

толкование будет, как говорят методологи, гипотезой *ad hoc* (к данному случаю), а нужна целостная схема.

Словом, историк, как и натуралист, имеет свой инструментарий, а потому имеет и право на слово. К сожалению, ему чаще всего дают слово тогда, когда уже поздно собирать свидетельства. Полагаю, что если бы квалифицированный историк (это не равнозначно археологу) побывал на о-ве Беннета хотя бы с одной из бывших там после Колчака пяти партий, то сейчас загадки гибели Толля не было бы. Я постарался показать, что даже анализ опубликованных данных выявляет полную непригодность устоявшейся схемы, а что касается схемы, предложенной мною, то надо попробовать проверить ее полевыми и архивными изысканиями. Вообще же, как радист нужен путешественникам для связи с миром людей, так историк — для связи с миром идей.

Автор признателен историкам Арктики В. М. Каневскому и В. С. Корякину, а также архивисту С. В. Дрокову за материалы и замечания.

Список литературы

1. Виттенбург П. В. Жизнь и научная деятельность Э. В. Толля. М., 1960.
2. Бруснев М. И. Отчет начальника экспедиции на Ново-Сибирские острова для оказания помощи барону Толлю // Известия Имп. Ак. наук. 1904. Т. 20. Физ.-мат. отд. С. 161—194.
3. Колчак А. В. Последняя экспедиция на остров Беннетта, снаряженная Академией наук для поисков барона Толля // Известия Имп. Рус. геогр. о-ва. 1906. Т. 42. С. 487—519.
4. Колчак А. В. Предварительный отчет начальника экспедиции на землю Беннетт для оказания помощи барону Толлю // Известия Имп. Ак. наук. 1904. Т. 20. Физ.-мат. отд. С. 149—157.
5. Успенский С. М. На пределе жизни. М., 1959.
6. Успенский С. М. Птицы и млекопитающие о. Беннета // Новосибирские острова. Л., 1963. С. 180—205.
7. Старокадомский Л. М. Экспедиция Северного Ледовитого океана 1910—1915. М.; Л., 1946.
8. Шпаро Д. И., Шумилов А. В. Три загадки Арктики. М., 1982.
9. Толль Э. В. Плавание на яхте «Заря». М., 1959.
10. Болотников Н. Я. Никифор Бегичев. М., 1954.
11. Пинхенсон Д. М. Проблема Северного морского пути в эпоху капитализма. Л., 1962.
12. Дроков С. В. Полярный исследователь Александр Колчак // Северные просторы. 1989. № 6. С. 32—35.
13. Вольнов Д. А., Сороков Д. С. Геологическое строение острова Беннетта // Труды НИИ геол. Арктики. Т. 123. Л., 1961. С. 5—18.
14. Попов С. В., Троицкий В. А. Топонимика морей Советской Арктики. Л., 1972.
15. Toll E. Die russische Polarfahrt der «Sargja» 1900—1902. Aus den hinterlassenen Tagebüchern. В., 1909.
16. Визе В. Ю. Третья высокоширотная экспедиция на «Садко» 1937 года // Проблемы Арктики. 1938. № 1. С. 73—77.
17. Чайковский Ю. В. Гранит во льдах // Вокруг света. 1991. № 1—2.
18. Greene J. C. Reflections on the progress of Darwin studies // J. Hist. Biol. 1975. V. 8. № 2. P. 243—273.
19. Чайковский Ю. В. Первые шаги дарвинизма в России // Ист.-биол. исслед. Вып. 10. М., 1989. С. 121—141.
20. Розов М. А. Философия без сообщества? // Вопр. философии. 1988. № 8.
21. Каневский Э. М. «Не сотвори себе кумира» // Природа. 1988. № 8.
22. Чайковский Ю. В. Почему лиса рыжая // Пути в незнание. Вып. 17. М., 1983. С. 152—195.
23. Бажева В. Я. Острова Де-Лонга // Каталог ледников СССР. Т. 17. Вып. 7. Ч. 1. Л., 1981. С. 20—25.

Л. М. ПРИТЫКИН (Днепропетровск)

ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАЗВИТИЕ ФИЗИКОХИМИИ ПОЛИМЕРОВ

Полимерные материалы властно вторглись в нашу жизнь, на глазах одного-двух поколений преобразовав ее облик. Их создание свидетельствовало о завершении классического этапа развития синтетической органической химии. Переход от низко- к высокомолекулярным соединениям означал нечто большее, чем возможность ввести в повседневный химический инструментарий надежные методы получения продуктов, молекулярная масса которых на 2—3 порядка превышает рекордное достижение «короля синтеза» Э. Фишера — 4021, отвечающее гепта (трибензоилгаллоил)-*n*-нодфенилмальтозасону $C_{220}H_{141}O_{58}N_4O_2$ [1]. Он означал осознание качественной специфики объектов, молекулы которых состоят из огромного числа повторяющихся топологических фрагментов. В этом смысле макромолекулярная форма конденсации молекул — феномен общенаучного значения, введение которого в обиход современного естествознания не может быть не замеченным историей науки. На смену узкоутилитарному подходу к полимерам как к «незаменимым заменителям» и его оборотной ипостаси — «бегству» от прикладного материаловедения в область биоорганической химии и молекулярной биологии должен прийти анализ генезиса и эволюции новой области знания, ее методологического содержания.

Эта программа историко-химических исследований находится лишь в стадии становления. На данном этапе основные усилия сосредоточены на историографии *химических* аспектов науки о полимерах [2—5]: частные работы посвящены описанию появления отдельных типов продуктов — реакто- [5, 6] и термопластов [7—10], эластомеров [11—13], синтетических смол [14], армированных [15] и вспененных материалов [16], волокон [17, 18], покрытий [19], а также реакций их получения, например полимеризации [20], включая стереорегулярную [21, 22]; немногочисленные обзоры [23—27] носят ретроспективный характер.

Гораздо меньшее внимание уделено истории физикохимии высокомолекулярных соединений в целом. Этой области посвящены лишь весьма общие [24, 25, 28—31] или узкоспециальные экскурсы [32—35], тем не менее именно она представляет наибольший исторический и методологический интерес, поскольку, по-видимому, лишь на ее базе возможно целостное для данной науки обсуждение общих закономерностей формирования представлений о специфике построения полимеров.

Возникновение науки о полимерах

Понятие «полимерия» было введено И. Берцелиусом около 160 лет назад в одном из аналитических обзоров современной химической литературы, составляемых им ежегодно в качестве неперменного секретаря Шведской Академии наук. Развивая предложенные им представления об изомерах, Берцелиус не

смог объяснить с их помощью различия между маслородным газом (этиленом C_2H_4) и винным маслом (бутиленом C_4H_8) и 31 марта 1832 г. сформулировал вывод о том, что они состоят в несовпадении свойств при совпадении состава тел (молекул) [36]. Такие «тела» он назвал полимерными (от $\mu\omicron\lambda\nu\sigma$ — многие, *mehrere* — часть), подчеркнув тем самым причину различия свойств даже при едином составе — несовпадение числа «элементарных тел CH_2 » (метиленовых CH_2 -групп), т. е. молекулярной массы объектов. На заре становления органической химии, только еще вступающей на путь самоопределения и вычленения из числа «ремесел» и «искусств», Берцелиус не мог, естественно, высказать определенные взгляды на причину отличия полимерных соединений от «классических». Одни из первых указаний на эту специфику принадлежат А. М. Бутлерову [37, 38]. Тем не менее ввиду отсутствия сколько-нибудь четких представлений о природе полимеров химии долгое время склонны были считать их нежелательными примесями к целевым продуктам, «химической грязью», смолами неопределенного состава, т. е. тем, что, используя широко известное выражение В. Оствальда, предложенное им для коллоидных соединений, можно назвать миром «обойденных» веществ.

Начальный, по сути эмпирический этап развития полимерной науки продолжался до 1861 г., когда Т. Грэм, отталкиваясь от коллоидных представлений, лидировавших в то время среди физико-химических дисциплин, сформулировал первые достаточно определенные соображения о природе полимеров [39]. Прежде всего — и это следует считать основной заслугой Т. Грэма — он впервые высказал взгляды, согласно которым «классические» и полимерные вещества принципиально отличаются друг от друга: «Эти классы веществ представляются нам как различные миры материи, и это дает повод для соответствующего разделения химии. Разница между этими двумя видами материи имеет тот же характер, как между веществом минерала и организованной массой» [40]. Во-вторых, проведя аналогию между коллоидными и полимерными веществами, Т. Грэм пришел к выводу, что «сам собой напрашивается вопрос, не образуется ли молекула коллоидного вещества путем соединения целого ряда кристаллических малых молекул» [40], сделав тем самым замечание, наложившее отпечаток на последующий полувековой путь развития полимерной науки.

Концепция Т. Грэма оказалась весьма плодотворной [41]. Не случайно уже через несколько лет появилось предположение о том, что и белки обладают полимерной природой [42]. И тем не менее понадобилось несколько десятилетий для того, чтобы создать фундамент полимерной науки, разработав синтетические приемы их получения и надежные физико-химические методы исследования. Первыми объектами для изучения служили полимеры, синтезированные природой: каучук, целлюлоза, крахмал. Этому способствовало не только отсутствие синтетических продуктов, но и чисто практическое значение природных полимеров.

В дальнейшем взгляды на специфику полимеров разделились. Однако небезынтересен тот исторический факт, что самые первые догадки оказались самыми верными: в период с 1900 по 1910 г. по меньшей мере трое ученых: К. Вебер [43], Э. Берль [44] и С. Пикльс [45] — высказали предположение, что молекулы каучука представляют собой длинную открытую цепь, образовавшуюся путем соединения многих изопреновых единиц. Эти предположения не были подтверждены необходимыми экспериментальными данными (только один Э. Берль придерживался их в течение более чем 20 лет [46]), и закономерно должны были быть заменены иными, вытекавшими из идеи Т. Грэма: к началу 1920-х годов коллоидная химия оформилась в достаточно строгую науку, одним из центральных положений которой служило представление о существовании мицелл — агрегатов молекул, определяющих свойства коллоидов. Не случайно Б. Гаррис, поддержав вначале идею К. Вебера [43], в дальнейшем в результате исследования процесса озонирования каучука сделал вывод, что мо-

лекулы этого вещества имеют не открытую цепную форму, а циклическую, приводящую к образованию коллоидных частиц за счет ассоциации относительно малых агрегатов [47]. Иными словами, этот автор, как полагает Б. А. Догадкин [48], не рассматривал каучук в качестве высокомолекулярного соединения. Подобные представления базировались на сходстве растворов полимеров и коллоидных веществ. Они нашли ряд последователей, рассуждавших следующим образом: если молекула полимера представляет собой мицеллу, то ее можно неким образом «расщепить» на «собственные» молекулы, например «молекулы» каучука [49, 50], полисахаридов [51] или целлюлозы [52]. С другой стороны, развитие физических методов исследования, прежде всего рентгенографического, позволило выдвинуть альтернативную гипотезу, согласно которой, молекулы полимерных веществ обладали нитевидной, вытянутой формой. Этот вывод следовал из изучения [53] жирных кислот в качестве модельных соединений. Для таких гигантских молекул Г. Штаудингер в 1922 г. предложил термин «макромолекула» [54].

К середине 1920-х годов ряд авторов, в том числе М. Поляны [55], Р. Герцог [56], П. Каррер [57], К. Гесс [58] и Г. Прингсгейм [59], получили основание сформировать следующую дилемму: полимеры представляют собой либо коллоидные вещества, т. е. совокупность агрегированных или диссоциированных малых молекул, либо гигантские вытянутые макромолекулы. Единственной общей точкой обеих позиций являлся неоспоримый факт необычайно высокой молекулярной массы объектов, благодаря которому они получили название высокомолекулярных соединений. Остановимся на каждом из этих подходов — коллоидном и макромолекулярном.

Становление физикохимии полимеров

В результате рентгеноструктурных исследований Г. Марк к 1926 г. пришел к выводу, что размеры «элементарных тел» каучука, целлюлозы и крахмала «в высшей степени малы» [60], обосновав тем самым теорию «малых ячеек», предложенную М. Поляны [55]. Этот вывод не потерял своего принципиального значения и на современном этапе, но он приходил в противоречие с известными тому же Г. Марку данными по измерению осмометрическим методом молекулярных масс каучука [61, 62] и крахмала [63], свидетельствовавшими о наличии в составе природных полимеров чрезвычайно крупных «частиц». В основе этого противоречия лежало, несомненно, смешение объектов исследования — повторяющихся звеньев и макромолекул. В итоге интерпретация на разных основаниях двух различных экспериментальных фактов привела к методологически порочному выводу: «Предположение о весьма высокой степени полимеризации... в химии (каучука. — Л. П.) не может быть отстаиваемо» [64, 65].

Такое заключение Э. Отта было принято не без колебаний в силу уже его категоричности; последняя могла быть если не исключена, то сглажена возвратом к коллоидным представлениям. Можно полагать, что поэтому М. Бергман предложил считать высокомолекулярные соединения построенными «совсем не так, как низкомолекулярные» [66]. Он выдвинул одно время поддерживаемый в отечественной литературе [67] тезис о том, что «частицы полимерных тел» построены из «небольших групп, которые соединены значительными силами решетки» [68, 69]. Ощукая, по-видимому, неполноту такого предположения, этот автор предпочел назвать соответствующие объекты «лжевысокомолекулярными соединениями» [69]. Показательно, что позднее, исходя из результатов собственных исследований ацетиновых производных, а также подтверждающих их данных В. Диршерля и Э. Брауна [70], он более определенно высказался в пользу высокомолекулярной природы полимерных продуктов. Однако эта оговорка не была принята во внимание, и в 1926 г. на дюссельдорфском собрании естествоиспытателей Г. Марк прямо заявил: «Силы решетки

в высокомолекулярных соединениях подобны по величине и характеру внутримолекулярным силам» [60].

К этому периоду теория «малых ячеек» получила в физикохимии полимеров наибольшее распространение, в основном благодаря работам К. Мейера и Г. Марка. Именно к нему относятся утверждения типа «нет ничего удивительного в том, что при все возрастающем увеличении молекулы в конце концов образуются продукты, представляющие собой более или менее ярко выраженные коллоиды» [71], или «студень полистирола содержит стирол и в качестве дисперсионной среды, и в качестве дисперсной фазы. Молекулы стирола этих двух фаз, возможно, отличаются друг от друга своими электрическими свойствами» [72]. Эти заключения выглядели «явно странными», как отмечал В. Хеуэр в своей диссертации (1929 г.), выполненной в Фрейбургском университете — цитадели придерживавшегося противоположных взглядов Г. Штаудингера.

Но уже начиная с 1928 г. отношение к теории «малых ячеек» изменяется, поскольку не выдерживала критики положенная в ее основу базовая аналогия между мицеллой и полимерной молекулой: в первом случае связующие силы, как известно, внутримолекулярны, во втором — межмолекулярны. Придерживаясь такой аналогии, весьма затруднительно объяснить, например, аномально высокие значения «сил ассоциации между частицами», на что обращено внимание Т. В. Кудерской [28. с. 51]. Сомнения вызывали и значения молекулярных масс природных полимеров — небольшие, согласно данным сторонников теории «малых ячеек»; их определяли, как правило, по депрессии температуры плавления камфарных растворов (метод Раста), т. е. в условиях, когда нельзя полностью исключить термодеструкцию полимерных молекул.

В итоге к 1930 г. некорректность теории «малых ячеек» была признана и ее главными сторонниками: «экспериментальный материал, собранный для подтверждения „малых ячеек“ (целлюлозы. — Л. П.), не может считаться в настоящее время убедительным, и признание их основной частицей высокополимерных соединений очень плохо вяжется с нашими общими знаниями о межмолекулярных силах» [73].

Противоположный подход к полимерам — не как к малым высокоассоциированным «ячейкам» связан в начале 1920-х годов с именами К. Фрейденберга [74], В. Хеурта [75], Д. Каца [76] и Р. Куна [77]; наиболее последовательно эту позицию развивал («словом и пером», по выражению К. Мейера и Г. Марка [73]) Г. Штаудингер [25].

Уже с 1920 г., рассматривая природные полимеры как цепные системы [78], Г. Штаудингер в противовес «малым ячейкам» ввел понятие «макромолекула», базируясь на найденной им практической неизменности молекулярной массы натурального каучука в результате гидрирования. При этом он исходил из того, что в отличие от мицеллярных высокомолекулярных соединения не растворяются «низкомолекулярно» [79, 80], приводя к образованию нормальных растворов. Данный факт сводил к нулю различия в построении низко- и высокомолекулярных соединений. Т. Грэм действительно имел основания утверждать, что каждый из этих классов продуктов обладает качественной спецификой, но закономерности их образования и поведения, как постулировал Г. Штаудингер, базировались на одних и тех же положениях молекулярной физики. Вполне сознавая принципиальность выдвигаемого постулата, Г. Штаудингер привел в его защиту результаты *experimentia crucis* — он сопоставил характеристики растворов каучука (модели полимера) и мыла (модели мицеллярного образования) и показал их принципиальные различия. Констатируя этот факт, Г. Штаудингер построил дальнейшую программу развития физикохимии полимеров на базе принципа моделирования. Он справедливо полагал, что строение высокомолекулярных соединений нельзя познать исходя из исследования только природных продуктов. Этот тезис следует считать второй главной заслугой Г. Штаудингера. Остановившись на правильной модели — нитевидной гигантской молекуле,

Г. Штаудингер должен был выбрать адекватные ей химические аналоги. В качестве модели нерастворимого полимера типа целлюлозы он выбрал полиоксиметилен [81], в качестве модели коллоидно-растворяющего полимера каучукообразного типа — полистирол [82], в качестве модели полисахарида — поливиниловые эфиры [83] и в качестве модели белка — полиакриловые кислоты [84]. Если с современной позиции этот выбор и не выглядел достаточно удачным, то он все же свидетельствовал об интуитивно верном понимании природы и строения полимеров. С другой стороны, Г. Штаудингер подверг ревизии и методический фундамент сторонников мицеллярных представлений, подчеркнув, что «важный вопрос о величии молекулы высокомолекулярных тел не может быть решен только рентгенографическими методами» [85], без привлечения других подходов.

В результате реализации этой программы Г. Штаудингеру уже к 1925 г. удалось однозначно показать, что полиоксиметилены построены из длинных нитевидных молекул, в которых повторяющиеся звенья соединены силами главных валентностей [81]. На этом основании был сделан вывод, не потерявший принципиального значения и до настоящего времени: размеры повторяющегося звена не тождественны размерам макромолекулы [86]. Иными словами, методологическая непротиворечивость избранного пути позволила Г. Штаудингеру впервые провести грань между системой в целом (макромолекулой) и ее структурным элементом (повторяющимся звеном). С этого момента и до настоящего времени структурные представления играют в физикохимии полимеров все возрастающую роль. Они по сути и определяют лицо этой науки, поскольку неизменной сохранилась идея Г. Штаудингера: макромолекулы высокомолекулярных соединений как природных, так и синтетических высокополимерных веществ построены, насколько их строение выяснено, по одному общему принципу: они представляют собой длинные нитевидные молекулы» [87].

История дальнейших представлений полимерной науки не развивалась по единственному, выверенному логикой пути. Если бы это было так, то сразу после пионерских работ Г. Штаудингера следовало бы ожидать появления работ молекулярного направления. Однако именно принципиальность подхода Г. Штаудингера, чрезмерная поляризация им дилеммы «мицелла или макромолекула», а также отсутствие достаточного числа однозначных экспериментальных данных создали предпосылки для поиска компромиссной концепции, способной если и не объединить обе теории, то гальванизировать первую из них — мицеллярную, пересмотрев ее в свете представлений второй половины 1920-х годов.

Такого рода ревизия связана с именем К. Мейера, полагавшего, что «связка» длинных цепей главных валентностей есть не что иное, как мицелла: «Цепи главных валентностей, начиная с определенной длины, прочно связаны между собой путем сцепления, так что в растворе они не отделяются друг от друга, а образуют мицеллы» [88]. Такая подмена понятий восходила еще к Д. Мак-Бену [89], считавшему, что «коллоидные частицы» высокомолекулярных соединений построены по тому же принципу, что и мицеллы мыла (по этому поводу см. выше — результаты Г. Штаудингера [79, 80]). Обосновывая свою концепцию, К. Мейер и Г. Марк исходили из данных осмометрического определения молекулярных масс полимеров, предложив соответствующее понятие «мицеллярная масса» и полагая, что величины молекул можно измерить, выбрав «расщепляющий» мицеллу растворитель [90].

Ошибочность такого вывода сегодня очевидна, поэтому важнее остановиться на его методологических предпосылках. Во-первых, К. Мейер и Г. Марк, пытаясь разработать альтернативу концепции Г. Штаудингера, не сделали требуемого шага в переосмысливании понятия «мицелла». Корни их взглядов продолжали лежать в области коллоидной химии, закономерности которой они некритически распространили на область полимеров, т. е. объектов иной природы. Во-вторых, авторы мицеллярной теории строения высокомолекулярных соеди-

нений не выявили различий между макромолекулой и повторяющимся звеном. С другой стороны, подчеркнем, что во главу угла взглядов К. Мейера и Г. Марка был положен формально-расчетный, а не физически непротиворечивый феноменологический подход, единственно, по-видимому, возможный в середине 1920-х годов: уйдя от природы объекта, эти авторы подменили ее изучение анализом вторичных признаков. Приведем один пример. Расчеты «мицеллярных сил» базировались на законе аддитивности В. Дункеля [91], который, однако, применим лишь к случаям наличия фазовых переходов. Как следствие, переход от осмометрического к рентгенографическому методу [92] поставил под серьезное сомнение справедливость выводов К. Мейера. Аналогичные соображения не позволяют считать строгими и данные, полученные К. Мейером путем описания закономерностей изменений свойств растворов полимеров с помощью известного закона Рауля, справедливого только для нормальных растворов. Не рассматривая других естественнонаучных доводов, которые можно найти в недавно переизданных дискуссионных публикациях 1920-х годов [93], подчеркнем, что в данном случае подобно тому, как это произошло с концепцией резонанса [94, 95], акцент на количественной интерпретации проблемы принципиально затруднил уточнение ее качественного решения, что не могло не генерировать методологические заблуждения. Естественнонаучная аргументация, пример который приведен выше, не встретила обоснованных возражений со стороны К. Мейера [96, 98]. Г. Марк изменил свои взгляды на основе исследования вязкости растворов полимеров, придя к выводу, что закономерности строения каучука и производных целлюлозы определяются не их мицеллярной природой [99], присоединившись, таким образом, к позиции Г. Штаудингера [100]. И наконец, критически проанализировав всю сумму экспериментальных данных, а также более ранние результаты изучения растворов целлюлозы [49, 66, 101, 102], К. Мейер и Г. Марк заключили, что они «не могут служить аргументом в пользу „малых ячеек“» [73].

Итак, многочисленные дискуссии, пик которых относится к 1926 г. [93], привели к выводу, что сходство типичных коллоидных и полимерных систем заключается в наличии в обоих случаях больших «частиц», а различие их в том, что этими «частицами» являются не мицеллы, а макромолекулы. Такой вывод послужил решением дилеммы, и дальнейшее развитие физикохимии полимеров развивалось в русле макромолекулярных представлений. В итоге выкристаллизовалась точка зрения, согласно которой молекула полимера — гигантская вытянутая нить. В своей основе эта точка зрения сохранила значение до настоящего времени. Однако такая модель не учитывала важнейшей особенности «нити» — ее способности к изгибанию. Выявление и учет этого обстоятельства послужили основой дальнейших исследований, знаменовав собой завершение целой эпохи в физикохимии полимеров и переход к ее современному этапу.

Для того чтобы убедиться в неизбежности этого перехода, остановимся на его предпосылках.

История физикохимии полимеров связана с парадоксом, заключающимся в отказе Г. Штаудингера, заложившего базу макромолекулярной теории, сделать необходимый следующий шаг. Он постулировал, что «нитевидную молекулу следует рассматривать как твердое упругое образование... ее можно сравнить скорее с твердой стеклянной нитью, чем с рыхлым шерстяным волокном» [103]. Иными словами, Г. Штаудингер игнорировал принципиальную возможность изгибания этой нити, ее закручивания, хотя из самых общих соображений ясно, что тело, поперечник которого в тысячи раз меньше длины, не может сохранить жесткости, не может не быть гибким. Что же лежало в основе этого заблуждения? Можно предположить, что имели место недооценка роли стереохимических факторов, недооценка аналогов между пространственным расположением обычных молекул и макромолекул (или их топологических фрагмен-

тов), т. е. в итоге — структурных представлений, предпосылки для которых уже существовали и, более того, были известны Г. Штаудингеру.

Одновременно с формулированием понятия «макромолекула» Ф. Кирхгоф предположил возможность существования в полимерах спиральных структур [104]. Годом позже Ж. Дюкло показал [105], что свойства каучуков обусловлены не только химической природой их молекул, но и структурными факторами. Практически одновременно Г. Фикентчер и Г. Марк доказали справедливость [106] предположения Ф. Кирхгофа [104], постулируя «изогнутую и скрученную» форму молекул [107] (по В. Куну — форму рыхлого эллипсообразного клубка [108]). В. Халлер установил, что макромолекулы каучука в растворе способны «загибаться» и «извиваться» [109, 110], а в противовес этим результатам Г. Штаудингер выдвинул тезис, исключающий способность высокомолекулярных соединений к кристаллизации [111, 112]. Для доказательства он привлек данные двойного лучепреломления растворов полимеров [113] и исследования поверхностных пленок [114—116], из которых, по мнению Д. Каца и П. Самвелла [117, 118], следовало, что толщина этих пленок равна поперечнику макромолекулы.

Строго говоря, в свете современных представлений относительно кристаллизации и строения аморфных полимеров [119]. Г. Штаудингер не может считаться полностью неправым. Однако к началу 1930-х годов отсутствовали экспериментальные доказательства того, что равномерная укладка не всей, а даже части макромолекулы приводит к образованию кристаллической фазы. В данном случае существеннее другая сторона вопроса. Создатель современной теории строения полимеров, в известной степени сознательно использовавший структурные представления, не развил их применительно к внутренней форме макромолекул, к учету взаимодействия отдельных повторяющихся звеньев.

Анализируя привлеченные выше частные, а также более общие работы Г. Штаудингера [25, 103], весьма затруднительно найти этому обстоятельству рациональное объяснение, поиски которого, по-видимому, лежат в области психологии творчества. Уровнем полимерной науки начала 1930-х годов можно объяснить то, что Г. Штаудингер не развил структурные представления применительно и к внешней форме макромолекул: только в 1940 г., уже после появления пионерских публикаций В. Куна [120], Г. Марка и Е. Гута [121], он выделил три типа формы макромолекул: шарообразную, нитевидную и разветвленную [122]. Мы констатируем эти факты отнюдь не с целью демонстрации «ограниченности» Г. Штаудингера, труды которого по достоинству отмечены первой в истории полимерной науки Нобелевской премией [123, 124]. Важнее подчеркнуть, что именно на пути познания внутренней и внешней формы макромолекул далее были развиты два генеральных направления науки о высокомолекулярных соединениях — молекулярная теория и представления о надмолекулярных образованиях. Анализ их эволюции свидетельствует о наглядности исторического урока, состоящего в недооценке роли структурных представлений на раннем этапе формирования взглядов о строении полимеров.

Основные противоречия, из которых выросли последующие представления, заключались уже в самом подходе к макромолекуле как к жесткой палочке. Именно поэтому, как мы полагаем, дальнейший шаг был сделан авторами мицеллярной теории — К. Мейером и Г. Марком, более прочих исследователей обсуждавших принципиальные проблемы полимерной науки. Эти авторы в силу хотя бы отрицательного результата (но результата!) своей позиции 1920-х годов (ими осознанного и — что отнюдь не часто наблюдается в науке — публично признанного [73, 96, 98, 99]) были внутренне подготовлены к отрицанию завершенности любой концепции. Не случайно именно Г. Марку принадлежит относящаяся уже к началу 1930-х годов формулировка недостатков штаудингеровских взглядов: «Вся сумма наших современных знаний о строении и внутренней энергии молекул не дает возможности признать это предположение (об абсолютно нитевидных цепях с соотношением осей порядка 10^{-3} . —

Л. П.), которые можно по-видимому, рассматривать только как особый предельный случай... Вместо представления о жесткой палочкообразной частице очень большой длины мы должны исходить из представления о наличии все еще вытянутой, но значительно менее удлиненной частицы, имеющей форму клубка» [125].

Эти предпосылки позволили развить идею о гибкости полимерной цепи, заимствованную по сути из области стереохимии низкомолекулярных соединений. Первые указания на этот подход были независимо друг от друга высказаны В. Куном [120], Е. Гутом и Г. Марком [121], предположившими, что отдельные звенья макромолекулярной цепи способны вращаться друг относительно друга, придавая ей гибкость; практически одновременно подобные соображения были развиты в СССР Я. И. Френкелем [126], а затем в ряде работ, посвященных растворам высокомолекулярных соединений [127, 128] и исследованию закономерностей их деформации [129], авторами которых были заложены основы отечественной науки о полимерах. В итоге возникла почва для введения (вначале гипотетического) новой структурной субъединицы макромолекулы — сегмента, т. е. минимального отрезка полимерной цепи, способного к обменным взаимодействиям. Было принято, что гибкость таких цепей обусловлена внутренним вращением сегментов, и этот тезис сохранил свое принципиальное значение до настоящего времени (хотя в общем смысле необходимо учитывать величину потенциального барьера вращения, молекулярную массу полимера, размер боковых заместителей цепей, частоту пространственной сетки и температуру).

Таким образом, последовательное развитие макромолекулярных представлений создало предпосылки для становления физикохимии полимеров как самостоятельной области науки, с собственными предметом и кругом понятий.

Список литературы

1. Fisher E., Freudenberg K. Über das Tannin und die Synthese ähnlicher Stoffe. III. Hochmolekulare Verbindungen // Ber. Dtsch. Chem. Gesells. 1913. B. 46. S. 1113—1138.
2. Hopff H. The History of Plastic Development // South. Africa Mechanical Engng. 1976. V. 26. P. 113—118.
3. Сомы Д. Хронологическая таблица развития химии и промышленности высокомолекулярных соединений до 1945 г. // Кобунси. 1977. Т. 26. С. 851—858.
4. Сакурада И. Дата начала химических исследований в области полимеров // Кобунси како. 1979. Т. 28. С. 378—380.
5. Painter P. C. From Guncotton to Bakelite: The Early History of Polymer Science // Earth and Mineral Sci. 1980. V. 49. P. 61—64.
6. Cassidy P. E. History of Heat-Resistant Polymers // J. Macromol. Sci. 1981. V. 15A. P. 1435—1460.
7. Deanin R. D. History of Engineering Thermoplastics // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1980. V. 22. № 1. P. 224.
8. Sailors H. R., Hogan J. P. History of Polyolefins // J. Macromol. Sci. 1981. V. 15A. P. 1377—1402.
9. Boyer R. F. Anecdotal History of Styrene and Polystyrene // Ibid. P. 1411—1434.
10. Semon W. L., Stahl G. A. History of Vinyl Chloride Polymers // Ibid. P. 1263—1278.
11. Кожеевникова З. Н. Развитие представлений в области химии синтетических каучуков Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИИЕиТ АН СССР, 1983.
12. Hurley P. E. History of Natural Rubber // J. Macromol. Sci. 1981. V. 15A. P. 1279—1287.
13. Morton M. History of Synthetic Rubber // Ibid. P. 1289—1302.
14. Schofield M. Debut of Synthetic Resins // Pigments and Resins Technology. 1978. V. 7. № 6. P. 12—13.
15. Milewski J. V., Rosato D. V. History of Reinforced Plastics // J. Macromol. Sci. 1981. V. 15A. P. 1303—1343.
16. Frisch K. C. History of Science and Technology of Polymeric Foams // Ibid. P. 1089—1112.
17. Fisher C. H. History of Natural Fibers // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1980. V. 22. № 1.
18. Morgan P. W. History of Synthetic Fibers // Ibid.
19. Myers R. R. History of Coatings Science and Technology // Ibid.
20. Morton M. The Romance of Polymerization // Ibid.
21. Schildknecht C. E. Notes of the History of Polymer Stereoregulation // Ibid. 1976. V. 17. № 1. P. 83.

22. Mark H. F. Giulio Natta: ad memoriam // J. Appl. Polymer Sci. Applied Polymer Symposia. 1981. № 36. P. 89—93.
23. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. N. Y., 1953. P. 4—20.
24. Champetier G. L'évolution de la Chimie des molécules géantes. P., 1960.
25. Staufinger H. Arbeitserinnerungen. Heidelberg, 1961.
26. Thinius K. Geschichte der Makromolekulare Chemie // Plaste und Kautschuk. 1963. B. 10. S. 131—134.
27. Poller S. Philosophische Betrachtungen zur Chemie der Makromoleküle // Mikrokosmos-Makrokosmos. B., 1967. S. 4.
28. Кудерская Т. В. Развитие представлений о строении высокомолекулярных соединений. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИИЕиТ АН СССР, 1967.
29. Струсовская Н. Л. Развитие представлений о строении полимерных студней в конце XIX — начале XX веков // Тр. 21-й науч. конф. аспирантов и молодых специалистов Ин-та истории естествознания и техники АН СССР. Секция истории химии. М., 1978. С. 38—48. — Деп. в ВИНТИ. № 1957—79.
30. Jefferson E. G. Our Debt to the Polymer Pioneers // J. Macromol. Sci. 1981. V. 22A. P. 929—939.
31. Коршак В. В., Черкинский Ю. С. Становление и развитие учения о полимерах // Высокомолек. соед. 1982. Т. 24A. С. 1339—1341.
32. Mark H. F. Early Works in Polymer Science // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1976. V. 17. № 1. P. 80.
33. Guth E. Birth and Rise of Polymer Science: Myth and Truth // J. Appl. Polymer Science: Applied Polymer Symposia. 1979. № 35. P. 1—12.
34. Mark H. E. History of Polymer Structure // Proc. 5th Europ. Sympos. of Polymer Spectroscopy. Weinheim; New York, 1979. P. 1—11.
35. Mark H. F. Aus den frühen Tagen der makromolekularen Chemie // Naturwissenschaften. 1980. B. 67. S. 477—483.
36. Berzelius J. Isomerie, Unterscheidung von damit analogen Verhältnissen // Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften. 1833. B. 12. S. 63.
37. Бутлеров А. М. К истории производных метилена // Соч. Т. I. С. 63—67.
38. Бутлеров А. М. Об изодибутиле, одном из видоизменений октилена (полимеризация углеводородов этиленового ряда) // Там же. С. 321—349.
39. Graham T. Liquid Diffusion Applied to Analysis // Proc. Royal Soc. 1861. V. 151. P. 183.
40. Graham T. Über den Colloidal-Zustand der Materie // Ann. Chemie und Pharmacie. 1862. B. 121. S. 68.
41. Фридрихсберг Д. А. Диалектика науки о коллоидах // Докл. 7-й Всесоюз. конф. по коллоидной химии и физико-химической механике. Секции А—Д. Минск, 1977. С. 3.
42. Hlasiwetz H., Habermann J. Über die Proteinstoffe // Ann. Chemie und Pharmacie. 1871. B. 159. S. 304—306.
43. Weber C. O. Über die Natur des Kautschuks // Ber. Deutschen Chem. Gesellschaft. 1900. B. 33. S. 779—782.
44. Berl E., Smith W. Zur Kenntnis der Celluloseester // Ibid. 1907. B. 40. S. 903—907.
45. Pickles S. S. Structure and Synthesis of Caoutchukes // J. Chem. Soc. 1910. V. 97. P. 1085—1090.
46. Berl E., Heftler O. Über eine Abänderung der Molekulargewichtsbestimmungsmethode nach Berger // Justus Liebigs Ann. Chemie. 1930. B. 478. S. 235—246.
47. Harries B. C. Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten. B., 1919. S. 50.
48. Догадкин Б. А. Химия и физика каучука. М.; Л., 1947. С. 16.
49. Pummerer R., Gündel W., Nielsen H. Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen des Kautschuks // Ber. Deutschen Chem. Gesellschaft. 1927. B. 60. S. 2167—2169.
50. Pummerer R., Gündel W. Über Darstellung und Molekulargrosse des Isokautschuknitrons // Ibid. 1928. B. 61. S. 1589—1594.
51. Karrer P., Nägeli C. Zur Kenntnis der Polysaccharide. IV. Über den Aufbau der Kartoffelstärke // Helv. chim. acta. 1921. B. 4. S. 185—189.
52. Hess K. Chemie der Cellulose. Lpz., 1928.
53. Müller A., Shearer G. Further X-Ray Measurements of Long-chain Compounds and a Note on their Interpretation // J. Chem. Soc. 1923. V. 123. P. 3156—3160.
54. Staudinger H., Fritsch J. Über Isopren und Kautschuk. 5. Über die Hydrierung des Kautschuks und über seine Konstitution // Helv. chim. acta. 1922. B. 5. S. 785—806.
55. Polanyi M. Faserstruktur im Röntgenlichte // Naturwissenschaften. 1921. B. 9. S. 337—339.
56. Herzog R. O., Jancke W. Röntgenspektrographische Untersuchungen hochmolekularer organischer Verbindungen // Z. angew. Chemie. 1921. B. 34. S. 385—387.
57. Karrer P., Bürklin E. Polysaccharide. XIV. Zur Kenntnis der Amylosen // Helv. chim. acta. 1922. B. 5. S. 196—201.
58. Hess R., Weltzien W., Messmer E. Über Cellulose // Justus Liebigs Ann. Chemie. 1923. B. 435. S. 14—18.
59. Pringsheim H. Abbau und Aufbau der Polysaccharide // Ber. Deutschen Chem. Gesellschaft. 1926. B. 59. S. 3008—3018.

60. *Mark H.* Über die röntgenographische Ermittlung der Struktur organischer besonders hochmolekularer Substanzen // *Ibid.* S. 2982—3000.
61. *Caspari W. A.* The Osmotic Properties and Physical Constitution of Caoutchouc Solutions // *J. Chem. Soc.* 1914. V. 105. P. 2139—2142.
62. *Caspari W. A.* Die Zusammengesetzte Natur des Rohkautschuks // *Chem. Zbl.* 1914. V. I. S. 1194—1195.
63. *Biltz W.* Zur Kenntnis des diastatischen Stärke-Abbaues // *Ber. Deutschen Chem. Gesellschaft.* 1913. B. 46. S. 1532—1536.
64. *Ott E.* Über die Molekulargröße von Kautschuk und Guttapercha // *Naturwissenschaften.* 1926. B. 14. S. 320—323.
65. *Ott E.* Röntgenometrische Untersuchungen an hochpolymeren organischen Substanzen zum Zwecke einer Abgrenzung des Molekulargewichts derselben // *Phys. Zeitschrift.* 1926. B. 27. S. 174—177.
66. *Bergmann M.* Allgemeine Strukturchemie der komplexen Kohlenhydrate und der Proteine // *Ber. Deutschen Chem. Gesellschaft.* 1926. B. 59. S. 2973—2981.
67. *Данилов С.* Характерные черты развития современной органической химии // *Фронт науки и техники.* 1935. № 1. С. 69.
68. *Bergmann M., Ensslin H.* Über Isomere Dioxopiperazine: allo-3-methylen-2,5-dioxopiperazin und allo-3-methylen-6-methyl-2,5-dioxopiperazin // *Justus Liebigs Ann. Chemie.* 1926. B. 448. S. 38—52.
69. *Bergmann M., Knehe E.* Über ein assziierendes Hexosan // *Ibid.* S. 76—80.
70. *Dirschel W., Braun E.* Zur Kenntnis des Acetoin und seiner Dimeren. 1. Acyloine // *Ber. Deutschen Chem. Gesellschaft.* 1930. B. 63. S. 416—419.
71. *Scheiber J., Sändig K.* Die Kunstlichen Harze. Stuttgart, 1929. S. 89.
72. *Auer B. L.* Die nicht flüssigen dispersen Systeme der fetten Ölle // *Kolloid Zeitschrift.* 1927. B. 42. S. 288—292.
73. *Мейер К., Марк Г.* Строение высокополимерных органических естественных соединений. Л., 1932. С. 56.
74. *Freudenberger K.* Zur Kenntnis der Cellulose // *Ber. Deutschen Chem. Gesellschaft.* 1921. B. 54. S. 767—772.
75. *Haworth W. H., Hirst E. L.* The Constitution of the Disaccharides. V. Cellobiose (Cellose) // *J. Chem. Soc.* 1921. V. 119. P. 193—195.
76. *Katz J. R.* Die Quellung // *Erg. exakt. Naturwissenschaften.* 1924. B. 3. S. 316—404.
77. *Kuhn R.* Der Wirkungsmechanismus der Amylosen; ein Beitrag zur Konfigurationsproblem der Stärke // *Justus Liebigs Ann. Chemie.* 1925. B. 443. S. 1—71.
78. *Staudinger H.* Über Polymerisation // *Ber. Deutschen Chem. Gesellschaft.* 1920. B. 53. S. 1073—1075.
79. *Staudinger H.* Die Chemie der hochmolekularen organischen Stoffe im Sinne der Kekuleschen Strukturlehre // *Ibid.* 1926. B. 59. S. 3038—3041.
80. *Staudinger H., Bondy H. F.* Über den Abbau von Kautschuk und Guttapercha // *Justus Liebigs Ann. Chemie.* 1929. B. 468. S. 1—7.
81. *Staudinger H., Lüthy M.* Über die Konstitution der Polyoxymethylene // *Helv. chim. acta.* 1925. B. 8. S. 41—44.
82. *Staudinger H., Brunner M., Frey K., Garbsch P., Signer R., Wehrli S.* Über das Polystyrol, ein Modell des Kautschuks // *Ber. Deutschen Chem. Gesellschaft.* 1929. B. 62. S. 241—245.
83. *Staudinger H., Frey K., Starck W.* Über Polyvinylacetat und Polyvinylalkohol // *Ibid.* 1927. B. 60. S. 1782—1786.
84. *Staudinger H., Urech E.* Über die Polyacrylsäure und Polyacrylsäure-ester // *Helv. chim. acta.* 1929. B. 12. S. 1107—1111.
85. *Штаудингер Г.* Строение высокомолекулярных органических соединений // *Успехи химии.* 1934. Т. 3. С. 761—785.
86. *Staudinger H., Johnner H., Signer R., Mie G., Hengstenberg J.* Der Polymere Formaldehyds, ein Modell der Cellulose // *Zeitschrift Phys. Chemie.* 1927. B. 126. S. 425—428.
87. *Штаудингер Г.* О макромолекулярной химии // *Успехи химии.* 1937. Т. 7. С. 554—555.
88. *Meyer K. H.* Neue Wege in der Organischen Strukturlehre und in der Erforschung hochpolymerer Verbindungen. XIV. Das Gesetz der Additivität der Molekularkohäsion // *Zeitschrift Angewandte Chemie.* 1928. B. 41. S. 943—945.
89. *McBain J. W.* Viscosity of Colloid Solutions and Theory of Neutral Colloids as aggregated miscelles // *J. Phys. Chem.* 1926. V. 30. P. 239—247.
90. *Meyer K. H., Mark H. F.* Über den Kautschuk // *Ber. Deutschen Chem. Gesellschaft.* 1928. B. 61. S. 1939—1949.
91. *Dunkel W.* Zur Berechnung der zwischenmolekularen Kräfte organischer Verbindungen // *Zeitschrift Phys. Chemie.* 1928. B. 138. S. 42—47.
92. *Staudinger H.* Die Chemie der hochmolekularen organischen Stoffe im Sinne der Kekuleschen Strukturlehre // *Zeitschrift für Angewandte Chemie.* 1929. B. 42. S. 37—43.
93. *Priesner C., Staudinger H., Mark H., Meyer K. H.* Thesen zur Größe und Struktur der Makromoleküle, Ursachen und Hintergründe eines akademischen Disputes. Weinheim, 1980.
94. *Притыкин Л. М., Фокин И. Я.* Теория резонанса в органической химии и философии // *Хим. технология.* 1969. Вып. 15. С. 37—44.

95. *Притыкин Л. М., Казарян С. А.* Идеализм и материализм квантовой органической химии (теория резонанса) // Сб. науч. тр. Вып. 1. Кировскан, 1970. С. 71—87.
96. *Meyer K. H., Mark H. F.* Über den Aufbau des Chitins // Ber. Deutschen Chem. Gesellschaft. 1928. B. 61. S. 1936—1939.
97. *Meyer K. H.* Bemerkungen zu den Arbeiten von H. Staudinger // Zeitschrift Angewandte Chemie. 1929. B. 42. S. 76—77.
98. *Meyer K. H.* Zuschriften. Bemerkung zu der Abhandlung von H. Staudinger «Über die Konstitution der hochmolekularen Stoffe» // Naturwissenschaften. 1929. B. 17. S. 255.
99. *Fikentscher H., Mark H.* Über die Viskosität lyophiler Kolloide // Kolloide Zeitschrift. 1929. B. 49. S. 135—148.
100. *Staudinger H., Heuer W.* Über die Assoziation und Solvation von poly-styrolen // Ber. Deutschen Chem. Gesellschaft. 1929. B. 62. S. 2933—2943.
101. *Hess K.* Über Cellulose // Zeitschrift Angewandte Chemie. 1923. B. 36. S. 502—504.
102. *Trogus C., Shahid A. E.* Molekulargewicht von Nitrocellulose in Campherschmelzen // Naturwissenschaften. 1928. B. 16. S. 315—318.
103. *Staudinger H.* Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen. B., 1932. S. 77.
104. *Kirchhoff E.* Über die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf natürliche und künstliche Kautschukarten // Kolloide Zeitschrift. 1922. B. 30. S. 176—181.
105. *Duclaux J.* La constitution du caoutchouc // Revue generale colloides. 1923. V. 1. P. 33—39.
106. *Fikentscher H., Mark H.* Über ein Spiralmodell des Kautschuks // Kautschuk Zeitschrift. 1930. B. 6. S. 2—6.
107. *Марк Г.* Упругость длинных цепных молекул натурального и синтетического каучука // Успехи химии. 1939. Т. 8. С. 69—74.
108. *Kuhn W.* Über die Gestalt fadenförmiger Moleküle in Lösungen // Kolloide Zeitschrift. 1934. B. 68. S. 2—6.
109. *Haller W.* Zur Theorie der Kolloidosmose // Ibid. 1929. B. 49. S. 74—83.
110. *Haller W.* Molekülgestalt und Solvation // Ibid. 1931. B. 56. S. 257—267.
111. *Staudinger H., Signer R.* Über den Kristallbau hochmolekularer Verbindungen // Zeitschrift Kristallographie. 1929. B. 30. S. 193—196.
112. *Staudinger H., Schwitzer O.* Über die Poly-äthylenoxide // Ber. Deutschen Chem. Gesellschaft. 1929. B. 62. S. 2395—2406.
113. *Signer R.* Über die Strömungsdoppelbrechung der Molekülkolloide // Zeitschrift für Physikalische Chemie. 1930. B. 150. S. 257—260.
114. *Langmuir I.* The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids // J. Amer. Chem. 1916. V. 38. P. 2221—2224.
115. *Langmuir I.* The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. II. Liquids // Ibid. 1917. V. 39. P. 1848—1906.
116. *Adam N. K.* Untersuchungen über oberflächenfilme unlöslicher Substanzen auf wässrigen Lösungen // Kolloide Zeitschrift. 1931. B. 57. S. 125—139.
117. *Katz J. R., Samwell R. J. P.* Zuschriften ein neuer Einblick in die Form der Moleküle der Zellulose und der Polymerisate // Naturwissenschaften. 1928. V. 16. S. 592—593.
118. *Katz J. R., Samwell R. J. P.* Zur Untersuchung von Form und Grösse der Moleküle bei Hochmolekularen Substanzen durch Ausbreiten zu monomolekular dicken Schichten auf einer Wasseroberfläche // Justus Liebigs Annalen der Chemie. 1929. B. 474. S. 296—300.
119. *Лебедев В. П.* Структура аморфных полимеров // Успехи химии. 1978. Т. 47. С. 127—151.
120. *Kuhn W.* Über die Gestalt fadenförmiger Moleküle in Lösungen // Kolloide Zeitschrift. 1934. B. 68. S. 2—15.
121. *Guth E., Mark H. F.* Über Polymeren // Monatshefte für Chemie. 1934. B. 65. S. 93—95.
122. *Staudinger H.* Über niedermolekulare und makromolekulare Chemie // J. praktische Chemie. 1940. B. 155. S. 1—12.
123. *Hahn W. L.* The Contribution of Prof. H. Staudinger // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1976. V. 17. № 1. P. 82.
124. *Притыкин Л. М.* Герман Штаудингер и возникновение науки о полимерах // ВИЕТ. 1982. № 1. С. 91—96.
125. *Марк Г.* Современные методы исследования высокополимерных соединений. Л., 1936. С. 93, 95.
126. *Френкель Я. И.* Собрание избранных трудов. Т. 3. М., 1952.
127. *Липатов С. М., Преображенская З. Л.* К учению о лиофильных коллоидах III. Сольватация золью ацетицеллюлозы // Журн. общ. химии. 1934. Т. 4. С. 59—72.
128. *Каргин В. А., Папков С. П.* О теплотах взаимодействия между нитроцеллюлозой и растворителями // Журн. физ. химии. 1936. Т. 7. С. 483—495.
129. *Александров А. П., Лазуркин Ю. С.* Изучение полимеров. I. Высокоэластическая деформация полимеров // Журн. техн. физики. 1939. Т. 7. С. 1249—1260.