

^{13}C NMR-Spektroskopische Untersuchungen über den Einfluß anorganischer Salze auf die Solvatation von *N,N'*-Dibenzoyl-*m*-phenyldiamin in *N,N*-Dimethylacetamid

Eberhard von Goldammer

Institut für Biophysik der Ruhr-Universität Bochum,
4630 Bochum 1, Postfach 102148, Geb.-ND/04

Eckhard Schollmeyer, Peter Hirt, Wilfried Aichele und Heinz Herlinger*

Institute für Textil- und Faserforschung Stuttgart, Institut für Chemiefasern,
7000 Stuttgart 60 (Wangen), Ulmer Str. 227

(Eingangsdatum: 17. Februar 1978)

SUMMARY:

Changes of the solvation sphere of *N,N'*-dibenzoyl-*m*-phenylenediamine (as a model substance for aromatic polyamides) in *N,N*-dimethylacetamide caused by electrolytes such as LiCl, LiBr or BeCl₂ were studied by ^{13}C NMR chemical shift measurements. The observed variations of the chemical shift data were interpreted by a stronger interaction of the solvent molecules with the carbonamide group. The relation of the carbonyl and the amide group interaction with the solvent or the solvated cations depends on the kind of electrolyte. It is not possible to correlate the obtained results with the influence of these electrolytes upon the molecular weight of the aromatic polyamides prepared in *N,N*-dimethylacetamide. Therefore some possible explanations are discussed.

Einleitung

Aromatische Polyamide zeichnen sich durch hohe mechanische Festigkeiten sowie durch thermische und mechanische Stabilität aus. Sie zersetzen sich bei Temperaturen über 400 °C ohne zu schmelzen und können daher nur aus Lösung zu Fasern verarbeitet werden. Jedoch bedingt die konformative Starrheit besonders der in *p*-Stellung verknüpften Polyamide außer den gewünschten thermischen und mechanischen Eigenschaften des Polymermaterials auch eine für den Spinnprozeß unzureichende Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln. Ausnahmslos gute Löslichkeiten zeigen aromatische Polyamide in konzentrierter Schwefelsäure. Da diese Polymere durch Wasserspuren in konzentrierter Schwefelsäure langsam abgebaut werden, war man bestrebt, Methoden zu finden, technisch interessante aromatische Polyamide mit hinreichend hohen Molekulargewichten direkt aus der Reaktionslösung zu verspinnen^{1,2)}.

Führt man die Polykondensation von Terephthaloylchlorid mit *p*-Phenyldiamin in dipolar aprotischen Lösungsmitteln wie *N,N*-Dimethylacetamid (DMA), *N*-Methylpyrrolidon-2 (NMP) oder Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) durch, dann fallen schon bei geringen Umsätzen niedermolekulare Polymere aus der Reaktionslösung aus. Andere aromatische Polyamide, wie z. B. Poly(*m*-phenylenisophthalamid)³⁾, die in der Reaktionslösung besser löslich sind, ergeben im allgemeinen höhere Molekulargewichte.

³⁾ Systematische IUPAC Nomenklatur: Poly(iminoisophthaloyl-imino-1,3-phenylen).

Durch Grenzflächenpolykondensation hergestellte aromatische Polyamide weisen im Vergleich zu den durch Lösungspolykondensation erhaltenen Polyamiden nach Char'kov et al.³⁾ eine breitere Molekulargewichtsverteilung mit niedrigerem mittlerem Molekulargewicht auf.

Somit bleiben noch zwei Möglichkeiten, um das Molekulargewicht aromatischer Polyamide bei vorgegebener chemischer Struktur zu erhöhen und ihre Löslichkeit zu verbessern:

- die Verwendung von dipolar-aprotischen Lösungsmittelgemischen⁴⁾
- Zusatz von weiteren Komponenten, z. B. Löslichkeitsvermittlern, zu den Lösungsmitteln.

Nachdem festgestellt wurde, daß anorganische Salze, darunter besonders LiCl, in gewissen Konzentrationsbereichen in DMA und anderen dipolar-aprotischen Lösungsmitteln das Molekulargewicht und die Löslichkeit verschiedener aromatischer Polyamide günstig beeinflussen^{5,6)}, setzte sich dieses Verfahren bei der Synthese gegenüber den anderen Möglichkeiten durch.

Sowohl über die Wirkungsweise binärer dipolar aprotischer Lösungsmittelgemische als auch über die Wirkungsweise anorganischer Salze in diesen Lösungsmitteln existieren bislang noch keine gesicherten Vorstellungen.

Nach Fedorov et al.⁷⁾ steht lediglich fest, daß die Viskosität eines in DMA synthetisierten Poly(*p*-phenylenterephthalamid)s^{*)} nur von der Reaktionszeit bis zum Ausfallen des Polymers abhängt. Diese Zeit kann unter sonst gleichen Bedingungen sowohl durch verschiedene Konzentrationen eines Salzes als auch durch verschiedene Salze variiert werden.

Andere aromatische Polyamide weisen bei Zusatz von anorganischen Salzen ebenfalls ein höheres Molekulargewicht auf, selbst wenn die Polykondensation nicht bis zum Ausfallen der Polymere durchgeführt wird. Die ausgefallenen Polymere sind je nach Art der verwendeten Ausgangssubstanzen³⁾ und des Lösungsmittels⁸⁾ mehr oder weniger kristallin. Somit ist verständlich, daß sich nach dem Ausfallen der Polyamide das Kettenwachstum stark verlangsamt oder vollständig aufhört. Ebenso könnte sich vor dem Ausfallen des Polymers das Kettenwachstum infolge des Übergangs in einen flüssig-kristallinen Zustand ebenfalls verlangsamen.

Über die Ursachen der Erhöhung des Molekulargewichts und die der Löslichkeit aromatischer Polyamide beim Zusatz von anorganischen Salzen in dipolar-aprotischen Lösungsmitteln existieren eine Reihe von Untersuchungen:

- Leitfähigkeitsmessungen an DMA-Salz-Systemen⁶⁾ und Modellverbindungen-DMA-Salz-Systemen⁹⁾
- IR-spektroskopische Untersuchungen über die Frequenzverschiebungen der C=O- und NH-Schwingungen von Benzanilid und DMA in Acetonitril bei Zugabe von Rhodaniden⁶⁾
- ¹H NMR-spektroskopische Untersuchungen über die Verschiebung der Absorption des NH-Protons von Benzanilid in DMA bei Zugabe von Salzen¹⁰⁾
- Charakterisierung stabiler 1:1-Komplexe aus LiCl und DMA, NMP und HMPT mit Hilfe der IR-Spektroskopie¹¹⁾
- IR-spektroskopische Charakterisierung eines stabilen 1:1-Komplexes aus Benzanilid und LiCl⁹⁾
- Löslichkeitsuntersuchungen mit definierten Modellverbindungen des Poly(*p*-phenylenterephthalamid)s und des Poly(*m*-phenylenisophthalamid)s in DMA und DMA-LiCl-Gemischen⁶⁾

Die so erhaltenen experimentellen Befunde wurden mit einer Anlagerung des Metall-Kations an die Carbonylgruppen der Polyamide und des Lösungsmittels und/oder durch eine Anlage-

*) Systematische IUPAC Nomenklatur: Poly(iminoterephthaloylimino-1,4-phenylen).

rung des Anions an das Wasserstoffatom der Amidgruppen gedeutet. Bei Verwendung von LiCl sind die Wechselwirkungen zwischen den Carbonamidgruppen und LiCl am stärksten. Es existieren keine einfachen Korrelationen zwischen dem Molekulargewicht der polykondensierten Polyamide und der Konzentration der Salze sowie den Eigenschaften der in der Lösung vorliegenden Ionen.

Beachtet man jedoch, daß das beim Polykondensationsprozeß vorliegende System Dicarbonsäuredichlorid-Diamin-Oligomere-HCl-Salz aufgrund vieler möglicher Dissoziationsgleichgewichte noch unübersichtlicher ist, so wird verständlich, daß quantitativ beschreibbare Abhängigkeiten zwischen dem Molekulargewicht und diesen Parametern nicht zu erwarten sind.

Darüber hinaus konnte an Lösungen von Poly(*p*-phenylenterephthalamid) gezeigt werden¹²⁾, daß in ihnen ein vom Molekulargewicht des Polyamids und der Temperatur abhängiges reversibles Gleichgewicht zwischen isotroper und flüssigkristalliner Lösung vorliegt.

Die protonenresonanzspektroskopischen Untersuchungen am System Benzanilid-DMA-Salz¹⁰⁾ gestatteten, die Veränderung der chemischen Verschiebung des NH-Protons unter dem Einfluß von Salzen zu verfolgen. Um die Elektronendichteänderungen an mehreren Stellen einer geeigneten Modellschubstanz beim Zusatz von Salzen in DMA sichtbar zu machen, bietet sich die ¹³C NMR-Spektroskopie an.

Grundsätzlich kann das Poly(*m*-phenylenisophthalamid) bei der Lösungspolykondensation in DMA ohne Zusatz von LiCl mit hinreichend hohem Molekulargewicht hergestellt werden. Ein LiCl-Zusatz ist aber bei der Auflösung teilweise kristallisierten Poly(*m*-phenylenisophthalamid) in DMA notwendig.

In dieser Arbeit soll daher der Versuch unternommen werden, mit *N,N'*-Dibenzoyl-*m*-phenylen-diamin (DPD) in DMA als Modell für die Lösung von Poly(*m*-phenylenisophthalamid) in DMA aus der Verschiebung der Absorption verschiedener ¹³C-Atome Aussagen über den Einfluß von LiCl, LiBr und BeCl₂ auf die gelöste Substanz zu erhalten.

Experimenteller Teil

Zur Darstellung von *N,N'*-Dibenzoyl-*m*-phenylen-diamin wurden 54,1 g *m*-Phenylen-diamin in 500 cm³ *N,N*-Dimethylacetamid (DMA) vorgelegt, unter Eiskühlung 127,5 cm³ Benzoylchlorid (Dichte: 1,21 g/ml) zugegeben und die Lösung eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Eingießen des Reaktionsgemisches in 2 bis 3 Liter Eiswasser wurde der Niederschlag abgesaugt, in wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung aufgeschlämmt, filtriert, in heißem Wasser ausgewaschen, getrocknet und anschließend dreimal aus DMA in Wasser umgefällt und erneut getrocknet.

Ausbeute: 91,0 g (59% d. Th.), Schmp.: 239–240 °C.

Alle Spektren wurden mit einem Varian-XL-100-15(FT)-Spektrometer gemessen, das mit einem Prozeßrechner (Varian 620 i) zur Datenakkumulation und anschließenden Fourier-Transformation ausgerüstet war. Die Temperatur betrug für alle Messungen 37 ± 1 °C. Als Bezugsfrequenz für die Verschiebungsmessungen diente das Absorptionssignal der Acetyl-CH₃-Gruppe von DMA der elektrolytfreien Mischung von *N,N'*-Dibenzoyl-*m*-phenylen-diamin (DPD) in DMA (0,4 mol/l), d. h. die chemische Verschiebung δ ist:

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{CH}_3}^{(0)}}{\nu_{\text{CH}_3}^{(0)}}$$

Aus den Abbn. 1 und 2 wird dieses Verfahren ersichtlich.

Die in den Tabn. 1 und 2 angegebenen Veränderungen der chemischen Verschiebung, die mit $\Delta\delta$ bezeichnet wurden, beziehen sich deshalb immer auf das entsprechende Absorptionssignal einer elektrolytfreien Lösung von DPD in DMA. Es ist dabei

$$\Delta\delta = \delta^{(0)} - \delta^{\text{Salz}}$$

mit
 $\delta^{(0)}$ = chemische Verschiebung des betreffenden C-Atoms in einer 0,4 M Lösung von DPD in DMA (ohne Elektrolyt),

$\delta^{(n)}$ = chemische Verschiebung desselben C-Atoms in der Lösung DPD/DMA gleicher Konzentration nach Elektrolytzusatz.

Dabei bedeutet $\Delta\delta > 0$, daß sich die Lage der Absorptionslinie bei Zugabe des Salzes nach höheren Feldstärken verschiebt und damit der entsprechende ^{13}C -Kern durch die Elektronen stärker abgeschirmt wird und umgekehrt.

Die Werte von δ sind in den Tabellen und in den beiden abgebildeten Spektren angegeben. Dabei steht das Signal mit dem größten ν -Wert links in den Spektren.

Die Zuordnung der Linien geschah einmal aus einem Vergleich der protonenentkoppelten Spektren (Abbn. 1 und 2) mit entsprechenden partiell bzw. nichtentkoppelten Spektren (die nicht dargestellt sind) und andererseits aus dem Vergleich der Linienintensitäten untereinander. Für die in den Tabn. 1 und 2 nicht aufgeführten C-Atome war eine eindeutige Zuordnung aus dem NMR-Spektrum nicht möglich.

Die Konzentration an DPD in DMA betrug stets 0,4 ml/l. Der Elektrolytgehalt ist jeweils mit $n = (\text{mol Salz}) / (\text{mol DPD})$ angegeben.

Ergebnisse

Abb. 1 zeigt das ^{13}C NMR-Spektrum einer Lösung von 0,4 mol/l DPD in DMA und Abb. 2 zeigt dasselbe Spektrum nach Zusatz von 3,4 mol LiCl pro mol DPD samt Zuordnung der einzelnen Signale. Wie ersichtlich ist, verschiebt sich aufgrund unterschiedlicher Wechselwirkungen das Absorptionssignal des C-Atoms 5 vom Signal der C-Atome 2', 6', 3' und 5' bei Zusatz von LiCl.

Tab. 1 gibt die chemische Verschiebung $\Delta\delta$ der einzelnen ^{13}C -Signale in Abhängigkeit vom Zusatz an LiCl wieder.

Die Abweichungen $\Delta\delta$ von den chemischen Verschiebungen der entsprechenden Signale der salzfreien Lösungen sind in Abb. 3 in Abhängigkeit vom Elektrolytgehalt n graphisch dargestellt.

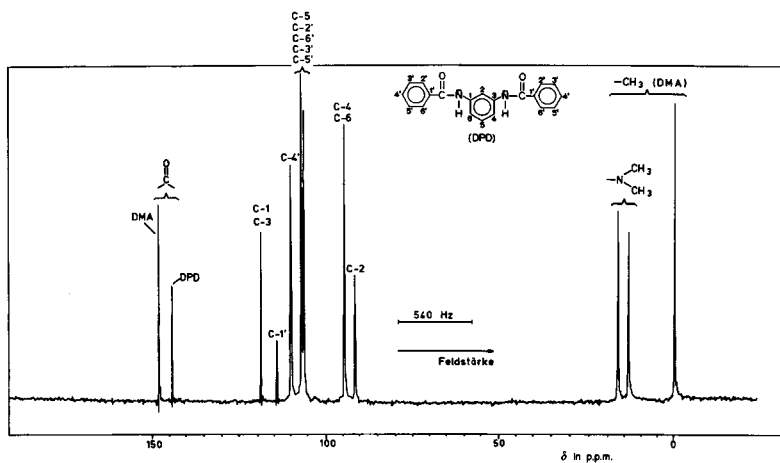


Abb. 1. ^{13}C NMR Spektrum von *N,N'*-Dibenzoylphenylendiamin (DPD) in *N,N*-Dimethylacetamid (DMA) ohne Elektrolytzusatz

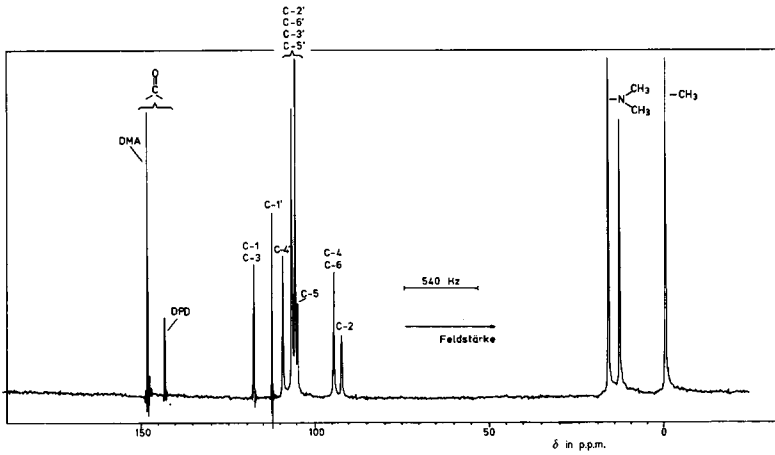


Abb. 2. ¹³C NMR Spektrum von *N,N'*-Dibenzoylphenylendiamin (DPD) in *N,N*-Dimethylacetamid (DMA) mit einem Elektrolytzusatz von (3,4 mol LiCl)/mol DPD; die Numerierung der C-Atome entspricht derjenigen in Abb. 1

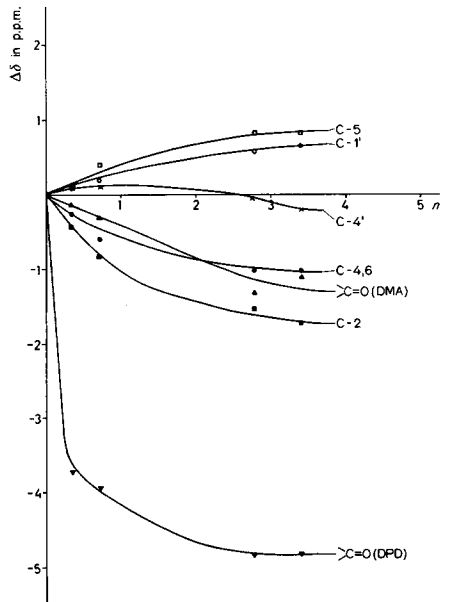


Abb. 3. Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ von *N,N'*-Dibenzoylphenylendiamin (DPD)-*N,N*-Dimethylacetamid (DMA) Systemen mit steigendem LiCl Gehalt $n=(\text{mol LiCl})/(\text{mol DPD})$; die Bezeichnung der C-Atome entspricht derjenigen von Abb. 1

Tab. 2 stellt die Änderungen der chemischen Verschiebungen $\Delta\delta$ der einzelnen C-Atome von DPD in DMA bei Zugabe von LiCl, LiBr und BeCl₂ bis zur Sättigung der Lösung einander gegenüber.

Tab. 1. Frequenzunterschiede $\Delta\nu_{\text{p-p}}$ $\nu_{\text{C}^{\text{H}_4}}$, sowie Differenzen der chemischen Verschiebungen $\Delta\delta = \delta^{(0)} - \delta^{\text{LiCl}}$ von *N,N'*-Dibenzoylphenylendiamin (DPD)-*N,N'*-Dimethylacetamid (DMA)-LiCl Systemen mit verschiedenen LiCl-Gehalten

molLiCl molDPD	$\Delta\nu$ in Hz und $\Delta\delta$ in p.p.m. für C-Atome									
	1,3	2	4,6	5	1'	4'	>C=O (DMA)	>C=O (DPD)		
0	$\Delta\nu=$ $\Delta\delta=$	2993 0	2316 0	2390 0	2699 0	2880 0	2778 0	3733 0	3636 0	
0,36	$\Delta\nu=$ $\Delta\delta=$	2996 0	2327 -0,44	2397 -0,28	2697 0,08	2877 0,12	2775 0,12	3736 -0,12	3731 -3,77	
0,73	$\Delta\nu=$ $\Delta\delta=$	2996 0	2337 -0,83	2405 -0,60	2688 0,44	2875 0,20	2775 0,12	3741 -0,32	3736 -3,97	
2,8	$\Delta\nu=$ $\Delta\delta=$	2993 0	2356 -1,59	2416 -1,03	2678 0,83	2864 0,63	2780 -0,08	3766 -1,31	3758 -4,84	
3,4	$\Delta\nu=$ $\Delta\delta=$	2993 0	2359 -1,71	2416 -1,03	2678 0,83	2861 0,75	2783 -0,2	3760 -1,1	3758 -4,84	

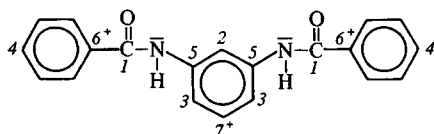
Tab. 2. Differenzen der chemischen Verschiebungen $\Delta\delta$ für die Systeme *N,N'*-Dibenzoylphenylendiamin (DPD)-*N,N'*-Dimethylacetamid (DMA) mit gesättigter Salzlösung von BeCl_2 , LiBr und LiCl

Salz	$\Delta\delta$ in p.p.m. für C-Atome										$\frac{\Delta\delta_{-2}}{\Delta\delta_{\text{DPD}}}$
	1,3	2	4,6	5	1'	4'	>C=O (DMA)	>C=O (DPD)			
BeCl_2	-0,63	-2,3	-1,71	1,71	-0,36	-0,63	-0,99	-0,56	4,11		
LiBr	0,36	-1,71	-1,39	-0,2	-0,83	-0,52	-1,71	-0,32	5,34		
LiCl	0,0	-1,83	-1,03	0,95	0,75	-0,2	-1,34	-5,04	0,36		

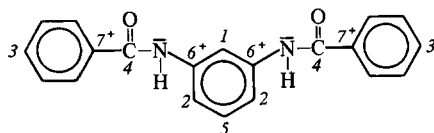
Im folgenden Formelschema 1 sind die C-Atome von DPD in der Reihenfolge ihrer größten negativen chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ zu niederen Feldstärken beim Zusatz von LiCl, LiBr und BeCl₂ zur Lösung von DPD in DMA bis zur Sättigung an Salz numeriert. Positive Änderungen (höhere Feldstärke) der chemischen Verschiebungen sind dabei mit einem hochgestellten Pluszeichen über der entsprechenden Nummer gekennzeichnet:

Formelschema 1:

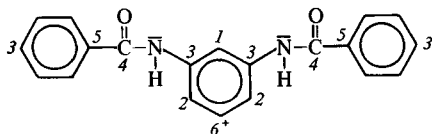
LiCl:



LiBr:



BeCl₂:



Diskussion

Bei der Betrachtung der Abb. 3 fällt zunächst auf, daß sich mit zunehmendem Gehalt an LiCl die chemischen Verschiebungen der ¹³C-Kerne einem Grenzwert nähern, der bei $n=4$ (ca. 1,5 mol/l LiCl, gesättigte Lösung) erreicht wird. Im Gegensatz zu diesem Verhalten zeigt jedoch das Molekulargewicht aromatischer Polyamide in DMA je nach Konzentration der Ausgangsverbindungen im Bereich von 0,2–0,6 mol/l LiCl ein ausgeprägtes Maximum⁶⁾.

Sämtliche Änderungen der chemischen Verschiebungen $\Delta\delta$ zeigen mit steigender Konzentration von LiCl bei verschiedenen Höhen der Grenzwerte von $\Delta\delta$ qualitativ denselben Verlauf. Dies deutet auf einen einheitlichen Mechanismus bei der Änderung der Solvatationssphäre hin: Entweder ändert nicht jede funktionelle Gruppe des gegenüber dem Lösungsmittel voluminösen Moleküls unabhängig von den anderen Gruppen des Moleküls ihre Solvatationssphäre oder sämtliche Werte $\Delta\delta$ sind hauptsächlich auf die Änderung der Solvatation einer Gruppe des Moleküls zurückzuführen.

Die chemischen Verschiebungen erfolgen beim Zusatz von Salzen überwiegend nach niedrigen Feldstärken. Damit ändert sich die Solvatation des DPD-Moleküls derart, daß die Abschir-

mung der ^{13}C -Kerne sich verringert. Ob dies nun auf die Anlagerung von Kationen, von Ionenpaaren oder von DMA-Metallsalz-Komplexen oder auf eine Zerstörung der Clusterstruktur des Lösungsmittels zurückzuführen ist (worauf auch eine Verschiebung des Signals der Carbonylgruppe des DMA hindeutet), kann nicht entschieden werden. Dieser Befund steht mit den protonenresonanzspektroskopischen Untersuchungen von Fedorov et al.¹⁰⁾ insofern in Übereinstimmung, als auch hier bei Salzzusatz eine Verschiebung des Signals der Amidgruppe zu niedrigeren Feldstärken bewirkt wird, wobei LiCl den größten Effekt zeigt.

Bei der Betrachtung der Tab. 2 fällt zunächst die relativ große Änderung der chemischen Verschiebungen der zu den NH-Gruppen *ortho*- und *para*-ständigen ^{13}C -Atome des mittleren Rings sowie des ^{13}C -Atoms der Carbonylgruppe nach tieferem Feld auf. Da die einem σ -Komplex ähnliche Anlagerung von Metallkationen in *ortho*- und in *para*-Position unwahrscheinlich ist, muß diese Verschiebung entweder auf einen zusätzlichen -I-Effekt der Carbonamidgruppe oder auf eine Verringerung des +M-Effekts des freien N-Elektronenpaares bei Zusatz von Salzen zurückzuführen sein.

Führt man die Änderung der chemischen Verschiebung, z. B. des *o*-ständigen C-2-Atoms, in der Hauptsache auf die geänderte Solvation der NH-Gruppe zurück, so darf man annehmen, daß das Verhältnis $\Delta\delta_{\text{C-2}}/\Delta\delta_{\text{CO}}$ ein qualitatives Maß für das Verhältnis der Beteiligung der freien Elektronenpaare des Stickstoffs und des Sauerstoffs an der geänderten Solvation des Moleküls bei Zusatz von Salzen wiedergibt.

Damit sollte sich bei Zusatz von LiCl hauptsächlich die Solvation der Carbonylgruppe und bei Zugabe von LiBr und BeCl_2 dagegen hauptsächlich die der NH-Gruppe ändern, und zwar derart, daß die freien Elektronenpaare stärker solvatisiert werden.

Diese Deutung steht im Widerspruch zu Strukturvorschlägen, die auf einer Ionen-Dipol-Bindung zwischen der NH-Gruppe und den Anionen beruhen, da sich in diesem Fall die Absorptionsfrequenz des Protons der NH-Gruppe nach höheren Feldstärken verschieben sollte.

Die diskutierten Vorstellungen sind jedoch nicht direkt mit dem Verlauf der Viskosität bei der Polykondensation aromatischer Amide bei steigendem Zusatz anorganischer Elektrolyte zu korrelieren.

Die bisher durchgeführten Untersuchungen gehen von einer sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Lösung aus. Im Gegensatz dazu ist das Ausfallen eines Polymers bei der Synthese aus der Reaktionslösung nicht nur ein thermodynamisches, sondern auch ein kinetisches Problem. So ist es durchaus möglich, daß die Polykondensation aromatischer Polyamide schneller verläuft als die für den Fällungsvorgang notwendigen Phasenübergänge vom anisotropen Zustand der Lösung über den flüssigkristallinen Zustand bis zur Bildung des teilweise kristallinen Niederschlags. Deshalb sollte in Zukunft untersucht werden, ob Elektrolyte einen retardierenden Einfluß auf diese Phasenübergänge ausüben. Möglicherweise lassen sich dadurch die Abhängigkeit der Molekulargewichte aromatischer Polyamide von der Art und der Menge des zugesetzten Elektrolyten besser deuten als durch Löslichkeits- und Solvationsuntersuchungen.

¹⁾ E. L. Wittbecker, P. W. Morgan, J. Polym. Sci. **40**, 289 (1959); P. W. Morgan, S. L. Kwolek, J. Polym. Sci. **40**, 299 (1959); R. G. Beaman, P. W. Morgan, C. R. Koller, E. L. Wittbecker, E. E. Magat, J. Polym. Sci. **40**, 329 (1959); M. Katz, J. Polym. Sci. **40**, 337 (1959); V. E. Shashoua, W. M. Eareckson, J. Polym. Sci. **40**, 343 (1959); C. W. Stephens, J. Polym. Sci. **40**, 359 (1959)

²⁾ L. F. Beste, J. Polym. Sci. **36**, 313 (1959)

- ³⁾ S. N. Char'kov, L. P. Grečušnikova, A. S. Čegolia, E. P. Krasnov, K. K. Preobraženskij, R. N. Gribov, E. A. Vorobiev, Sowjetische Beiträge zur Faserforschung und Textiltechnik (deutsche Übers.) **9**, 337 (1972)
- ⁴⁾ A. A. Fedorov, V. M. Savinov, L. B. Sokolov, M. L. Zlatogorskij, V. S. Grečiškin, Sowjetische Beiträge zur Faserforschung und Textiltechnik (deutsche Übers.) **10**, 217 (1973)
- ⁵⁾ V. M. Savinov, L. B. Sokolov, A. A. Fedorov, Vysokomol. Soedin., Ser. A: **10**, 111 (1968)
- ⁶⁾ A. A. Fedorov, V. M. Savinov, L. B. Sokolov, Vysokomol. Soedin., Ser. A: **12**, 2185 (1970)
- ⁷⁾ A. A. Fedorov, V. M. Savinov, L. B. Sokolov, I. G. Luk'janenko, Vysokomol. Soedin., Ser. B: **11**, 129 (1969)
- ⁸⁾ V. S. Naumov, L. B. Sokolov, L. M. Gorelik, Sowjetische Beiträge zur Faserforschung und Textiltechnik (deutsche Übers.) **8**, 561 (1971)
- ⁹⁾ W. Koch, Dissertation, Stuttgart 1974
- ¹⁰⁾ A. A. Fedorov, L. B. Sokolov, M. L. Zlatogorskij, V. S. Gretsčischkin, V. I. Proschutinski, Vysokomol. Soedin., Ser. B: **12**, 205 (1970)
- ¹¹⁾ T. Asahara, K. Ikeda, N. Yoda, J. Polym. Sci., Part A-1, **6**, 2489 (1968)
- ¹²⁾ V. D. Kalmikova, G. I. Kudrjavev, S. P. Papkov, A. V. Volochina, M. M. Iovleva, L. P. Milikova, S. I. Bandurjan, Vysokomol. Soedin. Ser. B: **13**, 70 (1971)