

OBSAH

1. ÚVOD	7
2. STRUČNÝ PŘEHLED VÝVOJE A NĚKTERÉ ZÁKLADNÍ POJMY	8
2.1. Přehled vývoje makromolekulární chemie	8
2.2. Některé základní pojmy	9
3. NÁZVOSLOVÍ POLYMERŮ	17
4. SYNTÉZY MAKROMOLEKULÁRNÍCH SLOUČENIN	18
4.1. Podmínky syntéz makromolekulárních sloučenin	18
4.2. Reakce vedoucí k polymerům	19
4.2.1. Syntéza polymerů z nenasycených sloučenin. Řetězové polyreakce	21
4.2.1.1. Polymerace radikálové	22
4.2.1.1.1. Kinetika elementárních dějů radikálové polymerace	27
4.2.1.2. Kopolymerace	28
4.2.1.2.1. Kinetika kopolymerace	29
4.2.1.2.2. Struktura kopolymerů	32
4.2.1.3. Inhibitory, retardery, přenášeče	37
4.2.1.3.1. Inhibitory	37
4.2.1.3.2. Retardery	39
4.2.1.3.3. Přenášeče	40
4.2.1.4. Polymerace iontové	41
4.2.1.4.1. Úvod a obecné zákonitosti	41
4.2.1.4.2. Polymerace kationtové	42
4.2.1.4.3. Polymerace aniontové	45
4.2.1.5. Polymerace koordinované	48
4.2.1.5.1. Úvod a obecné zákonitosti	48
4.2.1.5.2. Katalyzátory typu Ziegler-Natta	49
4.2.1.5.3. Polymerace na nosičových katalyzátorech	51
4.2.2. Syntéza polymerů polykondenzací	52
4.2.2.1. Úvod a obecné zákonitosti	52
4.2.2.2. Funkčnost a reaktivita funkčních skupin	53
4.2.2.3. Lineární polykondenzace	54
4.2.2.4. Distribuce molekulové hmotnosti při lineární polykondenzaci	58
4.2.2.5. Větvení a síťování	59
4.2.3. Syntéza polymerů polyadici	61
4.2.3.1. Úvod	61
4.2.3.2. Heteroadice	61
4.2.3.3. Homoadice	63
4.2.4. Polymerace cyklických monomerů	63
4.2.4.1. Úvod a obecné zákonitosti	63
4.2.4.2. Polymery z heterocyklických sloučenin	64
4.2.4.2.1. Hydrolytická polymerace laktamu	64
4.2.4.2.2. Alkalická polymerace laktamu	65
4.2.4.2.3. Polymerace cyklických etherů	67
4.2.4.2.4. Polymerace formaldehydu	67
4.2.5. Enzymatické polymerace - syntézy	69
4.3. Polymerační způsoby	70
4.3.1. Technika provedení radikálové polymerace	70
4.3.1.1. Homogenní polymerace	70

4.3.1.1.1.	Bloková polymerace	70
4.3.1.1.2.	Polymerace roztoková	71
4.3.1.2.	Polymerace heterogenní	72
4.3.1.2.1.	Polymerace srážecí	72
4.3.1.2.2.	Polymerace suspenzní (perlová)	72
4.3.1.2.3.	Polymerace emulzní	73
4.3.1.2.4.	Ostatní polymerace	77
4.3.2.	Technika provedení polykondenzace	78
5.	SUROVINOVÁ ZÁKLADNA	79
6.	NĚKTERÉ VELKOTONÁŽNÍ VÝROBY POLYMERŮ	79
6.1.	Polyolefiny	81
6.1.1.	Polyethylen	81
6.1.2.	Polypropylen	84
6.2.	Polyvinylchlorid	85
6.3.	Polystyren a styrenové kopolymery	86
6.4.	Fenoplasty a aminoplasty	87
6.5.	Nenasycené polyesterové pryskyřice a polyestery nasycené	89
6.6.	Epoxidové pryskyřice	90
6.7.	Polyakryláty a polymethakryláty	90
6.8.	Ostatní plasty	91
7.	CHEMICKÉ PŘEMĚNY POLYMERŮ	94
7.1.	Chemické modifikace polymerů	94
7.1.1.	Reakce podél polymerního řetězce	94
7.1.1.1.	Sítování	95
7.2.	Mechanické modifikace polymerů	97
7.2.1.	Změny mechanické	97
7.2.2.	Modifikace plastů plnivy	97
7.3.	Degradační reakce	97
7.3.1.	Degradace začínající od konce řetězce	98
7.3.2.	Statistická degradace	98
7.3.2.1.	Termická degradace	98
7.3.2.2.	Oxidační degradace	98
7.3.2.3.	Mechanická degradace	99
7.3.2.4.	Degradace ultrazvukem	99
7.3.3.	Hydrolytická degradace	100
7.3.3.1.	Hydrolytická degradace působením kyselin a zásad	100
7.3.3.2.	Degradace enzymy	101
8.	MOLEKULÁRNÍ CHARAKTERIZACE POLYMERŮ	102
8.1.	Základní charakteristiky	102
8.2.	Molekulová hmotnost a její distribuce	102
8.3.	Zředěné roztoky polymerů	104
8.3.1.	Rozpustnost polymerů	104
8.3.2.	Interakce polymer - rozpouštědlo	105
8.4.	Stanovení základních charakteristik polymerů v roztocích	105
8.4.1.	Metody stanovení středních hodnot molekulové hmotnosti a rozměrů ..	105
8.4.1.1.	Membránová osmometrie	106
8.4.1.2.	Metoda tenzní osmometrie	107
8.4.1.3.	Metoda stanovení molekulových hmotností analýzou koncových skupin	107
8.4.1.4.	Metoda ebulioskopická a kryoskopická	108

8.4.1.5.	Rozptylové metody	108
8.4.1.5.1.	Metoda rozptylu světla	108
8.4.1.5.2.	Metoda malouhlového rozptylu neutronů a X-paprsků	110
8.4.1.6.	Fotonová korelační spektroskopie	110
8.4.1.7.	Sedimentační analýza	111
8.4.1.7.1.	Metoda sedimentačních rychlostí	112
8.4.1.7.2.	Metoda sedimentačních rovnováh	113
8.4.1.8.	Viskozimetrie	114
8.4.2.	Metody stanovení distribuce molekulových hmotností	118
8.4.2.1.	Metoda frakčního srážení	119
8.4.2.2.	Metoda rozpouštěcí (extrakční) frakcionace	120
8.4.2.3.	Metoda chromatografické frakcionace	120
8.4.2.4.	Metoda turbidimetrické titrace	120
8.4.2.5.	Metoda gelové permeační chromatografie (GPC metoda)	120
8.5.	Některé další charakteristiky polymerů v roztocích	122
8.5.1.	Konformační tuhost polymerních řetězců	122
8.5.2.	Větvení	123
8.5.3.	Heterogenita v chemickém složení kopolymeru	125
9.	FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI POLYMERŮ V PEVNÉM STAVU	126
9.1.	Uspořádání makromolekul v pevném stavu	127
9.1.1.	Metody pro přípravu krystalických struktur s vysokou tuhostí a pevností	131
9.1.2.	Speciální krystalické polymery pro vysokomodulová vlákna	133
9.2.	Mechanické vlastnosti	133
9.2.1.	Lineární viskoelastické chování	135
9.2.1.1.	Creep a zotavení	135
9.2.1.2.	Relaxace napětí	136
9.2.1.3.	Dynamická mechanická měření	137
9.2.1.4.	Boltzmannův princip superpozice	138
9.2.2.	Nelineární viskoelastické chování	139
9.2.2.1.	Závislost napětí - deformace	139
9.2.3.	Teplotní závislost molekulární pohyblivosti	140
9.2.3.1.	Oblast sklovitého stavu	140
9.2.3.2.	Oblast skelného (hlavního) přechodu	141
9.2.3.3.	Oblast kaučukovité elasticity	143
9.2.3.4.	Oblast nevratného toku	143
9.2.4.	Pevnostní chování polymerů	144
9.2.4.1.	Jednoosá tahová zkouška	146
9.2.4.2.	Rázové zkoušky	146
9.2.4.3.	Dynamické únavové zkoušky	146
9.2.5.	Soustavy polymerů	147
9.2.5.1.	Měkčené polymery	147
9.2.5.2.	Směsi polymerů	147
9.2.5.3.	Polymerní kompozity	147
9.3.	Elektrické vlastnosti	148
9.4.	Optické vlastnosti	149
9.5.	Tepelné vlastnosti	149
10.	ZPRACOVÁNÍ POLYMERŮ	150
10.1.	Lisování (přímé a nepřímé)	151

10.2.	Vstřikování	151
10.3.	Vytlačování	151
10.4.	Vyfukování	151
10.5.	Válcování	151
10.6.	Rotační sváření	152
10.7.	Zvlákňování	152
10.8.	Lehčení	152
10.9.	Nanášení	153
11.	JEDNODUCHÁ ORIENTAČNÍ IDENTIFIKACE POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ	153
12.	LABORATORNÍ PŘÍPRAVA NĚKTERÝCH POLYMERŮ	154
12.1.	Polymerace radikálové	154
12.1.1.	Tepelná polymerace styrenu v bloku	154
12.1.2.	Emulzní polymerace styrenu peroxyosíranem	155
12.1.3.	Emulzní polymerace styrenu peroxidem	155
12.1.4.	Suspenzní polymerace styrenu	155
12.1.5.	Suspenzní polymerace vinylchloridu	155
12.1.6.	Roztoková polymerace vinylchloridu	156
12.1.7.	Srážecí polymerace akrylonitrilu	156
12.1.8.	Roztoková polymerace vinylacetátu v benzenu	156
12.1.9.	Emulzní polymerace vinylacetátu	157
12.1.10.	Suspenzní polymerace vinylacetátu	157
12.1.11.	Suspenzní polymerace methylmethakrylátu	157
12.1.12.	Příprava kopolymeru vinylchloridu a vinylacetátu	157
12.2.	Polykondenzace a polyadice	158
12.2.1.	Příprava poly (N,N'-diethylethylentereftalamidu)	158
12.2.2.	Příprava poly- β -alaninu (nylonu 3)	159
12.3.	Polymerace cyklických sloučenin	159
12.3.1.	Polymerace kaprolaktamu katalyzovaná N-acetylkaprolaktamem	159
12.3.2.	Polymerace 1,4-epoxycyklohexanu	159
12.3.3.	Polymerace-síry	160
12.4.	Zvláštní způsoby přípravy polymerů	160
12.4.1.	Polymerace diazomethanu	160
12.4.2.	Příprava polymethylene adipamu (nylonu 1,6)	160
12.5.	Příprava syntetických pryskyřic	161
12.5.1.	Příprava polyglyceryltalátového alkydu modifikovaného vysychavými oleji postupem mastných kyselin	161
12.5.2.	Příprava močovinoformaldehydové pryskyřice	162
12.6.	Příklad na depolymeraci	
13.	LITERATURA	163