

Izrada savitljivih i vodljivih filmova na bazi graft kopolimera PEDOT-g-PCL inkjet tehnikom

Vujnović, Mihaela

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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:149:002812>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-19**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Mihaela Vujnović

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2024.

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

Kandidatkinja **Mihaela Vujnović**

Predala je izraden diplomski rad dana: 24. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

Izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Doc. dr. sc. Iva Movre Šapić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije
Izv. prof. dr. sc. Jozefina Katić, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 27. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ
KEMIJA I INŽENJERSTVO MATERIJALA

Mihaela Vujnović

**IZRADA SAVITLJIVIH I VODLJIVIH FILMOVA NA
BAZI GRAFT KOPOLIMERA PEDOT-*g*-PCL *INKJET*
TEHNIKOM
DIPLOMSKI RAD**

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić, FKIT

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić, FKIT

prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, FKIT

doc. dr. sc. Iva Movre Šapić, FKIT

Zagreb, rujan 2024.

Zahvale

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

Zahvaljujem se asistentu mag.ing.cheming. Marinu Božičeviću na pristupačnosti, pomoći i na svim savjetima kojima mi je pomogao dovršiti ovaj rad. Veliko hvala na strpljenju, vremenu i trudu uloženom u eksperimentalni dio i korigiranje rada.

Posebno se zahvaljujem svojoj mami, bratu, baki i djedu, za svu podršku, obzirnost, razumijevanje, a posebice strpljenje. Hvala za neizmjernu ljubav i pomoć.

Zahvaljujem se svojim "fkitovcima i fkitovkama" na svakoj nesebičnoj pomoći oko referata, zadaća, vježbi, kolokvija i ispita. Bez svih vas ovo ne bi bilo moguće.

Zahvaljujem se svojim "osnovnoškolcima" i "curama iz IV." na potpori, razumijevanju, poticanju na učenje, druženjima i svemu ostalom. Hvala vam za prijateljstvo.



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

SAŽETAK

Izrada savitljivih i vodljivih filmova na bazi graft kopolimera PEDOT-g-PCL *inkjet* tehnikom

Inovacije u industrijskoj automatizaciji, informacijskoj i komunikacijskoj tehnologiji, obnovljivim izvorima energije te područjima razvoja senzora, već neko vrijeme otvaraju put za pametne uređaje koji imaju sposobnost prikupljanja i prijenosa informacija na Internet. Uzevši u obzir sve veću potražnju za velikim, ali cjenovno pristupačnim oblicima takvih uređaja, tiskana elektronika privlači pažnju kako industrije tako i akademske zajednice. *Inkjet* ispis nudi jednostavan način za proizvodnju sljedeće generacije elektroničkih uređaja, kombinirajući slobodu dizajna aditivnih proizvodnih tehnologija s prilagodljivim svojstvima funkcionalnih materijala te mogućnostima njihove integracije u nove strukture. Kao takvi, ističu se elektrovodljivi polimeri zbog raznolikih svojstava otpornosti na koroziju, električne vodljivosti te niske gustoće. Jedan od glavnih predstavnika elektrovodljivih polimera je poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT) upravo zbog svoje biokompatibilnosti, kemijske stabilnosti te električne vodljivosti zahvaljujući kojoj se svrstava u rang poluvodiča. Unatoč odličnim svojstvima, prisutan je nedostatak rastezljivih i samozacjeljujućih svojstava PEDOT-a, koji onemogućuju primjenu u nosivoj elektronici u kontaktu s ljudskom kožom.

Stoga, cilj rada bio je sintetizirati graft kopolimer PEDOT-g-HEMA-PCL s dvije različite molekulske mase HEMA-PCL. Sinteza se provodila u četiri koraka, prvi je sinteza monomera 2-(tiofen-3-il) etil 2-bromo-2-metilpropanoat (ThBr), drugi sinteza makroinicijatora PEDOT-Br-a u dva omjera, 2:1 i 5:1. U trećem koraku provodila se sinteza graft kopolimera PEDOT-g-HEMA-PCL, s različitim molekulskim masama HEMA-PCL-a, radikalskom polimerizacijom uz prijenos atoma (ATRP). Dobiveni uzorci okarakterizirani su nuklearnom magnetskom rezonancijom (NMR), infracrvenom spektroskopijom s Fourieriovom transformacijom (FTIR), termogravimetrijskom analizom (TGA) i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Također, pripremljene su tinte za *inkjet* ispis na poliuretansku (PU) podlogu, te su ispitana svojstva elektrovodljivosti metodom sonde s 4 točke, svojstvo istežljivosti te adhezivnosti.

Ključne riječi: tiskana elektronika, *inkjet* ispis, elektrovodljivi polimeri, poli(3,4-etilendioksitiofen), radikalska polimerizacija uz prijenos atoma

ABSTRACT

Fabrication of flexible and conductive films based on PEDOT-g-PCL graft copolymer using inkjet printing technique

Innovations in industrial automation, information and communication technology, renewable energy sources, and sensor development have been paving the way for smart devices capable of collecting and transmitting information to the Internet for some time now. Given the increasing demand for large yet cost-effective forms of such devices, printed electronics has been attracting the attention of both industry and academia. Inkjet printing offers a straightforward method for manufacturing the next generation of electronic devices by combining the design freedom of additive manufacturing technologies with the tunable properties of functional materials and their potential integration into new structures. Conductive polymers stand out in this context due to their diverse properties, such as corrosion resistance, electrical conductivity, and low density. One of the main representatives of conductive polymers is poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), known for its biocompatibility, chemical stability, and electrical conductivity, which classifies it as a semiconductor. Despite its excellent properties, PEDOT lacks stretchable and self-healing characteristics, limiting its application in wearable electronics that come into contact with human skin.

Therefore, the aim of this work is to synthesize the graft copolymer PEDOT-g-HEMA-PCL with two different molecular weights of HEMA-PCL. The synthesis was conducted in four steps: the first step was the synthesis of the monomer 2-(thiophen-3-yl) ethyl 2-bromo-2-methylpropanoate (ThBr), followed by the synthesis of the macroinitiator PEDOT-Br in two ratios, 2:1 and 5:1. The third step involved the synthesis of the graft copolymers PEDOT-g-HEMA-PCL, consisting of two HEMA-PCL with different molar masses, via atom transfer radical polymerization (ATRP). The obtained samples were characterized by nuclear magnetic resonance (NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), and differential scanning calorimetry (DSC). Additionally, inks were prepared for inkjet printing on a polyurethane (PU) substrate, their electrical conductivity was tested using the four-point probe method, their stretchability and adhesion properties were also tested.

Key words: Printed electronics, *inkjet* printing, conductive polymers, poly(3,4-ethylenedioxythiophene), atom transfer radical polymerization (ATRP)

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. <i>Inkjet</i> ispis.....	2
2.1.1. Vodljive tinte.....	5
2.2. Elektrovodljivi polimeri.....	7
2.2.1. Primjena elektrovodljivih polimera	11
2.3. Dobivanje elektrovodljivih polimera	20
2.3.1. Kemijska polimerizacija	20
2.3.2. Elektrokemijska polimerizacija	22
2.4. Poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT)	23
2.5. Radikalna polimerizacija uz prijenos atoma (ATRP)	26
2.6. Polikaprolakton (PCL)	27
2.7. Metode karakterizacije	28
2.7.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)	28
2.7.2. Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)	30
2.7.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)	31
2.7.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)	32
2.7.5. Metoda sonde s četiri točke (4PP)	33
3. EKSPERIMENTALNI DIO	35
3.1. Materijali i kemikalije	35
3.2. Sinteza PEDOT-g-PCL graft kopolimera	36
3.2.1. Sinteza monomera 2-(tiofen-3-il) etil 2-bromo-2-metilpropanoata (ThBr)...	36
3.2.2. Sinteza poli(3,4-etilendioksitiofen-co-2(tiofen-3-il) etil 2-bromo- metilpropanoata) (poli(EDOT-co-ThBr)), PEDOT-Br.....	37
3.2.3. Sinteza graft kopolimera poli(3,4-etilendioksitiofen)-g-polikaprolakton, PEDOT-g-PCL	39
3.2.4. <i>Inkjet</i> ispis.....	41
3.3. Metode karakterizacije	41
3.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)	41
3.3.2. Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)	42
3.3.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)	42
3.3.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)	43

3.3.5. Električna provodnost (σ).....	44
3.3.6. Adhezija.....	44
4. REZULTATI I DISKUSIJA	45
4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)	45
4.2. Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)	47
4.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)	49
4.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC).....	54
4.5. Inkjet ispis.....	57
4.5.1. Električna provodnost.....	58
4.5.2. Ovisnost električne provodnosti o istezanju	59
4.5.3. Adhezija.....	61
5. ZAKLJUČAK.....	62
6. LITERATURA	63
7. POPIS KRATICA I SIMBOLA.....	67
8. ŽIVOTOPIS.....	70

1. UVOD

Rastezljive i samozacjeljujuće elektroničke komponente i uređaji predstavljaju nove granice u nosivoj elektronici. Zacjeljivanje, svojstveno biološkim sustavima, više nije ograničeno na biomaterijale budući da je istraživano u primjenama polimera i elektronici inspiriranoj kožom. Trenutni pristup rastezljivoj elektronici podrazumijevaju izradu vodljivih ili poluvodljivih materijala podložnih naprezanju na elastomeru ili izradu hibridnih materijala u rastezljivoj matrici. Nekoliko je primjera rastezljivih i zacjeljujućih materijala koji se temelje na elektrovodljivim polimerima. Elektrovodljivi polimeri kombiniraju svojstva električne vodljivosti nalik metalima te prednosti polimera poput niske cijene, otpornosti na koroziju i male gustoće. Mehanička rastezljivost samih elektrovodljivih polimera može se poboljšati ugradnjom fleksibilnih polimernih segmenata unutar konjugirane okosnice polimera. Slično tome, jedan od koncepta dizajna za rastezljive i zacjeljujuće konjugirane polimere uključuje umetanje molekula unutar konjugirane okosnice koja djeluje kroz dinamičko umreživanje konjugiranih segmenata izazvano vodikovom vezom. Općenito, tehnologije ispisa vrlo su učinkovite i kompatibilne s polimernim materijalima, što omogućuje novu generaciju primjena fleksibilnih elektroničkih uređaja. Jedna od metoda je tzv. *inkjet* ispis, beskontaktna reprografska tehnika koja uzima digitalne podatke u obliku slike ili znaka te ih reproducira na površinu supstrata u obliku kapljice tinte. Na taj način vodljivi polimeri mogu se koristiti kao tinte u procesu *inkjet* ispisa.

Jedan od predstavnika elektrovodljivih polimera je poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT), strukturno sastavljen od naizmjeničnih jednostrukih i dvostrukih veza te aromatskog tiofenskog prstena. PEDOT se ističe zbog svoje dobre vodljivosti, kemijske stabilnosti, biokompatibilnosti i niskih troškova proizvodnje. Upravo iz tih razloga je pronašao primjenu u raznim aspektima svijeta poput baterijama, superkondenzatorima, sensorima i biosenzorima, LED lampama, e-koži te inženjerstvu tkiva.

Cilj rada bio je pripremiti makroinicijator PEDOT-Br u omjerima 2:1 i 5:1, sintetizirati elektrovodljive graft kopolimere PEDOT-g-PCL cijepljenjem bočnih grana PCL-a na glavni lanac makroinicijatora PEDOT-Br radikalskom polimerizacijom uz prijenos atoma (ATRP). Zatim je slijedila priprema tinte za *inkjet* ispis iz dobivenog kopolimera te karakterizacija dobivenih uzoraka.

2. TEORIJSKI DIO

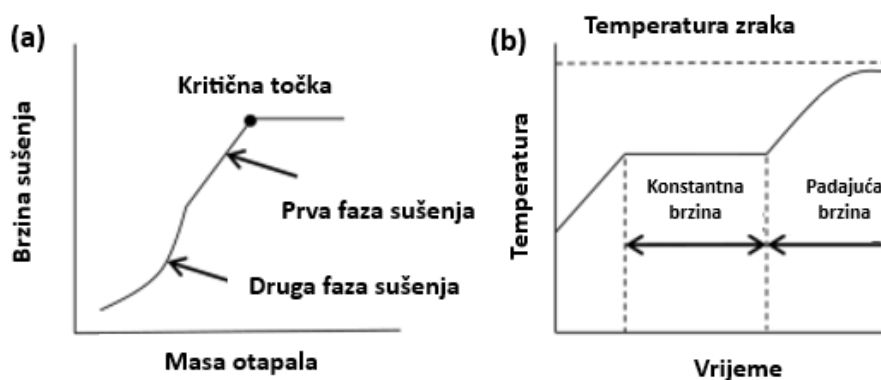
2.1. *Inkjet* ispis

Tehnologije ispisa pokazale su se iznimno učinkovitima i kompatibilnima s polimernim materijalima, omogućujući novu generaciju izrade i primjene fleksibilne elektronike [1]. Aditivna proizvodnja ovih uređaja omogućuje upotrebu manje količine materijala te niske troškove proizvodnje. Tehnologije ispisa generalno su poznate, te ih dijelimo na kontaktne i beskontaktne metode. U slučaju kontaktnih metoda, poput fleksografije i litografije, mlaznica je u direktnom kontaktu sa supstratom, za razliku od nekontaktnih pri kojima samo materijal dolazi u kontakt sa supstratom što značajno smanjuje mogućnost kontaminacije i gubitka tvari [2]. Poznato je nekoliko metoda tiska, međutim, tehnologija *inkjet* ispisa privukla je veliku pažnju, stoga se veći fokus daje upravo ovoj tehnologiji. *Inkjet* ispis smatra se idealnim pristupom zbog svoje ekonomičnosti, visoke preciznosti, ponovljivosti, otpornosti i široke primjenjivosti [3].

Inkjet ispis reprografska je metoda koja omogućava kontrolirano ispuštanje male kapljice tinte (na bazi biološke, sintetičke i bilo kojeg oblika terapijskih ili neterapijskih tvari) na podlogu. S obzirom da je beskontaktna metoda, privlači pažnju zbog preciznosti smještanja kapi u točno određenom volumenu (obično nekoliko pikolitara, pL) materijala koji se može rasporediti bez ikakvog prethodnog predloška. Ovakva tehnika obično koristi tekuće materijale koji se nazivaju tintama, a sadrže tvari otopljene ili dispergirane u otapalu. Mehanizam *inkjet* ispisa temelji se na tri glavna koraka: 1) izbacivanje i formiranje kapljice tinte, 2) interakcija tekuće-kruće nakon postavljanja kapljica na površinu supstrata i 3) sušenje kapljice tinte te stvaranje čvrstog konačnog oblika. Piezoelektrični *inkjet* pisač sadrži piezo-keramičku pločicu koja služi za nanošenje kapljice tinte te osigurava ravnomjerno izbacivanje. Mala dijafragma povezana je s piezo-keramičkom pločom kako bi se izbjegle neželjene interakcije između boja i pločice. Električni impuls uzrokuje deformaciju piezo-keramičke pločice, a kapljica se izbacuje iz mlaznice kao posljedica nastalog tlaka. Nakon prestanka djelovanja električnog impulsa, piezo-keramička pločica vraća se u svoj prvobitni oblik i dolazi do zamjene tinte. Izbačene kapljice gravitiraju prema površini podloge i talože se na njoj, a s vremenom se kapljice suše isparavanjem otapala. Prije samog početka procesa sušenja, kapljica postiže ravnotežnu temperaturu zbog kontinuiranog gubitka topline i isparavanja otapala u okolinu pod određenim tlakom i temperaturom. U prvoj fazi sušenja kapljice, brzina sušenja ograničena je i određena energijom potrebnom za isparavanje otapala, što usmjerava prijenos topline prema površini kapljice. Nakon toga, proces sušenja započinje na površini kapljice, a

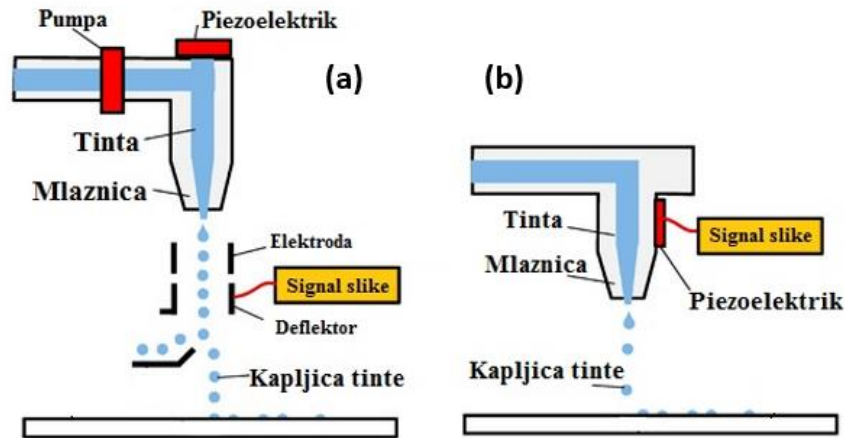
molekule otapala i dalje putuju prema površini iz središta, što može biti uvjetovano difuzijom, konvekcijom unutar kapljice ili kapilarnim tokom tekućine. Ako je temperatura okoline konstantna, tada se brzina sušenja ne mijenja i određuje se samo prijenosom temperature prema površini kapljice. Iz tog razloga, ova faza sušenja kapljice poznata je kao faza sušenja s konstantnom brzinom [3].

Drugu fazu sušenja kapljice definira koncentracija tvari u kapljicama. Budući da se sušenje odvija na površini kapljice, koncentracija tvari povećava se na površini. Ovaj rastući koncentracijski gradijent rezultira difuzijskim fluksom tvari daleko od površine i prema središtu kapljice. Kao rezultat toga, difuzijsko kretanje tvari prema središtu kapljice smanjuje se. U tom trenutku, stvara se kora jer sve veća koncentracija tvari na površini kapljice dovodi do smanjenja brzine sušenja. Taj trenutak naziva se kritična točka. Na početku druge faze sušenja, nastaje porozna kruta kora s vlažnom jezgrom u kapljici, a brzina sušenja određena je difuzijom ili kapilarnom brzinom tekućine iz vlažne jezgre kroz poroznu koru. Usporeno isparavanje još uvijek uzrokuje sužavanje vlažne jezgre i značajno povećanje kore prema središtu kapljice. Kondenzirana kora utječe na rastući otpor prijenosu mase, te se stoga može primijetiti smanjenje brzine sušenja. Zbog toga se ovaj stadij naziva faza padajuće brzine u procesu sušenja kapljice. To implicira prisutnost male količine preostale tekućine u pojedinoj kapljici, koja može biti ili ravnotežna količina ili preostalo otapalo koje se ne može eliminirati sušenjem. Objasnjeni proces prikazan je na slici 2.1.[3].



Slika 2.1. Grafički prikaz ovisnosti a) brzine sušenja i mase otapala i b) vremena i temperature [4]

Na temelju procesa stvaranja kapljica, ova automatizirana tehnologija uglavnom se klasificira u dvije kategorije: (a) kontinuirani *inkjet* ispis (engl. *Continuous Inkjet printing*, CIJ) i (b) ispis kapanjem na zahtjev (engl. *Drop-on-demand*, DOD) (Slika 2.2). Kontinuirani *inkjet* pisači stvaraju kapljice u kontinuiranom toku tinte ispuštene na podlogu, dok pisači na zahtjev diskontinuirano izbacuju kapljice onda kada su potrebne. Kapljice nastale kontinuiranim *inkjet* ispisom obično su dvostruko veće od otvora iz kojeg izlaze.



Slika 2.2. Prikaz dva mehanizma *inkjet* ispisa: a) kontinuirani *inkjet* ispis (CIJ) i b) ispis kapanjem na zahtjev (DOD)

Prilikom kontinuiranog *inkjet* ispisa, visokotlačna pumpa pod električnim poljem omogućuje kontinuirani protok tekućeg materijala koji se izbacuje kroz otvor promjera 50 – 80 μm , a zatim se raspršuje u tok kapljica. Kontinuirani *inkjet* ispis uglavnom se koristi u tekstilnom tiskanju, označavanju etiketa te drugim grafičkim radovima velike brzine. Ovisno o tehnici, *inkjet* ispis može se svrstati u još dvije kategorije: (a) piezoelektrične i (b) termalne. Obje tehnike sadrže materijal za ispis u komori i ispuštaju kapljice kroz glavu za ispis putem mlaznice, ali se razlikuju u procesu formiranja kapljica. U procesu ispisa kapanjem na zahtjev, kapljica se izbacuje kroz mlaznicu samo onda kada je to potrebno. Glava za ispis sastoji se od velikog broja mlaznica (100 – 1000). Onda kada dođe do deformacije piezoelektričnog zida, dolazi do komprimiranja tinte zbog primijenjenog vala te se formiraju kapljice. Tinta izlazi iz spremnika u obliku mlaza, gravitira prema dolje i izbacuje se u obliku jedne ili više kapljica putem mlaznice pod djelovanjem površinskih napetosti. Za razliku od kontinuiranog inkjet ispisa, kapljice proizvedene kapanjem na zahtjev usporedivih su promjera s otvorom (10 – 50 μm) u skladu s volumenima kapi (1 – 70 pL). Upravo zbog mogućnosti formiranja manjih kapljica je postala metodom odabira za različita istraživanja [3].

2.1.1. Vodljive tinte

Tinta koja se koristi za depoziciju materijala i njezine fizičke karakteristike smatraju se najvažnijim dijelom tehnologije *inkjet* ispisa [3]. Općeniti sastav tinte sadrži mješavinu spojeva (pigmenata ili boja, smola, otapala, punila, ovlaživača i aditiva), u tekućem ili čvrstom stanju, s određenim svojstvima prilagođenim karakteristikama tehnologije ispisa, poput viskoznosti, površinske napetosti, itd., kako bi se lako ispisivale na različitim supstratima. Najčešće vrste tinti su one na bazi vode, ulja ili otapala, a kako bi se ispisale složene strukture, potrebno je nekoliko vrsta tinti, poput vodljivih, poluvodljivih i dielektričnih (izolacijskih) tinti [1].

Vodljive tinte

Vodljive tinte sintetiziraju se u obliku dispergiranih nanočestica, otopljenih organometalnih spojeva te otopljenih ili dispergiranih vodljivih polimera. Metali su najčešće korišteni za vodljive tinte, a nalaze se u obliku suspenzija nanočestica ili organometala. Metalne nanočestice lako se dispergiraju u tinte za različite metode ispisa zbog svoje veličine u nanometarskom rasponu. Međutim, proizvodnja metalnih nanočestica često nije ekonomski ni energetski isplativa. Dodatno, potrebni su stabilizatori kako bi se spriječila aglomeracija u tintama, a post-tretmani nakon ispisa zahtijevaju visoke temperature (iznad 100 °C). Najpopularnije metalne tinte su na bazi srebra, bakra, zlata i aluminijska. Srebrne tinte imaju visoku vodljivost i otpornost na oksidaciju tijekom dugih vremenskih razdoblja, ali u usporedbi s njima, bakrene tinte imaju samo 6 % manju vodljivost. Međutim, njihova vodljivost se smanjuje tijekom vremena zbog oksidacije, kao i u slučaju aluminijska i zlata. Unatoč tome, zlato je odličan metal za izradu vodljive tinte, ekološki je stabilan i zahtijeva relativno niske temperature sinteriranja [2].

Osim metalnih tinti, formulirane su i vodljive tinte na bazi ugljika, uključujući ugljikove nanocjevčice (engl. *Carbon nanotubes*, CNT) i grafen, koji se zbog prilagodljivosti mogu koristiti za specifične primjene. Primjerice, metalne ugljične nanocjevčice s jednom grafitnom stjenkom (engl. *Single wall carbon nanotubes*, SWCNT) pružaju izvrsnu stabilnost, fleksibilnost, propusnost svjetla te vodljivost koja raste s debljinom. Grafen ima visoku vodljivost, propusnost svjetla, mehaničku čvrstoću i elastičnost, ali propusnost svjetla smanjuje se s povećanim brojem slojeva [2].

Vodljive oksidne keramike također su korištene kao materijali za tinte te se obično proizvode dopiranjem u svrhu modifikacije rešetke kationa ili aniona. Najpoznatiji primjeri dopiranih vodljivih oksidnih keramika su kositrom dopiran olovov oksid (engl. *Antimony tin*

oxide, ATO), fluorom dopiran olovov oksid (engl. *Fluorine tin oxide*, FTO) i indijem dopiran kositrov oksid (engl. *Indium tin oxide*, ITO). Među tim materijalima, ITO je najpopularniji zbog svoje izvrsne vodljivosti, no rijedak je i skup materijal. Postoje dva tipa ITO tinti, a to su sol-gel tinte i tinte na bazi nanočestica. Sol-gel tinta ima bolju vodljivost, ali zahtijeva vrlo visoke temperature sinteriranja, dok tinta na bazi nanočestica ne može formirati guste oksidne filmove s visokom vodljivošću [2].

U posljednjih nekoliko godina, vodljivi polimeri također privlače pažnju kao potencijalni materijali za tinte zbog svoje cijene, fleksibilnosti, male težine i kompatibilnosti s vodenim i organskim otapalima. Međutim, obično imaju nižu električnu vodljivost od metalnih materijala, a njihova proizvodnja je izazovna zbog ograničene topljivosti, stabilnosti i obradivosti. Među svim vodljivim polimerima, često korišteni vodljivi polimeri u tintama su poliacetilen, polianilin, polipirol, politiofen i poli(para-fenilen). Poli(3,4-etilendioksitiofen), (PEDOT) je netopljiv, ali dobiva karakteristike topljivosti u disperziji s polistiren sulfonatom (PSS). PEDOT:PSS (poli(3,4-etilendioksitiofen) polistiren sulfonat) je najpopularniji zbog svoje visoke vodljivosti, umjerene energetske razlike između vrpca, niskog redoks potencijala i temperaturne stabilnosti. Čak se vodljivost PEDOT:PSS-a može dodatno poboljšati dodavanjem organskih spojeva [2].

Poluvodljive tinte

Silicij i germanij se najčešće koriste za poluvodljivi tinte zbog svoje stabilnosti i visoke učinkovitosti. Osim njih, CNT-ovi i nanostrukture grafena s njihovim jedinstvenim poluvodljivim i dobrim mehaničkim svojstvima široko su istraživani desetljećima. Poluvodljive ugljične nanocjevčice s jednom grafitnom stjenkom (SWCNT) imaju visoku fleksibilnost, propusnost svjetla i mobilnost. Korištenjem samo 1–2 sloja grafena, mogu se koristiti kao poluvodiči. Mnogi oksidi također se mogu koristiti kao poluvodljivi materijali, poput oksida kositra (SnO_2), oksida cinka (ZnO), oksida indija (In_2O_3) i oksida galija (Ga_2O_3). Formulacija poluvodljivih tinta uglavnom se sastoji od polimernih smjesa i odgovarajućih otapala. Poluvodljivi materijali ispisani takvim tintama mogu se koristiti za stvaranje i p-tipova i n-tipova materijala. N-tipovi poluvodiča koriste elektrone kao nositelje, dok polimeri koji uglavnom koriste šupljine kao nositelje su p-tipovi poluvodljivih polimera, a najperspektivnije vrste su politiofeni (PT) i polifluoreni (PF). Primjeri PT-ova su poli(3-alkiltiofen) (P3AT), poli(3-n-heksiltiofen) (P3HT) i poli(3,3'-dialkiltetratiofen) (PQT) [2].

Dielektrične tinte

Dielektrične (izolatorske) tinte koriste se kao izolatori u tiskanoj elektronici. Za razliku od vodljivih ili poluvodljivih tvari, izazovno je izraditi i ispisati dielektrične tinte jer dielektrični sloj zahtijeva dovoljno veliku debljinu kako bi se onemogućio prolaz elektrona. Postoji velik broj polimera koji su pogodni kao dielektrični materijali, a imaju nisku hrapavost površine, nisku koncentraciju nečistoća i ekonomski su isplativi. Dodatno, kompatibilni su i s organskim poluvodičima. Najčešće se koriste poli(metil-akrilat) (PMMA), poliimid (PI), polivinilfenol (PVP), polistiren (PS), poli(mliječna kiselina) (PLA), poli(dimetilsiloksan) (PDMS), poli(vinil-alkohol) (PVA) i benzociklobuten (BCB). Osim toga, keramički oksidi pokazuju zadovoljavajuća dielektrična svojstva, no skloni su stvaranju pukotina što može rezultirati prolazom elektrona [2].

2.2. Elektrovodljivi polimeri

Polimeri su tvari ili materijali vrlo velikih molekulskih masa (od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna), sastavljeni od manjih jednostavnijih jedinica zvanih monomeri. Naziv polimer potječe iz grčkog jezika, a sastoji se od riječi poli-mnogo i meros-dio. Još 1833. Jons Jakob Berzelius koristi naziv polimeri za kemijske spojeve građene od ponavljajućih jedinica, mera. Proces prevođenja monomera u polimere naziva se proces polimerizacije, a prvu polimerizaciju proveo je E. Simon 1839. godine, kada provodi polimerizaciju iz storaksa te kao produkt dobiva polistiren [5].

Polimeri su prema podrijetlu prirodni ili sintetski. Prirodni polimeri nastaju biosintezom te se kao takvi prikupljaju i prerađuju ili se dobivaju sintezom iz monomera prirodnog podrijetla. Najčešće korišteni prirodni polimeri su prirodna koža, svila, škrob, celuloza (i derivati), hitin i prirodni kaučuk. Sintetski polimeri dobiveni su polimerizacijom monomera i osnova su za proizvodnju polimernih materijala. Mogu biti organskog ili anorganskog podrijetla. Najpoznatija podjela sintetskih polimera je prema primjenskim svojstvima prema kojima postoje poliplasti, poznatiji kao plastike te elastomeri, poznatiji kao gume. Najpoznatiji sintetski polimeri su polietilen (PE), polistiren (PS), poli(vinil-klorid) (PVC), epoksidne smole i slično. Kako bi se unaprijedila svojstva polimernih materijala, često se dodaju različiti aditivi njihovoj osnovnoj strukturi, što omogućava oblikovanje i prilagodbu polimera prema potrebama. Zahvaljujući takvoj prilagodljivosti, polimerni materijali nalaze primjenu u

različitim područjima života, uključujući poljoprivredu, građevinarstvo, brodogradnju, pa čak i u nosivoj elektronici i širem spektru tehnologija [5].



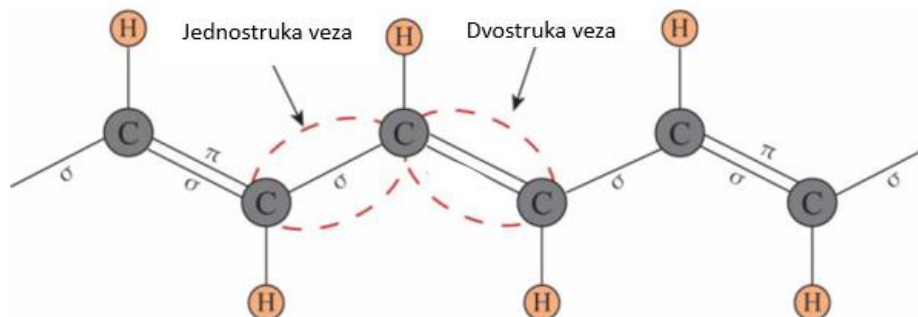
Slika 2.3. Prikaz široke primjene polimernih materijala u svakodnevnom životu [6]

Polimeri su oduvijek smatrani izolatorima električne struje. Pomalo iznenađujuće, nova klasa polimera s visokom elektroničkom vodljivošću (elektrovodljivi polimeri) u djelomično oksidiranom stanju je otkrivena 1977. godine. H. Shirakawa, A. MacDiarmid i A. J. Heeger otkrili su da se izlaganjem poliacetilenskog filma parama joda, broma ili klora dobiveni film može oksidirati i simultano dopirati, pri čemu se električna provodnost povećava, a za otkriće i razvoj elektrovodljivih polimera dobili su Nobelovu nagradu za kemiju 2000. godine. Priprema poliacetilena i otkriće velikog povećanja njegove vodljivosti nakon modifikacije običnih organskih konjugiranih polimera zapravo su pokrenuli novo područje istraživanja [7].

Elektrovodljivi polimeri (engl. *Conductive polymers*, CP) ili sintetički metali, kombiniraju električna svojstva metala s prednostima polimera poput manje mase, bolje obradivosti, otpornosti na koroziju, kemijske otpornosti te nižeg troška. Mjesto nalaze u svakodnevnom životu u obliku raznovrsnih proizvoda, od najčešćih proizvoda široke uporabe do visoko specijaliziranih primjena u svemiru, aeronautici, elektronici i nelinearnoj optici. Stoga nije neobično što se ovi polimeri nazivaju materijalima 21. stoljeća. Najvažniji predstavnici elektrovodljivih polimera su poliacetilen, poli(para-fenilen), polianilin, polipirol, politiofen i poli(para-fenilen-vinilen), a ističe se najzastupljeniji u novije vrijeme - poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT) [8].

Električna vodljivost materijala određena je njegovom elektronskom strukturom. Teorija energetske vrpce koristan je način za vizualizaciju razlike između vodiča, poluvodiča i izolatora. Energetski zabranjena zona je energetska razlika između valentne i vodljive vrpce materijala. Kada se valentna vrpca preklapa s vodljivom vrpcom, valentni elektroni imaju mogućnost prelaska u vodljivu vrpcu te tako provoditi električnu struju. Poluvodiči posjeduju male energije zabranjene zone koje elektroni mogu prijeći ekscitiranjem kako bi dosegli vodljivu vrpcu, ostavljajući iza sebe šupljinu. To omogućuje prijenos električnog naboja elektrona i šupljina, što omogućuje provođenje električne struje. U slučaju izolatora, zabranjena zona je prevelika da bi ju elektroni mogli prijeći, stoga nemaju mogućnost provođenja električne struje. Međutim, teorija energetske vrpce ne objašnjava zašto vodljivi polimeri, s obzirom da su organski materijali, provode električnu struju [9].

Elektrovodljivi polimeri, za razliku od klasičnih polimera, sadrže konjugiranu (alternirajuću) dvostruku vezu, što je prikazano na slici 2.4. Svaki ugljikov atom povezan je sa susjednim atomima s tri σ - veze koje osiguravaju čvrstoću lanca i jednom π - kovalentnom vezom, koja osigurava električnu provodnost materijala [8].



Slika 2.4. Prikaz konjugirane dvostruke veze elektrovođljivih polimera [9]

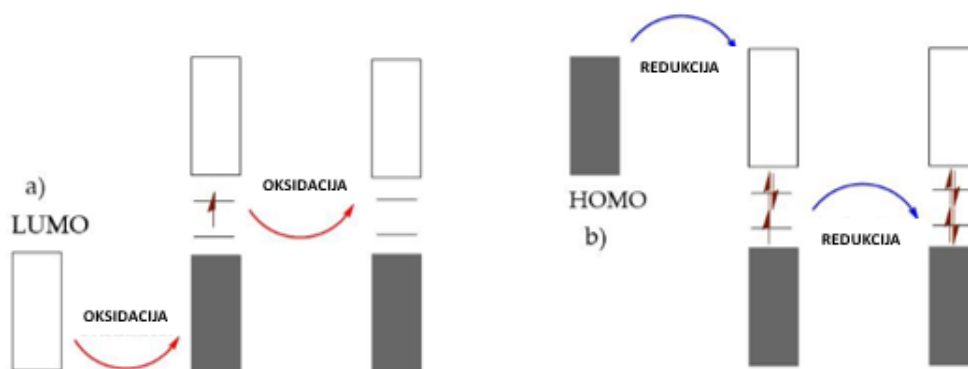
π veza između prvog i drugog atoma ugljika prenosi se na poziciju između drugog i trećeg atoma ugljika. Zatim π -veza između trećeg i četvrtog ugljika putuje do sljedećeg ugljika, i tako dalje. Kao rezultat, elektroni u dvostrukim vezama kreću se duž lanca ugljika. Dakle, konjugirane dvostruke veze omogućuju prolaz električne struje. Međutim, konjugirane veze ne čine polimere visoko provodnima. Osim toga, uvođenje defekata u strukturu polimera je dodatni uvjet koji je nužan za dobru pokretljivost delokaliziranih π elektrona, odnosno za dobru električnu provodnost [9].

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. Dopiranje

je proces ugrađivanja defekata u svrhu postizanja bolje električne provodnosti polimera. Dopiranje se provodi tijekom sinteze polimera na kemijski, elektrokemijski način ili pomoću fotodopiranja [10].

Priroda dopiranja razlikuje se za anorganske i organske materijale (polimere). Reakcija dopiranja u organskim konjugiranim polimerima je reakcija izmjene naboja, koja rezultira parcijalnom oksidacijom ili redukcijom polimera [11]. Ono podrazumijeva prijenos naboja, ugradnju iona dopanta tj. protuiona između oksidiranih ili reduciranih makromolekula te kontrolu Fermijevog nivoa [10]. Dopanti u polimeru podliježu oksidacijskim i redukcijским procesima pri kojima posljedično nastaju nositelji naboja. Takvi procesi rezultiraju nastankom polarona (radikalnih iona), bipolarona (dikationa/dianiona) ili solitona. Nastali nositelji naboja delokaliziraju se preko polimernog lanca što omogućuje električnu provodnost [9].

Postoje dvije vrste redoks dopiranja: oksidacijsko (p-tip) dopiranje kojim se elektroni uklanjaju s najviše popunjene molekulske orbitale (engl. *Highest occupied molecular orbital*, HOMO) valentnog pojasa i redukcijско (n-tip) dopiranje kojim se elektroni prenose na najnižu nepopunjenu molekulsku orbitalu (engl. *Lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) vodljivog pojasa. Na slici 2.5. dan je jednostavan prikaz prethodno opisanog procesa. Uloga dopanta je ukloniti ili dodati elektrone vodljivom polimeru [9]. Najčešći kemijski dopanti za oksidacijski proces su Lewisove kiseline i halogeni poput AsF_5 i I , dok se za redukcijский proces koriste alkalni metali Li i KN [10].



Slika 2.5. Prikaz (a) n-tipa (LUMO) dopiranja i (b) p-tipa (HOMO) dopiranja [9]

2.2.1. Primjena elektrovodljivih polimera

Inkjet tisak omogućuje formiranje kompleksnih geometrija, uključujući deponiranje na fleksibilne i zakrivljene supstrate, često potrebne za senzore. Do danas su istražene primjene senzora koje se kreću od kemijskih senzora za vlažnost do mjerenja naprezanja. Također, uređaji za pohranu energije, poput kondenzatora, superkondenzatora, baterija i gorivih ćelija, pokazuju poboljšanja u svojstvima. Napokon, *inkjet* tisak omogućuje napredak u području biomedicine.



Slika 2.6. Različita područja primjene elektrovodljivih polimera [2]

Superkondenzatori

Superkondenzatori, ultrakondenzatori ili elektrokemijski dvoslojni kondenzatori (engl. *Electrochemical double-layer capacitors*, EDLC) uređaji su sastavljeni od dvije elektrode, elektrolita i separatora, pri čemu su elektrode uronjene u elektrolit te imaju ključnu ulogu u definiranju svojstava kondenzatora. Elektrode su sastavljene od vodljivog materijala velike površine, dok separator ima ulogu regulacije prolaska iona istovremeno sprječavajući prolazak elektrona. Tipični superkondenzatori funkcioniraju na mehanizmu elektrostatičke interakcije između iona materijala elektrode i elektrolita. Glavni nedostaci superkondenzatora su mali kapaciteti skladištenja energije i nedovoljno porozne strukture koja omogućava difuziju iona. Stoga, za proizvodnju superkondenzatora zadovoljavajućih svojstava, potrebna je velika ionska vodljivost elektrolita i separatora, dobra elektronska otpornost separatora, velika elektronska vodljivost i velika površina elektroda. Matrice na bazi ugljika te punila na bazi metalnih oksida poput ugljikovih nanocjevčica i UV tretiranih triakrilat-polimera korištena su u *inkjet* ispisu superkondenzatora te su pokazala zadovoljavajuća svojstva. Osim toga, ostali najčešće korišteni elektrovodljivi polimeri za ovakve svrhe su polianilin (PANI), polipirol (PPy), poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT) te poli(3-n-heksiltiofen) (P3HT) [12].

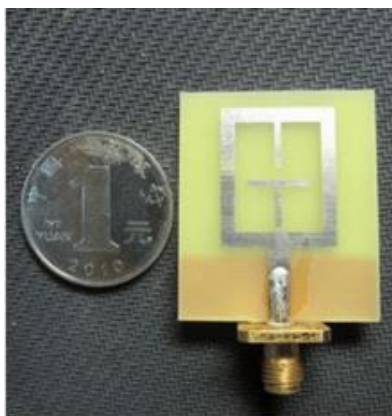
Senzori

Senzori su uređaji koji pretvaraju ulazni parametar (poput temperature, vlažnosti ili kemijske i biološke vrste) u signal koji se može izmjeriti. Izlazni signal senzora najčešće se temelji na promjenama u električnim ili optičkim svojstvima. Elektrovodljivi polimeri pokazuju povratne promjene u vodljivosti, boji i volumenu, zahvaljujući čemu ih je idealno koristiti kao senzore. S obzirom na sklonost interakcije elektrovodljivih polimera s organskim spojevima i vlagom iz okoliša, ponekad su nestabilni i posljedično pokazuju nisku osjetljivost i selektivnost za određeni analit. Takvi problemi potiču potragu za poboljšanjem svojstva upotrebom raznih materijala. Primjerice, za modifikaciju elektroničkih, kemijskih i mikrostrukturnih svojstava, u fokusu je upotreba halkogenida, ugljikovih nanocjevčica, grafena, čestica metalnih oksida i slično [9].

Prva generacija upotrebe elektrovodljivih polimera kao senzora korištena je za detekciju plinova, para (poput NO₂, SO₂, I₂) na način da su senzori izravno izloženi okolišu, a pritom su mjerene promjene u vodljivosti. Međutim, kao što je već navedeno, javlja se problem loše selektivnosti zbog okolne vlage koja uzrokuje promjene u mjerenjima. Tada se javljaju razni pokušaji implementacije elektrovodljivih polimera s poboljšanjima u odnosu na vlagu koja okružuje okolinu. Primjerice, Pd/PANI nanokompozit kao komponenta selektivnih senzora za detekciju para metanola pokazuje zadovoljavajuća svojstva [9]. Basirico i sur. predložili su potpuno fleksibilni tranzistor kao senzor za mehaničke varijable koristeći pritom PEDOT:PSS kao elektrode i P3HT kao poluvodič [1].

RFID tehnologija

Jedan od poznatih primjera tiskane elektronike je RFID (engl. *Radio – frequency identification*, RFID) tehnologija, bežična i beskontaktna tehnologija koja koristi radiofrekvenciju u svrhu izmjene informacija između prijenosnih uređaja i računala. RFID sustav sastoji se od matične ploče s podacima, koja može biti pasivna ili aktivna, antene koja služi za komunikaciju s matičnom pločom te kontrolera koji upravlja komunikacijom između antene i računala. Ispis RFID antene na fleksibilne supstrate pokazalo se efektivnim rješenjem jer omogućava tanju, lakšu i jeftiniju strukturu u usporedbi s konvencionalnim antenama. Na slici 2.7. je prikazana ispisanu antena za WLAN i 5G primjene [2].



Slika 2.7. Ispisana RFID antenna na supstratu za WLAN i 5G primjenu [2]

Baterije

Elektrovodljivi polimeri idealni su materijali za hibridne kompozite u litij-ionskim baterijama zahvaljujući svojoj strukturi, električnoj vodljivosti i visokoj učinkovitosti zbog kojih je omogućeno višestruko korištenje uz minimalnu razgradnju [13].

Baterije se sastoje od dvije elektrode, anode i katode, odvojene elektrolitom, a na kojima se odvijaju redoks reakcije koje osiguravaju protok električne struje. Tijekom proteklih godina, elektrovodljivi polimeri u kombinaciji s anorganskim spojevima privlače veliku pažnju kao obećavajuće matrice za formiranje litij-ionskih baterija. Budući da elektrovodljivi polimeri mogu sinergistički djelovati s anorganskim spojevima, značajno su poboljšani životni vijek elektroda, sposobnost brzine, napon, kao i mehanička i termička stabilnost. Zadovoljavajuća svojstva elektrode sastavljene od kompozitnih materijala dokazuje upotreba ugljikovih nanocjevčica u kombinaciji sa sumporom za izradu litij-sumpor baterija kao i PEDOT:PSS sa nanočesticama silicija za litij-ionske baterije. Ove kombinacije pokazuju velik kapacitet, poboljšanu vodljivost, te mehaničku i kemijsku stabilnost [4].

LED

Uz solarne ćelije, integracija optički aktivnih materijala s *inkjet* ispisom omogućuje izradu fotoluminiscentnih filmova, laserskih uređaja i LED (engl. *Light—emitting diode*, LED) uređaja. Kompleksni uzorci stvoreni *inkjet* ispisom čine ju atraktivnom metodom. U LED uređajima, konjugirani polimer smješten je između elektroda. Prva elektroda (katoda) izrađena je od metala s niskom energijom ionizacije (aluminij, magnezij, kalcij) koji prilikom primjene električnog polja izbacuje elektrone u vodljivu vrpču. Druga elektroda (anoda) izrađena je od indijevog ili olovovog oksida, koji stvara šupljine u valentnoj vrpči. Rekombinacija elektrona i šupljina rezultira emitiranjem svjetlosti. Tijekom proteklih nekoliko godina, pojavilo se velik

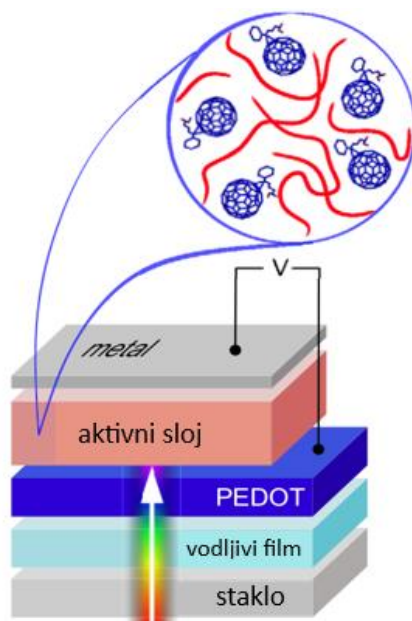
broj novih primjena koje koriste konjugirane polimere kao aktivne tvari. Na slici 2.8. prikazan je primjer plave organske LED s *inkjet* ispisanim emisijskim slojem na fleksibilnom prozirnog supstratu. Radi se o organskoj molekuli poli(pentafluorofenil) (PFP-3) koja je *inkjet* ispisana u obliku emisijskog sloja. Danas su poli(p-fenilen vinilen) (PPV) i njegovi derivati, politiofeni (PTP-ovi) i polifluoreni (PF-ovi) najčešće korišteni konjugirani polimeri u svjetlosno-emitiranim diodama (LED-ovima) [4].



Slika 2.8. Prikaz organske LED diode i *inkjet* ispisanim emisijskim slojem na fleksibilnom supstratu [4]

Solarne ćelije

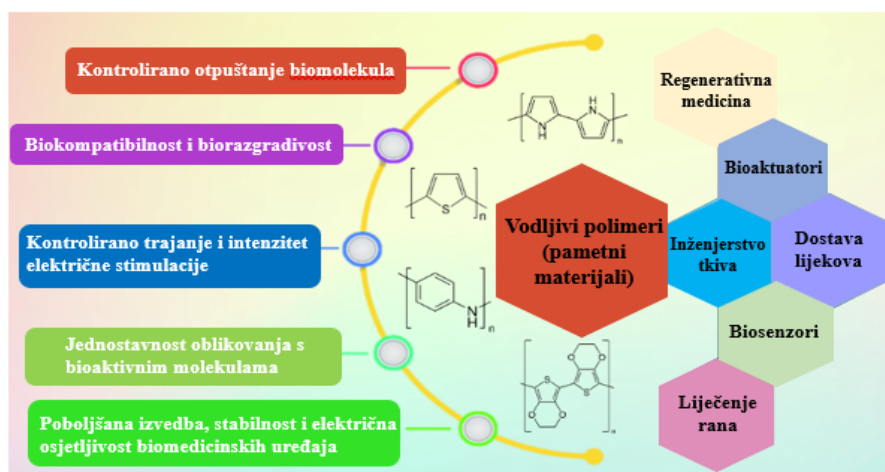
Trenutno, jedan od najvažnijih i komercijaliziranih oblika sakupljača energije koristi fotoelektrične efekte za generiranje električne energije koristeći fotonaponske ćelije (također poznate kao solarne ćelije). One su uglavnom sastavljene od potpornog sloja prekrivenog fotonaponskim ili fotoemisijskim ćelijama i provodne transportne mreže. Najpopularniji i komercijalni materijal za solarne ćelije bio je silicij zbog svoje čvrstoće i stabilnosti tijekom neograničenih vremenskih perioda. S druge strane, ispisane solarne ćelije obećavajući su kandidati za prikupljanje energije za specijalizirane primjene poput ćelija postavljenih na krovovima, prozorima ili fasadama. U navedenim primjerima, važna su lakoća, fleksibilnost i transparentnost. Ispis solarnih ćelija dobiva velik uspon u zadnjih nekoliko godina zahvaljujući svojim jednostavnim metodama pripreme, ispisa u velikim količinama s malim utroškom energije te niskog ugljičnog otiska. Za ispis solarnih ćelija, razni fotoaktivni materijali mogu biti nađeni u literaturi, poput perovskita i organskih konjugiranih polimera poput poli (3-heksiltiofen) (P3HT) [2].



Slika 2.9. Prikaz slojeva solarne ćelije, gdje se metal ponaša kao katoda, a vodljivi oksidni sloj s PEDOT-om kao anoda [14]

2.2.1.2. Biomedicinska primjena

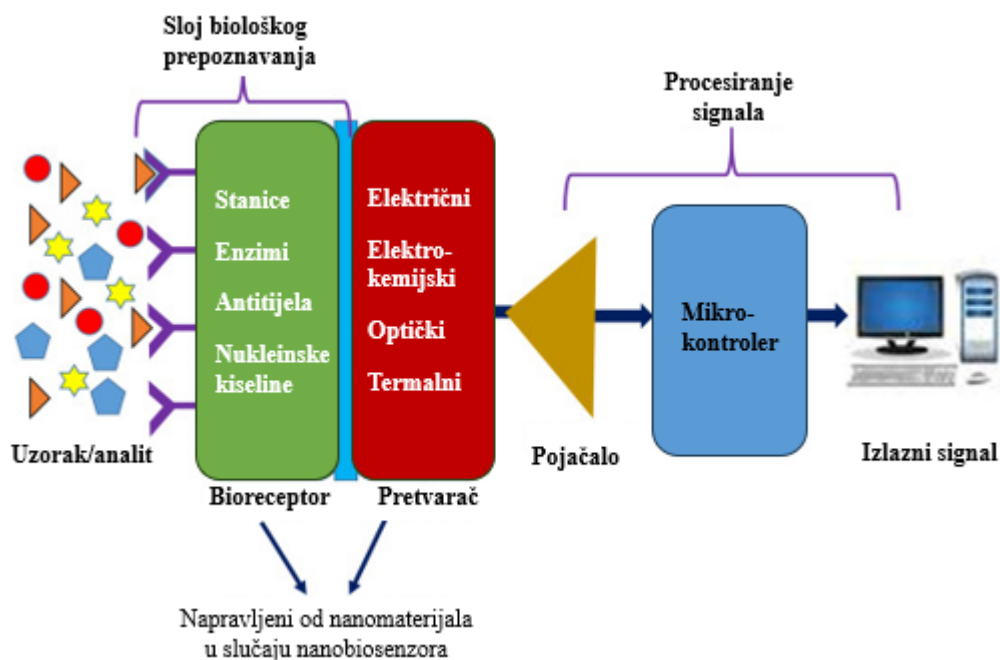
Porast broja ljudi pogođenih bolestima potaknuo je istraživače da razviju odgovarajuće uređaje za brzu i točnu dijagnozu bioloških ciljanih vrsta. Jedna od ideja je upotreba elektrovodljivih polimera te njihovih kompozita za primjenu u raznim oblicima poput biosenzora, dizajniranih sustava za dostavu lijekova i struktura za tkivno inženjerstvo.



Slika 2.10. Prikaz biomedicinske primjene elektrovodljivih polimera [15]

Biosenzori

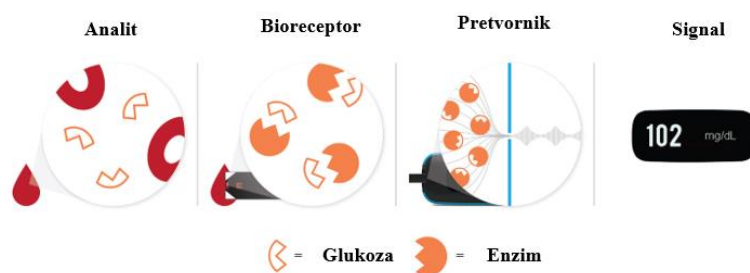
Biosenzori su analitički uređaji integrirani s biomolekulama kao osjetilnim elementom koji služi za detekciju analita. Oni koriste osjetljivost i selektivnost biomolekula prema njihovom odgovarajućem analitu zajedno s fiziokemijskim pretvornicima kako bi pretvorili kompleksne bioanalitičke signale u jednostavne i lako razumljive signale. Na slici 2.11. su prikazani dijelovi biosenzora: bioreceptor, pretvornik i elektronički modul. Na bioreceptoru se odvijaju interakcije, a posljedično tome pretvornici ih pretvaraju u elektrokemijske, optičke ili termalne signale. Takvi signali dolaze do pojačivača, nakon čega se signali prikazuju na procesoru te su dostupni za očitavanje [16].



Slika 2.11. Shema principa rada biosenzora [17]

Elektrovodljivi polimeri nalaze mjesto u biosenzorima na mjestu pretvornika zahvaljujući odličnoj električnoj provodnosti i osjetljivosti. Osim toga, elektrovodljivi polimeri odlično se slažu s biomaterijalima biosenzora što rezultira jednostavnim sastavljanjem biosenzora. Ove vrste polimera izvrsne su matrice za imobilizaciju bioreceptora zbog njihove biokompatibilnosti, osjetljivosti, izdržljivosti te fleksibilnosti. Jedna od aktualnih vrsta biosenzora je glukozni biosenzor. Temelji se na detekciji koncentracije glukoze pomoću enzima te pomoću pretvornika građenog od elektrovodljivih polimera koji ju pretvara u signal, a proces je prikazan na slici 2.12. Najčešće korišteni elektrovodljivi polimeri za ovu svrhu su polipirol (PPy), polianilin (PANI) i poli(3-aminobenzojeva kiselina) (P3ABA). Druga poznata vrsta biosenzora mjeri razinu kolesterola u krvi. Polipirol se koristi kao pretvornik kako bi

imobilizirao enzim kolesterol oksidazu fizikalnom adsorpcijom. Oksidacija kolesterola u filmovima na bazi polipirola kao rezultat daje amperometrijski signal. Unatoč svim prednostima, elektrovodljivi polimeri u primjeni za biosenzore vrlo su osjetljivi na kemijske i atmosferske uvjete poput kisika, kiseline i baze te su i dalje u zaostatku u odnosu na vodljive materijale poput ugljikovih nanocjevčica i silikonskih nanožica [16].



Slika 2.12. Princip rada glukoznog biosenzora [18]

Dostava lijekova

Kontrolirano i pravovremeno otpuštanje lijeka u biološkim sustavima od izuzetne je važnosti za kvalitetno liječenje. Upravo iz tog razloga velik naglasak se stavlja na kontinuirano ispitivanje te istraživanje novih oblika i načina poboljšanja postojećih oblika lijekova. Jedno od rješenja pružaju elektrovodljivi polimeri. Pokazuju dobra svojstva biorazgradivosti i omogućuju vanjsku kontrolu električne stimulacije. Oni mjesto uglavnom nalaze u obliku tankih polimernih filmova, polimernih nanočestica, nanocjevčica, nanožica ili vlakana. Polimerni filmovi najjednostavniji su oblici elektrovodljivih polimera, a dobivaju se elektrokemijski. Postupak pripreme je jednostavan, a omogućuje i prilagodbu debljine gotovog polimernog filma. Razni lijekovi poput metotreksata, heparina, klorpromazina i risperidona mogu se ugraditi u filmove te se postiže njihovo kontrolirano otpuštanje. PEDOT, PPy, oligoanilini i oligoanilin-PCL najviše su istraženi u dostavi lijekova. S druge strane, nanočestice kada se usporede s polimernim filmovima pokazuju znatno povećanje kapaciteta lijeka i otpuštanje lijeka po stimulaciji. Također, lakši je proces obrade i implementacije lijeka što rezultira boljim omjerom površine i volumena [16].

Bioaktuatori

Kao što je poznato, elektrovodljivi polimeri prolaze proces redukcije i oksidacije te pritom dolazi do promjene volumena. Zahvaljujući toj promjeni volumena, elektrovodljivi polimeri mogu se koristiti i kao aktuatori za umjetno mišićno tkivo. Veličina iona glavni je

parametar koji određuje hoće li se elektrokemijska reakcija odvijati pod kontrolom aniona ili kationa. Mali anioni poput ClO_4^- prilikom redukcije izlaze izvan polimera te posljedično reducirano stanje uzrokuje smanjenje. S druge strane, veliki anioni uzrokuju imobilizaciju mreže te je rezultat polimerna mreža povećanog volumena. Najčešća izvedba bioaktuatora je dvoslojna struktura sastavljena od elektrovodljivih polimernih filmova nanesenih na metalnu elektrodu. U nastojanju da se izuzme metalna elektroda, nastala je tzv. troslojna struktura. Troslojni aktuator sastavljen je od dva elektrovodljiva polimerna filma međusobno povezana ljepljivom trakom te uronjena u elektrolit. Kada suprotne reakcije krenu, započinje konveksno i konkavno gibanje pojedinog sloja. Primjeri polimera poput PANI, PPy te njihovih kompozita pokazuju napredna svojstva kao bioaktuatori [16].

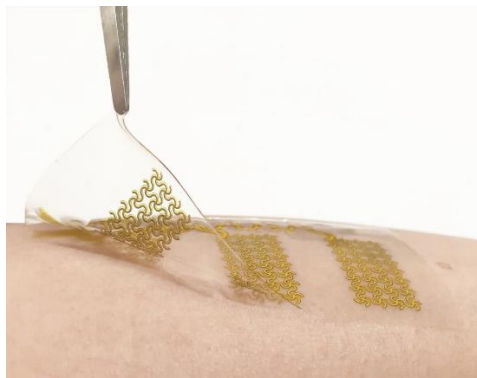
Inženjerstvo tkiva

Inženjerstvo tkiva je područje regenerativne medicine koje obuhvaća primjenu stanica, biomaterijala i bitnih molekularnih ili fizikalnih varijabli u svrhu popravka ili zamjene tkiva. Cilj je razviti biomaterijal sa sposobnošću obnove, održavanja ili poboljšanja funkcija tkiva. Materijali koji se istražuju kao strukture za tkiva moraju posjedovati svojstva hidrofилности, biokompatibilnosti, biorazgradivosti i sličnosti u mehaničkim svojstvima. Tri su glavna pristupa istraživanja novih materijala: 1) razvoj biomolekula kao domaćina regenerativnog tkiva, 2) uvođenje popravnih stanica u defektno područje i 3) rast stanica na strukturi u kontroliranoj atmosferi. Iz razloga poput biorazgradivosti, dobre električne vodljivosti i redoks stabilnosti, biorazgradivi elektrovodljivi polimeri su poželjni za primjene u inženjerstvu tkiva. Polipirol, polianilin i politiofeni često se kombiniraju s drugim razgradivim i fleksibilnijim polimerima poput poli(laktidne kiseline) (PLA), poli(glikolid-ko-laktid) (PLGA) i polikaprolakton (PCL) kako bi se poboljšala mehanička svojstva. S obzirom da nisu svi elektrovodljivi polimeri biorazgradivi, nastojanje je izraditi kopolimer s anilinom koji osigurava biorazgradivost. Tako, kopolimeri pirola i anilina s hidrolizabilnim skupinama pokazuju vrlo dobra svojstva elektroaktivnosti i biorazgradivosti. Također, PPy, PANI i PT dokazano su kompatibilni sa stanicama i tkivima u in vivo i in vitro sustavima [16].

E-koža

E – koža, također nazvana i sintetička koža vrlo je tanki električni materijal izrađen implementiranjem električnih komponenti na elastične, savitljive podloge koje se izrađuju s ciljem oponašanja ljudske kože. E-koža vrhunska je tehnologija korištena uglavnom u medicinske svrhe za detekciju i opažanje procesa unutarnjih znakova živih bića kao i njihovo

kontrolirano praćenje. Sustave za stalni nadzor individualnih fizioloških signala u stvarnom vremenu, kao što su napetost tkiva, pokreti tijela, toplina, toksini, ravnoteža elektrolita i bolešću reguliranih biomarkera, osigurat će nosivi električni uređaji koji imaju kvalitete poput kože. Elektronska koža također može biti opremljena sustavima za primjenu lijekova kako bi se poboljšale njegove neinvazivne, dinamičke terapijske sposobnosti u stvarnom vremenu. Zbog svoje visoke razine prozračnosti, velike preciznosti u prikupljanju podataka o korisnicima i njihovoj okolini, kompatibilnosti s tijelom, rastezljivosti i raznih drugih svojstava, *e-skin* tehnologija je intrigantan početak za pokretanje sljedeće ere nosive elektronike [19].



Slika 2.13. E-koža na površini ljudske kože [20]

Ljudska koža sastoji se od epidermalno-dermalne strukturne građe, različitih mehanoreceptora i osjetilnih živaca, koji omogućuju iznimno osjetljivu i rastezljivu sposobnost osjeta, stvorenu da omogući višesmjernu senzornu stimulaciju, poput savijanja, pritiska i istezanja uz sposobnost samozacjeljivanja. Shajari i sur. upotrijebili su brz pristup stvaranju i razvoju MicroSweata, koji je tanak, jednokratan, samonapajajući i fleksibilan mikrofluidni uređaj. Pomoću numeričkog modeliranja, stvoren je uređaj sa svojstvima regulacije, skladištenja i dohvaćanja znoja, posebno dizajniranog s karakterističnim mikrokanalima, vlaknima za pohranu i funkcionalnim ventilima. Zahvaljujući svojoj fleksibilnosti i jakoj strukturi, jednostavno se postavlja na površinu kože na svih dijelovima tijela. Autonomna arhitektura kapilara pojača protok znoja ovisno samo o sekretornoj napetosti žlijezda. Ovdje, kapilarni mikrofluidni uređaj stvoren je da dosljedno uhvati ljudski znoj s različitih dijelova tijela bez isparavanja, mjehurića ili surfaktanata.

Podaci dobiveni tehnologijom *e-skin* često su podržani modelima prijenosa podataka poput Bluetooth modula, za kratke domete prijenos putem mobilnih aplikacija ili Wi-Fi-ja, te na velike udaljenosti prijenos putem sustava za pohranu u oblaku. Ove tehnologije napajaju se baterijama ili mogu skupljati energiju za nesmetanu detekciju. Za očuvanje fiziološke ravnoteže

između tijela i lokalnog okruženja, *e-skin* bi također trebao moći razlikovati različite mehaničke sile i osjetilne topline ili vlage istovremeno (poput ljudske kože). Svaka od ovih sposobnosti predstavlja značajne poteškoće za implementaciju [19].

Primjena elektroničke kože pojavljuje se u području:

- **Zdravstva** – praćenje zdravlja u stvarnom vremenu, njega rana i protetika, a sposobnost osjećanja vitalnih znakova i prijenosa podataka zdravstvenim radnicima poboljšava skrb za pacijente i olakšava ranu intervenciju
- **Nosive tehnologije** – nova dimenzija potrošačkoj elektronici, potičući razvoj pametnih odjevnih predmeta, uređaja za praćenje fitnessa te naprednih sučelja virtualne stvarnosti
- **Robotici** – poboljšana sposobnost interakcije s okolinom, što otvara mogućnosti u sektorima poput proizvodnje, logistike i zdravstvene robotike [21]

PEDOT:PSS privukao je značajnu pažnju u području nosive bioelektronike i elektroničke kože, zahvaljujući svojoj podesivoj visokoj električnoj vodljivosti, jednostavnosti obrade, stabilnosti na zraku, biokompatibilnosti i sposobnosti samozacjeljivanja. Osim toga, dodatak aditiva ili naknadna obrada omogućavaju prilagodbu intrinzičnih svojstava polimera [22].

2.3. Dobivanje elektrovodljivih polimera

Glavne metode za sintezu PEDOT-a mogu se prikazati kroz dvije glavne reakcije polimerizacije: elektrokemijska i kemijska oksidacijska polimerizacija monomera na bazi EDOT-a. Obje metode rezultiraju polimerizacijom monomera i stvaranjem oligomera čijom oksidacijom nastaju visokomolekularni polimeri.

2.3.1. Kemijska polimerizacija

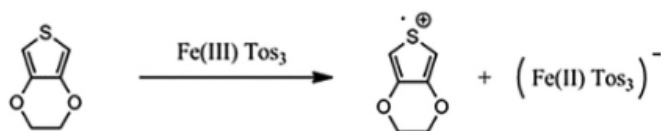
Neki polimeri, poput PPy, PT i njihovih derivata poput poli(3-alkiltiofeni) (P3AT) mogu se pripremiti kemijskom polimerizacijom uz upotrebu oksidansa. Tijekom procesa, otopina monomera miješa se s oksidacijskim sredstvom (željezov klorid, amonijev peroksid, amonijev persulfat i sl.). Kao rezultat ovog procesa nastaje prah ili deblji film polimera koji omogućava široku proizvodnju čime postaje idealan za komercijalne svrhe. Osim toga, prednost kemijske polimerizacije je mogućnost primjene na svim vrstama elektrovodljivih polimera, za razliku od elektrokemijske polimerizacije. Nedostatak ovog procesa je osjetljivost nastalog polimera na

čistoću i vrstu otapala, oksidansa, koncentraciju reagensa, vrijeme reakcije i temperaturu što otežava ponovljivost i pouzdanost kemijske sinteze [23].

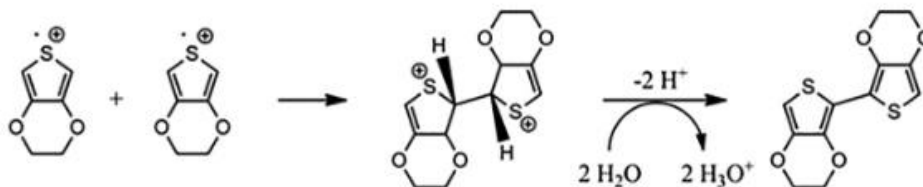
PEDOT se može polimerizirati iz monomera EDOT-a, koji je komercijalno dostupan. Željezovi III kompleksi iskazali su se kao efikasni oksidansi. Opskrbljuju protuion koji služi kao stabilizator oksidiranog PEDOT-a. Najčešći oblici su željezov(III) klorid, željezov(III) metansulfonat ili mesilat. Najkorišteniji literaturni oksidans je $\text{Fe}(\text{Tos})_3$, koji se u komercijalnom obliku nalazi u otopini spreman za upotrebu u reakciji [23].

Mehanizam polimerizacije može se opisati sljedećim koracima:

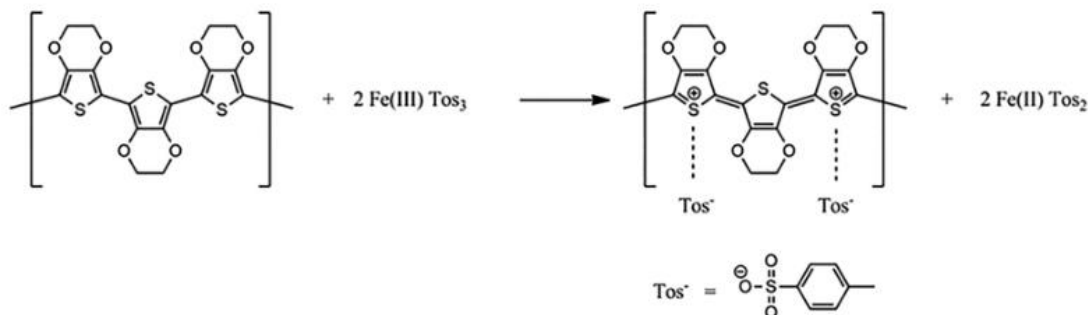
- (1) Fe(III) oksidira EDOT, a on se reducira do Fe(II).



- (2) Dva oksidirana oblika EDOT-a povezuju se u 2-EDOT dimer kojeg dalje deprotoniraju molekule vode.



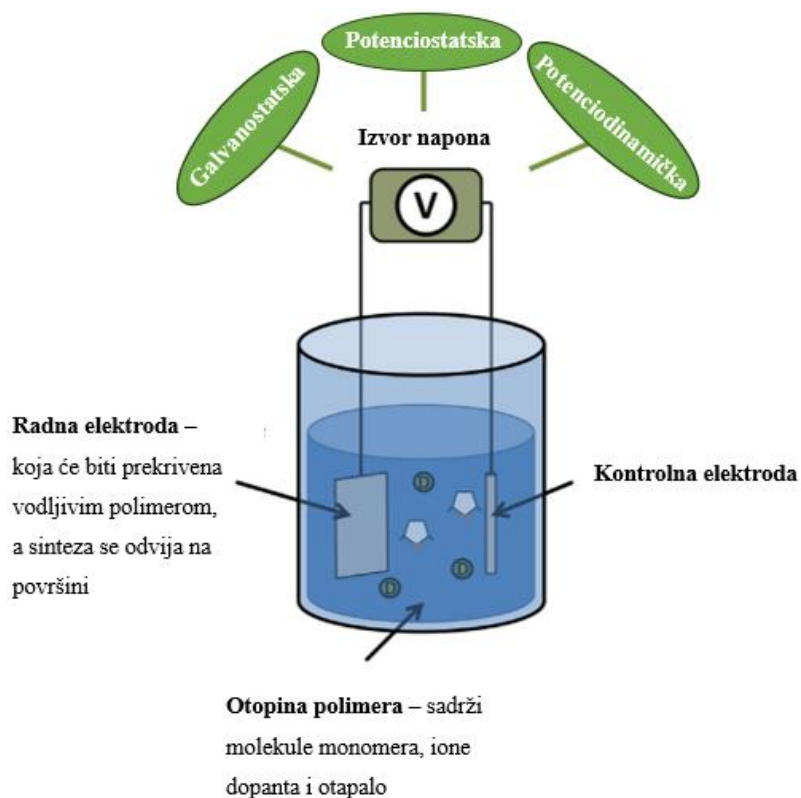
- (3) Ponavljaju se koraci (1) i (2) u svrhu formiranja polimernih lanaca. Preostali Fe(II) ioni dopiraju formirani PEDOT, a Tos – ioni se ugrađuju kao protuioni kako bi stabilizirali dopirani PEDOT [24].



2.3.2. Elektrokemijska polimerizacija

Elektrokemijska polimerizacija odvija se primjenjujući električnu struju kroz elektrode postavljene u otopinu monomera, otapala i dopanta. Radi se o troelektrodnom sustavu prikazanom na slici 2.14., sačinjenom od radne, referentne i pomoćne elektrode. Ova metoda omogućuje dobro kontroliranu debljinu (do 20nm) i morfologiju tankog polimernog filma. Električna struja uzrokuje depoziciju i oksidaciju monomera na pozitivno nabijenoj radnoj elektrodi, stvarajući netopljivi polimer [23].

Tri su tehnike kojima se može odvijati elektrokemijska reakcija: galvanostatska, potenciostatska i potenciodinamička metoda. Prilikom potenciodinamičke metode, potencijal polimerizacije mijenja se u ciklusima između visokog i niskog, što omogućava da se polimer taloži u slojevima. Tako svaki sloj postaje električki aktivan prije stvaranja sljedećeg sloja. Potenciodinamička metoda omogućava proizvodnju polimera drugačije morfologije površine u odnosu na potenciostatsku i galvanostatsku metodu. Potenciostatska polimerizacija je proces prilikom kojeg je potencijal elektrode pod kontrolom dok se električna struja mijenja. Električna struja mijenja se ovisno o nizu uvjeta, poput materijala elektrode, stoga je potreban kulometar za kontrolu količine istaloženog polimera. Konačno, u galvanostatskoj metodi električna struja je pod konstantnom kontrolom dok se potencijal mijenja, tako da se jednostavno kontrolira brzina taloženja [23].

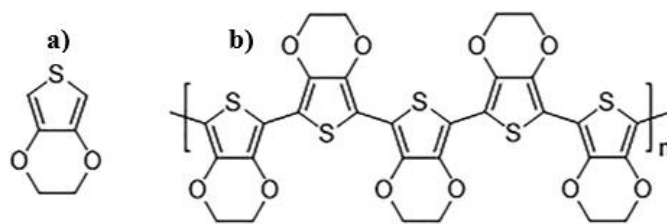


Slika 2.14. Prikaz sustava za elektrokemijsku polimerizaciju [23]

Ovakav način sinteze zahvalan je za brzo taloženje elektrovodljivih polimera, ali količina bioaktivnih molekula koje se mogu tako dopirati u polimer je ograničena. Osim toga, zbog potrebe za elektrodom, opseg oblika i količina koje se mogu sintetizirati ograničeni su geometrijom i površinom elektrode, što otežava ovaj način dobivanja polimera [23].

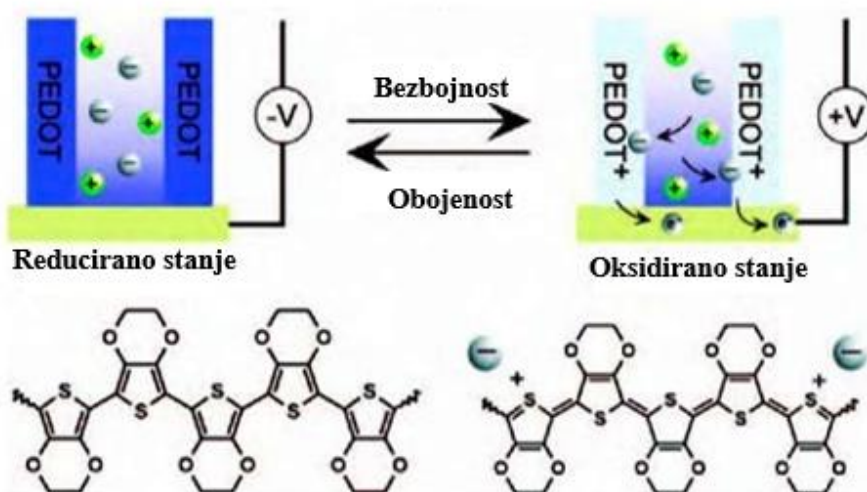
2.4. Poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT)

Poli(3,4-etilendioksitiofen) ili skraćeno PEDOT, jedan je od najatraktivnijih elektrovodljivih polimera dobiven tijekom druge polovice 1980-ih godina u istraživačkim laboratorijima tvrtke Bayer AG u Njemačkoj. PEDOT se formira polimerizacijom bicikličkog monomera 3,4-etilendioksitiofena (EDOT-a), a strukture su prikazane na slici 2.15. Može se sintetizirati kemijski ili elektrokemijski, pomoću oksidacijskih kemijskih reagensa ili elektrokemijskim polimerizacijskim metodama. Odabir metode značajno utječe na morfologiju i kapacitivna svojstva dobivenog materijala [25].



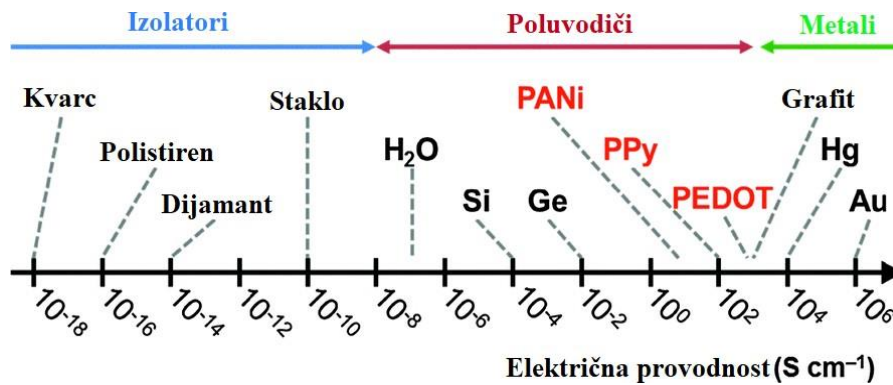
Slika 2.15. Kemijska struktura a) monomera 3,4-etilendioksitiofena (EDOT-a) i b) poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT-a) [23]

Lanci PEDOT-a su kratki, samo do nekoliko desetaka jedinica. Mikroskopija pokazuje kratke PEDOT lance s oko 10 do 20 monomernih jedinica. Optičke značajke PEDOT-a na raznim oksidacijskim stanjima mogu se mjeriti pomoću UV-VIS-NIR spektroskopije. Neutralni PEDOT je tamno/ljubičaste boje, dok u oksidiranom stanju postaje proziran u vidljivom spektru. Jedno od fascinantnih svojstava provodnih polimera je elektrokromni učinak. PEDOT, kao provodni polimer, privukao je veliku pažnju zbog svog dobrog elektrokromnog učinka u promjeni boje, što se može primijeniti na elektronički papir ili fleksibilni zaslon. Povratni optički proces kod materijala s redoks formom različitog UV/Vis apsorpcijskog spektra naziva se elektrokromizam. Primjenom vanjskog izvora napona na takve materijale obojenost materijala se mijenja ovisno o oksidiranom ili reduciranom stanju materijala. Optička svojstva omogućuju PEDOT-u zanimljive primjene u elektrokromnim uređajima i transparentnim elektrodama [26].



Slika 2.16. Prikaz procesa elektrokromnog učinka PEDOT-a [26]

PEDOT posjeduje izvrsna svojstva, uključujući nisku cijenu, dobru termičku i kemijsku stabilnost i dobru električnu provodnost. Električna provodnost PEDOT-a nalazi se između 10^2 i 10^4 S cm^{-1} te se nalazi u području poluvodiča, zajedno sa silicijem i germanijem kao što je vidljivo na slici 2.17. [27].

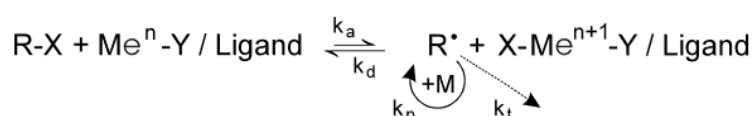


Slika 2.17. Prikaz podjele metala, izolatora i poluvodiča s obzirom na električnu provodnost [27]

Glavni nedostaci PEDOT-a su netopljivost u vodi što se modificira upotrebom polielektrolita koji djeluju poput dopanta. Također, za primjenu u nosivoj elektronici, nezahvalna svojstva su nedostatak samozacjeljujućih i rastezljivih svojstava. Jedan od načina rješavanja ovog problema je cijepljenje PEDOT derivata bočnim lancima [28].

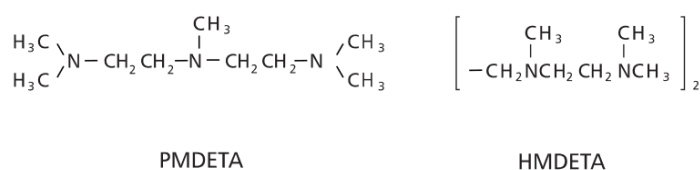
2.5. Radikalaska polimerizacija uz prijenos atoma (ATRP)

Sinteza polimera temelji se na reakcijama polimerizacije. Proces polimerizacije rezultira polimerima različitih svojstava, stoga, javlja se potreba za boljim svojstvima reakcija poput veće brzine i dosega reakcije, veće molekulske mase i uže raspodjele molekulskih masa dobivenih polimera. Iz tog razloga, pojavljuju se novi sustavi kojima se postižu kontrolirane, umjerene reakcijske polimerizacije uz nastajanje polimera traženih svojstava i građe. Novi sustavi temelje se na tzv. živućim slobodno – radikalskim polimerizacijama (engl. *Living free – radical polymerization*, LFRP). Živuća polimerizacija podrazumijeva da do prestanka rasta makromolekula dolazi tek potpunom potrošnjom monomera. Budući da u reakciji nisu prisutni stupnjevi propagacije ni terminacije, 1959. ovaj tip reakcije nazvan je živućom polimerizacijom. Jedna od vrsta ove polimerizacije je i kontrolirana polimerizacija s povratnom deaktivacijom, tzv. radikalaska polimerizacija uz prijenos atoma (engl. *Atom transfer radical polymerization*, ATRP) [29]. ATRP se temelji na prijenosu elektrona, a sastoji se od povratnog prijenosa između uspavane vrste, dodanog inicijatora i prijelaznog metalnog kompleksa [30]. Proces započinje redukcijom inicijatora kompleksom prijelaznog metala, nakon čega nastaju pripadajuća radikalaska vrsta i metal/halogenidni kompleks. Radikalaska vrste vrlo su reaktivne te mogu dalje reagirati reakcijom propagacije s molekulama monomera ili stvaranjem halogen – alkilnih vrsta oduzimanjem halogenog atoma metalnom kompleksu. Te alkilne skupine ponovno se mogu aktivirati kompleksom te obnavljati propagaciju prema slici 2.18.



Slika 2.18. Mehanizam slobodno radikalaska polimerizacije s prijenosom atoma [29]

U ovom tipu polimerizacije potreban je katalizator uz inicijator R – X, gdje R ima strukturu sličnu monomeru. Kao katalizator često se koriste kompleksi prijelaznih metala bakra, nikla, rubidija ili rodija, gdje su ligandi najčešće *N,N,N',N',N'* – penta-metildietilentriamin (PMDETA) i 1,1,4,7,10,10 – heksametilrietilentetramin (HMDETA), sa strukturama prikazanim na slici 2.19.

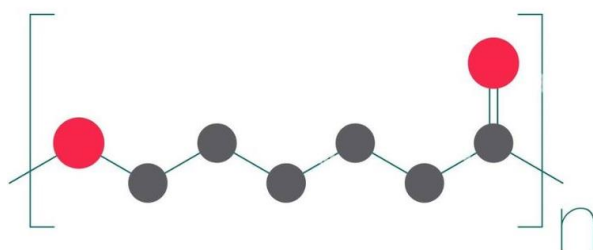


Slika 2.19. Prikaz strukture PMDETA i HMDETA

Prednost ovakve polimerizacije je provođenje uz blage reakcijske uvjete, pri sobnoj temperaturi, uz prisutnost kisika i uobičajenih reakcijskih inhibitora. Također, s obzirom da je proces neselektivne prirode, može inicirati polimerizaciju raznih monomera. S druge strane, nužna je upotreba metalnog katalizatora kojeg je kasnije nužno ukloniti [29].

2.6. Polikaprolakton (PCL)

Polikaprolakton (PCL) je biokompatibilan i biorazgradiv alifatski poliester, koji pripada grupi polihidroksilnih kiselina. Prvi put je sintetiziran 1930-ih godina otvaranjem prstena polimerizacijom cikličnog monomera E-kaprolaktona. PCL se sastoji od lanca ponavljajućeg jediničnog slijeda E-kaprolaktona ($C_6H_{10}O_2$)_n prikazanog na slici 2.20. [31].



Slika 2.20. Struktura polikaprolaktona (PCL) [32]

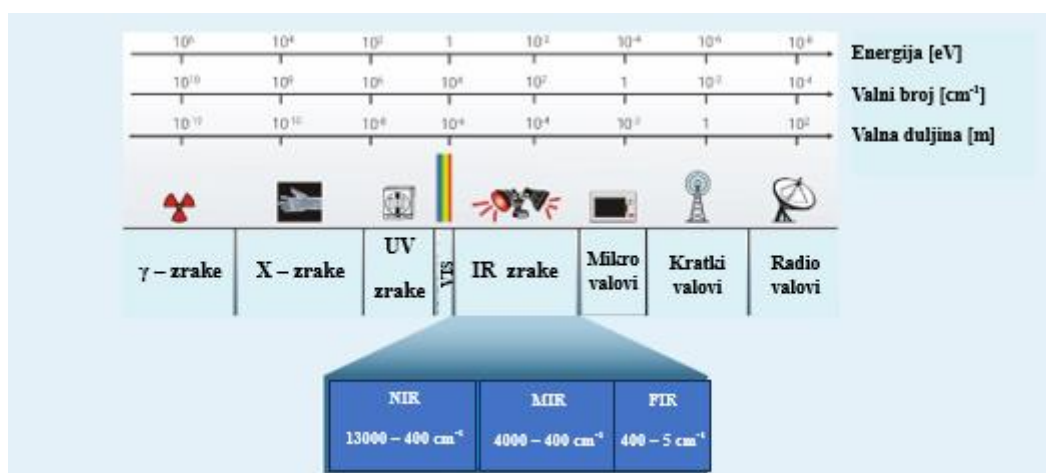
Također, PCL ima bolja viskoelastična svojstva od drugih biorazgradivih polimera te je zato velika pažnja na razvoju ovog polimera. Lako se proizvodi i obrađuje, što omogućuje stvaranje velikog raspona struktura (mikrosfere, vlakna, micle, filmovi, nanovlakna, pjene i sl.). Jednostavno se miješa s drugim polimerima tvoreći kopolimere s poboljšanim fizikalno-kemijskim svojstvima te biorazgradivošću [31].

Prva primjena sintetičkih biorazgradivih polimera (uključujući PCL) bila je u obliku konaca za medicinske šavove. Bio je to velik napredak s obzirom da se radi o koncima sa sposobnošću polagane degradacije u biološkom tkivu. Osim toga, PCL je pogodan za dugotrajnu dostavu lijekova zahvaljujući visokoj propusnosti za mnoge lijekove, odličnoj biokompatibilnosti te sporij biorazgradivosti. Mjesto pronalazi i među sustavima za pravovremeno otpuštanje lijekova, među kojima se ističe tzv. kontracepcijska kapsula Capronor, napravljena od PCL-a sa dozom levonorgestrela. PCL je široko razvijen u tkivnom inženjerstvu gdje se koristi u implantatima u raznim tkivima, posebice u 3D strukturama za promicanje regeneracije kosti, u koži ili drugim tkivima [31].

2.7. Metode karakterizacije

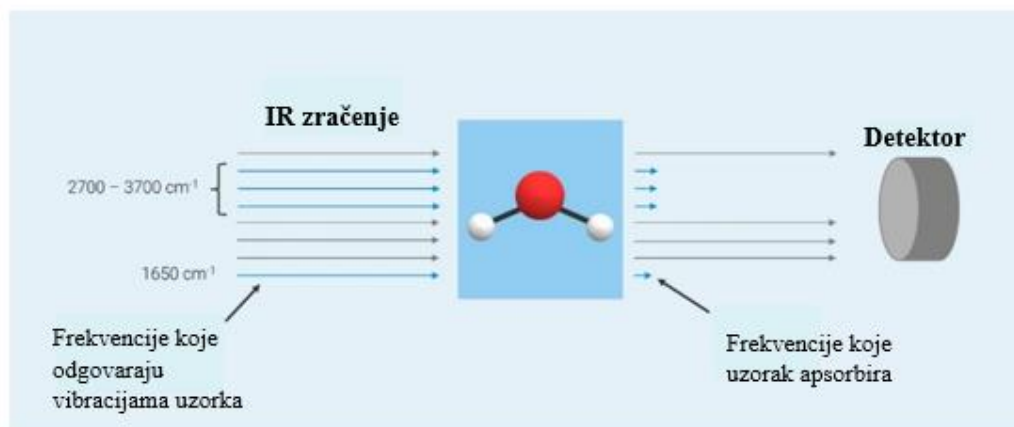
2.7.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

Infracrvena spektroskopija (engl. *Infrared spectroscopy*, IR) kemijska je analitička tehnika s ciljem kvantifikacije i identifikacije koja koristi interakciju između infracrvene svjetlosti i tvari. Infracrvena svjetlost je dio elektromagnetskog spektra između vidljive svjetlosti i mikrovalova, s valnim duljinama od 780 nm do 1 mm. Infracrvena svjetlost može se dodatno podijeliti u tri kategorije: bliska infracrvena (engl. *Near – infrared*, NIR), srednja infracrvena (engl. *Mid – infrared*, MIR) i daleka infracrvena (engl. *Far – infrared*, FIR). NIR ima najkraće valne duljine, a FIR najdulje valne duljine, prikazane na slici 2.21. IR svjetlost u MIR rasponu je korisna jer se poklapa s važnim svojstvom kemijskih spojeva, njihovim vibracijama.



Slika 2.21. Prikaz elektromagnetskog spektra s naglaskom na NIR, MIR i FIR područjima

Atomi u kemijskim spojevima neprestano se kreću i vibriraju na različite načine. Svaka od ovih vibracija javlja se na različitoj frekvenciji koja je jedinstvena za kemijsku vezu i spoj. Kao što je ranije spomenuto, te frekvencije podudaraju se s frekvencijama svjetlosti u MIR području elektromagnetskog spektra. Ako IR svjetlost prođe kroz tvar, može se koristiti detektor za određivanje koje su frekvencije svjetlosti apsorbirane, jer će te frekvencije biti "nedostajuće" u izvornom snopu IR svjetlosti. Na slici 2.22. prikazan je primjer vode [33].

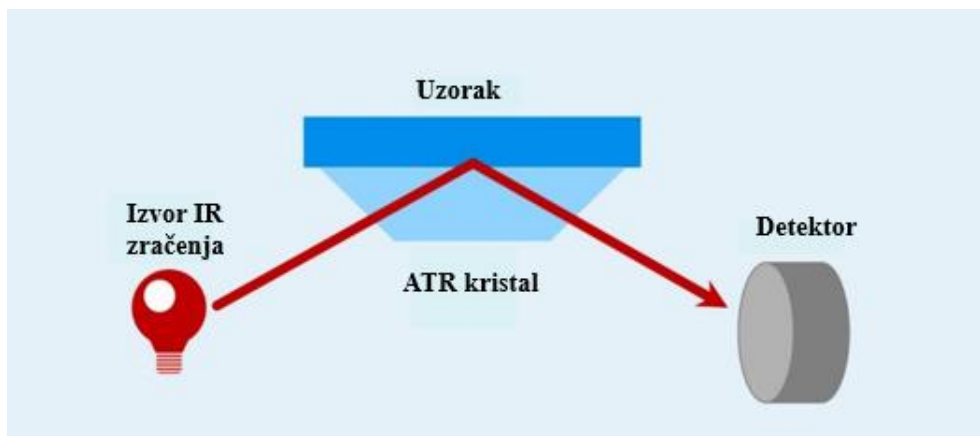


Slika 2.22. Prikaz prolaska infracrvene svjetlosti kroz molekulu vode do detektora

Nakon detekcije IR svjetlosti, informacije dobivene iz detektora mogu se prikazati IR spektrom. Spektar prikazuje apsorbirane frekvencije svjetlosti tj. koje vibracije su potaknute prolaskom IR svjetlosti. S obzirom da različite kemijske vrste pokazuju vibracije na različitim frekvencijama, spektar svake vrste je jedinstven te stvara "kemijski otisak" koji služi za identifikaciju i kvantifikaciju kemijskih vrsti. Međutim, zbog dugotrajnosti procesa i provjere svake frekvencije, ova tehnika unaprijeđena je tzv. FTIR-om (engl. *Fourier transformation infrared spectroscopy*, FTIR), koji istovremeno provjerava sve valne duljine IR svjetlosti koristeći interferometar. Ova tehnika nije samo puno brža od IR spektroskopije, već je i preciznija s boljim omjerom signala i šuma. Međutim, proizvodi drugačiji skup podataka od tradicionalne IR spektroskopije pa se koristi matematička operacija, nazvana Fourierova transformacija, kako bi se podaci pretvorili u poznati IR spektar [33].

Tri su glavne tehnike analize korištene u FTIR spektroskopiji: transmisija, prigušena totalna refleksija (engl. *Attenuated total reflectance*, ATR) i refleksija. Svaka tehnika prolazi malo drugačiji proces i odgovara različitim svrhama. Prilikom transmisije, IR svjetlost prolazi kroz uzorak te se apsorbira. Ukoliko IR svjetlost ne uspije proći kroz uzorak, može doći do tzv. totalne apsorpcije koja rezultira lošom spektralnom kvalitetom s pikovima koji se ne mogu razlikovati. Stoga, da bi se izbjegla totalna apsorpcija, uzorak se priprema u što većem razrjeđenju. Tvar koja se koristi za razrjeđivanje uzorka ne smije apsorbirati IR svjetlost u istom rasponu kao uzorak jer bi se i ona mogla pojaviti na spektru. ATR IR spektroskopija je najpoznatija i najčešće korištena tehnika jer je nedestruktivna te zahtijeva minimalnu pripremu uzorka. Pri upotrebi ATR-a, uzorak se jednostavno postavlja na vrh kristala (sačinjenog od dijamanta, germanija ili cinkovog selenida), a IR svjetlost usmjerava se kroz kristal gdje ju

uzorak djelomično apsorpira. IR svjetlost prolazi kroz kristal te se detektira na detektoru. Proces je prikazan na slici 2.23.



Slika 2.23. Prikaz interakcije infracrvene svjetlosti s ATR kristalom

Pri refleksiji, IR svjetlost koja se reflektira od površine uzorka je detektirana, a ne prolazi kroz uzorak. Ovakav princip rada olakšava analizu čvrstih uzoraka koji se ne mogu analizirati transmisivskom ili ATR metodom [33].

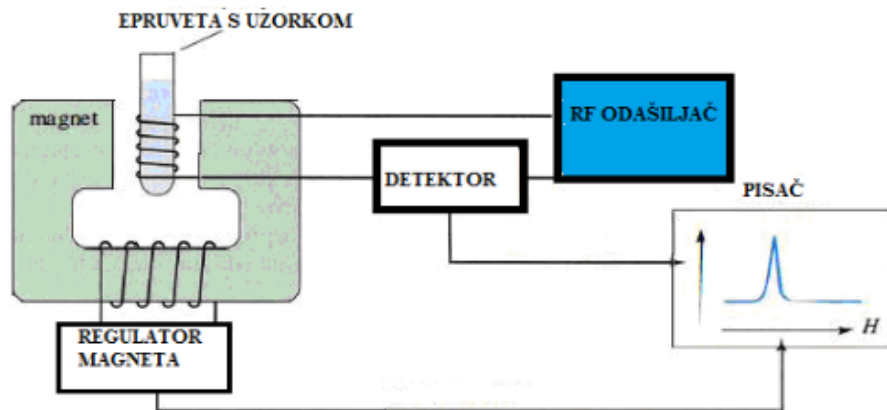
2.7.2. Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

Nuklearna magnetska rezonancija (engl. *Nuclear Magnetic Resonance*, NMR) spektroskopska je metoda temeljena na interakciji magnetskog momenta jezgre s vanjskim magnetskim poljem pri čemu se jezgra pobuđuje radiovalnim elektromagnetskim zračenjem (10^2 - 10^5 m). Danas je jedna od najpoznatijih metoda identifikacije i određivanja strukture spojeva. Spojevi manje molekulske mase istražuju se pomoću jednodimenzionalnih tehnika NMR na jezgrama ^1H i ^{13}C , a istraživanje spojeva većih molekulskih masa (peptida, proteina, nukleinskih kiselina) provodi se s višedimenzionalnim tehnikama NMR [34].

Do apsorpcije dolazi kada se izjednače frekvencija ulaznog zračenja s frekvencijom električnog polja generiranog vrtnjom jezgre. Tada je jezgra u rezonanciji s upadnim elektromagnetskim valom. Dvije su mogućnosti izvedbe NMR spektrometra: metoda kontinuiranog vala (engl. *Continuous Wave*, CV) i metoda indukcije (engl. *Fourier transform*, FT). Pri metodi kontinuiranog vala mijenjajući vanjsku frekvenciju ili vanjsko magnetsko polje jezgra apsorpira točno pogodnu energiju te dolazi do energetske skoka. U slučaju metode indukcije, radiofrekventni puls pobuđuje sve jezgre istovremeno koje u tom području rezoniraju. Svaka jezgra ima različitu energiju rezonancije koja odgovara određenom energijskom području, stoga se kao rezultat javljaju signali različitih frekvencija. Dobiveni

spektar u vremenskoj domeni pomoću Fourierovih transformacija mijenja se u spektar u frekvencijskoj domeni [34].

Shematski prikaz dijelova NMR spektrometra prikazan je na slici 2.24. Sastoji se od magneta koji stvara magnetsko polje, radiofrekventnog odašiljača, detektora koji mjeri promjene energije apsorpcije i emisije te pisara koji grafički prikazuje spektar kao ovisnost apsorbirane energije o primijenjenom vanjskom polju) [35].



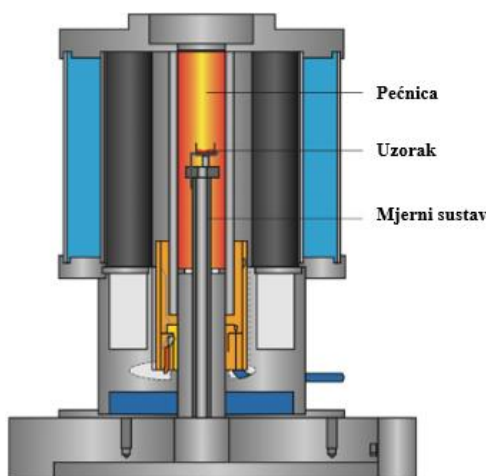
Slika 2.24. Shema NMR spektrometra [35]

2.7.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza je analitička tehnika pri kojoj se promatra promjena mase uzorka kao funkcija temperature i/ili vremena prilikom čega se uzorak podliježe kontroliranom temperaturnom programu u kontroliranoj atmosferi (dušik, zrak). Dva su moguća modula TGA analize, izotermni i neizotermni. Pri izotermnom načinu rada, promjena mase uzorka prati se ovisno o vremenu dok je temperatura konstantna. S druge strane, u neizotermnom načinu rada prati se promjena mase u uzorku u ovisnosti o promjeni temperature [36].

TGA analiza koristi se za karakterizaciju i identifikaciju materijala, određivanje toplinske i oksidativne stabilnosti materijala, mehanizam i kinetiku razgradnje. Također, može dati informacije o sastavu uzorka, anorganskog i organskog udjela u uzorku te udio dodataka. Stoga, karakterizirati se mogu razni organski i anorganski spojevi (minerali, keramike i metali), lijekovi, petrokemijske komponente (ulja, masti, bitumen), polimeri te polimerni materijali (kompoziti, aditivi, premazi). Kao rezultat TG analize dobiva se termogravimetrijska krivulja prema kojoj je moguće odrediti temperaturu početka razgradnje, temperaturu pri maksimalnoj brzini razgradnje, gubitak mase u nekom stupnju razgradnje te ostatnu masu uzorka [36].

TG uređaj prikazan na slici 2.25. naziva se termogravimetar te se sastoji od nosača uzorka koji je povezan s mikrovagom. Taj nosač nalazi se unutar pećnice te se hladi ili grije prilikom eksperimenta. Prati se masa uzorka, čija promjena uzrokuje pomak nosača koji se bilježi putem optičkog senzora te se pretvara u električni signal. Taj signal pokazuje ovisnost promjene mase uzorka o temperaturi i vremenu. Pritom, potreban je stalan protok plina koji prolazi kroz sustav, u svrhu osiguravanja kontrolirane atmosfere. U samom uzorku zagrijavanjem dolazi do reakcije dekompozicije pri čemu nastaju kruti i plinoviti produkti. Isparavanjem plinovitih produkata javlja se gubitak mase uzorka što je vidljivo na samoj termogravimetrijskoj krivulji [36,37].

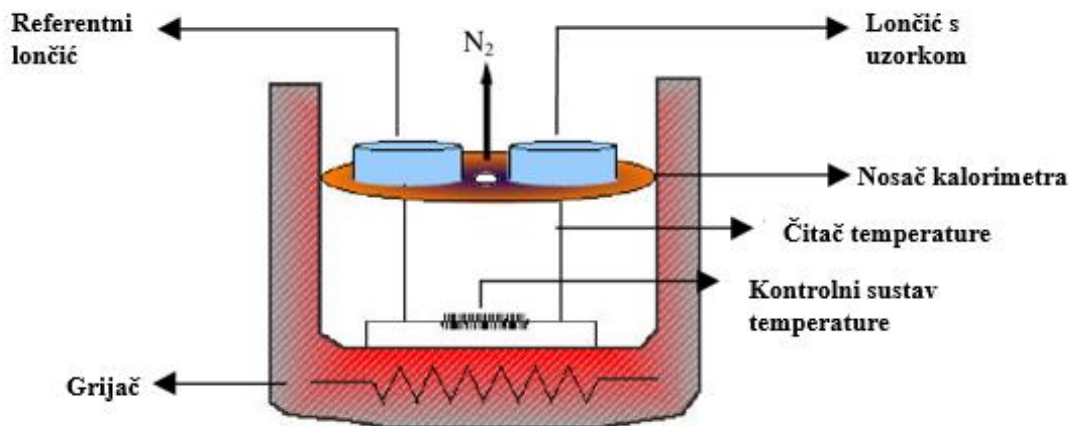


Slika 2.25. Prikaz sastavnih dijelova TGA uređaja [38]

Uvjeti rada mijenjaju se ovisno o tvari koja se analizira. Tako se temperaturni intervali razlikuju za tekućine (100-300 °C), polimere (500-600 °C) i razna punila (650-1000 °C). Brzine zagrijavanja postavljaju se u područja 5-20 °C/min, a protok plina postavlja se prema preporukama proizvođača [36].

2.7.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. *Differential Scanning Calorimetry*, DSC) tehnika je mjerenja toplinskog toka uzorka i referentnog materijala pri kontroliranom temperaturnom i atmosferskom programu. Kao referentni materijal najčešće se koristi korund, Al₂O₃. DSC analizu moguće je provoditi za razne tipove materijala poput polimera, metala i anorganskih materijala.. Na slici 2.26. je prikazan princip rada DSC uređaja i njegovi dijelovi [39].



Slika 2.26. Shema DSC uređaja [40]

Postoje dva osnovna tipa uređaja, DSC analizator s toplinskim tokom i kompenzacijski DSC analizator. DSC analizator s toplinskim tokom sadrži vodljivu pločicu pomoću koje istovremeno dovodi toplinu referentnom materijalu i uzorku te se prati promjena toplinskog toka. U slučaju kompenzacijskog DSC analizatora, mjeri se snaga grijača potrebna da održi uzorak i referentni materijal na istoj temperaturi. Informacije koje ova analiza daje su temperatura staklastog prijelaza, temperatura kristalizacije, temperatura taljenja, postotak kristalnosti, kinetika i brzina reakcije, toplinska stabilnost materijala i sl. Generalno, moguće je pratiti fazne promjene i termodinamičke parametre pri kontroliranom zagrijavanju ili hlađenju materijala. Glavna prednost ove tehnike je vrlo mala količina uzorka potrebna za provođenje mjerenja [39].

2.7.5. Metoda sonde s četiri točke (4PP)

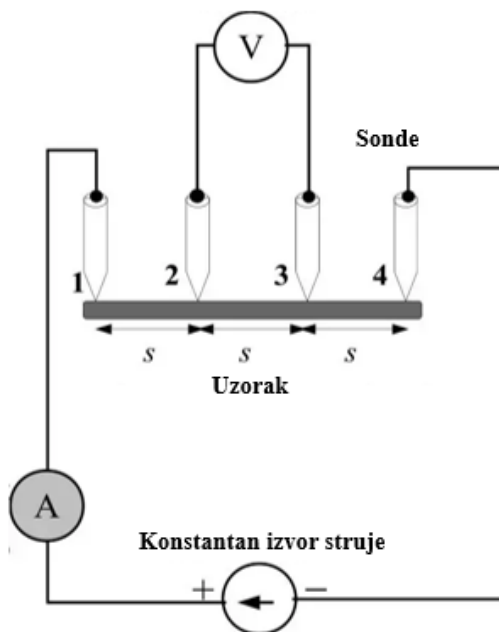
Metoda sonde s četiri točke (engl. *Four-point probes*, 4PP) prikladna je tehnika određivanja otpornosti male količine uzorka ispitivanog materijala. Jednostavna je i robustna tehnika koja se često koristi za mjerenje na tankim filmovima. Shema mjernog sustava prikazana je na slici 2.27, a sadrži 4 jednako udaljene linearne sonde postavljene na ispitivani materijal [41].

Koristi se izvor struje visoke impedancije zahvaljujući kojem kroz dvije vanjske sonde protječe električna struja koja se mjeri ampermetrom, a voltmetar mjeri pad napona između dvije unutarnje sonde. Iz dobivenih vrijednosti, uz poznavanje debljine podloge može se odrediti električna otpornost prema jednadžbi:

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

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)

$$\sigma = \frac{1}{\rho} (\text{S m}^{-1}) \quad (2.2.)$$



Slika 2.27. Shema metode sonde s četiri točke [42]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

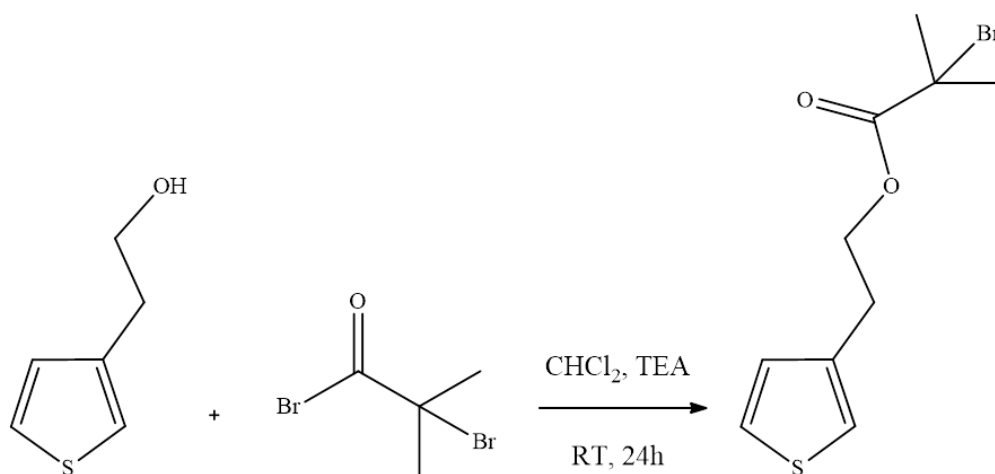
3.1. Materijali i kemikalije

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
- ✓ **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
- ✓ **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(HEMA-PCL)=2526,0 g/mol
M(HEMA-PCL₂)=3554,0 g/mol

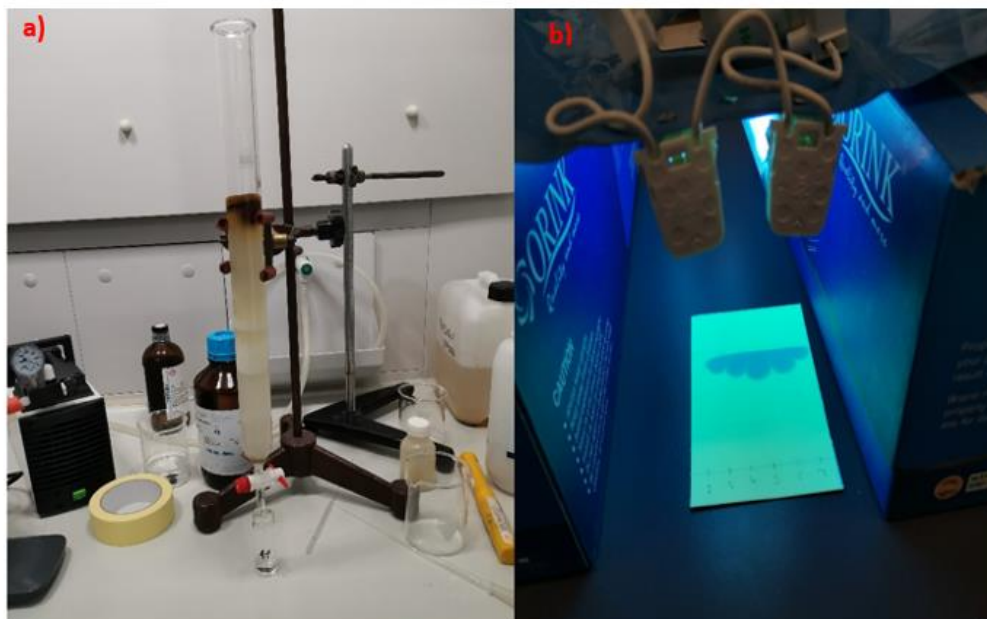
3.2. Sinteza PEDOT-*g*-PCL graft kopolimera

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



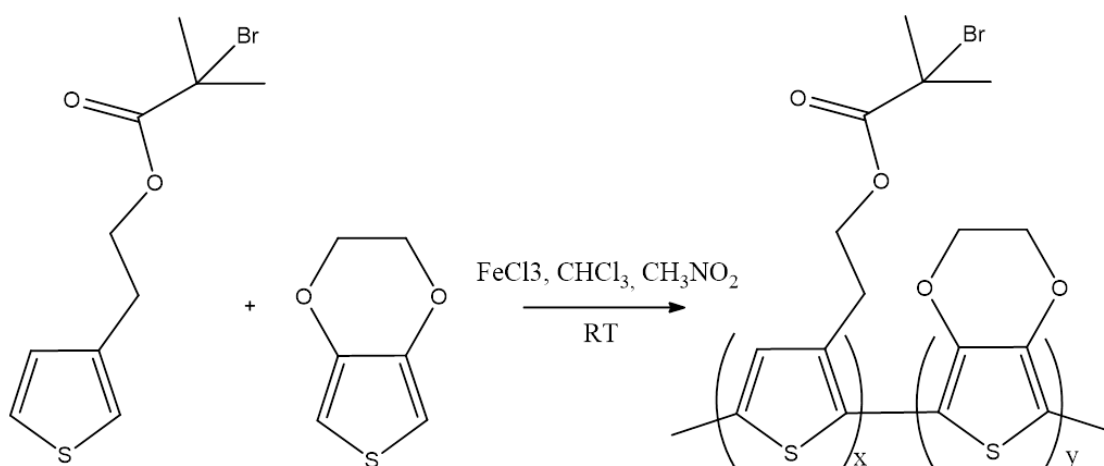
Slika 3.1. Sinteza monomera ThBr

Sinteza graft kopolimera PEDOT-*g*-PCL odvija se u nekoliko koraka. Prvi korak je sinteza monomera 2-(tiofen-3-il) etil 2-bromo-2-metilpropanoata (ThBr), a kemijska reakcija je prikazana na slici 3.1. Reakcija je provedena u tikvici s okruglim dnom od 250 mL uronjenoj u ledenu kupelj. Dodano je 50 mL diklormetana koji je propuhan argonom u svrhu osiguranja inertne atmosfere. Potom je u tikvicu dodan 1 ekvivalent (39,801 mmol, 5000 mg) 3-tiofenetanol i 1,1 ekvivalent (43,781 mmol, 6,10 mL) trietilamina te se reakcijska smjesa miješa da bi došlo do deprotoniranja 3-tiofenetanol. Zatim je u reakcijsku smjesu kap po kap dodano 1,1 ekvivalent (43,781 mmol, 5,41 mL) 2-bromoizobutirilbromida te se reakcijska smjesa ostavila miješati pri sobnoj temperaturi preko noći u struji argona. Nakon toga, reakcijska smjesa je isprana u ekstrakcijskom lijevku tri puta sa 100 mL destilirane vode. Nakon odvajanja slojeva, donji sloj (organski) se ispušta, a gornji (vodeni) baca u otpad. Organski sloj je dalje sušen nad magnezijevim sulfatom (MgSO₄) radi uklanjanja zaostale vode. Zatim je organski sloj uparen na rotacijskom uparivaču, a zaostali produkt propuhan je argonom. Nakon toga, produkt je očišćen kolonskom kromatografijom na silika-gelu uz diklormetan te su skupljene frakcije. Skupljene frakcije provjerene su na TLC pločicama pod ultraljubičastom lampom, frakcije koje sadrže ThBr skupljene su u jednu tikvicu s okruglim dnom, a otapalo je upareno na rotacijskom uparivaču.



Slika 3.2. Procesi izolacije monomera ThBr: a) kolonska kromatografija i b) tankoslojna kromatografija

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



Slika 3.3. Shema sinteze PEDOT-Br makroinicijatora

Sinteza makroinicijatora provedena je u omjerima EDOT:ThBr 2:1 i 5:1. Kemijska reakcija sinteze prikazana je na slici 3.3, a mase reaktanata u tablici 3.1. Sinteza je provedena u reaktoru od 500 mL u kojeg je postavljen magnet, dodano 50 mL kloroforma te sve propuhano

argonom 10 minuta. Zatim je dodan EDOT i ThBr, a reakcijska smjesa propuhana argonom i miješana 10 minuta.

Tablica 3.1. Mase reaktanata za sintezu PEDOT-Br makroinicijatora

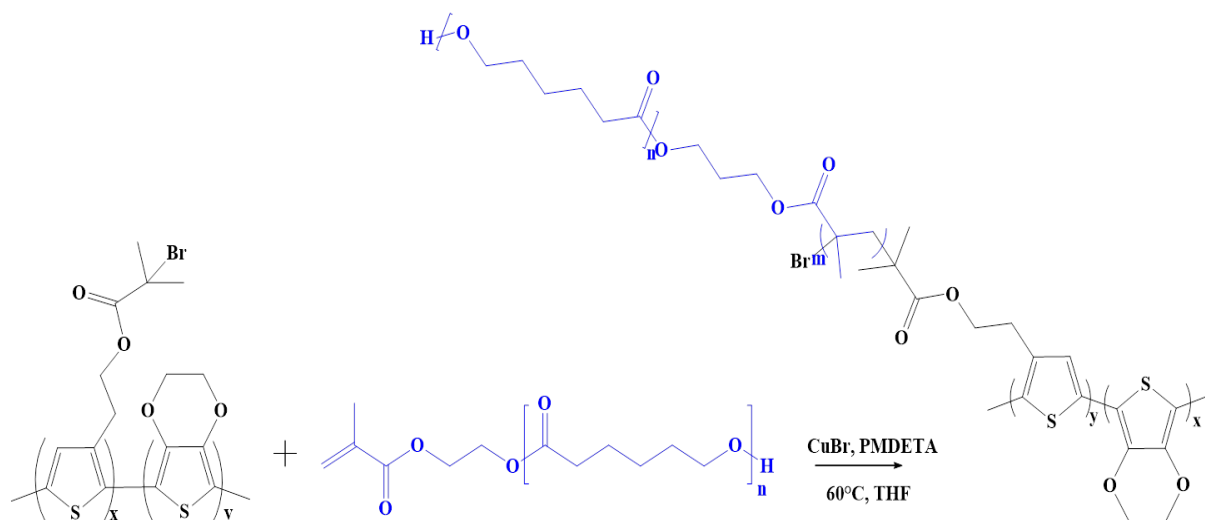
	PEDOT:Br 2:1	PEDOT:Br 5:1
m(ThBr)/mg	1000	1000
m(EDOT)/mg	1026	2565
m(FeCl₃)/mg	3511	7022

Potom je na reaktor spojen lijevak za dokapavanje, a u njega su dodane prethodno pripremljene otopine 10 mL nitrometana, 30 mL kloroforma te FeCl₃. Otopina u lijevku za dokapavanje dodana je kap po kap u reakcijsku smjesu uz intenzivno miješanje i kontinuirano uvođenje argona. Nakon dodatka otopine, reakcijska smjesa je dodatno propuhana argonom 15 minuta te su reaktori čvrsto zatvoreni. Smjese su ostavljene na miješanju 24 h pri sobnoj temperaturi. Nakon 24 h smjesa je izlivena u 250 mL ohlađenog metanola te ostavljena 24 h kako bi dobiveni produkt istaložio. Nakon 24 h smjesa je filtrirana te je dobiveni talog prebačen u 200 mL hladnog metanola kako bi se uklonile zaostale nečistoće i oksidacijsko sredstvo. Zatim je smjesa ponovno filtrirana te je dobiveni talog osušen i prebačen u tikvicu s kloroformom kako bi se izdvojio topivi dio produkta. Dobivena otopina prebačena je u tikvicu s okruglim dnom, a otapalo je uklonjeno na rotacijskom uparivaču.



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

3.2.3. Sinteza graft kopolimera poli(3,4-etilendioksitiofen)-g-polikaprolakton, PEDOT-g-PCL



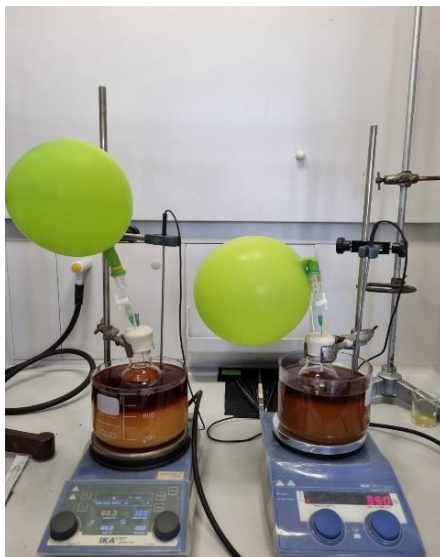
Slika 3.5. Sinteza graft kopolimera PEDOT-g-HEMA-PCL

Provedena je sinteza graft kopolimera PEDOT2-g-HEMA-PCL i PEDOT5-g-HEMA-PCL s $M(\text{HEMA-PCL})=2526,00$ g/mol te PEDOT2-g-HEMA-PCL i PEDOT5-g-HEMA-PCL s $M(\text{HEMA-PCL})=3554,00$ g/mol radikalnom polimerizacijom uz prijenos atoma. Na slici 3.5. prikazana je shema sinteze graft kopolimera, a u tablici 3.2. prikazane su mase reaktanata.

Tablica 3.2. Mase reaktanata za sintezu graft kopolimera PEDOT-g-HEMA-PCL i PEDOT-g-PPA-PCL

	PEDOT2-g-HEMA-PCL	PEDOT5-g-HEMA-PCL	PEDOT2-g-HEMA-PCL2	PEDOT5-g-HEMA-PCL2
PEDOT-Br:PCL	1:1	1:1	1:1	1:1
m(PEDOT-Br)/mg	121,40	128,40	40,00	63,60
m(ThBr)/mg	60,70	36,69	20,00	18,17
m(HEMA-PCL)mg	553,17	334,32	/	/
m(HEMA-PCL2)/mg	/	/	259,03	235,35
m(PMDETA)/mg	38,33	23,17	12,63	11,48
m(CuBr)/mg	32,06	19,37	10,56	9,60

Za provedbu sinteze, u tikvicu od 50 mL ubačen je PEDOT-Br makroinicijator te je dodano 2 mL tetrahidrofurana. Dobivena otopina propuhana je argonom 10 minuta te je u tikvicu dodan HEMA-PCL i PMDETA. Dobivena reakcijska smjesa propuhana je argonom te miješana 5 minuta. Potom je u reakcijsku smjesu dodan CuBr. Zatim je tikvica uronjena u uljnu kupelj pri 60 °C te je miješana 29 h.



Slika 3.6. Sinteza graft kopolimera PEDOT2-g-HEMA-PCL i PEDOT5-g-HEMA-PCL

Obje reakcijske smjese potom su izložene zraku i uronjene u ledene kupelji kako bi se zaustavila kemijska reakcija. Ohlađena reakcijska smjesa zatim je izlivena u 200 mL hladnog metanola kako bi željeni produkt precipitirao. Tako dobivena smjesa je filtrirana, a talog je ispran čistim metanolom. Dobiveni talog na filter papiru osušen je i okarakteriziran raznim tehnikama karakterizacije.

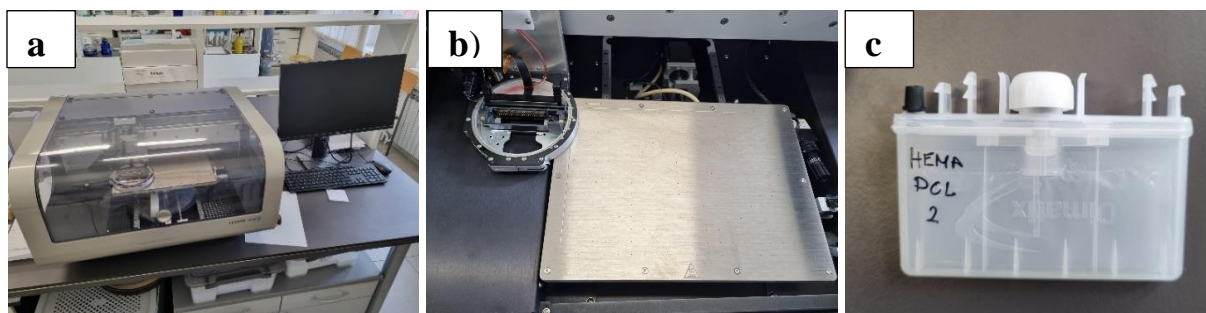


Slika 3.7. Filtracija reakcijske smjese

3.2.4. Inkjet ispis

Za inkjet ispis koristio se uređaj Dimatix Materials Printer, FUJIFILM, prikazan na slici 3.8. Dobiveni uzorci u obliku filtrata otopljeni su u tetrahidrofuranu (THF) kako bi se pripremila tinta. Otopljeni uzorci ispisani su na savitljivoj podlozi poliuretana (PU) tehnikom *inkjet* ispisa. Prilikom ispisa važno je zadati razne parametre:

- Koncentracija otopine uzorka: 25 mg/mL
- Dimenzije kvadrata: 2 cm X 1 cm
- Temperatura podloge: 30 °C
- Valna funkcija: Hi-Viscosity short polymer
- Udaljenost dize od podloge: 1 mm
- Napon: 80 mV
- Rezolucija: 5080
- Broj slojeva: 5
- Čišćenje spremnika: svakih 50 prolaza



Slika 3.8. 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, prikazanom na Slici 3.9., u području mjerenja između 4000 i 650 cm^{-1} . Spektri su snimljeni ATR (engl. Attenuated Total Reflectance) metodom, koja omogućuje uvid u spektar bez prethodne pripreme uzorka. Spektri su obrađeni u korisničkom programu Spectragryph.



Slika 3.9. FTIR spektrometar PerkinElmer, Spectrum One

3.3.2. Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

Sva mjerenja odrađena su na spektrometru Bruker Avance III HD, na institutu Ruđer Bošković u Zagrebu. Snimljeni ^1H -NMR spektri obrađeni su u programskom paketu MestReNova. Kao otapalo koristi se deuterirani kloroform (CDCl_3), s obzirom da su svi uzorci topljivi u njemu. Priprema uzoraka za NMR analizu sastoji se od vaganja ≈ 10 mg polimera u staklene bočice.



Slika 3.10. Bruker Avance III HD spektrometar

3.3.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Za termogravimetrijsku analizu, uzorci su masa ≈ 10 mg. Mjerenje je prevedeno u struji dušika, uz protok od 100 mL/min. Uzorak je zagrijan u temperaturnom intervalu od 25 °C do 600 °C s brzinom zagrijavanja 10 °C/min.



Slika 3.11. TA Instruments Q500 termogravimetar

3.3.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) uzorcima su određena staklišta, T_g , na DSC uređaju Mettler Toledo DSC 823eT prikazanom na slici 3.12. Masa uzorka bila je ≈ 10 mg. Ciklusi mjerenja provedeni su zagrijavanjem i povratnim hlađenjem u struji dušika pri temperaturnom programu:

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



Slika 3.12. DSC uređaj Mettler Toledo 823eT

3.3.5. Električna provodnost (σ)

Električna provodnost sintetiziranih graft kopolimera izmjerena je metodom sonde s četiri točke na uređaju Keysight 34461 6 1/2 Digit Multimeter prikazan na slici 3.13. 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.



Slika 3.13. Uređaj za mjerenje provodnosti (4PP)

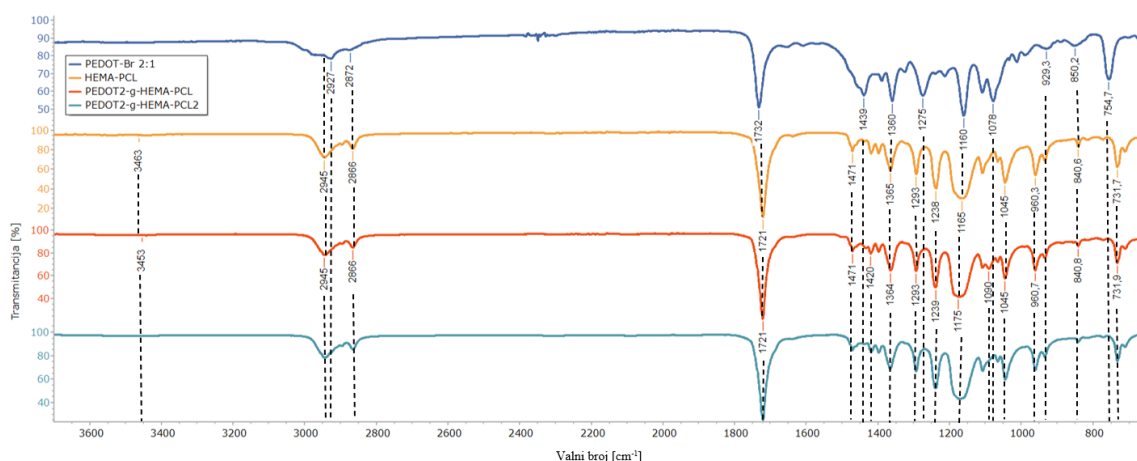
3.3.6. Adhezija

Uzorci dobiveni *inkjet* ispisom izrezani su s poliuretanske podloge te je ispitana adhezija ispisanog graft kopolimera na savitljivoj podlozi. Izrezani uzorci uronjeni su u čaše s prethodno pripremljenom 50 mmol/L otopinom NaCl koja imitira ljudski znoj, a zatim su čaše uronjene u ultrazvučnu kupelj na 10 min. Nakon 10 min određuje se dolazi li do odvajanja kopolimera od podloge.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

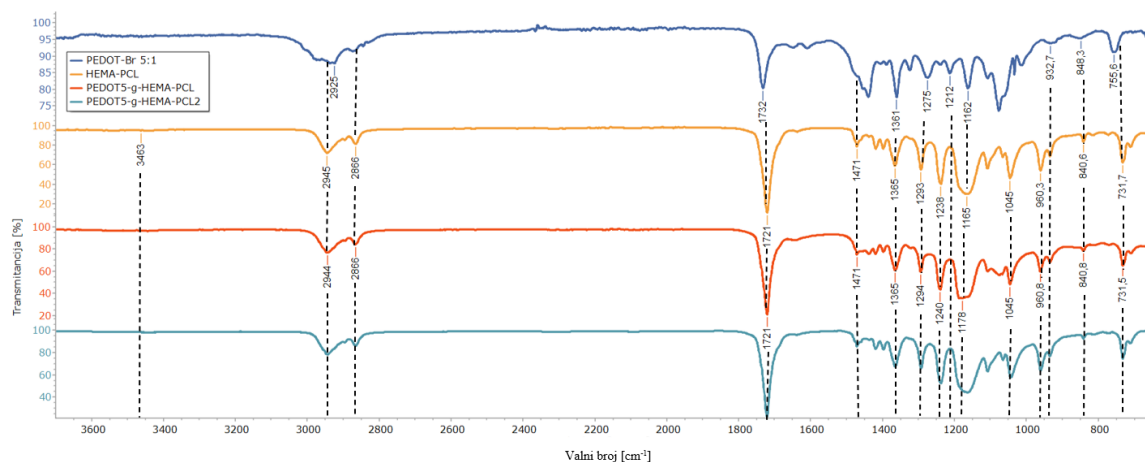
FTIR spektroskopijom snimljeni su uzorci HEMA-PCL, PEDOT-Br 2:1, PEDOT-Br 5:1, PEDOT2-*g*-HEMA-PCL, PEDOT2-*g*-HEMA-PCL2, PEDOT5-*g*-HEMA-PCL, PEDOT5-*g*-HEMA-PCL2, a dobiveni spektri prikazani su na slikama 4.1-4.3. Na temelju spektara, određene su funkcionalne skupine te odgovarajući valni brojevi kojima se potvrđuje uspješna sinteza graft kopolimera PEDOT-*g*-HEMA-PCL i PEDOT-*g*-HEMA-PCL2.



Slika 4.1. FTIR spektri PEDOT-Br 2:1, HEMA-PCL, PEDOT2-*g*-HEMA-PCL i PEDOT2-*g*-HEMA-PCL2

Na slici 4.1. prikazani su FTIR spektri makroinicijatora PEDOT-Br 2:1, HEMA-PCL-a i graft kopolimera PEDOT2-*g*-HEMA-PCL i PEDOT2-*g*-HEMA-PCL2 pri čemu su naznačene karakteristične vrpce. Usporedbom tih spektara, vidljive su sličnosti karakterističnih funkcionalnih skupina uz prisutnost malog pomaka. Tako su u rasponu od 2930 do 2870 cm^{-1} prisutni signali koji odgovaraju istezanjima C-H veza. Na valnom broju od 1732 cm^{-1} na spektru PEDOT-Br makroinicijatora, vidljiv je signal koji odgovara vibracijama C=O skupine. U slučaju makroinicijatora, taj signal ukazuje na prisutnost ThBr-a te uspješnost njegove sinteze. Ista vibracija pojavljuje se s pomakom na 1721 cm^{-1} u slučaju graftiranog kopolimera. U području od 1500 do 1250 cm^{-1} pojavljuju se vibracije karakterističnog istezanja C=C i C-C tiofenskog prstena. Dvije vibracije u području od 1250 do 1045 cm^{-1} predstavljaju karakteristično istezanje C-O veza. Nadalje, signal na oko 930 cm^{-1} , odnosno 960 cm^{-1} u slučaju graftiranog kopolimera, pripisuje se C-S istezanjima. Konačno, signal na oko 750 cm^{-1} karakterističan je za istezanje C-Br veze. S druge strane, usporedbom spektara javljaju se razlike u vrpca na 3463 i 2945 cm^{-1} . Vrpca na 3463 cm^{-1} karakteristična je za OH skupinu

koja potječe od HEMA-PCL-a, dok se vrpca na 2945 cm^{-1} pripisuje C-H istežanjima dugačkih alkilnih lanaca, također karakterističnima za HEMA-PCL.

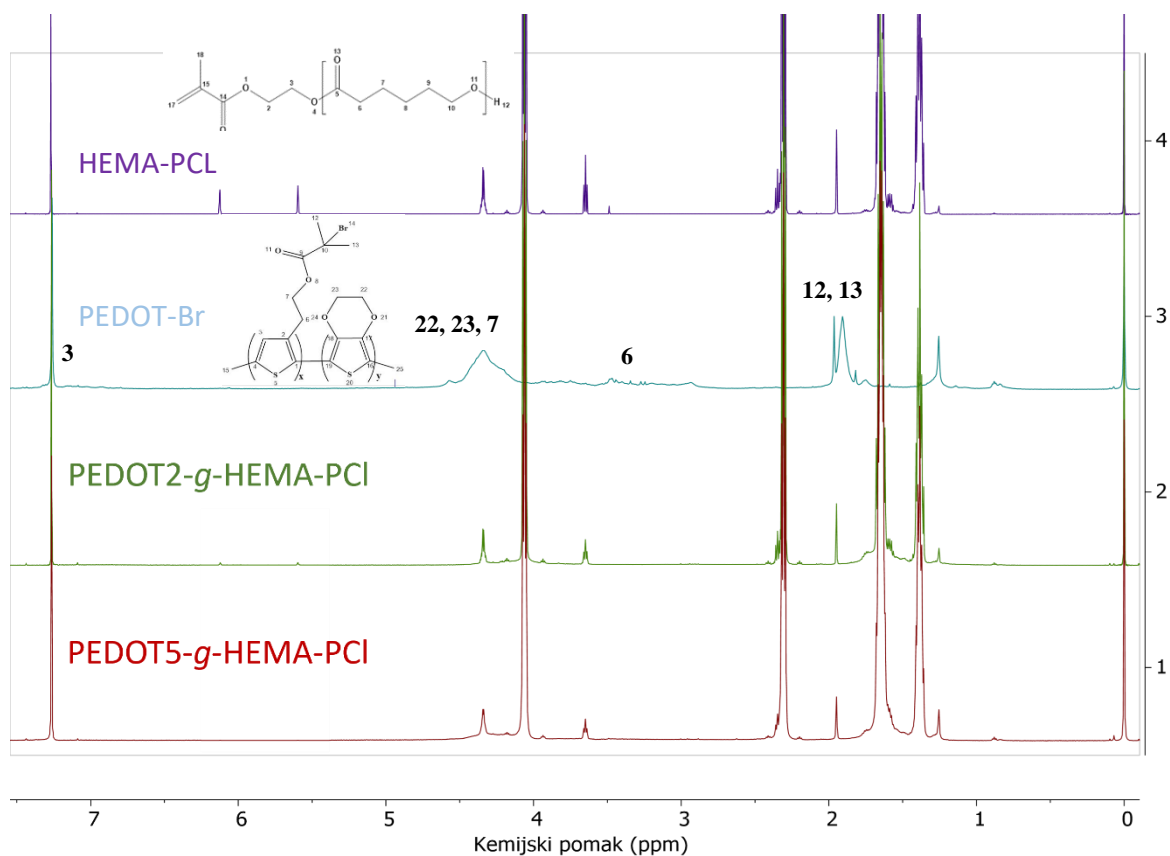


Slika 4.2. FTIR spektri PEDOT-Br 5:1, HEMA-PCL, PEDOT5-g-HEMA-PCL i PEDOT5-g-HEMA-PCL2

Na slici 4.2. prikazani su FTIR spektri makroinicijatora PEDOT-Br 5:1, HEMA-PCL-a i graft kopolimera PEDOT5-g-HEMA-PCL i PEDOT5-g-HEMA-PCL2 pri čemu su naznačene karakteristične vrpce. Razlike prikazanih spektara su vrpca na 3463 cm^{-1} karakteristična za OH skupinu te vrpca na 2945 cm^{-1} koja predstavlja broj ponavljajućih jedinica HEMA-PCL. Signal na 2866 cm^{-1} pripisuje se istežanju C-H veze, a signal na oko 1721 cm^{-1} istežanju C=O skupine. U području od 1500 do 1240 cm^{-1} pojavljuju se vibracije karakteristične za tiofenski prsten, tako se u ovom slučaju pojavljuju C=C i C-C istežanja. Vibracije u području od 1240 do 1045 cm^{-1} predstavljaju karakteristično istežanje C-O veza. Nadalje, signal na oko 930 cm^{-1} , odnosno 960 cm^{-1} u slučaju graftiranog kopolimera, pripisuje se C-S istežanjima, a signal na oko 750 cm^{-1} karakterističan je za istežanje C-Br veze. S obzirom na slaganja karakterističnih vrpca, može se zaključiti da je sinteza graft kopolimera uspješna. [43]

4.2. Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

Nuklearna magnetska rezonancija provedena je u svrhu određivanja strukture sintetiziranih uzoraka te potvrde uspješnosti sinteze. Rezultati su prikazani na slikama 4.3.-4.5.

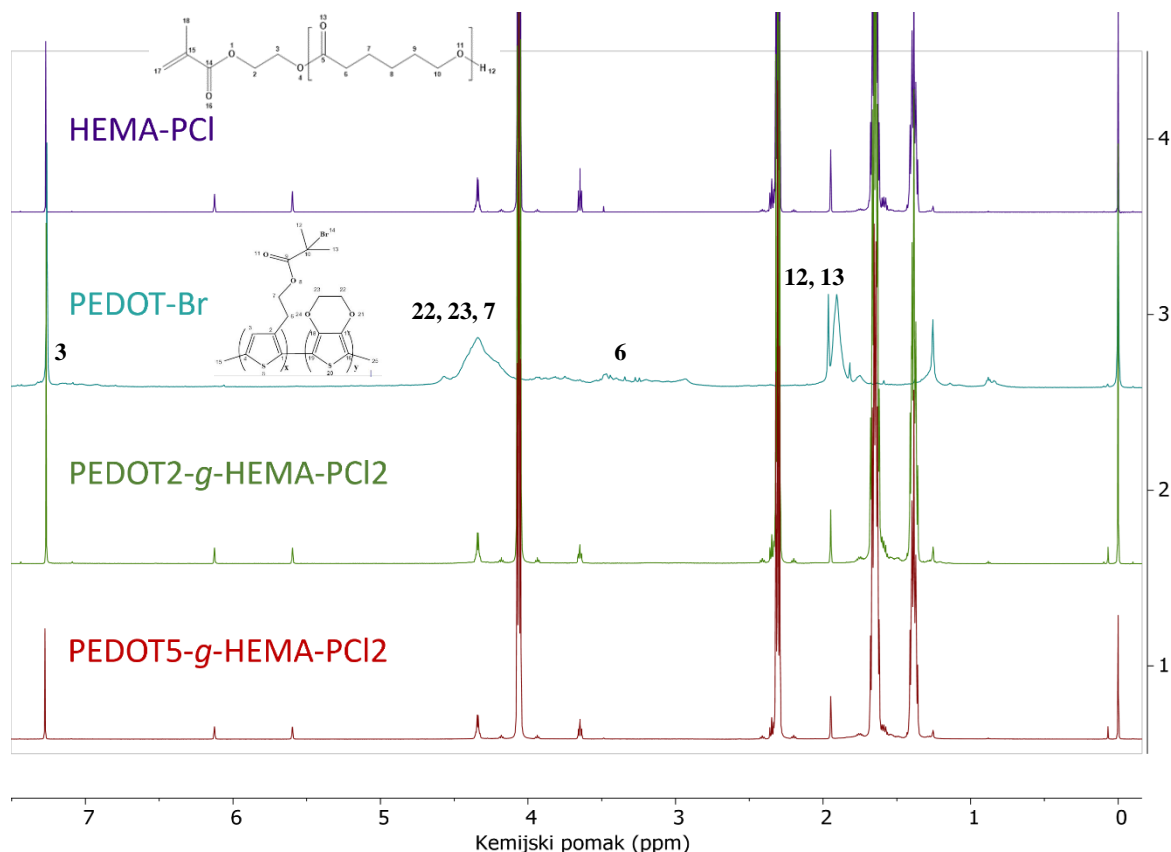


Slika 4.3. ¹H-NMR spektri za HEMA-PCL, PEDOT-Br, PEDOT2-g-HEMA-PCL i PEDOT5-g-HEMA-PCL

Na slici 4.3. prikazani su ¹H-NMR spektri za HEMA-PCL, PEDOT-Br, PEDOT2-g-HEMA-PCL i PEDOT5-g-HEMA-PCL. Iz dobivenog spektra za PEDOT-Br, vidljiv je niz širokih signala kao posljedica preklapanja ponavljajućih jedinica istog signala. Signal na poziciji 3, pri 7,25 ppm, odgovara protonu tiofenskog prstena, a široki signal na pozicijama 7,22 i 23, pri 4,35 ppm, odgovara protonima EDOT prstena i CH₂ skupina molekule ThBr. Pri 3,20 ppm, vidljiv je signal vezan za protone na poziciji 6, a pri 1,9 ppm (pozicija 12 i 13) karakterističan signal za protone dviju ekvivalentnih CH₃ skupina pored broma iz ThBr. Osim navedenih, moguće je primijetiti signal pri 1,50 ppm, koji je vezan za vodu iz kloroforma.

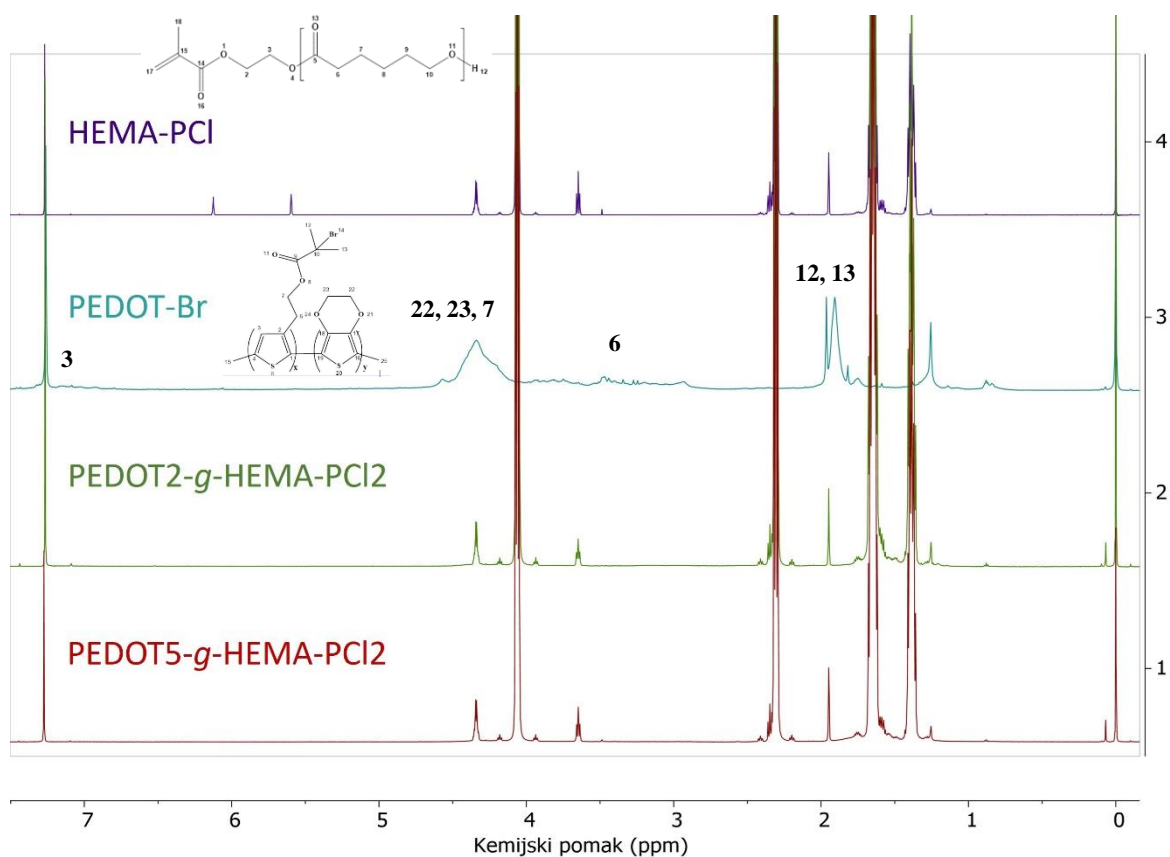
Na temelju dobivenog ¹H-NMR spektra za HEMA-PCL, moguće je uočiti signale između 5,5 ppm i 6,5 ppm koji odgovaraju CH₂ skupini s dvostrukom vezom. Osim njih, karakteristični su signali između 1 i 4,5 ppm, koji odgovaraju ponavljajućim jedinicama PCL-a. Također, signali karakteristični za kloroform ponavljaju se i u slučaju HEMA-PCL-a.

Pri usporedbi $^1\text{H-NMR}$ spektara dobivenih kopolimera, vidljivo je da nema signala između 5,5 ppm i 6,5 ppm, što ukazuje na nestanak dvostruke veze, a time i na uspješnost sinteze. Također, primjetan je pomak signala na 1,9 ppm na $^1\text{H-NMR}$ spektru PEDOT-Br koji odgovaraju CH_3 skupinama. No, u slučaju cijepljenja s PCL-om, dolazi do promjene kemijske okoline tih skupina te posljedično dolazi do pomaka signala sa 1,9 ppm na 1,4 ppm te se podvlači pod signale karakteristične za HEMA-PCL.



Slika 4.4. $^1\text{H-NMR}$ spektri za HEMA-PCL, PEDOT-Br, PEDOT2-g-HEMA-PCL2 i PEDOT5-g-HEMA-PCL2 (neuspješna sinteza)

Slika 4.4. prikazuje $^1\text{H-NMR}$ spektre za HEMA-PCL, PEDOT-Br, PEDOT2-g-HEMA-PCL2 i PEDOT5-g-HEMA-PCL2, u slučaju neuspješne sinteze koja nije provedena do kraja. Vidljiva je prisutnost svih signala karakterističnih i za PEDOT-Br i za HEMA-PCL, kao i za otapalo kloroform, no prisutnost signala između 5,5 i 6,5 ppm ukazuje na prisutnost dvostruke veze zbog neizreagiranog PCL-a, a time i neuspješnost reakcije. Zbog prisutnosti signala dvostruke veze produkti su ponovno otopljeni u tetrahidrofuranu (THF) te su dodani CuBr i PMDETA kako bi se reakcija ponovno pokrenula. Reakcijska smjesa je miješana dodatnih 24 h nakon čega je produkt izoliran pretaloživanjem u hladnom metanolu te osušen. Dobiveni produkt je zatim ponovno poslan na NMR analizu, a dobiveni produkti prikazani su na slici 4.5.



Slika 4.5. $^1\text{H-NMR}$ spektri za HEMA-PCL, PEDOT-Br, PEDOT2-g-HEMA-PCL2 i PEDOT5-g-HEMA-PCL2 nakon ponovno pokrenute sinteze

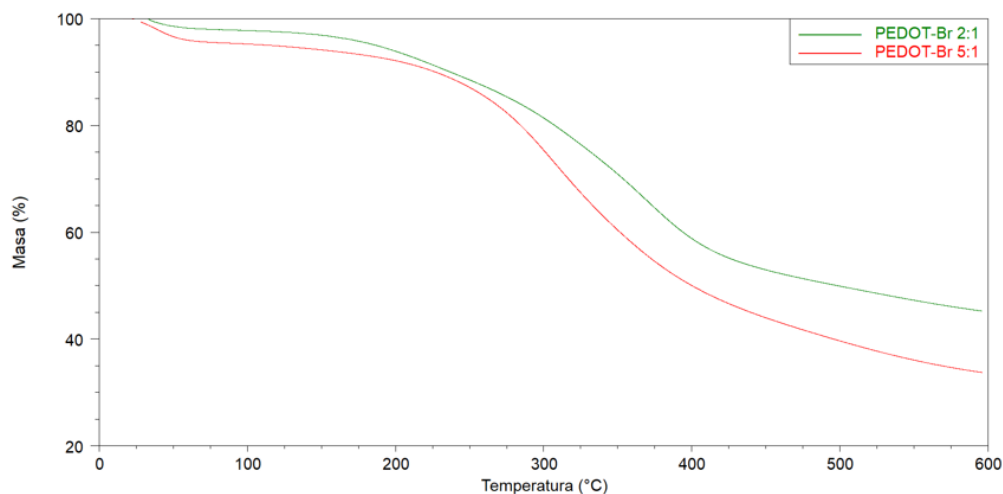
Na slici 4.5. vidljivi su svi signali karakteristični za navedene produkte. Nakon ponovno pokrenute sinteze vidljivo je da nema prisutnih signala koji bi odgovarali dvostrukoj vezi korištenih PCL derivata te se može zaključiti da je sinteza uspješna i da su dobiveni željeni produkti.

4.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)

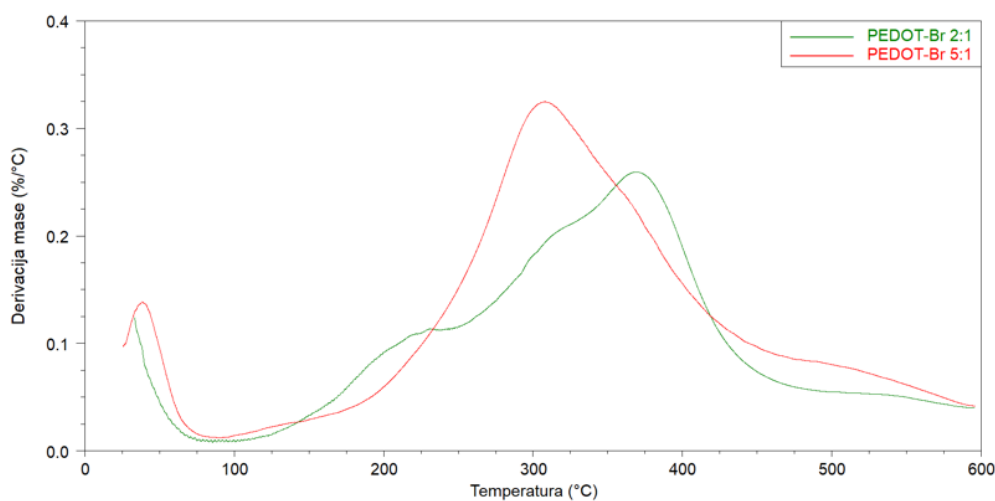
Termogravimetrijskom analizom određena je toplinska stabilnost sintetiziranog makroinicijatora u omjerima 2:1 i 5:1, zatim HEMA-PCL-a, te graft kopolimera PEDOT2-g-HEMA-PCL, PEDOT2-g-HEMA-PCL2, PEDOT5-g-HEMA-PCL i PEDOT5-g-HEMA-PCL2. Dobiveni rezultati prikazani su u obliku termogravimetrijskih (TG) krivulja koje prikazuju gubitak mase uzorka i deriviranih termogravimetrijskih (DTG) krivulja koje prikazuju brzinu gubitka mase s porastom temperature. Na slikama 4.6.-4.11. prikazane su dobivene krivulje, a iz njih je određena temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje uzorka (T_{max}), temperatura pri gubitku mase od 5 % (T_{95}) i količina ostatka mase pri 600 °C. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 4.1.

Tablica 4.1. Toplinska svojstva makroinicijatora PEDOT-Br-a 2:1 i 5:1

Uzorak	T_{\max} (°C)	T_{95} (°C)	Ostatak (%)
PEDOT-Br 2:1	370,7	182,8	45,5
PEDOT-Br 5:1	308,3	79,7	33,7



Slika 4.6. TG krivulja sinteziranih makroinicijatora PEDOT-Br 2:1 i 5:1



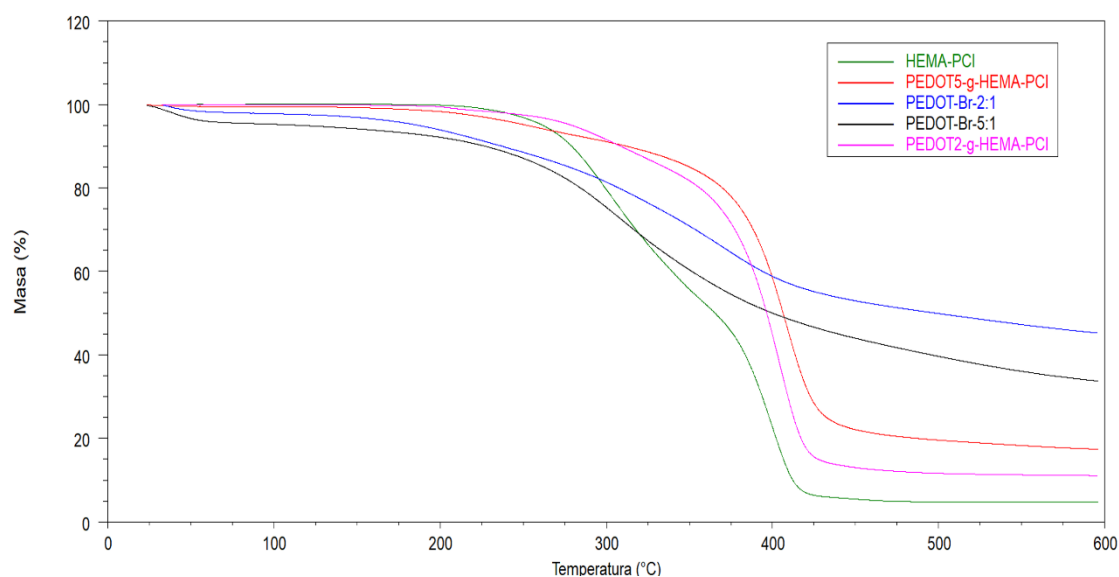
Slika 4.7. DTG krivulja sinteziranih makroinicijatora PEDOT-Br 2:1 i 5:1

Razgradnja polimera PEDOT-Br 2:1 odvija se u dva stupnja, što je vidljivo na slici 4.6. Prvi stupanj počinje pri oko 35 °C, s maksimumom na 230,3 °C, a dolazi do gubitka mase od oko 5 %. Drugi stupanj u kojem se izgubi oko 50 % mase odvija se između 200 i 400 °C, s maksimumom pri oko 370,7 °C. Kod uzorka PEDOT-Br 5:1 TG krivulja sličnog je izgleda kao i TG krivulja PEDOT 2:1, s obzirom da se razgradnja također odvija u dva stupnja. Prvi stupanj s 5 % gubitka mase pojavljuje se na oko 25 °C, s maksimumom razgradnje pri 39,7 °C. Drugi stupanj razgradnje pojavljuje se na 215,3 °C, s maksimumom razgradnje pri 308,3 °C, a uz gubitak mase od oko 60 %. U oba slučaja, prvi stupanj pokazuje mali gubitak mase, a pripisuje

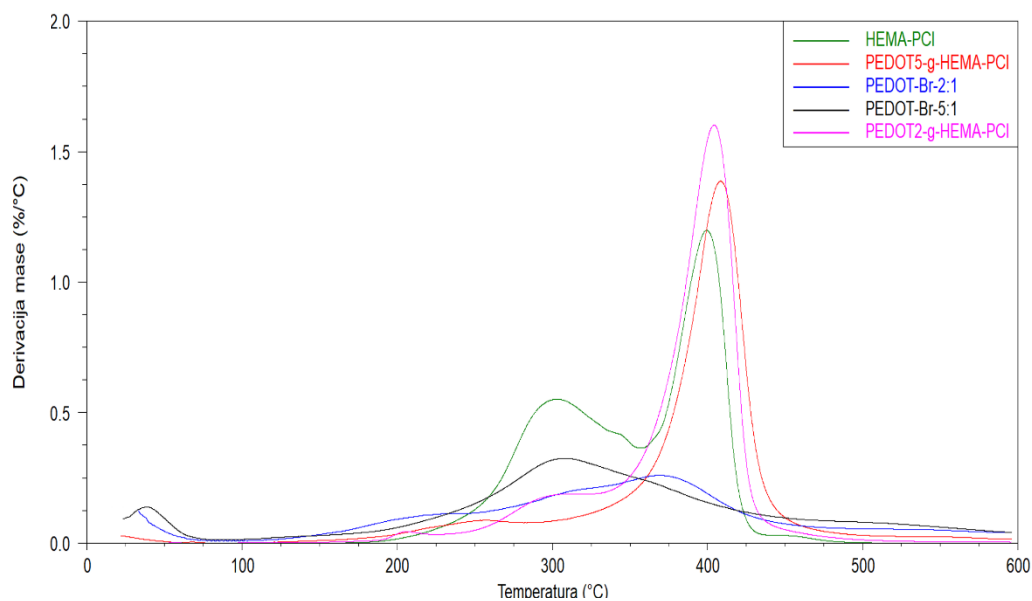
se zaostalom otapalu. Maksimumi razgradnje na 370,7 °C (PEDOT:Br 2:1) te na 308,3 °C (PEDOT-Br 5:1) pripisuju se razgradnji glavnog lanca, nakon čega zaostaje masa koja odgovara karboniziranom dijelu strukture. Također, iz dobivenih podataka u tablici 4.1. vidljivo je da PEDOT-Br 2:1 ima veći T_{max} što ukazuje na različitost doprinosa omjera EDOT:ThBr na toplinsku stabilnost makroinicijatora.

Tablica 4.2. Toplinska svojstva HEMA-PCL-a, kopolimera PEDOT2-g-HEMA-PCL, PEDOT2-g-HEMA-PCL2, PEDOT5-g-HEMA-PCL i PEDOT5-g-HEMA-PCL2

Uzorak	T_{max} (°C)	T_{95} (°C)	Ostatak (%)
HEMA-PCL	399,3	261,4	4,8
PEDOT2-g-HEMA-PCL	404,1	280,0	10,9
PEDOT2-g-HEMA-PCL2	404,1	331,8	11,1
PEDOT5-g-HEMA-PCL	408,8	247,2	17,5
PEDOT5-g-HEMA-PCL2	411,2	324,4	14,3



Slika 4.8. TG krivulja produkata s HEMA-PCL molekulske mase $\approx 2,5$ kDa (HEMA-PCL 1)

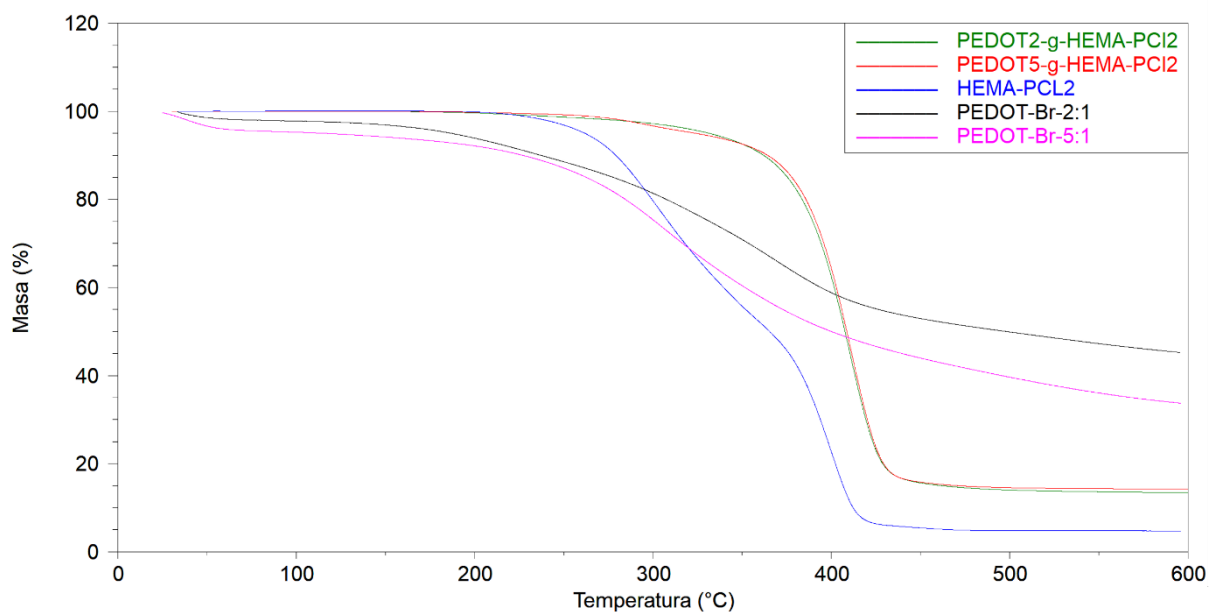


Slika 4.9. DTG krivulja produkata s HEMA-PCL molekulske mase $\approx 2,5$ kDa (HEMA-PCL 1)

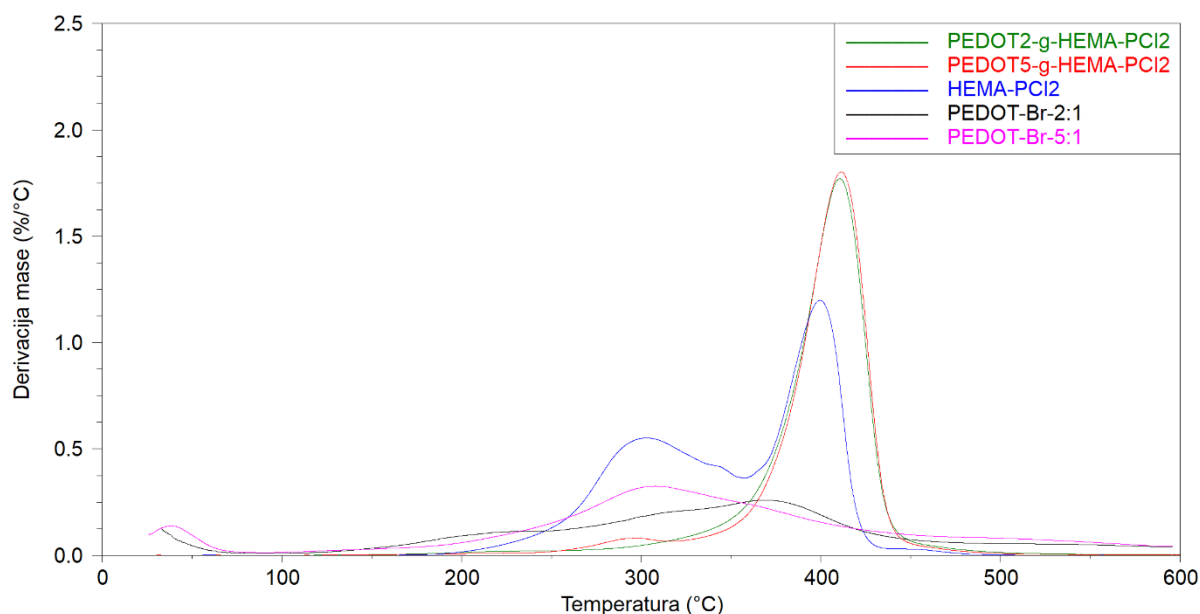
Usporedbom TG i DTG krivulja makroinicijatora PEDOT-Br 2:1, HEMA-PCL-a i kopolimera PEDOT2-g-HEMA-PCL, vidljivo je da se razgradnja makroinicijatora i HEMA-PCL-a odvija u dva stupnja, dok se razgradnja kopolimera odvija u 3 stupnja. Razgradnja kopolimera odvija se uz mali početni gubitak mase od oko 3 % koji je moguć kao posljedica zaostalog otapala, pri 185,8 °C. Drugi stupanj počinje padom mase od oko 15 % pri 259,9 °C, a treći pri 355,8 °C uz T_{\max} od 404,1 °C. Prema izgledu DTG krivulja, vidljivo je da se maksimumi makroinicijatora PEDOT-Br 2:1, HEMA-PCL-a i kopolimera PEDOT2-g-HEMA-PCL dobro slažu, s malim pomakom T_{\max} kopolimera prema većim temperaturama, što ukazuje na bolju toplinsku stabilnost dobivenog kopolimera. Osim toga, usporedivi su i ostatci nakon razgradnje, vidljivi u tablicama 4.1. i 4.2., prema kojima je moguće zaključiti da sintetizirani kopolimer pokazuje maseni ostatak u vrijednosti između makroinicijatora i makromonomera HEMA-PCL, a pripisuje se karboniziranom dijelu strukture.

Također, usporedbom TG i DTG krivulja makroinicijatora PEDOT-Br 5:1, HEMA-PCL-a i kopolimera PEDOT5-g-HEMA-PCL, vidljivo je da se razgradnja u sva tri slučaja odvija u dva stupnja. Razgradnja kopolimera odvija se uz mali početni gubitak mase od oko 10 %, pri 157,8 °C. Drugi stupanj počinje padom mase od oko 70 % pri 335,4 °C uz T_{\max} 408,8 °C. Početni gubitak mase u slučaju kopolimera usporediv je s početnim gubitkom mase HEMA-PCL, pri temperaturi od 195,9 °C. Prema izgledu DTG krivulja, vidljivo je da se maksimum, T_{\max} kopolimera pojavljuje na većim temperaturama, što ukazuje na bolju toplinsku stabilnost kopolimera PEDOT5-g-HEMA-PCL. Prema tablicama 4.1. i 4.2., također je vidljivo

da sintetizirani kopolimer pokazuje maseni ostatak u vrijednosti između makroinicijatora i makromonomera HEMA-PCL.



Slika 4.10. TG krivulja produkata s HEMA-PCL molekulske mase ≈ 4 kDa (HEMA-PCL 2)



Slika 4.11. DTG krivulja produkata s HEMA-PCL molekulske mase ≈ 4 kDa (HEMA-PCL 2)

Usporedbom TG i DTG krivulja makroinicijatora PEDOT-Br 2:1, HEMA-PCL2 i kopolimera PEDOT2-g-HEMA-PCL2, vidljivo je da se razgradnja makroinicijatora i HEMA-PCL2 odvija u dva stupnja, dok se razgradnja kopolimera odvija u jednom stupnju. Razgradnja kopolimera počinje padom mase od oko 75 % pri 250 °C, uz T_{\max} od 404,1 °C. Prema izgledu DTG krivulja, vidljivo je da se maksimumi makroinicijatora PEDOT-Br 2:1, HEMA-PCL2 i

kopolimera PEDOT2-*g*-HEMA-PCL2 dobro slažu, s malim pomakom T_{\max} kopolimera prema većim temperaturama, što ukazuje na bolju toplinsku stabilnost dobivenog kopolimera. Osim toga, prema podacima u tablicama 4.1. i 4.2. moguće je zaključiti da sintetizirani kopolimer pokazuje maseni ostatak u vrijednosti od 11,1 %, a pripisuje se karboniziranom dijelu strukture.

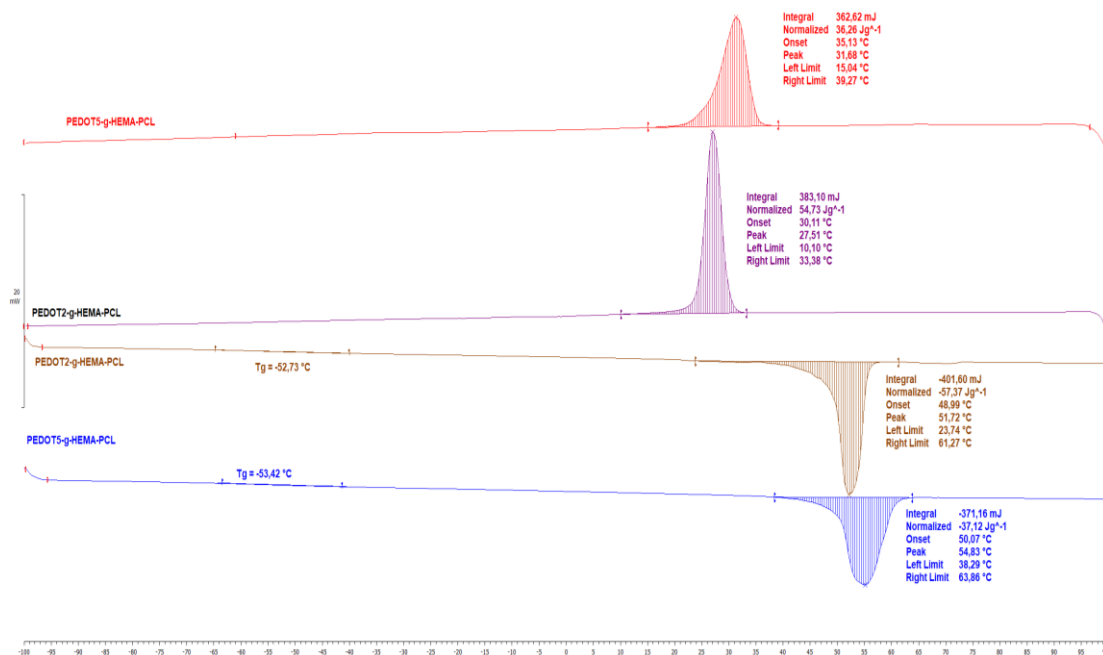
Također, usporedbom TG i DTG krivulja makroinicijatora PEDOT-Br 5:1, HEMA-PCL2 i kopolimera PEDOT5-*g*-HEMA-PCL2, vidljivo je da se razgradnja u sva tri slučaja odvija u dva stupnja. Razgradnja kopolimera počinje padom mase od oko 75 % pri 250 °C uz T_{\max} 411,2 °C. Prema izgledu DTG krivulja, vidljivo je da se maksimum, T_{\max} kopolimera pojavljuje na većim temperaturama, što ukazuje na bolju toplinsku stabilnost kopolimera PEDOT5-*g*-HEMA-PCL2. Prema tablicama 4.1. i 4.2., također je vidljivo da sintetizirani kopolimer pokazuje maseni ostatak u vrijednosti od 14,3 %, a nalazi se između makroinicijatora i makromonomera HEMA-PCL2.

4.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije snimljeni su sintetizirani graft kopolimeri PEDOT2-*g*-HEMA-PCL, PEDOT2-*g*-HEMA-PCL2, PEDOT5-*g*-HEMA-PCL i PEDOT5-*g*-HEMA-PCL2. Rezultati DSC analize prikazani su na slikama 4.12. i 4.13., pri čemu je za svaki uzorak određena temperatura staklastog prijelaza, prikazane u tablici 4.3.

Tablica 4.3. Temperature staklastog prijelaza kopolimera PEDOT2-*g*-HEMA-PCL, PEDOT2-*g*-HEMA-PCL2, PEDOT5-*g*-HEMA-PCL i PEDOT5-*g*-HEMA-PCL2

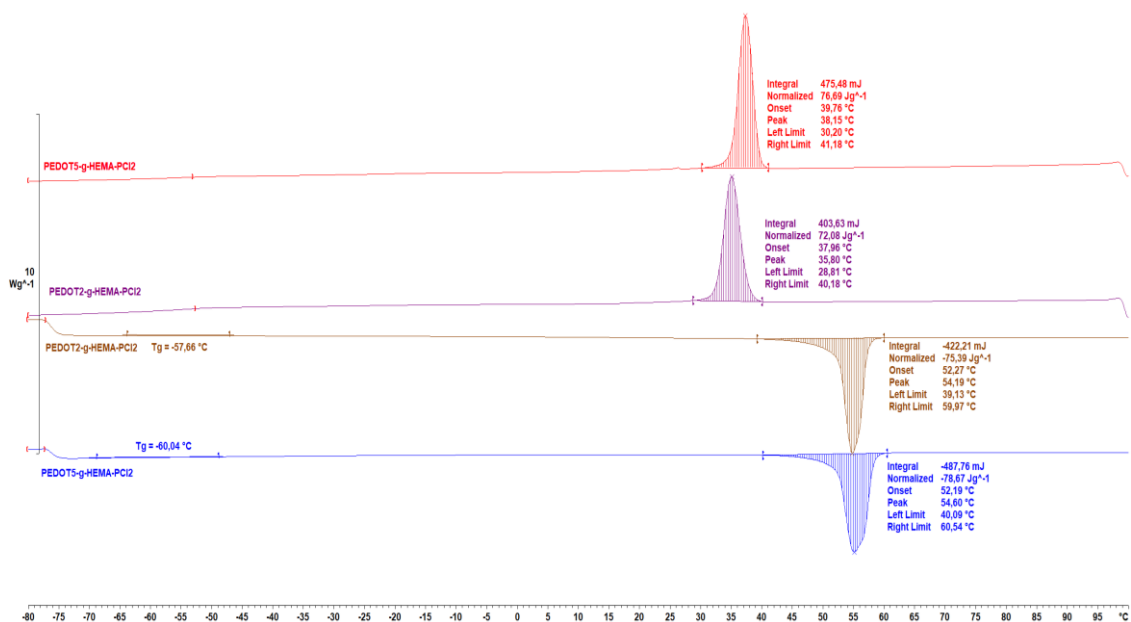
Uzorak	T_g (°C)
PEDOT2- <i>g</i> -HEMA-PCL	-52,7
PEDOT2- <i>g</i> -HEMA-PCL2	-57,7
PEDOT5- <i>g</i> -HEMA-PCL	-53,4
PEDOT5- <i>g</i> -HEMA-PCL2	-60,0



Slika 4.12. DSC krivulje produkata dobivenih s HEMA-PCL molekulske mase $\approx 2,5$ kDa

Na slici 4.12. prikazane su DSC krivulje PEDOT2-*g*-HEMA-PCL i PEDOT5-*g*-HEMA-PCL kopolimera s HEMA-PCL-om molekulske mase od $\approx 2,5$ kDa. Na krivulji za PEDOT2-*g*-HEMA-PCL vidljiva je kristalizacija koja počinje na temperaturi od 33,4 °C, a završava pri temperaturi od 10,1 °C i taljenje s početkom pri temperaturi od 23,7 °C i završetkom pri 61,3 °C. S druge strane, na krivulji PEDOT5-*g*-HEMA-PCL, kristalizacija se javlja pri višoj temperaturi od 39,3 °C, s maksimumom pri temperaturi od 31,7 °C i taljenje s početkom pri višoj temperaturi od 38,3 °C i završetkom pri 63,9 °C u odnosu na PEDOT2-*g*-HEMA-PCL.

Prema tome, usporedbom dvaju kopolimera, kopolimer dobiven od makroinicijatora PEDOT-Br 2:1 pokazuje prijelaze (kristalizacija i taljenje) pri nižim temperaturama u odnosu na makroinicijator PEDOT-Br 5:1. Na krivuljama je vidljivo da su vrijednosti staklišta oba produkta na oko -53°C iz čega se može zaključiti da se produkti na temperaturama iznad -52,7°C, odnosno -53,4°C nalaze u viskoelastičnom stanju te se smatraju pogodnima za primjenu u nosivoj elektronici.



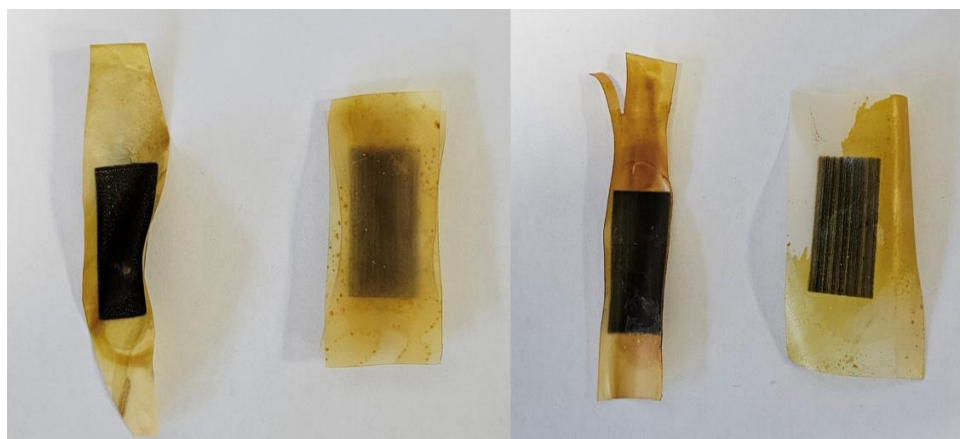
Slika 4.13. DSC krivulje produkata dobivenih s HEMA-PCL molekulske mase ≈ 4 kDa

Na slici 4.13. prikazane su DSC krivulje PEDOT2-g-HEMA-PCL2 i PEDOT5-g-HEMA-PCL2 kopolimera s HEMA-PCL-om molekulske mase od ≈ 4 kDa. Na krivulji za PEDOT2-g-HEMA-PCL2 vidljiva je kristalizacija s početkom pri temperaturi od 40,2 °C te s maksimumom pri 35,8 °C i taljenje koje počinje pri temperaturi od 39,1 °C. Na krivulji PEDOT5-g-HEMA-PCL2, kristalizacija se javlja pri temperaturi od 41,2 °C i taljenje pri temperaturi od 40,1 °C.

Usporedbom dvaju kopolimera, kopolimer dobiven od makroinicijatora PEDOT-Br 2:1 pokazuje prijelaze pri nižim temperaturama u odnosu na makroinicijator PEDOT-Br 5:1. Vrijednosti staklišta vidljive na slici 4.13. i u tablici 4.3. iznose -57,7 °C za PEDOT2-g-HEMA-PCL2, odnosno -60,0 °C u slučaju PEDOT5-g-HEMA-PCL2. Iz navedenih rezultata može se zaključiti da se navedeni produkti na temperaturi predviđenoj za primjenu, koja iznosi ≈ 37 °C za temperaturu ljudskog tijela, nalaze u viskoelastičnom stanju te bi bili pogodni za primjenu u polju nosive elektronike.

4.5. Inkjet ispis

Svi dobiveni produkti otopljeni su u tetrahidrofuranu (THF) kako bi se pripremile tinte masene koncentracije 25 mg/mL te su ispisane na poliuretansku podlogu. Nakon ispisa dobiveni filmovi dopirani su tokom 24 h u 1 mol/l otopini FeCl₃ u acetonitrilu. Nakon dopiranja uzorci su isprani etanolom kako bi se uklonio višak otopine FeCl₃. Dobiveni produkti prikazani su na slici 4.14.



Slika 4.14. Ispisani i dopirani uzorci; s lijeva na desno: PEDOT2-g-HEMA-PCL, PEDOT5-g-HEMA-PCL, PEDOT2-g-HEMA-PCL2, PEDOT5-g-HEMA-PCL2

Iz izgleda ispisanih uzorak vidljivo je da uzorci dobiveni s makroinicijatorom PEDOT-Br 2:1 pokazuju nešto veću topljivosti u THF-u što je u konačnici rezultiralo jednostavnijim i homogenijim ispisom. Kod spomenutih uzoraka vidljiva je homogena površina te se ne vide linije ispisa. Kod uzoraka dobivenih s makroinicijatorom PEDOT-Br 5:1 vidljive su linije ispisa, što je rezultat začepljivanja mlaznica u pojedinim prolazima pisače glave. Prilikom otapanja uzoraka dobivenih s makroinicijatorom PEDOT-Br 5:1 u THF-u nije došlo do potpunog otapanja već je stvorena i suspenzija sitnih čestica koje su tokom ispisa začepile mlaznice te zaostale kao odvojene čestice na podlozi. Iako su dobiveni uzorci elektrokemijski aktivni, uočen je pad električne provodnosti što je objašnjeno u poglavlju 4.5.1. Može se zaključiti da su svi dobiveni uzorci pogodni za ispis, ali je za ispis uzoraka dobivenih s makroinicijatorom PEDOT-Br 5:1 potrebna dodatna optimizacija ispisnih parametara kako bi se dobio homogeniji sloj te povećala električna provodnost.

4.5.1. Električna provodnost

Električna provodnost određena je na svim uzorcima, prethodno dopiranim u otopini FeCl₃ u acetonitrilu. U tablici 4.4. prikazani su rezultati mjerenja i izračuna pomoću jednadžbi 2.1. i 2.2.

Tablica 4.4. Otpor (R), debljina sloja (d), električna otpornost (ρ) i električna provodnost (σ) ispisanog sloja PEDOT-*g*-HEMA-PCL na različitim mjestima na ispisanom sloju.

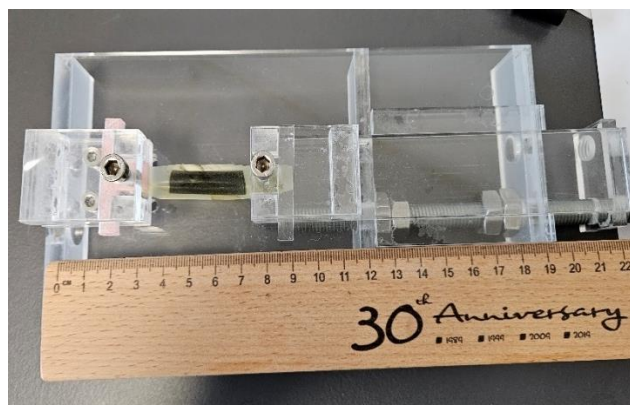
Uzorak	R (Ω)	d (m)	ρ (Ω m)	σ (S/m)
PEDOT2- <i>g</i> -HEMA-PCL	25897,2	0,000018	2,1117	0,4736
PEDOT5- <i>g</i> -HEMA-PCL	80097,2	0,000016	5,8055	0,1722
PEDOT2- <i>g</i> -HEMA-PCL2	56739,4	0,000018	4,6266	0,2161
PEDOT5- <i>g</i> -HEMA-PCL2	155074	0,000014	9,8349	0,1017

U tablici 4.4. vidljivi su rezultati određivanja električne provodnosti sondom s četiri točke. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da najveću električnu provodnost pokazuje produkt PEDOT2-*g*-HEMA-PCL u vrijednosti od 0,4736 S/m, dok najmanju električnu provodnost pokazuje uzorak PEDOT5-*g*-HEMA-PCL2 u vrijednosti od 0,1017 S/m. Očekivano je da će produkti dobiveni s makroinicijatorom PEDOT-Br 5:1 imati veću električnu provodnost od produkata dobivenih s makroinicijatorom PEDOT-Br 2:1 zbog manjeg udjela ThBr monomera, koji može djelovati kao izolator. Ipak, zbog nehomogenosti ispisanih slojeva uzoraka PEDOT5-*g*-HEMA-PCL2 i PEDOT2-*g*-HEMA-PCL2, dolazi do opadanja električne provodnosti.

Također, vidljivo je da uvođenjem bočnih grana HEMA-PCL2, većih molekulskih masa od bočnih grana HEMA-PCL, dolazi do opadanja električne provodnosti. Pa tako PEDOT2-*g*-HEMA-PCL2 i PEDOT5-*g*-HEMA-PCL2 pokazuju niže vrijednosti od 0,2161 i 0,1017 S/m u odnosu na vrijednosti električne provodnosti PEDOT2-*g*-HEMA-PCL i PEDOT5-*g*-HEMA-PC, koje iznose 0,4736 i 0,1722 S/m. Takav pad vodljivosti je očekivan zbog uvođenja dulje grane u strukturu koja djeluje kao izolator.

4.5.2. Ovisnost električne provodnosti o istezanju

Kako bi se dobio uvid u promjenu električne provodnosti s istezanjem, svi ispisani uzorci istegnuti su 50 % i 100 % duljine te im je određena električna provodnost u istegnutom stanju. Uređaj korišten za istezanje prikazan je na slici 4.15.

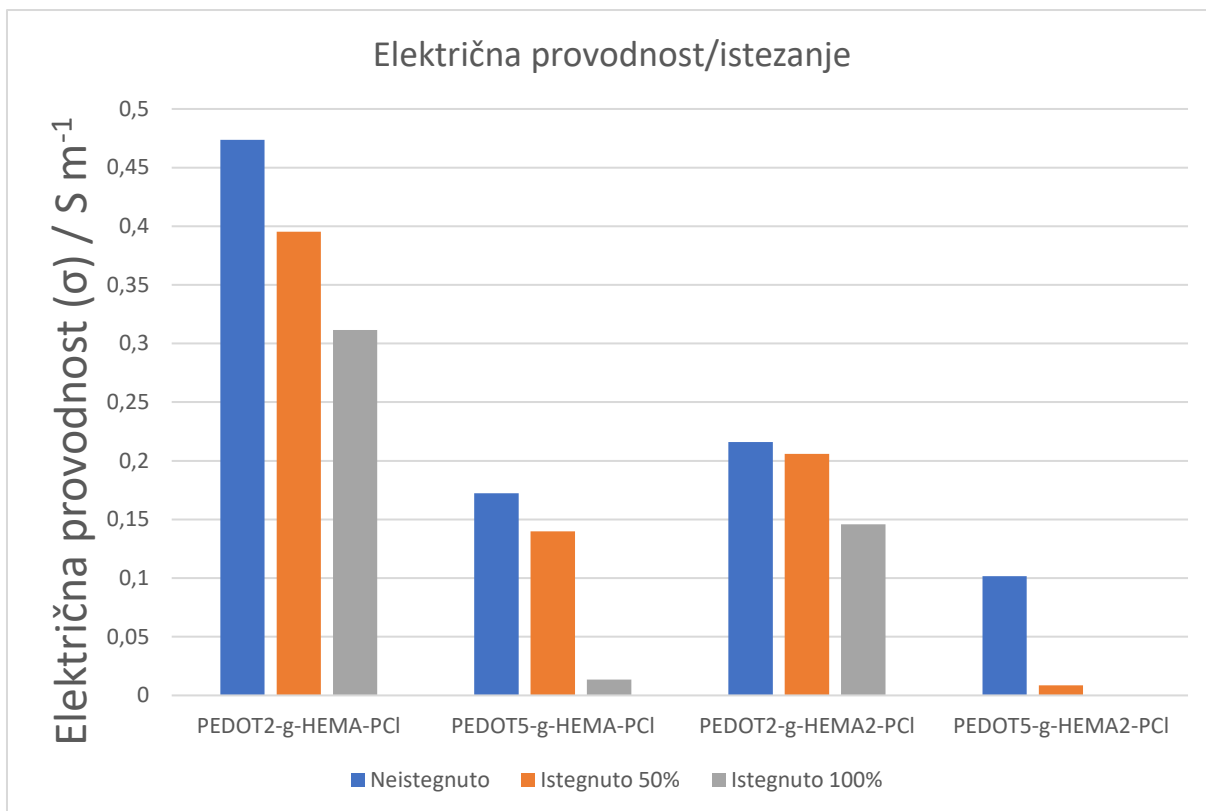


Slika 4.15. Uređaj korišten za istezanje ispisanih uzoraka

Dobiveni rezultati električne provodnosti u različitim istegnutim stanjima prikazani su u tablici 4.5. te grafički prikazani na slici 4.16.

Tablica 4.5. Rezultati električne provodnosti u ovisnosti o istezanju

Uzorak	σ (S/m)		
	Neistegnuto	Istegnuto 50 %	Istegnuto 100 %
PEDOT2- <i>g</i> -HEMA-PCL	0,4736	0,3952	0,3116
PEDOT5- <i>g</i> -HEMA-PCL	0,1722	0,1397	0,0135
PEDOT2- <i>g</i> -HEMA-PCL2	0,2161	0,2059	0,1459
PEDOT5- <i>g</i> -HEMA-PCL2	0,1017	0,0084	/



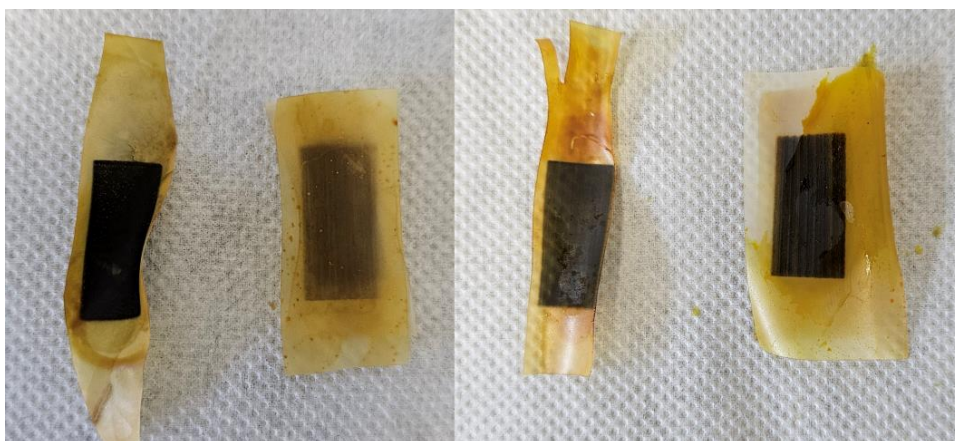
Slika 4.16. Grafički prikaz ovisnosti električne provodnosti o istezanju

Iz rezultata prikazanih u tablici 4.5. te na slici 4.16. može se vidjeti kako kod svih ispisanih uzoraka dolazi do pada električne provodnosti prilikom istezanja. Kod uzoraka PEDOT2-g-HEMA-PCL i PEDOT2-g-HEMA-PCL2 ne dolazi do značajnog pada vodljivosti prilikom istezanja od 50 % i 100 % te uzorci zadržavaju električnu provodnost u rangu poluvodiča. Za razliku od navedenih uzoraka, pad električne provodnosti prilikom istezanja uzoraka PEDOT5-g-HEMA-PCL i PEDOT5-g-HEMA-PCL2 je značajan. Takav pad je mogući rezultat nehomogenosti slojeva koja je značajnija što je istezanje veće. Prilikom mjerenja otpora uzorka PEDOT5-g-HEMA-PCL2, kod istezanja od 100 % došlo je do preopterećenja uređaja te otpori nisu izmjereni iz čega se može zaključiti da je došlo do značajnog gubitka elektrokemijske aktivnosti. Iz prikazanih rezultata može se zaključiti da je uzorak PEDOT2-g-HEMA-PCL najbolji izbor s obzirom na vrijednosti električne provodnosti koja se mijenja od 0,4736 S/m u neistegnutom stanju do svega 0,3116 S/m u 100 % istegnutom stanju.

Stoga, PEDOT2-g-HEMA-PCL najbolji je izbor za upotrebu u polju nosive elektronike, ne samo zbog najveće električne provodnosti, već i zbog najbolje topljivosti i lakoće pripreme tinte kao i najjednostavnije pripreme tehnikom *inkjet* ispisa.

4.5.3. Adhezija

U svrhu određivanja adhezije ispisanog sloja s poliuretanskom podlogom svi ispisani uzorci uronjeni su u 50 mmol/L otopinu NaCl te izloženi ultrazvuku kroz 10 minuta. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 4.17.



Slika 4.17. Ispisani uzorci nakon testa adhezije; s lijeva na desno: PEDOT2-g-HEMA-PCL, PEDOT5-g-HEMA-PCL, PEDOT2-g-HEMA-PCL2, PEDOT5-g-HEMA-PCL2

Usporedbom izgleda uzoraka na slici 4.17. nakon testa adhezije te istih uzoraka prije testa adhezije prikazanih na slici 4.14. vidljivo je da nije došlo do nikakvih promjena u izgledu uzoraka. Stoga se može zaključiti da je adhezija između ispisanog sloja i poliuretanske podloge dobra te su uzorci stabilni u otopini NaCl koja imitira ljudski znoj. Dobiveni uzorci pogodni su za upotrebu u kontaktu s ljudskom kožom.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu sintetizirani i karakterizirani su monomer ThBr, makroinicijatori PEDOT-Br 2:1 i PEDOT-Br 5:1 te vodljivi graft kopolimeri PEDOT-g-HEMA-PCL s PCL-om različitih molarnih masa. Graft kopolimeri tehnikom *inkjet* ispisa ispisani su na poliuretansku (PU) savitljivu podlogu. Na temelju provedenih analiza i dobivenih rezultata određeni su sljedeći zaključci:

- FTIR analizom određene su karakteristične vrpce na spektrima za PEDOT2-g-HEMA-PCL, PEDOT2-g-HEMA-PCL2, PEDOT5-g-HEMA-PCL i PEDOT5-g-HEMA-PCL2. Vidljive su vrpce pri valnom broju od 1420 cm^{-1} , koja odgovara istežanju C-C i C=C veza tiofenskog prstena te vrpce pri 3463 cm^{-1} koje odgovaraju -OH skupini, čime se potvrđuje uspješnost sinteze kopolimera.
- Usporedbom $^1\text{H-NMR}$ spektara dobivenih kopolimera, vidljivo je da nema signala između 5,5 ppm i 6,5 ppm, karakterističnima za CH_2 skupinu s dvostrukom vezom u strukturi HEMA-PCL-a, što ukazuje na uspješnu sintezu.
- TGA karakterizacijom određen je porast toplinske stabilnosti dobivenih kopolimera u odnosu na makroinicijator PEDOT-Br.
- DSC analizom određena je toplinska postojanost sintetiziranih kopolimera te potvrđena mogućnost primjene na ljudskoj koži u obliku nosive elektronike.
- Tehnikom *inkjet* ispisa uspješno su ispisani slojevi PEDOT2-g-HEMA-PCL, PEDOT2-g-HEMA-PCL2, PEDOT5-g-HEMA-PCL i PEDOT5-g-HEMA-PCL2, ali je za ispis kopolimera dobivenih s makroinicijatorom PEDOT-Br 5:1 potrebna dodatna optimizacija ispisnih parametara s ciljem dobivanja homogenog sloja te povećanja električne provodnosti.
- Vrijednosti dobivene za električnu provodnost ukazuju na to da ispisani graft kopolimeri spadaju u rang poluvodiča.
- Od svih ispitanih, uzorak PEDOT2-g-HEMA-PCL najbolji je izbor za upotrebu u polju nosive elektronike, zahvaljujući najvećoj električnoj provodnosti, najboljoj topljivosti i lakoći pripreme tinte te najjednostavnijoj pripremi tehnikom *inkjet* ispisa.

6. LITERATURA

- [1] S. M. Ferreira Cruz, L. A. Rocha, J.C. Viana, *Printing Technologies on Flexible Substrates for Printed Electronics*, u: S. Rackauskas, *Flexible Electronics*, IntechOpen, 2018, 47-63.
- [2] J. Wiklund, A. Karakoc, T. Palko, H. Yigitler, K. Ruttik, R. Jantti, J. Paltakari, *A Review on Printed Electronics: Fabrication Methods, Inks, Substrates, Applications and Environmental Impacts*, *J. manuf. mater. process.*, **5** (2021) 89.
- [3] M. J. Uddin, J. Hassan, D. Douroumis, *Thermal Inkjet Printing: Prospects and Applications in the Development of Medicine*, *Technol.*, **10** (2022) 108.
- [4] B. Turkan, A.B. Etemoglu, M. Can, *An investigation into evaporative ink drying process on forced convective heat and mass transfer under impinging air jets*, *Heat Mass Transfer*, **55** (2019) 1359–1369.
- [5] Lj. Kratofil Krehula, *Polimeri i polimerizacijski procesi*, Prezentacija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,
- [6] V. Siracusa, I. Blanco, *Bio-Polyethylene (Bio-PE), Bio-Polypropylene (Bio-PP) and Bio-Poly(ethylene terephthalate) (Bio-PET): Recent Developments in Bio-Based Polymers Analogous to Petroleum-Derived Ones for Packaging and Engineering Applications*, *Polymers*, **12** (2020) 1641.
- [7] G. Inzelt, *Conducting polymers: past, present, future*, *J. Electrochem. Sci. Eng.*, **8** (2018) 3-37.
- [8] M. Kraljić Roković, *Vodljivi polimeri*, *Kem. Ind.*, **68** (2019) 617-618.
- [9] T.-H. Le, K. Yukyung, Y. Hyeonseok, *Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers*, *Polymers*, **9** (2017) 1-4.
- [10] https://www.pmf.unizg.hr/download/repository/Vodljivi_polimeri_OFM.pdf (pristup 1. travnja 2024.)
- [11] A. K. Bakhshi, G Bhalla, *Electrically conducting polymers: Materials of the twentyfirst century*, *J. Sci. Ind. Res.*, **63** (2004) 715-728.
- [12] M. Qiufeng, C. Kefeng, C. Yuanxun, C. Lidong, *Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials*, *Nano Energy*, **36** (2017) 268-285.

- [13] P. Sengodu, A.D. Deshmukh, *Conducting polymers and their inorganic composites for advanced Li-ion batteries: a review*, RSC Adv., **5** (2015) 42109-42130.
- [14] C. Deibel, V. Dyakonov, *Polymer – Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells*, Rep. Prog. Phys., **73** (2010) 5.
- [15] S. Paramshetti, , M. Angolkar, A. Al Fatease, S. M. Alshahrani, U. Hani, A. Garg, G. Ravi, R.A. M. Osmani, *Revolutionizing Drug Delivery and Therapeutics: The Biomedical Applications of Conductive Polymers and Composites-Based Systems*, Pharmaceutics, **5** (2023) 1204.
- [16] Y. Park, J. Jung, M. Chang., *Research Progress on Conducting Polymer-Based Biomedical Application*, Appl. Sci., **9** (2019) 1070.
- [17] R. Bhagat, A. P. Ingle, H. Chen, *Nanosensors and nanobiosensors for sustainable agriculture*, u: A. P. Ingle, *Nanotechnology in Agriculture and Agroecosystems*, Elsevier, (2023) 93-112.
- [18] AgaMatrix, *Glucose Sensors: What They Are & How They Work*, <https://agamatrix.com/blog/glucose-sensors/> (pristup 20. lipnja 2024.)
- [19] V. Chugh, A. Basu, A. Kaushik, A.K. Basu, *E-skin – Based advanced wearable technology for Health Management*, Curr. Res. Biotechnol., **5** (2023) 2590-2628.
- [20] Scientific American, *Electronic Skin Lets Humans Feel What Robots Do—And Vice Versa*, <https://www.scientificamerican.com/article/electronic-skin-lets-humans-feel-what-robots-do-mdash-and-vice-versa/> (pristup 20. Lipnja 2024.)
- [21] N. Desai, *E-skin Revolution: Navigating Opportunities and Threats in the Electronic Skin Market*, <https://medium.com/@neha.desai22081996/e-skin-revolution-navigating-opportunities-and-threats-in-the-electronic-skin-market-a7fc8d6fb72d> (pristup 18. lipnja 2024.)
- [22] J. C. Yang, J. Mun, S. Y. Kwon, S. Park, Z. Bao, S. Park, *Electronic Skin: Recent Progress and Future Prospects for Skin-Attachable Devices for Health Monitoring, Robotics, and Prosthetics*, Adv. Mater., **31** (2019) 1-50.
- [23] R. Balint, N. J. Cassidy, S. H. Cartmell, *Conductive Polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering*, Acta Biomater., **10** (2014) 2341-2353.

- [24] M. N. Gueye, A. Carella, J. Faure – Vincent, R. Demadrille, J. P. Simonato, *Progress in understanding structure and transport properties of PEDOT-based materials: A critical review*, Prog. Mater. Sci., **108** (2020)
- [25] B. L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J.R. Reynolds, *PEDOT and its derivatives; past, present, and future*, Adv. Mater., **7** (2000) 481-494.
- [26] S. Sakthivel, B. Neppolian, S. Muthukonda Venkatakrishnan, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **77** (2003) 65–82.
- [27] L. A. Fielding, J. K. Hillier, M. J. Burchell, S. P. Armes, *Space science applications for conducting polymer particles: synthetic mimics for cosmic dust and micrometeorites*, Chem. Commun., **51** (2015) 16886-16899.
- [28] M. Božičević, L. Fiket, M. Vujasinović, R. Blažic, M. Kovačić, Z. Katančić, *Investigation of the Conditions for the Synthesis of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) ATRP Macroinitiator*, Polymers, **15** (2023)
- [29] Z. Janović, A. Jukić, E. Vidović, Lj. Tomašek, *Reakcije i procesi usmjerenih radikalskih polimerizacija*, Polimeri **25** (2004) 68-76.
- [30] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Atom Transfer Radical Polymerization*, Chem. Rev. **101** (2001) 2921-2990.
- [31] M. O. Christen, F. Vercesi, *Polycaprolactone: How a Well-Known and Futuristic Polymer Has Become an Innovative Collagen-Stimulator in Esthetics*, Clin Cosmet Investig Dermatol., **13** (2020) 31-48.
- [32] EuPs, What is caprolactone? Structure, Density and Applications, <https://euoplas.com.vn/en-US/blog-1/what-is-polycaprolactone-structure-density-and-applications> (pristup 18. lipnja 2024.)
- [33] Bruker, Guide to Spectroscopy, <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html> (pristup 20. travnja 2024.)
- [34] I. Škorić, *Molekulska spektroskopija*, Nastavni tekst, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

- [35] I. Šoljić Jerbić, Kemija prirodnih i sintetskih polimera, Interna skripta za studente, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (2013)
- [36] E. Govorčin Bajsić, *Termogravimetrijska analiza*, Nastavni tekst, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- [37] Perkin Elmer, Thermogravimetric Analysis (TGA), A Beginner's Guide, https://resources.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/faq_beginners-guide-to-thermogravimetric-analysis_009380c_01.pdf (pristup 15. svibnja 2024.)
- [38] Creativa Biostructure, Thermal Gravimetric Analysis (TGA), <https://www.creative-biostructure.com/maghelix%E2%84%A2-thermal-gravimetric-analysis-tga-216.htm> (pristup 10. svibnja 2024.)
- [39] T. Holjevac Grgurić, *Struktura i svojstva materijala*, Interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- [40] J. Ciemnicka, K. Prałat, A. Koper, G. Makomaski, Ł. Majewski, K. Wójcicka, K. E. Buczkowska, *Changes in the Strength Properties and Phase Transition of Gypsum Modified with Microspheres, Aerogel and HEMC Polymer*, *Materials*, **14** (2021) 3486.
- [41] F. Gaspari, Thin Films u I. Dincer, *Comprehensive Energy Systems*, Ontario, Elsevier, (2018) 100.
- [42] Bridge Technology, Four Point Probes, <https://four-point-probes.com/> (pristup 15. lipnja 2024.)
- [43] <https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table> (pristup 13. kolovoza 2024.)

7. POPIS KRATICA I SIMBOLA

PEDOT	Poli(3,4-etilendioksitiofen)
PCL	Polikaprolakton
ATRP	Radikalska polimerizacija uz prijenost atoma (engl. <i>Atom transfer radical polymerization</i>)
DoD	Ispis kapanjem na zahtjev (engl. <i>Drop-on-demand</i>)
CIJ	Kontinuirani inkjet ispis (engl. <i>Continuous inkjet printing</i>)
CNT	Ugljikove nanocjevčice (engl. <i>Carbon nanotubes</i>)
SWCNT	Ugljikove nanocjevčice s jednom grafitnom stjenkom (engl. <i>Single wall carbon nanotubes</i>)
ATO	Kositrom dopiran olovov oksid (engl. <i>Antimony tin oxide</i>)
FTO	Fluorom dopiran olovov oksid (engl. <i>Fluorine tin oxide</i>)
ITO	Indijem dopiran kositrov oksid (engl. <i>Indium tin oxide</i>)
PSS	Polistiren sulfonat
PS	Polistiren
PT	Politiofen
PF	Polifluoren
P3AT	Poli(3-alkiltiofen)
P3HT	Poli(3-n-heksiltiofen)
PQT	Poli(3,3'-dialkiltetratiofen)
PMMA	Poli(metil-akrilat)
PI	Poliimid
PVP	Polivinilfenol
PLA	Poli(mliječna kiselina)
PDMS	Poli(dimetilsiloksan)
PVA	Poli(vinil-alkohol)
BCB	Benzociklobuten
PVC	Poli(vinil-klorid)
CP	Vodljivi polimeri (engl. <i>Conductive polymers</i>)
HOMO	Najviša popunjena molekulska orbitala (engl. <i>Highest occupied molecular orbital</i>)
LUMO	Najniža nepopunjena molekulska orbitala (engl. <i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>)

EDLC	Elektrokemijski dvoslojni kondenzator (engl. <i>Electrochemical double-layer capacitors</i>)
PANI	Polianilin
PPy	Polipirol
RFID	Radiofrekvencijska identifikacija (engl. <i>Radio – frequency identification</i>)
WLAN	Bežična lokalna mreža (engl. <i>Wireless local-area network</i>)
PFP-3	Poli(pentafluorofenil)
PPV	Poli(p-fenilen vinilen)
P3ABA	Poli(3-aminobenzojeva kiselina)
PLGA	Poli(glikolid-ko-laktid)
UV/Vis	Ultraljubičasti/vidljivi dio spektra (engl. <i>Ultraviolet/Visible spectrum</i>)
LFRP	Živuća slobodno – radikalska polimerizacija (engl. <i>Living free – radical polymerization</i>)
PMDETA	<i>N,N,N',N',N'</i> – penta-metildietilentriamin
HMDETA	1,1,4,7,10,10 – heksametiltrietilentetramin
FTIR	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. <i>Fourier transformation infrared spectroscopy</i>)
IR	Infracrvena spektroskopija (engl. <i>Infrared spectroscopy</i>)
NIR	Bliska infracrvena (engl. <i>Near – infrared spectroscopy</i>)
MIR	Srednja infracrvena spektroskopija (engl. <i>Mid – infrared spectroscopy</i>)
FIR	Daleka infracrvena spektroskopija (engl. <i>Far – infrared spectroscopy</i>)
ATR	Prigušena totalna refleksija (engl. <i>Attenuated total reflectance</i>)
NMR	Nuklearna magnetska rezonancija
CV	Metoda kontinuiranog vala (engl. <i>Continuous Wave</i>)
FT	Metoda indukcije (engl. <i>Fourier transform</i>)
TGA	Termogravimetrijska analiza
DSC	Diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. <i>Differential scanning calorimetry</i>)
4PP	Metoda sonde s četiri točke (engl. <i>Four-point probes</i>)
σ	Električna provodnost
R	Električni otpor [Ω]
ρ	Električna otpornost
HEMA	Hidroksietilmetakrilat
PEDOT-Br	Poli(3,4-etilendioksitiofen-co-2(tiofen-3-il) etil 2-bromo-metilpropanoata)

PEDOT- <i>g</i> - PCL	Poli(3,4-etilendioksitiofen)- <i>g</i> -poli(etilen-glikol)
ThBr	2-(tiofen-3-il) etil 2-bromo-2-metilpropranoata
TLC	Tankoslojna kromatografija (engl. <i>Thin Layer Chromatography</i>)
THF	Tetrahidrofuran
PU	Poliuretan
DTG	Derivirana termogravimetrijska krivulja
T_{\max}	Temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje uzorka
T_{95}	Temperatura pri gubitku mase od 5%

8. ŽIVOTOPIS

Mihaela Vujnović [REDACTED] Nakon završene osnovne škole Augusta Cesarca, 2014. godine upisuje IV. Gimnaziju u Zagrebu. Po završetku srednje škole upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij Kemija i inženjerstvo materijala. U rujnu 2022. godine stječe titulu sveučilišne prvostupnice inženjerke kemijskog inženjerstva obranom završnog rada na temu Polimeri na bazi polisaharida, na Zavodu za inženjerstvo površina polimernih materijala. Stručnu praksu je odradila u Chromos, boje i lakovi d.d. u Zagrebu. Kroz preddiplomski i diplomski studij radila je razne poslove, među kojima se ističe rad u Pliva Hrvatska d.o.o., u Kontroli kvalitete. Diplomski rad izradila je na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju na temu Izrada savitljivih i vodljivih filmova na bazi graft kopolimera PEDOT-g-PCL *inkjet* tehnikom.