

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД РАСТВОР-СТУДЕНЬ

Э.А.МАСИМОВ, В.В.ПРУДЬКО

Бакинский Государственный Университет

Рассмотрены фазовые состояния полимерных студней и переходы из одного фазового состояния в другое, применимость правила фаз к полимерным системам и фазовых диаграмм для студнеобразующих систем.

Прежде чем переходить к фазовым состояниям полимерных студней, дадим краткие определения таких понятий, как фаза, гомогенные и гетерогенные коллоидные системы и, чем они отличаются от растворов и студней высокомолекулярных соединений (полимеров).

Если кратко, то фаза (от греческого phases – явление) – это однородная составная часть неоднородной физико-химической системы (например, лед и вода при 0° С вместе – двухфазная система, жидкая фаза – вода, твердая – лед) [1]; или можно сформулировать иначе: фаза – часть термодинамической системы одного состава, одинаковых физических свойств, ограниченная от других частей поверхностью раздела [2].

Систему, состоящую из одной фазы, и, следовательно, имеющую одинаковые макроскопические свойства во всех ее точках, называют *гомогенной*. *Гетерогенной* называют систему, состоящую из двух и более фаз. Гетерогенную систему, в которой одна из фаз представлена в виде частиц микроскопических размеров, называют *микрөгетерогенной*. Ее частицы видны в обычный микроскоп. Гетерогенную систему, содержащую частицы значительно меньших размеров, которые можно увидеть только с помощью специального ультрамикроскопа и в электронном микроскопе, называют *ультрамикрөгетерогенной*. Фазу, входящую в микрөгетерогенную или ультрамикрөгетерогенную систему в виде мелких частиц, называют *дисперсной фазой*. Микрөгетерогенные и ультрамикрөгетерогенные системы – представители особого класса гетерогенных систем, называемых *дисперсными*. (Понятие «дисперсный» происходит от латинского «dispersus» - раздробленный, рассеянный).

Дисперсными называют системы, состоящие из двух фаз, одна из которых – *дисперсная фаза* – состоит из очень мелких частиц, распределенных в другой фазе – *дисперсионной среде* [3]. К дисперсным системам относят также капиллярно-пористые материалы (почвы, горные породы, спрессованные порошки, поглотители, катализаторы и т.п.) [4]. Число дисперсных фаз в дисперсной системе может быть в общем случае неограничено [5]. Дисперсные системы – это системы с сильно развитой поверхностью раздела фаз.

Мерой дисперсности (раздробленности) служит размер частиц a (для сфе-

рических частиц – их диаметр, для частиц, имеющих форму куба, - ребро куба) или обратная ему величина $D = \frac{1}{a}$, часто называемая просто дисперсностью [3].

Дисперсные системы можно разбить на три группы, качественно отличающиеся друг от друга: 1) гетерогенные и микрогетерогенные смеси $a > 10^{-5}$ см, $D < 10^5$ см⁻¹; 2) коллоидно-дисперсные системы (ультрамикрогетерогенные) $a \sim 10^{-5} - 10^{-7}$ см, $D \sim 10^5 - 10^7$ см⁻¹; 3) молекулярно-(ионно)-дисперсные системы (истинные растворы) $a < 10^{-7}$ см, $D > 10^7$ см⁻¹. Как известно, средний размер молекул и ионов низкомолекулярных соединений порядка 10^{-8} см.

С другой стороны, для характеристики степени раздробленности служит величина удельной поверхности $S_{y\partial}$, которую находят как отношение поверхности частицы S к ее объему V или массе m : $S_{y\partial} = \frac{S}{V}$ или $S_{y\partial} = \frac{S}{m}$ [4].

В название коллоидно-дисперсных систем часто включают название дисперсионной среды и слово «золь» (от латинского – solution - раствор). Если дисперсионной средой является вода, то коллоидный раствор носит название гидрозоля, а если дисперсионная среда – органическая жидкость, то органозоля (например, алкозоль-дисперсионной средой является спирт). Золи с газообразной дисперсионной средой называют *аэрозолями*.

Растворы высокомолекулярных веществ являются истинными (молекулярными), однофазными (гомогенными) системами. Но, так как их молекулы (макромолекулы) по своим размерам сравнимы с размерами коллоидных частиц, то растворы высокомолекулярных соединений относили сначала к коллоидным растворам. Их и сейчас рассматривают в курсе коллоидной химии, так как они обладают рядом свойств, одинаковых с коллоидными системами (схожесть оптических свойств, малая скорость диффузии, низкое осмотическое давление). Хотя большое число работ в области коллоидной химии и связано прямо или косвенно с изучением полимерных систем, но понятие «коллоид» для растворов высокомолекулярных соединений (полимеров) в настоящее время уже не используют.

Основное отличие растворов высокомолекулярных соединений от дисперсных систем – их термодинамическая устойчивость. Коллоидные системы принципиально неустойчивы. Они обладают устойчивостью только в присутствии третьего вещества – стабилизатора [3].

Высокомолекулярные соединения состоят из молекул-гигантов цепного строения, которые, в свою очередь, составлены из многих разных по природе структурных звеньев [6]. Если же большие молекулы состоят из одного, двух, трех типов повторяющихся структурных единиц одинакового химического строения, то вещество называют *полимером*. (Название «полимер» было предложено известным шведским химиком И.Я.Берцелиусом в 1833 году для веществ, одинаковых по составу, но отличающихся по молекулярному весу [7].) Характерной чертой полимера является то, что молекула полимера представляет собой молекулу его низкомолекулярного аналога, соединенную с другими такими же молекулами n раз химическими связями (n – называется степенью полимеризации). Практически термин «полимеры» часто применяют для обозначения всех высокомолекулярных соединений.

Различие между гомогенными растворами высокомолекулярных соединений и коллоидно-гетерогенными дисперсиями отчетливо проявляется при их взаимных превращениях в процессах разделения метастабильных (пересыщенных) гомогенных растворов на две фазы, приводящих к образованию высокомолекулярных дисперсных систем и дисперсных структур [8].

Вопрос о фазовом состоянии полимерных студней в зарубежной научной литературе почти не рассматривается, а основной интерес сосредоточен на изменении свойств системы по мере образования в ней узлов пространственной сетки [9]. Однако советские исследователи уделяли большое внимание фазовому состоянию студней и вопрос о фазовом характере систем, содержащих высокомолекулярные и низкомолекулярные компоненты, широко обсуждался в литературе.

Прежде всего надо отметить, что существует термодинамическое и структурное понимание понятия «фаза» [10]. В термодинамике фазой называют совокупность гомогенных частей гетерогенной системы, отделенных от других частей поверхностью раздела и отличающихся от них составом и термодинамическими свойствами, не зависящими от массы. Фаза должна обладать достаточной протяженностью (объемом), чтобы можно было говорить о давлении, температуре и других ее термодинамических свойствах. С точки зрения структуры фазы различаются порядком во взаимном расположении молекул. В зависимости от этого различают три фазовых состояния: кристаллическое, жидкое и газообразное. Кристаллическому фазовому состоянию соответствует дальний порядок, наблюдающийся на расстояниях, превышающих размеры молекул в сотни и тысячи раз. Жидкому фазовому состоянию соответствует ближний порядок, который соблюдается на расстояниях, соизмеримых с размерами молекул.

Полимеры могут находиться в кристаллическом, точнее в частично-кристаллическом [11], жидком и жидкокристаллическом фазовых состояниях. В каком именно – это зависит от силы и характера взаимодействия звеньев [11-13]. Газообразное и чисто кристаллическое состояния для полимерных веществ не характерны. Как правило, кристаллизующиеся полимеры образуют лишь частично-кристаллическую фазу: кристаллические области разделены аморфными прослойками. Совершенные полимерные монокристаллы иногда удается получить лишь с использованием специальных методов [11]. В кристаллическом фазовом состоянии имеется дальний трансляционный порядок в расположении частей макромолекул.

Жидкокристаллическое состояние – это «анизотропная полимерная жидкость», причем анизотропия возникает самопроизвольно, без помощи каких-либо внешних воздействий (типа внешних ориентирующих полей, механических напряжений и т.д.) [11]. Термин «жидкий кристалл» возник потому, что свойства вещества в жидкокристаллическом состоянии являются промежуточными между свойствами жидкости и кристаллического твердого тела. Как и в жидкостях, в жидких кристаллах отсутствует дальний порядок в расположении молекул, подобно жидкостям большинство жидких кристаллов являются текучими веществами. В то же время, как и кристаллические твердые тела, жидкие кристаллы анизотропны – их молекулы анизотропным образом распределены по ориентации. [Жидкие кристаллы открыты в 1889 году австрийским ботаником Ф.Рейницером и немецким физиком О.Леманом [14].

Понятия «фазовое состояние» и «агрегатное состояние» не совпадают. Жидкому фазовому состоянию могут соответствовать два агрегатных состояния: твердое – стеклообразное (аморфное) или высокоэластическое и жидкое – вязкотекучее. Жидкокристаллическое состояние полимеров – подкласс вязкотекучего состояния.

Переход вещества из одного фазового состояния в другое, происходящий при изменении температуры, давления, напряжений или другого внешнего термодинамического параметра и сопровождающийся скачкообразным изменением термодинамических и структурных характеристик полимерной системы называется фазовым переходом, или фазовым превращением [12]. Различают фазовые переходы двух родов – I-ого и II-ого рода.

При фазовых переходах первого рода термодинамические функции, являющиеся первыми производными термодинамического потенциала по давлению, температуре или другому интенсивному параметру (плотность, энтропия, энергия, энтальпия), изменяются скачком [12]. Поскольку в данном случае фазовые переходы связаны с первыми производными, то их назвали фазовыми переходами I-ого рода. К таким фазовым переходам относятся кристаллизация, плавление, конденсация, возгонка, переходы между различными кристаллическими модификациями, переходы между жидкокристаллическими и аморфными состояниями. Экспериментальные признаки фазового перехода – отличная от нуля теплота фазового перехода и сосуществование в точке перехода фаз разделенных границей.

При фазовом переходе II-ого рода плотность и термодинамические функции непрерывны, а испытывают скачок или имеют особенность только вторые производные термодинамического потенциала (отсюда и название – переход II-ого рода) – теплоемкость, изотермическая сжимаемость, объемный коэффициент теплового расширения [12]. Такими фазовыми переходами являются переход ферромагнетика в парамагнетик, переход в сверхтекучее состояние жидкого гелия, а в полимерах переход по температуре через критическую точку расслаивания полимерного раствора.

Применение термодинамической теории к фазовым переходам в полимерных системах сопряжено с рядом трудностей. Первая из них обусловлена тем, что полимерные системы могут существовать в огромном числе устойчивых состояний с различной надмолекулярной организацией, определяющейся не только условиями, в которых они находятся, но и способом приведения системы к данным условиям. Термодинамически эти состояния метастабильны, но отвечающие им относительные минимумы термодинамического потенциала таковы, что самопроизвольный выход из них в результате тепловых флуктуации невозможен, а переходы в другие фазовые состояния, вызываемые, например, изменением температуры, сопровождаются скачкообразным изменением структурных характеристик и поглощением или выделением тепла. Поэтому такие явления могут рассматриваться как фазовые переходы с точкой перехода, зависящей от способа возвращения системы в исходное состояние. В отличие от истинных фазовых переходов эти переходы могут оказаться необратимыми. Вторая трудность, также связанная с особенностью надмолекулярной организации полимеров, заключается в том, что элементы структуры обладают различной стабильностью, и наблюдаемые фазовые переходы представляют собой наложение превращений отдельных элементов, происходящих в несколько различающихся ус-

ловиях. Поэтому точное значение параметра, при котором происходит фазовый переход, заменяется некоторым конечным интервалом.

Механическое поле оказывает существенное влияние на фазовый переход в полимерах. Примером может служить кристаллизация резин при растяжении.

Фазовый переход происходит при ориентационной вытяжке кристаллических линейных полимеров в интервале температур между температурой стеклования аморфных областей и температурой плавления кристаллов. В результате растяжения осуществляется перестройка кристаллической структуры.

Фазовый переход между различными кристаллическими модификациями полимера осуществляется либо путем изменения способа упаковки цепей в кристаллической решетке при их неизменной конформации (например, переход от триклинной к гексагональной ячейке в некоторых полиамидах), либо вследствие изменения конформации цепей. Если одной из форм отвечает более вытянутая конформация, такой фазовый переход может вызываться растяжением полимера.

Если обратиться теперь к студням полимеров, то студни I-ого типа (необратимые студни) при равновесной концентрации в них растворителя являются равновесными однофазными системами, пространственную сетку в них обычно считают макромолекулярной [9, 10, 15]. Свойства таких студней существенно зависят от того, образуются ли они сразу путем сшивки полимера в среде растворителя, или путем набухания трехмерных систем, полученных с заданной степенью сшивки без растворителя. При набухании сшитого полимера в растворителе устанавливается равновесное количественное соотношение между компонентами [12]. Оно зависит от интенсивности взаимодействия компонентов, гибкости макромолекул и средней длины участков цепи между местами сшивки. При очень большой частоте сшивок полимер набухает незначительно, при малой частоте степень набухания оказывается очень высокой. В равновесном состоянии концентрация полимера в системе может составлять лишь несколько десятых долей %. При образовании сетки в растворе, когда концентрация растворителя значительно больше равновесной, соответствующей данной степени сшивки, студень представляет собой неравновесную двухфазную систему, в которой синерезис протекает до тех пор пока химические потенциалы растворителя внутри студня и в жидкой текучей фазе не сравняются [9].

Студни II-ого типа (обратимые студни) [9] большинство авторов считают неравновесной гетерогенной двухфазной системой, так как по их мнению, образование пространственной сетки студня возможно только при расслоении однофазного раствора. Согласно распространенной точке зрения, при изменении температуры и состава в случае студней II-ого типа, застуднение происходит вследствие перехода системы в область ограниченной совместимости полимера с растворителем, т.е. распада на две фазы [12]. Фаза с высокой концентрацией полимера образует матрицу (пространственный остов) системы и ответственна за основные свойства студней. Это объясняет, почему механизм застуднения для этой группы студней и их свойства оказываются сходными независимо от того, чем вызвано расслоение. Некоторые авторы высказывают мнение, согласно которому студни образуются без расслоения системы, в результате возникновения локальных межмолекулярных связей между отдельными макромолекулами полимера, находящимися в истинном растворе; в этом случае студни рассматри-

ваются как гомогенные однофазные системы [9]. По мнению же других авторов студни могут быть как однофазными, так и двухфазными системами, как гомогенными, так и гетерогенными в структурном отношении.

Если рассматривать образование различных типов студней, то студни первого типа, образующиеся в результате набухания спитых полимеров, представляют собой наиболее простой случай [12]. По мере набухания таких полимеров участки цепей между узлами сетки распрямляются до тех пор, пока не будет достигнут предел совместимости, величина которого определяется соотношением между изменением свободной энергии смешения и свободной энергии высокоэластической деформации. Взаимодействие растворителя с полимером определяется условиями термодинамического равновесия.

Структура студней второго типа более сложна, чем и определяется существование большого числа гипотез, выдвинутых для объяснения их строения [12]. Все эти гипотезы можно разделить, в принципе, на две группы. Согласно одной из них, различие между студнями этого типа и студнями из спитых полимеров заключается в характере связей, образующих узлы решетки: химических – для спитых полимеров и межмолекулярных (обусловленных дисперсионным и диполь-дипольным взаимодействием), а также водородных – для студней второго типа. Предполагается, что ухудшение качества растворителя (добавление нерастворителя или снижение температуры) приводит к возрастанию и соответственно к образованию непрерывной сетки с потерей системой текучести.

Другая группа гипотез связывает переход раствора полимера в студнеобразное состояние при изменении температуры или состава с фазовым превращением – распадом на две фазы при достижении предела термодинамической совместимости полимера с растворителем. В момент такого распада в растворе возникают две фазы – разбавленная и концентрированная. Вследствие очень малой гидростатической подвижности микроучастков концентрированной фазы (ее вязкость близка к вязкости застеклованных систем) распределенные внутри них мельчайшие частицы разбавленной фазы оказываются иммобилизованными, и дальнейшее расслоение системы становится практически невозможным. В результате происходит застудневание. В случае, когда вязкость концентрированной фазы невелика и она сохраняет заметную текучесть, происходит полное расслоение системы, т.е. застудневание не наблюдается.

Несмотря на кажущееся серьезное различие между рассматриваемыми группами гипотез, они не очень противоречивы [12]. По-видимому, после достижения такого состояния, при котором энергия взаимодействия полимера с растворителем становится меньше, чем энергия взаимодействия макромолекул между собой, между макромолекулами действительно возникают локальные контакты и образуется сетка. Но потеря кинетической самостоятельности молекул приводит далее к возникновению зародышей новых фаз и расслоению системы. Следовательно, можно рассматривать структуру студня, предполагаемую первой группой гипотез, как промежуточную структуру первичной стадии застудневания системы, переходящей затем в двухфазную.

Кроме того, при более детальном рассмотрении структуры студней следует учитывать тот факт, что в полимерных системах могут возникать и надмолекулярные структуры флуктуационного характера с различной продолжительностью

стью «жизни» [12]. В структурах такого рода могут принимать участие как отрезки макромолекул между узлами сшивки, так и макромолекулы, входящие в состав фазовых частиц.

Еще одной деталью тонкой структуры является строение пространственного каркаса в двухфазных студнях [12]. При малой общей концентрации полимера в системе поперечные размеры элементов каркаса очень малы и сопоставимы с размерами макромолекул. В этом случае, во-первых, изменяются механические свойства элементов каркаса (это характерно для тонких пленок любых жидкостей) и, во-вторых, начинает утрачиваться один из критериев понятия фазы, поскольку размеры фазовых образований становятся соизмеримы с флуктуациями.

С точки зрения коллоидной химии, студни высокомолекулярных соединений рассматриваются как дисперсные двухфазные системы, в которых каркас образован частицами твердой дисперсной фазы [9]. Такой подход широко развивает школа Ребиндера, который детально разработал теорию структурообразования в коллоидных системах, общую для таких разных соединений, как глина, бетоны, пересыщенные растворы синтетических и даже природных полимеров. При этом различают коагуляционное и конденсационное структурообразование. В коагуляционной структуре контакт между частицами осуществляется за счет слабых Ван-дер-ваальсовых сил (для нее характерны малая прочность, пластичность со слабо выраженной упругостью и тиксотропия). В конденсационной структуре между частицами возникают прочные когезионные и адгезионные контакты, придающие системе прочность и упругость. Возникновение пространственной структуры за счет именно таких прочных контактов между сросшимися частицами новой полимерной фазы является, согласно представлениям школы Ребиндера, причиной образования студней и возрастания их прочности. Эти представления, не вызывающие сомнения в случае студней, являющихся типичными лиофобными коллоидными системами (ими могут быть также системы полимер-нерастворитель), очевидно, не могут быть верными в других крайних случаях, когда при расслоении раствора образуются две жидкие фазы или когда студень образуется без расслоения [9]. Естественно, что благодаря высокой вязкости полимерных систем, а также при малых значениях межфазной энергии возможно образование студней обоих типов, сколь угодно мало различающихся между собой. Для этих переходных систем само различие между ними, естественно, теряет смысл.

Как считают авторы [9], переход от типично полимерных студней (образуемых при жидкостном расслоении или вообще без расслоения) к типично коллоидным студням определяется качеством растворителя, существенно влияющим на гибкость полимерной цепи [9]. По мере ухудшения качества растворителя и возрастания жесткости цепи полимера уменьшается его способность к набуханию (без чего невозможно образование студня полимерной природы), и студень все в большей степени приобретает коллоидную природу, т.е. становится двухфазной системой, пространственный каркас которой образован жесткими макромолекулами или их агрегатами, не набухающими в растворителе.

Как указывается в [9], работы Каргина, Папкова, Ребиндера положили начало представлениям, согласно которым растворы полимеров являются истинными, а взаимодействие полимера с растворителем рассматривается как смешива-

ние двух жидких фаз. Представление о жидкостном расслоении лежит в основе развиваемой Папковым концепции студнеобразования [15], согласно которой застуднение может происходить как при понижении, так при повышении температуры в зависимости от характера изменения качества растворителя при изменении температуры: в системах с верхней критической температурой студни образуются при охлаждении, а в системах с нижней критической температурой – при нагревании. Согласно Папкову, студень образуется только в области фазового расслоения, если вязкость концентрированной полимерной фазы очень велика, что препятствует полному пространственному разделению системы на две жидкие фазы. Поэтому Папков считает студень неравновесной двухфазной системой с незавершенным расслоением: одна фаза – образующий ячеистый каркас набухший полимер, другая – распределенный в нем почти чистый растворитель. Вне области фазового расслоения, как считает Папков, студень не существует, а существует концентрированный раствор.

Долгое время считалось, что растворы полимеров (как и коллоидные системы) не подчиняются правилу фаз [16]. Это объясняется, в частности, тем, что специфические особенности полимеров – гетерогенность по молекулярной массе и малая кинетическая подвижность частиц – затрудняют процессы установления равновесия в сроки, сопоставимые с временем эксперимента, и создают впечатление об отсутствии равновесных состояний, которые определяются законами термодинамики и правилом фаз Гиббса.

В работах Папкова, Каргина, Ребиндера [3, 16] говорится о применимости общих термодинамических закономерностей, касающихся фазовых равновесий, к системам, состоящим из высокомолекулярных соединений и низкомолекулярных растворителей. В этих работах экспериментально показано, что к системам полимер-растворитель может быть применено правило фаз и, что фазовые равновесия в них могут быть охарактеризованы такими же диаграммами состояния, какие обычно используются для описания фазовых равновесий в низкомолекулярных системах.

Согласно [16], работами ряда ученых доказано, что растворы полимеров не являются системами, для которых типичны принципиально иные закономерности, чем для низкомолекулярных веществ, как это принималось ранее, когда некоторые особенности полимеров, и в первую очередь малые скорости диффузионных процессов, считали главной характеристикой этих веществ и по указанной причине системы полимер-растворитель относили к термодинамически неравновесным системам. В действительности же оказалось, что правильнее подходить к классификации полимерных систем с учетом их равновесных состояний, а не только с точки зрения оценки кинетических особенностей процесса достижения равновесия.

Установление применимости к полимерным системам правила фаз, т.е. того факта, что эти системы подчиняются принципам термодинамического равновесия, хотя равновесное состояние и не всегда реализуется, имело важное значение [16]. Оно позволило распространить на полимерные системы те закономерности, которые были найдены для низкомолекулярных аморфных и кристаллических смесей. Проводя аналогию между чисто низкомолекулярными системами и системами, содержащими полимерный компонент, необходимо учитывать ту спе-

цифику, которую привносит полимер благодаря большой молекулярной массе и некоторым другим отличиям от низкомолекулярных веществ. Это позволяет использовать основную терминологию, которая установилась для описания фазового равновесия в низкомолекулярных системах.

Для гетерогенного равновесия в конденсированных системах, к которым относятся смеси полимеров с растворителями, не существует строгих уравнений их состояния [16]. Для систем полимер-растворитель целесообразно пользоваться теми же приемами описания фазовых равновесий, которые общеприняты в физической химии низкомолекулярных поликомпонентных систем, а именно геометрическим анализом диаграмм состояния. Но в отличие от диаграмм состояния для низкомолекулярных систем диаграммы полимерных систем деформированы. Это объясняется прежде всего высокой молекулярной массой полимеров в сравнении с низкомолекулярными веществами, что приводит к резкому смещению кривых фазового равновесия в сторону низкомолекулярного компонента. В некоторых случаях может наблюдаться полное вырождение части диаграммы. Полимолекулярность полимеров, неоднородность химического строения (когда в пределах одной и той же молекулы, составляющие ее элементарные звенья могут отличаться, как химическим строением, так и последовательностью их размещения вдоль цепи), малые скорости установления равновесия в этих системах, разветвленность макромолекулярной цепи, присутствие малых случайных примесей и другие особенности полимеров сказываются на характере диаграмм состояния.

Как отмечают авторы работы [9], в литературе для застудневающих систем описано не очень много экспериментально полученных фазовых диаграмм. В большинстве случаев они имеют вид, аналогичный диаграммам смешения для расслаивающихся жидкостей. При этом подход к построению этих диаграмм не у всех одинаковый. У одних авторов в основе построения фазовых диаграмм студнеобразующих веществ лежит независимость состава студня от пути его получения. Другие авторы исходят из представления о смешении полимера и растворителя как двух жидких фаз. Однако при этом авторы трактуют процесс студнеобразования в области расслоения как выделение новой фазы твердого полимера. Такие подходы несовместимы.

Сложность получения фазовых диаграмм для застудневающих систем и ограниченная возможность пользоваться ими связана с тем, что структурообразование в сложных полимерных системах приводит к зависимости состояния систем от пути подхода к нему, и к необратимости ряда процессов [9]. Область фазового расслоения для застудневающих систем может быть определена только весьма ориентировочно, и характеристика конкретных застудневающих систем по фазовой диаграмме в координатах температура – концентрация без указания точных условий ее получения в значительной степени утрачивает смысл.

Известно, что двумерные фазовые диаграммы применимы только к двухкомпонентным системам, поэтому характеризовать ими застудневание можно только при узком молекулярно-весовом распределении, когда полимер можно принимать за один компонент. В таких полимолекулярных системах, какими являются полимеры, необходимо осторожно пользоваться понятием «компонент». В реальных студнеобразующих системах, которые являются полидис-

персными, с изменением температуры происходит потеря растворимости вначале более высокомолекулярных фракций, а затем все более низкомолекулярных. Процесс застудневания является многостадийным, а застудневающая система – многокомпонентной и характеристика ее бинарной фазовой диаграммой неправомерна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бусев А.И., Ефимов И.П. Определения, понятия и термины в химии. М.: Просвещение, 1977, 224 с.
2. Захарченко В.Н. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1974, 216 с.
3. Кузнецов В.В., Усть-Качкинцев В.Ф. Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1976, 278 с.
4. Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1990, 488 с.
5. Ахметов Б.В., Новиченко Ю.П., Чапурин В.И. Физическая и коллоидная химия. Ленинград: Химия, 1986, 320 с.
6. Основы физики и химии полимеров (под ред. Кулезнева В.Н.). М.: Высшая школа, 1977, 248 с.
7. Эскин В.Е. Мир невидимых великанов. М.: Наука, 1976, 192 с.
8. Измайлова В.Н., Ребиндер П.А. Структурообразование в белковых системах. М.: Наука, 1976, 268 с.
9. Роговина Л.З., Слонимский Г.Л. Природа студнеобразования, структура и свойства студней полимеров. Успехи химии, 1974, т. XLIII, вып. 6, с. 1102-1135.
10. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978, 544 с.
11. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Физика в мире полимеров. М.: Наука, 1989, 208 с.
12. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энци., 1977, т. III, 1152 с.
13. Манделькern Л. Кристаллизация полимеров (пер. с англ. Под ред. С.Я.Френкеля). М.-Л.: Химия, 1966, 336 с.
14. Физический энциклопедический словарь. М.: Сов. энци., 1983, 928 с.
15. Папков С.П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971, 372 с.
16. Папков С.П. Равновесие фаз в системе полимер-растворитель. М.: Химия, 1981, 272 с.

MƏHLUL-GEL FAZA KEÇİDİ

E.Ə.MƏSİMOV, V.V.PRUDKO

XÜLASƏ

Polimer gellərinin faza halları və bu hallar arasındakı keçidlər müzakirə edilmişdir. Gələmələgətirən polimer sistemlərinə fazalar qaydalarının tətbiq olunmasının düzgünlüyü göstərilmişdir.

SOLUTION-GEL PHASE TRANSFORMATION

E.A.MASIMOV, V.V.PRUDKO

SUMMARY

The phase states of polymer gels and conversions from one phase state to another, applicability of phase rule to polymer systems and phase diagrams for gelation systems were considered. Various hypotheses of solution-gel conversion are adduced.