

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 9

УДК 541.64:547(565+584)

ФОТОЛИЗ ПОЛИАРИЛАТА 9,9-БИС-(4-ОКСИФЕНИЛ)АНТРОНА-10 И ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

B. B. Коршак, Э. Е. Саид-Галиев

Исследован механизм светостарения полиарилата на основе 9,9-бис-(4-оксифенил)антрона-10 и терефталевой кислоты. Найдено, что наиболее слабым звеном в полимере по отношению к УФ-облучению является сложнозифирная связь. Методом люминесцентной спектроскопии показано, что карбонильная группа бокового анtronового цикла концентрирует на себе 0,3 всего количества поглощенной световой энергии, что в конечном счете приводит к его распаду с выделением окиси углерода. Установлено, что старение полиарилата под действием света представляет собой конкуренцию процессов деструкции и спшивания с преобладанием первых.

Термические свойства полиарилатов исследованы в настоящее время достаточно подробно, в то время как изучению их светостойкости посвящено сравнительно немного работ. К числу последних относятся [1, 2].

Цель данной работы — изучение физико-химических аспектов светостарения сильно поглощающих полимеров. Представленная работа касается фотолиза полиарилата 9,9-бис-(4-оксифенил)антрона-10 и терефталевой кислоты, на примере которого будут рассмотрены закономерности и особенности светостарения ароматических полизэфиров, содержащих несколько хромофорных групп.

Экспериментальная часть

Исследование проводили на пленках, что отвечает реальным условиям эксплуатации. Полимер, полученный методом высокотемпературной поликонденсации в со-виде [3], переосаждали из раствора в тетрахлорэтане в метанол и сушили в вакууме при 100° до постоянного веса. Молекулярный вес, измеренный на ультрацентрифуге (метод Арчикальда), составлял $54 \cdot 10^3$. Исследование старения полимера проводили на пленках, толщиной от 8 до 0,3—0,5 мкм в зависимости от назначения эксперимента (толщину пленки измеряли с помощью пружинной индикаторной головки типа ИГП-0,0001). Толстые пленки получали поливом на подогреваемые стекла 4%-ных растворов полимера в тетрахлорэтане; тонкие пленки — нанесением 0,1%-ного раствора полимера на кварцевые пластинки. Последующая подготовка образца заключалась в вакуумной сушке при 80—100° в течение 5—7 час., затем производилась откачка в течение нескольких часов при 25° и давлении 10^{-5} тор непосредственно в рабочем сосуде. В качестве источников излучения использовали лампу монохроматического света БУВ-30П ($\lambda=2537$ Å), а также лампу полихроматического света ПРК-2 (применение последней было обусловлено малыми эффектами светостарения под действием лампы БУВ-30П). Облучение вели на установках, описанных ранее [4], которые были, однако, усовершенствованы введением чувствительного устройства измерения и непрерывной записи давления [2]. Интенсивность облучения, измеренная с помощью железооксалатного актинометра [5], при использовании монохроматического света с длиной волны $\lambda=2537$ Å составляла 10^{15} квант/ $\text{см}^2\cdot\text{сек}$, при использовании полихроматического света — $2,5 \cdot 10^{16}$ квант/ $\text{см}^2\cdot\text{сек}$ (квантовый выход образования Fe^{2+} в последнем случае принимали равным 1,21, что соответствует $\lambda=366$ нм). Анализ летучих продуктов фотолиза проводили на масс-спектрометре МИ-1305 и хроматографе «Цвет-4». ИК-спектры снимали на приборе UR-20. Образцы для снятия спектров представляли собой отдельные пленки, толщиной не более 8 мкм, либо тон-

кие слои, нанесенные на призмы из NaCl. В отдельных случаях использовали за-прессовку в таблетки из КВг и съемку в гексахлорбутадиене. Электронные спектры снимали на спектрофотометрах ESP-3 и СФ-4А. Для снятия спектров использовали растворы полимера в хлороформе концентраций 10^{-4} — 10^{-5} моль/л, и тонкие (толщиной менее 1 мкм) пленки на кварцевых пластинках. Люминесцентные измерения проводили на установке, описанной в работе [6]. Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре «Varian». Образец пленки помещали в кварцевую ампулу, заполненную гелием и облучали нефильтрованным светом лампы ДРШ-1000 непосредственно в ячейке резонатора радиоспектрометра. Измерение абсолютных молекулярных весов проводили на ультракентрифуге «МОМГ-120», механические испытания — на лабораторной разрывной машине марки WPM.

Синтез модели — 9,9-бис-(3-бензоил-4-оксифенил)антрона-10*. Получение дибензоата фенолантрона. Фенолантрон нагревали 6 час. при 200° с избытком хлористого бензоила, затем смесь выливали в воду для гидролиза избыточного хлористого бензоила. Затвердевшую массу отфильтровывали, промывали водой, этанолом, затем несколько раз горячим этанолом. Полученный продукт кристаллизовали из смеси бензол — бензин (1:1); т. пл. полученного дибензоата 232 — 233° .

Перегруппировка фенолантрона по Фрису. Дибензоат фенолантрона нагревали с AlCl_3 при 200° в расплаве при перемешивании в течение 0,5 часа. Затем кристаллизовали сначала из ледяной уксусной кислоты, потом из спирта. Сильное осмоление приводило к очень малому выходу перегруппированного продукта, представляющего собой кристаллическое вещество желтоватого цвета с т. пл. 285 — 290° .

Результаты и их обсуждение

Рассмотрим прежде всего электронные спектры поглощения и люминесценции исследуемого полиарилата. Из структуры полимера ясно, что поглощение света им будет происходить за счет присутствия двух типов хромофоров: бензольных ядер и карбонильных групп. Действительно, в электронном спектре полиарилата (рис. 1, a) можно наблюдать максимумы поглощения при 249 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$ переход в фрагменте терефталевой кислоты) и 275 nm ($n \rightarrow \pi^*$ переход в антроне). Все остальные максимумы поглощения относятся также к электронным переходам в антроне. Исследование люминесценции показало полное отсутствие свечения при комнатной температуре (флюoresценции), зато при охлаждении до 77°K наблюдали коротковременную фосфоресценцию. Отсюда можно сделать вывод, что нижнее возбужденное состояние полимера является триплетным. На рис. 1, в представлен имеющий структуру спектр фосфоресценции исследуемого полиарилата. Разница по частотам между максимумами составляет $\sim 1620\text{ cm}^{-2}$, что соответствует прогрессии частоты валентных колебаний группы $\text{C}=\text{O}$ в основном электронном состоянии. Таким образом, можно утверждать, что за фосфоресценцию ответственна карбонильная группа. Чтобы решить, какая из двух групп $\text{C}=\text{O}$ (сложно-эфирной связи или бокового цикла) ответственна за фосфоресценцию, были использованы полимерные и низкомолекулярные модели. Полиэфир (на основе диана и терефталевой кислоты), содержащий группу $\text{C}=\text{O}$ только в главной цепи, не обладал фосфоресценцией, анtron же сильно фосфоресцировал. Можно заключить, что излучательный переход связан с карбонильной группой бокового антронового цикла. Данная группа, следовательно, проявляет автономию как хромофор не только в низкомолекулярном антроне, что известно из работы [7], но и в сложной системе, какой является исследуемый полиарилат. Энергии уровня S_1^* и T_0 , вычисленные по положению длинноволнового максимума в электронном спектре поглощения и коротковолнового максимума в спектре фосфоресценции, оказались равными 3,14 и 2,9 эв соответственно. Синглет-триплетный интервал равен 0,24 эв, что характерно для $n-\pi^*$ -возбужденных состояний. Таким образом, можно считать, что нижним возбужденным состоянием полиарилата является T_{nn^*} -состояние. При этом необходимо учесть, что в системах с одновременным присутствием n - и π -электронов чистое

* Синтез модели выполнен С. Н. Салакиным, за что авторы выражают ему признательность.

$T_{\pi\pi^*}$ -состояние обычно не реализуется, а наблюдается его смесь с $T_{\pi\pi^*}$ -состоянием [8]. Квантовый выход фосфоресценции, измеренный по салицилату натрия, оказался равным 0,3. Это можно трактовать так, что ~0,3 каждого поглощенного кванта попадает в триплетное состояние и к моменту дезактивации локализуется на группе $\text{C}=\text{O}$ антрана, которая является как бы ловушкой энергии возбуждения, мигрирующей по связям молекулы. Энергия триплетного состояния $E_{T_0}=2,9$ эв (~67 ккал/моль) и кажется недостаточной для диссоциации связей в молекуле полимера,

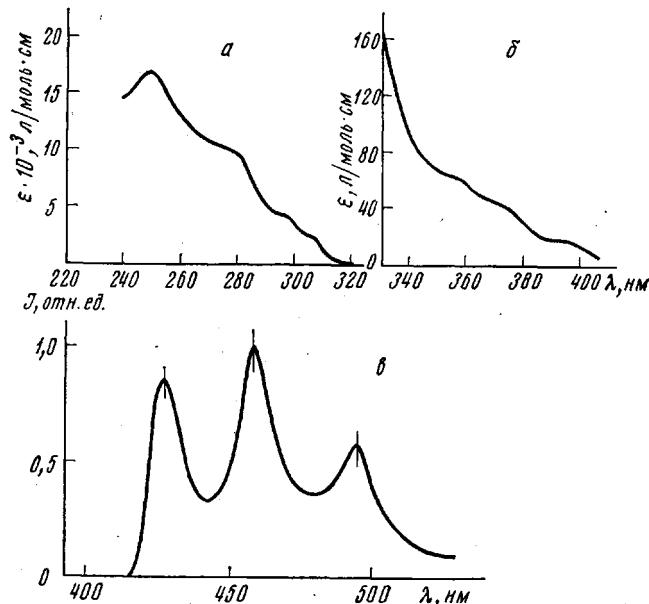


Рис. 1. Электронный спектр (а, б) и спектр фосфоресценции (в) исследуемого поликарбоната. Расстояние между максимумами в спектре фосфоресценции равно $\sim 1620 \text{ см}^{-1}$

однако неопределенность величин энергий связи в ароматических молекулах, повышенная реакционная способность возбужденного состояния и локализация энергии на отдельных связях приводят к наблюдаемым процессам деструкции. Распад полимера сопровождается потерей веса (2,2% за 40 час. облучения лампой ПРИ-2), выделением летучих продуктов и окрашиванием. С помощью масс-спектрометрии в летучих продуктах фотодеструкции были обнаружены CO_2 , CO , H_2 , H_2O и следы бензола. Одновременное использование ИК-спектрометрии показывает, что наиболее быстро и глубоко распадается сложноэфирная связь (рис. 2, а, спектры 1–3, $\nu=1740 \text{ см}^{-1}$). С меньшей скоростью распадается боковой антрановый цикл ($\nu=1680 \text{ см}^{-1}$). В продуктах хроматографического анализа летучих всегда преобладает CO_2 , предельные количества которого составляют 0,1 от теоретически возможного. Причина такого малого выхода будет пояснена ниже. Квантовые выходы летучих определяли при облучении монохроматическим светом $\lambda=253,7 \text{ нм}$ на начальных отрезках кинетических кривых газообразования. Как видно из рис. 3, накопление продуктов линейно связано с дозой, и скорость деструкции сохраняется постоянной. Квантовые выходы $\Phi=1,01 \cdot 10^{-3}$, $4,65 \cdot 10^{-4}$ и $0,24 \cdot 10^{-4}$ для CO_2 , CO и H_2 , соответственно. Величины Φ свидетельствуют о сильных дезактивационных процессах. И при полии и при монохроматическом облучении в летучих продуктах деструкции преобладает CO_2 . Сравнивая эти данные с данными ИК-спектроскопии (рис. 2, а), можно заключить, что источником образования CO_2 является сложноэфирная группа глав-

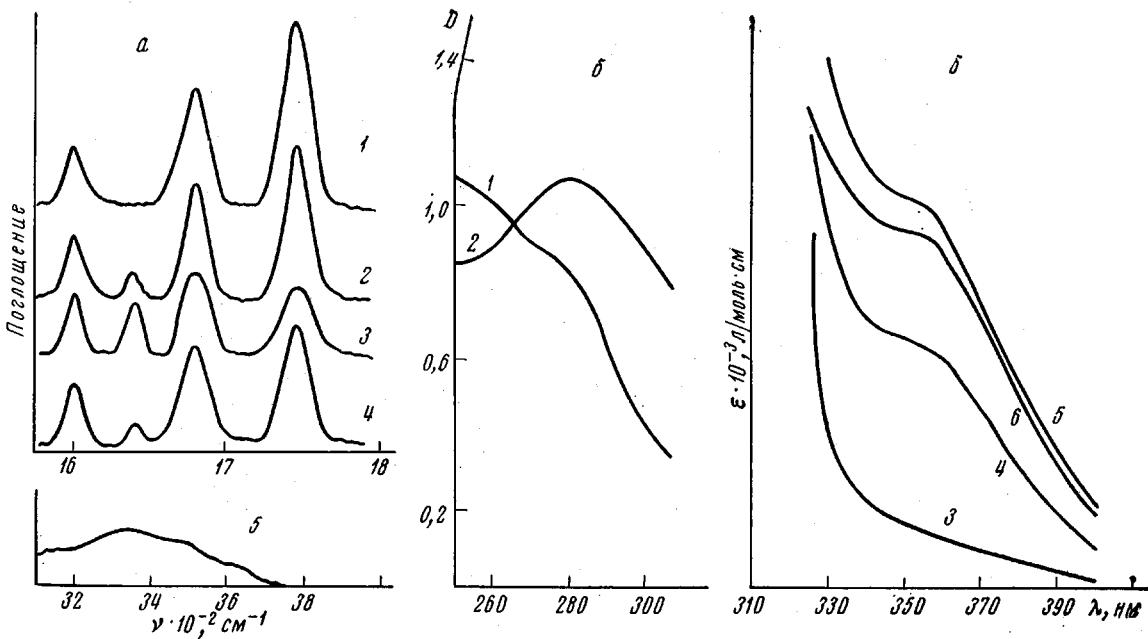
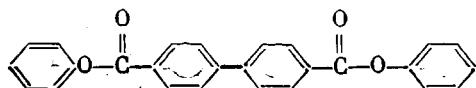


Рис. 2. Спектры исходных и деструктированных под действием полихроматического света образцов полиарилата:

a — ИК-спектры исходного образца (1) и после выдержки 3 (2) и 120 час. (3, 4). Полимер нанесен на призму из NaCl, толщина слоя: 1—3 ~3 и 4 ~10 мкм; 5 — участок спектра гель-фракции полимера (снято в гексахлорбутадиене); *б* — УФ-спектры исходных образцов (1, 3) и после выдержки 1,5 (2); 25 (4); 75 (5) и 120 час. (6), полимер нанесен на кварцевую пластинку, толщина слой ~0,3 мкм (1, 2); снято в растворе в хлороформе (3—6)

ной цепи (специальный опыт по фотодеструкции модели



дал следующий состав летучих: $\text{CO}_2=98,2$, $\text{CO}=0,5$ и $\text{H}_2=1,3\%$). Следовательно, при дезактивации возбужденной молекулы значительная доля энергии сосредоточивается на связях сложноэфирного мостика. О типе механизма распада судили по данным ЭПР. Рис. 4 демонстрирует сигнал ЭПР, полученный при облучении пленки полимера в атмосфере гелия при -150° . Это синглетный сигнал шириной 22 э и интенсивностью $\sim 10^{22}$ спин/г; он появляется уже при облучении светом $340 < \lambda < 400$ нм и

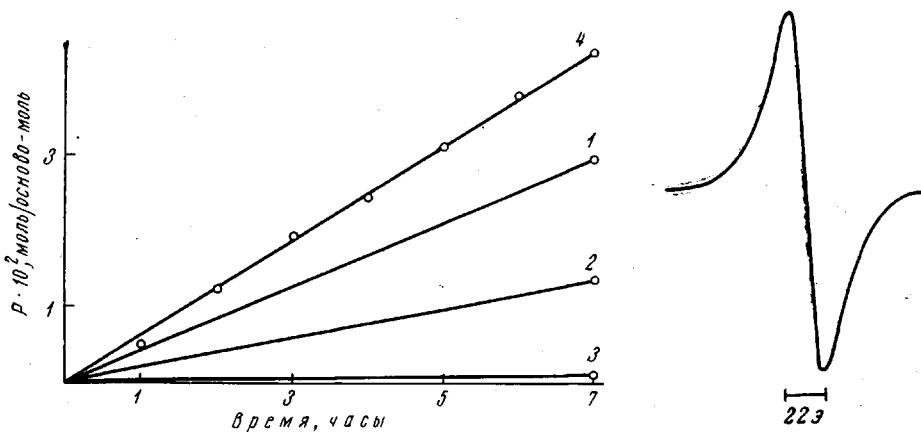


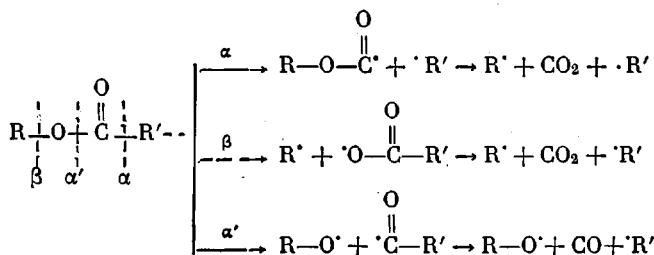
Рис. 3. Кинетические кривые выделения летучих продуктов деструкции P под действием монохроматического света $\lambda=253,7$ нм:

1 — CO_2 , 2 — CO , 3 — H_2 ; 4 — сумма летучих

Рис. 4. Сигнал ЭПР при фотолизе полиарилата в твердой фазе. Лампа ДРШ-1000, кварцевая ампула, атмосфера гелия

усиливается с уменьшением λ . Сигнал устойчив; даже при температуре 120° он гибнет довольно медленно. Получить сверхтонкую структуру как в твердой фазе, так и в растворе не удалось. Не исключено, что этот сигнал является наложением сигналов от разных радикалов; во всяком случае можно утверждать, что радикальный тип механизма распада проявляется достаточно ясно.

Распад сложноэфирной связи у низкомолекулярных соединений происходит в α -, β - или α' -положении к карбонильной группе в зависимости от конкретной структуры соединения [5]. На примере полиэфира на основе фенолфлуорена и терефталевой кислоты мы показали [2], что вклад α' -распада с последующим отщеплением CO составляет $\sim 10\%$. Указанные типы распада представлены следующими реакциями:



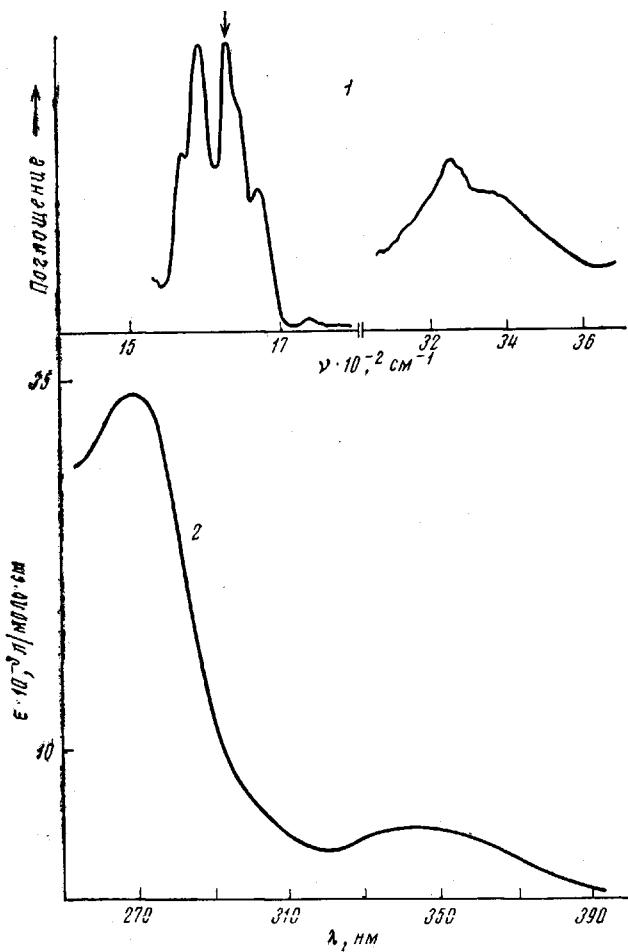
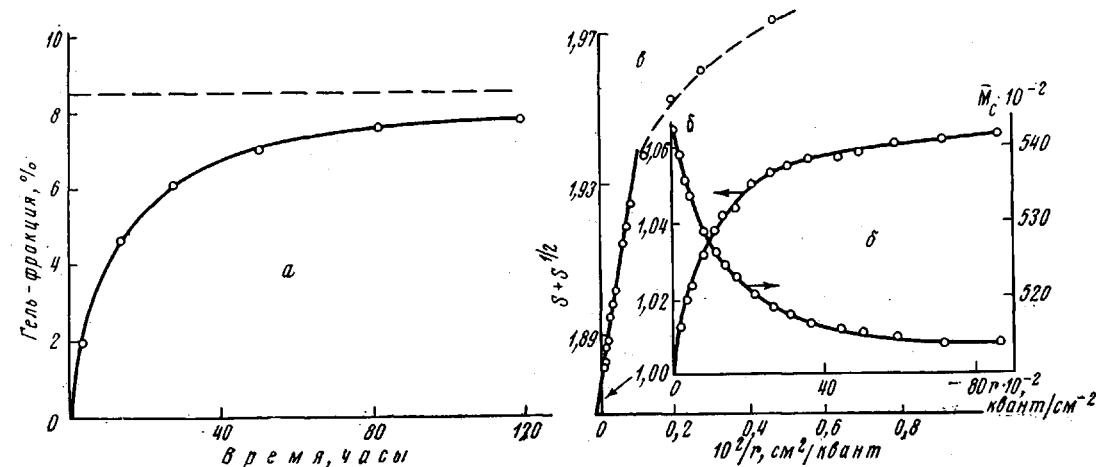


Рис. 5. ИК- (1) и УФ-спектры (2) модельного соединения – 9,9-бис-(3-бензоил-4-оксифенил)антра-10

Рис. 6. Образование и изменение сплошной структуры полимера в процессе облучения полихроматическим светом:

а — рост количества гель-фракции (пунктир — g_∞ при $p_0/q_0=1,875$); б — изменение коэффициента сшивания δ и \bar{M}_c ; в — определение вероятностного фактора $p_0/q_0=1,875$ (указано стрелкой) по содержанию зольной фракции S



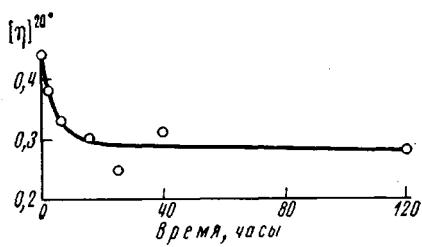


Рис. 7. Изменение $[\eta]$ полиарилата в ТГФ в процессе облучения полихроматическим светом ($M_{w0}=54600$, $M_{w4}=52600$)

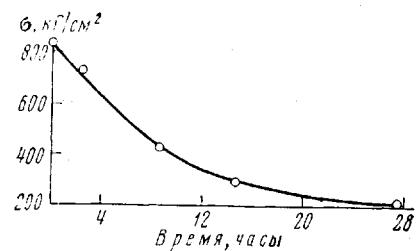


Рис. 8. Зависимость прочности полимера от времени облучения полихроматическим светом (относительное удлинение $\epsilon_0 \leq 10\%$)

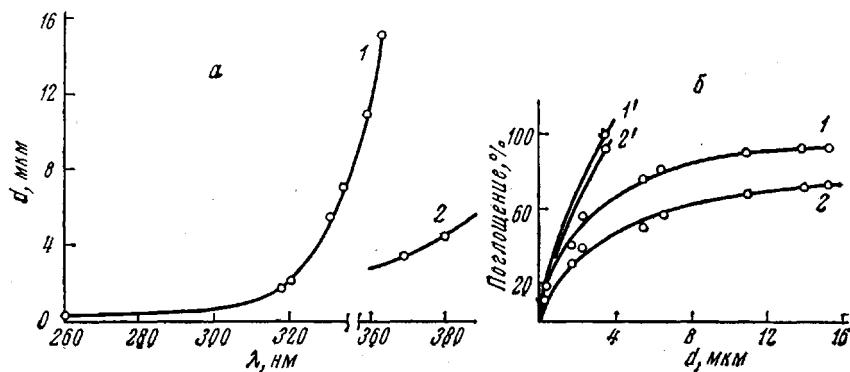
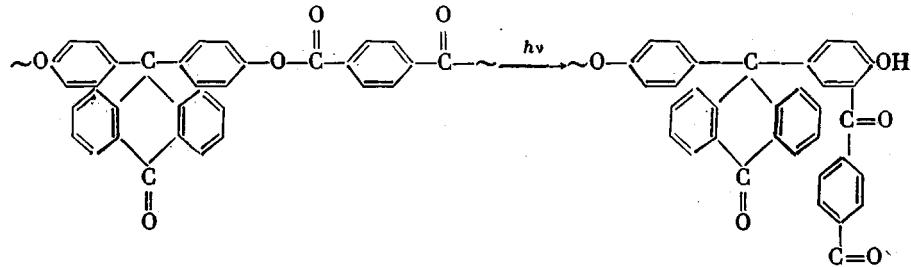


Рис. 9. Изменение оптических свойств пленок исследуемого полиарилата при облучении полихроматическим светом:
а — зависимость $\lambda-d$ (d — толщина пленки) для необлученной пленки (1) и облученной в течение 1 часа (2); б — зависимость поглощения от толщины пленки для света с длиной волны: 1 — 340, 2 — 366; 1', 2' — то же после облучения 1 час

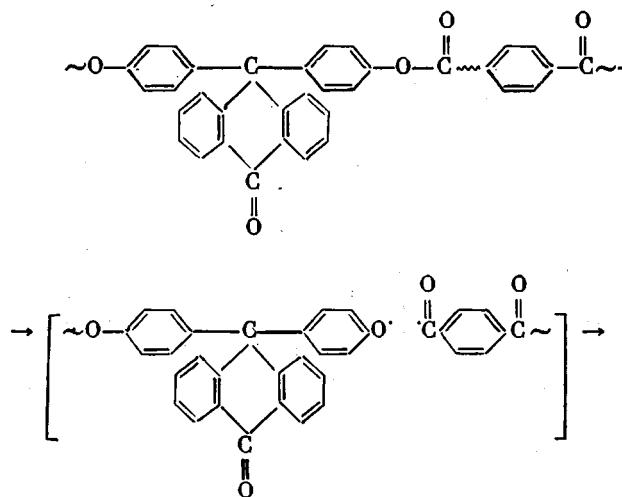
Два из них (α и β) ответственны за образование CO_2 ; распад α' обуславливает образование CO . Кроме этих реакций, двуокись углерода может образовываться также при декарбоксилировании кислотных концевых групп.

Наряду с разрывом цепей наблюдаются и другие превращения сложноэфирной связи. На ИК-спектрах (рис. 2, а) в процессе облучения появляется новая полоса поглощения с $\nu=1640 \text{ cm}^{-1}$, которая сильно возрастает со временем экспозиции. Возникает также широкая полоса с $\nu=3100-3600 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 2, а, спектр 5). В УФ-спектре (рис. 2, б) наблюдается заметный рост максимумов поглощения при длинах волн $\lambda=280$ и $340-360 \text{ нм}$. Перечисленные характеристические полосы в ИК-спектрах и максимума поглощения в УФ-спектрах относят в литературе [9-13] к образованию карбонильной группы, участвующей посредством Н-связи в образовании квазиароматического цикла с бензольным кольцом. Подобная структура является *o*-оксикетоном и может возникать в полимере вследствие перегруппировки Фриса. Для доказательства перегруппировки была синтезирована модель — 9,9-бис-(3-бензоил-4-оксифенил)антрон-10, ИК- и УФ-спектры которой приведены на рис. 5. Если их сравнить со спектрами облученного полимера, можно установить идентичность структуры модели и вновь образованных полимерных структур (гипсохромный сдвиг максимума поглощения при $\lambda=280 \text{ нм}$ в УФ-спектре модели связан с переходом от твердой фазы к раствору). Ниже представлена реакция фотополимеризации

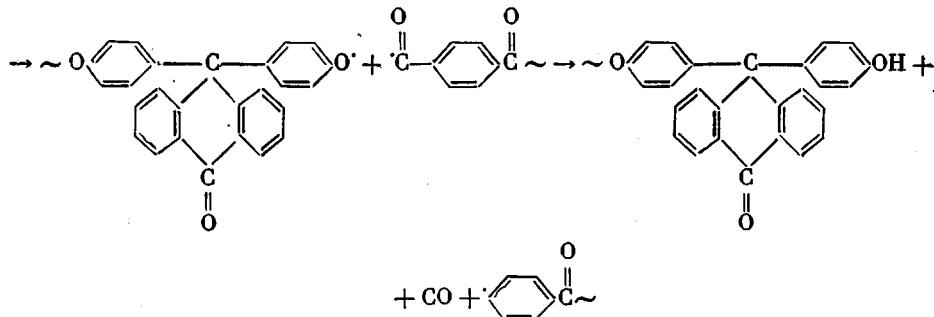
перегруппировки полимера по Фрису



Механизм перегруппировок интерпретируют в настоящее время как радикальный [14], через активированный комплекс [15], либо через промежуточное бирадикальное состояние [16]. В первом случае выход радикалов из клетки приводит к дополнительному образованию окиси углерода

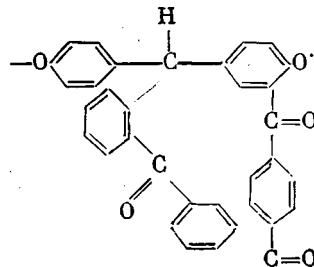


радикальная пара в клетке

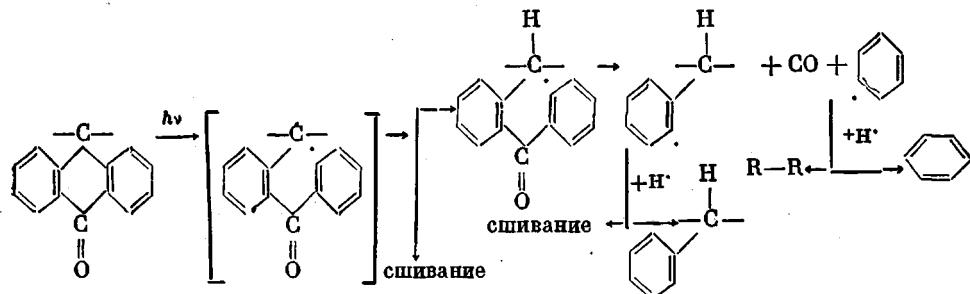


Рассмотрим теперь превращения бокового цикла. На ИК-спектре (рис. 2, а, спектры 1–3) можно видеть уменьшение интенсивности полосы с частотой 1680 cm^{-1} , относящейся к группе $\text{C}=\text{O}$ антранона. В летучих продуктах распада содержание CO составляет $\sim 50\%$ от содержания CO_2 (в полимере на основе фенолфлуорена и терефталевой кислоты, где практически единственным источником этих газов может быть сложно-эфирная группа, последнее соотношение равно $\sim 10\%$). Эти данные свидетельствуют о распаде антранонового цикла. Скорость и глубина распада, однако, меньше, чем у сложноэфирной группы. О механизме распада су-

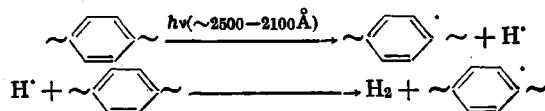
дили по данным ЭПР-спектроскопии. При облучении структурной модели полимера — дibenzoата фенолантрона непосредственно в резонаторе радиоспектрометра в растворе в ТГФ при -82° был получен сложный сигнал с удовлетворительно разрешенной сверхтонкой структурой (дублет с расщеплением 6,5 гс, триплет с расщеплением 3,3 гс, дублет с расщеплением 1,65 гс и квинтиплет с расщеплением 1,13 гс). Сигнал был приписан феноксильному радикалу следующего химического строения:



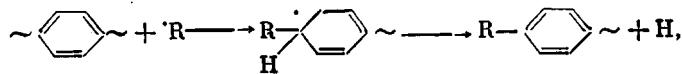
Сопоставление данных газовой хроматографии масс-спектрометрии, ИК- и ЭПР-спектроскопии позволяет представить распад бокового цикла в соответствии со схемой



Распад может протекать через бирадикальное триплетное состояние (последнее было зафиксировано ранее при люминесцентных измерениях). Образование бензофенонового фрагмента может дополнительно сенсибилизировать деструкцию; далее он должен распадаться с выделением окси углерода. Альтернативные процессы: образование радикала антранола [17] и димеризация не подтверждаются газохроматическими и спектральными данными. Кроме упомянутых летучих продуктов, при облучении как поли-, так и монохроматическим светом с длиной волны 253,7 нм, наблюдается выделение водорода. Отщепление последнего от бензольных ядер под действием УФ-света описано в литературе [18, 19] и протекает по реакции



Реакции отрыва водорода могут осуществляться, по-видимому, также радикальным замещением в ядро

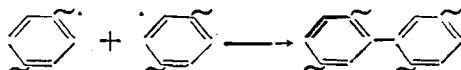


где



Отщепление водорода тесно связано с образованием трехмерных структур. Появление геля фиксируется только с началом выделения во-

дорода. Образование полимерной сетки очевидно протекает в данном случае по реакции рекомбинации макрорадикалов



Во время облучения в полимере протекают конкурирующие реакции разрыва и спивания цепей. Вероятностный фактор p_0/q_0 (где p_0 и q_0 — соответствующие константы скорости), характеризующий количественное соотношение этих процессов, рассчитанный по методу Чарлзби [20] (рис. 6, *a*), оказался равным 1,875. Это означает, что доминирующим процессом при облучении полимера является деструкция. На рис. 6, *a* приведена зависимость количества гель-фракции от продолжительности облучения, представляющая собой логарифмическую кривую, асимптотически приближающуюся к предельному значению (8,5%), теоретически рассчитанному по Чарлзби. На рис. 6, *b* приведено изменение параметров сетки — коэффициента спшивания δ и среднестатистического молекулярного веса отрезка цепи между двумя спитыми звеньями M_c , рассчитанных согласно [1, 20]. Видно, что в процессе облучения плотность сетки меняется мало. Исходя из значения фактора p_0/q_0 , можно было предполагать, что молекулярный вес золь-фракции полимера в процессе облучения будет быстро убывать. Как видно из рис. 7, $[\eta]$ в первые часы облучения быстро уменьшается и через 40 час. ее падение составляет 36% от исходного значения. За то же время падение абсолютного молекулярного веса (ультрацентрифуга, метод Арчибальда) составляет всего 3,6%. Этот факт обусловлен, видимо, тем, что при светостарении в полимере протекают одновременно деструкция и разветвление, поэтому падение молекулярного веса маскируется его ростом за счет разветвления цепей. Высокая исходная жесткость полимера ($\varepsilon \leq 10\%$), процессы деструкции и разветвления приводят к сильному ухудшению механических свойств (рис. 8): полимер становится хрупким. В таких условиях возможно образование поверхностных микротрещин, которые могут сильно понижать механические свойства. Как видно из рис. 7, $[\eta]$ полимера после 15 час. облучения практически остается постоянной. Если из золь-фракции облученного полимера отлить пленку и вновь подвергнуть ее облучению, наблюдается новое падение вязкости, хотя несколько меньшее, чем в исходном полимере. Этот факт, а также малые предельные выходы летучих, небольшой процент гель-фракции, неизменность вязкости при длительном облучении в сочетании с данными ИК-спектроскопии (более сильное разрушение тонких слоев, рис. 2, спектры 3 и 4), пропорциональность количества летучих продуктов деструкции, в первую очередь, площади, а не толщины пленки и другие факты убедительно демонстрируют роль поверхностного слоя при светостарении, которая в ароматических полимерах проявляется особенно ярко. Этот эффект прежде всего связан с оптическими свойствами полимера (рис. 9). Из рис. 9, *a* видно, что 90% падающего света с длиной волны, например, 326 нм поглощается слоем необлученной пленки, толщиной всего в 3,5 мкм. Следовательно, полимер обладает весьма высоким коэффициентом поглощения. Из рисунка ясно, что более глубокие слои пленки будут подвергаться облучению только сравнительно менее опасным длинноволновым ультрафиолетовым светом. Экспозиция 1 час вызывает сильный рост оптической плотности. Тот же слой 3,5 мкм поглощает уже 90% света с длиной волны 370 нм. Методом экранов по образованию гель-фракции и окрашиванию, а также по зависимости количества летучих продуктов деструкции от толщины пленки удалось установить, что в условиях эксперимента фотохимическими превращениями захватывается слой, толщиной ~8 мкм. На рис. 9, *b* изображено поглощение в зависимости от толщины слоя. Видно, что уже через 1 час облучения свет с длиной волны 366 нм полностью поглощается в

слое толщиной 4 мкм. Следовательно, первоначальный рабочий слой толщиной 8 мкм уже через 1 час облучения сужается до ~4 мкм, а в дальнейшем еще более. При продолжительном облучении деструкция более глубоких слоев может происходить только за счет диффузии радикалов с поверхности пленки. Рост поглощения в УФ-области спектра связан, как это было показано ранее, с образованием α -оксикетонов, имеющих больший коэффициент экстинкции, чем сложные эфиры. Таким образом, образующийся в начале облучения полностью поглощающий УФ-радиацию поверхностный слой пленки играет роль экрана, предохраняя полимер от

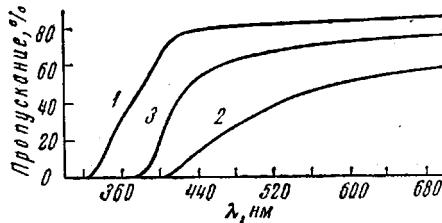


Рис. 10. УФ-спектры пленок исследуемого полиакрилата толщиной ~8 мкм:
1 — необлученная пленка, 2, 3 — облучение 25 час. полихроматическим светом, 3 — пленка отлитая из золь-фракции полимера

дальнейшего разрушения. Выше отмечалось, что деструкция полимера сопровождается его окрашиванием (оттенки от золотисто-желтого до коричневого). Это связано с образованием как α -оксикетонных, так и спиртовых структур (рис. 10). Из рисунка видно, что содержание гель-фракции в пленке приводит к дополнительному падению пропускания (кривая 2), по сравнению с пленкой одинаковой толщины, не содержащей геля. Выделенная из полимера гель-фракция имеет коричневую окраску, золь-фракция — желтую.

В заключение авторы считают своим долгом выразить благодарность А. И. Прокофьеву за снятие и расшифровку спектра ЭПР, а также А. П. Пивоварову за люминесцентные измерения и ценную дискуссию.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20 XI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Е. Сайд-Галиев, В. В. Родз, Высокомолек. соед., A13, 906, 1971.
2. Э. Е. Сайд-Галиев, В. В. Родз, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A13, 2466, 1971.
3. С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, А. И. Мжельский, А. А. Аскадский, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A11, 27, 1969.
4. Сюй Цзи-пин, Диссертация, 1961.
5. Дж. Калверт, Дж. Пиггс, Фотохимия, «Мир», 1968.
6. А. П. Пивоваров, Ю. А. Ершов, А. Ф. Луковников, Пласт. массы, 1966, № 10, 7.
7. Д. Н. Шигорин, Н. А. Щеглова, Н. С. Докукин, Докл. АН СССР, 137, 1416, 1961.
8. Д. Н. Шигорин, Ж. физ. химии, 44, 2681, 1970.
9. Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ, под ред. В. М. Чулановского, «Химия», 1969, стр. 247.
10. Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region, L. Lang, Budapest, v. 7, 1966, p. 49; v. 11, 1968, p. 271, 276.
11. J. S. Humphrey, Polymer Preprints, 9, 453, 1968.
12. D. Belluš, Z. Maňásek, P. Hrdlovič, P. Sláma, J. Polymer Sci., C16, 267, 1966.
13. D. Belluš, P. Sláma, P. Hrdlovič, Z. Maňásek, L. Žurišinová, J. Polymer Sci., C22, 629, 1962.
14. H. Kobsa, J. Organ. Chem., 27, 2293, 1962.
15. G. M. Coppinger, E. R. Bell, J. Phys. Chem., 70, 3479, 1966.
16. J. C. Anderson, C. B. Reese, J. Chem. Soc., 1963, 1781.
17. N. Kanamaru, S. Nagakura, J. Amer. Chem. Soc., 90, 6905, 1968.
18. Н. А. Прилежаева, Ж. физ. химии, 30, 1044, 1956.
19. Н. А. Прилежаева, В. Г. Плотников, Сб. Элементарные фотопроцессы в молекулах, «Наука», 1966, стр. 71.
20. А. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962, гл. 9.