

# Ziegler-Natta 催化剂制备低等规聚丙烯的研究

周 敏 宋文波\* 毕福勇 陈思蒙 邵 清

(中国石油化工股份有限公司 北京化工研究院, 北京 100013)

**摘 要:** 研究了不同 Ziegler-Natta 催化剂体系对淤浆聚合制备低等规聚丙烯的影响。实验结果表明,三异丁基铝作为助催化剂时催化剂的聚合活性高于三乙基铝。BCM-100 催化剂具有较高的聚合活性和立构定向性能力,但制备的聚丙烯正己烷可溶物含量较低,而 BCE 制备的聚丙烯正己烷可溶物含量较高,且聚丙烯正己烷不溶物的等规指数最高。利用 DSC、GPC、 $^{13}\text{C}$ -NMR 等表征手段对不同催化剂体系合成的低等规聚丙烯的结构进行了分析。表征结果显示,在相同聚合条件下,BCE 催化剂制备得到的聚丙烯正己烷不溶物的立构规整性最高而结晶度最低;实验所考察几种催化剂制备的聚丙烯正己烷可溶部分的平均重均分子量均远小于正己烷不溶部分的平均重均分子量,通过比较发现,BCE 催化剂得到的聚丙烯的正己烷不溶物的平均重均分子量最低,正己烷可溶物的平均重均分子量最高,而 BCM-100 得到的聚丙烯的正己烷不溶物的平均重均分子量最高,正己烷可溶物的平均重均分子量最低。

**关键词:** Ziegler-Natta 催化剂; 低等规聚丙烯; 立构定向性; 结晶度

**中图分类号:** TQ426. 94

## 引 言

低等规聚丙烯是指等规度低于 80% 的均聚聚丙烯,与常见的高等规聚丙烯相比,其具有密度小、低温柔软、熔点低及韧性好等特点<sup>[1]</sup>。由于低等规聚丙烯不含有双键,因而长期耐候性好,近年来在沥青防水材料、橡塑加工和热熔粘合剂领域得到了良好的应用<sup>[1-3]</sup>。采用常规的 Ziegler-Natta 催化剂和液相本体聚合的工艺来制备低等规聚丙烯,不同催化剂体系所得聚合物的等规度差别较大,聚合物中的极低等规度组分又易使聚合物粘结在一起,因而难以直接生产。

陈运瑾等<sup>[1,4-6]</sup>用自行研制的 Ziegler-Natta 钛系催化剂采用间歇式液相本体法合成低等规度聚丙烯,但需要极复杂的处理过程才能得到产品。蒂莫·赖农伦等<sup>[7]</sup>用淤浆聚合的办法制备低等规聚丙烯,但也没有工业化的报道。近年来,Exxon 公司<sup>[8-12]</sup>的研究人员致力于用茂金属催化剂制备低等规聚丙烯的研究。由此可见,低等规聚丙烯的研究和工业化一直是业界研发的热点<sup>[13-16]</sup>。

本文尝试采用不同内给电子体的 Ziegler-Natta 催化剂,配合不同的助催化剂制备低等规聚丙烯,并利用 GPC、DSC 和  $^{13}\text{C}$ -NMR 等方法研究所得低等规度聚丙烯结构特点。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

正己烷(工业一级)、丙烯(聚合级),中国石化燕山分公司;DQC-401 催化剂(邻苯二甲酸二异丁酯为内给电子体)、BCE 催化剂(四乙氧基硅烷为内给电子体)、NA 催化剂(邻苯二甲酸二正丁酯为内给电子体),中国石化催化剂北京奥达分公司;BCM-100 催化剂(邻苯二甲酸二正丁酯为内给电子体),中石化北京化工研究院;三乙基铝(TEA),化学纯,Arbemarle 公司,用正己烷稀释,质量分数为 10%;三异丁基铝(TIBA),北京华威锐科化工有限公司,用正己烷稀释,质量分数为 20%。

### 1.2 丙烯聚合

聚合实验在带磁力搅拌的 5 L 高压聚合釜中进行。首先用  $\text{N}_2$  置换 3 次,加入 2 L 己烷,取 3.0 mL TEA 加入到反应釜内,开搅拌 5 min 以充分消除己烷中的聚合水、氧等催化剂毒物。然后再次取一定量的 TEA 或 TIBA 以及约 10mg 催化剂,在室温下加入到催化剂加料管中,预络合 2 min;将预络合后的

收稿日期: 2014-11-24

第一作者: 男,1990 年生,硕士生

\* 通讯联系人

E-mail: songwenb. bjhy@ sinopec. com

<http://www.journal.buct.edu.cn>

催化剂加入到聚合釜内,用 5 mL 正己烷冲洗催化剂加料管中残留的催化剂。加入 5.45 L 的 H<sub>2</sub>(加入量以其在标准状况下的体积计),向聚合釜中加入 1 L 丙烯单体。开启搅拌,升温至 (70 ± 2) °C,反应 1 h 后结束。

聚合物产物分为两部分,一部分溶解于己烷中,另一部分为不溶于己烷的固体,将固体部分分离出来,进行抽真空干燥处理。再将溶于己烷中的聚合物,在氮气保护下加热,蒸除其中的己烷,得到的聚合物组分用于分析测试,并进一步计算出溶于己烷中的全部聚合物的量。

1.3 聚合物表征

1.3.1 聚合物熔点及熔融焓的测试

采用 DSC-7 型示差扫描量热仪(美国 Perkin-Elmer 公司)测试试样的结晶性能:温度 50 ~ 200 °C,升降温速率 10 °C/min;进行 2 次扫描,取第 2 次升温过程的熔点和熔融焓,按式(1)计算试样的结晶度( $\chi_c$ )。

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\%$$

式中,ΔH<sub>m</sub> 为熔融焓,J/g;ΔH<sub>m</sub><sup>0</sup> = 209 J/g<sup>[17]</sup>,为 α-PP 的标准熔融焓。

1.3.2 分子量及分子量分布的测定

采用 GPC 2000 型高温凝胶色谱仪(美国 Waters 公司)测定试样的相对分子质量及其分布:试样质量浓度 0.3 ~ 0.5 mg/mL,温度 150 °C,以聚苯乙烯的分子量作为内参制定标准曲线,根据流出时间计算试样的分子量及其分布。

1.3.3 聚合物分子序列的测定

<sup>13</sup>C-NMR 采用 DMX 400 核磁共振仪(美国 Bruker 公司),内标为 TMS,溶剂为 O-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>,373K 测定。

1.3.4 聚合物等规指数测定

按照 GB/T 24282—2009 描述的方法测定固体组分的冷二甲苯可溶物,视为固体组分的等规度。

2 结果与讨论

2.1 不同催化剂体系的催化活性

表 1 是 TEA 或 TIBA 为助催化剂时,不同催化剂得到的己烷可溶及不可溶聚丙烯质量。从表 1 可知,采用 BCE 催化剂时,所得聚合物己烷可溶的比例最高。而采用 BCM-100 时,己烷可溶组分的比例最低。

由图 1 可知不同的催化剂在使用相同助催化剂时,催化剂对丙烯聚合活性(指单位时间内每克催化剂所得到的聚合物克数)影响的大小顺序基本为:BCM-100 > BCE > DQC-401 > NA;TIBA 为助催化剂时,同一种催化剂的活性高于使用 TEA 时催化剂活性,而且增加幅度接近,可能的原因是 TIBA 的还原能力比 TEA 弱,使用 TIBA 为助催化剂时减少了催化剂中 Ti<sup>3+</sup> 过度还原至 Ti<sup>2+</sup>,使得催化剂有着更高的活性<sup>[18]</sup>。

表 1 不同催化剂与 TIBA 或 TEA 配合所得聚合物质量  
Table 1 Mass of polypropylene products synthesized with TIBA/TEA and different catalysts

催化剂	m(PP) <sub>可溶</sub> /g		m(PP) <sub>不可溶</sub> /g	
	TEA	TIBA	TEA	TIBA
DQC-401	42.29	52.31	103.16	150.61
BCE	83.76	111.9	103.17	121.33
BCM-100	27.79	36.76	170.44	213.24
NA	16.57	38.51	90.23	103.94

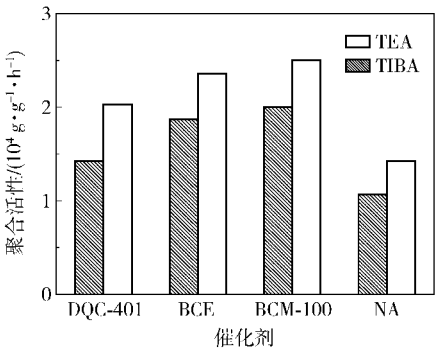


图 1 不同催化剂体系对丙烯聚合活性的影响  
Fig. 1 Influence of different catalysts on propylene polymerization

2.2 不同催化剂体系对等规度的影响

表 2 是 4 种催化剂在 TEA 为助催化剂时,所得己烷可溶与不可溶聚丙烯的<sup>13</sup>C-NMR 结果,包括三单元序列(mm、mr、rr)和一个五单元序列(mmmm),[mm]、[mr]、[rr]和[mmmm]分别为序列 mm、mr、rr 和 mmmm 的含量,表 3 是 4 种催化剂在 TEA 为助催化剂时,所得己烷可溶与不可溶等规聚丙烯的平均序列长度, $\bar{n}_m$  为聚丙烯平均等规序列长度, $\bar{n}_m = \frac{[mm] + 1/2[mr]}{[mr]}$ , $\bar{n}_r$  为聚丙烯平均无规序列长度, $\bar{n}_r = \frac{[rr] + 1/2[mr]}{[mr]}$ , $\bar{n}_m/\bar{n}_r$  为平均序列长度分布<sup>[19]</sup>。

从表 2 中可以看出,除了 BCE 催化剂,使用其他 3 种催化剂得到的己烷不可溶聚丙烯的三单元组值接近,且 $[\text{mm}]$ 值均低于 BCE 催化剂得到的己烷不可溶聚丙烯;己烷可溶部分聚丙烯的 $[\text{mm}]$ 值低于 50%, $[\text{mr}]$ 所占比例比较大。使用 BCE 和 BCM-100 催化剂得到的己烷可溶聚丙烯的三单元组值接近,且低于使用 DQC-401 和 NA 催化剂得到的己烷可溶聚丙烯。

从表 3 中可以看出,除了使用 BCE 催化剂得到的己烷不可溶聚丙烯的 $\bar{n}_m$ 值较大,其他 3 种催化剂制得己烷不可溶聚丙烯的 $\bar{n}_m$ 值接近,4 种催化剂制得的低等规聚丙烯的 $\bar{n}_r$ 值较小且接近。

己烷可溶聚丙烯的 $[\text{mm}]$ 值均不高, $[\text{mr}]$ 也较大,且平均等规序列长度和平均序列长度分布很小,因而属无规聚丙烯。

表 2 不同催化剂对低等规聚丙烯构型序列的影响

Table 2 Influence of different catalysts on the configuration sequence of PP

催化剂	[mm]		[mr]		[rr]		[mmmm]	
	不可溶	可溶	不可溶	可溶	不可溶	可溶	不可溶	可溶
DQC-401	88.5	47.5	6.3	27.4	5.2	25.1	81.1	31.7
BCE	93.2	44.0	3.2	30.2	3.6	25.8	87.5	27.6
BCM-100	88.1	43.2	6.8	30.5	5.1	26.3	80.7	27.0
NA	87.5	46.9	6.7	27.2	5.8	25.9	80.0	31.5

表 3 不同催化剂对低等规聚丙烯平均序列长度的影响

Table 3 Influence of different catalysts on the average sequence length of PP

催化剂	$\bar{n}_m$		$\bar{n}_r$		$\bar{n}_m/\bar{n}_r$	
	不可溶	可溶	不可溶	可溶	不可溶	可溶
DQC-401	29.1	4.5	2.7	2.8	10.8	1.6
BCE	59.3	3.9	2.8	2.7	21.2	1.4
BCM-100	26.9	3.8	2.5	2.7	10.8	1.4
NA	27.1	4.4	2.7	2.9	10.0	1.5

聚丙烯等规度是由己烷不可溶部分的等规部分质量除以总聚丙烯质量得到的。由图 2 可知,使用 BCM-100 催化剂的聚合物等规度较高(大于 70%),使用 BCE 催化剂的聚合物等规度较低(小于 50%),使用 NA 催化剂时,TEA 作为助催化剂得到的聚合物等规度高于 TIBA 作为助催化剂得到的聚合物等规度,说明 BCM-100 催化剂的立构定向能力

较强,TEA 对 NA 催化剂的立构定向能力的增强效果好于 TIBA。

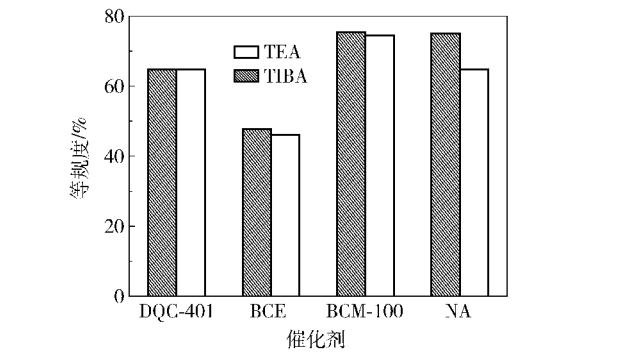


图 2 不同催化剂体系对聚丙烯等规指数的影响  
Fig.2 Influence of different catalysts on the isotacticity of PP

2.3 不同催化剂体系对结晶性能的影响

将不同催化剂体系所得己烷不溶聚丙烯,用 DSC 测试其熔融焓并进一步计算其结晶度,其结果列于图 3 和表 4。

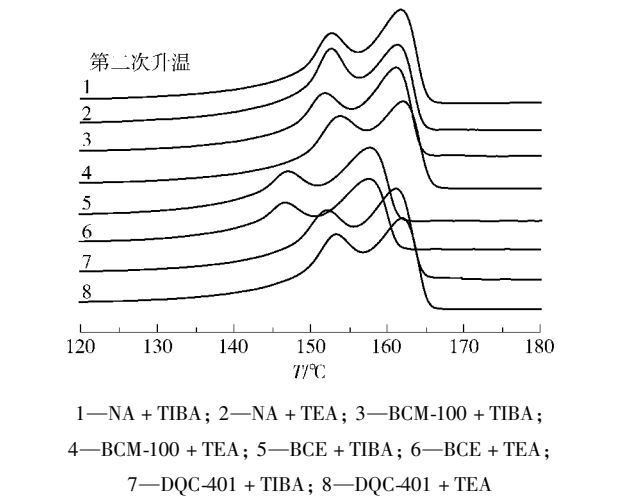


图 3 不同催化剂体制制得的低等规聚丙烯的 DSC 谱图  
Fig.3 DSC thermograms of PP prepared with different catalysts

从图 3 可知,所有催化剂体系制得的己烷不可溶聚丙烯均出现 2 个熔融峰,并且 2 个峰相隔的距离较大。多重熔融在很多半结晶性聚合物中都曾出现,多重熔融的原因可能是:1)不同晶型的熔融;2)加热过程中的重组效应,包括熔融、再结晶和再熔融;3)相同晶型,但不同晶体尺寸和完美性的离散晶体熔融;4)聚集效应,取决于规整度,组成和/或相对分子量);5)取向效应。在相同助催化剂下,使用 BCE 催化剂合成的己烷不可溶聚丙烯的熔融峰温度最低,具有最低的结晶度。

表 4 不同催化剂体系对低等规聚丙烯结晶度的影响  
Table 4 Influence of different catalysts on the crystallinity of PP

催化剂体系	$\Delta H_m/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	结晶度/%
DQC-401 + TEA	96.0	45.9
DQC-401 + TIBA	91.9	44.0
BCE + TEA	76.6	36.7
BCE + TIBA	80.5	38.5
BCM-100 + TEA	92.0	44.0
BCM-100 + TIBA	85.2	40.8
NA + TEA	90.9	43.5
NA + TIBA	94.4	45.1

从表 4 可知,使用 BCE 催化剂制得的低等规聚丙烯的结晶度比使用其他催化剂制得的低等规聚丙烯的结晶度低,使用 DQC-401、BCM-100 和 NA 作催化剂制得的低等规聚丙烯的结晶度接近,而且在不同的助催化剂下结晶度的变化不大。

2.4 不同催化剂体系对分子量及其分布的影响

不同催化剂体系制得的己烷不溶聚丙烯分子量分布结果见表 5,不同催化剂体系制得的己烷可溶聚丙烯相对分子质量分布结果见表 6。

表 5 不同催化剂制得的己烷不溶聚丙烯分子量及其分布的影响  
Table 5 Influence of catalysts on the relative molecular mass and relative molecular mass distribution of deposited PP

催化剂	$M_n \times 10^{-4}$		$M_w \times 10^{-4}$		$M_w/M_n$	
	TEA	TIBA	TEA	TIBA	TEA	TIBA
DQC-401	1.94	1.95	7.56	7.41	3.90	3.80
BCE	1.88	1.83	5.86	6.04	3.12	3.30
BCM-100	2.04	2.10	8.46	8.15	4.15	3.88
NA	1.92	1.90	7.55	7.67	3.93	4.04

从表 5 中看出,使用 4 种催化剂时,助催化剂分别为 TEA 和 TIBA 时,己烷不溶聚丙烯的重均分子量大致相同,而助催化剂为 TIBA 得到的己烷可溶聚丙烯的重均分子量较大,使用 BCE 催化剂时,得到的己烷不溶聚丙烯的重均分子量最小,但得到的己烷可溶聚丙烯的重均分子量最大,使用 BCM-100 催化剂时,得到的己烷不溶聚丙烯的重均分子量最大,但得到的己烷可溶聚丙烯的重均分子量最小。4 种催化剂体系得到的己烷不溶聚丙烯重均分子量相

差不大且均较低。

表 6 不同催化剂制得的己烷可溶聚丙烯分子量及其分布的影响  
Table 6 Influence of catalysts on the relative molecular mass and relative molecular mass distribution of dissolved PP

催化剂	$M_n \times 10^{-3}$		$M_w \times 10^{-3}$		$M_w/M_n$	
	TEA	TIBA	TEA	TIBA	TEA	TIBA
DQC-401	2.79	3.33	1.26	1.70	4.505	5.115
BCE	3.38	3.26	1.78	1.81	5.274	5.552
BCM-100	2.59	3.20	1.03	1.41	3.964	4.400
NA	2.94	3.46	0.99	1.51	3.374	4.369

从表 6 中可以看出,4 种催化剂体系制得的低等规聚丙烯的分子量分布均较大。除 BCE 催化剂体系外,其余 3 种催化剂体系制得的己烷不溶聚丙烯的分子量分布大致相等,用 BCE 催化剂体系制得的己烷不溶聚丙烯的分子量分布较窄;而对于这四种催化剂,使用 TIBA 作为助催化剂制得的己烷可溶聚丙烯的分子量分布均比使用 TEA 为助催化剂制得的己烷可溶聚丙烯的分子量分布宽。

3 结论

(1)用于淤浆聚合制备低等规聚丙烯的 4 种催化剂催化活性依次为 BCM-100 > BCE > DQC-401 > NA。助催化剂为 TIBA 时的催化剂活性高于助催化剂为 TEA 时;使用 BCE 得到的己烷可溶聚丙烯占总出料的比例很大,使用 BCM 得到的己烷可溶聚丙烯占总出料的比例很小。

(2)所研究的 4 种催化剂中,BCE 得到的聚丙烯等规度最低(小于 50%),BCM-100 得到的聚丙烯等规度较高(大于 70%),BCE 得到的己烷不溶聚丙烯的等规度和立构规整性最好,其他 3 种催化剂得到的己烷不溶聚丙烯的等规度和立构规整性接近。

(3)所研究的 4 种催化剂得到的己烷不溶聚丙烯的结晶度相差不大,其中 BCE 得到的己烷不溶聚丙烯的结晶度最低(小于 40%)。

(4)己烷可溶部分聚合物的分子量远小于己烷不溶部分的分子量,用 BCE 催化剂得到的己烷不溶聚丙烯的重均分子量最低,己烷可溶聚丙烯的重均分子量最高。而 BCM-100 得到的己烷不溶聚丙烯的重均分子量最高,而得到的己烷可溶聚丙烯的重均分子量最低。



## 参考文献:

- [1] 陈运瑾, 李杨, 周诺, 等. 低等规聚丙烯的研制(I)低等规聚丙烯的微观结构和性能[J]. 合成树脂及塑料, 2000, 17(1): 6-9.  
Chen Y J, Li Y, Zhou N, et al. The study on low isotactic polypropylene (I): microstructure and properties of LIPP[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2000, 17(1): 6-9. (in Chinese)
- [2] 胡于中, 陈晓华, 王春燕. 低等规聚丙烯产品生产及市场前景展望[J]. 石油与天然气化工, 2006, 35(2): 101-103.  
Hu Y Z, Chen X H, Wang C Y. Expectation for production and market foreground of low tacticity polypropylene product[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2006, 35(2): 101-103. (in Chinese)
- [3] 李平凡, 戴长华, 李杨. 无规聚丙烯在改性沥青的应用[J]. 合成树脂及塑料, 2003, 20(1): 57-62.  
Li P F, Dai C H, Li Y, APP used for modifying asphalt[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2003, 20(1): 57-62. (in Chinese)
- [4] 陈运瑾, 李杨, 周诺, 等. 低等规聚丙烯的研制(II)间歇式液相本体法聚合工艺[J]. 合成树脂及塑料, 2000, 17(3): 5-8.  
Chen Y J, Li Y, Zhou N, et al. The study on low isotactic polypropylene (II): interval liquid phase bulk polymerization technology of LIPP[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2000, 17(3): 5-8. (in Chinese)
- [5] 陈运瑾, 刘铭, 刘志炜, 等. 低等规聚丙烯的研制(III)分子性质及其调节方法[J]. 合成树脂及塑料, 2001, 18(2): 1-5.  
Chen Y J, Liu M, Liu Z W, et al. The study on low isotactic polypropylene (III): molecular properties and their adjustment[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2001, 18(2): 1-5. (in Chinese)
- [6] 刘铭, 陈运瑾, 刘强. 低等规聚丙烯的研制(V)粘性聚合物的分离技术[J]. 合成树脂及塑料, 2004, 21(3): 1-4.  
Liu M, Chen Y J, Liu Q. The study on low isotactic polypropylene (V): separation technique for viscous polymer[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2004, 21(3): 1-4. (in Chinese)
- [7] 蒂莫·赖农伦, 帕卡·索慕伦. 用于合成无规聚丙烯的催化剂及其制备方法: 中国, 88103616[P]. 1989-01-04.  
Leinonen T, Sormunen P. Catalyst for producing atactic polypropylene, and procedure for preparing such catalyst: CN, 88103616[P]. 1989-01-04. (in Chinese)
- [8] Baula C S, Chen J Y, Stanat J E. Amorphous olefin polymers, copolymers, methods of preparation and derivatives thereof: EP, 0674669B1[P]. 1999-03-03.
- [9] Yang H W, Canich J A M, Licciardi G F. Thermoplastic elastomers: US, 5539056[P]. 1996-06-23.
- [10] Canich J A M. Higher molecular weight amorphous polypropylene: US, 5723560[P]. 1998-05-03.
- [11] Jiang P J, Dekmejian A H, Canich J A M, et al. Multiple catalyst system for olefin polymerization and polymers produced therefrom: US, 8088867B2[P]. 2012-01-03.
- [12] Wu M S, Coker C L, Walzer J F, et al. Process to produce low viscosity poly-alpha-olefins: US, 8207390B2[P]. 2012-02-19.
- [13] 刘云海, 伍青.  $\text{Cp}^* \text{TiCl}_2 \text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2/\text{MAO}$  催化剂合成无规聚丙烯弹性体[J]. 高分子学报, 2005(1): 76-79.  
Liu Y H, Wu Q. Preparation of atactic polypropylene elastomers with a  $\text{Cp}^* \text{TiCl}_2 \text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2/\text{MAO}$  Catalyst[J]. Acta Polymerica Sinica, 2005(1): 76-79. (in Chinese)
- [14] 戚嵘嵘, 庞文民, 胡克良, 等. 低分子量无规聚丙烯与商用聚丙烯复合材料的紫外荧光性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(2): 102-104.  
Qi R R, Pang W M, Hu K L, et al. Photoluminescent properties of low molecular weight atactic polypropylene-commercial polypropylene composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2001, 17(2): 102-104. (in Chinese)
- [15] 刘强, 王霞, 谢克锋, 等. 无规共聚聚丙烯的发展及应用[J]. 广东化工, 2011, 38(11): 51-53.  
Liu Q, Wang X, Xie K F, et al. Advances and applications of polypropylene random copolymer[J]. Guangdong Chemical Industry, 2011, 38(11): 51-53. (in Chinese)
- [16] 王剑峰, 王立, 马振利. 用于合成无规和低等规聚丙烯的催化剂及其制备方法: 中国, 200410017170[P]. 2005-01-12.  
Wang J F, Wang L, Ma Z L. Catalyst in use for synthesizing polypropylene in no specification or low specification, and preparation method: CN, 200410017170[P]. 2005-01-12. (in Chinese)
- [17] Brandrup J, Immergut E H. Polymer handbook [M]. 3rd ed. New York: Wiley-Interscience Publication, 1989.
- [18] 崔立娟, 任合刚, 王路海. 烷基铝对齐格勒-纳塔催化剂催化1-丁烯聚合性能的影响[J]. 工业催化, 2013, 21(11): 49-52.  
Cui L J, Ren H G, Wang L H. Effects of alkylaluminum

on the performance of Ziegler–Natta catalyst for 1-butene polymerization[J]. Industrial Catalyst, 2013, 21(11): 49–52. (in Chinese)

[19] Randall J. Polymer Sequence Determination: carbon-13 NMR method[M]. New York: Academic Press, 1977.

## Preparation of low isotacticity polypropylene catalyzed by Ziegler–Natta catalysts

ZHOU Min SONG WenBo\* BI FuYong CHEN SiMeng SHAO Qing

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

**Abstract:** A study of the influence of different Ziegler–Natta catalyst systems on propylene polymerization in a slurry polymerization process has been investigated. It was found that Ziegler–Natta catalysts with triisobutylaluminum used as cocatalyst had a higher activity than the corresponding catalysts with triethylaluminum. The BCM-100 catalyst showed the highest activity and stereoregularity, but gave the lowest content of polypropylene dissolved in n-hexane. The BCE catalyst gave the highest content of polypropylene dissolved in n-hexane and the highest isotacticity index of the insoluble portion of polypropylene in n-hexane. The microstructure of the resulting low isotacticity polypropylene was investigated in detail by differential scanning calorimetry (DSC), gel permeation chromatography (GPC) and carbon-13 nuclear magnetic resonance ( $^{13}\text{C}$ -NMR) spectroscopy. The results showed that under the same conditions, the insoluble portion of polypropylene in n-hexane obtained with the BCE catalyst showed the highest stereoregularity and lowest crystallinity. With the catalysts studied, the average molecular weight of polypropylene dissolved in n-hexane was far lower than the average molecular weight of the insoluble portion. It was found that the BCE catalyst gave the lowest weight-average molecular weight of the polypropylene insoluble in n-hexane but the highest weight-average molecular weight of the polypropylene dissolved in n-hexane, whereas the BCM-100 catalyst gave the highest weight-average molecular weight of the polypropylene insoluble in n-hexane and the lowest weight-average molecular weight of the polypropylene dissolved in n-hexane.

**Key words:** Ziegler–Natta catalyst; low isotacticity polypropylene; stereoregularity; crystallinity