

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

№ 4

1975

УДК 541.64:542.954

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ПОЛИЕНАРИЛЕНОВ С БОКОВЫМИ СЛОЖНОЭФИРНЫМИ ГРУППАМИ И ПРОДУКТОВ ИХ ТЕРМООБРАБОТКИ

*B. N. Салауров, Э. И. Бродская, Ю. Г. Кряжев*

Исследовано влияние вакуумной термообработки на строение, электрофизические свойства и термоокислительную деструкцию полиенарилена с боковыми сложноэфирными группами, полученных на основе *n*-дихлорбензола и диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты. На основании ИК-, ЭПР- и люминесцентной спектроскопии, термического анализа, а также анализа летучих продуктов методом ГЖХ и масс-спектрометрии показано, что деструкция полиенариленов до 400° протекает с отрывом боковых заместителей и образованием поликонденсированных ароматических структур, обладающих повышенной термостойкостью, электропроводностью и концентрацией парамагнитных частиц. Исследованные полиенарилены проявляют стабилизирующие свойства при термоокислительной деструкции каучуков.

Полимеры с системой сопряжения (ПСС), содержащие в макроцепи ароматические ядра и сопряженные двойные связи, — полиенарилены — представляют несомненный интерес, так как обладают высокой термостойкостью, электропроводностью и фотоэлектрической чувствительностью [1–5].

Хорхольд и др. [2, 3] исследовали строение, оптические и электрофизические свойства, а также термостойкость поли-*n*-ксилиленов и их олигомеров, в том числе с заместителями в фенильном ядре. Однако методы синтеза многостадийны, а образующиеся продукты нерастворимы и не всегда соответствуют предполагаемой структуре.

Олефиновые связи обусловливают более низкие температуры размягчения полиенариленов и полиеназоариленов по сравнению с полифениленами [6] и полизазофениленами [7, 8].

Недавно мы сообщали [9, 10], что при поликонденсации *n*-дихлорбензола (ДХБ) в присутствии Li и ацетиленовых мономеров образуются растворимые сополимеры с преимущественным чередованием звена ацетиленового мономера и двух *n*-фениленовых звеньев.

Данная работа посвящена исследованию некоторых свойств и термических превращений полиенариленов на основе ДХБ и диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты (ЭАДК).

Полиенарилены получали из ДХБ и ЭАДК в присутствии Li в ТГФ при 20° по [9] при мольных соотношениях ДХБ:ЭАДК, равных 1:0,4; 1:0,5; 1:0,75; 1:1 и 1:2. В тех же условиях, но в отсутствие ЭАДК, получали полифенилен (ПФ) с  $M_n=2000$ . ЭАДК синтезировали термической полимеризацией в блоке при 200° [10].

Термообработку проводили в вакууме  $10^{-2}$  тор при 200, 300 и 400° в течение 3 час. Образец вакуумировали при 50° и нагревали со скоростью 15 град/мин до заданной температуры. После анализа газов жидкие продукты деструкции смывали из ловушки и с холодных частей ампулы с последующим испарением растворителя в инертной атмосфере.

ИК-спектры получали на спектрометре UR-20. Спектры жидких продуктов снимали в тонком слое между стеклами из NaCl.

Анализ газов проводили на приборе УХ-2 при  $30^\circ$  на колонке (6 м) с эфиrom триэтиленгликоля и *n*-масляной кислоты, нанесенным на ИНЗ-600.

Спектры ЭПР записывали на радиоспектрометре ТН-252 с чувствительностью  $5 \cdot 10^{10}$  спин/ес. Спектры флуоресценции порошкообразных образцов и растворов в хлороформе ( $0,4 \text{ г/л}$ ) исследовали на приборе ИСП-51 с приставкой ФЭП-1 в области  $400-600 \text{ нм}$ .

Термограммы получали на дериватографе при скорости нагревания  $5 \text{ град/мин}$ . Термомеханические кривые снимали на приборе с постоянно приложенной нагрузкой  $1,5 \text{ кГ/см}^2$  при скорости нагревания  $5 \text{ град/мин}$ .

Полиенарилены вводили в каучук при совместном растворении в хлороформе, который удаляли испарением при  $25^\circ$ .

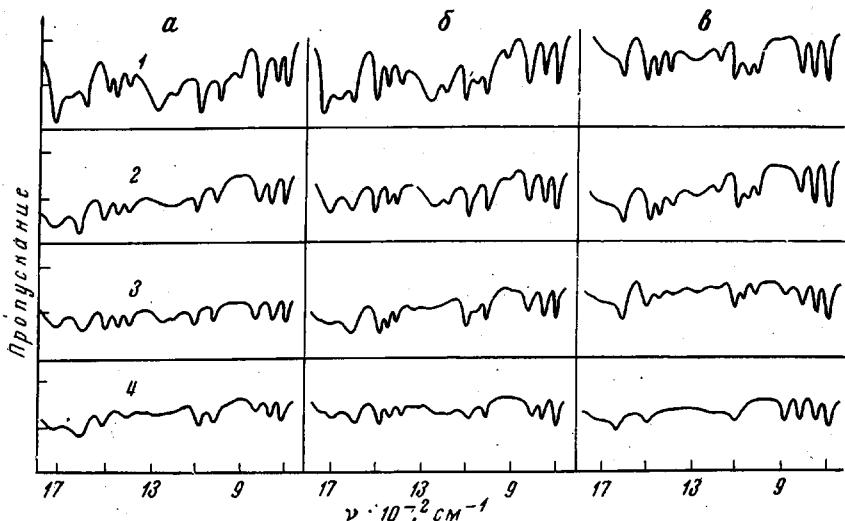
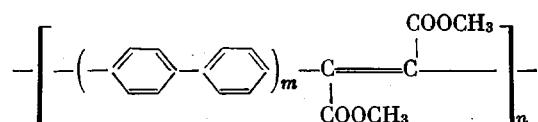


Рис. 1. ИК-спектры полиенариленов (1) и продуктов их термообработки при  $200$  (2),  $300$  (3) и  $400^\circ$  (4). Полиенарилены получены при соотношениях ДХБ : ЭАДК =  $1,00 : 0,75$  (а),  $1,0 : 0,5$  (б) и  $1,0 : 0,1$  (в)

Согласно данным ИК- и ЯМР-спектроскопии [10], содержание звеньев ЭАДК в сополимерах при исходном соотношении ДХБ : ЭАДК = 1 не превышает 32–35 мол. %, что соответствует  $m=2$



При увеличении отношения ДХБ : ЭАДК возрастает длина блоков ПФ, и для сополимера при исходном соотношении ДХБ : ЭАДК =  $1 : 0,1$   $m=10$ . Состав и характеристика исследованных полиенариленов приведены в табл. 1.

В отличие от ПФ, имеющего разветвленную структуру (полосы монозамещенного бензола при  $700, 760 \text{ см}^{-1}$  и тризамещенных бензолов при  $780, 880 \text{ см}^{-1}$  [11]), в макромолекулах сополимеров, полученных при соотношениях  $1,0 : 0,5$  и ниже, разветвлений не наблюдается, так как указанные полосы в ИК-спектрах сополимеров отсутствуют (рис. 1).

Известно [12], что в ПФ непрерывное сопряжение нарушается вследствие некoplanарного расположения фениленовых звеньев. Введение гибких звеньев в жесткие макромолекулы ПСС способствует образованию более упорядоченной структуры, сближению блоков сопряжения и приводит к повышению степени эффективного сопряжения [13]. Это проявляется в увеличении интенсивности сигнала ЭПР, понижении энергии

Таблица 1

**Свойства полиенариленов на основе ДХБ и ЭАДК и продуктов их термообработки в вакууме**  
**(Время обработки 3 часа)**

Мольное соотноше- ние ДХБ : ЭАДК	T. обра- ботки, °C	Содержа- ние ЭАДК, мол. %	Элементный анализ, %			C : H	Сигнал ЭПР				Электропровод- ность	Цвет образца	Потери веса при термооб- работке, %	M			
							в вакууме		на воздухе								
			C	H	O		N · 10 <sup>-18</sup> , спин/с	ΔH, э	N · 10 <sup>-18</sup> , спин/с	ΔH, э	σ <sub>120° · 10<sup>18</sup></sub> , ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	ΔE, эв					
1 : 0,4	—	5	78,63	5,35	8,57	14,7	3,2	6,2	3,3	6,0	2,2	1,5	Светло-желтый	—	1100		
1 : 0,4	200	—	79,34	5,23	—	15,1	2,0	6,5	2,5	6,2	2,0	1,2	Коричневый	7,5	—		
1 : 0,4	300	—	81,50	4,87	—	16,7	2,3	7	2,5	7	3,1	1,5	Темно-коричневый	34,0	—		
1 : 0,4	400	—	87,30	4,97	—	17,5	23	6,5	30	6,5	9,6	1,0	Черный	56,0	—		
1 : 0,5	—	9	70,3	4,69	17,1	17,1	2,1	5,5	2,2	5,2	0,71	1,0	Светло-желтый	—	2500		
1 : 0,5	200	—	—	—	—	—	3,3	6	3,2	6	4,6	1,4	Коричневый	10,2	—		
1 : 0,5	300	—	—	—	—	—	6,2	5,5	6,8	5,5	8,2	1,2	Черво-коричневый	24,0	—		
1 : 0,5	400	—	84,5	4,52	—	18,7	42	6	47	6	35	0,8	Черный	37,0	—		
1 : 0,75	—	15	66,61	4,54	20,13	14,6	1,8	5	2,0	5	0,97	0,9	Светло-желтый	—	2500		
1 : 0,75	200	—	72,11	4,52	—	15,6	4,6	6	4,4	6	5,9	1,3	Коричневый	13,3	—		
1 : 0,75	300	—	84,64	4,58	—	17,8	6,9	5,5	8,2	5,2	8,9	1,1	Черный	37,2	—		
1 : 0,75	400	—	80,10	4,07	—	19,6	27	5,8	32	6,2	63	0,8	Черный	46,0	—		
1 : 4	—	17	66,2	4,58	21,5	14,5	1,9	5	2,1	5,5	0,55	1,0	Темно-желтый	—	4100		
1 : 2	—	31	61,3	4,55	28,8	13,5	2,6	4,5	2,7	4,2	2,1	0,9	Желтый	—	3000		
ПЭАДК	—	100	48,2	4,12	47,2	11,5	0,21	3,3	0,2	3,0	2,2	0,9	Желтый	—	6000		

активации темновой проводимости  $\Delta E$  и характерных изменениях спектров флуоресценции при сравнении ПФ, полиенариленов и полиенов [3, 6, 14].

Спектры флуоресценции исследованных полиенариленов, полученных при избытке ДХБ, в растворе имеют максимумы в области 490–510 нм, что подтверждает наличие блоков эффективного сопряжения, соответствующих преимущественно 3–5 звеньям [15]. С увеличением содержания

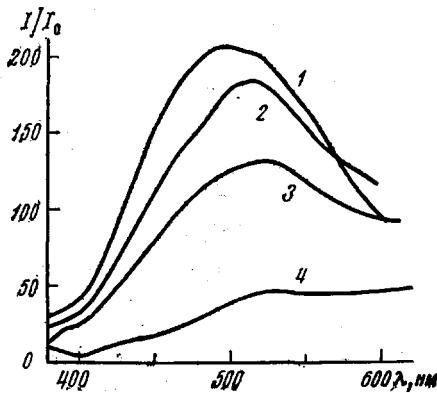


Рис. 2

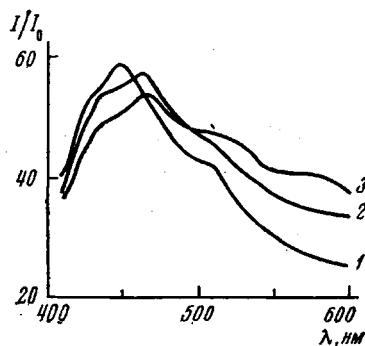


Рис. 4

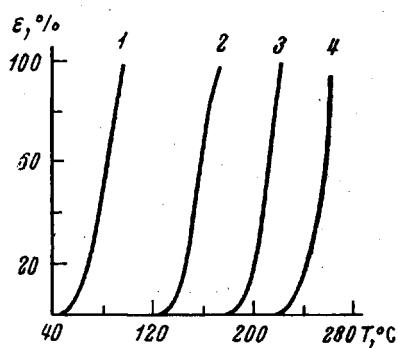


Рис. 3

ЭАДК происходит сдвиг максимума до 530 нм при относительном возрастании интенсивности свечения в области 550 нм и выше (рис. 2). Такие изменения в спектрах флуоресценции связывают с увеличением длины блоков эффективного сопряжения в ПСС [16].

В спектрах ЭПР всех исследованных сополимеров наблюдается характерная для ПСС одиночная симметричная линия поглощения шириной 4–7 э и величиной  $g$ -фактора, близкой к 2,00. Характер сигнала практически не зависит от состава сополимеров.

Олефиновые звенья с боковыми заместителями увеличивают гибкость цепи, что отражается на понижении температуры течения полиенариленов с ростом содержания звеньев ЭАДК, по сравнению с ПФ (рис. 3).

Из табл. 1 видно, что с ростом содержания звеньев ЭАДК уменьшается  $\Delta E$  и ширина сигнала ЭПР. Последнее обусловлено увеличением степени делокализации неспаренных электронов по цепи сопряжения.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют об увеличении степени эффективного сопряжения при введении олефиновых звеньев ЭАДК между фениленовыми блоками.

Результаты термообработки указывают на высокую склонность полиенариленов к термическим превращениям. Интересно, что в ИК-спектрах

полиенариленов, прогретых уже при 200° (рис. 1), почти отсутствуют полосы сложноэфирных групп ( $1180, 1240, 1740$  и  $2960\text{ см}^{-1}$ ). При этом полосы ароматического компонента сохраняют неизменным свое положение, однако имеют меньшую интенсивность вследствие появления фонового поглощения. Появление слабой полосы в области  $880\text{ см}^{-1}$ , характерной для полизамещенных бензолов [11], свидетельствует о протекании межмолекулярной конденсации с образованием поликонденсированных ароматических структур.

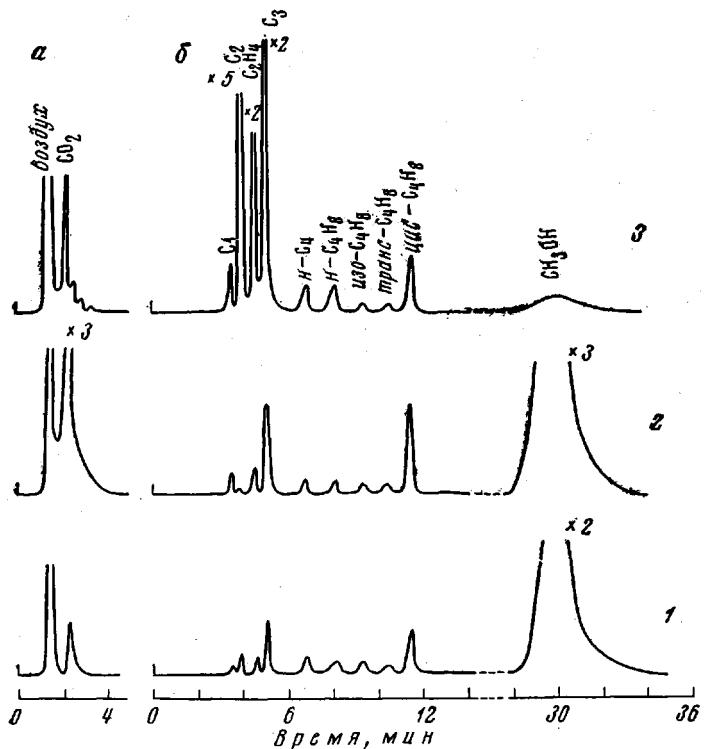


Рис. 5. Хроматограммы продуктов деструкции при 200 (1), 300 (2) и 400° (3) полиенариленов, полученных при соотношениях ДХБ: ЭАДК=1,0:0,5 (1,2) и 1,0:0,1 (3). Регистрация детектором по теплопроводности (а) и пламенно-ионизационным (б)

После прогревания при 300° отчетливо проявляются только полосы в области  $700$ – $900\text{ см}^{-1}$ . Термообработка при 400° приводит к дальнейшему увеличению фона и исчезновению всех полос в спектрах, за исключением полос конденсированных ароматических структур. Уширение полосы в области  $1600\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о присутствии полиеновых участков.

По-видимому, деструкция в вакууме полиенариленов протекает с отрывом сложноэфирных групп звеньев ЭАДК, при сохранении олефиновых связей в цепи сопряжения, и одновременной межмолекулярной конденсацией, приводящей к образованию карбонизированных ароматических структур. Это подтверждается ростом отношения С:Н и изменением цвета образцов после прогревания (табл. 1).

Термолиз боковых групп при прогревании ПСС, имеющих заместители в цепи сопряжения, с последующей межмолекулярной конденсацией без существенного разрыва макроцепи, по-видимому, является характерным для этого класса полимеров [8, 17–19]. Полученные данные под-

Таблица 2

Масс-спектрометрический анализ продуктов деструкции сополимера  
ДХБ : ЭАДК (1,00 : 0,75) в вакууме при последовательном  
нагревании по 30 мин.

Соединение	Содержание компонентов (%) * при T, °C			Соединение	Содержание компонентов (%) * при T, °C		
	150	200	250		150	200	250
CH <sub>4</sub>	3,1	2,5	2,1	HCOOCH <sub>3</sub>	1,5	0,4	0,5
H <sub>2</sub> O	2,1	2,4	2,8	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,7	1,5	3,4
CO, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	7,5	8,9	7,6	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	0,3	1,1	1,3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	8,8	8,9	3,0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	0,3	0,6	2,2
CH <sub>3</sub> OH	21,8	20,3	6,1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,0	1,9	3,1
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,6	0,6	0,6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	1,7	1,8	2,0
CO <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	41,9	33,9	36,6	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	0,2	0,7	1,7
HCOOH	2,3	1,4	0,9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	1,5	4,0	5,3
CH <sub>3</sub> Cl	2,0	2,8	5,4	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1,0	1,2	2,0
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1,0	1,5	1,1	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	—	1,8	9,3
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,7	1,0	0,7	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	—	0,8	2,3

\* Состав рассчитан в процентах от суммы ионных токов молекулярных ионов до m/e=200.

тврждают этот вывод. Такая особенность деструкции ПСС объясняется спецификой их строения — высокой прочностью сопряженных связей макроцёпи и склонностью к термическим превращениям, сопровождающимся ростом сопряжения [14, 20].

После термообработки при 200 и 300° общая интенсивность флуоресценции полиенариленов заметно снижается (рис. 4). Одновременно происходит относительное увеличение интенсивности свечения в длинноволновой области вследствие увеличения областей непрерывного сопряжения [14, 16], наиболее заметное после прогревания при 400°. Это обусловлено межмолекулярной конденсацией, затрагивающей, по-видимому, как фениленовые блоки, так и полиеновые участки. Увеличение фонового поглощения в ИК-спектрах, как отмечалось выше, также связано с ростом сопряжения [21].

Основным газообразным продуктом при 200 и 300° является CO<sub>2</sub> (рис. 5), а количество выделившихся смолистых продуктов незначительно. При 300° количество углеводородов C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub> возрастает, однако содержание CO<sub>2</sub> в газовой фракции составляет ~70%.

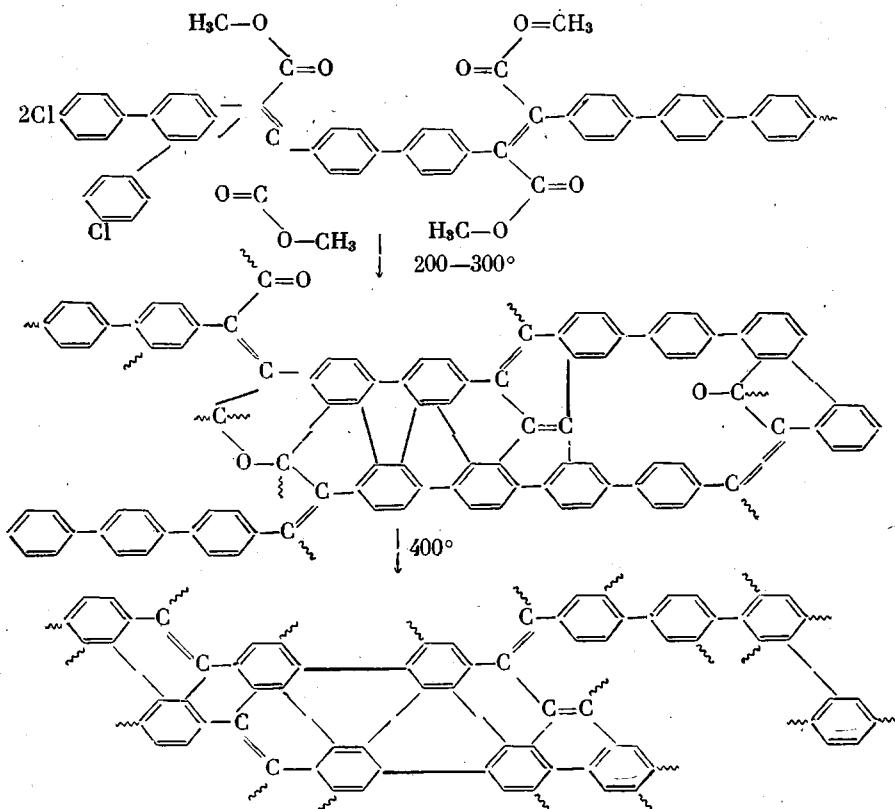
В жидких продуктах методами ИК-спектроскопии и ГЖХ обнаружены вода, метанол, смесь ароматических соединений с различными типами замещения, не содержащих сложноэфирных групп и ацетиленовых связей, а также дифенил. Смолистые продукты состоят из олигомерных веществ ароматического характера с различными типами замещения в кольце, а также веществ, содержащих кетонные (1680, 1260 см<sup>-1</sup>) и группы —CH<sub>2</sub>— (2860, 2930 см<sup>-1</sup>). Интересно отметить, что по ИК-спектрам в смолистых продуктах деструкции ПФ содержание разветвленных ароматических веществ значительно больше, чем в случае сополимеров.

В табл. 2 приведены результаты масс-спектрометрического анализа продуктов деструкции сополимера, полученного при соотношении ДХБ : ЭАДК = 1,00 : 0,75 и последовательно прогретого при 150, 200 и 250° в системе напуска масс-спектрометра МХ-1303. При 150° основную долю летучих продуктов (93%) составляют углеводороды до C<sub>4</sub> и кислородсодержащие соединения — H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH, HCOOH, HCOOCH<sub>3</sub>, выделение которых обусловлено отрывом и дальнейшими деструктивными превращениями сложноэфирных групп.

С ростом температуры прогревания относительное содержание указанных продуктов уменьшается до 68% при 250° вследствие почти полного отрыва боковых групп, что согласуется с данными ИК-спектроскопии.

Одновременно увеличивается количество ароматических продуктов — хлор- и алкилбензолов и дифенилов, что обусловлено деструкцией в основном концевых и разветвленных участков макрополиэфира. Образование углеводородов  $C_2$ — $C_4$ , алкилбензолов,  $CH_3Cl$ ,  $HCOOCH_3$ ,  $C_6H_6O$  происходит, по-видимому, в результате вторичных реакций, рекомбинации радикалов, частичного разрыва бензольных колец и перераспределения водорода между летучими продуктами и термическим остатком, что приводит к росту отношения С : Н.

На основании полученных данных термические превращения полиен-ариленов на основе ДХБ и ЭАДК можно представить следующей схемой:



На воздухе деструкция, по-видимому, также протекает преимущественно по звеньям ЭАДК. На это указывает значительная потеря веса у сополимеров и ПЭАДК (20–25 и 40% соответственно) при 300°, а также рост скорости деструкции по мере увеличения содержания ЭАДК в сополимере (рис. 6). Потери веса ПЭАДК на этой стадии соответствуют содержанию групп  $COOCH_3$  в полимере. Сополимер при соотношении исходных веществ 1,0 : 0,1 по кривой ТГА приближается к ПФ.

На кривой ДТА ПЭАДК, несмотря на резкую потерю веса до 300°, отсутствуют эндотермические эффекты. По-видимому, экзотермические реакции структурирования и частичного окисления компенсируют эндотермический процесс отщепления. В случае сополимеров вследствие меньшего содержания отщепляемых групп кривые ДТА при этой температуре имеют экзотермический перегиб.

Выше 300° происходит резкое понижение скорости деструкции и образование плато на кривых ТГА в области 350–500°. Очевидно, как и при

вакуумной деструкции, при этих температурах заканчивается термолиз сложноэфирных групп звеньев ЭАДК и происходит образование в процессе прогревания высоконенасыщенной полиароматической структуры повышенной термостойкости. Действительно, прогретый в вакууме при  $300^\circ$  сополимер  $1,0 : 0,75$  устойчив на воздухе до этой же температуры, однако при дальнейшем нагревании разложение его протекает аналогично исходному сополимеру (рис. 6). Резкое повышение термостойкости продукта термообработки при  $400^\circ$ , очевидно, объясняется большим содержанием в нем термостойких конденсированных ароматических структур с высокой степенью сопряжения, что следует из ИК-спектров (рис. 1) и данных ЭПР (табл. 1).

Все исследованные полиенарилены и продукты их термообработки обладают электропроводностью  $10^{-13} - 10^{-12} \text{ om}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , экспоненциально изменяющейся с температурой, и  $\Delta E = 0,8 - 1,5 \text{ эв}$ , что позволяет отнести их к высокоомным органическим полупроводникам. На линиях зависимости  $\lg \sigma$  от  $1/T$  имеются изломы в области  $95 - 110^\circ$ , причем  $\Delta E$  высокотемпературного участка выше, чем низкотемпературного. Наличие излома трудно объяснить повышением подвижности полимерных цепей [22] или термическими превращениями, так как он наблюдается даже у образцов, прогретых при  $400^\circ$  и имеющих спиральную структуру. Возможно, появление излома связано с изменением механизма проводимости [14].

После термообработки электропроводность всех образцов возрастает. Рост проводимости при повышении температуры обработки, очевидно, связан с увеличением длины участков эффективного сопряжения в результате образования конденсированных ароматических структур. Этим же объясняется резкое увеличение интенсивности сигнала ЭПР до  $10^{19} \text{ спин/г}$  после прогревания при  $400^\circ$ .

Известно [23], что ПСС способны стабилизировать термоокислительную деструкцию различных полимерных материалов. Методом дериватографии нами было показано, что деструкция каучуков хлоропренового и СКМС-10, стабилизованных 2%-ной добавкой полиенарилена  $1,00 : 0,75$ , начинается при более высокой температуре и протекает с меньшей скоростью, чем у контрольных каучуков с неозоном Д (2,3%). Потери веса при  $300^\circ$  у контрольного каучука и с добавкой ПСС составляют для СКМС-10 11 и 3% соответственно, а для хлоропренового — 45 и 8%. При изотермическом нагревании хлоропренового каучука также проявляется стабилизирующее действие добавки ПСС. За 1 час при  $200^\circ$  контрольный образец теряет 10% веса, а стабилизированный ПСС — всего 5%.

Таким образом, полученный полиенарилен обладает термостабилизирующими свойствами при повышенных температурах, когда обычные стабилизаторы неэффективны. Стабилизирующие свойства ПСС объясняются их высокой реакционной способностью в реакциях разложения перекисей [24], повышающейся с ростом эффективного сопряжения [23]. По-види-

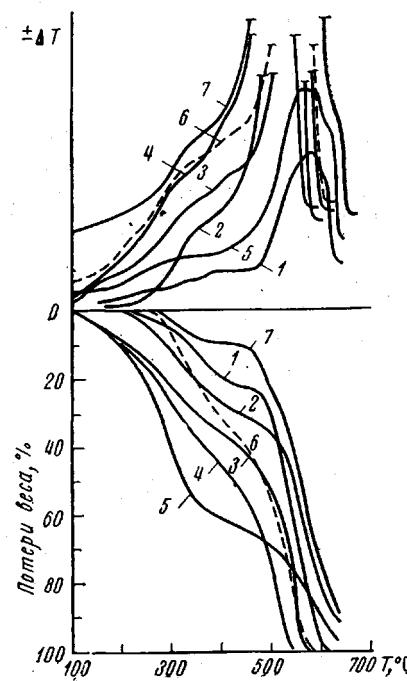


Рис. 6. Термограммы ПФ (1), ПЭАДК (5) и полиенариленов, полученных при соотношениях ДХБ : ЭАДК = 1,0 : 0,1 (2), 1,00 : 0,75 (3), 1 : 2 (4), 1,00 : 0,75, прогретого при  $300^\circ$  (6) и  $400^\circ$  (7)

мому, наблюдающийся рост сопряжения и парамагнетизма при термолизе полиенариленов в области 200–400° увеличивает их реакционную способность, что обусловливает стабилизирующие свойства при термоокислительной деструкции каучуков с добавками полиенариленов.

Преимуществом исследованных полиенариленов является лучшая совместимость их с другими полимерными материалами вследствие хорошей растворимости и термопластичности.

В заключение авторы выражают благодарность Т. И. Вакульской и В. Ю. Витковскому за съемку и обсуждение ЭПР- и масс-спектров.

Иркутский институт органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию  
6 XII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Берлин, Г. В. Белова, Сб. Успехи физики и химии полимеров, «Химия», 1970, стр. 3.
2. G. Drefahl, R. Kühmstedt, H. Oswald, H. Hörrhold, Makromolek. Chem., 131, 89, 1970.
3. H. Hörrhold, J. Opfermann, Makromolek. Chem., 131, 105, 1970.
4. Ю. Г. Кряжев, Г. Ф. Мячина, Л. Д. Розенталь, В. В. Синицкий, III Всесоюзное совещание по органическим полупроводникам, Киев, 1971, стр. 67.
5. J. T. Rabek, Polymer, 11, 497, 1966.
6. A. A. Ваншайдт, М. Г. Краковяк, Высокомолек. соед., 5, 805, 1963.
7. Ю. Г. Кряжев, М. И. Черкашин, Е. Ф. Семенова, В. Н. Салауров, А. А. Берлин, М. Ф. Шостаковский, Докл. АН СССР, 177, 846, 1967.
8. Е. Ф. Шibanova, Э. И. Бродская, В. Н. Салауров, Ю. Г. Кряжев, Высокомолек. соед., А14, 2360, 1972.
9. М. Ф. Шостаковский, Ю. Г. Кряжев, Т. Г. Ермакова, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 1403.
10. Ю. Г. Кряжев, Т. Г. Ермакова, Высокомолек. соед., А15, 478, 1973.
11. X. C. G. Cannon, G. B. B. M. Sutherland, Spectrochim. acta, 4, 373, 1951.
12. А. А. Берлин, Сб. Высокомолекулярные соединения, ИХФ АН СССР, 1970, стр. 84.
13. Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Н. А. Раджабли, А. Д. Алиев, Высокомолек. соед., Б12, 326, 1970.
14. Я. М. Паушкин, Т. П. Вишнякова, А. Ф. Лунин, С. А. Низова, Органические полимерные полупроводники, «Химия», 1971.
15. Y. Nishijima, Y. Mito, Rept. Progr. Polymer Phys. Japan, 11, 425, 1968.
16. В. Ф. Гачковский, Ж. структ. химии, 11, 1072, 1970.
17. А. А. Берлин, В. П. Парини, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1674.
18. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, М. Я. Кушнерев, Высокомолек. соед., А9, 45, 1967.
19. В. Н. Салауров, Ю. Г. Кряжев, Э. И. Бродская. Материалы III конференции по проблеме «Старение и стабилизация полимеров», Москва, 1971, стр. 39.
20. Химия полисопряженных систем, «Химия», 1972, стр. 200.
21. Ю. Ш. Мошковский, И. Д. Кострова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 3, 1969, 1961.
22. Органические полупроводники, «Наука», 1968, стр. 457.
23. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А13, 276, 1971.
24. В. С. Пудов, Высокомолек. соед., Б14, 714, 1972.