

УДК 541.64:536.7

О ВОЗМОЖНОСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ УСТОЙЧИВЫХ ДИСПЕРСНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Романкевич О. В., Френкель С. Я.

Показано, что в случае смеси гибкоцепных полимеров возможно существование термодинамически устойчивой дисперсной системы за счет комбинаториальной энтропии диспергирования в виде дисперсии глобул, при этом условие Ребиндера является необходимым, но недостаточным.

При смешении полимеров в большинстве случаев происходит образование дисперсных систем. В связи с этим представляется интерес вопрос о возможности существования термодинамически устойчивых дисперсных полимерных систем. Для подобных систем комплекс хороших эксплуатационных свойств (присущих в ряде случаев дисперсным полимерным системам [1]) мог бы сочетаться с неограниченной, в принципе, устойчивостью их во времени.

В ряде работ, выполненных ранее, признавалась возможность существования термодинамически устойчивых дисперсных систем, в частности лиофобных коллоидов, и указывались необходимые для этого величины межфазной свободной поверхностной энергии. По Ребиндера [2] термодинамическая устойчивость дисперсной системы могла бы быть обеспечена вкладом комбинаториальной энтропии смешения при достаточно малых величинах межфазной свободной поверхностной энергии на границе раздела дисперсная фаза — дисперсионная среда: порядка $0,1 \text{ эрг}/\text{см}^2$. Подобные низкие величины межфазной свободной поверхностной энергии реализуются, в частности, в области верхней и нижней критических температур растворения, где различие в величинах мольной свободной энергии разделившихся фаз мало. Примером экспериментального подтверждения этого является система 8-оксихинолин-парафин [3]. Для границ раздела в расстоявшихся системах полимер — растворитель, полимер₁ — полимер₂ — растворитель также характерны низкие величины межфазной свободной энергии [4—7].

Эти данные послужили основой для предположения возможности существования термодинамически устойчивых дисперсных полимерных систем [1, 4, 8—10]. Цель настоящей работы — оценка условий, при которых за счет вклада комбинаториальной энтропии диспергирования возможно существование термодинамически устойчивых дисперсий как низкомолекулярных соединений, так и полимеров.

Изменение свободной энергии при образовании дисперсной системы описывается уравнением [11—13]

$$\Delta g = -T \Delta S_{\text{комб}} + \sigma \sum_{i=1}^{N_2} s_i, \quad (1)$$

где $\Delta S_{\text{комб}}$ — изменение энтропии в процессе диспергирования (комбинаториальная энтропия); σ — межфазная свободная поверхностная энергия на

границе раздела дисперсная фаза — дисперсионная среда; s_i — площадь поверхности i -й частицы; N_2 — число частиц дисперсной фазы.

Применение уравнения, выведенного с использованием решеточной модели, для расчета изменения комбинаторной энтропии при диспергировании представляет трудности из-за неравенства размеров частиц дисперсной фазы и молекул дисперсионной среды [14, 15]. Естественно предположить, что при использовании решеточной модели число перестановок частиц дисперсной фазы определяется обменом местами частиц дисперсной фазы и равных по объему совокупностей молекул дисперсионной среды. Число мест решеточной модели, для которых возможны перестановки в единице объема дисперсной системы, определяется

$$N_1' = \varphi_1 / v_2 \quad (2a)$$

$$N_2' = \varphi_2 / v_2, \quad (2b)$$

где N_1' и N_2' — число мест решеточной модели, принадлежащих дисперсной фазе и дисперсионной среде соответственно; v_2 — объем частиц дисперсной фазы; φ_1 и φ_2 — объемные доли дисперсионной среды и дисперсной фазы. В этом случае изменение энтропии при образовании единицы объема монодисперсной системы определяется соотношением

$$\Delta S_{\text{комб}} = -\frac{k}{v_2} [\varphi_1 \ln \varphi_1 + \varphi_2 \ln \varphi_2] \quad (3)$$

Величина $1/v_2$ определяет общее число мест в решетке (на единицу объема), таким образом, соотношение (3) подобно уравнению для расчета изменения энтропии при образовании атермического раствора полимера в низкомолекулярном растворителе, где в качестве ячейки решеточной модели используется сегмент макромолекулы, равный по объему молекуле растворителя.

Изменение свободной энергии при образовании единицы объема монодисперсной коллоидной системы (шарообразные частицы) описывается следующим образом:

$$\Delta g = 3\sigma\varphi_2 \frac{1}{r} + \frac{3kT}{4\pi} [\varphi_1 \ln \varphi_1 + \varphi_2 \ln \varphi_2] \frac{1}{r^3}, \quad (4)$$

где r — радиус дисперсной частицы.

На рис. 1 показана зависимость Δg от радиуса частиц монодисперсной коллоидной системы при различных величинах межфазной свободной поверхностной энергии (при $\varphi_2=0,1$). Формальный математический анализ показывает, что зависимость Δg от r имеет только максимум ($\sigma=\text{const}$) при

$$r_{\text{крит}} = \left[-\frac{3kT}{4\pi\sigma\varphi_2} (\varphi_1 \ln \varphi_1 + \varphi_2 \ln \varphi_2) \right]^{1/2} \quad (5)$$

и не имеет минимума при всех значениях r и σ . При величинах частиц дисперсии больше $r_{\text{крит}}$ самопроизвольное диспергирование возможно после преодоления энергетического барьера Δg^* , высота которого возрастает с ростом величины межфазной свободной поверхностной энергии (рис. 1)

$$\Delta g^* = \left[-\frac{3kT\sigma\varphi}{\pi} (\varphi_1 \ln \varphi_1 + \varphi_2 \ln \varphi_2) \right] \quad (6)$$

Отсутствие минимума на кривой $\Delta g=f(r)$ рассматривалось в ряде работ как свидетельство невозможности существования термодинамически устойчивых дисперсных систем при отсутствии зависимости межфазной свободной поверхностной энергии от размера коллоидных частиц. По данным этих работ при межфазной свободной поверхностной энергии, являющейся функцией размера частиц дисперсной фазы, на кривой зависимости

Δg от r появляется минимум при выполнении условия $d \ln \sigma / d \ln r > 2$ (здесь r — радиус кривизны, разделяющей поверхности Гиббса). Возрастание поверхностного натяжения на границе раздела с уменьшением радиуса кривизны возможно для дисперсий, у которых внутреннее давление дисперсионной среды больше внутреннего давления дисперсной фазы, например для дисперсий газов в жидкостях. Для пузырька в аргоне

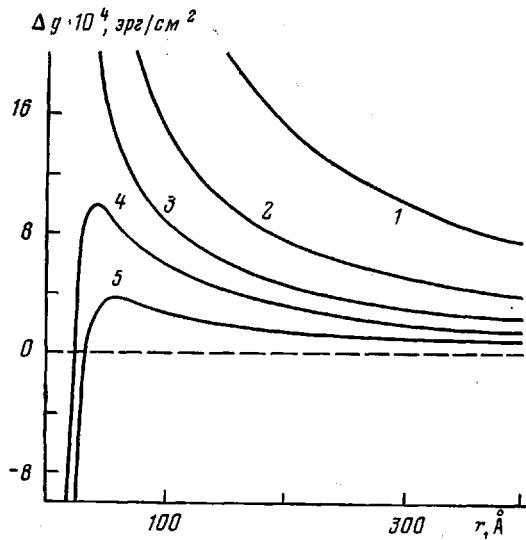


Рис. 1. Зависимость изменения свободной энергии при диспергировании от радиуса частиц; σ , эрг/см²: 1 – 1; 2 – 0,5; 3 – 0,3; 4 – 0,2; 5 – 0,1

уменьшение радиуса до 100 Å приводит к незначительному (на 6%) возрастанию поверхностного натяжения [16].

При помощи уравнения Гиббса – Толмена – Кенига – Баффа [16]

$$\frac{d \ln \sigma}{d \ln r} = \frac{2 \frac{\delta}{r} \left[1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta}{r} \right)^2 \right]}{1 + 2 \frac{\delta}{r} \left[1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta}{r} \right)^2 \right]} \quad (7)$$

возможна оценка условий, при которых реализуется условие $-d \ln \sigma / d \ln r > 2$ ($\delta = r_v - r$, r_v — радиус кривизны эквимольной разделяющей поверхности). На рис. 2 показана зависимость $d \ln \sigma / d \ln r$ от величины δ/r . Условие $-d \ln \sigma / d \ln r > 2$ выполняется лишь при $\delta/r < -1$, т. е. при отрицательной величине радиуса эквимольной разделяющей поверхности, что для сферических частиц дисперсной фазы не имеет физического смысла.

Таким образом, анализ как в предположении постоянства величины поверхностного натяжения, так и в предположении резкого возрастания поверхностного натяжения при увеличении степени дисперсности приводит к аналогичному результату: в бинарной низкомолекулярной системе за счет комбинаториальной энтропии диспергирования невозможно образование термодинамически устойчивого коллоидного раствора (с минимумом на зависимости Δg от r). Сказанное выше не относится к термодинамически устойчивым дисперсиям поверхности-активных веществ, где самопроизвольное диспергирование происходит не только и не столько за счет вклада комбинаториальной энтропии диспергирования, сколько за счет иных факторов [17].

Вывод об отсутствии минимума на кривой $\Delta g = f(r)$, о возможности диспергирования вплоть до молекулярных размеров при выполнении усло-

ния Ребиндера ($\sigma \leq 0,1$ эрг/см²) был получен в ряде работ в результате предположения о наличии межфазной границы раздела при любых значениях радиуса. Однако в случае отсутствия способности к взаиморастворению (к образованию молекулярно-дисперсной однофазной системы) при принудительном диспергировании вплоть до молекул изменение свободной энергии при смешении положительно, следовательно, на зависимости Δg от r для низкомолекулярных двухкомпонентных систем должен быть минимум при величинах r , соизмеримых с величинами ассоциатов (рис. 3, кривая 2).

Водные растворы белков с гидрофобными участками в макромолекуле и некоторых полимеров с дифильным строением цепи, обладающие способ-

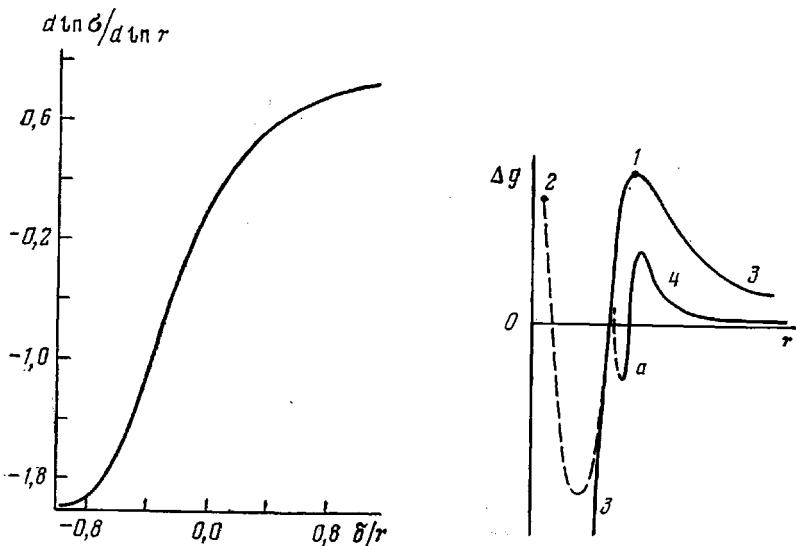


Рис. 2. Зависимость $d \ln \sigma / d \ln r$ от δ / r

Рис. 3

Рис. 3. Схема изменения свободной энергии при диспергировании:

$$1 — \text{максимум при } r_{\text{крит}} = \left[-\frac{3kT(\varphi_1 \ln \varphi_1 + \varphi_2 \ln \varphi_2)}{4\pi \sigma \varphi_2} \right]^{1/2}; 2 — \text{кривая изменения свободной}$$

энергии при диспергировании, построенная с учетом положительной величины изменения свободной энергии при принудительном диспергировании до молекул; 3 — кривая по уравнению $\Delta g = 3\sigma\varphi_2 \frac{1}{r} + \frac{3kT}{4\pi} [\varphi_1 \ln \varphi_1 + \varphi_2 \ln \varphi_2]$; 4 — кривая для дисперсии макромолекул в полимерной матрице (продолжение кривой в область меньших величин радиуса ниже точки «а» невозможно из-за неделимости глобул макромолекул)

ностью к солюбилизации бензола [17—19], растворы блок-сополимеров типа АВ с сегрегированной конформацией макромолекулы [20, 21], мицеллы блок-сополимеров типа АВ в растворе с солюбилизованным в центральной части гомополимером [20] могут быть отнесены к термодинамически устойчивым дисперсным полимерным системам. Однако в данном случае устойчивость системы обеспечивается отрицательным вкладом в изменение свободной энергии системы при растворении лиофильных участков макромолекулы, а не за счет комбинаториальной энтропии диспергирования.

С точки зрения возможности реализации термодинамически устойчивой дисперсной полимерной системы за счет вклада комбинаториальной энтропии в изменение свободной энергии при диспергировании интересны два типа полимерных систем, соответствующих двум крайним случаям. Первый тип — двухфазные системы, содержащие смеси полимеров, не об-

ладающих дифильным строением макромолекулы; низкие величины межфазной свободной поверхностной энергии присущи областям, близким (по температуре и концентрации компонентов) к верхней или нижней температурам растворения. Второй этап — далекие от верхней или нижней критических температур растворения достаточно разбавленные растворы смеси полимеров после расслоения, например [4]; низкие величины межфазной свободной поверхностной энергии обусловлены малым вкладом обоих полимеров в свойства межфазной границы раздела.

Результаты рассмотрения возможности существования термодинамически устойчивых дисперсий низкомолекулярных соединений за счет комбинаториальной энтропии диспергирования не могут быть прямо перенесены на дисперсии высокомолекулярных соединений. Это связано с дуализмом свойств полимеров, с проявлением свойств как отдельных сегментов, так и их совокупности — макромолекулы в целом. В частности, уравнение (1) должно быть дополнено членом Δg_m , учитывающим изменение свободной энергии полимера в процессе диспергирования за счет изменения конформации макромолекул

$$\Delta g = -T\Delta S_{комб} + \sigma \sum_{i=1}^{N_2} s_i + \Delta g_m \quad (8)$$

Вклад члена Δg_m в изменение свободной энергии диспергирования исключает появление новых частиц, меньших по размеру, чем макромолекула, так как при этом переход от наиболее вероятной конформации макромолекулы, присущей ей в аморфном состоянии, к новой (допустим, к гипотетическому редкому ожерелью бусинок, составленному из макромолекулы) сопровождается существенным уменьшением энтропии, перекрывающим по своей величине вклад от комбинаториальной энтропии диспергирования. В связи с этим в отличие от низкомолекулярных дисперсных систем в случае полимерных двухкомпонентных систем при выполнении условия Ребиндера имеется предел диспергирования (рис. 3), а, следовательно, появляется возможность реализации термодинамически устойчивой дисперсии глобул (по терминологии работы [22]) макромолекул, которая на уровне сегментов может рассматриваться как двухфазная колloidная система.

Отнесение дисперсии глобул макромолекул к дисперсной фазе коллоидной системы, несмотря на молекулярный (на уровне макромолекул) характер дисперсии, не противоречит как формальному признаку коллоидного раствора (нижний предел размера коллоидных частиц соизмерим с размерами макромолекул), так и существующим представлениям об отдельной фазе [17, 22, 23]. Достаточно большая (со статической точки зрения) совокупность сегментов в макромолекуле делает возможным: образование новой фазы только частью макромолекулы, например при кристаллизации [24], в процессе солюбилизации углеводородов гидрофобными участками макромолекул [17—19], при переходе блок-сополимера типа АВ или АВА в сегрегированную конформацию [20]; фазовые переходы типа спираль — клубок [25], клубок — глобула [22, 26, 27].

Переход клубок — глобула реализуется в достаточно разбавленном растворе полимера, когда отдельные клубки макромолекул, например при понижении температуры, теряют растворимость и выпадают на «себя», образуя глобулы [22]. При сохранении молекулярной дисперсности (на уровне макромолекул) клубков макромолекул в разбавленном растворе и глобул макромолекул после потери растворимости термодинамические свойства этих двух систем, в принципе, различны вследствие различия в свойствах составляющих их элементов — сегментов.

Переход от конформации клубка к плотной глобуле, содержащей только «свои» сегменты, сопровождается отрицательным изменением энтро-

ции, величину которого можно рассчитать из работы [28]

$$\Delta S = -kz \ln \left[\frac{\gamma-1}{e} \right], \quad (9)$$

где ΔS — изменение энтропии на одну макромолекулу; z — степень полимеризации, γ — координационное число. Изменение энтропии за счет перехода от конформации клубка к плотной глобуле при диспергировании до глобул макромолекул на 1 см^3 дисперсии с объемной долей дисперской фазы ϕ_2

$$\Delta S_m = -\frac{\phi_2}{v_2} kz \ln \left[\frac{\gamma-1}{e} \right], \quad (10)$$

здесь v_2 — объем плотной глобулы. При $z=100$, $\phi=0,01$ и γ , варьирующем от 10 до 100, величина отрицательного изменения энтропии при переходе от клубка в процессе диспергирования к плотной глобуле более, чем в $5 \cdot 10^3$ раз больше положительного изменения комбинаториальной энтропии, рассчитываемой по уравнению (3), при образовании дисперсии. Следовательно, достаточно малая величина Δg_m в уравнении (8) и, соответственно, отрицательная величина изменения свободной энергии при диспергировании могут реализоваться только при «рыхлой» глобуле — глобуле, содержащей помимо «своих» сегментов сегменты макромолекул дисперской фазы. Именно подобная ситуация создается, когда выполняется условие Ребиндера в смеси двух гомополимеров: ограниченная растворимость вблизи критической температуры растворения. В связи с «рыхлостью» глобул, с близостью их размеров к размерам макромолекул в блоке образования дисперсии неперекрывающихся глобул возможно только при весьма малой (зависящей от молекулярной массы [22]) величине объемной доли полимера дисперской фазы.

Вклад члена Δg_m в изменение свободной энергии при диспергировании полимера обеспечивает появление минимума на зависимости Δg от r для дисперсии глобул (рис. 3), так как уменьшение радиуса глобул за счет перехода к более компактной конформации макромолекулы в глобуле сопровождается уменьшением энтропии (максимально возможное уменьшение энтропии определяется уравнением (10)) и, соответственно, возрастанием члена Δg_m .

Используя уравнение Гельфанда [29], можно рассчитать величину параметра взаимодействия Флори — Хаггинса для смеси полимеров с величиной удельной межфазной свободной поверхностной энергии, удовлетворяющей условию Ребиндера

$$\sigma = \frac{kT}{a} (m\chi)^{1/2}, \quad (11)$$

где a — площадь поперечного сечения макромолекулы, m — константа, связанная с координационным числом решеточной модели ($0 < m < 0,5$). Вследствие неопределенности величины m по уравнению Гельфанда может быть рассчитан только порядок величины параметра взаимодействия Флори — Хаггинса χ , соответствующего полимерным системам с $\sigma=0,1 \text{ эрг/см}^2$. При температуре 400K , $a=25 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ и величине m , изменяющейся от 0,1 до 0,4, расчет приводит к величине χ , варьирующей от $2 \cdot 10^{-4}$ до $0,5 \cdot 10^{-4}$. Количество полимерных систем с такими величинами χ невелико для бинарных смесей гомополимеров, но может быть практически неограниченным для смесей статистических сополимеров близкого химического состава.

В случае смесей гомополимеров, для которых достаточно низкие величины удельной межфазной свободной поверхностной энергии реализуются вблизи верхней критической температуры растворения, возможна оценка порядка величины параметра взаимодействия Флори — Хаггинса и соотношения степеней полимеризации полимеров дисперской фазы и дисперсионной среды в термодинамически устойчивой дисперсии глобул макромо-

лекул, образующейся за счет вклада комбинаториальной энтропии диспергирования. Для верхней критической температуры растворения [30]

$$\chi_{\text{крит}} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{x_a^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{x_b^{\frac{1}{2}}} \right]^2 \quad (12)$$

$$\Phi_2 \text{ крит} = \frac{x_a^{\frac{1}{2}}}{x_a^{\frac{1}{2}} + x_b^{\frac{1}{2}}}, \quad (13)$$

где χ — параметр взаимодействия Флори — Хаггинса при верхней критической температуре растворения, Φ_2 — объемная доля второго компонента, x_a и x_b — количество ячеек решеточной модели, занимаемых макромолекулами двух сортов двухкомпонентной полимерной смеси. В данном случае величины x_a и x_b могут рассматриваться как пропорциональные степени полимеризации полимеров дисперсионной среды и дисперсной фазы соответственно.

Расчет по уравнению (13) с использованием заведомо завышенного значения Φ_2 , равного 0,05, показывает, что величина x_b/x_a для «рыхлых» неперекрывающихся глобул, разделенных макромолекулами дисперсионной среды, близка к $3,6 \cdot 10^2$ (при $\Phi_2=0,01$ $x_b/x_a=1 \cdot 10^4$). Сочетание уравнений (12) и (13) приводит к

$$\chi_{\text{крит}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\Phi_1 \text{ крит}} \right)^2 \cdot \frac{1}{x_a} \quad (14)$$

При малых величинах объемной доли диспергированного полимера Φ_2 , как это вытекает из условия образования дисперсии неперекрывающихся глобул, параметр взаимодействия Флори — Хаггинса в смеси полимеров в области, близкой к верхней критической температуре растворения, обратно пропорционален степени полимеризации полимера дисперсной фазы. Расчет по уравнению (14) дает качественное согласие по величине χ с результатами расчета по уравнению Гельфандя.

Сопоставление низкомолекулярных и высокомолекулярных дисперсных систем показывает, что дуализм свойств полимеров приводит к качественно отличающемуся решению вопроса о возможности существования термодинамически устойчивых дисперсных систем за счет вклада комбинаториальной энтропии диспергирования. В случае двухкомпонентной смеси гибкокептенных полимеров, у которой условие Ребиндера выполняется вблизи верхней критической температуры растворения, термодинамически устойчивые полимерные дисперсные системы, в принципе, возможны в виде дисперсий «рыхлых» глобул макромолекул при выполнении следующих дополнительных условий: низкая величина объемной доли диспергированного полимера (порядка 0,01) и молекулярная масса полимера дисперсной фазы существенно больше, чем у полимера дисперсионной среды.

С точки зрения термокинетического подхода [31, 32] можно ожидать, что для дисперсных полимерных систем помимо состояния с минимумом свободной энергии возможно наличие многих метастабильных состояний, которые являются эквивалентными по устойчивости равновесному состоянию с минимальной величиной свободной энергии. Для дисперсных систем могут быть определены два крайних случая: 1) при достаточно небольшой величине межфазной свободной поверхностной энергии на зависимости Δg от r имеется минимум при $\Delta g < 0$; 2) величина межфазной свободной энергии достаточно велика, чтобы зависимость изменения свободной энергии от радиуса частиц лежала в области положительных значений Δg . В соответствии с этим возможны и две области метастабильных состояний, например, во втором случае область метастабильных состояний накладывается на область положительных значений Δg .

Известно, что при низких величинах поверхностного натяжения возможно спонтанное образование кинетически устойчивых эмульсий как в низкомолекулярных системах [33], так и в системах, содержащих полимеры [4].

Расчет по уравнению (4) изменения свободной энергии при диспергировании для дисперсной системы с $\sigma=4 \cdot 10^{-3}$ эрг/см² [4] при $r=1 \cdot 10^{-5}$ см, $\phi_2=0,05$ и 300 К приводит к величине, равной $6 \cdot 10^4$ эрг на 1 см³ дисперсии. Полная агрегация частиц в подобной дисперсной системе приводит к очень малому выигрышу в свободной энергии системы.

Аналогия с переохлажденным расплавом полиэтилена показывает, что избыток свободной энергии дисперсной системы, равный $6 \cdot 10^4$ эрг/см³, эквивалентен избытку в свободной энергии переохлажденного расплава полиэтилена по сравнению с кристаллом при величине переохлаждения $1 \cdot 10^{-5}$ К. При подобном переохлаждении расплав полимера метастабилен по отношению к кристаллизации [24]. По-видимому, при наличии кинетической устойчивости дисперсная система с достаточно низкой величиной межфазной свободной поверхностной энергии может находиться в метастабильном состоянии по отношению к системе с минимумом свободной энергии.

Таким образом, в случае дисперсных полимерных систем возможна реализация трех типов устойчивых в нашем масштабе времени дисперсий: 1) термодинамически устойчивые дисперсии с минимумом на зависимости свободной энергии диспергирования от размера частиц (дисперсия «рыхлых» глобул) за счет вклада комбинаториальной энтропии диспергирования; 2) термодинамически устойчивые дисперсии (например, макромолекулы блок-сополимеров типа АВ в растворе с сегрегированной конформацией, макромолекулы блок-сополимеров типа АВ, объединившиеся в мицеллы), образующиеся за счет отрицательного изменения свободной энергии системы при растворении лиофильной части дифильной макромолекулы; 3) дисперсии, находящиеся в метастабильном состоянии по отношению к системе с минимумом свободной энергии (при достаточно низких величинах межфазной свободной поверхностной энергии или при достаточно высокой вязкости полимера дисперсионной среды), причем, как известно [34], поведение метастабильных систем неотличимо от поведения равновесной системы.

Киевский технологический институт
легкой промышленности
Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кулезнев, В сб. Многокомпонентные полимерные системы, «Химия», 1974, стр. 10.
2. P. Rehbinder, Disc. Faraday Soc., 1954, № 18, 151.
3. Е. Д. Щукин, Н. П. Федосеева, Л. А. Коганова, П. А. Ребиндер, Докл. АН СССР, 189, 123, 1969.
4. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 31, 853, 1969.
5. T. Nose, Truong Van Tan, Polymer letters, 14, 705, 1976.
6. G. Langhammer, L. Nestler, Macromol. Chem., 88, 179, 1965.
7. S. Wu, J. Macromol. Sci., C10, 1, 1974.
8. Ю. С. Липатов, А. Е. Файнерман, О. В. Анохин, Докл. АН СССР, 231, 381, 1976.
9. Ю. С. Липатов, В кн. Смеси и сплавы полимеров, «Наукова думка», 1978, стр. 38.
10. Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A20, 3, 1978.
11. П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 20, 527, 1958.
12. Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 20, 645, 1958.
13. А. В. Перцов, Л. И. Миркин, Н. В. Перцов, Е. Д. Щукин, Докл. АН СССР, 158, 1166, 1964.
14. H. Tompa, Trans. Faraday Soc., 48, 363, 1952.
15. R. N. Lichtenhaller, D. S. Abrams, J. M. Prausnitz, Canad. J. Chem., 57, 3071, 1973.
16. С. Оно, С. Кондо, Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 44.
17. В. Н. Измайлова, П. А. Ребиндер, Структурообразование в белковых системах, «Наука», 1974.
18. Г. П. Ямпольская, В. Н. Измайлова, В. А. Пчелин, Высокомолек. соед., A12, 1923, 1970.
19. В. Н. Измайлова, Г. П. Ямпольская, В. А. Игелин, Коллоидн. ж., 83, 842, 1971.
20. Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский. Успехи химии, 46, 1871, 1977.

21. С. Е. Бреслер, Л. М. Пырков, С. Я. Френкель, Л. А. Лайус, С. И. Кленин, Высокомолек. соед., 4, 250, 1962.
22. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Ю. Н. Панов, В сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970, стр. 87.
23. Н. Кармановская, И. Н. Влодавец, П. А. Ребиндер, Докл. АН СССР, 183, 348, 1968.
24. Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1970.
25. С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, «Наука», 1965, стр. 86.
26. О. Б. Птицын, Ю. З. Эйзнер, Биофизика, 10, 3, 1965.
27. Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., A11, 364, 1969.
28. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, «Наука», 1965.
29. Е. Helfand, J. Chem. Phys., 63, 2192, 1975.
30. R. L. Scott, J. Chem. Phys., 17, 279, 1949.
31. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, В кн. Релаксационные явления в полимерах, «Химия», 1972, стр. 239.
32. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, В кн. Теория формования химических волокон, «Химия», 1975, стр. 91.
33. Р. Гопал, В сб. Эмульсии, «Химия», 1972, стр. 9.
34. И. Пригожин, Р. Дефей, Химическая термодинамика, «Наука», 1966.

ON THE POSSIBILITY OF THE EXISTENCE OF THERMODYNAMICALLY STABLE DISPERSED POLYMERIC SYSTEMS

Romankevich O. V., Frenkel' S. Ya.

Summary

It has been shown that for the mixture of flexible-chain polymers the existence of a thermodynamically stable dispersed system is possible in a form of dispersion of globules owing to the combinatory entropy of dispersion process. The Rehbinder's condition is necessary but not sufficient one for that.
