

Sinteza i karakterizacija intrinzično istezljivog i zacjeljivog vodljivog graft kopolimera PEDOT-g-PCL

Pavković, Anamarija

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:149:932303>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Anamarija Pavković

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Anamarija Pavković

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA INTRINZIČNO
ISTEZLJIVOG I ZACJELJIVOG VODLJIVOG GRAFT
KOPOLIMERA PEDOT-*g*-PCL**

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc. dr. sc. Zvonimir Katančić, FKIT

prof. dr. sc. Mirela Leskovic, FKIT

doc. dr. sc. Marin Kovačić, FKIT

Zagreb, rujan 2023.

Zahvale

Zahvaljujem se mentoru doc.dr.sc. Zvonimiru Katančiću na izboru teme i stručnom vodstvu.

Zahvaljujem se asistentu mag.ing.cheming. Marinu Božičeviću što mi je uvijek bio na raspolaganju i svojim savjetima mi pomogao dovesti ovaj rad do kraja. Veliko hvala na strpljenju, vremenu i trudu uloženom u eksperimentalni dio i korigiranje rada.

Zahvaljujem se svim svojim prijateljima, cimericama i kumama na potpori, razumijevanju, poticanju na učenje, druženjima i svemu ostalom što ni ne stane na papir. Hvala vam za prijateljstvo.

Zahvaljujem se "Povlaštenim fkitovcima i fkitovkama" na svakoj nesebičnoj pomoći oko seminara, zadaća, vježbi i ispita. Bez vas ovo nikako ne bi bilo moguće.

Posebno se zahvaljujem svojim roditeljima, Ivanu i Ivanki, sestrama Ružici i Cviti, bratu Petru i baki Ruži, za svu podršku, strpljivost, obzirnost i razumijevanje. Hvala za neizmjernu ljubav i pomoć.

Iznad svega zahvaljujem se Bogu, na svemu u svakom danu i na najvećem daru života.



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

SAŽETAK

U posljednja četiri desetljeća, otkako su otkriveni, elektrovodljivi polimeri privlače pažnju znanstvenika i inženjera u cijelom svijetu. To su materijali koji kombiniraju svojstva polimernih materijala s električnom provodljivošću te se odlikuju dobrom kemijskom stabilnosti, otpornosti na koroziju, biokompatibilnosti i jednostavnom obradom. Zbog izuzetno dobrih svojstava našli su primjenu u laganim i punjivim baterijama, diodama koje emitiraju svjetlost, elektrokromnim uređajima, senzorima, molekularnoj elektronici. PEDOT, poli(3,4-etilendioksitiofen) je jedan od najpoznatijih elektrovodljivih polimera koji se često koristi za različite primjene. Nedostatak rastezljivih i samozacjeljujućih svojstava kod PEDOTA onemogućuje njegovu primjenu u nosivoj elektronici. Spomenuta svojstva se mogu poboljšati sintezom kopolimera posebnih karakteristika, cijepljenjem PEDOT-a s fleksibilnim bočnim granama radikalskom polimerizacijom prijenosom atoma (ATRP).

Cilj rada je sintetizirati graft kopolimer PEDOT-g-PCL s dvije različite vrste PCL-a (PPA-PCL i HEMA-PCL). Sinteza se provodila u četiri koraka, s tim da se u prvom koraku sintetizirao monomer 2-(tiofen-3-il) etil 2-bromo-2-metilpropanoat (ThBr), a u drugom makroinicijator PEDOT-Br. Treći korak je bio sinteza graft kopolimera PEDOT-g-PCL ATRP-om. Karakterizacija dobivenih uzoraka provedena je infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR), nuklearnom magnetskom rezonancijom (NMR), termogravimetrijskom analizom (TGA).

Od sintetiziranog graft kopolimera pripremljena je tinta za *inkjet* ispis na poliuretansku (PU) podlogu. Elektrovodljivost ispisanog sloja na podlozi je određena metodom sonde s 4 točke.

Rezultati metoda FTIR i NMR dokazali su uspješnu sintezu produkata, a TG analizom određena je toplinska stabilnost sintetiziranih produkata. Temperatura početka razgradnje veća je kod sintetiziranog graft kopolimera PEDOT-g-PCL nego kod makroinicijatora PEDOT-Br, što znači da se poboljšalo svojstvo toplinske stabilnosti. Dobiveni graft kopolimer je vodljiv i spada u rang poluvodiča.

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

ABSTRACT

Since its discovery nearly four decades ago, electrically conductive polymers have captured the interest of researchers and engineers all around the world. These materials have strong chemical stability, corrosion resistance, biocompatibility, and easy processing. They combine the features of polymer materials with electrical conductivity. Due to their outstanding properties, they have been applied to molecular electronics, light-emitting diodes, electrochromic devices, sensors, and rechargeable batteries. One of the most well-known electroconductive polymers, PEDOT, or poly (3,4-ethylenedioxythiophene), is frequently utilized for a variety of applications. However, PEDOT's lack of elasticity and regeneration capabilities prevents its use in wearable electronics. By developing copolymers with unique qualities and grafting flexible side branches onto PEDOT using atom transfer radical polymerization (ATRP), previously mentioned properties can be improved.

The aim of the project is to synthesize the graft copolymer PEDOT-g-PCL using two different types of PCL, PPA-PCL and HEMA-PCL. The four-step synthesis starts with the synthesis of the monomer 2-(thiophen-3-yl) ethyl 2-bromo-2-methylpropanoate (ThBr), followed by the synthesis of the second macroinitiator, PEDOT-Br. The third step entailed the ATRP's synthesis of the PEDOT-g-PCL graft copolymer. Nuclear magnetic resonance (NMR), thermogravimetric analysis (TGA), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were used to characterize the obtained materials.

The synthesized graft copolymer was used to create an ink for inkjet printing on a polyurethane (PU) substrate. The 4-point probe approach was used to determine the printed layer's electrical conductivity on the substrate. The products' successful synthesis was demonstrated by the findings of the FTIR and NMR techniques, and the TG analysis was used to determine the products' thermal stability. The synthesized PEDOT-g-PCL graft copolymer has increased thermal stability since the decomposition onset temperature is greater than that of the PEDOT-Br macroinitiator. The resulting graft copolymer is conductive and belongs to the category of semiconductors.

Keywords: electroconductive polymers, poly(3,4-ethylenedioxythiophene), atom transfer radical polymerization, graft copolymer, inkjet printing

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	6
2.2.1. Kemijska polimerizacija.....	6
2.2.2. . Elektrokemijska polimerizacija.....	6
2.3. Primjena elektrovodljivih polimera.....	8
2.3.1. Superkondenzatori.....	8
2.3.2. Senzori.....	9
2.4. Polikaprolakton (PCL)	11
2.5. Radikalna polimerizacija prijenosom atoma (ATRP).....	11
2.6. <i>Inkjet</i> ispis	13
2.7. Metode karakterizacije	14
2.7.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR).....	14
2.7.2. Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)	15
2.7.4. Termogravimetrijska analiza (TGA).....	16
2.7.5. Metoda sonde s četiri točke (4PP).....	17
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	19
3.1. Materijali i kemikalije	19
3.2. Sinteza PEDOT-g-PCL 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. Kinetika reakcije sinteze graft kopolimera ThBr-g-PPA-PCL i ThBr-g-HEMA-PCL.....	22
3.2.4. Sinteza graft kopolimera poli(3,4-etilendioksitiofen)-g-poli(etilen-glikol), PEDOT-g-PCL	24
3.2.5. <i>Inkjet</i> ispis	26
3.3. Metode karakterizacije	27
3.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR).....	27
3.3.2 Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)	28
3.3.4 Termogravimetrijska analiza (TGA).....	28
3.3.5. Električna provodnost (σ).....	29

4. REZULTATI I RASPRAVA	30
4.1. Kinetika reakcije sinteze graft kopolimera ThBr-g-PPA-PCL i ThBr-g-HEMA-PCL.	30
4.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)	30
4.3. Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)	33
4.4. Termogravimetrijska analiza (TGA).....	36
4.5. <i>Inkjet</i> ispis	39
4.5.1. Električna provodnost	40
5. ZAKLJUČAK	41
6. LITERATURA.....	42
7. ŽIVOTOPIS	46

1. UVOD

Polimeri su dugolančane molekule sastavljene od velikog broja manjih molekula, mera, međusobno povezanih kovalentnim vezama, čija se molekularna masa mjeri od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna. Oduvijek se smatralo da su svi polimeri izolatori, sve do 1977. kada su sintetizirani prvi elektrovodljivi polimeri. Za razliku od klasičnih polimera vodljivi polimeri sadrže konjugiranu dvostruku vezu. Zbog svojstava kao što su vodljivost, dobra stabilnost u okolišu, biokompatibilnost te dobrih mehaničkih, optičkih, elektroničkih, redoks i ion-izmjenjivačkih svojstava, ovi polimeri su našli primjenu u elektrokemijskim izvorima energije, sensorima, tranzistorima, fotonaponskim ćelijama, uređajima za otpuštanje lijekova [1]. Također, potencijalne biomedicinske primjene vodljivih polimera nastavljaju rasti. Primjene senzora koje su počele sa sustavima za praćenje glukoze napredovale su do brzog otkrivanja genetskih markera za bolesti [1,2,3].

Najpoznatiji i najviše istraživani elektrovodljivi polimer je poli(3,4-etilendioksitiofen), PEDOT, kojeg karakteriziraju dobra kemijska stabilnost i mehanička svojstva, biokompatibilnost i niski troškovi proizvodnje. Zbog tih svojstava PEDOT je našao široku primjenu u baterijama, superkondenzatorima, solarnim ćelijama i različitim biosenzorima u nosivoj elektronici [3].

Cilj ovog rada je sintetizirati elektrovodljivi graft kopolimer PEDOT-g-PCL cijepljenjem bočnih grana PCL-a na glavni lanac makroinicijatora PEDOT-Br radikalskom polimerizacijom prijenosom atoma (ATRP), *inkjet* ispis sintetiziranog graft kopolimera te karakterizacija dobivenih uzoraka.

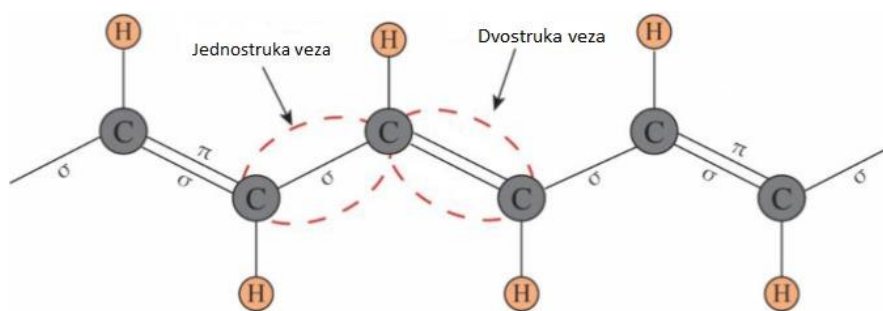
2. TEORIJSKI UVOD

2.1. Elektrovodljivi polimeri

Polimer je tvar ili materijal koji se sastoji od vrlo velikih molekula koje se nazivaju makromolekule, sastavljene od mnogo ponavljajućih podjedinica. Zbog svog širokog spektra svojstava, i sintetski i prirodni polimeri imaju bitnu i sveprisutnu ulogu u svakodnevnom životu.

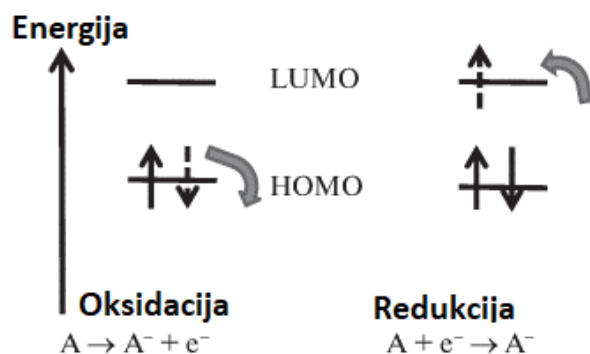
Polimeri su oduvijek smatrani izolatorima električne energije. Prije 40 godina nitko ne bi vjerovao da polimeri mogu provoditi električnu energiju tako dobro kao i metali. Ali danas su takvi podvizi postignuti i to jednostavnom modifikacijom uobičajenih organskih konjugiranih polimera. Nazvani elektrovodljivim polimerima ili "sintetičkim metalima", ovi materijali kombiniraju električna svojstva metala s prednostima polimera, kao što su niža masa, jednostavnija obradivost, otpornost na koroziju te niža cijena. Zbog toga su našli primjenu u svakodnevnom životu sa širokim rasponom proizvoda, koji se proteže od uobičajene robe široke potrošnje do visoko specijaliziranih objekta u svemiru, aeronautici, elektronici i nelinearnoj optici. Stoga ne čudi da se ovi polimeri nazivaju materijalima 21. stoljeća [4].

Elektrovodljive polimere (engl. *Conductive polymers*, CP) otkrili su Hideki Shirakawa, Alan Heeger i Alan MacDiarmid 1977. godine sintezom oksidiranog poliacetilena (PA) dopiranog jodom. Za ovo su otkriće 2000. godine dobili Nobelovu nagradu za kemiju [5]. Najznačajniji predstavnici CP-a su poliacetilen, poli(para-fenilen), polianilin, polipirol, politiofen i poli(para-fenilen-vinilen), a svakako treba istaknuti u novije vrijeme najzastupljeniji CP - poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT). Za razliku od klasičnih polimera CP sadrže konjugiranu dvostruku vezu, prikazanu na slici 2.1. Svaki ugljikov atom povezan je sa susjednim atomima s tri σ - veze koje osiguravaju čvrstoću lanca i jednom π - kovalentnom vezom što osigurava električnu provodnost tih materijala. Međutim, dodatan uvjet koji je nužan za dobru pokretljivost delokaliziranih π elektrona, odnosno dobru električnu provodnost je uvođenje defekata u strukturu polimera [1].

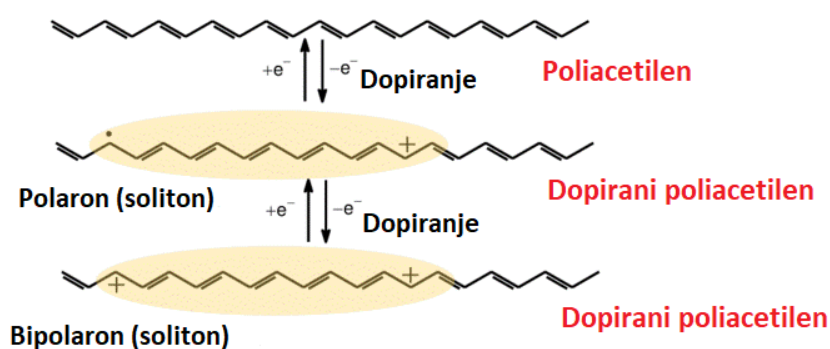


Slika 2.1. Konjugirana struktura elektrovodljivih polimera [6]

Svi konjugirani polimeri u nedopiranom stanju su izolatori ili poluvodiči, ali samo neki od njih imaju svojstvo da se dopiranjem mogu prevesti u vodljivo (metalno) stanje. Dopiranjem se postiže konačna gustoća na Fermijevom nivou ili stvaranje novih energetske stanja (akceptorskih ili donorskih) unutar energetske procjepa, što pak dovodi do pomicanja Fermijevog nivoa, odnosno povećanja broja elektrona (šupljina) u vodljivoj (valentnoj) vrpici pa time i velik porast vodljivosti. Dopiranje se može vršiti na više načina, od kojih je najvažniji redoks dopiranje [7]. Postoje dvije vrste redoks dopiranja; oksidacijsko (p-tip) dopiranje kojim se elektroni izvlače iz najviše popunjene molekulske orbitale (engl. *Highest occupied molecular orbital*, HOMO) valentnog pojasa i redukcijsko (n-tip) dopiranje kojim se elektroni prenose na najnižu nepopunjenu molekulsku orbitalu (engl. *Lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) vodljivog pojasa. Na slici 2.2. dan je jednostavan prikaz prethodno opisanog procesa. Ovim redoks procesom nastaju nositelji naboja u obliku polarona (radikalni ioni), bipolarona (dikacije ili dianioni), ili solitoni u polimeru. Slika 2.3. daje primjer dopiranja poliacetilena i generiranih solitona. Kretanje nositelja naboja duž polimernih lanaca omogućava provodnost. U terminologiji fizike čvrstog stanja, procesi oksidacije i redukcije odgovaraju dopiranju p-tipa, odnosno n-tipa. U p-tipu dopiranja, elektron se kreće izravno od HOMO polimera do dopantne vrste i stvara rupa u polimernoj okosnici. Obrnuto, kod dopiranja n-tipa, elektroni iz dopantne vrste se pomiču na LUMO polimera, što rezultira povećanom gustoćom elektrona. Dakle, gustoća i mobilnost nositelja naboja može se podesiti dopiranjem [6].



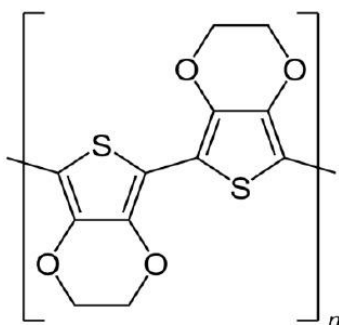
Slika 2.2. p-tip (HOMO) i n-tip (LUMO) dopiranja [8]



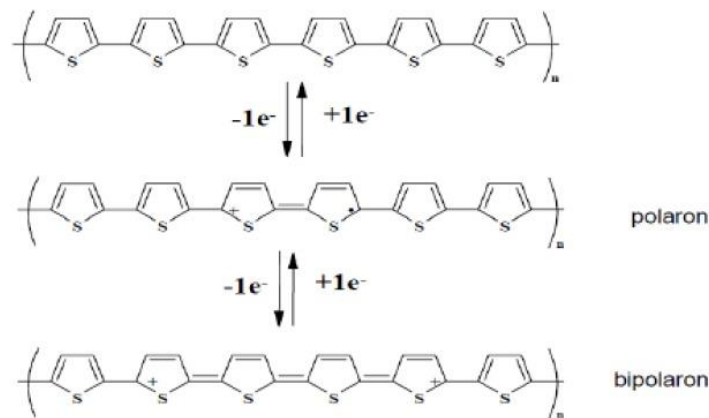
Slika 2.3. Dopiranje poliacetilena i generirani solitoni [9]

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

Poli(3,4-etilendioksitiofen) poznatiji kao PEDOT, čija je strukturna formula prikazana na slici 2.4., je elektrovodljivi polimer koji nastaje kemijskom polimerizacijom 3,4-etilendioksitiofena (EDOT). Prvi put je sintetiziran sredinom 1980-ih godina u laboratoriju tvrtke Bayer AG u Berlinu [10].

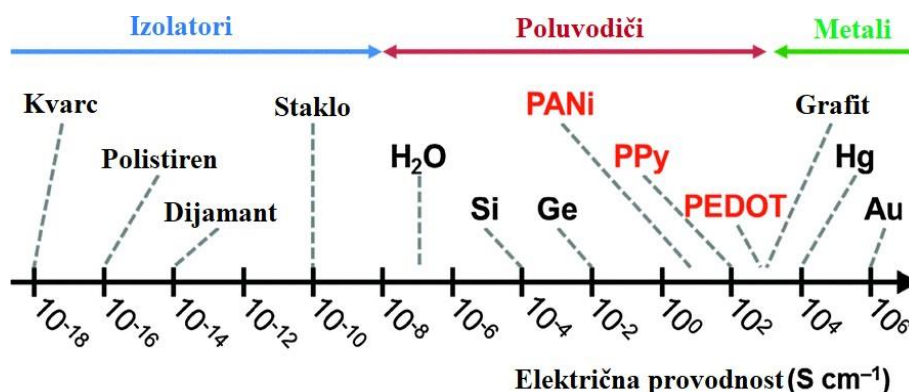


Slika 2.4. Strukturna formula osnovne ponavljajuće jedinice PEDOT-a



Slika 2.5. Oksidacija politiofena do nižeg stupnja oksidacije (polaron) i višeg stupnja oksidacije (bipolaron) [11]

PEDOT je biokompatibilan elektrovodljivi polimer kojeg karakteriziraju dobra kemijska stabilnost i mehanička svojstva, optičko svojstvo elektrokromizma te niski troškovi proizvodnje. Kako bi se politiofen mogao primijeniti kao vodič, potrebno ga je dopirati (slika 2.5.) [12,13]. Glavni problem PEDOT-a je njegova netopljivost u vodi koja je riješena uvođenjem polielektrolita koji djeluje kao dopant i stabilizator pomoću mehanizma ravnoteže naboja [14]. Drugi problem PEDOT-a je nedostatak rastezljivih i samozacjeljujućih svojstava, zbog čega nema široku primjenu u nosivoj elektronici. Ovo se može prevladati cijepljenjem PEDOT-a s fleksibilnim bočnim granama [15]. Električna provodnost PEDOT-a pokazuje vrijednosti u rasponu od 10^2 i 10^4 S cm^{-1} te se nalazi u području poluvodiča, kao što se vidi na slici 2.6. PEDOT je našao široku primjenu u baterijama, superkondenzatorima, solarnim ćelijama i različitim biosenzorima u nosivoj elektronici.



Slika 2.6. Logaritamska skala električne provodnosti dopiranih materijala [13]

2.2. Dobivanje elektrovodljivih polimera

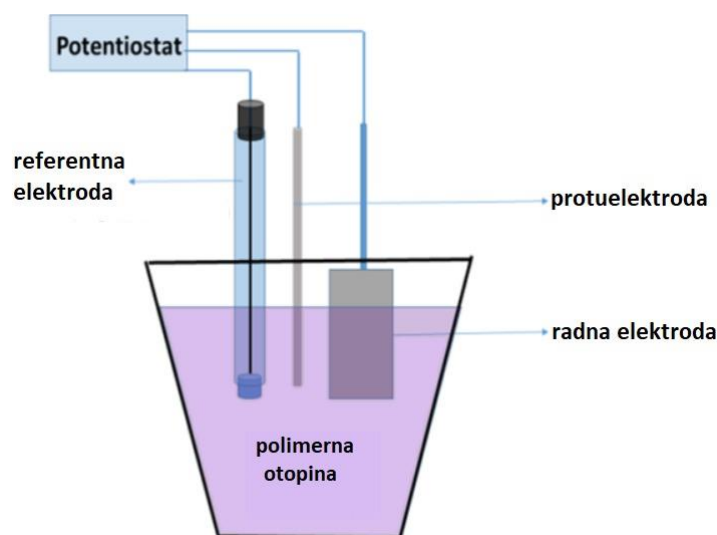
Dvije su glavne metode za sintezu elektrovodljivih polimera: kemijska i elektrokemijska oksidacija monomera tj. polimerizacija. Primjenom bilo koje od metoda dolazi do polimerizacije monomera i stvaranja oligomera male molekulske mase čijom oksidacijom nastaju visokomolekularni polimeri [16].

2.2.1. Kemijska polimerizacija

Kemijska polimerizacija uključuje ili kondenzacijsku polimerizaciju (mehanizam rasta koraka) ili adicijsku polimerizaciju (mehanizam rasta lanca). Ovdje se monomer otapa u otopini dopantne kiseline. Oksidant (npr. FeCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) otopljen u odgovarajućem otapalu (voda je uobičajeno otapalo) dodaje se kap po kap u smjesu uz kontinuirano miješanje 4-5 sati, nakon čega se dobiveni talog filtrira, ispere i osuši. Za sintezu vodljivih polimera kao što je poliacetilen koriste se kompliciranije metode kao što su katalitička polimerizacija, nekatalitička polimerizacija, izomerizacija, Durhamova metoda, dehidrokloriranje i dehidracija. Polimerizacija se odvija spontano i egzotermna je. Ovom metodom dobije se polimer u obliku amorfne prahe. Glavna prednost kemijske polimerizacije je mogućnost masovne proizvodnje polimera, kao što su polianilin, polipirol itd., po razumnoj cijeni [17,18]. Ovakvim načinom sinteze teško je dobiti vodljive polimere ponovljivih svojstava jer provodljivost polimera ovisi o mnogo parametara: izboru oksidansa, odabiru i čistoći otapala, vremenu reakcije, koncentraciji reagensa te temperaturi i brzini miješanja te je to jedan od nedostataka ove metode [19,20].

2.2.2. . Elektrokemijska polimerizacija

Elektrokemijska polimerizacija je uobičajena metoda koja se koristi za sintezu elektrovodljivih polimera zbog svoje jednostavnosti i ponovljivosti. Proces se provodi u elektrokemijskoj ćeliji uz troelektrodni sustav kojeg čine radna, referentna i pomoćna elektroda (Slika 2.7.). Elektrode su uronjene u otopinu koja sadrži monomer, otapalo i dopant te primjenom električnog potencijala na radnoj elektrodi dolazi do oksidacije monomera i taloženja tankog sloja polimera čiju se debljinu i morfologiju može vrlo lako kontrolirati [18].



Slika 2.7. Shematski prikaz elektrokemijske sinteze za elektrovodljive polimere [21]

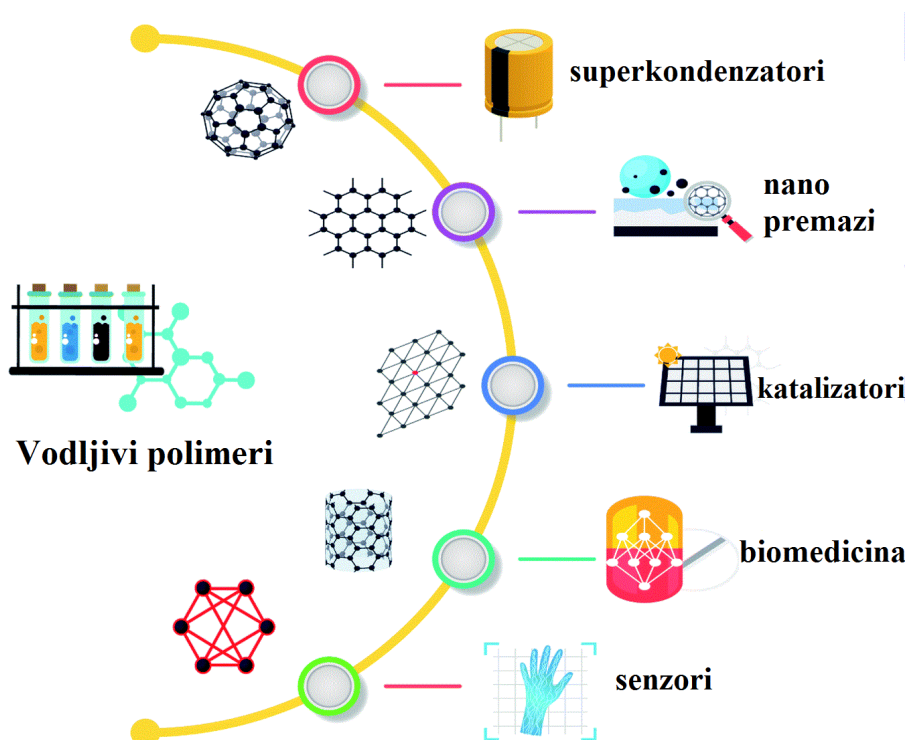
Može se izvesti jednom od 3 metode – galvanostatski, potencijostatski i potenciodinamički, a svojstva nastalih polimernih filmova ovise o izboru metode [22]. Galvanostatska polimerizacija se izvodi pri konstantnoj struji, a često rezultira stvaranjem dopiranog polimera. Ova tehnika ima prednost jer je jednostavna, prikladna za praktičnu primjenu, a debljina polimernog filma može se kontrolirati tijekom procesa polimerizacije određivanjem vremena polimerizacije. Gustoću struje treba pravilno odabrati kako bi se izbjeglo povećanje otpora na površini elektrode tijekom rasta polimera, što bi moglo utjecati na međureakcije.

Potencijostatska polimerizacija, s druge strane, uključuje reakciju polimerizacije koja se provodi pri konstantnom potencijalu. Veličina potencijala trebala bi biti dovoljno velika za oksidaciju monomera, budući da proces polimerizacije započinje oksidacijom monomera. Također, izbor potencijala treba biti takav da izbjegne prekomjernu oksidaciju ili sekundarne reakcije.

Potenciodinamička polimerizacija uključuje korištenje tehnike cikličke voltametrije (CV). Tijekom ovog procesa, monomer na površini elektrode je izložen redovitim cikličkim promjenama primijenjenog potencijala. To rezultira stvaranjem vodljivog polimernog filma koji se izmjenjuje između nevodljivog (nedopiranog) i vodljivog (dopiranog) oblika, odnosno dobiva se polimer različite morfologije [23]. Glavni nedostatak elektrokemijske polimerizacije vodljivih polimera je to što oblik i količina polimernog filma ovise o obliku i veličini elektrode što otežava postupak izrade kompozita s vodljivim polimerima [20].

2.3. Primjena elektrovodljivih polimera

Elektrovodljivi polimeri privukli su značajnu pozornost zbog svoje ekonomske važnosti, dobre stabilnosti u okolišu i električne vodljivosti, kao i zbog svojih korisnih mehaničkih, optičkih i elektroničkih svojstava. Zbog toga su našli široku primjenu u elektrokemijskim izvorima energije, elektrokromatskim uređajima, fotonaponskim ćelijama, svjetlećim diodama (engl. *Light-emitting diode*, LED), senzorima, tranzistorima, superkondenzatorima, uređajima za otpuštanje lijekova, prevlakama za zaštitu od korozije i kao antistatičke prevlake. Na slici 2.8. prikazane su neke od primjena CP-a [1,24].



Slika 2.8. Primjene elektrovodljivih polimera [25]

2.3.1. Superkondenzatori

Superkondenzatori, ultrakondenzatori ili elektrokemijski dvoslojni kondenzatori (engl. *Electrochemical double-layer capacitors*, EDLC) električne su komponente izrazito velikog kapaciteta namijenjene pohrani električne energije. Oni se ističu velikom gustoćom snage koju mogu isporučiti, a što im daje prednost pred ostalim elektrokemijskim spremnicima i pretvornicima. Glavni nedostatak superkondenzatora je mala količina energije koja se može uskladištiti. Superkondenzatori se sastoje od dvije elektrode, elektrolita i separatora. Elektrode su načinjene od visoko vodljivog materijala velike površine. Razdvojene su membranom

(separatorom) koja osigurava prolaz iona, no sprječava gibanje elektrona čime se ostvaruje električna izolacija između dvaju elektroda.

Kako bi se proizveo konkurentan superkondenzator, moraju biti zadovoljeni slijedeći uvjeti: velika ionska vodljivost elektrolita i separatora, velika elektronska otpornost separatora, velika elektronska vodljivost elektroda, velika površina elektroda te mala debljina separatora i elektroda [26]. Upravo te uvjete ispunjavaju elektrovodljivi polimeri te se tako oni koriste za izradu superkondenzatora. Oni podliježu redoks reakciji kako bi pohranili energiju u masi materijala i tako poboljšavaju specifičnu energiju superkondenzatora [27]. Najčešće korišteni vodljivi polimeri su polianilin (PANI), polipirol (PPy) i poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT). No usprkos tome, svi vodljivi polimeri pokazuju lošu mehaničku stabilnost zbog ulaska i izlaska iona tijekom ciklusa punjenja i pražnjenja [28].

2.3.2. Senzori

Senzori su uređaji koji mjere fizikalnu veličinu i pretvaraju je u signal koji može očitati promatrač ili instrument.

2.3.2.1. Senzori naprezanja

Nosivi i fleksibilni senzori naprezanja bitne su komponente za razne primjene, kao što su pružanje zdravstvene zaštite i mekani roboti. Ovi fleksibilni senzorski uređaji moraju imati dobro prijanjanje na kožu, sposobnost praćenja ljudske kretnje i izvrsnu izdržljivost. Za dizajn takvih senzora naprezanja, korišteni materijali moraju posjedovati jedinstvene značajke, uključujući vrhunsku rastezljivost, izvrsnu fleksibilnost, širok raspon osjetila i visoku osjetljivost. U usporedbi s metalima ili drugim poluvodičima, CP-ovi pokazuju nekoliko istaknutih prednosti u rastezljivosti, fleksibilnosti, stabilnosti u okolišu i obradivosti, što ih čini prikladnim kandidatima za izradu fleksibilnih i rastezljivih senzora naprezanja. Ovisno o mehanizmu osjeta, na učinkovitost senzora deformacije temeljenih na CP mogu utjecati čimbenici uključujući oblik i disperziju veličine CP nanočestica, metodu sinteze i interakcije CP čestica s drugim polimernim molekulama. Uzimajući u obzir gore navedene prednosti CP-a, mnoge su studije uspješno razvile senzore deformacije temeljene na CP sa širokim radnim rasponom deformacija, visokom osjetljivošću i dobrom ponovljivošću.

2.3.2.2. Biosenzori

Biosenzor se može definirati kao uređaj koji povezuje selektivni biološki element i pretvornik u jednu cjelinu. Njegov zadatak je biokemijsku reakciju pretvoriti u električni analogni signal koji se zatim može obrađivati, analizirati i dr. Biosenzori se osim u proizvodnom procesu mogu koristiti u zdravstvenoj skrbi, biomedicini, sigurnosti hrane i nadzoru okoliša, a također imaju značajnu ulogu u upravljanju procesima i kontroli terorizma u sektoru obrane i sigurnosti [26].

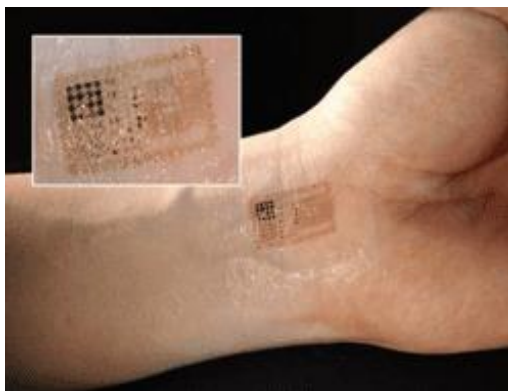
Polianilin (PANI) jedan je od najzanimljivijih vodljivih polimera za dizajn biosenzora s obzirom na njegova izvrsna elektrokemijska svojstva (polielektrokatalitičke karakteristike, reverzibilno redoks ponašanje i elektrokemijsku prilagodljivost), jednostavnu mogućnost obrade, dugotrajnu stabilnost u okolišu i funkcionalno bogatu kemijsku strukturu. Njegove prednosti uključuju podesivu vodljivost i elektrokemijsko ponašanje praćenjem okolnog pH, tipa dopanta i intenziteta dopinga, oksidacijskog stanja PANI-a, morfologije, debljine i dizajna kompozita; laku obradivost zbog jednostavnih i raznovrsnih metoda sinteze i dovoljne topljivosti u bezbrojnim otapalima; i sposobnost izrademnogih kompozita/nanokompozita/nanobiokompozita s obzirom na njegov funkcionalno bogat kemijski kostur i nisku cijenu. Ove prednosti čine PANI materijalom širokog spektra primjene [29].

2.3.2.3. Elektronička koža (e-skin)

Elektronička koža odnosi se na fleksibilnu, rastezljivu i samozacjeljivu elektroniku koja može oponašati funkcije ljudske kože [30]. Napredak u istraživanju elektroničke kože fokusiran je na tehnologije potrebne u tri glavne primjene: elektronika koja se može pričvrstiti na kožu, robotika i protetika. Prvo, budući da je e-koža izložena dugotrajnim naprezanjima raznih vrsta i treba biti prilijepljena na površinama nepravilnog oblika, materijali sa svojstvenom rastezljivošću i svojstvima samozacjeljivanja su od velike važnosti. Primjer elektroničke kože na ljudskoj ruci prikazan je na slici 2.9. Drugo, sposobnost taktilnog osjeta kao što je detekcija pritiska, naprezanja, klizanja, vektora sile i temperature važna je za praćenje zdravlja u uređajima koji se pričvršćuju na kožu.

Vodljivi polimer polietilendioksitiofen dopiran polistiren sulfonatom (PEDOT:PSS) dobio je veliku pozornost u polju nosive bioelektronike, samim tim i elektroničke kože, zbog svoje podesive visoke električne vodljivosti, stabilnosti na zraku, lakoće obrade, biokompatibilnosti

i nedavno otkrivene sposobnosti samozacjeljivanja. Također, miješanje aditiva s PEDOT:PSS ili naknadna obrada omogućavaju prilagođavanje intrinzičnih svojstava polimera [31].

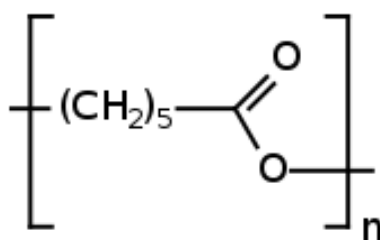


Slika 2.9. Elektronička koža (e-skin) [32]

2.4. Polikaprolakton (PCL)

Polikaprolakton (PCL) je vrsta termoplastičnog kristalnog poliestera koji je biorazgradljiv, biokompatibilan, netoksičan, fleksibilan i žilav. Zbog svojih dobrih svojstava koristi se u medicini, za isporuku lijekova, za proizvodnju biomaterijala za tkivno inženjerstvo te za impantibilne uređaje [33].

PCL se dobiva polimerizacijom kaprolaktona otvaranjem prstena s glikolom kao pokretačem, a njegova strukturna formula prikazana je na slici 2.10.

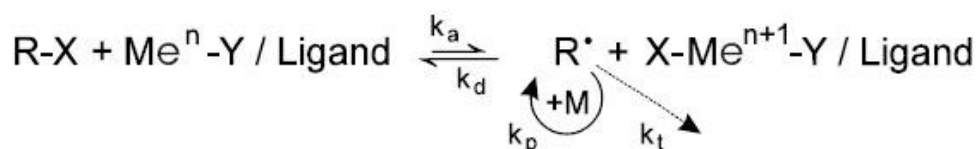


Slika 2.10. Struktura PCL-a [34]

2.5. Radikalska polimerizacija prijenosom atoma (ATRP)

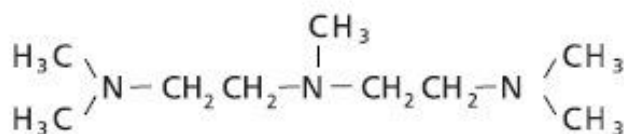
Novi postupci sinteze polimera, uključivo i velikoga broja kopolimera, pretežito se temelje na tzv. živućim slobodno-radikalnim polimerizacijama (engl. *Living free radical polymerization*, LFRP), kao i na klasičnim kontroliranim radikalnim polimerizacijama, ali s

inicijatorima koji posjeduju dvije funkcijske skupine koji radikalske čestice stvaraju pri različitim temperaturama [35]. Najviše istraživana kontrolirana radikalska polimerizacija s reverzibilnom deaktivacijom koja se koristi za pripremu kopolimera je radikalska polimerizacija prijenosom atoma (engl. *Atom transfer radical polymerization*, ATRP) [36]. ATRP u prvom stupnju uključuje redukciju inicijatora kompleksom prijelaznog metala, čime nastaje odgovarajuća inicirajuća radikalska vrsta i metal/halogenidni (MeX) kompleks. Reaktivne radikalske vrste mogu propagirati s molekulama monomera ili oduzimanjem halogenoga atoma metalnome kompleksu stvoriti slabo aktivne halogen-alkilne vrste. Takve se alkilne skupine iznova aktiviraju kompleksom i obnavljaju reakciju propagacije prema mehanizmu prikazanom na slici 2.11..



Slika 2.11. Mehanizam radikalske polimerizacije prijenosom atoma

Svojstveno je ovoj vrsti polimerizacijâ da se uz inicijator R-X, gdje je R po strukturi sličan monomeru (na primjer za metakrilatne monomere, a to su: etil 2-bromopropionat i p-toluensulfonilklorid) upotrebljava katalizator, kompleks prijelaznog metala, Cu, Ni, Ru ili Rh, gdje su ligandi najčešće 2,2'-dipiridin(bpy), 4,4'-di-5-nonil-2,2'-dipiridil (dNbpy), tetrametiletilendiamin (TMEDA), N,N,N',N',N''-pentametildietilentriamin (PMDETA). Struktura PMDETA-e je prikazana na slici 2.12.



2.12. Struktura PMDETA-e

Polimerizacije uz prijenos atoma nisu selektivne i mogu inicirati reakciju polimerizacije velikoga broja monomera uz blage reakcijske uvjete pa se mogu provoditi i pri sobnoj temperaturi, uz prisutnost kisika i drugih uobičajenih inhibitora reakcije. Međutim, veliki nedostatak sustava ATRP inicijacije nužna je upotreba katalizatora s prijelaznim metalom koji

se nakon polimerizacije mora ukloniti, pa današnja istraživanja uključuju izdvajanje i ponovnu uporabu ATRP katalizatora kao i razvitak novih katalizatorskih sustava koji omogućuju polimerizaciju većega broja monomernih vrsta.

Također, ATRP ne sadrži reakcijske stupnjeve terminacije i prijenosa lančane reakcije, pa do prestanka rasta makromolekula dolazi tek potpunim iscrpljenje monomera. Temeljni uvjet nastajanja živućih makromolekula je velika reaktivnost inicijatora, tako daje brzina inicijacije mnogo veća od brzine propagacije ($k_i > k_p$), pa je broj nastalih makromolekula jednak broju molekula inicijatora. Tada je prosječan stupanj polimerizacije izravno ovisan o smanjenju molne koncentracije monomera i obrnuto razmjeran koncentraciji inicijatora. Stoga je osnovna značajka živućih polimerizacija linearna međuovisnost molekulske mase i dosega reakcije (konverzije) [35]. Pomoću dobro kontroliranog ATRP-a se mogu pripremiti homopolimeri, slučajni kopolimeri, naizmjenični kopolimeri, blok, graft, kist i zvjezdasti kopolimeri [37].

Cijepljeni kopolimeri nastaju cijepljenjem polimera ili monomera na gotovi polimer, a sastoje se od temeljnog lanca jedne polimerne vrste i bočnih lanaca druge vrste. Mogu se sastojati od dva kristalasta (semicrystalline), dva amorfna ili jednog kristalastog i jednoga amornog polimera. Ova vrsta polimera sintetizira se radi poboljšanja svojstava polaznih polimera da bi se dobila nova svojstva i proširilo njihovo područje primjene. Svojstva cijepljenih kopolimera ovise, osim o kemijskoj prirodi i udjelu dviju polimernih vrsta, i o gustoći mjesta cijepjenja te molekulskoj masi temeljnog i bočnog lanca [36].

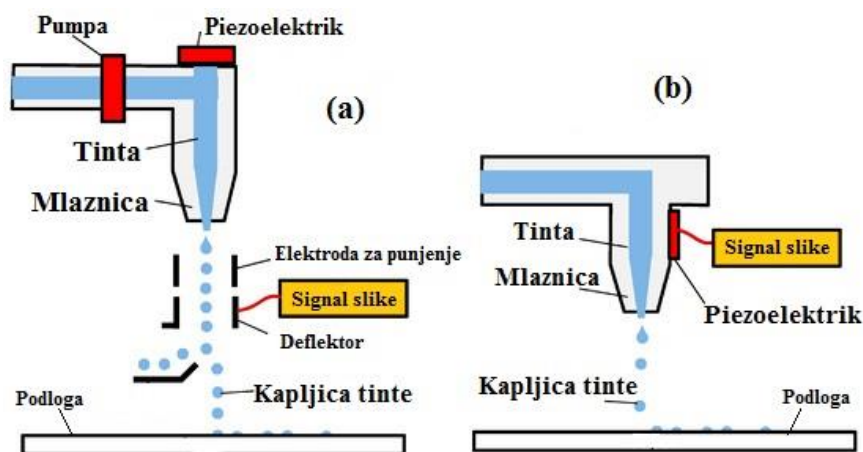
2.6. *Inkjet* ispis

Inkjet ispis je reprografska metoda koja omogućuje kontrolirano taloženje male kapi tinte (npr. biološke, sintetičke i bilo kojeg oblika terapijskih ili neterapeutskih tvari) na podlogu. Tijekom posljednjih 10 godina, tehnologije *inkjet* ispisa značajno su napredovale i pronašle nekoliko primjena u farmaceutskom i biomedicinskom sektoru. Termalni *inkjet* ispis jedna je od najčešće korištenih tehnika zbog svoje svestranosti u razvoju biotinti za ispis stanica ili biosenzora i potencijala za proizvodnju personaliziranih lijekova različitih oblika kao što su filmovi i tablete.

Mehanizam *inkjet* ispisa sastoji se od tri glavna koraka: (1) izbacivanje tinte i stvaranje kapljica, (2) interakcija tekućina-krutina nakon postavljanja kapljica na površinu supstrata i (3) sušenje kapljice tinte i naknadno skrućivanje u određeni oblik. Piezoelektrični *inkjet* pišač

koristi piezo-keramičku ploču za nanošenje kapljica tinte kako bi se reguliralo izbacivanje. Kako bi se izbjegle neželjene interakcije između boja i ploče, malena dijafragma povezana je s piezo-keramičkom pločom. Električni impuls uzrokuje iskrivljenje piezo-keramičke ploče, a nakon toga, kapljica se izbacuje iz mlaznice kao rezultat vala pritiska koji se stvara. Piezo-keramička ploča vraća se u svoj izvorni oblik nakon uklanjanja električnog impulsa i zamjene tinte. Ove izbačene kapljice gravitiraju prema površini podloge i talože se na njoj, dolazi do isparavanja otapala i sušenja.

Na temelju fizičkog procesa stvaranja kapljica, ova automatizirana tehnologija visoke propusnosti pretežno se klasificira u dvije kategorije: (a) kontinuirani *inkjet* ispis (engl. *Continuous inkjet printing*, CIJ) i (b) ispis kapanjem na zahtjev (engl. *Drop-on-demand printing*, DOD) (Slika 2.13.). Kontinuirani *inkjet* pisači generiraju kapljice kao kontinuirani tok tinte koja se ispušta na podlogu, dok se u pisačima koji koriste ispis kapanjem na zahtjev, kapljice izbacuju na diskontinuiran način samo kada su potrebne. Kontinuirani *inkjet* ispis pretežno se koristi u tiskanju tekstila i etiketiranju [38].



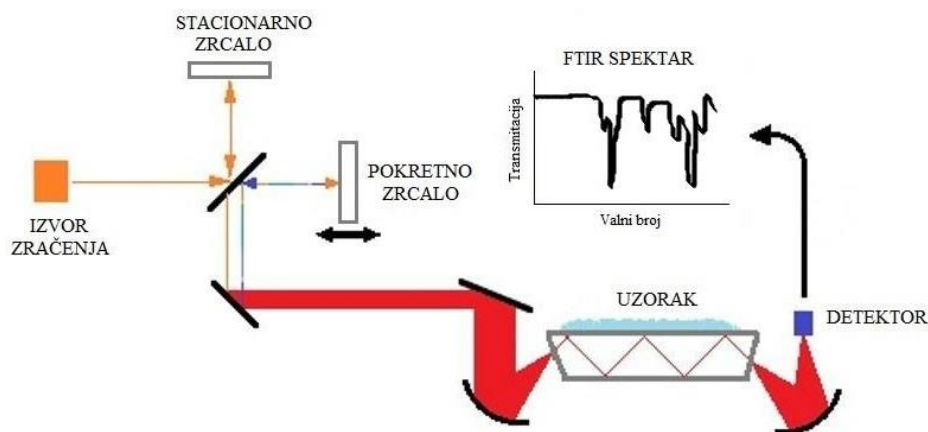
Slika 2.13. Pojednostavljeni prikaz dviju različitih kategorija *inkjet* ispisnog mehanizma:
 (a) kontinuirani *inkjet* ispis (CIJ) i (b) ispis kapanjem na zahtjev (DOD)

2.7. Metode karakterizacije

2.7.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

FTIR (engl. *Fourier transform infrared spectroscopy*) je analitička metoda koja se koristi pri detekciji i identifikaciji uzoraka svih agregatnih stanja. Zbog svoje jednostavnosti često se primjenjuje kod određivanja kvalitete uzorka, identifikacije nepoznatih materijala te definiranja količine komponenata u mješavini. Spektrometar s Fourierovom transformacijom

(Slika 2.14.) sastoji se od izvora infracrvenog zračenja koji dolazi do interferometra dijeleći pri tome upadnu zraku na dva jednaka snopa. Svaki snop ima svoj optički put koji završava prolaskom kroz uzorak stvarajući pri tome signal koji bilježi detektor.



Slika 2.14. Shema FTIR spektrometra

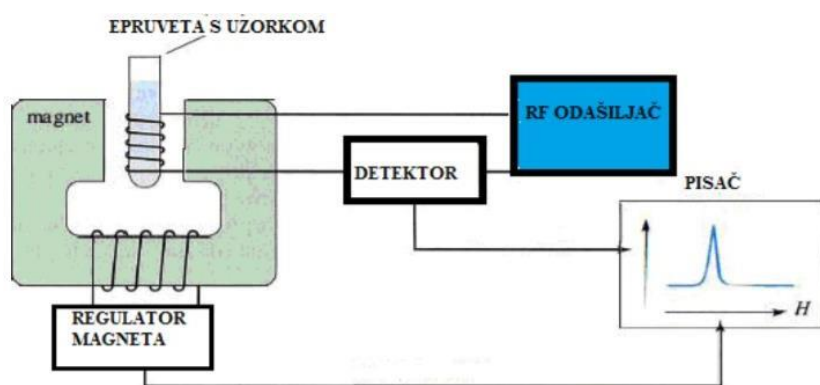
Kao rezultat mjerenja dobiva se interferogram koji prikazuje ovisnost transmitacije o valnom broju, a naziva se i „otisak prsta“ molekule. Fourierova transformacija jest pretvorba rezultata dobivenih digitalnim interferogramom u FTIR spektar pomoću matematičkih oblika. Glavna prednost FTIR spektrometra je istovremeni upad svih frekvencija infracrvenog izvora zračenja na detektor što značajno smanjuje vrijeme potrebno za dobivanje spektra. Definiranje kemijske strukture uzorka pomoću infracrvene spektroskopije zasniva se na činjenici kako svaka funkcionalna skupina tvori karakteristični odziv na interferogramu pri određenom valnom broju [39].

2.7.2. Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

Nuklearna magnetska rezonancija (engl. *Nuclear Magnetic Resonance*, NMR) se temelji na interakciji magnetskog momenta pobuđene atomske jezgre s vanjskim magnetnim poljem. Metodom je moguće definirati kemijsku strukturu molekule, odrediti sastav uzorka te izračunati konverziju reakcije što može biti korisno u novim istraživačkim postupcima. Kao rezultat snimanja dobivaju se spektri ^1H protona ispod čijih se odziva računaju površine izravno razmjerne broju protona koji rezoniraju u određenoj kemijskoj funkcionalnoj skupini. Ovom tehnikom moguće je na jednostavan način odrediti sadržaj i tip ugljikovodika prisutnih u dizelskom gorivu. Isto tako, NMR spektroskopija koristi se i za analizu biodizela prilikom

praćenja procesa esterifikacije, određivanja konverzije reakcije te provjere čistoće produkta [40].

Prema shematskom prikazu na slici 2.15. svaki NMR spektrometar sadrži magnet, kojitvori magnetsko polje, te odašiljač koji ima ulogu emitiranja elektromagnetskog zračenja određene frekvencije prema uzorku. Tijekom mjerenja uzorak apsorbira energiju zakretanjem jezgre atoma iz jednog stanja spina u drugo. Promjene energije apsorpcije i emisije bilježi detektor koji podatke šalje u pisac pri čemu se formira spektar ovisnosti apsorbirane energije oprimijenjenom vanjskom polju.



Slika 2.15. Shema NMR spektrometra [41]

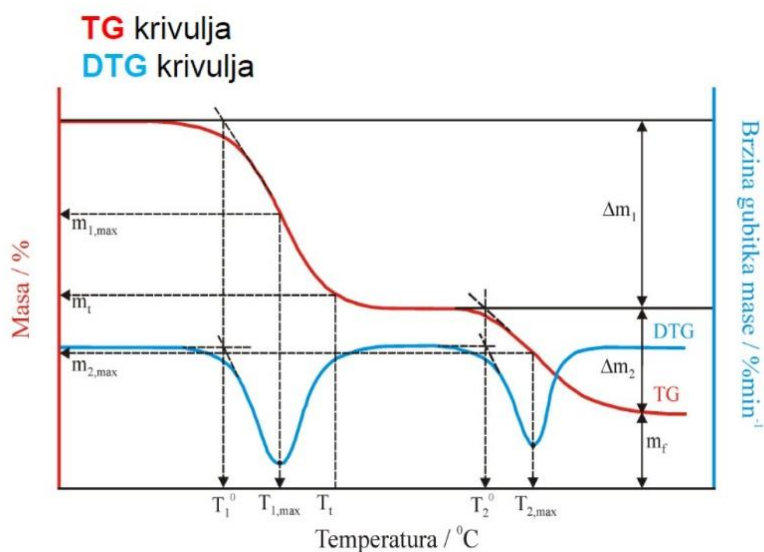
2.7.4. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza (engl. *Thermogravimetric analysis*, TGA) je analitička metoda kojom se prati promjena mase i brzina promjene mase uzorka kao funkcija temperature, vremena i atmosfere. TGA se najčešće koristi za proučavanje sastava kompleksnih materijala i predviđanja njihove toplinske stabilnosti kontinuiranom promjenom mase uzorka tijekom kontrolirane promjene temperature i/ili atmosfere. Na taj način se mogu analizirati materijali čija se masa smanjuje ili povećava zbog desorpcije ili sorpcije hlapivih spojeva, raspada, oksidacije ili redukcije [42].

Uređaj kojim se provodi TG analiza je termogravimetar koji je sastavljen od nosača uzorka spojenog na termovagu i pećnice koja osigurava kontrolirano zagrijavanje uzorka u inertnoj (argon, helij ili dušik) ili reaktivnoj atmosferi (zrak ili kisik). Prilikom zagrijavanja uzorka dolazi do promjene mase uzorka. Signali masa dolaze do računala koji ih pretvara u naponske signale te se dobiva TG krivulja.

Kao rezultat TGA mjerenja dobiju se TG (gubitak mase u ovisnosti o temperaturi) i

DTG (gubitak mase uzorka s temperaturom ili vremenom) krivulje prikazane na grafu na slici 2.16. Iz danih krivulja moguće je očitati: temperaturu početka razgradnje ($T^{\circ}/^{\circ}\text{C}$) - određuje se kao sjecište tangenti povučene uz baznu liniju i uz silazni dio TG krivulje u točki minimuma; temperaturu pri maksimalnoj brzini razgradnje ($T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$) - određuje se kao temperatura maksimuma DTG krivulje; početak gubitka mase uzorka ($m_p/\%$); konačnu masu uzorka ($m_f/\%$) i promjenu mase u pojedinom stupnju razgradnje (Δm) [43].



Slika 2.16. Prikaz TG i DTG krivulje

2.7.5. Metoda sonde s četiri točke (4PP)

Metoda sonde s četiri točke (engl. *Four-Point Probe*, 4PP) je najčešća i najjednostavnija tehnika za mjerenje otpora sloja (R_s) tankih filmova. Tipični alat za ovu metodu (prikazan na slici 2.17.) ima četiri jednako razmaknute, linearne sonde koje se koriste za uspostavljanje električnog kontakta s materijalom koji se karakterizira. Uređaj mjeri električni otpor (R) te na temelju tih vrijednosti i debljine (d) podloge s uzorkom računa se električna otpornost (ρ) prema jednadžbi:

$$\rho = \frac{\pi d R}{\ln 2} \text{ (}\Omega \text{ m)} \quad (2.1.)$$

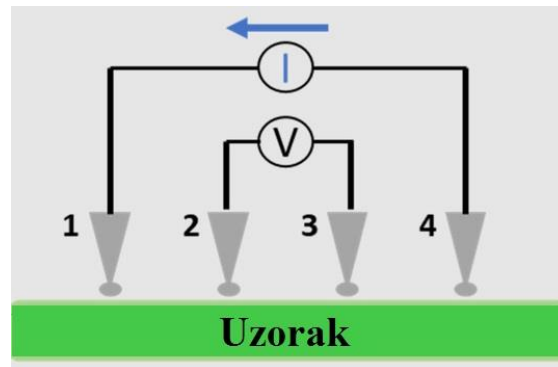
gdje je: ρ – električna otpornost, d – debljina podloge, R – električni otpor, $\frac{\pi}{\ln 2}$ je faktor geometrijske korekcije koji se temelji na veličini, obliku i debljini uzorka i položaj sondi

Izračunom recipročne vrijednosti električne otpornosti dobivamo električnu provodnost (σ)

[44]:

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

(2.2.)



Slika 2.17. Shematski prikaz mjernog alata metode sonde s četiri točke [44]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

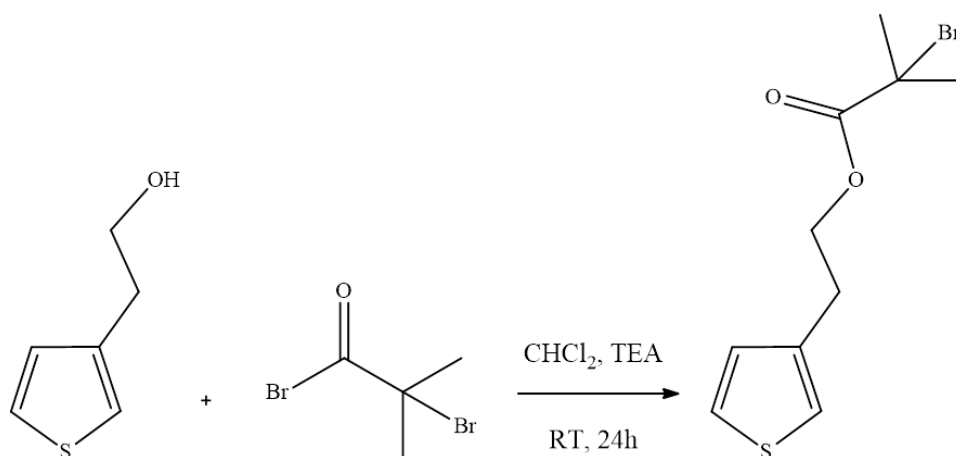
3.1. Materijali i kemikalije

Kemikalije korištene tijekom eksperimentalnog dijela su:

- ✓ **Diklormetan (CH₂Cl₂):** 99,93%, Lach-Ner, CAS 75-09-2
- ✓ **α-bromoizobutiril bromid (C₄H₆Br₂O):** 98,0 %, Tokyo Chemical Industry, CAS 20769-85-1
- ✓ **3-tiofenetanol (C₆H₈OS):** 98,0 %, Tokyo Chemical Industry, CAS 13781-67-4
- ✓ **Nitrometan (CH₃NO₂):** 98 %, BDH Chemicals, CAS 75-52-5
- ✓ **Trietilamin (C₆H₁₅N):** Scharlau, CAS 121-44-8
- ✓ **Acetonitril (CH₃CN):** 99,9 %, Fisher Chemical, CAS 75-05-8
- ✓ **Željezov(III)klorid (FeCl₃):** 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) (C₉H₂₃N₃):** > 99,0 %, Tokyo Chemical Industry, CAS 3030-47-5
- ✓ **Aceton (C₃H₆O):** 98,0 %, Gram-mol, CAS 67-64-1
- ✓ **Etanol (C₂H₅OH):** 96,0 %, Gram-mol, CAS 64-17-5
- ✓ **Metanol (CH₃OH):** Sigma-Aldrich, CAS 67-56-1
- ✓ **Kloroform (CHCl₃):** 99,94 %, Lach-Ner, CAS 67-66-3
- ✓ **Tetrahidrofuran (C₄H₈O):** 99,94 %, Lach-Ner, CAS 109-99-9
- ✓ **Polikaprolakton (PCL):** > 99 %, Sigma-Aldrich, CAS 25736-86-1
M(PPA-PCL)=2444,9 g/mol
M(HEMA-PCL)=2526,0 g/mol
M(HEMA-PCL₂)=3554,0 g/mol

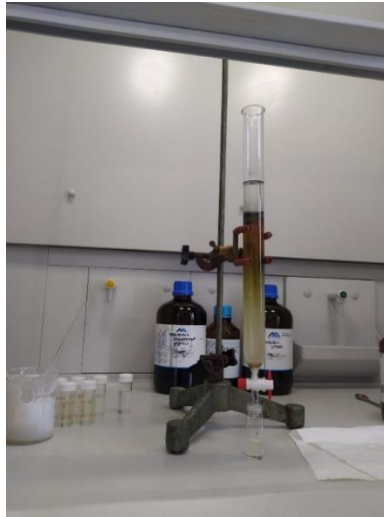
3.2. Sinteza PEDOT-g-PCL graft kopolimera

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



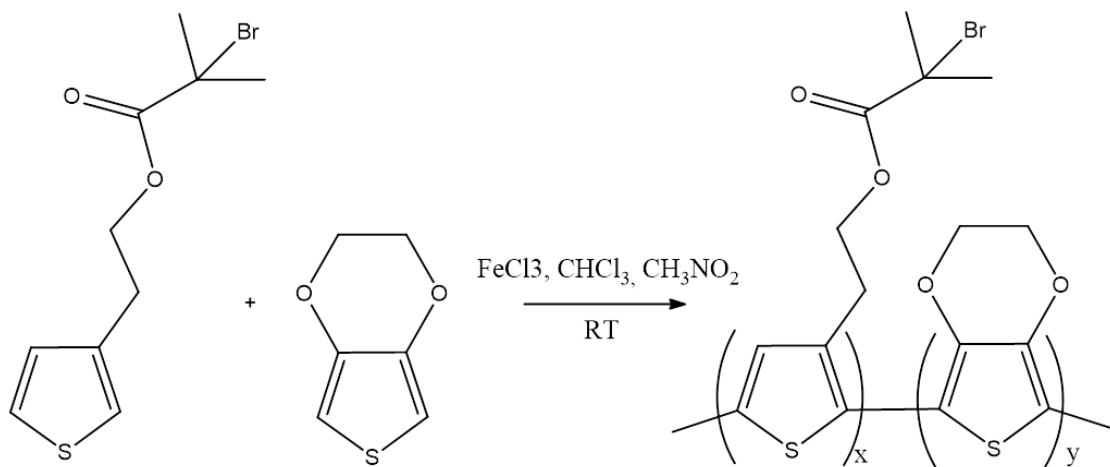
Slika 3.1. Sinteza monomera ThBr

Sinteza graft kopolimera PEDOT-g-PCL-a provodila se u nekoliko koraka. Prvi korak je bio sintetizirati monomer 2-(tiofen-3-il) etil 2-bromo-2-metilpropanoata (ThBr), prema literaturi [45]. Kemijska reakcija navedene sinteze prikazana je na slici 3.1.. Reakcija je provedena u tikvici od 250 mL koja je uronjena u ledenu kupelj te se u nju dodalo 100 mL diklormetana, koji se potom 15 min propuhivao argonom kako bi se osigurala inertna atmosfera. Zatim je u tikvicu 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 (100,3 mmol, 1,26 ekvivalent). Reakcijska smjesa miješana je preko noći pri sobnoj temperaturi u struji argona. Nakon 12 h reakcijska smjesa isprana je u ekstrakcijskom lijevku 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 magnezijevim sulfatom (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 3.2. Kolonska kromatografija monomera ThBr-a

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



Slika 3.3. Shema sinteze PEDOT-Br makroinicijatora

Sinteza makroinicijatora provedena je u omjeru EDOT:ThBr 1:1, a vrijeme sinteze je bilo 1h. Kemijska reakcija sinteze prikazana je na slici 3.3. Za potrebe sinteze složena je aparatura te je u reaktor od 500 mL, u kojeg smo prethodno ubacili magnet, dodano 50 mL kloroforma i propuhano argonom 10 min. Nakon toga dodano je 1,15 mL EDOT-a i 3 g ThBr-a te je reakcijska smjesa miješana 10 min i propuhana argonom. Zatim su u lijevak za dokapavanje, koji je spojen na reaktor, dodane pripremljene otopine: 20 mL nitrometana i 30 mL kloroforma te 7,02 g FeCl_3 .

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. Nakon 1 h, reakcijska smjesa izlivena je u 250 mL prethodno ohlađenog metanola 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. Dobivena otopina prebačena je u tikvicu s okruglim dnom te je otapalo uklonjeno na rotacijskom uparivaču.

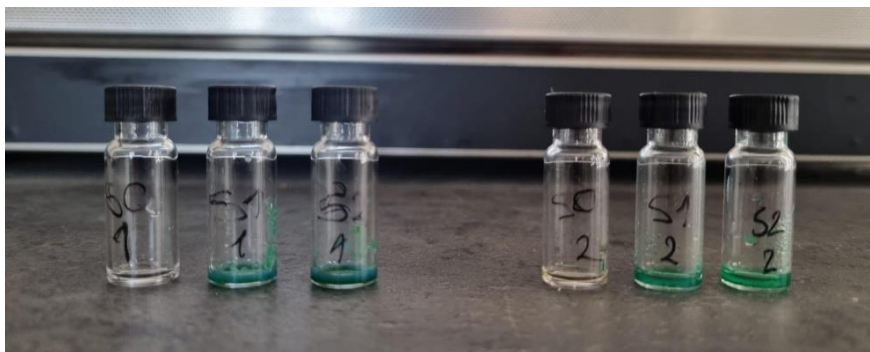


Slika 3.4. a) Sinteza PEDOT-Br makroinicijatora; b) rotacijski uparivač

3.2.3. Kinetika reakcije sinteze graft kopolimera ThBr-g-PPA-PCL i ThBr-g-HEMA-PCL

Za određivanje kinetike reakcije sinteze graft kopolimera ThBr-g-PPA-PCL i ThBr-g-HEMA-PCL korištene su mase reaktanata prikazane u tablici 3.1. Sinteza je provedena radikalskom polimerizacijom prijenosom atoma u omjeru tako što se u tikvicu od 50 mL dodalo je 2 mL THF-a i držalo u struji argona 20 min. Nakon 20 min u tikvicu je dodan ThBr te PPA-PCL (HEMA-PCL) koji su također propuhani argonom. Potom su u tikvicu dodani PMDETA i CuBr. Nakon što su svi reaktanti dodani u tikvicu, reakcijska smjesa miješana je 5 min. Potom je tikvica uronjena u uljnu kupelj pri 60 °C i miješana narednih 72 h. Kako bi se odredila kinetika reakcije, iz reakcijske smjese uzimani su alikvoti u pravilnim vremenskim intervalima

kako bi se analizirali. Prvi alikvot (S0) uzet je odmah na početku reakcije, drugi (S1) nakon 2 h reakcije, treći (S2) nakon 4 h reakcije, četvrti (S3) nakon 24h te peti (S4) nakon 72 h reakcije. Na slici 3.5. mogu se vidjeti alikvoti S0, S1 i S2 uzeti iz obe reakcijske tikvice koji su služili za NMR analizu. Nakon 72 h mješalica je izgašena, a reakcijska smjesa izložena zraku i uronjena u ledenu kupelj kako bi se zaustavila kemijska reakcija.

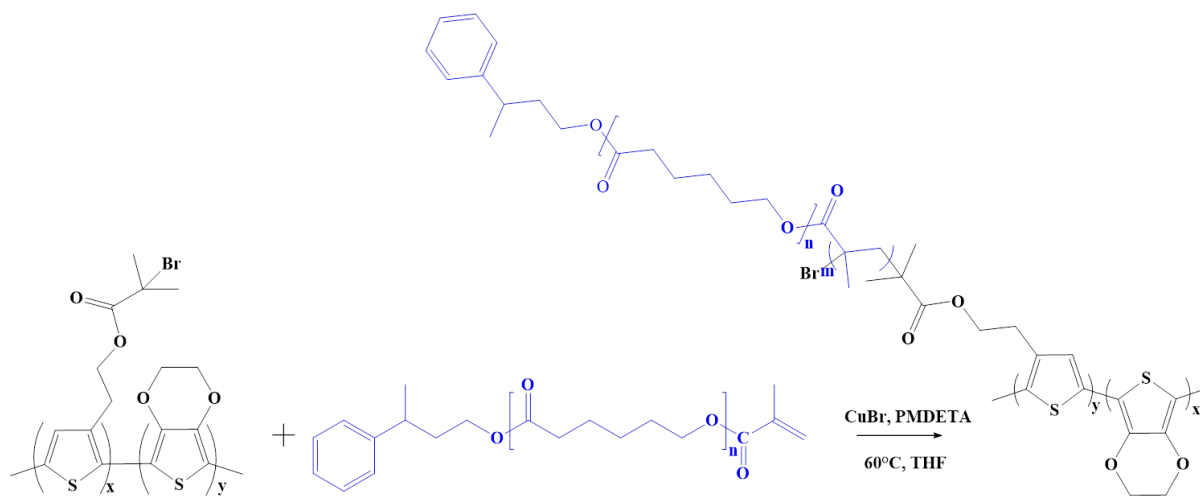


Slika 3.5. Reakcijski uzorci uzeti za NMR analizu

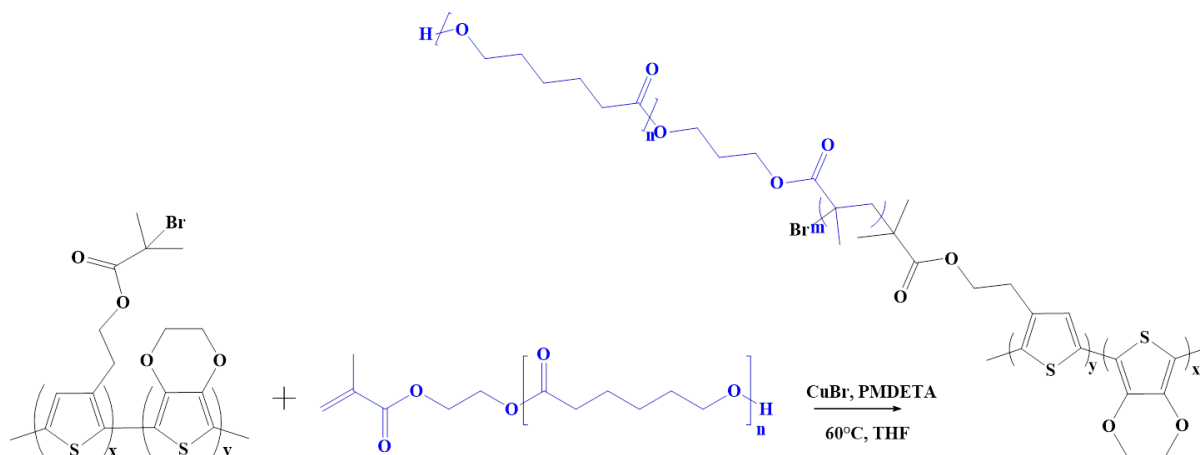
Tablica 3.1. Mase reaktanata za sintezu graft kopolimera ThBr-g-PPA-PCL i ThBr-g-HEMA-PCL

	ThBr-g-PPA-PCL	ThBr-g-HEMA-PCL
m(ThBr)/mg	56,5	57,5
m(PPA-PCL / HEMA-PCL)/mg	520,3	512,3
m(CuBr)/mg	29,9	30,4
m(PMDETA)/mg	35,68	36,3

3.2.4. Sinteza graft kopolimera poli(3,4-etilendioksitiofen)-g-poli(etilen-glikol), PEDOT-g-PCL



Slika 3.6. Sinteza graft kopolimera PEDOT-g-PPA-PCL

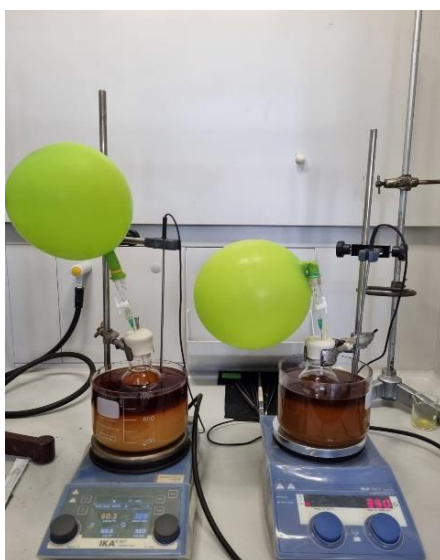


Slika 3.7. Sinteza graft kopolimera PEDOT-g-HEMA-PCL

Sinteza graft kopolimera PEDOT-g-PPA-PCL, PEDOT-g-HEMA-PCL i PEDOT-g-HEMA-PCL provedena je radikalskom polimerizacijom prijenosom atoma. Na slikama 3.6. i 3.7. prikazane su sheme sinteze graft kopolimera. U tikvicu od 50 mL dodano je 5 mL THF-a i držano u struji argona 20 min. Nakon 20 min u tikvicu je dodan PEDOT-Br te PPA-PCL (HEMA-PCL) koji su također propuhani argonom. Zatim su u tikvicu dodani PMDETA i CuBr. Količine dodanih reaktanata za pojedine sinteze vidljive su u tablici 3.2.

Tablica 3.2. Mase reaktanata za sintezu graft kopolimera PEDOT-*g*-HEMA-PCL1 i PEDOT-*g*-HEMA-PCL2

	PEDOT- <i>g</i> -PPA-PCL	PEDOT- <i>g</i> -HEMA-PCL1	PEDOT- <i>g</i> -HEMA-PCL2
PEDOT-Br:PCL	1:1	1:1	1:1
m(PEDOT-Br)/mg	36,4	203,6	204,1
m(HEMA-PCL1(2))/mg	216,2	1237,0	1763,4
m(PMDETA)/mg	15,3	85,7	85,9
m(CuBr)/mg	12,8	83,6	86,3



Slika 3.8. Sinteza graft kopolimera PEDOT-*g*-HEMA-PCL1 i PEDOT-*g*-HEMA-PCL2

Nakon što su svi reaktanti dodani u tikvicu, reakcijska smjesa miješana je 5 min. Potom je tikvica uronjena u uljnu kupelj pri 60 °C i miješana narednih 72 h. Sinteza je prikazana na slici 3.8. Nakon 72 h miješalica je ugašena, a reakcijska smjesa izložena zraku i uronjena u ledenu kupelj kako bi se zaustavila kemijska reakcija. Ohlađena reakcijska smjesa izlivena je u 200 mL hladnog metanola kako bi željeni produkt precipitirao te ostavljena u hladnjaku. Tako dobivena smjesa je filtrirana te je dobiveni talog dodatno ispran čistim metanolom. Dobiveni talog na filter papiru (Slika 3.9.) ostavljen je da se suši na zraku te potom okarakteriziran je raznim tehnikama.

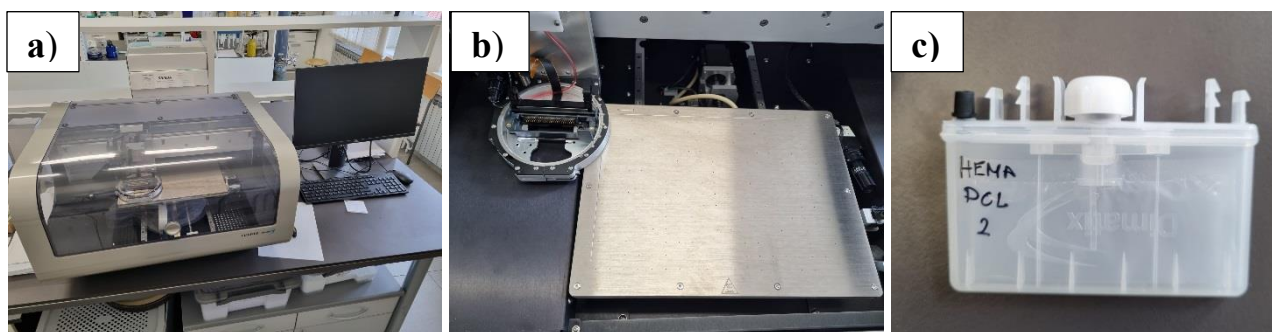


Slika 3.9. Filtracija reakcijske smjese

3.2.5. Inkjet ispis

Za ispis se koristio uređaj *Dimatix Materials Printer* marke *FUJIFILM* prikazan na slici 3.10. Cilj je bio ispisati PEDOT-g-HEMA-PCL1 i PEDOT-g-HEMA-PCL2 kopolimere. Dobiveni uzorci kopolimera otopljeni su u tetrahidrofuranu (THF) kako bi se dobile tinte kojima se ispune spremnici za tintu. Otopljeni uzorak PEDOT-g-HEMA-PCL2 ispisan je u obliku kvadrata i elektrode na savitljivoj podlozi poliuretana (PU) tehnikom *inkjet* ispisa. Otopljeni uzorak PEDOT-g-HEMA-PCL je izgelirao pa nije korišten za printanje. Metoda kojom se koristi pri ispisu je „kapanje na zahtjev“ (DOD). Tokom samog procesa važno je zadati glavne parametre:

- Koncentracija otopine uzorka: 50 mg/mL
- Veličina kvadrata: 1x2 cm
- 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 μ m
- Broj slojeva
- Čišćenje spremnika: 50 prolaza



Slika 3.10. a) inkjet printer; b) unutrašnjost uređaja; c) spremnik za tintu

3.3. Metode karakterizacije

3.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

Sva mjerenja provedena su na FTIR spektrometru PerkinElmer Spectrum One (Slika 3.11., lijevo) na mjernom području između 4000 i 650 cm^{-1} . Spektri su snimljeni ATR (engl. *Attenuated Total Reflectance*) metodom, poznatoj kao prigušena totalna refleksija, koja omogućuje dobivanje uvida u spektar uzorka bezprethodne pripreme. Spektri su obrađeni u korisničkom programu Spectragryph v1.2.16.



Slika 3.11. FTIR spektrometar PerkinElmer, Spectrum One

3.3.2 Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

Uzorci za NMR analizu pripremljeni su odvagom ≈ 10 mg polimera u male staklene bočice. Sva mjerenja izvršena su na institutu Ruđer Bošković u Zagrebu, na spektrometru Bruker Avance III HD. Snimljeni ^1H -NMR spektri obrađeni su u programskom paketu MestReNova. Obzirom da su svi uzorci topljivi u deuteriranom kloroformu (CDCl_3), isti se koristio kao otapalo.



Slika 3.12. Bruker Avance III HD spektrometar

3.3.4 Termogravimetrijska analiza (TGA)

Za termogravimetrijsku analizu mase uzoraka bile su ≈ 10 mg. Mjerenje je provedeno u struji dušika, zatim 15 minuta na zraku, uz protok od 100 mL/min. Uzorak je zagrijan u temperaturnom intervalu od 25 °C do 700 °C uz brzinu zagrijavanja od 10 °C/min.

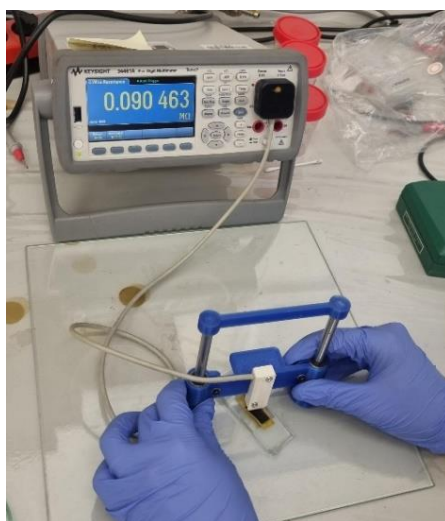


Slika 3.13. TA Instruments Q500 termogravimetar

3.3.5. Električna provodnost (σ)

Električna provodnost sintetiziranih graft kopolimera izmjerena je metodom sondes četiri točke na uređaju Keysight 34461 61/2 Digit Multimeter prikazan na slici 3.14. Uzorci su dopirani u 1 mol/L otopini FeCl_3 u acetonitrilu, zatim izmjereni. Uzorci su ispitani na PU podlozi nakon *inkjet* ispisa. Električna otpornost izračunata je prema jednadžbi 2.1., a električna provodnost prema jednadžbi 2.2.

Digitalnim mikrometrom (uređaj na slici 3.15.) izmjerene su debljina podloge i debljina sloja za jedan od ispisanih uzoraka (kvadrat).



Slika 3.14. Uređaj za mjerenje električne provodnosti (sonda s 4 točke)



Slika 3.15. Digitalni mikrometar

4. REZULTATI I RASPRAVA

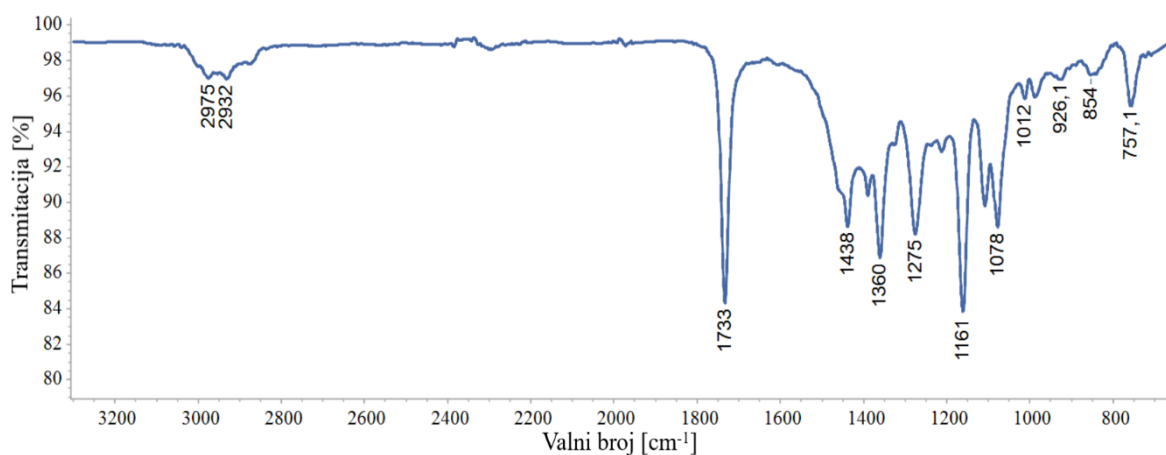
4.1. Kinetika reakcije sinteze graft kopolimera ThBr-g-PPA-PCL i ThBr-g-HEMA-PCL

Kinetika reakcije određena je NMR analizom alikvota uzetih iz reakcijskih smjesa. Iz $^1\text{H-NMR}$ spektara za sintezu graft kopolimera ThBr-g-PPA-PCL vidjelo se da nakon 2 h trajanja reakcije ima promjena, smanjuje se udio dvostruke veze, što ukazuje na graftiranje PPA-PCL na ThBr. Kinetika je izračunata iz podataka nakon 2h reakcije.

Kinetika reakcije sinteze PEDOT-g-HEMA-PCL određena je iz NMR spektra reakcijske smjese nakon 24 h. Iz rezultata je određeno da je reakciju potrebno provoditi 30 h kako bi konverzija bila 95 %.

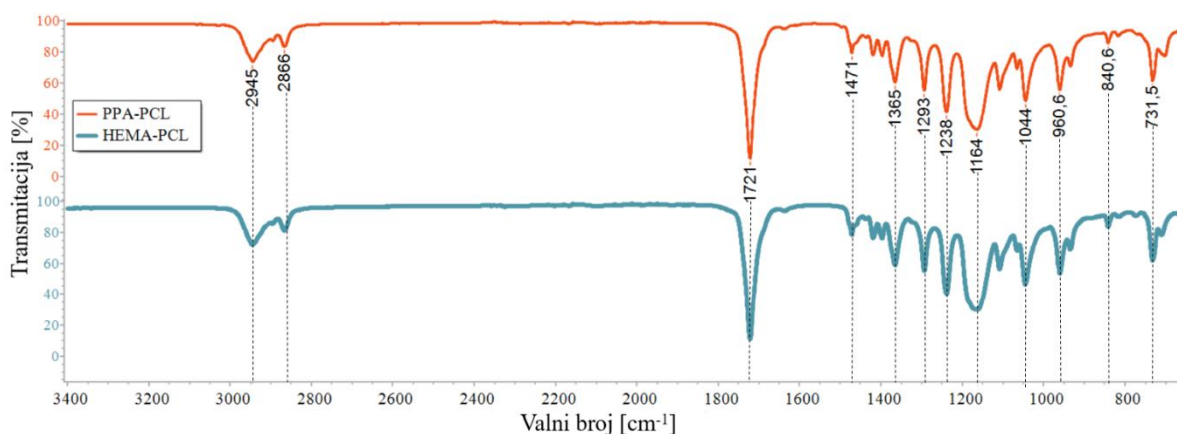
4.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

Rezultati FTIR spektroskopije prikazani su na slikama 4.1.-4.3. Analizirani su svi spojevi korišteni prilikom sinteza i svi dobiveni produkti kako bi se identificirale njihove funkcionalne skupine na temelju dobivenog spektra. Također, FTIR spektroskopijom potvrđena je sinteza svih graft kopolimera.



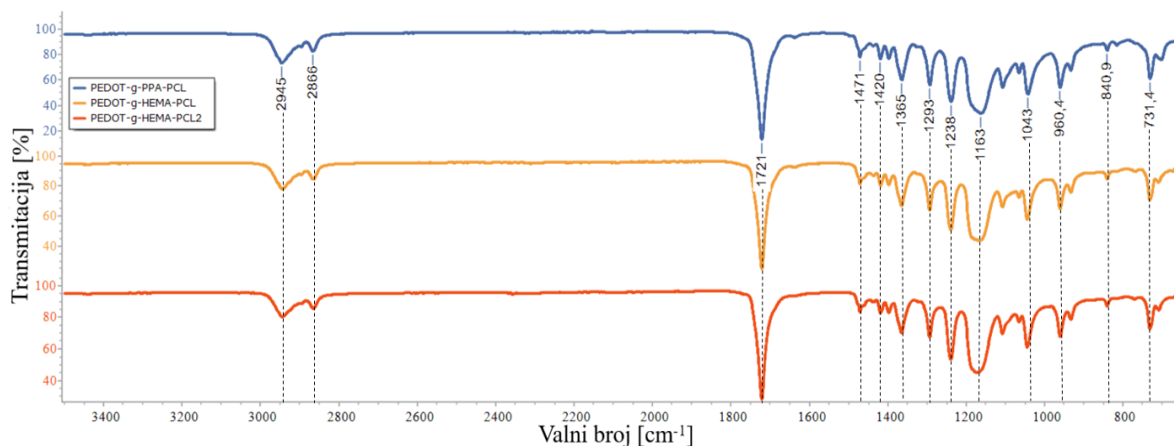
Slika 4.1. FTIR spektar makroinicijatora PEDOT-Br

Slika 4.1. prikazuje FTIR spektar PEDOT-Br-a s istaknutim karakterističnim vrpčama. Valni brojevi 2975 cm^{-1} i 2932 cm^{-1} odgovaraju istežanju C-H veze, a 1733 cm^{-1} vrpca je karakteristična za istežanje C=O skupine. Valnim brojevima u području od 1438 do 1275 cm^{-1} pripisuju se istežanja C-C i C=C veza tiofenskog prstena, a u valnom području od 1161 cm^{-1} do 1012 cm^{-1} vidljivo je istežanje karakteristično za C-O vezu. Istežanje C-S veze vidljivo je na 926 cm^{-1} , a istežanje C-Br veze na valnim brojevima u području 854 cm^{-1} i 757 cm^{-1} . FTIR analizom potvrđena je uspješnost sinteze makroinicijatora PEDOT-Br.



Slika 4.2. FTIR spektri PPA-PCL i HEMA-PCL

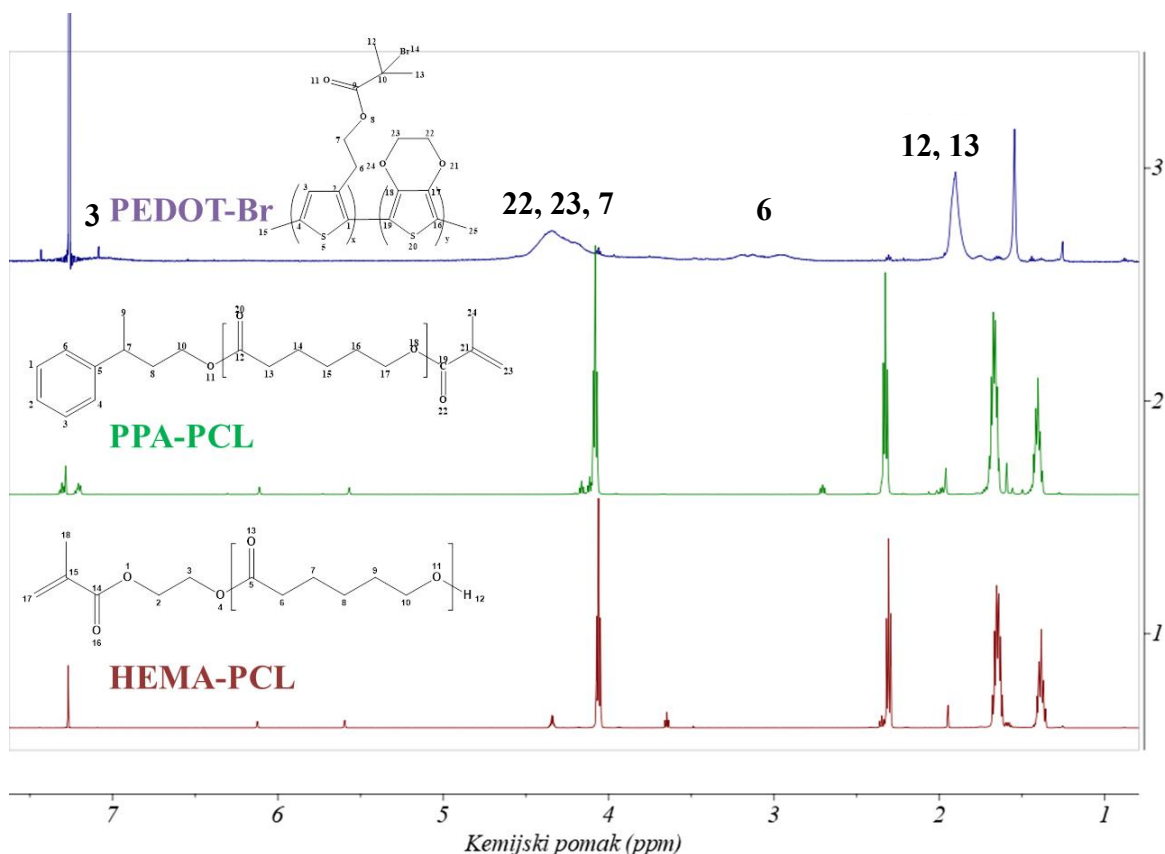
Na slici 4.2. prikazani su FTIR spektri PPA-PCL i HEMA-PCL. Karakteristične vrpce pri 2945 cm^{-1} i 2866 cm^{-1} pripisuju se dugačkim alkilnim lancima, odnosno odgovaraju vibracijama istežanja C-H veze kod CH_2 . Apsorpcijske vrpce između 1721 i 1164 cm^{-1} se pripisuju simetričnom istežanju C=O veze koja odgovara karboksilnoj skupini i C-O skupini esterske veze. Nadalje, izvanravninske vibracije CH_3 i CH skupina pripadaju valnim brojevima 1044 cm^{-1} , odnosno 731 cm^{-1} . Istežanje C-C skupine uočeno je pri 960 cm^{-1} i 840 cm^{-1} .



Slika 4.3. FTIR spektri graft kopolimera PEDOT-g-PPA-PCL, PEDOT-g-HEMA-PCL, PEDOT-g-HEMA-PCL2

Na slici 4.3. prisutne su karakteristične vrpce koje se pripisuju PEDOT-Br-u i PCL-u. Karakteristične vrpce pri 2945 cm^{-1} i 2866 cm^{-1} pripisuju se dugačkim alkilnim lanacima, odnosno odgovaraju vibracijama istezanja C-H veze kod CH_2 . Signali koji se pojavljuju između 1721 cm^{-1} i 1163 cm^{-1} odgovaraju simetričnom istezanju C=O veze koja odgovara karboksilnoj skupini i C-O skupini esterske veze. Valnom broju 1420 cm^{-1} pripisuju se istezanja C-C i C=C veza tiofenskog prstena karakteristična za PEDOT-Br. Neke od vrpce koje su karakteristične i za PCL i graft kopolimer prikazane su valnim brojevima s malim pomakom vrpce. Vibracijska vrpca na 1043 cm^{-1} predstavlja izvanravninsku vibraciju CH_3 i CH skupina pripadaju valnim brojevima 1044 cm^{-1} koja odgovara izvanravninskim vibracijama CH_3 skupina. Obzirom na prisutne vrpce, može se zaključiti da je sinteza graft kopolimera PEDOT-g-PPA-PCL, PEDOT-g-HEMA-PCL, PEDOT-g-HEMA-PCL2 uspješna.

4.3. Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

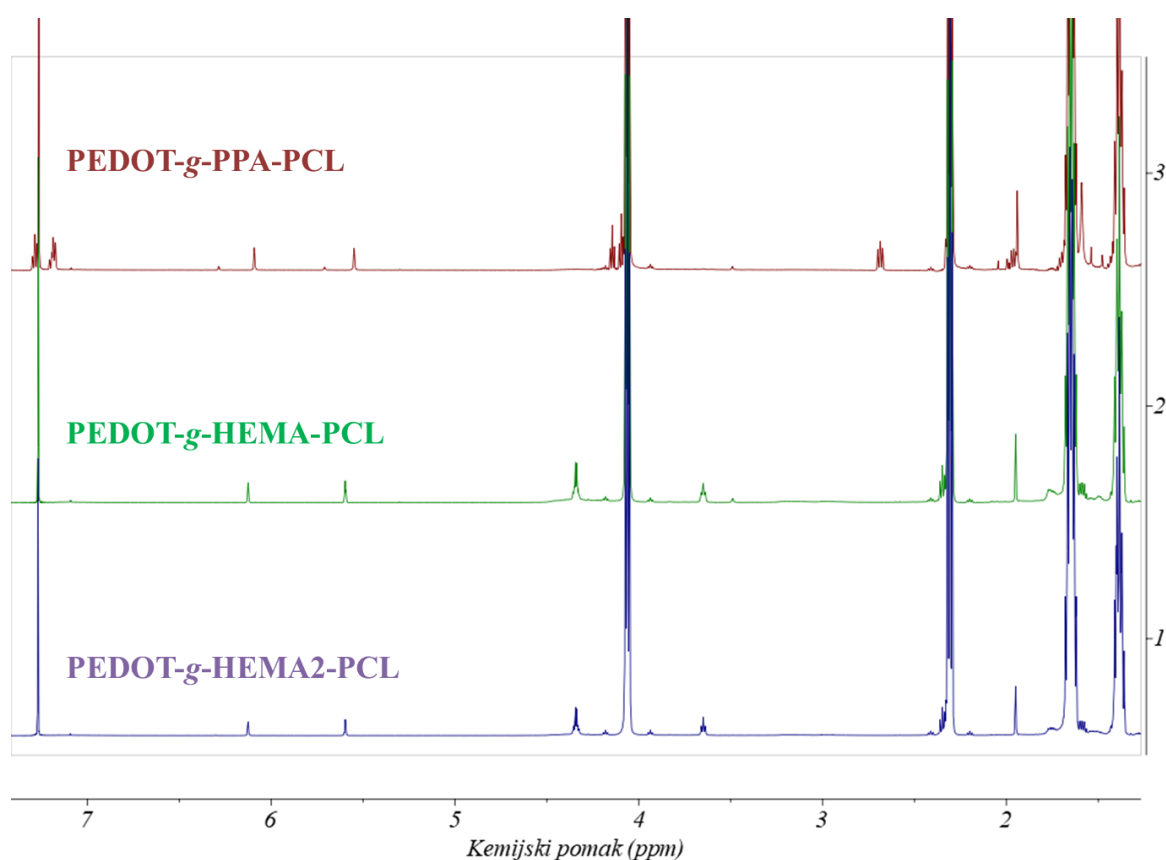


Slika 4.4. . ^1H -NMR spektri za PEDOT-Br, PPA-PCL i HEMA-PCL

Na slici 4.4. prikazani su ^1H -NMR spektri za PEDOT-Br, PPA-PCL i HEMA-PCL. Iz dobivenog spektra za PEDOT-Br vidljivi su široki signali koji su posljedica ponavljajućih jedinica istih signala čijim se preklapanjem dobije jedan, široki signal. Signal na poziciji 3, pri 7,13 ppm, odgovara protonu tiofenskog prstena, dok je široki signal na 4,35 ppm (pozicija 7, 22, 23) karakterističan je za protone EDOT prstena i CH_2 skupinu molekule ThBr. Pri 3,20 ppm javlja se signal vezan uz protone na poziciji 6, dok se pri 1,91 ppm javlja signal koji odgovara protonima dviju ekvivalentnih CH_3 skupina iz ThBr (pozicije 12 i 13). Uz prethodno spomenute karakteristične signale PEDOT-Br-a, još se mogu uočiti signali koji su vezani za otapalo korišteno za snimanje NMR. Naime, signal pri 7,25 ppm pripada zaostatku nedeuteriranog kloroforma u deuteriranom kloroformu, a signal pri 1,56 ppm je vezan za vodu iz kloroforma. Iz omjera integrala signala za protone na pozicijama 12 i 13 i protone na pozicijama 7, 22 i 23 određen je omjer monomera EDOT-a i ThBr-a u sintetiziranom polimeru PEDOT-Br. Taj omjer iznosi 1:1,15 (ThBr:EDOT) zbog toga što EDOT brže ulazi u reakciju pa je njegov udio u krajnjem polimeru veći.

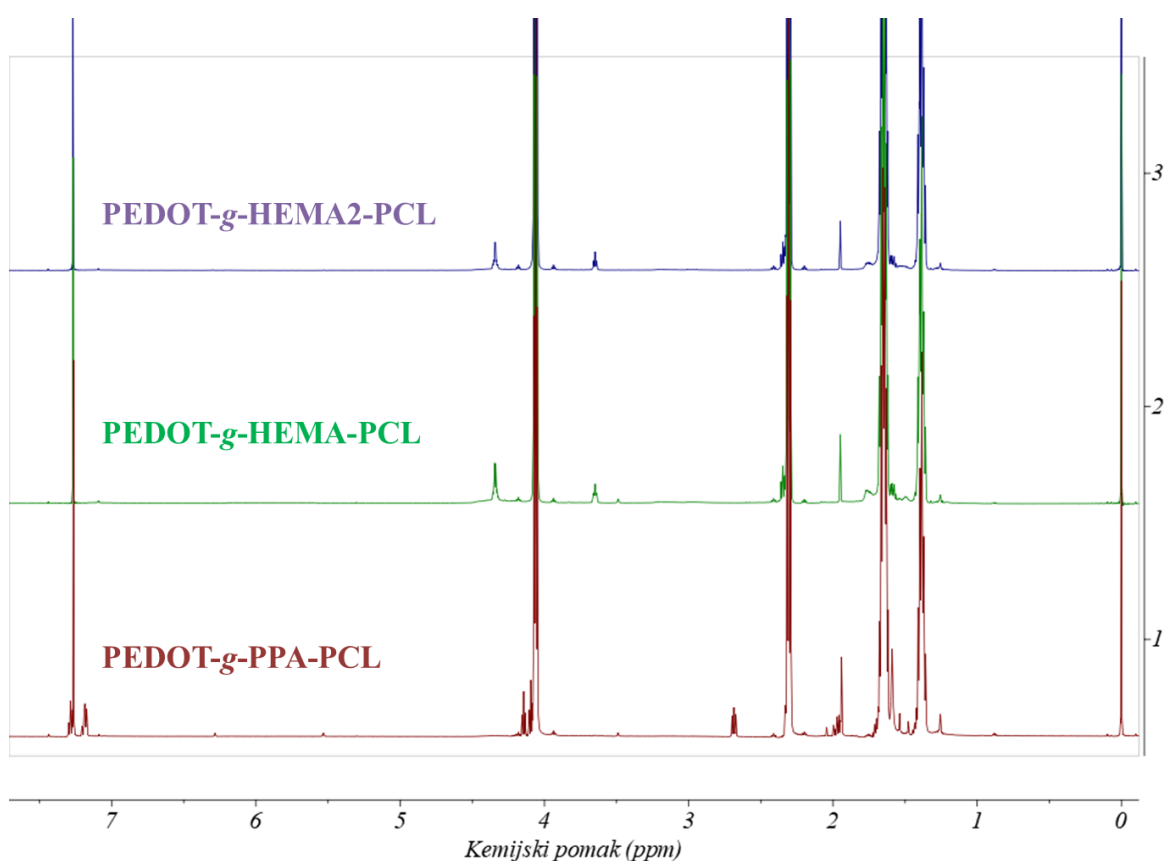
Na temelju dobivenog ^1H -NMR spektra za PPA-PCL mogu se uočiti signali iznad 7 ppm koji pripadaju aromatskom dijelu molekule. Dva mala signala između 5,5 i 6,5 odgovaraju CH_2 skupini s dvostrukom vezom. Nadalje, četiri "velika" signala između 1 i 4,5 ppm odgovaraju ponavljajućim jedinicama PCL-a. Skroz lijevi signal od ta 4 odgovara CH_2 skupinama najbližim kisiku, a skroz desni, CH_2 skupinama najdalje od kisika. razlog tome je to što kisik privlači elektrone skupina, time ih odsjenjuje i potrebno je manje magnetsko polje da bi ih pobudilo. Ostali, manji signali, koji se nalaze pored ta četiri velika signala pripadaju CH_2 i CH_3 skupinama koje nisu u ponavljajućim jedinicama (skupine 7, 8, 9, 10, 24). Također su vidljivi prethodno opisani signali vezani uz otapalo kloroform.

Dobiveni ^1H -NMR spektar za HEMA-PCL je jako sličan kao ^1H -NMR spektar za PPA-PCL. Glavna razlika je u tome što kod HEMA-PCL nema signala u aromatskom dijelu jer nema aromatskog dijela u molekuli. Također, razlikuju se spomenuti manji signali neponavljajućih jedinica jer su te jedinice nešto drugačije nego kod PPA-PCL. Četiri "velika" signala između 1 i 4,5 ppm odgovaraju ponavljajućim jedinicama PCL-a, pa su ti signali isti kao i kod PPA-PCL. Također su vidljivi prethodno opisani signali vezani uz otapalo kloroform.



Slika 4.5. ^1H -NMR spektri za PEDOT-g-PPA-PCL, PEDOT-g-HEMA-PCL i PEDOT-g-HEMA-PCL2 (neuspješna sinteza)

Slika 4.5. prikazuje $^1\text{H-NMR}$ spektre za PEDOT-*g*-PPA-PCL, PEDOT-*g*-HEMA-PCL i PEDOT-*g*-HEMA-PCL2 kod sinteze koja nije provedena do kraja, odnosno nije uspješna. Neki od glavnih razloga za neuspjeh sinteze su: nedovoljno vrijeme trajanja sinteze te nepovoljni uvjeti reakcije, tj. prisutnost zraka u reakcijskoj smjesi. Glavni signali koji govore o tome su dva mala signala između 5,5 i 6,5, koji odgovaraju CH_2 skupini s dvostrukom vezom. Svi ostali prisutni signali su signali koji pripadaju i PEDOT-Br i PCL-ovima. Također su vidljivi prethodno opisani signali vezani uz otapalo kloroform.



Slika 4.6. $^1\text{H-NMR}$ spektri za PEDOT-*g*-PPA-PCL, PEDOT-*g*-HEMA-PCL i PEDOT-*g*-HEMA-PCL2 (uspješna sinteza)

Na slici 4.6. vidljivi su $^1\text{H-NMR}$ spektri za PEDOT-*g*-PPA-PCL, PEDOT-*g*-HEMA-PCL i PEDOT-*g*-HEMA-PCL2 kod uspješne sinteze. Za razliku od prethodne, ovdje nema malih signala između 5,5 i 6,5, koji odgovaraju CH_2 skupini s dvostrukom vezom iz čega se može zaključiti da je sinteza uspješno provedena. Također, prisutni su svi signali PCL-ova i PEDOT-Br-a, iako se signali PEDOT-Br-a jasno ne vide jer ih djelomično prekrivaju signali PCL ponavljajućih jedinica. Međutim, ukoliko se spektar približi, vide se signali na oko 4,3

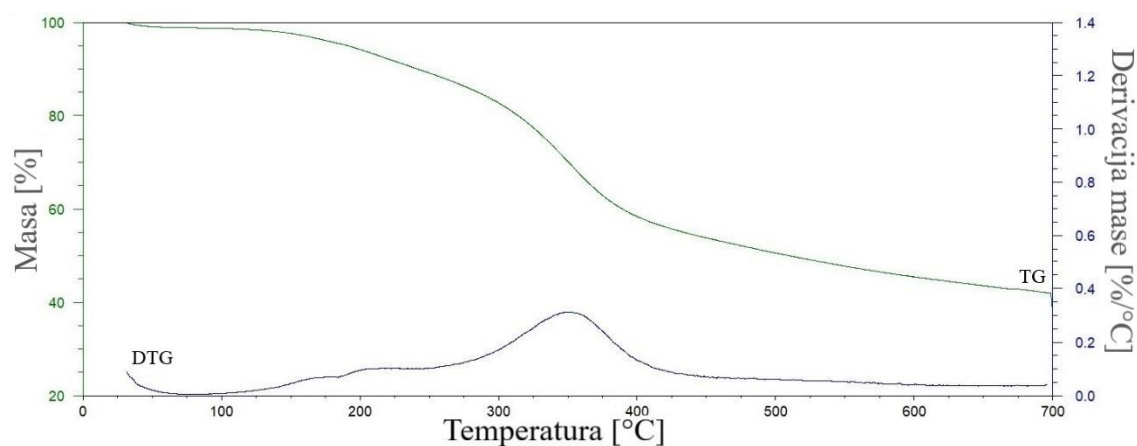
ppm i između 3 ppm i 3,5 ppm. Također su vidljivi prethodno opisani signali vezani uz otapalo kloroform.

4.4. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijskom analizom određena je toplinska stabilnost sintetiziranog makroinicijatora PEDOT-Br-a, zatim PPA-PCL-a, HEMA-PCL-a, kao i sintetiziranog graft kopolimera PPA-PCL-a i HEMA-PCL-a. Graft kopolimeri PEDOT-g-HEMA-PCL i PEDOT-g-HEMA-PCL2 nisu snimljeni zbog kvara uređaja. Kao rezultat dobivene su TG i DTG krivulje iz kojih je određena temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje uzorka (T_{max}), temperatura pri gubitku mase od 5% (T_{95}) te količina ostatka mase pri 600°C. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 4.1., a TG i DTG krivulje na slikama 4.7.- 4.11.

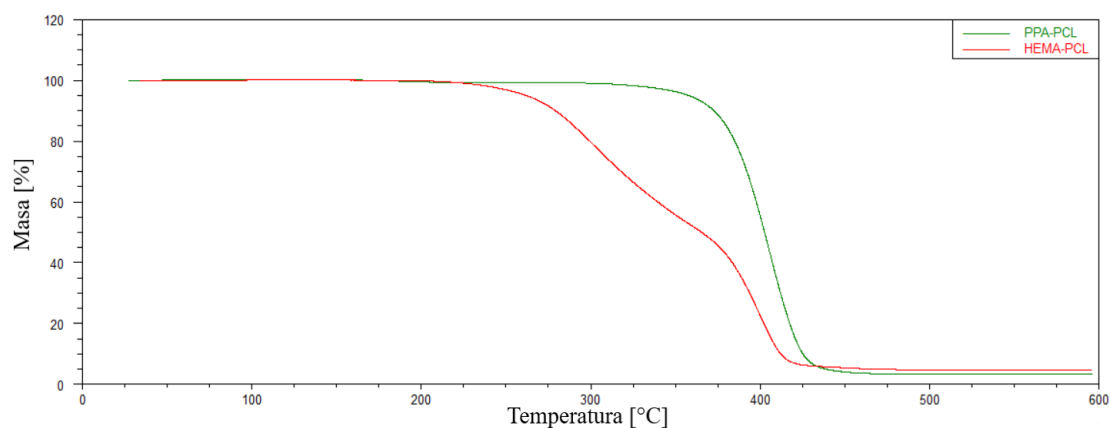
Tablica 4.1. Toplinska svojstva makroinicijatora PEDOT-Br-a, PPA-PCL-a, HEMA-PCL-a i PEDOT-g-PPA-PCL

Uzorak	$T_{max}(^{\circ}C)$	$T_{95}(^{\circ}C)$	Ostatak (%)
PEDOT-Br	352,1	192,5	39,7
PPA-PCL	405,9	358,0	3,4
HEMA-PCL	399,6	262,0	4,7
PEDOT-g-PPA-PCL	398,6	324,8	4,1

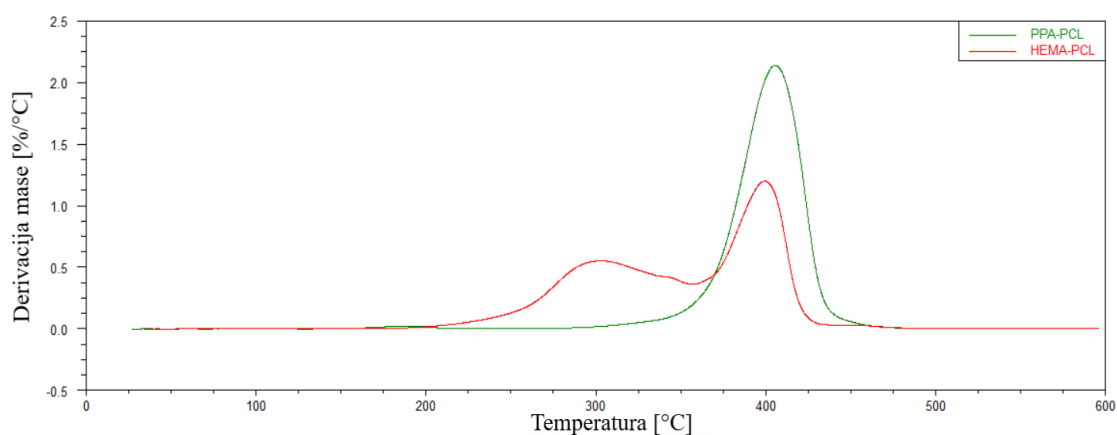


Slika 4.7. TG i DTG krivulja sintetiziranog makroinicijatora PEDOT-Br-a

Kao rezultat termogravimetrijske analize sintetiziranog makroinicijatora PEDOT-Br-a dobivene su TG i DTG krivulje prikazane na slici 4.7. Vidljivo je da se razgradnja PEDOT-Br-a odvija u dva stupnja. Vrijednost prikazana u tablici 4.1. za T_{95} označava početak razgradnje. Na DTG krivulji uočeni maksimum krivulje odgovara razgradnji glavnog lanca, a opisuje se vrijednošću T_{max} , tj. maksimalnom brzinom razgradnje. Nakon razgradnje glavnog lanca, ostatak mase pripisuje se karboniziranom dijelu strukture.

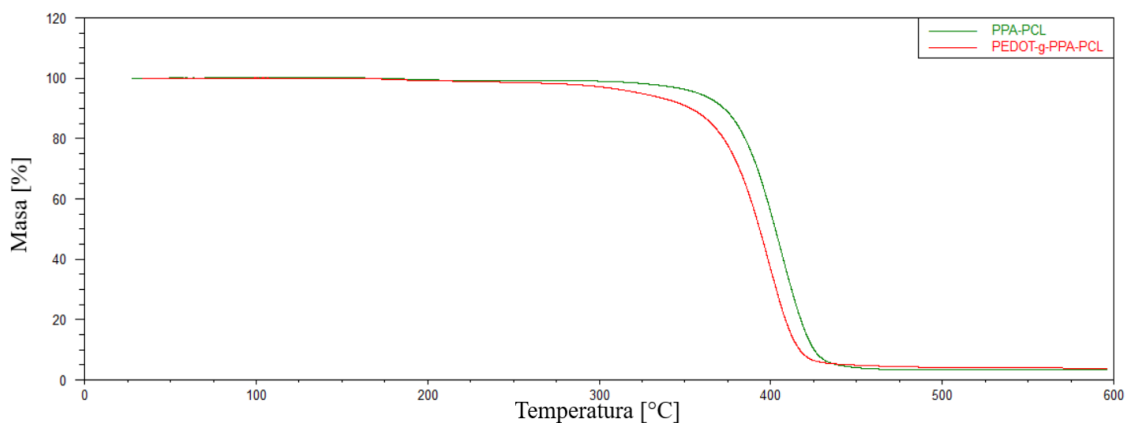


Slika 4.8. TG krivulja PPA-PCL-a i HEMA-PCL-a

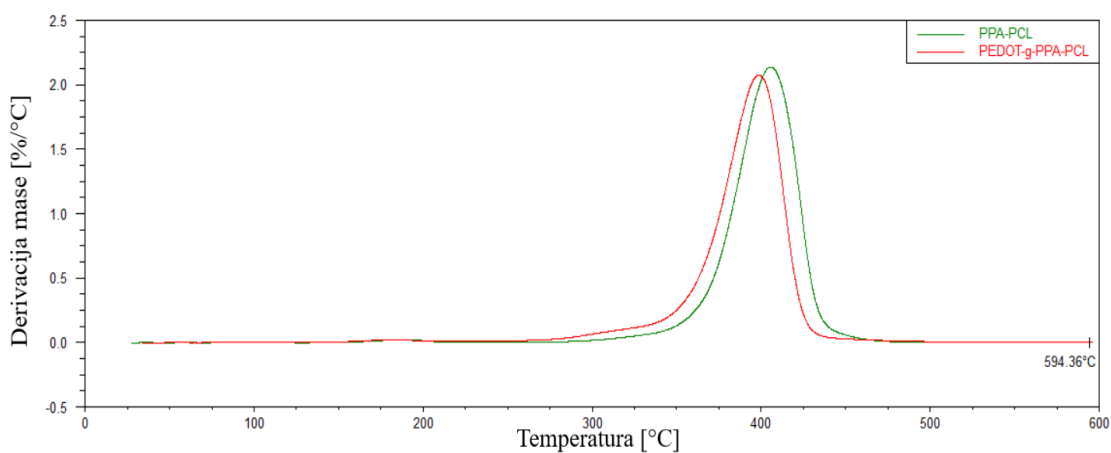


Slika 4.9. DTG krivulja PPA-PCL-a i HEMA-PCL-a

Na temelju dobivenih rezultata termogravimetrijske analize za uzorke PPA-PCL i HEMA-PCL uočeno je da se razgradnja PPA-PCL-a odvija u jednom, dok se razgradnja HEMA-PCL-a odvija u dva stupnja. Početak razgradnje pripisuje se vrijednostima za T_{95} koje su prikazane u tablici 4.1. Tako se vidi da je početak razgradnje za PPA-PCL na 358,0 °C, a za HEMA-PCL na 262,0 °C.



Slika 4.10. TG krivulja PPA-PCL i sintetiziranog graft kopolimera PEDOT-g-PPA-PCL-a



Slika 4.11. DTG krivulja PPA-PCL i sintetiziranog graft kopolimera PEDOT-g-PPA-PCL-a

Na slikama 4.10. i 4.11. prikazane su usporedbene TG i DTG krivulje za PPA-PCL i PEDOT-g-PPA-PCL. Na temelju dobivenih krivulja može se uočiti kako se razgradnja oba uzorka odvija u jednom stupnju. Vrijednosti za T_{95} kao temperaturu početka razgradnje dane su u tablici 4.1., te se nalaze u temperaturnom području od 320,0 °C do 360,0 °C. Temperatura maksimalne brzine razgradnje, T_{max} , iznosi 405,9 °C za PPA-PCL te 398,6 °C za PEDOT-g-PPA-PCL. Usporedi li se ostatak mase kod svih ispitivanih uzoraka, vidljivo je da je udio karboniziranog dijela strukture kod PEDOT-Br-a čak 39,7 %, dok je kod graft kopolimera PEDOT-g-PPA-PCL taj udio svega 4,1 %. Razlog takvoj razlici karboniziranog ostatka je različita kemijska struktura, tj veći udio alifatskih dijelova molekule koji se potpuno razgrađuju u PEDOT-g-PPA-PCL nego u PEDOT-Br molekuli.

Kako je već naglašeno, graft kopolimeri PEDOT-*g*-HEMA-PCL i PEDOT-*g*-HEMA-PCL2 nisu snimljeni zbog kvara uređaja, ali iz rezultata dobivenih za snimljeni uzorak PEDOT-*g*-PPA-PCL može se pretpostaviti da bi ishod bio jednak.

4.5. *Inkjet* ispis

Metodom *inkjet* ispisa ispisani su slojevi jednog od sintetiziranih graft kopolimera, točnije PEDOT-*g*-HEMA-PCL2 na PU podlozi. Prije ispisa postavljeni su parametri opisani u 3.2.5. Debljina podloge za ispis iznosila je 150 μm . Prije ispisa, otopina, odnosno tinta, se profiltrirala te bila spremna za stavljanje u spremnik. Na slici 4.12. vidljivi su ispisani slojevi PEDOT-*g*-HEMA-PCL2, epruveta lijevo s 2 sloja, kvadrat i epruveta desno s po 4 sloja radi bolje vidljivosti slojeva te veće homogenosti. Na ispisanoj epruveti desno vidljivi su "zebrasti prekidi" koji se objašnjavaju dužim vremenskim periodom ispisa u odnosu na manji kvadrat, začepljenjem dize, kao i visokom temperaturom, kako vanjskom tako i u laboratoriju, prilikom čega je dolazilo do isparavanja otapala.

Prilikom pripreme otopine PEDOT-*g*-HEMA-PCL za ispis došlo je do geliranja uzorka u kontaktu s otapalom te taj uzorak nije ispisan. Razlog nastanka gela može se djelomično pripisati predugom vođenju ATRP sinteze prilikom čega je došlo do neželjenih sporednih reakcija. Potrebno je provesti daljnja istraživanja te optimirati uvjete sinteze kako bi se otkrio točni uzrok takvih pojava te sintetizirao uzorak koji će biti pogodan za ispis.



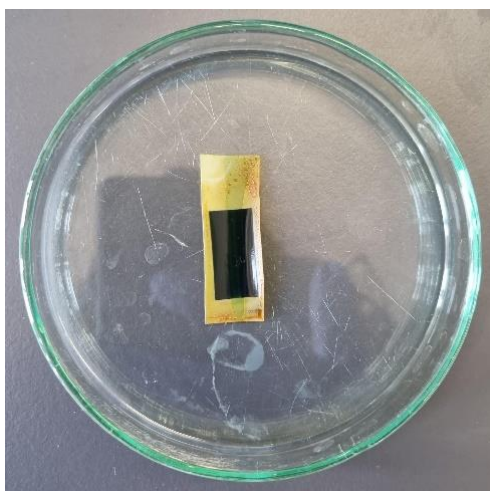
Slika 4.12. Ispisani slojevi graft kopolimera PEDOT-*g*-HEMA-PCL2

4.5.1. Električna provodnost

Električna provodnost ispitana je na ispisanom sloju uzorka PEDOT-g-HEMA-PCL2 u obliku kvadratića, prethodno dopiranog u 1 mol/L otopini FeCl₃ u acetonitrilu (slika 4.13.), budući da nedopiran nije pokazivao provodnost. U tablici 4.2. dani su rezultati mjerenja i izračuna pomoću jednadžbi 2.1. i 2.2.

Tablica 4.2. Otpor (R), debljina sloja (d), električna otpornost (ρ) i električna provodnost (σ) ispisanog sloja PEDOT-g-HEMA-PCL2 na različitim mjestima na ispisanom sloju.

Uzorak	R (k Ω)	d (mm)	ρ (Ω cm)	$\sigma \cdot 10^6$ (S/cm)
PEDOT-g-HEMA-PCL2	90	0,036	146784	6,8
	173	0,026	203776	4,9
	88	0,037	147509	6,8



Slika 4.13. Dopirani PEDOT-g-HEMA-PCL2

Dobiveni rezultati ukazuju na to da debljina sloja nije jednolika po cijeloj površini, što ukazuje na djelomičnu nehomogenost istoga. Isto tako, električna provodnost ovisi o debljini ispisanog sloja pa tamo gdje je sloj najdeblji, vrijednost otpora je najmanja, odnosno vrijednost električne provodnosti najveća. Vrijednosti dobivene za električnu provodnost ukazuju na to da sintetizirani graft kopolimer spada u rang poluvodiča.

5. ZAKLJUČCI

U ovom radu su sintetizirani i karakterizirani monomer ThBr, makroinicijator PEDOT-Br te graft kopolimeri PEDOT-g-PCL s dvije različite vrste PCL-a (PPA-PCL i HEMA-PCL). Graft kopolimer je ispisan na PU savitljivu podlogu tehnikom *inkjet* ispisa te mu je određena elektrovodljivost. Također je određena kinetika kemijske reakcije. Na temelju provedenih analiza i dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- Na dobivenim FTIR spektrima za PEDOT-g-PCL prisutne su karakteristične vrpce PCL-ova i PEDOT-Br-a, od kojih je najznačajnija ona pri valnom broju 1420 cm^{-1} kojoj se pripisuju se istezanja C-C i C=C veza tiofenskog prstena, što potvrđuje uspješnost sinteze svih uzoraka.
- Na $^1\text{H-NMR}$ spektrima za PEDOT-g-PCL vidljivi su svi signali kao i kod PCL-a i PEDOT-Br-a, osim malih signala između 5,5 ppm i 6,5 ppm, koji odgovaraju CH_2 skupini s dvostrukom vezom iz čega se može zaključiti da je sinteza uspješno provedena. NMR analizom i izračunom određena je i kinetika reakcije, odnosno vrijeme potrebno za vođenje reakcije sinteze PEDOT-g-PCL koje iznosi oko 30 h.
- TGA karakterizacijom utvrđena je veća toplinska stabilnost sintetiziranog graft kopolimera PEDOT-g-PCL u odnosu na makroinicijator PEDOT-Br.
- Tehnikom *inkjet* ispisa uspješno su ispisani slojevi PEDOT-g-HEMA-PCL₂, dok se ispis PEDOT-g-HEMA-PCL nije ostvario radi geliranja uzorka.
- Vrijednosti dobivene za električnu provodnost ukazuju na to da ispisani graft kopolimer spada u rang poluvodiča.

6. LITERATURA

- [1] Kraljić Roković, M., *Vodljivi polimeri*, Kem. Ind., 68(11-12) (2019) 617-618
- [2] Irvin, J. A., *Electrically Conducting Polymers*, J. Appl. Polim. Sci., 4(2017) 54-68
- [3] <https://en.wikipedia.org/wiki/Polymer> (pristup 25. srpnja 2023.)
- [4] Bakhshi, A. K., Bhalla, G., *Electrically conducting polymers: Materials of twentyfirst century*, J. Sci. Ind. Res., 63 (2004) 715-728.
- [5] <https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Polymer%20Conductivity.html> (pristup 25. srpnja 2023.)
- [6] Le, T. H., Kim, Y., Yoon, H., *Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers*, Polym., 9(12) (2017) 3-4
- [7] https://www.pmf.unizg.hr/download/repository/Vodljivi_polimeri_OFM.pdf (pristup 1. kolovoza 2023.)
- [8] Daho, B., Fontanesi, C., Messori, M., Dehbi, A., Belfedal, A., *Synthesis and Characterization of Semiconductor Polymer Doped with FeCl₃ and I₂*, J. Semicond., 53 (2019) 1656-1664
- [9] Hiromasa, G., *Soliton electric generators based on conducting polymers*, Mater. Sci. Eng. 54 (2014) 221-230
- [10] Groenendaal, L. B., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H., Reynolds, J. R., *Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future*, Adv. Mater. 12 (2000) 481–494
- [11] Elschner, A., Kirchmeyer, S., Lovenich, W., Merker, U., Reuter, K., *PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer*, CRC Press, 1 (2011) str. 3146
- [12] Xiao, R., Cho, S., Liu, J., Lee, S. B., *Controlled Electrochemical Synthesis of Conductive Polymer Nanostructures and Electrochromism Property Study*, J. Am. Chem. Soc., 129 (2007) 4483-4489
- [13] Fielding, L.A.; Hillier, J.K.; Burchell, M.J.; Armes, S.P., *Space science applications for conducting polymer particles: Synthetic mimics for cosmic dust and micrometeorites*. Chem. Commun., 51 (2015) 16886–16899

- [14] K. Namsheer, C. Sekhar Rout, *Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications*, RSC Adv., 11 (2021) 5659-5697
- [15] Božičević, M., Fiket, L., Vujasinović, M., Blažic, R., Kovačić, M., Katančić, Z., *Investigation of the Conditions for the Synthesis of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) ATRP Macroinitiator*, Polym. J., 15(2)(2023) str. 253
- [16] Pal, T., Banerjee, S., Manna, P. K., Kar, K. K., *Characteristics of Conducting Polymers u: Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I*, Kar, K. K. (ur.), Springer, 2020.
- [17] Amrithesh, M. i Jayalekshmi, S., *Investigations on some selected conducting polymers and polymer composites for possible optoelectronic applications (disertacija)*, Kochi, Kerala: Cochin University of Science & Technology, Department of Physics, 2009., 210 str.
- [18] Balint, R., Cassidy, N. J., Cartmell, S. H., *Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering*, Acta Biomaterialia, 10 (2014), 2341–2353
- [19] <http://www.doiserbia.nb.rs/img/doi/0367-598X/2003/0367-598X0311511J.pdf>
(pristup: 24.8. 2023.)
- [20] Totito, T.C., *Photocatalytic activity of supported TiO₂ nanocrystals (disertacija)*, Južnoafrička Republika: University of the Western Cape, Department of Chemistry, 2013.
- [21] Alghazal, M., Qurashi, A., *Electrochemical Synthesis of Amorphous Nickel Sulfide Nanostructured Film Photocathode for Solar Hydrogen Production*, World J. Chem. Educ., 8(4) (2020) 150-154
- [22] Yong, S., Kazuya, W., Kazuhito, H., *Hydroxylated and aminated polyaniline nanowire networks for improving anode performance in microbial fuel cells*, J. Biosci. Bioeng. 112 (2011) 63-66
- [23] Fomo, G., Waryo, T., Feleni, U., Baker, P., Iwuoha, E., *Electrochemical Polymerization*, u: Mondal, I. H., *Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels*, Springer Cham, 2019., 1859
- [24] Das, T. K., Prusty, S., *Review on Conducting Polymers and Their Applications*, *PolymerPlastics Technology and Engineering*, 51(14) (2012) 1487-1500

- [25] Namsheer, K., Sekhar Rout, C., *Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications*, RCS Advances, **11** (2021), 5659-5697.
- [26] Pitcher, G., *If the cap fits*, New electronics, (2006) 25-26
- [27] Scrosati, B. *Conducting Polymers and Their Applications*, *MSF*, 42 (1991) 207–220
- [28] Božurić, M., Priprava elektrokemijskog superkondenzatora temeljenog na električnom dvosloju i određivanje njegovih svojstava, Sveučilište u Zagrebu, 2015.
- [29] Dhand, C., Dwivedi, N., Mishra, S., Solanki, P. R., Mayandi, V., Beuerman, R. W., Ramakrishna, S., Lakshminarayanan, R., Malhotra, B. D., *Polyaniline-based biosensors*, *Nanobiosens. dis. diagn.*, (2015) 25-46
- [30] https://en.wikipedia.org/wiki/Electronic_skin (pristup 4. kolovoza 2023.)
- [31] Yang, J. C., Mun, J., Kwon, S. Y., Park, S., Bao, Z., Park, S., *Electronic Skin: Recent Progress and Future Prospects for Skin-Attachable Devices for Health Monitoring, Robotics, and Prosthetics*, *Adv Mater*, 31(48) (2019) 1-50
- [32] Thakur, M. P., Dofe, R. S., Jadhav, S.K., *Flexible Electronic Skin*, *Int J Recent Technol Eng*, 4 (2014) 4041-4046
- [33] <https://ba.alfa-chemical.com/life-science/other-biochemicals/cas-24980-41-4-polycaprolactone.html> (pristup 4. kolovoza 2023.)
- [34] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:PCL_chemical_struc.svg (pristup 4. kolovoza 2023.)
- [35] Janović, Z., Jukić, A., Vidović, E., Tomašek, Lj., *Reakcije i procesi usmjerenih radikalskih polimerizacija*, *Polimeri* 25(3) (2004) 68-76
- [36] Matyjaszewski, K., Xia, J., *Atom Transfer Radical Polymerization*, *Chem. Rev.* 101 (2001) 2921-2990
- [37] Matyjaszewski, K.; Tsarevsky, N. V., *Nanostructured functional materials prepared by atom transfer radical polymerization*, *Nature Chemistry*, 1 (2009) 278
- [38] Udin, J., Hassan, J., Douroumis, D., *Thermal Inkjet Printing: Prospects and Applications in the Development of Medicine*, *Technol. J.*, 10, 108 (2022)
- [39] Gauglitz, G., Vo-Dinh, T., *Handbook of Spectroscopy*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003, 54 str.

- [40] Parlov Vuković, J., Srića, V., Novak, P., *Primjena spektroskopije NMR u analizi naftnih derivata i proizvoda*, Kemija u industriji 61 (11-12) 2012 512-522
- [41] Šoljić Jerbić, I., Kemija prirodnih i sintetskih polimera, Interna skripta za studente, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2013.
- [42] <https://labtim.hr/toplinska-analiza/termogravimetrijska-analiza-tga/> (pristup: 20. kolovoza 2023.)
- [43] E. Govorčin Bajsić, *Termogravimetrijska analiza*, Nastavni tekst, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- [44] Gaspari, F., Thin Films u Dincer, I., *Comprehensive Energy Systems*, Ontario, Elsevier, (2018) 100.
- [45] Ramírez-Gómez, M.A., Guzmán-Rabadán, K.K., González-Juárez, E., Güizado-Rodríguez, M., Ramos-Ortiz, G., Alba-Rosales, et al., *Physicochemical and Luminescent Properties of Copolymers Composed of Three Monomers: Polythiophenes Based on 3-Hexylthiophene and 3,4-Ethylenedioxythiophene*. *Int. J. Polym. Sci.*, 2017 (2017)

7. ŽIVOTOPIS

Anamarija Pavković [REDACTED] Nakon završene osnovne škole Ivana Mažuranića, 2012. godine upisuje Gimnaziju fra Grge Martića u Posušju. Po završetku srednje škole upisala je Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij kemija i inženjerstvo materijala. U rujnu 2021. godine stječe titulu sveučilišne prvostupnice inženjerke kemijskog inženjerstva obranom završnog rada na temu Projektiranje šaržnih procesa, na Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu. Stručnu praksu odradila je u Feal d.o.o. u Širokom Brijegu. Kroz preddiplomski i diplomski studiji radila je mnoge studentske poslove, među kojima je bio i rad u Plivi, u proizvodnji sterilnih aktivnih tvari. Diplomski rad izradila je na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju na temu Sinteza i karakterizacija intrinzično istezljivog i zacjeljivog vodljivog graft kopolimera PEDOT-g-PCL.