

# OBSAH

1	PŘEDMLUVA . . . . .	9
1	VŠEOBECNÉ ZÁKLADY . . . . .	11
1.1	Základní pojmy . . . . .	11
1.2	Historický vývoj . . . . .	15
1.3	Syntéza makromolekulárních látek . . . . .	17
1.4	Nomenklatura polymerů . . . . .	24
1.5	Molekulová hmotnost . . . . .	26
1.6	Konstituce polymerů . . . . .	30
1.7	Konfigurace polymerů . . . . .	33
1.8	Konformace polymerů . . . . .	35
1.9	Termické chování polymerů . . . . .	42
1.10	Nadmolekulová struktura . . . . .	55
2	ŘETĚZOVÉ POLYMERACE . . . . .	60
2.1	Základní pojmy . . . . .	60
2.1.1	Polymerace a depolymerace . . . . .	62
2.1.2	Polymerovatelnost nizkomolekulárních sloučenin . . . . .	64
2.1.3	Vliv chemické struktury na polymerační mechanismus . . . . .	69
2.2	Radikálové polymerace . . . . .	72
2.2.1	Iniciace . . . . .	73
2.2.2	Růst řetězce . . . . .	82
2.2.3	Končení řetězce . . . . .	84
2.2.4	Přenosová reakce . . . . .	86
2.2.5	Inhibitory radikálové polymerace . . . . .	93
2.2.6	Kinetika radikálové polymerace při malých konverzích . . . . .	95
2.2.7	Polymerace do větších konverzí . . . . .	105
2.2.8	Kopolymerace . . . . .	108
2.2.8.1	Kopolymerační parametry a kopolymerační rovnice . . . . .	110
2.2.8.2	Určení kopolymeračních parametrů . . . . .	113
2.2.8.3	Složení kopolymerů . . . . .	116
2.2.8.4	Reaktivita monomerů . . . . .	119
2.2.8.5	Hodnoty $Q$ a $e$ . . . . .	123
2.2.8.6	Rychlosť kopolymerace . . . . .	125
2.2.8.7	Technický význam kopolymerace . . . . .	127
2.3	Iontová polymerace . . . . .	127
2.3.1	Kationtová polymerace . . . . .	133
2.3.1.1	Iniciátory . . . . .	133
2.3.1.2	Růst řetězce . . . . .	135
2.3.1.3	Terminace a přenos . . . . .	137
2.3.1.4	Vliv teploty na kationtovou polymeraci . . . . .	139
2.3.2	Aniontová polymerace . . . . .	139

2.3.2.1	Iniciátory . . . . .	140
2.3.2.2	Růst řetězce . . . . .	142
2.3.2.3	Přenos a končení . . . . .	142
2.3.2.4	Kinetické schéma iontových polymerací . . . . .	144
2.3.3	Iontová kopolymerace . . . . .	147
2.3.4	Polymerace za otevření kruhu . . . . .	151
2.3.4.1	Mechanismus polymerace . . . . .	153
2.4	Polyinzerce . . . . .	158
2.4.1	Zieglerovy–Nattovy katalyzátory . . . . .	158
2.4.2	Mechanismus růstu . . . . .	162
2.4.3	Polymerační rychlosť a stupeň polymerace . . . . .	165
2.4.4	Pseudoiontová polymerace . . . . .	167
2.4.5	Další syntézy polymerů . . . . .	170
2.5	Způsoby provádění řetězových polymerací . . . . .	171
2.5.1	Bloková a roztoková polymerace . . . . .	171
2.5.2	Suspenzní polymerace . . . . .	175
2.5.3	Emulzní polymerace . . . . .	176
2.5.3.1	Mechanismus a kinetika polymerace . . . . .	177
2.5.4	Speciální způsoby provádění polymerace . . . . .	183
3	<b>POLYKONDENZACE . . . . .</b>	185
3.1	Základní pojmy . . . . .	185
3.1.1	Polyesterifikace a polyamidace . . . . .	187
3.2	Vliv struktury výchozích látek na jejich schopnost polykondenzace . . . . .	189
3.2.1	Funkčnost výchozích monomerů . . . . .	189
3.2.2	Možnost vzniku cyklických produktů . . . . .	194
3.2.3	Chemické změny koncových skupin . . . . .	197
3.3	Mechanismus polykondenzace . . . . .	198
3.3.1	Destrukční procesy . . . . .	198
3.3.2	Končení řetězce . . . . .	199
3.3.3	Distribuční křivky relativních molekulových hmotnosti při lineární polykondenzaci . . . . .	204
3.3.4	Nezvratné polykondenzace . . . . .	205
3.4	Kinetika polykondenzace . . . . .	207
3.5	Praktické provádění polykondenzace . . . . .	209
3.5.1	Polykondenzace v tavenině . . . . .	211
3.5.2	Polykondenzace v roztoku . . . . .	212
3.5.3	Mezifázová polykondenzace . . . . .	215
3.5.4	Další techniky polykondenzace . . . . .	218
3.6	Další příklady polykondenzačních reakcí . . . . .	218
3.6.1	Fenolformaldehydové pryskyřice . . . . .	218
3.6.2	Močovinoformaldehydové a melaminformaldehydové pryskyřice . . . . .	224
3.6.3	Silikony . . . . .	227
3.6.4	Polyalkylensulfidy . . . . .	228
3.6.5	Oxidační polykondenzace a polyrekombinace . . . . .	229
3.6.6	Nové tepelně odolné polykondenzáty . . . . .	230
4	<b>POLYADICE . . . . .</b>	235
4.1	Základní pojmy . . . . .	235
4.2	Polyurethany . . . . .	236
4.3	Epoxidové pryskyřice . . . . .	244

5	BLOKOVÉ A ROUBOVANÉ KOPOLYMERY . . . . .	254
5.1	Příprava blokových kopolymerů . . . . .	256
5.2	Příprava roubovaných kopolymerů . . . . .	264
6	PŘÍRODNÍ POLYMERY . . . . .	269
6.1	Úvod . . . . .	269
6.2	Polysacharidy . . . . .	270
6.2.1	Celulosa . . . . .	272
6.2.2	Hemicelulosy . . . . .	277
6.2.3	Polyuronidy . . . . .	281
6.2.4	Škrob a glykogen (poly- $\alpha$ -glukosy) . . . . .	283
6.3	Lignin . . . . .	286
6.4	Přirodní polypreny . . . . .	290
6.5	Bilkoviny . . . . .	293
6.6	Polynukleotidy . . . . .	301
7	CHEMICKÉ A FYZIKÁLNÍ ZMĚNY MAKROMOLEKULÁRNÍCH LÁTEK . . . . .	304
7.1	Chemické reakce polymerů . . . . .	304
7.1.1	Zvláštnosti reakcí polymerů . . . . .	305
7.1.2	Reakce nasycených polymerních uhlovodíků . . . . .	310
7.1.3	Reakce nenasycených polymerních uhlovodíků . . . . .	310
7.1.4	Reakce aromatických polymerních uhlovodíků . . . . .	313
7.1.5	Reakce polymerních halogenuhlovodíků . . . . .	316
7.1.6	Reakce alkoholových skupin a skupin z nich odvozených . . . . .	317
7.1.7	Reakce karbonylových skupin . . . . .	322
7.1.8	Reakce karboxylových a z nich odvozených skupin . . . . .	324
7.1.9	Intramolekulární cyklizační reakce . . . . .	325
7.2	Sítování polymerů . . . . .	326
7.2.1	Sítování elastomerů na bázi 1,3-dienů sírou . . . . .	327
7.2.2	Sítování polyolefinů a polysiloxanů peroxidy . . . . .	329
7.2.3	Sítování kyslikem . . . . .	330
7.2.4	Další způsoby sítování . . . . .	331
7.3	Odbourávání polymerů . . . . .	334
7.3.1	Termické odbourávání . . . . .	335
7.3.2	Odbourávání oxidací . . . . .	338
7.3.3	Hoření polymerů . . . . .	343
7.3.4	Odbourávání hydrolýzou a alkoholýzou . . . . .	348
7.3.5	Enzymatické odbourávání . . . . .	350
7.3.6	Účinek ionizačního záření . . . . .	350
7.3.7	Mechanické odbourávání . . . . .	351
8	CHARAKTERIZACE POLYMERŮ V ROZTOKU . . . . .	353
8.1	Rozpouštění polymerů . . . . .	353
8.1.1	Floryho–Hugginsův interakční parametr $\chi$ , rozpouštění a botnání . . . . .	356
8.2	Frakcionace . . . . .	357
8.3	Metody stanovení relativní molekulové hmotnosti . . . . .	361
8.3.1	Metoda koncových skupin . . . . .	361
8.3.2	Termoosmometrie (osmometrie v parní fází) . . . . .	362
8.3.3	Ebulioskopie a kryoskopie . . . . .	362

8.3.4	Osmometrická metoda . . . . .	363
8.3.5	Viskozimetrická metoda . . . . .	364
8.3.6	Metoda rozptylu světla . . . . .	368
8.3.7	Metoda sedimentační . . . . .	370
	LITERATURA . . . . .	373
	REJSTŘÍK . . . . .	374