

# 共聚交联网络

2022年3月31日 星期四 上午12:24

△ 对于共聚交联网络, 考虑编号 1: 溶剂 1; 2: 溶剂 2; 3: 共聚单体 A; 4: 共聚单体 B.

$v_i, n_i, \phi_i$  分别是组分  $i$  的摩尔体积, 摩尔数和体积分数 对于  $i=3, 4$ , 我们考虑的是重复单元.

设共聚组成为  $F_3 \equiv \frac{n_3}{n_3+n_4} = \frac{n_3}{n_p}$ ,  $n_p \equiv n_3+n_4$  是聚合物总单元数, 则  $n_3 = n_p F_3$ ,

$n_4 = n_p(1-F_3)$  设体积分数  $\phi_3 = \frac{n_3 v_3}{V}$ ,  $\phi_4 = \frac{n_4 v_4}{V}$ ,  $\phi_p = \frac{n_p v_p}{V}$  故

$$v_p = \frac{n_3 v_3 + n_4 v_4}{n_3 + n_4} = F_3 v_3 + (1-F_3)v_4 \quad \phi_p = \phi_3 + \phi_4$$

$$\phi_3 = \frac{n_3 v_3}{V} = \frac{n_p F_3 v_3}{V} = \frac{n_p v_p}{V} \frac{F_3 v_3}{v_p} = \phi_p F_3 \frac{v_3}{v_p}, \quad \phi_4 = \phi_p (1-F_3) \frac{v_4}{v_p}$$

混合自由能:

高分子网络没有平均场

$$\frac{\Delta G_{mix}}{RT} = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_3 \ln \phi_3 + n_4 \ln \phi_4 + \chi_{12} n_1 \phi_2 + \chi_{13} n_1 \phi_3 + \chi_{14} n_1 \phi_4 + \chi_{23} n_2 \phi_3 + \chi_{24} n_2 \phi_4 + \chi_{34} n_3 \phi_4$$

$$= n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_{12} n_1 \phi_2 + n_1 (\chi_{13} \phi_3 + \chi_{14} \phi_4) + n_2 (\chi_{23} \phi_3 + \chi_{24} \phi_4) + \chi_{34} n_p F_3 \phi_p (1-F_3) \frac{v_4}{v_p}$$

$$= n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_{12} n_1 \phi_2 + \chi_{1p} n_1 \phi_p + \chi_{2p} n_2 \phi_p + \chi_{34} n_p \phi_p F_3 (1-F_3) \frac{v_4}{v_p}$$

其中  $\chi_{1p} = (\chi_{13} \phi_3 + \chi_{14} \phi_4) / (\phi_3 + \phi_4)$ ,  $\chi_{2p} = (\chi_{23} \phi_3 + \chi_{24} \phi_4) / (\phi_3 + \phi_4)$  是由上

式定义的。与将聚合物当作聚合物相混, 多出一项  $\chi_{34} n_p \phi_p F_3 (1-F_3) \frac{v_4}{v_p}$ .

上式中的相互作用参数

$$\chi_{ij} = \frac{v_i}{RT} (\delta_i - \delta_j)^2, \quad \text{其中 } \delta_i \text{ 是组分 } i \text{ 的溶度参数, } \delta_i \text{ 与内聚能密度 } E_{c,i} \text{ 关系}$$

$$\delta_i = \left( \frac{E_{c,i}}{v_i} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad E_{c,i} \text{ 用基团贡献法预测.}$$

