

УДК 547.426

## КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ В ВОДНО-ГЛИЦЕРИНОВЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ – ОТОГРЕВЕ

А. Т. Ходько\*

Методами визуального наблюдения макропрепарата, криомикроскопии и сопоставления полученных данных с литературными по электронной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии проведено исследование системы “вода – глицерин” в концентрации 20 и 45 об.%. Показано, что при их охлаждении - отогреве наблюдается критическое состояние, вызываемое фазовым переходом 2-го рода и конденсационный фазовый переход 1-го рода, в результате которых система претерпевает ликвацию и образуется двухфазная аморфная дисперсная система. Признаков кристаллизации в изученных условиях не выявлено. При температуре жидкого азота система представляет собой двухфазное стекло.

**Ключевые слова:** фазовые переходы, ликвация, кристаллизация, критическое состояние, стеклование, дисперсная система.

Исследование фазовых и агрегатных (физических) состояний водных растворов глицерина, широко используемого в качестве криопротектора, представляет значительный теоретический и практический интерес для криобиологии.

Преобладающей точкой зрения на сегодня является представление, что система “вода-глицерин” в замороженном состоянии содержит кристаллическую и аморфную составляющие в различных соотношениях, зависящих от химических составов и режимов охлаждения [10]. Вместе с тем, из данных литературы [22 Т.2 стр.61] известно, что при отсутствии в системе твердых фаз в ней может происходить процесс жидкостного фазового разделения, в результате чего ниже температуры фазового перехода система состоит из двух насыщенных жидких растворов, несмешивающихся между собой. Этот процесс, как и кристаллизация, сопровождается выделением тепла вследствие понижения свободной энергии системы [24 Т.3 стб.703]. При дальнейшем охлаждении одна из образовавшихся жидких фаз, согласно правилу фаз Гиббса, может закристаллизоваться и в этом случае такое трехфазное равновесие конденсированных фаз называется монотектическим; оно по своей природе аналогично эвтектическому. Однако, на практике зачастую система не претерпевает кристаллизации, оставаясь аморфной [15]. При дальнейшем охлаждении такая система, в конечном счете, образует двухфазное стеклообразное тело [1,21].

Для получения информации о фазовых и агрегатных состояниях водно-глицериновых растворов использовали визуальное наблюдение и световую микроскопию. Микроскопию проводили на конфокальном микроскопе LSM-510 META (“Carl Zeiss”) в оптическом режиме на отогреве системы сквозь прозрачные стенки пакета.

Полученные результаты сопоставляли с литературными данными по термическому анализу и электронной микроскопии водно-глицериновых систем.

Для приготовления растворов использовали глицерин (ДСТУ 4544: 2006), очищенный в отделе криопротекторов ИПКиК НАН Украины, и бидистиллированную воду. Концентрации растворов составляли 20 и 45 (об.%).

Образцы растворов объемом 1,5 см<sup>3</sup> помещались в пакеты из полиимидно-фторопластовой пленки (ТУ 6-19-226-89) размером 36×70 мм и герметизировались методом сварки [3].

Охлаждение изучаемых образцов осуществляли путем прямого погружения в жидкий азот и в его парах.

Целью настоящей работы являлось установление природы фазовых переходов, фазовых и физических состояний в водно-глицериновых растворах 20 и 45 процентной объемной концентрации при охлаждении-отогреве в диапазоне температур от комнатной до температуры жидкого азота.

\* *Институт проблем криобиологии и криомедицины НАН Украины, г. Харьков*

При прямом погружении в жидкий азот 20% раствора глицерина наблюдалось образование твердого непрозрачного продукта молочно-белого цвета. При отогреве он постепенно переходил в пластичное (определяемое на ощупь) и далее в жидкое состояние, приобретая первоначальный прозрачный вид.

Замороженный раствор глицерина 45% концентрации образовывал в данных условиях прозрачный твердый продукт, в котором наблюдалась выраженная сеть трещин. При нагревании на воздухе при комнатной температуре визуально наблюдался процесс, по внешнему виду напоминающий каплю, сбегаящуюся от периферии к центру и который, вероятно, связан с изменением показателя преломления. После этого исчезала сеть трещин, что указывает на возобновление в системе трансляционной молекулярной подвижности, т.е. переход стеклоподобной структуры в переохлажденную жидкость. В последующем, также от периферии к центру, началось интенсивное помутнение системы, занимавшее 1-1,5 мин. В итоге образовывалось молочно-белое пластичное тело, которое при дальнейшем отогреве разжижалось, сохраняя белый цвет при отсутствии прозрачности, и далее быстро возвращаясь к исходному прозрачному виду.

При микроскопии на отогреве замороженных образцов обеих концентраций отчетливо видна двухфазность системы, в которой дисперсная фаза имеет вид искаженных капель (рис. 1а, 2б). В процессе нагрева на воздухе замороженной системы 45% концентрации наблюдается потемнение поля зрения с образованием хорошо различимых черных округлых образований (рис. 2а, стрелка а), одновременное их появление во всем поле зрения говорит о кооперативном характере наблюдаемого явления [18 Т.2 С.457].

Наряду с черными образованиями на рис. 1б (стрелка а), наблюдаются волны на поверхности капель жидкости (стрелка б).

На рис. 1а обращают на себя внимание не только сосредоточенные в зоне II черные участки в дисперсной фазе, формы которых близки к округлым (стрелка а), но и новообразования в зоне I в виде светлых, округлых, меньших размеров, чем черные, внешне похожие на поры (стрелка б). На рис. 1в хорошо просматривается согласованность структурно-фазовых границ (стрелка а), что в сочетании с отсутствием морфологически четких углов, ребер и сглаженностью контуров частиц дисперсной фазы говорит не в пользу их кристаллической природы.

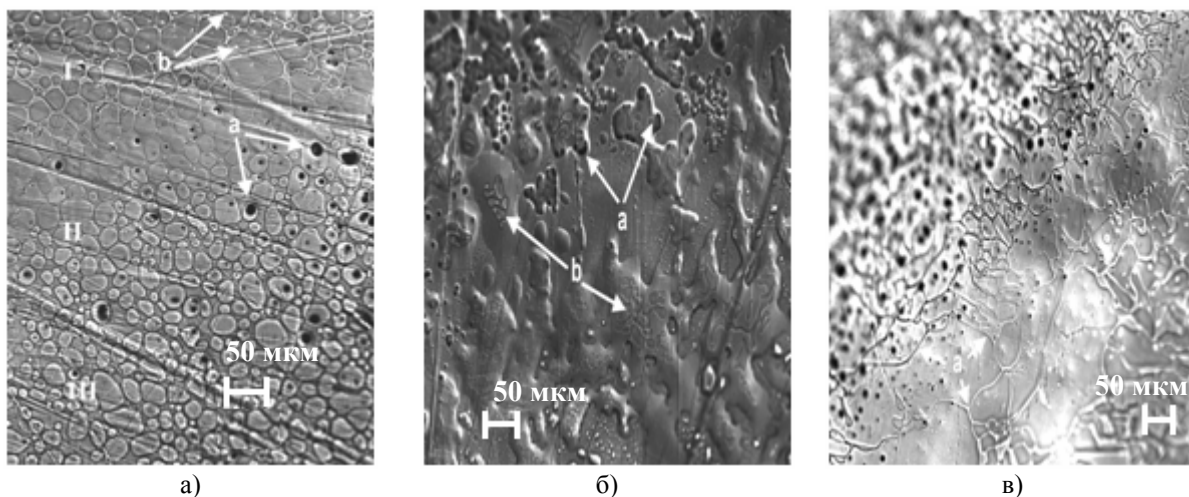


Рис. 1. Морфология 20% раствора глицерина при отогреве.

При просмотре в динамике отогрева образца 45% концентрации наблюдалось образование в системе капель и их последующее слияние – коалесценция. Этот процесс сопровождался появлением и исчезновением по мере слияния капель темных участков. Черные округлые образования на рис. 2а (стрелка а) это укрупнившиеся путем слияния капли - проявление начальной стадии процесса коалесценции – флокуляции [19].

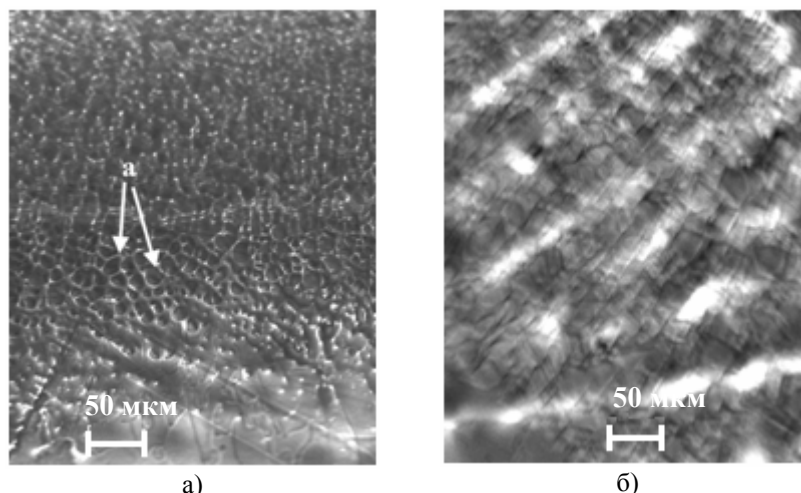


Рис. 2. Морфология 45% раствора глицерина при отогреве.

Описанные явления характерны для системы, находящейся в окрестности критического состояния, т.е. такого состояния при котором в двухфазной системе сосуществующие фазы становятся тождественными по всем своим свойствам. За пределами этого состояния сосуществование фаз невозможно, границы исчезают, и система становится однофазной (гомогенной). На фазовой диаграмме критическим состояниям отвечают окрестности экстремума купола фазового разделения при конкретном значении критической температуры смешения (растворения). Критическое состояние это предельный случай двухфазного равновесия и наблюдается только при равновесии изотропных фаз [22 Т.3 стб.1074] и, следовательно, оно невозможно в системе жидкость-кристалл. Вблизи критического состояния значение межфазного натяжения стремится к нулю, поэтому в этих условиях могут скачкообразно образовываться системы, состоящие из множества капель (эмульсии, пены). Такие системы образуются самопроизвольно и являются термодинамически стабильными в узком интервале значений варьируемых параметров [8,22]. Критические явления в данной системе сопровождают фазовый переход I рода, природа которого подтверждается наличием пика поглощения тепла при отогреве системы на ДСК термограмме водно – глицеринового раствора рис.3 (кривая е, стрелка 4) [10]. При этом нужно учитывать, что само критическое состояние вызывается особым видом фазового перехода II рода – переходом температуры системы через критическую точку раствора, который не имеет собственного теплового эффекта, происходит непрерывно и сопровождается аномальным возрастанием флуктуационных явлений [18 Т.5 С. 272].

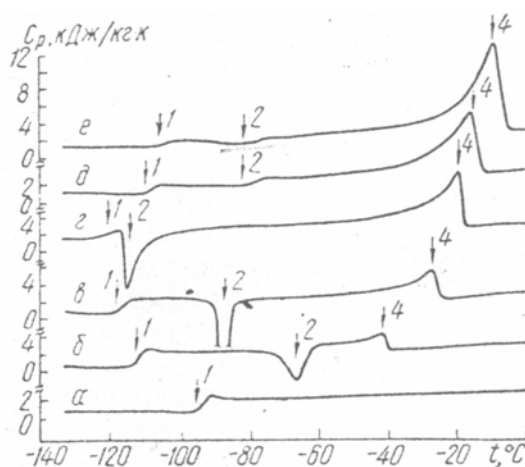


Рис. 3. Калориметрическая запись теплоглощения при отогреве водно-глицериновых растворов различных концентраций (в массовых долях):  
 а – 0,912; б – 0,633; в – 0,563; г – 0,508; д – 0,392; е – 0,301 глицерина [10].

Таким образом, можно предположить, что в данной системе имеет место сопровождаемый критическими явлениями, конденсационный фазовый переход I рода, приводящий к образованию микрокапельных агрегатов [11]. Иными словами процесс жидкостного фазового разделения реализуется в результате сочетания последовательно происходящих в растворе фазовых переходов II и I рода.

Теплота фазового перехода в этом случае обусловлена изменением поверхностной энергии, связанной с укрупнением частиц дисперсной фазы.

Необходимо отметить, что на сегодняшний день нет единого термина для обозначения процессов жидкостного фазового разделения. В технологии стекла его принято обозначать термином – ливкация, и условно делить на две стадии - химического распада и жидкостной перекоденсации [1]. Вероятно, целесообразно придерживаться этого термина и когда речь будет идти о криоконсервировании, поскольку при азотной температуре, как будет показано выше, изученные системы стеклообразны. Критическое состояние наблюдается во время первой стадии, когда в системе происходит появление новой фазы, а вторая соответствует конденсационному фазовому переходу I рода, ведущего к укрупнению частиц новообразованной фазы.

Черные пятна в вогнутых участках дисперсной фазы на рис.1а можно объяснить образованием тонких жидких черных пленок в результате сближения противоположных стенок частиц дисперсной фазы, вызванной адаптацией площади фазовой поверхности к изменяющемуся объему. При этом происходит самопроизвольный массоперенос вещества с фазовой поверхности в ее объем [7]. При нагреве двухфазной системы, по мере приближения температуры к значению верхней критической температуры смешения (растворения), величины удельных объемов сосуществующих фаз будут сближаться и по достижении которой станут, тождественны [14]. Ясно, что в этом случае объем более плотной фазы, которой в данном случае является дисперсионная среда, будет возрастать, что визуальнo трудно зафиксировать. Напротив, объем дисперсной фазы будет уменьшаться, что вызовет деформацию ее фазовой поверхности в основном в виде появления вогнутых округлых участков, которые хорошо заметны при криомикроскопии.

Тонкие жидкие черные пленки в них, вероятно, образуются по механизму крейзинга в адсорбционноактивных средах (ААС), который является одним из проявлений эффекта Ребиндера. Крейзинг – один из видов пластической деформации полимеров, особенностью которого есть появление высокоориентированных фибриллярных структур, имеющих нанометрическую размерность. Образование таких структур может визуальнo свидетельствовать о межмолекулярной ассоциации в системе. Прорыв этих пленок приводит к образованию поры (рис.1) с последующим самопроизвольным стягиванием ее краев (залечиванием) [ 5, 6, 7].

На этом же снимке заметно увеличение линейных размеров частиц от зоны III к зоне I, что можно объяснить температурным градиентом в системе. В зоне I температура ближе к значению критической температуры смешения, чем в зонах II, III и, следовательно, межфазное натяжение меньше, что и приводит к расплыванию капель эмульсии под действием силы земного притяжения или Архимедовой силы, прижимающей их к верхней стенке контейнера при всплытии (обратная седиментация), что и имеет место в данном случае. Более темные контуры частиц дисперсной фазы в зонах II и III по сравнению с зоной I, вероятно, связаны с наличием в системе межфазного слоя [7] и изменениями в нем при повышении температуры.

Темные пятна на рис. 1 б, образующиеся при коалесценции (стрелка а), это, вероятно, тонкие, черного цвета пленки дисперсионной среды между частицами дисперсной фазы, называемыми каналами Гиббса-Плато [23]. Конгруэнтность контуров частиц в эмульсии на рис.1в (стрелка а) это также следствие низкого межфазного натяжения.

При просмотре последовательного ряда микрофотографий процесса отогрева 45% водного раствора глицерина было замечено двукратное потемнение поля зрения при наблюдении в проходящем свете. Это можно объяснить явлением критической опалесценции, при которой резко возрастает интенсивность молекулярного светорассеяния, когда возникают сильные флуктуации концентрации вблизи критического состояния [23]. Индикатриса (диаграмма направленности) светорассеяния при этих условиях указывает на практически полное отражение света в сторону его источника [18 Т.2 С.526]. Этим же явлением объясняется видимый черный цвет капель в нижней части рис. 2а где температура ближе по значению к критической, чем в верхней. При наблюдении процесса в отраженном свете они будут, наоборот, казаться очень свет-

лыми. Соответственно, отмечается разновременность наступления критической опалесценции у каждой из фаз в исследованном образце, что связано с различием их химического состава по концентрации.

Наблюдаемые волны на поверхности одной из фаз рис. 1б (стрелка б) обусловлены процессом растекания вещества одной фазы по поверхности другой по мере приближения температуры системы к значению критической температуры смешения (растворения), при которой фазовая несмешиваемость исчезает и система становится гомогенной.

В биологических объектах имеются прямые аналоги наблюдаемым процессам. Описанное потемнение клеток при охлаждении в [16], вероятнее всего, обусловлено теми же причинами, так как протоплазма клеток представляет собой студнеобразный водный раствор полимера [15], и указывает на процессы жидкостного фазового разделения (ликвации) внутри клеток. Они, наверняка, вносят свой вклад в криоповреждения, но по опыту криоконсервирования - во многих случаях не летальны.

Из [10] рис.3 известно, что на ДСК-термограмме отогрева системы “вода-глицерин” имеется только один пик теплопоглощения. Эти данные свидетельствуют, что в исследованных системах есть только один тип фазового перехода I рода. Сопоставляя это с вышесказанным, можно прийти к заключению, что этим фазовым переходом является жидкостное фазовое разделение - ликвация. В случае если бы в системе происходила бы еще и кристаллизация, что термодинамически возможно, то на термограмме отогрева наблюдались бы два пика поглощения тепла.

Эволюция описанных систем по мере охлаждения путем прямого погружения в жидкий азот происходит в следующей последовательности: для 20% раствора глицерина: истинный раствор → дисперсная система с непрерывной фазой, называемой коацерват (при спинодальном механизме ликвации) [15] → двухфазный студень (гель) → двухфазное стеклообразное тело. При отогреве: упруго-хрупкое непрозрачное стеклообразное тело постепенно превращается в пластичный студень, непрерывная фаза распадается, образуя свободнодисперсную систему - эмульсию, которая при достижении системой верхней критической температуры смешения (растворения) проходит через критическое состояние, вновь становится однофазным истинным раствором [19]. В коллоидной химии процесс образования свободнодисперсной системы из геля обозначается термином – пептизация [20]. Он проявляется в зоне I на рис.1а в виде появления промежутков между частицами дисперсной фазы, которых нет в зонах II и III, где частицы находятся в коагуляционном контакте. Это обуславливает свойства гелей как твердообразных тел [22], а также имеет место в высококонцентрированных спумоидных (пенообразных) эмульсиях [8], как в данном случае. Для 45% раствора глицерина при охлаждении: истинный раствор → прозрачное стеклообразное тело. При отогреве: прозрачное стеклообразное тело → переохлажденная прозрачная жидкость → концентрированная эмульсия (вследствие возобновляющейся жидкостной переконденсации) [1] → критическая эмульсия → истинный раствор.

Образование из 45% раствора при быстром охлаждении прозрачного стеклообразного тела можно объяснить малыми размерами частиц дисперсной фазы образующихся при охлаждении. При отогреве размеры этих частиц увеличиваются в результате стремления системы к понижению поверхностной энергии, реализуемой путем коагуляции, что визуально определяется по помутнению системы, которое проявляется даже при высоких скоростях отогрева в кипящей воде. В таком случае теплота конденсационного фазового перехода выделяется в основном после возобновления трансляционной молекулярной подвижности при отогреве (рис.3, кривая г, стрелка 2). Результаты электронной микроскопии водно – глицериновых растворов при охлаждении путем прямого погружения в жидкий азот подтверждают двухфазность системы еще на этапе охлаждения [10]. При охлаждении этой же системы над зеркалом азота помутнение происходит уже на этапе охлаждения, так как благоприятны условия для роста частиц дисперсной фазы, что приводит к более значительному светорассеянию и светоотражению.

При отогреве замороженных систем “вода-глицерин” изученных концентраций отмечается всплытие твердой фазы, что указывает на уменьшение плотности ее при замерзании. При смешении воды и глицерина происходит уменьшение объема образовавшегося раствора по сравнению с суммарным объемом исходных компонентов – контракция [22 Т.1 стб.1145]. Ликвация это процесс противоположный смешению [4] и, соответственно, идущий с увеличением объема системы.

На рис. 2б отмечено образование так называемых “графических форм”, когда частицы дисперсной фазы образуют слои внешне напоминающие кирпичную кладку, т.е. в системе имеется определенный макроскопический дальний порядок [13]. С точки зрения структурообразования в дисперсных системах она представляет собой образованную по коагуляционному механизму высококонцентрированную (гелеобразную) лиофильную эмульсию [8]. Такие образования рассматривают как периодические коллоидные структуры второго типа [18,9], обладающие квазикристаллическими свойствами. При рентгеноструктурном анализе они наряду с аморфным гало образуют на рентгенограмме кольца [12,17]. Образующие такую эмульсию капли изометричны т.е. имеют неправильную форму, что облегчает образование коагуляционных контактов между частицами дисперсной фазы [18].

По результатам анализа наблюдений и сопоставления их с данными литературы сделаны следующие выводы:

1. В исследованных образцах водно–глицериновых растворов при охлаждении-отогреве в описанных режимах имеет место последовательное сочетание фазовых переходов II и I рода, в результате чего система претерпевает ликвацию и образуется двухфазная жидкостная дисперсная система.

2. Признаков кристаллизации индивидуальных компонентов и раствора в исследованных системах при охлаждении до температуры жидкого азота не выявлено.

3. Во всем температурном диапазоне – от комнатной до температуры жидкого азота система “наследует” структуру соответствующих водно – глицериновых растворов, сохраняя жидкое фазовое состояние.

4. Образующееся стеклообразное тело является двухфазным за счет термофиксации продуктов ликвации в системе “ вода – глицерин ”, его плотность меньше плотности жидкости, из которой он образован.

5. Замороженная система может обладать объемной упорядоченностью в пределах аморфного состояния, которая присуща некоторым типам высококонцентрированных дисперсных систем.

Автор выражает благодарность к.б.н. Миксону К.Б. за полезные советы.

### Литература

1. Андреев И.С. и др. Явления ликвации в стеклах. – Л.: Наука, 1974. 220с.
2. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. – М.: Наука. Гл. ред. физ. мат. лит., 1987. –272 с.
3. Богданчикова О.А., Киреев В.А., Ходько А.Т., Компаниец А.М. Эффективность криоконсервантов на основе комбинаций криопротекторов при различных режимах замораживания //Пробл. криобиологии. –2010. –т.20, №4–С. 443–451.
4. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. Часть 2– М.: Мир,1988–336с.
5. Волынский А.Л. Эффект Ребиндера в полимерах //Природа. –2006. – № 11. – С. 11 – 18.
6. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 232с. – ISBN 5 – 9221 – 0600 -7.
7. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Залечивание межфазной поверхности в полимерных системах //Высокомолекулярные соединения, Серия А, 2009, том 51, №10, С. 1783 – 1816.
8. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия. – СПб.: Издательство “Лань”, 2004. –336 с.
9. Ефремов И.Ф. Периодические коллоидные структуры. – Л.: Химия, 1971. –192с.
10. Зинченко А.В., Манк В.В., Овчаренко Ф.Д. и др. Строение и фазовые состояния водно-глицериновых растворов //Доклады АН УССР – сер. Б. – 1982. –№8. –с.38–42.
11. Иванов А.О., Новик Е.В. Фазовое расслоение ферроколлоидов. Роль Ван – Дер – Ваальсового взаимодействия//Коллоидный журнал. –2007. – т. 69, № 3. – С. 332 – 341.
12. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. Государственное издательство технико-теоретической литературы// Москва 1952 Ленинград 588с.
13. Китайгородский А.И. Порядок и беспорядок в мире атомов. – М.: Наука, 1977. –176 с.
14. Ландау Л.Д. Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1. – М: Наука, 1976. – 584 с.

15. Папков С.П. Равновесие фаз в системе полимер-растворитель. – М.: Химия, 1981. – 272с.
16. Розанов Л.Ф., Высеканцев И.П., Петренко Т.Ф. и др. Чувствительность клеток переви- ваемой клеточной линии СПЭВ и грибов *Candida albicans* к процессам вне- и внутри- клеточной кристаллизации //Пробл. криобиологии. – 2004. – №3. –с. 18-25.
17. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – М.: Химия, 1968. – 536с.
18. Физическая энциклопедия. Научное издательство “Большая российская энциклопе- дия”. – М. 1994.
19. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Учеб. Для вузов. – Л.: Химия, 1984. –368 с.
20. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. – М.: Химия, 1988. – 464с.
21. Химическая технология стекла и ситаллов. Под ред. д.т.н. проф. Павлушкина Н.М. – М.: Стройиздат. 1983. 432с.
22. Химическая энциклопедия. Научное издательство “Большая российская энциклопе- дия”– М. 1995.
23. Щукин Е.Д. Коллоидная химия. Учебн. для университетов и химико-технолог. Вузов. – М.: Высш. Шк.,2004. – 445с.
24. Энциклопедия полимеров М., “Советская энциклопедия”, 1972.

### References

1. Andreev I.S. i dr. Yavleniya likvacii v steklah. - L.: Nauka, 1974. 220s.
2. Anisimov M.A. Kriticheskie yavleniya v jidkostyah i jidkih kristallah. - M.: Nauka. Gl. red. fiz. mat. lit., 1987. -272 s.
3. Bogdanchikova O.A., Kireev V.A., Hod'ko A.T., Kompaniec A.M. Effektivnost' kriokonser- vantov na osnove kombinaciy krioprotektorov pri razlichnyh rejimah zamorajivaniya //Probl. kriobiologii. -2010. -t.20, №4-S. 443-451.
4. Vest A. Himiya tverdogo tela. Teoriya i prilozheniya. Chast' 2- M.: Mir,1988-336с.
5. Volynskiy A.L. E`ffekt Rebindera v polimerah //Priroda. -2006. - № 11. - S. 11 -.
6. Volynskiy A.L., Bakeev N.F. Strukturnaya samoorganizaciya amorfny'h polimerov. - M.: FIZMATLIT, 2005. - 232s. - ISBN 5 - 9221 - 0600 -7.
7. Volynskiy A.L., Bakeev N.F. Zalechivanie meifaznoy poverhnosti v polimernyh sistemah //Vy'sokomolekulyarny'e soedineniya, Seriya A, 2009, tom 51, №10, S. 1783 - 1816.
8. Gel'fman M.I., Kovalevich O.V., Yustratov V.P. Kolloidnaya himiya. - SPb.: Izdatel'stvo «Lan'», 2004. -336 s.
9. Efremov I.F. Periodicheskie kolloidny'e struktury'. - L.: Himiya, 1971. -192s.
10. Zinchenko A.V., Mank V.V., Ovcharenko F.D. i dr. Stroenie i fazovy'e sostoyaniya vodno- glicerinovyy'h rastvorov //Doklady' AN USSR - ser. B. - 1982. -№8. -s.38-42.
11. Ivanov A.O., Novik E.V. Fazovoe rassloenie ferrokolloidov. Rol' Van - Der - Vaal'sovogo vzaimodeystviya//Kolloidny'y jurnal. -2007. - t. 69, № 3. - S. 332 - 341.
12. Kitaygorodskiy A.I. Rentgenostrukturny'y analiz melkokristallicheskih i amorfny'h tel. Gosu- darstvennoe izdatel'stvo tehniko-teoreticheskoy literatury// Moskva 1952 Leningrad 588s.
13. Kitaygorodskiy A.I. Poryadok i besporyadok v mire atomov. - M.: Nauka, 1977. -176 s.
14. Landau L.D. Lifshic E.M. Statisticheskaya fizika. CHast' 1. - M: Nauka, 1976. - 584 s.
15. Papkov S.P. Ravnovesie faz v sisteme polimer-rastvoritel'. - M.: Himiya, 1981. - 272s.
16. Rozanov L.F., Vysekancev I.P., Petrenko T.F. i dr. Chuvstvitel'nost' kletok perevivaemoy kle- tochnoy linii SPE`V i gribov *Candida albicans* k processam вне- i vnukrikletochnoy kristalli- zacii //Probl. kriobiologii. - 2004. - №3. -s. 18-25.
17. Tager A.A. Fiziko-himiya polimerov. - M.: Himiya, 1968. - 536s.
18. Fizicheskaya enciklopediya. Nauchnoe izdatel'stvo «Bol'shaya rossiyskaya e`nciklopediya».- M. 1994.
19. Fridrihsberg D.A. Kurs kolloidnoy himii. Ucheb. Dlya vuzov. - L.: Himiya, 1984. -368 s.
20. Frolov YU.G. Kurs kolloidnoy himii. Poverhnostnyye yavleniya i dispersnyye sistemy. Ucheb- nik dlya vuzov. - M.: Himiya, 1988. - 464s.
21. Himicheskaya tehnologiya stekla i sitallov. Pod red. d.t.n. prof. Pavlushkina N.M. - M.: Stroy- izdat. 1983. 432s.
22. Himicheskaya enciklopediya. Nauchnoe izdatel'stvo «Bol'shaya rossiyskaya e`nciklopediya».- M. 1995.

23. Sch'ukin E.D. Kolloidnaya himiya. Uchebn. dlya universitetov i himiko-tehnolog. Vuzov. - M.: Vyssh. SHk., 2004. - 445s.
24. Enciklopediya polimerov M., «Sovetskaya enciklopediya», 1972.

*Поступила в редакцию 25 июня 2012 г.*

О. Т. Ходько. Критичні явища, фазові переходи та фізичні стани водно-гліцеринових розчинів при охолодженні – відігріві.

Метами візуального спостереження макропрепарата, криомікроскопії та порівняння отриманих даних з літературними по електронній мікроскопії та диференціальної скануючої калориметрії проведено дослідження системи "вода – гліцерин" з концентрацією гліцерину 20 та 45 об.%. Показано, що при їх охолодженні – нагріванні спостерігається критичний стан, який викликаний фазовим переходом 2-го роду та конденсаційний фазовий перехід 1-го роду, у наслідок чого у системі відбувається ліквідація і утворюється двофазна аморфна дисперсна система. Ознак кристалізації у досліджених умовах не виявлено. При температурі рідкого азоту система є двофазним склом.

**Ключові слова:** фазові переходи, ліквідація, кристалізація, критичний стан, склування, дисперсна система.

A. T. Khod'ko. Critical phenomena, phase transitions and physical states of water-glycerol solutions during cooling – warming.

The 20 and 45 vol.% "water - glycerol" system was studied by visual observation of macrospecimens and cryomicroscopy and results obtained were compared with the literature data obtained by electron microscopy and differential scanning calorimetry. It has been shown that the cooling - warming leads to the critical state due to a second order phase transition and a first order condensation phase transition. As a result the system undergoes a phase separation and becomes a two-phase amorphous dispersed system. No crystallization was observed. At the temperature of liquid nitrogen the system represents a two-phase glass.

**Key words:** phase transitions, phase separation, crystallization, the critical state, glass transition, dispersed system.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).