

间规聚丙烯(sPP)的研究开发进展^{*}

孙春燕^{*}, 陈 伟, 刘 伟, 景振华

(石油化工科学研究院, 北京 100083)

摘要: 对 sPP 的研究开发进展进行了总结与评述, 包括间规选择性茂金属催化剂、sPP 的结构与性能以及 sPP 的加工与应用等。分析了新型茂金属催化剂对 sPP 间规度、结晶性等的影响, 表明 sPP 具有良好的性能和广泛的潜在用途。文章强调指出: 要使 sPP 成为商业化产品, 还需在催化剂负载化、sPP 的改性及加工性等方面做深入研究。

关键词: 茂金属催化剂; 间规聚丙烯; 性能与结构; 加工与应用

前言

sPP 是在间规选择性茂金属催化剂作用下合成的性能优良的新型树脂。它透明性好、耐冲击及耐辐射能力强, 室温韧性、热密封性及透气性好。作为共混材料, 在医疗产品、包装、纤维薄膜和汽车配件等方面显示了广阔的应用前景。国内外许多公司都投入大量人力、物力进行研究。其中, Fina 公司处于技术领先地位。Fina 公司继 1987 年开发出间规选择性茂金属催化剂后, 成功地进行中试聚合实验, 得到了商用 sPP。同时, 对 sPP 的性能也进行了全面地研究^[1], 为 sPP 的工业及进一步的应用奠定了基础。本文将对近年来有关间规选择性茂金属催化剂、sPP 性能及应用研究进行总结与评述。

1 sPP 技术的发展

1960 年, Natta^[2] 等人采用钒类催化剂首先合成了 sPP, 但间规度较低($< 50\%$), 性能不佳。1988 年, Even^[3] 合成了新型茂金属催化剂 $i\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 。该催化剂用于丙烯聚合, 可得到高间规度、结晶性 sPP。此后, 对 sPP 的制备及性能进行了全面的研究, 成果显著。sPP 技术发展概况见表 1^[4~6]。

1994 年, 石油化工科学研究院开始 sPP 的研究工作。1995 年, 开发出高活性、高间规度的茂金属 $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O} \cdot \text{LiCl}$ 三元加合物, 并申请中国专利^[7]。1996 年对该均相催化剂进行了负载化研究^[8,9]。目前, 正在开展 sPP 的中试聚合评价研究。

2 间规选择性茂金属催化剂

2.1 催化体系

制备 sPP 的催化体系由主催化剂茂金属和助催化剂甲基铝氧烷(MAO)或硼化物等组成, 有时,

表 1 sPP 的技术发展概况

年代	概况
1988	Fina 公司催化剂, $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$
1989	Hoechst 公司改进型催化剂, $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$
1990	研究配体对 sPP 微结构的影响, EP387, 690(Ewen)
1991	建立 sPP 的数学模型(Guerra, Camadini)
1992	Fina 和三井东亚公司进行制备 sPP 的工业实验
1993	Dow 公司发展限制几何构型催化剂
1996	Bercaw 型催化剂, $(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{C}_5\text{H}_3)(3, 5-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H})\text{ZrCl}_2$
1999	Fina 公司在欧洲实现 sPP 工业化生产

作者简介: 孙春燕(1964—), 女, 大学毕业, 高级工程师。

也加入第三组分如烷基铝等。其中,茂金属一般具有面对称(C_s 对称)结构,主要包括 Ewen 型、Bercaw 型和限制几何构型等。

2.1.1 Ewen 型茂金属 Ewen 型茂金属是最早用于 sPP 制备的桥联化合物,如 $iPr(Cp)(Flu)ZrCl_2$, 其主要特点包括具有 C_s 对称面;含有大小不同的环戊二烯基(Cp)和活性中心具有开口较大的茂金属边沿。Ewen 型茂金属催化剂可以得到高间规度的 sPP ($rrr > 80\%$),但 sPP 分子量较低,对氢调也不敏感。

2.1.2 Bercaw 型茂金属 1996 年, Bercaw^[5] 合成了双硅甲基桥联茂金属催化剂 $(Me_2Si)_2(4-R-Cp)(3,5-iPr_2-Cp)ZrCl_2$ 。该催化剂虽具有 Ewen 催化剂的主要特点,但聚合条件对催化性能影响较大。通常,提高聚合温度或丙烯浓度,等规聚合物增加。Veghini^[19] 对双硅甲基桥联茂金属催化丙烯聚合进行了详细地研究,发现提高丙烯压力,聚合物间规度增加。与 Ewen 催化剂相比,双硅甲基桥联催化剂的间规选择性更高,可达 99.5% 以上。而且,这种选择性对丙烯的浓度非常敏感。这可能是因双硅甲基桥联茂金属的金属夹角开口更大造成的,聚合物链可以更容易的从茂金属的一侧旋转到另一侧。单体插入方式的改变,导致了聚合物链立构规整度的改变。

2.1.3 限制几何构型茂金属 限制几何构型茂金属是用胺基化合物取代茂金属中的一个环戊二烯基(或茛基、芴基等)或其衍生物,具有烷基或硅烷基等桥联的化合物,是 DOW 化学公司于 1989 年合成的^[11]。采用限制几何构型茂金属 $Me_2Si(Flu)(N-tBu)ZrX_2$ ($X=Me, Cl, Me_2N$) 催化丙烯聚合时,用 MAO 或硼化物作助催化剂均可得到 sPP ,但硼化物作助催化剂时,聚合产物的规整度及分子量分布更为分散^[12]。另外,通过限制几何构型催化剂,可以得到富含 sPP 的无规聚丙烯^[13]。

2.2 催化剂体系的组成与结构对催化性能的影响

茂金属催化剂是一种夹心结构的化合物,两个 Cp 通过 π 键和过渡金属(Zr, Hf 和 Ti 等)相连。间规选择性茂金属的两个 Cp 或其衍生物则以桥基联接。这样,既固定了 Cp 同过渡金属的位置,也限制了其自由旋转。催化剂结构的改变,将造成不同的电子效应和空间位阻效应,从而影响催化剂的性能。一般以 Ewen 型催化剂 $iPr(Cp)(Flu)ZrCl_2$ 为基本结构,通过改变桥基结构、茛基(Flu)环上的取代基、环戊二烯基上的取代基、过渡金属种类及助催化剂种类等来改善催化活性和间规选择性。

2.2.1 桥基结构的影响 丙烯间规聚合时, Ph_2C 桥使 sPP 的分子量大大提高,而 Me_2Si 桥和乙基桥使 sPP 的间规度、聚合活性显著降低。至于不对称桥基如 $H(tBu)C, H(Ph)$ 及 $(Me)(Ph)C$ 等对间规度影响不大,见表 2。

表 2 桥基结构的影响: $X(Cp)(Flu)ZrCl_2$

桥基(X)	MAO/Zr	$T/^{\circ}C$	$P/[kg^{\circ}(cm^2-G)^{-1}]$	溶剂	活性 $A/[kg^{\circ}(g^{\circ}h)^{-1}]$	$T_m/^{\circ}C$	$r(rr)$	$M_w \times 10^{-3}$	文献
H_2C	2000	60	23	液态丙烯	102	—	0.935	82	14
Me_2C	2000	60	23	液态丙烯	75	135	0.946	82	14
$(H)(Ph)C$	2000	60	23	液态丙烯	115	138	—	85	14
$(Me)(Ph)C$	2000	60	23	液态丙烯	68	—	0.970	490	14
Ph_2C	2000	60	23	液态丙烯	155	—	0.965	547	14
$(CH_2)_4C$	2000	60	23	液态丙烯	77	132	0.951	110	14
$(CH_2)_5C$	2000	60	23	液态丙烯	167	133	—	—	14
Me_2C	2500	30	1.1	甲苯	1.2	143	(0.92)	94	15
$(H)(tBu)C$	2500	30	1.1	甲苯	2.1	140	(0.92)	91	15
Me_2Si	2400	25	0.7	甲苯	0.8	—	(0.12)	46	16
CH_2CH_2	3300	40	15	液态丙烯	35	125	0.83	248	17

2.2.2 苐基环上的取代基的影响 苐基环上的取代基对 *s*PP 的间规度影响不大,但不对称取代使得间规度明显降低,见表 3。

表 3 苐基环上的取代基的影响: R₂C(Cp)(取代-Flu)ZrCl₂

配体	MAO /Zr	T/℃	A[kg°(g°h) ⁻¹]	M _w × 10 ⁻³	T _m /℃	r	文献
Me ₂ C(Cp) (Flu)	2000	60	87	82	135	0. 95	18
Me ₂ C(Cp) (2, 7-diMeFlu)	2100	60	27	8	131	0. 95	18
Me ₂ C(Cp) (2, 7-diPhFlu)	2800	60	33	65	132	0. 93	18
Me ₂ C(Cp) (2, 7-di(<i>t</i> Bu) Flu)	2600	70	110	74	142	0. 94	18
Me ₂ C(Cp) (2, 7-diClFlu)	2300	60	46	—	—	0. 93	18
Me ₂ C(Cp) (2, 7-diBrFlu)	2800	60	49	60	131	0. 91	18
Me ₂ C(Cp) (4-Me ₂ N-Flu)	700	60	9	150	无规物	0. 14	19

溶剂—液态丙烯。

2.2.3 环戊二烯基上取代基的影响 环戊二烯基上的取代基对聚合物的间规度影响较大,见表 4^[20]。3-Me 取代基产生半等规的聚合物,而 3-*t*Bu 取代基只能得到等规聚合物,这可能是由于跳跃插入(skipped inserts)引起的。

表 4 环戊二烯基上取代基的影响: Me₂C(3- R Cp) (Flu) ZrCl₂

取代基(R)	MAO /Zr	T/℃	A[kg°(g°h) ⁻¹]	M _w × 10 ⁻³	T _m /℃	rrr
H	130	70	198	108	134	0. 82
Me	700	65	59	58	—	0. 23
<i>t</i> Bu	3400	60	40	81	125	等规

溶剂—液态丙烯。

此外,过渡金属以及助催化剂的种类对 *s*PP 的制备也有较大的影响。丙烯间规聚合时,用过渡金属 Hf 代替 Zr, 聚合活性和间规度降低,但分子量却大大提高。采用 Ti 茂则不能得到高间规度的 *s*PP。

MAO 是高效的茂金属助催化剂,但价格昂贵,生产也较危险。所以,人们一直致力于非 MAO 助催化剂的研究。目前,已有多种阳离子化合物可用于丙烯间规聚合,但性能均难以超过 MAO。

3 *s*PP 的结构与性能

3.1 *s*PP 的结构

3.1.1 *s*PP 的微观结构 研究表明^[21],除 rrr 链段外, *s*PP 分子链中还包括 m 和 mm 两种链缺陷,但不存在 mmmr 和 mmmm 五单元链段,即 *s*PP 可能的链结构有:(a) rrrrrrrrrr; (b) rrrrrrrr; (c) rrrrrr-rrrrrrrrrr。这种结构是由生成 *s*PP 的过程中可能存在两种不同的链增长机理,即对应点控制(enantiomorphic site control)和末端控制(chain-end control) 机理造成的。对应点控制时, 聚合物链增长为催化活性中心控制,即活性中心对不同绝对构型的单体有不同的选择性。当出现链增长错误时,由于活性中心的模板作用,会将错误纠正过来,因此,二单元 m 结构总是成对出现;末端控制则是指链的增长受增长链中前一个插入单元的影响,错误的增长会延续下去,导致一个 m 二单元结构的生成。至于链结构(c)则可能是两种控制共同作用的结果。

3.1.2 晶体结构 聚合物的晶体结构与分子链的构象及堆积方式有关。Natta 等^[22~25]通过 IR 和 WAXD 技术对 *s*PP 的分子链构象进行了研究,证实 *s*PP 分子链具有螺旋型、平面锯齿型及中间态 *t*₆*g*₂*t*₂*g*₂ 型等三种构象。

螺旋型 *s*PP 分子链形成了最稳定的高温斜方晶形(High temperature orthorhombic form),但由于链堆积手性的差异导致不同的晶胞。晶胞 I^[22]属 C 轴同手性堆积,所有同手性的分子处于 bc 面上;晶胞 II^[26, 27]中 a 轴方向反手性堆积;晶胞 III^[28]则是全反式手性堆积。平面锯齿构型和 *t*₆*g*₂*t*₂*g*₂ 螺旋型则分别形成低温斜方晶型(Low temperature orthorhombic form)和三斜晶型(Triclinic form)^[25, 29]。*s*PP 具体的晶体参数见表 5。

表 5 *s*PP 的晶胞参数

链构象	晶系	晶胞参数						空间群	晶体密度/(g·cm ⁻³)
		a/nm	b/nm	c/nm	夹角/(°)				
					α	β	γ		
(tg _g) ₂	高温斜方晶形	1.450	0.560	0.740	90	90	90	C22 ₁	0.93
		1.450	0.560	0.740	90	90	90	Pca2 ₁	
		1.450	1.120	0.740	90	90	90	Ibca	
tttt	低温斜方晶型	0.552	1.117	0.506	90	90	90	C2 _{cm}	0.885
t ₆ g ₂ t ₂ g ₂	三斜晶型	0.572	0.764	1.160	73.1	88.8	112.0	PI	0.89

3.2 *s*PP 的性能

*s*PP 的结构,特别是高的间规度和窄的分子量分布,使得 *s*PP 具有良好的性能。

3.2.1 热性能 Shamsoum 等^[1]对不同的 *s*PP 样品的热性能进行了测试,结果见表 6。与 *i*PP 相比,*s*PP 的结晶度较低,并且出现双熔点。Cheng^[30]和 Lovinger^[27]等研究表明,双熔点现象可能由于 *s*PP 晶体结构中分子链堆积方式的变化引起,与分子量及结晶温度有关。

表 6 *s*PP 的热性能

样品	<i>M</i> _n ×10 ⁻⁴	<i>M</i> _w ×10 ⁻⁵	<i>M</i> _w / <i>M</i> _n	<i>rr</i> /%	<i>T</i> _m /°C	<i>T</i> _c /°C	<i>R</i> /%
<i>s</i> PP1	5.93	1.57	2.65	76.51	120/130	76	21
<i>s</i> PP2	5.17	1.34	2.59	77.97	121/130	79	22
<i>s</i> PP3	9.25	1.54	1.66	91.11	146/151	100	29
<i>i</i> PP	5.2	4.18	8.0	95.1	163	100	55

*T*_c—结晶温度;*R*—结晶度。

间规度对 *s*PP 的熔点 *T*_m 和密度 *D* 有着显著影响,随着外消旋五单元含量的增加, *s*PP 的熔点和密度增加。外推后可知, *s*PP 的平衡熔点在 161℃~163℃之间。

3.2.2 相容性 相容性的研究表明^[31], *s*PP 和 *i*PP 是不相容的,甚至在熔融态下也是如此。不相容是由于熔融态聚合物的链结构不同引起的,此时 *s*PP 主要是反式(*trans*)或平面锯齿结构,而 *i*PP 为螺旋式(*helical*)结构。

相差显微镜观察表明^[32],随着时间的延长,熔融态的 *s*PP 和 *i*PP 混合物急冷后将逐渐由微相分离发展成为具有明显界面的两相。因此, *s*PP 和 *i*PP 混熔后冷却, *i*PP 将首先结晶,随后 *s*PP 结晶,结果会出现双熔点。即使在熔融态下为单相,降温后,也可观察到因相分离而产生的微晶,这将加速混合物的结晶,使 *s*PP 制品的透明性更好。所以, *s*PP 掺混到 *i*PP 中,可显著提高其透明性。

3.2.3 力学性能 研究表明^[1], *s*PP 的力学性能与其结构尤其是间规度有很大关系, 随着间规度增加, 弯曲强度和雾度增加。但与 *i*PP 相比, 虽然透明性、抗紫外线能力及韧性更好, 但拉伸强度、弯曲强度、硬度较差, 经 *i*PP 改性后, 性能可大大改善, 见表 7^[32]。

表 7 *s*PP 的机械性能

	SPH1002	SPG 150	SPG151	SPG152	SPG153	SPG154	SPG 155	<i>i</i> PP	<i>i</i> PP
<i>s</i> PP(MI= 100)	100	80	70	60	80	70	60		
<i>i</i> PP(均聚, MI= 8)		20	30	40				100	
<i>i</i> PP(无规, MI= 8)					20	30	40		100
<i>TY</i> , Kg/cm ²	160	176	216	230	164	147	185	368	255
<i>TE</i> , %	443	509	450	456	566	600	616	618	> 500
II, 23℃, Kg. cm/cm	NB	NB	10 8	7. 5	NB	NB	NB	3 5	12
- 10℃, Kg. cm/cm	2. 3	2. 3	2. 2	2. 1	2. 2	2. 2	2. 1	—	1. 6
<i>FM</i> , Kg/cm ²	5400	7100	8200	9600	6200	7100	7000	16400	7600
<i>FS</i> , Kg/cm ²	201	272	308	350	242	273	269	501	276
硬度(R), <i>R</i>	74	85	92	96	83	85	85	109	85
软化点 <i>T</i> (v.), °C	111	115	118	120	111	113	113	153	124
HD, °C	82	75	83	91	72	76	80	112	81
光泽度, %	> 100	> 100	> 100	95	> 100	> 100	> 100	88	89
透过率, %	91	88	75	66	90	82	74	82	84
雾度, %	32	13	27	41	5	13	25	88	57

注: *TY*—拉伸强度; *TE*—断裂伸长; II—Izod冲击强度; *FM*—弯曲模量; *FS*—弯曲强度; *R*—洛氏硬度; *V*—维卡耐热; *HD*—热形变; *NB*—无断裂。

3.2.4 *s*PP 的加工性: *s*PP 的分子量分布窄($M_w/M_n \approx 2$), 分子链缠结几率多, 即 *s*PP 的链缠结分子量 M_c 较等规聚丙烯(*i*PP) 更小^[33], 造成了与 *i*PP 不同的结晶行为和流变性能, 使得 *s*PP 在通常的设备和条件下, 加工难以进行。

加入成核剂或与 *i*PP 共混, 可提高 *s*PP 的结晶速率和结晶温度。成核剂不但可显著提高结晶速率, 作为品种还可降低结晶诱导期, 见表 8^[1]。

表 8 成核剂对 *s*PP 结晶速率的影响

成核剂	$T_c/^\circ\text{C}$	$t_{1/2}/\text{s}$	结晶速率/ s^{-1}
无	110	85. 5	1. 17
	75	28. 2	3. 55
250ppm 成核剂	110	79. 2	1. 26
	75	28. 3	3. 53
1% 成核剂	110	64. 8	1. 54
	75	28. 4	3. 52

为了改善 *s*PP 的加工性, 提高 *s*PP 的硬度, 通常将 *s*PP 与 *i*PP 等其它的聚烯烃共混, 这样可以得到性能满意的各种塑料制品。Fina 公司^[34]进行了 *s*PP 与 *i*PP 的共混研究, 发现掺混 *i*PP 后降低了 *s*PP 树脂的间规度, 使分子量分布变宽, 从而缩短了树脂的固化时间和膜塑的循环时间。 *s*PP /

iPP 共混物的物性和加工性能见表 9。

表 9 sPP 和 iPP 共混物的机械性能及加工性能

项目	sPP	sPP+ 10% iPP	sPP+ 30% iPP	100% iPP 共聚物
熔点/℃	375	375	375	375
注塑压力, 1b. /in. ²	6200	6200	6000	3400
注塑时间/s	20	15	12	10
冷却时间/s	30	20	22	20
循环时间/s	53	38	37	33
雾度, 1%(1/16in.)	7. 4	8. 7	29. 7	67. 8
冲击强度(I _{αd}), bl-in, 室温	320	196	220	203
— 25℃	224	221	210	0

4 sPP 的应用研究

经过多年的努力, sPP 的应用研究也取得了很大成绩, 潜在应用领域不断扩大, 主要包括:

(1) 医疗用品 sPP 制品耐辐射性好, 经灭菌后不降解, 性能也不会发生显著变化, 可望代替 PVC 应用于药液容器、输液管、导液管和医疗器械外壳等。另外, 用 sPP 制作的手术线, 柔软性好;

(2) 包装材料 以 sPP 为密封层制成的多层压膜材料, 不但热封性和热粘性好、透明度高, 而且相互间摩擦系数低, 更适合于自动化机械包装;

(3) 无纺布等 无纺布主要用于制作一次性用品, 如一次性尿布、卫生用品及病服等。与 iPP 相比, sPP 回弹性好, 伸长 100% 后, 24h 内至少恢复 50% 以上, 用 sPP 制作的无纺布手感更好, 无宽松下垂现象。

5 结 束 语

综上所述, 经过十多年的研究, 已合成了众多高活性、高间规选择性的茂金属催化剂, 对聚合机理及 sPP 的性能也进行了详细地研究, 为 sPP 的制备奠定了良好的基础。但是, 均相茂金属催化剂难于在现有的聚合装置上直接应用, 聚合产物的形态也不易控制。所以, 对茂金属催化剂进行负载化, 得到形态良好、性能稳定的非均相催化剂显得十分必要, 研究也十分活跃^[8, 35]。

另外, 高间规度的 sPP 具有良好的耐热性、抗冲性和光学透明性, 应用前景广阔。但结晶速率慢, 拉伸强度、弯曲强度和硬度较差。因此, 还有待于在研究加工条件的基础上, 通过与其它聚合物共混等方法对 sPP 进行改性, 使其真正成为有商业价值的工业产品。

参 考 文 献:

[1] Shamshoun E S, Sun L, Reddy B R, et al. Properties and Applications of Low Density Syndiotactic Polypropylene Processing of Metcon' 94, Houston, 1994.

[2] Natta G, Pasquon I, Zambelli R. J Am Chem Soc, 1962, 84: 1488.

[3] Even J A, Jones R L, Razavi A. J Organomet Chem, 1988, 353: 93.

[4] 潮村哲之助, 化学经济(日), 1997, 44(77): 55.

[5] Bercaw J E. J Am Chem Soc, 1996, 118: 11988.

[6] Fina Co. Eur. Plast., News, 1999, 26(3): 74.

- [7] 崔春明, 陈伟, 景振华, 等, CN 96109534. 2.
- [8] 孙春燕, 陈伟, 时晓岚, 等, 合成树脂与塑料, 1999, 2: 18.
- [9] 孙春燕, 陈伟, 景振华, 等, CN 97115170. 9.
- [10] Veghini D, Henting L M. J Am Chem Soc, 1999, 121(3): 564.
- [11] 潮村哲之助, 化学装置(日), 1992, 34(10): 56.
- [12] Shiomura T, Asanuma A, Sunaga T. Macromolecular Rapid Commun, 1997, 18: 169.
- [13] Chen Y. X, Marks T J. Organometallics, 1997, 16: 3649.
- [14] Rieger B, Repo T, Jany G. Polym Bull, 1995, 35: 87.
- [15] Fiero R, Yu Z, Rausch M D, et al. J Polym Sci Part A Polym Chem, 1994, 32: 661.
- [16] Chen Y X, Rausch M D, Chien J C W. J Organomet Chem, 1995, 497: 1.
- [17] Razvi A, Peters L, Nafpliotis L J Mol. Catal. A: Chem, 1997, 15: 129.
- [18] Schmidt M A, Alt H G, Milius W. J Organomet Chem, 1996, 525: 15.
- [19] Ewen J A. Macromol Symp, 1995, 89: 181.
- [20] Ewen J A, Elder M J, Jones R L, et al. Makromol Chem Macromol Symp, 1991, 48/49: 253.
- [21] Razvi J. Organometallic Chem, 1992, 435: 299.
- [22] Natta G, Pasquon I, Conadini P, et al. Rend Acc. Naz Lincei, 1960, 28: 541.
- [23] Natta G, Corradini P, Ganis P. Makromol Chem, 1960, 39: 238.
- [24] Natta G, Peraldo M Allegra G. Makromol Chem, 1964, 75: 215.
- [25] Shiomura T. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1991 229: 1649.
- [26] Lotz B, Lovinger A J, Cais R E. Macromolecules, 1988, 21: 2375.
- [27] Lovinger A J Lotz B, Davis D D. Polymer 1990, 31: 2253.
- [28] Lovinger A J, Davis D D Lotz B. Macromolecules, 1991, 24: 552.
- [29] Shiomura T. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1990 25: 393.
- [30] Rodriguez-Amold J, Zhang A Cheng S Z D. Polymer, 1994 35: 1884.
- [31] Akiyama M, Shiomura T, Fujio I. Polym Prepr Jpn, 1994, 43: 1232.
- [32] Shiomura T, Kohno M, Inoue N, et al. Catalyst Design for Tailor-made Polyolefins, 1995: 334.
- [33] Tetsunosuke Sh. Macromol Symp, 1996, 101: 289.
- [34] Razvi A. EP0426647, 1991.
- [35] Kaminsky W, Winkelbach H. Topics in Catalysis, 1999, 7: 61.

Progress of Syndiotactic Polypropylene(sPP)

SUN Chun-yan, CHEN Wei, LIU Wei, JING Zhen-hua
(*Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083, China*)

Abstract: The progress of study on syndiotactic polypropylene (sPP) was reviewed, including syndiospecific metallocene catalyst, properties and application of sPP. The effect of metallocene catalyst on the syndiotacticity and crystalization was discussed. The analytical results showed that the application perspective of sPP was good because of its excellent properties in transmittance and impact stress. It was emphasized that study on supporting metallocene and processability of sPP was necessary for commercial production of sPP.

Key words: Syndiotactic polypropylene; Metallocene catalyst; Structure; Properties; Processability, Application