

OBSAH

1.	ÚVOD	9
2.	ZÁKLADNÍ POZNATKY	11
2.1	Definice makromolekulární chemie	11
2.2	Přírodní polymery	12
2.2.1	Živá hmota	12
2.3	Obecné podmínky vzniku (syntetických) polymerů	13
2.3.1	Termodynamické faktory	13
2.3.2	Mechanismy vzniku makromolekul	14
2.3.2.1	Polykondenzace	15
2.3.2.2	Polymerace	15
2.3.2.3	Polyadice	15
2.3.3	Kinetika polyreakcí	15
2.3.4	Délka (velikost) makromolekul	16
3.	POLYKONDENZACE	18
3.1	Polykondenzující monomery	18
3.2	Polykondenzační rovnováhy	21
3.3	Ekvivalence polykondenzujících komponent	23
3.4	Vznik cyklů při polykondenzaci	24
3.5	Polykondenzace vícefunkčních monomerů	26
3.6	Distribuční křivky molekulových hmotností polykondenzátů	27
3.7	Mechanismy a kinetika polykondenzací	30
3.8	Příklady průmyslových polykondenzací	31
3.8.1	Polyestery	32
3.8.1.1	Lineární polyestery	32
3.8.1.2	Polyestery vytvářející s vlákny lamináty	32
3.8.1.3	Polykarbonáty	33
3.8.2	Polyamidy	34
3.8.3	Jiné příklady	37
4.	POLYMERACE	41
4.1	Monomery	42
4.2	Mechanismy polymerací, obecné rysy	45
4.2.1	Iniciace	45
4.2.1.1	Aktivní centra polymerací	46
4.2.2	Propagace	57
4.2.2.1	Termodynamické podmínky	57
4.2.2.1.1	Polymerační teplo a změna entalpie při polymeraci; vliv tlaku na propagaci	57
4.2.2.2	Obecné rysy propagace	59
4.2.2.3	Řízená propagace	60
4.2.2.4	Kopropagace (kopolymerace)	61
4.2.2.4.1	Kopolymerační parametry	63
4.2.2.4.2	Distribuce monomerních jednotek v kopolymeru	68

4.2.2.4.3	Kopolymery blokové (a roubované)	69
4.2.3	Transfer	70
4.2.3.1	Obecné rysy přenosových reakcí	71
4.2.3.2	Vliv přenosů na strukturu makromolekul	72
4.2.3.2.1	Transfer „nesprávnou“ adicí monomeru	73
4.2.3.2.2	Multifunkční přenašeče	73
4.2.3.2.3	Přenos polymerem	73
4.2.4	Končení (terminace)	74
4.2.4.1	Zánik aktivity radikálů	74
4.2.4.1.1	Terminace primárními radikály	75
4.2.4.1.2	Brzděná terminace	75
4.2.4.1.3	Inhibice, inhibitory	75
4.2.4.1.4	Nestacionární stavy radikálových polymerací	76
4.2.4.2	Končení iontových polymerací	81
4.2.4.2.1	Končení za účasti párového iontu	82
4.2.4.2.2	Přeměna aktivního centra na neaktivní částici nebo málo aktivní ion	84
4.2.4.2.3	Končení koordinačních polymerací	86
4.2.4.3.4	Využití terminací	87
4.2.5	Živé polymerace	90
4.3	Kinetika polymerací	91
5.	RADIKÁLOVÉ POLYMERACE	93
5.1	Obecné schéma	93
5.2	Reálné systémy	94
5.2.1	Polymerace v bloku	94
5.2.2	Polymerace v roztoku	95
5.2.3	Polymerace v emulzi	95
5.2.4	Polymerace v suspenzi	97
5.3	Kinetika radikálových polymerací	97
5.3.1	Rychlost iniciace	98
5.3.2	Celková reakční rychlost ideálních radikálových polymerací	98
5.3.3	Neideální radikálové polymerace	102
5.3.3.1	Reaktivita různě dlouhých radikálů	103
5.3.3.2	Terminace primárními radikály	104
5.3.4	Distribuce molekulových hmotností radikálových polymerů	105
5.3.5	Kinetika emulzních polymerací	109
5.3.5.1	Velikost makromolekul vznikajících polymeracemi v emulzi	110
5.4	Zvláštní druhy radikálových polymerací	110
5.4.1	Živé (pseudoživé) radikálové polymerace	111
6.	ANIONTOVÉ POLYMERACE	113
6.1	Aniontová polymerace uhlovodíkových monomerů	113
6.1.1	Aniontová polymerace konjugovaných dienů	114
6.2	Aniontová polymerace polárních monomerů a monomerů s polárními skupinami	115
6.2.1	Polymerace na C=O vazbě	115
6.2.2	Polymerace na C=C s polárním substituentem na uhlíku	116
6.3	Aniontová polymerace heterocyklů	117
6.3.1	Polymerace heterocyklů vsouváním monomeru mezi ionty (iontového) páru	117
6.3.2	Otevírání kruhů složitějšími reakcemi	118

6.3.2.1	Polymerace laktamů (ϵ -kaprolaktamu)	119
6.3.2.2	Polymerace anhydridů N-karboxy- α -aminokyselín	120
6.4	Živé aniontové polymerace	121
7.	KATIONTOVÉ POLYMERACE	125
7.1	Kationtové polymerace monomerů s n elektrony	126
7.2	Kationtové polymerace monomerů s π elektrony	127
7.3	Kationtové reakce σ -monomerů	129
7.4	Zvláštní druhy kationtových polymerací	130
7.4.1	Izomerační polymerace	130
7.4.2	Živé kationtové polymerace	131
8.	KOORDINAČNÍ POLYMERACE	133
8.1	Katalyzátory koordinačních polymerací	133
8.2	Mechanismus koordinačních polymerací	134
8.3	Metateze	135
9.	POLYMERACE PŘENOSEM SKUPIN ATOMŮ	137
10.	PRODUKTY POLYREAKCÍ	139
10.1	Délka (velikost) makromolekul	139
10.2	Tvar makromolekul	140
10.2.1	Konfigurace makromolekul	141
10.2.2	Konformace makromolekul	143
10.3	Nadmolekulární struktura polymerů	144
10.3.1	Krystalické struktury polymerů	144
10.3.2	Semikrystalické polymery	145
10.3.3	Amorfní polymery	146
10.4	Fázové stavy makromolekul	146
10.5	Reakce polymerů	147
10.5.1	Makromonomery	148
10.5.2	Přeměny polymerů	149
10.5.3	Termooxidační, fotooxidační reakce. Stabilizace polymerů	150
10.5.3.1	Depolymerace	151
10.5.3.2	Degradace	151
10.5.3.3	Stabilizace polymerů	153
11.	PŘÍKLADY ZPŮSOBŮ VÝROB POLYMERŮ V PRŮMYSLU	155
11.1	Polyalkeny a jejich deriváty	155
11.1.1	Polyethylen	155
11.1.1.1	Kopolymery ethylenu	157
11.1.1.1.1	Elastomerní kopolymery	157
11.1.1.1.2	Kopolymery ethylenu s polárními monomery	157
11.1.2	Polypropylen	158
11.1.3	Polystyren	159
11.1.4	Polyvinylchlorid	160
11.2	Polydiény a jejich deriváty	160
11.3	Polyethery	160
11.3.1	Polyoxyetylen (polyethylenoxid POE)	160
11.3.2	Polyfenylenoxid (PPO)	161

11.4	Polyacetalý	161
11.5	Silikony	162
11.6	Polyamidy	164
11.7	Polyestery	164
11.8	Ostatní polymery (polykondenzáty)	166
LITERATURA		167
REJSTRÍK		169