

УДК 541.64:678(13+66):539.2

ВЛИЯНИЕ ПРЕДЫСТОРИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СЕГМЕНТИРОВАННЫХ УРЕТАН-МОЧЕВИННЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Летуновский М. П., Китухина Г. С., Жарков В. В.,
Крючков Ф. А.

На основании анализа данных рентгенографии, термомеханического анализа, ИК-спектроскопии, а также деформационно-прочностного поведения сегментированных уретан-мочевинных блок-сополимеров установлено, что вследствие кинетических ограничений микрогетерогенная структура этих полимеров, получаемых из раствора, является неравновесной и способна совершенствоваться под влиянием дополнительной обработки (нагревания, ограниченного набухания в ряде низкомолекулярных жидкостей). Основным результатом указанной обработки является ориентационное упорядочение жестких блоков, входящих в состав микрофазы жестких блоков.

Вследствие кинетических ограничений на стадии формования образцов (из раствора, расплава, при полимеризации в массе) микрогетерогенная структура уретановых и уретан-мочевинных блок-сополимеров строения (AB)_n (сегментированных) часто оказывается неравновесной и способна совершенствоваться под влиянием некоторых видов дополнительной обработки (отжига при повышенных температурах, ограниченного набухания в ряде низкомолекулярных жидкостей или их комбинации) [1–6]. Всестороннее изучение процесса совершенствования структуры уретановых и уретан-мочевинных блок-сополимеров представляет теоретический и практический интерес с точки зрения выяснения общих закономерностей взаимосвязи их структуры и свойств, а также оптимизации свойств, процессов переработки. В связи с этим цель данной работы – комплексное исследование влияния предыстории на структуру, температурные переходы и деформационно-прочностное поведение уретан-мочевинных блок-сополимеров на основе несимметричного 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ), для которых, по данным работ [4, 5], зависимость структуры и свойств от предыстории должна быть наиболее заметной.

Исследуемые уретан-мочевинные блок-сополимеры, представляющие собой модели полимера – основы эластичных цепнополиуретанов, получали при взаимодействии олигомердиола (ОД), 2,4-толуилендиамина (ТДА) и ТДИ. В качестве ОД использовали сложный (полидиэтиленгликольдиипинат (ПДЭГА) с $M=1780$) и простой (полиоксипропиленгликоль (ПОПГ) с $M=2000$) полиэфиры, а также полибутидиендиол (ПБД) с $M=2400$. Синтез уретан-мочевинных блок-сополимеров описан в работе [7]. Обозначение и характеристика исследуемых блок-сополимеров приведены в таблице. Применение указанных образцов позволило изучить влияние предыстории на структуру и свойства уретан-мочевинных блок-сополимеров в условиях различных длин жестких уретан-мочевинных блоков (образцы ЗС, 5С и 9С) и природы гибких блоков (образцы 5С, 5П и 5Б).

Образцы для исследований методом ИК-спектроскопии в виде пленок толщиной ~10 мкм получали из 5%-ного раствора полимера в ДМФА; во всех остальных случаях – толщиной ~0,1 мм из 30%-ного раствора в ДМФА. Специально выполненное исследование показало, что концентрация исходных растворов (5 или 30%) не оказывает заметного влияния на термомеханическое и деформационно-прочностное поведение полученных из них образцов уретан-мочевинных блок-сополимеров.

При получении образцов раствор полимера наносили на поверхность стекла и подвергали сушке при 80° в течение 3 ч; окончательное удаление растворителя осуществляли в результате вакуумной сушки (80°, >6 ч). Полученные описанным способом образцы уретан-мочевинных блок-сополимеров, в дальнейшем называемые

исходными, подвергали дополнительной обработке. Последняя включала ограниченное набухание образца в ряде низкомолекулярных жидкостей, способных образовывать водородные связи (Н-связи) с жесткими блоками уретан-мочевинных блок-сополимеров и вследствие этого служить пластификаторами микрофазы жестких блоков. В качестве таких жидкостей использовали смесь хлорбензол (ХБ) — ДМФА (ХБ : ДМФА = 98 : 2), диоксан и метanol. В первом случае обработка состояла в выдержке образцов в смеси ХБ — ДМФА при 20° в течение 1—24 ч; в последних двух случаях обработка включала выдержку пленок уретан-мочевинных блок-сополимеров в диоксане или метаноле при температуре их кипения в течение 0,5—3 ч. Основные изменения структуры и свойства уретан-мочевинных блок-сополимеров в результате указанной обработки происходят в пределах 15—20 ч в случае использования смеси ХБ — ДМФА и 1 ч при обработке диоксаном и метанолом. В последующем использовали время обработки, равное 24 ч в первом случае и 1 ч во втором.

В качестве способа обработки уретан-мочевинных блок-сополимеров использовали также отжиг при повышенных температурах — изотермический (при 100—140°, длительность до 7 ч), а также неизотермический (от 20 до 210° со скоростью 2 град/мин в ячейке прибора для термомеханического анализа).

Кривые широкоуглового рентгеновского рассеяния в области 2θ от 3 до 50° регистрировали на дифрактометре ДРОН-1УМ при стандартных для данного прибора условиях (излучение Си K_{α} , фильтрация Ni-фильтром).

Спектральные измерения проводили на ИК-спектрофотометре «Перкин — Эльмер 325» при стандартных для этого прибора рабочих условиях. Для выполнения измерений методом ИК-дихроизма использовали поляризатор ИПП-12; образцы при этом располагали под углом 45° к оси входной щели монохроматора для исключения влияния поляризации излучения оптикой ИК-спектрофотометра.

Термомеханические кривые регистрировали при скорости нагревания 2 град/мин и периодическом растяжении образца; условия нагружения: периодическая составляющая нагрузки 0,4 МПа, постоянная составляющая нагрузки 0,005 МПа; время действия периодической нагрузки 1 мин; общая длительность цикла нагружения 2 мин.

Деформационно-прочностное поведение уретан-мочевинных блок-сополимеров изучали на испытательной машине «Инстрон-1122» при скорости перемещения захвата 50 мм/мин. Способы регистрации основных параметров, характеризующих это поведение (начального модуля упругости E_n , коэффициента механических гистерезисных потерь в первом χ_1 и пятом χ_5 циклах многократного растяжения до постоянного уровня относительной деформации $\varepsilon = 100\%$, разрушающего напряжения при растяжении σ_p и относительной деформации при разрыве ε_p) аналогичны использованным в работе [8].

Результаты, полученные методом широкоугловой рентгенографии, позволяют заключить, что исходные образцы исследуемых уретан-мочевинных блок-сополимеров характеризуются отсутствием заметной кристаллической упорядоченности. В то же время их термомеханические кривые типичны для микрогетерогенных блок-сополимеров и характеризуются рядом переходов, обусловленных процессами в пределах микрофаз гибких и жестких блоков (рис. 1). Значения температур соответствующих переходов приведены в таблице.

Наиболее низкотемпературный из этих переходов обусловлен стеклованиеем микрофазы гибких блоков в области T_{cr} . Величина T_{cr} несколько возрастает с увеличением размеров и соответственно концентрации жест-

Характеристика исследуемых уретан-мочевинных блок-сополимеров

Блок-сополимер *	Тип ОД	$M_{OD} \cdot 10^{-2}$	Мольное соотношение ОД : ТДА : ТДИ	Количество ароматических ядер в жестких блоках	Фж, вес. %	$\eta_{отн.}$, дЛ/г	α	
							исходный	обработанный
3С	ПДЭГА	1,78	1 : 1 : 2	3	22,1	0,48	1,0	1,3
5С	ПДЭГА	1,78	1 : 2 : 3	5	31,0	0,55	1,0	1,4
9С	ПДЭГА	1,78	1 : 4 : 5	9	43,9	0,42	—	1,4
5П	ПОПГ	2,0	1 : 2 : 3	5	28,5	0,51	1,4	2,0
5Б	ПБД	2,4	1 : 2 : 3	5	27,0	0,61	—	2,2

* Обозначение блок-сополимера включает цифру (количество ароматических ядер — остатков ТДА и ТДИ в жестких блоках) и букву (тип ОД (С — сложный полизэфир, П — простой полизэфир, Б — полибутиданедиол)).

Примечание. В ИК-спектрах исходных образцов 9С и 5Б присутствует асимметричная полоса с максимумом при 1660 cm^{-1} , вследствие чего определить величину α для этих образцов затруднительно.

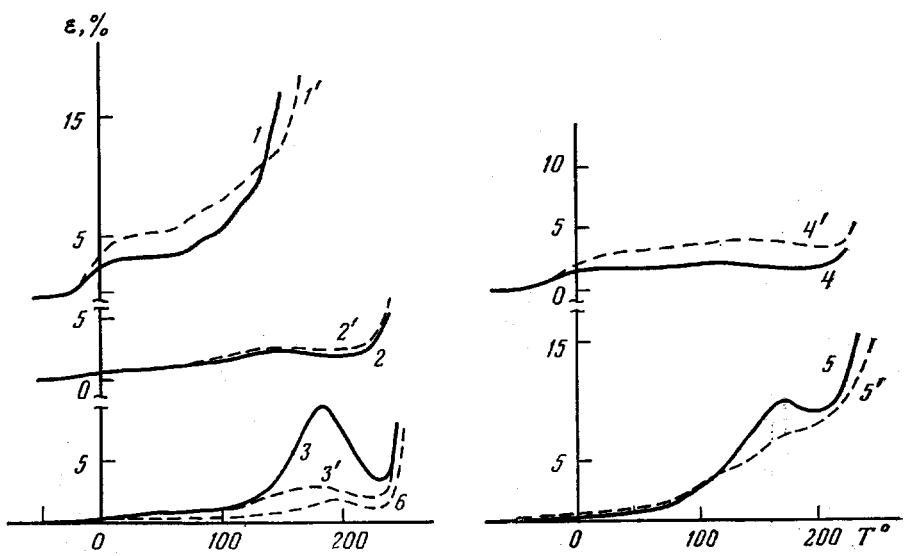


Рис. 1. Термомеханические кривые исходных (1–5) и обработанных смесью ХБ – ДМФА (1'–5') образцов ЗС (1, 1'), 5С (2, 2'), 9С (3, 3'), 5П (4, 4') и 5Б (5, 5'). 6 – образец 9С, подвергнутый нагреванию со скоростью 2 град/мин от 20 до 200°

ких блоков и, как и следовало ожидать, зависит от химического строения гибких блоков (рис. 1).

Переходы в области $>20^\circ$ обусловлены процессами в пределах микрофазы жестких блоков. При этом два слабо выраженных перехода при $T_1 \approx 50-70^\circ$ и $T_2 \approx 100-120^\circ$ обусловлены, как можно предположить с учетом данных работы [9], влиянием термической предистории образцов исследуемых уретан-мочевинных блок-сополимеров (длительным термостатированием исходных образцов при 80 и 20° при их сушке и хранении). Переходы при $T_3 \approx 130-150^\circ$ и $T_4 \approx 220-240^\circ$ следует, очевидно, объяснить развитием молекулярного движения в пределах относительно слабо- и высокоупорядоченных областей микрофазы жестких блоков соответственно. С точки зрения вопросов, обсуждаемых в данной работе, представляет интерес переход в области $T_4 \approx 130-220^\circ$, который сопровождается снижением уровня деформации на термомеханической кривой по мере роста температуры и может быть объяснен совершенствованием микрогетерогенной структуры исследуемых уретан-мочевинных блок-сополимеров в ходе их нагревания при термомеханическом анализе. Наиболее отчетливо этот переход выражен в случае блок-сополимеров с наибольшим размером жестких блоков (образец 9С), а также блок-сополимеров на основе ОБД (таблица, образец 5Б; рис. 1, кривые 3, 5). В то же время при используемых условиях ТМА он полностью отсутствует в случае образца ЗС с наименьшей длиной жестких блоков (рис. 1, кривая 1). Образцы 5С и 5П занимают промежуточное положение (рис. 1, кривые 2, 4). Аналогичный переход на термомеханических кривых сегментированных уретан-мочевинных блок-сополимеров на основе ТДИ, полученных методом синтеза в массе, наблюдали авторы работы [2].

Можно предположить, что причиной совершенствования структуры исследуемых уретан-мочевинных блок-сополимеров в ходе их нагревания при термомеханическом анализе является несовершенство (неравновесность) их структуры как следствие кинетических ограничений на стадии формирования исходных образцов из раствора в ДМФА. На основании этого можно прийти к выводу о том, что любые виды дополнительной обработки исходных образцов, способные устранить указанные кинетические ограничения (возникающие вследствие перехода выделяющейся из раствора микрофазы жестких блоков в стеклообразное состояние), должны сопровождаться совершенствованием структуры уретан-мочевинных блок-сополимеров. В качестве такой обработки могут служить нагревание до тем-

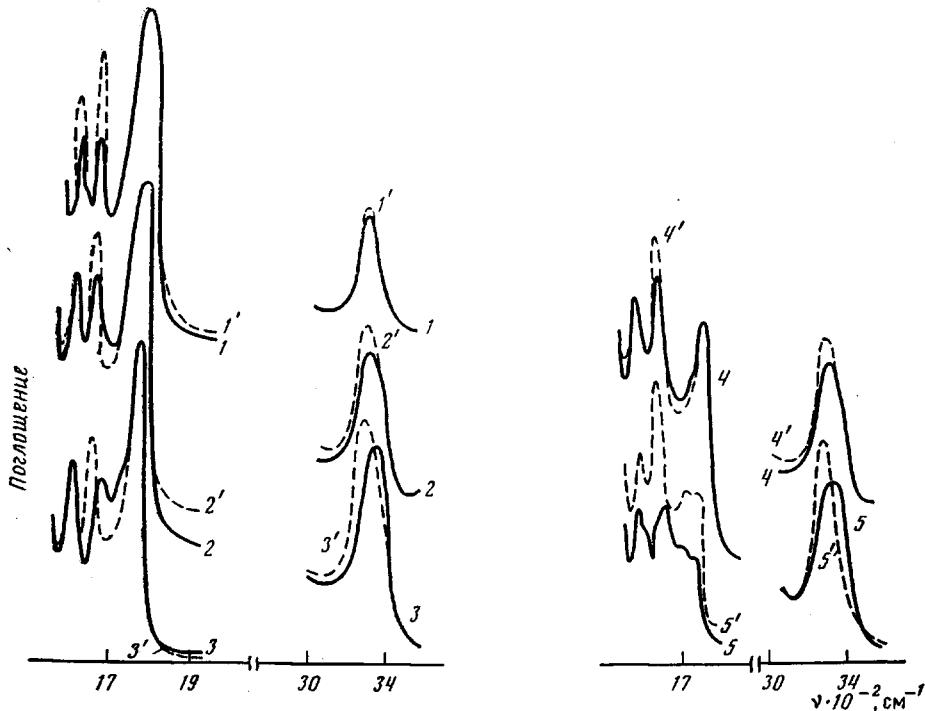


Рис. 2. ИК-спектры исходных (1–5) и обработанных смесью ХБ – ДМФА (1'–5') образцов ЗС (1, 1'), 5С (2, 2'), 9С (3, 3'), 5П (4, 4') и 5Б (5, 5')

ператур, при которых жесткие блоки приобретают достаточную для перестроек структуры уретан-мочевинных блок-сополимеров подвижность, а также ограниченное набухание в низкомолекулярных жидкостях, способных выполнять роль пластификаторов микрофазы жестких блоков и вследствие этого также увеличивать подвижность жестких блоков.

Действительно, обработка исследуемых уретан-мочевинных блок-сополимеров смесью ХБ – ДМФА сопровождается существенными изменениями формы термомеханических кривых, включающими резкое уменьшение интенсивности перехода, наблюдающегося на термомеханических кривых образцов 9С и 5Б в области T_4 (рис. 1, кривые 3, 5), и некоторое увеличение уровня деформации на термомеханических кривых образцов ЗС и 5П в области $T > T_{cr}$ (рис. 1, кривые 1, 4). При этом для всех исследуемых уретан-мочевинных блок-сополимеров заметного изменения величины T_{cr} не наблюдается (рис. 1). Обработка исходных образцов другими низкомолекулярными жидкостями (диоксаном, метанолом), а также их изотермическое и неизотермическое нагревание в области достаточно высоких температур (100–200°) сопровождается качественно аналогичными изменениями формы термомеханических кривых (рис. 1, кривая 6). По данным широкоугловой рентгенографии, во всех исследуемых случаях обработка уретан-мочевинных блок-сополимеров не сопровождается появлением заметных рефлексов на дифрактограммах и, следовательно, процесс совершенствования их структуры при обработке не может быть объяснен кристаллизацией жестких блоков.

С точки зрения интерпретации механизмов процесса совершенствования структуры уретан-мочевинных блок-сополимеров весьма информативен метод ИК-спектроскопии. На рис. 2 приведены ИК-спектры исходных и обработанных образцов в области полос поглощения групп, участвующих в Н-связях и вследствие этого отражающих особенности структурной организации уретан-мочевинных блок-сополимеров. Если для исходных образцов ЗС, 5С и 5П полосы, отвечающие поглощению самоассоциированных мочевинных групп и связанных Н-связями NH-групп, проявляются при 1640 и 3280 см^{-1} соответственно (рис. 2, кривые 1, 2, 4), то для исходных

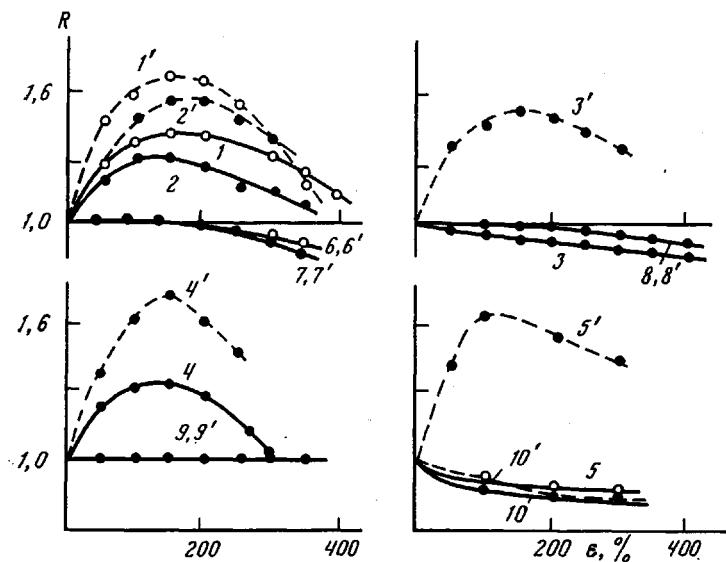


Рис. 3. Зависимости дихроичного отношения R полос 1640 (1600) см^{-1} ($1-5; 1'-5'$) и 2930 см^{-1} ($6-10; 6'-10'$) от деформации растяжения ε исходных ($1-10$) и обработанных смесью ХБ – ДМФА ($1'-10'$) образцов 3С ($1, 1', 6, 6'$), 5С ($2, 2', 7, 7'$), 9С ($3, 3', 8, 8'$), 5П ($4, 4', 9, 9'$) и 5Б ($5, 5', 10, 10'$)

образцов 9С и 5Б эти полосы несимметричны, а максимумы их расположены при 1660 и 3320 см^{-1} (рис. 2, кривые 3, 5).

Для всех образцов уретан-мочевинных блок-сополимеров, обработанных смесью ХБ – ДМФА, максимумы указанных полос проявляются при 1640 и 3280 см^{-1} , их интенсивность возрастает, а полуширина уменьшается (рис. 2, кривые 1–5). Такие изменения в ИК-спектрах свидетельствуют о сокращении набора типов самоассоциатов мочевинных групп с увеличением доли более прочных, что может быть объяснено совершенствованием упаковки жестких блоков, входящих в состав микрофазы жестких блоков. Качественная характеристика степени изменения ИК-спектров в результате обработки смесью ХБ – ДМФА приведена в таблице величиной $\alpha = D_{1640}/D_{1600}$, где D_{1640} и D_{1600} – оптические плотности полос 1640 и 1600 см^{-1} . (Полоса 1600 см^{-1} отвечает поглощению ароматического кольца; ее интенсивность практически не зависит от предыстории образца.) Применение других способов обработки образцов, в том числе их изотермического и неизотермического нагревания, сопровождается изменениями ИК-спектров, качественно аналогичными рассмотренным.

Применение метода ИК-дихроизма позволяет выяснить, насколько и каким образом оказывается обработка образцов уретан-мочевинных блок-сополимеров на ориентационном поведении их гибких и жестких блоков и соответствующих элементов структуры, в состав которых эти блоки входят. На рис. 3 приведены зависимости величины дихроичных отношений R полос 1640 , 1660 и 2930 см^{-1} , характеризующих ориентационное поведение жестких и гибких блоков, от деформации растяжения образцов ε . (Полоса 2930 см^{-1} отвечает валентным колебаниям СН-групп.) Значения $R < 1$ соответствуют положительной (в направлении, параллельном растяжению), а $R < 1$ – отрицательной (в направлении, перпендикулярном растяжению) ориентации блоков.

При растяжении исходных образцов 3С, 5С, 9С и 5Б их гибкие блоки обнаруживают положительную ориентацию во всем исследованном интервале ε (рис. 3, кривые 6–8, 10). Образец 5П характеризуется близкой к нулю ориентацией гибких блоков (рис. 3, кривая 9), что, по-видимому, следует объяснить релаксацией ориентации гибких блоков в условиях используемой временной шкалы эксперимента.

Жесткие блоки исходных образцов ЗС, 5С, 5П обнаруживают отрицательную ориентацию (рис. 3, кривые 1, 2, 4). При этом значения R полосы 1640 см⁻¹ быстро возрастают в интервале $\varepsilon < 100\%$, проходят через максимум в области $\varepsilon \approx 100-150\%$ и затем снижаются. В области $\varepsilon \approx 300-500\%$ должна наблюдаться инверсия ИК-дихроизма полосы 1640 см⁻¹ (регистрация значений R в области $\varepsilon > 300-400\%$ затруднительна вследствие разрушения тонких пленок).

Как известно, подобное поведение при ориентации обнаруживают уретановые и уретан-мочевинные блок-сополимеры, микрофаза жестких блоков которых включает достаточно протяженные ламелеподобные области с упаковкой жестких блоков в них преимущественно перпендикулярно продольным осям ламелей [3-6, 10-12]. При этом положительное значение R полосы 1640 см⁻¹ в области $\varepsilon < 300-500\%$ объясняется преимущественным вкладом в суммарную величину R протяженных ламелей, ориентирующихся в направлении растяжения. Пластическая деформация и разрушение этих ламелей при достаточно высоких действующих на них механических усилиях обусловливают переориентацию жестких блоков в направлении растяжения, снижение величины R и, как следствие этого, существование максимума на зависимости R от ε и инверсию дихроизма [3-6, 10-12]. Положение этого максимума на шкале деформаций хорошо совпадает с моментом резкого изменения коэффициента гистерезисных потерь и остаточной деформации, обнаруженных в работе [8].

Для исходных образцов 9С и 5Б в отличие от остальных уретан-мочевинных блок-сополимеров характерна положительная, сравнительно невысокая ориентация жестких блоков во всем исследованном интервале ε (рис. 3, кривые 3, 5).

Обработка образцов уретан-мочевинных блок-сополимеров смесью ХБ – ДМФА практически не влияет на ориентацию гибких блоков (рис. 3, кривые 6–10) и приводит к существенному изменению ориентационного поведения жестких блоков. При этом результатом обработки образцов ЗС, 5С и 5П является увеличение уровня отрицательной ориентации жестких блоков (рис. 1, кривые 1, 2, 4). Обработка образцов 9С и 5Б сопровождается появлением значительной по величине отрицательной ориентации жестких блоков (рис. 3, кривые 3, 5). Другие виды обработки дают качественно аналогичные результаты.

Анализ результатов исследования деформационно-прочных свойств, представленных на рис. 4 в виде зависимостей E_b , χ_1 , χ_5 , σ_p , ε_p от концентрации жестких блоков $\Phi_{ж}$, позволяет заключить, что механические свойства исследуемых уретан-мочевинных блок-сополимеров в результате обработки меняются незначительно. Следует отметить, что этот вывод отличается от выводов авторов работы [6], обнаруживших повышение уровня прочностных свойств сегментированных уретан-амидных блок-сополимеров в результате аналогичной обработки.

Поскольку механические свойства исходных и обработанных образцов исследуемых уретан-мочевинных блок-сополимеров отличаются мало, в соответствии с работой [13] можно заключить, что степень микрофазового расслоения и связность микрофазы жестких блоков в результате обработки меняются также незначительно. Это дает основание утверждать, что основной результат влияния рассмотренных видов обработки на структуру уретан-мочевинных блок-сополимеров состоит главным образом в совершенствовании упаковки жестких блоков, входящих в состав микрофазы жестких блоков. Тот факт, что обработка резко увеличивает уровень отрицательной ориентации жестких блоков при растяжении уретан-мочевинных блок-сополимеров (рис. 3), в совокупности с известными представлениями о природе отрицательной ориентации [3-6, 10-12] позволяет заключить, что рассматриваемый процесс совершенствования упаковки жестких блоков должен сводиться к их ориентационному упорядочению. Этот вывод находится в полном соответствии с представлениями о взаимной независимости фазовых равновесий в растворах полимеров и возможностью возникновения в них, вследствие кинетических ограничений при быстром повышении концентрации раствора, метастабильных состояний

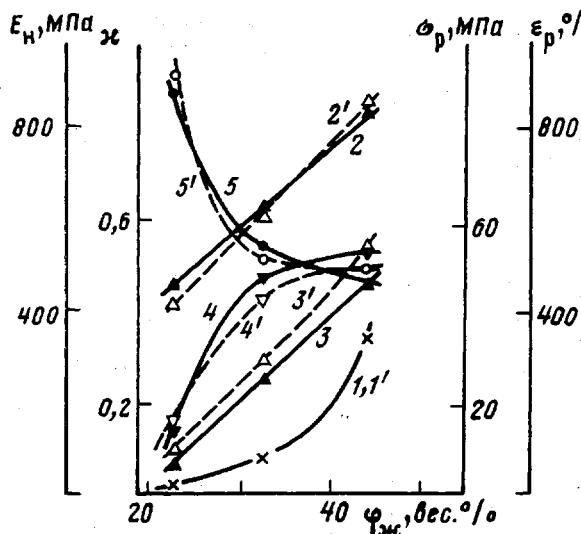


Рис. 4. Зависимости величин E_H (1, 1'), κ_1 (2, 2'), κ_5 (3, 3'), σ_p (4, 4') и ϵ_p (5, 5') исходных (1–5) и обработанных смесью ХБ – ДМФА (1'–5') образцов блок-сополимеров на основе ПДЭГА от концентрации жестких блоков

[14]. Очевидно, что в случае исследуемых уретан-мочевинных блок-сополимеров таким метастабильным состоянием является микрогетерогенная структура с аморфной упаковкой жестких блоков в пределах микрофазы жестких блоков; в ходе последующей дополнительной обработки, повышающей подвижность жестких блоков, становится возможным переход в новое состояние, отвечающее ориентационно упорядоченной упаковке жестких блоков.

Сравнительный анализ результатов исследований уретан-мочевинных блок-сополимеров различного химического строения показывает, что наибольшие изменения в результате рассматриваемых видов обработки претерпевают образцы 9С и 5Б, для которых изменения характера термо-механических кривых, ИК-спектров и ориентационного поведения выражены наиболее ярко (рис. 1–3). Это позволяет заключить, что кинетические ограничения на стадии формирования структуры уретан-мочевинных блок-сополимеров существенно возрастают с увеличением размеров жестких блоков и ухудшением взаимной растворимости гибких и жестких блоков. С учетом результатов работ [3, 6] это можно объяснить высокой скоростью образования микрофазы жестких блоков на стадии формирования структуры уретан-мочевинных блок-сополимеров указанного состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gogolewsky S. // Colloid and Polymer Sci. 1978. V. 256. P. 323.
2. Тейтельбаум Б. Я., Магдалев Е. Т., Ягфарова Т. А., Зимина М. Г., Анухтина Н. П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1823.
3. Bonart R., Hoffmann K. // Colloid and Polymer Sci. 1982. V. 260. № 3. Р. 268.
4. Китухина Г. С., Жарков В. В. // Высокомолек. соед. А, 1981. Т. 23. № 10. С. 2251.
5. Китухина Г. С., Коглова Т. В., Жарков В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 9. С. 707.
6. Лаптый С. В., Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С., Гайдук Р. Л., Ватулев В. Н. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. № 1. С. 1507.
7. Крючков Ф. А., Лобанова Л. В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2504.
8. Летуновский М. П., Крючков Ф. А., Зеленев Ю. В., Сафонов С. А., Кувшинова Т. С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2395.
9. Van Bogart J. W. C., Bluetke D. A., Cooper S. L. // Polymer. 1981. V. 22. № 10. P. 1428.
10. Ishihara H., Kimura I., Saito K., Ono H. // J. Macromolec. Sci. B. 1974. V. 10. № 4. P. 591.
11. Kimura I., Ishihara H., Ono H., Yoshihara N., Nomura S., Kawai H. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 3. P. 355.

12. Жарков В. В. // Синтез и физикохимия полимеров. Вып. 21. Киев, 1977. С. 71.
13. Летуновский М. П. // Междунар. конф. по каучуку и резине. Ч. А-2. М., 1984.
Докл. А-69.
14. Папков С. П. Равновесие фаз в системе полимер – растворитель. М., 1981. С. 218.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
28.VII 1986

**PREHISTORY EFFECT ON STRUCTURE AND PROPERTIES
OF SEGMENTED URETHANE-UREA BLOCK COPOLYMERS**

Letunovskii M. P., Kitukhina G. S., Zharkov V. V., Kryuchkov F. A.

S u m m a r y

The data of X-ray and thermomechanical analysis, IR-spectroscopy and strain-strength behaviour of segmented urethane-urea block copolymers are analysed. The microheterogeneous structure of these copolymers obtained from solution is a non-equilibrium one and is capable to be improved under additional treatment (heating, limited swelling in some low-molecular liquids). The main result of such treatment is the orientational ordering of rigid blocks incorporated into the microphase of rigid blocks.