

Sinteza kovalentno umreženog vodljivog polimera PEDOT-g-PEG

Ćosić, Antonijo

Master's thesis / Diplomski 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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:388266>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-26**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Antonijo Čosić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Antonijo Čosić

**SINTEZA KOVALENTNO UMREŽENOG VODLJIVOG
POLIMERA PEDOT-*g*-PEG**

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc. dr. sc. Zvonimir Katančić, FKIT

prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, FKIT

prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murčić, FKIT

Zagreb, srpanj 2023.

Zahvaljujem svome mentoru doc. dr. sc. Zvonimiru Katančiću na dodijeljenoj temi te na ukazanoj prilici.

Posebno zahvaljujem asistentu Marinu Božićeviću, mag. ing. cheming. bez kojega sve ovo ne bi bilo ostvareno. Hvala mu na velikoj pomoći, trudu, motivaciji i korisnim savjetima tijekom izvođenja i pisanja ovog rada.

Također veliko hvala mojoj obitelji i prijateljima koji su mi bili velika podrška tijekom mog studiranja.



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

Sinteza kovalentno umreženog vodljivog polimera PEDOT-g-PEG

SAŽETAK

Od svog otkrića elektrovodljivi polimeri privukli su pozornost zbog svojstva otpornosti na koroziju, električne vodljivosti i niske gustoće. Svojstvo električne vodljivosti omogućuje naizmjenični raspored jednostruke i dvostruke veze te uvođenje slobodnog nositelja naboja. Jedan od glavnih predstavnika elektrovodljivih polimera je poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT) zbog svoje dobre kemijske stabilnosti, biokompatibilnosti, niskih troškova proizvodnje te električne vodljivosti u rangu poluvodiča. Uvođenjem bočnih grana poli(etilen-glikola) (PEG) poboljšavaju se istezljivost i savitljivost zbog uspostave nekovalentnog umreženja vodikovim vezama što omogućuje potencijalnu primjenu u polju nosive elektronike. Dodatkom sredstva za umrežavanja moguće je ostvariti potpuno kovalentno umreženje što dodatnu povećava istezljivost, a povećava se i otpornost na kemikalije.

Sinteza graft kopolimera provodila se u četiri koraka. U prvom koraku sintetizirao se bromom funkcionalizirani monomer tiofena, ThBr, a u drugom makroinicijator PEDOT-Br. Potom je sintetiziran graft kopolimer PEDOT-g-PEG graftiranjem bočnih lanaca PEG-a na glavni lanac PEDOT-Br radikalskom polimerizacijom prijenosom atoma (ATRP). U četvrtom koraku proveden je ponovno ATRP uz dodatak sredstva za umrežavanje (2-okso-1,3-dioksolan-4-il)metil metakrilat (GCMA) kako bi se dobio kovalentno umreženi vodljivi polimer X-PEDOT-g-PEG. Dobiveni uzorci karakterizirani su nuklearnom magnetskom rezonancijom (NMR), infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR), termogravimetrijskom analizom (TGA) i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC).

Na temelju dobivenih uzoraka pripremljene se tinte za *inkjet* ispis na savitljivu podlogu poliuretana (PU). Ispisanim slojevima na podlozi ispitana je električna provodnost te mehaničko svojstvo istezljivosti.

Rezultati dobiveni FTIR i NMR analizom potvrđuju uspješnost sinteze PEDOT-g-PEG, dok DSC analiza pokazuje temperaturu staklastog prijelaza ispod tjelesne temperature (37 °C) što omogućuje savitljivost graft kopolimera u kontaktu s kožom. Vrijednosti električne provodnosti su u rangu poluvodiča, a istezanjem od 50 % ne zaostaje trajna deformacija te nije uočena značajna promjena elektrokemijske aktivnosti. Na temelju

cjelokupnih rezultata sintetizirani graft kopolimer PEDOT-*g*-PEG mogao bi imati potencijalnu primjenu u polju nosive elektronike.

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

Synthesis of covalently crosslinked conductive polymer PEDOT-g-PEG

ABSTRACT

Since their discovery, electrically conductive polymers have attracted attention due to their properties such as corrosion resistance, electrical conductivity, and low density. The property of electrical conductivity is made possible by the alternating arrangement of single and double bonds and the introduction of a free charge carrier. One of the main representatives of electrically conductive polymers is poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) due to its good chemical stability, biocompatibility, low production cost and electrical conductivity in the semiconductor field. The introduction of poly(ethylene glycol) side branches (PEG) improves stretchability and flexibility due to the formation of non-covalent cross-links by hydrogen bonding, allowing potential application in the field of portable electronics. With additional crosslinking agents, it is possible to achieve full covalent crosslinking, which further increases the extensibility and also improves the resistance to chemicals.

The synthesis of the graft copolymer was carried out in four steps. In the first step, the bromofunctionalized thiophene monomer ThBr was synthesized, and in the second step, the macroinitiator PEDOT-Br was synthesized. The graft copolymer PEDOT-g- PEG was then synthesized by grafting PEG side chains onto the PEDOT-Br main chain by atom transfer radical polymerization (ATRP). In the fourth step, ATRP was performed again with an additional crosslinking agent (2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl methacrylate (GCMA) to obtain the covalently crosslinked conducting polymer X-PEDOT-g- PEG. The obtained samples were characterized by nuclear magnetic resonance (NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC).

The obtained samples were used to prepare inks for inkjet printing on a flexible polyurethane substrate (PU). The printed layers on the substrate were tested for electrical conductivity and mechanical deformability.

The results of FTIR and NMR analysis confirm the success of PEDOT-g- PEG synthesis, while DSC analysis shows that the glass transition temperature is below the body temperature (37 °C), which allows the sustainability of the graft copolymer in contact with the skin. The electrical conductivity values are in the range of semiconductors, and a strain of

50% does not cause permanent deformation, while no significant change in electrochemical activity was observed. Based on the overall results, the synthesized graft copolymer PEDOT-g- PEG could have a potential application in the field of wearable electronics.

Keywords: conductive polymers, poly(3,4-ethylenedioxythiophene), atom transfer radical polymerization, poly(ethylene-glycol), , inkjet print, wearable electronics

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI UVOD	2
2.1. Elektrovodljivi polimeri	2
2.1.1. Poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT).....	4
2.2. Dobivanje elektrovodljivih polimera	5
2.3. Primjena elektrovodljivih polimera	6
2.3.1. Elektronička koža (e-skin).....	8
2.4. Poli(etilen-glikol) metakrilat (PEG-MA)	9
2.5. (2-okso-1,3-dioksolan-4-il)metil metakrilat (GCMA).....	10
2.6. Radikalna polimerizacija prijenosom atoma.....	11
2.7. Inkjet ispis.....	12
2.8. Metode karakterizacije.....	13
2.8.1. Nuklearna magnetska rezonancija	13
2.8.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	14
2.8.3. Termogravimetrijska analiza	15
2.8.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	16
2.8.5. Metoda sonde s četiri točke	17
3. EKSPERIMENTALNI DIO	19
3.1. Materijali i kemikalije.....	19
3.2. Sinteza PEDOT-g-PEG graft kopolimera	20
3.2.1. Sinteza monomera 2-(tiofen-3-il) etil 2-bromo-2-metilpropanoata (ThBr)	20
3.2.2. Sinteza poli(3,4-etilendioksitiofen-co-2(tiofen-3-il) etil 2-bromo-metilpropanoata) (poli(EDOT-co-ThBr), PEDOT-Br).....	21
3.2.3. Sinteza graft kopolimera poli(3,4-etilendioksitiofen)-g-poli(etilen-glikol), PEDOT-g-PEG..	23
3.2.3. Sinteza kovalentno umreženog graft kopolimera poli(3,4-etilendioksitiofen)-g-polietilen- glikol, PEDOT-g-PEG	25
3.2.4. Inkjet ispis	26
3.3. Metode karakterizacije.....	28
3.3.1. Nuklearna magnetska rezonancija	28
3.3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	28
3.3.3. Termogravimetrijska analiza	29

3.3.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	30
3.3.5. Električna provodnost	30
3.3.6. Adhezija	31
3.3.7. Test umrežavanja	32
4. EKSPERIMENTALNI DIO	33
4.1. Nuklearna magnetska rezonancija	33
4.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	39
4.3. Termogravimetrijska analiza.....	41
4.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	45
4.5. Inkjet ispis.....	46
4.5.1. Adhezija ispisanih slojeva	48
4.5.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom ispisanog sloja.....	49
4.5.3. Električna provodnost	50
4.5.4. Test umrežavanja	52
5. ZAKLJUČAK.....	54
6. LITERATURA	55
8. ŽIVOTOPIS.....	58

1. UVOD

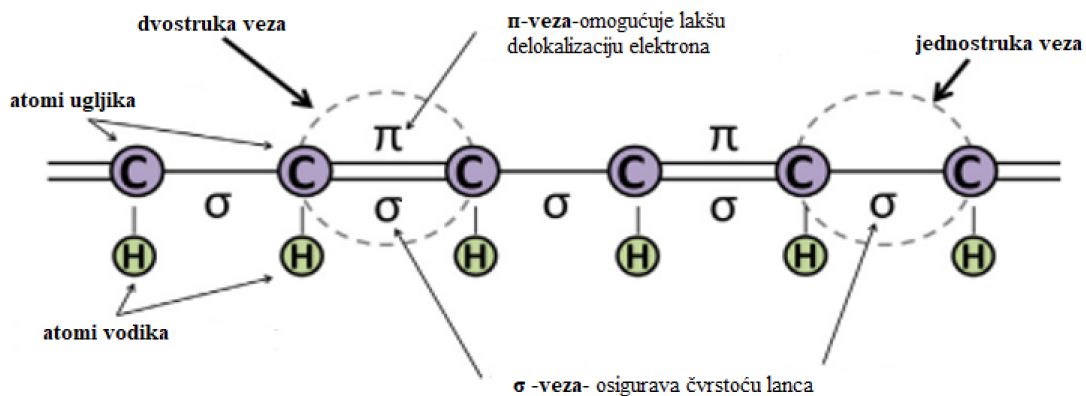
Prije izuma vodljivih polimera, polimeri su smatrani električnim izolatorima čije su glavne odlike bile trajnost, čvrstoća i plastičnost. Elektrovodljivi polimeri, nazvani još i sintetičkim metalima, kombiniraju svojstvo električne vodljivosti nalik metalima i anorganskim poluvodičima te prednosti polimera kao što su niža cijena, otpornost na koroziju, veća obradivost i mala gustoća. Sve to omogućuje brzu infiltraciju i široku rasprostranjenost u svakodnevni život zbog čega su prozvani i materijalima dvadeset i prvog stoljeća [1]. Struktura elektrovodljivih polimera sastoji se od naizmjeničnih jednostrukih i dvostrukih veza ili aromatskog prstena od kojih je najčešći tiofenski prsten. Jedan od glavnih predstavnika elektrovodljivih polimera koji se ujedno i koristi u samome radu je poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT). Poli(3,4-etilendioksitiofen) ističe se zbog svoje vodljivosti, dobre kemijske stabilnosti, biokompatibilnosti te niskih troškova proizvodnje, a poboljšanje mehaničkih svojstava poput istezljivosti i savitljivosti pospješuje se dodatkom drugih polimera poput poli(etilen-glikola) i poliuretana. Zbog navedenih svojstava polimeri na bazi PEDOT-a koriste se i koristit će se u budućnosti u mnogim područjima, a neke od primjena su kao antistatički premazi na katodnim cijevima, biosenzori, baterije i nosiva elektronika [2].

Cilj ovog rada je sintetizirati elektrovodljivi graft kopolimer PEDOT-g-PEG graftiranjem bočnih lanaca etilen-glikol metakrilata na glavni lanac makroinicijatora PEDOT-Br radikalskom polimerizacijom prijenosa atoma (ATRP) uz dodatak sredstva za umrežavanje te *inkjet* ispis neumreženog graft kopolimera na savitljive podloge i UV umrežavanje nakon ispisa. Karakterizacijom dobivenih produkata sinteza željelo se ispitati električna i mehanička svojstva te istražiti moguću primjenu u nosivoj elektronici.

2. TEORIJSKI UVOD

2.1. Elektrovodljivi polimeri

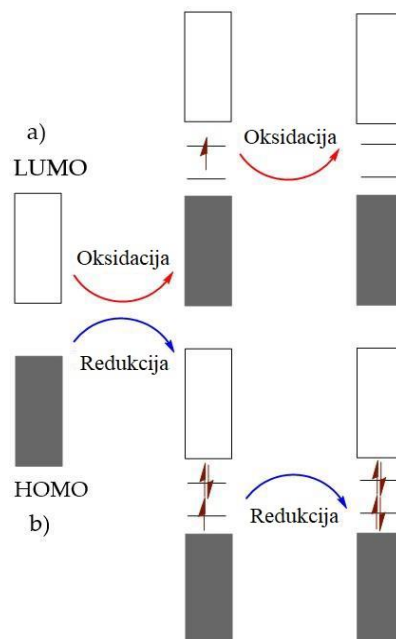
Prvi veliki napredak u otkriću elektrovodljivih polimera dogodio se 1977. godine kada su H. Shirakawa, A. MacDiarmid i A. J. Heeger otkrili da se izlaganjem poliacetilenskog filma parama klora, broma ili joda dobiva film kojemu električna provodnost dolazi do razine koju pokazuju metali zbog čega su i nazvani vodljivim polimerima. Za to otkriće navedeni znanstvenici dobili su Nobelovu nagradu 2000. godine. Neki od najznačajnijih vodljivih polimera su poliacetilen, polipirol, politiofen, polianilin te sve prisutniji poli(3,4-etilendioksitiofen) [3]. Ono što čini bitnu razliku između klasičnih polimera i elektrovodljivih polimera je povezanost monomernih jedinica pri čemu je kod klasičnih polimera ostvarena zasićenom kemijskom vezom dok je za elektrovodljive polimere tipična konjugirana dvostruka veza, odnosno svaki C atom povezan je sa susjednim atomom s 3σ i 1π kovalentnom vezom. Upravo ta dvostruka veza, odnosno p-orbitale u π -vezama koje se preklapaju jedna s drugom omogućuju pokretljivost delokaliziranih π elektrona duž polimernog lanca.



Slika 1. Prikaz konjugirane strukture s naizmjeničnim jednostrukim i dvostrukim vezama [4].

U osnovnom stanju neutralni konjugirani polimeri su najčešće izolatori ili poluvodiči, a ne vodiči zbog nedostatka slobodnih nositelja naboja. Kako se vodljivi polimeri sastoje od lokaliziranih i delokaliziranih stanja, a delokalizacija π veza uvelike ovisi o neredu, upravo ta delokalizacija igra bitnu ulogu u stvaranju nositelja naboja poput polarona, bipolarona, solitona itd., koji su ujedno i odgovorni za prijelaz od izolatora do metala [5]. Zbog toga da bi polimer preveli u vodljivo stanje potrebno je u polimer uvesti slobodne nositelje naboja koji se mogu kretati duž polimernog lanca čime se ostvaruje električna provodnost. Stvaranje

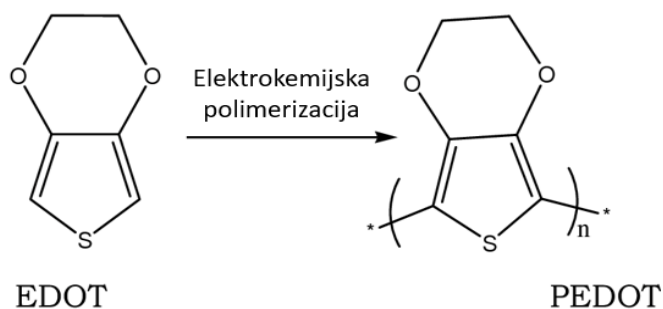
slobodnih nositelja naboja uključuje prevođenje polimera u polimer-kation (oksidacija) ili u polimer-anion (redukcija), a sam proces uvođenja slobodnih nositelja naboja naziva se dopiranje [5]. Proces dopiranja kao i kod poluvodiča može se odvijati na dva načina te tako razlikujemo p-dopiranje gdje je polimer oksidiran i imat će pozitivan naboj i n-dopiranje gdje je polimer reduciran i imat će negativan naboj. Povećanjem koncentracije dopanta i pH vrijednosti, raste ujedno i vodljivost. Sam proces dopiranja možemo jednostavno objasniti pomoću slike 2. gdje se vidi da se elektronski spektar polimera sastoji od potpuno popunjene valentne vrpce, i potpuno prazne vodljive vrpce između kojih se nalazi "zabranjena zona", tj. energijske razine na kojima elektroni ne mogu egzistirati. Procesom redukcije prikazano je kako dolazi do uklanjanja elektrona iz najviše zauzete molekulske orbitale (engl. *Highest occupied molecular orbital*, HOMO) dok procesom oksidacije dolazi do prelaska elektrona u najnižu slobodnu molekulsku orbitalu (eng. *Lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) pri čemu se ostvaruje vodljivost polimera [6,7].



Slika 2. a) p-dopiranje, b) n-dopiranje [7].

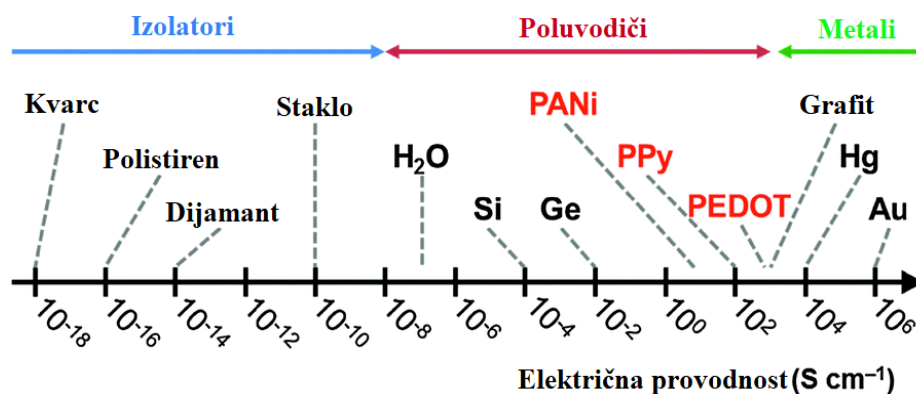
2.1.1. Poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT)

Poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT) važan je derivat politiofena i glavni predstavnik elektrovodljivih polimera. Prva uspješna sinteza poli(3,4-etilendioksitiofena) provedena je kemijskom polimerizacijom 3,4-etilendioksitiofena (EDOT) u drugoj polovici 1980.-ih u istraživačkom laboratoriju Bayer AG u Njemačkoj [8].



Slika 3. Elektrokemijska polimerizacija EDOT-a u PEDOT [9].

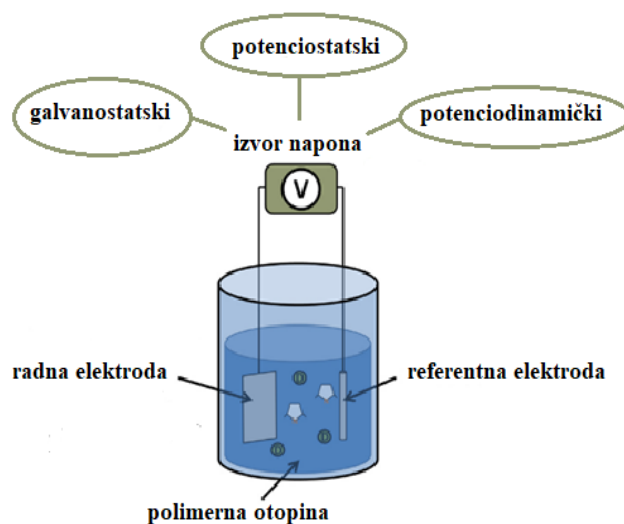
Derivati politiofena, ujedno i PEDOT opsežno su proučavani zbog toplinske stabilnosti, stabilnosti u okolišu te visokih optičkih svojstava u usporedbi s drugim vodljivim materijalima. Ono čime se PEDOT dodatno ističe i sve više privlači pozornost je njegova elektrovodljivost, biokompatibilnost te niski troškovi proizvodnje čime se omogućuje široka upotreba polimera. Glavni problem PEDOT-a je njegova netopljivost u vodi koja je riješena uvođenjem polielektrolita koji djeluje kao dopant i stabilizator [5]. Električna provodnost PEDOT-a pokazuje vrijednosti u rasponu od 10^2 i 10^4 S cm^{-1} te se nalazi u području poluvodiča. Također uvođenjem nekog drugog polimera kao što su poli(etilen-glikol) i poli(akrilat-uretan) mogu se poboljšati mehanička svojstva poput istezljivosti i savitljivosti. Upravo zbog svih navedenih svojstva, a posebno biokompatibilnosti i elektrovodljivosti, PEDOT pronalazi široku primjenu kao što su katodne cijevi, baterije, fotonaponske ćelije, antikorozivno sredstvo, LED uređaji te u biomedicini.



Slika 4. Logaritamska skala električne provodnosti materijala [10].

2.2. Dobivanje elektrovodljivih polimera

Sinteza elektrovodljivih polimera temelji se na dve glavne metode: elektrokemijska i kemijska polimerizacija. Elektrokemijska polimerizacija odvija se djelovanjem električne struje kroz elektrode smještene u otopinu koja sadrži otapalo, monomer i dopirajuće sredstvo pri čemu dolazi do taloženja tankog filma polimera na radnu elektrodu s kontroliranom morfologijom i debljinom. Važan kriterij sinteze polimera elektrokemijskom polimerizacijom je da njegov monomer oksidira u prisutnosti električnog potencijala, što svi elektrovodljivi polimeri (npr. polianilin, PEDOT itd.) i ispunjavaju. Glavni nedostatak ove metode je što zahtjeva elektrodu na koju se polimer taloži, a količina koja se dobiva je ograničena površinom i geometrijom elektrode. Također elektrokemijska sinteza može se provesti na tri načina: potenciostatski, galvanostatski i potenciodinamički. Potenciostatska polimerizacija idealna je za proizvodnju biosenzora, galvanostatska uzrokuje taloženje polimera u slojevima, dok potenciodinamička proizvodi polimer drugačije morfologije [4].

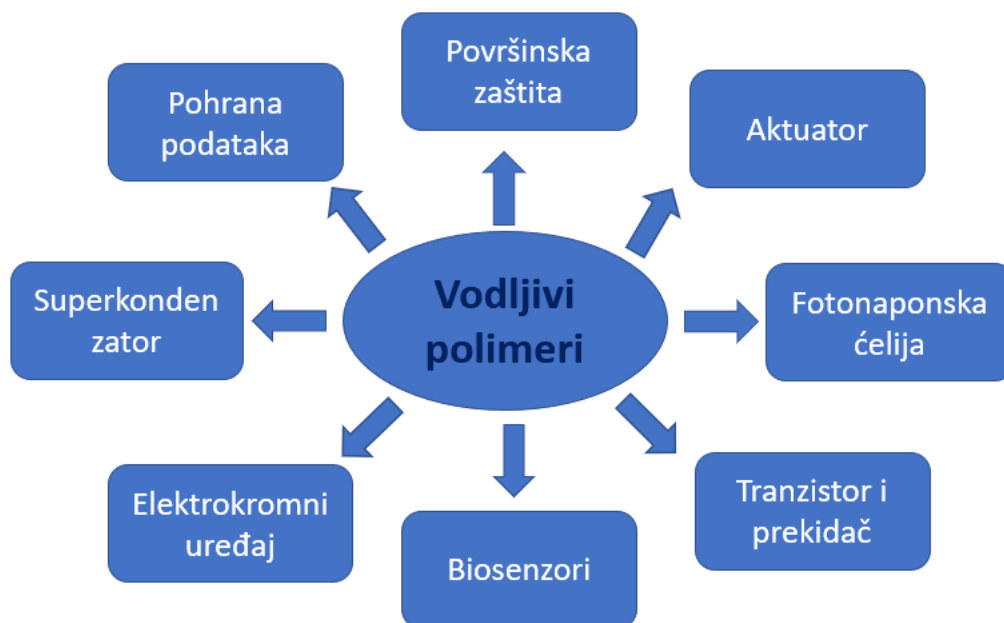


Slika 5. Shematski prikaz elektrokemijske sinteze za elektrovodljive polimere [4].

Kemijska polimerizacija provodi se miješanjem otopine monomera s oksidacijskim sredstvom (npr. željezov (III) klorid) pri čemu se dobiva polimer u obliku praha ili filma i omogućuje masovnu proizvodnju. Prednost kemijske polimerizacije je ta što se može koristiti za stvaranje svih vrsta vodljivih polimera, uključujući i neke nove vodljive polimere koji se ne mogu sintetizirati elektrokemijskom polimerizacijom te omogućuje jednostavno stvaranje kompozita. Međutim glavni nedostatak kemijske metode je niža vodljivost polimera naspram onoga sintetiziran elektrokemijskim putem [4].

2.3. Primjena elektrovodljivih polimera

Ispitivanjem elektrovodljivih polimera utvrđeno je da imaju iznimna svojstva poput dobre kemijske, oksidativne i termičke stabilnosti, otpornost na koroziju, nisku gustoću, dobra magnetska svojstva, korisna optička i mehanička svojstva, biokompatibilni su te provode električnu energiju. Zahvaljujući izvrsnim svojstvima elektrovodljivi polimeri pronašli su široku primjenu kao što su superkondenzatori, prevlaka za zaštitu od korozije, LED uređaji, antistatički premaz, gorive ćelije, hidrogelovi, uređaji za izmjenu i otpuštanje iona, biosenzori i nosiva elektronika.



Slika 6. Primjena vodljivih polimera [11].

Superkondenzatori (elektrokemijski dvoslojni kondenzatori ili ultrakondenzatori) su privukli veliku pozornost kao novi uređaji za pohranjivanje električne energije zbog svoje velike specifične snage, odnosno energije, visoke efikasnosti i dugog životnog vijeka. Elektrovodljivi polimeri imaju visok specifični kapacitet, ali im je slaba ciklička stabilnost što se rješava proizvodnjom elektrovodljivih polimernih nanokompozita. Najčešću primjenu u superkondenzatorima imaju polianilin, polipirol, politiofen i njegovi derivati poput PEDOT-a. Elektrovodljivi polimeri nude nekoliko prednosti kao elektrode u superkondenzatorima poput visoke vodljivosti, mogućnosti obrade i fleksibilnosti. Superkondenzatori imaju široku primjenu u električnim vozilima i izvorima neprekidnog napajanja. Također koriste se u solarnim ćelijama zbog svojstva apsorpcije svjetlosti u kombinaciji s metalnim oksidom, što može pridonijeti poboljšanju fotonaponske učinkovitosti [12,13].

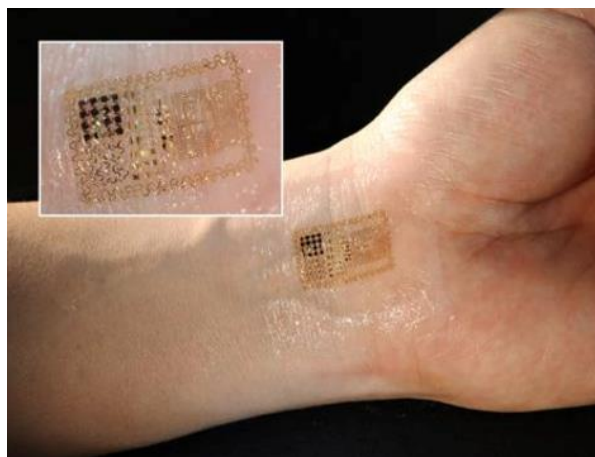
Vodljivi polimeri imaju globalno tržište kao zaštita od korozije upravo iz razloga što metal ima veliku primjenu u građevinarstvu, industriji kućanstva, automobilima i zrakoplovstvu. Kako su metali izloženi kiselinama i vlazi, koristili su se premazi na bazi kromata koji su štetni za okoliš i ljudski život, no međutim nakon istraživanja zamijenjeni su pigmentima na bazi vodljivih polimera radi bolje učinkovitosti u zaštiti od korozije. Vodljivi polimeri imaju pozitivni ravnotežni potencijal u odnosu na željezo što pridonosi sposobnosti održavanja stabilne pasivnosti metala postupkom anodizacije s redukcijom na površini filma, pri čemu se stvara međusloj metalnog oksida između polimera i metala [5].

Punjive baterije jedna su od obećavajućih dosadašnjih primjena koje koriste vodljive polimerne elektrode. Reakcije redoks dopiranja koje se koriste za punjenje i pražnjenje ovih elektroda različite su od onih koje se koriste u konvencionalnim baterijama jer se elektroda ne otapa i ponovno taloži. Ono čime se razlikuju polimerne baterije od litijevih baterija je ta što anoda više nije litij nego elektrovodljivi kompozit. Jedan od primjera potpuno polimerne baterije koristi polipirol/grafitno vlakno kao anodu, polipirol-polistiren-sulfonat/grafitno vlakno, dok je elektrolit ionski vodljivi polimer [12].

Iako svaka primjena elektrovodljivih polimera je za svoje područje najvažnija, ipak posljednjih nekoliko desetljeća najveću pozornost privukli su zbog svojih biomedicinskih primjena, odnosno kao biosenzori. Biosenzori se koriste u zdravstvenoj njezi, analizi hrane, detektiranju iona i molekula, industrijskoj proizvodnji itd. Kako je većina bioloških stanica osjetljivo na električne impulse, odnosno podražaje, utvrđeno je da se elektrovodljivi polimeri mogu koristiti u području inženjerstva tkiva. Glavnu primjenu u takvom području imaju polianilin i polipirol zbog niske cijene, biokompatibilnosti, električne vodljivosti, lakoće sinteze, velike površine, redoks stabilnosti i hidrofobnosti [13]. Međutim, u posljednje vrijeme PEDOT dobiva sve veću pozornost zbog svoje kemijske stabilnosti i veće električne vodljivosti.

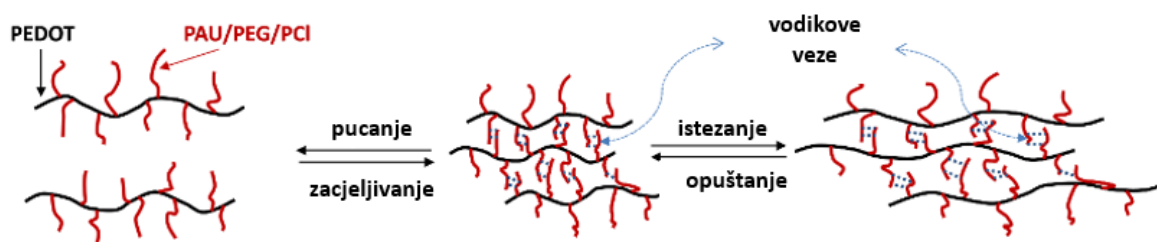
2.3.1. Elektronička koža (e-skin)

Razvojem i korištenjem elektrovodljivih polimera, prethodno navedenih svojstava u području biosenzora, omogućilo je razvoj nove generacije nazvana nosiva elektronika. Za nosivu elektroniku bitni su lagani, fleksibilni i vodljivi materijali, pri čemu vodljivi materijal služi kao međuspojnicu, funkcionalni uređaj ili senzor. Razvojem nosive elektronike i promatrajući kožu kao niz osjetljivih senzora omogućilo je upotrebu biosenzora pri praćenju ljudskog zdravlja poput zasićenost krvi kisikom i glukozom, broj otkucaja srca, tjelesna temperatura itd. Koža kao najveći ljudski organ ima širok izbor svojstava kao što su sposobnost zacjeljivanja, visoka mehanička žilavost i rastezljivost. Na taj način želi se postići materijal nalik koži koji će primati električne podražaje s kože, a ujedno biti biokompatibilan i fleksibilan. Primjenom takvog uređaja tj. elektronike koja oponaša svojstva ljudske kože razvila se elektronička koža (e-skin) [14].



Slika 7. Elektronička koža (e-skin) [15].

Budući da će električna koža biti izložena dugotrajnim napreznjima i mora biti pričvršćena na površine nepravilnih oblika, od velike su važnosti materijali sa svojstvima samozacjeljivanja i rastezljivosti. Zbog toga se u krute, elektrovodljive i biokompatibilne polimere ugrađuju fleksibilni polimeri poput poli(etilen-glikola) i poli(akrilat-uretana). Mehanizam kojim se ostvaruje samozacjeljivost provodi se u dva koraka i oslanja se na dinamičke veze koje uključuju vodikove veze zaslužne za samozacjeljivost i istežljivost sustava. Nakon što se polimerni uzorci mehanički oštete, odnosno dođe do pucanja lanaca, polimerni lanci difundiraju u oštećeno područje te ponovnim zbližavanjem bočnih lanaca i vezanja vodikovim vezama vraćaju se izvorna svojstva polimera, odnosno dolazi do samozacjeljivanja [15].

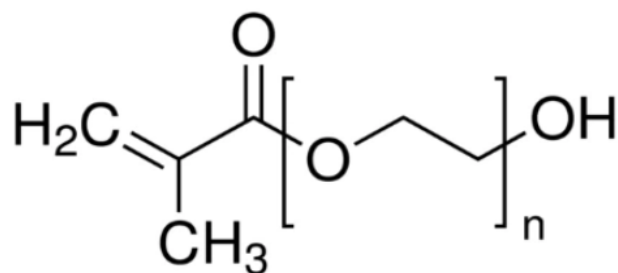


Slika 8. Mehanizam istezanja i samozacjeljivanja [16].

2.4. Poli(etilen-glikol) metakrilat (PEG-MA)

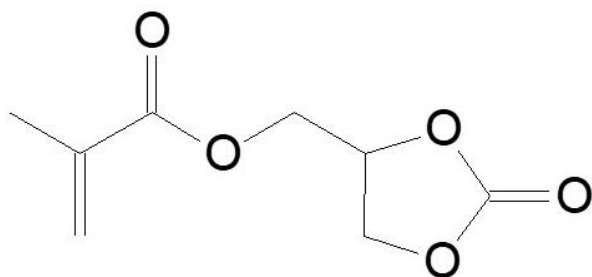
Poli(etilen-glikol) (PEG) je hidrofoban, nisko toksičan i semikristalan polieterski spoj, odnosno polimer etilen oksida. Njegova biokompatibilnost i fleksibilnost čine ga prikladnim materijalom za zacjeljivanje rana te u nosivoj elektronici. Mehanička stabilnosti PEG-a može

se poboljšati miješanjem hitozana i PEG-a, a samim miješanjem ujedno se povećava i toplinska stabilnost te kristalnost polimera [17].



Slika 18. Struktura poli(etilen-glikol) metakrilata [18].

2.5. (2-okso-1,3-dioksolan-4-il)metil metakrilat (GCMA)

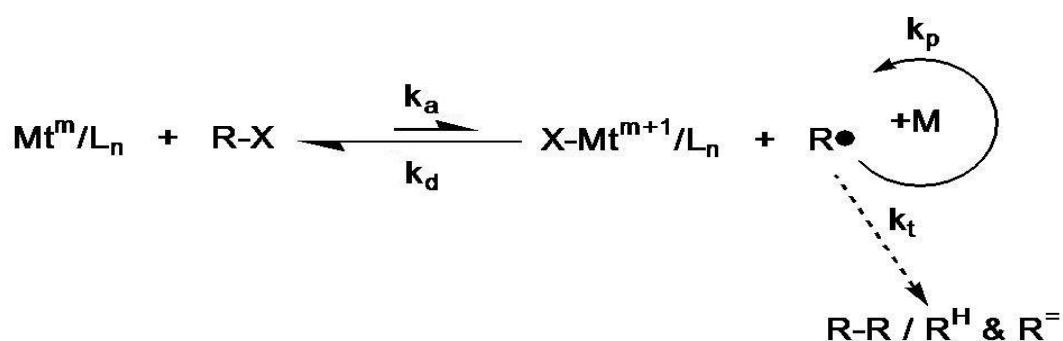


Slika 19. Struktura (2-okso-1,3-dioksolan-4-il)metil metakrilata [19].

(2-okso-1,3-dioksolan-4-il)metil metakrilat ili glicerol karbonat metakrilat (GCMA) je obećavajući monomer koji je privukao veliki interes iz dva glavna razloga: njegova široka reaktivnost koja omogućuje brojne primjene u premazima i vodljivim polimerima te u isticanju vrijednosti glicerola koji je postao glavni nusproizvod u proizvodnji biodizela. Ovaj metakrilni ciklički karbonatni spoj omogućuje sintezu polimera koji nose cikličke karbonatne funkcionalne skupine koje se mogu koristiti za reakcije umrežavanja, tj. GCMA se koristi kao sredstvo za umrežavanje pri čemu nastaju umreženi polimeri koji su netopljivi i veće stabilnosti. Sam proces umrežavanja provodi se podvrgavanjem sintetiziranog polimera UV svjetlu [20].

2.6. Radikalska polimerizacija prijenosom atoma

Radikalska polimerizacija prijenosom atoma (Atom Transfer Radical Polymerization, *ATRP*) jedna je od najučinkovitijih i najčešće korištenih metoda polimerizacije metakrilata, stirena i niza drugih monomera na kontrolirani način, čime se dobivaju polimeri s molekulskom masom unaprijed određenom omjerom koncentracija utrošenog monomera i uvedenog inicijatora. ATRP je privukao komercijalni interes zbog svoje jednostavne eksperimentalne izvedbe, lako dostupnih i jeftinih komponenti katalizatora, obično bakrenih kompleksa s komercijalno dostupnim alifatskim aminima ili ligandima i dostupnih ili lako pripremljenih inicijatora ili makroinicijatora i to najčešće alkil halogenida. Za razliku od komercionalnih metoda, ATRP metoda ne sadrži terminacijski stupanj te na temelju toga proces se može pokrenuti i zaustaviti po želji, ovisno o tome kako se temperatura i drugi uvjeti reakcije mijenjaju [21, 22].



Slika 20. Mehanizam radikalske polimerizacije prijenosom atoma [22].

Dodani inicijator, R-X može biti monofunkcionalni ili multifunkcionalni inicijator, odnosno može imati više od jedne funkcionalne skupine sposobne osigurati mjesto za rast lanca, dok (M/L) predstavlja katalizator prijelaznog metala, gdje je Mt^m prijelazni metal u nižem oksidacijskom stanju u kompleksu s odgovarajućim ligandom (L). Mehanizam ATRP reakcije sastoji se od dva koraka. U prvom koraku kroz reverzibilni proces dolazi do nastanka odgovarajuće inicijatorske radikalske vrste i metal/halogenidnog kompleksa. Procesom aktivacije, praćena konstantom brzine k_a , nastaje radikal ($\text{R}\bullet$) i to homolitičkim cijepanjem R-X alkil-halogene veze pri čemu nastali radikal ($\text{R}\bullet$) propagira s monomerom (M) konstantom brzine k_p prije nego što se deaktivira konstantom brzine k_d . Ovakav slijed procesa može se ponavljati sve dok se ne postigne željena razina potrošnje monomera, što rezultira sintezom polimera unaprijed određenom molekulskom masom i niskom polidisperznošću [21, 22].

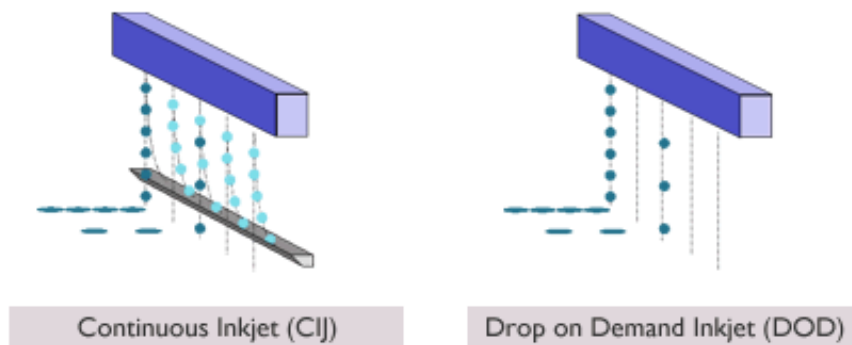
Postoje četiri glavna parametra koja utječu na ATRP: tlak, temperatura, medij/otapalo i katalizator. Jedna od glavnih prednosti ATRP polimerizacije je ta da se može odvijati pri sobnoj temperaturi.

Danas se metoda uspješno koristi za stvaranje boljih pigmentnih disperzanata za *inkjet* ispis, kozmetiku i ljepila. Također neke od primjena uključuju metode isporuke lijekova, premaze za kardiovaskularne stentove, razgradljivu plastiku i druge u elektroničkoj i automobilskoj industriji [22].

2.7. Inkjet ispis

Inkjet ispis je tehnika koja omogućuje izbacivanje male količine materijala (tinte) u obliku kapljica kroz mlaznicu spremnika na površinu podloge. Koristi se u raznim područjima uključujući keramiku, biopolimere, metale i organske poluvodiče. Njegove primjene uključuju ispis grafičkih uzoraka s različitim mjerilima, ispis elektroničkih uređaja poput tiskanih ploča i solarnih ćelija te isporuku točne količine lijekova u farmaceutskoj industriji. Tehnika nalazi primjenu i u biološkom polju kao što su DNK mikročipovi ili ispis matičnih stanica [23].

Ovisno o načinu izbacivanja kapljica, tehnika inkjet ispisa dijeli se na kontinuirani ispis (eng. *Continuous Inkjet*, CIJ) i kapanje na zahtjev (eng. *Drop-on-demand*, DOD). Kod kontinuiranog ispisa tinta prolazi kroz mlaznicu koja izbacuje kontinuirani tok jednolično raspoređenih i velikih kapljica na visokoj frekvenciji pomoću piezo kristala koji vibriraju, a neispisane kapljice se skupljaju i vraćaju za ponovnu upotrebu. CIJ ispis može koristiti hlapljive tinte na bazi otapala što omogućuje brzo sušenje i pravilno prianjanja na mnoge podloge. Međutim to čini CIJ neurednom i ekološki neprikladnom tehnikom. S druge strane tehnika kapanje na zahtjev izbacuje kapljice iz mlaznica stvaranjem tlačnog impulsa samo kada je to potrebno. Ključne prednosti za izravno oblikovanje funkcionalnih materijala su visoka preciznost i mala količina kapljica, no moguće je da dođe do začepljenja mlaznice zbog isparavanja otapala tijekom mirovanja glave pisača [23].



Slika 21. Tehnike *inkjet* ispisa [24].

Ključni aspekti tehnike inkjet ispisa su tinta i njezina fizikalna svojstva, posebice viskoznost i površinska napetost. Viskoznost bi trebala biti dovoljno niska da omogući ponovno punjenje, a površinska napetost bi trebala biti takva da se tinta drži u mlaznici bez kapanja. Važan faktor za ispis je i veličina čestica koja ovisi o korištenoj glavi za ispis. Glavne prednosti samog uređaja su njegova brzina, jednostavnost, preciznost, ne troši značajnu količinu materijala te je jeftin zbog masovne komercijalne proizvodnje. Pri samom ispisu kao podloge upotrebljavaju se razne vrste polimera koji se mogu koristiti za tiskanje fleksibilne elektronike. Neki od njih su polietilen naftalat (PEN), polidimetilsiloksan (PDMS), polietilen tereftalat (PET), poliviniliden flourid (PVDF), poliuretan (PU) i parilen [23, 25].

2.8. Metode karakterizacije

2.8.1. Nuklearna magnetska rezonancija

Nuklearna magnetska rezonancija (engl. *Nuclear magnetic resonance*, NMR) je spektroskopska tehnika karakterizacije koja se koristi za određivanje molekulske strukture na atomskoj razini uzorka. Osim molekulske strukture, NMR spektroskopijom mogu se odrediti fazne promjene, konformacijske i konfiguracijske promjene te topljivost. NMR se temelji na interakciji magnetskih momenata jezgri različitih atoma s magnetskim poljem. Nuklearni magnetski moment povezan s nukleonskim spinom ovisi o svojstvima jezgre i broja njezinog spina. Jezgre u kojima je barem jedan proton ili neutron nesparen ponašaju se poput malih magneta i posjeduju spin različit od nule što utječe na stvaranje magnetskog polja B . Neke od tih jezgri su ^1H , ^{13}C , ^{15}N te se primjenjuju u magnetskoj rezonanciji. Do samog procesa magnetske rezonancije dolazi kada prirodna frekvencija procesirajuće jezgre odgovara

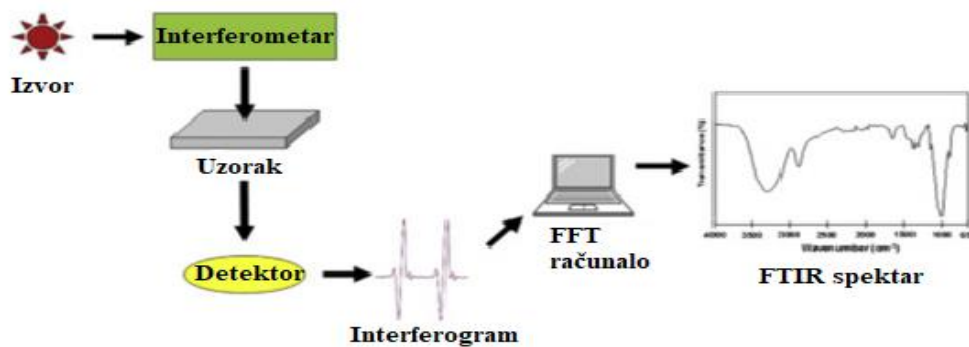
frekvenciji slabog vanjskog radio vala koji dolazi do materijala te jezgra prelazi u više energijsko stanje odnosno dolazi do antiparalelne orijentacije [26].

Na temelju nuklearne magnetske rezonancije dobivamo NMR spektar koji pokazuje odnos apsorpcije i kemijskog pomaka δ . Kemijski pomak daje informacije o sastavu atomskih skupina unutar molekula, dok informacije o susjednim atomima saznajemo iz konstante spin-spin sprege. Također se mogu iščitati kvantitativne informacije na temelju intenziteta signala kao što su atomski omjeri unutar molekula koji mogu biti od pomoći u određivanju molekulske strukture i omjeri različitih spojeva u smjesi [27].

2.8.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier-transform infrared spectroscopy*, FTIR) je tehnika koja se koristi za dobivanje infracrvenog spektra na temelju količine apsorpcije ili propusnosti infracrvenih zraka (IR) kroz uzorak. Na temelju apsorbirane određene frekvencije i energije infracrvenog zračenja mogu se identificirati funkcionalne skupine u molekuli.

Sam princip rada FTIR spektrometra prikazan je na slici 22. Izvor crnog tijela emitira IR zračenje u rasponu valnih brojeva između 4000 cm^{-1} i 400 cm^{-1} . IR zraka prolazi kroz interferometar koji se sastoji od djelatelja snopa zraka, fiksnog zrcala i pomičnog zrcala. Dolaskom zrake u interferometar djelatelj razdvaja zraku na dvije optičke zrake, odnosno dio zrake se propušta, dok se dio odbija. Potom zraka prolazi kroz uzorak i dolazi do detektora. Snima se interferogram koji se sastoji od signala detektora kao funkcija vremena. Računalnom obradom za Fourierovu transformaciju energetskih signala dobiva se FTIR spektar ovisnosti apsorbancije infracrvenog zračenja i frekvencije. Kako veze između različitih atoma apsorbiraju zračenje na različitim frekvencijama to omogućuje identifikaciju funkcionalnih skupina u molekuli te određivanje nepoznatog uzorka.



Slika 22. Instrumentalni proces FTIR-a [28].

Prednosti FTIR spektroskopije su visoka preciznost, brzina, točnost, poboljšana osjetljivost, jednostavnost rada i nedestruktivnost uzorka. FTIR analiza koristi se za analizu širokog spektra organskih i anorganskih tvari kao što su identifikacija nepoznatih materijala, aditiva unutar polimera, površinske kontaminacije materijala itd.

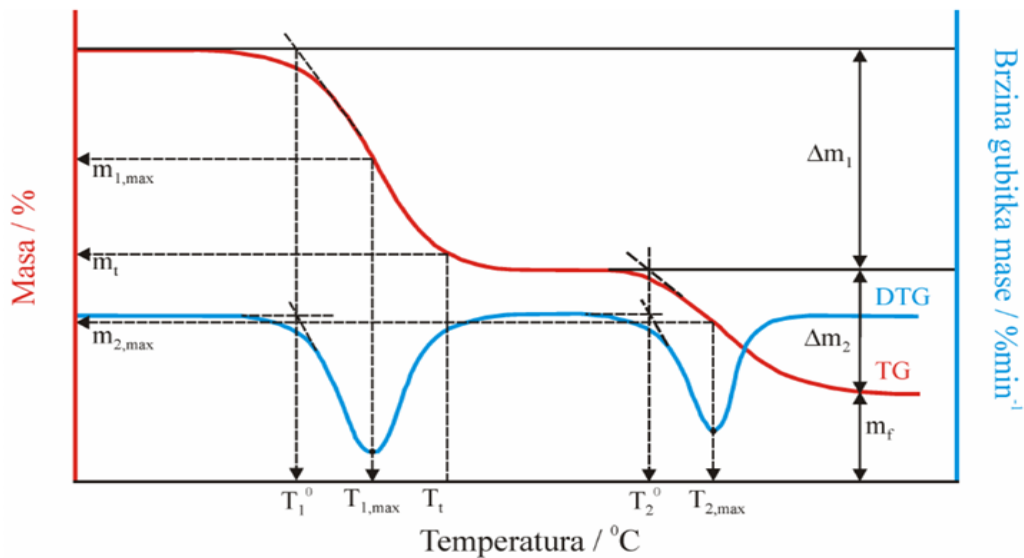
2.8.3. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (engl. *Thermogravimetric analysis*, TGA) je analitička tehnika koja se koristi za određivanje toplinske stabilnosti materijala i udjela hlapljivih komponenata pri čemu se prati promjena gubitka mase uzorka u ovisnosti o temperaturi ili vremenu. TGA može biti neizotermna (dinamička) kada se uzorak zagrijava određenom brzinom i izotermna kada je promjena mase uzorka ovisna o vremenu uz konstantnu temperaturu. Mjerenje se obično provodi u temperaturnom području od 25 °C do 1000 °C na zraku ili u inertoj atmosferi kao što je argon, helij i dušik [29].

Uređaj kojim se provodi TGA je termogravimetar koji se sastoji od nosača uzorka povezan s mikrovagom, pećice, optičkog senzora i pretvarača. Uzorak za analizu mora biti čvrst ili tekući i čuvati se u inertoj posudi za uzorak. Zagrijavanjem uzorka dolazi do promjene mase uzorka koja je proporcionalna s nagibom balansne grede, pri čemu nagib šalje signal u računalo. Računalo prikuplja signal mase i pretvara u naponski signal te se dobiva signal mase u vremenu i temperaturi [30].

Rezultati termogravimetrijske analize su termogravimetrijska krivulja (TG) i diferencijalna termogravimetrijska krivulja (DTG). Rezultati TG krivulje prikazuju gubitak mase u ovisnosti o temperaturi, dok DTG krivulja prikazuje gubitak mase uzorka s

temperaturom ili vremenom. Na temelju TG i DTG krivulja mogu se odrediti temperatura početka razgradnje (T°), temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{\max}), početak gubitka mase uzorka (m_p), konačna masa uzorka (m_f) i promjena mase uzorka u pojedinom stupnju razgradnje (Δm) [29].



Slika 23. Prikaz TG i DTG krivulje [29].

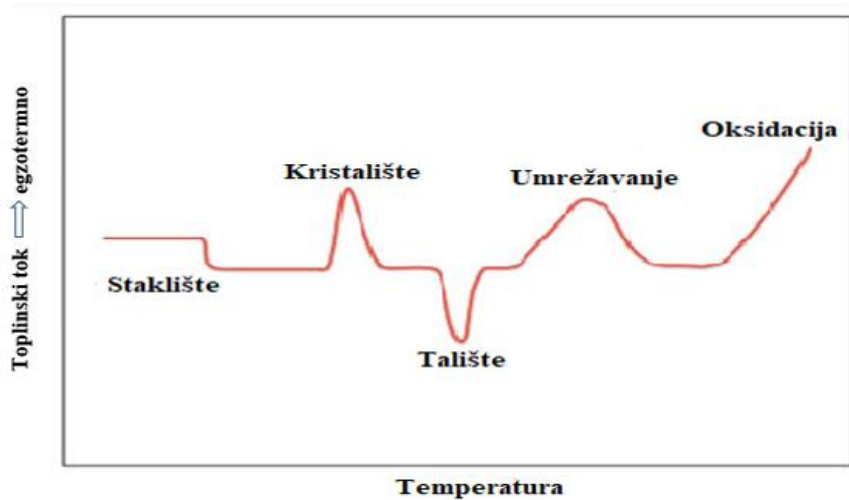
2.8.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. *Differential scanning calorimetry*, DSC) je termoanalitička tehnika koja mjeri količinu topline koju uzorak apsorbira ili zrači na temelju temperaturne razlike između uzorka i referentnog materijala. DSC se koristi za identifikaciju različitih fizikalnih svojstava i toplinskih prijelaza, bilo to endotermni ili egzotermni. Drugim riječima to je instrument koji određuje temperaturu i protok topline povezan s prijelazima kao funkcija temperature i vremena.

Na temelju mehanizma rada, DSC se može podijeliti u dvije vrste: DSC toplinskog toka i DSC s kompenzacijom snage. U DSC-u s kompenzacijom snage, posude za uzorak i referentne posude smještene su u odvojene peći koje zagrijavaju zasebni grijači. Uzorak i referentni materijal održavaju se na istoj temperaturi, a razlika u toplinskoj snazi potrebna za njihovo održavanje na istoj temperaturi se mjeri i isctava kao funkcija temperature ili vremena. Kod DSC-a s toplinskim tokom uzorak u zatvorenoj posudi i prazna referentna posuda nalaze se u istoj peći. Peć se zagrijava linearnom brzinom zagrijavanja, a toplina se

prenosi na uzorak i referentnu posudu. Zbog toplinskog kapaciteta uzorka nastaje mala razlika u protoku topline koja se bilježi u funkciji s temperaturom [31].

Rezultat DSC analize je krivulja koja prikazuje toplinski tok u ovisnosti o temperaturi. Na temelju dobivene krivulje mogu se odrediti karakteristični toplinski prijelazi za određeni materijal kao što su staklište (T_g), kristalište (T_c) i talište (T_m) te oksidacijska stabilnost, entalpija, kinetika, čistoća i specifični toplinski kapacitet. Staklište je prijelaz iz staklastog stanja u viskoelastično, dok je talište prijelaz iz viskoelastičnog u viskofluidno stanje.

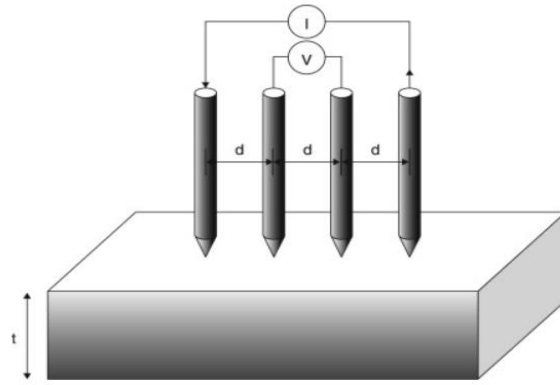


Slika 24. DSC termogram [32].

2.8.5. Metoda sonde s četiri točke

Metoda sonde s četiri točke (engl. *four point probe*, 4PP) je široko rasprostranjena tehnika koja se koristi za mjerenje električnog otpora površinskim kontaktom s uzorkom. Ova metoda se uglavnom koristi u industriji poluvodiča, odnosno istraživanju i proizvodnji.

Sonde s četiri točke poredane su u liniji i to na način da je razmak između njih na uzorku jednak. Konstantna električna struja teče duž uzorka kroz dvije vanjske sonde. Ako u uzorku postoji otpor, doći će do pada napona tijekom prolaza struje. Promjena napona mjeri se kroz unutarnje dvije sonde. Na temelju izmjerene vrijednosti za otpornost i debljine tankog filma dobiva se električni otpor [33].



Slika 25. Shematski prikaz sonde s četiri točke u kontaktu s vodljivom pločom [34].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

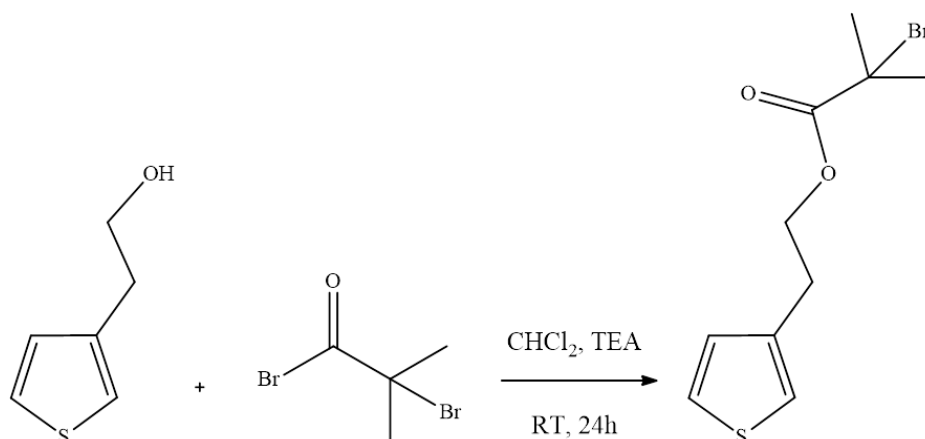
3.1. Materijali i kemikalije

Kemikalije korištene tijekom eksperimentalnog dijela su:

- **Diklormetan (CH_2Cl_2):** 99,93%, Lach-Ner, CAS 75-09-2
- **α -bromoizobutiril bromid ($\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}$):** 98,0 %, Tokyo Chemical Industry, CAS 20769-85-1
- **3-tiofenetanol ($\text{C}_6\text{H}_8\text{OS}$):** 98,0 %, Tokyo Chemical Industry, CAS 13781-67-4
- **Nitrometan (CH_3NO_2):** 98 %, BDH Chemicals, CAS 75-52-5
- **Trietilamin ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$):** Scharlau, CAS 121-44-8
- **Acetonitril (CH_3CN):** 99,9 %, Fisher Chemical, CAS 75-05-8
- **Željezov(III)klorid (FeCl_3):** 97 %, CAS 7705-08-0
- **3,4-etilendioksitiofen (EDOT):** 99,0 %, Acros Organics, CAS 126213-50-1
- **Bakar(I)bromid (CuBr):** 98 %, Alfa Aesar, CAS 7787-70-4
- **N,N,N',N'',N''-pentametildietilentriamin (PMDETA) ($\text{C}_9\text{H}_{23}\text{N}_3$):** > 99,0 %, Tokyo Chemical Industry, CAS 3030-47-5
- **Aceton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$):** 98,0 %, Gram-mol, CAS 67-64-1
- **Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$):** 96,0 %, Gram-mol, CAS 64-17-5
- **Metanol (CH_3OH):** Sigma-Aldrich, CAS 67-56-1
- **Kloroform (CHCl_3):** 99,94 %, Lach-Ner, CAS 67-66-3
- **Tetrahidrofuran ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$):** 99,94 %, Lach-Ner, CAS 109-99-9
- **Poli(etilen-glikol) metakrilat (PEG-MA):** > 99 %, Sigma-Aldrich, CAS 25736-86-1
- **(2-okso-1,3-oksolan-4-il)metil metakrilat (GCMA):** 95 %, BLD Pharmatech Ltd, CAS 13818-44-5

3.2. Sinteza PEDOT-g-PEG graft kopolimera

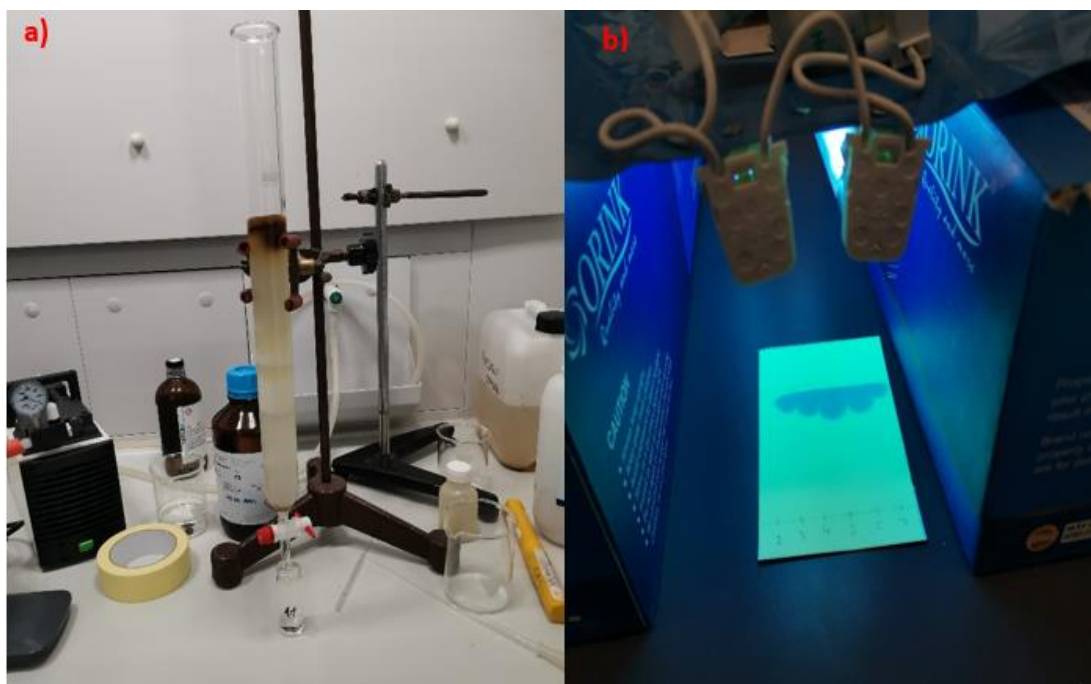
3.2.1. Sinteza monomera 2-(tiofen-3-il) etil 2-bromo-2-metilpropanoata (ThBr)



Slika 26. Sinteza monomera ThBr.

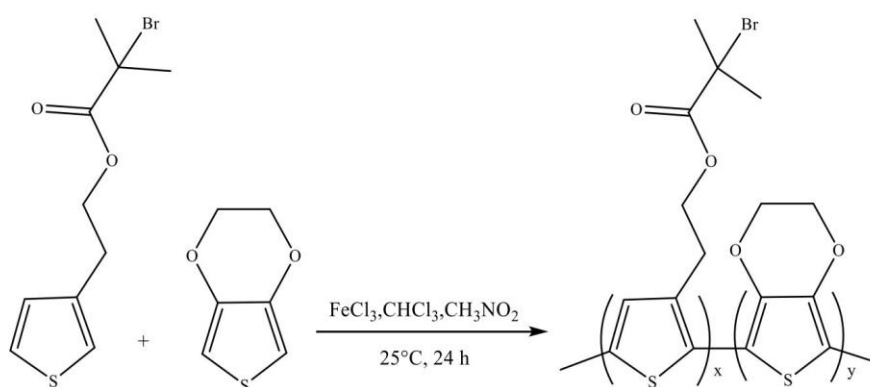
Prvi korak same sinteze graft kopolimera PEDOT-g-PEG je sintetizirati monomer ThBr. Kemijska reakcija sinteze monomera ThBr prikazana je na slici 26. Najprije se pripremi ledena kupelj te se u nju uroni tikvica od 250 mL u koju je dodano 100 mL diklormetana. U tikvicu se uvodi argon 15 min kako bi se osigurala inertna atmosfera. Potom je u 100 mL diklormetana dodano 8,74 mL (79,6 mmol, 1,00 ekvivalent) 3-tiofenetanola i 13,98 mL trietilamina (100,3 mmol, 1,26 ekvivalent) te je reakcijska smjesa miješana 10 min kako bi došlo do deprotoniranja 3-tiofenetanola. Nakon 10 min u reakciju je kap po kap dodano 12,40 mL 2-bromoizobutirilbromida. Reakcijska smjesa miješana je preko noći pri sobnoj temperaturi u struji argona.

Idućeg dana reakcijska smjesa isprana je tri puta s 100 mL destilirane vode te jedanput s 100 mL zasićene otopine NaCl. Nakon što su slojevi odvojeni, organski sloj sušen je nad MgSO₄. Organski sloj uparen je na rotacijskom uparivaču, a zaostali produkt propuhivan je argonom. Zatim je provedena kolonska kromatografija na silika-gelu uz diklormetan te su skupljene frakcije. Skupljene frakcije provjerene su na TLC pločicama pod ultraljubičastom lampom te su se frakcije koje sadrže ThBr skupile u jednu tikvicu s okruglim dnom, a otapalo je upareno na rotacijskom uparivaču.



Slika 27. Procesi izolacije monomera ThBr: a) kolonska kromatografija i b) tankoslojna kromatografija

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



Slika 28. Sinteza makroinicijatora PEDOT-Br.

Sinteza makroinicijatora provedena je u različitim omjerima EDOT:ThBr i vremenu sinteze, a kemijska reakcija sinteze prikazana je na slici 28. U reaktor od 500 mL dodano je

50 mL kloroforma i propuhano argonom 10 min. Potom su pripravljene sljedeće otopine određenih masa prikazane u tablici 1.

Tablica 1. Mase reaktanata EDOT i ThBr za sintezu makroinicijatora PEDOT-Br.

EDOT:ThBr	Vrijeme sinteze/h	m(EDOT)/mg	m(ThBr)/mg
1:1	1	0,77	1,50
1:1	24	1,54	3,00
2:1	24	2,05	2,00

Nakon što su EDOT i ThBr dodani, reakcijska smjesa miješana je 10 min i propuhana argonom. Zatim su u lijevak za dokapavanje, koji je spojen na reaktor, dodane pripravljene otopine određenih količina vidljivo u tablici 2.

Tablica 2. Količina reaktanata za sintezu makroinicijatora PEDOT-Br u različitim omjerima.

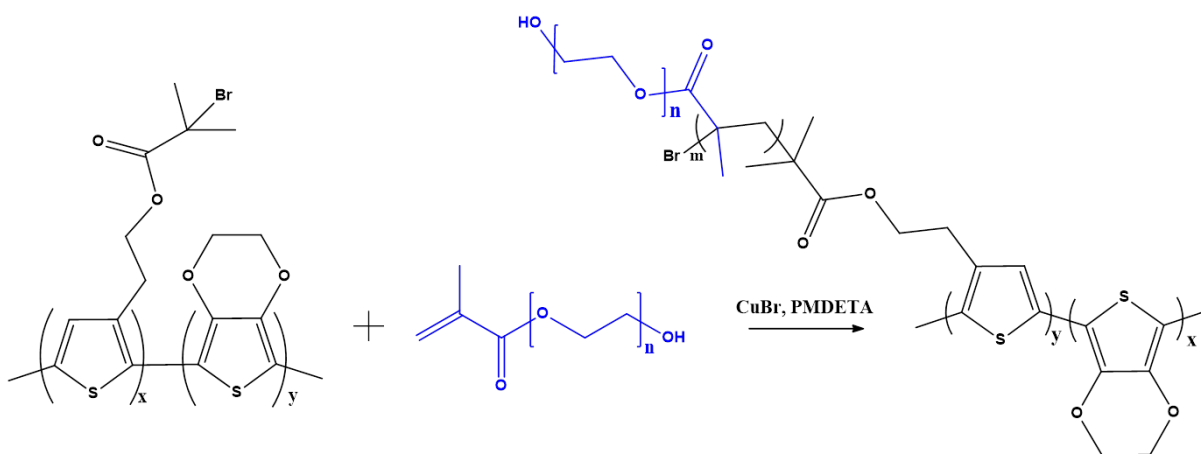
	EDOT:ThBr		EDOT:ThBr		EDOT:ThBr	
	1:1	1 h	1:1	24 h	2:1	24 h
Nitrometan/mL	10		20		20	
Kloroform/mL	15		30		30	
FeCl₃/g	3,51		7,02		7,02	

Otopina u lijevku za dokapavanje dodana je kap po kap u reakcijsku smjesu uz intenzivno miješanje i konstantno uvođenje argona. Nakon što je otopina dodana u reakcijsku smjesu, smjesa je dodatno propuhana 15 min argonom te je reaktor čvrsto zatvoren. Smjesa je miješana pri sobnoj temperaturi 1 h za EDOT:ThBr 1:1, odnosno 24 h za EDOT:ThBr 1:1 i 2:1. Nakon 1 h, odnosno 24 h, reakcijska smjesa izlivena je u 250 mL prethodno ohlađeni metanol uz intenzivno miješanje te ostavljena 24 h da produkt istaloži. Nakon što je produkt istaložio, smjesa je filtrirana uz ispiranje metanolom, a dobiveni talog prebačen u 200 mL ohlađenog metanola kako bi se uklonile eventualne nečistoće te zaostalo oksidacijsko sredstvo. Zatim je smjesa ponovno filtrirana, a dobiveni talog osušen te prebačen u tikvicu sa 150 mL kloroforma kako bi se izdvojio topivi dio produkta.



Slika 29. Sinteza PEDOT-Br makroinicijatora.

3.2.3. Sinteza graft kopolimera poli(3,4-etilendioksitiofen)-*g*-poli(etilen-glikol), PEDOT-*g*-PEG



Slika 30. Sinteza graft kopolimera PEDOT-*g*-PEG.

Provedeno je pet sinteza graft kopolimera PEDOT-*g*-PEG u različitim omjerima i vremenu reakcije vidljivo u tablici 3. Sinteza graft kopolimera provedena je radikalskom polimerizacijom prijenosa atoma (ATRP), a shema kemijske reakcije prikazana je na slici 30. U tikvicu od 50 mL dodan je PEDOT-Br makroinicijator i 2 mL THF-a te je otopina

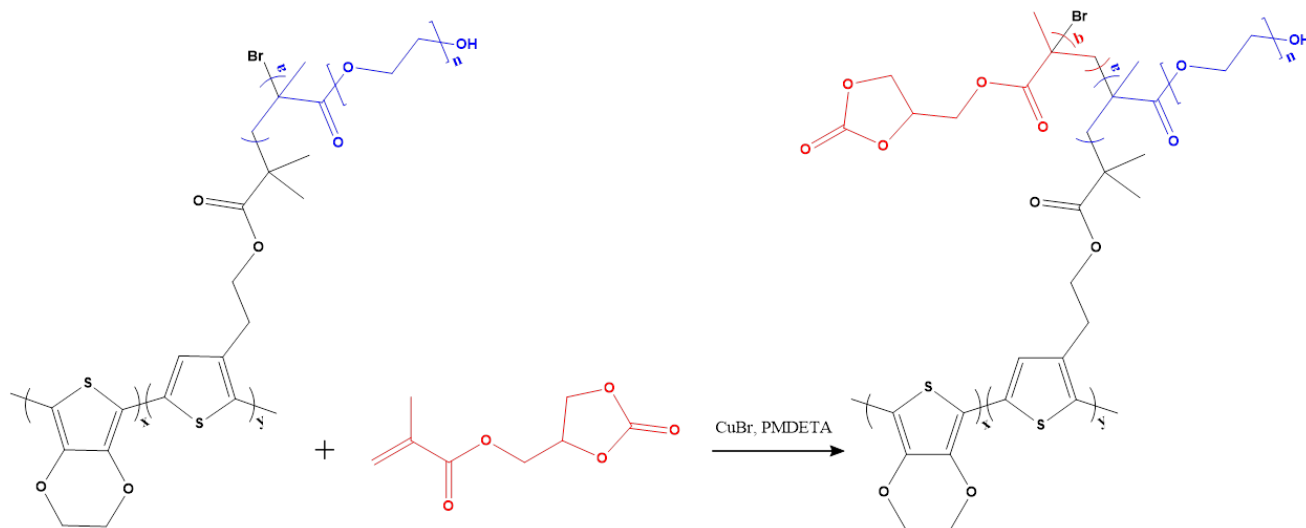
propuhana argonom 10 min. Zatim su dodani PEG-MA, PMDETA i CuBr u količinama navedenim u tablici 3.

Tablica 3. Mase reaktanata za sintezu graft kopolimera PEDOT-*g*-PEG različitih omjera.

PEDOT-Br	PEDOT-Br:PEG	<i>m</i>(PEDOT-Br)/mg	<i>m</i>(PEG-MA)/mg	<i>m</i>(PMDETA)/mg	<i>m</i>(CuBr)/mg
1:1 (1h)	1:3	106,1	278,39	44,67	37,35
1:1 (24h)	1:3	165,8	435,03	69,81	58,37
	1:5	118,0	516,02	49,68	41,54
	1:15	85,3	1119,06	35,91	30,03
2:1 (24h)	1:3	108,9	214,3	34,39	28,75

Nakon što su svi reaktanti dodani u tikvicu, reakcijska smjesa miješana je 5 min. Potom je tikvica uronjena u vodenu kupelj pri 40 °C i miješana narednih 4 h. Zatim je reakcijska smjesa izložena zraku i uronjena u ledenu kupelj kako bi se zaustavila kemijska reakcija, a tikvica je ostavljena preko noći u hladnjaku kako bi se reakcijska smjesa ohladila. Ohlađena reakcijska smjesa izlivena je u 200 mL hladnog metanola kako bi željeni produkt precipitirao. Tako dobivena smjesa filtrirana je uz vakuum te je dobiveni talog dodatno ispran čistim metanolom. Dio produkta, male veličine čestica, prošao je kroz filter papir pa je ostatak filtrata dodatno centrifugiran na 4000 o/min u vremenu od 5 min kako bi se odvojio istaloženi produkt. Dobiveni produkt okarakteriziran je raznim tehnikama.

3.2.3. Sinteza kovalentno umreženog graft kopolimera poli(3,4- etilendioksitiofen)-g-polietilen-glikol, PEDOT-g-PEG



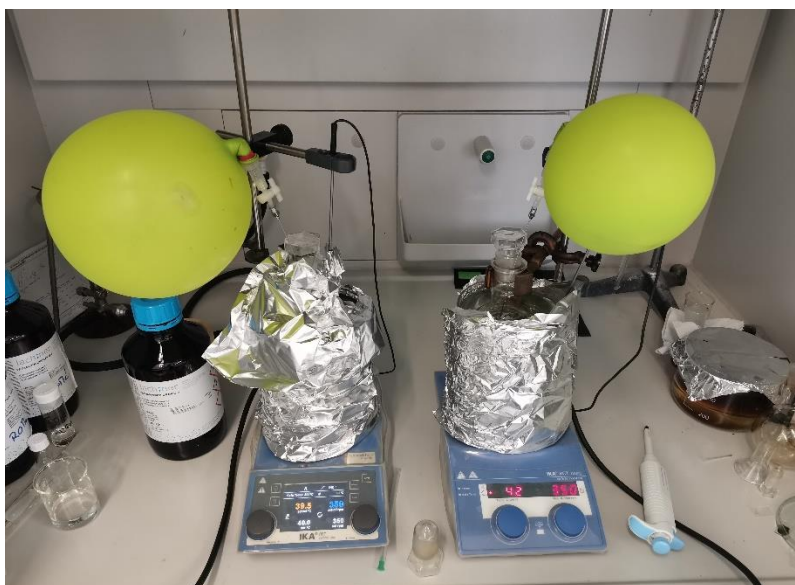
Slika 31. Sinteza kovalentno umreženog graft kopolimera PEDOT-g-PEG.

Za sintezu kovalentno umreženog graft kopolimera korišteni su sintetizirani uzorci graft kopolimera vidljivi u tablici 4. Sinteza PEDOT-g-PEG 1:15 nije uspješno provedena te se zbog toga taj produkt nije koristio za daljnje sinteze. Shematski prikaz sinteze vidljiv je na slici 31. U tikvici od 50 ml dodan je sintetizirani graft kopolimer te otopljen s 2 mL THF uz propuhivanje argonom 10 min. Potom su dodani CuBr, PMDETA te sredstvo za umrežavanje (2-okso-1,3-dioksolan-4-il)metil metakrilat (GCMA). Mase navedenih reaktanata za pojedinu sintezu prikazane su u tablici 4.

Tablica 4. Mase reaktanata za sintezu kovalentno umreženog graft kopolimera PEDOT-g-PEG različitih omjera.

PEDOT-Br	PEDOT-Br:PEG	<i>m</i> (PEDOT-g-PEG)/mg	<i>m</i> (GCMA)/mg	<i>m</i> (PMDETA)/mg	<i>m</i> (CuBr)/mg
1:1 (1h)	1:3	27,00	3,17	11,37	9,51
1:1 (24h)	1:3	55,7	34,82	6,48	5,42
	1:5	72,4	30,51	5,68	4,76
2:1 (24h)	1:3	15,3	6,48	1,21	1,01

Nakon što su svi reaktanti dodani u tikvicu i reakcijska smjesa miješana na magnetskoj miješalici 5 min, tikvica je uronjena u vodenu kupelj na 40 °C te je pušteno da se smjesa miješa narednih 2 h. Potom je reakcijska smjesa izložena zraku i stavljena u ledenu kupelj kako bi se zaustavila kemijska reakcija a tikvica je ostavljena preko noći u hladnjaku kako bi se reakcijska smjesa ohladila. Ohlađena reakcijska smjesa izlivena je u 200 mL hladnog metanola kako bi željeni produkt precipitirao. Dobivena smjesa filtrirana je te je dobiveni talog dodatno ispran čistim metanolom. Dio produkta manjih veličina čestica prošao je kroz filter papir pa je ostatak filtrata dodatno centrifugiran na 4000 o/min u vremenu od 5 min kako bi se odvojio istaloženi produkt. Dobiveni produkti okarakterizirani su raznim tehnikama te otopljeni u maloj količini THF kako bi se pripremile tinte za *inkjet* ispis.

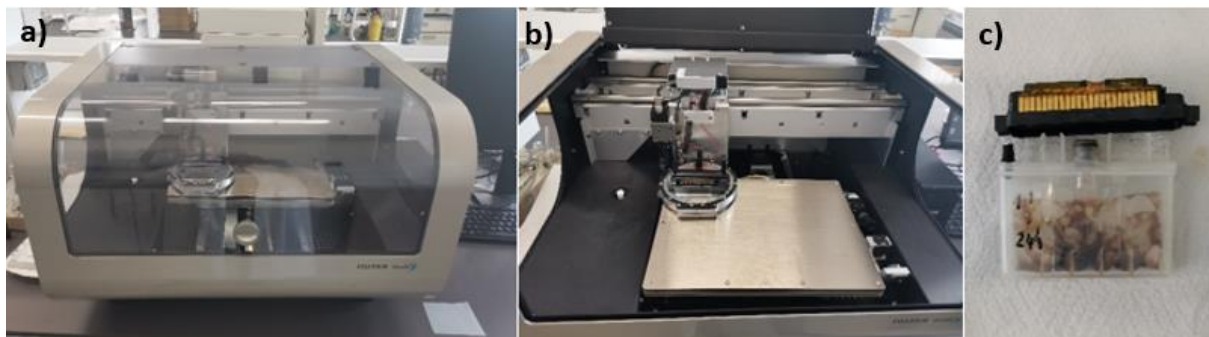


Slika 32. Sinteza kovalentno umreženog graft kopolimera PEDOT-g-PEG.

3.2.4. *Inkjet* ispis

Prije samog ispisa, uzorci kopolimera otopljeni su u tetrahidrofuranu (THF) kako bi se dobile tinte kojima se ispune spremnici za tintu. Otopljeni uzorci ispisani su u obliku elektroda na savitljivoj podlozi poliuretana (PU) tehnikom *inkjet* ispisa. Pri ispisu koristio se uređaj *Dimatix Materials Printer* marke *FUJIFILM* prikazan na slici 37. Metoda kojom se koristi pri ispisu je „kapanje na zahtjev“ (DOD). Tokom samog procesa važno je zadati glavne parametre:

- Koncentracija otopine uzorka: 10 mg/mL
- Veličina elektrode: 1x1 cm; 2x0,3 cm; 0,7x0,7 cm
- Temperatura podloge: 31 °C
- Valna funkcija: *Hi-Viscosity short polymer*
- Udaljenost dize od podloge: 1 mm
- Napon: 40 V
- Rezolucija: 5 μm
- Broj slojeva
- Čišćenje spremnika: 100 prolaza



Slika 37. a) ispisni uređaj b) unutrašnjost uređaja c) spremnik s tintom

3.3. Metode karakterizacije

3.3.1. Nuklearna magnetska rezonancija

Karakterizacija sintetiziranih uzoraka metodom nuklearne magnetske rezonancije (NMR) provedena je na spektrometru Bruker Avance III HD 400 MHz na institutu Ruđer Bošković. Kao otapalo korišten je deuterirani kloroform (CDCl_3). Dobiveni ^1H -NMR spektri sintetiziranih uzoraka analizirani su u programskom paketu MestReNova.



Slika 33. Bruker Avance III HD spektrometar.

3.3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

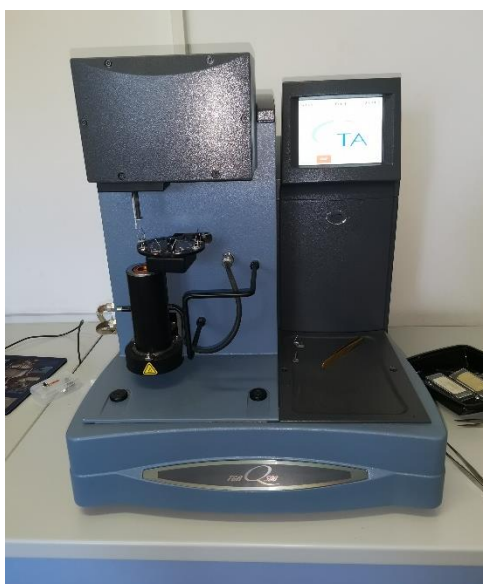
Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) provedena je na sintetizirane uzorke pomoću Spectrum One Perkin-Elmer spektrometra u rasponu od 4000 cm^{-1} do 650 cm^{-1} . Spektrometar koristi ATR (engl. *Attenuated Total Reflectance*) komoru s ZnSe kristalom. Uzorci su snimani bez prethodne pripreme u tekućem i praškastom obliku, a dobiveni spektri analizirani su u programu Spectragryph v1.2.16. Radi uklanjanja šuma pojedini uzorci snimani su više puta.



Slika 34. Spectrum One Perkin-Elmer spektrometar.

3.3.3. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijskom analizom određena je toplinska stabilnost sintetiziranih uzoraka. Masa uzorka bila je 10 mg. Mjerenje je provedeno u struji dušika uz protok od 100 mL/min. Uzorak je zagrijan u temperaturnom intervalu od 25 °C do 600 °C uz brzinu zagrijavanja od 10 °C/min.



Slika 35. TA Instruments Q500 termogravimetar.

3.3.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) uzorcima su određena staklišta, T_g , na DSC uređaju Mettler Toledo DSC 823eT prikazanom na slici 36. Masa uzorka bila je 10 mg. Ciklusi mjerenja provedeni su zagrijavanjem i povratnim hlađenjem u struji dušika pri temperaturnom programu:

- 1) Ciklus zagrijavanja od 25 do 80 °C, 10 °C/min
- 2) Izotermno na 80 °C, $t=2$ min
- 3) Ciklus hlađenja od 80 do -25 °C, 10 °C/min
- 4) Izotermno na -25 °C, $t=2$ min
- 5) Ciklus zagrijavanja od -25 do 80 °C, 10 °C/min



Slika 36. DSC uređaj Mettler Toledo 823eT.

3.3.5. Električna provodnost

Električna provodnost (σ) sintetiziranih graft kopolimera izmjerena je metodom sonde s četiri točke na uređaju Keysight 34461 61/2 Digit Multimeter prikazan na slici 37. Prije samog mjerenja uzorci su dopirani u 1 mol/L otopini FeCl_3 u acetonitrilu. Uzorci su ispitani na PU podlozi nakon *inkjet* ispisa. 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 dobivamo električnu provodnost:

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



Slika 37. Uređaj za mjerenje električne provodnosti (sonda s 4 točke).

3.3.6. Adhezija

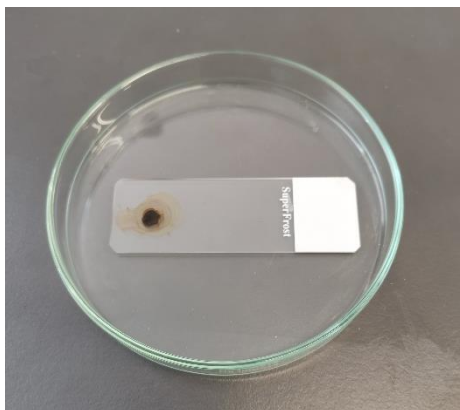
Uzorci dobiveni *inkjet* ispisom izrezani su s poliuretanske podloge te je ispitana adhezija ispisanog graft kopolimera na savitljivoj podlozi. Izrezani uzorci uronjeni su u čaše s prethodno pripremljenom 50 mmol/L otopinom NaCl, a zatim su čaše uronjene u ultrazvučnu kupelj na 10 min. Nakon 10 min promatralo se je li kopolimer počeo otpadati, tj. odvajati se od podloge.



Slika 38. Ispitivanje adhezije uzoraka ultrazvučnom kupelji.

3.3.7. Test umrežavanja

Na mikroskopska stakalca kapaljkom su nanoseni uzorci graft kopolimera. U staklenu Petrijevu zdjelicu stavljeno je stakalce i nanoseno 20 μ l etilendiamina uz rub zdjelice te sve skupa zatvoreno kako bi se uzorak izložio parama etilendiamina. Nakon izlaganja parama 24 h tretirani i ne tretirani uzorak uronjeni su u THF kako bi se testirala umreženost graft kopolimera [35].

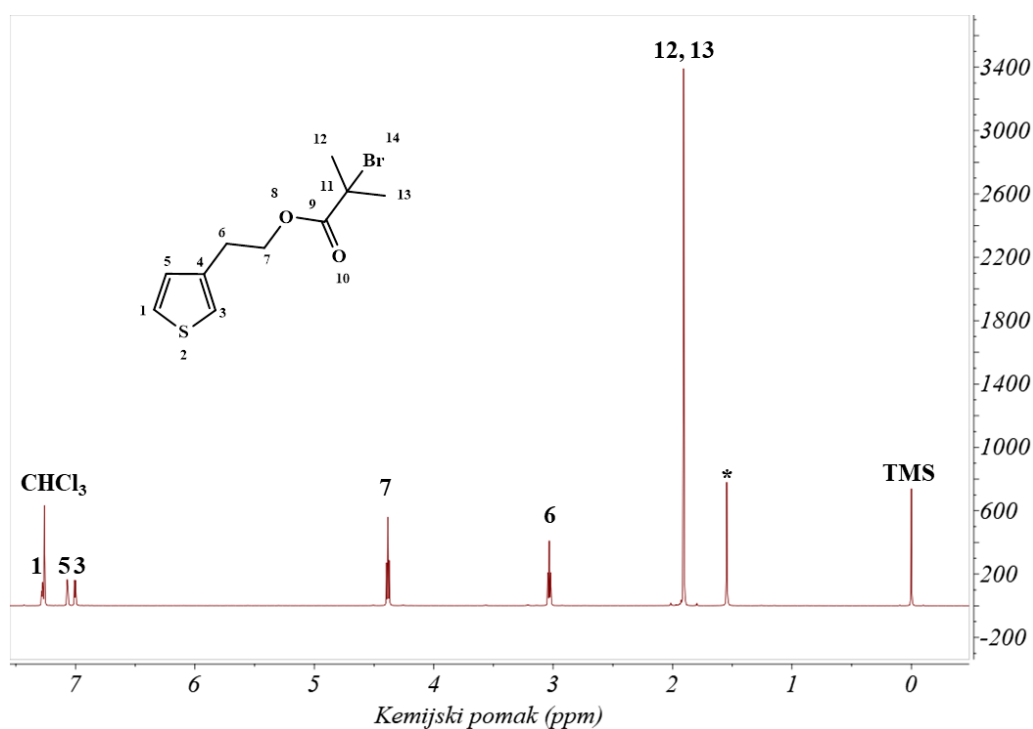


Slika 39. Priprema uzorka graft kopolimera za test umrežavanja.

4. EKSPERIMENTALNI DIO

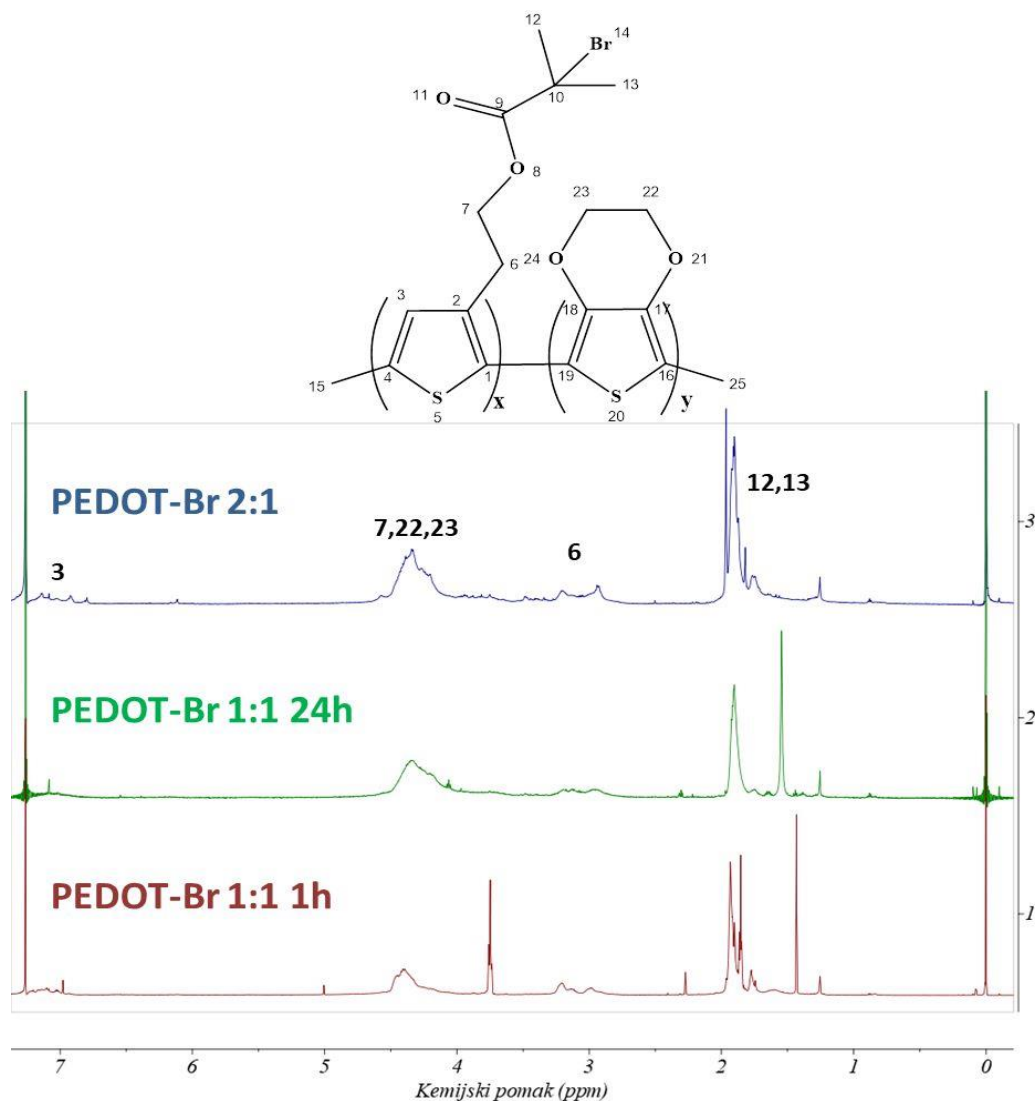
4.1. Nuklearna magnetska rezonancija

Metoda nuklearne magnetske rezonancije provedena je kako bi se odredila struktura sintetiziranih uzoraka te potvrdila uspješnost same sinteze. Dobiveni rezultati prikazani su na slikama 40-45.



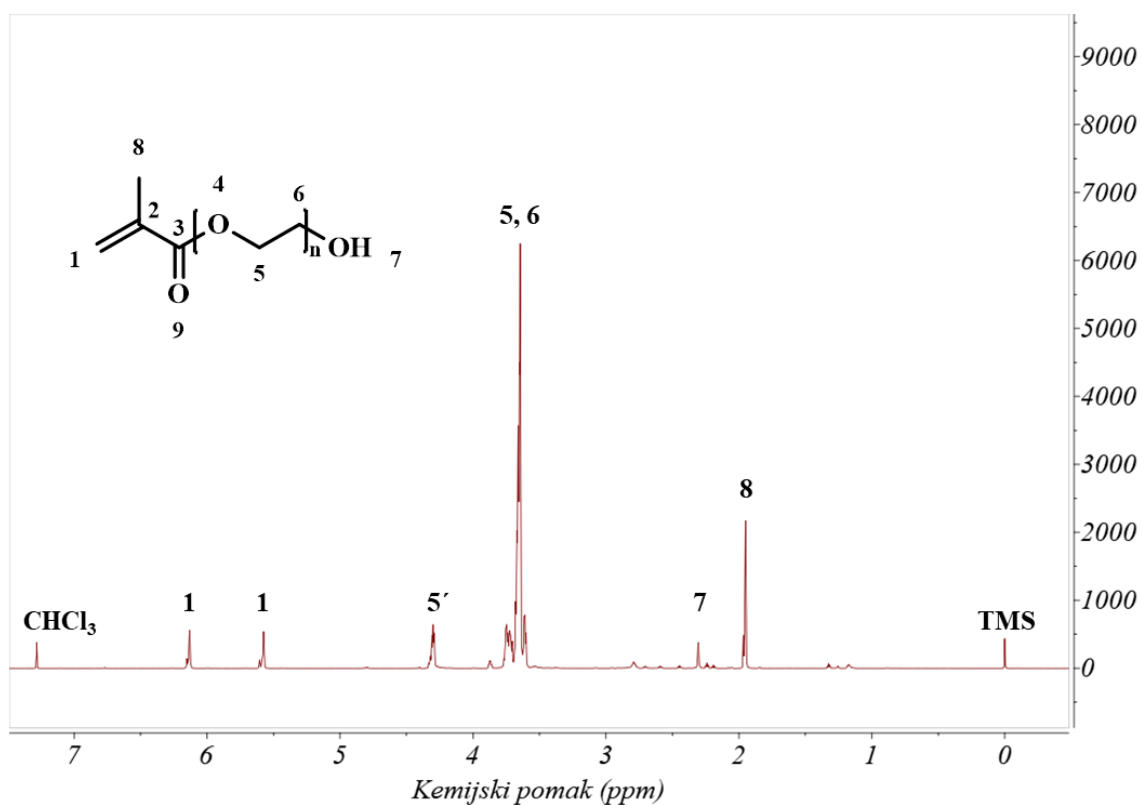
Slika 40. ^1H NMR spektar za monomer ThBr.

Na dobivenom ^1H NMR spektru za monomer ThBr prikazana su signali karakteristični za monomer čime je potvrđena uspješnost sinteze. Signali na poziciji 1, 3, 5 pripadaju aromatskom dijelu spoja, odnosno tiofenskom prstenu. Na 7,09 ppm (pozicija 5) vidljiv je multiplet, a na 7,0 ppm (pozicija 3) i 7,28 ppm (pozicija 1) dublet dubleta. Signali na ostalim pozicijama pripadaju alifatskom dijelu spoju. Na 3,03 ppm i 4,38 (pozicija 6 i 7) prikazan je triplet koji odgovara protonima CH_2 skupine, dok na pomaku 1,91 ppm (pozicija 12 i 13) vidljiv je singlet koji odgovara protonima dvije simetrične CH_3 skupine. Također vidljiva su i dva signala CHCl_3 i TMS koji pripadaju otapalima korištenima pri snimanju spektra, a signal označen * vezan je za vodu iz kloroforma.



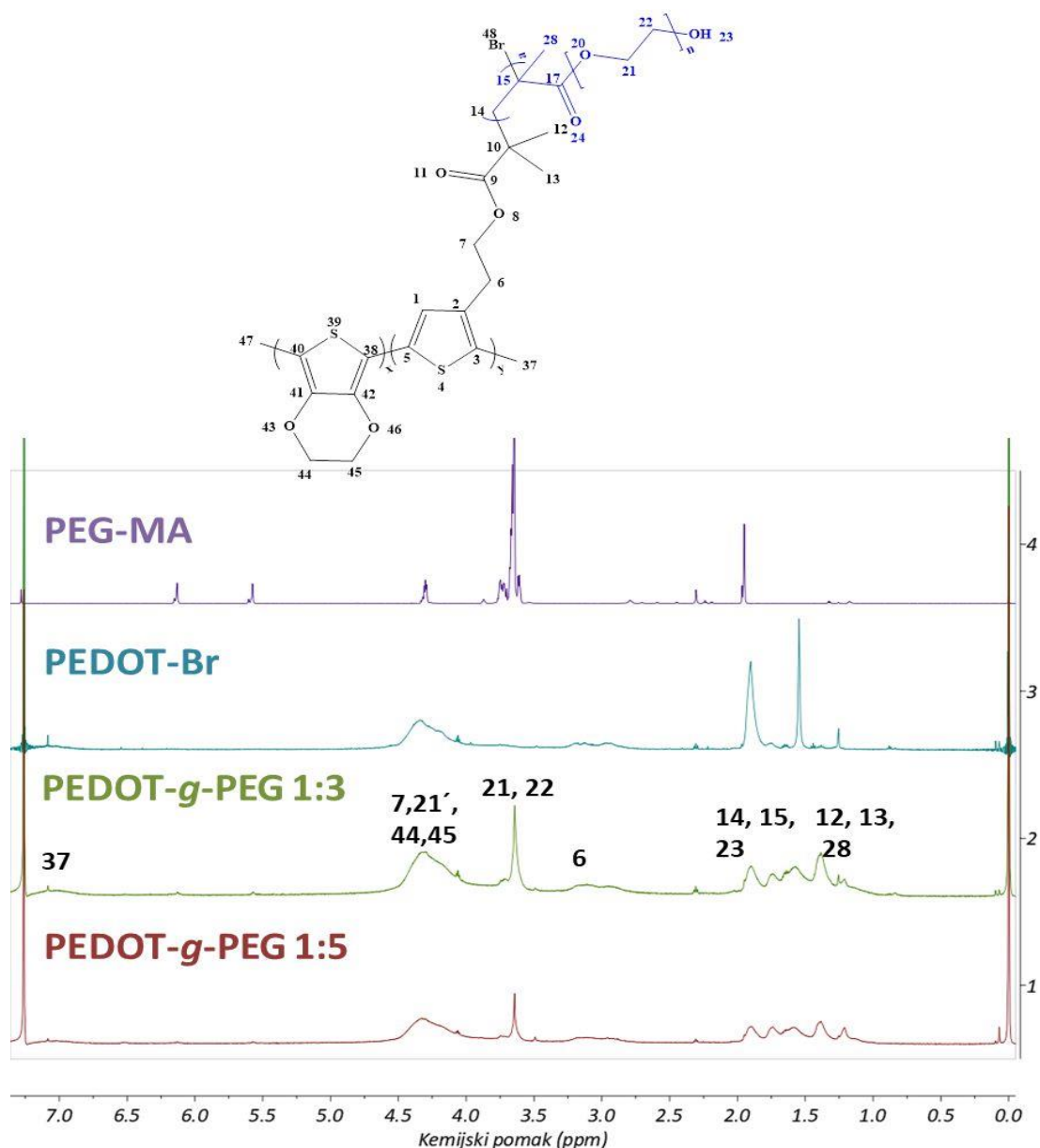
Slika 41. ¹H NMR spektar za makroinicijator PEDOT-Br 1:1 (1h), PEDOT-Br 1:1 (24h) i EDOT-Br 2:1 (24h).

Na slici 41. prikazani su ¹H NMR spektri za PEDOT-Br 1:1 (1 h), PEDOT-Br 1:1 (24 h) i PEDOT-Br 2:1 (24 h). Signal s lijeve strane pri 7,14 ppm (pozicija 3) odgovara protonu tiofenskog prstena dok je pomak na 7,26 ppm vezan za otapalo kloroform. Široki signal signal na 4,36 ppm (pozicija 7, 22, 23) karakterističan je za protone EDOT prstena i CH₂ skupine lanca ThBr. Pri 3,20 ppm vidljiv je signal vezan za protone na poziciji 6, a pri 1,91 ppm (pozicija 12 i 13) karakterističan signal za protone dviju ekvivalentnih CH₃ skupina iz ThBr. Dodatni signal za PEDOT-Br 1 h pri 3,75 ppm pripisuje se THF-u korištenom za otapanje uzoraka, koji je naknadno uklonjen sušenjem. Na temelju omjera integrala signala za protone na pozicijama 12 i 13 i protone na pozicijama 7, 22 i 23 određen je to omjer EDOT:ThBr u sintetiziranom makroinicijatoru u skladu s početnim omjerima. Signal pri 1,57 ppm pripisuje se vodi iz kloroforma.



Slika 42. ¹H NMR spektar PEG-MA

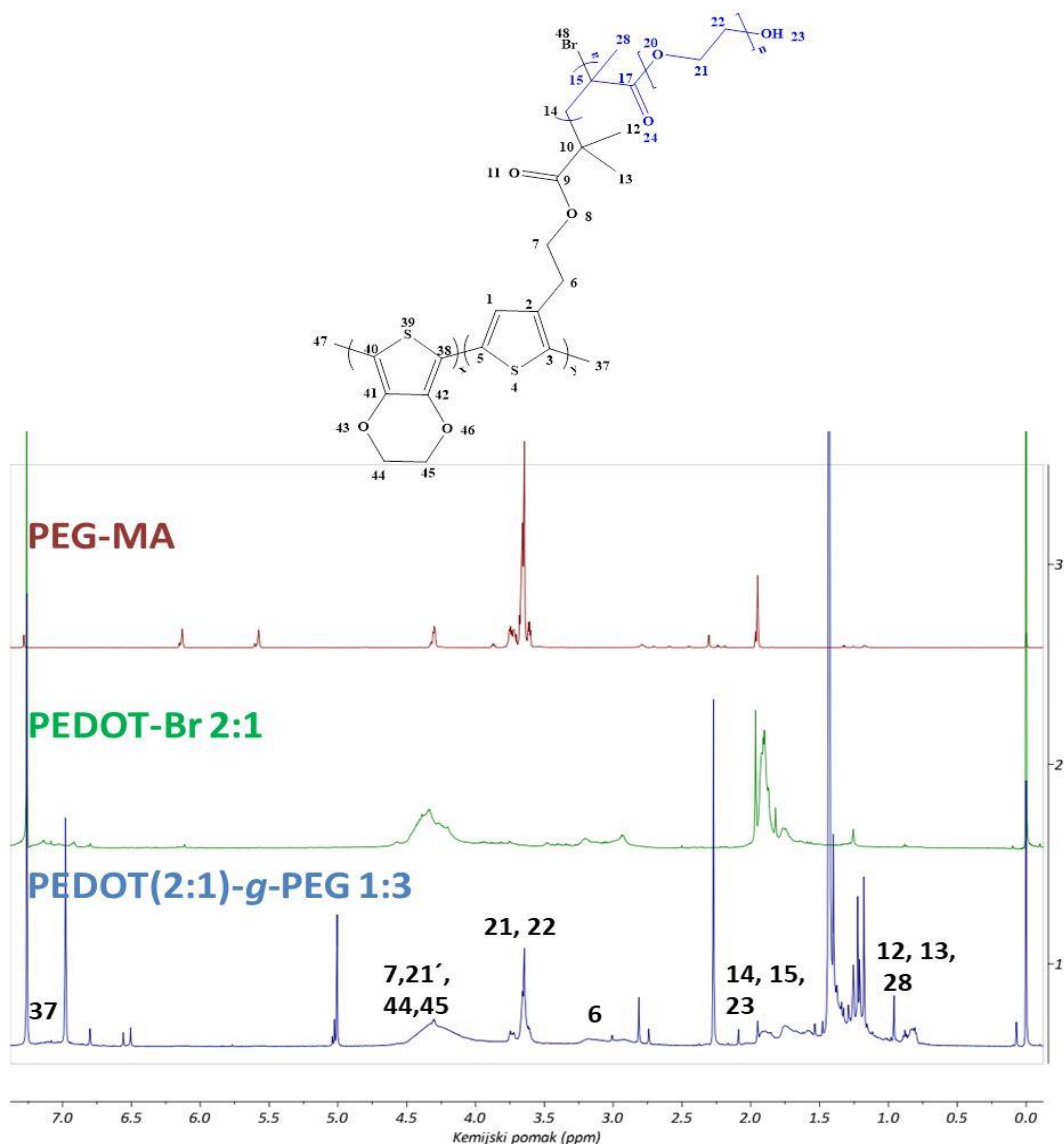
Na slici 42 prikazan je ¹H NMR spektar PEG-MA. Dva signala pri 6,14 ppm i 5,56 ppm (pozicija 1) odnose na dvostruku vezu koja nestaje procesom polimerizacije. Kemijski pomak pri 4,35 ppm (pozicija 5') vezan je za dva protona CH₂ skupine najbliže C=O skupini (metakrilatnom dijelu lanca), a multiplet u rasponu od 3,73 ppm do 3,65 ppm (pozicije 5 i 6) odgovara protonima iz ponavljajućih jedinica. Na poziciji 7 vidljiv je singlet pri 2,33 ppm, a na poziciji 8 pri 1,96 ppm dublet. Iz omjera integrala signala na poziciji 1 i integrala na pozicijama 5, 5' i 6 dobiva se broj ponavljajućih jedinica 9,5 te se može zaključiti kako polimer ima 9,5 ponavljajućih jedinica što se podudara s molarnom masom označenom na pakiranju proizvođača.



Slika 43. ^1H NMR spektri za PEDOT-Br 1:1 i graft kopolimer PEDOT-*g*-PEG 1:3 i 1:5.

Na slici 43 prikazani su ^1H NMR spektri za makroinicijator PEDOT-Br 1:1, PEG-MA i graft kopolimere PEDOT-*g*-PEG 1:3 i 1:5. Kako bi se potvrdila sinteza graft kopolimera promatraju se signali koji se ponavljaju iz PEDOT-Br i PEG-MA, a koji su nestali. Signal pri 4,35 ppm na pozicijama 7, 21', 44 i 45 karakterističan je za protone EDOT prstena i CH_2 skupine lanca ThBr. Na pozicijama 21 i 22 u rasponu od 3,55 ppm do 3,73 ppm signal odgovara protonima ponavljajući jedinica vezan za PEG-MA, a pri 3,12 ppm na poziciji 6 vidljiv signal vezan za protone CH_2 skupine iz ThBr lanca. Signali u rasponu od 2,24 ppm do 2,40 ppm odgovaraju pozicijama na 14 i 23, a signal na poziciji 15 javlja se pri 1,85 ppm.

Kemijski pomak pri 1,50 ppm za pozicije 12 i 13 karakterističan je signal za protone dviju ekvivalentnih CH₃ skupina iz ThBr koji se pomaknuo s 1,91 ppm zbog promjene okoline što je pokazatelj uspješnosti sinteze. U promjeni okoline je došlo i sa 1,96 ppm (PEG-MA pozicija 8) na 1,45 ppm na poziciji 28. Još jedan od pokazatelja uspješnosti sinteze je i nestanak dva signala vidljivih na spektru PEG-MA pri 5,60 ppm i 6,32 ppm koji predstavljaju dvostruku vezu, a reakcijom polimerizacije puca dvostruka veza i signali nestaju ili ostaju mali signali koji ukazuju na zaostatak neizregiranog PEG-MA.



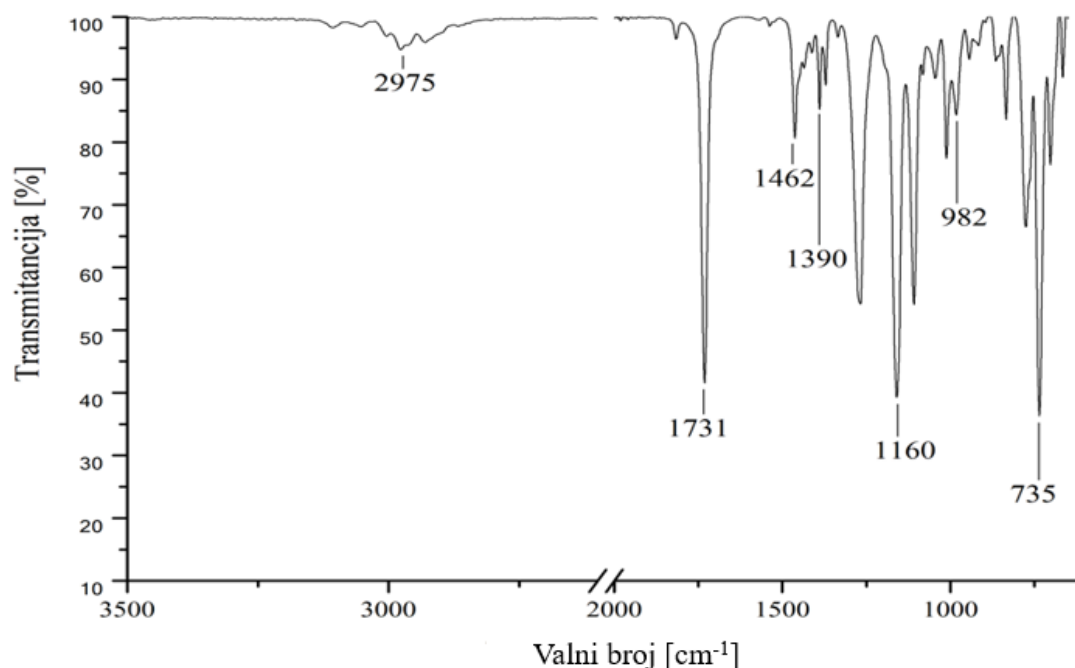
Slika 44. ¹H NMR spektri za PEDOT-Br 2:1 i graft kopolimer PEDOT(2:1)-g-PEG 1:3.

Slika 44 prikazuje ¹H NMR spektre za PEDOT-Br 2:1, PEG-MA i graft kopolimer PEDOT(2:1)-g-PEG 1:3. Kao i na prijašnjim spektrima želi se potvrditi uspješnost sinteze

graft kopolimera promatrajući promjene u signalima. Signal pri 4,35 ppm na pozicijama 7, 21', 44 i 45 karakterističan je za protone EDOT prstena i CH₂ skupine lanca ThBr. U rasponu od 3,55 ppm do 3,73 ppm signal odgovara protonima ponavljajući jedinica vezan za PEG-MA, dok je pri 3,12 ppm na poziciji 6 vidljiv signal vezan za protone CH₂ skupine. Kemijski pomak u rasponu od 2,24 ppm do 2,40 ppm odgovaraju signalima na pozicijama 14 i 23, a signal na poziciji 15 javlja se pri 1,85 ppm. Signal pri 1,50 ppm na pozicijama 12 i 13 vezan za protone ekvivalentnih metilnih skupina pomaknut je s 1,91 ppm zbog promjene okoline što ukazuje na uspješnost sinteze. Također može se uočiti i promjena s 1,96 ppm (PEG-MA pozicija 8) na 1,45 ppm. Pokazatelj uspješnosti sinteze je i nestanak dva signala iz PEG-MA u rasponu od 5,60 ppm do 6,30 ppm koji predstavljaju dvostruku vezu. Reakcijom polimerizacije puca dvostruka veza i signali nestaju ili su vidljivi slabi signali koji ukazuju na zaostatak neizregiranog metakrilata. Na spektru za graft kopolimer mogu se uočiti i dodatni signala u rasponu od 6,5 do 7,0 ppm, zatim na 5,0 ppm, 2,25 ppm, 1,8 ppm i 1,4 ppm koji potječu od THF i stabilizatora prisutnom u THF.

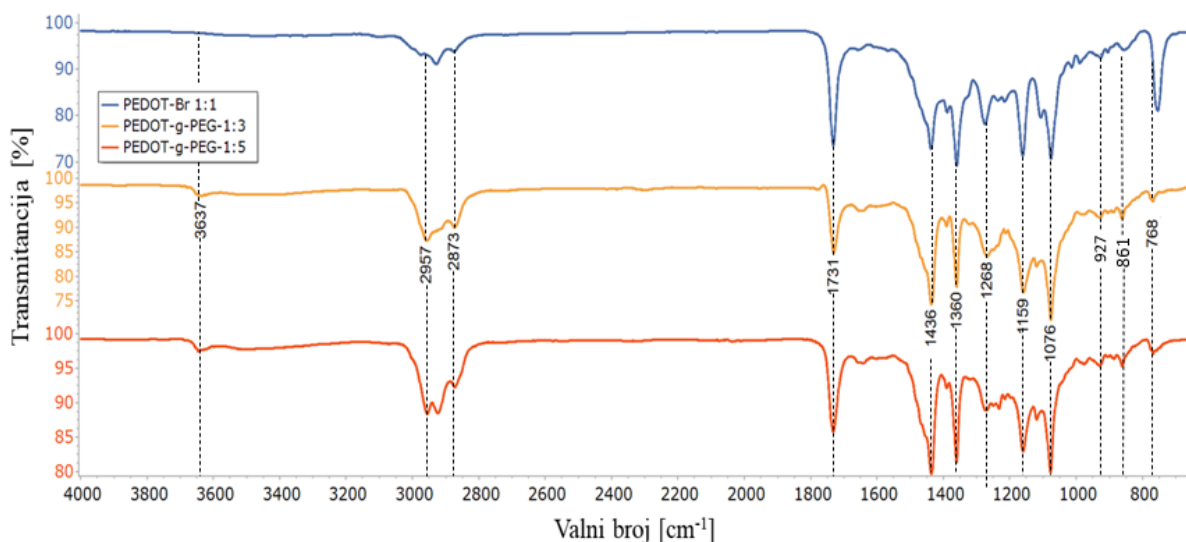
4.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

FTIR spektroskopijom snimljeni su uzorci ThBr, PEDOT-Br 1:1 (1h i 24 h), PEDOT-Br 2:1 (24h), PEDOT-*g*-PEG 1:3 (1h), PEDOT-*g*-PEG 1:3 i 1:5 (24 h) i PEDOT(2:1)-*g*-PEG 1:3, a kao rezultati dobiveni su spektri prikazani na slikama 45-47. Na temelju spektara, odnosno valnih brojeva određene su funkcionalne skupine koje se pojavljuju te potvrđena uspješna sinteza graft kopolimera PEDOT-*g*-PEG u različitim omjerima.



Slika 45. FTIR spektar za monomer ThBr.

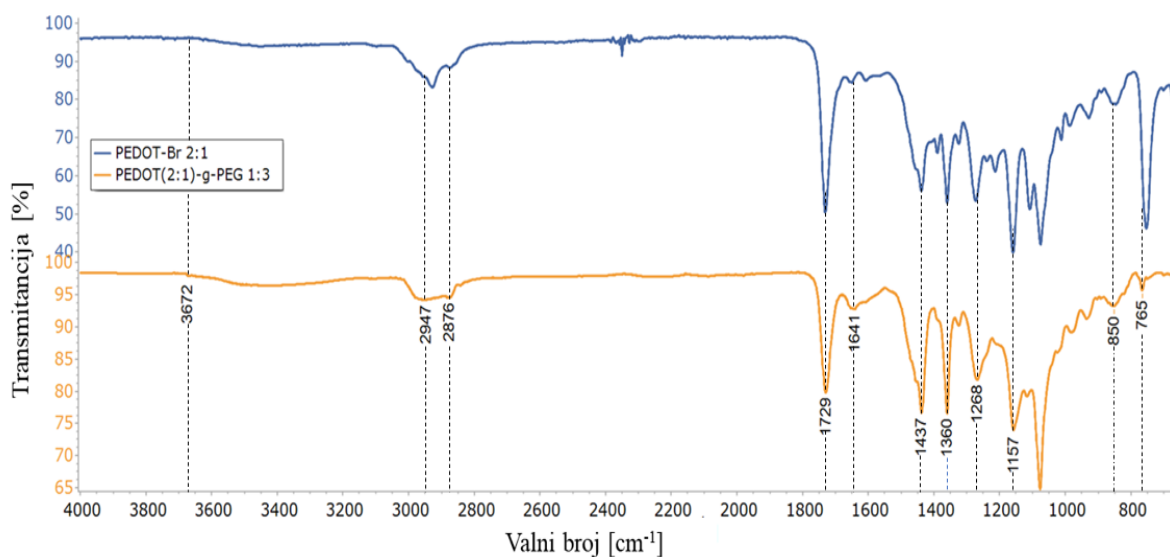
Na slici 45 prikaz je FTIR spektar za monomer ThBr na kojem su istaknute karakteristične vrpce. Pri valnom broju 2975 cm^{-1} vidljiva je vrpca karakteristična za istezanje C-H veze, a na 1731 cm^{-1} vrpca karakteristična za istezanje C=O skupine. Vrpce koje se javljaju na 1462 cm^{-1} i 1390 cm^{-1} karakteristične su za istezanje C-C i C=C veze tiofenskog prstena. Signal vidljiv na 1160 cm^{-1} ukazuje na istezanje karakteristično za C-O vezu, na 938 cm^{-1} je signal karakterističan za istezanje C-S veze, a na 735 cm^{-1} karakteristično istezanje za C-Br vezu [36]. Pojavom navedenih funkcionalnih skupina potvrđena je uspješnost sinteze monomera ThBr.



Slika 46. FTIR spektri makroinicijatora PEDOT-Br 1:1 (24h) i graft kopolimera PEDOT-g-PEG 1:3 i 1:5.

Na slici 46 prikazani su FTIR spektri makroinicijatora PEDOT-Br 1:1 (24h) i graft kopolimera PEDOT-g-PEG 1:3 i 1:5 pri čemu promatramo promjene za karakteristične vrpce. Usporedbom spektra makroinicijatora PEDOT-Br i graft kopolimera PEDOT-g-PEG uočava se razlika u vrpici oko 2957 cm^{-1} i 3637 cm^{-1} , dok se ostale vrpce karakteristične za makroinicijator PEDOT-Br pojavljuju se i u graft kopolimeru. Vrpca oko 3637 cm^{-1} karakteristična je za OH skupinu koja potječe od PEG-MA, dok vrpca oko 2957 cm^{-1} predstavlja broj ponavljajućih jedinica PEG-MA te je ujedno vrpca veća što je veći udio PEG-MA, odnosno veća je za graft kopolimer PEDOT-g-PEG u omjeru 1:5. Na temelju spomenute dvije vrpce oko 2957 cm^{-1} i 3637 cm^{-1} može se zaključiti da je potvrđena sinteza graft kopolimera odnosno da je PEG-MA graftiran na molekulu makroinicijatora PEDOT-Br.

Vrpce karakteristične i za makroinicijator i graft kopolimer prikazane su ostalim valnim brojevima uz prisutnost malog pomaka vrpci. Na 2873 cm^{-1} vidljiva je vrpca karakteristična za istezanje C-H veze, na 1731 cm^{-1} karakteristično istezanje za C=O skupinu. Zatim se pojavljuju vrpce pri 1436 cm^{-1} i 1360 cm^{-1} , a predstavljaju karakteristično istezanje C-C i C=C tiofenskog prstena. Istezanje C-O veze pripada vrpci na 1159 cm^{-1} dok signali pri 927 cm^{-1} i 768 cm^{-1} karakteristični su za istezanje C-S i C-Br veze.



Slika 47. FTIR spektri makroinicijatora PEDOT-Br 2:1 i graft kopolimera PEDOT(2:1)-g-PEG 1:3.

Na slici 47 prikazani su FTIR spektri makroinicijatora PEDOT-Br 2:1 i graf kopolimera PEDOT(2:1)-g-PEG 1:3. Na temelju istaknutih karakterističnih vrpca može se odrediti koje su zajedničke karakteristične vrpce, a koje pripadaju samo graft kopolimeru čime se potvrđuje uspješna sinteza graft kopolimera, odnosno da je došlo do graftiranja PEG-MA na PEDOT-Br. Razlike prikazanih spektara je vrpca oko 3672 cm^{-1} karakteristična za O-H skupinu te vrpca oko 2947 cm^{-1} koja predstavlja broj ponavljajući jedinica graftiranog PEG-MA. Signal na 2876 cm^{-1} karakterističan je za istežanje C-H veze, a signal na 1729 cm^{-1} karakterističan za istežanje C=O skupinu. Vrpce pri 1437 cm^{-1} i 1360 cm^{-1} predstavljaju karakteristično istežanje C-C i C=C tiofenskog prstena. Istežanje C-O veze pripada vrpca na 1159 cm^{-1} , a vrpce pri 935 cm^{-1} i 765 cm^{-1} karakteristične su za istežanje C-S i C-Br veze.

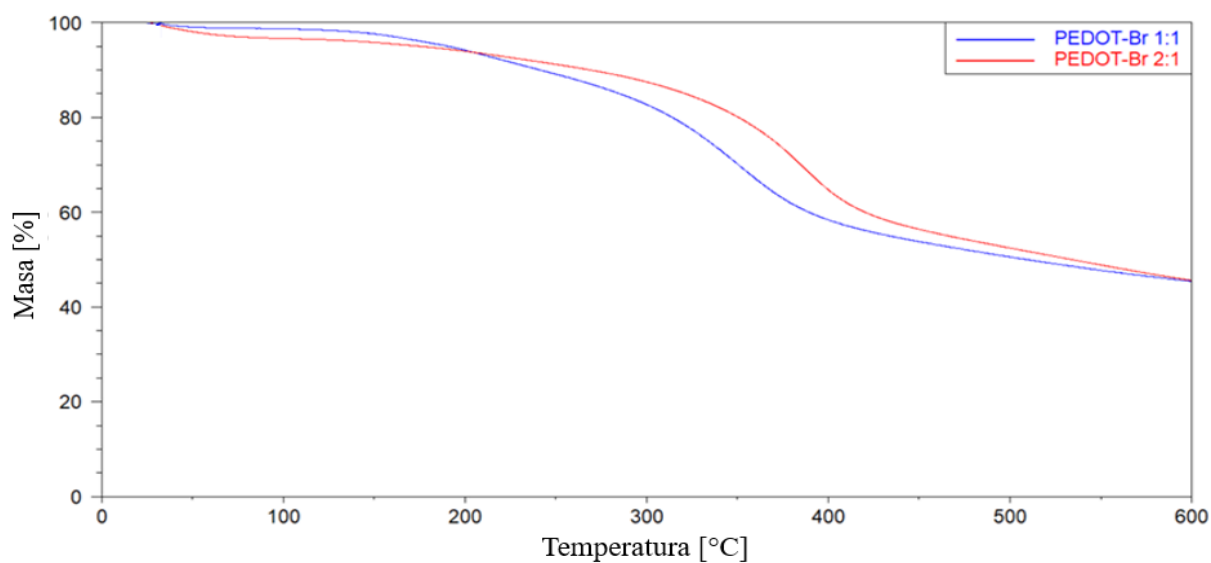
4.3. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijskom analizom određena je toplinska stabilnost sintetiziranih makroinicijatora PEDOT-Br 1:1 (24 h) i PEDOT-Br 2:1 te graft kopolimera PEDOT-g-PEG 1:3 (1 h) i PEDOT-g-PEG 1:3 i 1:5 (24 h), dok graft kopolimer PEDOT(2:1)-g-PEG 1:3 nije snimljen zbog kvara na samom uređaju. Kao rezultat snimanja dobivene su krivulje i to u dva oblika, termogravimetrijska krivulja, TG kojom se pratim gubitak mase uzorka s porastom temperature te derivacija termogravimetrijske krivulje, DTG kojom se prati brzina gubitka

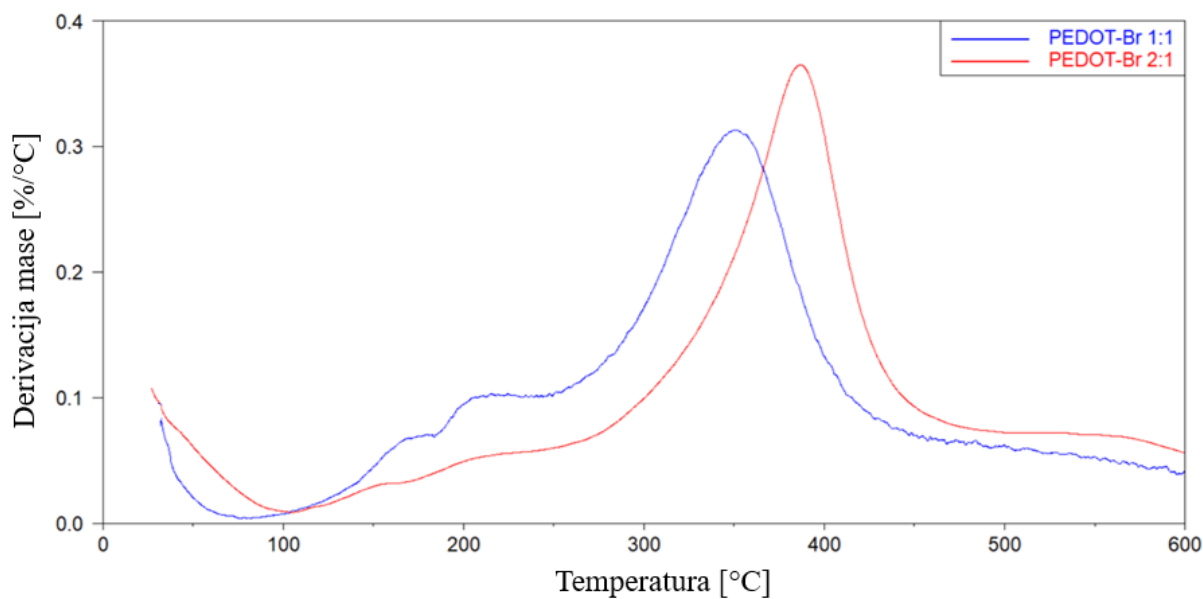
mase uzorka s porastom temperature. Dobiveni rezultati prikazani su u tablicama 5 i 6, te na slikama 48-51.

Tablica 5. Toplinska svojstva makroinicijatora PEDOT-Br 1:1 (24 h) i 2:1 (24 h).

Uzorak	T_{90} (°C)	T_{max} (°C)	Ostatak (%)
PEDOT-Br 1:1 (24 h)	242,2	350,8	45,6
PEDOT-Br 2:1 (24 h)	279,3	386,8	45,7



Slika 48. TG krivulje makroinicijatora PEDOT-Br 1:1 (24 h) i 2:1 (24 h).

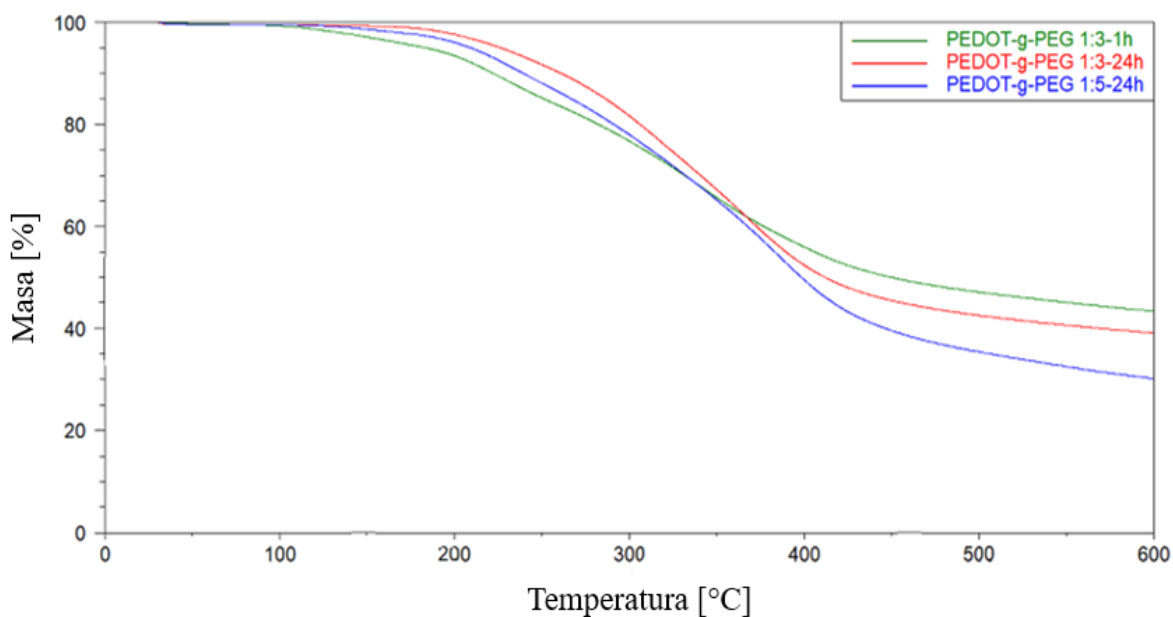


Slika 49. DTG krivulje makroinicijatora PEDOT-Br 1:1 (24 h) i 2:1 (24 h).

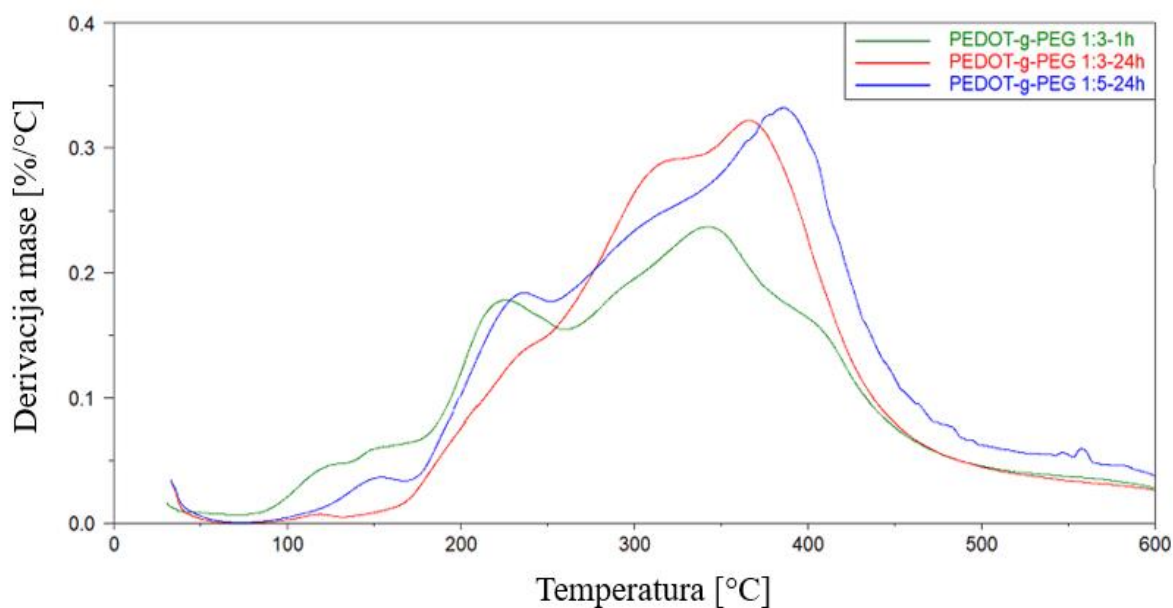
Rezultati dobiveni termogravimetrijskom analizom za PEDOT-Br 1:1 (24 h) i PEDOT-Br 2:1 (24 h) prikazani su TG i DTG krivuljama na slikama 48 i 49. Na temelju krivulja vidljivo je da se razgradnja PEDOT-Br 1:1 odvija u dva stupnja dok PEDOT-Br 2:1 u jednom stupnju. Vrijednosti prikazane u tablici 5. za T_{90} pripisuju se početku razgradnje zbog prisutnosti zaostalog otapala za kojeg se smatra da čini 10 % ukupne mase uzorka. Kako je vrijednost T_{90} manja za uzorak PEDOT-Br 1:1 može se zaključiti kako se u tom uzorku nalazi i manje zaostalog otapala. Potom slijedi kontinuirani pad mase uzorka pri čemu dolazi do razgradnje glavnog lanca vidljiv na DTG krivulji kao maksimum krivulje. Razgradnja glavnog lanca opisuje se vrijednošću T_{max} , odnosno predstavlja temperaturu maksimalne brzine razgradnje. Na temelju vrijednosti u tablici 5 uočava se kako PEDOT-Br 2:1 ima veći T_{max} te se može zaključiti kako različiti omjer EDOT:ThBr može utjecati na toplinsku stabilnost makroinicijatora te u konačnici i na graft kopolimer. Ostatak mase nakon razgradnje glavnog lanca pripisuje se karboniziranom dijelu strukture.

Tablica 6. Toplinska svojstva graft kopolimera PEDOT-*g*-PEG 1:3 (1 h), PEDOT-*g*-PEG 1:3 (24h) i PEDOT-*g*-PEG 1:5 (24h) za omjer PEDOT-Br 1:1.

Uzorak	T_{90} (°C)	T_{max} (°C)	Ostatak (%)
PEDOT- <i>g</i> -PEG 1:3 (1 h)	220,0	342,7	40,3
PEDOT- <i>g</i> -PEG 1:3 (24 h)	261,1	365,9	37,3
PEDOT- <i>g</i> -PEG 1:5 (24 h)	239,0	384,9	26,9



Slika 50. TG krivulje uzorka PEDOT-*g*-PEG 1:3 (1 h), PEDOT-*g*-PEG 1:3 (24 h) i PEDOT-*g*-PEG 1:5 (24 h).



Slika 51. DTG krivulje uzorka PEDOT-*g*-PEG 1:3 (1h), PEDOT-*g*-PEG 1:3 (24h) i PEDOT-*g*-PEG 1:5 (24h).

Na temelju dobivenih rezultata za PEDOT-*g*-PEG 1:3 (1h), PEDOT-*g*-PEG 1:3 (24h) i PEDOT-*g*-PEG 1:5 (24h) može se uočiti kako se razgradnja sva tri uzorka odvija u više stupnjeva. Početak razgradnje može se pripisati vrijednostima za T_{90} iz tablice 6 zbog prisutnosti zaostalog otapala za kojeg se smatra da čini 10 % ukupne mase uzorka te se dobiva da je početak razgradnje u području od 220 °C do 260 °C ovisno o uzorku. Kako je

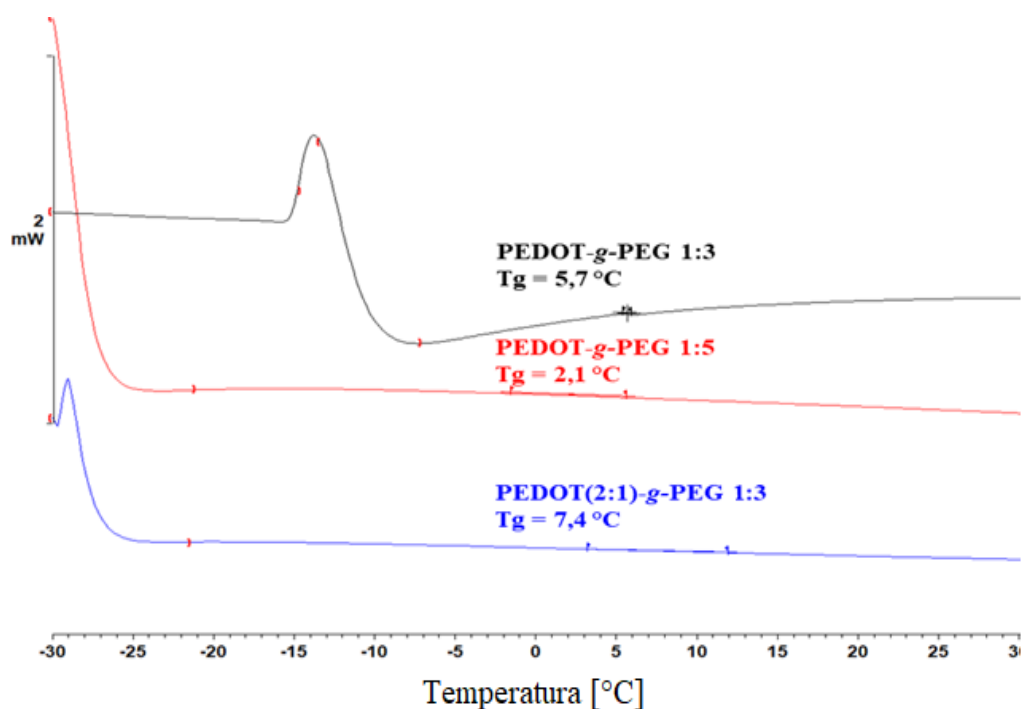
temperatura T_{90} najniža za uzorak PEDOT-g-PEG 1:3 (1h) zaključuje se da je u tome uzorku bilo najmanje zaostalog otapala. Razgradnja glavnog lanca sintetiziranih uzoraka prikazana je na DTG krivulji kao maksimum, te ujedno predstavlja temperaturu maksimalne brzine razgradnje. Vrijednost temperature maksimalne brzine razgradnje za sva 3 uzorka nalazi se oko 360 °C. Može se uočiti da vrijeme sinteze PEDOT-Br-a i udio PEG-a u konačnom produktu utječu na toplinsku stabilnost, odnosno veći udio PEG-a i duže vrijeme sinteze makroinicijatora povećava toplinsku stabilnost samog konačnog produkta. Kao što je prethodno napisano ostatak mase nakon razgradnje glavnog lanca pripisuje se karboniziranom dijelu strukture. Kako uzorak PEDOT(2:1)-g-PEG 1:3 nije snimljen, na temelju prikazanih krivulja može se jedino pretpostaviti da je temperatura maksimalne brzine razgradnje veća od samog makroinicijatora PEDOT-Br 2:1, što ujedno predstavlja i najveću T_{max} za sve sintetizirane graft kopolimere.

4.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije snimljeni su sintetizirani graft kopolimeri PEDOT-g-PEG 1:3 (24 h), PEDOT-g-PEG 1:5 (24 h) i PEDOT(2:1)-g-PEG 1:3. Rezultati DSC analize prikazani su na slici 52, pri čemu je za svaki uzorak određena temperatura staklastog prijelaza, T_g . Uzorak PEDOT-g-PEG (1:3 1 h) nije snimljen zbog dobivene male količine produkta te samim time u daljnjem istraživanju nije ispitivan.

Na temelju literaturnog podatka vrijednosti $T_g = 64,4$ °C [37] za PEDOT i dobivenih vrijednosti za graft kopolimere PEDOT-g-PEG 1:3 5,7 °C, PEDOT-g-PEG 1:5 2,1 °C i PEDOT(2:1)-g-PEG 7,4 °C može se zaključiti kako uvođenjem fleksibilnih bočnih lanaca PEG-a dolazi do drastičnog smanjenja temperature staklastog prijelaza. Osim zaključka da se porastom udjela PEG-a (1:3 i 1:5) smanjuje T_g (5,7 °C i 2,1 °C), usporedbom PEDOT-g-PEG 1:3 i PEDOT(2:1)-g-PEG 1:3 vidljivo je kako veći udio EDOT-a u omjeru EDOT:ThBr 2:1 povećá T_g konačnog produkta, u odnosu na omjer EDOT:ThBr 1:1.

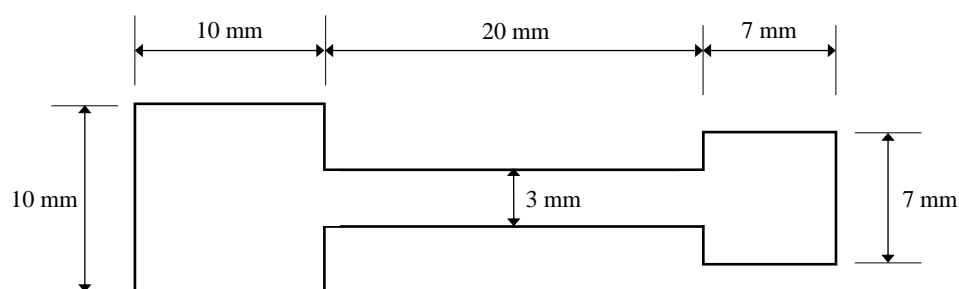
Kako su temperature staklastih prijelaza sintetiziranih graft kopolimera niže od tjelesne temperature (37 °C) te pri tim temperaturama postaju savitljiv i istežljiv materijal, može se pretpostaviti kako će uzorci pri kontaktu s kožom na tjelesnoj temperaturi imati navedena mehanička svojstva pogodna za primjenu u polju nosive elektronike.



Slika 52. DSC termogram za uzorke PEDOT-g-PEG 1:3 i 1:5 i PEDOT(2:1)-g-PEG 1:3

4.5. Inkjet ispis

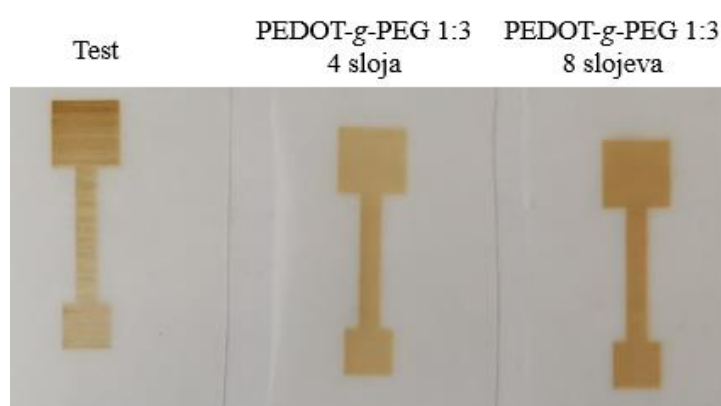
Tehnikom *inkjet* ispisa ispisani su slojevi sintetiziranih graft kopolimera na savitljivoj PU podlogu. Prilikom ispisa važno je postaviti parametre i optimirati proces ispisa. Uzorci su ispisani na podlogu debljine 150 μm u obliku elektroda dimenzija vidljivih na slici 53.



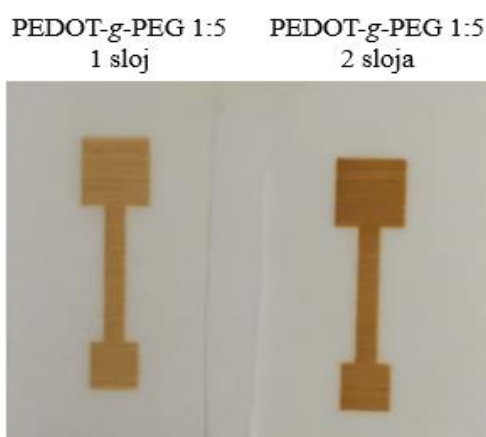
Slika 53. Prikaz dimenzija ispisane elektrode.

Rezultati tehnike *inkjet* ispisa prikazana su na slikama 54, 55. 56. Na slici 54 vidljivi su ispisani slojevi testnog uzorka i graft kopolimera PEDOT-g-PEG 1:3 s 4 i 8 slojeva. Testni uzorak koristio se kako bi se odredili parametri potrebni za dobivanje homogenih slojeva. Homogenost sloja smanjuje se s trajanjem ispisa što se može pripisati začepljenju diza te je

bilo potrebno dodatno filtrirati otopinu i povećati broj čišćenja tijekom ispisa. Uzorci PEDOT-g-PEG 1:3 ispisani su u 4 i 8 slojeva zbog male količine produkta te su pripremljene razrjeđenije otopine kako bi se dobilo više tinte. Vidljivo je kako su slojevi homogeni, a porastom slojeva povećava se prekrivenost podloge. Na slici 55 prikazani su ispisani slojevi graft kopolimera PEDOT-g-PEG 1:5 s 1 i 2 sloja. Otopina je bila koncentriranija te je broj slojeva manji i vidljivost slojeva bolja. Također se uočava kako porastom slojeva raste prekrivenost podloge. Na slici 56 prikazani su ispisani slojevi graft kopolimera PEDOT-g-PEG 1:3 s 1 i 2 sloja. Slojevi su homogeni no podloga je manje prekrivena nego na slici 55 zbog razrjeđenije otopine.

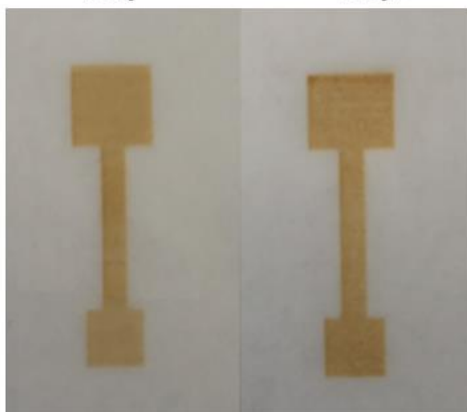


Slika 54. Ispisani slojevi testnog uzorka i graft kopolimera PEDOT-g-PEG 1:3.



Slika 55. Ispisani slojevi graft kopolimera PEDOT-g-PEG 1:5.

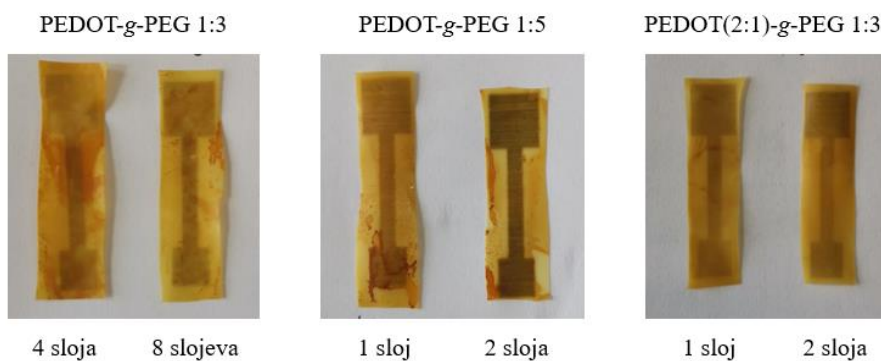
PEDOT(2:1)-g-PEG 1:3 PEDOT(2:1)-g-PEG 1:3
1 sloj 2 sloja



Slika 56. Ispisani slojevi graft kopolimera PEDOT(2:1)-g-PEG 1:3.

4.5.1. Adhezija ispisanih slojeva

Kako bi se provjerila adhezija ispisanog sloja s podlogom uzorci su izrezani i stavljeni u čaše s 50 mmol/L otopinom NaCl te ultrazvučnu kupelj na 10 min. Takva otopina koristila se kako bi se imitirao znoj na koži te ispitala primjena ispisanog uzorka na podlozi u polju nosive elektronike. Dobiveni rezultati vidljivi su na slici 57.



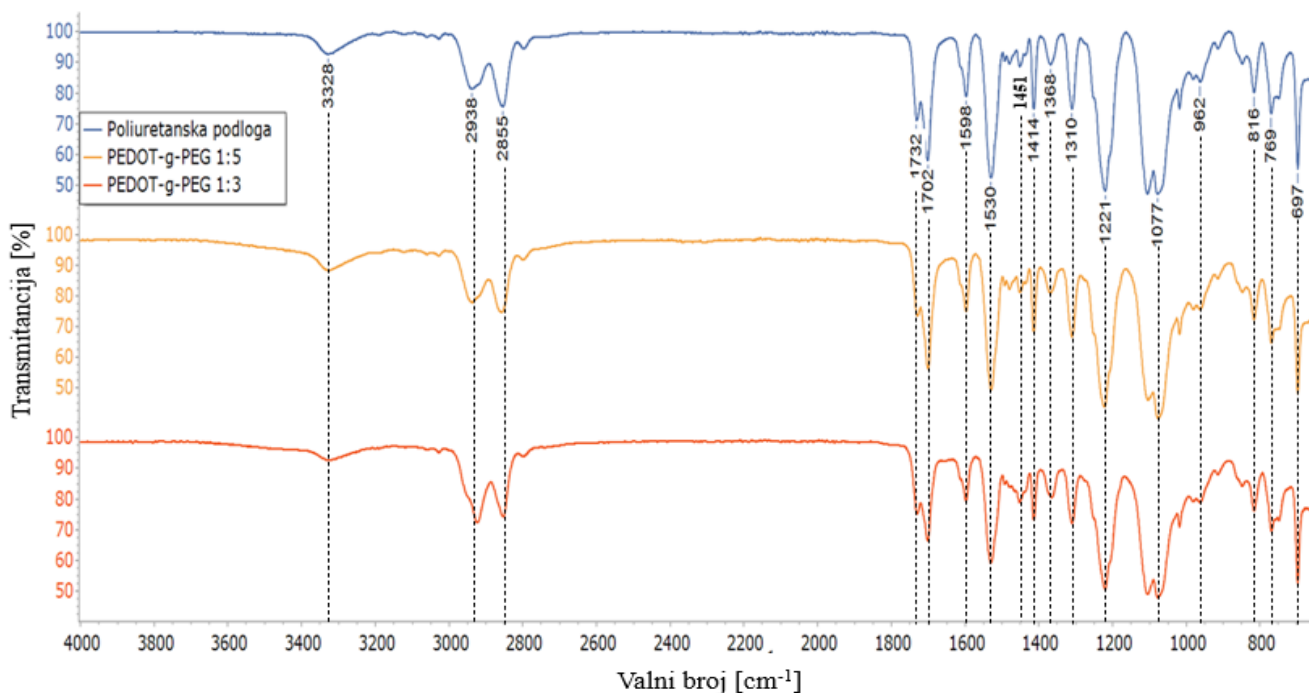
Slika 57. Uzorci nakon 10 min u ultrazvučnoj kupelji.

Promatranjem uzoraka nije uočena značajna razlika, odnosno nije došlo do odvajanja ispisanog sloja s podloge. Shodno tome može se zaključiti da je između ispisanog kopolimera i PU podloge dobra adhezija, odnosno da slojevi pokazuju visoku stabilnost i otpornost u pripremljenoj otopini. Razlika u boji samog filma i podloge pripisuje se procesu dopiranja pri čemu je najvjerojatnije zaostao FeCl_3 ili je došlo do otapanja zaostalog liganda u acetonitrilu.

Na temelju prijašnjeg eksperimenta dokazano je kako se ispisani slojevi ne ponašaju sa svim podlogama kao na PU podlozi. Tako je provedeno ispitivanje na poli(dimetil-siloksanu) (PDMS) pri čemu je uočeno odvajanje slojeva pri minimalnom kontaktu s slojevima, a pogotovo za vrijeme podvrgavanja ultrazvučnoj kupelji, zbog čega je u ovome radu odabrana samo PU podloga [38].

4.5.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom ispisanog sloja

Nakon tehnike *inkjet* ispisa provedena je FTIR analiza čiste PU podloge i uzoraka graft kopolimera ispisani na podlozi. Rezultati su prikazani na slici 58, a prikazuju FTIR spektre za čistu podlogu, podloge s slojevima PEDOT-g-PEG 1:3 i PEDOT-g-PEG 1:5. Usporedbom prikazanih spektara nije vidljiva značajna razlika između čiste PU podloge i ispisanog graft kopolimera osim signala pri 1451 cm^{-1} karakterističan za istežanje C-C i C=C tiofenskog prstena te zbog toga nije vidljiv na spektru čiste PU podloge. Za razliku od prijašnjih FTIR spektara može se primijetiti pojava nove vrpce oko 3328 cm^{-1} karakteristična za N-H skupinu koja potječe od poliuretanske podloge. Također nagib vidljiv za ispisane graft kopolimere oko 3450 cm^{-1} može se pripisati O-H skupini koja potječe od PEG-a.



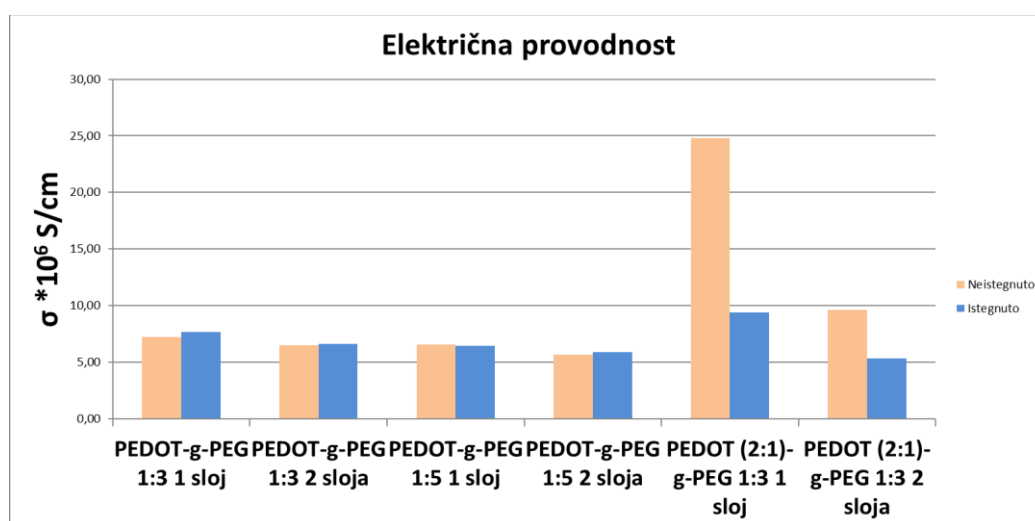
Slika 58. FTIR spektri za čistu PU podlogu i podlogu sa slojevima PEDOT-g-PEG 1:3 i 1:5

4.5.3. Električna provodnost

Električna provodnost ispisanih slojeva izmjerena je metodom sonde s 4 točke. Ispisani slojevi izmjereni su u neistegnutoj i istegnutoj stanju od 50 i 100 %. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 7 i 8, a izračunom je proveden jednadžbama (1.1. i 1.2.).

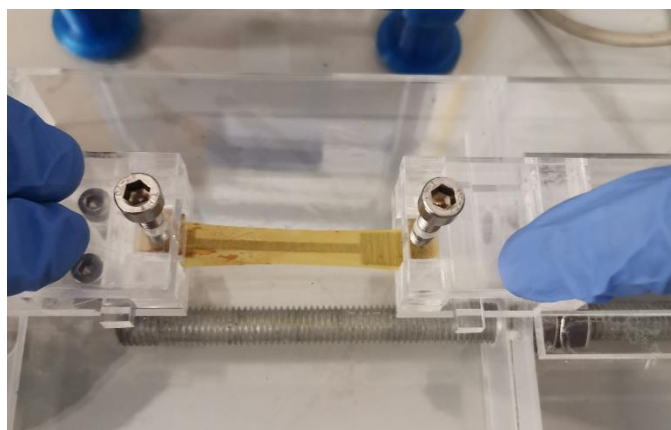
Tablica 7. Otpor (R), debljina sloja (d), električna otpornost (ρ) i električna provodnost (σ) ispisanih slojeva za neistegnute i istegnute uzorke PEDOT-g-PEG 1:3 4 i 8 slojeva, PEDOT-g-PEG 1:5 1 i 2 sloja te PEDOT(2:1)-g-PEG 1:3 1 i 2 sloja.

Uzorak	Stanje uzorka	R (k Ω)	d (mm)	ρ (Ω cm)	$\sigma \cdot 10^6$ (S/cm)
PEDOT-g-PEG 1:3 4 sloja	neistegnuto	383	0,008	138801	7,20
	istegnuto	435	0,007	130058	7,69
PEDOT-g-PEG 1:3 8 slojeva	neistegnuto	379	0,009	154520	6,47
	istegnuto	452	0,007	151521	6,60
PEDOT-g-PEG 1:5 1 sloj	neistegnuto	374	0,009	152482	6,56
	istegnuto	464	0,007	155544	6,43
PEDOT-g-PEG 1:5 2 sloja	neistegnuto	390	0,010	176672	5,66
	istegnuto	459	0,008	170502	5,87
PEDOT(2:1)-g-PEG 1:3 1 sloj	neistegnuto	81	0,011	40363	24,78
	istegnuto	262	0,009	106815	9,36
PEDOT(2:1)-g-PEG 1:3 2 sloja	neistegnuto	164	0,014	104010	9,61
	istegnuto	359	0,012	187024	5,35



Slika 59. Prikaz vrijednosti električne provodnosti za neistegnute i istegnute uzorke pri 50 %.

Na grafičkom prikazu (slika 59) vidljiv je odnos električne provodnosti u neistegnutom i istegnutom stanju. Vrijednosti dobivene za električnu provodnost nalaze se u području poluvodiča što omogućuje daljnju primjenu u polju nosive elektronike. Iz dobivenih vrijednosti možemo uočiti kako za slojeve PEDOT-g-PEG 1:3 i PEDOT-g-PEG 1:5 u istegnutom stanju do 50 % vrlo malo raste električna provodnost, iako bi istežanjem lanaca trebala opadati električna provodnost što se može pripisati unosom pogreške pri samom mjerenju otpora ili lošem kontaktom između sonde i sloja. Također povećanjem udjela PEG-a koji se ponaša kao izolator trebala bi opadati električna provodnost. Kod uzorka PEDOT(2:1)-g-PEG 1:3 vidljiv je skok između neistegnutog stanja i istegnutog. Povećana električna provodnost u neistegnutom stanju potječe od većeg udjela samog EDOT monomera, odnosno veće planarnosti te manjeg izvijanja molekule, dok se u istegnuto stanju električna provodnost smanjuje zbog izvijanja strukture i smanjenja planarnosti.

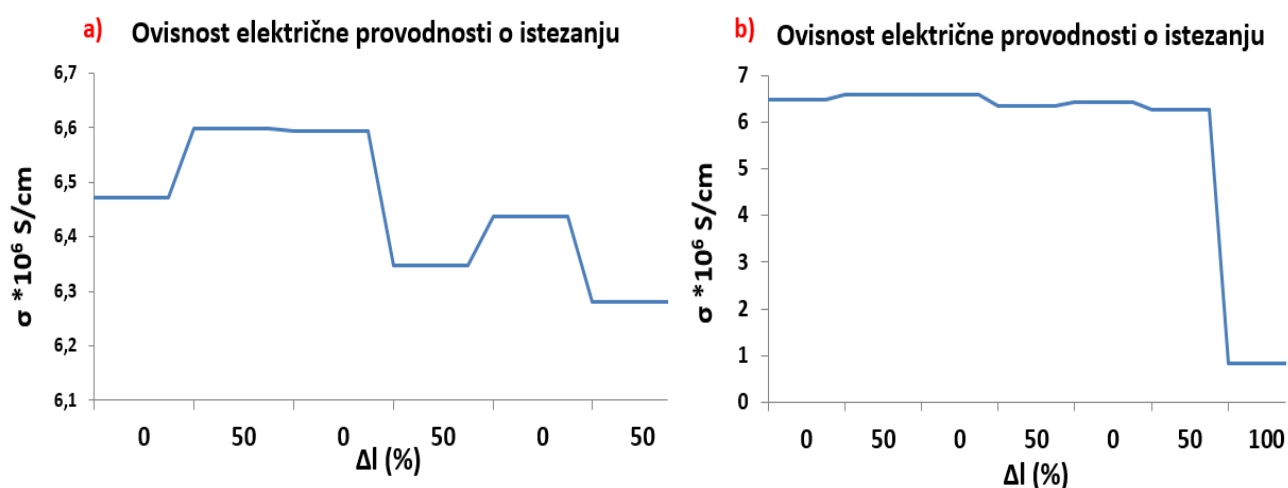


Slika 60. Ispitivanje istežljivosti ispisanog sloja na PU podlozi.

Također provedeno je mjerenje električne provodnosti uzorka PEDOT-g-PEG 1:3 tiskanog u 8 slojeva pri cikličkom istežanju do 50 % i istežanju do 100%. Rezultati su vidljivi na grafičkom prikazu (slika 61). Na temelju dobivenih vrijednosti može se uočiti kako istežanjem pri 50 % nema značajne promjene u električnoj provodnosti, dok istežanjem do 100 % drastično opada električna provodnost zbog gubitka planarnosti u strukturi te povećanog izvijanja molekule. Također je uočeno kako prestankom naprezanja slojeva pri istežanju od 100 % zaostaje trajna deformacija što nikako nije poželjno.

Tablica 8. Vrijednosti za otpor (R), debljinu slojeva (d), električnu otpornost (ρ) i električnu provodnost pri cikličkom istezanju od 50 i 100 % za graft kopolimer PEDOT-g-PEG 1:3 8 slojeva.

Δl (%)	R (k Ω)	d (mm)	ρ (Ω cm)	$\sigma \cdot 10^6$ (S/cm)
0	379	0,009	154520	6,47
50	452	0,007	151521	6,60
0	372	0,009	151666	6,59
50	470	0,007	157555	6,35
0	381	0,009	155335	6,44
50	475	0,007	159231	6,28
100	4400	0,006	1195936	0,84



Slika 61. Grafički prikaz ovisnosti električne provodnosti o istezanju: a) uvećani prikaz pri 50 % istezanja b) Prikaz u cijelosti.

4.5.4. Test umrežavanja

Test umrežavanja proveden je izlaganjem uzorka graft kopolimera parama etilendiamina koji ima ulogu sredstva za umrežavanje. Izlaganje uzorka parama etilendiamina provedeno je 24 h. Ispitivanje je provedeno uranjanjem stakalca u THF te se pratila topljivost graft kopolimera. Na temelju rezultata prikazanih na slici 62 vidljivo je kako se uzorak netretiran etilendiaminom otapa u THF, dok uzorak izložen parama etilendiamina postaje

netopljiv u THF čime se potvrđuje da je reakcija umrežavanja uspješno provedena te je uspješno sintetiziran umreženi X-PEDOT-g-PEG kopolimer.

PEDOT-g-PEG 1:5 neumreženi



PEDOT-g-PEG 1:5 umreženi



Slika 62. Neumreženi i umreženi uzorci PEDOT-g-PEG 1:5 otopljeni u THF.

5. ZAKLJUČAK

Provedbom eksperimentalnog rada sintetizirani su monomer ThBr, makroinicijator PEDOT-Br 1:1 i 2:1 te kovalentno umreženi vodljivi graft kopolimer PEDOT-*g*-PEG različitih omjera koji je potom tehnikom *inkjet* ispisa ispisan na savitljivu podlogu. Iz rezultata dobivenih karakterizacijom uzoraka i ispitivanjem svojstava doneseni su sljedeći zaključci:

- NMR i FTIR analizom potvrđena je uspješnost sinteze monomera ThBr, makroinicijatora PEDOT-Br 1:1 (1 h i 24 h) i PEDOT-Br 2:1 i graft kopolimera PEDOT-*g*-PEG 1:3, PEDOT-*g*-PEG 1:5 i PEDOT(2:1)-*g*-PEG 1:3.
- TGA analizom potvrđeno je kako veći udio EDOT-a povećava toplinsku stabilnost makroinicijatora kao i toplinska stabilnost graft kopolimera uvođenjem većeg broja bočnih lanaca poli(etilen-glikol) metakrilata u odnosu na makroinicijator.
- DSC analizom određene su temperature staklastog prijelaza u rasponu 2-7 °C što je niže od tjelesne temperature. Samim time materijal bi se potencijalno mogao primijeniti u polju nosive elektronike.
- Tehnikom *inkjet* ispis uspješno su ispisani slojevi graft kopolimera na savitljivu podlogu poliuretana (PU)
- Svojstvo električne provodnosti izmjereno je za slojeve u neistegnutom obliku te pri istezanju od 50 i 100 %. Dobivene vrijednosti električne provodnosti u rangu su poluvodiča
- Ispitivanje adhezije provedeno je u otopini NaCl te nisu zabilježene nikakve promjene u odvajanju slojeva što omogućuje primjenu u kontaktu s kožom.
- Testom za umrežavanje uspješno je potvrđeno umrežavanje graft kopolimera.

Na temelju navedenih zaključaka uspješno je sintetiziran i ispisan kovalentno umreženi vodljivi kopolimer PEDOT-*g*-PEG različitih omjera koji bi u bližoj budućnosti mogao imati značajnu primjenu u polju nosive elektronike.

6. LITERATURA

- [1] A. K. Bakhshi, G. Bhalla, *Electrically conducting polymers: Materials of twentyfirst century*, J. Sci. Ind. Res., **63** (2004) 715-728.
- [2] J. Jagur-Grodzinski, *Electronically Conductive Polymers*, Polym. Adv. Technol., 13 (2002) 615-625.
- [3] M. Kraljić Roković, *Vodljivi polimeri*, Kem. Ind., 68(11-12) (2019) 617-618.
- [4] R. Balint, N. J. Cassidy, S. H. Cartmell, *Conductive Polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering*, Acta Biomater., **10**(6), (2014) 2341-2353.
- [5] K. Namsheer, C. Sekhar Rout, *Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications*, RSC Adv., **11** (2021) 5659-5697.
- [6] Lj. Duić, *Vodljivi polimeri*, Polimeri, **13** (1992), 20-25.
- [7] T. H. Le, Y. Kim, H. Yoon, *Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers*, Polym., **9**(12), **150**, (2017) 3-4.
- [8] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, Reynolds, *Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future*, Adv. Mater., **12** (2000) 481-494.
- [9] Y. Alemayehu, *Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Modified Glassy Carbon Electrode for the Voltammetric Determination of Diazinon*, Mater. Sci., (2012).
- [10] L. A. Fielding, J. K. Hillier, M. J. Burchell, S. P. Armes, *Space science applications for conducting polymers particles: synthetic mimics for cosmic dust and micrometeorites*, Chem. Commun., **51**(95), (2015) 16886-16899.
- [11] S. Brillians Revin, *Electrochemical sensors for biomolecules using functionalized triazole modified conducting polymer electrodes*, https://www.researchgate.net/figure/Various-applications-of-conducting-polymers_fig4_315390848 (pristup 16. travnja 2023.)
- [12] A. Kausar, *Overview on conducting polymer in energy storage and energy conversion system*, J. Macromol. Sci., Part A, **54**(9) (2017) 640–653.

- [13] T. K. Das, S. Prusty, *Review on Conducting Polymers and Their Applications*, Polym.-Plast. Technol. Eng., **51**(14) (2012) 1487–1500.
- [14] J. C. Yang, J. Mun, S. Y. Kwon, S. Park, Z. Bao, S. Park, *Electronic Skin: Recent Progress and Future Prospects for Skin-Attachable Devices for Health Monitoring, Robotics, and Prosthetics*, Adv. Mater., (2019) 1904765.
- [15] M. Thakur, R. Dofe, S. Jadhav, *Flexible Electronic Skin*, <https://www.semanticscholar.org/paper/Flexible-Electronic-Skin-Thakur-Dofe/647b6302b5c3a67ba212597631722f12b5ded035> (pristup 17. travnja 2023.)
- [16] https://www.fkit.unizg.hr/SHaPes/project_overview (pristup 17. travnja 2023.)
- [17] M. P. Sikka, V. K. Midha, *The role of biopolymers and biodegradable polymeric dressings in managing chronic wounds*, Adv. Text. Wound Care, **16** (2019) 463–488.
- [18] <https://hr.alfachemar.com/pharmaceutical-intermediates/poly-ethylene-glycol-methacrylate-pegma-cas.html> (pristup 19. travnja 2023.)
- [19] <https://specificpolymers.com/product/gcma/> (pristup 19. travnja 2023.)
- [20] H. Büttner, C. Kohrt, C. Wulf, B. Schäffner, K. Groenke, Y. Hu, D. Kruse, T. Werner, *Life Cycle Assessment for the Organocatalytic Synthesis of Glycerol Carbonate Methacrylate*. ChemSusChem. (2019.)
- [21] V. Coessens, T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *Functional polymers by atom transfer radical polymerization*, Prog. Polym. Sci., **26**(3) (2001) 337–377.
- [22] K. Matyjaszewski, Matyjaszewski Polym. Group, Carnegie Mellon University
- [23] A. Soleimani-Gorgani, *Inkjet Printing*, Print. Polym., **14** (2016) 231–246.
- [24] <https://epsvt.com/what-is-drop-on-demand-printing/> (pristup 22. travnja 2023.)
- [25] B. Weng, R. L. Shepherd, K. Crowley, A. J. Killard, G. G. Wallace, *Printing conducting polymers*, Analyst, **135**(11) (2010) 2779-2789.
- [26] V. Mlynárik, *Introduction to nuclear magnetic resonance*, Anal. Biochem., **529** (2017) 4–9.
- [27] <https://www.jeol.com/products/science/nmr.php> (pristup 2. svibnja 2023.)

- [28] V. K. Undavalli, C. Ling, B. Khandelwal, *Impact of alternative fuels and properties on elastomer compatibility*, *Aviation Fuels*, **6** (2021) 113-132.
- [29] E. Govorčin Bajsić, *Termogravimetrijska analiza*, Nastavni tekst, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- [30] <http://ba.electric-test.com/info/how-does-a-thermogravimetric-analyzer-work-74627793.html> (pristup 3. svibnja 2023.)
- [31] G. Pooria, T. T. Moghadam, B. Ranjbar, *Differential Scanning Calorimetry Techniques: Applications in Biology and Nanoscience*, *J. Biomol. Tech.*, **21**(4) (2010) 167-193.
- [32] <https://www.creative-proteomics.com/support/dsc-based-analysis-service.htm> (pristup 4. svibnja 2023.)
- [33] R. S. Waremra, P. Betaubun, *Analysis of Electrical Properties Using the four point Probe Method*, *E3S Web Conf.*, **73** (2018) 13019.
- [34] T. G. Santos, *Characterization of FSP by electrical conductivity*, *Surf. Modif. Solid State Process.*, (2014) 153–176.
- [35] M. Wang, S. Kee, D. Barker, J. Travas-Sejdic, Highly stretchable, solution-processable, and crosslinkable poly(3,4- ethylenedioxythiophene)-based conjugated polymers, *Eur. Polym. J.*, **125** (2020) 109508
- [36] <https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table> (pristup 5. lipnja 2023.)
- [37] C. A. Ng, D. H. Camacho, *Polymer electrolyte system based on carrageenan-poly(3,4- ethylenedioxythiophene) (PEDOT) composite for dye sensitized solar cell*, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **79** (2015) 012020
- [38] A. Ćosić, M. Novak, *Sinteza vodljivog polimera PEDOT-g-PEG i inkjet ispis na savitljive podloge*, *Vježbe iz inženjerstva materijala*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2023.

8. ŽIVOTOPIS

Antonijo Čosić [REDACTED] Osnovnu školu Mate Lovraka završio je 2013. godine te upisuje opću gimnaziju u Srednjoj školi Glina. 2017. godine nakon završetka srednje škole upisao je Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, preddiplomski studij kemija i inženjerstvo materijala koji završava 2021. godine obranom završnog rada na temu Svojstva i primjena poli(vinil-alkohola) i time stječe titulu prvostupnik inženjer kemijskog inženjerstva. Stručnu praksu odradio je 2021. u Hipp Croatia d.o.o. Iste godine upisao je diplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij kemija i inženjerstvo materijala.