

O B S A H

ÚVOD	21
Všeobecná charakteristika	21
Definice pojmu molekula	23
Molekulová váha a polydispersita	25
Dělení molekul podle velikosti	26
Anorganické a organické polymery	29
Přirozené a syntetické polymery	30
1. Základní strukturální principy polymerů (J.Kopeček) . . .	32
1.1. Řetězovitá struktura, polymerizační stupeň . . .	32
1.2. Kopolymery	47
1.3. Větvené a síťované polymery	50
2. Synthesy a reakce makromolekulárních sloučenin	58
(J.Kopeček)	
2.1. Synthesa polymerů s řetězcem C-C polymerisací olefinicky nenasycených sloučenin	61
2.1.1. Radikálová polymerisace	70
2.1.1.1. Iniciační reakce	73
2.1.1.2. Růst řetězce (propagace)	78
2.1.1.3. Končení řetězce (terminace)	82
Inhibitory	85
Přenos řetězce (transfer)	88
Přenos rozpouštědly a regulátory	90
Přenos řetězce polymerem	92
Polyrekombinace	95
Autoinhibice	97
2.1.1.4. Kinetika radikálové polymerisace	99
Určení rychlostních konstant	99
Určení v_i a k_p^2/k_t	104
Určení aktivačních energií	104
Určení absolutních hodnot k_p a k_t ze střední doby života radikálů	106
Kinetická délka řetězce a polymerizační stupeň	109

Roztoková polymerisace	178
Srážecí polymerisace	179
Suspensní (perlová) polymerisace	
Emulsní polymerisace	181
Kinetika emulsní polymerisace	183
Mechanismus polymerisace	183
Rychlost polymerisace	187
Polymerisační stupeň	189
2.1.2. Iontová polymerisace	192
2.1.2.1. Iontová polymerisace iniciovaná úplně disociovanými katalysátory (stechiometrická polymerisace) . . .	193
Mechanismus stochiometrické poly- merisace	193
Kinetika stochiometrické polymerisace	200
Polymerisační rovnováha u α - methylstyrenu	203
2.1.2.2. Iontová polymerisace iniciovaná jen částečně disociovanými katalysátory	205
2.1.2.3. Přehled iontových katalysátorů . . .	211
2.1.2.4. Polymerisační technika iontové polymerisace	214
2.1.3. Polymerisace působením komplexních katalysátorů	215
2.1.3.1. Prostorové uspořádání vinylových polymerů	216
2.1.3.2. Mechanismus polymerisace katalysované komplexními katalysátory	222
2.1.4. Jiné možnosti syntesy polymerů s uhlíkatým řetězcem	226
2.2. Synthesa polymerů obsahujících v řetězci heteroatomy	231
2.2.1. Polykondensace a polyadice	234
2.2.1.1. Polyestery a polyamidy	234
Lineární polyestery a polyamidy	234
Větvení a síťování	237
Vliv vody na velikost molekul . .	238
Vliv přebytku jedné složky	240
Vliv rovnovážných konstant na mole- kulovou váhu	243

2.2.1.2. Jiné polykondensace probíhající	
za odštěpení vody	250
Paraformaldehyd	250
Močovino- a melaminoformaldehydové	
pryskyřice	250
Polykarbonáty	253
Polybenzimidazoly	254
Polyimidy	255
Polyimidazopyrrolony (pyrrony)	256
Příprava polyfenyletherů oxidační	
kopulací	258
Polyethylensulfid (thiokol) . . .	259
Silikony	260
2.2.1.3. Technika provedení polykondensace	262
Polykondensace na rozhraní fází	263
2.2.1.4. Polyadice	264
2.2.2. Polymery z heterocyklických sloučenin.	
Polyformaldehyd	271
2.2.2.1. Hydrolytická polymerisace laktamu	271
2.2.2.2. Alkalická polymerisace laktamu . . .	272
2.2.2.3. Polymerisace anhydridů N-karboxyamino-	
kyselin	276
2.2.2.4. Polymerisace monoisokyanátů	277
2.2.2.5. Polymerisace cyklických etherů . . .	277
2.2.2.6. Polyformaldehyd	280
Aniontová polymerisace formaldehydu	280
Kationtová polymerisace trioxanu	282
2.3. Enzymatické synthesy	283
2.3.1. Synthesy polysacharidů	284
2.3.2. Enzymatická syntéza DNA	286
2.3.3. Biosyntéza přírodního kaučuku	288
2.4. Roubované a blokové kopolymery	289
2.4.1. Metody přípravy roubovaných kopolymerů	289
2.4.1.1. Roubování polymerů pomocí radikálů	291
Přenos řetězce	291
Roubování ozářením	292
Zabudování peroxidických nebo	
azoskupin	292
Roubování ethoxylací	295

2.4.1.2. Příprava roubovaných kopolymerů pomocí funkčních skupin	295
2.4.1.3. Příprava roubovaných kopolymerů kopolymerisací	299
2.4.2. Příprava blokových kopolymerů	302
2.5. Čištění polymerů	305
2.6. Chemické přeměny polymerů	308
2.6.1. Degradací reakce (degradace řetězce) . . .	308
2.6.1.1. Depolymerisace (degradace začínající na konci řetězce)	309
2.6.1.2. Statistická degradace	310
Termická degradace	310
Oxidační degradace	311
Mechanická degradace	314
Degradace ultrazvukem	315
2.6.1.3. Hydrolytická degradace řetězců . .	316
Hydrolytická degradace působením kyselin a zásad	316
Degradace enzymy	318
2.6.2. Reakce, při nichž zůstane řetězec zachován	321
2.6.2.1. Stárnutí polymerů	321
2.6.2.2. Rozklad polyvinylchloridu, polyvinylidenchloridu a polyakrylo- nitrilu při vyšší teplotě	322
2.6.2.3. Reakce podél polymerního řetězce	325
Síťování	327
Síťování kopolymerisací . .	329
Síťování rekombinací radikálů	331
Síťování pomocí funkčních skupin	331
Štěpení příčných vazeb . . .	332
Vulkanisace kaučuku	333
2.6.2.4. Reakce na koncích řetězce	335
3. Vlastnosti volné makromolekuly (K.Šolc)	336
3.1. Molekulová váha	336
3.1.1. Polymeranalogické přeměny	336
3.1.2. Stanovení molekulové váhy	341

3.1.2.1. Metoda koncových skupin	342
3.1.2.2. Osmometrie	348
Meze použitelnosti osmometrické metody stanovení molekulových vah	351
Osmometry	355
3.1.2.3. Metoda rozptylu světla	356
Částice o průměru menším než $\lambda/20$	356
Průměr částic větší než $\lambda/20$	359
Popis přístroje a postup při měření	365
3.1.2.4. Stanovení molekulové váhy sedimenta- cí v ultracentrifuze a difusí	368
Teoretické základy	368
Měření specifického objemu polymeru v , sedimentačního koefi- cientu s a difusního koeficientu D	375
Stanovení 2.viriálního koeficientu B z difuze a sedimentace	384
Stanovení molekulové váhy ze sedi- mentační rovnováhy	384
Přístroje	385
Význam ultracentrifugy	386
Vliv rozpouštědla a hustoty klubka	388
3.1.2.5. Viskosimetrické stanovení molekulové váhy	390
Teoretické základy	390
Kalibrační graf $[\eta]-M$	396
Měření viskosity	398
Závislost hodnot η_{sp}/c na koncentraci	400
Viskosimetry	402
3.1.3. Distribuce molekulových vah	403
3.1.3.1. Distribuční křivka	403
3.1.3.2. Stanovení distribuce molekulových vah frakcionací srážením	409

Experimentální postup při frakcionaci srážením	411
Frakcionace postupným srážením	412
Trojúhelníková frakcionace (frakcionace podle Meyerhoffa)	412
Teoretické zpracování frakcionace srážením (podle G.V.Schulze)	414
Numerický výpočet srážecí frakcionace podle Schulzovy teorie	418
Konstrukce distribuční křivky z početních výsledků	423
3.1.3.3. Jiné metody frakcionace polymerů	428
3.1.3.4. Teoretické odvození distribuční funkce (Schulzova-Floryho distribuce)	431
Normální distribuce při radikálové polymerisaci	431
Distribuce molekulových vah při končení řetězce rekombinací	436
Normální distribuce a střední hodnoty	443
Střední hodnoty u jednoduchých řetězců (bez rekombinace)	443
Střední polymerisační stupně makromolekul vznikajících rekombinací rostoucích radikálů	445
Číselný střední polymerisační stupeň a nejčtetnější polymerisační stupeň	446
Normální distribuce u polykondensátů	448
3.1.3.5. Střední hodnoty molekulových vah	451
Definice středních hodnot	452
Číselný a váhový střed	453
Střední hodnota získaná měřením osmotického tlaku	456
Střední hodnota získaná z viskosimetrických dat	457
Střední hodnoty a vnitřní viskozita $[\eta]$	458
Vliv exponentu a viskozitní rovnice	461

3.2. Tvar makromolekuly	465
3.2.1. Ideální statistické klubko	468
3.2.1.1. Kvantitativní popis statistického klubka pomocí modelu náhodné procházky	472
3.2.1.2. Závislost střední vzdálenosti konců řetězce $\sqrt{h^2}$ a střední hustoty klubka na molekulové váze	477
3.2.1.3. Geometrický tvar klubka	481
3.2.1.4. K otázce protékateľnosti klubka	481
3.2.2. Reálné statistické klubko	482
3.2.2.1. Vyloučený objem a energetická interakce	482
3.2.2.2. Experimentální stanovení vlastností klubka	485
Stanovení hustoty klubka z vnitřní viskozity	485
Závislost hustoty klubka na molekulové váze	490
Stanovení střední vzdálenosti konců řetězce $\sqrt{h^2}$ a tvaru částic z rozptylu světla	494
Výběr správné závislosti $Z=f(D/\lambda)$ podle experimentálních dat	498
Ekvivalentní koule	503
Závislost střední vzdálenosti konců řetězce $\sqrt{h^2}$ na molekulové váze	506
Závislost rychlosti sedimentace a difuze na molekulové váze	509
Chování neprotékaných klubek při sedimentaci	510
Chování volně protékaných klubek	511
Rychlost sedimentace částečně protékaných klubek	512

Srovnání experimentálních a teoretických závislostí s_0 -M a D_0 -M.	
Diagram exponentů	513
Experimentální poznatky o geometrickém tvaru klubka	520
Zobrazení makromolekul elektronovým mikroskopem	522
4. Skupenské stavy makromolekul (J.Vacík)	527
4.1. Mezimolekulární síly a asociace (vznik agregátů)	527
4.2. Makromolekula v roztoku	531
4.2.1. Rozpouštění	531
4.2.2. Zředěný roztok	538
4.2.3. Viskosita zředěných roztoků	546
4.2.3.1. Einsteinova viskozitní rovnice u roztoků makromolekul	548
4.2.3.2. Změna viskozity jako důsledek změny hustoty klubka	560
Vzrůst vnitřní viskozity s molekulovou vahou	561
Závislost vnitřní viskozity na struktuře polymerního řetězce	565
Závislost vnitřní viskozity na druhu rozpouštědla a teplotě	569
Závislost specifické viskozity na koncentraci	577
Změny viskozity u polyelektrolytů	587
4.3. Koncentrované roztoky a gely	589
4.3.1. Závislost viskozity na gradientu rychlosti	589
4.3.2. Gelovitý stav	592
Měkčený PVC jako příklad termoreversibilního gelu síťovaného vedlejšími vazbami	594
Mechanické vlastnosti gelů	595
Charakterisace gelů	597
Význam gelů v živé přírodě	598
4.4. Kaučukovitě elastický stav	600
4.4.1. Kaučukovitá elasticita tavenin makromolekulárních látek	600

	Kaučukovitá elasticita a relaxace	601
	Termoplastické tvarování	602
4.4.2.	Kaučukovitá elasticita síťovaných polymerů . .	604
	Kaučukovitě elastické protažení	607
	Kaučukovitá elasticita - normální elasticita	611
4.5.	Tuhé skupenství	613
4.5.1.	Sklovitý stav	615
4.5.2.	Krystalický stav	620
	Krystalisace, skládání řetězců	620
	Morfologické struktury	625
	Spirálový tvar řetězců	625
	Vláknitá struktura	628
	Dloužení za studena	629
	Morfologické struktury přirozených látek . .	630
	Vláknový diagram	633
4.5.3.	Struktura a vlastnosti v tuhém stavu	640
	Struktura a teplota měknutí sklovitých (amorfních) polymerů	640
	Struktura a vlastnosti krystalických polymerů	652
	Kombinace vlastností "tvrdý a houževnatý" Rázuvzdorné polymery obsahující chemicky odlišné složky	655
	Pěny	659
	Pěny	660
Literatura	661
	Zkratky časopisů	732
	Obchodní názvy plastických hmot	735
Rejstřík	746