



- A Handbook / ed. A. Nowak. 1998. Wiley ; N.Y. ; Berlin. P. 471.
63. Fang C., Zhang M. Multifunctional magnetic nanoparticles for medical imaging applications // J. Mater. Chem. 2009. Vol. 19. P. 6258–6266.
 64. Zablotskaya A., Segal I., Lukevics E., Maiorov M., Zablotsky D., Blums E., Shestakova I., Domracheva I. Water-soluble magnetic nanoparticles with biologically active stabilizers // J. Magn. Magn. Mat. 2009. Vol. 321. P. 1428–1432.
 65. Kost J., Wolfrum J., Langer R. Magnetically enhanced insulin release in diabetic rats // J. Biom. Mat. Res. 1987. Vol. 21. P. 1367–1373.
 66. Paoli V. M., Lacerda S. H. P., Spinu L., Ingber B., Rosenzweig Z., Rosenzweig N. Effect of an oscillating magnetic field on the release properties of magnetic collagen gels // Langmuir. 2006. Vol. 22. P. 5894–5899.
 67. Luderer A. A., Borrelli N. F., Panzarino J. N., Mansfield G. R., Hess D. M., Brown J. L., Barnett E. H. Glass-ceramic-mediated, magnetic field-induced localized hyperthermia: response of a murine mammary carcinoma // Radiat. Res. 1993. Vol. 94. P. 190–198.
 68. Mouaziz H., Veyret R., Theretz A., Ginot F., Elaissari A. Aminodextran containing magnetite nanoparticles for molecular biology applications: preparation and evaluation // J. Biomed. Nanotechnol. 2009. Vol. 5. P. 1–10.
 69. Liu T. Y., Hu S. H., Liu K. H., Liu D. M., Chen S. Y. Study on controlled drug permeation of magnetic-sensitive ferrogels: effect of Fe₃O₄ and PVA // J. Control. Release. 2008. Vol. 126. P. 228–236.
 70. Chan D. C. F., Kirpotin D. B., Bunn P. A. Synthesis and evaluation of colloidal magnetic iron oxides for the site specific radiofrequency-induced hyperthermia of cancer // J. Magn. Magn. Mater. 1993. Vol. 122. P. 374–378.
 71. Jin H., Kang K. A. Application of novel metal nanoparticles as optical/thermal agents in optical mammography and hyperthermic treatment for breast cancer // Adv. Exp. Med. Biol. 2007. Vol. 599. P. 45–52.
 72. Medeiros S. F., Santos A. M., Fessi H., Elaissari A. Stimuli-responsive magnetic particles for biomedical applications // Intern. J. Pharmaceut. 2011. Vol. 403. P. 139–161.

УДК 541.646620.183

СТРУКТУРА РАСТВОРОВ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ

В. И. Кленин, И. В. Федусенко

Саратовский государственный университет
E-mail: FedusenkovI@info.sgu.ru

Сформулирована проблема структуры растворов кристаллизующихся полимеров. Вследствие различия морфологических форм кристаллитов в конденсированном полимере в визуальном прозрачном растворе кристаллизующегося полимера в широком диапазоне температур и концентраций присутствуют надмолекулярные частицы, представляющие собой фрагменты наиболее совершенных кристаллитов. Ансамбль надмолекулярных частиц влияет на физико-химические, технологические и эксплуатационно-потребительские свойства растворов.

Ключевые слова: фазовый анализ, кривая ликвидуса, растворы кристаллизующихся полимеров, надмолекулярные частицы, поливиниловый спирт.

Structure of Crystallizable Polymer Solutions

V. I. Klenin, I. V. Fedusenko

The problem of the structure of solutions of crystallizable polymers is stated. Due to differences in the morphological forms of the crystallites in a condensed polymer, supramolecular particles occur in a visually transparent solution of a crystallizable polymer within a wide range of temperatures and concentrations, these particles being fragments of the most perfect crystallites. This ensemble of supramolecular particles affects the physicochemical, technological, operational and consumer properties of such solutions.

Key words: phase analysis, liquidus curve, solutions of crystallizable polymers, supramolecular particles, polyvinyl alcohol.

Полное растворение кристаллизующегося полимера происходит в условиях, отвечающих конфигуративной точке на диаграмме состояния вне бинарной кривой для бинарных систем (вне области фазового разделения аморфного типа на квазибинарном сечении полиарной системы) и выше кривой ликвидуса.

Вследствие особенности кристаллизации макромолекул в образце конденсированного полимера существуют кристаллиты различных морфологических форм с характерной для них кривой ликвидуса.

Кривая ликвидуса, соответствующая самым совершенным кристаллитам, доля которых очень мала (~0,1 вес.%), значительно сдвинута влево, т.е. в область малых концентраций полимера и высоких температур.

О завершении процесса растворения полимера часто судят по достижении визуальной прозрачности и однородности системы полимер+растворитель. Однако методом спектра мутности на обычных колориметрах определяются параметры (средний размер, чис-



ловая и массово-объемная концентрация) так называемых надмолекулярных частиц (НМЧ), которые представляют собой фрагменты наиболее совершенных кристаллитов исходного полимера. При нагревании или разбавлении НМЧ плавятся или растворяются вследствие перемещения конфигуративной точки за пределы кривой ликвидуса. Присутствие НМЧ в растворе полимера, несмотря на их очень малую долю от навески полимера, может существенным образом влиять на физико-химические, технологические и потребительские свойства таких структурно-сложных растворов кристаллизующихся полимеров. При сохранении таких растворов во времени в них формируется второй уровень надмолекулярной организации (НМО) в широком диапазоне температур и концентраций (процесс кристаллизации).

Особенно следует подчеркнуть, что НМЧ второго уровня формируются в тех же самых условиях, при которых проводилось растворение полимера (явление отжига).

В предыдущей серии экспериментов было установлено отсутствие области фазового разделения типа жидкость–жидкость для системы поливиниловый спирт (ПВС) ПВС+вода, по крайней мере, при температурах $T < 150^\circ\text{C}$ [1–3]. Таким образом, НМЧ, остающиеся в растворе после визуального растворения (первый уровень надмолекулярного порядка (НМП)) и формирующиеся затем в широкой области температур и концентраций, имеют кристаллическую природу [1–9]. Из этого следует общность структуры растворов ПВС со структурой растворов кристаллизующихся полимеров.

В данной работе особое внимание обращено на свойства НМЧ первого уровня организации в зависимости от условий приготовления визуально-прозрачного раствора ПВС, а также от мягких условий предварительной обработки полимера.

Объекты и методы исследования

Исследование проведено с промышленным образцом ПВС марки ВН-1 производства АООТ Невинномысский «Азот» с характеристиками: $\bar{M}_\eta = 10^5$; $[\text{АГ}] = 0,3\%$. Средневязкостную молекулярную массу определяли по формуле: $[\eta]_{30} = 4,28 \cdot 10^{-4} \bar{M}_\eta^{0,64}$ [10].

Параметры НМЧ в водных растворах ПВС (средний размер частиц, их числовую и массово-объемную концентрацию) определяли методом спектра мутности [3, 11] на приборе КФК-2М.

Результаты и их обсуждение

Первую серию экспериментов по приготовлению визуально-прозрачных растворов ПВС с измерением параметров НМЧ первого (начального, исходного) уровня проводили в таких условиях. Перед растворением полимер набухал в воде при комнатной температуре ($\sim 20^\circ\text{C}$) в течение 7 суток. Затем колбы со смесью ПВС+вода помещали в водяную баню (термостат) при температуре $80 \pm 5^\circ\text{C}$, периодически колбы встряхивали, перемешивая содержимое до получения визуально-прозрачного однородного раствора. Как правило, эта процедура занимала 5–6 часов в зависимости от концентрации полимера. На рис. 1 представлены результаты пяти независимых приготовлений растворов. Таким образом, визуально-прозрачные растворы кристаллизующихся полимеров содержат ансамбль НМЧ, которые представляют собой фрагменты наиболее совершенных кристаллитов, присутствующих в конденсированном полимере.

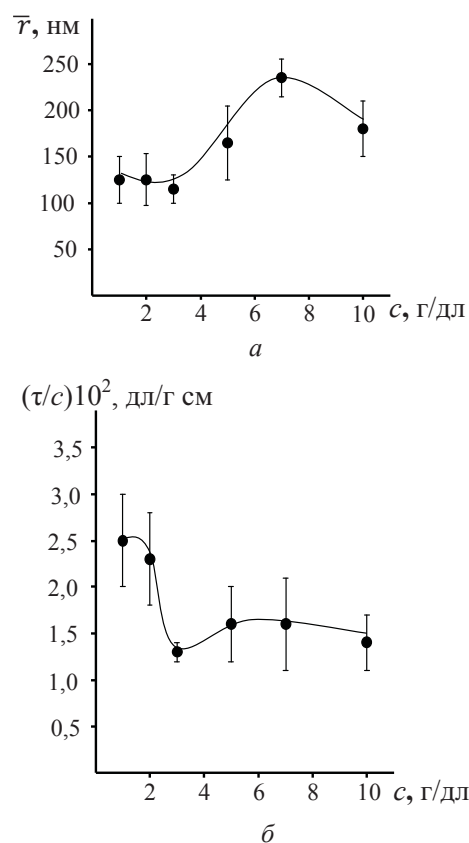


Рис. 1. Концентрационная зависимость среднего размера НМЧ первого уровня НМП (а) и приведенной мутности (б) при $\lambda = 465$ нм после визуального растворения полимера при $T = 80 \pm 5^\circ\text{C}$ и предварительного набухания полимера при комнатной температуре в течение 7 суток: 5 параллельных опытов



Концентрация НМЧ составляет порядка $10^{-2} - 10^{-3} \%$ от навески полимера. Средние размеры НМЧ показывают характерную для данного полимера, растворителя и способа растворения концентрационную зависимость (см. рис. 1).

Общим свойством такой зависимости является уменьшение средних размеров НМЧ при уменьшении концентрации раствора, т.е. увеличение степени дисперсности НМЧ с увеличением содержания растворителя, что представляется вполне естественным. С оптической точки зрения НМЧ относятся к так называемым «оптически мягким частицам», ансамбль которых не нарушает визуальную прозрачность раствора, а на обычном колориметре измеряется мутность раствора.

При более низких концентрациях полимера на колориметре мутность не фиксируется ($\tau \approx 0$), что означает, что раствор имеет молекулярную степень дисперсности, в чем можно убедиться методом классического рассеяния света по Дебаю–Зимму [12]. Если же в растворе НМЧ присутствуют, но мутность системы мала для её измерения на колориметре, тогда параметры НМЧ можно определять методом спектра рассеяния (например, под углом $\Theta=45^\circ$ в широко распространённом нефелометре НФМ) [13].

Для структурно-однородных частиц (например, латексов) приведенная мутность τ/c не зависит от концентрации. Экспериментально измеряемая концентрационная зависимость τ/c для НМЧ говорит о более плотной структуре НМЧ в разбавленном растворе (с большим относительным показателем преломления m), что представляется вполне естественным.

Перемешивание смеси ПВС+вода после 7-суточного набухания магнитной мешалкой (вместо периодического встряхивания и покачивания колб) привело к тем же самым результатам (см. рис. 1), только с меньшим разбросом значений средних размеров.

Во второй серии экспериментов растворение полимера проводили при температуре водяной бани $95 \pm 3^\circ\text{C}$ с периодическим встряхиванием колб после предварительного набухания полимера в течение 1–10 суток при температуре $23-25^\circ\text{C}$ в диапазоне концентраций раствора 1–10 вес.% с фиксированием времени визуального растворения (рис. 2) и средних размеров НМЧ первого уровня – после визуального растворения (рис. 3). Сокращение времени визуального растворения при увеличении времени предварительного набухания объясняется более эффективным внедрением молекул растворителя в аморфные области конденсированного полиме-

ра. Между тем в процессе предварительного набухания происходит кристаллизация полимера, что отражается в увеличении средних размеров НМЧ первого уровня во всей изученной области концентраций полимера, что наблюдали и раньше [14].

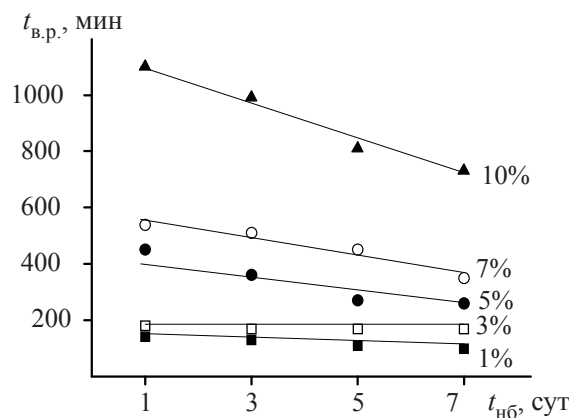


Рис. 2. Зависимость времени визуального растворения ($t_{в.р.}$) при $T = 95 \pm 3^\circ\text{C}$ от времени предварительного набухания полимера в воде (t_{nb}) при $T = 23-25^\circ\text{C}$

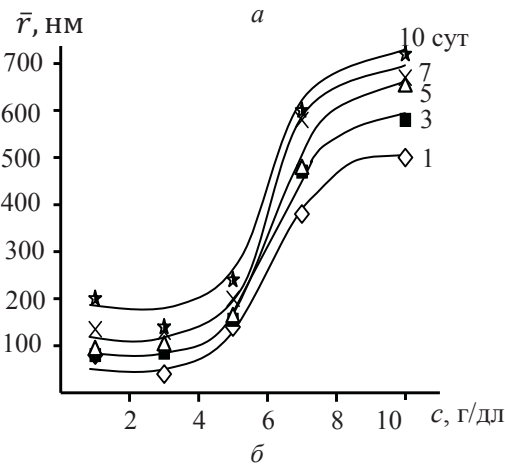
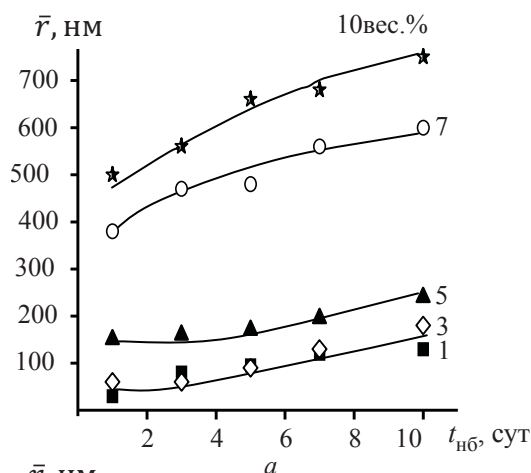


Рис. 3. Зависимость среднего размера НМЧ первого уровня НМП от времени набухания полимера для ряда концентрации полимера (а) и от концентрации полимера для ряда интервалов времени набухания полимера (б)



В третьей серии экспериментов растворение полимера проводили при температуре водяной бани $85 \pm 5^\circ\text{C}$ с перемешиванием смеси ПВС+вода магнитной мешалкой после набухания полимера в течение одних суток. Такой способ растворения ПВС в воде приводит к одинаковым размерам НМЧ первого уровня в диапазоне 2–10 вес. % концентраций полимера. В дальнейших исследованиях применяли именно такой способ растворения и каждый раз получали начальную структуру раствора, соответствующую данным рис. 4. Такой способ мы будем называть стандартным.

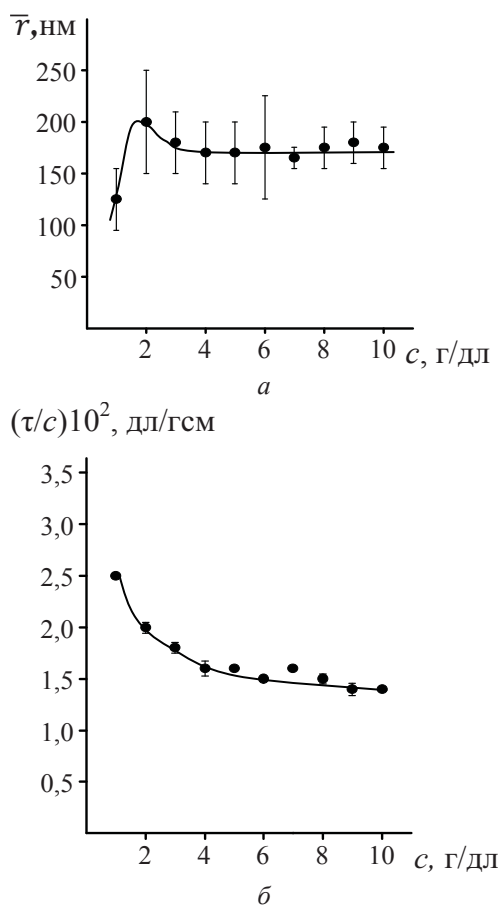


Рис. 4. Концентрационная зависимость среднего размера НМЧ первого уровня НМП (*a*) и приведенной мутности (*б*) при $\lambda=465$ нм после визуального растворения полимера при $T = 85 \pm 5^\circ\text{C}$ после предварительного набухания полимера при комнатной температуре в течение одних суток: 7 параллельных опытов

Для серии экспериментов по изучению влияния предварительной обработки полимера на структуру раствора после визуального растворения порции полимера термостатировали в течение 5–120 мин при температуре

$70\text{--}110^\circ\text{C}$, после чего приготавливали раствор ПВС по стандартному способу. Обращает на себя внимание, что уже довольно мягкое термическое воздействие на полимер при 70°C в течение 5 мин приводит к значительному уменьшению начального уровня НМП (рис. 5).

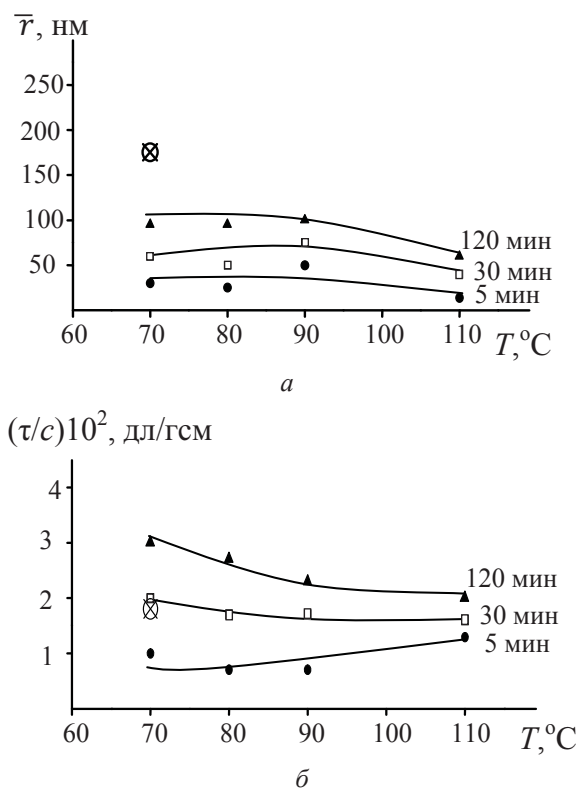


Рис. 5. Зависимость среднего размера НМЧ первого уровня НМП (*a*) и приведенной мутности (*б*) при $\lambda=465$ нм после предварительной термической обработки полимера при $70\text{--}110^\circ\text{C}$ в течение 5–120 мин. Концентрация полимера 7 мас. %. Перечеркнутый кружок указывает на данные для необработанного полимера

Практически такой же уровень НМП реализуется после обработки полимера в течение 5 мин и при других температурах. С этим же связано уменьшение времени визуального растворения для термообработанных образцов полимера (таблица).

Однако увеличение времени термообработки полимера приводит к дополнительной кристаллизации, что отражается в увеличении средних размеров НМЧ первого уровня и приведенной мутности визуально-прозрачных растворов. Для растворов с концентрацией полимера 7% приведенная мутность растворов термообработанных образцов полимера выше при всех температурах и временах термообработки, в то время как



Зависимость времени визуального растворения полимера от температуры термостатирования полимера в течение 5–120 минут

Концентрация раствора c , вес. %	Время визуального растворения исходного полимера, мин	Температура термообработки полимера, $T^{\circ}\text{C}$		
		80	90	110
1	60	45	35	30
3	85	40	40	35
7	100	45	45	40
10	120	50	45	40

средние размеры НМЧ – меньше, что связано с возникновением большого числа мелких НМЧ после 5 мин термостатирования (рис. 6).

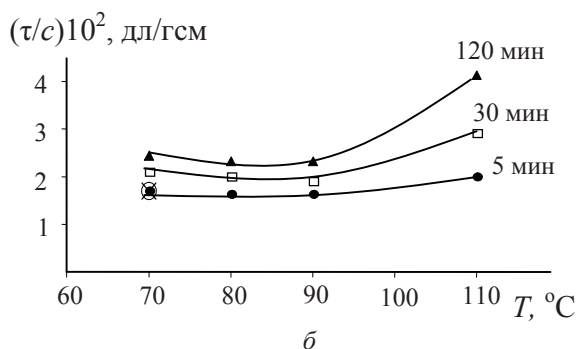
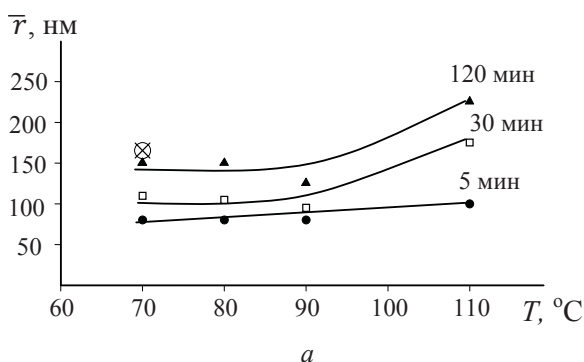


Рис. 6. Зависимость среднего размера НМЧ первого уровня НМП (а) и приведенной мутности (б) при $\lambda = 465$ нм после предварительной термической обработки полимера при 70–110 $^{\circ}\text{C}$ в течение 5–120 мин. Концентрация полимера 7 мас. %. Перечеркнутый кружок указывает на данные для необработанного полимера

Однако чем продолжительнее время термообработки порций полимера при каждой фиксированной температуре, тем больше размеры НМЧ.

Таким образом, путем довольно мягкой обработки исходного полимера или изменением времени набухания можно регулировать свойства НМЧ первого уровня. Несмотря на то, что в НМЧ включена малая доля навески полимера, сам факт их существования в растворе полимера и, конеч-

но, вариация их свойств может существенным образом сказаться на потребительских свойствах растворов кристаллизующихся полимеров как с положительной, так и с отрицательной точки зрения. Кроме того, ансамбль НМЧ первого уровня в определенном отношении характеризует морфологию конденсированного полимера, от которой непосредственно зависят эксплуатационно-потребительские свойства полимера и его растворов.

При термостатировании растворов кристаллизующегося полимера в широкой области температур и концентраций в системе происходит формирование НМЧ второго уровня. Кинетика этого процесса отвечает основным признакам кристаллизации полимера в присутствии низкомолекулярной жидкости (растворителя) [1–9, 15–18]. Температурная зависимость скорости формирования второго уровня НМЧ представляет собой экстремальную (с максимумом) зависимость. Экстраполяция правой (высокотемпературной) ветви этой кривой на нулевое значение скорости определяет температуру ликвидуса (T_L). Та же процедура с левой (низкотемпературной) ветвью дает температуру стеклования (T_C). Кинетика изменения размеров НМЧ включает стадии быстрого (собственно кристаллизации) и медленного (посткристаллизации) роста частиц новой фазы. Часто наблюдается индукционный период формирования частиц.

Для растворов с начальным уровнем НМП, представленным на рис. 1, проведено формирование НМЧ второго уровня в температурном диапазоне 20–60 $^{\circ}\text{C}$. На рис. 7 приведены результаты измерения мутности системы в процессе формирования второго уровня НМП при температуре 30 $^{\circ}\text{C}$. Скорость формирования определяли по начальному наклону кривых $\tau = \tau(t)$: $V_{\tau} = \Delta\tau / (\tau_0 \cdot \Delta t)$, час $^{-1}$, где τ_0 – мутность исходной системы при $t = 0$ (рис. 8). Экстраполяция $V_{\tau} \rightarrow 0$ дает кривую ликвидуса (Л) и стеклования (С) для данного образца полимера (рис. 9).

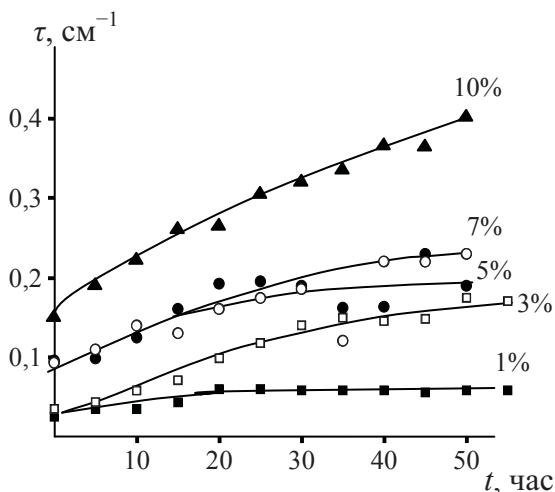


Рис. 7. Зависимость мутности при $\lambda=465$ нм в процессе формирования второго уровня НМП при температуре 30°C

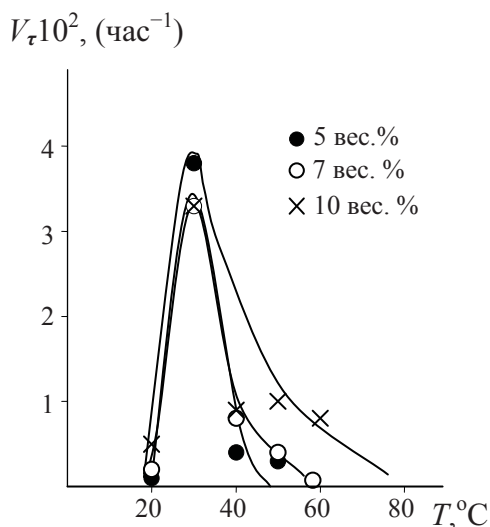


Рис. 8. Температурная зависимость скорости формирования второго уровня НМП

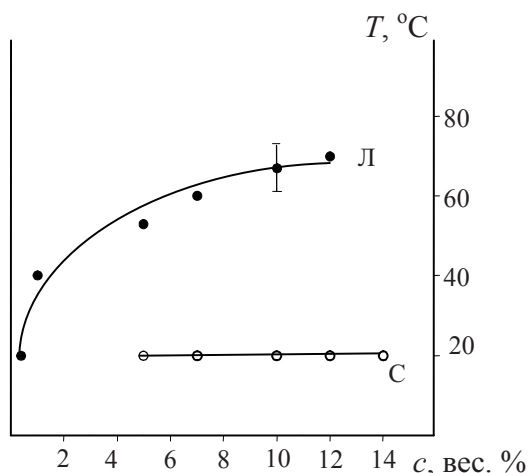


Рис. 9. Кривая ликвидуса (Л) и кривая стеклования (С), построенные по скорости формирования второго уровня НМП

На рис. 9 приведены также точки по результатам, полученным при формировании НМЧ второго уровня с порциями раствора с начальным уровнем НМП согласно рис. 4.

Как правило, концентрационная зависимость скорости изотермического формирования НМЧ второго уровня также имеет экстремальный (с максимумом) характер. В этом случае экстраполяция левой ветви $V_{\tau} \rightarrow 0$ (при более низкой концентрации полимера) определяет конфигуративную точку ($T_{л}, c_{л}$) микроликвидуса для НМЧ, а экстраполяция $V_{\tau} \rightarrow 0$ правой ветви – конфигуративную точку ($T_{с}, c_{с}$) микростеклования.

Заключение

Таким образом, в визуально-прозрачном однородном растворе кристаллизующегося полимера, как правило, присутствуют НМЧ, которые представляют собой фрагменты наиболее совершенных кристаллитов конденсированного полимера. Параметры надмолекулярных частиц (средние размеры, числовая и массово-объемная концентрации) измеряются методом спектра мутности на колориметре любого типа. В очень разбавленном растворе или при малом содержании НМЧ в растворе параметры НМЧ определяются методом спектра рассеяния света.

Надмолекулярные частицы, остающиеся в растворе сразу после визуального растворения, определяют первый (начальный, исходный) уровень надмолекулярного порядка в растворе. Как правило, массовая концентрация НМЧ очень мала – составляет 10^{-2} – $10^{-3}\%$ от навески полимера, однако этого достаточно для существенного изменения физико-химических, а также эксплуатационно-потребительских свойств такого структурно-сложного раствора полимера. Присутствие НМЧ приводит к часто непреодолимым трудностям при анализе раствора полимера методами, чувствительными к таким частицам: молекулярного рассеяния света, динамического двойного лучепреломления и др.

Как правило, присутствие НМЧ в растворе не сказывается на вязкости разбавленных растворов и, таким образом, на определении предельного числа вязкости. Присутствие НМЧ в растворе совершенно недопустимо для растворов полимеров, применяемых в качестве плазмозамещающих растворов и других растворов лекарственного назначения. С другой стороны, имеются данные об увеличении способности растворов полимеров снижать гидродинамическое сопротивление в турбулентном потоке при наличии в них НМЧ.



Надмолекулярные частицы первого уровня имеют характерную зависимость от общей концентрации полимера, которая отражает морфологические особенности конденсированного полимера, специфику растворителя, условия предварительного набухания и растворения полимера. Как правило, размер НМЧ уменьшается с уменьшением концентрации полимера в растворе.

Для приготовления молекулярного раствора кристаллизующегося полимера, несодержащего НМЧ, следует выбирать условия растворения, соответствующие конфигуративной точке, расположенной левее микроликвидуса. Именно такие условия позволили провести серию экспериментов с молекулярными растворами ПВС для измерения молекулярной массы и второго вириального коэффициента водных растворов ПВС [1–3].

В растворах с первичным уровнем НМП со временем происходит формирование НМЧ второго уровня в широкой области концентраций полимера и температуры раствора, которое имеет характерные черты (особенности) кристаллизации полимера в растворе. В частности, формирование частиц новой фазы происходит при тех же самых условиях, при которых был приготовлен раствор с первичным уровнем НМП (явление отжига), что может служить критерияльным признаком отнесения природы НМЧ к частицам кристаллического типа. Традиционные методы структурно-фазового анализа (рентгенографический, дифференциально-термический и др.) могут оказаться нечувствительными для анализа кристаллической природы НМЧ даже в концентрированном растворе в силу их малой относительной доли от навески полимера и структурного несовершенства.

При длительном хранении кристаллизующегося полимера в обычных условиях в нем происходит процесс кристаллизации. При визуальном растворении увеличиваются размеры НМЧ первого уровня, степень их морфологического совершенства – что ведет к повышению мутности раствора. Возникающие в конденсированном полимере кристаллиты играют роль сшивок, которые затрудняют растворение полимера даже в термодинамически хорошем растворителе. Поэтому долгое хранение кристаллизующегося полимера может привести к полной потере растворимости полимера в обычных для него условиях. Способность к растворению такого полимера можно восстановить прогревом полимера в конфигуративной точке, расположенной выше кривой ликвидуса.

Список литературы

1. Кленин В. И., Кленина О. В., Колчанов В. А., Шварцбург Б. И., Френкель С. Я. Термодинамическая природа метастабильности водных растворов поливинилового спирта // *Высокомолек. соед. А.* 1974. Т. 16, № 10. С. 2351–2359; *Polymer Sci. USSR.* 1974. Vol. 16. P. 2731–2741.
2. Klenin V. J., Klenina O. V., Shvartsburd B. I., Frenkel S. Ya. Thermodynamic nature of supermolecular order in the aqueous solutions of poly (vinyl alcohol) // *J. of Polymer Science* 1974. Symp. № 44. P. 131–140.
3. Кленин В. И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1995. 736 с. [*Klenin V. J. Thermodynamics of systems containing flexible-chain polymers. Elsevier : Amsterdam etc., 1999. 850 p.*].
4. Кленин В. И., Кленина О. В., Галактионов В. В. Исследование надмолекулярных частиц в водных растворах поливинилового спирта // *Высокомолек. соед.* 1966. Т. 8, № 9. С. 1574–1579; *Polymer Sci. USSR.* 1966. Vol. 8. P. 1734–1741.
5. Кленина О. В., Кленин В. И., Френкель С. Я. Формирование и разрушение надмолекулярного порядка в водных растворах поливинилового спирта // *Высокомолек. соед. А.* 1970. Т. 12, № 6. С. 1277–1287; *Polymer Sci. USSR.* 1970. Vol. 12. P. 1448.
6. Колниболотчук Н. К., Кленин В. И., Френкель С. Я. Эффекты гидродинамического поведения водных растворов поливинилового спирта, термообработанных при высокой температуре // *Высокомолек. соед. А.* 1970. Т. 12, № 10. С. 2257–2262; *Polymer Sci. USSR.* 1970. Vol. 12. P. 2558–2564.
7. Кленина О. В., Кленин В. И., Полубаринова Л. И., Френкель С. Я. Формирование надмолекулярного порядка в водных растворах поливинилового спирта как процесс кристаллизации // *Высокомолек. соед. А.* 1972. Т. 14, № 10. С. 2192–2200; *Polymer Sci. USSR.* 1972. Vol. 14. P. 2567–2576.
8. Klenin V. J., Klenina O. V., Kolnibolotchuk N. K., Frenkel S. Ya. Structural levels of supermolecular organization in aqueous solutions of poly (vinyl alcohol) // *J. Polymer Science.* 1973. Symp. № 42. P. 931–942.
9. Kolnibolotchuk N. K., Klenin V. J., Frenkel S. Ya. Formation of supermolecular order in aqueous solutions of poly (vinyl alcohol) in a turbulent flow // *J. Polymer Science.* 1974. Symp. № 44. P. 119–129.
10. Matsumo M., Ohyanagi Y. Viscosity-molecular weight relationships of poly-(vinil acetate) and poly-(vinil alcohol) // *Chem. High Polymers. Japan,* 1960. Vol. 17. P. 191–196.
11. Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та. 1977. 177 с.
12. Кленин В. И., Узун Н. В., Френкель С. Я. Концентрационная зависимость параметров надмолекулярных структур в растворах полимеров // *Высокомолек. соед. Б.* 1973. Т. 15, № 8. С. 601–604.



13. Кленин В. И., Хлебцов Н. Г., Северинов А. В., Лебедева Л. Г. Определение параметров надмолекулярных структур в разбавленных растворах полимеров методом спектра рассеяния // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20, № 9. С. 2136–2141; Polymer Sci. USSR. 1978. Vol. 20. P. 2400–2407.
14. Кленина О. В., Кленин В. И. Влияние условий предварительного набухания поливинилового спирта в воде на надмолекулярный порядок в растворе // Природа студнеобразного состояния полимеров. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1972. С. 26–27.
15. Кленин В. И., Колниболотчук Н. К., Солонина Н. А., Иванюта Ю. Ф., Панина Н. И. Фазовый анализ системы полиэтиленоксид+вода // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29, № 3. С. 636–640; Polymer Sci. 1987. Vol. 29. P. 709–714.
16. Кленин В. И., Колниболотчук Н. К., Солонина Н. А. Формирование частиц новой фазы в разбавленных водных растворах полиэтиленоксида // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30, № 10. С. 2076–2080; Polymer Sci. 1988. Vol. 30. P. 2215–2219.
17. Кленин В. И., Колниболотчук Н. К., Солонина Н. А. Влияние зародышей кристаллизации на формирование частиц в водных растворах полиэтиленоксида // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33, № 6. С. 425–428.
18. Блинас Ю.-Ю. К., Кленин В. И., Шереметева Т. В. Структурообразование в диметилформамиде полиамидоимида с аспарагинимидными звеньями // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 28, № 5. С. 1020–1024; Polymer Sci. USSR. 1976. Vol. 18. P. 1168–1175.

УДК 541.123.6+543.572.3

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СТАБИЛЬНОМ ТЕТРАЭДРЕ LiF–RbI–Rb₂CrO₄–RbF ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Li,Rb||F,I,CrO₄

А. В. Бурчаков, Е. М. Дворянова, И. М. Кондратюк

Самарский государственный технический университет
E-mail: turnik27@yandex.ru

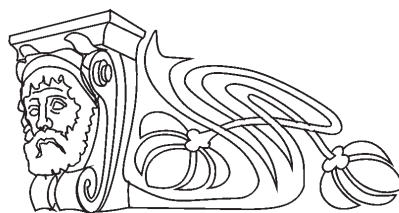
Методом ДТА впервые изучен объединенный стабильный тетраэдр LiF–RbI–Rb₂CrO₄–RbF, который входит в состав четырехкомпонентной взаимной системы Li,Rb||F,I,CrO₄. Соединение LiRbF₂ плавится инконгруэнтно, а соединение Rb₃FCrO₄ внутри системы меняет характер своего плавления с конгруэнтного на инконгруэнтный. Сконструированная в форме концентрационного тетраэдра трехмерная модель фазового комплекса системы позволила разграничить объемы первичной кристаллизации фаз: LiF, RbF, RbI, Rb₂CrO₄, LiRbF₂, Rb₃FCrO₄, а также выявить концентрационную область расслоения жидкостей, расположенную у стороны LiF–RbI.

Ключевые слова: фазовые равновесия, дифференциальный термический анализ, стабильный тетраэдр, многокомпонентные системы, хроматы щелочных металлов, моделирование фазовых превращений, конгруэнтное и инконгруэнтное плавление, расслаивание жидких фаз.

**Phase Equilibria in the Stable Tetrahedron
LiF–RbI–Rb₂CrO₄–RbF of the Quaternary
Reciprocal System Li,Rb||F,I,CrO₄**

A. V. Burchakov, E. M. Dvoryanova, I. M. Kondratyuk

The united stable tetrahedron LiF–RbI–Rb₂CrO₄–RbF was studied for the first time. This system is part of the quaternary reciprocal system Li,Rb||F,I,CrO₄. The compound LiRbF₂ melts incongruently,



but the type of melting of the compound Rb₃FCrO₄ within the quaternary reciprocal system changes from congruent to incongruent. The designed 3D-model has the form of concentrated tetrahedron. It helped to demarcate first crystallizations phase fields: LiF, RbF, RbI, Rb₂CrO₄, LiRbF₂, Rb₃FCrO₄ and determined concentrated field of the liquid compound stratification.

Key words: phase equilibria, differential thermal analysis, stable tetrahedron, multicomponent systems, alkali metal chromate, modeling of phase transformations, congruent and incongruent melting, liquid compound stratification.

Актуальность исследования

Составы на основе галогенидов щелочных металлов используются в качестве расплавляемых электролитов химических источников тока и теплоаккумулирующих материалов. Они представляют интерес в качестве сред для электролитического выделения металлов из расплавов, создания перспективных флюсов для сварки и пайки металлов, сред для синтеза монокристаллов [1–5]. Систематическое изучение многокомпонентных систем из галогенидов щелочных металлов позволяет получить спектр электролитов, необходимых для практического применения и создания новых технологических