

# Makromolekulární chemie

věda o přípravě, struktuře a vlastnostech makromolekulárních látek a soustav,  
v nichž jsou tyto látky hlavní složkou

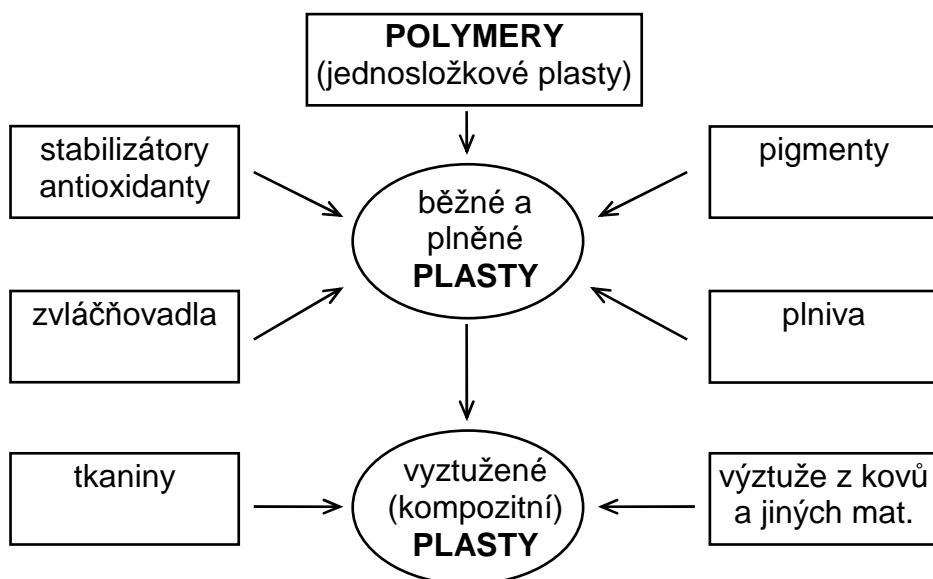
## makromolekulární látky = polymery

látky, jejichž molekuly se skládají z velkého počtu převážně dvojjazných stavebních  
jednotek propojených kovalentními chemickými vazbami v ohebné řetězce

## Historie výzkumu a využití polymerů

poč. 19. století	- získávání a zpracování běžně dostupných přírodních polymerů (polysacharidy, kaučuk, bílkoviny)
1. pol. 19. stol.	- první pokusy o vědecký výzkum struktury polymerů s částečnými úspěchy při objasnění struktury polysacharidů
1811	- první továrna na zpracování přírodního kaučuku ve Vídni.
1839	- Goodyear - objev vulkanizace kaučuku
1852	- Frankland - koncepce chemické vazby
1857	- Kékule a Kolbe - čtyřvaznost uhlíku - teorie chemické struktury
1862	- celuloid
1865	- umělé hedvábí
1872	- syntéza fenolformaldehydových pryskyřic
1896	- umělá rohovina
2. pol. 19. stol.	- koloidní teorie, stagnace výzkumu struktury
poč. 20. století	- řetězová teorie
1907	- průmyslová výroba Bakelitu
1909	- syntetický kaučuk
1920-1930	- PVA, PVC, PS, kaučuky
1928	- rozuzlení struktury bílkovin na základě řetězové teorie
30. léta	- definitivní vítězství řetězové teorie, počátky makromol. chemie
1930-1940	- polyestery, PA, polyethylen, chlorpren, ...
1940-1950	- prudký rozvoj výzkumu polymerů
dosud	- stále nové technologie, objevy, možnosti a také problémy

## Základní pojmy

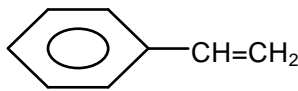
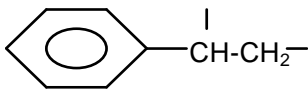
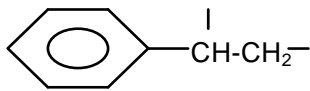


**Monomer** - nízkomolekulární látka, z níž lze vhodnými chemickými reakcemi připravit polymer.

**Polymerace** - reakce, při níž se molekuly monomerů chemicky mění na stavební jednotky zabudované do řetězce polymeru. Opakem polymerace je degradace. Depolymerace je degradace až na monomery.

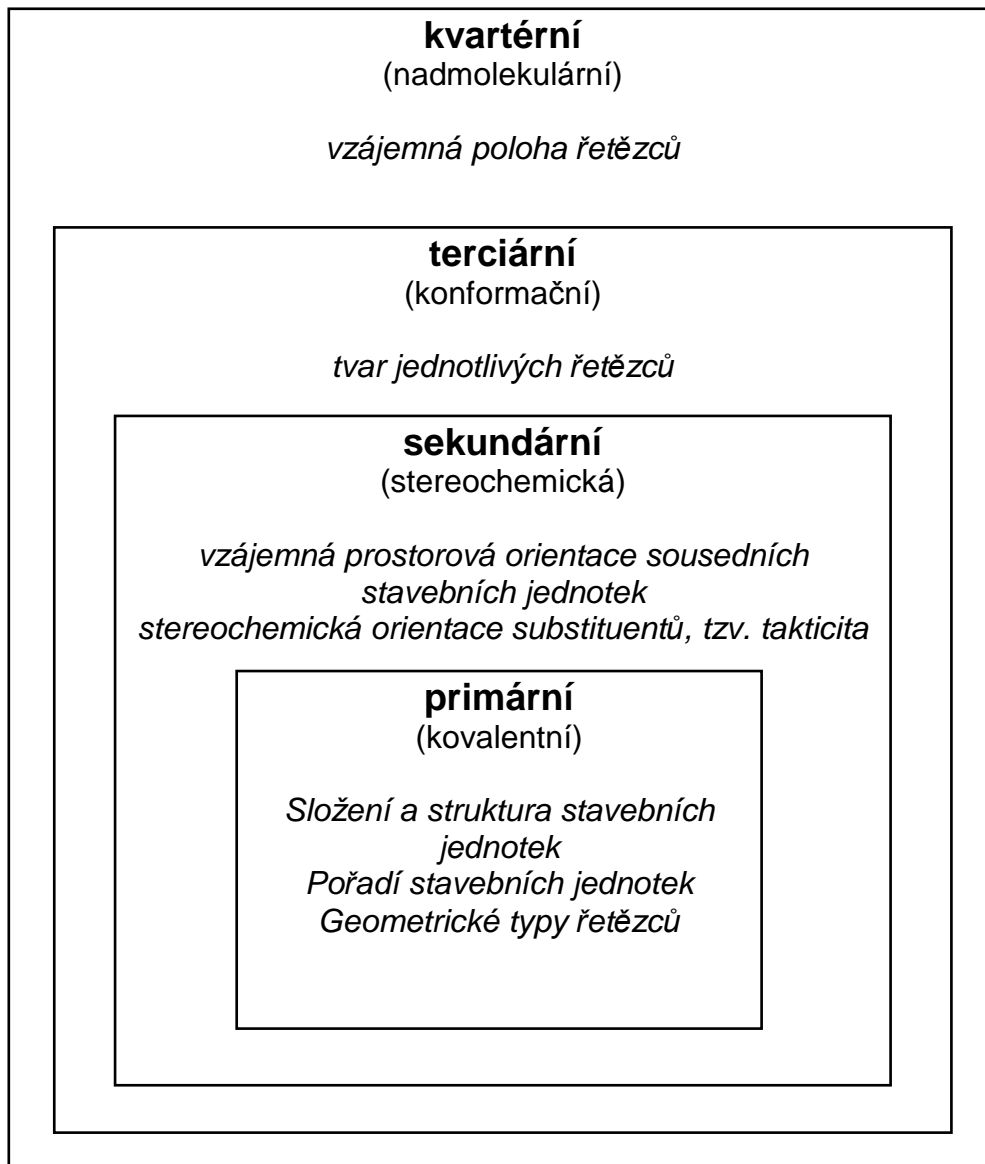
**Stavební jednotka polymeru** - úsek makromolekulárního řetězce polymeru vzniklý zabudováním jediné molekuly monomeru do řetězce.

**Základní strukturní jednotka** - nejmenší seskupení atomů, které se v řetězcích periodicky opakuje.

Monomer	Stavební jednotka	Strukturní jednotka
$\text{CH}_2\text{N}_2$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$
		
$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CN} \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CN} \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CN} \end{array}$



# Struktura polymerů



# Primární struktura polymerů

## A) Složení a struktura stavebních jednotek

- určují chemický typ polymeru.

### 1. Polymery s uhlíkatými řetězci

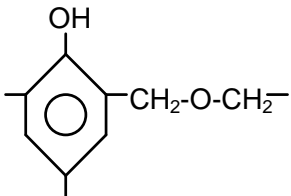
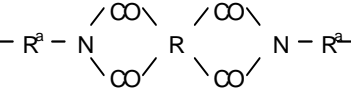
a) s jednoduchými vazbami v řetězci

polyakryláty	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOR})-$	R : alkyl, aryl
polyalkeny	$-\text{CR}^a\text{R}^b-\text{CR}^c\text{R}^d-$	$\text{R}^i$ : H nebo alkyl
polyhalogenalkeny	$-\text{CX}^a\text{X}^b-\text{CX}^c\text{X}^d-$	$\text{X}^i$ : H, halogen, alkyl, ...
polymethakryláty	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{COOR})(\text{CH}_3)-$	R : alkyl, aryl
vinylické polymery	$-\text{CHR}-\text{CH}_2-$	R : cokoliv

b) s násobnými vazbami v řetězci

polyalkiny	$-\text{CR}^a=\text{CR}^b-$	$\text{R}^i$ : H, alkyl, aryl
polyaryleny	$-\text{Ar}-$	Ar : arylen
polyeny	$-\text{R}^a-\text{CR}^b=\text{CR}^c-$	$\text{R}^a$ : alkylen $\text{R}^{b,c}$ : H, alkyl, aryl, hal

### 2. Polymery s heteroatomy v řetězcích

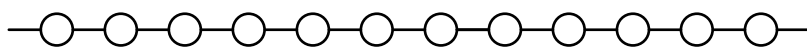
aminoplasty	$\text{>N}-\text{CH}_2-\text{N}<$	
	$\text{>N}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{N}<$	
fenoplasty		
polyamidy	$-\text{R}^a-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}^b-$	$\text{R}^i$ : alkylen, arylen
polyestery	$-\text{R}^a-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^b-$	$\text{R}^i$ : alkylen, arylen
polyethery	$-\text{R}^a-\text{O}-\text{R}^b-$	$\text{R}^i$ : alkylen, arylen
polyimidy		R : bis(alkylen, arylen) $\text{R}^a$ : alkylen, arylen
polykarbonáty	$-\text{R}-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$	R : alkylen, arylen
polysiloxany	$-\text{O}-\text{SiR}^a\text{R}^b-$	$\text{R}^i$ : alkyl, aryl
polyuretany (polykarbamáty)	$-\text{R}^a-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^b-$	$\text{R}^i$ : alkylen, arylen

## B) Pořadí stavebních jednotek

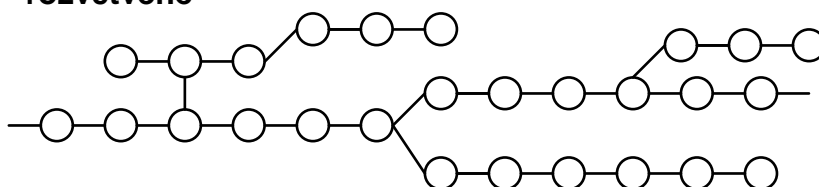
- má smysl pouze u kopolymerů.

## C) Geometrické typy řetězců

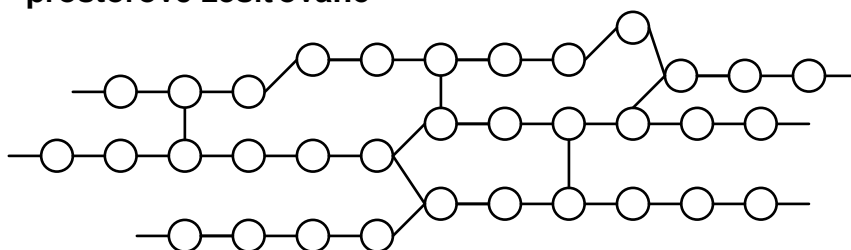
- lineární



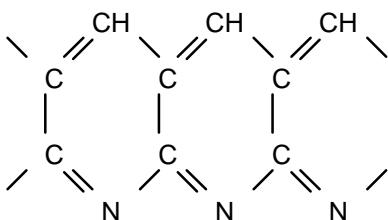
- rozvětvené



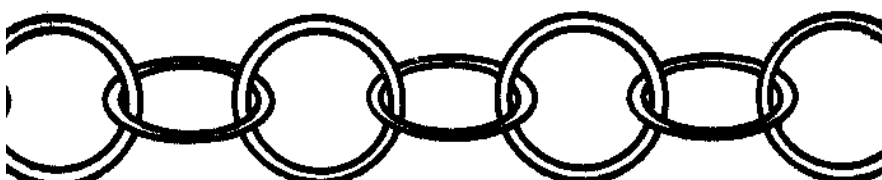
- prostorově zesíťované



- (žebříčkovité)



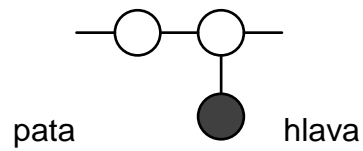
- (katenanové)



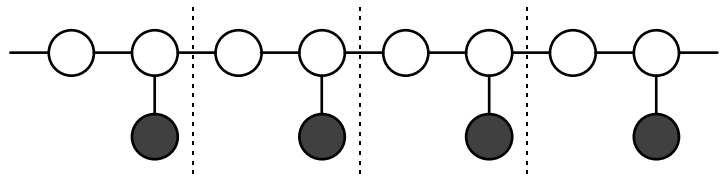
# Sekundární struktura polymerů

## A) Vzájemná prostorová orientace sousedních stav. jednotek

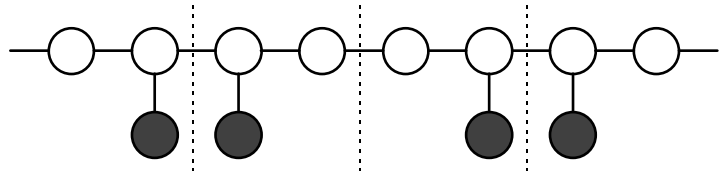
má význam pouze u nesym. monomerů, které mají "hlavu" a "patu"



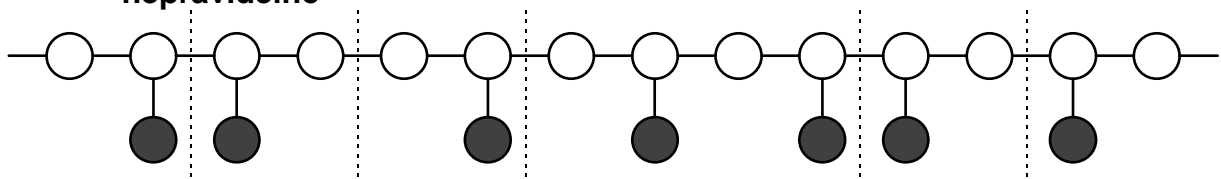
- hlava-pata



- hlava-hlava, pata-pata



- nepravidelné



## B) Stereochemická orientace substituentů, tzv. takticita

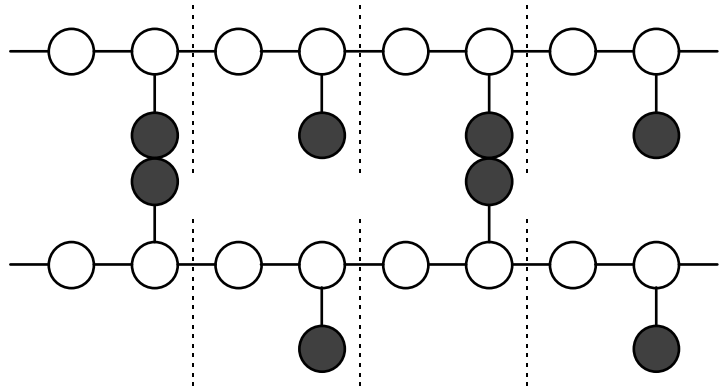
má význam pro polymery propojené způsobem hlava-pata a obsahující asymetrické uhlíky

pro  $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$

- izotaktické

- syndiotaktické

- ataktické



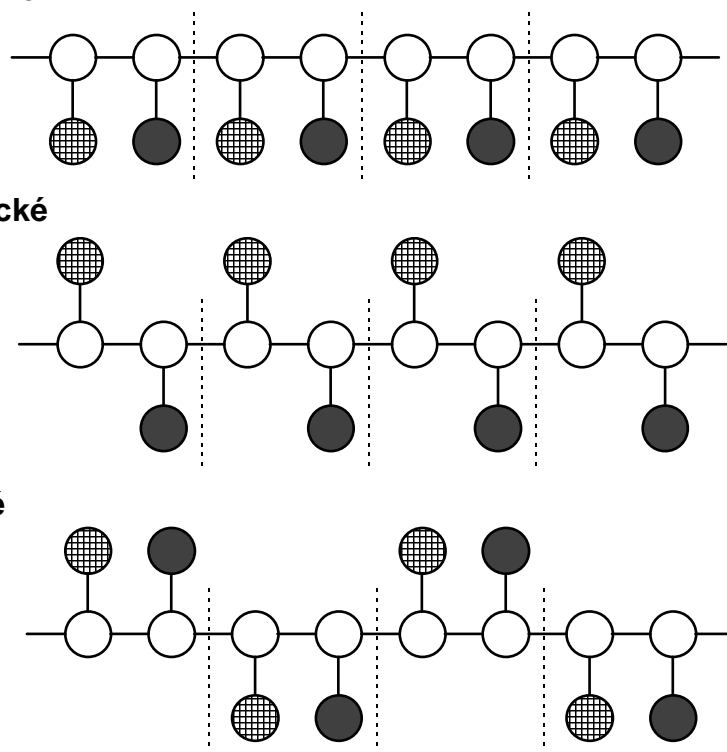
pro  $-\text{CHX}-\text{CHR}-$

- threo-diizotaktické

- erythro-diizotaktické

- disyndiotaktické

- ataktické



<b>polymery</b>	- stereoregulární (pravidelné stereochemické uspořádání)
	- nestereoregulární (nějak porušená pravidelná stereochemie)

# Terciární struktura polymerů

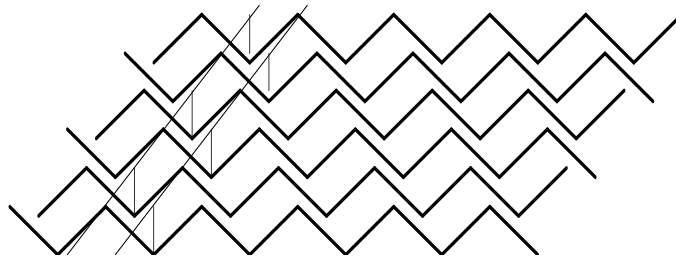
## - konformace statistického klubka

- zcela nahodilé zmuchlání řetězce
- typické pro nestereoregulární polymery



## - maximálně natažený řetězec (cik-cak konformace)

- v krystalických polymerech
- řetězce pravidelně nataženy vedle sebe
- struktura stabilizována interakcemi mezi řetězci



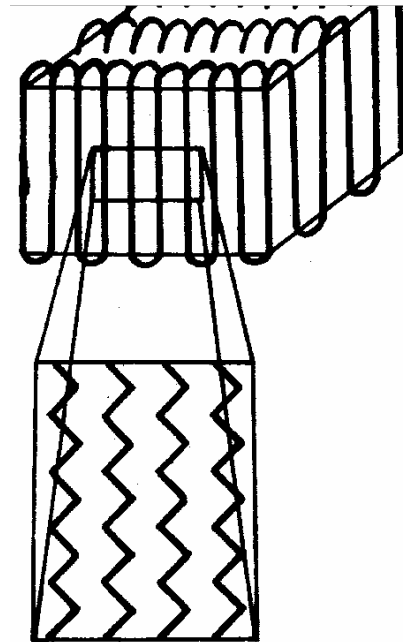
## - spirálové konformace

- řetězec stočen do spirály
- typické pro stereoregulární polymery
- struktura stabilizována interakcemi v rámci jednoho řetězce
- celá spirála může být rovná (tyčinka), nebo zmuchlaná do statistického klubka vyššího řádu

# Kvartérní struktura polymerů

## - krystalické polymery

- řetězce s pravidelnými konformacemi (spirála nebo cik-cak) pravidelně uspořádány v krystalech polymeru



## - amorfní polymery

- řetězce (obvykle stat. klubka) nahodile uspořádány do nepravidelné nadmolekulární struktury, a to buď stálé (tuhé amorfní polymery) nebo neustále se měnící (viskózní polymery)

## - částečně krystalické polymery

- řetězce (větš. s pravidelnou konformací) jsou v určitých oblastech uspořádány do pravidelné nadmolekulární struktury (krystalické domény) a v jiných oblastech je jejich uspořádání nepravidelné (amorfni domény)

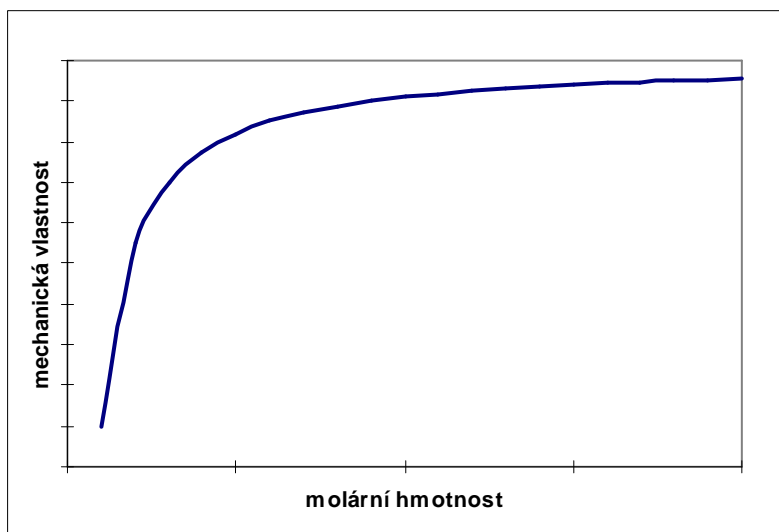
## - roztoky polymerů

- agregáty makromolekul - nahodilý počet agregovaných molekul  
- asociáty molekul - definované počty makromolekul (bílkoviny)

**Typ kvartérní struktury je ovlivněn všemi nižšími stupni struktur a také teplotou a tepelnou historií vzniku polymeru.**

**Kvartérní struktura nejvíce ovlivňuje fyzikální vlastnosti polymeru.**

## Molární hmotnost polymerů



- běžné polymery **nejsou** chemická individua
- jednotlivé molekuly se liší ve své délce, a tedy i hmotnosti
- **polydisperzita**

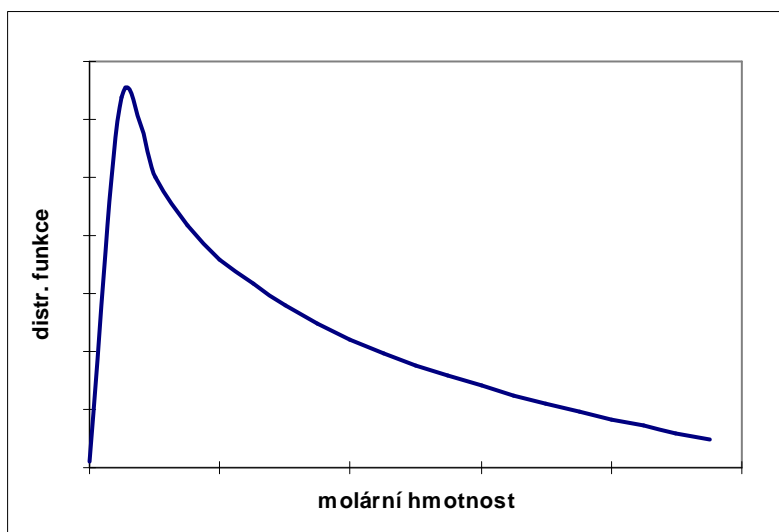
## Distribuční funkce molárních hmotností

molární

$$f_n = \frac{n(M)}{n_{\text{celk}}}$$

hmotnostní

$$f_w = \frac{m(M)}{m_{\text{celk}}}$$



## Průměrné molární hmotnosti

číselná

hmotnostní

$$\bar{M}_n = \frac{\sum M_y n_y}{n_c}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum M_y^2 n_y}{\sum M_y n_y}$$

$M_y$  - molární hmotnost jednotlivých řetězců

$n_y$  - počet řetězců s molární hmotností  $M_y$

$n_c$  - celkový počet řetězců

Obecně platí

$$\bar{M}_n \leq \bar{M}_w$$

Koeficient polydisperzity

$$K = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

**Příklad:**

Váha kuličky (g)	Počet kuliček
1	10
3	30
10	5

$$\bar{M}_n = \frac{1 \cdot 10 + 3 \cdot 30 + 10 \cdot 5}{10 + 30 + 5} = 3,3$$

$$\bar{M}_w = \frac{1^2 \cdot 10 + 3^2 \cdot 30 + 10^2 \cdot 5}{1 \cdot 10 + 3 \cdot 30 + 10 \cdot 5} = 5,2$$

$$K = \frac{5,2}{3,3} = 1,58$$

## Měření molárních hmotností polymerů

- všechny metody experimentálního určování mol. hmotnosti pracují s **roztoky** měřených látek
- polymery je nutno rozpustit - **problém**

### Rozpustnost některých polymerů

	Ac	EtOH	DMF	CHCl <sub>3</sub>	Rozp.
FF prysk.	+	+	+	-	
MF prysk.	-	-	bobtná	-	
PE, PP	-	-	-	-	
PVC	-	-	+	bobtná	
PS	bobtná	-	+	+	
PMMA	-	-	-	+	kys. oct.
PTFE	-	-	-	-	

## Absolutní metody

### Membránová osmometrie

- měří  $M_n$
- závislost osmotického tlaku na molární hmotnosti
- nevhodná pro polymery s velmi malou nebo naopak velmi velkou  $M$

### Parní osmometrie

- měří  $M_n$
- snížení tenze par nad roztokem vzhledem k čistému rozpouštědлу
- hodí se pro nízkomolekulární polymery

### Rozptyl světla

- měří  $M_w$
- závislost intenzity rozptýleného světla na velikosti částic
- bez omezení

## Relativní metody

- nutná kalibrace pomocí některé absolutní metody

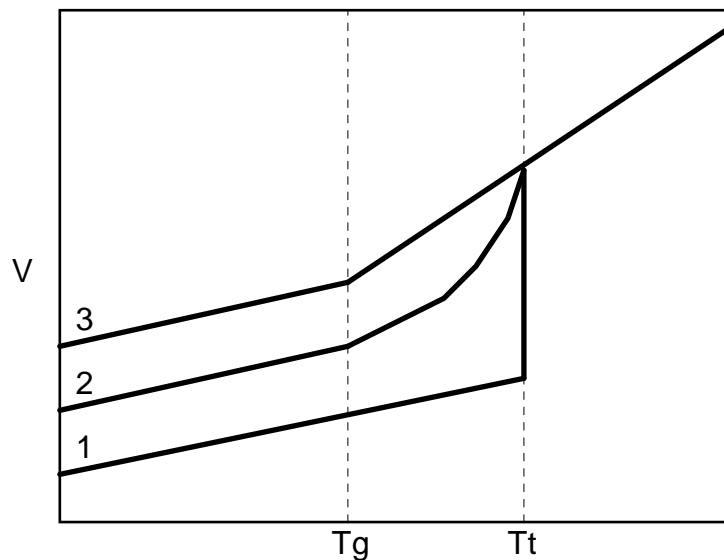
### Viskozimetrie

- závislost viskozity roztoku na  $M$  rozp. látky
- jednoduché, často používané

### Gelová permeační chromatografie

# Fázové přechody polymerů

## Základní fázové přeměny polymerů



- 1 ... krystalický polymer
- 2 ... částečně krystalický polymer
- 3 ... amorfní polymer

$T_t$  - teplota tání

$T_g$  - teplota skelného přechodu

## Ochlazování "roztaveného" polymeru

- pomalé ochlazování  
chování podobné běžným krystalickým látkám, při teplotě tání se skokem mění měrný objem
- rychlé ochlazování  
řetězce se nestačí uskládat do krystalické struktury, vzniká amorfní směs agregátů molekul a "prázdných" míst (vakancí) - podchlazená kapalina, polymer lze v tomto stavu tvářet i hluboko pod teplotou tání. K zamrznutí dojde až při teplotě skelného přechodu, při které vzniká polymer ve skelném (amorfním) stavu.
- střední ochlazování  
vznikají částečně krystalické polymery obsahující oblasti krystalické i amorfni.

# Mechanické deformace polymerů

## Teorie elasticity pevných látek

*Hookův zákon*

$$\varepsilon = \frac{1}{E} \cdot \sigma$$

Okamžitá deformace  $\varepsilon$  je nezávislá na době působení deformačního napětí  $\sigma$ . Ideální elastická deformace je dokonale vratná. Po ukončení působení deformačního napětí se látka vrací do původního stavu.

## Hydrodynamická teorie viskózních kapalin

*Newtonův zákon*

$$\Delta\varepsilon / \Delta t = \frac{1}{\eta} \cdot \sigma$$

Viskózní tok je nevratná deformace, jejíž velikost narůstá s dobou působení deformačního napětí.

Polymery při teplotách blízko  $T_g$  (běžné podmínky) vykazují většinou jak vlastnosti tuhých elastických těles, tak i vlastnosti viskózních kapalin - **viskoelastické chování**.

$$\varepsilon(t) = \frac{1}{E(t)} \cdot \sigma$$

Viskoelastická deformace je časově závislá, ale vratná deformace.

- v okolí  $T_g$  jsou již možné konformační změny makromolekul
- makromolekuly jsou ukotveny v místě "zapletení"
- při deformaci se od sebe příliš nevzdalují, pouze mění své konformace v rozmezí daném body jejich zapletení
- zesíťované polymery jsou zakotveny ještě pevněji

"Tvarová paměť" polymerů.

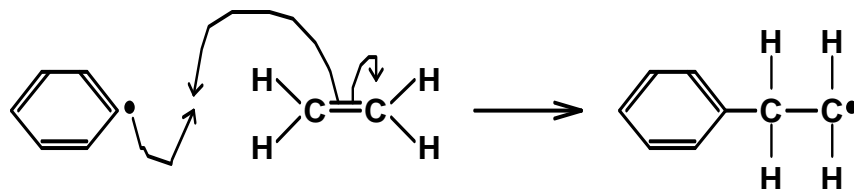
*Plastická deformace* - překročí-li deformační napětí tzv. mez kluzu, je nevratná a nežádoucí. Proti ní se polymery stabilizují chemickým zesíťováním makromolekul (elastomery).

Mez kluzu klesá s rostoucí teplotou až k nule. Pak přechází plastická deformace ve viskózní tok.



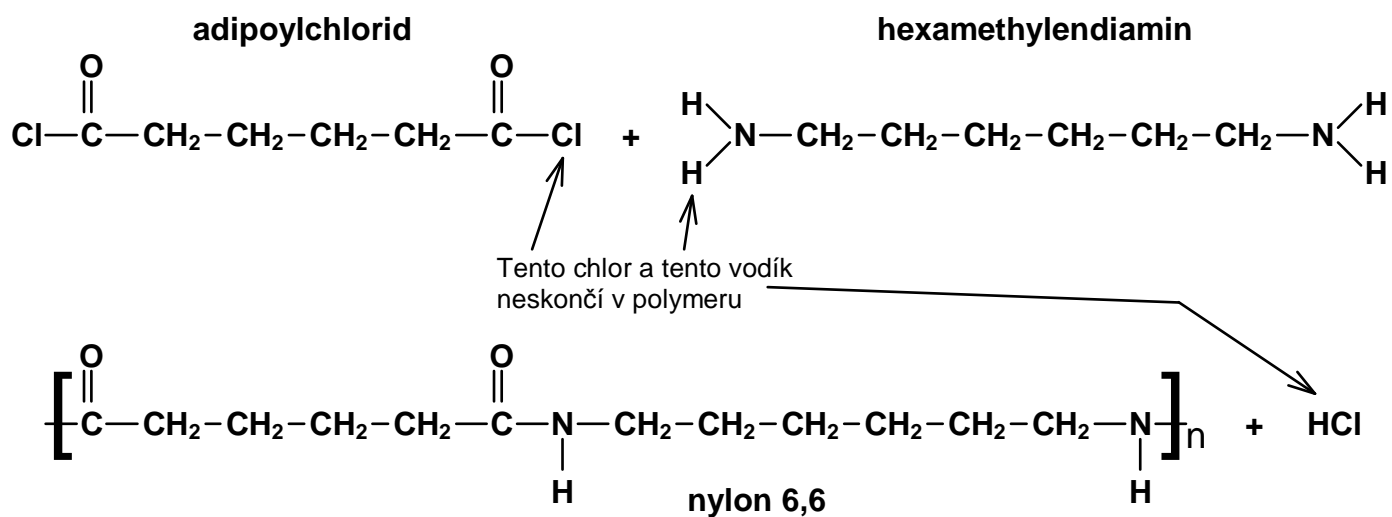
## Adiční polymerace (dobrý přítel)

- celá molekula monomeru, všechny její atomy, přejdou do polymeru
- nic se neztratí, nic se nepřidá



## Kondenzační polymerace (anglický klub)

- některé atomy monomeru neskončí v polymeru
- vzniklý polymer je vzhledem k monomeru **kondenzován**
- atomy, které neskončí v polymeru, odcházejí jako vedlejší nízkomolekulární produkt
- **kondenzát**

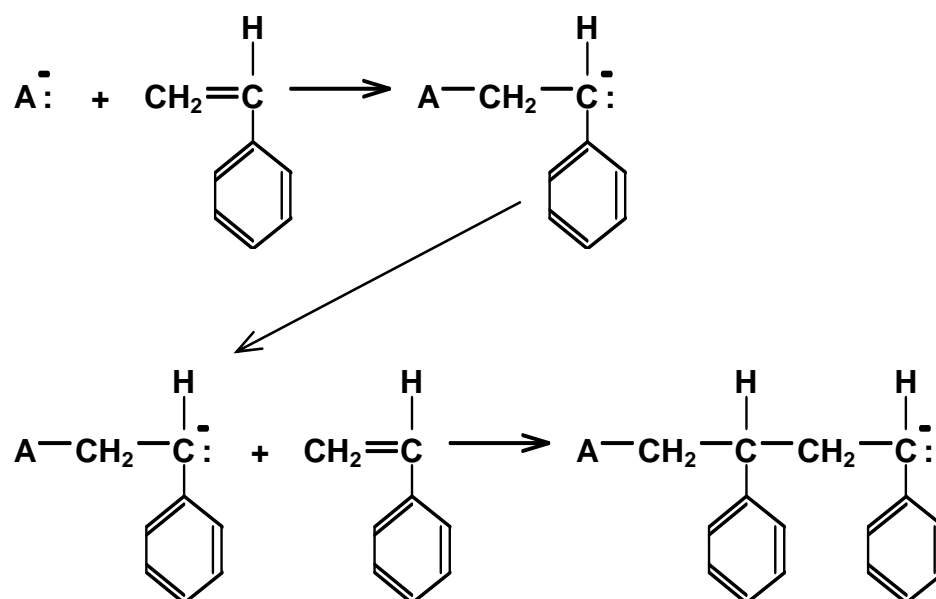


## 2. řetězová x postupná polymerace

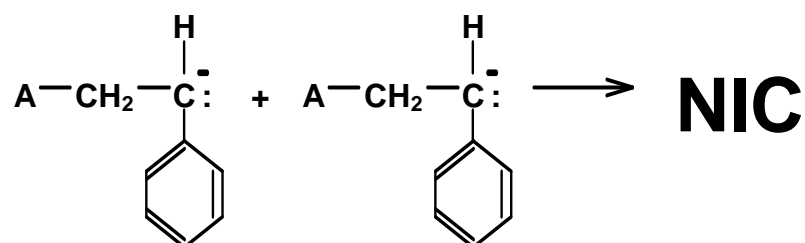
### Řetězová polymerace

- k rostoucímu řetězci se připojuje vždy jedna molekula monomeru
- rostoucí řetězce se navzájem **nemohou** spojit
- reakční směs obsahuje řetězce stejné délky, na začátku pouze monomery, na konci pouze hotové makromolekuly

*Aniontová polymerace styrenu*



Na celém řetězci je pouze **jedno** aktivní místo, na němž může pokračovat polymerace, a to **pouze reakcí s monomerem**.

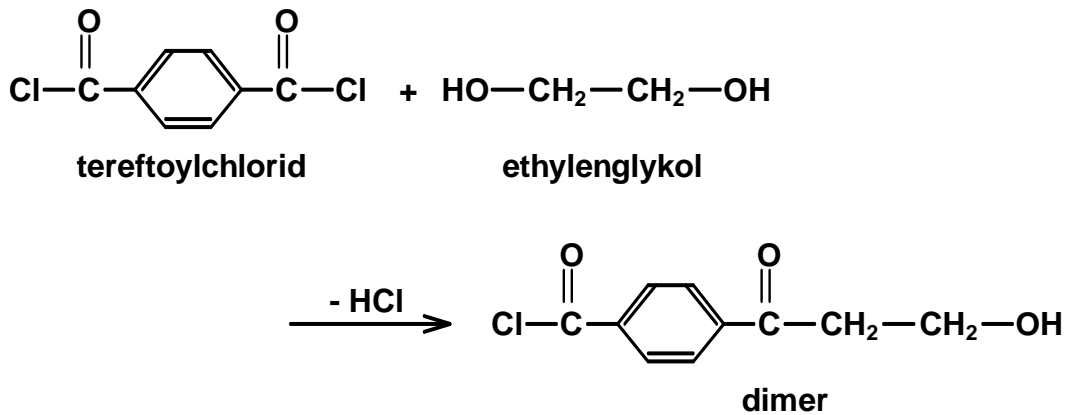


## Postupná polymerace

- k rostoucímu řetězci se může připojit mono-, di-, tri-, ... mer.
- rostoucí řetězce se navzájem **mohou** spojit
- reakční směs obsahuje řetězce různých délek, od monomeru až po hotové makromolekuly

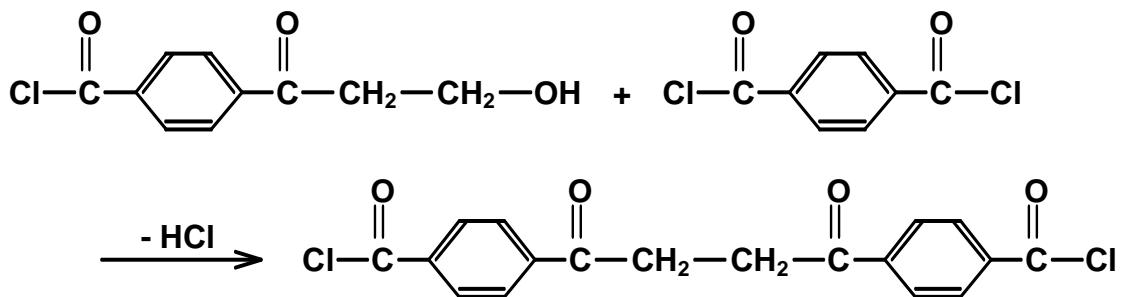
### PET

Dva monomery se spojí za vzniku dimeru.

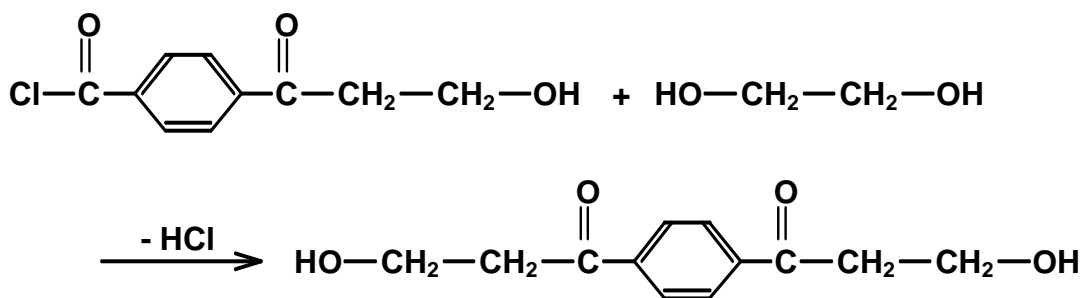


Vzniklý dimer má teď několik možností.  
Může reagovat s dalším monomerem za vzniku trimeru.

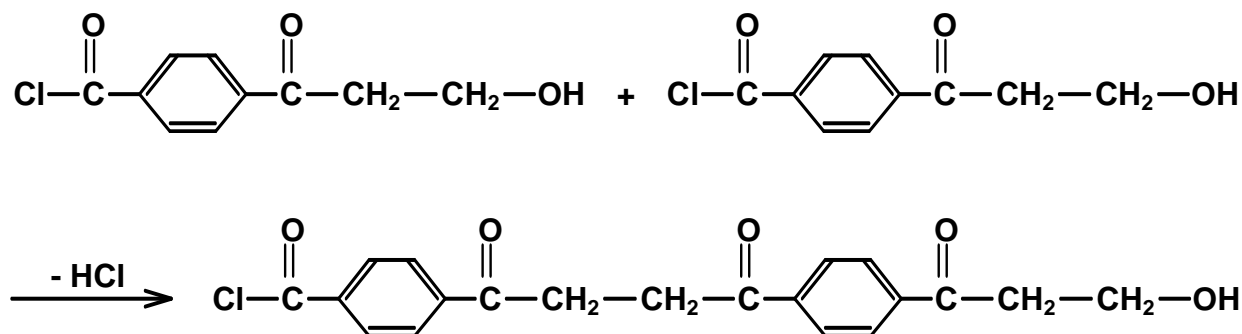
Bud' s tereftoylchloridem:



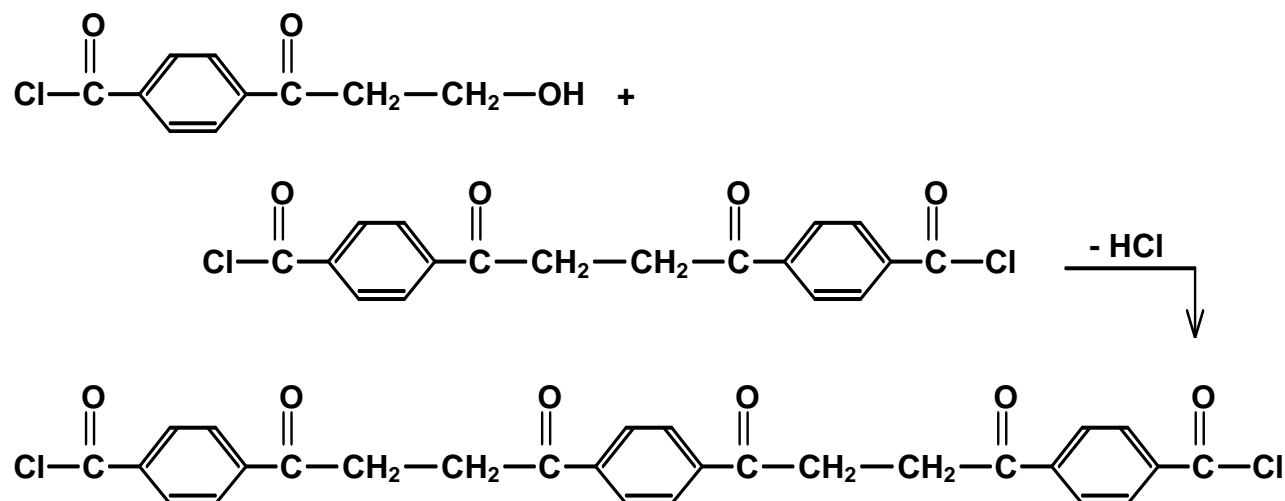
Nebo s ethylenglykolem:



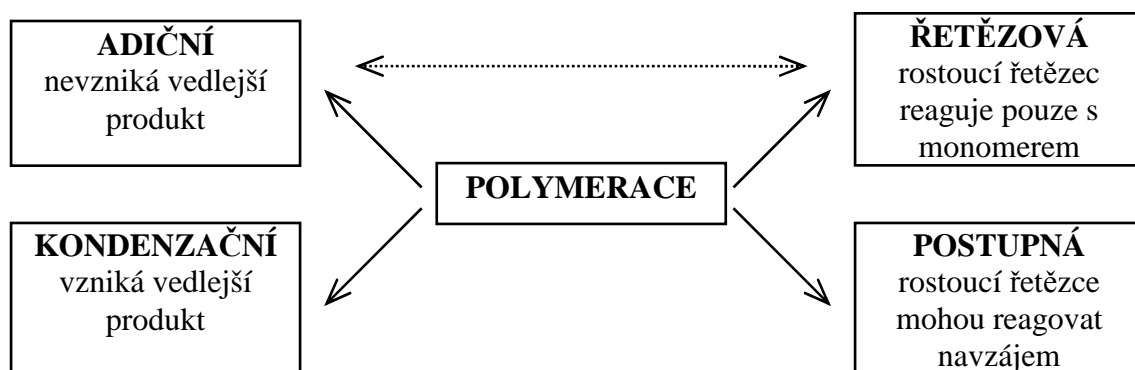
Dimer však může reagovat i s jiným dimerem, vzniká tetramer:

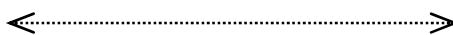


Aby to nebylo málo, může dimer reagovat i s nějakým trimerem, vznikne (co asi) :



Vzniklé trimery, tetramery, pentamery mohou dále spolu reagovat, takže již po krátké době se v reakční směsi vyskytují poměrně dlouhé makromolekuly vedle ještě nezreagovaného monomeru.



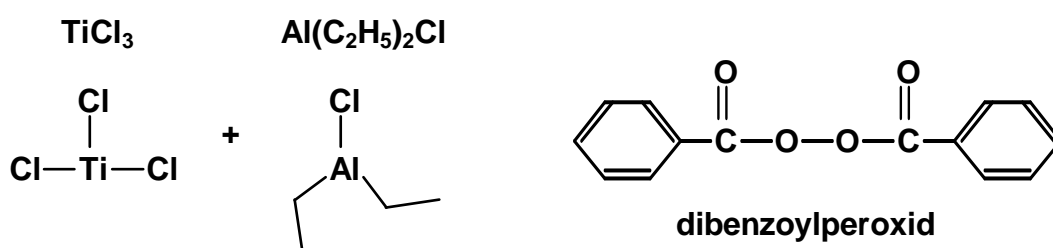


## Radikálová polymerace vinylových monomerů

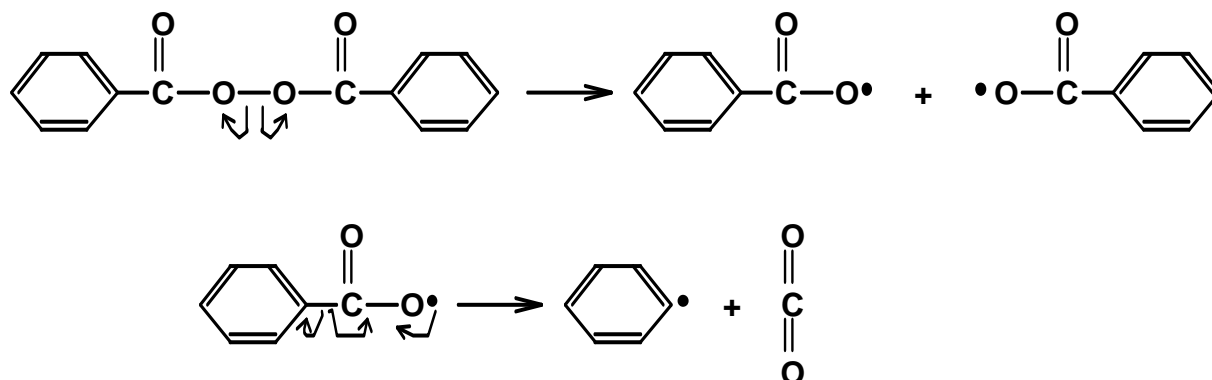
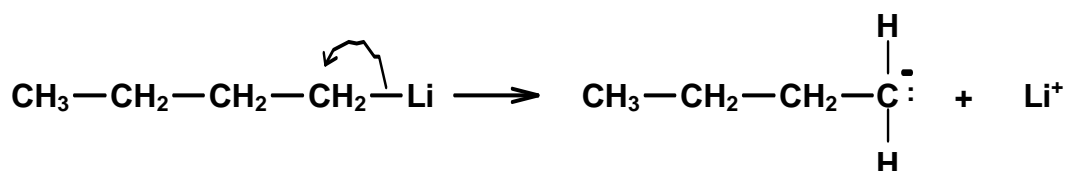
- jedna z nejrozšířenějších reakcí při výrobě polymerů
- vinylové monomery obsahují dvojnou vazbu mezi dvěma uhlíky
- vyrábí se tak polystyren, polymethylmetakrylát, polybutadien (syntetický kaučuk), polyvinylacetát a rozvětvený polyethylen

Celá reakce začíná u molekuly zvané **iniciátor**.

Iniciátory mohou být např.:

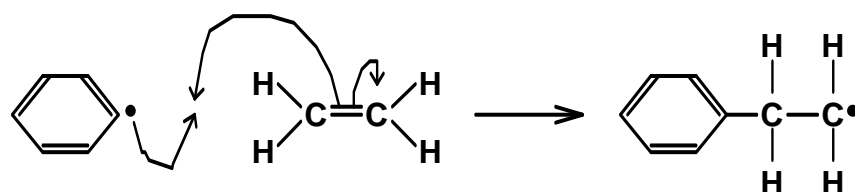


Tyto molekuly mají dosti neobvyklý způsob rozpadu, při kterém se dva elektrony jedné z vazeb rozdělí mezi vznikající fragmenty jako tzv. **nepárové elektrony**. Molekuly obsahující nepárové elektrony se nazývají **volné radikály**.



Nepárový elektron ve volných radikálech je velmi osamocený a má silnou tendenci se spárovat s **jakýmkoli** jiným elektronem, a to i za cenu toho, že jej vyrve z již existující elektronové dvojice.

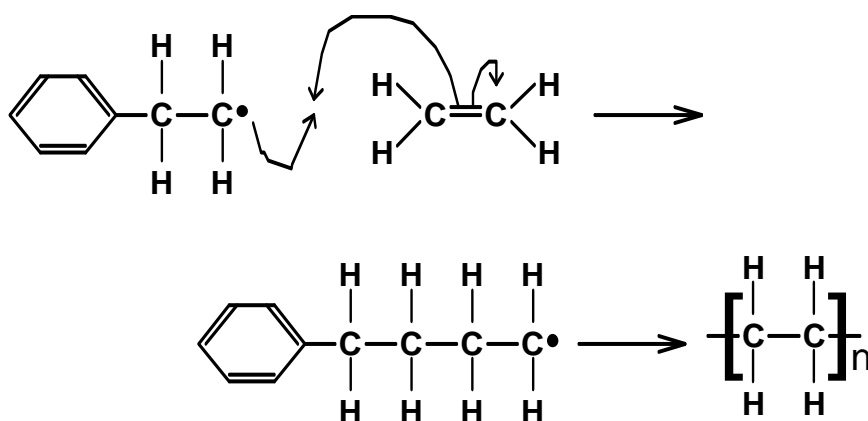
Takovýmto atakům jsou snadno přístupné především **elektrony dvojně vazby** (např. ve vinylových monomerech).



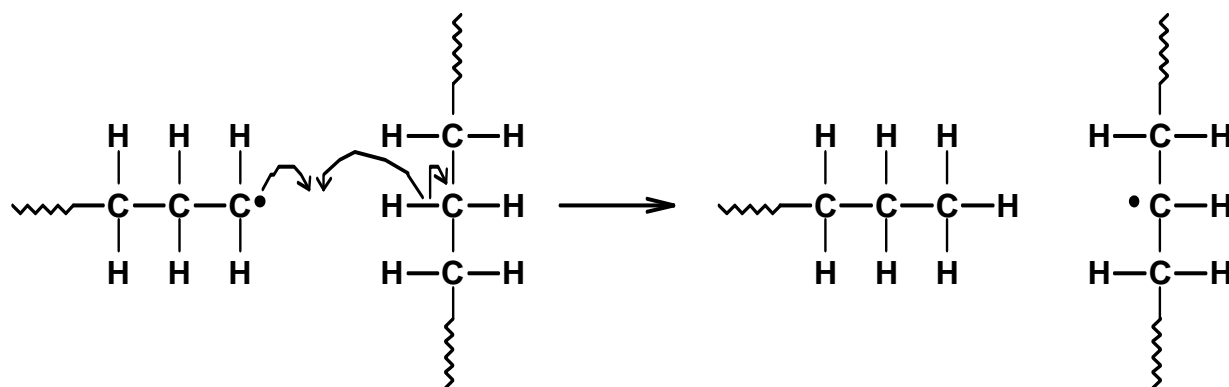
Hybnou silou této reakce je skutečnost, že vazba  $\sigma$  je pevnější než vazba  $\pi$ .

Rozpad iniciátoru na volné radikály a reakce těchto radikálů s monomerem se nazývá **INICIACE**.

Při iniciaci vzniklé volné radikály opět napadají dvojné vazby dalších monomerů. Řetězce postupně rostou připojováním dalších a dalších monomerů. Těto fázi reakce se říká **PROPAGACE**.



Někdy se nepárový elektron cítí tak osaměle, že napadne i jednoduché vazby C-H.



Vzniklý volný radikál má nepárový elektron (a tedy i místo dalšího růstu) uprostřed řetězce. Dochází k rozvětvení.

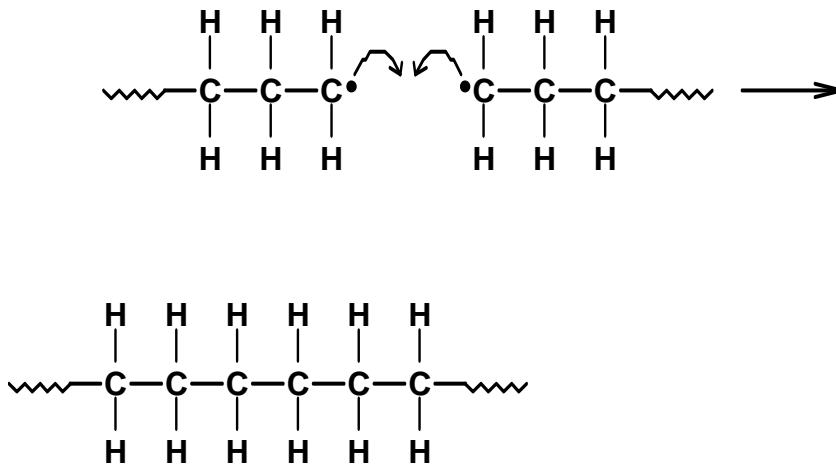
Tento způsob propagace volných radikálů je zvláště obvyklý u polyethylenu. Radikálovou polymerací ethylenu vzniká zásadně větvený polyethylen.

Volné radikály zanikají ve fázi **TERMINACE**.

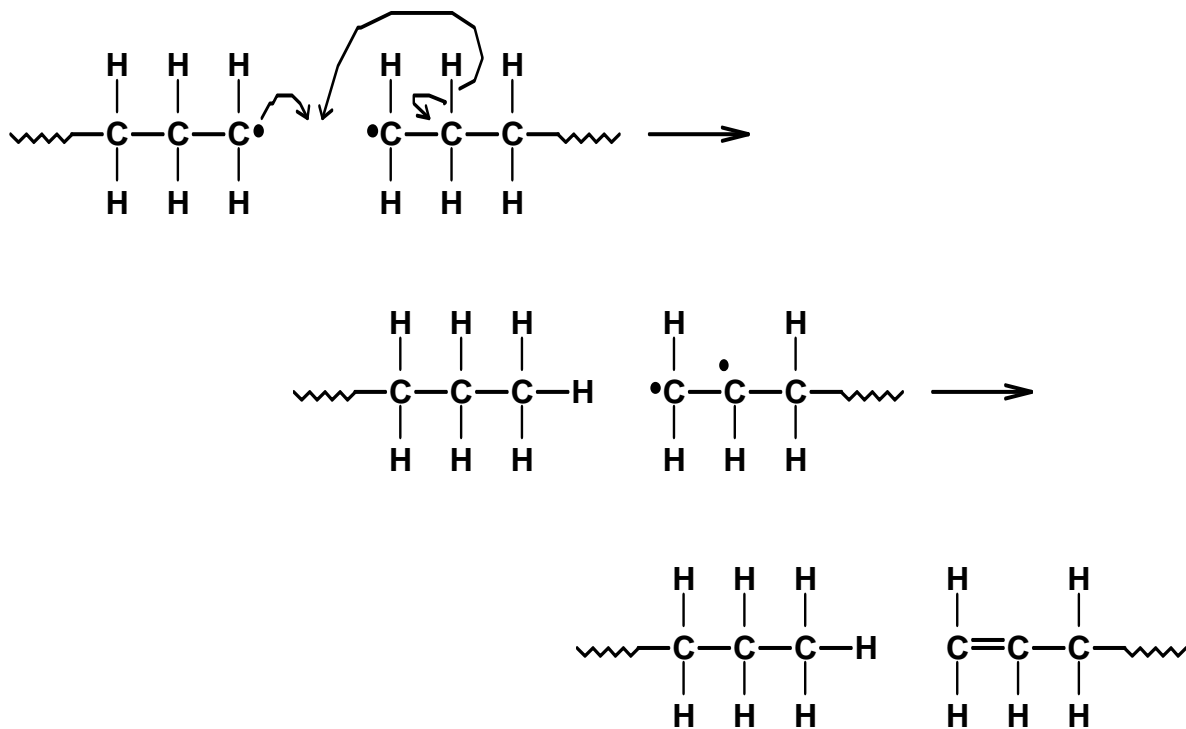
Zánik volných radikálů může probíhat jedním ze dvou způsobů:

### Spárování

- spojení dvou volných radikálů za vzniku jednoduché vazby mezi nimi

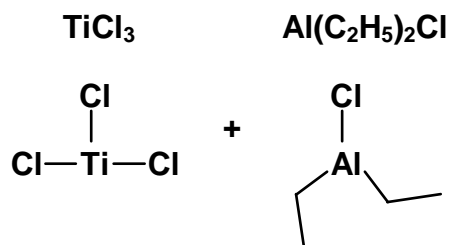


### Disproporcionace

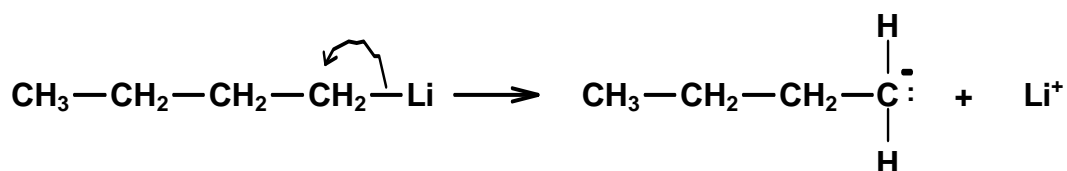


# Aniontová polymerace vinylových monomerů

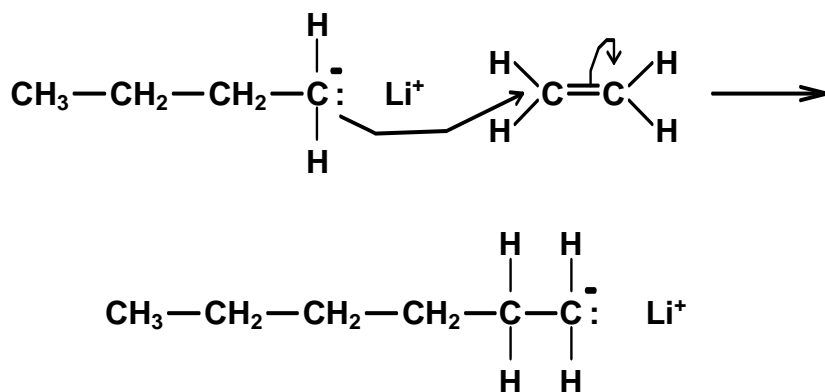
Reakce opět začíná u molekuly zvané **iniciátor**.



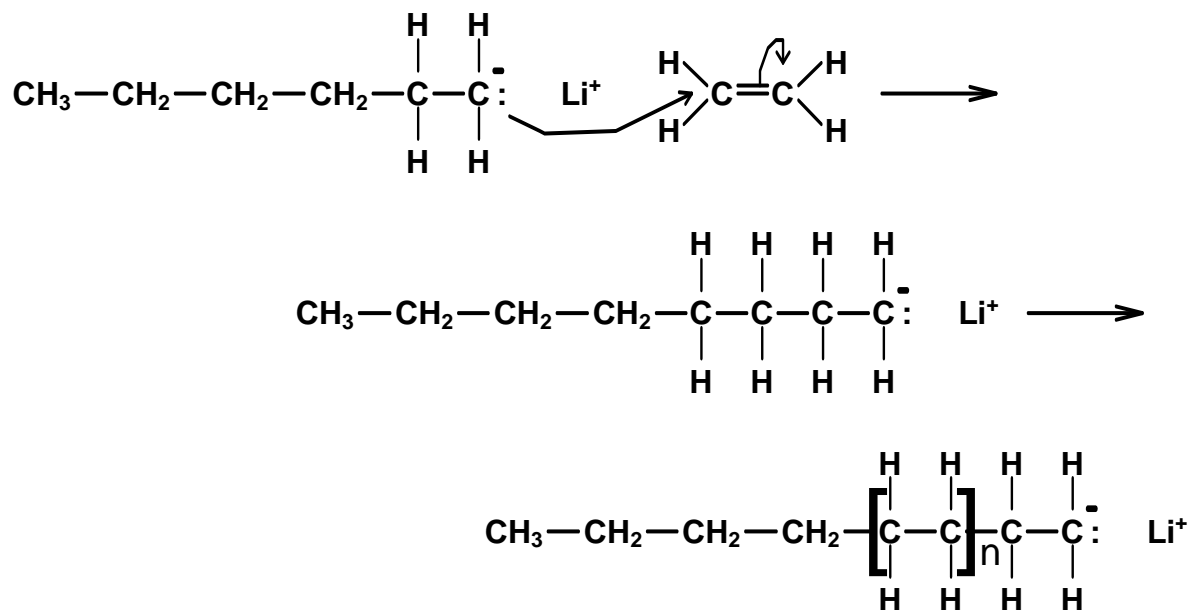
Butyllithium a podobné sloučeniny mohou disociovat za vzniku kovového kationtu a uhlíkatého aniontu, tzv. **karbaniontu** :



Volný elektronový pár v karbaniontu se může "nacpat" k uhlíku s dvojnou vazbou v monomeru. Napadený uhlík ovšem nemůže zůstat pětivazný, a tak se zbaví té nejslabší vazby, tj. vazby  $\pi$ . Vznikne tak nový karbaniont.



Podobně jako u radikálové polymerace se tato fáze reakce nazývá **INICIACE**. Po ní následuje **PROPAGACE**. Karbaniont reaguje s dalším a dalším monomerem. Řetězec se neustále prodlužuje.

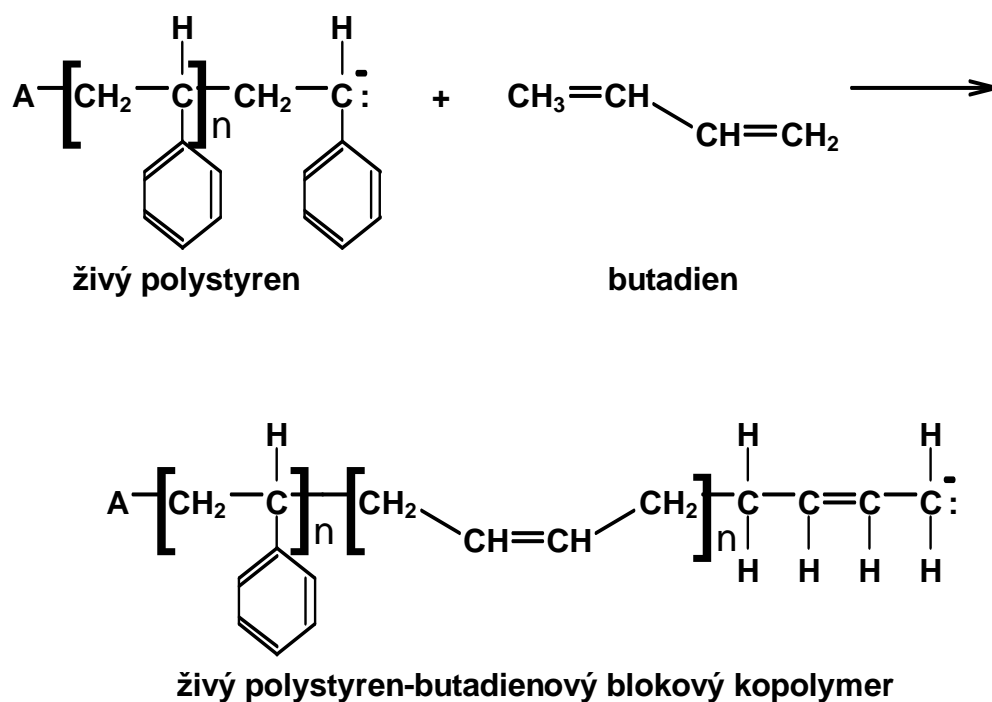


Propagace řetězce může probíhat nekonečně dlouho. Karbanionty v podstatě nezanikají, **TERMINACE chybí!**

Reakce se zastaví až po vyčerpání monomeru. Ovšem i pak je již hotový polymer v aktivním stavu a přidáním monomeru se reakce obnoví a pokračuje dále. Takovéto systémy se označují jako "**ŽIVÉ POLYMERY**".

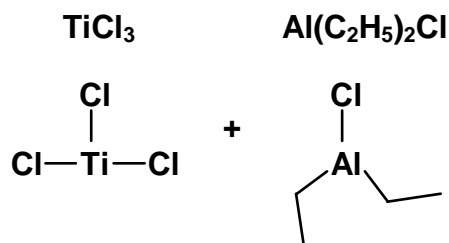
Živé polymery se dají usmrtit přidávkem látek likvidujících karbanionty, např. H<sub>2</sub>O.

Řízená syntéza blokových kopolymerů :

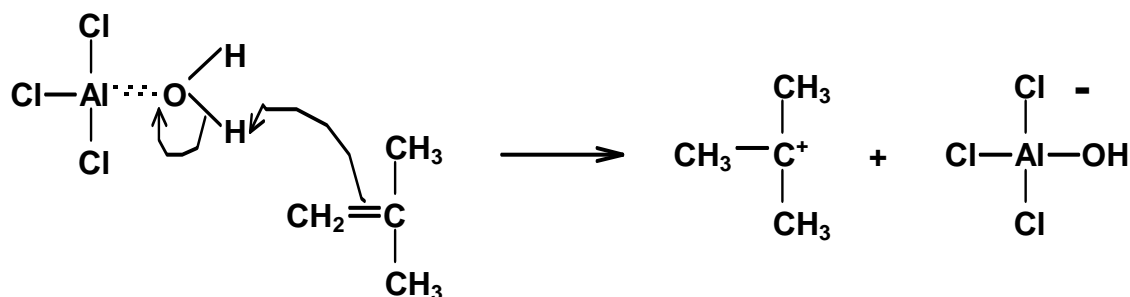


## Kationtová polymerace vinylových monomerů

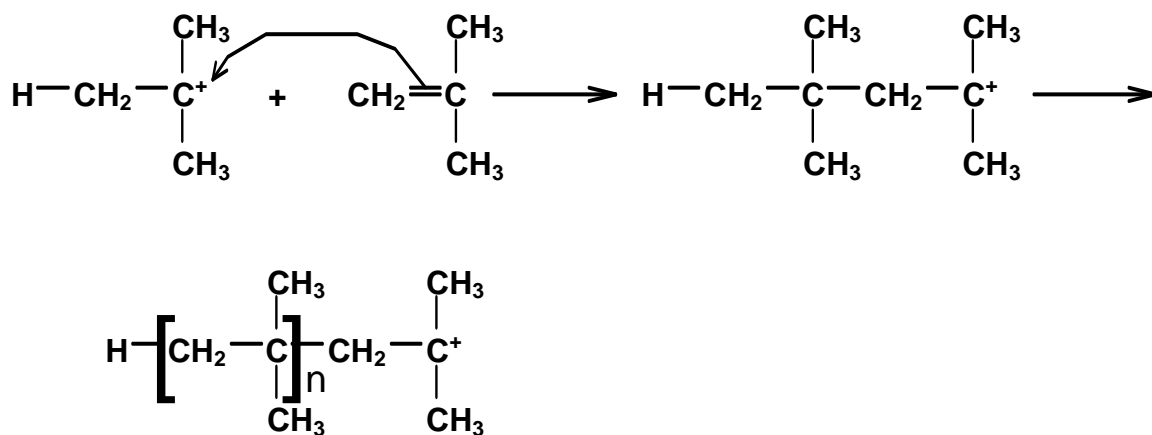
**Iniciátorem** kationtové polymerace jsou obvykle tzv. Lewisovy kyseliny, tj. látky, jejichž atomy mají volný vazebný orbital a mohou tedy přijmout elektronový pár. Příkladem takové sloučeniny je chlorid hlinitý, který s vodou tvoří komplex :



Při **INICIACI** reaguje tento komplex s molekulou monomeru za vzniku **karbokationtu** :



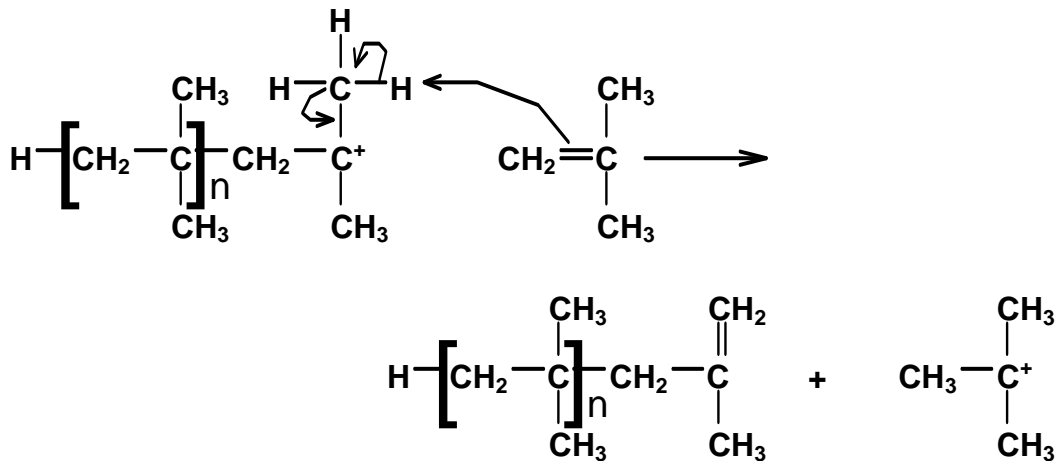
Karbokationtu chybí elektrony, snaží si je doplnit odkudkoliv. Vhodné místo na získání elektronů je dvojná vazba monomeru.



Makromolekulární řetězec se neustále prodlužuje. Dochází k **PROPAGACI**. Karbokationty se neustále obnovují.

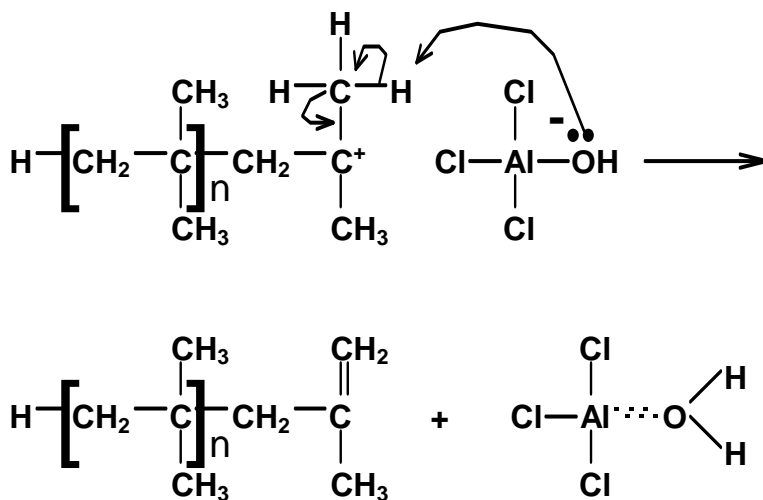
Čas od času se normální průběh propagace naruší.

Rostoucí řetězec může s novým monomerem reagovat i následujícím způsobem:



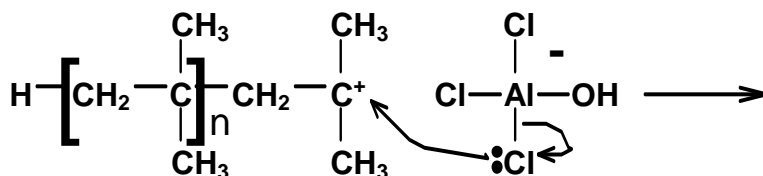
Původní řetězec zemřel, ukončil svůj růst. Reakce pokračuje opět od začátku, od malého monomeru.

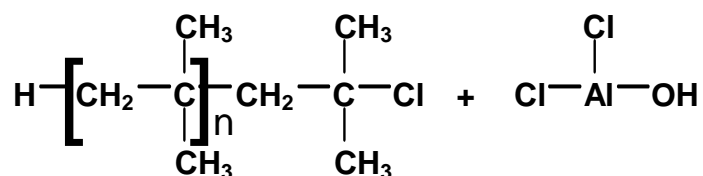
Karbokationty jsou samozřejmě přitahovány svými hlinitanovými anionty. Jejich vzájemnou reakcí může také dojít k usmrcení rostoucího řetězce.



Vzniklý komplex však může zahájit novou reakci s dalším monomerem.

K **TERMINACI**, tedy zastavení reakce, dojde, pokud poslední reakce proběhne trošku jinak :





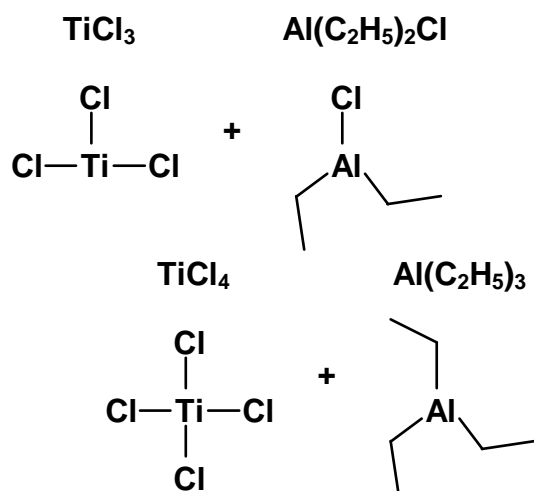
Vzniklý  $\text{AlCl}_2\text{OH}$  již nemůže nastartovat další reakci.

## Polymerace vinylových monomerů s katalyzátory Ziegler-Natta

- umožňuje připravit polymer s požadovanou takticitou
- umožňuje přípravu nevětveného PE a PP
- mechanismus ještě zdaleka není jasný

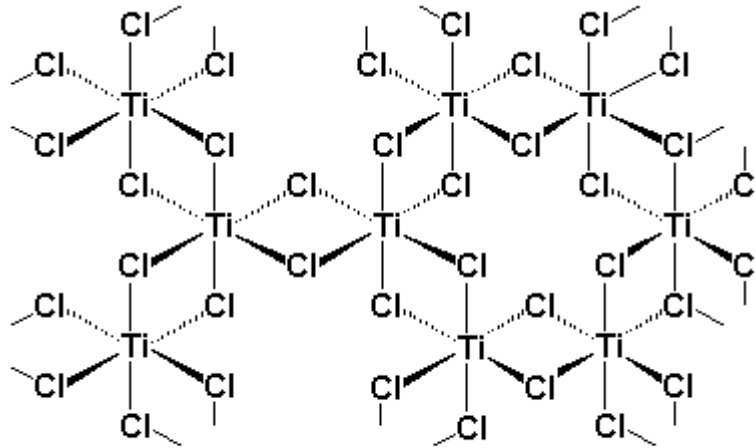
### Ziegler-Nattovy katalyzátory

- skládají ze soli přechodného kovu (**vlastní katalyzátor**) a organokovové sloučeniny prvku III. hlavní skupiny (**kokatalyzátor**).

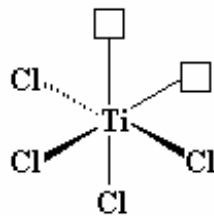


Funkci těchto katalyzátorů ukážeme na systému  $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$

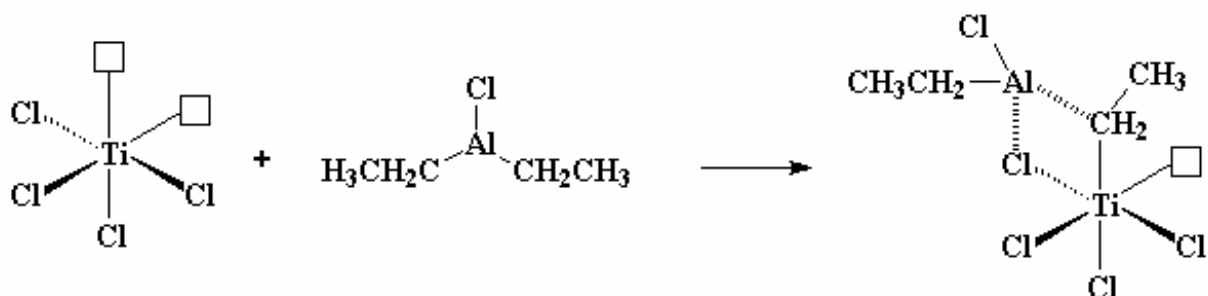
$\text{TiCl}_3$  může tvořit několik krystalových struktur. Ta, která je z našeho hlediska zajímavá vypadá :



Každý atom titanu je spojen se šesti atomy chloru v oktaedrickém uspořádání. Atomy titanu uprostřed krystalu jsou zcela spokojené. Na okraji krystalu však nastanou případy, kdy se titan nemůže obklopit šesti chlory. Vznikají tak neobsazené d-orbitaly.

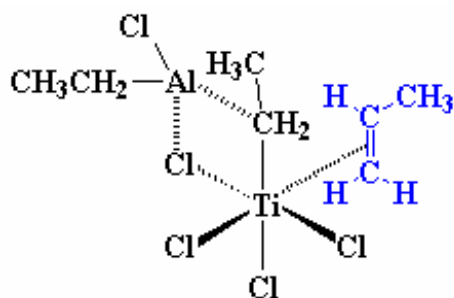


Takovéto nespokojené povrchové atomy titanu mají tendenci se uspokojit, tedy vyplnit své volné orbitály. Snadno podlehnou reakci s kokatalyzátorem.



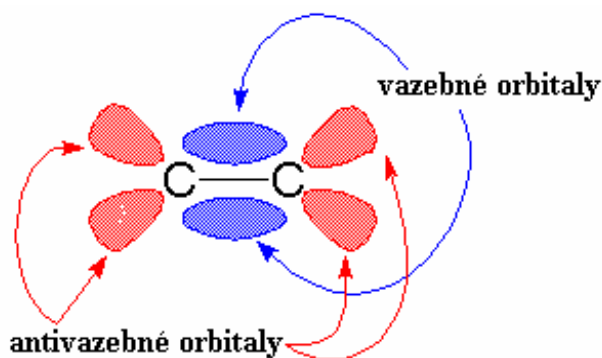
Ve vzniklém útvaru je hliník vázán sice pouze koordinačními vazbami, přesto je toto spojení velice stálé.

Titanu zůstal ještě jeden volný d-orbital. Ten může využít na tvorbu koordinační vazby s dvojnou vazbou alkenu.

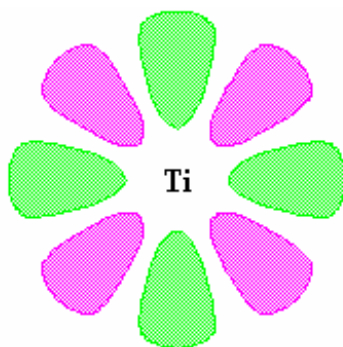


## Komplexy kov - alken

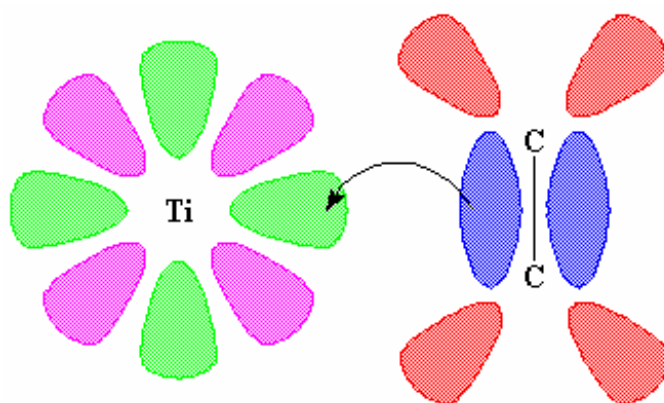
Dvojná vazba je tvořena jednou vazbou  $\sigma$ , která je umístěna přímo na spojnici vázaných atomů, a jednou vazbou  $\pi$ .  $\pi$ -vazba sestává ze dvou typů  $\pi$ -orbitalů:



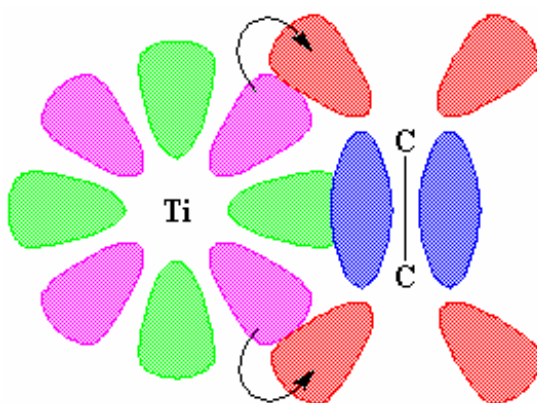
Valenční orbitály přechodných kovů jsou tvořeny d-orbitály. Dva z nich u titanu jsou na následujícím obrázku.



Pokud je některý z d-orbitalů prázdný, může přijmout elektrony z  $\pi$ -orbitalů dvojné vazby :

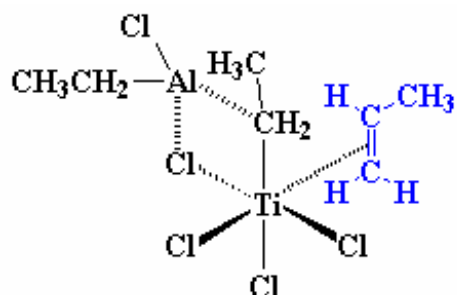


Navíc se útvar zpevní doplňkovými koordinačními vazbami mezi druhým (plným) d-orbitalem titanu a antivazebnými  $\pi$ -orbitály dvojné vazby.

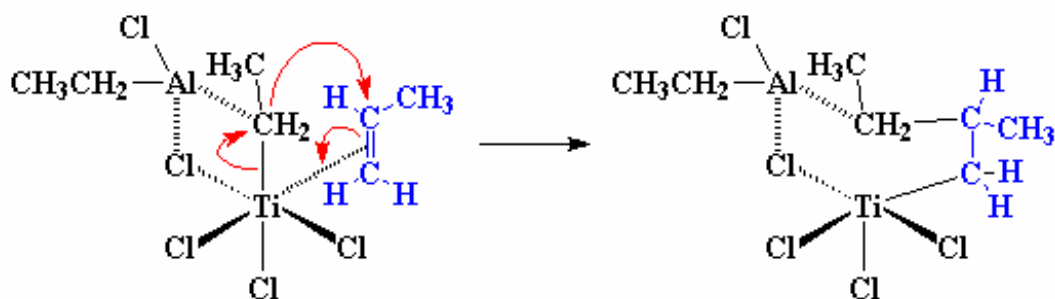


## Izotaktická polymerace

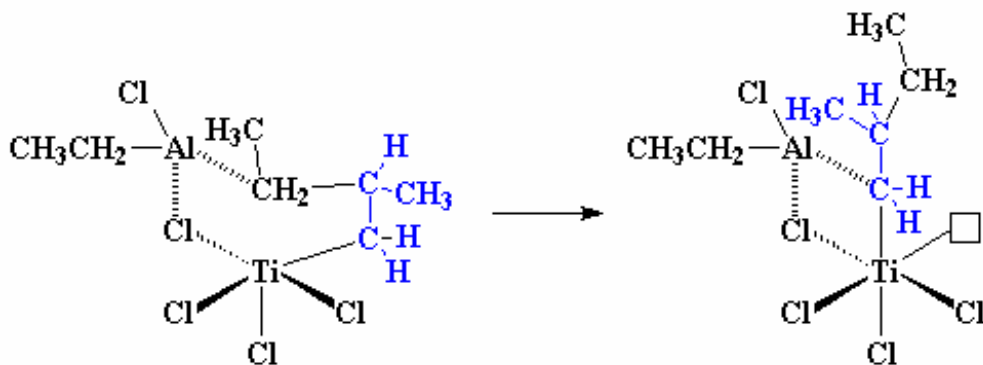
Vyděme z komplexu již známého Ziegler - Nattova katalyzátoru s propylenem.



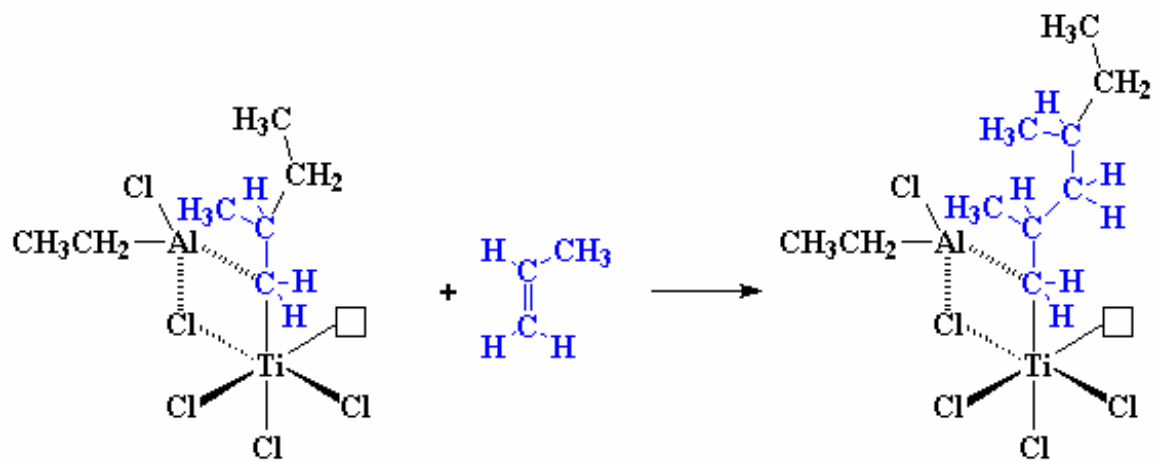
Z jakýchsi ne zcela jasných důvodů se elektronové páry dají do pohybu a vytvoří přechodnou cyklickou strukturu,



která podlehne přesmyku (opět zcela nevíme proč).



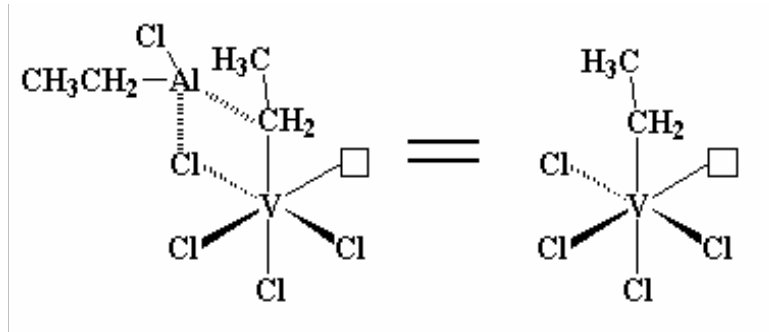
Výsledkem je, že se propylen stane součástí rostoucího řetězce, přičemž se obnoví prázdný d-orbital titanu. Může vzniknout komplex s novým propylenem, atd.



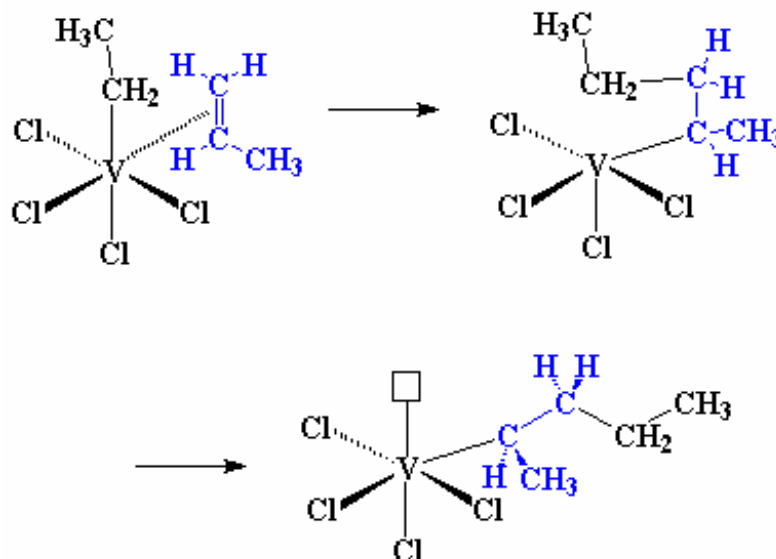
Řetězec roste a roste. Methylové skupiny jsou v izotaktickém uspořádání.

## Syndiotaktická polymerace

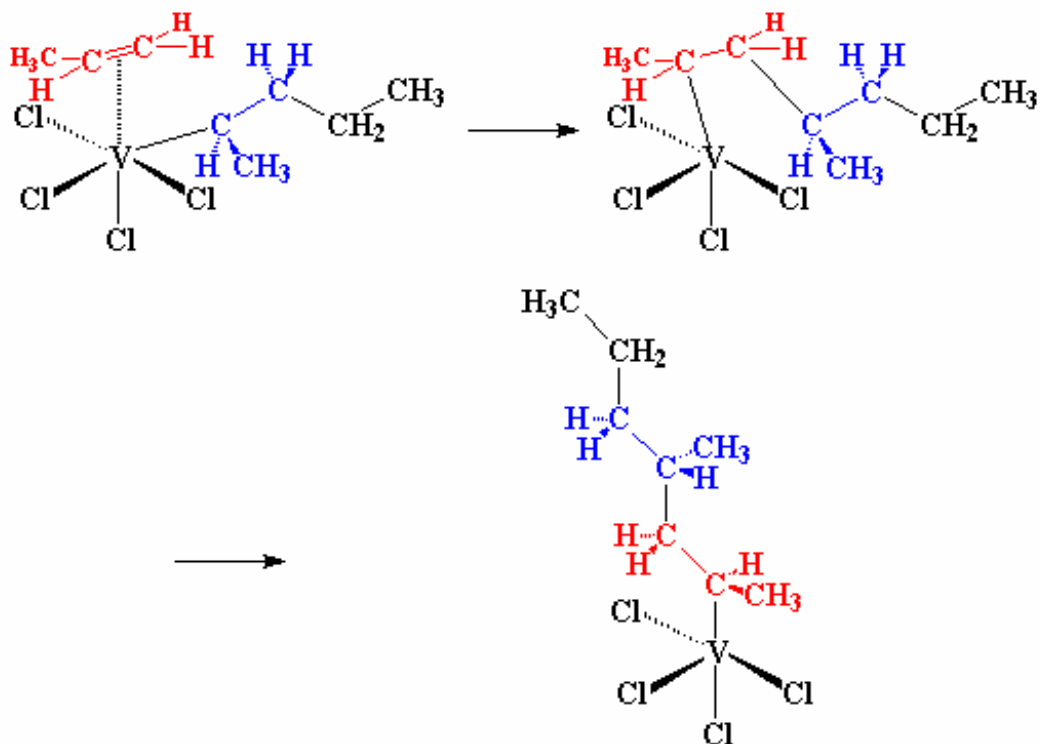
Syndiotaktický polypropylen lze získat použitím jiného katalyzátoru. Konkrétně systému  $VCl_4/Al(C_2H_5)_2Cl$ .



Vlastní vznik komplexu a prodloužení řetězce probíhá **skoro** stejně jako v předchozím případě.



Rozdíl je v poloze rostoucího řetězce po připojení propylenu. Řetězec zde "přeskakuje" mezi dvěma polohami. To způsobí, že methylové skupiny ve vznikajícím polymeru mají střídavé syndiotaktické uspořádání.



Nevíme sice proč to tak funguje, přesto to funguje.

### Omezení

S některými typy monomerů dochází ke zvrhnutí reakce na některý z předchozích typů. Např. pokus polymerovat s Ziegler-Nattovými katalyzátory vinylchlorid končí rychle na radikálovém mechanismu, akryláty zase snadno sklouznou do aniontové polymerace.

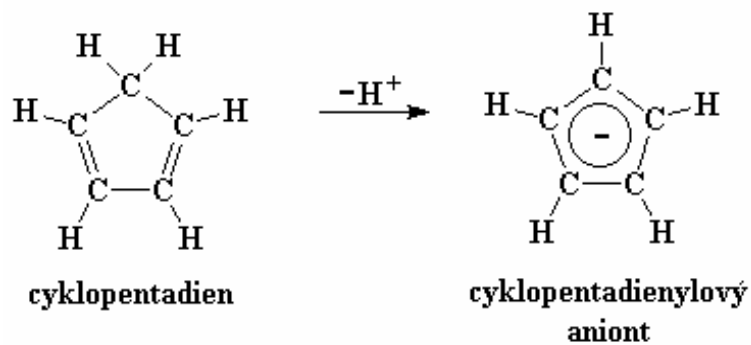
Proto je hlavní použití těchto katalyzátorů při výrobě nevětveného polyethylenu a polypropylenu.

## Polymerace vinylových monomerů s metallocenovými katalyzátory

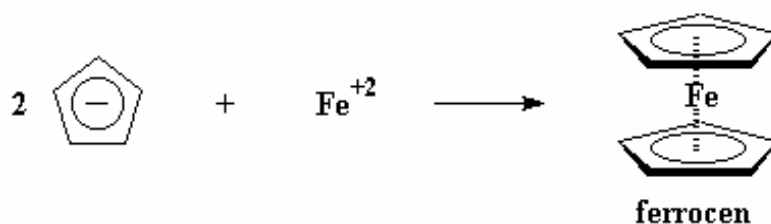
- ještě lepší než Ziegler-Natta

### Metalloceny

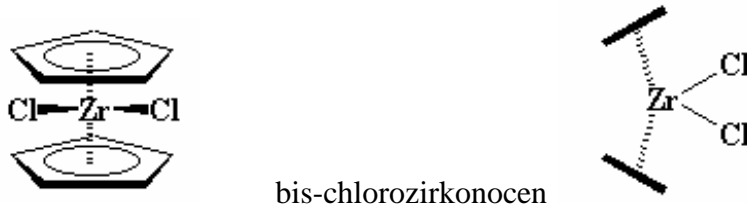
- sloučeniny, ve kterých je kovový kationt uzavřen mezi dva **cyklopentadienylové** anionty
- sendvičové sloučeniny



Cyklopentadienyl vystupuje jako běžný aniont a s kovovými kationty tvoří vlastně soli.

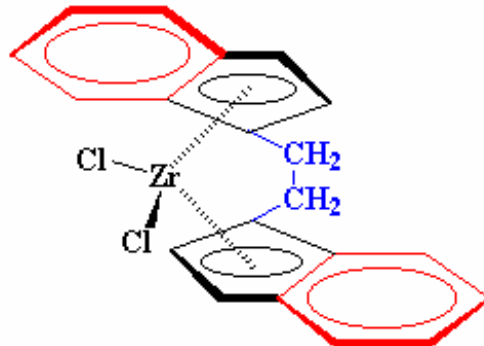


Pokud má kov vyšší náboj, pak se váže s více anionty. Z prostorových důvodů se však cyklopentadienily vlezou pouze dva, ostatní náboje kationtu se vysytí menšími anionty. Např. pro  $Zr^{4+}$  se dá připravit sendvičová sloučenina:

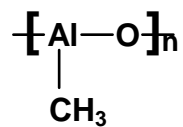


## Polymerace

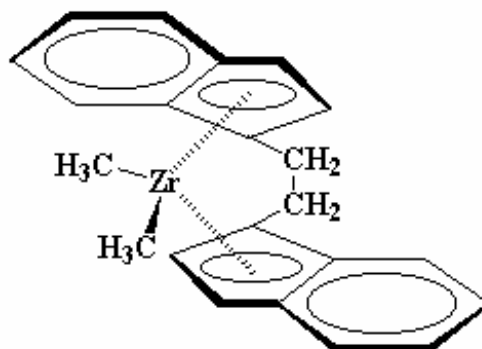
Pro přípravu polymerů s žádanou strukturou se používají metalloceny s poněkud rozšířenými cyklopentadienyly. Např.



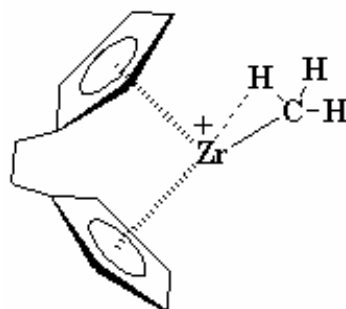
V první fázi se metallocen aktivuje přidavkem MAO (methylalumoxan).



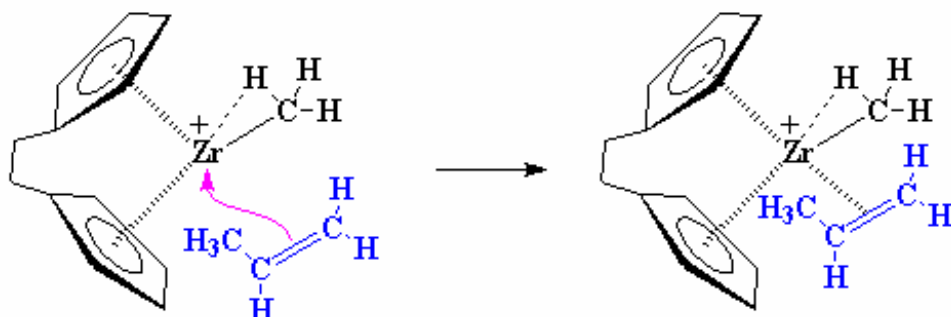
Ten způsobí, že se chlory na zirkoniu nahradí methylovými skupinami.



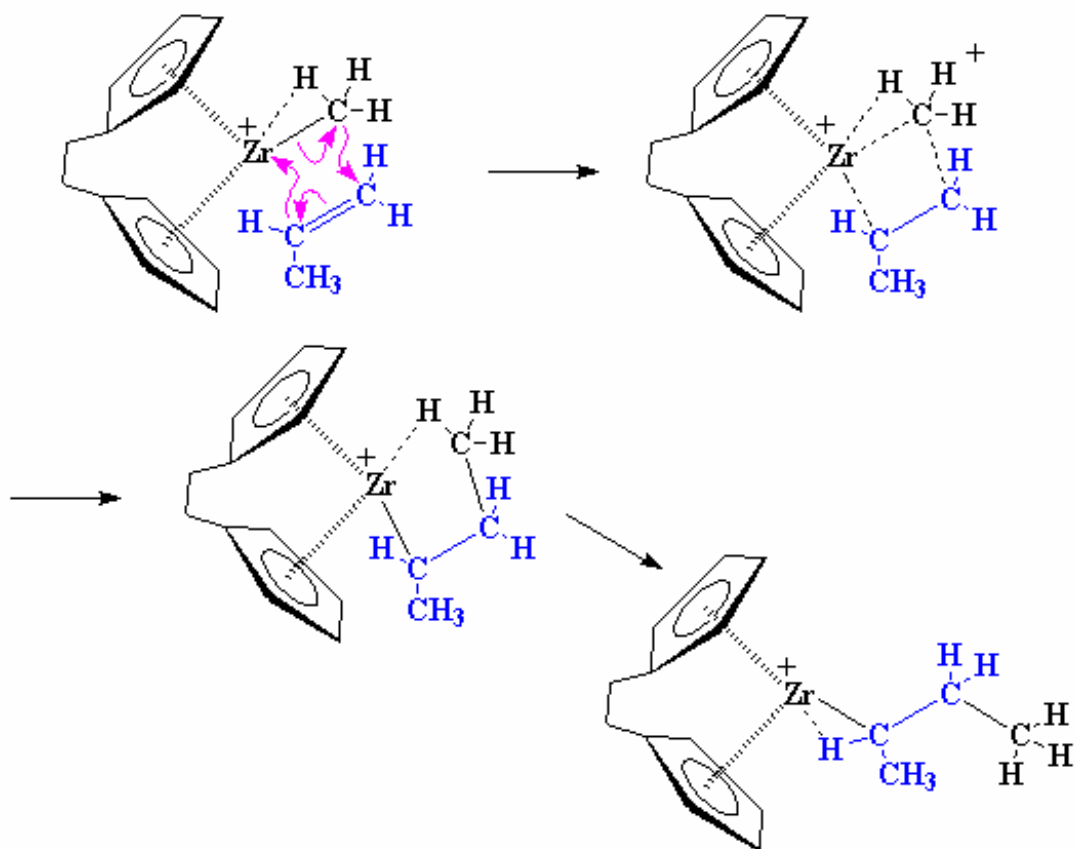
Jedna z methylových skupin se odštěpí a vznikne podivný kationt.



Vzniklý kationt je vlastním propagátorem polymerní reakce. Může vytvořit komplex s vinylovým monerem, např s propylenem.

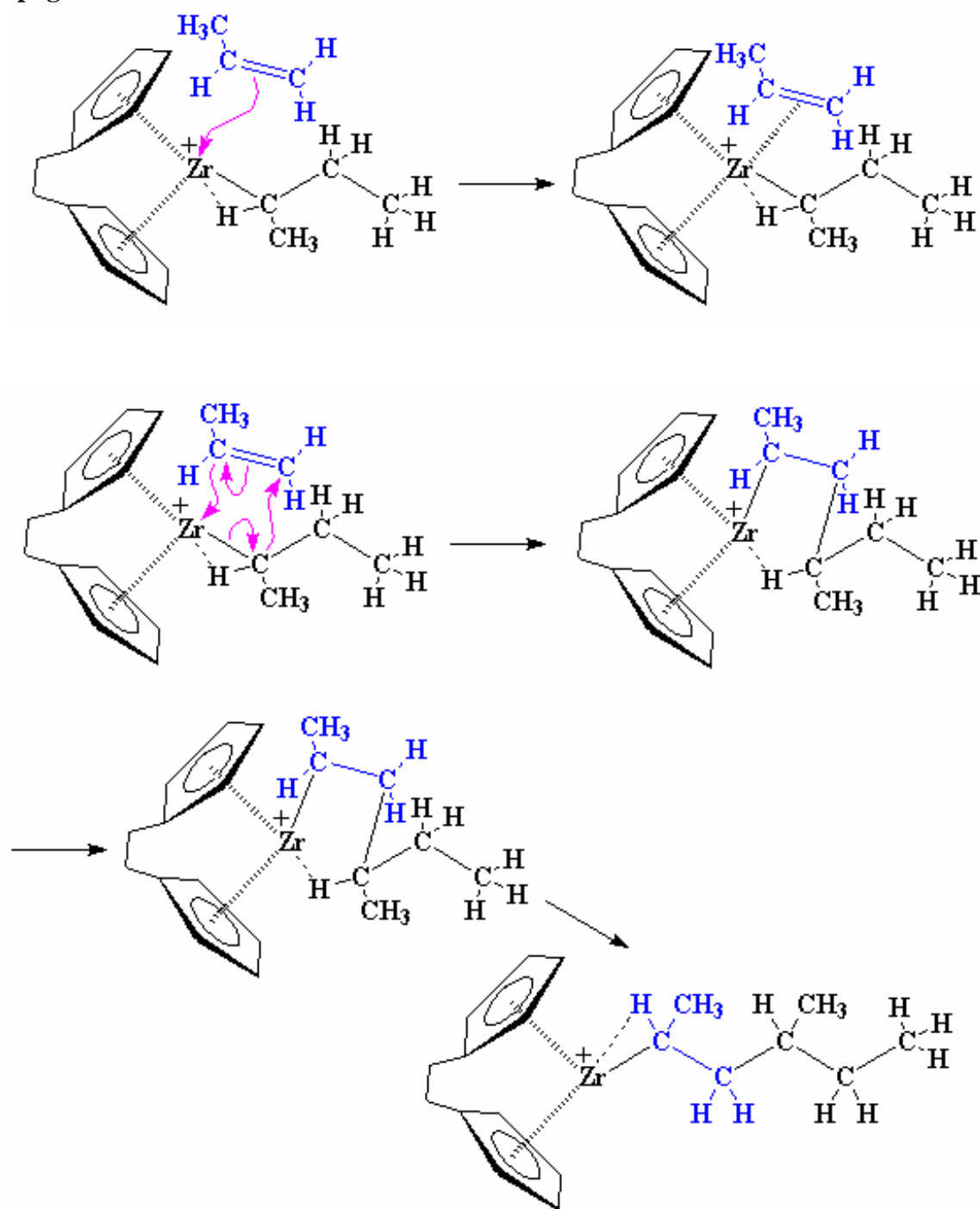


Vzniklý komplex nevydrží dlouho. Elektroný se dají do pohybu a dojde k přesmyku za vzniku řetězce se třemi uhlíky.

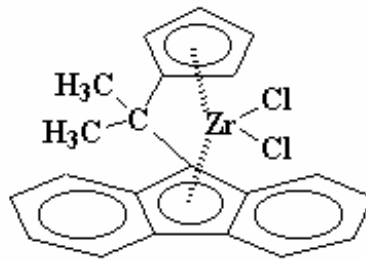


Aktivní kationt se přitom obnovil, takže reakce může pokračovat dále. Podstatné je, že propylen může do komplexu vstoupit pouze v určité orientaci (methylová skupina míří směrem od cyklopentadienylových aniontů). To způsobuje přísnou stereoregularitu (v tomto případě izotakticitu) vzniklého řetězce.

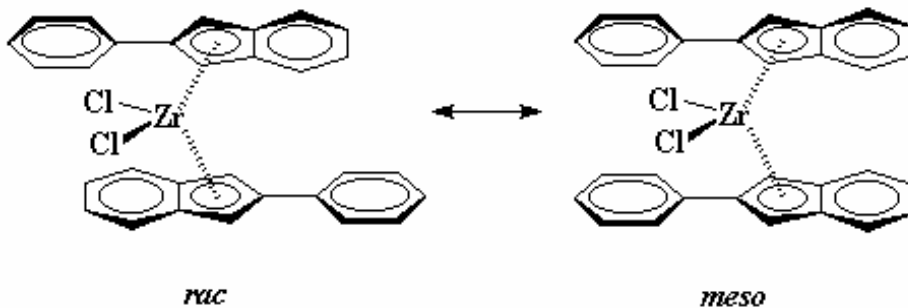
## Propagace



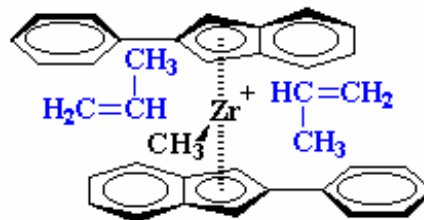
Změnou derivátu cyklopentadienyly v metallocenu lze docílit jiného strukturního uspořádání řetězce. Následující metallocen umožňuje přípravu syndiotaktického polypropylenu.



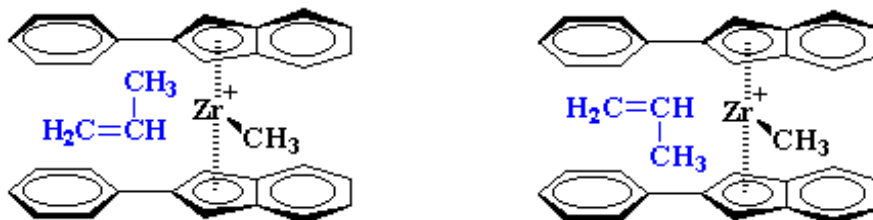
Zajímavým katalyzátorem pro polymeraci polypropylenu je komplex existující ve dvou formách.



Obě formy mohou volně přecházet jedna v druhou. Při polymeraci na *rac* formě vzniká izotaktický polypropylen.



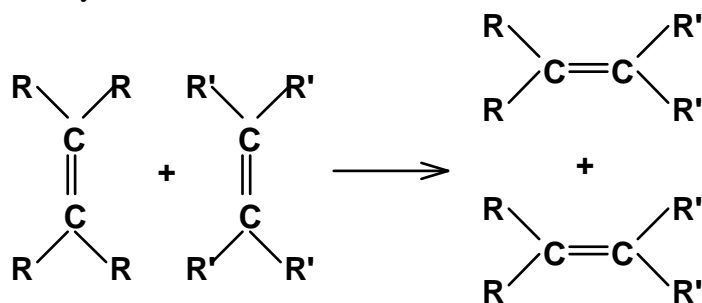
Meso forma dává naopak ataktický polypropylen.



Obě formy katalyzátoru přecházejí jedna v druhou i během polymerace. Výsledkem je, že vzniklý řetězec obsahuje izotaktické a ataktické bloky. U polypropylenu to způsobí vlastnosti termoplastického elastomeru.

## **Polymerace se zachováním dvojné vazby**

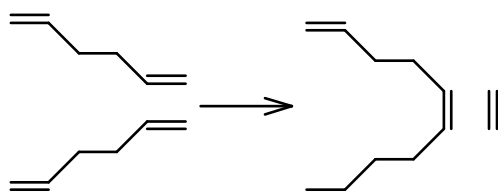
Dva alkeny spolu mohou zreagovat tak, že uhlíky s dvojnou vazbou vymění své partnery. Vzniknou dva nové alkeny.



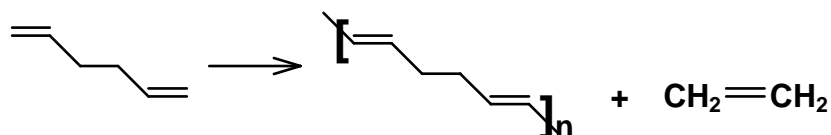
Tuto reakci lze využít k přípravě polymerů s dvojnou vazbou v základním řetězci.

### Polymerace acyklických dienu

Dvě molekuly 1,5-hexadienu mohou zreagovat:



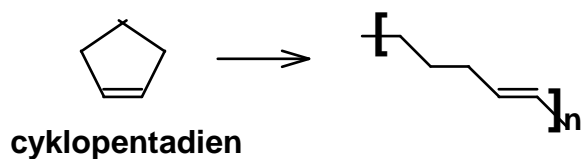
Vznikne řetězec s deseti uhlíky, který na koncích obsahuje dvojně vazby. Reakce tedy může pokračovat analogicky dále.



Ve vzniklém polymeru se obvykle na dvojných vazbách vyskytuje uspořádání cis- i trans-.

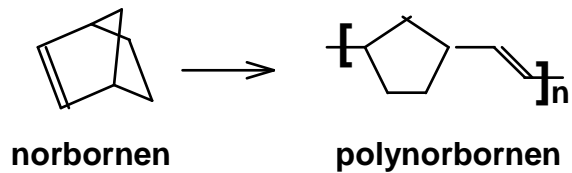
### Polymerace s otevřením cyklu

Pokud je dvojná vazba součástí kruhu, může sloučenina podlehnout stejné reakci. Např.

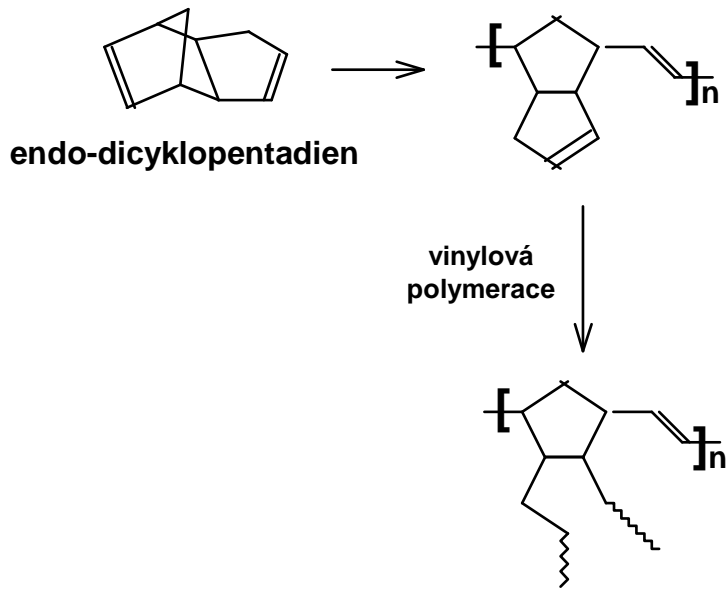


Dojde k otevření cyklu a vznikne lineární polymer.

Takto se vyrábí některé zajímavé polymery.

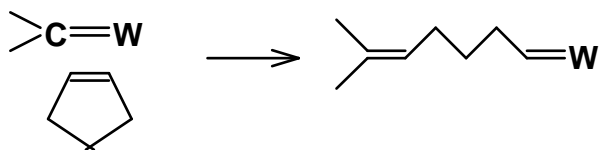


- části automobilů chránící před vibracemi

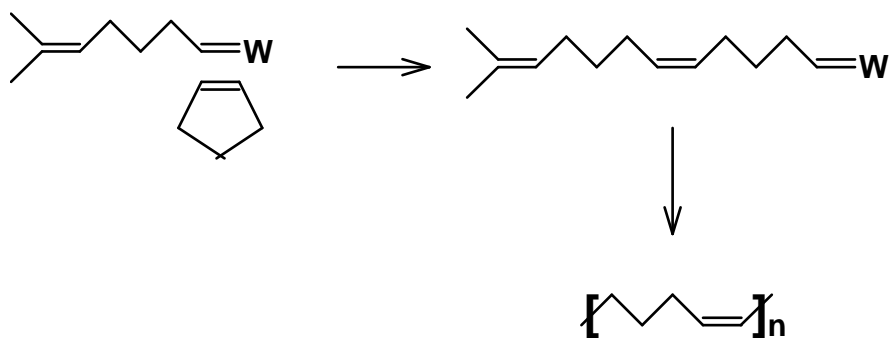


- velice odolný zesíťovaný polymer, vhodný pro venkovní použití (satelitní antény, sněžné skůtry), nevhodný do bytu (obsahuje zbytky jedovatého monomeru)

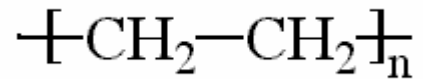
Jako iniciátory takovýchto polymerací se používají sloučeniny obsahující dvojnou vazbu uhlík-kov (např. W, Mo, Th, ...).



Další propagace pak probíhá způsobem analogickým ostatním polymeracím.

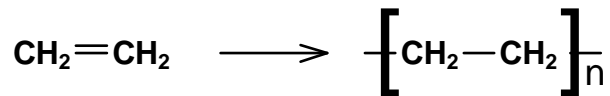
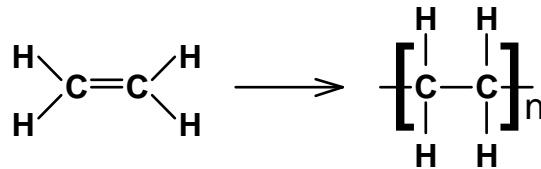
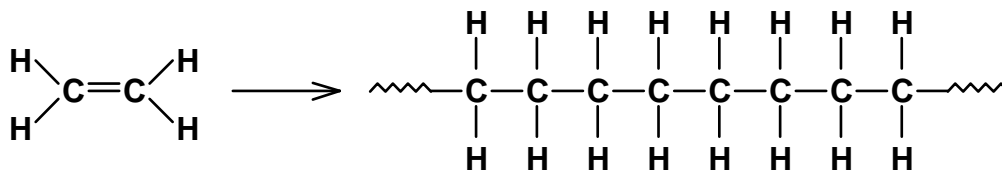


## Polyethylen (PE)



- nejrozšířenější a nejlevnější polymer
- vlákna, folie, lahve, hračky, neprůstřelné vesty
- termoplast, teplota tání 137°C, teplota skelného přechodu -30°C

Vyrábí se polymerací ethylenů :



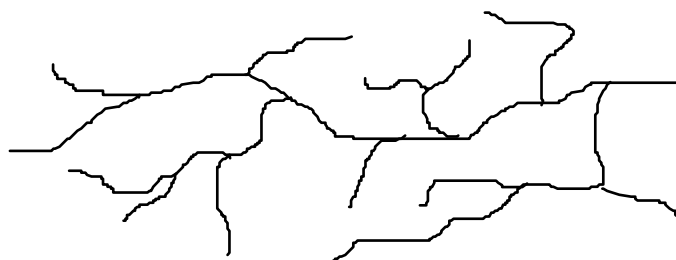
Polymeraci lze provést několika způsoby.

### Radikálová polymerace za vysokého tlaku

- je nejlevnější
- většina PE
- vzniká rozvětvený PE s nízkou hustotou, nejméně krystalický, nejhorší mechanické vlastnosti
- vysokotlaký polyethylen, rozvětvený polyethylen, LDPE
- obalové folie, tašky

### Polymerace Ziegler - Natta

- vzniká lineární PE s molární hmotností 200 000 - 500 000 g/mol.
- více krystalický, vyšší hustota (> 950 kg/m<sup>3</sup>), mnohem pevnější
- nízkotlaký PE, HDPE
- nádoby, potrubí, Mikrotren



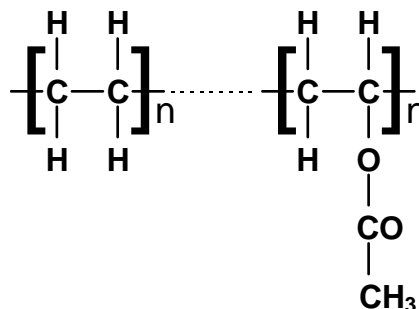
### Polymerace metaloceny

- lineární PE s molární hmotností až 6 000 000 g/mol
- krystalický, neuvěřitelně pevný
- UHMWPE
- neprůstředné vesty, "umělý led"

### Kopolymery

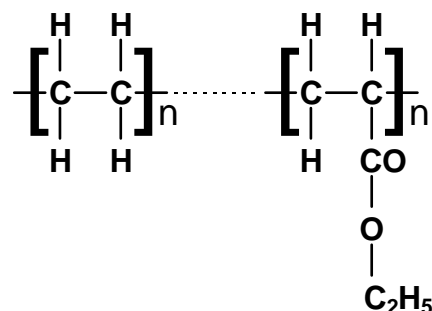
#### Kopolymery EVA

- ethylen - vinylacetát
- větší odolnost při nízkých teplotách
- acetátová funkční skupina jde využít k chemickým reakcím (lepidla, nánosy na tkaniny)



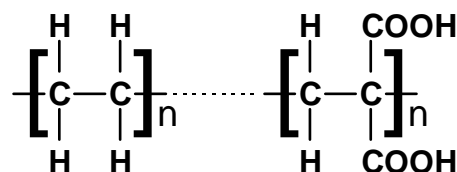
#### Kopolymery ethylen - akryláty

- větší chemická odolnost

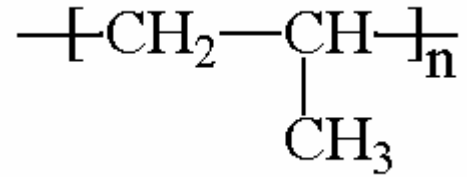


#### Ionomery

- kopolymery s nenasycenými kyselinami
- lze připravit jejich soli
- za tepla lineární (tvárné), za studena zesíťované (pevné)
- velice perspektivní



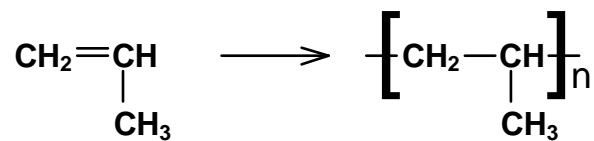
## Polypropylen (PP)



- velice rozšířený
- vlákna, folie, potrubí (i pro horkou vodu), ...
- vlákna jsou hydrofobní (koberce k bazénům)
- textilie - pouze upravený PP

- termoplast, teplota tání 174°C (izotaktický), teplota skelného přechodu -17°C (křehne)

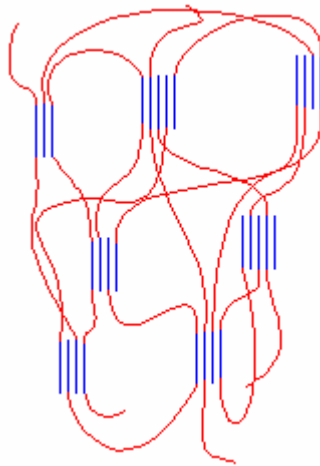
Vyrábí se polymerací propylenů :



Polymerace se provádí buď s Ziegler - Nattovými nebo s metallocenovými katalyzátory.

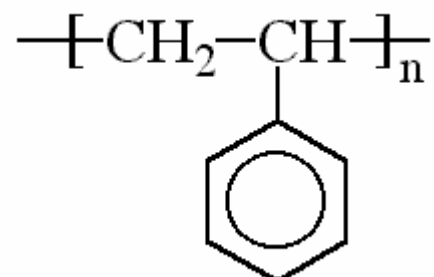
Větší část používaného PP má izotaktické uspořádání (krystalický, pevný, odolný).

Používá se ale i "kopolymer" obsahující izotaktické a ataktické úseky.



Ve struktuře jsou pak krystalické oblasti spojeny amorfním ataktickým PP. Jako celek se to pak chová jako termoplastický elastomer.

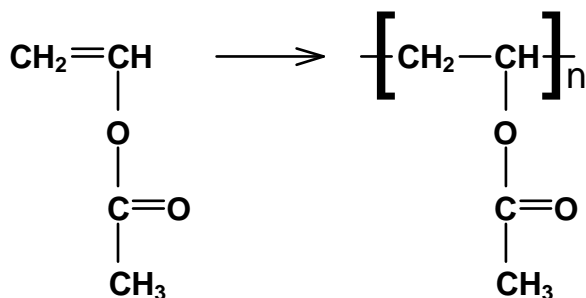
## Polystyren (PS)



- jeden z nejdéle známých polymerů

- termoplast, teplota tání 270°C (syndiotaktický), teplota skelného přechodu 100°C

Vyrábí se polymerací styrenu :



Polymerace probíhá snadno **radikálovým** mechanismem. Vzniká ataktický polystyren, který je amorfní, za normálních podmínek křehký a málo pevný.

Pokud se polymerace provede v přítomnosti uhlovodíků (n-pentan), vzniká **pěnový polystyren**.

#### **Polymerace metalloceny**

- syndiotaktický PS
- krystalický, pevný
- velmi drahý
- polystyren budoucnosti

### **Kopolymery**

#### **Styren - akrylonitril**

- SAN
- větší pružnost a chemická odolnost

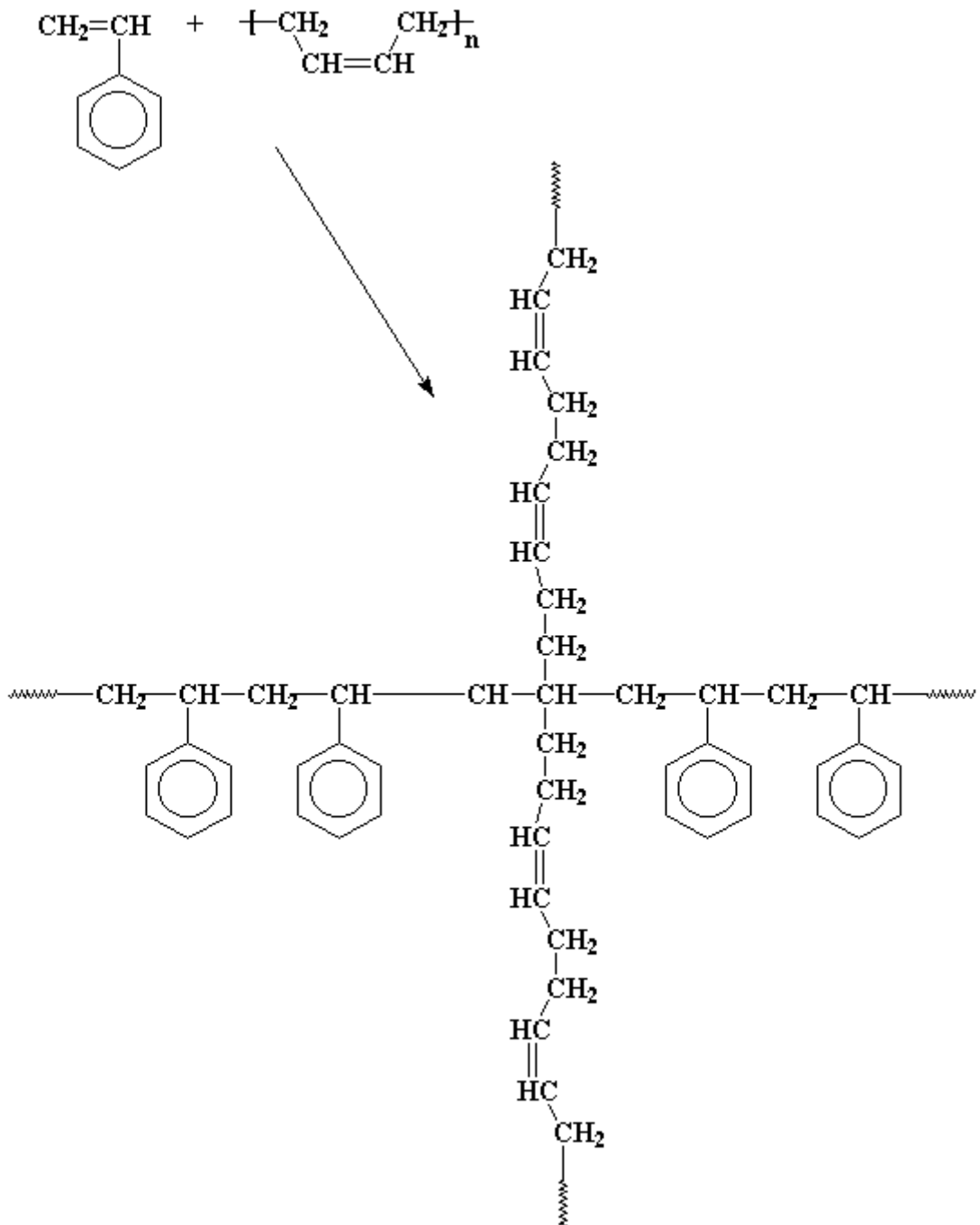
#### **Akrylonitril - butadien - styren**

- ABS
- větší pevnost

#### **Styren - butadien - styren**

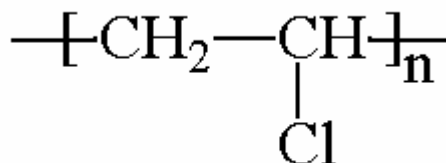
- SBS
- blokový kopolymer, aniontová polymerace
- PS je tvrdý a křehký termoplast, butadien je měkký a pružný
- SBS je tvrdý a pružný termoplast

## Polybutadien - styren



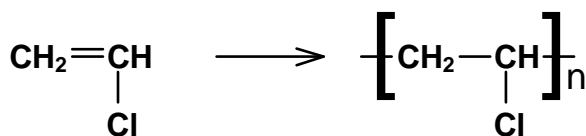
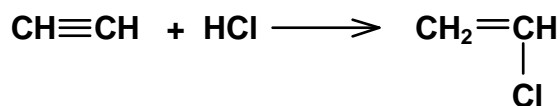
- nárazuvzdorný polystyren

## Polyvinylchlorid (PVC)



- vedle PS jeden z nejdéle známých polymerů
- trubky, folie (Igelit), linoleum
- velmi odolný proti fotooxidaci
  
- odolný proti vodě, nehořlavý díky přítomnosti Cl
- za vyšších teplot se rozkládá za vzniku HCl (jedovatý, korozivní)
  
- pravděpodobně bude stále častěji nahrazován PP.

Vyrábí se **radikálovou polymerací** vinylchloridu.



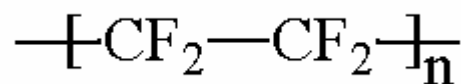
### Tvrký PVC

- trubky

### Měkčený PVC

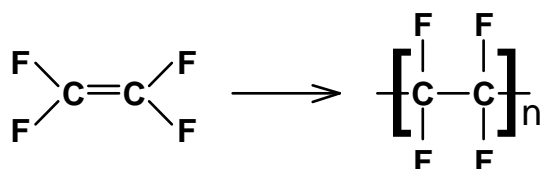
- přísady změkčovadel
- folie, linolea

# Polytetrafluorethylen (PTFE)

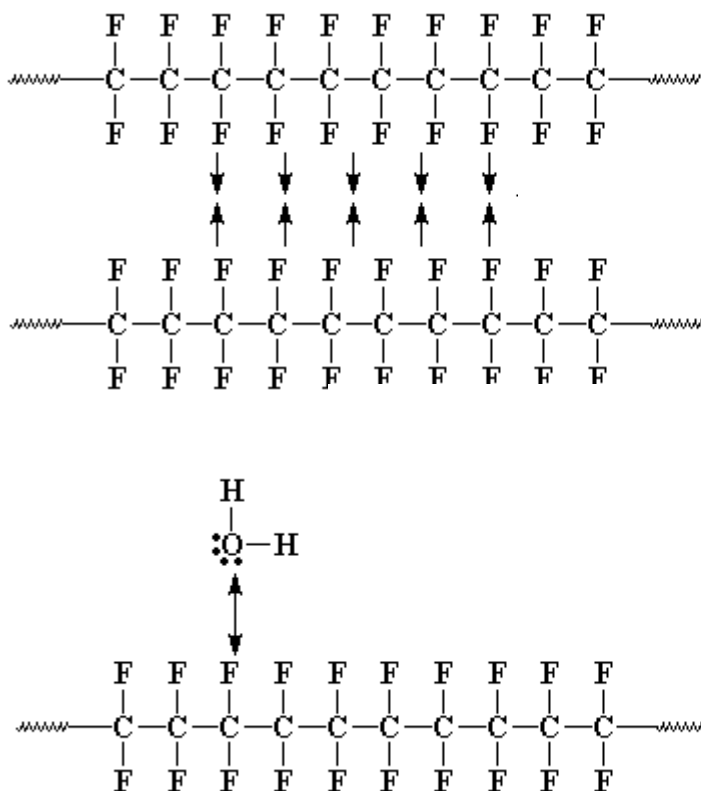


- Teflon
- nehořlavý, chemicky stálý
- krystalický
- teplota tání 335°C

Vyrábí se **radikálovou polymerací** tetrafluorethylenu:



Vynikající kluzné vlastnosti.



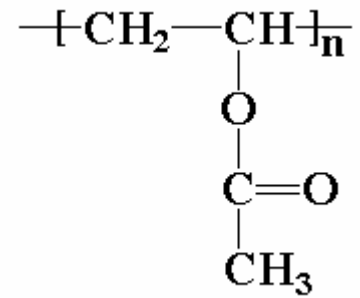
## Použití :

- kluzné plochy (lyže, motory, ...)
- pánve
- díky chemické odolnosti - speciální chem. nádobí
- díky biologické snášenlivosti - náhražky kostí a kloubů

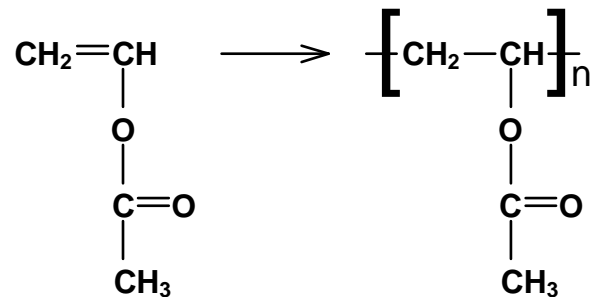
# Polyvinylacetát (PVA)

- lepidla, impregnace papíru a textilu, vodorozpustné barvy

- teplota skelného přechodu 30°C

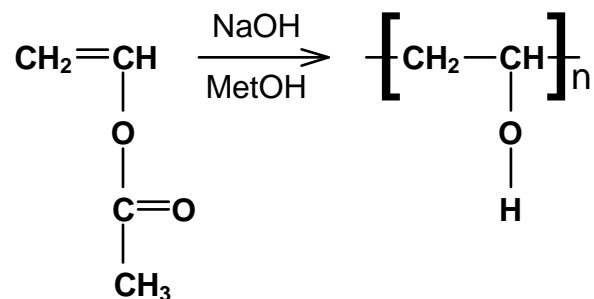


Vyrábí se radikálovou polymerací vinylacetátu :

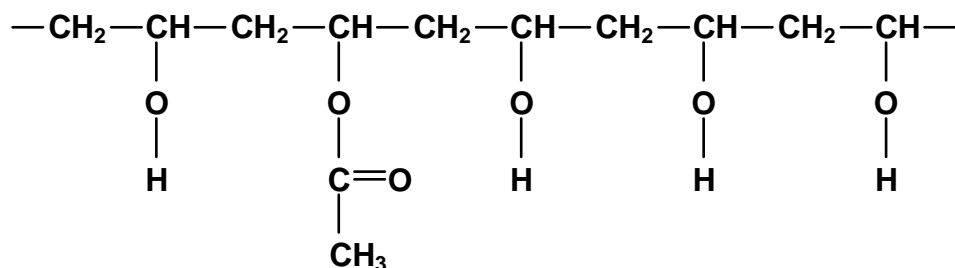


Přítomnost reaktivní acetátové skupiny způsobuje relativně malou stálost PVA.

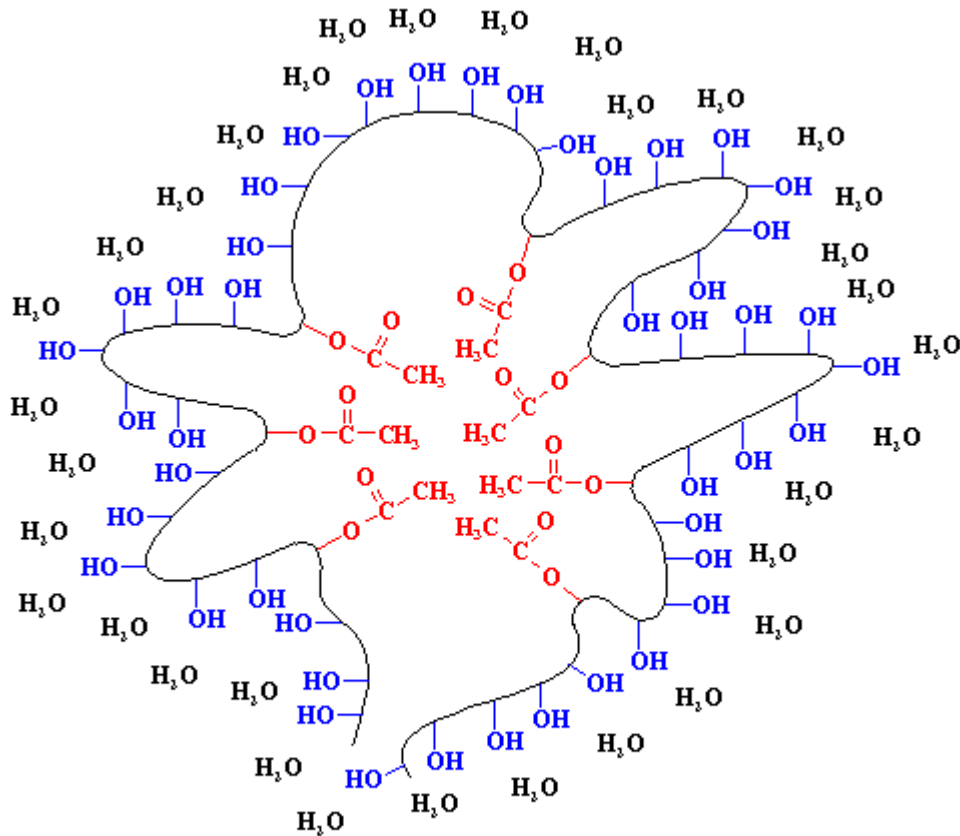
Účinkem zásad vzniká z PVA **polyvinylalkohol**:



Při výrobě latexových barev se PVA takto přemění asi z 80%. Vznikne kopolymer polyvinylacetátu a polyvinylalkoholu:



Skupiny OH jsou hydrofilní, acetátová skupina je hydrofobní. Pokud se taková molekula dostane do vodného roztoku, sbalí se do klubička tak, že acetáty jsou schovány uvnitř a hydroxyly koukají ven.



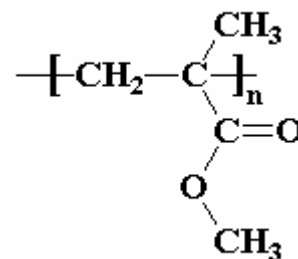
Takovéto klubičko je dobře rozpustné ve vodě. Navíc dokáže v roztoku udržet i velmi nerozpustné látky tím, že je schová uvnitř.

Latexové barvy

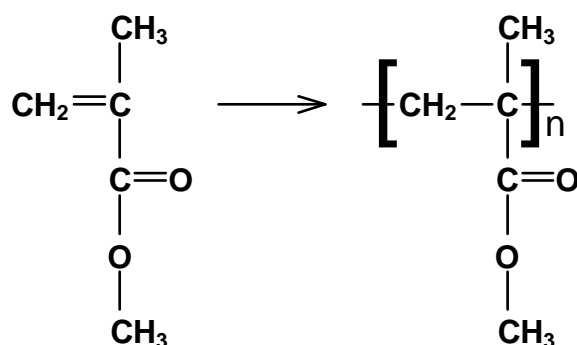
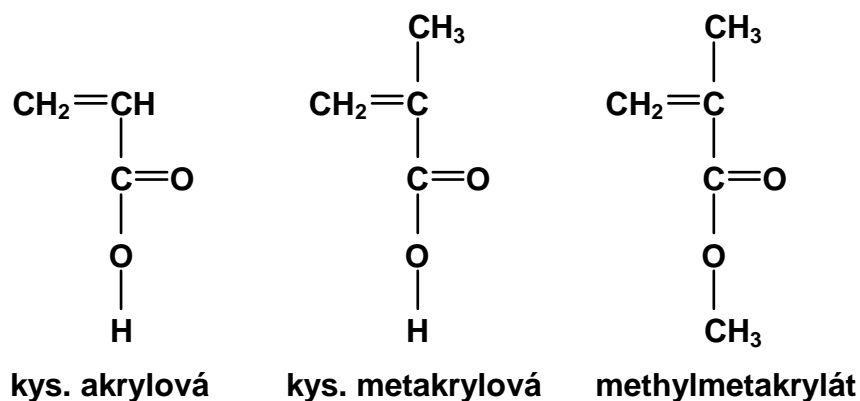
Latex = nerozpustná látka držaná v suspenzi nějakou jinou molekulou.

## Polymethylmetakrylát (PMMA)

- vynikající náhrada skla (organické sklo)
- pevnější, bezpečnější, průhlednější
- bariéry kolem kluzišť
- největší použitá tabule 16,6 x 5,5 x 0,33 m (mořské akvárium v Monterrey)
- ve formě vodné suspenze je obsažen prakticky ve všech akrylátových barvách
- přidává se do mazadel a hydraulických kapalin, kde brání jejich tuhnutí v chladu.
- za vyšších teplot (asi 130°C) se rozkládá na monomer
- teplota skelného přechodu 120°C

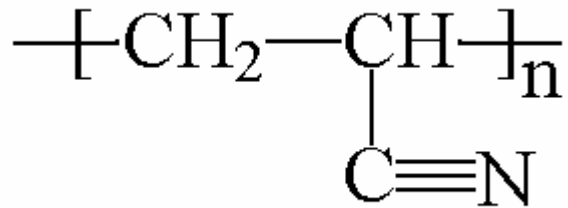


Vyrábí se **radikálovou polymerací** methylmetakrylátu.

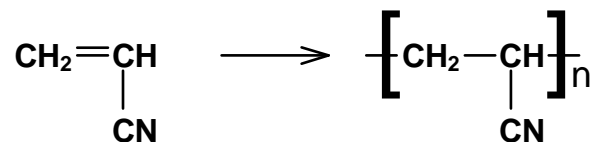


## Polyakrylonitril (PAN)

- samotný se skoro nepoužívá
- kopolymery s methylakrylátem a methylmetakrylátem - textilní vlákna
- kopolymery s vinylchloridem - nehořlavá vlákna
- kopolymery se styrenem a butadienem
- nejvíce se používá pro výrobu karbonových vláken



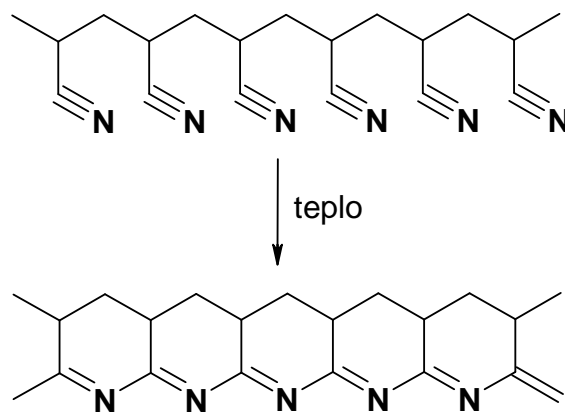
Vyrábí se **radikálovou polymerací** akrylonitrilu:



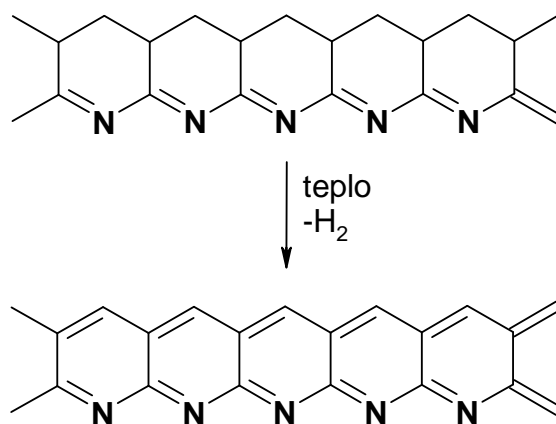
## Karbonová vlákna

- pevnější a lehčí než ocel
- vznikají zahříváním polyakrylonitrilu

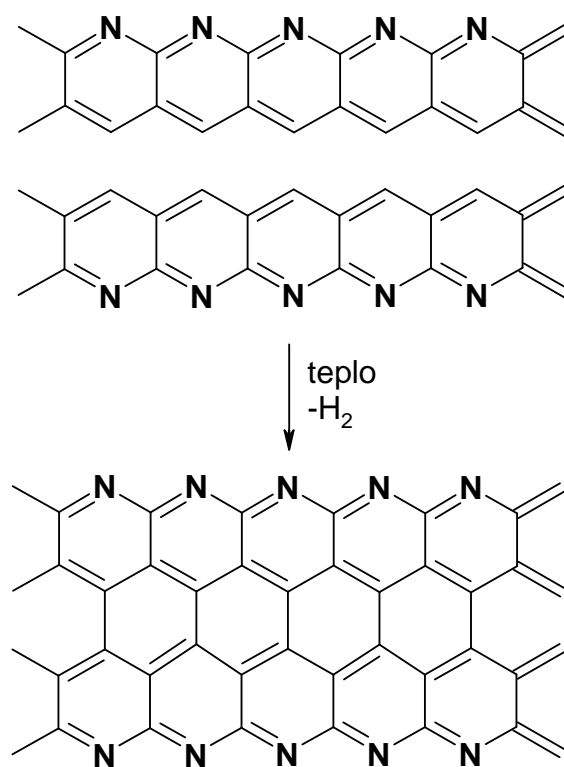
Nejprve se při zahřívání spojí nitrilové skupiny za vzniku cyklů:



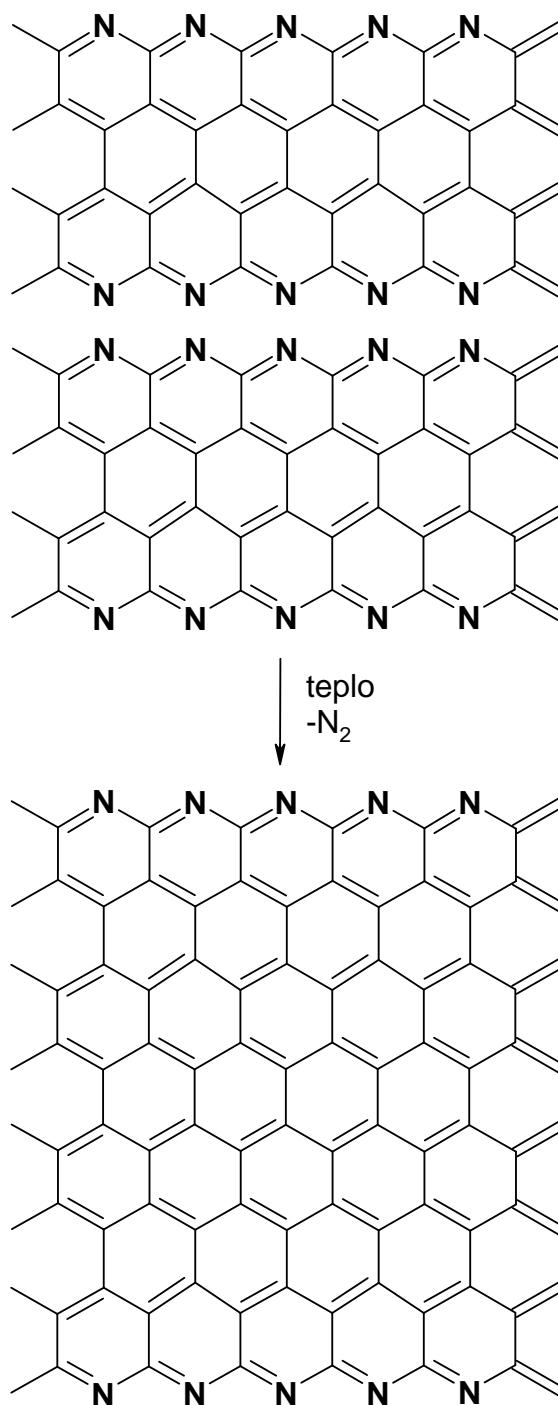
Dalším zahřátím dojde k dehydrogenaci za vzniku aromatických pyridinových kruhů.



Udržováním teploty na 400 - 600°C se dvě takovéto molekuly mohou spojit.



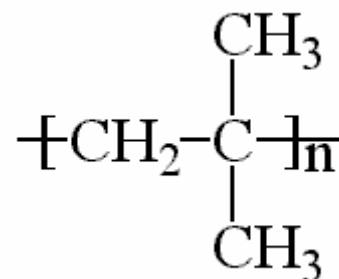
Vzniklé molekulární proužky se zahřátím až na 1300°C mohou dále spojovat, tentokrát za odštěpení plynného dusíku.



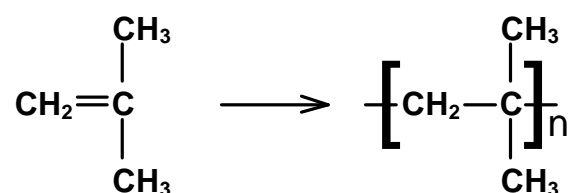
Vzniklý pruh se může spojovat dál a dál za odštěpení dalšího a dalšího dusíku. Nakonec dostaneme široký pruh (vlákno) tvořený v podstatě čistým uhlíkem s dokonalou grafitickou strukturou (karbonové vlákno).

## Polyizobutylen (PIB)

- butylkaučuk
- nepropouští plyny (duše)

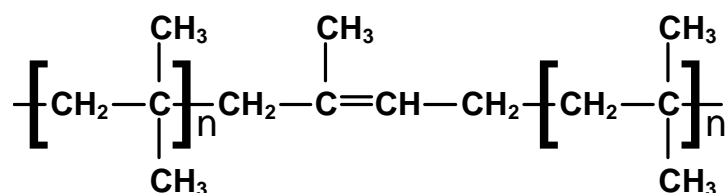
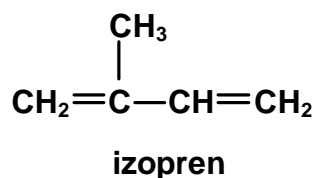


Vyrábí se kationtovou polymerací izobutylenu (2-methyl-1-propen)



Reakce je tak rychlá, že se musí provádět při teplotách kolem  $-100^\circ\text{C}$ , jinak ji nelze kontrolovat.

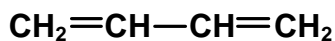
Sám o sobě nemá dobré mechanické vlastnosti, proto se používají jeho kopolymery s malým množstvím izoprenu.



Zavedení dvojné vazby do řetězce pak umožňuje vulkanizaci, tj. zesíťování řetězců sulfidovými můstky.

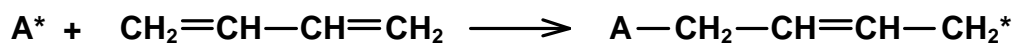
## Dienové polymery

Vznikají polymerací (větš. Ziegler-Natta) monomerů s dvěma konjugovanými dvojnými vazbami, např. 1,3-butadienu.



**1,3-butadien**

Konjugované dvojně vazby mohou přenášet reakční centrum při polymeraci stejně jako jedna dvojná vazba:

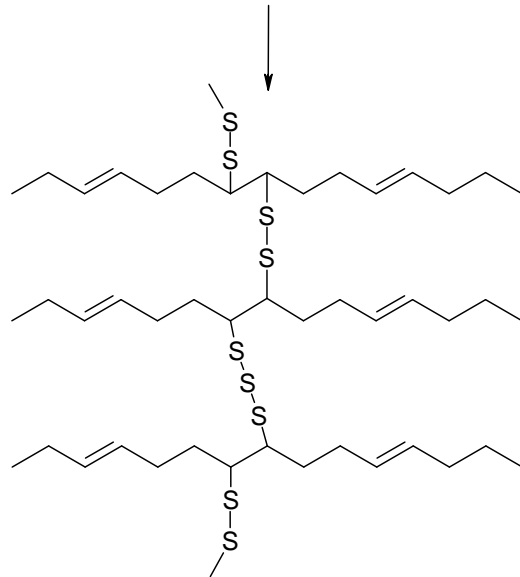
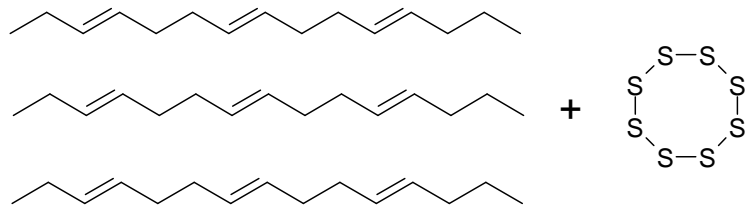


Ve výsledném řetězci však na každou stavební jednotku zůstává jedna dvojná vazba.

Přítomnost dvojně vazby způsobuje, že

- polymer snadno podléhá oxidaci nebo jiným degradačním reakcím
- dvojně vazby lze chemicky napadnout a polymer tak vylepšit.

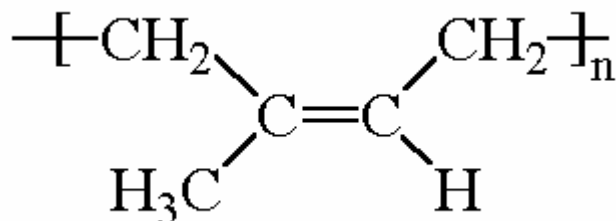
### Vulkanizace



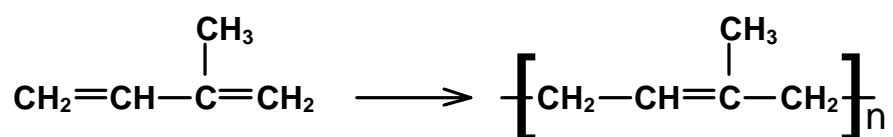


## Polyizopren

- kaučuk (cis)
- gutaperča (trans)

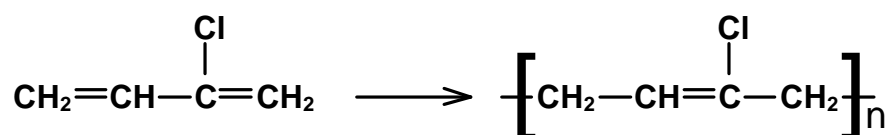


Kromě přírodních zdrojů se vyrábí i synteticky Ziegler-Nattovou polymerací izoprenu.



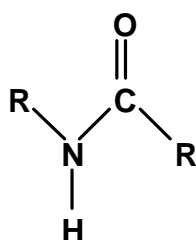
## Polychlorpren

- Neopren
- lepidla (Chemopren)
- první syntetická "guma", která byla využita komerčně



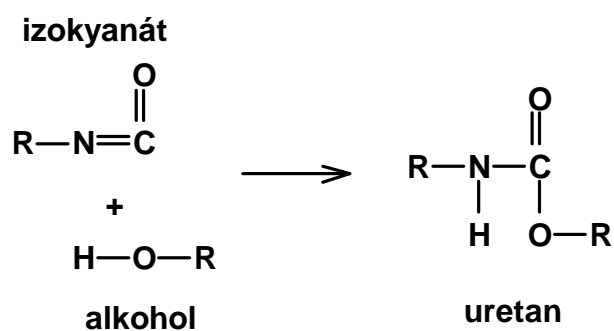
## Polyuretany (PU)

- řada polymerů s uretanovou vazbou

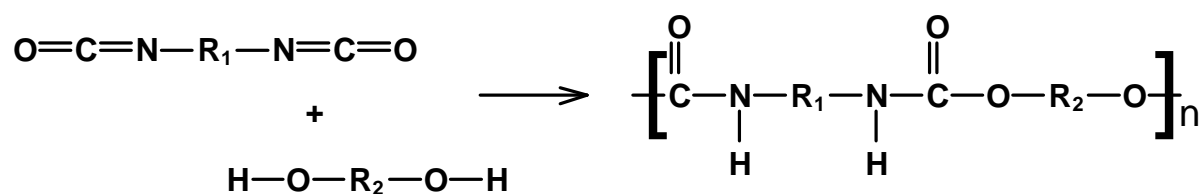


- polyuretany jsou skoro všude
  - gumy, barvy, vlákna, lepidla, pěny

Polyuretany se vyrábí polyadící alkoholů na izokyanáty



Pokud se k reakci vezme diizokyanát a diol, vzniká polyuretan

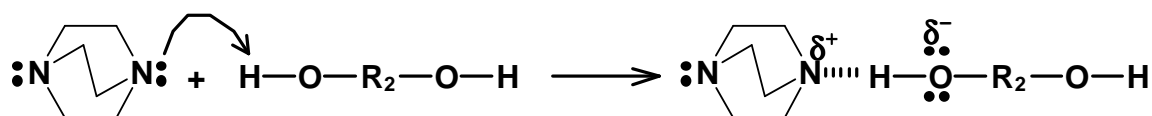


Reakce neprobíhá samovolně. Je nutná přítomnost iniciátoru, např.



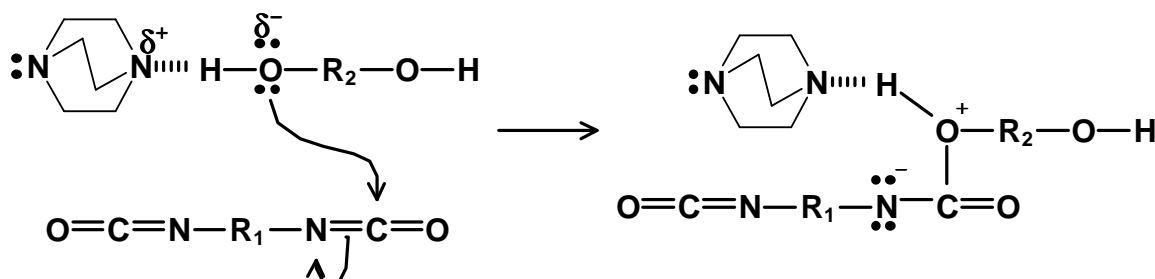
diazobicyklo[2,2,2]oktan  
DABCO

Dusíky v DABCO mají volné a nevyužité elektronové páry, které se snaží nějak využít. Proto je DABCO velmi silným nukleofilním činidlem napadajícím místa s kladným nábojem v jiných molekulách. Takovým místem je i vodík skupiny OH v alkoholech.

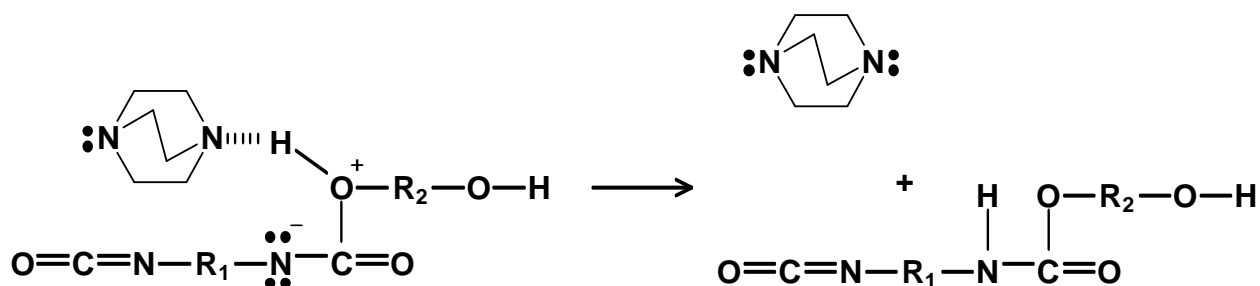


Kyslík nyní získal silný záporný náboj a stal se velmi reaktivním. Má přebytek elektronů a hledá někoho, komu by je poskytl.

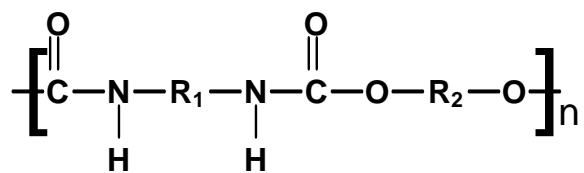
Takovým chudákem (z hlediska elektronů) je uhlík v izokyanátové skupině. Tento uhlík je vázán mezi dva elektronegativní atomy (N a O), které jeho elektrony odsávají.



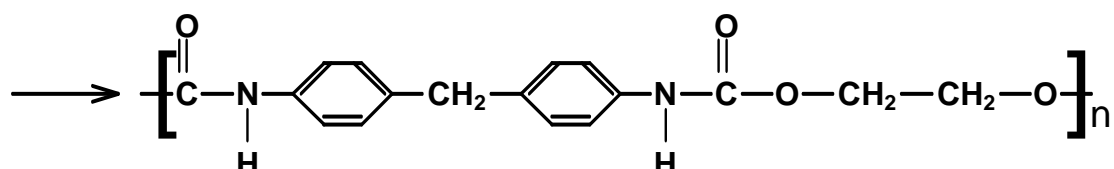
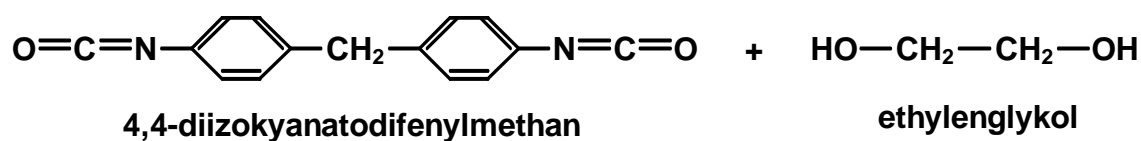
Vzniklý adukt s oddělenými náboji je nestabilní a rychle se rozpadá. Alkoholický vodík, který celou reakci začal, se přemístí na izokyanátový dusík.



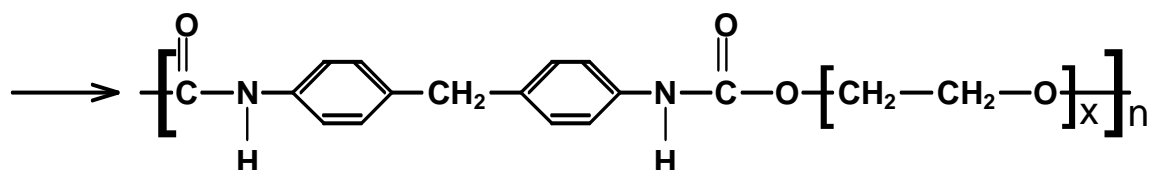
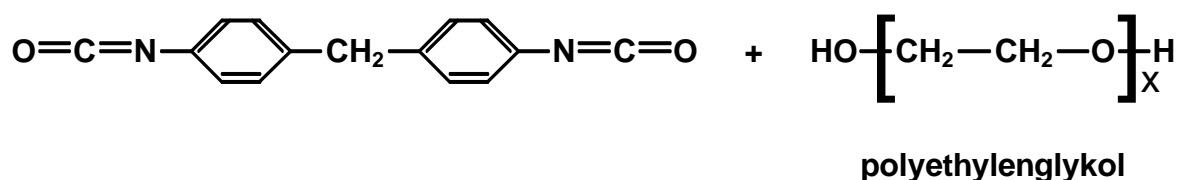
Vzniklý dimer může obsahovat na jednom konci skupinu izokyanátovou a na druhém konci skupinu alkoholovou. Může tedy dále reagovat s monomery na trimery, nebo s jiným dimerem za vzniku tetrameru (postupná polymerace). Tento proces pokračuje až do vzniku polymerní molekuly:



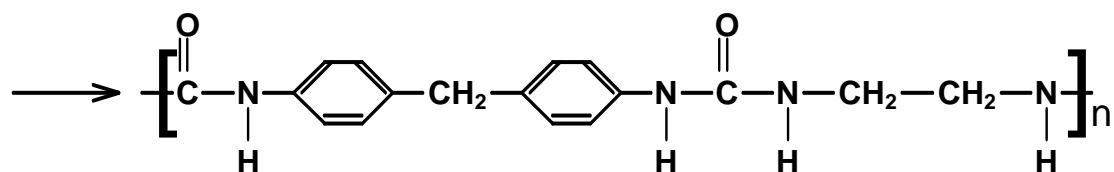
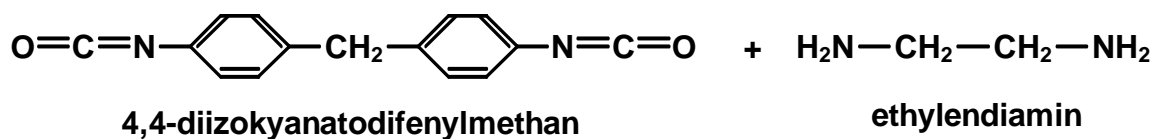
Pro běžné polyuretany jsou často používanými monomery např.



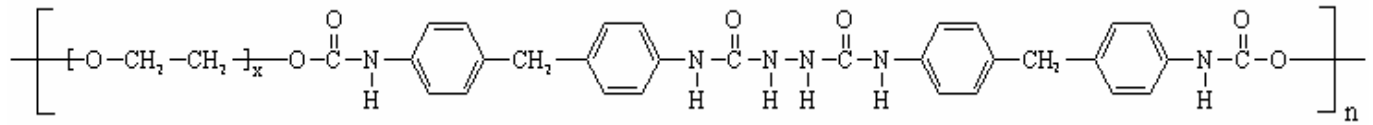
Občas se jako monomer používá i polymerní alkohol např.



Podobným způsobem jako s alkoholy reagují diizokyanáty i s aminy. Vzniká přitom tzv. močovinná vazba. Vzniklé polymery se nazývají také polyuretany (polymočoviny by se asi hůře prodávaly).



Neobvyklým polymerem je spandex:

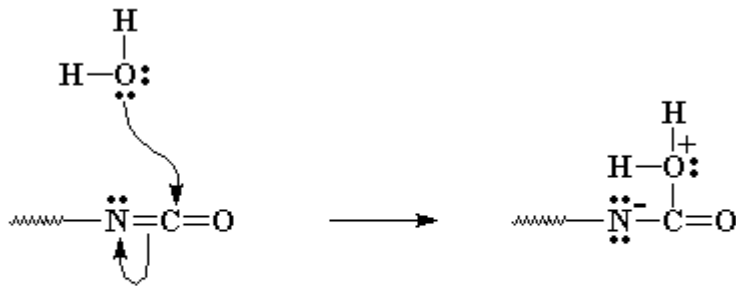


V jeho řetězci se objevuje uretanová i močovinová vazba (pevnost, možnost propojení řetězců vodíkovými vazbami, vhodné pro tvorbu vlákna) a obsahuje oblasti tvořené polyethylenglykolem (měkká a pružná část). Výsledkem elastické vlákno (Lycra).

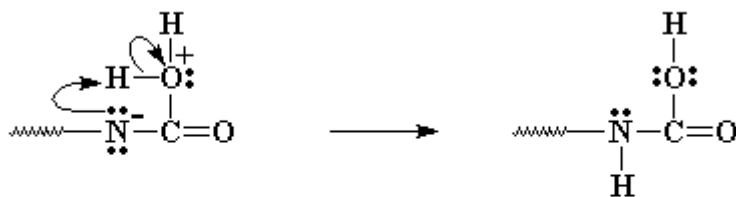
## Polyuretanové pěny

- polyuretanové pěny se vyrábí přidávkem vody do reakční směsi.

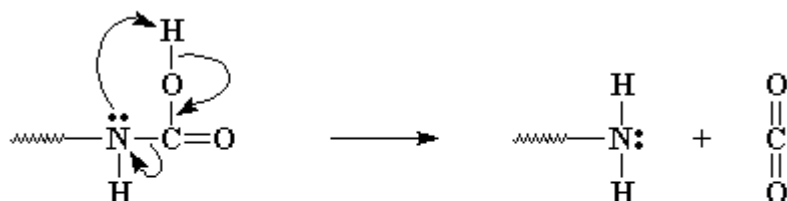
Kyslík ve vodě napadne kladný uhlík diizokyanátu:



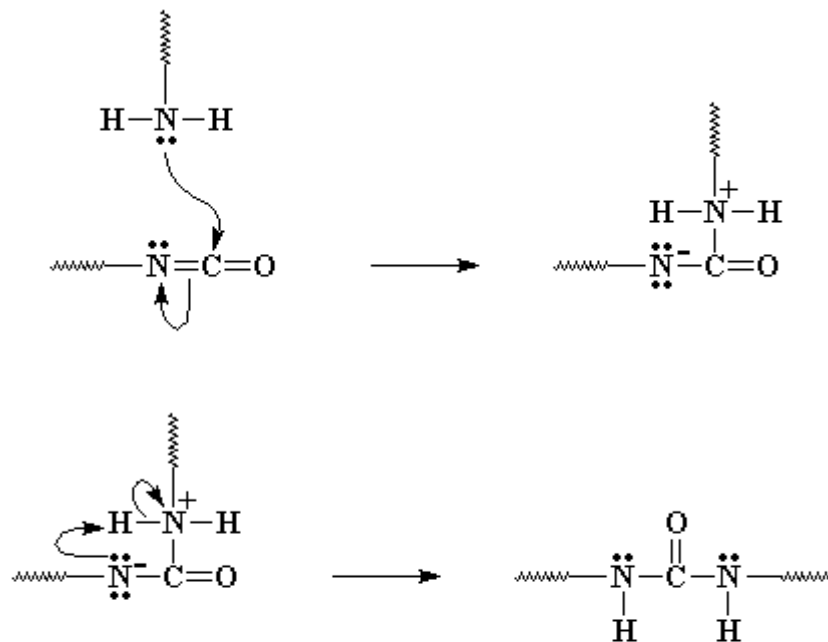
Ve vzniklém aduktu se nejprve přesmykne jeden vodík z kyslíku na dusík:



Pak dojde k uvolnění molekuly oxidu uhličitého.



Vzniklý amin reaguje s dalším izokyanátem za vzniku močovinové vazby.



Přítomnost několika močovinových vazeb v polyuretanovém řetězci nijak nevadí.

Vznikající oxid uhličitý na začátku reakce (řídka reakční směs) odbublává pryč. S postupným houstnutím vznikajícího polymeru se bublinky  $\text{CO}_2$  zpomalují až nakonec zůstanou zatuhlé ve formě pěny.

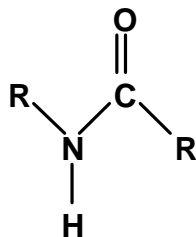
## Polyamidy (PA)

- Nylony

- amidová skupina = peptidická vazba v bílkovinách

- velmi polární, možnost tvorby vodíkových vazeb mezi řetězci

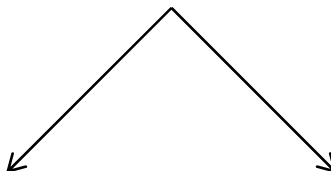
→ krystalické → pevné a vhodné pro vlákna



- známé především jako vlákna (punčochy, textilie, padáky, struny, vlasce, chlupy na zubních kartáčcích)

- také oblíbený konstrukční materiál (ozubená kola, obroučky brýlí, ložiska)

## Metody výroby



**diamin**

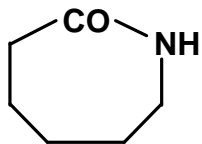


+



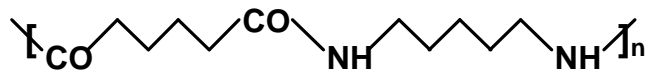
**dikarboxylová  
kyselina**

DuPont

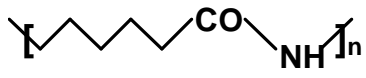


**laktam**

Zbytek světa



**Nylon 66**  
**PA 66**



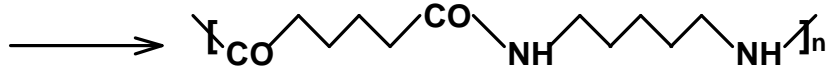
**Nylon 6**  
**PA 6**

## Výroba z diaminu a dikarboxylové kyseliny

hexamethyldiamin



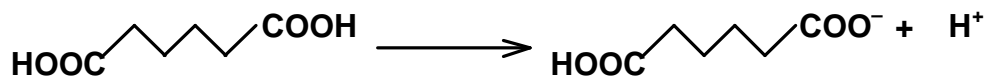
+



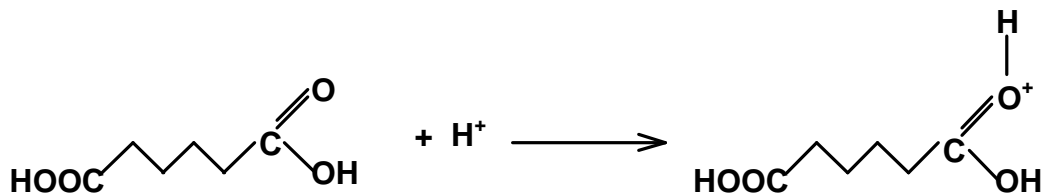
Nylon 66

kyselina adipová

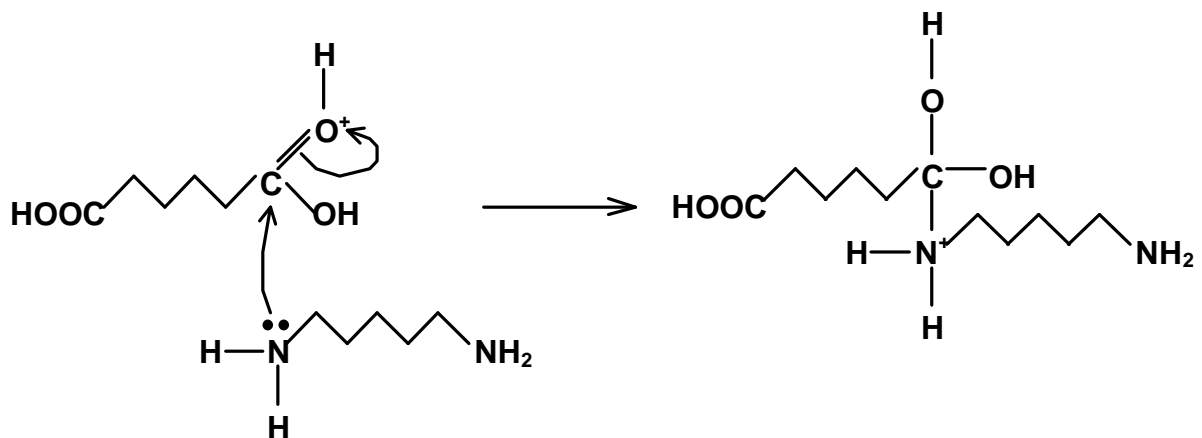
Reakce probíhá i bez katalyzátoru, ale přítomnost kyselin ji katalyzuje (urychluje). Funkci katalyzátoru zastává samotný kyselý monomer.



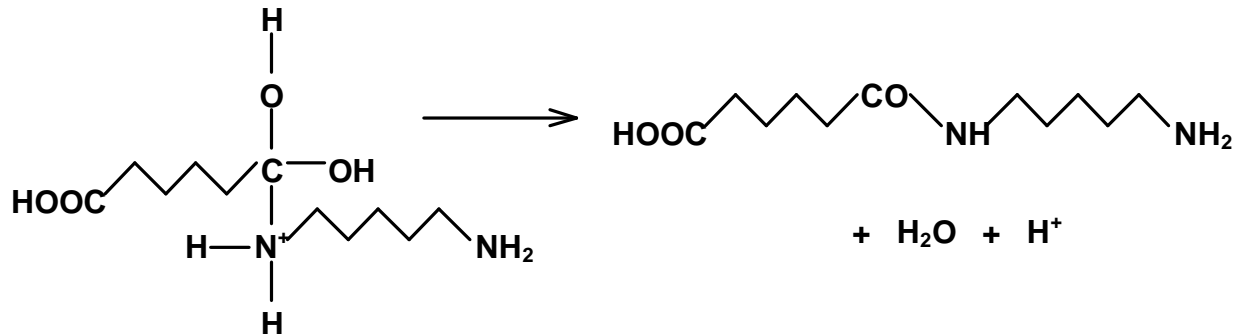
Kyselý vodík protonizuje karboxylovou skupinu jiné molekuly monomeru:



Kyslík s kladným nábojem přitáhne k sobě elektrony dvojné vazby s uhlíkem. Uhlík se tak stává velmi nespokojen a ochotně reaguje s elektronovým párem dusíku v aminu:



Vzniklý diol a současně amoniový kationt je nestálý a rozpadá se za odštěpení vody a obnovení protonu:



Dimer dále reaguje s kyselinou nebo s aminem nebo s jiným dimerem (postupná polymerace).

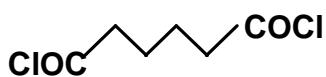
Reakce se provádí za sníženého tlaku. Tím se z reakční směsi odstraňuje vznikající voda a rovnováha se posunuje ve prospěch polymeru.

Reakce funguje i při použití chloridů kyselin:

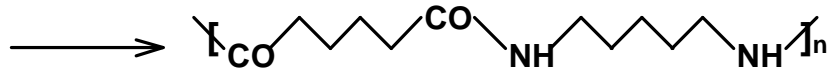
**hexamethylendiamin**



+



**adipoylchlorid**



+ HCl

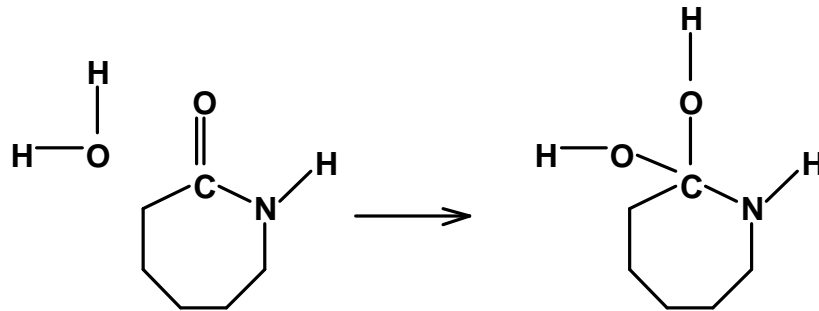
Je nutné přidat trochu kyseliny jako katalyzátor.  
Tento způsob se používá při laboratorní přípravě.

## Výroba z laktamu

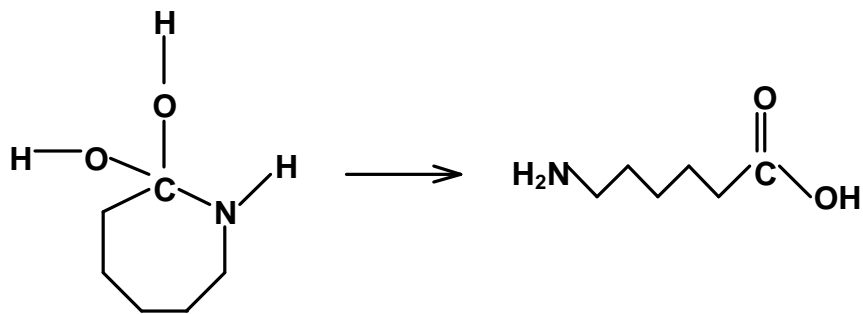
- laktamy jsou vnitřní amidy karboxylových kyselin

Laktam samotný není schopen polymerovat. K nastartování reakce se používá voda.

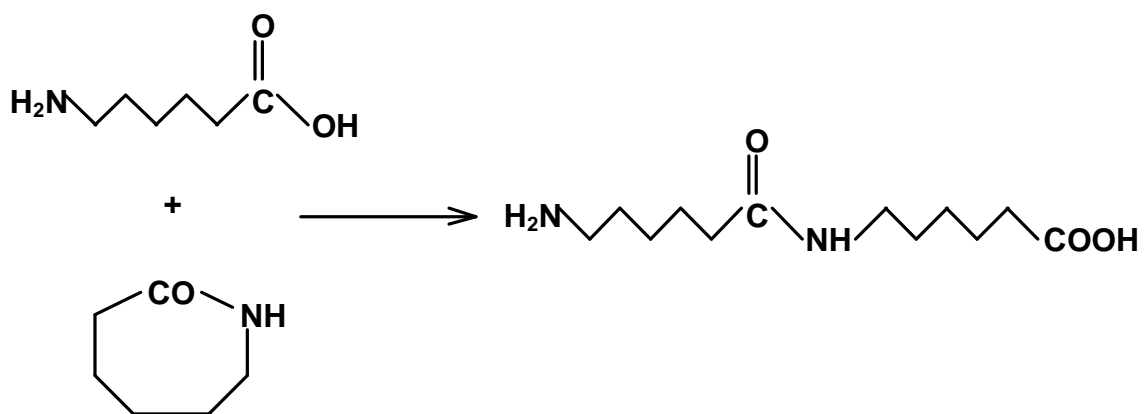
Voda se nejprve aduje na karbonylovou dvojnou vazbu:



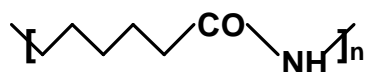
Vzniklý diol je nestálý a rozpadá se za vzniku původní aminokyseliny:



Aminokyselina reaguje s dalším laktamem, vzniká dimer:



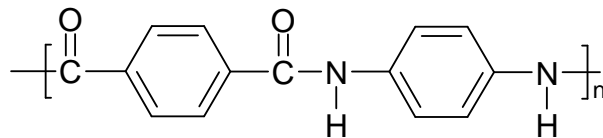
Dimer je opět aminokyselina, reakce pokračuje s dalším laktamem, ...



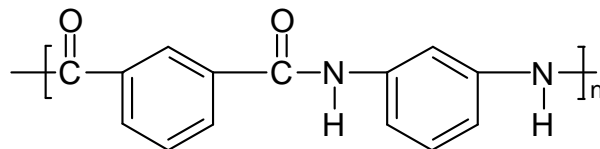
# Aramidy

- polyamidy, ve kterých jsou amidové vazby odděleny aromatickým kruhem
- Kevlar (neprůstřelné vesty, nepropíchnutelné pneumatiky na jízdní kola)
- Nomex (ohnivzdorné kombinézy pro hasiče a závodní řidiče)

## Kevlar

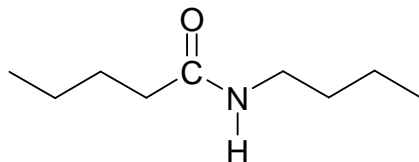


## Nomex

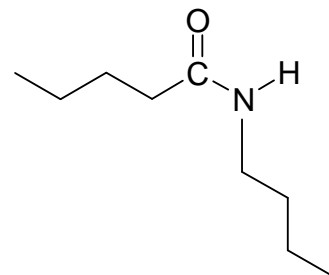


Vynikající mechanické vlastnosti jsou dány mimořádně vysokým podílem krystalické fáze.

Polyamidová vazba může mít uspořádání cis nebo trans.



**trans**

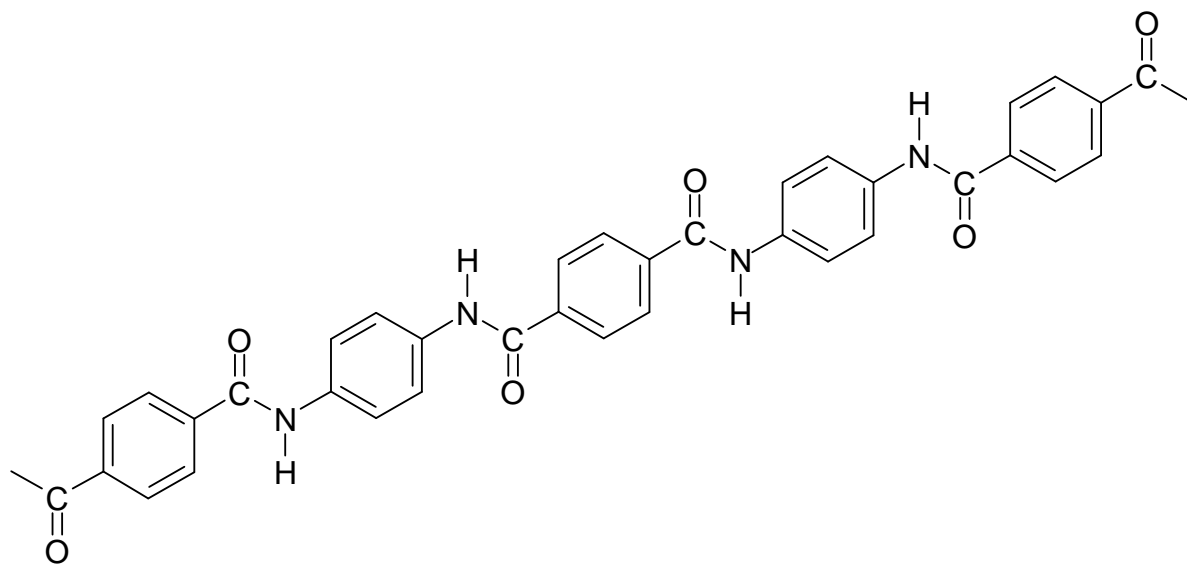
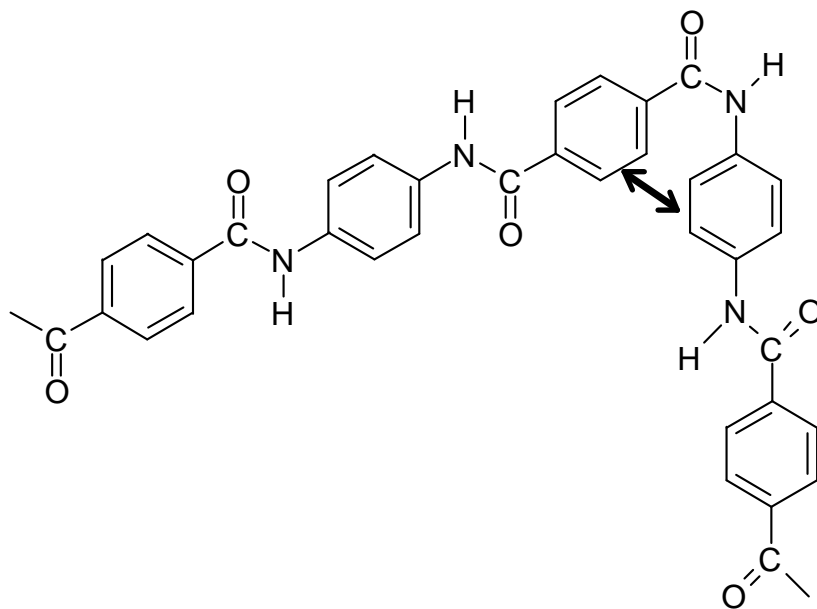


**cis**

Jsou-li všechny vazby v trans konfiguraci, pak jsou řetězce rovné, mohou se dobře "uskládat" vedle sebe a polymer je krystalický.

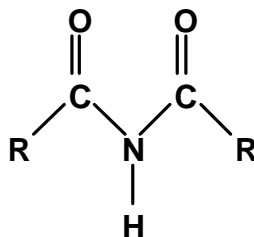
V běžných (alifatických) polyamidech se vyskytuje většinou trans uspořádání. Občas však dojde ke vzniku cis konfigurace, což snižuje krystalinitu a tedy i pevnost.

V amidech uspořádání cis vůbec nevzniká. Brání tomu objemné aromatické kruhy, které by v cis uspořádání byly příliš blízko sebe.



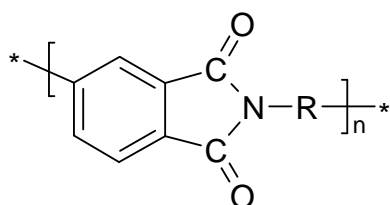
# Polyimidy

- v řetězci obsahují imidovou skupinu

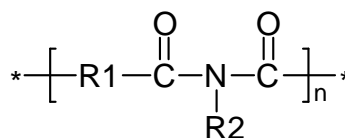


- velmi pevné, tepelně i chemicky odolné, samozhášivé
- v některých aplikacích nahrazují sklo nebo kovy
- automobilový a letecký průmysl, kuchyň (MW), el. izolace, vlákna pro ochranné obleky, kompozity, lepidla, ...

Možné jsou dva typy polyimidů

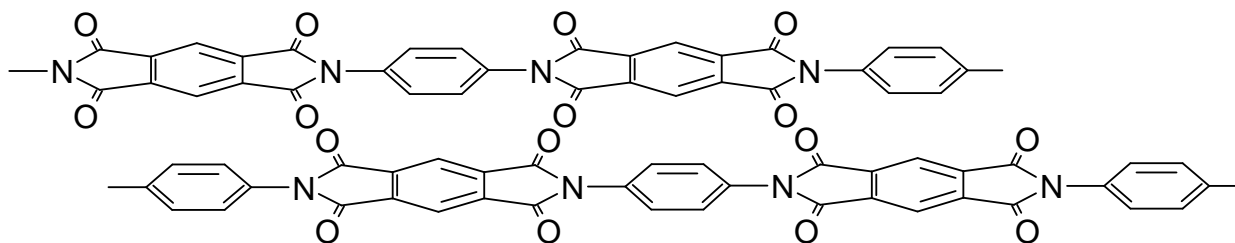


aromatické heterocyklické  
(mimořádné vlastnosti)



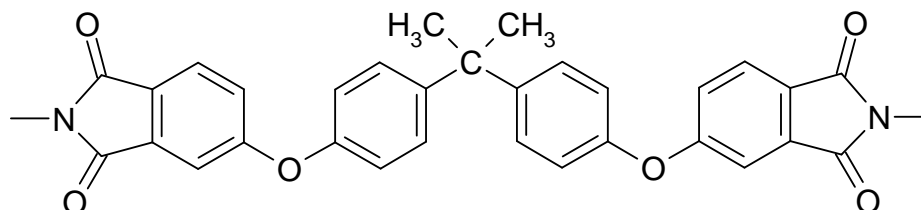
lineární

Aromatické heterocyklické polyimidy mají řetězce ideálně rovné, navíc mezi nimi může docházet k elektrostatickým interakcím (záporný dusík, kladný karbonylový uhlík).



To je důvod velké pevnosti těchto polyimidů.

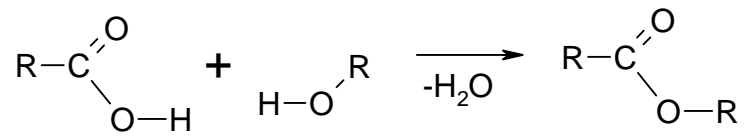
Někdy je nutné polyimid změkčit kvůli zpracovatelnosti. Pak se do řetězců zavádí etherová vazba.



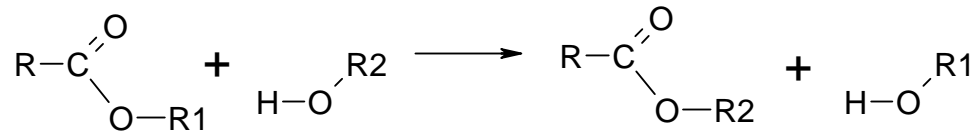
# Polyestery

- vznikají polyesterifikací

Esterifikace = reakce karboxylových kyselin a alkoholů

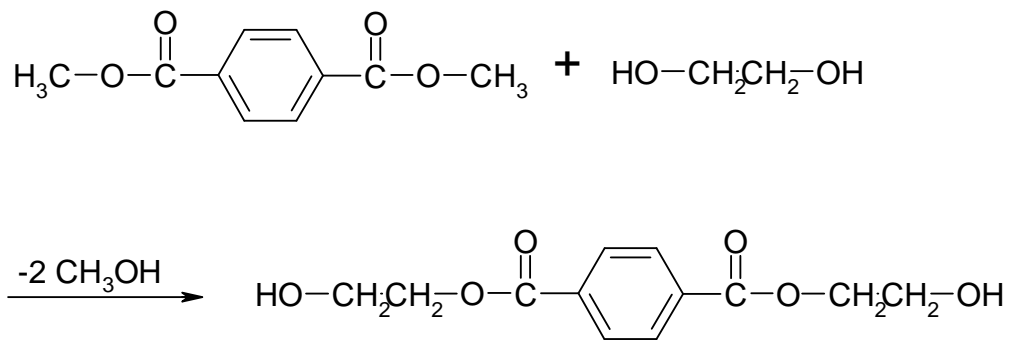


K vlastní výrobě polyesterů se využívá tzv. transesterifikace.



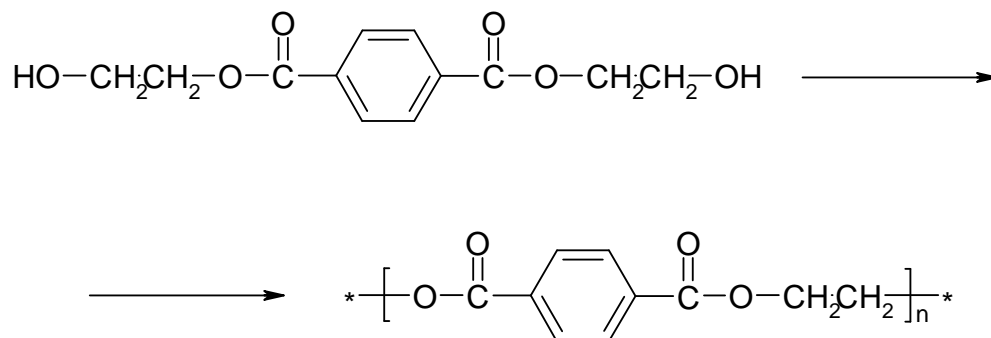
Aby reakce proběhla v poly měřítku, je nutné vzít ester dikarboxylové kyseliny a diol.

Např. polyethyltereftalát (PET)



Methanol se odstraňuje varem, čímž se rovnováha reakce posunuje doprava.

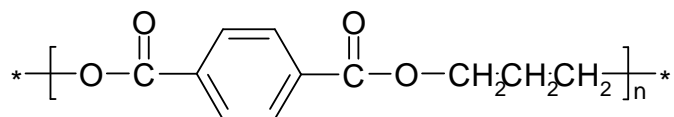
Vzniklá molekula je esterem a současně alkoholem, může transesterifikovat sama se sebou.



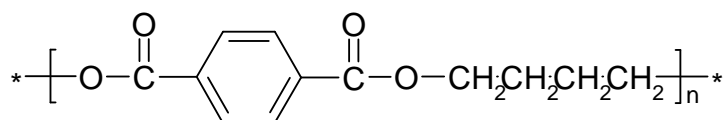
Řetězce polyesterů obsahují záporné kyslíky a kladné karbonylové uhlíky. To umožňuje vzájemné elektrostatické přitahování mezi řetězci, což je dobré pro krystalinitu polymerů.

Polyestery jsou vysoce krystalické, pevné, snadno zpracovatelné.

Kromě PET se používá i



polypropylentereftalát

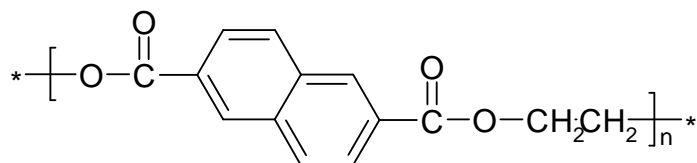


polybutylentereftalát

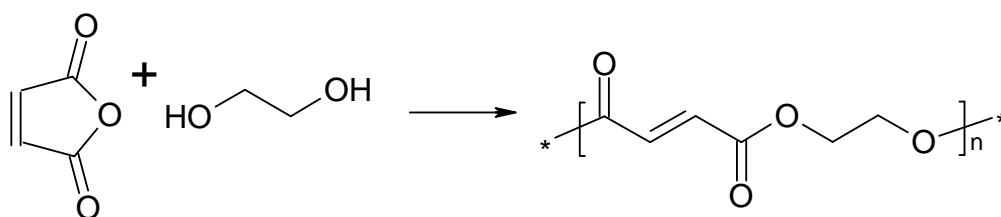
- vlákna (Tasil)
- nerozbitné lahve

Lahve z PET jsou nevratné, nedají se sterilizovat díky nízké teplotě skelného přechodu.

Vratné plastové lahve jsou z polyethylennaftalátu (PEN) nebo jeho směsi s PET.



Polymerovat se dají i nenasycené dikarboxylové kyseliny, vznikají polyestery s dvojnou vazbou v řetězci.



Takové řetězce se dají zesíťovat vinylovou polymerací, např. se styrenem.

Vznikají polyesterové pryskyřice.

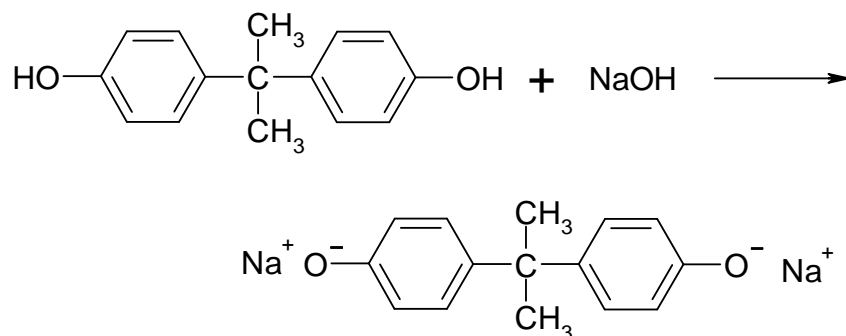
- pevné, tvrdé
- lamináty

# Polykarbonáty

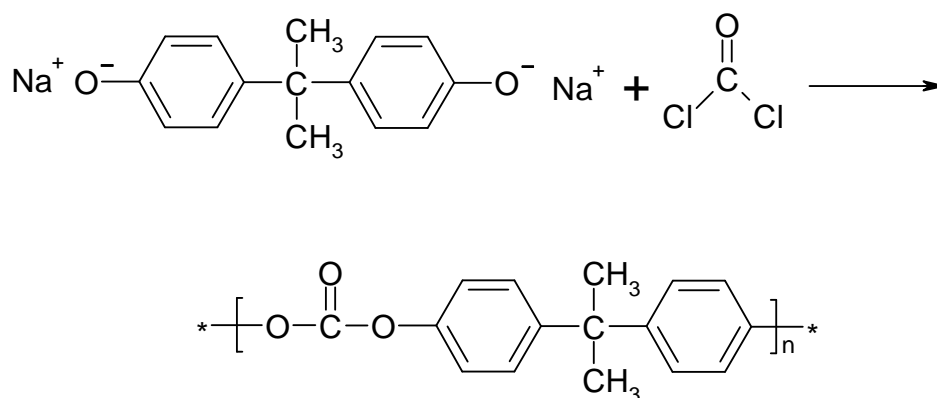
- polyestery kyseliny uhličitě
- mají skvělé optické vlastnosti (nerozbitná skla, čočky)

Nejčastěji jako dvojsytný alkohol zde vystupuje Bisfenol A (dian).

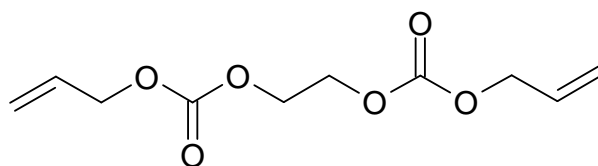
Ten se nejprve převede na sodnou sůl,



kteřá se polymeruje s fosgenem (chlorid kyseliny uhličitě)



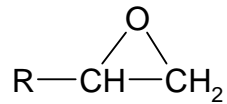
Pro výrobu čoček se používá jako monomer dikarbonát s dvojnými vazbami C-C na koncích.



Ten se polymeruje běžnou radikálovou vinylovou polymerací. Vzniká vysoce zesíťovaný polymer s velkou pevností.

# Epoxidové pryskyřice

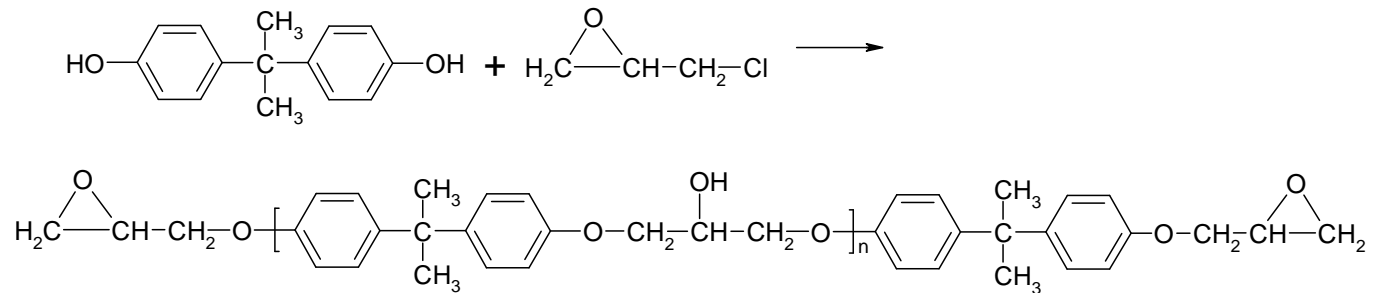
Epoxidová skupina



Epoxidové pryskyřice se vytvrzují vždy až po smíchání dvou složek.

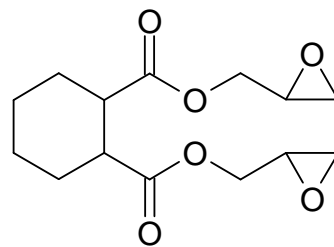
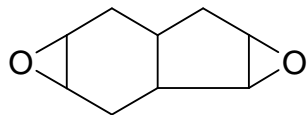
**Jednou složkou** je jakýsi prepolymer, což je řetězec obsahující na koncích epoxidové skupiny.

Běžně se takovéto prepolymery vyrábí z bisfenolu A.

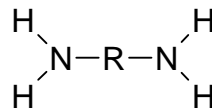


Polymerační stupeň v těchto prepolymerech bývá 1 - 25.

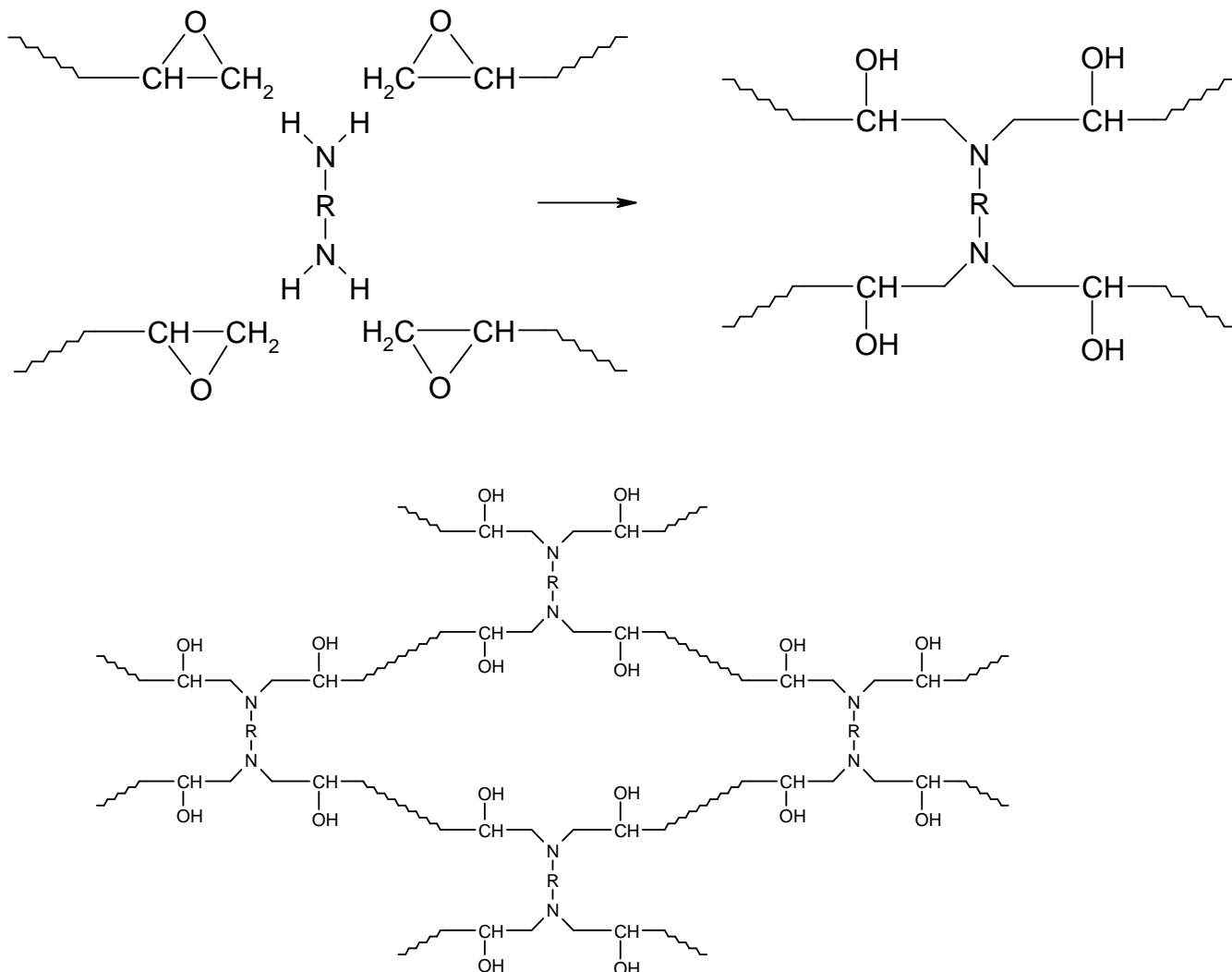
Používají se i jiné nízkomolekulární diepoxidy.



**Druhou složkou** je vždy nějaký diamin



Po smíchání obou složek dojde k reakci epoxidových skupin s diaminem

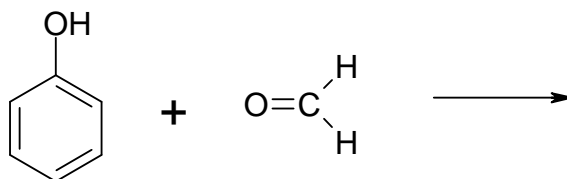


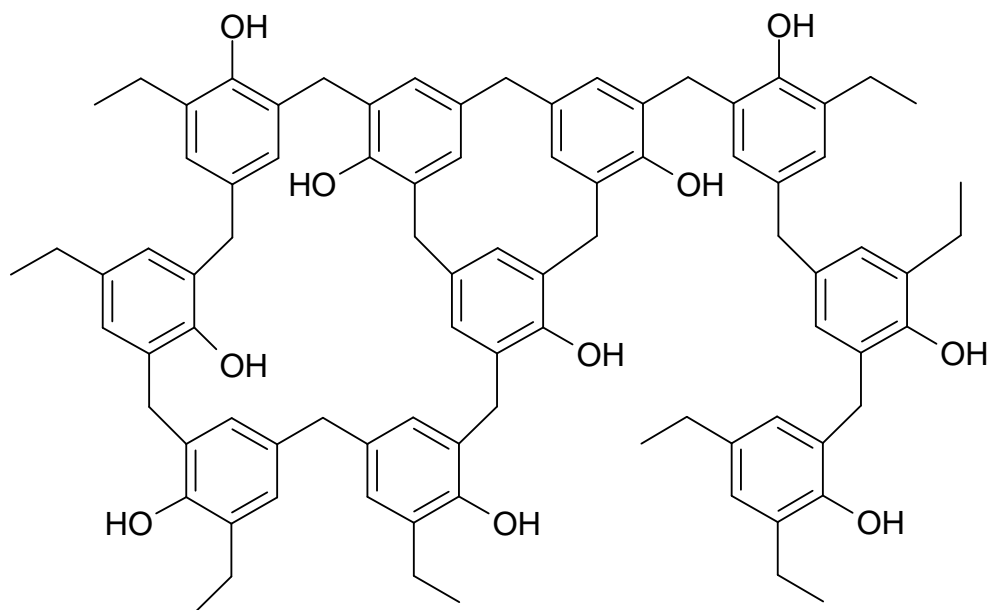
Vzniklý polymer je silně zesíťován, pevný, tvrdý.

Epoxidové pryskyřice jsou vynikající lepidla, lepí i kovy. Používají se i jako ochranné povlaky různých materiálů a na výrobu kompozitů.

## Fenolformaldehydové pryskyřice (fenoplasty)

- vznikají kondenzací formaldehydu s fenolem nebo jeho deriváty (kresoly, xylenoly)
- 1909 Baekeland (bakelit)

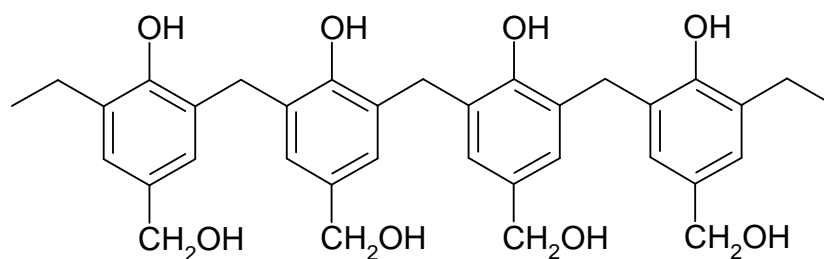




Reakce je katalyzována kyselinami nebo zásadami.

### Zásaditá katalýza

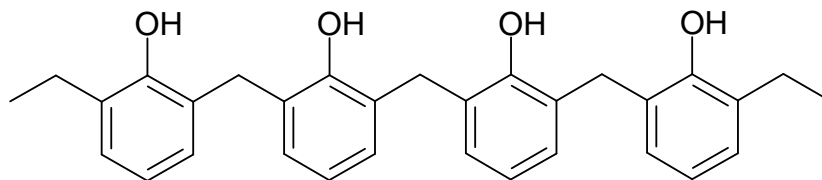
- v první "studené" fázi vznikají nízkomolekulární polykondenzáty obsahující volné hydroxymethylové skupiny (**resoly**)



- resoly jsou kapalné nebo polotuhé, rozpustné v org. rozpouštědlech, dají se odlévat do forem  
 - zahřátím resolu vzniká vysokomolekulární zesíťovaná pryskyřice (**resit**), kterou již nelze dále zpracovávat (tuhá, nerozpustná, netavitelná)

### Kyselá katalýza

- ve "studené" fázi vzniká nízkomolekulární polykondenzát, který neobsahuje volné hydroxymethylové skupiny (**novolak**)

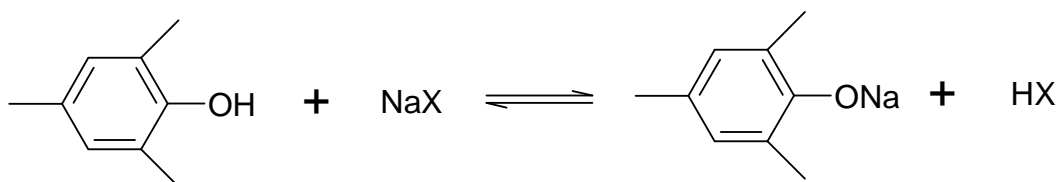


- novolaky jsou tuhé, ale dají bez chemických změn tavit (termoplasty) a tedy i formovat  
- k vytvrzení a vzniku trojrozměrné zesíťované struktury dojde až po přidání dalšího formaldehydu spolu s nějakou zásadou a zahřátí.

### Použití

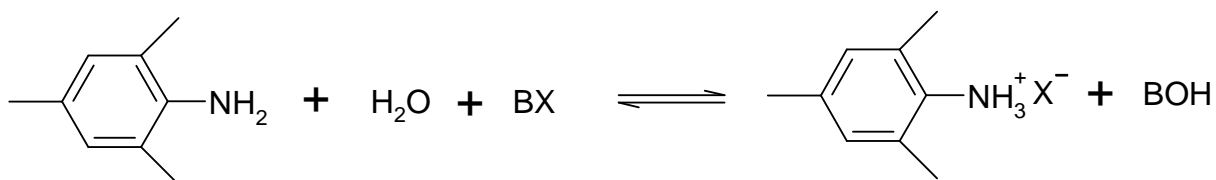
- lisovací hmoty
- doplňují se vhodnými plnivými (piliny, textil, azbest, ...)
- impregnace papíru, textilu, dřeva
- elektroizolační předměty

### Měníče kationtů



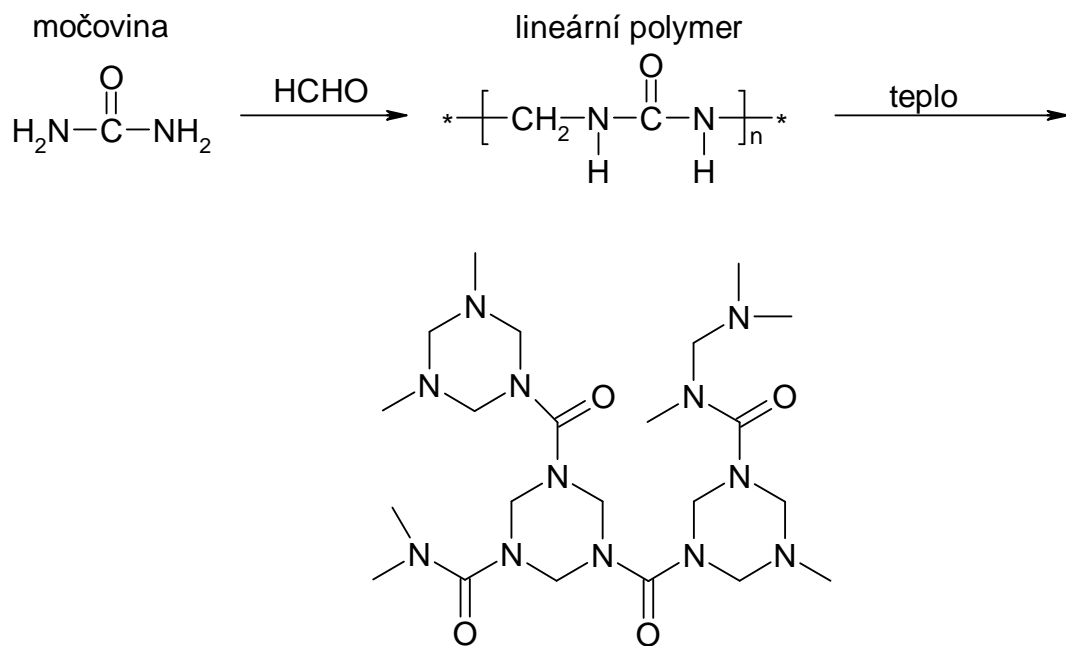
Jako **měníče aniontů** se používají **anilinformaldehydové pryskyřice**

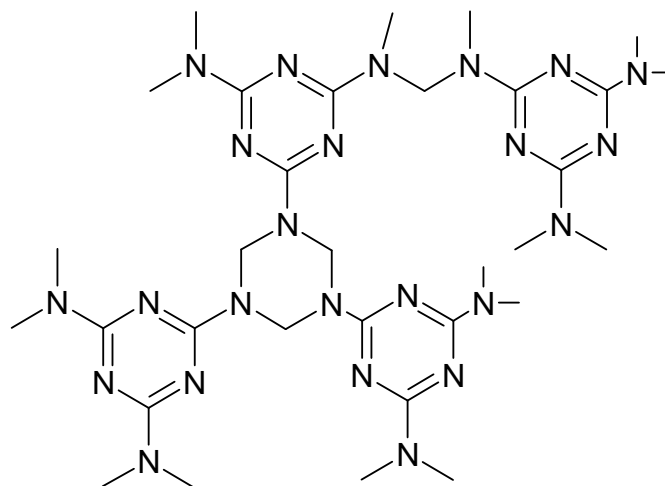
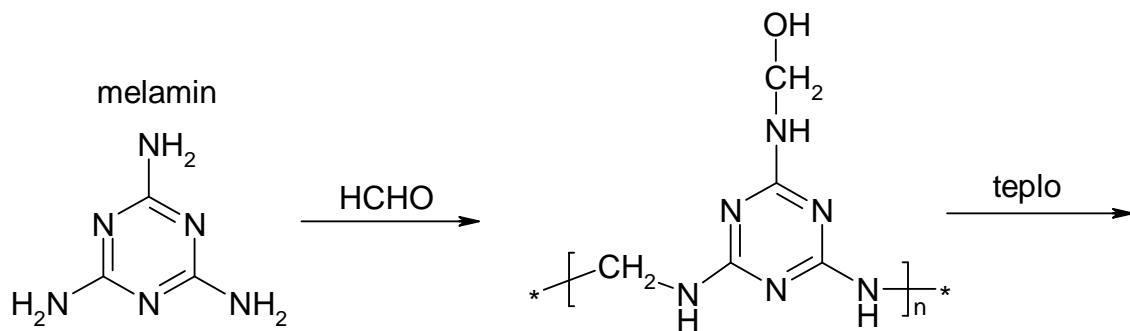
- místo fenolu anilin



## Močovino- a melaminoformaldehydové pryskyřice (aminoplasty)

- vznikají kondenzací močoviny, thiomčoviny nebo melaminu s formaldehydem
- alkalický katalyzátor
- v první fázi vznikají podobně jako u fenoplastů lineární zpracovatelné polymery, které se zahřátím vytvrzují na prostorově zesíťované pryskyřice.
- lze je mnohem lépe vybarvovat než fenoplasty
- dekorativní předměty, obkladový materiál ve stavebnictví, Umakart
- nízkomolekulární jako lepidla a nátěrové hmoty

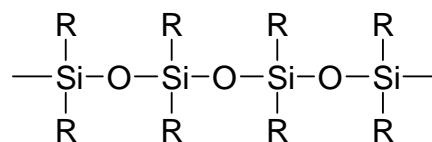




## Anorganické polymery

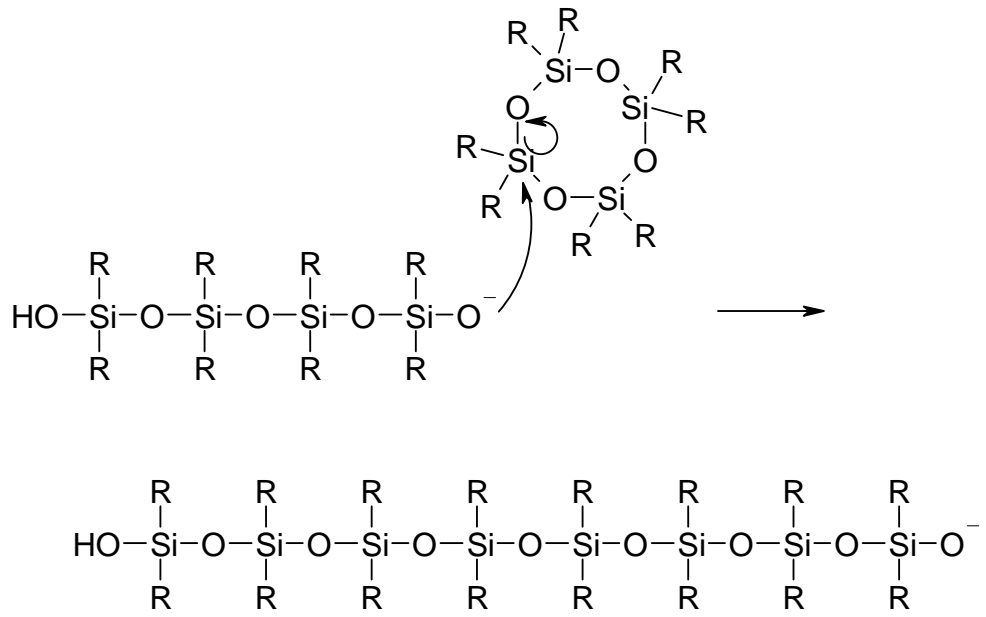
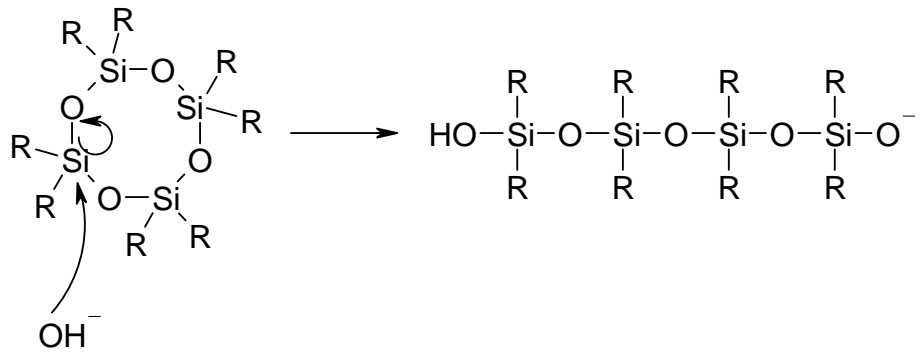
- v základním řetězci neobsahují uhlíkové atomy

### Polysiloxany (silikony)



- vazba Si-O je velice pevná a navíc pružná
- vysoká tepelná odolnost a nízká teplota skelného přechodu

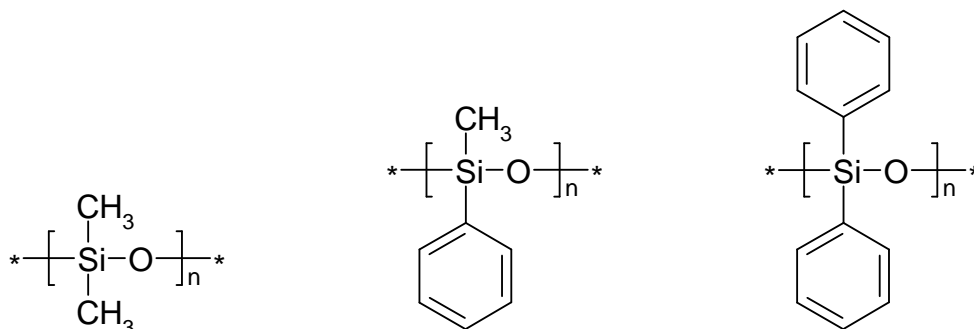
Silikony se vyrábí polymerací substituovaných cyklotetrasiloxanů v zásaditém prostředí.



## Použití

- silikonové kaučuky a oleje - tepelně odolné
- vlasové kondicionéry
- prací prostředky

Běžně se vyskytují



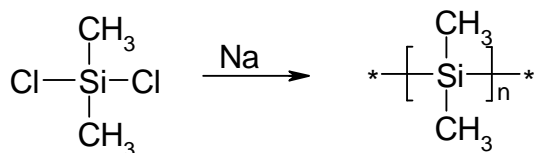
Směs polydimethylsiloxanu a kyseliny borité

- zajímavé vlastnosti
- při jemném zacházení jako plastelína, při tvrdém úderu se rozbije
- negativní obrázky z novin
- žádné praktické využití, ale dobré na hraní

## Polysilany

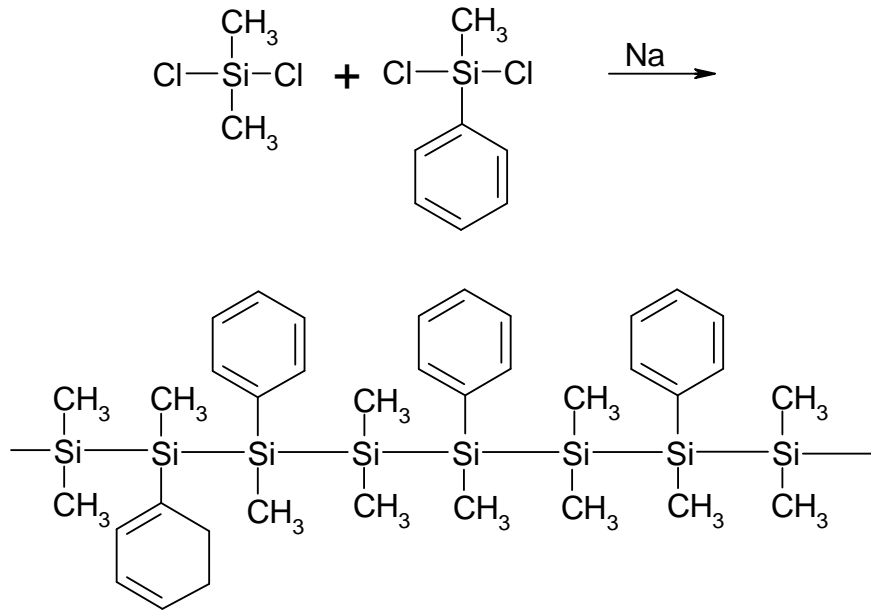
- řetězce Si-Si
- křemíkové analogie uhlíkatých polymerů
- vedou elektrický proud

1949 - Burkhard



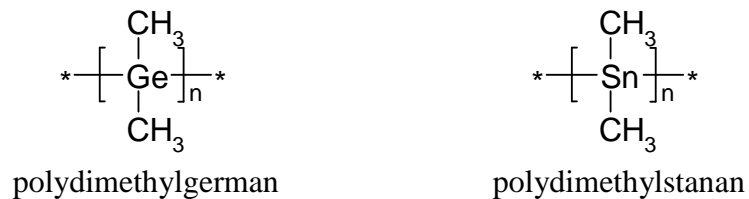
Vzniklý polydimethylsilan je velmi krystalický, tvrdý, v ničem nerozpustný a netavitelný. Nenašlo se pro něj praktické použití.

Konec 70. let



- zavedení aromatických kruhů způsobuje snížení krystalinity polymeru
- polymer se stává rozpustný a zpracovatelný

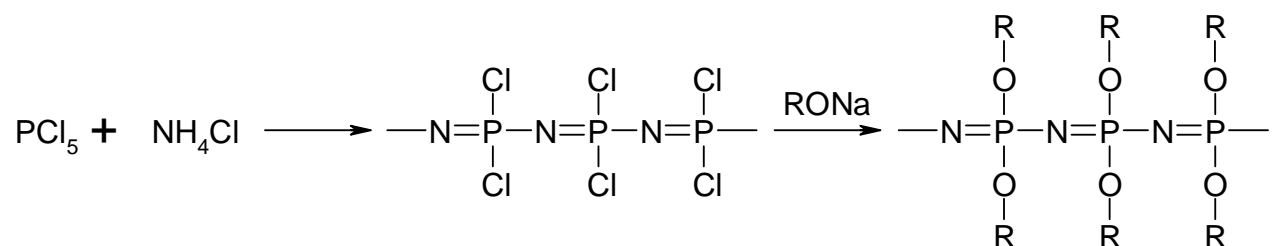
Stejně jako polysilany existují analogie i pro další prvky 4. skupiny periodické soustavy.



- všechny jsou poměrně dobrými vodiči elektrického proudu
- velmi perspektivní
- polystanany - jediné polymery s kovovým prvkem v řetězci

## Polyfosfazeny

- střídající se atomy dusíku a fosforu
- velmi dobré elektrické izolátory

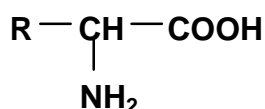


# Bílkoviny - proteiny

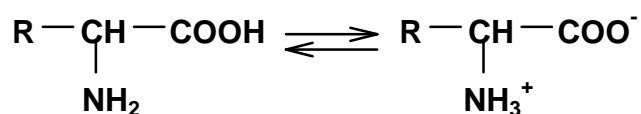
- enzymy - biologické katalyzátory
- imunoglobuliny - imunitní systém
- transport látek
- regulace - hormony, řízení metabolismu
- strukturní funkce - kůže, šlachy, vlasy, nehty, kosti
- pohybové funkce - svaly

## Aminokyseliny (AMK)

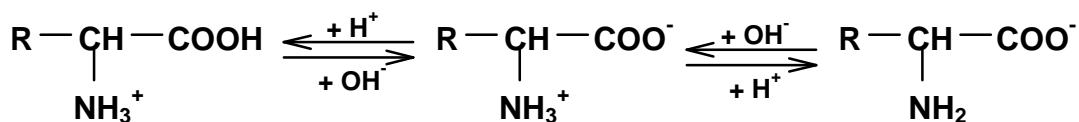
- všechny bílkoviny jsou složeny z aminokyselin
- 20 běžných aminokyselin
- všechny (kromě prolinu) jsou  $\alpha$ -aminokyseliny (mají aminoskupinu na prvním uhlíku za COOH)
- obecný vzorec



Aminokyseliny obsahují kyselou (COOH) a zásaditou (NH<sub>2</sub>) skupinu, mohou vznikat vnitřní soli



Izoelektrický bod - pH, při kterém je maximum molekul ve formě vnitřní soli, nejmenší rozpustnost AMK



pH = 4,8

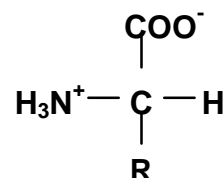
izoelektrický bod

pH = 4,8 - 6,3

pH = 6,3

Optická aktivita

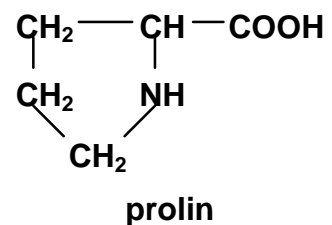
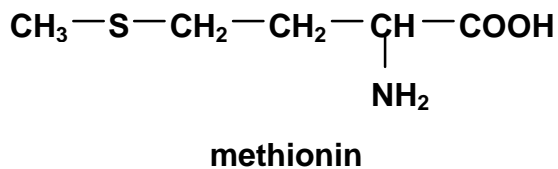
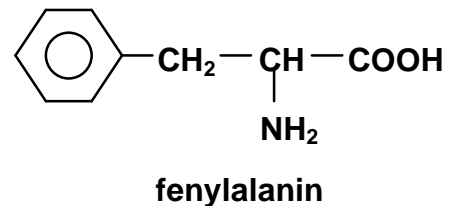
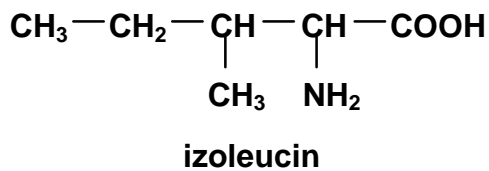
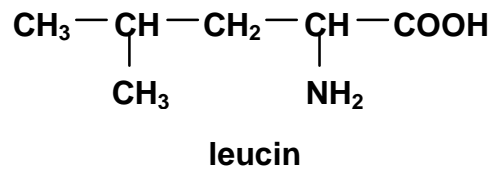
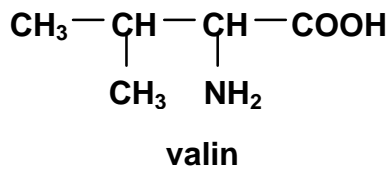
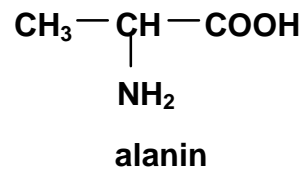
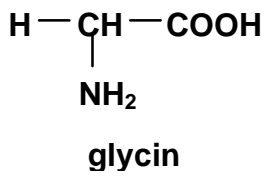
- kromě glycinu jsou  $\alpha$ -uhlíky asymetrické
- přírodní aminokyseliny téměř vždy v L-formě



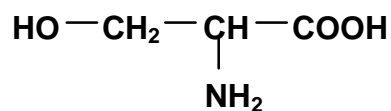
## Rozdělení AMK

- hydrofobní
- vodu nenávidící
- nepolární řetězce
- hydrofilní
- vodu milující
- polární řetězce
- neutrální
- kyselé
- zásadité

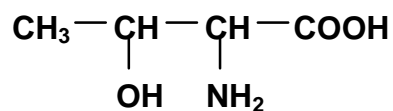
## AMK s nepolárním řetězcem



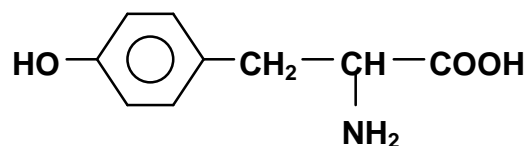
## AMK s polárním neutrálním řetězcem



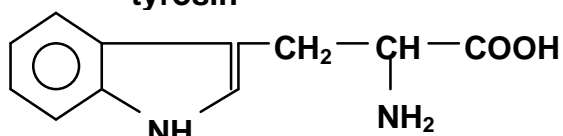
serin



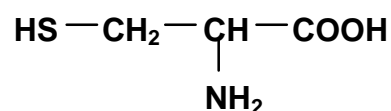
threonin



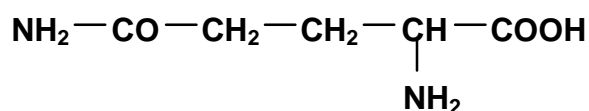
tyrosin



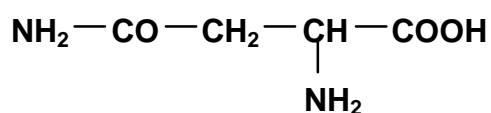
tryptofan



cystein

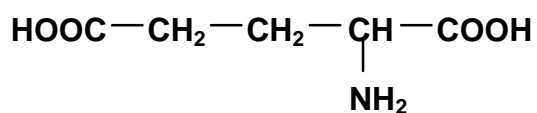


glutamin

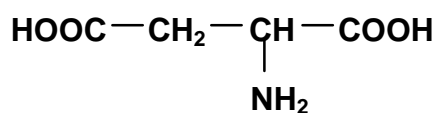


asparagin

## AMK s polárním kyselým řetězcem

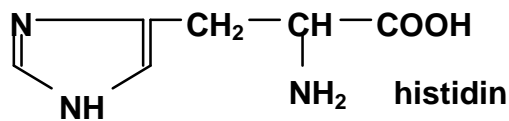
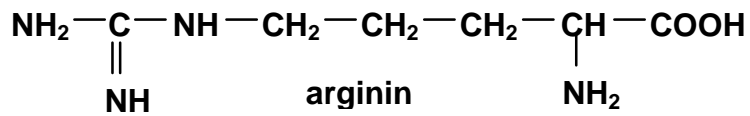
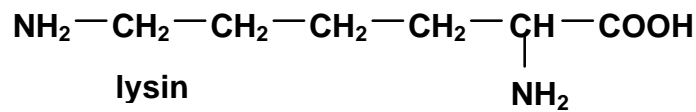


kys. glutamová



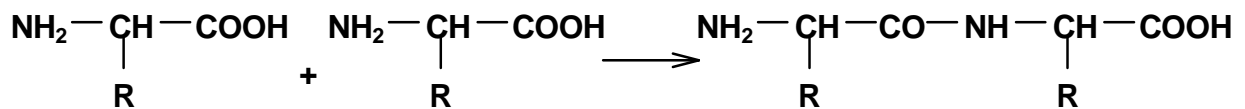
kys. asparagová

## AMK s polárním zásaditým řetězcem

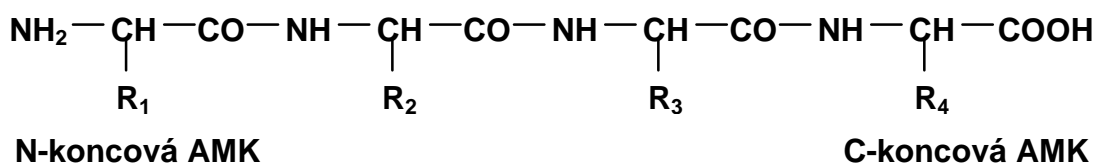


## Peptidická vazba

- spojení AMK v proteinech



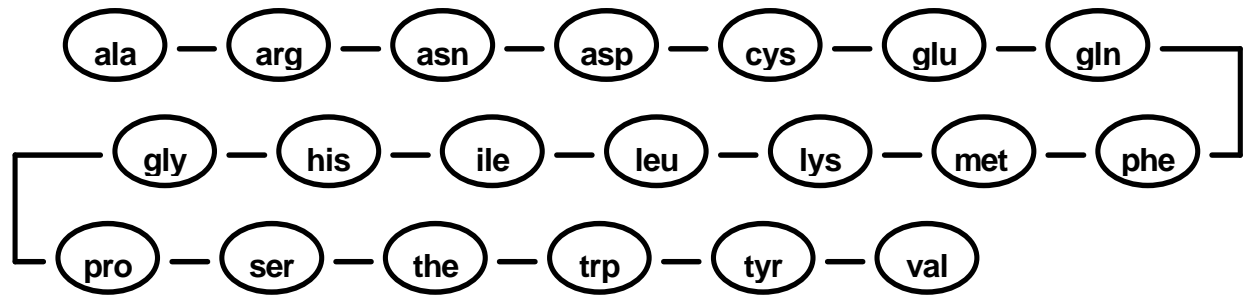
hlavní polypeptidový řetězec



## Struktura proteinů

### Primární struktura

- pořadí AMK v řetězci

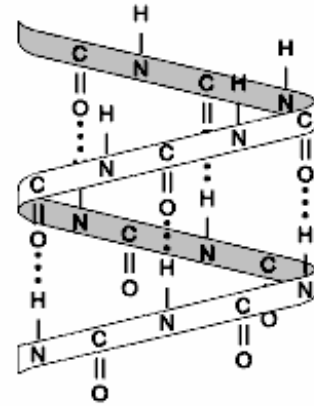


## Sekundární struktura

- uspořádání řetězce AMK v prostoru
- vodíkové můstky
- sek. struktura velmi ovlivňuje fyz. vlastnosti (pevnost, pružnost)
- 3 typy sek. struktury
  - $\alpha$ -helix
  - $\beta$ -skládaný list
  - struktura kolagenu

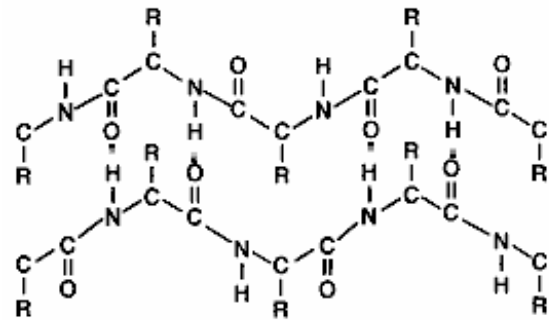
### $\alpha$ -helix

- šroubovice, levo- nebo pravotočivá
- pevnost, nízká rozpustnost
- všechny skupiny -CO- a -NH- navzájem vázány vodíkovými můstky
- proteinová vlákna (svaly)



### $\beta$ -skládaný list

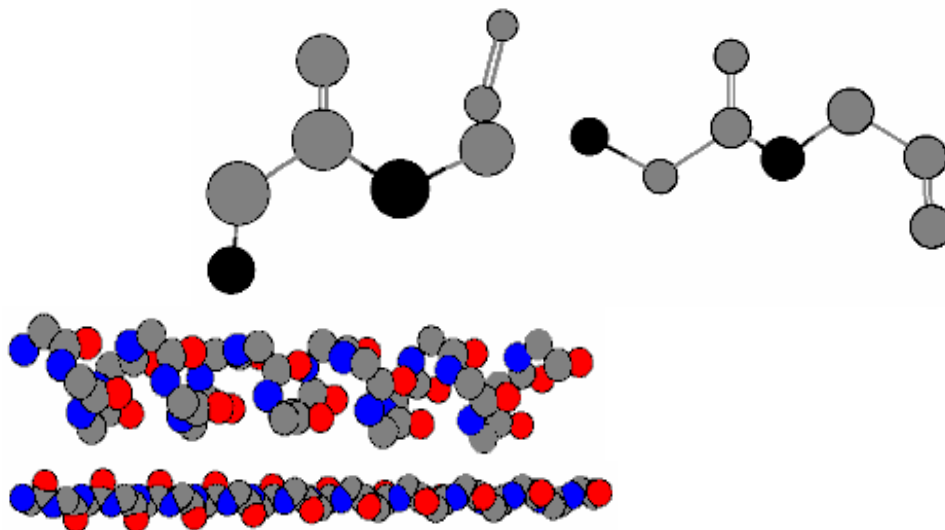
- vodíkové můstky mezi řetězci
- např. hlavní protein v hedvábí



### Srovnání struktur

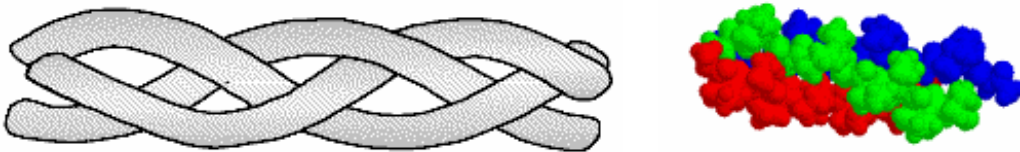
$\alpha$  - všechny karbonyly míří na jednu stranu

$\beta$  - karbonyly jsou střídavé



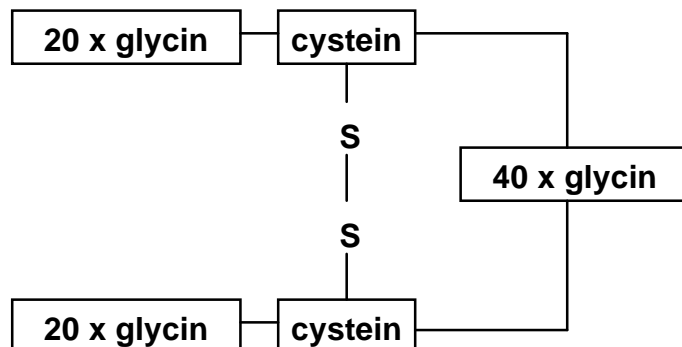
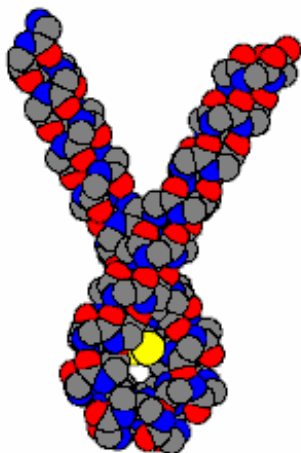
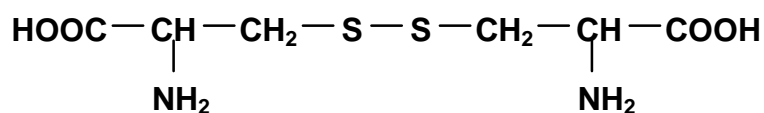
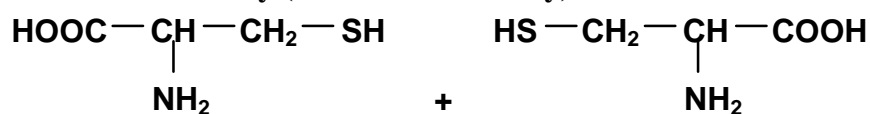
## Kolagenová struktura

- trojitá šroubovice
- je podmíněna zvláštní primární strukturou (mnoho glycinu, 5-hydroxyprolin, 5-hydroxylysin)
- především stavební proteiny (kůže, chrupavky, ...)
- velká pevnost
- asi třetina všech lidských proteinů
- syntéza kolagenu (resp. 5-hydroxy AMK) je jednou z hlavních funkcí vitamínu C
- nedostatek C → nedostatek kolagenu → krvácení dásní, snížení pevnosti kůže, poškození krevních destiček, atd.

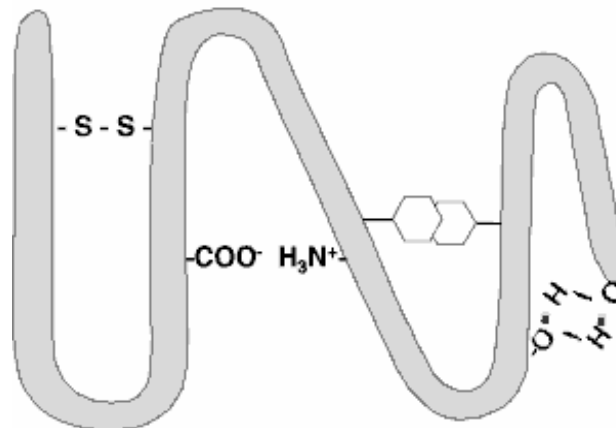


## Terciární struktura

- šroubovice nebo listy mohou být v prostoru různě uspořádány
- terciární strukturu drží pohromadě
  - elektrostatické síly
  - kovalentní vazby (disulfidické můstky)



- vodíkové můstky
- hydrofobní interakce



### Fibrilární proteiny

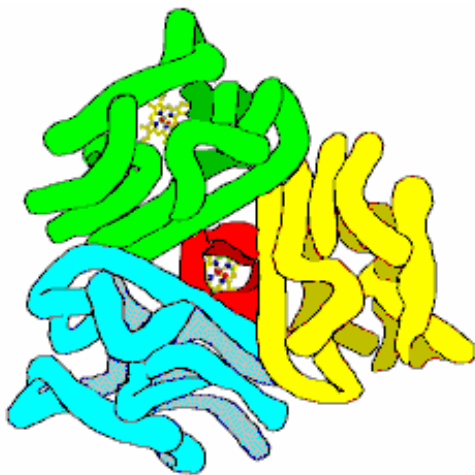
- lineární uspořádání
- nerozpustné ve vodě
- pevné

### Globulární proteiny

- klubko
- rozpustné ve vodě
- buněčné proteiny

### Kvartérní struktura

- mnoho proteinů obsahuje více peptidických řetězců
- některé proteiny obsahují i nepeptidické složky (prostetické skupiny)
- kvartérní struktura = uspořádání jednotlivých částí



## Narušení struktury proteinů

- denaturace
  - narušení sek. a terc. struktury

- koagulace
  - shlukování molekul proteinů
  - vysrážení

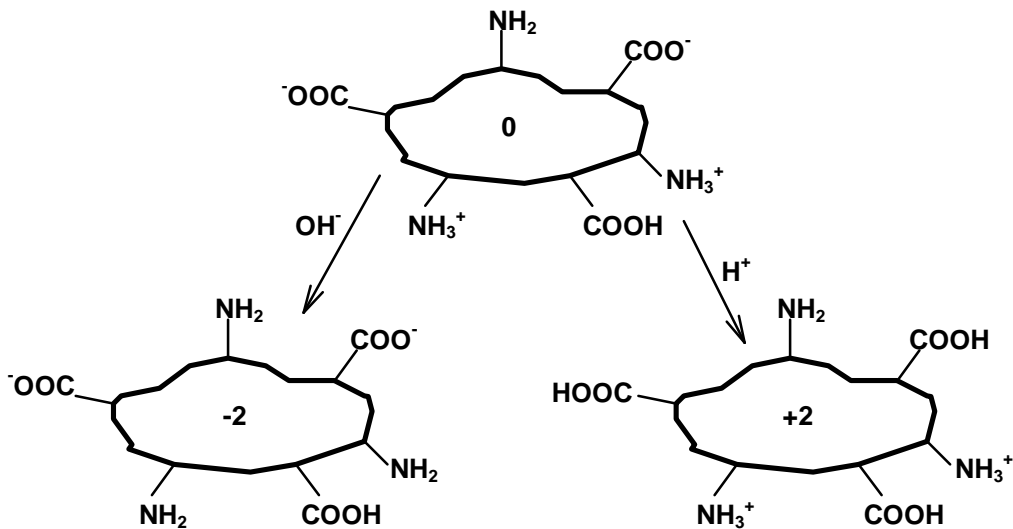
- vlivem teploty (smažení vajec)
- vlivem změny pH (kyselina v žaludku)



denaturace

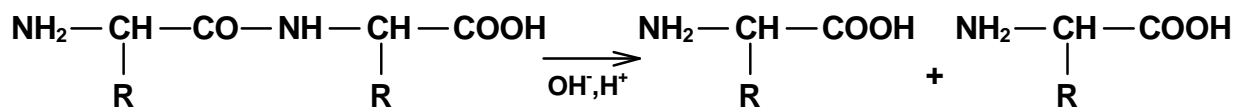


koagulace



## Hydrolýza proteinů

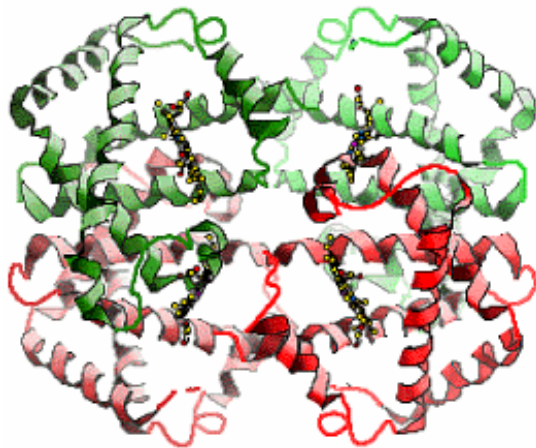
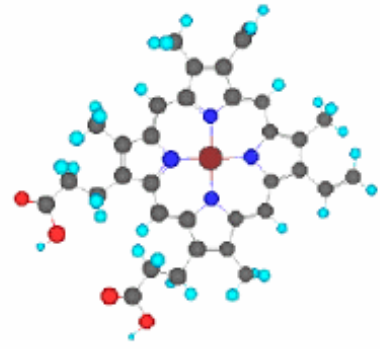
- rozštěpení peptidového řetězce



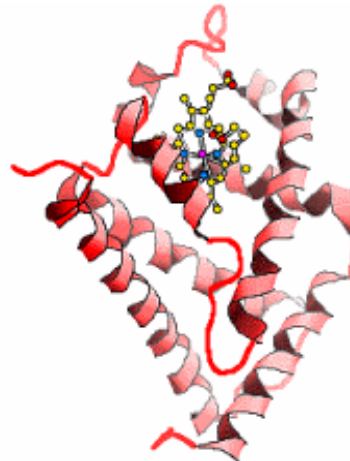
## Důležité bílkoviny

### Hemoglobin a myoglobin

- oba obsahují stejnou prostetickou skupinu - hem, schopnost vázat kyslík
- hemoglobin (4 x hem) - transport kyslíku, červené krvinky
- myoglobin (1 x hem) - zásoba kyslíku, svaly



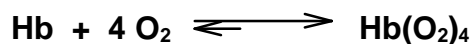
hemoglobin



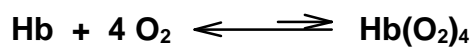
myoglobin

### Přenos kyslíku hemoglobinem (Hb)

- v plicích je nadbytek kyslíku, kyslík se váže na Hb



- v tkáních je nedostatek kyslíku, rovnováha se obrátí, kyslík se uvolní



### Plodový hemoglobin

- mnohem efektivnější přenos kyslíku
- kyslík přebírá od matky přes placentu
- jeho produkce ustává těsně před narozením

### Srpkovitá anémie

- genetická porucha → mutantní hemoglobin (1 AMK chybí)
- kyslík se přenáší, ale deformuje se tvar červených krvinek
- ztížený průchod krvinek vlásečnicemi → zpomalení cirkulace krve, nedostatečné zásobování kyslíkem, poškození orgánů

## Proteinové hormony

### Gastrin

- žaludek
- vylučování Hcl

### Glukagon

- slinivka
- stimulace jater ke zpracování glykogenu

### Insulin

- slinivka
- řízení koncentrace glukózy v krvi

### Prolaktin

- podvěsek
- laktace

### Vasopressin

- podvěsek
- redukce vylučování moči

## Velikost některých proteinů

	M	AMK
Insulin	6000	51
Cytochrom C	16000	104
Hemoglobin	65000	574
γ-globulin	176000	1320
Myosin	800000	6100

## Prakticky používané bílkoviny

kasein - mléko, upravuje se na Galalit (umělá rohovina)

fibroin - hedvábí

keratin - vlna

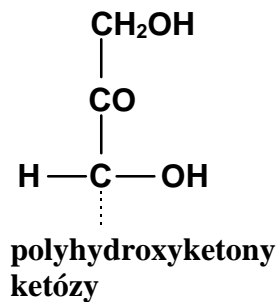
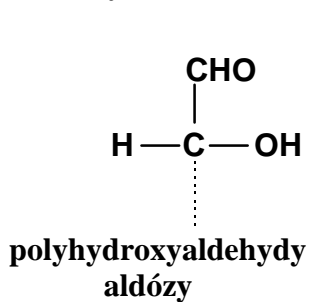
## SACHARIDY

- nejrozšířenější organické látky, tvoří největší podíl organické hmoty na Zemi

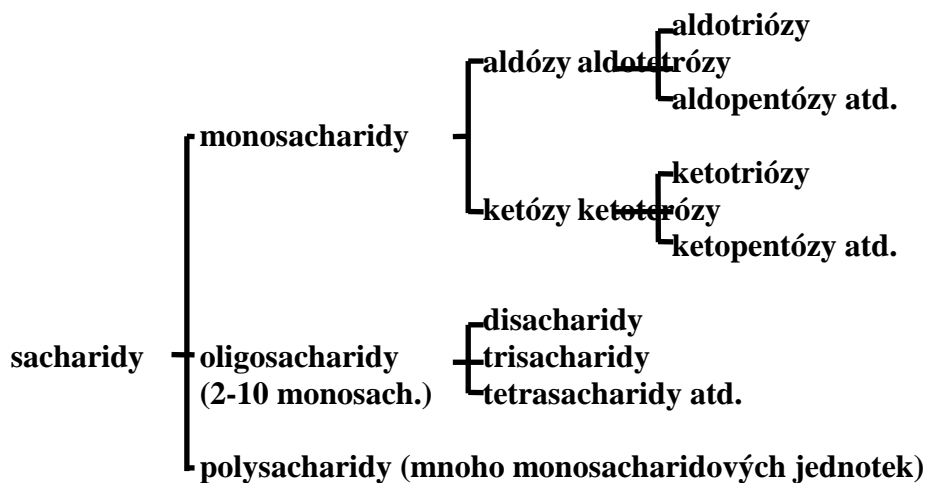
- zdroj a zásoba energie
- základní složka buněčných stěn bakterií a rostlin
- stavební funkce (součást glykoproteinů a glykolipidů)
- D-ribóza tvoří část základního řetězce nukleových kyselin

## Složení

- obecný vzorec  $C_x(H_2O)_y$

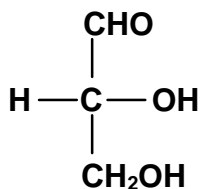


## Rozdělení

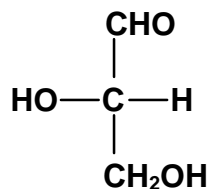


# Monosacharidy

- 3 - 7 uhlíků
- prakticky všechny obsahují alespoň jeden asymetrický uhlík
- označení D a L podle polohy skupiny OH na předposledním uhlíku

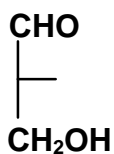


D-glyceraldehyd



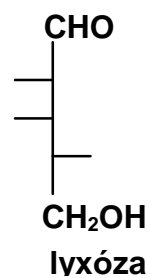
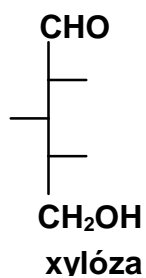
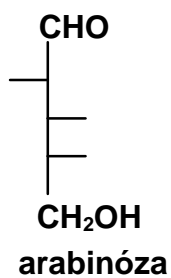
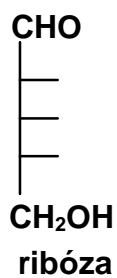
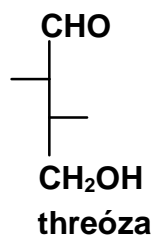
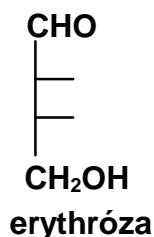
L-glyceraldehyd

- příroda dává přednost D izomerům

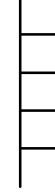


glyceraldehyd

## D-Aldózy



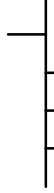
CHO



CH<sub>2</sub>OH

allóza

CHO



CH<sub>2</sub>OH

altróza

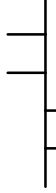
CHO



CH<sub>2</sub>OH

glukóza

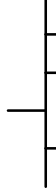
CHO



CH<sub>2</sub>OH

mannóza

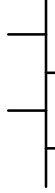
CHO



CH<sub>2</sub>OH

gulóza

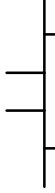
CHO



CH<sub>2</sub>OH

idóza

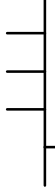
CHO



CH<sub>2</sub>OH

galaktóza

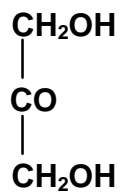
CHO



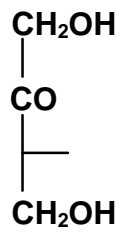
CH<sub>2</sub>OH

talóza

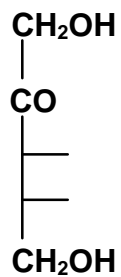
## D-Ketózy



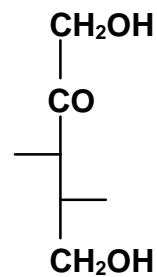
dihydroxyaceton



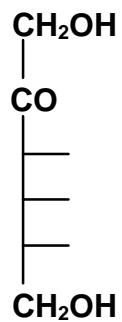
erythrulóza



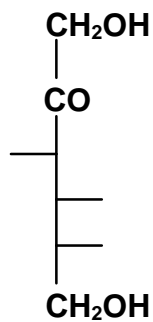
ribulóza



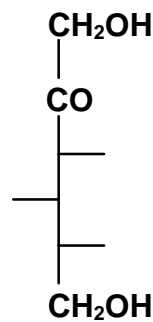
xylulóza



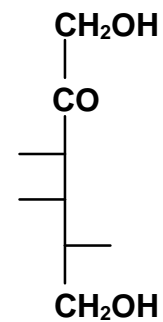
psikóza



fruktóza



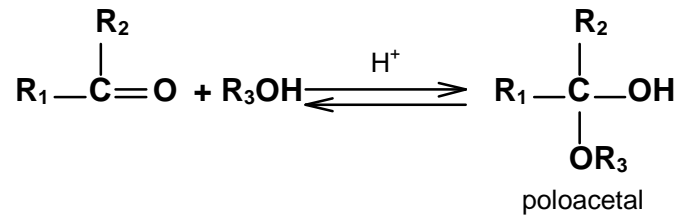
sorbóza



tagatóza

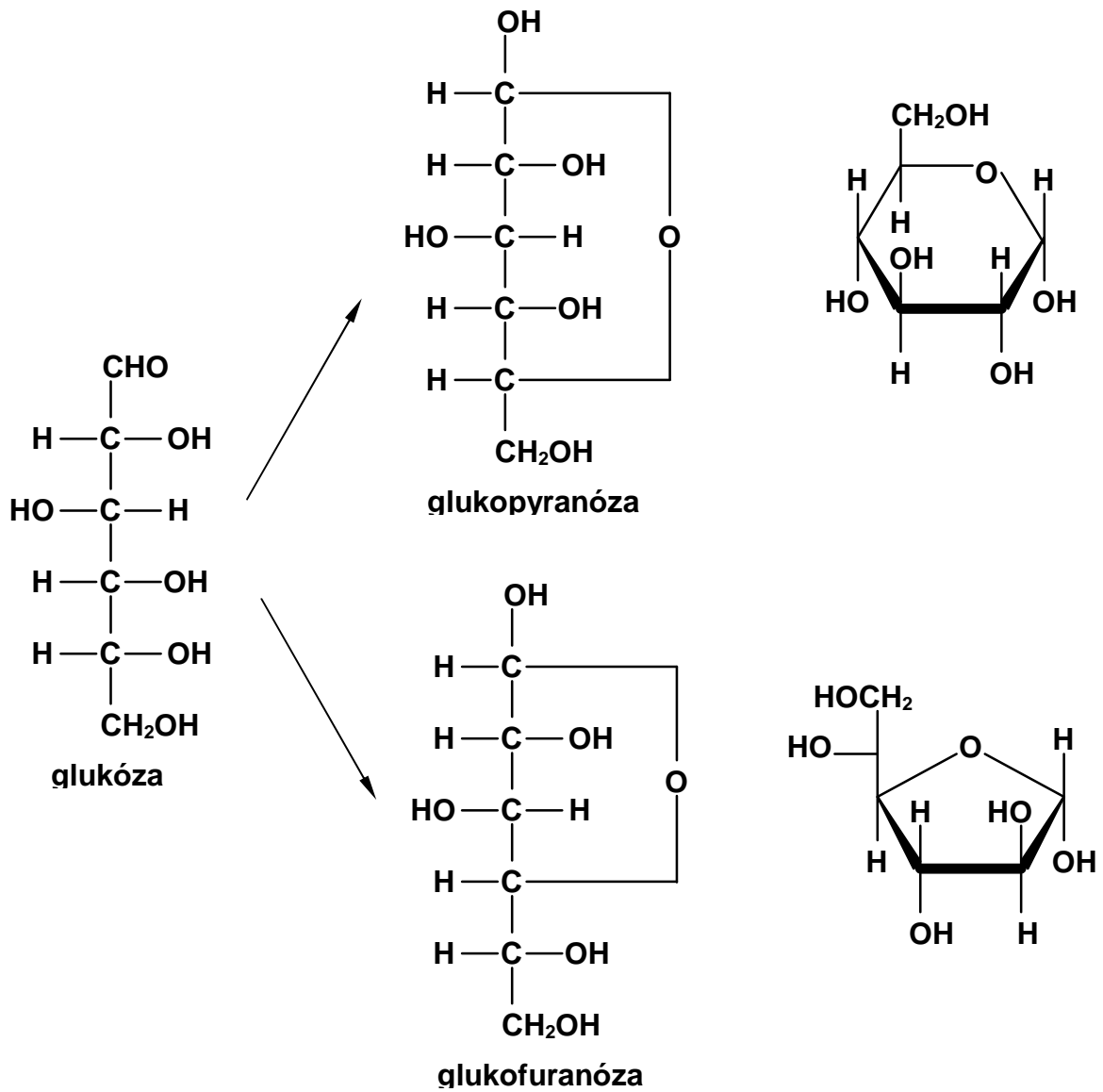
## Cyklické formy monosacharidů

- monosacharidy mohou přecházet na cyklickou strukturu pomocí poloacetalové vazby



- vznikající kruhy jsou buď pětičlenné (furanózy) nebo šestičlenné (pyranózy)

- mohou vznikat dva izomery - anomery ( $\alpha$ ,  $\beta$ ), liší se v orientaci poloacetalové OH skupiny, mutarotace - vzájemná přeměna anomerů



## **Důležité monosacharidy**

### **TRIÓZY**

#### **glyceraldehyd a dihydroxyaceton**

- nejjednodušší, metabolismus všech sacharidů
- dihydroxyaceton není opticky aktivní

### **TETRÓZY**

#### **erythróza**

- substrát pro biosyntézu aromatických sloučenin

### **PENTÓZY**

#### **D- i L-arabinóza, xylóza**

- součást mnoha rozšířených polysacharidů (arabská guma, sláma, dřeviny)

#### **ribóza**

- kostra RNA
- po redukci OH na C<sup>2</sup> → deoxyribóza (DNA)

### **HEXÓZY**

#### **glukóza**

- dextróza, hroznový cukr, krevní cukr
- normální koncentrace v krvi do 0,1%
- nejrozšířenější organická látka v přírodě
- umělá výživa

#### **galaktóza**

- součást laktózy - mléčného cukru
- nelze ji strávit, až po přeměně na glukózu (galaktosemie)

#### **fruktóza**

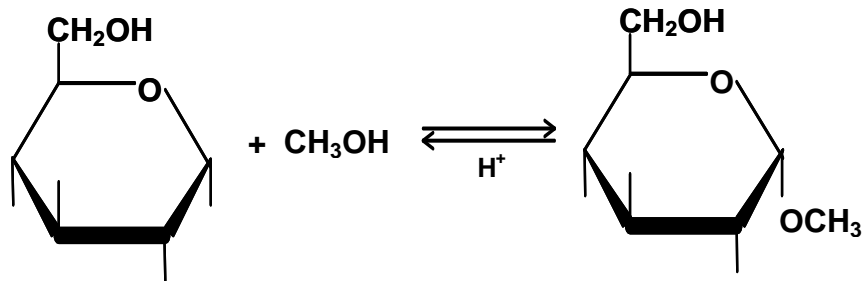
- ovocný cukr (ovoce, med)
- nejsladší sacharid

#### **L-sorbóza**

- meziprodukt při biosyntéze kyseliny L-askorbové
- šťáva jeřabin

# Deriváty sacharidů

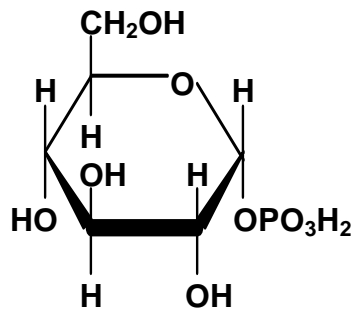
## Glykosidy



- poloacetalový hydroxyl je nahrazen organickou složkou
- v kyselém prostředí vzniká opět sacharid
- nejdůležitější dusíkaté glykosidy - nukleosidy (RNA, DNA, ATP, ...)

## Estery sacharidů

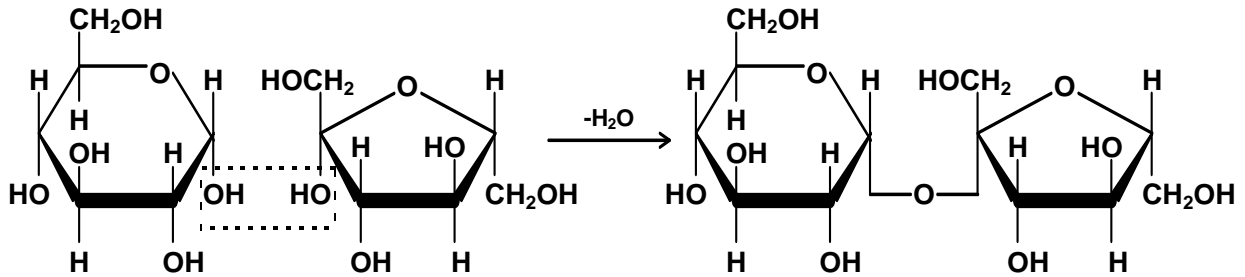
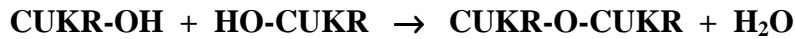
- nejdůležitější estery s kys. fosforečnou - fosfáty



glukóza-1-fosfát

# Oligosacharidy

- 2 - 10 monosacharidových jednotek
- monosacharidy se mohou spojovat pomocí glykosidické vazby
- alespoň jedna OH skupina je poloacetalová



glukóza + fruktóza → sacharóza

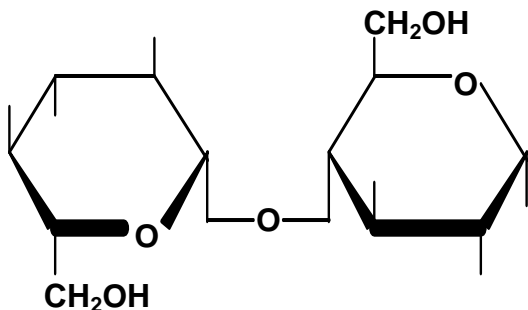
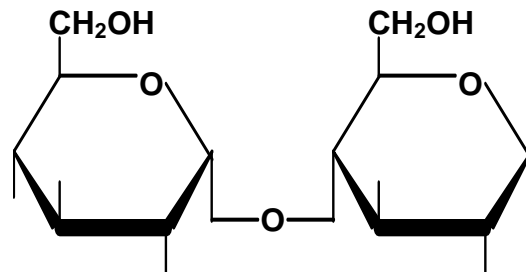
## Významné oligosacharidy

### Sacharóza

- glukóza + fruktóza
- běžný cukr
- obsažena v mnoha rostlinách, v některých až 20%
- kyselou hydrolyzou vzniká invertní cukr = směs glukózy a fruktózy

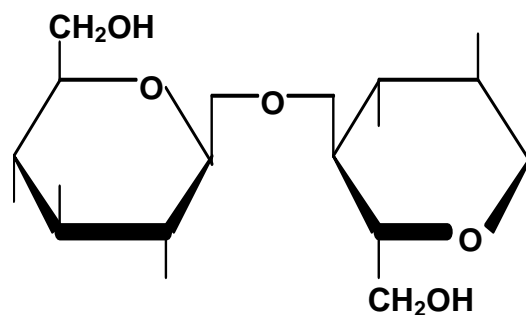
### Maltóza

- glukóza + glukóza
- klíčící zrna
- dětská výživa
- výroba piva
- vůně čerstvého pečiva



### Cellobióza

- glukóza + glukóza
- základní složka celulózy
- nestravitelná



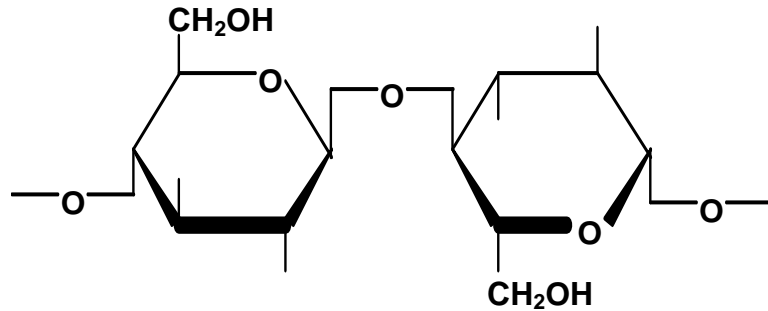
### Laktóza

- glukóza + galaktóza
- mléčný cukr
- mléko savců (asi 3%)

# Polysacharidy

- nejrozšířenější sacharidy
- mnoho monosacharidových jednotek spojených glykosidickou vazbou
- monosacharidy jsou obvykle v pyranózové (šestičtý kruh) formě
- homopolysacharidy x heteropolysacharidy
- stavební a zásobní funkce

## Celulóza



- nejrozšířenější stavební polysacharid u rostlin, buněčné stěny
- jen glukózové jednotky
- bavlna - čistá celulóza
- dřevo - celulóza + příměsi (lignin, pryskyřice, hemicelulóza, ...)
- nestavitelná, ale důležitá pro trávení (podporuje peristaltiku střev)
- použití
  - výroba bioplynu
  - nitrocelulóza  
(střelná bavlna, celulooid, nátěrové hmoty)
  - acetát celulózy
  - viskóza (hedvábí, celofán)

## Škrob

- zásobní polysacharid rostlin (semena, hlízy, ...)
- jen glukózové jednotky, resp. maltózové, s roztokem jodu dává modré zbarvení
- směs dvou složek
  - amyulóza (asi 20%) - lineární řetězce stočené do šroubovice
  - amylopektin - rozvětvená struktura
- působením kyselin se řetězce trhají - vznikají dextriny
- použití
  - potravinářský průmysl (puddinky, omáčky, ...)
  - výroba alkoholu
  - lepidla, impregnace, kosmetika (dextriny)

## Glykogen

- živočišný zásobní polysacharid
- ukládá se v játrech a svalech ve formě zrn
- opět jen glukóza, podobný amylopektinu, více rozvětvený
- roztok jodu nebarví, rozpustný ve vodě

## Polysacharidy se speciálními funkcemi

### klovatiny

- některé rostliny je roní při poranění

### slizy

- zadržují vodu a chrání semena před vysycháním

### chitin

- stavební polysacharid, buněčné stěny hub, krovky hmyzu, ...

### heparin

- vázaný na bílkoviny, zabraňuje srážení krve, vyskytuje se v prokrvených orgánech - játra, srdce, plíce, ledviny

## Relativní sladkost látek (sacharóza = 100)

glukóza	74	maltóza	32
fruktóza	173	laktóza	16
invertní cukr	130	aspartam	18000
sorbitol	48	sacharin	45000
glycerol	48		