

高
分
子
译
丛

聚 烯 炔

— 聚 丙 烯 —

上海合成树脂研究所主编

第 三 輯

上海市科学技术出版社

2
7

高 分 子 译 丛
聚 烯 烃

—聚丙烯—

第 三 輯

上海合成树脂研究所主編

*

上海市科学技术編譯館出版

(上海南昌路59号)

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售

中华书局上海印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 印張 $4\frac{10}{32}$ 字數 140,000

1964年12月第1版 1964年12月第1次印刷

印數 1—3,500

編 号 : 66·250

定 价 : 0.60 元

內 容 提 要

等規聚丙烯為熱塑性塑料中的新型品種，不但性能優良，加工適應性和用途極為廣泛，而且在聚合机理上，首先开辟了空間定向聚合的領域，無論在學術上或工藝上，都有巨大的貢獻。為此，本輯選譯了近三年來發表的有關製造加工工藝、聚合理論、物理化學性能研究、新品種研究等方面的日、英、俄文文獻九篇，供有關塑料生產、研究和教學等方面的工作人員參考。

目 录

聚丙烯的制造	(3)
从四氯化钛制备三氯化钛的还原反应	(18)
α -烯烃立体定向聚合的催化化学与动力学	(27)
烷基氯化铝在用 TiCl_3 聚合丙烯中的作用	(60)
聚丙烯的分子量分布	(79)
单烯烃聚合物的精制方法	(95)
聚丙烯的老化	(101)
注射模塑	(109)
异质同晶聚合物的合成及其性能	(129)

聚丙烯的制造

本文所称的聚丙烯，呈固态，约有 1000 个丙烯单位，分子量为 42000，具有 55~65%（重量）的结晶度。在合成树脂中，它的比重要算最小（约 0.91）；而熔点要比高密度的聚乙烯来得高（等规体为 168~171°C），强度也大。另外，聚丙烯的绝缘强度良好，蠕变性小，表面有光泽，能耐多种酸的侵蚀，可抵抗各种药剂和溶剂的作用。根据催化剂的配制方法、催化剂的成分及其用量，能制出不同品种的聚丙烯。除表 1^[3]所列的以外，Natta^[4]等人正在合成熔点比等规体高，热性能和机械性能也更良好的间规聚合物。

表 1

结 晶 度	溶 解 度	主要的立体异构型
1. 结晶度高的聚合物	不溶于沸庚烷 溶于乙醚	等规的
2. 完全无定形的聚合物		无规的
3. 中等结晶度的聚合物		间规的

一、单体的精制

为了要得到优质的聚丙烯，单体的精制是非常重要的，因为 O₂、CO、CO₂、硫化物和水，在聚合时能使催化剂中毒；烯烃则能引起结晶度和分子量的变动。

丙烯的来源通常是用石油精制或乙烯生产厂来的 40~60% 的丙烯，以及用 C₄ 以上碳氢化合物裂解成的 90% 的丙烯。前者用脱乙烷、脱丙烷塔（都是 30~40 块塔板）得到 C₂、C₄ 低于 2% 的丙烯气，例如 Sun Oil 公司把从催化裂解设备来的气体和汽油在气体精制设备上分馏，得到稳定化汽油、异戊烷、B-B 馏份和丙烷-丙烯(P-P)馏份^[6]。在 P-P 馏分通常进入后面的聚合（或烷基化）设备上，一般得到聚合汽油、丙烯四聚物和轻石油气

(LPG), 但一部分进入丙烯精制设备(见图 1)。

此种原料丙烯普通含有 C_2 2~3%、 C_4 3~4%、丙烷 35~53% 等杂质, 必须把它们精制到丙烯纯度近 99.5~99.7%^[7,8] (表 2 Sun Oil 公司的例子)。精制工序的设备费用, 每生产 1 磅需美元 1.5 分, 其运转费则需 0.5~0.6 分, 是一个重要的问题。

表 2 Sun Oil 公司丙烯精制中的杂质含量

杂 质	ppm
O_2	4 以下
硫化羰	1 以下
总硫量	2 以下
CO_2	1 以下
乙烷	50 以下
丙烷	0.3 以下

液化的 P-P 馏分, 首先用烧碱液洗涤除去 H_2S 和 CO_2 (图 1), 然而硫化羰不能被全部除去, 故进一步必须同乙醇胺溶液接触; 即使是这样, 成品干燥之前也必须用化学吸附除去剩下的 H_2S 、硫化羰和 CO_2 。

其次, 到脱乙烷塔完全除去乙烷。乙烷浓度是以气体色层测定乙烷浓度而得知, 虽则在气体色层已达到几乎测不出的程度, 但在进行丙烯聚合时, 还不能得到优质聚丙烯。因此, Sun Oil 公司的一亿二千万磅/年的设备, 用 40 块塔板泡罩塔; 而对一亿八千万磅/年的新设备, 为了从丙烯中把低沸物从 2% 减少到 150 ppm 以下, 装置了一个所谓“超脱乙烷塔”, 使原料中溶解的水大部分都分离去。塔底液含水量和乙烷量共为 50 ppm 以下。

关于丙烷-丙烯的分离方法, 虽用萃取蒸馏能充分分离, 但由于溶液是富于丙烯的液体, 使用萃取剂的费用是很大的, 因此, 较经济的是使用两只普通蒸馏塔(双塔式, 图 1), 以蒸气再压缩蒸馏的方法(图 2)。除此以外, 也有用选择吸附和吸收法的, 但在工业上并不重要。

用水冷却使塔顶来的 40~60% 丙烯蒸气凝缩, 需表压 20 公斤/厘米²。在这样的压力下, P-P 馏分的比挥发度, 象图 3 那样, 很近似于 1。所以需要较多的塔板数。分离 C_2 ~ C_4 时, 总塔板效率通常为 100%。实际上, P-P

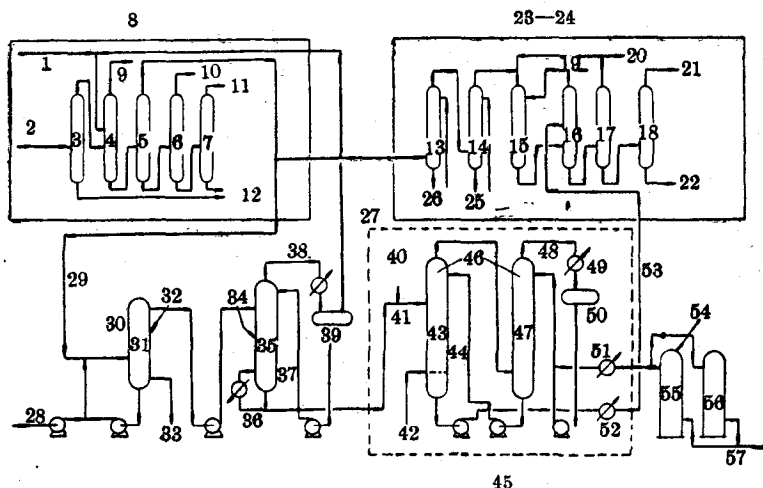


图1 丙烯单体精制设备流程。括弧内为 Sun Oil 公司工厂的数据^[7]

1-接触分解气体, 2-接触分解汽油, 3-稳定器, 4-脱乙烷塔, 5-脱丙烷塔, 6-丁烷塔, 7-异戊烷塔, 8-气体精制装置, 9-干燥气体, 10-丁烷-丁烯, 11-异戊烷, 12-汽油, 13-碱洗, 14-水洗, 15-接触反应塔, 16-脱丙烷塔, 17-再循环塔, 18-再蒸馏塔, 19-LPG, 20-轻质聚合物, 21-四聚体, 22-四聚体塔底液, 23、24-汽油聚合装置, 25-水, 26-苛性钠, 27-(49°C), 28-苛性钠, 29-粗丙烯, 30-(2.7米 ϕ ×18.2米高), 31-脱硫塔, 32-(14~17.6公斤/厘米²G), 33-(周期)放出苛性钠, 34-(1.37米 ϕ ×26.2米高), 35-40块塔板脱乙烷塔, 36-再煮锅炉, 37-(泡罩式317公斤/厘米²G), 38-凝缩器, 39-凝缩桶, 40- $\begin{bmatrix} \text{C}_3\text{H}_8 & 43\% \\ \text{C}_2\text{H}_6 & 54\% \\ \text{C}_4 & 3\% \end{bmatrix}$, 41-丙烷-丙烯混合液, 42-水, 43-丙烷分离塔, 44-(3.05米 ϕ ×40.2米高), 45-双塔式分馏, 46-140块塔板泡罩式(21.1公斤/厘米²G), 47-丙烷分离塔, 48-(49°C), 49-凝缩器, 50-凝缩桶, 51-冷却器, 52-冷却器, 53-丙烷+丁烷, 54-(1.07米 ϕ ×1.82米高克分子数), 55-干燥塔, 56-干燥塔, 57-精制丙烯

分离时是超过100%的。另外, 最适当的回流比相当于无限塔板数的1.2倍。在这条件下, 纯度为99%的丙烯, 要回收到90%, 计算的理論塔板数(近似于实际塔板数)见图4。塔高要达45米以上, 为了支持自重, 多余的厚度必须予以考虑, 因而通常以两塔串联应用。Sun Oil 公司的双塔式, 是按图

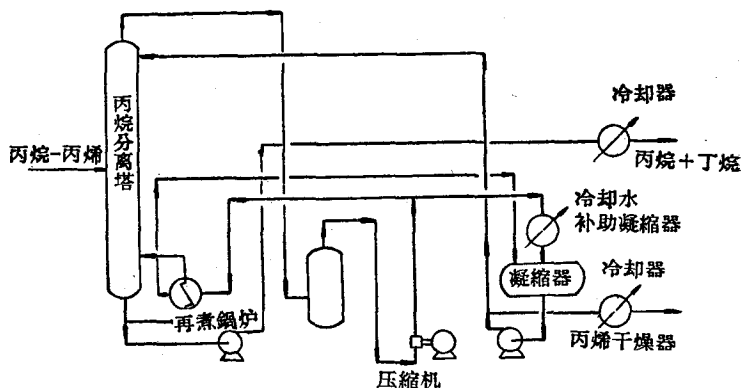


图2 蒸气再压缩蒸馏方法的丙烷-丙烯的分离装置
(把它代入第1图的虚线部分则成为精制装置的流程)

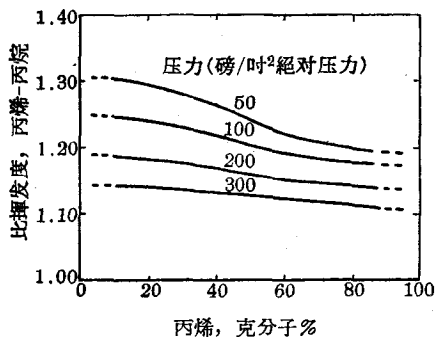


图3 丙烯-丙烷混合液的比挥发度

1 括弧内的数字进行操作的。丙烷-丙烯的沸点之差, 在 21.1 公斤/厘米² 表压时小到约 8.3°C, 因而靠温度测定来控制较为困难, 故把进料、塔顶、塔底和第一塔的塔顶馏份, 以 10 分钟的循环周期在气体色层上测定丙烯、丙烷和乙烷的浓度, 来决定回流条件^[6]。

蒸气再压缩法(图2)在 6~13 公斤/厘米² 表压的压力下是不能使用的。使塔顶的蒸气压缩凝缩, 一部分回流再用而另一部分作为蒸馏塔的重蒸

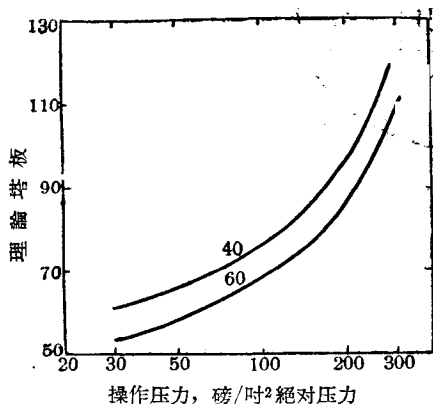


图4 P-P 混合液分离的理论塔板

锅炉加热载体。因为在这压力下的比挥发度是 1.16~1.22, 所以用 80~100 块塔板和 1 只蒸馏塔是适宜的。压缩操作方面, 也有很多是综合使用其他过程中的丙烯冷冻设备的。

所有从任何系统塔顶来的丙烯, 都用硅铝酸钙等合适的干燥剂来干燥到含水量约为 10ppm。Sun Oil 公司把两个分子筛固定床的干燥器并列使用, 用热的天然气来再生。若再生气中有 CO_2 , 则在再生时能被吸附在干燥剂上, 到下一次再生时脱附而被带到丙烯成品中。然而再生是无须这样频繁进行的, 所以, 污染的制品再度经干燥器处理, 其成本还是便宜的。

用 90% 丙烯为原料时, 仍要采用前处理、后处理的设备, 用一只 70 块塔板蒸馏塔在 20 公斤/厘米² 表压下精制, 其成本为原料气 (50~50%) 的精制成本的 60%^[8]。然而, 90% 丙烯可用作其他用途的价值, 也有考虑的必要时^[1]。

此外, 为了除去原料 C_3 馏份中含有极微量的丙二烯(二烯烃)和甲基乙炔, 可用钨系统催化剂对两个双键中的一个双键及使三键变成双键, 进行选择性部分氢化的方法, 使其成为丙烯。

二、聚合催化剂

催化剂制法的发展很快, 已成为高度复杂的技术^[9]。为了要得到最好

的聚丙烯催化剂,就要求有象表 3 那样的条件。为了得到等规聚合物,从聚合物生成机理来看,固相的催化剂是必要的^[1]。以周期表中 III~VI 族金属元素作为固体催化剂,几乎完全有效,一般具有强正电性配位的过渡金属和周期表第三族的有机金属化合物都能起反应,而达到制备的目的。这样的固体催化剂,具有能控制单体加成的活性中心。新的单体分子在同一中心上面头尾相連成为聚合鏈^[3]。在这些金属中, Ti 是最有效的,常用的是 $TiCl_3$ 。也有人对 $CrCl_3$ 到 $TiCl_3$ 的活性作了研究^[10]。 $TiCl_3$ 象表 4 那样具有四种形式^[9]。一般是把 $TiCl_4$ 还原成 $TiCl_3$, 而复杂的例子也有采用加电压的方法的^[11,12*]。据 ESSO 公司的专利,认为紫色 $TiCl_3$ 比褐色的聚合反应条件为严格,不过 α -, γ -, δ - $TiCl_3$ 能得到 80~90% 等规体,而 β - $TiCl_3$ 以及 $TiCl_4$ 只有 40~50%^[3,5]。

表 3 聚合催化剂的必要条件

-
1. 能够控制聚合,以获得高度立体定向聚合物
 2. 能加大聚合反应速度
 3. 效率高,换言之,对于生成聚合物而言,催化剂的需要量少
 4. 能适用于得到高得率的操作中
 5. 与生成的聚合物容易分离
-

$TiCl_3$ 若沒有 AlR_3 和 AlR_iX_{3-i} ($i=1,2$) 的活性剂(助催化剂)存在,就不能促进聚合^[9]。对作为 AlR_3 的 R 为异丁基和乙基的比較研究^[8],得出以三乙基鋁作为活性剂最好^[1]。

这些催化系統,有在聚合反应时直接把 $TiCl_4$ 和 AlR_3 加入,以制出中間体的 $TiCl_3$ 作为催化剂的就地制造法,或另外先制成 $TiCl_3$ 后再用的方法;然而比起就地制造法来,宁可采用后者的方法,因为后者可以得到結晶度大、熔点高、軟化点高、抗張强度高三倍、拉伸性小、硬度大、透气性小的聚合物^[3]。

* $TiCl_4$, C_2H_5I , Al 粉末 (Mg 粉末) 的混合物,放在具有鎳絲电极的容器中,用 80 万伏(或二次电压 1.5 万伏,电流 20.5 微安)抽去空气下进行火花放电,开始为綠色,漸漸增加粘稠性,从褐色变为黑褐色。用灯油(或正庚烷)将浆状物浸洗而得到催化剂——原作者注

表 4 TiCl_3 的类型^[3,9]

类型	颜色 (和结晶型)	制 备 法	聚合催化作用
α	紫 色 (六方晶系)	把 TiCl_4 在高温用 H_2 还原 $2\text{TiCl}_4 + \text{H}_2 \xrightarrow{\Delta} 2\text{TiCl}_3 + 2\text{HCl}$ 或将 TiCl_4 于 400°C 还原 $3\text{TiCl}_4 + \text{Ti} \xrightarrow{400^\circ\text{C}} 4\text{TiCl}_3$	能得到高等規度的聚合物, 即不溶于沸騰庚烷中的聚合物有 80~90%
β	褐色 (TiCl_3 的綫型聚合物)	把 TiCl_4 于 H_2 中放电还原 $2\text{TiCl}_4 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{放电}} 2\text{TiCl}_3 + 2\text{HCl}$ 或使等克分子的 TiCl_4 和 AlR_3 反应 $\text{TiCl}_4 + \text{AlEt}_3 \longrightarrow \text{TiCl}_3 + \text{Et}_2\text{AlCl} + \text{Et}\cdot$ $\text{TiCl}_4 + \text{Et}_2\text{AlCl} \longrightarrow \text{TiCl}_3 + \text{EtAlCl}_2 + \text{Et}\cdot$ 或于烃溶液中分解 $\text{TiCl}_3 \cdot \text{CH}_3$ $\text{CH}_3 \cdot \text{TiCl}_3 \xrightarrow{\text{烃溶液}} \text{TiCl}_3 + \text{CH}_3\cdot$	不溶于沸騰庚烷中的聚合物为 40~50%
γ	紫 色 (立方晶系)	在惰性气体中于 $250\sim 300^\circ\text{C}$ 加热 $\beta\text{-TiCl}_3$ 2~3 小时 $\text{TiCl}_3(\beta) \longrightarrow \text{TiCl}_3(\gamma)$ 或把 $\text{TiCl}_3 \cdot \text{CH}_3$ 在无溶剂下分解 $\text{CH}_3 \cdot \text{TiCl}_3 \longrightarrow \text{TiCl}_3 + \text{CH}_3^*$	与 α 型相同, 具有等規度相仿的聚合物
δ	紫 色 (一部分不規則)	用金属鋁把 TiCl_4 还原, 含有存在于固溶液中的 AlCl_3	与 α 型相同, 或具有更高等規度的聚合物, 聚合速度最大

在 Ziegler-Natta 型催化剂以外, Höchst 公司还获得具有高等規度聚合物, 其活性为原来的七倍的催化剂, 但是还没有工业化^[8]。

Phillips 和 Standard 两公司的固体氧化物催化剂, 活性稍差(表 5)。

表 5 催化剂成分对聚合物性质的影响

所用催化剂的形状	例 子	生成聚合物中立体定向性的主要型式
低于最高原子价, 在烃中不溶型	$\text{TiCl}_2, \text{TiCl}_3, \text{VCl}_3$ 等	等规
最高原子价, 在烃中可溶型	$\text{TiCl}_4, \text{VCl}_4$ 等	等规 } 混合 无规 }
氧化型	无定形载体上的 $\text{TiCl}(\text{OR})_3 \cdot \text{Ti}(\text{OR})_4$	无规

三、聚合反应机理

关于聚合链增长的过程, 有各种各样的论点, 还没有得到一致的见解。最初, 认为聚合链增长在 Ti 的位置上。Natta 认为用 $\text{TiR}_4-\text{TiX}_4$ 为催化剂, 和含有 Al 和 Ti 的催化剂比起来, 前者等规度的比例显著减小, 这从图 5 可以看到。因而认为, 它是在两金属之间形成“桥键”, 成为络合物。一定要有 AlR_3 那样的活性剂的情况, 才使聚合增长的活性中心在有机金属上的说法, 有被确证的趋势。

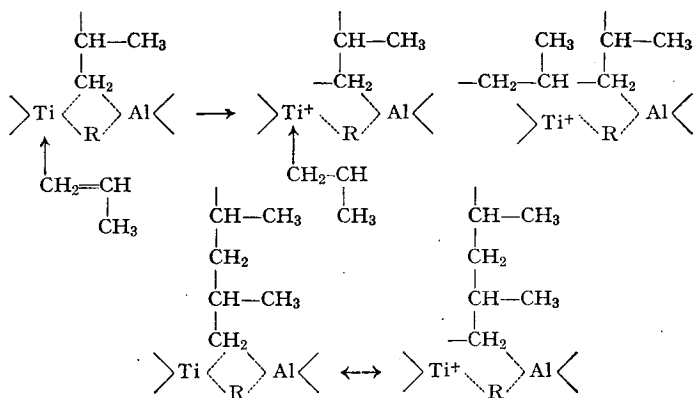


图 5 桥键上的聚合链增长机理

除此以外,尚有空穴理論學說^[5]。這就是在 $\alpha\text{-TiCl}_3$ 表面上, AlR_3 和 TiCl_3 反應, 把一個氯原子和烷基置換, 再把一個氯原子擠出, 生成了空穴 (圖 6a)。丙烯分子接近催化劑, 在空穴上進行配位而引入, 并把 CH_3 基擠出 (圖 6b)。單體和 Ti 原子結合時使 R 基移動, 同時也使空穴的位置變換 (圖 7)。在晶格中, 下一個單體同樣進行加成, 這就是所謂等規的鏈增長^[6]。

有關聚合反應性質的研究, 包括結晶度、立體定向性的有意義文獻^[14~16]很多。

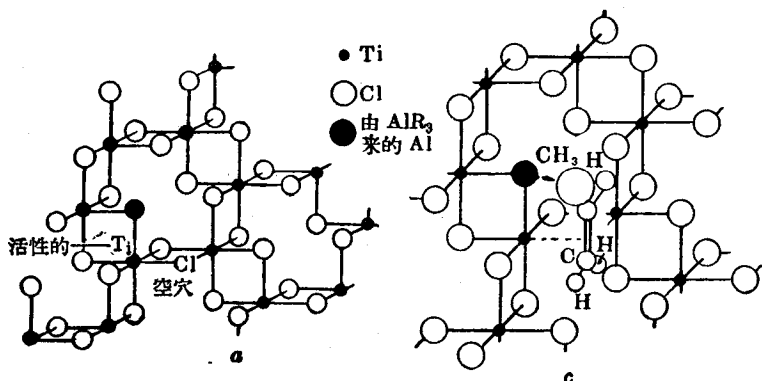


圖 6 空穴和絡合物生成的机理

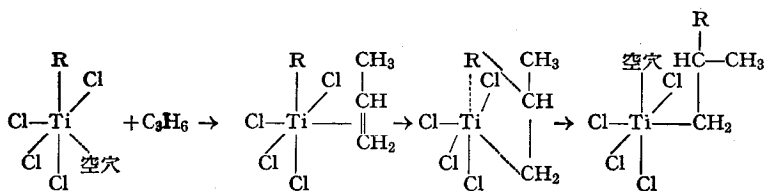


圖 7 根據“空穴”理論的聚合鏈增合机理

四、聚合反應的稀釋溶劑

溶劑一般採用 C_6 、 C_7 的正或異烷烴。其中若含有作為催化毒素的水、巰基化合物、過氧化物、氮、硫化物和聚合鏈終止劑, 必須把它們除去。環烷對於聚合並無不利, 但芳香族化合物在溶解度方面就成問題。若是優質的溶

剂, 就应把水分干燥到 10ppm, 并且必须进行预处理, 以使参加反应的杂质含量在 50ppm 以下。可以有近乎 45% 的环烷烃, 而芳香族只许有 0.1~0.2 体积% 以下的。代表性的品种只准有很低的杂质含量, 如羰基化物 10ppm, 氯化物 5ppm, 烯烃 5ppm。

这些溶剂在 100°C 以下时, 不能溶解等规聚合物, 能溶解的几乎都是无定型的无规体。

五、聚合反应速度

反应速度, 不用说是取决于温度、丙烯分压、催化剂浓度和催化剂的种类与制备方法。丙烯压力低时, 聚合物的整个生成速度, 与催化剂浓度和丙烯压力成正比, 而与活性剂浓度无关。反应速度, 外表上以一次函数随温度的增加而增加。

六、聚合过程

虽然有很多操作过程, 但工艺流程几乎都是同样的, 分催化剂制备、聚合、聚合物回收及精制等部分(图 8)。

催化剂系统, 通常与前面已述及的那样, 采用 $\text{TiCl}_3\text{—AlR}_3$ 。它们在具有一个以上螺旋桨叶搅拌器的容器中, 溶解于稀释(或适当的)溶剂中, 形成浆状, 然后再加到已有稀释溶剂的有搅拌器的聚合反应釜中, 在这里把已精制的丙烯加入, 并在下列条件下聚合。

一般低压制造聚丙烯时, 反应温度为 20~120°C, 但普通用 50~100°C。在这温度下, 生成的等规聚丙烯不溶于所用溶剂中。Natta 型催化剂在 30~70°C 时, 聚合物的分子量和等规度几乎是不变的, 但聚合物于高温下能溶解于催化剂; 而用固体氧化物催化剂的 Phillips 型聚丙烯的构造是不同的(还有, 在催化剂用 TiCl_4 和 TiCl_3 时, 浓度的影响是不同的)。

在反应压力方面, 现在大致上是采用低压法(1~40 大气压)(表 6), 因

表 6 低压法的优点

-
- | |
|------------|
| 1. 设备的费用便宜 |
| 2. 操作安全 |
| 3. 连续操作容易 |
-

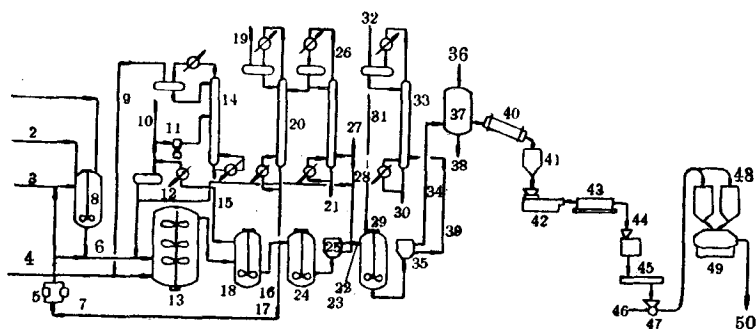


图8 聚丙烯的工艺流程

1-催化剂, 2-活性剂, 3-稀释溶剂, 4-精制丙烯, 5-干燥器, 6-浆状接触剂, 7-稀释剂再循环, 8-催化剂配制器, 9-丙烯再循环, 10-排气, 11-压缩机, 12-冷凝器, 13-聚合反应罐, 14-丙烯精制, 15-未反应丙烯, 16、17-稀释剂浆状物催化剂聚合物, 18-闪蒸罐, 19-低沸点物, 20-稀释溶剂精制, 21-高沸点物和无规聚合体, 22、23-浆状物催化剂聚合物, 24-平衡槽, 25-离心分离, 26-稀释剂, 27-补充, 28-稀释溶剂, 29-精制器, 30-催化剂残渣, 31-精制溶剂, 32-精制溶剂补充, 33-精制溶剂精制, 34-聚合物结晶, 35-离心分离, 36-洗涤器, 37-过滤器, 38-高分子量聚合物的洗涤剂溶液, 39-催化剂精制溶剂, 40-干燥器, 41-贮槽, 42-挤压机, 43-冷却器, 44-切粒机, 45-分粒机, 46-空气, 47-气动运输机, 48-贮槽, 49-掺合器, 50-聚丙烯制品

为增加压力就能增加反应速度。所以,最适宜的操作压力必须明确;而在一个大气压以上,对于分子量几乎没有影响。普通在5个大气压以下操作。

反应时间一般需30分钟到10小时,按ESSO公司的流程,据说采用更短的停留时间(约10秒)为佳^[17]。催化剂和活性剂的浓度,依单体和溶剂的纯度而有程度上的不同。催化剂的用量为聚合用溶剂的0.25~0.5重量%,活性剂用量也几乎相同。这两个浓度增加时,聚合物的等规度大体上不变,而分子量却减小了。

分子量方面,可以加入第三组分(例如 H_2)或调节剂(有机金属化合物,烷基卤化物, HCl 和具有活性氯的化合物)控制之。根据搅拌程度,也可以增加分子量^[3]。影响到分子量的反应条件由表7概括如下:

还有立体规则性,是根据I~III族金属的离子半径,与同金属结合的烷基上两个碳原子的链长以及温度的增加而减小。这些因素任何一个都有

表 7 反应条件对生成聚合物分子量的影响

条 件	Natta 型 催 化 剂	Bier 型 催 化 剂
时间	一定	增加
温度	稍微减少	颇为减少
单体浓度	于低浓度时增加	增加*
催化剂浓度	减少**	一定**

* 反应时间一定

** 按 TiCl_3 的浓度计算

表 8 活性剂(助催化剂)成分的影响

烷基金属用的金属	金属的离子半径	沸腾庚烷中不溶的聚合物*
Be	0.35	94~97%
Al	0.51	80~90%
Mg	0.66	78~85%
Zn	0.74	30~40%

* 用紫色 TiCl_3 催化剂于 75°C , 丙烯压力为 2.4 大气压时聚合的数据

易从催化剂络合物脱离和解离的倾向*(表 8)。

聚合反应发生的热量, 可用冷却蛇形管或夹套除去。聚合的聚丙烯从溶液中析出, 把含有固体聚合物 20~30% 的混合料浆送到下面的急闪蒸发器去。这里的麻烦事是反应过程中搅拌器的叶、轴和釜壁上粘附了聚合物, 形成所谓“囊”。在用来除去反应热的夹套内壁和蛇形管方面, 不用说也是粘附着生成的聚合物即所谓“囊”。为了除去它们, 化费了不少时间, 这就限制了生产能力。输送上引起故障, 妨碍了连续操作, 并且引起对搅拌、传热的不利。作为对策措施的是从聚合开始, 使丙烯在反应罐内饱和, 把夹套温度和反应混合物的温度之差保持在 10°C 以内^[18]。一旦生成了“囊”, 便把反应器壁加热到 $90\sim 200^\circ\text{C}$, 5~10 分钟后, 降低反应压力而分离之^[19]。设备停止运转后, 于 $175\sim 228^\circ\text{C}$ 吹入空气, 到聚合物含氧量到 2% 为止, 再用

* 采用 $\text{TiX}_4\text{—BeX}_2\text{—AlX}_3$ 系统催化剂时, 很有意义的现象是, 即使只用少量最小的 Be 金属原子, 也能控制立体规则性——原作者注

四氫化萘和乙二醇等沸点在 93°C 以上的溶剂洗滌之^[8]。

在急閃蒸发罐中把未反应的单体化为蒸气除去，再把其中溶剂蒸气凝縮分离。丙烯经过再压缩后精餾，循环使用。聚合浆状物用泵送到平衡槽，經离心分离，把稀釋溶剂除去。溶剂可以在一只蒸餾塔中精制，但为了把高低沸点成分分离，通常采用两只塔。在高沸点餾分中含有溶解于溶剂中的无規体和烷基鋁。第二精餾塔底的液体，经过干燥后部分用于配制催化剂，其余再循环进入聚合釜。溶剂是混在第一塔的加料內补加的*。

先用离心法除去大部分的稀釋溶剂的等規聚合物，再和催化剂分离的方法，有很多专利^[8]。大致上把催化剂 TiCl_3 溶解于有效的精制溶剂 ($\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 脂肪族饱和醇內，最常用的是甲醇和异丙醇，有时为了有效地破坏催化剂，可加入少量 HCl 。根据杜邦公司的专利^[20]，加入相当于 1 克分子聚合物的 1~10 克分子的醇，与聚合物端基上的 Ti 在 $15 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 进行反应，成为钛酸酯而溶解在液体中。加入少量的 HCl 和丙酮，可使酯化加快) 中再制成泥浆。聚合物中殘留少量的催化剂，給电性质、紫外綫稳定性和机械性能等带来了坏影响。色泽方面象表 9 所列的那样。

表 9 模塑聚合物的顏色和含钛量之間的关系

聚 合 物 顏 色	灰 分 含 量, ppm Ti
无色(或白色)	0~60
淺黃色	60~100
黃色	100~160
茶褐色	160~200
暗褐色	200~

为了要尽量除去催化剂，反应終了时迅速冷却是有效的。特别是加入 CCl_4 ，加入 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 的醇类时也有效^[8]。

精制溶剂-树脂的浆状物，再經离心分离。溶剂送到蒸餾塔內，从塔底除去催化剂殘渣和稀釋溶剂。塔頂餾份作为精制溶剂，重复使用。这样得到的树脂，还含有低分子量的、无定形的、高分子无定形的和部分結晶的聚

* 相当于每磅等規聚丙烯，要再循环稀釋溶剂 2~4 磅。所以，有关再循环精制法的改进工作，正在广泛研究——原作者注