

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 3

УДК 541.64.539(2+3)

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРОВ И ПЛЕНОК ИЗ *цис*-1,4- ПОЛИБУТАДИЕНОВОГО КАУЧУКА

*П. И. Зубов, В. М. Артемов, В. П. Шаталов*

Изучены реологические свойства разбавленных и концентрированных растворов *цис*-1,4-полибутадиена (СКД), пластика натурального каучука (НКП), *цис*-1,4-полиизопрена (СКИ-3), *цис*-1,4-полибутадиена (Эуропрен Э-*цис*) и смеси СКД — НКП. Найдено, что полимерные цепи СКД более развернуты в разбавленных растворах и более свернуты в концентрированных растворах, чем полимерные цепи НКП.

Физико-механические, термомеханические и электронно-микроскопические данные подтверждают наличие в СКД более мелких структурных образований. Изменение конформации макромолекул СКД приводит к изменению свойств.

С открытием катализаторов Циглера — Натта в промышленном масштабе стали синтезировать новый тип каучука — *цис*-1,4-полибутадиен, химическое и пространственное строение которого близко к натуральному каучуку. Тем не менее физико-механические и технологические свойства СКД значительно хуже, чем свойства натурального каучука. Причина этого явления почти не изучена.

В связи с этим в данной работе на основе исследования реологических свойств разбавленных и концентрированных растворов, физико-механических и термомеханических свойств каучуковых пленок, их набухания и данных электронной микроскопии сделана попытка установления причин этого явления.

### Объекты и методы исследования

Синтез СКД осуществляли в присутствии комплексного катализатора Циглера — Натта  $TiI_2Cl_2 + Al(izo-C_4H_9)_3$ . Полимеризацию проводили в толуоле при  $30^\circ$  в течение 3 час., как и в работе [1]. Полученный раствор каучука для разрушения катализитического комплекса и прекращения реакции выливали в воду, содержащую во взвешенном состоянии рассчитанное количество неозона Д (антиоксидант) и 1,4-дифенил-*p*-фенилендиамина (антиозонант). Каучук выделяли путем отгонки растворителя с водяным паром, затем сушили под вакуумом при  $80-85^\circ$ . С помощью ИК-спектроскопии установлен следующий состав продукта: *цис*-1,4-изомер — 92%, *транс*-1,4-изомер — 7,5%, 1,2-изомер — 0,5%;  $M=3,5 \cdot 10^5$ .

Свойства СКД сопоставляли со свойствами натурального каучука (пластика) (НКП), в макромолекулах которого содержалось 97,8% *цис*-1,4 структур и 2,2% 3,4-структур;  $M=3,7 \cdot 10^5$ . Пластика НК проводили 3 часа при  $115^\circ$  без механического воздействия. Параллельно изучали: *цис*-1,4-полиизопрен (СКИ-3): 93,2% *цис*-1,4-изомера; 3,7% *транс*-1,4-изомера; 0,1% 1,2-изомера; 3% 3,4-изомера;  $M=3,4 \cdot 10^5$  и итальянский *цис*-1,4-полибутадиен (Э-*цис*): 90% *цис*-1,4-изомера; 4% *транс*-1,4-изомера; 6% 1,2-изомера;  $M=2 \cdot 10^5$ .

Измерения реологических свойств разбавленных растворов производили, как и в работе [2], в капиллярном вискозиметре типа ВПЖ-1, а концентрированных растворов — на эластоскопизометре с коаксиальными цилиндрами [3]. Снятие реологических кривых осуществляли при постоянной скорости сдвига. Расчет эффективной вязкости и напряжения сдвига производили по общезвестным уравнениям. Термомеханические свойства каучуков исследовали на весах Каргина. Величина удельной

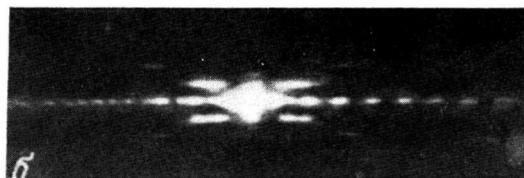
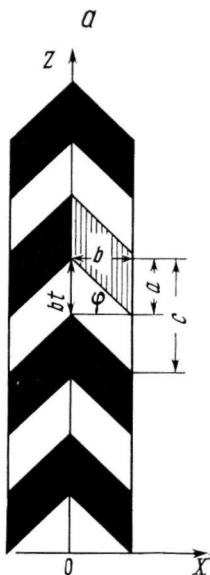


Рис. 7. Схема продольного сечения модели фибриллы с извилистыми слоями (*а*) и уменьшенная копия этой схемы (без обозначений), являющаяся плоской моделью для получения картины оптической дифракции (*б*)

К статье П. И. Зубова и др., к стр. 639

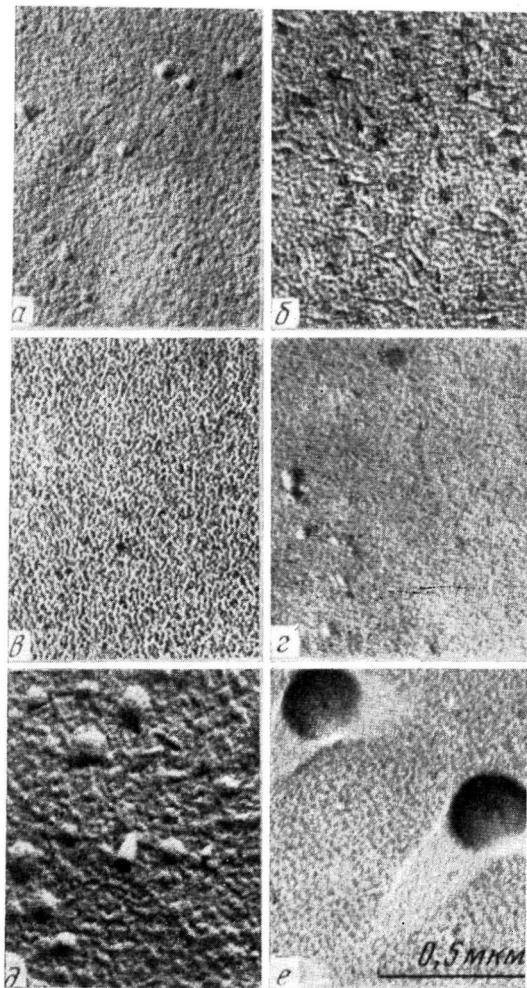


Рис. 6. Электронно-микроскопические фотографии реплик с поверхности каучуковых пленок, выделенных из толуольных растворов ( $\times 40\,000$ ):

*a* — СКД; *б* — НКП; *в* — СКИ-3;  
*г* — Э-цис; *д* — СКДЭ; *е* — СКД —  
НКП

нагрузки составляла  $1,02 \text{ кГ/см}^2$ . Охлаждение прибора производили в среде жидкого азота; скорость нагревания 2 град/мин [4]. Прочность на разрыв и относительное удлинение пленок определяли на приборе типа «Поляни» при скорости деформации 10 мм/мин. Изучение набухания полимеров осуществляли при  $20^\circ$  в среде 1,4-диоксана, МВР — на венгерской ультракентрифуге G-120 MOM; последнее характеризовали по константам седиментации. Электронно-микроскопические снимки получали с поверхности каучуковых пленок методом углеродно-платиновых реплик на электронном микроскопе УЭМВ-100В после предварительного травления в течение 5 мин. в газовом разряде кислорода [5].

Эпоксидирование СКД (СКДЭ) проводили надуксусной кислотой по реакции Прилежаева [6]. Содержание эпоксигрупп  $\sim 0,2\%$ .

Смешение каучука с супензией сажи осуществляли в шаровой мельнице при комнатной температуре [7].

Совмещение СКД с НКП проводили в растворе при соотношении компонентов 1 : 1.

### Результаты и их обсуждение

Предварительными опытами было установлено, что молекулярный вес НК ( $1,05 \cdot 10^6$ ) в три раза больше, чем СКД ( $3,5 \cdot 10^5$ ). Путем пластикации молекулярный вес НК был доведен до  $3,7 \cdot 10^5$ . МВР для изученных каучуков приведено на рис. 1. Далее была измерена  $\eta_{sp}$  каучуков в различных растворителях (табл. 1).

Видно, что в ряду толуол, циклогексан, бутилацетат, диоксан лучшими растворителями (термодинамически «хорошими») являются толуол и циклогексан, а худшим (термодинамически «плохим») — диоксан.

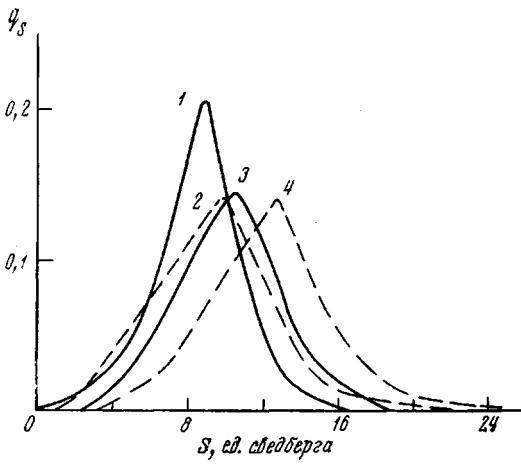


Рис. 1. МВР каучуков СКИ-3 (1), НКП (2), Э-цис (3) и СКД (4) по коэффициентам седиментации  $S$

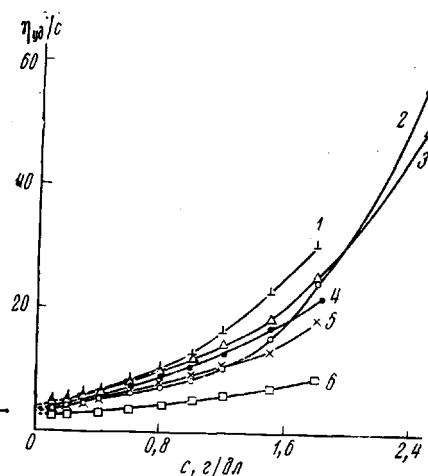


Рис. 2. Зависимость  $\eta_{sp}$  от концентрации для толуольных растворов каучуков:

1 — СКДЭ; 2 — НКП; 3 — СКД;  
4 — СКД — НКП; 5 — СКИ-3; 6 — Э-цис

При исследовании зависимости  $\eta_{sp}/c = f(c)$  показано, что в разбавленных растворах  $\eta_{sp,скд}/c > \eta_{sp,нкп}/c$ , а в концентрированных растворах  $\eta_{sp,нкп}/c > \eta_{sp,скд}/c$  (рис. 2). Эти данные свидетельствуют о том, что в разбавленных растворах макромолекулы СКД более развернуты, чем макромолекулы НКП. Степень асимметрии макромолекул  $b/a$  СКД при  $c \rightarrow 0$ , которую рассчитывали по уравнению Куна [8] (71,8), больше, чем НКП (68,0). По мере повышения концентрации полимера в растворе макромолекулы НКП разворачиваются в большей степени, чем СКД, и при концентрации 1,8—2,0 г/100 мл растворителя наблюдается одинаковая степень свернутости.

Из табл. 2 видно, что в более концентрированных толуольных растворах

рах вязкость НКП имеет более высокое значение по сравнению с вязкостью синтетических каучуков.

Из этих данных следует, что при повышении концентрации растворов каучуков увеличение вязкости определяется не только увеличением концентрации полимера, но, по-видимому, в значительной мере разворачиванием макромолекул за счет увеличения межмолекулярных взаимодействий и что процесс разворачивания полимерных цепей НКП осуществляется в большей мере, чем для цепей СК. Такая закономерность имеет место не только при растворении каучуков в толуоле, но и в других термодинамически хороших растворителях (циклогексан, бутилацетат), о чем свидетельствуют данные табл. 2.

Различная свернутость макромолекул НКП и СКД хорошо видна и при изучении зависимости эффективной вязкости от напряжения сдвига  $P$  (рис. 3).

При малых значениях  $P=0,1-1 \text{ дин}/\text{см}^2$  разрушенные связи успевают тиксотропно восстановиться и на реологических кривых  $\eta(\lg P)$  наблюдается прямолинейный участок (кривые 1, 4-6 параллельны оси абсцисс), что соответствует области наибольшей ньютоновской вязкости. С увеличением  $P$  разрушенные связи не успевают восстановиться и происходит разрушение системы ( $\eta$  начинает понижаться).

Таблица 1  
Приведенная вязкость растворов каучуков в различных растворителях  
( $c = 0,2 \text{ г}/100 \text{ мл}$  растворителя)

Растворитель	$\eta_{\text{пр}}$			
	СКД	НКП	СКИ-3	Э-цис
Толуол	4,92	4,37	4,18	2,87
Циклогексан	4,35	4,10	4,08	3,13
Бутилацетат	2,56	2,24	1,68	1,34
1,4-Диоксан	0,30	0,13	0,15	0,46

Таблица 2  
Эффективная вязкость растворов каучуков

Каучук	$c, \text{г}/100 \text{ мл}$	$\eta, \text{пазы}$			
		толуол	циклогексан	бутилацетат	диоксан
СКД	3	9,8	6,2	3,1	9,2
	5	30	34	10	14
	7	90	115	62	21
	9	150	347	180	41
НКП	3	18	23	4,8	0,2
	5	42	350	11,5	1
	7	205	1900	280	4,5
	9	3850	21 200	2500	6,2
СКИ-3	3	4,2	4,3	0,8	0,1
	5	10	5,6	2,5	0,9
	7	31,5	40	14	4
	9	65	280	22	4,6
СКДЭ	3	12	—	—	—
	5	140	—	—	—
	7	850	—	—	—
	9	2950	—	—	—
Э-цис	3	1,8	1,4	1,1	0,1
	5	4	3,5	3,5	0,4
	7	17	20	9	7
	9	47	70	40	15
СКД — НКП	3	4	3,1	3,1	0,3
	5	24,5	115	9,6	1,5
	7	102	590	13	9
	9	500	6900	245	15

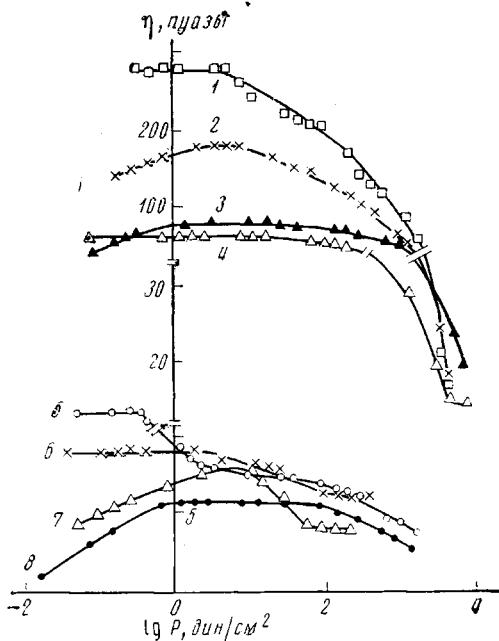


Рис. 3. Зависимость эффективной вязкости бутилацетатных растворов каучуков от  $\lg P$ :

1 — НКП; 2 — НКП — сажа; 3 — СКД — сажа; 4 — СКД;  
5 — СКИ-3; 6 — Э-цис; 7 — Э-цис — сажа; 8 — СКИ-3 — сажа

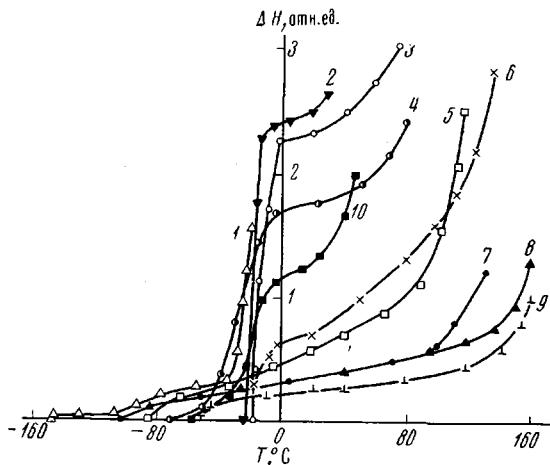


Рис. 4. Зависимость относительной деформации каучуковых пленок от температуры:

1 — СКД; 2 — Э-цис; 3 — СКИ-3; 4 — СКД — НКП; 5 — СКИ-3 — сажа; 6 — НКП; 7 — СКД — сажа; 8 — Э-цис — сажа; 9 — НКП — сажа; 10 — СКДЭ

Различная свернутость макромолекул СКД и НКП сказалась и на физико-механических свойствах ненаполненных пленок, которые были выделены из концентрированных растворов каучуков (табл. 3).

Из данных табл. 3 видно, что свойства пленок НКП значительно лучше, чем свойства СК. Это естественно, так как у более развернутых макромолекул НКП имеет место более сильное межмолекулярное взаимодействие и большее число локальных связей между макромолекулами.

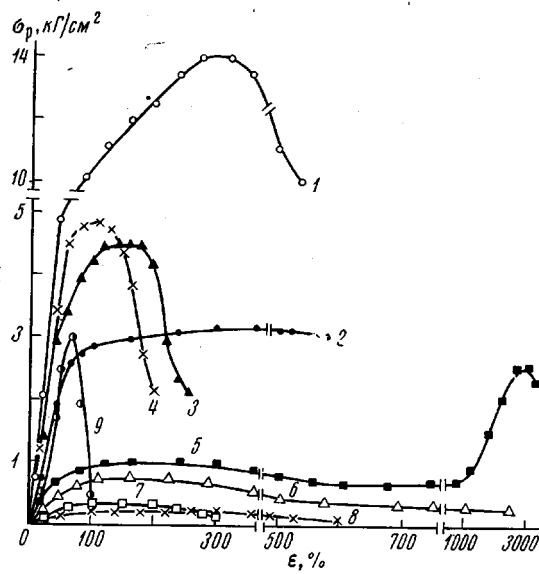


Рис. 5. Зависимость напряжения от относительного удлинения:

1 — НКП — сажа; 2 — НКП; 3 — СКИ-3 — сажа; 4 — СКД — сажа; 5 — СКД — НКП; 6 — СКИ-3; 7 — СКД; 8 — Э-цис; 9 — Э-цис — сажа

Об этом свидетельствуют термомеханические свойства каучуковых пленок (рис. 4). При нагревании образцов до температуры стеклования деформация не изменяется (кривые сливаются с осью абсцисс). Область высокоэластического состояния сохраняется для СКИ-3 при  $-20 - +30^\circ$ , для НКП при  $-20 - +100^\circ$ , для Э-цис при  $-20 - +25^\circ$  и для СКД при  $-100 - -35^\circ$ ; затем у СКИ-3 наступает быстрый переход в вязкотекучее состояние, у НКП этот переход более плавный и длительный, а у СКД — резкий (кривые 3, 6, 2, и 1 соответственно). Появление высокоэластического состояния у СКД при низкой температуре можно объяснить тем, что СКД имеет более компактную глобулярную структуру, чем НКП. По-видимому, наличие такой структуры значительно усиливает внутреннюю подвижность цепей в каучуке и способствует смещению температуры стеклования в сторону более низких температур.

Различие в свернутости макромолекул СКД и НКП оказывает влияние и на максимальную степень набухания. Для СКД она равна 244%, а для НКП — 144%. Максимальная степень набухания СКИ-3 составляет 178%, а для Э-цис — 250%.

Была изучена также зависимость деформации от напряжения для пленок, выделенных из бутилацетатных растворов каучуков. Последняя точка на каждой кривой соответствует разрушению материала (рис. 5).

Можно видеть, что при постоянной скорости растяжения вначале наблюдается упрочнение системы, связанное с деформированием макромолекул (кривые идут вверх), а затем наступает понижение прочности, обусловленное появлением микродефектов в деформируемой пленке (кривые 2, 6, 7 и 8).

В пленках СКД наблюдается однородная глобулярная структура (размер  $\sim 100 \text{ \AA}$ ) с некоторой неупорядоченной агрегацией (рис. 6, а). В НКП имеет место фибрillоподобная структура, образованная сильно вытянутыми и деформированными глобулами без четкой границы раздела между ними; величина структуры в диаметре 200—250  $\text{\AA}$  (рис. 6, б, см. вклейку к стр. 559).

Структура пленки СКИ-3 состоит из мелких структурных элементов размером около 100  $\text{\AA}$ , образующих агрегаты в виде цепочек (рис. 6, в).

В Э-цис видна неупорядоченная глобулярная структура размером 100–150 Å (рис. 6, г).

Таким образом, электронно-микроскопические данные подтверждают тот факт, что надмолекулярная структура СКД состоит из более свернутых макромолекул, чем НКП. Развличие в конформациях макромолекул НКП и СКД, по-видимому, является причиной, оказывающей существенное влияние на переработку, когезионную прочность и другие физико-ме-

Таблица 3  
Физико-механические свойства каучуковых пленок,  
выделенных из различных растворов

Показатели	Каучук	Растворитель			
		циклогексан	толуол	бутил- ацетат	диоксан
Сопротивление разрыву, кГ/см <sup>2</sup>	СКД	0,6	0,4	0,4	0,01
	НКП	3,4	2,8	3,2	0,7
	СКИ-3	0,9	1,2	0,7	0,4
	Э-цис	0,4	0,4	0,25	0,3
Мгновенный модуль, кГ/см <sup>2</sup>	СКД	6	6	4	1
	НКП	22	21	15	4
	СКИ-3	6	6	5	2
	Э-цис	3	3	2,5	3
Относительное удлинение, %	СКД	300	400	500	400
	НКП	600	700	600	1400
	СКИ-3	2300	1800	2300	3900
	Э-цис	600	900	600	3000

Таблица 4  
Физико-механические свойства наполненных каучуковых пленок

Показатели	Каучук			
	СКД — сажа	НКП — сажа	СКИ-3 — сажа	Э-цис — сажа
Сопротивление разрыву, кГ/см <sup>2</sup>	4,7	13,5	4,7	2,9
Мгновенный модуль, кГ/см <sup>2</sup>	50	70	70	50
Относительное удлинение, %	200	600	300	100

хнические свойства полимеров. Исходя из этого предположения, возможно улучшение свойств СКД путем изменения конформации макромолекул.

Улучшение свойств СКД можно осуществить несколькими путями: введением активного наполнителя, на поверхности которого макромолекулы будут изменять свою конформацию, или химическим модифицированием цепи полимера.

Изучение термомеханических свойств наполненных пленок (рис. 4) показало изменение их деформирования в результате наполнения в широком интервале температур.

Для смеси СКИ-3 — сажа область высокоэластического состояния сохраняется при  $-80$  —  $+90^\circ$ , для СКД — сажа при  $-90$  —  $+100^\circ$ , для Э-цис-

сажа при  $-40$  —  $+160^\circ$ , а для НКП — сажа при  $-55$  —  $+140^\circ$  (кривые 5, 7—9 соответственно).

Физико-механические свойства невулканизованных наполненных пленок каучуков представлены в табл. 4.

При введении активной сажи типа ХАФ в каучуки наблюдается значительное увеличение физико-механических показателей пленок из данных полимеров. При этом прочность наполненных пленок СКД повышается в 12 раз по сравнению с ненаполненными пленками (табл. 3), для СКИ-3 — в семь раз, для НКП — в четыре раза, а для Э-цис — в 12 раз. Резкое повышение прочности наполненных пленок СКД и Э-цис естественно, так как более свернутые макромолекулы СКД и Э-цис на поверхности частиц сажи будут разворачиваться в большей степени по сравнению с развернутыми макромолекулами НКП. Взаимодействие полимерных цепей с поверхностью сажевых частиц оказывается также на значениях относительного удлинения и мгновенного модуля.

Процесс разворачивания полимерных цепей на поверхности активного наполнителя хорошо виден и из кривых зависимости деформации от напряжения, приведенных на рис. 5 (кривые 1, 3, 4, 9).

Различие между наполненными НКП и СК наблюдается и при исследовании реологических свойств системы каучук — сажа (рис. 3, кривые 2, 3, 7, 8).

Если для ненаполненных растворов при малых значениях  $P$  наблюдается ньютоновский характер течения, а при увеличении  $P$  происходит разрушение системы и уменьшение эффективной вязкости (кривые 1, 4—6), то совсем иная картина имеет место при введении в растворы каучуков сажи ХАФ. В суспензиях каучук — сажа наблюдается явление, которое можно рассматривать как дилатантно-пластичное течение. При малых, увеличивающихся значениях  $P$  происходит увеличение эффективной вязкости суспензий (левая часть кривых 2, 3, 7, 8). Это объясняется тем, что надмолекулярные структуры каучуков, адсорбируясь на поверхности частиц сажи, образуют микроагрегаты, которые занимают определенный объем в системе. При увеличении напряжения сдвига микроагрегаты начинают сталкиваться и соединяться друг с другом, что приводит к увеличению вязкости суспензии. После достижения некоторой максимальной величины вязкости (для СКД — сажа 80, для НКП — сажа 175, для СКИ-3 — сажа 6, а для Э-цис — сажа 7 пуз.) при дальнейшем увеличении  $P$  вязкость понижается за счет разрушения физических связей каучук — наполнитель.

Таким образом, изучение свойств наполненных каучуков также подтверждает тот факт, что надмолекулярные структуры СКД состоят из более свернутых макромолекул, чем надмолекулярные структуры НКП.

Улучшить свойства СКД можно также путем химического модифицирования макромолекул полимера эпоксигруппами. В разбавленных растворах вязкости СКДЭ и СКД почти равны (рис. 2, кривые 1 и 3), но при повышении концентрации каучуков в толуоле вязкость растворов СКДЭ (кривая 1) нарастает гораздо быстрее, и при концентрации 1,5—1,8 г/100 мл растворителя заметно значительное различие в значениях приведенной вязкости.

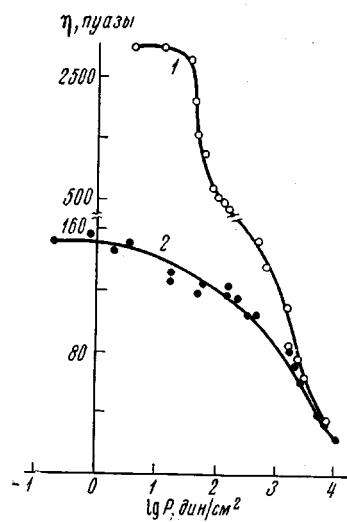


Рис. 7. Зависимость эффективной вязкости толуольных растворов каучуков СКДЭ (1) и СКД (2) от  $\lg P$

В концентрированных растворах явление нарастания вязкости СКДЭ заметно еще в большей степени (табл. 2). Если для концентрации 5 г/100 мл толуола эффективная вязкость раствора СКД равна 30 пуз, то для раствора СКДЭ — 140 пуз, и при дальнейшем повышении концентрации идет резкое возрастание вязкости эпоксидированного СКД. Для концентрации 9 г/100 мл растворителя эффективная вязкость СКДЭ в 20 раз больше, чем для СКД.

Причина этого заключается в том, что при частичном эпоксидировании СКД идет ослабление внутримолекулярного взаимодействия с образованием более рыхлых надмолекулярных структур. Поэтому нарастание вязкости при увеличении концентрации каучука в растворе происходит более интенсивно в эпоксидированном каучуке по сравнению с растворами неэпоксидированного каучука. Это обстоятельство приводит к изменению и других свойств.

Так, на рис. 7 приведены реологические кривые  $\eta$  ( $\lg P$ ), которые значительно различаются между собой. Значение наибольшей ньютоновской вязкости растворов СКДЭ в 20 раз больше, чем для СКД, но при увеличении напряжения сдвига вязкость раствора СКДЭ понижается более резко (кривая 1). Для этих растворов наименьшие ньютоновские вязкости имеют почти одинаковые значения.

Появление в эпоксидированном каучуке более рыхлых надмолекулярных структур оказывает влияние на физико-механические свойства пленок. Так, прочность СКДЭ увеличивается в три раза (с 0,4 до 1,3 кГ/см<sup>2</sup>) по сравнению с СКД, относительное удлинение — в 2,5 раза (с 400 до 1000 %), мгновенный модуль — в два раза (с 6 до 13 кГ/см<sup>2</sup>). Смещается также и температура стеклования: для СКД — 100°, а для СКДЭ — 30° (рис. 4, кривые 1 и 10).

Микрофотографии (рис. 6) подтверждают образование в эпоксидированном каучуке более рыхлых надмолекулярных структур по сравнению с надмолекулярными структурами СКД. Если для СКД характерна мелкая глыбуллярная структура с некоторой неупорядоченной агрегацией (рис. 6, а), то при эпоксидировании происходит исчезновение мелких структур и появление более крупных надмолекулярных образований размером 300—400 Å (рис. 6, б).

Следовательно, частичное эпоксидирование СКД приводит к улучшению физико-механических свойств пленок, увеличению вязкости концентрированных растворов, повышению температуры стеклования, изменению деформационных свойств и укрупнению надмолекулярных структур.

Представляло интерес изучить влияние различной свернутости макромолекул НКП и СКД на свойства смеси СКД — НКП. Вначале была изучена вязкость разбавленных и концентрированных растворов смеси каучуков в различных растворителях (рис. 2, кривая 4, и табл. 2). Полученные результаты позволяют предположить, что при введении СКД в НКП, где СКД играет роль высокомолекулярного пластификатора, происходит внутримолекулярная пластификация натурального каучука, что характеризуется падением вязкости смеси СКД — НКП. Пластифицирующее влияние СКД хорошо заметно и при изучении физико-механических свойств смеси. Так, относительное удлинение СКД составляет 400 %, НКП — 700 %, а смеси СКД — НКП — 3200 %; вязкость по Муни СКД составляет 52, НК — 62, а смеси СКД — НКП — 41.

Пластифицирующее влияние СКД видно и из термомеханических кривых, изображенных на рис. 4. При введении СКД в НКП температура стеклования смеси —50° (кривая 4).

При изучении зависимости деформации от напряжения было обнаружено два максимальных значения  $\sigma_p$ , что свидетельствует о термодинамически плохой совместимости СКД с НКП (рис. 5, кривая 5). Из характера кривой 5 видно, что она состоит из двух последовательно соединенных индивидуальных кривых для СКД и НКП.

На рис. 6, е приведена микрофотография смеси СКД — НКП, где видны крупные надмолекулярные образования величиной до 0,2 мкм, образованные за счет увеличения подвижности структурных элементов в натуральном каучуке при введении в него СКД.

Институт физической химии  
АН СССР

Воронежский филиал Всесоюзного  
научно-исследовательского института  
синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
13 VII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Зубов, В. М. Артемов, Коллоид. ж., 31, 837, 1969.
2. П. И. Зубов, В. М. Артемов, ВНИТИ, деп. 730-69.
3. А. А. Трапезников, Е. М. Шлосберг, Сб. Новые методы физико-химических исследований поверхностных явлений, т. 1, Изд-во АН СССР, 1950, стр. 39.
4. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.
5. М. Р. Киселев, Э. И. Евко, В. М. Лукьянович, Заводск. лаб., 32, 201, 1966.
6. П. И. Зубов, В. М. Артемов, ВНИТИ, деп. 756-69.
7. М. М. Гостев, В. М. Артемов, Л. Ф. Корижко, Сб. Мономеры. Химия и технология СК, Труды Воронежского гос. ун-та, вып. 3, 1964, стр. 209.
8. W. Kuhn, Kolloid-Z., 62, 269, 1933.