

Röntgenografické štúdium nadmolekulevej štruktúry celulózy III

J. POLČIN, F. VALČEK

*Výskumný ústav papiera a celulózy,
Bratislava*

Z röntgenografických meraní vyplýva, že pôsobením kvapalného amoniaku na celulózu s typom kryštálovej mriežky I a II dochádza k transformácii na typ mriežky III. V celulózach typu I súčasne pozorovať nápadný pokles kryštalického podielu. Účinkom vody na celulózu III za tepla a čiastočne aj za obyčajnej teploty dochádza k rekryštalizácii a k transformácii na typ I, resp. IV. Pôsobením 10 %-ného roztoku líhu, ktorý celulózu I transformuje iba čiastočne, celulóza III sa mení prakticky úplne na celulózu II. Meranie bočného usporiadania (LOD) ďalej poukazuje na to, že pôsobením 18 %-ného líhu dochádza k tvorbe celulózy II, avšak s parametrami do určitej miery odlišnými, než je to pri celulóze II, získanej priamo z celulózy I. Tento typ celulózy označujeme ako celulóza II_a (I → III → II). Keďže v celulóze III dochádza k preskupeniu už pomerne miernymi zásahmi (voda), možno predpokladať, že tento typ mriežky predstavuje akýsi metastabilný útvar, energeticky menej vyvážený, než je celulóza I, resp. II.

Makromolekuly v natívnom vlákne celulózy sú zoskupené do viac-menej usporiadaných útvarov. Spôsob usporiadania týchto útvarov dáva celulózo-
vému vláknu dôležité fyzikálne a fyzikálnochemické vlastnosti. V oblastiach, kde je usporiadanie dôsledne paralelné, dochádza k difrakcii röntgenových lúčov analogicky so vzťahom Braggovcov, čo viedlo k predstave o akejsi kryštalickej stavbe týchto oblastí na rozdiel od oblastí neusporiadaných — amorfných [1]. Pri hodnotení nadmolekulevej stavby celulózo-
vých vlákien je dôležité kvantitatívne stanovenie kryštalického a amorfného podielu. Okrem toho je zaujímavé sledovať tzv. bočné usporiadanie kryštalických oblastí (LOD), ktoré podáva bližšie informácie o paratropných rovinách kryštálovej mriežky a s tým súvisiacej stavbe tzv. elementárnych buniek, tvoriacich základné jednotky kryštálov. Ako je známe, všetky natívne celulózy majú rovnaký typ mriežky, ktorý označujeme ako celulóza I (obr. 1A). Pôsobením líhu o koncentrácii 15—18 % dochádza k premene mriežky na modifikáciu tzv. celulózy II (obr. 1B) za súčasného poklesu obsahu kryštalického podielu [1]. Účinkom bezvodého metylamínu alebo etylamínu [2—7], prípadne kvapalného amoniaku ([2, 8, 9] a i.) dochádza takisto k poklesu kryštalického podielu a k zmene mriežky na modifikáciu celulózy III (obr. 1C). Okrem týchto poznáme ešte ďalšie typy mriežok, ako je celulóza IV, vznikajúca zahrievaním celulózy v bezkyslíkatom prostredí [10, 11], alebo celulóza x, ktorá sa tvorí pri spracovaní celulózy s vysokokoncentrovanou kyselinou soľnou a kyselinou fosforečnou [12]. V našom prípade sme pomocou difrakcie röntgenových lúčov študovali zmeny kryštalického podielu a čiastočne aj bočného usporiadania (LOD)

pri prechode celulózy I na III, resp. celulózy II na III pôsobením bezvodého amoniaku a ďalej zmeny vyvolané účinkom líhu a vody na celulózu III.

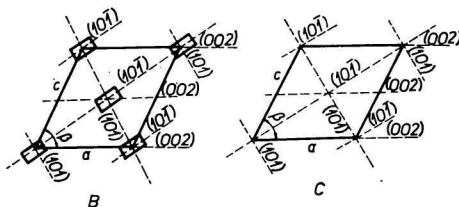
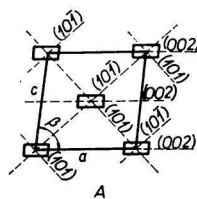
Obr. 1. Elementárna bunka základného kryštáliku a najdôležitejšie paratropné roviny celulózy I, II a III.

Nákresy predstavujú rez elementárnej bunky kryštáliku celulózy, kolmý na os b , totožnú s osou vlákna.

A. celulóza I; $a = 8,2 \text{ \AA}$, $b = 10,3 \text{ \AA}$,
 $c = 7,9 \text{ \AA}$, $\beta = 84^\circ$.

B. celulóza II; $a = 8,0 \text{ \AA}$, $b = 10,3 \text{ \AA}$,
 $c = 9,1 \text{ \AA}$, $\beta = 62^\circ$.

C. celulóza III; $a = 8,6 \text{ \AA}$, $b = 10,3 \text{ \AA}$,
 $c = 8,6 \text{ \AA}$, $\beta = 60^\circ$.



Experimentálna časť

Vzorky a ich úprava

Pre štúdium sme použili bavlnu bielenú chlórnanom sodným v mierne alkalickom prostredí a ďalej bielenú a zušľachtenú smrekovú sulfitovú celulózu, resp. smrekovú sulfátovú celulózu s predhydrolyzou. Drevné celulózy, ktoré sa nachádzali v komerčných hárkoch, pred spracovaním sa prehárkovali z destilovanej vody na volumínózne koláče. Prevod na celulózu II sa uskutočnil rozvláknením vzoriek v 18 %-nom roztoku NaOH a 20 minútovým státím pri 20 °C. Po uplynutí stanoveného času sa suspenzia vlákien odfiltrovala a zvyšok líhu sa odstránil postupným vytláčaním metanolom, benzénom a etyléterom [13]. Prevod na celulózu III sa vykonal jednodinovým suspendovaním defibrováných vzoriek v kvapalnom amoniaku (−33,4 °C), umiestnenom v Dewarovej nádobe. Spracované vzorky sa uchovávali v exsikátore nad kyslíčnikom fosforečným.

Označovanie vzoriek

Pôvodné vzorky sú označené ako celulóza I. Vzorky celulózy I po spracovaní 18 % líhom sa označujú ako celulóza II (I → II) a po spracovaní amoniakom ako celulóza III (I → III). Vzorky celulózy II (I → II) po spracovaní amoniakom sa označujú ako celulóza III (I → II → III) a naopak, celulózy III (I → III) spracované 18 % líhom sa označujú ako celulóza IIIa (I → III → II).

Röntgenografické vyhodnocovanie vzoriek

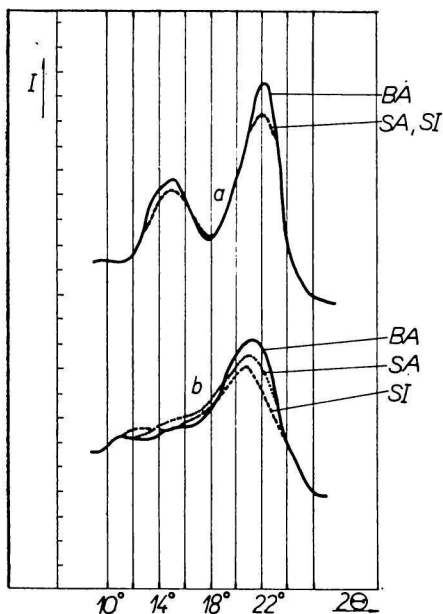
Vzorky na meranie sa 60 sekúnd tabletovali v hydraulickom lise konštantným tlakom 2300 kp/cm² na tvar plochého kotúča o hrúbke ca 0,8 mm. Na vlastné stanovenie sa

použil röntgenový prístroj TMR-M-60. Každá vzorka sa v zmysle predchádzajúceho štatistického overovania metódy [14] snímala najmenej šesťkrát. Pracovalo sa pri napätí 50 kV a prúdovej intenzite 11 mA žiarením medi filtrovaným nikľovou fóliou. Vzorka sa upevnila v držiaku vlastnej konštrukcie, ktorý udržiaval vzorku v trvalom kývavom pohybe, čím sa znižovala nepresnosť merania v dôsledku náhodnej nehomogenosti tabliet [14]. Po difrakcii na vzorke sa röntgenové žiarenie zachycovalo na film v Goppelovej komôrke [15] vo vlastnej konštrukčnej úprave [14], pričom sa na röntgenogram zachycovalo uhlové rozmedzie $2\theta_{\min} \leftrightarrow 2\theta_{\max} = 7^\circ \leftrightarrow 40^\circ$, zahrnujúce všetky základné charakteristické reflexie celulózy. Ako porovnávací etalón sa použilo striebro. Röntgenogramy sa vyhodnocovali na automatickom registračnom mikrofotometri Khol F-3. Pri numerickom vyhodnocovaní sa vychádzalo z prác P. H. Hermansa a A. Weidingera [16], prepracovaných pre celulózu A. Kochanovskou [17], ako aj z prác L. Segala [18], resp. O. Ant-Wuorinena a A. Visapääa [20, 21]. Za mieru kryštalického podielu sa brala úhrnná plocha maxim 101, 10 $\bar{1}$ a 002 a za mieru amorfného podielu stredná hodnota maximálnych intenzít difúzneho haló (výšok) pri difrakčných uhloch $2\theta = 15, 20$ a 25° , vymedzených dotyčnicou vedenou úpäťm maxim, zodpovedajúcich kryštalickému podielu, korigovaná na spojité žiarenie [14]. Podiel miery kryštalického podielu a miery amorfného podielu, nazývaný koeficientom röntgenovej kryštalinity, považuje sa za pomer kryštalickej a amorfnej zložky celulózy. Podiel koeficienta röntgenovej kryštalinity sledovanej vzorky ku koeficientu röntgenovej kryštalinity štandardu celulózy I sme označili ako relatívna kryštalinita celulózy. Ďalej sa vypočítal percentuálny absolútny a relatívny (opäť ako pomer k východiskovým celulózám I) obsah kryštalického podielu [14].

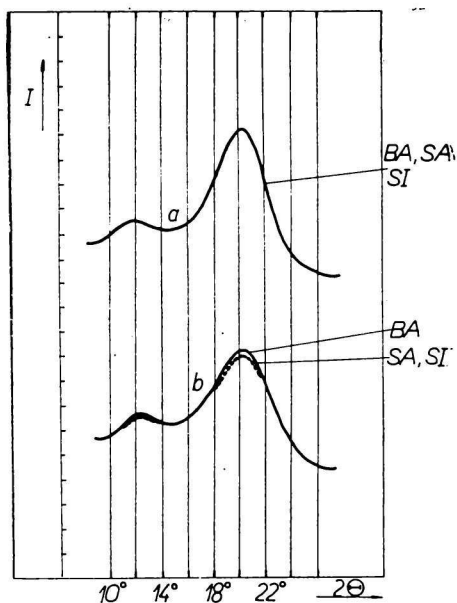
Súčasne sa vyhodnocovalo bočné usporiadanie (LOD) vo forme pomeru intenzít dvoch základných difrakčných maxim, ako aj určením polohy difrakčných uhlov 2θ týchto maxim [1, 19, 14].

Výsledky a diskusia

Záznam röntgenových difraktogramov celulózy I a celulózy III (I \rightarrow III) jednotlivých vzoriek je na obr. 2, číselné výsledky sú uvedené v tab. 1. Z uvedeného vidieť predovšetkým nápadný pokles kryštalického podielu celulózy III v porovnaní s celulózami I (pri všetkých vzorkách v priemere asi o 15 %). Zmeny v štruktúre mriežky elementárnych buniek, vyplývajúce z obr. 2, prejavujú sa na difraktogramoch posunom maxim difrakčných kriviek. Kým pri celulóze I (obdobne ako pri celulóze IV) prvé maximum, ležiace pri difrakčnom uhle 2θ o teoretickej hodnote $15^\circ 24'$, zahrnuje za našich podmienok merania paratropné reflexie $101 + 10\bar{1}$, druhé maximum ležiace pri uhle 2θ o teoretickej hodnote $22^\circ 36'$ predstavuje reflexie 002. Pri prechode mriežky typu I na typ III dôjde k posunu reflexie $10\bar{1}$ doprava a k splynutiu s 002. Poloha prvého maxima pri tomto type mriežky leží podľa našich meraní pri uhle $2\theta \doteq 12^\circ$, kým poloha druhého maxima pri uhle $2\theta \doteq 21^\circ$. Z priebehu difrakčných kriviek (obr. 2) ďalej vyplýva, že bavlna a smreková sulfátová celulóza obsahujú popri celulóze III aj menšie množstvo celulózy I.



Obr. 2. Schéma röntgenových difraktogramov bavlny (BA), smrekovej sulfátovej (SA) a sulfitovej (SI) celulózy. a) celulóza I; b) celulóza III (I → III); I = jednotky difraktovanej röntgenovej intenzity (relatívne hodnoty).



Obr. 3. Schéma röntgenových difraktogramov bavlny (BA), smrekovej sulfátovej (SA) a sulfitovej (SI) celulózy. a) celulóza II (I → II); b) celulóza III (I → II → III); I = jednotky difraktovanej röntgenovej intenzity (relatívne hodnoty).

Pri prechode na celulózu III cez celulózu II (I → II) dostaneme na prvý pohľad obdobné výsledky (obr. 3, tab. 1). Parametre mriežok typu III a II sú totiž navzájom veľmi blízke, pričom na difraktogramoch celulózy II obdobne ako v prípade celulózy III dochádza k presunu reflexie $10\bar{1}$ a k jej splynutiu s 002. Poloha prvého maxima celulózy III (I → II → III) leží podľa našich meraní pri difrakčnom uhle $2\theta \doteq 11^\circ 50'$ a poloha druhého maxima pri hodnote $\sim 20^\circ 22'$. S prihliadnutím na rozptyl metódy by sa teda zdalo, že nemožno s určitosťou povedať, do akého stupňa došlo k transformácii mriežky. Pozornejší rozbor nameraných hodnôt z hľadiska rozmerov elementárnych buniek základných kryštálov celulózy (obr. 1) však v zásade potvrdzuje, že pri všetkých troch druhoch skúmaných celulóz došlo k prechodu na mriežku III. Ak totiž berieme do úvahy už spomínané presuny reflexie $10\bar{1}$ a súčasne prihliadneme na parametre elementárnych buniek, zistíme, že pomer uvedených difrakčných maxím bude postupne stúpať v tomto poradí: $I < IV \ll III < II$. Z tab. 3, v ktorej sú zhrnuté hodnoty pomerov intenzít maxím naj-

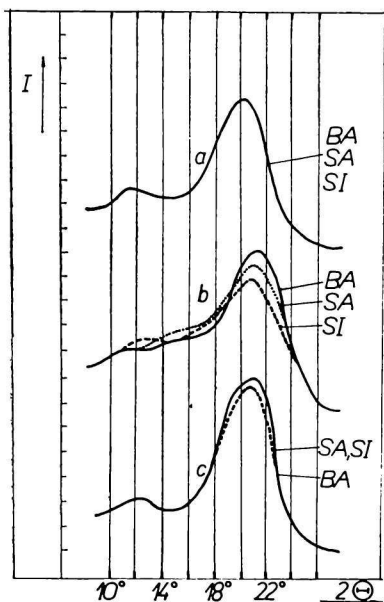
Tabuľka 1

Zmeny bočného usporiadania (LOD) a kryštalického podielu pri prechode celulózy I a II na celulózu III

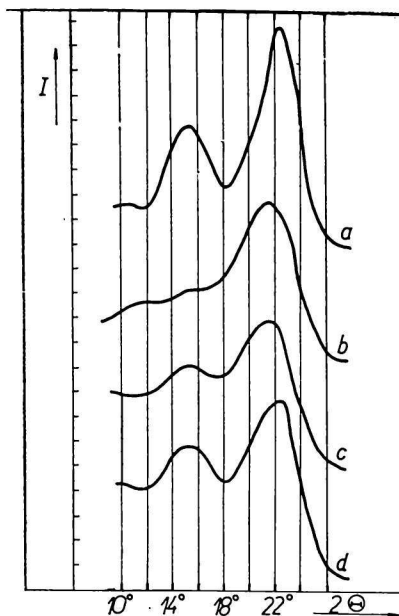
Druh celulózy	Kryštalická modifikácia celulózy	LOD			Kryštalicko-amorfny obsah %		
		2 θ prvého maxima	2 θ druhého maxima	pomer intenzít druhého maxima a prvého maxima	absolútny obsah kryštalického podielu	relatívny obsah kryštalického podielu	relatívna kryštalinita
bavlna	celulóza I	15°15'	22°32'	2,03	76,6	100	100
	celulóza III (I → III)	11°54'	21°19'	8,8	64,0	83,6	54,3
	celulóza II (I → II)	11°50'	20°20'	9,0	69,5	90,7	69,7
	celulóza III (I → II → III)	12°02'	20°24'	5,9	63,9	83,4	54,1
smreková sulfátová	celulóza I	15°21'	22°40'	1,98	74,3	100	100
	celulóza III (I → III)	12°30'	20°59'	6,4	65,0	87,5	64,3
	celulóza II (I → II)	12°17'	20°44'	9,1	69,5	93,5	78,9
	celulóza III (I → II → III)	11°51'	20°17'	6,0	63,5	85,5	60,1
smreková sulfátová	celulóza I	15°26'	22°30'	2,17	74,0	100	100
	celulóza III (I → III)	12°15'	20°56'	5,2	62,4	84,3	58,2
	celulóza II (I → II)	11°59'	20°23'	9,0	69,7	94,2	80,6
	celulóza III (I → II → III)	12°13'	20°21'	5,8	61,4	83,0	55,8

dôležitejších meraní, vyplýva, že je táto podmienka prakticky splnená vo všetkých prípadoch, resp. konkrétne pre tento prípad vidieť, že v celulóze II klesne pôsobením amoniaku hodnota pomeru maxim rádove na hodnotu celulózy III (I → III). Môžeme preto urobiť záver, že typ mriežky III (I → III) a typ mriežky III (I → II → III) sú totožné alebo veľmi blízke. Pokles kryštalického podielu, prípadne röntgenovej kryštalinity (tab. 1) a vytvorenie difúznejších maxim difrakčných kriviek svedčia o tom, že pri pôsobení amoniaku dochádza k uvoľneniu kryštálov v smere plôch A_0 (101).

V tab. 2 a na obr. 4, resp. 5 sú zachytené zmeny celulózy III po ich vystavení účinku vody, prípadne 10 a 18 %-ného NaOH. Je obzvlášť pozoruhodné, že pôsobením vody za tepla a čiastočne aj za obvyčajnej teploty dochádza k reverzii mriežky III na I (v skutočnosti môže to byť aj typ IV, avšak rozlišovacia schopnosť nami použitého röntgenového prístroja neumožňovala podať takýto dôkaz). Súčasne pozoruhodne stúpne obsah kryštalického podielu z 83,6 % na 90,3 % pri spracovaní za studena a až na 97,7 % pri spracovaní za horúca. Možno teda povedať, že došlo k akejsi rekryštalizácii celulózy.



Obr. 4. Schéma röntgenových difraktogramov bavlny (BA), smrekovej sulfátovej (SA) a sulfátovej (SI) celulózy.
 a) celulóza II (I → II); b) celulóza III (I → III); c) celulóza II a (I → III → II);
 I = jednotky difraktovanej röntgenovej intenzity (relatívne hodnoty).



Obr. 5. Schéma röntgenových difraktogramov bavlny.
 a) celulóza I; b) celulóza III (I → III);
 c) celulóza III (I → III) + H₂O (20 °C, 24 hodín);
 d) celulóza III (I → III) + H₂O (100 °C, 1 hodina);
 I = jednotky difraktovanej röntgenovej intenzity (relatívne hodnoty).

Pôsobením 18 %-ného NaOH na celulózy III z hľadiska LOD možno konštatovať vo všetkých celulózach nápadný vzrast pomeru intenzitných maxím (tab. 2 a 3), z čoho vyplýva, že muselo dôjsť k zmene mriežky smerom k celulóze II. Podstatne vyššie hodnoty než v prípade celulózy II (I → II) však poukazujú na to, že v mriežke III → II sú určité rozmerové odchýlky, ktoré by poukazovali na zníženie uhla β , na predĺženie hrany c , resp. skrátenie hrany a elementárnej bunky základného kryštallitu, čo sa prejaví predovšetkým zmenšením medzirovinnej vzdialenosti d_{101} rovín A_3 a zväčšením medzirovinnej vzdialenosti d_{101} rovín A_0 . Na to, že nejde o náhodný zmesový typ mriežky, poukazuje skutočnosť, že vo všetkých troch druhoch skúmaných celulóz vychádzajú prakticky rovnaké hodnoty pomerov intenzitných maxím, čiže prakticky ide o rovnaké rozmerové veličiny. Pokiaľ ide o kvantitatívne vyjadrenie rozmerových zmien, tieto môžeme na základe našich výsledkov vyjadriť pomocou pomeru hrán elementárnej bunky (kryštallitu) a/c , ktorý

Tabuľka 2

Zmeny bočného usporiadania (LOD) a kryštalického podielu účinkom vody a lúhu na celulózu III

Druh celulózy	Kryštalická modifikácia celulózy	LOD			Kryštalicko-amorfný obsah %		
		2 θ prvého maxima	2 θ druhého maxima	pomer intenzít druhého maxima a prvého maxima	absolútny obsah kryštalického podielu	relatívny obsah kryštalického podielu	relatívna kryštalinita
bavlna	celulóza III + H ₂ O; 20 °C, 24 hod.	15°28'	21°46'	2,57	69,2	90,3	69,8
	celulóza III + H ₂ O; 100 °C, 1 hod.	15°15'	22°16'	2,24	74,8	97,7	90,8
	celulóza I + 10 % NaOH	15°19'	22°31'	2,14	73,9	96,3	86,7
	celulóza III + 10 % NaOH	13°10'	21°06'	8,9	68,4	89,3	66,0
	celulóza III + 18 % NaOH; IIa	11°55'	20°51'	12,5	70,6	92,2	73,3
smreková sulfátová	celulóza I + 10 % NaOH	15°13'	21°34'	3,88	64,6	86,9	63,2
	celulóza III + 10 % NaOH	12°24'	20°42'	8,8	65,4	88,0	65,1
	celulóza III + 18 % NaOH; IIa	12°00'	20°49'	12,2	68,1	91,7	73,7
smreková sulfitová	celulóza I + 10 % NaOH	12°33'	20°53'	7,0	67,9	91,8	74,3
	celulóza III + 10 % NaOH	12°29'	20°53'	9,8	65,4	88,4	66,3
	celulóza III + 10 % NaOH; IIa	12°01'	20°51'	11,3	67,1	90,7	71,6

ma pre celulózu II (I \rightarrow II) hodnotu 0,88, pre celulózu III (I \rightarrow III, resp. II \rightarrow III) hodnotu 1,0 a analogicky pre celulózu II (III \rightarrow II) hodnotu 0,76 až 0,77. Pre zaujímavosť uvádzame, že pre celulózu I tento pomer je 1,038, pre celulózu IV (I \rightarrow IV) je 1,02.

Výsledky meraní celulózu podrobených účinku 10 %-ného NaOH sú uvedené v tab. 2. Pokiaľ ide o obsah röntgenového kryštalického podielu, pozorovať v porovnaní s celulózami III ako v prípade bavlny, tak aj v prípade drevných celulózu jeho stúpnutie (tab. 1 a 2). Čo sa týka bočného usporiadania, vo všetkých troch druhoch skúmaných celulózu sa mriežka typu III transformuje na typ II, teda účinok lúhu o tejto koncentrácii je podstatne vyšší než pri celulóze I, kde v prípade bavlny nespôsobuje táto koncentrácia ešte nijakú zmenu v mriežke, kým pri sulfátovej smrekovej celulóze prechod na celulózu II je

Tabuľka 3

Kryštalická modifikácia celulózy	Pomer intenzít druhého a prvého maxima röntgenových difrakčných kriviek			
	bavlna	sulfátová smreková celulóza	sulfitová smreková celulóza	celkový priemer
celulóza I	2,03	1,98	2,17	2,03
celulóza II (I → II); 18 % NaOH	9,0	9,1	9,0	9,03
celulóza III (I → III)	8,8	6,4	5,12	6,77
celulóza III (I → II → III)	5,9	6,0	5,8	6,0
celulóza IIa (I → III → II)	12,5	12,2	11,2	12,0
celulóza I + 10 % NaOH	2,14	3,88	7,0	—
celulóza III (I → III) + 10 % NaOH	8,9	8,8	9,8	9,2
celulóza IV (I → IV)	2,11	1,95	2,18	2,06
celulóza III (I → III) + H ₂ O	2,24			

asi 35 % a v prípade sulfitovej celulózy asi 75 % [14, pozri aj 20—22]. Na rozdiel od pôsobenia 18 %-ného NaOH hodnoty LOD poukazujú na to, že účinkom 10 %-ného NaOH na celulózu III sa vytvára obdobný typ mriežky, ako je v prípade celulózy II (I → II).

Záver

Zo všetkých uvedených vlastností celulózy III možno vyvodzovať, že tento typ mriežky predstavuje akýsi metastabilný útvar, energeticky podstatne menej vyvážený, než je celulóza I, resp. II, takže dochádza k jeho preskupeniu už pomerne miernym zásahom, napríklad pôsobením vody (vznik mriežky I, resp. IV) alebo účinkom líhu, ktorý vyvoláva prechod na celulózu II už pri koncentrácii 10 % NaOH. Merania LOD ďalej poukazujú na to, že pôsobením 18 %-ného NaOH na celulózu III dochádza k tvorbe celulózy II s parametrami do určitej miery odlišnými, než je to pri celulóze II, získanej účinkom 18 %-ného NaOH na celulózu I.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗ III

Я. Полчин, Ф. Валчек

Исследовательский институт бумаги и целлюлозы,
Братислава

Из рентгенографического измерения бокового упорядочения (LOD) вытекает, что при действии жидкого аммиака на целлюлозу (хлопок, беленая облагороженная целлюлоза из ели-сульфитная и сульфатная с предгидролизом) с типом кристаллической

решетки II, полученной действием 18 % NaOH на исходные образцы, происходит аналогично, как и у целлюлозы типа I, трансформация в тип решетки III. В отличие от целлюлозы типа I, в которой жидкий аммиак вызывает заметное понижение кристалличности (в среднем, приблизительно, на 15 % относит.), в целлюлозах II кристалличность практически не изменяется. При действии воды на целлюлозу III при кипении, а также частично при обычной температуре происходит рекристаллизация и трансформация решетки в тип I или же IV (в результате большого сходства дифрактограмм этих двух типов решеток, их различить очень трудно). При воздействии 10 % NaOH, которая трансформирует целлюлозу I только частично, целлюлозу III переводит практически полностью в целлюлозу II. Измерение LOD дальше указывает на то, что при действии 18 % NaOH на целлюлозу III происходит образование целлюлозы II, однако с параметрами до определенной степени отличными от параметров целлюлозы II, полученной прямо из целлюлозы I. Этот тип решетки для различия обозначаем в этой работе, как целлюлоза IIa (I → III → II). Ввиду того, что целлюлоза III трансформируется уже при довольно слабых воздействиях (вода, 10 % NaOH), можно предполагать, что этот тип решетки представляет какое-то метастабильное образование, энергетически менее устойчивое, чем целлюлоза I или же II.

Preložila T. Dillingerová

ÜBERMOLEKULARE STRUKTUR VON CELLULOSEN DES TYPUS III VOM GESICHTSPUNKT DER RÖNTGENOGRAPHISCHEN UNTERSUCHUNG

J. Polčín, F. Valček

Forschungsinstitut für Papier und Cellulose, Bratislava

Aus röntgenographischen Messungen der seitwärtigen Anordnung (LOD) geht hervor, daß es durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Cellulose (Baumwolle, gebleichte veredelte Fichtenholzsulfit- resp. -sulfatcellulose mit Vorhydrolyse) mit dem Kristallgittertyp II (hergestellt durch Einwirkung von 18 %iger NaOH auf die Ausgangsproben) ähnlich wie bei Cellulose des Typs I zu einer Transformation zum Gittertyp III kommt. Zum Unterschied von Cellulosen des Typs I, in denen flüssiges Ammoniak ein auffallendes Sinken des Gehaltes an kristallichem Anteil hervorruft (im Durchschnitt um 15 % relativ), verbleibt in Cellulosen des Typs II der Gehalt an kristallichem Anteil praktisch unverändert. Durch Einwirkung von Wasser auf Cellulose III im Sieden und teilweise auch bei gewöhnlicher Temperatur kommt es zu einer Rekrystallisation und zur Transformation des Gitters in dem Typ I resp. IV (im Hinblick auf die große Ähnlichkeit der Diffraktogramme dieser beiden Gittertypen ist deren Unterscheidung sehr schwierig). Durch Einwirkung einer 10 %igen NaOH-Lösung die die Cellulose I nur teilweise transformiert, wird Cellulose III praktisch völlig in Cellulose II übergeführt. Die Messung der LOD weist weiter darauf hin, daß es durch Einwirkung einer 18 %igen NaOH-Lösung auf Cellulose III zur Bildung von Cellulose II kommt, allerdings mit Parametern, die bis zu einem bestimmten Maß abweichend von jenen sind, die bei der direkt aus Cellulose I erhaltenen Cellulose II verzeichnet werden. In dieser Arbeit wird dieser Gittertyp zwecks Unterscheidung als Cellulose IIa bezeichnet (I → III → II). Mit Rücksicht darauf, daß Cellulose III schon durch relativ mäßige Eingriffe (Wasser, 10 %ige NaOH) transformiert wird, besteht Grund zur Annahme, daß dieser Gittertyp gewissermaßen ein metastabiles Gebilde darstellt, das energetisch weniger ausgewogen ist als Cellulose I resp. II.

Preložil K. Ullrich.

LITERATÚRA

1. Hermans P. H., *Physics and Chemistry of Cellulose Fibres*, 311. Elsevier Publishing, Amsterdam 1949.
2. Mann J., Marrinan H. J., *J. Polymer Sci.* **21**, 301 (1956).
3. Segal L., *Textile Res. J.* **24**, 861 (1954).
4. Komatsu N., Sakata H., *Kogyo Kagaku Zasshi* **63**, 1050 (1960).
5. Spedding H., *Polymer (London)* **3**, 195 (1965).
6. Klenkova N. J., Kulakova O. M., Matvejeva N. A., Bolkova L. A., Cymara N. D., *Ž. prikl. chim.* **38**, 1077 (1965).
7. Klenkova N. J., Kulakova O. M., Bolkova L. A., *Ž. prikl. chim.* **38**, 1360 (1965).
8. Hess K., Guderman J., *Ber.* **70**, 1788 (1937).
9. Schneider B., Vodňanský J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **28**, 280 (1963).
10. Loeb L., Segal L., *J. Polymer Sci.* **14**, 12 (1954).
11. Jurugi T., Ogihara T., *Kogyo Kagaku Zasshi* **63**, 1457 (1960).
12. Ellefsen O., Kringstad K., *Faserforschung u. Textiltechnik* **15**, 582 (1964).
13. Kratky O., Miholic G., *J. Polymer Sci.* **2**, 449 (1963).
14. Polčín J., Karhánek M., Valček F., Vargová Č., Felcánová A., Neuvěřené výsledky.
15. Goppel J. M., *Thesis*, Delft 1946; *Appl. Sci. Res.* **A1**, 18 (1947).
16. Hermans P. H., Weidinger A., *J. Polymer Sci.* **4**, 135 (1949).
17. Kochanovská A., Neuvěřené výsledky.
18. Segal L., *Textile Res. J.* **29**, 786 (1959).
19. Hermans P. H., *J. Polymer Sci.* **4**, 145 (1949).
20. Ant-Wuorinen O., Visapää A., *Paperi ja Puu* **44**, 337 (1962).
21. Ant-Wuorinen O., Visapää A., *Paperi ja Puu* **43**, 105 (1961).
22. Kyrklund B., Sihtola H., *Paperi ja Puu* **45**, 407 (1963).

Do redakcie došlo 24. 7. 1966

V revidovanej podobe 8. 3. 1967

Adresa autorov:

Ing. Ján Polčín, CSc., Ing. František Valček, Výskumný ústav papiera a celulózy, Bratislava, Lamačská cesta 7.