

# Sinteza graft kopolimera na osnovi PEDOT elektrovodljivog polimera

---

Švegovec, Marija

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:408877>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-28**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marija Švegovec

# ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INJŽENJERSTVA I  
TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marija Švegovec

SINTEZA GRAFT KOPOLIMERA NA OSNOVI  
PEDOT ELEKTROVODLJIVOG POLIMERA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr.sc. Zlata Hrnjak-Murgić, FKIT

Članovi povjerenstva: prof. dr.sc. Zlata Hrnjak-Murgić, FKIT  
doc. dr. sc. Zvonimir Katančić, FKIT  
izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, FKIT

Zagreb, rujan 2019.

*Srdačno se zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Zlati Hrnjak-Murčić na prenesenom znanju, stručnim savjetima, susretljivosti, strpljivosti i pomoći oko pisanja ovog rada.*

*Također se zahvaljujem doc. dr. sc. Zvonimiru Katančiću na velikoj pomoći, savjetima i trudu pri pisanju ovog rada te pri izvođenju eksperimentalnog dijela.*

*Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji na potpori, razumijevanju, strpljivosti i povjerenju i svim svojim prijateljima i kolegama na pomoći i prijateljstvu.*

## SAŽETAK

Vodljivi polimeri kombiniraju električna svojstva metala s prednostima polimera kao što su niža masa, jednostavnije oblikovanje, otpornost na koroziju te niža cijena. Zbog navedenih svojstava imaju raznovrsnu primjenu te se koriste kod kemijskih senzora i biosenzora, tranzistora i prekidača, superkondenzatora, fotonaponskih ćelija, elektrokromnih uređaja i dr. Poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT) se kao jedan od važnijih vodljivih polimera današnjice vrlo često koristi za izradu senzora za kontrolu i praćenje zdravlja.

U radu je provedena sinteza zasebnih komponenti graft kopolimera, PEDOT/polistiren sulfonat (PSS) kao glavnog lanca, PEDOT/poli(metil vinil eter) (PMVE) kao bočnih lanaca, te sinteza dva uzorka PEDOT/PMVE-g-PEDOT/PSS graft kopolimera u trajanju od 15 i 60 minuta.

Karakterizacija je provedena infracrvenom spektroskopijom s Fourierovim transformacijama (FT-IR) i termogravimetrijskom analizom (TGA); elektrovodljivost je određena metodom sonde s četiri točke, a digitalnim mikroskopom je snimljena morfologija uzoraka.

Rezultati ispitivanja su pokazali da je vrijeme sinteze od 15 min prekratko jer nastaju dvije razdvoje faze, dok nakon 60 min sinteze nastaje PEDOT vodljivi polimer pri čemu dolazi do njegova povezivanja s bočnim lancima i nastajanja graft kopolimera. Sintetizirani PEDOT graft kopolimer je vodljiv, a što je stupanj razgranatosti i veličina bočnih grana veća vodljivost je niža.

### **Ključne riječi:**

elektrovodljivi polimeri, graft kopolimer, poli(3,4-etilendioksitiofen), senzori

## **ABSTRACT**

### **Synthesis of Graft CopolymerBased on PEDOT Conductive Polymer**

Conductive polymers combine the electrical properties of metals with the advantages of polymers such as lower mass, simpler shaping, corrosion resistance and lower cost. Due to these properties they have a variety of applications and are used in chemical sensors and biosensors, transistors and switches, supercapacitors, photovoltaic cells, electrochromic devices, etc. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), as one of the most important conductive polymers today, is very often used to create sensors for health control and monitoring.

In this work a synthesis of separate components of graft copolymers, PEDOT/polystyrene sulfonate (PSS) as main chain, PEDOT/poly(methyl vinyl ether) (PMVE) as side chains, and synthesis of two samples of PEDOT/PMVE-g-PEDOT/PSS graft copolymers with 15 and 60 minutes polymerization time was performed.

Characterization was performed by infrared spectroscopy with Fourier transforms (FT-IR) and thermogravimetric analysis (TGA); the electrical conductivity was determined by the four-point probe method, and the morphology of the samples was recorded using a digital microscope.

The test results showed that the synthesis time of 15 min is too short because two separate phases are formed, while after 60 min of synthesis, PEDOT conductive polymer is formed whereby it is bonded to side chains and the graft copolymer is formed. The synthesized PEDOT graft copolymer is conductive, and the higher the degree of branching and the size of the lateral branches is, the lower is the conductivity.

### **Keywords:**

conductive polymers, graft copolymer, poly(3,4-ethylenedioxythiophene), sensors

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b>	1
<b>2. OPĆI DIO</b>	2
<b>2.1. Polimerni materijali</b>	2
2.1.1. Vodljivi polimeri	4
2.1.2. Tiofenski vodljivi polimeri	8
<b>2.2. Primjena vodljivih polimera</b>	10
2.2.1. Elektrokromni uređaji	11
2.2.2. Elektronika i fotonaponski sustavi	12
2.2.3. Kemijski senzori i biosenzori	13
<b>2.3. Bioelektronička primjena vodljivih polimera</b>	14
2.3.1. Nosiva elektronika	15
2.3.2. Elektronička koža	16
2.3.3. Elektronički implatanti	17
<b>2.4. Karakterizacija fotokatalizatora</b>	18
2.4.1. Infracrvena spektroskopija	18
2.4.2. Elektrovodljivost	20
2.4.3. Pretražna elektronska mikroskopija	22
2.4.4. Termogravimetrijska analiza	23
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b>	25
<b>3.1. Materijali</b>	25
<b>3.2. Sinteza PEDOT vodljivog polimera</b>	26
<b>3.3. Metode karakterizacije</b>	27
3.3.1. FTIR spektroskopija	27
3.3.2. Elektrovodljivost	27
3.3.3. Digitalna mikroskopija	28
3.3.4. TG analiza	29
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b>	30
<b>4.1. Infracrvena spektroskopija</b>	30
<b>4.2. Elektrovodljivost</b>	32
<b>4.3. Digitalna mikroskopija</b>	33
<b>4.4. Termogravimetrijska analiza</b>	35

<b>5. ZAKLJUČCI</b>	38
<b>6. LITERATURA</b>	39
<b>7. ŽIVOTOPIS</b>	43



## 1.UVOD

Polimeri su makromolekularni spojevi izgrađeni od velikog broja osnovnih jedinica - mera. U makromolekuli meri su međusobno povezani kovalentnim vezama. Polazne jedinice koje sudjeluju u sintezi makromolekula nazivaju se monomeri. Polimeri su jedni od najčešće korištenih materijala modernoga doba koji zbog svojih jedinstvenih i raznovrsnih svojstava sve više zamjenjuju metalne materijale kako u industriji tako i u svakodnevnom životu. Prednosti polimera su mala gustoća, lako oblikovanje, otpornost prema kemikalijama i koroziji, dobri su izolatori topline i elektriciteta, imaju sposobnost prigušivanja zvuka i lako se bojažu dok su im nedostaci mala čvrstoća, dimenzijska nestabilnost, mala toplinska otpornost, lako su zapaljivi, te su skloni starenju i razgradnji. Otkriće prvog organskog polimera koji ima vodljivost razine metala potaknulo je daljnji razvoj, sintezu i karakterizaciju novih vrsta vodljivih polimernih materijala koji kombiniraju električna svojstva metala s navedenim prednostima polimera. Vodljivi polimeri imaju raznovrsnu primjenu te se koriste kod kemijskih senzora i biosenzora, tranzistora i prekidača, superkondenzatora, fotonaponskih ćelija, elektrokromnih uređaja i dr. Poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT) jedan je od važnijih vodljivih polimera današnjice. PEDOT posjeduje mnoga jedinstvena svojstva, kao što je dobra sposobnost oblikovanja filma raznovrsnim tehnikama izrade, superiornom optičkom transparentnošću u području vidljivog svjetla, visokom električnom vodljivošću te dobra fizička i kemijska stabilnost u zraku. Svojstva PEDOT-a su jako ovisna o metodi sinteze, dopiranju, naknadnoj obradi te vrlo često, njegova svojstva treba prilagoditi specifičnoj primjeni.

Cilj ovog rada bio je istražiti uvjete sinteze graft kopolimera na osnovi PEDOT vodljivog polimera i ispitati njegova svojstva i mogućnost primjene za izradu senzora za kontrolu i nadzor zdravlja.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Polimerni materijali

Polimeri su kemijski spojevi iznimno velikih molekulskih masa koje se kreću u intervalu od nekoliko tisuća pa sve do nekoliko milijuna. Naziv polimer grčkog je podrijetla, nastao je od riječi, poli, grč. što znači mnogo i meros, grč. što znači dio. Prvi put ga je upotrijebio švedski kemičar Jons Jakob Berzelius još 1833. godine, nazvavši tako kemijske spojeve koji se sastoje od istovrsnih ponavljanih jedinica, mera. [1]

Polimerni materijali su materijali koji se sastoje od polimera i različitih aditiva, koji se dodaju u većem ili manjem udjelu. Prvi potpuno sintetski polimerni materijal pripremio je Leo Hendrik Baekeland 1907. godine reakcijom fenola i formaldehida te umrežavanjem u čvrsti i tvrdi materijal koji se počeo rabiti kao električni izolator. [2]

Prirodni polimeri nastaju biosintezom u živim organizmima, dok sintetski nastaju sintezom niskomolekularnih tvari pri čemu nastaju makromolekule. Osnovna razlika između sintetskih i prirodnih polimera je u strukturi i veličini polimernog lanca, sintetski polimeri sastoje se od niza istovrsnih ponavljajućih jedinica prosječne veličine i nasumične strukture dok su prirodni polimeri makromolekule točno određene strukture, sastava i veličine. [1]

Polimeri su jedni od najčešće korištenih materijala modernoga doba koji zbog svojih jedinstvenih i raznovrsnih svojstava sve više zamjenjuju metalne materijale kako u industriji tako i u svakodnevnom životu. Pružaju mnoge prednosti, uključujući dobar omjer čvrstoće prema masi, otpornost na koroziju, lako oblikovanje i niske troškove proizvodnje.

Njihova uporaba ima veliku važnost kao ambalaža (folije, boce, pakiranja prehrambenih i farmaceutskih proizvoda), u građevini (vrata i prozori, krovovi, odvodne cijevi), u elektroindustriji (izolacija kabela, električni i elektronički uređaji), u automobilskoj industriji (odbojnici, armaturne ploče, tapeciranje) te za izradu namještaja, kućanskih i uredskih aparata, zatim u medicini i sportu.

S obzirom na porijeklo polimeri se dijele u dvije osnovne skupine: prirodni polimeri i sintetski polimeri.[2] Prirodne polimere čine celuloza, škrob, bjelančevine i dr. Sintetski polimeri dijele se na elastomere, plastomere, duromere te termoplastične elastomere. Sintetski polimeri su polidisperzni sustavi, različitih molekulskih masa i opisuju se s dva osnovna statička parametra: prosječnom molekulskom masom i raspodjelom molekulskih masa.

Elastomeri su polimerni materijali s rahlom mrežnom strukturom i s fizikalnim i kemijskim vezama između makromolekulskih lanaca.

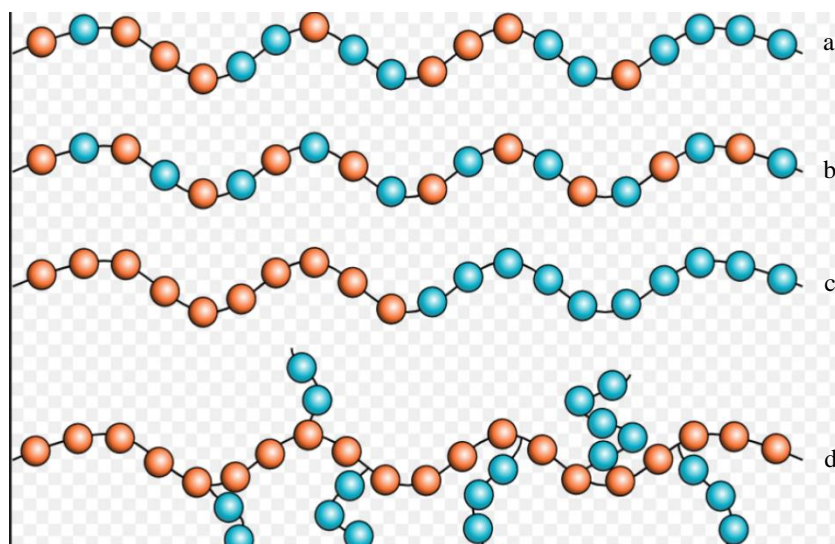
Fizikalne veze omogućuju omekšavanje materijala tijekom zagrijavanja, no kemijske veze sprječavaju potpunu pokretljivost lanaca, što ima za posljedicu nemogućnost ponovnog oblikovanja nakon zagrijavanja. Plastomeri sadrže fizikalne veze između lanaca te zagrijavanjem omekšavaju. Hlađenjem materijala dolazi do ponovnog očvršćivanja bez promjene svojstava plastomera. S obzirom da se ciklusi zagrijavanja/hlađenja mogu ponavljati bez utjecaja na fizikalna svojstva materijala, plastomeri se mogu vrlo jednostavno prerađivati. Duromeri su materijali s umreženom strukturom koja nastaje uslijed kovalentnih veza između funkcionalnih skupina pojedinih makromolekulskih lanaca. Duromeri tijekom zagrijavanja ne omekšavaju, već dolazi do intenzivnog očvršćivanja materijala uslijed kemijske reakcije.

Prema makroskopskoj strukturi razlikujemo linearne, razgranate i umrežene polimere, a prema nadmolekulskoj strukturi razlikujemo amorfne polimere, kristalne polimere i kapljevite kristale. Kod amorfni polimera makromolekulski lanci isprepleteni su u obliku klupka, bez uređenosti strukture. Za razliku od amorfni, kod kristalnih polimera struktura ponavljajućih jedinica omogućuje pravilan raspored makromolekulskih segmenata i trodimenzijsku uređenost strukture. Polimerni materijali uglavnom sadrže i područja kristalnih domena i područja neuređene, amorfne strukture te se smatraju polukristalnim materijalima. Što je veći udio kristalne faze u materijalu to je veća čvrstoća, tvrdoća i gustoća materijala. Veći udio amorfne strukture doprinosi većoj elastičnosti i duktilnosti materijala.

S obzirom na broj tipova ponavljanih jedinica u polimeru razlikujemo homopolimere i kopolimere. Kopolimeri sadrže različite tipove ponavljajućih jedinica, a prema rasporedu i načinu vezanja razlikujemo:

- statistički kopolimer
- alternirajući kopolimer
- blok kopolimer
- graft (cijepljeni) kopolimer

Statistički kopolimeri sadrže nasumce raspoređene ponavljajuće jedinice (slika 2.1a), a alternirajući kopolimeri sadrže pravilno raspoređene ponavljajuće jedinice (slika 2.1b). Blok kopolimeri sadrže dulji niz istih tipova ponavljajućih jedinica (slika 2.1c), dok cijepljeni kopolimeri imaju jedan tip ponavljajućih jedinica vezan kao bočni lanac na osnovni lanac drugog tipa ponavljajućih jedinica (slika 2.1d).

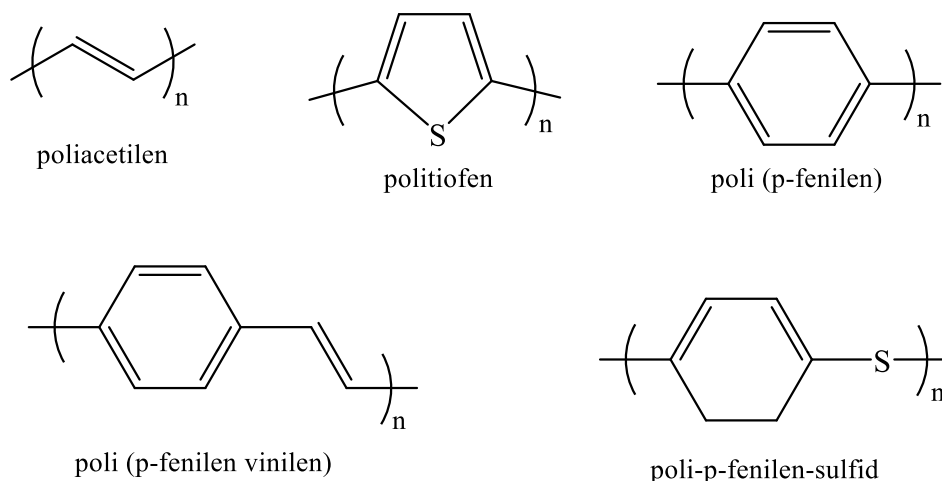


Slika 2.1 Klasifikacija kopolimera: a) statistički kopolimer, b) alternirajući kopolimer, c) blok kopolimer, d) cijepljeni kopolimer

### 2.1.1. Vodljivi polimeri

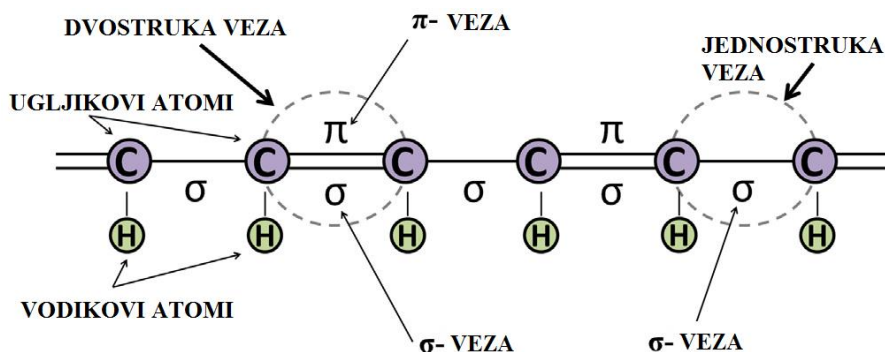
Polimeri su se oduvijek smatrali električnim izolatorima no otkriće prvog organskog polimera koji ima vodljivost razine metala, poliacetilena (PA), 1977. godine otvorilo je mogućnosti za razvoj nove klase materijala poznatih kao istinski vodljivih polimera, ili jednostavno vodljivih polimera.

Električni vodljivi polimeri ili „sintetski“ metali kombiniraju električna svojstva metala s prednostima polimera kao što su niža masa, jednostavnije oblikovanje, otpornost na koroziju te niža cijena. Godine 2000., Nobelova nagrada za kemiju dodijeljena je trima znanstvenicima koji su otkrili poliacetilene (PA) vodljivi polimer (Alan G. Mac Diarmid, Hideki Shirakawa, Alan J. Heeger) za "Otkriće i razvoj vodljivih polimera". Od tada istraživanja su usmjerena na razvoj, sintezu i karakterizaciju novih vrsta vodljivih polimernih materijala. Kao rezultat toga, mnoge različite vrste vodljivih polimera su otkrivene i sintetizirane. Neki od najpoznatijih primjera su polianilin (PANI), polipirol (Ppy), politiofen (PT), poli (3,4-etilendioksitofen) (PEDOT). [3]



Slika 2.2. Strukturne formule vodljivih polimera: poliacetilen (PA), politiofen (PT), poli (p-fenilen), poli (p-fenilenvinilen) i poli-p-fenilen-sulfid

Kod konvencionalnih polimera osnovne ponavljajuće jedinice povezane su zasićenom kemijskom vezom, a za vodljive polimere karakteristična je konjugirana dvostruka veza prikazana na slici 2.3. Vodljivost tih polimera potječe od konjugiranih  $\pi$ -elektrona raspoređenih uzduž polimernog lanca. Vodljivi polimeri mogu provoditi naboj zahvaljujući lakoći prijenosa elektrona u i između polimernih lanaca. Međutim, konjugirani su polimeri u čistom stanju izolatori ili poluvodiči jer nemaju slobodne nositelje naboja.

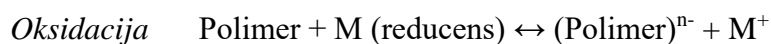
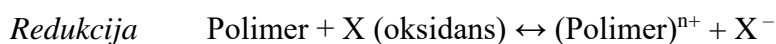


Slika 2.3. Konjugirana struktura naizmjeničnih jednostrukih i dvostrukih veza [5]

Kako bi se konjugirani polimeri preveli u stanje vodljivosti, u polimer se moraju uvesti slobodni nositelji naboja koji se prenose putovanjem uzduž segmenata konjugiranog polimernog lanca.

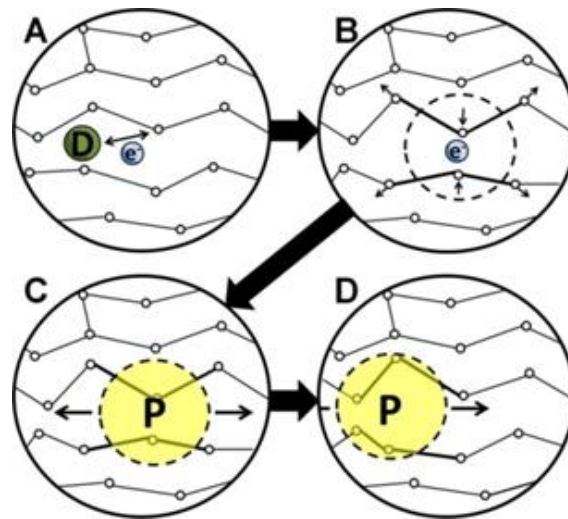
Tako se ostvaruje električna vodljivost, a nastaju oksidacijom ili redukcijom polimera, tj. njihovim prevođenjem u polimerni radikal kationskog ili anionskog tipa.

Prema tome, ključni faktor vodljivosti polimera je dopiranje, odnosno postupak oksidacije ili redukcije polimera. Dopiranje je proces koji uzrokuje visoku vodljivost, a njegova priroda je različita za polimere i anorganske poluvodiče. Kod dopiranja anorganskih poluvodiča, specije dopanta zauzimaju položaje unutar rešetke poluvodiča što ima za posljedicu prisustvo bilo elektron-bogatih ili elektron-siromašnih mjesta, bez da dolazi do prijenosa naboja između tih mjesta. Reakcija dopiranja organskih konjugiranih polimera, s druge strane, je reakcija prijenosa naboja, što ima za posljedicu djelomičnu oksidaciju ili redukciju polimera. Dobro je poznato da izlaganjem polimera oksidacijskom sredstvu X (ili redukcijom sredstvu M) dolazi do formiranja pozitivno (ili negativno) nabijenih polimernih kompleksa i suprotnih iona koji je reducirani X<sup>-</sup> (ili oksidirani M<sup>+</sup>) oblik nastao iz oksidansa (ili reducensa). [5] Dopiranje se u slučaju vodljivih polimera može svrstati u redoks procese sljedeće opće sheme u slučaju oksidacije (p-dopiranje), a potom i redukcije (n-dopiranje). [6,7]



Vodljivi polimeri se sintetiziraju kemijskom ili elektrokemijskom polimerizacijom. Ukoliko se elektrokemijski sintetiziraju dopiraju se nakon procesa sinteze dok se tijekom kemijske sinteze istovremeno sintetiziraju i dopiraju. Polimer se sintetizira u oksidiranom odnosno vodljivom obliku i samo se uz prisutnost dopant molekule (negativnog naboja) njegova struktura stabilizira i naboj elektrizira. Dopant (anion ili kation) se može ugraditi u polimer tijekom sinteze ili ugraditi naknadno.

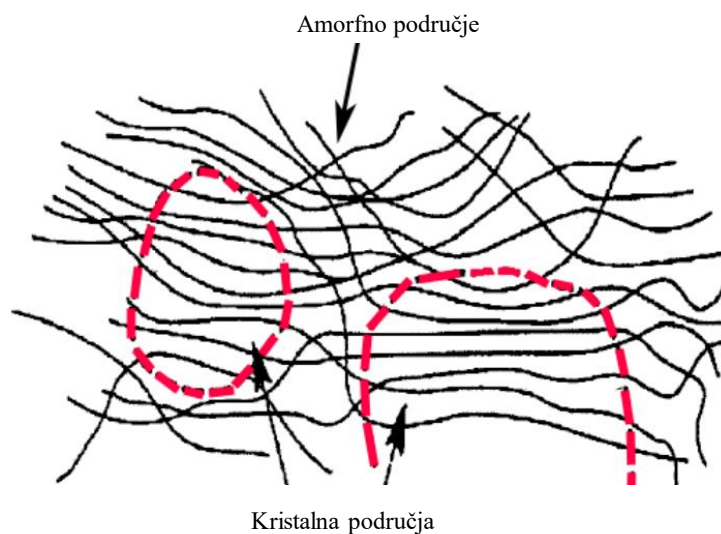
Uloga dopanta je da uklanja/dodaje elektron sa/na polimerni lanac i lokalizira ih kao polarone i bipolarone. Primjenom električnog potencijala dopanti se počinju kretati u ili van polimera narušavajući stabilnu strukturu i omogućavajući naboju da prođe kroz polimer u formi već spomenutih polarona ili bipolarona. Kretanjem polarona i bipolarona u polimernom lancu postiže se vodljivost (Slika 2.4.). [5]



Slika 2.4. Shematski prikaz električne provodnosti u vodljivim polimerima:

- A) uklanjanje ili dodavanje dopanta (anion/kation) iz/u polimerni lanac, stvarajući delokalizirani naboj; B) prikaz energetski povoljnijeg stanja, lokalizirani naboj okružen iskrivljenom kristalnom rešetkom; C) prikaz polarona (radikalni ion koji je povezan s deformacijom rešetke); D) polaron putuje duž polimernog lanca provodeći struju

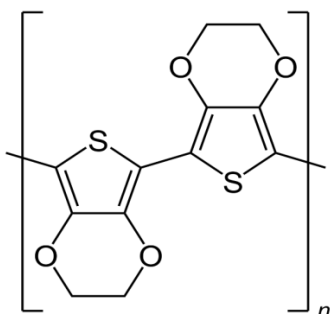
Zajednička karakteristika svih dopiranih vodljivih polimera je veliki stupanj strukturalnog nereda. Sastav i struktura polimera omogućuje dopiranje zato što se uzorak sastoji od kristaličnih područja u kojem su lanci dobro uređeni i amornog područja koje ga okružuje. Prema tome, naboj se giba između kristaličnih područja kroz amorfno područje samo preskocima po lokaliziranim stanjima na lancu i između lanaca. [8]



Slika 2.5. Kristalna područja u kojima su lanci uređeni i amornog područja okolna neuređena u vodljivom polimeru

## 2.1.2. Tiofenski vodljivi polimeri

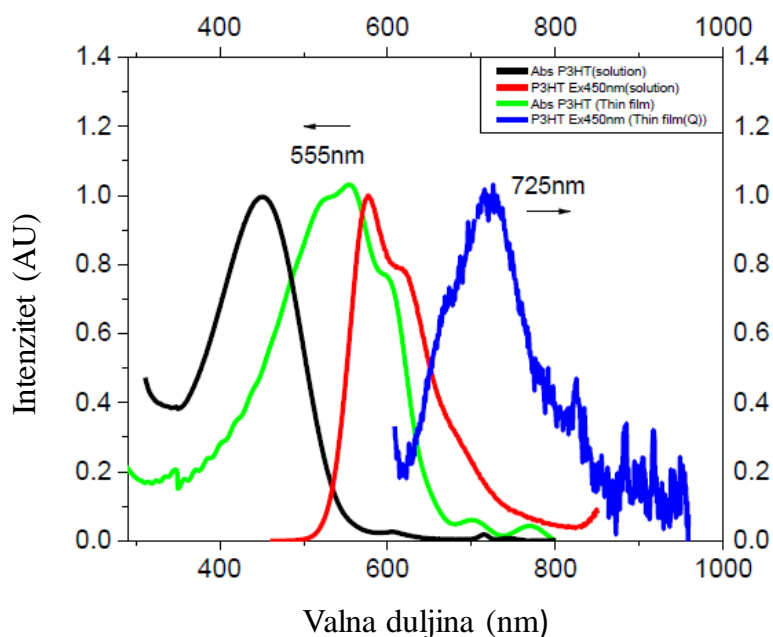
Tiofenski vodljivi polimeri su polimeri koji u svojoj strukturi sadrže aromatski peteročlani heterociklički spoj s jednim atomom sumpora u prstenu, tiofen. Kao jedan od najvažnijih tiofenskih vodljivih polimera, politiofen privukao je značajan interes u cijelom svijetu. Zbog svojih ekološki i termički stabilnih svojstava primjenjuje kao dio mnogih elektroničkih uređaja, optičkih uređaja, uređaja za pohranu energije i elektrokromnih zaslona. Jedan od značajnijih derivata politiofena je poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT) koji je sintetiziran sredinom 1980-ih godina u laboratoriju tvrtke Bayer AG u Berlinu. [9]



Slika 2.6. Strukturna formula osnovne ponavljajuće jedinice PEDOT vodljivog polimera

PEDOT može biti sintetiziran na dva načina, kemijski ili elektrokemijski, uz standardne oksidacijske reagense ili metodom elektrokemijske polimerizacije. [10,11] Kada je PEDOT u oksidiranom stanju, uz visoku provodnost, PEDOT je u stanju tankog filma koji je gotovo proziran. Ako se na PEDOT djeluje redukcijski ili uporabom elektrokemijskih metoda, njegova boja će se promijeniti u tamno plavu. Pojava promjene boje materijala tijekom elektrokemijskih reakcija koja nastaje zbog promjene oksidacijskog stanja naziva se elektrokromizam. [12]





Slika 2.7. ApSORBANCija svjetla različitih valnih duljina uslijed promjene oksidacijskog stanja politiofena [13]

Sinteza PEDOT-a i njegovih derivata može se podijeliti u dvije različite vrste polimernih reakcija:

- Oksidacijske kemijske reakcije temeljene na EDOT monomeru
- Elektrokemijska polimerizacija temeljena na EDOT monomeru

Postoji nekoliko metoda koje se mogu koristiti za kemijsku polimerizaciju EDOT monomera. Klasični postupak koristi oksidirajuća sredstva kao što je  $\text{FeCl}_3$ . [10] Kemijski polimerizirani PEDOT je crni, netopljiv i netačljiv spoj. Reynolds i Kumar su utvrdili da povećanjem omjera ( $\text{FeCl}_3$ ) / (monomer) iznad dva u kemijskoj polimerizaciji EDOT-a, frakcija dobivena kao polimerizirani PEDOT postaje netopljiva u organskoj otopini što je rezultat lančanog povezivanja tijekom polimerizacije.

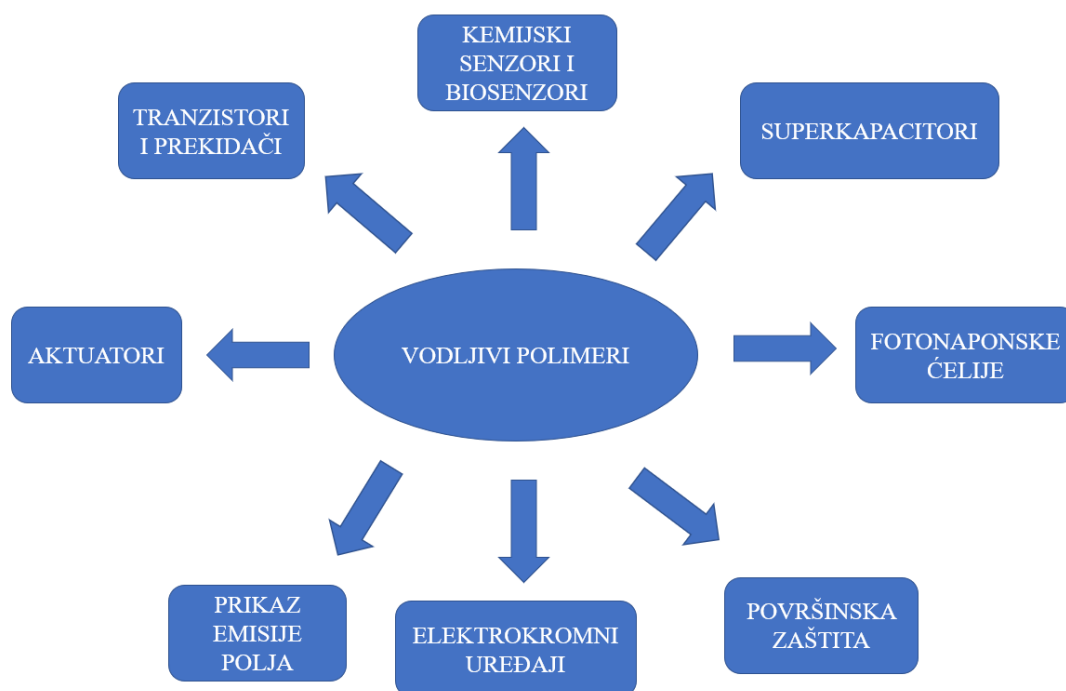
Ako je omjer ( $\text{FeCl}_3$ ) / (monomer) iznad pet, dobiven je netopljivi polimer. Drugu metodu polimerizacije utvrdio je de Leeuw u kojoj se koristi  $\text{Fe}(\text{OTs})_3$  pomoću imidazola kao baze. Polimerizirani PEDOT film je crn, netopljiv i nerastljiv. Vodljivost je do 550 S/cm nakon ispiranja s vodom i n-butanolom. [14]

U usporedbi s kemijskom polimerizacijom, elektrokemijska polimerizacija ima mnoge prednosti kao što su odsutnost oksidacijskih ili redukcijskih reagensa, kontrola debljine polimernog filma kroz praćenje prolaznog naboja, primijenjenog napona i vremena polimerizacije, te kratko vrijeme polimerizacije. [17] Elektrokemijska polimerizacija rezultira formiranjem prozirnijeg dubokog plavog dopiranog PEDOT-a na anodi.

Elektrokemijski sintetiziran PEDOT je postojan i u kiseloj i u alkalnoj okolini te ima dobru provodljivost do 300 S / cm. Morfologija PEDOT-ovog elektrokemijski sintetiziranog tankog filma je gruba i porozna. Energija elektrona u vrpce iznosi 1,6 - 1,7 eV što odgovara maksimalnoj valnoj duljini zračenja od  $\lambda_{\max}=610\text{nm}$ , što PEDOT-u daje tamno plavu boju. Kako PEDOT ima niski oksidacijski potencijal mora se pažljivo rukovati s tankim filmom PEDOT-a kako ne bi došlo do brze oksidacije filma ukoliko je u kontaktu sa zrakom. Zbog niskog oksidacijskog potencijala i relativno niske energije vrpce, PEDOT i njegovi derivati pokazuju odlična elektrokemijska i spektroskopska svojstva koja kod drugih vodljivih polimera ne nalazimo. [16] Kako je energija proporcionalna valnoj duljini zračenja koje se nalazi u području između IR i vidljivog zračenja, PEDOT ima veliku transmitivnost prema vidljivom zračenju, čiji je rezultat oksidacija dopirane površine. [15] Kada je u stanju vodljivosti, boja PEDOT filma je gotovo nebesko plava, a tamno ljubičasta kada mu je vodljivost jednaka izolatoru. Svojstva PEDOT-a ovise o debljini tankog filma, načinu pripreme polimera, te o morfologiji koja predstavlja ograničavajući faktor.

## **2.2. Primjena vodljivih polimera**

Napredak u optimizaciji provodljivosti, lakoći obrade i funkcionalizacije potaknuo je istraživanja vodljivih polimera. Vodljivi polimeri imaju raznovrsnu primjenu te se koriste kod kemijskih senzora i biosenzora, tranzistora i prekidača, superkondenzatora, fotonaponskih ćelija, elektrokromnih uređaja i dr. [15]



Slika 2.8. Primjena vodljivih polimera [15]

### 2.2.1. Elektrokromni uređaji

Elektrokromizam je reverzibilni optički proces kod materijala koji nastaju kada se materijali nalaze u redoks stanju (reducirani i oksidirani oblici) koji imaju različite apsorpcijske spektre vidljive pri UV zračenju. Kada se električni potencijal primijeni na materijale, oni pokazuju gore opisana redoks stanja i prikazuju različite boje za oksidirana i reducirana stanja. Ti se materijali mogu nazvati elektrokromni uređaji.

Zbog jedinstvenih elektrokromnih svojstava, elektrokromni uređaji imaju brojne primjene u industriji. Koriste se za izradu retrovizora u automobilima. Stoga staklo retrovizora može automatski potamniti kako bi se spriječilo privremeno zasljepljivanje vozača. Ova posebna značajka elektrokromnih uređaja se primjenjuje kako bi se konstruirali "pametni prozori" koji se mogu zamračiti pomakom prekidača kako bi se osigurala privatnost.

Isto tako, elektrokromni uređaji imaju primjenu u dinamičnim ravnim zaslonima, računalnim zaslonima te elektroničkom papiru. [18]

Za primjenu tankoslojnog filma vodljivih polimera u elektrokromnim uređajima, morfologija filma je ograničavajući faktor. Elektrokromni uređaji zahtijevaju vrlo brzo punjenje i pražnjenje kako bi dobili visoku učinkovitost i brzinu prebacivanja boja.

Iako se brzina punjenja i pražnjenja može postići za vrlo tanke vodljive polimerne filmove, količina vodljivog polimera bit će vrlo niska zbog debljine tankog filma. To će rezultirati slabim kontrastom boja za elektrokromne uređaje.[15]

Kao jedan od najvažnijih vodljivih polimera PEDOT se pokazao izvrsnim kandidatom za elektronički papir. Međutim, brzina mijenjanja boja PEDOT-a nije dovoljno brza za tehnologiju zaslona jer je ta brzina ograničena brzinom difuzije protuiona u polimernom filmu za vrijeme redoks procesa. Što je brža difuzija protuiona brža je i promjena boje. Najučinkovitiji način za poboljšanje brzine prebacivanja boje je smanjiti debljinu PEDOT polimernog filma kako bi se smanjila difuzijska udaljenost protuiona u sloju polimera. Kako bismo istovremeno dobili dovoljno veliku brzinu prebacivanja boja i dobar kontrast boja koriste se nanocijevi. Sintetiziranjem PEDOT nanocijevi, koje imaju debljinu tankih stijenki oko 10 – 20 nm, može se dobiti brzina prebacivanja boje u iznosu od približno 10 ms. U isto vrijeme zbog duljine PEDOT nanocijevi koja je reda veličine mikrometra, moguć je jak kontrast boja. [13]

### 2.2.2. Elektronika i fotonaponski sustavi

Vodljivi polimeri se zbog visoke provodnosti i kontrolirane morfologije nanostrukture koriste u raznim elektroničkim uređajima kao primjerice tranzistori s efektom polja.

Zbog niske cijene, jednostavne sinteze i visoke mehaničke fleksibilnosti, vodljivi se polimeri primjenjuju kao obećavajuća alternativa anorganskih poluvodiča i optičkih uređaja.

Politiofen se primjenjuje u izradi solarnih ćelija i fotonaponskih uređaja kao čisti polimer ili polimer-anorganski hibrid. Budući da izvedba hibridnih solarnih ćelija ovisi o morfologiji svakog radnog sloja, vrlo je važno poboljšati homogenost aktivnih slojeva.

Vodljivi polimer može djelovati kao elektron donor u aktivnim slojevima, ali u isto vrijeme, u aktivnim slojevima mora postojati elektron akceptor kao na primjer nanokristali i nanožice izrađene od kadmij selenida (CdSe) i fulerena. Kontroliranjem duljine nanošipke CdSe može se kontrolirati udaljenost kroz koju se elektroni prenose u tankom filmu. Energijski procjep se može podesiti mijenjanjem polumjera nanošipke CdSe kako bi se postignulo optimalno preklapanje apsorpcijskog spektra ćelije i solarnog emisijskog spektra. [15]

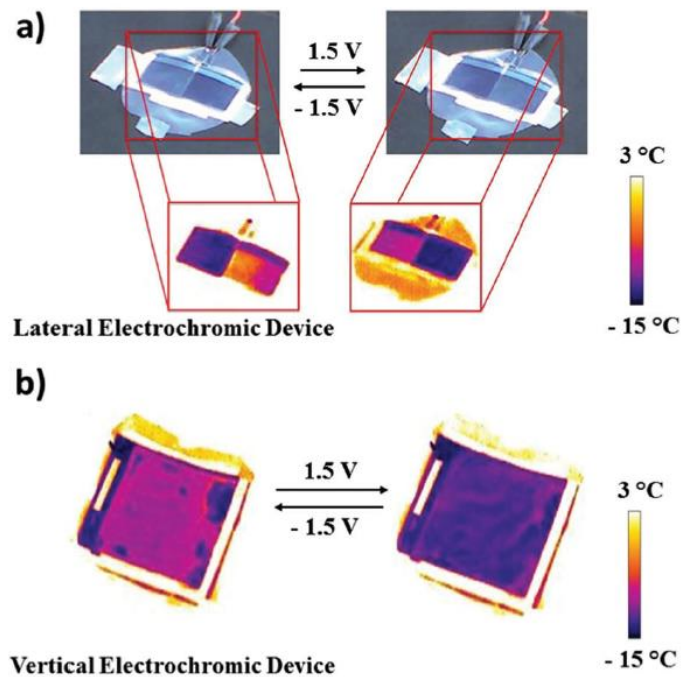
### 2.2.3. Kemijski senzori i biosenzori

Kemijski senzor je uređaj koji detektira i kvantificira određeni analit. Radi na principu prevođenja kemijske ili fizikalne interakcije između analita i senzora u analitički mjerljiv signal koji je proporcionalan koncentraciji analita. Biosenzori su uređaji koji detektiraju prisutnost ili koncentraciju biološkog analita odnosno biomolekula ili mikroorganizama.

Razvoj biosenzora pojavio se kao tema od velike važnosti zbog njihove primjene u kliničkoj dijagnostici, praćenju okoliša, sigurnosti hrane i obrani od biološkog ratovanja. Metoda prepoznavanja afinitetnih molekula koja koristi specifične interakcije biomolekula kao što su antitijela za vezanje antigena, DNA hibridizacija, enzimski kataliza, je najčešća metoda kako bi se osigurala visoka specifičnost i selektivnost biosenzora.

Jedan od prvih biosenzora razvili su Clark i Lyons koji su koristili glukoznu oksidazu imobiliziranu na polupropusnoj membrani. Glukoza je praćena mjerenjem kisika koji je utrošen za enzimsku katalitičku reakciju. Senzor glukoze je danas jedan od komercijalno najuspješnijih elektrokemijskih biosenzora. [19]

Budući da se oksidacijska razina vodljivih polimera može kontrolirati njihovim postupkom dopinga koji uzrokuje varijacije u vodljivosti, boji, masi i volumenu oni su vrlo često korišteni prilikom različitih kemijskih i bioloških mjerenja. Nakon dolaska u kontakt sa specifičnim kemijskim i biološkim vrstama, vodljivi polimeri pokazuju osjetljive odgovore koji se mogu koristiti kao signali za detektiranje. Senzorske sposobnosti vodljivih polimera mogu se također prilagoditi modificiranjem funkcionalnih skupina na polimernom lancu ili uvođenjem odgovarajućih protuiona tijekom procesa polimerizacije. Zbog toga je velik broj istraživanja posvećen izradi senzorskih uređaja temeljenih na vodljivim polimerima. [15]



Slika 2.9. (a) Vidljive (gore) i toplinske slike (dolje) bočnog elektrokromnog uređaja (b) Termičke slike vertikalnog uređaja u njegovim oksidiranom (desno) i reduciranom (lijevo) stanju [20]

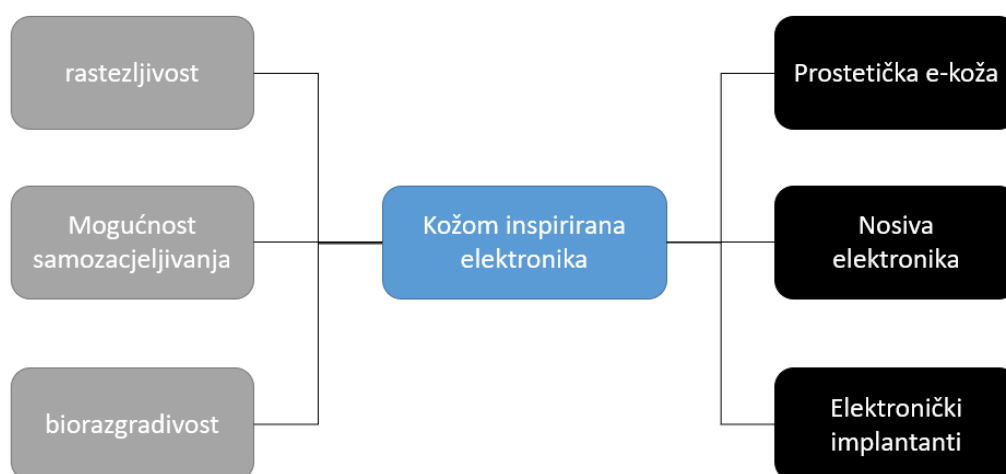
### 2.3. Bioelektronička primjena vodljivih polimera

Vodljivi polimeri su od velikog interesa u području bioelektronike kao materijali koji mogu poboljšati sučelje između elektronike i biologije. Potrebno je razviti novu klasu elektroničkih materijala koji sadrže osobine slične koži, uključujući rastezljivost za ujednačenu integraciju, minimalnu nelagodu i potisnute invazivne reakcije, samozacjeljivanje za dugogodišnju izdržljivost u teškim mehaničkim uvjetima te biorazgradivost za smanjenje štetnog utjecaja na okoliš. Svi navedeni zahtjevi potaknuli su razvoj nove generacije elektroničkih materijala, prvenstveno sastavljenih od polimera i polimernih materijala s visokim električnim svojstvima i svojstvima sličnim koži te posljedično doveli do nove paradigme elektronike, pod nazivom "kožom inspirirana elektronika". [23]

Jedan od kandidata za primjenu u području bioelektronike zbog kombinacije karakteristika kao što su vodljivost, stabilnost, transparentnost i biokompatibilnost, je upravo poli(3,4etilendioksitiofen): poli(stirensulfonat) (PEDOT : PSS).

PEDOT : PSS se koristi u području organske elektronike kao transparentan vodljivi oksidi (TCO), te kao elektrokromni sloj u različitim uređajima od organskih svjetlećih dioda (OLED) i organskih fotonaponskih uređaja (OPV) i kod elektrokromnih uređaja.

Posljednjih godina, PEDOT:PSS se primjenjuje i u bioelektronskim uređajima kao elektrode u elektrofiziologiji, za razne biosenzore i organske elektrokemijske tranzistore (OECTs) te se koriste kao bioelektrodni premazi. Vodljivi polimeri su pokazali ogroman potencijal u područje organske bioelektronike, biosenzora i u integraciji žive stanice (in vitro i in vivo). Iako se komercijalno dostupan PEDOT: PSS pokazao sjajnim za bioelektroniku, kako bi se proširio spektar primjene neophodna je funkcionalizacija monomera ili ugradnja biološki aktivnih tvari te ispitati dugotrajnu stabilnost u okolišu i njihovu mehaničku izdržljivost. [21]



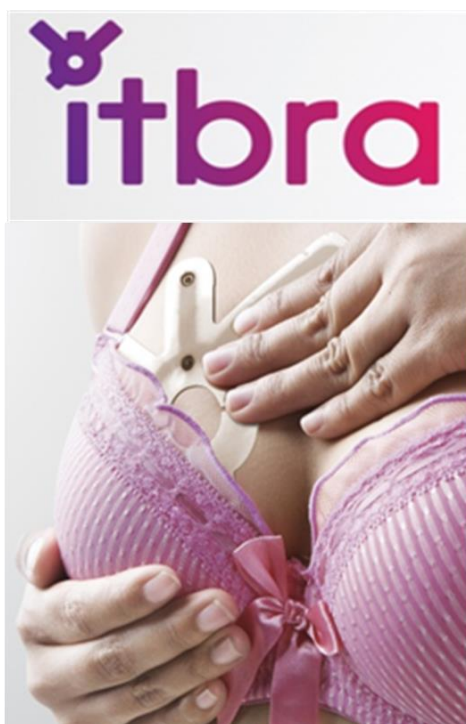
Slika 2.10. Glavna područja primjene „kožom inspirirane elektronike“

### 2.3.1. Nosiva elektronika

Kako znanost i tehnologija iz dana u dan napreduju tako nosiva elektronika sve češće nalazi primjenu u industriji i medicini , ali i u svakodnevnom životu. Pojavljuje se na vidljivom mjestu u potrošačkoj elektronici popularizacijom pametnih satova i uređaja za praćenje tjelesne aktivnosti kao primjerice pametna narukvica Fitbit koja prati otkucaje srca prilikom raznih aktivnosti. U posljednjih nekoliko godina došlo je do brzog razvoja i uvođenja proizvoda koji se mogu koristiti u zdravstvene svrhe kao što su nosivi uređaji tvrtke AIR Louisville koji se koriste za praćenje lokalne kakvoće zraka, mjerenje zagađivača i prepoznavanje žarišnih točaka za stanovnike s respiratornim problemima zatim je Circadia

Health razvila iTBra, inteligentnu zakrpu koja može otkriti rane znakove raka dojke i prenijeti informacije u laboratorij na analizu.

Pametne privremene tetovaže koje sadrže fleksibilne elektronske senzore razvijaju se za praćenje aktivnosti srca i mozga, poremećaja spavanja i funkcioniranja mišića te pametni satovi za osobe s Parkinsonovom bolešću prati simptome i prenosi podatke kako bi se mogli razviti personalizirani planovi liječenja. [22]



Slika 2.11. iTBra - inteligentna zakrpa koja može otkriti rane znakove raka dojke

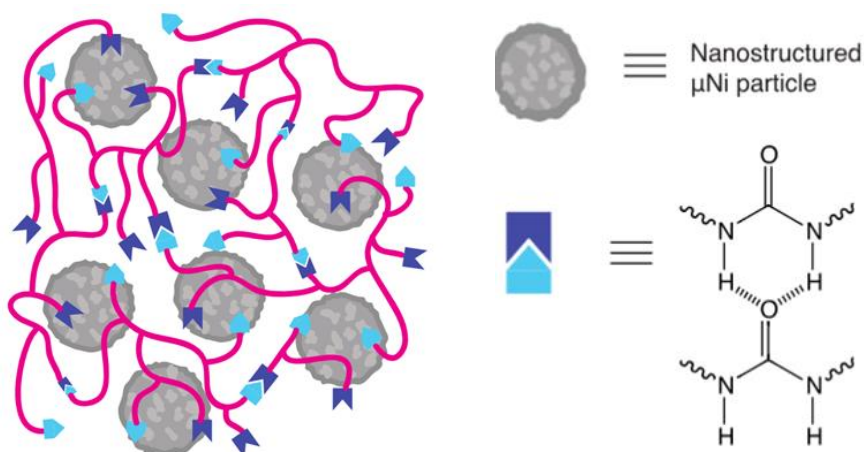
### 2.3.2. Elektronička koža

Elektronička koža postala je platformska tehnologija: ultra-tanak, fleksibilan, nosiv uređaj koji kombinira informacijske i komunikacijske tehnologije s inovativnim materijalima, mikroelektronikom i sensorima. Posebno se očekuje da grana medicine ima koristi od razvoja onoga što je poznato kao e-koža. Fleksibilne i rastezljive karakteristike e-kože olakšavaju minijaturne poluvodičke komponente, uključujući antene, svjetleće diode, nano-ljestvice i kompaktan izvor energije. Senzori koji mjere naprezanje i temperaturu mogu se ugraditi u fleksibilni supstrat, obično silikonski materijali s umreženim polimerima, i primijeniti na različite točke na tijelu pacijenta.



Fleksibilni zasloni mogu se ispisati na e-kožu kako bi se uklonila nelagoda nošenja glomaznih vanjskih nadzornih uređaja. E-koža je u početnoj fazi, a istraživači namjeravaju razviti sintetičku kožu koja može sama zacijeliti kao prirodna koža.

Ključ tog rada je korištenje podloge od elastičnih polimera, kao što je polidimetilsiloksan, koji sadrže vodljive elektrode, nanočestice zlata i mikroskopske čestice nikla. Kada se sintetičko tkivo razdera, vodikove veze u polimeru i nanočesticama zlata izliječit će oštećenje, a mikroskopske čestice nikla će dodati snagu. [24]



Slika 2.12. Samozacjeljivi vodiči napravljeni od mješavina polimera na bazi uree i nanostrukturirane čestice nikla.

### 2.3.3. Elektronički implatanti

Jedna od svrha razvoja elektronike koja je inspirirana kožom jest njena potencijana uporaba kao implantantnih biomedicinskih uređaja za dijagnozu, liječenje i praćenje. Nuspojave trajnih implantanta i operacija uklanjanja istih ostaju kao glavne prepreke.

Biorazgradiva elektronika koja može funkcionirati u propisanim vremenskim okvirima te se fizički razlaže na neštetne komponente ublažila bi spomenute probleme. U proteklih šest desetljeća implantabilni medicinski uređaji ili sustavi napredovali su kroz razvoj znanosti i inženjerstva, posebno u mikroelektronici, biotehnologiji i materijalima. Od prvog Zoll-ovog izvješća o električnoj stimulaciji srca iz 1952. godine do prvog komercijaliziranog bežičnog sustava za mjerenje krvnog tlaka, medicinski stručnjaci kroz razna istraživanja i testiranja poboljšavaju kvalitetu života pacijenata s različitim medicinskim uređajima, kao što su implantabilni srčani defibrilator, kohlearni implantat, implantirani stimulator mjehura i

implantirani bežični senzor tlaka. [25] Međutim, kada se takvi uređaji ugrađuju u tijelo, tijelo na njih može reagirati na različite načine. Ove reakcije mogu rezultirati neočekivanim rizikom za pacijente. Stoga je važno procijeniti i optimizirati biokompatibilnost uređaja za ugradnju. Potrebno je postići rastezljivost za implantabilna bioelektronska sučelja. Tako je primjerice, kontroliranom formacijom morfologija mikropukotina u Au filmovima, Lacour grupa razvila meke neuronske implantate za neuroprostetske uređaje. Što se tiče biorazgradivosti, Rogers i suradnici su konstruirali multifunkcionalne krute silicijeve senzore za mozak, koji se prirodno resorbiraju hidrolizom i/ ili metaboličkim djelovanjem. [23]

## **2.4. Karakterizacija elektrovodljivih polimera**

Kako bi se odredila svojstva i mogućnost primjene polimernih materijala, potrebno je provesti njihovu karakterizaciju. Sama karakterizacija polimera podrazumijeva opis strukturne građe lanca, veličine i raspodjele molekulskih masa, kemijske strukture, kristalnosti, amorfности i morfologije itd. Na taj način moguće je dobiti uvid u molekulsku i nadmolekulsku strukturu polimera ovisno o tome koja se metoda karakterizacije polimera koristi. [2] Karakterizirati materijal možemo instrumentalnim tehnikama poput spektrometrije (NMR, FTIR, XRD, UV/VIS), toplinskim tehnikama (DSC, TG), elektronskim mikroskopom (SEM, TEM) i dr.

### **2.4.1. Infracrvena spektroskopija**

Infracrvena spektroskopija, IR (engl. infra-red spectroscopy) i infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom, FT-IR (engl. Fourier transform infra-red spectroscopy) daju informacije o kemijskom sastavu uzoraka te omogućuju praćenje određenih kemijskih reakcija i procesa kao što su sinteza i degradacija polimera.

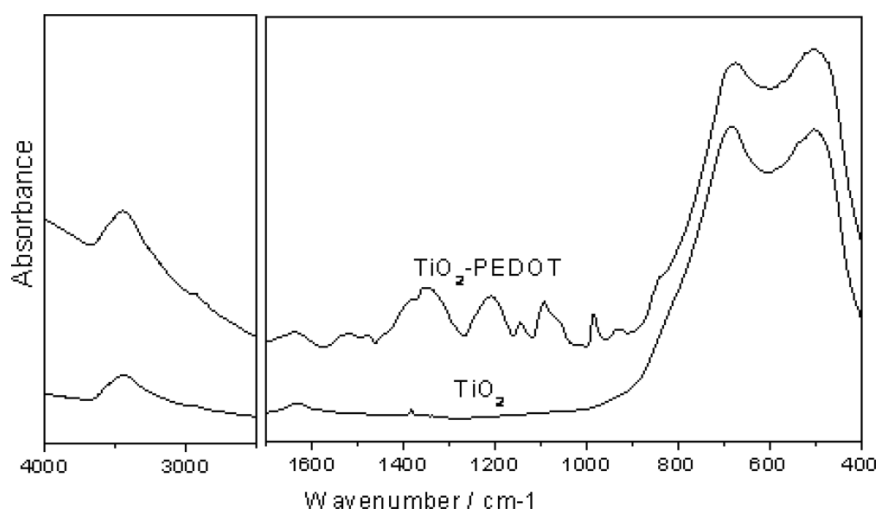
Metode pripreme čvrstih uzorka za FTIR spektroskopiju ovise o prirodi ispitivane tvari. Za dobivanje tableta usitnjeni se i homogenizirani uzorak miješa s KBr-om u tarioniku, preša u kalupu iz kojeg se evakuira zrak te se dobije potpuno prozirna tableta. Za dobivanje paste usitnjeni čvrsti uzorak pomiješa se s 1-2 kapi kapljevine pogodnog indeksa loma (najčešće parafinskog ulja). Za pripremu polimernih uzoraka pogodni su filmovi koji se mogu pripremiti na više načina (izlivanjem otopine uzorka na ravnu podlogu, vrućim prešanjem uzorka, rezanjem materijala). Kapljeviti uzorci i otopine ispituju se tako da se kap kapljevine raspoređi između dvije NaCl pločice. Plinovi se ispituju u plinskim ćelijama. [26]

IR područje odgovara energiji koja u molekuli izaziva vibracije veza između različitih atoma. Spoj izložen zračenju, uz kontinuiranu promjenu njegove valne duljine, apsorbira u spektrometru upadno zračenje koje po energiji odgovara pojedinim molekulskim vibracijama. Spektrometar obično obuhvaća područja apsorpcija valnih brojeva od  $500\text{ cm}^{-1}$  do  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Dio infracrvenog spektra između valnih brojeva  $1200$  i  $1400\text{ cm}^{-1}$  služi za otkrivanje funkcionalnih skupina u organskim spojevima. Naziva se područjem funkcionalnih skupina jer je apsorpcija većine funkcionalnih skupina kod tih valnih duljina karakteristična i razmjerno stalna.

U području infracrvenog spektra valnih brojeva manjih od  $1600\text{ cm}^{-1}$  pojavljuje se puno signala koji su posljedica vibracija savijanja u molekuli te nekih gornjih tonova ili kombinacija (osim nekoliko karakterističnih vibracija rastezanja jednostrukih veza). Signali karakteriziraju određeni spoj pa se o tom dijelu spektra često govori kao o području otisaka prstiju. [27]

Kada se uzorak izloži kontinuiranoj promjeni valnih duljina infracrvenog zračenja, on će apsorbirati svjetlo kad upadno zračenje bude odgovaralo energiji neke molekulske vibracije. Atomi u molekuli titraju oko ravnotežnog položaja na različite načine, ali uvijek pri specifičnim kvantiziranim energetska razinama.

Apsorpcija zračenja bilježi se i tako dobivamo infracrveni spektar uzorka kao što je prikazano na slici 2.13. Iz dobivenih spektara, na temelju pripadajućih valnih duljina, mogu se odrediti karakteristične funkcionalne skupine prisutne u uzorku, tj. ispitivanom uzorku može se odrediti struktura odnosno on se može identificirati.



Slika 2.13. FTIR spektar vodljivog polimera PEDOT-a i fotokatalizatora  $\text{TiO}_2/\text{PEDOT}$

Danas se uglavnom koriste instrumenti za infracrvenu spektroskopiju s Fourierovom transformacijom (FT-IR), zbog bržeg snimanja i bolje rezolucije u odnosu na IR spektroskopiju. FT-IR-om se snima spektar cjelokupnog infracrvenog područja u kratkom vremenu.

Izvor svjetlosti je polikromatski i mijenjanjem optičkog puta svjetlosti dolazi do interferencije za određene frekvencije. Interferogram kao funkcija pomaka preračuna se Fourierovom transformacijom u infracrveni spektar koji je funkcija frekvencije. [28]

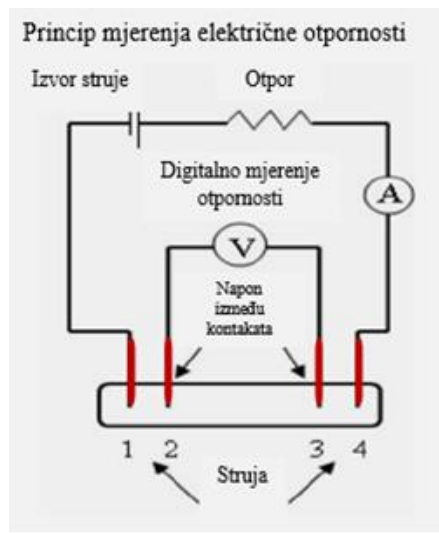
#### 2.4.2. Elektrovodljivost

Električna provodnost (elektrovodljivost) mjera je sposobnosti materijala da provodi električnu struju, odnosno specifična vodljivost je mjerenje električne vodljivosti po jedinici udaljenosti u vodenoj otopini (elektrolitskoj otopini). Ovisi o koncentraciji iona prisutnih u vodi, njihovoj pokretljivosti, vrsti, kao i temperaturi na kojoj se određuje. Otopine većine anorganskih spojeva relativno su dobro provodljive te samim time i dobri vodiči. Standardna jedinica električne provodnost je simens po metru [S/m] ili milisimens po metru [mS/m].

Određivanje elektrovodljivosti uključuje i mjerenje električnog otpora ( $R$ ), a ona se definira kao recipročna vrijednost otpora, mjerena između dviju suprotnih strana kocke jednoga kubičnog centimetra vodene otopine pri određenoj temperaturi. [29]

Kada postoji električno polje u vodiču dolazi do gibanja naboja preko nosioca naboja, odnosno do pojave prijenosa električne struje. Ovisno o svojstvima materijala kroz kojeg se odvije prijenos javlja se i otpor. Otpor i vodljivost su temeljna svojstva nekih materijala poput poluvodiča, te predstavljaju kritične parametre u njihovom istraživanju.

Otpor poluvodiča prvenstveno ovisi o načinu dopiranja, a može se mijenjati tijekom samog procesa. Otpor može utjecati na napon, kapacitivnost i druge parametre. Metodu koju koristimo za određivanje veličine otpora i konduktivnosti nazivamo metoda sondi s četiri točke (eng. Four point probe), koja je najčešći način mjerenja otpora poluvodičkog materijala. Koristi se za mjerenje jako malih otpora kod kojih je potrebno izbjeći otpore koji se javljaju u sondama, vodovima, itd. Broj sondi koji se koristi za mjerenje je četiri, te one predstavljaju mjesta kontakta. Dvije sonde su spojene tako da mjere napon, dok su preostale dvije sonde spojene tako da mjere jakost struje, kako je prikazano na slici 2.14.



Slika 2.14. Shematski prikaz mjerenja otpora metodom sonde s četiri točke

Uzorak materijala nepoznatog otpora spojen je na dvije sonde koje mjere jakost struje, a s dvije naponske sonde mjerimo nastali pad napona koji ovisi o uzorku materijala nepoznatog otpora.

Sve četiri sonde su ravnomjerno raspoređene i dovede se u kontakt s uzorkom nepoznatog otpora tako da su smještene u centru materijala. Takav razmještaj sonde omogućava homogeno protjecanje struje između naponskih kontakata, čime je izbjegnuto nastajanje pada napona u samim sondama, vodovima, itd.

Kod mjerenja otpora nepoznatog uzorak važan je oblik (pravilan/ nepravilan) debljina uzorka, a za izračun otpora koristi se sljedeća jednadžba:

$$R = \rho \cdot (l/A)$$

$\rho$ -otpornost,  $l$ -debljina uzorka,  $A$ -poprečni presjek materijala, pravilan oblika uzorka

Kada nemamo uzorak pravilnog oblika, tako ne možemo odrediti otpor uzorka. Za rješavanje otpora uzorka nepravilnog oblika metodu je iznio nizozemski fizičar L. J. van der Pauw. On je 1958.g. predstavio metodu za mjerenje otpora nepoznatog uzorka neovisno o obliku uzorka. Međutim definirano je da uzorak mora biti određene debljine, bez defekata, a da sonde za mjerenje moraju biti zanemarivog otpora naspram cijelog uzorka, te da su postavljene na rub uzorka. Ova metoda uz određivanje otpora nepoznatog uzorka može služiti i za određivanje drugih svojstva vodiča i poluvodiča (Hallov efekt).

Metodu sondi s četiri točke koristimo za izdužene uzorke kod koje je tok struje homogen, a van der Pauw metodu za uzorke nepoznatog otpora nepravilnog oblika.

### 2.4.3. Pretražna elektronska mikroskopija

Današnji elektronski mikroskopi postižu moć razlučivanja od 0,1 nm (nm - nanometar;  $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) i povećanje od čak 1.000.000 puta. Razlikujemo dva osnovna tipa elektronskih mikroskopa - transmisijski elektronski mikroskop (TEM) i pretražni elektronski mikroskop (SEM). Osnove rada pretražnog elektronskog mikroskopa sastoje se od skeniranja površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona. SEM ima izrazitu prednost nad ostalim mikroskopima u području nekoliko osnovnih mjerenja i metoda. Jedna od najuvjerljivijih definitivno je rezolucija – sposobnost da se "vide" veoma mali objekti. Zatim, dubina polja – sposobnost da objekti različite "visine" na uzorkovanoj površini ostanu u fokusu, te mikroanaliza – sposobnost da se analizira sastav uzorka.

Svi SEM uređaji sastoje se od elektronske kolone koja stvara snop elektrona; komore za uzorke, gdje snop elektrona "pada" na uzorak; detektore koji promatraju varijabilnost signala koji dolaze od interakcije uzorka i snopa; sustava za gledanje koji pretvara signale u vidljivu sliku. Komora elektronskog topa u kojoj se stvara snop elektrona nalazi se na vrhu kolone. U njoj elektrostatsko polje usmjerava elektrone koji se emitiraju iz vrlo malog dijela površine elektrode, kroz mali otvor na Wehnelt-ovom cilindru.

Nakon toga elektronski top ubrzava elektrone niz kolonu prema uzorku s energijama koje se kreću u rasponu od nekoliko stotina do nekoliko desetaka tisuća volti. Elektroni se emitiraju iz elektronskog topa kao divergentna zraka. Skup magnetskih leća i otvora unutar kolone rekonvergiraju i fokusiraju snop u umanjenju sliku sjecišta zraka. Blizu samog dna kolone nalazi se set pretražnih elektromagneta koji na specifičan način reflektiraju zraku prema zadnjoj leći, koja fokusira snop u što manju točku na površini uzorka. Snop elektrona izlazi iz kolone u komoru s uzorcima. U komori se nalazi ploča (stage) koja omogućuje manipulaciju s uzorkom, vrata, odnosno ladica, koja je ujedno i hermetički zabrtvljena, a služi za umetanje i uklanjanje uzorka, ulazni konektori za umetanje raznih detektora signala i ostalih dodatnih uređaja. Kako elektroni iz snopa prodiru na uzorak, tako predaju energiju, koja se emitira iz uzorka na nekoliko načina. Svako emitiranje znači potencijalni signal za detektore, koji iz njih mogu kreirati odgovarajuću sliku. Različito od svjetlosti u optičkom mikroskopu, elektroni u SEM uređaju nikad ne formiraju stvarnu sliku uzorka. Umjesto toga, SEM konstruira virtualnu sliku iz signala koji su emitirani iz uzorka. Uređaj radi na način da elektronskim snopom skenira liniju po liniju preko kvadratnog predloška na površini uzorka.

Oblik predloška skeniranja definira površinu koja će biti prikazana na slici. U svakom trenutku procesa snop elektrona osvjetljava samo jednu točku na predlošku.

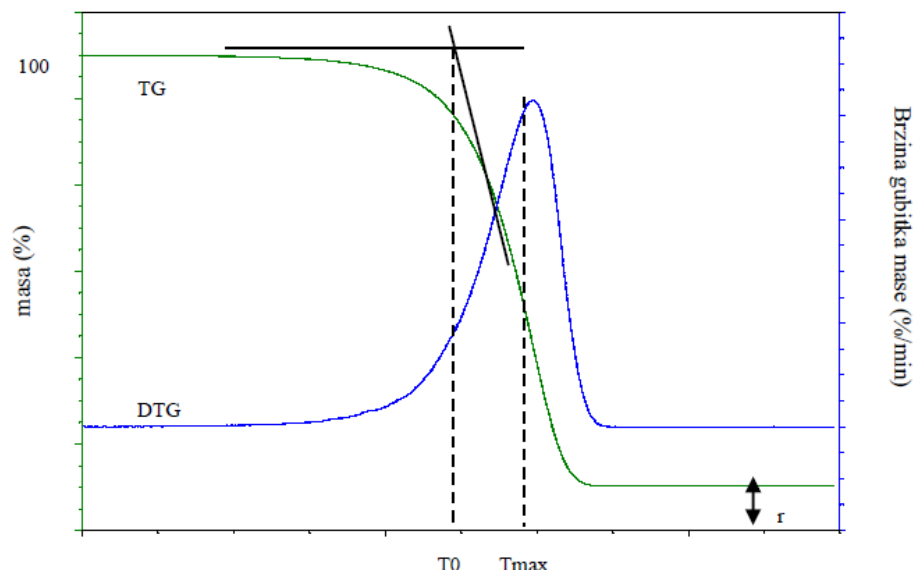
Kako se snop elektrona pomiče od točke do točke, signali koji se stvaraju variraju snagom, reflektirajući na taj način različitosti u uzorku. Izlazni signal je stoga periodički tok podataka. Moderni uređaji imaju mogućnost digitalne obrade, odnosno pretvaranje analognih signala iz detektora u skup numeričkih vrijednosti, s kojima se naknadno može manipulirati na željeni način.

Uobičajeno svi SEM uređaji koriste jednostavan prikaz slike temeljen na katodnoj cijevi (CathodeRay Tube - CRT). CRT se sastoji od vakuumske cijevi koja na jednom kraju posjeduje fosforni premaz koji pobuđen elektronima emitira svjetlost, a na drugom kraju izvor elektrona i skup deflektirajućih elektromagneta. Slično kao u SEM uređaju, formira se snop elektrona i ubrzava se prema fosforu. Skup elektromagneta skeniraju snop prema rasterskom predlošku, a fosforni premaz, pobuđen elektronima pretvara energiju elektrona u vidljivu svjetlost. Intenzitet svjetla ovisi o intenzitetu snopa elektrona u katodnoj cijevi. Usklađivanjem CRT skeniranja i SEM skeniranja te moduliranjem CRT elektronskog snopa sa signalom slike, sustav prikazuje točku na CRT, prikazujući sliku skenirane točke na površini uzorka. [30]

#### 2.4.4. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA) toplinska je tehnika kojom se mjeri promjena mase s promjenom temperature. Tijekom mjerenja bilježi se gubitak mase uzorka uslijed toplinske razgradnje materijala. Instrument kojim se mjeri promjena mase uzorka naziva se termogravimetar, a sastoji se od visoko precizne vage i električne pećnice koja precizno mjeri i kontrolira temperaturu, te platinske, aluminijske ili keramičke posudice u koju se postavlja uzorak mase 5-50 mg. Mjerenje se može provoditi u inertoj atmosferi ili oksidirajućoj atmosferi kisika ili zraka, dinamički, programiranom brzinom zagrijavanja ili izotermno ako se uzorak izloži određenoj temperaturi i prate promjene u vremenu. Rezultat dinamičke termogravimetrijske analize je TG krivulja ovisnosti gubitka mase o temperaturi i DTG krivulja ovisnosti brzine gubitka mase uzorka u ovisnosti o temperaturi, kao što je prikazano na slici 2.15. Iz TG krivulja se određuje temperatura početka toplinske razgradnje ( $T_0$ ) i količina ugljeniziranog ostatka ( $r$ ) nakon pirolize, dok se iz DTG krivulje može odrediti temperatura maksimalne temperature razgradnje ( $T_{max}$ ).

TGA analiza najčešće se koristi za istraživanje i testiranje organskih i anorganskih materijala, za određivanje sadržaja različitih komponenta višefaznih sustava te je osnova za određivanje kinetike toplinske razgradnje materijala.



Slika 2.15. Određivanje značajki termogravimetrijske analize iz TG i DTG krivulje

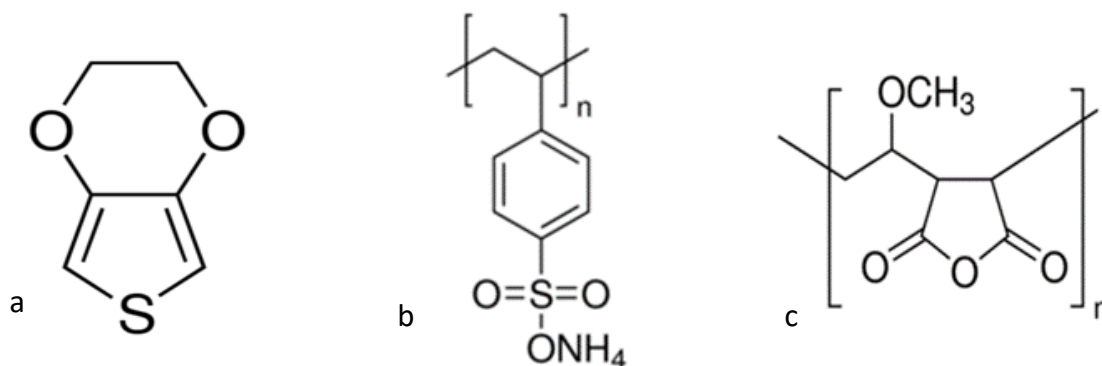


### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali i kemikalije

Tijekom eksperimentalnog djela završnog rada korištene su sljedeće kemikalije:

- 3,4-etilendioksitiofen (EDOT) monomer: 99%, Molekulska masa: 142,18 g/mol, AcrosOrganic
- Amonijeva sol poli(4-stiren sulfonske kiseline, (PSS): 30% otopina u vodi, Molekulska masa: ~200 000 g/mol, Sigma Aldrich
- Poli(metil vinil eter-alt-maleinski anhidrid) (PMVE/MAH): Molekulska masa: ~216 000 g/mol, Sigma Aldrich
- Kalijev persulfat (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) 99%, Molekulska masa: 270,33 g/mol, Kemika
- Dibenzoil peroksid (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>), 97%, Molekulska masa: 242.23 g/mol, Sigma Aldrich
- Etilni alkohol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): 96 %, Molekulska masa: 46,07 g/mol, Gram-mol
- Ultračista voda (H<sub>2</sub>O): otpornost kod 25°C; 18,2 MΩ/cm, pripremljena u aparatu, MiliporMillipack, Direct Q-3.



Slika 3.1. Kemijska strukturna formula: a) EDOT, b) PSS, c) PMVE/MAH

## 3.2. Sinteza PEDOT vodljivog polimera

### *Sinteza PEDOT/PSS vodljivog polimera*

U Erlenmeyerovoj tikvici od 250 ml pripremljena je otopina miješanjem 1 g EDOT monomera, 11,42 g vodene otopine 20,0 mas% amonijeve soli poli(4-stiren sulfonske kiseline) (PSS) i 150 ml deionizirane vode. Nakon 10 min miješanja na magnetskoj miješalici, u tikvicu je dodano 2 g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (kalijeva persulfata) i smjesa se nastavila miješati daljnjih 5 h. Potom je u tikvicu dodano još 2 g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> i smjesa se nastavila miješati daljnjih 19 h (ukupno 24 h) kako bi se sintetizirao vodljiv polimer. Sinteza je provedena pri sobnoj temperaturi (23° C).

### *Sinteza PEDOT/PMVE vodljivog polimera*

U reaktoru od 500 ml pripremljena je reakcijska smjesa od 2 g EDOT monomera i 0,2 g PMVE/MAH koji su dispergirani u 300 ml deionizirane vode. Nakon 10 min miješanja, u tikvicu je dodano 2 g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (kalijeva persulfata) i smjesa se nastavila miješati daljnjih 5 h. Potom se u tikvicu dodalo još 2g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> i 0,2 g dibenzoil peroksida te se smjesa nastavila miješati daljnjih 67 h (ukupno 72 h) kako bi se dobio PEDOT/PMVE polimer. Sinteza je provedena također pri sobnoj temperaturi (23° C), a uzorak je ispran vodom i etanolom i sušen 24 h na 60 °C.

### *Sinteza graft PEDOT vodljivog polimera*

Reakcijska smjesa pripremljena je od 1 g PEDOT/PMVE polimera i 30 mL PEDOT/PSS i dodan je dibenzoil peroksid (0,2 g), smjesa je zagrijana na 50 °C, te se na postignutoj temperaturi miješala 15 min, odnosno 60 min. Dobiveni uzorci sušili su se na sobnoj temperaturi do potpunog isparavanja vode. Uzorci su označeni kao: PEDOT/PMVE-g-PEDOT/PSS 15 i PEDOT/PMVE-g-PEDOT/PSS 60.

### 3.3. Metode karakterizacije

#### 3.3.1. FTIR spektroskopija

Sintetizirani uzorci karakterizirani su FTIR spektroskopijom. Mjerenja su provedena na FTIR spektrofotometru, FTIR Spectrum One (Perkin Elmer) korištenjem ATR komore (eng. Attenuated Total Reflectance), s kristalnim dijamantom ZnSe u modu refleksije, slika 3.2. Uzorci su snimljeni u svom osnovnom obliku (tekući i prah) bez prethodne pripreme.



Slika 3.2. Perkin Elmer Spectrum One FTIR spektrometar

#### 3.3.2. Elektrovodljivost

Elektrovodljivost ( $\kappa$ ) određena je mjerenjem električne otpornosti ( $R$ ) istraživanih uzoraka koja je mjerena na instrumentu Keysight 34461 61/2 Digit Multimeter. Uzorci su pripremljeni u obliku pastila kako bi se na glatkoj površini uzorka pomoću metode sondi s 4 točke izmjerila otpornost.

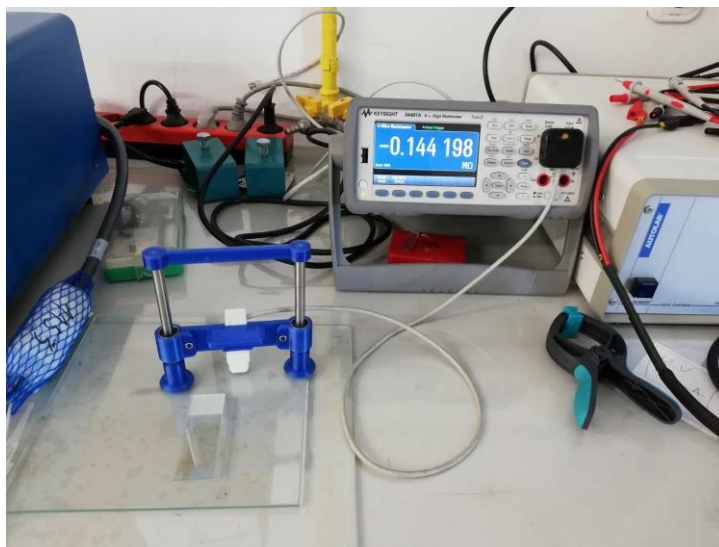
Debljina pastila izmjerena je uređajem za određivanje debljine listova u  $\mu\text{m}$ . Određivanje elektrovodljivosti metodom sonde s četiri točke električna otpornost računa se prema jednadžbi (3.1):

$$\rho = 2\pi dR / \ln 2 \quad (3.1)$$

gdje je:

R – električni otpor,  $\rho$  – električna otpornost, d – debljina uzorka, Recipročna vrijednost električne otpornosti jednaka je elektrovodljivost,  $\kappa$  (3.2):

$$\kappa = 1 / \rho (\text{S/m}) \quad (3.2)$$



Slika 3.3. Aparatura korištena prilikom mjerenja elektrovodljivosti

### 3.3.3. Digitalna mikroskopija

Morfologija uzoraka određena je digitalnim mikroskopom DinoLite AM7013MT (Slika 3.4.) opremljenim s CMOS senzorom od 5 megapiksela i LED žaruljica za osvjetljenje.



Slika 3.4. Digitalni mikroskop DinoLite AM7013MT

### 3.3.4. TGA analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA) za ispitivane uzorke provedena je na TA Instruments Q500 analyzer. Uvjeti snimanja bili su: brzina zagrijavanja uzoraka  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  u struji zraka s protokom od  $60\text{ ml}/\text{min}$ , u temperaturnom području od  $25$  do  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

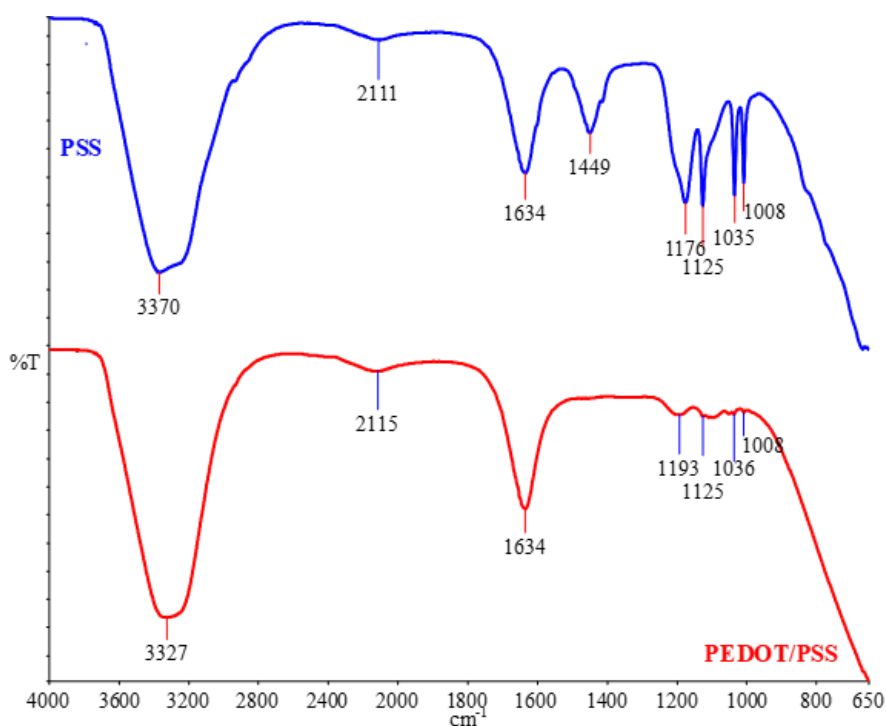


Slika 3.5. Termogravimetar TA Instruments Q500

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

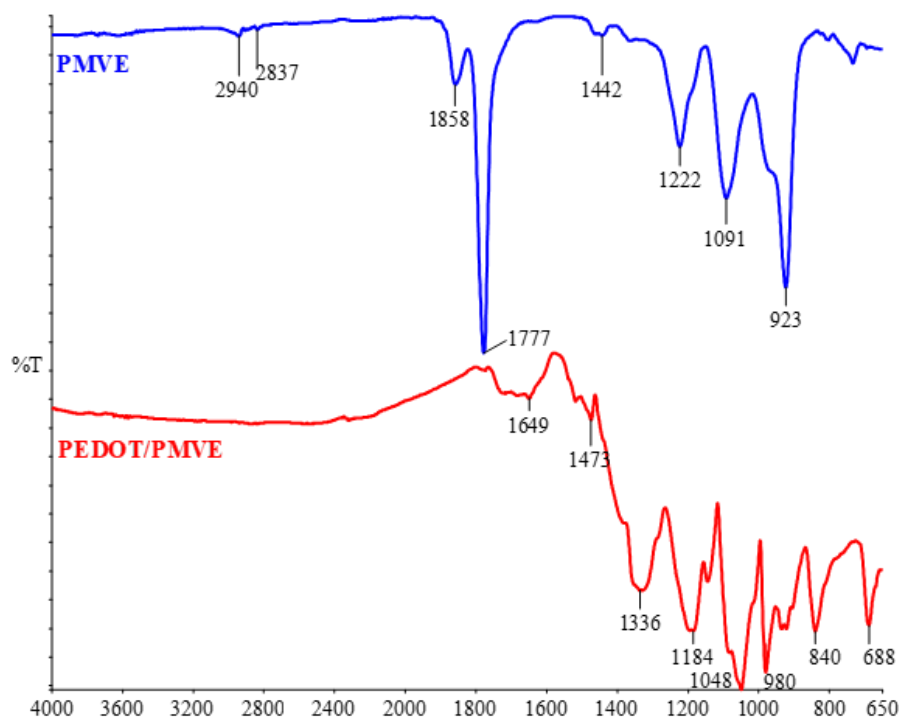
### 4.1. Infracrvena spektroskopija

Kako bi se potvrdila uspješnost sinteze PEDOT/PSS, PEDOT/PMVE i PEDOT/PMVE-g-PEDOT/PSS uzoraka, utvrđivanjem novo nastalih veza tijekom sinteze, provedena je njihova karakterizacija FTIR spektrometrijski. Na slici 4.1. prikazani su spektri čistog PSS i sintetiziranog PEDOT/PSS uzorka vodljivog polimera, za usporedbu, gdje su vidljive vibracijske vrpce karakterističnih veza u različitim skupina u pojedinom uzorku. Tako je poznato da vibracijska vrpca na  $3370\text{ cm}^{-1}$  odgovara -OH skupinama iz vode jer je uzorak sintetiziran u vodenoj otopini, a njegova koncentracija iznosi svega 0,63 mas%. Vrpca na valnoj duljini  $3220\text{ cm}^{-1}$  odgovara -NH vezama iz amonijeve soli, a na  $2940$  i  $2830\text{ cm}^{-1}$  –  $\text{CH}_2$  vezama iz polistirena i PEDOT-a. Vibracije veza na  $1630\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju dvostrukim  $\text{C}=\text{C}$  vezama iz benzenskog prstena, dok vrpce na  $1449$  i  $1360\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju  $\text{C}=\text{C}$  i  $\text{C}-\text{C}$  vezama iz tiofenskog prstena PEDOT-a. Vibracije  $\text{C}-\text{S}$  veza iz benzenskog prstena iz PSS nalaze se u području od  $680$  do  $980\text{ cm}^{-1}$  ( $980$ ,  $845$  and  $685\text{ cm}^{-1}$ ). Vrpce u području vibracija od  $1008$  do  $1190\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju  $\text{SO}_2$ ,  $\text{S}=\text{O}$  i  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  vezama iz sulfonske kiseline (PSS), ali i prstena PEDOT polimera [31,32,33].



Slika 4.1. FTIR spektri čistog PSS i sintetiziranog PEDOT/PSS uzorka vodljivog polimera

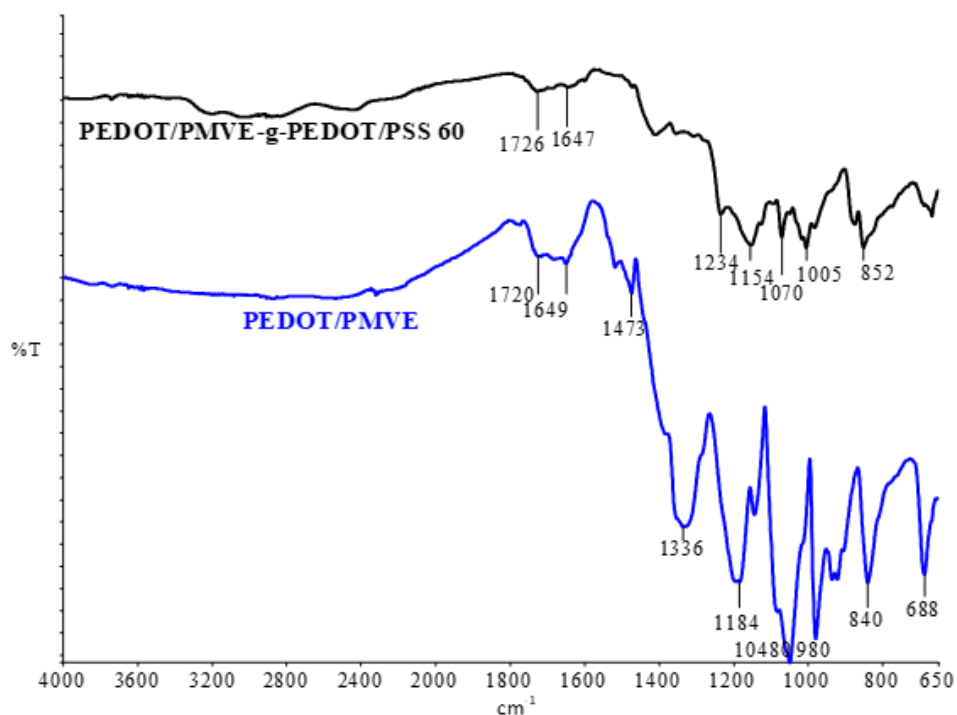
Na slici 4.2. dani su spektri čistog poli(metil vinil eter-alt-maleinski anhidrid) (PMVE) i PEDOT/PMVE vodljivog polimera gdje su vidljive karakteristične vibracijske vrpce za oba spoja.



Slika 4.2. FTIR spektri čistog PMVE i sintetiziranog uzorka PEDOT/PMVE

Tako vibracijske vrpce na 2940, 2837 i 923  $\text{cm}^{-1}$  odgovaraju  $-\text{CH}_2$  vezama, na 1777  $\text{cm}^{-1}$  keto skupini  $-\text{C}=\text{O}$  vezama, 1442  $\text{cm}^{-1}$  odgovara  $-\text{CH}_3$  metilenskoj skupini, a vrpce na 1090 do 1222  $\text{cm}^{-1}$  odgovaraju C-O vezama, sve iz PMVE/MAH uzorka. Kod PEDOT/PMVE uzorka vidljivije su vrpce za PEDOT vodljivi polimer dok su za PMVE/MAH značajno smanje i pomaknuti, tj. dijelom su prekrivene te su vidljive u proširenim pikovima. Vrpce na 1473, 1336, 1180, 1050, 980 840, 688  $\text{cm}^{-1}$  objašnjene su na slici 4.1.1., a odgovaraju C=C, C-C, C-O-C i C-S vezama.

Na slici 4.3. prikazani su spektri čistog PEDOT/PMVE uzorka i graft PEDOT/PMVE-g-PEDOT/PSS 60 gdje se proces graftiranja odvijao 60 minuta. Za graft uzorak PEDOT/PMVE-g-PEDOT/PSS 60 vidljive su karakteristične vibracijske vrpce za oba spoja, na 1777  $\text{cm}^{-1}$  za C=O skupine iz PMVE te 1470, 1320, kao i ostale vrpce odgovaraju vibracijama veza u PEDOT, ali PMVE koji su ranije navedeni na slici 4.1.



Slika 4.3. FTIR spektri sintetiziranih uzoraka PEDOT/PMVE i PEDOT/PMVE-g-PEDOT/PSS 60

## 4.2. Elektrovodljivost

Rezultati elektrovodljivosti određeni su za uzorak PEDOT/PMVE i za graft kopolimere sintetizirane 15 i 60 minuta i dani su u tablici 4.1. Prema jednadžbama 3.1. i 3.2. iz izmjerenih vrijednosti otpora ( $R$ ) izračunata je električna otpornost ( $\rho$ ) te elektrovodljivost ( $\kappa$ ). Navedeni parametri karakteriziraju PEDOT vodljivi polimer, tj. dokazuju da je tijekom sinteze došlo do njegove oksidacije/redukcije i nastajanje vodljivog polimera. Elektrovodljivost polimera značajno ovisi o oksidacijskom/reduksijskom stupnju molekule, nastajanju polarona, ali ovisi i o strukturi sintetizirane molekule. Ukoliko je molekula linearna većih molekulskih masa elektrovodljivost je veća, vrijedi i obrnuto ako je struktura polimera više razgranata, umrežena otežan je prijenos elektrona na molekuli i polimer je niže vodljivosti.



Tablica 4.1. Električni otpor (R), električna otpornos ( $\rho$ ) i elektrovodljivost ( $\kappa$ ) uzoraka PEDOT/PMVE, PEDOT/PMVE-g-PEDOT/PSS 15 i PEDOT/PMVE-g-PEDOT/PSS 60

UZORCI	R (k $\Omega$ )	d (cm)	$\rho$ ( $\Omega$ cm)	$\kappa$ (S cm <sup>-1</sup> )
<b>PEDOT/PMVE</b>	81,660	0,0187	13842,1	<b>7,22*10<sup>-5</sup></b>
<b>PEDOT/PMVE-g-PEDOT/PSS 15</b>	59,972	0,0392	21310,2	<b>4,69*10<sup>-5</sup></b>
<b>PEDOT/PMVE-g-PEDOT/PSS 60</b>	26,499	0,1096	26326,1	<b>3,80*10<sup>-5</sup></b>

Iz rezultata ispitivanih uzoraka vidljivo je da najveću elektrovodljivost ima uzorak PEDOT/PMVE dok se ona smanjuje sa stupnjem razgranatosti kod graft kopolimera. Stoga, iz rezultata može se zaključiti da što je stupanj razgranatosti i veličina bočnih grana kod graft kopolimera veća niža je vodljivost PEDOT polimera u uzorku.

### 4.3. Digitalna mikroskopija

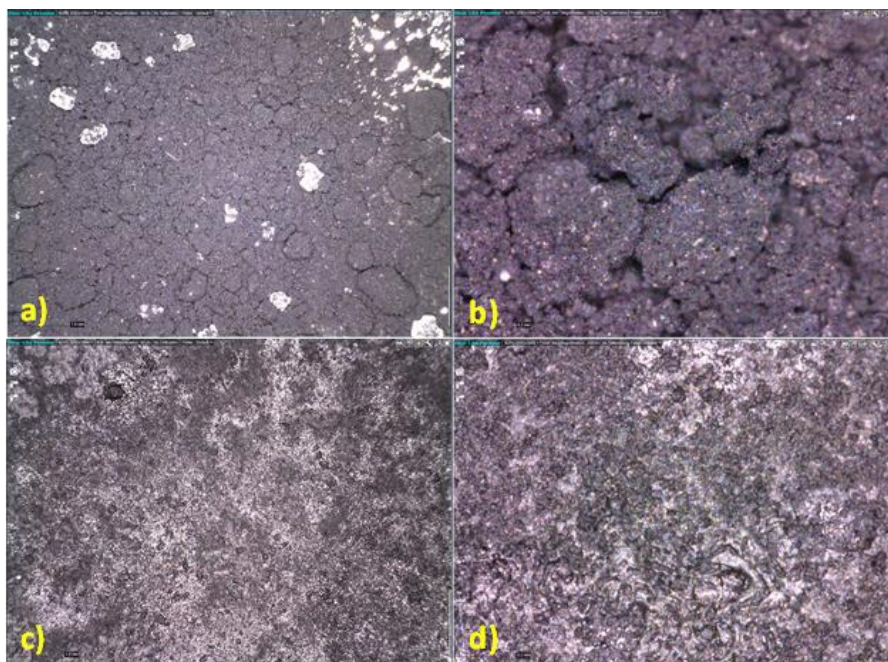
Morfologija uzoraka materijala podrazumijeva istraživanje njegova oblika i strukture u prostoru. Kod polimernih materijala to se naziva i nadmolekulska struktura budući da više velikih molekula ili segmenta molekula polimera uslijed međusobnih sekundarnih interakcija stvara različitu strukturu, npr., kristalnu ili amorfnu. Jedna od pogodnih tehnika koja se koristi u istraživanju morfologije je mikroskopija / elektronska mikroskopija jer uslijed značajnog povećava moguće je vidjeti strukturu materijala čak i na nanorazini, na osnovi čega se procjenjuju interakcije i svojstva materijala. [35,36]

Nakon sinteze PEDOT/PMVE-g-PEDOT/PSS graft kopolimera provedena je njihova karakterizacija digitalnim mikroskopom pri različitim povećanjima. Na slici 4.4. dana je fotografija za uzorak PEDOT/PMVE-g-PEDOT/PSS 15 graft kopolimera sintetiziranog 15 minuta. Na fotografiji je vidljivo da je došlo do raslojavanja reakcijske smjese tijekom sinteze, a rezultat tog raslojavanja su tamnija i svjetlija faza. Zaključak je da tvari u reakcijskoj smjesi nisu u potpunosti mješljive te se pretpostavlja da se je sinteza odvijala u dvije faze i da se one djelomično razlikuju po kemijskom sastavu.



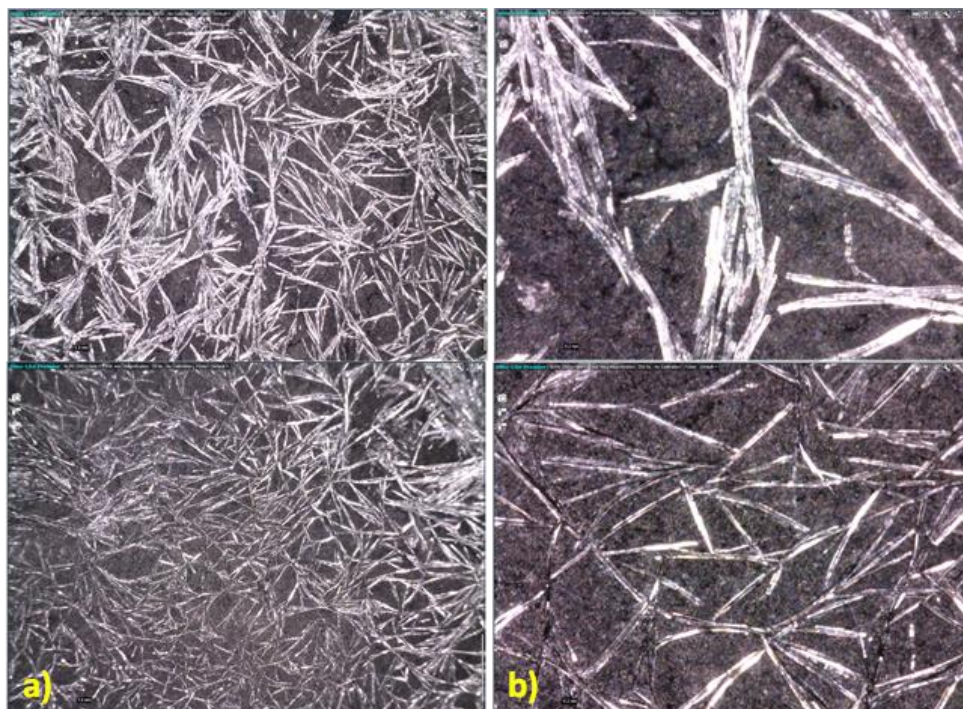
Slika 4.4. Fotografija uzorka PEDOT/PMVE-g-PEDOT/PSS 15

Na slici 4.5. dane su fotografije digitalnog mikroskopa za uzorak PEDOT/PMVE-g-PEDOT/PSS 15 graft kopolimera sintetiziran 15 minuta i to za obje raslojene faze. Vidljivo je da je morfologija uzorka u dvije faze različita, tj. „tamnija“ faza pokazuje značajno razdvajanje što upućuje na nemješljivost tvari u uzorku, slika a) i b) dok „svjetlija“ faza uzorka pokazuje značajno veću homogenost, slika c) i d). Drugim riječima, može se pretpostaviti da u „svjetlijoj“ fazi uzorka obje komponente PEDOT/PMVE i PEDOT/PSS su povezane u graft kopolimer dok u „tamnijoj“ fazi komponente su sintetizirane zasebno.



Slika 4.5. Digitalni mikroskop: fotografije PEDOT/PMVE-g-PEDOT/PSS 15 uzorka; tamniji dio pri povećanju a) 50X i b) 250X; svjetliji dio pri povećanju c) 50X i d) 250X

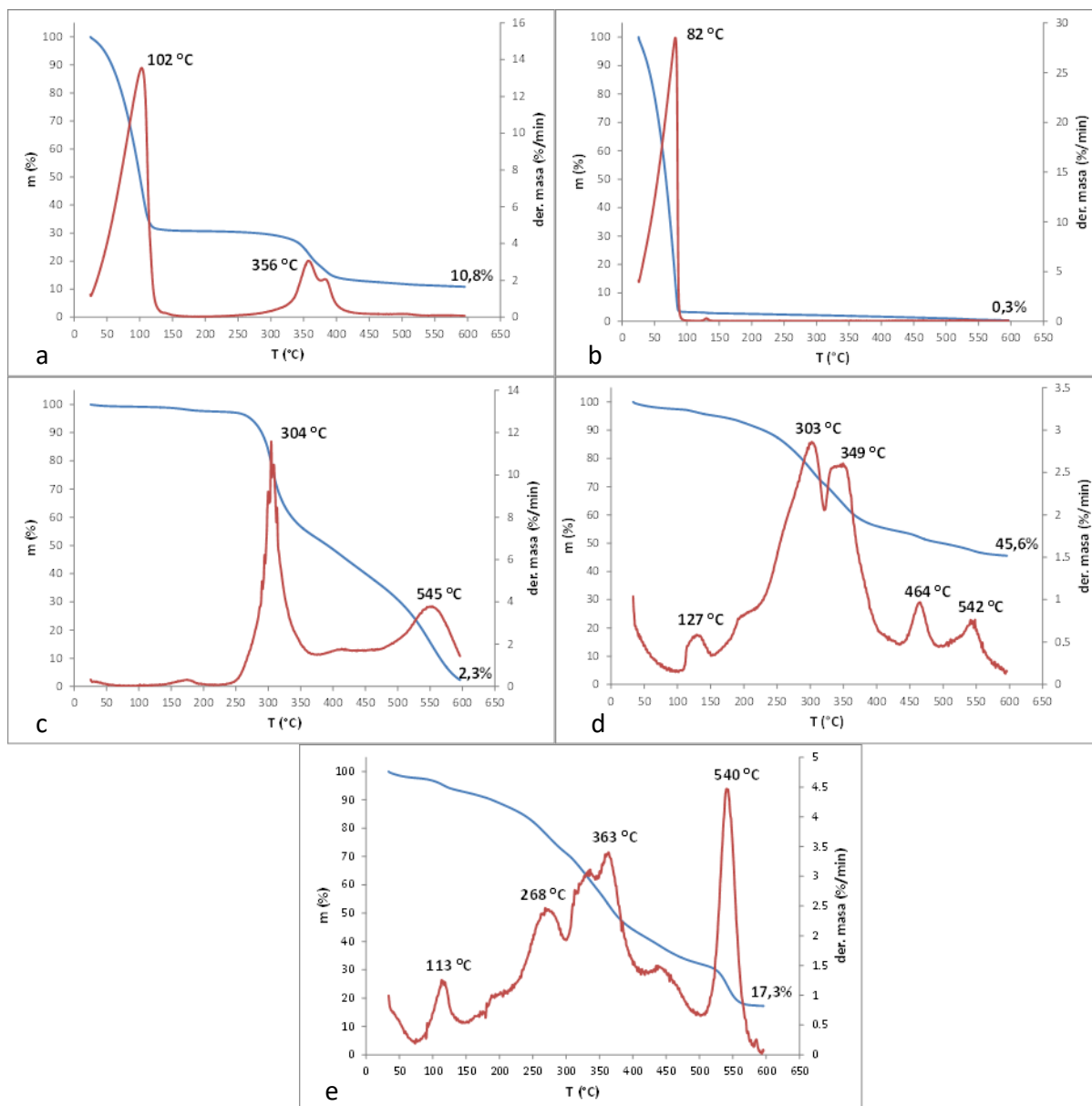
Fotografije digitalnog mikroskopa pri različitom povećanju za uzorak PEDOT/PMVE-g-PEDOT/PSS 60 graft kopolimera sintetiziranog 60 minuta dane su na slici 4.6. gdje je vidljiva značajno drukčija, homogenija morfologija graft kopolimera. To ukazuje da tijekom produljenog vremena sinteze došlo je do sinteze više koncentracije graft kopolimera gdje su se obje komponente (PEDOT/PMVE i PEDOT/PSS) međusobno povezale. U prilog tvrdnji o homogenosti uzorka govori i činjenica da je došlo do nastajanja kristalne faze, gdje se kristalnost u uzorku očituje kao linije (niti), vidljive na slici [37,38].



Slika 4.6. Optički mikroskop: fotografije PEDOT/PMVE-g-PEDOT/PSS 60 uzorka na dva različita mjesta uzorka pri povećanju a) 50X i b) 250X

#### 4.4. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijskom analizom (TGA) utvrđena je toplinska postojanost ispitivanih uzoraka prije i nakon sinteze. TG analizom prati se gubitak mase uzorka, uslijed razgradnje materijala, s porastom temperature pri tome brzina zagrijavanja uzorka bila je 10 °C/min u temperaturnom području od 25 do 600°C u oksidativnoj atmosferi. Rezultati su prikazani kao TG i DTG krivulje gdje TG krivulje prikazuju gubitak mase uzorka s porastom temperature, a DTG krivulje brzinu gubitka mase s porastom temperature, slika 4.7.



Slika 4.7. TG i DTG krivulje uzoraka a) PSS, b) PEDOT/PSS, c) PMVE, d) PEDOT/PMVE-g-PEDOT/PSS 15 i e) PEDOT/PMVE-g-PEDOT/PSS 60

Toplinska postojanost uzoraka, tj. materijal posljedica je kemijske strukture, a određuje se prema temperature pri kojoj je maksimalna brzina razgradnje ( $T_{max}$ ), a koja se očitava kao maksimum DTG krivulje. Ukoliko DTG krivulje pokazuju više maksimuma to znači da uzorak sadrži više različitih tvari, odnosno kažemo da se uzorak razgrađuje u više stupnjeva. Stoga, iz DTG krivulja vidljiv je broj stupnjeva razgradnje, a iz TG krivulja može se odrediti udio svake pojedine tvari u uzorku, tj. odrediti udio za svaki stupanj razgradnje i na kraju se odredi preostali ugljenizirani ostatak ( $m_r$ ).

Do 600 °C razgradi se organski dio uzorka dok anorganski dio zaostaje u ugljeniziranom ostatku, a obično ga čine punila ili stabilizator, pigmenti. Tako da možemo reći da se TG analiza koristi, osim za karakterizaciju toplinske postojanosti i za analizu kemijskog sastava uzorka i udjela pojedinih tvari u uzorku. [39,42,43,44]

Na slici 4.7. dane su TG i DTG krivulje za sve ispitivane/ sintetizirane uzorke gdje su dane vrijednosti  $T_{max}$  za svaki stupanj razgradnje za svaki pojedini uzorak. Na slici 4.7.a) dane su krivulje za PSS uzorak i vidljivo je da je veliki maksimum vidljiv na 102 °C koji odgovara razgradnje vode budući da je uzorak bio pripremljen kao 20 mas% vodena otopina dok se je PSS razgradio na 356 °C, a ugljenizirani dio čini 10,8%. Uzorak PEDOT/PSS, također pripremljen je bio u obliku otopine gdje je udio samog polimera bio 0,65 mas%, stoga je na slici 4.7.b) vidljiv maksimum za vodu na 102 °C, a za sam uzorak nije vidljiv maksimum budući da je prisutan u vrlo niskoj koncentraciji. Ostali uzorci bili su pripremljeni kao prah te su maksimumi za vodu izostali ili su vrlo mali, što potvrđuje izostanak vode u uzorku. Za uzorak PMVE polimer, slici 4.7.c) vidljivo je da je došlo do razgradnje u dva stupnja jer su vidljiva dva maksimuma na 304 °C i na 545 °C. To ukazuje na različitu postojanost, tj. razgradnju uzorka budući da je on kopolimer koji je nastao sintezom monomera metil vinil etera i monomera anhidrida maleinske kiseline. Na slici 4.7.d) i e) dane su TG i DTG krivulje za graft kopolimer sintetizirane različito vrijeme 15 i 60 minuta. Može se primijetiti da su vrijednosti  $T_{max}$  za oba uzorka gotovo jednake, ali im se razlikuje veličina maksimuma što ukazuje na različitu koncentraciju pojedinih tvari u uzorku dobivenu tijekom sinteze s obzirom na vrijeme sinteze. Iz literature je poznato da se PEDOT vodljivi polimer razgrađuje na 350 °C ili barem njegov veći udio dok se manji udio s višim molekulskim masa razgrađuje na višim temperaturama (460, 540 °C), a PEDOT nižih molekulskih masa na nižim temperaturama (270 °C) [40,41]. Nadalje, usporedbom grafova d) i e) može se primijetiti da je udio PEDOT polimera viši za uzorak graft polimera koji je sintetiziran duže vrijeme, 60 minuta.

## 5. ZAKLJUČCI

Nakon karakterizacije sintetiziranih uzoraka, zasebnih komponenti graft kopolimera PEDOT/PSS, PEDOT/PMVE i dva uzorka PEDOT/PMVE-g-PEDOT/PSS graft kopolimera može se zaključiti sljedeće:

- Tijekom sinteze sintetiziran je PEDOT vodljivi polimer u svim uzorcima i došlo je do njegova povezivanja s bočnim lancima i nastajanja graft kopolimera što je vidljivo iz FTIR spektara.
- Iz rezultata TG analize moguće je potvrditi nastanak PEDOT vodljivog polimera u sintetiziranim uzorcima budući da se pojavljuju novi maksimumi ( $T_{max}$ ) na DTG termogramima u odnosu na termograme zasebnih komponenti.
- Iz fotografija digitalnog mikroskopa vidljivo je da je vrijeme sinteze za graft kopolimer od 15 minuta prekratko jer su primijećene 2 odvojene faze u uzorku dok je za uzorak sintetiziran 60 minuta vidljiva povećana homogenost uzorka sa značajnim udjelom kristalnosti.
- Iz rezultata elektrovodljivost vidljivo je da je sintetizirani PEDOT polimer u uzorcima vodljiv te da mu elektrovodljivost opada s povećanje razgranatosti i povećanjem duljine bočnih molekula (lanaca) graft kopolimera.

## 6. LITERATURA

- [1] Hrnjak-Murđić, Z., Prirodni i sintetski polimeri, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2004.
- [2] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=49183> (pristup 17. travnja 2019.)
- [3] Song, E., Choi, J.W., Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing, *Nanomaterials*, 3 (2013), 498-523.
- [4] Khairy, Y., Conducting polymers, <http://nano-bio.ehu.es/lds-course-2008-2009-students-presentations> (pristup 20.4.2019.)
- [5] Balint, R., Cassidy, N.J., Cartmel, S.H., Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering, *Acta Biomaterialia*, 10 (2014), 2341–2353.
- [6] Ferraro, J.R., Williams, J.M., Introduction to synthetic electrical conductors, Academic Press (1987), str 126.
- [7] Scrosati, B., Applications of Electroactive Polymers, *Progress Solid State Chemistry*, 18 (1988), 1-77.
- [8] [https://www.pmf.unizg.hr/download/repository/Vodljivi\\_polimeri\\_OFM.pdf](https://www.pmf.unizg.hr/download/repository/Vodljivi_polimeri_OFM.pdf) (pristup 20. travnja 2019.)
- [9] Groenendaal, L.B., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H., Reynolds, J.R., Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future, *Advanced Materials*, 12 (7) (2000), 481-494.
- [10] Zhang, X., Lee, J.S., Lee, G.S., Cha, D.K., Kim, M.J., Yang, D.J., Manohar, S.K., Conducting Polymer Nanostructures: Template Synthesis and Applications in Energy Storage, *Macromolecules*, 39 (2) (2006), 470-472.
- [11] Xiao, R., Cho, S.I., Liu, R., Lee, S.B., Controlled electrochemical synthesis of conductive polymer nanotube structures, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (14) (2007), 4483-4489.
- [12] Cho, S.I., Kwon, W.J., Choi, S.J., Kim, P., Park, S.A., Kim, J., Son, S.J., Xiao, R.; Kim, S.H., Lee, S.B., Application of Nanostructures in Electrochromic Materials and Devices: Recent Progress, *Advanced Materials*, 17 (2) (2005), 171-175.
- [13] <http://hdl.handle.net/10316/32268> (pristup 25. lipnja 2019.)

- [14] Kumar, A., Reynolds, J.R., Soluble Alkyl-Substituted Poly(ethylenedioxythiophenes) as Electrochromic Materials, *Macromolecules*, 29 (23) (1996), 7629-7630.
- [15] Xiao, R., Controlled Electrochemical Synthesis of Conductive Polymer Nanostructures and Electrochromism Property Study, Philosophy dissertation, University of Maryland, Faculty of Graduate School, College Park, 2007.
- [16] Eren, E., Celik, G., Uygun, A., Tabaciarova, J., Omastova, M., Synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/titanium dioxide nanocomposites in the presence of surfactants and their properties, *Synthetic Metals*, 162 (2012), 1451-1458.
- [17] Chen, X., Xing, K.Z., Inganaes, O., Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-containing semi-interpenetrating polymer networks: a versatile concept for the design of optical or mechanical electroactive devices, *Chemistry of Materials*, 8 (10) (1996), 2439-2443.
- [18] Chandrasekhar, P., Zay, B.J., Birur, G.C., Rawal, S., Pierson, E.A., Kauder, L., Swanson, T., Large, Switchable Electrochromism in the Visible Through Far-Infrared in Conducting Polymer Devices, *Advanced Functional Materials*, 12 (2) (2002), 95-103.
- [19] [https://www.researchgate.net/publication/276041244\\_Conducting\\_Polyaniline\\_Nanowire\\_and\\_Its\\_Applications\\_in\\_Chemiresistive\\_Sensing](https://www.researchgate.net/publication/276041244_Conducting_Polyaniline_Nanowire_and_Its_Applications_in_Chemiresistive_Sensing) (pristup 21. travnja 2019.)
- [20] Brooke, R., Mitrika, E., Sardar, S., Sandberg, M., Sawatdee, A., Berggren, M., Crispin, X., Jonsson, M., Infrared electrochromic conducting polymer devices, *Journal of Materials Chemistry C*, 5 (2017), 5824-5830.
- [21] Mantione, D., Del Agua, I., Sanchez-Sanchez, A., Mecerreyes, D., Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Derivatives: Innovative Conductive Polymers for Bioelectronics. *Polymers*, 9 (8) (2017), 354-362.
- [22] <https://www.investopedia.com/terms/w/wearable-technology.asp> (pristup 22. travnja 2019.)
- [23] Wang, S., Young Oh, J., Xu, J., Tran, H., Bao, Z., Skin-Inspired Electronics: An Emerging Paradigm, *Accounts of Chemical Research*, 51 (5) (2018), 1033-1045.
- [24] <https://aabme.asme.org/posts/innovations-in-electronic-skin> (pristup 22. travnja 2019)
- [25] <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3797898/> (pristup 22. travnja 2019)
- [26] Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
- [27] Hrnjak-Murčić, Z., *Karakterizacija materijala*, (predavanja), Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
- [28] Pine, S.H., *Organska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1994.



- [29] Peštelić, A., Pročišćavanje voda obojenih ink jet bojilom, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Zagreb, 2014.
- [30] Mršić G., Tugaj S., Analiza GSR čestica upotrebom elektronskog mikroskopa (SEM/EDX), Policija i sigurnost, 16 (2007), 179 – 200.
- [31] Stan, C., Popa, M., Olariu, M., Secula, M.S., Synthesis and Characterization of PSSA-Polyaniline Composite with an Enhanced Processability in Thin Films, Open Chemistry, 13 (2015), 467–476.
- [32] Katančić, Z., Šuka, S., Vrbat, K., Tašić, A., Hrnjak-Murgić, Z., Synthesis of PEDOT/ZnO Photocatalyst: Validation of Photocatalytic Activity by Degradation of Azo RR45 Dye Under Solar and UV-A Irradiation, Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 31 (4) (2017), 385–394.
- [33] Pine, S.H., Hendrikson, J.B., Cram, D.J., Hammond, G.S., Organska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1984.
- [34] Freeman, W.J., Characterization of Polymers, u: Mark, H.F., Bikales, N.M., Overberger, C.G., Menges, G., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley & Sons, New York, 3 (1985), str. 290-327.
- [35] Brodusch N., Demers, H., Gauvin, R., Electron Detection Strategies for High Resolution Imaging: Deceleration and Energy Filtration, u: Field Emission Scanning Electron Microscopy, Springer Briefs in Applied Sciences and Technology, Singapore, 2018.
- [36] Michler, G.H., Electron Microscopy of Polymers, Springer, Berlin, 2008.
- [37] Braun, H.G., Morphology of Polymer Materials and their Characterization, Leibniz Institute of Polymers, Leibniz, 2009.
- [38] [http://www.ipfdd.de/fileadmin/user\\_upload/mbz/lectures/Microsystems/Plastography\\_2009.pdf](http://www.ipfdd.de/fileadmin/user_upload/mbz/lectures/Microsystems/Plastography_2009.pdf) (pristup 11.srpnja 2019.)
- [39] Pielichowski, K., Njugwana, J., Thermal Degradation of Polymeric Materials, Rapra Technology Limited, Shawbury, 2005.
- [40] Babu, K., Ramachandra Reddy, A., Sujatha, C., Venugopal Reddy, K., Mallika, A.N., Synthesis and optical characterization of porous ZnO, Journal of Advanced Ceramics 2 (3) (2013), 260-265.
- [41] Choi, J.W., Han, M.G., Kim, S.Y., Oh, S.G., Im, S.S., Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanoparticles prepared in aqueous DBSA solutions, Synthetic Metals 141 (3) (2004), 293-299.
- [42] Brown, M.E., Introduction to Thermal Analysis, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Nizozemska, 1998.

[43] Charsley, E.L., Thermal Analysis—Technique & Applications, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1992.

[44] Haines, P.J., Thermal Methods of Analysis. Principles, Applications and Problems, Blackie, Glasgow, UK, 1995.

## 7. ŽIVOTOPIS

### Osobni podaci:

Ime i prezime: Marija Švegovec

██

██

### Obrazovanje:

- 2014. upisala preddiplomski studij primijenjena kemija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
- 2010. - 2014. X. gimnazija „Ivan Supek“