



第四章 溶 剂

☞ 溶度参数

solubility parameter

☞ 溶度参数的应用

application of solubility parameter

☞ 溶剂的挥发性

volatility of solvents

☞ 涂料常用溶剂种类

types of the solvents





●溶剂 Solvent:

能溶解树脂使之呈**均匀、透明溶液**的挥发性液体。

●助溶剂 Aid Solvent:

自身不溶解树脂，但和非溶剂以一定比例混和，具有一定溶解力并赋予涂料**某些性能**变化的挥发性液体。

●非溶剂：对树脂完全没有溶解能力的挥发性液体。

●溶剂按溶解作用大小：

主要是粘度

分为强溶剂、弱溶剂和助溶剂三种。

基料溶解主要靠强溶剂，弱溶剂主要与适量助溶剂配合调制稀释剂。





●稀释剂 Thinner:

非溶剂、助溶剂、和部分溶剂的混合物。用于降低涂料**成本**，**降低涂料粘度**、便于涂料**施工**。

◆溶剂的作用-----

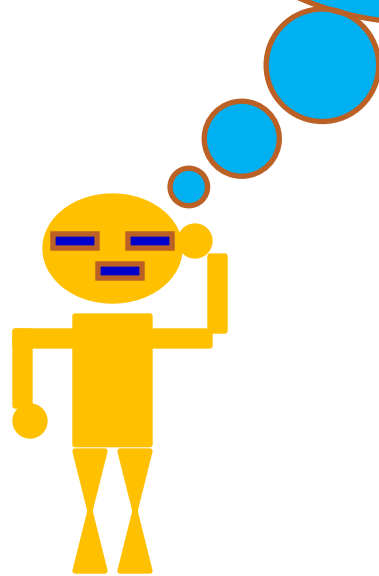
改善涂料的贮存稳定性、施工性和涂膜质量。

- 赋予**适当粘度**，使之与涂料生产,贮存和施工方式相适应；
- 有一定的**挥发速度**，与涂膜的干燥性相适宜，使之形成理想涂膜，避免出现橘纹、针孔、发白、失光等等涂膜缺陷；
- 增加涂料对物体表面的**润湿性**，赋予涂膜良好附着力。





什么是溶度参数？
溶度参数有哪些应用？





第一节 溶度参数

溶度参数(δ)定义：溶度参数等于内聚能密度的平方根。

$$\delta = \left(\frac{\Delta E}{V} \right)^{1/2}$$

自动溶解的条件： $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \leq 0$

非极性小分子物质：

$$\begin{aligned} \Delta H_m &= \frac{n_1 V_1 n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2} \left[\left(\frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^{1/2} \right]^2 \\ &= \frac{n_1 V_1 n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2} (\delta_1 - \delta_2)^2 \end{aligned}$$





对于大分子, $V_2 = r V_1$:

$$\Delta H_m = \frac{n_1 n_2 r V_1}{n_1 V_1 + n_2 V_2} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

内聚能是色散力、偶极力和氢键力三种作用力的总和:

$$\Delta E = \Delta E_d + \Delta E_p + \Delta E_h$$

内聚能密度为:

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{\Delta E_d}{V} + \frac{\Delta E_p}{V} + \frac{\Delta E_h}{V}$$

则:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$





第二节 溶度参数的应用

(1) 高分子材料的耐溶剂性判定：以 $\Delta\delta = |\delta_1 - \delta_p| = 2$ 作为聚合物耐溶剂性的划分界线, 分为三个等级：

$\Delta\delta > 2.5$, 耐溶剂

$\Delta\delta = 1.7 \sim 2.5$, 有条件的耐或不耐溶剂, 或者有轻微溶胀

$\Delta\delta < 1.7$ 不耐溶剂

涂料用溶剂, 常以 $\Delta\delta < 1$ 作为良溶剂的判别标准。

$\Delta\delta \rightarrow 0$, 强溶剂

$\Delta\delta \rightarrow 1$, 弱溶剂

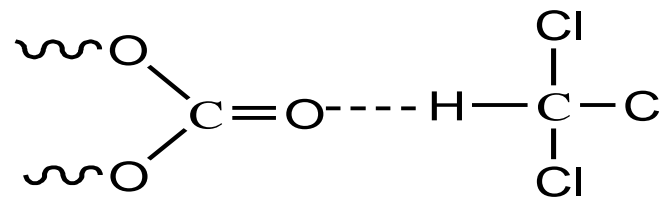
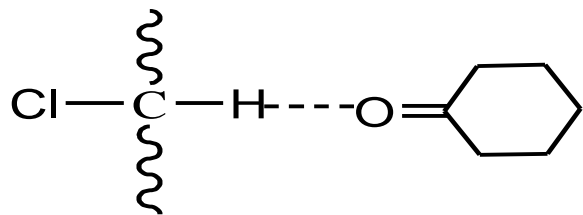




例 已知丙烯酸树脂的 $\delta_p=9.0\sim 9.5$ ，聚氨酯的 $\delta=9.8\sim 10.3$ 。试问二甲苯($\delta=8.8$)、环己酮($\delta=9.9$)，醋酸乙酯($\delta=9.1$)，正丁醇($\delta=11.4$)都是哪些树脂的良溶剂？

例 已知聚氯乙烯 $\delta_p=9.7$ ，聚碳酸酯 $\delta_p=9.5$ 。现有四种溶剂，氯仿($\delta=9.3$)，二氯甲烷($\delta=9.7$)、环己酮($\delta=9.9$)、四氢呋喃($\delta=9.1$)，试问这些溶剂对上两种树脂溶解性如何？







(2)混合溶剂配方设计

$$\delta_{混} = \sum \phi_i \delta_i \quad (i=1\sim n)$$

利用这个加和公式，可将 δ 值很大的助溶剂与 δ 值较小的廉价烃类溶剂混和，必使混合溶剂的溶度参数落在 $\delta=9\sim 11$ 范围内。该混合溶剂将是合成树脂的良好稀释剂。

实际上，偶极力产生的 δ_p 还未匹配，一般还需加入至少10%~20%的极性溶剂才能使 δ_d 、 δ_p 和 δ_h 都匹配，这样的稀释剂效果才比较理想。

溶剂的稀释能力由溶剂指数表示：

$$\text{溶剂指数} = \frac{\text{用标准溶剂调稀的涂料粘度}}{\text{用被试验溶剂调稀的涂料粘度}}$$

溶剂指数大于1，表示被试验溶剂的稀释能力强。

涂料溶剂的溶解越强、稀释能力越强！

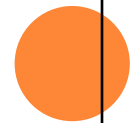
(比较高聚物稀溶液?)





专用稀释剂示例

稀释剂	醋酸丁酯	醋酸乙酯	二甲苯	甲苯	丁醇	乙醇	丙酮	溶纤剂	说明
硝基漆	29.8 50 10 18	21.2 / / 9	/ / 50 / /	41.3 20 15 50	7.7 20 10 10	/ 10 7 10	/ / 8 3		强溶解性 磁漆打磨展平用 硝基,环氧,氨基 多用性 一般性用途
氨基			50		50				烘漆 ①环己酮等慢挥发强溶剂
丙烯酸			70		30				
PU	25		60				15 ①		
环氧				50			20	30	

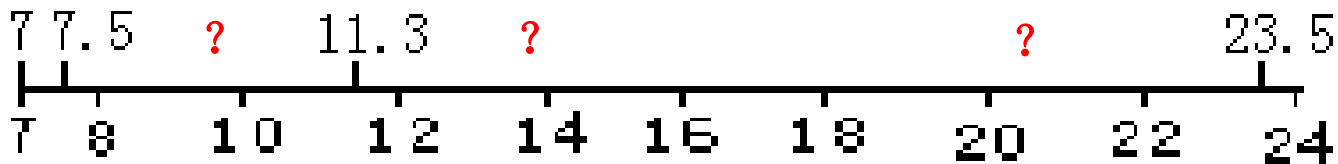




(3) 溶度参数在涂料树脂分子设计中的应用

● 当一个涂料，要求它耐介质溶解（或溶胀）腐蚀时，我们可以使待合成的树脂溶度参数满足 $\Delta\delta = |\delta_1 - \delta_p| > 2.5$ 来设计树脂配方，然后进行合成试验。

例 试设计一个耐烃类溶剂($\delta \approx 7$)、耐润滑油($\delta \approx 7.5$)、耐液压介质($\delta \approx 11.3$)、耐水($\delta \approx 23.5$)的外用磁漆树脂。





- *待设计合成的涂料树脂的溶度参数设定在 $\delta=11.3+2.5=13.8$ 和 $\delta=23.5-2.5=21.0$ 之间涂层将有较好的耐上述介质的腐蚀性。
- *由于该涂料户外使用，故选用各类丙烯酸酯单体进行配方设计和合成。常用丙烯酸单体的摩尔蒸发能($\sum\Delta e_i$)和摩尔体积($\sum\Delta V_i$)查表可得。
- *为了满足环保要求，将涂料设计成阴离子型水性丙烯酸分散体。故确定树脂中应有AA，树脂酸值应达到 ~ 25 赋予水分散性
- *从耐油性考虑，树脂中还应有AN；
- *从交联性考虑，采用AM和HEA这两种单体。





故树脂单体组成：AM：HEA：AN：AA；它们的摩尔分数分别是 x_1 、 x_2 、 x_3 、 x_4 。建立以下关系式：

$$\textcircled{\bullet} x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1$$

$$\textcircled{\bullet} \delta = \frac{x_1(\sum \Delta e_1) + x_2(\sum \Delta e_2) + x_3(\sum \Delta e_3) + x_4(\sum \Delta e_4)}{x_1(\sum \Delta V_1) + x_2(\sum \Delta V_2) + x_3(\sum \Delta V_3) + x_4(\sum \Delta V_4)} = 13.8 \text{ (cal/cm}^3\text{)}$$

$$\textcircled{\bullet} \frac{x_4 \times 56 \times 10^3}{x_1 M_1 + x_2 M_2 + x_3 M_3 + x_4 M_4} = 25 \text{ (mgKOH/g)}$$

$$\textcircled{\bullet} \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2 + x_3 M_3 + x_4 M_4}{T_g} = \frac{\sum x_i M_i}{273+59} = \frac{\sum x_i M_i}{332} = \frac{x_1 M_1}{T_{g1}} + \frac{x_2 M_2}{T_{g2}} + \frac{x_3 M_3}{T_{g3}} + \frac{x_4 M_4}{T_{g4}} \quad (i=1\sim 4)$$

$$\textcircled{\bullet} (\text{CONH}_2 + \text{CO}_2\text{H}) \ddagger \text{HO} \approx 1 \ddagger 1$$





第三节 溶剂的挥发性

溶剂的相对挥发速度如下表示：

$$E = \frac{t_{90}(\text{醋酸丁酯})}{t_{90}(\text{试验溶剂})}$$

相对挥发速率也用一定时间内挥发的体积(E_v)或质量(E_w)相对比率表示(0.878为醋酸丁酯密度)：

$$E_w = (\rho / 0.878) E_v = 1.14\rho E_v$$

烃类、酯类溶剂： $E_w = 10P^{0.9}$

酮类、醇类溶剂： $E_w = 8P^{0.9}$

式中 P ——溶剂饱和蒸汽压，mmHg。





溶剂的挥发性还可以通过提高温度来增强。

根据克劳修斯-克拉贝龙方程：

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\lg \frac{E_{w1}}{E_{w2}} = 0.197 \Delta H \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

醋酸丁酯的 $\Delta H(25^\circ\text{C})=10600\text{cal/mol}$,

- ◆当温度由 25°C 增至 35°C 时， E_w 由100增至170，温度对挥发性产生了显著的影响。
- ◆溶剂在快速挥发时热损失很快，产生明显的冷却效应，从而产生水汽冷凝。
- ◆冷却也降低了挥发速率。如醋酸丁酯由 25°C 降至 15°C ， E_w 仅只57。





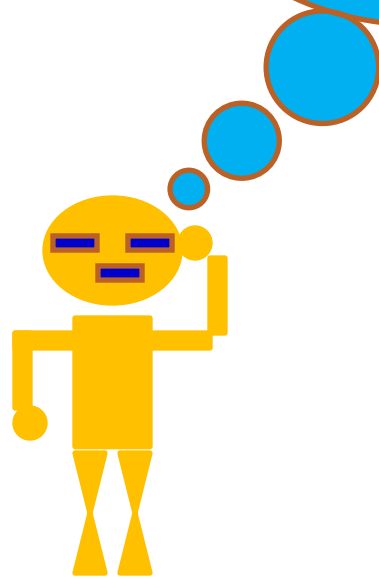
常用溶剂的挥发性(25°C) Relative Rate Of Evaporation

溶剂	沸点/°C	相对挥发速率	密度	闪点/°C
丙酮	56	944	0.79	~18
甲乙酮	80	572	0.81	-7
醋酸乙酯	77	480	0.90	-4.4
乙醇	79	253	0.79	12
甲苯	111	214	0.87	4.4
甲基异丁基酮	116	164	0.83	13
醋酸丁酯	125	100	0.88	23
二甲苯	138~144	73	0.87	17~25
丁醇	118	36	0.81	35
乙二醇单乙醚	135	24	0.93	49
松香水	150~200	18	0.80	min. 38
环己酮	157	25	0.948	47
乳酸乙酯	154	22	1.030	48
二丙酮醇	168	15	0.936	8.9(开口)





怎样计算混合溶剂中各成分的
相对挥发性？





混合溶剂的挥发有以下关系式：

$$E_T = \sum_{i=1}^N C_i \gamma_i E_i$$

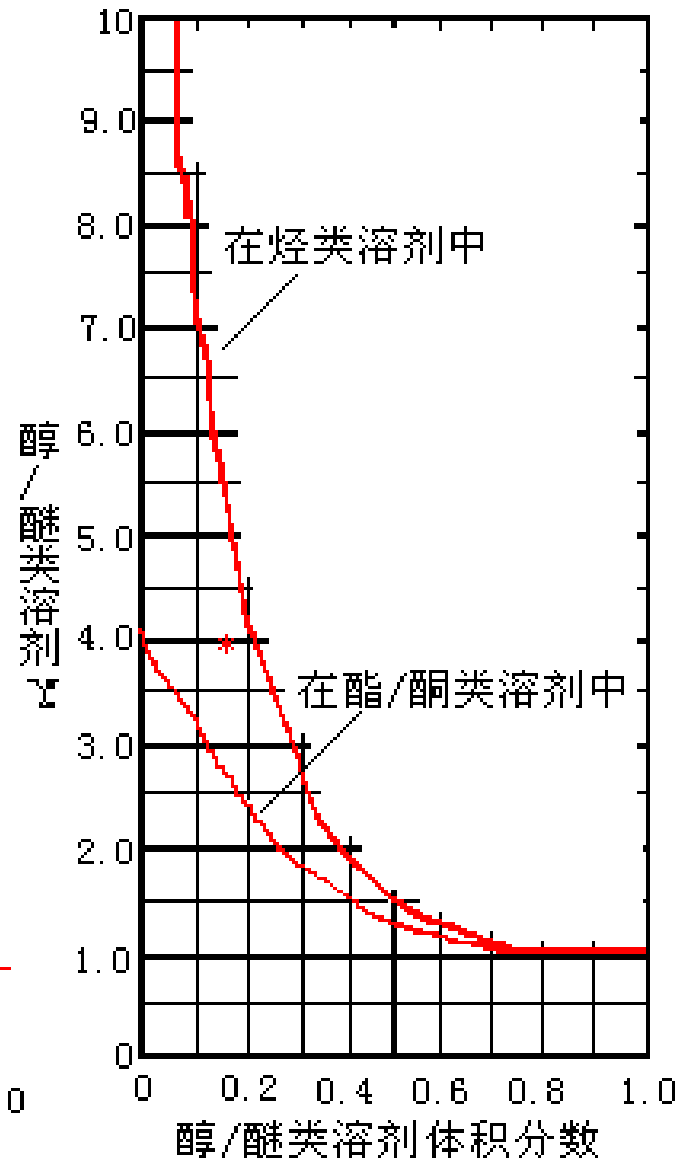
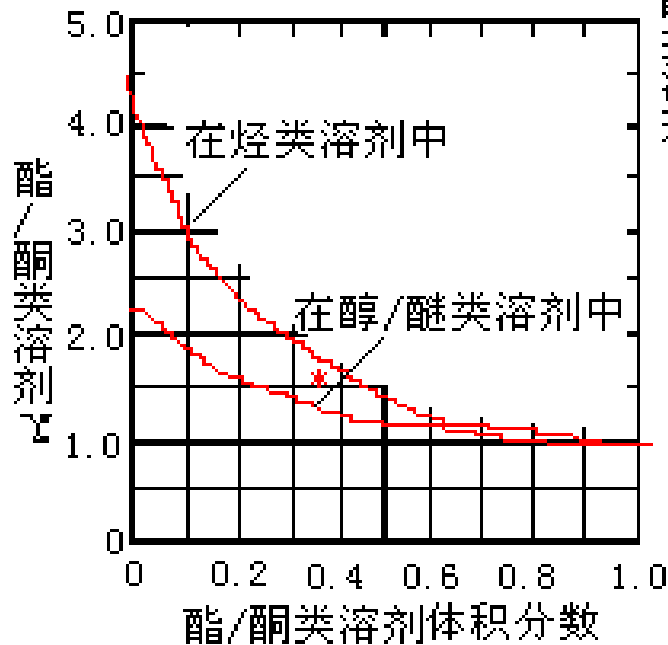
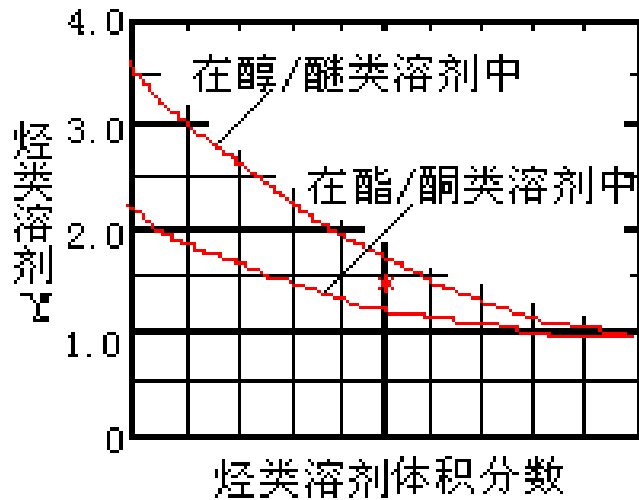
由于混合溶剂非理想，故挥发的溶剂蒸汽组成与混合液组成不一致。

随着挥发进行，液相中某一溶剂可能会减少或富集。为了判断这种变化趋势，将上式改写为：

$$1.00 = \sum C_i \gamma_i E_i / E_T \quad (i=1 \sim n)$$

$C_i \gamma_i E_i / E_T$ 代表着 i 溶剂在气相组成中的相对比率。





溶剂的活度系数





例 已知硝基漆稀释剂组成为：(1)醋酸丁酯35%，(2)甲苯($E_v=200$)50%，(3)乙醇($E_v=170$)10%，(4)丁醇($E_v=40$)5%，均按体积计。试分析挥发时体系的组成变化。

解：由图查得活度系数分别为1.6、1.4、3.9和3.9。则：

$$\begin{aligned} E_T &= (0.35 \times 1.6 \times 100) + (0.50 \times 1.4 \times 200) + (0.10 \times 3.9 \times 170) + \\ & (0.05 \times 3.9 \times 40) \\ &= 56_{(1)} + 140_{(2)} + 66_{(3)} + 8_{(4)} = 270 \end{aligned}$$

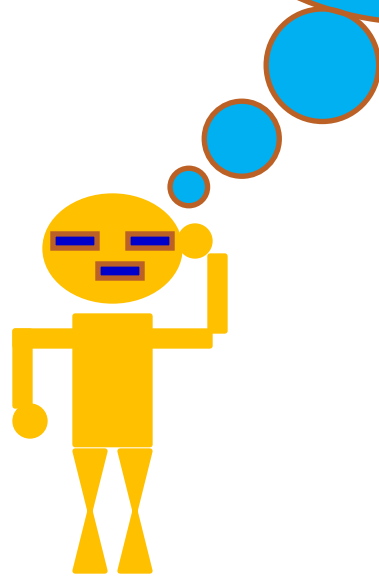
$$\begin{aligned} 1.00 &= 56 / 270 + 140 / 270 + 66 / 270 + 8 / 270 \\ &= 0.21_{(1)} + 0.52_{(2)} + 0.24_{(3)} + 0.03_{(4)} \end{aligned}$$

结果表明醋酸丁酯在蒸汽相的浓度低于起始混合溶剂中的浓度($0.21 < 0.35$)，随挥发进行，它将富集，而甲苯与乙醇组成的稀释剂将先期挥发，混合溶剂的溶解力将不断增强，对防止针眼、缩孔和发白均有利。





怎样判定一混合溶剂是否适
宜用作涂料稀释剂？





第四节 涂料常用溶剂种类

1. 烃类溶剂 Aliphatic Hydrocarbon Solvents/Aromatic Solvents

- 脂肪烃：200#溶剂汽油,亦称松香水(mineral spirits),沸程在150~190℃。含20%芳烃溶剂的溶解性增强,由于其沸点和挥发性类似松节油, 又称矿质松节油。
- 芳烃溶剂：二甲苯、甲苯、苯、200#煤焦油及重质苯等,溶解性比脂肪烃大。

高沸点芳烃溶剂是重芳烃精馏后各窄馏程产品, 例如:

Solvesso100含80% C_9 芳烃

Solvesso150为 C_{10} ~ C_{11} 芳烃

Solvesso200主要是二甲基萘





高沸点芳烃溶剂：

对醇酸树脂的溶解力比二甲苯低，主要用于降低成本；

对丙烯酸树脂、氨基醇酸树脂、丙烯酸改性醇酸树脂都有较强溶解力；

对于烘烤型涂料，溶解力强、挥发适宜、改善后期流平性，使涂膜更平整光亮。

轻煤焦油亦称石脑油，沸程在 $120\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，它们主要用在厚浆型煤焦沥青长效防腐蚀涂料中。





2. 酯类溶剂 Ester Solvents

溶解力较强，主要有醋酸乙酯、醋酸丁酯、醋酸戊酯、乳酸乙酯等。醋酸丁酯的挥发性适中，用量大；乳酸乙酸的沸点高、挥发慢，用于改善流平性。

高碳醇醋酸酯，如醋酸己酯（Exxate600）、醋酸庚酯（Exxate700）、醋酸癸酯（Exxate1000），是高沸点溶剂，具有烃类溶剂的性质，又有较高的溶解性，用于提高静电喷涂时闪光漆的电阻率。高碳醇醋酸酯溶剂也可用于代替高沸点酮类溶剂和醇醚醋酸酯溶剂抗发白，且在涂膜中的最终释放性也较快。

丁二酸、戊二酸和己二酸二甲酯，具有醇醚类溶剂相似的溶解力，但成本低、无光化学反应并可生物降解，其混合溶剂用于卷材涂料、200℃烘烤涂料、或烘烤面漆等，改善流平性、光泽度、雾影、缩孔等问题。





3. 酮类溶剂 Ketone Solvents

丙酮、甲乙酮、环己酮、甲基异丁基酮等，溶解力强。其中丙酮和甲乙酮挥发性大，甲基异丁基酮挥发性稍慢。环己酮的挥发性最慢，常用于改善流平性，但有一种难闻的气味，实际上没有甲基异丁基酮用得那么多，在改善流平性时一般多采用二丙酮醇。

4. 醇类溶剂 Alcohol Solvents

乙醇和丁醇。醇类溶剂对含有亲核基团的树脂有溶剂化作用，即氢键作用。它们对大多数合成树脂没有单独溶解性，但具有潜在溶解力，称之助溶剂。

乙醇多用作聚乙烯醇缩丁醛及醇溶性酚醛树脂的溶剂。

丁醇挥发性较慢，溶解性不如乙醇，故常用作助溶剂使用，并能防止针孔、橘皮及快干挥发性涂料的发白，改善对颜料的润湿性。另外，丁醇是氨基树脂的良溶剂。





5. 醇醚类溶剂 Alcohol Ether Solvents

乙二醇乙醚、乙二醇丁醚、二缩乙二醇乙醚等，统称为溶纤剂，有一定毒性。

丙二醇醚称为卡必醇，无毒性，用于替代溶纤剂。

它们同醇类溶剂一样，主要作为助溶剂。例如，丁基溶纤剂能将硝基漆的流平性和光泽度提到最高，又是最好的抗白剂。

溶纤剂、卡必醇及其它们的醋酸酯，都是挥发性很慢的溶剂，常用来调整涂料溶剂的挥发性，可作流平剂使用。

如乙二醇丁醚、二缩乙二醇乙醚，可防止烘漆烘烤时溶剂瞬间挥发造成的气孔，即防爆孔。对于约200℃烘烤的卷材涂料，则采用毒性低的丁二酸、戊二酸和己二酸二甲酯的混合溶剂，它具有醇醚类溶剂相似的溶解力，但成本低、无光化学反应并可生物降解。





3-乙氧基丙酸乙酯，慢挥发溶剂，改善烘漆或挥发性涂料的缩孔、平整性、雾影和发白，及最终干阶段的溶剂释放性。由于溶剂极性的降低，同高碳醇醋酸酯一样，提高了涂料的润湿性和涂膜附着力。

6. 2-硝基丙烷溶剂

溶度参数10.7，相对挥发速度（120）与醋酸丁酯相当，也有一定的应用。





基本概念、定义和重要英文词汇

溶剂 Solvent

助溶剂 Aid Solvent

稀释剂 Thinner

溶度参数 Solubility Parameter

溶度参数的最重要应用——溶解性判别

溶剂挥发性计算

涂料混合溶剂选择！

常用涂料溶剂



第五章 助剂

👉 颜料分散剂

Wetting Agent And Dispersants

👉 流变剂

Rheology Agent

👉 流平剂

Levelling/Flow Agent

👉 消泡剂

Defoamer

👉 光稳定剂

UV Stabilizer And Anti-oxidant

👉 增塑剂

Plasticizers

👉 催干剂

Driers



- 1) 如何用溶度参数来确定不同物质间的相容性?用 δ 判断溶剂对树脂的溶解性时, 是否两者的总溶度参数相等必相溶?说明原因。
- 2) 试计算EA/St/AN/Ita=62:30:6:2(mol)的丙烯酸树脂的溶度参数。它的耐油性如何?
- 3)*已知甲苯、氯仿、甲醇、正己烷的几个参数如下表。聚苯乙烯分别用甲苯和氯仿配成0.3g/100ml溶液。25°C下分别用甲醇或己烷滴定到浊点。求聚苯乙烯的溶度参数。

溶剂	甲苯	氯仿	甲醇	正己烷
δ	8.8	9.7	14.5	7.3
M	92.13	50.48	32.04	86.17
$\rho(25^\circ\text{C})$	0.8669	1.4832	0.7914	0.6580
5ml甲苯溶液需滴定剂体积, ml			1.63	5.71
5ml氯仿溶液需滴定剂体积, ml			1.15	7.90





4) 已知醋酸丁酯是硝化棉的良溶剂。试问甲乙酮、乙醇、烃类稀释剂按什么比例混合能与醋酸丁酯匹配?若只用乙醇和烃溶剂混合是否适合?

溶剂	δ	δ_d	δ_p	δ_h
醋酸丁酯	8.5	7.7	1.8	3.1
甲乙酮	9.3	7.8	4.3	2.5
乙醇	13.0	7.7	4.4	9.5
烃类稀释剂	8.0	8.0	0.2	0.3

5) 溶剂的挥发性跟哪一项特性有直接的关系?温度对挥发速率的影响作用如何?

6) 已知硝基漆稀释剂组成如下: 醋酸丁酯:醋酸乙酯:甲苯:丁醇 = 30:21:41:8。试利用表4-8和图4-1数据计算该混合溶剂在15°C、25°C和35°C挥发时的组成变化趋势。

