

Polykarbonát na bio-bázi

Petr Šudřich

Bakalářská práce
2020



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Petr Šudřich**
Osobní číslo: **T17036**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Polykarbonát na bio-bázi**

Zásady pro vypracování

Běžný polykarbonát se vyrábí polykondenzací bisfenolu A a fosgenu. Vzniklý polymer má řadu výhodných vlastností a nachází uplatnění v mnoha aplikacích. Problémem jsou samotné monomery se svou toxicitou a negativním vlivem na zdraví, v neposlední řadě se jedná o monomery získávané z ropy. V současné době se klade důraz na uplatňování chemikálií z obnovitelných zdrojů. Jednou z možností je výroba polykarbonátu reakcí epoxidů s CO_2 . Takovým způsobem je možné vyrobit polymer na bio-bázi, a to polylimonenkarbonát (PLImC). Cílem této rešeršní bakalářské práce je literární rešerše zaměřující se na výrobu PLImC. Pozornost by měla být věnována zejména surovinám, způsobu polymerace, struktuře, vlastnostem a použití tohoto polymeru.

Forma zpracování bakalářské práce: **Tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

1. O. Hauenstein, M. Reiter, S. Agarwal, B. Riegerb, A. Greiner. Bio-based polycarbonate from limonene oxide and CO₂ with high molecular weight, excellent thermal resistance, hardness and transparency. *Green Chem*, 2016, 18, 760.
2. R. P. Wool, X. S. Sun. *Bio-Based Polymers and Composites*. Academic Press, 2005, 640 p., ISBN: 9780127639529.
3. D. G. LeGrand, J. T. Bendler. *Handbook of Polycarbonate Science and Technology*. CRC Press, 1999, ISBN 10: 0824799151.
4. S. W. Snyder. *Commercializing Biobased Products: Opportunities, Challenges, Benefits, and Risks*. Royal Society of Chemistry, 2015, 392 p., ISBN 10: 1782620397.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Jana Navrátilová, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce: **2. ledna 2020**
Termín odevzdání bakalářské práce: **22. května 2020**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 19. února 2020

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že

- odevzdáním bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí;
- na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – bakalářskou práci - nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům.

Prohlašuji, že

- elektronická a tištěná verze bakalářské práce jsou totožné;
- na bakalářské práci jsem pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.

Ve Zlíně

1) zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47b Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevýdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlázení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

2) zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

3) zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst.

3). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jim dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k vyšší výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Polylimonenkarbonát je polymer vyrobený z obnovitelných zdrojů, který má dobrý potenciál k náhradě klasického polykarbonátu vyrobeného z bisfenolu A. Má velmi dobré optické vlastnosti a je propustný pro CO₂ a O₂, hodí se zejména pro výrobu skla a membrán. Vyrábí se z limonen oxidu, který se získává z limonenu, a oxidu uhličitého polymerací za použití katalyzátoru. Vzhledem k přítomnosti dvojné vazby v řetězci polymeru je možné provádět různé chemické modifikace za účelem úpravy vlastností, např. mechanických či antibakteriálních. Další možností, jak upravit výsledné vlastnosti polymeru, je bloková kopolymerace. Struktura blokových kopolymerů je silně závislá na molekulových hmotnostech jednotlivých bloků.

Klíčová slova: Polylimonenkarbonát, limonen oxid, CO₂, polykarbonát, biopolymer.

ABSTRACT

Polylimonenecarbonate is a polymer made from renewable sources, which has a good potential to replace the classic polycarbonate made from bisphenol A. It is equipped with good optical properties and is permeable to CO₂ and O₂, so it is suitable especially for the production of glass and membranes. It is produced from limonene oxide, which is obtained from limonene, and carbon dioxide by polymerization using a catalyst. Because of the presence of a double bond in the polymer chain, it is possible to make various chemical modifications in order to modify the properties, e.g. mechanical or antibacterial. Another way to modify the resulting properties of the polymer is block copolymerization. The structure of block copolymers strongly depends on the molecular weights of individual blocks.

Keywords: Polylimonenecarbonate, limonene oxide, CO₂, polycarbonate, biopolymer.

Tímto bych chtěl poděkovat Ing. Janě Navrátilové, Ph.D. za vedení, vstřícný přístup a odborné připomínky a rady v rámci zpracování mé bakalářské práce.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	10
1 SUROVINY	11
1.1 LIMONEN.....	11
1.1.1 BIOSYNTÉZA	11
1.1.2 ZÍSKÁVÁNÍ	12
1.1.3 LIMONEN OXID	14
1.2 CO ₂	14
1.2.1 FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÉ VLASTNOSTI.....	15
1.2.2 ZÍSKÁVÁNÍ.....	16
1.2.2.1 Následné spalování.....	17
1.2.2.2 Získávání před spalováním	18
1.2.2.3 Spalování fosilních paliv v čistém kyslíku.....	18
1.2.3 TRANSPORT	19
1.2.4 SKLADOVÁNÍ.....	19
2 POLYMERACE	20
2.1 SYNTÉZA PLIMC ZA KATALÝZY BDI.....	20
2.1.1 VÝROBA LO S VYSOKÝM MNOŽSTVÍM TRANS IZOMERU	21
2.1.2 MASKOVÁNÍ OH SKUPIN	22
2.1.3 SYNTÉZA	23
2.1.4 ODSTRANĚNÍ ZBYTKOVÉHO KATALYZÁTORU	23
2.2 SYNTÉZA PLIMC ZA KATALÝZY AL ^{-III} A PPNCL.....	24
3 POLYLIMONENKARBONÁT	26
3.1 VLASTNOSTI	26
3.2 APLIKACE	26
3.2.1 MEMBRÁNY	27
3.2.2 ORGANICKÉ SKLO VE STAVEBNICTVÍ.....	28
3.3 MODIFIKACE.....	28
3.3.1 ELASTICKÝ PLIMC	29
3.3.2 ANTIBAKTERIÁLNÍ PLIMC	29
3.3.3 HYDROFILNÍ PLIMC A BIODEGRADABILITA	30
3.3.4 NASYCENÝ PLIMC.....	31
4 KOPOLYMERY PLIMC	33
4.1 SYNTÉZA.....	33
4.2 VLASTNOSTI	33

4.3	MORFOLOGIE.....	34
4.3.1	CYLINDRICKÁ.....	34
4.3.2	HEXAGONÁLNĚ PERFOROVANÁ LAMELÁRNÍ.....	35
4.3.3	LAMELÁRNÍ.....	36
5	POROVNÁNÍ PLIMC S DALŠÍMI MATERIÁLY	37
6	DALŠÍ MOŽNOSTI NAHRAZENÍ BPA-PC	38
6.1	POLYPROPYLENKARBONÁT.....	38
6.2	POLYCYKLOHEXENKARBONÁT.....	38
	ZÁVĚR	39
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	40
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	44
	SEZNAM OBRÁZKŮ	47
	SEZNAM TABULEK.....	48

ÚVOD

Výroba plastů na petrochemické bázi naráží ve společnosti na dva hlavní problémy. První výzva představuje produkci několika milionů tun plastového odpadu ročně, vedoucí ke znečištění země i oceánů. Fakt, že světové zdroje ropy a zemního plynu jsou omezené, vede k další výzvě, které je třeba čelit. Oba tyto environmentální problémy se dotýkají a hýbou dnešní společností. Avšak plasty lidem výrazně zjednodušují každodenní život a jejich výroba bude pokračovat i nadále. Ke snížení závislosti na petrochemických zdrojích přispívá vývoj materiálů na bio-bázi.

To, že je materiál vyroben na bio-bázi, ale ještě nezpůsobuje jeho biologickou rozložitelnost (bio-polyethylen). A naopak materiál, který je biodegradabilní nemusí být syntetizován z obnovitelných zdrojů (polykaprolakton). Polymer může mít ale i obě tyto vlastnosti, jako například kyselina polyléččná. Většinu polymerů na bio-bázi tvoří ty, které biodegradabilní nejsou.

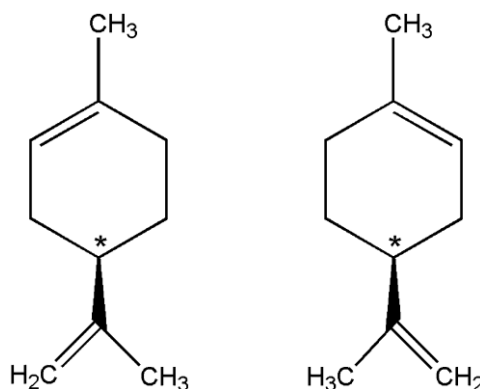
Snaha o nahrazení polymerů na petrochemickém základě je v posledních několika letech zaměřena také na polykarbonát. Tento polymer vykazuje dobré mechanické vlastnosti a používá se v mnoha různých odvětvích. Problematické jsou však jeho toxické a zdraví škodlivé monomery (bisfenol A, fosgen). Vývoj v oblasti polykarbonátů na biologickém základě dal vzniknout polylimonenkarbonátu, na který je tato práce zaměřena. PlimC je amorfní termoplast s teplotou skelného přechodu 130 °C a molekulovou hmotností až 109 kDa. Syntéza probíhá z limonen oxidu a CO₂, za katalýzy β-diiminátu octanu zinečnatého. Monomer limonen oxid se získává z limonenu, který je obsažen v pomerančovém oleji. Využití CO₂ jako monomeru je výhodné pro snižování jeho koncentrace v ovzduší a tím pádem i pro nižší výskyt skleníkového efektu.

1 SUROVINY

Monomery pro výrobu polylimonenkarbonátu, bio-alternativy k polykarbonátu, jsou 1,2-limonen oxid, který se získává z limonenu, a oxid uhličitý.

1.1 Limonen

Limonen ($C_{10}H_{16}$) se řadí spolu s geraniolem, linalolem, mentolem a dalšími k cyklickým monoterpenoidům. Monoterpenoidy jsou těkavé biologické sloučeniny vyskytující se v mnoha rostlinách. Samotný limonen je přítomný ve slupce citrusových plodů, v jehličnanech a mátě. Obsahuje chirální uhlík, a proto je opticky aktivní. Existují tedy dva jeho enantiomery (Obrázek 1). R-limonen (+ limonen) je zodpovědný za vůni pomerančů a S-limonen (- limonen) způsobuje aroma citronů. [1, 2]



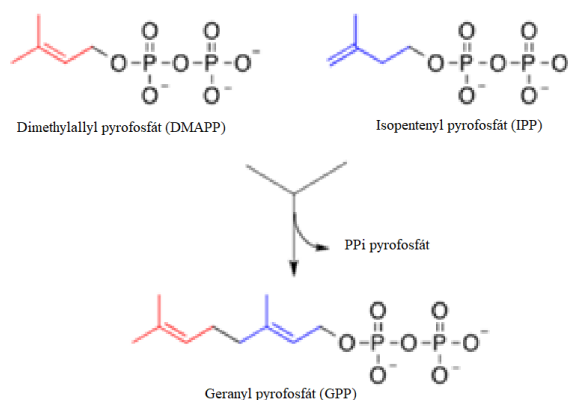
Obrázek 1: Chemické vzorce R-limonenu (vlevo) a S- limonenu (vpravo) [2]

Aplikací limonenu je celá řada. Tradičně se používá jako aromatická látka v potravinářském a kosmetickém průmyslu, vonná složka do čisticích prostředků a osvěžovačů vzduchu. V menším množství jako insekticid a pesticid. Jeho výhodou oproti syntetickým pesticidům je biologická rozložitelnost a šetrnost k životnímu prostředí. Limonen však může nalézt aplikace i v mnohem větším měřítku. Například jako průmyslové nepolární rozpouštědlo, nebo, vzhledem k jeho hořlavosti, jako palivo. Další velké použití má jako surovina pro biomateriály, konkrétně pro polykarbonáty na bio-bázi. [1, 3, 4]

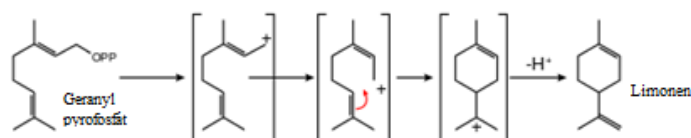
1.1.1 Biosyntéza

Biosyntéza limonenu začíná kondenzací dimethylallyl pyrofosfátu a isopentenyl pyrofosfátu za odštěpení pyrofosfátu a vzniku geranyl pyrofosfátu (GPP), viz Obrázek 2. Následuje

cyklizace katalyzovaná enzymem. Po deprotonaci methylové skupiny, v posledním kroku, se získá požadovaný limonen (Obrázek 3). [1]



Obrázek 2: Biosyntéza GPP [5]



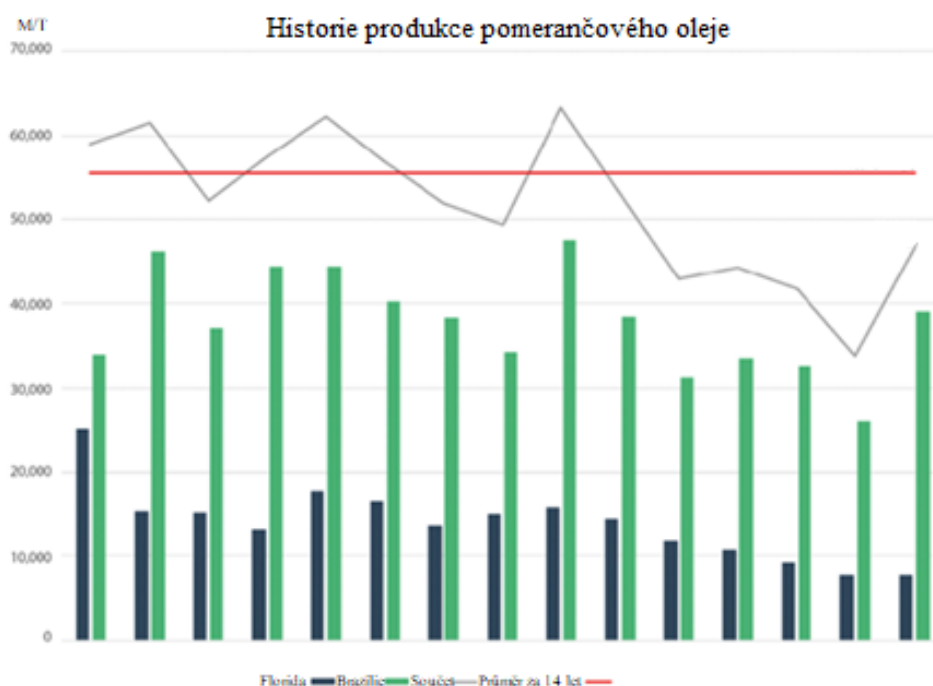
Obrázek 3: Cyklizace GPP a vznik limonenu [6]

1.1.2 Získávání

V současné době se R-limonen nejvíce získává z pomerančového oleje. Obsah R-limonenu v oleji se pohybuje kolem 95 %, tvoří tedy jeho majoritní složku. Pomerančové oleje lze rozdělit do tří druhů podle získávání a ceny. První druh oleje se získává z pomerančových květů. Vyniká intenzivní vůní, ale i vysokou cenou. Na jeden kilogram oleje je potřeba přibližně jedna tuna květů. Práce vynaložená na tak malý zisk, a tím způsobená vysoká cena, z něj činí nejvzácnější druh pomerančového oleje. Z pomerančového listí a větviček se extrahuje další druh oleje, který není tak kvalitní jako předchozí, i když jeho cena je pořád vysoká. Třetí druh je pro extrakci R-limonenu nejvhodnější. Fakt, že se získává prakticky z odpadu, při výrobě pomerančových nápojů, ho staví do pozice nejlevnějšího oleje. Tento „odpad“ tvoří pomerančová kůra, která po rozemletí a smíchání s vodou vytvoří kašovitou směs. Mechanickým namáháním se uvolňuje olej. Poté následuje separace pevné a kapalné

fáze. Dalším krokem je oddělení vody a oleje na základě rozdílné hustoty. Limonen se následně z oleje destiluje. [7, 8]

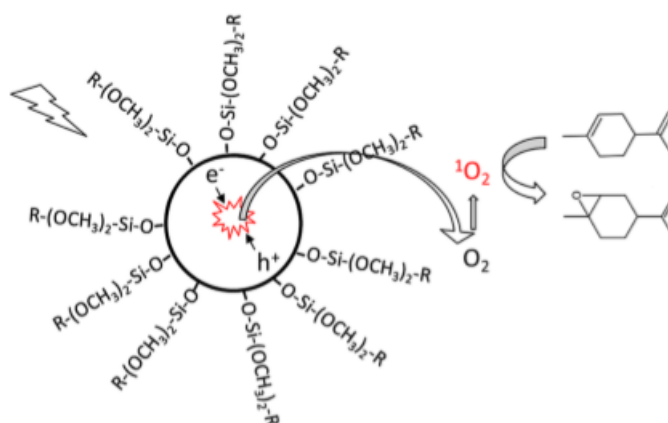
S nově nalezenými aplikacemi pro limonen celosvětová poptávka po pomerančovém oleji roste. U menších výrobců dokonce zisky z prodeje oleje přesahují ty ze šťávy. Mezi roky 2003/2004 a 2017/2018 byla průměrná produkce kolem 57 000 tun. Hlavními dodavateli jsou Brazílie a Florida. Pokles produkce na Floridě je způsoben chorobou, která zasáhla pěstované citrusy (Obrázek 4). [1, 9] Odhaduje se, že do roku 2023 se bude vyrábět až 65 000 tun pomerančového oleje. Nabídka limonenu je prozatím limitovaná na produkci z citrusů. Pro aplikace na biomateriály nebo biopalivo je nedostatečná. Alternativou pro získávání limonenu je výroba za pomoci biotechnologie. [10] Tato alternativa by mohla poskytnout velké objemy limonenu, pro nově nalezené aplikace. Principem mikrobiální výroby je úspěšná produkce GPP v mikrobech, pomocí enzymů nebo rostlinných syntáz a následná přeměna GPP na limonen. Mikroorganismy používané pro tuto přeměnu jsou *Escherichia coli*, *Saccharomyces cerevisiae*, kvasinky a cyanobakterie. Z nichž *E. coli* produkuje nejvyšší výtěžky. Limonen je však pro tyto mikroby toxický. Přidávají se k němu tedy látky, které jeho antimikrobiální vlastnosti zmírňují. Nejvyšší zisk limonenu zatím činí 1,35 g na litr kultury, bylo by potřeba ho ještě zvýšit o dva řády, aby se mohl vyrovnat produkci z citrusů. V současné době je tato technologie ještě daleko od svých maximálních výtěžků. [3, 11]



Obrázek 4: Globální produkce pomerančového oleje mezi roky 2003/2004 a 2017/2018 [9]

1.1.3 Limonen oxid

Jeden ze dvou monomerů pro výrobu polylimonenkarbonátu (PlimC) je 1,2-limonen oxid. Získává se v podobě dvou diastereomerů (cis, trans). Reakce limonenu s terc-butylhydroperoxidem je katalyzovaná isopropoxidem titaničitým $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$. Analýza této reakce však ukázala, že použití peroxidu má negativní vliv na celkový proces. Hledají se proto nové cesty k oxidaci limonenu. Jednou z možností je využití krystalického TiO_2 získaného silylací fotokatalytického P25 komerčního titanu, který se používá pro fotokatalytickou degradaci polutantů (Obrázek 5). TiO_2 způsobuje aerobní epoxidaci na 1,2-limonen oxid, za přítomnosti slunečního záření. Proces obsahuje singletový kyslík, který vzniká přenosem energie z excitovaného TiO_2 na molekuly O_2 . Tato syntéza je účinnou a ekologicky šetrnou cestou pro výrobu oxidu limonenu. [1, 12]



Obrázek 5: Oxidace limonenu způsobená přenosem energie na molekuly O_2 [1]

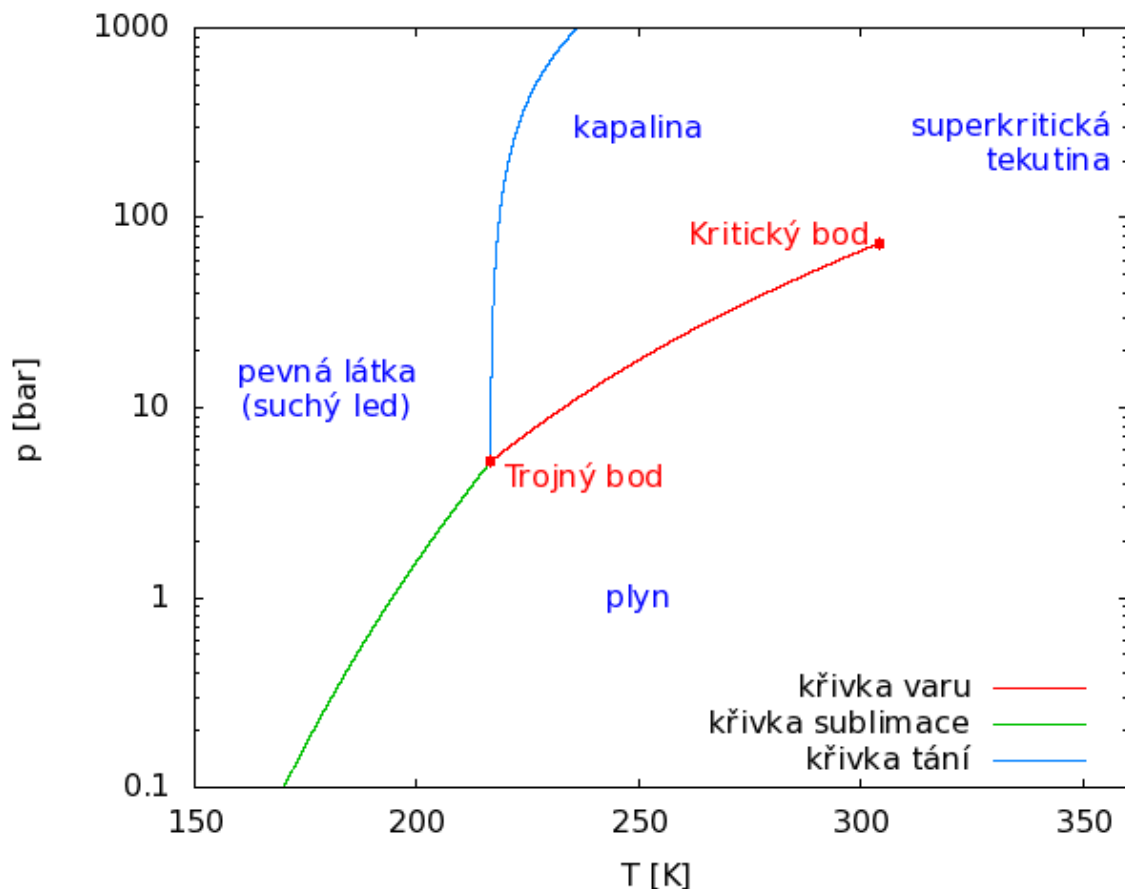
1.2 CO_2

Oxid uhličitý se běžně vyskytuje v zemské atmosféře, mořích a oceánech. Spolu s dalšími plyny způsobuje skleníkový efekt, bez kterého by naše planeta byla z velké části neobyvatelná. Teplota povrchu země by se snížila asi o 33 °C. CO_2 se také účastní fotosyntézy, což je další důležitý proces pro život na zemi. Do atmosféry se uvolňuje přírodními procesy (sopky, dýchání, fermentační procesy), ale i spalováním fosilních paliv, dopravou a chemickým inženýrstvím. Koncentrace oxidu uhličitého v ovzduší se v posledních několika desetiletích dramaticky zvyšuje. V době průmyslové revoluce byla koncentrace CO_2 kolem 270 ppm, v roce 1965 pak 320 ppm a dnes už přesahuje 400 ppm. To má za následek i zvýšení skleníkového efektu a oteplování planety. Hlavními producenty

antropogenních emisí jsou Čína a USA. Matematické modely atmosféry předpovídají, že do roku 2100 by mohly globální teploty vzrůst o 3 až 4 °C. Aby se koncentrace CO₂ stabilizovala, musely by se emise snížit nejméně o 80 %. Kromě snižování emisí, z energetického průmyslu a dopravy, vyvíjejí se i nové technologie zabývající se získáváním oxidu uhličitého z ovzduší. V současnosti se o něm mluví jako o látce, které je potřeba se zbavit. Je možné ho však využít k tvorbě nových materiálů. Mimo jiné se pozornost věnuje reakcím CO₂ s epoxidy za vzniku polykarbonátů. Polymerací s limonen oxidem se získá polylimonenkarbonát. [13, 14, 15]

1.2.1 Fyzikální a chemické vlastnosti

Za normálních podmínek je oxid uhličitý bezbarvý, málo reaktivní plyn bez chuti a zápachu. Do pevného stavu bývá převeden jeho ochlazením a kompresí. Vznikají sněhovité granule, kterým se říká suchý led. V kapalně fázi se za normálního tlaku nevyskytuje. CO₂ se vyznačuje tím, že má trojný a kritický bod (Obrázek 6). Trojný bod představuje stav, ve kterém jsou všechny tři fáze v rovnováze. Tento průsečík všech tří křivek se vyskytuje na souřadnicích [5,2 bar; 216,2 K]. Kritický bod představuje teplotu, nad kterou již nejde plyn zkapalnit. Molekula CO₂ má lineární strukturu. Ačkoli obsahuje elektronegativní kyslík, není polární. Díky lineární struktuře se parciální náboje vyruší. Ohřátím nad 2000 °C se rozkládá na kyslík a jedovatý oxid uhelnatý. Takto vysoká teplota nutná pro rozklad vypovídá o značné stabilitě molekuly. [13] CO₂ může působit i jako rozpouštědlo. Při zahřátí na 304,35 K a zvýšením tlaku na 76,3 bar se z něj stává superkritický oxid uhličitý (scCO₂). Ve srovnání s jinými organickými rozpouštědly není hořlavý ani toxický. Další výhodou je jeho nízká cena. Díky tomu, že se dá snadno odstranit z reakční směsi úpravou tlaku, je možné nastavit rozpustnost reaktantů a tím vylepšit selektivitu reakce. Udržení podmínek pro scCO₂ však vyžaduje značnou energii. [15]

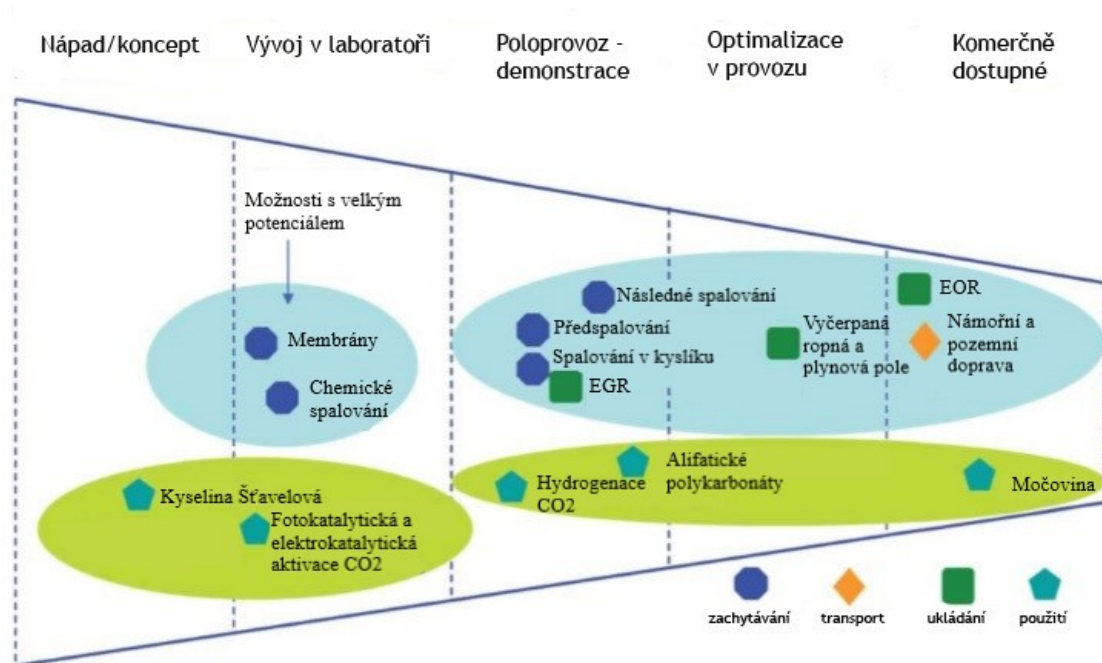


Obrázek 6: Fázový diagram oxidu uhličitého [13]

1.2.2 Získávání

Oxid uhličitý se získává pro různá využití už roky. V poslední době se však více uvažuje o zachytávání CO₂ z enviromentálních důvodů. Výsledek úvah dal vzniknout dvěma termínům. První se nazývá zachytávání a ukládání uhlíku (CCS) a druhý zachytávání a využití uhlíku (CCU). Oba termíny zahrnují technologie, které by měly vyřešit problém s nadbytkem CO₂ v atmosféře. Jednotlivé technologie se nacházejí v různých fázích vývoje (Obrázek 7). Nejrozvinutější je získávání CO₂ z elektráren na fosilní paliva, a to třemi způsoby popsanými níže. Ve fázi vývoje, ale s velkým potenciálem do budoucna, je technologie zachytávání CO₂ za pomoci membrán. Mohou být organického i anorganického původu. Anorganické se skládají z keramiky a oxidů kovů. Jsou tepelně stabilnější než organické a mohou být použity i při teplotě 800 °C. Organické membrány zahrnují polymerní materiály jako polyamidy (PA), polyimidy (PI), polykarbonáty (PC). V každé z technologií popsaných níže je zapotřebí provést krok (separace určitého plynu), pro který je nutné vynaložení značné množství energie. Za použití membrán by se tento krok

podstupovat nemusel. Jejich výkon je hodnocen z hlediska propustnosti a selektivity. Uplatnění v této technologii by mohl nalézt polylimonenkarbonát, který těmito vlastnostmi disponuje. [15, 16]



Obrázek 7: Technologie zachytávání, transportu a ukládání CO₂ v různých stupních vývoje [15]

1.2.2.1 Následné spalování

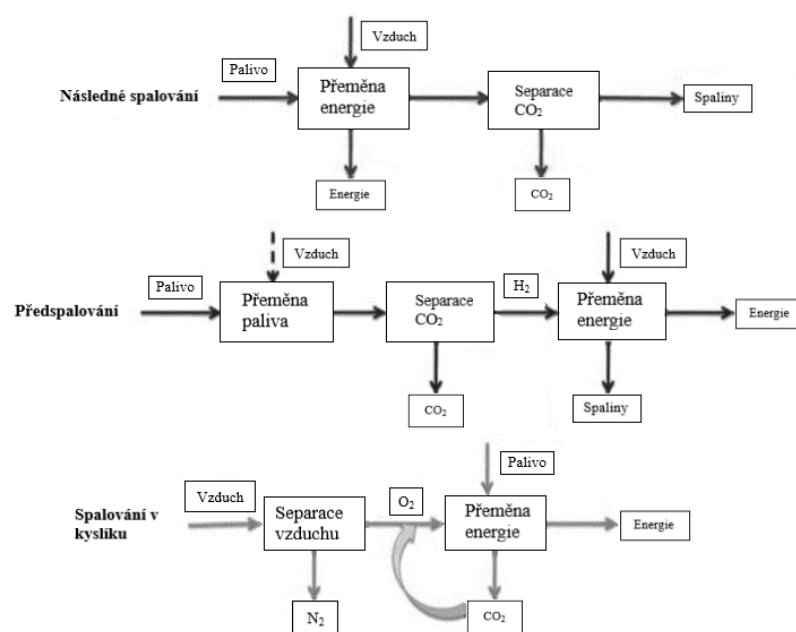
Spalováním fosilních paliv se uvolňuje kouř, který obsahuje plyny jako CO₂, vodní pára, oxid siřičitý a oxidy dusíku. Při následném spalování se oxid uhličitý od těchto plynů odděluje. Dekarbonizované spaliny jsou ještě před vypuštěním do atmosféry zbaveny prachu, síry a sloučenin dusíku. Po separaci je CO₂ absorbován ve filtru v podobě rozpouštědla. Roztoky, které se nejvíce používají pro tuto aplikaci jsou monoethanolamin (MEA) nebo diethanolamin (DEA). Tato technologie se již testuje v zemích jako Německo, Dánsko a USA, které hlásí že následné spalování může v 80–90 % zabránit úniku emisí do atmosféry. Nevýhodou této technologie je možná kontaminace a následná degradace rozpouštědla, způsobená kyslíkem, oxidy dusíku a síry. Dalším problémem jsou vysoké náklady na provoz. Za bezespornou výhodu lze však označit snadno realizovatelnou dodatečnou montáž do stávajících závodů. [15, 16]

1.2.2.2 Získávání před spalováním

Další ze tří způsobů získávání CO₂ přímo ze zdroje emisí, tedy z elektráren na fosilní paliva, je jeho zachycení ještě před spálením. Nejprve se musí provést oxidace (zplyňování) fosilního paliva v nedostatku kyslíku a za přítomnosti vody. Dělá se to kvůli vzniku syngasu (vodík + oxid uhelnatý). CO se dále přeměňuje na oxid uhličitý. Oddělení CO₂ a H₂ probíhá za vysokého tlaku a teploty. Energie se nakonec vyrábí spalováním plynu obohaceného vodíkem (Obrázek 8). Výhodou této technologie je výroba paliva bohatého na vodík, které zvyšuje účinnost elektrárny. Může být také využito jako surovina v chemickém průmyslu nebo jako meziproduct pro výrobu jiných paliv. Nevýhodou jsou vysoké investiční náklady. [15, 17]

1.2.2.3 Spalování fosilních paliv v čistém kyslíku

Do spalovací komory se přivádí pouze kyslík a palivo, proto je zapotřebí v předešlém kroku kyslík oddělit od ostatních složek vzduchu. Pro separaci O₂ od N₂ se používají kryogenní jednotky, které pracují za velmi nízkých teplot (-182 °C). Při takové teplotě kyslík kondenzuje, dále se čistí od ostatních složek vzduchu vysokotlakovou destilací. Spálením paliva vznikají spaliny, které se kvůli obohacení CO₂ přivádí zpět do cyklu. Až dosáhnou určité koncentrace oxidu uhličitého, jsou kondenzovány a očištěny od nežádoucích látek. [15, 17]



Obrázek 8: Schémata všech tří způsobů získávání CO₂ [15]

1.2.3 Transport

Dopravu CO₂ od zdroje k úložišti zajišťuje potrubí. Transport probíhá v plynné fázi. Kompresory ženu plyn potrubím, které je vyrobeno z manganové oceli. Oxid uhličitý nesmí při transportu obsahovat žádné nečistoty ani vlhkost, jinak by mohl plynovod začít korodovat. Další méně používaný způsob přepravy probíhá za kapalného stavu. Lodě a cisterny převážející oxid uhličitý, musí být vybaveny zařízením, které ho uchovává v kapalně fázi. Jelikož CO₂ nemá zápach ani barvu, přidává se k němu pach, který umožňuje jeho detekci při úniku. Havárií v průběhu jeho přepravy zatím není mnoho, avšak s rostoucím počtem potrubí se dají očekávat další nehody. Hlavním nebezpečím při úniku velkého množství CO₂ do ovzduší je riziko zadušení. Plyn sice není jedovatý, ale je nedýchatelný. [16]

1.2.4 Skladování

Řešení problému s uložením velkých objemů CO₂ by mohlo nabídnout geologické ukládání. Potenciální geologické úložiště CO₂ musí splňovat hned několik požadavků:

- dostatečná pórovitost, propustnost a úložná kapacita
- přítomnost těsnící vrstvy (horniny)
- existence jevů, které usměrňují rozsah migrace CO₂
- uložení v hloubce s dostatečně vysokým tlakem a teplotou (pod 800 m)
- nepřítomnost pitné vody

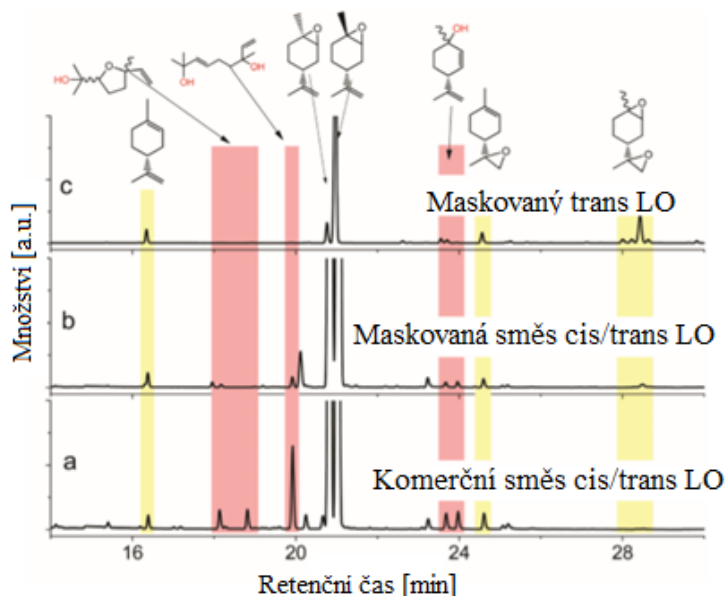
Pod povrchem země existují tři typy míst, které těmto kritériím vyhovují. Prvním úložištěm jsou vytěžená ložiska ropy a zemního plynu. Vstřikováním CO₂ do těchto ložisek je možné navíc extrahovat ropu, která by se jinak získat nedala. Tato technologie se již využívá a nazývá se zvýšené získávání ropy (EOR). Další možnost pro ukládání CO₂ představují slané akvifery. Jsou to propustná horninová tělesa, obsahující ve svých pórech slanou vodu. Nachází se hluboko pod povrchem země. Posledním úložištěm jsou netěžitelné uhelné zdroje. Jakmile je CO₂ dopraven k úložišti, může začít samotné vstřikování. Tlak, kterým se vstřikuje, nesmí být moc velký, aby v hornině nevznikaly trhliny. Mohlo by dojít k narušení těsnící vrstvy a pronikání CO₂ k povrchu. Po zaplnění úložiště je nutné, aby proběhlo několik dějů k zajištění bezpečného skladování. Nejdůležitější je akumulace oxidu uhličitého pod těsnící horninou (jíl, slínovec). Další děj má na starosti jeho zachycení v malých pórech. Částečné množství CO₂ se také rozpouští ve slané vodě nebo může mineralizovat. [18]

2 POLYMERACE

Na konci šedesátých let 20. století byla v Japonsku provedena první polymerace epoxidů otevíráním kruhu s CO₂. Tato reakce probíhala při okolní teplotě, tlaku 50 atm a za katalýzy diethylzinku (ZnEt₂). Od té doby se tomuto tématu věnuje mnoho výzkumných institutů, zabývajících se výrobou polykarbonátů (PC) na bio-bázi. Pro přípravu PC bylo zkoumáno několik epoxidů, ale ani jeden nedosahoval požadovaných vlastností. Nejvhodnější známou volbu představuje limonen oxid (LO). Jeho polymerací s CO₂ se vyrábí termoplastický polylimonenkarbonát (PlimC), který je schopen konkurovat vlastnostem běžného PC na bázi bisfenolu A. PlimC lze syntetizovat dvěma způsoby. [1, 19, 20]

2.1 Syntéza PlimC za katalýzy BDI

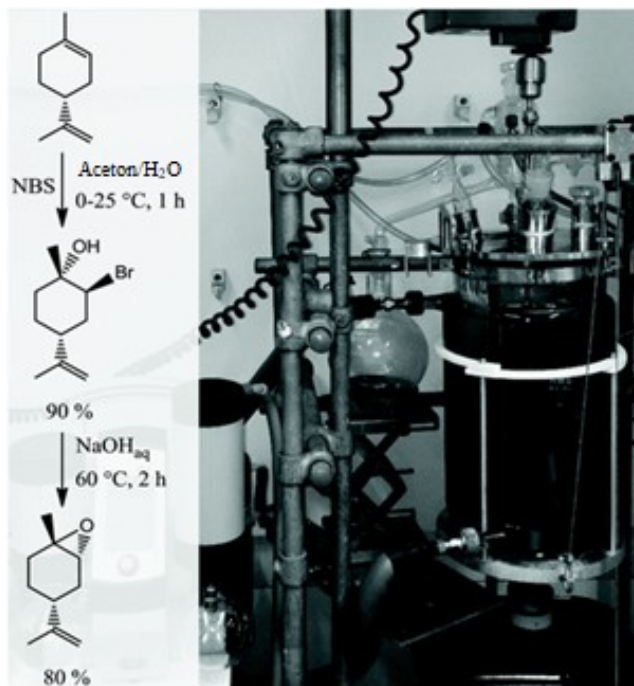
První PlimC byl vyroben v roce 2004 v USA. Jeho syntéza byla katalyzována β-diiminátem octanu zinečnatého [(bdi)Zn(OAc)] a probíhala za podmínek (25 °C, 0,69 MPa). Molekulová hmotnost takto vyrobeného PlimC (17,1 kDa) však neodpovídala požadavkům. Zjistilo se, že polymerace je vysoce stereoselektivní a do polymerního řetězce se začleňuje jen trans izomer limonen oxidu. Dále byla, kombinací metod plynové chromatografie a hmotnostní spektroskopie (GC-MS), provedena analýza komerční směsi trans a cis R-LO (Obrázek 9). Analýza odhalila přítomnost nečistot ve směsi, včetně molekul s hydroxylovou funkční skupinou (OH), které způsobují přenos řetězce při polymeraci. Tyto dva problémy jsou příčinou nízké molekulové hmotnosti PlimC. Výzkum však dále pokračoval a v posledních několika letech byla jeho syntéza optimalizována. Problém se selektivitou byl vyřešen syntézou limonen oxidu s vysokým obsahem trans izomeru a hydroxylové nečistoty byly maskovány reakcí s methyljodidem (MeI) a hydridem sodným (NaH). Po těchto úpravách lze vyrobit PlimC s molekulovou hmotností až 109 kDa. [20, 21, 22]



Obrázek 9: GC-MS analýza komerční směsi R-LO (a), směs s maskováním nečistot (b) a maskovaná směs s vysokým obsahem trans LO (c) [20]

2.1.1 Výroba LO s vysokým množstvím trans izomeru

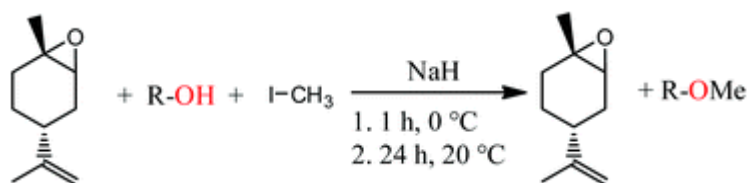
Aby byla syntéza PlimC efektivní, musí monomer obsahovat co nejvíce svého trans izomeru. Toho se může docílit reakcí směsi limonenu s N-bromsukcinimidem (NBS) ve vodném acetonu (Obrázek 10). Reakce probíhá po dobu jedné hodiny za teploty 0-25 °C, NBS zde slouží jako zdroj bromu. Vzniklý meziprodukt bromhydrid se dále převádí v přítomnosti hydroxidu sodného (NaOH) za teploty 60 °C na požadovaný produkt. Množství trans izomeru v monomeru představuje asi 83 %, cis izomer činí 7 % a zbylých 10 % tvoří nečistoty. Příčina vzniku nečistot má původ ve výchozím materiálu nebo ve vedlejších reakcích při tvorbě bromhydridu. Tato výroba má udržitelný charakter, jelikož všechna použitá organická rozpouštědla se získávají zpět, pomocí vakuové destilace, a mohou být recyklována. [20]



Obrázek 10: Syntéza monomeru s vysokým obsahem trans izomeru a reaktor pro danou reakci [20]

2.1.2 Maskování OH skupin

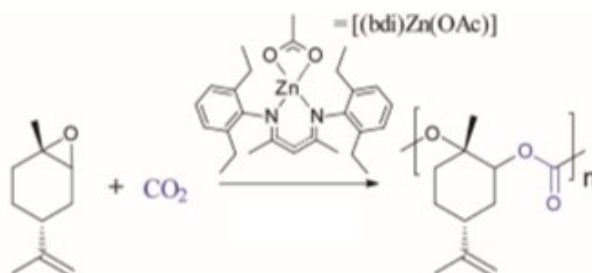
Nečistoty v monomeru limonen oxidu nejsou efektivně odstranitelné destilací ani chromatografickými metodami. Nejúčinnější způsob, jak se jich zbavit, je syntéza éteru. Jinak řečeno reakce hydroxylových skupin s NaH a MeI (Obrázek 11). Nejprve se reakční směs míchá 1 hodinu při 0 °C a poté 24 hodin při 20 °C. Takto ošetřený monomer vykazuje, na spektru z GC-MS analýzy, minimální výskyt molekul s funkční skupinou OH (Obrázek 9c). Vzniklý epoxid je poté frakčně destilován a díky tomu se získá monomer s obsahem přibližně 85 % trans izomeru. [20]



Obrázek 11: Maskování hydroxylových skupin [20]

2.1.3 Syntéza

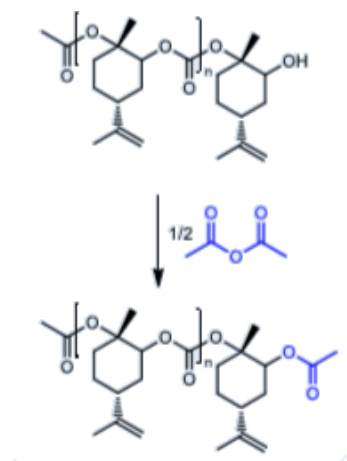
Samotná syntéza (Obrázek 12) probíhá ve vysokotlakém reaktoru, kde je reakční směs zředěna toluenem na 33 obj. %. Poté se reaktor naplní plynem CO₂ a směs se míchá po dobu 72 hodin. Výtěžek PlimC na jednu várku v 10litrovém reaktoru činí až 1,2 kg. [20]



Obrázek 12: Kopolymerace LO a CO₂ za vzniku PlimC [20]

2.1.4 Odstranění zbytkového katalyzátoru

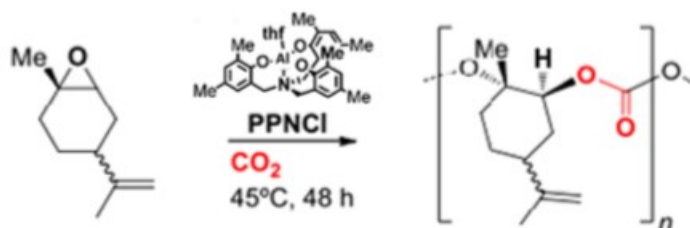
Zbytky katalyzátoru, obsažené v surovém PlimC, je zapotřebí před dalším zpracováním odstranit. Způsobují totiž, spolu s hydroxylovými skupinami na konci polymerních řetězců, tepelnou nestabilitu a rozklad taveniny. Již při zahřátí na 205 °C vykazuje PlimC snížení hmotnosti o 5 %. Oddělení katalyzátoru je možno provést vysrážením polymeru v methanolu. Efektivnější způsob však představuje přidání chelatačního činidla kyseliny ethylendiamintetraoctové (EDTA), vázaného na částicích oxidu křemičitého (EDTA-Si), do roztoku surového PlimC. Po navázání katalyzátoru na EDTA-Si se z roztoku polymeru tyto heterogenní částice odfiltrují. Řetězce končící OH skupinami (Obrázek 13) jsou esterifikovány anhydridy (např. acetanhydrid). S provedením těchto opatření vykazuje PlimC teplotu rozkladu 240 °C, což vede k usnadnění jeho zpracování. [15]



Obrázek 13: Esterifikace OH skupin na konci polymerních řetězců [15]

2.2 Syntéza PLimC za katalýzy Al^{III} a PPNCI

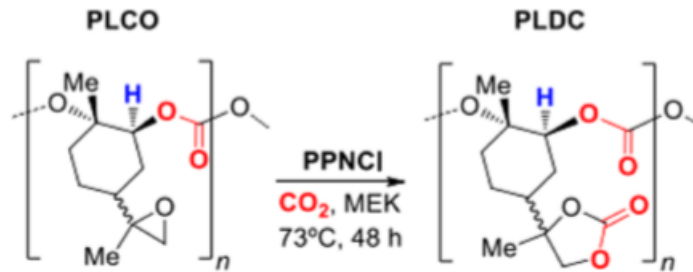
Další způsob výroby PlimC se opírá o katalýzu aminotrifenolátového Al^{III} komplexu s bis-trifenylfosfinem iminium chloridem (PPNCI). V této syntéze katalyzátor začleňuje oba izomery LO, ale přednostně cis izomer. Výsledný produkt je stereoregulární střídavý PlimC, který má však menší molekulovou hmotnost, než při výrobě katalyzované [(bdi)Zn(OAc)]. Vyrábí se v teflonové nádobě uvnitř nerezového reaktoru. Směs izomerů LO se smíchá s katalyzátorem a proplachuje se třikrát oxidem uhličitým za tlaku 1,5 MPa a teploty 45 °C. Poté se nechá reagovat 48 hodin (Obrázek 14). Po uplynutí dané doby se získá požadovaný polymer. [1, 23]



Obrázek 14: Syntéza PlimC za použití Al katalyzátoru [1]

Takto získaný PlimC se může ještě rozpustit v dichlormethanu (CH₂Cl₂) a oxidovat na polylimonen-8,9-oxidkarbonát. Oxidace probíhá s kyselinou 3-chlorperbenzoovou za teploty 0 °C po dobu 12 hodin. Sloučením tohoto epoxidu s CO₂ za přítomnosti PPNCI a

methylethylketonu, se produkuje polylimonendikarbonát (PLDC), který má teplotu skelného přechodu 180 °C (Obrázek 15). [1]



Obrázek 15: Výroba PLDC [1]

3 POLYLIMONENKARBONÁT

Polylimonenkarbonát je v mnohém podobný polykarbonátu, proto má také ambici jej nahradit.

3.1 Vlastnosti

Amorfní termoplastický PlimC disponuje vlastnostmi, které se mohou rovnat nebo dokonce převyšovat vlastnosti polykarbonátů na petrochemické bázi. Molekulová hmotnost tohoto polymeru dosahuje až 109 kDa. Vyniká především tím, že je velmi transparentní a propustný pro molekuly CO₂ a O₂. Vykazuje vysokou teplotu skelného přechodu (T_g) 130 °C a odolnost proti poškrábání. Jeho nevýhoda spočívá ve špatné zpracovatelnosti vzhledem k nízké stabilitě taveniny. Ve své struktuře obsahuje opakující se jednotku s dvojnou vazbou, kterou je možné použít pro chemické modifikace. Těmito modifikacemi je možné upravovat vlastnosti polymeru podle potřeby. Některé vlastnosti PlimC jsou uvedeny v Tabulce 1. [1, 15, 20]

Tabulka 1: Mechanické, tepelné a optické vlastnosti PlimC [20]

	Vlastnosti	Hodnota	Jednotka	Metoda měření
Obecné	Hustota	1,08	g.cm ⁻³	Hydrostatická metoda
	Úhel smáčení	93	°	Analyzátor kapky
	Molekulová hmotnost	53,4	kDa	GPC
Mechanické	Modul pružnosti	950	MPa	Tahová zkouška
	Pevnost	55	MPa	Tahová zkouška
	Tvrdość tužky	B		Zkouška tvrdosti ^{c)}
Tepelné ^{a)}	Teplota skelného přechodu	130	°C	DSC
	Teplota tání	-	°C	DSC
	Teplota rozkladu	240	°C	TGA
Optické ^{b)}	Transparentnost	94	%	Spektrofotometr
	Zákal	0,75	%	Spektrofotometr

a) Měřeno při 10 K min⁻¹

b) Tloušťka vzorku 0,24 mm

c) ISO 15184

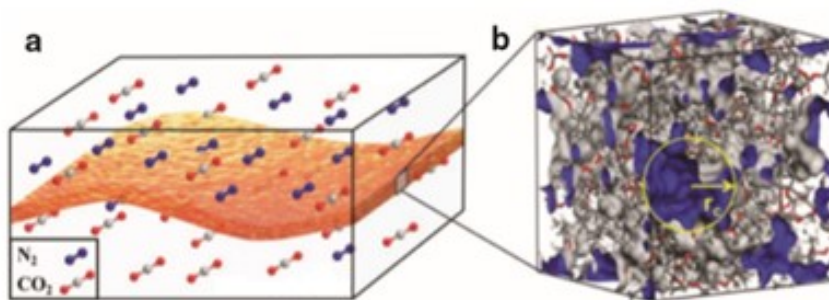
3.2 Aplikace

Vzhledem k vynikajícím optickým vlastnostem se může PlimC používat jako zasklívací materiál například při výrobě oken a skleníků. Mohl by tak nahrazovat jiné materiály použité

pro tyto aplikace, jako polymethylmetakrylát (PMMA) a běžný polykarbonát (BPA-PC). Propustnost PlimC pro určité plyny dává prostor pro vývoj membrán v procesu CCS a tzv. dýchacího skla na aplikace v pasivních domech a sklenících. Dále se může použít na nátěrové hmoty, obaly a pro výzkum dalších materiálů. [1, 24]

3.2.1 Membrány

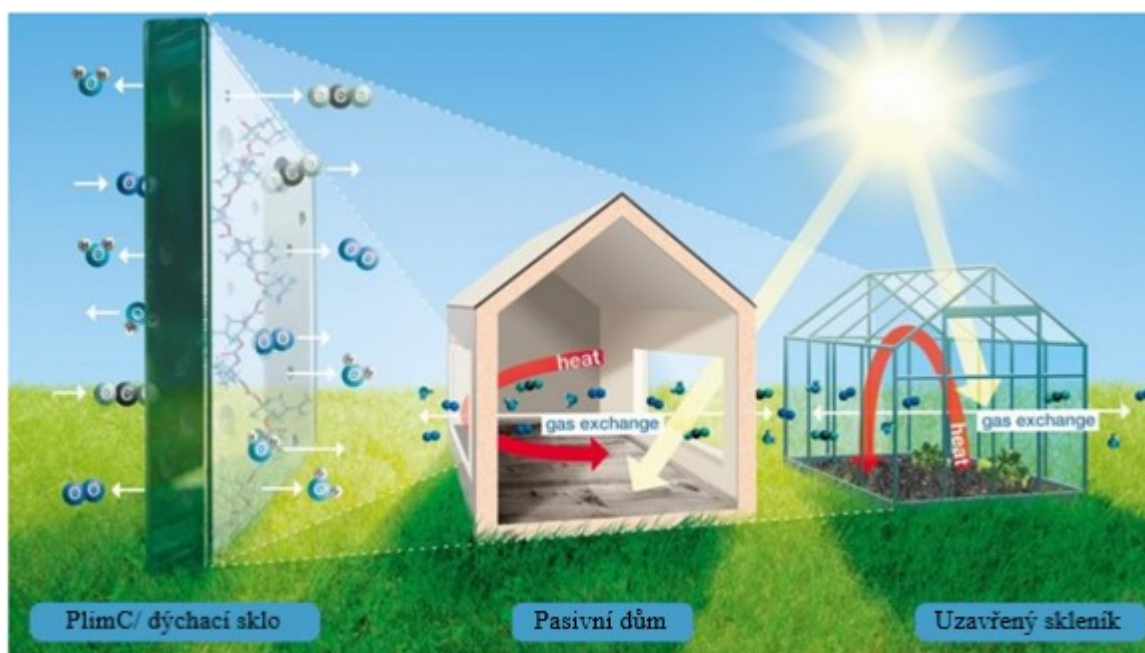
Jak již bylo napsáno výše v textu, PlimC disponuje vlastnostmi, které jsou vhodné pro výrobu propustných membrán, za účelem zachytávání oxidu uhličitého. Membrány oddělují CO_2 od ostatních procesních plynů podle velikosti molekul, rozpustnosti nebo propustnosti. Záleží na tom, z jakého materiálu je membrána vyrobena. V porovnání s běžně používanými termoplasty BPA-PC a PMMA vykazuje řádově větší propustnost. Existují však nové membránové materiály, jako polymer s vnitřní mikroporozitou (PIM-1) a poly-1-trimethylsilyl-1-propin (PTMSP), jejichž propustnost je o tři řády vyšší než u PlimC. Tyto polymery se rozkládají již pod teplotou T_g a nemohou se tedy zpracovávat v tavenině. Propustnost plynů přes polymerní membrány je dána součinem difuzivity kinetického faktoru a termodynamického faktoru rozpustnosti. Čím lepší má plyn afinitu k membráně, tím větší je jeho rozpustnost v polymeru. Difuzivita naopak s dobrou afinitou plynu k membráně klesá. Roste však se zvyšováním volného objemu polymeru (Obrázek 16) a s malou velikostí molekul plynu. Například H_2 má vyšší difuzivitu než CO_2 , protože molekuly vodíku jsou malé, ale CO_2 je zase v polymeru více rozpustný. Proto vodík i oxid uhličitý vykazují podobnou propustnost přes membránu PlimC. Dále tato membrána propouští plyny O_2 , N_2 a CH_4 . [15, 24, 25]



Obrázek 16: Membrána PlimC propouštějící molekuly CO_2 a N_2 (a) Volný objem polymeru (objem, který není obsazen žádnými molekulami) (b) [24]

3.2.2 Organické sklo ve stavebnictví

Koncept pasivních domů spočívá v použití PlimC jako tzv. dýchacího skla, které je vysoce transparentní a propouští molekuly O_2 a CO_2 (Obrázek 17). Na rozdíl od jiných takto propustných materiálů je PlimC mechanicky pevný. Transportu tepla přes sklo zabraňuje jeho nízká tepelná vodivost ($0,15 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$). Hlavní účel této aplikace je snížení spotřeby energie ventilačního systému. PlimC tedy část tohoto systému kompenzuje, ale není ještě možné, aby ho nahradil celý. Například při nízkých venkovních teplotách je výměna teplého a studeného vzduchu doprovázena ztrátami energie. Proto je nutná přítomnost ventilace, která zahrnuje rekuperační zařízení, redukující energetický úbytek. Je zapotřebí ještě dalšího výzkumu a optimalizace PlimC, aby tato aplikace jen nekompenzovala část ventilačního systému, ale nahradila ho celý. [15, 24, 26]



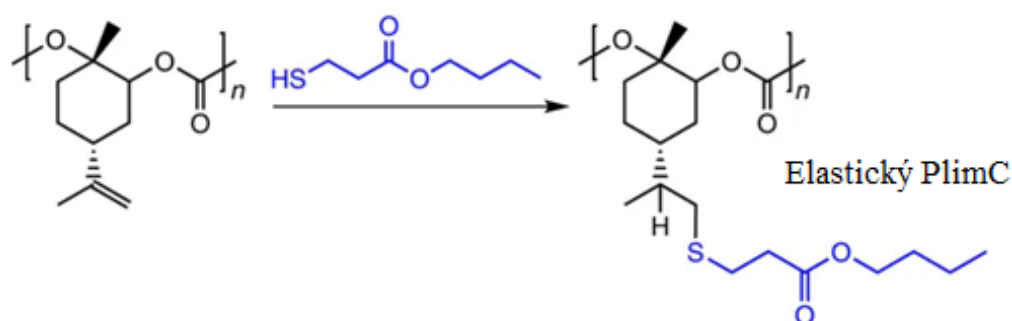
Obrázek 17: Aplikace PlimC jako zasklívacího materiálu [24]

3.3 Modifikace

Reakcí opakující se nenasycené jednotky v řetězci, s příslušnou modifikující látkou, lze vlastnosti PlimC upravovat dle potřeby. Změna struktury může způsobit například transformaci tohoto termoplastického materiálu na pryž. Další modifikace mohou vést k antibakteriálním vlastnostem, rozpustnosti ve vodě nebo ke zlepšení zpracovatelnosti PlimC v tavenině. [21]

3.3.1 Elastický PlimC

K vytvoření elastického PlimC je zapotřebí reakce polymeru s butyl-3-merkaptopropionátem (B3MP), na kterém je navázána thiolová funkční skupina SH (Obrázek 18). B3MP je ester, vyskytující se v plodech několika stromů. Přidáním thiol-B3MP do řetězce se dramaticky změní teplota skelného přechodu ze 130 °C na 5 °C. Změní se i mechanické vlastnosti jako Youngův modul pružnosti (E), pevnost v tahu (σ) a maximální prodloužení (ϵ) (Tabulka 2). Zesíťováním PlimC-B3MP, s obsahem 0–2 % nezreagovaných dvojných vazeb, se získá nový biologický materiál pro aplikace, které vyžadují elasticitu. Síťování probíhá při 100 °C po dobu pěti hodin. Potenciál této modifikace spočívá v přidání delších alkylových řetězců do nenasycené struktury PlimC což vede ke snížení hodnoty T_g pod 0 °C. Takové snížení znamená vylepšené vlastnosti výsledného elastomeru. [21]



Obrázek 18: Navázání thiol-B3MP na PlimC za vzniku elastického materiálu [21]

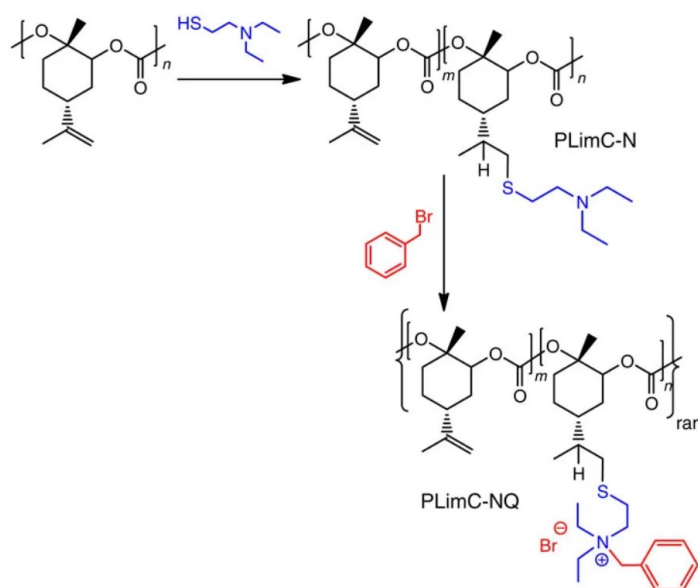
Tabulka 2: Porovnání vlastností elastického PlimC a dalších polymerů [21]

Polymer	T_g [°C]	E [MPa]	σ [MPa]	ϵ [%]
PlimC	130	950	55,0	15
Elastický PlimC	5	1	6,8	228
BPA PC	145	2500	65,0	125
Silikonový kaučuk	-125	1	4,8-7,0	100–400

3.3.2 Antibakteriální PlimC

Antibakteriální materiál (PlimC-NQ) vzniká přidáním terciárního aminu do řetězce polymeru a následnou reakcí aminu s arylhalogenidem (Obrázek 19). Pro začlenění aminu do řetězce je nutné, aby obsahoval SH skupinu, přes kterou se váže na PlimC. Bylo zjištěno, že

s vysokým obsahem aminu v řetězci se polymer stává rozpustným ve vodě. Tato vlastnost je však v rozporu s použitím antibakteriálního PlimC jako nátěrového materiálu, který do styku s vodou přichází běžně. Nicméně, jestliže je polymer rozpustný ve vodě, zlepšují se jeho antibakteriální vlastnosti. Zkoumali se proto různé poměry PlimC/amin. Jako polymer vykazující antibakteriální aktivitu a nerozpustnost ve vodě se nakonec osvědčil PlimC s obsahem aminu 20 %. Inhibiční účinky bakteriálního růstu byly prokázány již po šesti hodinách v suspenzi s *E. coli*. [21]

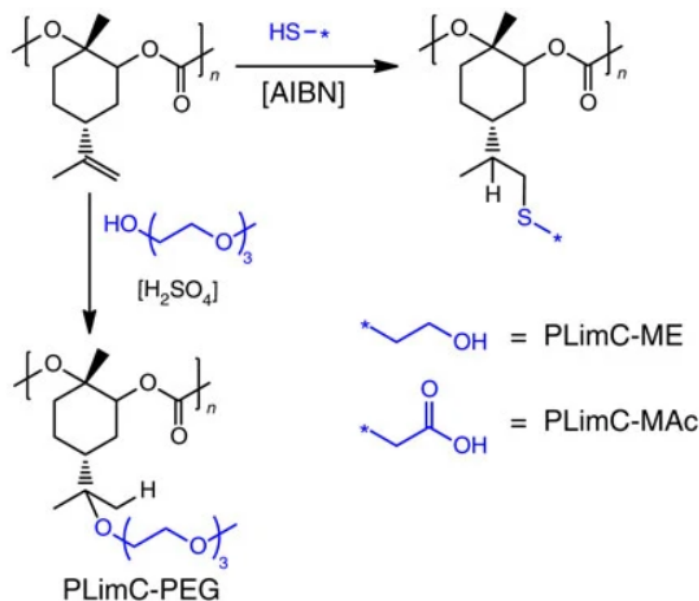


Obrázek 19: Syntéza antibakteriálního PlimC [21]

3.3.3 Hydrofilní PlimC a biodegradabilita

Fakt, že je PlimC vyroben na biologickém základě, z něj ještě nedělá biologicky rozložitelný materiál. Naopak vykazuje značnou biostabilitu. Jeho tuhá kostra brání v pohybu segmentů polymerního řetězce a způsobuje vysokou T_g. Dále obsahuje ve své struktuře objemnou cyklickou skupinu, která odolává útočícím bakteriím. Klíčem k jeho biodegradabilitě je transformace hydrofobního PlimC na hydrofilní materiál. Toho se může docílit třemi způsoby (Obrázek 20), z nichž dva zahrnují thiol-enové reakce a jeden elektrofilní adici na dvojnou vazbu, která je katalyzovaná kyselinou. Navázáním thiolu ME a adicí PEG-3-OH vznikají sice hydrofilní polymery s více ohebnými řetězci, ale biodegradabilita není výrazně ovlivněna. Pro jejich rozklad je zapotřebí kyselé, zásadité nebo enzymatické prostředí se zvýšenou teplotou. Při dlouhodobém ponechání těchto polymerů v takovém prostředí, dochází k narušování vazeb a degradaci. Nejmenší biostabilitu vykazuje PlimC obsahující

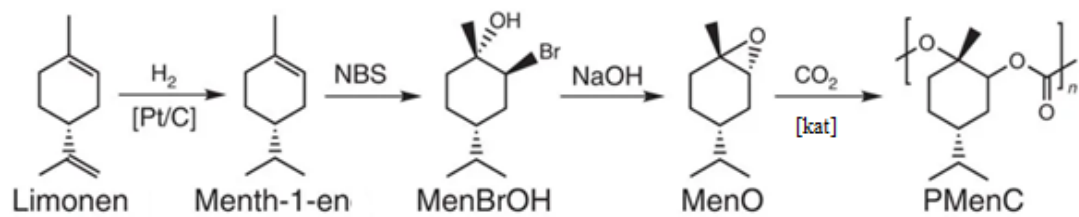
thiol MAc. Štěpení jeho řetězců probíhá během několika minut v mírně bazickém prostředí například ve slané vodě. [21]



Obrázek 20: Tři způsoby pro transformaci na hydrofilní PlimC [21]

3.3.4 Nasycený PlimC

Výroba nasyceného PlimC (Obrázek 21) neprobíhá jako modifikace zmíněné výše, tedy reakcí s dvojnou vazbou polymeru. Syntéza začíná hydrogenací R-limonenu za použití heterogenního katalyzátoru platiny (Pt) na uhlí. Hydrogenace, provedená za účelem odstranění dvojně vazby, poskytuje nový pre-monomer menth-1-en (Men). Následná cesta k získání požadovaného monomeru zahrnuje stejné kroky, jako syntéza trans-LO popsaná v kapitole 2.1.1. Konečný produkt polymenth-1-enkarbonát (PMenC) je vlastnostmi velmi podobný nenasycenému PlimC. Liší se v tom, že není schopen nežádoucích oxidačních reakcí a síťování. Nemusí se do něj tedy přidávat antioxidanty (butylované deriváty hydroxytoluenu), které PlimC běžně obsahuje. V konečném důsledku se i lépe zpracovává, například vytlačováním nebo vstřikováním. [21]



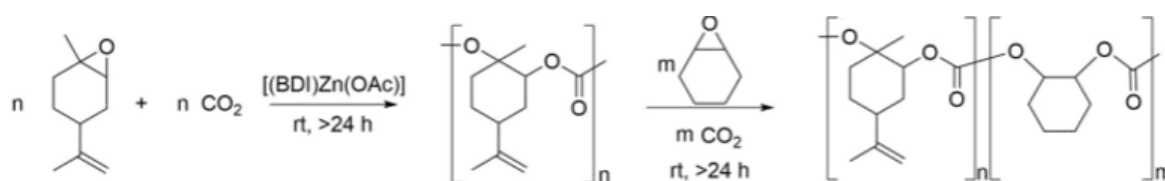
Obrázek 21: Výroba nasyceného PlimC [21]

4 KOPOLYMERY PLIMC

Blokovou kopolymerací s otevíráním kruhu je možné docílit změny nebo rozšíření vlastností PlimC. Jako další monomer by mohl sloužit cyklohexen oxid, protože se získává, stejně jako limonen oxid, z obnovitelných zdrojů. Zdroj tohoto monomeru, 1,4-cyklohexadien, je součástí rostlinných olejů. Reakcí cyklohexen oxidu s PlimC a CO_2 za katalýzy $[(\text{BDI})\text{Zn}(\text{OAc})]$ vznikají kopolymery polylimonenkarbonát-blok-polycyklohexenkarbonát (PlimC-b-PCHC). Podle obsahu jednotlivých bloků (homopolymerů) v kopolymeru se mění molekulová hmotnost, to má za následek vznik několika morfologií. [27, 28]

4.1 Syntéza

Syntéza PlimC-b-PCHC (Obrázek 22) začíná rozpuštěním trans limonen oxidu a katalyzátorem v toluenu. Reakční směs se převede do ocelového autoclávu, přidá se k ní CO_2 a míchá se po dobu 48 hodin při okolní teplotě. Po uplynutí této doby by mělo dojít k úplné konverzi monomeru na PlimC. Následuje přidání cyklohexen oxidu k reakční směsi a další míchání po dobu 24 hodin. Směs se poté ředí dichlormetanem, pomocí methanolu se vysráží, a nakonec se suší ve vakuu. Hromadné sloučení všech monomerů je vyloučeno, jelikož by konverze limonen oxidu nedosahovala vysokých hodnot. Také není možné pro polymeraci používat jiná rozpouštědla, kvůli nízké rozpustnosti PlimC a kompatibilitě rozpouštědla s katalyzátorem. [27]



Obrázek 22: Syntéza PlimC-b-PCHC [27]

4.2 Vlastnosti

Výsledné kopolymery PlimC-b-PCHC dosahují molekulové hmotnosti až 120 kDa. Tepelné vlastnosti jsou určeny zastoupením jednotlivých bloků v kopolymeru. Například $\text{PlimC}_{52}\text{PCHC}_{48}^{121}$ (dolní indexy označují obsah příslušného bloku v kopolymeru a horní index udává průměrnou molekulovou hmotnost v kDa) vykazuje teplotu rozkladu 241 °C. Oběma homopolymerům odpovídají také dvě teploty skelného přechodu (PlimC 123 °C a PCHC 120 °C), ale jsou si tak blízké, že se udává teplota 121 °C. [27]

Tabulka 3: Molekulové hmotnosti a morfologie kopolymerů [27]

Kopolymer	$M_{n, \text{prekurzor}}$ [kDa]	M_n [kDa]	Morfologie
PlimC ₉₃ PCHC ₇ ³²	30,2 ^a	32,4	CYL
PlimC ₇₂ PCHC ₂₈ ⁴³	31,0 ^a	43,1	CYL
PlimC ₆₇ PCHC ₃₃ ²¹	14,0 ^a	21,0	HPL
PlimC ₅₉ PCHC ₄₁ ²⁰	11,9 ^a	20,4	HPL
PlimC ₅₂ PCHC ₄₈ ¹²¹	63,1 ^a	121,0	L
PlimC ₃₆ PCHC ₆₄ ⁷⁵	47,7 ^b	74,6	HPL
PlimC ₃₀ PCHC ₇₀ ⁶⁷	46,8 ^b	66,8	HPL
PlimC ₂₃ PCHC ₇₇ ⁶⁵	50,6 ^b	65,3	CYL
PlimC ₁₉ PCHC ₈₁ ²⁵	4,7 ^a	24,9	CYL

a) PlimC prekurzor

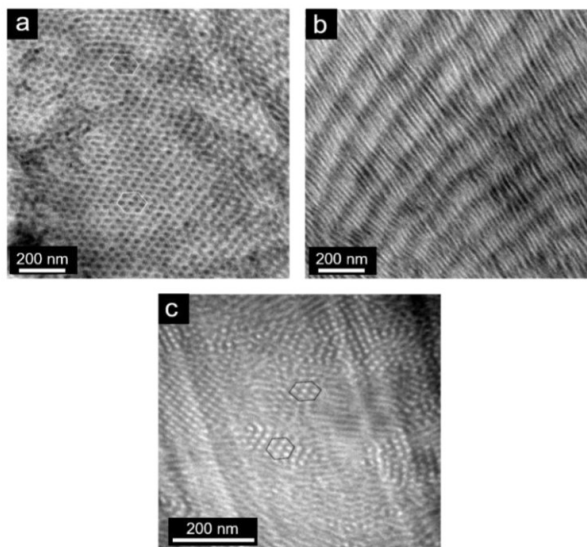
b) PCHC prekurzor

4.3 Morfologie

Nadmolekulární struktura kopolymerů PlimC-b-PCHC byla popsána v práci- [27] za pomoci transmisního elektronového mikroskopu (TEM) a maloúhlové rentgenové difrakce (SAXS). Bylo zjištěno, že se mohou vyskytovat ve třech morfologiích: cylindrické (CYL), lamelární (LAM) a hexagonálně perforované lamelární (HPL), viz Tabulka 3. [27]

4.3.1 Cylindrická

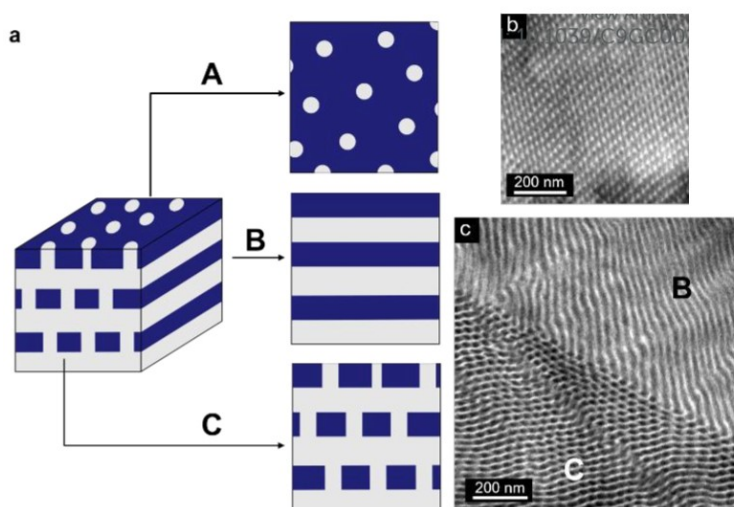
U kopolymerů PlimC₉₃PCHC₇³² a PlimC₁₉PCHC₈₁²⁵ byla prokázána cylindrická morfologie, která však byla značně deformovaná. Proto oba kopolymery dosahovaly jen nízkých molekulových hmotností. Nedeformovaná cylindrická morfologie byla pozorována u PlimC₂₃PCHC₇₇⁶⁵ (Obrázek 23 a, b). Zjistilo se, že válce tmavého PlimC (selektivně obarvené parou OsO₄) jsou hexagonálně zabaleny a zapuštěny do světlé matrice PCHC. Opačná situace nastala u kopolymeru PlimC₇₂PCHC₂₈⁴³, kde představuje majoritní složku PlimC a válce tvoří PCHC. (Obrázek 23 c). [27]



Obrázek 23: Snímky cylindrické struktury z TEM. (a,b) PlimC₂₃PCHC₇₇⁶⁵ (c) PlimC₇₂PCHC₂₈⁴³ [27]

4.3.2 Hexagonálně perforovaná lamelární

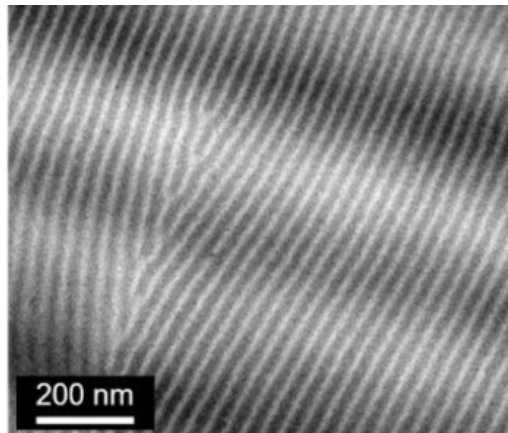
U této morfologie byla pozorována tvorba trojrozměrné (3D) struktury, způsobená perforováním lamel minoritní složky majoritní složkou (Obrázek 24 a). HPL se obecně považuje za metastabilní stav, ale u diblokových kopolymerů, které mají širší distribuci molekulové hmotnosti, vykazuje stabilitu. Tato morfologie je potenciálně zajímavá pro různé aplikace, jako nanoporézní templáty a nanočásticové membrány. Lze ji nalézt u PlimC₃₆PCHC₆₄⁷⁵ (Obrázek 24 b, c). [27]



Obrázek 24: Schematické 3D znázornění HPL a tří charakteristických průřezů typických pro tuto morfologii (a) TEM snímek PlimC₃₆PCHC₆₄⁷⁵ ukazující průřez A (b) TEM snímek ukazující průřezy B a C (c) [27]

4.3.3 Lamelární

Lamelární morfologie byla prokázána pouze u $\text{PlimC}_{52}\text{PCHC}_{48}^{121}$ (Obrázek 25). Díky vlivu molekulové hmotnosti vykazuje $\text{PlimC}_{59}\text{PCHC}_{41}^{20}$, který má podobné složení jako $\text{PlimC}_{52}\text{PCHC}_{48}^{121}$, jen morfologii HPL. Záleží také na distribuci molekulové hmotnosti. LAM upřednostňuje užší distribuci a HPL je výhodná pro kopolymery s širší distribucí. [27]



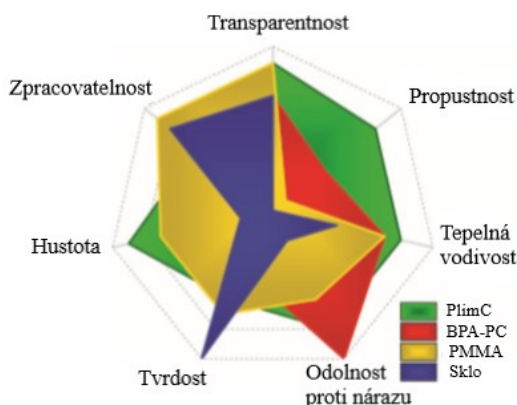
Obrázek 25: TEM snímek lamelární struktury kopolymeru $\text{PlimC}_{52}\text{PCHC}_{48}^{121}$ [27]

5 POROVNÁNÍ PLIMC S DALŠÍMI MATERIÁLY

Při porovnání PlimC s dalšími zasklívacími materiály (viz Tabulka 4 a Obrázek 26), lze pozorovat vysokou propustnost PlimC, která je řádově vyšší než u BPA-PC a PMMA převyšuje dokonce o dva řády. Další důležitý parametr představuje odolnost proti nárazu. U zasklívacího materiálu je důležité, aby se při nárazu okamžitě nerozbit. Proto byl proveden test s ocelovou kuličkou o hmotnosti 250 g, která dopadala na desky materiálů o tloušťce 1,5 mm z různých výšek. Sklo a PMMA byly vyhodnoceny jako materiály spíše křehké, zatímco odolnost BPA-PC lze považovat jako jednu z největších. PlimC je čtyřikrát odolnější než PMMA a o 40 % méně odolný než BPA-PC. Vykazuje nejnižší tepelnou vodivost a hustotu. Nevýhody spočívají ve špatné zpracovatelnosti (nestabilita taveniny) a nízkém stupni tvrdosti. Zvýšení tvrdosti by se mohlo dosáhnout nanesením povlaku velmi tvrdého materiálu na povrch PlimC. Jeho teplota skelného přechodu se blíží té BPA-PC a je vyšší než u PMMA. S výjimkou zpracovatelnosti a tvrdosti se tedy PlimC dokáže rovnat vlastnostem BPA-PC. [24]

Tabulka 4: Srovnání vlastností PlimC s dalšími materiály [24]

Vlastnosti	PlimC	BPA-PC	PMMA	Sklo
Propustnost				
CO ₂ [barrer]	68	6,8	0,85	-
O ₂ [barrer]	12	1,6	0,24	-
Vodní pára [barrer]	284	114	0,13	-
T _g [°C]	130	150	105	573
Transparentnost [%]	94	90	92	90
Index lomu	1,501	1,587	1,491	1,52
Hustota [g.cm ⁻³]	1,08	1,2	1,19	2,52
Odolnost proti nárazu [J]	2	3,33	0,55	0,33
Tvrдость	B	8B	4H	10H
Tepelná vodivost [W.K ⁻¹ .m ⁻¹]	0,15	0,2	0,19	1,05



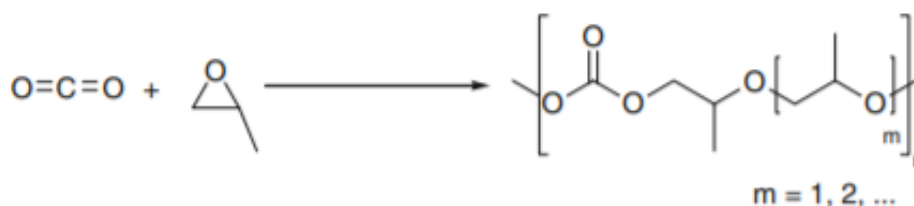
Obrázek 26: Graf porovnávající vlastnosti PlimC a dalších materiálů [24]

6 DALŠÍ MOŽNOSTI NAHRAZENÍ BPA-PC

Obecně je alternativní cestou k výrobě polykarbonátů reakce epoxidů s CO_2 . Tato cesta nahrazuje škodlivý fosgen méně nebezpečným, biologickým oxidem uhličitým. Na výsledné vlastnosti termoplastu má vliv výběr epoxidu. Kromě limonen oxidu byly jako monomery zkoumány ještě epoxidované mastné kyseliny, propylen oxid, cyklohexen oxid a mnoho dalších. [29]

6.1 Polypropylenkarbonát

Polymerací propylen oxidu (PO) a CO_2 se získá amorfní polypropylenkarbonát (PPC) (Obrázek 27). Tento materiál je biologicky rozložitelný, ale jeho tepelné a mechanické vlastnosti jsou horší než ty, které vykazuje BPA-PC. Také se jeho monomer PO vyrábí z ropy. Teplota skelného přechodu je $40\text{ }^\circ\text{C}$ a molekulová hmotnost se nachází v rozmezí 50–60 kDa. Tepelný rozklad lze pozorovat při teplotě $150\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$. Mohl by se uplatnit jako materiál na folie a obaly. Další využití může nalézt při výrobě polyuretanů a jako pojivo v keramickém průmyslu. [30, 31]



Obrázek 27: Syntéza PPC [30]

6.2 Polycyklohexenkarbonát

Monomer cyklohexen oxid je možné získávat z ropy, ale i, jak je zmíněno výše, z rostlinných olejů. Polymerací s CO_2 vzniká polycyklohexenkarbonát (PCHC) s teplotou skelného přechodu $120\text{ }^\circ\text{C}$ (Obrázek 28). Navzdory tomu že vykazuje vysokou molekulovou hmotnost, je tento polymer velmi křehký, což vede k jeho špatným mechanickým vlastnostem. [32, 33]



Obrázek 28: Polymerace CO_2 s cyklohexen oxidem za vzniku PCHC [34]

ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zaměřuje na bio-materiál polylimonenkarbonát (PlimC), od výběru monomerů, přes syntézu, až po jeho vlastnosti a využití. Práce se také zabývá možnou úpravou vlastností PlimC modifikací přes dvojnou vazbu nebo kopolymerací s polycyklohexenkarbonátem.

Ještě před komerční výrobou PlimC je zapotřebí dalšího výzkumu zejména v oblasti získávání suroviny limonenu pro výrobu monomeru limonen oxidu. Produkce limonenu z pomerančového oleje není dostatečným zdrojem. Potenciální spotřebu by mohly uspokojit inovace v biotechnologiích. Druhým monomerem je CO₂, který se dá získat z ovzduší. Polymerace se provádí otevíráním kruhu, přičemž problematické je získat polymer s vysokou molekulovou hmotností. Nicméně maskováním hydroxylových skupin a zvýšením obsahu trans izomeru v limonen oxidu, při výrobě PlimC, je možné získat materiál s vysokou molekulovou hmotností, a tudíž dobrými vlastnostmi, které lze následně upravovat chemickou modifikací či kopolymerací. Jistou výzvu představuje špatná zpracovatelnost PlimC. Potenciální využití tohoto polymeru je hlavně v membránách a ve stavebnictví jako zasklívacího materiálu.

Vyřešením problémů s produkcí limonenu a zpracovatelností se získá polykarbonát na bio-bázi, který se dokáže rovnat vlastnostem BPA-PC.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] F. Parrino, A. Fidalgo, L. Palmisano, L. M. Ilharco, M. Pagliaro a R. Ciriminna. Polymers of limonene oxide and carbon dioxide: Polycarbonates of the solar economy. *ACS Omega*. 2018, 3, 5, 4884–4890, DOI: 10.1021/acsomega.8b00644.
- [2] R. Ciriminna, M. Lomeli, P. Demma Cara, J. A. Lopez-Sanchez a M. Pagliaro. Limonene: A versatile chemical of the bioeconomy. *Chemical Communications*. 2014, 50, 15288–15296, DOI: 10.1039/C4CC06147K.
- [3] E. Jongedijk, K. Cankar, M. Buchhaupt, J. Scharader, H. Bouwmeester a J. Beekwilder. Biotechnological production of limonene in microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2016, 100, 7, 2927–2938, DOI: 10.1007/s00253-016-7337-7.
- [4] N. Oberleiner, A. K. Ressmann, K. Bica, P. Gärtner, M. W. Fraaije, U. T. Bornscheuer, F. Rudroff a M. D. Mihovilovic. From waste to value – Direct utilization of limonene from orange peel in a biocatalytic cascade reaction towards chiral carvolactone. *Green chemistry*. 2017, 19, 367–371, DOI: 10.1039/C6GC01138A
- [5] En.wikipedia.org [Online]. [cit-2020-05-12]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Geranyl_pyrophosphate
- [6] J. Mann, R.S. Davidson, J. B. Hobbs, D.V. Banthorpe a J. B. Harborne. *Natural products: their chemistry and biological significance*. England: Longman Scientific & Technical. 1994. ISBN 0-582-06009-5.
- [7] Aromaterapie. [Online]. 2. 1. Aromaterapeutická KH a.s. Kšice 11 349 01 Stříbro-Kšice. 2018. [cit-2020-05-12]. ISSN 2464-8051. Dostupné z: <https://www.karelhadek.eu/uvod-2/casopis/casopis-aromaterapie-2-2018?article-id=1721>
- [8] A. Rehman, A. M. L. Fernández, G. Resul a A. Harvey. Highly selective, sustainable synthesis of limonene cyclic carbonate from bio-based limonene oxide and CO₂: A kinetic study. *Journal of CO₂ Utilization*. 2019, 29, 126–133, DOI: 10.1016/j.jcou.2018.12.001
- [9] Ultra International B.V. *Market report – Brazilian orange*. [Online]. 2017. [cit-2020-05-12]. Dostupné z: <http://ultranl.com/market/brazilian-orange-oil-update-summer-2017/>
- [10] Ch. Sun, C. Theodoropoulos a N. S. Scrutton. Techno-economic assessment of microbial limonene production. *Bioresource Technology*. 2020, 300, 122666, DOI: 10.1016/j.biortech.2019.122666.

- [11] E. Jongedijk, K. Cankar, J. Ranzijn, S. van der Krol, H. Bouwmeester a J. Beekwilder. Capturing of the monoterpene olefin limonene produced in *Saccharomyces cerevisiae*. *Yeast*. 2015, 32, 1, 159–71, DOI: 10.1002/yea.3038.
- [12] R. Ciriminna, F. Parrino, C. De Pasquale, L. Palmisano a M. Pagliaro. Photocatalytic partial oxidation of limonene to 1,2 limonene oxide. *Chemical Communications*. 2018, 54, 1008–1011, DOI: 10.1039/C7CC09788C.
- [13] K. Bušta a Z. Wagner. *Oxid uhličitý a možnosti jeho využití*. [Online]. Tzbinfo. 2012. [cit-2020-05-12]. Dostupné z: <https://oze.tzb-info.cz/teorie-obnovitelna-energie/8492-oxid-uhlicity-a-moznosti-jeho-vyuziti-i>
- [14] J. Gluyas a S. Mathias. *Geological storage of carbon dioxide (CO₂). geoscience, technologies, enviromental aspects and legal frameworks*. Woodhead Publishing Limited. 2013. ISBN 978-0-85709-727-9.
- [15] O. Hauenstein. *Poly(limonene carbonate): a bio-based & versatile high-performance thermoplastic*. Dortmund Bayreuth. 2016. Doktorská práce. University of Bayreuth.
- [16] D. Ronca. *How carbon capture works*. [Online]. How Stuff Works.com. [cit-2020-05-12]. Dostupné z: https://science.howstuffworks.com/environmental/green-science/carbon-capture1.htm#_msocom_2
- [17] M. Mercedes Maroto-Valer. *Developments and Innovation in carbon dioxide (CO₂) capture and storage technology*. Woodhead Publishing Limited. 2010. ISBN 978-1-84569-957-4.
- [18] CO₂geonet.com. [Online]. [cit-2020-05-12]. Dostupné z: <http://www.co2geonet.com/resources/>
- [19] Y. Li a X. Ge. *Advances in Bioenergy*. 4. Část. Elsevier. 2019. ISBN 978-0-12-817710-5.
- [20] O. Hauenstein, M. Reiter, S. Agarwal, B. Rieger a A. Greiner. Bio-based polycarbonate from limonene oxide and CO₂ with high molecular weight, excellent thermal resistance, hardness and transparency. *Green chemistry*. 2016, 18, 760–770, DOI: 10.1039/C5GC01694K
- [21] O. Hauenstein, S. Agarwal a A. Greiner. Bio-based polycarbonate as synthetic toolbox. *Nature communications*. 2016, 7, 11862, DOI: 10.1038/ncomms11862

- [22] M. Crocker a E. Santilan-Jimenez. *Chemical catalysts for biomass upgrading*. Wiley-VCH. 2020. ISBN 978-3-527-81479-4.
- [23] L. P. Carrodeguas, J. González-Fabra, F. Castro-Gómez, C. Bo a A. W. Kleij. Al^{III} catalysed formation of poly(limonene)carbonate: DFT analysis of the origin of stereoregularity. *Chemistry A European Journal*. 2015, 21, 16, 6115–6122, DOI: 10.1002/chem.201406334.
- [24] O. Hauenstein, M. Rahman, M. Elsayed, R. Krause-Rehberg, S. Agarwal, V. Abetz a A. Greiner. Biobased polycarbonate as a gas separation membrane and „breathing glass“ for energy saving applications. *Advanced Materials Technologies*. 2017, 2, 5, 1700026, DOI: 10.1002/admt.201700026.
- [25] C. A. Scholes a S. Kanehashi. Polymer of intrinsic microporosity (PIM-1) membranes treated with supercritical CO₂. *Membranes*. 2019, 9, 3, 41, DOI: 10.3390/membranes9030041.
- [26] J. Perelaer. Breathing Glass: How to save the environment with polymers. *Advanced Science News*. [Online]. 2017. [cit-2020-05-12]. Dostupné z: <https://www.advancedsciencenews.com/breathing-glass-save-environment-polymers/>
- [27] J. Bailer, S. Feth, F. Bretschneider, S. Rosenfeldt, M. Drechsler, V. Abetz, H. Schmalz a A. Greiner. Synthesis and self-assembly of biobased poly(limonene carbonate)-block-poly(cyclohexene carbonate) diblock copolymers prepared by sequential ring-opening copolymerization. *Green chemistry*. 2019, 21, 2266–2272, DOI: 10.1039/C9GC00250B.
- [28] T. Stöber, Ch. Li, J. Unruangsri, P. K. Saini, R. J. Sablong, M. A. R. Meier, Ch. K. Williams a C. Koning. Bio-derived polymers for coating applications: comparing poly(limonene carbonate) and poly(cyclohexadiene carbonate). *Polymer Chemistry*. 2017, 8, 6099–6105, DOI: 10.1039/C7PY01223C.
- [29] S. J. Poland a D. J. Darensbourg. A quest for polycarbonates provided via sustainable epoxide/CO₂ copolymerization processes. *Green Chemistry*. 2017, 19, 4990–5011, DOI: 10.1039/C7GC02560B.
- [30] G. A. Luinstra a E. Borchardt. Material properties of poly(propylenecarbonates). *Advances in polymer science*. 2011, 245, DOI: 10.1007/12_2011_126.

- [31] L. C. Du, Y. Z. Meng, S. J. Wang a S. C. Tjong. Synthesis and degradation behavior of poly(propylene carbonate) derived from carbon dioxide and propylene oxide. *Applied Polymer Science*. 2004, 92, 3, 1840–1846, DOI: 10.1002/app.20165.
- [32] Y. Xu, T. Zhang, Y. Zhou, D. Zhou, Z. Shen a L. Lin. Mechanism investigation of thermal degradation of CO₂-based poly(cyclohexene carbonate caprolactone). *Polymer Degradation and Stability*. 2019, 168, 108957, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.108957.
- [33] C. Koning, J. Wildeson, R. Parton, B. Plum. P. Steeman a D. J. Darensbourg. Synthesis and physical characterization of poly(cyclohexane carbonate), synthesized from CO₂ and cyclohexene oxide. *Polymer*. 2001, 42, 9, 3995–4004, DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00709-6.
- [34] M. van Schilt, M. Kemmere a J. Keurentjes. Process development for the catalytic conversion of cyclohexene oxide and carbon dioxide into poly(cyclohexene carbonate). *Catalysis Today*. 2006, 115, 1–4, 162–169, DOI: 10.1016/j.cattod.2006.02.067.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

$C_{10}H_{16}$	Limonen
GPP	Geranyl pyrofosfát
PlimC	Polylimonenkarbonát
$Ti(O^iPr)_4$	Isopropoxid titaničitý
TiO_2	Oxid titaničitý
LO	Limonen oxid
O_2	Kyslík
CO_2	Oxid uhličitý
ppm	Parts per milion
sc CO_2	Superkritický oxid uhličitý
CCS	Zachytávání a ukládání uhlíku
CCU	Zachytávání a využití uhlíku
PA	Polyamidy
PI	Polyimidy
PC	Polykarbonáty
MEA	Monoethanolamin
DEA	Diethanolamin
USA	Spojené státy americké
CO	Oxid uhelnatý
N_2	Dusík
EOR	Zvýšené získávání ropy
$ZnEt_2$	Diethylzinku
$[(bdi)Zn(OAc)]$	β -diiminát octanu zinečnatého
GC-MS	Plynová chromatografie-hmotnostní spektroskopie
OH	Hydroxylová funkční skupina

MeI	Methyljodid		
NaH	Hydrid sodný		
NBS	N-bromsukcinimid		
NaOH	Hydroxid sodný		
EDTA	Kyselina ethylendiamintetraoctová		
Al ^{III} PPnCl	Aminotrifenolátový komplex bis-trifenylfosfin iminium chlorid		
CH ₂ Cl ₂	Dichlormethan		
PLDC	Polylimonendikarbonát		
T _g	Teplota skelného přechodu		
M _n	Molekulová hmotnost (kDa)		
ρ	Hustota (g.cm ⁻³)		
E	Youngův modul pružnosti (MPa)		
σ	Pevnost v tahu		
PMMA	Polymethylmetakrylát		
BPA-PC	Bisfenol A polykarbonát		
PIM-1	Materiál s vnitřní mikroporozitou		
PTMSP	Poly-1-trimethylsilyl-1-propin		
H ₂	Vodík		
CH ₄	Methan		
B3MP	Butyl-3-merkaptopropionát		
SH	Thiolová	funkční	skupina
ε	Prodloužení		
PlimC-NQ	Antibakteriální PlimC		
Pt	Platina		
ME	Merkatoethanol		
MAc	Merkptoacetát		

PEG	Polyethylenglykol
Men	Meth-1-en
PMenC	Polymeth-1-enkarbonát
PCHC	Polycyklohexenkarbonát
TEM	Transmisní elektronový mikroskop
SAXS	Maloúhlová rentgenová difrakce
CYL	Cylindrická morfologie
HPL	Hexagonálně perforovaná lamelární morfologie
LAM	Lamelární morfologie
OsO ₄	Oxid osmičelý
n	Index lomu
λ	Tepelná vodivost ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
PO	Propylen oxid
PPC	Polypropylenkarbonát

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Chemické vzorce R-limonenu (vlevo) a S- limonenu (vpravo) [2]	11
Obrázek 2: Biosyntéza GPP [5]	12
Obrázek 3: Cyklizace GPP a vznik limonenu [6]	12
Obrázek 4: Globální produkce pomerančového oleje mezi roky 2003/2004 a 2017/2018 [9]	13
Obrázek 5: Oxidace limonenu způsobená přenosem energie na molekuly O ₂ [1]	14
Obrázek 6: Fázový diagram oxidu uhličitého [13]	16
Obrázek 7: Technologie zachytávání, transportu a ukládání CO ₂ v různých stupních vývoje [15].....	17
Obrázek 8: Schémata všech tří způsobů získávání CO ₂ [15].....	18
Obrázek 9: GC-MS analýza komerční směsi R-LO (a), směs s maskováním nečistot (b) a maskovaná směs s vysokým obsahem trans LO (c) [20].....	21
Obrázek 10: Syntéza monomeru s vysokým obsahem trans izomeru a reaktor pro danou reakci [20].....	22
Obrázek 11: Maskování hydroxylových skupin [20]	22
Obrázek 12: Kopolymerace LO a CO ₂ za vzniku PlimC [20].....	23
Obrázek 13: Esterifikace OH skupin na konci polymerních řetězců [15]	24
Obrázek 14: Syntéza PlimC za použití Al katalyzátoru [1].....	24
Obrázek 15: Výroba PLDC [1]	25
Obrázek 16: Membrána PlimC propouštějící molekuly CO ₂ a N ₂ (a) Volný objem polymeru (objem, který není obsažen žádnými molekulami) (b) [24].....	27
Obrázek 17: Aplikace PlimC jako zasklívacího materiálu [24]	28
Obrázek 18: Navázání thiol-B3MP na PlimC za vzniku elastického materiálu [21]	29
Obrázek 19: Syntéza antibakteriálního PlimC [21]	30
Obrázek 20: Tři způsoby pro transformaci na hydrofilní PlimC [21]	31
Obrázek 21: Výroba nasyceného PlimC [21]	32
Obrázek 22: Syntéza PlimC-b-PCHC [27]	33
Obrázek 23: Snímky cylindrické struktury z TEM. (a,b) PlimC ₂₃ PCHC ₇₇ ⁶⁵ (c) PlimC ₇₂ PCHC ₂₈ ⁴³ [27]	35
Obrázek 24: Schematické 3D znázornění HPL a tři charakteristických průřezů typických pro tuto morfologii (a) TEM snímek PlimC ₃₆ PCHC ₆₄ ⁷⁵ ukazující průřez A (b) TEM snímek ukazující průřezy B a C (c) [27]	35
Obrázek 25: TEM snímek lamelární struktury kopolymeru PlimC ₅₂ PCHC ₄₈ ¹²¹ [27]	36
Obrázek 26: Graf porovnávající vlastnosti PlimC a dalších materiálů [24]	37
Obrázek 27: Syntéza PPC [30]	38
Obrázek 28: Polymerace CO ₂ s cyklohexen oxidem za vzniku PCHC [34]	38

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Mechanické, tepelné a optické vlastnosti PlimC [20]	26
Tabulka 2: Porovnání vlastností elastického PlimC a dalších polymerů [21]	29
Tabulka 3: Molekulové hmotnosti a morfologie kopolymerů [27]	34
Tabulka 4: Srovnání vlastností PlimC s dalšími materiály [24]	37

