

NIEKTORÉ ZLEPŠENIA PRI STANOVENÍ POLYMOLEKULARITY CELULÓZY NITRÁTOVOU METÓDOU

VLADIMÍR MAŠURA

Oddelenie dreva, celulózy a chemických vlákien Chemického ústavu Slovenskej akadémie
vied v Bratislave

Najvýhodnejšou metódou pre stanovenie polymolekularity, ktorá sa v súčasnej dobe používa na celom svete, je nitrátová metóda, vypracovaná na podklade prác W. J. Alexandra a R. L. Mitchella [1]. Princípom tejto metódy je esterifikáciou previesť celulózu na nitroester s čo možno najvyšším obsahom dusíka, t. j. previesť ju na trinitrát, tento rozpustiť a desolvatačným činidlom vyvrážať jednotlivé frakcie, ktorých polymerizačný stupeň (v ďalšom PS) sa stanoví viskozimetricky. Aby sa dosiahli presné a reprodukovateľné výsledky, dôležité je dodržať určité experimentálne podmienky, ktoré uvedieme nižšie.

Od tých čias, ako Alexander a Mitchell uverejnili svoju metódu, mnohí autori sa zaoberali jej zdokonalením. V ďalšom chceme uviesť niektoré naše zlepšenia, ako aj zlepšenia, ktoré do tejto metódy priniesli iní výskumníci a ktoré u nás ostali ešte nepovšimnuté.

Experimentálna časť

Stanovenie polymolekularity celulózy je citlivá analytická metóda, ktorej presnosť závisí od dodržiavania niektorých na prvý pohľad maličkostí, ktoré v ďalšom však môžu v značnej miere ovplyvniť celkový výsledok. Preto je potrebné dodržať nasledujúce spôsoby.

Príprava vzorky

Celulóza, resp. regenerovaná alkalixelulóza sa rozvlákni vo vode a zhrákuje na veľmi tenký hárok. Pri sušení celulózy z vodného prostredia sa vytvorí pevne spltená vláknitá štruktúra, ktorej reakčná schopnosť je znížená v dôsledku väzieb vytvorených medzi vláknami, ako aj vo vnútri vlákna. Aby takáto väzba nevznikla, navrhujeme z mokrého hárku odstrániť vodu organickým rozpúšťadlom, najvhodnejšie metanolom, ktorý má najlepšiu schopnosť zväčšovať vnútorný povrch celulózy [2]. Voda sa odstráni na site hárkovača tak, že sa odsala vákuovou hadičkou, hárok sa opatrne polial metanolom a znova sa odsal. Toto sa opakovalo aspoň trikrát. Po odsatí metanolu sa vzorka sušila vo vákuu pri 50 °C. Odstránením vody metanolom sa dosiahne dokonalá difúzia nitračnej zmesi do vnútra vlákien a prereagovanie ich celej hmoty. Takto pripravená celulóza musí byť dokonale vysušená a nitruje sa buď tak, že sa natrhá na malé kúsky o veľkosti ca 1 cm² a nitruje sa v Erlenmeyerovej banke so zábrusom, alebo sa nastrihá na kusy kruhového tvaru o priemere 40 mm, ktoré sa vhadia do nitračnej zmesi v odvažovačke so zábrusom o väčšom priemere.

Príprava 90 %-nej HNO₃

90 %-nú HNO₃ pripravíme zriedením 100 %-nej HNO₃, ktorú zasa pripravujeme destiláciou rovnakých objemov konc. HNO₃ a konc. H₂SO₄. Pretože však zriedovacia reakcia je prudko exotermická, pričom vzniká veľké množstvo kyslíčnikov dusíka, ktoré by v nitračnej zmesi spôsobovali degradáciu celulózy, 100 % kyselina dusičná sa zrieduje

takto: 100 % kyselinu dusičnú ochladíme v ladničke pod 0 °C a namiesto zriedovacej vody pridáme vypočítané množstvo ľadu. Za dokonalého miešania a chladenia necháme ľad roztopiť. Napriek tomuto opatreniu je potrebné pripravenú 90 % kyselinu dusičnú zbaviť červenohnedých kysličníkov dusíka. Za tým účelom prebublávame cez mierne zahriatu 90 % kyselinu dusičnú (okolo 50 °C) dusík do tých čias (5—6 hodín), kým z nej vypudíme všetky kysličníky dusíka. Poznáme to podľa toho, že kyselina sa takmer úplne odfarbí do svetložltého sfarbenia a z nádoby neodchádzajú hnedočervené kysličníky dusíka.

Príprava nitračnej zmesi

Na prípravu nitračnej zmesi podľa Alexandra a Mitchella, obsahujúcej HNO_3 , H_2PO_4 a P_2O_5 v pomere 64 : 26 : 10, je potrebné pridať na 1000 g 90 % HNO_3 404 g P_2O_5 . Keďže dehydratácia 90 %-nej kyseliny dusičnej kysličníkom fosforečným je takisto exotermickou reakciou a jej silným zahrievaním sa tvoria kysličníky dusíka, pridávame P_2O_5 za súčasného chladenia banky chladiacou zmesou (ľad + NaCl) veľmi pomaly, aby teplota neprekročila 10 °C. Po rozpustení P_2O_5 sa nitračná zmes prefiltruje cez nuču a odloží sa na tmavé chladné miesto vo fľaši z hnedého skla.

Nitrácia

S takto pripravenou nitračnou zmesou sme nitrovali pol hodiny pri 20 °C po pridaní ca 60 ml nitračnej zmesi na 0,5 g celulózy. Skúmali sme aj vplyv teploty pri nitrácii, a to 20 °C a 0 °C. V porovnaní s Alexandrom a Mitchellom nedospeli sme však k jednoznačným výsledkom o vplyve teploty na prípadné odbúranie.

V ďalšom je dôležité nitrovanú celulózu po uplynutí nitračnej doby rýchlo zbaviť nadbytku nitračnej zmesi. Osvedčila sa nám táto metóda: Nitrocelulózu zbavíme nadbytku nitračnej zmesi rýchlym odsatím na nuču a nasledujúcim premytím destilovanou vodou schladenou kúskami ľadu až do úplného odstránenia nitračnej zmesi. Výhodnejšie je použiť 50 % kyselinu octovú ochladenú na -20 °C. Nitrocelulózu potom vhodíme do vopred pripravenej schladenej destilovanej vody (asi 3 l) a po premiešaní neutralizujeme. Ako neutralizačný roztok používame uhličitan amónny. Po zneutralizovaní necháme vodnú suspenziu nitrocelulózy 10—15 minút stáť, načo ju prefiltrujeme cez nuču a po dokonalom premytí destilovanou vodou stabilizujeme.

Stabilizácia

Nitrocelulózu odporúčame stabilizovať tak, že ju v dostatočnom objeme destilovanej vody trikrát zahrejeme do bodu varu. Medzi každým zahrievaním vzorku odfiltrujeme a premyjeme destilovanou vodou. Pri treťom opakovaní nitrocelulózu povaríme 10 minút. Tento spôsob stabilizácie má tú výhodu, že prípadne uvoľnená kyselina nespôsobí degradáciu nitrocelulózy. Voda sa z nitrocelulózy odstraňuje metanolom a nitrocelulóza sa suší za vákuu pri 50 °C nad P_2O_5 .

Rozpúšťanie

Nitrocelulóza sa rozpúšťa priamo v centrifugačných kvetách za miešania v acetóne tak, že sa získa 0,3—0,4 % roztok. V prípade, že sa nitrocelulóza v acetóne zle rozpúšťa, rozpúšťame ju v zmesi acetón—voda (91 : 9).

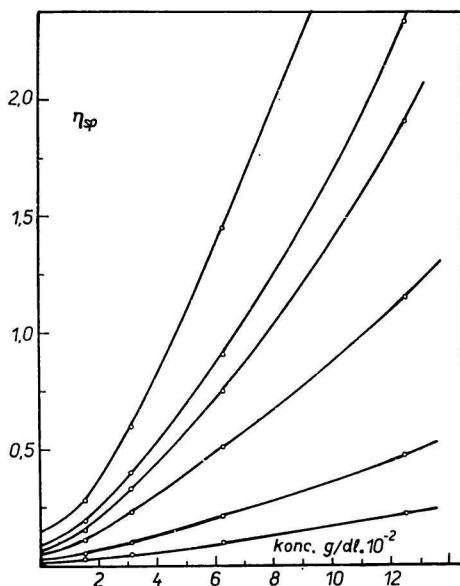
Zrážanie

Dôležitým faktorom pri zrážaní je pomalé a opatrné pridávanie desolvatačného činidla — zriedeného acetónu — kapilárou ponorenou do zrážaného roztoku. V prípade

rýchleho pridávania desolvatačného činidla strhnú sa aj polyméry s nižším polymerizačným stupňom a priebeh polydisperznej krivky sa úplne skreslí a nezodpovedá skutočnosti. Na začiatku zrážania, keď sa vylučujú frakcie vysokých polymérov, je výhodné použiť ako desolvatačné činidlo acetón zriedený vodou v pomere 3 : 1, v prospech acetónu. Frakcie stredných polymérov je vhodné vyzrážať zriedeným acetónom v pomere 1 : 1, frakcie krátkych polymérov destilovanou vodou a posledné dve frakcie odparením acetónu studeným vzduchom, a to odparením jednej tretiny roztoku ako predposlednej frakcie a zvyšku ako poslednej frakcie. Rozfrakciovanie treba urobiť aspoň na 10—11 frakcií, pričom jedna frakcia nemá mať viac ako 15 % z úhrnnej váhy frakcií. Vyzrážané frakcie sa po odcentrifugovaní sušia vo vákuu pri 50 °C nad P_2O_5 .

Meranie viskozity

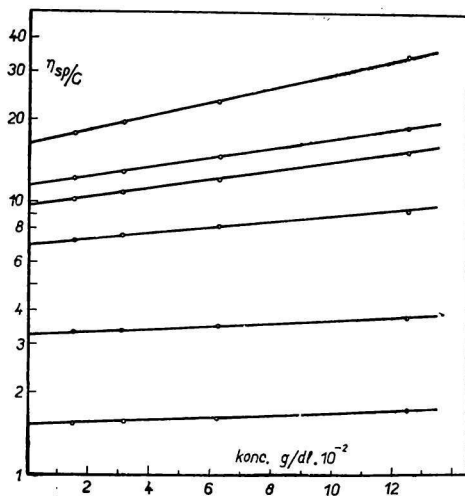
Viskozita závisí od koncentrácie celulózy v roztoku viac pri vysokých polyméroch než pri krátkych* (obr. 1).



Obr. 1. Závislosť špecifickej viskozity od koncentrácie nitrocelulózy v acetóne.

Pretože pri stanovení polymolekularity neznámych celulóz nevieme odhadnúť polymerizačný stupeň frakcie a podľa toho aj zvoliť si koncentráciu roztoku celulózy, je preto pri presných výskumných prácach potrebné na výpočet polymerizačného stupňa experimentálne zistiť hodnotu hraničnej viskozity $[\eta]$ pri rôznych koncentráciách. Experimentálna hodnota hraničnej viskozity sa dosiahne zakreslením hodnôt redukovanej viskozity (η_{sp}/c) proti koncentrácii na semilogaritmický papier (obr. 2). Hodnotu hraničnej visko-

* Medzinárodná komisia pre analýzu celulózy (ICCA) práve pre túto skutočnosť navrhuje pri stanovení viskozity celulózy znížiť koncentráciu na 0,5 % [3].



Obr. 2. Vzťah medzi redukovanou viskozitou a koncentráciou nitrocelulózy (g/dl) v roztoku.

zity možno vypočítať aj z merania viskozity pri jednej koncentrácii použitím niektorej z rovníc uvádzaných v [4—9]. Veľmi často sa používa rovnica A. F. Martina [5]:

$$\ln(\eta_{sp}/c) = \ln[\eta] + k[\eta]c,$$

ktorej platnosť sme preskúšali (obr. 2), alebo rovnica M. L. Hugginsa [6], G. V. Schulza a F. Blaschkeho [7]:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] \cdot (1 + k' \eta_{sp}),$$

kde $k = 0,19$,

$k' = 0,35$ pre acetón a octán etylnatý; podľa M. Marxovej [30] sa jej hodnota mení s molekulovou váhou,

$c =$ koncentrácia v g/100 ml.

Korekcia hraničnej viskozity na obsah dusíka

Hodnota hraničnej viskozity závisí nielen od koncentrácie, ale aj od iných faktorov, najmä od stupňa substitúcie a gradienta rýchlosti pri meraní. Korekciu na obsah dusíka v nitrocelulóze podľa Ch. Lindsleya a M. Franka [10] urobíme buď na hodnotu prislúchajúcu trisubstituentu, t. j. 14,15 % dusíka, alebo na obsah dusíka 13,6 % [11]. Hodnota konštanty vo vzťahu medzi PS a hraničnou viskozitou závisí od obsahu dusíka v nitrocelulóze. Nanitrovaním celulózy na vyšší obsah dusíka nezmení sa len jej molekulová váha, ale aj reologické vlastnosti molekúl v roztoku, ako napr. rozsah solvatácie, intermolekulové väzby a pod. Podľa [10] hraničná viskozita korigovaná na obsah dusíka sa vypočíta podľa rovnice

$$[\eta]_T = [\eta]_{zist.} \cdot R(x),$$

kde $R(x) = \text{antilog}[\log(1,833 - 0,0589 \cdot x) + 0,114(14,15 - x)]$,

$x =$ % dusíka v nitrocelulóze.

Ako vyplýva zo závislosti pre trinitrát, ak $x = 14,15$ % dusíka, $f(x) = 1$.

W. G. Harland [11] navrhuje tento výpočet polymerizačného stupňa z hraničnej viskozity korigovanej na obsah dusíka pre nitrocelulózu, ktorej obsah dusíka je väčší než 12 %:

v butylacetáte pri 25 °C:

$$[\eta]/R = 0,0141 \cdot \text{PS}^{0,999},$$

kde $R = 13,147 - 2,076 \cdot x + 0,08606 \cdot x^2$,

$x = \%$ dusíka v nitrocelulóze;

v acetóne pri 25 °C:

$$[\eta]/R = 0,0142 \cdot \text{PS}^{0,933}$$

Hraničná viskozita pri určitom gradiente rýchlosti

Vplyv gradienta rýchlosti (G) na hraničnú viskozitu môžeme eliminovať meraním viskozity pri rôznych hodnotách gradienta rýchlosti a extrapoláciou hraničnej viskozity na hodnotu $G = 0$. Hodnotu absolútnej, resp. relatívnej viskozity pre $G = 0$ možno takisto vypočítať meraním viskozity pri určitom gradiente rýchlosti z rovníc navrhovaných rozličnými autormi [12—16].

Napríklad T. G. Fox, J. C. Fox a P. J. Flory [12] uvádzajú tento vzťah medzi η_{sp} a gradientom rýchlosti:

$$\ln \eta_{sp} = \ln \eta_{sp_0} - \varphi G,$$

kde $\varphi = k [\eta]^2/M$.

G. de Wind a J. J. Hermans [13]:

$$[\eta] = [\eta]_0 (1 - a_1 G - a_2 G^2 \dots)$$

S. Newman, L. Loeb, C. M. Conrad [14]:

$$\log \eta_{sp} = \log \eta_{sp_0} - \beta \log G$$

T. E. Timell [15]:

$$\log \eta_{500} = \log [\eta] + (\log G - 2,7) \beta,$$

kde $\beta = 0,0063 [\eta]_{500} - 0,170$.

E. H. Immergut, J. Schurz, H. Mark [16]:

$$[\eta] = [\eta]_0 (1 - k_1 [\eta]_0 \cdot G)$$

V týchto rovniciach značí:

G = gradient rýchlosti (rýchlosť v strihu),

M = molekulová váha,

a, β, k = konštanty,

index₀ = špecifická, resp. hraničná viskozita pri $G = 0$,

index₅₀₀ = špecifická, resp. hraničná viskozita pri $G = 500$.

S rastom molekulovej váhy závislosť viskozity od gradienta rýchlosti stúpa. Niektorí autori navrhujú merať viskozitu pri určitom gradiente rýchlosti. Napríklad T. E. Timell [15] uvádza hodnotu $G = 500 \text{ s}^{-1}$, K. Wilsonová [18] $G = 200 \text{ s}^{-1}$.

V takom prípade je potrebné stanoviť viskozitu špeciálne upraveným viskozimetrom, pomocou ktorého z hodnôt viskozity pri dvoch gradientoch rýchlosti ležiacich v okolí napr. $G = 500 \text{ s}^{-1}$ možno interpoláciou zistiť viskozitu zodpovedajúcu presne hodnote $G = 500 \text{ s}^{-1}$. Hodnotu viskozity pri danom gradiente viskozity možno získať prepočíta-

Tabuľka 1

Druh celulózy	Literatúra	Použitú rozpúšťadlu	Obsah dusíka v %	Teplota pri meraní viskozity v °C	Gradient rýchlosti G_{\max} v s ⁻¹
všeobecne	[29]	acetón	13,9	25	—
všeobecne	[29]	etylacetát	13,9	25	—
všeobecne	[29]	etyllaktát	13,9	25	—
všeobecne	[17]	etyllaktát	13,6	25	500
všeobecne	[17]	acetón	13,6	25	500
hydrolytický odbúraná bavlna	[22]	acetón	13,4	20	—
hydrolytický odbúraná bavlna	[22]	acetón	13,4	20	—
hydrolytický odbúraná celulóza z dreva	[22]	acetón	13,4	20	—
hydrolyzovaná bavlna	[23]	acetón		20	—
hydrolyzovaná celulóza z dreva	[23]	acetón		20	—
hydrolyzovaná bavlna	[24]	acetón	13,12	20	—
hydrolyzovaná bavlna	[24]	acetón	13,12	20	—
oxidačne odbúraná bavlna	[24]	acetón	13,12	20	—
oxidačne odbúraná bavlna	[24]	acetón	13,12	20	—
hydrolytický odbúraná bavlna	[25]	acetón			
hydrolytický odbúraná bavlna	[26]	acetón	13,1	20	—
hydrolytický odbúraná celulóza z dreva	[26]	acetón	13,1		
rôzne druhy celulózy	[27]	acetón	11,94—13,98	20	—
všeobecne	[20]	acetón	13,74—13,98	25	—
všeobecne	[20]	acetón	13,74—13,98	25	—
všeobecne	[31]	acetón		20	0
všeobecne	[32]	acetón	—	20	0
všeobecne	[14]	etylacetát	13,34—13,61	25	500
bavlna s vysokým PS	[14]	etylacetát	13,34—13,61	25	500
všeobecne	[34]	acetón		20	—
všeobecne	[35]	acetón		20	0
všeobecne	[36]	butylacetát		30	0
všeobecne	[11]	butylacetát		25	—
všeobecne	[11]	acetón		25	

Pokračovanie tab. 1

Hodnoty prepočítané na obsah dusíka 14,15 %		Poznámka
$k_m \cdot 10^{-3}$	K	
10,6	94	konštanty k_m a K odpovedajú obsahu dusíka 13,9 %, resp. 13,6 %
13,3	75	
11,7	85	
12,5	80	
11,9	84	pri obsahu dusíka 13,6 % $K = 100$
12,2	82	frakciovaná
21,6	46	nefrakciovaná
26,8	37	nefrakciovaná
12,2	82	frakciovaná pre PS menší než 600
15,5	65	frakciovaná
17,9	56	nefrakciovaná $k_m = 12,8 \cdot 10^{-3}$ pri $N = 13,1$ %
11,5	87	frakciovaná $k_m = 8,2 \cdot 10^{-3}$ pri $N = 13,12$ %
14,3	70	frakciovaná $k_m = 10,2 \cdot 10^{-3}$ pri $N = 13,12$ %
23,0	44	nefrakciovaná $k_m = 16,4 \cdot 10^{-3}$ pri $N = 13,12$ %
13,2	76	frakciovaná
13,4	75	nefrakciovaná
16,2	62	nefrakciovaná
11,4	88	nefrakciovaná
11,4	88	do PS = 600; PS stanovený osmoticky
9,1	110	pre PS = 600—3000; PS stanovený osmoticky
8,2	122	$[\eta] = 2,8 \cdot 10^{-5} \cdot M$; molekulová váha stanovená sedimentáciou a difúziou
5,1	196	$[\eta] = 1,7 \cdot 10^{-5} \cdot M^{1,0}$; molekulová váha stanovená rozptylom svetla
12,5	80	
13,7	73	$[\eta] = 4,82 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,99}$; molekulová váha stanovená osmoticky, sedimentáciou a difúziou
15,0	67	$[\eta] = 15,0 \cdot 10^{-3} \cdot PS^{0,9}$; molekulová váha stanovená ultracentrifúgou
7,5	133	$[\eta] = 2,5 \cdot 10^{-5} \cdot M^{1,01}$; molekulová váha stanovená osmoticky, rozptylom svetla a ultracentrifúgou
27,8	36	$[\eta] = 0,278 \cdot PS^{0,572}$; polymerizačný stupeň stanovený rozptylom svetla
14,1	71	$[\eta]/R = 0,0141 \cdot PS^{0,999}$
14,2	70	$[\eta]/R = 14,2 \cdot 10^{-3} \cdot PS^{0,938}$ $R =$ korekcia na obsah dusíka v nitrocelulóze

ním faktorom vyjadrujúcim vzťah medzi viskozitou a gradientom rýchlosti. Tento vzťah sa pre daný systém polymér—rozpušťaadlo vopred zistí viskozimetrom určeným na sledovanie viskozity pri rôznych gradientoch rýchlosti.

Je samozrejmé, že namerané hodnoty výtokového času dané koncentráciou a polymerizačným stupňom nitrocelulózy musia byť korigované na stratu spôsobenú kinetickou energiou Hagenbach—Couetteho rovnicou [19], pretože Hegen—Poiseuilleho rovnica platí len v tom prípade, ak rýchlosť toku kvapaliny kapilárou je malá.

Výpočet polymerizačného stupňa z hraničnej viskozity

Vzťah medzi polymerizačným stupňom, resp. molekulovou váhou a hraničnou viskozitou je vyjadrený Staudingerovým zákonom:

$$[\eta] = k_m \cdot PS, \quad \text{resp.} \quad PS = K [\eta],$$

kde $K = 1/k_m$. Konštanta k_m , resp. K podľa rozličných autorov závisí od použitého rozpušťaadla, od teploty a gradienta rýchlosti, pri ktorých sa merala viskozita, ďalej od obsahu dusíka v nitrocelulóze atď. Hodnoty konštánt k_m a K sú zhrnuté v tab. 1.

Z tab. 1 a 2 vidieť, že vzťah medzi molekulovou váhou, resp. polymerizačným stupňom závisí predovšetkým od toho, akým spôsobom sa určoval polymerizačný stupeň, resp. molekulová váha. Presne vyjadrené, či vzťah vyjadruje pomer hraničnej viskozity k číselnému alebo váhovému polymerizačnému stupňu, resp. k molekulovej váhe. Z toho vyplýva:

$$Pw \simeq 2 Pn,$$

kde $Pw = PS$ váhový,

$Pn = PS$ číselný.

Tabuľka 2

Druh celulózy	Literatúra	Použitie rozpúšťaadlo	t °C	Gradient rýchlosti G_{\max} v s^{-1}	$k_m \cdot 10^{-3}$	K	Poznámka
všeobecne	[20]	CED	25	—	8,07	124	do PS = 300; polymerizačný stupeň stanovený osmoticky
všeobecne	[20]	CED	25	—	6,4	156	pre PS = 300—3000
všeobecne	[14]	CED	25	500	5,9	170	nefrakciovaná
všeobecne	[14]	Schweizero-vo činidlo	25	500	4,35	230	nefrakciovaná
všeobecne	[28]	Schweizero-vo činidlo	20	—	3,85	260	nefrakciovaná
všeobecne	[30]	CED	20	—	0,98	—	v rovnici $[\eta] = 0,98 \cdot 10^{-3} \cdot PS^{0,9}$
všeobecne	[33]	CED	20	—	9,0	111	v rovnici $[\eta] = 3,0 \cdot 10^{-5} \cdot M^{1,0}$

CED = kuprietyléndiamín

Dôležitá je aj podmienka, aby experimentálne zistená hraničná viskozita sa merala pri takom istom gradiente rýchlosti, pri akom je vyjadrený vzťah medzi hraničnou viskozitou a polymerizačným stupňom.

V našich pokusoch, pri ktorých určujeme v prevažnej miere polymolekularitu mercero-vanej celulózy, používame konštantu $K = 100$.

Súhrn

V práci sa hovorí o niektorých zlepšeniach pri stanovení polymolekularity nitrátovou metódou. Zhrnuté sú konštanty uvádzané rozličnými autormi, ktoré vyjadrujú vzťah medzi hraničnou viskozitou a polymerizačným stupňom, resp. molekulovou váhou celulózy.

НЕКОТОРЫЕ УЛУЧШЕНИЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРИТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НИТРАТОВЫМ МЕТОДОМ

ВЛАДИМИР МАШУРА

Отдел дерева, целлюлозы и химических волокон Химического института
Словацкой академии наук в Братиславе

Выводы

В работе в сокращенной форме говорится о некоторых улучшениях при определении полимолекулярности нитратовым методом. Собраны константы, приводимые разными авторами, которые выражают зависимость между граничной вязкостью и степенью полимеризации или же молекулярным весом целлюлозы.

Иоступило в редакцию 18. 6. 1959 г.

EINIGE VERBESSERUNGEN BEI DER BESTIMMUNG DER POLYMOLEKULARITÄT DER CELLULOSE MITTELS DER NITRAT-METHODE

VLADIMÍR MAŠURA

Abteilung für Holz, Cellulose und chemische Fasern des Chemischen Instituts an der
Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Diese Abhandlung befasst sich in gekürzter Form mit einigen Verbesserungen bei der Bestimmung der Polymolekularität mittels der Nitrat-Methode. Es werden die von verschiedenen Autoren angeführten Konstanten zusammengefasst, welche die Beziehung zwischen der Grenzviskosität und dem Polymerisationsgrad bzw. dem Molekulargewicht der Cellulose ausdrücken.

In die Redaktion eingelangt den 18. 6. 1959

LITERATÚRA

1. Alexander W. J., Mitchell R. L., *Anal. Chem.* *21*, 1497 (1949). — 2. Thode E. F., Quide R. G., *Tappi* *42*, 35 (1959). — 3. Das Papier *12*, 639 (1958). — 4. Phillip-poff W., Hess K., *Z. physik. Chem. B* *31*, 237 (1936). — 5. Martin A. F., *Am. Chem. Soc. Meeting, Memphis, april 20—24 (1942)*. — 6. Huggins M. L., *J. Am. Chem. Soc.* *64*, 2716 (1942). — 7. Schulz G. V., Blaschke F., *J. prakt. Chem.* *153*, 130 (1941). — 8. Baker F., *J. Chem. Soc.* *103*, 1653 (1913). — 9. Bredèe L., de Booy J., *Kolloid-Z.* *79*, 31 (1937). — 10. Lindsley Ch. H., Frank M., *Ind. Eng. Chem.* *45*, 2491 (1953). — 11. Harland W. G., *J. Textile Inst.* *49*, T 478 (1958). — 12. Fox T. G., Jr., Fox J. C., Flory P. J., *J. Am. Chem. Soc.* *73*, 1901 (1951). — 13. de Wind G., Hermans J. J., *Rec. trav. chim.* *70*, 521 (1951). — 14. Newman S., Loeb L., Conrad C. M., *J. Polymer Sci.* *10*, 463 (1953). — 15. Timell T. E., *Svensk Papperstidn* *57*, 777 (1954). — 16. Immergut E. H., Schurz J., Mark H., *Monatsh.* *84*, 221 (1953). — 17. Timell T. E., *Svensk Papperstidn* *53*, 234 (1955). — 18. Wilson K., *Svensk Papperstidn* *54*, 195 (1951). — 19. Horák J., *Praktická fyzika*, Praha 1947, 342. — 20. Immergut E. H., Ranby B. C., Mark H. F., *Ind. Eng. Chem.* *45*, 2483 (1953). — 21. Mayerhoff G., *J. Polymer Sci.* *29*, 399 (1958). — 22. Blaker R. H., Badger R. H., Noyes R. M., *J. Phys. Chem.* *51*, 574 (1947). — 23. Münster A., *J. Polymer Sci.* *8*, 633 (1952). — 24. Husemann E., Schulz G. V., *Z. physik. Chem. B* *52*, 1 (1942). — 25. Jörgensen L., *Studies on the Partial Hydrolysis of Cellulose*, Oslo 1950, 54. — 26. Heuser E., Jörgensen L., *Tappi* *34*, 450 (1951). — 27. Jullander J., *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.* *21 A*, č. 8 (1945). — 28. Battista O. A., *Ind. Eng. Chem.* *16*, 351 (1944). — 29. Mitchell R. L., *Ind. Eng. Chem.* *45*, 2526 (1953). — 30. Marx M., *Makromol. Chem.* *16*, 157 (1955). — 31. Mayerhoff G., *Makromol. Chem.* *32*, 249 (1959). — 32. Holtzer A. M., Benoit H., Dotty P., *J. Phys. Chem.* *58*, 624 (1954). — 33. Daniel J. W., *Tappi* *42*, 534 (1959). — 34. Mayerhoff G., *Naturwiss.* *41*, 13 (1954). — 35. Hunt M. L., Newman S., Scheraga H. A., Flory P. J., *J. Phys. Chem.* *60*, 278 (1956). — 36. Timell T. E., *Svensk Papperstidn* *60*, 836 (1957).

Do redakcie došlo 18. 6. 1959

Adresa autora:

Inž. Vladimír Mašura, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.