

溶度参数

及其在涂料工业中的应用

刘大壮 王兆勤 编著

溶度参数及其在涂料 工业中的应用

刘大壮 王兆勤 编著

海洋出版社

2008 年·北京

内 容 提 要

溶度参数是涂料工作者和高分子工作者知识结构中不可缺少的内容,本书结合溶液理论、高分子物理和涂料等几个方面的知识,系统地介绍了溶度参数的来龙去脉。本书可供从事涂料、高分子工作的工作者、工程师参考,也可作为在校大学生和研究生学习相关课程的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

溶度参数及其在涂料工业中的应用/刘大壮,王兆勤编著.

—北京:海洋出版社,2008.8

ISBN 978-7-5027-7105-8

I. 溶… II. ①刘… ②王… III. 溶度积-应用-涂料-化学工业 IV. TQ63

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 137963 号

责任编辑:杨传霞

责任印制:刘志恒

海洋出版社 出版发行

<http://www.oceanpress.com.cn>

北京市海淀区大慧寺路8号 邮编:100081

北京画中画印刷有限公司印刷 新华书店发行所经销

2008年8月第1版 2008年8月北京第1次印刷

开本:880mm×1230mm 1/32 印张:7.375

字数:200千字 定价:32.00元

发行部:62147016 邮购部:68038093 总编室:62114335

海洋版图书印、装错误可随时退换

前 言

溶度参数理论是涂料行业的基本理论之一。它可以帮助涂料树脂选择良溶剂,以便溶解;也可以帮助我们选择不良溶剂,以便寻找能够耐溶剂溶蚀的高分子材料;溶度参数还可以帮助我们考虑哪两种树脂能够相容,以便共混复配以及帮助我们考虑哪种单体或高聚物可以溶解到哪一种溶剂中以便在溶液中进行接枝或化学改性。因此,溶度参数是涂料工作者必须了解的内容之一。

溶度参数是研究非电解质溶液的基本理论之一。溶质和溶剂可以分别是小分子,也可以是大分子。事实上,溶度参数本来是计算互溶小分子气相的正偏差而提出的,以后逐渐发展到涂料行业中。高分子溶液理论以及溶度参数理论虽然不是涂料行业发展起来的,但却成了涂料行业重要的基础理论知识。反过来说,涂料的理论研究进展对高分子理论的发展也有相当的促进作用。例如 Hansen 的三维溶度参数本是在涂料杂志发表的,但是很快被高分子其他行业所接受,塑料、橡胶树脂虽不用在涂料行业,但报道其溶度参数却是一项重要的基础工作。因此本书在介绍这些相关理论时,未完全限制在涂料行业。

当前,在高分子物理专著中,溶度参数放在相关高分子溶解的理论中,并没有系统阐述溶度参数的来源和使用。涂料理论方面的书大部分来源于高分子物理的相关内容,因此,都没有从溶度参数的角度进行系统的讨论。长期在涂料行业工作的工作者认识到溶度参数的重要,希望有一本书以溶度参数为主线,讲清溶度参数的来龙去脉,从涂料角度介绍它的应用和发展以及在其他相邻行业中应用的

大体方法。本书正是为了这个目的而编写的。书中阐述了溶度参数的概念和物理意义,溶度参数的测定和估算方法以及溶度参数在涂料配方设计中的应用,希望对涂料界、高分子界以及相关行业的同仁有所裨益。

本书作者之一刘大壮教授是博士生导师,指导研究生进行涂料开发的理论研究工作,在国内外著名杂志上发表论文多篇。本书作者之一王兆勤是教授级高工,从事涂料技术开发性研究,获得过化工部和广东省科学技术进步奖、国家专利,也发表过相关论文。为了取得涂料界同行的意见,在本书初稿完成之后,特请陈义芳教授和孙绍晖博士阅读并提意见。在本书的定稿中,不少修改都是按他们的意见进行的。还要说明,在本书成文过程中,高振、刘立考等做了许多工作,在此一并致谢。

最后,书中有些图和例子是根据相关书中的内容制作的,在此谨对原作者表示感谢。有一些图或例子是作者根据阐述的需要而制作,也是首次发表的。在此一并说明。参考文献列在每章之后,目次中没有逐一列出。

刘大壮 王兆勤

目 次

第 1 章 绪论	1
1.1 涂料	1
1.2 涂料的成膜	2
1.3 成膜物质的组成	3
1.4 涂料的使用和溶度参数	5
第 2 章 涂料树脂的合成——聚合	8
2.1 涂料树脂的性能和分子量的关系	8
2.2 加成聚合	10
2.3 逐步聚合	13
2.4 聚合物的化学反应	16
2.5 分子量分布	17
2.6 玻璃化温度	18
第 3 章 涂料树脂溶液的一般性质	20
3.1 高聚物的溶解	20
3.2 溶液的黏度	21
3.3 表面张力	23
3.4 溶液中溶剂的挥发	24
3.5 常用溶剂	28
第 4 章 正规溶液与溶度参数	34
4.1 溶解与热力学	34
4.2 理想溶液	34
4.3 非理想溶液	35

4.4	超额性质	37
4.5	Hildebrand 理论	37
4.6	碘的溶度参数和相关气液平衡的计算	40
4.7	溶度参数相近则可互溶的原则	42
4.8	部分相溶的液体	45
4.9	相似相溶	48
4.10	溶度参数和极性	49
4.11	计算实例	50
4.12	晶体在溶剂中的溶解度	52
第 5 章	溶度参数在高聚物 - 溶剂体系的应用	55
5.1	高聚物的临界共溶温度和良溶剂	55
5.2	聚合物在溶液中的密度	56
5.3	聚合物的溶度参数	58
5.4	内聚能密度	60
5.5	溶度参数的单位	61
5.6	溶剂的溶度参数	62
5.7	表面张力和溶度参数的关系	64
第 6 章	高分子溶液热力学	66
6.1	似晶格模型	66
6.2	高分子溶液的混合熵	68
6.3	高分子溶液的混合热	69
6.4	高分子溶液的混合自由能和化学位	70
6.5	化学位与相分离	70
6.6	临界共溶温度对应的聚合度	73
6.7	判别是否可溶的溶度参数差值	75
6.8	高聚物在溶剂中是否溶解的浓度标准	76
第 7 章	高聚物溶度参数的测定	80
7.1	高聚物的溶度参数	80

7.2	稀释比	81
7.3	混合溶剂的溶度参数和高聚物溶度的参数	83
7.4	Suh 关于浊度滴定的研究	85
7.5	溶胀法测定交联聚合物的溶度参数	86
7.6	特性黏数法测定溶度参数	88
7.7	甲基乙烯基硅橡胶溶度参数的测定	93
7.8	高聚合度聚氯乙烯的溶度参数	95
7.9	反相色谱法	96
7.10	一些聚合物的摩尔体积和溶度参数	97
7.11	一些增塑剂的溶度参数	99
第 8 章	基团加和法估算溶度参数	102
8.1	基团贡献法估算摩尔体积的可行性	102
8.2	玻璃态高聚物摩尔体积的估算	103
8.3	据基团贡献法计算蒸发能	105
8.4	Fedors 的摩尔蒸发能和摩尔体积	106
8.5	摩尔引力常数	107
8.6	Van Krevelen 和 Hoy 的摩尔引力常数	108
8.7	计算举例	110
8.8	估算的准确度	110
8.9	沉淀聚合和均相聚合	112
8.10	柴油中加入二甲醚	113
第 9 章	二维溶度参数	118
9.1	PPESK 的溶度参数和溶解情况	118
9.2	分子间作用力	119
9.3	溶度参数和氢键力	123
9.4	Lieberman 对氢键力的修正	126
9.5	极性分数法	137

第 10 章 三维溶度参数	139
10.1 三维溶度参数	139
10.2 溶剂的色散溶度参数分量	140
10.3 溶剂三维溶度参数数据表	142
10.4 树脂三维溶度参数的求取方法	148
10.5 测定和计算举例	153
10.6 关于氯化聚丙烯相对溶解度的讨论	155
10.7 氯化聚丙烯与各种溶剂的相互作用参数	157
10.8 三维溶度参数再简化为二维	157
10.9 三维溶度参数和一维溶度参数的关系	160
10.10 用三维溶度参数估计 HPVC 的耐溶剂性能	161
第 11 章 根据分子结构估算三维溶度参数	164
11.1 根据分子结构估算三维溶度参数	164
11.2 对砷基和 1,2,4 三甲苯基团贡献值的补充	168
11.3 土壤中有机农药含量的测定	170
第 12 章 分子量对溶度参数的影响	172
12.1 分级的一般原理	172
12.2 氯化聚丙烯的分级	173
12.3 Mark - Houwink 方程	174
12.4 分子量对溶度参数的影响	176
12.5 分子量对缩聚型聚合物的溶度参数的影响	177
12.6 油度与醇酸树脂溶度参数的关系	179
第 13 章 溶度参数的进一步研究	187
13.1 Wiehe 的二维溶度参数	187
13.2 刘国杰的新溶度参数	190
13.3 四维溶度参数	192
第 14 章 高聚物间的相容性	194
14.1 引言	194

14.2	两种涂料树脂相容性的表征方法·····	195
14.3	晶格模型·····	196
14.4	相分离条件与分子量的关系·····	198
14.5	分子量对相容性的影响·····	200
14.6	氯化聚丙烯和醇酸树脂的相容性·····	201
14.7	红外光谱法研究树脂相容性·····	204
第 15 章	附着力 ·····	207
15.1	涂料和被涂饰表面间的附着力·····	207
15.2	聚合物共混物的界面·····	207
15.3	胶黏剂与塑料间的附着力·····	209
15.4	PET 胶黏剂的开发·····	210
15.5	胶黏剂与金属间的附着力·····	213
15.6	真空镀膜与溶度参数·····	213
第 16 章	自分层涂料 ·····	215
16.1	自分层涂料的概念和应用·····	215
16.2	溶度参数理论对形成自分层涂料的预测·····	217
16.3	自分层涂料形成的机理·····	218
16.4	丙烯酸树脂与环氧树脂的相容性·····	220

第1章 绪 论

1.1 涂 料

可以采用不同的施工工艺涂覆在物体的表面上,形成黏附牢固、具有一定强度、连续的固态薄膜的材料称为涂料。这样形成的膜通称涂膜,又称漆膜或涂层。对于所形成的涂膜来说,涂料是涂膜的半成品,只有经过施工到被涂物件表面上形成涂膜以后,才能表现出其作用。因此,涂料工艺,既应该包括涂料成膜物质的合成、涂料的制备,也应该包括形成涂膜的施工工艺。通常所谓的涂料,实际上也包括这几个部分^[1]。涂料是通过涂膜而起作用的。在英语中,涂料也称为 coating,它的本意就是外套、外衣,从这里也可以帮助我们了解涂料的含义^[2]。

涂料在被涂物体上形成涂膜以后,既可以起到装饰作用,也可以起到防护作用,还可以起到电绝缘、导电、屏蔽电磁波、防静电、防霉、杀菌、防海洋生物等特殊功能的作用。在日常生活中,涂料的应用可以说比比皆是。墙体内外的粉刷,桌子、家具的表面,计算机、复印机的表面,汽车的外表面和内部零件,无不需涂料进行表面装饰。从工业上说,管道的防腐、船体及构件的防腐和装饰等也离不开涂料。因此,涂料已经成为我们生活或工业不可缺少的部分。

由于早期的涂料多以植物油、大漆为主要原材料,所以早期不叫涂料而称油漆。随着化学工业的发展,合成树脂在涂料工业中的用量已大大超过了植物油和大漆等的用量。以合成树脂为成膜物质的

品种也大大超过了以植物油、大漆等天然树脂为成膜物质的品种,所以把油漆改称涂料更合适,也更科学。

涂料的人工合成是从醇酸树脂开始的。由多元醇与多元酸缩聚生成树脂早已为人们所熟知。Berzelius 于 1847 年用酒石酸与甘油缩合制成第一个合成聚酯。1901 年 Watson Smith 首次由苯酐和甘油制成硬脆、玻璃状聚合物。美国通用电气公司于 1912 年投入许多人力对此反应进行研究,指出如苯二甲酸酐部分用一元酸如油酸取代,则产物将比原来的柔韧,而且在低毒的脂肪烃溶剂中具有良好的溶解性。1927 年通用电气公司的 Kinenle 开发了含不饱和脂肪酸的苯二甲酸-甘油酯。从此醇酸树脂在涂料工业中得到了应用,涂料工业也由此开始摆脱了干性油与天然树脂拼合熬炼的方法,走向了化学法生产的新纪元。现在,涂料的成分主要是由高聚物构成的。20 世纪 30 年代,Carothers 和 Flory 对高分子化学和高分子物理进行了深入的研究,为高分子科学的发展奠定了基础,也为现代涂料的发展奠定了基础。

1.2 涂料的成膜

液态涂料施工到被涂物件表面后形成了可流动的液态薄层,通称为“湿膜”,它要按照不同的机理,通过不同的方式,变成固态的连续的“干膜”,才得到需要的涂膜。这个由“湿膜”变为“干膜”的过程通常称为“干燥”或“固化”。干燥或固化过程是涂料成膜过程的核心阶段。所以,涂料的成膜包括将涂料施工在被涂物件表面和使其形成固态的连续的涂膜两个过程。

液态涂料从“湿膜”变成“干膜”,首先发生了形态的变化,即从能流动的液态逐步变为不易流动的固态,所发生的变化也就是流动性或黏度的变化。根据施工方法的不同,涂料通常施工黏度约在 $0.05 \sim 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 之间,但是在形成干膜以后,即通常所说的达到涂膜

“全干”阶段时,这时的黏度至少要达到 $1 \times 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上。

简单地说,根据涂料中树脂基料的性质,干燥成膜可以分为物理干燥和化学干燥两类。对于溶剂型涂料而言,物理干燥主要是靠溶剂的挥发和分子链缠结成膜。在成膜过程中组成和结构不发生变化,成膜物质与涂膜的组成和结构相同,所以也把这类物质称为非转化性物质。它们具有热塑性,受热软化,冷却后又变硬。大多具有可溶性。例如天然聚合物加工产品如硝基纤维素、氯化橡胶、合成线性高聚物如聚氯乙烯树脂等。化学干燥则是在室温或高温下通过化学交联反应形成三维网状结构的涂膜,在成膜过程中其组成和结构发生了变化,在溶剂挥发的同时,形成与原来的组成和结构不相同的涂膜。由于经过了化学反应,所以称为化学干燥,也称为转化型成膜。例如:来源于植物油脂的干性油或半干性油;天然漆和漆酚,它们是在氧或其他基团参与下,经化学反应由线型变为体型高分子物质。这种物质不溶于溶剂,也不能熔化,形成的三维网状薄膜覆盖在基材表面上。由于三维网状膜的形成是在涂刷以后,所以这类化学干燥涂料使用的聚合物的聚合度大多比较低,是平均聚合度为 $5 \sim 15$ 的齐聚物,相对于涂膜成品来说,它们是预聚物。预聚物通过交联,形成三维网状的涂膜,如酚醛树脂、醇酸树脂、聚氨酯、环氧树脂等。

1.3 成膜物质的组成

涂料要经过施工在物件表面上形成薄膜,因而涂料的组成中就包含了完成施工过程和组成涂膜所需要的各种组分。从大的类别上说,它包括成膜物质、颜料、溶剂和助剂四个部分。其中成膜物质是最主要的,它对涂料和涂膜的性质起到决定的作用。

我国从1966年起采用以涂料成膜物质为基础的分类方法。在国家标准中,将成膜物质分为17种类型^[3](见表1.1,列在表1.1的前17项)。涂料行业中常常将以商品形式出售的涂料用辅助材料

如稀释剂、催干剂、固化剂、脱漆剂等列为第 18 类,命名为辅助材料(见表 1.1)。

表 1.1 成膜物质分类表

编号	成膜物质类别	主要成膜物质
1	油脂	天然植物油、动物油(脂)、合成油等
2	天然树脂	松香及其衍生物、虫胶、乳酪素、动物胶、大漆及其衍生物等
3	酚醛树脂	酚醛树脂、改性酚醛树脂等
4	沥青	天然沥青、(煤)焦油沥青、石油沥青等
5	醇酸树脂	甘油醇酸树脂、季戊四醇醇酸树脂、其他醇类的醇酸树脂、改性醇酸树脂等
6	氨基树脂	三聚氰胺甲醛树脂、脲(甲)醛树脂等
7	硝酸纤维素(酯)	硝酸纤维素(酯)
8	纤维素酯、纤维素醚	乙酸纤维素(酯)、乙酸丁酸纤维素(酯)、乙基纤维素、苄基纤维素等
9	过氯乙烯树脂	过氯乙烯树脂
10	烯类树脂	聚二乙烯乙炔树脂、聚多烯树脂、氯乙烯共聚树脂、聚乙酸乙烯酯及其共聚物、聚乙烯醇缩醛树脂、聚苯乙烯树脂、含氟树脂、氯化聚丙烯树脂、石油树脂等
11	丙烯酸树脂	热塑性丙烯酸树脂、热固性丙烯酸树脂等
12	聚酯树脂	饱和聚酯树脂、不饱和聚酯树脂等
13	环氧树脂	环氧树脂、环氧酯、改性环氧树脂等
14	聚氨酯树脂	聚氨(基甲酸)酯树脂
15	元素有机化合物	有机硅树脂、有机钛树脂、有机铝树脂等
16	橡胶	氯化橡胶、环化橡胶、氯丁橡胶、氯化氯丁橡胶、丁苯橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶等
17	其他	以上 16 类没有包括的成膜物质,如无机高分子材料、聚酰亚胺树脂、二甲苯树脂等
18	辅助材料	如稀释剂、催干剂、固化剂、脱漆剂等

1.4 涂料的使用和溶度参数

通常,把高聚物或单体能否完全均匀分散在溶剂中称为溶解或相溶,把固相中一种高聚物与另一种高聚物能否相互均匀分散称为相容。在涂料中,溶解或相容都是很重要的。而溶度参数则是研究相溶或相容的有力工具。因此,溶度参数是必须要了解的内容。

作为一层涂覆的薄膜,有几个问题必须考虑。第一,涂膜需要比较薄,通常是将涂料溶解到溶剂中,再将溶剂涂刷到被涂物质的表面,待溶剂挥发完后,将涂料的薄层留在被涂物体的表面。因此,涂料施工时首先要寻找一种可以很好溶解涂料树脂的溶剂,将溶剂溶解后涂刷在被涂物的表面上,待溶剂挥发后将涂膜留在基材表面上。现在,涂料大都是由高分子物质组成的,根据特定高聚物的性质,有的溶剂可以溶解,有的溶剂不可溶解,因此,将涂料溶解在溶剂中就需要寻找良溶剂,这涉及大分子高聚物在小分子溶剂中溶解的问题。在溶剂溶解大分子涂料时,常常需要用到混合溶剂。我们知道,不是任意两种物质混合都能互溶,只有可以互溶的小分子溶剂混合才能互溶,因此,这又涉及小分子间互溶的问题。第二,为了改善涂料的性能,将不同聚合物的性质取长补短,需要将不同高聚物混合起来,就是所谓冷拼。但是,要冷拼并不那么容易,一般只有高聚物之间相容才能在混合干燥后形成均匀而透明的涂膜。因此必须考虑高聚物之间的相容性。因为涂料是无定形物质,属于过冷液体,因而所涉及的实际上是液体溶于液体的问题,不过这种互溶发生在大分子与大分子之间。第三,当冷拼不成时,需要化学改性。改性是在一定温度下进行化学反应,有时也称为热拼。在溶液中反应是一种常用的方法。这就要求反应物(高聚物或单体)在溶剂中能够溶解。小分子的单体在溶剂中的溶解属于小分子溶于小分子的问题,大分子的涂料树脂溶于小分子的溶剂属于大分子在小分子溶剂中溶解的问题。

种种问题表明,在涂料研究中,涉及小分子与小分子间的互溶问题、小分子与大分子间的互溶问题、大分子与大分子间的互溶问题,与通常只研究小分子间的互溶相比要复杂一些。

研究溶解早已被人们关注,在化学热力学方面建立了许多不同的理论。经过对多种理论的对比,人们发现,如果将高分子溶液理论与热力学上的溶度参数理论结合起来,就能解决许多涂料研究中的问题^[4]。于是,溶度参数理论在涂料行业中的应用很快发展起来。如果溶度参数用 δ 表示, ΔU 或 E 表示1 mol 液体变为气体的蒸发能, V 是其摩尔体积,则溶度参数的定义为

$$\delta = \left(\frac{\Delta U}{V} \right)^{1/2} \quad (1.1)$$

如果两种物质的溶度参数比较接近则此两种物质可以互溶,如果两种物质的溶度参数差别较大则不能互溶。这就很容易据溶度参数辨别两种物质是不是可以互溶。为了对两种物质是否可溶预测得更准确一些,后来又有很多发展。这些发展很多是从涂料的溶解出发研究的,反过来又影响到高分子行业的发展。例如,三维溶度参数本是 Hansen^[5]研究涂料时建立的,现在已广泛被高分子行业所接受,作为高分子材料的塑料或橡胶,也要知道它的三维溶度参数。溶度参数成了表述两种物质是否可以互溶的基本参数。

因此,溶度参数对于涂料行业来说是重要的理论之一,几乎所有涂料的相关书中都会讲到它。但是,在这些相关的书籍中,系统地专门从涂料角度讨论溶度参数的书实在太少。只有将化学热力学、高分子物理和涂料等结合起来,才能弄清楚溶度参数的真正含义,了解溶度参数近年来的发展。

参 考 文 献

- [1] 涂料工艺编委会编. 涂料工艺[M]. 北京:化学工业出版社, 1997
- [2] 武利民. 涂料技术基础[M]. 北京:化学工业出版社, 1999

-
- [3] 徐秉恺,徐赢钰,虞红强.实用涂料手册[M].上海:华东理工大学出版社,2002
 - [4] 胡英,陈学让,吴树森.物理化学(上册)[M].北京:人民教育出版社,1979
 - [5] Charles M. Hansen. The Three Dimensional Solubility Parameter – Key to Paint Component Affinities: I Solvents, Plasticizers, Polymers, and Resins [J]. Paint Technology, 1967, 39(505): 104 – 117