空成形，不易接着，彎曲加工(管)困難等，所以皮(sheet)、管的需要量少，但延伸的PP帶隨自動包裝的普及而急激伸展，取代以前的棉帶、紙帶、網帶，最近又有塑膠瓦楞紙及發泡絲作成的花蓆、草蓆，順利成長。

中空成形方面有先發表的高密度PE，PP的中空成形性並無射出成形那種勝於PE的大特色，耐衝擊性亦差，透明性也中庸，只用於要求耐熱性的用途，敬陪末座。

表1.3 美國的PP需要量

(單位：噸)

需 要 部 門	1963 年		1964 年		1965 年		1966 年		1967 年	
	數 量	成 長 率	數 量	成 長 率	數 量	成 長 率	數 量	成 長 率	數 量	成 長 率
射 出 成 形	34,000	50	45,400	34	70,300	55	104,300	48	122,500	17
纖 維	15,900	46	24,900	57	40,800	64	68,000	67	77,100	13
膜 皮	11,800	44	18,100	53	24,900	38	31,800	28	34,000	7
中 空 成 形	900	—	1,800	100	2,300	28	3,600	57	4,500	25
管	900	100	2,300	156	4,500	96	4,500	—	5,400	20
電 線 包 覆	450	—	450	—	900	100	1,800	100	2,300	28
加 工 紙	—	—	—	—	—	—	1,400	—	1,800	29
其 他	9,500	164	13,600	43	8,200	40	12,700	55	18,100	43
國 內 需 要 計	73,450	50	106,500	45	151,900	43	228,100	50	265,700	16
輸 出	4,500	96	11,300	151	13,600	20	18,600	37	24,900	34
合 計	77,950	60	117,850	51	165,500	40	246,700	49	290,600	18

* 摘自Modern Plastics Encyclopedia

表1.4 英國的P P 需要量推定量*

(單位：千噸)

需 要 部 門	1963 年		1964 年		1965 年		1966 年		1967 年	
	數 量	成 長 率	數 量	成 長 率	數 量	成 長 率	數 量	成 長 率	數 量	成 長 率
射出中空成形	4,170	77	8,560	106	7,900	△ 9	12,200	54	18,700	53
皮 管	340	113	660	94	800	21	1,100	38	1,500	36
膜	1,020	538	2,640	159	2,600	2	4,000	54	5,700	43
纖 維	2,500	108	3,960	58	5,200	31	9,000	73	11,500	28
其 他	420	250	660	57	500	△32	200	15	600	200
國內需要計	8,450	111	16,500	95	17,000	3	26,500	56	38,000	43
輸 出	2,000	—	1,000	△50	3,000	200	4,500	50	10,000	122
合 計	10,450	161	17,500	67	20,000	14	31,000	55	48,000	55

* 摘自Brit Plastics

表1.5 美國的需要量預測*

(單位：千噸)

需 要 部 門	1967 年	1970 年	1975 年
射 出 成 形	142,000	261,000	372,000
纖 維	90,000	223,000	458,000
其 他	27,800	45,000	900
輸 出	31,400	47,100	540
合 計	292,000	566,000	926,000

* Mod. Plastics Encyclopedia(1968)

以上為日本P P的發展概況，美國、英國的P P 需要量如表1.3，表1.4所示。

英美也以射出成形分野居首位，但纖維分野居次，原因是盛用於地毯，美國的纖維用可能超過射出成形用（1.5）。

1.2 樹脂改良經過

P P 似乎順利推移，但在發展的背後，有很多研究者致力於品質改良及降低成本。

P P 起初的品質有下列問題。

- (1) 衝擊強度的溫度依存性大，在室溫到 0 °C 之間急降衝擊強度。

- (2) 剛性不足 (與苯乙烯系樹脂、PVC、尿素樹脂等比較時)。
- (3) 透明性不足。
- (4) 易燃。
- (5) 易因紫外線而劣化。
- (6) 易帶電。
- (7) 與銅接觸時促進劣化。
- (8) 塗裝、鍍金、蒸着等二次加工性不良。
- (9) 染色性不良。

針對這些問題，已有下示改良。

1.2.1 低溫衝擊強度的改良

初期嘗試利用各種 elastomer (高分子彈性體 (，可塑劑、其他樹脂等混合而改良，有關的專利很多，不過實際上市的只有 polyisobutylene 及 diene rubber blend 品兩種上市，但這些 elastomer blend 品減低剛性、耐熱性，不適於膜，成本高，數量未見大增前，便被後續的共聚合物置換。

與乙烯的不規則共聚合物保持膜的透明性，並提高耐寒性，在 1964 年上市，現在膜用的耐寒品仍用此型樹脂。但是不規則型共聚合物雖提高室溫強度，但低溫衝擊強度仍不足於用為其他成形用樹脂，剛性、耐熱性也不如 homopolymer。

為了保持剛性、耐熱性等特性，並提高耐衝擊性，曾檢討與乙烯的 block 共聚合物，滿足前述目的的樹脂已由 ICI 公司等歐美公司上市，日本的三井東壓化學、三菱油化也推出此型樹脂，block 型共聚合物為射出成形用，廣用於大型雜貨、家電製品、汽車零件、容器等，需要量急增。

1.2.2 剛性的改良

為了改良剛性、耐熱變形性，已有添加各種無機質充填材的樹脂上市，現用的充填材大都為石棉末及滑石，剛性與聚苯乙烯相同或更高，變形溫度 135~140 °C (4kg 荷重)，Fibre fill 公司、LCC 公司推出玻璃纖維強化 PP。

1.2.3 透明性的改良

透明性已因添加核劑而改良到可透視遠景的程度，但得不到玻璃般的透明性，添加核劑也可提高降伏強度、剛性，也縮短成形循環。

1.2.4 不燃化

已有利用氯化石蠟與三氧化銻或芳香族系鹵化合物的不燃品上市，接接觸火炎時會燃燒，但火炎離開時立即熄滅或最長 5 秒內使熄火，但不燃化劑價格高，只限於特殊用途。

1.2.5 耐候性的改良

PP 上市的當初，耐候性很差，一般人認定 PP 的耐候性不良，不適合屋外用途，但因製造技術改善、紫外線吸收劑進步、氧化防腐劑類改進，已可用於容器、車輛外表等屋外用途，也有水銀燈罩之類不分晝夜都飽受紫外線的用途。

1.2.6 耐銅害性品

與銅接觸而且加熱時，會促進樹脂氧化，故有改良耐銅害性的等級上市，主要用於插頭、插座等配線器具。

1.2.7 帶電防止

PP 與 PE 同樣有極優秀的耐絕緣電阻，但此長處也造成容易帶電，以往的塑膠用帶電防止劑又有損耐老化性，後來才開發專用品。

混入帶電防止劑的效果在剛成形後較小，隨時間的經過而顯出帶電防止劑的效果，約經半個月後，放置屋外或在塵污室中時，塵埃附着量就有顯著的差別，另有即效性的噴塗用帶電防止劑。

1.2.8 二次加工性的改良

對二次加工性不良的缺點，正從樹脂改質及二次加工法改良兩方面研究解決，例如已有鍍金用樹脂上市，另因鍍金方法的改良，即使不用改良樹脂，也可鍍金，塗裝、蒸着、接着等遲早也可因鍍金用樹脂鍍金法的進步、發展而獲解決。

1.2.9 染色性的改良

有多種專利，已實施的為配合有機鋁化合物、配合 poly vinyl pyridine 微生物，另一方面也在改良染料，但色的種類少。

除了研究改良以上的基本性質之外，各成形分野也研究提高生產性的成形性（從樹脂的合成及配合着手），另外也研究二次加工法。

2 聚丙烯的化學

2.1 丙烯

聚丙烯 (PP) 的原料丙烯為烯屬烴系碳化氫 $C_n H_{2n}$ 的一種，分子式表成 $CH_2 = CH - CH_3$ 。

主要的物理性質如表 2.1 所示：

表2.1 丙烯的物理性質

分子 量		42.046
氣體密度	0°C, 1atm.	(kg/cm ³) 1.9149
氣體比重	0°C, 1atm.	(空氣=1) 1.481
液 密 度	0°C (飽和)	(kg/l) 0.5464
	20°C (飽和)	(kg/l) 0.5139
蒸 氣 壓	0°C	(atm) 5.9
	20°C	(atm) 9.8
融 點	(飽和)	(°C) -185.25
沸 點	1atm.	(°C) -47.70
臨界溫度		(°C) 91.9
臨界壓力		(atm) 45.4
臨界密度		(kg/l) 0.233
蒸發潛熱 (沸點)		(kcal/kg) 104.6
氣體比熱	c_p (定壓), 25°C, 1atm	0.368
	c_v (定容), 25°C, 1atm	0.321
總發熱量	25°C, 1atm (氣體)	(kcal/kg) 11,692
		(kcal/m ³) 20,110
真發熱量	25°C, 1atm (氣體)	(kcal/kg) 10,942
		(kcal/m ³) 18,820

工業上獲得丙烯的方法大別有二：

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

美國主要為1)，在日本則主要為2)石油精蒸氣裂解製造乙烯時的副

產品。

乙烯的製造裝置有各種方式，生成分解氣的組成也因原料來源、製造條件等而大幅變化，從它蒸餾所得的丙烷、丙烯餾分品質也不同。

聚合用丙烯單體若含有水、碳化物、碳基化物、不飽和碳化氫、氧等，則成觸媒毒，阻害聚合反應，故需將粗丙烯進一步精製。

有多種精製方法，一般是以苛性鈉與單乙醇胺 (monoethanol-amine) 水溶液洗淨，除去粗丙烯中的酸性物質—例如硫化氫、二氧化碳、羰基化合物等，接着用精餾塔除去乙烷、乙烯等低沸點物質與丙烷、丁烷及丁烯等高沸點物質。粗丙烯中含有乙炔、丙炔、丙二烯等時，精餾前要進行選擇接觸加壓氫化；最後通過固定床的化學吸着塔或molecularsive等乾燥塔，完全除去不純物而乾燥。

表 2.2 聚合等級的內烯單體規格例

丙 烯	99.5 (wt %, min.)
成 分	ppm (wt., max.)
丙 二 烯	10
丙 炔	20
乙 炔	50
丁 二 烯	1,000
丁 炔	20
飽 和 碳 化 氫	5,000
CO + CO ₂	10
H ₂	2
H ₂ O	10
O ₂	5
S	5

如此精製的聚合等級之丙烯規格一例如表 2.2 所示。

2.2 丙烯的聚合

PP 為丙烯的聚合物；以前曾試用三溴化鋁之類的催化劑，將丙烯進行陽離子聚合，但只能獲得較低分子量的無定形聚合物。後來出現以配位離子機構將烯屬烴類聚合的 Ziegler 催化劑，經一系列的研究，合成固體、高分子量的結晶性 PP。

2.2.1 聚合催化劑

配位離子聚合催化劑的重大線索—Ziegler 催化劑是在研究有機金屬化合物與烯屬烴的反應時發見的，亦即 Ziegler 在 1923 年以來研究各種有機金屬化合物與烯屬烴的反應，發現三乙鋁與乙烯聚合，形成低分子量 PE，在此反應中，若加四氯化鈦等過渡金屬化合物，則在低