

# OBSAH

Předmluva . . . . .	5
---------------------	---

## ÚVOD

Vymezení pojmu vysokomolekulárních sloučenin . . . . .	7
--	---

## PRVNÍ DÍL

### Vlastnosti vysokomolekulárních sloučenin

#### Kapitola I.

Molekulární váha vysokomolekulárních sloučenin . . . . .	13
1. Závislost vlastností vysokomolekulárních sloučenin na molekulární váze . . . . .	13
2. Polydispersita . . . . .	18
3. Střední molekulární váha . . . . .	22
1) Číselná střední hodnota $\bar{M}_z$ . . . . .	22
2) Váhová střední hodnota $\bar{M}_v$ . . . . .	23
4. Methody stanovení číselné molekulární váhy . . . . .	25
Methoda koncových skupin . . . . .	25
Osmometrie . . . . .	26
5. Methody stanovení váhové molekulární váhy . . . . .	26
Viskosimetrie . . . . .	27
Stanovení molekulární váhy ultracentrifugou . . . . .	35
Difuse . . . . .	36
Rozptyl světla . . . . .	37
6. Stanovení molekulární váhy z bodů zvratu . . . . .	38
Literatura . . . . .	39

#### Kapitola II.

Stereochemie vysokomolekulárních sloučenin . . . . .	42
1. Trojrozměrné vysokomolekulární sloučeniny . . . . .	42
2. Lineární vysokomolekulární sloučeniny . . . . .	43
Tvar lineárních makromolekul v roztoku . . . . .	45
Krystalová struktura lineárních polymerů . . . . .	49
Krystalisace a amorfni stav polymerů . . . . .	54
Objemový vztah mezi krystalickými a amorfními oblastmi . . . . .	55
Mechanismus krystalisace . . . . .	58
Tání krystalických polymerů . . . . .	59
Literatura . . . . .	61

#### Kapitola III.

Struktura a fysikální vlastnosti vysokomolekulárních sloučenin . . . . .	62
--	----

1. Mezimolekulární síly a způsob uložení řetězců	62
Polyvinylové deriváty	62
Polyestery a polyamidy	63
2. Úprava soudržnosti řetězců	65
3. Vliv polárních vazeb na bod tání polymerů	70
4. Vnitřní změkčování	72
5. Změkčování (plastifikace)	74
6. Kinetická teorie pružnosti kaučuku	77
7. Elasticita a tok vysokomolekulárních sloučenin	79
Literatura	83
Kapitola IV.	
Reakce vysokomolekulárních sloučenin a vznik trojrozměrných struktur	85
Přeměna lineárních makromolekul v trojrozměrné	86
Literatura	93
Kapitola V.	
Destrukce a stárnutí vysokomolekulárních sloučenin	95
1. Druhy destrukce	97
2. Relativní pevnost různých řetězců	97
3. Destrukce způsobená fyzikálními vlivy	100
Mechanická destrukce	100
Destrukce ultrazvukem	101
Tepelná destrukce	102
Fotochemická destrukce	113
Destrukce v elektrickém výboji	115
4. Destrukce působením chemických činidel	115
Oxydační destrukce	116
Destrukce působením zmýdelňovacích činidel	124
a) Hydrolysa	125
b) Acidolysa	129
c) Aminolysa	134
d) Alkoholysa	135
e) Formolysa	136
Destrukce působením ostatních činidel	136
5. Stárnutí polymerů	137
Literatura	142
Kapitola VI.	
Methody výzkumu vysokomolekulárních sloučenin	146
1. Kvalitativní rozbor vysokomolekulárních sloučenin	147
Předběžná zkouška	147
Fysikální charakteristiky	147
Chemické zkoušení látky	152
Určení chemického složení	159
Určení funkčních skupin	160
2. Stanovení struktury hlavního řetězce makromolekuly	160
Hydrolytické štěpení makromolekuly	161
Depolymerisace	163
Oxydační destrukce	165

Ozon . . . . .	165
Oxydace kyselinou dusičnou . . . . .	166
Chromová směs . . . . .	167
Peroxyd vodíku . . . . .	167
Stanovení vzájemné polohy substituentů v řetězci makromolekuly . . . . .	168
3. Fysikální methody výzkumu vysokomolekulárních sloučenin . . . . .	172
Infračervená spektra . . . . .	173
Ultrafialová spektra . . . . .	174
Ramanova spektra . . . . .	175
Roentgenografie a elektronografie . . . . .	176
Literatura . . . . .	180

## DRUHÝ DÍL

Příprava vysokomolekulárních sloučenin	
Obecné pojmy vztahující se ke způsobům přípravy vysokomolekulárních sloučenin . . . . .	185

### Kapitola VII.

Polymerisace . . . . .	186
1. Definice polymerisace . . . . .	186
2. Strukturní předpoklady polymerisace . . . . .	188
3. Vliv struktury monomeru na polymerisační schopnost . . . . .	190
4. Mechanismus polymerisační reakce . . . . .	221
Řetězová polymerisace . . . . .	222
a) Fotopolymerisace . . . . .	223
b) Polymerisace v elektrickém výboji . . . . .	225
c) Tepelná polymerisace . . . . .	225
d) Iniciovaná polymerisace . . . . .	226
e) Katalytická polymerisace . . . . .	226
5. Iniciovaná polymerisace . . . . .	228
Počátek řetězce . . . . .	228
Růst řetězce . . . . .	233
Končení řetězce . . . . .	234
Reakce volných radikálů . . . . .	236
1. Reakce radikálů s dvojnou vazbou monomerů . . . . .	236
2. Reakce radikálu s vodíkovým atomem . . . . .	237
6. Katalytická polymerisace . . . . .	240
Počátek řetězce . . . . .	240
Růst řetězce . . . . .	242
Končení . . . . .	243
7. Stupňovitá polymerisace . . . . .	244
8. Kinetika řetězové polymerisace . . . . .	247
9. Vlivy na průběh polymerisace . . . . .	249
Teplota . . . . .	249
Tlak . . . . .	250
Koncentrace monomeru . . . . .	251
Příměsi . . . . .	252
Inhibitory . . . . .	252
Regulátory (modifikátory) . . . . .	253
Úloha kyslíku při polymerisaci . . . . .	255

10. Kopolymerisace . . . . .	260
11. Způsoby polymerisace . . . . .	267
Bloková polymerisace . . . . .	267
Roztoková polymerisace . . . . .	267
Polymerisace v plynné fázi . . . . .	268
Emulsní polymerisace . . . . .	268
Emulgátory . . . . .	269
Iniciátory . . . . .	270
Regulátory . . . . .	270
Reakce prostředí . . . . .	271
Reakční mechanismus . . . . .	272
Literatura . . . . .	275

### Kapitola VIII.

Polykondensace . . . . .	287
1. Definice polykondensace . . . . .	287
2. Druhy polykondensace . . . . .	289
3. Vliv struktury výchozích látek na jejich polykondensační schopnost . . . . .	291
4. Funkčnost výchozích látek . . . . .	313
5. Vznik cyklických sloučenin . . . . .	315
6. Destruktivní procesy při polykondensačních reakcích . . . . .	319
a) Acidolysa . . . . .	320
b) Aminolysa . . . . .	321
c) Alkoholysa . . . . .	322
d) Formolysa . . . . .	322
e) Fenolysa . . . . .	323
f) Další reakce . . . . .	323
7. Vzájemný poměr výchozích látek . . . . .	324
8. Mechanismus polykondensační reakce	
Vznik řetězce . . . . .	330
Růst řetězce . . . . .	330
Zastavení růstu řetězce . . . . .	336
Chemická změna funkčních koncových skupin . . . . .	337
9. Kinetika polykondensace . . . . .	339
10. Trojrozměrná polykondensace . . . . .	347
Trojrozměrná polykondensace s polyfunkčními látkami . . . . .	347
Rozdíly mezi trojrozměrnou a lineární polykondensací . . . . .	349
Literatura . . . . .	354

## TŘETÍ DÍL

### Jednotlivé vysokomolekulární sloučeniny

#### Kapitola IX.

Nomenklatura a klasifikace vysokomolekulárních sloučenin . . . . .	361
Názvosloví vysokomolekulárních sloučenin . . . . .	361
Klasifikace vysokomolekulárních sloučenin . . . . .	362
Principy chemické klasifikace vysokomolekulárních sloučenin . . . . .	366
Schema chemické klasifikace vysokomolekulárních sloučenin . . . . .	367
A. Sloučeniny s uhlíkovým řetězcem . . . . .	367
1. Skupina polymethylenu (nasycený řetězec) . . . . .	368

2. Polymethylen (nenasycený řetězec) . . . . .	369
3. Skupina cyklických sloučenin . . . . .	369
<b>B. Sloučeniny s heteroatomy v řetězci . . . . .</b>	<b>369</b>
1. Řetězce, které obsahují kyslík a jejichž součástí jsou lineární uhlíkové články. . . . .	370
2. Řetězce, které obsahují kyslík a jejichž součástí jsou cyklické články	370
3. Řetězce, jejichž součástí je síra . . . . .	370
4. Řetězce obsahující síru a kyslík . . . . .	370
5. Řetězce obsahující dusík . . . . .	370
6. Řetězce tvořené atomy kyslíku a křemíku . . . . .	371
<b>Literatura . . . . .</b>	<b>372</b>

## Kapitola X.

<b>Sloučeniny s uhlíkovým řetězcem . . . . .</b>	<b>373</b>
<b>A. Sloučeniny s nasyceným uhlíkovým řetězcem . . . . .</b>	<b>378</b>
1. Uhlovodíky . . . . .	378
Polyethylen . . . . .	378
Polymery allylových sloučenin . . . . .	381
Polystyren . . . . .	382
Polyisobutylen . . . . .	386
Polymery pinenu . . . . .	389
Polyacenaftylen . . . . .	389
Polyinden . . . . .	390
Polydihydronaftalen . . . . .	391
2. Halogenderiváty . . . . .	391
Polyvinylchlorid . . . . .	391
Polyvinylbromid . . . . .	394
Polyvinyljodid . . . . .	395
Polyvinylfluorid . . . . .	395
Polyvinylidenchlorid . . . . .	395
Polytetrafluorethylen . . . . .	396
Polytrifluorchlorethylen . . . . .	399
3. Alkoholy a jejich deriváty . . . . .	399
Polyvinylalkohol . . . . .	399
Polydeksamethylenkarbinol . . . . .	401
Polybutanolon . . . . .	401
Polyvinylethery . . . . .	402
Polyvinylacetát . . . . .	403
Polyvinylformiát . . . . .	405
Polyvinylacetaly . . . . .	405
Polykumaron . . . . .	405
Polynitroolefiny . . . . .	406
4. Aminy a jejich deriváty . . . . .	406
Polyvinylamin . . . . .	406
Polyvinylmethyamin . . . . .	408
Polyvinyldimethylamin . . . . .	408
Polyvinylkarbazol . . . . .	408
Polyvinylftalimid . . . . .	409

5. Ketony . . . . .	410
Polyvinylmethylketon . . . . .	410
Polyisopropenylmethylketon . . . . .	411
6. Karbonové kyseliny a jejich deriváty . . . . .	411
Polyakrylová kyselina . . . . .	411
Polymethakrylová kyselina . . . . .	412
Polyakrylové estery . . . . .	412
Polymethakrylové estery . . . . .	413
Polyakrylonitril . . . . .	416
Polymethyl- $\alpha$ -halogenakrylaty . . . . .	417
B. Sloučeniny s nenasycenými uhlikatými řetězci . . . . .	418
1. Uhlovodíky . . . . .	418
Polybutadien . . . . .	418
Polyisopren . . . . .	430
Fysikální vlastnosti kaučuku . . . . .	433
Fysikální vlastnosti gutaperči . . . . .	435
Chemické vlastnosti kaučuku a gutaperči . . . . .	435
a) Vulkanisace . . . . .	435
b) Ostatní chemické reakce . . . . .	438
Polydimethylbutadien . . . . .	441
2. Halogenderiváty . . . . .	441
Polychloropren . . . . .	441
Polymery jiných derivátů butadienu . . . . .	444
C. Uhlikaté sloučeniny, jejichž součástí řetězce jsou kruhy . . . . .	444
1. Uhlovodíky . . . . .	444
Polyfenylenmethyl . . . . .	444
Polyfenylenethyl . . . . .	445
Polycyklopentadien . . . . .	446
Polycyklohexadien . . . . .	447
Polyvinylcyklohexen . . . . .	447
2. Fenoly . . . . .	447
Fenolformaldehydová pryskyřice . . . . .	447
Ostatní fenolaldehydové pryskyřice . . . . .	451
Kondensační produkty homologů a derivátů fenolu s formaldehydem, případně s jinými aldehydy . . . . .	451
Literatura . . . . .	452

## Kapitola XI.

Sloučeniny s neuhlikatými články v řetězci . . . . .	459
1. Polyetherы . . . . .	460
Paraformaldehyd . . . . .	460
Metaldehyd . . . . .	461
Polyethylenoxyd, polyethylenglykol . . . . .	462
2. Polyacetalы . . . . .	463
Polyacetalы z formaldehydu a glykolů . . . . .	463
Acetalы s cyklickými články řetězce . . . . .	463
Pentosany . . . . .	464
Celulosa . . . . .	464
Fysikální vlastnosti . . . . .	465

Chemické vlastnosti celulosy . . . . .	471
1. Reakce souvisící se změnou makromolekul celulosy . . . . .	471
2. Reakce hydroxylových skupin celulosy . . . . .	474
Škrob . . . . .	479
Struktura škrobu . . . . .	479
Chemické vlastnosti . . . . .	481
Inulin . . . . .	482
Chitin . . . . .	482
Lignin . . . . .	483
3. Polyestery . . . . .	484
Lineární polyestery . . . . .	484
Trozrozměrné polyestery . . . . .	494
4. Polyanhydrydy . . . . .	497
5. Sloučeniny obsahující síru . . . . .	497
Polyalkylensulfidy . . . . .	497
Polyalkylensulfony . . . . .	500
6. Sloučeniny obsahující dusík . . . . .	500
Polyamidy . . . . .	500
1. Přirozené polyamidy . . . . .	500
a) Bílkoviny . . . . .	500
b) Proteidy . . . . .	507
2. Synthetické polyamidy . . . . .	507
a) Polyamidy z aminokyselin . . . . .	507
b) Polyamidy z diaminů a dikarbonových kyselin . . . . .	508
c) Polymočoviny . . . . .	514
Močovinoformaldehydová pryskyřice . . . . .	516
Melaminformaldehydová pryskyřice . . . . .	518
Polyhydrazone . . . . .	519
Polyesteramidy . . . . .	519
7. Sloučeniny obsahující fosfor . . . . .	524
Polyfosfáty . . . . .	524
8. Sloučeniny obsahující bor . . . . .	524
Polyboritany . . . . .	524
9. Sloučeniny obsahující křemík . . . . .	524
10. Peroxydy . . . . .	527
11. Anorganické polymery . . . . .	527
Literatura . . . . .	527
Rejstřík jmenný . . . . .	534
Rejstřík věcný . . . . .	538
Obsah . . . . .	577