

»59. srečanja mladih raziskovalcev Slovenije 2025«

"Od vanilije do plastike: Sinteza bio-polimera iz vanilin metakrilata"

Raziskovalno področje: KEMIJA IN KEMIJSKA TEHNOLOGIJA

Raziskovalna naloga

AVTOR: ELA MARČIČ

MENTORICI: NATALIJA JANČIČ

MUZAFERA PALJEVAC

ŠOLA: II. GIMNAZIJA MARIBOR

Maribor, februar 2025

KAZALO

1	UVOD	1
1.1	Osnovni namen in cilji raziskovalne naloge.....	2
1.2	Zastavljeni cilji	2
1.3	Zastavljene hipoteze	3
2	TEORETSKI DEL	4
2.1	Polimeri	4
2.2	Porozni polimeri	5
2.3	Aplikacije poroznih polimerov	10
2.4	Od fosilnih monomerov k biomonomerom	13
3	METODOLOGIJA DELA	15
3.1	Metoda dela z viri in literaturo	15
3.2	Eksperimentalno delo v laboratoriju.....	15
4	REZULTATI RAZISKAVE	22
4.1	Sinteza biomonomera vanilin metakrilata	22
4.2	Sinteza poli(VMA-ko-EGDMA) monolitov	26
4.3	Adsorpcija paracetamola na poli(VMA-ko-EGDMA) monolit.....	35
	Razprava in interpretacija rezultatov.....	37
5	ZAKLJUČEK.....	39
6	DRUŽBENA ODGOVORNOST.....	41
7	LITERATURA IN VIRI	42

KAZALO SLIK

Slika 1: Zaprta celična struktura (levo) (Open-Cell vs. Closed-Cell Spray Foam, 2020) in odprta celična struktura (desno) (Paljevac idr., 2012).....	6
Slika 2: Shematski prikaz nastanka cvetačne strukture polimera. (Turnšek, 2014).....	7
Slika 3: Prikaz cvetačne strukture polimera (Turnšek, 2014).	7
Slika 4: Prikaz emulzije tipa V/O in O/V (lastni vir).	8
Slika 5: Prikaz porozne strukture značilne za poliHIPE materiale: krog označuje primarno poro, puščica kaže povezovalno poro (lastni vir).	9
Slika 6: Shematski prikaz priprave hierarhično poroznega materiala z uporabo koloidne in trdne šablone (prirejeno po: Krajnc in Paljevac, 2018).	10
Slika 7: Shematski prikaz sinteze vanilin metakrilata (lastni vir).	16
Slika 8: Shematski prikaz izolacije vanilin metakrilata iz reakcijske zmesi (lastni vir).	17
Slika 9: Shema sinteze poli(VMA-ko-EGDMA) s polimerizacijo v masi (lastni vir).	18
Slika 10: Shema sinteze poli(VMA-ko-EGDMA) s polimerizacijo zunanje faze HIP emulzije (lastni vir).	19
Slika 11: Reakcija sinteze vanilin metakrilata (lastni vir).	22
Slika 12: Graf, ki prikazuje izkoristke reakcij sinteze VMA.	23
Slika 13: FTIR spektri vanilina, anhidrida metakrilne kisline in vanilin metakrilata (VMA-72).	24
Slika 14: NMR spektra vanilina (zgoraj) in anhidrida metakrilne kisline (spodaj).	25
Slika 15: NMR spekter vanilin metakrilata (VMA-72).	26
Slika 16: Inicijacija ali začetek adicijske polimerizacije s prostimi radikali (lastni vir).	27
Slika 17: Rast verige ali propagacija polimerizacije s prostimi radikali (lastni vir).	27
Slika 18: Zaključek ali terminacija polimerizacije s prostimi radikali (lastni vir).	27
Slika 19: FTIR spektri poli(VMA-ko-EGDMA) monolitov sintetiziranih s polimerizacijo v masi in uporabo različnih porogenih topil.	28
Slika 20: Monolitni materiali pripravljene s polimerizacijo v masi in različnimi topili (lastni vir).	29
Slika 21: SEM posnetki vzorcev, pripravljenih s polimerizacijo v masi, in različnimi porogenimi topili.	30
Slika 22: Vzorci PM-toluen, pripravljene z različnimi deleži toluena (lastni vir).	30

Slika 23: SEM posnetki vzorcev, pripravljenih s polimerizacijo v masi in z različnimi deleži toluena.	31
Slika 24: FTIR spektri poli(VMA-ko-EGDMA) monolitov sintetiziranih s polimerizacijo zunanje faze emulzije.	32
Slika 25: SEM posnetki vzorcev, pripravljenih s polimerizacijo HIP emulzije in različnimi deleži VMA.	34
Slika 26: Umeritvena krivulja paracetamola.	35

KAZALO TABEL

Tabela 1: Zatehte sestavin pri pripravi vanilin metakrilata.	15
Tabela 2: Zatehte sestavin pri pripravi poli(VMA-ko-EGDMA) monolitov s polimerizacijo v masi.	18
Tabela 3: Zatehte sestavin pri pripravi poli(VMA-ko-EGDMA) monolitov s polimerizacijo HIP emulzije.	19
Tabela 4: Rezultati elementne analize za poli(VMA-ko-EGDMA) vzorce, pripravljene s polimerizacijo v masi (PM vzorci).	29
Tabela 5: Rezultati elementne analize za poli(VMA-ko-EGDMA) vzorce, pripravljene s polimerizacijo emulzije (HIPE vzorci).	33
Tabela 6: Premer por vzorcev, pripravljenih s polimerizacijo emulzije.	34
Tabela 7: Učinkovitost adsorpcije paracetamola na PM-T-25 ut.% oz. na HIPE-VMA-50 mol%.	36

POVZETEK

V tej raziskavi smo sintetizirali biomonomer vanilin metakrilat (VMA) z reakcijo esterifikacije med vanilinom in anhidridom metakrilne kisline v prisotnosti katalizatorja 4-(dimetilamino)piridina. Reakcijo smo izvajali pri 50 °C v dušikovi atmosferi z različnimi reakcijskimi časi (24 h, 72 h, 120 h) ter dosegli največji izkoristek 89,9 % po 72 urah. Strukturo sintetiziranega VMA smo potrdili s FTIR in NMR spektroskopijo. Nadalje smo VMA uporabili za sintezo poroznih poli(VMA-ko-EGDMA) monolitov s polimerizacijo v masi in tehniko polimerizacije emulzije z visokim deležem notranje faze (HIP emulzija). Pri polimerizaciji v masi smo preučevali vpliv različnih porogenih topil (metanol, etanol, propan-2-ol, toluen) na morfologijo ter ugotovili, da izbira topila močno vpliva tako na morfologijo kot tudi na mehanske lastnosti materiala. Polimerizacija HIP emulzije je omogočila sintezo poroznih monolitov s prilagodljivo vsebnostjo VMA (30–80 mol%). Kemijsko sestavo in strukturo sintetiziranih materialov smo potrdili s FTIR spektroskopijo, elementno analizo in vrstičnim elektronskim mikroskopom. Za ovrednotenje adsorpcijskih lastnosti smo sintetizirane monolite testirali pri odstranjevanju paracetamola iz vodne raztopine. Rezultati so pokazali, da so porozni monoliti izkazovali boljše adsorpcijske lastnosti v primerjavi z neporoznimi, kar kaže na pomembnost nadzorovane morfologije pri optimizaciji funkcionalnih materialov.

Ključne besede: akrilati, vanilin, vanilin metakrilat, porozni polimeri, poliHIPE

ABSTRACT

In this study, we synthesized the bio-monomer vanillin methacrylate (VMA) by an esterification reaction between vanillin and methacrylic anhydride in the presence of the catalyst 4-(dimethylamino)pyridine. The reaction was carried out at 50 °C under nitrogen atmosphere with different reaction times (24 h, 72 h, 120 h) and the highest yield of 89.9% was obtained after 72 h. The structure of the synthesized VMA was confirmed by FTIR and NMR spectroscopy. In addition, VMA was used for the synthesis of porous poly(VMA-co-EGDMA) monoliths by bulk polymerization and high internal phase emulsion (HIPE) polymerization techniques. In bulk polymerization, we investigated the influence of different porogenic solvents (methanol, ethanol, propan-2-ol, toluene) on the morphology and found that the choice of solvent significantly influenced both the morphology and the mechanical properties of the material. HIPE polymerization enabled the synthesis of porous monoliths with an adjustable VMA content (30–80 mol%). The chemical composition and structure of the synthesized materials were confirmed by FTIR spectroscopy, elemental analysis and scanning electron microscopy. To evaluate the adsorption properties, the synthesized monoliths were tested for the removal of paracetamol from an aqueous solution. The results showed that porous monoliths exhibited better adsorption properties compared to their non-porous counterparts, underlining the importance of controlled morphology in the optimization of functional materials.

Keywords: acrylates, vanillin, vanillin methacrylate, porous polymers, polyHIPE

ZAHVALA

Posebna zahvala gre mentoricama za dano priložnost, vse nasvete, optimizem in potrpežljivost pri izdelovanju raziskovalne naloge.

Iskreno se zahvaljujem profesorju, ki je omogočil izvedbo eksperimentalnega dela v Laboratoriju za organsko ter polimerno kemijo in tehnologijo na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Mariboru.

Za vso podporo se zahvaljujem tudi svojim staršem.

1 UVOD

Plastika je v sodobnem svetu vseprisotna, vendar njena proizvodnja temelji na polimerih, ki se večinoma sintetizirajo iz surovin, pridobljenih iz fosilnih goriv. Ta surovina ni le omejena, ampak njena obdelava in predelava povzroča tudi znatne okoljske obremenitve, kot so emisije toplogrednih plinov, onesnaževanje zraka in tal ter nevarni stranski produkti. S povečevanjem zavedanja o vplivih fosilnih goriv in njihovem prispevku k podnebnim spremembam se raziskovalci usmerjajo k iskanju trajnostnih alternativ. V ospredju teh prizadevanj je zasnova zelene kemije, ki postaja ključnega pomena pri iskanju alternativnih virov in postopkov za sintezo polimerov (Sheldon in Norton, 2020).

Eno izmed ključnih vprašanj v okviru zelene kemije je nadomestitev surovin, ki izvirajo iz fosilnih goriv, z obnovljivimi viri. Akrilatni monomeri, ki se pogosto uporabljajo v sintezah polimerov, kot so smole, premazi, lepila in plastike, so večinoma pridobljeni iz petrokemičnih virov. Sinteza teh monomerov ne zahteva le veliko energije, ampak proizvaja tudi nevarne kemijske odpadke, kar povečuje negativne vplive na okolje (Corsaro idr., 2021). Za reševanje te problematike se pojavlja možnost uporabe vanilina, spojine naravnega izvora, kot trajnostne alternative. Vanilin, pridobljen iz lignina – stranskega produkta pri predelavi lesa – je obnovljiv in dostopen vir. S tem ko vanilin kemično pretvorimo v vanilin metakrilat (VMA), lahko dobimo monomer, ki ima podobne lastnosti kot tradicionalni akrilatni monomeri, vendar z bistveno manjšimi vplivi na okolje. Sinteza bio-polimerov iz VMA predstavlja pomemben korak v smeri trajnostnega razvoja materialov, ki zmanjšujejo odvisnost od fosilnih goriv. Kemična struktura vanilina prav tako omogoča prilagodljivost pri sintezi, kar pomeni, da lahko z ustreznimi modifikacijami pridobimo monomere, ki ustrezajo specifičnim potrebam industrijskih aplikacij. Uporaba vanilin metakrilata prinaša v primerjavi s tradicionalnimi petrokemičnimi monomeri tudi izboljšano biokompatibilnost, kar je ključnega pomena za aplikacije na področju biomedicine, farmacije in embalaže za živila (Veith idr., 2020; Zhang idr., 2019).

Naraščajoča uporaba zdravil v medicini in veterinarski oskrbi, staranje prebivalstva, nezdrav način življenja ter drugi dejavniki prispevajo k vedno večji onesnaženosti odpadnih voda z ostanki farmacevtskih spojin in drugimi škodljivimi snovmi. To predstavlja resno grožnjo tako za ljudi kot za živalski svet (Trontelj idr., 2018). Raziskave so pokazale, da se polimerni materiali lahko učinkovito uporabljajo za odstranjevanje zdravilnih učinkovin iz vodnih virov.

Takšni polimeri vsebujejo ključne funkcionalne skupine, ki omogočajo adsorpcijo, vezavo ali razgradnjo farmacevtskih spojin. Nekatere izmed pomembnejših funkcionalnih skupin so aldehidne, ketonske, epoksi, aminske, karboksilne, hidroksilne in druge (Zare idr., 2022).

1.1 Osnovni namen in cilji raziskovalne naloge

Namen raziskovalne naloge je sintetizirati vanilin metakrilat kot trajnostno alternativo fosilnim akrilatom ter ga uporabiti za pripravo polimernih materialov z uporabo dveh polimerizacijskih tehnik, s polimerizacijo v masi ob souporabi porogenega topila in s polimerizacijo zunanje faze emulzije z visokim deležem notranje faze. Pripravljeni materiali bodo ustrezno okarakterizirani in testirani za njihovo učinkovitost pri odstranjevanju zdravilnih učinkovin iz vodnih raztopin, pri čemer se bo raziskalo, kako posamezne lastnosti teh polimerov vplivajo na njihovo adsorpcijsko zmogljivost in selektivnost.

1.2 Zastavljeni cilji

- Podučiti se o monomerih in polimerih ter tehnikah sinteze le-teh.
- Uspešno sintetizirati vanilin metakrilat z reakcijo esterifikacije med vanilinom in anhidridom metakrilne kisline.
- Z uporabo NMR in FTIR spektroskopije natančno določiti kemijsko strukturo sintetiziranega vanilin metakrilata.
- Sintetizirati poli(vanilin metakrilat-ko-etilen glikol dimetakrilat) s polimerizacijo v masi in polimerizacijo emulzije z visokim deležem notranje faze.
- Natančno preučiti morfologijo in lastnosti sintetiziranih polimernih materialov z uporabo FTIR spektrofotometra in vrstičnega elektronskega mikroskopa.
- Preizkusiti sposobnost sintetiziranih poroznih polimernih materialov za adsorpcijo farmacevtskih onesnaževal, pri čemer bo kot modelna zdravilna učinkovina uporabljen paracetamol.

V skladu s cilji raziskovalne naloge sem si zastavila naslednja raziskovalna vprašanja:

- Kako učinkovita je sinteza vanilin metakrilata z reakcijo esterifikacije med vanilinom in anhidridom metakrilne kisline?
- Kakšne so kemijske in fizikalne lastnosti sintetiziranega vanilin metakrilata?
- Kako poteka polimerizacija vanilin metakrilata z etilen glikol dimetakrilatom v masi in v emulzijah z visokim deležem notranje faze?

- Kako uspešno se z NMR in FTIR spektroskopijo ter elektronsko mikroskopijo lahko potrdi struktura in lastnosti pridobljenih polimernih materialov?
- Kako učinkoviti so sintetizirani polimerni materiali pri adsorpciji farmacevtskih onesnaževal iz vodnih raztopin?

1.3 Zastavljene hipoteze

Hipoteza 1:

Z reakcijo esterifikacije med vanilinom in anhidridom metakrilne kisline bo nastal produkt vanilin metakrilata z visoko stopnjo čistosti in visokim izkoristkom.

Hipoteza 2:

Daljši reakcijski čas bo pripeljal do višjega izkoristka sinteze vanilin metakrilata.

Hipoteza 3:

Poli(vanilin metakrilat-ko-etilen glikol dimetakrilat) bo pokazal različne morfološke lastnosti glede na metodo polimerizacije.

Hipoteza 4:

Poli(vanilin metakrilat-ko-etilen glikol dimetakrilat) bo učinkovito adsorbiral paracetamol iz vodnih raztopin.

Hipoteza 5:

Porozni materiali bodo bolje adsorbirali paracetamol kot kompaktni materiali.

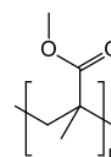
2 TEORETSKI DEL

Plastika je ena najbolj uporabljenih snovi za shranjevanje, pakiranje in transport živil, a ni omejena le na embalažo (živil, čistil, gnojil), temveč se uporablja tudi v gradbeništvu (okna, vrata, talni premazi, odtočne cevi), gospodinjskih aparatih, pohištvu (stoli, mize, regali), svetilih, okrasnih elementih in še marsičem. Zaradi njene vseprisotnosti v vsakdanjem življenju bi lahko rekli, da je eden najbolj popolnih materialov, vendar pa se v zadnjem času pojavljajo pomisleki o njeni varnosti. Plastika je bila odkrita leta 1856, ko je britanski kemik Alexander Pakes sintetiziral prvi plastični polimer iz celuloze (Rasmusen, 2021). Nato so se razvijali drugi materiali, kot so polistiren, poliestri, PVC, polietileni, najlon in polietilen tereftalat. Po podatkih, ki jih je februarja letos objavil National Geographic, je bilo v zadnjih dveh desetletjih proizvedene kar polovica vse plastike. Njena proizvodnja je eksponentno narasla – z 2,3 milijona ton leta 1950 na 448 milijonov ton leta 2015, pri čemer naj bi se ta količina do leta 2050 še podvojila (»Naraščajoča grožnja našemu planetu«, 2024).

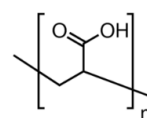
2.1 Polimeri

Plastika je sestavljena iz polimerov, katerih ime izhaja iz grških besed *poly* (mnogo) in *meros* (delec). Polimeri so spojine z visokimi molskimi masami, sestavljeni iz ponavljajočih se enot, imenovanih monomeri (*mono* pomeni ena, *meros* pa delec). Polimere delimo na naravne (npr. polisaharidi, proteini, kavčuk) in sintetične, ki so nastali v 19. in 20. stoletju, večinoma iz nafte (Žigon, 2009). Najpogostejši umetni polimeri, uporabljeni v vsakdanjem življenju, so (Žigon, 2009; Siberry, 2023):

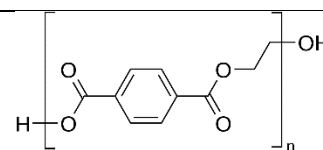
- polimetil metakrilat (PMMA): akrilno steklo, ki se uporablja v izdelkih, kot so plastična okna, leče za očala, svetlobni difuzorji in avtomobilska stekla ...



- poliakrilna kislina (PAA): uporablja se v kozmetičnih izdelkih (geli, šamponi, kreme) kot gostilo in stabilizator, prav tako pa je sestavni del nekaterih medicinskih pripravkov in obližev ...



- polietilen tereftalat (PET): plastenke za gazirane pijače, plastične posode za mikrovalovke ...



<ul style="list-style-type: none"> • polietilen visoke (HDPE) ali nizke (LDPE) gostote: mnogo cenenih izdelkov za vsakdanjo rabo, npr. plastične vrečke, kozarčki ... 	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right)_n$
<ul style="list-style-type: none"> • polivinil klorid (PVC): cevi, okenski okvirji, talne obloge ... 	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{Cl} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$
<ul style="list-style-type: none"> • polipropilen (PP): embalaža, ohišja električnih naprav, avtomobilski odbijači ... 	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array} \right]_n$
<ul style="list-style-type: none"> • polistiren (PS): pena za pakiranje, embalaža, pribor za enkratno uporabo ... 	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$
<ul style="list-style-type: none"> • poliester (PES): tekstilna vlakna ... 	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{O}-\text{C}-\text{R}- \end{array} \right]_n$
<ul style="list-style-type: none"> • poliamid (PA) (najlon): vlakna, ščetine zobnih ščetk, ribiške vrvice ... 	$\left[\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{N} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$

Glede na tip reakcije, s katero polimeri nastanejo, jih delimo na (Smrdu, 2018, 2020):

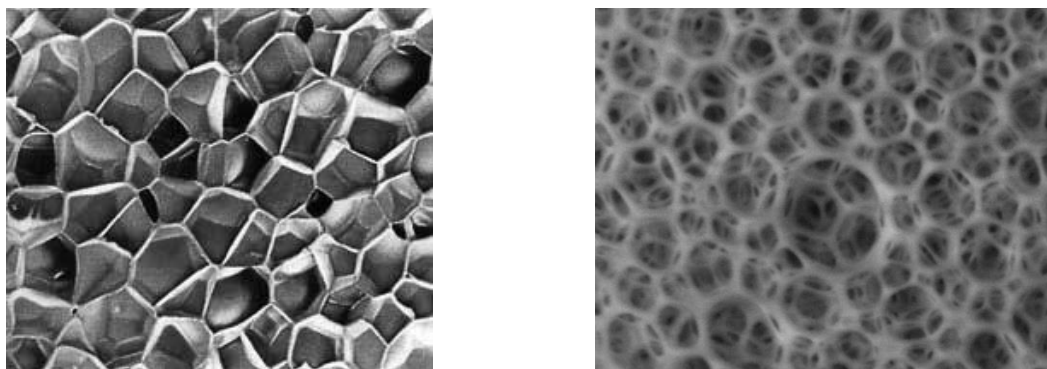
- adicijske polimere – osnovne monomerne enote imajo v svoji strukturi nenasičene (dvojne ali trojne) vezi, ki se med polimerizacijo homogeno razcepijo, pri tem pa nastanejo reaktivni delci, ki se med seboj povežejo v dolgo verigo;
- kondenzacijske polimere – nastanejo s pomočjo reakcij estrenja in etrenja, pri katerih se med povezovanjem monomerov odcepljajo majhne molekule, kot sta voda in vodikov klorid.

2.2 Porozni polimeri

Porozni polimerni materiali so primeri polimerov, ki imajo pore oz. praznine različnih oblik in velikosti. Glavna lastnost poroznih polimerov je torej njihova poroznost, ki je definirana kot razmerje por in celotnega volumna materiala. Glede na velikost por po IUPAC-ovi delitvi le-te uvrščamo v tri skupine (Everett, 1972):

- mikropore: pore, ki so manjše od 2 nm,
- mezopore: pore, velikosti med 2 nm in 50 nm,ter
- makropore: pore, večje od 50 nm.

Poroznost daje materialu specifične lastnosti, kot so višja specifična površina, nizka gostota ter odprta ali zaprta celična struktura (Krajnc, 2006). Specifična površina poroznega materiala je odvisna od velikosti por. Večje kot so pore, manjša je specifična površina polimernega materiala, saj velike pore zelo malo prispevajo k skupni specifični površini. Obratno pa ima material z manjšimi porami, npr. z nanoporami oz. mikroporami, večjo specifično površino (Silverstein, 2014). Kadar je notranjost polimera s porami neprekinjeno povezana z zunanjo površino polimera, govorimo o odprtih porah, in kadar te povezave ni oz. je prekinjena, pa govorimo o zaprtih porah (slika 1).

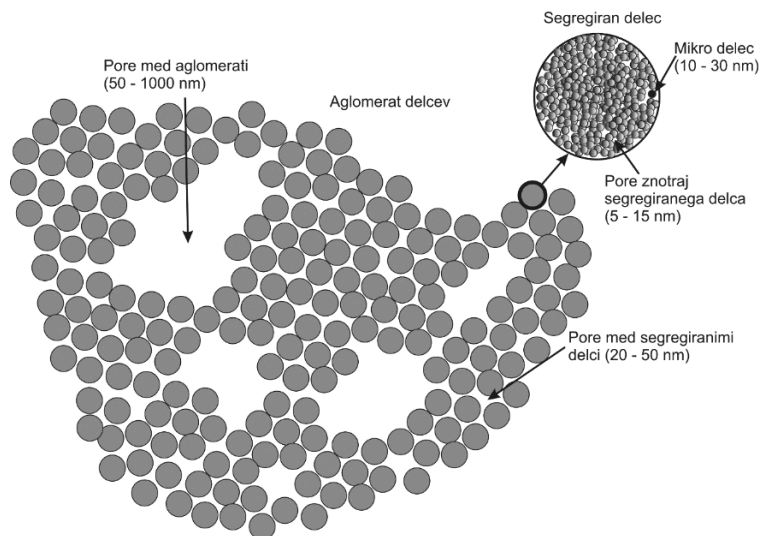


Slika 1: Zaprta celična struktura (levo) (Open-Cell vs. Closed-Cell Spray Foam, 2020) in odprta celična struktura (desno) (Paljevac idr., 2012).

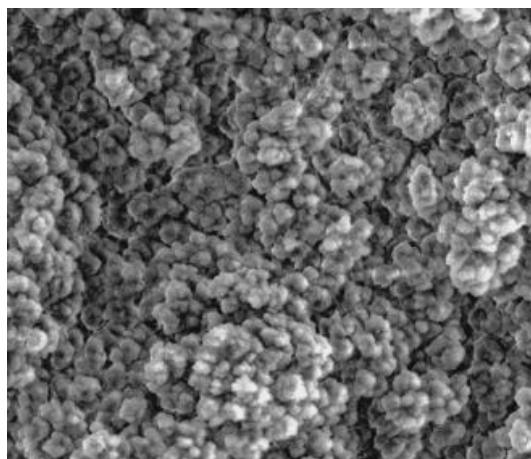
2.2.1 Tehnike za doseganje poroznosti v polimernih materialih

Za doseganje poroznosti v polimernih materialih so znane in raziskane že številne tehnike.

Mikropore dosegamo s fazno separacijo, pri čemer ima pomembno vlogo inertno topilo oz. porogen. Porogen je lahko dobro ali slabo topilo za rastočo polimerno verigo. Glavna razlika med polimerom pripravljenim v dobrem in slabem topilu, je v strukturi primarnih aglomeratov, ki so v prvem primeru mezo- in makroporozni, v drugem pa mikroporozni. Z uporabo dobrega topila je polimerna veriga med polimerizacijo omočena in nabrekla. Odvisno od deleža zamreževala se v določeni točki začne rastoča polimerna veriga obarjati, čemur sledi aglomeracija. V slabem topilu se nastajajoča polimerna veriga ne raztaplja, zaradi česar se delci oborijo v zgodnji fazi polimerizacije. Nastanejo porozni mikrosferični delci, ki se začnejo združevati in tvorijo segregirane delce, ki se nato združijo v aglomerate, ki se prav tako združijo in tvorijo t.i. cvetačno strukturo polimera (slika 2, slika 3) (Turnšek, 2014; Pulko, 2009).



Slika 2: Shematski prikaz nastanka cvetačne strukture polimera. (Turnšek, 2014).

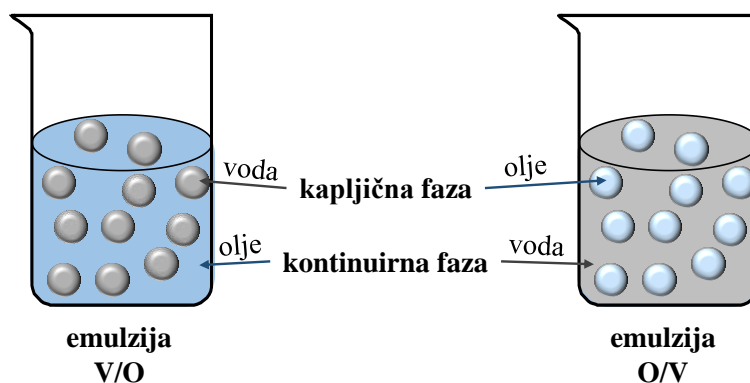


Slika 3: Prikaz cvetačne strukture polimera (Turnšek, 2014).

Za ustvarjanje makropor uporabljamo različne šablone, kot so emulzije in drugi koloidi ter pene. Za doseganje mikropor v polimernem materialu pa so v uporabi predvsem tehnike zgodnje in pozne fazne separacije s porogenimi topili ter zamreženje polimernih verig z reagenti – zamreževali.

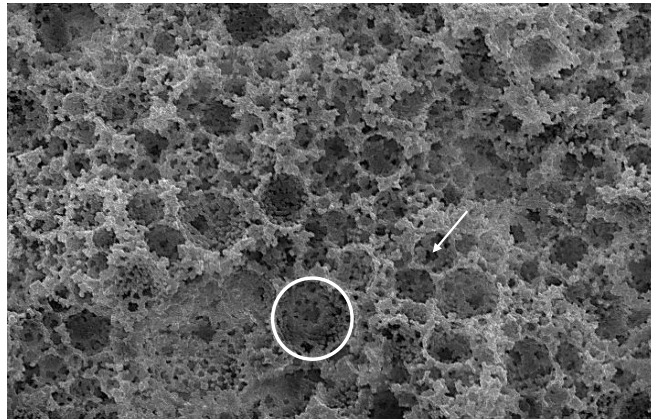
Makropore v polimernih materialih lahko ustvarimo z uporabo soli, kot je natrijev klorid (NaCl). Sol vmešamo v raztopino polimera, nato pa po izhlapevanju topila in izpiranju kompozita v vodi, kjer se sol raztopi, ostanejo pore, katerih velikost ustreza velikosti kristalov NaCl. Končna poroznost materiala je odvisna od dodane količine soli ter velikosti njenih kristalov (Mikos idr., 1993). Še bolj uveljavljen pristop za doseganje makroporoznih polimerov so koloidne šablone, pri katerih koloidni delci med polimerizacijo tvorijo pore, ki so običajno makrometrskih dimenzij. Primer take metode je polimerizacija emulzij. Emulzije so heterogeni sistemi, sestavljeni iz dveh nemešljivih tekočin, pri čemer je ena v obliki kapljic dispergirana v

drugi. Klasičen primer takega sistema sta voda in olje. Glede na to, katera faza je dispergirana, ločimo dva osnovna tipa emulzij: olje v vodi (O/V), kjer so oljne kapljice porazdeljene v vodni fazi (npr. mleko, majoneza), in voda v olju (V/O), kjer so vodne kapljice razpršene v oljni fazi (npr. maslo, margarina) (slika 4) (Štefanec, 2007).



Slika 4: Prikaz emulzije tipa V/O in O/V (lastni vir).

Zaradi visoke površinske napetosti med tekočinama emulzije naravno težijo k ločevanju faz, zato se za njihovo stabilizacijo uporabljajo surfaktanti, ki zmanjšujejo površinsko napetost in preprečujejo koalescenco kapljic (Štefanec, 2007). Polimerizacija emulzij omogoča oblikovanje nadzorovane poroznosti. Pri tej metodi so monomeri prisotni v kontinuirani (zunanji) fazi, medtem ko kapljična (notranja) faza služi kot matrica za oblikovanje por. Ko je delež kapljične faze zelo visok, kontinuirna faza tvori na mestih stika kapljic zelo tanek sloj. Med polimerizacijo tako nastajajo dodatne, povezovalne pore med kapljicami, kar prispeva k nastanku kompleksne porozne strukture. Poseben primer so emulzije z visokim deležem notranje faze (High Internal Phase Emulsions – HIP emulzije), pri katerih notranja faza predstavlja več kot 74 % celotne prostornine emulzije. Polimer, ki nastane s polimerizacijo kontinuirne faze takšne emulzije, imenujemo poliHIPE material. Za te materiale so značilne dobro definirane primarne in sekundarne pore, ki omogočajo široko uporabo v adsorpcijskih sistemih, filtracijskih membranah in tkivnem inženirstvu (Cameron, 2005; Pulko in Krajnc, 2012). Na sliki 5 so prikazane značilne pore poliHIPE materialov.



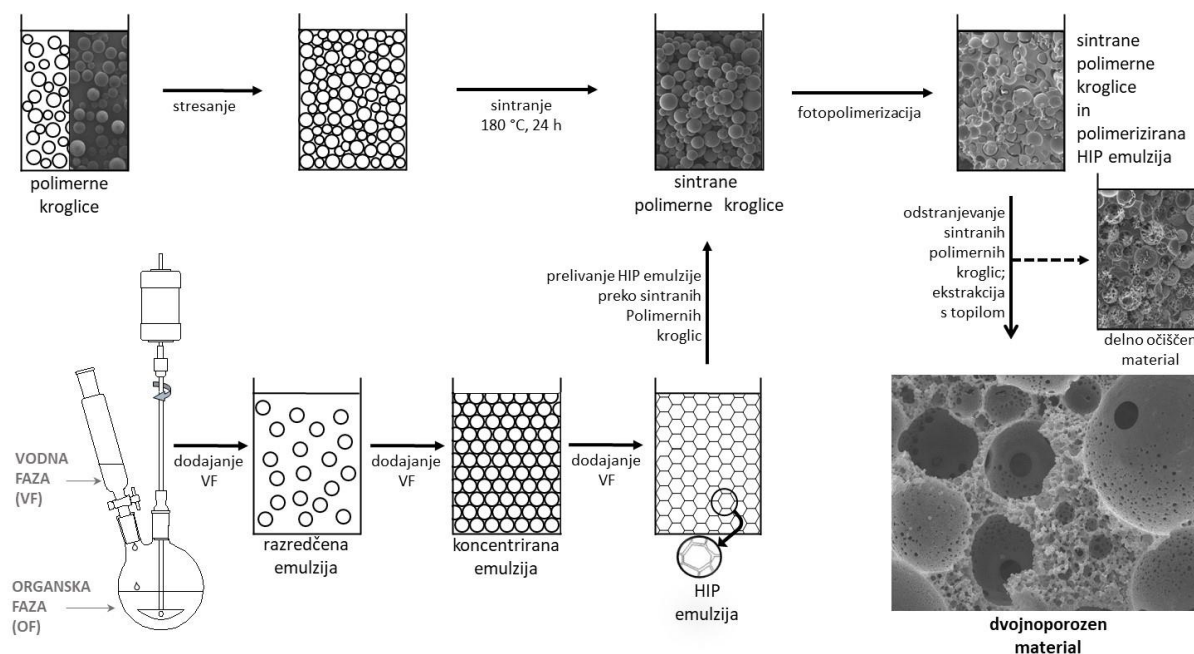
Slika 5: Prikaz porozne strukture značilne za poliHIPE materiale: krog označuje primarno poro, puščica kaže povezovalno poro (lastni vir).

Za pripravo HIP emulzije si pripravimo kapljično (notranjo) in kontinuirno (zunanjo) fazo ločeno. Kapljično fazo dodajamo h kontinuirni fazi z monomeri tako, da imamo na začetku razredčeno emulzijo, ki pa z nadaljnjim dodajanjem kapljične faze postaja koncentrirana in na koncu dobimo HIP emulzijo. Pri polimerizaciji HIP emulzije med polimerizacijo spolimerizira kontinuirna faza. Polimerizaciji sledi čiščenje s kontinuirno ekstrakcijo v Soxhletovem aparatu in sušenje. Med samim čiščenjem se odstrani notranja faza, na njenem mestu pa ostanejo pore, ki dajejo nastalemu materialu značilno visoko porozno strukturo (Pulko, 2009).

Emulzije z visokim deležem notranje faze (HIP emulzije) omogočajo tvorbo visoko porozne strukture, pri čemer so premeri por običajno med 1 in 50 mikrometri. Če želimo doseči pore velikosti med 10 in 200 mikrometri, lahko uporabimo šablono iz povezanih oziroma sintranih zrn ustrezne velikosti, pri čemer način sintranja vpliva na povezanost por po odstranitvi šablone (Pulko, 2009).

Sintranje polimernih zrn je ena izmed novejših tehnik, ki se je v polimerni znanosti pojavila v zadnjih letih. Gre za proces, pri katerem se delci pri povišani temperaturi, višji od temperature njihovega steklastega prehoda, medsebojno povežejo prek nastalih "vratov". Tako se polimerna zrna spojijo in zmanjšajo skupno zunanjo površino. V procesu izdelave makroporoznih polimernih materialov sintrana zrna predstavljajo začetno fazo in služijo kot nosilna struktura. Na njih se prelije mešanica enega ali več monomerov, katerih makroporoznost želimo doseči po polimerizaciji. Ta mešanica zapolni prazne prostore med sintranimi zrn, po zaključeni polimerizaciji pa sintran nosilec odstranimo s kontinuirno ekstrakcijo v Soxhletovem aparatu. Izbira ustreznega topila za ekstrakcijo je ključna, saj mora biti sposobno raztopiti sintrana zrna, ne da bi vplivalo na sintetizirani polimer. Po odstranitvi zrn v materialu ostanejo praznine,

katerih velikost ustreza velikosti uporabljenih zrn. Poleg teh glavnih por nastanejo tudi manjše povezovalne pore na mestih, kjer so se zrna dotikala, saj tja monomerna mešanica ni prodrla. Te manjše pore povezujejo večje, kar pripomore k boljši povezanosti in prepustnosti materiala (Paljevac idr., 2017, 2020; Krajnc in Paljevac, 2018). Postopek priprave visoko poroznega polimera s sintranimi delci je shematično prikazan na sliki 6.



Slika 6: Shematski prikaz priprave hierarhično poroznega materiala z uporabo koloidne in trdne šablone (prirejeno po: Krajnc in Paljevac, 2018).

2.3 Aplikacije poroznih polimerov

Porozna struktura materialov je ključnega pomena pri različnih aplikacijah, kjer njihova učinkovitost temelji na specifični zgradbi.

Velikost por in specifična površina igrata ključno vlogo v kromatografskih tehnikah, ki se uporabljajo za ločevanje, izolacijo in čiščenje naravnih ali sintetičnih snovi. Ločevanje poteka v koloni, ki jo sestavljajo bodisi drobni sferični delci bodisi enoten monolitni material. Pore morajo biti dovolj velike, da preprečijo zamašitev s prevelikimi molekulami, saj bi to lahko zmanjšalo učinkovitost ločevanja, povečalo tlak in posledično poškodovalo nosilec. Po drugi strani pa premajhne pore otežujejo prenos snovi in povzročajo večje tlačne razlike v pretočnih sistemih. Pri ločevanju in čiščenju večjih molekul, kot so virusi, ki merijo med 30 nm in 200 nm, so potrebne večje pore. Vendar pa povečanje velikosti por privede do zmanjšanja specifične površine kromatografskega nosilca, kar lahko vpliva na njegovo vezno kapaciteto, ki določa

količino biomolekule, vezane na ionsko izmenjevalni kromatografski nosilec v določenih pogojih (Franković, 2008).

Filtracija je ena izmed separacijskih tehnik, ki uporablja porozne polimerne membrane za ločevanje delcev glede na velikost por. Te membrane so uporabne v različnih filtracijskih procesih, kot so mikrofiltracija (pore velikosti 0,1–10 μm , odstranjevanje bakterij in sedimentov), ultrafiltracija (0,01–0,1 μm , ločevanje koloidov in virusov), nanofiltracija (0,001–0,01 μm , odstranjevanje raztopljenih organskih snovi), reverzna osmoza (ločevanje soli in majhnih molekul) ter separacija plinov. Te filtracijske metode se široko uporabljajo v prehranski, farmacevtski, kovinski in tekstilni industriji ter pri čiščenju vode (Tan in Rodrigue, 2019).

V zadnjem času se kot obetavna uporaba poroznih polimernih materialov v biomedicini pojavlja tkivno inženirstvo, gojenje tkivnih kultur in nadzorovano sproščanje zdravil. Pri teh aplikacijah je porozna struktura ključna, saj omogoča rast celic ter prenos hranil in metabolitov. Tkivno inženirstvo oziroma regenerativna medicina se osredotoča na razvoj biokompatibilnih tkivnih nadomestkov, ki skupaj z živimi celicami in/ali bioaktivnimi molekulami prispevajo k obnovi, zdravljenju in regeneraciji poškodovanih tkiv. Osnovni princip tega področja je ustvariti biomaterialni nosilec, na katerega se namnožijo pacientove izolirane celice, ki nato tvorijo celične elemente in zunajcelični matriks, preden se celoten sistem vgradi v telo (Kristl, 2012). Pomembni lastnosti biomaterialnih nosilcev sta poroznost in permeabilnost, saj omogočata rast in razmnoževanje celic v tridimenzionalni strukturi polimera. Da bi celice lahko preživele na takšnem nosilcu, mora biti ta biokompatibilen, imeti ustrezno velikost por in veliko specifično površino. Velikost por je določena glede na premer celic v suspenziji, kar vpliva na njihovo sposobnost naselitve v materialu. V ta namen so bili razviti številni porozni polimeri za tkivno inženirstvo, med drugim kolagen (Pachence, 1996), poli(mlečna-ko-glikolna kislina) (Uematsu idr., 2005), poli(ϵ -kapolakton) (Hay idr., 2004), kopolimeri poli(etilenglikol) (Drury idr., 2003), hidroksiapatit (Paul in Sharma, 2003) in trikalcijev fosfat (LeGeros, 2002).

Porozni polimeri pridobivajo vse večjo vlogo tudi pri nadzorovanem sproščanju zdravil. Aktivno zdravilno učinkovino je mogoče vključiti v polimerno matriko, pri čemer fizikalno-kemijske lastnosti polimera (kot so molska masa, topnost, hidrofilnost/hidrofobnost, nabitost, razgradljivost in odvisnost od pH ali temperature) določajo način in hitrost sproščanja učinkovine. Trenutno potekajo intenzivne raziskave na področju nadzorovanega sproščanja

zdravil proti raku. Vendar pa imajo polimerni nosilci omejitve, saj ne morejo vedno zadržati zadostne količine zdravil (Ahuja in Pathak, 2009).

Porozni polimerni materiali se vedno bolj uporabljajo pri čiščenju odpadnih voda, saj omogočajo učinkovito odstranjevanje različnih onesnaževal, kot so težke kovine, zdravilne učinkovine in naftni izlivi. Težke kovine, kot so svinec, kadmij, živo srebro in arzen, so toksične že v nizkih koncentracijah in se v vodi pojavljajo kot posledica industrijskih emisij. Porozni polimeri, obdelani s funkcionalnimi skupinami, lahko učinkovito vežejo in odstranijo te kovine iz vodnih sistemov (Huš idr., 2016; Gupta in Nayak, 2012). Poleg tega so v zadnjih letih postali vse večji problem tudi farmacevtski ostanki v odpadnih vodah. Zdravilne učinkovine, kot so antibiotiki, hormoni in analgetiki, lahko vstopijo v okolje preko nepopolno prečiščenih odplak in vplivajo na vodne ekosisteme ter zdravje ljudi. Napredni porozni polimerni adsorbenti in membranske filtracije omogočajo učinkovito odstranjevanje teh spojin iz vode (Jiang idr., 2013). Za sanacijo naftnih izlivov se uporabljajo hidrofilni in hidrofobni porozni polimeri, ki lahko selektivno absorbirajo naftne derivate s površine vode, ne da bi pri tem odstranili večje količine same vode. Ti materiali so sposobni vezati velike količine oljnih onesnaževal, kar omogoča učinkovito odstranjevanje nafte iz vodnih teles (Xue idr., 2014).

Naraščajoča potreba po energiji v sodobnem svetu zahteva iskanje novih virov energije. Trenutno večino energije pridobivamo iz fosilnih goriv, ki so omejen in neobnovljiv vir, zato so alternative, kot je vodik, vse bolj zanimive. Vodik velja za energetsko učinkovit in okolju prijazen vir energije, ki ga je mogoče shranjevati na tri načine: pod pritiskom v jeklenkah, v tekoči obliki ali adsorbiranega na površino materialov. Za to so posebej primerni hiperzamreženi polimeri z visoko specifično površino (do 2000 m²/g). Eden izmed obetavnih materialov za shranjevanje vodika je hiperzamrežen polivinilklorid, ki lahko pri temperaturi 77,4 K in tlaku 19,5 bara adsorbira do 2 % svoje mase vodika (Schwab, 2010).

Litij-ionske baterije so ena najpomembnejših tehnologij za shranjevanje energije. Pri njihovi zasnovi se makroporozni polimerni materiali uporabljajo kot membranski separatorji ali elektroliti. Prednosti takšnih separatorjev in elektrolitov vključujejo poenostavljeno izdelavo baterij ter izboljšano varnost, nižjo težo in tanjše zasnove, hkrati pa omogočajo večjo prilagodljivost pri oblikovanju baterij. Začetne raziskave so se osredotočale na trdne polimerne elektrolite, vendar njihova ionska prevodnost ni dosegla pričakovanj, zato so raziskovalci preusmerili pozornost na polimerne elektrolite v obliki gelov. V tem primeru je polimerni

matriks prepojen s tekočim elektrolitom, kar omogoča kombinacijo lastnosti trdnih in tekočih elektrolitov. Takšni elektroliti imajo izboljšano ionsko prevodnost, so kompatibilni z elektrodami in termično stabilni (Xiao idr., 2014a,b).

2.4 Od fosilnih monomerov k biomonomerom

V zadnjih desetletjih je znanost o polimerih doživela izjemen napredek, kar je omogočilo razvoj in sintezo trpežnih ter vsestranskih materialov za vsakodnevno uporabo, kot so tekstil, elektronika, igrače in embalaža za živila. Najpogosteje uporabljeni polimeri, kot so poli(etilen tereftalat) (PET), polistiren (PS) in poli(metil metakrilat) (PMMA), se večinoma proizvajajo iz fosilnih goriv, njihovi monomeri pa so pogosto hlapne in toksične spojine. Na primer, polikarbonati in epoksidne smole se sintetizirajo iz bisfenola A (BPA), ki je znan endokrini motilec, medtem ko je stiren, osnovni gradnik polistirena, rakotvoren (Veith idr., 2012).

Poli(met)akrilati oz. akrilatni polimeri so visoko-vredni polimeri, ki se pogosto uporabljajo v vsakdanjem življenju. Običajno se sintetizirajo iz akrilne in metakrilne kisline (AA in MAA) ter njihovih estrov, pri čemer se uporabljajo netrajnostni procesi, kot je oksidacija propilena. Akrilatni polimeri izkazujejo številne koristne lastnosti, kot so odlične mehanske lastnosti, dobra toplotna stabilnost in visoka prosojnost, zaradi česar imajo široko uporabnost. Na primer, kar 55 % svetovne proizvodnje akrilne kisline se porabi za izdelavo superabsorbentnih polimerov v plenica, 30 % za proizvodnjo plastike, lepil in sintetičnih gum, preostalih 15 % pa za premaze in barve (Veith idr., 2012).

V zadnjih desetletjih so raziskave vse bolj usmerjene v razvoj biološko osnovanih polimerov, ki predstavljajo trajnostno alternativo polimerom iz fosilnih goriv. V iskanju trajnostnih rešitev so znanstveniki intenzivno raziskovali biološko osnovane poli(met)akrilate z namenom zmanjšanja njihovega vpliva na okolje. Eden ključnih pristopov k njihovi sintezi je uporaba biomolekul, pridobljenih bodisi z ekstrakcijo bodisi s fermentacijo biomase, kot so glukoza, celuloza in lignin. (Veith idr., 2012).

Ena perspektivnejših spojin na tem področju je vanilin (4-hidroksi-3-metoksibenzaldehid), aromatska spojina, ki se naravno nahaja v strokih vanilije. Zaradi značilne arome in okusa je vanilin široko uporabljen v prehrabni industriji, predvsem kot dodatek v sladica in aromatiziranih pijačah. Poleg tega je nepogrešljiv v kozmetični industriji kot sestavina parfumov in dišav ter v farmacevtski industriji, kjer se uporablja pri sintezi zdravilnih učinkovin zaradi svojih protivnetnih, antimikrobnih, antikancerogenih in antioksidativnih lastnosti.

Vanilin je ena najbolj preučenih fenolnih spojin, pridobljenih iz lignoceluloze, in velja za obetaven biomonomer za sintezo biološko osnovanih akrilatov. Njegova strukturna sestava, bogata s funkcionalnimi skupinami, kot so hidroksilna, aldehydna in metoksi skupina, omogoča enostavne kemijske modifikacije, ki vodijo v sintezo različnih vrst polimerov (Fache idr., 2015; Mauck, 2016; Xu idr., 2024; Veith idr., 2012). Ker se lahko vanilin pridobiva iz obnovljivih virov, kot so lesni lignin in kmetijski odpadki, igra ključno vlogo v trajnostni kemiji. Zaradi svoje netoksičnosti in široke uporabe v prehranski industriji je tudi odličen kandidat za razvoj okolju prijaznih materialov. Nadaljnje raziskave na področju polimerizacije vanilin akrilatov bi lahko omogočile razvoj novih trajnostnih materialov za uporabo v farmaciji, adsorpcijskih sistemih in embalažni industriji, s čimer bi lahko pomembno zmanjšali odvisnost od fosilnih surovin (Veith idr., 2012).

3 METODOLOGIJA DELA

Pri raziskovalnem delu sem za pridobivanje informacij uporabila naslednji metodi dela:

- metodo dela z viri in literaturo ter
- metodo zbiranja podatkov z eksperimentalnim delom v laboratoriju.

3.1 Metoda dela z viri in literaturo

Na spletu in v knjižnici sem iskala literaturo, povezano s polimernimi materiali, akrilati ter akrilatnimi polimeri, prav tako pa sem raziskala biomonomere kot alternativne fosilnim akrilatnim monomerom. Zbrane informacije sem povzela in predstavila v teoretičnem delu naloge.

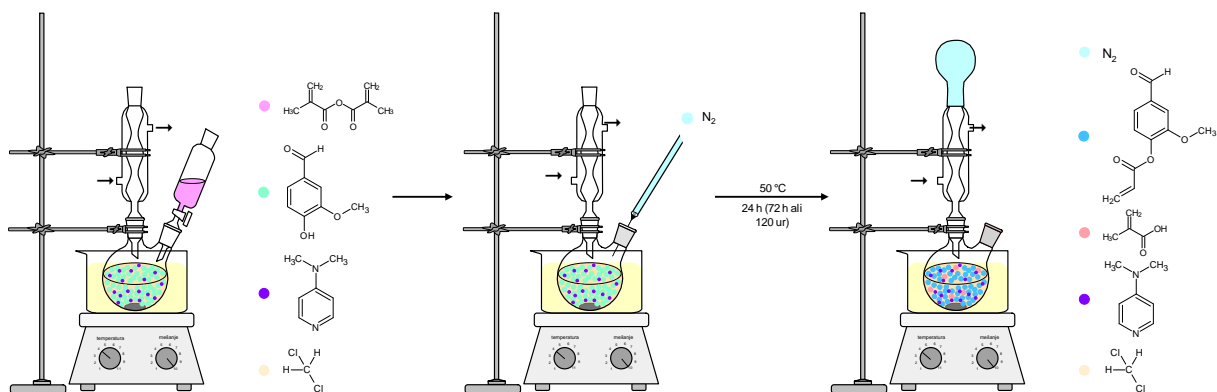
3.2 Eksperimentalno delo v laboratoriju

3.2.1 Sinteza biomonomera vanilin metakrilata

V 250 mL dvogrlo bučko smo stehali 25 g vanilina (VAN) in z merilnim valjem odmerili 50 mL topila diklorometana (DKM). K temu smo dodali še 0,305 g katalizatorja 4-(dimetilamino)piridina (DMAP). Bučko smo vpeli na kovinsko stojalo in jo potopili v oljno kopel, ki je bila na magnetnem mešalu z gretjem segreta na 50 °C. Glavni vrat bučke smo povezali s povratnim vodnim hladilnikom, da smo omogočili reflux diklorometana, ki ima vrelišče 39,8 °C. Reakcijsko zmes smo mešali z ovalno magnetno mešalno palčko (32 x 15 mm) pri hitrosti 1000 obratov na minuto. V stranski vrat smo namestili lij kapalnik, v katerega smo z merilno pipeto odmerili 29 mL anhidrida metakrilne kisline (AMK). Tega smo postopno, s hitrostjo 1 kapljica na 3 sekundo, dodajali k reakcijski zmesi. Ko smo dodali ves anhidrid metakrilne kisline, smo lij kapalnik odstranili, vrat zamašili s septo, skozi katero smo namestili iglo za prepihanje zmesi z dušikom. Prepihovali smo 15 minut, nato pa smo na vrh vodnega hladilnika namestili balon. Ko se je balon napolnil, smo iz septe odstranili iglo in reakcijsko zmes mešali, dokler celotni čas reakcije ni dosegel 24 ur (ali 72 ali 120 ur) (slika 7). V tabeli 1 so zbrani podatki za sintezo vanilin metakrilata z različno dolgimi reakcijami.

Tabela 1: Zatehte sestavin pri pripravi vanilin metakrilata.

Oznaka vzorca	m_{VANILIN} [g]	V_{DKM} [mL]	m_{DMAP} [g]	V_{AMK} [mL]	Čas [h]
VMA-24	25,116	50	0,320	29	24
VMA-72	25,141	50	0,306	29	72
VMA-120	25,263	50	0,316	29	120

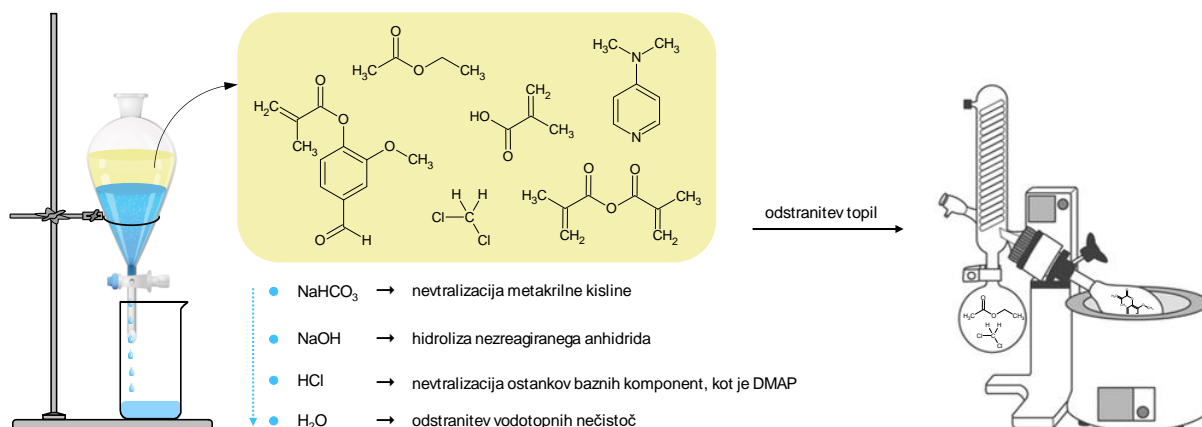


Slika 7: Shematski prikaz sinteze vanilin metakrilata (lastni vir).

Po končani sintezi vanilin metakrilata smo razstavili reakcijsko aparaturu in počakali, da se je reakcijska zmes ohladila. Ohlajeno zmes smo prenesli v lij ločnik ter jo razredčili s 150 mL etilacetata, ki olajša ločevanje produkta, zlasti v fazah spiranja, saj izboljša njegovo topnost v organski fazi. Mešanico smo nežno premešali in jo spirali s 150 mL raztopine NaHCO_3 za nevtralizacijo metakrilne kisline, pri čemer smo lij ločnik rahlo stresali in odzračevali sproščeni ogljikov dioksid. Sproščanje ogljikovega dioksida je znak reakcije med karboksilnimi skupinami metakrilne kisline, nastale zaradi hidrolize anhidrida metakrilne kisline in natrijevim hidrogenkarbonatom. Spiranja z NaHCO_3 smo nadaljevali, dokler se ni več sproščal CO_2 .

Spiranje smo nadaljevali s 150 mL 1 M raztopine NaOH , ki je služila za hidrolizo preostalega anhidrida metakrilne kisline v natrijev metakrilat in metakrilno kislino. Nato smo spirali še s 150 mL 0,5 M raztopine NaOH , da smo zagotovili popolno odstranitev preostalih kislin. Za nevtralizacijo ostankov bazičnih komponent, kot je DMAP, ki se pretvori v vodotopno sol (DMAP-HCl), smo spirali s 150 mL 0,1 M HCl . Na koncu smo spirali še s 150 mL destilirane vode, da smo odstranili vse preostale soli in nevtralne produkte.

Očiščeno organsko fazo smo posušili z brezvodnim kalcijevim kloridom, ki je služil za odstranjevanje sledov vode iz organskega topila. Po sušenju smo zmes dekantirali v stehano bučko z okroglim dnom in topilo (diklorometan in etilacetat) odstranili z uparjanjem pod znižanim tlakom na rotavaporju. Izolacija VMA je prikazana na sliki 8.



Slika 8: Shematski prikaz izolacije vanilin metakrilata iz reakcijske zmesi (lastni vir).

Sintetiziran produkt smo dodatno očistili s postopkom prekrystalizacije. Za prekrystalizacijo je bilo treba uporabiti topilo, v katerem je VMA netopen pri nizkih temperaturah, a topen pri višjih temperaturah. To omogoča, da se VMA raztopi pri povišani temperaturi in nato izkristalizira pri ohlajanju. V ta namen smo kot topilo uporabili heksan.

V stekleno posodico smo stehali 15 g VMA in dodali 60 mL heksana. Zmes smo mešali 20 minut na magnetnem mešalu pri sobni temperaturi, nato pa še 20 minut pri 70 °C. Zmes smo nato ohladili. Ko se je VMA izkristaliziral, smo ga ločili s pomočjo vakuumske filtracije ter ga posušili, najprej na zraku, nato še v vakuumskem sušilniku.

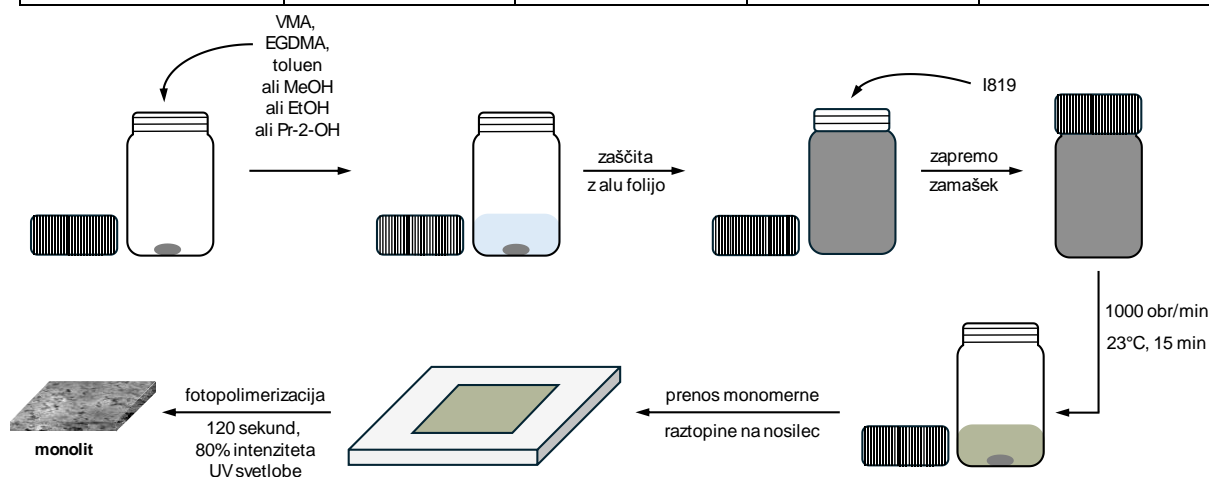
3.2.2 Sinteza poli(VMA-ko-EGDMA) s polimerizacijo v masi

V 15 mL stekleno posodico smo stehali 50 mol% vanilin metakrilata (VMA), ki je služil kot monomer, 50 mol% etilen glikol dimetakrilata (EGDMA), ki je služil kot zamreževalo, ter 200 ut.% toluena, metanola, etanola ali propan-2-ola (glede na maso VMA in EGDMA), ki so bili uporabljeni kot porogena topila. Steklениčko smo nato ovili v aluminijasto folijo in vanjo stehali še 10 ut.% Irgacure 819 (glede na maso VMA in EGDMA), ki je služil kot fotoiniciator. V posodico smo vstavili magnetni mešalček in jo zaprli z zamaškom. Zmes smo mešali 15 minut pri hitrosti 1000 obratov na minuto. Po mešanju smo raztopino prelili v silikonski kalup in jo postavili v UV komoro, kjer smo izvedli fotopolimerizacijo pri 80 % intenziteti UV svetlobe v trajanju 120 sekund. Nastali polimerni material smo nato čistili 5 ur z uporabo Soxhletovega aparata v propan-2-olu. Očiščen produkt smo sušili najprej 24 ur na zraku, nato pa še 5 ur v vakuumskem sušilniku. Do uporabe smo ga hranili v zaprtih zip vrečkah. V tabeli 2 so zbrani podatki za pripravo vzorcev z različnimi porogenimi topili in različnimi deleži

toluena, ki so variirali med 25 ut.% in 500 ut.%, z namenom ugotovitve vpliva količine poroženega topila na morfologijo materiala. Celoten postopek je prikazan na sliki 9.

Tabela 2: Zatehte sestavin pri pripravi poli(VMA-ko-EGDMA) monolitov s polimerizacijo v masi.

oznaka vzorca	m _{VMA} [g]	m _{EGDMA} [g]	m _{I819} [g]	m _{topila} [g]
PM-toluen	0,500	0,452	0,094	1,906
PM-MeOH	0,501	0,451	0,098	1,911
PM-EtOH	0,506	0,452	0,101	1,909
PM-Pr-2-OH	0,503	0,453	0,097	1,913
PM-T-25 ut.%	0,521	0,453	0,095	0,255
PM-T-50 ut.%	0,513	0,451	0,093	0,482
PM-T-75 ut.%	0,523	0,452	0,094	0,718
PM-T-100 ut.%	0,502	0,452	0,098	0,967
PM-T-150 ut.%	0,505	0,453	0,094	1,426
PM-T-200 ut.%	0,501	0,451	0,097	1,909
PM-T-300 ut.%	0,507	0,457	0,101	2,909
PM-T-400 ut.%	0,517	0,468	0,097	3,940
PM-T-500 ut.%	0,518	0,491	0,096	5,051



Slika 9: Shema sinteze poli(VMA-ko-EGDMA) s polimerizacijo v masi (lastni vir).

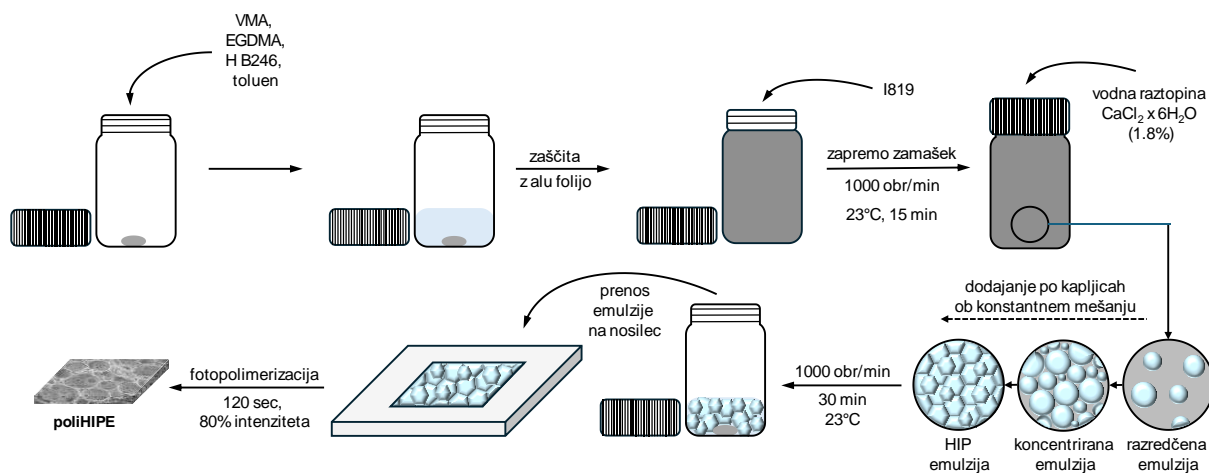
3.2.3 Sinteza poli(VMA-ko-EGDMA) s polimerizacijo zunanje faze emulzije z visokim deležem notranje faze

V 15 mL stekleno posodico smo stehali 80–30 mol% VMA, 20–70 mol% EGDMA ter 20 ut.% surfaktanta Hypermer B246 (glede na maso monomerov), raztopljenega v 50 ut.% toluena (glede na maso monomerov). Posodico smo nato ovili v aluminijasto folijo in vanjo stehali še 10 ut.% iniciatorja Irgacure 819 (glede na maso monomerov). V posodico smo vstavili magnetni mešalček in jo zaprli z zamaškom. Zmes smo mešali 15 minut pri hitrosti 1000 obratov na minuto. Medtem smo pripravili 1,8 % vodno raztopino $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ki smo jo degazirali z uporabo membranske vakuumske črpalke, in ki je služila kot notranja faza emulzije.

Po 15 minutah mešanja smo k monomerni raztopini po kapljicah dodali toliko vodne raztopine, da je predstavljala 90 vol.% celotne emulzije. Med konstantnim dodajanjem notranje faze se je najprej tvorila razredčena emulzija, nato koncentrirana, in na koncu HIP emulzija. Slednjo smo mešali še nadaljnjih 30 minut, da smo dosegli njeno homogenost. Po mešanju smo HIP emulzijo prelili v silikonski kalup in jo postavili v UV komoro, kjer smo izvedli fotopolimerizacijo pri 80 % intenziteti UV svetlobe v trajanju 120 sekund. Nastali polimerni material smo nato čistili 5 ur z uporabo Soxhletovega aparata v propan-2-olu. Očiščen produkt smo sušili najprej 24 ur na zraku, nato pa še 5 ur v vakuumskem sušilniku. Do uporabe smo ga hranili v zaprtih zip vrečkah. V tabeli 3 so zbrani podatki za pripravo vzorcev z različnimi deleži VMA in EGDMA. Celoten postopek priprave materiala pa je prikazan na sliki 10.

Tabela 3: Zatehte sestavin pri pripravi poli(VMA-ko-EGDMA) monolitov s polimerizacijo HIP emulzije.

oznaka vzorca	m _{VMA} [g]	m _{EGDMA} [g]	m _{I819} [g]	m _{H B246} [g]	m _{toluena} [g]	V vodne faze [mL]
HIPE-VMA-80 mol%	0,505	0,115	0,066	0,123	0,306	0,6
HIPE-VMA-70 mol%	0,501	0,200	0,072	0,139	0,353	1,3
HIPE-VMA-60 mol%	0,501	0,307	0,081	0,160	0,402	2,1
HIPE-VMA-50 mol%	0,512	0,476	0,108	0,190	0,496	3,3
HIPE-VMA-40 mol%	0,504	0,711	0,130	0,235	0,605	5,1
HIPE-VMA-30 mol%	0,513	1,086	0,160	0,31	0,801	8,1



Slika 10: Shema sinteze poli(VMA-ko-EGDMA) s polimerizacijo zunanje faze HIP emulzije (lastni vir).

3.2.4 Adsorpcija paracetamola na poli(VMA-ko-EGDMA) material

Najprej smo pripravili osnovno raztopino paracetamola v MiliQ vodi s koncentracijo 1 g /L. Iz osnovne raztopine smo nato pripravili delne standardne raztopine paracetamola za pripravo umeritvene krivulje v koncentracijskem območju med 1 mg/L in 50 mg/L. V 10 mL merilne bučke smo ločeno odmerili ustrezne volumne topila (MiliQ vode) in nato z avtomatsko pipeto

natančno odpipetirali naslednje alikvotne volumenske deleže osnovne raztopine: 10 μL , 20 μL , 40 μL , 60 μL , 80 μL , 100 μL , 250 μL , 300 μL , 400 μL in 500 μL . Vsako bučko smo nato dopolnili do oznake z MiliQ vodo in raztopine ponovno homogenizirali s pomočjo vorteksa. Absorbanco vzorcev smo izmerili pri valovni dolžini 243 nm z UV-Vis spektrofotometrom.

Za nadaljnje analize smo ločeno pripravili dve raztopini paracetamola v MiliQ vodi s koncentracijama 51 mg/L in 52 mg/L. Iz vsake raztopine smo odvzeli 3 mL vzorca za začetno določitev koncentracije paracetamola, ki smo jo izračunali na podlagi umeritvene krivulje. Nato smo v prvo raztopino (51 mg/L) dodali 0,501 g zdrobljenega vzorca PM-T-25 ut.%, v drugo raztopino (52 mg/L) pa 0,512 g zdrobljenega vzorca HIPE-VMA-50 mol%. Raztopini z dodanimi polimernimi delci smo namestili na stresalnik in jih mešali 1 uro pri 50 obratih na minuto. Po 1 uri adsorpcije smo iz obeh raztopin ponovno odvzeli po 3 mL vzorca, jih prefiltrirali ter analizirali z UV-Vis spektrofotometrom pri 243 nm, da bi določili preostalo koncentracijo paracetamola v raztopini in s tem izračunali količino adsorbiranega zdravila na polimerni material.

3.2.5 Analizne metode

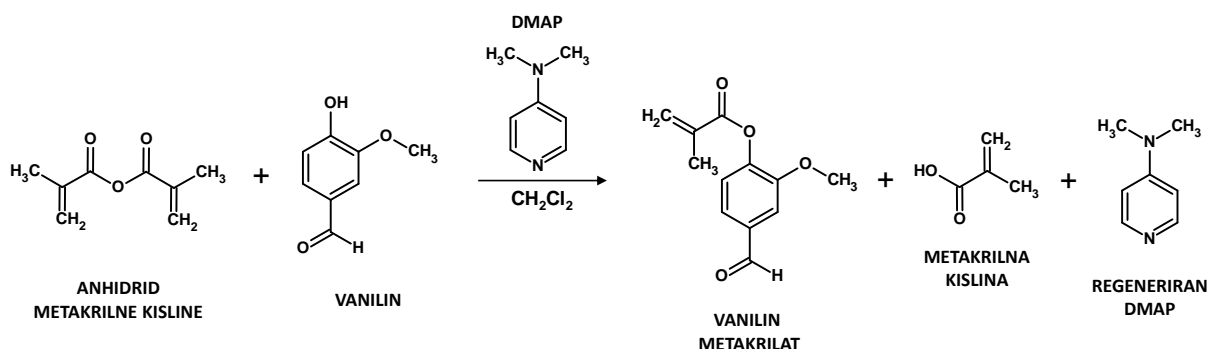
Vanilin metakrilat smo analizirali z uporabo ^1H NMR spektroskopije (angl. proton **N**uclear **M**agnetic **R**esonance; slo. protonska jedrska magnetna resonanca), ki omogoča določanje strukturnih značilnosti molekul na podlagi jedrske magnetne resonance vodikovih atomov, kar je ključno za potrditev prisotnosti določenih funkcionalnih skupin in preverjanje čistosti produkta. Analizo smo izvedli tudi s FTIR spektroskopijo (angl. **F**ourier-**T**ransform **I**nfra**R**ed spectroscopy; slo. Fourierjeva transformna infrardeča spektroskopija), ki s pomočjo infrardeče svetlobe identificira specifične funkcionalne skupine na osnovi njihovih značilnih vibracijskih frekvenc. Pri polimernih materialih smo izvedli različne analize, da bi natančno določili njihove lastnosti. S pomočjo SEM-a (angl. **S**canning **E**lectron **M**icroscopy; slo. vrstični elektronski mikroskop) smo pregledali strukturo površine in poroznost materialov na mikroskopski ravni, kar omogoča vizualizacijo strukture in razporeditve por. Nadalje smo izvedli tudi FTIR analizo, da bi potrdili prisotnost specifičnih funkcionalnih skupin v sintetiziranih polimernih materialih. Za dodatno preverjanje kemične sestave in čistosti materialov smo uporabili elementni analizator, ki omogoča natančno kvantifikacijo elementov v vzorcu, kar je bistveno za potrditev uspešnosti polimerizacije in prisotnosti zelenih komponent. Uspešnost adsorpcije paracetamola na poli(VMA-ko-EGDMA) monolitne delce smo spremljali z UV Vis spektrofotometrom.

Za analizo s ^1H NMR spektrometrom (Bruker Avance III, 300 MHz) smo uporabili približno 2 mg suhega vanilin metakrilata, raztopljenega v 1 mL devteriranega kloroforma. Za elementno analizo smo uporabili elementni analizator Perkin Elmer Series II 2400. Približno 1,5-2,0 mg vzorca smo natehtali ter zapakirali v aluminijaste posodice. Določili smo deleže ogljika in vodika. Za FTIR spektroskopijo smo uporabili spektrofotometer Shimadzu IRAffinity 1S z ATR modulom (angl. **A**ttenuated **T**otal **R**eflectance; slo. oslABLJena totalna refleksija). Vzorce smo sprva v vakuumskem sušilniku posušili do konstantne mase in nanegli na merilno mesto. Za zmanjšanje interferenc smo posneli spekter ozadja, ki se odšteje od spektra vzorca. Spektre smo posneli v merilnem območju med 4000 cm^{-1} in 400 cm^{-1} . Za SEM analizo smo uporabili vrstični elektronski mikroskop tipa Philips XL Series. Vzorce smo nanegli v nosilce za mikroskopiranje. Pred merjenjem smo jih naprašili s prevodnim prahom (zlatom) in nato mikroskopirali z različnimi povečavami. Za analizo z UV-Vis spektrofotometrom tipa Varian Cary 50 smo v kvarčno kiveto najprej nalili ultračisto vodo (MiliQ) in jo uporabili kot referenčni vzorec za ničelno nastavitvev absorbance pri valovni dolžini 243 nm. Po umeritvi instrumenta smo izmerili absorbanco pri isti valovni dolžini, pri čemer smo uporabili standardne raztopine paracetamola različnih koncentracij. Te meritve smo kasneje uporabili za izris umeritvene krivulje, ki nam omogoča kvantitativno določanje koncentracije neznanih vzorcev. Na enak način smo po izpostavitvi polimernih monolitov paracetamolu izmerili absorbanco vzorcev, da bi določili preostalo koncentracijo paracetamola v raztopini in posledično izračunali količino adsorbiranega zdravila na polimerni material.

4 REZULTATI RAZISKAVE

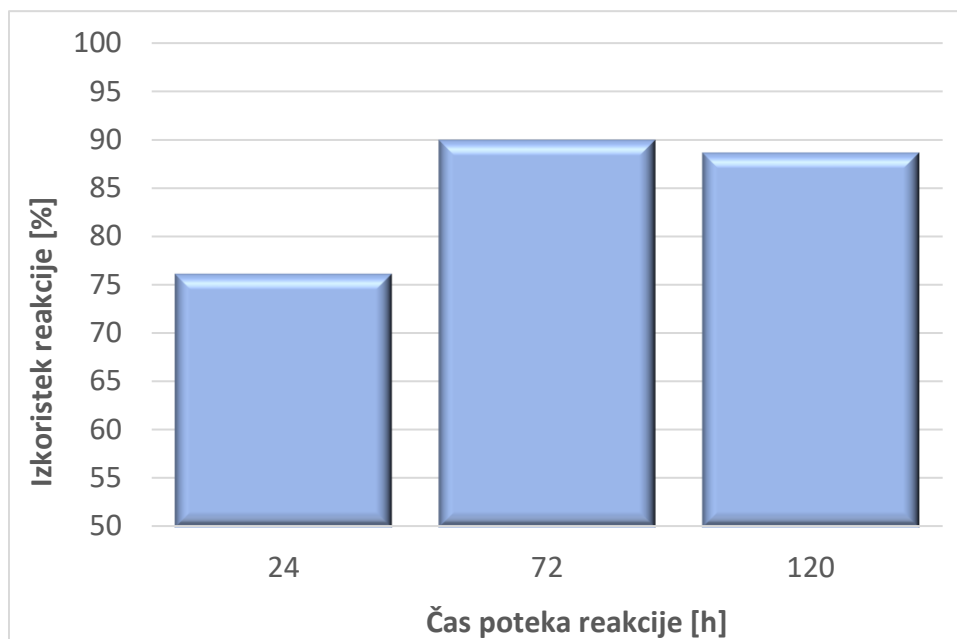
4.1 Sinteza biomonomera vanilin metakrilata

Sintezo vanilin metakrilata smo izvedli z reakcijo esterifikacije, ki je potekala med hidroksilno skupino vanilina in karbonilno skupino anhidrida metakrilne kisline. Pri reakciji nastane vanilin metakrilat kot glavni produkt in metakrilna kislina kot stranski produkt. Katalizator 4-(dimetilamino)piridin (DMAP) pospeši reakcijo tako, da aktivira karbonilno skupino anhidrida metakrilne kisline, pri čemer sam iz reakcije izstopi nespremenjen. Reakcija sinteze vanilin metakrilata je prikazana na sliki 11.



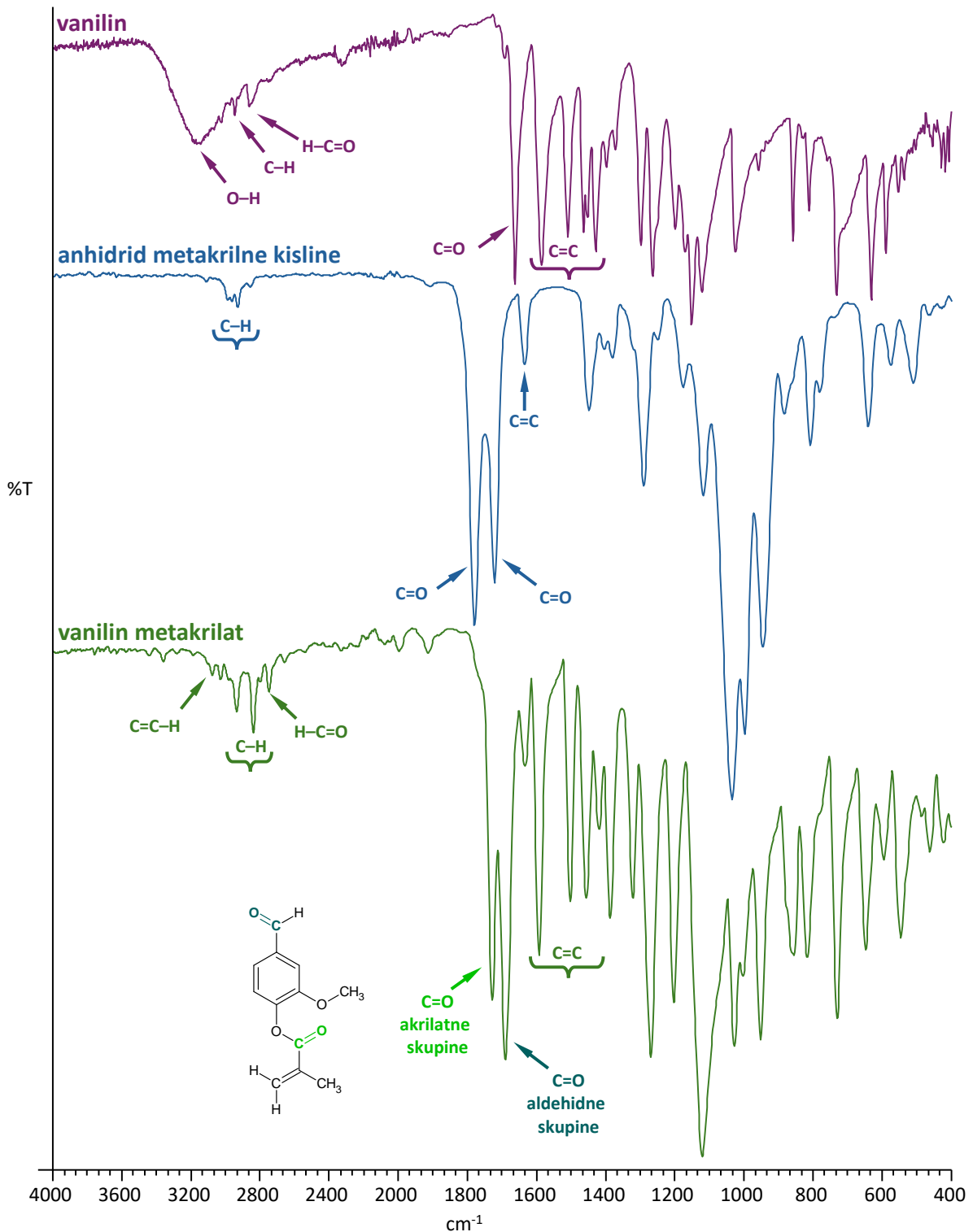
Slika 11: Reakcija sinteze vanilin metakrilata (lastni vir).

Sintezo vanilin metakrilata smo izvajali pri temperaturi 50 °C v dušikovi atmosferi, z različnimi reakcijskimi časi: 24 h, 72 h in 120 h. Dušikova atmosfera zagotavlja inertno okolje, ki je ključnega pomena za optimalen potek reakcije in visoko čistost produkta. Dušikovo atmosfero dosežemo s preprihovanjem reakcijske zmesi s plinom dušikom in tako preprečimo prisotnost kisika iz zraka, ki bi lahko negativno vplival na reakcijo. Kisik lahko oksidira reaktante (npr. vanilin ali anhidrid metakrilne kisline) ali katalizator (DMAP), kar bi zmanjšalo učinkovitost reakcije in vodilo do stranskih produktov. Različni časi izvedbe reakcije so bili izbrani z namenom preučiti izkoristke reakcije pri različnih pogojih in določiti optimalni čas za dosego največje pretvorbe reaktantov v želeni produkt. Daljši reakcijski čas običajno pomeni večji izkoristek reakcije, saj se večji delež reaktantov pretvori v končni produkt, kar povečuje izkoristek. Pričakovali smo, da bo izkoristek sinteze najvišji pri 120 h, vendar smo ga dosegli že po 72 urah (89,9 %) (slika 12).



Slika 12: Graf, ki prikazuje izkoristke reakcij sinteze VMA.

Sintetizirane vanilin metakrilate (VMA) smo okarakterizirali s pomočjo FTIR in NMR spektroskopije. Najprej smo izvedli FTIR spektroskopijo vanilina, anhidrida metakrilne kisline in nato še vanilin metakrilatov. Spektri so prikazani na sliki 16. Na FTIR spektru vanilina smo zaznali vrhove, značilne za OH skupino, C–H raztezanje v benzenovem obroču in metilni skupini, C=C raztezanje v benzenovem obroču ter C=O in H–C=O raztezanje v aldehydni skupini. V spektru anhidrida metakrilne kisline smo opazili vrhove, značilne za C=C vezi ter C=O skupini. Spektri vanilin metakrilatov, sintetiziranih z različnimi reakcijskimi časi, so tako rekoč identični. Na teh spektrih so opazni vrhovi, značilni za C–H in C=C vezi v benzenovem obroču in alkenskem delu, ter C=O skupini akrilata in aldehida. V spektrih ni bilo zaznati vrha za OH skupino, kar potrjuje uspešno izvedeno esterifikacijo. Na sliki 13 imamo FTIR spekter vzorca VMA-72.



Slika 13: FTIR spektri vanilina, anhidrida metakrilne kisline in vanilin metakrilata (VMA-72).

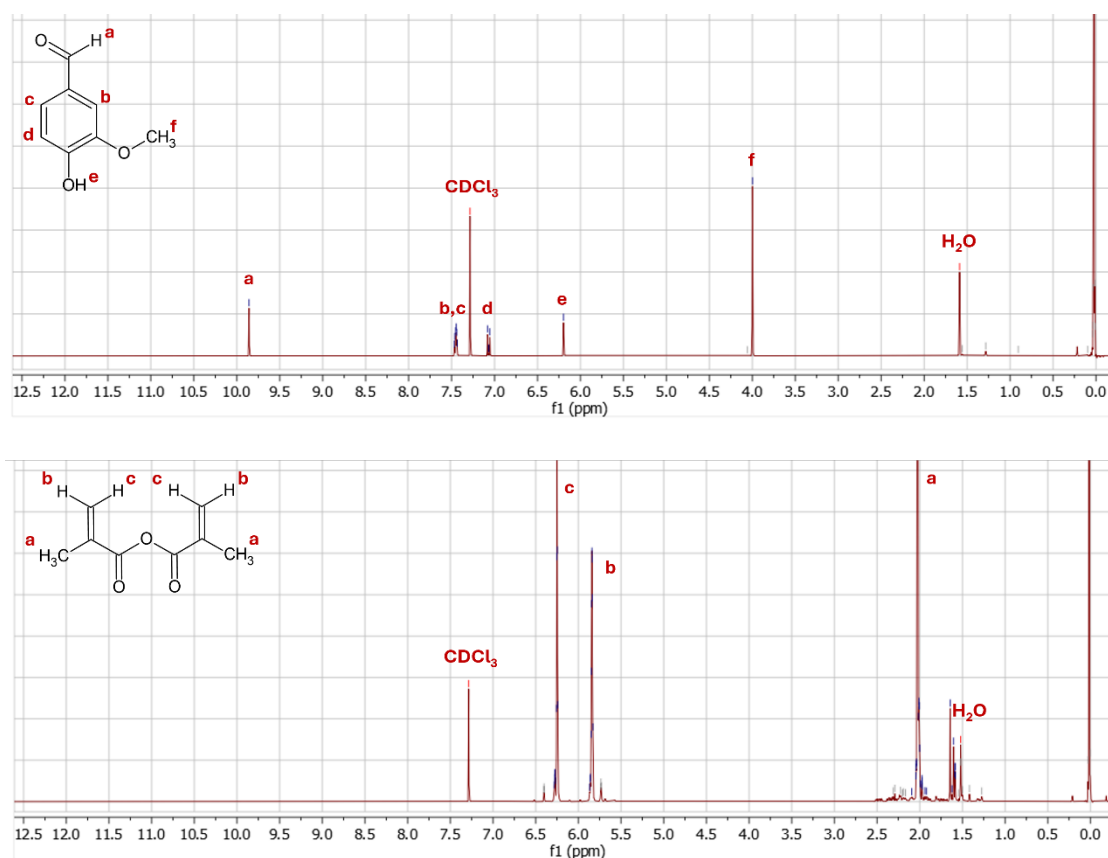
Za potrditev molekulske strukture smo izvedli tudi NMR spektroskopijo. Na sliki 17 sta prikazana spektra vanilina in anhidrida metakrilne kisline, ki smo ju uporabili za sintezo vanilin metakrilata. ^1H NMR spekter vanilina (slika 14, zgoraj) je pokazal zanj značilne vrhove pri:

- 9,86 ppm za proton aldehidne skupine (a),
- 7,45–7,08 ppm za protone benzenovega obroča (b-d),
- 6,21 ppm za proton hidroksilne skupine (e) in pri
- 4,0 ppm za protoni metoksi skupine (f).

NMR spekter anhidrida metakrilne kisline (slika 14, spodaj) je pokazal zanj značilne vrhove pri:

- 2,01 ppm za protone metilne skupine (a) ter pri
- 5,83 ppm in 6,24 ppm za protone etenilne skupine (b in c).

Na spektru vanilina in anhidrida metakrilne kisline je viden signal za topilo CDCl_3 , v katerem smo pripravljali vzorce za analizo z NMRom, signal za vodo ter drugih komponent v sledovih, ki jih najdemo v komercialnih kemikalijah.



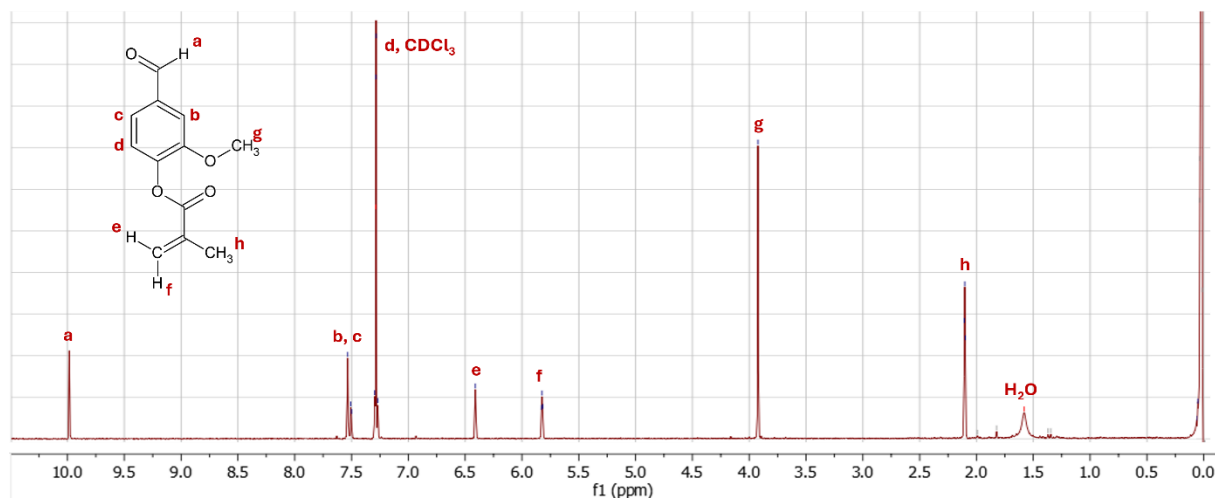
Slika 14: NMR spektra vanilina (zgoraj) in anhidrida metakrilne kisline (spodaj).

Na sliki 15 je prikazan NMR spekter vanilin metakrilata, sintetiziranega 72 ur. ^1H NMR spekter je pokazal za vanilin metakrilat značilne vrhove pri:

- 9,98 ppm za proton aldehydne skupine (a),
- 7,52–7,29 ppm za protone benzenovega obroča (b-d),
- 6,41 ppm in 5,82 ppm za protone etenilne skupine (e in f),
- 3,92 ppm za protone metoksi skupine (g) in pri
- 2,10 ppm za protone metilne skupine (h).

Na spektrih so vidni tudi signal za topilo CDCl_3 , v katerem smo pripravljali vzorce za analizo z NMRom, signal za vodo ter drugih komponent v sledovih, ki jih najdemo v komercialnih kemikalijah.

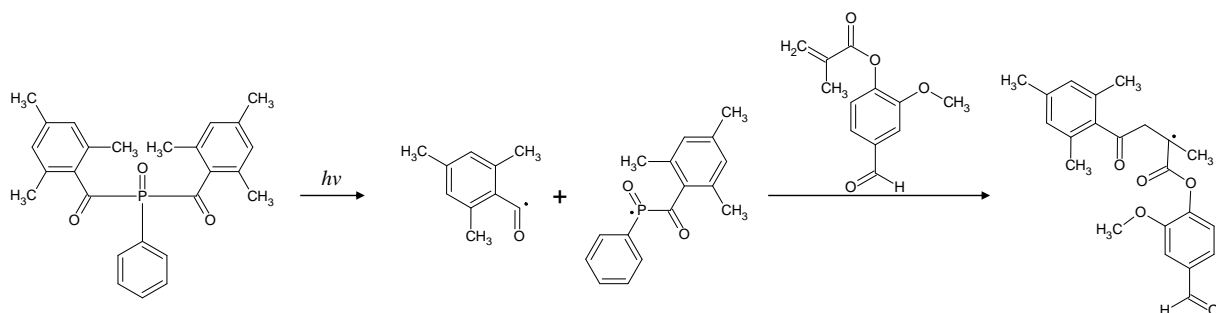
Ti rezultati potrjujejo, da je bila sinteza vanilin metakrilata uspešna.



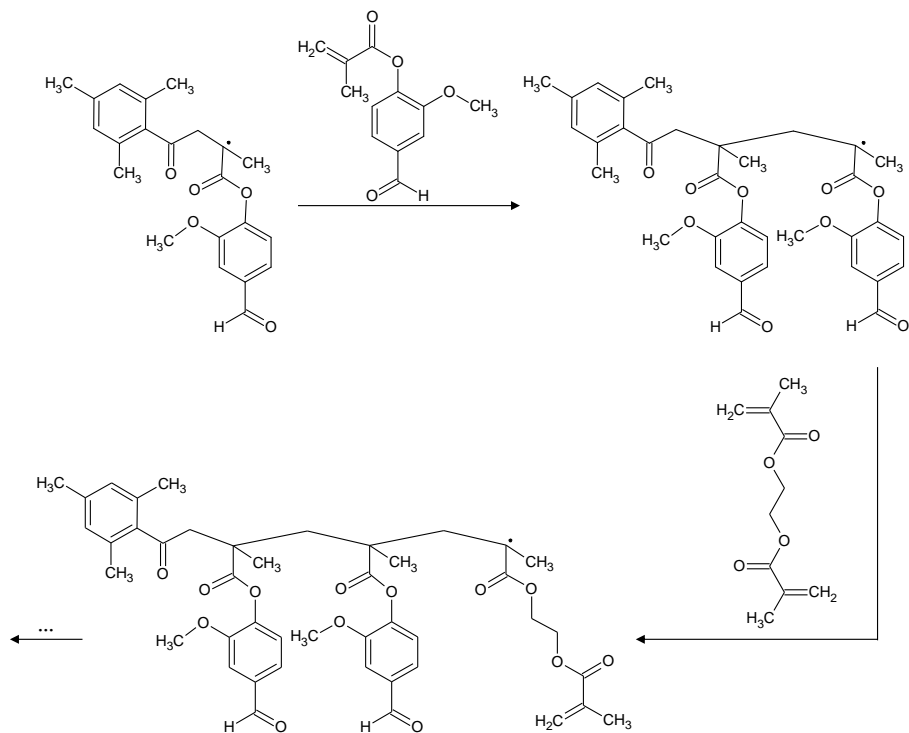
Slika 15: NMR spekter vanilin metakrilata (VMA-72).

4.2 Sinteza poli(VMA-ko-EGDMA) monolitov

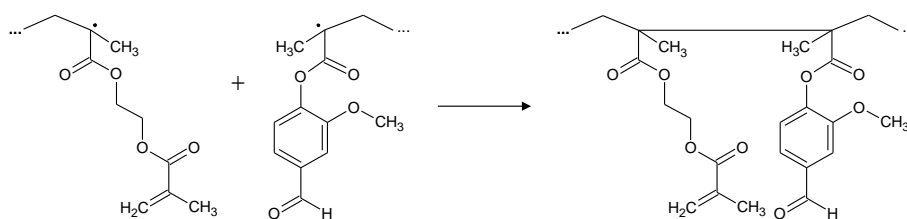
Sintezo poli(VMA-ko-EGDMA) monolita smo izvedli z verižno (adicijsko) polimerizacijo s prostimi radikali, in sicer s polimerizacijo v masi ter polimerizacijo HIP emulzije. Adicijska polimerizacija s prostimi radikali poteka v treh ključnih korakih. V prvem koraku, imenovanem začetek ali iniciacija, (foto)iniciator razpade na radikale, ki reagirajo z monomerno enoto ter tvorijo monomerni radikal. Sledi drugi korak, rast verige ali propagacija, pri kateri monomerni radikal napade novo monomerno enoto, pri čemer nastane nov radikal, ki nato reagira z naslednjo monomerno enoto in tako naprej. V zadnjem koraku, zaključku ali terminaciji, reakcija poteka na način, da se radikali med seboj združijo ali reagirajo z drugimi spojinami, kar vodi do končanja rasti polimernih verig (Žigon, 2009). Potek adicijske polimerizacije s prostimi radikali je prikazan na slikah 16-18.



Slika 16: Inicijacija ali začetek adicijske polimerizacije s prostimi radikali (lastni vir).



Slika 17: Rast verige ali propagacija polimerizacije s prostimi radikali (lastni vir).

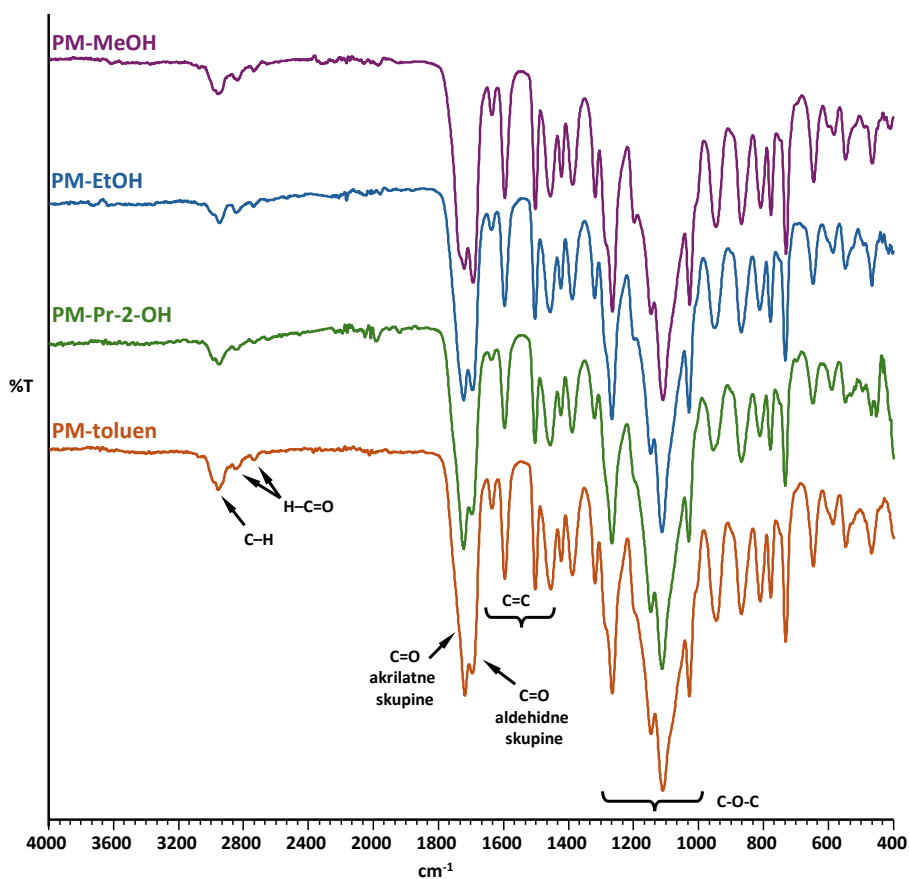


Slika 18: Zaključek ali terminacija polimerizacije s prostimi radikali (lastni vir).

4.2.1 Sinteza poli(VMA-ko-EGDMA) s polimerizacijo v masi

Najprej smo sintetizirali poli(VMA-ko-EGDMA) monolite s polimerizacijo v masi. Ker je vanilin v trdnem agregatnem stanju, smo morali uporabiti topilo, saj se VMA v uporabljenem EGDMA-ju ni v celoti raztopil. Kot porogena topila, ki ne vplivajo na kemijsko sestavo

polimera, smo uporabili 200 ut.% metanola, etanola, propan-2-ola in toluena glede na maso monomerov. Po sintezi so se ta topila odstranila s procesom čiščenja s Soxhletovo ekstrakcijo. Sintetizirane poli(VMA-ko-EGDMA) monolite smo okarakterizirali s pomočjo FTIR spektroskopije in potrdili njihovo kemijsko sestavo (vključenost monomerov v polimerno verigo). Spektri so prikazani na sliki 19. Na vseh spektrih so opazni značilni vrhovi, ki ustrezajo kemijski sestavi materiala. Vključenost VMA v polimerno verigo dokazuje prisotnost vrhov pri 2739 in 2851 cm^{-1} , ki je značilen za raztezanje H–C=O vezi v aldehydni skupini. Močan vrh pri približno 1720 cm^{-1} ustreza raztezanju karbonilne skupine (C=O), značilne za esterske vezi v metakrilatnih enotah. Vrhovi pri 1600 cm^{-1} in 1500 cm^{-1} so značilni za raztezanje aromatskih C=C vezi v benzenovem obroču vanilin metakrilatne enote, medtem ko vrhovi v območju med 1200–1100 cm^{-1} ustrezajo raztezanju C–O vezi, značilnih za esterske in eterske skupine. Poleg tega so v območju med 2800–3100 cm^{-1} opazni vrhovi, ki ustrezajo raztezanju C–H vezi v alifatskih in aromatskih strukturah.



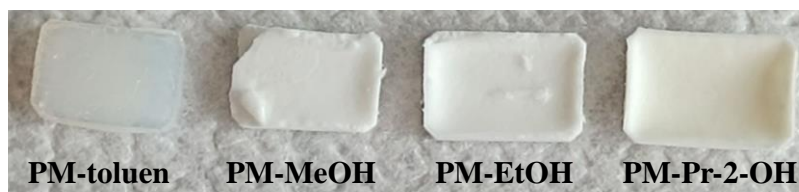
Slika 19: FTIR spektri poli(VMA-ko-EGDMA) monolitov sintetiziranih s polimerizacijo v masi in uporabo različnih porogenih topil.

Z elementno analizo smo preverili kvantitativno sestavo PM-toluen, PM-MeOH, PM-EtOH in PM-Pr-2-OH monolitov in izračunali, kolikšen delež monomerov se je med polimerizacijo povezal v polimerno mrežo. Ugotovili smo, da so deleži elementov v polimerih blizu teoretično izračunanim (tabela 4), kar pomeni, da se je med polimerizacijo porabila večina monomernih enot (nad 94 %; izračunano glede na delež ogljika).

Tabela 4: Rezultati elementne analize za poli(VMA-ko-EGDMA) vzorce, pripravljene s polimerizacijo v masi (PM vzorci).

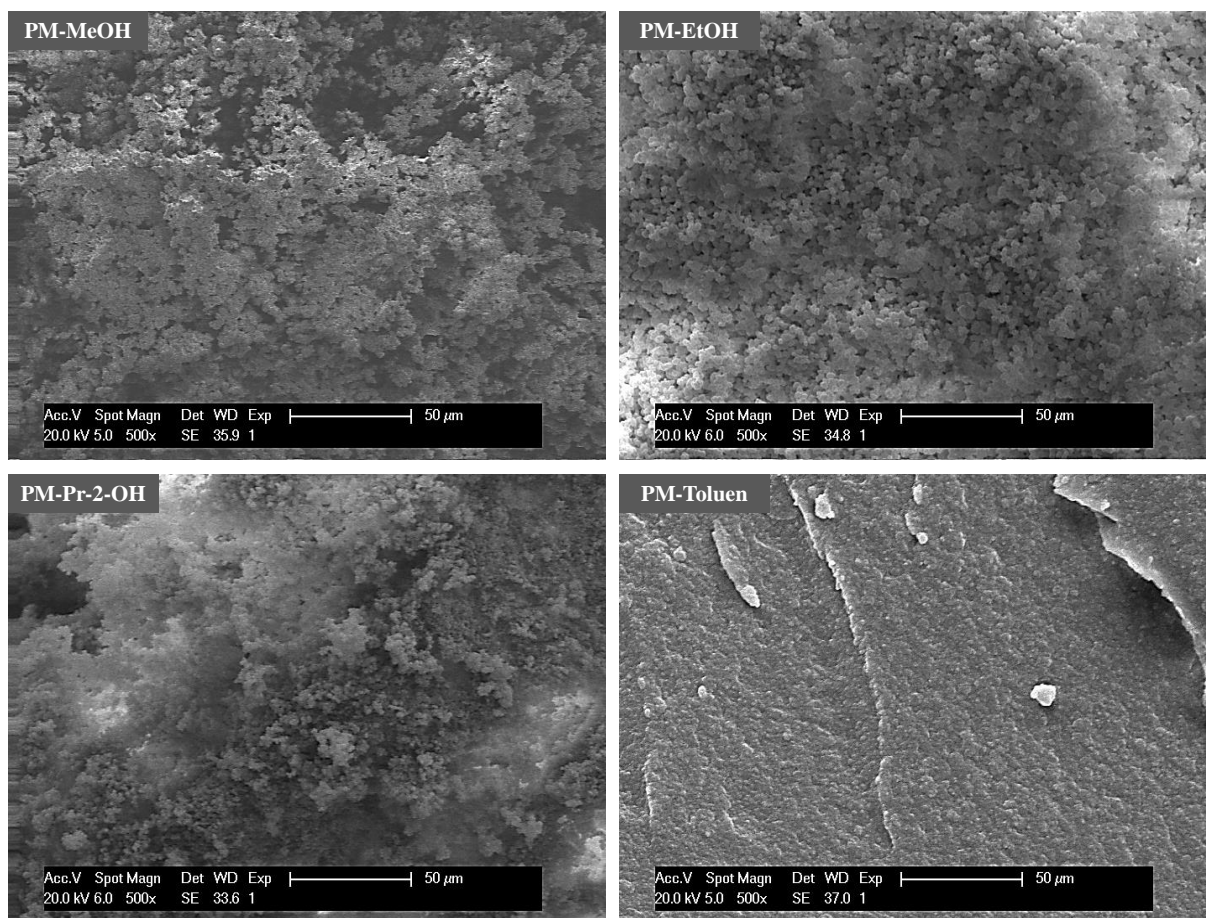
vzorec	Teoretične vrednosti [%]		Izmerjene vrednosti [%]	
	C	H	C	H
PM-MeOH	62,0	6,4	58,3	5,9
PM-EtOH	62,0	6,4	62,6	6,1
PM-Pr-2-OH	62,0	6,4	61,4	5,9
PM-toluen	62,0	6,4	59,9	6,7

Vizualno pa so se sintetizirani monolitni materiali med seboj precej razlikovali, kar je prikazano na sliki 20. Njihova barva je variirala od polprosojno mlečno bele (PM-toluen) do mat bele (PM-MeOH, PM-EtOH in PM-Pr-2-OH). Vsi vzorci razen vzorca PM-toluen so bili izjemno krhki in drobljivi.



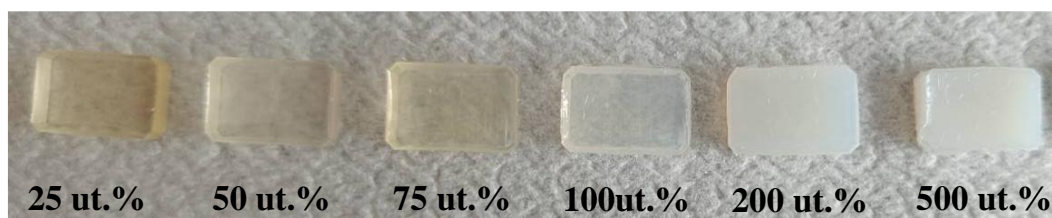
Slika 20: Monolitni materiali pripravljene s polimerizacijo v masi in različnimi topili (lastni vir).

Na podlagi tega sklepamo, da porogena topila vplivajo na morfologijo materialov, kar smo preverili z vrstičnim elektronskim mikroskopom. Rezultati so prikazani na sliki 21. Kot lahko vidimo, imajo vzorci PM-MeOH, PM-EtOH in PM-Pr-2-OH različno izraženo cvetačno morfologijo sestavljeno iz majhnih in kompaktnih zrn s praznimi vmesnimi prostori, med tem ko pri vzorcu PM-toluen ne opazimo zrn in praznih prostorov.



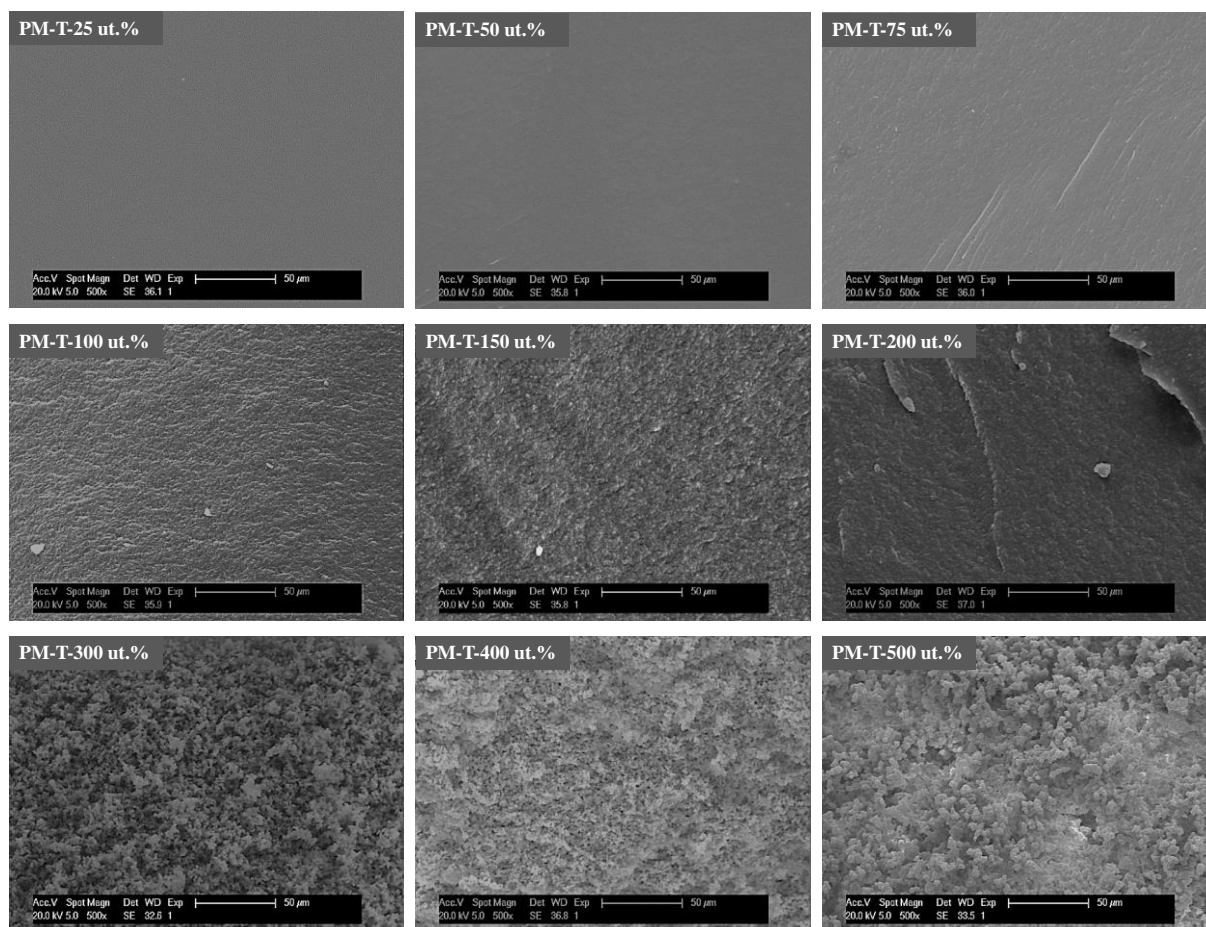
Slika 21: SEM posnetki vzorcev, pripravljenih s polimerizacijo v masi, in različnimi porogenimi topili.

Ker vzorec PM-toluen, pripravljen pri enakih pogojih kot ostali vzorci, ni bil krhki in drobljiv, smo polimerizacijo v masi VMA in EGDMA izvedli z različnimi deleži toluena. Delež toluena smo variirali med 25 in 500 ut.% glede na maso monomerov. Monolitni vzorci so prikazani na sliki 22. Kot lahko vidimo so vzorci, pripravljeni z nizkim deležem toluena, med 25 in 75 ut.%, transparentni in rumeno obarvani, z višanjem deleža toluena je barva materialov prehajala preko polprosojno bele barve (100 ut.%) do mat bele barve (500 ut.%).



Slika 22: Vzorci PM-toluen, pripravljeni z različnimi deleži toluena (lastni vir).

Vzorci smo analizirali tudi z vrstičnim elektronskim mikroskopom in preverili vpliv toluena na morfologijo materiala. SEM posnetki so prikazani na sliki 23.



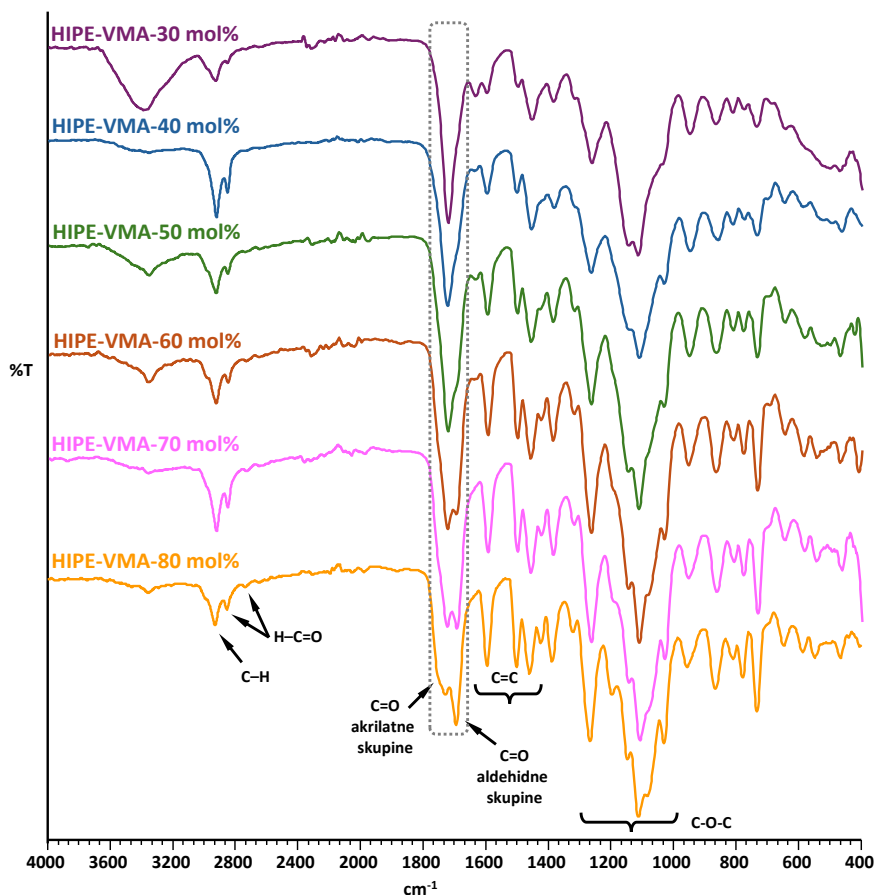
Slika 23: SEM posnetki vzorcev, pripravljenih s polimerizacijo v masi in z različnimi deleži toluena.

SEM slike prikazujejo razvoj morfologije pri različnih deležih toluena, kjer se s povečanjem deleža topila kažejo izrazite spremembe v teksturi površine. Pri nizkih deležih toluena (25–75 ut.%) je površina polimera gladka, homogena in kompaktna, brez vidnih por ali nepravilnosti. S povečanjem deleža toluena na srednje vrednosti (100–200 ut.%) začne površina postajati hrapava. Pri najvišjih deležih toluena (300–500 ut.%) je površina močno neenakomerna, prekrita s sferičnimi aglomerati, ki ustvarjajo grobo in odprto morfologijo, ki jo imenujemo cvetačna morfologija. Tak material je porozen, saj so med aglomerati praznine, ki jih imenujemo pore.

4.2.2 Sinteza poli(VMA-ko-EGDMA) s polimerizacijo HIP emulzije

Poli(VMA-ko-EGDMA) monolit smo sintetizirali tudi s tehniko polimerizacije zunanje faze emulzije z visokim deležem notranje faze. Emulzijo smo pripravili tako, da smo k monomerni mešanici, ki je služila kot zunanja faza in je vsebovala monomera VMA in EGDMA, iniciator I819 ter surfaktant HB246, ob konstantnem mešanju po kapljicah dodajali notranji (vodni) fazi. Ker smo želeli pripraviti material s čim večjo vsebnostjo VMA, smo variirali delež le-tega med

30 in 80 mol%. Nastali materiali so bili bele barve in izjemno krhki in drobljivi. Kemijsko sestavo, torej vključenost obeh monomerov, smo potrdili s FTIR spektroskopijo. Spektri so prikazani na sliki 24.



Slika 24: FTIR spektri poli(VMA-ko-EGDMA) monolitov sintetiziranih s polimerizacijo zunanje faze emulzije.

Vsi spektri prikazujejo značilne vrhove, ki odražajo kemijsko sestavo materiala. Tudi na teh spektrih so prisotni:

- vrha pri 2739 in 2851 cm^{-1} , značilna za raztezanje H-C=O vezi v aldehidni skupini,
- vrh pri približno 1720 cm^{-1} , značilen za raztezanje karbonilne skupine (C=O) esterske vezi v metakrilatnih enotah,
- vrhovi pri 1600 cm^{-1} in 1500 cm^{-1} , značilni za raztezanje aromatskih C=C vezi v benzenovem obroču vanilin metakrilatne enote,
- vrhovi v območju med 1200–1100 cm^{-1} , ki ustrezajo raztezanju C-O vezi, značilnih za esterske in eterske skupine, in
- vrhovi v območju med 2800–3100 cm^{-1} , ki ustrezajo raztezanju C-H vezi v alifatskih in aromatskih strukturah.

Nekateri vzorci niso bili dovolj suhi, kar se kaže v dodatnem signalu za hidroksilno (OH) skupino v območju okoli 3300 cm^{-1} . Poleg tega spektri jasno odražajo vpliv sestave materiala – večji delež zamreževalca EGDMA vodi v intenzivnejši signal C=O akrilatne skupine EGDMA pri 1721 cm^{-1} , pri višjih deležih VMA pa v intenzivnejši signal C=O skupine aldehida pri 1694 cm^{-1} .

Elementna analiza je tudi v primeru poliHIPE materialov potrdila večinsko vključitev obeh monomerov v polimerno verigo (nad 93 %; izračunano glede na delež ogljika). Rezultati so podani v tabeli 5.

Tabela 5: Rezultati elementne analize za poli(VMA-ko-EGDMA) vzorce, pripravljene s polimerizacijo emulzije (HIPE vzorci).

vzorec	Teoretične vrednosti [%]		Izmerjene vrednosti [%]	
	C	H	C	H
HIPE-VMA-30 mol%	61,5	6,6	57,3	7,1
HIPE-VMA-40 mol%	62,0	6,4	61,1	6,7
HIPE-VMA-50 mol%	62,0	6,4	59,2	5,8
HIPE-VMA-60 mol%	62,3	6,3	59,7	6,0
HIPE-VMA-70 mol%	62,6	6,1	63,3	5,8
HIPE-VMA-80 mol%	62,8	6,0	60,8	6,3

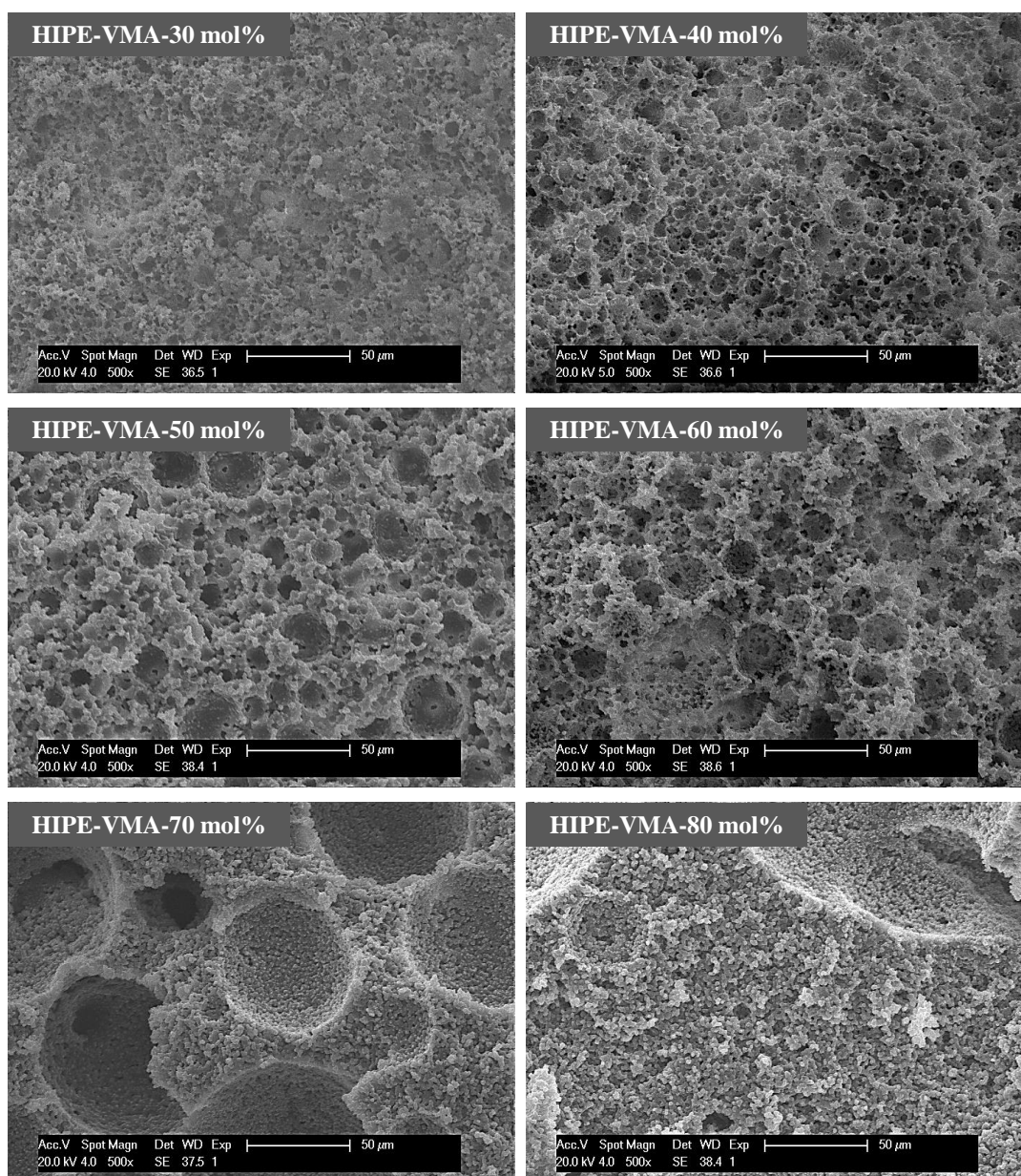
Morfologija polimerov, sintetiziranih s polimerizacijo zunanje faze emulzije z visokim deležem notranje faze, se razlikuje od tiste pri polimerih, pridobljenih s polimerizacijo v masi. Medtem ko so slednji pokazali cvetačno morfologijo, smo pri poliHIPE materialih pričakovali odprto celično morfologijo. Zanj so značilne primarne pore, ki so medsebojno povezane z manjšimi povezovalnimi porami. Z obdelavo slik pri 200x povečavi smo izmerili premer primarnih por, pri čemer smo upoštevali korekcijski faktor $2/(\sqrt{3})$ (Turnšek, 2014) zaradi naključne sekcije vzorca pri pripravi. Morfologijo poliHIPE monolitov smo analizirali s SEM-om, rezultati so prikazani na sliki 25.

Iz SEM posnetkov je na sliki 25 razvidno, da imajo vsi vzorci tipično poliHIPE morfologijo, ki se odraža s primarnimi in sekundarnimi porami. Vidimo pa, da se struktura por spreminja s povečevanjem koncentracije VMA – pri nižjih koncentracijah v materialu prevladujejo manjše pore, medtem ko se pri višjih koncentracijah prevladujoče pore povečujejo (tabela 6). Pri 70 in 80 mol% so pore izrazito večje, z jasno izraženimi stenami, ki so prav tako porozne. Pri teh dveh vzorcih smo imeli težave s pripravo monomerne raztopine, saj je VMA pri sobni temperaturi v trdnem agregatnem stanju in se je s težavo raztopil v dodanem EGDMAju in toluenu. Lahko, da je zaradi slabše topnosti VMA in možnih lokalnih razlik v sestavi emulzije pri fotopolimerizaciji prišlo do nehomogene polimerizacije. Neraztopljeni delci VMA1 bi lahko

delovali kot heterogena jedra za rast polimera, kar bi vodilo do neenakomerne porozne strukture.

Tabela 6: Premer por vzorcev, pripravljenih s polimerizacijo emulzije.

vzorec	premer prevladujočih primarnih por v vzorcu [μm]
HIPE-VMA-30 mol%	~5
HIPE-VMA-40 mol%	~7
HIPE-VMA-50 mol%	~10
HIPE-VMA-60 mol%	~20
HIPE-VMA-70 mol%	~65
HIPE-VMA-80 mol%	~150



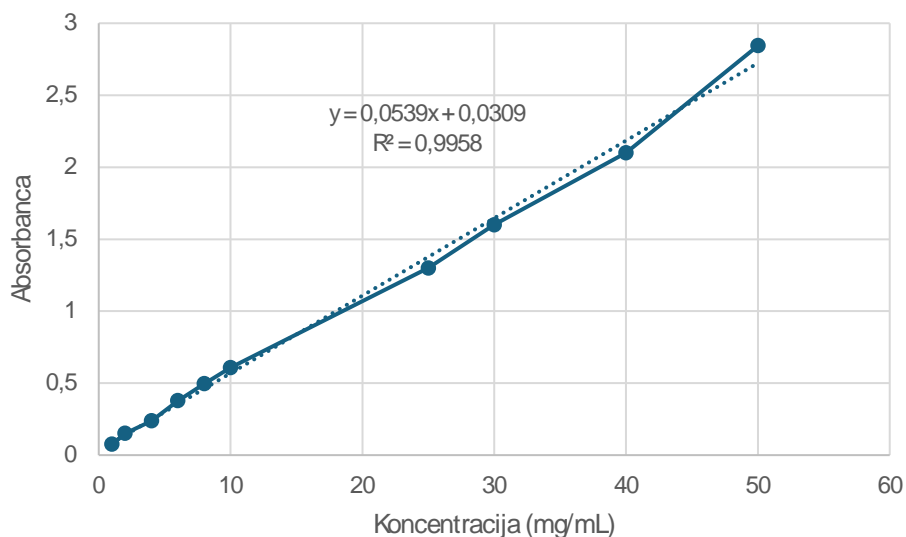
Slika 25: SEM posnetki vzorcev, pripravljenih s polimerizacijo HIP emulzije in različnimi deleži VMA.

4.3 Adsorpcija paracetamola na poli(VMA-ko-EGDMA) monolit

Adsorpcija zdravilnih učinkovin na polimerne nosilce je ključnega pomena pri razvoju naprednih sistemov za dostavo zdravil, hkrati pa igra pomembno vlogo pri čiščenju voda. Porozni polimeri omogočajo vezavo učinkovin preko različnih mehanizmov, kot so fizikalna adsorpcija, elektrostatske interakcije ali kovalentna vezava, pri čemer velikost in oblika por močno vplivata na kapaciteto adsorpcije. Enaki mehanizmi delujejo tudi pri odstranjevanju onesnaževal iz vodnega okolja, kjer porozni polimeri omogočajo učinkovito zajemanje farmacevtskih ostankov, težkih kovin in drugih škodljivih snovi.

Adsorpcijo paracetamola smo izvedli z uporabo poli(VMA-ko-EGDMA) monolitov, pripravljenih pri molskem razmerju obeh monomerov 1:1. V ta namen smo pripravili neporozni polimer s polimerizacijo v masi (PM-T-25 ut.%) ter porozni polimer s polimerizacijo zunanje faze emulzije z visokim deležem notranje faze (HIPE-VMA-50 mol%).

Najprej smo pripravili umeritveno krivuljo paracetamola po postopku, opisanem v eksperimentalnem delu, prikazana pa je na sliki 26. Z uporabo umeritvene krivulje, ki prikazuje razmerje med absorbanco in znanimi koncentracijami paracetamola v raztopini, smo izmerjene vrednosti absorbance vzorcev pretvorili v ustrezne koncentracije ter tako določili količino adsorbiranega paracetamola na PM-T-25 ut.% oz. na HIPE-VMA-50 mol%.



Slika 26: Umeritvena krivulja paracetamola.

Ločeno smo si pripravili dve raztopini paracetamola (51 in 52 mg/L), iz obeh odvzeli 3 mL vzorca za analizo z UV Vis spektroskopijo pri 243 nm za določitev začetne koncentracije paracetamola preko umeritvene krivulje, nato pa v prvo raztopino potopili 0,501g PM-T-25

ut.% in v drugo 0,512 g HIPE-VMA-50 mol%. Raztopini z delci polimera smo konstantno mešali na stresalniku s 50 obrati na minuto. Po 1 uri smo iz obeh raztopin ponovno odvzeli vzorec in ju analizirali z UV Vis spektroskopijo. Rezultati so podani v tabeli 7.

Tabela 7: Učinkovitost adsorpcije paracetamola na PM-T-25 ut.% oz. na HIPE-VMA-50 mol%.

vzorec	c_z (mg/L)	c_k (mg/L)	učinkovitost %
PM-T-25 ut.%	47,3	42,6	9,9
HIPE-VMA-50 mol%	48,5	28,1	42,1

Rezultati kažejo na bistveno višjo učinkovitost poroznega polimera za adsorpcijo paracetamola. To je močno povezano s poroznostjo materiala, saj je v njegovem primeru na razpolago večja površina, ki omogoča boljšo adsorpcijo paracetamola. Pore delujejo kot adsorpcijska mesta, kjer lahko molekule paracetamola difundirajo v notranjost materiala in se vežejo na polimerno mrežo. Pri neporoznem materialu pa je adsorpcija paracetamola omejena predvsem na površinske interakcije.

RAZPRAVA IN INTERPRETACIJA REZULTATOV

Hipoteza 1: Z reakcijo esterifikacije med vanilinom in anhidridom metakrilne kisline bo nastal produkt vanilin metakrilata z visoko stopnjo čistosti in visokim izkoristkom.

Ta hipoteza se je izkazala za pravilno. Sinteza vanilin metakrilata je bila uspešna pri vseh preizkušanih reakcijskih časih (24 h, 72 h, 120 h), saj smo s FTIR in NMR spektroskopijo potrdili prisotnost pričakovanih funkcionalnih skupin in molekulsko strukturo. FTIR spektri so jasno kazali na značilne vrhove za C-H in C=C vezi v benzenovem obroču, aldehydni skupini in akrilatni funkcionalni skupini, kar je dokazovalo uspešno esterifikacijo. NMR spektroskopija je prav tako potrdila prisotnost vseh značilnih protonskih signalov za vanilin metakrilat, kot so aldehydni protoni (9,98 ppm), protone benzenovega obroča (7,52–7,29 ppm), metoksi skupine (3,92 ppm) in etenilne skupine (6,41 ppm in 5,82 ppm).

Hipoteza 2: Daljši reakcijski čas bo pripeljal do višjega izkoristka sinteze vanilin metakrilata.

Ta hipoteza je bila delno potrjena. Sinteza vanilin metakrilata je potekala uspešno pri vseh izbranih reakcijskih časih (24 h, 72 h, 120 h). Izkoristek je naraščal s podaljšanjem časa, vendar je bil najvišji izkoristek (89,9 %) dosežen že po 72 urah, kar pomeni, da daljši čas ni bistveno izboljšal pretvorbe reaktantov v produkt.

Hipoteza 3: Poli(vanilin metakrilat-ko-etilen glikol dimetakrilat) bo pokazal različne morfološke lastnosti glede na metodo polimerizacije.

Hipoteza je bila potrjena. Različna porogena topila so pomembno vplivala na morfologijo monolitov pripravljenih s polimerizacijo v masi. SEM posnetki so pokazali, da se struktura materialov spreminja glede na vrsto topila. Vzorec pripravljen s toluenom (PM-toluen) ni imel zrnate morfologije, medtem ko so ostali vzorci (PM-MeOH, PM-EtOH, PM-Pr-2-OH) imeli cvetačno morfologijo, sestavljeno iz manjših, kompaktnih zrn z praznimi prostori med njimi. Spremembe v morfologiji so bile očitne tudi, ko smo analizirali vpliv različnih deležev toluena – z višanjem deleža topila se je površina materiala preoblikovala iz gladke v grobo strukturo z vidnimi porami. To dokazuje, da je tip in količina porogenega topila ključnega pomena za določitev končne strukture in lastnosti materiala. To dokazuje, da tip in količina porogenega topila neposredno vplivata na končno morfologijo in strukturo polimera, kar pomeni, da lahko z izbiro topil natančno nadzorujemo lastnosti materiala.

SEM posnetki vzorcev, pripravljenih s polimerizacijo emulzije, pa so pokazali, da imajo tako pripravljene materiali izrazito porozno strukturo z večjimi primarnimi in manjšimi povezovalnimi porami. Ti materiali so imeli bolj "sponge-like" strukturo.

Hipoteza 4: Poli(vanilin metakrilat-ko-etilen glikol dimetakrilat) bo učinkovito adsorbiral paracetamol iz vodnih raztopin.

Ta hipoteza je bila potrjena. Rezultati eksperimentov so pokazali, da je poli(vanilin metakrilat-ko-etilen glikol dimetakrilat) uspešno adsorbiral paracetamol iz vodnih raztopin. Adsorpcijski testi, ki smo jih spremljali z UV Vis spektroskopijo, so pokazali zmanjšanje koncentracije paracetamola v raztopini po stiku z materialom. Na osnovi različnih funkcionalnih skupin na površini polimera poli(VMA-ko-EGDMA) in paracetamola, so glavni mehanizmi vezave paracetamola na polimer:

- vodikove vezi med hidroksilno skupino paracetamola in aldehidnimi/esterskimi skupinami na polimeru,
- π - π interakcije med benzenovim obročem polimera in aromatskim obročem paracetamola:
- dipol-dipol interakcije med amidno skupino paracetamola in aldehidnimi skupinami na polimeru in
- fizikalna adsorpcija preko van der Waalsovih sil.

Hipoteza 5: Porozni materiali bodo boljše adsorbirali paracetamol kot kompaktni materiali.

Hipoteza je bila potrjena. Rezultati so pokazali, da porozni materiali učinkoviteje adsorbirajo paracetamol v primerjavi s kompaktno oblikovanimi materiali, kar je tesno povezano s poroznostjo teh materialov. Porozni materiali vsebujejo številne pore, ki povečujejo njihovo notranjo površino ter omogočajo večji dostop do aktivnih mest, kjer lahko poteka adsorpcija. Zaradi odprte celične morfologije poroznih materialov lahko molekule paracetamola difundirajo v notranjost materiala, kjer se adsorbirajo na površino por. Nasprotno pa je pri kompaktnih materialih, ki nimajo notranjih por, adsorpcija paracetamola omejena predvsem na površinske interakcije, kjer molekule zdravila ostanejo le na zunanji površini materiala.

5 ZAKLJUČEK

Akrihati so monomeri, ki se pogosto uporabljajo v industriji za proizvodnjo različnih polimernih materialov. V vsakdanjem življenju jih srečamo v izdelkih, kot so zaščitne folije, stekla, okenske površine, plastični izdelki ter celo v kozmetičnih izdelkih in medicinskih pripomočkih. Zamenjava sintetičnih akrilatov z biomonomeri, kot je vanilin metakrilat, lahko pripomore k zmanjšanju okoljske obremenitve, saj bi uporaba naravnih in obnovljivih virov zmanjšala potrebo po petrokemičnih surovinah, hkrati pa bi takšni materiali lahko imeli podobne ali celo boljše lastnosti za določene aplikacije.

V okviru raziskave smo uspešno sintetizirali in okarakterizirali vanilin metakrilat ter njegove polimerne monolite.

Sinteza vanilin metakrilata je potekala preko esterifikacije med hidroksilno skupino vanilina in karbonilno skupino anhidrida metakrilne kisline. Optimalni reakcijski čas je bil 72 ur z 89,9 % izkoristkom. Uspešnost sinteze pa smo potrdili s FTIR in NMR spektroskopijo.

Vanilin metakrilat smo nadalje uporabili za sintezo polimernih monolitov, ki smo jih pripravili s polimerizacijo v masi in polimerizacijo emulzije z visokim deležem notranje faze. Pri polimerizaciji v masi smo preučevali vpliv porogenih topil (metanol, etanol, propan-2-ol, toluen) na morfologijo in mehanske lastnosti materialov. FTIR spektroskopija je potrdila uspešno vgradnjo monomernih enot, elementna analiza pa visoko stopnjo pretvorbe (nad 94 %). Ugotovili smo, da porogena topila bistveno vplivajo na strukturo – monoliti s polarnimi topili so imeli cvetačno morfologijo in bili krhki, medtem ko je toluen tvoril homogeno, mehansko stabilnejšo strukturo. Dodatno smo preučili vpliv različnih deležev toluena (25–500 ut.%). Pri nizkih koncentracijah so bili monoliti kompaktni oz. neporozni, z gladko površino in prosojni, pri višjih pa je naraščala poroznost zaradi tvorbe sferičnih aglomeracij. Pri polimerizaciji emulzije smo spreminjali delež vanilin metakrilata (30–80 mol%) in analizirali njegov vpliv na material. FTIR je potrdil uspešno vključitev monomerov, SEM analiza pa pokazala značilno poliHIPE morfologijo s porami, katerih velikost se je z deležem vanilin metakrilata spreminjala, večji delež vanilin metakrilata je vodil v večje pore.

Polimerni material smo uporabili kot nosilec za proučevanje adsorpcije zdravilnih učinkovin iz vodnega medija. Primerjali smo adsorpcijo paracetamola na neporoznem polimeru (PM-T-25 ut.%) in poroznem poliHIPE materialu (HIPE-VMA-50 mol%). Rezultati so pokazali bistveno višjo adsorpcijsko učinkovitost poroznega polimera HIPE-VMA-50 mol%

(42,1 %) v primerjavi z neporoznim PM-T-25 ut.% (9,9 %). To pripisujemo večji specifični površini zaradi por, ki omogočajo boljši dostop paracetamola do adsorpcijskih mest. Pri neporoznem materialu se adsorpcija odvija le na površini, kar močno omejuje njegovo sposobnost vezave učinkovine.

Uspešno smo realizirali vse zastavljene cilje.

6 DRUŽBENA ODGOVORNOST

Sinteza biomonomerov in razvoj trajnostnih polimernih materialov imata pomembno vlogo pri zmanjševanju vpliva kemičnih procesov na okolje ter spodbujanju odgovorne uporabe naravnih virov. Pri načrtovanju in izvedbi sintez vanilin metakrilata ter njegovih polimernih derivatov smo upoštevali ključna načela trajnostnega razvoja in družbene odgovornosti, ki temeljijo na zmanjšanju negativnih vplivov na okolje, spodbujanju varne in etične znanstvene prakse ter prispevku k napredku znanosti in industrije.

Osnovna surovina za sintezo vanilin metakrilata je vanilin, ki ga je mogoče pridobivati iz naravnih virov, kot sta lignin in druga biomasa. S tem pristopom zmanjšujemo odvisnost od fosilnih surovin, kar je v skladu s cilji krožnega gospodarstva in trajnostne kemijske industrije. Uporaba biomase, kot vira kemikalij zmanjšuje ogljični odtis proizvodnih procesov in prispeva k zmanjšanju emisij toplogrednih plinov.

V raziskavi smo optimizirali sintezne procese, da bi zmanjšali količino odpadkov in stranskih produktov ter izboljšali energetske učinkovitost. Pri laboratorijskih postopkih smo uporabljali metode, ki zmanjšujejo potrebo po nevarnih kemikalijah, kar prispeva k varnejšemu in čistejšemu okolju. S takšnim pristopom podpiramo trajnostno proizvodnjo in zmanjšujemo negativne vplive kemične industrije na ekosistem.

V raziskavi smo upoštevali stroge varnostne protokole, uporabljali ustrezno zaščitno opremo ter izvajali postopke v nadzorovanih pogojih.

Raziskava odpira možnosti za razvoj okolju prijaznejših materialov, ki bi lahko nadomestili sintetične polimere iz fosilnih surovin. Bioosnovani polimeri iz vanilin metakrilata bi se lahko uporabljali v farmaciji, embalaži in medicini, kjer narašča potreba po trajnostnih alternativah. S tem prispevamo k razvoju inovativnih materialov in zmanjšanju plastičnega onesnaževanja.

Rezultati raziskave prispevajo k izboljšanju znanja o trajnostni kemiji in razvoju bioosnovanih materialov. Služi lahko kot izobraževalni vir za študente, učitelje in raziskovalce ter kot osnova za razvoj učnih delavnic in eksperimentalnih vaj. Spodbujanje kritičnega razmišljanja o trajnostnih rešitvah v kemijski industriji je ključno za razvoj odgovornih znanstvenikov in inženirjev prihodnosti.

Raziskovalna naloga prispeva k družbeni odgovornosti s spodbujanjem trajnostnih praks, zmanjševanjem negativnih vplivov na okolje ter ozaveščanjem o pomenu bioosnovanih surovin.

7 LITERATURA IN VIRI

- Ahuja, G. and Pathak, K. (2009). Porous Carriers for Controlled/Modulated Drug Delivery. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 71(6), 599–607.
- Cameron, N.R. (2005). High internal phase emulsion templating as a route to well-defined porous polymers. *Polymer*, 46, 1439–1449.
- Corsaro, C., Neri, G., Santoro, A. and Fazio, E. (2021). Acrylate and Methacrylate Polymers' Applications: Second Life with Inexpensive and Sustainable Recycling Approaches. *Materials*, 15, 282-312.
- Drury, J. L. and Mooney, D. J. (2003). Hydrogels for tissue engineering: scaffold design variables and applications. *Biomaterials*, 24, 4337–4351.
- Everett, D. H. (1972). *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry*. *Pure and Applied Chemistry*, 31, 577–638.
- Fache, M., Boutvein, B. and Caillol, S. (2015). Vanillin, a key-intermediate of biobased polymers, *European Polymer Journal*, 68, 488-502.
- Franković, T. (2008). Chromatographic Separation Techniques. *Journal of Separation Science*, 31(3), 345-358.
- Gupta, V.K., and Nayak, A. (2012). Adsorption of heavy metals: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), 457-472.
- Hay, A. S., Teoh, S. H. and Hutmacher, D. W. (2004). Development of perforated microthin poly(ϵ -caprolactone) films as matrices for membrane tissue engineering. *Journal of Biomaterials Science*, 15, 683–700.
- Huš, S., Kolar, M. And Krajnc, P. (2016). Separation of heavy metals from water by functionalized glycidyl methacrylate poly (high internal phase emulsions). *Journal of Chromatography A*, 1437, 168-175.
- Jiang, J.Q., Sharma, V.K., and Zhao, Y. (2013). Pharmaceutical removal from water and wastewater using adsorption processes. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(1), 38-64.
- Krajnc, P. (2006). Porozni PoliHIPE polimeri kot osnova za funkcionalne, napredne materiale. *PlastForma*, 3, 26–27.
- Kristl, J. (2012). Tissue engineering and biomaterials. *Acta Pharmaceutica Slovenica*, 62(4), 287-302.
- LeGeros, R. Z. (2002). Properties of osteoconductive biomaterials: calcium phosphates. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 395, 81–98.
- Mikos, A. G., Sarakinos, G., Leite, S. M., Vacanti, J. P. and Langer, R. (1993). Laminated three-dimensional biodegradable foams for use in tissue engineering. *Biomaterials*, 14, 332–330.
- Mauck, J.R. (1996). Synthesis of novel, highly bio-based monomeric materials derived from lignocellulosic biomass and their respective epoxy resins, polycarbonates, and polyesters. Thesis. Henry M. Rowan College of Engineering, ZDA.
- Pachence, J. M. (1996): Collagen-based devices for soft tissue repair. *Journal of Biomedical Materials Research*, 33, 35–40.
- Paljevac, M., Jerabek, K. and Krajnc, P. (2012). Crosslinked Poly(2-Hydroxyethyl Methacrylate) by Emulsion Templating: Influence of Crosslinker on Microcellular Structure. *Journal of Polymers and the Environment*, 20, 1095–1102.
- Paljevac, M., Gradišnik, L., Lipovšek, S., Maver, U., Kotek, J. and Krajnc, P. (2017). Multiple-level porous polymer monoliths with interconnected cellular topology prepared by combining hard sphere and emulsion templating for use in bone tissue engineering. *Macromolecular Bioscience*, 18(2), 1700306-1700315.

- Paljevac, M. and Krajnc, P. (2020). Hierarchically porous poly(glycidyl methacrylate) through hard sphere and high internal phase emulsion templating. *Polymer*, 209(11),123064-123070.
- Paul, W. and Sharma, C. P. (2003). Ceramic drug delivery: a perspective. *Journal of Biomaterials Applications*, 17, 253–264.
- Pulko, I. (2009). Porozni polikarilati in poli(vinilbenzil klorid) za imobilizacijo organskih molekul. Doktorska disertacija. Univerza v Mariboru.
- Pulko, I. and Krajnc, P. (2012). High internal phase emulsion templating - a path to hierarchically porous functional polymers. *Macromolecular rapid communications*, 33(20), 1731–1746.
- Rasmusen, S.C. (2021). From Parkesine to Celluloid: The Birth of Organic Plastics. *Angewandte Chemie* 133, 8090 – 8094.
- Schwab, M. (2010). Hydrogen storage in hypercrosslinked polymers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(5), 2039-2045.
- Sheldon, R. and Norton, M. (2020). Green chemistry and the plastic pollution challenge: towards a circular economy. *Green Chemistry*, 22, 6310–6322.
- Silverstein, M. (2014). PolyHIPEs: Recent advances in emulsion-templated porous polymers. *Progress in Polymer Science*, 39, 199-234.
- Smrdu, A. (2020). Od molekule do makromolekule, učbenik za kemijo v 9. razredu osnovne šole. Založništvo Jutro, Ljubljana, str. 90.
- Smrdu, A. (2018). Kemija – Snov in spremembe 3, učbenik za kemijo v 3. letniku gimnazije. Založništvo Jutro, Ljubljana, str. 152, 157.
- Štefanec, D., (2007). Porozni polimerni nosilci iz O/V emulzij z visokim deležem notranje faze. Doktorska disertacija. Univerza v Mariboru.
- Tan, X.M. and Rodrigue, D. (2019). A Review on Porous Polymeric Membrane Preparation. Part I: Production Techniques with Polysulfone and Poly (Vinylidene Fluoride). *Polymers*, 11, 1160-1199.
- Trontelj, J., Klančar, A. and Roškar, R. (2018). Pojavljanje zdravilnih učinkovin in njihovih metabolitov v slovenskih vodah. *Farmaceutski vestnik*, 69, 101-106
- Turnšek, M. (2014). Sinteza poroznih materialov iz metakrilatov in vinilestrov. Doktorska disertacija. Univerza v Mariboru.
- Uematsu, K., Hattori, K., Ishimoto, Y., Yamuchi, J., Habata, T., Takakura, Y., Ohgushi, H., Fukuchi, T. and Sato, M. (2005). Cartilage regeneration using mesenchymal stem cells and a three-dimensional poly(lactic-glycolic acid (PLGA) scaffold. *Biomaterials*, 26, 4273–4279.
- Veith, C., Diot-Néant, F., Miller, S.A. and Allais, F. (2012). Synthesis and polymerization of bio-based acrylates: a review. *Polymer Chemistry*, 0,1-3.
- Xiao, S. (2014a). Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials*, 26(4), 500-510.
- Xiao, S., Wang, F., Yang, Y., Chang, Z. and Wu, Y. (2014b). An environmentally friendly and economic membrane based on cellulose as a gel polymer electrolyte for lithium-ion batteries. *Royal Society of Chemistry Advances*, 4, 76–81.
- Xu, L., Liaqat, F., Sun, J., Khazi, M.I., Xie, R. and Zhu, D. (2024). Advances in the vanillin synthesis and biotransformation: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 189, 113905-113917.
- Xue, C.H., Jia, S.T., Zhang, J., & Ma, J.Z. (2014). Superhydrophobic surfaces on porous materials for oil spill cleanup. *Chemical Engineering Journal*, 231, 112-117.

- Zare, E.N., Fallah, Z., Le, V.T., Doan, V.-D., Mudhoo, A., Joo, S.-W., Vasseghlan, Y., Tajbakhsh, M., Moradi, O., Sillanpää, M. And Varma, R.S. (2022). Remediation of pharmaceuticals from contaminated water. *Environmental Chemistry Letters*, 20, 2629-2664.
- Zhang, H., Zhao, R., Pan, M., Deng, J. and Wu, Y. (2019). Biobased, Porous Poly(high internal phase emulsions): Prepared from Biomass-Derived Vanillin and Laurinol and Applied as an Oil Adsorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58, 5533-5542.
- Žigon, M. (2009). Uvod v polimere: zapiski predavanj. Kemijski inštitut, Ljubljana.

Spletni viri:

- Krajnc, P. in Paljevca, M. (2018). Porozne polimerne strukture iz trdnih in tekočih šablon ter njihova priprava: patent SI 25384 (A), 2018-08-31. Ljubljana: Urad RS za intelektualno lastnino, 18 str. patentna družina: P-201700062, 2017-02-22
<https://patentimages.storage.googleapis.com/1d/ae/4e/eb79faa8758e32/SI25384A.pdf>
- Naraščajoča grožnja našemu planetu. (4. 4. 2024). S.novice. <https://siol.net/novice/slovenija/narascajoca-groznja-nasemu-planetu-630307>
(pridobljeno: 13. 01. 2025)
- Open-Cell vs. Closed-Cell Spray Foam. (28. 10. 2020). Energy Efficient Solutions. <https://www.jm.com/en/blog/2020/october/open-cell-vs--closed-cell-spray-foam/>
(pridobljeno: 13. 01. 2025)
- Siberry, J. (2023). Types of Polymers and Their Applications in Everyday Life. <https://medium.com/@jordanSiberry/types-of-polymers-and-their-applications-in-everyday-life-e5c31c5cdd6d> (pridobljeno: 13.01.2025)