

## VZŤAH MEDZI VISKOZITOU ROZTOKOV NITROCELULÓZY A HRANIČNOU VISKOZITOU PRI MIEŠANÍ VYSOKOMOLEKULOVÝCH A NÍZKOMOLEKULOVÝCH POLYMÉROV

VLADO MAŠURA

ČSAV, Ústav dreva, celulózy a chemických vlákien Slovenskej akadémie vied  
v Bratislave

### Úvod

Na viskozitu roztokov polymérov vplýva predovšetkým ich polymerizačný stupeň, koncentrácia v roztoku, teplota a gradient rýchlosti použitý pri meraní, stupeň disperzie, tvar častíc, ako aj druh použitého rozpúšťadla. V našich experimentoch sme sa zaoberali vzťahom medzi viskozitou a polymerizačným stupňom, resp. hraničnou viskozitou  $[\eta]$ , pričom ostatné faktory sme eliminovali. Doteraz publikované práce o tejto problematike boli zamerané predovšetkým na zistenie vzťahu medzi viskozitou a polymerizačným stupňom technickej celulózy v Cuoxame [1]. Postavili sme si za úlohu zistiť tento vzťah pre nitrocelulózy pri miešaní vysokomolekulových polymérov s nízkomolekulovými polymérmi.

### Experimentálna časť

Frakciu vysokomolekulových polymérov sme získali frakčným zrážaním nitrovaných bavlnených lintrov. Dostali sme frakciu o  $PS = \text{ca } 2000$ . Nízkomolekulové polyméry o polymerizačnom stupni okolo 200 sme získali studenou hydrolyzou práškovitej Whatmanovej celulózy koncentrovanou HCl. Nitráciu jemných hárkov bavlny, z ktorých sa voda vytlačila organickými rozpúšťadlami, uskutočnili sme nitračnou zmesou podľa W. J. Alexandra a R. L. Mitschella [2], obsahujúcou  $\text{HNO}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 : \text{P}_2\text{O}_5 = 64 : 26 : 10$ , pri teplote  $0^\circ\text{C}$  po dobu 3 hodín. Práškovitú hydrolyzovanú Whatmanovu celulózu sme nitrovali trikrát, aby sme dostali potrebný stupeň nitrácie. Obsah dusíka v nitrocelulóze sme stanovili Langeho nitrometrom metódou, ktorú opísal Ch. Doreé [3]. Frakčné zrážanie vysokomolekulových polymérov sme vykonali z roztoku acetónu o koncentrácii 0,3 g/100 ml desolvatačným činidlom acetón : voda = 1 : 1. Takto získané frakcie sme sušili v exsikatore nad  $\text{P}_2\text{O}_5$  za vákua pri  $60^\circ\text{C}$ . Viskozity frakcií a ich zmesí sme merali Höpplerovým viskozimetrom pri koncentrácii 0,5 %. Viskozity pri nízkych koncentráciách sme merali Ubbelohdeho viskozimetrom 0a. Všetky merania sme vykonali pri  $20 \pm 0,05^\circ\text{C}$ .

Použitím konštantnej teploty a rozpúšťadla (sušený redestilovaný acetón) eliminovali sme ich vplyv na viskozitu. Stupeň disperzie predpokladáme molekulový. Tvar častíc pri tej istej disperznej fáze — nitrocelulóze — je rovnaký a je ovplyvnený jedine stupňom solvatácie a polymerizačným stupňom. Polymerizačný stupeň je hľadanou veličinou. Aby sa dostala správna hodnota polymerizačného stupňa z merania viskozít, t. j. aby sa zistila dĺžka osi pozdĺž solvatovanej molekuly, hodnota osi naprieč všetkých molekúl musí byť konštantná. Aby výsledky boli porovnateľné, hodnoty hraničných viskozít sme podľa Ch. H. Lindsleya a M. B. Frankovej [4] prepočítali na konštantný stupeň substitúcie, na trinitroderivát, t. j. na obsah dusíka 14,14 %.

Vplyv koncentrácie a gradienta rýchlosti je veľmi veľký najmä v oblasti vyšších koncentrácií a relatívne nízkych gradientov rýchlosti ( $0-1000 \text{ s}^{-1}$ ). Aby sme zistili vzťah medzi viskozitou a koncentráciou, merania sme robili pri rôznych koncentráciách nitrocelulózy v acetóne. Z výtokovej doby roztoku a rozpúšťadla sme vypočítali  $\eta_{\text{rel}}$ , z tejto  $\eta_{\text{sp}}$  a nakoniec redukovanú viskozitu delením špecifickej viskozity príslušnou koncentráciou nitrocelulózy v roztoku. Takto získané hodnoty zanesli sme v semilogaritmickú stupnicu do grafu a z hodnôt redukovanej viskozity, extrapolovaných na nulovú koncentráciu, dostali sme hodnoty hraničnej viskozity  $[\eta]$ .

Aby sme eliminovali vplyv gradienta rýchlosti, zistili sme hodnoty hraničnej viskozity pri rôznych gradientoch rýchlosti a tieto sme potom extrapolovali na hodnotu gradienta rýchlosti  $G_{\text{max}} \rightarrow 0 \text{ s}^{-1}$ . (Poznámka: Označenie  $G_{\text{max}}$  vyjadruje maximálny gradient rýchlosti, meraný pri stene kapiláry.) Na tieto účely sme použili Schurzov a Immergutov viskozimeter [5]. Všetky výtokové doby boli korigované na Hagenbach—Couettovu korekciu na straty spôsobené kinetickou energiou. Polymerizačný stupeň sa počítal z hodnôt hraničnej viskozity podľa vzťahu

$$PS = K \cdot [\eta], \quad (1)$$

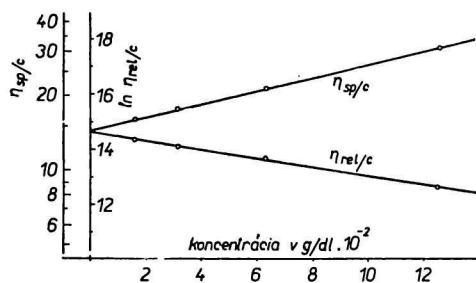
kde  $K$  = konštanta pre hodnoty hraničnej viskozity korigované na obsah dusíka a gradient rýchlosti podľa T. E. Timella [6].

### Výsledky a diskusia

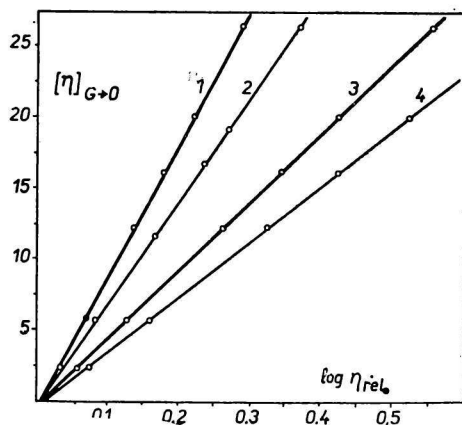
Vzťah medzi redukovanou viskozitou ( $\eta_{\text{red}}$ ) a koncentráciou vyhovuje Schulz—Blaschkeho [7], ako aj Martinovej [8] rovnici, ako to vidieť na obr. 1, kde je zakreslená extrapolácia jednak  $\ln \eta_{\text{rel}}/c$ , jednak  $\log \eta_{\text{sp}}/c$  na  $c \rightarrow 0$ . Hraničnú viskozitu možno preto vypočítať z merania viskozity pri jednej koncentrácii pomocou rovníc uvedených autorov. Pre Schulz—Blaschkeho vzťah medzi koncentráciou a  $[\eta]$  sme dostali hodnotu konštanty  $K = 0,35$  a pre Martinov vzťah  $K = 0,18$ , čo dobre súhlasí s hodnotami uvádzanými v literatúre [2, 9, 10]. Keďže hodnota  $[\eta]$  v Martinovej rovnici sa nedá vypočítať jednoduchým spôsobom, môže sa použiť parametrická forma Martinovej rovnice, ako to navrhujú W. E. Roseveare a L. Poore [11]. Používanejším pre svoju jednoduchosť je vzťah Schulz—Blaschkeho [12—14].

Na obr. 2 uvádzame vzťah medzi relatívnou viskozitou  $\eta_{\text{rel}}$  a hraničnou viskozitou pre  $c \rightarrow 0$  a  $G \rightarrow 0$   $[\eta] = \lim \eta_{\text{sp}}/c$  pri koncentrácii  $c = 0,05 \text{ g/dl}$  — krivka 1 a pri koncentrácii  $c = 0,1 \text{ g/dl}$  — krivka 3. Ako vidieť, jedným

z najviac ovplyvňujúcich faktorov viskozity je koncentrácia. Pre túto príčinu všetci súčasní autori počítajú vzťah medzi viskozitou a polymerizačným stupňom pomocou hraničnej viskozity  $[\eta]$ , kde je dosiahnutá podmienka eliminovania vplyvu koncentrácie na viskozitu.



Obr. 1. Vzťah medzi koncentráciou a redukovanou viskozitou ( $\eta_{sp}/c$ , resp.  $\eta_{rel}/c$ ) nitrocelulózy v acetóne.



Obr. 2. Vzťah medzi  $\log \eta_{rel}$  a hraničnou viskozitou pri  $c \rightarrow 0$  a  $G \rightarrow 0$  ( $[\eta]_{G \rightarrow 0}$ ). Krivka 1 — vzťah zistený pri  $c = 0,05$  g/dl, krivka 2 — vzťah zistený pri  $c = 0,0625$  g/dl, krivka 3 — vzťah zistený pri  $c = 0,1$  g/dl, krivka 4 — vzťah zistený pri  $c = 0,125$  g/dl.

Vzťah medzi viskozitou 0,5 % roztoku nitrocelulózy a polymerizačným stupňom pri miešaní vysokomolekulových polymérov s nízkomolekulovými polymérami je exponenciálny (obr. 3). Môžno ho charakterizovať rovnicou

$$[\eta] = a_1 \eta^{b_1}, \quad \text{resp.} \quad \eta = a_2 [\eta]^{b_2}, \quad (2)$$

kde

$$\begin{array}{ll} a_1 = 5,565 & a_2 = -38,924 \\ b_1 = 0,46879 & b_2 = 2,133124 \end{array}$$

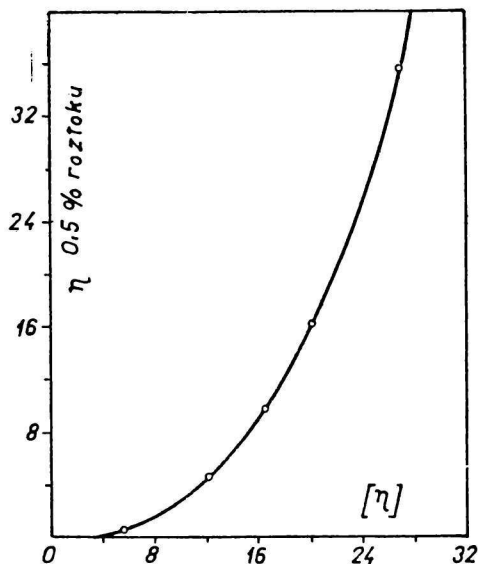
Vzťah viskozity 0,5 % roztoku a PS nitrocelulózy v acetóne možno vyjadriť aj v priamkovej forme, pričom ho charakterizuje rovnica

$$\begin{array}{l} \log [\eta] = \log a_1 + b_1 \cdot \log \eta, \quad \text{resp.} \\ \log \eta = \log a_2 + b_2 \cdot \log [\eta] \end{array} \quad (3)$$

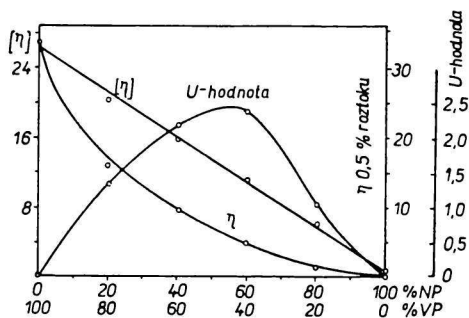
Hodnoty konštánt ostávajú ako hore. Pri celulózach s rôznou polymolekularitou budú tieto vzťahy rôzne, vyjadrené nielen inými hodnotami konštánt  $a$  a  $b$ , ale aj iným charakterom rovníc. Hodnoty prislúchajúce grafu sú uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1

Pomer vysokých polymérov k nízkym polymérom	Viskozita v cP	$[\eta]_{c \rightarrow 0}$		PPS	c = 0,5 g/dl		c = 0,1 g/dl		U-hodnota
		zistená graficky	korigovaná na obsah dusíka		$\eta_{rel}$	log $\eta_{rel}$	$\eta_{rel}$	log $\eta_{rel}$	
1,0 : 0	35,3	18,3	26,681	2233	1,920	0,28330	3,593	0,55546	$\infty$
0,8 : 0,2	15,8	13,5	20,047	1692	1,631	0,21245	2,640	0,42160	1,355
0,6 : 0,4	9,7	10,7	16,178	1367	1,496	0,17493	2,194	0,34124	2,170
0,4 : 0,6	4,03	8,2	12,620	1029	1,368	0,13609	1,810	0,25768	2,390
0,2 : 0,8	1,25	3,7	5,683	515	1,176	0,07041	1,351	0,13066	1,015
0 : 1,0	0,68	1,7	2,616	205	1,075	0,03141	1,132	0,05385	$\infty$



Obr. 3. Vzťah medzi hraničnou viskozitou a viskozitou 0,5 % roztoku nitrocelulózy v acetóne.

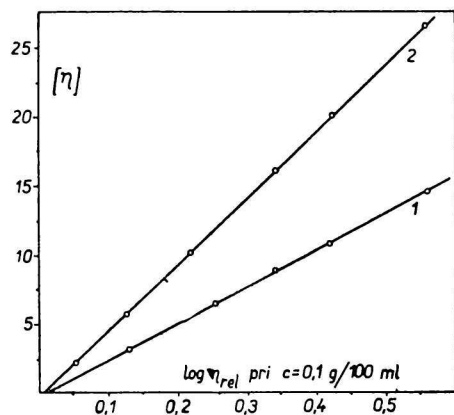


Obr. 4. Priebeh hraničnej viskozity, viskozity 0,5 % roztoku nitrocelulózy a U-hodnoty pri miešaní vysokomolekulových polymérov o  $PS = 2200$  s nízkomolekulovými o  $PS = 200$ .

Ak sa pozrieme na vzťah viskozity a polymerizačného stupňa k percentuálnemu zastúpeniu nízkomolekulových a vysokomolekulových polymérov (obr. 4), vidíme, že hraničná viskozita s rastúcim obsahom vysokomolekulových polymérov rastie lineárne, zatiaľ čo viskozita 0,5 % roztoku má svoj charakteristický priebeh. Už malé množstvo nízkomolekulových polymérov znižuje viskozitu vo väčšej miere než polymerizačný stupeň,

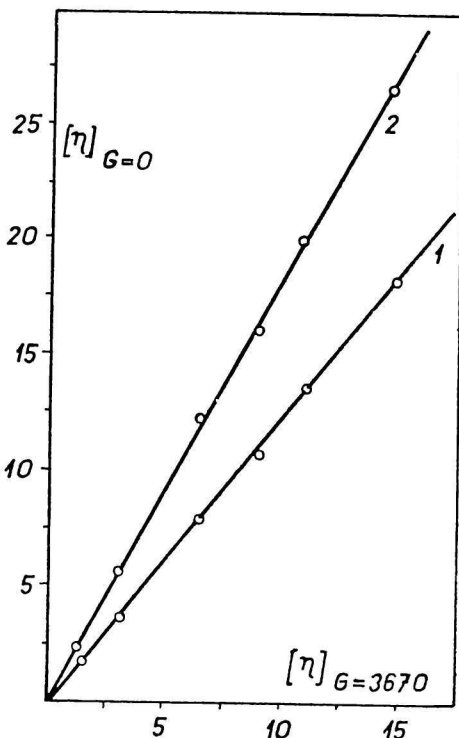
resp. hraničnú viskozitu, a to podľa rovnice (1). Toto poukazuje na veľkú dôležitosť vzájomného vzťahu medzi viskozitou a polymerizačným stupňom celulózy. Tento vzťah zdá sa ukazovateľom distribúcie makromolekúl príslušných celulózy. Pri vysokom polymerizačnom stupni a nízkej viskozite bude polymolekularita výhodnejšia než pri nízkom polymerizačnom stupni a vysokej viskozite, resp. pri nízkom polymerizačnom stupni a nízkej viskozite, a naopak.  $U$ -hodnota (obr. 4) vypočítaná metódou, ktorú uvádza C. B. Purves [15], vyjadrujúca polymolekularitu zmesí frakcií nitrocelulózy, dosahuje maximum práve pri najvyššej heterogenite, keď rozdiely medzi hraničnou viskozitou a viskozitou pri 0,5 % koncentrácii sú najväčšie. Možnosť charakterizovať polymolekularitu celulózy jednoduchším spôsobom, ako je jej určenie jednou zo známych a pritom veľmi zdĺhavých metód, malo by z praktického hľadiska veľký význam.

Aký veľký vplyv na hraničnú viskozitu, a tým aj na polymerizačný stupeň má gradient rýchlosti a stupeň substitúcie, vidieť na obr. 5 a 6. Krivka 1 na obr. 5 predstavuje hodnoty  $[\eta]$ , ktoré sa získali extrapoláciou zistených



Obr. 5. Vzťah medzi relatívnou ( $\eta_{rel}$ ) a hraničnou viskozitou  $[\eta]$  korigovanou na gradient rýchlosti  $G_{max} = 0$  a obsah dusíka  $N_2 = 14,14$  % podľa Ch. H. Lindsleya a M. B. Frankovej [4] — krivka 2  $[\eta]_{G \rightarrow 0}$  a nekorigovanou na obsah dusíka a gradient rýchlosti  $[\eta]_{G \rightarrow 3670}$  — krivka 1.

Obr. 6. Vzťah medzi hraničnou viskozitou korigovanou na gradient rýchlosti  $G_{max} = 0$  ( $[\eta]_{G \rightarrow 0}$ ) a hraničnou viskozitou meranou pre  $G_{max} = 3670$  s $^{-1}$  ( $[\eta]_{G \rightarrow 3670}$ ). Krivka 1 — zistená experimentálne pri obsahu  $N_2 = 12,8$  %, krivka 2 —  $[\eta]_{G \rightarrow 0}$  korigovaná na obsah dusíka  $N_2 = 14,14$  % podľa Ch. H. Lindsleya a M. B. Frankovej [4].



hodnôt  $\eta_{\text{rel}}$  versus koncentrácia pri  $c \rightarrow 0$  pri gradiente rýchlosti  $G_{\text{max}} = 3670 \text{ s}^{-1}$  a  $c = 0,1 \text{ g/dl}$ . Krivka môže byť vyjadrená rovnicou

$$\eta_{\text{rel}} = a_3 e^{b_3 [\eta]}, \quad (4)$$

kde  $a_3 = 1,0566$      $b_3 = 0,0865$

alebo

$$[\eta] = a_4 \log \eta_{\text{rel}} - b_4, \quad (5)$$

kde  $a_4 = 26,602$      $b_4 = 0,276$

Po korekcii na obsah  $\text{N}_2 = 14,14 \%$  podľa Ch. H. Lindsleya a M. B. Frankovej [4] a po extrapolácii na gradient rýchlosti rovný nule ( $G_{\text{max}} \rightarrow 0$ ) dostali sme hodnoty, ktoré vyjadruje priamka 2 na obr. 5. Táto môže byť vyjadrená rovnicou

$$\eta_{\text{rel}} = a_5 e^{b_5 [\eta]}, \quad (6)$$

kde  $a_5 = 1,0171$      $b_5 = 0,04783$

alebo

$$[\eta] = a_6 \log \eta_{\text{rel}} - b_6, \quad (7)$$

kde  $a_6 = 47,924$      $b_6 = 0,154$

Z obidvoch kriviek na obr. 5 a 6 vidieť, že čím vyššie je  $\eta_{\text{rel}}$ , resp.  $[\eta]_{c \rightarrow 0}$ , t. j. čím vyšší polymerizačný stupeň má celulóza, tým väčšie sú rozdiely medzi nekorigovanými a korigovanými hodnotami hraničnej viskozity.

Na obr. 6 je znázornený vzťah medzi hraničnou viskozitou pri  $c \rightarrow 0$  a pri  $G_{\text{max}} = 3670 \text{ s}^{-1}$   $[\eta]_{G \rightarrow 3670}$  a medzi hraničnou viskozitou pri  $c \rightarrow 0$  a  $G \rightarrow 0$   $[\eta]_{G \rightarrow 0}$ . Krivka 1 predstavuje tento vzťah bez korekcie na obsah dusíka v nitrocelulóze a môže byť vyjadrená rovnicou

$$[\eta]_{G \rightarrow 0} = 1,25 \cdot [\eta]_{G \rightarrow 3670} \quad (8)$$

Krivka 2 znázorňuje uvedený vzťah korigovaný na obsah dusíka  $\text{N}_2 = 14,14 \%$  podľa Ch. H. Lindsleya a M. B. Frankovej [4], ktorý možno vyjadriť rovnicou

$$[\eta]_{G \rightarrow 0} = 1,824 \cdot [\eta]_{G \rightarrow 3670} \quad (9)$$

Pretože v obvyklých Ubbelohdeho viskozimetroch s kapilárou 0a s konštantou  $k = 0,005$  viskozita sa určuje približne v rozmedzí tohto gradienta rýchlosti (nami používaný viskozimeter 0a pre acetón vykazuje  $G_{\text{max}} = 4300 \text{ s}^{-1}$ ), možno podľa vzťahu (8) jednoduchým spôsobom zistiť hraničnú viskozitu pri  $c \rightarrow 0$  a  $G_{\text{max}} \rightarrow 0$ . Z rovníc (8) a (9), ako aj z obr. 6 ďalej vidieť, ako je dôležité získať nitrocelulózu s maximálnym stupňom substitúcie. Pri nitrocelulóze, ktorej obsah dusíka je veľmi blízky teoretickému obsahu  $\text{N}_2 =$

= 14,14 %, nie je potrebné vykonať korekciu na obsah dusíka. Stupeň substitúcie má predovšetkým veľký význam pri frakcionácii nitrocelulózy. Dokonalá frakcionácia nastáva len vtedy, keď molekuly majú rovnaký stupeň substitúcie. V inom prípade sa frakcie vyrážajú podľa stupňa substitúcie a nie podľa stupňa polymerizácie. Pri určitom stupni substitúcie polyméry majú určitý stupeň solvatácie, t. j. určitý špecifický objem. Ináč povedané, stupeň solvatácie je ovplyvnený stupňom substitúcie. Rôznou hodnotou stupňa substitúcie (a tým aj stupňa solvatácie) a rôznou hodnotou polymerizačného stupňa mení sa axiálny pomer molekúl, t. j. pomer osi naprieč a pozdĺž čiastočky predstavujúcej solvovanú molekulu.

Aplikáciu teórie hydrodynamiky možno predpokladať, že vzrast stupňa substitúcie je spojený so znížením ohybnosti molekúl. V poslednom čase G. P. Pearson a W. R. Moore [16] skutočne dokázali, že zvýšením obsahu dusíka z 12,5 % na 13,8 % opätovnou nitráciou jednotlivých frakcií sa hraničná viskozita vo všetkých prípadoch zvýšila. (Nie je bez zaujímavosti, že molekulová váha určená osmoticky poklesla pri všetkých frakciách.) Uvedení autori určením molekulovej váhy osmotickou metódou potvrdili, že pre  $[\eta]$  a molekulovú váhu lepšie vyhovuje vzťah H. Marka a R. Houwinka [17 až 20], a to  $[\eta] = KM^a$  v ktorom zvýšením stupňa substitúcie posunuje sa vyššie lineárny vzťah medzi  $\log [\eta]$  a  $\log M$  (molekulová váha), a tým hodnota konštanty  $K$  klesá a hodnota exponentu  $a$  vzrastá. Napríklad pre frakcionovanú nitrocelulózu s obsahom ca  $N_2 = 13,8\%$  dostali  $K = 0,84 \cdot 10^4$  a exponent  $a = 0,92$ . V poslednom čase sa však viskozimetrické merania dávajú do súvisu s novšími, modernejšími metódami stanovenia molekulovej váhy pomocou ultracentrifúgy a rozptylu svetla. Je otázne, ako súvisí polymerizačný stupeň, meraný osmoticky, s polymerizačným stupňom zisteným týmito novšími metódami.

*Časť experimentálnej práce vykonal M. Radosa, za čo mu srdečne ďakujem.*

### Súhrn

Pri sledovaní vzťahu viskozity 0,5 % roztoku nitrocelulózy k jej polymerizačnému stupňu vypočítanému z hraničnej viskozity

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$$

sa dokázalo, že  $[\eta]$  rastie lineárne so vzrastajúcim podielom vysokomolekulového podielu, zatiaľ čo viskozita 0,5 % roztoku rastie exponenciálne s týmto podielom. Študovaná zmes polymérhomológov sa zámerné zostavila z izolovaných frakcií nitrocelulózy, vysokomolekulovej a nízkomolekulovej.

Vzťah medzi  $[\eta]$  a viskozitou dobre vyhovuje rovnici

$$\eta_{\text{rel}} = a \cdot e^{b[\eta]},$$

pričom hodnoty konštant  $a$  a  $b$  vychádzajú z rovníc priamok

$$\text{pri } c = 0,05 \% \quad [\eta]_{c \rightarrow 0} = 99,180 \log \eta_{\text{rel}} - 0,395$$

$$\text{pri } c = 0,1 \% \quad [\eta]_{c \rightarrow 0} = 48,137 \log \eta_{\text{rel}} - 0,154$$

Našiel sa aj vzťah medzi hraničnou viskozitou zistenou experimentálne a hraničnou viskozitou korigovanou na obsah dusíka a maximálny gradient rýchlosti blížiaci sa k nule.

## СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ВЯЗКОСТЬЮ РАСТВОРОВ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПРЕДЕЛЬНОЙ ВЯЗКОСТЬЮ ПРИ ПЕРЕМЕШИВАНИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

ВЛАДО МАШУРА

ЧСАН, Институт дерева, целлюлозы и химических волокон Словацкой академии наук  
в Братиславе

### Выводы

При исследовании соотношения вязкости 0,5% раствора нитроцеллюлозы к ей полимеризационной степени вычисленной из предельной вязкости

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{sp}}}{c}$$

доказалось, что  $[\eta]$  растет прямолинейно с возрастающей долей высокомолекулярной доли, но вязкость 0,5% раствора растет экспоненциально с этой долей. Изучаемая смесь полимергомологов составила нарочно из изолированных фракций нитроцеллюлозы, высокомолекулярной и низкомолекулярной.

Соотношение между  $[\eta]$  и вязкостью хорошо удовлетворяет уравнению

$$\eta_{\text{rel}} = a \cdot e^{b[\eta]},$$

причем значения  $a$  и  $b$  выходят из уравнений прямых

$$\text{при } c = 0,05 \% \quad [\eta]_{c \rightarrow 0} = 99,180 \log \eta_{\text{rel}} - 0,395$$

$$\text{при } c = 0,1 \% \quad [\eta]_{c \rightarrow 0} = 48,137 \log \eta_{\text{rel}} - 0,154$$

Тоже нашлось соотношение между предельной вязкостью определенной экспериментально и предельной вязкостью по поправлению на содержание азота и максимальный градиент скорости близящийся к нулю.

Поступило в редакцию 7 9. 1960 г.



# BEZIEHUNG ZWISCHEN DER VISKOSITÄT VON NITROCELLULOSELÖSUNGEN UND DER GRENZVISKOSITÄT BEIM MISCHEN VON HOCHMOLEKULAREN UND NIEDERMOLEKULAREN POLYMEREN

VLADO MAŠURA

ČSAV, Institut für Holz, Cellulose und Chemiefasern an der Slowakischen Akademie  
der Wissenschaften in Bratislava

## Zusammenfassung

Bei der Untersuchung der Beziehung der Viskosität einer 0,5 %-igen Nitrocellulose-  
lösung zu deren Polymerisationsgrad, berechnet aus der Grenzviskosität

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$$

wurde nachgewiesen, dass  $[\eta]$  linear mit dem ansteigenden Anteil des hochmolekularen  
Anteils anwächst, während die Viskosität einer 0,5 %-igen Lösung exponential mit  
diesem Anteil ansteigt. Das untersuchte Gemisch von Polymerhomologen wurde absicht-  
lich aus isolierten Fraktionen von hochmolekularer und niedermolekularer Nitrocellulose  
zusammengestellt.

Die Beziehung zwischen  $[\eta]$  und der Viskosität entspricht gut der Gleichung

$$\eta_{rel} = a \cdot e^{b[\eta]},$$

worin die Werte der Konstanten  $a$  und  $b$  hervorgehen aus den Gleichungen der Geraden

$$\text{bei } c = 0,05 \% \quad [\eta]_{c \rightarrow 0} = 99,180 \log \eta_{rel} - 0,395$$

$$\text{bei } c = 0,1 \% \quad [\eta]_{c \rightarrow 0} = 48,137 \log \eta_{rel} - 0,154$$

Es wurde auch eine Beziehung zwischen der experimentell festgestellten Grenzvisko-  
sität und der auf den Stickstoffgehalt korrigierten Grenzviskosität, und der sich zu Null  
nährende Maximalgradient der Geschwindigkeit gefunden.

In die Redaktion eingelangt den 7. 9. 1960

## LITERATÚRA

1. Kraemer E. O., *Ind. Eng. Chem.* **30**, 1200 (1938). — 2. Alexander W. J., Mit-  
schell R. L., *Anal. Chem.* **21**, 1497 (1949). — 3. Dorée Ch., *Methods of Cellulose Che-  
mistry*, London 1947. — 4. Lindsley Ch. H., Frank M. B., *Ind. Eng. Chem.* **45**, 2491  
(1953). — 5. Schurz J., Immergut E. H., *J. Polymer Sci.* **9**, 279 (1952). — 6. Timell T. E.,  
*Svensk Papperstidn.* **58**, 234 (1955). — 7. Schulz G. V., Blaschke F., *J. prakt. Chem.*  
**158**, 130 (1941). — 8. Martin A. F., *Am. Chem. Soc. Meeting, Memphis, April 20—24*  
(1942). — 9. Lindsley Ch. H., *J. Polymer Sci.* **7**, 635 (1951). — 10. Mitchell R. L.,  
*Ind. Eng. Chem.* **45**, 2526 (1953).
11. Roseveare W. E., Poore L., *J. Polymer Sci.* **10**, 126 (1953). — 12. Marx M.,  
Schulz G. V., *Makromol. Chem.* **31**, 140 (1959). — 13. Marx—Figini M., *Das Papier*  
**13**, 572 (1959). — 14. Lang W., *Svensk Papperstidn.* **60**, 233 (1957). — 15. Purves

C. B. v knihe: Ott E., Spurlin H. M., *Cellulose and Cellulose Derivatives I*, New York 1954, 29. — 16. Pearson G. P., Moore W. R., *Polymer* 1, 144 (1960). — 17. Mark H., *Z. Elektrochem.* 40, 449 (1934). — 18. Houwink R., *J. prakt. Chem.* 157, 15 (1940). — 19. Flory P. J., *J. Am. Chem. Soc.* 65, 372 (1943). — 20. Huggins H. L., *Ind. Eng. Chem.* 35, 980 (1943); *J. Am. Chem. Soc.* 64, 2716 (1942).

Do redakcie došlo 7. 9. 1960

*Adresa autora:*

*Inž. Vlado Mašura, Bratislava, Lamačská 5.*