齐格勒–纳塔催化剂内给电子体的研究进展

宁兴洋，刘全中，刘傲翔，郑树松，李春晖，罗晓琳，李耀波，姚秀超*

（北方华锦化学工业股份有限公司，辽宁 盘锦 124021）

摘　要：内给电子体（IED）是齐格勒–纳塔（Z–N）催化剂的核心功能组分，IED通过调控活性中心的电子结构及空间位阻实现聚烯烃立构规整性与催化效率的协同化。传统IED以邻苯二甲酸酯类为主，其对外给电子体与等规指数的依赖推动了新型替代方案的研发。近年来，二醚类、二酮类等新型给电子体通过优化Ti–Mg–Cl活性中心的配位环境显著提升丙烯聚合的等规指数。文章系统总结几种IED的化学基础原理、作用机制及其在聚丙烯、聚乙烯等工业应用中的进展，探讨其在催化剂设计中的发展方向。

关键词：齐格勒–纳塔催化剂；内给电子体；聚丙烯；邻苯二甲酸二丁酯；氯化镁

中图分类号：TQ426.98　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1005-3360（2026）08-0196-05

DOI：10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.08.034

Research Progress of Internal Electron Donors for Ziegler–Natta Catalysts

NING Xingyang, LIU Quanzhong, LIU Aoxiang, ZHENG Shusong, LI Chunhui, LUO Xiaolin, LI Yaobo, YAO Xiuchao*

(North Huajin Chemical Industries Group Co. , Ltd. , Panjin 124021, China)

Abstract: Internal electron donors (IED) are core functional components of Ziegler-Natta (Z-N) catalysts, enabling the synergistic optimization of stereoregularity and catalytic efficiency in polyolefins by modulating the electronic structure and steric hindrance of active centers. Traditional IED are primarily based on phthalates, and their dependence on external electron donors and the isotactic index has driven the development of new alternative solutions. In recent years, emerging IED such as diethers and diketones have demonstrated significantly improved isotactic index in propylene polymerization by optimizing the coordination environment of Ti-Mg-Cl active centers. This paper systematically summarises the fundamental chemical principles and mechanisms of action of several IEDs, as well as recent advances in their industrial applications, such as in polypropylene and polyethylene, and discusses developing direction for IED in catalyst design.

Keywords: Ziegler-Natta catalyst; Internal electron donor; Polypropylene; Dibutyl phthalate; Magnesium chloride

齐格勒-纳塔(Z-N)催化剂是聚烯烃工业常用的催化剂，其性能优化始终围绕活性中心的精准调控展开。内给电子体(IED)通过配位作用修饰催化剂活性位点的电子结构与空间环境，成为决定聚烯烃立构规整性、分子量分布及催化效率的核心要素[1]。自Z-N催化剂体系建立以来，IED已从最初的邻苯二甲酸酯等传统酯类化合物逐步发展为醚类、硅烷类等多元化体系[2]，其设计理念亦从单一活性位点调控演进至多维度协同优化。

传统酯类IED[3]通过与Ti^{3+}活性中心的配位抑制无规聚合物的生成，然而其等规度较低(90%~95%)，对外给电子体的高度依赖制约了催化体系的进一步优化。例如，邻苯二甲酸二丁酯(DBP)作为一代IED，依赖苯基三乙氧基硅烷(PTES)等外给电子体协同作用[4-6]，工艺复杂度较高。为满足聚烯烃高性能化需求，以二醚类[7]、二酮类及硅烷类为代表的新型IED逐渐成为研究焦点。这类化合物能够优化Ti-Mg-Cl载体的配位环境，可将聚丙烯等规指数提升至97%以上并显著降低对外给电子体依赖。例如，二醚类IED 1,1-双(甲氧甲基)环己烷通过缩合歧化反应合成，其氧原子具有强配位能力，能够稳定活性中心，简化催化体系，降低对外给电子体依赖。

在超高分子量聚乙烯(UHMWPE)领域，硅烷类IED展现出独特优势[8]。以苯基三(2-氯乙氧基)硅烷为例，其通过羟基化反应引入氧原子，增强与载体间的相互作用，使UHMWPE分子量突破5×10^6 g/mol，适用于生物医学植

收稿日期Submitted date 2025-08-14；修回日期Revised date 2025-09-21；录用日期Accepted date 2025-10-29

*联系人，1254398922@qq.com

引用本文：宁兴洋，刘全中，刘傲翔，等. 齐格勒–纳塔催化剂内给电子体的研究进展[J]. 塑料科技，2026，54(8)：196–200.

Citation：NING X Y, LIU Q Z, LIU A X, et al. Research progress of internal electron donors for ziegler-natta catalysts[J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54(8): 196-200.

入物及航天器抗冲击材料。此类催化体系通过调控乙醇镁载体与钛酸四烷基酯活性组分的分步负载工艺[9-10]，实现高比表面积活性中心的均匀分布，催化活性可达3 447.5 g PE/(g cat·h)。此外，气相聚合工艺中正硅酸乙酯的引入进一步提升了聚乙烯的堆密度(0.33 g/cm^3)与抗剪切性能。

然而，当前IED的进一步应用仍受制于两大瓶颈：一方面，批次稳定性问题突出，合成条件(如温度、还原剂浓度)的细微偏差即可显著影响活性中心均匀分布；另一方面，环境友好性欠佳，以传统酯类为代表的体系在合成和使用过程中存在挥发性有机物(VOCs)释放风险[11]。因此，目前研究聚焦于杂原子掺杂设计与计算化学辅助优化。例如，含硫或氮的杂环化合物通过增强与Ti^{3+}的配位强度，可提升催化剂的耐高温性能；分子动力学模拟则用于预测IED与活性中心的结合能，加速高性能配体的理性设计。未来，IED的创新将聚焦于两大方向：一是绿色合成工艺的突破，如无卤素载体开发；二是与工业应用场景的精准适配，如面向宽分子量分布聚合物的定向合成。本文系统综述不同类型IED的作用机制及工业应用，为相关领域的研究提供参考。

1 Z-N催化剂IED的分类

1.1 酯类化合物

1.1.1 单酯类化合物

单酯类，如苯甲酸乙酯，通过单羧酸酯基团与Ti^{3+}活性中心配位，抑制无规聚合物生成，但依赖外给电子体协同作用以维持催化活性[12]。图1为苯甲酸乙酯的化学结构。

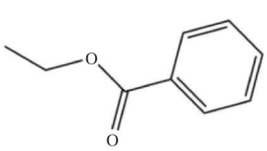


图1 苯甲酸乙酯的化学结构

Fig.1 Chemical structure of ethyl benzoate

1.1.2 双酯类化合物

双酯类，以DBP为代表，双酯基团可同时占据载体表面多个配位点，提升活性中心稳定性，等规度通常限制在90%~95%[13]，常用于生产通用聚丙烯。图2为DBP的化学结构。

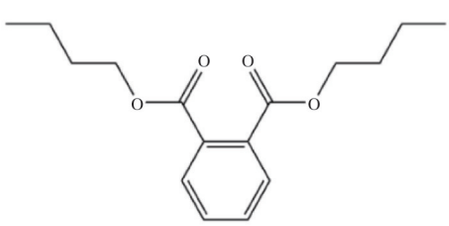


图2 DBP的化学结构

Fig.2 Chemical structure of DBP

1.1.3 琥珀酸酯类化合物

第四代催化剂的核心IED，如琥珀酸二乙酯[14]，通过双酯结构及空间位阻效应增强立体选择性，无须外给电子体即可使聚丙烯等规度≥96%[15]。

1.2 醚类化合物

二醚类通过两个醚氧原子与$MgCl_2$载体的强配位作用稳定Ti^{3+}活性位[16]，显著降低外给电子体需求[17]，等规度提升至97%以上。其合成以环己酮为原料，经Darzens反应和缩合歧化等步骤，总收率达61.6%[18]。图3为1,1-二甲氧基环己烷的化学结构。

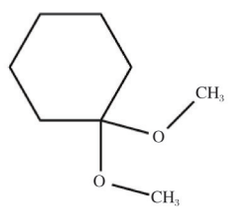


图3 1,1-二甲氧基环己烷的化学结构

Fig.3 Chemical structure of 1,1-dimethoxycyclohexane

1.3 硅烷类化合物

含氧型硅烷，如苯基三(2-氯乙氧基)硅烷(ED1)，通过羟基化反应引入氧原子可以增强与$MgCl_2$载体的相互作用[19-20]，适用于UHMWPE的合成。此类化合物兼具高催化活性及热稳定性，适用于生物医学等高附加值材料领域[21]。

1.4 二醇酯类与二酮类化合物

1.4.1 二醇酯类化合物

二醇酯类，如2,4-戊二醇二苯甲酸酯，通过二醇酯基团的柔性链段调控活性中心的空间位阻，改善聚合物分子量分布，适用于宽峰聚乙烯的制备[22]。

1.4.2 二酮类化合物

二酮类，如乙酰丙酮衍生物，通过双酮基团与Ti^{3+}形成螯合配位结构，抑制活性中心失活，提升催化剂在高温聚合条件下的稳定性[23]。

1.5 新型杂环化合物

含氮/硫杂环如吡啶或噻吩衍生物，其杂原子通过与过渡金属进行强配位，优化电子传递路径，增强催化剂的耐溶剂性和抗中毒能力，适用于极性单体共聚体系。

2 Z-N催化剂IED的作用机制

2.1 配位位点屏蔽与立体选择性调控

IED与Ti^{3+}活性中心配位，选择性屏蔽载体表面非等规活性位点(如无规$TiCl_4/MgCl_2$位点)，优先暴露具有立体选择性的活性中心。例如，二醚类化合物(如1,3-二醚)通过两个醚氧原子与Ti^{3+}形成稳定配位键[24]，抑制非等规丙烯单体的插入，显著提升聚丙烯等规度(≥97%)。这种选择性屏蔽作用还调节活性中心周围的空间位阻，限制单体无序排列，从而优化聚合物链的立构规整性[25]。NIU等[26]以苯甲酸乙酯(EB)和DBP为IED，发现IED与$MgCl_2$载

体的104晶面的配位能力(68%~86%)远高于110晶面(14%~32%),非等规活性位点被屏蔽,丙烯单体在等规活性位点进行插入聚合,聚丙烯的等规度显著提高。

2.2 活性中心稳定与分散

IED与$MgCl_2$载体的相互作用(如氢键或范德华力)可以改善Ti^{3+}的分散度[27]。XU等[28]研究发现,邻苯二甲酸酯型电子供体的加入显著增强了活性中心的形成,同时占据$MgCl_2$表面多个配位点[29-30],形成均匀的Ti^{3+}分散网络,减少活性中心聚集失活,使催化活性显著提升。对于ED1这种硅烷类化合物,其羟基化硅氧基团与$MgCl_2$载体强相互作用形成稳定的锚定结构,提升了催化剂在高温(>80 ℃)下的热稳定性。

2.3 链增长动力学调控

IED通过电子效应调节Ti^{3+}的电子云密度,进而影响丙烯单体的插入速率和链终止概率[31]。BARABANOV等[24]以琥珀酸酯类化合物作为IED,发现其强吸电子效应可降低Ti^{3+}的电子密度,减缓链转移反应速率,延长聚合物链增长时间,从而提升分子量。此外,以乙酰丙酮衍生物为代表的二酮类IED,能够与活性中心形成稳定的螯合刚性结构,可有效遏制β-H消除副反应的发生,显著提升催化剂在高温聚合条件下的稳定性。

2.4 氢调敏感性与协同效应

部分IED (如二醚类、醇酯类)可增强催化体系对氢气的敏感性[32]。例如,DBP可以有效调控活性中心的电子状态,提高氢气在链转移反应过程中的参与效率,最终使聚合物分子量分布指数(PDI)低于4,从而实现分子量的可控合成。IED与烷基铝助催化剂的协同作用可优化活性中心的还原状态。例如硅烷类化合物与烷基铝反应生成的Si—O—Al键可稳定Ti^{3+},防止其过度还原为无活性的Ti^{2+}。郭焕祖[33]在小本体装置上使用醇酯类IED,发现其具有更高的氢调敏感性,能够显著降低氢气用量与外给电子体依赖度,从而有效降低综合成本。

2.5 载体-给电子体协同作用

$MgCl_2$载体采用层状晶体结构与IED形成复合配位环境。例如,载体的Mg^{2+}与邻苯二甲酸酯类化合物的酯基氧原子通过推电子效应(Cl→Mg→O→Ti)增强Ti^{3+}的Lewis酸性,促进丙烯单体的极化吸附和定向插入,从而提升等规度(90%~95%)。这种协同作用还通过优化载体表面形貌(如球形$MgCl_2$)增加活性中心暴露面积,催化活性提高30%~40%[34-35]。MILANESI等[36]利用化学法制备$MgCl_2$载体,其纳米粒子的横向尺寸只有机械法的1/2甚至1/3,越小的横向尺寸会暴露出更多的Mg^{2+}来吸附IED和Ti^{4+},进而提高催化剂活性。

3 Z-N催化剂IED的工业应用与性能优化

3.1 聚合物结构与分子量的调控

3.1.1 提升立构规整性

IED选择性占据$MgCl_2$载体表面的非等规活性位点,抑制无规立构缺陷生成,使聚丙烯等规度稳定在96%以上。例如,以ED1作为IED时,其刚性配位结构可定向调控丙烯单体插入方式[37]。

3.1.2 优化分子量分布

双酯类IED (如DBP)与醚类化合物协同作用,显著降低聚丙烯的PDI,使其稳定在2.5~4.0,适用于高抗冲材料的工业化生产。WANG等[38]研究发现,单以双酯类化合物为IED时,PDI会随着IED用量增加而同步变宽;而当双酯类和醚类电子体协同使用时,会更加优化聚丙烯的PDI,这对装置生产具有指导意义。

3.2 聚烯烃高效生产与性能优化

3.2.1 制备多峰聚烯烃

在淤浆聚合工艺中,以1,3-二甲氧基丙烷(1,3-DMP)为代表的醚类IED采用动态配位平衡,在乙烯聚合过程中实现低分子量和高分子量组分的分阶段生成,满足双峰/多峰聚乙烯的工业化需求[39]。MATSKO等[40]研究表明,二醚类IED在淤浆聚合中的动态配位平衡机制被进一步优化,在60~80 ℃的聚合温度下进行氢气分压调节,可精准控制低分子量和高分子量组分的比例,制备的材料可满足不同应用场景需求。

3.2.2 优化共聚物性能

针对丙烯-乙烯共聚体系,含氮IED(如改性聚乙烯亚胺)通过选择性调控乙烯插入的概率。GUO等[41]发现,在Z-N催化剂中加入少量含氮IED,不仅会显著提升催化活性,还能调控乙烯单体的插入,可以明显改善共聚物热稳定性与力学性能。该材料已成功应用于医用材料及汽车零部件领域。

3.3 催化剂活性与寿命的维持

3.3.1 维持高温活性

醚类IED在80~100 ℃高温下仍保持与Ti^{3+}的稳定配位,从而确保聚合反应速率可控,适用于气相法聚丙烯连续生产装置。

3.3.2 提升催化剂寿命

硅烷-酯复合IED利用Si—O—Ti键增强配位稳定性,减少烷基铝助催化剂的消耗量,使催化剂活性维持时间延长30%~50%,降低工业生产成本[42]。

3.4 催化剂体系的简化与工艺兼容性的提升

3.4.1 降低外给电子体依赖性

新型二酮类和二醇酯类IED (如9,9-二烷氧基甲基芴)凭借双功能基团实现活性中心自稳定化[3,8],无须额外添加外给电子体,从而简化催化剂配方并提升工艺经济性。

3.4.1 提高多工艺适配性

含长链烷氧基或芳基的IED可适用于淤浆法、气相法等多种聚合工艺,满足不同反应器对催化剂流动性与分散性的要求,已在石化等企业实现规模化应用。

4 结论

本研究系统分析了Z-N催化剂的IED,通过配位调控

活性中心的电子结构与空间环境，使其成为聚烯烃立构规整性、分子量及催化效率的核心调控要素。从以邻苯二甲酸酯类为代表的一代IED开始，体系历经醚类、硅烷类及琥珀酸酯类的革新，实现从依赖外给电子体(等规度90%~95%)到自稳定化(等规度≥97%)的跨越。当前IED与载体间的相互作用仍高度依赖制备工艺的精准控制，是限制催化剂稳定性的关键瓶颈。此外，传统酯类给电子体在使用过程中可能会释放增塑剂类有机化合物，对环境和人体安全造成潜在威胁。

为了突破上述瓶颈，Z-N催化剂体系未来应聚焦于以下几个方面：首先，设计含氮或硫等杂原子的新型IED，有望显著增强它们与过渡金属活性中心之间的配位强度，从而提升催化剂性能；其次，利用计算化学辅助开发技术，借助分子模拟方法快速预测IED与活性中心间的结合能力，不仅能加快高效催化剂设计进程，也能提高研究效率。

参考文献

[1] 李磊, 黄河, 李倩. 聚丙烯Ziegler-Natta催化剂内给电子体的工业研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 2016, 45(1): 108-113.

[2] 李红明, 高明智, 周军, 等. 内给电子体对Ziegler-Natta催化剂聚合行为及氢调敏感性的影响[J]. 弹性体, 2019, 29(4): 17-23.

[3] 李德展, 邹发生, 张晓萌, 等. 以邻苯二甲酸酯为内给电子体的催化剂聚合行为[J]. 石油化工, 2022, 51(3): 265-269.

[4] WONDIMAGEGN T, ZIEGLER T. The role of external alkoxysilane donors on stereoselectivity and molecular weight in $MgCl_2$-supported Ziegler-Natta propylene polymerization: A density functional theory study[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(1): 1027-1033.

[5] KHATRI V, SAHOO U, KAUR S, et al. Control of Ziegler-Natta catalyst activity by the structural design of alkoxysilane-based external donors[J]. New Journal of Chemistry, 2020, 44(17): 6845-6852.

[6] ZHOU Q, ZHENG T, LI H Y, et al. Effects of some new alkoxysilane external donors on propylene polymerization in $MgCl_2$-supported Ziegler-Natta catalysis[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(46): 17929-17936.

[7] 杨芝超, 张雅茹, 张锐, 等. 1, 3-二醚内给电子体Ziegler-Natta预聚合催化剂的研究[J]. 石油化工, 2022, 51(5): 523-528.

[8] CREDENDINO R, PATER J T M, LIGUORI D, et al. Investigating alkoxysilane coverage and dynamics on the (104) and (110) surfaces of $MgCl_2$-supported Ziegler-Natta catalysts[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(43): 22980-22986.

[9] SINGH G, KAUR S, MAKWANA U, et al. Influence of internal donors on the performance and structure of $MgCl_2$ supported titanium catalysts for propylene polymerization[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2009, 210(1): 69-76.

[10] HAMEDANI N G, BEHROUZI-FARDMOGHADAM M, ABEDINI H, et al. Optimization of starting material composition in the synthesis of highly active magnesium ethoxide-supported Ziegler-Natta catalysts for propylene polymerization[J]. Journal of Polymer Science, 2025, 63 (7): 1580-1591.

[11] THAKUR A, CHAMMINGKWAN P, WADA T, et al. Solution-state NMR study of organic components of industrial Ziegler-Natta catalysts: Effect of by-products on catalyst performance[J]. Applied Catalysis A: General, 2021, 611: 117971.

[12] 郎旭东. 聚丙烯催化剂内给电子体研究进展[J]. 石化技术, 2023, 30 (7): 40-42.

[13] 凌永泰, 冯再兴, 周俊领, 等. 以丁二酸二乙酯为内给电子体的球形聚丙烯催化剂研究[J]. 合成树脂及塑料, 2022, 39(2): 11-14.

[14] PANCHENKO V N, BABUSHKIN D E, PRIKHOD'KO S A, et al. Study of the interaction of diethyl 2, 3-diisobutyl succinate (DIBS) with magnesium dichloride and the stereoisomeric configuration of DIBS within titanium-magnesium catalysts of propylene polymerization[J]. Applied Catalysis A: General, 2024, 680: 119741.

[15] WEN X J, JI M, YI Q F, et al. Magnesium chloride supported Ziegler-Natta catalysts containing succinate internal electron donors for the polymerization of propylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(3): 1853-1858.

[16] WADA T, THAKUR A, CHAMMINGKWAN P, et al. Structural disorder of mechanically activated δ-$MgCl_2$ studied by synchrotron X-ray total scattering and vibrational spectroscopy[J]. Catalysts, 2020, 10(9): 1089.

[17] ZAHEDI R, TAROMI F A, MIRJAHANMARDI S H, et al. New penta-ether as the internal donor in the $MgCl_2$-supported Ziegler-Natta catalysts for propylene polymerization[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2016, 34(3): 268-279.

[18] SILVEIRA J MDA, CHIKUMA H, TAKASAO G, et al. Deciphering the role of internal donors in shaping heterogeneous Ziegler-Natta catalysts based on nonempirical structural determination[J]. ACS Catalysis, 2024, 14(4): 2300-2312.

[19] YAKIMOV A, XU J, SEARLES K, et al. DNP-SENS formulation protocols to study surface sites in Ziegler-Natta catalyst $MgCl_2$ supports modified with internal donors[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(29): 15994-16003.

[20] WENG Y H, JIANG B Y, FU Z S, et al. Mechanism of internal and external electron donor effects on propylene polymerization with $MgCl_2$-supported Ziegler-Natta catalyst: New evidences based on active center counting[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(32): 46605.

[21] 吕东昊, 王大明, 王永年, 等. PE-UHMW聚合用氧基硅烷内给电子体Ziegler-Natta催化剂的制备及应用[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(6): 124-128.

[22] PAGHADAR B R, SAINANI J B, SAMITH K M, et al. Internal donors on supported Ziegler Natta catalysts for isotactic polypropylene: A brief tutorial review[J]. Journal of Polymer Research, 2021, 28(10): 402.

[23] MASLOV D K, BUKATOV G D. Synthesis of titanium-magnesium catalysts for propylene polymerization: Substitution of ketones by dibutyl phthalate[J]. Kinetics and Catalysis, 2021, 62(1): 89-97.

[24] BARABANOV A A, PANCHENKO V N, ZAKHAROV V A, et al. FTIR spectroscopic study of supported titanium-magnesium catalysts

for propylene polymerization containing diether and succinate as internal donors[J]. Applied Catalysis A: General, 2025, 697: 120229.

[25] BHAJIWALA H, PATIL H R, GUPTA V. Enhancing hydrogen response of propylene polymerization: Non-phthalate internal donor-based magnesium dichloride-supported titanium catalyst[J]. Polymer Bulletin, 2024, 81(14): 13275-13288.

[26] NIU Q T, HE A H, SI C D, et al. Effect of internal and external electron donors on stereospecific polymerization of isoprene with $TiCl_4/MgCl_2$ type Ziegler-Natta catalysts[J]. Molecular Catalysis, 2024, 554: 113850.

[27] PIOVANO A, GROPPO E. Flexible ligands in heterogeneous catalysts for olefin polymerization: Insights from spectroscopy[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2022, 451: 214258.

[28] XU T, FU Z S, FAN Z Q. Effects of internal electron donor on distribution and reactivity of active centers in ethylene/1-hexene copolymerization with $MgCl_2$-supported Ziegler-Natta catalyst[J]. Macromolecular Reaction Engineering, 2023, 17(6): 2300033.

[29] DANG X F, LI Q, LI H Y, et al. Ziegler-Natta catalysts with novel internal electron donors for propylene polymerization[J]. Journal of Polymer Research, 2014, 21(12): 619.

[30] BUKATOV G D, MASLOV D K, SERGEEV S A, et al. Effect of internal donors on the performance of Ti-Mg catalysts in propylene polymerization: Donor introduction during or after $MgCl_2$ formation[J]. Applied Catalysis A: General, 2019, 577: 69-75.

[31] ALBELADI A, MOMAN A, MCKENNA T F L. Performance of post phthalate Ziegler Natta catalysts with activity limiting agents for propylene gas phase polymerization[J]. Reaction Chemistry & Engineering, 2023, 8(7): 1684-1699.

[32] POORSANK F, ARABI H, GHASEMI HAMEDANI N. Silyl diol ester as a new selectivity control agent in $MgCl_2$-supported Ziegler-Natta systems for propylene polymerization: Catalyst structure and polymer properties[J]. RSC Advances, 2019, 9(13): 7420-7431.

[33] 郭焕祖. 新型内给电子体催化剂在小本体聚丙烯装置上的应用[J]. 合成树脂及塑料, 2024, 41(2): 42-45.

[34] PIOVANO A, D'AMORE M, THUSHARA K S, et al. Spectroscopic evidences for $TiCl_4$/donor complexes on the surface of $MgCl_2$-supported Ziegler-Natta catalysts[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(10): 5615-5626.

[35] ZHONG W T, CAI X X, SHEN X R, et al. Effects of internal electron donor on the distribution of active centers and their intrinsic reactivities in propylene polymerization with $MgCl_2$-supported Ziegler-Natta catalysts[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2025, 64(6): 3277-3287.

[36] MILANESI M, PIOVANO A, WADA T, et al. Influence of the synthetic procedure on the properties of three Ziegler-Natta catalysts with the same 1, 3-diether internal donor[J]. Catalysis Today, 2023, 418: 114077.

[37] MERIJN BLAAKMEER E S, ANTINUCCI G, CORREA A, et al. Structural characterization of electron donors in Ziegler-Natta catalysts [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(10): 5525-5536.

[38] WANG X, WU D, MU X M, et al. Porous organic polymers-supported Zeigler-Natta catalysts for preparing highly isotactic polypropylene with broad molecular weight distribution[J]. Polymers, 2023, 15 (3): 555.

[39] GHASEMI HAMEDANI N, ARABI H, POORSANK F. Towards the design of a mixture of diether and succinate as an internal donor in a $MgCl_2$-supported Ziegler-Natta catalyst[J]. New Journal of Chemistry, 2020, 44(36): 15758-15768.

[40] MATSKO M A, ECHEVSKAYA L G, BARABANOV A A, et al. Study of the effect of internal donors composition in the titanium-magnesium catalysts on the molecular weight distribution of polyethylene, polypropylene, and polyhexene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2025, 142(24): e57022.

[41] GUO T, LI W, DONG C D, et al. Negative comonomer effect induced by $TiCl_3$-like clusters in $MgCl_2$-based Ziegler-Natta catalysts[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 490: 151734.

[42] 王俊, 付兴宇, 张娜, 等. 复合型内给电子体ID对$MgCl_2$/2-乙基己醇/$TiCl_4$催化体系催化乙烯聚合性能的影响[J]. 应用化工, 2024, 53(4): 829-831.

[43] 冉天宇, 张乐天, 李建龙, 等. 内给电子体对镁钛系聚乙烯催化剂及树脂性能的影响[J]. 上海塑料, 2024, 52(3): 38-46.