

УДК 541.64:539.2

МОРФОЛОГИЯ ГЕТЕРОФАЗНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК: ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

© 1996 г. О. В. Никитин, Б. А. Розенберг

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 11.09.95 г.

Предложено описание кинетики формирования гетерофазных включений при отверждении много-компонентных олигомерных систем, в которых процесс фазообразования протекает в существенно неравновесных условиях. Получены уравнения, позволяющие описать часто наблюдаемую полимодальность распределения образующихся частиц по размерам. Проведено сравнение теории с экспериментом и получено удовлетворительное согласие.

ВВЕДЕНИЕ

Процесс образования полимерных сеток из исходно гомофазной многокомпонентной системы часто сопровождается фазовым расслоением с образованием в конечном счете гетерофазной системы. Морфология подобных систем является одним из определяющих факторов при их практическом использовании [1]. Под морфологией системы здесь понимается характер (дискретный или непрерывный) пространственного распределения фаз, объемная доля выпавшей фазы, функция распределения частиц гетерофазы по размерам. Наиболее полно проблема связи морфологии полимера с условиями его образования освещена в работах [2–5], в которых изучали морфологию гетерофазных полимеров, полученных из исходно гомофазной смеси олигомеров, отвердителя или катализатора и растворенного низкомолекулярного эластомера (модификатора). При низкой концентрации модификатора, выделяющегося в отдельную фазу, процесс фазообразования обычно протекает по нуклеационному механизму [1] с образованием сферических частиц в виде дискретных включений в непрерывной матрице.

Экспериментально было обнаружено, что в зависимости от условий проведения процесса, вопреки классической теории фазообразования, может образовываться полимер с моно-, би- и даже тримодальным распределением частиц гетерофазы по размерам [6]. В работе [7] теоретически было показано, что в средах с падающей по-движностью и совместимостью компонентов (что является весьма характерным для отверждающихся систем) процесс фазообразования может носить колебательный характер. Это выражается в полимодальности функции распределения частиц гетерофазы по размерам. Подобная ситуация весьма характерна для процессов фазообра-

зования, протекающих в неравновесных условиях, когда скорость фазового разделения существенно ниже скорости процесса отверждения.

В настоящей работе развивается феноменологическая теория подобных систем, связывающая морфологию образующегося при отверждении гетерофазного полимера с условиями его образования. Так как в основных исследованиях по данной теме в качестве растворенного полимера использовали каучук, в настоящей работе фаза 2 также для определенности будет называться каучуковой. Использованные экспериментальные результаты всюду, где это не оговорено особо, взяты из работы [6].

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

Скорость зародышеобразования $Z(t)$ (число частиц, образующихся в единицу времени t в единице объема) определяется уравнением [8]

$$Z(t) = J(t)\sigma(t)$$

Здесь $\sigma(t) = N_A[c_0 - c_p(t)]$ – движущая сила фазообразования, J – частота образования зародышей, N_A – постоянная Авогадро, c_0 – начальная концентрация каучука и $c_p(t)$ – предельная растворимость каучука. Последняя величина в ходе отверждения падает и, как показывают экспериментальные результаты [6], с небольшой погрешностью ($\leq 5\%$) она может быть аппроксимирована линейной функцией [6]

$$c_p(t) = c_0(1 - t/\Delta),$$

где Δ – параметр, равный характерному времени процесса фазового разделения системы (при $t = \Delta$ растворимость каучука обращается в нуль).

С целью упрощения выкладок будем считать, следя Фольмеру [8], что $J = J(t) \approx \text{const}$. В таком

случае число образовавшихся в единице объема частиц к моменту времени τ_1 равно

$$n = J N_A \int_0^{\tau_1} [c_0 - c_p(t)] dt \quad (1)$$

Здесь τ_1 – время, за которое отверждающийся раствор заполняется зародышами первого поколения. Если на одну частицу в среднем приходится объем \bar{V}_1 , то, подставляя в формулу (1) выражение для $c_p(t)$ и интегрируя, получим

$$\tau_1 = \left(\frac{2\Delta}{J c_0 N_A \bar{V}_1} \right)^{1/2} \quad (2)$$

Неизвестными в этом уравнении являются частота образования зародышей J и средний объем раствора \bar{V}_1 , приходящийся на одну частицу. В работе [7] показано, что область вокруг растущего зародыша, в которой производная пересыщения $\gamma(r, t) = c_0(r, t) - c_p(r, t)$ по времени меньше нуля, устойчива к образованию новых частиц, т.е. пересыщение в некоторой окрестности вокруг зародыша расходится только на их рост. Следовательно, приближенно можно считать, что один зародыш растет в сферической области с объемом $\bar{V}_1 = \frac{4}{3}\pi R_s^3$, где $R_s = R_s(t)$ – радиус данной устойчивой области, пока нам неизвестный. Поскольку частицы возникают постоянно в промежутке времени $(0, \tau_1)$, средний радиус устойчивости равен

$$\bar{R}_s = \frac{1}{\tau_1} \int_0^{\tau_1} \frac{t_i}{\tau_1} \int_{\tau_1-t_i}^{\tau_1} R_s(t) dt dt_i \quad (3)$$

Здесь внутренний интеграл – усреднение радиуса устойчивости для зародыша, возникшего в момент времени t_i , внешний – усреднение по времени t_i . Временные множители введены с целью нормировки. Функция $R_s(t)$ находится непосредственно численным решением уравнения диффузии, записанного в сферической системе координат

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} = D(t) \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial r} \{r c(r, t)\} \right),$$

со следующими граничными условиями [9]:

$$c(\psi, t) = c_{p\psi}(t) = c_p(t) \left(1 + \frac{2\sigma V_k}{kT\psi} \right) \quad (4)$$

(условие на границе зародыш–раствор), где r – радиус в сферической системе координат, $c(\psi, t)$ – концентрация на границе зародыш–раствор, ψ – радиус зародыша, σ – поверхностное натяжение каучука на границе раздела с матричной фазой,

k – постоянная Больцмана, T – температура, $V_k = M/(N_A \theta)$ – объем молекулы каучука, M и θ – его средняя мольная масса и плотность; кроме того

$$c(\infty, t) = c_0$$

Последнее условие означает, что на начальных стадиях процесса фазообразования зародыши растут независимо друг от друга. Текущая величина коэффициента взаимодиффузии компонентов в растворе $D(t)$ на основании полученных экспериментальных данных с погрешностью $\leq 5\%$ может быть аппроксимирована экспоненциальной функцией [6]

$$D(t) = D_0 \exp(-\delta t/\Delta)$$

(D_0 и δ – константы).

Положим для простоты, что возникающий в начальный момент t_i зародыш имеет критический радиус ψ_c , определяемый по уравнению [9]

$$\psi_c = \frac{2\sigma V_k}{kT \ln[c_0/c_p(t_i)]}$$

На образование такой частицы требуется избыточный растворенный каучук, содержащийся в объеме раствора радиусом R_0 , следовательно, простое и достаточно точное начальное условие имеет ступенчатый вид

$$c(r, 0) = \begin{cases} c_{p\psi}(t_i), & r < R_0 \\ c_0, & r \geq R_0 \end{cases}$$

Иными словами, полагаем, что в некоторый начальный момент времени избыточный растворенный каучук в сфере радиусом R_0 переходит в конденсированную фазу. Простой расчет дает

$$R_0 = \psi_c \left(\frac{\theta}{M[c_0 - c_{p\psi}(t_i)]} \right)^{1/3},$$

где $c_{p\psi}$ находится из формулы (4) при $\psi = \psi_c$.

Для определения текущего значения радиуса частицы $\psi = \psi(t)$ применяется прямое вычисление непосредственно из распределения концентрации $c(r, t)$ (для $r < \psi$ принимается $c(r, t) = c(t)$)

$$\psi(t) = \left(\frac{3}{4\pi N_A \theta} Y \right)^{1/3}, \quad (5a)$$

где количество молекул каучука в зародыше

$$Y = N_A \int_0^\infty 4\pi r^2 [c_0 - c(r, t)] dr \quad (5b)$$

В целях упрощения полагаем также, что объемная доля собственно каучука в зародыше равна единице, хотя в действительности она зависит от текущего значения $c_p(t)$.

В расчетах использовали следующие значения параметров: $\sigma = 22$ эрг/см², $T = 393$ К, $M = 1300$ г/моль, $\theta = 1$ г/см³, $c_0 = 3.7 \times 10^{-5}$ моль/см³.

Типичный вид функций $R_s(t)$ и $\psi(t)$ для некоторого значения Δ показан на рис. 1. Начальный рост $R_s(t)$ вызван быстрым оттоком растворенного каучука на зародыш. В дальнейшем прогрессивное падение коэффициента диффузии и локального пересыщения в ходе отверждения снижает $R_s(t)$ практически до радиуса зародыша. При $t = \Delta$, т.е. при обращении c_p в нуль, $R_s(\Delta) \rightarrow \infty$ (по определению).

Частота возникновения зародышей первого поколения J может быть определена из уравнения (2), если известны параметры этого уравнения: τ_1 – время заполнения системы зародышами первого поколения, Δ – характерное время фазового разделения и \bar{V}_1 – средний объем, приходящийся на частицу первого поколения.

Чтобы определить связь параметров τ_1 и Δ , необходимо привлечение данных эксперимента [6]. С этой целью проанализируем результаты опыта, в котором была получена trimодальная функция распределения частиц дисперсной фазы по размерам. Как уже отмечалось, ранее было показано [6], что функция распределения частиц дисперсной фазы по размерам может быть существенно изменена при изменении кинетики процесса отверждения. При этом при увеличении скорости процесса отверждения начало фазового разделения сдвигается в сторону более высоких конверсий. При достаточно высокой скорости отверждения система остается гомогенной, когда $\Delta < \Delta_0$ (Δ_0 – критическая величина времени реакции) до гелеобразования или стеклования системы, когда происходит потеря подвижности компонентов и становится невозможной нуклеация. При меньшей скорости отверждения ($\Delta > \Delta_0$) наблюдается появление гетерофазных включений первого поколения. Как показывают экспериментальные результаты, при $\Delta = 2\Delta_0$ у функции распределения частиц по размерам возникает второй пик, соответствующий частицам меньшего размера. При дальнейшем увеличении Δ , т.е. уменьшении скорости процесса отверждения, возникает и третий максимум. Однако дальше начинается вырождение указанных пиков сначала в два, а при $\Delta \geq 10\Delta_0$ и в один максимум. Из приведенных данных следует единственно возможный в предлагаемой модели вывод: при $\Delta \leq 2\Delta_0$ выполняется неравенство $\tau_1 > \Delta$, а при $\Delta \geq 2\Delta_0$ – неравенство $\tau_1 < \Delta$. Это дает оценку величины τ_1 непосредственно из данных эксперимента: при $\Delta = 2\Delta_0$ имеем $\tau_1 = \Delta$.

Величину \bar{V}_1 при $\Delta = 2\Delta_0$ можно оценить, сравнивая ее с экспериментальной величиной \bar{V}'_1 :

$$\bar{V}_1|_{\Delta=2\Delta_0} \approx \bar{V}'_1 = \bar{d}^3 \frac{\pi}{6\phi},$$

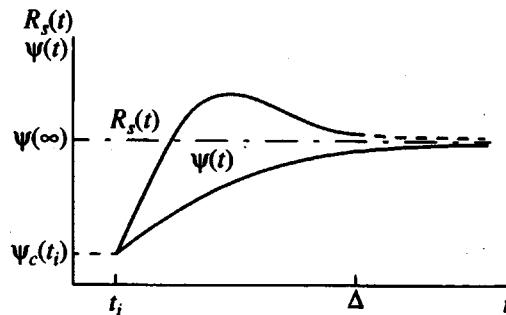


Рис. 1. Типичная зависимость радиуса зародыша и радиуса устойчивости R_s от времени. При $t = \Delta$ $R_s(t)$ обращается в ∞ .

где \bar{d} – средний диаметр частиц и ϕ' – объемная доля гетерофазы. Таким образом, используя величину $\Delta_0 = 23$ с (экспериментально полученное значение Δ , при котором в отверждающейся системе начинают появляться гетерофазные включения), а также экспериментально измеренные значения \bar{d} и ϕ' [6], $\tau_1 = \Delta = 46$ с, получаем $\bar{V}'_1 = 3.3 \times 10^{-14}$ см³. Используя это значение, по формуле (2) имеем $J = 7 \times 10^{-8}$ с⁻¹. С целью уточнения величины D_0 , измеренной экспериментально недостаточно точно, величину \bar{V}'_1 можно сравнить с величиной $4/3\pi\bar{R}_s^3$, рассчитанной по уравнению (3). Варьируя D_0 , можно добиться совпадения \bar{V}'_1 и \bar{V}_1 ($\Delta = 46$), что дает $D_0 = 1.5 \times 10^{-11}$ см²/с. В то же время истинная динамика изменения D , по всей видимости, не отличается от измеренной, поэтому величину δ берем непосредственно из эксперимента: $\delta = 2.18$. Приведенные величины весьма существенны при численном решении уравнения диффузии.

Необходимо показать, что количество максимумов функции распределения частиц по размерам непосредственно и однозначным образом зависит от времени отверждения Δ .

Вместо времени заполнения τ_1 в численных расчетах удобнее рассматривать безразмерную функцию $\Phi_1(\Delta) = \tau_1(\Delta)/\Delta$. Пока известно одно значение $\Phi_1(46) = 1$. Найдем $\Phi_1(\Delta)$ в два приближения: в нулевом приближении $\bar{V}_1^{(0)}(\Delta) = \bar{V}'_1 = \text{const}$, следовательно, из формулы (2) имеем

$$\Phi_1^{(0)}(\Delta) = \left(\frac{2}{J c_0 N_A V'_1 \Delta} \right)^{1/2}$$

и $\tau_1^{(0)}(\Delta) = \Delta \Phi_1^{(0)}(\Delta)$. Подставляя в выражение (3) вместо τ_1 функцию $\tau_1^{(0)}(\Delta)$ и решая численно

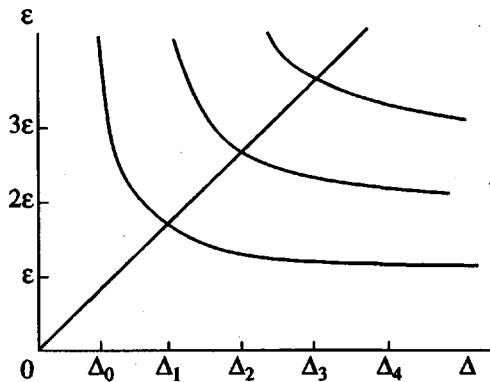


Рис. 2. Кривые $r_i(\Delta)$ для трех поколений частиц.
 $\Delta_0 = 23$ с, $\epsilon = 28$ с.

уравнение диффузии, находим, что $\bar{V}_1(\Delta)$ хорошо аппроксимируется функцией

$$\bar{V}_1(\Delta) = \lambda \left(\frac{\Delta}{\Delta_0} - 1 \right),$$

где $\Delta_0 = 23$ с и $\lambda = 1.66 \times 10^{-15}$ см³. Следовательно, в первом приближении

$$\phi_1^{(1)}(\Delta) = \left(\frac{2\Delta_0}{Jc_0 N_A \Delta (\Delta - \Delta_0)} \right)^{1/2}$$

Отметим, что $\epsilon = \lim_{\Delta \rightarrow \infty} \tau_1^{(1)}(\Delta) = 28$. Таким образом, зная зависимость $\tau_1(\Delta)$, используем естественную формулу для определения среднего значения диаметра частиц первого поколения

$$\bar{d}_1(\zeta, \Delta) = \frac{2}{\tau_1} \int_0^{\tau_1} \frac{t_i}{\tau_1} \psi(t_i) dt_i,$$

где переменная ζ означает произвольный момент времени $\zeta > \tau_1$. Интерес представляют два значения ζ : $\bar{d}_1(\Delta, \Delta)$ есть средний размер частиц первого поколения в системе с завершившимся фазообразованием, $\bar{d}_1(\tau_1, \Delta)$ – средний диаметр частиц к моменту заполнения раствора первичными зародышами τ_1 .

Согласно расчету, $\bar{d}_1(\zeta, \Delta)$ удовлетворительно аппроксимируется функцией

$$\bar{d}_1(\zeta, \Delta) = \Omega_1(\zeta) \left\{ \left(\frac{\Delta}{\Delta_0} \right)^{1/3} - 1 \right\} \quad (6)$$

Здесь $\Omega_1(\zeta)$ – некая функция времени ζ . Важны два ее значения, определяемых непосредственно из графика уравнения (6): $\Omega_1(\Delta) = 7.3 \times 10^{-5}$ см и $\Omega_1(\tau_1) = 4.9 \times 10^{-5}$ см. Вид функции $\bar{d}_1(\zeta, \Delta)$ естественен: как показано выше, объем раствора, при-

ходящийся на одну частицу, линейно зависит от Δ ; кроме того, эксперимент свидетельствует также о практически линейной зависимости среднего объема зародышей одного поколения от Δ .

Если $\tau_1 < \Delta$, то заполнением объема первичными зародышами процесс фазообразования не заканчивается. Подвижность и концентрация молекул каучука достаточно велики, поэтому начинается вторая волна нуклеации. Для нее полностью применим подход, изложенный выше. Однако начальную концентрацию c_0 необходимо заменить на некоторую усредненную концентрацию $c_1 < c_0$, поскольку часть каучука уже выпала из раствора в виде частиц гетерофазы. Даже небольшая ошибка в определении $\bar{V}_1(\Delta)$ может привести (через количество первичных зародышей) к значительной ошибке в определении c_1 путем прямого вычисления массы каучука, уже выпавшего из раствора. Поэтому надежнее вычислить c_1 непосредственно из функции $c(r, t)$

$$c_1(\Delta) = c_{p\Psi}(\tau_1) + \frac{3}{R_s(\Delta)} \int_{\Psi} r^2 (c(r, \tau_1) - c_{p\Psi}(\tau_1)) dr$$

Для нахождения объема \bar{V}_2 , приходящегося на частицу второго поколения, можно применить тот же способ, что и для \bar{V}_1 . Однако простое соображение позволяет избежать вычислений. Ясно, что при $\Delta \rightarrow \infty$ $c_1 \rightarrow c_0$ и, следовательно, $\bar{V}_2 \rightarrow \bar{V}_1$. Выборочные вычисления подтверждают, что \bar{V}_2 подчиняется той же зависимости, что и \bar{V}_1 , только Δ_0 нужно заменить на $2\Delta_0$ и λ на 2λ , т.е. для определения функции $\tau_2(\Delta)$ применима формула (2) с соответствующими заменами

$$\tau_2 - \tau_1 = \left(\frac{2(\Delta - \tau_1)}{Jc_1(\Delta)N_A V_2(\Delta)} \right)^{1/2}$$

$$\bar{V}_2(\Delta) = 2\lambda \left(\frac{\Delta}{2\Delta_0} - 1 \right)$$

Легко убедиться, что $\lim_{\Delta \rightarrow \infty} (\tau_2 - \tau_1) = \epsilon = 28$. Семейство функций $\tau_i(\Delta)$ для $i \leq 3$ показано на рис. 2. Точка пересечения прямой $\tau = \Delta$ и функции $\tau_i(\Delta)$ дает значение Δ , при котором в системе появляются зародыши $(i+1)$ -го поколения. Вычисления подтверждают, что исходная посылка о том, что второе поколение зародышей возникает при $\Delta = 2\Delta_0$, приводит к простой зависимости $\Delta_i = i\Delta_0$, где Δ_i – решение уравнения $\tau_{i-1}(\Delta) = \Delta$. Повторное применение выражений (5а) и (5б) также показывает, что формула (6) применима для вычисления среднего размера частиц i -го поколения с соответствующей заменой Δ_0 на Δ_i (рис. 3). В то же

время понятно, что простая формула $\Delta_i = i\Delta_0$ приближенно применима лишь для малых i . Разница между Δ_0 и ϵ приводит к тому, что уже при $i = 6$ перестает выполняться неравенство $i\Delta_0 > (i - 1)\epsilon$, что противоречит исходным посылкам модели.

Следовательно, на Δ_i должны быть наложены следующие очевидные условия:

$$\epsilon(N-1) < \Delta_0 + \sum_{i=1}^N (\Delta_i - \Delta_{i-1}) < \epsilon N \quad (7)$$

для любого $N > 0$

Это означает, что $\lim_{\Delta \rightarrow \infty} (\Delta_i - \Delta_{i-1}) = \epsilon$. Пусть $\Delta_i - \Delta_{i-1} =$

$= \epsilon - \frac{\epsilon - \Delta_0}{(i+1)^n}$, $i \geq 1$. В таком случае второе неравенство (7) выполняется для любого $n > 0$, а из первого неравенства (7) после преобразований получаем

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{(i+1)^n} < \frac{\epsilon + \Delta_0}{\epsilon - \Delta_0}$$

Видно, что в пределе $N \rightarrow \infty$ это неравенство уверенно выполняется для $n \geq 2$. Таким образом, полагаем, что более точная формула для определения Δ_i имеет рекуррентную форму

$$\Delta_i = \Delta_{i-1} + \epsilon - \frac{\epsilon - \Delta_0}{(i+1)^2}, \quad i \geq 1$$

Понятно также, почему при больших значениях $\Delta \approx 10\Delta_0$ функция распределения частиц по размерам вырождается в унимодальную: числовые доли зародышей разных поколений близки, при этом велика ширина распределения, в связи с чем пики, отвечающие разным поколениям, сливаются в один. В общем, видимо, можно считать, что экспериментально вряд ли удастся выделить больше трех-четырех максимумов функции распределения зародышей по размерам, что хорошо соответствует многочисленным экспериментальным результатам [10].

Рассмотрим влияние характеристик системы на свойства функции $\Omega_i(\Delta)$, определяющей в конечном счете средний размер частиц i -го поколения. Поскольку $\Omega_i(\zeta = \Delta)$ не зависит от Δ и $\Omega_i(\zeta = \tau_i)$ не зависит от τ_i , вместо ζ должна фигурировать

безразмерная переменная $\frac{\zeta - \tau_i}{\Delta - \tau_i}$:

$$\Omega_i(\zeta) = \left\{ k_1 + k_2 \frac{\zeta - \tau_i(\Delta)}{\Delta - \tau_i(\Delta)} \right\} H(K, T),$$

где K – кинетические параметры системы J, D_0 и δ ; T – термодинамические параметры c_0, M, θ, σ ,

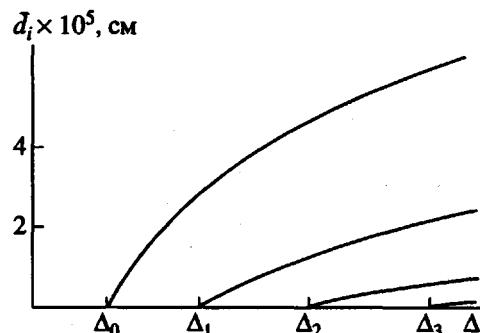


Рис. 3. Зависимости $d_i(\Delta)$.

и T . Таким образом, набор средних размеров частиц в момент времени $\zeta = \Delta$ может быть рассчитан по формулам

$$\bar{d}_i = kH(K, T) \left\{ \left(\frac{\Delta}{\Delta_{i-1}} \right)^{1/3} - 1 \right\}, \quad (8)$$

$$1 \leq i \leq L; \quad \Delta_L < \Delta \leq \Delta_{L+1},$$

где $k = k_1 + k_2$. Конкретный вид функции H может быть определен с помощью метода размерностей

$$H = \frac{\sigma M c_0}{k T \theta} \left(\frac{D_0}{\delta J} \right)^{1/2}$$

Значение $\Omega_i(\Delta) = 7.3 \times 10^{-5}$ см дает $k = 3.8 \times 10^{-16}$, из $\Omega_i(\tau_i) = 4.9 \times 10^{-5}$ см получаем $k_1 = 2.5 \times 10^{-16}$. Заметим, что выражение (8) довольно приближенно описывает поведение $d_i(\Delta)$ и может потребовать существенной корректировки.

Сравним полученную функцию распределения частиц по размерам с экспериментальной [6] для $\Delta = 96$ с. Относительные количества зародышей разных поколений оценивали по соотношению

$$N_1 : N_2 : N_3 = 1/\bar{V}_1 : 1/\bar{V}_2 : 1/\bar{V}_3,$$

так как если на одну частицу приходится объем раствора \bar{V} , то в растворе единичного объема содержится $1/\bar{V}$ частиц. После подстановки соответствующих приближенных значений \bar{V}_i

$$N_1 : N_2 : N_3 = 1/3 : 1/2 : 1$$

Соответствующие значения средних размеров зародышей равны

$$\bar{d}_1 = 4.5 \times 10^{-5}, \quad \bar{d}_2 = 1.8 \times 10^{-5},$$

$$\bar{d}_3 = 0.5 \times 10^{-5} \text{ см.}$$

Таким образом, сравнение с имеющимся экспериментальным материалом показывает, что предложенная модель хорошо описывает реальную реагирующую систему [6]. Такая модель фазообразования дает хорошую точность в предска-

зании радиусов частиц гетерофазы разных поколений и их относительных количеств, а также числа максимумов функции распределения частиц по размерам.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Г.М. Сигалову за плодотворную дискуссию и помочь в оформлении статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимерные смеси / Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981.
2. Рогинская Г.Ф., Волков В.П., Чалых А.Е., Матвеев В.В., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 252. № 2. С. 402.
3. Волков В.П., Рогинская Г.Ф., Чалых А.Е., Розенберг Б.А. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1733.
4. Moschiar S.M., Riccardi C.C., Williams R.J.J., Verchere D., Sauterau H., Pascault J.P. // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. № 11. P. 717.
5. Williams R.J.J., Borrajo J., Adabbo H.E., Rojas A.J. Rubber-Modified Thermoset Resins. Adv. Chem. Ser. № 208 / Ed. by Riew C.K., Gillham J.K. Washington, 1984. P. 195.
6. Рогинская Г.Ф., Волков В.П., Джавадян Э.А., Заспинок Г.С., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 3. С. 630.
7. Никитин О.В., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 4. С. 139.
8. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986.
9. Ландау Л.Д., Лицшиц Е.М. Теоретическая физика. М.: Наука, 1979. Т. 10. С. 503.
10. Williams R.J.J., Rozenberg B.A., Pascault J.-P. // Adv. Polym. Sci. (in press).

The Morphology of Heterophase Polymer Networks: A Phenomenological Theory

O. V. Nikitin and B. A. Rozenberg

*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences
Chernogolovka, Moscow oblast', 142432 Russia*

Abstract—The description is proposed for the kinetics of formation of heterophase inclusions during the cure of multicomponent oligomer systems, in which the phase formation proceeds under essentially nonequilibrium conditions. The equations describing the frequently observed multimodal size distribution for the particles formed are derived. The theory showed satisfactory agreement with the experiment.