

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ГЕЛЕОБРАЗОВАНИИ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ И О СТРОЕНИИ ГЕЛЕЙ

Ю. С. Липатов и Н. Ф. Прошлякова

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	517
2. Общее определение понятия гелеобразования и геля и основные условия гелеобразования	517
3. Термодинамическое рассмотрение гелеобразования	521
4. Механизм процессов гелеобразования	524
5. Упорядоченность в расположении макромолекул в гелях	525
6. Связь между структурой и механическими свойствами гелей	528
7. Заключение	530

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема гелеобразования в растворах полимеров представляет большой теоретический и практический интерес. Практическое значение изучения гелеобразования обусловлено тем, что в ряде отраслей промышленности получение гелей с определенными физико-химическими свойствами является необходимым (например, в пищевой, мыловаренной, лакокрасочной и прочих отраслях промышленности); а в ряде случаев образование гелей, наоборот, является нежелательным явлением, которое необходимо предотвратить (в производстве химических волокон, kleев, растворов дубителей и пр.). Полимерные гели интересны также с теоретической точки зрения, так как они являются разновидностью пространственных структур, обладающих многими свойствами твердого тела при незначительном содержании в геле твердого вещества.

Несмотря на большое число работ, посвященных изучению гелеобразования^{1, 2, 3}, ряд проблем остается еще не вполне выясненным; сюда, в частности, относятся вопросы о механизме гелеобразования, природе связей, равновесном состоянии гелей и пр. Целью настоящей статьи является рассмотрение основных современных представлений о процессах гелеобразования в растворах полимеров. Мы ограничимся рассмотрением гелей, получаемых в результате застудневания растворов, не рассматривая специально гелей, получаемых в результате набухания полимера в том или ином растворителе.

2. ОБЩЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЯ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ И ГЕЛЯ И ОСНОВНЫЕ УСЛОВИЯ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ

Под явлением гелеобразования понимается зависящий от природы полимера и растворителя и температуры процесс непрерывного увеличения вязкости раствора полимера во времени, сопровождающийся непрерывным нарастанием эластических свойств и приводящий к затвердеванию всей системы в однородную нетекущую массу — студень, или гель.

Если определение процесса гелеобразования, или застудневания, можно дать достаточно легко, положив в основу феноменологию процесса, то определение понятия «гель» представляет значительно большие трудности. Еще в 1926 г. Ллойд⁴ начал свою работу по гелям словами:

«Коллоидное состояние — гель — это такое состояние, которое легче наблюдать, чем определить». В самом общем виде гель можно определить как дисперсную систему, состоящую из двух компонентов: полимера и растворителя, равномерно распределенных в объеме, и проявляющую механические свойства твердых тел.

Полимерные гели могут быть получены как путем застудневания растворов, так и при набухании полимера в растворителе в случае его ограниченной растворимости. Согласно современным представлениям, общим условием гелеобразования является ограниченная растворимость полимера в данном растворителе. В работах Каргина, Папкова и Роговина⁵ была показана применимость к растворам полимеров правила фаз и установлено, что образование гелей связано с расслаиванием системы на две фазы в случае ограниченной растворимости полимера в данном растворителе. Следовательно, условие ограниченной растворимости является необходимым условием гелеобразования. Это необходимое условие — частичное понижение растворимости полимера, или, вернее, его функциональных групп в данном растворителе⁶ — может быть достигнуто либо изменением температуры, либо изменением природы растворителя при данной температуре, либо введением в раствор специфических добавок. Таким образом, первой стадией гелеобразования является пересыщение раствора в отношении определенных функциональных групп полимерной цепочки. В случае пересыщения растворов низкомолекулярных веществ обычно наступает быстрое разделение системы на две фазы. Особенностью растворов полимеров является то, что при определенных условиях в результате потери растворимости и пересыщения, разделения системы на две фазы не происходит. Здесь применимо определение геля как системы с незавершенным расслоением, данное Папковым⁷. То, что потеря растворимости не приводит к расслоению, связывают с выделением полимера из раствора в микрообъемах⁸, причем молекулы полимера определенным образом связываются друг с другом. Мы считаем, что такое незавершенное расслоение происходит в тех случаях, когда в состав полимерной молекулы входят группы различной химической природы, главным образом полярные и неполярные группы. В этом случае различие парциальной растворимости⁹ этих групп при определенном соотношении между ними приводит к тому, что одна часть молекулы как бы находится в растворенном состоянии, а другая — стремится выделиться из раствора.

Очевидно, именно этим обстоятельством объясняется тот факт, что почти все известные гели (желатины, агара, поливинилового спирта, нитроцеллюлозы и др.) образованы молекулами, состоящими из различных по своей химической природе групп.

Представления о том, что образование межмолекулярных связей в растворах полимеров при гелеобразовании происходит за счет взаимодействия друг с другом групп полимера, плохо растворимых в данном растворителе, развиваются в работах Липатова^{8,9}, Бреслера¹⁰, Моравеца¹¹ и могут считаться вполне доказанными. Эти представления вытекают также из уже цитированной работы Каргина, Папкова и Роговина⁵.

Специфическое влияние растворимости полимера на способность раствора к застудневанию проявляется и в том, что гелеобразование может наблюдаться как при понижении, так и при повышении температуры. Так, если классический пример полимерных гелей — гели желатины — образуются при понижении температуры раствора, то для растворов нитроцеллюлозы в этаноле, где растворяющая способность быстро уменьшается с ростом температуры, гелеобразование происходит при нагревании¹². В соответствии с работами Каргина, Папкова и Роговина⁵ можно сказать, что если растворимость с понижением температуры уменьшается, то и гелеобразование происходит при понижении темпе-

ратуры, и наоборот. Если в растворах ацетата целлюлозы в дибутилкарбонолбензофосфате, где растворимость при нагревании падает, гелеобразование происходит при нагревании, то в растворах ацетата целлюлозы, содержащей некоторое количество пропионатных групп, в том же растворителе температурный коэффициент растворимости положителен и гелеобразование происходит при охлаждении¹³.

Однако одного снижения растворимости полимера недостаточно для того, чтобы наступило гелеобразование. Другим важным условием гелеобразования является достижение определенной концентрации раствора, характерной для каждой данной системы полимер — растворитель. Существование критической концентрации связано с тем, что гелеобразование осуществляется при достижении определенного соотношения между числом возникающих при понижении растворимости внутри- и межмолекулярных связей. Известно, что в разбавленных растворах вероятность образования внутримолекулярных связей не зависит от концентрации раствора, в то время как число межмолекулярных связей резко возрастает с ростом концентрации. Таким образом, критическая концентрация, при которой начинается гелеобразование, соответствует началу преимущественного образования при понижении растворимости межмолекулярных связей. Эта концентрация была приблизительно подсчитана Ферри² для растворов желатины в предположении, что пространственная структура геля представляет собой сетку, образованную путем соединения концов макромолекул между собою. Несмотря на заведомую приближенность такого рассмотрения, найденное Ферри значение критической концентрации, равное 1%, соответствует фактической концентрации растворов желатины, при которой возможно гелеобразование.

Выше мы рассматривали в качестве основной причины гелеобразования снижение растворимости полимера в данном растворителе. Гелеобразование может быть, однако, вызвано также и введением в растворы полимеров некоторых добавок. Эти вопросы были подробно выяснены в работах Зубова и Каргина^{14, 15, 16}. При наличии добавок соединений многовалентных элементов гелеобразование бывает чаще всего обусловлено образованием связей между молекулами полимера, находящимися в растворе, за счет химической реакции между добавкой и какими-либо функциональными группами полимера (например, желатина в присутствии квасцов¹⁷, сополимеры метакриловой кислоты и метилметакрилата в присутствии солей двухвалентных металлов¹⁸ и др.). При наличии прочных химических связей гелеобразование приводит к необратимым изменениям системы. Такие системы путем изменения температуры уже не могут быть переведены в раствор. При введении добавок соединений одновалентных элементов возможность образования химических связей исключена. За счет молекул добавок могут образовываться только обычного типа межмолекулярные связи, что было показано в работе¹⁸.

Изменение растворимости полимера может быть легко достигнуто при введении в растворы небольших количеств нерастворителей, ухудшающих растворяющую способность растворителя. Такие добавки также могут приводить к гелеобразованию. Например, введение лишь 2% воды в растворы полиакрилонитрила в диметилформамиде приводит к застудневанию уже при комнатной температуре, в то время как в отсутствие воды эти растворы застудневают только при температурах ниже 2°¹⁹.

Исходя из общего условия гелеобразования, — частичной потери растворимости, — легко объяснить и влияние полидисперсности полимера на характер гелеобразования его растворов. Полидисперсность определяет различие растворимости отдельных фракций полимера в данном растворителе, несмотря на их одинаковый химический состав. Поскольку в образовании пространственной структуры геля могут принимать участие молекулы различных молекулярных весов, то, очевидно, что легко рас-

творимые фракции будут затруднять процесс гелеобразования. Эти вопросы были подробно рассмотрены в работах Липатова (см. например⁹ и Зубова¹⁶). Так, было показано⁹, что застудневание концентрированного раствора ацетилцеллюлозы происходит за 24 часа, в то время как раствор ацетилцеллюлозы, освобожденной от легко растворимых фракций, очень быстро образует гель. Аналогичная картина наблюдается и в растворах желатины¹⁶.

Наконец, следует отметить влияние на процессы гелеобразования и самой структуры макромолекулы. Как будет показано ниже, в ходе гелеобразования наблюдается возникновение вторичных структур из упорядоченно расположенных друг относительно друга молекул. Уолкер²⁰ отмечает, что способность полимера к гелеобразованию в растворе связана с его способностью к кристаллизации. Если при изменении растворимости полимера в растворителе происходит слишком большое упорядочивание в расположении молекул, то происходит выделение осадка, а не образование геля. Этим объясняется, например, тот факт, что образующиеся при охлаждении растворов полиэтилена студни²¹ имеют характер, резко отличный от обычных студней, например, желатины. Снижение степени упорядочивания в расположении взаимодействующих групп вдоль цепи приводит к снижению упорядочивания молекул друг относительно друга и снижает тенденцию к выпадению осадка, способствуя гелеобразованию. Однако некоторая упорядоченность во взаимном расположении молекул даже необходима, так как она способствует образованию в растворе вторичных структур, которое предшествует гелеобразованию. Структура макромолекулы определяет способность к гелеобразованию также и потому, что последняя зависит от гибкости макромолекулы. Конформация полимерной цепи в растворе зависит от гибкости цепи и от ее взаимодействия с растворителем. В случае гибких молекул вязкость разбавленных растворов в термодинамически плохом растворителе будет ниже, а вязкость концентрированных растворов — выше, чем в хорошем растворителе²². Для жестких молекул, согласно Тагер²², вязкость растворов в хорошем растворителе будет меньше, чем в плохом, так как развернутая форма цепи в плохом растворителе способствует образованию межмолекулярных связей. Отсюда следует, что критическая концентрация гелеобразования для жестких полимеров должна быть меньше, чем для гибких полимеров (например, гелеобразование в растворах желатины и полиметакриловой кислоты²³).

Изложенные выше основные условия гелеобразования позволяют понять также и другие особенности процесса, например, скорость застудневания. Естественно, что если гелеобразование происходит при понижении температуры, то скорость процесса уменьшается с ее ростом; увеличение скорости застудневания будет наблюдаться при данной температуре при увеличении концентрации раствора²⁴.

Если же концентрация раствора равна концентрации геля, получаемого в результате синерезиса, то гелеобразование при понижении температуры происходит мгновенно⁹.

Все изложенное выше позволяет сделать следующие заключения об основных условиях гелеобразования. Оно происходит только в случае ограниченной растворимости полимера в растворителе. Поэтому все факторы, которые влияют на растворимость полимера, оказывают влияние и на процесс гелеобразования. Однако гелеобразование нельзя сводить только к потере растворимости. Его необходимым условием является образование непрерывной пространственной сетки макромолекул, взаимодействующих друг с другом. В результате этого при понижении растворимости происходит именно гелеобразование, а не выпадение осадка. Всякое введение в раствор добавок, способствующих возникновению межмолекулярных связей, будет способствовать гелеобразованию.

Наконец, способность к гелеобразованию тесно связана с цепным строением полимерных молекул, являющимся необходимым условием построения сплошной пространственной сетки геля, охватывающей весь объем системы.

3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ

Застудневание при изменении внешних условий — самопроизвольный процесс, который идет с уменьшением свободной энергии системы $\Delta F < 0$. Поскольку в ходе гелеобразования возникают связи между отдельными макромолекулами полимера, находящимися в растворе, в результате чего возникают относительно упорядоченные вторичные образования, то в процессе гелеобразования происходит как уменьшение теплосодержания системы, так и уменьшение энтропии. Последнему способствует также ограничение гибкости цепей за счет образования межмолекулярных связей, приводящее к уменьшению числа возможных для макромолекулы конформаций.

В настоящее время накоплен достаточно большой экспериментальный материал, подтверждающий наличие тепловых эффектов при гелеобразовании. Такие данные были получены Лотермозером²⁵, Фишером²⁶, Липатовым^{27, 28}. В последнее время этот вопрос вновь обсуждался в литературе в связи с работами²⁹, в которых не были обнаружены тепловые эффекты застудневания. Мы считаем, однако, что положения этих работ не могут быть справедливыми хотя бы исходя из чисто термодинамического рассмотрения вопроса.

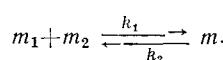
Экспериментальное определение теплот гелеобразования связано с рядом трудностей. Было показано³⁰, что величина теплового эффекта застудневания зависит от ряда причин, причем наибольшее значение имеет однородность исходного полимера и степень его чистоты.

Фракционирование полимера и его тщательная очистка приводят к тому, что в ходе гелеобразования наблюдаются большие тепловые эффекты, чем при несоблюдении указанных условий. При этом переход от геля к раствору при нагревании происходит в более узком температурном интервале. Другой причиной, затрудняющей определение точных значений тепловых эффектов застудневания, является возможность образования в ходе процесса типов связей, различных как по своей природе, так и по прочности. При этом необходимо также учитывать, что процесс протекает во времени и выделение тепла происходит постепенно³¹. В связи с экспериментальными трудностями непосредственного определения теплот застудневания были использованы другие методы.

В работе Эллриджа и Ферри³² была проведена оценка теплот гелеобразования для случая гелей желатины. Авторами было выведено уравнение, связывающее температуру плавления гелей (температуру перехода геля в раствор при нагревании) с концентрацией геля. В окончательном виде это уравнение имеет вид:

$$\lg C = -\Delta H/RT + \text{const},$$

где ΔH — теплота гелеобразования, T — температура плавления, C — концентрация. Это уравнение было выведено путем рассмотрения гелеобразования по аналогии с процессами поликонденсации би- и полифункциональных мономеров, образующих при определенных условиях сплошную пространственную структуру. ΔH рассматривается как теплота реакции: 2 моля точек сшивания \rightarrow 1 моль поперечных связей. Процесс образования поперечных связей уподоблен процессу бинарной ассоциации:



В случае гелеобразования при низких температурах протекает прямая реакция, т. е. $k^1 > k^2$ и $K = k^1/k^2 > 1$. При повышении температуры протекает обратная реакция, $K < 1$, т. е. уменьшается с ростом температуры и равновесие сдвигается в сторону распада образовавшихся при понижении температуры связей. Для гелей желатины, выдержанных перед плавлением при 0 и 15° были найдены значения $\Delta H = 73$ и 220 ккал/моль. Как видно из этих данных, условия приготовления студня и его старение оказывают существенное влияние на величину ΔH , что авторы связывают с различиями в стабильности образующихся связей. Таким образом, оценка теплот распада структурной сетки геля предложенным Ферри методом имеет достаточно неопределенный характер, что, по нашему мнению, связано с тем, что исследовались студни, находящиеся в неравновесном состоянии.

Если предположить, как это сделано в цитированной работе, что образующиеся связи являются водородными, то получается, что каждая поперечная связь образована 10—45 водородными связями. Конечно, физически это невозможно и может только означать, что в данном случае узлами пространственной сетки геля являются вторичные образования полимерных молекул с определенной степенью упорядоченности.

Для оценки теплот плавления гелей в работе Меерсон и Липатова²⁸ было использовано уравнение Флори³³ для теплот плавления кристаллических полимеров в присутствии растворителей. Этим методом были найдены теплоты плавления — 61 ккал/моль для разбавленных гелей желатины и 90 ккал/моль — для концентрированных. Эти значения несколько ниже найденных в работе Ферри³², что связано, очевидно, с уже рассмотренными факторами. В работе²⁸ было проведено непосредственное определение теплоты плавления геля путем определения теплоты его растворения в растворе мочевины при 20° и смешении раствора с раствором мочевины при 70°. Разность теплот растворения при указанных температурах дает теплоту плавления студня, конечно, в том случае, если теплоты растворения геля и смешения растворов не зависят от температуры.

Предложенный Ферри³² метод определения теплот гелеобразования был использован также в работе³⁴ для случая гелеобразования в водных и солянокислых растворах полиметакриловой кислоты.

Рассматривая все изложенные выше работы, следует отметить, что строго говорить об определенной температуре плавления геля, или температуре перехода его в раствор, можно, очевидно, только в применении к разбавленным гелям, где процесс распада связей в структурной сетке происходит достаточно быстро. Переход более концентрированных гелей в раствор происходит обычно в некотором температурном интервале. При этом как теплота гелеобразования, так и температура перехода, зависят не только от природы связей в геле, но и от условия гелеобразования. В процессе старения гелей происходит увеличение теплоты разрушения сетки геля и повышение температуры плавления. Это показали Зубов и Каргин^{14, 15} на примере гелей желатины и Вальтер на поливинилхлориде³⁵.

Для гелей характерно несовпадение температур застудневания с температурами плавления. Это, согласно Зубову¹⁶, объясняется тем, что при старении концентрированных гелей протекают чрезвычайно медленные процессы релаксации напряжений, сказывающиеся на структуре геля в целом. Другой причиной изменения температур перехода гелей в раствор может являться увеличение в процессе старения прочности межмолекулярных связей³², которое, однако, можно рассматривать как результат релаксационного процесса.

Применимость ряда термодинамических соотношений к процессу плавления гелей и наличие теплоты этого процесса ставят вопрос о возможности рассмотрения плавления студней как фазового перехода. Ряд

экспериментальных данных дает основание для такого рассмотрения. Так, зависимость удельного объема гелей от температуры характеризуется наличием точки перегиба, совпадающей с определяемой визуально температурой плавления. В ряде случаев такая кривая имеет вид, характерный для кристаллических полимеров²⁸. Точку зрения о наличии фазового перехода при плавлении студней развивают Бетдкер и Доти³⁶ в обширной работе, посвященной гелеобразованию в желатине. Представления о фазовых переходах в гелях при плавлении были развиты также в работе Флори³⁷. Наблюдавшиеся им зависимости изменения удельного объема с температурой для систем коллаген — гликоль и желатина — вода Флори рассматривает как признаки наличия фазового перехода 1 рода. Этот вывод Флори подтверждает применимостью к плавлению гелей уравнения для температур плавления кристаллических полимеров. Наличие изменений объема геля при плавлении^{38, 39} также указывает на возможность фазовых переходов.

Несмотря на эти работы, вопрос о наличии фазовых переходов при плавлении гелей не может считаться решенным. Совершенно очевидно, однако, что процесс плавления студня нельзя сопоставить с процессом плавления кристаллического полимера, где фазовый переход сопровождается резким изменением степени упорядоченности системы, причем температура плавления и теплота плавления являются вполне определенными термодинамическими величинами. Следовательно, плавление гелей нельзя рассматривать как фазовый переход 1 рода. С другой стороны, ясно, что процесс распада структурной сетки геля приводит к определенному изменению теплосодержания системы и к известному изменению степени упорядоченности системы. Поэтому, вопрос о термодинамическом характере процесса перехода геля в раствор требует еще дальнейших исследований.

С вопросом о наличии фазовых переходов в гелях тесно связан неоднократно обсуждавшийся в литературе вопрос о том, представляет ли полимерный гель одно- или двухфазную систему. В работах Каргина, Папкова и Роговика⁵ впервые была отчетливо показана применимость к растворам полимеров правила фаз и установлено, что при определенных условиях в растворах происходит образование двух фаз — фазы раствора полимера в растворителе и фазы раствора растворителя в полимере, т. е. геля. Из работ Липатова^{9, 40} известно, что застудневание протекает через ряд последовательных стадий и в заключение система претерпевает синерезис, т. е. разделяется на две находящиеся в равновесии фазы — гель и раствор полимера над гелем. Было показано³⁰, что в результате синерезиса получается гель, имеющий тот же состав, что и гель, полученный при набухании полимера в растворителе. Термодинамически равновесным может быть только такой гель, который получается независимыми путями с разных сторон — т. е. при набухании и застудневании. Гель, образующийся при разделении системы на две фазы, удовлетворяет этому условию и, следовательно, является равновесным. Так как в данном случае мы имеем двухфазную систему, состоящую из двух компонентов с двумя степенями свободы (температура и давление), то очевидно, что равновесный гель является системой однофазной и двухкомпонентной.

Как же надо рассматривать гели, которые при застудневании в силу крайне замедленной кинетики не проявляют синерезиса? Поскольку правило фаз неприменимо к неравновесным системам, то о фазности таких систем можно судить только по косвенным данным. Согласно Папкову^{7, 41}, гель образуется в результате перехода однофазной системы — раствора полимера в область расслоения. Очевидно, что ниже критической точки растворения в случае, когда расслоение еще не произошло, мы имеем двухфазную систему. Представление о двухфазном строении студней развивает также Шарков⁴². На основании изложенных данных

можно прийти к заключению, что неравновесный гель является двухфазной системой, а равновесный гель — термодинамически устойчивой однодофазной двухкомпонентной системой. Образование равновесных студней сопровождается определенным изменением термодинамических величин, характеризующих систему. Однако возможность применения к гелям ряда термодинамических соотношений, описывающих фазовые переходы, не дает еще основания рассматривать плавление студней как фазовый переход первого рода, сопровождающийся резким изменением упорядоченности системы и характеризующийся строго определенными термодинамическими параметрами.

4. МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССОВ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ

Процесс гелеобразования, т. е. перехода от раствора к студню, можно условно разделить на две стадии. Первая стадия характеризуется значительным увеличением вязкости системы, но в целом система еще сохраняет свойства, присущие растворам. Вторая стадия начинается с момента появления упругости, т. е. начала проявления свойств твердого тела. В дальнейшем упругость постепенно нарастает и достигает предельного значения, определяемого условиями гелеобразования. С этой точки зрения процесс гелеобразования можно, очевидно, охарактеризовать как процесс постепенного возникновения в растворе вторичных образований макромолекул и последующего взаимодействия между ними с образованием сплошной пространственной структуры.

В работах последних лет проводится рассмотрение перехода от раствора к гелю по аналогии с процессами образования пространственных структур при поликонденсации би- и многофункциональных молекул или процессами сшивания линейных молекул. Такое рассмотрение имеет определенный физический смысл. Количественно этот вопрос рассмотрен в работах Флори⁴³ и Штокмайера⁴⁴. В этих работах допускается, что при связывании макромолекул друг с другом вначале происходят изменения вязкости, а затем, в гель-точке происходит связывание всех молекул в единую пространственную структуру. Этому моменту соответствует появление упругих свойств. Положение гель-точки определяется наличием минимального числа межмолекулярных связей, достаточного для образования пространственной структуры. По достижении гель-точки происходит дальнейшее нарастание числа межмолекулярных связей в системе, приводящее к увеличению прочности сетки.

Несмотря на большое сходство процессов гелеобразования и возникновения пространственных структур при поликонденсации, теория Флори — Штокмайера может быть использована только для качественного описания процесса гелеобразования. Это связано с тем, что при гелеобразовании происходит образование как внутри-, так и межмолекулярных связей и характер процесса зависит от соотношения между числом таких связей. Далее, предполагается, что связи между молекулами носят локальный характер: это связи между двумя активными группами (например, водородные связи). Существующие в настоящий момент знания о строении полимеров в растворах и твердой фазе, достигнутые благодаря работам Каргина и его школы, позволяют объяснить и существование связей, нелокализованных в одной точке. На существование таких нелокализованных связей указывалось в работе Ферри².

Выше мы отметили, что процесс гелеобразования может быть разделен на две стадии. Экспериментальное доказательство таких стадий было дано в работе Липатова и Лапина⁴⁵ и показано в работе⁴⁶ путем проведения термографических измерений. Наличие на термографических кривых двух максимумов при застудневании было объяснено образованием сначала более слабых, а затем более прочных связей, ответственных собственно за образование геля. На наличие двух типов связей, различающихся по прочности, было указано также в работах² и²⁸. Эти

данные могут быть истолкованы как образование в начальных стадиях гелеобразования вторичных структур из определенным образом упорядоченных макромолекул. Совершенно очевидно, что при гелеобразовании из разбавленных растворов возникновение таких структур — в виде устойчивых роев молекул или молекулярных пачек — является необходимым. Существование таких структур подтверждается как старыми работами по исследованию мутности растворов при застудневании^{47, 48}, так и работой Бедткера и Доти³⁶, которые показали путем измерения светорассеяния, что в случае растворов желатины даже при больших разбавлениях существуют агрегаты молекул, размер и число которых непрерывно увеличиваются с ростом концентрации раствора. Как было показано, эти агрегаты не разрушаются даже при больших разбавлениях и слабой термической обработке растворов. Было обнаружено также, что изменения светорассеяния заканчиваются значительно раньше, чем образуется структурная сетка геля. На этом основании сделан вывод, что в начальной стадии гелеобразования происходит образование агрегатов, а затем — связывание их друг с другом в сплошную пространственную структуру. Стабильность возникающих агрегатов при больших разбавлениях была показана также в работе⁴⁹. Прямыми доказательством существования даже в разбавленных растворах вторичных образований в виде глобул или пачек развернутых цепей явились электронно-микроскопические исследования, проведенные Каргиним и Бакеевым⁵⁰. Авторы показали, что наличие таких вторичных структур в растворах является следствием пачечного строения аморфных полимеров. Таким образом, указанные работы дают возможность установить известную связь между строением твердых полимеров и строением концентрированных и разбавленных растворов полимеров.

Естественно, что на процессы возникновения в растворах вторичных структур, или агрегатов по Доти, влияют те же факторы, которые определяют гелеобразование. Согласно Доти³⁶, в процессе образования таких агрегатов возникает известная степень упорядоченности в расположении макромолекул в агрегате. В этом смысле Доти говорит об аналогии между процессами гелеобразования и процессами кристаллизации. Такая аналогия, однако, совершенно несостоятельна. Работами Каргина и Слонимского^{51, 52} были хорошо установлены различия между процессами кристаллизации в высокополимерах и процессами упорядочивания и показано, что даже очень высокая степень упорядочения молекулярных цепей не дает еще основания рассматривать полимер как кристаллический. Тем более нельзя говорить о существовании кристаллических образований в растворах и гелях полимеров.

Вторая стадия гелеобразования, согласно Доти³⁶, заключается в связывании агрегатов друг с другом в процессе их роста с образованием пространственной структуры. В соответствии с этим Доти считает, что при плавлении гелей происходят одновременно два процесса: 1) распад связей в пространственной сетке геля, в результате чего высвобождаются агрегаты, и 2) процесс распада связей между молекулами в агрегатах. Такое представление подтверждено наличием молекулярных агрегатов в растворах, полученных в результате плавления гелей.

Представляет интерес вопрос о природе связей, ответственных за гелеобразование. Этот вопрос особенно подробно обсуждался в литературе применительно к гелям желатины, что связано со сложностью ее химической природы. Действительно, в желатине возможно образование связей различных типов — электростатических, связей между неполярными группами, между полярными группами, водородных связей с участием пептидных групп цепи и пр. Было установлено, что электростатические силы играют незначительную роль в процессе застудневания, поскольку температура застудневания желатиновых растворов не зависит от величины pH ⁵³.

Сильное влияние на температуру плавления гелей желатины добавок таких веществ, как мочевина, ацетамид⁵⁴ и слабое влияние введения неполярных добавок^{15, 16} позволили сделать вывод о том, что межмолекулярное взаимодействие в гелях желатины обусловлено образованием связей в первую очередь между полярными группами макромолекул¹⁵. Согласно другой точке зрения^{9, 55}, гели желатины образованы за счет взаимодействия макромолекул по неполярным группам, так как полярные группы взаимодействуют с водой и образование связей между ними должно предполагать десольватацию, для чего нет оснований³¹. Можно допустить образование связей между полярными группами и в полярном растворителе, но для этого необходимо, чтобы энергия связи полярных групп макромолекул друг с другом была больше энергии связи этих групп с молекулами растворителя. Указанные различия в точках зрения связаны с тем, что химическая природа желатины весьма сложна. Вероятно, образование гелей желатины определяется возникновением различных типов связей, в том числе и связей между некоторыми из полярных групп, присутствующих в желатине. В этом отношении особенно интересна работа⁵⁶, в которой исследовано влияние различных добавок (солей неорганических и органических кислот) на температуру плавления гелей желатины, определенным образом химически модифицированной. Было показано, что химическое изменение молекул желатины, приводящее к связыванию полярных групп (ацетилирование амино-групп, нитрование гуанидиновых групп, сульфирование и ацетилирование гидроксильных групп и этерификация карбоксильных групп) не оказывает заметного влияния на изменение температуры плавления геля модифицированной желатины в присутствии тех или иных добавок. На этом основании был сделан вывод, что указанные группы не играют существенной роли при гелеобразовании. Поэтому действие исследованных добавок связывают или с их влиянием на неполярные участки молекулы (в случае добавок органических ионов), или на связи между пептидными группами. Предполагается, что образование водородных связей между пептидными группами различных цепей и является основной причиной гелеобразования в случае желатины.

Образование водородных связей между молекулами желатины считается основной причиной образования агрегатов также и Доти³⁶, но он полагает, что при гелеобразовании узлами сетки являются не локальные связи, а упорядоченные участки цепей, связанные водородными связями. Таким образом, на основании рассмотрения существующих представлений о механизме, гелеобразования в растворах полимеров мы приходим к заключению, что процесс этот заключается в образовании прочных межмолекулярных связей как локализованного (например, водородных), так и нелокализованного типов (например, ван-дер-ваальсовых). При этом в формировании пространственной сетки существенную роль играет не взаимодействие отдельных молекулярных цепей друг с другом, а взаимодействие существующих в концентрированных растворах вторичных образований — агрегатов молекул или пачек молекулярных цепей.

5. УПОРЯДОЧЕННОСТЬ В РАСПОЛОЖЕНИИ МАКРОМОЛЕКУЛ В ГЕЛЯХ

При рассмотрении механизма гелеобразования мы уже отмечали, что необходимым условием процесса является возникновение в растворах вторичных образований, в которых молекулы полимера определенным образом упорядочены друг относительно друга. Вместе с тем, мы подчеркнули, что такую упорядоченность нельзя никоим образом смешивать с кристалличностью. Возникновение высокоупорядоченных областей при пересыщении растворов, как уже отмечалось, приводит к выпадению осадков.

Вместе с тем, наличие определенных областей упорядоченного рас-

положения макромолекул в гелях было неоднократно показано рентгенографически; такие данные приведены в обзоре Ферри².

Мы считаем, что причиной такой упорядоченности является наличие в растворах вторичных структур, существование которых доказано в последних работах Каргина и сотрудников^{57, 58}. Ими установлено, что возникающие в растворах вторичные структуры — пачки, состоящие из развернутых молекул, являются устойчивыми образованиями, характеризующимися вполне определенной степенью упорядоченности во взаимном расположении в них полимерных молекул. В работе Каргина, Слонимского и Китайгородского⁵⁷ была выдвинута гипотеза пачечного строения аморфных полимеров. Представления, развитые в указанных работах, позволяют по-новому подойти к рассмотрению ряда вопросов, связанных с проблемой гелеобразования, и в частности объяснить, каким образом при набухании и застудневании можно получить равновесные гели одинаковой структуры. До недавнего времени предполагалось, что молекулы в растворе неупорядочены одна относительно другой и что в аморфных полимерах существует также полная беспорядочность и взаимное перепутывание цепей. При набухании, т. е. при проникновении растворителя в полимер, происходит увеличение энтропии смешения полимера с растворителем и уменьшение энтропии полимерной сетки за счет деформации цепей и перехода их к более вытянутым конформациям. В момент равновесия этих величин, процесс набухания прекращается. Такая картина, справедливая для случая сетчатых полимеров, не может быть распространена на все полимеры. При указанном выше рассмотрении было неясно, каким же образом при получении равновесного геля путем застудневания происходит переход от свернутых конфигураций молекул в растворе к развернутым и образование растянутой сетки, аналогичной той, которая получается при набухании. Лишь с развитием представлений о пачечном строении полимеров появляется возможность объяснить эти явления. Согласно⁵⁷, полимеры в конденсированном состоянии представляют собой систему перепутанных пачек, которые при определенных воздействиях, например, при растяжении, способны изменять свою форму, разворачиваться и распрямляться. Исходя из этих представлений, мы можем предположить, что при набухании полимера происходит разрыв связей между отдельными пачками молекул, изменение их формы и установление нового расположения пачек в набухшем полимере, при сохранении в известной мере индивидуальности пачек. С другой стороны, поскольку пачки молекул могут существовать и в растворах, то легко представить себе, что при застудневании будут возникать связи между ними, что приведет к образованию структуры, аналогичной той, которая была получена при набухании. При таком рассмотрении мы должны учитывать, что изменение формы молекул при изменении природы растворителя в концентрированных растворах не всегда будет приводить к таким же эффектам, как в разбавленных растворах, так как в концентрированных растворах межмолекулярное взаимодействие может сильно препятствовать изменению формы молекул. Последнему также сильно будет препятствовать вхождение молекулы в пачку. Поэтому можно принять, что при ухудшении растворителя, т. е. в процессе гелеобразования, происходит не сворачивание молекул, как в разбавленных растворах, а усиление взаимодействия между пачками цепей, что и приводит в конечном счете к возникновению сплошной пространственной сетки.

В последнее время вопрос о состоянии полимера в геле был рассмотрен в работе Папкова⁴¹. Он считает, что структура неравновесного геля, состоящего из двух фаз, аналогична структуре эмульсии, где низковязкая фаза, т. е. растворитель, образует шарообразные участки в среде высоковязкой фазы, т. е. полимера. В свете изложенного выше, с такими представлениями нельзя согласиться. Предлагаемая Папковым схема

строения геля не объясняет ни того факта, что гель может быть получен двумя независимыми путями, ни сходства механических свойств студней, образованных межмолекулярными и химическими связями. Эта схема не объясняет также комплекса релаксационных свойств студней и не учитывает возможность получения равновесных однофазных гелей. Наконец, эти представления обходят стороной тиксотропные системы, в которых природа связей между молекулами та же, что и в обычных, температурно-обратимых гелях.

Таким образом, существующие представления о строении аморфных полимеров и о строении гелей позволяют сделать вывод о наличии достаточной степени упорядоченности в расположении молекул в гелях. Эта упорядоченность связана с существованием в растворах устойчивых вторичных образований типа агрегатов или пачек молекул с определенной степенью упорядоченности, которую, однако, нельзя сопоставлять с упорядоченностью, характерной для кристаллических полимеров.

6. СВЯЗЬ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ И МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ГЕЛЕЙ

Рассмотренные выше представления о природе гелей подтверждают существующими сведениями об их механических свойствах.

Образование пространственных сетчатых структур связано с возникновением достаточного числа прочных межмолекулярных связей. Следовательно, физические свойства гелей будут зависеть наряду с природой полимера и растворителя, также и от количества и характера межмолекулярных связей. В самом общем виде механические свойства полимерных гелей аналогичны свойствам сшитых полимеров и определяются деформациями участков цепных молекул, находящихся между узлами пространственной сетки геля. Упругие свойства гелей объясняются изменением формы участков цепей при деформации, т. е. имеют характер каучукоподобной упругости. Вопросы о природе деформаций полимерных гелей были подробно исследованы в работах^{14, 15, 16}. Было показано, что природа упругости студней носит энтропийный характер. Однако, если в случае чисто каучукоподобной упругости полимеров, при повышении температуры происходит увеличение равновесного модуля системы, то для гелей изменение температуры сразу приводит к изменению числа и прочности межмолекулярных связей, в результате чего жесткость системы уменьшается (для гелей, плавящихся при нагревании). Аналогия между гелями и пространственными сетками сшитых полимеров позволяет создать представления о влиянии числа связей в сетке на механические свойства гелей. Эти представления основаны на кинетической теории эластичности, связывающей величины деформаций и соответствующих им напряжений с температурой и числом связей в сетке из гибких полимерных цепей⁵⁹. Однако кинетическая теория может дать только качественную характеристику гелей, поскольку пространственная сетка геля более дефектна, чем сшитого полимера, из-за большего числа внутримолекулярных связей, образующихся при гелеобразовании в разбавленных растворах. Кроме того, меньшая прочность связей в гелях приводит к их разрушению и перераспределению, также не учитываемому кинетической теорией. Далее, если в сшитых полимерах только химическая природа и температура определяют гибкость цепей в сетке, то в гелях существенную роль играет еще природа растворителя, от которой зависит и прочность межмолекулярных связей, и гибкость несвязанных друг с другом участков цепей.

Полимерные гели способны проявлять истинные упругие деформации, т. е. следовать закону Гука вплоть до температуры плавления⁶⁰. Истинно упругие свойства связаны с наличием прочных межмолекулярных связей и со слабым взаимодействием между несвязанными участками цепей. Гели всегда более упруги, чем растворы равной концентрации, так как в последних возможная упругость маскируется течением. Сле-

дует отметить, что в отношении механических свойств трудно провести резкую границу между гелем и раствором, так как многие растворы проявляют упругие свойства ниже предельного напряжения сдвига. Примером этого являются тиксотропные растворы, обладающие структурой, образованной непрочными связями, разрушающимися при механическом воздействии. Интересно, что в начальный момент гелеобразования, сразу после появления упругости, все студни обладают тиксотропными свойствами⁶¹. Это указывает на тесную связь тиксотропного и обычного (температурно-обратимого) застудневания.

Наличие упругих свойств позволяет характеризовать гели по величине модуля жесткости. Основное число работ по изучению механических свойств студней посвящено выяснению вопроса о зависимости модуля жесткости от различных факторов. Эти вопросы были подробно исследованы Зубовым^{16, 15, 54}, Ферри^{62, 63}, Шеппартом⁶⁰ и др.^{64, 65}. Обнаруженные закономерности изменения механических свойств в значительной мере подтверждают те представления о строении гелей полимеров, которые были рассмотрены нами выше. Существенно здесь отметить, что величина модуля жесткости геля зависит и от способа приготовления геля в том случае, если гель не является равновесным. Так, в любой момент времени до достижения равновесия модуль гелей, полученных из растворов путем их охлаждения, ниже модуля геля, нагретого до данной температуры. Это явление связано с медленным установлением состояния равновесия в гелях при изменении температуры. Если при охлаждении раствора происходит длительный процесс образования связей различной прочности с отбором связей, характерных для данной температуры, то при нагревании геля, образованного при более низкой температуре, происходит лишь разрушение неустойчивых при данной температуре связей. Подробное исследование зависимости механических свойств гелей желатины от условий их старения проведено Ребиндером и Ивановой-Чумаковой⁶⁶.

Выше мы говорили о влиянии различных добавок на процессы гелеобразования. Те же добавки, которые определяют процесс застудневания, существенно влияют и на механические свойства гелей^{15, 19, 35, 54, 60, 67-68}. Влияние добавок нерастворителя на жесткость гелей определяется тем, что при ухудшении растворителя увеличивается общее число и прочность межмолекулярных связей в геле. С другой стороны, при последовательной замене растворителя в гелях может наблюдаться заметное увеличение жесткости, очевидно, не связанное с изменением числа связей, так как при такой замене объем геля не меняется⁶⁹. Очевидно, что это связано с изменением гибкости отрезков полимерной цепи между узлами сетки при ухудшении растворителя. При переходе к худшему растворителю эти отрезки стремятся сократиться, чему препятствуют уже образованные узлы сетки; в результате эти участки молекул оказываются в напряженном состоянии, что препятствует их деформации.

Наиболее интересной особенностью механических свойств гелей является их релаксационное поведение, впервые обстоятельно изученное в уже цитированных работах Зубова и Каргина. Релаксационное поведение гелей отлично от поведения полимера в конденсированном состоянии. Существует большое различие в характере релаксации в разбавленных и концентрированных гелях. Разбавленные гели подчиняются закону Гука в широком интервале скоростей деформации, причем величины деформаций не зависят от времени действия сил. Это указывает на то, что в разбавленных гелях свободные участки макромолекул между узлами сетчатой структуры не взаимодействуют друг с другом. Наоборот, концентрированные гели проявляют тем большую зависимость величины деформации от скорости действия сил, чем выше концентрация.

При этом закон Гука уже не соблюдается. Такое поведение объясняется усилением межмолекулярного взаимодействия участков цепей,

находящихся между узлами пространственной сетки. Подробную характеристику свойств гелей можно получить также, исследуя релаксацию напряжений⁶¹. На примере гелей желатины было показано, что в статических условиях исследования связи в геле не разрушаются при непрерывном воздействии нагрузки. Но при продолжительном механическом воздействии в гелях проявляются остаточные деформации и наблюдается заметная релаксация напряжений⁶⁶. Релаксация напряжений при постоянной деформации и наличие необратимых деформаций могут быть связаны лишь с относительным перемещением молекул или вторичных структур, образующих гели, относительно друг друга, что возможно только в результате разрыва связей между ними. Очевидно, эти эффекты связаны не столько с релаксацией напряжений за счет изменения формы цепей, сколько с процессами релаксации связей. Различная скорость релаксации напряжений в гелях желатины при различных условиях указывает на существование связей различной прочности. По данным Ферри⁶³ связи в 6%-ных гелях желатины характеризуются набором времен релаксации от 10³ до 10⁶ сек. При этом каждой температуре соответствует свой набор времен релаксации и увеличение температуры сдвигает спектр релаксации в сторону меньших значений. Представления о наборе связей в гелях развиваются в настоящее время также в работах Трапезникова⁷⁰. Релаксация напряжений в гелях, сопровождаемая разрывом связей между молекулами и их перемещением вследствие этого, по своему характеру напоминает химическую релаксацию напряжений в сшитых эластомерах⁷¹. Релаксационные свойства гелей существенно зависят от способа их получения. Если связи имеют большую прочность, то они характеризуются большими временами релаксации и все факторы, способствующие увеличению прочности связей, увеличивают времена релаксации.

Интересна та особенность релаксационного поведения гелей, что в ходе релаксации жесткость гелей не меняется, т. е. общее число связей не изменяется: вместо распавшихся связей при перемещении молекул или структурных элементов геля вновь возникают связи того же характера, но при других расположениях молекул. Эти связи имеют то же распределение времен релаксации, что и связи в исходном геле⁶³.

Данные о механических свойствах гелей выявляют их две особенности: наличие обратимых упругих деформаций и зависимость их от условий образования гелей и проявление гелями релаксационных свойств, зависящее от концентрации геля. Данные о механических свойствах подтверждают полученные другими методами представления о строении гелей и позволяют существенно дополнить эти представления.

Основной задачей, возникающей при изучении концентрированных растворов и переходов их в гелеобразное состояние является исследование их строения с тем, чтобы получить возможность направленного регулирования свойств растворов и гелей, что имеет большое практическое значение. Крупные успехи в исследовании строения полимеров в растворах и в конденсированной фазе, открытие пачечного строения аморфных полимеров, позволяют по-новому рассмотреть и такой, не нашедший еще полного решения, вопрос, как вопрос о строении концентрированных растворов полимеров и гелей. Несмотря на то, что многие вопросы еще не выяснены, в настоящее время складываются условия, позволяющие полнее разобраться в строении и свойствах полимерных гелей — одной из интереснейших систем, образуемых полимерами.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Липатов, Проблема застудневания лиофильных коллоидов, ВСНИТО, 1937.
2. J.D. Ferry, Adv. in Protein Chemistry, 4, 1, (1948).
3. A. Ward, Brit. J. Appl. Phys., 5, 85 (1954).
4. Цит. по «Colloid Science» ed. Kruyt, 1949, 11, гл. XII.
5. В. А. Каргин, С. П. Папков, З. А. Роговин, ЖФХ, 10, 607 (1937); 13, 206 (1939).

6. С. М. Липатов, Проблемы учения о лиофильных коллоидах, Минск, 1941.
7. С. П. Папков, *ЖФХ*, **18**, 560 (1944).
8. С. М. Липатов, Докл. на Всес. Конф. по Колл. химии, Тбилиси, Изд. АН СССР, 1958.
9. С. М. Липатов, Физико-химия коллоидов, Госхимиздат, 1948.
10. С. Е. Бреслер, *Disc. Faraday Soc.*, **1958**, № 25, 158.
11. Н. Могавет, там же, **1958**, № 25, 122.
12. J. Neuman, *J. Phys. Chem.*, **60**, 648 (1956).
13. A. Doolittle, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 535 (1946).
14. П. И. Зубов, З. Н. Журкина, В. А. Каргин, Колл. ж., **9**, 109 (1947).
15. П. И. Зубов, З. Н. Журкина, В. А. Каргин, Колл. ж., **9**, 367 (1947).
16. П. И. Зубов, Докторская диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, 1948.
17. D. Bougoin, M. Jouy, *Koll-Ztschr.*, **136**, 25 (1954).
18. Н. Ф. Прошлякова, П. И. Зубов, В. А. Каргин, Колл. ж., **20**, 199, 202 (1958).
19. J. Bisschops, *J. Polymer Sci.*, **17**, 81 (1955).
20. Е. Уолкер, В кн. Волокна из синтетических полимеров, ИЛ, 1957, гл. 13.
21. R. B. Richards, *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 16 (1946).
22. А. А. Тагер, Усп. химии, **27**, 481 (1958).
23. Ю. С. Липатов, П. И. Зубов, Е. А. Андрющенко, Колл. ж., **21**, 598 (1959).
24. D. Bougoin, M. Jouy, *Koll. Ztschr.*, **146**, 121 (1956).
25. A. Lottermoser, *Ztschr. phys. Chem.*, **141**, 129 (1929).
26. R. Fischer, *Koll. Ztschr.*, **51**, 342 (1930).
27. С. М. Липатов, С. М. Фельдман, Колл. ж., **3**, 703 (1937); **6**, 806 (1940).
28. С. И. Меерсон, С. М. Липатов, там же, **17**, 230 (1955).
29. А. В. Николаев, Р. Э. Нейман, О. В. Нейман, там же **19**, 121 (1957).
30. С. М. Липатов, С. И. Меерсон, там же, **17**, 230 (1955).
31. С. М. Липатов, С. И. Меерсон, там же, **19**, 390 (1957).
32. I. Eldridge, I. Ferry, *J. Phys. Chem.*, **58**, 992 (1954).
33. P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. New York, Ithaca 1953.
34. Ю. С. Липатов, П. И. Зубов, М. А. Андрющенко, Высокомол. соед., I, 425 (1959).
35. A. Walter, *J. Polymer Sci.*, **13**, 207 (1954).
36. H. Boedtker, P. Doty, *J. Phys. Chem.*, **58**, 968 (1954).
37. P. Flory, R. Garnett, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4836 (1958).
38. Е. Нейман, *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 462 (1936).
39. P. Derkson, Thesis, Amsterdam 1935 (см. 4).
40. С. М. Липатов, Учение о коллоидах, Гизлегпром, М., 1933.
41. С. П. Папков, Колл. ж., **19**, 333 (1957).
42. В. И. Шарков, Р. К. Боярская, ДАН, **108**, 99 (1956).
43. P. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3083 (1941).
44. W. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **11**, 45 (1943); **12**, 125 (1944).
45. С. М. Липатов, П. М. Лапин, Колл. ж., **3**, 723 (1937).
46. Н. А. Поляк, Канд. диссертация, ин-т химии АН БССР, Минск, 1952.
47. L. Agic, *Koll. Beihefte*, **7**, 40 (1915).
48. R. Krischnamurti, *Proc. Roy. Soc. London*, **129**, 490 (1930).
49. G. Веуер, *J. Phys. Chem.*, **58**, 1050 (1954).
50. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Колл. ж., **19**, 133 (1957).
51. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, *ЖФХ*, **15**, 1022 (1941).
52. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Усп. химии, **24**, 785 (1955).
53. P. Flory, *J. Phys. Chem.*, **46**, 132 (1942).
54. П. И. Зубов, З. Н. Журкина, В. А. Каргин, Колл. ж., **16**, 109 (1954).
55. С. М. Липатов, *ЖОХ*, **3**, 694 (1933).
56. I. Bello, H. Riese, I. Vinograd, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1299 (1956).
57. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, А. И. Китайгородский, Колл. ж. **19**, 120 (1957).
58. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Х. Вергин, ДАН, **122**, 97 (1958).
59. Гут, Джемс, Марк, Сб. химия больших молекул, вып. I, ИЛ, 1948.
60. S. Sheppard, S. Sweet, *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 539 (1921).
61. Фрейндлих, Тиксотропия, ГОНТИ, 1939.
62. M. Miller, I. Ferry, *J. Phys. Chem.*, **55**, 1387 (1951).
63. I. Ferry, I. Eldridge, *J. Phys. Chem.*, **53**, 184 (1949).
64. N. Hirai, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **74**, 64 (1953).
65. N. Hirai, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **74**, 236 (1953).
66. Л. В. Иванова-Чумакова, П. А. Ребиндер, Колл. ж., **18**, 683 (1956).
67. Bungenberg de Jong, *Koll. Ztschr.*, **36**, 123 (1932).
68. Nortrop, Kunitz, *J. Gen. Physiol.*, **8**, 317 (1926).
69. I. S. Kistler, *J. Phys. Chem.*, **36**, 53 (1932).
70. А. А. Трапезников, Труды Всес. конф. по колл. химии, Изд. АН СССР, 1956.
71. А. Тобольский, *J. Chem. Phys.*, **14**, 93 (1946).