

ZHODNOCENÍ SYSTÉMŮ ROZPOUŠTĚDLO-SRÁŽEDLO PRO FRAKIONACI POLYVINYLCHLORIDU PODLE MOLEKULÁRNÍ VÁHY*

ZDENĚK MENČÍK

Výzkumný ústav pro využití plastických hmot, Gottwaldov I., pracoviště Brno

Při stanovení distribučních křivek polyvinylechloridu jsme narazili na potíže, znesnadňující či znemožňující frakcionaci PVC podle molekulární váhy. Při podrobnějším studiu jsme shledali, že některé systémy rozpouštědlo-srážedlo jsou nevhodné pro frakcionaci. Za příčinu anomálií považujeme asociaci polymeru před vlastním oddělením fází.

Úvod

Podle současných teorií frakcionace [1] je rozdělení roztoku polymeru do dvou fází vyjádřeno vztahem (1) ... $\ln v_i/v'_i = -An_i$, kde v_i a v'_i jsou objemové zlomky polymerové složky i ve fázi rozpouštědlové a polymerové, n_i je veličina přímo úměrná její molekulární váze a A se považuje konstantní pro danou směs rozpouštědlo-srážedlo.

Se vzrůstající molekulární vahou M klesá tedy podle tohoto vztahu rozpustnost polymeru v rozpouštědlové fázi. Tato zásada byla vyjádřena již dříve Schulzem [2] ve vztahu (2) ... $\gamma' = b/M + d$, kde γ' je práh srážení definovaný jako objemový zlomek srážedla, který vyvolá první zákal v roztoku polymeru při stálé koncentraci; b a d jsou konstanty. Považovali jsme za účelné používat nikoliv tohoto vztahu, nýbrž jeho modifikace (3) ... $\gamma = b/[\eta] + d$, kde $[\eta]$ je vnitřní viskozita dané frakce polymeru, související s molekulární vahou známým upraveným Staudingerovým vztahem $[\eta] = K \cdot M^a$. V naší práci jsme stanovili prahy srážení γ' u řady frakcí PVC v různých systémech rozpouštědlo-srážedlo, v závislosti na vnitřní viskozitě měřené v cyklohexanonu. Dále sledování závislosti intenzity bočně rozptýleného světla na objemu přidaného srážedla nám poskytlo možnost zjistit, zda polymer asociuje před oddělením fází či ne. Z našich nálezů vyplývá, že separace frakcí o různém M v systémech, které asociují před oddělením fází, je ztížena a v jistých případech znemožněna vůbec.

Pokusná část

Průmyslový vzorek PVC tuzemské výroby jsme frakčním srážením v systému tetrahydrofuran-voda rozdělili na 14 frakcí. Předem bylo známo, že tento systém dovoluje frakcionaci podle molekulárních vah [8]. Frakce jsme sušili při 60 °C ve vakuu vodní vývěvy do konstantní váhy. Takto získané frakce jsme použili pro stanovení vnitřní viskozity a prahu srážení. Později byly frakce vyhodnoceny osmometricky a ověřena platnost viskozitního vztahu $[\eta] = K \cdot M^a$. (Bude uveřejněno jinde.)

* Prednesené na Sjazde chemikov v Banskej Štiavnici v júli 1954.

Pro vyjádření velikosti makromolekul jsme použili vnitřní viskosity $[\eta]$, která je definována jako:

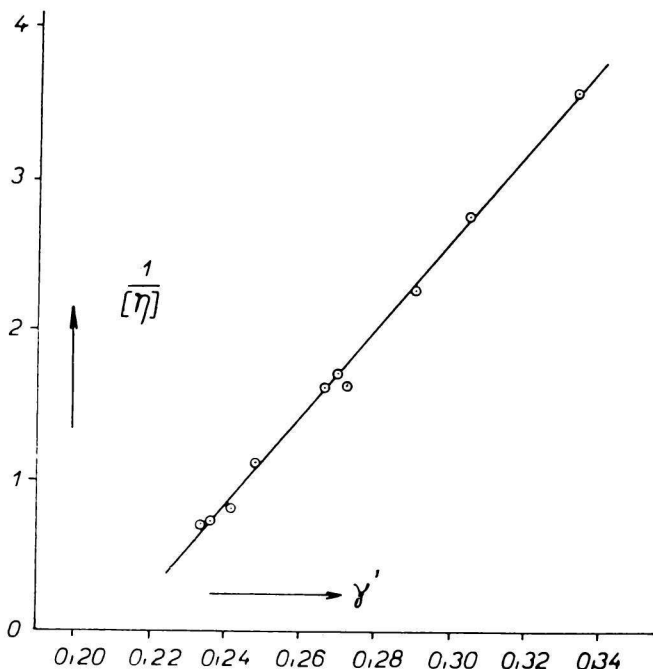
$$[\eta] = \frac{\eta - \eta_0}{c \cdot \eta_0},$$

$$\lim_{c \rightarrow 0}$$

kde η je viskozita roztoku polymeru o koncentraci c , η_0 je viskozita rozpouštědla, c je koncentrace vyjádřena jako g/100 ml. Uvedená limita byla zjištěna extrapolací k $c = 0$ výrazů $\frac{\eta - \eta_0}{c \cdot \eta_0}$ měřených při řadě koncentrací. Vnitřní viskosity jednotlivých frakcí se pohybovaly od 0,25 do 1,5 dl/g. Viskosity byly měřeny při 25 °C v cyklohexanonu.

Stanovení prahu srážení

Práh srážení γ' (objemový zlomek srážedla, který v roztoku polymeru vyvolal první zákal) byl stanoven visuálně přímou titrací roztoku polymeru srážedlem ve svazku silného světla pouze v systémech cyklohexanon-ethylenglykol a tetrahydrofuran-voda. Zde byl první zákal přesně definovaný a ostrý. V ostatních systémech nebyly první zákal pozorovatelné pro pomalý souvislý vzestup zákalu. V těchto případech jsme stanovili intenzitu světla rozptýleného v úhlu 90° ke směru původního paprsku, v závislosti na objemu přidaného srážedla. Následnou extrapolací lineární oblasti křivky na hodnotu zákalu před srážením jsme dostali hodnotu, kterou jsme považovali za pravý



Obr. 1. Závislost prahu srážení na vnitřní viskozitě frakcí polyvinylchloridu v systému cyklohexanon-ethylenglykol, $c = 0,04$ g/100 ml.

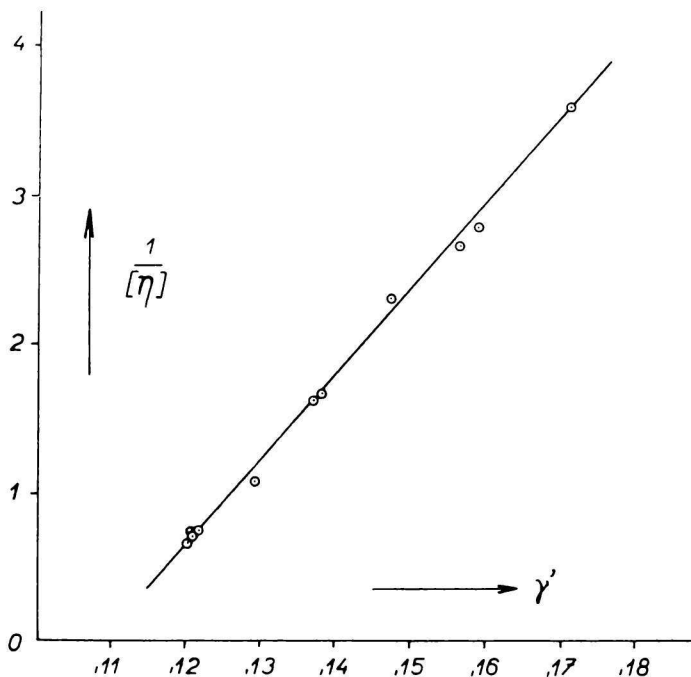
práh srážení (obr. 6). Zákal před tímto bodem byl vyložen asociací polymeru před vlastním oddělením fází. Stanovení intenzity světla jsme prováděli na upraveném Pulfrichově fotometru, za použití světlemodrého filtru L 420—53. Roztoky frakcí byly připraveny rozpouštěním navážky v odměrné baňce 50 ml a doplněním po značku při 20 °C. Všechny roztoky vyhodnocené v daném systému měly stejnou počáteční koncentraci, a to: 0,20, 0,08 či 0,04 g/100 ml.

Práh srážení byl vyjádřen jako objemový zlomek srážedla, přepočtený ze spotřeby při prvním zákalu. Nebyl opraven na změnu koncentrace polymeru vlivem přidání srážedla. Taková oprava by na charakter nalezených závislostí neměla vliv. Rozpouštědla a srážedla byla destilována běžným způsobem.

Vývody

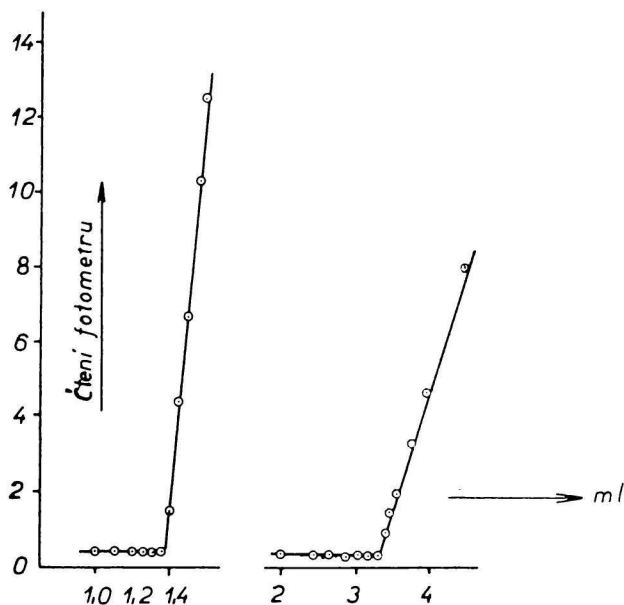
Obr. 1 a 2 ukazují závislost prahu srážení γ' na reciproké vnitřní viskozitě frakcí v systému cyklohexanon-ethylenglykol a tetrahydrofuran-voda. V těchto systémech nenastává asociace polymeru před srážením, soudě z ostrých zlomů v závislosti intenzity rozptýleného světla na objemu srážedla, obr. 3. V těchto systémech je možno frakcionovat s dobrým stupněm separace, jak vyplývá z našich pokusů, a jak je vidět shodně z údajů v literatuře [8, 9].

Obr. 4 a 5 ukazují závislost prahu srážení γ' na $1/[\eta]$ u systému cyklohexanon-butylalkohol a tetrahydrofuran-amyalkohol. Zde vidíme v závislosti ohyb,



Obr. 2. Závislost prahu srážení na vnitřní viskozitě frakcí polyvinylchloridu v systému tetrahydrofuran-voda, $c = 0,08$ g/100 ml.

který teorie nepředvídá a který způsobuje, že dané systémy nejsou schopny separovat frakce v normální posloupnosti molekulárních vah. Rozpustnost studovaných frakcí prochází minimem při středních frakcích a pak stoupá jak na stranu nižších, tak i na stranu vyšších frakcí. Jev podobného typu nebyl



Obr. 3. Závislost intenzity bočně rozptýleného světla na objemu přidaného srážedla. Vlevo systém tetrahydrofuran-voda, frakce o $[\eta] = 1,40$, $c = 0,08$ g/100 ml. Vpravo systém cyklohexanon-ethylenglykol, frakce o $[\eta] = 0,70$, $c = 0,20$ g/100 ml, počáteční objemy 10 ml.

v literatuře popsán a je také jiné povahy nežli anomálie, kterou pozoroval Desreux [10]. Zjistili jsme, že počáteční koncentrace polymeru je bez vlivu na tvar ohybu (obr. 5). Abychom si ověřili, že nejde o vlastnost charakteristickou pro jeden polymer, provedli jsme podobné měření na frakcích německého polymeru PCU-G. Ohyb zůstal zachován a jen detaily se lišil od našich původních nálezů.

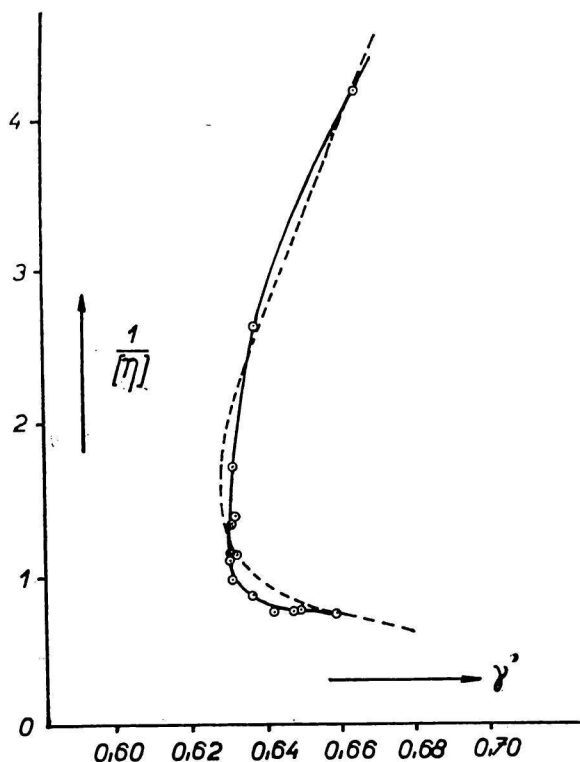
Kdybychom takového systému použili pro frakcionaci PVC, nejprve by se srážely frakce střední a pak teprve frakce vyšší a nižší současně, takže střední molekulární váha frakcí by byla téměř stejná až do vyčerpání střední a vysokomolekulární oblasti.

Na tento jev pak ještě navazuje celková asociace, která stírá rozdíly mezi jednotlivými frakcemi.

Přímým potvrzením těchto našich pozorování jsou údaje Dotyho a spolupracovníků [11], kteří pro frakcionaci polyvinylchloridu *Geon 101* použili

systemu cyklohexanon-butylalkohol a po rozdělení na 23 frakcí a provedení refrakcionace dostali „krajně úzkou a asymetrickou distribuční křivku“, kterou však nijak nevysvětlují. Tento náleží mluví rovněž o tom, že pozorované anomálie nejsou typické pouze pro jeden polymer.

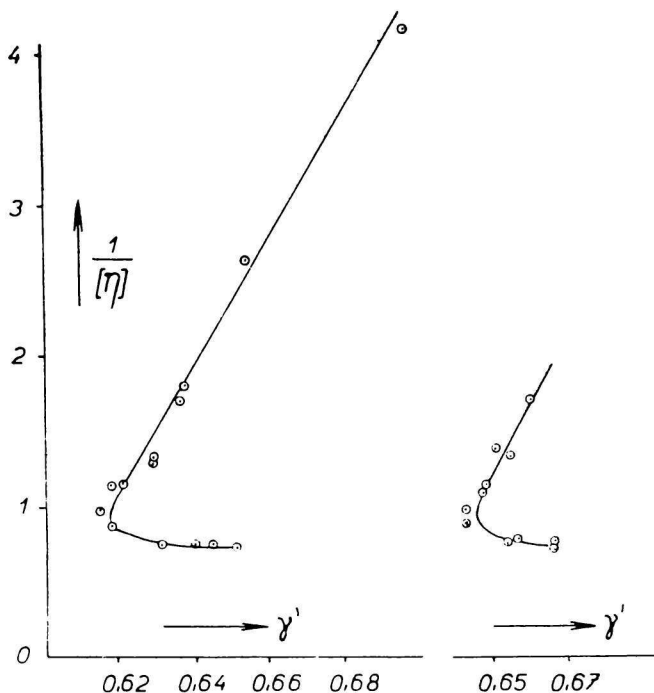
V systémech cyklohexanon-butylalkohol a tetrahydrofuran-amylalkohol byla pozorována asociace polymeru před srážením, jak je patrné z obr. 6, kde



Obr. 4. Závislost prahu srážení na vnitřní viskozitě frakce polyvinylchloridu v systému tetrahydrofuran-amylalkohol při koncentraci 0,20 g/100 ml.

je vidět silný přírůstek zákalu před srážením. Tento počáteční vzestup intenzity rozptýleného světla nesouvisí se „širokou distribuční křivkou“ frakce samé. Soudíme tak z toho, že tytéž frakce či frakce jiné M , ale stejné čistoty, dávají ostrý zlom v systémech normálních, t. j. neasociujících a naopak protáhlý ohyb v systémech asociujících, prokazatelně nevhodných k frakcionaci. Intenzita rozptýleného světla při úplném vysrážení polymeru je daleko nižší než u systémů normálních, což odpovídá tomu, že jednotlivé aglomeráty se staly zárodky velkého množství malých zrněk sráženy.

Obr. 7 a 8 ukazují γ' v závislosti na $1/[\eta]$ u systémů tetrahydrofuran-methylalkohol a cyklohexanon-methylalkohol. Zde je vidět, že bylo by zásadně možné separovat frakce podle molekulární váhy, ale asociace polymeru před srážením (patrná z obr. 9) činí takové rozdělení téměř nemožným v případě

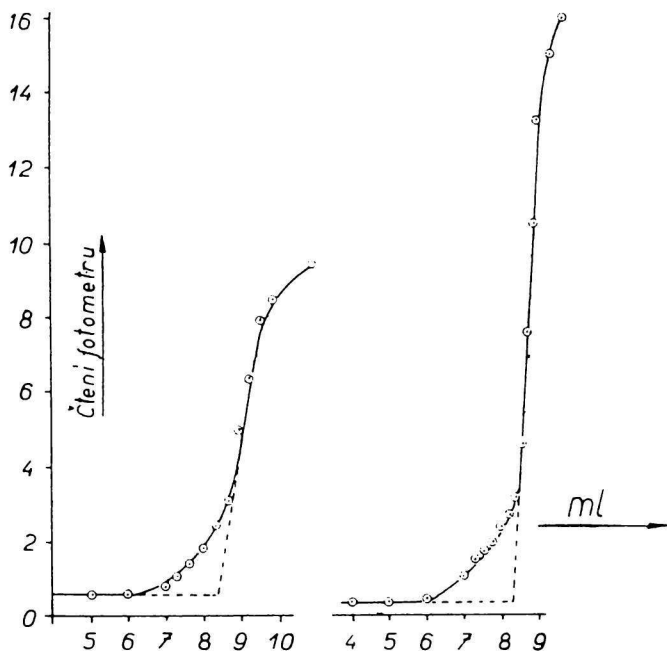


Obr. 5. Závislost prahu srážení na vnitřní viskozitě frakcí polyvinylchloridu v systému cyklohexanon-butylalkohol při $c = 0,20$ g/100 ml vlevo a při $0,04$ g/100 ml vpravo.

cyklohexanonu a nesnadným v případě tetrahydrofuranu. V praxi se systém cyklohexanon-methylalkohol projevil jako nevhodný pro frakcionaci, a to jak normální metodou frakčního srážení, tak i sumativní metodou podle Spencera [12]. Distribuční křivky PVC získané v tomto systému byly abnormálně strmé a úzké a jednotlivé srážené alikvotní podíly podle Spencera vykazovaly stejnou $[\eta]$ (kromě posledních dvou frakcí). Systém tetrahydrofuran-methylalkohol vykazoval špatnou separaci zvláště v oboru vysokých frakcí, kde separované podíly měly vysoký stupeň nehomogenity, souzeno podle údajů viskosimetrických a osmometrických.

Podle našich nálezů jsou pozorované anomálie způsobeny asociací polymeru před separací fází. Jelikož v literatuře byla již popsána tvorba asociátů v roztocích polyvinylchloridu v dioxanu a methylethylketonu [11] (bez přídavku srážedla), vyzkoušeli jsme obě rozpouštědla za použití srážedel, která se jevila

jako nejlepší, nepodporující asociaci, t. j. vody a ethylenglykolu. Obr. 10 ukazuje, že v dioxanu je vskutku pozorovatelná asociace při použití obou srážedel, kdežto v methylethylketonu byla asociace pozorována u ethylenglykolu, ale nebyla pozorována jednoznačně u vody. Vysvětlujeme si to rozbitím asociátů přidávkem vody.



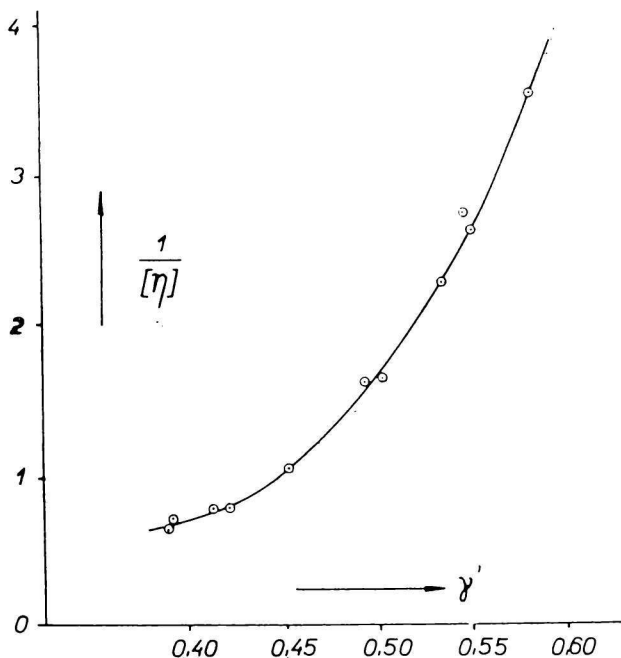
Obr. 6. Závislost bočné rozptýleného světla na objemu srážedla. Vlevo systém cyklohexanon-butylalkohol, frakce $o[\eta] = 0,70$, $c = 0,20$ g/100 ml. Vpravo systém tetrahydrofuran-amylalkohol, frakce $o[\eta] = 1,05$, $c = 0,20$ g/100 ml. Počáteční objemy 5 ml.

Diskuse

Závislost prahu srážení na molekulární váze

Původní Schulzova rovnice (2) správně nevystihuje poměry na řadě polymerů a byly činěny různé návrhy na její modifikaci [3]. Nesouhlas s praxí byl vykládán tím, že předpoklady, které vedly k jejímu odvození, nebraly zřetel na abnormální entropii, značně se uplatňující při fysikálně-chemických procesech ve vysokomolekulárních systémech. Podle našeho názoru kromě tohoto faktoru byl původní vztah založen na ne všeobecně platném předpokladu, že parciální molární teplo přechodu polymeru z fáze polymerové do fáze rozpouštědlové je úměrné molekulární váze [4]. Bylo by vhodné poukázat na paralelismus závislostí vnitřní viskozity a tepla přechodu na molekulární váze. Pro zjednodušení uvedme dva extrémní případy:

1. Makromolekula neprostupná pro rozpouštědlo. Zde theorie viskosity [5] udává závislost $[\eta]$ na M jako $[\eta] = K \cdot M^{0,5}$. V takovém neprostupném smotku může se na interakci s rozpouštědlem (či se směsí rozpouštědlo-srážedlo) uplatnit pouze povrch smotku. Povrch smotku je úměrný \bar{r}^2 , t. j. střednímu čtverci vzdáleností mezi konci makromolekuly. Podle Kuhnových závěrů [6] je \bar{r}^2 úměrné molekulární váze M ; ale protože objem smotku je počítán i s rozpouštědlem obsaženým v něm, je pro výpočet $\Delta \bar{H}_2$ nutno povrch smotku násobit koncentrací polymeru ve smotku, která je $M/(\bar{r}^2)^{3/2} \sim M^{-0,5}$. Tak se výraz pro parciální molární zředovací teplo (či teplo přechodu mezi nemísitelnými tekutými fázemi) stane $\Delta \bar{H}_2 \sim M^{0,5}$.

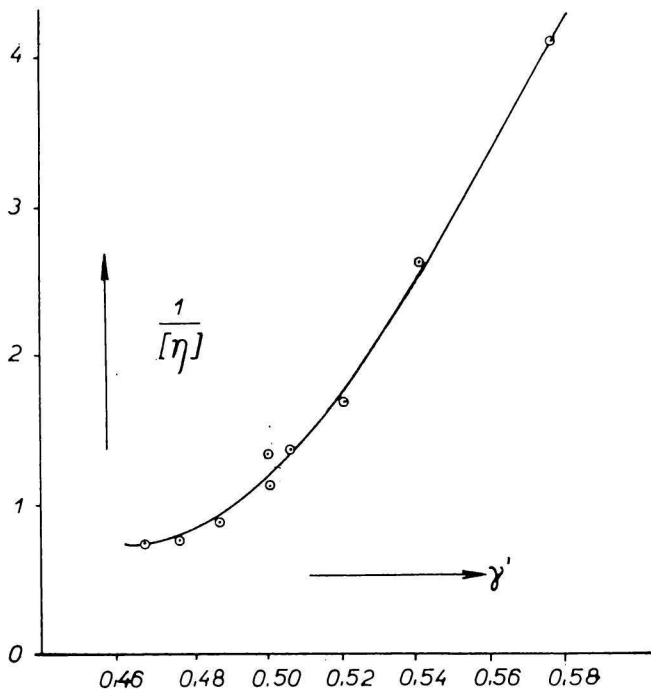


Obr. 7. Závislost prahu srážení na vnitřní viskozitě frakci polyvinylchloridu v systému tetrahydrofuran-methylalkohol při koncentraci $c = 0,08$ g/100 ml.

2. V případě smotku makromolekuly zcela prostupné pro rozpouštědlo theorie viskosity [7] dává vztah $[\eta] = K \cdot M$. Pro parciální molární zředovací teplo (či teplo přechodu mezi fázemi) nalezneme $\Delta \bar{H}_2 \sim M$, jelikož všechny skupiny polymeru se mohou zúčastnit na interakci s rozpouštědlem.

Pro případy ležící mezi oběma extrémami, kdy makromolekula vykazuje částečnou propustnost pro rozpouštědlo a kde theorie i praxe nalézá $[\eta] = K \cdot M^a$,

můžeme předpokládat, že v první aproximaci stejný exponent a bude platit i pro závislost tepla přechodu mezi fázemi. Bod, který není ještě vyjasněn, je hodnota exponentu a ve směsi rozpouštědlo-srážedlo. Není totiž jasné, do jaké míry se změní a přidávkem srážedla oproti původní hodnotě pro daný



Obr. 8. Závislost prahu srážení na vnitřní viskozitě frakcí polyvinylchloridu v systému cyklohexanon-methylalkohol při $c = 0,20$ g/100 ml.

polymer a čisté rozpouštědlo. Tato změna hodnoty a bude však nejmenší u polymeru tvořícího v roztoku smotky převážně nepropustné pro rozpouštědlo, jako PVC v cyklohexanonu.

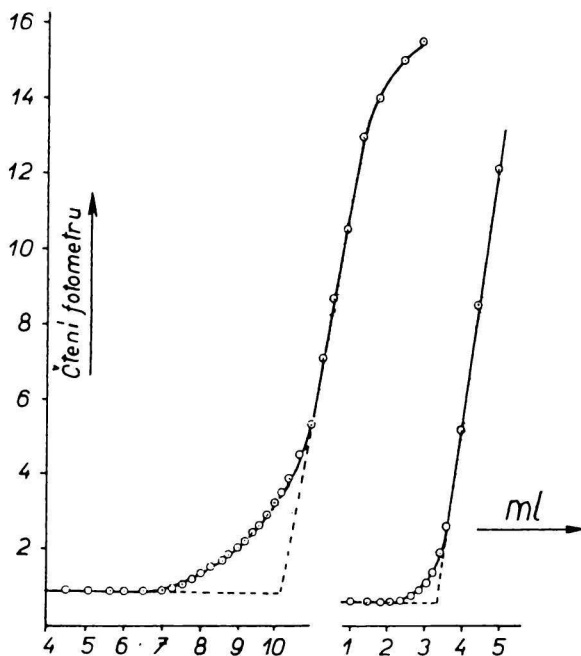
Připomeňme, že původní Schulzovy údaje [2] na polystyrenu byly vyhodnoceny za předpokladu platnosti původní Staudingerovy rovnice $\eta_{sp}/c = M \cdot K$, kdežto dnes pro závislost $[\eta]$ na M polystyrenu je všeobecně uznáván tvar exponenciální, a i proto by bylo správnější psát (2) jako $\gamma' = b/M^{a'} + d$, kde a' se blíží hodnotě a z viskozitní rovnice pro čisté rozpouštědlo.

Vysvětlení frakcionačních anomálií

Vysvětlení anomálií patrných z grafů 4 a 5 není možné na základě existujících teorií [1—4]. Abychom si vyložili takovou závislost, musíme při přechodu polymeru mezi oběma fázemi předpokládat dalekosáhlé odchylky od

ideálních hodnot jak entropie, tak i tepelného členu. Vysvětlení takových odchylek je možno nalézt v asociaci.

Předpokládáme, že α makromolekul asociuje v samostatný aglomerát, dále že teplo přechodu mezi fázemi je úměrné nikoliv molekulární váze polymeru (či aglomerátu), nýbrž molekulární váze umocněné na exponent α . Pak můžeme přepsat rovnici [4] pro molární zlomky polymeru v obou fázích (4) . . . $\ln \frac{N_2}{N'_2} = -\Delta \bar{H}_2/RT$ jako $\ln \frac{c_2}{\alpha \cdot c'_2} = -\alpha^a \Delta \bar{H}_2/RT$, kde c_2 je koncentrace polymeru ve fázi rozpouštědlové, c' koncentrace polymeru ve fázi polymerové a $\Delta \bar{H}_2$



Obr. 9. Závislost intenzity bočně rozptýleného světla na objemu srážedla. Vlevo systém cyklohexanon-methylalkohol, frakce o $[\eta] = 0,82$, $c = 0,20$ g/100 ml. Vpravo systém tetrahydrofuran-methylalkohol, frakce o $[\eta] = 1,58$, $c = 0,2$ g/100 ml. Počáteční objemy 10 ml.

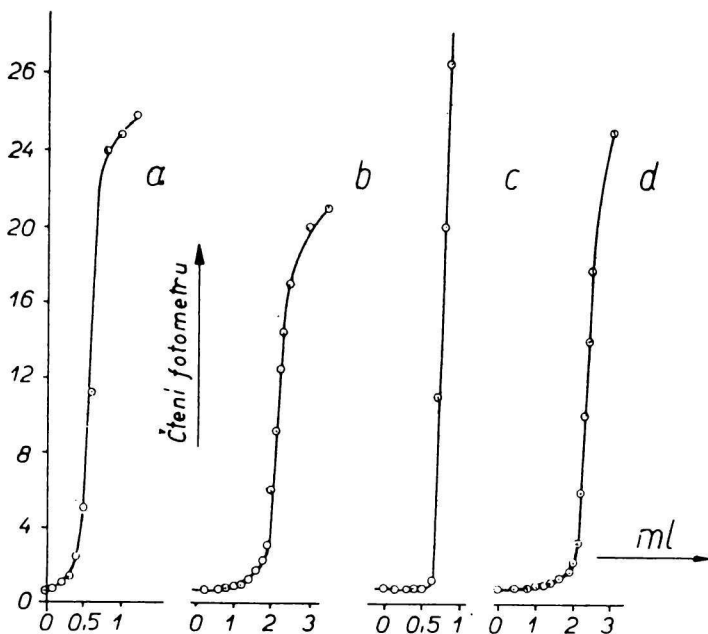
parciální molární teplo přechodu mezi fázemi neasociovaného polymeru. Položíme-li $\Delta \bar{H}_2 = M^a \cdot q$, kde q je teplo počítané na jeden monomerní článek, dále rozložením q na $(A + \gamma B)$ ve směsi rozpouštědla a srážedla, jehož rozpouštěcí schopnost je aditivní vlastností (γ je objemový zlomek srážedla) a jelikož $\ln c_2$ je při stanovení prahu srážení konstantní a také $c'_2 \doteq \text{const.}$, můžeme psát pro práh srážení:

$$\gamma' = \frac{b'}{M^a \cdot \alpha^a} + \frac{d' \ln \alpha}{M^a \cdot \alpha^a} + e'. \text{ Zde } b', d' \text{ a } e' \text{ jsou konstanty.} \quad (5)$$

Chceme-li prošetřit případ, kdy asociace (u čistých frakcí jako v našem případě) je závislá na molekulární váze, a to tak, že α stoupá s M , položíme (dosti libovolně) $\ln \alpha \doteq f \cdot [\eta]^n + m$ a $\alpha \sim (1 + f \cdot [\eta]^n)$. Zavedeme-li dále $[\eta] = K \cdot M^a$ s přibližnou hodnotou $a = 0,60$, dostaneme:

$$\gamma' = \frac{b}{[\eta] (1 + f \cdot [\eta]^n)^{0,6}} + \frac{d[\eta]^{n-1}}{(1 + f \cdot [\eta]^n)^{0,6}} + e.$$

Vztah tohoto typu dobře splňuje pozorované závislosti pro vhodné hodnoty konstant, jak ukazuje čárkovaná čára v obr. 4, počítaná pro hodnoty $b = 0,02$;



Obr. 10. Závislost intenzity bočně rozptýleného světla na objemu srážedla v systémech (a) dioxan-voda, (b) dioxan-ethylenglykol, (c) methylethylketon-voda, (d) methylethylketon-ethylenglykol. Počáteční objemy 10 ml, koncentrace $c = 0,10$ g/100 ml. Frakce o $[\eta] = 0,86$.

$f = 0,1$; $d = 0,04$; $e = 0,58$; $n = 3$. Naopak pro záporné hodnoty f a d , t. j. při větší asociaci při menších molekulárních vahách, křivka nabývá charakteru závislostí v obr. 7 a 8.

Díváme-li se na pozorované anomálie s tohoto hlediska, je snadno pochopitelné, že i malý rozdíl v chemické struktuře polymeru (důsledek sušení) může mít jistý vliv na asociální tendenci a tím ovlivnit detaily v závislosti prahu srážení na $[\eta]$, což bylo pozorováno.

Nalezené závislosti mohou být zevšeobecněny na všechny polymery, jevící tendenci k asociaci před oddělením fází. Theoretické předpoklady, vedoucí ke vztahu (1) či (4), mohou platit pouze pro neasociující systémy. Proto mnohé nezdary při frakcionaci polymerů na základě molekulových vah mohou být vyloženy jako důsledek asociace polymeru, zvláště pak u polymerů obsahujících silně polární skupiny.

Souhrn

Pro frakcionaci polyvinylchloridu byly shledány systémy tetrahydrofuran-voda a cyklohexanon-ethylenglykol jako vyhovující. Nevhovující byly nalezeny systémy na základě tetrahydrofuranu a cyklohexanonu jako rozpouštědel a alkoholů jako srážedel. Anomalie vyskytující se v těchto systémech a znemožňující frakcionaci podle molekulární váhy byly vysvětleny jako důsledek asociace polymeru před vlastním oddělením fází.

ОЦЕНКА СИСТЕМЫ РАСТВОРИТЕЛЬ-ОСАЖДАЮЩЕЕ ВЕЩЕСТВО ДЛЯ ФРАКЦИОНИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА НА ОСНОВАНИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА

ЗДЕНЕК МЕНЧИК

Научно-исследовательский институт для использования пластических веществ.
Готвальдов I. Отделение в Брно.

Выводы

При фракционизации поливинилхлоридов были найдены системы тетрагидрофуран вода и циклогексанон-этиленгликоль, как отвечающие требованиям. Неудовлетворяющими были найдены системы, которые состояли из тетрагидрофурана и циклогексанаона как растворителя и спирта как осаждающего вещества. Аномалия, которая встречается в этих системах и которая препятствует фракционизации на основании молекулярного веса была объяснена как последствие ассоциации полимеров перед собственным разделением фаз.

BEWERTUNG VON SYSTEMEN LÖSUNGSMITTEL-FÄLLUNGSMITTEL FÜR DIE FRAKTIONIERUNG VON POLYVINYLCHLORID NACH DEM MOLEKULARGEWICHTE

ZDENĚK MENČÍK

Forschungsinstitut für Plaste, Gottwaldov I., Arbeitsstätte Brünn

Zusammenfassung

Für die Fraktionierung von Polyvinylchlorid wurden die Systeme Tetrahydrofuran-Wasser und Cyclohexanon-Äthylenglykol als den Anforderungen entsprechend befunden. Als nicht entsprechend wurden die Systeme auf der Basis von Tetrahydrofuran und

Cyclohexanon als Lösungsmittel und Alkohole als Fällungsmittel erkannt. Die Anomalie, die sich in diesen Systemen zeigte und eine Fraktionierung nach dem Molekulargewicht unmöglich machte, wurde dadurch erklärt, dass dies eine Folge der Assoziierung der Polymeren vor der eigentlichen Abtrennung der Phasen ist.

LITERATURA

1. Scott R. L., J. Chem. Phys. 13, 178 (1945).
2. Schulz G. V., Z. physik. Chem. A 179, 321 (1937).
3. Morey D. R., Tamblyn J. W., J. Phys. Colloid Chem. 51, 721 (1947).
4. Meyer K. H., Mark H., van der Wyk, *Makromolekulare Chemie*, Leipzig 1953, str. 787.
5. Debye P., Büche A. M., J. Chem. Phys. 16, 573 (1948).
Kirkwood J. G., Riseman J., J. Chem. Phys. 16, 565 (1948).
Flory P. J., J. Chem. Phys. 17, 303 (1949).
6. Kuhn W., Kolloid — Z., 58, 2 (1934).
7. Debye P., J. Chem. Phys. 14, 636 (1946).
8. Staudinger H., Häberle M., Makromol. Chem. 9, 35 (1952).
9. Gavoret G., Duclaux M. S., J. Chim. phys. 41, 45 (1944).
10. Desreux V., Oth A., Chemisch Weekblad 48, 247 (1952).
11. Doty G., Wagner H., Singer S., J. Phys. + Colloid Chem. 51, 32 (1947).
12. Spencer R. S., J. Polymer Sci., 3, 606 (1948).

ZMENA NUTRITÍVNEJ HODNOTY SUROVEJ RYŽE V PRIEBEHU SPRACOVANIA*

KATARÍNA BENDOVÁ

Výskumný ústav potravinárskeho priemyslu v Bratislave

Ryža (*Oryza sativa*) je z hľadiska výživy obyvateľstva najdôležitejšia obilnina na svete. Tvorí takmer výhradnú zložku potravy viac ako 600 miliónov ľudí. Osevnou plochou sa zaraďuje v celosvetovom meradle za pšenicu, výškou úrody však pšenicu ďaleko predstihuje.

Pravlastou ryže je juhovýchodná Ázia, kde jej pestovanie znamená ešte dnes podstatnú zložku poľnohospodárskej produkcie. Z celkovej ovej plochy 73,5 miliónov ha pripadá podľa Žukovského na Áziu 70 miliónov ha, teda až 95,2% [17].

Do Európy sa ryža dostala zásluhou Maurov už v 7. storočí n. l. a po stáročia sa s úspechom pestovala v juhoeurópskych krajinách. V posledných desaťročiach sa však zásluhou modernej agrotechniky, najmä agrotechniky sovietskej

* Prednesené na Sjazde chemikov v Banskej Štiavnici v júli 1954 a na IV. sjazde SRV.