

УДК 541.182.644; 547.913.

ПРИРОДА СТУДНЕОБРАЗОВАНИЯ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СТУДНЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Л. З. Роговина и Г. Л. Слонимский

Под студнем понимается система полимер — растворитель, в которой полимер, находящийся в весьма небольшой концентрации, образует в среде растворителя достаточно устойчивую пространственную сетку. Рассмотрены свойства студней, в которых сетка образована как химическими, так и физическими связями; основное внимание уделено второй группе студней, характеризующейся обратимым переходом студень — раствор при изменении температуры. Проведен критический анализ существующих точек зрения на термодинамическую природу и структуру студней, рассмотрены описанные в литературе конкретные студнеобразующие системы. Подробно проанализированы макроскопические явления, сопровождающие обратимый переход раствор — студень, а также прочностные, высокоэластические, пластические и релаксационные свойства студней.

Библиография — 399 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1102
II. Студни, неспособные к плавлению (необратимые студни)	1104
III. Термообратимые студни	1105
IV. Структура студней	1114
V. Макроскопические свойства студней, вытекающие из их природы и строения	1118

I. ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени опубликовано много, часто дискуссионных работ, касающихся природы и строения студней, закономерностей перехода из раствора в студнеобразное состояние и механизма образования студней, своеобразия физических и механических свойств студней, а также специфики студней полимерных и неполимерных веществ. Причина возникновения различных представлений о природе и строении студней заключается, с одной стороны, в разобщенности независимо развиваемых коллоидно-химического, термодинамического, структурно-кинетического и реологического подходов к процессу студнеобразования, а с другой стороны, — в существенном различии самих студнеобразующих систем, в процессе изучения которых различные исследователи делали свои заключения. Мы постараемся в данном обзоре определить, какие системы следует считать студнями и в чем состоит отличие студней полимеров от дисперсных коллоидных систем и от концентрированных растворов полимеров, а также, какие термодинамические, структурные и реологические изменения застудневающей системы неотъемлемо присущи процессу студнеобразования, и какие изменения являются характерными только для определенных классов застудневающих систем.

Понятие о студне (который первоначально называли гелем) возникло впервые в коллоидной химии¹⁻²⁰. Под этим понятием подразумевалась дисперсная двухфазная система, в которой частицы дисперсной

фазы, имеющие большей частью вытянутую форму и находящиеся в системе в очень небольшой концентрации, образуют пространственный каркас, заполненный очень большим количеством дисперсионной среды. Пространственный каркас в таких системах создавался различными низкомолекулярными, кристаллическими или аморфными, большей частью неорганическими соединениями. Однако с началом исследования гелей высокомолекулярных соединений, наряду с общими для всех систем этого класса свойств, были обнаружены многие специфические особенности, связанные с природой самих полимеров. В этот период и возник в отечественной научной литературе термин «студень». Некоторые исследователи пытались разделить понятия «студень» и «гель», пользуясь различными признаками. Так, студнями называли системы, обладающие высокоэластическими свойствами, а гелями — хрупкие системы^{21, 22}; иногда гелями считали системы, которые после удаления из них растворителя неспособны к набуханию, а студнями — сильно набухающие системы²¹. В других случаях гелями называли двухфазные дисперсные системы, а студнями — однофазные системы, представляющие собой истинные растворы полимеров, в которых пространственная сетка межмолекулярных связей существует между отдельными макромолекулами²³. Однако такое разделение этих понятий вносит лишь путаницу, поскольку, например, системы, образованные в процессе полимеризации или поликонденсации в растворе, в которых наверняка существует молекулярная сетка, называют обычно не студнями, а гелями (они образуются в характерной «гель» точке²⁴); с другой стороны, студни, образованные из истинных растворов полимеров, могут быть, как мы покажем ниже, и однофазными и двухфазными системами. Поэтому, нам кажется, что аналогично²⁵, следует считать понятия «гель» и «студень» идентичными, относящимися к одному и тому же широкому кругу систем, которые, в свою очередь, можно подразделить по различным признакам. Мы будем пользоваться единым термином «студень».

Студень — это система полимер — растворитель, в которой существует пространственная сетка достаточно устойчивых связей нефлуктуационной природы (т. е. практически не разрушаемых тепловым движением). Если такая пространственная сетка полимера существует в среде растворителя (в результате набухания твердого полимера или уменьшения растворимости полимера в растворе), то система является студнем, независимо от того, образован ли этот пространственный каркас химическими связями или межмолекулярными связями физической природы, получилась ли система без расслоения истинного раствора или в результате такого расслоения. Студень может быть как двухкомпонентной, так и многокомпонентной системой.

В случае образования студней из растворов для каждой системы характерна своя критическая концентрация студнеобразования, ниже которой студень не образуется. Эта концентрация определяется дифильностью макромолекул и степенью регулярности химического строения полимера, формой макромолекулы, взаимодействием полимера и растворителя, молекулярным весом и гибкостью полимерной цепи²⁶. Чем больше гибкость цепи, тем больше величина критической концентрации студнеобразования. Более подробно воздействие всех указанных факторов на процесс студнеобразования мы рассмотрим ниже.

Возникновение узлов пространственной сетки сопровождается значительным возрастанием вязкости, появлением высокоэластичности, а при высокой концентрации полимера — упругости, предельного напряжения сдвига, способности к сохранению формы и утрате текучести под воздействием собственного веса и малых напряжений (как мы увидим далее,

при более высоких напряжениях в студнях возникают значительные необратимые деформации). Характерным признаком студня является также невозможность его растворения в изотермических условиях в том растворителе, из которого он получен, при добавлении любого количества этого растворителя²⁷.

В зависимости от природы связей, образующих пространственную сетку, студни можно разделить на две большие группы²⁸⁻³⁰.

Студни I типа — необратимые системы с пространственной сеткой, образованной химическими связями между макромолекулами, неспособные к обратимому плавлению и застудневанию и разрушающиеся только при деструкции самого полимера. К ним относятся: набухшие трехмерные полимеры (например, набухшие вулканизованные каучуки, задубленная желатина и др.); системы, сетка которых образована при полимеризации мономера в растворе в присутствии очень малых количеств сшивающего агента; пространственно-структурированные системы, полученные в среде растворителя в результате полимеризации или поликонденсации мономеров, обладающих тремя или большим числом функциональных групп.

Студни II типа — термообратимые системы, сетка которых образована межмолекулярными связями различной природы, полученные либо в процессе ограниченного набухания твердых линейных полимеров, либо из растворов полимеров при соответствующем изменении термодинамических условий.

II. СТУДНИ, НЕСПОСОБНЫЕ К ПЛАВЛЕНИЮ (НЕОБРАТИМЫЕ СТУДНИ)

Студни I типа при равновесной концентрации в них растворителя являются равновесными однофазными системами^{31, 32}; пространственную сетку в них обычно считают макромолекулярной. Основные исследования таких студней сосредоточены на изучении термодинамики набухания сшитых полимеров в различных растворителях, что позволяет судить о взаимодействии полимера с растворителем^{30, 33-38}, кроме того, изучается²⁴ зависимость набухания и термоэластичности этих систем от степени сшивки и концентрации в них полимера³⁷⁻⁴⁹. Свойства таких студней существенно зависят от того, образуются ли они сразу путем сшивки полимера в среде растворителя, или путем набухания трехмерных систем, полученных с заданной степенью сшивки без растворителя^{37, 40, 50}. При образовании сетки в растворе, когда концентрация растворителя значительно больше равновесной, соответствующей данной степени сшивки, студень представляет собой неравновесную двухфазную систему, в которой синерезис* протекает до тех пор, пока химические потенциалы растворителя внутри студня и в жидкой текучей фазе не сравниваются^{31, 32, 51, 55}. Исследование соотношения фаз и размеров структурных элементов студней этого типа с применением различных оптических методов приведено в^{37, 55, 58}. Установлено, что одним из основных факторов, определяющих свойства студней, в которых сетка образована в среде растворителя, является концентрация полимера в системе. Другой существенный фактор — качество растворителя, которое определяет как способность полимера к образованию надмолекулярной структуры в растворе^{59, 60} (в случае плохих растворителей; при этом пространственная сетка также имеет надмолекулярную, а не молекулярную природу), так и высокоэластичность образованных сеток, обуславли-

* Синерезис — отделение растворителя в процессе уплотнения частиц дисперсной фазы в случае коллоидной системы или в процессе достижения термодинамического равновесия в системе полимер — растворитель⁵¹⁻⁵⁴.

вающую последующую усадку студня⁶¹. Оба эти свойства играют решающую роль при формировании полимерных тел через стадию студнеобразования с последующим удалением растворителя, т. е. в состоянии так называемого ксерогеля⁶², структура которого (его пористость), полностью определяется структурой исходного студня и способом удаления растворителя. Пористость ксерогелей играет очень большую роль при использовании их в качестве ионообменников⁶³, а в последние годы — в качестве носителей в бурно развивающейся гель-хроматографии^{59, 64}. Получение студней с различной заданной степенью пористости^{65, 67} требует изучения широкого круга новых студнеобразующих систем, растворителей и способов структурирования; сейчас наблюдается интенсивный рост исследований в этой области^{68–70}. Подобные пористые структуры могут быть получены и при испарении растворителя из студней, сетка которых образована силами не химической, а физической природы; свойства таких систем описаны для агара⁷¹, поливинилацеталей⁷² и ацетилцеллюлозы⁷³.

III. ТЕРМООБРАТИМЫЕ СТУДНИ

Основное внимание мы уделим таким студням, в которых наибольший интерес представляет обратимый переход раствор — студень, происходящий обычно при изменении либо температуры, либо давления⁷⁴, либо состава растворителя (добавление осадителя, изменение pH, введение различных добавок и т. д.).

Существуют различные подходы к рассмотрению свойств термообратимых студней. Большинство авторов считают, что студень всегда является неравновесной гетерогенной двухфазной системой, поскольку, по их мнению, образование пространственной сетки студня возможно только при расслоении однофазного раствора^{29, 75, 76}. Некоторые авторы придерживаются взгляда, согласно которому студни образуются без расслоения системы, в результате возникновения локальных межмолекулярных связей между отдельными макромолекулами полимера, находящимися в истинном растворе; в этом случае студни рассматриваются как гомогенные однофазные системы^{77–79}. По мнению ряда авторов, студни могут быть как однофазными, так и двухфазными системами, как гомогенными, так и гетерогенными в структурном отношении^{80–83}. В этой связи следует отметить, что в зарубежной литературе вопрос о фазовом состоянии полимерных студней почти не рассматривается, а основной интерес сосредоточен на изменении свойств системы по мере образования в ней узлов пространственной сетки. Однако советские исследователи уделяют большое внимание фазовому состоянию студней, и мы рассмотрим более подробно существующие подходы к этой проблеме.

1. Образование двухфазных студней при расслоении раствора

С точки зрения коллоидной химии, студни высокомолекулярных соединений, по аналогии со студнями низкомолекулярных соединений, рассматриваются как дисперсные двухфазные системы, в которых каркас образован частицами твердой дисперсной фазы. Такой подход широко развивает школа Ребиндера⁸⁴, который детально разработал теорию структурообразования в коллоидных системах, общую для таких различных соединений, как глины, бетоны, пересыщенные растворы синтетических и даже природных полимеров. При этом различают коагуляционное и конденсационное структурообразование^{23, 84–87}. В коагуляционной структуре контакт между частицами осуществляется за счет

слабых ван-дер-ваальсовых сил, в связи с чем характерными свойствами такой системы являются малая прочность, пластичность со слабо выраженной упругостью и тиксотропия. В конденсационной структуре между частицами возникают прочные когезионные или адгезионные контакты, придающие системе прочность и упругость. Возникновение пространственной структуры за счет именно таких прочных контактов между сросшимися частицами новой полимерной фазы, выделяющейся из истинных растворов при самопроизвольном образовании коллоидных систем, ниже температуры их расслаивания является, по представлениям школы Ребиндера, причиной образования студней и возрастания их прочности. С точки зрения изложенных представлений трактуются результаты исследования процессов студнеобразования в водных студнях желатины^{88, 89}, поливинилового спирта^{90, 91} и ацетата целлюлозы^{92, 93}. Эти представления, не вызывающие сомнения для студней, являющихся типичными лиофобными коллоидными системами (ими могут быть также системы полимер — нерастворитель), очевидно, не могут быть верными в других крайних случаях, когда при расслоении раствора образуются две жидкие фазы или когда студень образуется без расслоения. Естественно, что благодаря высокой вязкости полимерных систем, а также при малых значениях межфазной энергии возможно образование студней обоих типов, сколь угодно мало различающихся между собой. Для этих переходных систем само различие между ними, естественно, теряет смысл.

Следует также отметить, что переход от типично полимерных студней (образуемых при жидкостном расслоении или вообще без расслоения) к типично коллоидным студням определяется качеством растворителя, существенно влияющим также на гибкость полимерной цепи. По мере ухудшения качества растворителя и возрастания жесткости цепи полимера уменьшается его способность к набуханию (без чего невозможно образование студня полимерной природы), и студень все в большей степени приобретает коллоидную природу, т. е. становится двухфазной системой, пространственный каркас которой образован жесткими макромолекулами или их агрегатами, не набухающими в растворителе. Поэтому рассмотренные выше представления об образовании твердой полимерной фазы могут относиться главным образом к студням жесткоцепных полимеров.

По современным представлениям, начало которым положено работами Каргина, Папкова и Роговина^{94–96}, растворы полимеров являются истинными²⁸, и взаимодействие полимера с растворителем рассматривается как смешение двух жидких фаз^{97–99}. Представление о жидкостном расслоении лежит в основе развиваемой Папковым концепции студнеобразования^{29, 97 *}.

Рассмотрим коротко теоретические основы этой концепции.

В зависимости от характера изменения качества растворителя при изменении температуры²⁸ застудневание может происходить как при понижении, так и при повышении температуры: в системах с верхней критической температурой смешения студни образуются при охлаждении, в системах с нижней критической температурой смешения — при

* На возможность жидкостного расслоения при образовании студней указывал еще Гарди⁷, который исследовал систему желатина — вода — этанол и показал, что ниже некоторой температуры однофазный раствор расслаивается на две жидкие фазы; при дальнейшем отвердевании этих фаз, в зависимости от концентрации желатины в системе и скорости ее охлаждения, пространственный остов студня создавался одной, либо другой фазой, что приводило к существенному различию механических свойств студней.

нагревании. На рис. 1 приведены примеры фазовых диаграмм различных систем. Кривая, разделяющая области существования устойчивого однофазного и метастабильного растворов, называется бинодалью (1), а кривая, разделяющая области существования метастабильного и неустойчивого растворов, называется спинодалью (2). Температуры и концентрации, соответствующие бинадали (1), — это те условия, при которых термодинамически устойчивый истинный раствор полимера переходит в метастабильное состояние и образует коллоидный раствор с зарождающейся в нем новой фазой. Само наличие диаграммы с критической тем-

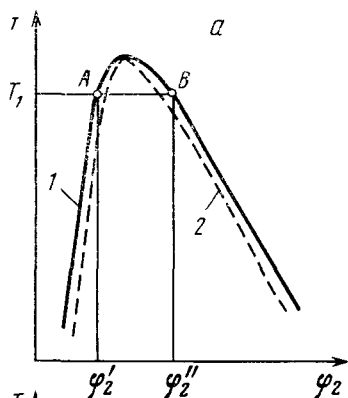
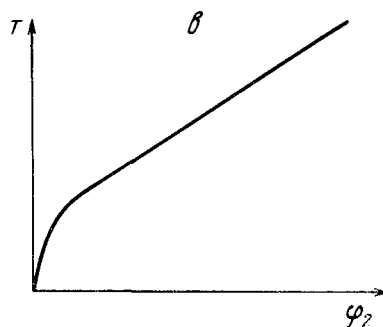
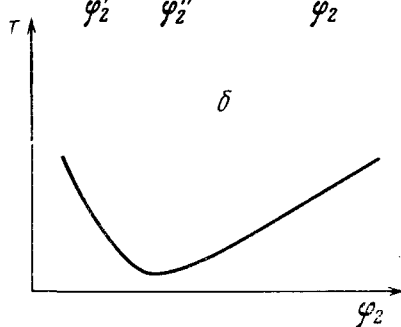


Рис. 1. Диаграммы состояния систем:

a — с верхней критической температурой смешения; *б* — с нижней критической температурой смешения; *в* — в случае кристаллизующегося из раствора полимера. T — температура расслаивания; φ_2 — концентрация полимера, φ_2' и φ_2'' — концентрации полимера в расслоившихся фазах, находящихся в равновесии

1 — бинодаль, 2 — спинопаль



пературой смешения говорит о существовании области расслоения полимера на две новые и при том жидкие фазы. Действительно, в случае выделения из раствора новой полимерной твердой кристаллической фазы, диаграммы имеют совсем другой вид (рис. 1, *в*). Поэтому вид фазовых диаграмм может служить указанием на то, происходит ли при расслоении зарождение новой твердой полимерной фазы или образование двух жидких фаз, одна из которых сильно обогащена полимером.

Согласно Папкову¹⁰⁰, студень образуется только в области фазового расслоения, если вязкость концентрированной полимерной фазы очень высока, что препятствует полному пространственному разделению системы на две жидкие фазы. Поэтому Папков считает студень неравновесной двухфазной системой с незавершенным расслоением, причем, в отличие от излагавшихся выше коллоидных представлений о строении студней, в данной концепции двумя фазами являются образующий ячеистый каркас набухший полимер и почти чистый растворитель, распределенный в нем в виде капель. Существование этих двух фаз и определяет наличие студня. Вне области фазового расслоения, согласно концепции Папкова, студень не существует, а существует концентриро-

ванный раствор, обладающий другими свойствами: неограниченной текучестью, малой упругостью и т. д.

Как видно из рис. 1, при температуре T_1 состоянию равновесия системы отвечает разделение на две фазы с концентрацией φ_2' и φ_2'' ; поэтому студень любой концентрации, меньшей φ_2'' , будет неравновесным, и с течением времени в такой системе происходит выделение растворителя до выравнивания химических потенциалов в обеих фазах. Синерезис в рассматриваемых системах и синерезис в химически сшитых в среде растворителя студнях (стр. 1104) имеет полностью аналогичную природу. Он протекает тем интенсивнее, чем меньше концентрация полимера в студне, что сопровождается значительной усадкой студня.

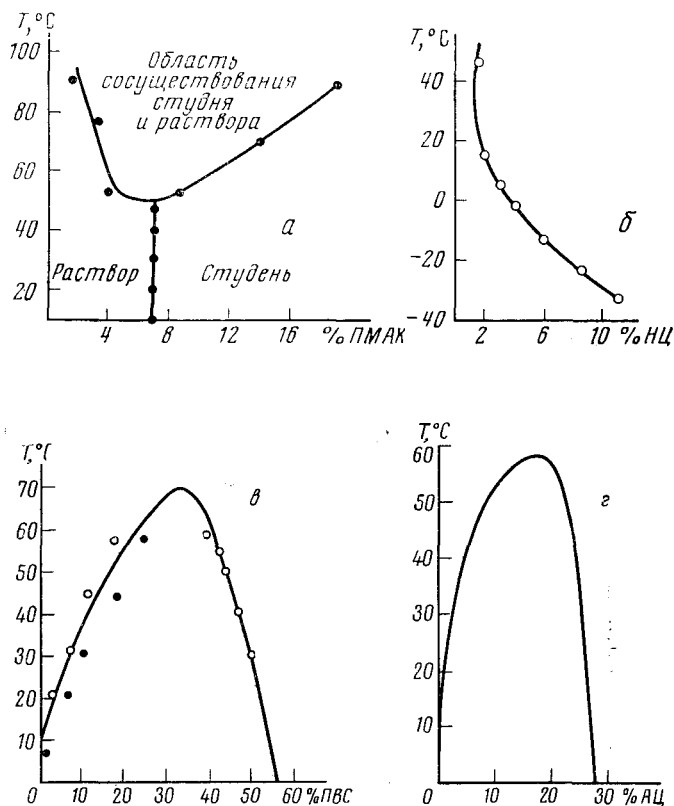


Рис. 2. Экспериментально полученные диаграммы состояния для застудневающих систем: а — полиметакриловая кислота — вода ¹⁰², б — нитроцеллюлоза — этанол ¹⁰³, в — поливиниловый спирт — вода ⁹⁰, г — ацетилцеллюлоза — карбитол ⁹²

Поскольку расслоение системы происходит при данной температуре до концентрации φ_2'' , студень, полученный непосредственно из раствора с концентрацией φ_2'' , является термодинамически равновесной системой ¹⁰¹, а это значит, что состав его должен быть одинаков, независимо от пути получения — из раствора или при набухании твердого полимера.

Независимость состава студня от пути его получения лежит в основе построения фазовых диаграмм студнеобразующих систем: вследствие невозможности определения состава концентрированной по полимеру фазы в процессе расслоения системы, точки на правой ветви бинодали на фазовой диаграмме экспериментально определяют по величине

равновесного набухания сухих полимеров⁸⁹; левую ветвь бинодали строят, как обычно, по точкам помутнения растворов²⁸.

В литературе описано всего несколько экспериментально полученных фазовых диаграмм застудневающих систем^{90, 92, 102, 103}, которые приведены на рис. 2. В большинстве случаев они имеют вид, аналогичный диаграммам смешения для расслаивающихся жидкостей. В работах^{90, 92} правые ветви фазовых диаграмм экспериментально получены по набуханию твердых пленок, т. е. исходя из представления о смешении полимера и растворителя как двух жидких фаз. Однако при этом авторы трактуют процесс студнеобразования в области расслоения как выделение новой фазы твердого полимера. Как мы указывали выше, эти два подхода несовместимы.

Однако сложность получения фазовых диаграмм для застудневающих систем и ограниченная возможность пользоваться ими связана с тем, что структурообразование в сложных полимерных системах приводит к зависимости состояния системы от пути подхода к нему, и к необратимости ряда процессов. Эти особенности полимерных систем теоретически рассмотрены в работах^{104, 105}. В последние годы показано, что процесс набухания полимерной пленки также зависит от предыстории, т. е.: от характера и термодинамического сродства к полимеру растворителя, из которого пленка получена^{60, 63}; от температуры прогрева раствора и скорости его охлаждения, определяющих наличие и характер надмолекулярной структуры пленки^{106–109}; от концентрации раствора, определяющей соотношение внутри- или межмолекулярных связей в системе, а также конформацию макромолекулы полимера^{110–113}; от температуры испарения растворителя при получении пленки.

Последнее обстоятельство хорошо известно для желатины. Если испарение растворителя происходит при температуре, лежащей выше точки перехода спираль — клубок (подробнее рассмотренного ниже), макромолекулы сохраняются в пленке в конформации клубка; при испарении растворителя в области температур, лежащих ниже точки перехода, макромолекулы сохраняются в состоянии спирали¹¹⁴. Кроме того, испарение растворителя ниже температуры застудневания системы приводит к получению пленки через стадию студня. Оба эти фактора существенно влияют на способность пленок к набуханию^{29, 115, 116}. Для пленки, полученной из водного студня желатины, степень набухания очень значительно зависит от концентрации студня, из которого она получена: чем меньше концентрация, тем больше полности, заполненные растворителем, тем больше набухает пленка, полученная при испарении этого растворителя и снова помещенная в среду растворителя (рис. 3)¹¹⁷.

Вследствие изложенных причин набухание пленки фактически зависит от ее предыстории и, как показано в работе¹⁰⁹, построенная по этим значениям правая ветвь фазовой диаграммы смещается вдоль оси

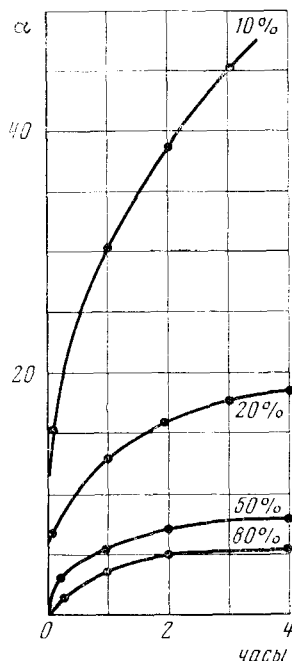


Рис. 3. Зависимость степени набухания пленки α от концентрации полимера в студне, из которого она получена (концентрации указаны цифрами у кривых)¹¹⁷

концентрации (на 15—20%) в зависимости от различных перечисленных выше факторов. В результате область фазового расслоения для застудневающих систем может быть определена только весьма ориентировочно, и характеристика конкретных застудневающих систем по фазовой диаграмме в координатах температура — концентрация без указания точных условий ее получения в значительной степени утрачивает смысл.

Известно, что двумерные фазовые диаграммы применимы только к двухкомпонентным системам, поэтому характеризовать ими застудневание можно только при узком молекулярно-весовом распределении, когда полимер можно принимать за один компонент. В этой связи следует еще раз указать на необходимость осторожного использования понятия компонент в таких полимолекулярных системах, какими

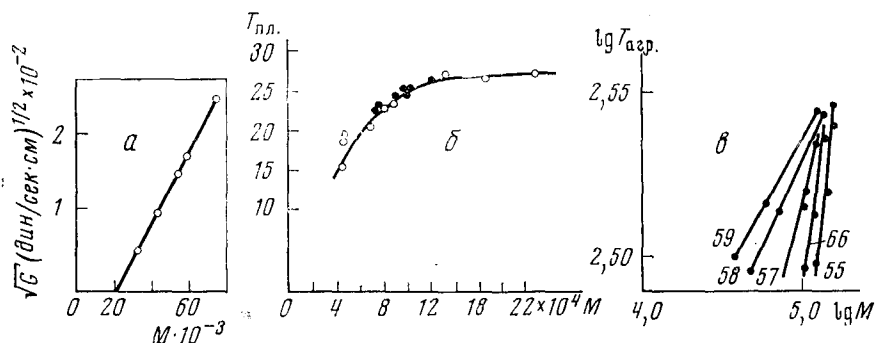


Рис. 4. Зависимость свойств студней от молекулярного веса полимера: а — модуля упругости G , б — температуры плавления (для студней желатины в воде) ¹²¹, в — температуры «агрегирования» (для студней ацетилцеллюлозы различной степени замещения в бензиловом спирте) ¹²⁵

являются полимеры ¹¹⁸. В реальных студнеобразующих системах, которые, естественно, являются полидисперсными, с изменением температуры происходит потеря растворимости вначале более высокомолекулярных фракций, а затем все более низкомолекулярных. Поэтому процесс застудневания является многостадийным ⁷⁵, а застудневающая система — многокомпонентной ¹¹⁹, и характеристика ее бинарной фазовой диаграммой неправомерна ^{28, 97}. Определенная возможность практического использования таких диаграмм для характеристики застудневания в полидисперсных системах связана с тем, что, как показано экспериментально, положение интересующей нас правой ветви бинодали весьма мало зависит от молекулярного веса ¹²⁰.

Исследование процесса студнеобразования на узких фракциях ^{121—123} показало, что низкомолекулярные фракции не играют специфической роли в процессе студнеобразования, поскольку закономерности его для нефракционированного и фракционированного полимеров одинаковы. Из рис. 4, на котором приведена зависимость ряда параметров процесса студнеобразования от молекулярного веса, видно, что жесткость студня, а также температура плавления ¹²⁴ и температура «агрегирования» (т. е. температура, при которой вязкость начинает изменяться во времени ¹²⁵), возрастают с увеличением молекулярного веса (в ряде случаев только до определенной его величины).

Изложенные выше концепции образования студней при расслоении системы применимы и при уменьшении растворимости полимера, когда изменяется не только температура, но и pH раствора (ионообратимые студни) ^{112, 126}, и особенно при введении в систему осадителя ^{29, 127—130}

(что часто встречается при фракционировании полимеров). В этих условиях область существования студня иногда удается определить с помощью тройных диаграмм²⁸. В зависимости от взаимодействия всех компонентов системы друг с другом иногда образуются не только двух-, но и многофазные системы^{129, 131, 132}.

2. Однофазные студни, получаемые без расслоения системы

Рассмотрим случаи студнеобразования вне области фазового расслоения системы. При концентрациях полимера в системе выше равновесной величины φ_2'' (рис. 1), т. е. справа от бинодали, существуют однофазные студни, как это показано на рис. 2, а, образующиеся без

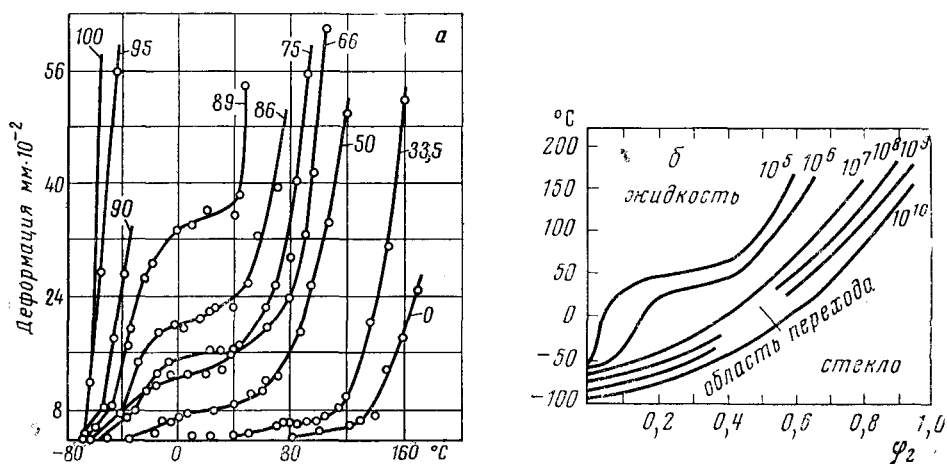


Рис. 5. Изотермический переход от разбавленного раствора к твердому полимеру через стадию студнеобразования: а — термомеханические кривые для системы поливинилхлорид — дибутилфталат; цифры у кривых соответствуют концентрации дибутилфталата¹³³, б — изменение модуля упругости системы желатина — глицерин с изменением температуры и концентрации φ_2 системы; цифры у кривых соответствуют значению модуля упругости; в области $G = 10^5 \div 10^7$ дин/см² наблюдается существование студня¹³⁴

расслоения системы как при уменьшении растворимости полимера в растворе, так и при ограниченном набухании линейных полимеров. Аналогично набуханию сетчатых полимеров, образование студня здесь обусловлено существованием узлов пространственной сетки за счет локальных взаимодействий макромолекул друг с другом. Поскольку студни, как правило, образуются полимерами, имеющими дифильную природу, в термодинамически плохих растворителях, то ограниченное набухание полимеров проявляется при таких термодинамических условиях, когда взаимодействие полимер — растворитель достаточно для преодоления одних контактов полимер — полимер, но недостаточно для преодоления других, более прочных контактов, которые и образуют пространственную сетку в среде растворителя.

При добавлении к равновесному студню избыточного количества его низкомолекулярного компонента никаких изменений не может происходить, пока не будут изменены термодинамические условия²⁷. При повышении температуры, а также при улучшении растворяющей способности среды, окружающей студень, может происходить уменьшение числа узлов сетки, что в конце концов вызовет разрушение студня. Если время жизни узлов становится столь малым (вследствие нагрева или изменения природы среды), что фактически перемещение макромолекул не

ограничивается существующими кратковременными связями, то происходит переход от «стабильной» сетки студня к чисто флуктуационной сетке, т. е. к текущей жидкости.

Переходы, обусловленные лишь кинетикой образования узлов пространственной сетки, без изменения термодинамического состояния системы, не связаны с наличием разных фаз, и потому такие студни могут быть однофазными системами.

Получение однофазных студней возможно не только при изменении температуры, но и в изотермических условиях при изменении концен-

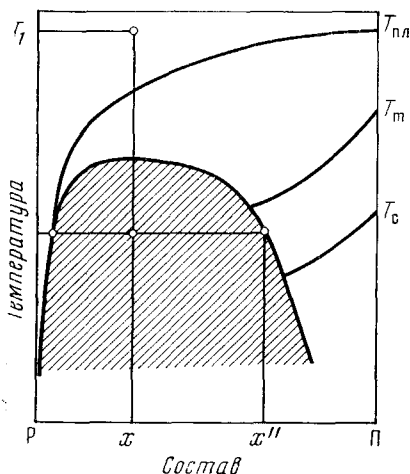


Рис. 6. Концентрационная зависимость температур стеклования T_c , течения T_t и плавления $T_{пл}$. $P=100\%$ растворителя; $\Pi=100\%$ полимера ²⁹

трации системы в процессе перехода от твердого полимера к его разбавленному раствору. На рис. 5 приведены результаты исследования такого изотермического перехода для систем поливинилхлорид — дибутилфталат ¹³³ и желатина — глицерин ¹³⁴, из которых видно, что наблюдается последовательный переход системы из стеклообразного в высокоэластическое и в вязкотекучее состояние. Появление высокоэластичности возможно только для тел, обладающих пространственной сеткой, при достаточно больших расстояниях между узлами, что необходимо для проявления гибкости отрезков макромолекул, образующих сетку. Если высокоэластическое состояние возникает в растворе за счет более прочных межмолекулярных связей, т. е. вследствие образования устойчивой пространственной сетки, то область существования раствора совпадает с областью существования студня.

В растворах, где нет таких прочных связей, высокоэластическое состояние в значительной степени маскируется текучестью, и система переходит от твердого состояния полимера к его разбавленному раствору через стадию концентрированного раствора, а не через стадию студня. При этом нет никаких оснований полагать, что появление высокоэластического состояния системы по мере набухания полимера совпадает с пересечением бинодали, как это утверждает Френкель ¹⁰⁵, т. е. высокоэластические свойства системы в равной степени могут проявляться и в одно-, и в двухфазном состоянии студней. Поэтому для характеристики студнеобразного состояния полимеров необходимо, как это утверждает Папков ²⁹ и экспериментально показала Меерсон ¹³⁵, одновременно с фазовыми диаграммами (имеющими, как мы отметили, ограниченную применимость) рассматривать концентрационные зависимости температур стеклования и текучести (для аморфных) или плавления (для кристаллических) систем (рис. 6).

Механизм студнеобразования однофазных студней некристаллизующихся полимеров аналогичен стеклованию самих полимеров ⁷⁸ с той разницей, что в стеклообразном состоянии связи образуются между значительным числом повторяющихся звеньев, а в студнях происходит как бы частичное стеклование, т. е. образование небольшого числа наиболее прочных связей, приводящих к возникновению устойчивой сетча-

той структуры *. Наличие двух типов межмолекулярных взаимодействий, сильных и слабых⁷⁹, обуславливающее появление пространственной сетки, лежит в основе студнеобразного состояния, независимо от того, в каком фазовом состоянии полимера оно развивается.

3. Роль кристаллизации в процессе студнеобразования

В отличие от вышеизложенного, подавляющее число исследователей считают, что студнеобразование нераздельно связано с кристаллизацией полимера в среде растворителя. Такая точка зрения основана, с одной стороны, на мицеллярной модели Херманна—Гернгросса¹³⁶, согласно которой узлами пространственной сетки являются кристаллиты (области параллельной укладки участков многих макромолекул) вне зависимости от того, способен ли полимер по своему химическому строению к кристаллизации. С другой стороны, эта точка зрения основана на том, что студнеобразование характерно только для полимеров, в макромолекуле которых имеются сильно взаимодействующие, полярные группы; такое строение приводит к ожестчению цепи, что, по мнению ряда исследователей, увеличивает тенденцию к кристаллизации^{119, 137–139}. Исходя из такой концепции, многие авторы полагают, что кристаллизация при застудневании протекает в полиакрилонитриле^{140–142}, поливинилхлориде^{143, 144} и даже в статистических сополимерах^{138, 145, 146}. Вряд ли в обычных статистических сополимерах может быть достигнута достаточная регулярность цепи, являющаяся в большинстве случаев необходимым условием для кристаллизации. Однако в полимерах и сополимерах, в которых имеются достаточно протяженные блоки однородного строения, возможна локальная кристаллизация в растворах¹⁴⁷, что приводит к образованию более прочных «узлов» сетки студня.

С точки зрения термодинамики кристаллизация в растворе характеризуется фазовой диаграммой, приведенной на рис. 1, в, отражающей равновесие между чистым кристаллическим полимером и его насыщенным раствором. Однако такие диаграммы для конкретных студнеобразующих систем в литературе почти не описаны. Впервые фазовые диаграммы кристаллизующихся полимеров на примере полиэтилена в различных растворителях получил Ричардс¹⁴⁸, который показал также, что после полного плавления кристаллической фазы возможно расслоение системы на несмешивающиеся жидкие фазы, которое может сопровождаться застудневанием. Таким образом, кристаллическое и аморфное расслоения, как подчеркивает Папков²⁹, являются независимыми.

На наличие или отсутствие кристаллизации указывают также тепловые эффекты и изменение объема при студнеобразовании^{149–151} (см. ниже) и прямые структурные методы^{150, 152–154}. Концентрационная зависимость температуры плавления кристаллизующихся студней, в отличие от аналогичной зависимости для аморфных, следует уравнению Флори для смесей кристаллического полимера с низкомолекулярным компонентом:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_{m_0}} = (R/\Delta H_u^1)(V_1 - \chi_1 v_1^2)(V_u/V_1) \quad (1)$$

где T_{m_0} и T_m — температуры плавления полимера в отсутствие и в присутствии растворителя, соответственно; χ_1 — параметр взаимодействия;

* Таким образом, студни, будучи промежуточными системами между жидким и твердым телом, в случае аморфных полимеров являются также промежуточными системами между растворами и конденсированными системами, находящимися в стеклообразном состоянии⁷⁹.

V_1 — молярный объем растворителя; ΔH_u — теплота плавления; v_1 — объемная доля растворителя; V_u — объем повторяющейся полимерной единицы.

Применение совокупности этих методов позволяет считать, что в ряде изученных систем (полиакрилглицинамид в воде^{150, 155–160}; сополимеры акриловой кислоты, акриламида и акрилонитрила в воде^{161–163}, поливинилхлорид в дибутилфталате¹⁴³, сополимеры метилакрилата и метакриловой кислоты¹⁶⁴) получают совершенно аморфные студни. В то же время аморфный (атактический) полиметилметакрилат не образует студней ни в одном растворителе, тогда как стереорегулярный кристаллический полиметилакрилат благодаря образованию комплексов между изо- и синдио-участками весьма склонен к студнеобразованию^{165–169}. Тот же эффект наблюдается в случае полиакриловой кислоты¹⁷⁰, которая только при изотактическом строении образует студни, в то время как полиметакриловая кислота образует студни в аморфном (атактическом) состоянии^{102, 112, 171–173}. Для ряда полимеров способность к кристаллизации настолько сильно зависит от состава растворителя, что, как было показано на примере полиакрилонитрила^{142, 174} и поливинилового спирта¹⁷⁵, они способны давать аморфные студни в одних растворителях, и кристаллические — в других.

При большой склонности полимера к кристаллизации в среде растворителя, строение студней может иметь характер кристаллосольватов^{176, 177}. Следует отметить, что при интенсивной кристаллизации полимера студни представляют собой системы, лишенные характерных свойств студней, а именно упругих и высокоэластических свойств, т. е. являются скорее пастами¹⁷⁸ (поливиниловый спирт в смесях воды с ацетоном²⁹, метанолом²⁹, глицерином¹⁷⁵, поликапроамид — формамид²⁹, полиалкилакрилаты — нормальные спирты¹⁷⁶). Ниже мы коротко перечислим исследованные системы, кроме уже упомянутых, в которых наблюдалось обратимое студнеобразование: поливиниловый спирт в воде (в отсутствие^{179–183} и в присутствии^{184–186} комплексообразующих агентов) и в смеси воды с глицерином, диэтиленгликолем^{124, 149, 187}, метанолом, ацетоном²⁹, а также в неводных растворителях (формамиде, N-метилпирролидоне, диметилсульфоксиде — ДМСО¹⁷⁵); поливинилхлорид в дибутилфталате¹⁴³ и в диметилформамиде (ДМФ)¹⁴⁴; полисахариды^{188, 189}, альгинаты^{190, 191}, пектины¹⁹², агароид¹⁹³ — в воде; целлюлоза и ее эфиры в органических растворителях^{194–196}; полиакриламид в воде¹⁹⁷; сополимеры винилхлорида и метакриловой кислоты, акриловой кислоты и этилакрилата¹⁹⁸, стирола и капролактама¹⁹⁹, стирола и оксиэтилена²⁰⁰, стирола и изопрена²⁰¹ — так называемые «мезоморфные гели»; студни целлюлозы и других полимеров в воде, полученные специальным путем и содержащие крупные участки кристаллической фазы^{202–205}.

Таким образом, из изложенного ясно, что существуют как аморфные, так и кристаллические студни, т. е. студнеобразование часто включает в себя процесс кристаллизации, который, однако, не является неотъемлемой его частью^{163, 175}.

Стремление связать студнеобразование с кристаллизацией часто возникает вследствие ярко выраженного структурообразования в растворах и студнях полимеров, которое мы очень коротко рассмотрим.

IV. СТРУКТУРА СТУДНЕЙ

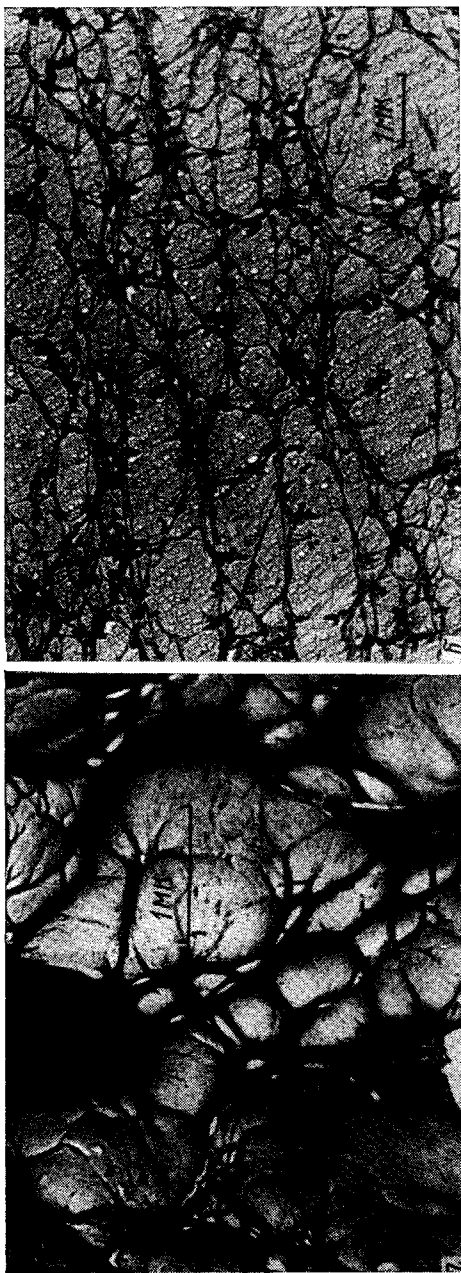
Долгое время считали, что образование однофазного студня есть не что иное, как возникновение пространственной сетки из отдельных макромолекул^{23, 77, 79}. Однако известно, что истинные растворы полимеров,

так же как и растворы низкомолекулярных жидкостей, неоднородны²⁸; им в высокой степени присуща ассоциация. Наличие ассоциатов флуктуационной природы проявляется даже в очень разбавленных растворах и в хороших растворителях^{206–220} задолго до критической температуры расслаивания. Большой интерес представляет вопрос об изменении конформации макромолекул в процессе ассоциации с возрастанием концентрации и зависимости этого процесса от гибкости полимерной цепи^{221–228}. Интересно также, какая конформация наиболее благоприятна для процесса студнеобразования^{169, 229}.

Влияние конформации макромолекул на процесс студнеобразования наиболее подробно изучено для самого распространенного студнеобразователя — желатины. Конформационный переход спираль — клубок, характерный для многих полипептидов и биологических макромолекул, происходит в желатине при 35°. Студнеобразование происходит только ниже этой температуры, т. е. при спиральной конформации макромолекулы. При концентрировании разбавленного раствора выше 35°, когда макромолекулы продолжают находиться в состоянии клубка, вплоть до очень высоких концентраций происходит лишь существенное возрастание вязкости при полном отсутствии студнеобразования. Таким образом, процессы спирализации макромолекул и студнеобразования являются сопряженными, т. е. образование внутримолекулярных агрегатов в процессе спирализации и образование межмолекулярных связей (узлов пространственной сетки), приводящее к студнеобразованию, обусловлено взаимодействиями одной и той же природы. Как мы увидим ниже, энергетические, а также другие параметры процесса студнеобразования желатины в значительной степени определяются характеристиками описанного конформационного перехода в макромолекуле (см. стр. 1122). Большинство других биологических макромолекул в нативном состоянии не образует студней, и некоторые из них способны к студнеобразованию лишь в денатурированном состоянии. Очевидно, и здесь существенную роль играет благоприятная конформация макромолекулы, при которой значительное число групп, способных к образованию межмолекулярных связей, обращено наружу. Определение конформаций макромолекул в синтетических полимерах связано с большими экспериментальными трудностями, и поэтому имеющиеся данные не являются однозначными.

С изменением температуры происходят процессы, предшествующие расслоению, — агрегирование, зарождение новой фазы, которая и возникает вблизи критической температуры расслаивания. Если же застуднение происходит вследствие образования узлов пространственной сетки при изменении термодинамических условий без расслоения системы, то это приводит к потере растворимости и текучести системы, вызывая, естественно, фиксирование ассоциатов, имевшихся в момент потери текучести. Таким образом, вследствие структурообразования, не сопровождающегося фазовым превращением, существовавшие в растворе ассоциаты флуктуационного происхождения, так же, как это утверждал Гликман⁷⁶ для случая выделения новой фазы, переходят в агрегаты¹⁷⁴, т. е. в достаточно устойчивые образования, пространственная сетка внутри которых и между которыми имеет уже не флуктуационный, а устойчивый характер. Вязкость ассоциированного истинного раствора не изменяется во времени, в то время как вязкость структурирующегося раствора (так называемого «гель-раствора»), в котором происходит фиксирование структуры ассоциатов, значительно изменяется во времени^{21, 75}. Нам кажется, что четко фиксируемый переход от раствора с неизменной вязкостью к раствору с изменяющейся во времени вязкостью не обязательно свидетельствует о начале выделения новой фазы, как

Рис. 7. Электронномикроскопические снимки студней: а — студень желатины в воде концентрации 20%²⁴³, б — студень диалцетилолозы в смеси уксусной кислоты и воды в соотношении 35:65, в — увеличение 12 000²⁴⁴



это утверждают некоторые авторы^{33, 75, 88, 89}. Часто это свидетельствует о возникновении отдельных прочных узлов пространственной сетки, формирование которой происходит длительно во времени²⁴ и приводит, в конце концов, либо к образованию однофазного студня, либо к расслоению. На двухстадийный характер студнеобразования (первая стадия — агрегирование и образование отдельных узлов сетки, приводящее к снижению текучести, вторая стадия — образование сплошной сетки, приводящее к полной потере текучести системы) указывали многие исследователи^{81, 82, 230}. Очевидно, что сетка студня должна образовываться как внутри агрегатов (между отдельными макромолекулами), так и между агрегатами (надмолекулярными образованиями). Теоретически построение студней из агрегированных частиц рассмотрено в работа Жюли^{231–233}.

Можно предполагать, что истинно молекулярная сетка образуется в студнях в весьма редких случаях. Это может происходить как в очень малоконцентрированных системах, так и в растворителях, где слабо выражены процессы структурообразования полимера (но это, как правило, термодинамически хорошие растворители, в которых студни образуются редко). Особый случай образования макромолекулярной сетки возможен в растворителях, обладающих хорошим сродством к полимеру, но молекулы которых содержат по две функциональные группы, и поэтому могут служить как бы сшивателями, образуя мостики водородных или других межмолекулярных связей между макромолекулами полимера¹⁷⁵.

На возможность образования макромолекулярной и надмолекулярной сеток в студнях обращал внимание еще Ферри в своих ранних работах^{234, 235}, в которых он различал «грубые» и «тонкие»

сетки. При этом Ферри связывал различное строение сеток с условиями получения студня: чем ниже температура, тем менее благоприятны условия для агрегации и тем более «тонкие» сетки образуются. При прогреве студня вблизи температуры плавления происходит перестройка сетки с образованием более «грубых» сеток. На основании изучения механических свойств студней на этот же факт указал Стэйнсби²³⁶. Он утверждал, что при низкой температуре образуется много связей, прочность которых невелика, но которые препятствуют дальнейшему упорядочению сетки, а вблизи температуры плавления образуется мало связей, но с большей прочностью, вследствие возможности упорядочения сетки. Зависимость структуры студней от температурных условий их образования была подтверждена также методом осаждения в ультрацентрифуге^{237, 238}, а также термодинамическим методом²³⁹, однако правильность последней работы вызывает сомнения.

Из изложенного следует, что, как правило, любые, в том числе и однофазные студни, являются структурно микрогетерогенными системами. Это хорошо подтверждается при исследовании студней прямыми структурными методами, в первую очередь, методом электронной микроскопии (при применении специальных приемов, обеспечивающих высокую разрешающую способность метода^{240, 241}). Имеющиеся данные, частично приведенные на рис. 7, указывают на построение сетки студней желатины в воде^{240, 242, 243}, а также диацетилцеллюлозы в смеси воды и уксусной кислоты²⁴⁴ и полистирола в декалине²⁴⁵ из фибриллярных структурных элементов (диаметром ~ 1000 Å), а студней поливинилового спирта в воде — из глобулярных элементов (с диаметром глобул ~ 1000 Å)^{246–249}. При этом надо иметь в виду, что по электронномикроскопическим картинам нельзя судить о том, имеют ли наблюдаемые элементы структуры равновесный или флуктуационный характер; также следует учитывать, что наличие крупных частиц в случае полимеров, вопреки⁷⁰, никак не может определять фазовое состояние.

Другим прямым методом исследования структуры растворов и студней полимеров является метод рассеяния света²⁵⁰. При применении этого метода к концентрированным растворам полимеров²⁵¹ обнаруживается экстремальная зависимость рассеяния от концентрации раствора, указывающая на возрастание размеров ассоциатов вплоть до момента возникновения флуктуационной сетки в растворе, после чего, вследствие упорядочения сетки, светорассеяние начинает уменьшаться²⁵². Аналогичная зависимость наблюдается и в застудневающих системах^{253, 254}: мутность системы возрастает при агрегировании и достигает максимума при образовании первых узлов сетки; с дальнейшим ростом числа узлов сетка становится все более упорядоченной, светорассеяние уменьшается и далее не зависит от числа узлов в сетке студня^{83, 255}. Поэтому для определения более крупных рассеивающих частиц в растворах и студнях полимеров применяют метод спектра мутности^{56, 256, 259}, основанный на измерении оптической плотности при разных длинах волн падающего света и обработке экспериментальных данных на основании теории Ми^{260–263}. В последние годы для определения размеров структурных элементов студня с успехом используют лазерную технику при измерениях анизотропного малоуглового рассеяния поляризованного света^{57, 58, 264–266}. Как показали Принс и Бики^{267, 268}, в определенной области концентраций и в некоторых растворителях имеет место статистическое распределение узлов сетки студня, однако в подавляющем большинстве студней узлы сетки образованы надмолекулярными структурными элементами, размеры которых изменяются с температурой и природой растворителя. Диаметр структурных элементов водных студней желатины

и поливинилового спирта, по данным этого метода, составляет 3000—6000 Å, что хорошо согласуется с результатами электронномикроскопического исследования.

При больших размерах структурных элементов сетки студня в значительной степени утрачивается различие между гипотезами о сетчатом и ячеистом строении студней, длительное время привлекавшее большое внимание^{33, 269, 270}, если срастающиеся в сетку частицы занимают значительный объем, то пространство между ними, заполненное растворителем, напоминает ячейки, т. е. студень имеет своеобразное сетчато-ячеистое строение, как это хорошо видно на рис. 7. Преобладание структуры того или иного типа зависит от системы полимер—растворитель и от концентрации полимера. Переходы от открытой к закрытой структуре студня неоднократно наблюдались экспериментально^{93, 271}.

V. МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТУДНЕЙ, ВЫТЕКАЮЩИЕ ИЗ ИХ ПРИРОДЫ И СТРОЕНИЯ

1. Свойства, характеризующие обратимый переход раствор \rightleftharpoons студень

Температурой плавления студня называют температуру перехода его из высокоэластического состояния в текучее с разрушением образующего студень пространственного каркаса. В связи с некоторой размытостью этого перехода не существует абсолютных методов определения температуры плавления; описаны различные применяемые в исследованиях методики определения плавления студней^{272–274}, из которых наиболее распространена методика измерения перемещения шарика, помещенного под поверхность студня, при изменении температуры с постоянной малой скоростью²⁷⁵.

Температура застудневания, т. е. температура, начиная с которой становится возможным образование студня, определяется обычно как температура начала резкого возрастания вязкости системы (при некотором выбранном времени выдерживания в условиях каждой температуры). Температуры плавления и застудневания во всех студнеобразующих системах не совпадают друг с другом, причем температура плавления всегда выше температуры застудневания. Величина разности этих температур, т. е. гистерезис плавления и застудневания, для различных студней изменяется в очень широких пределах. Так, в 5%-ных водных студнях желатины температура плавления превышает температуру застудневания всего на 3°²³⁵, а в некоторых других студнях—на десятки и даже сотню градусов (например, для 5%-го студня поливинилхлорида в диэтилгексилфосфате $T_{\text{заст.}} = 36^\circ$, а $T_{\text{пл.}} = 108^\circ$ ¹⁴⁴; для студня триацетилцеллюлозы в трихлорэтилфосфате $T_{\text{заст.}} = 3^\circ$, а $T_{\text{пл.}} = 120^\circ$ ¹⁴⁴; для студня поливинилового спирта в смеси воды с глицерином в соотношении 60 : 40 $T_{\text{заст.}} = -20^\circ$, а $T_{\text{пл.}} = 90^\circ$ и т. д.). Причина гистерезиса, по-видимому, лежит в существенном различии механизмов образования и плавления студня¹⁴⁴. Образование студня протекает через последовательность многих стадий, требующих определенной степени переохлаждения и длительного времени; в результате возникает широкий набор узлов пространственной сетки студня. В то же время плавление студня имеет все признаки кооперативного перехода, требующего одновременного разрыва нескольких слабых связей с последующим быстрым разупорядочением цепных элементов. Поэтому даже при бесконечно медленном охлаждении температура застудневания, по-видимому, не будет совпадать с температурой плавления, как это считают некоторые авто-

ры²⁷⁶, хотя и произойдет некоторое сближение этих температур. Различные механизмы образования и плавления студня проявляется и в различии энергий образования и разрушения связей в сетке студня: как показано на примере студней поливинилового спирта в различных растворителях, энергия разрушения узлов всегда больше энергии их образования^{187, 277} (поскольку последняя экспериментально соответствует только одной из стадий студнеобразования, а первая — полностью сформированной структуре студня).

С гистерезисом температур плавления и застудневания связан и многократно описанный в литературе эффект Арисца^{29, 116}, состоящий в зависимости температуры плавления студня от его температурной пред-ыстории.

Температура плавления студня в ряде случаев зависит от времени и особенно от температуры формирования студня. Эта зависимость связана, во-первых, с различными формами структурирования системы при разных температурах, определяющими типы и прочность образующихся узлов сетки (см. стр. 1117). В студнях, образующихся при охлаждении, температура плавления повышается с понижением температуры формирования студня¹²², однако при очень низких температурах формирования студня (например, вблизи 0° для водного студня желатины¹²¹) его температура плавления уменьшается вследствие слишком малой подвижности макромолекул, участвующих в образовании сетки. Во-вторых, зависимость температуры плавления студня от условий его формирования определяется полнотой процессов релаксации напряжения, возникающего в момент образования сетки^{77, 78}.

Поскольку ряд количественных подходов к исследованию студней основан на применимости теории высокоэластичности и других статистических методов химии полимеров к образованию и свойствам студней, рассмотрим коротко эти подходы. Исходя из аналогии образования пространственной сетки физической природы и сетки химических связей в среде растворителя, Ферри применил к термообратимым студням теорию Флори — Штокмейера²⁷⁸, согласно которой условием образования бесконечной трехмерной сетки является следующее соотношение:

$$P_c = \frac{1}{\rho(\lambda_w - 1)} \quad (2)$$

где λ_w — средневесовое число остатков в макромолекуле, ρ — часть групп, способная к образованию поперечных связей, P_c — доля этих групп, фактически образующих межмолекулярные связи, т. е. вероятность сшивки.

Если $\lambda_w \gg 1$, то $P_c = \frac{1}{\rho \lambda_w}$. Это выражение можно переписать в виде^{239, 279}:

$$f m_{св.} = C/2 M_w \quad (3)$$

где $m_{св.}$ — концентрация поперечных связей в *мол/л* (с учетом того, что в образовании связи участвуют две группы) в точке студнеобразования, M_w — средневесовой молекулярный вес, C — концентрация макромолекул в *г/л*, а f — коэффициент, учитывающий, что часть групп, способных к образованию узлов сетки, участвует не в межмолекулярных, а в циклических внутримолекулярных связях.

Считая, что для образования бесконечной сетки необходимы 1—2 связи на макромолекулу, Ферри при таком рассмотрении²³⁵ показал, что

в случае желатины критическая концентрация студнеобразования составляет 1%; это хорошо согласуется с опытом. Для экспериментального определения числа поперечных связей в сетке студня и числа групп, участвующих в образовании одной поперечной связи, используют уравнение состояния, выведенное для трехмерных сеток на основании теории высокоэластичности, характеризующее связь между напряжением и деформацией при растяжении:

$$\tau = \alpha (d/M_0) RT \left[\left(\frac{l}{l_0} \right) - \left(\frac{l_0}{l} \right)^2 \right] \quad (4)$$

при $G = \alpha (d/M_0) RT$, где τ — напряжение, l_0 и l — начальная и конечная длина образца, G — модуль высокоэластичности, d — плотность студня, M_0 — молекулярный вес повторяющегося звена, α — доля групп в цепи, образующих поперечные связи; и уравнение набухания:

$$\mu v_2 = -\ln(1 - v_2) - v_2 - \rho_2 \bar{V}_1 v_2^{1/2} / \bar{M}_c \quad (5)$$

где μ — параметр взаимодействия полимер — растворитель, v_2 — объемная концентрация полимера, ρ_2 — плотность полимера, \bar{V}_1 — молярный объем растворителя, \bar{M}_c — молекулярный вес участка цепи между узлами.

При этом необходимо исследовать набухание пленок, полученных высушиванием студня (а не испарением растворителя из раствора, см. стр. 1109), в которых фиксирована структура (т. е. число и характер узлов исследуемого студня).

В большинстве работ, использующих изложенный подход^{279–284}, результаты расчета приводят к выводу, что одна поперечная связь образуется многими группами (20–30), что считается свидетельством образования узлов сетки студня кристаллитами, состоящими из многих макромолекул. Однако иногда расчет показывает, что узлы сетки образованы между двумя активными группами, т. е. ассоциаты отсутствуют^{155, 156}.

Перенесение теории высокоэластичности, разработанной именно для макромоллекулярной сетки, на структурированные системы, хотя в ряде случаев и приводит к разумным величинам числа узлов сетки, но является в большой степени условным и дает представление не о числе реальных узлов в исследуемой системе, а об эквивалентном числе узлов в идеальной молекулярной сетке, обладающей теми же свойствами, что и исследуемая система*. Это обстоятельство, которое часто упускают из виду, мы хотим подчеркнуть особо.

Исходя из уравнения (3) и уравнения Вант-Гоффа для равновесной реакции образования поперечных связей, Элдридж и Ферри²⁹² получили следующую зависимость температуры плавления студня от концентрации:

$$\ln C = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const.} \quad (6)$$

где ΔH — энергия образования связи в сетке студня, T — температура плавления, а Пурадье установил соотношение между этой энергией образования связи в узле сетки студня и температурной зависимостью модуля упругости студня²³⁸:

$$\frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{1}{T} - \frac{d \log G}{dT} \quad (7)$$

* Те же соображения относятся и к исследованию двулучепреломления студней, когда оптической характеристикой системы является величина оптического коэффициента напряжений^{285–287}, а разность коэффициентов преломления, согласно теории высокоэластичности, связывается со структурными характеристиками сетки студня^{288–291}.

Уравнения (6) и (7) позволяют определить энергию образования (вернее — разрушения) узлов сетки студня. Эту же величину можно определить и другими путями, не использующими предпосылок теории высокоэластичности. Во-первых, ее определяют как кажущуюся энергию активации течения (которое по необходимости связано с разрушением поперечных связей сетки студня) из температурной зависимости вязкости в области развития необратимой деформации студня (см. ниже)²⁹³. Во-вторых, энергию связи ΔH или тепловой эффект студнеобразования измеряют прямым термографическим или калориметрическим методом^{294–303}. На примере студней желатины, поливинилового спирта и других

полимеров показано, что все эти методы дают хорошо совпадающие значения энергий связи^{157, 175, 187, 299, 304}. Вследствие экспериментальной простоты, наиболее часто ΔH определяют из уравнения (6). Для большинства исследованных студней (желатина, поливиниловый спирт, поливинилхлорид, полиакрилглицинамид, полиакрилонитрил и т. д.) соблюдается пропорциональность между температурой плавления и логарифмом концентрации. В ряде студней хорошо кристаллизующихся полимеров температура плавления в соответствии с уравнением Флори пропорциональна концентрации, а не логарифму ее (см. стр. 1113). Как видно из уравнения (6), резкая зависимость температуры плавления от концентрации, приведенная на рис. 8 (кривые 3–5) для студней поливинилхлорида, поливинилового спирта и нитроцеллюлозы, и характерная для студней большинства синтетических полимеров, соответствует малой величине энергии связи. Концентрационная зависимость температуры плавления в студнях желатины, соответствующая

кривым 1 и 2 на рис. 8, имеет совершенно иной характер^{303–305}. В области концентрации желатины 5–40% $T_{пл}$ студня настолько мало изменяется с концентрацией, что часто ее считают постоянной; величина энергии образования связи на этом участке очень велика, и составляет, в зависимости от условий получения студня, 50–200 ккал/моль. Высокая величина теплового эффекта студнеобразования и плавления желатины, установленная в ряде работ^{294–303}, длительное время считалась доказательством того, что студнеобразование является фазовым превращением I рода. Однако при исследовании студней синтетических полимеров различной природы оказалось, что энергия образования связи не превышает 5–12 ккал/моль в случае аморфных полимеров (что соответствует 1–3 водородным связям)^{151, 156, 300} и 18 ккал/моль в случае кристаллизующихся полимеров^{151, 175, 187}. Большая величина теплового эффекта плавления и студнеобразования желатины связана с большой энергией перехода спираль — клубок, который, как упоминалось выше, вносит наиболее существенный вклад в образование и разрушение студня желатины. При очень медленном ступенчатом прогреве студня по данным

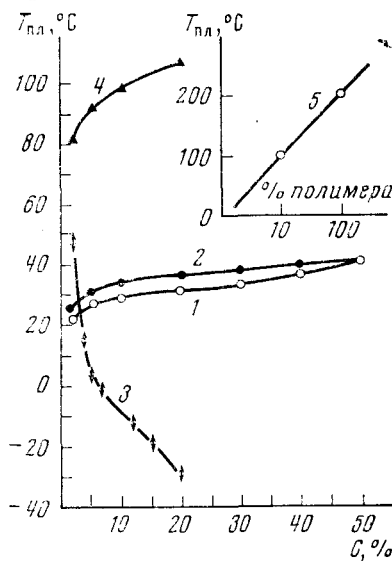


Рис. 8. Концентрационная зависимость температуры плавления студней: 1 и 2 — желатины в воде, по данным³⁰³ и⁸⁸; 3 — нитроцеллюлозы в этаноле¹⁰³; 5 — поливинилхлорида в дибутилфталате¹⁴³; 4 — поливинилового спирта в смеси вода — глицерин в соотношении 40 : 60¹⁷⁵

термогравиметрического анализа наблюдаются два пика плавления, один из которых приписывается переходу спираль — клубок, а второй — разрушению поперечных связей³⁰². Этим пикам предшествует экзотермический эффект, связанный с образованием более прочных связей в сетке при прогреве студня вблизи температуры плавления. В калориметрических опытах наблюдается всего один пик плавления²⁹⁸.

Тепловой эффект перехода спираль — клубок имеет близкие значения и в других белках и полипептидах^{306—309}, поэтому в тех случаях, когда эти соединения образуют студни (например, поли- γ -бензил-*L*-глутамат), тепловой эффект плавления студней оказывается того же порядка, что и в студнях желатины¹⁵⁷, хотя по величине он несколько ниже.

Следует отметить, что в калориметрических опытах величина теплового эффекта выражается в кал/г сухого вещества, а энергия связи, определенная по уравнению Ферри — Эддриджа в ккал/моль. Эти величины трудно сравнить друг с другом, поскольку неизвестно число связей в грамме сухого вещества.

Из изложенного следует, что по величине теплового эффекта студнеобразования нельзя сделать вывод о непременном протекании студнеобразования через фазовое превращение. В студнях желатины и других природных полимеров большие величины тепловых эффектов студнеобразования объясняются высоким значением теплового эффекта внутримолекулярного фазового перехода спираль — клубок, который неотделим от теплового эффекта собственно студнеобразования. Во всех других студнях значение теплового эффекта существенно ниже и соответствует энергии образования нескольких (в случае кристаллизующихся) или 1—2 (в случае аморфных полимеров) межмолекулярных связей. Это можно рассматривать как указание на то, что студнеобразование всегда является структурным превращением-возникновением новых узлов пространственной сетки, природа которых влияет на изменение величины теплового эффекта в небольших пределах.

Фиксирование выделяющегося тепла при образовании малого числа относительно слабых связей возможно только в калориметрах очень высокой чувствительности, и поэтому в ранних работах часто не удавалось обнаружить тепловой эффект студнеобразования в таких системах; в частности в тиксотропных коллоидных системах, образуемых относительно слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, переход золь — гель происходит без измеримого теплового эффекта.

Анализ литературных данных показывает, что характер изменения объема системы при образовании студня может быть различен. Увеличение объема происходит лишь тогда, когда студень образуется в результате химической реакции с выделением нового вещества, остающегося в системе (например, выделение HCl при образовании студня кремнекислоты)²¹. Уменьшение объема при застудневании наблюдалось в случае метилцеллюлозы в воде³¹⁰ и в ряде систем, в которых застудневание сопровождается кристаллизацией полимера, в частности при застудневании поливинилового спирта в водно-глицериновой смеси¹⁴⁹. Долгое время спорным оставался вопрос об изменении объема при застудневании желатины^{311—316}. Так, Нейман³¹³ считает, что кажущееся изменение объема при застудневании желатины обусловлено только релаксацией объема (как раствора, так и студня) при изменении температуры; при правильном учете этих факторов эффект изменения объема не обнаруживается. Такая точка зрения вряд ли является правильной, поскольку именно в процессе студнеобразования желатины сказывается существенный вклад изменения объема при переходе клубок — спираль и последующей кристаллизации, который подробно исследовали dilatометри-

ческим методом Флори и Гаррет³¹⁷. Они обнаружили заметное скачкообразное изменение объема в случае студнеобразования коллагена в этиленгликоле. Вероятно, эффект изменения объема, так же как и другие свойства застудневающей системы, существенно зависит от концентрации полимера в ней; поэтому в малоконцентрированных студнях, а также в студнях со слабыми межмолекулярными связями застудневание протекает без измеримого изменения объема. Скачкообразное изменение

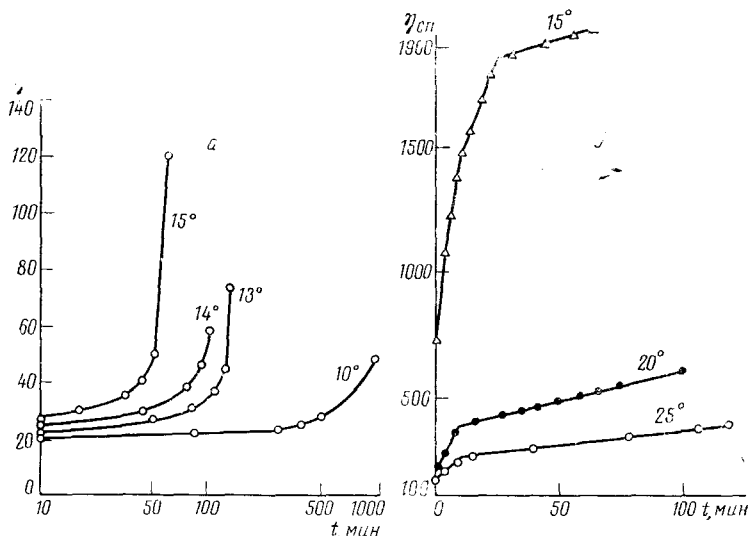


Рис. 9. Изменение вязкости при застудневании: а — нитроцеллюлозы в этаноле¹⁰³ и б — сополимера акриловой кислоты и акрилонитрила в воде¹⁶²

объема наблюдается, по-видимому, лишь в тех случаях, когда студнеобразование сопровождается быстрой кристаллизацией полимера; в отсутствие кристаллизации происходит постепенное и незначительное изменение объема.

Возникновение прочных узлов пространственной сетки наиболее ярко проявляется в изменении реологических свойств застудневающей системы. Эти свойства могут изменяться при изменении температуры и концентрации системы, но наиболее характерно для процесса застудневания изменение их во времени при неизменных концентрации и температуре. Долгие годы наиболее характерным параметром для перехода раствор — студень считали (и интенсивно исследовали) изменение вязкости системы^{317–324}. Изотермы нарастания вязкости в ряде случаев имеют вид, приведенный на рис. 9, а, который типичен для изотерм кристаллизации полимеров¹⁰³; это послужило одним из доводов в пользу отождествления процессов студнеобразования и кристаллизации. В других случаях наблюдается несколько изгибов на кинетических кривых вязкости (рис. 9, б), которые авторы приписывают различным стадиям структурирования, предшествующим образованию студня^{81, 180}.

Однако переход раствор — студень характеризуется не только повышением вязкости, но и появлением упругих свойств системы^{11, 325, 326} (обратимой доли деформации, модуля упругости, т. е. жесткости систе-

* Большое сходство наблюдается также и в изменении скоростей роста поперечных связей и зародышей кристаллизации при изменении температуры.

мы) и предельного напряжения сдвига⁷⁵, величина которых возрастает во времени*, а также изменением спектра времен релаксации^{327, 328}.

Как подчеркивал Шведов, упругость и вязкость системы не связаны однозначно: система может иметь высокую вязкость и не обладать сдвиговой упругостью, и наоборот, при очень низкой вязкости система может обладать существенной упругостью на сдвиг. Последний случай характерен для разбавленных студней желатины, при переходе которых в состояние разбавленного раствора (плавлении) упругость исчезает. В отличие от разбавленных растворов, для достаточно концентрированных растворов полимеров также характерно наличие упругости, обусловленной существованием флуктуационной сетки (при наличии гибких участков цепей между редкими узлами эта упругость проявляется как высокоэластичность растворов)³³⁸⁻³⁴¹. В процессе застудневания достаточно разбавленного раствора рост числа и изменение характера поперечных связей в сетке приводят к возрастанию высокоэластичности системы; однако при наличии слишком частой сетки высокоэластичность системы уменьшается, в результате чего с повышением концентрации студня высокоэластическая деформация его становится меньше³⁴². В концентрированных растворах высокоэластичность маскируется течением, и для правильной характеристики высокоэластичности растворов (так же как и студней, и самих полимеров) важно достаточно полно разделять обратимую и необратимую части деформации^{339, 343, 344}. При этом величины модулей высокоэластичности концентрированных растворов, студней и каучукоподобных полимеров оказываются близкими^{134, 339, 344, 345} и составляют 10^4 — 10^6 *дин/см²*.

Таким образом, реологическое отличие студней и концентрированных растворов состоит не в упругости студней, а в наличии в студнях упомянутого выше предельного напряжения сдвига³⁴⁶. Студни, как и другие тела, обладающие пространственным каркасом (например, многие дисперсные коллоидные системы), являются «квазибингамовскими» пластичными телами⁶², т. е. характеризуются предельным напряжением сдвига, ниже которого они ведут себя как твердые тела (т. е. проявляют только упругие свойства), а выше — как упруго-вязкие или вязкие жидкости (т. е. способны к необратимым деформациям). Это свойство является, по-видимому, определяющим реологическим свойством студней^{277, 347-349}, поэтому существовавшее длительное время представление о студнях как о нетекучих системах следует считать неправильным. Такие предельные напряжения, имеющие весьма низкие значения, были обнаружены Мишо в проделанных им простых опытах³⁴⁹ даже для очень малоконцентрированных (0,2%) студней агар-агара. В последующих работах показано, что для незастудневающих концентрированных растворов полимеров предельное напряжение отсутствует^{345, 350, 351}, а в наполненных растворах (например, растворе полиизобутилена с введенными в него частицами сажи), в которых возникает пространственный каркас, предельное напряжение также появляется³⁵².

В последние годы стало очевидным, что абсолютных предельных величин фактически не существует. В соответствии с развиваемой Журковым теорией долговечности³⁵³⁻³⁵⁵, каркас студня может разрушаться достаточно долго действующим напряжением, даже значительно меньшим, чем обычно определяемое предельное напряжение сдвига. Это, естественно, неразрывно связано с проявлением необратимых деформаций.

* Это характерное для застудневающей системы изменение свойств во времени требует для изучения концентрационной или температурной зависимости этих свойств обязательного доведения системы до равновесия, если оно вообще может быть достигнуто, или учета кинетики изменения исследованных свойств.

ций студня. Аналогичную точку зрения высказывает Трапезников, который считает, что необратимые деформации и в студнях могут развиваться при любом напряжении, а предельным напряжением сдвига называется то напряжение, при котором изменяется характер течения: ниже него происходит ньютоновское течение с неразрушенной структурой, а выше него — пластическое течение с разрушением структуры студня³⁵⁶. При достаточно высоких скоростях и напряжениях сдвига вся структура оказывается разрушенной и течение снова имеет ньютоновский характер. На рис. 10 приведены примеры полных реологических кривых, по-

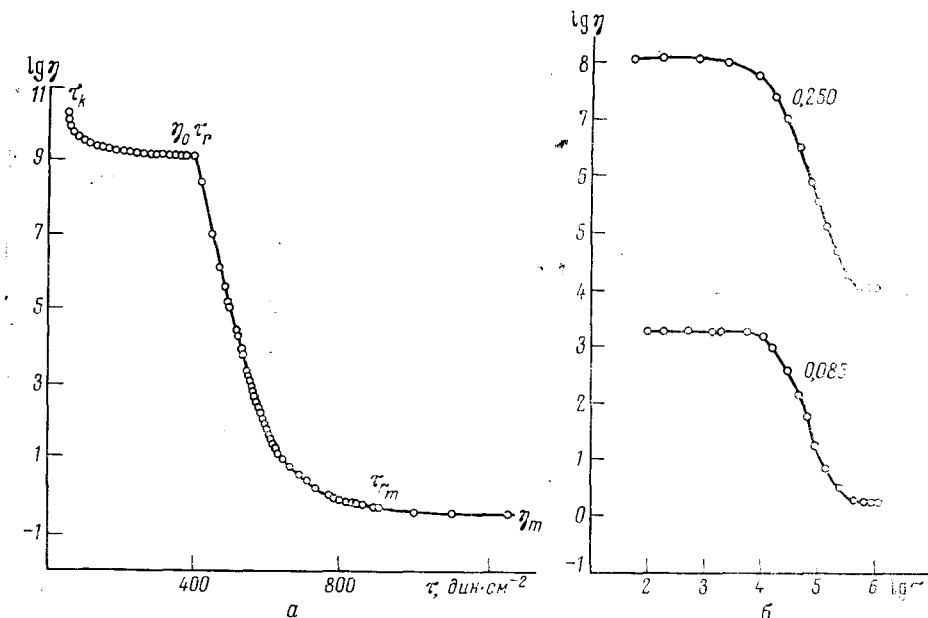


Рис. 10. Изменение вязкости с увеличением напряжения сдвига: а — в дисперсной коллоидной системе — водной суспензии бентонита³⁵⁷; τ_k — предельное напряжение сдвига; τ_r — напряжение, соответствующее началу разрушения структуры; τ_m — напряжение, соответствующее полному разрушению структуры; η_0 — наибольшая ньютоновская вязкость; η_m — наименьшая ньютоновская вязкость, б — в растворах ацетилцеллюлозы в циклогексане: концентрации обозначены на кривых³⁵⁷

лученных как для пластичных коллоидных систем³⁵⁷, так и для концентрированных растворов высокомолекулярных соединений^{358, 359}. В последнее время кривые такого же типа получены и для малоконцентрированных студней полимеров³⁶⁰ (поскольку с повышением концентрации студня величина предельного напряжения настолько возрастает, что реализовать «квазибингамовское» течение студней практически не удается).

Разрушение структуры студня при приложении внешнего напряжения является частным случаем проявления тиксотропных свойств^{14, 361, 362} студней. В начальной стадии образования студня, когда пространственные связи еще не являются прочными, тиксотропия проявляется в обратимом переходе студня в раствор под действием внешнего напряжения (и повторном застудневании после его снятия)¹⁴. Однако имеется ряд застудневающих систем, обладающих анти tiksотропными свойствами, выражающимися в повышении вязкости и застудневании системы при приложении внешнего напряжения и обратимом плавлении с уменьшением вязкости после снятия напряжения^{363–366}, что связывают с упоря-

дочением структуры под действием механического поля^{18, 347}. К числу таких систем относятся полиметакриловая кислота в воде³⁴⁷, полиметилметакрилат в диметилфталате³⁶⁶ и др. В таких системах часто наблюдается явление реопексии, т. е. ускорение студнеобразования с возрастанием величины внешнего напряжения.

В процессе перехода от раствора к студню происходит расширение всего релаксационного спектра^{327, 328, 347, 366} системы. Тело сохраняет свою форму, если время жизни поперечных связей превышает время эксперимента³⁴⁷, поэтому Трапезников предлагает за реологический критерий студня, позволяющий отличать его от раствора, принимать наличие в системе полимер — растворитель времен релаксации $10^4 \div 10^6$ сек., что соответствует практически применяемым временам наблюдения³⁶⁷.

2. Упругие, прочностные и релаксационные свойства студней

Основные реологические исследования уже сформированных студней, так же, как и самих полимеров и их концентрированных растворов, сводятся к изучению статического и динамического модуля упругости; зависимости напряжения от деформации при постоянной скорости сдвига; ползучести, т. е. развития деформации во времени при постоянном напряжении с последующей релаксацией деформации; релаксации напряжения при постоянной деформации, позволяющей оценивать времена релаксации и релаксационный спектр системы.

Модуль упругости студней определяется как статическим (при растяжении³⁶⁸, сжатии³⁶⁸, сдвиге^{325, 326, 331, 332}, изменении размеров образца в трубке³⁶⁹), так и динамическим (по скорости распространения звуковых волн)³⁷⁰ методами. Хоршее совпадение статического и динамического модулей сдвига указывает на отсутствие в студнях времен релаксации от 10^{-3} до 10^2 сек.³⁷¹. Модуль упругости либо все время возрастает с увеличением длительности формирования студня (поливинилхлорид¹⁴³, полиакрилонитрил³²⁸), либо достигает предельного значения через длительное время^{88 *}. Модуль сдвига пропорционален квадрату²³⁵ или более высоким степеням^{143, 145} концентрации полимера в студне, однако в ряде случаев такая зависимость наблюдается только до определенной концентрации³⁷³, выше которой характер концентрационной зависимости модуля изменяется. Возможно, что это изменение отражает изменение типа структуры студня при повышении концентрации (см. стр. 1117). В области малых деформаций и напряжений поведение студней подчиняется закону Гука, т. е. модуль упругости их является постоянной величиной³⁷⁴; при более высоких напряжениях он увеличивается с возрастанием величины напряжения³⁷³.

Температурная зависимость модуля сдвига студней такова, что в ряде случаев их поведение не соответствует энтропийному механизму упругости. Как видно из рис. 11, в студнях поливинилового спирта в смеси воды с глицерином модуль сдвига в значительной области температур возрастает с температурой (в соответствии со статистической теорией высокоэластичности) и лишь потом уменьшается, в то время как в студнях желатины модуль упругости уменьшается с возрастанием температуры во всей исследованной области температур²³⁵. Это уменьшение модуля связано со все более заметным распадом поперечных связей при повышении температуры вблизи точки плавления студня; это особенно

* Модуль упругости, а также другие механические свойства студней определяются различными аспектами их предыстории: они различны для студней одной и той же концентрации, полученных непосредственно охлаждением раствора или концентрированием более разбавленного раствора³⁷².

заметно в случае студней желатины, так как температурный интервал измерений весьма ограничен. При введении в студни желатины небольшого числа химических поперечных связей³⁷⁵ или проведении опытов в специальных условиях, когда энтропийный механизм упругости не маскируется разрушением связей^{376–378}, модуль сдвига незначительно возрастает с увеличением температуры.

Для характеристики прочностных свойств студней удобнее всего использовать величину предела сдвиговой прочности^{329, 379}, характеризую-

щего прочность связей, образующих пространственный каркас; разрушение этих связей предшествует процессу стационарного течения. Исследование нестационарных режимов в концентрированных растворах полимеров и гелях нафтената алюминия позволило установить ряд важных закономерностей этих процессов^{379–381}. Однако к полимерным студням такой чисто реологический подход только начинают применять.

При исследовании ползучести студней³⁸² под действием малых напряжений сдвига, Ребиндер и Иванова-Чумакова предложили простой метод определения упруго-вязких характеристик студней^{344, 383, 384}.

В большинстве студней наблюдается необратимая часть деформации, причем течение имеет ньютоновский характер (вязкость, имеющая величину 10^6 – 10^9 пуаз, не зависит от приложенного напряжения). Это означает, что студни исследуются при напряжениях, превышающих предел упругости, и что течение при ползучести происходит с неразрушенной структурой. Однако, поскольку без нарушения связей, образующих пространственный каркас студня, течение системы невозможно, то в случае студней в этих условиях его можно себе представить только проходящим по механизму химического течения^{385, 386}, т. е. с перестройкой связей в процессе действия нагрузки. Перестройка и частичное разрушение связей в студнях при повышении температуры и напряжения проявляется также и в том, что метод приведения по температуре неприменим для описания ползучести студней^{387, 388}; необходимо учитывать перестройку структуры при изменении температуры, т. е. производить смещение кривых не только по горизонтальной, но и по вертикальной оси^{389–391}.

При исследовании релаксационных свойств студней различные авторы пришли к противоречащим друг другу результатам.

В работе⁷⁸ авторы показали, что в исследованном ими интервале частот (от 1 до 1000 цикл/мин) частотная зависимость деформации отсутствует в разбавленных студнях желатины (до концентрации 20%) и проявляется в концентрированных студнях. Отсутствие больших времен релаксации в разбавленных студнях авторы связали с существованием редких локальных поперечных связей, которые препятствуют перемещению цепей, но не обеспечивают значительного межмолекулярного взаимодействия. Однако в более ранних^{392–394} и в последующих исследованиях показано, что релаксация напряжения происходит в весьма разбавленных студнях (начиная с 1%-ной их концентрации), в тем большей степени, чем больше скорость внешнего воздействия, и описывается те-

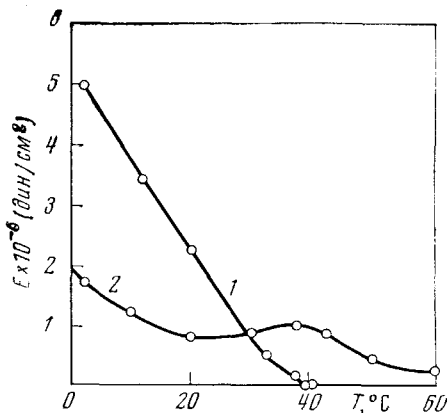


Рис. 11. Температурная зависимость модуля упругости студня:

1 — желатины в воде ($\phi_2=20\%$)²³⁵ и 2 — поливинилового спирта в смеси воды и глицерина ($\phi_2=10\%$)³⁷³

ми же уравнениями, которые описывают процесс релаксации напряжения в полимерах и их концентрированных растворах³⁹⁵⁻³⁹⁹. Релаксационные процессы в студнях происходят не только путем перестройки и взаимодействия цепей, а, по-видимому, главным образом по механизму распада старых и возникновения новых поперечных связей под действием приложенного напряжения³⁹³. Как видно из изложенного, процессы перестройки поперечных связей, т. е. структуры студня под действием приложенного напряжения, играют определяющую роль во всех механических свойствах студней, что позволяет устанавливать тесные связи между структурой студней и их механическими свойствами. Изучение общих закономерностей перестройки каркаса студней и механизмов этой перестройки пока только начинается и представляется крайне важным для развития теории деформации студней всех возможных типов.

* *
*

За время, прошедшее с опубликования предыдущего обзора по студням полимеров в 1961 г.²⁸, произошло заметное развитие научных представлений. Это было обусловлено значительным прогрессом в исследовании белков и других природных полимеров, а также всей области физико-химии полимеров. Для более глубокого понимания свойств студней имело значение прежде всего развитие надмолекулярной физики полимеров во всех их состояниях, а также представлений о перестройке структуры полимера под действием механического напряжения. Другой чертой, весьма характерной в последние годы для химии и физики полимеров, является сочетание молекулярных и коллоидно-химических подходов. Последнее во многих случаях приводит к переосмысливанию уже ставших традиционными понятий, а также снимает многие из накопленных при исследовании студней противоречий и позволяет понять наличие студней различных типов. Большую роль сыграло также углубление знаний о структуре растворителя, входящего в студни, и изменении ее при введении добавок различной природы. Общие успехи развития полимерной науки позволяют предвидеть быстрое дальнейшее углубление наших знаний в области строения, свойств и возможностей использования студней полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Graham, J. Chem. Soc., 3517, 318 (1864).
2. D. J. Lloyd, Coll. Chem. J. Alexander (Ed.), N. Y., 1926, т. 1, стр. 767.
3. Von Nägeli, Pflanzenphysiologische Untersuchungen, Zürich, 1858.
4. E. Manegold, Koll. Ztschr., 96, 186 (1941).
5. P. P. Weimarn, Там же, 1, 76 (1907).
6. P. P. Weimarn, Там же, 2, 199, 275, 301, 326 (1908).
7. P. P. Weimarn, ЖРХО, 47, 2163 (1915).
8. J. Alexander, см. 2, стр. 27.
9. W. B. Hardy, Proc. Roy Soc., 66, 95 (1899).
10. W. B. Hardy, Ztschr. physik. Chem., 33, 326 (1900).
11. M. T. Schwedoff, J. de Phys., 8, 341 (1889).
12. Во. Оствальд, Наука о коллоидах, электротехника, гетерогенный катализ, Госхимтехиздат, 1932.
13. H. Freundlich, W. Seifriz, Ztschr. physik. Chem., 104, 233 (1922).
14. Г. Фрейндлих, Тиксотропия, ГОНТИ, 1932.
15. E. Heymann, The sol-gel transformation, Paris, 1936.
16. H. J. Poole, Trans. Faraday Soc., 21, 114 (1925).
17. М. Г. Фишер, Мыла и белки, Снабтехиздат, Л.—М., 1932.
18. Г. Р. Кройт, Усп. химии, 9, 682 (1940).
19. Г. В. Виноградов, Там же, 21, 533 (1951).

20. H. C. Bundenberg de Jong, в кн. Coll. Sci. под ред. Kruij't'a, N. Y.— Amsterdam — Elsevier, t. II, 1949, гл. VIII и XI, стр. 232 и 432.
21. P. H. Hermans, Там же, т. II, стр. 483.
22. А. Г. Пасынский, Коллоидная химия, «Высшая школа», М., 1959.
23. Л. А. Шил, Энциклопедия полимеров, М., 1972, т. I, стр. 594.
24. P. Flory, Principles of Polymers Chemistry, Ithaca, Oxford, Univ. Press, 1953.
25. А. А. Тагер, Усп. химии, 27, 481 (1958).
26. Ю. С. Лунатов, Н. Ф. Прошлякова, Там же, 30, 517 (1961).
27. С. И. Меерсон, Тезисы доклада на вузовском совещании «Природа студнеобразного состояния полимеров», Саратов, 1972 г.
28. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1968.
29. С. П. Ланков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, «Химия», М., 1971.
30. G. Rehage, Koll. Ztschr., 196, 97 (1964).
31. K. Dusek, J. Polymer Sci., C-16, 1289 (1967).
32. K. Dusek, D. Patterson, Там же, A-2, 6, 1209 (1968).
33. G. Rehage, Koll. Ztschr., 194, 16 (1964).
34. E. E. Shafer, G. Rehage, Macrom. Chem., 123, 91 (1969).
35. J. Schwarz, W. Borchard, G. Rehage, Koll. Ztschr., 244, 1, 193 (1971).
36. J. Vavrch, Там же, 227, 1/2, 47 (1968).
37. K. Dusek, W. Prins, Adv. Polymer Sci., 5, 1 (1969).
38. P. Weiss, J. Hertz, P. Rempp, Macrom. Chem., 141, 145 (1971).
39. Polymer networks: structural and mechanical propert., ed. A. J. Chompf, S. Newman, Perg. Press, 1971.
40. A. M. Rijke, W. Prins, J. Polymer Sci., 59, 171 (1962).
41. B. Mukherji, W. Prins, Там же, A-2, 4367 (1964).
42. C. Sadron, Angew. Chem., 75, 472 (1963).
43. P. F. Mijnlieff, W. J. M. Jaspers, J. Polymer Sci., A-2, 7, 357 (1969).
44. W. Brostow, Macrom., 4, 742 (1971).
45. J. J. Hermans, J. Polymer Sci., 59, 191 (1962).
46. J. Barshaw, K. J. Smith, Там же, A-2, 6, 1041 (1968).
47. J. F. Jackson, S. J. Gill, Там же, A-2, 5, 663 (1967).
48. K. Dusek, Collect., 32, 1554, 2264 (1967).
49. K. Dusek, Polymer Letters, 3, 209 (1965).
50. Дж. Ферри, Современ. проблемы биофизики, ИЛ, М., т. 1, стр. 168 (1961).
51. D. J. R. Bonnell, Trans. Faraday Soc., 28, 1 (1932).
52. T. Mukoyama, Koll. Ztschr., 42, 79 (1927).
53. С. М. Лунатов, Колл. ж., 49, 32 (1929).
54. С. М. Лунатов, Высокомолекулярные соединения (лиофильные коллоиды), АН БССР, 1953, гл. XIII.
55. M. C. A. Donkersloot, J. H. Gooda, J. J. Aarsten, W. Prins, Rec. trav. chim., 86, 321 (1967).
56. K. Dusek, B. Sedlaček, Coll., 34, 136 (1969).
57. J. H. Gooda, K. Povodator, T. C. Warren, W. Prins, J. Polymer Sci., B4, 225 (1970).
58. T. C. Warren, W. Prins, Macrom., 5, 506 (1972).
59. Г. Детерман, Гель-хроматография, «Мир», 1970.
60. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, Э. Б. Маковская, А. Б. Пашков, Е. И. Люстгартен, М. А. Печенкина, Высокомолек. соед., A10, 1065 (1968).
61. М. В. Цилипоткина, А. А. Тагер, Э. Б. Маковская, В. Портин, Там же, A13, 1082 (1970).
62. С. С. Воюцкий, Курс коллоидной химии, «Химия», М., 1964.
63. J. R. Millar, D. G. Smith, W. E. Marr, T. R. E. Kressman, J. Chem. Soc., 1963, 218; 1964, 2740; 1965, 304.
64. К. Олтгелт, Дж. Мур, Фракционирование полимеров, «Мир», М., 1971, гл. 5.
65. R. Kunin, E. Meitzner, N. Bortnik, J. Am. Chem. Soc., 84, 305 (1962).
66. J. R. Millar, D. G. Smith, T. R. E. Kressman, J. Chem. Soc., 1965, 304.
67. W. G. Lebid, T. Alfrey, J. Polymer Sci., 62, 301 (1962).
68. W. Heitz, K. Z. Platt, Makrom. Chem., 127, 113 (1969).
69. W. Heitz, Angew. Makromol. Chem. Schweiz, 10, 115 (1970).
70. W. Heitz, Angew. Chem., 82, 675 (1970).
71. A. Polson, Biochim. biophys. acta, 19, 53 (1956).
72. И. Н. Влодавец, П. А. Ребиндер, ДАН, 145, 617 (1962).
73. С. М. Остриков, А. В. Стрижаков, Н. А. Абатурова, И. Н. Влодавец, Колл. ж., 30, 562 (1968).
74. G. P. Talwar, J. Basset, M. Macheboul, С. г., 235, 2271 (1953).
75. С. А. Гликман, Введение в физическую химию высокополимеров, Изд. Саратовского гос. университета, 1959.
76. С. А. Гликман, Колл. ж. 25, 500 (1963).

77. П. И. Зубов, Докт. диссерт. Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, М., 1947.
78. П. И. Зубов, З. Н. Журкина, В. А. Каргин, Колл. ж., 9, 109, 367 (1947).
79. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», М., 1967.
80. E. Forslind, Proc. Sec. Intern. Congr. Rheol., 1953, стр. 51.
81. D. Bourgoin, M. Joly, Koll. Ztschr., 136, 25 (1954); 146, 121 (1961).
82. B. Idson, E. Braswell, Adv. Chem. Ser., 25, 25 (1960).
83. A. Labudzinska, A. Wasiak, A. Ziabicki, J. Polymer Sci., C-16, 2835 (1967).
84. П. А. Ребиндер, Совр. проблемы физ. химии, 1969, т. 3, стр. 334.
85. В. Н. Измайлова, Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, ДАН, 107, 425, (1956).
86. Ю. В. Горюнов, Н. В. Перцов, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, Там же, 128, 269 (1959).
87. П. А. Ребиндер, Е. Д. Щукин, Л. Я. Марголис, Там же, 154, 695 (1964).
88. В. Н. Измайлова, В. А. Пчелин, Сбир Абу Али, Там же, 164, 131 (1965).
89. В. Н. Измайлова, Л. Е. Боброва, П. А. Ребиндер, Там же, 190, 876 (1971).
90. Г. Н. Кормановская, Сб. Проблемы физ.-хим. механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов, Рига, 1967, стр. 81.
91. Г. Н. Кормановская, И. Н. Влодавец, П. А. Ребиндер, ДАН, 183, 348 (1968).
92. Н. А. Абатурова, И. Н. Влодавец, П. А. Ребиндер, Колл. ж., 30, 656 (1968).
93. Н. А. Абатурова, И. Н. Влодавец, П. А. Ребиндер, Там же, 34, 315 (1972).
94. С. П. Папков, В. А. Каргин, З. А. Роговин, ЖФХ, 10, 607 (1937).
95. З. А. Роговин, В. А. Каргин, С. П. Папков, Там же, 10, 793 (1937).
96. В. А. Каргин, С. П. Папков, З. А. Роговин Там же, 13, 206 (1939).
97. R. Konnigsfeld, A. J. Staverman, J. Polymer Sci., A-2, 6, 305 (1968).
98. H. Tompa, Polymer Solutions London, Butterworths, 1956.
99. C. A. Smolders, J. J. van Aartsen, A. Steenbergen, Koll. Ztschr., 243/1, 14 (1971).
100. С. П. Папков, Колл. ж., 19, 333 (1957).
101. С. М. Липатов, С. И. Меерсон, Колл. ж., 17, 230 (1955).
102. J. Eliasaff, A. Silberberg, Polymer, 3, 555 (1962).
103. S. Newman, W. R. Krigbaum, D. K. Carpenter, J. Phys. Chem., 60, 648 (1956).
104. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Ю. Н. Панов, В кн. Усп. хим. и физ. полимеров, «Химия», 1970, стр. 87.
105. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Высокомол. соед., А13, 493 (1971).
106. В. А. Каргин, Усп. химии, 35, 1006 (1966).
107. С. С. Михайлова, С. Н. Толстая, В. М. Лукьянович, Э. М. Евко. Высокомол. соед., Б10, 524 (1968).
108. А. А. Волинский, Н. Б. Змиенко, Н. Ф. Бакеев, Там же, А13, 44 (1971).
109. Л. З. Роговина, В. А. Григорьева, Г. Л. Слонимский, Там же, Б15, 144 (1974).
110. П. И. Зубов, З. Н. Журкина, В. А. Каргин, ДАН, 67, 659 (1949).
111. П. И. Зубов, В. А. Каргин, З. Н. Журкина, Колл. ж., 16, 179 (1954).
112. П. И. Зубов, Ю. С. Липатов, ДАН, 141, 387 (1962).
113. П. И. Зубов, Е. А. Осипов, Л. А. Сухарева, Высокомол. соед., 6, 811 (1964).
114. A. Beys, Макромолекулярная химия желатины, Изд. пищев. пром., М. 1971.
115. D. W. Jopling, J. Appl. Chem., 6, 79 (1956).
116. С. П. Папков, С. Г. Ефимова, Высокомол. соед., 8, 1875 (1965).
117. L. Arisz, Kolloidchem. Beichefte, 7, 1 (1915).
118. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Усп. химии, 24, 785 (1955).
119. Л. И. Хомутов, Е. П. Корчагина, С. А. Гликман, ЖПХ, 38, 786 (1965).
120. A. Schultz, P. Flory, J. Am. Chem. Soc., 74, 4750 (1952).
121. J. Pouradier, A. M. Venet, J. Chim. Phys., 47, 391 (1950).
122. J. Ferry, J. Am. Chem. Soc., 70, 2244 (1948).
123. J. Ferry, J. E. Eldridge, J. Phys. Coll. Chem., 53, 184 (1949).
124. Е. Н. Губенкова, Л. Н. Верхотина, Г. Ф. Миккульский, С. А. Гликман, Высокомол. соед., 9Б, 550 (1967).
125. И. И. Рыскина, В. М. Аверьянова, Там же, 13А, 2189 (1971).
126. S. A. H. Khabil, J. R. Nixon, J. E. Carless, J. Pharm. Pharmac., 20, 215 (1968).
127. М. Хаггинс, Г. О. Камото, в кн. Фракционирование полимеров, «Мир», 1971, гл. 1.
128. С. П. Папков, Высокомол. соед., 10А, 2691 (1968).
129. С. П. Папков, Там же, 1, 84 (1959).
130. С. П. Папков, см. ⁹⁰, стр. 165.
131. E. Edmond, A. G. Ogston, Biochem. J., 102, 407 (1967); 109, 569, (1968); 117, 85 (1970).
132. J. Klein, U. Wittenberger, Makromol. Chem., 131, 217 (1970).
133. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Л. З. Роговина, Колл. ж., 19, 142 (1957).
134. J. Lappas, J. Polymer Sci., A-2, 6, 687 (1969).
135. С. И. Меерсон, Труды Всес. конф. по термодинамике органических соединений, Горький, 1973.
136. O. Gerngross, K. Herrmann, Koll. Ztschr., 60, 246 (1932).

137. P. J. Flory, J. Phys. Chem., 44, 1113 (1940).
138. Л. Манделькern, Кристаллизация полимеров, «Химия», М., 1968.
139. Г. Ф. Микильский, Л. Г. Дубина, Л. И. Хомутов, Е. П. Корчагина. Высокомолекулярное соед., A12, 47 (1970).
140. R. B. Beevers, Polymer, 8, 419, 463 (1967); 9, 535 (1968); 10, 791 (1969).
141. R. B. Beevers, Macrom. Rev., 3, 113 (1972).
142. J. Bisshops, J. Polymer Sci., 17, 89 (1955).
143. A. T. Walter, Там же, 13, 207 (1954).
144. R. S. Colborne, J. Appl. Pol. Sci., 14, 127 (1970).
145. D. R. Paul, Там же, 11, 439, 1719 (1967).
146. D. Lim, H. Morawetz, J. Coll. Sci., 20, 241 (1965).
147. С. П. Панков, Студнеобразное состояние полимеров, «Химия», М., 1974.
148. R. B. Richards, Trans. Faraday Soc., 42, 10 (1946).
149. С. А. Гликман, Л. А. Роот, Л. И. Хомутов, Е. Н. Губенкова, И. И. Фейгельсон, J. Polymer Sci., C16, 2001 (1967).
150. Н. С. Haas, H. J. Manning, M. H. Mach, Там же, A1, 8, 1725 (1970).
151. С. И. Меерсон, И. М. Заграевская, Колл. ж., 25, 197 (1963).
152. Н. А. Лашек, Г. Ф. Микильский, Е. П. Корчагина, Л. И. Хомутов, Высокомолекулярное соед., 13Б, 897 (1971).
153. J. R. Katz, J. C. Derksen, Rec. trav. chem., 51, 513 (1932).
154. С. И. Меерсон, И. М. Заграевская, Колл. ж., 31, 417 (1969).
155. Н. С. Haas, N. W. Schuler, J. Polymer Sci., 132, 1095 (1964).
156. Н. С. Haas, R. D. Moreau, N. W. Schuler, Там же, A2, 5, 915 (1967).
157. Н. С. Haas, C. K. Chiklis, R. D. Moreau, Там же, A1, 8, 1131 (1970).
158. Н. С. Haas, R. L. MacDonald, A. N. Schuler, J. Pol. Sci. A1, 8, 1213, 3405 (1970).
159. Н. С. Haas, R. L. MacDonald, Там же, B8, 425 (1970).
160. Н. С. Haas, M. J. Manning, M. H. Mach, Там же, A1, 8, 1725 (1970).
161. M. Joly, Chim. Macrom. Contrat. 68-01-247, 1969.
162. A. Gomes de Castro, D. Bourgoin, M. Joly, Rheol. acta, 8, 295 (1969).
163. D. Bourgoin, G. Castro, M. Joly, J. Macrom. Sci., B5, 445 (1971).
164. Н. Ф. Прошлякова, П. И. Зубов, В. А. Каргин, Колл. ж., 20, 199, 202 (1958).
165. W. H. Watanabe, Ch. F. Ryan, P. C. Fleischer, B. S. Garret, J. Phys. Chem., 65, 896 (1961).
166. A. W. Liquiri, G. Anzuino, V. M. Goiro, M. D'Algani, P. de Santis, M. Savino, Nature, 206, 358 (1965).
167. J. Dajantis, C. Reiss, H. Benoit, Makrom. Chem., 120, 113 (1968).
168. Ch. F. Ryan, P. C. Fleischer, J. Phys. Chem., 69, 3384 (1965).
169. W. Borchard, M. Pyrlík, G. Rehage, Makrom. Chem., 145, 169 (1971).
170. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, С. Я. Мирлина, А. Ф. Власов, Высокомолекулярное соед., 3, 134 (1961).
171. Ю. С. Липатов, П. И. Зубов, Там же, 1, 88, 432 (1959).
172. П. И. Зубов, Ю. С. Липатов, Е. А. Коневская, Колл. ж., 21, 598 (1960).
173. Ю. С. Липатов, П. И. Зубов, Ю. Андриященко, Там же, 21, 577 (1959).
174. A. Labudzinsky, A. Ziabicki, Koll. Ztschr., 243, 21 (1971).
175. Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, Л. С. Гембицкий, Е. А. Серова, В. А. Григорьева, Е. Н. Губенкова, Высокомолекулярное соед., 15А, 1256 (1973).
176. В. П. Шибаев, Р. В. Тальрозе, П. С. Петрухин, Н. А. Платэ, Там же, 13В, 4 (1971).
177. В. П. Шибаев, Р. В. Тальрозе, Н. А. Платэ, см. 27, стр. 16.
178. A. E. Alexander, P. Johnson, Coll. Sci., т. 1, N-Y, 1949, гл. 21, стр. 585.
179. A. Labudzinska, Polymer, 12, 411 (1967).
180. M. Matsumoto, J. Ohyanagi, J. Polymer Sci., 26, 389 (1957).
181. T. Matsuo, H. Inagaki, Makrom. Chem., 53, 130 (1962).
182. S. Peter, H. Fasbender, Koll. Ztschr., 188, 14 (1963).
183. J. T. Jackson, S. J. Gill, J. Polymer Sci., A2, 795 (1967).
184. C. Dittmar, W. J. Priest, Там же, 18, 275 (1955).
185. Г. Ф. Микильский, Л. Г. Дубина, Л. И. Хомутов, Е. П. Корчагина, Высокомолекулярное соед., 12А, 47 (1970).
186. S. Peter, H. Fasbender, Koll. Ztschr., 196, 125 (1964).
187. Л. С. Гембицкий, Е. Н. Губенкова, В. Н. Верхотина, В. В. Сперанский, Высокомолекулярное соед., A12, 259 (1970).
188. D. A. Rees, I. W. Steele, F. B. Williamson, J. Polymer Sci., C-28, 261 (1969).
189. D. A. Rees, Adv. Carbohydrate Chem., 24, 267 (1969).
190. R. H. McDowell, в кн. Water-Soluble gums and Colloids, Soc. Chem. Ind. London, 1966, стр. 23.
191. D. Bourgoin, H. Fasbender, Rheol. acta, 6, 65 (1967).
192. J. Solms, Adv. in Chem. Ser., 25, 37 (1960).
193. Р. В. Кудашова, см. 27, стр. 31.
194. V. C. Haskell, J. Polymer Sci., 28, 298 (1969).

195. И. И. Рыскина, см ²⁷, стр. 30.
196. Г. С. Заспинок, И. И. Жегалова, Б. В. Васильев, О. Г. Тараканов, Высокомолекулярное соединение, А11, 2168 (1969).
197. E. J. Burcik, J. Petrol. Tech., 21, 373 (1969).
198. J. S. Judelson, R. E. Mack, J. Polymer Sci., A2, 4683 (1964).
199. M. Gervais, B. Gallot, C. r., 2700, 784 (1970).
200. D. Lim, H. Morawetz, J. Coll. Sci., 20, 241 (1965).
201. B. Gallot, R. Mayer, Ch. Sadron, C. r., C267, 1292 (1968).
202. O. A. Battista, J. Polymer Sci., C9, 135 (1965).
203. N. Z. Erdi, M. M. Cruz, O. A. Battista, J. Coll. Interf. Sci. USA, 28, 36 (1969).
204. N. Z. Erdi, J. Coll. Sci., 20, 241 (1965).
205. N. Z. Erdi, H. Morawetz, Там же, 19, 708 (1964).
206. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1959.
207. А. А. Тагер, Высокомолекулярное соединение, 13А, 467 (1971).
208. P. Doty, H. Wagner, S. Singer, J. Phys. Chem., 51, 32 (1947).
209. F. F. Nord, M. Bier, S. N. Timascheff, J. Am. Chem. Soc., 73, 289 (1951).
210. G. L. Beyer, J. Phys. Chem., 58, 1050 (1954).
211. P. K. Katti, Там же, 20, 1980 (1952).
212. W. Kuhn, P. Moser, H. Majer, Helv. chim. acta, 44, 770 (1961).
213. W. B. Neely, J. Polymer Sci., A1, 311 (1963).
214. И. Я. Поддубный, Е. Г. Эрнбург, Е. П. Чернова-Иванова, Г. Г. Карташева, ДАН, 148, 384 (1963).
215. P. Kratochvil, J. Polymer Sci., C16, 1257 (1967).
216. M. Bondanesky, V. Petrus, P. Kratochvil, Coll., 34, 1168 (1969).
217. Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, «Мир», М., 1967.
218. В. А. Каргин, С. Х. Факиров, Н. Ф. Бакеев, ДАН, 159, 885 (1964).
219. А. Б. Зезин, Н. Ф. Бакеев, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Сб. Механизм пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, «Наука», М., 1966, стр. 9.
220. H. G. Elias, R. Bareiss, Chimia, 21, 53 (1967).
221. A. Katchalsky, J. Polymer Sci., 6, 145; 7, 303 (1951); 12, 159 (1954).
222. P. Flory, Proc. Roy. Soc., A234, 60 (1956).
223. J. Eliassaf, A. Silberberg, A. Katchalsky, Nature, 176, 1119 (1955).
224. С. Я. Френкель, Т. И. Волков, В. Г. Баранов, Л. Г. Шалтыко, Высокомолекулярное соединение, 7, 854 (1965).
225. Л. Г. Шалтыко, А. А. Шепелевский, Молек. биол., 2, 29 (1968).
226. В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, Высокомолекулярное соединение, 8, 1051 (1966).
227. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, ДАН, 145, 136 (1962).
228. E. Marchal, C. Straziell, H. Benoit, C. r., 271C, 1548 (1970).
229. B. Vollmert, H. Stutz, Angew. Macrom. Chem., 20, 71 (1971).
230. С. М. Липатов, П. М. Лапин, Колл. ж., 3, 723 (1937).
231. M. Joly, Trans. Faraday Soc., 48, 279 (1952).
232. M. Joly, Koll. Ztschr., 145, 65 (1956); 182, 133 (1962).
233. M. Joly, J. Chem. Phys., 59, 249 (1962).
234. J. Ferry, P. Martin, J. Am. Chem. Soc., 69, 388 (1947).
235. J. Ferry, Adv. prot. chem., 1, 1 (1948).
236. G. Stainsby, GGRA Res. Rep. NA22, 1962.
237. P. Johnson, J. C. Metcalff, Europ. Polymer J., 3, 423 (1967); Proc. Roy. Soc., A278, 527 (1964).
238. P. Johnson, R. W. King, J. Phot. Sci., 16, 82 (1968).
239. J. Pouradier, J. Chim. Phys., 64, 1616 (1967).
240. Г. Л. Слонимский, А. И. Китайгородский, Е. М. Белавцева, В. Б. Толстогузов, И. И. Мальцева, Высокомолекулярное соединение, Б10, 640 (1968).
241. М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, С. П. Папков, Там же, Б10, 166 (1968); Б11, 406, 418 (1969).
242. W. Theimer, Naturforsch., 15b, 346 (1960).
243. И. И. Мальцева, Г. Л. Слонимский, Е. М. Белавцева, Высокомолекулярное соединение, 14Б, 204 (1972).
244. С. П. Папков, Ю. Ф. Шестнев, М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, Там же, Б13, 707, 720, (1971).
245. В. А. Каргин, Н. Я. Раппопорт-Молодцова, Т. А. Богаевская, О. А. Корецкая, Т. И. Соголова, ДАН, 155, 1171 (1964).
246. П. С. Сотников, Г. И. Дистлер, Г. Э. Кеслер, Ю. М. Герасимов, см. ⁹⁰, стр. 119.
247. Э. И. Евко, В. В. Чураков, В. М. Лукьянович, Г. Н. Кормановская, И. Н. Влодавек, Колл. ж., 31, 848 (1969).
248. Л. Н. Верхотина, Е. Н. Губенкова, Л. С. Гембицкий, Высокомолекулярное соединение, 13Б, 625 (1971).
249. Е. С. Оболонкова, Л. З. Роговина, Е. М. Белавцева, Н. А. Дмитриева, Г. Л. Слонимский, Колл. ж., 36, 284 (1974).

250. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», М., 1964.
251. P. Debye, A. M. Bueche, J. Appl. Phys., 20, 518 (1949).
252. А. А. Тагер, А. А. Аникеева, В. М. Андреева, Т. Я. Гужарова, Л. А. Черноскутова, Высокомол. соед., A10, 1661 (1968).
253. K. Krishnamurti, Proc. Roy. Soc., A129, 490 (1930).
254. E. Hatschek, R. H. Humphry, Trans. Faraday Soc., 20, 18 (1924).
255. Л. Е. Боброва, В. Н. Измайлова, П. А. Ребиндер, Колл. ж., 35, 887 (1973).
256. B. Sedláček, Coll., 32, 1374 (1967).
257. В. И. Кленин, О. В. Кленаина, В. В. Галактионов, Высокомол. соед., 8, 1574 (1966).
258. Н. К. Коллиболотчук, В. И. Кленин, С. Я. Френкель, Там же, 12, 2257 (1970).
259. С. Ю. Щеголев, В. И. Кленин, Там же, A13, 2809 (1971).
260. К. С. Шифрин, Рассеяние света в мутной среде, Гостехиздат, Л., 1951.
261. И. Я. Слоним, Оптика и спектроскопия, 8, 98, 255 (1959); 9, 244 (1960).
262. Г. Ван дер Хюст, Рассеяние света малыми частицами, ИЛ, М., 1961.
263. W. Heller, H. L. Bhatnagar, N. Nakagaki, J. Chem. Phys., 36, 1163 (1962).
264. Р. Штейн, Новейшие методы исследования полимеров, «Мир», М., 1966, гл. IV, стр. 155.
265. G. H. Gooda, W. Prins, J. Polymer Sci., A2, 8, 2029 (1970).
266. С. Я. Френкель, Т. И. Волков, В. Г. Баранов, Л. Г. Шалтыко, Высокомол. соед., 7, 854 (1965).
267. F. Bueche, J. Coll. Interf. Sci., 33, 61 (1970).
268. E. Pines, W. Prins, J. Polymer Sci., B10, 719 (1972).
269. W. Bachmann, Ztschr. anorg. Chem., 73, 124 (1912).
270. R. Zsigmondi, Colloids and the ultramicroscope, Wiley — Chapman, N. Y.—L., 1914.
271. С. И. Соколов, Физико-химия коллагена и его производных, Гизлегпром, 1937.
272. R. H. Bogue, The Chemistry and Technology of Gelatin and Glue, N. Y., 1922, стр. 404.
273. E. W. J. Mardless, Coll. Chem., 1932, т. 4, стр. 87.
274. M. A. Harrison, P. H. Morgan, G. S. Park, Brit. Polymer J., 3, 154 (1971).
275. J. Bello, H. C. Riese, J. R. Vinograd, J. Phys. Chem., 60, 1299 (1956).
276. A. G. Ward, P. S. Saunders, Rheology, Theory and Application, 1958, т. 2, стр. 8.
277. Л. С. Гембицкий, В. В. Сперанский, Колл. ж., 33, 821 (1971).
278. W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 11, 45 (1943); 12, 125 (1944).
279. J. Hermans, J. Polymer Sci., A3, 1859 (1965).
280. J. Hermans, J. Appl. Pol. Sci., 9, 1973 (1965).
281. A. S. Szczesniak, R. V. MacAllister, J. Appl. Pol. Sci., 8, 1391 (1964).
282. B. N. Preston, F. A. Meyer, Biopol., 10, 35 (1971).
283. F. A. Meyer, W. D. Comper, B. N. Preston, Там же, 10, 1351 (1971).
284. J. Pouradier, J. Chim. phys., 68, 1547 (1971).
285. W. Kuhn, F. Grün, Koll. Ztschr., 101, 248 (1942).
286. Д. Н. Осокина, Колл. ж., 19, 713 (1957).
287. Н. А. Щеголевская, Д. Н. Осокина, М. В. Гзовский, С. И. Соколов, Изв. вузов, химия и химич. техн., 3, 172 (1960).
288. М. В. Гзовский, Д. Н. Осокина, Колл. ж., 22, 560 (1960).
289. Д. Н. Осокина, Л. С. Гембицкий, Там же, 24, 724 (1962).
290. Л. С. Гембицкий, С. А. Гликман, Там же, 27, 172 (1965).
291. В. В. Сперанский, Л. С. Гембицкий, Там же, 30, 423 (1968).
292. J. E. Eldridge, J. D. Florry, J. Phys. Chem., 58, 992 (1954).
293. Л. В. Иванова-Чумакова, П. А. Ребиндер, Г. И. Крус, Колл. ж. 18, 682 (1956).
294. A. Lottermoser, Ztschr. Phys. Chem., 141, 129 (1929).
295. R. Fischer, Koll. Ztschr., 51, 342 (1930).
296. С. М. Липатов, Р. И. Фельдман, Колл. ж., 3, 703 (1937).
297. Р. И. Фельдман, Там же, 6, 753. 875 (1946).
298. С. И. Меерсон, С. М. Липатов, Там же, 9, 423 (1947).
299. С. И. Меерсон, С. И. Липатов, Там же, 18, 447 (1956).
300. С. И. Меерсон, С. М. Липатов, Там же, 20, 353 (1958).
301. Л. Е. Боброва, В. Н. Измайлова, В. А. Холлер, Там же, 32, 662 (1971).
302. Т. В. Бурджанадзе, П. Л. Привалов, И. Н. Тавхелидзе, Высокомол. соед., 4, 1419 (1962).
303. Ю. К. Годовский, И. И. Мальцева, Г. Л. Слонимский, Там же, A13, 2768 (1971).
304. Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, Л. Л. Аксенова, Там же, 6, 1451 (1971).
305. S. Tsuda, Koll. Ztschr., 47, 28 (1929).
306. П. Л. Привалов, Е. И. Тиктапуло, Биофиз., 14, 20 (1969).
307. П. Л. Привалов, Там же, 15, 206 (1970).
308. F. E. Karasz, J. M. O'Reilly, H. E. Bair, Biopol., 3, 241 (1965).
309. T. Ackerman, E. Neuman, Там же, 5, 649 (1967).
310. E. Heymann, Trans. Farad. Soc., 32, 462 (1936).

311. А. В. Николаев, Г. И. Голубь, П. Осетров, Колл. ж., 8, 345 (1946).
312. Р. Э. Нейман, О. В. Нейман, Там же, 9, 202 (1947); 14, 107 (1952).
313. А. В. Николаев, Р. Э. Нейман, О. В. Нейман, Там же, 19, 121 (1957).
314. А. В. Николаев, Р. Э. Нейман, О. В. Нейман, Там же, 16, 201, 280 (1954).
315. Р. Э. Нейман, Там же, 18, 73 (1956).
316. С. И. Меерсон, Н. Н. Пучкова, Там же, 21, 613 (1959).
317. P. J. Flory, R. R. Garrett, J. Am. Chem. Soc., 80, 4836 (1958).
318. E. Hatschek, The Viscosity of Liquids, London, 1928.
319. H. Bincer, Koll. Ztschr., 59, 82 (1932).
320. G. Boehm, P. Singer, Helv. chim. acta, 14, 1370 (1931).
321. H. G. Bundenberg de Jong, Koll. Beihefte, 36, 429 (1932).
322. J. H. Northrop, M. Kunitz, J. Phys. Chem., 35, 162 (1931).
323. C. E. Davis, E. J. Oanes, J. Am. Chem. Soc., 44, 464 (1922).
324. A. Courts, Nature, 171, 1099 (1953); Biochem. J., 58, 70 (1954); 59, 382 (1955).
325. M. T. Schevedoff, J. de Phys., 8, 341 (1889).
326. С. М. Леви, Колл. ж., 18, 129 (1956); 22, 599 (1960).
327. J. Bisshops, J. Polymer Sci., 12, 583 (1951).
328. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, «Мир», М., 1964.
329. И. М. Белкин, Г. В. Виноградов, А. И. Леонов, Ротационные приборы. Измерение вязкости и физико-механических характеристик материалов, «Машиностроение», 1968.
330. E. Sauer, E. Kinkel, Angew. Chem., 38, 413 (1925).
331. В. А. Пчелин, Н. Я. Соломченко, Колл. ж., 22, 63 (1960).
332. М. П. Волярович, Н. В. Лазовская, Там же, 28, 198 (1966).
333. O. Henning, Koll. Ztschr., 169, 76 (1960).
334. Л. В. Хайленко, Ю. С. Липатов, Колл. ж., 22, 277 (1960).
335. Л. В. Хайленко, Ю. С. Липатов, ДАН, 115, 1135 (1957).
336. B. H. Zimm, D. M. Crothers, Proc. Nat. Acad. Sci., US, 48, 905 (1962).
337. П. Л. Привалов, Е. И. Тинтапуло, И. Н. Сердюк, Бюфиз., 14, 473 (1969).
338. А. А. Трапезников, Высокомогл. соед., 3, 811 (1961).
339. Г. В. Виноградов, А. А. Малкин, В. Ф. Шумский, М. П. Забугина, Там же, 11А, 2002 (1969).
340. Г. В. Виноградов, А. А. Малкин, А. И. Леонов, В. Ф. Шумский, Там же, 12А, 1044 (1970).
341. V. E. Dreval, A. Ja. Malkin, G. V. Vinogradov, A. A. Tager, Europ. Polymer. J., 9, 85 (1973).
342. В. А. Федотова, А. А. Трапезников, ДАН, 120, 841 (1958).
343. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ЖФХ, 23, 540, 551 (1949).
344. П. А. Ребиндер, Л. В. Иванова-Чумакова, Усп. хим. и техн. полим., Госхимиздат, М., 1957.
345. П. А. Ребиндер, А. С. Колбановская, Колл. ж., 12, 194 (1950).
346. Pichot, J. de Phys., 3, 205 (1932).
347. A. Silberberg, P. F. Mijnlieff, J. Polymer Sci., A2, 8, 1089 (1970).
348. Л. Е. Боброва, В. Н. Измайлова, П. А. Ребиндер, Колл. ж., 34, 6, (1972).
349. M. Mishod, Ann. de Phys., 19, 63 (1923).
350. A. Dobry, J. Chim. Phys., 35, 388 (1938); 41, 92 (1942).
351. J. Duclaux, F. Hirata, Там же, 28, 537 (1934).
352. Г. В. Виноградов, А. А. Малкин, Е. П. Плотникова, О. Р. Сабсай, Н. Е. Николаева, в сб. Проблемы тепло- и массопереноса, «Энергия», М., стр. 22, 1970.
353. С. Н. Журков, Б. Н. Нарзуллаев, ЖТФ, 23, 1677 (1953).
354. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомогл. соед., 3, 441, 450 (1961).
355. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. И. Томашевский, Усп. физ. наук, 106, 193 (1972).
356. А. А. Трапезников, В. А. Федотова, Тр. III Всес. конф. по коллоидной химии, 1956, стр. 65.
357. В. А. Федотова, П. А. Ребиндер, Колл. ж., 30, 644 (1968).
358. А. А. Тажер, В. Е. Древал, Усп. химии, 36, 888 (1967).
359. А. А. Тажер, V. E. Dreval, Rheol. acta, 9, 517 (1970).
360. Л. З. Роговина, В. Г. Васильев, В. А. Григорьева, Тезисы доклада на XVIII Всес. конф. по полим., Казань, 1973.
361. П. А. Ребиндер, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1284.
362. А. А. Трапезников, ДАН, 120, 84 (1958).
363. U. Bianchi, A. Peterlin, J. Polymer Sci., A2, 6, 1011 (1961).
364. U. Bianchi, A. Peterlin, Nature, 197, 488 (1963).
365. U. Bianchi, A. Peterlin, Polymer, 6, 35 (1965).
366. T. Matsuo, A. Povan, A. Peterlin, A. Peterlin, D. T. Turner, J. Coll. Interf. Sci., 24, 421 (1967).
367. А. А. Трапезников, см ²⁷, стр. 11.
368. E. Hatschek, Trans. Faraday Soc., 29, 1108 (1933).

369. P. R. Saunders, A. G. Ward, Proc. 2nd Intern. Congr. Rheol., Oxford, 1953, 284 (1954).
370. J. Ferry, J. Am. Chem. Soc., 71, 622 (1949).
371. J. Ferry, J. Phys. Coll. Chem., 53, 184 (1949).
372. С. А. Гликман, Acta Physicochim. URSS, 13, 379 (1940).
373. N. Hirai, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 33, 21 (1955).
374. E. Hatschek, J. Phys. Chem., 36, 2994 (1932).
375. P. R. Saunders, A. G. Ward, Adhäsion, 5, 229 (1959).
376. D. W. Jopling, Rheol. Acta, 1, 133 (1958).
377. R. Roscoe Brit. J. Appl. Phys., 7, 441 (1956).
378. R. Roscoe Proc. Intern. Congr. Rheol., 4, 2, 593 (1963).
379. А. А. Трапезников, ЖФХ, 41, 1247 (1967).
380. А. А. Трапезников, Т. Г. Шалопалкина, Колл. ж., 22, 735 (1960).
381. А. А. Трапезников, А. Г. Пылаева, ДАН, 185, 135 (1969).
382. W. Ueno, J. Оно, Fuji Shashinfurumu Kenkyu Hoku, 1943, № 11, 42.
383. П. А. Ребиндер. Сб. Новые методы физико-химического исследования поверхностных явлений, Изд. АН СССР, М., 1950, стр. 5.
384. Л. В. Иванова-Чумакова, П. А. Ребиндер, Г. И. Крус, Колл. ж., 18, 682 (1956).
385. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ДАН, 88, 867 (1953).
386. Н. К. Барамбойм, Механохимия полимеров, Ростехиздат, 1961 г.
387. H. Fujita, K. Ninomiya, Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 20 (1953); 26, 24 (1953).
388. K. Ninomiya, J. Ferry, J. Polymer Sci., A2, 5, 195 (1967).
389. J. Ferry, K. Ninomiya, Macrom. Sci., B3, 237 (1967).
390. D. J. Plazek, J. Polymer Sci., A2, 4, 745 (1966); J. Coll. Sci., 15, 50 (1960).
391. P. H. Valentine, J. D. Ferry, T. Homma, K. Ninomiya, J. Polymer Sci., 6, A2, 479 (1968).
392. A. O. Rankine, Phil. Mag., 11, 447 (1906).
393. E. Hatchek, Koll. Ztschr., 28, 210 (1921).
394. E. Hatchek, R. S. Jane, Там же, 39, 300 (1926).
395. W. Watase, K. Arakawa, Nippon Kagaku Zasshi, 90, 658, 996 (1969); 88, 317 (1967).
396. W. Watase, K. Arakawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 248 (1959); 34, 1233 1549 (1961); 41, 1830 (1968).
397. A. Tobolsky, J. Phys. Chem., 59, 575 (1955).
398. M. Miller, J. Ferry, F. W. Schremp, J. E. Eldridge, J. Phys. Coll. Chem., 55, 1387 (1951).
399. С. Я. Вейлер, В. И. Лухтман, П. А. Ребиндер, Колл. ж., 11, 8 (1949).

Ин-т элементоорганических
соединений АН СССР, Москва