

Sveučilište u Zagrebu

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Anamarija Horvat

RAZVOJ NOVE GENERACIJE ISTEZLJIVIH  
ELEKTROVODLJIVIH POLIMERA ZA NOSIVU  
SAVITLJIVU ELEKTRONIKU

Zagreb, 2022.

*Ovaj rad izrađen je na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju pod vodstvom doc.dr.sc. Zvonimira Katančića i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2021./2022.*

## Popis kratica i simbola

Kratica	Opis
4PP	Sonda s četiri točke (engl. <i>Four point probe</i> )
ATRP	Radikalska polimerizacija prijenosom atoma (engl. <i>Atom transfer radical polymerization</i> )
CIJ	Kontinuirani <i>inkjet</i> ispis (engl. <i>Continuous InkJet</i> )
DoD	„Kapanje-na-zahtjev“ (engl. <i>Drop-On-Demand</i> )
DSC	Diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. <i>Differential scanning calorimetry</i> )
DTG	Derivacija termogravimetrijske krivulje
EDOT	3,4-etilendioksitiofen
EDX	Energetski disperzivna rentgenska spektroskopija (engl. <i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> )
FTIR	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i> )
GPC	Kromatografija na propusnom gelu (engl. <i>Gel permeation chromatography</i> )
HOMO	Najviša popunjena molekulska orbitala (engl. <i>Highest occupied molecular orbital</i> )
IPT	Tehnologija <i>inkjet</i> ispisa (engl. <i>Inkjet printing technology</i> )
<i>J</i>	Konstanta sprege
LUMO	Najniža nepopunjena molekulska orbitala (engl. <i>Lowest unoccupied molecular orbital</i> )
NMR	Nuklearna magnetska rezonancija (engl. <i>Nuclear magnetic resonance</i> )
PEDOT	Poli(3,4-etilendioksitiofen)
PEDOT-Br	Poli(3,4-etilendioksitiofen-co-2(tiofen-3-il) etil 2-bromo-metilpropanoata)
PEDOT-g-PAU	Poli(3,4-etilendioksitiofen)-g-poli(akrilat-uretan)
PRE	Perzistentni radikalni učinak (engl. <i>Persistent radical effect</i> )

SEM	Pretražna elektronska mikroskopija (engl. <i>Scanning electron microscope</i> )
$T_g$	Temperatura staklastog prijelaza
TG	Termogravimetrijska krivulja
TGA	Termogravimetrijska analiza (engl. <i>Thermogravimetric analysis</i> )
ThBr	2-(tiofen-3-il) etil 2-bromo-2-metilpropanoat

# Sadržaj

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Elektrovodljivi polimeri	2
2.1.1 Poli(3,4-etilendioksitiofen)	3
2.2. Dobivanje elektrovodljivih polimera	4
2.3. Radikalska polimerizacija prijenosom atoma (ATRP)	5
2.4. Metode karakterizacije	7
2.4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	7
2.4.2. Kromatografija na propusnom gelu	8
2.4.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	9
2.4.4. Termogravimetrijska analiza	9
2.4.5. Nuklearna magnetska rezonancija	10
2.4.6. Pretražni elektronski mikroskop	11
2.4.7. Električna provodnost	12
2.5. <i>Inkjet</i> ispis	13
2.6. Nosiva elektronika	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO	16
3.1. Materijali i kemikalije	16
3.2. Sinteza PEDOT- <i>g</i> -PAU graft kopolimera	17
3.2.1. Sinteza monomera 2-(tiofen-3-il) etil 2-bromo-2-metilpropanoata (ThBr)	17
3.2.2. Sinteza poli(3,4-etilendioksitiofen-co-2(tiofen-3-il) etil 2-bromo-metilpropanoata) (poli(EDOT-co-ThBr), PEDOT-Br)	18
3.2.3. Sinteza monomera akrilat-uretana, AU	19
3.2.4. Sinteza graft kopolimera poli(3,4-etilendioksitiofen)- <i>g</i> -poli(akrilat-uretan), PEDOT- <i>g</i> -PAU	20
3.3. Metode karakterizacije	22
3.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	22
3.3.2. Nuklearna magnetska rezonancija	22
3.3.3. Pretražni elektronski mikroskop	23
3.3.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	23
3.3.5. Termogravimetrijska analiza	24
3.3.6. Električna provodnost	25
3.3.7. <i>Inkjet</i> ispis	26
4. REZULTATI I RASPRAVA	28

4.1.	Infracrvena spektroskopija s Fouierovom transformacijom	28
4.2.	Nuklearna magnetska rezonancija	32
4.3.	Pretražni elektronski mikroskop	36
4.4.	Diferencijalna pretražna kalorimetrija	41
4.5.	Termogravimetrijska analiza	42
4.6.	Električna provodnost	45
4.7.	Inkjet ispis	46
4.7.1.	Karakterizacija ispisanog sloja	48
5.	ZAKLJUČCI	54
6.	ZAHVALE	55
7.	LITERATURA	56
8.	SAŽETAK	60
9.	SUMMARY	62
10.	ŽIVOTOPIS	64

## 1. UVOD

Elektrovodljivi polimeri novija su vrsta polimera koji privlače pažnju proteklih par desetljeća od kada su 1977. Alan J. Heeger, Alan MacDiarmid i Hideki Shirakawa otkrili da se provodnost poliacetilena povećava dopiranjem halogenim elementom te su za to otkriće 2000. dobili Nobelovu nagradu [1]. U usporedbi s konvencionalnim polimerima, zadržavaju ista mehanička svojstva, ali mogu postići visoku provodnost, poput vodiča ili poluvodiča. Neke od prednosti elektrovodljivih polimera su niska gustoća, otpornost na koroziju, laka obrada i podesiva provodnost [2]. Jedan od najvažnijih i najistraživanijih predstavnika elektrovodljivih polimera je poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT) koji je stabilan, jednostavan za obradu i proizvodnju, potencijalno visoke provodnosti, ali je krut i ima malu fleksibilnost. Mehanička svojstva PEDOT-a mogu se poboljšati kemijskom modifikacijom s drugim polimerima koji mu povećavaju fleksibilnost te omogućuju primjenu u biosenzorima, nosivoj elektronici i raznim biomedicinskim elektronskim uređajima [3]. Kako bi im se ispitala mehanička i električna svojstva, elektrovodljivi polimeri mogu se ispisati pomoću nove *inkjet* tehnologije ispisa [4].

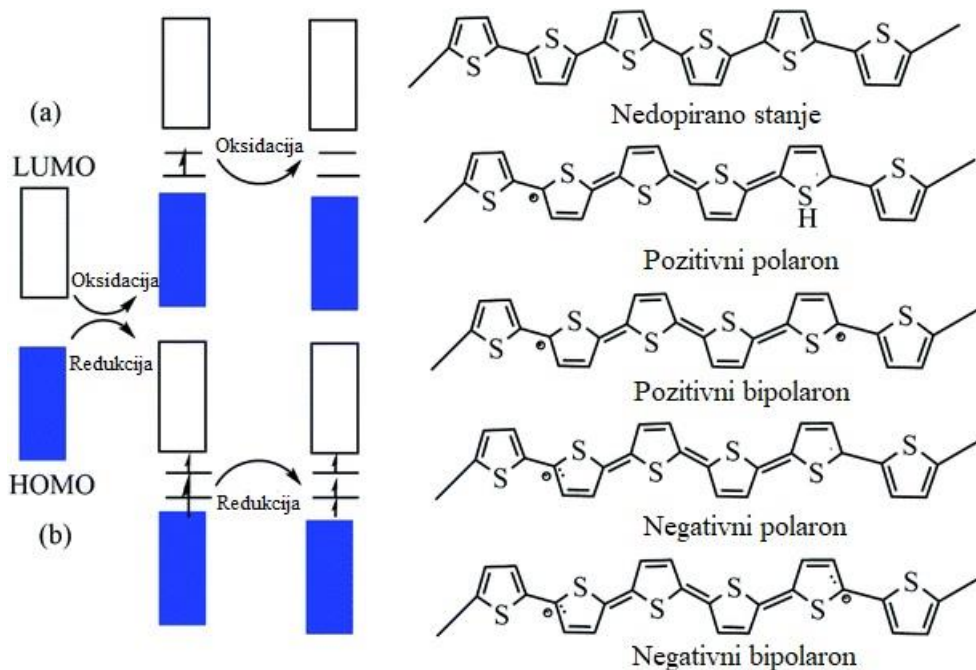
Cilj ovog rada je sinteza graft kopolimera PEDOT-*g*-PAU cijepljenjem bočnih grana akrilat-uretana (AU) na glavni lanac PEDOT-a radikalskom polimerizacijom prijenosa atoma (ATRP), karakterizacija dobivenih produkata sinteze te *inkjet* ispis konačnog produkta kako bi se potvrdila njegova moguća primjena u nosivoj elektronici.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Elektrovodljivi polimeri

Elektrovodljivi polimeri novija su vrsta polimera čija su najznačajnija svojstva niska gustoće, dobra stabilnost, otpornost na koroziju, oblik i morfologije koje je lako kontrolirati u odnosu na druge odgovarajuće anorganske molekule. Za razliku od konvencionalnih polimera, elektrovodljivi polimeri se ponašaju kao vodiči ili poluvodiči te se njihova provodnost može podešavati [2]. Najvažnija godina za elektrovodljive polimere je 1977. kada su Alan J. Heeger, Alan MacDiarmid i Hideki Shirakawa otkrili (SN)<sub>x</sub> sumpornitrid metal, anorganski materijal, koji je pokazao veću električnu provodnost kada je dopiran bromom, a ovo otkriće dovelo je do istraživanja provođenja poliacetilena. Poliacetilen dopiran bromom ima provodnost milijun puta veću od one čistog poliacetilena. “Za istraživanje i razvoj elektrovodljivih polimera” dobili su Nobelovu nagradu 2000. godine. Električna provodnost temelji im se na prisutnosti konjugiranih jednostrukih  $\sigma$  i dvostrukih  $\pi$  veza duž polimernog lanca. Jake kemijske veze između ugljikovih atoma su lokalizirane  $\sigma$  veze, dok dvostruke veze daju slabije i delokalizirane  $\pi$  veze. No, provodnost ovih polimera je prilično niska što se može poboljšati dopiranjem. Postoje dvije vrste dopiranja: p-tipa i n-tipa, a dopanti proizvode i pozitivne i negativne polarone/bipolarone. Ovi nosioci naboja su delokalizirani preko polimernih lanaca, što olakšava elektronsku provodnost. U slučaju p-dopiranja, elektroni migriraju iz najviše popunjene molekulske orbitale (engl. *Highest occupied molecular orbital*, HOMO) polimernog glavnog lanca u dopantnu vrstu i stvara se rupa, a ta rupa stvara manjak elektrona u glavnom lancu, dok u slučaju n-tipa dolazi do prijenosa elektrona koji su nosioci naboja na najnižu nepopunjenu molekulsku orbitalu (engl. *Lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) te oni povećavaju provodnost [1].





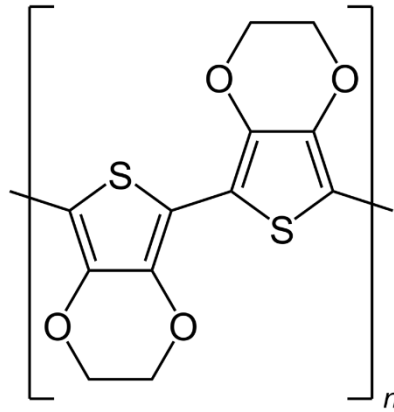
*Slika 1.* Dopiranje politiofena p-tipom (a) i n-tipom (b) [1]

Drugi način povećanja provodnosti je mehaničko poravnavanje polimernih lanaca. Polimer se mora razvući i izravnati što omogućava poboljšani red unutar polimera. Razvlačenje rezultira povećanjem električne provodnosti. Električna provodnost elektrovodljivih polimera raste s porastom koncentracije dopanta [5]. Najvažniji predstavnici elektrovodljivih polimera su poli(3,4-etilendioksitiofen), polianilin, polipirol i politiofen.

Elektrovodljivi polimeri nalaze primjenu u velikom broju područja zbog širokog spektra svojstva. Pri visokoj ionskoj otpornosti vodljivi polimeri primjenjuju se kao korozijska zaštita i antistatički premazi. Za to se najčešće koriste jeftini elektrovodljivi polimeri kao što su polianilin, polipirol, politiofen i njegovi derivati, dok pri nižim vrijednostima ionske otpornosti imaju širu primjenu u zaslonima, baterijama i sensorima [6]. Zbog svoje organske prirode, mogućnosti funkcioniranja s biomolekulama te dobre električne provodnosti nailazimo na njihovu sve širu primjenu u biomedicini i njezinim granama.

### 2.1.1 Poli(3,4-etilendioksitiofen)

Poli(3,4-etilendioksitiofen), PEDOT, je elektrovodljivi polimer nastao kemijskom polimerizacijom 3,4-etilendioksitiofena (EDOT). Prvi put je sintetiziran u drugoj polovici osamdesetih godina prošlog stoljeća u Njemačkoj u Bayer AG laboratoriju.



**Slika 2.** Struktura PEDOT-a

Pokazuje dobra električna svojstva, ali vrlo slaba mehanička svojstva koja se mogu poboljšati dodatkom bočnih grana poput poli(akrilat-uretana). Materijali temeljeni na PEDOT-u imaju širok raspon primjena kao što su: nosiva elektronika, biosenzori, biokompatibilni provodni polimerni slojevi, vodljivi hidrogelovi, selektivno odvajanje stanica, inženjerstvo tkiva, elektrode za elektrofiziologiju, pan-bioelektronika i dr. [3]. Lako se nanosi u tankim oksidiranim filmovima, ima vrlo visoku kemijsku stabilnost u oksidiranom stanju, električna provodnost mu je u rasponu od  $10^0 \text{ S cm}^{-1}$  do  $10^4 \text{ S cm}^{-1}$  kada je dopiran, jednostavan je za obrađivanje i proizvodnju i sve te značajke čine ga pogodnim za nekoliko tehnologija tiska, poput *inkjet* ispisa [4,7].

## 2.2. Dobivanje elektrovodljivih polimera

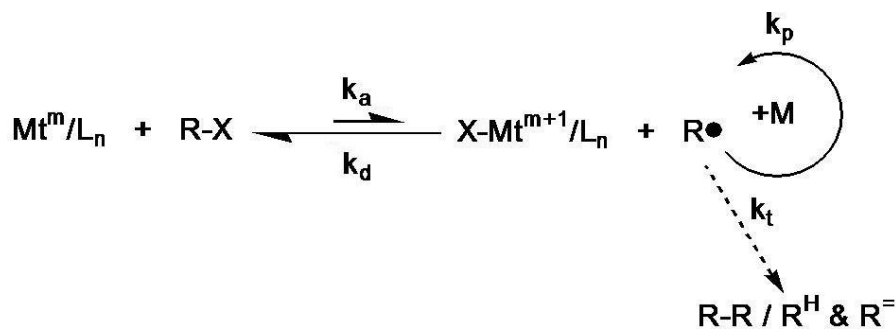
Elektrovodljivi polimeri mogu se dobiti elektrokemijskom ili kemijskom polimerizacijom [8]. U elektrokemijskoj sintezi istovremeno dolazi do izgradnje polimernog lanca i dopiranja, a polimeri se dobivaju oksidacijom monomera na anodi. Tako je izbjegnuto korištenje oksidacijskih sredstava i omogućena veća čistoća željenog polimera. Elektrovodljivi polimeri uglavnom se dobivaju direktno na elektrodi u obliku filma što olakšava njegovu daljnju karakterizaciju. Mehanizam elektrokemijske sinteze započinje formiranjem primarnog kation – radikala oksidacijom monomera na anodi. Ukoliko je radikal dovoljno reaktivan reagirati će s prisutnim elektrolitima ili monomerom te će daljnjom oksidacijom doći do rasta polimernog lanca. Glavni uvjet da bi došlo do formiranja filma polimera na elektrodi je da do rasta polimernog lanca dođe u blizini elektrode, što se postiže održavanjem velike koncentracije kation – radikala u blizini anode [9]. Elektrokemijska polimerizacija je poželjna kada je polimerni proizvod namijenjena za upotrebu kao

tankoslojni senzor, u mikrotehnologiji, itd. jer je kontrola potencijala preduvjet za proizvodnju dobre kvalitete materijala i formiranje polimernog filma na željenom mjestu [10].

Kemijska polimerizacija uglavnom podrazumijeva oksidativnu radikalsku polimerizaciju. Radikalska polimerizacija je vrsta lančane reakcije u kojoj kao inicijator služe slobodni radikali. Mehanizam radikalske polimerizacije sastoji se od tri glavne reakcije: inicijacije, rasta (propagacije) i završetka reakcije (terminacije). Iniciranje je prvi stupanj radikalske polimerizacije u kojem dolazi do razgradnje molekule inicijatora i nastajanja radikala koji reagira s monomerom. U sljedećem stupnju dolazi do stupnjevitog rasta lanca makromolekula, zadržavajući pri tom karakter slobodnog radikala na rastućem lancu. U zadnjem stupnju radikalske polimerizacije dolazi do reakcija između makromolekula i nastaju stabilne makromolekule koje gube radikalski karakter [11]. Kemijska polimerizacija se koristi kada su potrebne velike količine polimera [10].

### 2.3. Radikalska polimerizacija prijenosom atoma (ATRP)

Radikalska polimerizacija prijenosom atoma (engl. *Atom transfer radical polymerization*, ATRP) primjer je živuće radikalske polimerizacije s reverzibilnom deaktivacijom.



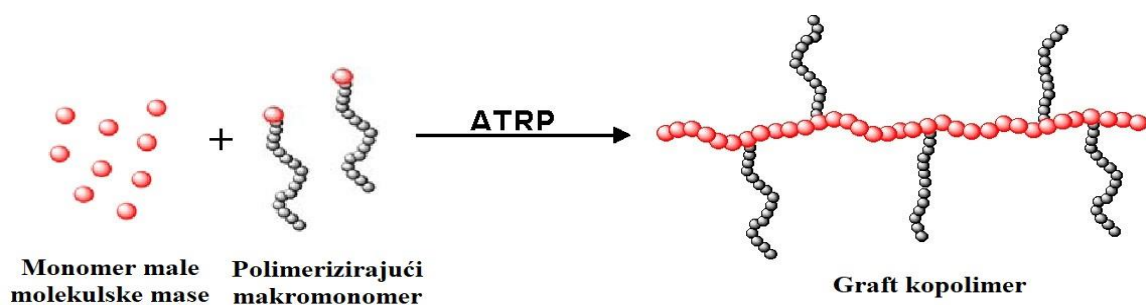
*Slika 3.* Mehanizam radikalske polimerizacije prijenosom atoma

ATRP se temelji na procesu prijenosa elektrona unutarnje sfere koji uključuje reverzibilni homolitički (pseudo)halogeni prijenos između uspavane vrste, dodanog inicijatora ili uspavanog kraja propagirajućeg lanca (R-X) i prijelaznog metalnog kompleks u nižem oksidacijskom stanju ( $\text{Mt}^m/\text{L}_n$ ) [12]. Produkti takve polimerizacije su propagirajući radikali ( $\text{R}\bullet$ ) i metalni kompleks u višem oksidacijskom stanju s koordiniranim halogenim ligandom (npr.  $\text{X-Mt}^{m+1}/\text{L}_n$ ) [13]. Aktivni radikali nastaju s mjerljivom konstantom brzine aktivacije  $k_a$ , zatim se umnožavaju konstantom brzine  $k_p$  i reverzibilno se deaktiviraju  $k_d$ . Također, aktivna

vrsta može završiti konstantom brzine  $k_t$ . Kako reakcija napreduje, radikalna terminacija se smanjuje kao rezultat perzistentnog radikalnog učinka (engl. *Persistent radical effect*, PRE). Zbog perzistentnog radikalnog učinka ravnoteža se snažno pomiče prema uspavanim vrstama ( $k_a \ll k_d$ ). [14,15]

Polimeri pripremljeni drugim procesima polimerizacije mogu se funkcionalizirati na krajevima ili duž glavnog lanca i ugraditi u ATRP kao makromonomer ili makroinicijator ili istovremeno koristiti za poboljšanje ugradnje makromonomera u polimer što dovodi do pripreme dobro definiranih blok i graft kopolimera [16]. Može postojati više inicijalnih mjesta u molekuli male molekulske mase ili u makroinicijatoru, što dovodi do rasta lanca u nekoliko smjerova [17].

Polimeri koji se mogu pripremiti pomoću dobro kontroliranog ATRP-a uključuju homopolimere, slučajne kopolimere, naizmjenične kopolimere, gradijent kopolimere, blok, graft, kist i zvjezdaste kopolimere [18]. Graft ili cijepljeni kopolimeri pripadaju općoj klasi kopolimera i obično se sastoje od linearnog glavnog lanca jednog sastava i nasumično raspoređenih grana različitog sastava. Imaju primjenu kao materijali otporni na udarce, termoplastični elastomeri, kompatibilizatori ili emulgatori za pripremu stabilnih mješavina ili legura, a broj potencijalnih primjena se širi. Graft kopolimeri najčešće se pripremaju: cijepljenjem „kroz“, cijepljenjem „iz“ i cijepljenjem „na“. Metoda cijepljenja „kroz“ jedna je od najjednostavnijih načina za sintezu graft kopolimera s bočnim lancima. Obično je monomer male molekulske mase radikalno kopolimeriziran s funkcionaliziranim makromonomerom kako je prikazano na slici 4. Omjer molekulske mase monomera i makromonomera određuju broj lanaca koji se cijepi. Kako reakcija teče, mijenjaju se koncentracije monomera i makromonomera, što uzrokuje nasumično postavljanje grana i stvaranje graft kopolimera s različitim brojem grana. Metoda cijepljenja „kroz“ omogućuje da se grane dodaju heterogeno ili homogeno na temelju omjera reaktivnosti terminalne funkcionalne skupine makromonomera prema monomeru. [19]

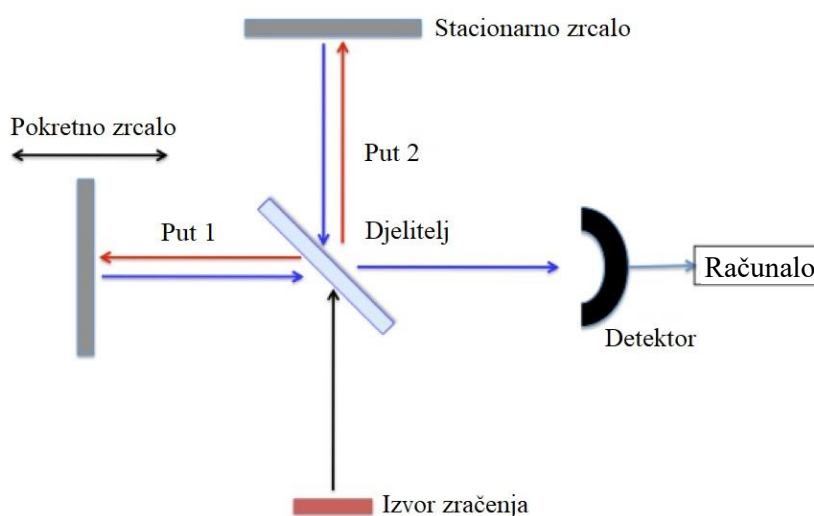


Slika 4. Prikaz reakcije nastajanja graft kopolimera [19]

## 2.4. Metode karakterizacije

### 2.4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Fourier transformacijska infracrvena spektroskopija (engl. *Fourier-transform infrared spectroscopy*, FTIR) je spektroskopska tehnika koja se koristi za dobivanje infracrvenog spektra apsorpcije materijala u krutom i tekućem stanju. Omogućuje snimanje u rasponu od 4000 do 400  $\text{cm}^{-1}$  [20].



Slika 5. Shematski prikaz FTIR spektrometra

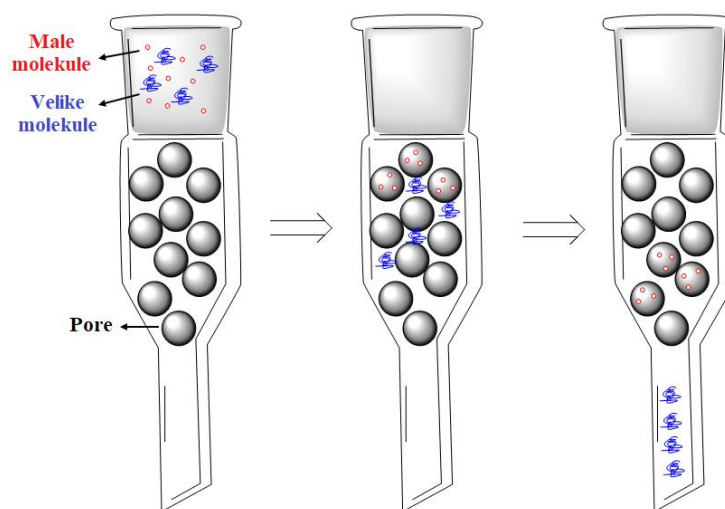
FTIR spektrometar sastoji se od izvora zračenja, interferometra i detektora. U centru spektrometra nalazi se interferometar koji dijeli upadno infracrveno zračenje u dva snopa. Infracrvena zraka iz izvora pada na djelitelja, gdje se dijeli i pada na stacionarno i pokretno zrcalo. Zrake se zatim rekombiniraju uzrokujući interferenciju te prolaze kroz uzorak. Detektor pretvara optičke signale u električne. Signali koji izlaze iz interferometra daju interferogram koji se primjenom Fouierove transformacije matematički obradi i dobije se

spektrogram. Na spektrogramu se dobiva karakteristični pik, odnosno apsorpcijski maksimum koji odgovara svakoj vezi ili funkcionalnoj skupini u molekuli polimera te ih tako možemo identificirati [21].

FTIR spektroskopija se može koristiti u karakterizaciji novih materijala ili identifikaciji i potvrđivanju poznatih i nepoznatih uzoraka. Tehnika je izuzetno brza, osjetljiva i precizna, ne uništava uzorak te se uređaj jednostavno kalibrira [22].

#### 2.4.2. Kromatografija na propusnom gelu

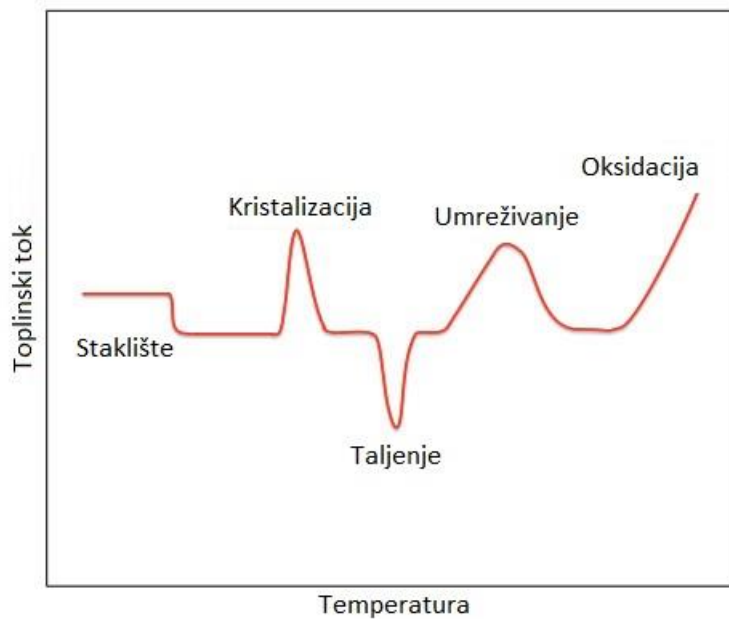
Kromatografija na propusnom gelu (engl. *Gel permeation chromatography*, GPC) je vrsta tekuće kromatografije koja mjeri molarnu masu i distribuciju molekula polimera odvajanjem molekula prema njihovom hidrodinamičkom volumenu. Prosječna molekulska masa i disperznost mogu se izmjeriti pomoću ultraljubičastih detektora i diferencijalnog refraktometra, a za izračun molarne mase koriste se polistiren ili polimetilmetakrilat kao standardi. Temelji se na ulasku molekula analita (otopine-mobilna faza) u pore stacionarne faze (gel) i različitom vremenu zadržavanja. Polimer koji ima najveću molekulska masu ima kraći put prolaska, jer mu je zbog veličine otežan pristup dubokom području poroznosti stacionarne faze. Nasuprot tome, polimeri s manjom veličinom molekula prolaze kroz duži put, budući da mogu doseći dublja područja propusnog sredstva. Polimer najveće molekulske mase prvi izlazi iz kolone, a zatim manji polimeri. GPC jedna je od najčešće korištenih metode za određivanje molekularne mase i raspodjelu molekularnih masa polimera [23]



**Slika 6.** Mehanizam kromatografije na propusnom gelu

### 2.4.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. *Differential scanning calorimetry*, DSC) je toplinska tehnika koja mjeri endotermne i egzotermne prijelaze u ovisnosti o vremenu i temperaturi. DSC se koristi za ispitivanje polimernih materijala za određivanje njihovih toplinskih prijelaza. Važni toplinski prijelazi uključuju temperaturu staklastog prijelaza ( $T_g$ ), temperaturu kristalizacije ( $T_c$ ), temperaturu taljenja ( $T_m$ ), % kristalnosti, toplinsku stabilnost, itd [24].



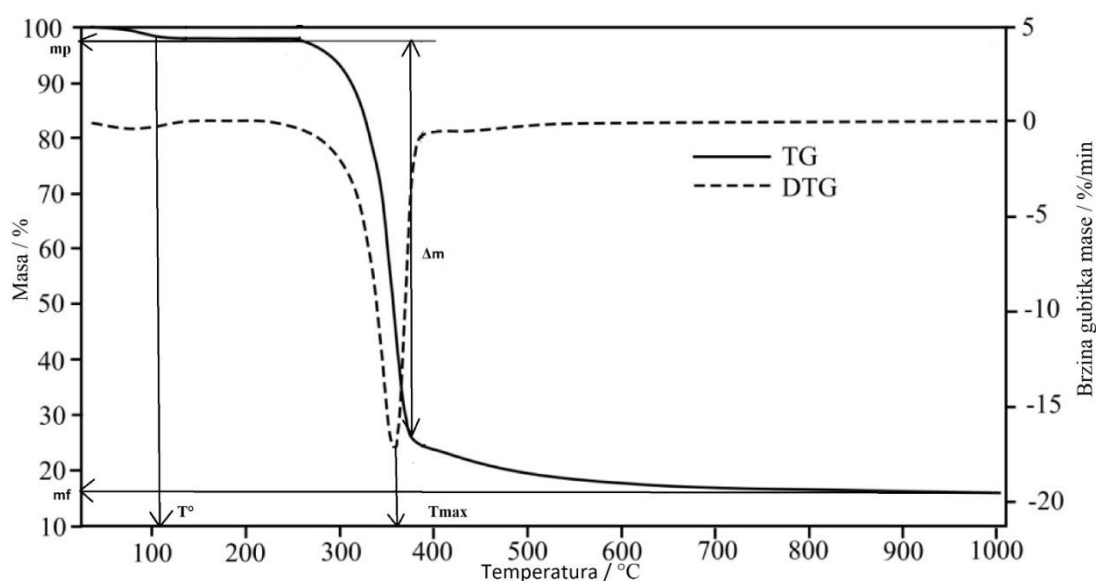
**Slika 7.** DSC krivulja i fazni prijelazi

Postoje dvije vrste DSC instrumenta: tip toplinskog toka i tip kompenzacije snage. U prvom tipu DSC se sastoji od uzorka i referentnog držača, toplinskog otpornika, hladnjaka i grijača. Temperatura jedinice uzorka, formirane od uzorka i referentnog materijala, mijenja se u kontroliranom programu, a mjeri se razlika toplinskog toka između uzorka i referentnog materijala. U tipu kompenzacije snage razlika u snazi koja se primjenjuje na uzorak i referentni materijal u jedinici vremena mjeri se kao funkcija temperature kako bi se izjednačila njihova temperatura, dok temperatura jedinice uzorka koju čine uzorak i referentni materijal, varira u kontroliranom programu. [25]

### 2.4.4. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (engl. *Thermogravimetric analysis*, TGA) je tehnika za mjerenje toplinske stabilnosti materijala uključujući polimere. U ovome metodom mjeri se

promjene mase uzorka s vremenom dok se temperatura mijenja ili dok je stalna u uvjetima kontrolirane atmosfere (dušik ili zrak). Uređaj za provođenje termogravimetrijske analize je termovaga koja se sastoji od vrlo osjetljive mikrovage (nosača uzorka) koja mjeri promjenu težine, peći za kontrolu topline uzorka, optičkog senzora i pretvarača. Mikrovaga se nalazi iznad peći i termički je izolirana od vrućine kako bi se maksimizirala osjetljivost, točnost i preciznost vaganja. Promjena mase uzorka uzrokuje pomak nosača uzorka koji se bilježi putem optičkog senzora, te pretvara u električni signal koji pokazuje ovisnost promjene mase uzorka o temperaturi i vremenu [26]. Rezultat termogravimetrijskog mjerenja je termogravimetrijska krivulja (TG) i derivacija termogravimetrijske (DTG) krivulje.



**Slika 8.** TG i DTG krivulja [27]

Iz TG i DTG krivulje može se odrediti temperatura početka razgradnje ( $T^\circ$ ), temperaturu pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $T_{\max}$ ), početak gubitka mase uzorka ( $m_p$ ), konačnu masu uzorka ( $m_f$ ) i promjenu mase u pojedinom stupnju razgradnje ( $\Delta m$ ).

TGA pruža analizu i identifikaciju sastava, udio organske i anorganske komponente, toplinsku i oksidativnu stabilnost materijala, sastav uzorka, udio dodataka, itd. [28]

#### 2.4.5. Nuklearna magnetska rezonancija

Nuklearna magnetska rezonancija (engl. *Nuclear magnetic resonance*, NMR) je spektroskopska tehnika koja ovisi o magnetskoj prirodi nekoliko izotopskih jezgri, prvenstveno  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  i  $^{31}\text{P}$ . Jezgra se giba i rotacijom se ponaša kao mali magnet te se



usmjerava ovisno o magnetskom broju. Do apsorpcije dolazi kada se oscilirajuća električna komponenta ulaznog zračenja izjednači s frekvencijom električnog polja generiranog vrtnjom jezgre. Tada dolazi do rezonancije, odnosno jezgra je u rezonanciji s dolaznim elektromagnetskim valom. Rezonancijska frekvencija na kojoj dolazi do apsorpcije energije ovisi o kemijskoj prirodi uzorka i otapala. NMR spektri prikazani su kao apsorpcija u odnosu na kemijski pomak,  $\delta$ .

Kemijski pomak za protonski NMR je razlika između frekvencije apsorpcije uzorka i standardnog otapala, tetrametilsilana (TMS), normalizirana učestalošću apsorpcije TMS-a, koja je izražena u dijelovima na milijun (ppm).

U NMR spektroskopiji razlikujemo dvije metode, metodu nuklearne apsorpcije ili CW NMR i metodu nuklearne indukcije ili FT NMR. U metodi nuklearne apsorpcije mijenjajući vanjsku frekvenciju jezgra će apsorbirati točnu onu energiju koja je pogodna i doći će do naglog skoka u energiji. Metodom nuklearne indukcije jezgru pobuđujemo radiofrekventnim pulsom, ona apsorbira frekvenciju, dolazi do rezonancije, a zatim i relaksacije jezgre i taj fenomen se mjeri pomoću Fourierove transformacije.

Priroda veza u molekuli može se identificirati NMR-om korištenjem referentnih spektara i karakterističnih frekvencija za različite vrste kemijske veze [26,29].

#### **2.4.6. Pretražni elektronski mikroskop**

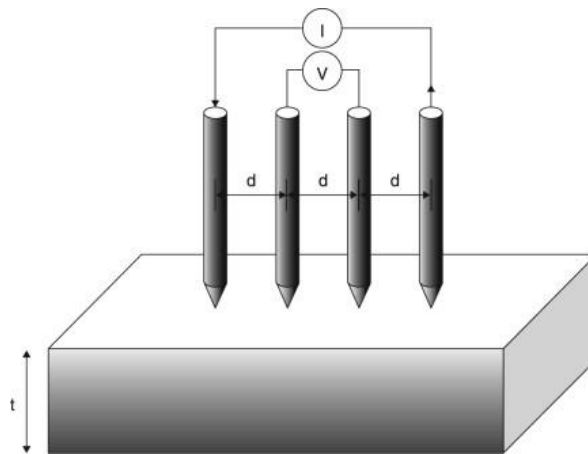
Pretražna elektronska mikroskopija (engl. *Scanning electron microscope*, SEM) skenira površinu uzorka s visokoenergetskim snopom elektrona u uzorku rasterskog skeniranja. Primarni snop elektrona, koji se proizvodi pod visokim vakuumom, skenira se preko površina uzorka. Kada elektroni udare u uzorak, varijacija signala stvara sliku površine, odnosno njezin elementarni sastav zajedno s energetski disperzivnim X-zrakama (engl. *Energy-dispersive X-rays*, EDX) [30].

SEM omogućuje povećanja do 300 000 puta i ima visoku prostornu razlučivost od manje od 2 nm (mjereno česticama zlata na ugljiku). Praćenjem rendgenskih zraka proizvedenih interakcijama elektron-uzorak također je moguće dobiti analizu sastava materijala.. Može se provesti karakterizacija finih čestica u smislu veličine, oblika i raspodjele, kao i statistička analiza ovih parametara.

Jednostavna priprema uzoraka, kombinacija većeg povećanja, veće dubine fokusa, veće rezolucije i jednostavnosti promatranja uzorka čini SEM jednim od najkorištenijih instrumenata današnjice [31].

#### 2.4.7. Električna provodnost

Sonda s četiri točke (engl. *Four point probe*, 4PP) je uređaj za mjerenje površinskog otpora poluvodičkih uzoraka. Četiri sonde mogu biti na sredini ili postavljene na uglove kvadrata. Struja se propušta kroz kroz dvije vanjske sonde (ili dvije suprotne kutne sonde), a napona se mjeri kroz unutarnje sonde (ili druge kutne sonde na suprotnom mjestu). To omogućuje mjerenje otpora  $R$ . [32]



**Slika 9.** Prikaz metode sonde s četiri točke

Sonde su raspoređene duž ravne linije i razmaknute  $d$  [m] jedna od druge, pričvršćene na materijal uzorka, kao što je prikazano u slika 9. Izvor struje osigurava konstantnu električnu struju  $I$  [A] kroz vanjske sonde, a struja se mjeri ampermetrom. Voltmetar istovremeno mjeri napon  $U$  [V] proizveden između unutarnjih sondi. Uz pretpostavku da su sonde jednako raspoređene na jednakoj udaljenosti ( $d$ ), otpornost uzorka može se odrediti jednadžbom [33]:

$$\rho = \frac{\pi * d * R}{\ln 2} \text{ (}\Omega \text{ m)} \quad (1)$$

gdje je  $\rho$  električna otpornost,  $U$  napon,  $I$  struja i  $d$  razmak između sondi.

Električna provodnost ( $\sigma$ ) se zatim izračuna prema jednadžbi:

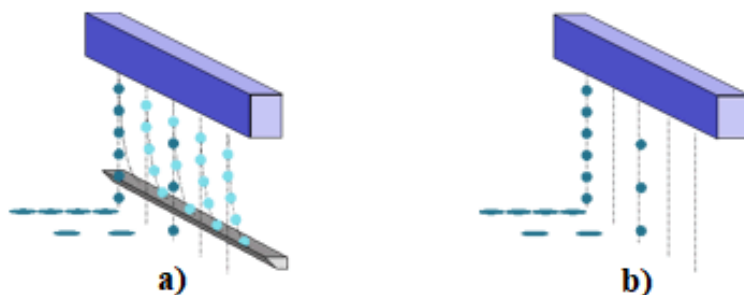
$$\sigma = \frac{1}{\rho} \text{ (S m}^{-1}\text{)} \quad (2)$$

## 2.5. Inkjet ispis

*Inkjet* ispis nova je tehnologija u ranoj fazi razvoja. U tehnologiji *inkjet* ispisa (engl. *Inkjet printing technology*, IPT) sadržaj koji je pohranjen u digitalnom formatu prenosi se izravnim taloženjem (iz malih otvora u ispisnim glavama, bez upotrebe maski i bez kontakta između ispisne glave i supstrata) vodljivih polimera. Tinta se projicira silom gravitacije i otporom zraka u određeni položaj supstrata koji stvara ispisane uzorke. Na kraju je potrebno dodatna obrada materijala npr. toplinskim žarenjem ili sinteriranjem. Za razliku od drugih metoda taloženja, IPT je prilagodljiv za oblikovanje velikog broja materijala s malom potrošnjom sirovina i malom proizvodnjom otpada štetnog za okoliš. IPT je namijenjen za širok raspon primjena poput senzora, biomedicinskih materijala, tranzistora, itd.

Prednost *inkjet* ispisa je po tome što je proces u jednom koraku, s jednostavnim principom rada, smanjenim brojem koraka proizvodnje uz korištenje jeftinih sirovina. Lako se postiže debljina oko nanometarskog raspona povećanjem vrijednosti električnog polja zajedno s razmakom između ispisne glave i podloge. Korištenje tinte ima određeni skup fizikalnih specifikacija, a posebno viskoznost i napetost površine. Modifikacija viskoznosti tinte, koncentracije i otapala neophodni su za ispravno ispuštanje kapljica bez blokiranja mlaznice. Iako ima mane poput niske brzine ispisa i mogućnosti začepljenje mlaznica, *inkjet* ispis postaje standard za laboratorijska istraživanja koja osiguravaju inovativnu proizvodnju, proizvodnju visoke kvalitete i niske cijene.

IPT može raditi u dva različita načina: kontinuirani *inkjet* ispis (engl. *Continuous InkJet*, CIJ) i „kapanje-na-zahtjev“ (engl. *Drop-On-Demand*, DoD). Metoda za kontrolu kretanja kapljica je različita za ova dva načina pa se tako u kontinuiranom ispisu kapljice izbacuju kontinuirano iz svih mlaznicama pisača kao što je prikazano na slici 10.a). Nakon ispuštanja iz mlaznica, električno polje određuje i kontrolira putanju kapljice na željeni položaj na podlozi. Kontinuirani *inkjet* ispis kombinira brzinu ispisa s mogućnošću postizanja povećanih udaljenosti i sposobnost preusmjeravanja kapljica neovisno o gravitaciji. Prednosti kontinuiranog *inkjet* ispisa su to da je relativno brz, veliko je područja ispisa jednim prolazom, a njegove glave za ispis imaju dugo trajanje. Međutim, kontinuirani ispis proizvodi kapljice neadekvatne razlučivosti zbog velike udaljenosti između ispisne glave i podloge što dovodi do problema u proizvodnji elektroničkih proizvoda.



*Slika 10. a) CIJ b) DOD*

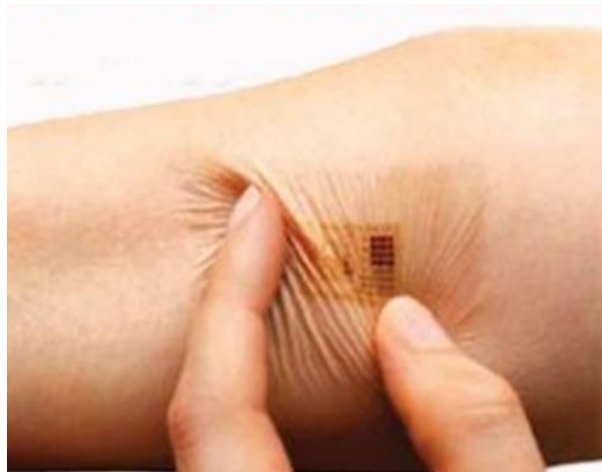
U sustavu „kapanje-na-zahtjev“, glava pisača izbacuje jednu kapljicu samo kada je aktivirana (slika 10.b). Pisač se temelji na nekoliko injektorskih mlaznica u ispisnoj glavi i, pri svakom impulsu, kapljice se izbacuju paralelno jedna s drugom. Za razliku od kontinuiranog inkjet ispisa, „kapanje-na-zahtjev“ je metoda velike brzine, visoke skalabilnosti koja koristi višestruke mlaznice visoke frekvencije.

Ključni parametri za osiguranje kvalitete višeslojnog ispisa su kontrola pada tinte, temperature ispisne glave, sinteriranje ili stvrdnjavanje tinte i kontrola ispisa svakog sloja. Važno je i dobro procijeniti svojstva supstrata, kao što su radna temperatura, njena svojstva barijere protiv vlage, električna, optička, mehanička i kemijska svojstva. Jednako je važno uzeti u obzir prihvaćanje tinte od strane podloge ili s prethodno otisnutim slojevima, u slučaju kada je korištena druga tinta. Veličina kapljica može varirati ovisno o interakcijama između tinte i podloge. Karakteristike ispisanog uzorka ovise o materijalima i njihovoj interakciji pa se tako svojstva tinte moraju unaprijed poznavati kako bi se znalo njezino ponašanje tijekom i nakon postupka ispisa na zadanoj podlozi. Sinteriranje i stvrdnjavanje vodljivih materijala bitno je provoditi jer određuju njihovu kemijsku, električnu i fizikalnu učinkovitost i pouzdanost otisnutih slojeva [4].

## **2.6. Nosiva elektronika**

Elektrovodljivi polimeri se koriste za izradu biosenzora za detekciju kemijskih tvari i nadzor vitalnih znakova pacijenata, sportaša, djece, psihijatrijskih bolesnika, ljudi kojima je potrebna dugotrajna skrb, a učinkoviti su u prevenciji i pravodobnoj dijagnozi, suzbijanju i liječenju bolesti. Nosivi biosenzori inspirirani su da izgledaju i imaju svojstva poput kože kao što su svojstvo istezljivosti i samozacijeljivosti, pa postoje nosivi biosenzori poput flastera i tanjih biosenzora koji izgledaju kao tetovaže. Prednosti biosenzora poput tetovaže je da su ugodni na koži, ponašaju se kao takozvana “druga” koža i pružaju pouzdano i dosljedno kontinuirano praćenje parametara (pH, glukoza, alkohol, temperature, laktati i dr.) tijekom

određenog razdoblja [34]. Jedan od primjera elektrovodljivih polimera je PEDOT koji se koristi u izradi nosivih biosenzora razine glukoze ili za detekciju tumorskih biomarkera.



*Slika 11.* Nosiva elektronika

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

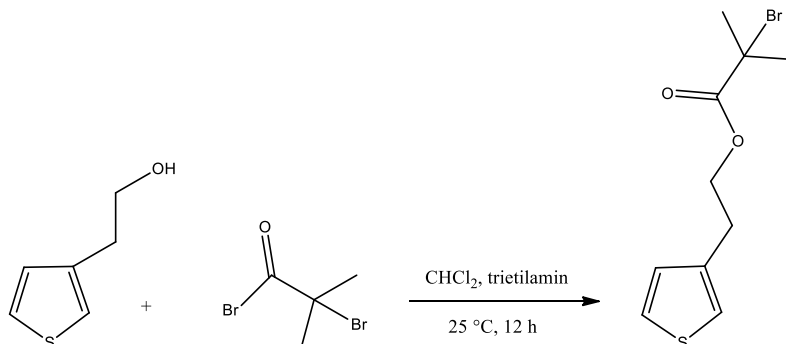
#### 3.1. Materijali i kemikalije

Kemikalije koje su korištene tijekom eksperimentalnog dijela su:

- **Diklormetan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):** 99,93 %, Lach-Ner, CAS 75-09-2
- **$\alpha$ -bromoizobutiril bromid ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}$ ):** 98,0 %, Tokyo Chemical Industry, CAS 20769-85-1
- **3-tiofenetanol ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{OS}$ ):** 98,0 %, Tokyo Chemical Industry, CAS 13781-67-4,
- **Trietilamin ( $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$ ):** Scharlau, CAS 121-44-8
- **Nitrometan ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):** 98 %, BDH Chemicals, CAS 75-52-5
- **Acetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):** 99,9 %, Fisher Chemical, CAS 75-05-8
- **3,4-etilendioksitiofen (EDOT):** 99,0 %, Acros Organics, CAS 126213-50-1
- **Željezov(III) klorid ( $\text{FeCl}_3$ ):** 97 %, CAS 7705-08-0
- **Bakrov(I) bromid ( $\text{CuBr}$ ):** 98 %, Alfa Aesar, CAS 7787-70-4
- **2-hidroksietil akrilat ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$ ):** 97 %, Acros Organics, CAS 818-61-1
- **Etil izocijanat ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$ ):** 98 %, Alfa Aesar, CAS 109-90-0
- **N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriamin (PMDETA) ( $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{N}_3$ ):** > 99,0 %, Tokyo Chemical Industry, CAS 3030-47-5
- **Dibutiltin dilaurat (DBTDL) ( $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_2\text{Sn}[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3]$ ):** Alfa Aesar, CAS 77-58-7
- **Aceton ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ):** 98,0 %, Gram-mol, CAS 67-64-1
- **Etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ):** 96,0 %, Gram-mol, CAS 64-17-5
- **Metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):** Sigma-Aldrich, CAS 67-56-1
- **Kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ):** 99,94 %, Lach-Ner, CAS 67-66-3
- **Tetrahidrofuran ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ):** 99,94 %, Lach-Ner, CAS 109-99-9

## 3.2. Sinteza PEDOT-g-PAU graft kopolimera

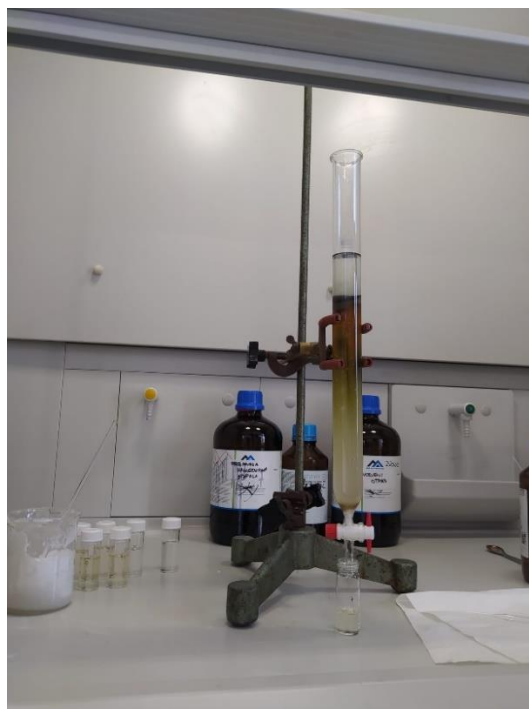
### 3.2.1. Sinteza monomera 2-(tiofen-3-il) etil 2-bromo-2-metilpropanoata (ThBr)



**Slika 12.** Shema sinteze monomera ThBr

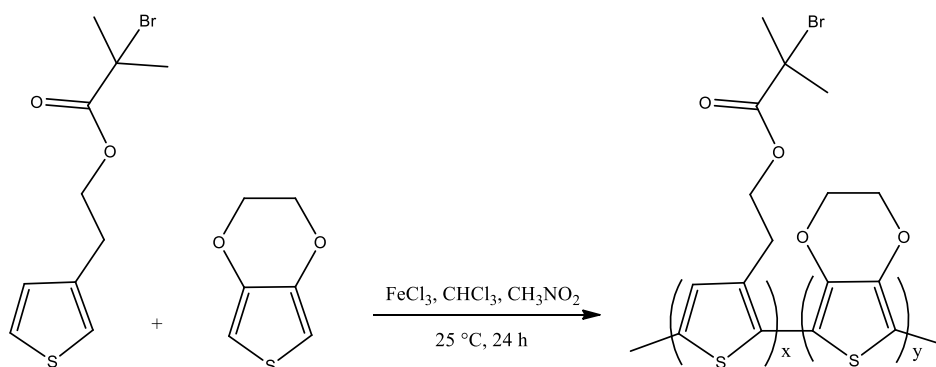
U prvom koraku sinteze graft kopolimera PEDOT-g-PAU sintetiziran je monomer ThBr prema literaturi [35]. Shema sinteze monomera ThBr prikazana je na slici 12. U tikvicu od 250 mL uronjenu u ledenu kupelj dodano je 100 mL diklormetana koji je propuhan argonom 15 min da se osigura inertna atmosfera. Zatim je u 100 mL diklormetana dodano 8,74 mL (79,6 mmol, 1,00 ekvivalent) 3-tiofenetanola te je reakcijska smjesa miješana 10 min kako bi došlo do deprotoniranja 3-tiofenetanola. Nakon 10 min u reakcijsku smjesu dodano je 12,40 mL 2-bromoizobutirilbromida (100,3 mmol, 1,26 ekvivalent) i 13,98 mL trietilamina (100,3 mmol, 1,26 ekvivalent) kap po kap. Reakcijska smjesa miješana je pri sobnoj temperaturi 12 h u struji argona.

Nakon 12 h reakcijska smjesa isprana je tri puta sa 100 mL destilirane vode te jedanput sa 100 mL zasićene otopine NaCl. Organski sloj odvojen je i sušen nad  $\text{MgSO}_4$ , uparen na rotacijskom uparivaču, a zaostali produkt propuhan je argonom. Produkt je potom pročišćen kolonskom kromatografijom na silika-gelu uz diklormetan kao eluens (slika 13). Frakcije su provjerene pod ultraljubičastom lampom te su frakcije koje sadrže ThBr skupljene u tikvicu s okruglim dnom, nakon čega je otapalo uklonjeno na rotacijskom uparivaču.



*Slika 13.* Kolonska kromatografija monomera ThBr-a

### 3.2.2. Sinteza poli(3,4-etilendioksitiofen-co-2(tiofen-3-il) etil 2-bromo-metilpropanoata) (poli(EDOT-co-ThBr), PEDOT-Br)



*Slika 14.* Shema sinteze PEDOT-Br makroinicijatora

Sinteza makroinicijatora provedena je prema literaturi [36] u omjerima EDOT:ThBr 1:1, 10:1 i 1:10 (sukladno tome su sintetizirani uzorci nazvani PEDOT-Br 1:1, PEDOT-Br 10:1 i PEDOT-Br 1:10). Na slici 14 prikazana je shema sinteze makroinicijatora. U reaktore od 750 mL dodano je 100 mL kloroforma te je propuhano argonom. Pripremljene su sljedeće otopine:



- 1,54 g (10,8 mmol, 1 ekvivalent) EDOT i 3 g (10,8 mmol, 1 ekvivalent) ThBr
- 2,57 g (18,0 mmol, 10 ekvivalent) EDOT i 0,5 g (1,8 mmol, 1 ekvivalent) ThBr
- 0,15 g (1,1 mmol, 1 ekvivalent) EDOT i 3 g (10,8 mmol, 10 ekvivalent) ThBr

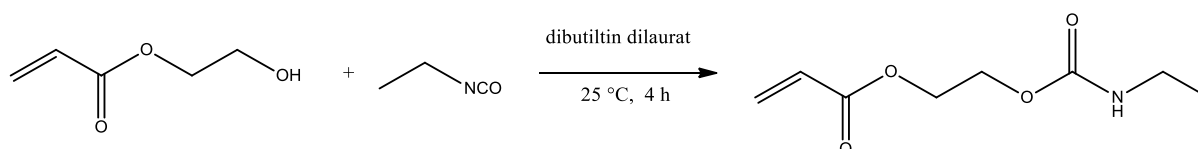
Nakon što je otapalo propuhano argonom dodane su pripremljene otopine. U odvojene čaše koje su se nalazile u ledenoj kupelji dodano je 80 mL kloroforma, 60 mL nitrometana i 7,02 g (43,4 mmol, 4 ekvivalent) FeCl<sub>3</sub> za PEDOT-Br 1:1, 40 mL kloroforma, 30 mL nitrometana i 6,44 g (39,6 mmol, 4 ekvivalent) FeCl<sub>3</sub> za PEDOT-Br 10:1 te 40 mL kloroforma, 30 mL nitrometana i 3,86 g (23,8 mmol, 4 ekvivalent) FeCl<sub>3</sub> za PEDOT-Br 1:10. Tako pripremljene otopine prebačene su u lijevak za dokapavanje te je otopina kap po kap dodana u reakcijsku smjesu. Nakon zadnje kapi, reakcijska smjesa je ponovno propuhana argonom, zatvorena i miješana na magnetskoj miješalici 24 h. Reakcije su zaustavljene dodavanjem 200 mL metanola i ostavljene 24 h da precipitiraju.

Dobivene otopine su nakon 24 h profiltrirane, dobiveni talog ispran s malom količinom metanola te prebačen u 200 mL smjese metanol/amonijev hidroksid u omjeru 1:1 kako bi se dobiveni produkt dedopirao i time mu se povećala topljivost. Tako pripremljena smjesa miješana je 24 h. Nakon tih 24 h smjesa je filtrirana, a dobiveni talog je ispran metanolom, osušen te prebačen u tikvicu sa 150 mL kloroforma kako bi se izdvojio topivi dio produkta.

Sintezom su dobivene sljedeće količine uzoraka:

- |                 |                                |
|-----------------|--------------------------------|
| ▪ PEDOT-Br 1:1  | 442,9 mg (9,76 % iskorištenje) |
| ▪ PEDOT-Br 10:1 | 15,2 mg (0,50 % iskorištenje)  |
| ▪ PEDOT-Br 1:10 | 42,8 mg (1,36 % iskorištenje)  |

### 3.2.3. Sinteza monomera akrilat-uretana, AU

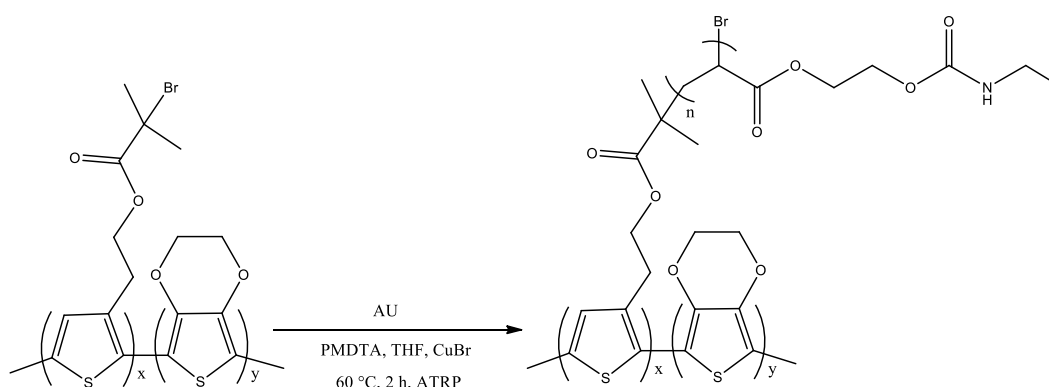


**Slika 15.** Shema sinteze monomera akrilat-uretana

Sinteza monomera akrilat-uretan provedena je prema literaturi [37]. Na slici 15 prikazana je shema sinteze akrilat-uretana. U reaktor je dodano 4 mL (54,6 mmol, 1

ekvivalent) etil izocijanata i 5,9 mL (49,5 mmol, 1,1 ekvivalent) 2-hidroksietil akrilata uz neprestano miješanje. Zatim je u reakcijsku smjesu dodano 5 kapi dibutiltin dilaurata. Sinteza se provodila u struji argona uz neprestano miješanje 4 h, nakon čega je razrijeđena s 20 mL diklormetana te isprana deioniziranom vodom s ciljem uklanjanja neizreagirano 2-hidroksietil akrilata. Zaostala deionizirana voda uklonjena je dodatkom Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nakon čega je smjesa filtrirana, a otapalo uklonjeno na rotacijskom uparivaču.

### 3.2.4. Sinteza graft kopolimera poli(3,4-etilendioksitiofen)-g-poli(akrilat-uretan), PEDOT-g-PAU



**Slika 16.** Shema sinteze graft kopolimera PEDOT-g-PAU

Na temelju najvećeg postignutog iskorištenja i provedene karakterizacije FTIR, NMR i SEM tehnikama (poglavlja 4.1., 4.2. i 4.3.) za sintezu graft kopolimera koristio se samo uzorak makroinicijatora PEDOT-Br 1:1. Sinteza graft kopolimera PEDOT-g-PAU provedena je prema literaturi [38] radikalnom polimerizacijom prijenosom atoma u omjeru ThBr:AU 1:30. Omjer EDOT:ThBr u makroinicijatoru PEDOT-Br je iz NMR analize procijenjen na 1:1 što odgovara početnim omjerima monomera. Na slici 16 prikazana je shema sinteze graft kopolimera. U tikvicu od 50 mL dodano je 10 mL THF-a i držano u struji argona 20 min. Nakon 20 min dodano je 87 mg CuBr (0,6 mmol, 2,20 ekvivalent) i držano u atmosferi argona.

116,8 mg PEDOT-Br 1:1 (ThBr 78 mg, 0,3 mmol, 1 ekvivalent), 214,3 mg PMDETA (1,2 mmol, 4,40 ekvivalent) i 1581 mg AU (8,4 mmol, 30 ekvivalent) otopljeni su u smjesi THF-a i CuBr-a držanoj u atmosferi argona.

Tikvica je zatim stavljena u uljnu kupelj na 60 °C i 400 min<sup>-1</sup> (slika 17). Reakcija je zaustavljena izlaganjem smjese zraku nakon 2 h. Smjesa je puštena da se ohladi na sobnu

temperaturu te se potom centrifugira ( $3000 \text{ min}^{-1}$ ) tri puta po 15 min da se sakupi istaloženi katalizator bakra.



*Slika 17.* Sinteza graft kopolimera PEDOT-g-PAU

Nakon uklanjanja većine otapala THF-a na rotacijskom uparivaču, kopolimer je istaložen u 200 mL dietil etera, centrifugiran i skupljen dekantiranjem te ostavljen suspendiran u svježih 200 mL dietil etera 24 h. Dobiveni tamno crveni graft kopolimer kao talog skupljen je centrifugiranjem i sušen u vakuumu 12 h. Nakon sušenja izvagana je masa od 146 mg graft kopolimera (8,60 % iskorištenje).

### 3.3. Metode karakterizacije

#### 3.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Sintetizirani uzorci karakterizirani su infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom signala (FTIR). Mjerenja su provedena na spektrofotometru Perkin Elmer Spectrum One korištenjem ATR komore (engl. *Attenuated Total Reflectance*), s ZnSe kristalom. Uzorci su snimljeni u svom osnovnom, praškastom ili tekućem obliku bez prethodne pripreme u rasponu od  $4000\text{ cm}^{-1}$  do  $650\text{ cm}^{-1}$ .



*Slika 18.* Perkin Elmer Spectrum One spektrometar

#### 3.3.2. Nuklearna magnetska rezonancija

Bruker Avance III HD spektrometrom (400 MHz) snimljeni su  $^1\text{H}$  spektri. Kemijski pomaci ( $\delta$ ) su dani u dijelovima na milijun (ppm) i referencirani na tetrametilsilan (TMS) u deuteriranom kloroformu ( $\text{CDCl}_3$ ) na sobnoj temperaturi. Dobiveni  $^1\text{H}$ -NMR spektri obrađeni su u programu MestReNova v12.0.2-20910.



*Slika 19.* Bruker Avance III HD spektrometar

### 3.3.3. Pretražni elektronski mikroskop

Morfološka struktura uzoraka određena je pretražnim elektronskim mikroskopom Tescan Vega 3 pri radnom naponu od 10 kV. Uzorci su za snimanje pripremljeni tako da se na površinu nanio sloj Au/Pd napanjanjem u plazmi. Analiza energetske disperzivne rendgenske emisije (EDS/EDX) provedena je Bruker QUANTAX EDS microanalysis jedinicom.



*Slika 20.* Pretražni elektronski mikroskop Tescan Vega 3

### 3.3.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) uzorcima je određena temperatura staklastog prijelaza,  $T_g$ , na kalorimetru Mettler Toledo DSC 823eT. Uzorci su ispitani grijanjem i hlađenjem u atmosferi dušika prema sljedećem temperaturnom programu:

-20 °C do 130 °C, 10 °C min<sup>-1</sup>

130 °C,  $t = 2$  min

130 °C do -20 °C, -10 °C min<sup>-1</sup>

-20 °C,  $t = 2$  min

-20 °C do 130 °C, 10 °C min<sup>-1</sup>



*Slika 21.* Mettler Toledo DSC 823eT kalorimetar

### 3.3.5. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijskom analizom određena je toplinska postojanost ispitivanog uzorka na instrumentu TA Instruments Q500. Mjerenja su provedena u inertnoj atmosferi dušika uz protok od  $100 \text{ mL min}^{-1}$ . Masa uzoraka bila je oko  $5 \text{ mg}$ , brzina zagrijavanja  $10 \text{ °C min}^{-1}$  u mjernom području od sobne temperature do  $700 \text{ °C}$ . Uzorcima je određen udio zaostalog otapala, temperatura početka razgradnje,  $T_{90}$ , temperatura maksimalne brzine razgradnje,  $T_{\text{max}}$  i ugljenizirani ostatak na  $700 \text{ °C}$ .



*Slika 22.* TA Instruments Q500 termogravimetar

### 3.3.6. Električna provodnost

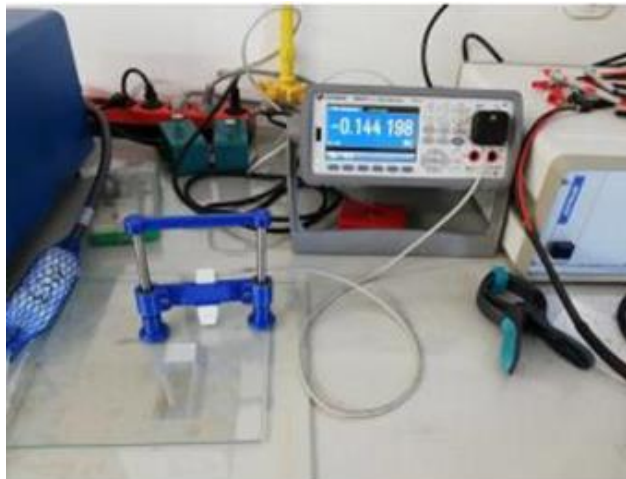
Električna provodnost ( $\sigma$ ) određena je mjerenjem električnog otpora ( $R$ ) istraživanog uzorka na instrumentu Keysight 34461 61/2 Digit Multimeter. Uzorak PEDOT-Br pripremljen je u obliku pastila, a provodnost uzorka PEDOT-g-PAU mjerena je na polimernom filmu nakon *inkjet* ispisa na PU podlozi, kako bi se na glatkoj površini uzorka pomoću metode sonde s 4 točke izmjerio otpor. Uređajem Digital Outside Micrometer izmjerena je debljina pastile u mm. Na temelju izmjerenog otpora i debljine pastile izračunata je električna otpornost prema jednadžbi:

$$\rho = \frac{\pi * d * R}{\ln 2} \text{ (}\Omega \text{ m)}$$

gdje je:  $R$  – električni otpor,  $\rho$  – električna otpornost,  $d$  – debljina uzorka

Recipročna vrijednost električne otpornosti jednaka je električnoj provodnosti.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \text{ (S m}^{-1}\text{)}$$



**Slika 23.** Keysight 34461 61/2 Digit multimetar

### 3.3.7. Inkjet ispis

Konačni produkt ispisan je na pisaču FUJIFILM Dimatix Materials Printer DMP-2850 pri sobnoj temperaturi metodom „kapanje-na-zahtjev“ (DoD). Tinta za ispis odabrana je prema veličinama viskoznosti, površinske napetosti i gustoće, a njihove vrijednosti su u skladu sa zahtjevima navedenim u tablici 1.

**Tablica 1.** Zahtjevi za fizikalnim karakteristikama FUJIFILM Dimatix tintnog pisača.

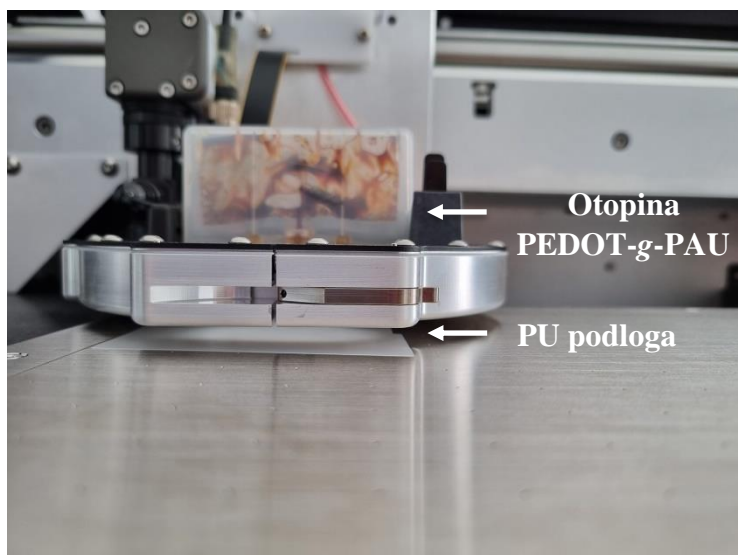
<b>Fizikalno svojstvo</b>	<b>Veličina</b>
Viskoznost	10-12 mPa s
Površinska napetost	28-42 mN m <sup>-1</sup>
Gustoća	≥1 mg mL <sup>-1</sup>

Parametri ispisa valna funkcija, frekvencija, učestalost čišćenja glave pisača te broj ispisanih slojeva definirani su pomoću softverskog programa Dimatrix Drop Manager, a volumen jedne kapljice bio je 1 pL. Kao podloga korišten je poliuretan debljine 150 μm. Uzorak je ispisan u obliku kvadrata dimenzija 1x1 cm.



**Slika 24.** FUJIFILM Dimatix Materials Printer DMP-2850



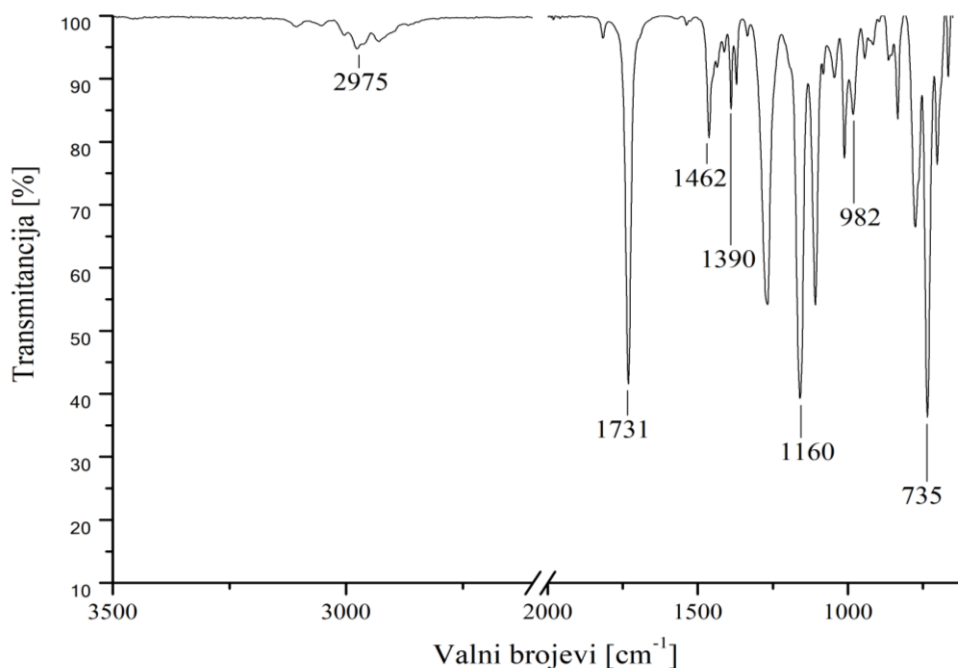


*Slika 25.* Ispis graft kopolimera na poliuretansku foliju

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

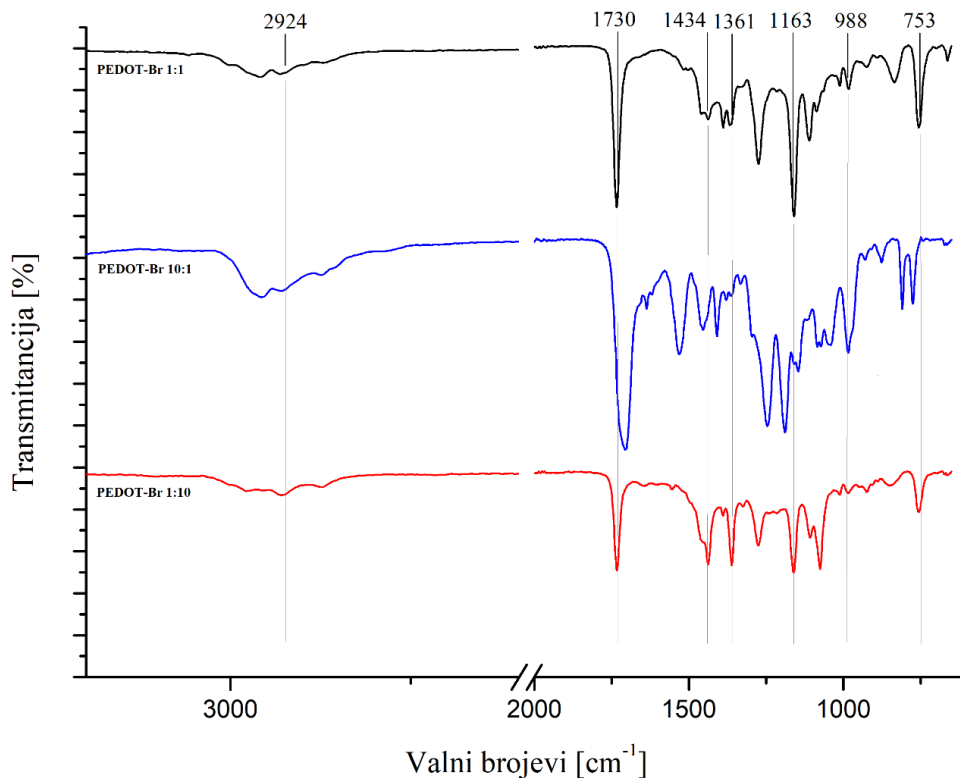
### 4.1. Infracrvena spektroskopija s Fouierovom transformacijom

FTIR spektroskopija provedena je kako bi se identificirale funkcionalne skupine dobivenih produkata ThBr, PEDOT-Br 1:1, PEDOT-Br 10:1, PEDOT-Br 1:10, akrilat-uretana i PEDOT-g-PAU te potvrdila uspješnost provedenih sinteza, a dobiveni rezultati prikazani su na slikama 26-29.



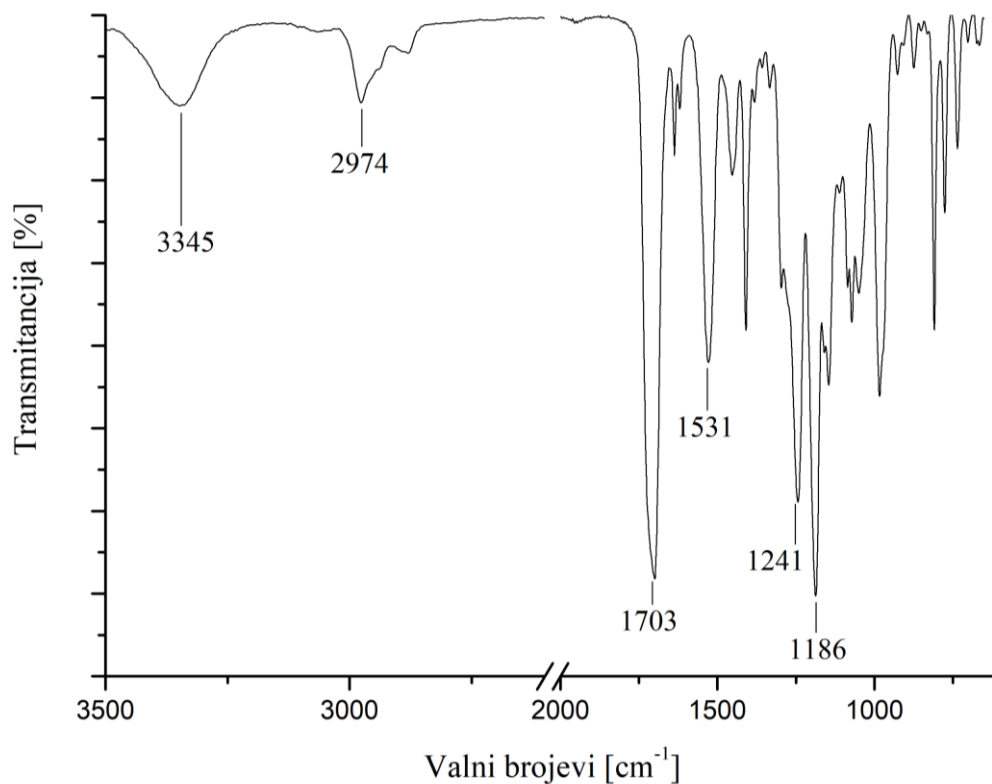
*Slika 26.* FTIR spektar monomera ThBr

Na slici 26 prikazan je FTIR spektar za monomera ThBr. Na  $2975\text{ cm}^{-1}$  vidljiva je vrpca karakteristična za istežanje C-H veza, a na  $1731\text{ cm}^{-1}$  istežanje karakteristično za C=O skupinu. Signali koji se javljaju na  $1462\text{ cm}^{-1}$  i  $1390\text{ cm}^{-1}$  karakteristični su za istežanje C-C i C=C tiofenskog prstena. Na valnom broju  $1160\text{ cm}^{-1}$  vidljivo je istežanje karakteristično za C-O vezu, na  $938\text{ cm}^{-1}$  signal karakterističan za istežanje C-S veze, a na  $735\text{ cm}^{-1}$  karakteristično istežanje za C-Br vezu [35] čime je potvrđena uspješnost sinteze monomera ThBr.



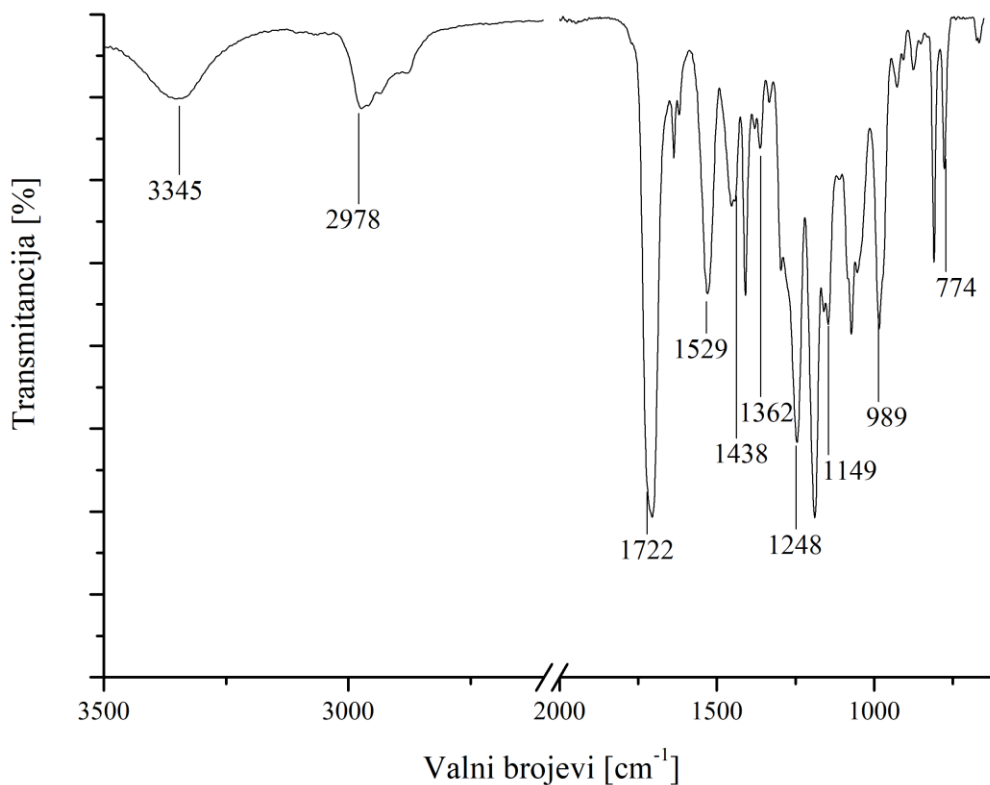
**Slika 27.** FTIR spektri makroinicijatora PEDOT-Br 1:1, PEDOT-Br 10:1 i PEDOT-Br 1:10

Slika 27 prikazuje FTIR spektre makroinicijatora PEDOT-Br 1:1, PEDOT-Br 10:1 i PEDOT-Br 1:10. Karakteristična vrpca PEDOT-Br-a 1:1 vezana uz C-H veze vidljiva je na  $2924\text{ cm}^{-1}$ , a vrpca karbonilne C=O skupine na  $1730\text{ cm}^{-1}$ . Istezanje C-C i C=C veza tiofenskog prstena vidljivo je pri  $1434\text{ cm}^{-1}$  i  $1361\text{ cm}^{-1}$ . Istezanje C-O veze vidljivo je na  $1163\text{ cm}^{-1}$ , C-S veze na  $988\text{ cm}^{-1}$  i C-Br veze na  $753\text{ cm}^{-1}$  [35]. FTIR analizom potvrđena je uspješnost sinteze makroinicijatora PEDOT-Br 1:1. Primjetan je nedostatak karakterističnih vrpca za makroinicijator PEDOT-Br 10:1 na  $753\text{ cm}^{-1}$ ,  $1163\text{ cm}^{-1}$  i  $1361\text{ cm}^{-1}$  te za PEDOT-Br 1:10 na  $988\text{ cm}^{-1}$  što ukazuje da sinteza tih makroinicijatora nije bila u potpunosti uspješna.



**Slika 28.** FTIR spektar monomera AU

Karakteristične vrpce za monomer akrilat-uretana prikazane su na slici 28. Na  $3345\text{ cm}^{-1}$  vidljivo je istežanje karakteristično za N-H skupinu, a pri  $2974\text{ cm}^{-1}$  savijanje C-H veza. Vrpca na  $1703\text{ cm}^{-1}$  karakteristična je za karbonilnu C=O skupinu dok je vrpca na  $1531\text{ cm}^{-1}$  vezana uz savijanje NH-CO veze. Pri valnim brojevima  $1241\text{ cm}^{-1}$  i  $1186\text{ cm}^{-1}$  vidljive su karakteristične vrpce za istežanje C-N, odnosno C-O veze [39]. FTIR analizom potvrđena je uspješna sinteza akrilat-uretana monomera s obzirom na prisutnost svih karakterističnih signala.

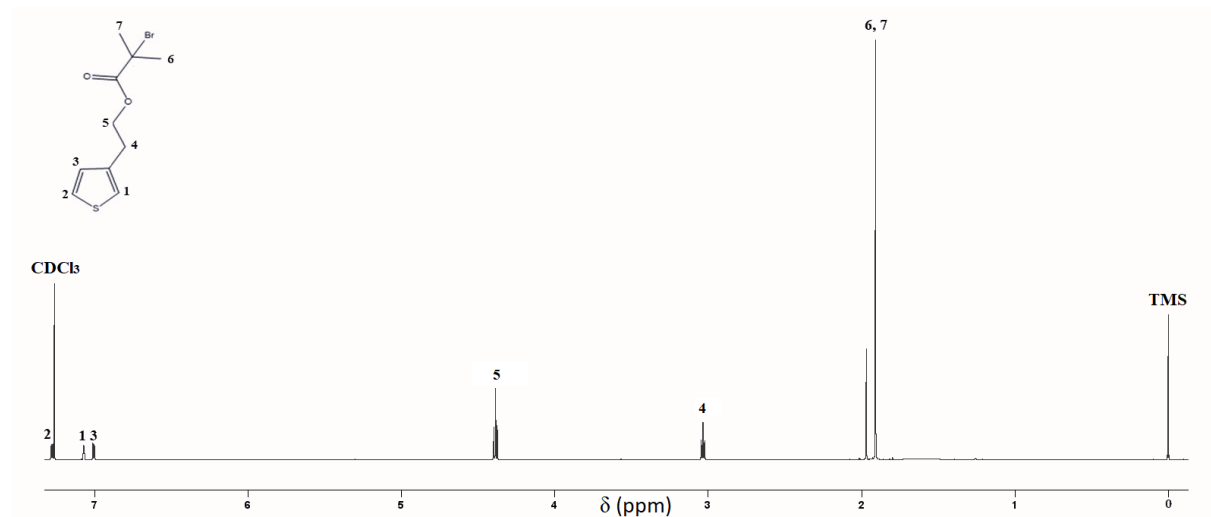


**Slika 29.** FTIR spektar graft kopolimera PEDOT-g-PAU

Na slici 29 prikazan je FTIR spektar graft kopolimera PEDOT-g-PAU kojim je potvrđena uspješnost sinteze konačnog produkta. Karakteristična vrpca za N-H skupinu vidljiva je na  $3345\text{ cm}^{-1}$ , a vrpca karakteristična za C-H veze na  $2978\text{ cm}^{-1}$ . Vrpca vidljiva na  $1722\text{ cm}^{-1}$  vezana je za karbonilnu C=O skupinu. Vrpca na  $1529\text{ cm}^{-1}$  predstavlja savijanje NH-CO veze, a vrpce na  $1438\text{ cm}^{-1}$  i  $1362\text{ cm}^{-1}$  vezane su uz istezanje C=C i C-C veza tiofenskog prstena. Vrpca na  $1248\text{ cm}^{-1}$  vezana je uz istezanje C-N veze, dok je istezanje C-O veze vidljivo na  $1149\text{ cm}^{-1}$ . Također su prisutne i karakteristične vrpce za C-S vezu na  $989\text{ cm}^{-1}$  i C-Br vezu na  $774\text{ cm}^{-1}$ . Pojava novih vrpca, koje nisu bile vidljive na spektru makroinicijatora PEDOT-Br-a, rezultat su graftiranja monomera akrilat-uretana, što upućuje na uspješnost sinteze PEDOT-g-PAU [40].

## 4.2. Nuklearna magnetska rezonancija

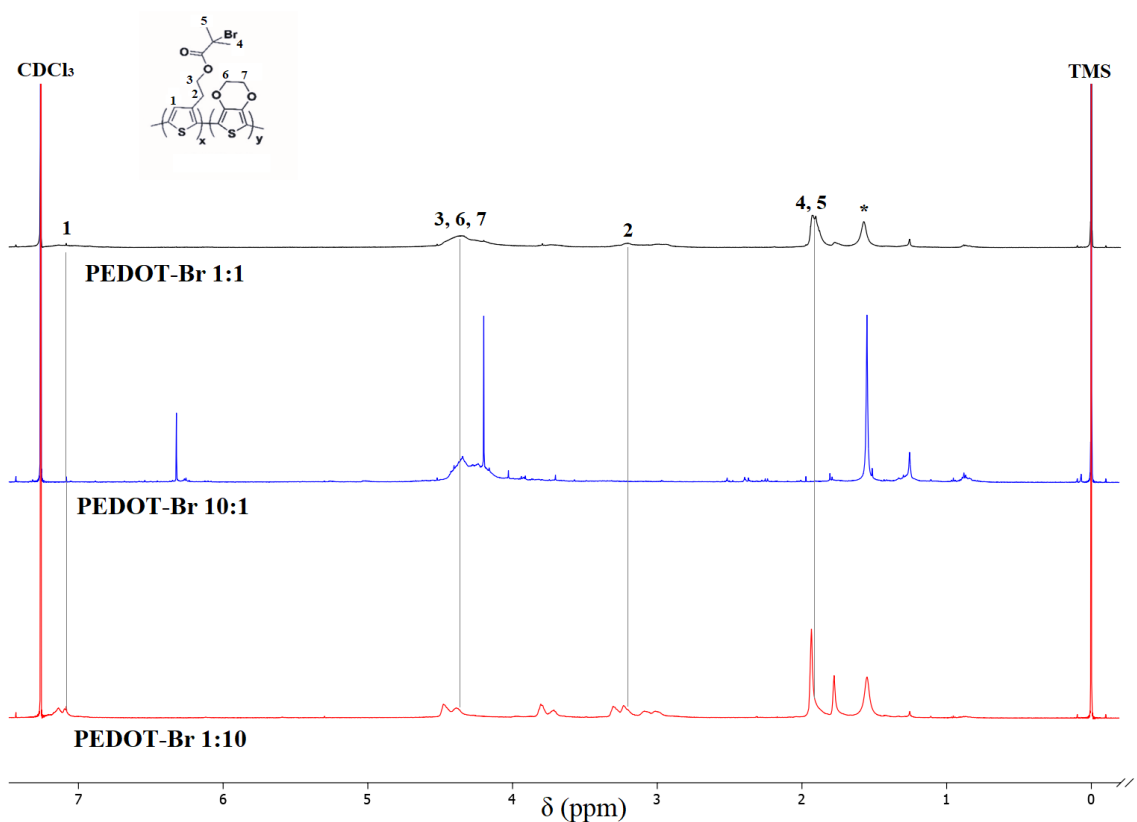
Provedena je NMR analiza monomera ThBr, makroinicijatora PEDOT-Br 1:1, PEDOT-Br 1:10 i PEDOT-Br 10:1, monomera AU i graft kopolimera PEDOT-g-PAU u svrhu određivanja njihovih struktura te su NMR spektri prikazani na slikama 30-33.



Slika 30. <sup>1</sup>H NMR spektar monomera ThBr

Na slici 30 prikazan je <sup>1</sup>H NMR spektar monomera ThBr sa karakterističnim signalima koji potvrđuju sintezu tog monomera. Na lijevoj strani spektra vidljivi su signali koji pripadaju protonima tiofenskog prstena te su to dublet dubleta pri 7,28 ppm (pozicija 2), multiplet pri 7,07 ppm (pozicija 1) i dublet dubleta pri 7,0 ppm (pozicija 3). Dva tripleta koja se odnose na protone CH<sub>2</sub> skupine mogu se uočiti u području od 4,38 ppm (pozicija 5) i 3,03 ppm (pozicija 4). Singlet koji je vidljiv pri 1,91 ppm odnosi se na protone dviju simetričnih CH<sub>3</sub> skupina (pozicije 6 i 7). Na spektru se mogu uočiti i signali vezani uz korištena otapala.

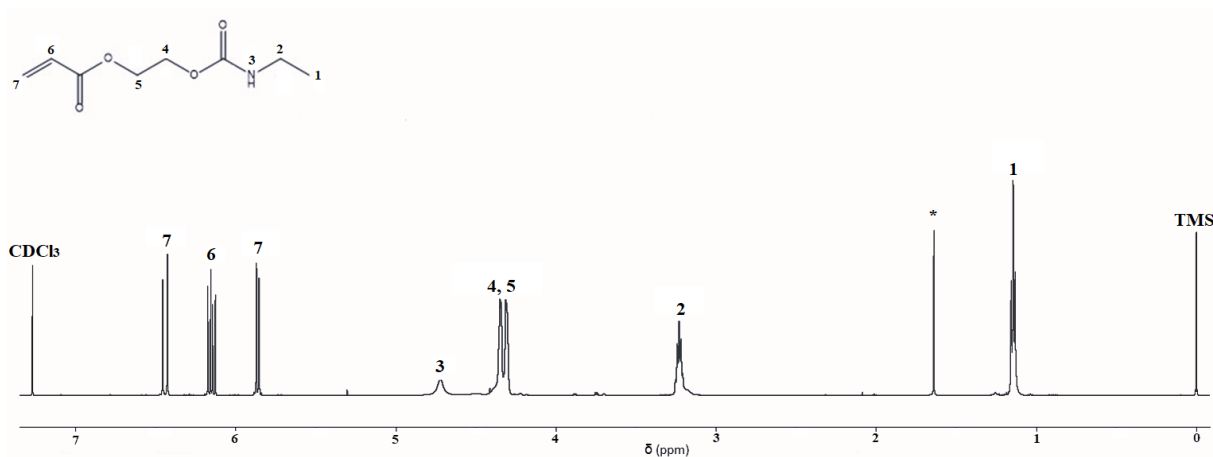
**ThBr:** <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ 7,28 (dd, 1H), 7,09 – 7,04 (m, *J* = 3,0, 1,0 Hz, 1H), 7,00 (dd, *J* = 4,9, 1,3 Hz, 1H), 4,38 (t, 2H), 3,03 (t, *J* = 6,6, 0,7 Hz, 2H), 1,91 (s, 6H).



**Slika 31.** <sup>1</sup>H NMR spektar makroinicijatora PEDOT-Br 1:1, PEDOT-Br 10:1 i PEDOT-Br 1:10

Slika 31 prikazuje <sup>1</sup>H spektre makroinicijatora PEDOT-Br 1:1, PEDOT-Br 10:1 i PEDOT-Br 1:10. Signal pri 7,13 ppm (pozicija 1) koji je vidljiv kod spektra PEDOT-Br-a 1:1 vezan je za proton tiofenskog prstena, a široki signal koji se javlja na 4,34 pm karakterističan je za protone EDOT prstena i CH<sub>2</sub> skupinu (pozicije 3, 6 i 7). Pri 3,20 ppm javlja se signal vezan uz protone na poziciji 2, dok se pri 1,91 ppm javlja signal koji odgovara protonima dviju ekvivalentnih metilnih CH<sub>3</sub> skupina ThBr-a (pozicije 4 i 5). Uz karakteristične signale PEDOT-Br-a mogu se uočiti i signal pri 7,26 ppm vezan za otapalo kloroform te signal pri 1,57 ppm vezan za vodu.

Obzirom na izostanak signala pri 7,13 ppm, 3,20 ppm i 1,91 ppm nije potvrđena željena struktura produkata PEDOT-Br 10:1 i PEDOT-Br 1:10 te je za ATRP korišten samo makroinicijator PEDOT-Br 1:1. Na temelju omjera površina signala pri 1,91 ppm karakterističnog za protone ThBr-a (pozicije 4 i 5) i signala pri 4,34 ppm karakterističnog za protone EDOT-a (pozicije 6 i 7) određen je udio svake ponavljajuće jedinice u makroinicijatoru i on je iznosio približno 1:1.



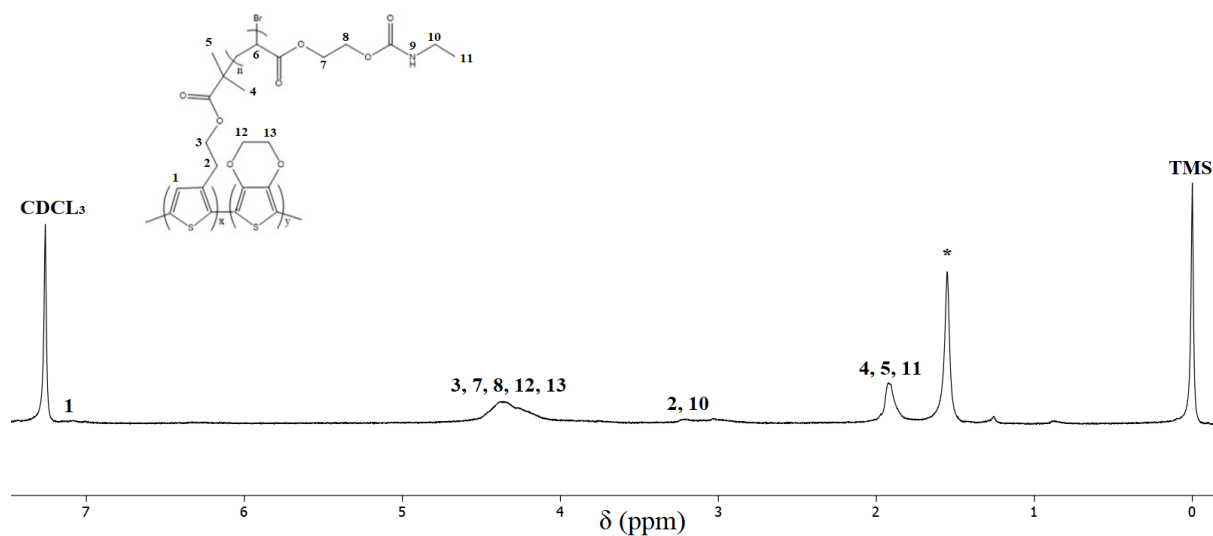
**Slika 32.**  $^1\text{H}$  NMR spektar monomera AU

Slika 32 predstavlja  $^1\text{H}$  NMR spektar monomera AU. Dubleti koji se javljaju pri 5,84 ppm i 6,45 ppm odgovaraju protonima na poziciji 7, a radi se o dva protona koja nisu ekvivalentna zbog prisutnosti dvostruke veze kojom je onemogućena rotacija te dolazi do cijepanja signala. Triplet pri 6,16 ppm odnosi se na protone na poziciji 6, a singlet pri 4,78 ppm odgovara protonu NH skupine (pozicija 3).

U rasponu od 4,44 ppm do 4,25 ppm javlja se multiplet koji odgovara pozicijama 4 i 5. Pri 3,22 ppm javlja se signal vezan uz protone  $\text{CH}_2$  skupine na poziciji 2, triplet pri 1,22 ppm karakterističan je za protone metilne skupine na poziciji 1. Uz karakteristične signale, javlja se i signal pri 7,26 ppm vezan uz otapalo kloroform te signal pri 1,66 ppm vezan uz zaostalu vodu.

**AU:**  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, Chloroform-d)  $\delta$  6,45 (dd, 1H), 6,16 (t, 1H), 5,84 (dd, 1H), 4,78 (s, 1H), 4,35 – 4,31 (m, 4H), 3,2 (p, 2H), 1,22 (t, 3H).



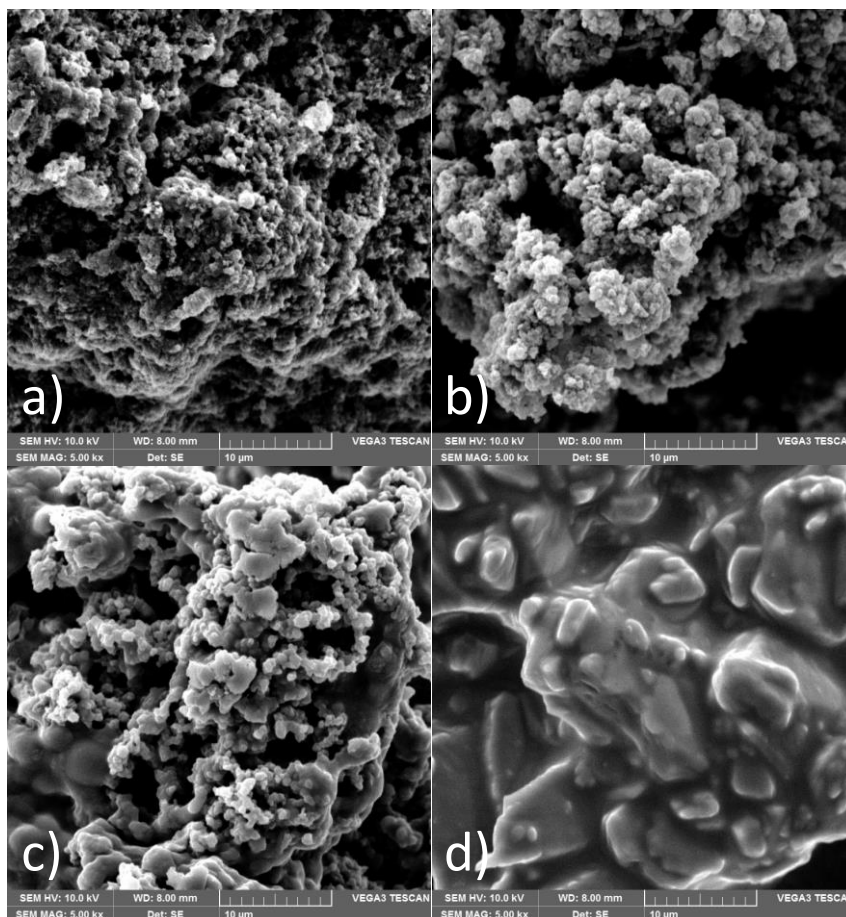


**Slika 33.**  $^1\text{H}$  NMR spektar graft kopolimera PEDOT-g-PAU

Na slici 33 nalazi se  $^1\text{H}$  NMR spektar graft kopolimera PEDOT-g-PAU kojim je potvrđena uspješnost sinteze konačnog produkta. Signal pri 7,10 ppm vezan je uz proton tiofenskog prstena vidljiv na poziciji 1. Široki signal koji se javlja pri 4,35 ppm odgovara protonima na pozicijama 3, 7, 8, 12 i 13, a signal pri 3,20 ppm protonima na pozicijama 2 i 10. Također je prisutan i signal pri 1,86 ppm vezan za simetrične metilne skupine karakteristične za monomer ThBr na pozicijama 4 i 5 te metilne skupine akrilat-uretana na poziciji 11. Nedostatak signala za protone na poziciji 9 može se prepisati deuteriranom kloroformu korištenom za provedbu NMR analize jer se NH protoni zamjenjuju s protonima deuterija koji se ne prikazuju u NMR spektru.

### 4.3. Pretražni elektronski mikroskop

Provedena je SEM analiza uzoraka PEDOT-Br 1:1, PEDOT-Br 10:1 i PEDOT-Br 1:10 i PEDOT-g-PAU kako bi se odredila morfologija i sastav uzoraka. Na slici 34 prikazana je morfologija sva četiri analizirana uzorka pri povećanju od 5000x.



*Slika 34.* SEM slike uzoraka a) PEDOT-Br 1:1, b) PEDOT-Br 10:1, c) PEDOT-Br 1:10 i d) PEDOT-g-PAU

Slike uzoraka makroinicijatora (a-c) pokazuju sličnu morfologiju gdje su vidljive fine nakupine čestica dimenzija većinom do 1  $\mu\text{m}$  ili 2  $\mu\text{m}$ , pri čemu kod makroinicijatora PEDOT-Br 1:10 dolazi do manjeg porasta veličine čestica pa su tako vidljive i neke veličine 3  $\mu\text{m}$  do 4  $\mu\text{m}$ . Do značajne promjene morfologije dolazi kod uzorka graft kopolimera gdje se može primijetiti da pojedinačne čestice nisu više vidljive već su prekrivene slojem materijala za koji se može pretpostaviti da je riječ o poli(akrilat-uretanu) koji je obavio elektrovodljivi makroinicijator.

Kako bi se odredio približan atomski maseni sastav uzoraka provedena je elementarna EDX analiza gdje su pomoću karakterističnih rendgenskih zraka, nastalih interakcijom

elektronskog snopa SEM-a i uzorka, detektirani pojedinačni elementi koji se nalaze u uzorcima. Rezultati analize su prikazani u tablici 2 te na slikama 35-38. Tako su uzorci makroinicijatora prikazali prisutnost elemenata S, Br i O koji potječu iz strukture polimera, te prisutnost Fe koji potječe iz korištenog oksidansa FeCl<sub>3</sub>. Ostatak mase do 100 % je masa atoma ugljika iz polimera. Vidljivo je da uzorak PEDOT-Br 10:1 sadrži vrlo malu količinu broma (0,1 %) što ukazuje da je reakcija gdje je početna koncentracija EDOT monomera bila 10 puta veća u odnosu na ThBr većinom otišla u smjeru nastajanja gotovo čistog PEDOT polimernog makroinicijatora. Takav polimer bi zbog nedostatka lako reaktivnih mjesta bio nepogodan za cijepljenje bočnih grana PAU.

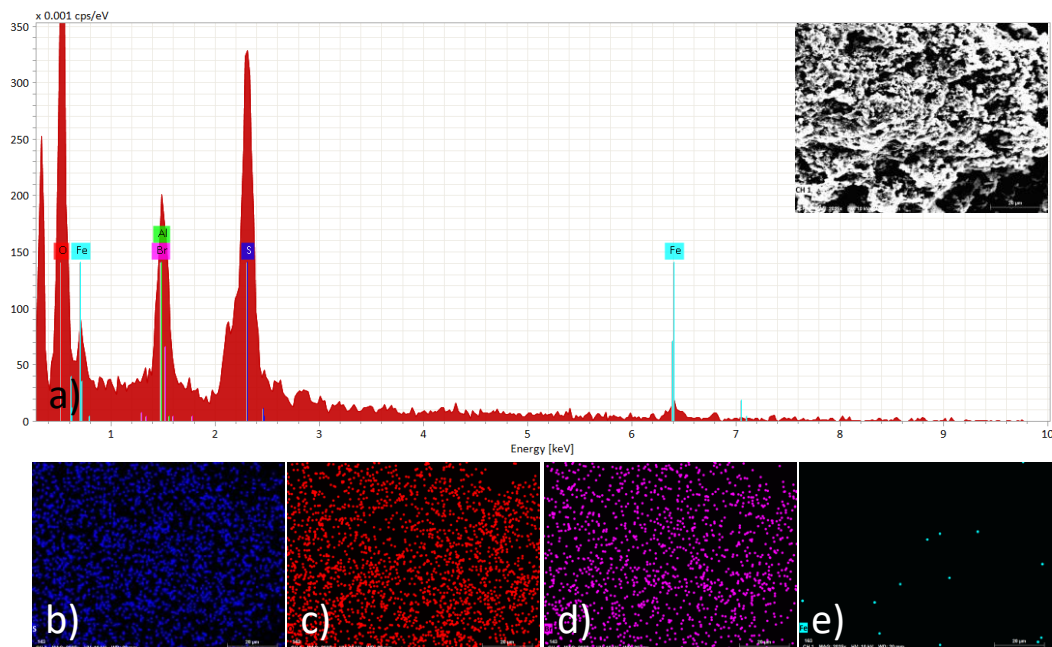
**Tablica 2.** Maseni udjeli elemenata u uzorcima određeni EDX analizom

Uzorak	S	Br	O	Fe	N	Cu
PEDOT-Br 1:1	18,0	13,7	10,2	0,6	0,0	0,0
PEDOT-Br 10:1	12,1	0,1	14,3	14,6	0,0	0,0
PEDOT-Br 1:10	19,2	16,8	15,1	5,7	0,0	0,0
PEDOT-g-PAU	1,8	40,0	9,3	0,0	12,7	16,3

Također, vidljiv je i veliki udio od gotovo 15 % zaostalog željeza što ukazuje da proces pročišćavanja poslije sinteze nije bio potpun. Uzorak PEDOT-Br 1:10 sadrži najveću količinu broma što je bilo i očekivano jer je početna smjesa monomera sadržavala 10 puta veću koncentraciju bromom funkcionaliziranog ThBr. Međutim vidljivo je da konačni produkt ne sadrži značajno veći udio broma u odnosu na PEDOT-Br 1:1, a isto tako sadrži i gotovo 6 % željeza što također ukazuje na nepotpuno pročišćavanje produkta. Na temelju toga, male količine Fe u uzorku PEDOT-Br 1:1, kao i FTIR i NMR analiza te najvećeg iskorištenja za sintezu graft kopolimera je korišten samo makroinicijator PEDOT-Br 1:1.

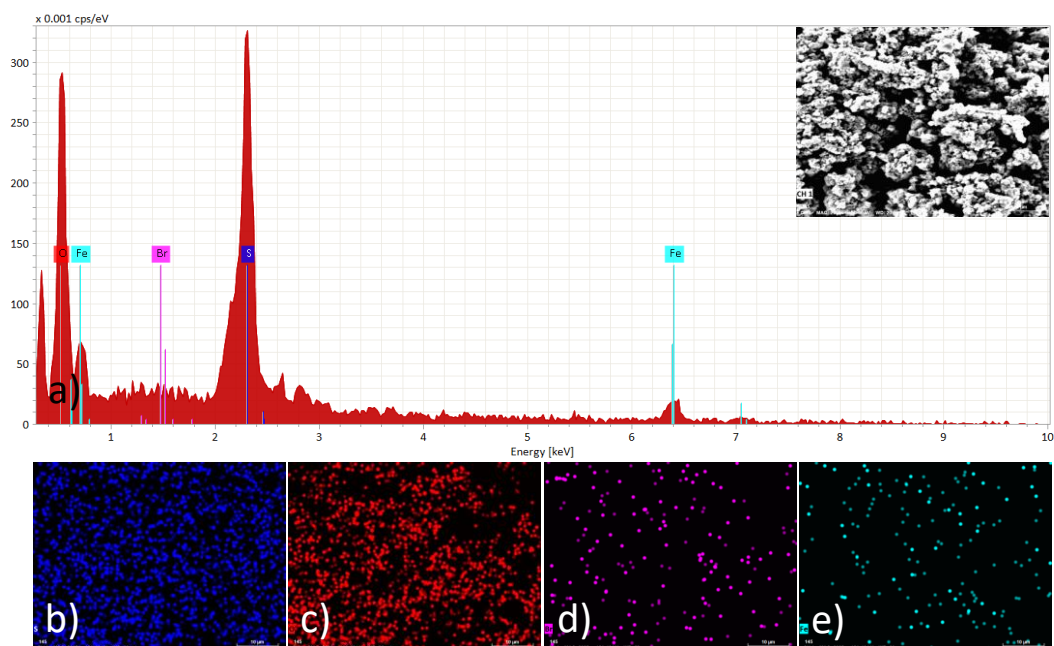
Kod uzorka PEDOT-g-PAU, dodatno su detektirani atomi dušika koji potječu iz PAU i bakra koji se koristio u obliku CuBr kao katalizator u ATRP reakciji. Vidljivo je da na površini uzorka dolazi do značajnog smanjenja koncentracije sumpora, vjerojatno kao posljedica prekrivanja površine PEDOT-a bočnim lancima PAU. Kako EDX površinska analiza nije u mogućnosti detektirati sumpor koji ostaje zarobljen ispod površine. Dolazi do značajnog porasta koncentracije broma koji potječe, ne samo iz polimera, već i od zaostalog CuBr katalizatora koji nije dovoljno uklonjen tijekom pročišćavanja konačnog produkta. To

potvrđuje i prisutnost 16 % bakra što ukazuje da u budućim istraživanjima treba pronaći neki efikasniji način za uklanjanje zaostalog katalizatora.



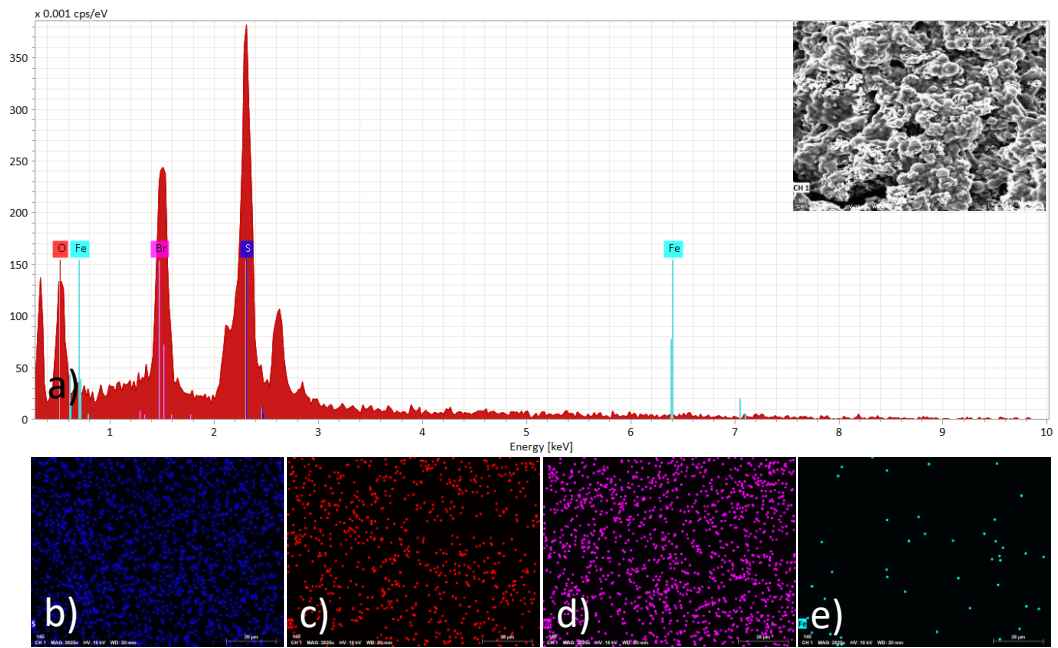
*Slika 35.* EDX analiza uzorka PEDOT-Br 1:1, a) spektar, b) mapiranje sumpora, c) mapiranje kisika, d) mapiranje broma i e) mapiranje željeza

Uz elementarnu EDX analizu provedeno je i mapiranje pozicija karakterističnih elemenata kako bi se mogla uvidjeti prostorna raspodjela. EDX spektri i mape elemenata su prikazane na slikama 35-38. Za makroinicijatore se radilo mapiranje S, O, Br i Fe, dok je za graft kopolimer umjesto S i O provedeno mapiranje Cu i N. Iz slika se vidi jednolika raspodjela elemenata pri čemu se iz slika 36 i 37 vidi veća količina Fe kao što je prikazano u tablici 2. Na slici 35 je vidljivo da softver uređaja na cca 1,5 keV prepoznaje prisutnost aluminija, međutim spektralne linije Al i Br su vrlo slične tako da je tu zapravo detektiran Br, a ne Al što se može i vidjeti na slici. U daljnjoj analizi provedena je ručna korekcija tako da se više nije detektirao aluminij.

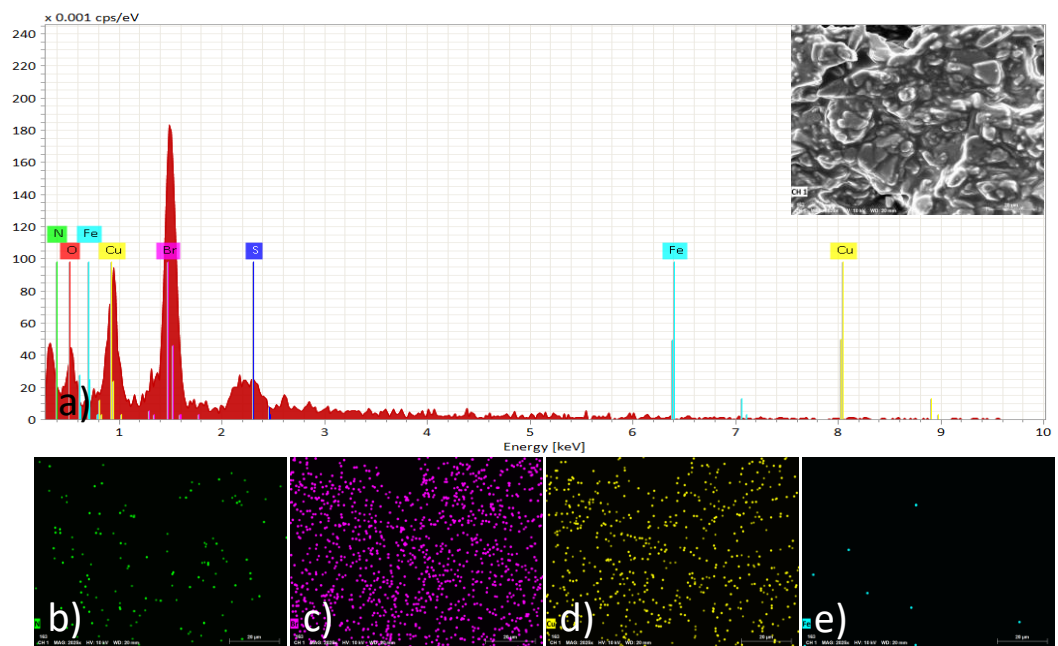


**Slika 36.** EDX analiza uzorka PEDOT-Br 10:1, a) spektar, b) mapiranje sumpora, c) mapiranje kisika, d) mapiranje broma i e) mapiranje željeza

Na slici 36 gdje je prikazan uzorak PEDOT-Br 10:1 vidljiva je mala koncentracija broma što je vidljivo na spektru kao gotovo potpuna odsutnost spektralne linije na 1,5 keV. Na slici 38 prikazani su rezultati za uzorak PEDOT-g-PAU. Također se može primijetiti jednolika raspodjela dušika po površini što potvrđuje SEM sliku 34d gdje je bila vidljivo potpuno prekrivanje površine poli(akrilat-uretanom). Mapiranje bakra i broma je u skladu s elementarnom analizom koja je ukazala na nedovoljno efikasan proces uklanjanja zaostalog katalizatora.



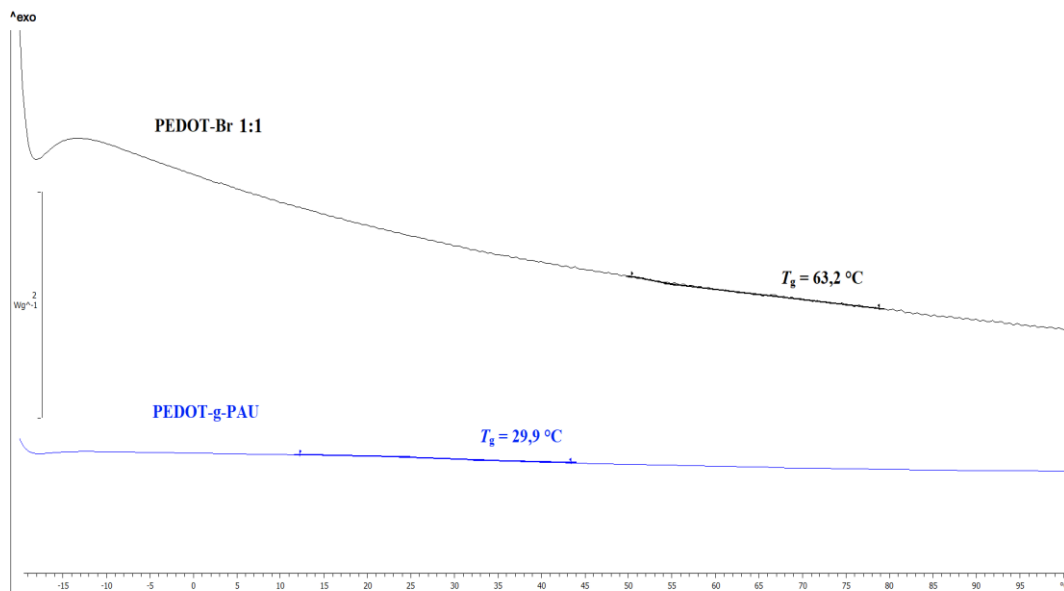
**Slika 37.** EDX analiza uzorka PEDOT-Br 1:10, a) spektar, b) mapiranje sumpora, c) mapiranje kisika, d) mapiranje broma i e) mapiranje željeza



**Slika 38.** EDX analiza uzorka PEDOT-g-PAU, a) spektar, b) mapiranje dušika, c) mapiranje broma, d) mapiranje bakra i e) mapiranje željeza

#### 4.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Provedena je DSC toplinska analiza uzorka makroinicijatora PEDOT-Br 1:1 i konačnog produkta graft kopolimera PEDOT-g-PAU kako bi se odredilo staklište, odnosno temperatura staklastog prijelaza te su rezultati prikazani na termogramu (slika 39).



**Slika 39.** DSC krivulja makroinicijatora PEDOT-Br 1:1 i graft kopolimera PEDOT-g-PAU

Staklište,  $T_g$ , označava temperaturu pri kojoj dolazi do prijelaza polimera iz staklastog u viskoelastično stanje kod kojeg dolazi do koordinativnog gibanja segmenata makromolekula. Ispod  $T_g$  materijal je tvrd i krt dok pri temperaturama iznad  $T_g$  postaje fleksibilan zbog brzih rotacija segmenata u amorfnim područjima. Temperatura staklastog prijelaza PEDOT-Br 1:1 je 63,2 °C što upućuje na krtost uzorka makroinicijatora pri temperaturama nižim od  $T_g$ . Za PEDOT-g-PAU dobivena je temperatura staklastog prijelaza od 29,9 °C što je u usporedbi s makroinicijatorom 30-ak °C niža vrijednost, i slična je nekim literaturnim podacima za uretanske sustave. [40] Uvođenje bočnih grana fleksibilnog poli(akrilat-uretana) u strukturu PEDOT kopolimera povećalo je fleksibilnost cijelog graft kopolimera što je rezultiralo sniženjem temperature staklastog prijelaza. Jedan od uvjeta za korištenje nekog materijala u nosivoj elektronici na koži je da je takav materijal dovoljno savitljiv kako bi mogao pratiti pokrete i savijanje kože tijekom gibanja. Dobiveni materijal postaje savitljiv na oko 30 °C, a kako je temperatura tijela 37 °C, to znači da bi u dodiru s kožom bio dovoljno savitljiv te bi se potencijalno mogao primijeniti u nosivoj elektronici.

## 4.5. Termogravimetrijska analiza

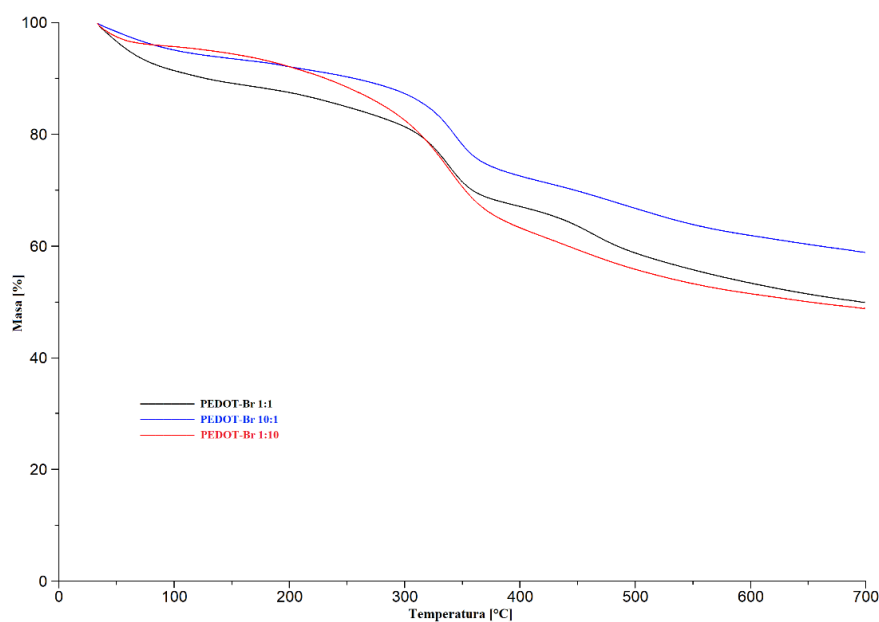
Kako bi se odredila toplinska stabilnost uzoraka PEDOT-Br makroinicijatora različitog omjera EDOT-a i ThBr-a te konačnog produkta PEDOT-g-PAU provedena je termogravimetrijska analiza. TG krivulja prikazuje ovisnost gubitka mase s porastom temperature dok DTG krivulja prikazuje ovisnost brzine gubitka mase s porastom temperature. Iz dobivenih TG i DTG krivulja određena je temperatura pri gubitku mase od 10% ( $T_{90}$ ), temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje uzorka ( $T_{max}$ ) i količina karboniziranog ostatka mase pri 700 °C te su rezultati prikazani u tablici 3.

**Tablica 3.** Toplinska svojstva makroinicijatora PEDOT-Br 1:1, PEDOT-Br 10:1 i PEDOT-Br 1:10 i graft kopolimera PEDOT-g-PAU

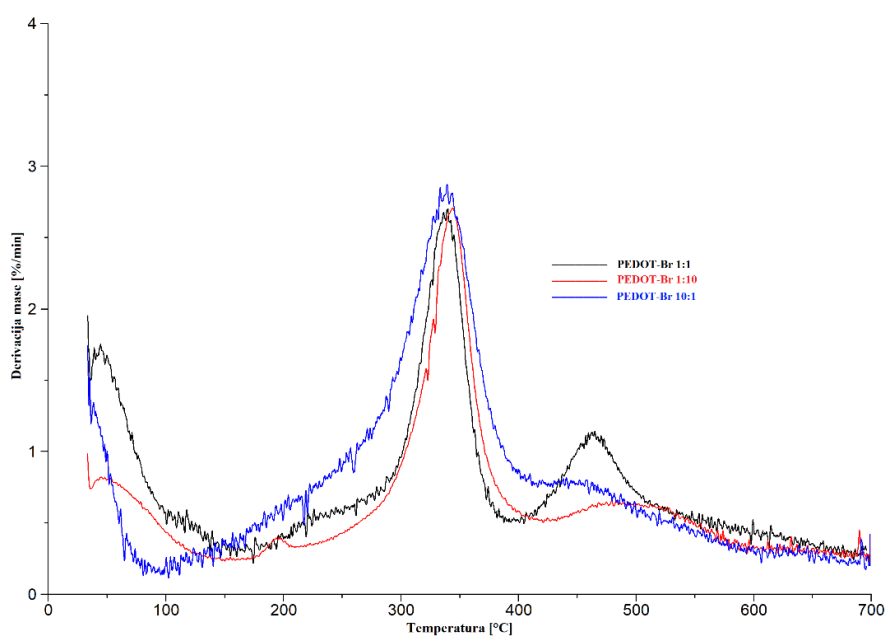
Uzorak	$T_{90}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	Ostatak (%)
PEDOT-Br 1:1	127,5	342,2	50,0
PEDOT-Br 10:1	231,4	342,1	48,9
PEDOT-Br 1:10	256,6	346,3	58,9
PEDOT-g-PAU	178,3	283,2	41,0

Na slikama 40 i 41 prikazane su TG i DTG krivulje makroinicijatora PEDOT-Br 1:1, PEDOT-Br 10:1 i PEDOT-Br 1:10. Iz TG krivulja vidljivo je da se razgradnja svih uzoraka odvija u više koraka. Prvi manji korak se odvija ispod 100 °C što se može pripisati izlasku zaostalog otapala. Vidljivo je da je najviše otapala bilo prisutno kod uzorka PEDOT 1:1, gotovo 10 % zbog čega je i  $T_{90}$  značajno niža u odnosu na ostale makroinicijatore. Nakon 200 °C dolazi do kontinuiranog gubitka mase kod svih uzoraka čemu uzrok može biti razgradnja neizreagiranih monomera EDOT/ThBr ili oligomera. Razgradnje glavnog lanca dobivenih produkata počinju na oko 300 °C te su temperature maksimalne brzine razgradnje za sva tri uzorka vrlo slične, a iznose oko 345 °C. Izuzev razlike u količini zaostalog otapala ostatak TG i DTG krivulja je vrlo sličan pa se može zaključiti da različiti udjeli monomera ThBr, odnosno EDOT ne utječu značajno na toplinsku stabilnost samog makroinicijatora. Manja razlika je vidljiva kod uzorka PEDOT-Br 1:1 gdje nakon razgradnje glavnog lanca na temperaturama između 400 °C i 500 °C dolazi do još jednog stupnja razgradnje koji ukazuje na prisutnost jedne stabilnije frakcije polimera.





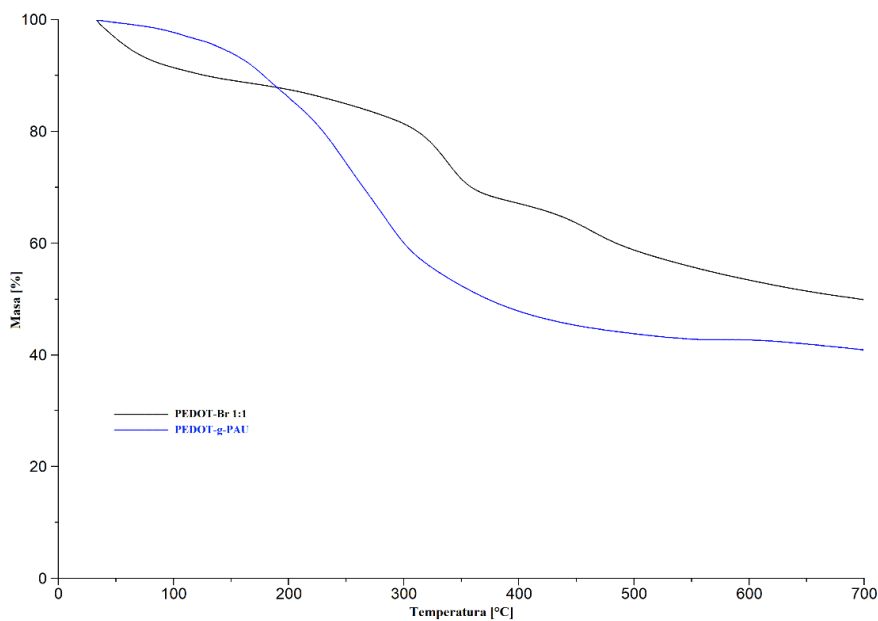
**Slika 40** TG krivulje makroinicijatora PEDOT-Br 1:1, PEDOT-Br 10:1 i PEDOT-Br 1:10



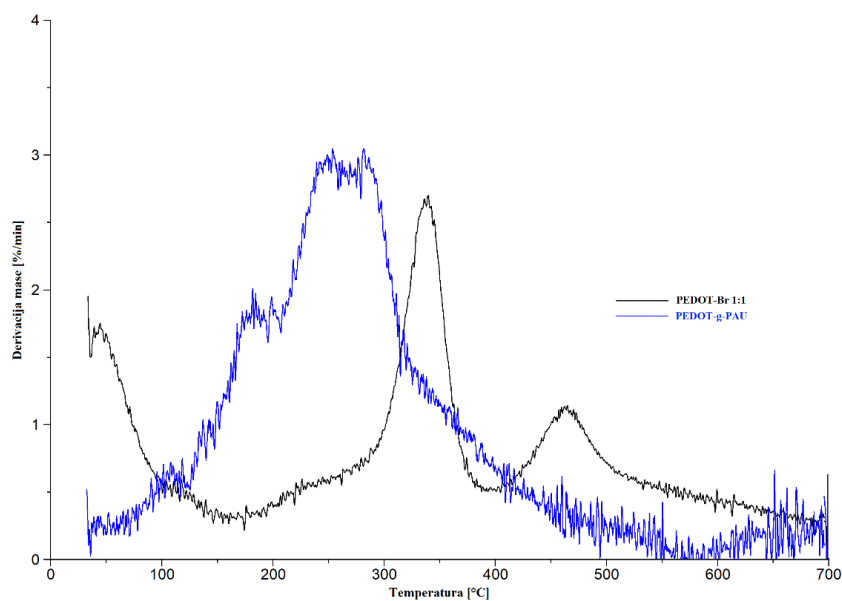
**Slika 41.** DTG krivulje makroinicijatora PEDOT-Br 1:1, PEDOT-Br 10:1 i PEDOT-Br 1:10

Na slikama 42 i 43 prikazane su usporedbe TG i DTG krivulja makroinicijatora PEDOT-Br 1:1 s kojim se išlo u daljnju ATRP reakciju i graft kopolimera PEDOT-g-PAU. Makroinicijator ima vrijednost  $T_{90}$  nižu u odnosu na graft kopolimer, a to se može prepisati zaostalom otapalu kako je ranije navedeno. Temperatura maksimalne brzine razgradnje je za PEDOT-Br 1:1 342,2 °C, dok je za PEDOT-g-PAU 283,2 °C što ukazuje na prisutnost

polimera niže toplinske stabilnosti, tj. na prisutnost bočnih grana poli(akrilat-uretana) koje su snizile toplinsku stabilnost jer se razgradnja uretanskih veza odvija pri nižim temperaturama u odnosu na PEDOT [41]. Isto potvrđuje i manji ostatak mase (41,0 %) PEDOT-g-PAU u odnosu na ostatak mase PEDOT-Br 1:1 od 50,0 %. Ostatak mase nakon pirolitičke razgradnje sačinjavaju ugljenizirane strukture koje nastaju kao produkt razgradnje polimera. Što je polimer manje toplinski stabilan manje će biti takvih struktura zbog čega će i ostatna masa biti niža.



**Slika 42.** TG krivulje uzoraka PEDOT-Br 1:1 i PEDOT-g-PAU



**Slika 43.** DTG krivulje uzoraka PEDOT-Br 1:1 i PEDOT-g-PAU

## 4.6. Električna provodnost

Električna provodnost nedopiranog i dopiranog makroinicijatora PEDOT-Br 1:1 ispitana je metodom sonde s 4 točke. Slika 44 prikazuje mjerenje otpora metodom sonde s 4 točke.



**Slika 44.** Provedba metode sonde s 4 točke

Izračunate su srednje vrijednosti debljine uzorka ( $d$ ), otpora ( $R$ ), električne otpornosti ( $\rho$ ) i električne provodnosti ( $\sigma$ ) te su rezultati prikazani u tablici 4. Nedopirani uzorak PEDOT-Br 1:1 dopiran je s  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  otopinom  $\text{FeCl}_3$  u acetonitrilu. Električna otpornost i električna provodnost izračunate su prema jednadžbama (1) i (2).

**Tablica 4.** Srednje vrijednosti debljine ( $d$ ), otpora ( $R$ ), električne otpornosti ( $\rho$ ) i električne provodnosti ( $\sigma$ ) uzorka PEDOT-Br 1:1 prije i poslije dopiranja s  $\text{FeCl}_3$

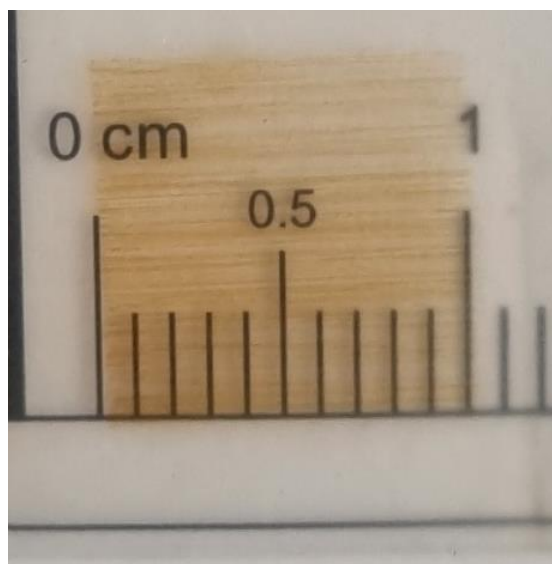
uzorak	$d$ (mm)	$R$ ( $\Omega$ )	$\rho$ ( $\Omega \text{ m}$ )	$\sigma$ ( $\text{S m}^{-1}$ )
PEDOT-Br 1:1 nedopirani	1,352	71,069	0,603	2,298
PEDOT-Br 1:1 dopirani		58,441	0,496	2,795

Usporedbom rezultata makroinicijatora PEDOT-Br nedopiranog i PEDOT-Br dopiranog pri debljini uzorka od 1,352 mm može se primijetiti da nedopirani uzorak ima veći

otpor ( $71,069 \Omega$ ) i električnu otpornost ( $0,603 \Omega \text{ m}$ ) u odnosu na dopirani uzorak ( $58,441 \Omega$ ,  $0,496 \Omega \text{ m}$ ) što posljedično rezultira time da dopirani uzorak ima veću električnu provodnost ( $2,795 \text{ S m}^{-1}$ ) od nedopiranog ( $2,298 \text{ S m}^{-1}$ ). Iako su vrijednosti vodljivosti značajno manje od nekih literaturnih vrijednosti [39, 42, 43] pokazalo se da se naknadnim dopiranjem može djelomično vratiti vodljivost izgubljena dedopiranjem nakon sinteze kako bi se povećala topljivost uzoraka. Povećanjem vremena dopiranja uzorka ili korištenjem nekog drugog dopanta mogla bi se postići i veća električna provodnost makroinicijatora PEDOT-Br.

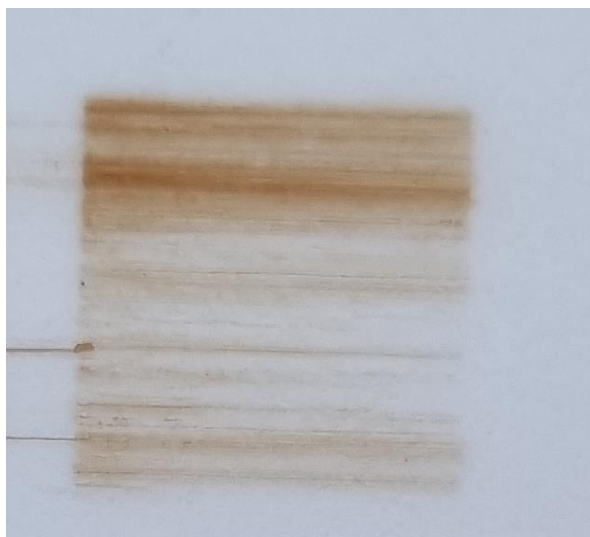
#### 4.7. Inkjet ispis

Konačni produkt graft kopolimer PEDOT-g-PAU pripremljen je za tisak otapanjem 100 mg u 5 mL THF-a te je ispisan na poliuretanskoj podlozi debljine  $150 \mu\text{m}$  u 5 slojeva kvadratnog oblika veličine  $1 \times 1 \text{ cm}$  (slika 45) pri sobnoj temperaturi. Prije punjenja spremnika uzorak je filtriran kroz celulozni filter Chromafil XTRA RC veličine pora 450 nm kako bi se spriječilo začepljivanje mlaznica uslijed eventualne prisutnosti nepotpuno otopljenog polimera. Za ispis je korišten Dimatix *cartridge* modela DMC-11601 / PN 2100201145 sa 16 mlaznica. Volumen spremnika iznosi 1,5 mL, dok je volumen kapljice 1 pL.



**Slika 45.** Prikaz izmjerenog 1 cm ispisanog kvadrata

Na slici 46 prikazan je neuspješan ispis konačnog produkta. Došlo je do začepljenja mlaznica zbog niskog vrelišta otapala THF. Kako više ne bi došlo do začepljenja mlaznica zbog lake hlapljivosti otapala potrebno je provesti čišćenje mlaznica i tijekom ispisa, tj. nakon svakog ispisanog reda.

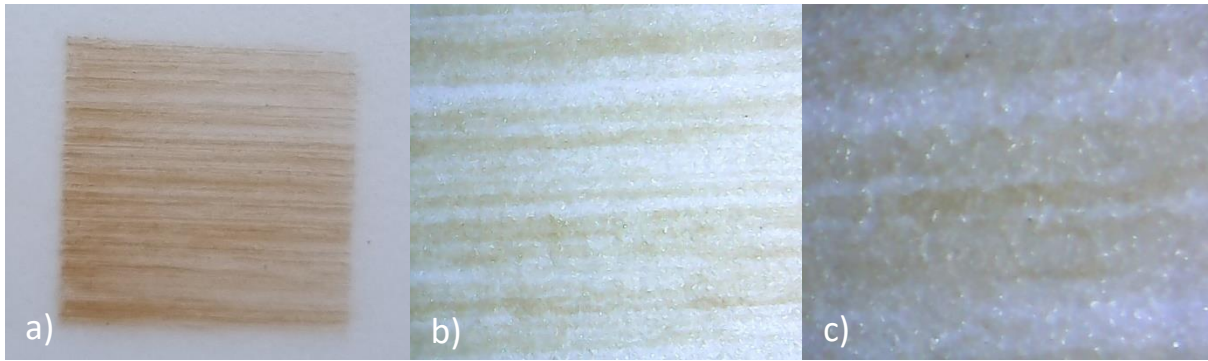


**Slika 46.** Neuspješni pokušaj ispisa graft kopolimera

Nakon što su se definirali ispravni parametri ispisa prikazani u tablici 5, graft kopolimer PEDOT-*g*-PAU uspješno je ispisan na poliuretanskoj podlozi (slika 47) pri čemu su slike 47b. i 47c. napravljene digitalnim mikroskopom Dino-Lite AM7013MT pri većem povećanju od 30x i 150x.

**Tablica 5.** Parametri *inkjet* ispisa

<b>Parametri ispisa</b>	<b>Vrijednosti</b>
Uzorak ispisa	<i>Dimatix 1cm Solid Fill</i>
Valna funkcija	<i>Hi-Viscosity Short Polymer</i>
Frekvencija	43 kHz
Napon	40,0 V
Rezolucija	5 $\mu$ m / 5080 DPI
Udaljenost od podloge	300 $\mu$ m
Čišćenje prije printa	<i>Purge 1,0 s + 0,3 s Blot</i>
Čišćenje nakon printa	<i>Purge 1,0 s + 0,3 s Blot</i>
Broj slojeva	5



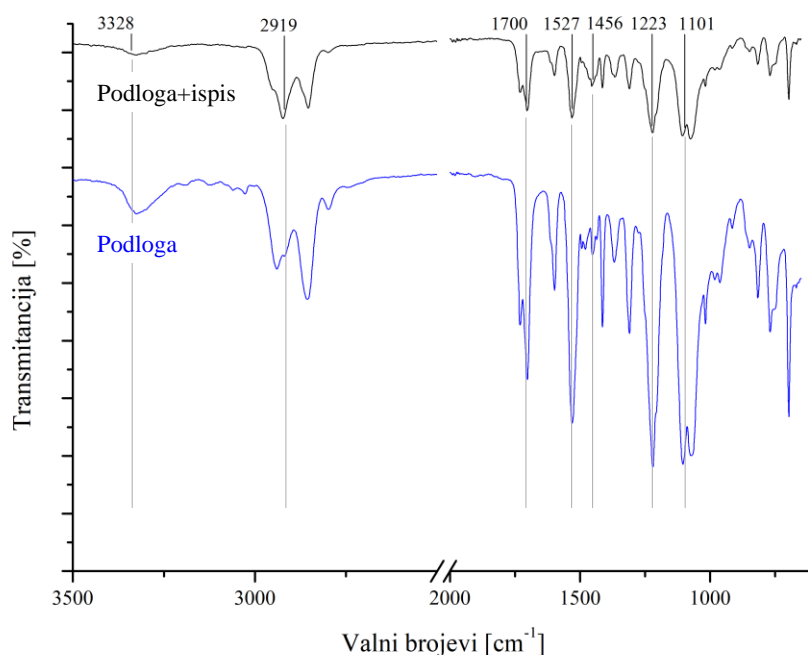
**Slika 47.** Uspješni pokušaj ispisa graft kopolimera

Iz slika je vidljivo da se i dalje može primijetiti linijski ispis, tj. podloga nije potpuno jednoliki prekrivena, te je u daljnjim istraživanjima potrebno dodatno poraditi na postavkama ispisa. Ispisani sloj dodatno je karakteriziran FTIR i SEM tehnikama, izmjerena je vodljivost sloja, mehanička svojstva i adhezija na poliuretansku podlogu.

#### **4.7.1. Karakterizacija ispisanog sloja**

##### ***Infracrvena spektroskopija s Fouierovom transformacijom***

Na slici 48 prikazana je usporedba čiste PU folije na koju se ispisivao graft kopolimer PEDOT-g-PAU i dio folije na kojoj je bio ispis. Vidljivo je da dva spektra izgledaju vrlo slično iz razloga što je i podloga kemijski vrlo slična bočnim granama polimera, tj. u oba slučaja su prisutne karakteristične uretanske veze.

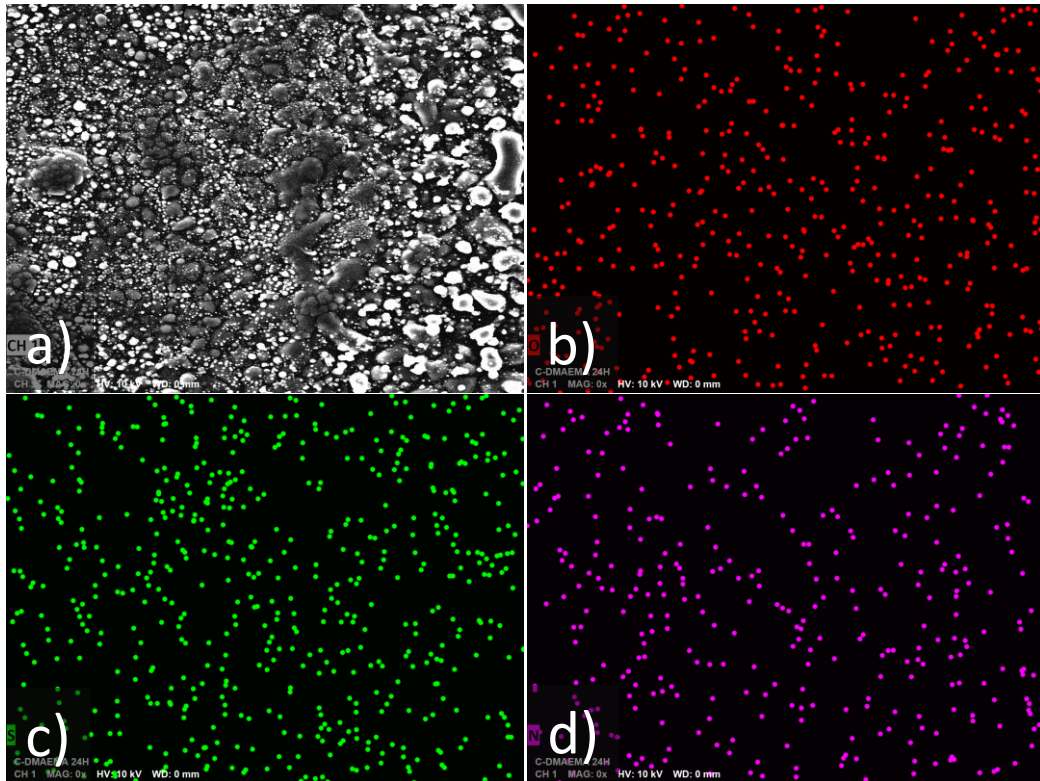


**Slika 48.** FTIR spektri poliuretanske podloge i podloge s ispisanim slojem PEDOT-*g*-PAU

Tako su prisutne vibracije N-H skupina na  $3328\text{ cm}^{-1}$ , na  $1700\text{ cm}^{-1}$  je vibracija C=O veze, na  $1527\text{ cm}^{-1}$  je vidljivo savijanje NH-CO veze, a na  $1223\text{ cm}^{-1}$  i  $1101\text{ cm}^{-1}$  vrpce istezanja C-N, odnosno C-O veza. Karakteristične vibracije PEDOT-a nisu jasno vidljive, a mogući razlog je što je debljina ispisa vrlo mala, svega  $5\text{ }\mu\text{m}$  pa su vibracije iz PU podloge dominantne i prekrivaju vibracije PEDOT-a. Međutim, na  $1456\text{ cm}^{-1}$  može se primijetiti pojava vibracije koje nema kod PU podloge. Na taj valnom broju javlja se vibracija C-C i C=C iz tiofenskog prstena u PEDOT-u tako da se taj signal može pripisati ispisanom sloju.

### ***Pretražni elektronski mikroskop***

Kako bi se bolje uvidjela kvaliteta ispisa, napravljene su i slike pri povećanju od 1000x pretražnim elektronskim mikroskopom te se provelo EDX mapiranje, a rezultati su prikazani na slici 49. Vidljivo je da ispisani polimer na površini PU podloge nakon isparavanja otapala stvara nakupine veličine od  $5\text{ }\mu\text{m}$  do  $25\text{ }\mu\text{m}$  te nije sasvim jednoliko nanesen na podlogu.



**Slika 49.** a) SEM slika površine filma pri povećanju 1000x i EDX mapiranje b) kisika, c) sumpora, d) dušika

EDX mapiranje (Slike 49.b-d) pokazalo je da je rasprostranjenost kisika, sumpora i dušika koji se nalaze u strukturi PEDOT-g-PAU jednolika na površini što ukazuje da, iako sama debljina ispisa nije jednolika, nema varijacije u sastavu kapljica tinte. U suprotnom bi bila vidljiva područja jasno različitog sastava.

### ***Električna provodnost***

Kako bi se ispitalo dolazi li do pada električne provodnosti nakon cijepjenja bočnih grana PAU na PEDOT i ispisa na podlogu izmjerena je provodnost ispisanog sloja. Dodatno je ispitana i provodnost sloja kada je istegnut 100 % i sve je uspoređeno s vodljivošću same podloge, a rezultati su prikazani u tablici 6.



**Tablica 6.** Debljina ( $d$ ), otpor ( $R$ ), električna otpornost ( $\rho$ ) i električna provodnost ( $\sigma$ ) PU podloge, ispisanog sloja PEDOT-g-PAU i ispisanog sloja PEDOT-g-PAU istegnutog 100 %.

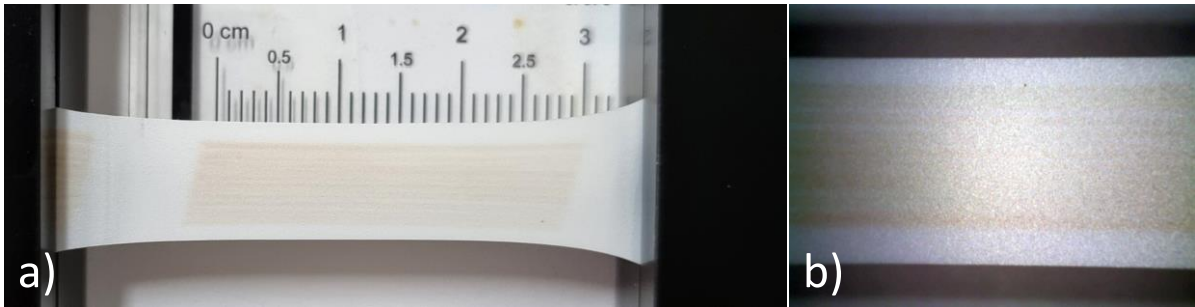
Uzorak	$d$ ( $\mu\text{m}$ )	$R$ ( $\Omega$ )	$\rho$ ( $\Omega \text{ m}$ )	$\sigma$ ( $\text{S m}^{-1}$ )
PU podloga	150	157543	107,31	0,009
Ispisani PEDOT-g-PAU	5	46097	1,02	0,984
Ispisani PEDOT-g-PAU - istežanje 100 %	4	22241	0,43	2,335

Vidljivo je da sama podloga ima vrlo nisku provodnost od svega  $0,009 \text{ S m}^{-1}$  što je bilo i za očekivati jer je PU električni izolator kao i ostali konvencionalni polimeri. Ispisani sloj ima preko 100 puta veću provodnost ( $0,984 \text{ S m}^{-1}$ ) od podloge što ukazuje na povećanje električnih svojstava nakon ispisa PEDOT-g-PAU. U usporedbi s rezultatima provodnosti makroinicijatora (poglavlje 4.6., tablica 4). vidljivo je da ipak dolazi do pada provodnosti za 50-ak % jer je nedopirani makroinicijator imao provodnost  $2,298 \text{ S m}^{-1}$ . Djelomični gubitak provodnosti je ipak bio očekivan jer bočne grane izolatora PAU obavijaju glavni lanac PEDOT-a i stvaraju steričke smetnje za neometan protok električne struje kroz uzorak. Kako bi se simulirala potencijalna upotreba materijala u nosivoj elektronici uzorak je rastegnuto 100% te je ponovo izmjerena provodnost. U ovom slučaju došlo je do porasta provodnosti za više od 100 % te je ona bila na razini makroinicijatora. Razlog povećanju provodnosti je istežanje lanaca i njihovo poravnanje što omogućuje lakše putovanje električnog signala kroz ravnine između lanaca što je u skladu s nekim prijašnjim istraživanjima [44].

### ***Ispitivanje mehaničkih svojstava***

Ispitala su se i mehanička svojstva materijala kako bi se uvidjelo kako se materijal ponaša pod naprezanjima s kojima bi se susreo tijekom stvarne upotrebe u nosivoj elektronici. Tako su ispitana rastezna svojstva i savijanje uzorka što je prikazano na slikama 50 i 51. Uzorak PEDOT-g-PAU je nakon ispisa na PU podlogu rastegnuto s 1 cm na 3 cm što predstavlja istežanje od 200 % i tako je držan 1 h nakon čega je napravljena slika 50. Vidi se da se uzorak ravnomjerno rastegnuto skupa s podlogom i nije došlo do pucanja tiskanog sloja ili njegovog odvajanja od podloge čime je pokazao svojstvo intrinzične istežljivosti. Provedeno je također i savijanje uzorka prikazano na slici 51, gdje je također vidljivo da se

tiskani sloj stabilno drži na PU podlozi bez tragova odvajanja. Time se pokazalo da dobiveni materijal može izdržati naprezanja s kojima bi se susreo tijekom primjene.



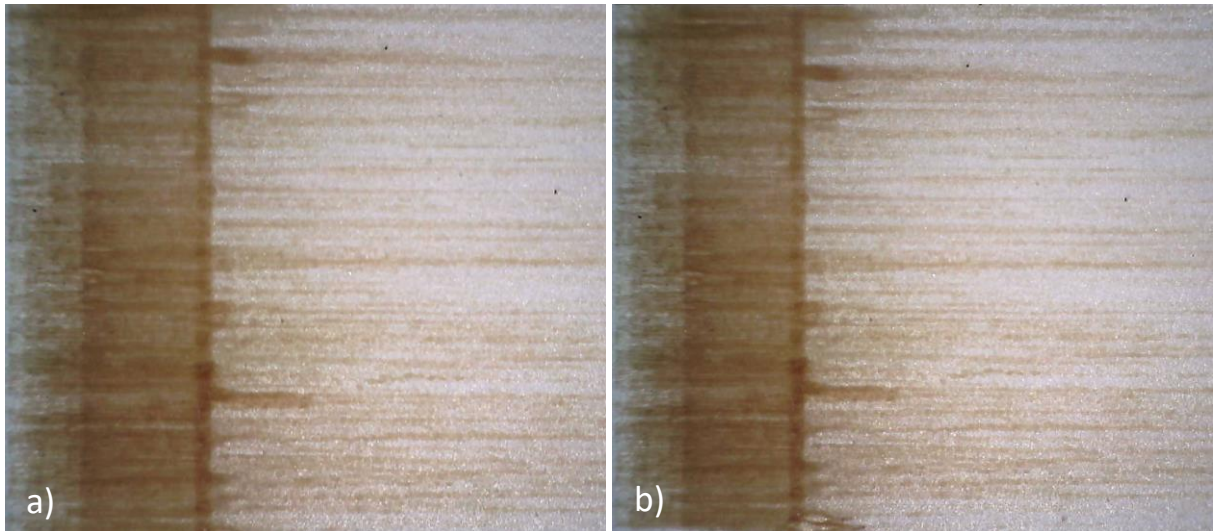
**Slika 50.** a) Uzorak PEDOT-g-PAU istegnut 200 %, b) uvećani prikaz



**Slika 51.** Savijanje uzorka PEDOT-g-PAU.

### ***Ispitivanje adhezije ispisanog sloja na PU podlogu***

Kako je potencijalna primjena ovakvog materijala u nosivoj elektronici koja bi bila u kontaktu s kožom i vlagom iz znoja ispitana je adhezija ispisanog sloja nakon uranjanja u vodu. Kako bi se simulirao znoj u vodi je otopljen NaCl koncentracije 50 mmol/L te se podloga s ispisom uronila u vodu te je sve skupa stavljeno u ultrazvučnu kupelj snage 320 W na 20 min kako bi se intenzivirao proces. Nakon 20 min uzorak je izvađen, posušen te je snimljen digitalnim mikroskopom. Usporedba uzorka prije i poslije vađenja iz vode i ultrazvučne kupelji prikazana je na slici 52.



**Slika 52.** a) prije ispitivanja adhezije, b) nakon 20 min u ultrazvučnoj kupelji

Vidljivo je da nije došlo do promjene na uzorku, tj. ispisani sloj pokazuje visoku stabilnost i otpornost na djelovanje zasoljene vode što također ukazuje da se dobiveni materijal može koristiti u vlažnom i slanom okruženju u kakvom bi se mogao naći tijekom upotrebe.

## 5. ZAKLJUČCI

Cilj ovog rada bio je sintetizirati graft kopolimer PEDOT-*g*-PAU cijepljenjem bočnih grana akrilat-uretana (AU) na glavni lanac PEDOT-a radikalskom polimerizacijom prijenosa atoma (ATRP), karakterizirati dobivene produkte sinteze te *inkjet* ispis konačnog produkta kako bi se potvrdila njegova moguća primjena u nosivoj elektronici. Na temelju provedenih sinteza i karakterizacija monomera ThBr, makroinicijatora PEDOT-Br različitih omjera EDOT:ThBr, monomera AU te konačnog produkta graft kopolimera PEDOT-*g*-PAU može se zaključiti:

- FTIR i NMR analizom potvrđena je uspješnost sinteza monomera ThBr, makroinicijatora PEDOT-Br 1:1, monomera AU te konačnog produkta PEDOT-*g*-PAU. Zbog neprisutnosti karakterističnih signala na spektrima PEDOT-Br 1:10 i PEDOT-Br 10:1 nije potvrđena njihova struktura te također zbog vrlo malog iskorištenja nisu dalje korišteni za sintezu graft kopolimera. SEM/EDX analiza pokazala je da PEDOT-Br 1:1 ima najmanji udio zaostalog oksidansa što ga također čini najprikladnijim za daljnju sintezu graft kopolimera.
- DSC analizom graft kopolimera PEDOT-*g*-PAU dobivena je temperatura staklastog prijelaza od oko 30 °C, a kako je temperatura ljudskog tijela 37 °C, to znači da bi u dodiru s kožom bio dovoljno savitljiv te bi se potencijalno mogao primijeniti u nosivoj elektronici.
- Električna provodnost nedopiranog makroinicijatora PEDOT-Br 1:1 iznosi 2,298 S m<sup>-1</sup>, čime dobiveni polimer ima zadovoljavajuća elektrokemijska svojstva za primjenu, koja se mogu dodatno poboljšati procesom naknadnog dopiranja.
- Graft kopolimer PEDOT-*g*-PAU uspješno je *inkjet* ispisan na PU elastičnu podlogu te su pronađeni optimalni uvjeti ispisa. Ispisani sloj dodatno je karakteriziran FTIR i SEM tehnikama, izmjerena je vodljivost sloja, mehanička svojstva i adhezija na poliuretansku podlogu
- Ispisani sloj pokazao je dobra mehanička svojstva, odličnu adheziju na PU podlogu bez gubitaka elektrokemijskih svojstava nakon ispisa te bi se uz daljnju optimizaciju sastava mogao koristiti za integraciju potpuno funkcionalnih senzora.

## 6. ZAHVALE

Ovaj rad je financirala Hrvatska zaklada za znanost projektom UIP-2019-04-8304.



*Zahvaljujem mentoru doc.dr.sc Zvonimiru Katančiću, na ukazanom povjerenju i prilici za rad, pruženom strpljenju i pomoći tijekom izrade ovog znanstvenog rada.*

*Zahvaljujem asistentici Luciji Fiket, mag. ing. cheming., na svakoj pomoći u laboratoriju i pri pisanju rada, savjetima i ohrabivanju da ne odustanem. Također zahvala i asistentu Marinu Božičeviću, mag. ing. cheming., na svakoj stručnoj pomoći.*

*Posebno zahvala mojoj prijateljici i kolegici Patriciji Žagar što je svaki dan bila uz mene i nesebično mi pomagala prilikom izrade rada.*

*Zahvaljujem roditeljima, sestri i najboljim prijateljima što su uvijek uz mene i guraju me dalje!*

## 7. LITERATURA

- [1] Namsheer, K.; Sekhar Routu, C., Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications, *RSC Adv*, 11 (2021) 5560-5667.
- [2] Le, T.H.; Kim, Y.; Yoon, H., Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers, *Polymers*, 9 (2017) 150.
- [3] Groenendaal, L. B.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J. R., Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future, *Adv. Mater.* 12 (2000) 481–494.
- [4] Cruz, S.M.F.; Rocha, L.A.; Viana, J.C., *Printing Technologies on Flexible Substrates for Printed Electronics* u: Rackauskas S., *Flexible Electronics*, London: IntechOpen; 2018, str. 48.
- [5] <https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Polymer%20Conductivity.html> (Pristup 12.3.2022.)
- [6] Ansari, S.P; Anis, A., *Conducting polymer hydrogels* u: Pal, K.; Banerjee, I.; *Polymeric Gels, Characterization, Properties and Biomedical Applications*, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2018., str. 3.
- [7] Fielding, L.A.; Hillier, J.K.; Burchell, M.J.; Armes, S.P., Space science applications for conducting polymer particles: Synthetic mimics for cosmic dust and micrometeorites. *Chem. Commun.* 51 (2015) 16886–16899.
- [8] Gvozdenović, M.; Jugović, B.; Grgur, B., Electrochemical synthesis of electroconducting polymers, *Hem. Ind.*, 68 (2014) 673–684.
- [9] Gvozdenović, M.; Jugović, B.; Grgur, B., Nanostrukturni elektroprovodni polimeri dobijeni elektromehijskom sintezom, *Zaštita Materijala*, 57 (2016) 71-79.
- [10] Inzelt G., *Conducting polymers*, 2nd edition, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2012, str. 149.
- [11] <https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/polimerizacija.pdf> (pristup 5.4.2022.)
- [12] Matyjaszewski, K. Inner sphere and outer sphere electron transfer reactions in atom transfer radical polymerization, *Macromol. Symp.* 134 (1998), 105-118.

- [13] Singleton, D. A.; Nowlan, D. T. III; Jahed, N.; Matyjaszewski, K., Isotope Effects and the Mechanism of Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, 36 (2003), 8609-8616.
- [14] Fischer, H. The Persistent Radical Effect: A Principle for Selective Radical Reactions and Living Radical Polymerizations, *Chem. Rev.*, 101 (2001) 3581-3582.
- [15] Tang, W.; Tsarevsky, N. V.; Matyjaszewski, K., Determination of Equilibrium Constants for Atom Transfer Radical Polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 1598-1599.
- [16] Shinoda, H.; Matyjaszewski, K.; Okrasa, L.; Mierzwa, M.; Pakula, T., Structural Control of Poly(methyl methacrylate)-g-poly(dimethylsiloxane) Copolymers Using Controlled Radical Polymerization: Effect of the Molecular Structure on Morphology and Mechanical Properties, *Macromolecules*, 36 (2003) 4772-4778.
- [17] Beers, K.L., Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K., The Synthesis of Densely Grafted Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, 31 (1998) 9413-9415.
- [18] Matyjaszewski, K.; Tsarevsky, N. V., Nanostructured functional materials prepared by atom transfer radical polymerization, *Nature Chemistry*, 1 (2009) 278.
- [19] [https://www.cmu.edu/maty/materials/Synthesis\\_of\\_well\\_defined\\_macromolecules/graft-copolymers.html#through](https://www.cmu.edu/maty/materials/Synthesis_of_well_defined_macromolecules/graft-copolymers.html#through) (pristup 15.4.2022.)
- [20] Sindhu, R.; Binod, P.; Pandey, A., Microbial Poly-3-Hydroxybutyrate and Related Copolymers u: Pandey, A., Höfer, R., Taherzadeh, M., Nampoothiri, K. M., Larroche, C., *Industrial Biorefineries & White Biotechnology*, Elsevier, Amsterdam, (2015) str. 588.
- [21] Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. A., *Introduction to Spectroscopy*, Cengage Learning, Washington, (2008) str. 42.
- [22] Katančić, Z., *Karakterizacija i identifikacija proizvoda*, Nastavni tekst, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- [23] Yusa, S., *Polymer characterization u Narain, R., Polymer Science and Nanotechnology*, Elsevier, Hyogo, (2020) 105.

[24]

<https://www.hitachihightech.com/global/products/science/tech/ana/thermal/descriptions/ta.html> (pristup 16.4.2022.)

[25] T. Kovačić, *Struktura i svojstva polimera*, Sveučilište u Splitu, 2010., str. 171, 209.

[26] Ebnesajjad, S., *Surface and Material Characterization Techniques* u: Ebnesajjad, S., *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding*, New York, Elsevier, (2014) 39-75.

[27] Veliseicik, T.; Zurauskiene, R.; Valentukeviciene, M. Determining the Impact of High Temperature Fire Conditions on Fibre Cement Boards Using Thermogravimetric Analysis. *Symmetry*, 12 (2020) 1717.

[28] Govorčin Bajsić, E. Termogravimetrijska analiza, Nastavni tekst, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

[29] Gazivoda Kraljević, T.; Određivanje struktura organskih spojeva, Nastavni tekst, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

[30] Yan, Y., *Tribology and tribo-corrosion testing and analysis of metallic biomaterials* u: Niinomi, M., *Metals for Biomedical Devices*, Woodhead Publishing Limited, Leeds (2010) 193-194.

[31] Altawell, N., *Machine olfaction device nanostructure coating* u: Altawell, N., *Introduction to Machine Olfaction Devices*, Nottingham, Academic Press, (2022) 139-157.

[32] Gaspari, F., *Thin Films* u Dincer, I., *Comprehensive Energy Systems*, Ontario, Elsevier, (2018) 100.

[33] Santos, T. G., *Characterization of FSP by electrical conductivity* u: Miranda, R., *Surface Modification by Solid State Processing*, Lisabon, Woodhead Publishing, (2014) 162-164.

[34] Harito, C.; Utari, L.; Putra, B.R.; Yulianto, B.; Purwanto, S.; Zaidi, S.Z.J.; Bavykin, D.V.; Marken F.; Walsh, F.C., Review—The Development of Wearable Polymer-Based Sensors: Perspectives, *J. Electrochem. Soc.* 167(3) (2020) 037566.

[35] Baek, P.; Aydemir, N.; An, Y.; Chan, E.W.C.; Sokolova, A.; Nelson, A.; Mata, J.P.; McGillivray, D.; Barker, D.; Travas-Sejdic, J. Molecularly Engineered Intrinsically Healable and Stretchable Conducting Polymers. *Chem. Mater.* 29 (2017) 8850–8858.



- [36] Ramírez-Gómez, M.A.; Guzmán-Rabadán, K.K.; González-Juárez, E.; Güizado-Rodríguez, M.; Ramos-Ortiz, G.; Alba-Rosales, J.E.; Panzo-Medrano, H.; Barba, V.; Rodríguez, M.; Maldonado, J.L. Physicochemical and Luminescent Properties of Copolymers Composed of Three Monomers: Polythiophenes Based on 3-Hexylthiophene and 3,4-Ethylenedioxythiophene. *Int. J. Polym. Sci.* 2017 (2017) 1918602.
- [37] Xie, T.; Zhang, H.; Lin, Y.; Xu, Y.; Ruan, Y.; Weng, W.; Xia, H. A simple and versatile approach to self-healing polymers and electrically conductive composites. *RSC Adv.* 5 (2015) 13261–13269.
- [38] Wang, M.; Kee, S.; Barker, D.; Travas-Sejdic, J.; Highly stretchable, solution-processable, and crosslinkable poly(3,4-ethylenedioxythiophene) based conjugated polymers, *Eur. Polym. J.*, 125 (2020) 109508.
- [39] Coates J.; Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, u: Meyers, R. A.; (Ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, (2000) 10815-10837.
- [40] Fiket, L.; Božičević, M.; Brkić, L.; Žagar, P.; Horvat, A.; Katančić Z. Intrinsically Stretchable Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Conducting Polymer Film for Flexible Electronics, *Polymers* 14 (2022) 2340.
- [41] Zhang, H.R.; Pang, H.; Zhang, L.; Chen, X.; Liao, B. Biodegradability of Polyurethane Foam from Liquefied Wood Based Polyols. *J. Polym. Environ.* 21 (2013) 239-334.
- [42] Ding, Y.; Xu, W.; Wang, W.; Fong, H.; Zhu, Z. Scalable and Facile Preparation of Highly Stretchable Electrospun PEDOT:PSS@PU Fibrous Nonwovens toward Wearable Conductive Textile Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 30014–30023.
- [43] Taroni, P.J.; Santagiuliana, G.; Wan, K.; Calado, P.; Qiu, M.; Zhang, H.; Pugno, N.M.; Palma, M.; Stingelin-Stutzman, N.; Heeney, M.; et al. Toward Stretchable Self-Powered Sensors Based on the Thermoelectric Response of PEDOT:PSS/Polyurethane Blends. *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1704285.
- [44] Wang, Y.; Zhu, C.; Pfatner, R.; Yan, H.; Jin, L.; Chen, S.; Molina-Lopez, F.; Lissel, F.; Liu, J.; Bao, Z.; et al. A highly stretchable, transparent, and conductive polymer. *Appl. Sci. Eng.* 3 (2017) 1602076.

## 8. SAŽETAK

### RAZVOJ NOVE GENERACIJE ISTEZLJIVIH ELEKTROVODLJIVIH POLIMERA ZA NOSIVU SAVITLJIVU ELEKTRONIKU

Anamarija Horvat

Savitljiva elektronika predstavlja novu generaciju elektroničkih uređaja gdje se elektroničke komponente ugrađuju u savitljive podloge, a koristi se u izradi zaslona, solarnih ćelija i integriranih krugova. U zadnje vrijeme se sve više koristi i u izradi Elektroničke kože koja može oponašati svojstva ljudske kože jer ima sposobnost praćenja gibanja i fleksije kože bez gubitaka mehaničkih i električnih svojstava, a pogodna je za integraciju različitih biosenzora za praćenje osobnog zdravlja. Uobičajeni je pristup da se u savitljive podloge uvode vodljiva punila poput ugljikovih nanocjevčica, grafena ili metalnih oksida. Nedostatak takvih materijala je u njihovoj niskoj samozacjeljivosti jer nakon svega nekoliko ciklusa rastezanja dolazi do pada električne vodljivosti i/ili gubitka mehaničkih svojstava. Kao alternativa se, zbog svojstva električne vodljivosti, male mase i stabilnosti, nameću elektrovodljivi polimeri. Glavni nedostatak su im loša mehanička svojstva, tj. krtoš zbog čega ih bez modifikacija nije moguće koristiti u savitljivoj elektronici.

Jedan od pristupa za poboljšanje mehaničkih svojstava je uvođenje kemijskih vrsta koje će potaknuti nekovalentno dinamičko umrežavanje u glavni lanac vodljivog polimera. Tako je u ovom radu kao glavni lanac korišten vodljivi polimer poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT), te su se na njega cijepile bočne grane poli(akrilat-uretana) (PAU) čime je dobiven cijepljeni kopolimer PEDOT-g-PAU. Na taj način glavni lanac PEDOT-a zadržava svojstvo električne provodnosti, bez gubitka konjugacija, dok bočne grane PAU zbog prisutnosti kisika u svojoj strukturi imaju mogućnost nekovalentnog umrežavanja vodikovim vezama s PAU bočnim granama susjedne polimerne molekule. Prisutnost vodikovih veza omogućuje povećanje istezanja i savitljivosti materijala, a imaju i sposobnost spontanog obnavljanja kada se jednom prekinu zbog prevelikog naprezanja.

Sinteza cijepljenog kopolimera provodila se u nekoliko koraka. U prvom koraku su kemijskom okidacijskom polimerizacijom sintetizirana tri makroinicijatora koja su sadržavali različite udjele bromom funkcionaliziranih monomera. Nakon njihove karakterizacije infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR), nuklearnom

magnetskom rezonancijom (NMR), pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM), termogravimetrijskom analizom (TGA) i mjerenjem električne vodljivosti metodom sonde s četiri točke (4PP) odabran je jedan optimalnih svojstava koji se dalje koristio za sintezu cijepjenog kopolimera. Sinteza se provodila kontroliranom radikalskom polimerizacijom prijenosom atoma (ATRP) kojom su se na makroinicijator vezale bočne grane PAU. Kako akrilat-uretan monomer nije komercijalno dostupan bilo je potrebno provesti i njegovu sintezu. Dobiveni cijepjeni kopolimer karakteriziran je gore navedenim metodama te dodatno diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC).

U zadnjem dijelu rada dobiveni graft kopolimer PEDOT-g-PAU pripremljen je u obliku tinte te je *inkjet* tehnologijom ispisan na podlogu od poliuretana (PU) koji se često koristi u nosivoj elektronici. Ispitana je električna provodnost tiskanog sloja, njegova istezljivost te adhezija gdje se pratila eventualna delaminacija tiskanog polimernog sloja.

Rezultati su pokazali da je uspješno sintetiziran željeni produkt cijepjeni kopolimer PEDOT-g-PAU te je uspješno *inkjet* tiskan na PU foliju. Dobiveni materijal ima zadovoljavajuća električna i mehanička svojstva te bi se uz daljnju optimizaciju sastava mogao koristiti za integraciju potpuno funkcionalnih biosenzora.

**Ključne riječi:** elektrovodljivi polimeri, poli(3,4-etilendioksitiofen), radikalska polimerizacija prijenosom atoma, *inkjet* ispis, nosiva elektronika

## 9. SUMMARY

### **DEVELOPMENT OF NEW GENERATION OF STRETCHABLE CONDUCTIVE POLYMERS FOR WEARABLE FLEXIBLE ELECTRONICS**

**Anamarija Horvat**

Flexible electronics is a new generation of electronic devices in which electronic components are integrated into flexible substrates. It is used in the manufacture of displays, solar cells, and integrated circuits. Recently, it has been increasingly used in the fabrication of Electronic skin, which can mimic the properties of human skin by being able to follow skin movements and flexures without loss of mechanical and electrical properties, and is suitable for the integration of various biosensors to monitor personal health. A common approach is to incorporate conductive fillers such as carbon nanotubes, graphene or metal oxides into flexible substrates. The disadvantage of such materials is their poor self-healing properties, with a drop in electrical conductivity and/or loss of mechanical properties occurring after only a few cycles of stretching. As an alternative, conductive polymers are used due to their properties of electrical conductivity, low mass and stability. Their main drawback is their poor mechanical properties, i.e. brittleness, which is why they cannot be used in flexible electronics without modification.

One approach to improve the mechanical properties is to introduce chemical species that promote non-covalent dynamic crosslinking in the main chain of the conductive polymer. Thus, in this work, the conductive polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) was used as the main chain and the side branches of poly(acrylate-urethane) (PAU) were grafted onto it, obtaining the grafted copolymer PEDOT-g-PAU. In this way, the main chain of PEDOT retains the property of electrical conductivity without losing conjugation, while the side branches of PAU, due to the presence of oxygen in their structure, have the ability to crosslink non-covalently through hydrogen bonds with PAU side branches of adjacent polymer molecules. The presence of hydrogen bonds allows increasing the stretchability and flexibility of the material, and they also have the ability to spontaneously renew themselves when they break due to excessive stress.

The synthesis of the graft copolymer was carried out in several steps. In the first step, three macroinitiators with different proportions of bromofunctionalized monomers were synthesized by chemical oxidation polymerization. After their characterization by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance (NMR), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), and measurement of electrical conductivity by a four-point probe (4PP) method, an optimal one was further used for the synthesis of the graft copolymer. The synthesis was carried out by controlled atom transfer radical polymerization (ATRP), in which the side branches of PAU were grafted onto the macroinitiator. Since the acrylate-urethane monomer is not commercially available, it was necessary to perform its synthesis. The obtained graft copolymer was characterized by the above methods and additionally by differential scanning calorimetry (DSC).

In the last part of the work, the obtained graft copolymer PEDOT-*g*-PAU was prepared in the form of ink and printed by inkjet technology on a polyurethane (PU) substrate, which is widely used in flexible electronics. The conductivity of the printed layer, its elongation and adhesion were investigated, while possible delamination of the printed polymer layer was also monitored.

The results showed that the desired product PEDOT-*g*-PAU copolymer was successfully synthesized and inkjet printing on PU film was successful. The obtained material has satisfactory electrical and mechanical properties and could be used for the integration of fully functional biosensors with further optimization of the composition.

**Keywords:** conducting polymers, poly(3,4-ethylenedioxythiophene), atom transfer radical polymerization, inkjet print, wearable electronics

## 10. ŽIVOTOPIS

**Ime i prezime:** Anamarija Horvat

**Datum i mjesto rođenja:** 6.5.1996., Virovitica

**Obrazovanje:**

- 2017.-2020. Preddiplomski studij: Kemijsko inženjerstvo, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
- 2015.-2017. Preddiplomski studij: Ekoinženjerstvo, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
- 2011.-2015. Gimnazija Petra Preradovića u Virovitici, smjer: matematička gimnazija
- 2003.-2011. Osnovna Škola Ivane Brlić-Mažuranić u Virovitici