

УДК 541.64:678(13+66):539.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ,  
СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ УРЕТАН-МОЧЕВИННЫХ  
БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ СТРОЕНИЯ (АВ)<sub>n</sub>**

**Летуновский М. П., Шилов В. В., Гомза Ю. П.,  
Оранская Е. А., Крючков Ф. А.**

Методами широко- и малоуглового рентгеновского рассеяния, ДТА и термомеханического анализа исследованы микрогетерогенная структура и температурные переходы уретан-мочевинных блок-сополимеров, различающихся длиной гибких и жестких блоков. Все исследуемые полимеры — микрогетерогенные системы с характерными размерами структурных неоднородностей (микрофаз гибких и жестких блоков) ~10–100 Å. Их механические свойства в первом приближении не зависят от размеров блоков и определяются главным образом концентрацией жестких блоков. Важнейшим фактором, определяющим уровень макроскопических свойств микрогетерогенных блок-сополимеров является связность микрофазы жестких блоков.

Полимер — основа эластичных пенополиуретанов, в значительной мере определяющий их важнейшие эксплуатационные свойства, представляет собой уретан-мочевинный блок-сополимер строения (АВ)<sub>n</sub> [1, 2]. Макромолекулы последнего состоят из чередующихся гибких полиэфирных А- и жестких уретан-мочевинных В-блоков [2]. Известно, что вследствие ограниченной растворимости блоков А и В подобные блок-сополимеры должны обнаруживать способность к микрофазовому расслоению и являться микрогетерогенными системами с размером структурных неоднородностей (микрофаз гибких и жестких блоков) ~30–200 Å [1–3]. Именно этот фактор должен определять комплекс основных свойств этих микрогетерогенных систем. Следует, однако, отметить, что для уретан-мочевинных блок-сополимеров (полимерной основы пенополиуретанов) исследования взаимосвязи химического строения, структуры и свойств в настоящее время практически отсутствуют. В то же время очевидно, что они имеют весьма важное значение с точки зрения прогнозирования и направленного регулирования важнейших эксплуатационных свойств пенополиуретанов. В связи с этим цель данной работы состояла в систематическом изучении взаимосвязи химического строения, структуры и свойств уретан-мочевинных блок-сополимеров на основе сложного полиэфира, представляющих собой модель полимера — основы промышленных пенополиуретанов.

Исследуемые блок-сополимеры строения (АВ)<sub>n</sub> представляли собой продукты взаимодействия полидиэтиленгликольадипината (ПДЭГА), 2,4-толуилендиамина и 2,4-толуилендиизоцианата. Применение препаративного метода синтеза, предложенного в работе [4], позволило получить образцы с распределением по длинам жестких уретан-мочевинных блоков, приближающимся к монодисперсному. Используемый при синтезе ПДЭГА представлял собой промышленный продукт и имел ММР типичное для сложных полиэфиров [5]. Применение образцов ПДЭГА с различной ММ (780, 1365, 1780 и 3200) и разным соотношением ПДЭГА : ТДА : ТДИ позволило получить блок-сополимеры с концентрацией жестких блоков  $F_{ж}$  в пределах от 13,6 до 64,1%. Характеристики исследуемых блок-сополимеров приведены в таблице.

Образцы для исследований толщиной ~0,15 мм готовили методом полива 30%-ного раствора полимера в ДМФА на стекло с последующей сушкой при комнатной температуре в течение 1 сут и вакуумной сушкой при 80° в течение 8 ч.

Исследование структуры блок-сополимеров проводили методами широко- и малоуглового рентгеновского рассеяния. В первом случае использовали дифрактометр ДРОН-1УМ, во втором — автоматический малоугловой дифрактометр с камерой типа Кратки (излучение  $Cu K_{\alpha}$ , фильтрация Ni-фильтром) [6]. При обработке кривых

малоуглового рентгеновского рассеяния вводили поправки на фоновое рассеяние, толщину образца и интенсивность первичного пучка; интенсивность рассеяния выражали в абсолютных электронных сдвигцах [6], используя стандартный образец Lipolen из лаборатории Кратки.

Кривые ДТА регистрировали на установке, аналогичной описанной в работе [7], при скорости нагревания 2 град/мин.

Термомеханический анализ осуществляли в режиме растяжения при скорости нагревания 2 град/мин, периодическом нагружении образца (условия нагружения: периодически действующая нагрузка 0,4 МПа; постоянная составляющая нагрузки 0,05 МПа; время действия периодической нагрузки 1 мин; общая длительность цикла нагружения 2 мин) и автоматической регистрации термомеханических кривых.

Исследование деформационного поведения блок-сополимеров осуществляли при растяжении на универсальной машине «Instron-1122» при скорости перемещения зажима 20 мм/мин. При определении величин предела упругости  $\sigma_k$  использовали образцы в виде полосок шириной 5 мм и длиной рабочей части 100 мм. Величину  $\sigma_k$  определяли как напряжение  $\sigma$ , соответствующее началу отклонения от линейности начальных участков кривых растяжения блок-сополимеров в области малых относительных деформаций  $\epsilon$  (~0,5–3%) [8].

Данные, полученные методом широкоугольного рентгеновского рассеяния, свидетельствуют о том, что для всех исследуемых блок-сополимеров характерно отсутствие рентгенографически заметной кристаллической упорядоченности. В то же время кривые малоуглового рентгеновского рассеяния характеризуются наличием хорошо выраженных максимумов в области  $2\theta$  от 1 до 2° (рис. 1). Этот факт свидетельствует о микрогетерогенности структуры исследуемых блок-сополимеров как следствия ограниченной взаимной растворимости гибких полиэфирных и жестких уретан-мочевинных блоков и образования ими микрофаз гибких и жестких блоков.

Положение указанных максимумов может быть использовано для оценки величины так называемого большого периода  $d$ ; в данном случае, как обычно, предполагается, что он отвечает среднему расстоянию между центрами соседних микрообластей идентичного состава [6, 9, 10]. Рассчитанные таким образом значения  $d$  приведены в таблице.

Анализ полученных данных показывает, что величина  $d$ , как и следовало ожидать, является функцией размеров как гибких, так и жестких блоков и возрастает с их увеличением. При этом зависимость величины  $d$  от ММ гибких блоков  $M_g$  носит линейный характер при достаточно большой ММ жестких блоков  $M_j$  (рис. 2, кривая 3). В случае блок-сополимеров, характеризующихся меньшими размерами жестких блоков, указанная зависимость линейна в области  $M_g > 1365$ . При  $M_g < 1365$  наблюдаются отклонения от линейности, наиболее ярко выраженные для блок-сополимеров с наименьшей длиной жестких блоков ( $M_j = 505$ ; рис. 2, кривая 1).

Характеристика исследуемых уретан-мочевинных блок-сополимеров

Образец, №	МПДЭГА · 10 <sup>-3</sup>	Мольное соотношение ПДЭГА : ТДА : УДИ	Плотн (1%-ный раствор в ДМФА, 30°), г/г	M <sub>ж</sub>	Ф <sub>ж</sub> , вес. %	d, Å	Температуры переходов, °С						
							T* <sub>сг</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>	T <sub>5</sub>	
1	3,2	1:1:2	0,54	505	13,6	117	-44/-42	70	-	-	-	-	-
2	3,2	1:2:3	0,41	800	20,0	124	-50/-42	70	-	160	-	-	-
3	3,2	1:4:5	0,46	1392	30,3	142	-51/-41	70	110	-	150-190	240	-
4	1,78	1:1:2	0,48	505	22,1	73	-41/-36	80	110	140	-	-	-
5	1,78	1:2:3	0,55	800	31,0	80	-40/-30	70	110	-	150-190	220	-
6	1,78	1:4:5	0,42	1392	43,9	122	-40/-22	80	100	140	180-230	240	-
7	1,365	1:1:2	0,63	505	27,0	67	-40/-32	70	100	150	-	-	-
8	1,365	1:2:3	0,54	800	37,0	72	-42/-16	70	105	-	140-180	220	-
9	1,365	1:4:5	0,54	1392	50,5	108	-47/-	70	110	160	185-235	240	-
10	0,78	1:1:2	0,43	505	39,3	58	-32/-	70	110	160	-	195	-
11	0,78	1:2:3	0,48	800	50,6	62	-31/-	60	110	-	160-210	240	-
12	0,78	1:4:5	0,52	1392	64,1	98	-/-	60	100	150	190-240	240	-

\* В числителе — данные, полученные методом ДТА, в знаменателе — методом термомеханического анализа; в обоих случаях значения T<sub>сг</sub> были определены с точностью ±2° как координаты точек пересечения прямых, экстраполирующих зависимости ΔT и ε в области непосредственно ниже и выше начала перехода стеклования.

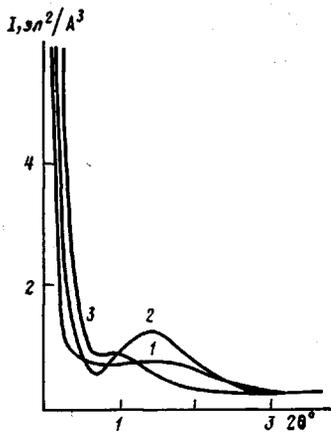


Рис. 1

Рис. 1. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния исследуемых уретан-мочевинных блок-сополимеров.  $M_r=780$ ;  $M_{ж}$  505 (1), 800 (2) и 1392 (3)

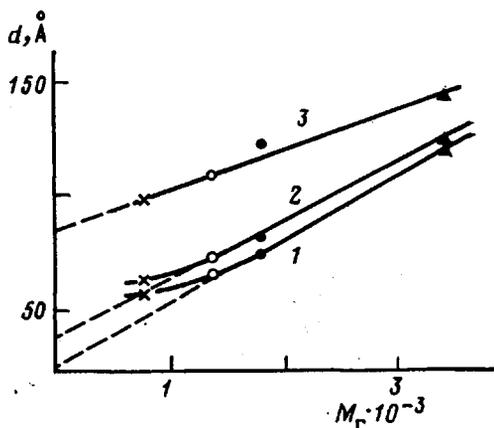


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости большого периода  $d$  блок-сополимеров с  $M_{ж}$ , равной 505 (1), 800 (2) и 1392 (3), от ММ гибких блоков  $M_r$

Как можно предположить, это обусловлено снижением степени микрофазового расслоения соответствующих блок-сополимеров вследствие малых размеров их гибких и жестких блоков. Это предположение соответствует известным положениям теории фазового расслоения блок-сополимеров [3].

Экстраполяция линейных участков зависимостей величины  $d$  от  $M_r$  к  $M_r=0$  позволяет оценить средний размер областей микрофазы жестких блоков  $d_{ж}$  [9, 10]. Полученные таким образом значения  $d_{ж}$  составляют 26, 38 и 85 Å для блок-сополимеров, характеризующихся значениями  $M_{ж}$ , равными 505, 800 и 1392 соответственно. Соотношения указанных величин  $d_{ж}$  составляют 1 : 1,5 : 3,3 и близки к соотношениям длин жестких блоков, равным примерно 1 : 1,7 : 3,0. Это позволяет предположить, что микрофаза жестких блоков исследуемых блок-сополимеров имеет в основном форму ламелей с жесткими блоками, расположенными поперечно продольной оси ламелей. Это предположение совпадает с выводами авторов работы [9].

Зная величины  $d$  и  $d_{ж}$  и предположив, что величина  $d_{ж}$  не зависит от  $M_r$ , можно попытаться оценить величину среднего размера областей микрофазы гибких блоков  $d_r$  из соотношения  $d_r=d-d_{ж}$  [10]. Анализ полученных результатов позволил установить, что величина  $d_r$  возрастает с увеличением размеров гибких блоков и уменьшается — с увеличением размеров жестких блоков (таблица). Следует отметить, что если первый из этих фактов является тривиальным и может быть легко объяснен, то причины снижения  $d_r$  с ростом  $M_{ж}$  значительно менее очевидны.

Помимо этого обращает на себя внимание тот факт, что  $d_r$  имеет значительно меньшие значения, чем этого следовало бы ожидать, исходя из модели полимерной цепи с ограниченными внутренними углами и вращением, что, в частности, отмечалось авторами работы [10].

С тем чтобы попытаться выяснить эти вопросы, был построен график зависимости величины  $d_r$  от концентрации жестких блоков (рис. 3). Зависимость  $d_r$  от состава блок-сополимера может быть представлена серией кривых, отвечающих различным значениям  $M_r$  и  $M_{ж}$ . Вместе с тем обращает на себя внимание тот неожиданный факт, что при данной фиксированной величине  $\phi_{ж}$  значения  $d_r$  блок-сополимеров с различными значениями  $M_r$  и  $M_{ж}$  не слишком сильно различаются, так что график зависимости  $d_r$  от  $\phi_{ж}$  с удовлетворительной степенью точности (не хуже  $\pm 20\%$ ) может быть представлен в виде единой универсальной кривой (рис. 3). Указанная кривая имеет отчетливо выраженный перегиб в области  $\phi_{ж} \approx 20-25$  вес.%. При этом область  $\phi_{ж} < 20-25\%$  отвечает резкому, а область  $\phi_{ж} > 20-25\%$  значительно более медленному снижению величины  $d_r$ .

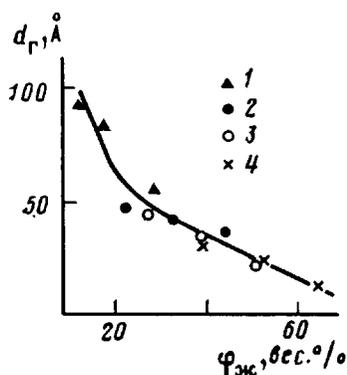


Рис. 3

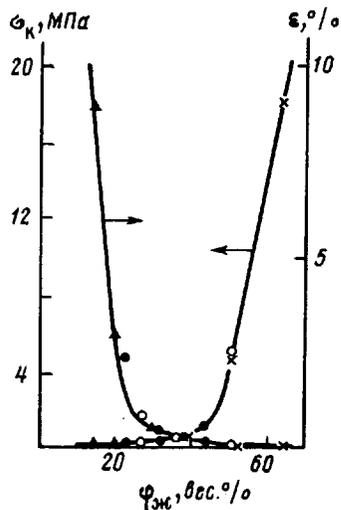


Рис. 5

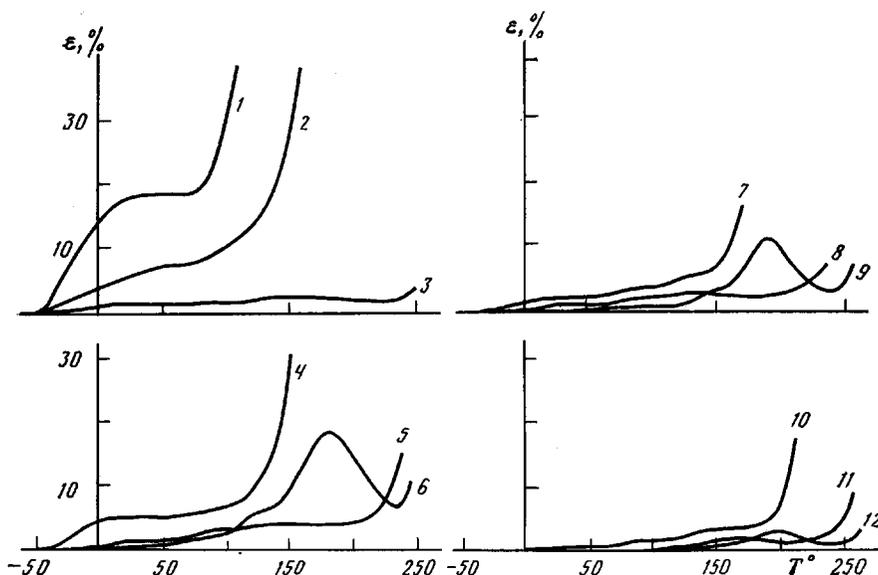


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости величины  $d_r$  от концентрации жестких блоков в цепях блок-сополимеров  $\phi_{ж}$ .  $M_r=3200$  (1), 1780 (2), 1365 (3) и 780 (4)

Рис. 4. Термомеханические кривые исследуемых блок-сополимеров. Цифры у кривых соответствуют номеру образца в таблице

Рис. 5. Зависимости величин  $\epsilon$  и  $\sigma_k$  от концентрации жестких блоков в цепях блок-сополимеров. Обозначения точек те же, что и на рис. 3

с ростом  $\phi_{ж}$ . Эти факты позволяют предположить, что заметное изменение  $d_r$  с ростом  $\phi_{ж}$  обусловлено ограничениями, накладываемыми на конформации гибких блоков со стороны микрофазы жестких блоков, причем степень этих ограничений в значительной мере определяется величиной  $\phi_{ж}$ . В соответствии с этим перегиб на зависимости  $d_r$  от  $\phi_{ж}$  в области  $\phi_{ж} \approx 20-25\%$  может быть объяснен резким изменением характера указанных ограничений.

Рассмотренные особенности структурной организации исследуемых блок-сополимеров в значительной мере определяют их макроскопические свойства. Так, термомеханическое поведение блок-сополимеров типично для микрогетерогенных систем (рис. 4).

Их термомеханические кривые характеризуются наличием ряда переходов, обусловленных процессами, происходящими в пределах микрофаз гибких и жестких блоков. Наиболее низкотемпературный из них обусловлен стеклованием микрофазы гибких блоков в области  $T_{ст}$ . По данным термомеханического анализа величина  $T_{ст}$  блок-сополимеров с  $M_r=3200$  слабо зависит от  $\varphi_{ж}$ ; блок-сополимеры с  $M_r=1780$  и  $1365$  обнаруживают заметное повышение  $T_{ст}$  по мере роста  $\varphi_{ж}$  (таблица). В то же время, по данным ДТА, не наблюдается тенденции к повышению  $T_{ст}$  блок-сополимеров с фиксированным значением  $M_r$ , а в отдельных случаях  $T_{ст}$  даже несколько снижается с ростом  $\varphi_{ж}$  (таблица). При этом уменьшение  $M_r$  от 3200 до 780 сопровождается (по данным ДТА) повышением  $T_{ст}$  примерно от  $-50$  до  $-32^\circ$ .

Столь существенный рост температуры стеклования микрофазы гибких блоков исследуемых блок-сополимеров в условиях их весьма высокой степени микрофазового расслоения, характерной для уретан-мочевинных блок-сополимеров [11], можно, по-видимому, объяснить ограничениями конформационного набора закрепленных по концам (химическими связями с жесткими блоками, входящими в состав микрофазы жестких блоков) гибких блоков при уменьшении их длины. Другой фактор — уменьшение степени микрофазового расслоения блок-сополимеров при уменьшении длины блоков, должен, по-видимому, играть в данном случае существенно меньшую роль.

Сравнение значений  $T_{ст}$ , полученных методами термомеханического анализа и ДТА, показывают, что они могут существенно различаться. Как можно предположить, это обусловлено специфическими особенностями каждого из этих методов. При этом ДТА отражает в основном поведение собственно микрофазы гибких блоков, в то время как термомеханический анализ — способность к деформации под действием внешнего механического воздействия композиционной системы.

Переходы на термомеханических кривых в области  $>20^\circ$  обусловлены процессами, происходящими в пределах микрофазы жестких блоков. При этом два слабо выраженных перехода при  $T_1 \approx 60-70^\circ$  и  $T_2 \approx 100-110^\circ$  обусловлены, как можно предположить с учетом результатов работ [12, 13], влиянием условий термической предыстории исследуемых образцов блок-сополимеров (длительным термостатированием образцов при  $80$  и  $20^\circ$  при их вакуумировании и последующем хранении). Переходы при  $T_3 \approx 140-160^\circ$  и  $T_4 \approx 200-240^\circ$  следует, очевидно, объяснить развитием крупномасштабного молекулярного движения в пределах относительно слабо упорядоченных и высокоупорядоченных областей микрофазы жестких блоков соответственно. При этом снижение уровня деформации на термомеханических кривых в области  $T_4 \approx 140-240^\circ$  может быть объяснено совершенствованием упаковки жестких блоков в ходе измерений. Аналогичное поведение при анализе уретан-мочевинных блок-сополимеров наблюдали также авторы работы [14].

Полученные данные позволяют заключить, что склонность исследуемых блок-сополимеров к переходу, связанному с упорядочением упаковки жестких блоков, существенно зависит от размеров жестких блоков. Наиболее отчетливо этот переход выражен у блок-сополимеров с наибольшей длиной жестких блоков (рис. 4, кривые 3, 6, 9, 12). В то же время при используемых условиях термомеханического анализа он полностью отсутствует у блок-сополимеров с наименьшей длиной жестких блоков (рис. 4, кривые 1, 4, 7, 10). Блок-сополимеры с  $M_{ж}=800$  занимают промежуточное положение между этими двумя крайними случаями (рис. 4, кривые 2, 5, 8, 11). Это, очевидно, обусловлено достаточно высокой подвижностью жестких блоков умеренной длины ( $M_{ж}=505$  и  $800$ ), приводящей к образованию высокоупорядоченной упаковки значительного числа жестких блоков непосредственно в процессе формирования исходной структуры блок-сополимера из раствора в ДМФА.

В соответствии с результатами работы [15] можно предположить, что параметры, характеризующие механическое поведение исследуемых блок-сополимеров, такие как уровень деформации  $\epsilon$  на термомеханических кри-

вых в области плато (т. е. в области между  $T_{сг}$  и температурой, отвечающей интенсивному размягчению микрофазы жестких блоков)  $\varepsilon$  и предел упругости при растяжении  $\sigma_k$ , также должны контролироваться главным образом величиной  $\varphi_{ж}$ . Данные, представленные на рис. 5, полностью подтверждают это предположение. На концентрационных зависимостях  $\varepsilon$  и  $\sigma_k$  исследуемых блок-сополимеров (рис. 5), как и на концентрационных зависимостях модуля, предела прочности и коэффициента механических потерь этих систем [15], могут быть выделены две характерные точки:  $\varphi_{жс1} \approx 20-25\%$  и  $\varphi_{жс2} \approx 40-45\%$ . Как показано в работе [15], первая из них отвечает моменту появления непрерывной (связной) структуры, образованной микрофазой жестких блоков, вторая — резкому увеличению жесткости этой структуры.

В целом форма концентрационных зависимостей величин  $\varepsilon$  и  $\sigma_k$  (рис. 5), а также модуля, прочности и коэффициента потерь [11] исследуемых блок-сополимеров хорошо коррелирует с характером концентрационной зависимости их структурного параметра — величины  $d_r$  (рис. 3). Это дает основание предполагать, что перегиб на кривой зависимости  $d_r$  от  $\varphi_{ж}$  в области  $\varphi_{ж} \approx 20-25\%$  обусловлен появлением связной структуры, образованной микрофазой жестких блоков.

Таким образом, именно концентрация жестких блоков, определяющая связность микрофазы жестких блоков, является основным параметром, контролирующим уровень макроскопических свойств исследуемых блок-сополимеров.

Следует, однако, отметить, что инвариантность целого ряда свойств блок-сополимеров, исследованных в данной работе, по отношению к размерам блоков не может, очевидно, распространяться на все без исключения микрогетерогенные блок-сополимеры, а прежде всего на те из них, которые обладают достаточно высокой способностью к фазовому расслоению, не меняющейся существенно при изменении длин блоков в сравнительно широких пределах. В наиболее общем случае следует, очевидно, различать два основных фактора, контролирующих основные особенности структуры и свойств микрогетерогенных блок-сополимеров: степень микрофазового расслоения и степень связности микрофаз гибких и жестких блоков. Оба указанных фактора в свою очередь должны определяться химическим строением макромолекул блок-сополимеров и в определенной степени — условиями формирования их микрогетерогенной структуры. Эти выводы хорошо согласуются с закономерностями поведения микрогетерогенных блок-сополимеров, установленными ранее [3, 11, 16, 17].

Анализ концентрационных зависимостей модуля и предела упругости исследуемых блок-сополимеров (рис. 5) и других высокодисперсных гетерогенных систем (наполненных эластомеров, суспензий и др.) [15, 18] показывает, что характер их в значительной степени аналогичен. В основе этой аналогии, как показано в работе [15], лежат общие закономерности критического вязкоупругого поведения высокодисперсных гетерогенных систем. Это дает основания для реализации общего коллоидно-химического подхода к описанию взаимосвязи химического строения и свойств микрогетерогенных блок-сополимеров [15, 8].

Авторы благодарят В. В. Жаркова за интерес к работе и участие в обсуждении ее результатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Композиционные материалы на основе полиуретанов/Под ред. Бюиста Дж. М. М., 1982.
2. Hull G. K. // J. Cellular Plast. 1977. № 3. P. 198.
3. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М., 1980.
4. Крючков Ф. А., Лобанова Л. В. // Высокомолек. соед. А, 1981. Т. 23. № 11. С. 2504.
5. Еврешинов В. В., Гербич В. И., Сарынина Л. И., Энгелис С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1970 Т. 12. № 4. С. 829.
6. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев, 1983.
7. Годовский Ю. К., Барский Ю. И. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 3. С. 395.
8. Летуновский М. П., Крючков Ф. А., Зеленев Ю. В., Сафронов С. А., Кувшинова Т. С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2395.

9. *Kimura I., Ishihara H., Ono H., Yoshihara N., Nomura S., Kawai H.* // *Macromolecules*. 1984. V. 7. № 3. P. 355.
10. *Takahara A., Tashita J., Kajiyama T., Takayanagi M.* // *Kobunshi Ronbunshu*. 1982. V. 39(2). № 4. P. 203.
11. *Paik Sung C. S., Hu C. B., Wu C. S.* // *Macromolecules*. 1980. V. 13. № 1. P. 111.
12. *Van Bogart J. W. C., Blumentke D. A., Cuper S. L.* // *Polymer*. 1981. V. 22. № 10. P. 1428.
13. *Gordon G. A.* // *J. Polymer Sci. A-2*. 1971. V. 9. № 4. P. 1693.
14. *Тейгельбаум Б. Я., Магдалев Е. Т., Яефарова Т. А., Зимица М. Г., Апухтина Н. И.* // *Высокомолек. соед. А*. 1983. Т. 25. № 9. С. 1923.
15. *Летуновский М. П.* // *Междунар. конф. по каучуку и резине. Ч. А-2. М., 1984. Докл. А-69.*
16. *Desper C. R., Schneider M. S.* // *Polymer Alloys III/Ed. by Klempner D., Frish K. C. L., 1983. P. 233.*
17. *Abouzahr S., Wilkes G. L.* // *Polymer. Suppl.* 1982. V. 23. № 7. P. 1077.
18. *Урьев Н. Б.* *Высококонцентрированные дисперсные системы. М., 1980.*

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
28.VII 1986

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

**STUDY OF CORRELATION BETWEEN CHEMICAL STRUCTURE,  
STRUCTURE AND PROPERTIES OF URETHANE-UREA BLOCK  
COPOLYMERS OF (AB)<sub>n</sub> TYPE**

**Letunovskii M. P., Shilov V. V., Gomza Yu. P., Oranskaya Ye. A.,  
Kryuchkov F. A.**

**S u m m a r y**

Microheterogeneous structure and temperature transitions in urethane-urea block copolymers having flexible and rigid blocks of various length have been studied by wide- and small-angle X-ray analysis, DTA and thermomechanical methods. All polymers under study are shown to have the structural heterogeneities (microphases of flexible and rigid blocks) of the ~10-100 Å size. In the first approximation the mechanical properties of copolymers do not depend on blocks dimensions, but mainly on the concentration of rigid blocks. The connection of the rigid blocks microphase is the most important factor affecting the macroscopic properties of microheterogeneous block copolymers.