

ТЕОРИЯ
И МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 541.64:539.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ НАКЛОННОЙ ЛАМЕЛЯРНОЙ ФАЗЫ
ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРА СТЕРЖЕНЬ–КЛУБОК МЕТОДОМ
ДИССИПАТИВНОЙ ДИНАМИКИ ЧАСТИЦ

© 2020 г. А. В. Березкин^{а,*}, Я. В. Кудрявцев^{а,б}, М. А. Осипов^{а,с}

^а Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

^б Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
119071 Москва, Ленинский пр., 31, Россия

^с University of Strathclyde, Mathematics and Statistics,
G1 1XH Glasgow, Richmond st., 26, UK

* e-mail: berezkin.anatoly1@gmail.com

Поступила в редакцию 05.11.2019 г.

После доработки 10.12.2019 г.

Принята к публикации 13.01.2020 г.

Методом диссипативной динамики частиц исследована наклонная ламелярная фаза симметричного диблок-сополимера стержень–клубок в широком диапазоне степени сегрегации блоков. Изучено микрофазное разделение в сополимере и ориентационное упорядочение жестких блоков в наклонной фазе. Впервые рассчитаны пространственные профили ориентационного параметра порядка и плотности мономерных звеньев жестких и гибких блоков при различных значениях χN и исследовано влияние этого параметра на величину угла наклона.

DOI: 10.31857/S2308112020040021

ВВЕДЕНИЕ

Блок-сополимеры типа стержень–клубок, формирующие чередующиеся гибкие и жесткие домены, представляют значительный интерес с фундаментальной и прикладной точек зрения, так как они позволяют естественным образом включать стержнеобразные фрагменты, типичные для π -сопряженных проводящих полимеров, полипептидов и полисахаридов, в расслоенные наноструктурированные фазы. Функциональные материалы на основе таких полимеров могут быть использованы в фотоэлектрических устройствах (светодиодах, полимерных солнечных батареях) и высокопрочных композитах [1, 2]. По сравнению с диблок-сополимерами клубок–клубок, полимеры типа стержень–клубок обладают большим разнообразием фаз и анизотропией физико-механических свойств, вызванной ориентационным упорядочением жестких фрагментов. Сочетая в себе свойства жидких кристаллов и блок-сополимеров, они представляют большой фундаментальный интерес с точки зрения физики макромолекул и самоорганизующихся систем.

Микрофазное разделение в гибкоцепных сополимерах контролируется соотношением длины

химически различающихся блоков и степенью их сегрегации. Замена одного из гибких блоков жестким снижает конформационную энтропию сополимера, облегчая микрофазное расслоение, и приводит к появлению нематических или смектических фаз по аналогии с низкомолекулярными жидкими кристаллами. При этом дополнительным параметром, определяющим вид фазовой диаграммы, становится соотношение между длиной и диаметром стержнеобразного блока.

В диблок-сополимерах стержень–клубок наряду с обычными морфологиями (мицеллы, цилиндры, биконтинуальные структуры, ламели) экспериментально наблюдали также смектические слои [3–7], стреловидные, z-образные, волнистые и перфорированные ламели [8–24]. В литературе представлено сравнительно немного теоретических исследований таких систем. Первая аналитическая теория была построена А.Н. Семеновым и С.В. Василенко с использованием простой решеточной модели с идеальным ориентационным порядком стержней, что позволило описать только нематическую, ламелярную [25] и смектическую С [26] фазы. Попытка построения феноменологической теории сополи-

меров стержень-клубок, основанной на теории Флори–Хаггинса и разложении Ландау, была предпринята в работе [27]. Позднее [28] была развита значительно более общая феноменологическая теория, позволяющая предсказать существование нескольких расслоенных и ЖК-фаз. Однако в силу использованных приближений такая теория не описывает индуцированный ориентационный порядок в ламелярной фазе, наблюдавшийся экспериментально [6].

Первоначальные теоретические усилия по построению фазовой диаграммы сополимеров стержень–клубок были направлены на сравнение значений свободной энергии для различных морфологий [29, 30]. В предположении о том, что стержни образуют смектик А, было предсказано формирование мицелл в форме хоккейной шайбы или гексагонально упакованных цилиндров с ламелярной сердцевинной прямоугольного сечения, состоящей из стержней. Дальнейшее уточнение фазовой диаграммы сополимеров стержень–клубок велось главным образом методами самосогласованной теории среднего поля (self-consistent field theory – **SCFT**) [19–22, 27, 31–34] и молекулярной динамики [16–18, 23, 24, 35]. При этом наблюдали разнообразные нетривиальные морфологии: ламелярная кристаллическая, стреловидная и чередующаяся стреловидная, гексатик В, смектик А и С, ламелярная нематическая, ламелярная, ламелярная гексагонально перфорированная, ламелярная волнистая и цилиндрическая гексагональная.

Недавно одним из авторов настоящей работы был предложен новый подход к теоретическому описанию блок-сополимеров типа стержень–клубок [36], основанный на обобщении метода функционала плотности, успешно применяемого в теории жидких кристаллов и неоднородных жидкостей. Этот подход дает возможность проводить расчеты как при слабой, так и при сильной сегрегации блоков. С использованием простой молекулярной модели были получены пространственные профили параметров ориентационного и трансляционного порядка в ортогональной ламелярной фазе.

Для компьютерного моделирования полимеров широко используется метод диссипативной динамики частиц (dissipative particle dynamics – **DPD**). До настоящего времени метод **DPD** мало применяли для исследования фазового поведения сополимеров стержень–клубок. Моделирование при высокой плотности частиц не позволяло рассматривать ячейки размерами более $20 \times 20 \times 20$ и сополимеры длиннее чем из $N = 10$ звеньев. Относительно короткие жесткие блоки в таких

молекулах обладали невысокой склонностью к ориентационному упорядочению, и его удавалось реализовать лишь в ламелярной морфологии. Так, А. AlSunaidi с соавторами [23, 24], варьируя температуру и степень сегрегации блоков сополимера R_7C_7 при плотности частиц $\rho_0 = 4$, наблюдали формирование кристаллической и смектической А фаз. В работе [35] была построена фазовая диаграмма при $\rho_0 = 5$, $N = 10$, варьируемом составе сополимера и степени сегрегации его звеньев. Были обнаружены кристаллическая ламелярная, ламелярная, гироидная, цилиндрическая и мицеллярная фазы. Из-за ограничения на длину цепи состав сополимера изменяли с большим шагом ($\Delta f_A = 0.1$) и наблюдали ориентационное упорядочение цепей лишь при доле жесткого блока $f_A \geq 0.7$, когда он состоял из 7 звеньев и более. Тем не менее, фазовые диаграммы, построенные методами **DPD** и броуновской молекулярной динамики [18], отличались незначительно, что свидетельствовало о достоверности результатов **DPD** применительно к сополимерам стержень–клубок.

В связи с этим в недавней работе [37] мы воспользовались методом **DPD** для расчета более подробной фазовой диаграммы диблок-сополимера стержень-клубок для более длинных цепей с $N = 20$ и в ячейке размером $32 \times 32 \times 32$ при средней плотности частиц $\rho_0 = 3$. Благодаря большей длине цепи состав сополимера на фазовой диаграмме варьировали с мелким шагом $\Delta f_A = 0.05$, а максимальная исследованная степень сегрегации χN_{max} достигла ≈ 250 (в работе [35] $\Delta f_A = 0.1$, $\chi N_{max} = 80$). Было показано, что ориентационное упорядочение жестких фрагментов может возникать не только в ламелярной, но и в биконтинуальной фазе.

В данной работе мы детально исследуем наклонную ламелярную фазу в диблок-сополимере стержень–клубок, которая имеет ту же симметрию, что и смектическая ЖК-фаза С. Наклонную ламелярную фазу наблюдали экспериментально [6] и в ходе компьютерного моделирования [18], а также предсказывали теоретически в рамках простой решеточной модели [26] и **SCFT** для сополимеров с полужесткими стержнями [22]. В то же время в литературе отсутствуют и экспериментальные, и теоретические данные о величине угла наклона директора в такой фазе, ориентационных параметрах порядка жестких блоков и пространственном распределении звеньев в зависимости от параметра χN сегрегации гибких и жестких блоков, который варьируется в широких пределах.

МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

Среди мезоскопических методов моделирования блок-сополимеров одним из наиболее перспективных считается диссипативная динамика частиц. Благодаря большому шагу интегрирования уравнений движения и низким коэффициентам трения частиц с “мягкими” потенциалами с ее помощью удастся исследовать самоорганизацию макромолекул на относительно больших пространственно-временных масштабах. Методом DPD уже изучали смеси монодисперсных [38, 39] и бидисперсных [40], а также двублочных жестких наностержней [41] с диблок-сополимерами, образующими ламелярную [38, 40, 41] и гексагональную [39–41] микродоменную структуру, а также поведение углеродных нанотрубок в концентрированном растворе диблок-сополимера [42]. Отметим, однако, что “стандартный” подход, разработанный R.D. Groot и P.B. Warren [43] для гибкоцепных полимеров, недостаточен для моделирования жестких блоков. Поэтому в литературе предложен ряд модификаций DPD для введения жесткости. Один из способов связан с корректировкой валентных потенциалов и добавлением угловых потенциалов [44–50], но он требует уменьшения шага интегрирования в 5–10 раз для сохранения устойчивости численного решения уравнений движения частиц, что замедляет вычисления. Мы используем альтернативный подход, уже показавший ранее свою эффективность, а именно моделирование стержнеобразных фрагментов как жестких тел по алгоритму, предложенному в работе [51]. Он исключает из рассмотрения взаимодействия частиц внутри жесткого блока, оптимизируя расчет сил.

Другая проблема стандартного метода DPD заключается в том, что упорядочение наностержней, обусловленное их стерическим отталкиванием, затруднено. Причина состоит в “мягкости” межчастичных взаимодействий по сравнению с классическими молекулярными потенциалами, такими как потенциал Леннарда–Джонса. Для преодоления указанных трудностей предлагались различные подходы. В работах [44–47] уменьшали вдвое длину связей в жестком блоке, что приводило к возрастанию плотности и соответствующему усилению стерических взаимодействий. К сожалению, при этом в равной степени возрастает число частиц и, как следствие, вычислительные затраты. В литературе показано, что нематическое упорядочение жестких [23] и полужестких [52] стержней со стандартными потенциалами DPD можно наблюдать лишь при длине жесткого стержня $N_R \geq 7$. Недавно [37] мы провели моделирование как с обычным для DPD значением пара-

метра отталкивания идентичных частиц $a_{AA} = a_{BB} = 25$, так и при $a_{AA} = a_{BB} = 50$, что должно облегчать ориентационное упорядочение жестких блоков, однако эффект параметра отталкивания оказался относительно слабым.

Более подробное описание метода DPD можно найти, например, в нашей работе [53], посвященной фазовому поведению гибкоцепных диблок-сополимеров, допированных наностержнями. Для расчетов использовали программный пакет LAMMPS (lammmps.sandia.gov).

В настоящей работе микрофазное разделение в блок-сополимере с изменяемым соотношением длины жесткого блока А и гибкого блока В и постоянной суммарной длины цепи $N = 20$ проводили в периодической ячейке размером $32 \times 32 \times 32$, содержащей 98304 частицы, где за единицу длины принят радиус обрезки взаимодействий между DPD-частицами. Для достижения равновесия сначала позволяли системе релаксировать в течение 2×10^6 временных шагов при значении параметра отталкивания $a_{AB} = 25$, соответствующем исходно разупорядоченному состоянию. После этого плавно, за 20 шагов, увеличивали параметр отталкивания a_{AB} частиц разного сорта с инкрементом $\Delta a_{AB} = 2.0$ до значения $a_{AB} = 65$. Поскольку для параметра Флори–Хаггинса χ выполняется соотношение $\chi = (0.306 \pm 0.003)(a_{AB} - a_{AA})$ [43], такое изменение отвечает изменению параметра сегрегации χN от 0 до 122.4. Релаксация и последующее моделирование динамики при каждом значении a_{AB} занимали по 5×10^5 временных шагов.

РАСЧЕТ ОРИЕНТАЦИОННОГО ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА

Из данных моделирования можно рассчитать ориентационный параметр порядка $S_k(\mathbf{r})$, который характеризует распределение оси жесткого блока относительно нормали $\mathbf{k}$ к плоскости ламели:

$$S_k(\mathbf{r}) = \left\langle \frac{1}{2} [3(\mathbf{a}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{k})^2 - 1] \right\rangle, \quad (1)$$

где $\mathbf{a}$ — единичный вектор вдоль этой оси, а угловые скобки обозначают усреднение по локальной подсистеме стержней. Нулевое значение параметра порядка соответствует отсутствию корреляции между ориентацией различных стержней, в то время как $S_k > 0$ ($S_k < 0$) показывает тенденцию к перпендикулярной (параллельной) ориентации стержней относительно плоскости ламели. В общем случае $-0.5 \leq S_k \leq 1$.

Поскольку ориентация плоскости ламели в периодической ячейке случайна, требуется специальный метод, позволяющий определить направление нормали $\mathbf{k}$, входящей в уравнение (1). Как показано в работе [53], для этого достаточно проанализировать распределение вектора, соединяющего центры масс блоков А и В одной цепи. Из компонент соответствующего единичного вектора $\mathbf{p}_i$ можно составить тензор инерции

$$J = \begin{pmatrix} J_{xx} & J_{xy} & J_{xz} \\ J_{yx} & J_{yy} & J_{yz} \\ J_{zx} & J_{zy} & J_{zz} \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где $J_{\alpha\beta} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n p_{i,\alpha} p_{i,\beta}$, который характеризуется тремя собственными значениями и тремя собственными векторами. Собственный вектор, отвечающий максимальному собственному значению, является искомым единичным вектором $\mathbf{k}$, перпендикулярным к плоскости ламели. В дальнейшем ось z будет направлена вдоль $\mathbf{k}$, и все локальные величины будут выражены как функции координаты z , включая параметр ориентационного порядка $S_k(z)$ и плотности звеньев гибких и жестких блоков $\phi_A(z)$ и $\phi_B(z)$. Поместим границу между доменами А и В в точку $z = 0$.

Существенно, что параметр порядка $S_k(z)$ характеризует степень ориентационного упорядочения стержней только в ортогональной ламелярной фазе, в которой преимущественное направление упорядочения совпадает с нормалью к плоскости ламели. В наклонной ламелярной фазе преимущественное направление ориентации стержней определяется директором $\mathbf{n}$ — единичным вектором, наклоненным на некоторый угол θ относительно $\mathbf{k}$. В результате степень ориентационного порядка стержней в наклонной фазе задается параметром порядка $s(\mathbf{r}) = \left\langle \frac{1}{2} [3(\mathbf{a}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n})^2 - 1] \right\rangle$, который может существенно отличаться от параметра $S_k(\mathbf{r})$. При этом трудность в определении угла наклона директора состоит в том, что угол наклона θ не выражается непосредственно в виде среднего от какой-либо микроскопической величины.

Эта проблема исследовалась ранее в работе [54], посвященной молекулярной теории жидких кристаллов типа смектик С. Было показано, что тангенс угла наклона директора может быть строго выражен с помощью соотношения

$$\tan 2\theta = \frac{S_\theta}{S_k - 0.5P_k} \quad (3)$$

через заданную уравнением (1) величину S_k и два других, в общем случае независимых, параметра порядка P_k и S_θ . В системе координат, связанной с нормалью $\mathbf{k}$, эти три параметра порядка можно вычислить усреднением по ансамблю стержней:

$$S_k(\mathbf{r}) = \left\langle \frac{1}{2} [3 \cos^2 \gamma - 1] \right\rangle \quad (4)$$

$$P_k(\mathbf{r}) = \langle \sin^2 \gamma \cos 2\phi \rangle = \langle \sin^2 \gamma (2 \cos^2 \phi - 1) \rangle \quad (5)$$

$$S_\theta(\mathbf{r}) = \langle \sin 2\gamma \cos \phi \rangle = \langle 2 \sin \gamma \cos \gamma \cos \phi \rangle, \quad (6)$$

где $\cos \gamma = (\mathbf{a}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{k})$, ϕ — азимутальный угол в плоскости ламели.

Расчет параметров порядка S_k , P_k и S_θ по результатам моделирования требует определения углов γ и ϕ для каждого стержня. Решение этой задачи будет предложено в нашей следующей работе. Здесь мы ограничимся случаем высокого ориентационного порядка, который действительно наблюдался в нашем моделировании наклонной ламелярной фазы. Тогда двусосностью наклонной фазы можно пренебречь [54] и приближенно выразить $S_k(\mathbf{r})$ через $s(\mathbf{r})$ и угол наклона θ с помощью

соотношения $S_k = s(\mathbf{r}) \frac{1}{2} [3 \cos^2 \theta - 1]$. Если принять, что $s \approx 1$, то углы θ и γ совпадают и можно использовать уравнение (4), чтобы выразить значение угла наклона через величину S_k , которая в свою очередь может быть найдена из данных моделирования с помощью уравнения (1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Достаточно точная оценка параметров ориентационного порядка в диблок-сополимерах возможна только при наличии упорядоченной ламелярной структуры без структурных дефектов на масштабе, соответствующем размеру домена. Наклонные ламелярные морфологии удается моделировать при $N_A \geq 8$, однако в сополимерах с $N_A = 8$ и 9 они имеют дефекты из-за сравнительно высокой мобильности цепей и относительно слабого ориентационного порядка (рис. 1). Кроме того, при $N_A > 12$ возникают дислокации, которые не успевают релаксировать за время моделирования из-за чрезвычайно медленной диффузии длинных стержней. Таким образом, длина жесткого блока $N_A = 10$ и соответствующий ей сополимер $A_{10}B_{10}$ представляются оптимальными для исследования ориентационного упорядочения жестких блоков, поскольку в этом случае бездефектная ламелярная морфология наблюдается во всем диапазоне изменения параметра сегрегации. Стержни в такой морфологии организованы по типу

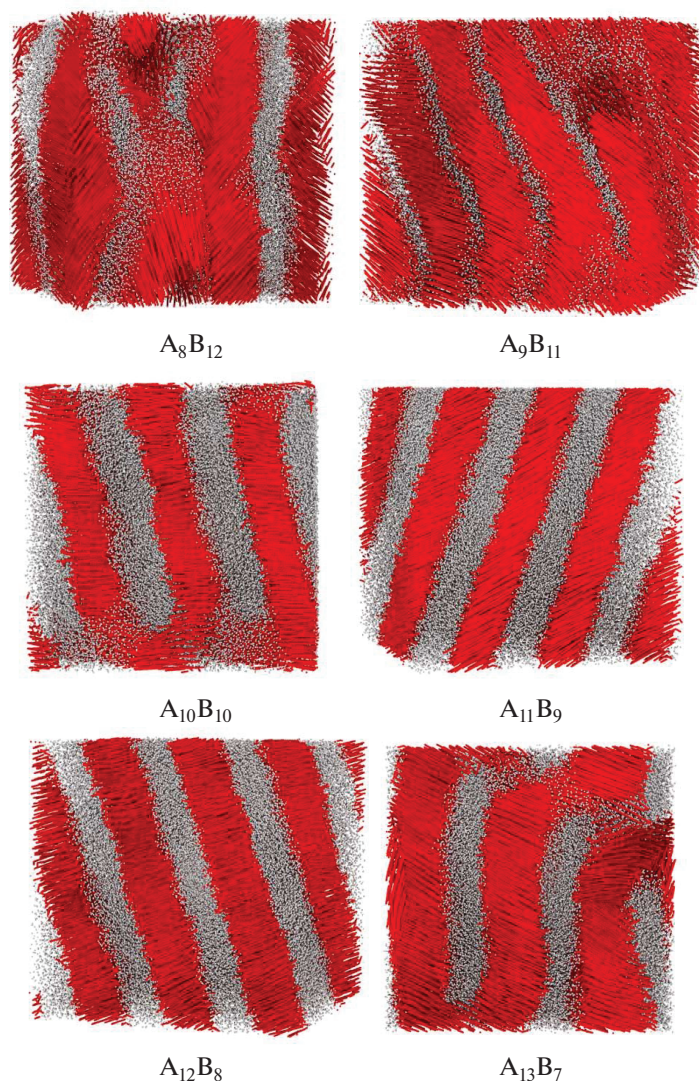


Рис. 1. Мгновенные снимки наклонной ламелярной фазы в диблок-сополимерах АВ стержень—клубок разного состава при $\chi N = 100$. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии журнала.

смектика С, т. е. наклонены относительно нормали к ламели.

Влияние параметра сегрегации χN на распределение плотности звеньев жестких и гибких блоков симметричного сополимера $A_{10}B_{10}$ и на распределение ориентационного параметра порядка S_k вдоль оси z , перпендикулярной плоскости ламели, показано на рис. 2. Видно, что даже при $\chi = 0$ вследствие энтропийной сегрегации жестких и гибких блоков уже существуют пространственные области, обогащенные звеньями А и В. Точки соединения блоков А и В неизбежно концентрируются на границе областей, при этом стержни ориентируются перпендикулярно границе так, что $S_k \approx 0.5$ во всей ячейке.

При $\chi N > 0$ домены А и В становятся четко выражены, так что доля “чужих” звеньев в доменах невелика. Параметр порядка S_k остается приблизительно постоянным внутри домена А, но величина его снижается, что обусловлено ростом наклона стержней с увеличением χN . Вблизи доменной границы и тем более внутри домена В значение S_k выше, поскольку стержни в большей степени ориентированы перпендикулярно границе, чтобы уменьшить число термодинамически невыгодных контактов со звеньями другого типа.

Зависимость угла наклона директора (в приближении $s = 1$, когда $\theta \approx \gamma$) от параметра сегрегации χN показана на рис. 3. Величина γ рассчитана по формуле (4) из значения функции $S_k(z)$ в середине домена А. При $\chi N = 0$ $\theta = 37^\circ$. Увеличение

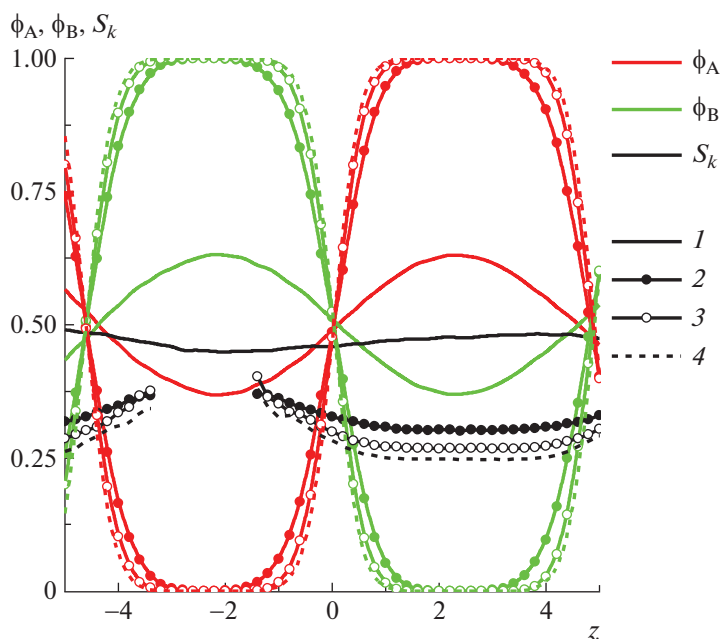


Рис. 2. Профили объемной доли мономеров $\phi_A(z)$, $\phi_B(z)$ и параметра ориентационного порядка $S_k(z)$ вдоль оси z наклонной ламелярной фазы для значений параметра сегрегации $\chi N = 0$ (1), 24.5 (2), 49.0 (3) и 73.4 (4); $N_A = N_B = 10$.

параметра сегрегации до $\chi N = 40$ приводит к росту угла наклона до 44° , а в режиме сильной сегрегации наклон меняется мало и достигает $\theta_{max} \approx 46^\circ$ на верхней границе исследованного диапазона $\chi N_{max} = 122.4$.

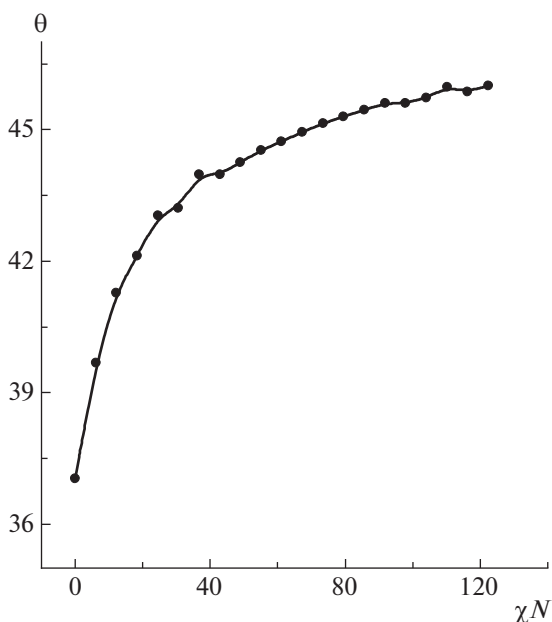


Рис. 3. Зависимость угла наклона директора θ в наклонной ламелярной фазе симметричного diblock-сополимера стержень–клубок $A_{10}B_{10}$ от параметра сегрегации блоков χN .

Зависимость толщины доменов D_A и D_B и их суммы – периода D ламелярной структуры от параметра сегрегации представлена на рис. 4. При $\chi N = 0$ $D \approx 8.3$ (в единицах r_c), а толщина доменов А и В одинакова: $D_A = D_B = D/2$. С увеличением χN все толщины заметно возрастают на стадии формирования доменов, причем в большей степени за счет утолщения доменов из гибких блоков В. Начиная с $\chi N = 12$ рост доменов сильно замедляется, и в дальнейшем, вплоть до χN_{max} , период структуры лежит в диапазоне $D = 9.66 \pm 0.08$, при этом домены В в среднем на 10% толще доменов А, образованных жесткими блоками сополимера.

Домены А и В разделены переходной областью (границей), толщину δ которой можно определить как разность координат z , отвечающих значениям плотности мономеров $\phi_A(z) = 0.25$ и $\phi_A(z) = 0.75$. Как следует из рис. 5, величина δ в исследованном диапазоне значений параметра сегрегации χN убывает по степенному закону $\delta \sim \chi^{-0.488 \pm 0.004}$ при $\chi N < 85$, а затем выходит на плато с минимальным значением $\delta_{min} \approx 0.44$. Отметим, что теоретическая зависимость $\delta \sim \chi^{-0.5}$ для режима сильной сегрегации хорошо известна [55].

Таким образом, в ходе компьютерного моделирования микрофазного разделения в симметричном diblock-сополимере стержень–клубок $A_{10}B_{10}$ нам удалось изучить ламелярную морфологию

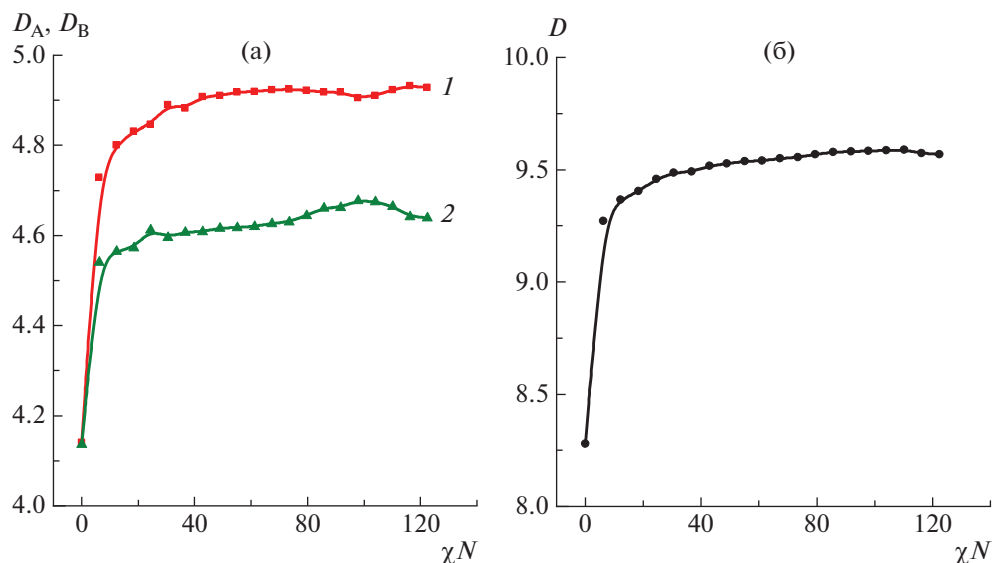


Рис. 4. Толщина домена жестких D_A (1) и гибких D_B (2) блоков (а) и период микродоменной структуры $D = D_A + D_B$ (б) в наклонной ламелярной фазе сополимера $A_{10}B_{10}$ как функции параметра сегрегации χN .

стержнеобразных блоков, упорядоченных по типу смектика С (наклонный плоский слой мезогенных групп). Для такой фазы впервые рассчитаны пространственные профили ориентационного параметра порядка и плотности звеньев жестких и гибких блоков при различных значениях

параметра сегрегации χN . Исследовано также влияние этого параметра на величину угла наклона директора. Полученные результаты могут быть использованы при сопоставлении с данными молекулярной теории наклонной ламелярной фазы, которая будет развита в нашей следующей работе. Отметим, что контроль угла наклона директора путем изменения соответствующих параметров системы может иметь большое значение для конструирования фотоэлектрических устройств на основе блок-сополимеров типа стержень–клубок.

А.В. Березкин признателен за возможность использования оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-13-00398).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. He M., Qiu F., Lin Z. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. № 43. P. 17039.
2. Lee Y., Gomez E.D. // Macromolecules. 2015. V. 48. № 20. P. 7385.
3. Lee M., Cho B.-K., Kim H., Zin W.-C. // Angew. Chem., Int. Ed. 1998. V. 37. № 5. P. 638.
4. Lee M., Cho B.-K., Kim H., Yoon J.-Y., Zin W.-C. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 36. P. 9168.
5. Ryu J.-H., Lee M. // Struct. Bonding (Berlin). 2008. V. 128. P. 63.

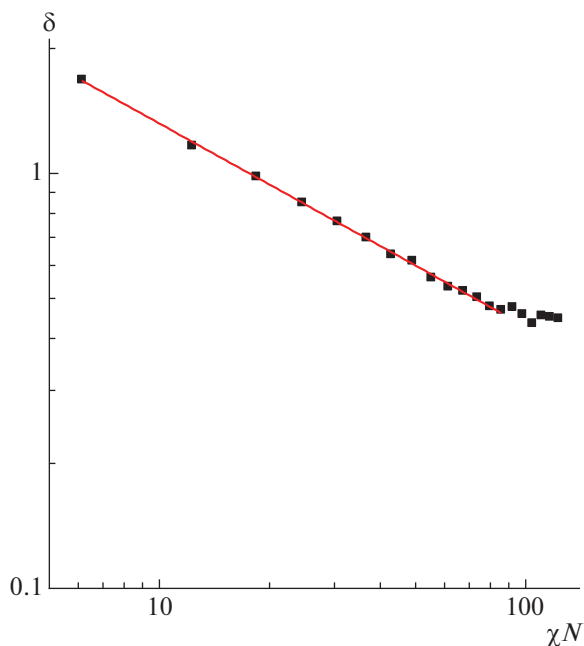


Рис. 5. Зависимость толщины δ границы между доменами жестких и гибких блоков в сополимере $A_{10}B_{10}$ от параметра сегрегации χN . Прямая линия отвечает за зависимости $\delta \sim \chi^{-0.488 \pm 0.004}$.

6. Olsen B.D., Segalman R.A. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 20. P. 7078.
7. Sary L.R.N., Brochon C., Hadzioannou G., Ruokolainen J., Mazzenga R. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 19. P. 6990.
8. Radzilowski L.H., Wu J.L., Stupp S.I. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 4. P. 879.
9. Radzilowski L.H., Stupp S.I. // *Macromolecules*. 1994. V. 27. № 26. P. 7747.
10. Radzilowski L.H., Carragher B.O., Stupp S.I. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 7. P. 2110.
11. Chen J.T., Thomas E.L., Ober C.K., Hwang S.S. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 5. P. 1688.
12. Chen J.T., Thomas E.L., Ober C.K., Mao G.O. // *Science*. 1996. V. 273. № 5273. P. 343.
13. Ryu J.-H., Oh N.-K., Zin W.-C., Lee M.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. № 11. P. 3551.
14. Jenekhe S.A., Chen X.L. // *Science*. 1998. V. 279. № 5358. P. 1903.
15. Lee M., Cho B.-K., Ihn K.J., Lee W.-K., Oh N.-K., Zin W.-C. // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. № 19. P. 4647.
16. Horsch M.A., Zhang Z.L., Glotzer S.C. // *Phys. Rev. Lett.* 2005. V. 95. № 5. P. 056105.
17. Horsch M.A., Zhang Z.L., Glotzer S.C. // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 125. № 18. P. 184903.
18. Horsch M.A., Zhang Z.L., Glotzer S.C. // *Soft Matter*. 2010. V. 6. № 5. P. 945.
19. Chen J.Z., Zhang C.X., Sun Z.Y., Zheng Y.S., An L.J. // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. № 10. P. 104907.
20. Chen J.Z., Zhang C.X., Sun Z.Y., An L.J., Tong Z.J. // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 127. № 2. P. 024105.
21. Chen J.Z., Sun Z.Y., Zhang C.X., An L.J., Tong Z.J. // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 128. № 7. P. 074904.
22. Song W.D., Tang P., Qiu F., Yang Y.L., Shi A.C. // *Soft Matter*. 2011. V. 7. № 3. P. 929.
23. AlSunaidi A., den Otter W.K., Clarke J.H.R. // *Philos. Trans. R. Soc. London*. 2004. V. 362. № 1821. P. 1773.
24. AlSunaidi A., den Otter W.K., Clarke J.H.R. // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 130. № 12. P. 124910.
25. Semenov A.N., Vasilenko S.V. // *Sov. Phys. JETP*. 1986. V. 63. № 1. P. 70.
26. Semenov A.N. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1991. V. 209. P. 191.
27. Müller M., Schick M. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 27. P. 8900.
28. Reenders M., ten Brinke G. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. P. 3266.
29. Halperin A. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. № 10. P. 2724.
30. Williams D.R.M., Fredrickson G.H. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 13. P. 3561.
31. Matsen M.W., Barrett C. // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. № 10. P. 4108.
32. Pryamitsyn V., Ganesan V. // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 120. № 12. P. 5824.
33. Shah M., Pryamitsyn V., Ganesan V. // *Macromolecules*. 2008. V. 41. № 1. P. 218.
34. Kriksin Yu.A., Khalatur P.G. // *Macromol. Theory Simul.* 2012. V. 21. № 6. P. 382.
35. He L., Chen Z., Zhang R., Zhang L., Jiang Zh. // *J. Chem. Phys.* 2013. V. 138. № 9. P. 094907.
36. Osipov M.A., Gorkunov M.V. // *Phys. Rev. E* 2019. V. 100. P. 042701.
37. Berezkin A.V., Kudryavtsev Y.V., Osipov M.A. // *Polymer Science A*. 2019. V. 61. № 4. P. 514.
38. He L., Zhang L., Xia A., Liang H. // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 130. № 14. P. 144907.
39. He L., Zhang L., Chen H., Liang H. // *Polymer*. 2009. V. 50. № 14. P. 3403.
40. He L., Zhang L., Liang H. // *Polymer*. 2010. V. 51. № 14. P. 3303.
41. Chai A., Zhang D., Jiang Y., He L., Zhang L. // *J. Chem. Phys.* 2013. V. 139. № 10. P. 104901.
42. Zhang Z., Li T., Nies E. // *Macromolecules*. 2014. V. 47. № 15. P. 5416.
43. Groot R.D., Warren P.B. // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. № 11. P. 4423.
44. Chou S.-H., Tsao H.-K., Sheng Y.-J. // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 134. № 3. P. 034904.
45. Chou S.-H., Wu D.T., Tsao H.-K., Sheng Y.-J. // *Soft Matter*. 2011. V. 7. № 19. P. 9119.
46. Liba O., Kauzlaric D., Abrams Z.R., Hanein Y., Greiner A., Korvink J.G. // *Mol. Simul.* 2008. V. 34. № 8. P. 737.
47. Zhou Ch., Luo S.-K., Sun Y., Zhou Y., Qian W. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2016. V. 133. № 41. P. 44098.
48. Levine Y.K., Gomes A.E., Martins A.F., Polimeno A. // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. № 14. P. 144902.
49. Zhang Z., Guo H. // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 133. № 14. P. 144911.
50. Li X., Huang F., Jiang T., He X., Lin S., Lin J. // *RSC Adv*. 2015. V. 5. № 2. P. 1514.
51. Miller T.F., Eleftheriou M., Pattnaik P., Ndirango A., Newns D., Martyna G.J. // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 116. № 20. P. 8649.
52. Polimeno A., Gomes A., Martins A.F. *Computer Simulation of Liquid Crystals and Polymers*, NATO Science Series II. / Ed. by P. Pasini, C. Zannoni, S. Žumer. Dordrecht: Kluwer, 2005. V. 177.
53. Berezkin A.V., Kudryavtsev Y.V., Gorkunov M.V., Osipov M.A. // *J. Chem. Phys.* 2017. V. 146. № 14. P. 144902.
54. Gorkunov M.V., Osipov M.A., Lagerwall J.P.F., Giesselmann F. // *Phys. Rev. E*. 2007. V. 76. P. 051706.
55. Helfand E., Tagami Y. // *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* 1971. V. 9. № 10. P. 741.