

Sinteza i karakterizacija monomera (2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioksin-2-il)metil 2-bromo-2-metilpropanoata

Marković, Katarina

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:424104>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
ZAVOD ZA POLIMERNO INŽENJERSTVO I ORGANSKU
KEMIJSKU TEHNOLOGIJU

Katarina Marković

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
ZAVOD ZA POLIMERNO INŽENJERSTVO I ORGANSKU KEMIJSKU TEHNOLOGIJU

Katarina Marković

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA MONOMERA
(2,3-DIHIDROTIENOL[3,4-b][1,4]DIOKSIN-2-IL)METIL 2-BROMO-2-
METILPROPANOATA**

Završni rad

Voditelj rada: doc. dr. sc. Zvonimir Katančić, FKIT

Članovi ispitnog povjerenstva: doc. dr. sc. Zvonimir Katančić, FKIT
prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković
prof. dr. sc. Irena Škorić

Zagreb, rujan 2023.

Zahvala

Zahvaljujem svom mentoru doc.dr.sc. Zvonimiru Katančiću na dodijeljenoj temi te čija me pristupačnost i volja za radom potaknula da i sama dublje istražujem temu rada i ovog projekta.

Također, želim istaknuti značajnu ulogu asistenta Marina Božičevića, mag. ing. cheming. Njegova neizmjerena pomoć, entuzijizam i neprekidna potpora bili su ključni za uspješno izvođenje i pisanje ovog rada.



Rad je izrađen u sklopu izvođenja znanstvenog projekta SHaPes (UIP-2019-04-8304) koji je financiran od strane Hrvatske zaklade za znanost.

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA MONOMERA (2,3-DIHIDROTIENOL[3,4-b][1,4]DIOKSIN-2-IL)METIL 2-BROMO-2-METILPROPANOATA

SAŽETAK

Polimeri, lanci molekula velike molekulske mase, odigrali su ključnu ulogu u razvoju tehnologije i društva. Kao rezultat napretka u istraživanju, sintezi i primjeni, polimeri se koriste široko, od medicine do elektrotehnike. Njihova raznolika svojstva, poput male gustoće, fleksibilnosti i toplinske izolacije, omogućuju prilagodbu različitim potrebama. U moderno doba, fokus se premješta prema vodljivim polimerima koji kombiniraju električnu provodljivost s drugim svojstvima. Daljnja istraživanja su ključna za optimizaciju vodljivih polimera i proširenje njihove primjene, poput nosive elektronike i solarnih ćelija, te za stvaranje inovacija u područjima kao što je elektronička koža. Jedan primjer elektrovodljivog polimera čija se primjena konstantno širi je poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT). Prilagodbom svojstava PEDOT-a putem kontroliranih metoda polimerizacije kao što su kemijska oksidacijska polimerizacija ili elektrokemijska polimerizacija, moguće je usmjeriti njegovu upotrebu za specifičnu primjenu.

U sklopu ovog rada kemijskom oksidacijskom polimerizacijom sintetiziran je PEDOT-HMBr makroinicijator. Sinteza se sastojala od dva stupnja. U prvom stupnju dobiven je monomer (2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioksin-2-il)metil 2-bromo-2-metilpropanoat (HMBr), a u drugom polimer PEDOT-HMBr makroinicijator. Karakterizacija dobivenog uzorka provedena je infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR), nuklearnom magnetskom rezonancijom (NMR), termogravimetrijskom analizom (TGA) te mjerenjem električne provodnosti.

Karakterizacija materijala kroz FTIR, NMR i TGA analize potvrdila je prisutnost karakterističnih skupina, omjer HMBr i EDOT jedinica te toplinsku stabilnost polimera. Električna provodnost dopiranog uzorka značajno je povećana u odnosu na čisti polimer. Unatoč postignutim rezultatima, potrebno je daljnje istraživanje kako bi se poboljšala elektrovodljivost makroinicijatora za šire mogućnosti primjene.

Ključne riječi: elektrovodljivi polimeri, poli(3,4-etilendioksitiofen), kemijska oksidacijska polimerizacija, nosiva elektronika

ABSTRACT

Polymers, chains of molecules of high molecular weight, have played a key role in the development of technology and society. As a result of advances in research, synthesis and application, polymers are used widely, from medicine to electrical engineering. Their diverse properties, such as low density, flexibility and thermal insulation, allow adaptation to different needs. In modern times, the focus is shifting towards conductive polymers that combine electrical conductivity with other properties. Further research is essential to optimize conductive polymers and expand their applications, such as wearable electronics and solar cells, and to create innovations in areas such as electronic skin. One example of an electrically conductive polymer whose application is constantly expanding is poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT). By tailoring the properties of PEDOT through controlled polymerization methods such as chemical oxidation polymerization or electrochemical polymerization, it is possible to direct its use to a specific application.

Within this study, a PEDOT-HMBr macroinitiator was synthesized by chemical oxidative polymerization. The synthesis consisted of two stages. In the first stage, the (2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)methyl 2-bromo-2-methylpropanoate (HMBr) monomer was obtained, and in the second, the PEDOT-HMBr macroinitiator polymer. The obtained sample was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance (NMR), thermogravimetric analysis (TGA) and electrical conductivity measurement.

Characterization of the material through FTIR, NMR and TGA analyses confirmed the presence of characteristic groups, the HMBr to EDOT unit ratio and the thermal stability of the polymer. The electrical conductivity of the doped sample was significantly increased compared to the pure polymer. Despite achieved results, further research is required to enhance the macroinitiator's electrical conductivity for broader application possibilities.

Keywords: conductive polymers, poly(3,4-ethylenedioxythiophene), chemical oxidative polymerization, wearable electronics

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Polimerni materijali	2
2.1.1. Vodljivi polimeri.....	3
2.1.2. Poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT).....	4
2.2. Primjena vodljivih polimera	6
2.2.1. Nosiva elektronika	7
2.2.2. Senzori.....	8
2.3. Metode karakterizacije	10
2.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR).....	10
2.3.2 Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)	11
2.3.3. Termogravimetrijska analiza (TGA).....	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	14
3.1. Materijali i kemikalije.....	14
3.2. Sinteza PEDOT HMBr makroinicijatora	15
3.2.1 Sinteza monomera (2,3-dihidrotienol[3,4-b][1,4]dioksin-2-il)metil 2-bromo-2-metilpropanoata) (HMBr)	15
3.2.2 Sinteza poli(2,3-dihidrotienol[3,4-b][1,4]dioksin-2-il)metil 2-bromo-2-metilpropanoata) (PEDOT-HMBr).....	16
3.3. Metode karakterizacije	18
3.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom.....	18
3.3.2. Nuklearna magnetska rezonancija	18
3.3.3. Termogravimetrijska analiza	19
3.3.4. Električna provodnost	20
4. REZULTATI I RASPRAVA	21
4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	21
4.2. Nuklearna magnetska rezonancija	22
4.3. Termogravimetrijska analiza	26
4.4. Električna provodnost	27
5. ZAKLJUČAK	28
6. LITERATURA:.....	29

1.UVOD

Različiti materijali koriste se još od prapovijesnog doba, a njihov razvoj očituje se kroz napredak društva i tehnologije. Prve primjene polimera nalazimo u prirodi, u obliku vlakana, biljnih vlakana i gumenih masa. U počecima korištenja polimernih materijala najviše je u upotrebi bio prirodni kaučuk koji je procesom vulkanizacije dao za produkt gumu. Kaučuk se smatra početnicom za daljnji razvoj industrije polimera i njihovo modificiranje te nastajanje sintetskih polimera. Razdoblje 20.stoljeća karakteriziralo je inovacije u području polimera te su nastali proizvodi koje danas znamo kao polivinil-klorid (PVC), polistiren (PS), poli(metil-metakrilat) (PMMA) i dr. Industrija polimernih materijala znatno je napredovala te se danas, u 21.stoljeću, smatra kako su polimerni materijali postali nezamjenjivi.¹ Posljednjih 30-ak godina razvoj inženjerstva polimernih materijala u centar istraživanja stavio je vodljive polimere koji za razliku od konvencionalnih mogu postići veliku električnu provodnost.² Ovo svojstvo omogućilo je primjenu takve vrste polimera u poboljšanju kvalitete čovjekova života odnosno u područjima tehnologije kao što su biosenzori, nosiva elektronika itd. Današnji vodljivi polimeri uglavnom su derivati polipirola, polianilina i politiofena. Najčešće korišten elektrovodljivi polimer je derivat vodljivog polimera politiofena, poli (3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT). Ovaj polimer karakterizira visoka električna provodljivost, transparentnost i fleksibilnost, zbog čega ima široku primjenu u elektroničkoj industriji, kao što su OLED zasloni, senzori, solarni paneli i baterije.³

Cilj ovog rada bio je sintetizirati (2,3-dihidrotienol[3,4-b][1,4]dioksin-2-il)metil 2-bromo-2-metilpropanoat (PEDOT HMBR) dobiven kemijskom oksidacijskom polimerizacijom monomera 3,4-etilendioksitiofena (EDOT) te karakterizirati spoj ispitivanjem svojstava nuklearnom magnetskom rezonancijom (NMR), FTIR spektroskopijom, termogravimetrijskom analizom (TGA) te električnom vodljivošću.

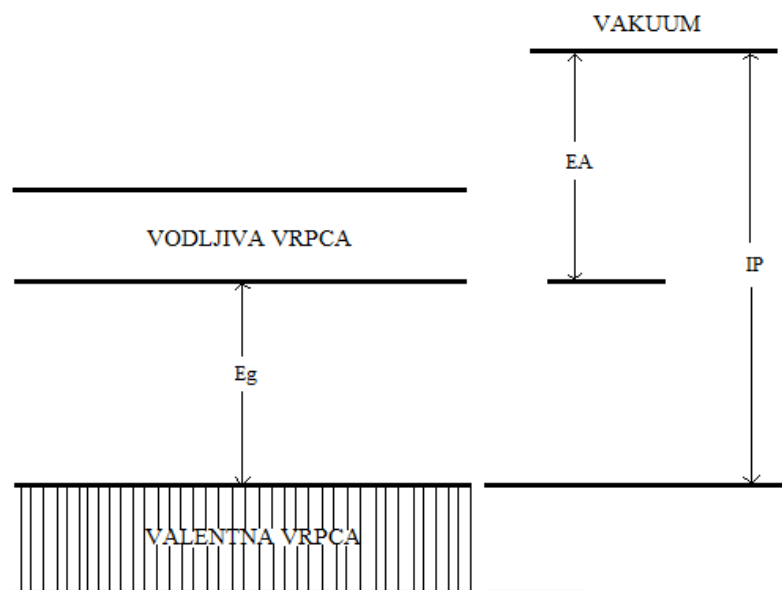
2. TEORIJSKI DIO

2.1. Polimerni materijali

Polimeri su lančaste molekule vrlo velikih molekulskih masa koje mogu biti u rasponu od nekoliko tisuća pa sve do nekoliko milijuna. Naziv polimer grčkog je podrijetla, a sastoji se od dvije riječi, poli - mnogo i meros – dio. Prvi puta je naziv polimer upotrijebio švedski kemičar Jöns Jakob Berzelius 1833. godine. Od velike su važnosti u mnogim industrijama, uključujući medicinu, elektrotehniku, izolacijskih materijala i slično. To je zbog njihove jedinstvene kombinacije svojstava kao što su mala gustoća, fleksibilnost, dobra toplinska izolacija i sposobnost da se oblikuju u složene oblike. Polimere dijelimo na prirodne (ili biopolimere) koji nastaju u živim organizmima i sintetske koji nastaju sintezom niskomolekularnih tvari te tvore makromolekule. Prirodni polimeri nalaze se u prirodi kao dio biljaka i životinjskog tkiva. Najpoznatiji prirodnih polimeri su bjelančevine, polisaharidi i prirodni kaučuk, dok se sintetski dijele na anorganske i organske. Najpoznatiji sintetski polimeri su polietilen (PE), polistiren (PS), poli(vinil-klorid) (PVC), epoksidne smole i slično. Razlika prirodnih i sintetskih polimera je u strukturi te veličini polimernog lanca.¹ Polimerom zapravo nazivamo tvar koja je sastavljena od molekula koje imaju duge nizove jedne ili više vrsta atoma ili skupina atoma međusobno povezanih kovalentnim vezama. Kao što je već rečeno, polimere često nazivamo i makromolekulama koje nastaju međusobnim povezivanjem monomernih molekula. Proces nastajanja makromolekula naziva se procesom polimerizacije⁴ Polimerne materijale dijelimo na elastomere i poliplaste. Elastomeri se koriste u preradi lateksa, balona, gumenih rukavica, auto guma itd, dok se poliplasti primjenjuju kao premazi za zaštitu materijala, ljepila te klasičnu plastiku kakvu poznajemo. Kako bi se poboljšala svojstva polimernih materijala nerijetko se dodaju razni dodaci njihovom izvornom obliku odnosno polimeri su podložni modeliranju i krojenju. Iz tog razloga, polimerni materijali koriste se u gotovo svim područjima života, od poljoprivrede, građevine, brodogradnje do nosive elektronike i tehnologije u širem smislu.

2.1.1. Vodljivi polimeri

Vodljivim polimerima smatraju se polimeri koji su u odnosu na klasične nezasićeni, odnosno sadrže konjugiranu (alternirajuću) dvostruku vezu uz dopiranje. Za njihovu provodnost zaslužno je međusobno povezivanje ugljikovih atoma na način da je svaki atom povezan sa susjednim preko tri sigma (σ) i jedne pi (π) kovalentne veze.⁷ Vodljivost tog polimera potječe upravo od π elektrona koji se izmjenično raspoređuju duž polimernog lanca. Jedno od prvih otkrića 1980.-ih bila je mogućnost dopiranja poliacetilena što je rezultiralo razvojem organskih polimera s vodljivošću električne struje. . Na taj način omogućeno je prevođenje raznih nezasićenih polimera iz izolatora u vodiče.⁸ Dopiranje je uvođenje defekata u strukturu s ciljem poboljšanja njihove vodljivosti. Vodljivi polimeri sastoje se od vodljive i valentne vrpce koje su međusobno odvojene zabranjenom zonom. Valentna vrpca sadrži energetske nivoe koji su popunjeni valentnim elektronima, dok se iznad nje nalazi vodljiva vrpca koja sadrži prazne energetske nivoe kao što je prikazano na slici 2.1.



Slika 2.1 Prikaz valentne i vodljive vrpce, E_g - energija zabranjene zone, EA - elektronski afinitet, IP - ionizacijski potencijal⁸

Kako bi se konjugirani polimeri iz osnovnog stanja preveli u vodljive spojeve potrebno je uvesti slobodne nositelje naboja u polimernu strukturu ranije spomenutim procesom dopiranja. Dopiranje se provodi tijekom sinteze polimera na kemijski, elektrokemijski način ili pomoću fotodopiranja. U procesu oksidacije elektroni iz valentne vrpce se uklanjaju pa se na

polimernom lancu stvara pozitivan naboj te nastaje polimerni kation. Naboj se također može donirati u vodljivu vrpču i procesom redukcije kada nastaje polimerni anion. S obzirom da se stvara naboj duž polimernog lanca, ugrađuju se ioni čija je uloga neutralizacija naboja na lancu. Kationi ili anioni koji se ugrađuju nazivaju se dopantima, a najčešći dopanti su ioni poput kloridnog iona (Cl^-), sulfatnog iona (SO_4^{2-}), perkloratnog iona (ClO_4^-), natrijevog iona (Na^+) ili neka veća polimerna čestica poli(stiren-sulfonske kiseline) ili poli(vinil-sulfonske kiseline). S obzirom da je moguće kontrolirati proces oksidacije tj. ulaz i izlaz iona u sloj polimera, moguće je kontrolirati i svojstva samog vodljivog polimera.⁷

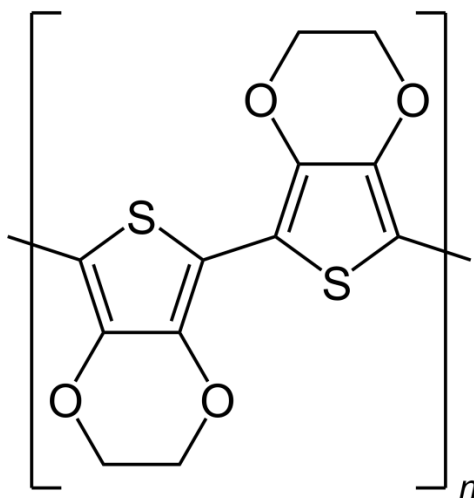
S obzirom na mogućnost kontrole procesa sinteze i svojstava vodljivih polimera oni se odlikuju dobrim električnim, redoks. ion-izmjenjivačkim i optičkim svojstvima te se primjenjuju u fotonaponskim ćelijama, svjetlećim diodama, elektrokemijskim izvorima energije, sensorima, uređajima za otpuštanje lijekova u zaštiti od korozije i mnogim drugima područjima koja su još uvijek u procesu istraživanja.

2.1.2. Poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT)

Poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT) (slika 2.2) je najčešće korišteni tiofenski vodljivi polimer koji se prvi put sintetizirao 80-ih godina 20.-og stoljeća u istraživačkom laboratoriju njemačke tvrtke Bayer AG. PEDOT pokazuje najveći potencijal za napredak u području vodljivih polimera zbog nekoliko ključnih značajki kao što su:

- ✓ Reverzibilnost prilikom dopiranja koja omogućuje različite boje što ga čini korisnim za optičke primjene. U oksidiranom stanju je svijetlo plave boje i gotovo proziran dok je u neutralnom neproziran i tamno plave boje.
- ✓ Izvrsna kemijska stabilnost za koju su istraživanja pokazala da početak razgradnje počinje iznad 150°C , dok potpuna razgradnja nastupa tek iznad 390°C . Upravo ovakva visoka stabilnost pripisuje se zbog povoljne geometrije prstena i elektron-donorskom učinku kisikovih atoma na pozicijama 3 i 4. Vodljivost mu ostaje skoro nepromijenjena pri standardnim uvjetima tlaka i temperature.
- ✓ Mali elektronski razmak između pojaseva koji omogućuje da PEDOT nakon dopiranja pokazuje smanjenu apsorpciju u vidljivom području odnosno pokazuje veliku elektronsku vodljivost u iznosu do 550 S/cm

- ✓ U odnosu na druge vodljive polimere, PEDOT-ova elektrokemijska svojstva su izrazito zadovoljavajuća jer pokazuje nisku razinu redoks potencijala i visoku stabilnost u dopiranom stanju⁹



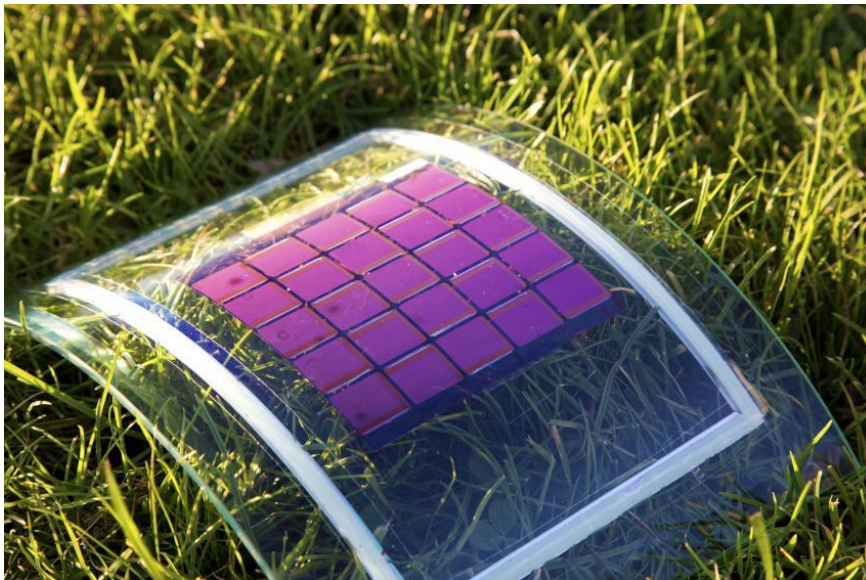
Slika 2.2 Struktura poli(3,4-etilendioksitiofena)

Sinteza PEDOT-a može se odvijati dvama putevima: kemijskom oksidacijom ili elektrokemijskom polimerizacijom 3,4-etilendioksitiofena (EDOT) monomera. Pri reakciji kemijske polimerizacije monomera EDOT-a koriste se oksidirajuća sredstva kao što su FeCl_3 ili $\text{Fe}(\text{OTf})_3$ te nastali produkt rezultira crnim, netopljivim polimerom PEDOT-om kojeg je teško karakterizirati. Međutim, ova metoda nailazi i na određene prednosti poput razvijanja tankih filmova sa dobrim električnim i optičkim svojstvima. Drugi spomenuti put dobivanja je elektrokemijska polimerizacija za koju su potrebne male količine monomera EDOT-a te se ističe jer se za kratko vrijeme polimerizacije mogu dobiti nebesko-plavi PEDOT filmovi na anodi. Međutim, dobiveni produkt ima tendenciju brze oksidacije na zraku zbog niskog oksidacijskog potencijala.¹⁰

Polimeri na bazi PEDOT-a razvili su veliku primjenu upravo zbog navedenih svojstava i stabilnosti. Mnogi već navedeni primjeri potvrđuju kako je upravo PEDOT jedan od rijetkih vodljivih polimera koji je uspio naći primjenu u napretku tehnologije i izvan laboratorija.

2.2. Primjena vodljivih polimera

Otkriće vodljivih polimera koji su topljivi u vodi ili organskim otapalima otvorilo je put sintetiziranju istih u obliku filmova i vlakana kao i kombiniranje s raznim dodacima. Na taj način poboljšana su im mehanička svojstva, a samim time i vodljivost.² S obzirom da su vodljivi polimeri vrsta materijala koja kombinira različita svojstva drugih već postojećih materijala, njihova primjena se fokusira na nova istraživanja u raznim granama znanosti. Jedna od primjena vodljivih polimera nalazi se i u korozijskom inženjerstvu gdje se često koristi polianilin (PANI) i njegovi derivati zbog svoje dobre korozijske stabilnosti kada se nalaze u suhom stanju ili pak u kontaktu s otopinom. PANI ima mnoge prednosti kao što su jednostavna sinteza, niska cijena, dobra stabilnost pod utjecajem okolišnih uvjeta.⁵ Još postoje i polimerne solarne ćelije (slika 2.3) koje se često odabiru zbog svoje fleksibilnosti i povoljne cijene pri proizvodnji i obradi. U polimernim solarnim ćelijama nalazi se poli(3–heksiltiofen) (P3HT).

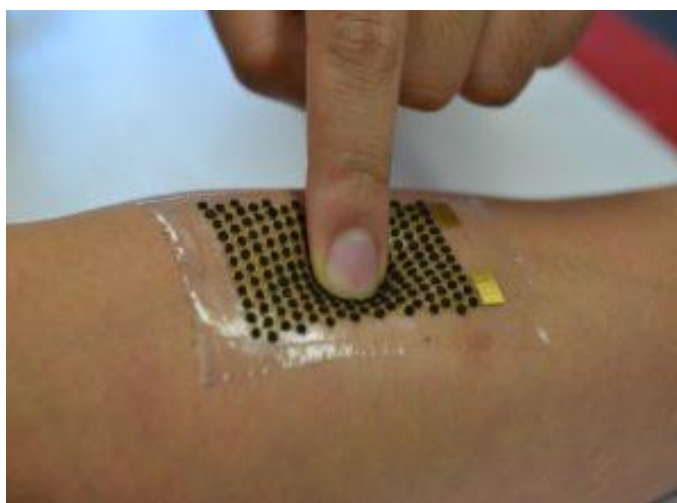


Slika 2.3 Polimerna solarna ćelija ¹³

Unatoč tome, polimerne solarne ćelije i dalje pokazuju nižu učinkovitost u usporedbi s anorganskim solarnim ćelijama, zbog čega se uglavnom koriste u područjima gdje je ključna mehanička fleksibilnost. ¹¹ Integracijom različitih komponenata poput tradicionalne plastike, grafena, nanočestica ugljika, nanovlakana i grafen oksida, razvijeni su materijali s najperspektivnijim svojstvima koji se koriste u širokom spektru. Ti materijali su pronašli primjenu u superkondenzatorima, baterijama, biosenzorima, fotoelektrokemijskim i fotokatalitičkim procesima, elektrokatalizi, pohrani energije, elektroničkim uređajima, nosivoj elektronici, zaštiti od korozije i biomedicini, uključujući tkivno inženjerstvo.

2.2.1. Nosiva elektronika

S razvojem tehnologije stvorila se i sve veća potreba za nadzorom zdravlja u realnom vremenu. Već desetljeće su prisutni kruti metalni proizvodi kao što su mobiteli i pametni satovi u obliku nosive elektronike. Takva nosiva elektronika se iz godine u godinu unaprjeđuje pa je započela potraga za alternativnim pristupima u obliku sklonom uvijanju, sabijanju i istežanju. Upravo takvi materijali i komponente dobiveni su inkapsuliranjem i dispergiranjem unutar elastomera ili primjenom vodljivih polimera. Ti elektronički materijali obuhvaćaju anorganske nanočestice kao što su metali, silicij, grafen i drugi.¹² Posebno je zanimljiva nova generacija elektronike tzv. skin like koja se ponaša kao elektronička koža. Glavni element ovakvih uređaja je tanki film opremljen sensorima za mjerenje tlaka, temperature, vlage ili protoka zraka. Poželjne karakteristike elektroničke kože su da je fleksibilna, rastezljiva, biorazgradiva te samozacijeljiva. Kod konjugiranih polimera koji u svojoj strukturi osim ravnog lanca imaju i bočne grane, molekularna rastezljivost može se znatno poboljšati.¹⁴ Od svih organskih vodljivih polimera zapravo je najpoznatiji PEDOT kompleksiran sa poli(stiren sulfonatom) (PEDOT:PSS). Rasprostranjenost PEDOT:PSS-a proizlazi iz njegove lake mogućnosti obrade, visoke stabilnosti, dobre prozirnosti u području vidljivog zračenja i dobrog raspona provodnosti koja se postiže dopiranjem te svojstva samozacijeljivosti u vodenim otopinama.¹² Ono što čini srž nosive elektronike su tankoslojni tranzistori s efektom električnog polja.



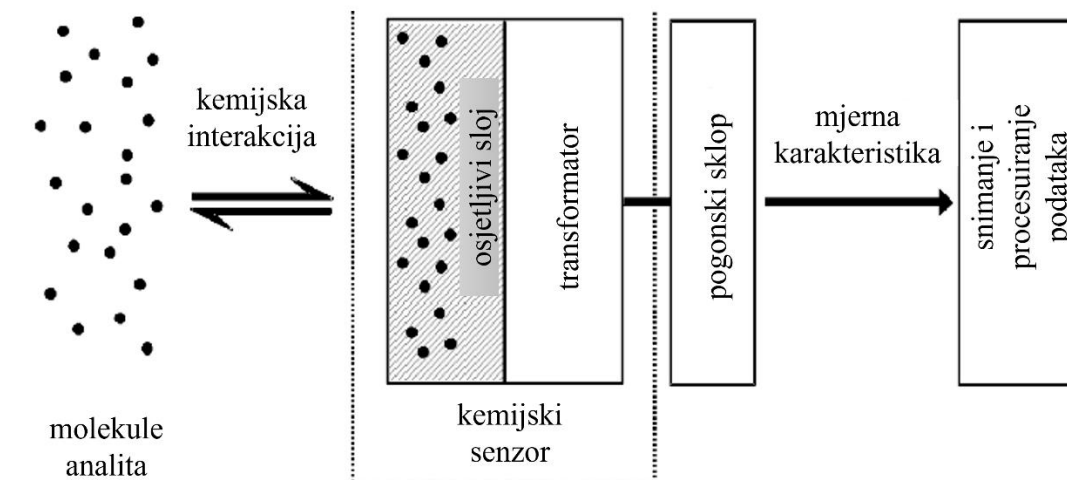
Slika 2.4 Primjer elektroničke kože

Spomenute karakteristike igraju izuzetno važnu ulogu u području nosive elektronike jer su komponente izravno pričvršćene na kožu kao na slici 2.4. Iz tog razloga konstruirani uređaj

morao bi biti robusan i prilagođavati se konstantnom kretanju ljudskog tijela i pri tome nesmetano mjeriti već navedene parametre (tlak, temperaturu, vlagu...)

2.2.2. Senzori

Proces dopiranja omogućuje reverzibilne promjene električnih i optičkih svojstava vodljivih polimera. To je osobito važno u kontekstu senzora, uređaja koji su dizajnirani za pretvaranje ulaznih parametara u mjerljive signale. Vodljivi polimeri su široko proučavani u području kemijskih, optičkih i bioloških senzora, gdje se koriste za precizno detektiranje različitih tvari i fenomena. Kemijski senzori su uređaji koji selektivno i reverzibilno reagiraju na ispitivani analit, pretvarajući ulazni kemijski parametar poput koncentracije, sastava ili kemijske aktivnosti u analitički električni signal na principu prikazanom na slici 2.5.



Slika 2.5 Primjer komponenti kemijskog senzora koji radi na principu osjetljivosti promjene mase ¹⁵

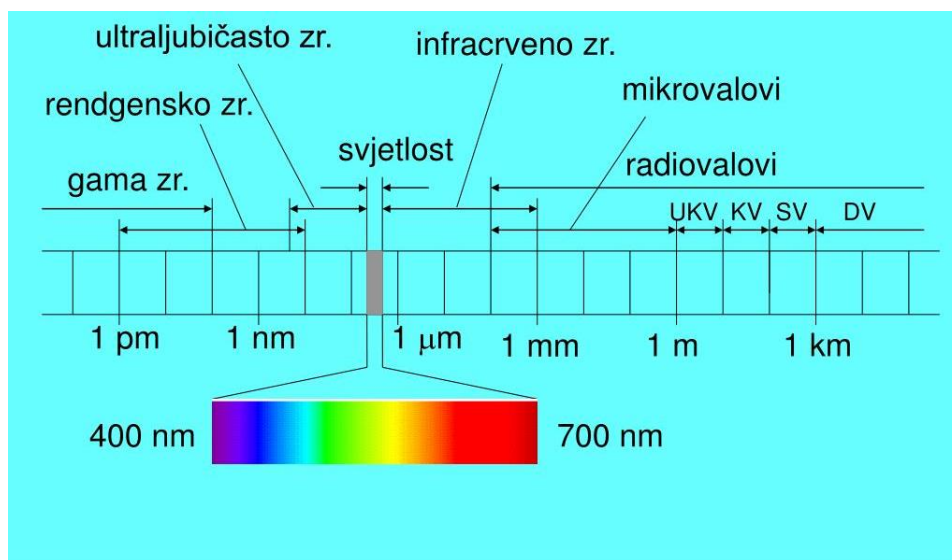
Kemijske informacije mogu proizaći iz kemijskih reakcija biomaterijala ili kemijskih spojeva, kao i iz fizikalnih svojstava analita. Postoji mnogo različitih vrsta kemijskih senzora koji su posebno dizajnirani za različite funkcije, no svi se temelje na dva osnovna dijela: receptoru i pretvorniku. Receptor je dio senzora koji dolazi u izravni kontakt s analitom, dok pretvornik prepoznaje kemijske informacije iz receptora i pretvara ih u odgovarajući električni podatak. ¹⁵ Osobine koje često ograničavaju kemijske senzore uključuju osjetljivost, selektivnost i vrijeme

detekcije. Potreba za sensorima razvila se iz želje za unapređenjem zdravstva i kvalitete života pa su se tako uz kemijske razvili i biosenzori. Vodljivi polimeri također nalaze primjenu u biosenzorima zbog visoke kompatibilnosti s biološkim sustavima. Biosenzori su posebna vrsta senzora koja pretvara biokemijske informacije u analitičke signale koji se mogu izmjeriti i obraditi. Prvi primjer biosenzora, poznat kao "enzimska elektroda", bio je demonstriran 1962. godine od strane Clarka i Lyonsa za mjerenje razine glukoze u krvi. Slično kemijskim sensorima, biosenzori se sastoje od dva osnovna dijela: bioreceptora i pretvornika. Bioreceptori su selektivni elementi koji omogućuju prepoznavanje specifičnih molekula, dok pretvornik transformira dobivene informacije u električne signale. Biosenzori koji koriste vodljive polimere i enzime mogu se široko upotrijebiti u raznim područjima, uključujući medicinske dijagnostike, analizu hrane (poput glukoze, fruktoze, laktoze), određivanje kolesterola i uree, imunosenzore i DNA senzore, kao i praćenje opasnih kemikalija. Najčešće korišteni vodljivi polimeri u sensorima za detekciju otrovnih i netoksičnih plinova su polipirol i već spomenuti PEDOT. Ovi polimeri omogućuju visoku osjetljivost senzora, koji rade na sobnoj temperaturi, što je razlika u odnosu na druge senzore koji koriste metalne okside. PEDOT se često primjenjuje u senzorskim sustavima zbog svoje izuzetne stabilnosti čak i u zahtjevnim radnim uvjetima. ¹⁶

2.3. Metode karakterizacije

2.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

Infracrvena (IR) spektroskopija je instrumentalna tehnika koja se koristi za detekciju i identifikaciju funkcionalnih skupina prisutnih u promatranoj molekuli. Metoda obuhvaća analizu spektra elektromagnetskog zračenja u rasponu od 2,5 do 15,0 μm .²¹



Slika 2.8 spektar elektromagnetskog zračenja²¹

Kao značajan napredak u kvaliteti i brzini snimanja infracrvenih (IR) spektara pojavila se infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR). FTIR omogućuje snimanje spektara u cijelom infracrvenom području. Tijekom uporabe ove metode uzorak apsorbira ili propušta infracrvene zrake. Rezultati dobiveni putem FTIR spektroskopije prikazuju molekularnu apsorpciju koja je specifična samo za određeni uzorak koji se ispituje. To omogućuje identifikaciju molekula u nepoznatim uzorcima na temelju njihovih karakterističnih spektara. Mjerni uređaj sastoji se od interferometra koji omogućuje primjenu Fourierove transformacije. Interferometar koristi jedinstvenu vrstu signala koja se može izmjeriti u sekundi. Uređaj sadrži djelitelj zraka na ulazu koji razdvaja ulaznu infracrvenu zraku na dvije optičke zrake. Također, ima fiksno i pomično zrcalo koja reflektiraju te optičke zrake. Budući da se fiksirano zrcalo ne miče, put reflektirane zrake od tog zrcala je konstantan, dok se put reflektirane zrake od pomičnog zrcala stalno mijenja. Rezultat mjerenja je interferogram koji se zatim računalno obrađuje primjenom tehnike Fourierove transformacije.²¹ Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) pruža brojne mogućnosti primjene u područjima gdje je potrebna visoka osjetljivost i preciznost. Također, FTIR se pokazao

korisnim u kvantitativnoj procjeni i eksperimentima u kojima je vrijeme analize važan faktor.²² Ima brojne prednosti, uključujući relativno brza mjerenja, visoku osjetljivost i jednostavnu kalibraciju. Ove karakteristike čine je atraktivnom metodom za mnoge istraživače i stručnjake u različitim područjima znanosti i industrije.

2.3.2 Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

Nuklearna magnetska rezonancija (NMR) temelji se na principu magnetske rezonancije jezgri u prisustvu jakog magnetskog polja. Promjene u energijskom stanju jezgri uzrokovane djelovanjem elektromagnetskog zračenja otkrivaju informacije o kemijskom okruženju i strukturi molekula. Općenito se ovaj prijenos energije odvija s nižih na više energetske razine i to u jednom koraku u području radio valova. Glavni fokus ove metode je na apsorpciji energije protona vodikove (^1H) i ugljikovih jezgri (^{13}C).²⁴ Kutni moment atomske jezgre, poznat kao spin, stvara magnetsko polje ili magnetski moment B . Kada proton bude postavljen u vanjsko magnetsko polje B_0 , magnetski moment protona može se orijentirati paralelno (α -spin) ili antiparalelno (β -spin) u odnosu na vanjsko polje. α -spin je energetski stabilniji od β -spina, što znači da ima nižu energiju. Kada jezgra, usmjerena u pravcu vanjskog magnetskog polja B_0 , bude izložena zračenju pri frekvencijama radio zračenja, zračenje će biti apsorbirano i jezgra će preći iz α -spina u β -spin (iz niže u višu energiju). Nakon toga, slijedi proces relaksacije u kojem se jezgra ponovno vraća u α -spin, pri čemu emitira elektromagnetski signal koji bilježi NMR spektrometar. Proces apsorpcije i emitiranja zračenja nazivamo rezonancijom. Kad bi svi protoni u molekuli bili jednako zaklonjeni, njihova rezonancija bi se događala pri istoj frekvenciji i jakosti magnetskog polja i vidjeli bismo samo jedan signal. Međutim, protoni su okruženi elektronskim omotačem i tako djelomično zaklonjeni od utjecaja vanjskog magnetskog polja. Sukladno tome, svaka je jezgra u atomu različito zaklonjena pa će onda iz tog razloga imati i drugačiji odziv u NMR spektru.²⁵

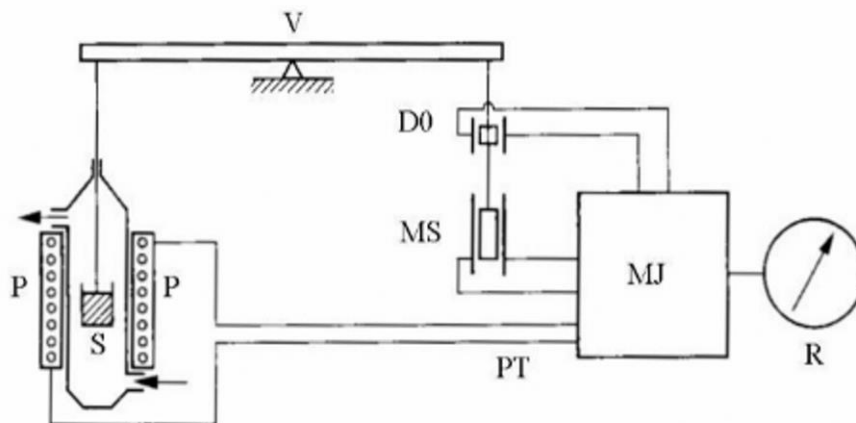
Komponente svakog NMR sustava:

- Stabilan magnet koji proizvodi homogeno magnetsko polje
- Radiofrekvencijski (RF) odašiljač koji proizvodi potrebno elektromagnetsko zračenje
- Vrlo osjetljiv RF prijemnik koji može otkriti slabe signale koje proizvode rezonantne jezgre
- Nadzorna ploča za kontrolu RF impulsa i pretvaranje signala koje detektira prijamnik u digitalni format

- Softver koji se može koristiti kao pomoć korisniku u interpretaciji podataka koje proizvodi instrument²⁵

2.3.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)

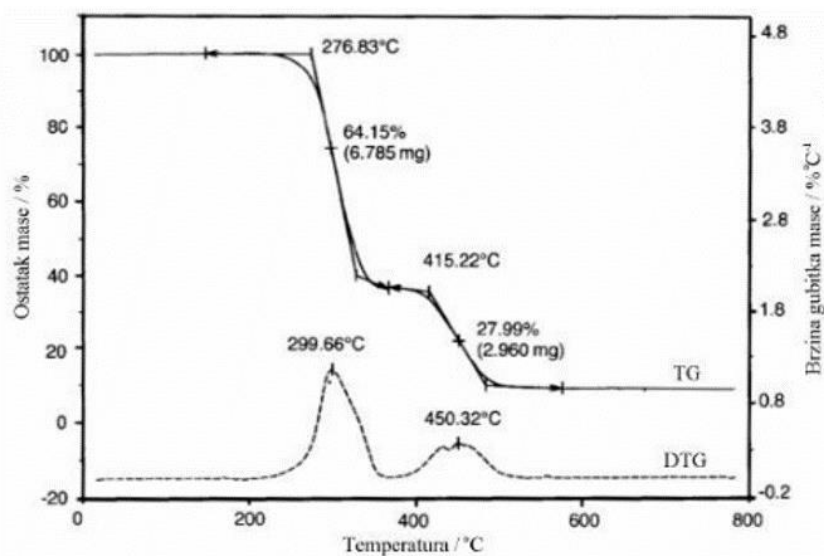
Termogravimetrija je široko prihvaćena metoda za toplinsku analizu različitih materijala, bilo da su organskog, anorganskog ili sintetskog podrijetla. Ova analitička tehnika, poznata kao termogravimetrijska analiza (TGA), temelji se na praćenju promjene mase uzorka tijekom vremena i/ili pri promjeni temperature. Promjena mase, temperature i vremena predstavljaju temeljna mjerenja koja se koriste u termogravimetrijskoj analizi. Međutim, ta tehnika se često koristi u kombinaciji s drugim analitičkim metodama, kao što su FTIR ili masena spektroskopija. Dinamička termogravimetrija mjeri promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi, dok izotermna termogravimetrija prati promjenu mase uzorka tijekom određenog vremenskog intervala. Sam postupak termogravimetrije provodi se pomoću termogravimetra, koji je sastavljen od termovage i termopeći. Uzorak se stavlja na termovagu, koja je povezana sa termopeći kroz koju protječe inertni ili reaktivni plin koji omogućuje kontrolirano zagrijavanje uzorka. Postupnim zagrijavanjem uzorka dolazi do promjene mase, što rezultira pomakom vage iz ravnotežnog položaja. Ovaj pomak se automatski kompenzira putem električnog modula. Jedna od ključnih prednosti termogravimetrije je sposobnost detekcije i kvantifikacije različitih procesa koji se odvijaju tijekom toplinskog razlaganja materijala. Promjena jakosti struje koja prolazi kroz vagu je izravno proporcionalna promjeni mase uzorka, što omogućuje precizno mjerenje i praćenje termodinamičkih promjena u materijalu.⁸



Shema TG uređaja: V - vaga, S - uzorak, P - peć, PT - programiranje temperature, D0 - detektor nulte točke, MS - magnetski svitak za kompenzaciju mase, MJ - modularna jedinica, R - registracijski uređaj

Slika 2.9 Shema termogravimetra ⁸

Rezultat mjerenja TGA metode je termogravimetrijska krivulja (TG) koja prikazuje ovisnost gubitaka mase uzorka o temperaturi. Ukoliko se krivulja derivira dobije se diferencijalna krivulja (DTG) koja predstavlja ovisnost brzine gubitka mase o temperaturi. TG i DTG krivulje omogućuju detaljnu analizu toplinskog ponašanja materijala. Na krivuljama se mogu identificirati termički procesi, kao i odrediti temperature na kojima se ti procesi događaju. Ove informacije su od iznimne važnosti za karakterizaciju materijala i razumijevanje njihove termičke stabilnosti.



Slika 2.10 Primjer tipičnih TG i DTG krivulja ⁸

3. EKSPERIMENTALNI DIO

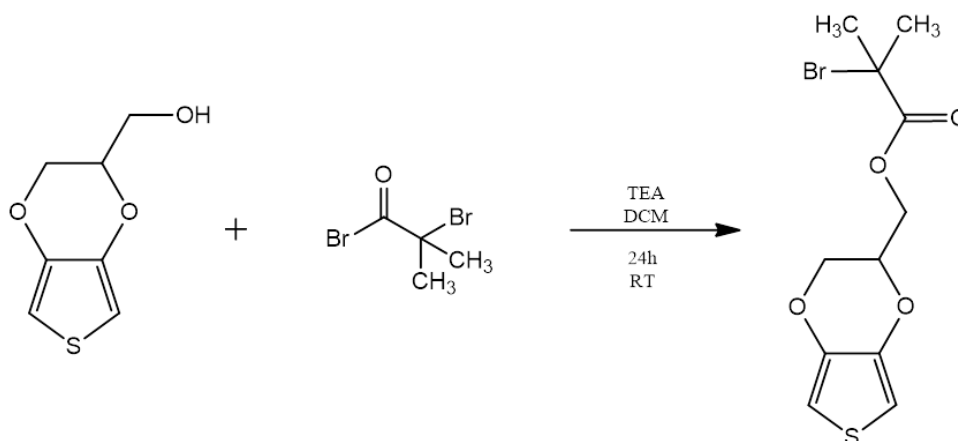
3.1. Materijali i kemikalije

Kemikalije korištene u eksperimentalnom dijelu ovog rada su:

- **2-bromoizobutiril bromid (C₄H₆Br₂O):** 98 %, TCI Chemicals, CAS 20769-85-1
- **Diklormetan (CH₂Cl₂):** 99,93%, Lach-Ner, CAS 75-09-2
- **3,4-etilendioksitiofen (EDOT):** 99,0 %, Acros Organics, CAS 126213-50-1
- **Hidroksimetil 3,4-etilendioksitiofen (EDOT-OH) (C₇H₈O₃S):** 95 % Sigma – Aldrich, CAS 146796-02-3
- **Trietilamin (C₆H₁₅N):** Scharlau, CAS 121-44-8
- **Željezov(III)klorid (FeCl₃):** 97 %, CAS 7705-08-0
- **Zasićena otopina natrijeva klorida (NaCl):** p.a. 500 g, Lach-Ner, CAS 7647-14-5
- **Magnezijev sulfat (MgSO₄):** 99,4%, BDH Chemicals, CAS 7487-88-9
- **Metanol (CH₃OH):** Sigma-Aldrich, CAS 67-56-1
- **Nitrometan (CH₃NO₂):** 98 %, BDH Chemicals, CAS 75-52-5
- **Kloroform (CHCl₃):** 99,94 %, Lach-Ner, CAS 67-66-3

3.2. Sinteza PEDOT HMBr makroinicijatora

3.2.1 Sinteza monomera (2,3-dihidrotienol[3,4-b][1,4]dioksin-2-il)metil 2-bromo-2-metilpropanoata) (HMBr)

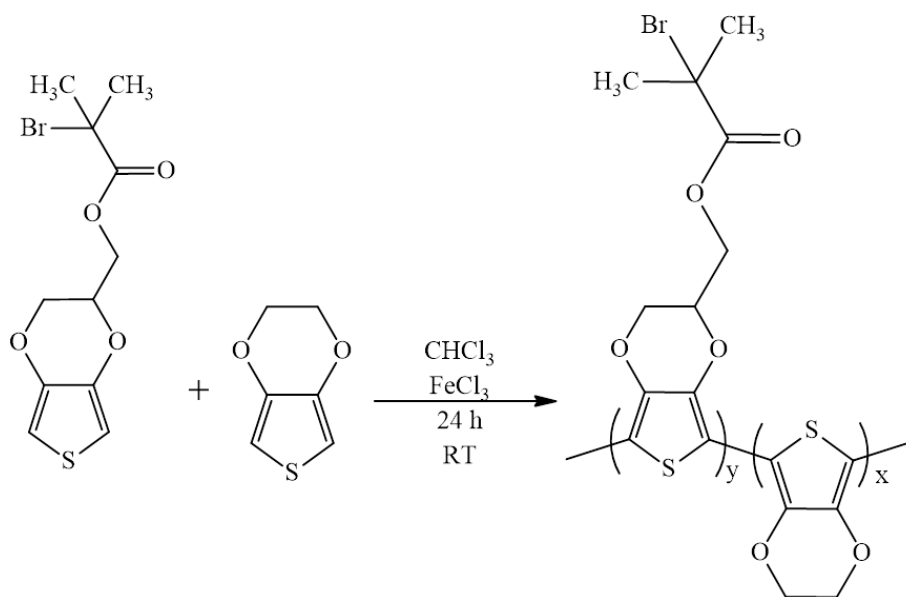


Slika 3.1 Sinteza monomera HMBr

Prvi korak sinteze polimera PEDOT-HMBr makroinicijatora bio je sintetizirati monomer HMBr. Prvo je postavljena ledena kupelj u koju se uranja tikvica s okruglim dnom. U tikvicu s okruglim dnom volumena 50 mL dodano je 20 mL diklormetana uz uvođenje argona za stvaranje inertne atmosfere. Nakon 15 minuta u tikvicu je dodan 1 ekvivalent (500 mg, 2,76 mmol) 3,4-etilendioksitofena (EDOT-a) i 1 ekvivalent (634 mg, 2,76 mmol) trietilamina. Reakcijska smjesa skupa sa kupelji nalazi se na magnetskoj miješalici. Nakon što je smjesa miješana 10 minuta, dodano je se kap po kap 1 ekvivalent (279 mg, 2,76 mmol) 2-bromoizobutiril bromida. Ponovno se uvodi argon te je reakcijska smjesa ostavljena preko noći na magnetskoj miješalici u struji argona pri sobnoj temperaturi.

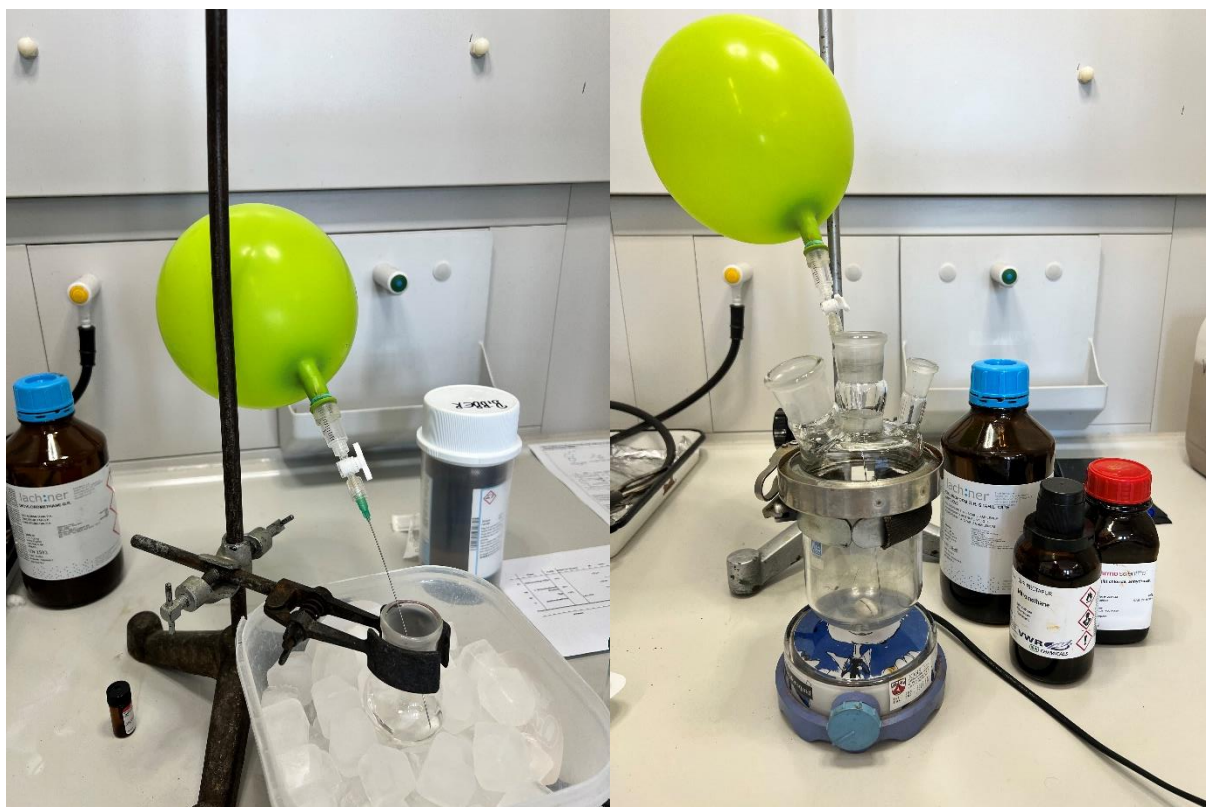
Sljedeći dan provodi se izolacija i čišćenje dobivenog produkta. Reakcijska smjesa makne se sa magnetske miješalice, a višak reaktanta uklanja se ispiranjem reakcijske smjese tri puta sa 100 mL destilirane vode i jednom sa 100 mL zasićene otopine NaCl. Nakon odvajanja slojeva, organski sloj se suši uz pomoć MgSO₄. Daljnje pročišćavanje provodi se na rotacijskom uparivaču kako bi se uklonilo otapalo. Nakon toga provodi se kolonska kromatografija na silika-gelu uz diklormetan kao otapalo. Skupljanju se frakcije čiji se sastav provjerava TLC analizom pod ultraljubičastom svjetlošću. Frakcije koje sadrže produkt se zatim skupljaju u jednu tikvicu te se otapalo uklanja na rotacijskom uparivaču.

3.2.2 Sinteza poli(2,3-dihidrotienol[3,4-b][1,4]dioksin-2-il)metil 2-bromo-2-metilpropanoata) (PEDOT-HMBr)



Slika 3.2 Polimerizacija monomera i nastajanje PEDOT-HMBr-a

PEDOT-HMBr dobiva se kemijskom polimerizacijom već nastalog monomera. U reaktor od 500 mL, dodano je 20 mL kloroforma te propuhano argonom 10 minuta. Zatim je dodan 1 ekvivalent (411 mg, 1,280 mmol) HMBr-a te 1 ekvivalent (182 mg, 1,280 mmol) EDOT-a. Reakcijska smjesa se postavi na magnetsku miješalicu te se propuhuje argonom 10 minuta. U lijevak za dokapavanje ubaci se otopina FeCl_3 4 ekvivalenta (830 mg, 5,118 mmol) u 10 mL kloroforma i 5 mL nitrometana propuhana argonom. Lijevak za dokapavanje spaja se na reaktor te se priređena otopina dodaje kap po kap u reakcijsku smjesu uz intenzivno miješanje i konstantno uvođenje argona (slika 3.3, desno). Nakon što je dodana cijela otopina, reaktor se čvrsto zatvara te se reakcijska smjesa ostavlja na miješalici 24 h. Nakon 24 h reakcijska smjesa se izlije u 250 mL hladnog metanola uz intenzivno miješanje te ponovno ostavlja 24 h kako bi dobiveni produkt istaložio. Nakon 24 h smjesa se filtrira, a dobiveni talog prebucje se u 200 mL hladnog metanola kako bi se uklonile eventualne nečistoće te zaostalo oksidacijsko sredstvo. Nakon novih 24 h smjesa se ponovno filtrira, a dobiveni crni talog na filter papiru je konačni produkt PEDOT-HMBr koji se suši te se zatim karakterizira raznim tehnikama.



Slika 3.3 Sinteza monomera (lijevo) te kemijska polimerizacija (desno)

3.3. Metode karakterizacije

3.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) provedena je Spectrum One Perkin-Elmer spektrometrom (slika 3.4) u rasponu od 4000 cm^{-1} do 650 cm^{-1} . Koristila se ATR (engl. Attenuated Total Reflectance) komora s ZnSe kristalom. Uzorci su snimani bez prethodne pripreme u praškastom i tekućem obliku, a dobiveni spektri analizirani su u programu Spectragryph v1.2.16.



Slika 3.4 Spectrum One Perkin-Elmer spektrometar.

3.3.2. Nuklearna magnetska rezonancija

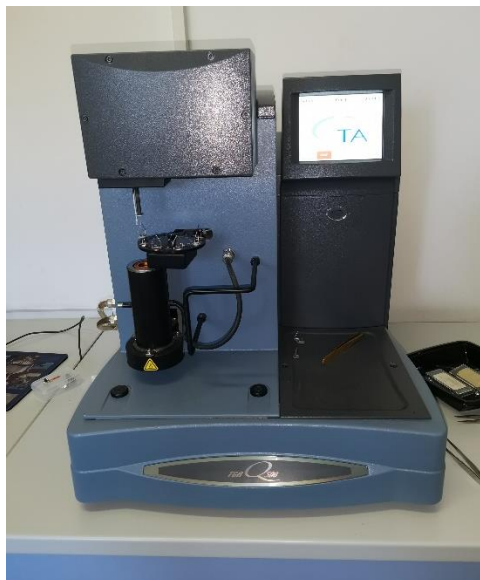
Karakterizacija sintetiziranih uzoraka uz pomoć metode nuklearne magnetske rezonancije (NMR) provedena je na spektrometru Bruker Avance III HD (slika 3.5) pri 400 MHz na istraživačkom Institutu Ruđer Bošković. Kao otapalo korišten je deuterirani kloroform (CDCl_3). Analiza dobivenih ^1H -NMR te COSY spektara sintetiziranih uzoraka provedena je u programskom paketu MestReNova.



Slika 3.5 Bruker Avance III HD spektrometar

3.3.3. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza odrađena je kako bi se utvrdila toplinska stabilnost sintetiziranih uzoraka na instrumentu TA Instruments Q500. Mjerenja su provedena u inertnoj atmosferi dušika uz protok od 100 mL/min. Masa uzorka bila je 10 mg. Uzorak je zagrijan u temperaturnom intervalu od 25 °C do 600 °C uz brzinu zagrijavanja od 10 °C/min.



Slika 3.6 TA Instruments Q500 termogravimetar

3.3.4. Električna provodnost

Električna provodnost (σ) dobivenog polimernog spoja izmjerena je metodom sonde s četiri točke na uređaju Keysight 34461 61/2 Digit Multimeter. Prije mjerenja uzorak je dopiran u 1 mol/L otopini FeCl₃ u acetonitrilu. Uređaj mjeri električni otpor (R) te na temelju tih vrijednosti i debljine (d) podloge s uzorkom računa se električna otpornost (ρ) prema jednadžbi:

$$\rho = \frac{\pi d R}{\ln 2} (\Omega \text{ m}) \quad (1.1.)$$

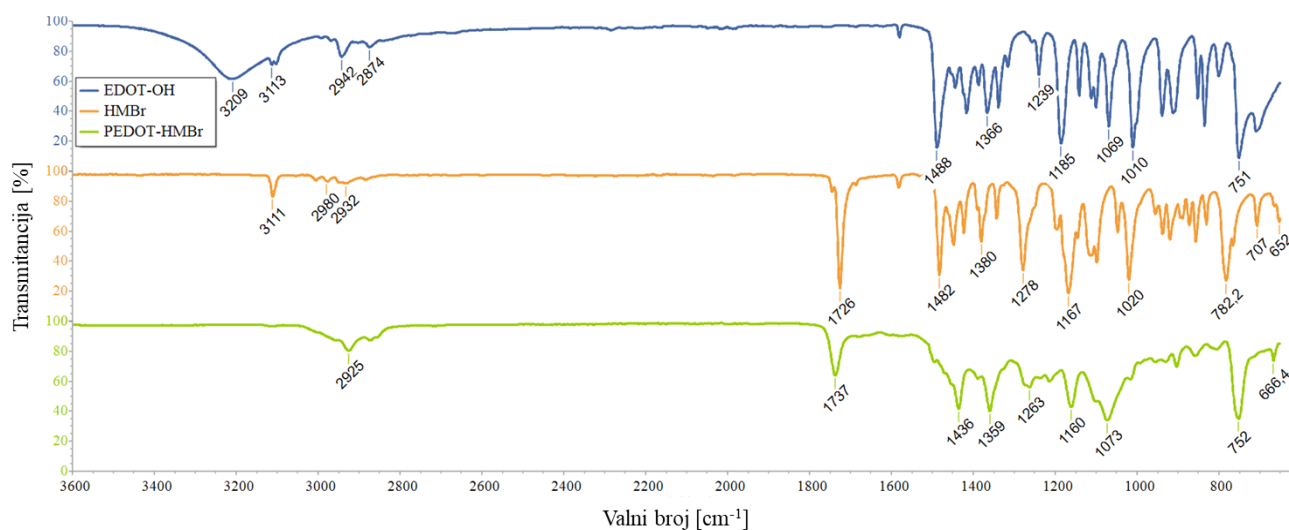
gdje je: ρ – električna otpornost, d – debljina podloge, R – električni otpor

Izračunom recipročne vrijednosti električne otpornosti dobiva se električna provodnost:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} (\text{S m}^{-1}) \quad (1.2.)$$

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

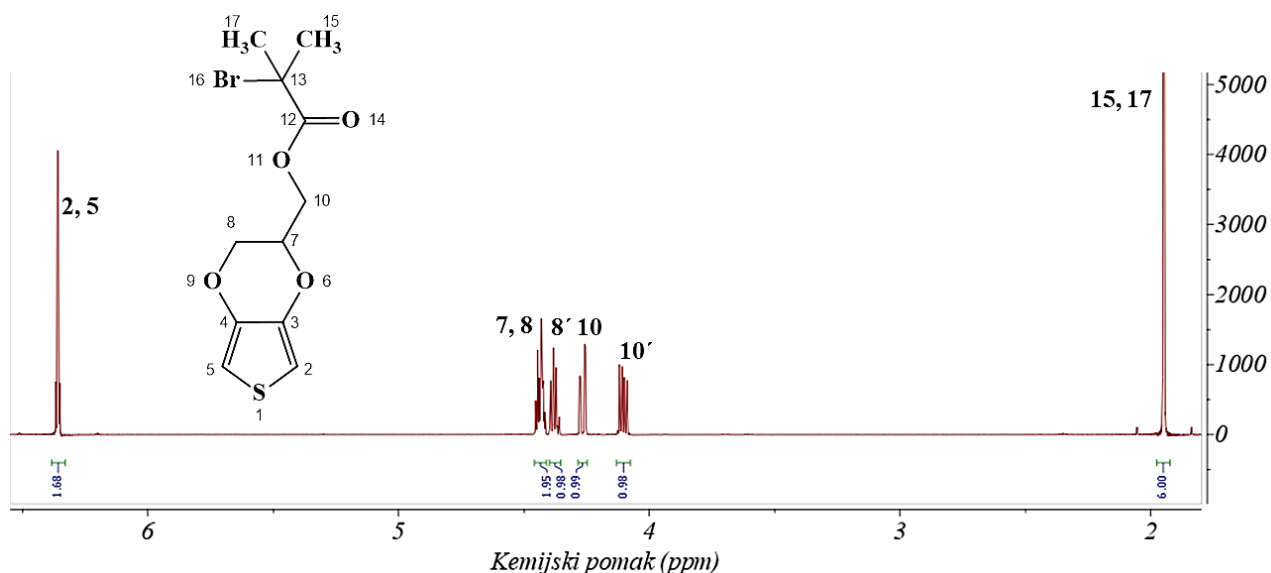


Slika 4.1 Usporedni FTIR spekatar za EDOT-OH, HMBr i PEDOT-HMBr

Kod IR spektra dobivenog monomera HMBr vidljivo je nekoliko signala karakterističnih za pojedine skupine. Signali pri 3111 i 2932 cm⁻¹ odnose se na istežanje C-H veze. Oštar signal pri 1726 cm⁻¹ označava karakterističan signal C=O veze i time ukazuje da se u spoju nalazi esterska skupina što se kasnije i potvrđuje ¹H NMR spektrom.¹⁶ Vrpce u rasponu od 1482 do 1342 cm⁻¹ karakteriziraju istežanje C-C i C=C veze tiofenskog prstena. Oštar signal pri 1167 cm⁻¹ pripada C-O istežanju, na 1020 cm⁻¹ prikazuje signal karakterističan za istežanje C-S veze, a na 652 cm⁻¹ karakteristično istežanje za C-Br vezu. Kada usporedimo IR spekatar HMBr-a s onim koji pripada polimeru PEDOT-HMBr-u vidljivo je da se signali međusobno preklapaju. Jedina razlika je što u signal pri 3111 cm⁻¹ nestaje u spektru polimera te se vjerojatno odnosi na istežanje C-H veza tiofenskog prstena kojih nema u molekuli polimera. Također je bitno naglasiti kako signal pri 3209 cm⁻¹ u IR spektru početnog spoja EDOT-OH označava hidroksidnu skupinu koje kasnije nema te se time potvrđuje uspješnost sinteze spojeva.

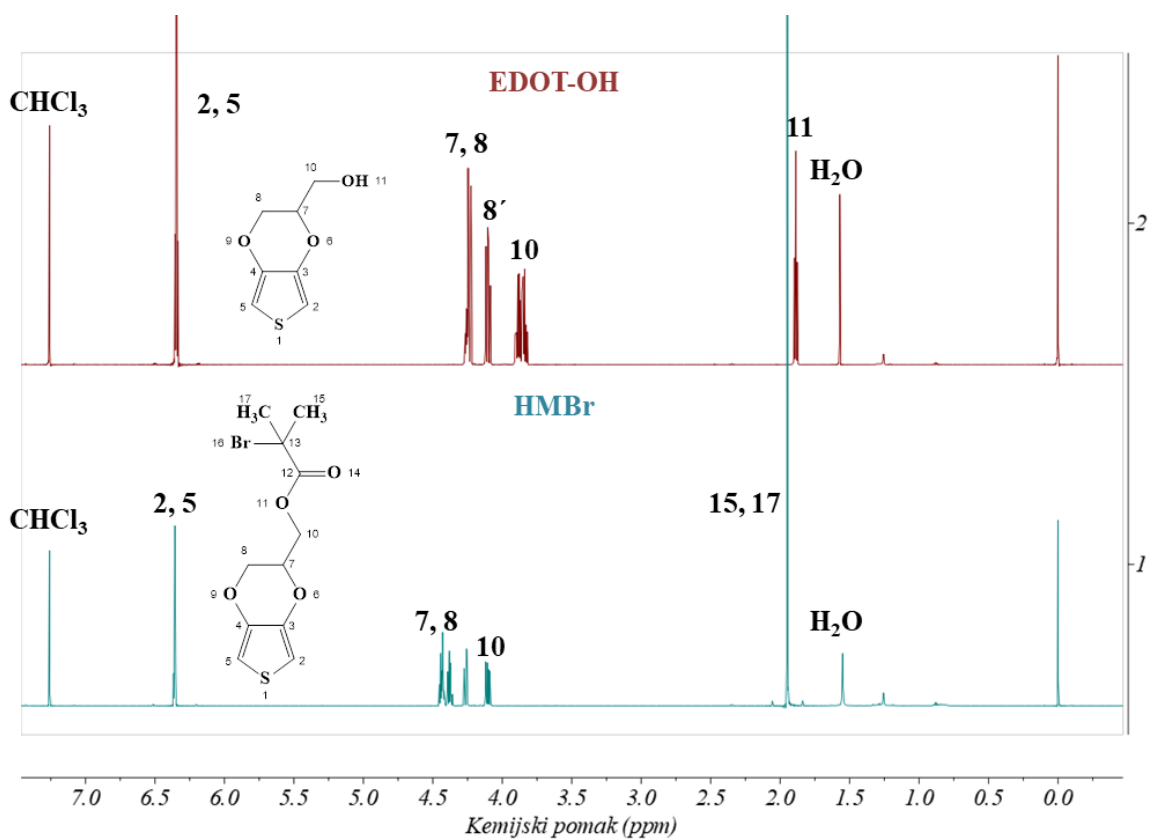
4.2. Nuklearna magnetska rezonancija

Nuklearnom magnetskom rezonancijom odredila se struktura sintetiziranih spojeva, kontrolirao tijekom sinteze te potvrdila uspješnost sinteze polimernog makroinicijatora. Dobiveni su sljedeći rezultati:



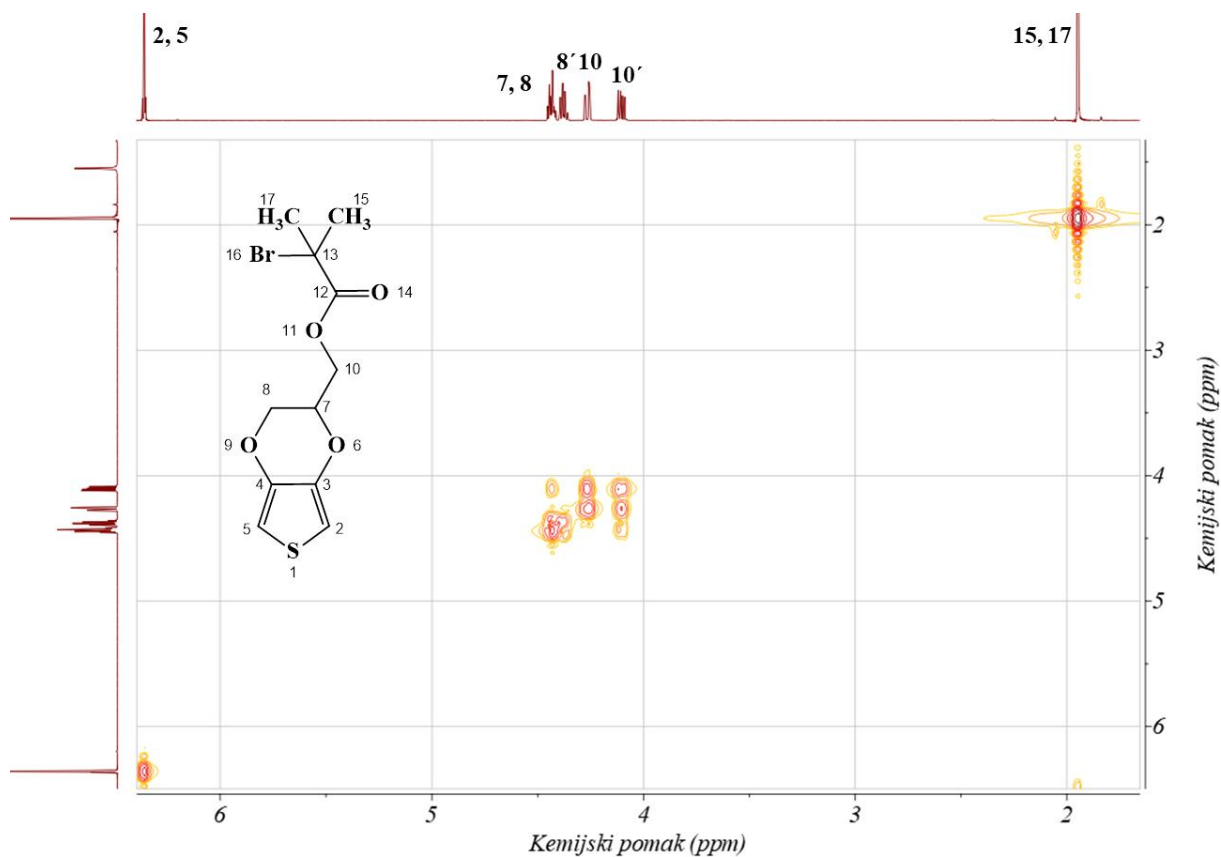
Slika 4.2 ¹H NMR spektar za monomer HMBr

Na dobivenom ¹H NMR spektru za monomer HMBr (slika 4.2) vidljivi su signali s pripadajućim oznakama protona koji odgovaraju strukturi molekule spoja. Protoni 2 i 5 koji daju signale u obliku multiplleta nalaze se pri kemijskom pomaku oko 6,5 ppm-a i integralom od 1,68 te time ukazuju da se radi o protonima koji pripadaju tiofenskom prstenu odnosno radi se o aromatskom dijelu dobivena spoja. Protoni 7 i 8 koji daju signal multiplleta s integralom 1,95 sa kemijskim pomakom od 4,4 ppm te proton 8', također multiplet s integralom 0,98 s kemijskim pomakom od 4,8 ppm. Ovi signali zbog utjecaja dva atoma kisika preko dvije veze s jedne i tri veze s druge strane pomaknuta su prema višim vrijednostima kemijskog pomaka. Protoni označeni sa 10 i 10' daju dva različita signala sa integralima 0,98 i 0,99, također zbog utjecaja kisika na broju 6 i 11. Na jedan od signala utjecaj kisika je snažniji pa se taj signal nalazi na 4,25 ppm i daje dublet, a drugi osjeća utjecaj kisika preko više veza odnosno u manjoj količini pa time daje signal u obliku multiplleta na kemijskom pomaku od 4,1 ppm. Protoni 15 i 17 odgovaraju metilnim skupinama u alifatskom dijelu molekule te oni daju karakteristične signale singleta pri kemijskom pomaku od 1,9 ppm uz integral 6.



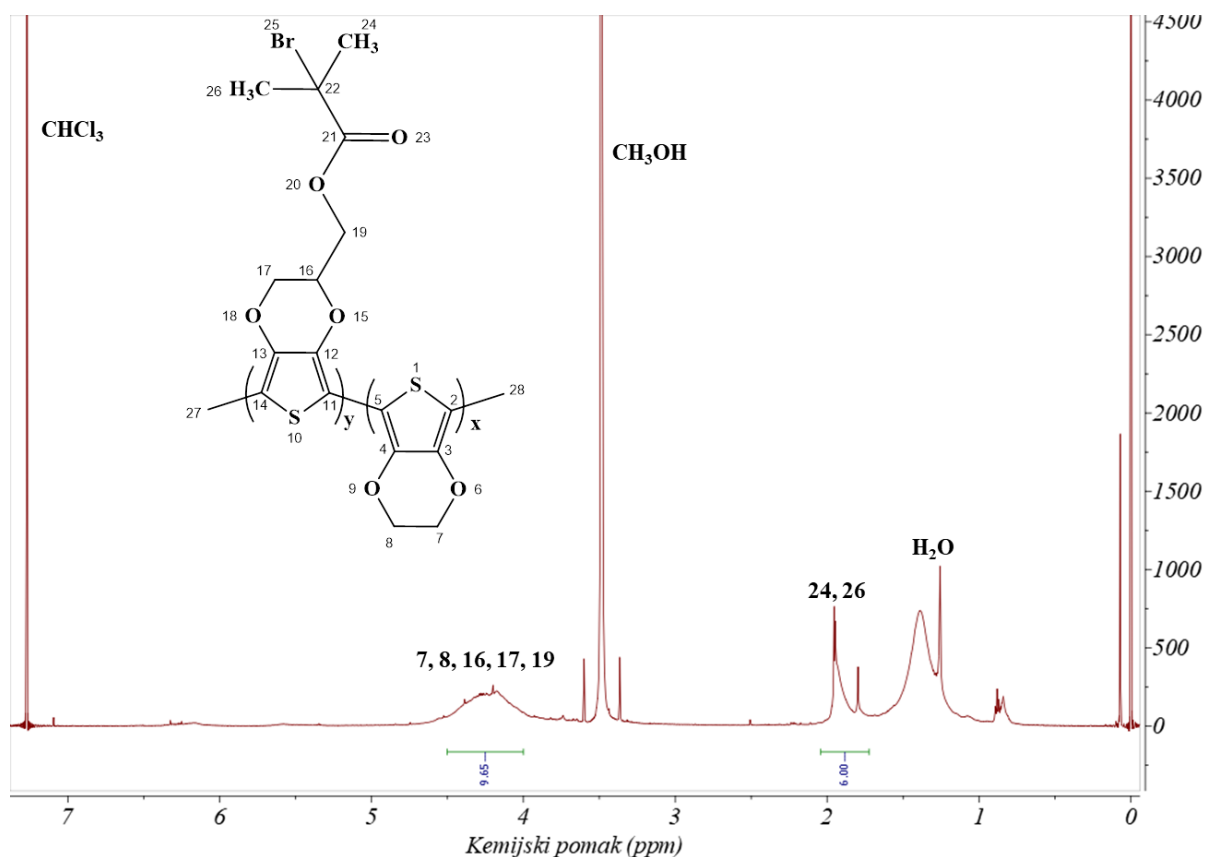
Slika 4.3 Kombinirani prikaz ^1H NMR spektara za usporedbu EDOT-OH i monomera HMBr

Kombinirani prikaz NMR spektara sa slike 4.3 prikazuje dokaz da je reakcija uspješno provedena. To se vidi po signalima označenima sa 15 i 17 iz donjeg spektra koji prikazuje ^1H NMR spektar za dobiveni monomer HMBr koji se preklapaju sa signalom označenim s 11 iz gornjeg spektra koji prikazuje ^1H NMR spektar za molekulu EDOT-OH. Odnosno, prikazano je kako metilne skupine iz 2-bromoizobutiril bromida pri reakciji „sjedaju“ na mjesto hidroksilne skupine molekule EDOT-OH te nastaje monomer HMBr.



Slika 4.4 ^1H - ^1H COSY NMR spektar dobivenog monomera HMBR

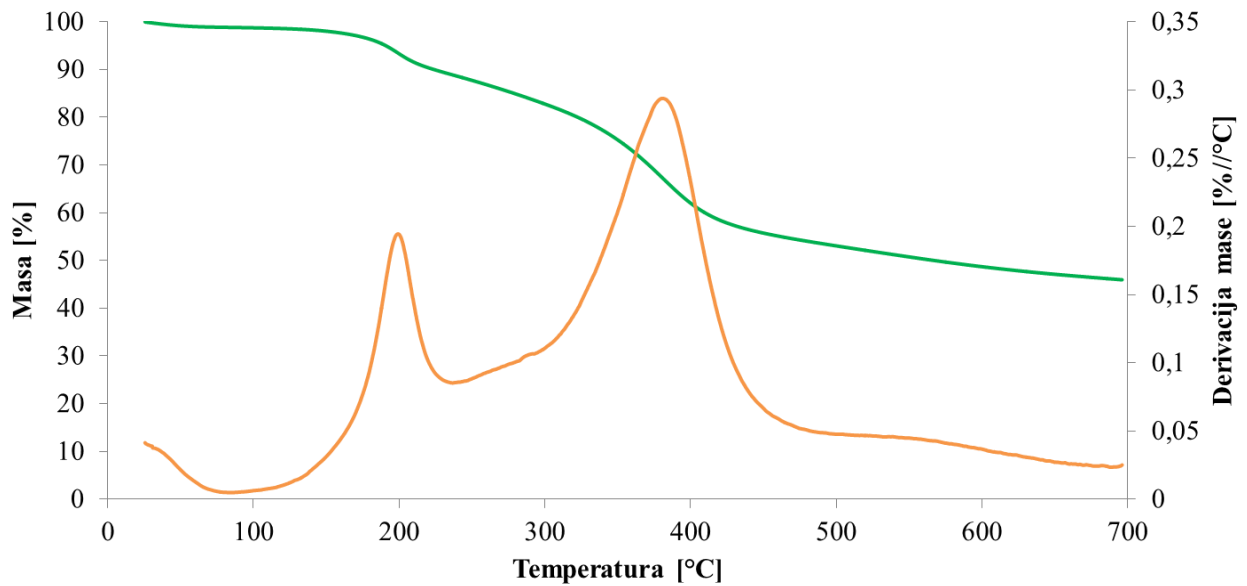
COSY spektar prikazuje 2D korelaciju interakcije protona u molekuli (slika 4.4). Služi kao potvrda na već zaključeno iz ^1H NMR spektra. Nakupina u sredini predstavlja protone označene sa 7,8,8',10 i 10'. Ukoliko se povuče okomica iz 10' prema signalu na sredini i spoji sa prvim susjednim signalom slijeva, vidi se da se proton 10' spreže sa protonom 10 odnosno imamo tzv. $\text{H}_{10'}\text{-H}_{10}$ spregu. Na isti način određuju se i ostale sprege pa se dobije još: $\text{H}_{10'}\text{-H}_8$, $\text{H}_{10'}\text{-H}_7$ i $\text{H}_8\text{-H}_8$. Isto se vidi i za protone iz tiofenskog prstena, 2 i 5 da su u međusobnoj spregi $\text{H}_2\text{-H}_5$ te za alifatski dio molekule sa protonima 15 i 17 da su u spregi $\text{H}_{15}\text{-H}_{17}$.



Slika 4.5 ^1H NMR spektar polimernog produkta PEDOT-HMBr makroinicijatora

Iz dobivenog ^1H NMR spektra za krajnji produkt (slika 4.5), to jest PEDOT-HMBr makroinicijator potvrđena je uspješna sinteza spoja uz nekoliko karakterističnih signala. Pri kemijskom pomaku od 2 ppm nalaze se dva signala koja ukazuju da se radi o ataktnom polimeru čije su monomerne jedinice raspoređene na nasumičan način oko glavnog polimernog lanca. Rastegnuti umjesto oštrog signala u obliku multiplleta koji se preklapaju jedan u drugi nalaze se u rasponu kemijskog pomaka od 4 do 4,6 ppm. Takvi karakteristični oblici u kojima signal nije oštra linija već nakupina ponavljajućih jedinica pokazatelji su nastanka polimera. Iako bi omjer integrala signala pri 1,9 ppm i signala u rasponu 4-4,6 ppm trebao biti 6:9, u ovom slučaju omjer je 6:9,65 iz razloga što EDOT zbog svojih manjih steričkih smetnji lakše ulazi u reakciju od HMBr te je udio EDOT-a u sintetiziranom polimeru veći. Jaki signal pri kemijskom pomaku od 3,5 ppm u obliku singleta pripada metanolu te ukazuje kako uzorak nije dovoljno osušen u trenutku snimanja ^1H NMR spektra. Signal pri pomaku od 1,56 ppm pripada vodi, a signal pri pomaku od 7,2 ppm pripada zaostalom nedeuteriranom kloroformu u deuteriranom kloroformu, otapalu u kojem je uzorak pripremljen za snimanje.

4.3. Termogravimetrijska analiza



Slika 4.6 TG i DTG krivulja polimernog produkta PEDOT-HMBr makroinicijatora

Termogravimetrijskom analizom određena je toplinska stabilnost sintetiziranog polimernog produkta PEDOT-HMBr makroinicijatora. Rezultat snimanja prikazuju dvije krivulje. To su: termogravimetrijska, TG krivulja koja prikazuje gubitak mase uzorka s porastom temperature i derivacija termogravimetrijske krivulje, DTG koja prikazuje brzinu gubitka mase uzorka s porastom temperature. Mjerenje je pokrenuto pri 25 °C te se razgradnja odvijala u dva stupnja. U prvom stupnju pri temperaturi od 200 °C nalazi se prvi maksimum na DTG krivulji. U ovom stupnju razgrađuje alifatski dio polimernog produkta. U drugom stupnju pri 390 °C razgrađuju se glavni lanci te slijedi kontinuirani pad mase polimernog uzorka. Razradnja prestaje pri 700 °C uz ostatak od 46% koji se odnosi na karbonozirani dio strukture.

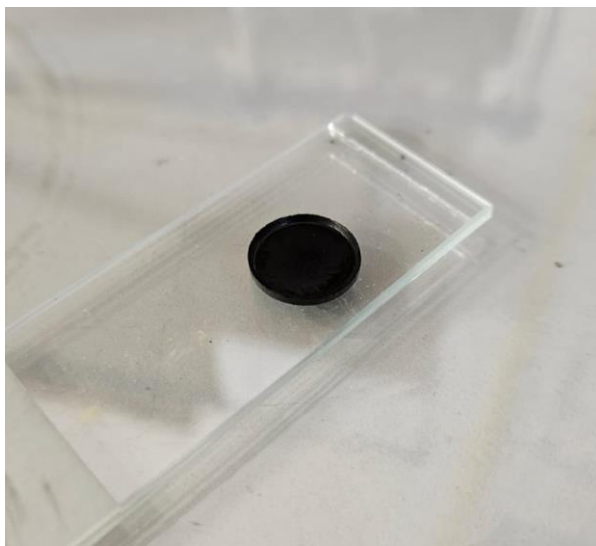
4.4. Električna provodnost

Mjerenje električne provodnosti odrađeno je na dvije vrste uzorka, nedopiranom i dopiranom PEDOT-HMBr-u. Mjerenje je rezultiralo pozitivnim rezultatima jer dobiveni polimerni produkt pokazuje elektrokemijsku aktivnost. Tablica 1. prikazuje rezultate mjerenja metodom sonde s četiri točke. Vrijednosti električne otpornosti i električne provodnosti dobivene su iz izmjenog otpora i debljine sloja prema jednadžbama 1.1 i 1.2.

Tablica 1. Prikaz vrijednosti debljine slojeva (d), otpora (R), te izračunate vrijednosti električne otpornosti (ρ) i električne provodnosti (σ)

PEDOT-HMBr	d/mm	R/ Ω	$\rho/\Omega*\text{cm}$	$\sigma/\text{S}*\text{cm}^{-1}$
Nedopirani	0,426	42628	822637,95	$1,22*10^{-6}$
Dopirani	0,426	24546	473690,32	$2,11*10^{-6}$

Dopiranje je provedeno uranjanjem pastile u otopinu FeCl_3 u acetonitrilu, pri čemu je pastila (slika 4.7) bila uronjena otprilike 3 minute. Dopiranjem je primijećeno značajno povećanje vodljivosti polimernog materijala za gotovo dvostruko. Ova promjena rezultirala je postizanjem vodljivosti koja se nalazi u rasponu vodljivosti poluvodiča. Dodatno produljenje vremena dopiranja moglo bi rezultirati dodatnim povećanjem vodljivosti.



Slika 4.7 Pastila PEDOT-HMBr

5. ZAKLJUČCI

Kemijskom polimerizacijom uspješno je sintetiziran PEDOT-HMBr makroinicijator, nakon čega su provođenjem niza karakterizacijskih metoda analizirana njegova svojstva. Rezultati dobiveni iz provedenih mjerenja doprinijeli su formuliranju sljedećih zaključaka:

- FTIR analiza ukazala je na prisutnost karakterističnih skupina i u monomeru i u polimeru od kojih signal pri 1726 cm^{-1} označava C=O veze i time ukazuje da se radi o esteru te signal pri 652 cm^{-1} karakterističan za istežanje za C-Br vezu. Također nestanak signala za hidroksidnu skupinu pri 3209 cm^{-1} potvrđuje uspješnost sinteze.
- NMR analizom dobiveno je kako se radi o ataktnom polimeru u kojem je omjer HMBr i EDOT jedinica 1:1,16
- TGA analizom određena je toplinska stabilnost polimera. Razgradnja PEDOT-HMBr je dvostupanjska. Prvi stupanj odvija se pri 200 °C , a drugi pri 390 °C .
- Mjerenjem električne provodnosti dokazano je da makroinicijator pokazuje karakteristike poluvodiča, odnosno da je elektrokemijski aktivan. Dopiranjem uzorku električna provodnost povećana je gotovo dvostruko u odnosu na nedopiran.

Iako su sinteza i karakterizacija uspješno provedene, rezultati sugeriraju potrebu za daljnjim istraživanjem radi postizanja makroinicijatora veće elektrovodljivosti i topljivosti kako bi se novi vodljivi materijal mogao primjenjivati u raznim elektroničkim i elektrokemijskim uređajima.

6. LITERATURA:

- [1] Z. Hrnjak–Murgić, Prirodni i sintetski materijali, Interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2004.
- [2] T. Pal, S. Banerjee, P.K. Manna, K. K. Kar., Characteristics of Conducting Polymers u: Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I, Springer, 2020
- [3] L. Tong, J. Liu, S. M. Boyer, L. A. Sonnenberg, M. T. Fox, D. Ji, J. Feng , W. E. Bernier, W. E. Jones Jr., *Vapor-phase polymerized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)/TiO₂ composite fibers as electrode materials for supercapacitors*, Electrochim. Acta, **224** (2017) 133-141
- [4] R.J. Young, P.A. Lovell, Introduction to Polymers 2nd edition, Chapman & Hall, London, 1991, 1-4
- [5] R. Balint, N. J. Cassidy, S. H. Cartemell, *Conductive pollymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering*, Acta Mater., Inc., **10**(6) (2014) 2341-2353.
- [6] S. Rasmussen, *Early History of Polypyrrole: The First Conducting Organic Polymer*, Bull. Hist. Chem., **40**(1) (2015) 45-55.
- [7] M. Kraljić – Roković, *Vodljivi polimeri*, Kem. ind., **68**(11-12) (2019) 617–618.
- [8] T. Kovačić, *Struktura i svojstva polimera*, Sveučilište u Splitu, 2010., str. 170–174., 209–210.
- [9] Y. Wang, Research progress on a novel conductive polymer-poly(3,4 ethylenedioxythiophene)(PEDOT), J. Phys.:Phys.: Conf., **152** (2009) 012023
- [10] L. B. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future, Adv.Mater. **12**(7) 481– 494.
- [11] Lj. Duić, *Vodljivi polimeri*, Polimeri, **13** (1992) 20-25
- [12] L.V. Kayser, D.J. Lipomi, *Stretchable Conductive Polymers and Composites Based on PEDOT and PEDOT:PSS*, Advanced Materials, **31** (2019), 1-13
- [13] <https://www.pv-magazine.com/2018/02/23/unique-properties-of-organic-polymer-solar-cells-expected-to-open-niche-market-opportunities/> (pristup 20. svibnja 2023.)
- [14] Z. Bao, *Skin-inspired organic electronic materials and devices*, MRS Bulletin, **41**(11), (2016) 897-904.
- [15] <https://www.fierceelectronics.com/electronics/what-a-chemical-sensor> (pristup 20.svibnja 2023.)
- [16] G. Inzelt, Conducting Polymers, Springer, Berlin, (2012) str. 260-264.

- [17] I. Škorić, Molekulska spektroskopija, Nastavni tekst, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- [18] O. Faix, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, u: S. Y. Lin, C. W. Dence, Methods in Lignin Chemistry, Springer Series in Wood Science. Springer, Berlin, (1992) str. 83-109.
- [19] B. C. Smith, Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy, Taylor and Francis Group, LLC, (2011) str. 8-10
- [20] M. Singh, A. Singh, Nuclear magnetic resonance spectroscopy u: M. Singh, A. Singh, Characterization of Polymers and Fibers 1st edition, Woodhead Publishing, Sawston, Ujedinjeno Kraljevstvo, (2022) 321-339
- [21] Nuklearna magnetska rezonancija, Skripta za internu uporabu, Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet
- [22] <https://www.jeolusa.com/RESOURCES/Analytical-Instruments/NMR-Basics> (pristup 31. svibnja 2023.)
- [23] <https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table> (pristup 14. kolovoza 2023.)

7. ŽIVOTOPIS

Katarina Marković [REDACTED] Završila je Osnovnu školu Ksavera Šandora Đalskog u Donjoj Zelini 2014. godine nakon čega upisuje Prirodoslovnu školu Vladimira Preloga u Zagrebu. Nakon završetka srednje škole 2018.godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Stručnu praksu odrađuje 2022. godine u tvrtki Chromos boje i lakovi d.d.