

PRÍSPEVOK K SLEDOVANIU NIEKTORÝCH TEXTÚRNYCH A ŠTRUKTÚRNYCH ZMIEN SILONOVÝCH VLÁKIEN (IV)

V. HURT, M. JAMBRICH, M. JAVOREK

Výskumný ústav chemických vlákien vo Svite

Polymérna textúra polymorfných vlákien, medzi ktoré patrí aj naše silonové vlákno, zahrnuje okrem určenia orientácie i kryštalitu [1, 2]. Tieto syntetické lineárne polyméry sú tvorené sčasti kryštalickou fázou, sčasti amorfnou fázou. Pretože amorfná fáza má spravidla odlišné fyzikálne vlastnosti než kryštalická fáza, aj stanovenie pomeru kryštalickej a amorfnej časti má značný praktický význam.

Na určenie kryštalického a amorfného podielu sa využíva röntgenografia [4, 5, 6, 7], infračervená spektroskopia [8, 9, 10, 11, 12, 13, 14], magnetická rezonancia [15], volumetrická metóda [14] a kalorimetrická metóda [16, 17, 18, 19, 20].

V tejto práci opíšeme vplyv podmienok temperovania a dĺženia na zmeny stupňa kryštality. Súčasne sa budeme zapodievať použitými metódami.

Experimentálna časť

Príprava vzoriek

Na sledovanie stupňa kryštality sme použili:

a) silonovú fóliu a silonový striž získanú priamo spod hubice, ktorú sme upravovali temperovaním jednak vo vriacej vode (silonovú fóliu 3, 5, 10, 20, 40 a 360 minút a striž získanú priamo spod hubice 30, 60, 135 a 240 minút), jednak na vzduchu pri teplotách 80, 105, 140, 160 a 180 °C za konštantnej doby (180 minút);

b) silonový vlasec, silonový praný hodváb a hodváb s monomérom, o ktorých príprave sme hovorili v práci [2].

Kryštalitu sme určovali:

1. röntgenovou metódou,

2. volumetrickou metódou (na základe zmien špecifických váh).

Definícia kryštalického podielu, ktorá je založená na výskume röntgenovými lúčmi [3], je jednoznačná z hľadiska experimentálnych kritérií, ale nemôže úplne podávať objektívny pohľad na štruktúru vysokomolekulových látok. Zmenšováním kryštalitov selektívna difrakcia röntgenových lúčov postupne prechádza v difúzny rozptyl, takže veľmi malé oblasti dokonalého usporiadania sa budú vymykať definícii, i keď hustota uloženia a kohézna energia medzi reťazcami má tú istú hodnotu ako väčšie kryštality. Pomocou metódy špecifických váh získame trochu odlišné hodnoty, pretože špecifickú váhu budú ovplyvňovať i stupňovité prechody medzi usporiadanými a neusporiadanými oblasťami, ako aj kryštalické oblasti nepatrných rozmerov, ktoré nezachytíme röntgenovou metódou.

Pri vyhodnocovaní kryštality je preto výhodnejšie robiť vzájomné porovnanie výsledkov získaných rozličnými metódami použitím relatívnych hodnôt, ktoré vzťahujeme na určitú vzorku volenú za základ.

1. Stanovenie kryštalinity röntgenovou metódou

a) Čiastočne modifikovaná Goppelova metóda.

b) Plne automatická röntgenová komôrka.

Pri stanovení stupňa kryštalinity röntgenovou metódou sme použili rovnakú techniku merania, ako sme opísali v práci [2].

Černanie röntgenového filmu je spôsobené:

1. koherentným žiarením, ktoré difraktujú submikroskopické zložky s trojrozmerným usporiadaním,

2. koherentným žiarením, difraktovaným amorfným podielom.

• Okrem tohto skutočne žiadúceho černania prispieva ešte k spojitému černaniu:

a) žiarenie rozptýlené vzduchom a na okrajoch clonky,

b) nekoherentné žiarenie spôsobené Comptonovým a tepelným efektom,

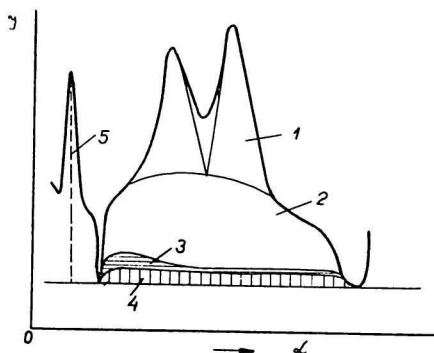
c) nemonochromatické žiarenie, difraktované jednak kryštalickými, jednak amorfnými zložkami,

d) nemonochromatické tvrdé žiarenie, ktoré znečisťuje K_{α} žiarenie z medenej anódy.

Pri vyhodnocovaní sa musí žiarenie *a* až *d* odčítať od spojitého černania. Urobili sme však čiste korekciu na rozptyl žiarenia na vzduchu, na okrajoch clonky a na nemonochromatické tvrdé žiarenie. Ostatné korekcie sme považovali za také malé, že splyvajú s chybami metodiky.

Najdôležitejším bodom pri určení stupňa kryštalinity je pokiaľ možno správne a pre všetky vzorky rovnako uskutočňované oddelenie plochy odpovedajúcej kryštalickej časti na mikrofotometrickej krivke.

Pri praktickom stanovení viedli sme hraničnú líniu, ktorá oddeľuje kryštalické časti od amorfných, cez priesečník, o ktorom sme hovorili v predhádzaajúcej práci [2]. Tým bolo umožnené podkladať hraničnú líniu čo možno rovnakým spôsobom pri všetkých skúmaných vzorkách (obr. 1).



Obr. 1. Mikrofotometrická krivka silonového materiálu.

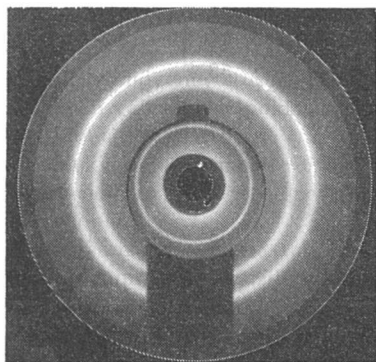
1. plocha odpovedajúca kryštalickej časti, 2. plocha odpovedajúca amorfnej časti, 3. tvrdé žiarenie, 4. žiarenie rozptýlené vzduchom a na okrajoch clonky, 5. krivka odpovedajúca pomocnému preparátu (I_{Ag}).

Pri vyhodnocovaní stupňa kryštalinity vlákien musí byť zrušená orientácia, čo sa robí tým spôsobom, že vlákna rozstriháme na malé kúsky menšie než 0,5 mm. Nastrihané malé kúsky vlákien spojíme 0,5 % roztokom arabskej gummy a presne odvážené množstvo (v našom prípade 0,01 g) natlačíme do kovovej vzorkovníčky valcovitého tvaru

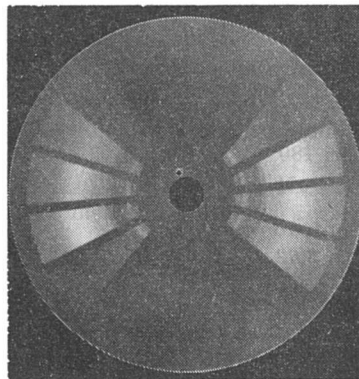
o $\varnothing$ 3 mm a výške 1,57 mm. Takto upravené vzorky vysušíme, aby sa nezvyšovala intenzita čerňania difúzneho žiarenia.

a) Čiastočne modifikovaná Goppelova metóda

Pre naše stanovenia sme použili modifikovanú Goppelovu komôrkou [21], ktorá je umiestnená na pohyblivom nosiči. Ako kalibračnú látku sme upotrebili vrstvy vyredukovaného striebra (obr. 2).



Obr. 2. Röntgenogram vlákna získaný pomocou Goppelovej komôrky pri použití pomocného preparátu vyredukovaného striebra.



Obr. 3. Röntgenogram kombinácie čiastočne modifikovanej Goppelovej komôrky s automatickou komôrkou na určenie hodnoty lineárneho absorpčného koeficienta.

Získané výsledky stupňa kryštalinity sú zhrnuté v tab. 1.

b) Plne automatická röntgenová komôrka

Konštantné expozície potrebné pre kvantitatívne vyhodnocovanie vzoriek sú pri plne automatickej komôrke zaručené dielčimi expozíciami jednotlivých vzoriek [22, 23].

Intenzitu mikrofotometrickej krivky udávajúcej korekciu na rozptyl žiarenia na vzduchu a na okrajoch clonky treba korigovať faktorom $e^{-\mu d}$ vzhľadom na absorpciu primárneho röntgenového žiarenia prejdeneho skúmanými vzorkami, ako vyplýva z Lambert—Beerovho zákona. Pre tento účel bolo potrebné stanoviť lineárny absorpčný koeficient silonového materiálu.

Čiastočne modifikovaná Goppelova metóda nám umožnila vhodnou kombináciou s plne automatickou röntgenovou komôrkou určiť hodnotu lineárneho absorpčného koeficienta (obr. 3).

Princíp stanovenia spočíval v tom, že primárny zväzok röntgenového žiarenia dopadal buď priamo na Ag-preparát, alebo súčasne prechádzal silonovými vzorkami, ktoré mali rôznu hrúbku a rovnakú hustotu $\rho = 1,275$. Konštantné expozičné podmienky boli zaručené použitím plne automatickej röntgenovej komôrky, takže po sfotometrovaní príslušných dvojpolí na röntgenových snímkach mohli sme určiť lineárny absorpčný koeficient pomocou Lambert—Beerovho zákona:

$$\ln(I_{\text{Ag}})_{\text{vzduch}} - \ln(I_{\text{Ag}})_{\text{vzorka}} = \mu d, \quad (I)$$

Tabuľka 1
Goppelova metóda

Druh vzorky	Röntgen		Flotačne	
	% K_p	pomerne hodnoty	% K_p	pomerne hodnoty
silonová fólia 20 min. v H_2O pri 100 °C	46	1	52	1
silonová fólia 360 min. v H_2O pri 100 °C	48	1,043	53	1,02
silonová fólia 180 min. pri 180 °C	52	1,13	61	1,17
hodváb prany:				
1 : 3,73	40	1,43	55	1,31
nedĺžený	28	1	42	1
hodváb s monomérom:				
1 : 2,96	31	1	34	1
1 : 3,73	34	1,1	38	1,12
<i>Automatická komôrka</i>				
hodváb s monomérom:				
1 : 2,96	40	1	34	1
1 : 3,73	46	1,15	38	1,12

kde d = hrúbka vzorky.

Nameraná priemerná hodnota $\mu = 6,84 \text{ cm}^{-1}$.

Masový absorpčný koeficient μ_m pre $C_6H_{11}ON$ vypočítaný z atómových údajov je 6,350 [24]. Ak túto hodnotu násobíme príslušnou hustotou, získame lineárny absorpčný koeficient (napríklad pre $\rho = 1,1275$, $\mu = 7,16 \text{ cm}^{-1}$). Ako vidieť, medzi nameranou a vypočítanou hodnotou μ je pomerne dobrá zhoda.

Pretože so zmenou kryštalinity mení sa aj hustota silonového materiálu, môžeme pri kombinácii röntgenovej metódy s metódou stanovenia špecifických váh vypočítať i chybu, ktorej sa dopustíme, ak zachováme dôsledne konštantnú hrúbku preparátu pri snímkaní. Prakticky rozsah zmeny ρ je 1,1265—1,1632, čo odpovedá zmene μ od 7,153 do 7,386. Z rovnice (1) možno potom vypočítať chybu, ktorá je v prípade silonového materiálu ca 3 %. Technologická stupnica zmeny ρ je však ešte menšia, takže prakticky možno i túto chybu zanedbať.

Stupeň kryštalinity pri röntgenometrických meraniach sa určil podľa vzťahu

$$K_p = \frac{K}{A + K} \cdot 100, \quad (2)$$

kde K_p = % kryštalizita

K = plocha prislúchajúca kryštalickým oblastiam,

A = plocha difúzneho čerňania, ktorá je v prípade čiastočne modifikovanej Goppe-lovej metódy korigovaná na rozptyl žiarenia vzduchom a na okrajoch clonky a pri plne automatickej komôrke zahrnuje ešte ďalšiu korekciu na tvrdé nemonochromatické žiarenie.

Jednotlivé plochy sa stanovili planimetricky. Hodnoty stupňa kryštalizity získané na plne automatickej komôrke sú uvedené v tab. 1.

2. Volumetrická metóda

Princíp stanovenia stupňa kryštalizity spočíva v sledovaní špecifického objemu, resp. špecifických váh za predpokladu, že zmena špecifického objemu je úmerná zmene kryštalickej časti [28].

Špecifický objem amorfných oblastí stanovili I. Sandeman a K. Keller [14] extrapoláciou zo závislosti špecifického objemu a extinkcie infračervenej absorpčnej spektroskopie.

Pre polyamid 6 hodnota $1/V_a$ sa uvádza 1,1 [14], pre $1/V_k$ 1,212 [25] a 1,23 [26]. Pre naše sledovanie sme použili hodnoty $1/V_a = 1,1$ a $1/V_k = 1,212$; $1/V$ sme stanovili flotačnou metódou.

Stupeň kryštalizity pomocou špecifických váh sa vypočíta:

$$K_p = \frac{\frac{1}{d_a} - \frac{1}{d}}{\frac{1}{d_a} - \frac{1}{d_k}}, \quad (3)$$

kde K_p = kryštalický podiel,

d_a = špecifická váha úplne amorfného polyméru,

d = špecifická váha meranej vzorky,

d_k = špecifická váha úplne kryštalického polyméru.

d_k sa vypočíta z rozmerov elementárnej bunky, d môžeme stanoviť.

Špecifické váhy sledovaných vzoriek sme stanovili flotačnou metódou. Ako základnú kvapalinu sme použili benzén chemicky čistý (špec. váha 0,8796), do ktorého sme pridávali tetrachlórmetán chemicky čistý (špec. váha 1,594).

Ak pre oblasť špecifických váh 1,1—1,212 je závislosť špecifickej váhy od objemu pridávanej kvapaliny lineárna, vzťah (3) môžeme upraviť pre flotačnú metódu:

$$K_p = \frac{d_k \left(\frac{K + G - d_a}{K' + V_{CCl_4}} \right)}{d_k - d_a \left(\frac{K + G}{K' + V_{CCl_4}} \right)} \quad (4)$$

Po dosadení za $d_a = 1,1$

$$d_k = 1,212$$

$$K' = 20 \text{ ml benzénu}$$

$$V_{CCl_4} = \text{ml tetrachlórmetánu}$$

$$K = 20 \cdot 0,8796$$

$$G = V_{CCl_4} \cdot 1,594$$

a po čiastočnom zjednodušení získame vzťah

$$K_p = \frac{(0,6 V_{CCl_4} - 5,34)}{(1,97 + 0,1785 V_{CCl_4})} \quad (5)$$

V_{CCl_4} odpovedá stanoveniu pri teplote 20 °C.

Hodnoty stupňa kryštalinity získané zo vzťahu (5) sú zhodné s údajmi v literatúre [27].

Dosiahnuté hodnoty sú uvedené v tab. 2 až 6.

Tabuľka 2

Druh vzorky	Kryštalický podiel v %					
	netemp.	80 °C	105 °C	140 °C	160 °C	180 °C
silonová striž získaná spod hubice	31	32	39	46	61	—
silonová fólia	30	35	38	47	52	61

Tabuľka 3

Druh vzorky	Kryštalický podiel v %										
	netemp.	3'	5'	10'	20'	30'	40'	60'	135'	240'	360'
silonová fólia	30	48	49	51	52		53				53
silonová striž získaná spod hubice	31	—	—	51	51	51	52	51	52	53	53

Tabuľka 4

Druh vzorky	Kryštalický podiel v %				
	nedĺžený	1 : 2,96	1 : 3,28	1 : 3,54	1 : 3,73
silonový hodváb praný	42	50	52	53	55
silonový hodváb s monomérom	29	34	—	—	38

Tabuľka 5

Druh vzorky	Kryštalický podiel v %					
	1 : 2,6	1 : 3,2	1 : 3,75	1 : 4,0	nedĺ- žený	dĺžený
silonový vlasec	54	52	52	52	—	—
silonový vlasec s monomérom	—	—	—	—	30	38

Tabuľka 6

Druh vzorky	Kryštalický podiel v %				
	spod hubice	prvé valčeky	1 : 1,7	1 : 2,6	1 : 3,5
silonová striž s monomérom	31,0	27,8	28	28	31,5
silonová striž praná	—	—	40	41	45,8

Diskusia

Stupeň kryštalinity rozličného silonového materiálu, ktorý bol upravovaný temperáciou a dĺžením, pohybuje sa pri röntgenometrickom meraní od 28 % do 52 % a podľa špecifických váh určených flotačnou metódou od 28 % do 61 %.

Na percentuálne vyjadrenie stupňa kryštalinity uvedenými metódami treba pozerať ako na približné hodnoty, pretože nemá nijaký význam hovoriť o určení kryštalinity v absolútnych hodnotách, keďže každá z týchto metód závisí od definície kryštalického podielu. Pre vzájomné porovnanie výsledkov, ktoré sme získali obidvoma uvedenými metódami, urobili sme vyčíslenie v relatívnych hodnotách. Stanovené hodnoty sú porovnávané pre určitú vzorku zvolenú za základ. V tab. 1 vidíme, že je dosť dobrá zhoda v relatívnych hodnotách získaných obidvoma metódami. Jednotlivé nezrovnalosti sú spôsobené rozdielnou citlivosťou a presnosťou vyhodnocovania obidvoma metódami.

Výhoda kombinácie obidvoch metód spočíva v ich rozdielnych možnostiach. Kryštalitu určenú pomocou špecifických váh možno pri všetkých vzorkách pomerne rýchlo vyhodnotiť, zatiaľ čo röntgenometrické meranie stupňa kryštalinity umožňuje len vzájomné porovnanie vzoriek s kryštálovou monoklinickou štruktúrou (toto obmedzenie sa však týka modelových vzoriek silo-

nového materiálu spracovaného v hmote, pretože výsledné produkty, ako hodváb, striž alebo vlasce, majú po vydĺžení monoklinickú modifikáciu). Naproti tomu röntgenová metóda umožňuje sledovať zmeny kryštálových modifikácií hoci len kvalitatívne. Ide predovšetkým o prechodnú smekticko-hexagonálnu modifikáciu, o zmes smekticko-hexagonálnej a monoklinickej modifikácie, o nestabilnú β -formu monoklinickej modifikácie a o zmes α -formy s β -formou a pod. Vzájomné spojenie röntgenovej metódy s určením špecifických váh dáva teda ucelenejší pohľad na štruktúru.

Obidva spôsoby temperovania uvedené v experimentálnej časti majú rozdielny vplyv na výsledný stupeň kryštalinity. Úprava vzoriek temperovaním vo vode pri 100 °C predstavuje vlastne zmenu za prítomnosti napučievadla, čo i pri pomerne nízkej teplote (100 °C) umožňuje rýchlu premenu smekticko-hexagonálnej modifikácie na monoklinickú modifikáciu [1]. Ďalším temperovaním nastáva zdokonaľovanie kryštálovej monoklinickej mriežky, ako to vyplýva zo zostrenia difrakčných kruhov a zo zvýšenia kryštálického podielu na úkor amorfných oblastí. Je zaujímavé, že už po 40 min. temperovania vo vode získame maximum kryštalinity, ktoré v prípade silonového materiálu sa pohybuje okolo 53 %. Ďalším predlžovaním doby temperovania neprejaví sa pozorovateľný vplyv na vzrast kryštálického podielu.

Naproti tomu temperovaním silonových vzoriek pri 180 °C na vzduchu rýchlosť premeny smekticko-hexagonálnej modifikácie na monoklinickú je pomalšia v porovnaní s temperovaním vo vode, avšak maximum kryštalinity získame až ca 61 %. Tak isto dokonalosť kryštálovej mriežky je vyššia, ako to vyplýva z väčšej ostrosti difrakčných kruhov alebo z ich pomeru intenzít černania (020) + (220) ku (200). Vysvetlenie treba hľadať v rozdielnej akumulácii energie pozdĺž lineárnych retazcových molekúl, ktorá je pri 180 °C omnoho vyššia a umožňuje väčšie rotačné a čiastočne translačné pohyby jednotlivých segmentov makromolekúl. Oboje má priaznivý vplyv na ich usporiadanie v dokonalejšiu trojrozmernú monoklinickú mriežku.

O vplyve dĺženia na kryštalinity nie sú ešte úplne jednotné názory. Napríklad W. Brenschede [29] na základe pokusov s polyuretánom popiera vplyv pretahovania na usporiadanie mriežky. Naproti tomu H. Böhringer [30] zistil pri dĺžení polyamide 6 zvýšenie hustoty, zatiaľ čo I. Sandeman a A. Keller [14] zistili dvojaký vplyv dĺženia na množstvo kryštalinity. Pri polyamide 6 kryštalita s dĺžením stúpa, kým pri polyamide 610 sa znižuje. Skutočnosť, že kryštalita podobných polyamidov je opačne ovplyvňovaná dĺžením, ukazuje názorne zložitosť orientačného procesu, ktorý za dnešných znalostí nemôže byť ešte jednoznačne vysvetlený.

Skúmali sme vplyv dĺženia na kryštalitu silonového hodvábu a vlasca za prítomnosti monoméru (10 %). Vlasce sme dĺžili podľa teleskopického efektu a hodváb na pomer 1 : 3,75. Pri porovnaní obidvoch výsledkov vysvitá,

же взрост крýсталиты је са 10 %. То знаменá, же ај дýженіе мýже до урýдїей мїеры овплывнїт докóналость успорїаданїа (звýшенїе крýсталїкєго подїєлу) і кєд омного в меншєй мїере нєж úправа темперованїм.

Сýхрн

В тєјто чástї прáце сме са заподїєвалї становенїм крýсталиты силонových матерїалов, кóрє сме úправовалї дýженїм а темперованїм на въздуху а во водє. Крýсталїту сме выхóднóчовалї рýнтгенových мєтóдами:

- a) модїфїкованóу Goppelovou мєтóдоу,
 - b) автоматїкóу комóркóу
- а становенїм шпєцїфїкýх вáх.

Зїстїло са, же темперованїє во водє алєбо на въздуху мá роздїєлны вплыв нїєлєн на рýхлость прємєны штрóктýрных модїфїкáцїй, алє ај на вýслєднý ступєнь крýсталиты.

Силонové матерїалы темперованє во водє прї 100 °C досїахлї максїмáлны ступєнь крýсталиты 53 %, нáпротї томý темперованїм прї 180 °C áж 61 %. Дýженїм силонových vláкєн взростá ступєнь крýсталиты са о 10 %.

Прє взáјомнє поровнанїє вýслєдков зїсканýх обїдвóма мєтóдами по-úжїлї сме помєрнє хóднóты, кóрє вztахујємє на урýдїú взорку зволєнú за зáклáд.

ЗАМЕТКА К ИССЛЕДОВАНИЮ НЕКОТОРЫХ ТЕКСТУРНЫХ И СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ СИЛОНОВЫХ ВОЛОКОН (IV)

В. ГУРТ, М. ЯМБРИХ, М. ЯВОРЕК

Исследовательский институт химических волокон в Свите

Выводы

В этой части работы говорится об определении кристалличности силоновых материалов, которые мы приготовили вытяжкой и темперированием на воздухе и в воде. Кристалличность мы оценивали рентгеновскими методами:

- a) модифицированным методом Гоппеля,
 - б) автоматической камерой
- и определением удельных весов.

Было обнаружено, что темперирование в воде или же на воздухе имеет различное влияние не только на скорость изменений структурных модификаций, но и на результаты степени кристалличности.

Силоновые материалы, темперированные в воде при 100 °C достигли максимальной степени кристалличности 53 %, тогда как темперированием при 180 °C было получено 61 %. Вытяжкой силоновых волокон возрастает степень кристалличности приблизительно на 10 %.

К взаимному сравнению результатов, полученных обоими методами, мы применили относительные значения по отношению к определенному образцу, взятому за основание.

Поступило в редакцию 15. 8. 1958 г.

BEITRAG ZUR UNTERSUCHUNG EINIGER TEXTUR- UND STRUKTURÄNDERUNGEN VON SILONFASERN (IV)

V. HURT, M. JAMBRICH, M. JAVOREK

Forschungsinstitut für Chemiefasern in Svit

Zusammenfassung

In diesem Teile ihrer Arbeit behandeln die Autoren die Bestimmung der Kristallinität von Silonmaterialien, welche durch Streckung und Temperierung an der Luft und im Wasser behandelt wurden. Die Kristallinität wurde mit Hilfe von Röntgenmethoden ausgewertet, u. zw.:

- a) durch die modifizierte Goppel-Methode,
- b) durch die automatische Kammer und durch die Bestimmung der spezifischen Gewichte.

Es wurde festgestellt, dass die Temperierung im Wasser oder an der Luft einen unterschiedlichen Einfluss nicht nur auf die Geschwindigkeit der Veränderungen der Strukturmodifikationen ausübt, sondern auch auf den resultierenden Kristallinitätsgrad.

Silonmaterialien, die im Wasser bei 100 °C temperiert wurden, erreichten den maximalen Kristallinitätsgrad 53 %, demgegenüber erhielt man durch Temperierung bei 180 °C bis zu 61 %. Durch Streckung von Silonfasern wuchs der Kristallinitätsgrad um ca. 10 % an.

Zum gegenseitigen Vergleich der durch diese beiden Methoden erhaltenen Ergebnisse benützten die Autoren Verhältnisswerte, welche zu einem bestimmten Muster, das als Grundlage gewählt wurde, bezogen wurden.

In die Redaktion eingelangt den 15. 8. 1958

LITERATÚRA

1. Jambrich M., Hurt V., Chem. zvesti 12, 401 (1958). — 2. Hurt V., Jambrich M., Chem. zvesti 12, 496 (1958). — 3. Hermans P. H., *Physics and Chemistry of Cellulose Fibres*, New York, Amsterdam 1949. — 4. Field J. E., J. Appl. Phys. 12, 23 (1941). — 5. Hermans P. H., Weidinger A., J. Appl. Phys. 19, 491 (1948). — 6. Hermans P. H., Weidinger A., Kolloid-Z. 175, 103 (1949). — 7. Hermans P. H., Weidinger A., Bull. soc. chim. Belges 57, 123 (1948). — 8. Richards R. B., J. Appl. Chem. 1, 370 (1951). — 9. Morhel W. E., Hall M. B., J. Am. Chem. Soc. 71, 4082 (1949). — 10. Cobbs W. H., Burton R. L., J. Polymer Sci. 10, 275 (1953). — 11. Nichols J. B., J. Appl. Phys. 25, 840 (1954). — 12. Keller A., Sandeman I., J. Polymer Sci. 13, 511 (1954). — 13. Zhurkov S. N., Lovon B. Y., Dokl. Akad. nauk SSSR, 67, 89 (1949). — 14. Sandeman I., Keller A., J. Polymer Sci. 19, 401 (1956). — 15. Wilson G. W., Parker G. E., J. Polymer Sci. 10, 503 (1953). — 16. Michajlov I. V., Fajenberg E. Z., Kolloid. ž. 18, 3, 315 (1956). — 17. Dóle M., Hettinger W. R., Larson N. R., Wethington J. A., J. Chem. Phys. 20, 781 (1952). — 18. Wilhoit R. C., Dóle M., J. Phys. Chem. 57, 14 (1953). — 19. Calvet E., Hermans P. H., J. Polymer Sci. 6, 33 (1951). — 20. Parks G. S., Mosley J. R., J. Chem. Phys. 17, 691 (1949). — 21. Goppel J. M., Appl. Sci. Res. (A) 1, 18 (1947). — 22. Kochanovská A., Papír a celuloza, č. 4, 84 (1954). — 23. Kozler M., Závěrečná zpráva VÚCHV, Svit

1957. — 24. *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen*, Berlin 1935. — 25. Okada A., Fuchino K., *Chem. High Polymers (Japan)* 7, 122 (1950). — 26. Holmes D. R., Bunn C. W., Smith I., *J. Polymer Sci.* 17, 159 (1955). — 27. Fujino K., Kawai H., Horino T., Miyamoto K., *Text. Res. J.* 26, 852 (1956). — 28. Hunter E., Oakes W. G., *Trans. Faraday Soc.* 41, 49 (1945). — 29. Brenschede W., *Z. Elektrochem.* 54, 191 (1950). — 30. Böhringer H., *Faserforsch. Textiltechn.* 3, 381 (1952).

Do redakcie došlo 15. 8. 1958

Adresa autorov:

Inž. Vratislav Hurt, inž. Martin Jambrich, inž. Miroslav Javorek, Svit, okres Poprad, Výskumný ústav chemických vlákien.