

Izrada vodljivih i istezljivih PEDOT-SEBS filmova

Lončar, Kristina

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:872112>

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 PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Kristina Lončar

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja **Kristina Lončar**

Predala je izrađen završni rad dana: 19. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

doc. dr. sc. Zvonimir Katančić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murčić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 22. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Kristina Lončar

IZRADA VODLJIVIH I ISTEZLJIVIH PEDOT-SEBS FILMOVA

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva: doc. dr. sc. Zvonimir Katančić, FKIT
prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgić, FKIT
doc. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović, FKIT

Zahvala

Zahvaljujem svom mentoru doc. dr. sc. Zvonimiru Katančiću na zanimljivoj dodijeljenoj temi i prilici za rad, velikoj pomoći i stručnim savjetima, pogotovo prilikom obrade rezultata.

Posebno zahvaljujem asistentici Luciji Fiket, mag. ing. cheming. na iznimnom strpljenju i susretljivosti, ugodnoj radnoj atmosferi, ohrabivanju prilikom izvedbe eksperimentalnog dijela i korisnim savjetima i pomoći tijekom pisanja završnog rada.

Velike zahvale i kolegici Veroniki Turkalj na pomoći u laboratoriju i međusobnoj konzultaciji prilikom izrade rada.

Zahvaljujem i asistentu Marinu Božičeviću, mag. ing. cheming. na svakoj ukazanoj pomoći.

Na kraju, najviše zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na velikoj podršci i razumijevanju tijekom cijelog studiranja kojeg su učinili lakšim i ljepšim.



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

SAŽETAK

Elektrovodljive polimere karakteriziraju jedinstvena optička i električna svojstva, slična nekim polumetalima i metalima, čineći ih široko primjenjivim organskim materijalima. Mehanička fleksibilnost, prilagodljiva vodljivost, laka obradivost, biokompatibilnost samo su neke od karakteristika koje omogućuje njihovu primjenu u raznim područjima tehnologije, od uređaja za pohranu energije do fleksibilne nosive elektronike. Visoko vodljiv i kemijski stabilan PEDOT jedan je od najvažnijih predstavnika elektrovodljivih polimera koji stvarajući kopolimere i polimerne mješavine proširuje svoju primjenu u nosivoj elektronici.

U ovome radu, izrađuju se istezljivi i vodljivi PEDOT-SEBS filmovi sintezom kopolimera koristeći EDOT monomer i ThBr monomer u omjeru 1:1 i termoplastični elastomer SEBS. Uspješnost sinteze kopolimera potvrđena je infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR), a toplinska stabilnost ispitana je termogravimetrijskom analizom (TGA) i diferencijalno pretražnom kalorimetrijom (DSC). Na staklenim supstratima izrađeni su filmovi čija je početna provodnost te provodnost prilikom cikličkog naprežanja ispitana metodom sonde s četiri točke (4PP), a morfologija je određena pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM). Ispitana je stabilnost u otopini NaCl-a i mehanička svojstva filmova.

Rezultati karakterizacija potvrdili su uspješnu sintezu i izradu polimernog filma PEDOT-Br:S-SEBS kopolimera koji je pokazao zadovoljavajuća mehanička svojstva i stabilnost. Potvrđena električna provodnost omogućava daljnjom optimizacijom uporabu polimernog filma u nosivoj elektronici.

Ključne riječi: elektrovodljivi polimeri, termoplastični elastomeri, PEDOT-SEBS filmovi, nosiva elektronika

SUMMARY

Electrically conductive polymers exhibit unique optical and electrical properties similar to those of some semimetals and metals, making them widely applicable organic materials. Mechanical flexibility, adaptable conductivity, ease of processing and biocompatibility are just some of the characteristics that enable their use in various technology fields, from energy storage devices to flexible wearable electronics. Highly conductive and chemically stable PEDOT is one of the most important representatives of electrically conductive polymers, which expands its application in wearable electronics by forming copolymers and polymer blends

In this study, stretchable and conductive PEDOT-SEBS films are prepared by synthesising a copolymer of EDOT monomer and ThBr monomer in a 1:1 ratio, together with SEBS thermoplastic elastomer. The success of the copolymer synthesis was confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and the thermal stability was investigated by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The films were prepared on glass substrates, and their initial conductivity and conductivity under cyclic straining were investigated by a four-point probe (4PP) method, while the morphology was determined by scanning electron microscopy (SEM). The stability in NaCl solution and mechanical properties of the films were also assessed.

The characterization results confirmed the successful synthesis and preparation of the PEDOT-Br:S-SEBS copolymer film, which exhibited satisfactory mechanical properties and stability. The confirmed electrical conductivity enables further optimization for the use of the polymer film in wearable electronics.

Keywords: electrically conductive polymers, thermoplastic elastomers, PEDOT-SEBS films, wearable electronics.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Elektrovodljivi polimeri	2
2.1.1. Dobivanje elektrovodljivih polimera	4
2.1.1. Primjena elektrovodljivih polimera	5
<i>2.1.1.1. Nosiva elektronika</i>	<i>6</i>
2.1.3. Poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT)	7
2.2. Termoplastični elastomeri	9
2.3. Metode karakterizacije	11
2.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	11
2.3.2. Pretražni elektronski mikroskop	13
2.3.3. Termogravimetrijska analiza	14
2.3.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	15
2.3.5. Metoda sonde s četiri točke	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO	17
3.1. Materijali i kemikalije	17
3.2. Sinteza PEDOT-Br:S-SEBS kopolimera	18
3.2.1. Sinteza sulfoniranog SEBS kopolimera (S-SEBS)	18
3.2.2. Sinteza monomera 2-(tiofen-3-il) etil 2-bromo-2-metilpropanoata, ThBr	19
3.2.3. Sinteza PThBr:S-SEBS kopolimera	20
3.2.4. Sinteza PEDOT:S-SEBS kopolimera	21
3.2.5. Sinteza PEDOT-Br:S-SEBS kopolimera	22
3.2.6. Razvijanje vodljivih i istezljivih filmova	23
3.3. Metode karakterizacije	24
3.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	24
3.3.2. Pretražni elektronski mikroskop	24
3.3.3. Termogravimetrijska analiza	25

3.3.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	26
3.3.5. Električna provodnost	27
4. REZULTATI I RASPRAVA	28
4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	28
4.2. Termogravimetrijska analiza	31
4.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	35
4.4. Karakterizacija polimernih filmova.....	37
4.4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom.....	38
4.4.2. Pretražni elektronski mikroskop.....	39
4.4.3. Električna provodnost	40
4.4.4. Ispitivanje električne provodnosti prilikom cikličkog naprezanja	41
4.4.5. Ispitivanje stabilnosti razvijenih filmova.....	42
4.4.6. Ispitivanje mehaničkih svojstava	44
5. ZAKLJUČCI.....	46
6. LITERATURA.....	47

1. UVOD

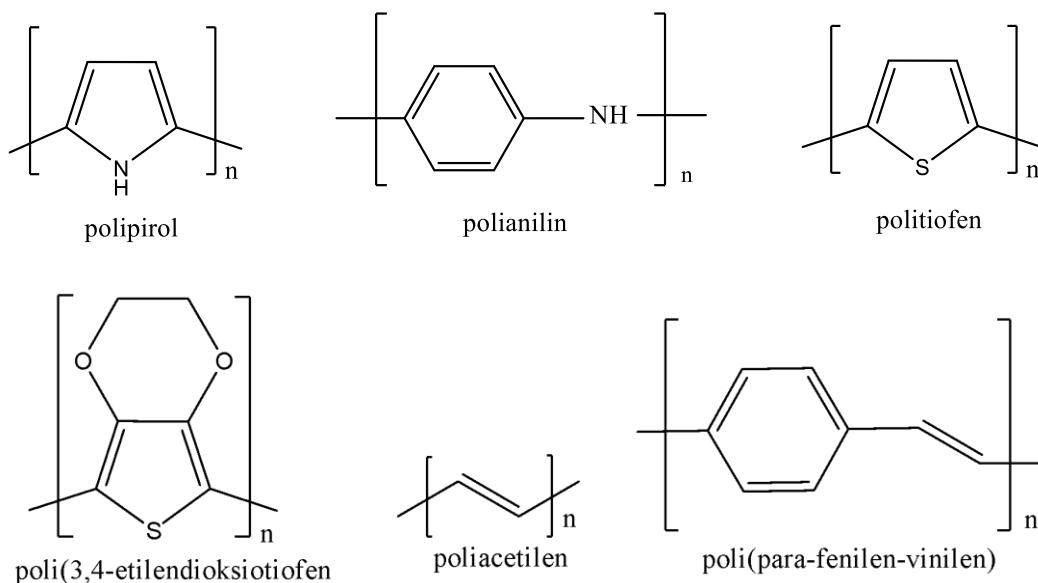
Polimeri su u svojim zaćecima, zbog visoke elektrićne otpornosti, korišćeni isključivo kao izolacijski materijali. Otkrićem elektrovodljivih polimera 1977. godine, dogodila se prekretnica u području polimernih materijala i elektronike. Alan Heeger, Alan MacDiarmid i Hideki Shirakawa proizveli su prvi konjugirani i vodljivi polimer poliacetilen procesom halogenog dopiranja, zbog ćega su 2000. godine dobili Nobelovu nagradu. Elektrovodljivi polimeri objedinjuju elektrićna i optićka svojstva anorganskih poluvodića te mehanićku fleksibilnost i niske cijene organskih materijala. Jednostavno se pripremaju iz otopina i stvaraju tanke filmove na različitim supstratima što je rezultiralo njihovoj širokoj tehnološkoj primjeni u elektrokromnim ćelijama, sensorima, baterijama, nosivoj elektronici i slično [1]. Među dosad sintetiziranim elektrovodljivim polimerima, poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT) se pokazao izrazito stabilnim, vodljivim i biokompatibilnim polimerom, ali kao i ostali elektrovodljivi polimeri, ima nisku istezljivost zbog krćtog, konjugiranog polimernoga lanca. U svrhu poboljšanja njegovih svojstava uvodi se elastićna komponenta koja pridonosi mehanićkim svojstvima dobivenog kompozita [2]. Iz tog razloga uvodi se sulfonirani poli (stiren-etilen-butilen-stiren) (S-SEBS), termoplastićni elastomer koji poboljšava istezljivost produkata, a ovakvim se modifikacijama ispituje primjena sintetiziranih spojeva u nosivoj elektronici.

Cilj rada je izrada istezljivih i vodljivih filmova na bazi PEDOT kopolimera pomoću termoplastićnog elastomera SEBS-a te karakterizacija filmova različitim metodama kako bi se ispitala mogućnost primjene u nosivoj elektronici.

2. OPĆI DIO

2.1. Elektrovodljivi polimeri

Posljednjih nekoliko desetljeća elektrovodljivi polimeri postali su glavna atrakcija u znanstvenim istraživanjima i potencijalna zamjena anorganskim materijalima. Razlog tomu je njihova kemijska raznolikost, niska gustoća, fleksibilnost, otpornost na koroziju, lakoća kontroliranja morfologije te prilagodljiva vodljivost. Dosad je proizvedeno preko 25 vrsta elektrovodljivih polimera od koji su najpoznatiji polipirol (PPy), polianilin (PANI), politiofen (PT), poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT), poliacetilen (PA) i poli(para-fenilen-vinilen) (PPV) [3].



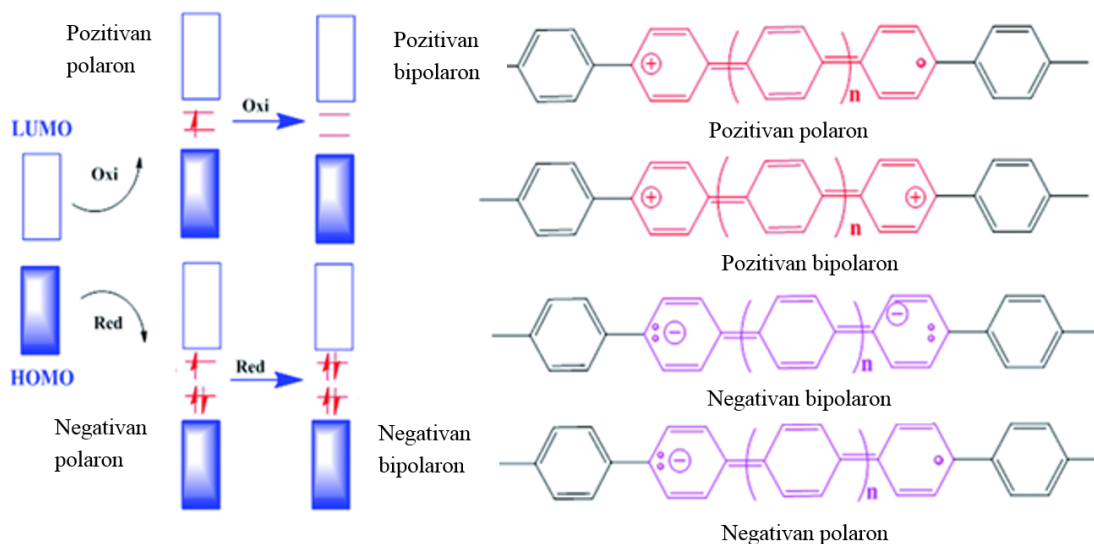
Slika 1. Kemijske strukture značajnih vodljivih polimera

Kemijsku strukturu elektrovodljivih polimera karakteriziraju konjugirane veze. Alternirajuća jednostruka i dvostruka veza sadrže snažne σ veze, dok dvostruku vezu čini i slabija π veza čije se p-orbitale preklapaju i omogućuju delokaliziranje elektrona kroz molekulu [4]. U takvim sustavima ne postoje slobodni nosioci naboja, a razlog tome je potpuno popunjena valentna i vodljiva vrpca odvojene energijskim procijepom, tj. zabranjenom zonom [5]. Posljedično je provodnost čistih konjugiranih polimera približna vodljivosti izolatora i poluvodiča. Za povećanje

vodljivosti i smanjenje širine zabranjene zone potrebno je uvesti slobodne nosioce naboja procesom dopiranja [6].

Dopiranje elektrovodljivih polimera podrazumijeva oksidaciju ili redukciju polimernog lanca i uvođenje protuiona za stabilizaciju i neutralizaciju naboja. Protuioni se nazivaju i dopantima koji ne povećavaju direktno provodnost na način kao dopanti anorganskih poluvodiča. U elektrovodljivim polimerima, dopanti služe samo za generiranje pozitivnog ili negativnog naboja (oksidacijom ili redukcijom) koji putuje kroz konjugiranu vezu i povećava vodljivost [1].

Razlikuju se dva tipa dopiranja: p-dopiranje i n-dopiranje. P-dopiranje podrazumijeva reakciju oksidacije pri čemu elektroni polimera prelaze iz najviše okupirane molekulske orbitale (*engl. Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO*) valentne vrpce prema dopantu ostavljajući prazninu u vrpci. N-dopiranje podrazumijeva proces redukcije i slabije je korištena metoda, a provodi se prelaskom elektrona dopanta u najnižu okupiranu molekulsku orbitalu (*engl. Lowest Occupied Molecular Orbital, LUMO*) povećavajući elektronsku gustoću polimera. Uvođenjem ovakvih defekata, stvaraju se slobodni nosioci naboja, tj. pozitivni i negativni polaroni koji daljnjom oksidacijom ili redukcijom prelaze u bipolarone [6].

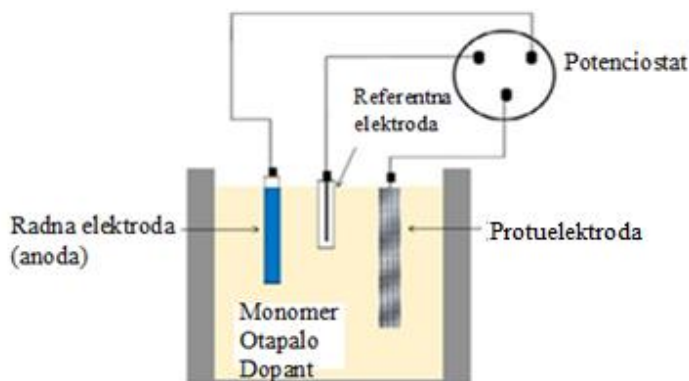


Slika 2. Prikaz stvaranja pozitivnih i negativnih polarona i bipolarona polifenilena [7]

2.1.1. Dobivanje elektrovodljivih polimera

Sinteza elektrovodljivih polimera može se provoditi kemijskim i elektrokemijskim putem. Prilikom kemijske oksidacijske polimerizacije, otopina monomera reagira s oksidansima kao što su željezov(III) klorid (FeCl_3) ili amonijev persulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$). Metoda je jednostavna, jeftina i omogućuje široku komercijalnu primjenu, no teška ponovljivost kemijske sinteze ponekad ju čini nepouzdanom. Vodljivost dobivenih polimera značajno varira ovisno o odabiru otapala, oksidansa, koncentraciji reagensa, temperaturi, vremenu trajanja polimerizacije i drugim faktorima. [3,8].

Elektrokemijska polimerizacija se provodi propuštanjem struje u elektrodni sustav uronjen u otapalo, željeni monomer i dopant. Prolaskom struje dolazi do oksidacije monomera koji se deponira na pozitivnu elektrodu tako tvoreći netopivi polimer [3]. Najčešće se koristi troelektrodni sustav sastavljen od radne elektrode, referentne elektrode i protuelektrode pri konstantnom potencijalu (potenciostatski) ili struji (galvanostatski). Elektrokemijskim putem mogu se sintetizirati kvalitetni filmovi čija se debljina lako kontrolira odgovarajućim potencijalom, pa se tako dobiveni vrlo tanki filmovi od čak 20 nm teško postižu kemijskom polimerizacijom. Otapalo i elektrolit moraju biti stabilni pri oksidacijskom potencijalu u reakciji, pa se koriste organska otapala poput acetonitrila (ACN) koji ima široki raspon potencijala. Također, elektrokemijskom polimerizacijom se uglavnom postiže veća vodljivost polimera te proces sinteze traje kraće u odnosu na kemijsku polimerizaciju [9].



Slika 3 . Elektrokemijska polimerizacija [8]

2.1.1. Primjena elektrovodljivih polimera

Elektrovodljivi polimeri pronalaze brojne primjene, a posebno u području optoelektronike zbog lako prilagodljivih svojstava, kvalitetne obrade, niske cijene i fleksibilne kompatibilnosti s drugim materijalima. Koriste se i u biomedicini zbog mogućnosti prijenosa naboja i biokompatibilnosti. Optimizacijom i prilagodbom fizikalno-kemijskih svojstava, mogu se sintetizirati konformacije nano veličina (nanocijevi, nanovlakna) te tanki optički filmovi.

Polianilin, polipirol i PEDOT se koriste u plinskim sensorima, a prilikom njihovog kontakta s analitom, pretvornik bilo kakvu kemijsku promjenu pretvara u detektirajući signal. Često se koriste za detekciju amonijaka u niskim koncentracijama, gdje p-dopirani vodljivi polimer reagira sa slobodnim elektronskim parom dušika u amonijaku. Smanjenje pozitivnog naboja u polimeru, a time i smanjenje vodljivosti ukazuje na prisutnost amonijaka [10].

Elektrokromni uređaji koriste elektrovodljive polimere koji mijenjaju boje prilikom promjene napona i ovisno o redoks potencijalu, materijali apsorbiraju različite valne duljine. Promjena boje može biti iz transparentne, koju karakterizira ultraljubičasto područje spektra u različito obojana stanje nastala apsorpcijom u vidljivom području spektra. Ovakva svojstva mogu se primijeniti za kontrolu osvjetljenja u optoelektričkim uređajima i zaslonima ili prozorima s promjenjivom prozirnošću [11].

Prilikom elektrokemijske sinteze polianilina ili polipirola, primijećeno je da se objekti smješteni u reakcijsku smjesu prekrivaju vodljivim polimernim filmovima, što je omogućilo istraživanje njihove uporabe kao elektrodni materijali u baterijama i premazima s antikoroziivnim svojstvima. Konjugirani polimeri mogu se primijeniti i kao organske svjetleće diode (*engl. Organic Light-Emitting Diode, OLED*) koje emitiraju svjetlost propuštanjem struje. Primjenom određenog potencijala dolazi do migracije elektrona nastali redukcijom na katodi i pozitivnih šupljina nastalih oksidacijom na anodi. Naboji migriraju prema tankom organskom filmu koji se nalazi između dviju elektroda i njihovom rekombinacijom dolazi do oslobađanja energije u obliku fotona, tj. odvija se emisija svjetlosti. Različite energije zabranjene zone elektrovodljivih polimera će rezultirati emisijom svjetlosti raznih valnih duljina, a time i velikim rasponom boja [12].

Osim spomenutih primjena, elektrovodljivi polimeri se koriste i u organskim solarnim ćelijama (*engl. Organic Solar Cells, OSC*), superkondenzatorima, laserima, organskim tranzistorima s efektom polja (*engl. Organic field-effect transistors, OFET*) i mnogim drugim područjima [10].

2.1.1.1. Nosiva elektronika

Sve veća potreba za kontinuiranim praćenjem zdravstvenog stanja laganim, prenosivim elektroničkim uređajima i nosivim zaslonima stvorilo je novo područje elektronike [13].

Elektronska koža (e-koža) dolazi u obliku tankih filmova i omogućuje kontinuirano praćenje bioloških signala tijela preko kože. Upravo zato nosiva elektronika mora biti u potpunosti prilagodljiva ljudskom tijelu pri kretanju i obavljanju svakodnevnih aktivnosti. Kako bi se proizvela što veća sličnost koži, materijal mora biti fleksibilan, rastezljiv, propusan na plinove, neinvazivan i iznimno tanak. Nosiva elektronika pomoću temperaturnih, pH, hidratacijskih, elektrofizioloških i drugih senzora daje široki spektar bioloških informacija [2]. Točnije, prepoznavanjem signala ljudskog tijela procjenjuje se njegovo zdravstveno stanje, a elektronska koža može i prikupljati informacije iz vanjskog okoliša pomoću senzora deformacije, tlaka ili temperature. Takva primjena je vidljiva kod osoba s invaliditetom kojima je ugradnjom proteze omogućen osjet dodira i temperaturna osjetljivost. Osim navedenih primjena, nosiva elektronika koristi se i u sustavima za robotiku i umjetnoj inteligenciji [14].

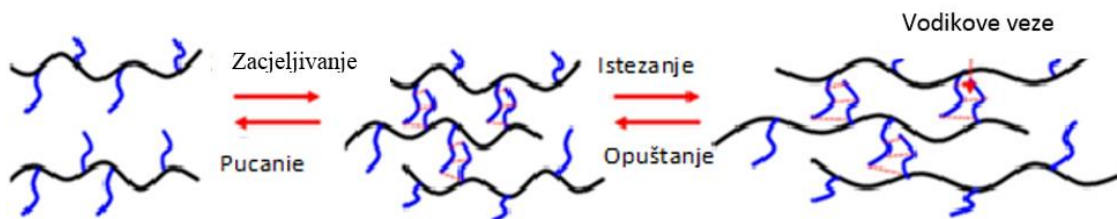


Slika 4. Elektronska koža (e-skin)

Iako vodljivi, metali i polumetali zbog svoje krтости nisu dobar izbor za elektroničke uređaje u interakciji s ljudskim tijelom. Iz tog razloga, često korišteni materijali u nosivoj elektronici su konjugirani elektrovodljivi polimeri koji pokazuju odgovor na električne stimulacije. Karakterizira ih jednostavna obrada, visoka vodljivost, mehanička fleksibilnost, istezljivost i niski troškovi izrade [13].

Promjenom postupka sinteze i modifikacijom kemijske strukture, svojstva elektrovodljivih polimera mogu se lako mijenjati [15]. Za poboljšanje mehaničke istezljivosti, najčešće se elektrovodljivi polimer uvodi u elastomernu komponentnu kao što su: poli(dimetilsiloksan) (PDMS), poliuretana (PU), poli(stiren-poliizopren-polistiren) (SIS) i poli(stiren-etilen-butilen-stiren) (SEBS) stvarajući kompozite.

Intrinzična istezljivost i samozacjeljivost kao važno svojstvo elektroničke kože postiže se uvođenjem fleksibilne komponente u glavni lanac konjugiranog polimera. Također, cijepanjem bočnih lanaca postiže se dinamičko, nekovalentnog umrežavanja vodikovim vezama koje imaju sposobnost samozacjeljivanja na sobnoj temperaturi [2].

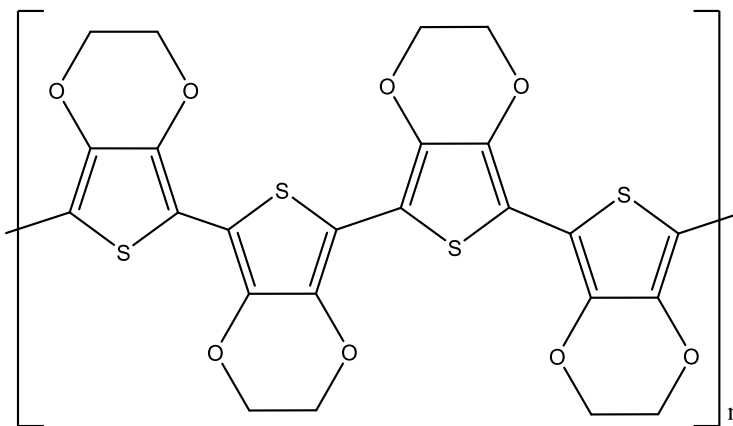


Slika 5. Mehanizam istezanja i samozacjeljivanja [2]

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

U drugoj polovici 1980-ih godina tvrtka Bayer AG u Njemačkoj proizvela je novi derivat politiofena, poli(3,4-etilendioksitiofen), poznat kao PEDOT. Karakteriziraju ga jedinstvene spektroskopske i elektrokemijske sposobnosti poput niskog potencijala oksidacije i niske širine zabranjenog pojasa. Pokazuje najveću stabilnost u dopiranom, odnosno oksidiranom i provodnom stanju. Tada poprima svijetlo-plavu boju i stvara gotovo prozirne filmove. Svojstvo reverzibilnog dopiranja omogućuje promjenu boje, pa se u reduciranom stanju PEDOT oboji tamno plavom bojom [16]. Električne provodnosti PEDOT-a u početku njegove sinteze iznosile su tek nekoliko $S\text{ cm}^{-1}$, a danas su usavršavanjem reakcijskih uvjeta, vrste polimerizacije i dopiranjem postignute vrijednosti preko 6200 S cm^{-1} [17].

Kemijsku strukturu monomera 3, 4-etilendioksitiofen (EDOT) čini peteročlani tiofenski prsten u kojem 3. i 4. pozicija supstituirana dioksi-etilnom grupom pruža otpornost na degradaciju vodom i kisikom. Nedostatak α - β and β - β spreznja tiofenskog prstena i samo dva reaktivna vodika u monomeru na 2. i 5. poziciji omogućuju regiokemijski definiranu strukturu PEDOT-a, bez neželjenih defekata, rezultirajući izvrsnom kemijskom stabilnošću polimera [18,19].



Slika 6. Kemijska struktura PEDOT-a

PEDOT se sintetizira kemijskom oksidacijskom ili elektrokemijskom polimerizacijom. Oksidacijom EDOT-a nastaje radikal kation monomera koji u reakciji s drugim radikal kationom i deprotoniranjem stvara neutralni dimer. Daljnjom oksidacijom stvaraju se oligomeri koji tvore krajnji polimer PEDOT [18].

Kemijska polimerizacija je najjednostavnija i glavna metoda sinteze PEDOT-a. Koristi oksidanse poput $\text{Fe}(\text{Cl})_3$ koji iniciraju oksidaciju monomera. Istovremeno, anion oksidansa može poslužiti kao protuion za neutralizaciju oksidiranog PEDOT-a, pa dualna uloga smanjuje mogućnost širokog odabira oksidansa. Oksidacija monomera elektrokemijskom polimerizacijom odvija se primjenom potencijala u troelektrodnom sustavu s elektrolitom stvarajući gotovo prozirne, svijetlo plave polimerne film na anodi. Promjenom potencijala i smjera elektrokemijske reakcije uspostavlja se reverzibilno dopiranje, a protuioni su najčešće u obliku soli i malih molekulskih masa poput ClO_4^- , PF_6^- . Široki odabir dopanta omogućuje prilagodbu vodljivosti PEDOT-a i ima utjecaj na njegovu morfologiju, mehanička i električna svojstva [20].

Problem netopivosti PEDOT-a rješava se uvođenjem polielektrolita polistiren sulfonata (PSS) stvarajući kompleks PEDOT:PSS koji se najčešće sintetizira kemijski putem. Hidrofilan i

negativno nabijen PSS ima ulogu protuiona za stabiliziranje pozitivnog p-dopiranog PEDOT-a i matrice za stvaranje stabilne vodene disperzije [19].

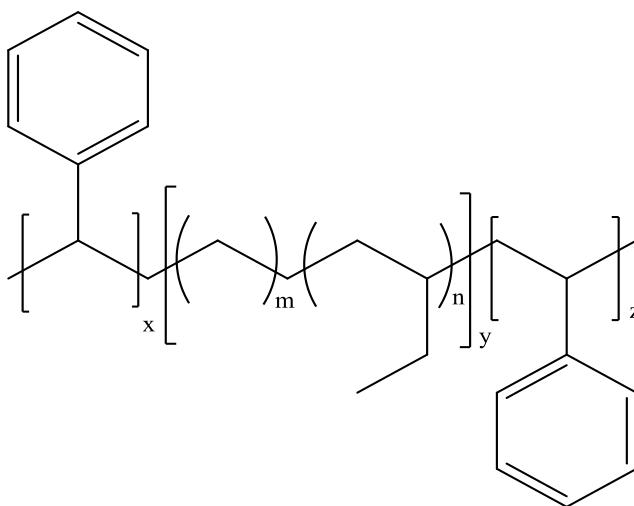
PEDOT se koristi u raznim elektroničkim i elektrokromnim uređajima zbog visoke vodljivosti, niske cijene, kemijske, termalne stabilnosti te navedenog reverzibilnog dopinga. Također, biokompatibilnost omogućuje primjenu PEDOT-a i njegovih kompozita u tkivnom inženjerstvu i biosenzorima [21].

2.2. Termoplastični elastomeri

Termoplastični elastomeri (TPE) su vrsta polimera koji objedinjuju karakteristike elastomera i plastomera rezultirajući odličnim svojstvima. Fleksibilna, meka faza pruža savitljivost, žilavost i elastičnost što omogućuje gumeno ponašanje u čvrstom stanju, poput vulkanizirane gume. S druge strane, tvrda faza omogućuje mehaničku čvrstoću, recikliranje i prerađivanje poput plastomera [22].

Stiren blok kopolimeri, točnije triblok kopolimeri (ABA tip) poput poli(stiren-butadien-stiren) (SBS), poli(stiren-izopren-stiren) (SIS), poli(stiren-izobutirln-stiren) (SIBS), poli(stiren-etilen-propilen-stiren) (SEPS) i poli(stiren-etilen-butilen-stiren) (SEBS) su komercijalno najzanimljiviji i najkorišteniji termoplastični elastomeri.

SEBS triblok kopolimer, proizveden je 1972. godine procesom hidrogeniranja polibutadiena SBS-a, prvog proizvedenog stiren blok kopolimera.

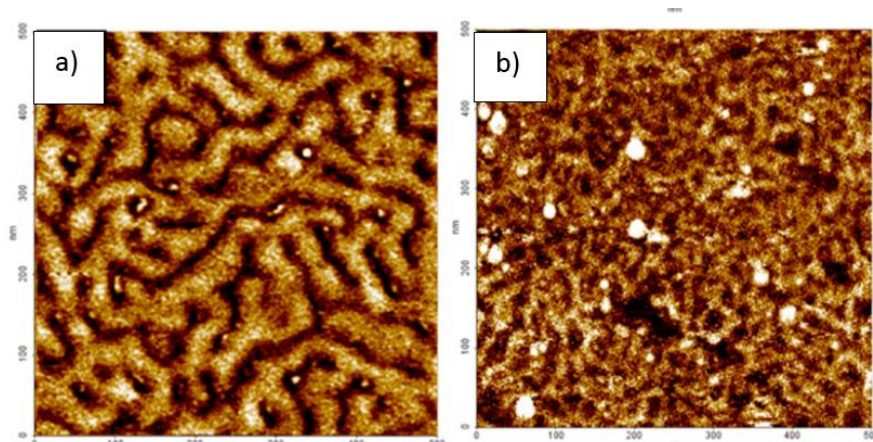


Slika 7. Kemijska struktura SEBS-a

Hidrogeniranjem se povećava termička stabilnost SEBS-a, a ujedno i biokompatibilnost, otpornost na UV zračenje i oksidacijska stabilnost. Također odlikuje ga niska gustoća, visoka elastičnost, dobra žilavost, netoksičnost, električna izolacija, kao i termoplastična sposobnost oblikovanja. Takva svojstva mogu se pripisati tvrdoj i mekoj fazi kopolimera [23]. Aglomeriranjem polistirenskih blokova (PS), koji imaju ulogu tvrde faze, poboljšava se čvrstoća i krutost kopolimera. Služe kao fizikalna točka umrežavanja, tj. kao mjesto ispreplitanja elastomernih lanaca čime se poboljšava termostabilnost kopolimera. Meka elastomerna faza etilenbutilen (EB) omogućuje dobru konformaciju i fleksibilnost polimernog lanca [24].

Svaka faza ima svoje staklište (T_g) i temperaturu taljenja (T_m). Radna temperatura termoplastičnog elastomera nalazi se između T_g elastomerne faze i T_g ili T_m tvrde faze. Prilikom zagrijavanja na visoke temperature, stanje kopolimera postaje viskofluidno i polistirenska faza mekani, a hlađenjem se tvrda faza vraća u svoje početno stanje i fizikalno se ponovno umrežava. Reverzibilnost procesa umrežavanja i recikliranje bez gubitka fizikalnih svojstava SEBS-a razlikuje termoplastične elastomere od guma [25].

Faze nisu međusobno kompatibilne i stvaraju jasno definiranu mikrofaznu separaciju gdje tamni dijelovi prikazuju PS, a svijetli dijelovi EB, prikazano na slici 8 a). Ovisno o udjelu pojedinih faza, kopolimer može biti sferičnog, cilindričnog ili lamelnog oblika, gdje se hidrofobni i hidrofilni dijelovi ravnomjerno raspoređuju. U membranama za izmjenu iona poput SEBS-a, parcijalnim sulfoniranjem, tj. uvođenjem hidrofilnih skupina $-SO_3H$ na PS prsten odvija se reorganizacija blokova i potpuno odvajanje mikrofaznih domena, prikazano na slici 8 b). Ovakvim postupkom se formiraju ionski kanali pomoću kojih je omogućen prolazak protona. Njihovim transportom preko hidrofilnih domena dolazi do dobre apsorpcije vode i povećanje ionske vodljivosti [26].



Slika 8. Prikaz struktura a) SEBS-a i b) S-SEBS-a snimljene tehnikom mikroskopije s atomskom silom (*engl. Atomic force microscopy, AFM*) [26]

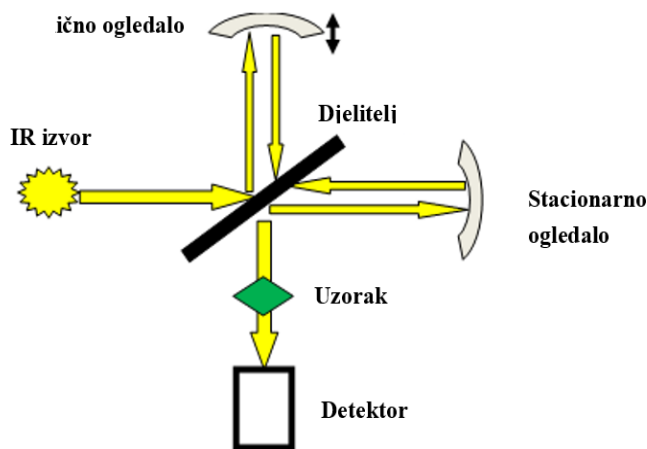
Sinergistički učinak plastomernog i elastomernog dijela kopolimera omogućuje njegovo korištenje kao kompatibilizator, poboljšavajući mehanička i viskoelastična svojstva polimernih mješavina. Također, SEBS se koristi kao elastična komponenta u nosivoj elektronici, kao membrana za izmjenu protona te se istražuje njegova primjena u transdermalnim i medicinskim flasterima [23, 24].

2.3. Metode karakterizacije

2.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena (IR) spektroskopija je instrumentalna metoda detekcije široko prihvaćena pri identifikaciji funkcionalnih skupina u molekuli i temelji se na apsorpciji upadne svjetlosti kada je frekvencija infracrvenog zračenja jednaka frekvenciji vibracije u molekuli. IR zračenje obuhvaća raspon od 750 nm do 1 mm, a na apsorpcijsku poziciju funkcionalnih skupina utječu faktori poput jačine veze koja se određuje iz energije disocijacije veze, masa atoma u vezi i vrsta vibracije. Svaki infracrveni spektar prikazuje točno određena područja valnih brojeva karakterističnih za svaku funkcionalnu skupinu. Na apscisi se uvijek nalazi valni broj (cm^{-1}), a na ordinati apsorbancija ili transmitancija (%) [27].

Glavni dijelovi FTIR spektrometra čini: izvor zračenja, interferometar i detektor. Termički izvor zračenja za IR spektrometre je uglavnom globar, silicijev karbid u obliku štapića ili spirale, zagrijan do 1500 K. Nadolazeća zraka je usmjerena prema interferometru koji ju pomoću djelitelja cijepa u dva snopa. Dio zračenja se reflektira odlazeći prema pomičnom zrcalu koje se giba naprijed nazad, a dio se propušta i putuje prema stacionarnom zrcalu. Oba snopa se zatim vraćaju prema djelitelju te budući da je put jednog snopa fiksiran, a drugi se mijenja pomičnim zrcalom, zrake interferiraju u interferometru i stvaraju interferogram, superpoziciju kosinusnih valova. Za mjerenje dobivenog signala interferograma služi detektor koji pretvara analogni u digitalni signal i primjenom Fourierove transformacije matematički se obrađuje u spektrogram.



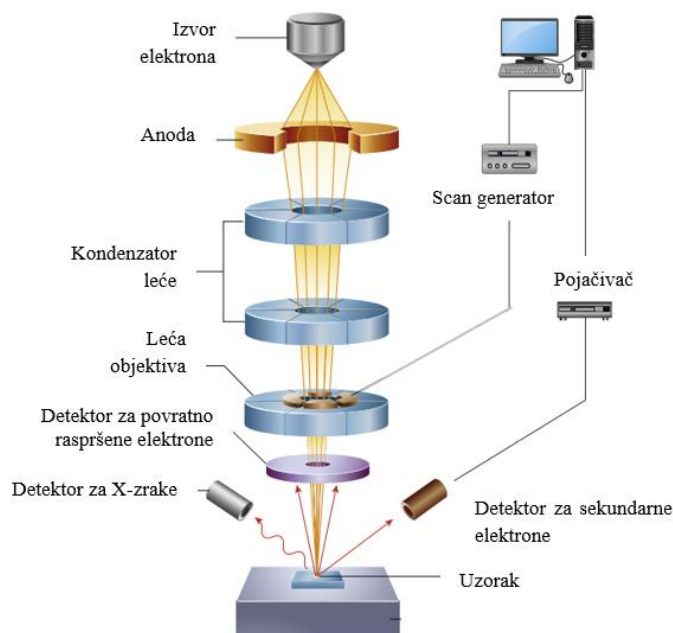
Slika 9. Shema FTIR spektrometra [28]

Postoje dvije tehnike IR mjerenja. Prva, transmisijska tehnika omogućuje mjerenje transmisije IR zrake kroz uzorke, a druga tehnika, ujedno korištena u ovome radu je refleksijska tehnika, tj. prigušena totalna refleksija (*engl. Attenuated Total Reflectance, ATR*) u kojoj se IR zraka u kontaktu s uzorkom više puta reflektira prolazeći kroz ATR kristal. Prednosti FTIR analize su kratko vrijeme snimanja spektra, potreba za malom količinom uzorka, visoka rezolucija, kvalitetni spektri i dostupne računalne baze čistih uzoraka i otapala [28].

2.3.2. Pretražni elektronski mikroskop

Pretražni elektronski mikroskop (*engl. Scanning Electron Microscopy, SEM*) je vrsta elektronskog mikroskopa koji omogućuje detaljno određivanje površinske topografije. Uključuje kvantitativnu 3D analizu morfologije uzoraka, određivanje veličine, broja i oblika čestica na mikrometarskoj i nanometarskoj razini kao i proučavanje poroznosti i pukotina te kvantifikacija oštećenja i trošenja materijala [29].

SEM se sastoji od izvora elektrona akcelerirani u iznosu do 30 keV prema lećama koje pomoću magneta savijaju i time fokusiraju put snopa elektrona prema uzorku. Ispitivani materijal se nalazi u vakuumskoj komori koja ga zaštićuje od vanjskih vibracija i pomoću pokretne podloge se postavlja pod željenim kutom. Interakcijom zrake elektrona s uzorkom rezultira generiranjem signala koji se identificiraju pomoću odgovarajućih detektora i prikazuju na računalu [30]. Moguće je detektirati emisiju sekundarnih elektrona, energije manje od 50 eV nastali izbijanjem iz elektronskom omotača uzorka i čiji broj ovisi o kutu upadne zrake elektrona te topografiji površine uzorka. Povratno raspršeni elektroni su većih energija i nastaju odbijanjem nadolazećih elektrona s pozitivnom atomskom jezgrom uzorka, a njihov intenzitet će biti veći što je atomski broj ispitivanog uzorka veći. Detektor također identificira rendgenske zrake nastale elektronskim prijelazima unutar atoma u uzorku [29].

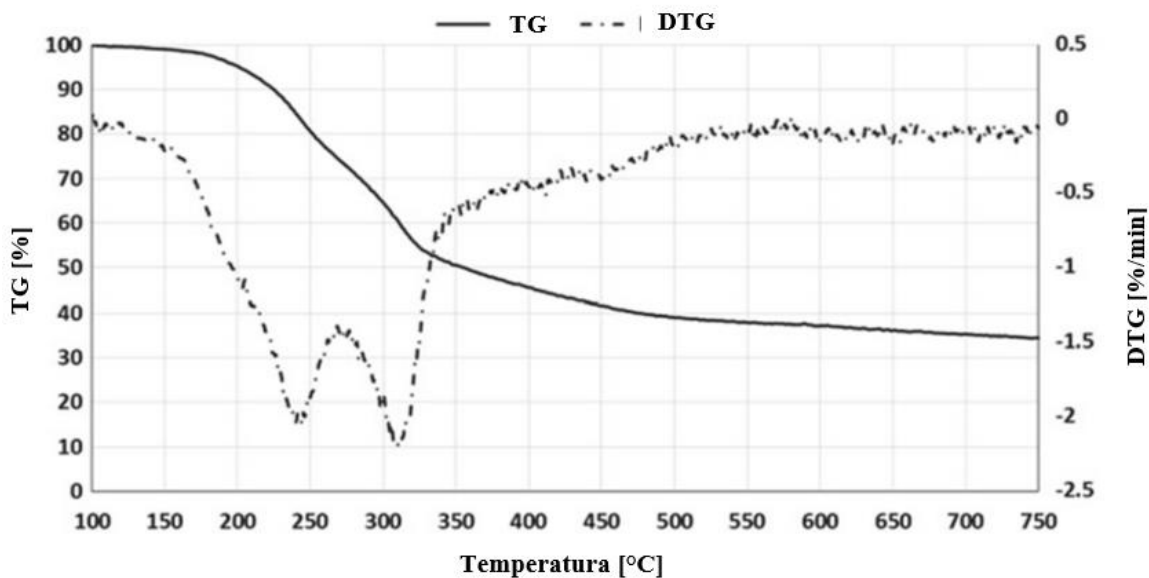


Slika 10. Shematski prikaz SEM mikroskopa

2.3.3. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (*engl. Thermogravimetric Analysis, TGA*) je kvantitativna metoda toplinske analize koja mjeri promjenu mase u ovisnosti o vremenu (izotermno) ili u ovisnosti o temperaturi (neizotermno, dinamički). Mjerenje se provodi termovagom i karakterizira ju osjetljivost od 0,1 μg . Posudica sa uzorkom koja je postavljena u peć i kontrolirano se zagrijava. Termostatiranjem, postavljanjem toplinskih štitova i propuhivanjem inertnog plina održava se preciznost vage. Osim inertnog plina poput helija, argona ili dušika koji ne reagiraju s uzorkom, mogu se propuhivati oksidirajući ili rjeđe reducirajući plinovi [31].

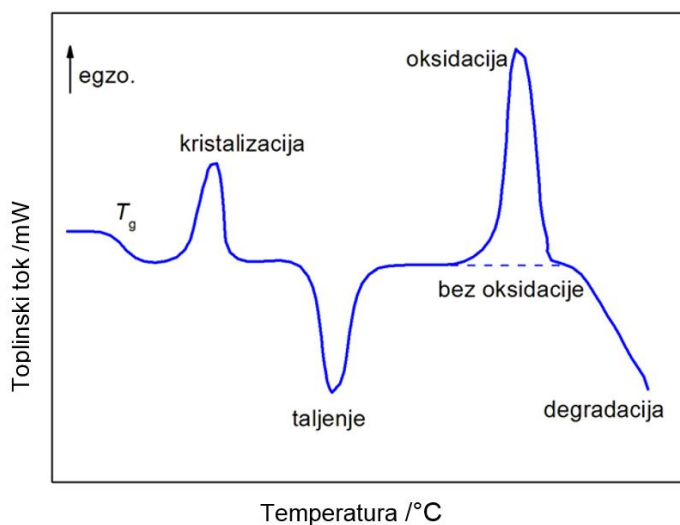
TG analizom moguće je pratiti fizikalne i kemijske promjene poput adsorpcije, desorpcije, oksidacije, termičke razgradnje, sublimacije, isparavanja kao i udio organskih i anorganskih komponenti. Ponekad različite faze termičke razgradnje mogu biti teško uočljive na termogravimetrijskoj krivulji jer se javljaju u sličnim temperaturnim rasponima. Diferencijalna krivulja pomaže u detekciji termičkih promjena koje se poklapaju ili su povezane s ograničenim gubitkom mase, a na njoj su vidljivi vrhovi minimalnih vrijednosti koje pripadaju točkama maksimalnog gubitka mase uzorka tijekom razgradnje. TG krivulja omogućuje identifikaciju i analizu termičkog ponašanja materijala, posebno pri istovremenom odvijanju višestrukih procesa [32].



Slika 11. Opći prikaz TG i DTG krivulje [32]

2.3.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (*engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC*) je tehnika toplinske analize koja mjeri promjenu toplinskog toka materijala kao funkciju temperature ili vremena. Točnije, određuje se količina topline apsorbirana ili emitirana od strane uzorka na temelju temperaturne razlike ispitivanog i referentnog uzorka. Postoje dva tipa uređaja primjenjiva u analizi. U DSC uređaju koji mjeri toplinski tok, ispitivani i referentni uzorak se postave na grijač u ćeliji i temperatura se linearno povećava. Ispitivani uzorak ima određeni toplinski kapacitet (C_p) i promjenom temperature se odvijaju endotermne ili egzotermne reakcije. Posljedično, mjeri se toplinski tok na temelju temperaturne razlike ispitivanog i referentnog uzorka. Drugi tip DSC uređaja radi na principu kompenzacije snage. Svaki uzorak je smješten na zaseban grijač. Mjeri se snaga grijača potrebna za održavanje ispitivanog i referentnog uzorka na istoj temperaturi i prikazuje se kao funkcija temperature i vremena [33].



Slika 12. DSC krivulja polimera s mogućim faznim prijelazima [31]

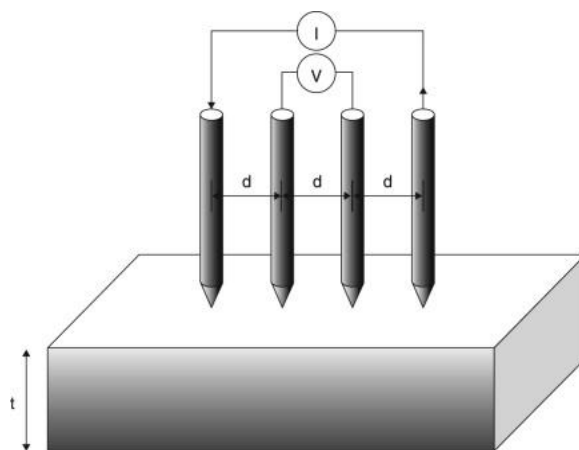
DSC analizom moguće je dobiti široki raspon podataka vezan uz fizikalne promjene poput staklišta, tališta, kristalizacije, toplinskog kapaciteta i topline reakcije. Moguće je pratiti i kemijske promjene umrežavanja, razgradnje, oksidacije i kinetiku sustavu uključujući doseg reakcije, konverziju, red reakcije i slično [5].

2.3.5. Metoda sonde s četiri točke

Metoda sonde s četiri točke (*engl. Four-point probes, 4PP*) je jednostavna tehnika mjerenja električne vodljivosti materijala. Sustav za mjerenje sadrži četiri sonde koje su linearno postavljane na ispitivani materijal poznate debljine i ravnomjerno su raspoređene na jednakim udaljenostima jedna od druge, kao što je prikazano na slici 14. Vanjskim sondama protječe konstantna struja koja se mjeri ampermetrom, a istovremeno voltmetar mjeri pad napona između unutarnjih sondi. Iz dobivenih rezultata, moguće je izračunati otpornost prema formuli:

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

gdje je ρ -otpornost, d -debljina uzorka, U -pad napona, I -struja.



Slika 13. Shema metode sonde s četiri točke

Pošto su električna otpornost i vodljivost obrnuto proporcionalne veličine, prema sljedećem izrazu moguće je izračunati električnu provodnost materijala [34].

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.2.)$$

3. EKSPERIMENTALNI DIO

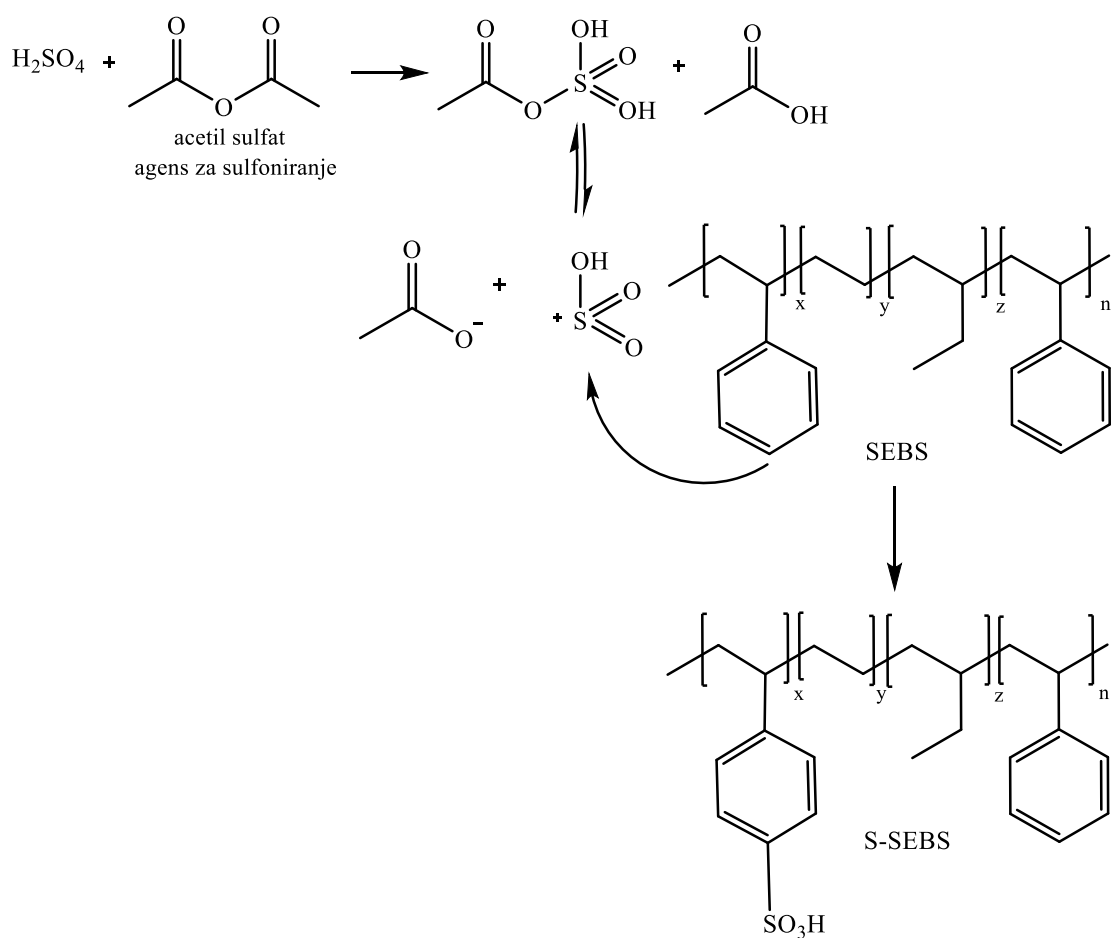
3.1. Materijali i kemikalije

- Acetanhidrid ($C_4H_6O_3$): Lach-Ner
- Aceton (C_3H_6O): 98,0 %, Gram-mol
- Acetonitril (C_2H_3N): >99,9 %, Acros Organics
- Diklormetan (CH_2Cl_2): 99,93 %, Lach-Ner
- 3,4-etilendioksitiofen (EDOT): 99,0 %, Acros Organics
- Etanol (C_2H_5OH): 96,0 %, Gram-mol
- Kloroform ($CHCl_3$): 99,94 %, Lach-Ner
- Metanol (CH_3OH): >99,0 %, Acros Organics
- Polistiren-blok-poli(etilen-ran-butilen)-blok-polistiren (SEBS) ($C_{14}H_{18}$): Sigma-Aldrich
- Sumporna kiselina (H_2SO_4): 96 %, Lach-Ner
- 3-tiofenetanol (C_6H_8OS): 98,0 %, Tokyo Chemical Industry
- Trietilamin ($C_6H_{15}N$): 99,0 %, Acros Organics
- Željezo(III) klorid ($FeCl_3$): 98,0 %, Thermo Scientific
- α -bromoizobutiril bromid ($C_4H_6Br_2O$): 98,0 %, Tokyo Chemical Industry

3.2. Sinteza PEDOT-Br:S-SEBS kopolimera

3.2.1. Sinteza sulfoniranog SEBS kopolimera (S-SEBS)

Prvi korak za dobivanje PEDOT-Br:S-SEBS kopolimera je sulfoniranje SEBS-a provedeno prema literaturi [35]. U okrugloj tikvici otopljeno je 10 g SEBS-a u 100 mL kloroforma na temperaturi od 40 °C. Zatim je kap po kap dodavano 0,8 mL koncentrirane sumporne kiseline (0,015 mol) i 2,5 mL koncentriranog octenog anhidrida (0,027 mol). Otopina se miješala 5 h na 40 °C, a reakcija je zaustavljena dodatkom 3-4 ml trietilamina. Ostatak kloroforma se uklonio na rotacijskom uparivaču. Ispiranjem etanolom (24 h) u Soxhlet ekstraktoru i vakuum sušenjem dobiven je žuti produkt.

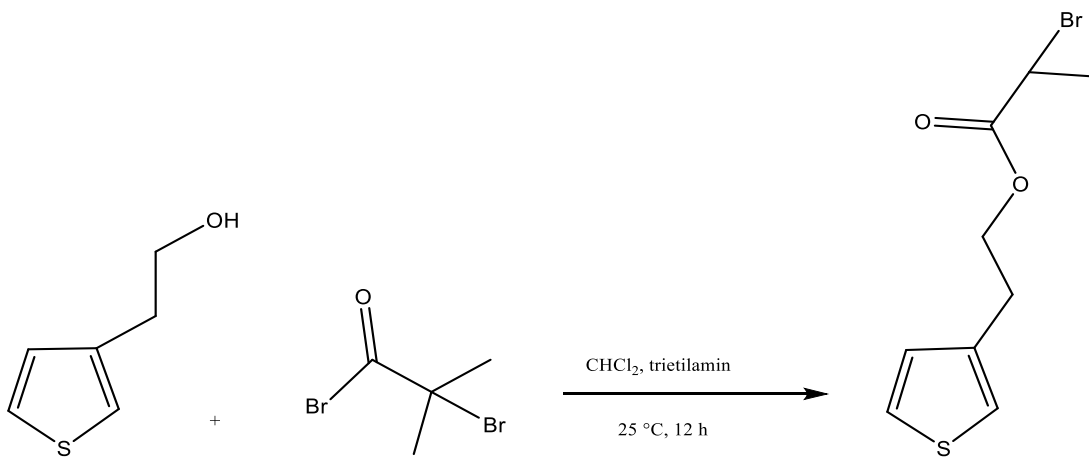


Slika 14. Shema sinteze S-SEBS-a

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

Sinteza ThBr monomera provedena je prema literaturi [36] uz nekoliko modifikacija. 100 mL diklormetana koji je prethodno propuhan argonom (15 min), 8,7 mL 3-tiofenetanela (79,6 mmol, 1,0 ekvivalent) i 12,2 mL (87,6 mmol, 1,1 ekvivalent) trietilamina dodani su u okruglu tikvicu od 250 mL postavljenom u ledenoj kupelji. Nakon 10 min miješanja, dodano je kap po kap 10,8 mL (87,6 mmol, 1,0 ekvivalent) α -bromoizobutiril bromida i cijela reakcijska smjesa je miješana i propuhivana argonom 12 h.

Smjesa je zatim isprana destiliranom vodom (3x100 mL) i zasićenom otopinom NaCl-a (1x100 mL), organska faza je izolirana i sušena preko $MgSO_4$. Nakon filtracije i otparavanja ostatka otapala rotacijskim uparivačem, za pročišćavanje produkta provela se kolonska kromatografija. Otparavanjem frakcija rotacijskim uparivačem dobivena je žuta tekućina ThBr monomera.



Slika 15. Shema sinteze ThBr monomera.

3.2.3. Sinteza PThBr:S-SEBS kopolimera

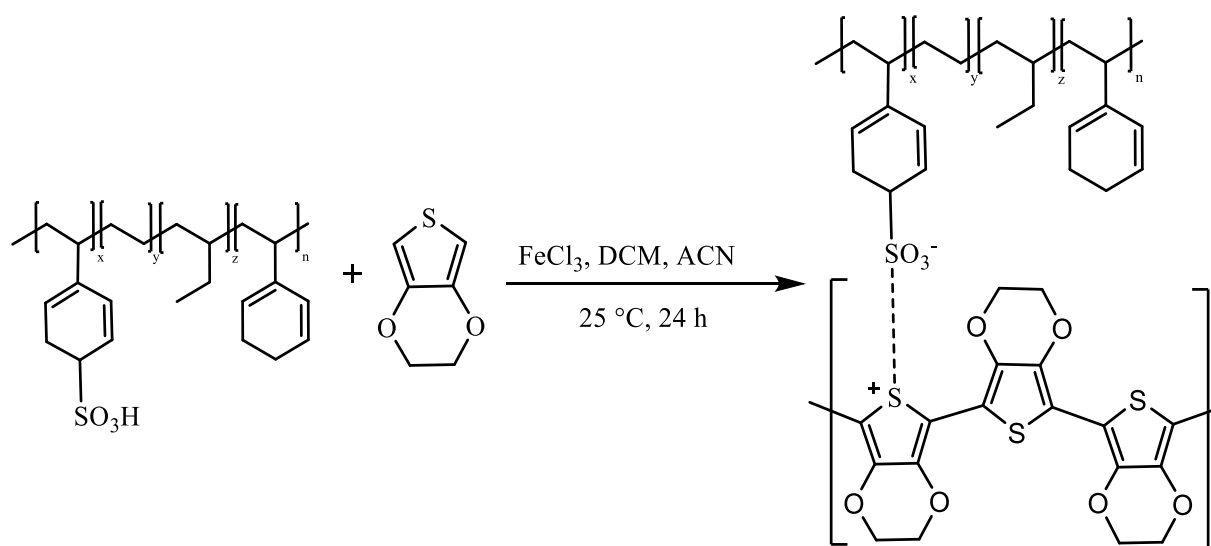
PThBr:S-SEBS kopolimer, PEDOT:S-SEBS kopolimer i PEDOT-Br:S-SEBS kopolimer sintetizirani su prema istom postupku kako bi se svojstva dobivenih produkata mogla međusobno usporediti.

Za sintezu PThBr:S-SEBS kopolimera, u Erlenmeyerovoj tikvici otopljeno je 790 mg S-SEBS-a u 20 mL diklormetana miješajući na magnetskoj mješalici pri sobnoj temperaturi. Nakon 10 minuta dodana je odvaga od 390 mg (1,407 mmol, 1,0 ekvivalent) ThBr-a. Zatim je otopljeno 1141 mg (7,035 mmol, 5,0 ekvivalent) FeCl₃ u 10 mL ACN-a i pri miješanju od 650 o/min na sobnoj temperaturi, pripremljena otopina je kap po kap dodavana u Erlenmeyerovu tikvicu.

Miješanje reakcijske smjese je zaustavljeno nakon 24 h i dobiveni produkt je dodan u 200 mL metanola kako bi istaložio. Nakon dodatnih 24 h otopina je filtrirana preko filter papira, talog je dodatno ispran metanolom (5x20 mL) te se ostatak otapala i metanola otpario u vakuum sušioniku. Dobiven je žuti produkt mase 675,5 mg ($\eta=57,7\%$).

3.2.4. Sinteza PEDOT:S-SEBS kopolimera

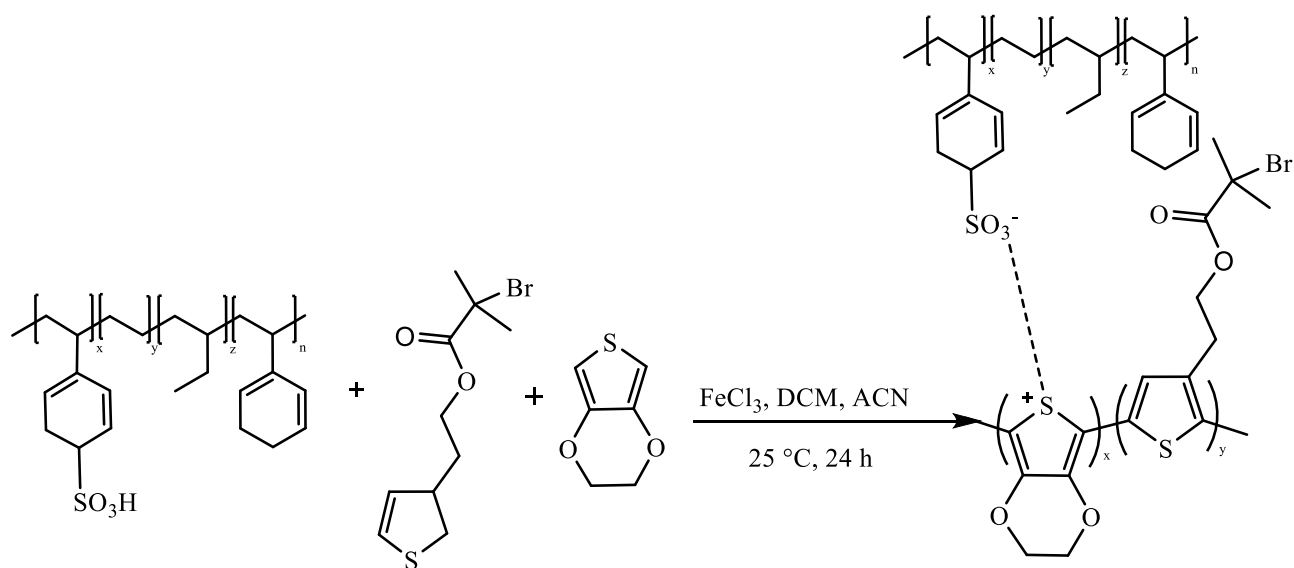
U Erlenmeyerovoj tikvici otopljeno je 400 mg S-SEBS-a u 20 mL diklormetana miješajući na magnetskoj miješalici pri sobnoj temperaturi. Nakon 10 min dodana je odvaga od 200 mg (1,407 mmol, 1,0 ekvivalent) EDOT-a. Zatim je otopljeno 1141 mg (7,035 mmol, 5,0 ekvivalent) FeCl₃ u 10 mL ACN-a pri brzom miješanju (650 o/min) na sobnoj temperaturi otopina je kap po kap dodavana u Erlenmeyerovu tikvicu. Daljnja sinteza provedena je kao u poglavlju 3.3.2. i dobiven je tamno plavi produkt mase 534,1 mg ($\eta=89\%$).



Slika 16. Shema sinteze PEDOT:S-SEBS kopolimera

3.2.5. Sinteza PEDOT-Br:S-SEBS kopolimera

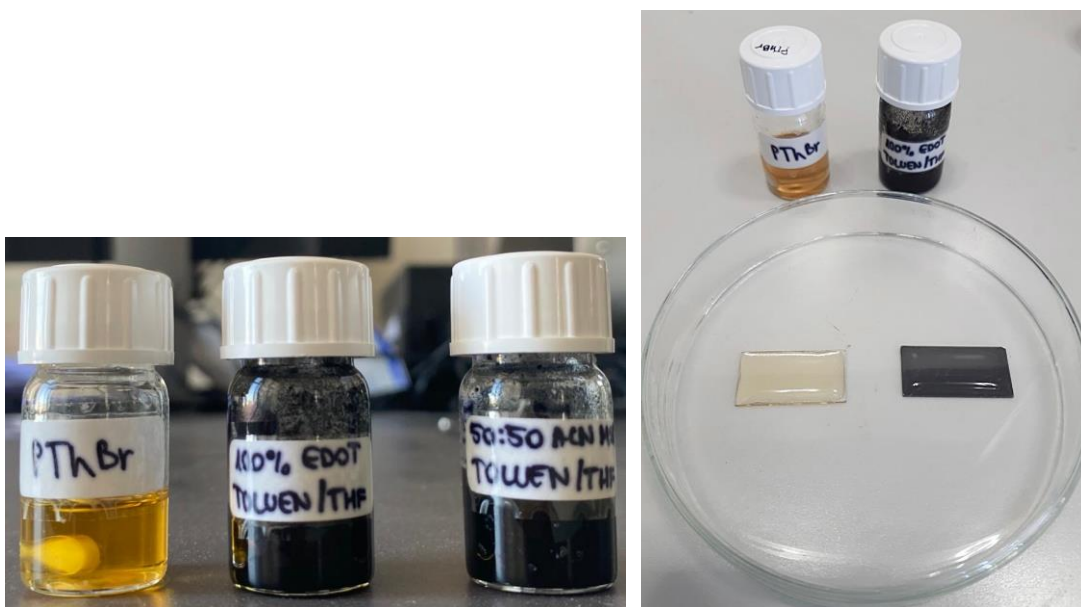
U Erlenmeyerovoj tikvici otopljeno je 590 mg S-SEBS-a u 20 mL diklormetana miješajući na magnetskoj mješalici pri sobnoj temperaturi. Nakon 10 min dodana je odvaga od 100 mg (0,704 mmol, 1,0 ekvivalent) EDOT-a i 195 mg (0,704 mmol, 1,0 ekvivalent) ThBr-a. Zatim je otopljeno 1141 mg (7,035 mmol, 5,0 ekvivalent) FeCl₃ u 10 mL ACN-a i pri brzom miješanju (650 o/min) na sobnoj temperaturi otopina je kap po kap dodavana u Erlenmeyerovu tikvicu. Daljnja sinteza je provedena kao u poglavlju 3.3.2. i dobiven je tamno plavi produkt mase 660,8 mg ($\eta=74,7\%$).



Slika 17. Shema sinteze PEDOT-Br:S-SEBS kopolimera

3.2.6. Razvijanje vodljivih i istežljivih filmova

Iz prethodno sintetiziranih PThBr:S-SEBS kopolimera, PEDOT:S-SEBS kopolimera i PEDOT-Br:S-SEBS kopolimera izrađeni su filmovi prema istom postupku. Najprije je 100 mg svakog uzorka izrezano na sitne komade i pomiješano s 4 g (4,62 mL) toluena. Kako bi se održao maseni udio disperzije od 2,5 %, miješanje na magnetskoj miješalici je provedeno na sobnoj temperaturi u trajanju od 3 sata pri 700 o/min. Zatim je na staklene supstrate (2,5 cm × 1,3 cm) koji su prethodno očišćeni acetonom, špricom nanoseno 0,6 mL dobivenih disperzija. Uzorci su pokriveni kemijskim posuđem i ostavljeni u digestoru kako bi otapalo potpuno ishlapilo. Dobiveni filmovi odvojeni su pomoću pincete sa staklenog supstrata kako bi im se svojstva dalje ispitala.



Slika 18. Izgled dobivenih disperzija i postupak razvijanja filmova

3.3. Metode karakterizacije

3.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Svi sintetizirani produkti su karakterizirani infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR) pomoću Perkin Elmer Spectrum One spektrofotometra. Mjerenja su provedena u rasponu valnih brojeva od 4000 cm^{-1} do 650 cm^{-1} koristeći tehniku prigušene totalne refleksije (*engl. Attenuated Total Reflectance, ATR*). Uzorci su snimljeni u kontaktu s ZnSe kristalom u svom osnovnom, praškastom obliku i u obliku filmova.



Slika 19. Perkin Elmer Spectrum One spektrometar

3.3.2. Pretražni elektronski mikroskop

Morfologija ispitivanih uzoraka određena je pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa Tescan Vega 3, pri radnom naponu od 10 kV. Analizirani uzroci pripremljeni su u obliku polimernih filmova i snimljeni su s obje strane (sjajna i mat).



Slika 20. Pretražni elektronski mikroskop Tescan Vega 3

3.3.3. Termogravimetrijska analiza

Toplinska postojanost materijala karakterizirana je termogravimetrijskom analizom na TA Instruments Q500 uređaju. Uzorci masa od 5 mg do 10 mg postavljeni su u inertnu atmosferu dušika uz protok od 60 mL min^{-1} . Zagrijavani su u rasponu od sobne temperature do $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ uz brzinu zagrijavanja od $10 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$. Nakon dosegavanja maksimalne temperature, dušik je zamijenjen zrakom i mjerenje je provedeno 15 minuta izotermno. TG analizom određen je udio zaostalog otapala, temperatura početka razgradnje uzoraka, T_{90} i temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje, T_{max} .



Slika 21. TA Instruments Q500 termogravimetar

3.3.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Temperatura staklastog prijelaza (T_g) sintetiziranih uzoraka određena je DSC analizom pomoću kalorimetra Mettler Toledo DSC 823eT. Uzorci masa od 7 mg do 10 mg su zagrijavani i hlađeni u temperaturnom rasponu od -90 °C do 200 °C u atmosferi dušika prema sljedećem temperaturnom programu:

-90 °C do 200 °C , 10 °C min^{-1}

200 °C , $t = 2\text{ min}$

200 °C do -90 °C , -10 °C min^{-1}

-90 °C , $t = 2\text{ min}$

-90 °C do 200 °C , 10 °C min^{-1}



Slika 22. Mettler Toledo DSC 823eT kalorimetar

3.3.5. Električna provodnost

Mjerenjem električnog otpora (R) određena je električna provodnost (σ) ispitivanih uzoraka pomoću Keysight 34461 6 1/2 Digit Multimeter instrumenta. Uzorci PEDOT-Br:S-SEBS i PThBr:S-SEBS pripremljeni su u obliku polimernih filmova na koje je prijanjanjem sonde s četiri točke očitani otpor prilikom prolaska struje kroz uzorke. Na temelju dobivenog otpora i debljine polimernog filma izmjerena pomoću Digital Outside Micrometer uređaja, izračunata je električna otpornost, a zatim električna provodnost filma.



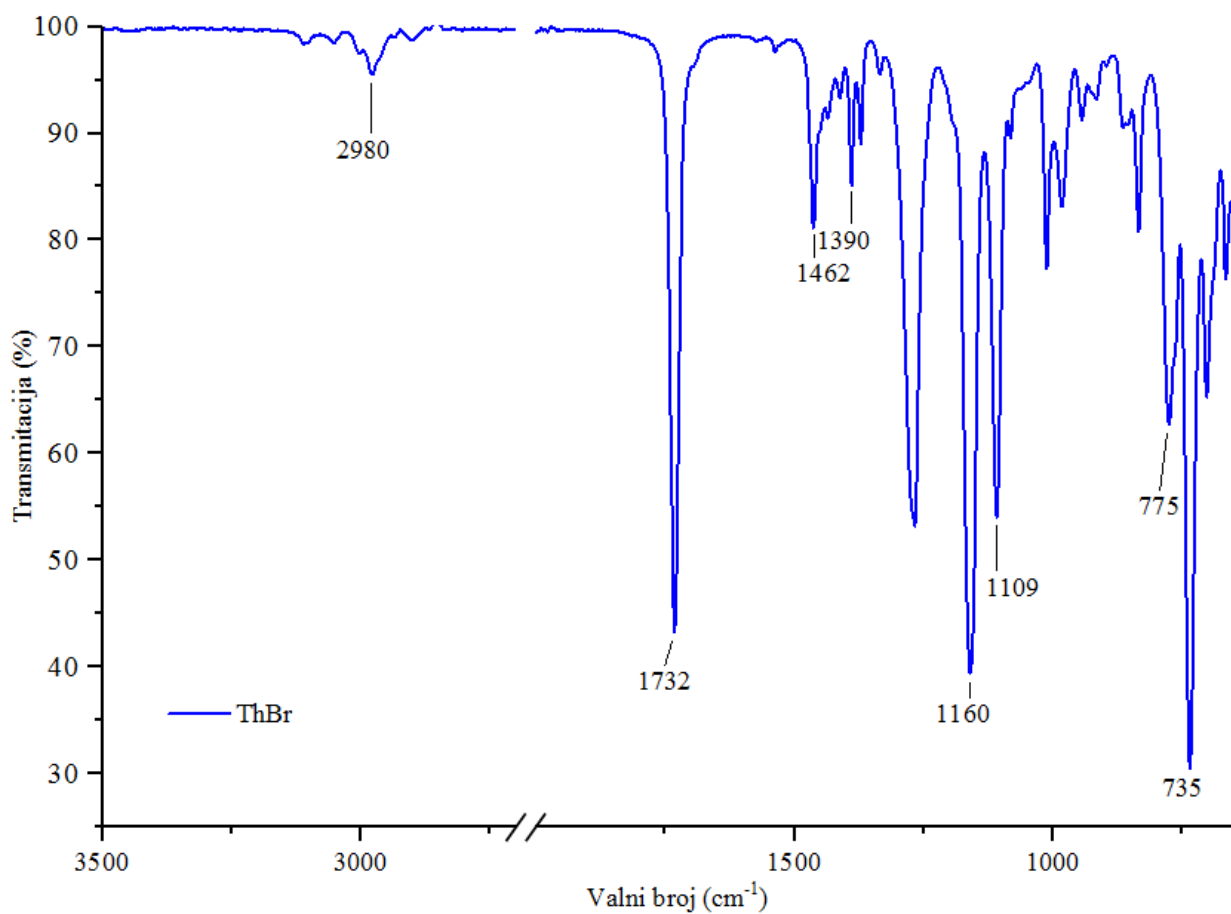
Slika 23. Keysight 34461 6 1/2 Digit multimeter

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

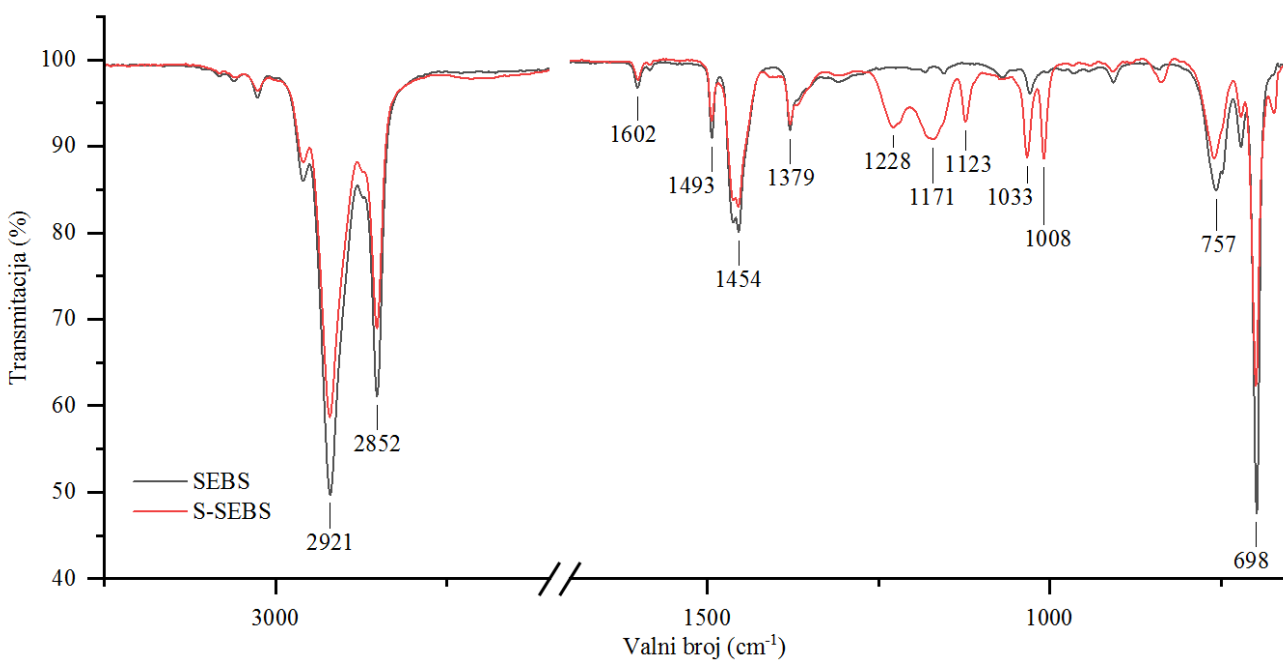
Analizom funkcionalnih skupina dobivenih praškastih uzoraka određena je uspješnost njihove sinteze. FTIR spektri ispitivanih spojeva prikazani su na slikama 24-26.

Najprije je provedena analiza ThBr monomera i dobivenim signalima je potvrđena njegova sinteza. Pri 2980 cm^{-1} dolazi do istežanja C-H veze, a pri 1732 cm^{-1} vidljiva je karakteristična vrpca karbonilne skupine, C=O. Signali pri 1462 cm^{-1} i 1390 cm^{-1} označavaju C-C i C=C istežanja tiofenskog prstena, a vrpce pri 1160 cm^{-1} i 1109 cm^{-1} prikazuju C-O istežanje. Pri 775 cm^{-1} i 735 cm^{-1} također se mogu uočiti C-Br istežanja [35].



Slika 24. FTIR spektar monomera ThBr

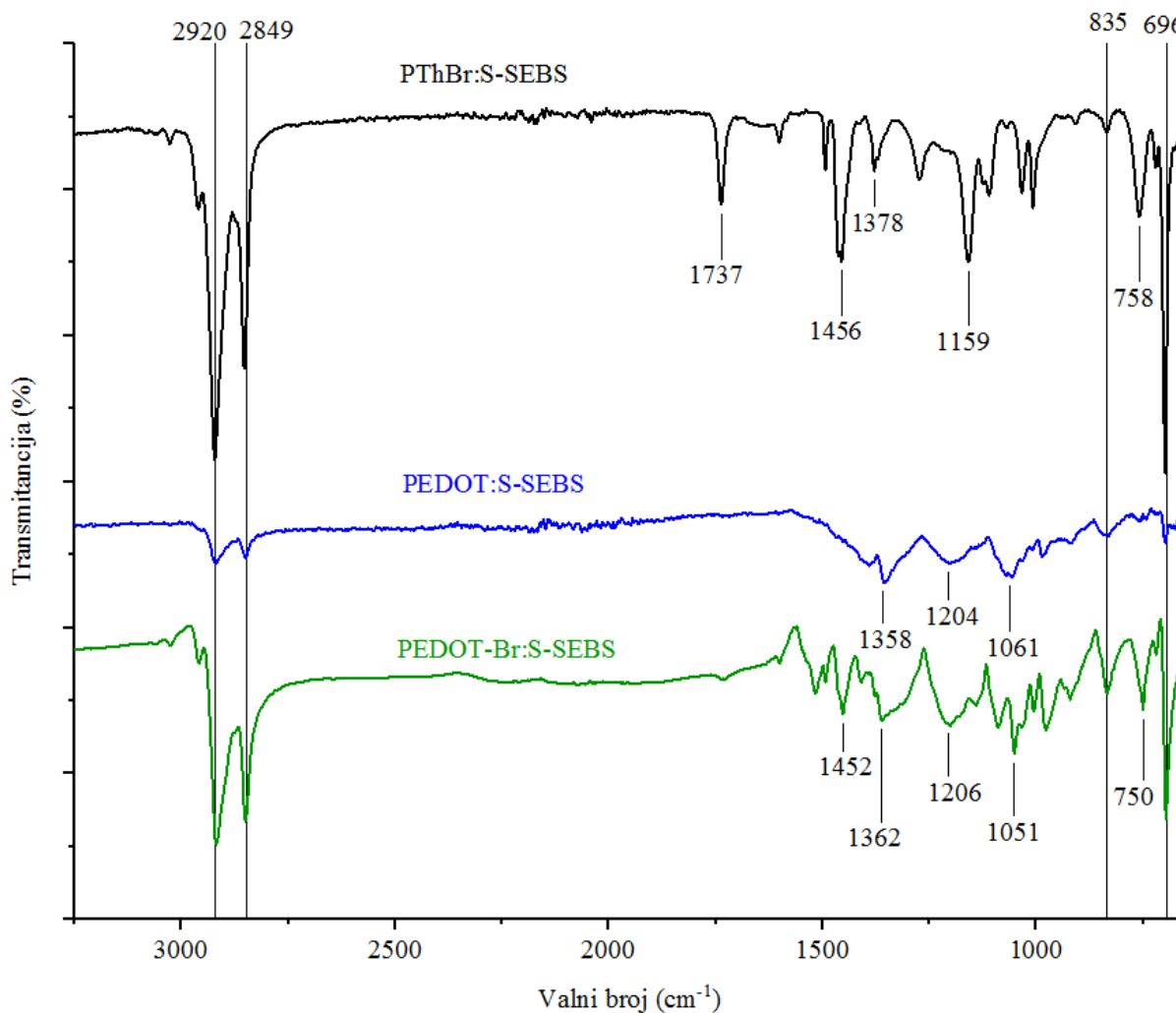
Sljedeće su analizirani SEBS i S-SEBS FTIR spektri, prikazani na slici 25. Signali funkcionalnih skupina uzoraka se podudaraju i neznatno se razlikuju, osim signali nastali sulfoniranjem SEBS-a. Pri 2921 cm^{-1} i 2852 cm^{-1} dolazi do CH_3 i CH_2 istežanja alifatskog lanca, a pri 1602 cm^{-1} prisutan je signal za istežanje $\text{C}=\text{C}$ veze stirena. Vrpce pri 1493 cm^{-1} i 1453 cm^{-1} ukazuju na CH_2 savijanja, a signal pri 1379 cm^{-1} na savijanje metilne skupine butilena. Dva signala pri 757 cm^{-1} i 698 cm^{-1} označavaju $\text{C}-\text{H}$ savijanja aromatskog prstena. S-SEBS sadrži karakteristične vibracijske vrpce $\text{S}=\text{O}$ asimetričnog i simetričnog istežanja SO_3H skupine u rasponu od 1228 cm^{-1} do 1008 cm^{-1} i tim signalima je potvrđeno uspješno sulfoniranje.[26, 36]



Slika 25. FTIR spektar za SEBS i S-SEBS

Na slici 26. prikazan je FTIR spektar tri uzorka: PThBr:S-SEBS, PEDOT:S-SEBS i PEDOT-Br:S-SEBS.

Signal pri 2920 cm^{-1} i 2849 cm^{-1} prikazuje C-H istezanja uzoraka, a pri 1737 cm^{-1} se pojavljuje karakteristična vrpca karbonilne skupine, C=O prisutna kod PThBr:S-SEBS-a. U područjima od 1358 cm^{-1} do 1456 cm^{-1} vidljiva su tipična istezanja C-C i C=C tiofenskog prstena. Pri 1204 cm^{-1} i 1206 cm^{-1} signalima PEDOT:S-SEBS-a i PEDOT-Br:S-SEBS-a, vidljivo je asimetrično S=O istezanje, kao i C-O-C istezanje etilen dioksi skupine pri 1061 cm^{-1} i 1051 cm^{-1} . PThBr:S-SEBS ima karakterističnu vrpcu C-O istezanja pri 1159 cm^{-1} . C-Br veza PThBr:S-SEBS i PEDOT-Br:S-SEBS uzoraka nalazi se na signalu od 758 cm^{-1} i 750 cm^{-1} , signal za C-S vezu vidljiv je pri 696 cm^{-1} i 835 cm^{-1} za sva tri uzorka. [26, 37]

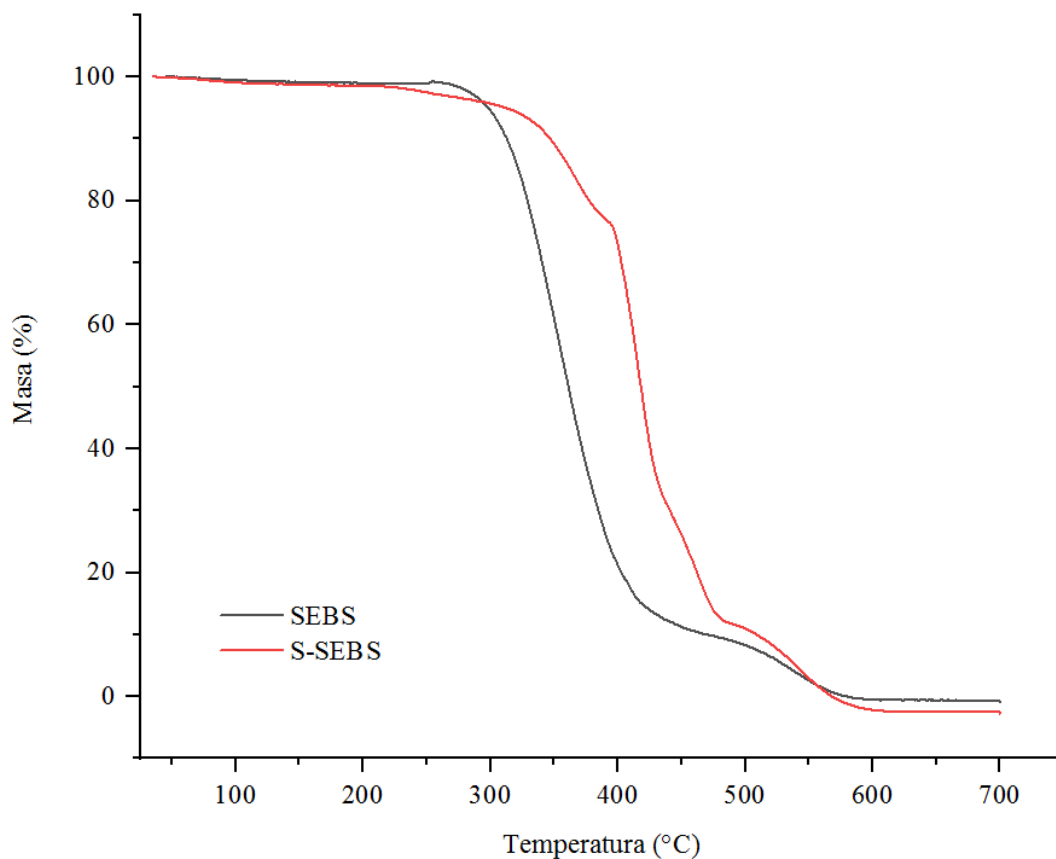


Slika 26. FTIR spektar za PThBr:S-SEBS, PEDOT:S-SEBS i PEDOT-Br:S-SEBS

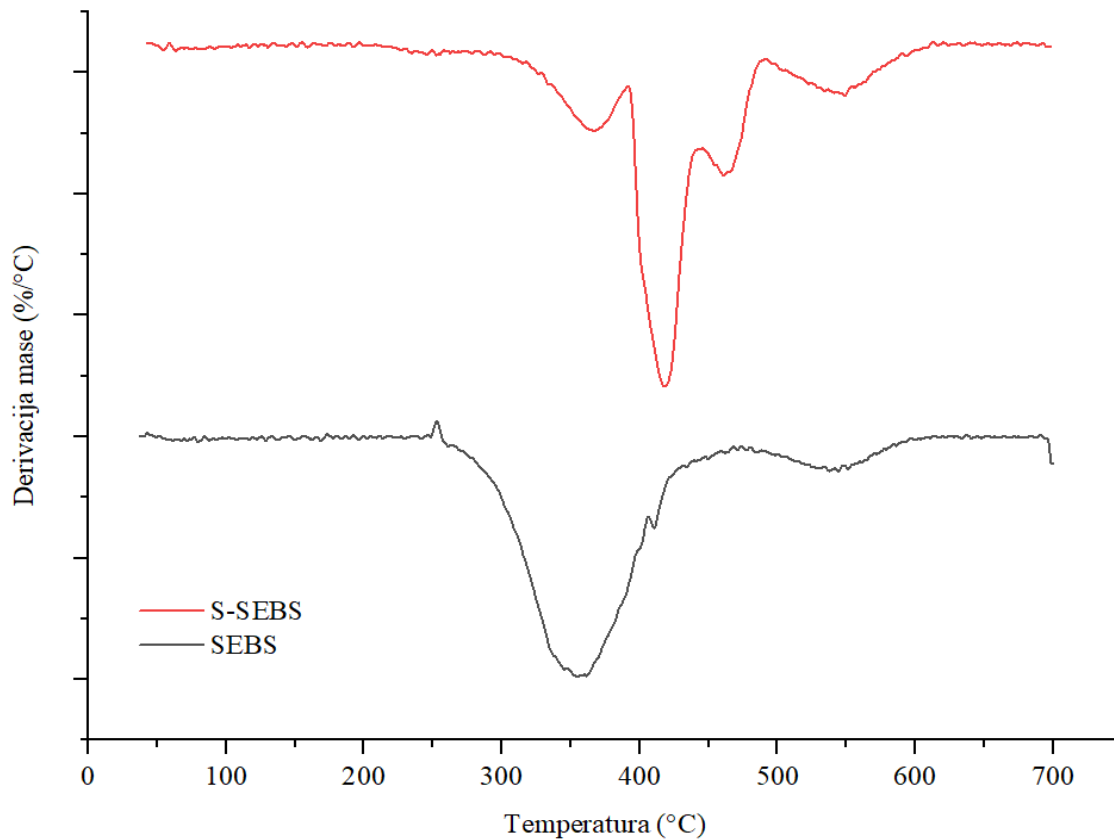
4.2. Termogravimetrijska analiza

Postupnim zagrijavanjem uzoraka analizirana je njihova toplinska postojanost metodom termogravimetrijske analize. Dobivenim termogravimetrijskim (TG) i deriviranim termogravimetrijskim (DTG) krivuljama opisana je ovisnost gubitka mase, odnosno brzina gubitka mase o temperaturi.

Na slikama 27 i 28 prikazane su TG i DTG krivulje za SEBS i S-SEBS, a karakteristične vrijednosti T_{90} i T_{max} dobivene iz krivulja dane su u tablici 1.



Slika 27. TG krivulja za SEBS i S-SEBS



Slika 28. DTG krivulja uzoraka SEBS i S-SEBS

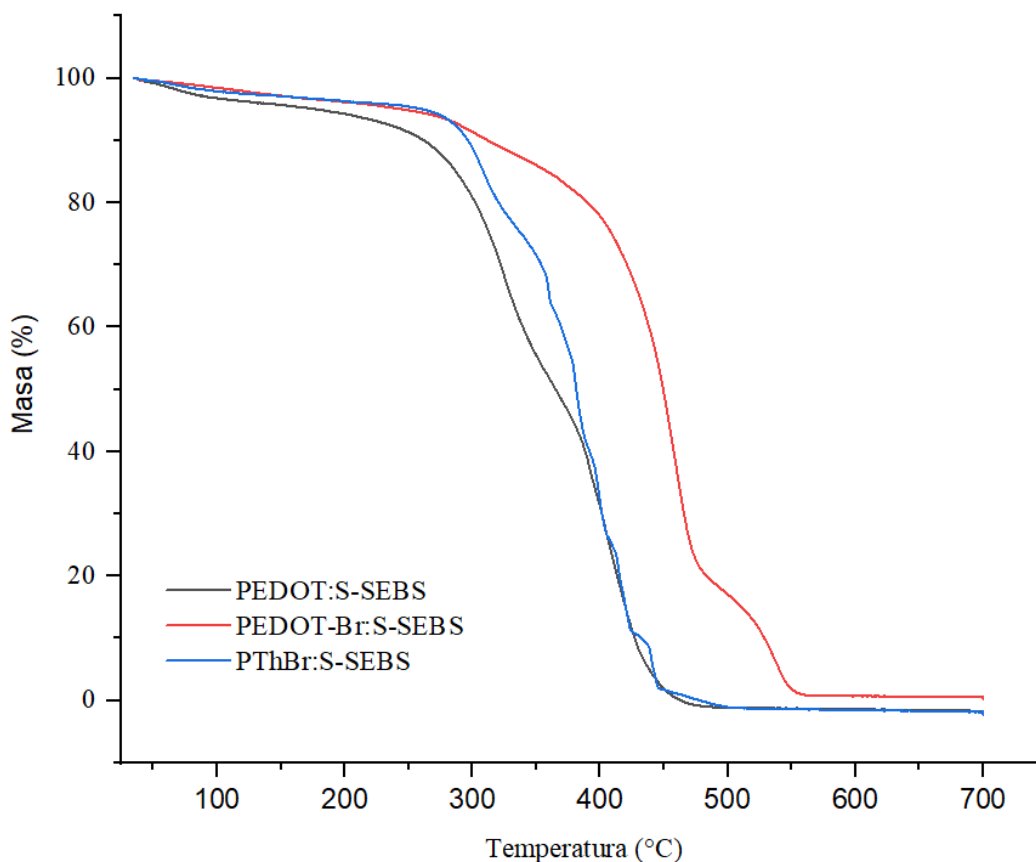
Tablica 1. TGA podaci za SEBS i S-SEBS

Uzorak	T_{90} (°C)	T_{max} (°C)
SEBS	313	353
S-SEBS	347	418

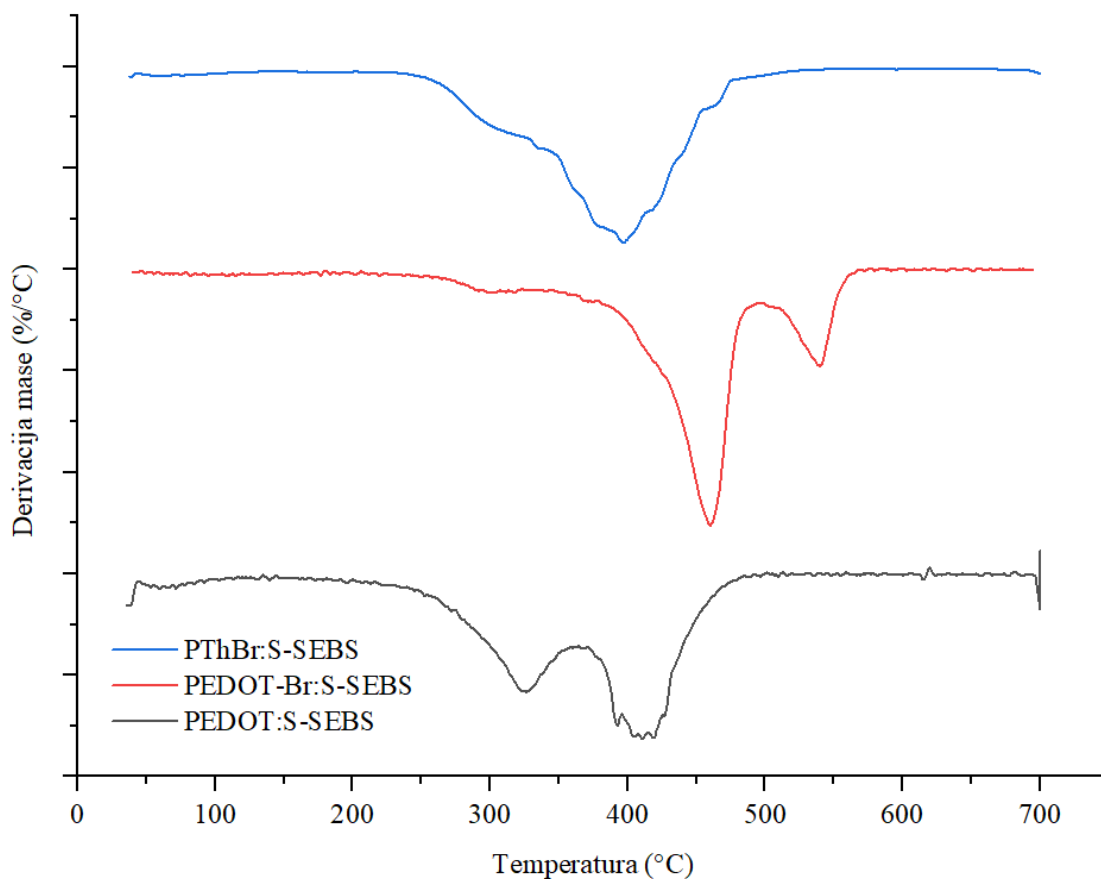
Iz TG i DTG krivulja vidljiva je značajna razlika u razgradnji uzoraka. Iz TG krivulje na slici 28 vidljiva je veća toplinska stabilnost sulfoniranog SEBS-a pa je tako početak razgradnje (T_{90}) 34 °C viši dok je T_{max} 65 °C viši. Kod S-SEBS-a također je vidljiv manji gubitak mase na oko 230 °C što se može pripisati gubitku vode zbog prisutne hidrofilne -SO₃H skupine, dok stvarna razgradnja započinje iznad 300 °C, a maksimum DTG krivulje na oko 370°C odgovara procesu desulfoniranja [38]. Iznad te temperature se odvija degradacija glavnog lanca blok

kopolimera s maksimumom brzine razgradnje na 418 °C. Nesulfonirani SEBS ne sadrži -SO₃H skupine pa nema gubitaka mase na 230 °C i na 370 °C koji su bili vidljivi kod S-SEBS uzorka. Kod oba uzorka ipak je vidljiv manji stupanj razgradnje na oko 550°C koji ukazuje na razgradnju nastalih karboniziranih struktura koje gotovo u potpunosti piroliziraju do 600 °C tako da nema mjerljive preostale mase.

Na slikama 29 i 30 prikazane su TG i DTG krivulje za PThBr:S-SEBS, PEDOT:S-SEBS i PEDOT-Br:S-SEBS, a karakteristične vrijednosti T_{90} i T_{max} prikazani su u tablici 2.



Slika 29. TG krivulja za PThBr:S-SEBS, PEDOT:S-SEBS i PEDOT-Br:S-SEBS



Slika 30. DTG krivulja za PThBr:S-SEBS, PEDOT:S-SEBS i PEDOT-Br:S-SEBS

Tablica 2. TGA podaci za PThBr:S-SEBS, PEDOT:S-SEBS i PEDOT-Br:S-SEBS

Uzorak	T_{90} (°C)	T_{max} (°C)
PThBr:S-SEBS	297	397
PEDOT:S-SEBS	262	411
PEDOT-Br:S-SEBS	312	460

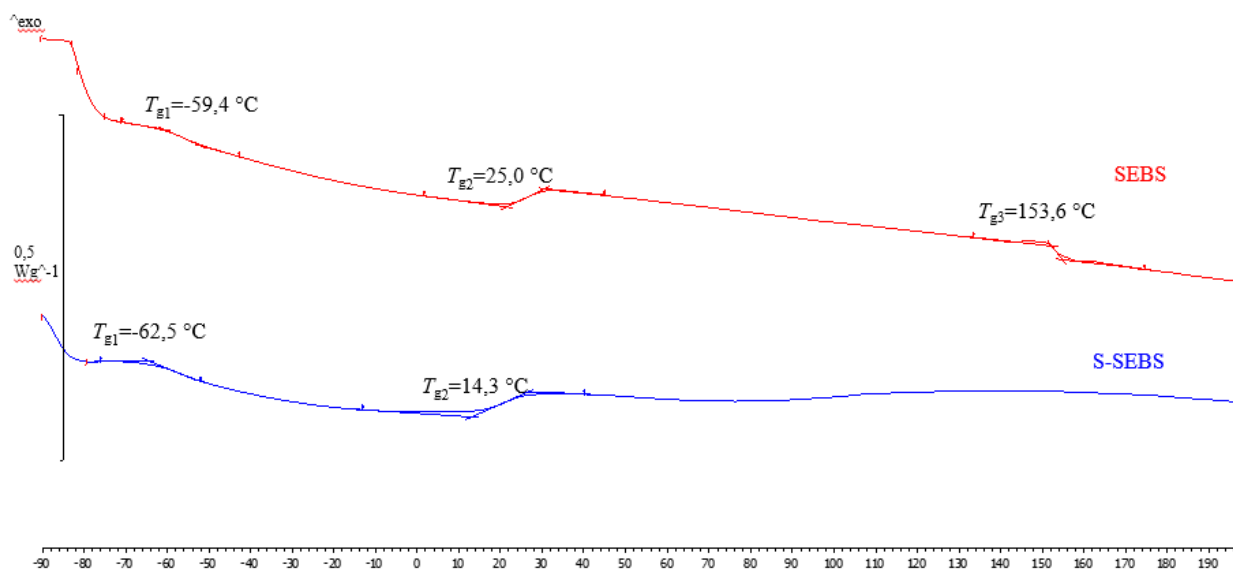
Iz dobivenih krivulja vidljiva je razgradnja uzoraka u više stupnjeva. Razgradnja uzorka PEDOT:S-SEBS započinje najranije na oko 260 °C dok razgradnja uzorka PEDOT-Br:S-SEBS započinje na najvišoj temperaturi od oko 310 °C. U početku se degradacija PEDOT:S-SEBS-a u usporedbi s PThBr:S-SEBS odvija pri nižoj temperaturi što je vidljivo iz vrijednosti T_{90} , no

temperatura maksimalne brzine razgradnje se bilježi pri većim temperaturama što ga čini toplinski stabilnijim kopolimerom.

Najveće vrijednosti T_{90} , T_{max} kao i naknadna razgradnja pri 550°C ukazuje da je PEDOT-Br:S-SEBS toplinski najstabilniji uzorak. Kopolimeri koji u svojoj strukturi sadrže EDOT monomer pokazuju veću toplinsku stabilnost od PThBr:S-SEBS-a zbog lakšeg opuštanja etil 2-bromo 2-metil propaonate bočne grane prilikom zagrijavanja ThBr monomera.

4.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

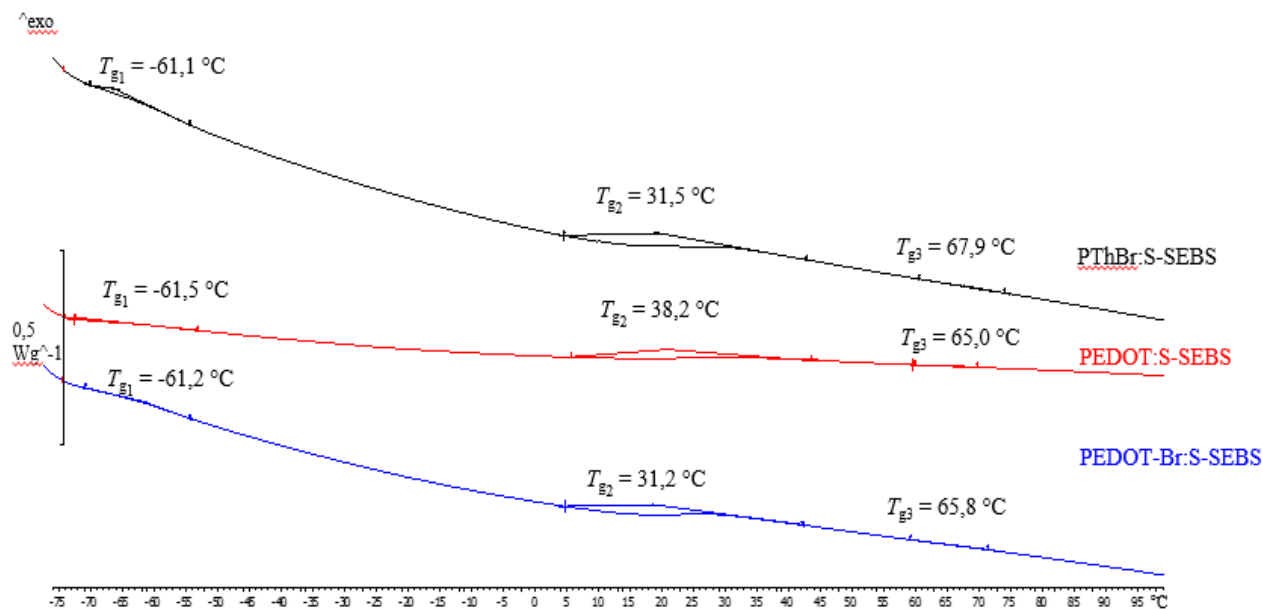
DSC analizom određena su staklišta ispitivanih uzoraka i njihovi termogrami prikazani su na slikama 31 i 32.



Slika 31. Termogram uzoraka SEBS i S-SEBS

Na slici 31 prikazan je termogram na kojem su vidljiva tri staklišta za SEBS i dva staklišta za S-SEBS. Prema literaturi [38] pojavljuju se staklišta nastala mikrofaznom separacijom strukture kopolimera, u rasponu od -60°C do 50°C i od 90°C do 160°C što je vidljivo i u priloženim rezultatima. Slične temperature prvog staklastog prijelaza pri $-59,4^{\circ}\text{C}$ za SEBS i $-62,5^{\circ}\text{C}$ za S-SEBS ukazuju na EB fazu koja omogućuje elastično ponašanje kopolimera. Staklište pri $153,6^{\circ}\text{C}$

pripada PS fazi SEBS-a koja kod S-SEBS-a nije vidljiva iz termograma. Isto tako, pri 25 °C za SEBS i 14,4 °C za S-SEBS odvija se proces taljenja manjih kristalnih struktura formiranim u dugačkim lancima etilena što je vidljivo i u literaturi [39].



Slika 32. Termogram uzoraka PThBr:S-SEBS, PEDOT:S-SEBS i PEDOT-Br:S-SEBS

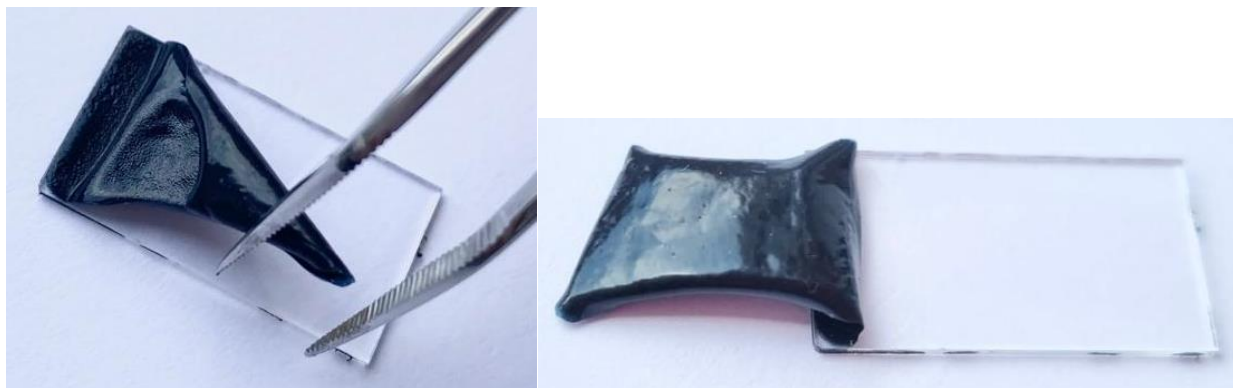
Termogram na slici 32 prikazuje staklišta uzoraka PThBr:S-SEBS, PEDOT:S-SEBS i PEDOT-Br:S-SEBS. Prva temperatura staklastog prijelaza slična je za sva tri uzorka, a ona iznosi oko -61 °C i može se pripisati EB fazi S-SEBS-a. Sljedeća temperatura staklastog prijelaza je oko 31°C za PThBr:S-SEBS i PEDOT-Br:S-SEBS dok je za oko 7 °C veća za PEDOT:S-SEBS, a odnosi se na mikrofaznu separaciju S-SEBS-a stvarajući mikrodomene zasebnih staklišta. Rezultati temperature staklastog prijelaza poklapaju se s literaturom [36, 38]. Također, vidljiva je još jedna temperatura staklastog prijelaza na 65-68 °C koja odgovara konjugiranim tiofenskim polimerima.

4.4. Karakterizacija polimernih filmova

Razvijeni filmovi na staklenim supstratima prikazani su na slikama 33 i 34. Uspješno su izrađeni filmovi uzoraka PThBr:S-SEBS i PEDOT-Br:S-SEBS, dok film uzorka PEDOT:S-SEBS nije bilo moguće izraditi obzirom da je prilikom otparavanja otapala došlo do pucanja na staklenom supstratu. Mogući razlog tome je da prilikom izrade disperzije uzorak nije bio dovoljno usitnjen te je prisutnost aglomerata utjecala na stabilnost disperzije, a samim time i na izradu filmova.



Slika 33. Razvijeni filmovi na staklenim supstratima

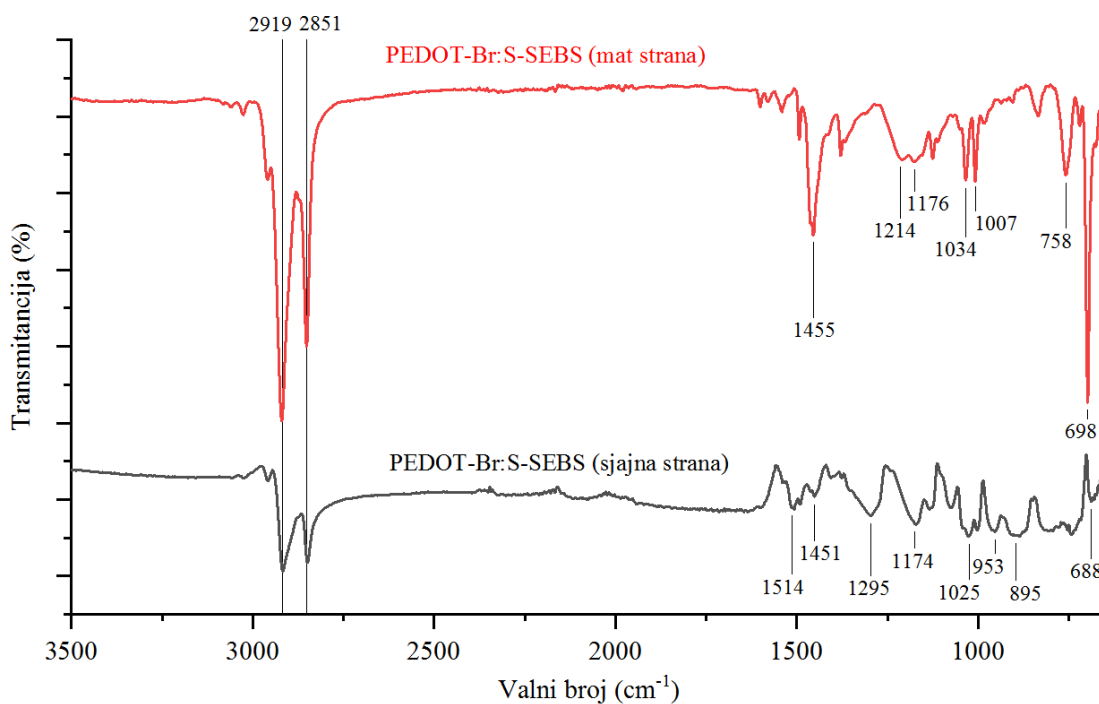


Slika 34. PEDOT-Br:S-SEBS film

4.4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

FTIR analiza je provedena i na dobivenom PEDOT-Br:S-SEBS filmu čiji je cilj bio utvrditi prevladavajuće funkcionalne skupine na različitim stranama (sjajna i mat) polimernog film. Dobiveni spektri prikazani su na slici 35

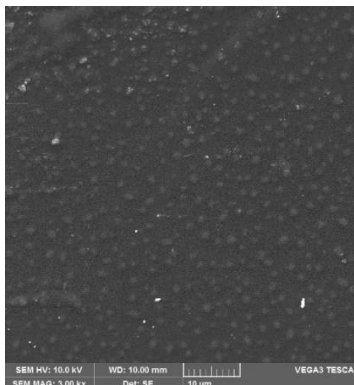
Signali pri 2919 cm^{-1} i 2851 cm^{-1} prikazuju tipična C-H istežanja na obje strane filma, no uspoređujući ostale signale priloženih FTIR spektara, vidljivo je da se sjajna i mat strana razlikuju. Na mat strani filma mogu se uočiti sličnosti sa signalima prethodno analiziranog S-SEBS-a. Pri 1455 cm^{-1} vidljivo je CH_2 savijanje kao i karakteristični široki signali pri 1214 cm^{-1} i 1176 cm^{-1} koji predstavljaju asimetrično istežanje S=O i uži signali pri 1034 cm^{-1} i 1007 cm^{-1} koji ukazuju na simetrično S=O istežanje. Također, pri 758 cm^{-1} i 698 cm^{-1} vidljiva su C-H savijanja aromatskog prstena. Sjajna strana filma sadrži najviše signala koji oblikom i iznosom valnih brojeva najbolje opisuju PEDOT. Od 1514 cm^{-1} do 1295 cm^{-1} mogu se primijetiti C-C i C=C istežanja tiofenskog prstena. U području od 1000 cm^{-1} do 1200 cm^{-1} vidljivo je C-O-C istežanje etilen dioksi prstena, a signali pri 953 cm^{-1} , 895 cm^{-1} i 688 cm^{-1} predstavljaju istežanje C-S veze [26,36,37]. Također, na sjajnoj strani filma se ne vidi signal za C=O skupinu, karakteristično za ThBr monomer što ukazuje na veći broj EDOT ponavljajućih jedinica u PEDOT-Br:S-SEBS kopolimeru.



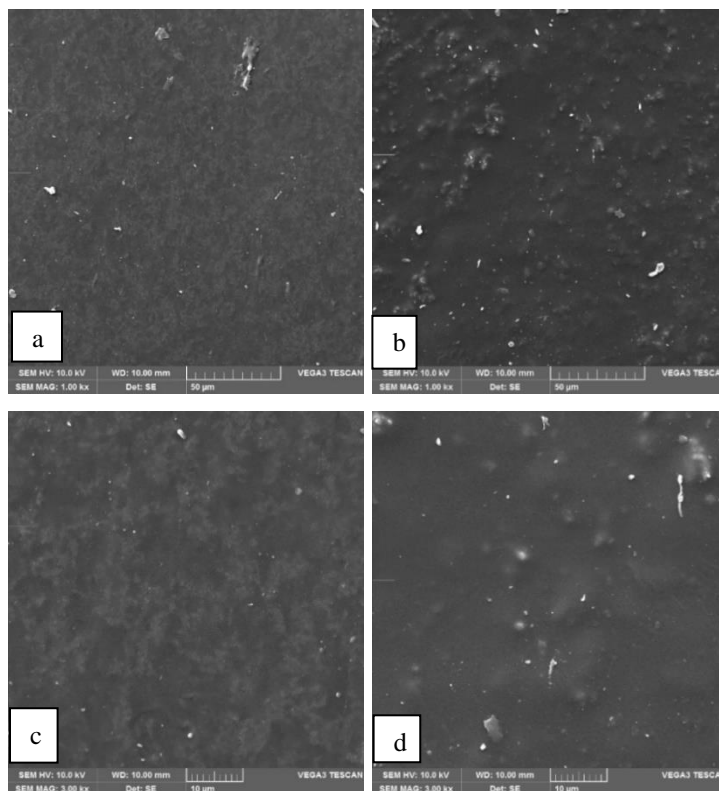
Slika 35. FTIR spektar sjajne i mat strane za PEDOT-Br:S-SEBS

4.4.2. Pretražni elektronski mikroskop

Morfologija polimernih filmova određena je SEM analizom PThBr:S-SEBS filma te sjajne i mat strane PEDOT-Br:S-SEBS filma. Dobiveni rezultati prikazani su na slikama 36 i 37.



Slika 36. SEM slika PThBr:S-SEBS filma pri povećanju od 3000x

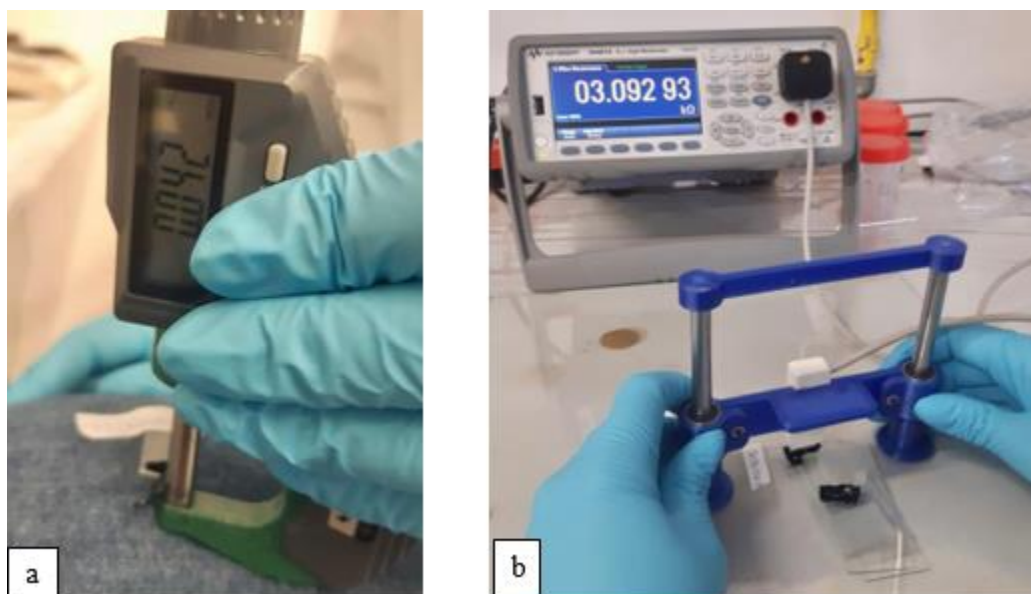


Slika 37. SEM slike PEDOT-Br:S-SEBS filma a) sjajna strana pri povećanju od 1000x, b) mat strana pri povećanju od 1000x, c) sjajna strana pri povećanju od 3000x, d) mat strana pri povećanju od 3000x

PThBr:S-SEBS film bio je proziran i nije pokazivao razliku sjaja pa je zato snimljen samo s jedne strane. Vidljive su jednoliko raspoređene sitne globularne nakupine čestica PThBr-a. Kod PEDOT:Br:S-SEBS filma postoji jasna razlika između mat i sjajne površine filma pri oba povećanja od 1000x i 3000x. Sjajna strana filma ima glatku površinu jer je ta strana bila u dodiru sa staklom, dok je mat strana filma bila izložena sušenju u direktnom dodiru sa zrakom te je zbog toga hrapavija. Sjajna strana je bogatija vodljivom komponentnom, dok mat strana sadrži više S-SEBS-a što je potvrđeno FTIR analizom.

4.4.3. Električna provodnost

Metodom sonde s 4 točke provedeno je ispitivanje električne provodnosti dobivenih filmova PThBr:S-SEBS i PEDOT-Br:S-SEBS. Električna otpornost, a zatim i električna provodnost izračunate su iz srednje vrijednosti izmjenjenog otpora i debljine filma prema 2.1 i 2.2. jednadžbama. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 3. Iako PThBr:S-SEBS posjeduje konjugaciju, nije pokazao električna provodnost. Za razliku od njega, električna provodnost PEDOT-Br:S-SEBS-a iznosi $1,71 \text{ S m}^{-1}$.



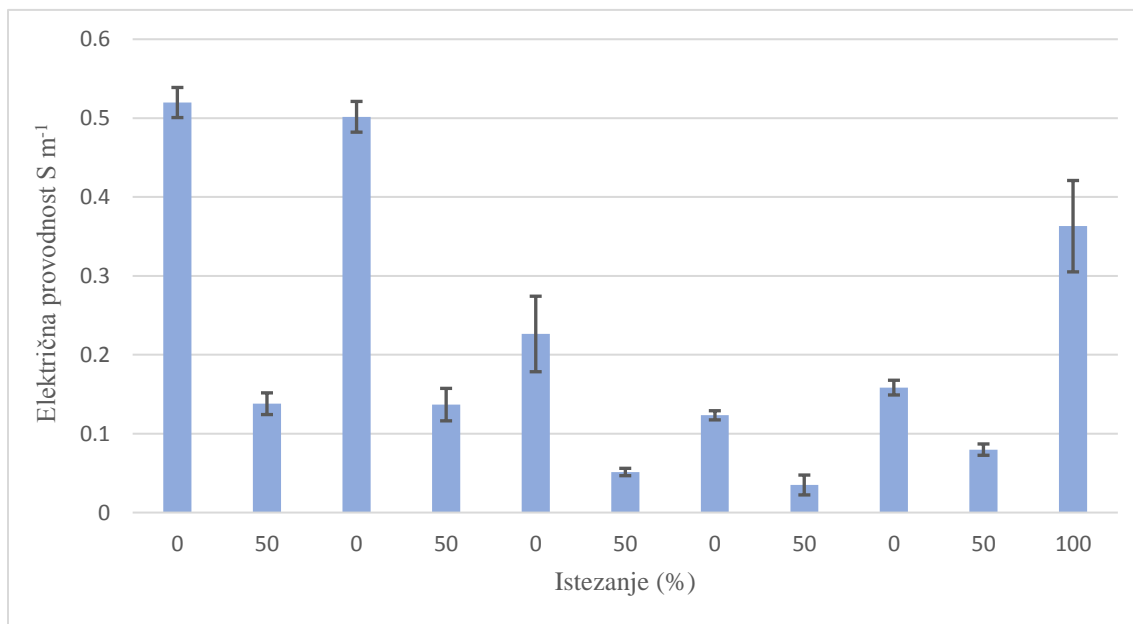
Slika 38. a) prikaz mjerenja debljine filma, b) prikaz mjerenja otpora filma

Tablica 3. Srednje vrijednosti otpora (R), debljina filma (d), električne otpornosti (ρ) i električne provodnosti uzoraka (σ) PThBr:S-SEBS, PEDOT:S-SEBS, PEDOT-Br:S-SEBS

UZORAK	d (μm)	R ($\text{k}\Omega$)	ρ ($\Omega \text{ m}$)	σ (S m^{-1})
PThBr:S-SEBS	/	0	0	0
PEDOT:S-SEBS	NEUSPJEŠAN			
PEDOT-Br:S-SEBS	42	3,07	0,584	1,71

4.4.4. Ispitivanje električne provodnosti prilikom cikličkog naprezanja

Kako bi se ispitala mogućnost primjene ovakvog materijala u nosivoj elektronici, ispitana je postojanost električne provodnosti prilikom izlaganja cikličkom naprezanju. Električna stabilnost filma mjerena je tijekom 5 ciklusa istežanja od 50 % i opuštanja, s konačnim istežanjem od 100 %. Rezultati su prikazani kao ovisnost dobivenih električnih provodnosti o cikličkom istežanju, prikazano na slici 39.



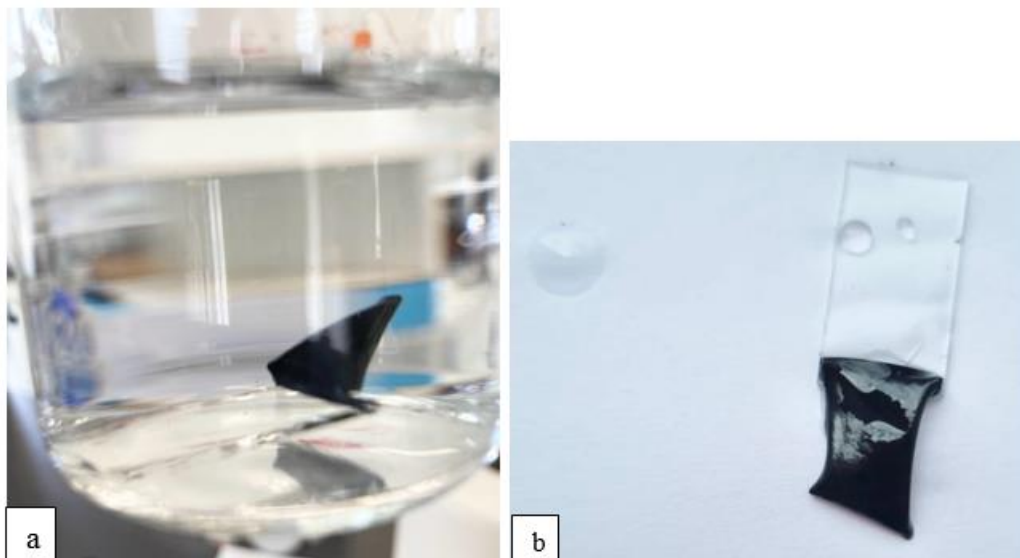
Slika 39. Ovisnost električne provodnosti o cikličkom istežanju za PEDOT-Br:S-SEBS

Iz dobivenog grafa vidljivo je da PEDOT-Br:S-SEBS pokazuje električni odziv u svakom dijelu ciklusa pri čemu vrijednosti električnih provodnosti polimernog filma osciliraju. Može se primijetiti trend pada vodljivosti svakim novim ciklusom istezanja pri čemu je u svakom ciklusu električna provodnost filma pri istezanju od 50 % za 70 %-80 % manja od iznosa provodnosti filma u opuštenom stanju. U prvom ciklusu postiže se maksimalna vrijednost provodnosti od $0,52 \text{ S m}^{-1}$ u opuštenom stanju s minimalnom promjenom u drugom ciklusu. Nagli pad provodnosti slijedi u trećem ciklusu, a ponovno povećanje postiže se pri maksimalnom istezanju od 100 % prilikom čega dolazi do boljeg poravnavanja PEDOT lanaca, odnosno vodljive komponente kopolimera što omogućuje bolji prijenos naboja kroz polimerni film. Obzirom da se uslijed izlaganja višestrukom istezanju električna provodnost ne gubi potpuno, ovako pripremljene filmove uz modifikacije bilo bi moguće koristiti u nosivoj elektronici.

4.4.5. Ispitivanje stabilnosti razvijenih filmova

Ispitivanje stabilnosti PEDOT-Br:S-SEBS filma provedeno je njegovim uranjanjem u otopinu NaCl-a koncentracije 50 mmol L^{-1} koja stimulira sastav znoja. Pripremljena je u čaši otapanjem 0,29 g NaCl-a u 100 mL vode i zajedno s uronjenim filmom, čaša je postavljena u ultrazvučnu kupelj snage 320 W. Nakon 15 minuta, film je osušen na zraku i ispitana mu je vodljivost.

Na slici 40 prikazan je PEDOT-Br:S-SEBS film nakon provedbe ispitivanja stabilnosti u slanoj okolini iz čega je vidljivo da je film ostao kompaktan i nije promijenio svoj oblik. Također, multimetrom (slika 41) je izmjeren otpor koji ostaje nepromijenjen, što ukazuje da zasoljena otopina nema utjecaj na stabilnost filma. Otpornost PEDOT-Br:S-SEBS filma na znoj omogućuje njegovu primjenu u nosivoj elektronici u kontaktu s kožom.



Slika 40. a) PEDOT-Br:S-SEBS film u otopini NaCl-a i b) izgled filma nakon ispitivanja stabilnost u otopini NaCl-a



Slika 41. Mjerenje otpora PEDOT-Br:S-SEBS filma nakon ispitivanja stabilnost u otopini NaCl-a

4.4.6. Ispitivanje mehaničkih svojstava

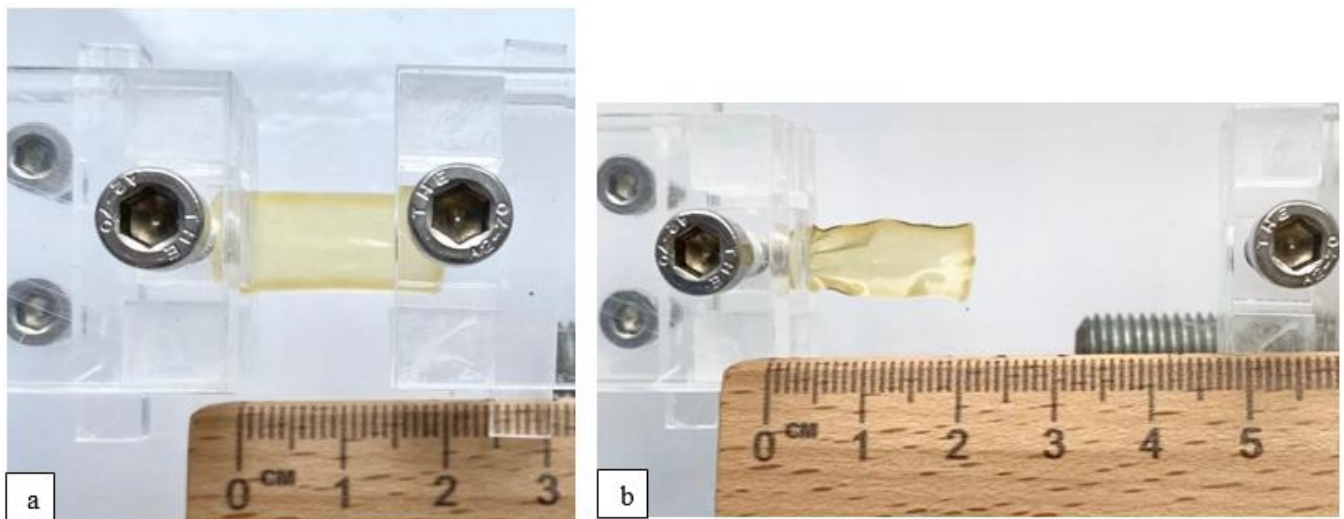
Kako bi se ispitala mogućnost primjene dobivenih filmova u nosivoj elektronici, provodi se ispitivanje mehaničkih svojstava istezanjem filmova pomoću ručne kidalice.

Na slikama 42 i 43 prikazane su duljine PThBr:S-SEBS filma i PEDOT-Br:S-SEBS filma prije i nakon istezanja, a ukupno produljenje filmova izračunato je prema sljedećoj jednadžbi:

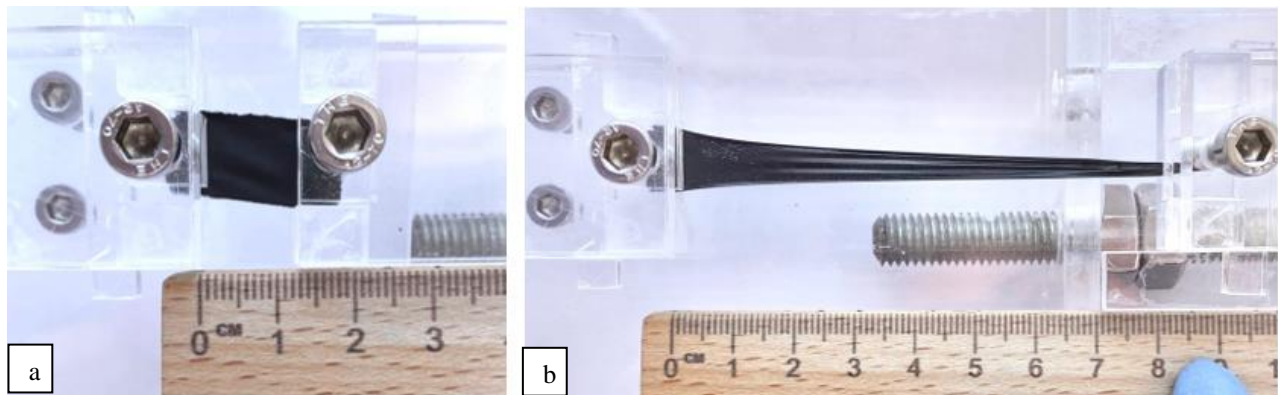
$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0}$$

$$\text{PThBr:S-SEBS: } \varepsilon = \frac{(4,8-1,4) \text{ cm}}{1,4 \text{ cm}} * 100\% = \sim 243 \%$$

$$\text{PEDOT-Br:S-SEBS: } \varepsilon = \frac{(8,5-1,3) \text{ cm}}{1,3 \text{ cm}} * 100\% = \sim 554 \%$$



Slika 42. PThBr:S-SEBS film a) prije istezanja b) nakon istezanja



Slika 43. PEDOT-Br:S-SEBS film a) prije istezanja b) pri maksimalnom istezanju

PThBr:S-SEBS film izvlačio se iz čeljusti prilikom istezanja te mu nije bilo moguće odrediti maksimalno istezanje do pucanja, a njegovo istezanje prije nego što je ispao iz čeljusti iznosi oko 240 %. PEDOT-Br:S-SEBS film pokazao je vrlo visoku istezljivost od oko 550 % što daje mogućnost primjene u nosivoj elektronici.

5. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenih sinteza i karakterizacije monomera ThBr, kopolimera PThBr:S-SEBS, PEDOT:S-SEBS i PEDOT-Br:S-SEBS te karakterizacije polimernih filmova doneseni su sljedeći zaključci:

- FTIR analizom potvrđena je uspješnost sinteze ThBr monomera, proces sulfoniranja temoplastičnog elastomera SEBS i sinteza konjugiranih tiofenskih kopolimera. Analizom PEDOT-Br:S-SEBS polimernog filma potvrđeno je prevladavanje PEDOT-Br kopolimera s većim udjelom EDOT ponavljajućih jedinica na sjajnoj strani filma s vidljivim C-O-C signalima etilen dioksi skupine, a na mat strani filma prevladava S-SEBS s karakterističnim signalima sulfoniranja.
- TG analizom potvrđena je veća toplinska stabilnost sulfoniranog SEBS-a od nesulfoniranog S-SEBS-a, a kopolimeri koji u svojoj strukturi sadrže toplinski stabilniji EDOT monomer degradiraju pri nešto većim temperaturama u usporedbi s PThBr:S-SEBS kopolimerom.
- Temperature staklastog prijelaza potvrđuju mikrofaznu separaciju S-SEBS-a stvarajući zasebna staklišta EB i PS faze čije se vrijednosti poklapaju s literaturom. Niske temperature staklastog prijelaza elastomerne faze S-SEBS-a od oko -60 °C omogućuje istezljiva svojstva polimernih filmova pri sobnoj temperaturi.
- Rezultati ispitivanja električne provodnosti tijekom cikličkog naprezanja PEDOT-Br:S-SEBS filma pokazali su postupno smanjenje provodnosti svakim ciklusom istezanja koja se ne gubi u potpunosti što omogućuje primjenu polimernog filma u nosivoj elektronici uz određene modifikacije.
- Ispitivanjem stabilnosti PEDOT-Br:S-SEBS filma u otopini NaCl, odnosno simulacijom znoja ljudske kože film ostaje kompaktni i stabilan čime je potvrđena je otpornost polimernog filma stvarnim uvjetima korištenja.
- Mehaničkim ispitivanjem polimernih filmova potvrđena je dobra istezljivost kojoj doprinosi S-SEBS što omogućuje konformaciju ljudskoj koži i primjenu u nosivoj elektronici.

6. LITERATURA

- [1] S. C. Rasmussen, *Conjugated and Conducting Organic Polymers: The First 150 Years*, ChemPlusChem, **85** (7) (2020) 1412-1429
- [2] M. Wang, P. Baek, A. Akbarinejad, D. Barker, J. Travas-Sejdic (2019). *Conjugated polymers and composites for stretchable organic electronics*, J. Mater. Chem. C, **7**(19) (2019) 5534-5552
- [3] T-H. Le, Y. Kim, H. Yoon, *Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers*, Polymers, **9** (4) (2017) 103390
- [4] R. Balint, N. J. Cassidy, S. H. Cartemell, *Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering*, Acta Mater. Inc., **10** (6) (2014) 2341-2353
- [5] T. Kovačić, *Struktura i svojstva polimera*, Sveučilište u Splitu, 2010., str. 171
- [6] K. Nashmeer, C.S. Rout, *Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications*, RSC Advances, **11** (2021) 5659–5697
- [7] P. Sengodu, A. D. Deshmukh, *Conducting polymers and their inorganic composites for advanced Li-ion batteries*, RSC Advances, **5** (52) (2015) 42109–42130
- [8] A. Maziz, C. Bergaud, L. Uzun, *Progress in Conducting Polymers for Biointerfacing and Biorecognition Applications*, Sens. Actuators Rep., **3** (2021) 100035
- [9] A.U. Agobi, T.O. Magu, P.M. Dass, *A Review on Conducting Polymers-Based Composites for Energy Storage Application*, J. Chem. Rev., **1** (1) (2019) 19-34
- [10] D. Khokhar, S. Jadoun, R. Arif, S. Jabin, *Functionalization of conducting polymers and their applications in optoelectronics*, Polym.-Plast. Technol. Mater., **60** (5) (2020) 465–487
- [11] G. Inzelt, *Conducting Polymers A New Era in Electrochemistry*, Springer Berlin, Berlin, 2014, str. 249
- [12] M. H. Harun, E. Saion, A. Kassim, N. Yahya, E. Mahmud, *Conjugated conducting polymers: A brief overview*, UCSI Academic Journal: J. adv. res. appl. sci., **2** (2007) 63-68
- [13] S.M. Mokhtar, E. Alvarez de Eulate, M. Yamada, T. Prow, D. Evans, *Conducting polymers in wearable devices*, Med. Devices Sens., **4** (1) (2020)

- [14] K. Xu,, Y. Lu, K. Takei, (2019). *Multifunctional Skin-Inspired Flexible Sensor Systems for Wearable Electronics*, *Adv. Mater. Technol.*, **4** (3) (2019) 1800628
- [15] Y. Lee, H. Zhou, T. Lee, *One-dimensional conjugated polymer nanomaterials for flexible and stretchable electronics*, *J. Mater. Chem. C*, **6** (14) (2018) 3538–3550
- [16] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future*, *Adv. Mater.*, **12** (7) 481–494
- [17] 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*, **108** (2020) 1-3
- [18] D. C. Martin, D. C., J. Wu, C. M. Shaw, Z. King, S. A. Spanninga, S. Richardson-Burns, J. Yang, *The Morphology of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)*, *Polym. Rev.*, **50** (3) 340–384.
- [19] L. V. Kayser, D. J. Lipomi, *Stretchable Conductive Polymers and Composites Based on PEDOT and PEDOT:PSS*, *Adv. Mater.*, **31** (10) (2019) 1806133
- [20] S. Nie, Z. Li, Y. Yao, Y. Jin, *Progress in synthesis of conductive polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*, *Front. Chem.*, **9** (2021)
- [21] M. A. Ali, K.-H. Wu , J. Lee, *Solid-state synthesis of conductive polymer PEDOT whiskers*, **292** (2023) 117239
- [22] H. M. Tiggemann, V. F. Ribeiro, F. Celso, S. M. B. Nachtigall, *Effect of commercial clays on the properties of SEBS/PP/oil thermoplastic elastomers. Part 1. Physical, mechanical and thermal properties*, *Appl. Clay Sci.*, (**109-110**) (2015) 151–156
- [23] P. Maji, K. Naskar, *Styrenic Block copolymer-based thermoplastic elastomers in smart applications: Advances in synthesis, microstructure, and structure–property relationships—a review*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **139** (39) (2022)
- [24] H. Cai , T. Lu, Y. Jiang, J. Chen, Y. Xiao, B. Han, W. Gao, J. Ju, *Experimental and computational investigation on performances of the thermoplastic elastomer sebs/poly(lactic acid) blends*, *Mater. Today Commun.*, **35** (2023)

- [25] T. H. Grgurić, *Struktura i svojstva materijala*, Nastavni tekst, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- [26] H.S. Park, C.K. Hong, *Anion Exchange Membrane Based on Sulfonated Poly (Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene) Copolymers*. *Polymers*, **13** (10) (2021) 1669
- [27] I. Škorić, *Molekulska spektroskopija*, Nastavni tekst, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- [28] Z. Katančić, *Karakterizacija i identifikacija proizvoda*, Nastavni tekst, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- [29] B. J. Inkson, *Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization*, G. Huebschen, I. Altpeter, R. Tschuncky, H.-G. Herrmann, *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Sheffield, Woodhead Publ., (2016) 17–43
- [30] A. Singh, *Experimental Methodologies for the Characterization of Nanoparticles*, A. Singh,, *Engineered Nanoparticles*, Elsevier Inc., (2016) 125–170
- [31] J. Macan, *Metode toplinske analize*, Nastavni tekst, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva u tehnologije
- [32] C. De Blasio, *Thermogravimetric Analysis (TGA)*, u: A. Doyle, *Fundamentals of Biofuels Engineering and Technology*, Vaasa, Springer, (2019) 91-102
- [33] P. Gill, T.T Moghadam , B. Ranjbar, *Differential scanning calorimetry techniques: applications in biology and nanoscience*, *J Biomol Tech.*, **21** (4) (2010) 167-193
- [34] T.G. Santos, *Characterization of FSP by electrical conductivity*, u: R. Miranda, *Surface Modification by Solid State Processing*, Woodhead Publ, (2014) 153–176
- [35] 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*, *Chem. Mater.*, **29** (2017) 8850-8858
- [36] J.R. Dios, C. Garcia-Astrain, S. Gonçalves, P. Costa i S. Lanceros-Méndez, *Piezoresistive performance of polymer-based materials as a function of the matrix and nanofiller content to walking detection application*, *Compos. Sci. Technol.*, **181** (2019) 107678

- [37] E. Tomšík, I. Ivanko, J. Svoboda, J. Šeděnková, A. Zhigunov, J. Hromádková, J. Hromádková, J. Pánek, M. Lukešová, N. Velychkivska, L. Janisová, *Method of Preparation of Soluble PEDOT: Self-Polymerization of EDOT without Oxidant at Room Temperature*, *Macromol. Chem. Phys.*, (2020) 2000219
- [38] 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) 33–46
- [39] S. Wu, Q. Guo, T. Zhang, Y. Mai, *Phase behavior and nanomechanical mapping of block ionomer complexes*, *Soft Matter*, **9** (9) (2013) 2662

7. ŽIVOTOPIS

Ime i prezime: Kristina Lončar



Obrazovanje:

- 2019.-2023. Prijediplomski studij: Primijenjena kemija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
- 2015.-2019. I. gimnazija u Zagrebu, smjer: opća gimnazija
- 2007.-2015. Osnovna škola Eugena Kvaternika u Velikoj Gorici

Stručna praksa je odrađena u firmi Chromos boje i lakovi d.d. na odjelu za razvoj 2023. godine .