

Priprema vodljivih i istezljivih filmova na bazi PEDOT kopolimera

Turkalj, Veronika

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:149:439813>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-02**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Veronika Turkalj

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Veronika Turkalj

**PRIPREMA VODLJIVIH I ISTEZLJIVIH FILMOVA
NA BAZI PEDOT KOPOLIMERA**

Voditelj rada: doc.dr.sc. Zvonimir Katančić

Članovi povjerenstva:

doc.dr.sc. Zvonimir Katančić, FKIT

prof.dr.sc. Mirela Leskovic, FKIT

doc.dr.sc. Marin Kovačić, FKIT

Zagreb, rujan 2023.

Veliko hvala mentoru doc. dr. sc. Zvonimiru Katančiću na iskazanom povjerenju, prenesenom znanju i korisnim savjetima.

Posebno zahvaljujem asistentici, mag. ing. cheming. Luciji Fiket, čija su mi pomoć, prisutnost i ohrabrenje neizmjereno značili za vrijeme rada u laboratoriju, kao i tijekom izrade diplomskog rada.

Hvala kolegici Kristini Lončar na potpori i ugodnoj suradnji.

Zahvaljujem asistentu, mag. ing. cheming. Marinu Božičeviću na pomoći pri radu u laboratoriju.

Veliko hvala mojim roditeljima i sestri te prijateljima iz školskih dana i onima sa fakulteta. Vaše razumijevanje i podrška olakšali su fakultetske izazove, a zajedničko druženje je uljepšalo studentske dane. Hvala što ste uvijek uz mene.



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

PRIPREMA VODLJIVIH I ISTEZLJIVIH FILMOVA NA BAZI PEDOT KOPOLIMERA

SAŽETAK

Otkriće vodljivosti kod nekih vrsta polimera potaknulo je znanstveni interes i nova istraživanja. Vodljivi polimeri imaju velik potencijal te nude zanimljiva rješenja tehničkih problema. Dobra električna i optička svojstva vodljivih polimera omogućuju njihovu primjenu u elektrokromnim uređajima, solarnim ćelijama, sensorima te nosivoj elektronici.

Jedan od najpoznatijih predstavnika vodljivih polimera je poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT). Kopolimerizacijom PEDOT-a s nekim drugim polimerima mijenjaju se svojstva produkta.

Cilj ovog rada je razviti vodljive i istezljive filmove na bazi PEDOT kopolimera. U tu svrhu izrađeni su kompozitni filmovi PEDOT-a i termoplastičnog elastomera stiren-etilen-butilen-stirena (SEBS) koji doprinosi istezljivosti polimerne mješavine. Naknadnom polimerizacijom prijenosom atoma (ATRP) na lanac PEDOT-a ugrađen je poli(akrilat-uretan) (PAU) koji bi zbog posjedovanja vodikovih veza mogao ostvariti fizikalno umrežavanje te tako postići svojstvo samozacijeljivanja filmova. Produkti reakcija okarakterizirani su metodama instrumentalne analize: nuklearna magnetska rezonancija (NMR), infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR), termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), metoda dinamičkog raspršenja svjetlosti (DLS), metoda sonde s 4 točke (4PP) te snimanje pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM).

Izrađeni polimerni filmovi pokazali su kombinaciju električne provodnosti, istezljivosti, stabilnosti i samozacijeljivosti koja im omogućava potencijalnu primjenu u nosivoj elektronici.

Ključne riječi: elektrovodljivi polimeri, PEDOT, termoplastični elastomer, nosiva elektronika, polimerni filmovi

PREPARATION OF CONDUCTIVE AND STRETCHABLE FILMS BASED ON PEDOT COPOLYMER

SUMMARY

The discovery of the conductivity of some polymers has aroused scientific interest and spurred new research. Conductive polymers have great potential and offer interesting solutions to technical problems. The good electrical and optical properties of conductive polymers enable their use in electrochromic devices, solar cells, sensors and wearable electronics.

One of the best-known representatives of conductive polymers is poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT). Copolymerization of PEDOT with some other polymers changes the properties of the product.

The aim of this work is to develop conductive and stretchable films based on PEDOT copolymers. For this purpose, composite films were prepared from PEDOT and the thermoplastic elastomer styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS), which contributes to the stretchability of the polymer blend. By subsequent atom transfer polymerization (ATRP) poly(acrylate-urethane) (PAU) was grafted to PEDOT backbone to achieve physical crosslinking and thus the self-healing properties of the films due to the presence of hydrogen bonds. The reaction products were characterized by instrumental analytical methods: Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Dynamic Light Scattering (DLS), 4-point Probe Method (4PP), and Scanning Electron Microscopy (SEM).

The fabricated polymer films showed a combination of electrical conductivity, stretchability, stability, and self-healing, making them potentially applicable in wearable electronics.

Key words: conductive polymers, PEDOT, thermoplastic elastomer, wearable electronics, polymer films

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Elektrovodljivi polimeri	2
2.1.1. Poli(3,4-etilendioksitiofen)	4
2.1.2. Dobivanje poli(3,4-etilendioksitiofen)-a.....	6
2.1.3. Svojstva i primjena	7
2.2. Nosiva elektronika	9
2.3. Radikalna polimerizacija prijenosom atoma (ATRP)	9
2.4. Metode karakterizacije	11
2.4.1. Nuklearna magnetska rezonancija	11
2.4.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	12
2.4.3. Termogravimetrijska analiza	13
2.4.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	14
2.4.5. Dinamičko raspršenje svjetlosti	15
2.4.6. Pretražni elektronski mikroskop	16
2.4.7. Metoda sonde s četiri točke.....	17
3. EKSPERIMENTALNI DIO	18
3.1. Popis kemikalija	18
3.2. Reakcije sinteze	19
3.2.1. Sintaza monomera 2-(tiofen-3-il) etil 2-bromo-2-metil propanoata, ThBr	19
3.2.2. Sintaza monomera akrilat uretana, AU	19
3.2.3. Sintaza sulfoniranog SEBS polimera, S-SEBS.....	20
3.2.4. Sintaza PEDOT-Br:S-SEBS kompozita	21
3.2.5. Sintaza PEDOT-g-PAU:S-SEBS kompozita (graftiranje).....	22
3.2.6. Izrada polimernih filmova.....	24
3.3. Metode karakterizacije	25

3.3.1. Nuklearna magnetska rezonancija	25
3.3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	25
3.3.3. Termogravimetrijska analiza	26
3.3.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	26
3.3.5. Dinamičko raspršenje svjetlosti	27
3.3.6. Pretražni elektronski mikroskop	28
3.3.7. Metoda sonde s četiri točke.....	29
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	30
4.1. Nuklearna magnetska rezonancija	30
4.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom.....	32
4.3. Termogravimetrijska analiza	37
4.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija.....	40
4.5. Dinamičko raspršenje svjetlosti.....	42
4.6. Pretražni elektronski mikroskop	43
4.7. Karakterizacija polimernih PEDOT-SEBS filmova	44
4.7.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama	44
4.7.2. Pretražni elektronski mikroskop	45
4.7.3. Metoda sonde s četiri točke.....	46
4.7.4. Ispitivanje vodljivosti uslijed cikličkog naprezanja.....	47
4.7.5. Ispitivanje mehaničkih svojstva.....	49
4.7.6. Ispitivanje stabilnosti	50
4.7.7. Ispitivanje samozacijeljivosti.....	51
5. ZAKLJUČAK.....	52
6. LITERATURA	53

1. UVOD

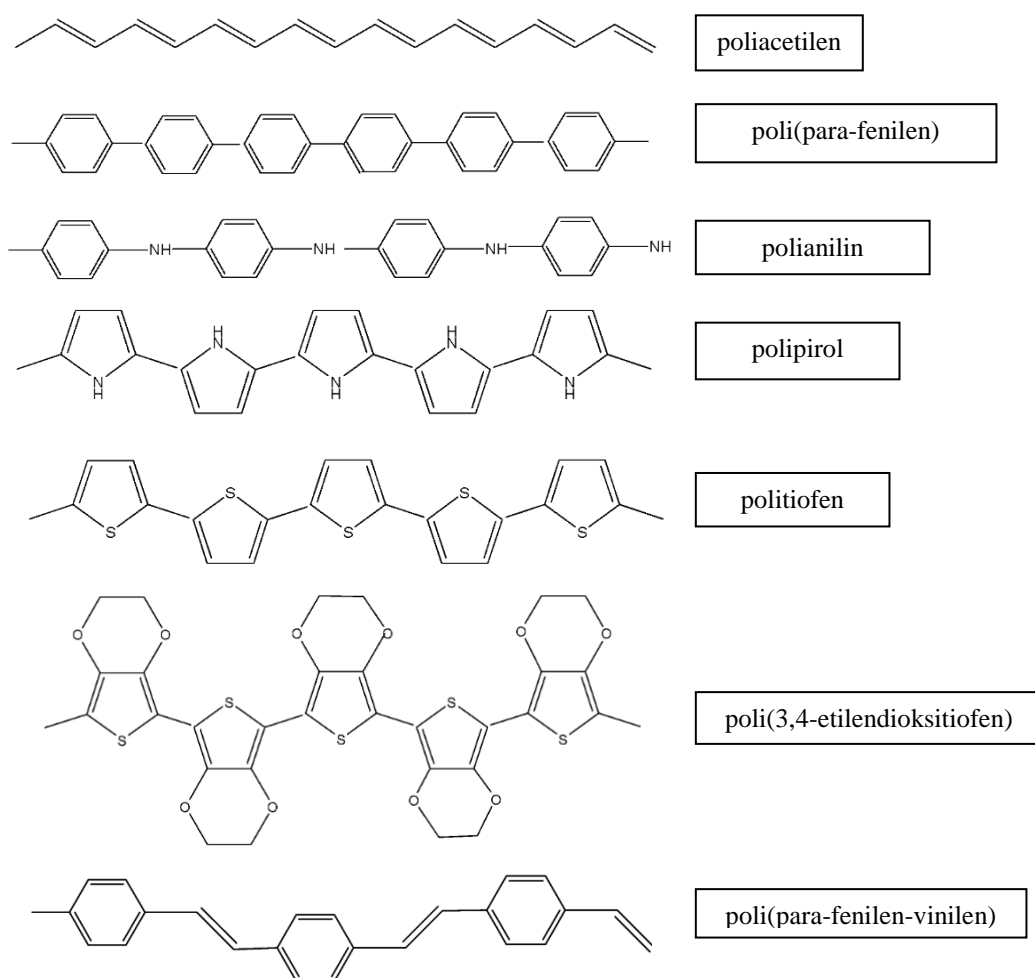
Polimerni materijali građeni su od organskih makromolekula te se primarno ponašaju kao izolatori. Električna vodljivost nije karakteristično svojstvo polimera, no postizanje vodljivosti kod određenih polimera otvara nove mogućnosti za primjenu ovakvih materijala. Istraživanje električne vodljivosti kod polimera počelo je još u 1960-im godinama, no značajan napredak ostvaruje se u godinama i desetljećima kasnije. Važan iskorak napravili su Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid i Hideki Shirakawa 1977. godine. Proučavanjem filmova poliacetilena dopiranog halogenim elementima poput broma i joda ustanovili su da se električna provodnost povećala u odnosu na nedopirani poliacetilen [1]. Za otkriće i razvoj elektrovodljivih polimera dodijeljena im je Nobelova nagrada u području kemije 2000. godine. Jedan od najznačajnijih vodljivih polimera je poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT). Radi se o stabilnom elektrovodljivom polimeru koji je prikladan za izradu polimernih kompozita i filmova.

Cilj rada je razviti vodljive i istežljive filmove na bazi PEDOT kopolimera i termoplastičnog elastomera SEBS-a. Pomoću radikalne polimerizacije prijenosom atoma kao bočne grane graftirat će se lanci poli(akrilat-uretana) kako bi se ispitalo svojstvo samozacjeljivosti filmova. Provest će se karakterizacija filmova različitim metodama kako bi se ispitala mogućnost primjene u nosivoj elektronici.

2. TEORIJSKI DIO

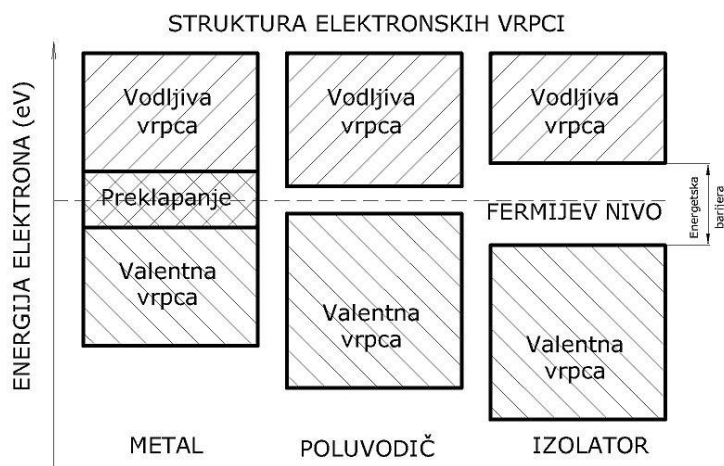
2.1. Elektrovodljivi polimeri

Elektrovodljivi polimeri posebna su vrsta organskih materijala koji pokazuju električna i optička svojstva slična kao kod anorganskih poluvodiča i metala. Istovremeno zadržavaju svojstva polimera kao što su stabilnost, fleksibilnost te ekonomski isplativa prerada. Vodljivi polimeri mogu se podijeliti u pet glavnih skupina: poliacetileni, politiofeni, polipirol, polifenileni i polianilini [2].



Slika 1. Strukture vodljivih polimera [3]

S gledišta vodljivosti, sve tvari u strukturi elektronskog oblaka imaju valentnu i vodljivu vrpca koje su međusobno udaljene tzv. zabranjenom zonom. Kod metala dolazi do preklapanja valentne i vodljive vrpce što omogućuje slobodno kretanje elektrona, odnosno izraženu električnu vodljivost. Kod poluvodiča i izolatora postoji zabranjena zona. Sposobnost vodljivosti određuje širina zabranjene zone, odnosno energija koja je potrebna za prelazak elektrona iz valentne u vodljivu vrpca. Točnije, ključan je razmak između najviše popunjene molekulske orbitale (engl. *Highest occupied molecular orbital*, HOMO) i najniže nepopunjene orbitale (engl. *Lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO). Specifičnost vodljivih polimera je u jednostavnoj regulaciji širine zabranjene zone. Pomoću malih modifikacija u kemijskoj strukturi molekula moguće je smanjiti udaljenost između HOMO i LUMO te poboljšati vodljivost i optička svojstva polimera [4].

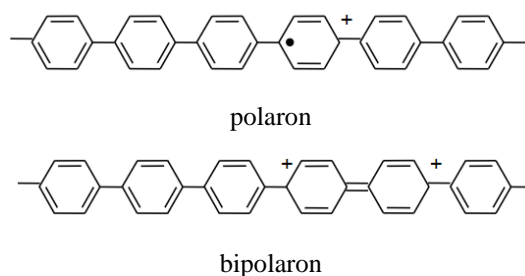


Slika 2. Usporedba elektronskih vrpca kod metala, poluvodiča i izolatora [5]

Električna provodnost moguća je zahvaljujući konjugiranim dvostrukim vezama u strukturi makromolekula. Polimerni lanac čine ugljikovi atomi povezani naizmjenično jednostrukim i dvostrukim vezama. Sama struktura ne omogućuje električnu vodljivost, već je potrebno ugraditi defekte. Defekt je nosioc naboja, slobodan elektron koji se može premještati od jednog do drugog ugljikovog atoma. Dolazi do delokalizacije elektrona iz dvostruke π veze duž istog lanca te između različitih polimernih lanaca, što rezultira dobrom električnom vodljivošću.

Defekt čini granicu između dvije domene polimernog lanca. Ako su domene jednakih energija, riječ je o solitonu, a polimer je u degeneriranom stanju (pr. poliacetilen). Ostali polimeri pripadaju skupini nedegeneriranih polimera. Kod nedegeneriranih polimera defekt

dijeli lanac na dvije energetski različite domene. Takav je raspored energetski nepovoljan pa se soliton usmjerava prema jednom kraju molekule. Za stabilizaciju nedegeneriranog polimera nužan je dupli defekt, polaron. Polaron čine pozitivan i neutralan soliton koji se kreću jedan prema drugom i stabiliziraju molekulu. Kada se susretnu dva polarona, neutralni solitoni će načiniti vezu, a dva zaostala pozitivna solitona čine bipolaron [3].

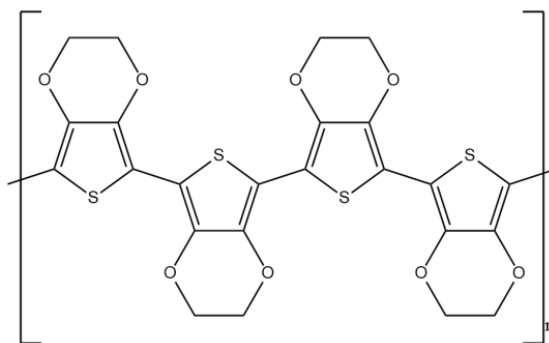


Slika 3. Polaron i bipolaron na primjeru polifenilena [3]

Postizanje vodljivosti ugradnjom ovakvih defekata naziva se dopiranje. Može se provoditi kemijski, elektrokemijski, fotogeneriranjem ili ubacivanjem naboja [4]. Dopiranje p-tipa ostvaruje se oksidacijom polimera te rezultira pozitivnim nabojem na polimernom lancu. Dopiranje n-tipa odnosi se na redukciju, dovodi se elektron pa ostaje višak negativnog naboja na polimernom lancu. Najčešće se provodi oksidacijska, a rjeđe redukcijska polimerizacija benzenskih i heterocikličkih spojeva [6].

2.1.1. Poli(3,4-etilendioksitiofen)

Jedan od najpoznatijih vodljivih polimera je poli(3,4-etilendioksitiofen) ili PEDOT koji je derivat politiofena. Ovaj polimer je kemijski i toplinski stabilan te otporan na vlagu. Čisti PEDOT je hidrofoban i nije topiv u vodenom mediju, ali se može otopiti nakon dopiranja. Ima sklonost reverzibilnom dopiranju što znači da može mijenjati boju. U neutralnom stanju je tamno plave boje, a oksidacijom postaje svjetliji, gotovo proziran. Elektrokromizam je pojava promjene boje materijala kao posljedica promjene oksidacijskog stanja [3]. Navedeno svojstvo omogućuje primjenu PEDOT-a i njegovih kopolimera u elektrokromnim zaslonima i optičkim uređajima [7,8]. Polimerne mješavine PEDOT-a često se koriste za izradu tankih vodljivih filmova te inkjet printanje.



Slika 4. Lanac PEDOT-a

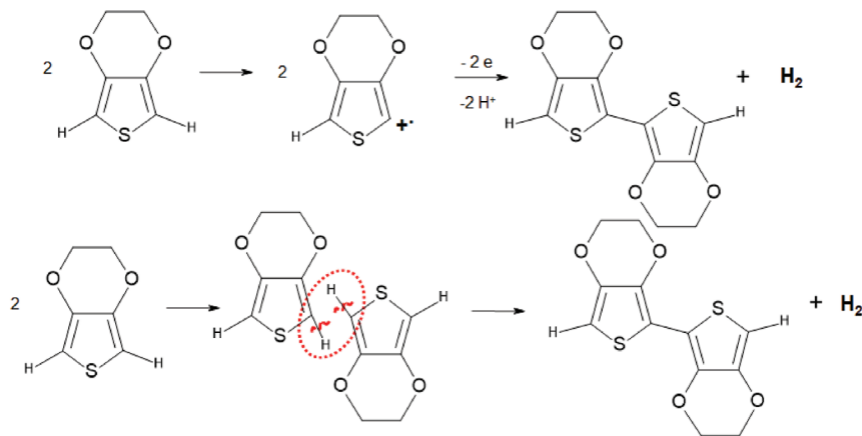
Mehanička i električna svojstva PEDOT-a mogu se definirati prema potrebi primjenom sekundarnog dopiranja ili dodatkom aditiva, pripremom polimernih mješavina ili namještanjem procesnih parametara [9]. PEDOT ima vrlo visoku električnu vodljivost, no ona ovisi o vrsti polimerizacije i dopantu. Vodljivost filmova na bazi PEDOT-a kreće se od $0,1 \text{ S cm}^{-1}$ za nedopirane filmove, a dopiranjem se električna vodljivost može povećati i do 6259 S cm^{-1} . Maksimalna vodljivost iznosi 8797 S cm^{-1} za monokristale PEDOT-a [10].

Moguće je povećati elektrovodljivost PEDOT-a dopiranjem, utjecajem na kristalnost ili primjenom različitih metoda polimerizacije. Dopiranje se odnosi na tretiranje polimernog filma; uranjanjem u otopinu dopanta (primjerice željezovog(III) klorida) ili isparavanjem otopine dopanta prema površini filma u uvjetima visokog vakuuma. Veličina molekule dopanta također ima utjecaj. Veliki dopanti će oslabiti interakcije između polarona i aniona dopanta te smanjiti kristalnost polimera. Općenito, vodljivost polimera raste što je veći stupanj kristalnosti [11]. Jedna od metoda je modifikacija strukture glavnog lanca i bočnih grana. Primjerice, dodatak oligoetilen glikola na mjesto bočnih grana pogoduje kontaktu dopanta i polimerne matrice čime se povećava vodljivost. U svrhu postizanja samozacijeljivosti, u polimerni lanac se može ugraditi akrilat uretan. Atom dušika u strukturi akrilat uretana omogućuje stvaranje vodikovih veza s vodicima polimernog lanca. Uslijed oštećenja dolazi do obnavljanja vodikovih veza i zacijeljenja materijala [12].

2.1.2. Dobivanje poli(3,4-etilendioksitiofen)-a

PEDOT je moguće sintetizirati na dva načina: kemijskom polimerizacijom ili elektrokemijskom polimerizacijom. Kemijska polimerizacija naziva se još i oksidacijska jer se polazni monomer oksidira djelovanjem oksidacijskog sredstva. Monomer od kojeg nastaje PEDOT je 3,4-etilendioksitiofen ili EDOT, a najčešće korišteno oksidacijsko sredstvo je željezov(III) klorid, FeCl_3 . Nastajanje radikal kationa, EDOT^+ , ključan je korak polimerizacije EDOT-a koji uvjetuje brzinu reakcije i duljinu polimernog lanca. Na nastajanje radikal kationa utječu koncentracija oksidansa, molekulske interakcije i temperatura [13].

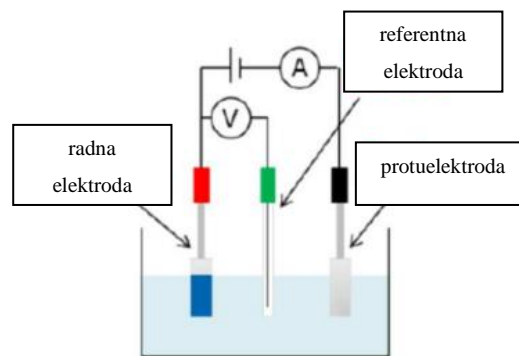
Mehanizam oksidacijske polimerizacije PEDOT-a obuhvaća dva koraka: oksidaciju EDOT monomera do radikal kationa EDOT^+ , nakon čega slijedi slobodna radikalna dimerizacija. Nastali dimer se deprotonira pa ostaje aktivan neutralni dimer. Oksidacijom dimera raste polimerni lanac. Oksidacijska polimerizacija provodi se u disperziji ili *in-situ*, ovisno o željenoj primjeni produkta [14].



Slika 5. Formiranje radikal kationa i dimera EDOT-a [15]

Ova metoda je prikladnija za dobivanje veće količine produkta nego što je slučaj kod elektrokemijskog postupka. Ipak, električna vodljivost je manja u odnosu na produkte nastale elektrokemijskom polimerizacijom. Prilikom kemijske polimerizacije veći je izbor monomera i bolja je kontrola reakcije odabirom odgovarajućeg katalizatora [2].

Elektrokemijska polimerizacija je elektrolitička reakcija oksidacije monomera pri kojoj na anodi nastaje polimerni film. Dovođenjem energije iz vanjskog izvora kroz sustav elektroda i elektrolit teče struja. Protok električne struje uzrokuje nakupljanje monomera na radnoj elektrodi. U sustavu se nalaze i protuioni sredstva za dopiranje, najčešće u obliku soli (npr. perklorat, ClO_4^- ili polistiren sulfonat, PSS). U njihovom prisustvu dolazi do oksidacije EDOT monomera. Izbor protuiona definira morfologiju površine, električna i mehanička svojstva filma te stupanj oksidacije PEDOT-a [9].



Slika 6. Elektrokemijska polimerizacija [9]

2.1.3. Svojstva i primjena

Vodljivi polimeri osim elektrovodljivosti imaju i druge karakteristike na temelju kojih se primjenjuju u različite svrhe. Za razliku od metala, vodljivi polimeri imaju malu masu i gustoću. Ovisno o primjeni mogu imati zadovoljavajuća mehanička svojstva. Proces proizvodnje elektrovodljivih polimera ekonomski je isplativ. Moguće ih je lako preraditi iz otopina u jednolične tanke filmove na različitim podlogama. Zbog krutosti konjugiranih dvostrukih veza makromolekule imaju ograničenu istezljivost. Stoga se često sintetiziraju polimerne mješavine vodljivih i mekih polimera ili elastomera. Ugradnjom termoplastičnih elastomera dodatno se povećava fleksibilnost i istezljivost, no istodobno se smanjuje električna vodljivost [16].

Standardni elektronički uređaji su čvrsti i kruti te nemaju dug vijek trajanja jer su podložni starenju, trošenju i koroziji. Također, nedostatak im je manjak biokompatibilnosti i integracije s okolnim tkivom. Ugradnja elektrovodljivih polimera može poboljšati osjetljivost, stabilnost i brzinu elektroničkih uređaja [2]. Sensori i biosensori dosegli su visok stupanj

razvoja zahvaljujući osjetljivoj detekciji signala. Najčešće se radi o temperaturnim senzorima, senzorima plinova, vlage ili tlaka.

Polimerni materijali koji su nosioci naboja i imaju tražene optičke karakteristike dio su naprednih tehnologija u uređajima za pohranu energije. Pohrana energije u baterijama s organskim komponentama povoljna je zbog niskih troškova izrade te svojstava inhibicije korozije, kemijske, termičke i mehaničke stabilnosti [7,16]. Ovakvi materijali se također mogu naći u LED diodama, tranzistorima, fotonaponskim uređajima te organskim solarnim ćelijama.

U posljednje vrijeme atraktivna je primjena elektrovodljivih polimera u biomedicini [2,13]. Osnovni je preduvjet biokompatibilnost materijala s ljudskim tkivom. Polipirrol, polianilin i PEDOT se najviše koriste zahvaljujući biokompatibilnosti i mogućnosti namještanja vodljivosti primjenom odgovarajućeg dopanta. PEDOT u biološkoj okolini ostvaruje dobru staničnu adheziju i elektroaktivnost. Nguyen i suradnici razvili su kopolimer na bazi PEDOT-a koji služi za dostavu lijeka npr. inzulina [13]. Primjeri kliničkih primjena ovakvih polimera uključuju: izradu dijelova električnih uređaja u kardiologiji (*pacemaker*), regeneraciju živčanih stanica te duboku stimulaciju mozga (kod određenih neuroloških stanja npr. Parkinsonove bolesti) [2].

Umjetna koža načinjena od vodljivih polimernih materijala može pomoći u liječenju rana. Vodljivost ovih polimera slična je vodljivosti ljudske kože, a antioksidativna i antibakterijska svojstva ubrzavaju oporavak. Koža ima sposobnost samozacjeljivanja što se također može postići kod vodljivih polimera. Prekinute kemijske veze mogu se ponovno formirati i tako regenerirati, npr. veze disulfida. Kada dođe do oštećenja vodljivih polimera koji u svojoj strukturi imaju vodikovu vezu, ionske interakcije ili π - π interakcije, veze se preraspodijele i zacijele materijal [13].

2.2. Nosiva elektronika

Moderni biomaterijali i biosenzori koji prijanjaju na tijelo ili se implementiraju unutar organizma daju informacije o određenom parametru u bilo kojem trenutku [9,17]. Pomoću osjetljivih naprava može se jednostavno pratiti opće stanje organizma. Potrebna je brza detekcija kako bi se u realnom vremenu registrirao puls, temperatura, patogeni ili razina kisika u organizmu. Nosiva elektronika posebno je korisna kod stanja poput dijabetesa gdje se razina glukoze mora redovito nadzirati. Na slici 7 prikazani su biosenzori na leći oka te na ruci koji preko tjelesnih tekućina na neinvazivan način mjere razinu glukoze u organizmu. Obično je riječ o tankim filmovima malih dimenzija koji su gotovo neprimjetni i ne ometaju svakodnevni život osobe koja ih nosi. Stoga je važno da je materijal istežljiv te da ima sposobnost samozacjeljivosti. Istezanje materijala može se poboljšati kopolimerizacijom s polimerom visoke elastičnosti, dok umrežavanjem polimernih lanaca oni postaju otporniji na dinamička opterećenja [17].



Slika 7. Biosenzori glukoze u organizmu [17]

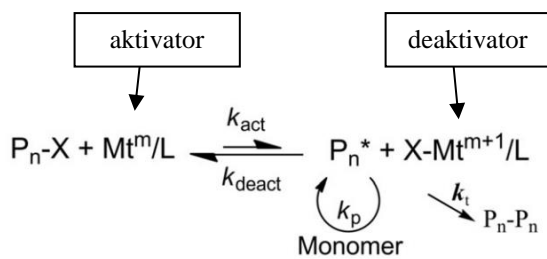
2.3. Radikalska polimerizacija prijenosom atoma (ATRP)

Radikalska polimerizacija prijenosom atoma (engl. *Atom transfer radical polymerization*, ATRP) vrsta je kontrolirane polimerizacije koja omogućuje sintezu polimera točno određenih svojstava i strukture. Radi se o tzv. živućoj polimerizaciji kod koje se svi lanci istovremeno iniciraju te rastu jednoliko bez prekida terminacijom [18]. Strogi reakcijski uvjeti zahtijevaju odsutnost vlage i kisika. Često se provodi bez prilagođenih uvjeta, zbog čega dobiveni produkti nemaju definiranu strukturu. Radikalska polimerizacija događa se u tri stupnja koja se izmijene unutar samo jedne sekunde: inicijacija, propagacija i terminacija.

Zbog velike brzine radikalske polimerizacije vrlo je kratko vrijeme propagacije te je nemoguće dobiti polimer željene strukture. Potrebno je smanjiti vjerojatnost pojave radikalske terminacije u odnosu na propagaciju lanca. Mogu se upotrijebiti vrste koje nakon nadogradnje

novog monomera postaju inaktivne pa se takva reakcija naziva kontrolirana radikalna polimerizacija (engl. *Controlled radical polymerization*, CRP).

Slika 8 prikazuje koncept ATRP-a. Alkilni inicijator reagira s aktivatorima, kompleksima prijelaznih metala u nižem oksidacijskom stanju. Generira se propagacijski radikal, P_n^\bullet te deaktivatori, kompleksi prijelaznog metala u višem oksidacijskom stanju uz ligand. ATRP je kataliziran najčešće bakrovim kompleksom. Kinetika ATRP-a ovisi o konstanti propagacije te koncentraciji monomera i rastućih radikala. Reakcijski uvjeti, priroda liganda, otapalo, temperatura i tlak također utječu na konstante aktivacije i deaktivacije [18]. Klasična ATRP je reverzibilna, stoga je potrebno onemogućiti dovod kisika. Eventualno prisutan kisik gasi radikale i oksidira aktivatore čime se inhibira reakcija. Prije ATRP-a potrebno je provesti propuhivanje reakcijske smjese inertnim plinom [19].



Slika 8. Princip ATRP-a [18]

ATRP je jedna od najčešćih radikalskih polimerizacija s reverznom deaktivacijom (engl. *Reversible-deactivation radical polymerization*, RDRP). Za razliku od klasične radikalne polimerizacije, primjenom ATRP-a dobivaju se polimerni lanci slične duljine te uske raspodjele molekulskih masa. Nekad su se koristile velike količine katalizatora da bi se održala aktivnost. Danas se katalizator regenerira i koristi u koncentraciji reda veličine ppm-a, a mala koncentracija kisika ne ometa tijek ATRP-a [19].

2.4. Metode karakterizacije

2.4.1. Nuklearna magnetska rezonancija

Nuklearna magnetska rezonancija (engl. *Nuclear Magnetic Resonance*, NMR), instrumentalna je tehnika kojom se može odrediti čistoća i kemijska struktura organskih tvari. NMR očitava broj i položaj protona, ^1H ili jezgri ugljika, ^{13}C . Jezgra atoma je električki nabijena, a gibanjem u prostoru ponaša se kao magnet. Vrtanja nabijene jezgre inducira magnetni dipol. U magnetskom polju jezgre se usmjereno gibaju u smjeru magnetskog polja ili suprotnom smjeru. Apsorpcija energije u području radiovalova uzrokuje različitu raspodjelu dipola. Razlika u energiji proporcionalna je jakosti magnetskog polja. Do apsorpcije dolazi kada se oscilirajuća električna komponenta zračenja izjednači s frekvencijom električnog polja generiranog vrtnjom jezgre. Radi se o rezonanciji jezgre s dolaznim elektromagnetskim valom [20].

NMR uređaj služi za praćenje nuklearne apsorpcije i nuklearne indukcije. Nuklearna apsorpcija prati razliku apsorbiranih energija. U slučaju nuklearne indukcije jezgra apsorbira frekvenciju, dođe do pojave rezonancije koja se mjeri Fourierovom transformacijom.

Prilikom NMR analize potrebno je koristiti otapala koja ne sadrže vodik ili gdje se on ne registrira. Standardno otapalo je tetrametilsilan (TMS) koji je jeftin, inertan i povoljan za ^1H i ^{13}C NMR analize [21].

2.4.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

FTIR (engl. *Fourier transformation infrared spectroscopy*) ili infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom je instrumentalna tehnika prepoznavanja sastava, odnosno funkcionalnih skupina u strukturi krutih, tekućih i plinovitih uzoraka. Funkcionira tako da se na uzorak pušta zračenje infracrvenog područja (IR), pritom jedan dio zračenja uzorak apsorbira, a drugi dio prolazi kroz uzorak. Intenzitet apsorpcije proporcionalan je koncentraciji tvari. Apsorbirano IR zračenje utječe na vibracije atoma u molekuli. Rezultat FTIR-a je dijagram ovisnosti transmisije, % o valnom broju, cm^{-1} . Energija na kojoj se pojavi signal odgovara frekvenciji vibracija karakteristične skupine.

Infracrvena spektroskopija je karakterizacijska metoda prikladna za analizu procesa formiranja polimernih sustava, njihove lokalne strukture i dinamike pojavljivanja svojstava u različitim procesnim uvjetima. Najčešće se upotrijebljava infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom zahvaljujući jednostavnom rukovanju, kratkom vremenu mjerenja, visokoj propusnosti i ponovljivosti te ponajviše točnim i preciznim rezultatima [22].

2.4.3. Termogravimetrijska analiza

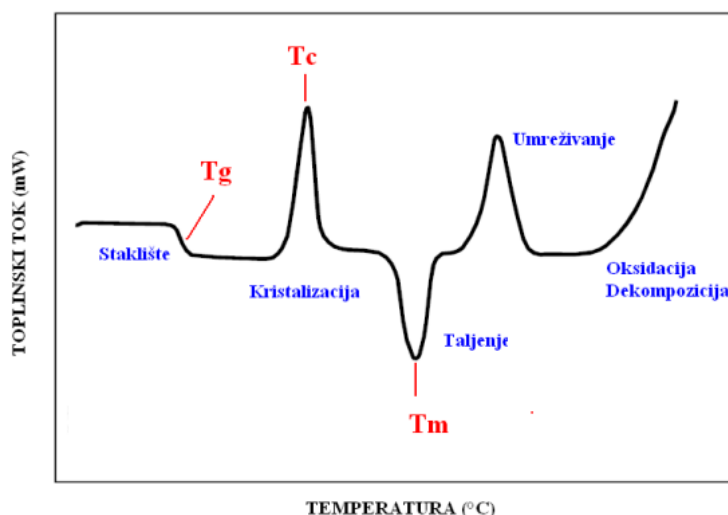
Termogravimetrijska analiza (engl. *Thermogravimetric analysis*, TGA) jedna je od toplinskih tehnika karakterizacije materijala. Toplinske tehnike definiraju svojstva materijala kao funkciju temperature. TGA je analitička tehnika kojom se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi i/ili vremenu, tijekom programiranog zagrijavanja uzorka u uvjetima kontrolirane atmosfere dušika ili zraka [23]. Mjerenje se provodi neizotermno kada se prate promjene mase u ovisnosti o temperaturi, ili izotermno kada se uz konstantu temperaturu prate promjene mase u ovisnosti o vremenu.

TGA je jedna od najosjetljivijih toplinskih tehnika koja govori o termičkoj stabilnosti polimera. Uobičajeno se uzorak zagrijava konstantnom brzinom. Termovaga mjeri promjenu mase posudice s uzorkom. Kako bi se postigla stabilnost te reducirala vlaga, potrebno je definirati protok plina. Ispitivanje se provodi u struji zraka ili inertnoj atmosferi dušika ili argona [24]. Rezultat mjerenja je termogram ili TG krivulja. Ona prikazuje ovisnost promjene mase o temperaturi. Deriviranjem TG krivulje dobiva se diferencijalna DTG krivulja koja prikazuje ovisnost brzine gubitka mase o temperaturi.

Prilikom analize polimera i polimernih mješavina TGA se primjenjuje za određivanje toplinske stabilnosti materijala, kinetike razgradnje, sadržaja vlage i hlapivih tvari, temperature početka i kraja termičke razgradnje, temperature maksimalne brzine razgradnje, promjene mase i mješljivosti polimera [23].

2.4.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. *Differential Scanning Calorimetry*, DSC) je metoda mjerenja toplinskog toka, definira se razlika u temperaturama između prazne, referentne posudice i posudice s uzorkom. Najčešće je primjenjivana toplinska tehnika, a rezultat mjerenja je DSC krivulja. Njenom analizom dobivaju se informacije o svojstvima polimera. Prijelazi koji se mogu odrediti su temperatura staklastog prijelaza (staklište), temperatura kristalizacije, temperatura taljenja, promjena entalpije, postotak kristalnosti, očvršćivanje, kompatibilnost, toplinska stabilnost, OIT i razgradnja [25]. Najznačajnija je temperatura staklastog prijelaza, odnosno temperatura na kojoj se povećava pokretljivost polimernih lanaca i dolazi do mekšanja materijala. Vrijednosti temperatura staklastog prijelaza ovise o brzini zagrijavanja i raspodjeli molekulskih masa.



Slika 9. DSC krivulja

2.4.5. Dinamičko raspršenje svjetlosti

Dinamičko raspršenje svjetlosti (engl. *Dynamic Light Scattering*, DLS) metoda je određivanja raspodjele veličine čestica u disperzijama. Čestice dispergirane u kapljevitom mediju kreću se nasumično u svim smjerovima tzv. Brownovim gibanjem. Brownovo gibanje rezultat je interakcija s molekulama u blizini, međusobnih sudara te veličine čestica. Velike čestice kreću se sporije od manjih. Na temelju brzine njihovog gibanja DLS omogućuje procjenu veličine čestica nepravilnog oblika. Hidrodinamički promjer definira se kao promjer sferične čestice koja se kreće jednakom brzinom kao nepravilna ispitivana čestica.

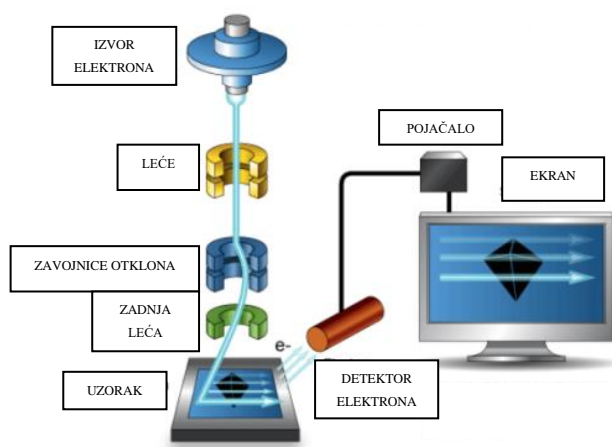
Mjerenje se provodi pri konstantnoj temperaturi, a postupak mjerenja je jednostavan. Na uzorak u kivetu usmjerava se laserska svjetlost. Ovisno o veličini i raspodjeli čestica dolazi do raspršenja svjetlosti u svim smjerovima. Nasumično gibanje čestica uzrokuje fazni pomak raspršenja svjetlosti. Detektor očitava intenzitet raspršene zrake pod različitim kutevima. Intenzitet svjetlosti može se mijenjati pa je za male čestice i male koncentracije potrebno koristiti veći intenzitet. Prisutne fluktuacije u mjerenju posljedica su promjene položaja čestice u vremenu [26].

2.4.6. Pretražni elektronski mikroskop

Pretražni elektronski mikroskop (engl. *Scanning electron microscope*, SEM) optička je metoda za analizu površinske morfologije uzorka na mikrometarskoj i nanometarskoj skali. Pomoću elektronskog mikroskopa mogu se analizirati organski te kruti anorganski materijali, uključujući metale i polimere [27]. Upotrebljava se za proučavanje mikrostrukture tvari, određivanje broja, veličine, oblika i raspodjele čestica, ispitivanje poroznosti i površinskih pukotina [28]. Na elektronskom mikroskopu postiže se povećanje do 300 000 puta, a na modernim verzijama uređaja čak preko 500 000 puta.

Princip SEM-a prikazan je na slici 10. Iz izvora elektrona prema uzorku usmjerava se snop elektrona vrlo visoke energije, između 100 i 30 000 eV. Zraka elektrona je preširoka da bi se postigla oštra slika, zato najprije prolazi kroz leće koje sužavaju i usmjeravaju snop elektrona na uzorak. Elektroni prodiru do dubine od 1 μm te ulaze u interakcije s uzorkom. Slika se formira na temelju signala od interakcija elektroni–uzorak. Kretanjem zrake elektrona po površini uzorka postupno nastaje uvećana slika. Povećanje koje mikroskop postiže ovisi o površini koju će zraka prijeći te o udaljenosti između zadnje leće i površine uzorka.

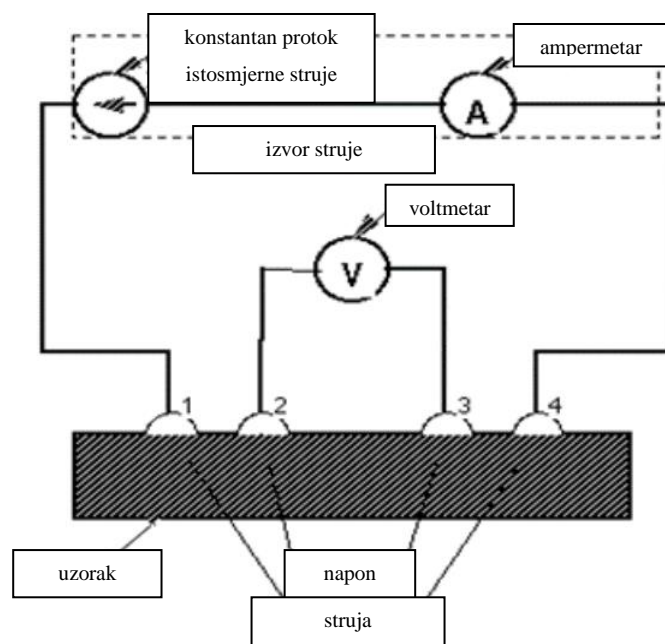
Na detektoru elektrona prikupljaju se signali sekundarnih i odbijenih elektrona. Sekundarni elektroni su oni koji su pod utjecajem snopa izbijeni iz elektronskog omotača atoma uzorka, a odbijeni elektroni su oni koji se odbijaju od atomskih jezgri uzorka i vraćaju nazad. Ukoliko se narine pozitivan napon na kolektor, detektirat će se oboje sekundarni i odbijeni elektroni. Ako se narine negativan napon, detektor će registrirati samo odbijene elektrone. Operator na zaslonu prilagođava svjetlinu i intenzitet kako bi se postigla zadovoljavajuća rezolucija slike [27].



Slika 10. Shematski prikaz SEM-a [27]

2.4.7. Metoda sonde s četiri točke

Metoda sonde s četiri točke (engl. *Four point probe*, 4PP) služi za mjerenje električnog otpora čvrstih vodljivih tvari, uglavnom poluvodiča i vodiča u obliku tankog filma. Samo ime uređaja naznačuje da se uzorak kontaktira u četiri točke koje se nalaze na istoj liniji i međusobno su jednako udaljene. Kroz dvije vanjske točke pušta se konstantna struja, a na dvjema unutrašnjima mjeri se napon. Ako postoji otpor kroz uzorak, uređaj će detektirati pad napona. Na temelju izmjerenog električnog otpora i poznate debljine uzorka računa se električna provodnost čija je vrijednost obrnuto proporcionalna električnom otporu [29].



Slika 11. Sonda s četiri točke [29]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Popis kemikalija

- 2-hidroksietil akrilat ($C_5H_8O_3$): 97,0 %, Acros Organics
- 3,4-etilendioksitiofen (EDOT): 99,0 %, Acros Organics
- 3-tiofenetanol (C_6H_8OS): 98,0 %, Tokyo Chemical Industry
- Acetanhidrid ($C_4H_6O_3$): Lach-Ner
- Aceton (C_3H_6O): 98,0 %, Gram-mol
- Acetonitril (C_2H_3N): >99,9 %, Acros Organics
- Bakrov(I) bromid ($CuBr$): 98,0 %, Alfa Aesar
- Dibutiltin dilaurat (DBTDL) ($[CH_3(CH_2)_3]_2Sn[O_2C(CH_2)_{10}CH_3]$): 98,0 %, Alfa Aesar
- Dietil eter ($C_4H_{10}O$): Lach-Ner
- Diklormetan (CH_2Cl_2): 99,93 %, Lach-Ner
- Etanol (C_2H_5OH): 96,0 %, Gram-mol
- Etil izocijanat (C_3H_5NO): 98,0 %, Alfa Aesar
- Kloroform ($CHCl_3$): 99,94 %, Lach-Ner
- Metanol (CH_3OH): >99,0 %, Acros Organics
- N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriamin (PMDETA) ($C_9H_{23}N_3$): >99,0 %, Tokyo Chemical Industry
- Polistiren-blok-poli(etilen-ran-butilen)-blok-polistiren (SEBS) ($C_{14}H_{18}$): Sigma-Aldrich
- Sumporna kiselina (H_2SO_4): 96 %, Lach-Ner
- Tetrahidrofuran (C_4H_8O): 99,94 %, Lach-Ner
- Trietilamin ($C_6H_{15}N$): 99,0 %, Acros Organics
- Željezov(III) klorid ($FeCl_3$): 98,0 %, Thermo Scientific
- α -bromoizobutiril bromid ($C_4H_6Br_2O$): 98,0 %, Tokyo Chemical Industry

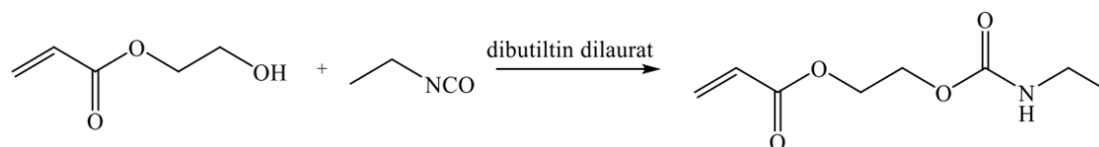
3.2. Reakcije sinteze

3.2.1. Sinteza monomera 2-(tiofen-3-il) etil 2-bromo-2-metil propanoata, ThBr

Sinteza monomera ThBr provedena je prema literaturi [30] uz modifikacije. U tikvicu od 250 mL uronjenu u ledenu kupelj dodano je 100 mL diklormetana te je otapalo propuhano argonom 15 min. Zatim je dodano 8,7 mL (76,6 mmol, 1,0 ekvivalent) 3-tiofenetanola i 12,2 mL (87,6 mmol, 1,1 ekvivalent) trietilamina te je reakcijska smjesa miješana 10 min kako bi došlo do deprotoniranja 3-tiofenetanola. U reakcijsku smjesu dodano je 10,8 mL (87,6 mmol, 1,0 ekvivalent) 2-bromoizobutirilbromida dokapavanjem kap po kap. Reakcija je provedena kroz 12 h u struji argona kako bi se osigurala inertna atmosfera. Nakon 12 h reakcija je zaustavljena i reakcijska smjesa isprana je tri puta sa 100 mL destilirane vode. Zatim je organski sloj odvojen i sušen sa $MgSO_4$ te uparen na rotacijskom uparivaču. Produkt je pročišćen kolonskom kromatografijom na silika-gelu, a dobivene frakcije koje sadrže ThBr skupljene su u tikvicu te je otapalo otpareno na rotacijskom uparivaču.

3.2.2. Sinteza monomera akrilat uretana, AU

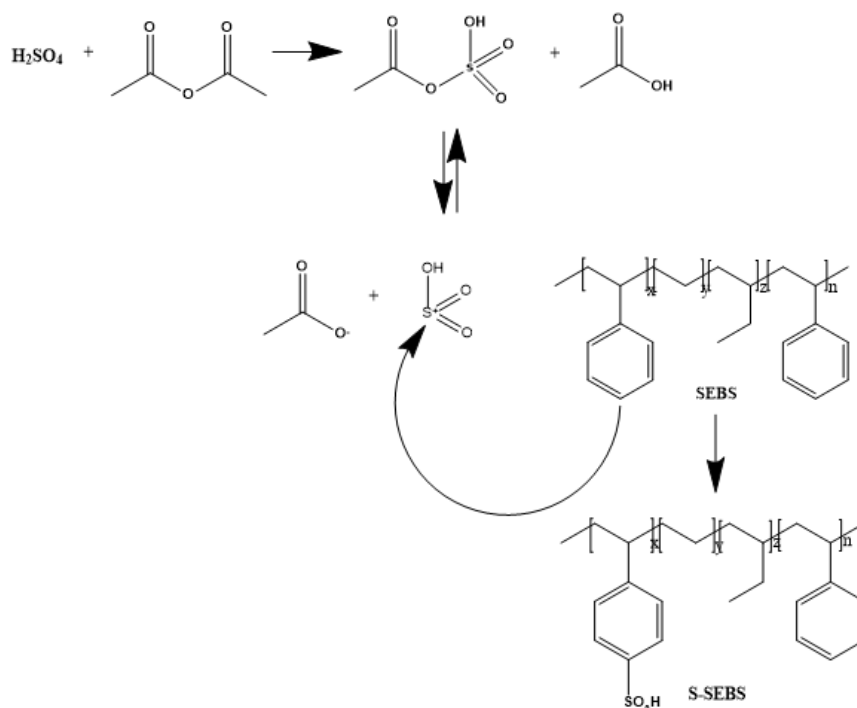
Akrilat uretan pripremljen je prema modificiranom postupku iz literature [30]. 25,0 g etil izocijanata (344,7 mmol, 1 ekvivalent) te 45,4 g 2-hidroksietil akrilata (379,2 mmol, 1,1 ekvivalent) intenzivno su miješani u tikvici te je dodano 15 kapi dibutilin dilaurata kroz 1 h. Reakcija se odvija u struji argona i u ledenoj kupelji 4 h uz stalno miješanje. Nakon 4 h dodano je 20 mL diklormetana te je reakcijska smjesa isprana deioniziranom vodom kako bi se uklonio suvišak neizreagiranog 2-hidroksietil akrilata. Separirana organska faza je osušena pomoću Na_2SO_4 , a hlapljenjem otapala dobivena je viskozna kapljevinna akrilat uretan.



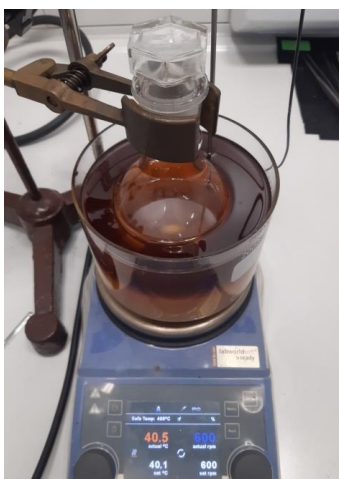
Slika 12. Shema sinteze monomera akrilat uretana

3.2.3. Sinteza sulfoniranog SEBS polimera, S-SEBS

S-SEBS pripremljen je prema modificiranoj literaturi [31]. U okrugloj tikvici je u 100 mL kloroforma otopljeno 10 g SEBS-a. Dodani su koncentrirana sumporna kiselina (0,8 mL, 0,15 mol) te acetanhidrid (2,5 mL, 0,027 mol). Reakcija je provedena pri 40 °C i miješanju brzinom od 600 o/min kroz 5 h. Reakcija je zaustavljena dodatkom 3-4 mL trietilamina. S-SEBS je ispran etanolom uz Soxhlet ekstrakciju 24 h, nakon čega je produkt sušen u vakuum sušioniku.



Slika 13. Shema sulfoniranja SEBS-a



Slika 14. Reakcija sulfoniranja SEBS-a



Slika 15. Otparivanje otapala na rotacijskom otparivaču

3.2.4. Sinteza PEDOT-Br:S-SEBS kompozita

Pripremljen je kompozit PEDOT-Br:S-SEBS (množinski omjer EDOT:ThBr=1:1, maseni omjer (EDOT+ThBr):S-SEBS=1:2). 590 mg sulfoniranog SEBS-a otopljeno je u 20 mL diklormetana pri sobnoj temperaturi. Zatim su u tikvicu dodani ThBr (195 mg, 0,704 mmol) i EDOT (100 mg, 0,704 mmol). Otopina željezovog(III) klorida, FeCl₃ (1141 mg, 7,035 mmol) u 10 mL acetonitrila dodana je kap po kap u reakcijsku smjesu uz miješanje sa 650 o/min na magnetskoj miješalici. Reakcija je provedena 24 h, nakon čega je reakcijska smjesa filtrirana te je produkt ispran metanolom (5×20 mL). Produkt je sušen u

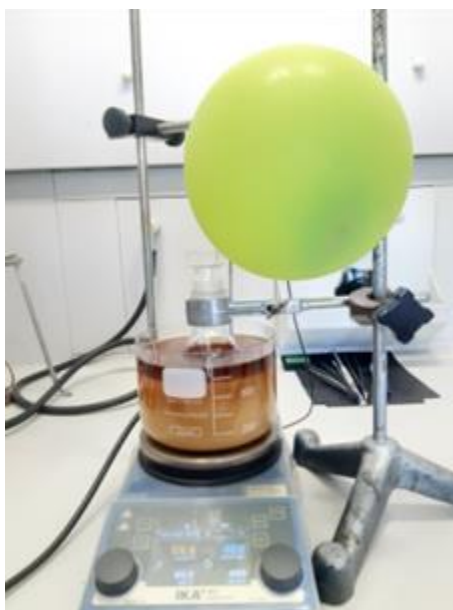
vakuum sušioniku na 40 °C te je dobivena tamno plava praškasta krutina PEDOT-Br:S-SEBS. Dobivena je masa od 683,8 mg, a iskorištenje reakcije iznosi 77,21 %.



Slika 16. Produkt ispran metanolom

3.2.5. Sinteza PEDOT-g-PAU:S-SEBS kompozita (graftiranje)

ATRP metodom sintetiziran je kompozit PEDOT-g-PAU:S-SEBS prema literaturi [30] uz modifikacije. Suha okrugla tikvica zagrijana je plamenikom kako bi se uklonila zaostala voda na stijenkama te je uronjena u uljnu kupelj zagrijanu na 60 °C. Dodano je 100 mg usitnjenog uzorka PEDOT-Br:S-SEBS-a koji sadrži 28 mg ThBr, a prema kojem se računaju količine ostalih tvari. Množinski omjer ThBr-a naspram AU iznosi 1:150, odnosno količina akrilat uretana je 150 puta veća od količine ThBr-a (28 mg, 0,099 mmol). Akrilat uretan (2,786 g, 14,882 mmol) prethodno je propuhan argonom. Za pokretanje reakcije dodan je bakrov(I) bromid (31 mg, 0,218 mmol) otopljen u 7 mL tetrahidrofurana (THF), te 90 μ L N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriamina (PMDETA) (76 mg, 0,437 mmol). Magnetska miješalica bila je postavljena na 400 o/min. Nakon 48 h reakcija je zaustavljena izlaganjem smjese zraku. THF je zatim uklonjen na rotacijskom otparivaču te je kompozit istaložen u dietil eteru uz pomoć centrifuge. Masa kompozita iznosi 196,6 mg, a iskorištenje reakcije je 6,99 %.



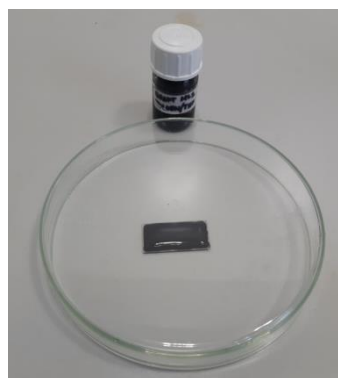
Slika 17. Reakcija dobivanja PEDOT-g-PAU:S-SEBS kompozita

3.2.6. Izrada polimernih filmova

Za pripremu polimernih filmova pripremljene su 2,5 mas. % disperzije. Odvaga od 100 mg polimernog kompozita usitnjena je škarama. Dodani su jednaki udjeli otapala, 2 g toluena i 2 g THF-a. Disperzije su pripremljene miješanjem na magnetskoj mješalici 3 h uz 750 o/min, a zatim su držane 10 min u ultrazvučnoj kupelji kako bi se postigla stabilna disperzija bez aglomerata. Otprilike 0,6 mL tako priređene disperzije nanoseno je pomoću plastične šprice na stakalce dimenzija 2,5 cm×1,3 cm. Stakalca s razvijenim filmovima pokrivena su petrijevim zdjelicama i ostavljena u digestoru 24 h kako bi otapalo potpuno ishlapilo, a na stakalcu ostao suhi polimerni film.



Slika 18. Disperzije



Slika 19. Disperzija nanosena na staklenu pločicu

3.3. Metode karakterizacije

3.3.1. Nuklearna magnetska rezonancija

Na NMR uređaju Bruker Avance III HD spektrometar na 400 MHz snimljeni su vodikovi spektri, ^1H . Kemijski pomaci izraženi su u dijelovima na milijun (ppm, engl. *parts per million*) te su referencirani na tetrametilsilan (TMS) u deuteriranom kloroformu (CDCl_3) pri sobnoj temperaturi. Rezultati su obrađeni u programu MestReNova v.12.0.2-20910.



Slika 20. Bruker Avance III HD spektrometar

3.3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR), provedena je na uređaju Perkin Elmer Spectrum One spektrometar. Mjerenje je provedeno u refleksijskom načinu rada pomoću ATR komore (engl. *Attenuated Total Reflectance*) opremljene ZnSe kristalom. Dobiveni spektar bio je u području valnih brojeva od 4000 cm^{-1} do 650 cm^{-1} .



Slika 21. Perkin Elmer Spectrum One spektrometar

3.3.3. Termogravimetrijska analiza

Ispitivanja toplinske stabilnosti uzoraka provedena su na uređaju TA Instruments Q500. Odvage uzoraka iznosile su približno 10 mg. Mjerenja su provedena u struji dušika uz zagrijavanje brzinom od 10 °C/min do 700 °C, nakon čega je dušik zamijenjen zrakom te su održavani izotermni uvjeti 15 min. Određeni su temperature početka toplinske razgradnje i temperature maksimalne brzine razgradnje.



Slika 22. TA Instruments Q500 termogravimetar

3.3.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

DSC kao temeljna termička analiza služi za određivanje temperature staklastog prijelaza polimera. U ovom slučaju, izvedena je na kalorimetru Mettler Toledo DSC 823eT. Izvagano je 10 mg sintetiziranih uzorka te su stavljeni u aluminijske posudice. Uzorci su zatim ispitani u atmosferi dušika prema temperaturnom programu:

-90 °C do 200 °C, 10 °C min⁻¹

200 °C, $t = 2$ min

200 °C do -90 °C, -10 °C min⁻¹

-90 °C, $t = 2$ min

-90 °C do 2000 °C, 10 °C min⁻¹



Slika 23. Mettler Toledo DSC 823eT kalorimetar

3.3.5. Dinamičko raspršenje svjetlosti

DLS analiza provodi se na uređaju Zetasizer Ultra. Određuje se veličina i volumen čestica koji su u korelaciji s intenzitetom raspršenog zračenja. Područje detekcije čestica za ovaj uređaj je između 0,3 nm i 10 μm . Laserska zraka prolazi kroz kivetu s uzorkom suspenzije, a intenzitet raspršene zrake mjeri se pod tri kuta detekcije: prednji (13°), bočni (90°) i stražnji (173°).

Za određivanje veličine čestica potrebno je pripremiti razrijeđene suspenzije. U 5 mL otapala dodano je 100 μL ranije pripremljene disperzije. Uzorci su stavljeni u ultrazvučni homogenizator kako bi se osigurala stabilnost suspenzije prije samog mjerenja.

Provedena je DLS analiza za uzorke:

1. PEDOT-Br:S-SEBS u mješavini otapala toluen+THF
2. PEDOT-g-PAU:S-SEBS u mješavini otapala toluen+THF

Tablica 1. Podaci o otapalima

Otapalo	Indeks refrakcije	Gustoća/ g mol^{-1}	Viskoznost/ mPa s
THF	1,4072	0,889	0,48
Toluen	1,4969	0,865	0,56



Slika 24. Zetasizer Ultra

3.3.6. Pretražni elektronski mikroskop

Vizualna analiza morfologije površine uzorka provodila se pretražnim elektronskim mikroskopom Tescan Vega 3. Mala količina uzorka pričvrstila se dvostrano ljepljivom ugljičnom trakom za metalni nosač te su se snimale slike pod naponom od 10 kV. Prije snimanja površina uzoraka naparena je slojem Au/Pd u plazmi.



Slika 25. Pretražni elektronski mikroskop Tescan Vega 3

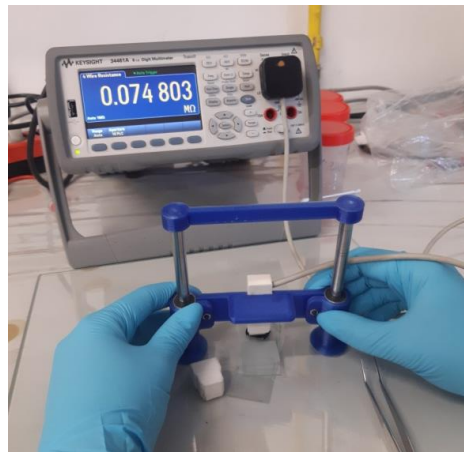
3.3.7. Metoda sonde s četiri točke

Mjerenje električnog otpora, a posredno električne provodnosti, izvodi se pomoću sonde s četiri točke spojene na multimeter. Sonda s četiri mjesta kontakta prisloni se na površinu filma te uređaj očitava koliki je otpor toku struje. Vrijednost otpora R (Ω) proporcionalna je električnoj otpornosti ρ (Ω m), a recipročna električnoj provodnosti filma, σ ($S\ m^{-1}$):

$$\rho = \frac{\pi d R}{\ln 2} \quad (3.1.)$$

d (m) je debljina polimernog filma određena digitalnim mikrometrom.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.2.)$$



Slika 26. Keysight 34461 6 1/2 Digit multimeter

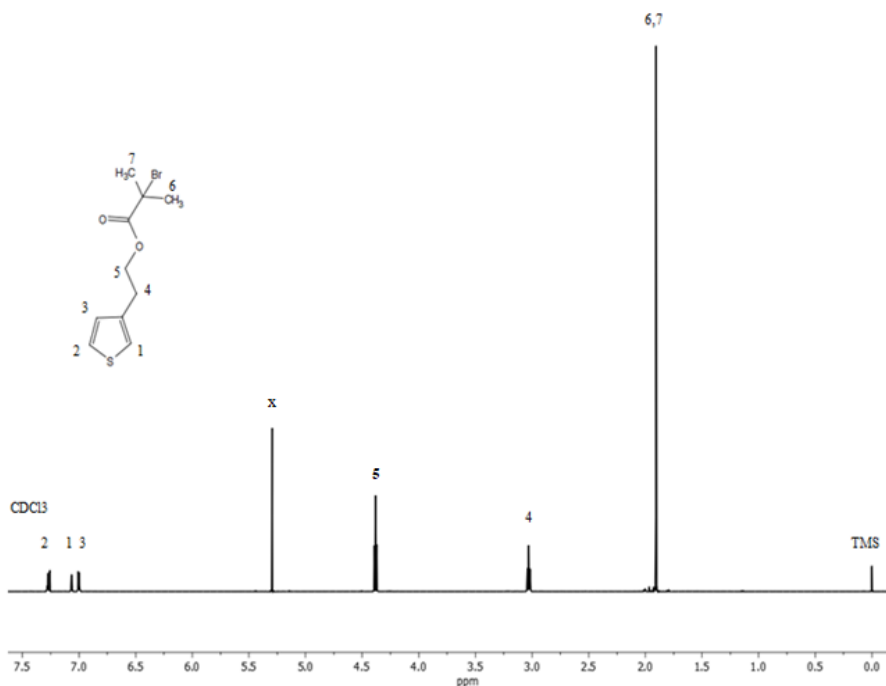
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Nuklearna magnetska rezonancija

NMR analiza omogućuje točno određivanje strukture molekule, odnosno pojašnjava na koji su način atomi međusobno povezani. Ispitani su uzorci monomera ThBr-a te akrilat uretana korišteni u sintezama kopolimera.

Na slici 27 prikazan je ^1H NMR spektar ThBr-a te njegova strukturna formula. Brojevima su označeni položaji atoma na koje je vezan vodikov atom ili više njih. Karakteristični signali 1, 2 i 3 pripadaju aromatskom dijelu molekule te se odnose na vodike vezane na tiofenski prsten. Signal na 7,05 ppm označava multiplet koji pripada vodikom na položaju 1. Na položaju 3 kod 7,0 ppm-a nalazi se dublet, a na položaju 2 pri 7,26 ppm-a nalazi se dublet dubleta. Signali 4,5,6 i 7 potječu od alifatskog dijela molekule ThBr. Na položaju 4 pri 3,07 ppm-a i položaju 5 pri 4,39 ppm-a vidljiva su dva tripleta $-\text{CH}_2-$ skupine alifatskog lanca. Kod 1,90 ppm-a prisutan je singlet koji odgovara vodicima u metilnim supstituentima na položajima 6 i 7. Signal x potječe od diklormetana, a vidljiv je i signal korištenog otapala tetrametilsilana (TMS) koji često sadrži i malu količinu vode.

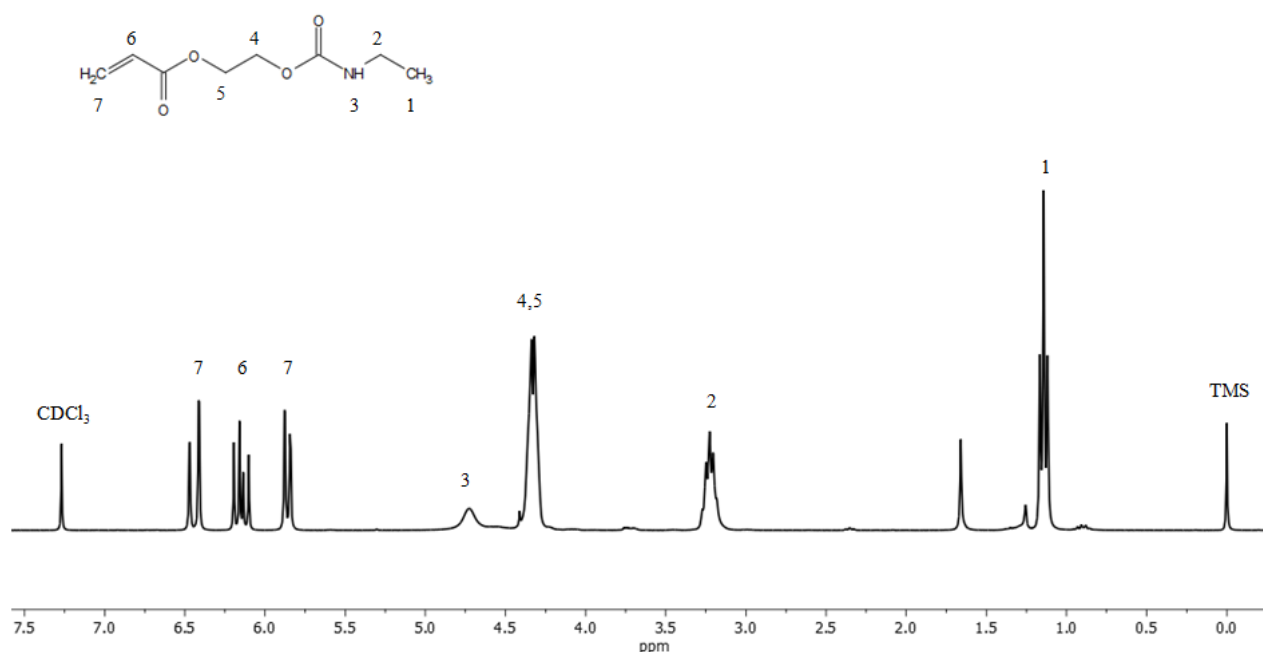
^1H NMR (400 MHz, CHCl_3 , TMS) δ (ppm) 7,23 (dd, $J = 7,6, 2,5$ Hz, 1H), 6,9 (m, 2H), 4,33 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H), 3,01 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H), 1,99 (s, 6H)



Slika 27. ^1H NMR spektar monomera ThBr

Slika 28 prikazuje ^1H NMR spektar akrilat uretana. Na 6,45 ppm-a i 5,80 ppm-a izraženi su dubleti dvaju vodika na položaju 7. Na 6,19 ppm-a prisutan je dublet dubleta koji se odnosi na vodik vezan na položaju 6. Oznaka 3 na 4,74 ppm-a označava NH skupinu, mjesto stvaranja vodikovih veza između skupina uretana u akrilat uretanu. Signali u području između 4,35 ppm-a i 4,30 ppm-a predstavljaju multiplet koji se odnosi se na vodike na položajima 4 i 5. Na položaju 2 kod 3,23 ppm-a vidljiv je multiplet. Pri 1,15 ppm-a je triplet koji se odnosi na vodike metilne skupine na položaju 1. Preostali signali proizlaze iz vodika iz zaostale vode u otapalima.

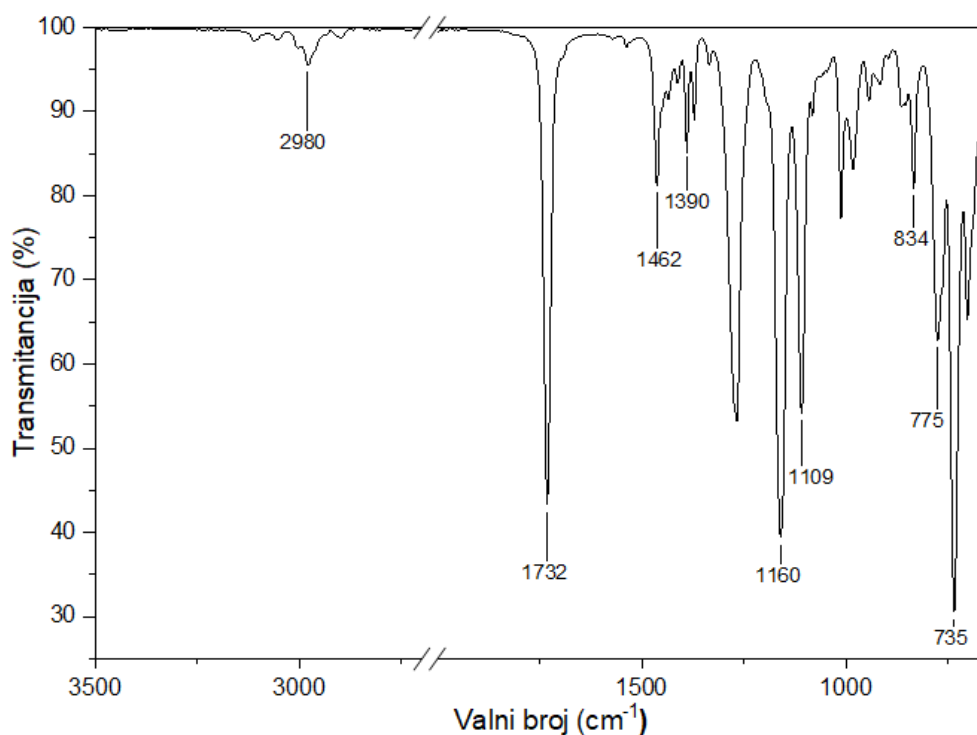
^1H NMR (400 MHz, CHCl_3 , TMS) δ (ppm) 6,44 (dd, $J = 17,3, 1,5$ Hz, 1H), 6,15 (dd, $J = 17,3, 10,5$ Hz, 1H), 5,86 (dd, $J = 10,5, 1,2$ Hz, 1H), 4,70 (s, 1H), 4,33 (m, 4H), 3,23 (m, 2H), 1,14 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H)



Slika 28. ^1H NMR spektar monomera AU

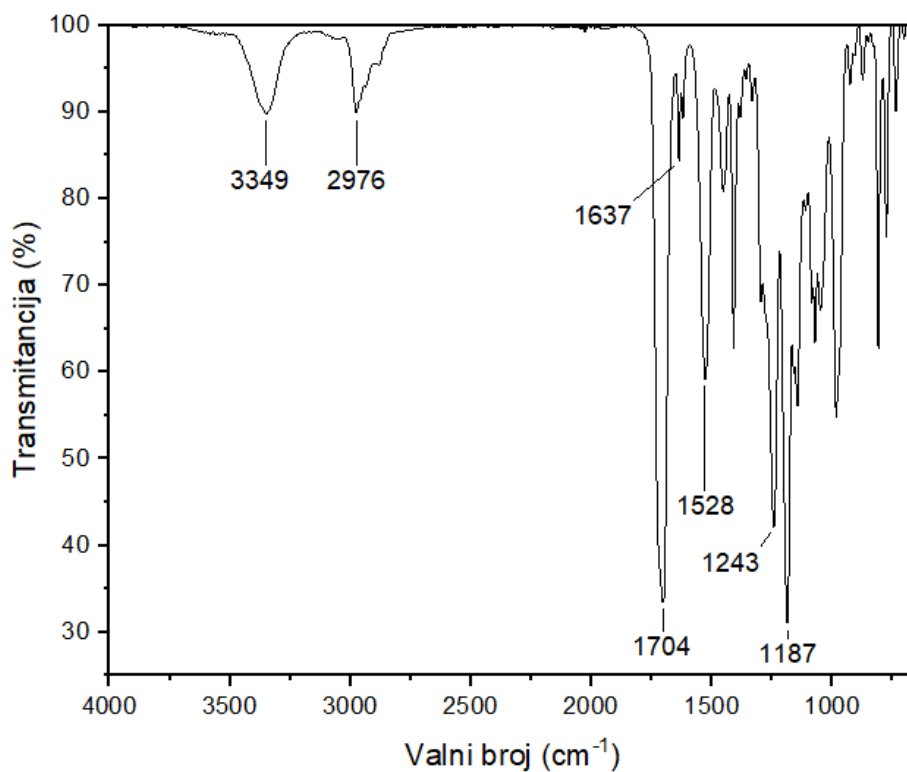
4.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Na slici 29 prikazan je FTIR spektar ThBr-a. Valni broj 2980 cm^{-1} označava C-H istezanje. Izražena vrpca pri 1732 cm^{-1} prikazuje karbonilnu skupinu C=O. 1462 cm^{-1} i 1390 cm^{-1} označavaju vibracije jednostrukih i dvostrukih veza ugljikovih atoma (C-C i C=C veze). Valni brojevi 1160 cm^{-1} i 1109 cm^{-1} karakteristični su za istezanje C-O-C veze. Vrijednosti valnih brojeva na 834 cm^{-1} i 775 cm^{-1} odnose se na C-S vezu u tiofenskom prstenu, dok 735 cm^{-1} označava C-Br vezu. [32]



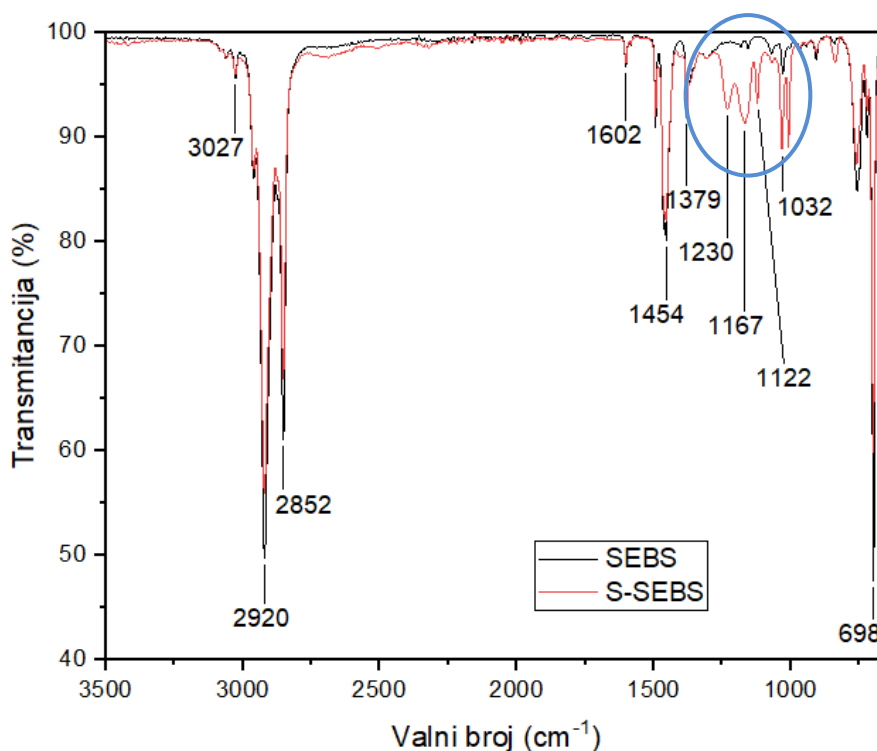
Slika 29. FTIR spektar monomera ThBr-a

Na slici 30 prikazan je FTIR spektar akrilat uretana. Signal na valnom broju 3349 cm^{-1} karakterističan je za N-H istezanje, a na 2976 cm^{-1} radi se o C-H savijanju. Valni broj 1704 cm^{-1} označava karbonilnu skupinu, C=O. Na 1637 cm^{-1} vidljiva je dvostruka veza C=C u molekuli akrilat uretana. Valni broj 1528 cm^{-1} označava savijanje NH-CO veze, 1243 cm^{-1} pokazuje istezanje C-N veze, dok 1187 cm^{-1} označava istezanje C-O veze [30,33,34].



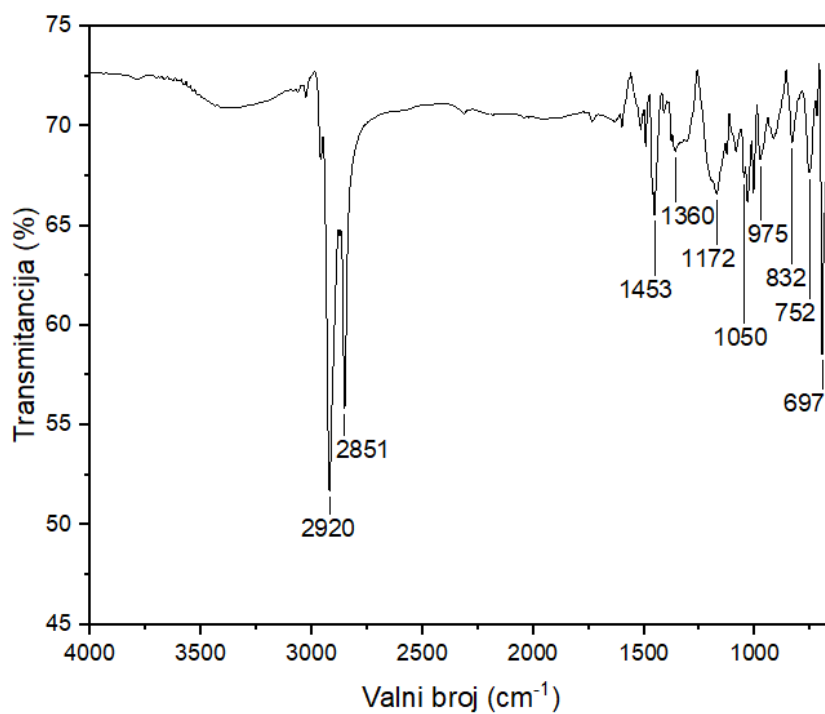
Slika 30. FTIR spektar akrilat uretana

Spektri polimera SEBS-a i S-SEBS-a prikazani su na slici 31. Na 3027 cm^{-1} prisutno je istezanje C-H veze, a na 2920 cm^{-1} i 2852 cm^{-1} vidljiva su $-\text{CH}_3$ i $-\text{CH}_2$ istezanja. Za valni broj 1602 cm^{-1} karakteristično je istezanje dvostrukih C=C veza u aromatskom prstenu stirena. Na 1454 cm^{-1} pojavljuju se $-\text{CH}_2$ istezanja, a 1379 cm^{-1} označava vibracije C-H veza u CH_2 grupama (aldehidna skupina). Najveća razlika između spektara SEBS-a i S-SEBS-a potječe od $-\text{SO}_3\text{H}$ skupine i označena je na slici. Signali na 1230 cm^{-1} i 1167 cm^{-1} odnose se na asimetrično istezanje S=O veze, dok se 1122 cm^{-1} odnosi na asimetrično istezanje S=O veze. Valni broj 1032 cm^{-1} označava vibracije aromatskog prstena supstituiranog sa $-\text{SO}_3\text{H}$ skupinom u sulfoniranom SEBS-u. Na valnom broju 698 cm^{-1} označena je C-S veza na aromatskom prstenu. Ovi signali potvrđuju vibracije sulfonskih skupina vezanih na aromatski prsten [35,36,37,38].



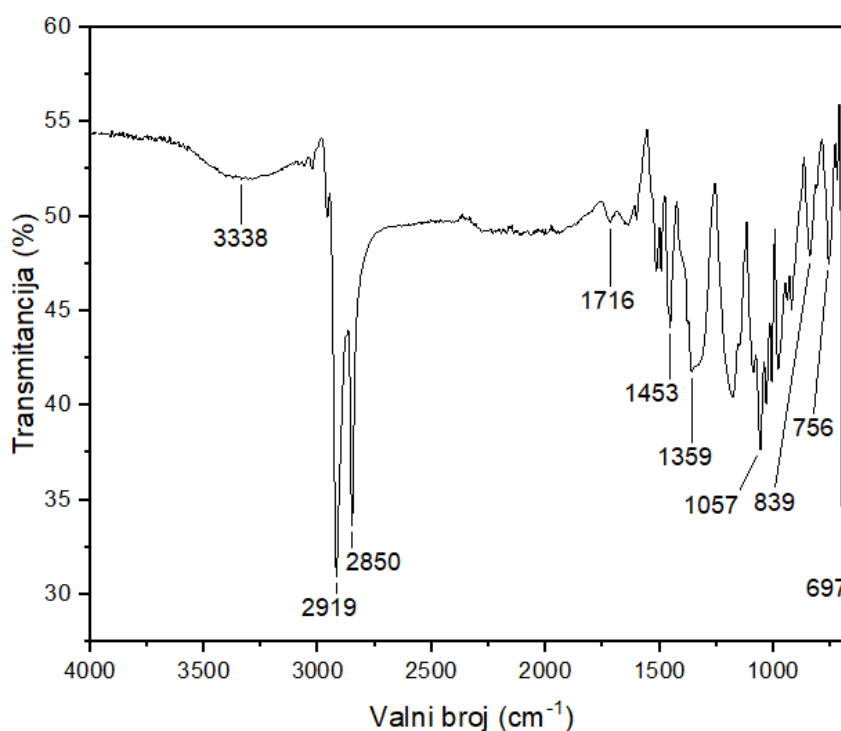
Slika 31. FTIR spektar SEBS-a i S-SEBS-a

Na FTIR spektru kopolimera PEDOT-Br:S-SEBS signal na valnom broju 2920 cm^{-1} označava simetrično C-H istežanje u tiofenskom prstenu, na valnom broju 2851 cm^{-1} vidljivo je asimetrično C-H istežanje, a na 1453 cm^{-1} prisutna su $-\text{CH}_2$ i $\text{C}=\text{C}$ istežanja (slika 32). Valni broj 1360 cm^{-1} pokazuje metil istežanje, a 1172 cm^{-1} karakteristično je za $\text{S}=\text{O}$ asimetrično istežanje u $-\text{SO}_3\text{H}$ skupini [38]. Na 1050 cm^{-1} javlja se C-O veza, na 752 cm^{-1} C-Br veza, dok se na 975 cm^{-1} , 832 cm^{-1} te 697 cm^{-1} vidi istežanje C-S veze [35,37].



Slika 32. FTIR spektar PEDOT-Br:S-SEBS-a

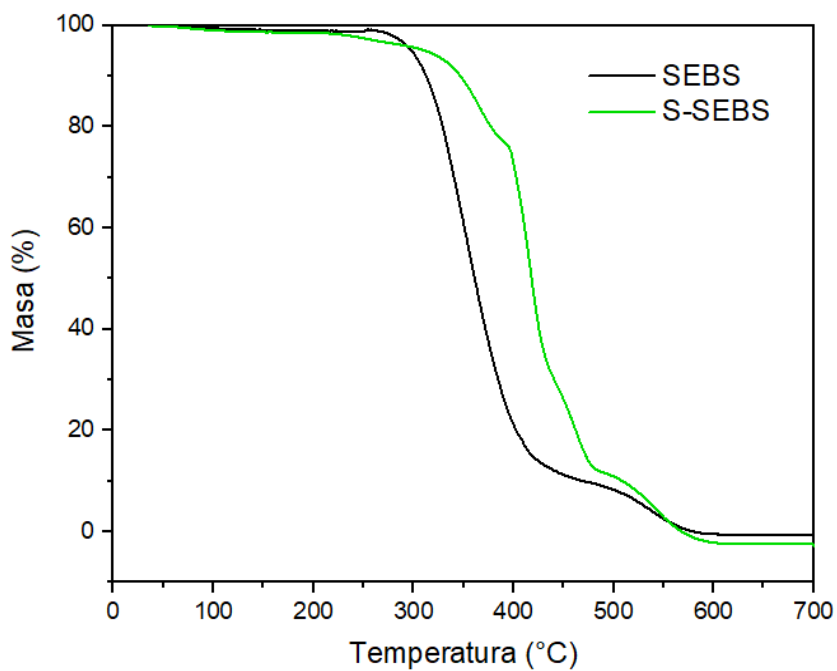
Na slici 33 prikazan je FTIR spektar kopolimera PEDOT-*g*-PAU:S-SEBS. Blago izražen dio spektra između valnih brojeva 3500 cm^{-1} do 3100 cm^{-1} odnosi se na istezanje N-H veze koja ukazuje na vezanje bočnih grana akrilat uretana na polimerni lanac PEDOT-a. Time se graftiranje putem ATRP-a može smatrati uspješnim. Vrpca na 2919 cm^{-1} označava C-H simetrična istezanja u tiofenskom prstenu, dok 2850 cm^{-1} označava asimetrična C-H istezanja. C=O veza vidljiva je pri 1716 cm^{-1} . Na 1453 cm^{-1} potvrđene su C-C i C=C veze tiofenskog prstena. 1359 cm^{-1} označava metil istezanje, a 1057 cm^{-1} C-O vezu. Vrpce na 839 cm^{-1} , 756 cm^{-1} i 697 cm^{-1} potvrđuju C-S vezu [30,37,39].



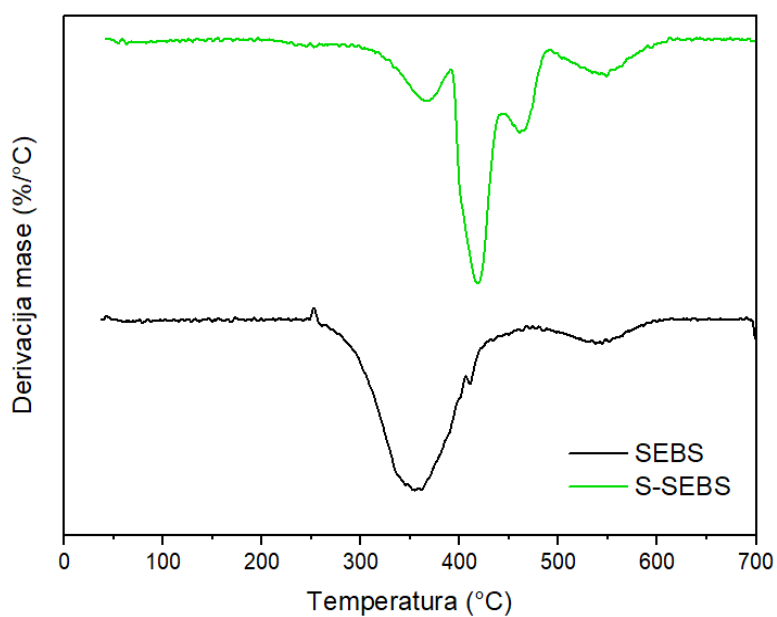
Slika 33. FTIR spektar kopolimera PEDOT-*g*-PAU:S-SEBS

4.3. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijskom analizom ispitani su polimeri SEBS i S-SEBS te kompoziti PEDOT-Br:S-SEBS i PEDOT-g-PAU:S-SEBS. Dobivene su TG krivulje ovisnosti gubitka mase o temperaturi, te DTG krivulje mase po temperaturi (slike 34-37).



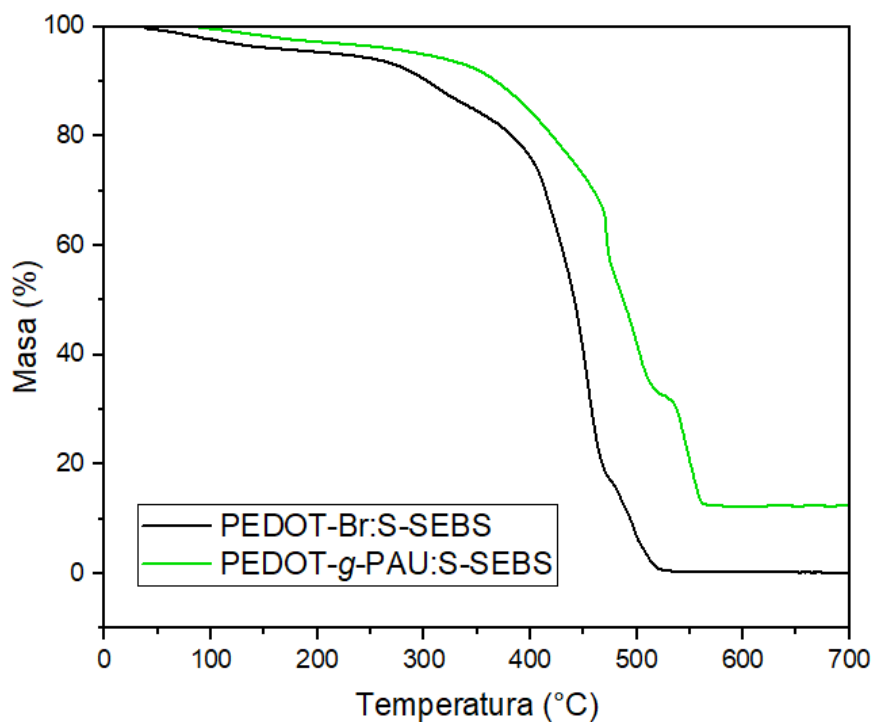
Slika 34. TG krivulja za SEBS i S-SEBS



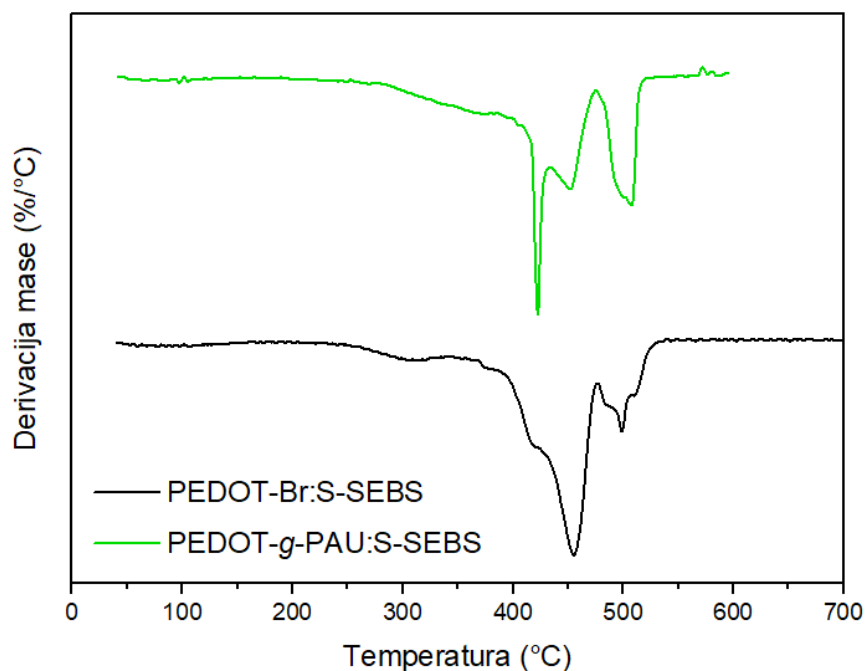
Slika 35. DTG krivulja za SEBS i S-SEBS

Razgradnja SEBS-a odvija se u dva stupnja, prvi se odvija između 250 °C i 450 °C, nakon čega postoji još jedan manji stupanj između 475 °C i 600 °C gdje se u potpunosti razgrađuju nastale karbonizirane strukture. Razgradnja S-SEBS-a započinje na nešto višoj temperaturi, iznad 300 °C, ali je znatno kompleksnija. Na DTG krivulji mogu se primijetiti četiri maksimuma, na 370 °C, 420 °C, 470 °C i 550 °C, a potpuna razgradnja kao i u slučaju SEBS-a završava do 600 °C.

U prvom stupnju razgradnje S-SEBS-a na temperaturama između 200 °C i 400 °C dolazi do razgradnje kiselih sulfonskih grupa $-SO_3H$ gdje gubitak mase ovisi o stupnju sulfoniranja [40]. Iznad 400 °C dolazi do kompleksne razgradnje glavnog polimernog lanca na koji znatno utječu sulfonske grupe i njihovi razgradni produkti.



Slika 36. TG krivulja za PEDOT-Br:S-SEBS i PEDOT-g-PAU:S-SEBS



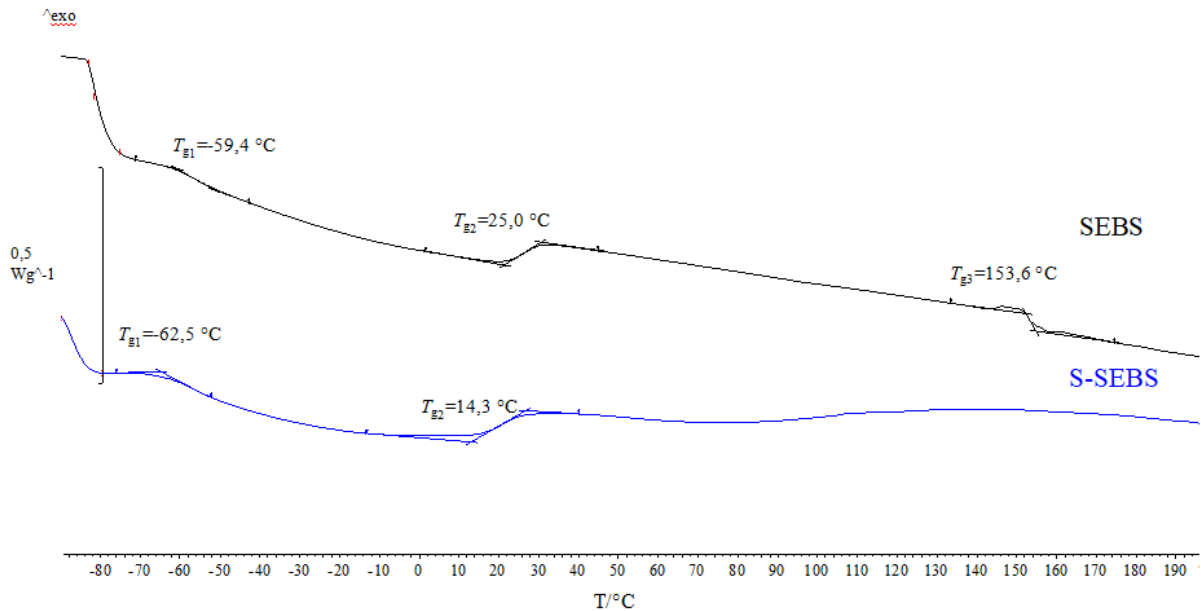
Slika 37. DTG krivulja za PEDOT-Br:S-SEBS i PEDOT-g-PAU:S-SEBS

Uzorci kompozitnih filmova PEDOT/S-SEBS imaju kompleksnu razgradnju koja se odvija u više stupnjeva. Uzorak PEDOT-Br:S-SEBS ima jedan glavni stupanj razgradnje između 350 °C i 475 °C te dva manja, prvi oko 300 °C, drugi oko 500 °C. Prvi vjerojatno potječe od razgradnje kiselih sulfonskih grupa $-\text{SO}_3\text{H}$ iz sulfoniranog SEBS-a, nakon čega dolazi do preklapanja razgradnje PEDOT-Br makroinicijatora i razgradnje SEBS-a u glavnom razgradnom stupnju. Iznad 450 °C dolazi do potpune razgradnje nastalih karboniziranih struktura.

Kod uzorka PEDOT-g-PAU:S-SEBS razgradnja počinje postupno iznad 250 °C, da bi na oko 400 °C nastupio nagli gubitak mase u uskom temperaturnom području što se može pripisati razgradnji PAU polimera koji ima nižu toplinsku postojanost od PEDOT-a i SEBS-a.

4.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

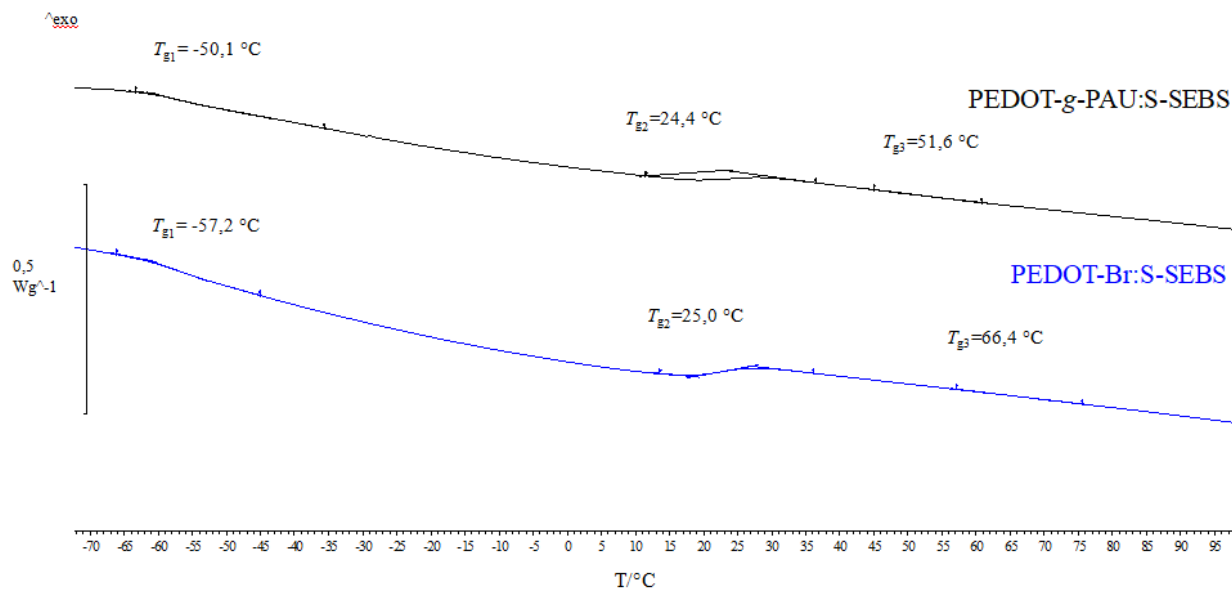
DSC analiza provedena je s ciljem određivanja temperature staklastog prijelaza polimera i polimernih kompozita. Na slici 38 prikazan je DSC termogram za SEBS i S-SEBS.



Slika 38. DSC krivulja za SEBS i S-SEBS

SEBS pokazuje tri temperature staklastog prijelaza pri $T_{g1} = -59,4$ °C, $T_{g2} = 25,0$ °C te $T_{g3} = 153,6$ °C. U svojoj lančanoj strukturi SEBS se sastoji od mikrostruktura različitih faza. Glavne su polistirenski dio, tvrdi segment koji doprinosi vlačnoj čvrstoći, i poli(etilen-butilen)-ski dio, meki segment koji povećava elastičnost. DSC krivulja za SEBS pokazuje promjene toplinskog toka od -59 °C do 21 °C te od 30 °C do 153 °C. Staklišta T_{g1} i T_{g3} indikatori su etilen-butilen segmenta (u literaturi oko -60 °C) i polistiren segmenta SEBS-a (između 90 °C i 160 °C). Na temperaturi staklastog prijelaza polimerni lanci se nasumično orijentiraju i slobodno gibaju što uzrokuje promjene u mikrostrukturi. Zbog termodinamičke nemješljivosti segmenata netom prije 35 °C dolazi do separacije faza te formiranja mikrostruktura s vlastitim staklištima [41,42,43].

S-SEBS pokazuje samo dva staklišta: $T_{g1} = -62,5$ °C i $T_{g2} = 14,3$ °C. Reakcijom sulfoniranja SEBS-a temperature staklastog prijelaza T_{g1} i T_{g2} pomiču se prema nižim vrijednostima. Dakle, S-SEBS je mekši i fleksibilniji nego čisti SEBS. Na temperaturama iznad 160 °C isparava voda vezana za sulfonske grupe [40].



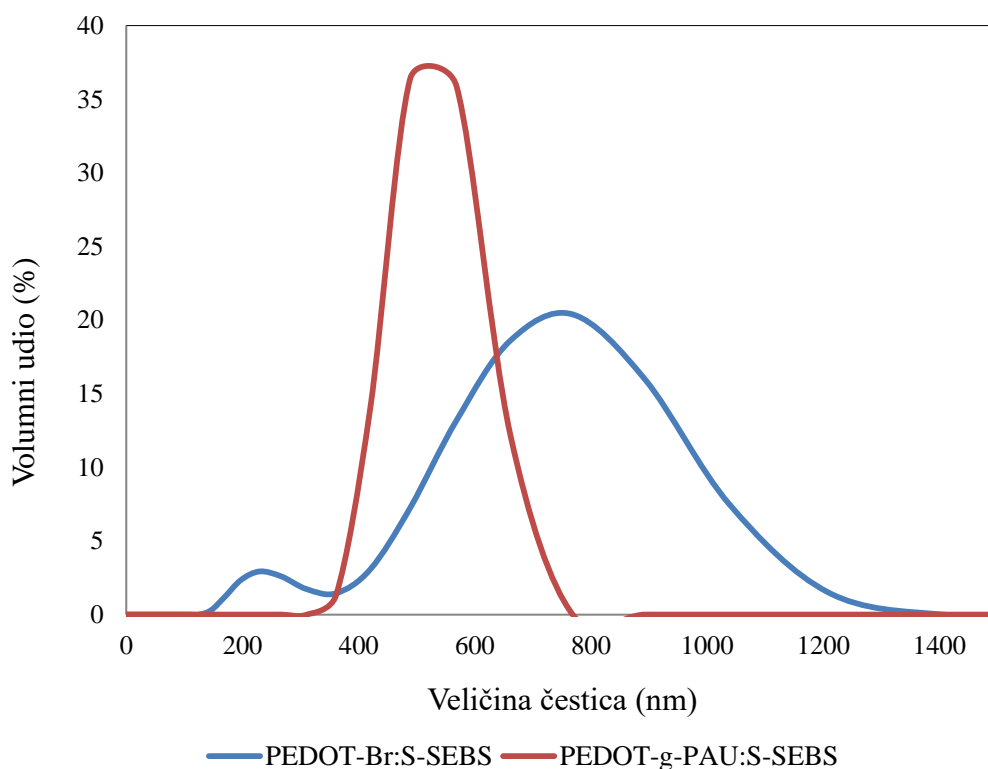
Slika 39. DSC krivulja za PEDOT-Br:S-SEBS i PEDOT-g-PAU:S-SEBS

Temperature staklastog prijelaza polimernog kompozita PEDOT-Br:S-SEBS iznose: $T_{g1} = -57,2\text{ °C}$, $T_{g2} = 25,0\text{ °C}$ i $T_{g3} = 66,4\text{ °C}$. Temperature staklastog prijelaza polimernog kompozita grafitiranog lancima poli(akrilat uretana), PAU, za PEDOT-g-PAU:S-SEBS iznose: $T_{g1} = -50,1\text{ °C}$, $T_{g2} = 24,4\text{ °C}$ i $T_{g3} = 51,6\text{ °C}$ (slika 39).

Za procjenu primjenjivosti vodljivih polimernih kompozita u nosivoj elektronici značajno je staklište blisko tjelesnoj temperaturi čovjeka. Vezanjem PAU kao bočnih grana staklište grafitiranog kopolimera snizilo se u odnosu na PEDOT-Br:S-SEBS. Nisko staklište poliuretana, prema literaturi 43 °C [44], pridonosi elastičnosti kompozita te ga čini dovoljno fleksibilnim već na temperaturama iznad $24,4\text{ °C}$.

4.5. Dinamičko raspršenje svjetlosti

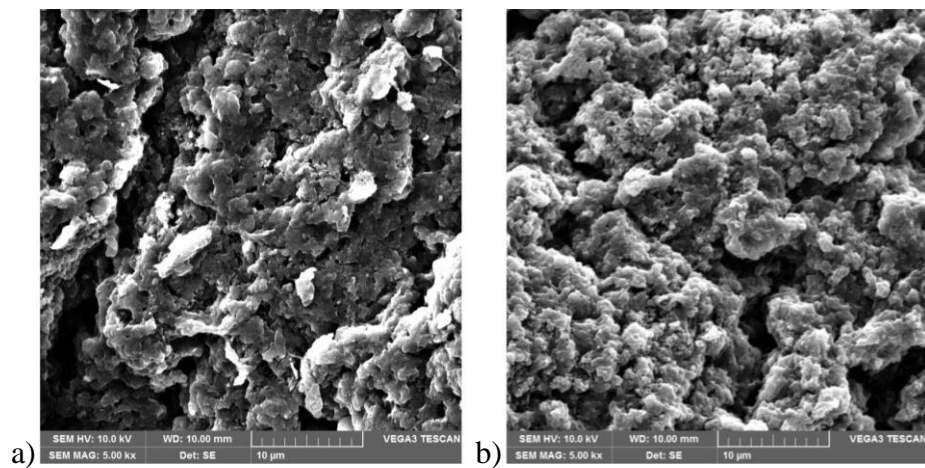
Volumna raspodjela veličine čestica PEDOT-Br:S-SEBS i PEDOT-g-PAU:S-SEBS uzoraka dispergiranih u mješavini otapala toluen i THF prikazana je na slici 40. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da uzorci PEDOT-Br:S-SEBS i PEDOT-g-PAU:S-SEBS imaju različite raspodjele veličina čestica. PEDOT-Br:S-SEBS ima bimodalnu raspodjelu veličina čestica, jednu sa srednjom vrijednosti čestica od 230 nm koja se proteže od 146 nm do 361 nm i drugu sa srednjom vrijednosti od 769 nm koja se proteže od 361 nm do 1406 nm. PEDOT-g-PAU:S-SEBS ima monomodalnu raspodjelu, tj jednu populaciju čija je srednja vrijednost veličine čestica 568 nm, a ona se proteže između 361 nm i 769 nm. Obzirom da veće čestice raspršuju više svjetlosti i time više doprinose ukupnom signalu, postoji mogućnost da signal nekolicine većih aglomerata zaklanja signal primarnih manjih čestica te ih uređaj nije u mogućnosti detektirati. Ujednačenija raspodjela i manje čestice uzorka PEDOT-g-PAU:S-SEBS bi trebale omogućiti stabilniju disperziju i dobivanje homogenijih filmova,



Slika 40. Volumna raspodjela veličine čestica PEDOT-Br:S-SEBS i PEDOT-g-PAU:S-SEBS u mješavini otapala toluen+THF

4.6. Pretražni elektronski mikroskop

Prašasti uzorci i filmovi polimernih kompozita PEDOT-Br:S-SEBS i PEDOT-*g*-PAU:S-SEBS snimljeni su pretražnim elektronskim mikroskopom pod povećanjem od 5000 \times .



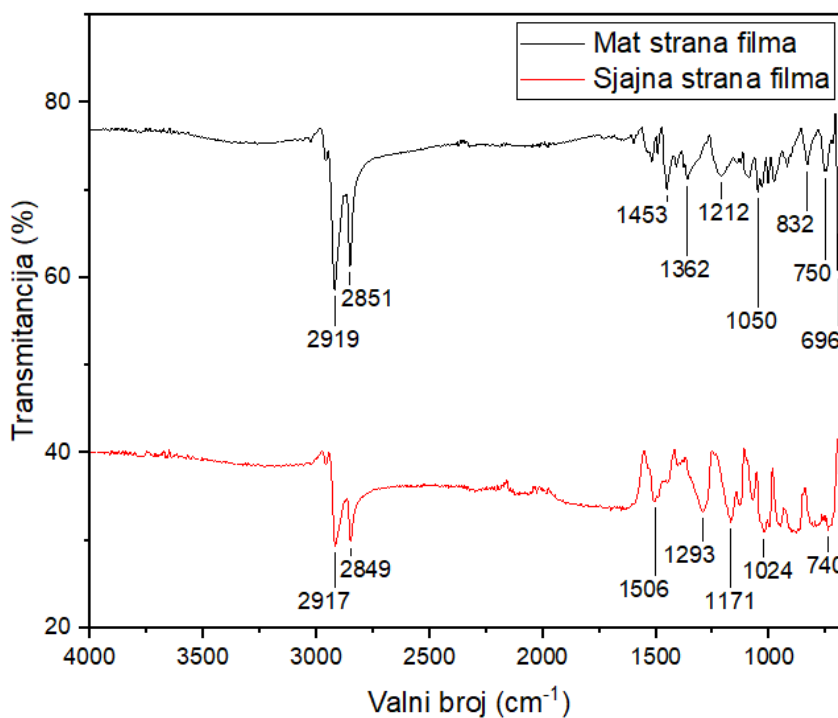
Slika 41. SEM fotografije praškastih uzoraka: a) PEDOT-Br:S-SEBS,
b) PEDOT-*g*-PAU:S-SEBS

Na slici 41 prikazane su slike praškastih uzoraka. PEDOT-Br:S-SEBS ima neravnu, kompaktnu hrapavu površinu oštrijih rubova. Na uzorku PEDOT-*g*-PAU:S-SEBS površina izgleda poroznije te su vidljivi mekši rubovi. Razlika u morfologiji može se pripisati prisutnosti dodatne meke polimerne faze lanaca PAU-a.

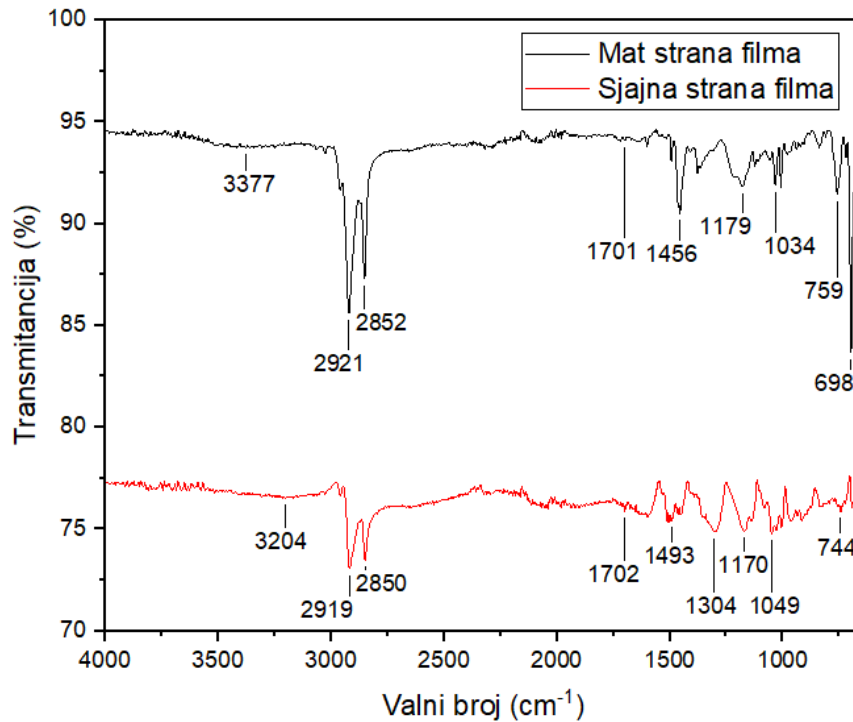
4.7. Karakterizacija polimernih PEDOT-SEBS filmova

4.7.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama

Provedena je FTIR analiza dobivenih PEDOT-Br:S-SEBS i PEDOT-g-PAU:S-SEBS filmova kako bi se utvrdile funkcionalne skupine na različitim stranama (mat i sjajna) polimernih filmova (slike 42 i 43). Na gornjoj ili mat strani nalazi se više S-SEBS-a što je vidljivo po signalima na 696 cm^{-1} i 698 cm^{-1} , a koji označavaju C-S vezu karakterističnu za S-SEBS. Donja ili sjajna strana filma je vodljiva strana te sadrži više PEDOT-a. Izraženiji su signali između 1300 cm^{-1} i 1050 cm^{-1} te oko 1700 cm^{-1} kao što je i u ThBr-u. Za mat stranu filma ostvarena je veća transmittancija nego za sjajnu stranu kod oba filma.



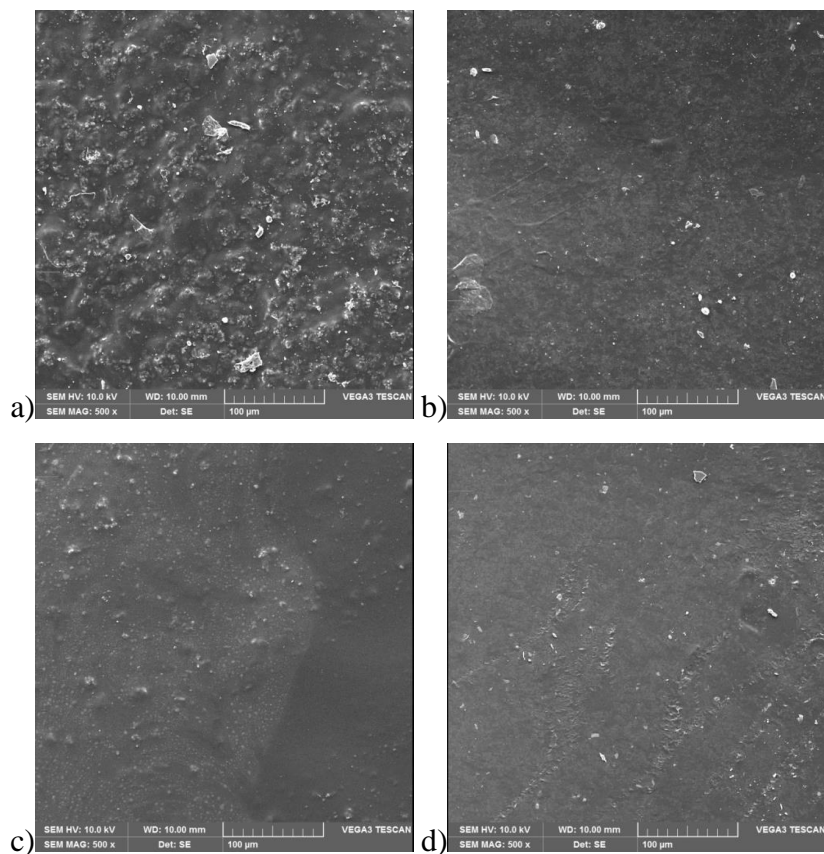
Slika 42. Sjajna i mat strana filma PEDOT-Br:S-SEBS



Slika 43. Sjajna i mat strana filma PEDOT-g-PAU:S-SEBS

4.7.2. Pretražni elektronski mikroskop

Morfologija polimernih filmova PEDOT-Br:S-SEBS i PEDOT-g-PAU:S-SEBS određena je SEM analizom. Na slici 44 prikazane su slike razvijenih kompozitnih filmova. Kako su se strane filma razlikovale snimljene su obje strane filma. Nakon odvajanja filmova od stakalaca gornja strana je bila mat, dok je donja bila sjajna zbog kontakta s glatkom staklenom pločicom pa su postojale razlike u brzini i načinu otparavanja otapala. Kako je FTIR analiza pokazala mat strane je sadržavala više SEBS faze, dok je glatka imala više PEDOT faze. Do razlike u sjaju dolazi zbog razlike u hrapavosti vidljive i na SEM slikama. Tako gornja, mat strana filma izgleda hrapavije, a donja strana ima jednoličnu, glatku površinu, što za posljedicu ima veći sjaj filma.



Slika 44. SEM fotografije polimernih filmova: a) PEDOT-Br:S-SEBS – gornja strana (mat), b) PEDOT-Br:S-SEBS – donja strana (sjajna), c) PEDOT-g-PAU:S-SEBS – gornja strana (mat), d) PEDOT-g-PAU:S-SEBS – donja strana (sjajna)

4.7.3. Metoda sonde s četiri točke

Metoda sonde s četiri točke provedena je kako bi se odredila električna provodnost vodljivih polimernih filmova. Pomoću sonde izmjeren je otpor filma, a zatim su izračunate električna otpornost i električna provodnost (tablica 2).

Tablica 2. Vrijednosti debljine filma, otpora filma, električne otpornosti i električne provodnosti

Uzorak	$d/\mu\text{m}$	$R/\text{k}\Omega$	$\rho/\Omega\text{ m}$	$\sigma/\text{S m}^{-1}$
PEDOT-Br:S-SEBS	110	2,76	1,38	0,73
PEDOT-g-PAU:S-SEBS	48	178,82	38,90	$2,57 \cdot 10^{-2}$

$$\rho_1 = \frac{\pi d R}{\ln 2} = \frac{\pi \cdot 110 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot 2,76 \cdot 10^6 \Omega}{\ln 2} = 1,38 \Omega \text{ m}$$

$$\sigma_1 = \frac{1}{\rho} = 0,73 \text{ S/m} = 7,3 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$$

Iz dobivenih rezultata vidljivo je kako film PEDOT-Br:S-SEBS ima veću električnu provodnost koja iznosi $0,73 \text{ S m}^{-1}$ u usporedbi sa filmom PEDOT-g-PAU:S-SEBS čija električna provodnost iznosi $2,57 \cdot 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$. Razlog manje električne provodnosti PEDOT-g-PAU:S-SEBS filma je zbog uvođenja lanaca poli(akrilat-uretana) koji je izolator.

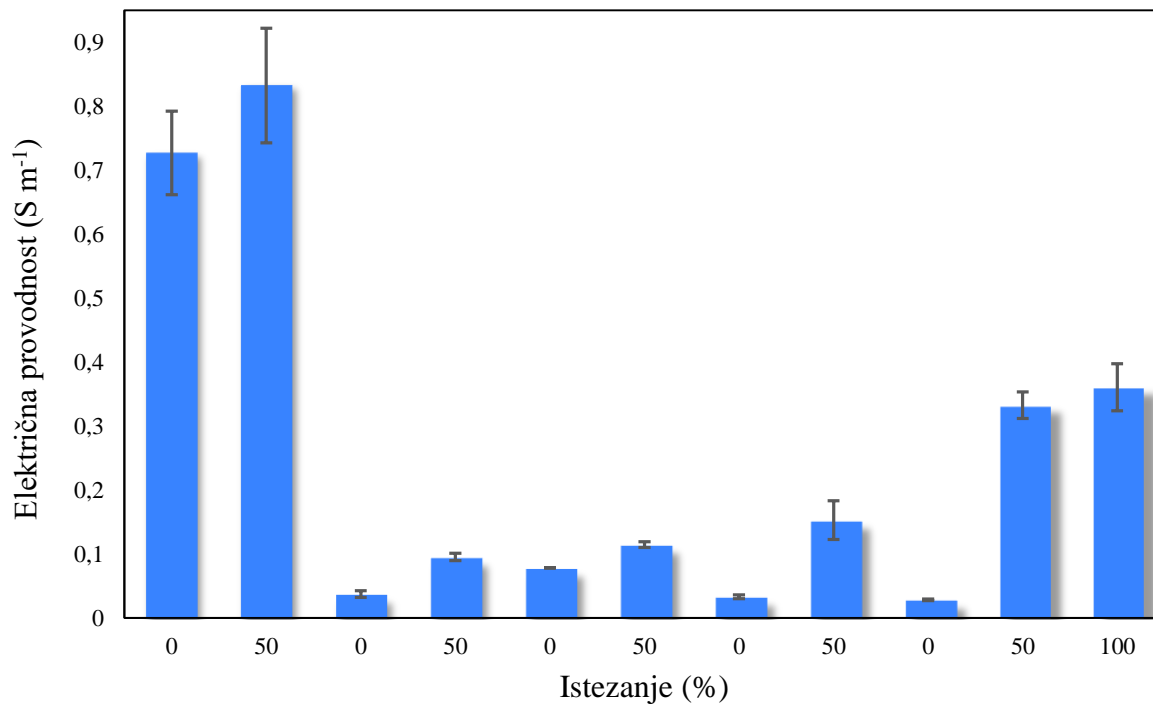
4.7.4. Ispitivanje vodljivosti uslijed cikličkog naprezanja

Ispitana je električna provodnost filmova PEDOT-Br:S-SEBS i PEDOT-g-PAU:S-SEBS u njihovom početnom stanju, u stanju istezanja za 50 % kroz 5 ciklusa istezanja te na kraju u stanju istezanja za 100 % početne duljine (slike 45 i 46).

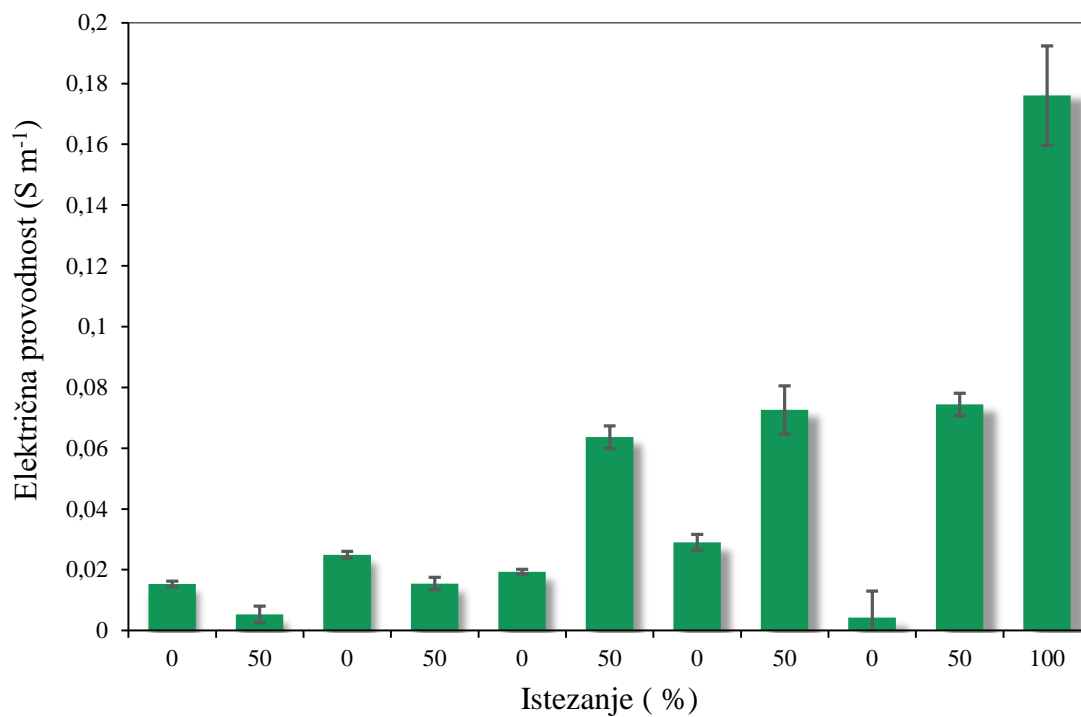
Tablica 3. Vrijednosti debljine filma, duljine na početku te na 50 % i 100 % istezanja

Uzorak	$d_0/\mu\text{m}$	$d_{50\%}/\mu\text{m}$	$l_{\text{poč}}/\text{mm}$	$l_{50\%}/\text{mm}$	$l_{100\%}/\text{mm}$
PEDOT-Br:S-SEBS	86	67	12	18	24
PEDOT-g-PAU:S-SEBS	88	66	11,5	17	23

Povećanje vodljivosti prilikom istezanja posljedica je poravnanja polimernih lanaca obzirom da je lakši prijenos naboja unutar lanaca. Najveća električna provodnost dobivena je za PEDOT-Br:S-SEBS nakon prvog istezanja, a vrijednosti kasnije opadaju zbog nehomogenosti filma. PEDOT-g-PAU:S-SEBS postiže veće provodnosti pri kasnijim istezanjima što je također zbog lakšeg prijenosa naboja prilikom poravnanja lanaca. Obzirom da se električna provodnost ne gubi prilikom višestrukog istezanja, može se zaključiti da bi ovakvi filmovi imali potencijalnu primjenu u nosivoj elektronici.



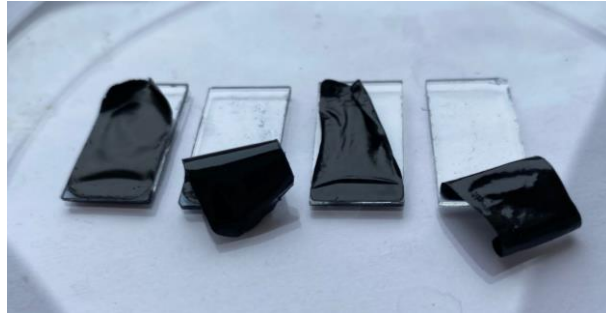
Slika 45. Ovisnost električne provodnosti o istežanju filma PEDOT-Br:S-SEBS



Slika 46. Ovisnost električne provodnosti o istežanju filma PEDOT-g-PAU:S-SEBS

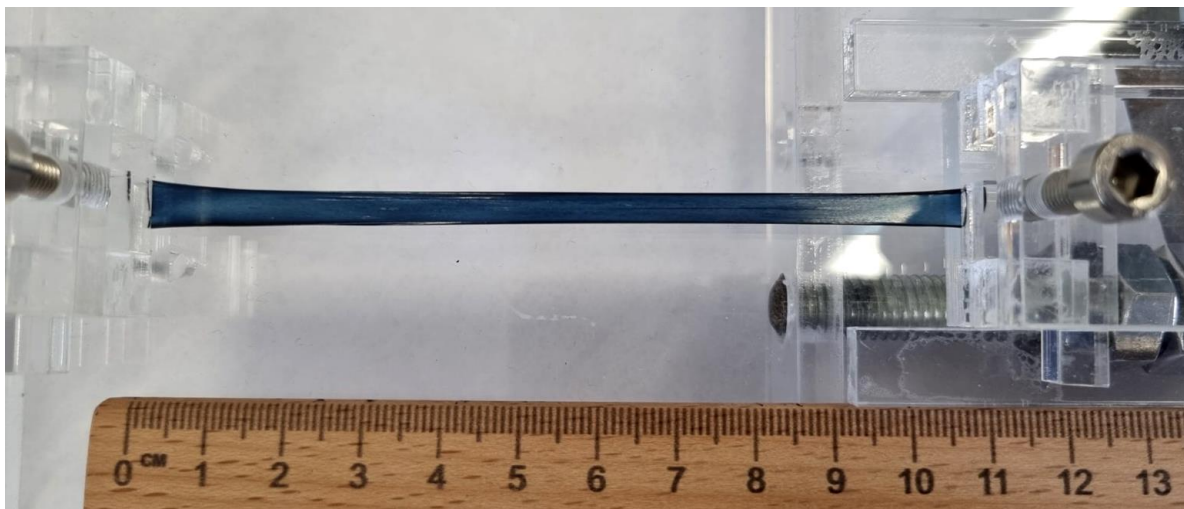
4.7.5. Ispitivanje mehaničkih svojstva

Osušeni filmovi odvojeni su od stakalca pomoću pincete i malo metanola, te su ispitana rastezna svojstva



Slika 47. Gornja i donja strana polimernih filmova PEDOT-Br:S-SEBS i PEDOT-g-PAU:S-SEBS

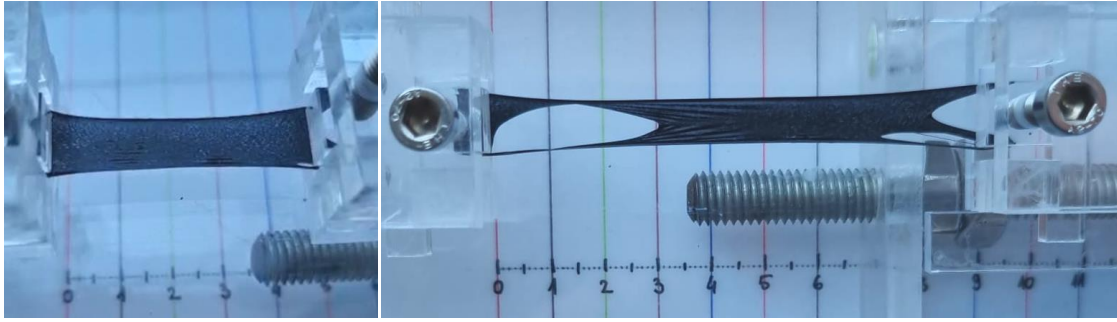
Izmjerene su početne duljine filmova. Filmovi su zatim pričvršćeni na oba kraja u čeljusti ručne kidalice te polako rastezani do pucanja, uz praćenje promjene duljine filmova (slike 48 i 49). Izračunato je maksimalno istežanje pomoću formule.



Slika 48. Maksimalno istežanje filma PEDOT-Br:S-SEBS

$$\sigma_{\max} = \frac{l_{\max} - l_{\text{poč}}}{l_{\text{poč}}} \cdot 100\%$$

$$\sigma_{\max} = \frac{10,6 \text{ cm} - 1,3 \text{ cm}}{1,3 \text{ cm}} \cdot 100\% = 715 \%$$



Slika 49. Istezanje filma PEDOT-*g*-PAU:S-SEBS

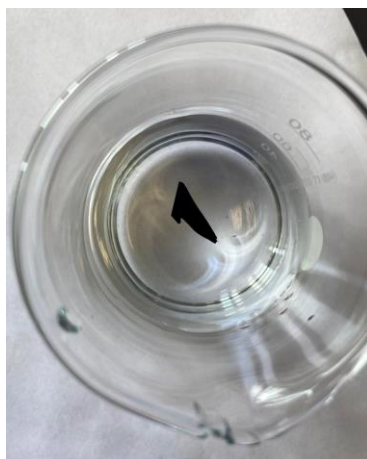
$$\sigma_{\max} = \frac{l_{\max} - l_{\text{poč}}}{l_{\text{poč}}} \cdot 100\%$$

$$\sigma_{\max} = \frac{4,9 \text{ cm} - 0,9 \text{ cm}}{0,9 \text{ cm}} \cdot 100\% = 444 \%$$

Rezultati istezanja filmova pokazali su da je film PEDOT-Br:S-SEBS-a moguće istegnuti preko 700 % prije pucanja, a PEDOT-*g*-PAU:S-SEBS preko 400 %. Kod filma PEDOT-*g*-PAU:S-SEBS ranije dolazi do pucanja filma, a razlog tome može biti nehomogenost filma, usprkos očekivano boljoj homogenosti zbog stabilnije disperzije što je predviđeno iz DLS rezultata.

4.7.6. Ispitivanje stabilnosti

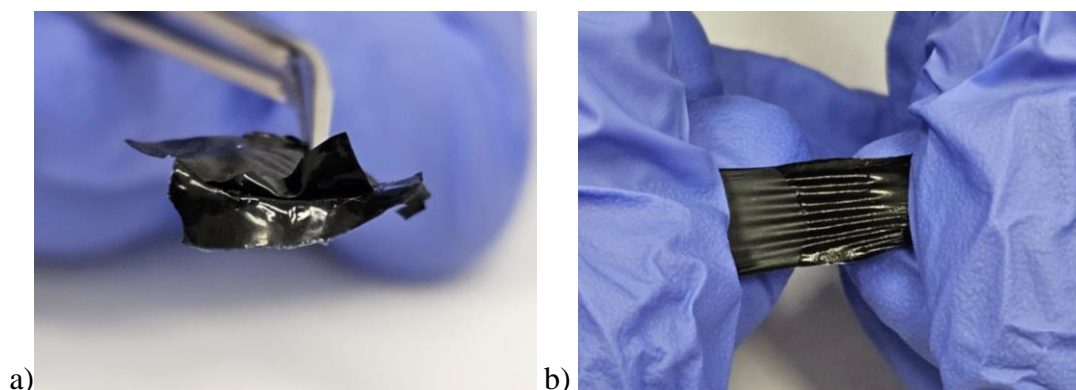
Stabilnost polimernih filmova ispitana je u otopini koja simulira znoj, budući da su ovakvi filmovi namijenjeni za primjenu u nosivoj elektronici (slika 50). Priređena je otopina natrijevog klorida koncentracije 50 mmol/L. Čaša s filmom uronjenim u otopinu stavlja se u ultrazvučnu kupelj na 10 min. Promatra se dolazi li do raspadanja filma uronjenog u otopinu. Osušenom filmu ponovno je izmjeren električni otpor pomoću multimetra. Polimerni filmovi PEDOT-Br:S-SEBS i PEDOT-*g*-PAU:S-SEBS ostali su postojani, a otpori izmjereni prije i nakon ispitivanja stabilnosti ostaju nepromijenjeni. Otpornost polimernih filmova na znoj omogućuje njihovu potencijalnu primjenu u nosivoj elektronici.



Slika 50. Ispitivanje stabilnosti filma

4.7.7. Ispitivanje samozacjeljivosti

Ispitano je svojstvo samozacjeljivosti polimernih filmova PEDOT-Br:S-SEBS i PEDOT-g-PAU:S-SEBS. Nakon pucanja filmova, filmovi su prislonjeni ponovno jedan uz drugi te stavljeni između teflonskih folija kako bi se ispitalo hoće li polimerni filmovi zacijeliti pod utjecajem sile. Tako pripremljeni uzorci držani su u potpuno zatvorenom škripcu 24 h na sobnoj temperaturi.



Slika 51. Filmovi PEDOT-Br:S-SEBS i PEDOT-g-PAU:S-SEBS nakon ispitivanja samozacjeljivosti

Na slici 51 prikazani su filmovi nakon stajanja u škripcu. Kao što se može vidjeti na slici 51 a) film PEDOT-Br:S-SEBS nije samozacjelio te je došlo do odvajanja filmova koji su bili prislonjeni jedan uz drugi. Na slici 51 b) prikazan je PEDOT-g-PAU:S-SEBS film koji se nije odvajao prilikom istezanja, a kod dovoljno visoke sile je puknuo, ali ne na mjestu zacjeljenja što ukazuje da materijal nije oslabljen na mjestu zacjeljenja.

5. ZAKLJUČAK

Karakterizacijom termoplastičnih elastomera SEBS-a i S-SEBS-a, monomera ThBr-a i akrilat uretana, te sintetskih kompozita PEDOT-Br:S-SEBS i PEDOT-g-PAU:S-SEBS u obliku praška i filмова, dobiveni su rezultati na temelju kojih se mogu donijeti sljedeći zaključci:

- NMR analizom potvrđene su kemijske strukture monomera ThBr i AU
- Pomoću FTIR analize dokazana je uspješnost sinteze ThBr-a i akrilat-uretana, procesa sulfoniranja termoplastičnog elastomera SEBS-a, sinteza polimernog kompozita PEDOT-Br:S-SEBS te ATRP sinteza PEDOT-g-PAU:S-SEBS-a.
- TG analizom utvrđen je porast toplinske stabilnosti SEBS-a procesom sulfoniranja. AU ima nižu toplinsku stabilnost od PEDOT-a i SEBS-a pa se grafitirani kompozit ranije razgrađuje i u užem temperaturnom području.
- DSC analizom određena su staklišta PEDOT-Br:S-SEBS-a i PEDOT-g-PAU:S-SEBS-a. te iznose 25,0 °C i 24,4 °C što je ispod tjelesne temperature i samim time su pogodni za uporabu u nosivoj elektronici.
- SEM analizom dobiven je uvid u morfologiju površine praškastih PEDOT-Br:S-SEBS-a i PEDOT-g-PAU:S-SEBS-a te kompozitnih filmova.
- Mjerenje otpora pomoću metode sonde s četiri točke provedeno je za filmove PEDOT-Br:S-SEBS i PEDOT-g-PAU:S-SEBS. Dobivene su veće vrijednosti električne provodnosti za film PEDOT-Br:S-SEBS ($0,73 \text{ S m}^{-1}$) koje omogućuju primjenu materijala za komponente u senzorima, fotonaponskim uređajima ili nosivoj elektronici.
- Električne vodljivosti uslijed cikličkog naprezanja za filmove PEDOT-Br:S-SEBS i PEDOT-g-PAU:S-SEBS povećavaju se u istegnutom stanju zbog poravnanja polimernih lanaca.
- Ispitivanjem mehaničkih svojstava filmova dobiveno je istežanje preko 700 % za PEDOT-Br:S-SEBS filmove te preko 400 % za PEDOT-g-PAU:S-SEBS filmove.
- Dokazana je stabilnost filmova u otopini NaCl-a, čime je potvrđena mogućnost primjene ovih elektrovodljivih polimernih materijala u nosivoj elektronici za direktni dodir s kožom.
- Uzorak PEDOT-g-PAU:S-SEBS pokazao je potencijal samozacjeljivanja čime je potvrđeno nekovalentno umrežavanje vodikovim vezama.

6. LITERATURA

- [1] S. C. Rasmussen, *Electrically Conducting Plastics: Revising the History of Conjugated Organic Polymers*, American Chemical Society (2011) 157-158
- [2] T. Nezakati, A. Seifalian, A. Tan, A. M. Seifalian, *Conductive Polymers: Opportunities and Challenges in Biomedical Applications*, Chem. Rev. (2018) 118, 14, 6766-6843
- [3] M. Kraljić Roković, materijali s predavanja iz kolegija Vodljivi polimeri, izrađeno na temelju: S. Roth, D. Carroll, *One-dimensional metals*, Conjugated polymers, Organic crystals, Carbon nanotube; Second edition, Wiley VCH Verlag GmbH&co. Weinheim (2004)
- [4] M. C. Scharber, N. S. Sariciftci, *Low band-gap conducting polymers*, Adv. Mater. Technol. (2021) 6, 2000857, 1-5
- [5] slika preuzeta s:
https://hr.wikipedia.org/wiki/Metalna_veza#/media/Datoteka:Struktura_elektronskih_vrpca.jpg (pristup: 13. lipnja 2023.)
- [6] G. Inzelt, *Conducting polymers – A new era in electrochemistry*, Springer (2012) 14
- [7] S. Khasim, A. Pasha, M. Lakshmi, P. Chellasamy, M. Kadarkarai, A. A. A. Darwish, T. A. Hamdalla, S. A. Al-Ghamdi, S. Alfadhli, *Post treated PEDOT-PSS films with excellent conductivity and optical properties as multifunctional flexible electrodes for possible optoelectronic and energy storage applications*, Optical Mater. (2022) 125, 112109
- [8] U. K. Aryal, M. Ahmadpour, V. Turkovic, H.-G. Rubahn, A. Di Carlo, M. Madsen, *2D materials for organic and perovskite photovoltaics*, Nano Energy, Volume 94 106833 (2022)
- [9] M. J. Donahue, A. S. Sanchez, S. Inal, J. Qu, R. M. Owens, D. Mecerreyes, G. G. Malliaras, D. C. Martin, *Tailoring PEDOT properties for applications in bioelectronics*, Elsevier, (2020) 2-10
- [10] M. N. Gueye, A. Carella, J. Faure-Vincent, R. Demadrille, J.-P. Simonato, *Progress in understanding structure and transport properties in PEDOT-based materials: A critical review*, Progress in Materials Science, Volume 108, 100616 (2020) 1-3
- [11] H. Li, M. E. DeCoster, C. Ming, M Wang, Y. Chen, P. E. Hopkins, L. Chen, H. E. Katz, *Enhanced molecular doping for high conductivity in polymers with volume freed for dopants*, Macromolecules, (2019) 52, 9804-9812
- [12] N. K. Guimard, K. K. Oehlenschlaeger, J. Zhou, S. Hilf, F. G. Schmidt, C. Barner-Kowollik, *Current trends in the field of self-healing materials*, Macromol. Chem. Phys. 213 (2012) 131-143

- [13] R. Yu, H. Zhang, B. Guo, *Conductive biomaterials as bioactive wound dressing for wound healing and skin tissue engineering*, Nano-Micro. Lett. (2022) 14, 1
- [14] S. Nie, Z. Li, Y. Yao, Y. Jin, *Progress in synthesis of conductive polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*, Front. Chem. (2021) 9:803509
- [15] E. Tomšik, I. Ivanko, J. Svoboda, I. Šedenkova, A. Zhigunov, J. Hromadkova, J. Panek, M. Likešova, N. Velychkivska, L. Janisova, *Method of preparation of soluble PEDOT: self-polymerization of EDOT without oxidant at room temperature*, Macromol. Chem. Phys. (2020) 2000219, 1-5
- [16] H. He, L. Zhang, X. Guan, H. Cheng, X. Liu, S. Yu, J. Wei, J. Ouyang, *Biocompatible conductive polymers with high conductivity and high stretchability*, ACS. Appl. Mater. Interfaces, 11 (2019) 26185-26193
- [17] Q. Liu, Y. Liu, F. Wu, X. Cao, Z. Li, M. Alharbi, A. N. Abbas, M. R. Amer, C. Zhou, *Highly sensitive and wearable In₂O₃ nanoribbon transistor biosensors with integrated on-chip gate for glucose monitoring in body fluids*, ACS Nano (2018) 12, 1170-1178
- [18] K. Matyjaszewski, *Atom transfer radical polymerization: From mechanisms to applications*, Isr. J. Chem. (2012) 52, 206-220
- [19] G. Szczepaniak, L. Fu, H. Jafari, K. Kapil, K. Matyjaszewski, *Making ATRP more practical: oxygen tolerance*, Acc. Chem. Res. (2021) 54, 1779-1790
- [20] <http://chem.ch.huji.ac.il/nmr/whatisnmr/whatisnmr.html> (pristup: 21. lipnja 2023.)
- [21] I. Škorić, *Nuklearna magnetska rezonancija (NMR) kao spektroskopska metoda za određivanje strukture (organskih) spojeva*, (2013)
- [22] R. Bhargava, S. Qing Wang, J. L. Koenig, *FTIR Microspectroscopy of Polymeric Systems*, Adv. Polym. Sci, 163 (2003) 139-140
- [23] E. Govorčin-Bajsić, materijali iz predavanja, *Tehnike toplinske analize* (2022)
- [24] N.M. Nurazzi, M. R. M. Asyraf, M. Rayung, M. N. F. Norrahim, S. S. Shazleen, M. S. A. Rani, A. R. Shafi, H. A. Aisyah, M. H. M. Radzi, F. A. Sabaruddin, R. A. Ilyas, E. S. Zainudin, K. Abdan, *Thermogravimetric analysis properties of cellulosic natural fiber polymer composites: A review on influence of chemical treatments*, Polymers 13 (16) 2710 (2021)
- [25] G. Klančnik, J. Medved, P. Mrvar, *Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) as a method of material investigation*, RMZ – Materials and Geoenvironment, Vol. 57, 1 (2010) 127-142

- [26] F. Varenne, A. Maky, M. Gaucher-Delmas, F. Violleau, C. Vauthier, *Multimodal dispersion of nanoparticles: A comprehensive evaluation of size distribution with 9 size measurement methods*, Pharm. Res, 33 (2016) 1220-1234
- [27] A. Mohammed, A. Abdullah, *Scanning electron microscopy (SEM): A review*, HERVEX ISSN 1454-8003 (2018) 77-81
- [28] B. J. Inkson, *Scanning electron microscopy (SEM) and Transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization*, Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods, Elsevier (2016) 17-32
- [29] R. S. Waremra, P. Betaubun, Analysis of electrical properties using the four point probe method, E3S Web of conferences 78, 13019 (2018) 1-4
- [30] P. Baek, N. Aydemir, Y. An, E. W. C. Chan, A. Sokolova, A. Nelson, J. P. Mata, D. McGillivray, D. Barker, J. Travas-Sejdic, *Molecularly engineered intrinsically healable and stretchable conducting polymers, Supporting information*, Chem. Mater. 29 (2017) 8850-8858 (2017) 1-27
- [31] M. S. Kolathodi, A. Akbarinejad, C. Tollemache, P. Zhang, J. Travas-Sejdic, *Highly stretchable and flexible supercapacitors based on electrospun PEDOT:SSEBS electrodes*, J. Mater. Chem. A, 10 (2022) 21125
- [32] M. Božičević, L. Fiket, M. Vujasinović, R. Blažić, M. Kovačić, Z. Katančić, Investigation of the conditions for the synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) ATRP macroinitiator, Polymers 15(2) (2023) 253
- [33] T. Xie, H. Zhang, Y. Lin, Y. Xu, Y. Ruan, W. Weng, H. Xia, *A simple and versatile approach to self-healing polymers and electrically conductive composites*, RSC Adv. (2015) 5 13261-13269
- [34] H. S. El-Sheshtawy, M. R. Sofy, D. A. Ghareeb, G. A. Yacout, M. A. Eldemellawy, B. M. Ibrahim, *Eco-friendly polyurethane acrylate (PUA)/natural filler-based composite as an antifouling product for marine coating*, Applied microbiology and biotechnology 105 (2021) 7023-7030
- [35] Wootthikanokkhan, J.; Changsuwan, P. *Dehydrofluorination of PVDF and Proton Conductivity of the modified PVDF/sulfonated SEBS blend membranes*, J. Met. (2008) 18, 57-62
- [36] H.-S. Park, C.-K. Hong, *Anion exchange membrane based on sulfonated poly(styrene-ethylene-butylene-styrene)copolymers*, Polymers (2021) 13 1669

- [37] K. Polat, M. Sen, *Preparation and characterization of a thermoplastic proton-exchange system based on SEBS and polypropylene blends*, Express polymer Lett. Vol. 11. No. 3. (2017) 209-218
- [38] S. Wu, S. Peng, N. Hameed, Q. Guo, Y.-W. Mai, *A new route to nanostructured thermosets with block ionomer complexes*, Soft Matter 8 (2012) 688-691
- [39] J. Seon, E. S. Jang, J. H. Song, S. Choi, S. B. Khan, H. Han, *Preparation and Properties of Poly(urethane acrylate) Films for Ultraviolet-Curable Coating*, J. App. Polym. Sci., 118 (2010) 2454-2456
- [40] Q. Wang, Y. Lu, N. Li, *Preparation, characterization and performance of sulfonated poly(styrene-ethylene/butylene-styrene) block copolymer membranes for water desalination by pervaporation*, Desalination 390 (2016) 33, 34-39
- [41] J. R. Dios, C. Garcia-Astrain, S. Goncalves, P. Costa, S. Lanceros-Mendez, *Piezoresistive performance of polymer-based materials as a function of the matrix and nanofiller content to walking detection application*, Composites Science and Technology 181 (2019) 107678, 4-6
- [42] A. Arevalillo, M. E. Munoz, I. Calafell, A. Santamaria, L. Fraga, J. A. Barrio, *Thermo-mechanical properties linked to rheological features in high molecular weight SEBS copolymers: effect of styrene content and ethylene/butylene proportion*, Polymer testing 31 (2012) 850
- [43] N. S. Karode, A. Poudel, L. Fitzhenry, S. Matthews, P. R. Walsh, A. B. Coffey, *Evaluation of interfacial region of microphase-separated SEBS using modulated differential scanning calorimetry and dynamic mechanical thermal analysis*, Polymer testing (2017) 1-5
- [44] J. K. Njuguna, P. Muchiri, F. M. Mwema, N. W. Karuri, M. Herzog, K. Dimitrov, *Determination of thermo-mechanical properties of recycled polyurethane from glycolysis polyol*, Scientific african, volume 12 (2021) 1, 5

