

# Ispitivanje samozacjeljivosti vodljivih filmova na bazi poli(3,4-etilendioksitiofena)

---

**Horvat, Elizabet**

**Undergraduate thesis / Završni 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:149:781377>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-03**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPOLMSKI STUDIJ

Elizabet Horvat

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, rujan 2024.

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

Kandidatkinja **Elizabet Horvat**

Predala je izrađen završni rad dana: 12. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije  
prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije  
prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije  
prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

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

Završni ispit održat će se dana: 17. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPOLMSKI STUDIJ

Elizabet Horvat

**ISPITIVANJE SAMOZACJELJIVOSTI VODLJIVIH FILMOVA NA BAZI POLI(3,4-  
ETILENDIOKSITIOFENA)**

Voditelj rada: Izv. prof.dr. sc. Zvonimir Katančić

Članovi povjerenstva:  
Izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić  
Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić  
Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Zagreb, rujan 2024.

*Zahvaljujem se izv. prof. dr. sc. Zvonimiru Katančiću na odabiru teme, prenesenom znanju i savjetima tijekom izrade završnog rada.*

*Posebno zahvaljujem asistentici, mag.ing.cheming. Luciji Fiket na izuzetnom strpljenju, podršci i pomoći prilikom izvedbe završnog rada te na riječima ohrabrenja kada je bilo potrebno.*

*Zahvaljujem se asistentu, mag.ing.cheming. Marinu Božičeviću na pomoći u laboratoriju.*

*Na kraju, zahvaljujem se prijateljima i kolegama s fakulteta te posebno svojoj obitelji na ukazanom povjerenju, podršci i pomoći.*



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

## SAŽETAK

### ISPITIVANJE SAMOZACJELJIVOSTI VODLJIVIH FILMOVA NA BAZI POLI(3,4-ETILENDIOKSITIOFENA)

Otkrivanje vodljivosti u određenim vrstama polimera otvorilo je nove mogućnosti u znanstvenim istraživanjima, značajno povećavši interes za ovo područje. Elektrovodljivi polimeri, sa svojim jedinstvenim optičkim i električnim svojstvima predstavljaju izuzetno svestrane organske materijale. Njihova kemijska stabilnost, mehanička fleksibilnost, izvrsna obradivost, podesiva vodljivost i biokompatibilnost omogućuje široku primjenu u elektronici i mikroelektronici, medicini, biotehnologiji, senzorskim tehnologijama te fleksibilnoj elektronici.

Posebno se ističe poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT), koji se zbog svoje visoke vodljivosti smatra jednim od najvažnijih predstavnika elektrovodljivih polimera. Kopolimerizacijom PEDOT-a s drugim polimerima moguće je značajno modificirati i prilagoditi svojstva konačnog proizvoda, što omogućuje razvoj inovativnih rješenja za suvremene tehničke izazove, osobito u području nosive elektronike.

Svrha ovog rada je istražiti samozacjeljivost elektrovodljivih filmova na bazi PEDOT-a, sintetiziranih iz EDOT i ThBr monomera te termoplastičnog elastomera SEBS-a, koji doprinosi povećanju elastičnosti polimerne mješavine. Poli(akrilat-uretana) (PAU) je ugrađen u lanac PEDOT-a naknadnom radikalskom polimerizacijom putem prijenosa atoma (ATRP). Zahvaljujući vodikovim vezama, PAU omogućuje fizikalno umrežavanje, čime se postiže svojstvo samozacjeljivanja filmova.

Dobiveni produkti analizirani su pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR) te pomoću sonde s 4 točke (4PP), a provedena su i ispitivanja stabilnosti te ispitivanja mehaničkih svojstava. Izrađeni polimerni filmovi pokazali su izvrsna mehanička svojstva, istežljivost, stabilnost, električnu provodnost i sposobnost samozacjeljivanja, što im otvara mogućnost primjene u nosivoj elektronici. Potvrđena električna vodljivost pruža priliku za daljnju optimizaciju ovih filmova u tu svrhu.

Ključne riječi: elektrovodljivi polimeri, PEDOT, samozacjeljivost, nosiva elektronika, termoplastični elastomer

## **SUMMARY**

### **TESTING THE SELF-HEALABILITY OF CONDUCTIVE FILMS BASED ON POLY(3,4-ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE)**

The discovery of conductivity in certain types of polymers has opened new possibilities in scientific research, significantly increasing interest in this field. Conductive polymers, with their unique optical and electrical properties, represent exceptionally versatile organic materials. Their chemical stability, mechanical flexibility, excellent processability, tunable conductivity, and biocompatibility enable wide application in electronics and microelectronics, medicine, biotechnology, sensor technologies, and flexible electronics.

Particularly noteworthy is poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), which is considered one of the most important representatives of conductive polymers due to its high conductivity. By copolymerizing PEDOT with other polymers, it is possible to significantly modify and tailor the properties of the final product, allowing the development of innovative solutions for contemporary technical challenges, especially in the field of wearable electronics.

The purpose of this study is to investigate the self-healing properties of conductive films based on PEDOT, synthesized from EDOT and ThBr monomers, and thermoplastic elastomer SEBS, which contributes to the increased elasticity of the polymer blend. Poly(acrylate-urethane) (PAU) was incorporated into the PEDOT chain via subsequent atom transfer radical polymerization (ATRP). Due to hydrogen bonding, PAU enables physical cross-linking, thereby achieving the self-healing property of the films.

The obtained products were analyzed using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and a four-point probe (4PP), and stability and mechanical property tests were also performed. The fabricated polymer films demonstrated excellent mechanical properties, stretchability, stability, electrical conductivity, and self-healing capability, which opens up opportunities for their application in wearable electronics. The confirmed electrical conductivity provides an opportunity for further optimization of these films for this purpose.

Keywords: conductive polymers, PEDOT, self-healing, wearable electronics, thermoplastic elastomer

## Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Elektrovodljivi polimeri.....	2
2.1.1. Dobivanje elektrovodljivih polimera.....	3
2.1.2. Svojstva elektrovodljivih polimera.....	5
2.1.3. Primjena elektrovodljivih polimera .....	6
2.1.4. Rastezljiva elektronika.....	7
2.1.5. Poli(3,4-etilendioksitofen) (PEDOT) .....	8
2.2. Termoplastični elastomeri .....	9
2.2.1. Stiren/etil-butilen/stiren (SEBS).....	9
2.3. Radikalna polimerizacija prijenosom atoma (ATRP).....	10
2.4. Metode karakterizacije.....	12
2.4.1. Nuklearna magnetska rezonancija (NMR) .....	12
2.4.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) .....	12
2.4.3. Pretražni elektronski mikroskop (SEM) .....	13
2.4.4. Termogravimetrijska analiza (TGA) .....	14
2.4.5. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) .....	15
2.4.6. Metoda sonde s četiri točke (4PP) .....	16
2.4.7. Ciklička voltometrija (CV) .....	17
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	18
3.1. Popis kemikalija.....	18
3.2. Reakcijske sinteze.....	19
3.2.1. Sinteza monomera 2-(tiofen-3-il) etil 2-bromo-2-metilpropanoat, ThBr ....	19
3.2.2. Sinteza monomera akrilat uretana, AU.....	19
3.2.3. Sinteza sulfoniranog SEBS kopolimera, S-SEBS .....	20



3.2.4.	Sinteza PEDOT-Br:S-SEBS kopolimera .....	21
3.2.5.	Sinteza PEDOT-g-PAU:S-SEBS kompozita (graftiranje).....	21
3.2.6.	Izrada polimernih filmova .....	22
3.3.	Metode karakterizacije.....	23
3.3.1.	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom.....	23
3.3.2.	Metoda sonde s četiri točke .....	23
3.3.3.	Hidraulička preša .....	24
4.	REZULTATI I RASPRAVA.....	26
4.1.	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom.....	26
4.2.	Karakterizacija polimernih PEDOT-SEBS filmova .....	28
4.2.1.	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom.....	28
4.2.2.	Metoda sonde s četiri točke .....	31
4.3.	Ispitivanje samozacjeljivosti.....	31
4.3.1.	Metoda sonde s četiri točke .....	32
4.3.2.	Ispitivanje stabilnosti razvijenih filmova.....	34
4.3.3.	Ispitivanje mehaničkih svojstava .....	35
5.	ZAKLJUČAK.....	37
6.	LITERATURA .....	38

## 1. UVOD

Samozacjeljivi materijali predmet su istraživanja još od antičkih vremena, kada su pokušavali izraditi beton otporan na potrese, starenje i vremenske neprilike. Znanstvenim i tehnološkim napretkom razvijeni su brojni kvalitetni materijali, a njihovo svojstvo samozacjeljivosti još uvijek privlači pozornost mnogih znanstvenika [1].

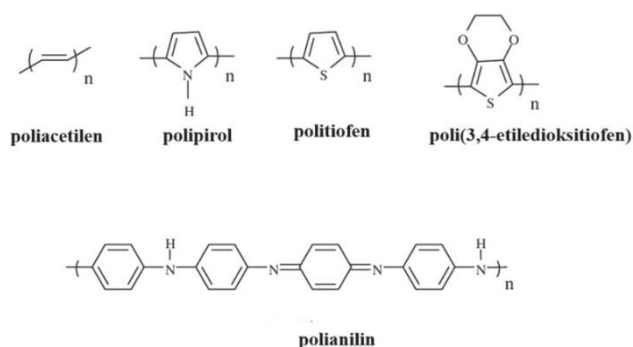
Polimeri su se u početku koristili kao izolacijski materijal, no krajem 20. stoljeća Alan Heeger, Alan MacDiarmid i Hideki Shirakawa dolaze do važnog otkrića te uspijevaju sintetizirati prvi elektrovodljivi polimer. U posljednjem desetljeću, velik naglasak se stavlja upravo na svojstvo samozacjeljivosti elektrovodljivih polimera, što je posebno korisno u primjenama poput elektroničke kože, nosivih i rastezljivih senzora, aktuatora, tranzistora te uređaja za prikupljanje i pohranu energije. Neka od svojstava koja su atraktivna u ovim primjenama, a posjeduju ih spomenuti polimeri su podesiva visoka vodljivost, kemijska stabilnost, izvrsna obradivost i biokompatibilnost [1].

Zahvaljujući svojim izvanrednim svojstvima, poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT) ističe se kao jedan od najpoznatijih i najčešće korištenih elektrovodljivih polimera. Stoga će se u ovom radu koristiti upravo vodljivi filmovi na bazi PEDOT-a, s glavnim ciljem istraživanja njihovih svojstava samozacjeljivanja [2].

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Elektrovodljivi polimeri

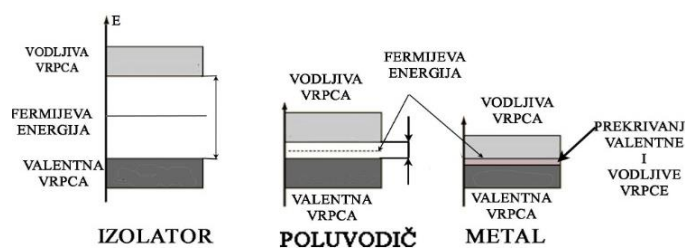
Elektrovodljivi polimeri u svojem izvornom stanju imaju slabiju elektrovodljivost, no kada se dopiraju prikladnim dopanantom, svojstvo elektrovodljivosti može biti i milijun puta izraženije. Izvorni poliacetilen ima elektrovodljivost od oko  $10^{-5}$  S/cm, dok se u dopiranom stanju ona kreće od  $10^2$  do  $10^3$  S/cm. Unazad nekoliko godina postali su vrlo popularni u znanosti i industriji zbog svojih električnih, optičkih i mehaničkih svojstava, jednostavne sinteze, lake proizvodnje te visoke stabilnost u okolišu u usporedbi s konvencionalnim anorganskim materijalima. Neki od najznačajnijih elektrovodljivih polimera su: politiofen, polianilin, polipirol, poliacetilen i poli(3,4-etiledioksitiofen) (PEDOT) [3].



*Slika 1.* Kemijske strukture elektrovodljivih polimera

Električna svojstva vodljivih materijala moguće je objasniti pomoću elektronskih vrpca. Energijska razlika između vodljive vrpce i valentne vrpce određuje je li materijal izolator ili vodič. Valentna i vodljiva vrpca odvojene su zabranjenom zonom. Intrinzično vodljivi materijali imaju malu energiju zabranjene zone što omogućuje lakše preklapanje valentne i vodljive vrpce te se elektroni lakše kreću iz valentne u vodljivu vrpcu. Nasuprot tome, izolatori imaju veliku energiju zabranjene zone koja im onemogućuje nesmetano kretanje iz popunjene valentne vrpce u praznu vodljivu vrpcu. Svi vodljivi polimeri imaju konjugirane veze u svojim lancima koji se sastoji od izmjeničnih jednostrukih i dvostrukih veza, pri čemu su visoko delokalizirane, polarizirane i bogate elektronima  $\pi$ -veze odgovorne za njegova električna i optička svojstva te za kretanje elektrona. Naime, jednostruka veza sadrži lokaliziranu  $\sigma$ -vezu, dok dvostruka veza ima i  $\sigma$  i slabiju  $\pi$ -vezu. Dvostruki odnos između prvog i drugog ugljika uključuje  $\pi$ -vezu, koja se zatim prenosi na drugi i treći ugljik, a  $\pi$ -veza između trećeg i četvrtog ugljika prenosi se na sljedeći par; ovaj prijenos  $\pi$ -veza omogućava protok elektrona. Kako bi

se postigla visoka vodljivost polimera potrebno ih je dopirati [3]. Dopiranje podrazumijeva kontrolirano uvođenje malih količina dopanti poluvodiču s ciljem da se poveća vodljivosti. Vodljivost pokazuje značajne promjene ovisno o dopantnom materijalu, rasporedu polimernog lanca i njegovoj duljini. Koncentracija dopanta i pH vrijednost pojačavaju vodljivost. Nedopirani čisti polimeri mogu se ponašati kao izolatori ili poluvodiči, a vodljivost se povećava s povećanjem koncentracije dopanta. Dopanti pokreću redoks reakcije i dodaju ili uklanjaju elektrone iz elektrovodljivih polimera. Postoje dvije vrste dopiranja: p-tip i n-tip dopiranja, pri čemu dopanti stvaraju pozitivne i negativne polarone/bipolarone. Ti nositelji naboja se delokaliziraju duž polimernih lanaca, što omogućava električnu vodljivost. U slučaju p-tipa dopiranja, elektroni migriraju iz najviše popunjene molekulske orbitale (HOMO) prema dopantnim vrstama i stvara se šupljina, koja stvara manjak elektrona u lancu. No, u slučaju n-tipa dopiranja, elektroni se prenose na najniže popunjenu molekulsku orbitalu (LUMO) i dolazi do povećanja gustoće elektrona, čime se poboljšava vodljivost [3,4].



*Slika 2.* Usporedba elektronskih vrpca kod izolatora, poluvodiča i metala

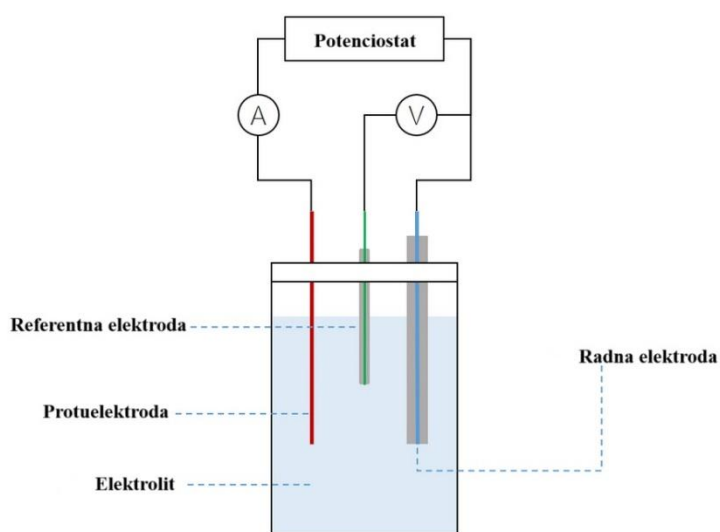
### 2.1.1. Dobivanje elektrovodljivih polimera

Vodljive polimere moguće je sintetizirati na više načina, no u praksi se najčešće koriste: kemijska oksidacijska polimerizacija i elektrokemijska polimerizacija.

Kemijska oksidacijska polimerizacija je najčešće korištena metoda za sintezu elektrovodljivih polimera. Razlog tome je činjenica da su provedena brojna istraživanja s ciljem povećanja učinkovitosti i kvalitete polimerizacije te razumna cijena proizvodnje koja je znatno manja od elektrokemijskih metoda. Ova metoda naziva se još i oksidacijska polimerizacija zbog toga što početni monomer oksidira djelovanjem oksidansa. Najčešći oksidansi koji se koriste su amonijev persulfat ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) i željezov(III) klorid ( $\text{FeCl}_3$ ).

Korištenje kemijske polimerizacije preporučuje se ako je potrebno sintetizirati veliku količinu polimera, no za preciznu proizvodnju polimera visoke kvalitete bolje je koristiti elektrokemijsku polimerizaciju [5,6].

Elektrokemijska polimerizacija metoda je pripreme polimernih filmova pod utjecajem električnog polja. Provodi se primjenom konstantne struje, konstantnog potencijala ili primjenom potenciodinamičkih tehnika. Temelji se na taloženju polimera na površini nanomaterijala ili površini čvrstog elektrodnog materijala. Taj se mehanizam često temelji na stvaranju kationskog radikala oksidacijom monomera na spomenutom elektrodnom materijalu. Uobičajeno se koristi troelektrodni sustav koji se sastoji od radne elektrode, referentne elektrode i protuelektrode pri konstantnoj struji ili potencijalu [7]. Elektrokemijske metode omogućuju proizvodnju vrlo tankih filmova elektrovodljivih polimera debljine od oko 20 nm, dok kemijske metode omogućuju stvaranje praškastih materijala ili vrlo debelih filmova. Elektrokemijska polimerizacija obično rezultira većom vodljivošću polimera i kraćim vremenom sinteze u usporedbi s kemijskom polimerizacijom. U tom procesu, važno je da otapalo i elektrolit budu stabilni pri oksidacijskom potencijalu, zbog čega se često koriste organska otapala poput acetonitrila koji ima široki raspon potencijala. U usporedbi s kemijskom oksidacijom, elektrokemijska oksidacija nudi niz prednosti, uključujući mogućnost ugradnje različitih dopanata, jednostavno upravljanje mikrostrukturama, sekvencijalno taloženje za stvaranje slojevitih struktura te mogućnost formiranja kopolimera [8].



*Slika 3.* Elektrokemijska polimerizacija

## 2.1.2. Svojstva elektrovodljivih polimera

Elektrovodljivi polimeri posjeduju brojna električna, magnetska, optička i mehanička svojstva. Elektrovodljivi polimeri imaju manju masu i gustoću od metala te su zbog svojih povoljnih mehaničkih svojstva u mnogim primjenama bolja alternativa. Vodljivost polimera ovisi o rasporedu lanaca polimera, duljini konjugacije, čistoći samog uzorka, temperaturi te o postotku dopiranja. Postotak dopiranja i temperatura djeluju tako da povećavaju broj nositelja naboja u polimeru te povećavaju njegovu vodljivost [9].

### 2.1.2.1 Samozacjeljivost elektrovodljivih polimera

Poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT) je jedan od najuspješnijih i najpopularnijih elektrovodljivih polimera, što je i razlog zašto ga koristimo u ovom radu. Kako bi se PEDOT koristio za primjene poput fleksibilne elektronike, potrebno je poboljšati njegovu rastezljivost i samozacjeljivost. Jedan od pristupa tome je miješanje PEDOT-a s polistirenskim sulfonatom (PSS), koji pokazuje povećanu rastezljivost i svojstva samozacjeljivanja. Drugi pristup uključuje graftiranje različitih polimernih bočnih lanaca pomoću atom-transfer radikalne polimerizacije (ATRP). Bočni lanci graftirani na kruti osnovni lanac PEDOT-a omogućavaju stvaranje nekovalentnih vodikovih veza, čime dobiveni graft kopolimer postaje fleksibilniji. Ovaj pristup također nudi prednost samozacjeljivanja, jer se vodikove veze mogu spontano obnavljati kada se prekinu uslijed naprezanja. Međutim, zbog visoke kemijske stabilnosti PEDOT-a, molekuli ne nude reaktivna mjesta za lako graftiranje bočnih lanaca. Stoga je potrebno modificirati molekule prije graftiranja. Ovo se postiže kopolimerizacijom EDOT monomera s monomerom funkcionaliziranim reaktivnim vrstama, što omogućuje stvaranje polimernog makroinicijatora koji se zatim može lako povezati s različitim bočnim lancima u ATRP procesu. ATRP je napredna metoda polimerizacije koja omogućava precizno upravljanje molekulskom masom i duljinom lanaca polimera, čime se postiže kontrola nad svojstvima konačnog proizvoda, što je detaljnije objašnjeno u poglavlju 2.3. EDOT monomer kopolimeriziran je s prethodno sintetiziranim tiofenskim monomerom funkcionaliziranim bromom (ThBr). Zbog prisutnosti reaktivne C-Br veze, ThBr pruža reaktivna mjesta na koja se mogu graftirati različite bočne grane polimera s vodikovim vezama kako bi se poboljšala rastezljivost i sposobnost samozacjeljivanja. Također, samozacjeljivost se dodatno poboljšava dodavanjem mekih lanaca akrilat-uretana (AU) na osnovni lanac PEDOT-a koristeći tehniku ATRP-a. Graftiranjem AU lanaca na PEDOT stvara nekovalentne vodikove veze koje pomažu

da on postane fleksibilniji i sposobniji za samozacjeljivost. Vodikove veze mogu se obnoviti nakon što puknu pod opterećenjem, čime materijal vraća svoja izvorna mehanička svojstva. [10,11].

### **2.1.3. Primjena elektrovodljivih polimera**

Elektrovodljivi polimeri su zbog jednostavne i jeftine sinteze te zbog prethodno navedenih povoljnih svojstava često korišteni u brojnim granama industrije i znanosti. Tako su svoju primjenu pronašli u elektronici i mikroelektronici, senzorskim tehnologijama, proizvodnji antistatičkih prevlaka, zaštiti protiv elektromagnetske interferencije, medicini, biotehnologiji i brojnim drugim industrijama [12].

Superkondenzatori su vrsta elektrokemijskih sustava za pohranu energije poznati po svojoj visokoj gustoći energije, koju mogu učinkovito osloboditi u vrlo kratkom vremenu. Izvedbe superkondenzatora s elektrovodljivim polimerima imaju bolja svojstva kapacitivne gustoće energije, bolju električnu vodljivost, brz postupak dopiranja/dedopiranja tijekom punjenja/pražnjenja te ih karakterizira niža cijena proizvodnje [5].

Solarni paneli s elektrovodljivim polimerima postali su komercijalno konkurentni panelima na bazi silicija. Karakterizira ih niža cijena proizvodnje, jednostavna obrada, transport i instalacija, mehanička fleksibilnost te mogućnost varijacije kemijske strukture. Solarni paneli koji su trenutno dostupni na tržištu nude učinkovitost od oko 20%, dok je rekordna učinkovitost solarnih ćelija s elektrovodljivim polimerima 19.31% [13].

Osim primjene elektrovodljivih polimera u samoj konstrukciji solarnih ćelija, istraživači s Indijskog tehnološkog instituta (*IIT Bhilai*) razvili su samozacjeljujući polimerski premaz PSt-b-PTEVE koji u nekoliko minuta popravljiva površinske pukotine solarnih ćelija. Cilj istražitelja je ovim pristupom očuvati performanse ćelija, produžiti njihov vijek trajanja te na taj način smanjiti količinu tehnološkog otpada [14].

Senzori na bazi elektrovodljivih polimera koriste vodljive polimere kao materijal za detekciju. Najveća prednost takvih senzora je njihova sposobnost detekcije širokog spektra analita. Za detekciju određenog analita potrebna je modifikacija kemijske strukture vodljivog polimera, ili dodavanje određene funkcionalne skupine na strukturu polimera. Takvi senzori imaju visoku razinu osjetljivosti zbog visokog omjera površine prema volumenu elektrovodljivih materijala, što im osigurava bolju interakciju s analitima. Svojstvo

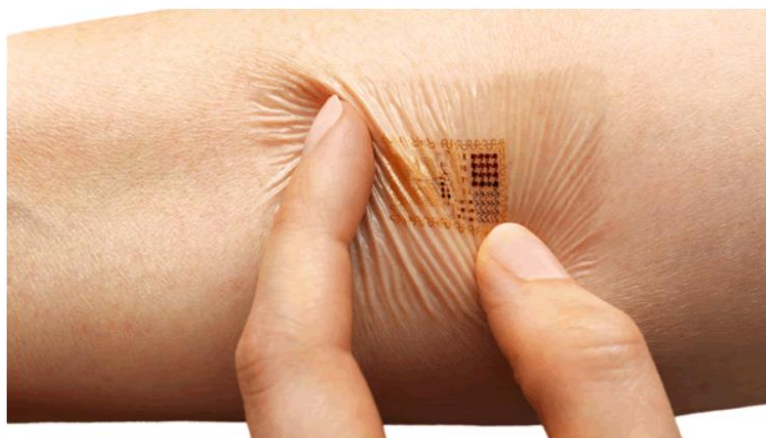
samozacjeljivosti osigurava dulji životni vijek senzora te omogućava da senzor unatoč fizičkim oštećenjima prikuplja precizna mjerenja [15].

#### 2.1.4. Rastezljiva elektronika

Rastezljiva elektronika predstavlja značajan napredak u području fleksibilne elektronike. Ona je dizajnirana da održava stabilne performanse u uvjetima visokog naprezanja, poput savijanja, uvijanja i rastezanja, što ih čini idealnima za integraciju u odjeću ili izravno na ljudsko tijelo. Jedna od ključnih komponenti rastezljive elektronike su vodljivi kompozitni elastomeri. Oni se izrađuju kombiniranjem elastičnih polimera s vodljivim punilima. Elastični polimeri pružaju fleksibilnost i rastezljivost materijala, dok vodljiva punila, poput metalnih nanočestica, ugljikovih nanocijevi i vodljivih polimera, pružaju električnu vodljivost [16].

Rastezljivost u kombinaciji sa svojstvom samozacjeljivosti osigurava dugotrajnu funkcionalnost i trajnost elektroničkih uređaja. Primjerice, kompoziti napravljeni od mikroskopskih čestica nikla i supramolekularnih oligomera pokazuju svojstva samozacjeljivosti putem vodikovih veza, postizujući do 90% učinkovitosti samozacjeljivosti u samo 15 sekundi. Ova su svojstva ključna za primjene gdje je elektronika izložena čestim mehaničkim opterećenjima, kao što je implementacija elektronike na ljudskoj koži [16].

Rastezljiva elektronika ima širok raspon primjena. Na primjer, elektronička koža (E-koža) može se koristiti za osjetilno opažanje, oponašajući funkciju ljudske kože. Osim toga, nosivi uređaji poput rastezljivih zaslona i senzora mogu se integrirati u odjeću za praćenje zdravstvenog stanja u stvarnom vremenu i mobilnu elektroniku [16].



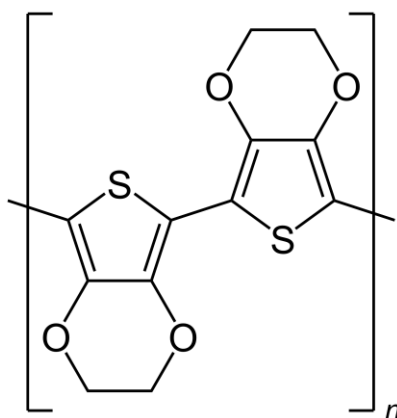
**Slika 4.** Primjena rastezljive elektronike na ljudskoj koži



### 2.1.5. Poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT)

Poli(3,4-etilendioksitiofen), ili kraće PEDOT, razvila je njemačka tvrtka *Bayer AG* u 80-im godinama dvadesetog stoljeća. PEDOT je derivat politiofena, a dobiva se postupcima kemijske i elektrokemijske polimerizacije, koji su objašnjeni u poglavlju 2.1.1. S obzirom na debljinu filma, PEDOT može biti bezbojan ili svijetlo plave boje u tanjim filmovima, sve do tamno plave boje u debljim filmovima. Promjena boje može se ostvariti i oksidacijom u omjerima gdje boja oksida počinje prevladavati, a PEDOT postaje medij za provodnost električne energije. Činjenica da PEDOT može biti proziran u vidljivom spektru svjetlosti čini ga vrlo poželjnim u brojnim primjenama u industriji [17].

PEDOT je jedan od vodećih polimera jer se mogu postići visoke električne provodnosti, te je stabilan. Vodljivost dostiže do  $6259 \text{ S cm}^{-1}$  u tankim filmovima i  $8797 \text{ S cm}^{-1}$  u pojedinačnim kristalima, što je samo za jedan red veličine manje od vodljivosti najvodljivijih metala, kao što su srebro i bakar. Navedena svojstva, kao i stabilnost u okolišu, optička prozirnost u tankim filmovima, laka obradivost, otpornost na koroziju, visoka kemijska stabilnost i biokompatibilnost, ali i mnoga druga omogućuju PEDOT-u široku primjenu u optoelektronici, termoelektronici, sensorima i biosensorima, fotonaponskim sustavima i rasvjeti [10,11]. Njegova robusnost i performanse potaknuli su opsežna istraživanja tijekom posljednja dva desetljeća, naglašavajući napredak u njegovoj sintezi, poboljšanju svojstava i raznovrsnim primjenama [18].



*Slika 5.* Kemijska struktura PEDOT-a

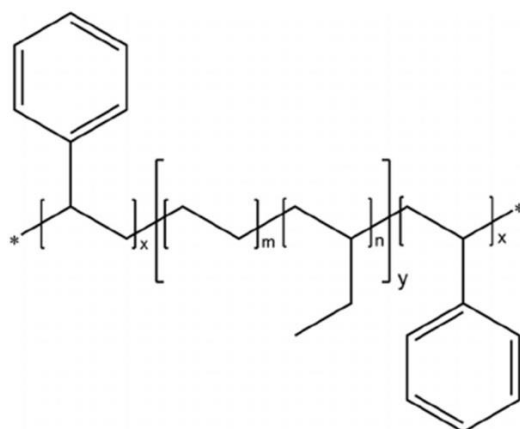
## 2.2. Termoplastični elastomeri

Termoplastični elastomeri su višefazni polimerni sustavi koji pružaju jedinstvenu kombinaciju mehaničkih i procesnih svojstava. Zadržavaju karakteristike vulkanizirane gume, poput fleksibilnosti, elastičnosti i savitljivosti, no proizvode se bez potrebe za vulkanizacijom, koristeći procesne uvjete karakteristične za plastomere. Termoplastični elastomeri su najčešće blok kopolimeri različitih struktura, sastavljeni od meke, elastomerne faze kao matrice i diskontinuirane krute faze, plastomera. Mogu biti u obliku diblok i triblok kopolimera, te linearnih i zvjezdastih struktura. Linearni triblok kopolimer ima krajnje polistirenske blokove i srednji elastomerni blok. Elastomerni blok može biti nezasićeni, poput polibutadienskog (PB) u stiren-butadien-stiren blok kopolimeru (SBS) ili poliizoprenskog (I) u stiren-izopren-stiren blok kopolimeru (SIS). Također može biti zasićeni, kao što je etilen-butilenski elastomerni blok (EB) u stiren/etil-butilen/stiren blok kopolimeru (SEBS). Mehanička svojstva termoplastičnih elastomera određena su njihovom morfološkom strukturom. Domene stirenskih dijelova termoplastičnog elastomera, ovisno o udjelu u kopolimeru, mogu biti sferičnog, cilindričnog ili lamelnog oblika. Sferična struktura termoplastičnog elastomera sadrži 0-30% polistirenskih blokova. Veliki razmaci među domenama rezultiraju materijalom visoke elastičnosti. S povećanjem udjela PS blokova, domene postaju veće, razmaci među njima kraći, a materijal čvršći. Kada se udio polistirena poveća do 40%, dolazi do stvaranja cilindrične strukture, što rezultira još čvršćim materijalom. Lamelarna struktura sadrži 40-60% polistirenskih blokova [19].

### 2.2.1. Stiren/etil-butilen/stiren (SEBS)

Stiren/etil-butilen/stiren (SEBS) jedan je od najpoznatijih predstavnika termoplastičnih elastomera. Osnovna karakteristika SEBS blok kopolimera, kao i drugih termoplastičnih elastomera, je termodinamska inkompatibilnost između tvrde polistirenske (PS) komponente i elastomerne etilen/butilenske (EB) komponente, što rezultira mikrofaznom separacijom. Pozitivna energija miješanja ( $\Delta G$ ) uzrokuje faznu separaciju blokova, a na to utječu parametri poput topljivosti između blokova, molekularna težina blokova i njihova gustoća. Mikrofazna separacija u SEBS blok kopolimeru očituje se u prisutnosti dvije temperature staklastog prijelaza: tvrde PS faze i meke EB faze. Ova mikrofazna separacija blokova, zajedno s fizikalnim umrežavanjem domena, ključni su faktori koji definiraju jedinstvena procesna i uporabna svojstva SEBS blok kopolimera. Krajnji polistirenski blokovi aglomeriraju i tvore tvrde, čvrste domene pri sobnoj temperaturi te dolazi do fizikalnog umrežavanja. Kada se polimer zagrije, polistirenske domene omekšaju, što omogućuje tečenje materijala. Nakon

hlađenja, domene se ponovno očvršćuju i vraćaju u prvobitno stanje, stvarajući novu mrežu. Takva struktura fizikalnog umrežavanja doprinosi velikoj rasteznoj čvrstoći SEBS blok kopolimera. Svojstva SEBS blok kopolimera određena su karakteristikama pojedinih faza. Tvrdi, polistirenska faza utječe na čvrstoću i krutost kopolimera, a meka, elastomerna, EB, faza doprinosi elastičnosti i fleksibilnosti, te otpornosti kopolimera. SEBS ima široku primjenu u polimernoj modifikaciji, naročito pri modifikaciji plastomera široke potrošnje, polipropilenu i polistirenu. Često se koristi kao modifikator međufaznih karakteristika u mješavinama nekompatibilnih polimernih komponenata [19,41].

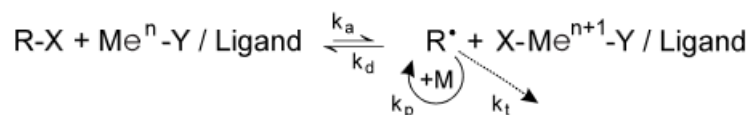


*Slika 6.* Kemijska struktura SEBS-a

### 2.3. Radikalna polimerizacija prijenosom atoma (ATRP)

Radikalna polimerizacija temeljni je postupak sinteze polimera. Više od 200 milijuna tona sintetičkih polimera proizvede se godišnje, a od toga više od 50% procesima radikalne polimerizacije. S obzirom na mehanizam i kinetiku reakcija, istodobno nije moguće postići doseg reakcije, veliku brzinu, traženu molekulsku masu i usku raspodjelu molekulskih masa nastalog polimera. Iz tog razloga u novije se vrijeme obavlja vrlo opširno istraživanje novih vrsta radikalnih polimerizacija. Novi postupci sinteze (ko)polimera temelje se na tzv. živućim slobodno-radikalnim polimerizacijama (engl. *living free radical polymerization*, LFRP), ali i na klasičnim radikalnim polimerizacijama s inicijatorima koji posjeduju dvije funkcijske skupine koji radikalske čestice stvaraju pri različitim temperaturama. U području živućih tj. pseudo-živućih radikalnih polimerizacija spada i polimerizacija prijenosom atoma, koja se pokazala kao jedna od najdjelotvornijih. Živuća polimerizacija definira se kao polimerizacija koja ne sadrži reakcijske stupnjeve terminacije i prijenos lančane reakcije, pa do prestanka rasta

makromolekula dolazi tek potpunom potrošnjom monomera. Glavni uvjet nastajanja živućih makromolekula je velika reaktivnost inicijatora. Brzina inicijacije puno je veća od brzine propagacije pa je samim time broj nastalih makromolekula jednak broju molekula inicijatora. Prosječan stupanj polimerizacije izravno je ovisan o smanjenju molne koncentracije monomera i obrnuto proporcionalan koncentraciji inicijatora. Prema tome osnovna karakteristika živućih polimerizacija je linearna međuovisnost molekulske mase i dosega reakcije. Mehanizam na kojem se temelje te reakcije uključuje ravnotežu rastućih slobodnih radikala i većeg broja slabo aktivnih ili spavajućih (engl. *dormant*) vrsta, koje postaju aktivne pri određenim uvjetima inicirajući reakciju polimerizacije. Pri prevođenju velikog dijela reaktivnih vrsta u slabo aktivne ili neaktivne, koncentracija slobodnih radikala znatno se smanjuje te se time smanjuje brzina reakcije terminacije i prijenosa lančane reakcije. Kod radikalske polimerizacije uz prijenos atoma u prvome stupnju dolazi do redukcije inicijatora kompleksnog prijelaznog metala, čime nastaju inicirajuća radikalska vrsta i metal/halogenidni (MeX) kompleks. Radikalske reaktivne vrste mogu propagirati s molekulama monomera ili oduzimanjem halogenoga atoma metalnome kompleksu stvoriti slabo aktivne halogen-alkilne vrste. Alkilne skupine ponovo se aktiviraju kompleksom i obnavljaju reakciju propagacije prema mehanizmu na *slici 7*. [20].



*Slika 7.* Mehanizam slobodno radikalske polimerizacije uz prijenos atoma

Radikalske polimerizacije uz prijenos atoma nisu selektivne te mogu pokrenuti reakciju polimerizacije velikog broja monomera čak i pri sobnoj temperaturi, uz prisutnost kisika i drugih inhibitora reakcije te imaju potpunu kontrolu nad molekularnom težinom, uskim rasponom veličina molekula (polidisperznim indeksom), funkcionalnostima na krajevima lanaca i prilagodljivom strukturom. Kada se ATRP kombinira s metodom kemijske sinteze koja naglašava učinkovitost, jednostavnost, selektivnost i modularnost u spajanju molekularnih jedinica, moguće je proizvesti polimere s gotovo svim željenim svojstvima, uključujući sposobnost samozacjeljivanja. [20,43].

## 2.4. Metode karakterizacije

### 2.4.1. Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

Nuklearna magnetska rezonancija (engl. *Nuclear Magnetic Resonance*, NMR) je spektroskopska metoda koja se koristi za određivanje čistoće uzorka i strukture organskih spojeva. Najčešće korišteni tipovi NMR-a su  $^1\text{H}$  gdje se promatra broj i položaj protona te  $^{13}\text{C}$  gdje promatramo jezgre ugljika. Fizikalni princip temelji se na vrtnji nabijene jezgre koja inducira magnetski moment. Jezgra se giba i rotacijom se ponaša kao mali magnet. Usmjerava se u sve smjerove ovisno o magnetskom broju. Spinski broj  $I$  za  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  iznosi  $\frac{1}{2}$  što govori da obje jezgre imaju dvije orijentacije u magnetskom polju: u istom smjeru i suprotno (na višem energijskom nivou) od magnetskog polja. Do apsorpcije dolazi kada se oscilirajuća električna komponenta ulaznog zračenja izjednači s frekvencijom električnog polja generiranog vrtnjom jezgre ( $V=\omega$ ). U ovakvim uvjetima govori se o rezonanciji jezgre s dolaznim elektromagnetskim valom. NMR-om može se pratiti nuklearna apsorpciju i nuklearna indukcija. Nuklearna apsorpcija govori o razlici apsorbiranih energija. Nuklearna indukcija se temelji na pobuđivanju jezgre radiofrekventnim pulsom, gdje jezgra apsorbira frekvenciju te dolazi do rezonancije, a zatim relaksacije jezgre (povratak u niži energijski nivo). Za mjerenje  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  spektara koriste se otapala koja ne sadrže vodik ili otapala gdje je vodik u obliku koji se ne registrira. Bitno je da se kod snimanja NMR spektra ne troši uzorak već se samo otapa. Standard je tetrametilsilan (TMS) koji je jeftin, inertan, nije toksičan, ima samo jedan signal te je pogodan i za  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$ . [21,22,23]

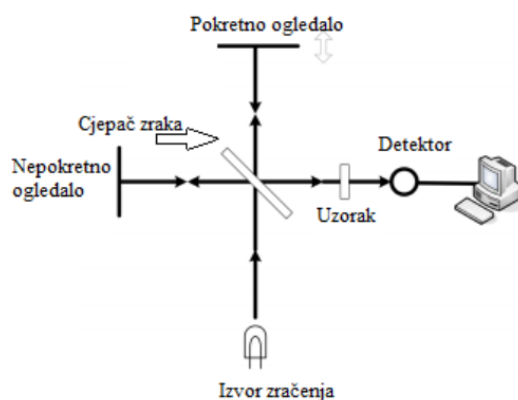
### 2.4.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom poznata kao i FTIR (engl. *Fourier transformation infrared spectroscopy*) analitička je tehnika koja se koristi za identifikaciju organskih, polimernih a i u nekim slučajevima i anorganskih materijala [24].

FTIR se sastoji od: od izvora, razdjelnika snopa, dva zrcala, laserskog sustava i detektora. Energija prolazi od izvora do razdjelnika snopa koji dijeli snop na dva dijela. Jedan dio prenosi se na pokretno zrcalo, dok se drugi odražava na fiksno zrcalo. Pokretno zrcalo se kreće naprijed-nazad konstantnom brzinom. Dva snopa se reflektiraju od zrcala i ponovno kombiniraju na razdjelniku snopa, stvarajući interferencijski uzorak, koji se prenosi kroz komoru za uzorak do detektora. Taj se signal zatim podvrgava funkciji Fourierove

transformacije kako bi se generirao spektar. Tehnika se temelji na identifikaciji funkcionalnih skupina unutar molekula gdje dolazi do vibracija tj. njihovog istežanja ili savijanja pri određenim valnim duljinama svjetlosti. Grafički prikaz ovisnosti apsorbancije (%) o valnom broju ( $\text{cm}^{-1}$ ) je rezultat FTIR-a [25].

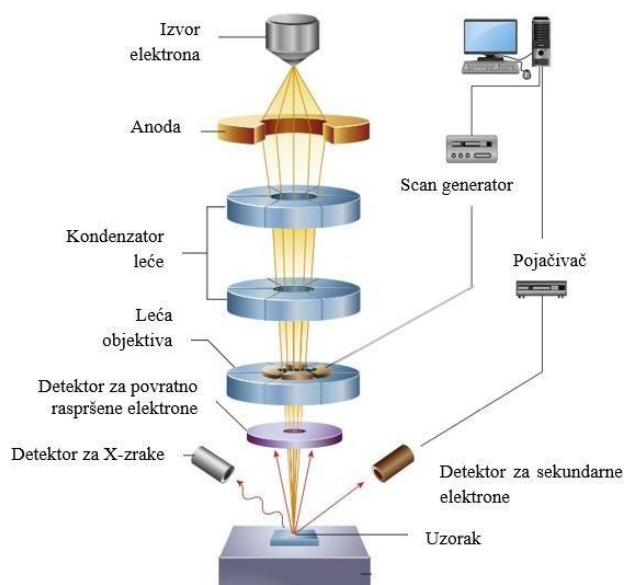
Prednosti FTIR tehnike su: kratki postupak, visoka rezolucija  $\leq 0,001 \text{ cm}^{-1}$ , kvalitetni spektri, mala količina uzorka itd. [26].



**Slika 8.** Shema FTIR spektrometra

### 2.4.3. Pretražni elektronski mikroskop (SEM)

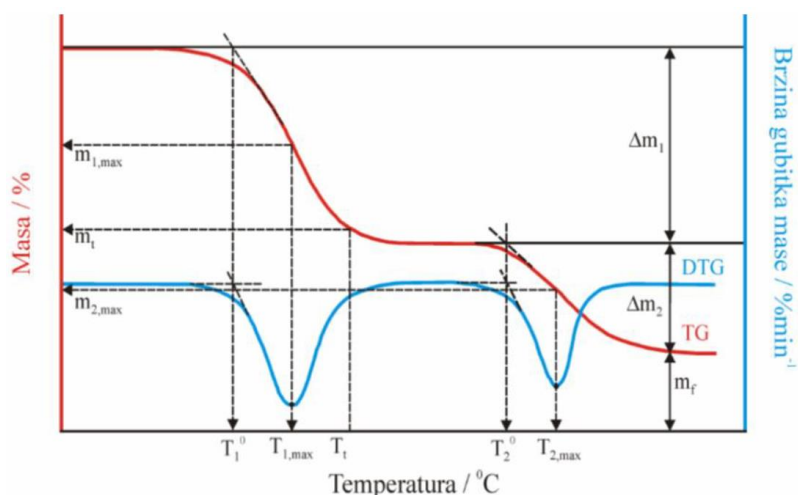
Pretražni elektronski mikroskop (engl. *Scanning Electron Microscope*, SEM) vrsta je elektronskog mikroskopa pomoću kojeg je moguće dobiti sliku visoke rezolucije istraživanog objekta. Osnovne karakteristike su: rad pri vrlo niskim radnim naponima s ciljem sprječavanja površinskog elektrostatskog nabijanja uzorka, pamćenje pojedinih crta, panorama ili točki te njihovo ponovno vraćanje za analizu, mapiranje distribucije kemijskih elemenata u uzorku, sinkronizirano pomicanje uzoraka po x, y, z osi. Koristi se za ispitivanje poroznosti i pukotina, za određivanje veličine, oblika i broja čestice [27]. Postiže povećanje 10-500 000 puta. Princip rada temelji se na tome da površina ispitivanog uzorka skenira s fokusiranim snopom elektrona velike preciznosti, Upadni elektronski snop izbija elektrone iz atoma uzorka koji se detektiraju na fotomultiplikatorskom detektoru. Signali se pomoću mikroprocesora pretvaraju u električne signale čime na ekranu nastaje trodimenzionalna realna slika površine uzorka. Rendgenske zrake emitirane iz uzorka karakteristične su za svaki kemijski element prisutan u uzorku što je temeljni princip elementne mikroanalize. Intenzitet rendgenskih zraka proporcionalan je udjelu svakog pojedinog elementa u uzorku [27,28].



**Slika 9.** Shema SEM mikroskopa

#### 2.4.4. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza (engl. *Thermogravimetric analysis*, TGA) je analitička tehnika kojom se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi i/ili vremenu. Postoji neizotermna i izotermna termogravimetrijska analiza. Kod neizotermne (dinamčka) uzorak se zagrijava određenom brzinom, a kod izotermne promjena mase uzorka ovisna je o vremenu, uz konstantnu temperaturu. Informacije o materijalu koje možemo dobiti pomoću TGA su: sastav, udio organske i anorganske komponente, udio aditiva, stupanj umreženja, životni vijek materijala te toplinsku postojanost. Prije same provedbe eksperimenta potrebno je odabrati posudicu za mjerenje, masu uzorka, temperaturni program i atmosferu (inertnu ili oksidativnu). Posudice koje se koriste su najčešće od platine, aluminija te keramičke jer podnose visoke temperature. TGA mjerenje započinje tariranjem prazne posudice i postavljanjem uvjeta mjerenja: temperaturno područje, brzina zagrijavanja te protok plina. Nakon toga uzorak se stavlja u posudicu, peč se zatvara te se pokreće eksperiment. Pomoću dobivenih rezultata DTG i TG krivulje može se očitati  $T$  (temperatura početka razgradnje),  $T_{\max}$  (temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje),  $m_p$  (početak gubitka mase uzorka),  $m_f$  (konačna masa uzorka) te  $\Delta m$  (promjena mase u pojedinom stupnju razgradnje) [29,30].

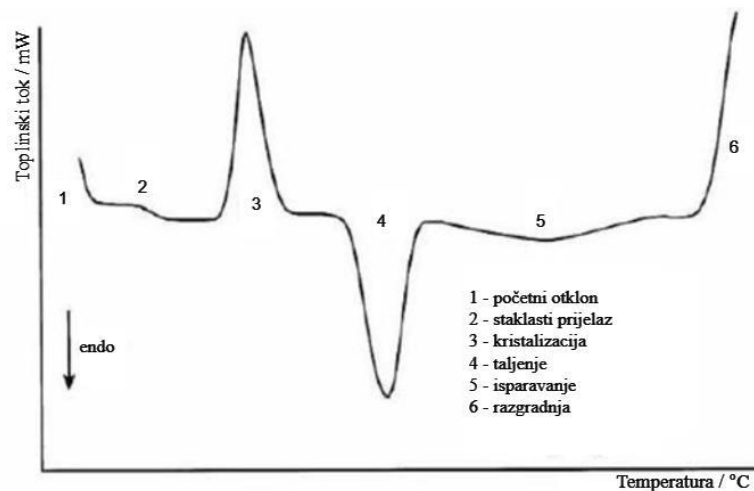


Slika 10. Rezultat TGA mjerenja

#### 2.4.5. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. *Differential Scanning Calorimetry*, DSC) tehnika je toplinske analize koja mjeri razliku toplinskog toka u funkciji temperature ili vremena pri kontroliranoj brzini zagrijavanja ili hlađenja. Toplinski tok je zapravo razlika temperatura između uzorka i prazne posudice (reference). Postoje dva tipa DSC instrumenata: DSC s mogućnošću kompenzacije snage i DSC s toplinskim tokom. Kod DSC-a s mogućnošću kompenzacije snage mjeri razlika u snazi koja je potrebna za održavanje uzorka i reference na istoj temperaturi pri kontroliranom temperaturnom programu. Svaka ćelija zagrijava se odvojeno prema zadanom temperaturnom programu i njihove se temperature mjere odvojenim sensorima. DSC s toplinskim tokom koristi grijač za podizanje temperature u obje ćelije. Male temperaturne razlike koje su nastale zbog endotermnih/egzotermnih utjecaja u ispitivanom uzorku bilježe se u funkciji vremena. Neki od procesa koji se proučavaju DSC tehnikom su: kristalizacija, prijelaz čvrsto-kapljevito, taljenje, isparavanje, adsorpcija, desorpcija, sušenje, sublimacija, umrežavanje itd. Temperatura staklastog prijelaza, staklište,  $T_g$ , je prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje. Ona je najvažnija zato što kod nje dolazi do povećanja pokretljivosti polimernog lanca te se materijal omekša [31].

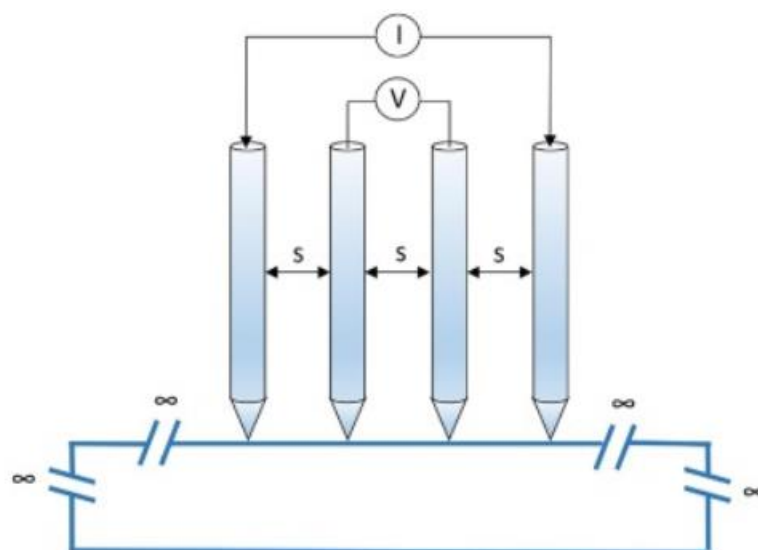




Slika 11. DSC krivulja

#### 2.4.6. Metoda sonde s četiri točke (4PP)

Metoda sonde s četiri točke (engl. *Four point probe*, 4PP) relativno je jednostavna i pouzdana metoda koja omogućuje mjerenje specifične otpornosti poluvodljivog i vodljivog materijala u obliku tankog filma. Sastoji se od četiri jednako razmaknute igle od volframa koje su linearno postavljene na ispitivani materijal. Dvije unutarnje sonde spojene na voltmetar gdje se mjeri pad napona, a dvije vanjske sonde kojima protječe konstantna struja spojene su na ampermetar. Iz poznate vrijednosti debljine uzorka izračuna se vrijednost električne otpornosti koja je obrnuto proporcionalna električnoj provodnosti [32].



Slika 12. Metoda sonde s četiri točke

#### 2.4.7. Ciklička voltametrija (CV)

Ciklička voltametrija (engl. *Cyclic voltammetry*, CV) pripada u skupinu elektroanalitičkih tehnika mjerenja. Signal pobude predstavlja linearno promjenjivi potencijal, a signal odziva je struja, koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala. Osnovni se princip temelji na linearnoj promjeni potencijala radne elektrode s vremenom od početnog potencijala,  $E_{\text{poč}}$ , do konačnog,  $E_{\text{kon}}$ , i natrag. Rezultat ovakve linearne pobude je elektrokemijska reakcija koja se registrira kao struja-potencijal krivulja. Brzina promjene potencijala može se mijenjati u širokom obujmu te se tako mogu ispitivati vrlo spore i vrlo brze elektrodne reakcije. Prema brzini prijenosa naboja procesi koji se odvijaju na elektrodama za vrijeme mjerenja cikličke voltametrije mogu se svrstati u tri skupine: reverzibilni proces, ireverzibilni proces i kvazireverzibilan proces. Reverzibilan proces gdje je prijenos naboja puno brži od difuzije te se na površini elektrode uspostavlja ravnoteža dana Nerstovom jednadžbom. Kod ireverzibilnog procesa prijenos naboja je vrlo spor proces u odnosu na proces difuzije. Opisuje ga Butler-Volmerova kinetika. Kod procesa koji se kod malih brzina promjena potencijala ponašaju reverzibilno te porastom brzine pokazuju odstupanje od reverzibilnog ponašanja nazivaju se kvazireverzibilni procesi [33,34].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

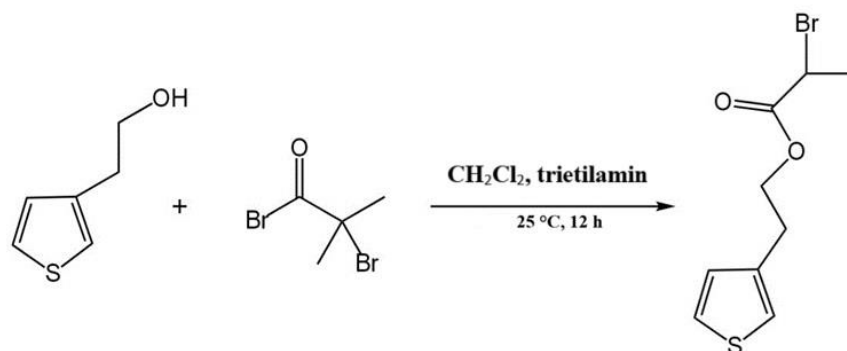
#### 3.1. Popis kemikalija

- 2-hidroksietil akrilat ( $C_5H_8O_3$ ): 97,0 %, Acros Organics
- 3,4-etilendioksitiofen (EDOT): 99,0 %, Acros Organics
- 3-tiofenetanol ( $C_6H_8OS$ ): 98,0 %, Tokyo Chemical Industry
- Acetanhidrid ( $C_4H_6O_3$ ): Lach-Ner
- Aceton ( $C_3H_6O$ ): 98,0 %, Gram-mol
- Acetonitril ( $C_2H_3N$ ): >99,9 %, Acros Organics
- Bakrov(I) bromid ( $CuBr$ ): 98,0 %, Alfa Aesar
- Dibutiltin dilaurat (DBTDL) ( $[CH_3(CH_2)_3]_2Sn[O_2C(CH_2)_{10}CH_3]$ ): 98,0 %, Alfa Aesar
- Dietil eter ( $C_4H_{10}O$ ): Lach-Ner
- Diklormetan ( $CH_2Cl_2$ ): 99,93 %, Lach-Ner
- Etanol ( $C_2H_5OH$ ): 96,0 %, Gram-mol
- Etil izocijanat ( $C_3H_5NO$ ): 98,0 %, Alfa Aesar
- Kloroform ( $CHCl_3$ ): 99,94 %, Lach-Ner
- Metanol ( $CH_3OH$ ): >99,0 %, Acros Organics
- N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriamin (PMDETA) ( $C_9H_{23}N_3$ ): >99,0 %, Tokyo Chemical Industry
- Polistiren-blok-poli(etilen-ran-butilen)-blok-polistiren (SEBS) ( $C_{14}H_{18}$ ): Sigma-Aldrich
- Sumporna kiselina ( $H_2SO_4$ ): 96 %, Lach-Ner
- Tetrahidrofuran ( $C_4H_8O$ ): 99,94 %, Lach-Ner
- Trietilamin ( $C_6H_{15}N$ ): 99,0 %, Acros Organics
- Željezov(III) klorid ( $FeCl_3$ ): 98,0 %, Thermo Scientific
- $\alpha$ -bromoizobutiril bromid ( $C_4H_6Br_2O$ ): 98,0 %, Tokyo Chemical Industry
- Nitrometan ( $CH_3NO_2$ ): 99%, Tokyo Chemical Industry

## 3.2. Reakcijske sinteze

### 3.2.1. Sinteza monomera 2-(tiofen-3-il) etil 2-bromo-2-metilpropanoat, ThBr

Sinteza ThBr monomera provedena je prema literaturi [35] uz neke izmjene. U tikvicu s okruglim dnom od 250 mL dodano je 100 mL diklormetana (DCM) te je propuhano dušikom 15 min pri 0 °C. Nakon 15 min u tikvicu je dodano 8,74 mL 3-tiofenetanol (79,601 mmol, 1,0 ekvivalent), 12,20 mL trietilamina (87,561 mmol, 1,1 ekvivalent) te kap po kap 10,82 mL 2-bromoizobutirilbromida (87,561 mmol, 1,1, ekvivalent). Reakcijska smjesa je zatim 12 h miješana na sobnoj temperaturi u struji argona kako bi se osigurala inertnost. Nakon 12 h reakcija je zaustavljena i isprana je destiliranom vodom (3x100 mL) te zasićenom vodenom otopinom NaCl (1x100 mL). Slojevi su odvojeni te je organski sloj sušen nad MgSO<sub>4</sub>. Organski sloj je zatim uparen na rotacijskom uparivaču, a dušikom je propuhan zaostali produkt. Dobiveni produkt očišćen je kolonskom kromatografijom na silika-gelu (DCM). Na TLC pločicama provjerene su dobivene frakcije. Dobivene frakcije koje sadrže ThBr sakupljene su u tikvicu s okruglim dnom te je otapalo otpareno na rotacijskom uparivaču.

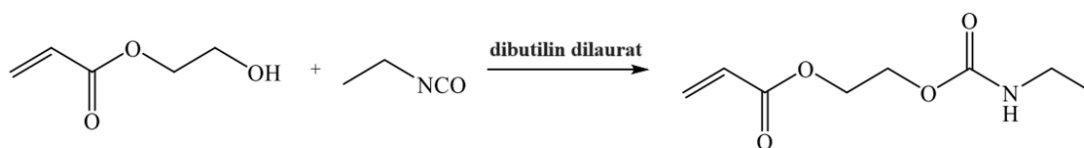


*Slika 13.* Shema sinteze ThBr monomera

### 3.2.2. Sinteza monomera akrilat uretana, AU

Sinteza monomera akrilat uretana pripremljena je prema postupku iz literature [35] uz male izmjene. U tikvici s okruglim dnom dodano je 25 g etil izocijanata (344,7 mmol, 1 ekvivalent) i 45,4 g 2-hidroksietil akrilata (379,2 mmol, 1,1 ekvivalent) te su intenzivno miješani. Kroz 1 h dodano je 15 kapi dibutilin dilaurata. Reakcija se odvija u ledenoj kupelji 4 h uz stalno miješanje u struji argona. Nakon 4 h dodano je 20 mL diklormetana. Kako bi se uklonio suvišak neizreagiranog 2-hidroksietil akrilata reakcijska smjesa isprana je

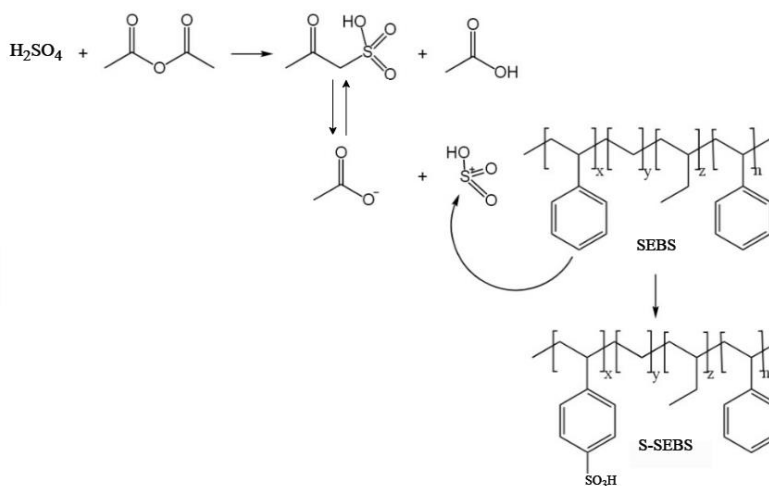
deioniziranom vodom. Pomoću  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  osušena je separirana organska faza, a viskozna kapljevina akrilat uretana dobivena je otparavanjem otapala na rotacijskom uparivaču.



*Slika 14.* Shema sinteze akrilat uretan monomera

### 3.2.3. Sinteza sulfoniranog SEBS kopolimera, S-SEBS

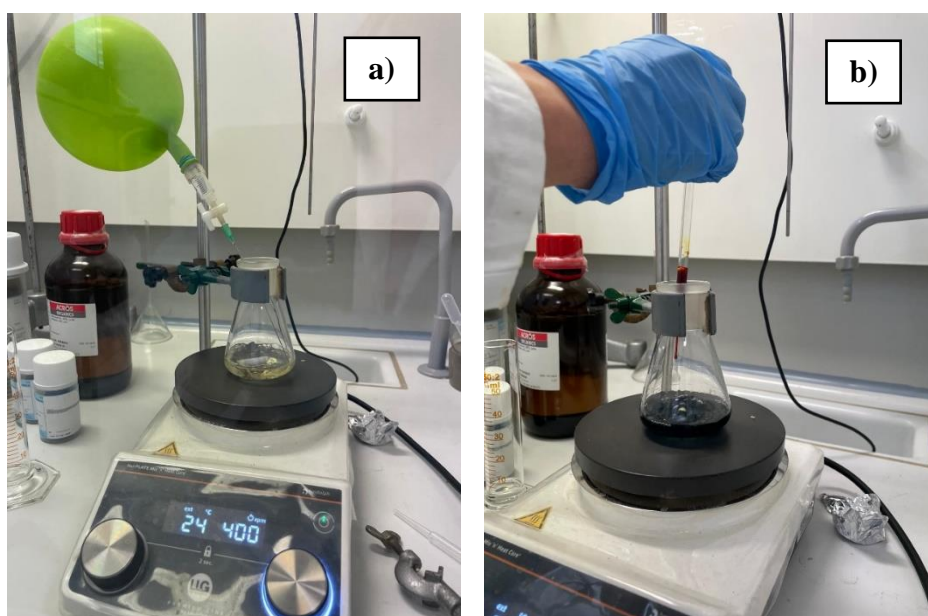
Sinteza sulfoniranog SEBS kopolimera pripremljena je postupkom iz literature [36]. U tikvici s okruglim dnom u 100 mL kloroforma otopljeno je 10 g SEBS-a. U reakcijsku smjesu je dodano 2,5 mL acetanhidrid (80,027 mol) i 0,8 ml sumporne kiseline (0,15 mol). Reakcija se provodila 5 h na temperaturi od 40 °C i brzinom miješanja od 600 okretaja po minuti. Dodatkom 3-4 mL trietilamina reakcija je zaustavljena. Na samome kraju sulfonirani SEBS ispran je etanolom u Soxhlet ekstraktoru 24 h, sušen u vakuum sušioniku te je dobiven kruti produkt žute boje.



*Slika 15.* Shema sinteze S-SEBS kopolimera

### 3.2.4. Sinteza PEDOT-Br:S-SEBS kopolimera

U Erlenmayerovoj tikvici u 50 mL kloroforma otopljeno je 1,500 g S-SEBS-a te je propuhano argonom na sobnoj temperaturi. U tikvicu je dodano 1,0 g ThBr-a (0,704 mmol) i 0,5 g EDOT-a (0,704 mmol). Nakon toga otopljeno je 3,5 g željezovog(III) klorida,  $\text{FeCl}_3$  u 7,5 mL nitrometana i 7,5 mL acetonitrila te je kap po kap dodano u reakcijsku smjesu uz brzinu miješanja od 650 okretaja po minuti na magnetskoj miješalici. Nakon 24 h reakcijska smjesa je filtrirana te isprana metanolom 5 puta po 20 mL. Na temperaturi od 40 °C u vakuum sušioniku sušen je produkt i dobivena je krutina plave boje. Masa dobivenog PEDOT-Br:S-SEBS-a iznosi 2,0625 g, a iskorištenje 68,75%.



Slika 16. a) Propuhivanje S-SEBS-a argonom, b) Dokapavanje otopljenog  $\text{FeCl}_3$  u reakcijsku smjesu

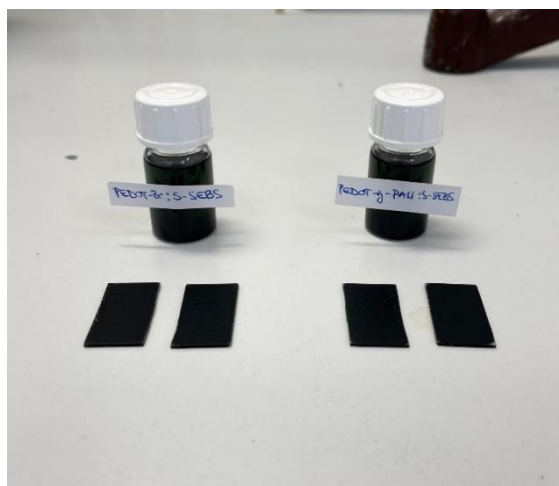
### 3.2.5. Sinteza PEDOT-g-PAU:S-SEBS kompozita (graftiranje)

Prema literaturi [35] uz modifikacije pomoću ATRP metode sintetiziran je PEDOT-g-PAU:S-SEBS kompozit. Na temperaturu od 60 °C zagrijana je uljna kupelj u koju je uronjena prethodno zagrijana tikvica s okruglim dnom. U reakcijsku smjesu dodano je 200 mg usitnjenog PEDOT-Br:S-SEBS-a, a on sadrži 66,7 mg ThBr-a. Množinski omjer ThBr-a i AU iznosi 1:100. AU prethodno je propuhan argonom. Kako bi se reakcija pokrenula dodano je bakrova(I) bromida,  $\text{CuBr}_2$  (79 mg, 0,352 mmol) otopljenog u 7 ml tetrahidrofurana (THF) te 147  $\mu\text{L}$  N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriamina (PMDETA) (0,704 mmol). Reakcija je nakon 48 h zaustavljena te je tetrahidrofuran uklonjen pomoću rotacijskog uparivača i

kompozit je zatim istaložen pomoću centrifuge u dietil eteru. Masa kompozita iznosi 235,3, a iskorištenje 7,68 %.

### 3.2.6. Izrada polimernih filmova

Za izradu polimernih filmova korišten je prethodno sintetizirani PEDOT:S-SEBS kopolimer. 100 mg polimernog kompozita odvagano je i usitnjeno u tarioniku s tučkom. Dodano je 2 g THF-a i 2 g toluena te stavljeno na magnetsku miješalicu 3 h uz 700 o/min pri sobnoj temperaturi. Nakon toga na pripremljena stakalca dimenzija 2,5 cm x 1,3 cm koja su prethodno očišćena acetonom, plastičnom špricom nanoseno je 0,6 mL disperzije ravnomjerno po cijeloj površini stakalca. Uzorci su u digestoru pokriveni Petrijevim zdjelicama 24 h kako bi otapalo ishlapilo, a na stakalcu ostao suhi film.



*Slika 17.* Disperzije i razvijeni filmovi na stakalcu



*Slika 18.* Mat i sjajna strana filma

### 3.3. Metode karakterizacije

#### 3.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Sintetizirani proizvodi karakterizirani su infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom, koristeći Perkin Elmer Spectrum One spektrometar. Mjerenje je provedeno tehnikom prigušene totalne refleksije (engl. *Attenuated Total Reflectance*, ATR). Uzorci su postavljeni na ZnSe kristal, a mjerenja su provedena u rasponu valnih brojeva od  $4000\text{ cm}^{-1}$  do  $650\text{ cm}^{-1}$ .



*Slika 19.* Perkin Elmer Spectrum One spektrometar

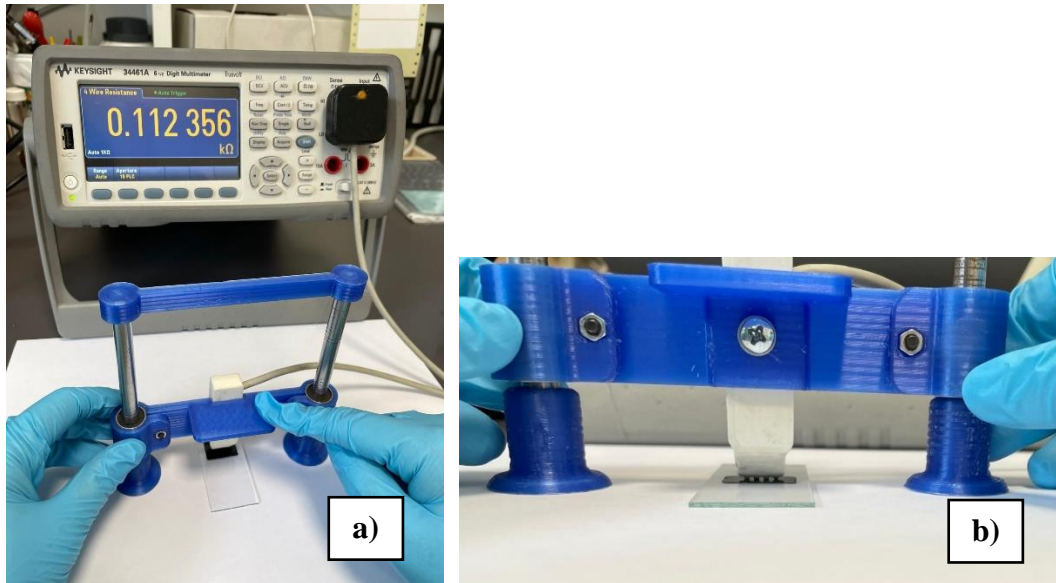
#### 3.3.2. Metoda sonde s četiri točke

Metoda sonde s četiri točke koristi se za mjerenje električne provodnosti vodljivih filmova. Na površinu filma prisloni se sonda s četiri točke te se očitava kolika je vrijednost otpora  $R$  ( $\Omega$ ) koja je recipročna vrijednosti električne provodnosti  $\sigma$  ( $\text{S m}^{-1}$ ), a proporcionalna vrijednosti električne otpornosti  $\rho$  ( $\Omega\text{ m}$ ).

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

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





*Slika 20.* a) i b) Keysight 34461 6 1/2 Digit multimetar

### 3.3.3. Hidraulička preša

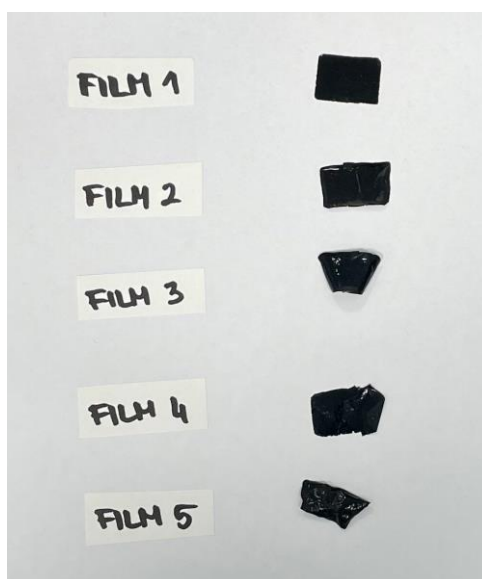
Pomoću hidrauličke preše Fontjine, polimerni filmovi su podvrgnuti opterećenju kako bi se ispitala njihova sposobnost samozaceljivanja pod različitim uvjetima ili pod određenim opterećenjem. Filmovi su najprije izrezani na dva jednaka dijela, koja su zatim preklopljena i stavljena između dviju metalnih ploča obloženih teflonskom folijom. Filmovi su u preši podvrgnuti dvama različita uvjeta: prvo su ispitani pri sobnoj temperaturi i opterećenju od 2 tone tijekom 1 sata, što odgovara tlaku od približno  $8,4 \times 10^7$  Pa. Zatim su tretirani na temperaturi od  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  i opterećenju od 10 tona također tijekom 1 sata, što odgovara tlaku od oko  $4,2 \times 10^8$  Pa. Nakon primjene opterećenja, analizirano je jesu li se uzorci uspješno samozacjelili te je ispitana električna provodnost prije i nakon, stabilnost u vodenoj otopini te mehanička svojstva. Pratilo se dolazi li do odvajanja na šavu gdje se samozacjeljivalo.



*Slika 21.* Hidraulička preša Fontijne



*Slika 22.* Prepolovljeni film na teflonskoj podlozi prije stavljanja u prešu

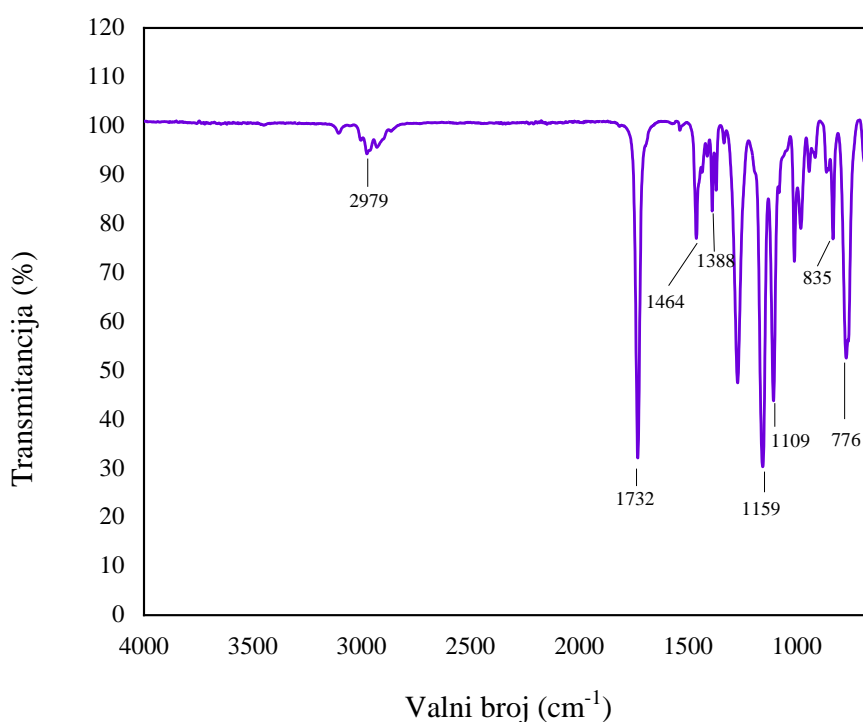


*Slika 23.* Filmovi prije ispitivanja svojstva samozaceljivosti

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

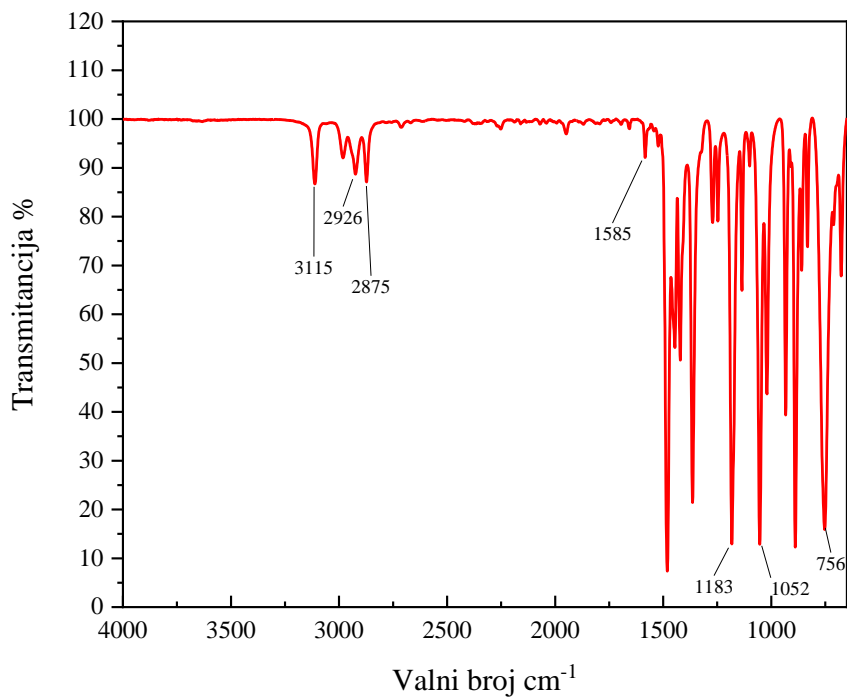
### 4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Na *slici 24*. prikazan je FTIR spektar monomera ThBr-a. Signal pri valnom broju 2979  $\text{cm}^{-1}$  ukazuje na prisutnost C-H istežanja, dok signal pri 1732  $\text{cm}^{-1}$  potvrđuje prisutnost karbonilne skupine (C=O). Signali na 1464  $\text{cm}^{-1}$  i 1388  $\text{cm}^{-1}$  povezani su s istežanjem jednostruke (C-C) i dvostruke (C=C) veze između ugljikovih atoma. Signali pri 1159  $\text{cm}^{-1}$  i 1109  $\text{cm}^{-1}$  karakteristični su za C-O istežanje. Vrijednost valnog broja od 835  $\text{cm}^{-1}$  odnosi se na C-S vezu, dok signal na 776  $\text{cm}^{-1}$  ukazuje na prisutnost C-Br veze [35].



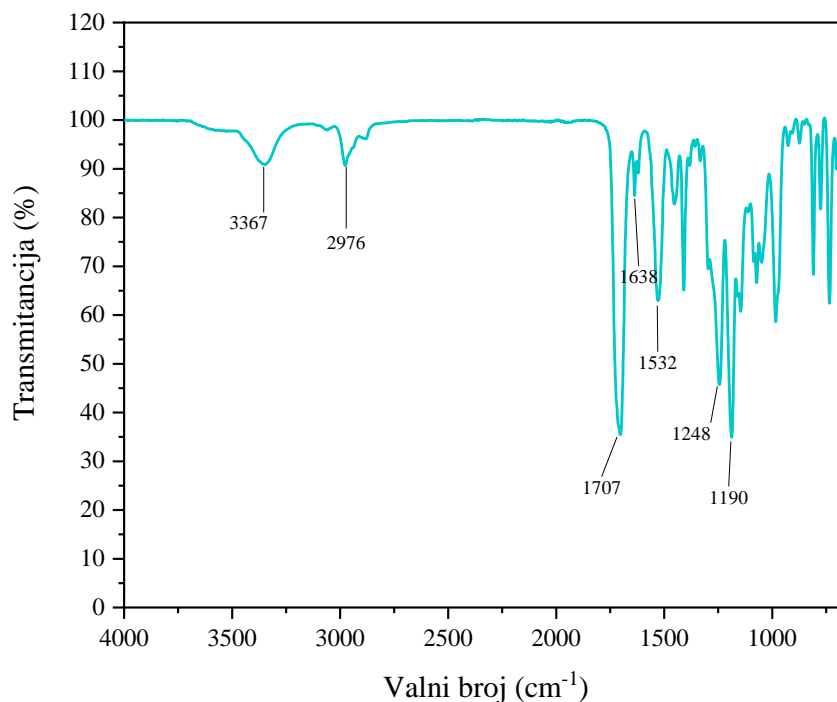
*Slika 24.* FTIR spektar ThBr-a

FTIR spektar monomera EDOT-a prikazan je na *slici 25*. Signal na valnom broju 3115  $\text{cm}^{-1}$  ukazuje na prisutnost C-H veze unutar aromatskog prstena, dok signali na 2926  $\text{cm}^{-1}$  i 2875  $\text{cm}^{-1}$  potvrđuju prisutnost alifatskih C-H veza. Signal pri 1585  $\text{cm}^{-1}$  karakterističan je za istežanje konjugiranih C=C veza u aromatskom prstenu. Prisutnost signala na 1183  $\text{cm}^{-1}$  i 1052  $\text{cm}^{-1}$  ukazuje na savijanje C-O veza etera, dok signal na 756  $\text{cm}^{-1}$  potvrđuje prisutnost C-S veze [38].



*Slika 25.* FTIR spektar monomera EDOT-a

Na *slici 26.* prikazan je FTIR spektar akrilat uretana. Signal pri 3367 cm<sup>-1</sup> ukazuje na prisutnost N-H istezanja, dok signal na 2976 cm<sup>-1</sup> upućuje na savijanje C-H veze. Vrpca pri 1707 cm<sup>-1</sup> karakteristična je za karbonilnu skupinu (C=O), a valni broj na 1638 cm<sup>-1</sup> potvrđuje prisutnost dvostruke veze. Signal pri 1532 cm<sup>-1</sup> odnosi se na savijanje NH-CO, dok je signal na 1248 cm<sup>-1</sup> povezan s istezanjem C-N veze. Prisutnost istezanja C-O veze potvrđuje signal pri 1190 cm<sup>-1</sup> [37].

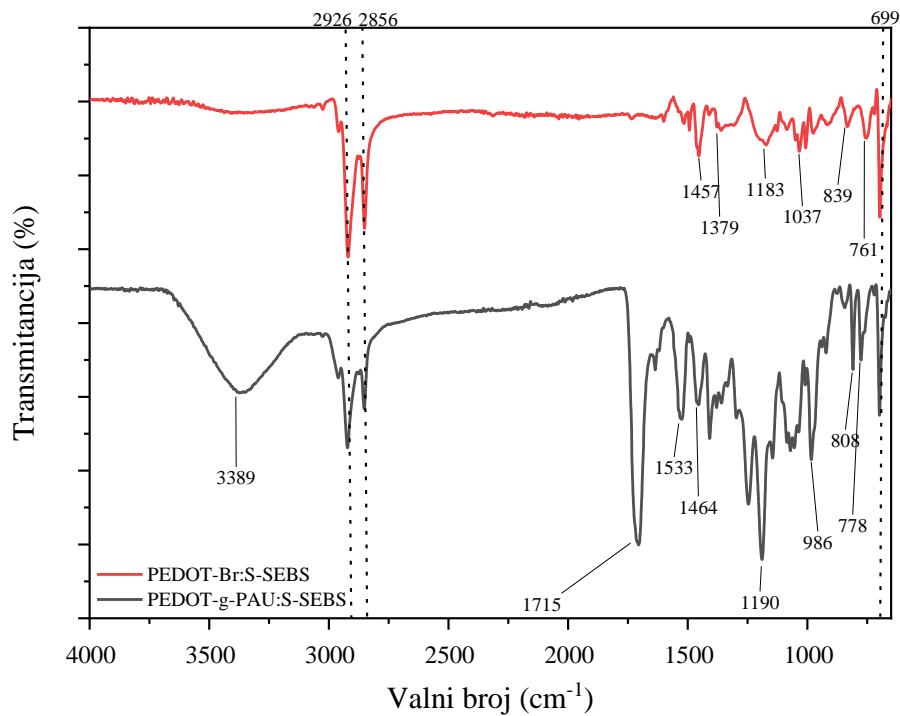


*Slika 26.* FTIR spektar akrilat uretana

## 4.2. Karakterizacija polimernih PEDOT-SEBS filmova

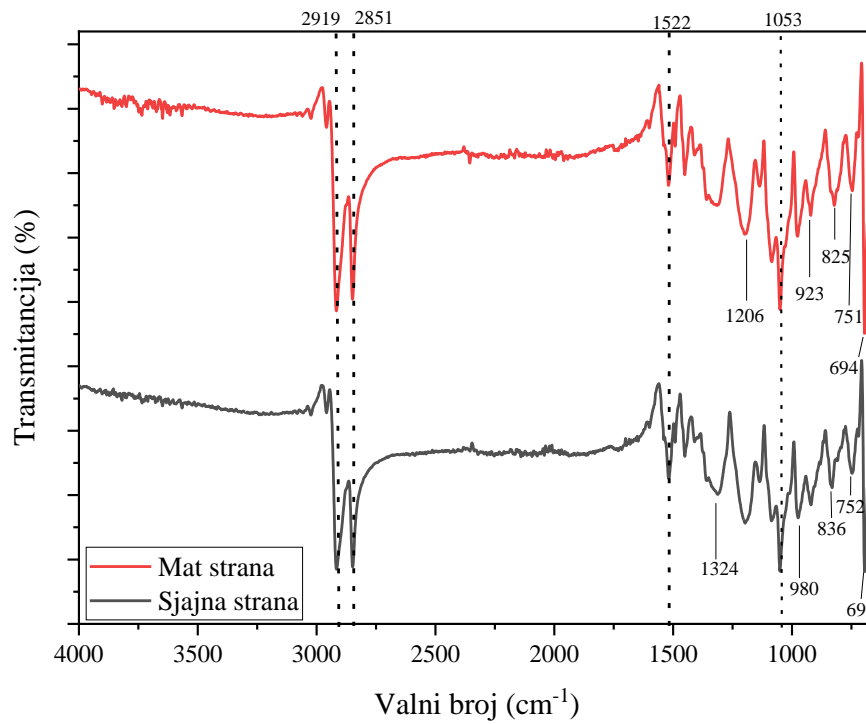
### 4.2.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

FTIR spektri uzoraka PEDOT-Br:S-SEBS i PEDOT-*g*-PAU:S-SEBS otkrivaju ključne funkcionalne skupine i razlike između ova dva kompozitna materijala. U oba spektra prisutne su apsorpcijske vrpce pri valnim brojevima 2856 cm<sup>-1</sup> i 2926 cm<sup>-1</sup>, koje su karakteristične za alifatske -CH<sub>2</sub>- i -CH<sub>3</sub> skupine iz SEBS komponente. Vrpca na 699 cm<sup>-1</sup>, prisutna u oba spektra, povezuje se sa stirenskim jedinicama unutar SEBS-a, potvrđujući prisutnost ovog termoplastičnog elastomera u strukturi oba polimerna filma. Značajke PEDOT-a također su zadržane u oba uzorka, što se vidi kroz prisutnost vibracija C-O-C veza u području od 1100 cm<sup>-1</sup> do 1300 cm<sup>-1</sup>, što potvrđuje očuvanje osnovne strukture PEDOT-a. Međutim, u spektru PEDOT-*g*-PAU prisutna je apsorpcijska vrpca u području oko 1715 cm<sup>-1</sup>, što ukazuje na prisutnost karbonilne (C=O) skupine te vrpca na 3389 cm<sup>-1</sup> što odgovara N-H istezanju. Obje vrpce karakteristične su za poli(akrilat-uretan) (PAU). To potvrđuje uspješnu ugradnju PAU-a na glavni lanac PEDOT-a. Nadalje, valni brojevi oko 1457 cm<sup>-1</sup> i 1533 cm<sup>-1</sup> mogu se povezati s aromatskim C=C vibracijama unutar PEDOT lanca [11,21,22,39].

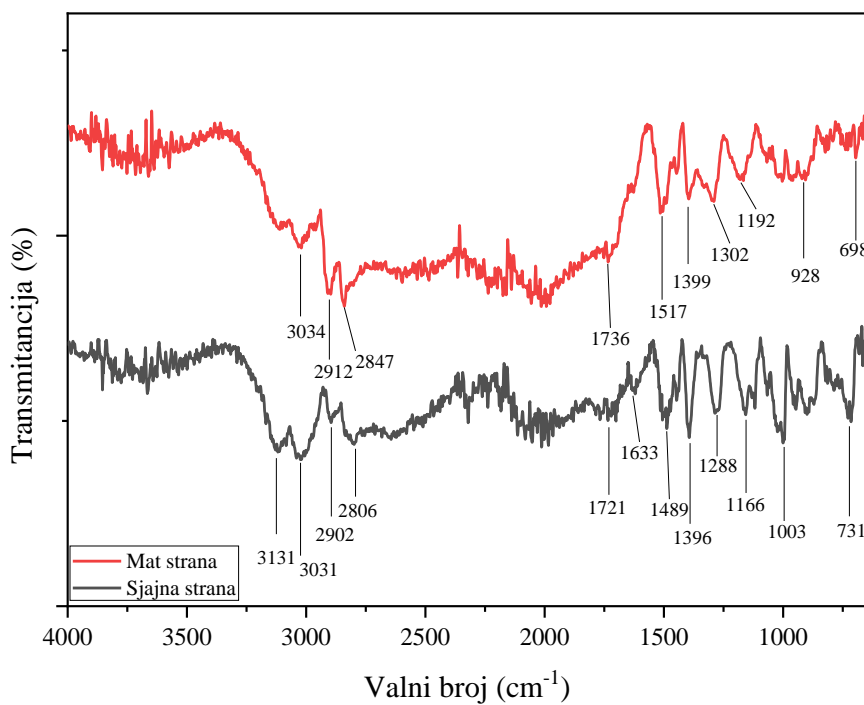


**Slika 27.** FTIR spektar PEDOT-Br:S-SEBS-a i PEDOT-g-PAU:S-SEBS-a

Prvi spektar prikazuje film od PEDOT-Br:S-SEBS, dok drugi spektar prikazuje film od PEDOT-g-PAU:S-SEBS. U oba spektra, mat strana ima veću transmitanciju u usporedbi sa sjajnom stranom. Ova razlika može biti posljedica oscilacija u debljini filma te različitih stupnjeva hrapavosti. Veća transmitancija mat strane sugerira manju apsorpciju FTIR zračenja, što može ukazivati na manju gustoću ili nižu koncentraciju funkcionalnih skupina na površini. Spektri pokazuju karakteristične vrpce oko  $2919\text{ cm}^{-1}$  i  $2851\text{ cm}^{-1}$ , koji odgovaraju C-H rastezanju SEBS kopolimera, te vrpca na  $1721\text{ cm}^{-1}$  koji se pripisuje rastezanju C=O veza. Vrpca na  $1053\text{ cm}^{-1}$  povezana je s rastezanjem S=O veza, što ukazuje na prisutnost sulfoniranih skupina iz SEBS-a. Značajna je i vrpca na oko  $600\text{ cm}^{-1}$ , karakterističan za C-S rastezanje u tiofenskim prstenovima PEDOT-a. Povećani intenzitet vrpca vezanih za S=O rastezanje u oba spektra ukazuje na uspješnu integraciju sulfoniranog SEBS-a, što poboljšava vodljivost i kompatibilnost materijala s PEDOT slojevima. Veća transmitancija mat strane može također sugerirati manje gustu ili manje sulfoniranu površinu u usporedbi sa sjajnom stranom. Ove značajke su ključne za razumijevanje funkcionalnosti i performansi filmova [35,39,40].



*Slika 28.* Sjajna i mat strana filma PEDOT-Br:S-SEBS



*Slika 29.* Sjajna i mat strana PEDOT-g-PAU:S-SEBS

#### 4.2.2. Metoda sonde s četiri točke

Električna provodnost početnog filma ispitana je metodom sonde s četiri točke. Na temelju srednje vrijednosti izmjerenog otpora i debljine filma, izračunati su električna otpornost i provodnost. Rezultati su prikazani u *tablici 1.*, a postupak je ponovljen za preostala četiri filma.

*Tablica 1.* Srednje vrijednosti debljine, otpora, električne otpornosti i električne provodnosti početnih filmova

FILM	$d_1/m$	$R/\Omega$	$\rho/\Omega m$	$\sigma/S m^{-1}$
Film 1	$6,52 \times 10^{-5}$	363,83	0,107	9,346
Film 2	$4,4 \times 10^{-5}$	$2,615 \times 10^5$	52,150	$1,9 \times 10^{-2}$
Film 3	$4,9 \times 10^{-5}$	5423,79	1,205	0,830
Film 4	$4,7 \times 10^{-5}$	$2,295 \times 10^5$	48,888	$2 \times 10^{-2}$
Film 5	$4,4 \times 10^{-5}$	$3,103 \times 10^5$	61,881	$1,6 \times 10^{-2}$

Iz dobivenih rezultata u *tablici 1.* primjećujemo da film 1 ima najveću električnu provodnost, dok film 5 pokazuje najlošiju vodljivost. Filmovi s višim otporom (filmovi 2, 4 i 5) imaju niže električne provodnosti, dok film 1, s niskim otporom, pruža najbolju vodljivost. Film 1 koji je najtanji pokazuje najbolju provodnost, dok deblji filmovi (filmovi 2, 4 i 5) imaju veću otpornost i slabiju provodnost, što je posljedica većih unutarnjih otpora ili nehomogenosti.

#### 4.3. Ispitivanje samozacjeljivosti

Pomoću preše, uzorci su podvrgnuti opterećenju kako bi se potaknuo proces samozacjeljivanja, pri čemu su se filmovi spojili na mjestima preklopa. Na priloženoj *slici 30.* jasno je vidljivo da su spojevi stabilni i čvrsti, bez znakova odvajanja ili pukotina. Također, provedena su dodatna ispitivanja električne provodnosti nakon pripreme ovih uzoraka kako bi se utvrdila njihova stabilnost i mogućnost održavanja provodnih svojstava nakon samozacjeljivanja. Stabilnost zacijeljenih filmova je ispitana u otopini te nije došlo do odvajanja na šavu filmova i također je električna provodnost ostala postojana. Mehanička ispitivanja istezanja dodatno su potvrdila da spojevi zadržavaju dovoljnu čvrstoću te ne



popuštaju pod mehaničkim opterećenjem, što ukazuje na uspješnost postupka samozacjeljivanja i postizanje stabilne strukture filma.



*Slika 30.* PEDOT-*g*-PAU:S-SEBS prije i nakon procesa samozacjeljivanja pod opterećenjem

#### 4.3.1. Metoda sonde s četiri točke

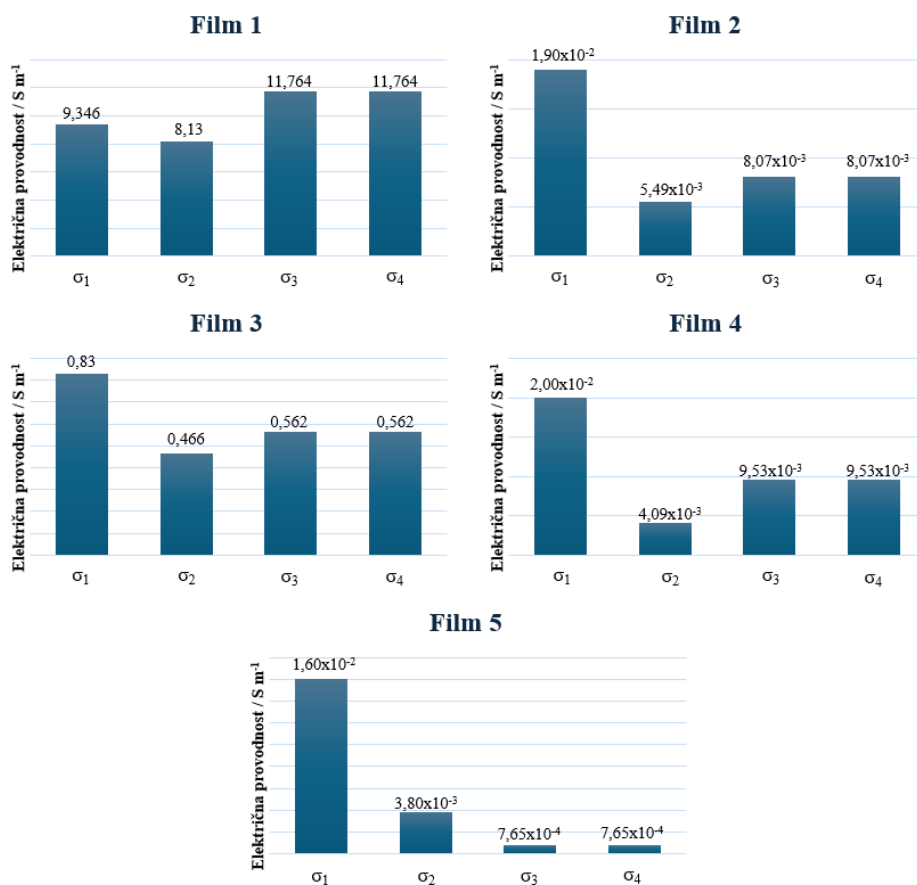
Električna provodnost filmova ponovno je ispitana nakon što su prvi put preklopljeni filmovi uklonjeni iz preše pod opterećenjem od 2 tone pri sobnoj temperaturi, a zatim drugi put nakon uklanjanja iz preše pod opterećenjem od 10 tona pri 50 °C te nakon ispitivanja njihove stabilnosti.

*Tablica 2.* Srednje vrijednosti debljine, otpora, električne otpornosti i električne provodnosti filmova nakon što su prvi puta izvađeni iz preše

FILM	$d_2/m$	$R/\Omega$	$\rho/\Omega m$	$\sigma/S m^{-1}$
Film 1	$1,018 \times 10^{-4}$	267,45	0,123	8,130
Film 2	$7,7 \times 10^{-5}$	$5,222 \times 10^5$	182,243	$5,487 \times 10^{-3}$
Film 3	$7,5 \times 10^{-5}$	6312,55	2,146	0,466
Film 4	$8,7 \times 10^{-5}$	$6,207 \times 10^5$	244,752	$4,085 \times 10^{-3}$
Film 5	$8,7 \times 10^{-5}$	$6,675 \times 10^5$	263,205	$3,799 \times 10^{-3}$

**Tablica 3.** Srednje vrijednosti debljine, otpora, električne otpornosti i električne provodnosti filmova nakon što su drugi puta izvađeni iz preše i nakon ispitivanja stabilnosti

FILM	$d_2/m$	$R/\Omega$	$\rho/\Omega m$	$\sigma/S m^{-1}$
Film 1	$1,018 \times 10^{-4}$	184,55	0,085	11,764
Film 2	$7,7 \times 10^{-5}$	$3,549 \times 10^5$	123,857	$8,074 \times 10^{-3}$
Film 3	$7,5 \times 10^{-5}$	5237,615	1,780	0,562
Film 4	$8,7 \times 10^{-5}$	$2,661 \times 10^5$	104,927	$9,530 \times 10^{-3}$
Film 5	$8,7 \times 10^{-5}$	$3,314 \times 10^6$	1306,761	$7,653 \times 10^{-4}$



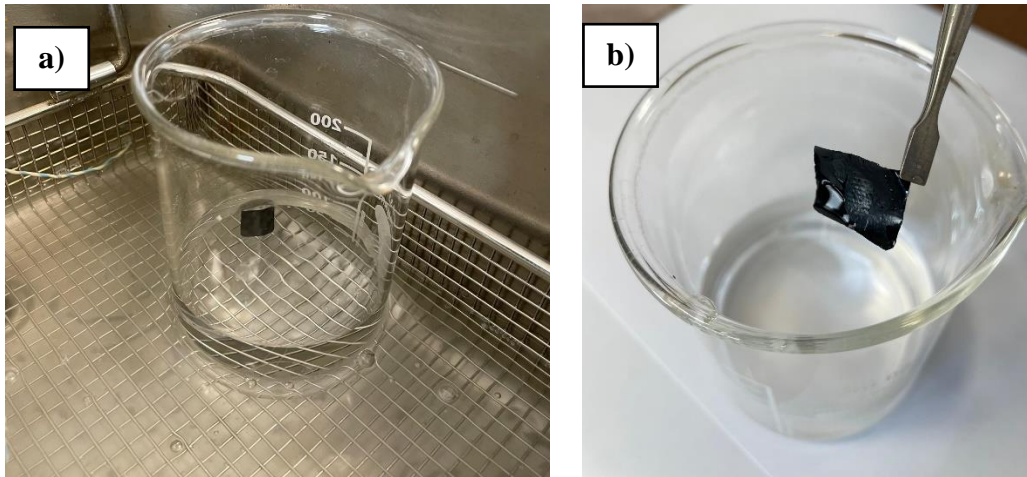
**Slika 31.** Električne provodnosti filmova prije i nakon postupka samozacjeljivanja

Ovi rezultati sugeriraju da opterećenje i temperatura mogu igrati ključnu ulogu u optimizaciji samozacjeljivanja polimernih filmova, no uspješnost procesa može značajno varirati među različitim filmovima ovisno o njihovoj početnoj strukturi i materijalu. S obzirom na to da su svi ispitivani filmovi pokazali određeni stupanj/učinkovitost samozacjeljivosti, moguće je zaključiti da svaki od njih ima potencijalnu primjenu, ali je potrebno dodatno optimizirati stabilnost disperzija i samu izradu filmova kako bi se osigurala veća homogenost i konzistentnost između uzoraka. Preciznije kontroliranje tih parametara moglo bi rezultirati poboljšanjem mehaničkih i električnih svojstava filmova, čime bi se postigla bolja funkcionalnost i dugoročna stabilnost u primjenama fleksibilne/nosive elektronike koje zahtijevaju visoke performanse. S druge strane, film 5 nije bio posve ravan, što je moglo dovesti do neujednačenog kontakta među slojevima tijekom samozacjeljivanja. Ova nepravilnost u strukturi može biti jedan od razloga smanjene električne provodnosti, budući da loša homogenost filma može povećati unutarnji otpor i otežati prijenos elektrona. Moguće je da su se tijekom samozacjeljivanja pojavile mikrostrukturne nejednakosti ili slabe točke u filmu, što je rezultiralo smanjenom električnom provodnošću.

#### 4.3.2. Ispitivanje stabilnosti razvijenih filmova

Nakon samozacjeljenja filmova, stabilnost polimernih filmova ispitana je u otopini NaCl koncentracije  $50 \text{ mmol L}^{-1}$ , koja simulira sastav znoja. U 100 mL destilirane vode otopljeno je 0,29 g NaCl-a, u koju je zatim uronjen film. Čaša s otopinom postavljena je u ultrazvučnu kupelj snage 320 W na 15 minuta. Nakon toga, film je izvađen, osušen na zraku, i ponovno mu je izmjerena električna provodnost pomoću metode sonde s 4 točke. Postupak je ponovljen još četiri puta za preostale filmove.

Na *slici 32.* vidljivo je da film zadržava svoju stabilnost, te nije došlo do odvajanja na šavu filmova gdje su bili samozacjeljeni, pri čemu izmjereni otpori prije i nakon ostaju nepromijenjeni, što ukazuje na to da slana otopina ne utječe na stabilnost filma. Otpornost samozacjeljivih filmova PEDOT-g-PAU na znoj sugerira njihovu prikladnost za potencijalnu primjenu u kontaktu s kožom.



**Slika 32.** a) Polimerni film u otopini NaCl-a u ultrazvučnoj kupelji, b) Polimerni film nakon ispitivanja stabilnosti

#### 4.3.3. Ispitivanje mehaničkih svojstava

Mehanička svojstva polimernih filmova, konkretno njihova istezljivost, ispitana su pomoću ručne kidalice. Suhi film se najprije odvoji od stakalca uz pomoć metanola, zatim se pričvrsti na ručnu kidalicu i izmjeri njegova početna duljina ( $l_0$ ). Film se potom rasteže kidalicom sve do pucanja, pri čemu se bilježi maksimalna duljina istezanja ( $l_{max}$ ), a maksimalno istezanje izračunava se prema zadanoj formuli:

$$\sigma_{max} = \frac{l_{max} - l_{poč}}{l_{poč}} * 100 \% \quad (4.1.)$$

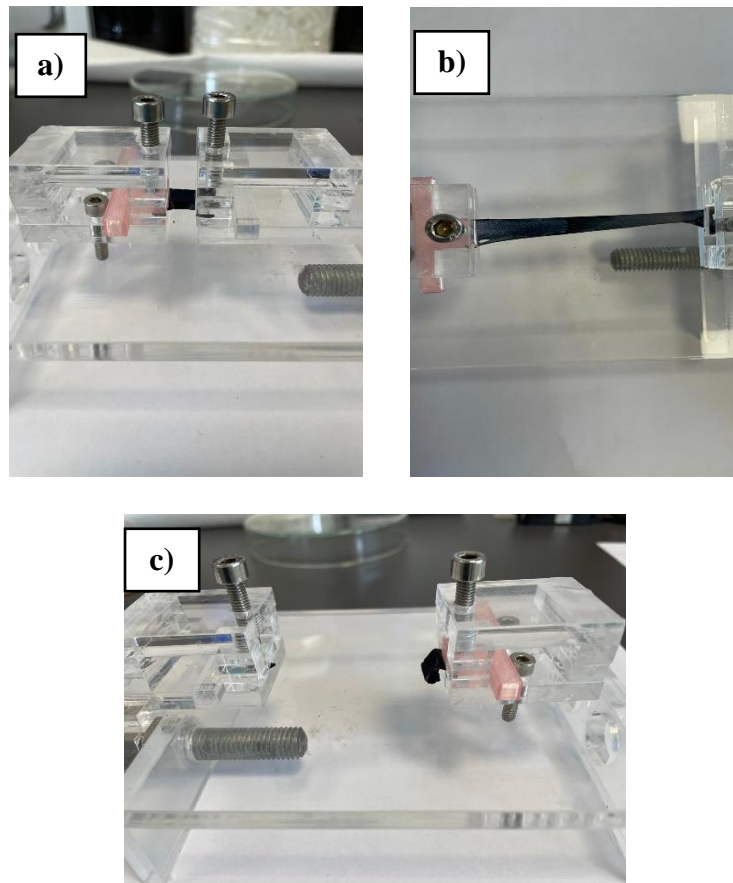
$$\sigma_{max} = \frac{(2,8 - 0,8)cm}{0,8 cm} * 100 \% = 250 \% \quad (4.2.)$$

Postupak je ponovljen za preostala četiri filma.

**Tablica 4.** Vrijednosti početne duljine, maksimalne duljine i maksimalnog istezanja

FILM	$l_{poč}/cm$	$l_{max}/cm$	$\sigma_{max}/\%$
Film 1	0,8	2,8	250
Film 2	1,0	5,5	450
Film 3	0,9	2,9	222
Film 4	0,8	5,0	525
Film 5	1,0	7,2	620

Rezultati ispitivanja pokazali su da svi filmovi imaju istezljivost veću od 200 %, pri čemu nijedan nije pukao na šavu. Film 5 se istaknuo najvišom istezljivošću od približno 620 %, dok najnižu istezljivost ima film 2, s vrijednošću od oko 220 %. Budući da se koža može istegnuti do 30 % bez negativnih posljedica, a dobiveni filmovi postižu višestruko veću istezljivost, rezultati ovog ispitivanja potvrđuju potencijalnu primjenu ispitanih filmova u nosivoj elektronici [42].



*Slika 33.* Film a) prije istezanja, b) pri maksimalnom istezanju, c) nakon istezanja

## 5. ZAKLJUČAK

Na temelju rezultata karakterizacije termoplastičnih elastomera SEBS-a i S-SEBS-a, monomera ThBr-a i akrilat uretana, te sintetiziranih kompozita PEDOT-Br:S-SEBS i PEDOT-g-PAU:S-SEBS, doneseni su sljedeći zaključci o učinkovitosti i primjenjivosti ovih materijala, posebno u kontekstu samozacjeljivosti:

- FTIR analiza omogućila je potvrdu uspješnosti različitih sinteznih procesa, uključujući sintezu ThBr monomera i akrilat-uretana, kao i sulfoniranje termoplastičnog elastomera SEBS-a. Osim toga, korištenjem ATRP-a (*Atom transfer radical polymerization*) uspješno su sintetizirani polimerni kompoziti PEDOT-Br:S-SEBS i PEDOT-g-PAU:S-SEBS.
- Mjerenje električnog otpora metodom sonde s četiri točke provedeno je za filmove PEDOT-g-PAU. Rezultati su pokazali da je nakon samozacjeljenja filмова njihova električna provodnost ostala postojana. Osim toga, rezultati sugeriraju da opterećenje i temperatura igraju ključnu ulogu u optimizaciji samozacjeljivanja polimernih filmova, s uspješnošću koja varira ovisno o strukturi i materijalu filma. Svi ispitivani filmovi pokazali su određeni stupanj samozacjeljivosti, što ukazuje na njihov potencijal za primjenu u nosivoj elektronici.
- Ispitivanje stabilnosti filmova u otopini NaCl, koja simulira znoj ljudske kože, utvrđeno je da film zadržava svoju stabilnost i da nije došlo do odvajanja na šavovima filmova na mjestima samozacjeljenja. Polimerni film pokazao je otpornost na ove uvjete bez gubitka cjelovitosti, što ukazuje na njegovu izvanrednu sposobnost zadržavanja svojih svojstava, stabilnost te funkcionalnosti u realnim uvjetima.
- Mehaničkim ispitivanjem polimernih filmova potvrđena je izvrsna istezljivost PEDOT-g-PAU:S-SEBS filmova koji pokazuju istezanje preko 620 %. To višestruko nadmašuje istezanje ljudske kože i time omogućava primjenu u nosivoj elektronici.

Na temelju dobivenih rezultata, sintetizirani materijali pokazuju značajan potencijal za primjenu u razvoju samozacjeljivih sustava, što bi moglo značajno poboljšati njihovu funkcionalnost i trajnost u raznim inovativnim tehnološkim aplikacijama.

## 6. LITERATURA

- [1] S. C. Rasmussen, *Conjugated and Conducting Organic Polymers: The First 150 Years*, ChemPlusChem, **85**(7) (2020) 1412-1429
- [2] Y. Li, X. Zhou, B. Sarkar, N. Gagnon-Lafrenais, F. Cicoira, *Recent Progress on Self-Healable Conducting Polymers*, Adv. Mater., **34**(24) (2022)
- [3] K. Namsheer, C. S. Rout, *Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications*, RSC Adv., **10** (2021) 5659-5660
- [4] J. Katić, *Elektrokemija*, Nastavni tekst, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, (2022)
- [5] R. Kumar, S. Singh, B. C. Yadav, *Conducting Polymers: Synthesis, Properties and Applications*, IARJSET, **2**(11) (2015) 113
- [6] N. Paradee, A. Sirivat, *Synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanoparticles via chemical oxidation polymerization*, Polym. Int., **63**(1) (2014) 106-113
- [7] T. Sabu, A. N. Tuan, Y. Ghulam, *Microsensors for Smart Manufacturing*, Elsevier, Amsterdam, 2021., str. 3-18
- [8] T. O. Magu, A. U. Agobi, L. Hitler, P. M. Dass, *A Review on Conducting Polymer-Based Composites for Energy Storage Application*, Chem. Rev., **1**(1) (2019) 19-34
- [9] M. K. Tadesse, A. S. Ahmmed, J. F. Lubben, *Review on Conductive Polymer Composites for Supercapacitor Applications*, J. Compos. Sci., **53**(8) (2024) 1-3
- [10] L. Fiket, M. Božičević, L. Brkić, P. Žagar, A. Horvat, Z. Katančić, *Intrinsically Stretchable Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Conducting Polymer Film for Flexible Electronics*, Polymers (Basel), **14**(12) (2022) 1-4
- [11] M. Božičević, L. Fiket, M. Vujasinović, R. Blažic, M. Kovačić, Z. Katančić, *Investigations of the Conditions for the Synthesis of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) ATRP Macroinitiator*, Polymers, **15**(2) (2023) 1-4
- [12] L. V. Kayser, D. J. Lipomi, *Stretchable Conductive Polymers and Composites Based on PEDOT and PEDOT:PSS*, Adv. Mater., **31**(10) (2019) 1-5
- [13] J. Fu, P. W. K. Fong, H. Liu, C. Huang, X. Lu, S. Lu, M. Abdelsamie, T. Kodalle, C. M. Sutter-Fella, Y. Yang, G. Li, *Record 19.31% efficiency with organic solar cells*,

- <https://www.sciencedaily.com/releases/2023/06/230601160241.htm> (pristup 12. svibnja 2024.)
- [14] G. Hazarika, IIT Researchers Develop Self-Healing Coating Solution for Solar Cells, <https://www.mercomindia.com/iit-researchers-self-healing-coating-solution-solar-cells> (pristup 12. svibnja 2024.)
- [15] H. Ahmed, Conductive Polymer-based Sensors: An Overview, <https://www.azosensors.com/article.aspx?ArticleID=2751#:~:text=Conductive%20polymers%20have%20also%20been,commonly%20used%20in%20electronic%20devices> (pristup 12. svibnja 2024.)
- [16] M. Park, J. Park, U. Jeong, *Design of conductive composite elastomers for stretchable electronics*, Nano Today, **9**(2) (2014) 244-260
- [17] D. Levasseur, I. Mjejri, T. Rolland, A. Rougier, *Color Tuning by Oxide Addition in PEDOT:PSS-Based Electrochromic Devices*, Polymers (Basel), **11**(1) (2019) 1-2
- [18] M. N. Gueye, A. Carella, J. Faure-Vincent, R. Demadrille, J. Simonato, *Progress in understanding structure and transport properties of PEDOT-based materials: A critical review*, Prog. Mater. Sci., **108**(3) (2020) 2
- [19] T. H. Grgurić, *Struktura i svojstva materijala*, Nastavni tekst, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, (2024)
- [20] Z. Janović, A. Jukić, E. Vidović, Lj. Tomašek, *Reakcije i procesi usmjerenih radikalnih polimerizacija*, Polimeri, **25**(3) (2005) 68-72
- [21] I. Škorić, *Nuklearna magnetska rezonancija*, Nastavni materijali, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, (2024)
- [22] I. Škorić,  *$^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  nuklearna magnetska rezonancija*, Nastavni materijali, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, (2024)
- [23] MSU Chemistry, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/Reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/nmr/nmr1.htm> (pristup 18. svibnja 2024.)
- [24] RTI Laboratories, FTIR Analysis, <https://rtilab.com/techniques/ftir-analysis/> (pristup 14. svibnja 2024.)



- [25] S. Thain, IR Spectroscopy and FTIR Spectroscopy: How an FTIR Spectrometer Works and FTIR Analysis, <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/ir-spectroscopy-and-ftir-spectroscopy-how-an-ftir-spectrometer-works-and-ftir-analysis-363938> (pristup 14. svibnja 2024.)
- [26] K. Sharma, Science Info, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR): Principle, Instrumentation, Applications, Advantages, Limitations, <https://scienceinfo.com/ftir-principle-instrumentation-applications/> (pristup 21. kolovoza 2024.)
- [27] B. J. Inkson, Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization, u: G. Hubschen, I. Altpeter, R. Tschuncky, H. Hermann, Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods, Cambridge, Woodhead Publishing, (2016) 17-43
- [28] Institut Ruđer Bošković, Pretražni elektronski mikroskop, JSM 7000F, <https://www.irb.hr/Istrazivanja/Kapitalna-oprema/Pretrazni-elektronski-mikroskop-JSM-7000F> (pristup 15. svibnja 2024.)
- [29] E. Govorčin-Bajsić, *Termogravimetrijska analiza*, Nastavni materijali, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, (2024)
- [30] PerkinElmer, Characterization of Polymers Using TGA, [https://resources.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/app\\_characterizationofpolymersusingtga.pdf](https://resources.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/app_characterizationofpolymersusingtga.pdf) (pristup 21. kolovoza 2024.)
- [31] E. Govorčin-Bajsić, *Diferencijalna pretražna kalorimetrija*, Nastavni materijali, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, (2024)
- [32] R. S. Waremra, P. Betaubun, Analysis of Electrical Properties Using the four point Probe Method, E3S Web Conf., **73** (2018)
- [33] LibreTexts Chemistry, Cyclic Voltammetry, [https://chem.libretexts.org/Courses/University\\_of\\_California\\_Davis/CHE\\_115%3A\\_Instrumental\\_Analysis\\_-\\_Lab\\_Manual/Lab\\_1%3A\\_Cyclic\\_Voltammetry](https://chem.libretexts.org/Courses/University_of_California_Davis/CHE_115%3A_Instrumental_Analysis_-_Lab_Manual/Lab_1%3A_Cyclic_Voltammetry) (pristup 18. svibnja 2024.)
- [34] M. K. Roković, *Elektrokemija*, Nastavni materijali, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

- [35] P. Baek, N. Aydemir, Y. An, E. W. C. Chan, A. Sokolova, A. Nelson, J. P. Mata, D. McGillivray, D. Barker, J. Travas-Sejdic, *Molecularly engineered intrinsically healable and stretchable conducting polymers, Supporting information*, Chem. Mater. **29**(20) (2017) 1-27
- [36] M. S. Kolathodi, A. Akbarinejad, C. Tollemache, P. Zhang, J. Travas-Sejdic, *Highly stretchable and flexible supercapacitors based on electrospun PEDOT:SSEBS electrodes*, Mater. Chem., **10**(39) (2022)
- [37] H. S. El-Sheshtawy, M. R. Sofy, D. A. Ghareeb, G. A. Yacout, M. A. Eldemellawy, B. M. Ibrahim, *Eco-friendly polyurethane acrylate (PUA)/natural filler-based composite as an antifouling product for marine coating*, Appl. Microbiol. Biotechnol., **105** (2021) 7023-7030
- [38] ResearchGate, The FTIR spectra of EDOT monomer and PEDOT, [https://www.researchgate.net/figure/The-FTIR-spectra-of-EDOT-monomer-and-PEDOT\\_fig3\\_348998055](https://www.researchgate.net/figure/The-FTIR-spectra-of-EDOT-monomer-and-PEDOT_fig3_348998055) (pristup 2. srpnja 2024.)
- [39] H. S. Park, C. K. Hong, *Anion Exchange Membrane Based on Sulfonated Poly (Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene) Copolymers*, Polymers, **13**(10) (2021) 6
- [40] E. Tomšík, I. Ivanko, J. Svoboda, J. Šeděnková, A. Zhigunov, J. Hromádková, J. Hromádková, J. Pánek, M. Lukešová, N. Velychkivska, L. Janisová, *Method of Preparation of Soluble PEDOT: Self-Polymerization of EDOT without Oxidant at Room Temperature*, Macromol. Chem. Phys., **221**(18) (2020)
- [41] M. Paglicawan, J. R. Celorico, *Properties of styrene-ethylene-butylene styrene block copolymer/exfoliated graphite nanoplatelets nanocomposites*, Polym. Polym. Compos., **29**(10) (2021) 154-165
- [42] B. Blanchard, *Measurement of human skin mechanical properties: variations according to the effect of different stresses*, Universite de Pau et des Pays de l'Adour, (2023)
- [43] B. J. Saikia, *Designing Self-Healing Polymers by Atom Transfer Radical Polymerization and Click Chemistry*, u: M. Hosseini, A. S. H. Makhoulf, *Industrial Applications for Intelligent Polymers and Coatings*, New York, Springer, (2016)

# ŽIVOTOPIS

**Ime i prezime:** Elizabet Horvat



## **Obrazovanje:**

- 2020.-2024. Prijediplomski studij: Kemija i inženjerstvo materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
- 2016.-2020. I. gimnazija u Varaždinu, smjer: prirodoslovno-matematički
- 2012.-2016. Osnovna škola Gornji Kneginec
- 2008.-2012. Područna škola Gornja Poljana
- Stručna praksa je odrađena u INA Maziva d.o.o. u Zagrebu 2023. godine