

# Obsah

<b>1 ÚVOD</b> .....	<b>4</b>
<b>2 ZÁKLADNÍ POZNATKY</b> .....	<b>5</b>
2.1 DEFINICE MAKROMOLEKULÁRNÍ CHEMIE .....	5
2.2 PŘÍRODNÍ POLYMERY .....	5
2.2.1 Živá hmota .....	6
2.3 OBECNÉ PODMÍNKY VZNIKU (SYNTETICKÝCH) POLYMERŮ .....	6
2.3.1 Termodynamické faktory .....	6
2.3.2 Mechanismy vzniku makromolekul .....	8
2.3.2.1 Polykondenzace .....	8
2.3.2.2 Polymerace .....	8
2.3.2.3 Násobná polyadice .....	8
2.3.3 Kinetika polyreakcí .....	9
2.3.4 Délka (velikost) makromolekul .....	9
<b>3 POLYKONDENZACE</b> .....	<b>10</b>
3.1 POLYKONDENZUJÍCÍ MONOMERY .....	10
3.2 POLYKONDENZAČNÍ ROVNOVÁHY .....	13
3.3 EKVIVALENCE POLYKONDENZUJÍCÍCH KOMPONENT .....	15
3.4 VZNIK CYKLŮ PŘI POLYKONDENZACI .....	16
3.5 POLYKONDENZACE VÍCEFUNKČNÍCH MONOMERŮ .....	18
3.6 DISTRIBUČNÍ KŘIVKY MOLEKULOVÝCH HMOTNOSTÍ POLYKONDENZÁTŮ .....	19
3.7 MECHANISMY A KINETIKA POLYKONDENZACÍ .....	22
3.8 PŘÍKLADY PRŮMYSLOVÝCH POLYKONDENZACÍ .....	23
3.8.1 Polyestery .....	24
3.8.1.1 Lineární polyestery .....	24
3.8.1.2 Polyestery vytvářející s vlákny lamináty .....	24
3.8.1.3 Polykarbonáty .....	25
3.8.2 Polyamidy .....	25
3.8.3 Jiné příklady .....	29
<b>4 POLYMERACE</b> .....	<b>31</b>
4.1 MONOMERY .....	32
4.2 MECHANISMY POLYMERACÍ, OBECNÉ RYSY .....	35
4.2.1 Iniclace .....	35
4.2.1.1 Aktivní centra polymerací .....	35
4.2.2 Propagace .....	46
4.2.2.1 Termodynamické podmínky .....	46
4.2.2.1.1 Polymerační teplo a změna entalpie při polymeraci; vliv tlaku na propagaci .....	46
4.2.2.2 Obecné rysy propagace .....	48
4.2.2.3 Řízená propagace .....	48
4.2.2.4 Kopropagace (kopolymerace) .....	50
4.2.2.4.1 Kopolymerační parametry .....	52
4.2.2.4.2 Distribuce monomerních jednotek v kopolymeru .....	57
4.2.2.4.3 Kopolymery blokové (a roubované) .....	58
4.2.3 Transfer .....	59
4.2.3.1 Obecné rysy přenosových reakcí .....	60
4.2.3.2 Vliv přenosů na strukturu makromolekul .....	61
4.2.3.2.1 Transfer "nesprávnou" adicí monomeru .....	62
4.2.3.2.2 Multifunkční přenašeče .....	62
4.2.3.2.3 Přenos polymerem .....	62
4.2.3.3 Přenos polymerem .....	62
4.2.4 Zánik aktivity radikálů .....	63
4.2.4.1 Terminace primárními radikály .....	64
4.2.4.1.1 Brzděná terminace .....	64
4.2.4.1.3 Inhibice, inhibitory .....	64
4.2.4.1.4 Nestacionární stavy radikálových polymerací .....	65
4.2.4.1.4.1 Pre efekt .....	65

4.2.4.1.4.2 Vyhasínání radikálové polymerace vzájemnou terminací radikálů .....	68
4.2.4.1.4.3 Gel efekt.....	68
4.2.4.1.4.4 Zakotvené radikály.....	70
4.2.4.2 Končení iontových polymerací.....	70
4.2.4.2.1 Končení za účasti párového iontu .....	71
4.2.4.2.1.1 Posun rovnováh mezi ionty, iontovými páry a estery.....	71
4.2.4.2.1.2 Výměny párových iontů, kombinace iontů .....	71
4.2.4.2.1.3 Terminace nestabilním párovým iontem .....	72
4.2.4.2.2 Přeměna aktivního centra na neaktivní částici nebo málo aktivní ion. ....	72
4.2.4.2.2.1 Agregace center.....	73
4.2.4.2.2.2 Autoinhibice.....	73
4.2.4.2.2.3 Terminace nesprávnou adicí monomeru .....	74
4.2.4.2.2.4 Terminace nečistotami .....	75
4.2.4.2.3 Končení koordinačních polymerací.....	75
4.2.4.2.3.1 Končení donory.....	76
4.2.4.2.3.2 Končení přerušením vazby kov-polymer v aktivním centru.....	76
4.2.4.2.3.3 "Spontánní" terminace .....	76
4.2.4.3 Využití terminací .....	77
4.2.4.3.1 Desaktivace center.....	77
4.2.4.3.2 Stanovení počtu center .....	77
4.2.4.3.3 Makromonomery .....	78
4.2.5 Živé polymerace.....	80
4.3 KINETIKA POLYMERACÍ .....	80
<b>5 RADIKÁLOVÉ POLYMERACE .....</b>	<b>81</b>
5.1 OBECNÉ SCHEMA.....	81
5.2 REÁLNÉ SYSTÉMY.....	81
5.2.1 Polymerace v bloku.....	82
5.2.2 Polymerace v roztoku.....	82
5.2.3 Polymerace v emulsi .....	83
5.2.4 Polymerace v suspenzi .....	84
5.3 KINETIKA RADIKÁLOVÝCH POLYMERACÍ .....	85
5.3.1 Rychlost iniciace .....	85
5.3.2 Celková reakční rychlost ideálních radikálových polymerací .....	86
5.3.3 Neideální radikálové polymerace .....	90
5.3.3.1 Reaktivita různě dlouhých radikálů .....	90
5.3.3.2 Terminace primárními radikály .....	91
5.3.4 Distribuce molekulových hmotností radikálových polymerů .....	92
5.3.5 Kinetika emulsních polymerací.....	96
5.3.5.1 Velikost makromolekul, vznikajících polymeracemi v emulzi .....	97
5.4 ZVLÁŠTNÍ DRUHY RADIKÁLOVÝCH POLYMERACÍ.....	98
5.4.1 Živé radikálové polymerace .....	98
<b>6 ANIONTOVÉ POLYMERACE.....</b>	<b>99</b>
6.1 ANIONTOVÁ POLYMERACE UHLOVODÍKOVÝCH MONOMERŮ .....	100
6.1.1 Aniontová polymerace konjugovaných dienu .....	100
6.2 ANIONTOVÁ POLYMERACE POLÁRNÍCH MONOMERŮ A MONOMERŮ S POLÁRNÍMI SKUPINAMI .....	101
6.2.1 Polymerace na C=O vazbě .....	102
6.2.2 Polymerace na C=C s polárním substituentem na uhlíku.....	102
6.3 ANIONTOVÁ POLYMERACE HETEROCYKLŮ .....	103
6.3.1 Polymerace heterocyklů vsouváním monomeru mezi ionty (iontového) páru.....	103
6.3.2 Otevírání kruhů složitějšími reakcemi.....	104
6.3.2.1 Polymerace laktamů ( $\epsilon$ - kaprolaktamu) .....	104
6.3.2.2 Polymerace anhydridů N-karboxy- $\alpha$ aminokyselin .....	106
6.4 ŽIVÉ ANIONTOVÉ POLYMERACE .....	107
<b>7 KATIONTOVÉ POLYMERACE.....</b>	<b>109</b>
7.1 KATIONTOVÉ POLYMERACE MONOMERŮ S $n$ ELEKTRONY .....	110
7.2 KATIONTOVÉ POLYMERACE MONOMERŮ S $\pi$ ELEKTRONY .....	112
7.3 KATIONTOVÉ REAKCE $\sigma$ - MONOMERŮ .....	114

7.4 ZVLÁŠTNÍ DRUHY KATIONTOVÝCH POLYMERACÍ .....	115
7.4.1 Izomerační polymerace .....	115
7.4.2 Živé kationtové polymerace .....	115
<b>8 KOORDINAČNÍ POLYMERACE .....</b>	<b>117</b>
8.1 KATALYZÁTORY KOORDINAČNÍCH POLYMERACÍ .....	117
8.2 MECHANISMUS KOORDINAČNÍCH POLYMERACÍ .....	118
8.3 METATHESE .....	119
<b>9 POLYMERACE PŘENOSEM SKUPIN (GROUP TRANSFER POLYMERIZATION GTP) .....</b>	<b>120</b>
<b>10 PRODUKTY POLYREAKCÍ .....</b>	<b>122</b>
10.1 DÉLKA (VELIKOST) MAKROMOLEKUL .....	122
10.2 TVAR MAKROMOLEKUL .....	123
10.2.1 Konfigurace makromolekul .....	124
10.2.2 Konformace makromolekul .....	126
10.3 NADMOLEKULÁRNÍ STRUKTURA POLYMERŮ .....	127
10.3.1 Krystalické struktury polymerů .....	127
10.3.2 Semikrystalické polymery .....	128
10.3.3 Amorfní polymery .....	129
10.4 FÁZOVÉ STAVY MAKROMOLEKUL .....	129
10.5 REAKCE POLYMERŮ .....	130
10.5.1 Makromonomery .....	130
10.5.2 Přeměny polymerů .....	131
10.5.3 Termooxidační, fotooxidační reakce. Stabilizace polymerů .....	133
10.5.3.1 Depolymerace .....	133
10.5.3.2 Degradace .....	134
10.5.3.3 Stabilizace polymerů .....	135
<b>11 PŘÍKLADY ZPŮSOBŮ VÝROB POLYMERŮ V PRŮMYSLU .....</b>	<b>137</b>
11.1 POLYALKENY A JEJICH DERIVÁTY .....	137
11.1.1 Polyethylen .....	137
11.1.1.1 Kopolymery ethylenu .....	139
11.1.1.1.1 Elastomerní kopolymery .....	139
11.1.1.1.2 Kopolymery ethylenu s polárními monomery .....	139
11.1.2 Polypropylen .....	139
11.1.3 Polystyren .....	140
11.1.4 Polyvinylchlorid .....	141
11.2 POLYDIENY A JEJICH DERIVÁTY .....	142
11.3 POLYETERY .....	142
11.3.1 Polyoxyethylen (polyethylenoxid POE) .....	142
11.3.2 Polyfenylenoxid (PPO) .....	143
11.4 POLYACETALY .....	143
11.5 SILIKONY .....	144
11.6 POLYAMIDY .....	145
11.7 POLYESTERY .....	146
11.8 OSTATNÍ POLYMERY (POLYKONDENZÁTY) .....	148
<b>12 ZÁVĚR .....</b>	<b>149</b>
12.1 ÚKOLY MAKROMOLEKULÁRNÍ CHEMIE .....	149
<b>ŘEŠENÍ ZADANÝCH PŘÍKLADŮ .....</b>	<b>150</b>
<b>LITERATURA .....</b>	<b>156</b>