

УДК 541.64:536.4

ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ В ПОЛИМЕРНОЙ СМЕСИ: РОСТ ОДНОЙ ЧАСТИЦЫ¹

© 2000 г. Я. В. Кудрявцев*, Е. Н. Говорун**, А. Д. Литманович*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 23.06.99 г.
Принята в печать 15.11.99 г.

Рассмотрена задача о росте одной сферической частицы дисперсной фазы при фазовом разделении в смеси гомополимер А–гомополимер В–диблок–сополимер АВ. Предполагается, что рост частицы происходит в области конечного размера вследствие диффузии цепей, растворенных в непрерывной фазе. В предположении того, что цепи сополимера, захваченные растущей из однородной смеси частицей, равномерно распределяются по ее поверхности, получено уравнение, описывающее зависимость радиуса частицы от времени. Численным методом изучен стабилизирующий эффект диблока–сополимера. Также исследовано влияние конечности объема системы на процесс роста частицы. Показано, что при достижении определенного размера частица должна потерять сферическую форму.

ВВЕДЕНИЕ

Для стабилизации структуры смесей несовместимых полимеров широко используют добавки диблока–сополимера [1–4]. Цепи сополимера локализуются на поверхности частиц дисперсной фазы и затрудняют или даже предотвращают макрофазное разделение в процессах приготовления и переработки смеси. Разработка теории систем такого рода включает две основные проблемы: анализ термодинамического равновесия в смеси двух гомополимеров и диблока–сополимера, а также описание динамики системы, т.е. эволюции смеси к равновесному состоянию.

Теоретическое описание равновесного состояния системы макроскопических частиц в смеси гомополимер А – гомополимер В – диблока–сополимер АВ было предложено в работах [5–7]. Теория позволяет оценивать, насколько экспериментально приготовленная смесь близка к равновесию и, следовательно, термодинамически стабильна в условиях переработки.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32695а).

Важной задачей описания динамики смеси является учет влияния диблока–сополимера на рост частиц дисперсной фазы. Решение этой проблемы тесно связано с современными представлениями о механизмах роста частиц при фазовом разделении.

Для описания фазового разделения низкомолекулярных смесей предложены теории роста частиц путем диффузии отдельных молекул (“ост-валльдовское созревание”) [8–10] и вследствие слияния частиц (“коалесценция”) [10–13]. В работах [14, 15] эти теории распространяются на смеси полимеров.

При экспериментальном исследовании фазового разделения полимерных смесей из начального однородного состояния измеряется, в частности, зависимость среднего радиуса частицы от времени. Результаты большого количества исследований [15] свидетельствуют о том, что, начиная с некоторого момента времени, рост среднего размера частиц происходит по степенному закону $R_{\text{ср}} \sim t^{\gamma}$ ($\gamma = \text{const}$). В смесях, не содержащих добавок диблока–сополимера, $\gamma = 1/3$. Это значение γ согласуется с предсказаниями обеих упомянутых выше теорий, которые связывают установление ука-

занного режима с процессами поглощения мелких частиц более крупными. Экспериментальные наблюдения зависимости $R_{\text{cp}}(t)$ позволяют оценить характерное время установления такого режима t_y . В то же время кинетику роста частиц в области времен $t < t_y$ теоретически не исследовали.

Цель настоящей работы – теоретическое изучение начальной стадии фазового разделения, когда возникшие частицы дисперсной фазы распределяются независимо друг от друга. Для этого рассмотрен рост одной частицы дисперсной фазы, происходящий вследствие диффузии к ней цепей, растворенных в непрерывной фазе. Предполагается, что в смеси присутствует диллок-сополимер, а общий объем системы ограничен. Величина этого объема выбирается равной $4\pi L^3/3$, где L – размер области смеси, приходящейся на одну частицу. Значение L может быть оценено из экспериментальных данных. Заметим, однако, что в эксперименте величина L определяется не только составом смеси, но и условиями ее приготовления, и, следовательно, может рассматриваться как независимый параметр теоретической модели.

ТЕОРИЯ

Рассмотрим однородную смесь гомополимеров А и В и диллок-сополимера АВ, заполняющую сферическую область с радиусом L . Пусть $\bar{\phi}_A$ и $\bar{\phi}_{AB}$ – объемные доли цепей гомополимера А и сополимера соответственно. Обозначим степень полимеризации гомополимеров А и В и сополимера АВ как N_A , N_B и N_{AB} , а длину блоков А и В в сополимере как N_1 и N_2 , $N_{AB} = N_1 + N_2$.

Пусть в результате изменения температуры смесь становится несовместимой, и в ней начинается процесс фазового разделения. Будем считать, что в системе возникает единственный зародыш чистой фазы гомополимера А, находящийся в центре области, который растет за счет поглощения диффундирующих цепей гомополимера А. К моменту времени $t = 0$ этот зародыш оказывается сферической частицей радиусом R_0 . Предполагаем, что на поверхности частицы сосредоточены все цепи диллок-сополимера АВ, изначально находившиеся в том объеме, который эта частица занимает в рассматриваемый момент времени. Таким образом, цепи сополимера, захватываемые растущей частицей, равномерно распределяются по поверхности частицы и в дальнейшем остаются на ней. При этом пренебрегаем диффузией цепей сополимера к частице, предполагая, что их подвижность существенно меньше, чем цепей гомополимера А. Последнее справедливо

при $N_{AB} \geq 4N_A$, поскольку коэффициент трансляционной диффузии длинной полимерной цепи обратно пропорционален квадрату ее степени полимеризации.

В рамках выбранной модели площадь поверхности частицы, приходящаяся на одну цепь диллок-сополимера Σ , уменьшается с ростом радиуса частицы R по закону

$$\Sigma = \frac{3N_{AB}V_0}{\bar{\phi}_{AB}R}, \quad (1)$$

где принимается, что V_0 – объем, приходящийся на одно звено, независимо от типа звена.

Увеличение объема частицы вследствие диффузии к ней цепей гомополимера А из непрерывной фазы за время Δt равно $\Delta V = S\alpha|\mathbf{J}|\Delta t$, где S – площадь поверхности частицы, $\alpha = \alpha(\Sigma)$ – доля этой площади, доступная для проникновения внутрь частицы новых цепей гомополимера А, \mathbf{J} – диффузационный поток объемной доли цепей гомополимера А. Диффузационный поток выражается как $\mathbf{J} = D\nabla\phi$ (D – коэффициент трансляционной диффузии цепи гомополимера А снаружи частицы, а $\phi(r, R)$ – сферически-симметричный профиль объемной доли цепей А вокруг частицы). Тогда $\Delta V = S\alpha D|\nabla\phi|\Delta t$. Так как $\Delta R = \Delta V/S$, увеличение радиуса частицы описывается уравнением

$$\dot{R} = \alpha(\Sigma)D \frac{\partial\phi(r, R)}{\partial r} \Big|_{r=R}, \quad (2)$$

при этом расстояние r отсчитывается от центра частицы, а время $t = 0$ соответствует $R = R_0$.

В установившемся режиме полный поток цепей гомополимера А через любую сферу радиусом r ($R < r < L$) одинаков, поэтому $\text{div } \mathbf{J} = 0$ и, следовательно, $\Delta\phi = 0$. С учетом сферической симметрии задачи находим, следя работам [8, 16], что $\phi(r, R) = c_1(R) + c_2(R)/r$. При $r > L$ значение ϕ не определено, поэтому величину $\Delta\phi$ при $r = L$ можно ввести непрерывным образом только как $\Delta\phi(L, R) = \lim_{r \rightarrow L^-} \Delta\phi(r, R) = 0$. Следовательно, найденный стационарный профиль $\phi(r, R)$ можно использовать и при $r = L$: $\phi(L, R) = c_1(R) + c_2(R)/L$.

Коэффициенты c_1 и c_2 определяются из соотношений

$$\int_R^L \phi(r, R) 4\pi r^2 dr + \frac{4\pi R^3}{3} = \bar{\phi}_A \frac{4\pi L^3}{3} \quad (3)$$

$$\phi(R, R) \equiv \phi_0^* = \phi_0 \left(1 + \frac{2\sigma N_A V_0}{kTR} \right) \quad (4)$$

Формула (3) выражает условие сохранения полного числа цепей гомополимера А в системе. Соотношение (4) связывает равновесное значение ϕ_0^* объемной доли цепей гомополимера А вблизи частицы радиусом R с равновесным значением этой величины ϕ_0 вблизи плоской поверхности раздела фаз, которое считается известным. Здесь σ – коэффициент поверхностного натяжения на границе частицы, k – постоянная Больцмана, T – температура.

Характерный профиль объемной доли цепей гомополимера А схематически изображен на рис. 1. Отмеченные на этом рисунке значения $\bar{\phi}_A$ и ϕ_0^* определяются из соотношений (3) и (4).

Согласно теории Гельфанд–Тагами [17], коэффициент поверхностного натяжения σ для смеси гомополимеров А и В имеет вид $\sigma = kT(\chi/6)^{1/2}b/V_0$, где χ – параметр Флори–Хаггинса, описывающий взаимодействия между звеньями типов А и В, b – величина статистического сегмента (мы считаем b одинаковым для цепей всех типов и в дальнейшем принимаем $b = 2a$, где a – длина звена). С помощью формулы (4) было найдено, что для значений параметров, использованных нами в численных расчетах, различие между ϕ_0^* и ϕ_0 невелико (при $\chi \leq 0.1$). Кроме того, в присутствии диллок-сополимера значение σ уменьшается и, следовательно, разница между ϕ_0^* и ϕ_0 должна быть еще меньше. Поэтому в дальнейших расчетах принимали, что $\phi_0^* = \phi_0$.

Введем безразмерные время $\tau = t/\tau_A$ и радиус частицы $\tilde{R} = R/R_A$, где время рептаций τ_A и среднеквадратичный радиус цепи гомополимера А R_A связаны соотношением $R_A^2 = D\tau_A$. Выражая c_1 и c_2 из соотношений (3) и (4) и подставляя их в формулу (2), получаем

$$\frac{d\tilde{R}}{d\tau} = \frac{\alpha(\Sigma) \bar{\phi}_A - \phi_0 - (1 - \phi_0)(\tilde{R}/\tilde{L})^3}{\tilde{R} \left[1 + (\tilde{R}/\tilde{L})^3/2 - (3\tilde{R}/2\tilde{L}) \right]} \quad (5)$$

Здесь $\tilde{L} = L/R_A$, $R_A = (N_A ab)^{1/2}$.

Для решения уравнения (5) необходимо задать величину $\alpha(\Sigma)$ ($0 \leq \alpha \leq 1$), которая описывает проницаемость поверхностного слоя диллок-сополимера для диффундирующих цепей гомополимера А. В отсутствие диллок-сополимера $\alpha = 1$, а для полностью непроницаемого слоя диллок-сополимера $\alpha = 0$. В общем случае величина α определяется структурой поверхностного слоя. В самом

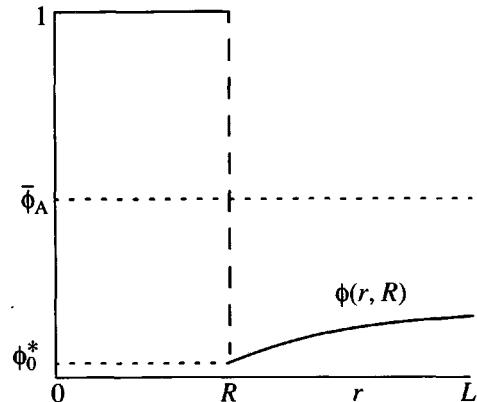


Рис. 1. Стационарная форма зависимости объемной доли цепей гомополимера А $\phi(r, R)$ от расстояния до центра частицы.

грубом приближении положим, что $\alpha = 1 - \bar{\phi}_{AB}^*$, где $\bar{\phi}_{AB}^*$ – средняя объемная доля блоков сополимера в поверхностном слое, которая может существенно превышать среднюю объемную долю сополимера в смеси $\bar{\phi}_{AB}$.

Рассмотрим случай, когда полимеры А и В сильно несовместимы, так что все стыки блоков сополимера расположены на узкой, шириной в несколько звеньев, межфазной границе. В данной работе положим $N_A = N_B$, $N_1 = N_2$. Толщина слоя блоков сополимера в зависимости от площади поверхности Σ , приходящейся на одну цепь диллок-сополимера, может быть вычислена в рамках модели Александера–де Женна [18, 19]. Процедура вычисления зависимости $\bar{\phi}_{AB}^*(\Sigma)$ подробно описана в работах [6, 7]. Это позволяет находить α численно как функцию Σ и длины полимерных цепей.

ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Чтобы найти зависимость радиуса растущей частицы от времени, решали уравнение (5) для различных значений начального радиуса частицы R_0 и при разном содержании диллок-сополимера в смеси. Для получения зависимости $R(t)/R_0$ (t – реальное время в секундах) полагали, что время диффузии цепи гомополимера А τ_A на расстояние порядка ее собственного размера R_A равно 0.3 с при $N_A = 400$. Соответствующий коэффициент диффузии $D = R_A^2/\tau_A$ по порядку величины совпадает с коэффициентом самодиффузии цепей ПС при 450 К [20].

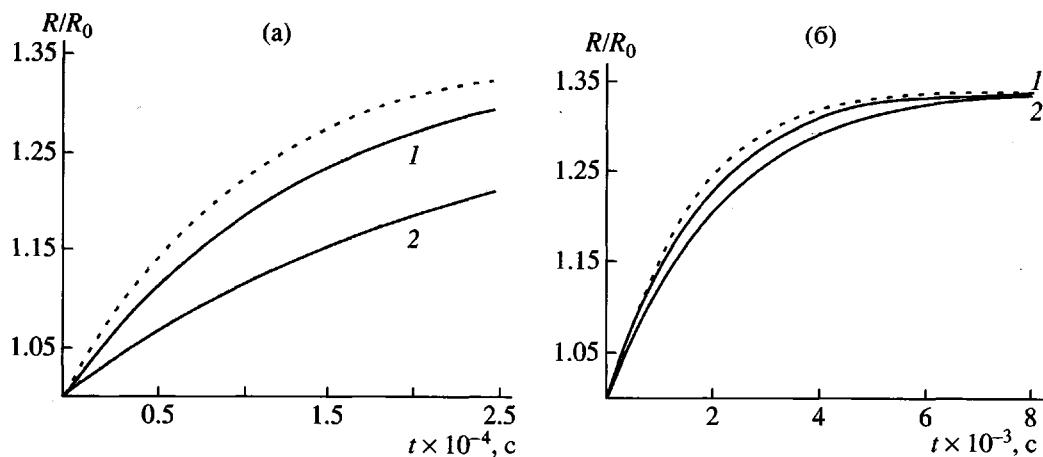


Рис. 2. Зависимость нормированного радиуса частицы R/R_0 от времени. Начальный радиус частицы $R_0 = 100 R_A$ (а) и $40 R_A$ (б), размер области $L = 300 R_A$ (а) и $120 R_A$ (б). Средняя объемная доля диллок-сополимера $\bar{\phi}_{AB} = 0$ (штриховая кривая); 3 (1) и 7% (2). $\bar{\phi}_A = 0.1$; $\phi_0 = 0.01$; $N_A = N_B = 400$, $N_1 = N_2 = 800$.

На рис. 2 показаны зависимости радиуса частицы от времени, рассчитанные по уравнению (5) для разных значений начального радиуса частицы при фиксированном значении средней объемной доли гомополимера A. Расчет показал, что существенное замедление роста при добавлении диллок-сополимера происходит только для частиц с начальным радиусом $R_0 \approx 100 R_A$ и более (на рис. 2а $R_0 = 100 R_A$, что дает $R_0 \approx 0.85$ мкм при $N_A = 400$, $a = 3$ Å). В то же время для более мелких частиц это замедление выражено гораздо слабее (на рис. 2б $R_0 = 40 R_A \approx 0.34$ мкм), поскольку по-

верхность этих частиц менее насыщена диллок-сополимером (см. формулу (1)).

Из результатов расчетов можно сделать вывод, что добавки диллок-сополимера могут существенно замедлять рост частиц дисперсной фазы по достижении ими радиуса ~ 1 мкм. Этот вывод согласуется с экспериментальными данными [1–4]. Используя формулу (1) и полагая $V_0 = 0.16$ нм³, не-трудно найти, что для случая, изображенного на рис. 2а, площадь Σ в расчете на одну цепь диллок-сополимера, локализованного на поверхности частицы, уменьшается от 21 до 17 нм² (кривая 1) и от 9 до 8 нм² (кривая 2). Таким образом, заметное замедление роста частицы наблюдается при $\Sigma \leq 10$ нм², что соответствует средней объемной доле диллок-сополимера в поверхностном слое $\bar{\phi}_{AB}^* \geq 0.5$.

Кроме того, сравнение рис. 2а и 2б показывает, что в смесях одинакового состава замедляющее действие цепей диллок-сополимера выражено тем сильнее, чем больше начальный размер частицы.

На рис. 3 сравнивается эволюция частицы, растущей в бесконечной области (кривые 1 и 3) и в области конечного размера $L = 3R_0$ (кривые 2 и 4). Начальный размер частицы такой же, как и на рис. 2а. Видно, что уменьшение скорости роста частицы со временем происходит не только из-за стабилизирующего действия диллок-сополимера (ср. кривые 1 и 3, 2 и 4), но и вследствие обеднения области $R < r < L$ цепями гомополимера A, дифундирующими к частице и поглощаемыми ею (ср. кривые 1 и 2, 3 и 4). При этом первый из упомянутых эффектов сильнее выражен при $t < 10^4$ с.

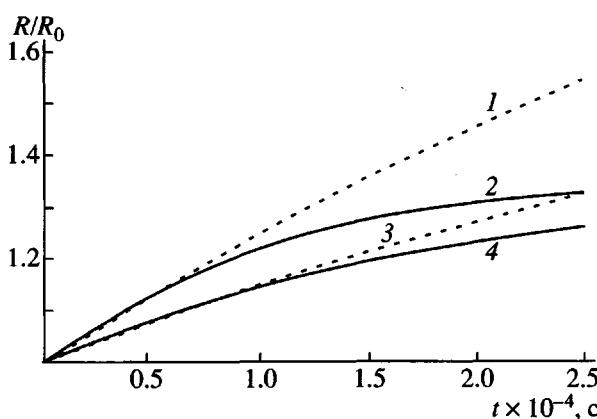


Рис. 3. Зависимость нормированного радиуса частицы R/R_0 от времени. Размер области $L = 300 R_A$ (сплошные кривые) и $L = \infty$ (штриховые). Начальный радиус частицы $R_0 = 100 R_A$. Средняя объемная доля диллок-сополимера $\bar{\phi}_{AB} = 0$ (1, 2) и 5% (3, 4). $\bar{\phi}_A = 0.1$; $\phi_0 = 0.01$; $N_A = N_B = 400$, $N_1 = N_2 = 800$.

Действительно, кривые 1 и 3, 2 и 4 заметно различаются, в то время как кривые 1 и 2, 3 и 4 почти совпадают. При $t > 10^4$ с сильнее проявляется второй эффект: кривые 1 и 2, 3 и 4 расходятся, при этом наклон кривых 2 и 4 становится почти одинаковым.

Эффект обеднения внешней области цепями гомополимера А можно заметить и на рис. 2а, где наклон кривых 1 и 2, построенных для смесей с разным содержанием дублок-сополимера, почти одинаков при $t \approx 2 \times 10^4$ с.

Упомянутое во "Введении" время установления режима степенного роста среднего радиуса в системе частиц t_y соответствует характерному времени поглощения гомополимера А из внешней области в рассматриваемой задаче. Следовательно, для смеси, не содержащей дублок-сополимер, $t_y = L^2/D_A$, для используемых значений параметров находим $t_y = 2.5 \times 10^4$ с. Согласно уравнению (2), в присутствии дублок-сополимера время поглощения гомополимера А из внешней области должно увеличиваться. Анализ экспериментальных данных [1] подтверждает, что соответствующее значение t_y быстро растет с повышением содержания дублок-сополимера в смеси.

Таким образом, рис. 3 отображает процессы, протекающие в смеси при $t < t_y$, т.е. в то время, когда взаимным влиянием различных частиц можно пренебречь. Отметим также, что выбранный для численных расчетов размер области $L = 3 R_0$ является характерным для размера области, приходящейся на одну частицу в условиях эксперимента [1, 21, 22].

Помимо замедления роста частицы следует также отметить, что в анализируемой модели с ростом частицы поверхностный слой дублок-сополимера уплотняется, так как цепи сополимера из всего объема, занятого растущей частицей, распределяются по ее поверхности. При этом уменьшается эффективное поверхностное натяжение σ_{eff} [5–7], что согласуется с экспериментальными данными [3, 4].

Термодинамический анализ показывает [23], что в неравновесной смеси растут только те частицы, радиус которых превышает некоторое критическое значение $R_{kp} \sim \sigma_{\text{eff}}/\Delta\phi_0$, где $\Delta\phi_0$ – разность между объемной долей гомополимера А, растворенного в непрерывной фазе, и термодинамически равновесным значением этой величины. При фазовом разделении смеси, не содержащей сополимер, $\Delta\phi_0$ уменьшается со временем и, вследствие этого, R_{kp} неограниченно растет. Это означает, что термодинамически выгодным явля-

ется слияние всех частиц гомополимера А в одну макроскопическую частицу.

В присутствии дублок-сополимера величина σ_{eff} для крупных частиц может уменьшиться до нуля, и следовательно, такие частицы (у которых $R > R_{kp}$) уже не будут растворяться в непрерывной фазе. При этом рост частицы и, следовательно, фазовое разделение в смеси может продолжаться до тех пор, пока не растворится более мелкие частицы и объемная доля гомополимера А в смеси не станет равной своему равновесному значению. В то же время при дальнейшем увеличении объема частицы сферическая форма уже не остается наиболее выгодной. Таким образом, конечным состоянием смеси гомополимеров А и В и дублок-сополимера АВ должна быть система достаточно крупных частиц гомополимера А, поверхность которых стабилизирована цепями дублок-сополимера и может иметь несферическую форму.

Уравнение (5), описывающее рост сферической частицы, становится неприменимым при $\sigma_{\text{eff}} = 0$. Для значений длины цепей и параметра Флори–Хаггинса, выбранных в наших расчетах, условие $\sigma_{\text{eff}} = 0$ соответствует тому, что на одну цепь сополимера приходится площадь поверхности частицы $\Sigma \approx 7 \text{ нм}^2$, при этом радиус сферической частицы равен $R = (0.11/\bar{\phi}_{AB}) \text{ мкм}$, а средняя объемная доля дублок-сополимера в поверхностном слое $\bar{\phi}_{AB}^* = 0.7$. Эти значения, вместе с условием, что цепи гомополимера А гораздо подвижнее цепей дублок-сополимера, определяют пределы применимости модели, используемой в данной работе.

Таким образом, проведенные расчеты согласуются с экспериментальными исследованиями, где исходная смесь была однофазной и рост частиц происходил в основном по механизму оставльдовского созревания [1, 2, 21, 22]. Если же исследуемая в эксперименте смесь изначально гетерофазна, то рост частиц может протекать с гораздо большей скоростью [3, 4], что обеспечивается, по-видимому, действием других факторов, приводящих к коалесценции.

Авторы признательны И.Я. Ерухимовичу за ценные замечания при обсуждении данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Park D.-W., Roe R.-J. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 19. P. 5324.
2. Li L., Chen L., Bruin P., Winnik M.A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. № 6. P. 979.

3. Macosko C.W., Guégan P., Khandpur A.K., Nakayama A., Marechal P., Inoue T. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 17. P. 5590.
4. Cigana P., Favis B.D., Jerome R. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1996. V. 34. № 9. P. 1691.
5. Leibler L. // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1988. V. 16. № 1. P. 1.
6. Erukhimovich I.Ya., Govorun E.N., Litmanovich A.D. // *Macromol. Theory Simul.* 1998. V. 7. № 1. P. 233.
7. Говорун Е.Н., Литманович А.Д. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1756.
8. Лишиц И.М., Слезов В.В. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1958. Т. 35. № 2(8). С. 479.
9. Marqusee J.A., Ross J. // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 80. № 1. P. 536.
10. Siggia E.D. // *Phys. Rev. A*. 1979. V. 20. № 2. P. 595.
11. Binder K. // *Phys. Rev. B*. 1977. V. 15. № 9. P. 4425.
12. Tanaka H. // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. № 9. P. 3734.
13. Nikolayev V.S., Beysens D.A. // *Phys. Fluids*. 1997. V. 9. № 11. P. 3227.
14. Crist B., Nesarikar A.R. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 4. P. 890.
15. Fortelný I., Živný A., Jůša J. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1999. V. 37. № 3. P. 181.
16. Лишиц Е.М., Питаевский Л.П. // Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. С. 510.
17. Helfand E., Tagami Y. // *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* 1971. V. 9. № 8. P. 741.
18. Alexander S. // *J. Phys. (Paris)*. 1977. V. 38. № 8. P. 983.
19. de Gennes P.-G. // *Macromolecules*. 1980. V. 13. № 5. P. 1069.
20. Whitlow S.J., Wool R.P. // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 22. P. 5926.
21. Mirabella F.M., Jr. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1994. V. 32. № 7. P. 1205.
22. Mirabella F.M., Jr., Barley J.S. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1994. V. 32. № 13. P. 2187.
23. Ландау Л.Д., Лишиц И.М. // Статистическая физика. М.: Наука, Физматлит. 1995. Ч. I. С. 602.

Phase Separation in Polymer Blends: Growth of a Single Particle

Ya. V. Kudryavtsev*, E. N. Govorun**, and A. D. Litmanovich*

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

**Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract—The problem of growth of a single spherical particle of the disperse phase under the phase separation conditions in a homopolymer A–homopolymer B–diblock copolymer AB blend was considered. The particle growth was assumed to proceed in a finite-size region by diffusion of chains dissolved in the continuous phase. An equation for the time variation of the particle radius was obtained under the assumption that the copolymer chains captured by the particle growing from the homogeneous blend are uniformly distributed over the particle surface. The stabilizing effect of the diblock copolymer was studied numerically. The effect of finite size of the system on the particle growth was considered. It was shown that the particle must lose spherical shape when a certain size is attained.