

茂金属催化剂及新型橡胶

孙会敏 江皖兰 白乃斌 刘 军

(华南理工大学, 广州 510641)

摘要 概述了茂金属催化剂的历史发展情况。介绍了茂金属催化剂的性能特点, 如单一活性中心、超高活性、工艺性能好、可控制烯烃以特殊方式聚合等。综述了茂金属催化新型弹性体的结构与性能。用茂金属催化剂可以合成具有特定结构和性能的弹性体, 这些弹性体正在消除塑料与橡胶在生产工艺方面的明显差别, 突破了传统聚合物结构与性能的关系准则。

关键词 茂金属催化剂, 新型橡胶, 新型弹性体

茂金属催化剂自 90 年代初实现工业化以来, 已成为聚烯烃技术领域中最集中被开发和研究的课题, 并正在引起一场聚烯烃工业技术的革命^[1]。

用茂金属催化体系可以生产出用户所需的各种具有特定结构与性能的树脂、热塑性弹性体和合成橡胶等材料。采用茂金属催化技术, 以乙烯和丙烯为基础聚合的弹性体已经生产出来。新型弹性体的出现正在消除塑料与橡胶在生产工艺方面的明显差别, 突破了传统聚合物结构与性能关系的准则。

1 茂金属催化剂的历史进展^[2~8]

1954 年, Harvard 大学的 Geoffrey Wilkinson 和 Munich 大学的 Ernst Otto Fischer^[2] 第一次描述了一种茂金属化合物——二茂铁(又称铁夹层)。1957 年, Breslow 等^[3,4] 采用双环戊二烯基二氯化钛(Cp_2TiCl_2)/三乙基铝(AlEt_3)、二乙基氯化铝(AlEt_2Cl)为催化体系进行了乙烯的催化聚合, 但因其催化活性较低(1 mol 的催化剂 1 h 仅能催化合成 1×10^4 g PE), 故这类茂金属催化体系未能得以推广应用。

1976 年, Hamburg 大学的 Hansjoery

Sinn^[2] 偶然发现三乙基铝加少量水可改进茂金属催化剂的活性。Breslow 等^[2] 的进一步研究也表明, 在茂金属/ AlEt_3 , AlEt_2Cl 等催化体系中加入少量水可提高其活性。1980 年, Walter Kaminsky 等^[2] 在研究了催化剂和水反应的机理后, 用三甲基铝和水反应, 得到了助催化剂甲基铝氧烷(MAO), 并将它与主催化剂 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ 一起用于催化乙烯聚合, 显示出较高的反应活性。此后, 茂金属催化剂便作为一种高活性的均相烯烃聚合催化剂日益受到人们的重视。

80 年代初, Ewen 等^[2] 对配合基和桥改性的茂金属催化剂进行了研究, 发现改性后的催化剂能更好地控制树脂的结构与性能。

1984 年, Kaminsky W 和 Brintzinger H H^[2] 合成了手性亚乙基(双茚基)二氯化锆 [$\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$]。用手性外消旋的亚乙基(双茚基)二氯化锆 [$\text{rac-Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$]/MAO 催化体系催化丙烯聚合可得纯的等规 PP。这一发现导致人们用刚性茂金属催化剂对有规聚合 α -烯烃进行更加广泛的研究。

1985 年, 日本的 Idemitsu Kosan^[2] 用茂金属合成了间规聚苯乙烯。1986 年, Fina 公司申请了一项用于合成间规 PP 的茂金属催化剂专利。同年, Hoechst 公司的研究人员和 Kaminsky^[2] 发现用茂金属催化剂可以合成

作者简介 孙会敏 女, 1970 年出生。现在华南理工大学材料学院攻读硕士学位。主要从事塑料、橡胶的加工与应用研究。

用普通 Ziegler-Natta 催化剂难以合成的环烯烃聚合物。

1991 年 6 月,埃克森公司首先采用双环茂金属催化剂/MAO 催化体系生产了线型 PE,推出商品名为 Exact 的聚烯烃塑弹体。同年 12 月,道化学公司开发出一种限定几何型单活性中心茂金属催化剂,并将这一催化剂与溶液法 PE 合成工艺相结合推出了 In-site 技术(道化学公司采用其获专利的限定几何构型单活性点茂金属催化剂与该公司的溶液法聚烯烃生产工艺相结合生产茂金属催化聚烯烃的技术)。1993 年年底到 1994 年,道化学公司采用 Insite 技术相继工业化生产出商品名为 Affinity 的聚烯烃塑性体(POP——Polyolefin Plastomers)和商品名为 Engage 的聚烯烃弹性体(POE——Polyolefin Elastomers)。1993 年 9 月, BP 公司采用负载茂金属催化剂/Ziegler-Natta 催化剂在气相反应装置中中试生产了线型低密度聚乙烯(LLDPE)。1995 年 10 月,埃克森公司宣布在气相反应装置上采用茂金属催化技术工业化生产 LLDPE^[5],还在 1995 年 9 月至 1996 年年初推出了商品名为 Achieve 的茂金属催化 PP^[9]。目前,杜邦·道弹性体公司正在采用 Insite 技术试验开发 EPDM。Amoco 公司正在试生产茂金属催化 PP 弹性体,其技术来自国家标准技术研究所(NIST——the National Institute of Standards and Technology)^[7,8]。

2 茂金属催化剂的结构特点

茂金属催化剂是由过渡金属与环状不饱和结构组成。常用过渡金属有锆(Zr)、铪(Hf)、钛(Ti)等,环状不饱和结构通常指环戊二烯(芴环、茚环)及其衍生物。

茂金属催化剂按其结构可以分为普通茂金属结构、桥链茂金属结构和限定几何型茂金属结构。

普通茂金属结构催化剂是由两个环戊二

烯基(或芴基、茚基)或其衍生物夹持过渡金属的烷基化合物或卤化物,其结构如图 1 所示。

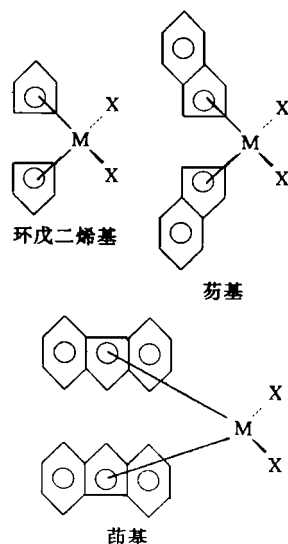


图 1 普通茂金属结构催化剂

$M = \text{Ti, Zr, Hf}; X = \text{CH}_3-, \text{Cl}-, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$

这类催化剂以 Cp_2MCl_2 最为常见(Cp 为环戊二烯基; M 为 Ti, Zr, Hf),其中尤以 Cp_2ZrCl_2 最为常用。在 Cp_2ZrCl_2 中,由于金属原子上存在两个 Zr 与 Cl 间的 σ 键,金属原子与两个茂环中心存在一个约 140° 的键角 θ ,两个茂环平面并非平行,而是存在一个约 40° 的平面角,整个催化剂分子呈 C_{2v} 对称(即两个茂环、两个氯原子各自都以过渡原子 Zr 为中心对称分布)^[9]。在此结构基础上人们通过变化取代基及中心金属原子合成了一系列的催化剂。

目前工业生产中所采用的茂金属催化剂结构都比较复杂,多为桥链或限定几何型配位体结构,因为这两种结构可以提供更高的聚合速度及共聚反应性。

桥链结构是在普通结构的基础上,用桥链联接两个环结构以防止结构发生旋转,赋予茂金属以主体刚性,其结构如图 2 所示。

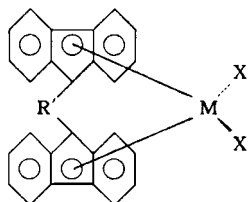
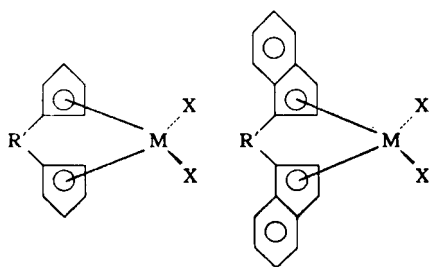
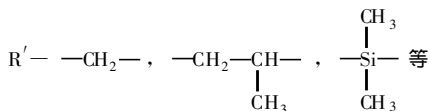


图2 桥链茂金属结构催化剂

$M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$; $X = \text{CH}_3$ —, Cl —, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ —;



这一类结构的催化剂最早由 Brintzinger 及其同事合成, 是当前研究中最感兴趣的。人们通过变换桥链或改变与桥链相联的配位基团, 以及变化配位基团上的取代基来改变配体的分子结构, 从而设计出不同的催化剂分子。通过它们空间效应或电子效应上的差别来调控聚合物结构。

Brintzinger 等^[10-11] 合成的亚乙基桥的双茚基化合物能使丙烯等规聚合。在碳桥化合物中最有应用价值的是 Ewen 等^[12] 合成的桥上仅一个碳原子的 2, 2-亚丙基桥茂基茚基化合物。该催化剂能使丙烯间规聚合, 在催化空间位阻较大的烯烃(如降冰片烯)与乙烯共聚时, 竞聚率较高, 且能使共聚单体均匀地分布在聚合物链上^[13]。

Hoechst 公司最早合成了二甲基硅桥双茚基二氯化锆, 其结构如图 3 所示, 它催化丙烯聚合时聚合物相对分子质量较用亚乙基桥者高。Chien 等^[14] 通过变换硅桥上的取代基合成了图 4 所示结构的催化剂, 发现该催化

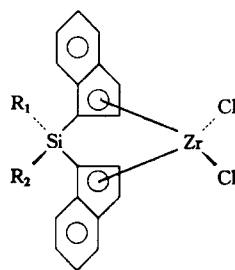


图3 硅桥催化剂

$R_1, R_2 = \text{CH}_3$ —, C_2H_5 —, C_6H_5 —

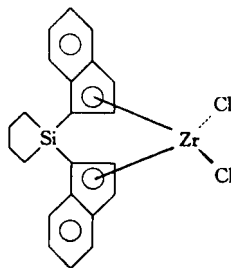


图4 硅桥催化剂

剂用烷基铝烷基化后, 在 $[\text{Ph}_3\text{C}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 的助催化下, 在 $-55 \sim 70^\circ\text{C}$ 范围内催化丙烯聚合时活性较高[1 mol 的催化剂 1 h 催化合成 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^8$ g PP, 所得 PP 等规度达 99.4%, 熔点 164.3°C , 相对分子质量达 350 000]。

当与桥上碳原子相联的取代基及配位基团不同时, 会导致桥原子具有手性。图 5 所示的 *anti* 与 *syn* 结构分别存在一个对映异构体。Chien 等^[15-16] 利用该种催化剂进行丙烯聚合获得了一种具有等规与无规嵌段链结构的 PP 弹性体。

限定几何型结构是用氢取代普通结构中的一个环戊二烯(或茚基、芴基)或其衍生物, 用烷基或硅烷基等作桥链, 其结构如图 6 所示。

埃克森公司采用限定几何型催化剂单环戊二烯基钛催化乙烯聚合, 推出了商品名为 Engage 的弹性体和商品名为 Affinity 的塑性

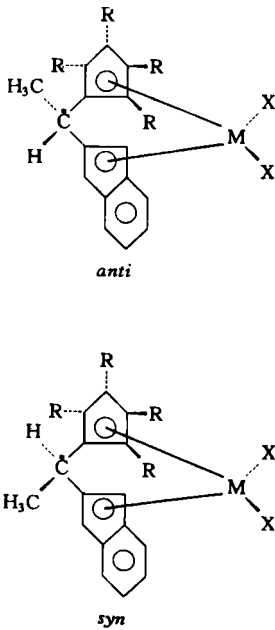


图5 手性桥催化剂

R—CH₃—; M—Zr, Ti; X—Cl—

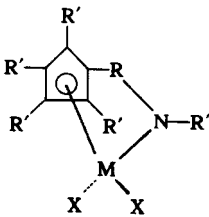
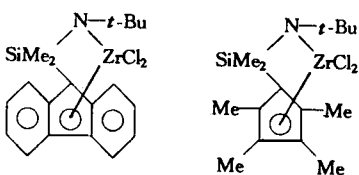


图6 限定几何型茂金属结构

M—Ti, Zr, Hf; R'—CH₃—, C₂H₅—; R—烷基或硅烷基

体。限定几何型催化剂 a 和 b (如图 7 所示) 可催化丙烯间规聚合。该种结构的催化剂催化脂肪族烯烃与芳基烯烃共聚的性能优



(a)

(b)

图7 限定几何型催化剂

异^[17]。

在茂金属催化体系中, 通常要使用助催化剂 MAO。MAO 是三甲基铝(AlMe₃)部分水解的产物, 能与茂金属催化剂作用形成催化剂的活性中心。但由于 MAO 制备工艺复杂, 价格昂贵, 在催化剂体系中用量又大, 从而给茂金属催化剂的工业化应用带来一定困难, 所以近年来许多科研人员都致力于非 MAO 类茂金属催化剂的开发工作^[18~22]。另外, 茂金属催化剂的载体化也是解决其工业化应用的一个研究内容^[23~24]。

3 茂金属催化剂的性能特点^[25~32]

进入 90 年代后, 世界各国的科研机构纷纷立题或立项研究开发茂金属催化烯烃聚合技术, 主要是因为茂金属催化剂有许多特殊的催化性能。

3.1 单一活性中心

茂金属催化剂具有理想的相同的单一活性中心, 每个活性中心上所产生的大分子链的长度及共聚单体的含量几乎完全相同, 从而在聚烯烃合成中能够精密地控制相对分子质量、相对分子质量分布、共聚单体质量分数、共聚单体在主链上的分布以及聚合物的结晶构造, 可制得具有高度立构规整性的产品, 而且相对分子质量分布很窄, M_w/M_n 可以小于 2。由于能精确控制聚合物的结构, 因此可充分地适应和满足最终用途的要求。

3.2 超高活性

由于茂金属催化体系中几乎所有催化剂分子都能被助催化剂激活, 且茂金属催化活性中心易与烯烃分子配合, 从而显示出超高活性。茂金属催化体系在某些情况下 1 h 可催化合成 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^8$ g 聚合物。而现在普遍使用的聚合物的催化剂一般只能够合成 $2 \times 10^4 \sim 6 \times 10^4$ g 聚合物, 如传统的 Ziegler-Natta 催化剂只有 1%~3% 的催化中心具有活性, 且烯烃扩散到活性中心过程中所受的阻力也较大。

3.3 茂金属催化剂能有效地对聚合物结构进行调控

茂金属催化剂的配位体结构易于调整, 因此可开发出具有各种立体结构的络合物, 利用每一种立体结构的络合物所特有的对聚合物空间立构的选择性可以合成出微观结构独特而且均匀的多种聚烯烃, 如间规 PP、等规 PP、半等规 PP、立体嵌段 PP 弹性体、间规聚苯乙烯等。

3.4 能使某些烯烃以特殊方式聚合而获得性能优异的新材料

空间位阻大的环烯烃用传统 Ziegler-Natta 催化剂难以聚合或只能进行开环聚合, 而用茂金属催化剂则能发生双键加成聚合, 且能与乙烯、丙烯等发生共聚合, 从而开发出性能优异的新材料。例如, 苯乙烯用传统 Ziegler-Natta 催化剂只能进行无规聚合, 而用茂金属催化剂则能获得高度结晶的间立构聚苯乙烯, 其性能在某些方面与尼龙 66 接近。

3.5 优化加工工艺

由于茂金属催化剂活性高, 所得聚合物灰分含量低, 在造粒及加工时, 不需加入添加剂以防机器磨损, 这无疑会提高工艺的经济性。

4 茂金属催化新型橡胶

4.1 茂金属催化 PE 弹性体^[6, 33~38]

到目前为止, 道化学公司采用 Insite 技术, 使用限定几何型茂金属催化剂, 已开发出 13 种商品名为 Engage 的乙烯-辛烯共聚弹性体, 其中辛烯质量分数超过 0.20。这种新型弹性体相对分子质量分布很窄。按传统观念, 相对分子质量分布窄必然会损失共聚物的加工性能, 即这种相对分子质量分布窄的弹性体的加工性能较差。其实不然, 由于茂金属催化剂在聚合过程中能在聚合物线形短链支化结构中引入长支化链, 高度规整的短链支化和有限量的长链支化使 Engage 弹性

体既有优良的物理性能, 又有良好的加工性能。这一事实突破了传统的聚合物结构与性能关系的概念, 表明高聚物的物理性能与加工性能并不相矛盾。通常的合成高聚物, 在提高聚合物物理性能的同时, 往往会损失部分加工性能, 反之亦然。而茂金属催化体系却能同时赋予聚合物良好的物性及加工性。

Engage 弹性体的密度为 $0.863 \sim 0.911 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 门尼粘度 $[\text{ML}(1+4)100]^\circ\text{C}$ 为 $5 \sim 35$ 。这种低密度、低门尼粘度的易加工材料可用过氧化物、硅烷或辐射交联, 形成均匀的网络, 得到具有优良的物理性能和热稳定性的制品(耐热可达 175°C , 与 EPDM 相当)。例如在电线电缆领域, 门尼粘度为 23 的 Engage 弹性体拉伸强度为 20 MPa , 而门尼粘度为 54 的 EPDM, 其拉伸强度仅为 $4 \sim 12 \text{ MPa}$ 。

Engage 弹性体与通常的聚烯烃不同, 在常温下保持材料韧性和刚性的同时, 还具有较好的低温抗冲击性。Engage 弹性体代替 EPDM 作为 PP、PE 和热塑性聚烯烃的抗冲击改性剂, 在刚性、低温抗冲击强度、粘合强度、流动性及经济性和加工性方面都占有优势。Engage 8100 是一种通用抗冲击改性剂, Engage 8150 是一种高性能抗冲击改性剂, 可最大限度提高共混物的韧性和强度。Engage 弹性体作为抗冲击改性剂, 克服了传统的弹性体增韧塑料时导致强度下降的缺点。

Engage 弹性体由于密度低, 加工性能、物理性能和化学性能较好, 可替代 EPDM 用于电线电缆及汽车工业; 可替代 EVA、PVC 等用于制造软管、异型材料及衬垫; 还可用于制造透明挤出制品以及人造革等压延涂胶织物。

Engage 弹性体采用茂金属催化体系催化聚合。由于茂金属催化剂的单一活性中心、高的反应活性及对生产工艺的优化, 使其可抽提性很小, 生物相容性也优于传统橡胶, 因而使这种全新的弹性体开始进入医用橡胶

制品领域。

目前市场上还出现了金属茂聚烯烃泡沫。Sentinel 制品公司专有的发泡工艺和金属茂聚烯烃配料,使传统弹性体泡沫的优良物性同交联 PE 泡沫的易加工制造特性结合起来。据称它已能取代传统的交联 PE, EPDM, CR, PVC 以及 PVC/NBR 泡沫。

4.2 茂金属催化 PP 弹性体^[6~8]

1995 年秋, Amoco 公司得到 NIST 的茂金属催化 PP 弹性体技术,现正在用此技术进行生产。这种 PP 弹性体均聚物(EH-PP——elastomeric homopolymer PP)是由等规 PP 链段和无规 PP 链段组成的立体嵌段聚合物。但到目前为止还没有关于这种弹性体的较为详细的资料介绍。

通常工业生产中所用的 PP 是一种具有较高结晶度的结晶性材料。高结晶度的等规 PP 熔点高,易拉伸取向,拉伸强度高,可用来制造丙纶纤维。含有部分无规结构的 PP 结晶度和熔点相对较低,通常被用来加工成型为多种塑料制品。PP 塑料和纤维两者都是结晶性材料,强度较高、韧性较差,而新型 PP 弹性体则是非结晶性材料,柔顺性较好。新型的茂金属催化剂在丙烯聚合过程中通过改变其手性消旋结构,可以有效地控制 PP 分子结构,合成出的立体嵌段 PP 弹性体的无规嵌段部分赋予 PP 弹性体良好的柔顺性。这种新型 PP 弹性体和 Engage 弹性体一样具有较窄的相对分子质量分布,因而它在性能上更类似于具有高弹性的橡胶,而不是类似于塑料。

茂金属催化新型弹性体的合成打破了人们所固有的 PE 和 PP 树脂只能用来加工成塑料或纤维的传统观念,消除了塑料和弹性体在加工工艺等方面的明显差别,拓宽了 PE 和 PP 的应用范围。

4.3 茂金属催化 EPDM 及新型乙烯-丙烯共聚物^[24, 25 30, 35 38]

EPDM 是乙烯、丙烯及少量二烯烃(如

ENB——亚乙基降冰片烯、VNB——5-乙烯基-2-降冰片烯等)的共聚物。目前工业上用钒化合物-烷基铝催化体系生产 EPDM, 结合二烯烃含量不高,结晶度偏大。联合碳化物公司虽已开发出气相法乙丙橡胶这一突破性的生产技术,但它仍须面对与茂金属催化 EPDM 及 EPDM 型 Engage 弹性体的竞争。

自发现了茂金属催化剂能够催化乙烯、丙烯及与其它烯烃共聚这一特征以来,用茂金属催化剂催化合成 EPDM 的研究便异常活跃。

Kaminsky 曾采用可溶性双环戊二烯基二甲基茂金属/铝氧烷催化体系在甲苯中进行溶液聚合,制取乙烯、丙烯和 ENB 的共聚弹性体,但由于催化体系引发时间过长而不适合于工业生产。与此相似,日本公开专利 121 711 由于产率较低也不适于工业化生产。埃克森公司在以前的研究基础上,采用自己开发的茂金属催化剂,通过乙烯、丙烯或其它 α -烯烃与非共轭二烯烃单体进行溶液聚合,生产出了含有适量至大量二烯烃(质量分数大于 0.03)的相对分子质量高、结晶度低的 EPDM。采用茂金属催化体系生产 EPDM,二烯烃可充分结合到聚合物链中,且在主链上的分布大致为统计无规分布,在相对分子质量分布较窄的情况下,能在很宽范围内较好地控制相对分子质量。

宝兰山公司开发的新型乙烯-丙烯共聚物,两单体的竞聚率乘积为 0.5 ~ 1.5, 产物的等规指数为 10% ~ 25%。前者说明产物是一种无规共聚物,不含有均聚物单元的嵌段,但含有短的 PP 链段。后者说明产物是有规立构的。该共聚物的性能为: $M_w/M_n = 1.5 \sim 2.0$, 结合丙烯质量分数为 0.57 ~ 0.85, 结合乙烯质量分数为 0.43 ~ 0.15, 柔软并有橡胶触感。

尽管目前还没有商品化的茂金属催化乙丙橡胶,但有人预计,今后 8 年中全世界几乎所有乙丙橡胶都将通过塑料生产工艺来制

造, 因此我国在引进橡胶生产技术时应慎重考虑。当前道化学公司正在积极推销其 En-gage 新型弹性体, Amoco 公司正在加紧试验生产茂金属催化 PP 弹性体 (EHPP), 世界上各大公司和科研机构也都在开发茂金属催化新型乙丙橡胶。总之, 用茂金属催化技术生产的以乙烯和丙烯为基础的新型弹性材料, 正在使塑料和橡胶生产工艺中存在的明显界限变得模糊, 使人们从理论上开始重新认识聚合物结构与性能的关系。

参考文献

- Sinclair K B The impact of the new catalysts on polyolefin demand growth. *Plastic Engineering*, 1994, 50(9): 19
- Schut J H. Competition for metallocenes could turn ugly. *Plastics World*, 1995, 53(1): 33
- Breslow D S, Newburg N R. *Bis*-(cyclopentadienyl)-titanium dichloride-alkylaluminum complexes as soluble catalysts for the polymerization of ethylene. *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, 79: 5072
- Breslow D S, Newburg N R. *Communications J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 81: 81
- Schut J H. M. Metallocene LLDPE is now commercial. *Plastics Technology*, 1995, 41(10): 9
- Schut J H. Exxon rolls out metallocene PPs. *Plastics World*, 1995, 53(10): 18
- Shearman H M. Take a look at PP now. *Plastics Technology*, 1996, 42(1): 38
- Shearman H M. Amoco is developing its own metallocene PP. *Plastics Technology*, 1995, 41(10): 65
- Lauher J W, Hoffmann R. Structure and chemistry of *bis*-(cyclopentadienyl)-MLn complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98: 1729
- Brintzinger H H. Ansa-metallocene derivatives IV synthesis and molecular structures of chiral ansa-titanocene derivatives with bridged tetrahydroindenyl ligands. *J. Organomet. Chem.*, 1982, 232(3): 233
- Wochner F, Zsolnai L, Huttner G, *et al.* Ansa-metallocene derivatives VII* synthesis and crystal structure of a chiral ansa-zirconocene derivative with ethylene-bridged tetrahydroindenyl ligands. *J. Organomet. Chem.*, 1985, 288: 63
- Ewen J A. Syndiospecific propylene polymerizations with group 4 metallocene. *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110: 6255
- Kaminsky W, Noll A. Copolymerization of norbornene and ethene with homogenous zirconocenes/ methylaluminumoxane catalysts. *Polym. Bull.* 1993, 31: 175
- Tsai W M, Chien J C W. Silolene-bridged zirconocenium polymerization catalysts. *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.*, 1994, 32: 149
- Linas G H, Day R O, Rausch M D, *et al.* [Ethyldiene(1- η^5 -tetramethylcyclopentadienyl)(1- η^5 -indenyl)] dichlorozirconium; synthesis, molecular structure and polymerization catalysis. *Organomet.* 1993, 12: 1283
- Linas G H, Chien J C W. Crystalline-amorphous block polypropylene and nonsymmetric ansa-metallocene catalyzed polymerization. *Macromolecules*, 1992, 25: 1242
- Okuda J, Schattenmann F J. Synthesis and characterization of zirconium complexes containing a linked amido-fluorenyl ligand. *Organomet.* 1995, 14: 789
- 李海军. 非 MAO 茂类金属催化剂用于烯烃聚合. *石油化工*, 1996, 25(7): 508 ~ 512
- Hlatky G G. Inic base-free zirconocene catalysis for ethylene polymerization. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111: 2728
- Chien J C W. Isospecific polymerization of propylene catalyzed by *rac*-Ethylene *bis*-(indenyl) methylzirconium "Cation". *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113: 8570
- Yang X M, Stern C L. "Cation-like" homogeneous olefin polymerization catalysts based upon zirconocene alkyls and *tris* (pentafluorophenyl) borane. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113: 3623
- Bochmann M, Lancaster S J. Base-free cationic zirconium benzyl complexes as highly active polymerization catalysts. *Organometallics*, 1993, 12: 633
- Soga K, Nakatani H. Syndiotactic polymerization of styrene with supported kaminsky-sinn catalysts. *Macromolecules* 1990, 23: 957
- Chien J C W, He D W. Olefin copolymerization with metallocene catalysts III supported metallocene/ methylaluminumoxane catalyst for olefin copolymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 1991, 29: 1603 ~ 1607
- Chien J C W, He D W. Olefin copolymerization with metallocene catalysts I comparison of catalysts. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 1991, 29: 1585 ~ 1593
- Montagna A A, Floyd J C. Single-sited catalysis leads next polyolefin generation. *Hydrocarbon Processing*, 1994, (3): 57
- Brintzinger H H. Propene polymerization using homoge-

- neous MAO-activated metallocene catalysts J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem., 1995, 33: 1305
- 28 Petra C M, Neil J C. Homogeneous group 4 metallocene Ziegler-Natta catalysts: the influence of cyclopentadienyl-ring substituents J. Organomet Chem., 1994, 479: 1
- 29 苏立朋. 烯烃聚合均相催化剂的特点及结构特征. 高分子通报, 1996 (2): 84
- 30 姜晓朋. 茂金属催化剂开发及应用. 弹性体, 1995 53 (3): 47
- 31 马振文. 聚丙烯催化剂进展及应用. 现代塑料加工应用, 1995, 7(2): 55
- 32 Wigotsky V. Metallocenes: the next step. Plastics Engineering, 1995, 51(7): 16
- 33 Anon. More metallocene PEs arrive. Plastics Technology, 1994, 40(7): 13
- 34 Sherman L M. Polyolefins get tough with metallocenes. Plastics Technology, 1996, 42(8): 41
- 35 庄 岩, 郑宁来. 金属茂催化剂在聚烯烃中的应用. 现代塑料加工应用, 1995, 7(5): 47
- 36 张泗文. 乙烯聚合工艺进步向某些合成橡胶的传统生产技术挑战. 弹性体, 1996, 6(1): 46
- 37 化工部合成树脂及塑料工业信息总站.《塑料工业》编辑部. 1994~1995 年国外塑料工业进展. 塑料工业, 1996, 24(3): 59
- 38 陈若喜. 金属茂催化剂与合成橡胶工业. 合成橡胶工业, 1995, 18(4): 194

收稿日期 1997-08-13

台湾橡胶业热衷投资祖国

近 3 年来, 我国台湾省橡胶制品业共有 500 多家厂商纷纷谋求向祖国大陆发展。据不完全统计, 仅台橡公司等台湾省内 7 大厂商赴祖国大陆投资总额就已经超过 2.2 亿美元。

在大型厂商的带动下, 台湾省内橡胶原料业亦积极向祖国大陆发展, 并要求台湾当局开放祖国大陆低廉原料进口台湾, 以确保台湾厂商产品的竞争力。

1997 年上半年, 台湾省橡胶业投资祖国大陆的企业, 有的获利已超过母厂。台湾建大橡胶工业公司深圳建泰子公司税后纯利润达 1.38 亿新台币, 而建大台湾的母厂税前盈余仅为 6 000 万元新台币, 建大香港分公司获利为 2 000 万元新台币。建大公司负责人说, 该公司在两岸及香港的获利约为 2 亿元新台币, 比去年同期的 1.18 亿元增加了 44%。其中, 深圳建泰子公司获利对整体的贡献达 70%。

正新橡胶公司厦门轮胎厂 1997 年上半年纯收益达 2.6 亿元新台币, 比上年同期增加 25%, 接近台湾母厂的 2.79 亿元新台币。

正新公司负责人说, 该公司在两岸整体获利 5.39 亿元新台币, 比上年同期增长了 54%, 其中正新厦门轮胎厂获利对整体的贡献达 48%。

台湾建大橡胶公司在广东省东莞市投资 1 500 万美元, 生产自行车轮胎和摩托车轮胎, 现产品已供不应求。为进一步扩展市场, 建大公司还对 1997 年 8 月中旬开工的上海市昆山厂扩大投资, 使原定 3 000 万美元的投资额至少提高到 7 000 万美元。

正新橡胶公司投资 1 500 万美元建设的厦门轮胎厂, 为扩大生产规模, 1997 年增资 3 000 万美元。而于 1997 年 7 月完工的正新上海厂, 总投资额达 5 000 万美元, 首批产品已经面市。

台湾华新橡胶公司设在江苏常熟的自行车轮胎厂, 目前正在加紧扩建工厂, 预计明年第 1 季度完工。

台橡公司在江苏南通市兴建 SBR 生产厂, 从原先规划投资金额 5 000 万美元提高到 9 160 万美元, 预计 1998 年 3 月完工, 7 月投产。

(摘自《中国化工报》, 1997-09-17)