

[加拿大] George Wypych 主编



Handbook of Solvents

溶剂手册

范耀华 王光坝 邓春森 等译

中国石化出版社

溶 剂 手 册

[加拿大] George Wypych 主编

范耀华 王光坝 邓春森 等译

中国石化出版社

内 容 提 要

本书系统地介绍了正确选择和使用溶剂的理论和实践经验,论述了使用溶剂的好处和风险性。全书共有 25 章,主要内容有使用溶剂的基本原理;溶剂的分类、制造方法和在各种工业中的用途;物质在溶剂中的溶解度;溶质和溶剂间的相互作用;溶剂对聚合体系的影响;混合溶剂;溶剂对电子性质和化学反应影响;溶剂检测和分析的标准和特殊方法;溶剂对环境的影响和对人体的有毒影响;溶剂的回收和循环;溶剂的最新发展趋势,特别是用安全的溶剂替代有毒的溶剂和相应的新工艺过程的发展等。

本书内容丰富,具有较高的实用性,是从事溶剂的制造、使用、储运和销售的技术人员的必备工具书,也是从事和关心环境保护、卫生保健、安全生产的人士以及大专院校有关专业的教师和学生的参考书。

著作权合同登记 图字:01-2001-4165 号

Handbook of Solvents

By George Wypych

Copyright © chemTec Publishing, 38 Earswick Drive, Toronto, Ontario M1E 1C6, Canada

All rights reserved. No part of this book may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording or by any information storage and retrieval system, without permission in writing from the Proprietor.

中文版权(2001)为中国石化出版社所有。版权所有,不得翻印。

图书在版编目(CIP)数据

溶剂手册/[加拿大]伟丕(Wypych, G.)主编;范耀华等译.
—北京:中国石化出版社,2003
ISBN 7-80164-320-8

I. 溶… II. ①伟…②范… III. 溶剂-手册
IV. TQ413-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 108813 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

北京大地印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 16 开本 83.75 印张 2141 千字 印 1—2500

2002 年 12 月第 1 版 2003 年 6 月第 1 次印刷

定价:180.00 元

序 言

虽然化学工业可以追溯其根源到古代，但它是在工业革命时期开始成为真正的工业和开始使用日益增多的化学知识作为生产其他工业和消费者需要的产品的科学和技术。这些工业成就导致合成了许多新的化学品。在早期这些以前未知的材料只以低浓度存在，现在却以高浓度形式大量地与人们接触。人们很少或根本不知道这些材料对他们的身体、河流和海洋、大气和土地中的天然的生物和物理过程的影响。

直到 19 世纪末，化学工业还没有提出这些问题，最近化学工业才开始对公众批评和政治压力做出反应。旨在保护生活质量的法律限制针对的是健康、安全和寿命问题及环境。溶剂始终是化学工业的主要支柱，因为溶剂的用途广泛和生产量大，它们在全世界受到立法界的特别关注。限制的范围从完全禁止生产和使用到限定溶剂在空气中的蒸气浓度。因为任何一种专断的测量，一些溶剂受到不公正指责。但是，如果不充分了解危险，在安全方面肯定要出错，这是没有问题的。根据溶剂的特殊性质来区别对待它们也是正确的。

本书打算为更好理解在选择和使用溶剂中所涉及的原理创造条件。本书的意图是提供有助于识别与特定的溶剂有关的危险和益处的信息。本书想要帮助配方设计师选择理想的溶剂，安全调度员保护他的同事，立法者提出合适的和在技术上正确的限制及学生正确评价与今天可用的千余种溶剂有关的令人惊异的各种各样的性质、用途和危险。

就手册的特性而言，它是用来提供有关该学科的权威信息。在这里，虽然我们同意这是一个目标，但是我们试图减小那些内容太窄以致不能做出决定的信息的影响。

在过去已出版了许多有关溶剂的优秀图书，在本书中参考了其中的许多内容。但是所有这些书都没有给出有关溶剂使用所有方面的综合评述。利用内容广泛的数据是评价溶剂的一个基本部分，这样的图书的一个特点是提供充满数据的大量表格，书中 50%~90% 内容是数据。这种方法似乎忽略了手册的一个基本要求——提供将数据转化成信息所需要的基础知识、解释和说明，以及帮助读者获得决定选择一个过程或一种溶剂所需要的知识。可惜，为达到提供所需要的数据和基本说明的目的，可能要求一本 4000~5000 页的书。即使这是可能的，大部分数据也会很快地落后于时代。举例说明，定义溶剂安全性的因数，如工人接触溶剂或某些单项毒性检测的阈限值(TLV)可以经常变化。这本书就会是庞大的，为了持续称其是近代的，就应该经常修订。

我们在这里想要做的是给你一本有对溶剂的所有近代信息综合的和广泛的分析的书，然后用其他的媒体介绍关于工业溶剂的支持数据。在一张作为可检索数据库的光盘上提供这些数据。提供了 1140 多种溶剂在 110 个领域中的数据。该存储媒体允许经常修订。如果用书的形式介绍同样的数据，则需要 2000 多页，这超过了至今为止以手册形式所提供的任何数据的规模。

为这样一本书介绍权威性内容的最好方法是由该领域中的专家撰写。本书所组织的知名专家已合作编写了47本书和撰写或共同撰写了数百篇有关他们专业领域的论文。作者们在1999年末和2000年初为本书做出贡献，提供了最新的技术实况。他们非常熟悉他们的专题，使他们能够深刻和详尽地向读者介绍为充分了解该专题是必不可少的信息。

作者们认识到读者在一开始会有差别，他们的任务之一是给各种不同的培训提供以所有人能理解的方式表达的和涉及到溶剂应用所有方面的信息。我们期望来自各种行业、各级政府和研究院的专业人员及学生是感兴趣的读者。读者包括溶剂制造商、含溶剂产品的配方设计师、工业工程师、分析化学家、政府立法机关的成员和他们的参谋、涉及评估溶剂对健康影响的医学专业人员、测定溶剂与土壤和水相互作用的生物学家、环境工程师、制定防护溶剂暴露措施的工业卫生学家、设计废物处理场和补救措施的土木工程师和在有使用溶剂和要求回收溶剂的工艺工业中工作的人们，或许最重要的读者是我们的大学、学院和学校的教师和学生，因为理解带来进步。

上述人群之间合作增长的趋势是明显的，在共享有关共同问题的数据和信息基础上提供相互理解的手段，可以促进这一趋势。我们希望用这本书提供这样的手段。我们不仅论述产品的性能和容易处理的问题，也充分考虑环境和健康问题，力求给出溶剂性能的均衡描述。

有关已知产品和工艺的数据和信息应是理解一种技术的基础，但是技术还有可以在实用性、安全性和在安全协调环境中产生进步和改善的另一方面。这应来自你们，读者。你们的想法和创造性思考将带来这些改善。作者们已将他们的想法揉入本书中，我们希望这些想法将促进可靠和有效地使用溶剂。培根(Francis Bacon)曾写过：“我们创立(学说)的目的是了解事物的起源和神秘运动和扩大人类王国边界以实现所有可能的事情。”

今天几乎没有技术活动不使用溶剂。如果分析，几乎所有的工业，几乎所有的消费产品，几乎我们可以使用的每件东西都被证明含有溶剂或在其加工中使用了溶剂。取消溶剂的需要从来不是一个技术课题。反之，利用我们日益增加的认识和知识，寻找符合我们目标的最安全和最有效的方法。

我应该感谢作者们为以有趣的方式说明这个难题所做的不懈的努力。首先，我想要感谢读者选择本书和鼓励他们利用这些知识使我们的世界变成更好、更适合生活的地方。

George Wypych

2000年8月于多伦多

目 录

第1章 绪论	(1)
参考文献	(3)
第2章 指导溶剂使用的基本原理	(5)
2.1 溶剂对化学体系的影响	(5)
2.1.1 历史概貌	(5)
2.1.2 溶质-溶剂相互作用的分类	(7)
2.1.2.1 静电作用	(8)
2.1.2.2 极化	(9)
2.1.2.3 色散	(9)
2.1.2.4 排斥	(9)
2.1.2.5 特殊的相互作用	(10)
2.1.2.6 疏水的相互作用	(11)
2.1.3 溶剂效应的模拟	(12)
2.1.3.1 计算机模拟	(13)
2.1.3.2 连续介质模型	(14)
2.1.3.3 空穴表面	(15)
2.1.3.4 超分子模型	(16)
2.1.3.5 应用实例	(17)
2.1.4 溶液中的化学反应的热力学和动力学特征	(20)
2.1.4.1 溶剂对化学平衡的影响	(20)
2.1.4.2 溶剂对化学反应速率的影响	(21)
2.1.4.3 应用实例	(22)
2.1.5 溶剂的催化效应	(23)
参考文献	(25)
2.2 溶剂的分子设计	(27)
2.2.1 分子设计和分子群设计	(27)
2.2.2 从预测到设计	(28)
2.2.3 预测方法中的改进	(28)
2.2.4 分子模拟的作用	(29)
2.2.5 设计的模型体系和范例	(29)
参考文献	(31)
附录	(31)
2.3 溶剂的基本物理和化学性质	(32)
2.3.1 相对分子质量和摩尔体积	(32)
2.3.2 沸点和冰点	(33)

2.3.3 密度	(35)
2.3.4 折射率	(35)
2.3.5 蒸气密度和压力	(36)
2.3.6 溶剂的挥发性	(37)
2.3.7 闪点	(38)
2.3.8 燃烧极限	(38)
2.3.9 点火源和自燃温度	(39)
2.3.10 燃烧热(热值)	(40)
2.3.11 熔化热	(41)
2.3.12 电导率	(41)
2.3.12 介电常数(相对介电常数)	(41)
2.3.14 职业暴露指数	(41)
2.3.15 恶臭极限值	(42)
2.3.16 毒性指标	(42)
2.3.17 臭氧消耗和产生潜能	(44)
2.3.18 需氧量	(44)
2.3.19 溶解度	(44)
2.3.20 其他的有代表性的溶剂性质和指标	(45)
第 3 章 生产方法、性质和主要用途	(49)
3.1 定义和溶剂分类	(49)
参考文献	(51)
3.2 溶剂制造方法综述	(52)
参考文献	(55)
3.3 溶剂的性质	(56)
3.3.1 烃类	(56)
3.3.1.1 脂肪族烃类	(56)
3.3.1.2 芳香烃类	(58)
3.3.2 卤代烃类	(59)
3.3.3 含氮化合物(硝酸酯、腈)	(60)
3.3.4 有机硫化物	(61)
3.3.5 一元醇类	(62)
3.3.6 多元醇类	(63)
3.3.7 酚类	(64)
3.3.8 醛类	(64)
3.3.9 醚类	(65)
3.3.10 乙二醇醚类	(66)
3.3.11 酮类	(67)
3.3.12 酸类	(69)
3.3.13 胺类	(70)

3.3.14 酯类	(71)
3.3.15 所有溶剂的比较分析	(72)
3.4 萜烯	(73)
3.4.1 定义和命名法	(73)
3.4.2 萜烯的发现	(74)
3.4.3 概要	(74)
3.4.4 毒性	(74)
3.3.5 阈限值	(75)
参考文献	(76)
第 4 章 控制物质在溶剂中溶解的一般原理	(77)
4.1 简单溶剂的特性	(77)
4.1.1 溶剂的能力	(77)
4.1.2 一维的溶度参数近似法	(78)
4.1.3 多维方法	(84)
4.1.4 Hansen 的溶解度	(86)
4.1.5 三维二元模型	(88)
4.1.6 溶解度的判据	(90)
4.1.7 溶剂体系的设计	(91)
参考文献	(93)
4.2 体系变量对溶解度的影响	(94)
4.2.1 一般考虑的问题	(94)
4.2.2 化学结构	(96)
4.2.3 聚合物的链柔性	(96)
4.2.4 交联	(97)
4.2.5 温度和压力	(97)
4.2.6 根据热力学原理计算溶解度的方法	(99)
参考文献	(100)
4.3 极性溶剂化动力学:理论和模拟	(100)
4.3.1 引言	(100)
4.3.2 溶剂化动力学的连续介电学说	(101)
4.3.3 溶剂化动力学的线性响应学说	(103)
4.3.4 简单的极性溶剂中的溶剂化的数值模拟:模拟模型	(104)
4.3.5 简单的极性溶剂中的溶剂化的数值模拟:结果和讨论	(106)
4.3.6 在复杂溶剂中的溶剂化	(109)
4.3.7 结论	(110)
参考文献	(110)
4.4 聚合物溶液的溶剂活度的测定方法	(111)
4.4.1 引言	(111)
4.4.2 必需的热力学方程式	(113)

4.4.3 实验方法,方程式和数据还原	(116)
4.4.3.1 汽-液平衡(VLE)测定方法	(116)
4.4.3.1.1 VLE测定的实验设备和程序	(117)
4.4.3.1.2 原始数据的还原	(129)
4.4.3.1.3 VLE实验方法的比较	(132)
4.4.3.2 其他的测定方法	(134)
4.4.3.2.1 隔膜式渗透压测定法	(134)
4.4.3.2.2 光散射	(136)
4.4.3.2.3 X射线散射	(139)
4.4.3.2.4 中子散射	(139)
4.4.3.2.5 超离心机	(140)
4.4.3.2.6 冰点降低测定法(溶剂的冰点降低)	(142)
4.4.3.2.7 液-液平衡(LLE)	(142)
4.4.3.2.8 溶胀平衡	(145)
4.4.4 计算聚合物溶液的溶剂活度的热力学模型	(147)
4.4.4.1 在液相中的残余化学势和活度系数模型	(148)
4.4.4.2 由状态方程计算逸度系数	(156)
4.4.4.3 比较和结论	(161)
参考文献	(162)
附录 4.4A	(169)
附录 4.4A 的参考文献	(183)
第 5 章 选定体系的溶解度和溶质的影响	(186)
5.1 聚合物和溶剂的溶度参数的试验测定和计算方法及溶度参数数据	(186)
5.1.1 液体的溶度参数的实验测定	(186)
5.1.1.1 测定蒸发焓的直接方法	(186)
5.1.1.2 测定蒸发焓的间接方法	(186)
5.1.1.3 测定蒸气压力的静态和准静态方法	(187)
5.1.1.4 动态方法	(187)
5.1.2 聚合物的溶度参数的实验测定和计算方法	(188)
参考文献	(192)
5.2 溶度参数的预测	(193)
5.2.1 聚合物的溶度参数	(193)
5.2.2 聚合物中的玻璃化转变	(194)
5.2.2.1 玻璃化转变焓	(194)
5.2.2.2 玻璃化转变时 C_p 的突变	(196)
5.2.3 从热转变焓预测 δ_p	(197)
参考文献	(200)
5.3 计算溶剂和聚合物的溶度参数的方法	(200)
参考文献	(204)

5.4 混合溶剂——改变聚合物溶解度的一个方法	(205)
5.4.1 引言	(205)
5.4.2 溶解度——共溶性现象	(205)
5.4.3 新的共溶剂效应(溶解度)	(209)
5.4.4 三元体系的热力学描述(选择性吸附的缔合平衡理论)	(210)
5.4.5 选择性吸附与聚合物结构的关系:选择性吸附与聚合物的相对分子质量及立构规整度的关系	(212)
参考文献	(213)
5.5 混合溶剂体系中溶剂效应的唯象的学说	(215)
5.5.1 引言	(215)
5.5.2 学说	(216)
5.5.2.1 原理	(216)
5.5.2.2 溶质间效应:溶质-溶质相互作用	(216)
5.5.2.3 溶剂效应:溶质-溶剂相互作用	(217)
5.5.2.4 一般的介质效应——溶剂-溶剂相互作用	(218)
5.5.2.5 总的溶剂效应	(218)
5.5.3 应用	(219)
5.5.3.1 溶解度	(219)
5.5.3.2 表面张力	(221)
5.5.3.3 电子吸收光谱	(223)
5.5.3.4 络合物的生成	(224)
5.5.3.5 化学动力学	(226)
5.5.3.6 液相色谱法	(228)
5.5.4 解释	(228)
5.5.4.1 模糊点和反常	(228)
5.5.4.2 改进的推导	(229)
5.5.4.3 参数估算值的说明	(229)
5.5.4.4 混杂的效应	(230)
5.5.5 注释和参考文献	(232)
第6章 溶胀	(233)
6.1 交联弹性体在溶剂中溶胀的动力学现代观点	(233)
6.1.1 引言	(233)
6.1.2 弹性聚合物层面溶胀的公式化	(233)
6.1.3 层面溶胀的扩散动力学	(236)
6.1.4 弹性聚合物溶胀动力学的实验室研究	(239)
6.1.5 结论	(241)
参考文献	(242)
6.2 在双溶剂中的平衡溶胀	(242)
参考文献	(249)

6.3 交联聚合物在溶剂中的溶胀数据	(249)
6.4 结构对平衡溶胀的影响	(252)
参考文献	(256)
第7章 溶剂的传递现象	(257)
7.1 扩散、溶胀和干燥简介	(257)
7.1.1 扩散	(257)
7.1.2 溶胀	(261)
7.1.3 干燥	(264)
参考文献	(269)
7.2 聚合物溶液的沸腾与起泡动力学	(269)
7.2.1 聚合物溶液的流变学及起泡动力学	(269)
7.2.1.1 聚合物溶液的流变特性	(269)
7.2.1.2 气泡与聚合物液体的动态相互作用	(275)
7.2.2 聚合物过热溶液中气泡的热力增长	(281)
7.2.3 大分子液体的沸腾	(285)
参考文献	(290)
7.3 涂覆膜的干燥	(292)
7.3.1 简介	(292)
7.3.2 干燥原理	(294)
7.3.2.1 同时进行的热量和质量传递	(294)
7.3.2.2 气液平衡	(295)
7.3.2.3 热量和质量传递系数	(295)
7.3.2.4 涂层干燥速率的预测	(297)
7.3.2.5 CDRP 和 FDRP 干燥速率期的干燥方式	(298)
7.3.3 涂覆膜干燥速率的测定	(299)
7.3.3.1 热重分析法	(300)
7.3.3.2 快速扫描傅立叶变换红外(FT-IR)光谱分析法	(302)
7.3.3.3 使用火焰离子化检测器(FID)分析总烃含量的高空气流速 干燥实验	(303)
7.3.3.4 在生产规模的干燥器中测定干燥速率	(305)
7.3.4 其他	(308)
7.3.4.1 涂层膜干燥的相分离	(308)
7.3.4.2 干燥缺陷	(309)
7.3.4.2.1 内部应力引起的缺陷	(309)
7.3.4.2.2 由表面张力引起的缺陷	(312)
7.3.4.2.3 空气流动及其他因素引起的缺陷	(313)
7.3.4.3 在多段干燥器中爆炸低限(LEL)的控制	(313)
7.3.5 符号表	(314)
参考文献	(316)

第 8 章 在溶剂和溶液中的相互作用	(318)
8.1 作为相互作用的分子的集合体的溶剂和溶质	(318)
8.2 量子模型的基本的简化	(319)
8.3 簇展开式	(321)
8.4 双体的相互作用能:二聚物	(322)
8.4.1 二聚物相互作用的分解:变分方法	(323)
8.4.2 基集叠加的误差和配衡修正	(328)
8.4.3 微扰理论方法	(330)
8.4.4 ΔE 的独立的分量的模拟	(334)
8.4.5 刚性单体限制的放松	(340)
8.5 三体的和多体的相互作用	(342)
8.6 相互作用势的种类	(345)
8.7 纯液体和溶液的理论的和计算的模拟	(349)
8.7.1 物理的模型	(349)
8.7.1.1 积分方程方法	(352)
8.7.1.2 微扰理论	(352)
8.7.2 计算机模拟	(355)
8.7.2.1 Car - Parrinello 直接的量子力学模拟	(356)
8.7.2.2 半经典的模拟	(357)
8.7.3 连续介质模型	(363)
8.7.3.1 QM - BE 方法:有效的哈密顿算子	(365)
8.8 模拟的实际应用	(368)
8.9 液体表面	(372)
8.9.1 液体表面的基本类型	(373)
8.9.2 表面对主体的比率大的作用	(375)
8.9.3 使用相互作用势的界面研究	(376)
参考文献	(379)
第 9 章 混合溶剂	(383)
9.1 引言	(383)
9.2 混合溶剂组分之间的相互化学作用	(383)
9.2.1 同分子缔合过程	(383)
9.2.2 随变和互变平衡,异构化反应	(384)
9.2.3 异分子缔合	(384)
9.2.4 异分子缔合物的离子化	(385)
9.2.5 电离(离子缔合)	(385)
9.2.6 组分间反应	(385)
9.2.7 相互作用的交换反应	(386)
9.2.8 混合溶剂组分的两性现象	(386)
9.2.8.1 氢酸的两性现象	(386)

9.2.8.2 L 酸的两性现象	(386)
9.2.8.3 在 H 酸和 L 酸体系中的两性现象	(386)
9.2.8.4 在胺 - 胺二元溶液中的两性现象	(387)
9.3 混合溶剂的物理性质	(387)
9.3.1 混合溶剂组成的表示方法	(387)
9.3.1.1 介电常数	(388)
9.3.1.2 粘度	(390)
9.3.1.3 密度和摩尔体积	(391)
9.3.1.4 导电性	(391)
9.3.2 组分间有化学反应的混合溶剂的物理性质	(392)
9.3.2.1 介电常数	(392)
9.3.2.2 粘度	(393)
9.3.2.3 密度和摩尔体积	(394)
9.3.2.4 导电性	(395)
9.3.3 混合溶剂的化学性质	(397)
9.3.3.1 质子自迁移常数	(397)
9.3.3.2 溶剂化能力	(398)
9.3.3.3 给体和受体的性质	(399)
9.4 混合溶剂对化学平衡的影响	(399)
9.4.1 简述	(399)
9.4.2 混合溶剂对同分子缔合过程平衡位置的影响	(400)
9.4.3 混合溶剂对构象异构体平衡的影响	(401)
9.4.4 溶剂对异分子缔合过程的影响	(402)
9.4.4.1 选择性溶剂化,再溶剂化	(407)
9.4.5 混合溶剂对离子缔合过程的影响	(413)
9.4.6 溶剂对交换相互作用过程的影响	(417)
9.4.7 混合溶剂对络合物生成过程的影响	(420)
9.5 混合溶剂对化学平衡热力学的影响	(421)
参考文献	(425)
第 10 章 酸碱相互作用	(427)
10.1 酸碱相互作用的一般概念	(427)
参考文献	(431)
10.2 聚合物/溶剂酸碱相互作用效应:聚甲基丙烯酸甲酯聚集作用的关联	(431)
10.2.1 酸碱相互作用的现代观点	(431)
10.2.1.1 酸碱分子相互作用的特性	(431)
10.2.1.1.1 最初的 Lewis 定义	(431)
10.2.1.1.2 酸碱反应的分子轨道方法	(432)
10.2.1.1.3 氢键	(433)
10.2.1.2 酸碱相互作用力的定量测定	(433)

10.2.1.2.1 扰动理论	(433)
10.2.1.2.2 硬 - 软酸碱(HSAB)原则	(434)
10.2.1.2.3 密度函数理论	(434)
10.2.1.2.4 离子性和共价性的影响,Drago 的观点	(435)
10.2.1.2.5 酸碱相互作用的两性效应,Gutmann 数	(436)
10.2.1.2.6 光谱测定法,Fowkes 的方法	(437)
10.2.2 聚合物 - 溶剂相互作用对有规立构聚甲基丙烯酸甲酯聚集的影响	(437)
10.2.2.1 有规立构聚甲基丙烯酸甲酯的聚集	(437)
10.2.2.2 溶剂络合力及其酸碱性质的关系	(438)
10.2.3 溶剂的性质对常规的聚甲基丙烯酸甲酯的 α 和 β - 松弛的影响	(439)
10.2.3.1 简介	(439)
10.2.3.2 介电光谱的结果	(439)
10.2.4 总结评论	(440)
参考文献	(440)
10.3 基于纯溶剂尺度的溶剂效应	(441)
引言	(441)
10.3.1 溶剂效应,一般的和特殊的贡献	(441)
10.3.2 借助探针/同态像模型的分子环境的表征	(442)
10.3.3 单参数溶剂尺度	(443)
10.3.3.1 溶剂的离子化力尺度或 Y 尺度	(443)
10.3.3.2 G 值(Allerhand 和 Schleyer)	(444)
10.3.3.3 $E_T(30)$ 尺度(Dimroth 和 Reichardt)	(444)
10.3.3.4 P_y 尺度(Dong 和 Winnick)	(445)
10.3.3.5 Z 尺度(Kosower)	(445)
10.3.3.6 χ_R 尺度(Brooker)	(446)
10.3.3.7 Φ 尺度(Dubois 和 Bienventüe)	(446)
10.3.3.8 S' 尺度(Drago)	(446)
10.3.4 溶剂的极性: SPP 尺度	(447)
10.3.5 溶剂的碱性: SB 尺度	(454)
10.3.6 溶剂的酸性: SA 尺度	(455)
10.3.7 纯粹的 SPP 、 SA 和 SB 尺度的应用	(457)
10.3.7.1 其他的溶剂尺度	(457)
10.3.7.2 溶剂效应的处理	(460)
10.3.7.2.1 分光光度计	(460)
10.3.7.2.2 动力学	(462)
10.3.7.2.3 电化学	(463)
10.3.7.2.4 热力学	(463)
10.3.7.3 溶剂混合物,了解优先溶剂化模型	(464)
参考文献	(465)

10.4 离子溶剂中的酸碱平衡	(467)
10.4.1 用于描述离子介质中给体 - 受体相互作用的酸碱定义	(467)
10.4.1.1 Lewis 定义	(467)
10.4.1.2 Lux - Flood 定义	(468)
10.4.2 作为酸碱相互作用介质的离子熔体的特点	(468)
10.4.2.1 氧含量少的介质	(469)
10.4.2.2 含氧熔体	(469)
10.4.2.3 离子溶剂组成对酸碱平衡的影响	(470)
10.4.3 基于离子熔体的溶液酸度值的估计方法	(472)
10.4.4 有关在离子熔体中均相的酸碱反应的研究	(473)
10.4.4.1 硝酸盐熔体	(473)
10.4.4.2 硝酸盐熔体	(475)
10.4.4.3 硅酸盐熔体	(476)
10.4.4.4 KCl - NaCl 等摩尔混合物	(476)
10.4.4.5 其他碱性卤化物熔体	(478)
10.4.5 熔体与气态酸和碱的反应	(479)
10.4.5.1 熔融的卤化物的高温水解	(479)
10.4.5.2 从熔体中脱除氧化物杂质	(480)
参考文献	(481)
第 11 章 溶剂的电子效应和电效应	(484)
11.1 在凝聚态介质中化合物电子和振动光谱溶剂效应的理论处理	(484)
11.1.1 引言	(484)
11.1.2 分子的电子 - 振动光谱的溶剂空穴效应的理论处理	(489)
11.1.3 溶剂静电极化对分子的电子 - 振动光谱影响的理论处理	(491)
11.1.4 溶剂色散对分子的电子 - 振动光谱影响的理论处理	(506)
11.1.5 用超分子方法处理凝聚介质中分子间的相互作用	(508)
参考文献	(511)
11.2 对光吸收及辐射速率常数的介电溶剂效应	(513)
11.2.1 Chako 关联式或 Lorentz-Lorentz 校正	(513)
11.2.2 椭圆柱形空穴的普适局域场因子	(513)
11.2.3 介质溶剂对辐射速率常数的影响	(515)
参考文献	(515)
第 12 章 溶剂、溶液和从溶液中所产物的其他性质	(516)
12.1 流变性质、聚集、渗透率、分子结构、结晶度以及其他受溶剂影响的性质	(516)
12.1.1 流变性质	(516)
参考文献	(520)
12.1.2 聚集	(520)
参考文献	(524)
12.1.3 渗透性	(524)

参考文献	(528)
12.1.4 分子结构和结晶度	(528)
参考文献	(530)
12.1.5 其他一些受溶剂影响的性质	(530)
参考文献	(534)
12.2 在不同溶剂中多聚糖链的构象	(535)
12.2.1 引言	(535)
12.2.2 在溶液中多聚糖的结构和构象	(535)
12.2.2.1 化学结构	(535)
12.2.2.2 溶液中链的构象	(536)
12.2.3 溶剂影响低聚糖构象平衡的实验依据	(538)
12.2.4 溶剂对糖构象平衡影响的理论计算	(542)
12.2.4.1 经典的分子力学方法	(542)
12.2.4.2 分子动力学方法	(546)
12.2.5 溶剂对多糖链尺寸及构象的影响	(547)
12.2.6 溶剂对带电多聚糖的影响及聚合电解质模型	(550)
12.2.6.1 多聚糖聚合电解质的实验性能	(550)
12.2.6.2 Haug 和 Smidryd 参数;盐对链尺寸的影响	(551)
12.2.6.3 Manning 的统计热力学的带相反电荷离子 - 聚合理论	(552)
12.2.6.4 带电多聚糖的构象计算	(554)
12.2.7 结论	(555)
参考文献	(555)
第 13 章 溶剂对化学反应和化学活性的影响	(558)
13.1 溶剂对化学活性的影响	(558)
13.1.1 引言	(558)
13.1.2 介电方法	(558)
13.1.3 化学方法	(559)
13.1.4 介电方法和化学方法的比较	(562)
13.1.5 与经验溶剂参数有关的概念问题	(563)
13.1.6 物理方法	(565)
13.1.7 近期研究的几个要点	(571)
13.1.8 表象方法的未来	(586)
参考文献	(587)
13.2 溶剂对自由基聚合反应的影响	(590)
13.2.1 引言	(590)
13.2.2 均聚合作用	(591)
13.2.2.1 引发反应	(591)
13.2.2.2 增长反应	(591)
13.2.2.3 转移反应	(592)

13.2.2.4 终止反应	(592)
13.2.3 共聚合作用	(592)
13.2.3.1 极性效应	(593)
13.2.3.1.1 基本机理	(593)
13.2.3.1.2 共聚合反应模型	(593)
13.2.3.1.3 极性效应在增长反应中的证据	(594)
13.2.3.2 官能团-溶剂络合物	(594)
13.2.3.2.1 基本机理	(594)
13.2.3.2.2 共聚反应模型	(595)
13.2.3.2.3 实验证据	(595)
13.2.3.3 单体-溶剂络合物	(597)
13.2.3.3.1 引言	(597)
13.2.3.3.2 单体-单体络合物参加模型	(597)
13.2.3.3.3 单体-单体络合物离解模型	(600)
13.2.3.3.4 特殊的溶剂效应	(601)
13.2.3.4 Bootstrap 模型	(601)
13.2.3.4.1 基本机理	(601)
13.2.3.4.2 共聚反应模型	(602)
13.2.3.4.3 实验证据	(603)
13.2.4 结束语	(604)
参考文献	(605)
13.3 有机溶剂在相转移催化中的作用	(607)
13.3.1 两相相转移催化反应	(610)
13.3.1.1 有机溶剂极性及其反应的理论分析	(610)
13.3.1.2 在各种反应体系中有机溶剂对反应的影响	(612)
13.3.1.3 有机溶剂对其他催化反应的影响	(617)
13.3.1.4 在各种反应体系中有机溶剂和水的量对反应的影响	(626)
13.3.1.5 有机溶液对其他相转移催化反应的影响	(629)
13.3.1.6 对相转移催化反应的其他影响	(630)
13.3.2 三相反应(三相催化)	(632)
13.3.2.1 固体聚合物(亲水性)与有机溶剂的相互作用	(632)
13.3.2.2 三相催化中溶剂对反应的影响	(634)
13.3.2.3 三相催化中有机溶剂和水的量对反应的影响	(637)
参考文献	(638)
13.4 聚合溶剂对芳香族聚酰胺-酰亚胺的化学结构和固化处理的影响	(641)
13.4.1 引言	(641)
13.4.2 溶剂对 PAI 化学结构的影响	(642)
13.4.2.1 PAI 的酰亚胺和酰胺键含量	(642)
13.4.2.2 特性粘数和羧基含量	(644)