

УДК 541.64:536.7

## ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ И СОСТАВЫ РАЗДЕЛИВШИХСЯ ФАЗ В СФОРМИРОВАННЫХ IN SITU СМЕСЯХ НЕСОВМЕСТИМЫХ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2003 г. Ю. С. Липатов, Л. Ф. Косянчук, Н. В. Яровая, А. Е. Нестеров

Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины  
02160 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 18.02.2002 г.  
Принята в печать 23.10.2002 г.

Методами ДСК и светорассеяния изучены смеси двух линейных несовместимых полимеров (ПУ и ПММА), сформированных одновременно в ходе реакции, при различных соотношениях исходных компонентов и концентрации инициатора полимеризации. Рассчитаны состав и массовые доли выделившихся фаз. Установлена корреляция между составом выделившихся фаз и начальными параметрами фазового разделения. Это дало основание предположить, что окончательная структура материала закладывается на ранних стадиях реакции и фазового разделения.

Реакционное смешение полимеров получило в последние годы интенсивное развитие [1]. Немалую роль в этом сыграли предшествующие многочисленные работы в области синтеза взаимопроникающих полимерных сеток. Как известно, при формировании полу- или полных взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) из исходных гомогенных смесей в процессе реакции происходит фазовое разделение из-за увеличения ММ составляющих компонентов и возникновения (на определенной степени превращения) их термодинамической несовместимости [2]. Конечная морфология и физические свойства таких систем зависят от кинетических условий реакции, которые определяют время начала фазового разделения, его скорость и степень [3]. Как правило, оба процесса – химическая реакция и фазовое разделение протекают одновременно в неравновесных условиях. При этом фазовое разделение остается в силу кинетических причин незавершенным, в результате чего возникает неравновесная двухфазная система. В такой системе состав и соотношение разделившихся фаз определяются кинетикой реакции и торможением фазового разделения на определенной стадии реакции либо из-за роста вязкости или, как в случае ВПС, из-за сшивания. При определенных условиях [4] возможно полное торможение фазового разделения и получение квазиодно-

фазной системы, характеризующейся одной температурой стеклования.

Представляется очевидным, что при формировании бинарной смеси двух несовместимых полимеров в условиях, когда сшивание компонентов отсутствует, фазовое разделение в системе будет реализовываться в большей степени по сравнению с ВПС, полученными путем одновременного формирования тех же компонентов, сопровождаемого их сшиванием.

Между тем, несмотря на большой объем исследований в области реакционного смешения, вопросы, связанные с кинетикой реакций образования смеси *in situ* и с взаимосвязью между кинетическими условиями реакции и фазовым разделением практически не изучены. В работе [5] было исследовано образование *in situ* смеси двух линейных несовместимых полимеров ПУ и ПММА в зависимости от кинетики обеих составляющих реакций – радикальной полимеризации и полиприсоединения. Было установлено, что начало фазового разделения в реакционной системе определяется кинетическими условиями реакции, и процесс фазового разделения протекает по спинодальному механизму. Индуцируемое реакцией фазовое разделение остается незавершенным, что и определяет свойства получаемых систем.

Цель настоящей работы – установление влияния кинетических параметров реакции и состава

E-mail: Lipatov@imchem.kiev.ua (Липатов Юрий Сергеевич).

исходных реакционных смесей на основные величины, характеризующие состояние незавершенного фазового разделения. Такими величинами, по нашему мнению, являются температуры стеклования выделившихся в ходе реакции фаз, состав этих фаз и соотношение между ними.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования служили смеси ПММА и ПУ, синтезированного из макродиизоцианата на основе олиготетраметиленгликоля с  $M = 1000$ , гексаметилендиизоцианата, взятых в соотношении 1 : 2, и диэтиленгликоля как удлинителя цепи. Катализатор образования ПУ – дибутилдилауринат олова, а инициатор для MMA –  $\alpha,\alpha'$ -азо-бис(изобутиронитрил). Одновременные реакции радикальной полимеризации MMA и уретанообразования осуществляли при 60°C.

Температуру стеклования  $T_g$  разделившихся фаз и их состав определяли методом ДСК с использованием дифференциального сканирующего калориметра на диатермической оболочке [6] в интервале 133–403 К при скорости нагревания 2 град/мин. Температуру стеклования находили как температуру, отвечающую половине скачка теплоемкости [7]; погрешность оценки составляла 2–3%. Для исследований методом ДСК отдельно готовили пленки чистых полимеров и их смесей в герметически закрытых шаблонах, которые выдерживали при 60°C в течение нескольких недель. ИК-спектроскопией в полученных пленках не было обнаружено непрореагировавших групп NCO (полоса 2270  $\text{см}^{-1}$ ) и связей C=C (1610–1640  $\text{см}^{-1}$ ). Последующая выдержка образцов в указанных условиях в течение 1.5–2 месяцев не приводила к изменению параметров, определяемых методом ДСК. Из данных по температурам стеклования на основании уравнения Фокса [8] и по температурам стеклования и скачкам теплоемкости на основании уравнения Коучмана [9, 10] был рассчитан состав фаз и найдены массовые доли разделившихся фаз.

Параметры процесса фазового разделения (время начала фазового разделения и его скорость) определяли методом светорассеяния [11]. Для этого реакционные смеси помещали между двумя стеклянными пластинками в виде сандвича с прокладками на периферии с тем, чтобы устранить контакт с воздухом, испарение компонентов в процессе реакции и обеспечить постоянную

толщину образца. Времена начала фазового разделения находили по изломам на зависимостях интенсивности светорассеяния от времени реакции. Временные зависимости логарифмов интенсивности светорассеяния на начальных стадиях реакции во всех случаях были линейны, что, согласно работам [12, 13], является одним из критериев спинодального механизма фазового распада. Поэтому данные светорассеяния обрабатывали в рамках линеаризованной теории Кана–Хилларда для спинодального распада. В данном случае имеем многокомпонентную систему, где изменяются как коэффициенты поступательной диффузии ( $D_c(T)$ ) из-за увеличения ММ образующихся продуктов, так и глубина переохлаждения (расстояния от реальной температуры до температуры спинодали). Таким образом, может изменяться термодинамическая движущая сила фазового разделения, определяемая параметром  $(\chi - \chi_s)/\chi_s$ , где  $\chi_s$  – параметр термодинамического взаимодействия в точке спинодали. Антибатные изменения этих двух параметров в принципе могут привести к линеаризации зависимости логарифма интенсивности светорассеяния от времени реакции, формально свидетельствуя о спинодальном механизме фазового разделения. Основанием для использования теории Кана–Хилларда при расчете так называемого фактора усиления  $2R_q$  ( $q$  – волновое число) [14], характеризующего скорость нарастания флуктуаций концентраций, согласно уравнению  $\ln I = 2R_q t$  ( $I$  – интенсивность светорассеяния,  $t$  – время) являлось то, что результаты оптической микроскопии данных образцов [5] явно свидетельствовали о наличии спинодальных структур.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кривые ДСК для чистых ПУ и ПММА и их смесей при разном соотношении исходных компонентов, полученных *in situ* одновременно протекающими реакциями образования полимеров. На рис. 2 показаны кривые ДСК для исходной смеси ПУ : ПММА = 75 : 25 при различных концентрациях инициатора радикальной полимеризации метилметакрилата. Как видно, во всех случаях наблюдаются два излома, свидетельствующие о двухфазной структуре смесей и отвечающие стеклованию разделившихся в ходе реакции фаз. Первый излом соответствует фазе 1, обогащенной ПУ, а второй – фазе 2, обогащен-

ной ПММА. Из полученных данных определяли температуры стеклования этих фаз  $T_{c,1}$  и  $T_{c,2}$  и скачки теплоемкости при расстекловывании. Из данных по температурам стеклования индивидуальных компонентов и выделившихся фаз рассчитывали состав последних. Для этой цели использовали уравнение Фокса [8].

Согласно этой работе, для полностью совместимых компонентов температура стеклования смесей  $T_{c(cm)}$  может быть оценена из температур стеклования индивидуальных компонентов  $T_{c,i}$  по соотношению

$$1/T_{c(cm)} = W_1/T_{c,1} + W_2/T_{c,2}, \quad (1)$$

где  $W_i$  – массовые доли компонентов 1 и 2,  $T_{c,1}$  и  $T_{c,2}$  – их температуры стеклования,  $T_{c(cm)}$  – температура стеклования смеси. При распаде смеси на две фазы, как правило, такое разделение в полимерных системах остается в силу кинетических причин незавершенным. Каждая фаза характеризуется своей температурой стеклования и может рассматриваться как квазисовместимая система [2], в которой компоненты находятся в состоянии вынужденной совместности. В основе нашего дальнейшего анализа лежит представление о квазиравновесности выделяющихся фаз, для которых критерием их однофазности является существование одной температуры стеклования.

Соответственно к каждой фазе может быть применено уравнение Фокса. Например, для фазы 1 оно будет иметь вид

$$1/T_{c,1(cm)} = W_{11}/T_{c,1} + W_{21}/T_{c,2} \quad (2)$$

Здесь  $W_{11}$  – массовая доля полимера 1 в фазе 1,  $W_{21}$  – массовая доля полимера 2 в фазе 1, а  $T_{c,1(cm)}$  – температура стеклования фазы 1, в которой преобладает полимер 1. Поскольку  $W_{21} = 1 - W_{11}$ , величина  $W_{11}$  может быть определена, исходя из уравнения (2), по соотношению

$$W_{11} = T_{c,1}(T_{c,1(cm)} - T_{c,2})/T_{c,1(cm)}(T_{c,1} - T_{c,2}) \quad (3)$$

Аналогично доля компонента 1 в фазе, обогащенной компонентом 2, величину ( $W_{12}$ ) рассчитывали по уравнению

$$W_{12} = T_{c,1}(T_{c,2(cm)} - T_{c,2})/T_{c,2(cm)}(T_{c,1} - T_{c,2}), \quad (4)$$

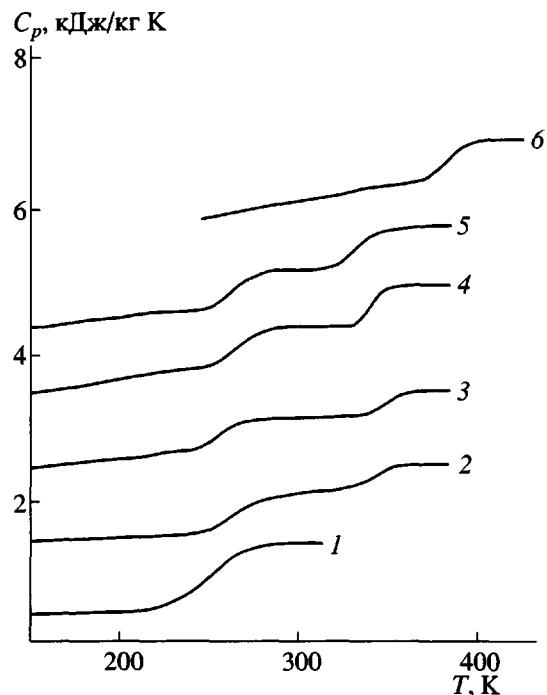


Рис. 1. Температурная зависимость удельной теплоемкости чистого ПУ (1), смесей ПУ : ПММА = 25 : 75 (2), 50 : 50 (3), 66 : 34 (4) и 75 : 25 (5), а также чистого ПММА (6). Концентрация инициатора для MMA  $0.5 \times 10^{-2}$  моль/л.

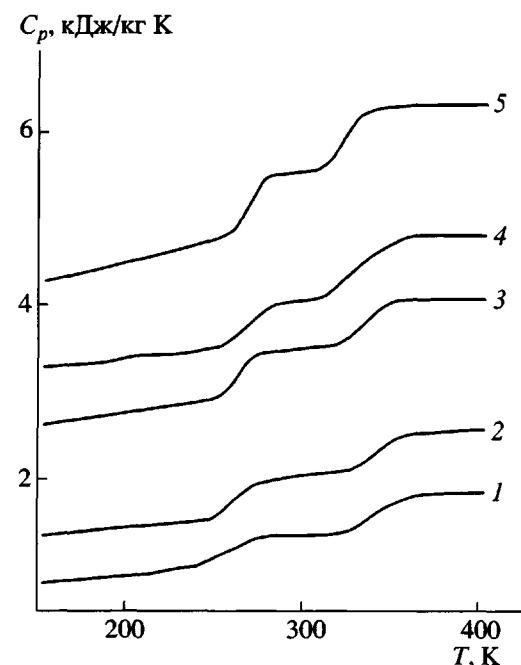


Рис. 2. Температурная зависимость удельной теплоемкости смесей ПУ : ПММА = 75 : 25 при концентрации инициатора  $c_n \times 10^2$  для MMA 0.1225 (1), 0.25 (2), 0.5 (3), 1 (4) и 2 моль/л (5).

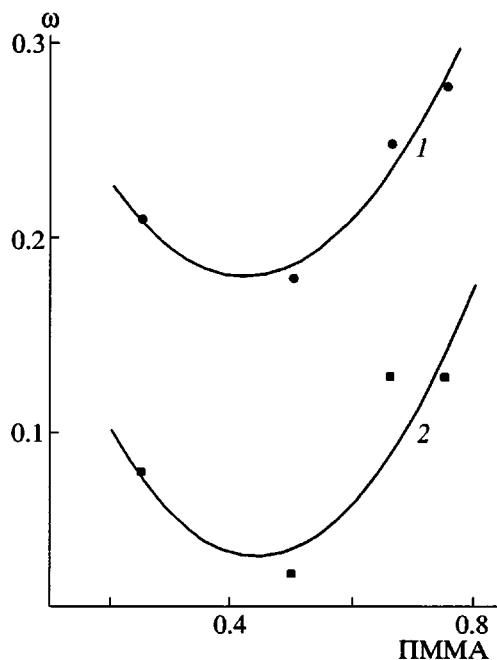


Рис. 3. Зависимости состава разделившихся фаз  $\omega$  от состава исходных компонентов смесей ПУ-ПММА: 1 – ПУ в обогащенной ПММА-фазе, 2 – ПММА в обогащенной ПУ-фазе.

где  $T_{c,2(\text{см})}$  – температура стеклования фазы 2. Доля компонента 2 в фазе 2  $W_{22}$  соответственно равна  $1 - W_{12}$ .

При наличии данных по инкрементам теплопроводности  $\Delta C_{pi}$  при температурах стеклования, температурах стеклования индивидуальных компонентов и температурах стеклования разделившихся фаз состав разделившихся фаз можно рассчитать и по уравнению Коучмана [9, 10]. Так, массовая доля компонента 1 в фазе 1 рассчитывается по уравнению

$$W_{11} = \Delta C_{p2} \ln(T_{c,1(\text{см})}/T_{c,2}) / [\Delta C_{p1} \ln(T_{c,1}/T_{c,1(\text{см})}) + \Delta C_{p2} \ln(T_{c,1(\text{см})}/T_{c,2})] \quad (5)$$

Аналогично массовая доля компонента 1 в фазе 2 равна

$$W_{12} = \Delta C_{p2} \ln(T_{c,2}/T_{c,2(\text{см})}) / [\Delta C_{p1}(T_{c,2(\text{см})}/T_{c,1}) + \Delta C_{p2} \ln(T_{c,2}/T_{c,2(\text{см})})] \quad (6)$$

Остальные массовые доли компонентов в разделившихся фазах рассчитываются таким же образом, как и при использовании уравнения Фокса.

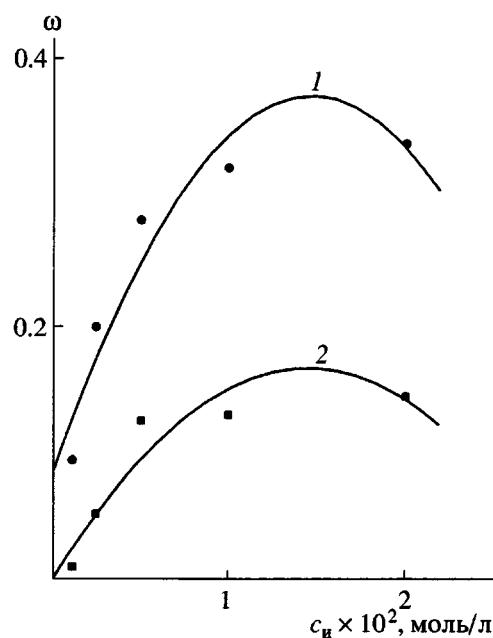


Рис. 4. Зависимость состава разделившихся фаз  $\omega$  для смеси ПУ : ПММА = 75 : 25 от концентрации инициатора  $c_i$  для ММА: 1 – ПУ в обогащенной ПММА-фазе, 2 – ПММА в обогащенной ПУ-фазе.

#### Состав разделившихся фаз и температуры стеклования

Рисунок 3 показывает зависимость состава разделившихся фаз, вычисленных по уравнению Фокса (4), для разных составов исходной смеси, а на рис. 4 представлены соответствующие зависимости от концентрации инициатора. Видно, что зависимости состава разделившихся фаз связаны с составом исходных смесей и проходят для обоих компонентов через минимум. Из рис. 4 видно, что с ростом концентрации инициатора, состав фаз имеет слабый максимум. Эти же зависимости для состава выделившихся фаз, рассчитанных по уравнению Коучмана, имеют подобный вид с экстремумами при тех же значениях состава исходной смеси и концентрации инициатора, но несколько смещены относительно приведенных по оси составов фаз (на рисунках не показаны). Полученные данные позволяют предположить, что в ходе реакционного формирования смеси термодинамическая несовместимость компонентов возникает на разных стадиях реакции в зависимости от соотношения компонентов и скоростей реакции, определяющих динамику нарастания ММ. Существенное отличие состава фаз от состава исходных смесей делает целесообразным сопостав-

ление температуры стеклования выделившихся фаз именно с их составом. Такое сопоставление показывает, что  $T_{c,1}$  несколько выше  $T_c$  ПУ; значения относительно близки друг к другу, так же, как близки составы выделившихся фаз, несмотря на существенные различия исходных составов. Величина  $T_{c,2}$ , наоборот, ниже соответствующих значений  $T_c$  ПММА и имеет тенденцию к повышению с ростом содержания ПММА в фазе 2.

Таким образом, начальное соотношение компонентов и концентрация инициатора оказывают заметное влияние на условия фазового разделения в системе, формирующемся *in situ*, следствием чего являются различия в составе выделившихся фаз и их температуре стеклования.

Полученные данные по составу фаз позволяют рассчитать массовую долю выделившихся фаз

$$\omega_1 = (P_1 - W_{12}) / (W_{11} - W_{12}),$$

где  $\omega_1$  – доля фазы, обогащенной компонентом 1,  $P_1$  – доля компонента 1 в исходной смеси,  $W_{12}$  – доля компонента 1 в фазе 2,  $W_{11}$  – доля компонента 1 в фазе 1

$$\omega_2 = 1 - \omega_1$$

Соотношения между  $\omega_1$  и  $\omega_2$  зависят от начального соотношения компонентов. Однако в целом для смесей, обогащенных ПММА, массовые доли фазы 2 существенно больше, чем доля ПММА в начальной смеси, а для фаз, обогащенных ПУ, доля фазы 1 значительно меньше, чем доля ПУ в начальных смесях. Следовательно, распределение компонентов в сформированной системе значительно более гетерогенно, чем, казалось бы, должно быть, исходя из начального состава смесей. Интерпретация приведенных данных затруднительна, но очевидны некоторые тенденции. Как видно, доля ПУ в обогащенных ПММА-фазах во всех случаях больше, чем доля ПММА в обогащенных ПУ-фазах. Возможной причиной этого может быть различие в ММ компонентов: молекулярная масса ПММА при радикальной полимеризации всегда больше, чем молекулярная масса ПУ. В соответствии с теорией Флори–Хаггинса, фазовая диаграмма смеси должна смещаться в область концентраций, обогащенных компонентом с меньшей ММ. Следовательно, доля ПУ, молекулярная масса которого меньше молекулярной массы ПММА в обогащенных ПММА-фазах должна

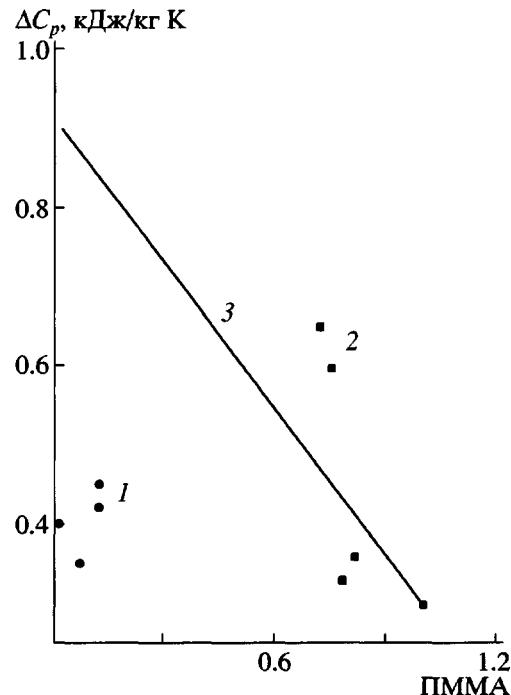


Рис. 5. Зависимости скачков теплоемкости обогащенной ПММА-фазы (1), обогащенной ПУ-фазы (2) и аддитивных скачков теплоемкости (3) от состава исходных компонентов смесей ПУ–ПММА.

быть больше, чем доля ПММА в обогащенных ПУ-фазах.

## СКАЧКИ ТЕПЛОЕМКОСТИ

Зависимости скачков теплоемкости  $\Delta C_p$ , от состава выделившихся фаз и от концентрации инициатора соответственно приведены на рис. 5 и 6. Как видно, для ПУ-фазы наличие уже малого содержания ПММА приводит к сильному падению  $\Delta C_p$  по сравнению со значением для чистого ПУ. Для обогащенной ПММА-фазы, величина  $\Delta C_p$  значительно выше скачка для чистого ПММА. Падение  $\Delta C_p$  для ПУ-фазы составляет величину порядка 90%, а для ПММА  $\Delta C_p$  возрастает в 2–2.5 раза по сравнению с чистым ПММА. В зависимости от концентрации инициатора для полимеризации MMA, ПММА и ПУ-фазы характеризуются ростом скачка с повышением содержания инициатора. Полученные сложные зависимости  $\Delta C_p$  от условий получения смесей не позволяют использовать для интерпретации экспериментальных данных простую схему [15, 16], применимую, по нашему мнению, только для смесей двух несовместимых полимеров, не способных к образованию двухкомпо-

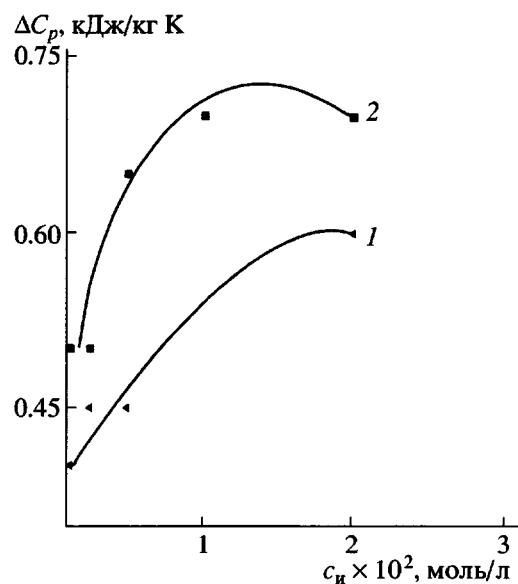


Рис. 6. Зависимости скачков теплоемкости разделившихся фаз в смеси ПУ : ПММА = 75 : 25 от концентрации инициатора  $c_{ii}$  для ММА для обогащенной ПУ (1) и ПММА (2) фаз.

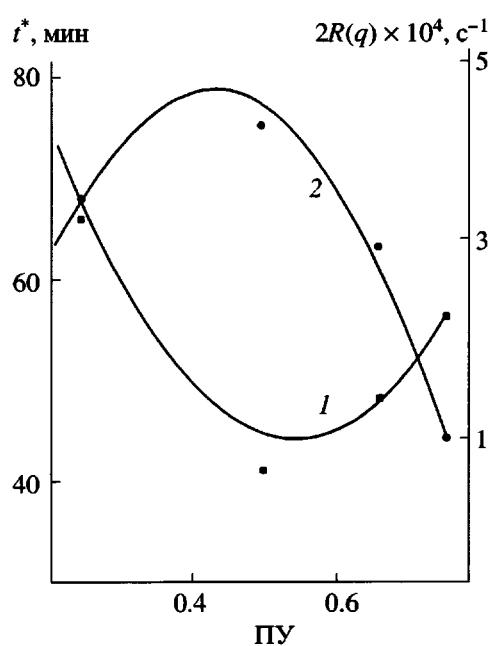


Рис. 7. Зависимости времени начала фазового разделения (1) и параметра  $2R(q)$  (2) от состава смесей ПММА : ПУ при концентрации инициатора для MMA 0.005 моль/л.

нентных полимерных фаз переменного состава. Объяснение таким сложным зависимостям следует искать в том, что сами величины скачков теплоемкости при стекловании определяются, согласно работе [6], тремя вкладами:

$$\Delta C_p = \Delta C_k + \Delta C_d + \Delta C_{\text{кол}},$$

где  $\Delta C_k$  — конформационная теплоемкость,  $\Delta C_d$  — вклад, обусловленный размораживанием дырок и  $\Delta C_{\text{кол}}$  — вклад колебательной теплоемкости. Корректное определение соотношений вкладов сложно и не предпринималось для смесей двух смешивающихся полимеров, представляющих молекулярный раствор одного компонента в другом [17]. Кооперативный переход при температуре стеклования связан также [18] с изменением межцепных взаимодействий, определяющих проявление коллективных мод движения при переходе стеклования и прочее.

Полагаем, что наблюдаемые сложные изменения  $\Delta C_p$  для исследованных систем связаны со структурными особенностями фаз, выделившихся в ходе формирования систем. Рассмотрим некоторые кинетические закономерности их формирования.

На рис. 7 представлены концентрационные зависимости времени начала фазового разделения в смесях (кривая 1) и параметра  $2R(q)$  (кривая 2), характеризующего скорость фазового разделения. Сопоставление данных, приведенных на рис. 3 и 4 и на рис. 7 показывает, что зависимости концентрации ПММА в обогащенной ПУ-фазе (кривые 1, 2) и ПУ в обогащенной ПММА-фазе от состава начальной смеси исходных компонентов проходят через минимум практически симметрично концентрационной зависимости времени начала фазового разделения и антибатно скорости фазового разделения. Для смесей состава 75 : 25 также наблюдается корреляция зависимости времени начала фазового разделения (рис. 8, кривая 1) и скоростью фазового разделения (кривая 2) от концентрации инициатора.

Экспериментальные данные показывают, что фазовое разделение в ходе реакции происходит по механизму спинодального распада, закладывающему состав разделяющихся фаз. Из приведенных данных видно, что состав фаз меньше изменяется по сравнению с заложенным в эксперименте изменением состава исходных смесей. От исходного состава значительно сильнее зависит соотношение выделившихся фаз, но не их состав, что обусловлено спинодальным механизмом, при котором составы выделяющихся фаз достаточно близки друг к другу. Наличие корреляций состава

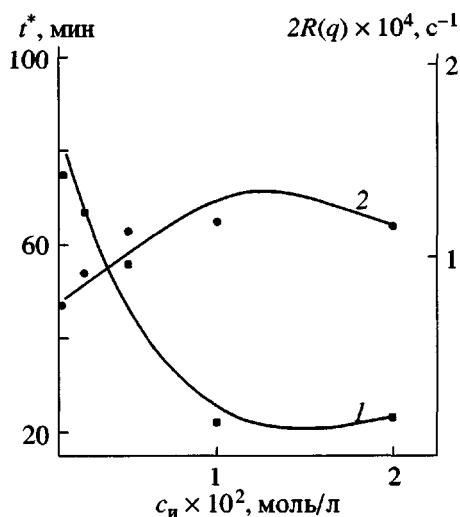


Рис. 8. Зависимости времени начала фазового разделения  $t^*$  (1) и параметра  $2R(q)$  (2) для смеси ПУ : ПММА = 75 : 25 от концентрации инициатора для MMA.

выделившихся фаз с начальными параметрами фазового разделения, определенными экспериментально, заставляют предположить, что окончательная структура материала закладывается на ранних стадиях реакции и фазового разделения.

Таким образом, чтобы охарактеризовать систему из двух линейных полимеров, формирующихся одновременно в ходе реакции, необходимо определить состав выделившихся фаз и их соотношение. Такая оценка является преимущественной по сравнению с брутто-оценкой аналогичных систем, использующих определение степеней сегрегации, хотя, может быть, менее наглядной. Однако она позволяет значительно более полно проследить за структурными изменениями, вызванными условиями проведения реакций и соотношением компонентов.

Приведенные в данной работе оценки прежде всего демонстрируют сложность процессов, происходящих в таких системах. Относительность полученных оценок обусловлена прежде всего приближенным характером уравнений Фокса и Коучмана, использованных для расчета состава фаз по их температуре стеклования [19]. Другим обстоятельством является неизбежное для рассматриваемых систем возникновение неравновесных состояний. Об этом свидетельствует тот факт, что две фазы со своими собственными температурами стеклования, на которые исходные

системы распадаются в ходе реакции, имеют составы, которые в свою очередь могли бы продолжить фазовое разделение и т.д. Таким образом, в основе проведенного анализа лежит представление о квазиравновесности выделяющихся фаз, для которых критерием их однофазности является существование единой температуры стеклования.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Баранов А.О., Котова А.В., Зеленский А.Н., Прут Е.В. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 10. С. 972.
- Lipatov Y.S. // Phase-Separated Interpenetrating Polymer Networks. Dnepropetrovsk: Ukrainian State Chem. Techn. Univ., 2001.
- Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T. // Polym. for Adv. Technol. 1996. V. 7. P. 234.
- Teng K.C., Chang F.C. // Polymer. 1993. V. 34. № 20. P. 4291.
- Lipatov Y.S., Kosyanchuk L.F., Nesterov A.E. // Polym. Int. 2002. V. 51. № 9. P. 772.
- Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
- Spaans R.D., Muhammad M., Williams M.C. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1999. V. 37. № 2. P. 267.
- Fox T.G. // Bull. Am. Phys. Soc. 1956. V. 1. № 2. P. 123.
- Couchman P.R., Karasz F.E. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 1. P. 117.
- Couchman P.R. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 6. P. 1156.
- Reich S., Cohen Y. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. № 8. P. 1255.
- Cahn J.W., Hilliard J.E. // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. № 2. P. 258.
- Cahn J.W. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 1. P. 93.
- Van Aarston J.J. // Eur. Polym. J. 1970. V. 6. № 7. P. 919.
- Hourston D.J., Song M., Hammiche A., Pollock H.M., Reading M. // Polymer. 1997. V. 38. № 1. P. 1.
- Song M., Hourston D.J., Schafer F.U. // Polymer. 1999. V. 40. № 12. P. 5773.
- Olabisi O., Robeson L., Shaw M. Polymer-Polymer Miscibility. New York: Acad. Press, 1979.
- Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
- Ramis X., Cadenato A., Moranejo J.M., Salla J.M. // Polymer. 2001. V. 42. № 23. P. 9469.

## Blends of Immiscible Linear Polymers Prepared *in situ*: Glass Transition Temperatures and Compositions of Separated Phases

Yu. S. Lipatov, L. F. Kosyanchuk, N. V. Yarovaya, and A. E. Nesterov

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,  
Kharkovskoe sh. 48, Kiev, 02160 Ukraine*

**Abstract**—The blends of two linear immiscible polymers (PU and PMMA) formed simultaneously in the course of polymerization at various ratios of the starting components and the initiator concentrations were studied by DSC and light scattering. The composition and weight fractions of precipitated phases were calculated. It was demonstrated that there is a correlation between the composition of precipitated phases and the initial parameters of phase separation. This gave the authors reasons to infer that the earlier stages of polymerization and phase separation are responsible for the final structure of the material obtained.