

УДК 541.64:539.3:668.317

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛЗУЧЕСТИ СТУДНЕЙ ЖЕЛАТИНЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*E. E. Браудо, И. Г. Плащина, Н. С. Кузьмина,  
В. Б. Толстогузов*

Исследована ползучесть 5%-ных студней желатины в области линейной вязкоупругости в интервале температур 12–24°. Установлено, что способность студней желатины к необратимой деформации возникает по мере повышения температуры в узком температурном интервале. Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости студней желатины от температуры описывается уравнением Аррениуса. Форма кривой релаксации обратимой деформации студней желатины отвечает свойствам систем, находящихся в области начала перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

Несмотря на то, что ползучесть студней желатины служила предметом ряда исследований [1–6], практически отсутствуют данные о протекании этого процесса при различных температурах. Можно отметить лишь, что, по данным [5], пластичность студней резко возрастает в узком интервале температур вблизи температуры плавления.

Мы изучали ползучесть 5%-ных студней желатины при деформации сдвига в интервале температур 12–24°. Поскольку механические свойства студней желатины зависят от молекулярных характеристик препаратов [7, 8], исследовали ползучесть студней двух различных образцов желатины.

### Экспериментальная часть

Для исследования были взяты два образца щелочной фотографической желатины, обозначаемые далее как ЖI и ЖII. Желатину очищали диализом по Лёбу, добавляли в качестве антисептика следы дигидроливооксида и хранили в виде студней в экскаторе над водой. Студни ЖI и ЖII имели  $[\eta]^* = 59 \pm 1$  и  $57 \pm 1$   $\text{мл}/\text{г}$  и  $M_w^{**} \cdot 10^{-3} = 210$  и 190 соответственно.

Исследования ползучести проводили по методике, описанной в [4], сущность которой заключалась в наблюдении деформации простого сдвига образца студня, помещенного между двумя рифлеными плоскопараллельными пластинками, путем наблюдения за перемещением верхней пластины, к которой прикреплен груз, перевинутый через блок (прибор Толстого [9]). Поправка на концевой эффект, рассчитанная согласно [10], для данных размеров образца не превышала 3,2% и при расчетах не учитывалась. Нагрузка, соответствующая началу вращения блоков в использованном нами сдвоенном приборе, составляла  $0,19 \pm 0,03$  и  $0,26 \pm 0,03$  г (1–5% от нагрузки в опыте). Эти данные учитывали при расчете напряжения.

Смещение верхней пластины измеряли при помощи микроскопа МИР с окулярным микрометром МОВ-1-15Х (цена деления – 1,3  $\mu\text{м}$ ). Толщину образцов измеряли с помощью горизонтального микроскопа с окуляр-микрометром; одновременно контролировали параллельность верхней и нижней поверхностей образца. Для предотвращения высыхания образца в канавку в рабочей камере прибора наливали воду; температуру в камерах поддерживали с помощью ультратермостата с точностью  $\pm 0,1^\circ$ .

Были внесены некоторые изменения в методику приготовления образцов по сравнению с [4]: испытуемый образец студня расплавляли и выдерживали при  $40^\circ$  в течение 30 мин., после чего заливали расплав в описанную в [4] форму из оргстекла, в которой находился вкладыш с рабочими пластинаами. Формы с расплавом помешали в экскатор с водой и выдерживали в нем при комнатной температуре в те-

\* В 2 M KSCN при  $25^\circ$ .

\*\* Определено методом светорассеяния в 0,15 M NaCl при  $35^\circ$ .

чение 2 час. Затем пластиинки вместе с застудневшим образцом осторожно извлекали из формы, вновь помещали в эксикатор с водой и термостатировали в выбранных условиях. В процессе структурирования верхняя пластиинка могла свободно перемещаться относительно нижней и в образце не развивались внутренние напряжения, которые могли служить источником ошибок. В стенках формы были сделаны отверстия (диаметр 2 мм) для выпуска воздуха, которые перед заливкой расплава закрывали пластилином. Вкладыш с обеих сторон смазывали силиконовой смазкой. Одна из стенок вкладыша не была прикреплена к днищу и могла свободно вращаться вокруг верхней перекладины. После извлечения вкладыша из формы эту стенку откidyвали и осторожно отделяли вкладыш, не повреждая боковых поверхностей образца.

Перед определением ползучести образцы подвергали структурированию при  $10 \pm 1,5^\circ$  в течение 7 суток. Известно, что скорость процессов структурообразования, определяющих прочность [11] и теплоту плавления [12] студней желатины, через 5–7 суток становится очень малой. Перед началом опытов образцы выдерживали в течение 3 час. при температуре испытания.

Измерения оптического вращения студней желатины выполняли при длине волны 589 нм в термостатируемой кювете толщиной 0,05 дм, на поляриметре фирмы «Жуан-Руссель» (Франция). Относительная погрешность измерений составляла  $\pm 0,3\%$ . Из-за высокой чувствительности прибора концентрация желатины в образцах была уменьшена с 5 до 3%. Согласно [13], удельное оптическое вращение студней желатины (в первом приближении) не зависит от концентрации. Образцы подвергали структурированию в кювете в том же температурно-временном режиме, что и при исследовании ползучести. Температуру в кювете контролировали с помощью термопары.

Измерения оптического вращения проводили в динамическом и статическом режимах. В первом случае в ходе одного опыта определяли оптическое вращение в интервале температур 9–26°, проводя измерения через 1–2° и выдерживая образец перед снятием показаний 2 часа при температуре измерения. Во втором случае в каждом опыте определяли равновесное значение оптического вращения при одной температуре, для чего термостатировали образец в течение 6–8 час. Равновесными считали такие значения оптического вращения, которые оставались неизменными после повышения или понижения температуры системы и возвращения в исходное состояние.

Оптическую плотность 3%-ных студней желатины измеряли с помощью фотометра «Спекол» (ГДР) при длине волны 436 нм, в термостатируемой кювете толщиной 1 см. Условия подготовки образцов и проведение измерений были теми же, что и при поляриметрических исследованиях.

## Результаты и их обсуждение

Разделение обратимой и необратимой деформации проводили следующим образом.

Образец студня нагружали в течение выбранного промежутка времени, после чего снимали нагрузку и определяли равновесную остаточную деформацию при упругом последействии. Затем строили кривую изменения во времени обратимой деформации, вычитая из общей деформации ее необратимую составляющую.

Для достижения равновесной остаточной деформации при упругом последействии образец выдерживали 3 часа при температуре испытания, 15 час. при комнатной температуре и, наконец, 3–5 час. при 24° до тех пор, пока не устанавливалось равновесное значение деформации.

Разделение обратимой и необратимой деформации согласно принятой схеме возможно лишь при условии, что измерения выполняются в области линейной вязкоупругости. Предполагается также, что необратимая деформация развивается во времени линейно, т. е. в соответствии с законом течения Ньютона. Справедливость обоих допущений была проверена экспериментально.

На рис. 1 приведена кривая ползучести студня ЖI при 20°, полученная из опытов, выполненных при двух различных значениях напряжения. Видно, что податливость не зависит от напряжения. Это же справедливо и для других данных по ползучести (деформация до 7,5%).

Ввиду того, что студни желатины представляют собой неравновесные системы, необходимо было убедиться в отсутствии заметного изменения свойств образца под действием температуры в ходе испытаний. Для этого образцы студня, приготовленные по обычной методике, многократно подвергали кратковременному нагружению при 20° в течение 6 час. При этом не наблюдалось изменений величины условно-мгновенной деформации и сохранялась ее обратимость.

Для проверки приложимости закона течения Ньютона определяли величину равновесной остаточной деформации при упругом последействии образцов студней, подвергнутых нагружению при  $24^\circ$  в течение различных промежутков времени. Как видно из рис. 2, зависимость необратимой компоненты податливости  $I_{\text{необр}}$  от времени нагружения  $\tau$  может быть выражена формулой:  $I_{\text{необр}} = \tau/\eta$ , где  $\eta$  — наибольшая ньютоновская вязкость системы.

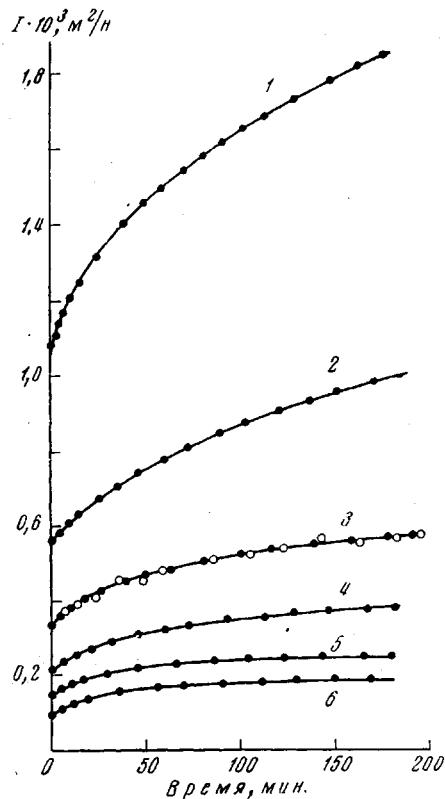


Рис. 1

Рис. 1. Кривые ползучести 5%-ных студней желатины ЖI при  $24$  (1),  $22$  (2),  $20$  (3),  $16$  (4),  $14$  (5) и  $13,4^\circ$  (6). Темные точки на кривой 3 — напряжение —  $64 \text{ н/м}^2$ ; максимальная деформация —  $3,7\%$ , светлые —  $129 \text{ н/м}^2$ ;  $7,5\%$

Рис. 2. Зависимость необратимой компоненты податливости 5%-ных студней желатины от продолжительности нагружения при  $24^\circ$

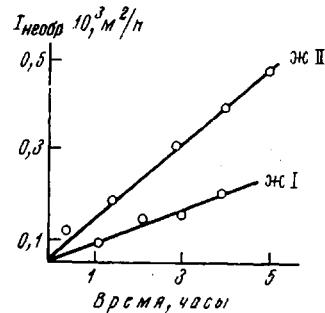


Рис. 2

Зависимость обратимой и необратимой деформации студней желатины от температуры. Были сняты кривые ползучести упругого последействия 5%-ных студней желатины в интервале 12–24. Для образца ЖI кривые снимали через каждые  $2^\circ$ , для образца ЖII — через  $1^\circ$ . Кривые ползучести обоих образцов носят аналогичный характер, поэтому на рис. 1 приведены данные только для образца ЖI.

Хотя на рисунке ход процессов ползучести описывается плавными кривыми, в действительности эти процессы протекают ступенчато, на что указывалось в [4]. Можно полагать, что ступенчатый ход процессов ползучести связан с перестройкой крупных надмолекулярных структурных образований в студнях желатины. В области температур  $12$ – $16^\circ$  деформация студней полностью обратима; при  $19$ – $24^\circ$  наблюдается равновесная остаточная деформация при упругом последействии. Способность студней желатины к необратимой деформации возникает в узком интервале температур при  $17$ – $18^\circ$ . Значения наибольшей ньютоновской вязкости 5%-ных студней желатины при различных температурах приведены ниже.

Температура, $^\circ\text{C}$	$\leq 16$	18	19	20	21	22	23	24
$\eta \cdot 10^{-8} (\text{н}\cdot\text{сек}/\text{м}^2)$ :								
ЖI	$\infty$	4,9 *	—	2,3	—	0,8	—	0,4

\* Результаты плохо воспроизводимы.

На рис. 3 приведена температурная зависимость модулей сдвига, отвечающих условно-мгновенной деформации и обратимой деформации при ползучести за 30, 60 и 180 мин. На всех кривых видны две области приближенно-линейного изменения модулей с температурой, совпадающие с температурными интервалами, в которых наблюдается или не наблюдается обратимая деформация студней (в случае студней ЖII данные для 19 и

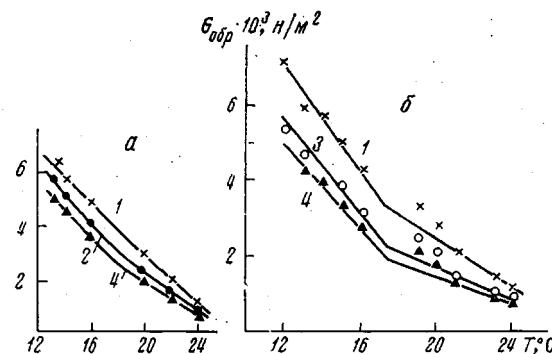


Рис. 3

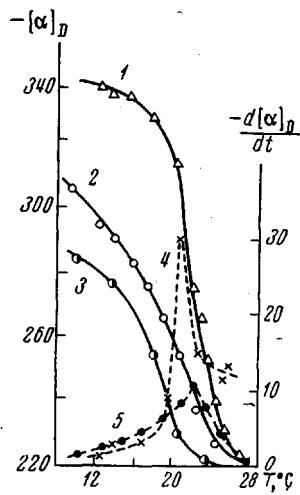


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость модулей сдвига, отвечающих обратимой деформации 5%-ных студней ЖI (а) и ЖII (б), от температуры при продолжительности нагружения 0 (1), 30 (2), 60 (3) и 180 мин. (4)

Рис. 4. Зависимость удельного оптического вращения 3%-ных студней желатины от температуры:

1, 2 — данные измерений в динамическом; 3 — статическом режимах; 4, 5 — дифференциальные кривые (по данным измерений в динамическом режиме) студней желатины ЖI (1, 4) и ЖII (2, 3, 5)

20° отклоняются от общей зависимости). Прямолинейные участки пересекаются при значениях температуры, равных 18° для ЖI и 17° для ЖII. Особенно отчетливо заметны изломы на кривых температурной зависимости модулей, отвечающих деформации при сравнительно больших временах действия нагрузки. Возможно, что отсутствие изломов на аналогичных рисунках, приведенных в [14], объясняется тем, что модуль сдвига в этой работе определяли при очень малых временах действия нагрузки ( $3 \cdot 10^{-3}$ — $4 \cdot 10^{-4}$  сек.).

Поскольку в области линейной вязкоупругости обратимая и необратимая деформации могут рассматриваться как независимые, приведенные данные свидетельствуют о том, что возникновение способности к необратимой деформации является лишь одним из проявлений структурного перехода студней желатины. Этот переход отражается также и на температурной зависимости модулей сдвига, отвечающих обратимой деформации. Для изученных систем температура перехода составляет 16—18°. Не удивительно, что в случае измерения ползучести при этих температурах наблюдается сильный разброс результатов.

Так как необходимым условием существования студней является спиральная конформация макромолекул желатины, естественно было предположить, что рассматриваемый температурный переход связан с изменением средней степени спирализации макромолекул. С целью проверки этого предположения была исследована температурная зависимость оптического

вращения студней желатины при нагревании. Результаты опытов приведены на рис. 4. Видно, что с повышением температуры происходит постепенное уменьшение оптического вращения, причем наибольшее значение скорости уменьшения вращения (в изученном интервале температур) для студней ЖI достигается при  $20^\circ$ , а для ЖII – при  $23^\circ$ . Равновесные значения удельного вращения лежат несколько ниже значений, полученных при измерениях в динамическом режиме, однако обе кривые имеют аналогичный характер.

Обращают на себя внимание различия в ходе кривых температурной зависимости оптического вращения ниже  $16^\circ$ . В случае ЖI величина  $[\alpha]_D$  сравнительно мало изменяется при повышении температуры от  $12$  до  $16^\circ$ . Для студней ЖII быстрое уменьшение вращения наблюдается во всем исследованном интервале температур, что согласуется с данными, приведенными в [13, 15, 16]. Относительное постоянство оптического вращения студней желатины при температурах ниже  $15^\circ$  показано в работе [17]. Высказывалось мнение [7, 13], что этот результат обусловлен экспериментальными ошибками. Как видно из рис. 4, для разных образцов желатины при одинаковых условиях подготовки образцов и проведения измерений наблюдаются зависимости обоих типов.

Из приведенных данных следует, что при  $15-22^\circ$  происходит резкое уменьшение степени спирализации макромолекул желатины, сопровождающееся (при определенной температуре) возникновением способности студней к необратимой деформации и изменением хода температурной зависимости модулей сдвига, отвечающих обратимой деформации. Нет, однако, оснований утверждать (как это было сделано ранее [18], исходя лишь из данных для ЖI), что указанное изменение механических свойств студней обусловлено началом интенсивной деспирализации макромолекул желатины.

Мы полагаем, что начальные стадии процесса деспирализации охватывают преимущественно поверхностные участки фибрillлярных ассоциатов макромолекул желатины, где спиральные структуры в меньшей степени стабилизированы межмолекулярным взаимодействием. В результате деспирализации ослабляется взаимодействие между элементами сетки студня и возникает способность к скольжению фибрилл друг относительно друга, что и приводит к необратимой деформации студней.

На рис. 5 показано изменение оптической плотности студня ЖI с изменением температуры. Обращает на себя внимание сходство в форме кривых температурной зависимости оптического вращения (рис. 4) и оптической плотности (рис. 5), снятых в одинаковых условиях. Понижение оптической плотности, очевидно, связано с уменьшением размеров рассеивающих элементов в студне. Небольшое повышение оптической плотности при относительно низких температурах ( $12-14^\circ$ ) может объясняться возрастанием подвижности рассеивающих элементов, что в свою очередь обусловлено ослаблением взаимодействия между ассоциатами макромолекул желатины.

Как видно из рис. 3, выше температуры перехода значения  $-(dG_{\text{обр}}/dt)$  меньше, чем при более низких температурах. Экстраполяция кривых к нулевым значениям модулей сдвига дает значения температуры плавления  $25,5-26,0^\circ$  для студней ЖI и  $26,4-27,8^\circ$  для студней ЖII. На самом деле температура плавления 5%-ных студней ЖI составляла  $29,7^\circ$ , а ЖII –  $30,9^\circ$ . Следовательно, приходится ожидать дальнейшего уменьшения скорости падения модулей сдвига по мере приближения к температуре плавления (см. также [7]). Подобный характер температурной зависимости модуля сдвига показан в работе [19] для студня сополимера акрилонитрила с винилацетатом в диметилацетамиде.

Из рис. 6 видно, что в исследованном температурном интервале зависимость вязкости от температуры описывается уравнением Аррениуса. Значения экспериментальной энергии активации вязкого течения студней ( $E_{\text{вязк}}$ )<sub>ст</sub>, рассчитанные методом наименьших квадратов, составляют для

ЖI  $76 \pm 4$ , для ЖII  $74 \pm 2$  ккал/моль. Совпадение этих значений для студней двух образцов желатины, различающихся по вязкости в два раза, может указывать на функциональное значение параметра ( $E_{\text{вязк}}$ )<sub>ст</sub>. В работе [20] эта величина отождествляется с теплотой образования узлов сетки студня желатины.

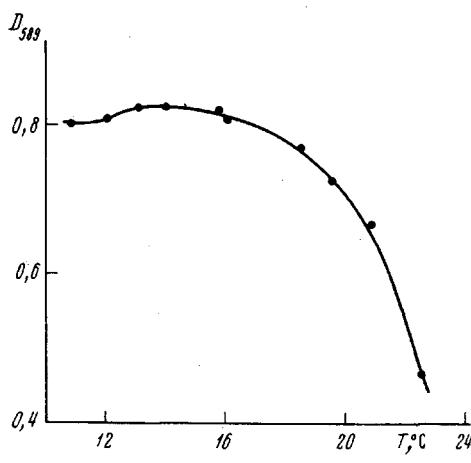


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость оптической плотности 3%-ного студня ЖI от температуры

Рис. 6. Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости 5%-ных студней желатины ЖI от температуры

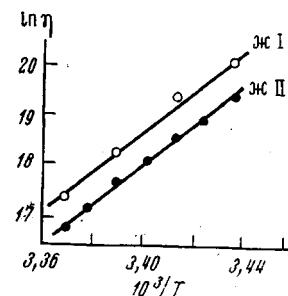


Рис. 6

О характере обратимой деформации студней желатины. На рис. 7 приведены кривые релаксации обратимой деформации студней ЖI, представленные в двойных логарифмических координатах (кривые для студней ЖII имеют аналогичный характер). Обращает на себя внимание то обстоятельство, что форма этих кривых не согласуется с распространенными представлениями о каучукоподобном характере деформируемости студней желатины при обычных временах наблюдения, включая режим динамических испытаний [21]. Приведенные кривые по форме отвечают свойствам систем, находящихся в области начала перехода из стеклообразного состояния в высокоэластичное [21]. В то же время порядок модулей сдвига студней желатины соответствует свойствам разбавленных каучукоподобных систем [22].

На рис. 8 приведено изменение с температурой доли условно-мгновенной деформации от полной обратимой деформации за 180 мин. нагружения. Эта величина несколько снижается с повышением температуры, что является отражением «стеклообразного» характера кривых ползучести. Аналогичный результат приведен в работе [2].

Релаксационные кривые, форма которых характерна для области начала перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое, наблюдали и ранее при изучении релаксации напряжения в 5–50%-ных студнях желатины [23–26], а также в студнях поливинилового спирта [27]. По данным [13], тангенс угла механических потерь студней желатины возрастает с повышением температуры, что также характерно для начальной области перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Указанные факты, однако, не подвергались обсуждению.

В то же время в работе [28], посвященной исследованию релаксации напряжения в 1–2%-ных студнях желатины, приведены кривые, форма которых соответствует переходу к развитому высокоэластическому состоянию. Согласно [3], ползучесть 1%-ных студней желатины может быть описана на основании распределения времен удерживания, полученного Кирквидом [29], исходя из кинетической теории высокоэластичности. В настоящее время из-за недостатка данных трудно установить, действи-

тельно ли имеются различия в характере релаксационных процессов, протекающих в относительно разбавленных (1–2%) и концентрированных (5–50%) студнях желатины, или же известные различия обусловлены экспериментальными ошибками.

Очевидно, что вопрос о природе деформации в студнях желатины не может быть решен путем их простого сопоставления с другими полимерными системами. Существует ряд убедительных аргументов в пользу представлений об энтропийной природе упругости этих студней [3, 12, 22, 30]. Однако ряд особенностей механических свойств студней желатины может

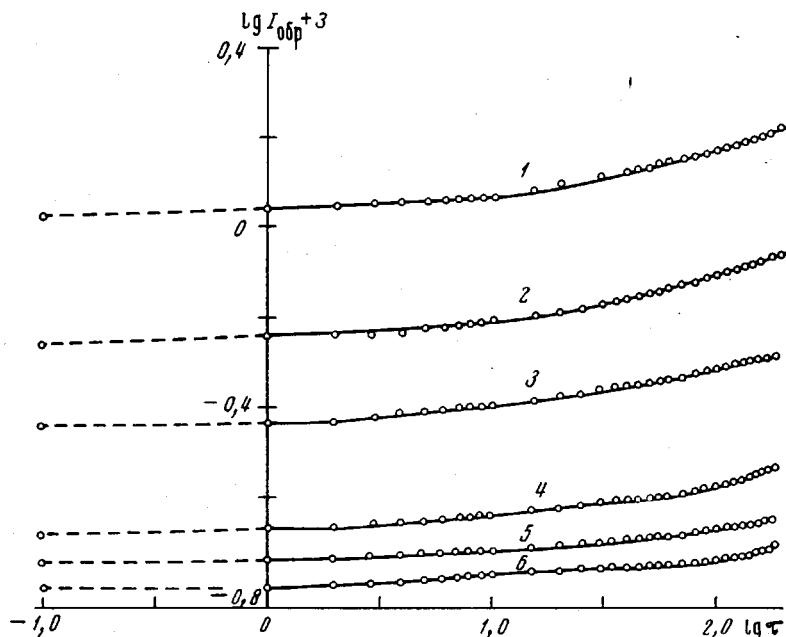


Рис. 7. Кривые релаксации обратимой деформации 5%-ных студней ЖК при 24 (1), 22 (2), 20 (3), 16 (4), 14 (5) и 13,4° (6)

быть объяснены, исходя из представлений об энергетической природе упругости. Так, в работе [2] в качестве модели студней желатины рассмотрена система неупорядоченных фибрill, пространство между которыми заполнено жидкостью, причем деформация такой системы определяется изгибом фибрill и их растяжением\*. Полученная теоретически зависимость моду-

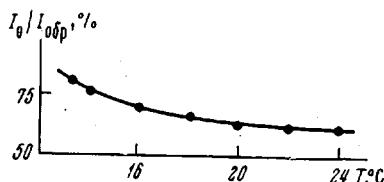


Рис. 8. Зависимость  $I_0/I_{обр}$  от температуры для 5%-ных студней ЖК

ля Юнга от объемной доли желатины хорошо согласуется с экспериментальными данными для студней [6, 32], хотя она и не предсказывает резкого возрастания модуля при переходе к ксерогелям.

В целом ни одна из существующих теорий упругости студней желатины не позволяет интерпретировать совокупность имеющихся экспериментальных данных. Учитывая, что сетка студней желатины построена из

\* Представления о том, что в основе обратимой деформации студней лежит изгиб элементов их пространственного каркаса, развиваются также в [31].

фибриллярных ассоциатов макромолекул [33, 34], можно предположить, что большие деформации студней отчасти обусловлены изгибом этих фибрill. Такой тип деформации носит преимущественно энергетический характер. Одновременно изменение конформации гибких неспирализованных участков макромолекул желатины должно приводить к возникновению преимущественно энтропийной компоненты упругости. Как показывает опыт, последняя вносит преобладающий вклад в тепловой эффект при деформации [12, 22]. И для изменения конформации гибких участков макромолекул, и для изгиба фибрill необходим свободный объем. Поэтому в обоих случаях увеличение концентрации полимера в студне или понижение температуры должно в конечном счете приводить к стеклованию. Однако конкретные значения концентрации или температуры, при которых происходит стеклование, для различных типов деформации могут различаться. Такой двухстадийный ход процесса стеклования наблюдается в случае высококонцентрированных студней желатины [22].

Авторы выражают признательность Л. В. Ивановой за помощь в проведении эксперимента, Г. Л. Слонимскому и А. И. Мжельскому за обсуждение результатов и ценные советы.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
28 III 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. Kinkel, E. Sauer, Z. angew. Chem., 38, 413, 1925.
2. H. J. Poole, Trans. Faraday Soc., 21, 114, 1925.
3. L. J. Haswell, R. Roscoe, Brit. J. Appl. Phys., 7, 441, 1956.
4. Л. В. Иванова-Чумакова, П. А. Ребиндер, Г. А. Крус. Коллоидн. ж., 18, 682, 1956.
5. В. А. Пчелин, Н. А. Соломченко, Коллоидн. ж., 22, 6, 1960.
6. W. Ueno, J. Ono, Chem. Abstrs, 63, 14298, 1965.
7. J. D. Ferry, Advances Protein Chem., 4, 1, 1948.
8. A. G. Ward, P. R. Saunders, in Rheology, ed. by F. R. Eirich, v. 2, N. Y., 1958, p. 8.
9. Д. М. Толстой, Коллоидн. ж., 10, 133, 1948.
10. W. T. Read, M. Hill, J. Appl. Mech., 17, 349, 1950.
11. В. Н. Измайлова, В. А. Пчелин, Самир Абу Али, Докл. АН СССР, 164, 131, 1965; В. Н. Измайлова, Самир Абу Али, В. А. Пчелин, В кн. Физико-химическая механика дисперсных структур, под ред. П. А. Ребиндера, «Наука», 1966, стр. 77.
12. Ю. К. Годовский, И. И. Мальцева, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., А13, 2768, 1971.
13. J. D. Ferry, J. E. Eldridge, J. Phys. Coll. Chem., 53, 184, 1949.
14. J. D. Ferry, J. Amer. Chem. Soc., 70, 2244, 1948.
15. E. O. Kraemer, J. R. Fanselow, J. Phys. Chem., 29, 1169, 1925 (цит. по [7]).
16. В. А. Пчелин, В. Н. Измайлова, В. П. Мерзлов, Высокомолек. соед., 5, 1429, 1963.
17. C. R. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 41, 135, 1919.
18. В. Б. Толстогузов, Е. Е. Браудо и др., Высокомолек. соед., Б13, 16, 1971.
19. D. R. Paul, J. Appl. Polymer Sci., 11, 439, 1967.
20. Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, Л. Л. Аксенова, Высокомолек. соед., А13, 1451, 1971.
21. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, гл. 2, 17.
22. N. Hirai, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 33, 21, 1955.
23. M. Miller, J. D. Ferry, E. W. Schremp, I. E. Eldridge, J. Phys. Coll. Chem., 55, 1387, 1951.
24. K. Arakawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 309, 1962.
25. K. Arakawa, N. Takenaka, Nippon Kagaku Dsashshi, 83, 1065, 1962.
26. M. Watase, K. Arakawa, Ibid., 88, 317, 1967; 90, 658, 1969.
27. K. Arakawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 842, 1958; 32, 1248, 1959; 33, 1568, 1960; 34, 1549, 1961.
28. С. Я. Вейлер, В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 11, 8, 1949.
29. J. Kirkwood, J. Chem. Phys., 14, 51, 1946.
30. R. Roscoe. In Proceed. 4th Intern. Congr. on Rheology, part. 3. N. Y., 1965, p. 593.
31. М. М. Иовлева, С. П. Панков, Высокомолек. соед., 8, 855, 1966.
32. A. Leick, Ann. Phys., 14, 139, 1904.
33. W. Theimer, Z. Naturforsch., 15b, 346, 1960.
34. Г. Л. Слонимский, А. И. Китайгородский, В. М. Белавцева, В. Б. Толстогузов, И. И. Мальцева, Высокомолек. соед., Б10, 640, 1968.