

Отчёт о научной работе за 2006-2008 гг.

внс лаборатории физической химии полимеров

дхн, проф. Кучанова С.И.

S.I.Kuchanov, A.R.Khokhlov, 64,78 (K=4,319)
Role of Physical Factors in the Processes of Obtaining of Copolymers,
Adv. Polym. Sci., **196**, 129-188 (2006).

S.I.Kuchanov, K.V.Tarasevich, T.V.Zharnikov. 17,29 (K=1,729)
*Configurational Effects in Statistical Theory of Branched Non-random
Polycondensation*,
J.Stat.Phys., **122**, N 5, 875-908 (2006).

S.I.Kuchanov, S.V.Panyukov. 32,17 (K=2,145)
*A Correct Account of the Non-local Terms in the Landau Theory of
Phase Transitions in Polydisperse Heteropolymers*,
Journ. Phys.: Condensed Matter – Letter to Editor, **18**, L43-L48 (2006).

S.I.Kuchanov, V.E.Pichugin, G.ten Brinke. 9,26 (K=0,926)
*Phase Behavior of Weakly-segregated Multiblock Copolymers with
Two-scale Periodic Architecture*,
e-Polymers, N 012, 1-31 (2006).

S.Kuchanov, V.Pichugin, G. ten Brinke. 22,37 (K=2,237)
Phase Transitions in Block Copolymers Resulting in a Discontinuous Change of the Spatial Period of Mesophases,
Europhys. Letters, **16**, N 5, 959-964 (2006).

K.V.Tarasevich, S.I.Kuchanov. 22,86 (K=1,524)
The Theory of Nonrandom Polycondensation for the Description of Sol–Gel Polymerization of Alkoxisilanes,
J.Polym. Sci., Part B, **45**, 3093-3116 (2007).

S.I.Kuchanov, M.A.Livshits, V.E.Pichugin. 13,56 (K=1,356)
On Thermodynamic Stability of Heteropolymer Mesophases Formed Under Weak Segregation Regime,
Eur. Phys. J., Ser. B, **58**, N 1, 69-82 (2007).

S.Kuchanov. 27,39 (K=0,913)
New Results in Weak Segregation Limit Theory of Block Copolymers,
Macromol. Symp., **252**, 76-89 (2007).

M.A.Aliev, S.I.Kuchanov. 21,45 (K=1,430)
Vertex Functions in the Landau Theory of Phase Transitions in Melts of Markovian Multiblock Copolymers,
Physica A, **387**, 363-384 (2008).

S.I.Kuchanov, M.A.Aliev. 9,71 (K=0,647)
Vertex Functions for the Description of Heterophase States in the Landau Theory of Phase Transitions in Polydisperse Copolymers,
Intern. J. Mod. Phys., Ser. B, **22**, N 6, 583-597 (2008).

S. Kuchanov, S. Pogodin, 33,08 (K=4,411)
G. ten Brinke and A. Khokhlov.
Polymer Globule as a Nanoreactor,
Macromolecules, **41**, N 7, 2689-2693 (2008).

V.E.Pichugin, A.N.Bogdanov and S.I.Kuchanov. 24,18 (K=2,418)
A new algorithm for finding vertex functions in the Landau theory of phase transitions in heteropolymer liquids,
J. Stat. Mech., P03017, 1-40 (2008).

S.I.Kuchanov, S.G. Pogodin.

45,66 (K=3,044)

Theoretical consideration of bulk free-radical copolymerization with allowance for the preferential sorption of monomers into globular nanoreactors,

J. Chem. Phys., **128**, 244902,1-12 (2008).

С.И.Кучанов, К.В.Тарасевич.

3,00

"Теоретическое рассмотрение фазового поведения полидисперсных блок-сополимеров", Вестник МГУ, Сер. 3. Физика. Астрономия (2007), № 5, 46-48

Устный доклад на российской конференции:

"Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях" (Москва, 12-14 марта 2008 г.)

С.И.Кучанов *"Применение теории Ландау фазовых переходов для описания пространственно-периодических наноструктур в гетерополимерных жидкостях"*

на международных конференциях:

"Nonlinear Phenomena in Polymer Solids and Low-Dimensional Systems" (Moscow, July 7-10, 2008):

Kuchanov S.I. *"Thermodynamic Stability of Heteropolymer Mesophases Formed Under Weak Segregation Regime"*

"Physical Chemistry 2008" (Serbia, Belgrade, September 24-26, 2008)

Kuchanov S.I. *«Efficiency of Theoretical Approaches for Development of Advanced Polymer Materials»*

Приглашённые доклады на международных конференциях:

"Statistical Mechanics of Polymers: New Developments"

(Moscow, June 6-11, 2006)

Kuchanov S.I. «*New Results in the Landau Theory of Phase Transitions in the Statistical Thermodynamics of Heteropolymer Liquids*»

"The Third International School on Chemistry and Physicochemistry of Oligomers" (Petrozavodsk, June 17-23, 2007)

Kuchanov S.I. «*Phase Behavior of Block Copolymers Obtained by Polycondensation of Oligomers*»

Руководство соискателем, защитившим кандидатскую диссертацию:

Тарасевич К.В. *«Теоретическое прогнозирование некоторых физических свойств поликонденсационных полимеров»*:
Физический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, 15 октября 2008 г.

Руководство дипломниками:

Погодин С.Г. *«Полимерные глобулы в роли нанореакторов»*,
Физический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, 2007 г.

Богданов А.Н. *«Фазовое поведение продуктов радикальной сополимеризации, описываемой предконцевой моделью»*,
Физический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, 2007 г.

За период 2006-2008 гг.:

- 1) опубликовано **14** статей, суммарный рейтинг которых по шкале ПРНД составил **346,76** баллов.
- 2) сделано **5** докладов (*2 приглашённых и 3 секционных*) на **4** международных и **1** российской конференции.
- 3) под руководством С.И.Кучанова в МГУ были защищены **1** кандидатская диссертация и **2** дипломные работы.

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ

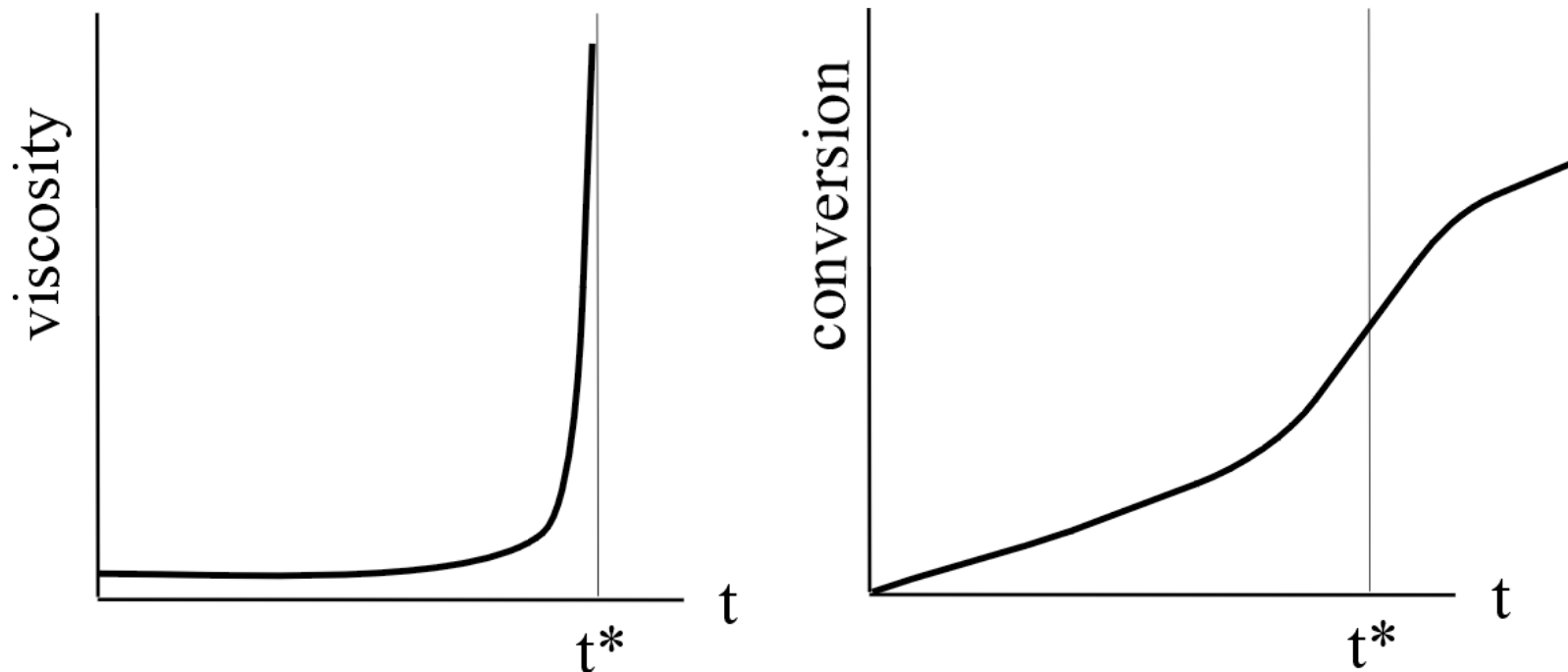
- 1) Развитие теории **разветвлённой поликонденсации** и её применение к описанию **золь-гель полимеризации**
- 2) Теоретическое изучение **полимерных глобул** как **нанореакторов**
- 3) Теоретическое прогнозирование **фазового поведения блок-сополимеров**

Химическое Гелеобразование

ГЕЛЬ – макроскопическая полимерная сетка, чей размер сравним с размером реактора

ЗОЛЬ – набор полимерных молекул микроскопического размера

Триметилпропан (RA^3) + Адипиновая Кислота (SB^2)



P.J. Flory, J.Am. Chem. Soc., v.63, 3083 (1941)

Статистические характеристики ГЕЛЯ

$\omega_g = 1 - \omega_s$ весовая доля геля

$\omega_{ge} = \omega_g - \omega_{gp}$ доля звеньев в эластически активном материале

$R = \nu - \mu$ циклический ранг молекулярного графа полимерной сетки

μ число эластически эффективных узлов на одно мономерное звено

ν число эластически активных цепей на одно мономерное звено

N_e среднечисловая длина эластически активной цепи

УЗЕЛ является *эластически эффективным* если из него выходят по крайней мере три бесконечные пути

ЦЕПЬ является *эластически активной* если она связывает два эластически эффективных узла

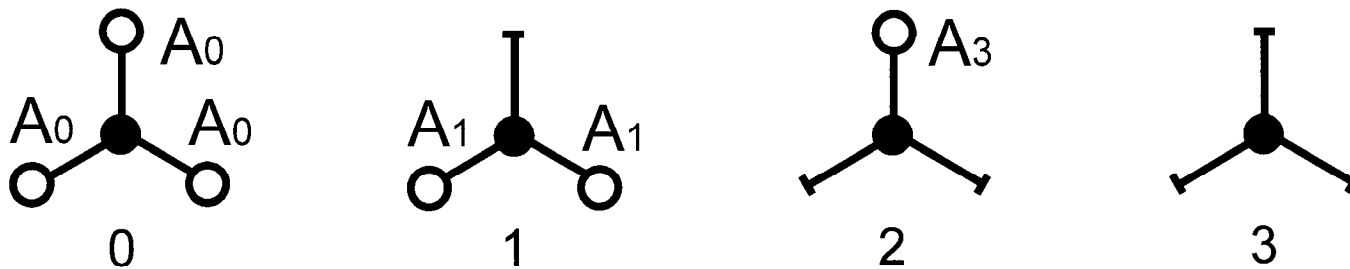
Идеальная Модель

- В молекулах конечных размеров пренебрегается внутримолекулярной реакцией циклизации.
- Реакционная способность любой функциональной группы не меняется в ходе поликонденсации (Принцип Флори).

Возможные отклонения от Принципа Флори могут быть вызваны эффектами *ближнего* и *дальнего* порядка.

К первым относится так называемый «**Эффект Замещения**», вызываемый стерическими, индукционными или каталитическими типами влияния прореагировавших функциональных групп на реакционную способность соседних с ними по мономерному звену непрореагировавших групп.

Модель Эффекта Замещения (ЭЗ)

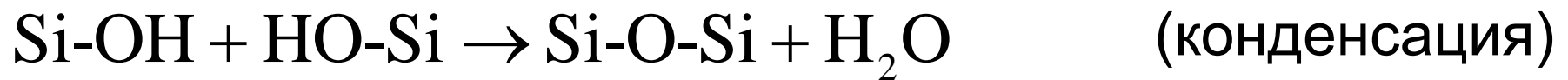
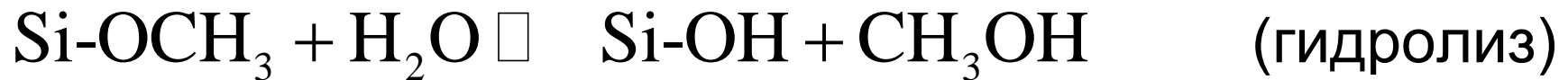


ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Тетраэтоксисилан (ТЭОС)



L.N.Ng *et al*, *Macromolecules*, v.28, 6471-6476 (1995)

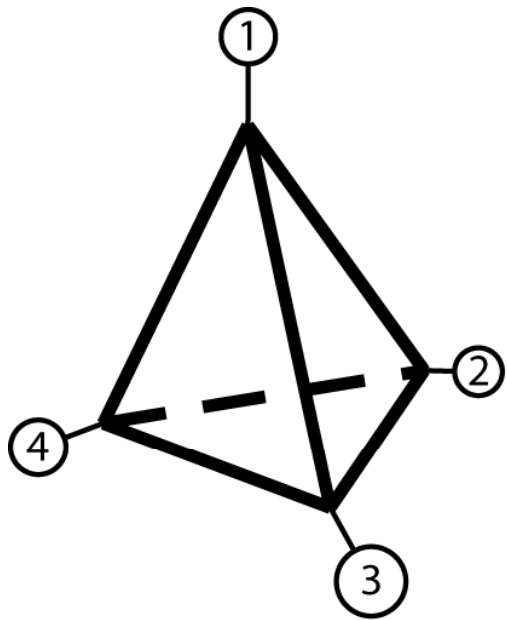


$$p = \frac{1}{4} \sum_{i=0}^4 i Q_i ; \quad Q_i \text{ - доля атомов Si с } i \text{ кислородными мостиками}$$

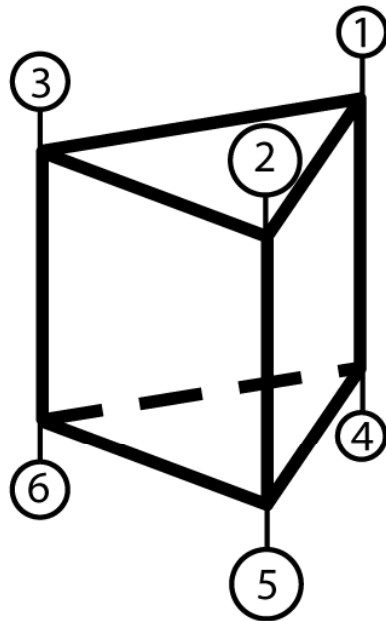
Идеальная модель $p^* = 0.33 \quad p^\infty = 1.00$

Эксперимент $p^* = 0.83 \quad p^\infty = 0.85$

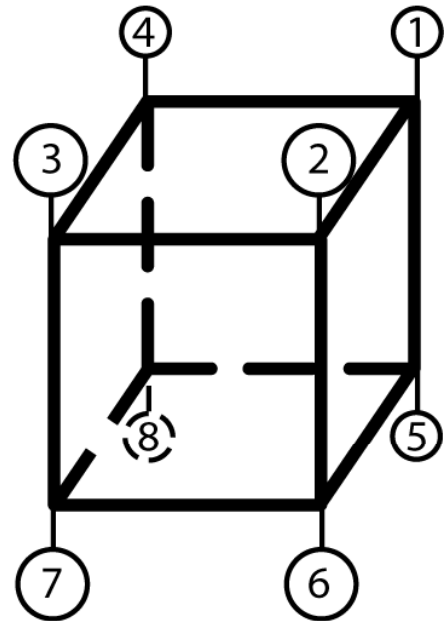
ДВУХСТАДИЙНЫЙ ПРОЦЕСС



a



b



c

Теоретические подходы

Кинетический подход заключается в выводе и решении уравнений материального баланса для концентрации молекул с заданным числом их мономерных звеньев.

Статистический подход состоит в рассмотрении полимерных молекул как реализаций некоторого случайного процесса размножения частиц. При таком подходе доля молекул с заданной конфигурацией равна вероятности соответствующей реализации.

Достоинство: Способность исчерпывающе описать относительно простым образом конфигурационную структуру не только золя, но и геля в терминах нескольких вероятностных параметров.

Недостаток: Выбор случайного процесса не может быть реализован в рамках Статистического Подхода. Для этой цели следует использовать Кинетический Подход, который позволяет также выразить вероятностные параметры случайного процесса через константы скоростей элементарных реакций между функциональными группами.

МОДЕЛИ	p^*	p^∞
Идеальная	0.33	1.00
Эффект замещения	0.50	1.00
Перколяционная	0.37	1.00
Двухстадийная	0.83	0.86
ЭКСПЕРИМЕНТ	0.83	0.85

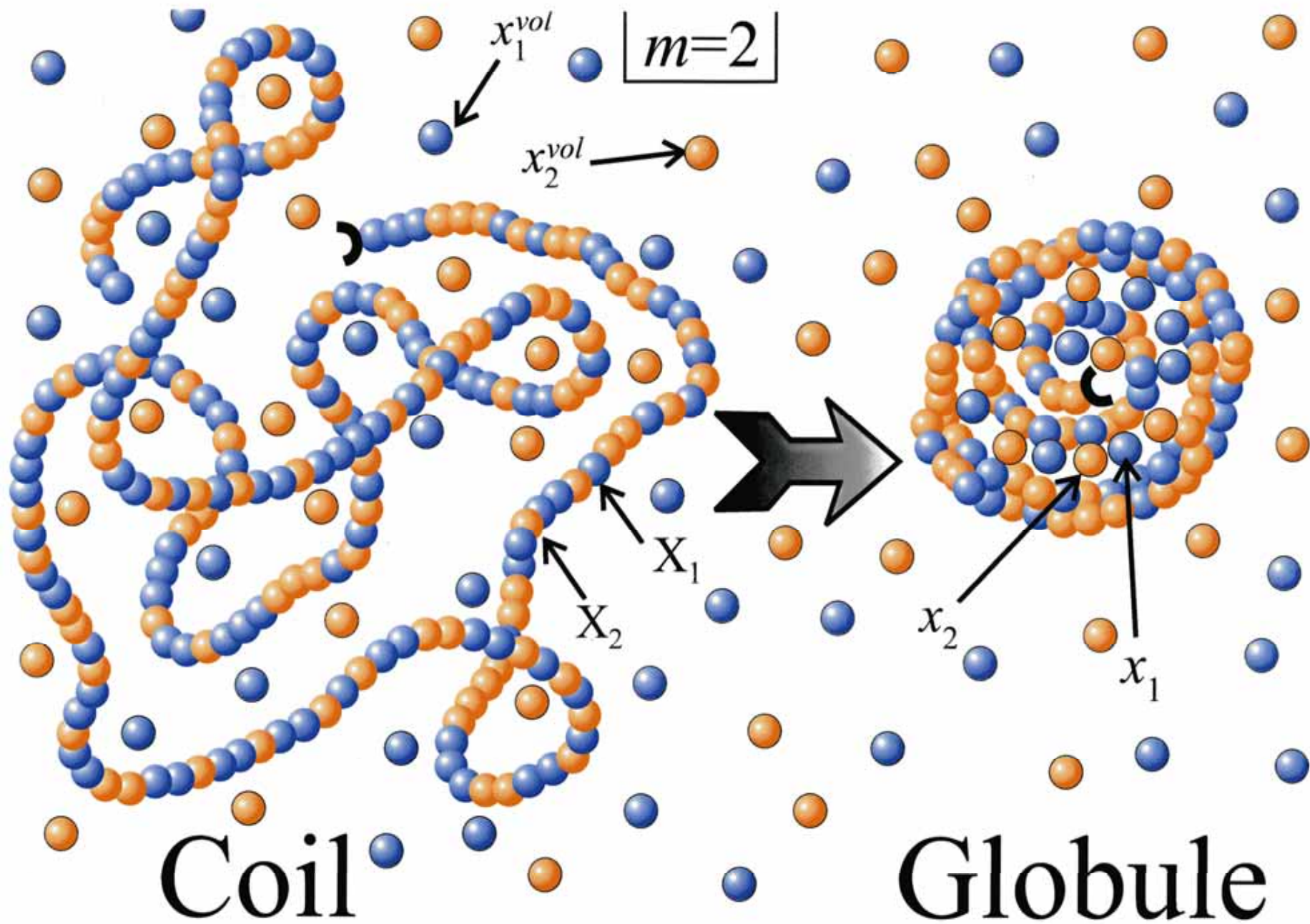
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

- 1) Развита строгая кинетико-статистическая теория разветвлённой неидеальной поликонденсации.
- 2) Эта теория использована для количественного описания гелеобразования в процессах золь-гель полимеризации алкоксисиланов.
- 3) Теоретические значения предельной конверсии и критической конверсии в гель-точке хорошо согласуются с литературными экспериментальными данными.
- 4) Рассчитаны зависимости от конверсии важнейших статистических характеристик полимерной сетки геля.

S.I.Kuchanov, K.V.Tarasevich, T.V.Zharnikov.
Configurational Effects in Statistical Theory of Branched Non-random Polycondensation,
J.Stat.Phys., **122**, N 5, 875-908 (2006).

K.V.Tarasevich, S.I.Kuchanov.
The Theory of Nonrandom Polycondensation for the Description of Sol–Gel Polymerization of Alkoxisilanes,
J.Polym. Sci., Part B, **45**, 3093-3116 (2007).

Работа «**К теории золь-гель полимеризации алкоксисиланов**»,
представленная на общеинститутский ежегодный конкурс
ИНЭОС РАН в 2008 году, получила **первую** премию.



Теоретическое изучение глобулярных нанореакторов

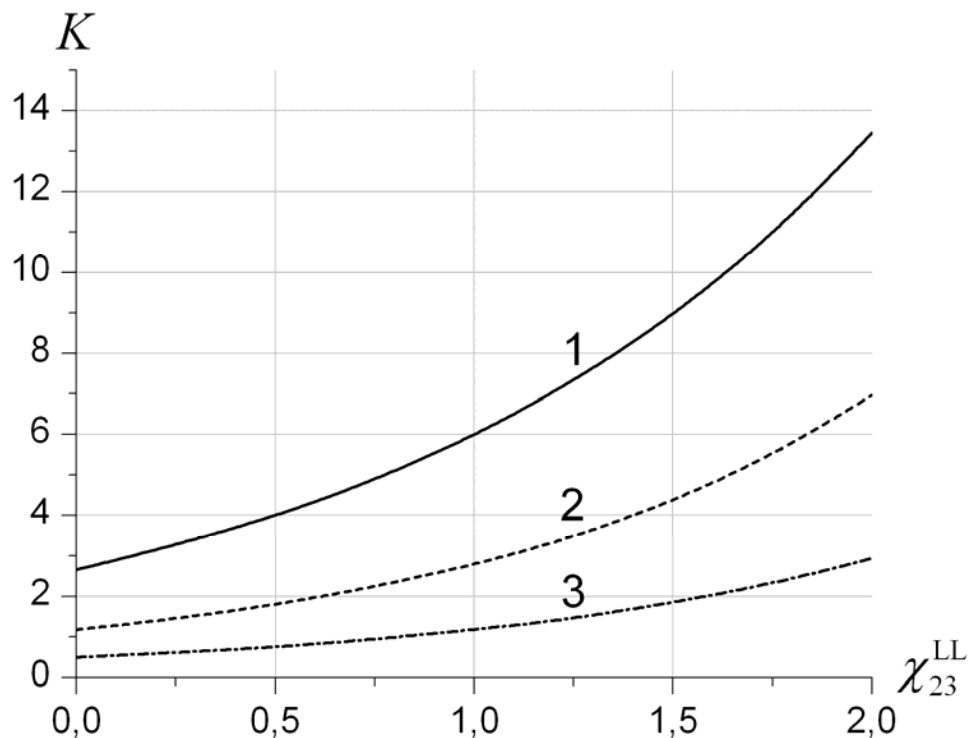
1. Используя термодинамическую теорию набухания гетерополимерных глобул в мультикомпонентных растворителях, были рассмотрены 3 типа различных химических превращений в гетерополимерных нанореакторах.
2. Была тщательно теоретически изучена радикальная сополимеризация в аномальных системах, где макрорадикалы растут в глобулярном состоянии, выступая в роли гетерополимерных микрореакторов.

S. Kuchanov, S. Pogodin, G. ten Brinke and A. Khokhlov.
Polymer Globule as a Nanoreactor,
Macromolecules, **41**, N 7, 2689-2693 (2008)

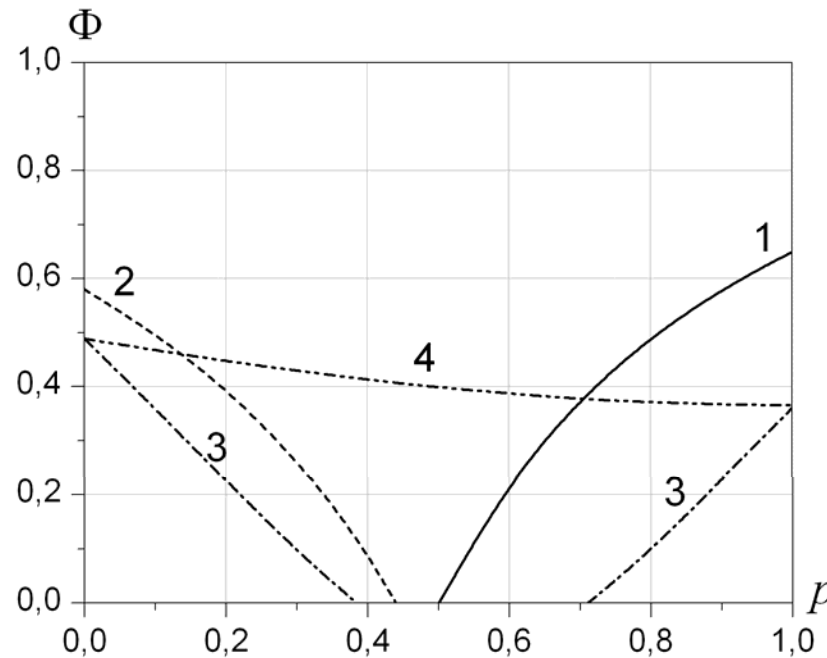
S.I.Kuchanov, S.G. Pogodin.
Theoretical consideration of bulk free-radical copolymerization with allowance for the preferential sorption of monomers into globular nanoreactors,
J. Chem. Phys., **128**, 244902 (2008)

Реакция низкомолекулярных соединений $A+B \rightarrow C$
в присутствии полимерного катализатора P

$$w = kPAB \quad K = \frac{W_G}{W_C} = \frac{w_G V_G}{w_C V_C} \quad \begin{array}{l} \text{эффективность} \\ \text{глобулярного нанореактора} \end{array}$$



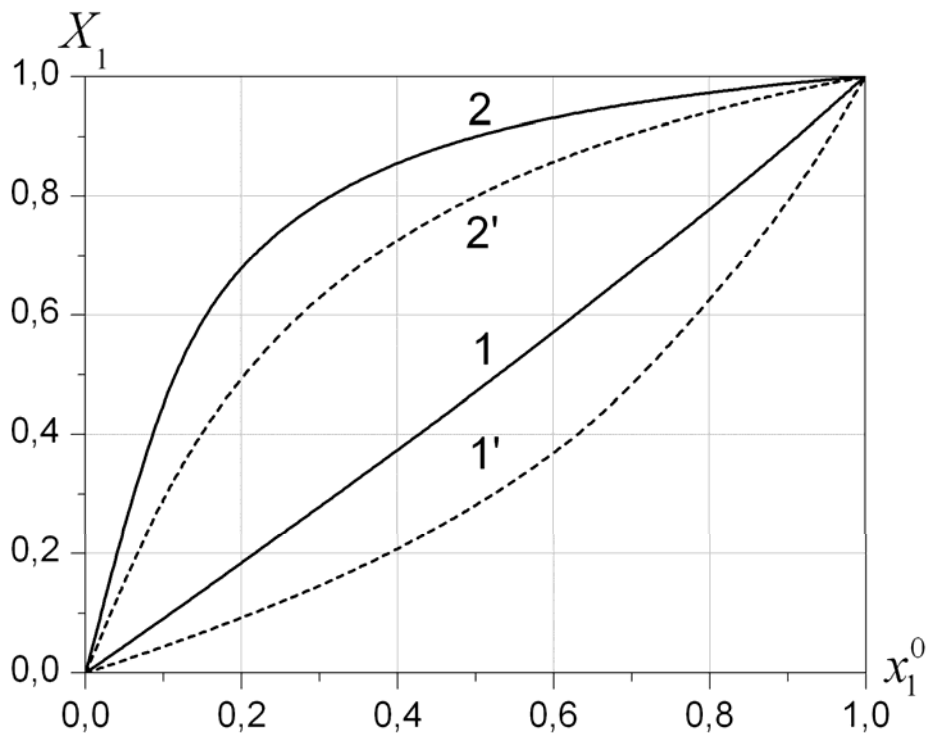
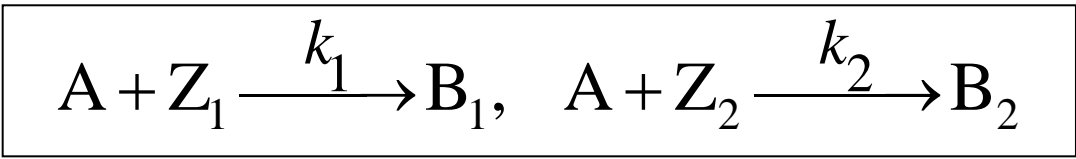
Полимераналогичная реакция $A+Z\rightarrow B$



Теория кинетически-индуцированного **конформационного** перехода

- 1 Растворитель **хороший** для А и **плохой** для В
- 2 Растворитель **плохой** для А и **хороший** для В
- 3 Растворитель **плохой** для А и **плохой** для В А и В **несовместимы**
- 4 Растворитель **плохой** для А и **плохой** для В А и В совместимы

ПАР с участием двух низкомолекулярных реагентов Z_1 и Z_2



$$\chi = \frac{k_1}{k_2}$$

$$x_1^0 = \frac{z_1^0}{z_1^0 + z_2^0}$$

$$X_1 = \frac{B_1}{B_1 + B_2}$$

Сплошные линии $\chi=9$

Пунктирные линии $\chi=4$

Учёт **термодинамических факторов** в теории радикальной сополимеризации в аномальных системах

1. Детально изучено термодинамическое поведение макромолекул бинарного сополимера в двухкомпонентном растворителе. Проведена подробная **классификация конформационного поведения** таких макромолекул по топологическим типам фазовых диаграмм
2. Приведено количественное описание **эффекта Брочарда – Де Жена**, заключающегося в коллапсе гомополимерного клубка в смеси двух термодинамически хороших растворителей вблизи их критической точки.
3. Полученные теоретические результаты позволяют объяснить все качественные особенности, которые наблюдаются экспериментально при радикальной сополимеризации в аномальных системах.

Экспериментальные эффекты, которые **не** поддаются объяснению в рамках **традиционных** моделей сополимеризации

- 1) **Состав** многих сополимеров существенно зависит от **длины** макромолекул.
- 2) Каждая макромолекула этих сополимеров химически **неоднородна вдоль цепи**.



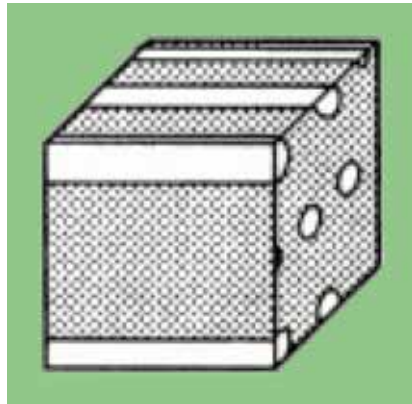
Фазовое поведение бинарных блок-сополимеров

при изменении температуры в расплавах и растворах таких сополимеров возможно формирование термодинамически равновесных мезофаз с различной морфологией

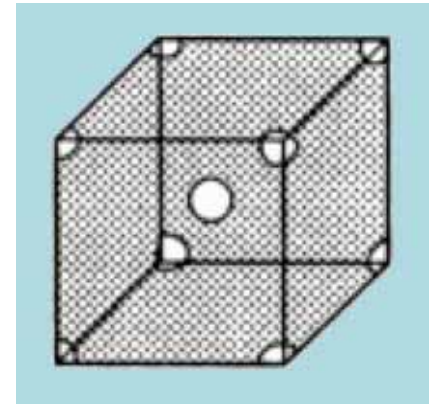
ламеллярной (**L**)



гексагональной (**H**)



объёмно-
центрированной (**B**)



НЕКОТОРЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНИМОСТИ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

- 1) Создание **фотонных кристаллов**
- 2) Создание **мезопористых материалов** с контролируемой структурой и размерами пор
- 3) Использование мицелл блок-сополимеров как **«нанореакторов»** для получения металлических и полупроводниковых наночастиц
- 4) Получение **нанокапсул** фармакологического назначения
- 5) Использование блок-сополимерных плёнок для нанесения узорчатых покрытий на **полупроводниковых поверхностях**

I.W.Hamley «**Nanostructure Fabrication Using Block Copolymers**»

Nanotechnology, v.14, R39-R54 (2003)

Функционал свободной энергии Ландау

$$F[\{\psi_\alpha\}] = \frac{1}{TM} F^L[\{\psi_\alpha\}] = \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!} F_n[\{\psi_\alpha\}]$$

$$F_n[\{\psi_\alpha\}] = \int \cdots \int \sum_{\{\alpha_i\}} \Gamma_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \prod_{i=1}^n \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i$$

$$\psi_\alpha(\mathbf{r}) = \frac{1}{M} [\rho_\alpha(\mathbf{r}) - \bar{\rho}_\alpha] - \text{параметр порядка } \alpha\text{-го типа}$$

$$\Gamma_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) - n\text{-точечная Вершинная Функция}$$

$$F_n[\{\tilde{\psi}_\alpha\}] = \sum_{\{\mathbf{q}_i\}} \sum_{\{\alpha_i\}} \tilde{\Gamma}_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \prod_{i=1}^n \tilde{\psi}_{\alpha_i}(\mathbf{q}_i)$$

$$\tilde{\psi}_\alpha(\mathbf{q}) - \text{Фурье-образ параметра порядка } \psi_\alpha(\mathbf{r})$$

Первая публикация по WSL теории блок-сополимеров
(основные допущения)

[Leibler L., *Macromolecules*, **13**, 1602 (1980)]

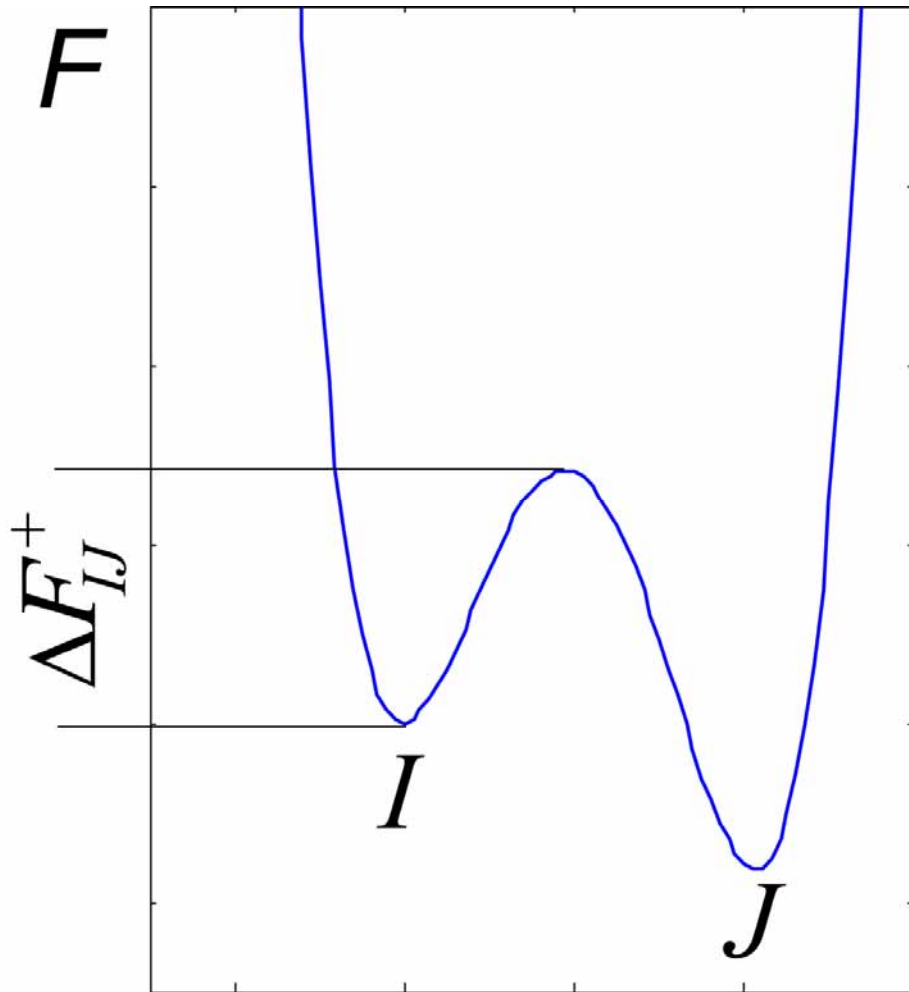
Диблок-сополимер



N – длина макромолекулы
 f – её химический состав

1. Монодисперсность
2. Несжимаемость расплава
3. Разложение свободной энергии Ландау до членов четвёртого порядка
4. Приближение первой гармоники

Свободная энергия активации ΔF_{IJ}^+ фазового перехода первого рода из **метастабильного** состояния I в **стабильное** состояние J



Metastable mesophases

In polymer liquids the life time of these mesophases (due to their highly pronounced viscosity) can be comparable with the operation time of polymer materials.

Theoretical examination of metastable mesophases suggests:

- 1) Revealing of all local minima of the Landau free energy and determination of the regions of their local instability where the phase transition proceeds by the *spinodal decomposition* mechanism.
- 2) Finding of the activation free energy ΔF_{IJ}^+ of phase transitions from phase *I* to phase *J* occurring under the temperature alteration.
- 3) The description of the bifurcation scenario and the scenario of the phase transitions in terms of the parameters of the Landau free energy.

Анализ **глобальной** устойчивости мезофаз

Полный набор возможных *сценариев фазовых переходов*

- | | | |
|------------------|--------------|---------------|
| 1) D – H | 2) D – H – L | 3) D – B – H |
| 4) D – B – H – L | 5) D – B – S | 6) D – B – B2 |

S.Kuchanov, M.Livshits and V.Pichugin “On thermodynamic stability of heteropolymer mesophases formed under weak segregation regime”
Europ. Phys. Journ., ser. B, v.58, N 1, 69-82 (2007)

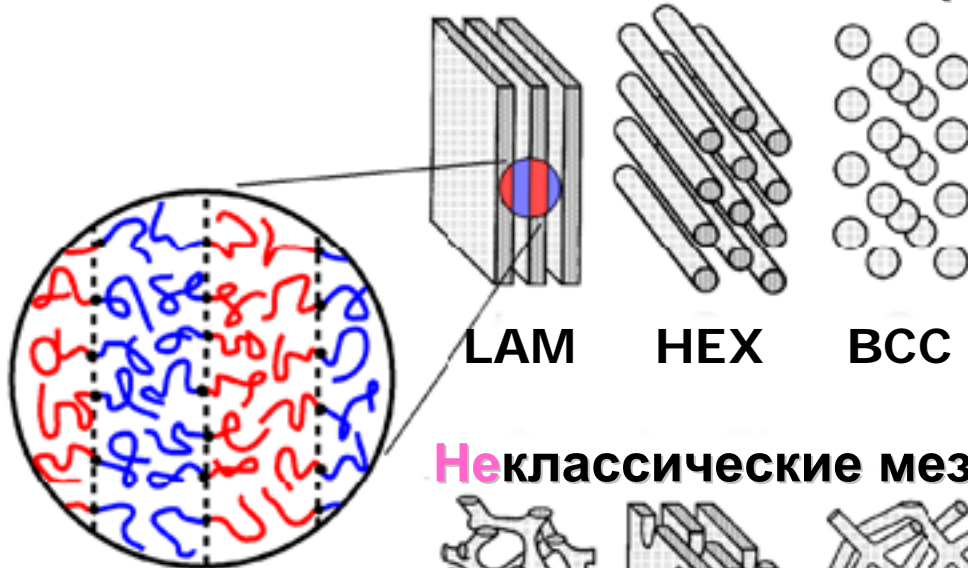
НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ WSL ТЕОРИИ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Макромолекулы сложной архитектуры

Полидисперсные макромолекулы

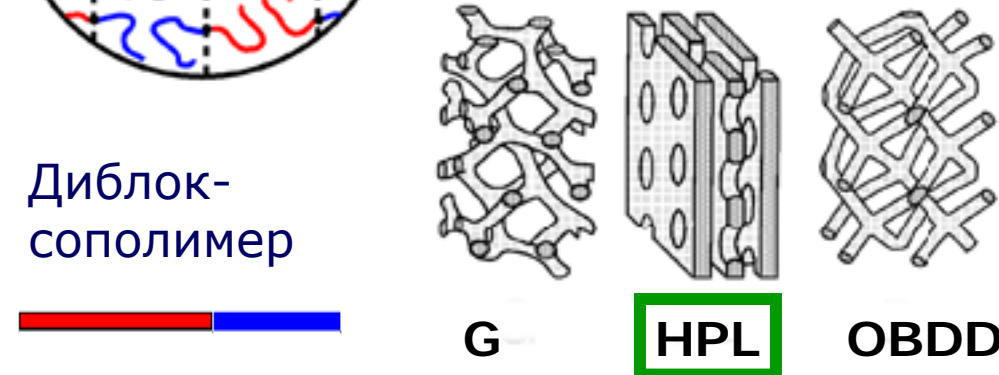
Гетерополимерные мезофазы

Классические мезофазы



LAM – Lamellar (1)
HEX – Hexagonal ($p6mm$)
BCC – Body-Centered
Cubic ($Im3m$)

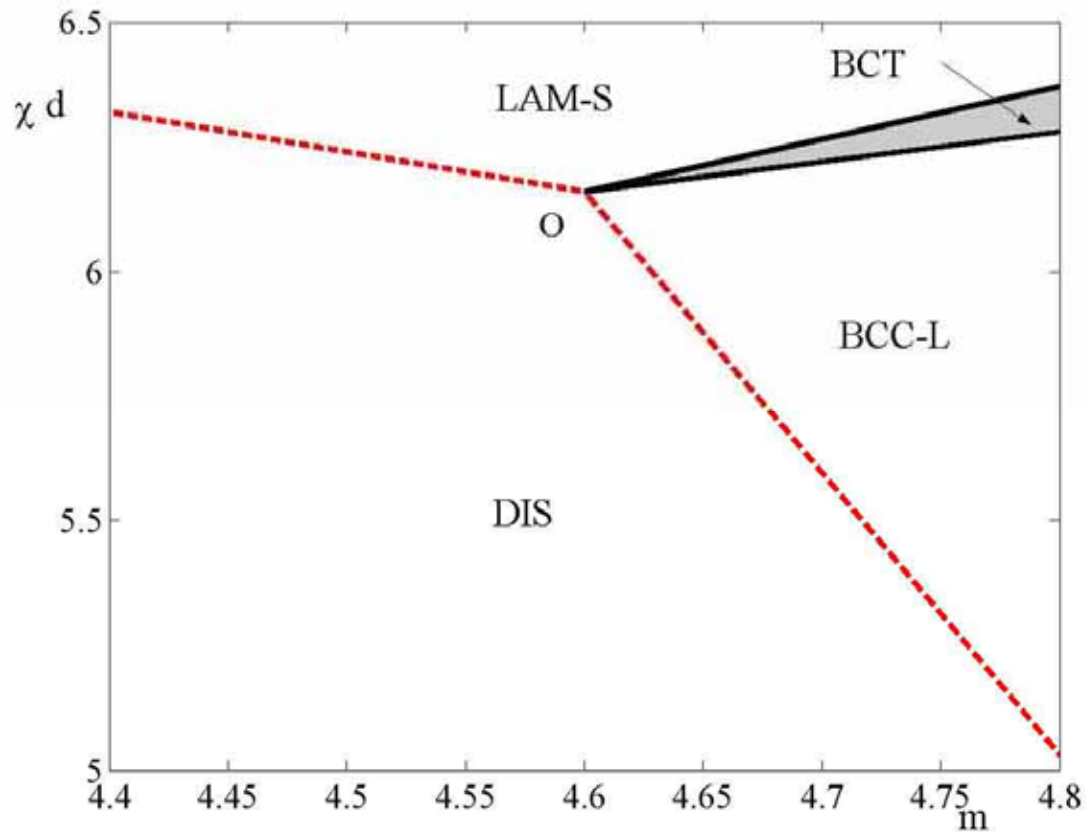
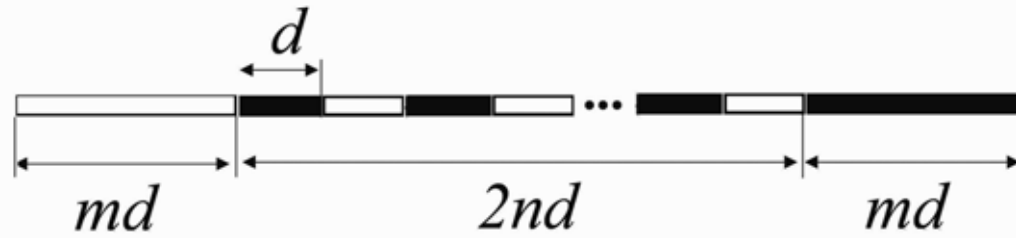
Неклассические мезофазы



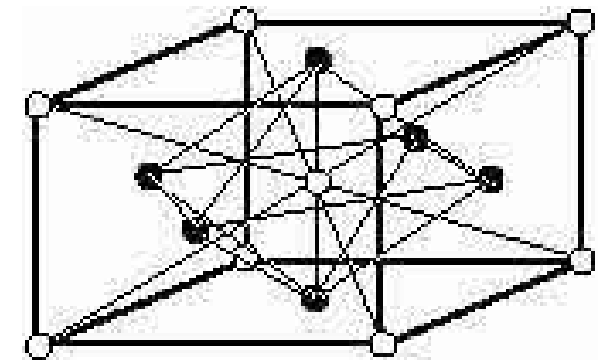
G – Gyroid ($Ia3d$)
HPL – Hexagonally-
Perforated Lamellar ($R3m$)
OBDD – Ordered Bicontinuous
Double-Diamond ($Pn3m$)

Диблок-
сополимер





BCT – Body Centered Tetragonal Mesophase



$n = 15$

S.I.Kuchanov, V.E.Pichugin, G.ten Brinke.
*Phase Behavior of Weakly-segregated Multiblock Copolymers
with Two-scale Periodic Architecture*,
e-Polymers, N 012, 1-31 (2006).

S.Kuchanov, V.Pichugin, G. ten Brinke.
*Phase Transitions in Block Copolymers Resulting in a Discontinuous
Change of the Spatial Period of Mesophases*,
Europhys. Letters, **16**, N 5, 959-964 (2006).

S.Kuchanov.
New Results in Weak Segregation Limit Theory of Block Copolymers,
Macromol. Symp., **252**, 76-89 (2007).

Полидисперсные гетерополимеры
характеризуются двумя типами беспорядка

Тепловой беспорядок

Молекулярно-структурный беспорядок

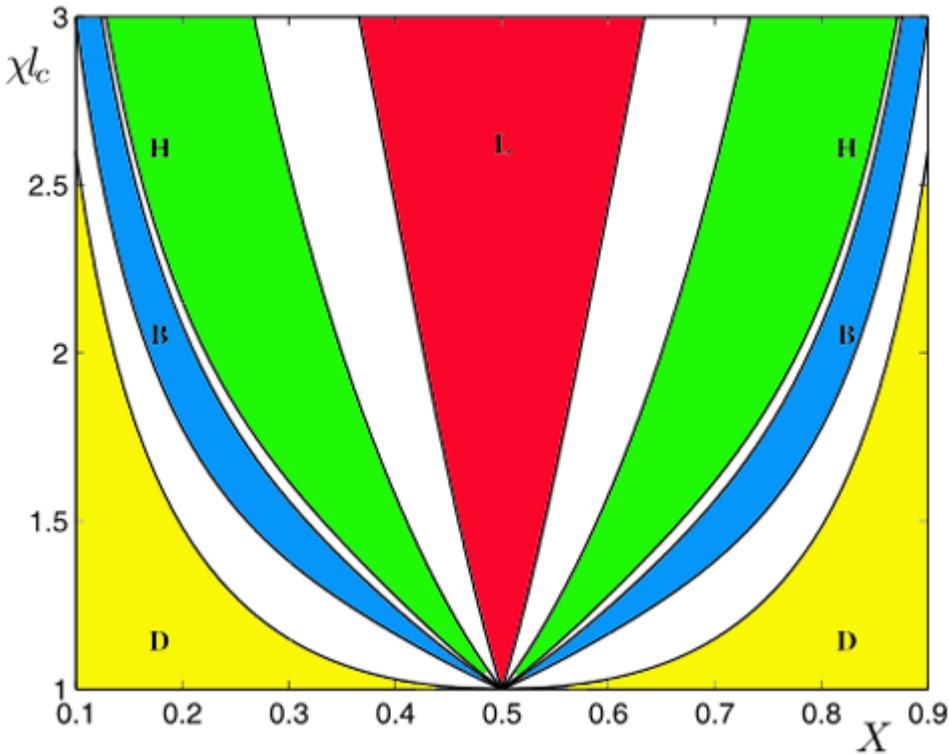
Статистическая физика
неупорядоченных систем

Термодинамика **полидисперсных** мультиблок-сополимеров

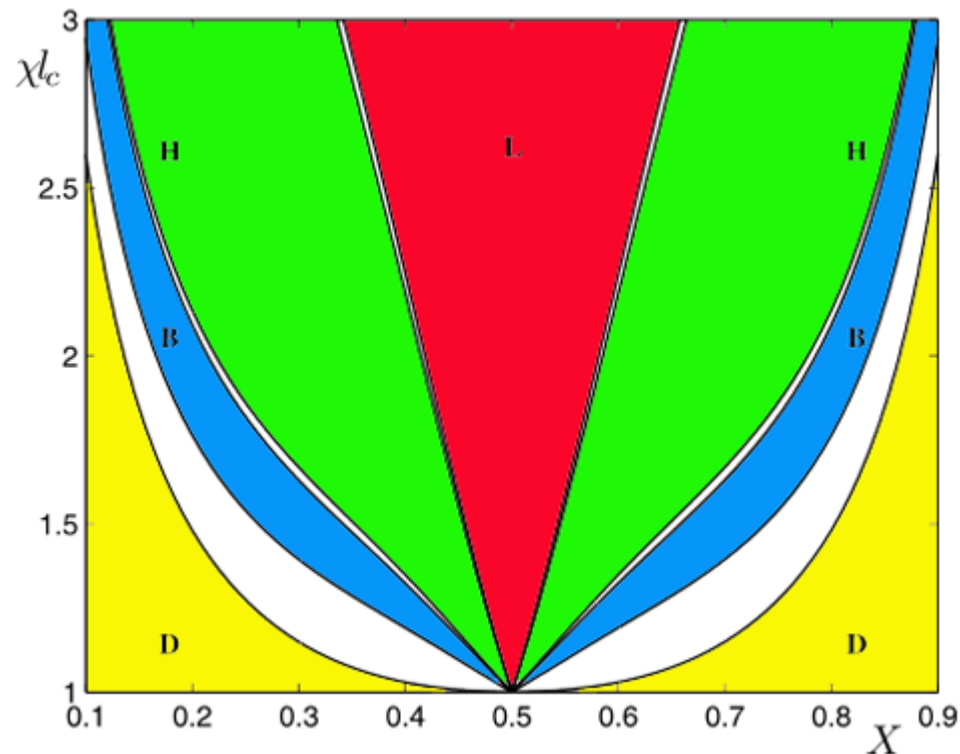


- 1 Потеря термодинамической устойчивости однородного состояния (в отличие от монодисперсных сополимеров) может происходить на флуктуациях плотности с **нулевым** импульсом.
- 2 Периоды мезофаз существенно зависят от **температуры**.
- 3 На фазовой диаграмме появляются **области сосуществования** нескольких мезофаз.
- 4 Выражение для свободной энергии гетерофазной системы **не** является **аддитивным** относительно сосуществующих фаз.

Фазовые диаграммы **Марковского** мультиблок-сополимера



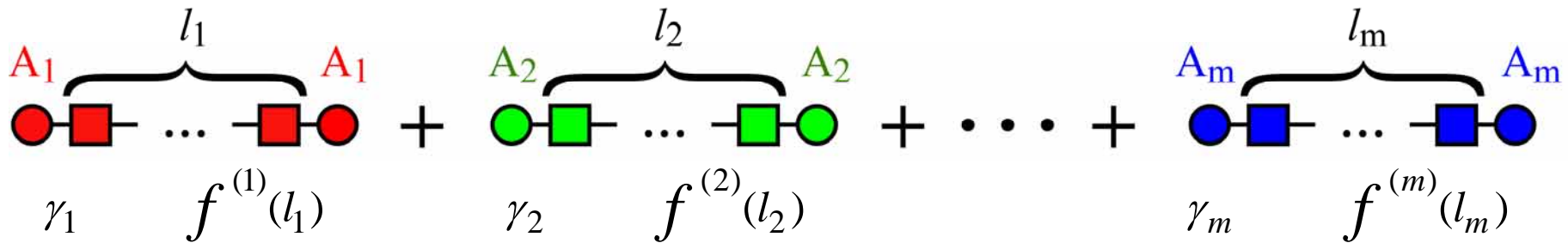
с учётом нелокальных
членов шестого порядка



без учёта нелокальных
членов шестого порядка

МАРКОВСКИЕ СОПОЛИМЕРЫ

Разработан простой диаграммный алгоритм, позволяющий находить любые **вершинные функции** для **Марковских мультиблок-сополимеров**, чьи макромолекулы состоят из блоков звеньев произвольного числа типов. Такие сополимеры получают поликонденсацией реакционно-способных олигомеров с концевыми функциональными группами.



СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ЛАНДАУ S- ФАЗНОГО БЛОК-СОПОЛИМЕРА

$$F \left\{ \left[\tilde{\psi}_\alpha^\lambda(\mathbf{q}) \right] \right\} = \sum_{\lambda=1}^s \phi_\lambda F_\lambda^{loc} \left(\left\{ \left[\tilde{\psi}_\alpha^\lambda(\mathbf{q}) \right] \right\} \right) + \\ + \sum_{\lambda_1=1}^s \sum_{\lambda_2=1}^s \phi_{\lambda_1} \phi_{\lambda_2} F_{\lambda_1 \lambda_2}^{nloc} \left(\left\{ \left[\tilde{\psi}_\alpha^{\lambda_1}(\mathbf{q}) \right], \left[\tilde{\psi}_\alpha^{\lambda_2}(\mathbf{q}) \right] \right\} \right) + \\ + \sum_{\lambda_1=1}^s \sum_{\lambda_2=1}^s \sum_{\lambda_3=1}^s \phi_{\lambda_1} \phi_{\lambda_2} \phi_{\lambda_3} F_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}^{nloc} \left(\left\{ \left[\tilde{\psi}_\alpha^{\lambda_1}(\mathbf{q}) \right], \left[\tilde{\psi}_\alpha^{\lambda_2}(\mathbf{q}) \right], \left[\tilde{\psi}_\alpha^{\lambda_3}(\mathbf{q}) \right] \right\} \right) + \dots$$

ϕ_λ – объёмная доля λ -ой фазы

Modified Diagrammatic Technique

Destination - to find asymptotical expressions for Vertex Functions in **long-wave limit** ($y = R_G^2 / L^2 \rightarrow 0$).

Contrary to previous Technique (*which was formulated in terms of reducible **chemical** correlators*) the **Modified** Technique is formulated in terms of irreducible ones.

Main results established for arbitrary multi-component **Polydisperse** Multiblock Copolymers

1. Local parts of Vertex Functions of the fifth and sixth order are regular at $y \rightarrow 0$
2. **Non**-Local part of the fifth order Vertex Function is regular at $y \rightarrow 0$
3. **Non**-Local part of the sixth order Vertex Function is singular at $y \rightarrow 0$ and has poles of the first and second order.
4. We find analytical expression for the residue in the latter, which specify the sixth order vertex in the Landau free energy expansion.