

УДК 678.03:532.78+678.664

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ  
НЕКОТОРЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ  
НА ОСНОВЕ ПОЛИБУТИЛЕНАДИПИНАТА

*Н. П. Апухтина, Б. Я. Тейтельбаум, Л. А. Черкасова,  
Т. А. Ягфарова, Н. А. Палихов*

Характерная особенность нового типа материала — термоэластопластов (ТЭП) состоит в проявлении ими свойств эластомеров наряду со свойствами термоэластичных полимеров; роль вулканизационной сетки здесь играют так называемые жесткие блоки. Известны ТЭП на основе различных олигомерных полиэфиров, в которых жесткий блок образован уретановыми звеньями, составленными из димоцианата и низкомолекулярного диола — «удлинителя цепи» [1].

В последние годы появился ряд публикаций, в которых свойства полиуретановых ТЭП трактуются с точки зрения представлений о доменной структуре. В работах Бонара с сотр. [2, 3], исследовавших полиуретановые волокна, жесткость диол- (или диамин-) уретанового блока объясняется межцепными водородными связями, благодаря которым образуются паракристаллические (а иногда и истинно кристаллические) структуры. Клаф с сотр. [4] на основании анализа термограмм и некоторых других экспериментальных данных делают заключение о наличии двух типов водородных связей и независимой от них кристаллической структуры. Обеими группами исследователей кристаллизация «гибкого» полиэфирного блока наблюдалась только в растянутых образцах. Заметим, что они изучали главным образом промышленные материалы определенного состава и назначения.

Недавно Миллер и Саундерс [5] предприняли исследование методами термического анализа ряда полиуретановых эластомеров, в том числе идентичных некоторым из изученных нами. В качестве термомеханических свойств представлены расширение и растяжение образцов. На кривых расширения авторы отмечают ряд переходов, причем одни из них характеризуются как переходы первого рода, другие же — второго. Это, по существу, — дилатометрические, а не термомеханические кривые, поскольку при измерениях деформирующая нагрузка не прикладывалась. Заметим, что измерения при усилиях, близких к нулю, приводят к значительным экспериментальным погрешностям, так что достоверность некоторых из указанных переходов представляется сомнительной; на кривых растяжения далеко не все они обнаруживаются.

Цель данной работы — использовать метод регистрации термомеханических кривых (ТМК) для исследования состояний ТЭП и их изменений на примере полиуретанов с варьируемым различным образом жестким блоком. Ранее изучалось влияние на физико-механические свойства ТЭП на основе сложных эфиров природы гибкого блока и соотношения исходных компонентов [6]. В данном исследовании рассматриваются подобные ТЭП на основе полибутиленадипината (ПБА). Изучалось влияние таких факторов, как природа удлинителей цепи; длина жесткого блока, задавав-

шаяся соотношением низкомолекулярного и олигомерного диолов; величина избытка NCO-групп по отношению к суммарному содержанию OH-групп диолов, использованных при синтезе. Исследовали также зависимость свойств от термической истории образцов и их изменения во времени. Поскольку ряд изменений в ТЭП связан с превращениями кристаллических фаз, были использованы также в качестве вспомогательных термооптический (поляризационно-фотометрический) и рентгеновский методы.

### Экспериментальная часть

ТЭП синтезированы на основе ПБА молекулярного веса  $\sim 2000$ , 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) и различных диолов: этиленгликоля (ЭГ), 1,2-пропиленгликоля (ИПГ), 1,4-бутиленгликоля (БГ), 1,3-бутиленгликоля (ИБГ), гексаметиленгликоля (ГМГ), декаметиленгликоля (ДМГ), ди-, три- и гексаэтиленгликоля (соответственно ДЭГ, ТЭГ и ГЭГ). ГЭГ был получен нами по [7]. МДИ и предварительно высущенные гликоли перегоняли в вакууме. Синтез осуществляли в одну стадию по ранее описанной методике [6]. Во всех случаях предусматривали избыток NCO-групп по отношению к суммарному количеству OH-групп. В дальнейшем для обозначения ТЭП указывается мольное соотношение компонентов. Образцы в виде пластины толщиной 2  $\text{мм}$  приготавливали прессованием при 150°; исследования проводили спустя 1–2 месяца и в ряде случаев — повторно, через 1 год.

ТМК получены на автоматической регистрирующей установке [8] при нагревании со скоростью 2  $\text{град}/\text{мин}$  от температур ниже точки стеклования. Образцы вырубали из пластины в виде цилиндра диаметром 4  $\text{мм}$ . Величина нагрузки, кроме специально оговоренных случаев, составляла 6,4  $\text{kG}/\text{cm}^2$ . Для некоторых полимеров записаны также кривые при периодическом нагружении [9].

Термооптические кривые записывали на автоматической установке [10]. С помощью микротома приготавливали тонкие срезы исследуемого материала, которые помещали между двумя покровными стеклами на нагревательный столик поляризационного микроскопа. В некоторых опытах, чтобы избежать влияния давления стекол на образец, вместо них использовали конвертик из мягкой алюминиевой фольги с круглым отверстием в середине, против которого и располагался микросрез. Нагрев осуществляли по линейной программе со скоростью 5  $\text{град}/\text{мин}$ . Благодаря применению объективов малого увеличения, фотометрированию подвергали довольно большой участок препарата — не менее 1  $\text{мм}^2$ , так что уменьшалось влияние микронеоднородности, которая заметна в некоторых из образцов.

Рентгendifрактограммы снимали на приборе УРС-50И, излучение  $\text{Cu K}_\alpha$ .

### Результаты эксперимента

На рис. 1 представлены термомеханические кривые ТЭП, синтезированных при мольном соотношении ПБА и МДИ 1 : 2,4 с различающимся содержанием БГ, так что избыток МДИ составляет 0,08; 0,10 и 0,15  $M$ . Кривые имеют ступеньку в области 30–40°; на соответствующих кривых, прогретых до 60° и закаленных в жидком азоте образцов, подобной ступеньки не обнаруживается. Положение ступеньки относительно ТМК исходного полизэфира приводит к заключению, что она обусловлена плавлением закристаллизованного ПБА-блока.

При исследовании аморфизованного образца под большой нагрузкой на кривой 1" появляется изгиб, который может быть приписан кристаллизации образца в ходе испытаний и последующему плавлению кристаллической фазы. Особенно показательны опыты с периодическим нагружением (рис. 2), где эти процессы проявляются в сокращении и возрастании амплитуды деформаций в области 0–40°. Характерно, что при использовании нагрузки 16  $\text{kG}/\text{cm}^2$  вместо 32  $\text{kG}/\text{cm}^2$  кристаллизация уже не наблюдается, чем подчеркивается стимулирующее влияние на нее силового поля.

По мере увеличения избытка МДИ уровень высокоэластических деформаций аморфизованных образцов уменьшается, что свидетельствует об усилении межмолекулярных взаимодействий. Наибольшие различия отмечаются между кривыми 1 и 2 (рис. 1); для первой из них существенно ниже температура текучести, что позволяет считать величину избытка МДИ 0,08  $M$  недостаточной для того, чтобы сообщить полимеру свойства полноценного ТЭП.

Оптимальная величина избытка МДИ зависит от природы низкомолекулярного диола. При избытке МДИ 0,15  $M$ , дающем хороший результат

в случае БГ, для ГЭГ при различных соотношениях компонентов получена серия кривых (рис. 3, а), показывающих неудовлетворительные свойства: плавление кристаллической фазы приводит сразу же к интенсивному течению; кривые мало отличаются от ТМК исходного ПБА. При вдвое большем избытке получаются ТЭП, на ТМК которых (рис. 3, б) выше температуры плавления ПБА-блока уже выявляется высокоэластическое состояние, однако соответствующий участок даже для лучших образцов отнюдь не является горизонтальным, что указывает на пластические деформации,

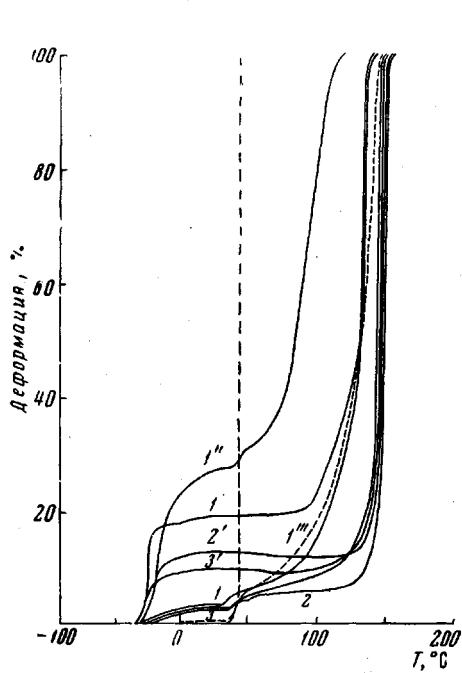


Рис. 1

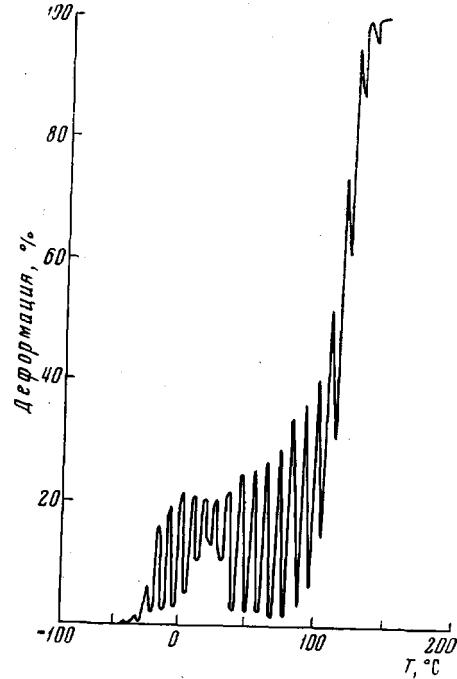


Рис. 2

Рис. 1. Термомеханические кривые ТЭП на основе ПБА, МДИ и БГ в мольных соотношениях 1 : 2,4 : 1,32 (1—1'''); 1 : 2,4 : 1,30 (2, 2') и 1 : 2,4 : 1,25 (3, 3'); аморфизованный образец (1'—3'), то же при увеличенной нагрузке ( $32 \text{ кГ/см}^2$ ) (1''), снято через 1 год (1'''), здесь и на рис. 3, 5 пунктир — ПБА

Рис. 2. Термомеханическая кривая при периодическом нагружении аморфизованного ТЭП (ПБА : МДИ : БГ = 1 : 2,4 : 1,32). Нагрузки  $32,64$  и  $0,64 \text{ кГ/см}^2$  чередовались каждые 2 мин.

сопутствующие высокоэластическим. Это весьма четко выявляется на ТМК, снятых при периодическом нагружении, которые мы здесь не приводим.

На рис. 4 сопоставлены ТМК различных ТЭП, синтезированных при сравнимых величинах избытка МДИ с диолами полиметиленового и поликсиэтиленового рядов, в каждом из которых первым членом является ЭГ. Из рис. 4, а следует, что сополимеры с удлинителями цепи нормального строения — ЭГ, БГ и ДМГ — обладают сходными термомеханическими свойствами, хотя на ТМК последнего ступеньки в области плавления ПБА-блока нет, а плавное возрастание деформации начинается около  $70^\circ$ . В случае ГМГ такой же переход в текучее состояние начинается при более низкой температуре и приводит к ускоренной пенетрации. Диолы изо-строения придают ТЭП худшие деформационные свойства по сравнению с диолами нормальной структуры; выше температуры плавления ПБА-блока сильны пластические деформации. Рис. 4, б показывает, что во всех ТЭП, содержащих поликсиэтиленовую цепочку, закристаллизован ПБА-блок, причем выше температуры его плавления наименьшая деформируе-

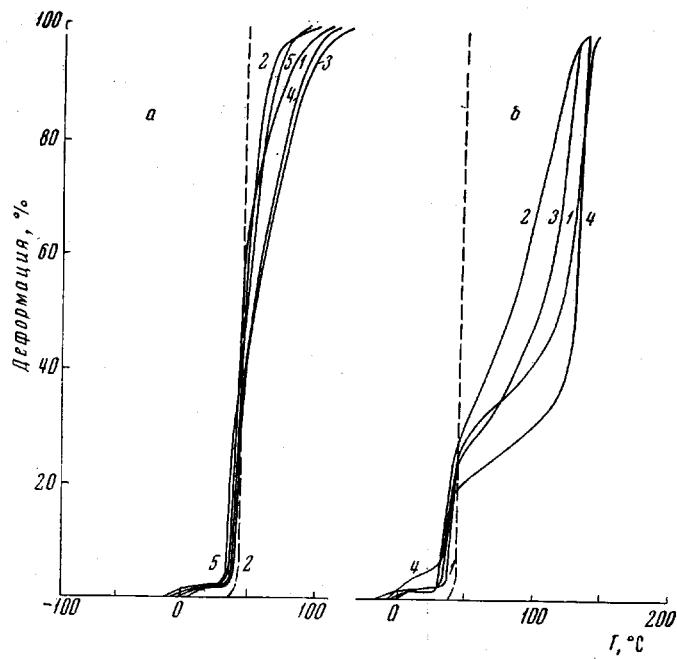


Рис. 3. Термомеханические кривые ТЭП на основе ПБА, МДИ и ГЭГ

Мольное соотношение ПБА : МДИ: 1 — 1 : 2; 2 — 1 : 2,4; 3 — 1 : 3;  
4 — 1 : 4; 5 — 1 : 5; а — избыток МДИ 0,15; б — 0,3 М

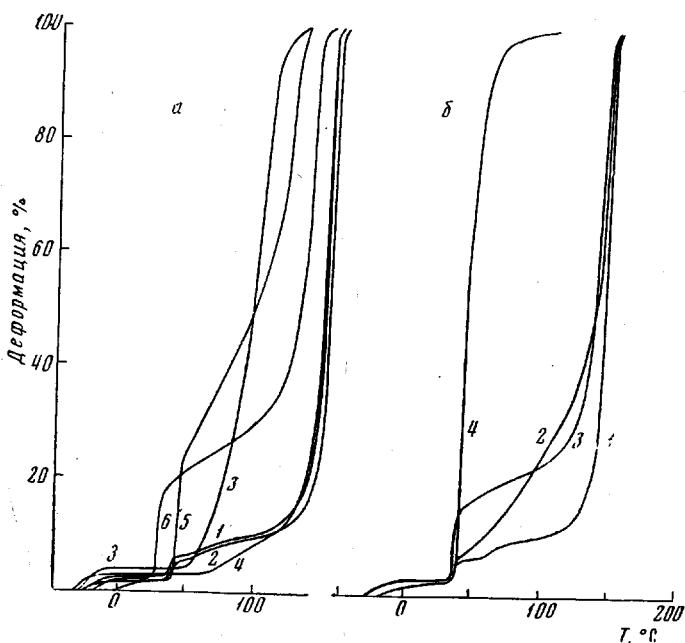


Рис. 4. Термомеханические кривые ТЭП на основе ПБА и МДИ с удлинятелями цепи полиметиленового (а) и полиоксиэтиленового ряда (б):

а: 1 — ЭГ; 2 — ВГ; 3 — ГМГ; 4 — ДМГ; 5 — ИПГ; 6 — ИБГ; б: 1 — ЭГ; 2 — ДЭГ; 3 — ТЭГ; 4 — ГЭГ. Мольное соотношение компонентов 1 : 2,4 : 1,25, кроме кривых 4 и 5 (а), для которых оно равно 1 : 2,4 : 1,1

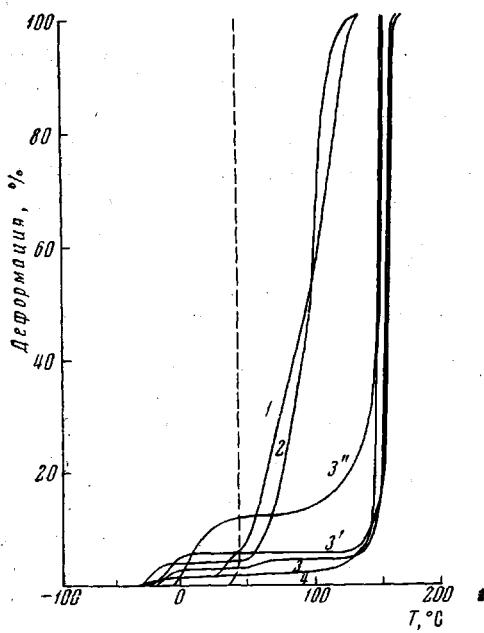


Рис. 5

Рис. 5. Термомеханические кривые ТЭП на основе ПБА, МДИ и ГМГ в мольных соотношениях 1 : 2 : 0,85 (1), 1 : 2,4 : 1,25 (2), 1 : 3 : 1,85 (3'—3'') и 1 : 5 : 3,85 (4); образец предварительно прогрет до 60° (3'), до 150° (3'')

Рис. 6. Термооптические кривые ТЭП на основе ПБА, МДИ и удлинителей цепи при мольном соотношении компонентов: ПБА : МДИ : ГМГ = 1 : 2 : 0,85 (1); 1 : 5 : 3,85 (2); ПБА : МДИ : БГ = 1 : 2,4 : 1,3 (3) и ПБА : МДИ : ДМГ = 1 : 2,4 : 1,1 (4)

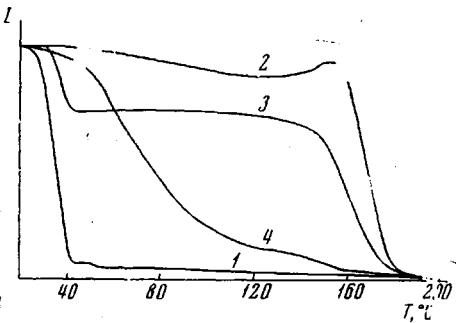


Рис. 6

мость наблюдается в случае ЭГ. Развитие наряду с высокоэластическими значительных пластических деформаций характерно для ТЭП с ДЭГ (кривая 2 на рис. 4, б). Особняком стоит ТМК в случае ГЭГ, подробно рассмотренном нами выше.

Протяженная горизонтальная площадка на ТМК, а также резкий переход к течению при высоких температурах, наблюдаемые для некоторых ТЭП с удлинителями полиметиленового ряда, наводят на мысль о возможной кристалличности диолуретанового блока. Показательны в этом отношении ТЭП, синтезированные с ГМГ, вид ТМК которых изменяется с возрастанием концентрации уретановых групп (рис. 5). Кривая 1 образует подъем при температуре плавления ПБА-блока, вслед за чем вскоре начинают обнаруживаться пластические деформации; на кривой 2, показывающей более высокий уровень высокоэластических деформаций, переход в вязкотекучее состояние начинается около 55°, т. е. выше, чем обычно плавится ПБА-блок. На кривой 3 при этой же температуре наблюдается лишь небольшой подъем ТМК, так что после первой возникает вторая площадка обратимых деформаций, оканчивающаяся переходом к крутой ветви вязкотекучего состояния. На кривой 4 имеется только одна площадка с низким уровнем деформаций, причем течение этого образца происходит практически при тех же температурах, что и образца, характеризуемого кривой 3. После прогрева образца, которому соответствует кривая 3, до 60° на площадке высокоэластического состояния ступенька уже не проявляется, а прогрев до 150° приводит к значительному повышению уровня высокоэластических деформаций. Обращает на себя внимание тот факт, что в данном случае в результате прогрева значение температуры стеклования  $T_c$  не понижается, а повышается.

Существенной чертой некоторых из изученных ТЭП является изменение формы их ТМК со временем. Так, образец, характеризовавшийся кривой 1 на рис. 1, в результате хранения в течение 1 года при комнатной температуре дал кривую 1''' с исключительно малой деформируемостью и более высокими значениями  $T_c$  и  $T_{pl}$ . Эти изменения следует считать результатом длительной кристаллизации ПБА-блока. Подобного рода изменения термомеханических свойств наблюдались и у других образцов,

так что представляется возможным исследование кинетики процессов, происходящих при старении ТЭП.

Данные термомеханики дополняются результатами поляризационно-фотометрических исследований. Факт деполяризации поляризованного света в неориентированных достаточно эластических образцах при отсут-

ствии силового поля свидетельствует об их кристалличности. Убывание интенсивности  $I$  деполяризованного света при определенных температурах следует связывать с плавлением кристаллической фазы [11]. Различный ход кривых (рис. 6) указывает на различия в фазовом состоянии исследуемых полимеров.

Кривая 1 для ТЭП с наименьшим содержанием МДИ обнаруживает резкое падение  $I$  в области  $30-40^\circ$ , что соответствует плавлению блоков ПБА. На кривой 2 полимера с наибольшим содержанием МДИ падения  $I$  в этой области не наблюдается; резкое уменьшение рассматриваемой величины происходит выше  $150^\circ$ , что может быть связано с плавлением закристаллизованного диолуретанового блока. Кривая 3 имеет ступенчатую форму, показывая, что в соответствующем полипропилене закристаллизованы оба блока, и плавятся они раздельно. Особого внимания заслуживает кривая 4, на которой не обнаруживается плавления ни первого, ни второго блока, но происходит постепенное уменьшение  $I$  в весьма широком интервале температур. Можно полагать, что здесь имеет место плавление не более или менее индивидуальных фаз, а весьма несовершенных образований, в которых участвуют оба блока. Таким образом, результаты термооптических исследований позволяют дать интерпретацию некоторых переходов, наблюдавшихся в ТЭП, как процессов плавления кристаллических фаз.

Рис. 7. Рентгенодифрактограммы ПБА (5) и ТЭП:

ПБА : МДИ : ГМГ = 1 : 5 : 3,85 при 1 — 20; 2 — 60°;  
3 — 250°; ПБА : МДИ : ГЭГ = 1 : 2,4 : 1,25 при  
4 — 20; 6 — 60°

разом, результаты термооптических исследований позволяют дать интерпретацию некоторых переходов, наблюдавшихся в ТЭП, как процессов плавления кристаллических фаз.

Высказанные суждения подтверждаются также рентгеновскими данными. Исследовали дифракцию от образцов ТЭП в виде плоских пластин через год после их приготовления (рис. 7). Кривая 1 соответствует ТЭП с большой концентрацией уретановых групп (ПБА : МДИ : ГМГ = 1 : 5 : 3,85); имеющиеся на ней дифракционные максимумы свидетельствуют о кристалличности полимера. Нагрев образца непосредственно в гониометре прибора до  $60^\circ$  (кривая 2) не вызвал существенных изменений дифракционной картины. Не изменяется она и при прогреве до более высоких температур. Лишь после нагревания выше  $200^\circ$  исчезли кристаллические рефлексы (кривая 3). Это приводит к заключению о том, что кристаллическая фаза является в данном случае высокоплавкой и образована она «жестким блоком». Образец с относительно малым содержанием уретановых групп (ПБА : МДИ : ГЭГ = 1 : 2,4 : 1,25) дает совершенно иную дифракционную картину (кривая 4). Наблюдаемые на ней максимумы соответствуют дифрактограмме ПБА (кривая 5) и исчезают после нагревания до  $60^\circ$  (кривая 6). Следовательно, в этом — втором — образце кристаллическая фаза образована ПБА-блоком.

### Обсуждение результатов

Принято считать, что свойства ТЭП обусловлены их структурой, сформированной двумя блоками, один из которых является гибким, а другой — жестким. Подобная схема представляется вполне справедливой в отношении таких объектов, как, например, полидиенстирольные ТЭП при обыч-

ных их рабочих температурах [12], но нуждается в уточнении применительно к полиуретановым ТЭП изученного типа. Здесь закристаллизованная часть «гибкого блока» практически не участвует в деформациях и играет по существу роль жесткого блока наряду с диолуретановыми звеньями. Значение кристаллических участков не сводится к простой роли наполнителей. Поскольку отрезки цепей, входящие в кристаллит, связаны с незакристалзованными частями этих же цепей, они способствуют образованию большого числа дополнительных узлов — «физических» межцепных связей. Термомеханические свойства данного ТЭП определяются изменением числа физических узлов всех видов в зависимости от температуры в условиях действия механического усилия (силового поля).

Не исключено участие в формировании термомеханических свойств ТЭП также химических узлов благодаря возможности образования избытком динзоцианата редких межцепных термолабильных (аллофанатных) связей. Однако сопоставление свойств ТЭП, различающихся содержанием уретановых звеньев при одной и той же величине избытка МДИ, показывает, что роль физических узлов оказывается решающей. К тому же хорошая растворимость большинства ТЭП в диметилформамиде свидетельствует об отсутствии в них сплошной сетки химических связей.

Плавление полиэфирного блока, происходящее при относительно невысоких температурах, приводит к более или менее резкому увеличению эластичности материала, однако не вызывает пластических деформаций, поскольку продолжают оставаться в силе взаимодействия полярных групп в диолуретановых участках. Относительно состояния жесткого блока в литературе нет единого мнения. Полагают, что он может быть застеклованным [13] либо закристаллизованным [14], важно лишь, чтобы были достаточно сильны межцепные взаимодействия. Как было показано выше, в длительно выдержанных образцах с высоким содержанием низкомолекулярного диола происходит кристаллизация диолуретановых блоков. Известно [1], что жесткие полиуретаны, приготовляемые на основе одних лишь низкомолекулярных диолов, представляют собой кристаллические тела с высокой температурой плавления; не удивительно, что соответствующие блоки в ТЭП могут также кристаллизоваться при достаточной их концентрации. В самом деле, на термограммах некоторых полиуретановых ТЭП обнаружены высокотемпературные эндотермические эффекты, которые объясняются плавлением жесткого блока [5].

Нагревание ТЭП приводит к их гомогенизации. При этом доменная структура перестает существовать, а кристаллические области, если они имелись, плавятся. Наблюдавшееся нами повышение температуры стеклования в результате нагревания полиуретанов с достаточно большим диолуретановым блоком (рис. 5, кривые 3 и 3'') объясняется тем, что  $T_c$  изменяется от значения, характерного для микрогетерогенного состояния, до значения, свойственного гомогенизированному («аморфизованному») полимеру. Подобное явление было замечено и в других полиуретанах; в результате микроразделения фаз их  $T_c$  понижалась от аддитивного значения до значения, близкого к  $T_c$  гибкого блока [15].

Обращает на себя внимание влияние уретанового блока на кристаллизацию блока полиэфирного. Высокая концентрация уретановых групп и сильные межцепные взаимодействия препятствуют кристаллизации ПБА-блока и иногда она может вообще не проявляться, либо происходить по истечении очень длительного времени, или же в условиях действия значительного силового поля. На основании полученных данных можно заключить, что в ряде случаев кристаллизация происходит в виде слабо упорядоченных образований, состав которых может быть переменным в определенных пределах, и их плавление занимает обширную температурную область. Такие системы, очевидно, не являются равновесными, и во времени они могут распадаться в микрообластях на отдельные фазы.

Авторы благодарны В. И. Коваленко за снятие рентгенодифрактограмм.

## Выводы

1. Методом регистрации термомеханических кривых исследованы свойства уретановых термоэластопластов (ТЭП) на основе олигомерного диола — полибутиленадипината, 4,4'-дифенилметандизоцианата и низкомолекулярного диола в зависимости от природы последнего, мольного соотношения диолов и величины избытка дизоцианата; фазовое состояние полимеров охарактеризовано термооптическим и рентгеновским исследованиями.

2. Большое разнообразие проявлений термомеханических свойств ТЭП связано с тем, что как полиэфирные, так и диолуретановые блоки могут быть аморфными либо кристаллическими, формируя образования различной степени совершенства. Состояние и свойства ТЭП зависят от термической истории; изменения их могут происходить во времени, а также в результате перемен температуры и силового воздействия в условиях эксплуатации, что необходимо учитывать при производстве и применении ТЭП.

Институт органической и физической  
химии  
им. А. Е. Арбузова АН СССР

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
14 V 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, изд-во «Химия», 1968.
2. R. Bonart, J. Macromolec. Sci., **B2**, 115, 1968.
3. R. Bonart, L. Morbitzer, G. Hentze, J. Macromolec. Sci., **B3**, 337, 1969.
4. S. B. Clough, N. S. Schneider, J. Macromolec. Sci., **B2**, 553, 1968.
5. G. W. Miller, J. H. Saunders, J. Appl. Polymer Sci., **13**, 1277, 1969.
6. Л. А. Черкасова, Н. П. Климова, Е. А. Сидорович, Н. П. Апухтина,  
Каучук и резина, 1970, № 11, 1.
7. R. Fordyce, E. L. Lovell, H. H. Hibbert, J. Amer. Chem. Soc., **61**, 1905, 1939.
8. Б. Я. Тейтельбаум, М. П. Дианов, Высокомолек. соед., **3**, 594, 1961.
9. Б. Я. Тейтельбаум, Высокомолек. соед., **4**, 1552, 1962.
10. Б. Я. Тейтельбаум, Н. А. Палихов, Высокомолек. соед., **A10**, 1468, 1968.
11. E. M. Barrall, J. F. Johnson, R. S. Porter, Appl. Polymer Symposia, **8**, 191,  
1969.
12. G. Holden, E. T. Bishop, N. R. Legge, J. Polymer Sci., **C26**, 37, 1969.
13. S. L. Cooper, A. V. Tobolsky, J. Appl. Polymer Sci., **10**, 1837, 1966.
14. D. Puett, J. Polymer Sci., **5**, A-2, 839, 1967.
15. Б. Я. Тейтельбаум, Э. Ф. Губанов, А. Г. Синайский, Н. П. Апухтина.  
Докл. АН СССР, **163**, 1151, 1965.

---

## THERMOMECHANICAL PROPERTIES AND PHASE STATE OF SOME POLYURETHANE THERMOPLASTIC ELASTOMERS BASED ON POLY- (BUTYLENE ADIPINATE)

*N. P. Apukhtina, B. Ya. Teitelbaum, L. A. Cherkasova,  
T. A. Yagfarova, N. A. Palikhov*

### Summary

The polyurethane thermoplastic elastomers based on poly(butylene adipinate) (mol. weight ~2000), 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and chain extenders-low molecular diols of the polymethylene and polyoxyethylene series have been examined by recording the thermomechanical and thermooptical curves and also by taking x-ray diffraction patterns. A study has been made of the influence of the chain extender nature, the rigid block length preset by the ratio of the low molecular and oligomeric diols, the excess of the NCO-groups relative to the total OH-groups content of the diols used in synthesis, as well as of the dependence of the properties on the thermal history of the samples. The peculiarities of the thermomechanical properties of polyurethane thermoplastic elastomers are accounted for by the presence of intermolecular interactions and by crystallization of blocks.