

Obsah

Úvod	15
1 Polymerace	19
11 Podle druhu aktivních center	19
111 Radikálové	19
112 Iontové	19
1121 Kationtové	20
1122 Aniontové	20
113 Koordinační	20
12 Podle reaktivity aktivních center	20
121 Řetězové polymerace	20
122 Postupné polyadice	20
13 Podle počtu monomerů v polymerujícím systému	21
131 Homopolymerace	21
132 Kopolymerace	21
1321 Statistické	21
1322 Alternující	21
1323 Blokované	21
1324 Roubovací	21
14 Podle počtu fází na počátku a v průběhu reakce	22
141 Homogenní	22
142 Homogenní, přecházející v heterogenní; srážecí	22
143 Heterogenní	22
15 Polymerace v kapalně fázi	23
151 V bloku	23
152 V roztoku	23
153 V suspenzi	23
154 V emulzi	23
16 Podle uspořádání vznikajících řetězců	26
161 S neřízenou propagací	26
162 Stereospecifické	26
17 Kinetické faktory	27
171 Stacionární	27
1711 Živé	27
172 Nestacionární	27
18 Dílčí děje	28
181 Separace dílčích dějů	28
1811 Fyzikální vlivy: teplota, tlak, viskozita	29
1812 Výběr iniciátoru	29

1813 Čistota prostředí	29
19 Iniciátor	29
2 Monomery	31
21 Třídění monomerů	31
211 Organickochemická klasifikace.	31
2111 Vinylové a vinylidenové monomery	32
21111 Alkeny	32
21112 Vinylové a vinylidenové monomery s polárními substituenty.	33
2112 Dieny	33
21121 Konjugované dieny	33
21122 Nekonjugované dieny s izolovanými vazbami	34
21123 Sloučeniny s kumulovanými dvojnými vazbami	34
2113 Alkiny	34
2114 Cyklické monomery	35
21141 Cykloalkany	35
21142 Cyklické alkeny, nekonjugované i konjugované cyklické dieny	36
21143 Aromatické sloučeniny.	36
21144 Heterocykly	36
2115 Jiné monomery	41
212 Vztah mezi strukturou monomeru a způsobem jeho polymerace.	43
213 Donor–akceptorové vlastnosti monomerů	44
2131 Monomery jako donory elektronů	45
2132 Monomery jako akceptory elektronů.	45
22 Vlastnosti polymerujících monomerů	45
221 Fyzikální vlastnosti monomerů	50
222 Chemické vlastnosti monomerů	50
23 Reaktivita monomerů	51
24 Monomer a ostatní složky systému	61
241 Fyzikální vztahy	61
242 Chemické interakce	62
2421 Komplexy monomerů	62
25 Dvojice (trojice . . .) monomerů	64
251 Monomery spolu nekomplexují	64
252 Z monomerů vznikají donor–akceptorové komplexy	64
26 Modely monomerů	67
27 Zdroje monomerů	67
28 Toxicita monomerů	72
3 Iniciace	81
31 Vznik primárních radikálů	81
311 Termická (spontánní) iniciace	81
312 Iniciátory	84
3121 Peroxidy, jejich rozpad.	84
31211 Redox iniciace	87

3122	Azoiniciátory, jejich rozpad	89
313	Fotoiniciace	91
3131	Senzibilace	92
31311	Iniciace transferem energie	92
31312	Fotosenzibilace transferem elektronu	93
31313	Iniciace fragmentací	93
31314	Iniciace produkty rozpadu donor–akceptorových komplexů	93
314	Iniciátory vznikající in situ	94
3141	Vliv kyslíku	95
315	Jiné způsoby vzniku radikálů	95
316	Netypické iniciátory	97
3161	Multifunkční iniciátory	97
3162	Polymerní iniciátory	98
317	Chování primárních radikálů	99
3171	Klecový efekt	99
3172	Účinnost iniciace	100
318	Reakce radikálu s nenasycenou molekulou	102
3181	Iniciace radikálové polymerace	102
32	Vznik iniciace schopného aniontu	103
321	Vlastnosti vazby kov—uhlík	103
3211	Iniciace alkylovými sloučeninami	105
322	Vlastnosti vazby kov—kyslík a kov—dusík	109
3221	Iniciace alkoholátů	110
323	Transfer elektronu z donoru na monomer	111
3231	Iniciace alkalickými kovy	111
3232	Iniciace radikál-anionty	112
324	Jiné způsoby vzniku iniciujících aniontů	114
325	Reakce aniontu s monomerem	114
3251	Iniciace aniontové polymerace	115
3252	Aktivátory aniontové polymerace	117
33	Vznik iniciace schopného kationtu	119
331	Iniciátory kationtových polymerací	119
3311	Brønstedovy kyseliny	119
3312	Lewisovy kyseliny	120
33121	Koiniciace	121
332	Multifunkční iniciátory	122
333	Reakce kationtu s monomerem	123
34	Vznik komplexů, iniciujících koordinační polymerace	124
341	Zieglerovy–Nattovy katalyzátory	125
342	Katalyzátory z přechodových kovů působících v nepřítomnosti alkylovů	127
35	Iniciující donor–akceptorové komplexy	129
351	Vznik radikál-iontů a jejich reakce s monomery	129
352	Polymerace iniciované termicky aktivovanými donor–akceptorovými komplexy	131
3521	Polykombinace amfiontů	132
	Monomery jako iontové páry (monomerní soli)	133
36	Jiné druhy iniciace	134
361	Elektroiniciace	134
362	Mechanochemická iniciace	135

363	Iniciace v plazmě	135
37	Iniciace nepolymerujících sloučenin	135
38	Kinetika iniciace	137
4	Aktivní centra polymerací	145
41	Aktivní centra radikálových polymerací	145
411	Reaktivita radikálů	146
412	Reaktivita radikálových center v průběhu polymerace	151
413	„Horké“ radikály	153
414	Zásah do struktury center	154
415	Některé radikály zvláštního významu	156
42	Iontová aktivní centra	157
421	Ionty, iontové páry a jejich asociáty	158
422	Centra kationtových polymerací	160
4221	Karbokationty	160
4222	Karboxoniová centra	162
4223	Oxoniová centra	163
4224	Kationty jiných prvků než uhlíku a kyslíku	164
423	Centra aniontových polymerací	164
4231	Karbanionty	164
4232	Jiné anionty	167
424	Amfionty	168
43	Radikál jionty	170
44	Koordinační centra	173
441	Koordinační centra Zieglerových–Nattových polymerací	173
4411	Pevné Zieglerovy–Nattovy katalyzátory	174
4412	Rozpustné Zieglerovy–Nattovy katalyzátory	176
4413	Nosičové katalyzátory	178
4414	Vlastnosti koordinačních center Zieglerových–Nattových polymerací	179
442	Jiná koordinační centra	179
45	Transformace center	181
46	Živá a spící centra	183
5	Propagace	189
51	Teoretické podmínky propagace	189
511	Termodynamické podmínky	189
5111	Mezní polymerační teplota	190
5112	Reakční teplo a změna entropie při propagaci	192
5113	Vliv tlaku na propagaci	195
512	Chemické vlivy	196
5121	Přítomnost nečistot	196
5122	Propagace a polykondenzace	197
513	Kinetické vlivy	197
5131	Stacionární polymerace	198
51311	Živé polymerace s rychlou iniciací	198
5132	Nestacionární polymerace	198

5133	Teplota polymerace	199
52	Okolí aktivního centra (vnější vlivy)	199
521	Prostředí	200
522	Důsledky vzniku polymeru	202
5221	Vzrůst viskozity	202
5222	Vznik pevné fáze	204
5223	Aktivní centra a polymer	205
5224	Matriční efekt	205
53	Obecné rysy propagace	208
531	Konverze	208
532	Odvod polymeračního tepla	211
533	Objemová kontrakce polymerujícího systému	212
54	Řízená propagace	213
541	Stereospecifický růst	214
5411	Konfigurace řetězců a statistika stereochemie propagace	214
5412	Obecné faktory určující způsob řízené adice	215
54121	Růst na volném centru	216
54122	Růst na vázaném centru	217
5413	Stereoelektivní a stereoselektivní polymerace	219
5414	Propagace na vazbě přechodový kov—uhlík	220
54141	Stereochemická kontrola propagace 1-alkenů	220
54142	Stereochemická kontrola propagace konjugovaných a nekonjugovaných diénů	223
542	Izomerační polymerace	229
543	Cyklopolymerace	231
544	Propagace anhydridů N-karboxy- α -aminokyselin	233
545	Polymerace v micelách (emulzní polymerace)	234
5451	Iniciace ve vodní fázi	234
54511	Smithova-Ewartova teorie	236
54512	Novější teorie	237
5452	Polymerace v emulzi, iniciovaná nerozpustným iniciátorem	239
5453	Iontové emulzní polymerace	240
55	Kopolymerace	240
551	Kopolymerační rovnice	241
552	Kopolymerační parametry	243
5521	Experimentální stanovení kopolymeračních parametrů	245
5522	Teorie kopolymeračních parametrů	248
5523	Distribuce monomerních jednotek v kopolymeru	252
553	Iontová kopolymerace	255
554	Koordinální kopolymerace	256
555	Multisložková kopolymerace	257
5551	Vliv předposledního členu	257
5552	Kopolymerace s monomery a jejich komplexy	258
5553	Ternární kopolymerace a kopolymerace více než tří monomerů	258
556	Termodynamika kopolymerace	262
5561	Kopolymerace při teplotě nad $T_{c,h}$ jednoho z monomerů	266
557	Kinetika kopolymerace	268
558	Zvláštní druhy kopolymerace	270

5581	Alternující kopolymerace	270
55811	Kombinace amfiontů	271
5582	Blokové kopolymery	272
5583	Roubované kopolymery	274
56	Mechanismus propagace	274
561	Adice	274
562	Inzerce	275
5621	Koordinační inzerce	275
563	Polymerace otevíráním cyklů	278
5631	Vznik makrocyclů při polymeraci cyklických monomerů	283
5632	Polymerace na aktivujících ligandech	285
564	Větvení, síťování	286
57	Depropagace	290
58	Kinetika propagace	291
581	Propagace v živých systémech	292
5811	Určení rychlosti propagace na volných iontech a iontových párech u živých polymerací	292
5812	Propagace heterocyklů. Periodické změny reaktivity rostoucího centra	297
582	Rychlostní konstanta propagace	301
6	Terminace	311
61	Zánik aktivity radikálů	311
611	Kombinace, disproportionace radikálů	311
6111	Vliv tlaku na terminaci	316
6112	Vliv koncentrace polymeru a délky jeho řetězců	318
612	Terminace primárních radikálů s primárními radikály	319
613	Systémy s brzděnou terminací	319
6131	Gel-efekt	320
6132	Zakotvené radikály	323
614	Inhibice, inhibitory	324
6141	Autoinhibice	326
615	Nestacionární stavy radikálových polymerací	327
6151	Pre-efekt radikálové polymerace se vzájemnou terminací radikálů	328
6152	Vyhasínání radikálové polymerace vzájemnou terminací radikálů	329
6153	Rotující sektory	329
6154	Prostorově přerušovaná polymerace	334
62	Končení iontových polymerací	336
621	Končení za účasti párového iontu	336
6211	Posun rovnováh mezi ionty, iontovými páry a estery	336
62111	Výměny párových iontů	337
6212	Kombinace iontů	337
6213	Terminace nestabilním párovým iontem	338
622	Přeměna aktivního centra na neaktivní částici nebo málo aktivní ion	339
6221	Agregace center	339
6222	Polymeračně neaktivní komplexy iontů	340
6223	Autoinhibice (autoterminace)	341
6224	Terminace nesprávnou adicí monomeru	343

6225	Terminace nečistotami	344
623	Kombinace makroiontů	344
63	Končení koordinačních polymerací	345
631	Končení donory	345
632	Končení přerušením vazby kov—polymer v aktivním centru	345
633	Končení dezaktivací organokovu	346
634	„Spontánní“ terminace	346
64	Využití terminace	347
641	Makromery	347
642	Dezaktivace center	347
6421	Stanovení počtu center	348
65	Kinetika terminace	348
7	Přenos	355
71	Obecná charakteristika přenosových reakcí	355
711	Retardace	356
7111	Degradativní přenos	360
712	Větvení (síťování) přenosem	361
7121	Větvení „nesprávnou“ adicí monomeru nebo iniciátoru	362
7122	Multifunkční přenašeče	363
7123	Přenos polymerem	363
72	Přenosy u radikálových polymerací	364
721	Mechanismus některých přenosů	364
73	Přenosy u aniontových polymerací	366
731	Přenosy H^{\ominus} , H^{\oplus}	366
74	Přenosy u kationtových polymerací	368
741	Přenos při polymeraci uhlovdíkových monomerů a monomerů s heteroatomy v pobočném řetězci	369
742	Přenosy při polymeraci monomerů s heteroatomy v cyklu	370
75	Přenosy u koordinačních polymerací	370
751	Přenosy organokovy	370
752	Přenosy molekulárním H_2	371
753	Ostatní přenosy koordinačních polymerací	372
76	Molekulové hmotnosti produktů polymerací	372
77	Kopolymerující přenašeče	376
78	Využití přenosů	378
781	Regulace molekulových hmotností	378
782	Roubování přenosem	379
783	Vznik makromerů přenosem	379
8	Kinetika	383
81	Polymerační rychlost	383
811	Rychlost iniciace	384
812	Radikálová polymerace	386

8121	Celková reakční rychlost ideálních polymerací	386
8122	Reakce různě dlouhých radikálů	390
8123	Neideální radikálová polymerace	392
8124	Příklad: Kinetická analýza polymerace vinylchloridu	396
813	Iontové polymerace	399
8131	Živé polymerace s pomalou iniciací	399
8132	Nestacionární polymerace	402
8133	Příklad: Polymerace 3,3-bis(chlormethyl)-oxetanu	404
814	Koordináční polymerace	406
8141	Model kinetiky Zieglerových-Nattových polymerací	406
8142	Příklad: Polymerace ethylenu	411
82	Polymerační stupeň produktu	414
821	Distribuce molekulových hmotností produktu	414
8211	Střední polymerační stupeň číselný a hmotnostní	416
8212	Rychlost živých polymerací a distribuční křivky molekulových hmotností jejich produktů	417
8213	Distribuce molekulových hmotností produktů radikálových polymerací	420
822	Příklad: Kinetika změn distribuce molekulových hmotností v průběhu polymerace heterocyklů	422
9	Technika zkoumání polymerací	429
91	Sumární průběh polymerace, příklady konkrétně používaných metod	429
911	Dilatometrie	430
912	Kalorimetrie	431
913	Chromatografické metody	432
914	Spektrální metody	432
92	Základní děje	433
921	Vznik aktivních center	433
922	Reakce aktivních center během polymerace	436
93	Analýza polymeru	438
931	Stanovení molekulových hmotností a jejich rozdělení	438
932	Takticita polymerů	441
933	Rozvětvení makromolekul	443
934	Chemická analýza polymerů	445
94	Potlačení kontaminace polymerujících systémů	445
941	Otevřené systémy	446
942	Vysokovakuové systémy	446
95	Zpracování výsledků	448
951	Kinetická analýza	449
952	Využití výsledků	450
9521	Publikace a přihlášky vynálezů	450
9522	Návrh většího zařízení	451
	Seznam symbolů	455
	Rejstřík	465