Skripta jsou určena pro studenty pedagogické fakulty aprobace chemie pro střední školy a jejich obsah byl proto přizpůsoben potřebám budoucích učitelů chemických disciplín na středních školách.

Problematika přírodních makromolekulárních látek je probírána pouze z hlediska jejich technického využití. Jejich syntéza, struktura a vlastnosti jsou probírány v jiných předmětech.

Do textu nebyly záměrně zařazeny některé teoretické pasáže, které se zabývají kinetikou jednotlivých typů polymerizačních reakcí, distribučními funkcemi polymerů a pod.

Také problematika fyzikální chemie polymerů byla pojata spíše popisným způsobem, bez náročného matematického aparátu.

Naproti tomu je v závěru zařazena kapitola o způsobech zpracování polymerních materiálů, i když tato problematika již vlastně součástí makromolekulární chemie není.

Za cenné připomínky a náměty děkuji zejména oponentovi Doc. Ing. Karlu Kolářovi, CSc.

V Č. Budějovicích 1997

Autor

**Obsah.**

1. Úvod.

1.1 Předmět makromolekulární chemie.

1.2 Vývoj makromolekulární chemie.

2. Charakteristika polymerů.

2.1 Stavba polymerní molekuly.

2.1.1 Základní pojmy.

2.1.2 Tvar polymerní molekuly.

2.1.3 Struktura polymerního řetězce.

2.1.4 Konfigurace polymerního řetězce.

2.2 Velikost makromolekul.

2.3 Rozdělení polymerů.

2.4 Názvosloví polymerů.

3. Synteza polymerů.

3.1 Polymerizovatelnost látek.

3.2 Rozdělení polyreakcí.

3.3 Polymerizace nenasycených sloučenin.

3.3.1 Radikálová polymerizace.

3.3.1.1 Iniciace.

3.3.1.2 Elongace (růst řetězce).

3.3.1.3 Terminace (končení řetězce)

3.3.2 Iontová polymerizace.

3.3.2.1 Polymerizace cyklických sloučenin.

3.3.3 Polyinzerce.

3.4 Polykondenzace.

3.4.1 Polyestery.

3.4.2 Polyamidy.

3.4.3 Polyimidy, polybenzimidazoly, polyimidazopyrrolony.

3.4.4 Polykarbonáty.

3.4.5 Fenolformaldehydové pryskyřice.

3.4.6 Aminoplasty.

3.4.7 Polysiloxany.

3.5 Polyadice.

3.5.1 Polyurethany.

3.5.2 Epoxidy.

3.6 Jiné způsoby polymerizace.

3.7 Technika polymerizace.

3.7.1 Bloková polymerizace.

3.7.2 Roztoková polymerizace.

3.7.3 Srážecí polymerizace.

3.7.4 Suspenzní (perlová) polymerizace.

3.7.5 Emulzní polymerizace.

4. Chemické vlastnosti polymerů.

4.1 Chemická modifikace polymerů.

4.1.1 Polymeranalogické reakce.

4.1.2 Síťování polymerů.

4.2 Degradace polymerů.

4.2.1 Tepelná degradace.

4.2.2 Fotochemická degradace.

4.2.3 Mechanicko-chemická degradace.

4.2.4 Biodegradace .

4.2.5 Hořlavost polymerů.

4.2.6 Koroze polymerů.

5. Fyzikální vlastnosti polymerů.

5.1 Velikost makromolekul.

5.2 Tvar a chemické složení makromolekul.

5.3 Mechanické vlastnosti polymerů.

5.4 Skupenské stavy polymerů.

5.5 Polymerní roztoky.

5.6 Polymerní směsi.

6. Zpracování polymerů.

6.1 Pomocné látky.

6.2 Zpracovatelské techniky.

6.2.1 Zpracování kapalných systémů

6.2.2 Zpracování v plastickém stavu.

7. Nejvýznamnější technické polymery.

7.1 Polyolefiny

7.1.1 Vysokotlaký (nízkohustotní) polyethylen (LDPE)

7.1.2 Nízkotlaký (vysokohustotní) polyethylen (HDPE)

7.1.3 Polypropylen (PP)

7.1.4 Kopolymery ethylen/propylen

7.1.5 Polyisobutylen (PIB)

7.1.6 Polytetrafluorethylen (PTFE)

7.2 Dienové polymery.

7.2.1 Polyisopren, polybutadien

7.2.2 Polychloropren

7.3 Vinylové polymery

7.3.1 Polystyren (PS)

7.3.2 Polyvinylchlorid (PVC)

7.3.3 Polymethylmethakrylát (PMMA)

7.3.4 Polyakrylonitril (PAN)

7.3.5 Polyvinylacetát (PVAC)

7.3.6 Polyvinylethery

7.4 Polyamidy

7.5 Polyestery

7.5.1 Polyethylentereftalát (PETP)

7.6 Polykarbonáty (PC)

7.7 Polyethery

7.7.1 Polyoxymethylen (POM)

7.7.2 Polyfenylenoxid (PPO)

7.8 Polyurethany (PU)

7.9 Epoxidy

7.10 Fenoplasty

7.11 Aminoplasty

7.12 Silikony

# Úvod.

## Předmět makromolekulární chemie.

Makromolekulární chemie se zabývá vznikem, strukturou a vlastnostmi látek s velkými molekulami, tvořenými řetězci atomů. Vlastnosti takových látek jsou ovlivňovány zejména mimořádnou velikostí molekul. Jejich relativní molekulová hmotnost se pohybuje v řádu 104 až 107. Pro takové látky se užívá označení makromolekulární látky, polymerní látky nebo jen polymery.

Většina polymerních molekul je tvořena uhlíkovými řetězci. Takové látky patří sloučeniny organické a makromolekulární chemie je proto často pokládána za součást chemie organické. Ve skutečnosti je ale známa řada tzv. anorganických polymerů, jejichž základní řetězce neobsahují atomy uhlíku. Nejznámější jsou zřejmě tzv. silikony, obsahující řetězce křemíku a kyslíku. Makromolekulární chemii není možné jednoznačně přiřadit ani k organická nebo anorganické chemii, ale tvoří samostatný chemický obor.

V přírodě se vyskytuje velké množství nejrůznějších makromolekulárních látek, které mají nezastupitelnou roli v živých organismech (bílkoviny, nukleové kyseliny, polysacharidy). Čistě přírodní polymery jsou předmětem zájmu především biochemie, bioorganické chemie, molekulární genetiky a dalších vědních oborů, které zkoumají jejich vztah k životním funkcím organismů. Základní poznatky makromolekulární chemie, zejména o vztahu mezi strukturou a chováním polymerů, jsou při studiu těchto biopolymerů zcela nezastupitelné. Přesné vymezení hranic vědních oborů z hlediska zájmu o jednotlivé typy polymerů by bylo velmi obtížné a v podstatě i nepotřebné. Z technického hlediska se zájem o přírodní polymery soustřeďuje na přírodní kaučuk, celulosu a některé bílkoviny (např. kasein).

Na syntetické polymerní materiály se často pohlíží pouze jako na jakési „náhražky“ čistě přírodních materiálů. Syntetické polymery se však vyznačují mnoha specifickými vlastnostmi, které u klasických přírodních materiálů nenacházíme. V řadě oblastí se již bez nich vůbec nedokážeme obejít.

## Vývoj makromolekulární chemie.

Počátky makromolekulární chemie spadají do první poloviny 19. století. V tomto období byly laboratorně připraveny první syntetické polymery a bylo zjištěno, že se jak tyto syntetické tak i dávno známé přírodní polymery skládají z velkého množství opakujících se stavebních jednotek.

K podrobnému studiu struktury polymerů nebyly ještě k dispozici účinné nástroje a tak k definitivnímu určení jejich struktury, jako dlouhých řetězových, případně i rozvětvených, molekul , dochází až ve 20. letech našeho století. Vlastně teprve od této doby lze hovořit o moderní makromolekulární chemii.

K velkému rozvoji výroby technických polymerů dochází zejména v období kolem II. světové války. V současné době je vývoj polymerních materiálů orientován zejména na speciální typy pro různorodé aplikace. Namátkou lze jmenovat mikroelektroniku, výpočetní techniku, přenos dat a mnoho jiných. Do popředí zájmu vystupují i ekologická hlediska, spojená zejména se zvýšením biodegradability hlavně syntetických polymerů.

V následujícím přehledu jsou uvedena některá data z oblasti historického vývoje polymerů.

|  |  |
| --- | --- |
| 1833 | Berzelius definuje polymery jako látky složené z opakujících se jednotek |
| 1839 | Byl pozorován vznik polystyrenu. Objev vulkanizace přírodního kaučuku |
| 1850 | Byl popsán vznik polyethylenglykolu polykondenzací |
| 1862 | Byl připraven první „celuloid“ na bázi nitrátu celulosy |
| 1872 | Byly připraveny fenolformaldehydové pryskyřice |
| 1880 | Byl připraven polymethylmethakrylát |
| 1881 | Byl připraven polykarbonát (rezorcinol + fosgen) |
| 1896 | Byla připravena „umělá rohovina“ - galalit (kasein + formaldehyd) |
| 1907 | Byly připraveny lineární polyamidy (polyamid 6) |
| 1909 | Byla zahájena výroba fenoplastů (Bakelit) |
| 1914 | Byla zahájena výroba prvního syntetického kaučuku (poly(2,3-dimethylbutadien)). Po I. světové válce byla, vzhledem k jeho vysoké ceně ukončena. |
| 1928 | Byla zahájena výroba polystyrenu |
| 1930 | Byla zahájena výroba polybutadienového kaučuku |
| 1931 | Byla zahájena výroba chloroprenového kaučuku, polyvinylchloridu, polymethylmethakrylátu |
| 1939 | Byla zahájena výroba vysokotlakého polyethylenu |
| 1941 | Byla zahájena výroba polytetrafluotethylenu |
| 1944 | Byla zahájena výroba polyethylentereftalátu |
| 1947 | Byla zahájena výroba epoxidových pryskyřic |
| 1950 | Byla zahájena výroba polyurethanů |
| 1955 | Byly objeveny tzv. Ziegler - Nattovy katalyzátory (koordinační polymerizace) |
| 1956 | Byla zahájena výroba nízkotlakého polyethylenu |
| 1957 | Byla zahájena výroba polypropylenu |
| 1959 | Byla zahájena výroba polykarbonátů |
| 1964 | Byla zahájena výroba polyimidů |
| 1966 | Byla zahájena výroba polyfenylenoxidu |
| 1971 | Byla zahájena výroba p-aramidů (Kevlar) |

# Charakteristika polymerů.

## Stavba polymerní molekuly.

### Základní pojmy.

Molekula polymeru (makromolekula) se v prvním přiblížení skládá z velkého počtu atomů, které jsou spojeny do dlouhých řetězců. V těchto řetězcích můžeme definovat řadu opakujících se seskupení atomů, tzv. konstitučních jednotek. Tyto jednotky nazval BERZELIUS (1833) mery a látky z nich složené polymery.

Dnes je polymer definován jako látka sestávající z molekul charakterizovaných mnohonásobným opakováním konstitučních jednotek spojených v tak velkém počtu, že existuje řada vlastností, které se znatelně nezmění přidáním nebo odstraněním jedné nebo několika těchto jednotek.

Polymery vznikají polymerizací (požívá se také termín polymerace), což je proces, jímž se monomer nebo směs monomerů přeměňuje na polymer. Termín polymerizace zavedl v roce 1866 BERTHELOT a je chápán jako obecný proces, který zahrnuje všechny typy polymerizačních reakcí.

Konstituční jednotka je opakující se uskupení atomů v polymerním řetězci. Takových jednotek lze definovat i větší počet, záleží na složitosti řetězce.

Termín konstituční jednotka (nazývaná také strukturní) nemusí mít bezprostřední vztah k monomeru. Pokud tato jednotka vznikne z monomeru po jeho začlenění do polymeru hovoříme o monomerní (nebo také stavební) jednotce. Monomerní jednotka je tedy největší konstituční jednotka, která se při polymerizaci z molekuly monomeru vytvoří.

Termín konstituční jednotka vychází ze strukturního přístupu k popisu polymerního řetězce, naopak termín monomerní jednotka z procesního přístupu (vychází z látek, ze kterých se polymery syntetizují).





Pro základní popis struktury polymeru se používají zejména monomerní jednotky. V následující tabulce jsou uvedeny příklady řetězců běžných polymerů. Řetězce jsou popsány pouze jednou monomerní jednotkou a udávají proto jen základní složení polymeru. Vlastní struktura řetězců je ovšem většinou značně složitější.

| Polymerní řetězec | Monomer |
| --- | --- |
| Polyethylen | |
|  |  |
| Polypropylen | |
|  |  |
| Polyisobutylen | |
|  |  |
| Polybutadien | |
|  |  |
| Polyisopren | |
|  |  |
| Polychlorbutadien | |
|  |  |
| Polytetrafluorethylen | |
|  |  |
| Polystyren | |
|  |  |
| Polyvinylacetát | |
|  |  |
| Polyvinylalkohol | |
|  |  |
| Polyvinylchlorid | |
|  |  |
| Polyakrylonitril | |
|  |  |
| Polymethylakrylát | |
|  |  |
| Polyakrylamid | |
|  |  |
| Polymethylmethakrylát | |
|  |  |
| Polymethylvinylether | |
|  |  |
| Poly(p-xylen) | |
|  |  |
| Polyformaldehyd | |
|  |  |
| Polyethylenoxid | |
|  |  |
| Polyfenylenoxid | |
|  |  |
| Polykaprolaktam | |
|  |  |
| Polydimethylsiloxan | |
|  |  |

### Tvar polymerní molekuly.

Makromolekulární látky se skládají z molekul různého tvaru. Zatím jsme uvažovali pouze molekuly typu lineárních řetězců, to však není jediná možnost. Rozeznáváme několik typů polymerních molekul[[1]](#footnote-1).

Lineární



Rozvětvené



Síťované



Molekuly syntetických polymerů jsou většinou lineární nebo jen velmi málo rozvětvené. Příkladem větveného polymeru je vysokotlaký polyethylen, který obsahuje malé množství postranních větví o čtyřech uhlících. Mnohem větší rozvětvení lze pozorovat u některých přírodních polymerů (amylopektin, glykogen).

V případě lineárních i větvených polymerů vystupují jednotlivé molekuly, přes svou značnou velikost, jako víceméně samostatné jednotky. V případě síťovaných polymerů nelze vlastně již hovořit o molekulách. Výrobky z těchto polymerů jsou prakticky tvořeny jedinou obří molekulou jejíž velikost je dána velikostí výrobku (např. „ bakelitové“ krabice a jiné výrobky).

Jak rozvětvení tak zejména síťování má na vlastnosti polymerů značný vliv. Pobrobněji je tato problematika probírána v kapitolách 4. a 5.

### Struktura polymerního řetězce.

**Sekvenční uspořádání.**

Strukturu lineárního polymerního řetězce popisujeme pomocí konstitučních jednotek. Pojmy konstituční a monomerní jednotka si nejlépe osvětlíme na následujících příkladech.

Polyethylen (I) obsahuje v řetězci jedinnou největší konstituční = monomerní jednotku (II). Tato jednotka se skládá ze dvou konstitučních jednotek (III).



I



II III

Pro polymer lze použít název polyethylen (procesní přístup) i polymethylen (strukturní přístup).

V řetězci polypropylenu (I) se vyskytují monomerní jednotky (II) a můžeme zde definovat řadu dalších konstitučních jednotek (III).



I



II



III

Obě monomerní jednotky (II) můžeme v prvním přiblížení považovat za jedinnou jednotku, která má v řetězci různou orientaci. Rozlišujeme tři typy sekvenčního uspořádání jednotek v řetězci (každý typ je vlastně konstituční jednotka):



hlava-pata pata-pata hlava-hlava

Pokud je sekvenční uspořádání řetězce zcela pravidelné, tj. řetězec je tvořen pouze jednou konstituční jednotkou v jedinném sekvenčním uspořádání, hovoříme o regulárním polymeru, při nepravidelném uspořádání o polymeru neregulárním.

regulární polymer



neregulární polymer



Isopren má v molekule dvě konjugované dvojné vazby a může při polymerizaci vytvářet několik různých monomerních jednotek (počet různých konstitučních jednotek je již značně velký):



I II III

1,4 - 3,4 - 1,2 -

Jednotky II a III jsou formálně podobné jednotkám polypropylenu a pro každou z nich platí vše, co bylo řečeno již u polypropylenu. V řetězci se pak může vyskytovat různý počet všech těchto monomerních jednotek v různém uspořádání. O tom, která z jednotek bude převažovat, rozhodují podmínky při polymerizaci.

Pokud všechny monomerní jednotky vznikají při polymerizaci z jednoho monomeru, hovoříme o tzv. **homopolymerech**. Pokud se polymerizace účastní více monomerů, hovoříme o **kopolymerech**[[2]](#footnote-2). Kopolymery lze připravovat z velkého počtu různých monomerů. Velice se tak rozšiřují možnosti modifikace vlastností polymerních materiálů. Kopolymerizací styrenu s butadienem v různých poměrech vznikají tuhé, houževnaté polymery až polymery s charakterem kaučuku. Pro kopolymerizaci se často užívají styren, vinylchlorid, akryláty, akrylonitril, maleinanhydrid a řada dalších.

Podle uspořádání monomerních jednotek, vzniklých z různých monomerů, v řetězci rozeznáváme několik typů kopolymerů. Dále jsou uvedeny nejvýznamnější případy.

**Statistický** (náhodný) kopolymer - jednotky monomerů (A a B) jsou v řetězci uspořádány náhodně.

-A-B-B-B-A-A-B-A-A-A-A-B-B-A-B-A-B-A-A-A-B-B-

Tuto strukturu má značná část technických kopolymerů

**Alternující** (také nazývaný alternační) kopolymer - je tvořen ze dvou monomerů, jejichž jednotky se v řetězci pravidelně střídají.

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-

Tento typ je charakteristický pro polymery vzniklé polykondenzací. Je zajímavé, že při těchto reakcích se sice polymerizace účastní dva monomery (např. u polyesterů dikarboxylová kyselina a diol), ale o kopolymerech se většinou hovoří až při účasti více než dvou monomerů (např. dvě různé kyseliny a diol). Důvod je v tom, že si lze představit vznik takového polymeru z monomeru A-B, který je někdy i skutečným meziproduktem.

V tabulce je uveden přehled nejvýznamnějších polymerů tohoto typu.

| Polymerní řetězec | Monomery |
| --- | --- |
| Polyethylentereftalát | |
|  |  |
| Polyethylenmaleinát | |
|  |  |
| Polyhexamethylenadipamid | |
|  |  |
| Polyimid | |
|  |  |
| Polyfenolformaldehyd | |
|  |  |
| Polymočovinaformaldehyd | |
|  |  |
| Polyurethan | |
|  |  |
| Polykarbonát | |
|  |  |
| epoxid | |
|  |  |

**Blokový** kopolymer - řetězce jsou tvořeny z homopolymerních bloků

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A-A-A

**Roubovaný** kopolymer - na základní homopolymerní řetězec jsou navázány boční větve tvořené z jiného monomeru.



### Konfigurace polymerního řetězce.

Monomerní jednotky u řady polymerů mohou mít různou konfiguraci, tj. různé prostorové uspořádání. Monomerní jednotka I u isoprenu může zaujímat konfiguraci cis- nebo trans-.



1,4 - cis - 1,4 - trans -

Dalším typem konfigurace je vznik nových chirálních center v průběhu polymerizace. Klasickým příkladem jsou vinylové polymery typu



např. polystyren, polymethylmethakrylát atd.

Při polymerizaci se vytvoří dvě monomerní jednotky se zrcadlovou konfigurací.



Pravidelnost uspořádání takových jednotek v řetězci nazýváme takticita. Při nepravidelném uspořádání obou jednotek hovoříme o ataktickém polymeru. Při pravidelném uspořádání jednotek hovoříme o stereoregulárních polymerech. Obsahuje-li řetězec pouze jednu jednotku, hovoříme o izotaktickém polymeru.Pokud se obě jednotky pravidelně střídají, jde o polymer syndiotaktický.



izotaktický syndiotaktický ataktický polymer

Rozdíly ve struktuře polymerního řetězce mají na vlastnosti polymeru podstatně větší vliv než je obvyklé u nízkomolekulárních látek. Jako příklad může posloužit 1,4‑polyizopren. V cis- konfiguraci má charakter kaučuku (přírodní kaučuk), trans- konfigurce je tvrdá, křehká látka (gutaperča). Podobně známý polypropylen je izotaktický polymer. Ataktický polypropylen je nepoužitelná mazlavá hmota.

Na vlastnosti polymerů mohou mít vliv i koncové skupiny řetězců. Ty se mohou od vlastního řetězce značně lišit (zbytky iniciatorů, karboxylové a hydroxylové skupiny u polyesterů a pod.). Vzhledem k velké délce polymerní molekuly je vliv koncových skupin obvykle velmi malý. Některé vlastnosti polymerů však mohou ovlivňovat velmi významě. Jde např. o dielektrické vlastnosti u polymerů používaných zejména ve vysokofrekvenční technice.

## Velikost makromolekul.

Velikost polymerních řetězců udáváme, stejně jako u nízkomolekulárních látek, pomocí relativní molekulové hmotnosti. Makromolekulu lze definovat jako nejmenší částici polymeru jejíž atomy jsou spojeny kovalentními vazbami. Hovořit v tomto smyslu o molekulách má význam jen v tom případě, kdy lze stanovit jejich velikost. Z tohoto důvodu nemá smysl hovořit o velikosti molekul u zesíťovaných polymerů (např. epoxidových nebo fenolformaldehydových pryskyřic nebo vulkanizovaného kaučuku). Prakticky všechny atomy těchto látek jsou totiž spojeny kovalentními vazbami a velikost molekul je pak vlastně dána velikostí výrobku. To, že i v těchto případech hovoříme o makromolekulárních látkách je nutno chápat tak, že jde o látky, které vznikly z makromolekulárních látek vytvořením příčných vazeb.

Velikost polymerní molekuly lze také definovat pomocí tzv. polymeračního stupně P. Ten udává počet monomerních jednotek v makromolekule. V případě homopolymerů lze vztah mezi relativní molekulovou hmotností polymeru M a monomerní jednotky Mo vyjádřit jednoduchým vzorcem:

M = P .Mo

U řady polymerů je molekulová hmotnost monomerní jednotky shodná s molekulovou hmotností monomeru. V případě, kdy se při polymerizaci odštěpují nízkomolekulární látky (polykondenzační reakce) je molekulová hmotnost monomerní jednotky a monomeru odlišná.

V reálném polymeru nejsou jednotlivé molekuly stejně velké. Hovoříme o polydisperzním polymeru. To platí obecně o všech syntetických polymerech. Mezi přírodními polymery se často vyskytuje naprosto stejná velikost molekuly. Hovoříme pak o polymeru monodisperzním. Polymerizační stupeň a relativní molekulová hmotnost se u polydisperzních polymerů udávají jako průměrné hodnoty. Podle způsobu stanovení získáváme různé hodnoty průměrů, např. číselný nebo hmotnostní průměr (viz kapitola 5).

Hlavním strukturním typem polymerní molekuly je řetězcovitá (lineární) makromolekula. To, že se jedná o lineární molekulu neznamená, že se vyskytuje v podobě rovné tyčinky. Nejpravděpodobnějším prostorovým uspořádáním takové molekuly je polymerní klubko. Představit si je můžeme nejspíše jako sbalenou šňůru korálků, kde výsledný tvar je ovlivněn jejich velikostí a tvarem a charakterem spojovací nitě.



Uspořádání řetězce v klubku může být zcela náhodné, ale častěji jsou přítomny oblasti s pravidelným uspořádáním. Hovoříme pak o amorfním (uspořádání řetězce je pouze náhodné) nebo krystalickém polymeru. Termín krystalický musíme ovšem chápat tak, že polymer pouze obsahuje krystalické oblasti. Současně jsou přítomny i oblasti amorfní. Podíl krystalických oblastí vyjadřuje tzv. stupeň krystalinity. Stupeň krystalinity má na vlastnosti polymeru značný vliv. Rozdíly ve vlastnostech vysokotlakého a nízkotlakého polyethylenu mají příčinu zejména v odlišném stupni krystalinity. Vysokotlaký polyethylen má, díky nepravidelnému rozvětvení molekul, méně pravidelný řetězec, a proto je také méně krystalický. Více se této problematice budeme věnovat v kapitole 7.

## Rozdělení polymerů.

Vzhledem k velikému množství různých polymerních látek je výhodné jejich třídění do určitých skupin. Hlediska třídění mohou být velmi rozmanitá. Již jsme se zmínili o dělení na organické a anorganické nebo na přírodní a syntetické polymery. Pro syntetické polymery se obvykle požívá třídění z hlediska mechanismu vzniku polymeru, tj. podle typu reakce. Tento způsob dělení probereme v následující kapitole.

Z technického hlediska, tj. zejména podle fyzikálních vlastností, rozdělujeme polymery do tří základních kategorií:

**elastomery** (elasty) jsou polymery s tzv. kaučukovitou elasticitou, které se již malým napětím silně deformují a po uvolnění napětí se rychle nebo pomalu vrací do původního tvaru. Jsou to obvykle přírodní nebo syntetické kaučuky, které síťováním (vulkanizací) vytváří řídkou trojrozměrnou kaučukovou síť za vzniku vysoce elastické pryže. Patří sem i některé nevulkanizující elastomerní látky jako je polyizobutylen, termoplastické elastomery aj.

**plastomery** (většinou termoplasty) jsou polymery, které lze opakovaně tvarovat (případně až roztavit) zahřátím a ochlazením přechází do tuhého (amorfního nebo krystalického) stavu. Mezi termoplasty řadíme polystyren, polyethylen, polyamidy, polyvinylchlorid a mnoho dalších. Jsou i plastomery, které sice roztavit nelze, ale lze je převést do plastického stavu pomocí pomocných látek (plastifikátorů) nebo přechodnou chemickou modifikací. Sem patří zejména celulosa a některé její deriváty.

**reaktomery** (reaktoplasty) jsou polymery, které tzv. vytvrzením za tepla nebo i za  normální teploty vytváří hustou prostorovou síť. Po vytvrzení jsou nerozpustné, netavitelné a tvrdé (proto se ve vytvrzeném stavu nazývají také duromery). Starší označení těchto látek -termosety- mělo základ v jejich netavitelnosti. Patří sem zejména fenolformaldehydové, epoxidové, polyesterové a jiné pryskyřice.

Plastomery a reaktomery tvoří společně skupinu **plastů**. Jako plasty označujeme obecně hmoty tuhé, tj. takové, které vyžadují k vyvolání deformace větší sílu. Deformace je dosti stálá, tzn., že po zrušení působící síly má plast jen malou tendenci vrátit se do původního tvaru.

Toto dělení vychází ze základních, technicky důležitých vlastností polymerů. Přitom je třeba mít na zřeteli, že se jedná o vlastnosti za normálních podmínek, tj. zejména za běžných teplot. Fyzikální vlastnosti polymerů jsou na teplotě značně závislé. Například běžný kaučuk, za normální teploty elastický, se za nízkých teplot mění na tvrdou, křehkou hmotu. Blíže se o tom zmíníme v kapitole o fyzikálních vlastnostech polymerů.

## Názvosloví polymerů.

Používané názvy polymerů lze rozdělit v zásadě na tři typy:

**Systematické názvy** - přesně definují složení řetězce. Vzhledem k velké rozmanitosti struktur polymerních řetězců, mohou být tyto názvy značně složité. Pro naše účely vystačíme s jednoduchými případy.

Nejčastější jsou tzv. procesní názvy, které vychází z použitých monomerů. Méně časté jsou názvy strukturní, odvozené od konstitučnch jednotek. V obou případech jsou vytvořeny z předpony POLY a názvu monomeru nebo konstituční jednotky.



poly(methylen) poly(ethylen)

Může-li monomer vytvářet při polymerizaci více struktur a v daném polymeru se vyskytuje pouze jedna, lze tuto skutečnost v názvu vyjádřit



cis-1,4-poly(isopren) 1,2-poly(isopren)

U taktických polymerů lze typ takticity vyjádřit před názvem

izotaktický polypropylen.

U kopolymerů, vzhledem k různým způsobům řazení monomerů, je složitost názvů mnohem větší než u homopolymerů. Nejjednodušší je název složený z předpony KOPOLY a názvů nomomerů oddělených lomítkem

kopoly(ethylen/propylen).

V tomto případě neuvažujeme typ kopolymeru. Ten lze vyjádřit pomocí několika prefixů ( -alt- alternující, -block- blokový a pod.)

block-kopoly(butadien/styren)

V případě alternujících kopolymerů (-AB-) lze název vytvořit z formálního monomeru A-B.

| Procesní název | Strukturní název |
| --- | --- |
|  | |
| poly(hexamethylenadipamid) | poly(iminohexamethyleniminoadipoyl) |
|  | |
| poly(ethylentereftalát) | poly(oxyethylenoxytereftaloyl) |

**Triviální** názvy se používají především pro přírodní polymery (celulosa, kasein, gutaperča). Pro syntetické polymery se užívají hlavně pro různé typy kaučuků (chloroprenový kaučuk, styren butadienový kaučuk).

Triviální název se může vztahovat i k některým technologickým parametrům, které při výrobě ovlivňují strukturu vznikajícího polymeru (vysokotlaký polyethylen, nízkotlaký polyethylen), a mohou se vztahovat i k vlastnostem polymeru (nízkohustotní polyethylen, vysokohustotní polyethylen).

**Obchodní** názvy jsou většinou chráněné obchodní značky, pod kterými se polymery prodávají. Často se nejedná o čistý polymer, ale o materiál, který kromě polymeru obsahuje různé přídavné látky (změkčovadla, plniva, stabilizátory a pod.) Jeden druh polymeru tak může mít řadu obchodních názvů

|  |  |
| --- | --- |
| Polymer | Obchodní názvy |
| Polyethylen | BRALEN, HOSTALEN, LITEN |
| Polytetrafluorethylen | TEFLON, TEFAL, FLUOROFLEX |
| Polystyren | KRASTEN, STYRON, VESTYREN |
| Polyvinylchlorid | NERALIT, NOVODUR, VINYDUR |
| Polykaprolaktam | NYLON, SILON, KAPRON |
| Polymethylmethakrylát | PLEXIGLAS, UMAPLEX, DENTAKRYL |

Některé obchodní názvy jsou tak vžité, že se často nesprávně používají jako triviální názvy (silon = polykaprolaktam, nylon = různé typy polyamidů, bakelit = síťovaná fenolformaldehydová pryskyřice). Někdy se i jeden obchodní název používá pro různé druhy vzhledově podobných polymerních materiálů. Nejznámější je asi označení igelitová folie pro folie z polyethylenu nebo polypropylenu. Obchodní název Igelit však původně označoval tzv. měkčený polyvinylchlorid.

Vzhledem k většinou dlouhým systematickým názvům polymerů se v řadě případů používají mezinárodně doporučené zkratky.

| Zkratka | Polymer | Zkratka | Polymer |
| --- | --- | --- | --- |
| ABS | kopoly(akrylonitril/butadien/styren) | PF | fenol-formaldehydové pryskyřice |
| CA | acetylcelulosa | PIB | polyisobutylen |
| CF | kresol-formaldehydové pryskyřice | PMMA | polymethylmethakrylát |
| CN | nitrát celulosy | POM | polyoxymethylen |
| CR | polychloropren | PP | polypropylen |
| EP | epoxidové pryskyřice | PPO | polyfenylenoxid |
| EPDM | kopoly(ethen/propen/dien) | PS | polystyren |
| MF | melamin-formaldehydové pryskyřice | PTFE | polytetrafluorethylen |
| NR | přírodní kaučuk | PUR | polyurethan |
| PA | polyamid | PVAC | polyvinylacetát |
| PAN | polyakrylonitril | PVAL | polyvinylalkohol |
| PB | poly(1-buten) | PVB | polyvinylbutyral |
| PBA | polybutylakrylát | PVC | polyvinylchlorid |
| PC | polykarbonát | PVDC | polyvinylidenchlorid |
| PCTFE | polychlortrifluorethen) | PVF | polyvinylfluorid |
| PE | polyethylen | SI | polysiloxan |
| PEO | polyethylenoxid | UF | močovino-formaldehydové pryskyřice |
| PETP | polyethylentereftalát | UP | nenasycený polyester |

# Synteza polymerů.

## Polymerizovatelnost látek.

Základní princip polymerizační reakce spočívá ve spojení monomerních molekul do dlouhých řetězců:

n M = (M)n

K tomu, aby taková reakce mohla proběhnout musí být splněny požadavky chemické, termodynamické a kinetické.

Z chemického hlediska musí být monomer alespoň dvojfunkční, tj. musí obsahovat minimálně jednu dvojfunkční nebo dvě jednofunkční skupiny. Za dvojfunkční můžeme můžeme např. považovat dvojnou vazbu v molekule. Při otevření této vazby totiž vzniknou dvě reaktivní místa, např.



Příkladem jednofunkčních skupin může být dvojice -COOH a -OH. Obě skupiny mohou být přítomny v jedné molekule monomeru (hydroxykyselina) nebo se mohou vyskytovat na dvou monomerech (dikarboxylová kyselina a diol).

Z kinetického hlediska musí být rychlost polymerizační reakce větší než suma rychlostí všech reakcí, které polymerizaci zabraňují. Většinou je nutno reakci iniciovat, aby došlo k překonání energetické bariery (aktivační energie reakce). K tomu slouží zvýšení teploty, záření, ale nečastěji se používají speciální sloučeniny, tzv. iniciátory. Jedním ze základních faktorů je zde struktura monomeru (např. 1,2-difenylethylen neposkytne polymer vzhledem k velkým sterickým zábranám, propylen nepolymerizuje radikálovým mechanismem vzhledem k vysoké rezonanční stabilitě radikálů[[3]](#footnote-3)). Velký vliv na průběh polymerizace má i přítomnost nečistot, které mohou způsobovat předčasný zánik reakčních center.

Některé polymerizační reakce mají rovnovážný charakter. Pokud se při nich odštěpují nízkomolekulární látky, je nutno je pro dosažení dostatečného polymerizačního stupně pečlivě odstraňovat. Důležitost tohoto kroku vyplyne z následujícího příkladu. Při přípravě polyamidu o molekulové hmotnosti kolem 20 000 (běžná hodnota technických polyamidů) je nutno z každých 200 teoreticky odštěpitelných molekul vody odstranit 199. To odpovídá konverzi 99,5%. Dosáhnout takového stupně konverze není v provozních podmínkách snadné. Analogicky bude reakční rovnováha ovlivněna i poměrem obou reakčních složek (dikarboxylová kyselina a diamin).

Z termodynamického hlediska musí být splněna základní podmínka, tj. změna volné energie musí být negativní ( G < 0). Pro změnu volné energie platí známý vztah:

ΔG = ΔH - T ΔS

Vzhledem k tomu, že polymerní stav je obecně méně pravděpodobný než stav neuspořádané monomerní směsi, je S<0. Vznik makromolekul je možný, protože všechny polymerizační reakce jsou až na malé vyjímky exotermní ( H<0). Hodnota reakčního tepla je značně rozdílná. Polymerizační teplo u nenasycených sloučenin (ethylen, styren, vinylchlorid) je kolem 80 kJ/mol, zatímco u polykondenzačních reakcí ( vznik polyesterů, polyamidů) se pohybuje kolem 15 kJ/mol. Z rovnice pak plyne, že při určité teplotě je ΔG = 0 a při dalším zvyšování teploty nabývá kladných hodnot. Teplotě, při které ΔG=0 říkáme stropní teplota nad kterou už polymerizace neprobíhá. Obecně vzato jsou všechy reakce, které vedou ke vzniku makromolekul, reakcemi rovnovážnými. Teoreticky je možno dosáhnout rovnovážného stavu mezi monomerem a polymerem, kdy snížením teploty dochází k polymerizaci a jejím zvýšením k depolymerizaci, čili rozkladu na původní monomer. Prakticky k tomuto jevu dochází velmi zřídka. Za příklad může posloužit α-methylstyren. Stropní polymerizační teplota této látky je jen asi 50oC. Za přítomnosti vhodných iniciátorů (alkyllithium) lze opakovaným ochlazováním a zahříváním provádět polymerizaci a depolymerizaci. Systém se chová zcela analogicky jako nasycený roztok.

V praxi jsou ovšem stropní teploty tak vysoké, že už při nich dochází k rozkladným reakcím jiného typu. Takové reakce se označují jako degradační a vznikají při nich různé typy sloučenin. Některé polymery s nižší stropní teplotou (polymethylmethakrylát - plexisklo) podléhají při zahřívání spíše depolymerizaci, jiné s vysokou stropní teplotou (polyethylen) spíše degradují. Podrobněji jsou tyto děje probrány v kapitole 4.

## Rozdělení polyreakcí.

Polymerizační reakce lze rozdělit do několika skupin a to z různých hledisek. Vzhledem k velkému počtu různých reakcí se setkáváme s různými způsoby dělení, které se mnohdy překrývají.

Podle mechanismu růstové reakce lze definovat dvě skupiny.

1. Stupňovité polymerizace

2. Řetězové polymerizace

Při stupňovité polymerizaci vzniká polymerní molekula mnohonásobným opakováním reakce stejného typu. Patří sem polykondenzace, stupňovitá polyadice, polyrekombinace, polycyklizace a další.

Řetězové polymerizace zahrnují tři elementární reakce: iniciaci, elongaci a terminaci. Při iniciaci se na molekule monomeru vytváří reaktivní skupina. Toto reaktivní centrum pak postupně reaguje s dalšími molekulami monomeru a dochází k vytvoření nového centra vždy na nově navázaném monomeru. Postupně tak narůstá polymerní řetězec (elongace). Reaktivní skupina se tak zachovává, jen se přesouvá. Při terminaci dojde k zániku reaktivní skupiny a tím k ukončení růstu řetězce.

Podle procesu vzniku polymeru lze polymerizace rozdělit na:

1. Adiční polymerizace

2. Kondenzační polymerizace

Adiční polymerizace zahrnuje v podstatě všechny reakce při nichž dochází ke vzniku polymeru bez odštěpování nízkomolekulární složky. Naopak pro polymerizace kondenzační je odštěpování nízkomolekulární složky charakteristické.

Patrně nejčastěji se můžeme setkat s rozdělením na na tři typy polymerizačních reakcí, které jsou pro výrobu polymerů nejužívanější[[4]](#footnote-4). Jsou to:

1. Polymerizace nenasycených a cyklických sloučenin.

2. Polykondenzace.

3. Polyadice.

Polymerizací nenasycených sloučenin rozumíme řetězové reakce monomerů, které obsahují alespoň jednu nenasycenou vazbu typu C=C. Jde o reakci při níž vzniká C-C řetězec a složení polymeru odpovídá složení monomeru. Příkladem může být polymerizace styrenu, ethylenu, vinylchloridu, esterů kyseliny akrylové, izoprenu a mnoha dalších. Podobně probíhá i polymerizace cyklických sloučenin typu cyklických etherů, laktamů a pod. V těchto případech vzniká řetězec s heteroatomy (O, N).



Polykondenzací rozumíme mnohonásobnou kondenzaci mezi molekulami obsahujícími nejméně dvě funkční skupiny. Vzhledem k tomu, že se při reakci odštěpuje nízkomolekulární látka (voda, amoniak, chlorovodík) liší se složení polymeru od monomeru. Vzniklá polymerní molekula obsahuje v řetězci heteroatomy. Příkladem může být polykondenzace dikarboxylové kyseliny a diolu nebo diaminu, aminokyseliny a pod.



Polyadicí v tomto smyslu rozumíme stupňovitou polymerizaci (podobně jako polykondenzace), kde se při reakci funkčních skupin neodštěpuje nízkomolekulární složka. Nejznámějším příkladem tohoto typu polymerizace je vznik polyurethanů.



Tento způsob dělení polymerizačních reakcí na tři nejvýznamnější ovšem nezahrnuje všechny možné reakce. Např. polyrekombinaci sem zařadit nelze a v učebnicích je většinou o této reakci zmínka v souvislosti s radikálovými polymerizacemi a to pro určitou formální podobnost některých fází. Některé jiné významější typy polyreakcí jsou uvedeny na konci této kapitoly.

## Polymerizace nenasycených sloučenin.

Řada nenasycených sloučenin je schopna tvořit řetězcové makromolekuly. Tato, tzv. řetězová reakce, se skládá ze tří stupňů:

1. iniciace

2. elongace

3. terminace

Při iniciaci vznikne na jedné monomerní jednotce aktivní centrum. Při elongaci se tato aktivovaná jednotka spojí s další monomerní jednotkou, na kterou se aktivní centrum přesune. Na toto nové centrum se váže další jednotka a celá reakce se postupně opakuje tak dlouho, až je při terminaci aktivní centrum zrušeno reakcí jiného druhu.

Ne všechny nenasycené sloučeniny jsou schopny polymerizovat nebo polymerizují stejně snadno. Polymerizaci jednotlivých monomerů ( i když je základní termodynamická podmínka, tj. ΔG < 0 splněna) může zabránit řada faktorů. Mohou to být sterické efekty, existence tzv. autoinhibice (viz dále) nebo příliš velká aktivační energie. Naproti tomu existují monomery, které mají tak silný sklon k polymerizaci, že je obtížné uchovat je v monomerním stavu. Příklady tří typů monomerů jsou uvedeny v následující tabulce.

| Nenasycené sloučeniny, které samy nepolymerizují | Monomery, které polymerizují v přítomnosti iniciátoru | Monomery, které polymerizují minořádně snadno |
| --- | --- | --- |
| allylalkohol | ethylen | hydroxymethylvinylketon |
| allylchlorid | propylen | kyselina akrylová |
| stilben | butadien | nitroethylen |
| kyselina maleinová | styren | estery kyseliny kyanakrylové |
| trichlorstyren | vinylacetát | anhydrid kyseliny akrylové |
| 1,2 - dichlorethylen | akrylonitril | estery kyseliny methylenmalonové |

Podle mechanismu iniciace lze polymerizační reakce rozdělit na radikálové a iontové. V případě radikálové polymerizace je aktivní centrum tvořeno radikálem, v případě iontové polymerizace iontem a to buďto kationtem nebo aniontem. Zvláštní případ iontových polymerizací představují tzv. iontově-koordinační polymerizace, vyvolané působením komplexních iniciátorů (tzv. Ziegler-Nattovy katalyzátory). Tento typ polymerizační reakce bývá označován jako polyinzerce a je pak považován za zvláštní typ iniciace. Způsob iniciace je velmi důležitý parametr. Některé monomery jsou schopny polymerovat jen některým mechanismem a, kromě toho, ovlivňuje způsob iniciace i vlastnosti výsledného polymeru (např. nízkotlaký a vysokotlaký polyethylen). Následující tabulka uvádí možné způsoby iniciace pro některé monomery.

| Monomer | Mechanismus polymerizace | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | radikálový | aniontový | kationtový | koordinační |
| ethylen | + |  | + | + |
| propylen |  |  | + | + |
| 1 - buten |  |  |  | + |
| isobutylen |  |  | + | + |
| 1,3 - butadien | + | + |  | + |
| isopren | + | + |  | + |
| styren | + | + | + | + |
| vinylchlorid | + |  |  | + |
| tetrafluorethylen | + |  |  |  |
| vinylethery |  |  | + | + |
| vinylové estery | + |  |  |  |
| estery kyseliny akrylové | + |  |  |  |
| estery kyseliny methakrylové | + | + |  | + |
| akrylonitril | + | + |  |  |

### Radikálová polymerizace.

Jako iniciátory radikálových polymerizací se užívají látky, které se zahřátím nebo ozářením snadno rozkládají na radikály. Mezi nejvýznamnější iniciátory tohoto typu patří zejména peroxidy a alifatické azosloučeniny. Některé nejpoužívanější radikálové iniciátory uvádí následující tabulka.

| Iniciátor | Vzorec | Polymerizační teplota |
| --- | --- | --- |
| peroxodisíran draselný |  | 40 - 80 oC |
| dibenzoylperoxid |  | 40 - 90 oC |
| kumenhydroperoxid |  | 50 - 100 oC |
| di - terc. butylperoxid |  | 80 - 150 oC |
| azo - bis - isobutyronitril |  | 20 - 100 oC |
| diisopropylperoxokarbonát |  | 40 - 80 oC |

Základní mechanismus radikákové polymerizace je uveden na následujícím schematu:

iniciace:



elongace:



terminace (jedna z možností):



#### Iniciace.

Iniciační reakce probíhá ve dvou stupních (viz předchozí schema):

1. rozpad iniciátoru na radikály

2. adice první monomerní jednotky na radikál

Z radikálů vzniklých rozpadem iniciují růst řetězce jen některé. Část se může spotřebovat při reakcích jiného druhu, např. přímou rekombinací dvojice radikálů nebo reakcí s inhibičně působícími sloučeninami. Rozpad peroxidového iniciátoru je uveden na následujícím obrázku.



Pro použití látky jako radikálového iniciátoru jsou důležité zejména dva parametry. Prvním je snadnost jejího rozkladu na radikály. Tato reakce má vysokou aktivační energii a je proto silně závislá na teplotě. Snížit aktivační energii (a tím zvýšit rychlost rozpadu iniciátoru za nižších teplot) lze např. ozařováním (snížení teploty rozkladu o 50-80 oC) nebo přídavkem redukčních činidel (kys. askorbová, Fe2+, Cu+) u peroxidů. Přídavek redukčních činidel se užívá zejména při emulzní technice polymerizace (viz kapitola Technika polymerizačních reakcí), např. při výrobě syntetického kaučuku, která probíhá při -5 oC. Působení redukčních činidel ilustruje následující rovnice:



Kromě snadnosti rozkladu je důležitým parametrem pro radikálové iniciátory i stabilita vzniklých radikálů. Zvláště stabilní radikály (např. radikál trifenylmethanový) polymerizaci neiniciují.

K výhodným iniciátorům patří zvláště azo-bis-isobutyronitril, který je, ve srovnání s explozivními peroxidy, poměrně bezpečný a umožňuje provádět polymerizace při relativně nízkých teplotách (40 - 60 oC).

Průběh iniciační reakce vyvolaný čistě tepelně nebo zářením nelze dost dobře popsat obecným schematem. Nejjednodušší možnost, štěpení dvojné vazby za vzniku biradikálů, by totiž vedla při dosažení polymerizačního stupně tři k termodynamicky velmi výhodné cyklizaci a ne ke vzniku lineárních řetězců.



Při iniciaci zářením dojde nejprve k excitaci monomeru a následně k řadě dalších reakcí, při nichž vznikají radikály, kationty i anionty. Mechanismus vlastní polyreakce je závislý na povaze všech přítomných částic.

#### Elongace (růst řetězce).

Růstová reakce má, ve srovnání s iniciací, mnohem menší aktivační energii a je tedy teplotou ovlivněna podstatně méně. Tato skutečnost má velký význam pro dosažitelný polymerizační stupeň. Ten je totiž úměrný poměru mezi rychlostí růstu řetězce a rychlostí končení růstu. Tento jev bude probrán v následující kapitole.

Některé nenasycené sloučeniny polymerují radikálově velmi rychle, jiné jen pomalu nebo vůbec ne. Podstata tohoto jevu není v rozdílné rychlosti růstu řetězce, ale v rozdílné životnosti a stabilitě vznikajících radikálů. I tento jev bude probrán v následující kapitole.

Nesymetrie molekuly monomeru na dvojné vazbě nebo přítomnost více dvojných vazeb, zejména konjugovaných, může vyvolat nepravidelnosti ve stavbě řetězce. Jde např. o polymerizaci hlava-hlava, hlava-pata. Podíl adice hlava-hlava (pata-pata) je obvykle velmi malý. Důvod spočívá ve stabilitě vznikajících radikálů a v možných sterických zábranách.

U dienových monomerů (butadien, izopren) může docházet k polymerizaci typu 1,2‑ , (3,4-) a 1,4- (cis, trans).



Při radikálové polymerizaci vznikají většinou smíšené struktury.

Zvláštním způsobem probíhá růst řetězce u monomerů, kde jsou dvojné vazby v takové vzdálenosti, že umožňují při polymerizaci vznik pěti- (II) nebo šestičlenných (I) kruhů (tzv. cyklopolymerizace). Takovou strukturu mají například anhydridy kyseliny akrylové.

I



II



#### Terminace (končení řetězce)

Při radikálové polymerizaci dochází vždy ke spontánnímu končení růstu řetězce. K terminaci může docházet několika různými mechanismy, které lze v zásadě rozdělit do čtyř typů:

1.rekombinace

2.disproporcionace

3.inhibice

4.transfer

**Rekombinace**

Radikály mají obecně velkou tendenci ke vzájemnému spojování za vzniku sloučenin s nasycenými valencemi. Toto spojení dvou radikálů se nazývá rekombinace.



Při polymerizaci se mohou spojit radikálové konce rostoucích řetězců nebo se může spojit konec řetězce s radikálem, vzniklým z iniciátoru. Tato druhá možnost je zejména na počátku polymerizace, kdy je vysoká koncentrace monomeru, velmi nepravděpodobná, ale s postupující konverzí její pravděpodobnost roste.

Aktivační energie rekombinace je prakticky nulová tzn., že není ovlivněna teplotou.

**Disproporcionace**

Jinou možností reakce končení je tzv. disproporcionace



Na rozdíl od rekombinace musí při disproporcionaci dojít k odtržení atomu vodíku z konce jednoho řetězce. Aktivační energie této reakce není proto nulová a její rychlost je tedy závislá na teplotě. To znamená, že podíl disproporcionace na končení řetězce s teplotou vzrůstá. To má, mino jiné, vliv na polymerizační stupeň. Při disproporcionaci je délka molekuly shodná s průměrnou délkou rostoucího řetězce, zatímco při rekombinaci je dvojnásobná.

**Inhibice**

Vedle uvedených spontánních reakcí může být terminace vyvolána různými látkami přítomnými v reakční směsi. Jsou to látky přítomné náhodně nebo záměrně přidávané. Tyto látky se nazývají inhibitory.

V prvním případě se jedná o nečistoty přítonmé v monomeru, rozpouštědle a dalších přísadách. Takové nečistoty snižují polymerizační stupeň a, pokud by byly přítomny ve větším množství, mohly by polymerizační reakci zcela znemožnit. K výrazným ihibitorům tohoto typu patří vzdušný kyslík. Často je proto výhodné provádět radikálové polymerizace v inertní atmosféře[[5]](#footnote-5).

Někdy je výhodné polymerizaci záměrně přerušit. Ke konci polymerizace, kdy už je nízká koncentrace monomeru, dochází ke zpomalení růstu řetězců, avšak terminace probíhá stále stejnou rychlostí. To vede ke vzniku krátkých řetězců, které často mají na výsledné vlastnosti polymeru negativní vliv. Při vysokých konverzích se také zvyšuje pravděpodobnost výskytu vedlejších reakcí. Například při výrobě syntetického kaučuku je třeba polymerizaci včas přerušit, aby nedošlo k tvorbě většího podílu síťovaných polymerů.

Princip působení inhibitorů spočívá v jejich reakci s polymerními radikály za vzniku stabilních radikálů, které nemohou zahájit růst nového polymerního řetězce. Jako příklad lze uvést působení chinonů.



Vznikající chinonové radikály jsou rezonančně stabilizovány



a jsou z hlediska iniciace polymerizace neaktivní.

**Přenos řetězce (transfer)**

Řetězcem v tomto smyslu rozumíme reakční řetězec ve smyslu růstové reakce. Nejedná se tedy o řetězec ve smyslu lineární makromolekuly.

Ukončení růstu molekuly neznamená vždy ukončení reakčního řetězce. Rostoucí radikál může odštěpit z jiné molekuly atom, čímž se nasytí a nová molekula se stane radikálem, který zahájí růst nového polymerního řetězce. Tato reakce se nazývá přenos řetězce.

Podle druhu molekuly, která se stane novým radikálem můžeme rozlišit přenos:

1. iniciátorem

2. monomerem

3. polymerem

4. rozpouštědlem nebo záměrně přidanou látkou (regulátor)

Z iniciátorů se přenosové rekce účastní hlavně hydroperoxidy. Benzoylperoxid nebo azo-bis-isobutyronitril se přenosu prakticky neúčastní. Reakce probíhá podle klasického schématu přenosu.



Vzhledem k tomu, že koncentrace iniciátoru je velmi nízká (řádově 0,1 %), je praktický účinek přenosu iniciátorem velmi malý.

Přenos monomerem, jehož koncentrace je, zejména na počátku polymerizační reakce, velmi vysoká, by byl naopak významný. To by vedlo k výraznému poklesu polymerizačního stupně. Většina monomerů má naštěstí k přenosu velmi malý sklon.

Zvláštním případem přenosu monomerem je tzv. autoinhibice. Některé monomery, které jsou jinak schopny tvořit stabilní polymery, polymerují radikálově jen velmi pomalu za vzniku krátkých řetězců nebo vůbec ne. Příklady uvádí tabulka v kapitole 3.3.

Průběh autoinhibice lze uvést na příkladu allylchloridu. Přenosem vzniká rezonančně stabilizovaný radikál s nízkou energií.



Nově vzniklý radikál je sice schopen adovat nový monomer, ale tím vznikne radikál nestabilizovaný a tedy energeticky bohatý.



Přenosová reakce je proto termodynamicky výhodnější než reakce růstová.

Mechanismus přenosu rozpouštědly a regulátory je prakticky shodný s přenosem iniciátory. Účinnost je závislá na typu polymeru. Většina rozpouštědel se přenosu účastní jen málo. Vyjímkou je např. tetrachlormethan, kde se uplatňuje snadná odštěpitelnost chloru.

Některé látky se naopak účastní přenosu velmi intenzivně. Tyto látky se nazývají regulátory. Patří sem například thioly, které i v nepatrných koncentracích (řádově 0,1 %) výrazně ovlivňují polymerizační stupeň. Jako regulátory polymerizačního stupně se s výhodou používají např. při výrobě syntetického kaučuku.



Přenos řetězce polymerem je významný zejména tehdy, když nenastává na konci řetězce. V takovém případě vede ke vzniku rozvětvených molekul. K takovým reakcím bude pochopitelně docházet při vysoké koncentraci polymerních řetězců, tj. zejména na konci polymerizace. Některé polymery, např. polyakryláty, mají tak vysoký sklon k přenosu polymerem, že může docházet až ke vzniku síťovaných struktur.



U většiny polymerů je však sklon k tomuto typu přenosu jen malý.[[6]](#footnote-6)

K zvláštnímu případu přenosu polymerem dochází u vysokotlakého polyethylenu. Rostoucí polymerní radikály reagují s vlastním polymerním řetězcem v poloze odpovídající pětičlennému kruhu.



Vznikají tak krátké čtyřuhlíkaté postranní řetězce, které významě ovlivňují vlastnosti polymeru.

Kombinace přenosu polymerem a rekombinace bylo využito k přípravě některých speciálních polymerů. Reakce je vyvolána působením přebytku peroxidu za zvýšené teploty na látky, které mají dvě skupiny se sklonem k přenosu.



atd.

Uvedený sled reakcí se nazývá polyrekombinace a z hlediska reakčního mechanismu jde o stupňovitou polyreakci.

### Iontová polymerizace.

Stejně jako radikálová probíhá i iontová polymerizace řetězovým mechanismem. Kinetika reakce je však zásadně odlišná.

Iniciační reakce iontové polymerizace má velmi malou aktivační energii a probíhá proto i za velmi nízkých teplot (až -100oC).

V důsledku stejné polarity elektrických nábojů na konci řetězců neprobíhá u iontové polymerizace spontánní končení růstu. K ukončení růstu řetězců dochází pouze působením nečistot nebo záměrně přidávaných látek (regulátorů).

Podle polarity náboje na konci rostoucího řetězce rozeznáváme kationtovou ( kladný náboj) a aniontovou (záporný náboj) polymerizaci.

Kationtová polymerizace je zahajována kysele reagujícími látkami ve smyslu Lewisovy teorie. Jsou to zejména komplexy BF3, AlCl3, TiCl4 s vodou nebo alkoholy, ale i klasické kyseliny jako HCl nebo H2SO4. Růstové centrum polymerního řetězce má charekter kladného iontu.

iniciace BF3



elongace



Aniontovou polymerizaci zahajují zejména organokovové sloučeniny jako fenyllithium nebo butyllithium v přítomnosti rozpouštědel s volnými elektronovými páry (Lewisovy báze, někdy se však může uplatnit i NaOH). Růstové centrum polymerního řetězce má charekter záporného iontu.

iniciace



elongace



Zajímavým příkladem je aniontová polymerizace iniciovaná naftalennatriem v např. tetrahydrofuranu. V této sloučenině není sodíkem nahrazen žádný vodík. Sodíkový elektron je bez substituce zahrnut do elektronového systému naftalenu (I)

Při iniciaci předá naftalennatrium svůj přebytečný elektron monomeru, např. styrenu. Tím vznikne anionradikál, který zahajuje polymerizaci (II). Anionradikál může polymerovat jak aniontově tak radikálově. Ve skutečnosti dojde velmi rychle k rekombinaci radikálů za vytvoření řetězce se dvěma zápornými náboji (III).

I.



II.



III.



Polymerizace pak pokračuje aniontovým mechanismem dokud není veškerý monomer spotřebován. Pak se polymerizace zastaví, ale řetězce jsou stále aktivní. Pokud přidáme další monomer reakce pokračuje. K ukončení reakce dojde až přidáním inhibičních látek, v tomto případě vody nebo kyslíku. Z toho také vyplývá, že reakční složky musí být dokonale zbaveny vody a kyslíku. Postupným přidáváním různých monomerů lze tímto postupem připravit blokové kopolymery.

Na průběh iontové polymerizace má obvykle značný vliv rozpouštědlo. Řada rozpouštědel se při iontových polymerizacích chová jako silné přenašeče. Protože aktivační energie přenosové reakce je při iontových polymerizacích značně vyšší než aktivační energie reakcí iniciace a růstu, existuje zde výrazná závislost mezi teplotou a polymerizačním stupněm. Při vyšších teplotách se přenosové reakce uplatňují více a dochází ke snížení polymerizačního stupně. U technických polymerů obvykle požadujeme vyšší polymerizační stupně a to je také důvodem, že se iontové polymerizace provádí při nízkých teplotách (kationtová polymerizace isobutylenu při -100oC v kapalném ethylenu).

Rozpouštědlo má vliv i na strukturu vzniklého polymeru. To se týká zejména monomerů, u kterých může docházet k různým způsobům spojování do řetězce, např. dienů. Izopren při aniontové polymerizaci v tetrahydrofuranu neposkytuje žádný cis‑1,4‑polymer, zatímco při polymerizaci v cyklohexanu vzniká této formy kolem 95%.

Příklady některých monomerů, které polymerizují iontovým mechanismen, uvádí následující tabulka.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Mechanismus iontové polymerizace | | |
| Aniontový | Aniontový i kationtový | Kationtový |
| isopren | styren | isobutylen |
| butadien | formaldehyd | vinylethery |
| akrylonitril | ethylenoxid | tetrahydrofuran |

#### Polymerizace cyklických sloučenin.

Polymerizace cyklických sloučenin bývá někdy považována za samostatnou oblast polyreakcí.

Technicky se často využívá iontová polymerizace, a proto problematiku těchto látek probereme v této kapitole. Jsou ovšem možné i jiné mechanismy (např. tzv. hydrolytická polymerizace kaprolaktamu).

K nejvýznamnějším látkám tohoto typu patří laktamy a cyklické ethery.

**Polymerizace laktamů.**

Polymerizací laktanů, tj. cyklických amidů ω-aminokyselin vznikají polyamidy. Nejznámějším polyamidem tohoto typu je PA 6 (polyamid 6). Běžně se vyrábí aniontovou polymerizací kaprolaktamu.



Podobně lze polymerovat i jiné laktamy. Z laurolaktamu tak vzniká PA 11 (Rilsan), z pyrrolidonu PA 4.



Polypyrrolidon (PA 4) se, díky vysokému zastoupení polárních amidových skupin v řetězci, vyznačuje vysokou nasákavostí a podobá se tak z tohoto hlediska bavlně.

**Polyethery.**

Polyadicí kyslíkatých heterocyklických sloučenin lze připravit lineární polymery s atomem kyslíku v řetězci - polyethery.

Nejjednodušším typem polyetheru je polyoxymethylen, který vzniká polymerizací formaldehydu. I když formaldehyd samozřejmě není cyklická sloučenina můžeme jej vzhledem k charakteru vznikajícího polymeru považovat za již „otevřený“ cyklický ether.

Polyoxymethylen (polyformaldehyd) vzniká již stáním vodných roztoků formaldehydu jako bílá sraženina. Jde však o nestálou látku s nízkým polymerizačním stupněm, která snadno odštěpuje formaldehyd.

Technicky využitelný polyoxymethylen se vyrábí aniontovou polymerizací formaldehydu nedo kationtovou polymerizací trioxanu. Aniontová polymerizace formaldehydu je iniciována např. aminy.



Poloacetalový konec řetězce snadno podléhá depolymerizaci a musí se proto stabilizovat např. acetylací.



Kationtová polymerizace trioxanu se provádí v přítomnosti ethylenoxidu. Tím vzniká polymerní řetězec, který obsahuje kromě skupin -O-CH2-O- i skupiny -O-CH2-CH2-O-. Při tepelné depolymerizaci se formaldehyd z konce řetězce odštěpuje pouze k místu výskytu ethylenoxidových skupin a vzniklá skupina -O-CH2-CH2-OH je již tepelně stabilní. Reakci lze popsat následujícím mechanismem



Polyoxymethylen (obchodní název např. Noryl, Delrin) je čirý, prakticky nerozbitný polymer, který se ovšem pro velmi vysokou teplotu tání špatně zpracovává. Vyrábí se proto i kopolymer se styrenem, který je sice méně houževnatý, ale jeho zpracování je podstatně snažší.

Kationtovou nebo aniontovou polymerizací ethylenoxidu, tetrahydrofuranu a pod. vznikají polyetherdioly, které se uplatňují zejména při výrobě polyesterů nebo polyurethanů.



Polyethery mohou ovšem vznikat i jinými reakcemi než je iontová polymerizace. Např. poly-2,6-dimethylfenylether vzniká oxidací 2,6-dimethylfenolu kyslíkem v přítomnosti měďnatých solí v pyridinu.



### Polyinzerce.

Mechanismus polyinzerce se značně liší od mechanismu iontové polymerizace. I když je tato polymerizace v učebnicích často probírána v rámci iontových polymerizací, není toto zařazení správné. Používá se pro ni i název koordinační polymerizace, protože růstové centrum je tvořeno π-komplexy katalyzátoru a koncové monomerní jednotky. K iniciaci polyinzerce se nejčastěji používá tzv. Ziegler-Nattových katalyzátorů.[[7]](#footnote-7)

Ziegler-Nattovy katalyzátory jsou tvořeny kombinací sloučenin prvků hlavních a vedlejších podskupin. Nejčastěji se používá spojení chloridů titanu nebo vanadu s alkylaluminiem, je však známa i řada jiných kombinací[[8]](#footnote-8). Následující vzorec uvádí komplex TiCl3 s Al(C2H5)3.



Charakteristickou vlastností polymerizace na komplexních katalyzátorech je vysoce stereospecifický průběh reakce. Polymerizací propylenu tak vzniká izotaktický polymer ve výtěžku větším než 99%. Proto se tento způsob přípravy polymerů používá zejména tam, kde nám záleží na vysoké pravidelnosti vznikajícího řetězce. Kromě již zmíněného polypropylenu se tak získává tzv. nízkotlaký polyethylen nebo některé syntetické kaučuky na bázi dienů.

Následující schema uvádí zjednodušený mechanismus polymerizace vinylového monomeru na komplexních katalyzátorech.



Jak je vidět, musí při reakci dojít ke zcela přesné orientaci každé nové monomerní molekuly do reakčního centra. To je také příčinou vysoké stereospecifičnosti reakce.

## Polykondenzace.

Při polykondenzaci vznikají polymerní molekuly reakcí monomerů s různými funkčními skupinami za současného odštěpení nízkomolekulárních látek a to mechanismem stupňovité polymerizace.

Aby vznikla makromolekula, musí být použité monomery nejméně bifunkční. V takovém případě vznikne lineární řetězec. V zásadě můžeme uvažovat dva typy monomerů. V prvém případě obsahuje dvě různé funkční skupiny nebo dvě stejné funkční skupiny, které však mohou vzájemně reagovat (I). Tento typ reakcí je však prakticky použitelný jen velmi zřídka. Často je zde totiž preferována reakce, při které reagují obě skupiny v jedné molekule monomeru za vzniku cyklů. V druhém případě jsou různé funkční skupiny na různých mononerech (II).

I.



II.



V případě použití tří nebo vícefunkčních monomerů může docházet k dalším reakcím za vzniku síťovaných makromolekul.



Přehled hlavních typů reakcí, při nichž polykondenzáty vznikají, je uveden v následující tabulce.

| Monomery | | Typ polymeru |
| --- | --- | --- |
| dikarboxylové kyseliny | dioly | polyestery |
| anhydridy dikarboxylových kyselin | glycerol | polyestery |
| dikarboxylové kyseliny | diaminy | polyamidy |
| ω - aminokyseliny |  | polyamidy |
| anhydridy tetrakarboxylových kyselin | diaminy | polyimidy |
| močovina | formaldehyd | močovinoformaldehydové pryskyřice |
| melamin | formaldehyd | melaminformaldehydové pryskyřice |
| fenol | formaldehyd | fenolformaldehydové pryskyřice |
| bisfenoly | fosgen | polykarbonáty |
| diisokyanáty | dioly | polyurethany |
| dichlorsilany | voda | polysiloxany |

Jak je vidět, existuje obrovské množství různých typů polykondenzačních reakcí. Dále se proto budeme zabývat jen hlavními typy polykondenzátů.

### Polyestery.

Polyestery v zásadě vznikají reakcí polyfunkčních karboxylových kyselin s polyfunkčními alkoholy. Jedná se vlastně o klasickou esterifikační reakci známou z chemie nízkomolekulárních sloučenin. Esterifikace je, jak známo, rovnovážná reakce a pro dosažení vysokého výtěžku esteru je nutno dodržet určité podmínky. V podstatě stejné podmínky je nutno dodržet i u polyesterifikační reakce, aby bylo dosaženo vysokého polymerizačního stupně.

Technicky je provedení takové reakce velmi náročné. Jako příklad nám může posloužit polykondenzace kyseliny tereftalové s ethylenglykolem.

Protože se jedná o dvojfunkční látky, mohou se při reakci 1 molekuly kyseliny s 1 molekulou diolu odštěpit 2 molekuly vody. Při vzniku dimeru se odštěpí jen jedna molekula vody, protože dvě funkční skupiny na konci řetězce zůstaly volné. To znamená, že bylo dosaženo konverze 50%. Technicky zajímavá oblast molekulových hmotností polyesterů se pohybuje v hodnotách 20.000 a více. K tomu je nutno dosáhnout konverze větší než 99%. Závislost molekulové hmotnosti na stupni konverze pro polyethylentereftalát ukazuje následující tabulka:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Počet molů kyseliny | Počet molů diolu | Počet odštěpených molů vody | Polymerizační stupeň | Konverze [%] | Molekulová hmotnost |
| 1 | 1 | 1 | 2 | 50 | 210 |
| 5 | 5 | 9 | 10 | 90 | 978 |
| 10 | 10 | 19 | 20 | 95 | 1938 |
| 50 | 50 | 99 | 100 | 99 | 9618 |
| 100 | 100 | 199 | 200 | 99,5 | 19218 |
| 150 | 150 | 299 | 300 | 99,7 | 28812 |

Odštěpenou vodu je nutno pečlivě odstraňovat. Jinak by byl polymerizační stupeň závislý na rovnovážné konstantě reakce a byl by proto velmi nízký.

Podobný vliv na dosažený polymerizační stupeň má i poměr obou složek. Ve směsi s poměrem 1 mol kyseliny na 2 moly diolu (100% přebytek) vznikne jako hlavní produt trimer.



Koncové -OH skupiny už nemohou vzájemně reagovat. Pro vysoké polymerizační stupně je proto nutno dodržet poměr obou složek s přesností větší než 1%.

Stejný vliv jako poměr složek má na polymerizační stupeň i přítomnost nečistot, které mohou reagovat s funkčními skupinami monomerů (jednosytné kyseliny nebo alkoholy). Proto se musí monomery před polykondenzací pečlivě čistit.

Technické problémy při polykondenzaci se někdy řeší použitím zvláštních postupů. Například při zmiňované polykondenzaci kyseliny tereftalové a ethylenglykolu se místo kyseliny používá jako vstupní monomer její dimethylester. Ten lze snadno vyrobit v požadované čistotě. Vlastní reakce pak probíhá ve dvou stupních. Nejprve se provede reesterifikační reakce dimethyltereftalátu s ethylenglykolem a uvolněný metanol se oddestiluje.

Do vlastní polykondenzace pak vstupuje ester kyseliny tereftalové a ethylenglykolu. Tím je současně dosaženo přesného poměru 1:1, protože jedna molekula ethylenglykolu se odštěpuje jako nízkomolekulární složka.



K odstranění vznikajícího ethylenglykolu je ovšem třeba provádět polykondenzaci ve vysokém vakuu (méně než 100 Pa).

Polymer kyseliny tereftalové a ethylenglykolu (polyethyletereftalát - PETP) patří k nejznámějším polykondenzátům. Slouží zejména k výrobě textilních vláken ale i pro různé technické a jiné výrobky (známé PET lahve[[9]](#footnote-9)).

Použijeme-li při polykondenzaci tri nebo tetrafunkční složky (glycerol, pentaerytritol), vznikají větvené až síťované makromolekuly. Z technických produktů se tímto způsobem připravují tzv. alkydové nebo glyptálové pryskyřice používané v lakařství. Ty vznikají reakcí anhydridu kyseliny ftalové a glycerolu.



Čisté pryskyřice tohoto typu mají jen omezené použití. Proto se provádí polykondenzace za přídavku vyšších nenasycených monokarboxylových kyselin. Vznikají tak polymery, které v postranních skupinách obsahují nenasycené vazby. Tyto látky se chovají podobně jako vysychavé oleje.



Známým typem síťovaných polyesterů jsou tzv. polyesterové licí pryskyřice, používané např. k výrobě laminátů. Základní polymer se získává reakcí anhydridu kyseliny maleinové s ethylenglykolem. Vzniklý polymer obsahuje v řetězci nenasycené vazby. Tento základní materiál se rozpustí ve styrenu. Po přidání iniciátoru (dibenzoylperoxidu) dojde k radikálové polymerizaci za vzniku síťovaného polymeru.



Přídavek vícefunkčního monomeru může sloužit i k úpravě vlastností lineárních polyesterů. Jde zde vlastně o kopolykondenzaci. Např. přídavek malého množství pentaerytritolu (desetiny procenta) při výrobě polyethylenglykoltereftalátu sníží pevnost vláken při opakovaném ohýbání, ale pevnost v tahu zůstane zachována. Výrobky z takových vláken se vyznačují větší odolností proti tzv.žmolkování.

Z příkladů, které jsou zde uvedeny, je vidět, že se při polykondenzačních reakcích místo kyselin používají (pokud jsou snadno dostupné) jejich reaktivnější funkční deriváty, zejména anhydridy.

### Polyamidy.

Průmyslová výroba polyamidů je obecně založena na reakci vícefunkčních kyselin s vícefunkčními aminy. Prakticky výhradně se používají monomery dvojfunkční. Při jejich vzniku platí analogická pravidla, jako při přípravě polyesterů, tj. nutnost odstraňovat nízkomolekulární složky, přesné dodržování poměru monomerů a vysoká čistota monomerů.

Nejstarším polyamidem je známý PA 6.6 (Nylon)[[10]](#footnote-10). Získává se reakcí kyseliny adipové s hexamethylendiaminem.

V tomto případě se pro dosažení přesného poměru obou monomerů využívá skutečnosti, že kyselina adipová tvoří s hexamethylendiaminem dobře krystalizující sůl přesně v požadovaném poměru 1:1.



Podobně se při použití kyseliny sebakové získá PA 6.10.

Pro výrobu polyamidů se jako monomery často používají cyklické amidy ω‑aminokyselin (laktamy). V tomto případě se ale nejedná o polykondenzaci (neodštěpuje se nízkomolekulární složka), ale o polymerizaci cyklických molekul (viz dále).

Z výrobků z polyamidů jsou asi nejznámější polyamidová textilní vlákna nebo rybářské vlasce (PA 6 - Silon), ale mají i rozsáhlé strojírenské uplatnění (ozubená kola a pod.).

Všechny polyamidy, o kterých jsme se zatím zmínili se vyznačují lineárním (alkanovým) uhlíkovým řetězcem. Jsou však známé i polyamidy s aromatickými jádry v řetězci, tzv. aramidy. Nejznámější z nich je poly(p-fenylentereftalamid).



Tento polymer netaje do teploty rozkladu (nad 500oC) a zpracovává se na vlákna z roztoku v kyselině sírové. Aromatická jádra v řetězci způsobují zvláštní strukturu takových polymerů označovanou jako kapalněkrystalický stav. Vlákna nebo folie z kapalněkrystalických polymerů dosahují vlastností skleněných nebo ocelových vláken a v některých parametrech je i předčí. Pro svou vysokou cenu se nejvíce uplatňují ve vojenské oblasti (neprůstřelné vesty, pancíře, konstrukční materiály nezachytitelné radarem). K polymerům tohoto typu patří např. aramid Kevlar.

### Polyimidy, polybenzimidazoly, polyimidazopyrrolony.

Tyto polymery vznikají podle následujícího schematu:

dikarboxylové kyseliny + tetraaminy = polybenzimidazoly

tetrakarboxylové kyseliny + diaminy = polyimidy

tetrakarboxylové kyseliny + tetraaminy = polyimidazopyrrolony

**Polybenzimidazoly** vznikají dvoustupňovou syntezou

I.



II.



Druhý stupeň probíhá v práškovém stavu, protože polybenzimidazoly netají ani při 400oC.

Technicky mnohem zajímavější jsou **polyimidy**, které vytvářejí mimořádně pevné a houževnaté filmy s vysokou tepelnou odolností (> 250oC). Vznikají následujícím sledem reakcí:



Tato synteza je zajímavá i tím, že ve druhém reakčním kroku dochází tepelným zpracováním primárně vzniklého polymeru k podstatnému zlepšení vlastností. Obecně totiž zvýšená teplota působí spíše zhoršení vlastností (degradace polymerů).

Dvoustupňovou reakcí vznikají i **polyimidazopyrrolony**.



Výsledkem reakce je film temně červeného polymeru, který je vysoce odolný proti záření. Pro tuto vlastnost je to velmi zajímavý materiál pro kosmické lety.

### Polykarbonáty.

Reakcí fosgenu s dioly vznikají polymerní estery kyseliny uhličité - polykarbonáty. Jako diol se užívá 2,2-bis(4,-hydroxyfenyl)propan, tzv. Dian. Reakce se obvykle provádí v rozpouštědle, které je schopno vázat vznikající chlorovodík, např. v pyridinu.



Tento polymer, známý pod obchodním názvem Lexan nebo Makrolon, má výborné mechanické vlastnosti. Je tepelně stálý a velmi houževnatý.

### Fenolformaldehydové pryskyřice.

Kondenzací formaldehydu s fenoly vznikají zprvu rozvětvené a posléze až zcela zesíťované polymery. Struktura a od ní odvozené vlastnosti těchto látek jsou dány druhem reakčních složek a typem katalyzátoru.

V první fázi reakce vznikají jako meziprodukty hydroxymethylové deriváty fenolů. Tyto meziprodukty pak kondenzují za vzniku lineárních řetězců. Lineární polykondenzáty, tzv. rezoly, jsou rozpustné a termoplastické. Dalším zahříváním dojde k síťování řetězců a ke vzniku nerozpustných a netavitelných rezitů.



Sklon k síťování je do značné míry ovlivněn použitým katalyzátorem. Při kysele katalyzované reakci je sklon k síťování malý. Takové polymery se používají v lakařském průmyslu pod označením novolaky. Alkalická katalýza vede k vysoce zesíťovaným materiálům. Síťování, tj. druhá fáze reakce, se provádí až při zpracování polymeru na konečný výrobek. Tyto materiály jsou známé pod označením bakelity. Název je odvozen od obchodního názvu prvního polymeru tohoto typu - Bakelitu.

### Aminoplasty.

Aminoplasty, nebo také **močovinoformaldehydové** nebo **melaminformaldehydové** pryskyřice, vznikají reakcí močoviny nebo melaminu s formaldehydem za přítomnosti alkalických katalyzátorů. Reakční schema je podobné jako u fenolformaldehydových pryskyřic.

močovinoformaldehydové pryskyřice



melaminformaldehydové pryskyřice



I zde vznikají v první fázi tavitelné lineární molekuly, které dalším zahříváním síťují (vytvrzují) a mění se v netavitelné materiály. Oproti fenolformaldehydovým pryskyřicím, které jsou vždy tmavě zbarveny, jsou aminoplasty čiré a lze je barvit do pastelových odstínů.

### Polysiloxany.

Polysiloxany, známější pod názvem silikony, jsou charakterizovány řetězci



Jde tedy o organokřemičité sloučeniny, jejichž základní řetězec není tvořen uhlíkovými atomy. Proto jsou často řazeny mezi tzv. anorganické polymery.

Synteza polysiloxanů vychází z alkylhalogensilanů nebo arylhalogensilanů. Běžně se používají methylderiváty. Pro vznik polymerních řetězců je nutná přítomnost dvou reaktivních (halogenových) skupin. Přítomnost tří takových skupin vede ke vzniku polymerních sítí.

Prvním krokem při vzniku polysiloxanů je hydrolýza dialkyldichlorsilanu. Vznikající hydroxyderiváty ihned kondenzují za vzniku lineárních a cyklických oligomerů.



Směs produktů lze případně rozdělit frakční destilací. Jednotlivé složky lze pak dále polymerizovat za přítomnosti kyselých katalyzátorů. Růst řetězce lze ukončit přídavkem hexamethyldisiloxanu.



Polymerizací lineárních oligomerů se získávají tzv. silikonové oleje. Pro výrobu silikonových kaučuků se užívají oligomery cyklické (oktamethylcyklotetrasiloxan)[[11]](#footnote-11). Síťování (vulkanizace) silikonových kaučuků se provádí radikálově působením peroxidů. Reakce se účastní methylové skupiny řetězců.



Pokud se polymerizace provádí za přítomnosti methyltrichlorsilanu, vznikají síťované silikonové pryskyřice, které mají použití zejména jako silikonové laky.



## Polyadice.

Polyadukty vznikají buďto opakovanou adicí bifunkčních látek s jinými bifunkčními molekulami, kdy adiční reakce probíhá na těchto funkčních skupinách (stupňovitá polymerizace) nebo dochází k polymerizaci za otevření cyklických molekul. Polymerizace cyklů ovšem většinou probíhá řetězovým mechanismem kationtové nebo aniontové polymerizace. Makromolekuly, které vznikají polymerizací cyklických sloučenin, obsahují v uhlíkovém řetězci heteroatomy (N, O) a jsou proto strukturně blízké polykondenzátům (PA 6 - PA 6.6). Polymerizace cyklických sloučenin je probírána v samostatné kapitole.

### Polyurethany.

Vznik polyurethanů je založen na reakci diizokyanátů s dioly[[12]](#footnote-12).



Vzniklé sloučeniny patří mezi deriváty kyseliny karbamové. K výrobě polyuretanů se používají alkyl- nebo aryldiizokyanáty.

Alkyldiizokyanáty (hexamethylendiizokyanát) slouží k výrobě polymerů, které se používají k výrobě textilních vláken, nátěrových hmot nebo lepidel. K výrobě polyurethanových kaučuků a pěn se často užívá benzendiizokyanát (I) nebo difenyldiizokyanát (II).



I II

Jako dioly slouží polyetherdioly nebo polyesterdioly. Jejich molekulová hmotnost je maximálně asi 5000. Využití polydiolů s různou molekulovou hmotností umožňuje vyrábět polyurethany s různými vlastnostmi.

Patrně nejznámějším výrobkem z tohoto typu polymerů je polyurethanová pěna. Při její výrobě se využívá snadné reakce izokyanátové skupiny s vodou, při které se uvolňuje oxid uhličitý.



Plyn nestačí díky rychle rostoucí viskozitě reakční směsi uniknout a vzniká pěna. Při praktickém provádění se směšuje přebytek diizokyanátu s polydiolem a malým množstvím vody.



Pokud při přípravě polyurethanů použijeme i trifunkční izokyanáty nebo trioly získáme síťované polymery. Lze tak např. získat měkké až tvrdé (vysoce zesíťované) pěny.

### Epoxidy.

Z hlediska struktury patří epoxidy mezi polyethery. Vzhledem k mechanismu jejich vzniku jsou však zařazeny v této kapitole.

Pro přípravu polymerů na bázi epoxidových pryskyřic se využívá reaktivity epoxidové skupiny. Bifunkční monomer vzniká reakcí epichlorhydrinu s dianem v přítomnosti NaOH. Vzniklý bisepoxid pak reaguje adičním mechanismem s další molekulou dianu.



Reakce se vede tak, aby vzniklé makromolekuly obsahovaly reaktivní koncové epoxidové skupiny. Takto vzniklá pryskyřice pak může síťovat působením diaminů.



Epoxidové pryskyřice mají, díky vysoké adhezi, rozsáhlé použití jako lepidla a slouží také jako pojivo např. v epoxidových laminátech.

## Jiné způsoby polymerizace.

Kromě uvedených hlavních typů polymerizačních reakcí lze připravit polymerní molekuly i jinými postupy. Mnohé z nich mají jen teoretický význam, protože řada vedlejších reakcí, které při nich probíhají, snižuje dosažitelný polymerizační stupeň.

Jako příklad využitelné reakce může posloužit příprava poly(p-xylenu). Jedná se o pyrolytický rozklad p-xylenu za přítomnosti vodní páry. Reakce probíhá ve dvou stupních.



Polymer se získá, ve formě folií, které vznikají již při reakci vysrážením na chlazené plochy.

Jiným typem využívané polyreakce je metathesní polymerizace (zmínka o této reakci je v kapitole 3.3.3). Vyrábí se tak např. polynorbornen (poly(cis-1,3-cyklopentylen- vinylen)) (obchodně Norsorex)



Vyrábějí se z něj různé specielní gumárenské výrobky (antivibrační bloky, ohebné spoje).

Zcela zvláštním typem polyreakcí jsou tzv. biopolymerizace, kterými vznikají přírodní polymery (polyterpeny, polysacharidy, bílkoviny). Mechanismen těchto reakcí se zabývá zejména biochemie a nejsou zde proto probírány.

## Technika polymerizace.

Technicky se polymerizační reakce provádí několika metodami. Rozeznáváme polymerizaci

* blokovou
* roztokovou
* srážecí
* suspenzní
* emulzní

Volba metody je závislá na typu polymerizační reakce (řetězová, stupňovitá), způsobu iniciace (radikálový, iontový atd.), požadavcích na výsledný produkt (zejména čistota polymeru) a konečně i na ekonomických hlediscích. Celý soubor technik se používá v podstatě pouze u řetězových radikálových polymerizací, u všech ostatních typů přichází v úvahu pouze techniky bloková, roztoková a srážecí.

### Bloková polymerizace.

Při této technice obsahuje polymerizační směs pouze monomer a vznikající polymer, který je v monomeru rozpustný. Kromě toho jsou většinou přítomny iniciátory nebo katalyzátory, případně některé další látky s regulačním účinkem na průběh reakce.

Výhodou blokové polymerizace je vysoká čistota získaného polymeru, nevýhodou naopak omezené možnosti zvládnutí tepelného režimu reakce. Teplo, které se při polymerizaci uvolní, je vzhledem k růstu viskozity a malé tepelné vodivosti většinou špatně odváděno. To způsobuje velký nárůst teploty, která může dosáhnout hodnot při nichž už dochází k rozkladu polymeru. Výsledkem jsou pak bublinky až zahnědlá („připálená“) místa ve výsledném výrobku.

Bloková polymerizace se proto většinou využívá k výrobě tenkostěnných výrobků nebo tam, kde je nezbytná vysoká čistota polymeru. Příkladem mohou být transparentní desky z polymethylmethakrylátu nebo polymerní optická vlákna. V tomto druhém příkladě se polymerizace provádí ve speciálně upraveném strojním zařízení.

V některých případech lze množství uvolněného tepla zmenšit použitím roztoku polymeru (předpolymer) v monomeru a teprve následným vyvoláním polymerizace. Tento postup se využívá zejména při zpracovatelské technice odlévání (viz kapitola 6).

Blokovou polymerizaci lze běžně využívat při reakcíh, kde je uvolněné teplo jen malé a nezpůsobuje proto technické problémy. Jde zejména o polykondenzační reakce.

### Roztoková polymerizace.

V tomto případě obsahuje polymerizační směs, kromě složek uvedených u blokové polymerizace, navíc rozpouštědlo, ve kterém je vznikající polymer rozpustný. Nárůst viskozity je zde značně menší a proces je tepelně dobře zvládnutelný.

Značnou nevýhodou tohoto postupu je obtížné odstraňování rozpouštědla z hotového polymeru. Postup je proto většinou používán tam, kde je vyrobený polymer dále zpracováván ve formě roztoku, např. při výrobě laků.

### Srážecí polymerizace.

V tomto případě se vlastně jedná o určitou variantu předchozích dvou postupů. Rozdíl spočívá v tom, že vznikající polymer není rozpusný buď v monomeru nebo v použitém rozpouštědle a v průběhu reakce dochází k jeho vysrážení. Viskozita směsi výrazně neroste a vznikající teplo lze snadno odvádět. Následné odstranění použitého rozpouštědla je také mnohem snažší než při roztokové polymerizaci. Je ovšem třeba konstatovat, že úplné odstranění rozpouštědla je i zde obtížné.

Tato metoda polymerizace patří mezi nejrozšířenější průmyslové postupy. Zvláště výhodná je v případě, kdy polymer není rozpustný v monomeru, např. v případě polyethylenu, polypropylenu, polytetrafluorethylenu a pod.

Poslední dvě techniky se používají prakticky pouze u radikálových řetězových polymerizací. Vzhledem ke značnému rozšíření tohoto typu polymerizačních reakcí (takřka 50% průmyslově vyráběných polymerů) jsou ovšem velmi významné.

### Suspenzní (perlová) polymerizace.

Monomer s rozpuštěným iniciátorem je při této metodě dispergován ve vodě na částice o velikosti asi 0,1 až 2 mm. Opětnému spojování částic brání ve vodě obsažený tzv. ochranný koloid v množství asi 0,1%. Jako ochranné koloidy se používají zejména ve vodě rozpustné makromolekulární látky (methylcelulosa, polyvinylalkohol, pektiny) případně i jemně mleté minerály (alumina, křemelina). Tyto látky obalí kapičky monomeru a brání tak jejich spojování. Každá částice tak tvoří jakýsi miniaturní reaktor, ve kterém probíhá bloková polymerizace.

Po ukončení polyreakce lze tvrdé perličky polymeru snadno izolovat. Nevýhodou je určité znečištění ochranným koloidem, který nelze prakticky odstranit. Vzhledem k jeho velmi malému obsahu není toto znečištění většinou významné.

Tímto postupem se ve velkém nmožství vyrábí např. polystyren, polymethyl-methakrylát nebo povinylchlorid tj. polymery, které jsou rozpustné v monomeru a nelze je proto vyrábět srážecí reakcí v monomeru. Méně vhodná je tato metoda pro lepivé polymery (syntetické kaučuky, polyakryláty), protože se špatně udržuje stabilní disperze.

### Emulzní polymerizace.

Reakční prostředí je v tomto případě tvořeno emulzí monomeru ve vodě. Emulze je stabilizována emulgátory přítomnými ve vodě v množství asi 0,2 až 1%. Jako emulgátory slouží zejména anionaktivní (např. soli vyšších mastných kyselin) nebo neionogenní (např. polyethylenoxid) tenzidy.

Iniciační systém je obsažen ve vodě a zde také vznikají radikály. Ty potom difundují do micel a zde iniciují polymerizaci. Běžně jsou používány iniciátory rozpustné ve vodě (peroxosírany a tzv.redox systémy - viz kapitola 3.3.1.1), ale mohou se používat i speciálně upravené iniciátory pro zvláštní použití.

Mechanismus emulzních polymerizací se vyznačuje některými zvláštnostmi, které mají příčinu především v nepatrné velikosti micel a v tvorbě iniciačních radikálů mimo micely. Toho se využívá např. při regulaci polymerizačního stupně (je závislý na koncentraci micel) nebo při výrobě některých kopolymerů (terpolymer akrylonitril-butadien-styren = ABS).

Produktem emulzní polymerizace je tzv. latex, tj. velmi stabilní vodná emulze polymeru. Polymer lze izolovat rozrušením emulze (přídavek solí, methanolu a pod.), ale často se používá i přímo (disperzní akrylátové nátěrové hmoty a pod.). Polymer je vždy silně znečištěn emulgátory a metoda se proto používá tam, kde toto znečištění nevadí. Značný podíl ve výrobě polymerů emulzní polymerizací tvoří syntetické kaučuky.

# Chemické vlastnosti polymerů.

Chemické reakce, kterým polymery podléhají, můžeme z praktického hlediska rozdělit do dvou skupin. První skupinu tvoří reakce, kterými záměrně modifikujeme polymerní molekulu a tím vlastnosti polymeru. Tyto reakce označujeme jako chemické modifikace polymerů. Druhou skupinu tvoří reakce nežádoucí, při nichž obecně dochází ke zhoršení užitných vlastností polymerních materiálů. Tyto reakce se nazývají koroze nebo stárnutí polymerů, obecně degradace.

Dělení chemických přeměn do uvedených dvou skupin je čistě praktické. V podstatě shodné chemické reakce mohou být někdy záměrné, jindy nežádoucí. Například fotochemická reakce vyvolaná UV zářením může posloužit k žádoucímu síťování polyizobutylenového kaučuku, ale u polyethylenu povede k jeho znehodnocení. Jiným příkladem je záměrné mechanické snižování polymeračního stupně přírodního kaučuku hnětením (tzv. mastikace) a naproti tomu nežádoucí štěpení polyvinylchloridu machanickým namáháním při některých způsobech zpracování.

## Chemická modifikace polymerů.

Chemické přeměny polymerů můžeme rozdělit na reakce, při nichž nedochází ke změně délky polymerního řetězce a na reakce, které jsou naopak ze změnou délky řetězce spojeny.

V prvním případě dochází k přeměně reaktivních skupin na polymerním řetězci na skupiny jiného chemického charakteru nebo k zavádění nových funkčních skupin. Takové děje jsou známé pod názvem polymeranalogické reakce.

V druhém případě může jít o záměrné snižování délky řetězců (viz zmiňovaná mastikace kaučuku), ale mnohem častěji se užívá tzv. síťování polymerů, tedy spojování jednotlivých řetězců do složitějších útvarů.

### Polymeranalogické reakce.

Nejčastěji dochází k modifikaci postraních skupin na polymerním řetězci působením různých chemických činidel.

Typickým příkladem takových polymeranalogických reakcí je příprava polyvinylalkoholu. Tento polymer nelze získat klasickou polymerizací monomeru (vinylalkohol neexistuje), ale získává se hydrolýzou polyvinylacetátu kyselinami nebo hydroxidy nebo, výhodněji, reesterifikací methanolem. Výhoda spočívá ve snadném odstranění methylacetátu oddestilováním.



Hydroxylové skupiny polyvinylalkoholu lze reakcí s aldehydy převést na skupiny acetalové. Reakcí s butanalem tak vzniká polyvinylbutyral.



Folie z polyvinylbutyralu mají výhodné adhezivní a optické vlastnosti a používají se jako vnitřní vrstva při výrobě lepených bezpečnostních skel.

Působením chloru na polyethylen lze připravit chlorované polyethyleny s různým obsahem chloru. Používají se zejména ve směsi s PVC k přípravě tzv. houževnatého PVC. Chlorsulfonací polyethylenu, tj. působením směsi SO2 a Cl2, vzniká tzv. chlorsulfonovaný polyethylen (Hypalon).



Reaktivní chlorové skupiny umožňují vulkanizaci (síťování), působením diaminů, za vzniku elastomeru, který je odolný proti olejům, organickým rozpouštědlům, velmi dobře odolává kyslíku, ozonu a dalším oxidačním činidlům. Tyto jeho vlastnosti jsou velmi výhodné, protože běžné druhy kaučuku nejsou proti uvedeným látkám příliš odolné.

Dodatečná tvorba reaktivních funkčních skupin podél základního polymerního řetězce se obecně označuje jako funkcionalizace. Kromě již uvedených příkladů slouží tento postup pro zvýšení snášenlivosti u polymerních směsí (viz kapitola 5.6).

Na polymeranalogických reakcích je založena i výroba iontoměničů. Základem je většinou síťovaný kopolymer styren-divinylbenzen. Na aromatická jádra tohoto polymeru lze snadno navázat různé ionogení skupiny. Reakcí s oxidem sírovým se připraví silně kyselý katex, reakcí s N-chlormethylftalimidem a následnou hydrolýzou se připraví silně bazický anex.



Do skupiny polymeranalogických reakcí patří i příprava derivátů celulosy. Přímé využití tohoto přírodního polymeru není snadné, protože díky vzniku vodíkových můstků mezi -OH skupinami v řetězci není celulosa v běžných rozpouštědlech rozpustná a je také netavitelná. Omezením vzniku vodíkových můstků modifikací -OH skupin lze získat technické polymery různých vlastností.

Působením kyseliny dusičné vzniká nitrát celulosy (přibližně dinitrát, tj. dvě -O-NO2 skupiny na každé monosacharidové jednotce), který tvoří základ pro výrobu tzv. celuloidových folií nebo nitrolaků. Pro vysokou hořlavost (vyšší nitrát celulosy je známý pod označením „střelná bavlna“) se v současnosti ke stejným účelům používá tzv. acetylcelulosa, která vzniká reakcí celulosy s acetanhydridem.



Působením alkylhalogenidů na tzv. alkalicelulosu vznikají ethery celulosy.

alkalicelulosa



ether celulosy



Methylcelulosa a podobné deriváty jsou rozpustné ve vodě a používají se např. jako lepidla nebo pojiva.

K modifikaci polymerů může docházet i působením zvýšené teploty. Pyrolýza, čili tepelný rozklad, vede většinou k degradaci polymerů, ale existuje i řada výjimek.

Postupnou pyrolýzou polyakrylonitrilu tak vzniká tzv. Black Orlon



Vzniklý,černě zbarvený, polymer (ve formě vláken) je tepelně vysoce stabilní. Odolává až do tzv. červeného žáru.

Do této kategorie patří i příprava některých netavitelných polymerů. Tyto látky lze získat dvou nebo vícestupňovou syntézou. Při ní se nejprve připraví zpracovatelný předpolymer a ten se po zformování do žádaného tvaru (zejména vlákna nebo folie) převede působením tepla na konečný polymer. Příkladem je výroba polyimidazolů, uvedená v kapitole 3.4.3.

Jiným příkladem je výroba elektricky vodivého polyacetylenu. Ten se získává např. pyrolýzou vláken předpolymeru poly(BTTD)[[13]](#footnote-13)



Těmito příklady není pochopitelně problematika polymeranalogických reakcí vyčerpána. Modifikované polymery se uplatňují jako polovodiče, světlocitlivé materiály, katalyzátory atd. Specifickou aplikací jsou reakce na polymerních nosičích.

### Síťování polymerů.

Vzájemné spojování lineárních polymerních řetězců do vícerozměrných útvarů nazýváme síťování. K spojování řetězců může docházet prostřednictvím nejen chemických (kovalentních), ale i fyzikálních vazeb. Pro síť polymerních řetězců, které jsou vzájemě spojeny fyzikálními vazbami, je charakteristická vratnost procesu síťování. Vzhledem k tomu, že fyzikální vazby mají charakter slabých vazeb může dojít působením rozpouštědel, zvláště za zvýšené teploty, k jejich rozrušení. Takové polymerní sítě jsou označovány jako termoreverzibilní. Blíže se o nich zmíníme v kapitole o fyzikálních vlastnostech polymerů.

Vznik sítě je postupný proces. Zpočátku je počet příčných vazeb nízký (molekulová hmotnost ještě není příliš vysoká) a takové polymery jsou ještě rozpustné a tavitelné. Vzhledem ke značné délce polymerních řetězců je pro vznik kompletní sítě potřebný jen poměrně malý počet příčných vazeb. Proto dojde při síťování velmi rychle k dosažení kritické hodnoty kdy už je vzniklá síť zcela nerozpustná a netavitelná. Z technického hlediska se pro tyto reakce používá termín „vytvrzování“, pokud je vzniklý materiál tvrdý (např. u epoxidových nebo fenolformaldehydových pryskyřic), nebo „vulkanizace“, pokud má charakter kaučuku.

Reakce, při nichž vznikají v polymerech příčné vazby, lze rozdělit do tří skupin:

1. síťování kopolymerací

2. síťování rekombinací radikálů

3. síťování pomocí funkčních skupin

**Síťování kopolymerací.**

K síťování kopolymerizací dojde tehdy, jestliže jeden z monomerů (tzv. síťující složka) obsahuje více dvojných vazeb. Při polyreakci se jedna z těchto vazeb stane součástí jednoho řetězce a druhá dalšího. Tím se vytvoří příčná vazba. Polymerizací styrenu s malým množstvím (desetiny procenta) divinylbenzenu tak vznikne síťovaný polymer.



Jiným přikladem může být síťování akrylových a metakrylových polymerů kopolymerací s divinyladipátem (I), 1,4-butandioldiakrylátem (II), glykol-monovinylakrylátem (III) a pod.



I II III

Množstvím síťující složky lze ovlivňovat počet příčných vazeb a tím i vlastnosti polymeru. Mohou se tak připravit tzv. makroporezní gely s definovanou velikostí pórů. Jejich využití je neobyčejně rozmanité. Namátkou si můžeme uvést již zmíněné iontoměniče nebo přípravu imobilizovaných enzymů. V uvedených případech vzniká síťovaný polymer už v průběhu kopolymerace. Vzniklý polymer je proto nerozpustný a netavitelný a získaný výrobek má již konečný tvar.

Jiným postupem lze připravit síťované polymery tehdy, jestliže základní polymerní řetězec obsahuje nenasycené vazby, které jsou schopny polymerizace. K tomuto druhu sloučenin patří nenasycené polymery typu nenasycených polyesterů.

Jde vlastně o dvoustupňový pochod, při kterém základní polymerní řetězec vzniká jiným polymeračním mechanismem než příčné vazby. Například polykondenzací vzniklý nenasycený polyester (tzv. polyesterová pryskyřice) se rozpustí ve styrenu a směs se nechá polymerizovat radikálovým mechanismem. Vznikne síťovaný polymer, kde jsou molekuly polyesteru propojeny různě dlouhými řetězci polystyrenu.



Také např. radikálovou kopolymerací akrylátů s glykol-monovinylakrylátem vzniknou pouze lineární řetězce, protože vinyleterové skupiny radikálově nepolymerizují. Pokud ovšem podrobíme vzniklý produkt kationtové polymeraci v roztoku vinyletheru dojde k síťování.



**Síťování rekombinací radikálů.**

Princip tohoto postupu spočívá v tom, že na řetězci polymeru vyvoláme vznik radikálů. Tyto radikály se pak vzájemně spojují (rekombinace) a dojde k síťování. Vznik radikálů lze iniciovat organickými peroxidy. Síťovat tak lze např. polysiloxany nebo nasycené uhlovodíky (kopoly(ethylen/propylen) nebo polyisobutylen). Radikály vzniklé rozkladem peroxidů iniciují vznik radikálů zejména na methylových skupinách základního polymerního řetězce.



Vznik radikálů lze také vyvolat ozařováním polymeru vysokoenergetickým zářením (UV nebo γ záření)[[14]](#footnote-14). Lze tak vyvolat síťování u polyethylenových výrobků, které pak mají vysokou tvarovou stálost i v horké vodě. Reakce se s výhodou používá ve fotolitografii, zejména při výrobě elektronických prvků (plošné spoje). Ozářený polymerní film (tvořený tzv. pozitivním fotorezistem) zesíťuje a neozářený (nesíťovaný) se následně odstraní vhodným rozpouštědlem[[15]](#footnote-15).

**Síťování pomocí funkčních skupin.**

Předpokladem pro tento typ síťování je přítomnost reaktivních skupin na polymerním řetězci. Takové polymery lze připravit polymerací nebo kopolymerací s monomery, které takové skupiny obsahují (glycidylakrylát)



nebo polymeranalogickými reakcemi (hydrolýza polyvinylacetátu, funkcionalizace polymerů atd.). Pokud působíme na takové polymery vhodnými bi- nebo polyfunkčními látkami dojde k reakci funkčních skupin polymerů s těmito sloučeninami za vzniku příčných vazeb.

Velký význam má tento druh síťování u polymerů připravených polykondenzací. Jako vícefunkčních složek se používá např. glycerolu nebo trichlormethylsilanu. Často má už základní monomer charakter polyfunkční sloučeniny (melamin, fenol). Polykondenzace se zprvu vede jen do takového stupně, aby polymer byl ještě termoplastický. Teprve po zformování do žádoucího tvaru se polykondenzace dokončí a vznikne síť. Mechanismus těchto reakcí je podrobně probrán v kapitole 3.4.

Jako reaktivní skupiny se mohou uplatnit i koncové skupiny polymerních řetězců např. epoxidové skupiny epoxidových pryskyřic nebo isokyanátové skupiny polyurethanů. Vhodná síťovací činidla (tvrdidla) pak propojí více řetězců.



Do síťování pomocí funkčních skupin lze zařadit i vulkanizaci kaučuků sírou nebo některými jejími sloučeninami (S2Cl2). Jako reaktivní skupiny zde vystupují methylenové skupiny nebo dvojné vazby v řetězci polymeru.

Při vulkanizaci sírou se směs kaučuku a síry zahřívá na asi 140oC. Síra atakuje methylenové skupiny v řetězci kaučuku a spojuje je polysulfidickými můstky.



Množstvím síry lze regulovat stupeň zesíťování a získat tak materiály různých vlastností.

|  |  |
| --- | --- |
| měkká pryž | < 4% S |
| běžná pryž | 4 - 12 % S |
| tvrdá pryž | 12 - 25 % S |
| ebonit | 25 - 50 % S |

Při použití S2Cl2 probíhá reakce už při běžné teplotě (vlkanizave za studena). Jsou však atakovány zejména dvojné vazby v řetězci polymeru a vznikají monosulfidické můstky.



## Degradace polymerů.

Degradaci polymerů můžeme definovat jako nevratné změny, které vedou k jejich znehodnocení. Jde většinou o neúmyslné a nežádoucí chemické reakce, kterým se proto snažíme zabránit nebo je alespoň omezit. Na druhé straně je ovšem vysoká stabilita polymerů závažný ekologický problém.

Degradaci polymerů mohou způsobit agresivní chemické látky, zvýšená teplota, ultrafialové záření, mikroorganismy atd. Ke kombinovanému působení těchto faktorů dochází při tzv. stárnutí (korozi) polymerních materiálů vlivem vnějšího prostředí. Nejčastěji jde o působení povětrnostních vlivů. Z chemického hlediska jde zejména o současné působení UV záření a oxidačních činidel (kyslík, ozon), čili tzv. fotooxidaci.

### Tepelná degradace.

Účinkem tepla dochází nejprve ke zvyšování kinetické energie polymerních řetězců. Slabé vazby mezi řetězci se postupně uvolňují, polymer měkne a posléze (pokud se nejedná o síťovaný materiál) taje.

Při dalším zvyšování teploty vzroste kinetická energie natolik, že převýší energii kovalentních vazeb a dojde ke štěpení řetězců. Při tepelném rozkladu může dojít k depolymeraci nebo degradaci. Při depolymeraci se polymerní řetězec štěpí za vzniku původního monomeru, většinou od konce řetězce. Degradace probíhá statisticky, to znamená, že se řetězec náhodně štěpí za vzniku nízkomolekulárních látek odlišných od původního monomeru. Průběh tepelného rozkladu je závislý na druhu polymeru.

Depolymerace je omezena na relativně málo případů. S vysokým výtěžkem monomeru probíhá v těch případech, kdy je stropní teplota polymerace tak nízká, že při jejím překonání nedojde ještě ke štěpení ostatních vazeb polymeru. S takřka 100% výtěžkem monomeru dojde k depolymeraci u PMMA nebo PTFE.

Pokud jsou v polymerním řetězci přítomny snadno štěpitelné vazby (PVC) nebo je jejich stropní teplota příliš vysoká (PE) podléhají degradaci. V následující tabulce jsou uvedeny příklady některých depolymerujících a degradujících polymerů.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Polymer | Teplota  [oC] | Výtěžek monomeru  [%] |
| Polytetrafluorethylen | 509 | >95 |
| Polymethylmethakrylát | 327 | >95 |
| Polystyren | 364 | 40 |
| Polyizobutylen | 348 | 20 |
| Polybutadien | 407 | 2 |
| Polypropylen | 387 | 0,2 |
| Polyethylen | 404 | 0,025 |
| Polyvinylchlorid | 260 | 0 |
| Polymethylakrylát | 328 | 0 |

Teplota - polymer po 30 min. zahřívání ve vakuu ztratil polovinu své hmotnosti

Chemické přeměny polymerů vyvolané teplotou nemusí být vždy jen nežádoucí. Zajímavým příkladem jsou tepelné přeměny u polyakrylonitrilu nebo při vzniku polyimidů. Podrobnosti těchto procesů jsou uvedeny na jiných místech (např. v kapitole 3).

### Fotochemická degradace.

Nejvýznamnějším případem fotochemické degradace polymerů je současné působení světla (zejména UV záření) a kyslíku. Jde vlastně o oxidační reakce iniciované světlem. Oblast slunečního záření, která zejména způsobuje rozklad polymerů leží v oblasti 300 - 400 nm. Přesto, že jen asi 5% energie slunečního záření leží v uvedené oblasti, je fotochemická degradace jedním z nejúčinnějších způsobů přirozeného stárnutí polymerů.

Odolnost polymerů vůči fotochemické degradaci je závislá na jejich struktuře. Zvláště snadno jí podléhají nenasycené polymery, např. polybutadienový nebo izoprenový kaučuk a pod.



Fotochemické degradaci ovšem podléhají i nasycené řetězce. V první fázi vznikají hydroperoxidy.



Odolnost řetězce je dána přítomností snadno štěpitelných vazeb. Snadno se např. štěpí řetězce, které obsahují sekundární nebo terciální uhlíkové atomy.

Silným oxidačním činidlem je také ozon. Příkladem jeho působení je tzv. ozonové stárnutí elastomerů. Projevuje se zejména v napnutém stavu[[16]](#footnote-16) a to vznikem příčných prasklinek, které se postupně prohlubují. Podobně jako u kyslíku jsou přednostně napadány nenasycené vazby polymerních řetězců.



### Mechanicko-chemická degradace.

Štěpení polymerní molekuly lze vyvolat i dodáním mechanické energie. S tímto jevem se lze setkat právě jen u makromolekul, protože jen na ně (díky jejich velikosti) lze převést dostatečné množství kinetické energie.

Nejznámějším příkladem mechanické degradace je rozbití výrobku ze síťovaného polymeru. Takový výrobek je vlastně tvořen jedinou obří molekulou a při rozbití se některé chemické vazby nutně musí přerušit.

Mechanicky se ovšem mohou štěpit i lineární molekuly. Potřebnou energii lze dodat např. působením ultrazvuku (vibrace) nebo smykovým namáháním (hnětení)[[17]](#footnote-17).

### Biodegradace .

Za biodegradaci polymerů je považován jejich rozklad působením mikroorganismů, případně samotných enzymů. Jednou z rozhodujících vlastností, které ovlivňují náchylnost polymerů k biodegradaci je hydrofobnost jejich molekul. Hydrofilní polymery, což jsou zejména polymery přírodní, snadno podléhají biodegradaci. Jejich chemická modifikace obvykle hydrofilnost snižuje a zvyšuje tak jejich odolnost k tomuto typu degradace.

Syntetické polymery jsou většinou hydrofobní, a proto proti biodegradaci značně odolné. K biodegradaci může proto většinou docházet až po jejich částečné, např. fotochemické, degradaci. Vlivem tvorby polárních skupin (-OH, -COOH) se zvyšuje hydrofilnost molekul a, mimoto, štěpení řetězců narušuje nadmolekulární strukturu polymeru. Tím se usnadní přístup mikroorganismů k jednotlivým řetězcům.

Vysoká odolnost syntetických polymerů proti biodegradaci je na jedné straně výhodná, ale na druhé straně působí značné ekologické problémy při likvidaci polymerních odpadů.

### Hořlavost polymerů.

Většina polymerů patří mezi organické uhlíkaté látky, a je proto hořlavá. Vzhledem k vysoké molekulové hmotnosti nemůže docházet k odpařování polymerních molekul a vlastnímu hoření proto předchází tepelná degradace. Při tom vzniká velmi široké spektrum různých látek. Řada z nich patří mezi látky karcenogenní (polyaromatické uhlovodíky apod.). Mnoho z těchto látek je špatně spalitelných a uniká do okolí. K jejich úplnému spálení je třeba velmi vysoká teplota (až více než 1400oC) a likvidace polymerních odpadů spalováním je proto mnohdy problematická.

Hořlavost polymerů závisí na jejich chemickém složení. V následující tabulce jsou uvedeny minimální objemové koncentrace kyslíku ve směsi s dusíkem, které jsou potřebné, aby polymer samovolně hořel bez vlivu iniciačního plamene nebo zdroje tepla pro některé běžné polymery

| Polymer | Minimální molární zlomek kyslíku | Polymer | Minimální molární zlomek kyslíku |
| --- | --- | --- | --- |
| polytetrafluorethylen | 0,95 | polybutadien | 0,18 |
| polyvinylchlorid | 0,47 | polystyren | 0,18 |
| polyfenylenoxid | 0,29 | polyethylen | 0,18 |
| polykarbonáty | 0,27 | polypropylen | 0,18 |
| polyamid 6 | 0,24 | polymethylmethakrylát | 0,17 |
| polyvinylalkohol | 0,23 | polyformaldehyd | 0,15 |

Z tabulky je zřejmé, že zejména polymery s obsahem halogenů jsou málo hořlavé. Bohužel při jejich spalování vznikají vysoce toxické látky (např. polychlorované dibenzodioxiny) a jejich likvidace je proto obzvláště obtížná.

### Koroze polymerů.

Korozí, nebo také stárnutím, polymerů rozumíme složitý proces, při kterém polymery postupně ztrácejí své původní fyzikální a chemické vlastnosti a stávají se pro dané účely nepoužitelné. Na tomto procesu se podílí všechny děje, které byly v souvislosti s degradací popsány.

Pro zvýšení odolnosti polymerů proti stárnutí se používají přídavné chemické látky, tzv. stabilizátory. Pro jednotlivé typy polymerů se používá široké spektrum různých stabilizátorů. Hlavními typy stabilizátorů jsou zejména antioxidanty a fotostabilizátory.

Proti fotooxidaci (nejvýznamnější destrukční působení) působí látky, které omezují průnik UV záření do hmoty nebo zhášejí excitované stavy (fotostabilizátory), deaktivují vznikající hydroperoxidy nebo váží radikály (antioxidanty). Mezi známé fotostabilizátory patří saze, které jsou velmi účinné, ale dají se použít jen tam, kde nevadí černá barva materiálu. Do skupiny antioxidantů patří např. substituované fenoly, aminy a sirné sloučeniny

Pro jednotlivé polymery jsou často používány zcela specifické stabilizátory. Při stárnutí polyvinylchloridu se uvolňuje HCl, který urychluje další rozklad (autokatalytický účinek). Proto musí použité stabilizátory uvolněný HCl rychle vázat. Jednou z mnoha možností je použití organociničitých sloučenin.

Mezi stabilizátory můžeme zařadít i zhášedla (retardery hoření). Blíže se o nich zmíníme v kapitole 6.

# Fyzikální vlastnosti polymerů.

Vlastnosti polymeru jsou určeny především chemickou stavbou základní makromolekuly, její velikostí a tvarem. Tyto parametry jednoznačně určují druh a velikost mezimolekulárních vazebných sil, geometrickou pravidelnost řetězců a charakter sterických zábran.

## Velikost makromolekul.

Velká molekulová hmotnost je nejdůležitější vlastností, kterou se polymery odlišují od látek nízkomolekulárních. Velikost makromolekuly má značný vliv na fyzikální vlastnosti polymerů jako jsou např. pružnost, pevnost, teplota tání, viskozita taveniny, rozpustnost a řada dalších. Má-li mít polymer vůbec nějakou strukturní pevnost, musí se polymerační stupeň pohybovat minimálně v rozmezí 40 - 80. Při překročení této hranice se pevnostní charakteristiky zpočátku prudce zvyšují, avšak po dosažení hodnoty asi 600 nemá již jeho další zvyšování na pevnost prakticky žádný vliv.

Syntetické polymery nejsou monodisperzní (neobsahují molekuly stejné délky), ale jsou naopak značně polydisperzní. Polymerační stupeň, a tedy i molekulovou hmotnost, lze proto udávat pouze jako střední hodnotu (P, M). Zastoupení molekul různé velikosti v polymerním materiálu nazýváme distribuce molekulových hmotností. Můžeme tak mít polymery s různou šířkou distribuce.

Molekulová hmotnost se udává zejména jako číselný (Mn) nebo hnotmostní (Mw) průměr. Pro ilustraci rozdílu mezi těmito průměry si uvedeme následující příklad.

Předpokládejme, že v jednotce hmotnosti polymeru jsou přítomny dva řetězce. Jeden má molekulovou hmotnost 10.000 a druhý 100.000. Číselný průměr je pouze střední délka řetězce, tj. v našem případě

(10.000+100.000)/2 = 55.000.

Na hmotnostní jednotce polymeru se však větší řetězec podílí zhruba 90 % a menší jen 10 %. To znamená, že molekulová hmotnost většího řetězce se v hmotnostním průměru uplatní podstatně více. Hmotnostní průměr pak bude

0,9\*100.000+0,1\*10.000 = 91.000.

Podle použité měřící metody získáváme různé průměry molekulové hmotnosti. Např. při osmometrickém měření získáme Mn, při metodě rozptylu světla Mw. Poměr Mw/Mn udává tzv. stupeň polydisperzity nebo také šířku distribuce. Čím je toto číslo větší než jedna, tím je polydisperzita větší.

Šířka distribuce má značný vliv na vlastnosti polymeru. Např. teplotní interval měknutí je při větší polydisperzitě širší. Interval měknutí se ovšem rozšiřuje i při rostoucí molekulové hmotnosti. V praxi se tyto parametry uplatňují při volbě různých zpracovatelských technologií. Pro tzv. vytlačování nejsou vhodné polymery z úzkým intervalem měknutí, naopak pro vstřikování je tato vlastnost příznivá.

## Tvar a chemické složení makromolekul.

Vlastnosti polymerů jsou ovšem závislé i na tvaru a chemické stavbě makromolekul. Podle tvaru lze makromolekuly rozdělit na lineární, rozvětvené a síťované. Protože rozvětvení technických polymerů je poměrně malé, lze je považovat za lineární s postranními skupinami.

Tvar a chemická stavba makromolekul rozhodují zejména o jejich schopnosti krystalizovat, tedy tvořit vyšší strukturní uspořádání. Na této schopnosti se podílí zejména:

* kohezní (přitažlivá) energie segmentů řetězce
* geometrická pravidelnost řetězce
* charakter postranních skupin

Pokud by kohezní energie řetězců byla nulová, tj. neexistovaly by mezi nimi žádné přitažlivé síly, byl by vznik pravidelné struktury velmi nepravděpodobný. Řetězce by zaujímaly zcela náhodné prostorové uspořádání a polymer by byl ideálně amorfní. Prostorové uspořádání takového polymerního řetězce se řídí zákony termodynamiky, tj. má nejnižší hodnotu Gibbsovy energie. Popsat prostorové uspořádání amorfního polymeru lze v podstatě pouze matematicko-statistickými metodami. Hovoříme proto o tzv. statistickém klubku.

Jak dalece se blíží reálné polymery tomuto ideálnímu stavu rozhoduje v podstatě teplota a velikost přitažlivých sil. Aby došlo ke krystalizaci musí mít segmenty řetězce ještě určitou pohyblivost, avšak jejich kinetická energie musí být nižší než energie kohezní. Tuto energii zvyšuje přítomnost polárních skupin v řetězci. Proto např. polyamidy za běžných podmínek snadno krystalizují. Na velikost kohezní energie má však velmi výrazný vliv geometrická pravidelnost řetězců. Ataktické polymery krystalizují mnohem méně, než jejich izotaktické varianty, také nepravidelné rozvětvení stupeň krystalinity značně snižuje. Geomerická pravidelnost má na schopnost krystalizovat větší vliv než chemické složení. Izotaktický polypropylen je sice zcela nepolární, avšak vysoká pravidelnost jeho molekul vede k vysokému stupni krystalinity.

Při snížení teploty lze dosáhnout krystalického stavu i u polymerů, které za běžných podmínek krystalické nejsou. Tak přírodní kaučuk, který za laboratorní teploty nekrystalizuje, se při teplotách pod 10oC stane vysoce krystalický. I zde je ovšem rozhodující vysoká pravidelnost struktury řetězců. Vzhledem k malé pohyblivosti segmentů řetězce probíhá ovšem tato krystalizace velmi pomalu.

Krystalizaci lze vyvolat i násilnou orientací řetězců, např. tahovou deformací. Mezi nataženými paralelními řetězci se tak vytváří více interakcí a tím se zvyšuje stupeň krystalinity. Toho se prakticky využívá při výrobě polymerních vláken. Vlákno se při výrobě několikanásobně protahuje ve směru osy (dlouží), roste krystalinita a tím se zvyšuje i pevnost vlákna v tahu. Tento proces ovšem může být, v závislosti na teplotě, i vratný. Přírodní kaučuk vykazuje v napnutém stavu krystalický charakter, ale po odlehčení se vrací do amorfního stavu.

Krystalický stav polymerů si ovšem nemůžeme představovat jako krystaly nízkomolekulárních látek. Při volné krystalizaci vznikají tvary typu lamely nebo fibrily. Ty jsou vytvářeny z proužků, vznikajících skládáním lineární makromolekuly mnohonásobným ohnutím o 180o. Skládáním lamel nebo fibril pak vznikají vyšší krystalické útvary tzv. sferolyty. Postup krystalizace je znázorněn na následujícím obrázku.

vznik proužku

vznik sferolytu

stavba lamely nebo fibrily

neorientovaná orientovaná

Pokud dochází ke krystalizaci pod napětím (např. při výrobě vláken), vznikají orientované krystalické struktury.

Jednotlivé krystalické oblasti jsou vzájemně odděleny oblastmi amorfního polymeru. Krystalizace proto nikdy není úplná. Za určitých podmínek lze ovšem získat i monokrystaly polymerů, např. polyethylenu.

## Mechanické vlastnosti polymerů.

Polymery se vlivem stavby molekul vyznačují některými zvláštními mechanickými vlastnostmi, se kterými se u klasických materiálů nesetkáváme. Mechanické vlastnosti popisuje především tzv. deformační chování, tj. změna tvaru (případně objemu) tělesa v závislosti na působení vnější síly.

Hlavní rysy deformačního chování látek prozrazuje jejich reakce na působení smykové síly. V následujícím obrázku



je znázorněno těleso tvaru krychle o hraně a, které je spodní stranou připevněno k podložce. Na horní plochu působí tečná (smyková) síla F, která vyvolá posunutí u. Na jednotku plochy tak působí napětí (v tomto případě smykové)

f = F/a2,

které vyvolá relativní posunutí (deformaci)

γ = u/a.

Jestliže se mezi působením smykového napětí a deformací ustaví rovnováha a po zrušení vnější síly deformace vymizí, označujeme takové chování jako elestické. Deformace takových látek je tedy vratná. Takové chování vykazují zejména kovy nebo jiné krystalické látky.

Zcela jinak se chovají kapaliny. Při působení napětí se neustaví rovnováha, deformace se s časem neustále zvětšuje (dochází k toku) a po zrušení síly zůstane deformace zachována (je nevratná). Takovým látkám říkáme viskozní.

U ideálně elastických látek existuje jednoduchý vztah mezi napětím a deformací

G = f/γ

Veličina G se nazývá modul pružnosti ( také elasticity) a je časově nezávislá.

U kapalin existuje závislost mezi smykovým napětím a rychlostí deformace

f = η (dγ/dt)

Veličina η se nazývá viskozita a je u ideálních kapalin nezávislá na smykovém napětí i na čase.

Ideální elasticita a ideální viskozní tok představují dva mezní stavy deformačního chování látek. Polymery se pohybují mezi těmito dvěmy extrémy a podle vnějších podmínek se přibližují k jednomu nebo druhému stavu. Takové deformační chování označujeme jako viskoelastické. K obecným rysům deformačního chování viskoelastických látek patří zejména:

* deformace je ve větší nebo menší míře nevratná
* deformace se nemůže uskutečnit okamžitě, její rychlost je závislá na napětí
* deformace je funkcí napětí i času
* mechanické vlastnosti jsou silně závislé na teplotě

Podle podílu vratné a nevratné deformace u viskoelastického chování se užívá termínů „kaučuková elasticita“ a „plastická deformace“ (plasticita). Kaučukově elastické materiály se od elastického chování klasických materiálů liší o tři až čtyři řády menším modulem elasticity a na druhé straně velmi vysokou vratnou deformací (např. protažení až o 1000%). S tímto případem mechanického chování polymerů se u jiných materiálů nesetkáme. Deformace plastických materiálů je v ideálním případě zcela nevratná, podle podmínek se však může vyskytnout malý podíl vratné deformace.

## Skupenské stavy polymerů.

Výrazná odlišnost vysokomolekulárních látek od látek nízkomolekulárních se projevuje zejména při změnách teploty. Nepozorujeme zde žádné ostré přechody z jednoho skupenského stavu do druhého. Změny fyzikálních vlastností jsou pozvolné, což lze vysvětlit postupným uvolňováním vazebných sil mezi segmenty jednoho řetězce i mezi řetězci vzájemně. Ovšem i u polymerů můžeme pozorovat určité kvalitativní rozdíly ve vlastnostech polymeru při různých teplotách.

Na následujícím obrázku je znázorněna závislost modulu elasticity na teplotě.



Oblast A představuje skelný stav, oblast B stav viskoelastický nebo (zejména pro síťované polymery) kaučukovitě elastický, oblast C taveninu. Teploty přechodu mezi jednotlivými oblastmi se nazývají teplota skelného přechodu (Tg-glass point) nebo také teplota zvratu II.řádu a teplota tání (Tm-melting point). Plná čára platí pro amorfní polymery, čárkovaná pro polymery krystalické. Čerchovaná čára platí pro síťované polymery, které jsou netavitelné.

Při teplotách pod Tg se polymer chová jako tuhá látka, tj. i poměrně velká síla vyvolá jen malou deformaci. Polymer se nachází ve skelném stavu. Tento stav je charakterizován velmi malou pohyblivostí segmentů polymerních řetězců. Říká se, že došlo k zamrznutí řetězců. Je to způsobeno tím, že kinetická energie segmentů (vyvolaná teplem) je podstatně menší než energie jejich vzájemných interakcí. Při zvyšování teploty pohyblivost segmentů mírně roste, modul elasticity klesá, ale zůstává stále vysoký. Po dosažení teploty skelného přechodu začne kinetická energie segmentů řetězců převažovat nad jejich vzájemnými interakcemi. To vede k poměrně prudkému poklesu modulu elasticity. Polymer přechází do viskoelastického ( v případě síťovaných polymerů kaučukovitého) stavu. Vzájemné interakce jsou tak malé, že umožňují značnou deformaci polymerních klubek, ale k vzájemnému pohybu těchto klubek zatím nedochází. Šířka viskoelastické oblasti, tj. rozdíl mezi Tm a Tg, je závislá na vlastnostech polymeru. Zvyšuje se s jeho rostoucí molekulovou hmotností a také se šířkou distribuce. U některých polymerů, jako např. technických polyamidů, nelze, díky jejich parametrům, oblast viskoelasticity prakticky vůbec pozorovat. Vysoce krystalické polymery se při zvyšování teploty chovají poněkud odlišně než polymery amorfní. I při teplotách nad Tg zůstávají v polymeru přítomné krystalické oblasti, pouze se postupně snižuje jejich podíl. Změna mechanických vlastností těchto polymerů je proto jen pozvolná. Při postupném zvyšování teploty k Tm může při působení vnější síly docházet stále snadněji k vzájenmému posunu polymerních klubek. Projevuje se plastická deformace.

Při zvýšení teploty nad Tm dochází k takovému uvolnění vzájemných interakcí mezi polymerními molekulami, že je možný jejich vzájemný pohyb. Polymer přechází ve viskozní kapalinu. Síťované polymery nemohou přejít v taveninu, protože vzájemný pohyb molekul zde není možný. Polymer setrvává v kaučukovitém stavu. Až při vysokých teplotách dochází ke štěpení vazeb a polymer se rozkládá (degraduje).

Významnou vlastností polymerů je totožný průběh časové závislosti modulu elasticity se závislostí teplotní. Je to způsobeno tím, že pohyb segmentů makromolekul, a u nesíťovaných polymerů i celých molekul, není ani za nízkých teplot zcela vyloučen. Působící síla vyvolá určitou deformaci molekul, tím vznikne vnitřní napětí a dojde k pohybu řetězců. Při zatížení polymeru konstantní silou se bude deformace nejprve pomalu zvyšovat, pak, v důsledku poklesu modulu elasticity, se rychlost deformace zvýší až posléze dojde k úplnému uvolnění interakcí mezi molekulami a polymer se přetrhne. Tomuto jevu se říká tok (creep). U některých polymerů je sklon k tomuto studenému toku velmi výrazný[[18]](#footnote-18).

Pokud vyvoláme u polymeru konstantní deformaci, bude se vyvolané vnitřní napětí postupně snižovat. Deformovaná polymerní klubka se budou postupně vracet k původnímu, energeticky nejvýhodnějšímu tvaru. Tomuto jevu říkáme zotavení (relaxace). Krátkodobě prohnutá destička polymeru se po odlehčení opět narovná. Pokud ji však necháme prohnutou delší dobu zůstane prohnutá i po odlehčení.

Teplotní a časová závislost modulu elasticity se projevuje současně (tzv. superpozice čas-teplota). V praxi to znamená, že při vyšších teplotách budou časové změny rychlejší a naopak. Jedním z projevů tohoto jevu je tzv. tvarová paměť. Výrobek, deformovaný při nižší teplotě než při jaké byl vyroben, se po ohřátí nad teplotu deformace vrátí do původního tvaru.

Nad teplotou zeskelnění se polymery nachází v kaučukovitém stavu. Pokud je Tg polymeru nižší než běžná (laboratorní) teplota, chová se takový polymer při této běžné teplotě jako kaučuk. Technické polymery těchto vlastností se označují jako elasty. Interakce mezi segmenty řetězců jsou natolik sníženy, že už relativně malá síla vyvolá značnou deformaci polymerních klubek. Jejich vzájemná pohyblivost je však natolik omezená, že se polymer po odlehčení rychle vrátí do původního tvaru. Jejich určitá pohyblivost však způsobí, že obnovení tvaru nebude úplné a zůstane určitá trvalá (plastická) deformace (viskoelastické chování). Pro technicky užívané kaučuky je taková vlastnost nežádoucí. Zabránit vzájemnému pohybu polymerních řetězců lze vytvořením pevných (kovalentních) vazeb mezi nimi. Proto jsou výrobky z elastů vždy zesíťovány. Při zatížení pak dochází k deformaci celé sítě

Vzhledem k blokovanému posunu polymerních klubek nelze u zesíťovaných polymerů pozorovat tokové vlastnosti (kaučukovitě elastický stav). Ani při dlouhodobém zatížení proto nedojde k přetržení.

Při zahřátí nad teplotu tání přejde nesíťovaný polymer do stavu viskozní taveniny. Uvolnění jednotlivých řetězců je tak velké, že materiál mění tvar už působením gravitace. I zde ovšem platí superpozice čas-teplota. V podstatě to znamená, že polymery se vlastně chovají jako kapaliny, i když jsou navenek tuhé (tzv. studený tok). Tato vlastnost polymerů má velmi výrazný vliv na jejich technické využití a možnosti zpracování.

## Polymerní roztoky.

Převést polymer do stavu viskozní kapaliny, tj. zrušení slabých vazeb mezi jednotlivými řetězci, lze nejen působením tepla, ale i přidáním nízkomolekulárních látek, které mají k řetězcům dostatečnou afinitu, obecně rozpouštědel

Princip rozpouštění polymerů je v zásadě stejný jako u nízkomolekulárních látek. V průběhu rozpouštění jsou vzájemné interakce makromolekul nahrazeny interakcemi polymer-rozpouštědlo. Je-li celá makromolekula takto solvatována (obalena molekulami rozpouštědla), oddělí se od ostatních makromolekul a může se v roztoku volně pohybovat.

Pokud sledujeme jednotlivé fáze rozpouštění, zjistíme, že jeho průběh je od nízkomolekulárních látek odlišný. Části polymerního řetězce se ani po solvataci nemohou vzdálit od tuhé fáze, protože jsou stále spojeny s ostatními částmi řetězce. Na rozhraní roztoku a tuhé fáze tak vzniká vysoká koncentrace částečně solvatovaných molekul a rozpouštění je proto vždy velmi pomalé. Díky pomalosti rozpouštění mají molekuly rozpouštědla dostatek času difundovat dovnitř polymeru a způsobit tam částečnou solvataci úseků řetězců. Výsledkem toho je, že polymer nejprve značně nabotná, nabotnalé částice se změní v silně viskozní roztok a teprve potom se vytvoří zředěný roztok polymeru. Tímto způsobem probíhá rozpouštění v tzv.termodynamicky dobrých rozpouštědlech[[19]](#footnote-19).

V tzv.termodynamicky špatných rozpouštědlech se po dosažení rovnováhy sice solvatují další části řetězce, ale současně se jiné části řetězce opět spojují. Makromolekuly se tak od sebe úplně neoddělí, i když rozpouštědlo pronikne do celého objemu polymeru. Stále zde zůstává dostatek slabých interakcí, které všechny molekuly polymeru spojují. Nevznikne proto roztok, ale jen silně nabotnalý systém - gel.

Stav takového systému je silně ovlivňován teplotou. Při zvyšování teploty se zvětšuje entropický člen TdS, rozpouštění pak pokračuje a původně vzniklý gel se změní na roztok. Ochlazením se stav gelu opět obnoví. Hovoříme proto o termoreverzibilních gelech. Příkladem takového termoreverzibilního gelu je vysoce měkčený PVC (změkčovadlo zde působí jako termodynamicky špatné rozpouštědlo), užívaný v tzv. kožence.

Gelový stav vzniká vždy v systému rozpouštědo-síťovaný polymer. Proces probíhá analogicky jako u nesíťovaných polymerů, ale vlivem existence kovalentních vazeb nemůže dojít k úplnému oddělení makromolekul a tedy ke vzniku roztoku. Takové gely proto nejsou termoreverzibilní. Známým příkladem jsou tzv. hydrofilní gely, kde se jako rozpouštědlo uplatňuje voda. Patří sem zejména síťované polymery na bázi derivátů kyseliny akrylové. Mají široké uplatnění v lékařství (kontaktní čočky a pod.).

Mechanické vlastnosti gelů odpovídají vlastnostem kaučuků (polymerům nad teplotou skelného přechodu). Rozpuštědlo uvnitř polymerních klubek zvyšuje pohyblivost segmentů řetězců a Tg systému polymer-rozpouštědlo je proto značně nižší než původního polymeru. Ve srovnání s kaučuky mají ovšem gely značně nižší pevnost. Je to způsobeno tím, že i když je gel navenek tuhý, každé polymerní klubko představuje velmi zředěný roztok (1% i méně). Polymerní řetězce jsou tak do značné míry izolovány a při deformaci jsou působícím silám vystaveny jednotlivě.

Pokud se polymerní molekula může v rozpouštědle volně pohybovat vzniká polymerní roztok. Ten se ovšem značně liší od roztolů nízkomolekulárních látek. Polymerní molekula má v roztoku tvar klubka, které je silně "nasáklé" rozpouštědlem. Rozpouštědlo uvnitř klubka označujeme jako vázané na rozdíl od okolního volného rozpouštědla. Molekuly volného a vázaného rozpouštědla se mohou vyměňovat pouze difuzí, nemohou ale klubkem protékat. Polymerní klubko v roztoku je proto "neprůtočné". Na následujícím obrázku je schematické znázornění polymerního roztoku

Nabotnalé polymerní klubko tvoří vlastně gelovou částici, která se pohybuje ve volném rozpouštědle. Vzhledem k velikosti klubka (10 - 100 nm) náleží polymerní roztoky mezi koloidní disperze.

Množství vázaného rozpouštědla je až překvapivě velké. Jeho objemové procento v klubku je běžně větší než 90%. To např. znamená, že 5% roztok polymethylmethakrylátu v acetonu neobsahuje žádné volné rozpouštědlo. U nitrátu celulozy nastává tento stav už při koncentraci 0,2%. Polymerní klubka jsou pak v těsném kontaktu a silně se vzájemně ovlivňují.

Připravit zředěný roztok polymeru, tj. takový, kde se jeho molekuly (klubka) vzájemně neovlivňují, je možné jen u koncentrací řádově ve zlomcích procenta. V roztocích o bězných koncentracích dochází vždy k určitému ovlivňování což, i vzhledem k vlastnostem klubek, způsobuje částečně gelový charakter polymerních roztoků. Znamená to, že viskozita takového roztoku je závislá na rychlosti deformace, případně i na čase[[20]](#footnote-20). Existuje řada typů takového chování. Známým případem je tzv. tixotropie[[21]](#footnote-21). Při smykovém namáhání tixotropního roztoku (míchání, natírání) dochází k poklesu viskozity. V klidu se viskozita opět zvyšuje, případně až ke vzniku gelu. Projevuje se zde tedy doba působení napětí. Této vlastnosti se s výhodou používá u nátěrových hmot, které se dobře roztírají, ale vlivem klidového vzrůstu viskozity nestékají.

Opačný jev, tj. vzrůst viskozity s časem při smykovém namáhání, tzv. reopexie, se vyskytuje jen zřídka.

Velmi přibližné vysvětlení tohoto chování je asi toto: U tixotropních kapalin dochází v klidu k těsnému kontaktu jednotlivých klubek. Mezi nimi vzniká značné množství interakcí a viskozita je vysoká. Při smykovém namáhání se tyto interakce přeruší (klubka po sobě kloužou) a viskozita klesá. U reopexních kapalin se v klidu nevytvářejí mezi klubky žádné interakce (nebo jen málo). Při smykovém namáhání však dochází k deformaci klubek. Ta se protahují a orientují ve směru napětí. Je-li struktura polymeru dostatečně pravidelná, vyvolá tato nucená orientace vznik interakcí mezi klubky, tím se smykové namáhání ještě zvýší, vzroste orientace klubek atd. Viskozita může vzrůst natolik, že "kapalina" už neteče, ale vznikne tuhý gel, který při dostatečném namáhání praskne.

## Polymerní směsi.

Požadavky, které jsou v praxi kladeny na polymerní materiály jsou natolik různorodé, že prakticky nepřichází v úvahu (s výjimkou zvláštních případů) použití samotných čistých polymerů. Smíšením dvou nebo více druhů polymerů lze dosáhnout požadovaných vlastností polymerního materiálu v dosti širokých mezích[[22]](#footnote-22).

Polymerní směsi lze získat mechanickým smíšením polymerů. V některých případech se také hovoří o polymerních slitinách. Polymerní směsi představují velmi početnou skupinu materiálů, které jsou cíleně voleny tak aby odstranily nedostatky samotných výchozích složek nebo aby se získaly materiály s dokonalejšími vlastnostmi než mají samostatné složky.

Podle svého charakteru mohou být složky polymerní směsi vzájemně mísitelné nebo nemísitelné. Mísitelné polymery tvoří homogenní jednofázovou směs (slitinu), kde jednotlivé složky nelze odlišit. Podmínkou pro vznik takové soustavy je, aby interakce mezi polymerními řetězci každého polymeru samostatně byly jen velmi málo odlišné od vzájemných interakcí řetězců obou polymerů. Příkladem takové polymerní slitiny je např. směs polystyrenu a polyfenylenoxidu. Mísitelnost těchto polymerů je způsobena interakcemi benzenových jader v obou řetězcích.



Z technického hlediska jsou mnohem významější směsi nemísitelných polymerů. Takové polymery tvoří vícefázové heterogenní soustavy, kdy je jeden polymer jemně rozptýlen (dispergován) ve druhém polymeru. K praktickému využití nemísitelných polymerů je nutná jejich vzájemná snášenlivost (kompatibilita). To znamená, že i když jsou polymery navzájem nemísitelné, dochází na styčných plochách obou fází k vzájemné interakci. Pokud mají oba polymery shodné nebo příbuzné segmenty (např. u směsi polypropylenu s terpolymerem ethylen-propylen-dien) je snášenlivost dána určitou omezenou možností vzájemného pronikání těchto segmentů.

Některé polymerní dvojice jsou však zcela nesnášenlivé. Použitelnost takové směsi je pak možná až po zlepšení snášenlivosti. Snášenlivost lze zlepšit buď zabudováním reaktivních skupin na řetězce polymerů nebo použitím tzv. kompatibilizátorů. V prvním případě se do molekuly polymeru zabudují funkční skupiny schopné interakce nebo dokonce chemické reakce s molekulami druhého polymeru. Takové polymery se nazývají funkcionalizované. Ve druhém případě se ke dvojici polymerů přidává třetí složka (kompatibilizátor). Je to reaktivní nízkomolekulární látka nebo častěji roubovaný nebo blokový kopolymer schopný interakce s oběma polymery.

Příkladem zcela nesnášenlivých polymerů je směs polypropylenu a polyamidu. Funkcionalizaci lze provést naroubováním maleinanhydridu na polypropylenový řetězec. Ke zlepšení snášenlivosti přispívají jak vodíkové můstky, tak chemické vazby.



Jako kompatibilizátoru se u uvedené směsi polypropylenu s polyamidem používají přídavky kopolymerů ethylenu s akrylovými kyselinami nebo maleinanhydridem. Princip účinku je znázorněn na následujícím obrázku.



Volbou vhodných polymerů lze vytvářet směsné polymerní materiály se širokým spektrem vlastností. Schopnost polypropylenu a polyamidů odolávat nárazu zejména při nízkých teplotách se zvyšuje přídavkem elastomerů. Přídavek 10-30% elastomeru k polypropylenu umožňuje jeho použití na nárazníky automobilů, protože odolává nárazům i za mrazu. Podobně se vyrábí houževnatý polystyren smíšením polystyrenu s kopolymerem styren-butadien. Zpracovatelnost některých polymerů, zejména PVC se zlepší přídavkem 0,5-5% polyakrylátů. Zpracování polyfenylenoxidu je většinou možné pouze ve směsi s polystyrenem. Směs lineárního polyethylenu s polyamidem lze využít pro výrobu palivových nádrží automobilů, protože má výrazně sníženou propustnost vůči nízkomolekulárním kapalinám. Tento druh směsi je příkladem tzv. "barierových plastů", užívaných v obalové technice.

# Zpracování polymerů.

## Pomocné látky.

Různorodost požadavků na polymerní materiály si vynucuje široké používání tzv. pomocných látek, které vlastnosti těchto materiálů v široké míře upravují. Podle základní funkce lze tyto látky rozdělit do několika skupin.

1. Látky, které zásadně mění vlastnosti polymeru.  
    (změkčovadla, plniva, nadouvadla)
2. Látky, které zlepšují některé negativní vlastnosti polymerů.  
    (stabilizátory, maziva, látky snižující hořlavost)
3. Látky, které upravují zejména vzhled polymerů.  
    (pigmenty, barviva, opticky zjasňující látky)

**Změkčovadla**.

Změkčovadla jsou málo těkavé organické látky (kapalné nebo tuhé), které zvyšují ohebnost, tvárnost a termoplastičnost polymerů. Snižují tedy viskozitu taveniny, teplotu skelného přechodu a modul elasticity (poměr mezi působící silou a deformací). Principem působení změkčovadel je zvýšení vnitřní pohyblivosti makromolekul. Uplatní se jako termodynamicky špatná rozpouštědla.

Změkčovadla se užívají u omezeného množství polymerů. K nejznámějším patří PVC (tzv. měkčený PVC), případně kaučuky. Přídavek změkčovadla k polymeru je poměrně velký. Např. u PVC může činit i 40%.

K nejvýznamnějším změkčovadlům patří estery kyseliny ftalové (dibutylftalát, bis(2‑ethylhexyl)ftalát), estery kyseliny fosforečné (trikresylfosfát), vysokomolekulární estery kyselin adipové, stearové a ftalové a mnohé další.

**Plniva**.

Smíšením plniva s polymerem získáme heterogenní materiály, nazývané obecně kompozity. Plniva mají na vlastnosti polymerního materiálu zpravidla opačný vliv než změkčovadla. Zvyšují pevnost, tvarovou stálost, ale často zlepšují i elektrické vlastnosti, odolnost proti otěru atd. Někdy také snižují cenu materiálu. Vliv plniv je dán zejména tvarem jejich částic. Z tohoto hlediska je lze rozdělit na plniva částicová a vláknitá.

Částicové kompozity jsou plněny jemně mletými materiály o velikosti částic 1 - 10 μm. Částice mají kulovitý nebo i lístkový tvar. Mezi nejvýznamnější patří pyrogenní oxid křemičitý, mikromletý vápenec, kaolin, křída, grafit, dřevěná moučka, slída a pod. Výhodou těchto kompozitů, ve srovnání s neplněným polymerem, je zejména menší tepelná roztažnost, větší tvarová stálost, menší propustnost pro plyny a často i menší hořlavost. Nevýhodou je obvykle větší specifická hmotnost a někdy i zhoršené mechanické vlastnosti (pevnost v tahu, pružnost).

Vláknitá plniva mohou mít charakter krátkých (poměr délky k průměru asi 30 - 500) nebo dlouhých kontinuálních vláken .Vlákna jsou obvykle tvořena materiály na bázi skla, uhlíku, kovů nebo i polymerů. Krátká vlákna obvykle zvyšují rázovou houževnatost polymeru.

Materiály, obsahující plnivo ve tvaru dlouhých vláken, mají vzhledem ke svému charakteru zvláštní postavení. Výrobky z takovýchto polymerních materiálů jsou považovány za tzv. "vyztužené plasty" (např. skelné lamináty). Vlákna zde tvoří kostru výrobku, která je prosycena polymerem (pryskyřicí). V tomto případě nejsou vlákna často považována za plnivo, ale tvoří zvláštní skupinu. V tomto případě se zlepšují zejména pevnostní charakteristiky polymerů. Vlastnosti vláken jsou v tomto případě rozhodující a polymerní matrice má vlastně jen charakter pojiva.

**Nadouvadla**.

Nadouvadla jsou látky, které se při zvýšené teplotě snadno rozkládají za vzniku velkého objemu plynů. Používají se proto pro výrobu tzv. lehčených nebo pěnových plastických hmot a kaučuků. Jako nadouvadla lze použít anorganické i organické sloučeniny. Anorganická nadouvadla jsou sice levná, ale obtížně se v polymerech dispergují. Patří sem např. NaHCO3, NH4HCO3 a pod. Mnohem rozšířenější jsou nadouvadla organická.

|  |  |
| --- | --- |
| Azo - bis - formamid |  |
| Azo - bis - isobutyronitril |  |
| Benzen - 1,3 - disulfonylhydrazid |  |
| Diazoaminobenzen |  |

Jako nadouvadla se někdy používají i nízkovroucí uhlovodíky, které se ovšem nerozkládají, ale nadouvání působí jejich páry. Zvláštním případem je výroba pěnového polyuretanu, kde plyny (CO2 ) vznikají chemickou reakcí monomeru (izokyanatanu) s vodou.

**Stabilizátory**.

Tyto látky slouží k ochraně polymerů proti vlivům prostředí (stárnutí, degradace). V podstatě omezují průběh nežádoucích chemických reakcí v polymeru.Vzhledem k specifičnosti jejich působení jsme se těmito látkami zabývali v kapitole 4.

**Činidla snižující hořlavost.**

Hořlavost je typická vlastnost většiny polymerů. V řadě technických aplikací je tato vlastnost velmi nežádoucí. Pěnový polystyren je, vzhledem k vynikající tepelné izolační schopnosti, s výhodou užíván ve stavebnictví. Běžný PS je však silně hořlavý a za "vhodných" podmínek může při jeho hoření vznikat teplota až 1000 oC. Je proto nezbytné hořlavost PS snižovat.

Hořlavost snižuje řada látek. Patří sem oxid antimonitý, kaolin, křída, křemičitany, fosforečnan antimonitý, estery kyseliny ftalové (používané i jako změkčovadla), organofosfáty a řada dalších. Výhodné jsou samozhášecí přísady, často s obsahem halogenů, zejména bromu. U některých kombinací těchto činidel lze dosáhnout synergického efektu, tj. zlepšení účinnosti směsi proti samotným látkám.

**Maziva**.

Účelem maziv je usnadnit zpracování těžko zpracovatelných polymerů. Jiné vlastnosti polymeru nemají pokud možno ovlivňovat. Používají se proto jen v malém množství (jednotky %). Často se používají soli kyseliny stearové, vosky, minerální a rostlinné oleje nebo i velrybí tuk (pro PTFE). Jako maziva působí i malá množství změkčovadel, ta však většinou příliš ovlivňují vlastnosti polymeru. Maziva se často používají při zpracování tvrdého PVC nebo již zmiňovaného PTFE.

**Pigmenty** **a barviva.**

Barvení polymerů je běžnou součástí zpracovatelských technologií. Kromě vzhledu ovlivňují některé tyto látky i světelnou stabilitu polymerů a z tohoto hlediska lze některé pigmenty zařadit mezi stabilizátory. V tomto směru jsou velmi účinné amorfní saze.

K barvení polymerních materiálů se používá pigmentů nebo barviv. Pigmenty jsou nerozpustné prášky anorganické nebo organické. Z anorganických pigmentů jsou nejvýznamnější již zmiňovaný grafit, titanová běloba, chromová žluť, oxid chromitý a další. Organické pigmenty musí mít dostatečnou tepelnou stabilitu, aby při zpracovatelských teplotách nedocházelo k jejich rozkladu. Těmto požadavkům vyhovují zejména pigmenty indanthrenové nebo ftalocyaninové.

Barviva jsou organické látky, které jsou v daném prostředí rozpustné. Na rozdíl od pigmentů dodávají materiálu transparentní zbarvení.

Pro barvení polymerních materiálů při zpracování se často používají barevné koncentráty. Je to vlastně polymer s vysokým obsahem barevné příměsi. Jejich výhodou je možnost dosáhnout rovnoměrného vybarvení až při konečném zpracování polymerních materiálů bez nutnosti používat náročná homogenizační zařízení.

**Ostatní pomocné látky.**

Kromě již uvedených typů se při zpracování polymerů používá celá řada dalších látek. Patří sem např. optické zjasňovače pro dosažení lepšího vybarvení, separační činidla pro zamezení ulpívání polymerů na tvářecích částech zpracovatelských strojů a mnohé další.

## Zpracovatelské techniky.

Způsoby zpracování polymerů, tj. vytváření konečných výrobků, závisí především na konzistenci systému obsahujícího polymer. Můžeme tak rozlišovat zpracování v kapalném nebo plastickém stavu. Zpracováním kapalných systémů rozumíme získávání výrobků z latexů, past a roztoků. Dosahuje-li se toku hmoty pouze zvýšením teploty, mluvíme o zpracování v plastickém stavu.

V tuhém stavu se polymerní systémy pouze opracovávají, převážně třískovým obráběním (soustružení, frézování). Těmito technikami se zde nebudeme zabývat.

Kapalného stavu systému se využívá při zpracování polymerů zejména máčením, natíráním, litím a při některých způsobech zvlákňování (výroba vláken). Máčení a natírání slouží převážně k získání povlaku polymeru.

Plastického stavu se využívá při zpracování zejména lisováním, přetlačováním, vytlačováním, vyfukováním, vstřikováním, válcováním, vakuovým tvarováním a zvlákňováním z taveniny.

Existuje samozřejmě řada dalších postupů. Namátkou lze jmenovat svařování, lepení, žárové nanášení.

Při použití vhodných zpacovatelských technik, přizpůsobených vlastnostem polymerů, lze ve značné míře realizovat tzv. bezodpadové technologie, tj. přímý návrat odpadů z výroby zpět ke zpracování. To má značný ekologický význam.

### Zpracování kapalných systémů

**A) Máčení.**

Máčením se zpracovávají zejména polymerní latexy a pasty. Nejčastěji se používá vysoce měkčené PVC a kaučuky, syntetické nebo přírodní. V případě PVC jde o suspenzi polymeru v termodynamicky špatném rozpouštědle, tzv. pastu. O vlastnostech těchto systémů jsme hovořili v souvislosti s polymerními roztoky. U kaučuků jde o koloidní systém (emulzi) ve vodě, tzv. latex. U syntetických kaučuků se může jednat přímo o produkt emulzní polymerace.

Forma žádaného tvaru se ponoří do nádrže obsahující některý z uvedených kapalných systémů. Když na formě ulpí dostatečné množství hmoty, vysune se zvolna z nádrže a vytvořená vrstva se tepelně zpracuje. Při tomto působení dojde k želatinaci (vznik termoreverzibilního gelu např. u PVC) nebo k síťování (u kaučukových latexů). Protože vrstva vytvořená jedním namočením je většinou příliš tenká, provádí se celá operace v několika cyklech. Po dosažení žádané vrstvy polymeru se výrobek z formy sejme. Známými produkty této technologie jsou rukavice nebo kondomy.

**B) Natírání.**

Natírání slouží zejméma k výrobě plastické kůže („koženka“). Nejčastěji se používá pasta PVC, která se pomocí natíracího nože nebo válce nanese na textilní podklad. Způsob nanášení je patrný z obrázků.



Po nanesení dojde opět k tepelnému zpracování a tím ke vzniku gelu. Při použití válců lze vytvořit různě tvarované povrchy.

**C) Odlévání.**

Hlavním principem odlévání je naplnění formy kapalným polymerním systémem a následné ztuhnutí tohoto systému. Ke ztuhnutí může dojít např. síťováním materiálu. To je případ polyesterových nebo epoxidových pryskyřic, kaučukových latexů nebo přímo směsí monomerů, které při polymeraci síťují. Ke ztuhnutí může dojít i polymerací monomeru přímo ve formě (blokovou polymerací), např. kaprolaktamu nebo methylmethakrylátu. Aby se zabránilo příliš velkému vzniku polymeračního tepla, používá se často roztok polymeru v monomeru. Chemická reakce ve formě může probíhat po zahřátí, ale případně i za studena.

Odlévání se užívá zejména při výrobě drobných předmětů (držadla, razítka, bižuterie, hračky z pěnové gumy), ale i masivnějších výrobků (ozubená kola z polyamidu, desky z PMMA). Tato technologie je nejvhodnější pro domácí použití, kdy lze využít řady komerčních přípravků.

Technologie odlévání se používá i při výrobě celulosových folií (Celofán). Princip spočívá v zavádění roztoku celulosy (ve formě xantogenátu) plochou úzkou tryskou do  srážecí lázně např. s roztokem siřičitanu sodného. V lázni dojde k regeneraci celulosy a vzniká tenký film, který se odtahuje a dále propírá a suší.

Za lití můžeme považovat i výrobu polyurethanové pěny. O principu tvorby této pěny jsme hovořili v souvislosti s tvorbou polyurethanů. Směs polymerního diolu s přebytkem diizokyanátu se lije na odtahovaný pás, na kterém vzniká vrstva pěny. Na rozdíl od natírání není odtahovaný pás součástí výrobku, ale slouží jako dočasný nosič. V případě vytváření tepelné izolace se tato směs nalije do formy, která může být tvořena např. pláštěm chladničky.

**D) Jiné technologie**

Technologii zvlákňování z roztoku (mokrým způsobem) můžeme považovat za zvláštní případ lití, který jsme popsali při výrobě Celofanu. Rozdíl je pouze v tom, že tryska nevytváří film, ale tenké vlákno. Také odtahová rychlost bývá větší a tím se dosahuje vysoké orientace polymerních řetězců ve směru osy vlákna. Tato orientace je pak příčinou vysoké pevnosti vláken v tahu. Kromě celulosových vláken se tímto způsobem vyrábí i vlákna z polyakrylonitrilu, polyvinylalkoholu a dalších.

Také technologii laminování můžeme pokládat za zvláštní případ lití. Kapalným systémem se prosytí výztuž, tvořená nejčastěji skelnou tkaninou a po ztuhnutí získáme tzv. laminát neboli vyztužený plast. Jako kapalný systém se nejčastěji používají polyesterové nebo epoxidové pryskyřice. Celá operace se provádí ve formě, která dodá výrobku žádaný tvar. Výrobky z vyztužených plastů se vyznačují vysokou pevností, která je dána zejména použitou výztuží. Kromě skla se používají i vlákna uhlíková nebo z různých polymerních materiálů.

### Zpracování v plastickém stavu.

**A) Lisování.**

Lisování je způsob zpracování polymerů při zvýšených teplotách a tlacích, při kterém se pomocí forem dodá materiálu žádaný tvar. Používá se téměř výhradně pro výrobu výlisků z reaktoplastů.

Lisovací hmota se vloží, obvykle ve formě tablet, přímo do lisovací dutiny formy vyhřáté na vhodnou teplotu (např. u fenolformaldehydových pryskyřic 160 - 170oC) a působí se na ní tlakem tvárníku. Hmota se nejprve teplem převede do plastického stavu, vyplní prostor formy a následně dojde k vytvrzení (viz kapitola 4).



**B) Přetlačování (nepřímé lisování).**

Podobně jako v případě lisování je tato technologie používána prakticky jen pro reaktoplasty.

Dávka materiálu (tableta) se vloží do přetlačovací komůrky, která je součástí formy. Teplem formy se materiál převede do plastického stavu a tlakem pístu se pak přes plnicí kanálek přetlačí do dutiny formy, kde dojde k vytvrzení.



**C) Vytlačování**

Tato technologie patří mezi objemově nejrozšířenější zpracování polymerů. Používá se především pro termoplastické hmoty, ale může se použít i pro zpracování reaktoplastů.

Hlavní částí vytlačovacího stroje je šneková plastifikační jednotka. Funkce takové jednotky je v podstatě shodná s funkcí mlecího strojku na maso. Rozdíl spočívá jednak v konstrukci šneku a dále v tom, že homogenizace probíhá v tavenině a stroj je proto vyhřívaný.Roztavený polymerní materiál je vytlačován hubicí, která dodává výrobku žádaný tvar. Běžně se tak vyrábějí desky, trubky nebo folie. Vhodnou konstrukcí vytlačovací hubice lze takto provádět oplášťování kabelů nebo např. vytvářet síťku polymeru, užívanou jako ochraný obal na lahve s chemikáliemi.

Zaváděním tlakového vzduchu do ještě plastické vytlačované trubice se vyrábí folie tzv. vyfukováním.





**D) Vstřikování.**

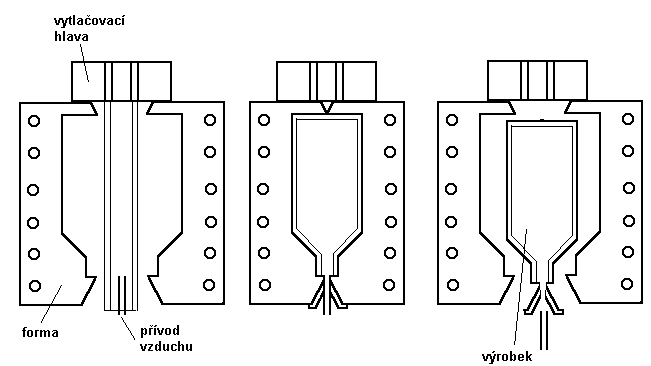
Při vstřikování se tavenina polymeru vstřikne do tvarové dutiny relativně chladné formy. Tavenina se připraví v plastifikační jednotce, nejčastěji šnekové. Na rozdíl od plastifikační jednotky používané při vytlačování, šnek při plastifikaci couvá. Tím se před ním hromadí tavenina v množství, potřebném pro naplnění formy. Po ukončení plastifikace se šnek zastaví a následným dopředným pohybem dojde ke vstřiku do formy. Teplota formy je nižší než teplota tání polymeru.



Vstřikováním se získává velké množství nejrůznějších výrobků od gramových hmotností až do hmotností několika desítek kilogramů. Nejvíce se technologií vstřikování zpracovávají termoplasty, ale používá se i pro reaktoplasty nebo kaučuky. V těchto případech však musí být teplota formy tak vysoká, aby proběhlo potřebné vytvrzení nebo vulkanizace.

**E) Vyfukování.**

Vyfukováním se vyrábí duté předměty, jako lahve, konve, nádrže a podobně. Technologie se skládá ze dvou operací. V první se vytlačí tlustostěnná trubice polymeru. Následně se tato trubice uzavře do formy a tlakovým vzduchem vyfoukne do žádaného tvaru.



**F) Vakuové tvarování.**

Tímto způsobem se získávají ploché tenkostěnné výrobky málo složitého tvaru. Na rozdíl od dříve uvedených technologií zde jako surovina neslouží granulát nebo drť polymeru, ale tenká deska nebo folie. Princip vakuového tvarování ukazuje obrázek.



Folie upnutá v rámu se nejprve teplým vzduchem nebo infračerveným zářením zahřeje na teplotu měknutí. Posunem rámu se změklá folie přetáhne přes formu a odsátím vzduchu těsně k formě přilne. Vzhledem k minimálním tlakům lze používat formy ze dřeva, sádry a jiných levných materiálů. Nejznámější výrobky tohoto typu jsou asi tvarované folie v bonbonierách. Použitím složitějšího zařízení lze ovšem získat i poměrně hluboce tvarované výrobky.

**G) Zvlákňování.**

Zvlákňování z taveniny má proti zvlákňování z roztoku mnoho výhod. Odpadají operace z rozpouštědly a lze používat mnohem vyšších odtahových rychlostí. Schema zvlákňovacího zařízení je uvedeno na následujícím obrázku.



Tavenina polymeru je pomocí čerpadla protlačována zvlákňovací tryskou, což je ocelová deska s mnoha malými otvory. Tyto otvory mohou mít různý tvar, který určuje i tvar vláken. Např. otvory tvaru písmene C umožňují získat i dutá vlákna. Vzniklá polymerní vlákna jsou vysokou rychlostí odtahována. Rychlost odtahu sice vede k orientaci polymerních řetězců , ale vlákno ještě nemá vhodné vlastnosti. Proto je po zvlákňování zařazena operace dloužení. Při této operaci se vlákna protahují na několikanásobek délky a tím dochází k vysoké orientaci řetězců a ke zvýšení stupně krystalinity. Vlákna tak získají žádoucí mechanické vlastnosti.

Největší objem ve výrobě vláken představují vlákna textilní, zejména polyesterová a polyamidová. Vyrábí se však i velký sortiment různých technických vláken. Mezi nejznámější patří zřejmě rybářské vlasce.

# Nejvýznamnější technické polymery.

## Polyolefiny

### Vysokotlaký (nízkohustotní) polyethylen (LDPE)



|  |  |
| --- | --- |
| Výroba: | Srážecí radikálová polymerizace ethenu (tlak 100 - 300 MPa) |
|  |  |
| Vlastnosti: | Termoplast.Vlivem mírného rozvětvení řetězců (asi 4 - 6 větví na 100 uhlíků řetězce) je polymer méně krystalický (50 - 70 %), a proto měkčí než nízkotlaký typ. Je hydrofobní a za běžných teplot nerozpustný ve většině rozpouštědel. Odolává alkaliím a neoxidujícím kyselinám. Odolnost proti fotooxidaci je nízká. Při mechanickém namáhání je použitelný max. do 80 oC |
|  |  |
| Užití: | Obalový materiál (folie), trubky a hadice pro rozvod studené vody, láhve, různé drobné (mechanicky málo namáhané) výrobky |
|  |  |
| Obch. názvy: | BRALEN, HOSTALEN, LUPOLEN, SUPRALEN |

### Nízkotlaký (vysokohustotní) polyethylen (HDPE)



|  |  |
| --- | --- |
| Výroba: | Srážecí polymerace na Ziegler - Nattových katalyzátorech |
|  |  |
| Vlastnosti: | Termoplast. Řetězce jsou lineární a polymer je vysoce krystalický (>90 %). Je proto tužší než PE vysokotlaký (folie „šustí“). Jeho tepelná použitelnost je také mírně vyšší. Ostatní vlastnosti jsou obdobné jako u vysokotlakého typu. |
|  |  |
| Užití: | Obalový materiál (folie), trubky pro rozvod vody, různé drobné (mechanicky málo namáhané) výrobky |
|  |  |
| Obch. názvy: | LITEN, MARLEN, VESTALEN A |

### Polypropylen (PP)



|  |  |
| --- | --- |
| Výroba: | Srážecí polymerace propylenu na Ziegler - Nattových katalyzátorech |
|  |  |
| Vlastnosti: | Termoplast. Polymer má velmi pravidelné řetězce (isotaktický PP). jeho vlastnosti jsou velmi podobné nízkotlakému PE. Tepelná použitelnost je ještě o něco vyšší (až 110oC) |
|  |  |
| Užití: | Podobné jako nízkotlaký PE. Slouží také k výrobě desek a podobných konstrukčních prvků pro nádrže, malé čistírny odpadních vod a pod. Vyrábí se z něj i textilní a technická vlákna (pytle, netkané textilie) |
|  |  |
| Obch. názvy: | MOSTEN, TATREN, HOSTALEN |

### Kopolymery ethylen/propylen

|  |  |
| --- | --- |
| Výroba: | Radikálová srážecí kopolymerace |
|  |  |
| Vlastnosti: | Podle zastoupení jednotlivých složek mohou mít vlastnosti podobné polypropylenu se zvýšenou rázovou houževnatostí až kaučuků (asi 40% ethylenu a kopolymerace se provádí s přídavkem malého množství (několik %) dienů (tzv. EPDM kaučuky)). |
|  |  |
| Užití: | Podobné jako polypropylen až kaučuky |
|  |  |
| Obch. názvy: | MOSTEN, VISTALON |

### Polyisobutylen (PIB)



|  |  |
| --- | --- |
| Výroba: | Kationtová polymerace isobutylenu |
|  |  |
| Vlastnosti: | Vlastnosti kaučuku si zachovává i při -50 oC. Je odolnější vůči kyslíku než běžné kaučuky. Čistý polymer nelze vulkanizovat běžnými postupy, a proto se vyrábí i kopolymer s malým (1 - 2 %) obsahem isoprenu (tzv. butylkaučuk) |
|  |  |
| Užití: | hadice, vzdušnice pneumatik |
|  |  |
| Obch. názvy: | OPANOL, VISTANOX, POLYBUTENES |

### Polytetrafluorethylen (PTFE)



|  |  |
| --- | --- |
| Výroba: | Emuzní, suspenzní nebo srážecí radikálová polymerace tetrafluorethylenu |
|  |  |
| Vlastnosti: | Polymer s minořádně vysokou chemickou a tepelnou odolností. K tepelnému rozkladu dochází až nad 350 oC. Má výborné kluzné vlastnosti. K nevýhodám patří náchylnost ke studenému toku a velmi obtížná zpracovatelnost. |
| Užití: | Vzhledem k vysoké ceně se užívá tam, kde se plně uplatní jeho mimořádné vlastnosti (chemické aparatury, těsnění, samomazná ložiska, teflonové nádobí) |
|  |  |
| Obch. názvy: | TEFLON, TEFAL, FLUOROFLEX |

## Dienové polymery.

Tyto typy polymerů se užívají jako kaučuky (elasty).

### Polyisopren, polybutadien



|  |  |
| --- | --- |
| Výroba: | Aniontová nebo koordinační polymerizace dienů. |
|  |  |
| Vlastnosti: | Kaučuky s vlastnostmi odpovídajícími přírodnímu kaučuku. |
|  |  |
| Užití: | Běžné gumárenské výrobky |
|  |  |
| Obch. názvy: | EUROPRENE, DIENE, CARIFLEX, AMERIPOL |

### Polychloropren



|  |  |
| --- | --- |
| Výroba: | Obvykle emulzní polymerací chloroprenu. |
| Vlastnosti: | Kaučuk se sníženou hořlavostí. Je odolný proti rozpouštědlům, řadě chemikálií i fotooxidační degradaci. |
|  |  |
| Užití: | Vzhledem k vysoké ceně zejména pro speciální účely - protichemické oděvy, obleky pro potápěče, vysoce kvalitní pneumatiky. |
|  |  |
| Obch. názvy: | NEOPREN, SVIPREN |

## Vinylové polymery

### Polystyren (PS)



|  |  |
| --- | --- |
| Výroba: | Suspenzní, emulzní a roztoková radikálová polymerizace styrenu |
|  |  |
| Vlastnosti: | Termoplast.Čistý polymer je čirý, poměrně tvrdý, ale dost křehký. Je rozpustný zejména v aromatických, ale i v řadě dalších nepolárních nebo slabě polárních (aceton, chlorované uhlovodíky) rozpouštědlech. Je poměrně málo odolný proti tepelné degradaci a fotooxidaci. Je vysoce hořlavý . |
|  |  |
| Užití: | Vzhledem ke své křehkosti se čistý polymer používá pouze na nenáročné výrobky (čiré kryty krabiček a některé typy pěnového polystyrenu). Pro většinu výrobků se užívají modifikované typy polystyrenu (tzv. houževnatý polystyren). Jsou to kopolymery zejména s butadienem a akrylonitrilem a jejich směsi.  Polystyren se uplatňuje v široké škále spotřebního zboží (pouzdra televizorů, mixerů, plastové poličky, krabičky a pod.). Známé je použití pěnového polystyrenu jako tepelně izolační hmoty např. ve stavebnictví. Zejména v tomto případě musí být snížena jeho hořlavost přídavkam zhášecích látek. |
|  |  |
| Obch. názvy: | KRASTEN, STYRON, VESTYREN |

### Polyvinylchlorid (PVC)



|  |  |
| --- | --- |
| Výroba: | Emulzní a suspenzní a roztoková radikálová polymerizace vinylchloridu |
|  |  |
| Vlastnosti: | Čistý polymer je termoplastická, poměrně tvrdá, ale křehká hmota. Je rozpustný v řadě nepolárních rozpouštědel, zejména halogenovaných. Je poměrně náchylný k degradaci za odštěpování HCl, který působí na rozklad autokatalyticky a je proto nutná stabilizace. Vzhledem k vysokému obsahu chloru je nehořlavý, ale při tepelném rozkladu vznikají vysoce toxické zplodiny.  Vyrábí se ve dvou modifikacích - tvrdý a měkčený. Měkčení se dosahuje přídavkem změkčovadel ( i 40 % hmotnosti materiálu) |
|  |  |
| Užití: | Tvrdý PVC slouží zejména k výrobě trubek, tyčí a desek (odpady).  Měkký PVC se používá na výrobu folií, podlahových krytin nebo tzv. koženky. |
|  |  |
| Obch. názvy: | NERALIT, NOVODUR, VINYDUR, |

### Polymethylmethakrylát (PMMA)



|  |  |
| --- | --- |
| Výroba: | Suspenzní nebo bloková radikálová polymerizace methylmetakrylátu. |
|  |  |
| Vlastnosti: | Vysoce čirý materiál s vysokou propustností i pro UV záření (99% propustnost). Rozpustný v málo polárních rozpoštědlech (aceton, halogenované uhlovodíky). Dosti odolný proti fotooxidaci. |
|  |  |
| Použití: | Používá se především pro výrobu transparentních desek (plexisklo) a drobnějších čirých výrobků. V menší míře se používá i k odlévání např. v zubním lékařství nebo zalévání drobných předmětů. |
|  |  |
| Obch. názvy: | PLEXIGLAS, UMAPLEX, DENTAKRYL |

### Polyakrylonitril (PAN)



|  |  |
| --- | --- |
| Výroba: | Srážecí radikálová polymerizace akrylonitrilu |
|  |  |
| Vlastnosti: | Čistý polymer se vlivem vysoké interakce mezi nitrilovými skupinami nedá tepelně zpracovávat. Vlivem interakcí vytváří velmi pevná vlákna. Je poměrně hydrofilní. |
|  |  |
| Užití: | Čistý PAN slouží prakticky výhradně k výrobě textilních vláken. Zvlákňování se provádí na mokré cestě. |
|  |  |
| Obch. názvy: | KRYLAN, ORLON, AKRYLAN |

### Polyvinylacetát (PVAC)



|  |  |
| --- | --- |
| Výroba: | Suspenzní nebo emulzní polymerizace vinylacetátu. |
|  |  |
| Vlastnosti: | Amorfní, termoplastický polymer. Odolává benzinům, olejům i povětrnostním vlivům. Snadno vytváří filmy s vysokou přilnavostí k podkladu. |
|  |  |
| Užití: | Zejména pro výrobu nátěrových hmot (Latex), jako pojiva a lepidla v papírenském a textilním průmyslu. Slouží jako surovina pro výrobu polyvinylalkoholu a polyvinylacetalů. |
|  |  |
| Obch. názvy: | SLOVILAX, DUVILAX |

### Polyvinylethery



|  |  |
| --- | --- |
| Výroba: | Kationtová polymerace vinyletherů |
|  |  |
| Vlastnosti: | Podle povahy druhého alkylu viskozní kapaliny (methyl, ethyl) až kaučuky (isobutyl). Dosti odolné proti zásadám a kyselinám. Methylderivát je rozpustný i ve vodě, ostatní i v řadě organických rozpouštědel. |
|  |  |
| Užití: | Zvláčňovadla a lepidla až speciální kaučuky. |
|  |  |
| Obch. názvy: | LUTANOL, DENSORINE, OPANOL C |

## Polyamidy



|  |  |
| --- | --- |
| Výroba: | Polykondenzace diaminů s dikarboxylovými kyselinami (většinou alifatické monomery, aromatické jen omezeně) nebo aniontovou polymerizací laktamů. |
|  |  |
| Vlastnosti: | Vyznačují se vysokou mechanickou pevností a houževnatostí, značnou tepelnou stabilitou (až 150 oC), mají výborné kluzné vlastnosti a dobře odolávají olejům. Nejsou odolné vůči kyselinám a mají nižší odolnost proti stárnutí. Délka alifatického řetězce monomerů ovlivňuje jejich hydrofilnost ( např. PA 4 se z tohoto hlediska blíží bavlně). Polyamidy s delšími alifatickými řetězci mají poněkud menší pevnost. ale lépe se zpracovávají. Aromatické polyamidy mají vynikající mechanické vlastnosti (pevnost v tahu vztažená na hmotnost je vyšší než např. u oceli) a tepelnou odolnost až 500 oC. |
|  |  |
| Užití: | Textilní a technická vlákna, rybářské vlasce, technické součásti, samomazná ložiska. Aromatické polyamidy slouží zejména jako výztužní vlákna v plněných plastech a pro výrobu vysoce pevných tkanin a lan. |
|  |  |
| Obch. názvy: | NYLON (6, 66, 610), KAPRON, SILON, RILSAN (11, 12), KEVLAR (aromatický) |

## Polyestery

### Polyethylentereftalát (PETP)



|  |  |
| --- | --- |
| Výroba: | Polykondenzace diolů s dikarboxylovými kyselinami. |
|  |  |
| Vlastnosti: | Termoplastický polymer s poměrně dobrou odolností proti tepelné a světelné degradaci. Kyseliny, zásady a za vyšší teploty i voda působí jeho hydrolýzu. Má velmi dobré mechanické vlastnosti, zejména pevnost v tahu. |
|  |  |
| Užití: | Textilní a technická vlákna, folie pro magnetofonové pásky, lahve. |
|  |  |
| Obch. názvy: | TESIL, TERYLEN, DACRON, DIOLEN |

## Polykarbonáty (PC)



|  |  |
| --- | --- |
| Výroba: | Polyadiční reakce fosgenu a difenolu (bisfenol A) |
|  |  |
| Vlastnosti: | Čirý polymer s výbornými mechanickými vlastnostmi. Má nízkou hořlavost a je chemicky odolný s vyjímkou silných zásad. Rozpouští se zejména v některých aromatických a halogenovaných uhlovodících. Výborně odolává povětrnosti. Tepelně je použitelný až asi do 140 oC. |
|  |  |
| Použití: | Nádoby na horké kapaliny, strojní součásti, namáhané folie (filmy, nosiče magnetických záznamových medií). |
|  |  |
| Obch. názvy: | LEXAN, MACROLON |

## Polyethery

### Polyoxymethylen (POM)



|  |  |
| --- | --- |
| Výroba: | Aniontová polymerizace formaldehydu. |
|  |  |
| Vlastnosti: | Houževnatý termoplast s vysokou odolností proti rozpouštědlům. V širokém teplotním rozmezí (120 oC) dochází jen k nepatrným změnám mechanických a fyzikálních vlastností. Při teplotách nad 220oC dochází k rychlé degradaci. |
|  |  |
| Užití: | Zejména pro strojírenské součástky. |
|  |  |
| Obch. názvy: | DELRIN, NORYL |

### Polyfenylenoxid (PPO)



|  |  |
| --- | --- |
| Výroba: | Oxidačně dehydrogenační polykondenzací 1,6 -dimethylfenolu |
|  |  |
| Vlastnosti: | Velmi houževnatý a tepelně odolný termoplast. Vzhledem k vysokým zpracovatelským teplotám (300 - 350oC) se většinou používá ve směsi s polystyrenem. |
|  |  |
| Užití: | Tvarově stálé a tepelně namáhané výrobky |
|  |  |
| Obch. názvy: | NERAFEN, NORYL |

## Polyurethany (PU)



|  |  |
| --- | --- |
| Výroba: | Polyadiční reakcí alifatických nebo aromatických diisokyanátů s dioly (i polymerními dioly) |
|  |  |
| Vlastnosti: | Podle použitých složek lze dosáhnout širokého spektra vlastností od plastů po kaučuky. Lineární polyurethany se vlastnostmi blíží polyamidům, mají poněkud horší tepelnou stabilitu, ale lépe odolávají povětrnostním vlivům. |
| Užití: | Výroba vláken, folií, lepidel, nátěrových hmot, těsnění, hadic. Nejznámější je asi pěnový polyurethan, používaný jako tepelná izolace (chladničky apod.). |
|  |  |
| Obch. názvy: | PERLON U, MOLITAN, MOLTOPREN, DESMODUR, VULCOLLAN |

## Epoxidy



|  |  |
| --- | --- |
| Výroba: | Postupná reakce Bisfenolu A s epichlorhydrinem (pryskyřice) a následné síťování (alifatické diaminy) |
|  |  |
| Vlastnosti: | Konečný výrobek je vždy zesíťovaný a proto nerozpustný a netavitelný. Polymer se vyznačuje vysokou adhezí k řadě materiálů, má dobré mechanické vlastnosti a odolnost proti degradaci. Teploty nad 100 oC jeho vlastnosti již zhoršují. |
|  |  |
| Užití: | Zejména jako lepidla a pojiva v laminátech |
|  |  |
| Obch. názvy: | ARALDIT, EPOXI CHS, EPROSIN |

## Fenoplasty



|  |  |
| --- | --- |
| Výroba: | Polykondenzace fenolu s formaldehydem. Podle podmínek reakce se získávají tzv. novolaky nebo resoly (nesíťovaná pryskyřice). |
|  |  |
| Vlastnosti: | Konečný výrobek je vždy zesíťovaný a proto nerozpustný a netavitelný. Polymer je vždy tmavě zbarvený. Teplotní odolnost u novolaků je asi do 100 oC, pak se vlastnosti zhoršují. Resitové výrobky (síťované) vžky obsahují značný podíl plniv a jsou poměrně křehké. Jejich tepelná odolnost je dost vysoká (300 oC). Odolnost proti chemickým činidlům a povětrnosti je závislá především na druhu plniva. |
|  |  |
| Užití: | Novolaky se používají jako laky a lepidla. Resoly slouží v podstatě jako pojiva různých materiálů (dřevěné piliny, třísky, brusný materiál). |
|  |  |
| Obch. názvy: | BAKELIT, RESINOL, OSTRAVIT, RESINOX, SUPRAPLAST |

## Aminoplasty



|  |  |
| --- | --- |
| Výroba: | Polykondenzace formaldehydu s močovinou nebo melaminem |
|  |  |
| Vlastnosti: | Čiré, v konečném výrobku zesíťované, polymery. Zejména melaminové aminoplasty mají výborné adhezní vlastnosti a vysokou stálost proti povětrnostním vlivům. |
|  |  |
| Užití: | Vzhledem k možnosti barvení do pastelových odstínů a stálosti na světle se používají jako pojivo ve svrchních vrstvách nábytkářských materiálů (umakart), jako vypalovací laky i např. v elektrotechnice. |
|  |  |
| Obch. názvy: | MELACOL, MELAPAS, PLASKON |

## Silikony



|  |  |
| --- | --- |
| Výroba: | Polykondenzací dichlordimethylsilanu (oleje), trichlormethylsilanu (laky), cyklických methylsilanů (kaučuky) |
|  |  |
| Vlastnosti: | Výborná chemická a tepelná odolnost. Kaučuky jsou použitelné v širokém teplotním rozmezí (-50 až 250 oC) |
|  |  |
| Užití: | Oleje se používají jako mazací kapaliny, k vytváření hydrofobních povlaků i jako tzv. silikonová vazelina. Síťované laky mají tepelnou odolnost až 500 oC. Kaučuky se požívají prakticky výhradně plněné (SiO2). Vzhledem k ceně slouží především tam, kde se uplatní jejich chemická a tepelná odolnost. |
|  |  |
| Obch. názvy: | SILIKON, |

1. Kromě uvedených tří hlavních typů se ještě uvádějí vzácné žebříčkové řetězce

   a prozatím pouze teoretické tzv. řetězce katenanové [↑](#footnote-ref-1)
2. Podle počtu monomerů, které se účastní polymerizační reakce se pro kopolymery užívá termínů bipolymer, terpolymer a pod. [↑](#footnote-ref-2)
3. 

   [↑](#footnote-ref-3)
4. Toto dělění polyreakcí nelze označit za nejvhodnější. K jeho použití zde vedla skutečnost, že se stále vyskyje v řadě učebnic. [↑](#footnote-ref-4)
5. Kyslík však nemusí působit vždy jako inhibitor. Při výrobě tzv. vysokotlakého polyethylenu působí malé množství kyslíku jako iniciátor. [↑](#footnote-ref-5)
6. Zajímavá je možnost přípravy roubovaných kopolymerů rozpouštěním polymeru v jiném monomeru (např. polystyrenu v monomerním methylmethakrylátu). Následnou polymerizací by vznikly polystyrenové řetězce rozvětvené řetězci polymethylmethakrylátu. Pro malý výtěžek se tento způsob pro přípravu roubovaných kopolymerů v praxi neužívá. [↑](#footnote-ref-6)
7. Jiným typem katalyzátorů jsou tzv metathesní katalyzátory (komplexy W, Mo a pod.) a pro polymerizaci na těchto katalyzátorech se používá termín metathesní polymerizace. Mechanismus metathese je dosti specifický a nebude v tomto textu probírán. [↑](#footnote-ref-7)
8. Původní Ziegler-Nattův katalyzátor je tvořen chloridem titanitým a triethylaluminiem. [↑](#footnote-ref-8)
9. Zkratka PET se u nás často používá, správnější je však mezinárodní zkratka PETP. [↑](#footnote-ref-9)
10. Pro označování jednotlivých polyamidů se často používá zkratek. Např. PA 6.6, PA 6, PA 6.10 a pod. Čísla značí počet uhlíků v monomerech.

    PA 6

    PA 6.6

    Čteme je tedy např. "polyamid šest šest", nikoli "šedesátšest". Struktura PA 6 je od struktury PA 6.6 odlišná. [↑](#footnote-ref-10)
11. Polymerizace cyklických siloxanů probíhá mechanismem aniontové polymerizace, ne polykondenzace. [↑](#footnote-ref-11)
12. Izokyanátová skupina může, kromě hydroxylové skupiny, reagovat i se skupinami aminovými nebo karboxylovými. V prvém případě vznikají sloučeniny typu polymočoviny (I) ve druhém případě polyamidy (II).

    I.

    II.

    Obě reakce nemají pro výrobu polymerů zásadní význam. [↑](#footnote-ref-12)
13. BTTD = 7,8-bis(trifluormethyl)tricyklo[4,2,2,02,5]deka-3,7,9-trien [↑](#footnote-ref-13)
14. Vysokoenergetické záření vyvolává u řady polymerů degradaci řetězců a tato metoda se proto dá využít jen tam, kde převažují reakce síťování. [↑](#footnote-ref-14)
15. K uvedenému účelu se používá i opačný postup, kdy ozářený polymer degraduje a vzniklé nízkomolekulární podíly se odstraní. V tomto případě však nejde o síťování. [↑](#footnote-ref-15)
16. Jde o jeden z projevů tzv. koroze za napětí. Odolnost materiálů proti vlivu prostředí je menší při současném mechanickém namáhání. Deformace valenčních úhlů totiž snižuje aktivační energii chemických reakcí. [↑](#footnote-ref-16)
17. Potřebné množství mechanické energie pro štěpení polymerní molekuly je někdy až překvapivě malé. Např. ke štěpení polymerní DNA dochází už při pipetování. [↑](#footnote-ref-17)
18. Např. polytetrafluorethylen má výborné kluzné vlastnosti a používá se proto v samomazných ložiskách. Má však velký sklon ke studenému toku. Proto musí být pouzdro ložiska speciálně upraveno, jinak by z něj polymer působením tlaku postupně vytekl [↑](#footnote-ref-18)
19. Proces rozpouštění je termodynamicky určen vztahem dG=dH-TdS pro systém polymer - rozpouštědlo. Probíhá jen tehdy, je-li dG záporné. Při rozpouštění se obecně snižuje uspořádanost systému a tedy dS je vždy kladné. Je -li dH záporné, bude při rozpouštění dG vždy záporné a dojde k úplnému rozpuštění. Takové rozpouštědlo označujeme za termodynamicky dobré. Pokud je dH kladné může dojít k situaci, kdy se vyrovnají členy dH a TdS. V takovém okamžiku se rozpouštění zastaví (dosáhné se rovnovážného stavu). Taková rozpouštědla označujeme za termodynamicky špatná. [↑](#footnote-ref-19)
20. Kapaliny, které vykazují takovéto vlastnosti, se označují jako nenewtonské [↑](#footnote-ref-20)
21. Nenewtonské kapaliny vykazují závislost viskozity

    na rychlosti defornace - kapaliny pseudoplastické (viskozita klesá)

    - kapaliny dilatantní (viskozita roste)

    na čase - kapaliny tixotropní (po ukončení smykového namáhání viskozita roste)

    - kapaliny reopexní (po ukončení smykového namáhání viskozita klesá) [↑](#footnote-ref-21)
22. Polymery, jejichž vlastnosti byly modifikovány pomocí polymeranalogických reakcí (např. chlorovaný polyethylen), budeme z tohoto hlediska, považovat za samostatný druh polymeru. [↑](#footnote-ref-22)