

丙烯聚合用 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ 催化剂的研究 ——内给电子体的作用*

钟赤峰¹ 高明智² 毛炳权^{2**}

(¹ 四川大学高分子研究所 高分子材料国家重点实验室 成都 610065)(² 中国石油化工集团公司北京化工研究院 北京 100013)

摘 要 采用相同制备工艺,制备分别以邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)和9,9-双(甲氧基甲基)芴(BMMF)为内给电子体和不加入内给电子体3种催化剂.研究了它们在无外给电子体时聚合性能,以及合成的聚丙烯的等规度,分子量及其分布.并采用CRYSTAF和¹³C-NMR对聚丙烯沸烷不溶部分结晶性能和序列结构进行分析,结果表明内给电子体对聚丙烯分子链序列结构有很大影响;BMMF催化剂、DIBP催化剂和无内给电子体催化剂合成的聚丙烯规整性依次下降.对BMMF催化剂,当烷基铝为 Et_3Al 时,铝钛比增加,等规度和活性明显下降.当烷基铝为 $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ 时,铝钛比增加,等规度略微下降而活性增加;但是¹³C-NMR研究发现其(铝钛比为300时)庚烷不溶物的规整性与DIBP催化剂的庚烷不溶物的规整性一致.这表明内给电子体在聚合中的作用不在于是酯还是醚,在于它与氯化镁的络合强度.络合越强,得到的聚丙烯分子链越规整.

关键词 聚丙烯, Ziegler-Natta 催化剂, 内给电子体, 烷基铝

2001年全球的聚丙烯(PP)的需求达到0.32亿吨,到2005年将达到0.41亿吨^[1].其中95%以上的聚丙烯由传统的齐格勒-纳塔(Z-N)催化剂制备.Natta发明这种催化剂时它的活性很低.50年代后期采用研磨方法将 $\alpha\text{-TiCl}_3$ 转变为 $\delta\text{-TiCl}_3$,再加入卤代烷基铝,这种催化剂才变得有工业价值.60年代中期发明了氯化镁为载体的聚丙烯催化剂,制备催化剂时加入内给电子体,聚合时加入外给电子体可以得到高等规度的聚合物,活性进一步提高,得到广泛的工业应用^[2].

开始内给电子体为苯甲酸乙酯,聚合时加入对甲基苯甲酸甲酯为外给电子体,得到聚合物的等规度达到90%~95%,活性达到10 kgPP/gCat(本体聚合2 h, 70℃).以后发现邻苯二甲酸酯类作为内给电子体,烷氧硅烷作为外给电子体,等规度达到95%~99%,活性达到40 kgPP/gCat(本体聚合2 h, 70℃)^[2,3].80年代末^[4,5],报道了一种新型的给电子体1,3-二醚,它作为催化剂内给电子体时,在不需要外给电子体可得到超高活性70~120 kgPP/gCat和很高等规度95%~99%(本体聚合2 h, 70℃).

氯化镁负载Z-N催化剂中内给电子体的作用有二^[6]:一是稳定氯化镁初级晶体;二是控制四氯化钛在氯化镁的数量和分布.一般认为在氯化镁(100)晶面上负载 Ti_2Cl_6 ,被烷基铝还原为 Ti_2Cl_6 ,

Ti原子的环境才是手性的,才是等规中心.没有内给电子体, TiCl_4 在氯化镁的(110)和(100)晶面上络合.有内给电子体,存在内给电子体和 TiCl_4 在不同氯化镁晶面上的络合竞争.由于(110)晶面上的镁离子有更强的酸性,内给电子体一个可能的作用是优先与(110)晶面络合,避免 TiCl_4 在(110)晶面的络合.Barino和Scordamaglia^[7]研究认为,二醚在钛原子邻近的镁离子络合是二醚催化剂中高等规活性中心形成的原因.Buscico研究表明^[8],Z-N催化剂得到的聚丙烯链均包含高等规链段,中等等规链段,间规链段.只是不同的分子链包含的比例不同.Buscico提出3种活性中心的模型.认为活性中心钛原子邻近镁离子存在或失去给电子体,会影响活性中心的空间位阻,因尔形成3种活性中心相互转化.

本文将在以前工作基础上^[9],研究由于与氯化镁不同的络合强度,不同的内给电子体催化剂对聚合物链规整性影响;采用不同络合能力和还原能力的烷基铝(Et_3Al 和 $i\text{-Bu}_3\text{Al}$),研究它们对聚合物规整性的影响.同时用Buscico提出的3种活性中心理论,探讨内给电子体在催化剂中作用.本文采用工业上广泛应用的N催化剂^[10]制备工艺制备不同内给电子体的催化剂.采用¹³C-NMR技术分析催化剂得到聚丙烯分子链结构差异,CRATF(Crystallization analysis fractionation)结晶

分级技术分析聚丙烯结晶行为差异。

1 实验部分

1.1 试剂

庚烷,北京化工厂,分析纯,用分子筛干燥,并鼓氮去氧;丙烯为聚合级,北京燕山化工二厂生产,聚合时进行除水脱氧净化处理; Et_3Al 和 $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ 是德国 Aldrich 进口分装。二醚为 9,9-双(甲氧基甲基)芴(BMMF),实验室自制。二酯为邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP),北京化工厂,化学纯。所有试剂均除水脱氧。

1.2 催化剂的制备

催化剂 B($\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{DIBP}$)按 N 催化剂方法制备^[10]。在经过高纯氮气充分置换的反应器中,依次加入计量的无水氯化镁 4.8 g,甲苯 75 mL,环氧氯丙烷 0.1 mol 和磷酸三丁酯 0.03 mol,搅拌升温至 50℃。2 h 后加入邻苯二甲酸酐 0.008 mol,1 h 后将溶剂冷却至 -25℃,在 1 h 内滴加四氯化钛 55 mL,缓慢升温到 80℃。加入计量的 DIBP 0.0125 mol,1 h 后抽滤。加入四氯化钛 40 mL 和甲苯 60 mL 在 100℃反应 2 h,抽滤,再重复处理一次。用甲苯和己烷洗涤 6 次,真空干燥得到催化剂固体。催化剂 A($\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$)制备是在以上制备方法中去掉加 DIBP 的步骤;催化剂 C($\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{BMMF}$)制备是在以上制备中加 DIBP 步骤改为加 BMMF。

1.3 丙烯的催化聚合

采用常压淤浆聚合法,将干燥的 400 mL 的四口反应瓶用净化的高纯氮气充分置换后,再用丙烯置换。恒定温度 15℃,在通入丙烯下加入庚烷 200 mL,加入催化剂和烷在铝混合物(铝钛比为 50),搅拌速率为 1000 r/min,迅速升温到聚合温度 70℃(温度控制在 $\pm 0.1^\circ\text{C}$),同时开启 Honeyway 公司的 Micro Switch AWM3000 气体质量流量传感器测定吸收的丙烯量,丙烯压力 0.01 ~ 0.03 MPa(表压),不加氢气,聚合时间 1 h,由计算机得到聚合曲线。反应结束,除去丙烯,用氮气将溶剂和产物压出聚合釜,室温下放置 24 h,过滤,烘干,称重;对过滤后的溶液取样测定可溶物含量(为室温下庚烷可溶物)。每个实验至少重复两次。活性误差为 $\pm 4\%$,等规度误差为 $\pm 0.5\%$ 。

1.4 表征测试

聚合中丙烯的吸收测量,采用 Honeyway 公司的 Micro Switch AWM3000 气体质量流量传感器;

GPC 采用英国 Polymer lab. 公司 PL-GPC220,溶剂是 1,2,4-三氯苯,样品浓度为 1 mg/mL,溶液流速为 1.0 mL/min;聚丙烯等规度(II)的测量为传统方法,沸腾庚烷萃取 4 h 后不溶物(同时考虑庚烷中的可溶物);催化剂的钛含量用上海分析仪器厂 722 光栅分光光度计测定;聚合物(庚烷不溶部分)熔点用 Perkin-Elmer DSC-7 测定,升温速率为 10 K/min;聚丙烯结晶分级采用西班牙 Polymer characterization S. A. 公司 CRYSTAF 200,溶剂是 30 mL 1,2,4-三氯苯,样品浓度为 1 mg/mL,样品在 160℃溶解 2 h,然后以 0.2 K/min 降温至 30℃。 ^{13}C -NMR 测定采用 Bruker DMX400,扫描频率 100.6 MHz,温度为 383 K,扫描次数为 10000 次。

2 结果与讨论

2.1 不同催化剂的性能

表 1 是 3 种催化剂体系聚合的结果。从表中可以看出,当聚合时不加外给电子体,C(二醚 BMMF 为内给电子体)催化剂,聚合物等规度(即沸腾庚烷不溶部分)达到 95%,而 B(二酯 DIBP 为内给电子体)催化剂和 A(无内给电子体)催化剂得到聚丙烯等规度仅为 72%,46%。BMMF 催化剂的活性比二酯催化剂和无内给电子体催化剂高很多。进一步看出,A 和 B 催化剂室温庚烷可溶物比例很大,可能是由于该两种催化剂无规中心比较多,尤其是 A。图 1 是这 3 种催化剂得到的聚丙烯等规部分(沸腾庚烷不溶部分)的 GPC 图。表 2 是从 GPC 得到的聚丙烯等规部分分子量和分子量分布。从表中可以看出,加入内给电子体使聚丙烯等规部分分子量变小,分子量分布略微变窄。

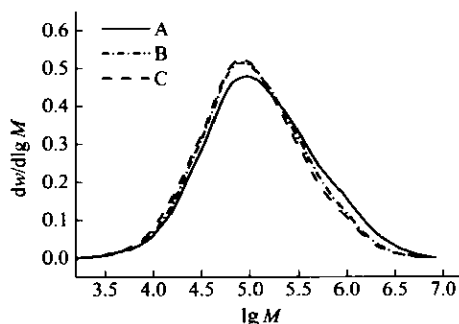


Fig. 1 GPC curves of the polymers in Table 1

2.2 聚合物规整性分析

目前聚烯烃结晶分级有两种实验方法,升温淋洗分级(TREF)和结晶分级分析(CRYSTAF)。

Table 1 Results of propene polymerization with different catalysts *

Catalyst	I.I.** (%)	Activity × 10 ⁻³ (gPP/gTi h)	Heptane-soluble fraction at room temp(wt%)	Heptane-soluble fraction at boiling temp(wt%)	Heptane-insoluble fraction at boiling temp(wt%)
A-AlEt ₃	46	4.38	25	29	46
B-AlEt ₃	72	9.11	10	18	72
C-AlEt ₃	95	19.9	0.7	4.3	95

* Polymerization conditions: catalyst = 0.03 mmol, heptane = 200 mL, AlEt₃ = 1.5 mmol (Al/Ti = 50), time = 1 h, propene pressure = 1.2 × 10⁵ ~ 1.4 × 10⁵ Pa, polymerization temperature: 70 °C

** Weight percent of heptane insoluble fraction

Table 2 Molecular weights of PP obtained with different catalysts

Catalyst	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_z \times 10^{-3}$	M_w/M_n	M_z/M_w
A-AlEt ₃	57	307	1284	5.4	4.2
B-AlEt ₃	54	238	957	4.4	4.0
C-AlEt ₃	50	221	876	4.4	4.0

TREF 是将聚合物完全溶解,缓慢降温,使其在填充物上结晶,再用溶剂升温淋洗,从而得到不同淋洗温度下各个级分的比例.缺点是时间很长,费用高.CRYSTAF 是西班牙 Polymer characterization S. A. 公司发展的一种新方法,先将聚烯烃完全溶解,然后程序降温,聚烯烃结晶析出,将聚烯烃溶液过滤取样,通过波长为 3.5 μm 红外检测仪测定聚烯烃溶液的浓度,进而得到结晶的聚丙烯的比例.耗时少,同时可以测量多个样品.有报道^[11]认为 CRYSTAF 得到的结果与 TREF 结果相同.

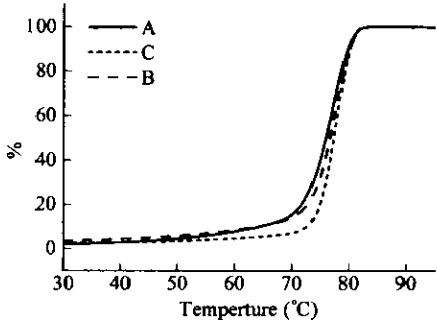


Fig. 2 Cumulative fraction as a function of temperature obtained from CRYSTAF

本文的测试条件是聚丙烯在三氯苯 160 °C 溶解 2 h,降温速率 0.2 K/min.图 2 是聚丙烯的结晶分级图.图 3 是 CRYSTAF 得到结晶温度分布图.图中可以看出,3 种等规聚丙烯刚开始结晶温度是相同的,但随着温度的降低,二醚催化剂(C)得到的等规聚丙烯结晶快,二酯(B)催化剂次之,没有给电子体(A)最慢.图 3 表明二醚为内给电子体,二酯为内给电子体,无内给电子体催化剂得到

聚丙烯结晶温度分布逐渐变宽,如表 3 所示,表中 c_i 表示结晶温度 T_i 时聚丙烯溶液浓度, R 表示分散指数.从表中可以看到,C 的结晶温度 (T_w) 最高,A 和 B 结晶温度差别很小;从分布指数 R 值可以看出,C 的结晶峰比 A、B 分布要窄.

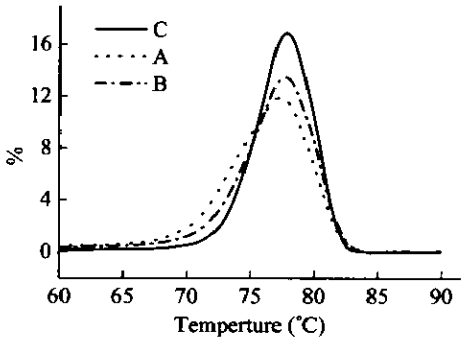


Fig. 3 CRYSTAF crystallization temperature profiles for samples A to C

Table 3 Results obtained from CRYSTAF

Sample *	T_w ** (°C)	R
A	73.2	2.3
B	73.7	2.7
C	75.8	1.8

* Polymer samples obtained from catalyst A, B and C

** Weight average temperature: $T_w = \sum c_i T_i / \sum c_i$; Number average temperature: $T_n = \sum c_i / \sum (c_i / T_i)$; Dispersion parameters: $R = 100 \times (T_w / T_n - 1)$

从 GPC 结果看,3 种聚丙烯分子量和分子量分布相差小;CRYSTAF 结果表明,3 种聚丙烯结晶过程差异主要是由于分子链规整程度不同所致.与二酯和无内给电子体催化剂得到聚丙烯分子链

相比,二醚催化剂得到等规聚丙烯分子链更加规整,因而更容易结晶。

近年来,高分辨 $^{13}\text{C-NMR}$ ^[8,12] 研究表明,Ziegler-Natta 催化剂得到的聚丙烯,即使是最“等规”部分,也是立构嵌段,即很长的全同链段被短的间规或无规链段分割.因而可以认为在聚合中,立构活性中心也是变化的.Busico^[8,12] 提出 3 种活性中心的模型,如图 4 所示.当活性中心相邻的两个镁离子的配体(L_1, L_2)(如氯离子、酯类等)都存在时,为 C_2 或假 C_2 对称,活性中心为高等规中

心(当活性中心相邻的两个镁离子的配体只有一个时,但配体体积很大,活性中心也可以是高等规中心)(如图 4a);当活性中心相邻的两个镁离子的配体有一个失去时,为 C_1 对称,活性中心为中等规中心(Isotactoid)(如图 4b);当活性中心相邻的两个镁离子的配体都不存在时,链端(Chain-end)控制是主要的,活性中心为间规中心(如图 4c).在这种高度不稳定和复杂 Ziegler-Natta 催化剤体系,3 种活性中心可以互相转换。

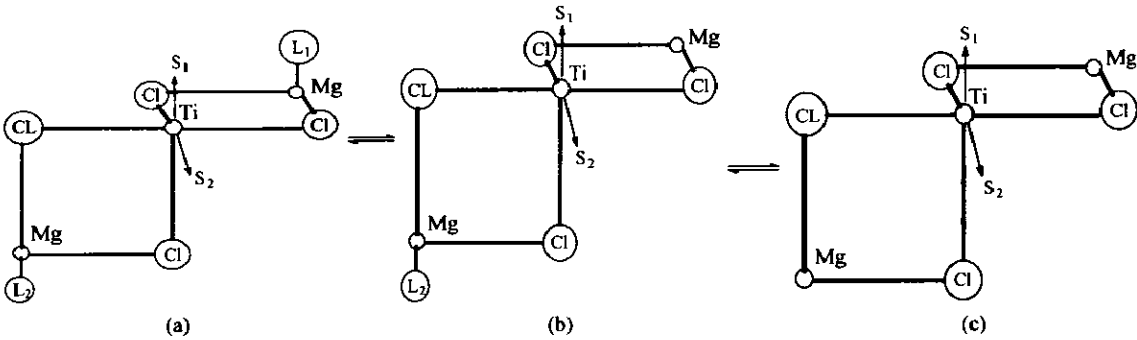


Fig. 4 Possible models of active species for highly isotactic(a), isotactoid (b) and syndiotactic (c) propagation^[8]
 S_1 and S_2 are vacant positions.

本研究中的 3 种催化剂中,根据以上的活性中心模型,A 催化剂中的钛邻近的镁离子的络合物是氯离子,B 催化剂主要是二酯,C 催化剂主要是二醚.有报道^[13]认为氯离子易摆动,位阻控制能力比较低;二酯容易与烷基铝发生烷基化或络合反应,大部分从催化剂中失去^[2];二醚不容易被烷基铝烷基铝发生烷基化或络合反应,在催化剂中络合牢固^[3].因而可以推断二醚催化剂中高等规中心不易向中等规中心或无规中心转换,聚合物规整性最好.这与我们的 CRASTAF 结果一致。

进一步采用 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析这 3 种聚丙烯(庚烷不溶部分)分子链结构.如表 4 所示,二醚催化剂(C)得到的聚合物[mmmm]含量最高,[rrrr],[mrrr],[mrrm]含量最低;无内给电子体催化剂(A)得到的聚合物[mmmm]含量最低,[rrrr],[mrrr],[mrrm]含量最高.表明二醚、二酯和无内给电子体催化剂得到的聚丙烯规整度逐渐下降的。

以上结果表明,当配体不易被烷基铝置换,等规中心不易向中等规中心或无规中心转换,聚合物规整性好;当配体易被烷基铝置换,等规中心

易向中等规中心或无规中心转换,聚合物规整性变差。

Table 4 Results obtained from $^{13}\text{C-NMR}$

Sample ^a	A	B	C	Run6
[mmmm]	87.2	89.3	92.2	89.7
[mmmr]	4.6	4.1	2.3	3.7
[rmmr]	0.9	0.5	0.7	0.4
[mmrr]	3.1	2.8	2	2.5
[mmrm] + [rmrr]	1.1	0.8	0.8	1.1
[rrrr]	0	0	0	0
[rrrr]	1	0.9	0.6	0.8
[mrrr]	0.7	0.5	0.5	0.7
[mrrm]	1.4	1.2	0.8	1.2

^a Polymer samples obtained from catalyst A, B, C and Run 6 in Table 6

2.4 烷基铝对催化剂的影响

Chien^[14]报道了 Ziegler-Natta 催化剂与烷基铝预处理(25℃和 50℃)随预处理时间增长, Ti^{+4} , Ti^{+3} , Ti^{+2} 的比例没有变化. Iiskola^[4]报道在室温下,铝钛比为 50,烷基铝预处理二醚催化剂 30 min,结果催化剂中二醚含量没有变化,因而认为二醚没有被烷基铝置换.我们采用相同条件对 A、B、C 3 种催化剂进行处理.表 5 是室温下 3 种催化剂用烷基铝预处理 30 min 后(铝钛比 50),聚合丙

烯的性能.与表 1 相比,催化剂 A 活性下降最大, B 基本不变, C 略有增长.等规度 A 催化剂下降最大, B 次之; C 催化剂反而略有增长.

表 6 是催化剂 C 在 70℃,不同的铝钛比条件下的聚合结果.从表中可知,当烷基铝为 AlEt₃ 时,随铝钛比增加,活性下降,等规度也下降明显;当烷基铝为 *i*-Bu₃Al 时,随铝钛比的增加,活性增加,等规度略有下降.这可能是 AlEt₃ 与二醚的络合能力比 *i*-Bu₃Al 强,当 AlEt₃ 量增加时,二醚还是可能被置换出催化剂,导致无规中心比例增加.从实验中的动力学曲线观察到,铝钛比增加,聚合反应衰减变快,而且 AlEt₃ 比 *i*-Bu₃Al 衰减快,这可能是 AlEt₃ 还原能力较强的原因,导致活性下降.在本体聚合中,铝钛比达到 300~500,催化剂 C 聚合得到的聚合物的等规度仍高于 95%.这是由于在本文的实验条件下,淤浆聚合时烷基铝的浓度是本体的 20~30 倍所致.

图 5 是聚合物庚烷不溶部分的 DSC 结晶曲线.我们发现烷基铝为 Et₃Al 时,铝钛比为 50 和 300 结晶峰基本相同;而烷基铝为 *i*-Bu₃Al 时,铝

钛比为 300 的结晶峰较铝钛比 50 和 150 结晶峰明显变宽.对 Run6(铝钛比为 300)样品进行 ¹³C-NMR 分析,结果如表 4 所示.令人感兴趣的是 Run6 的结果与 B 的结果基本一样.这表明两种催化剂的活性中心性质是一致的(尽管它们的内给电子体不同,活性也不同).一般认为烷基铝不会直接影响活性中心^[15].这可以推测当 *i*-Bu₃Al 浓度很高时,它与 C 催化剂中苄醚络合,虽然不能将苄醚从催化剂中置换出来,但也削弱了苄醚与氯化镁的络合,导致得到的聚合物规整性下降.这从另一方面说明内给电子体对聚合物规整性的控制在于它们与氯化镁的络合强度大小,不在于是醚还是酯.

Table 5 Results of propene polymerization with different catalysts pretreated with AlEt₃ *

Catalyst	Activity × 10 ⁻³ (gPP/gTi·h)	I. I (%)
A-AlEt ₃	3.57	36
B-AlEt ₃	9.24	70
C-AlEt ₃	21.6	96

* Catalyst pretreated with AlEt₃ at room temperature for 30 min before polymerization

Table 6 The comparisons between the results with Et₃Al and *i*-Bu₃Al for catalyst C *

Run	Cocatalyst	Al/Ti	Activity × 10 ³ (gPP/gTi·h)	I. I (%)	T _m ** (°C)
1	Et ₃ Al	50	21.6	95	158.7
2		150	17.6	91.3	-
3		300	16.1	87.5	157.9
4	<i>i</i> -Bu ₃ Al	50	21.9	96	158.2
5		150	26.6	95	157.7
6		300	27.3	94.7	158.4

* Polymerization temperature: 70℃, catalyst = 55~75 mg
 ** Melting temperatures (second fusion, rate 10 K/min) measured by DSC

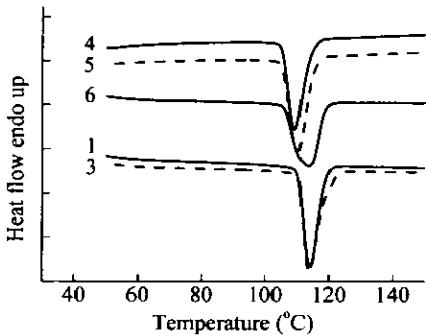


Fig. 5 DSC curves of Run 1, 3, 4, 5, 6

综上所述,从以上分析可以得到,对不加入内

给电子体,和以邻苯二甲酸二异丁酯及 9,9-双(甲氧基甲基)苄为内给电子体 3 种催化剂,在无外给电子体时,得到的聚丙烯等规度和活性依次增加.同时从结晶分析(CRASTAF)和 ¹³C-NMR 分析它们聚丙烯沸腾庚烷不溶部分结果表明,同样是沸腾庚烷不同部分,结构规整度是不同的.二醚催化剂得到的聚合物最规整,而无内给电子体得到的聚合物规整性最差.表明内给电子体对聚丙烯分子链序列结构有很大影响,内给电子体在催化剂中结合越牢固,在聚合中不被烷基铝置换,得到的聚丙烯分子链越规整.以上说明内给电子体对活性中心的形成和种类有重要意义.

REFERENCES

- 1 Mao Bingquan(毛炳权). *Petroleum Processing and Petrochemicals*(石油炼制与化工), 2001, 32(12): 1 ~ 6
- 2 Barbe P C, Cecchin G, Noristi L. *Advances in Polymer Science*, 1987, 81: 1 ~ 81
- 3 Sacchi M C, Tritto I, Locatelli P. *Prog Polym Sci*, 1991, 16: 331 ~ 360
- 4 Iiskola E, Pelkonen A, Kakkonen H J, Pursiainen J, Pakkanen T A. *Macromol Chem Rapid Commun*, 1993, 14: 133 ~ 137
- 5 Xu Demin(徐德民), Zhang Mingge(张明革), Han Simin(韩世敏), Hu Youliang(胡友良). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2001, (2): 191 ~ 194
- 6 Chadwick J C, Morini G, Balbontin G, Camurati I, Heere J J R, Mingozi I. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202: 1995 ~ 2002
- 7 Barino L, Scordamaglia R. *Macromol Theory Simul*, 1998, 7: 407 ~ 419
- 8 Busico V, Cipullo R, Monaco G, Talarico G, Vacatello, Chadwick, Segre A L, Sudmeijer O. *Macromolecules*, 1999, 32: 4173 ~ 4182
- 9 Xia Xianzhi(夏先知), Mao Bingquan(毛炳权). *Petrochemical Technology*(石油化工), 1992, (8): 507 ~ 511
- 10 Mao Bingquan(毛炳权), Yang Aichun(杨霁春), Zheng Ying(郑莹), Yang Juxiu(杨菊秀), Li Zhulan(李珠兰). *China patent*, C08f, 1006071B. 1989-12-13
- 11 Monbahl B. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 52: 491 ~ 499.
- 12 Busico V, Cipullo R, Talarico G. *Macromolecules*, 1997, 30: 4786 ~ 4790.
- 13 Monaco G, Toto M, Guers G, Corradini P, Cavallo L. *Macromolecules*, 2000, 33: 8953 ~ 8962
- 14 Chien J C W, Weber S, Hu Youliang. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1989, 27: 1499 ~ 1514
- 15 Sacchi M C, Forlini F, Tritto I, Locatelli P. *Macromol Chem Phys*. 1995, 196: 2881 ~ 2890

STUDY ON $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ CATALYSTS FOR PROPYLENE POLYMERIZATION —THE FUNCTIONS OF THE INTERNAL DONORS IN CATALYST SYSTEMS

ZHONG Chifeng¹, GAO Mingzhi², MAO Bingquan²

(¹ State Key Lab of Polymer Materials, Institute of Polymers, Sichuan University, Chengdu 610065)

(² SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013)

Abstract Three N-catalyst systems were prepared, which contain free donor or different internal donors such as diisobutyl phthalate (DIBP) and 9, 9-bis (methoxymethyl) fluorine (BMMF). The performances of propylene polymerization without external donors in catalyst systems were studied. Poly(propylene)s have been characterized by using gel permeation chromatography (GPC), crystallization fractionation analysis (CRSTAF) and ¹³C-NMR analysis. It was found that the catalyst with BMMF as the internal donor resulted in polypropylene of best tacticity. It suggests that the internal donors have important influence on polymer tacticity. The polymerization was performed in the presence of different cocatalysts— Et_3Al and $i\text{-Bu}_3\text{Al}$. It was found that the microstructure of polymers obtained with catalyst BMMF ($i\text{-Bu}_3\text{Al}/T_i = 300$) was as same as that obtained with catalyst DIBP ($\text{Et}_3\text{Al}/T_i = 50$). It indicated that the stereoselectivity of the active site depended on the strength of donor coordination.

Key words Polypropylene, Ziegler-Natta catalyst, Internal donor, Aluminium alkyl