

Izrada intrinzički vodljivih i istezljivih filmova PEDOT/SEBS

Vukić, Vanessa

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:149:643729>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-25**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Vanessa Vukić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I
TEHNOLOGIJE

POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Vanessa Vukić

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 završnog
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

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

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Vanessa Vukić

**IZRADA INTRINZIČKI VODLJIVIH I ISTEZLJIVIH
FILMOVA PEDOT/SEBS**

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

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

prof. dr. sc. Mirela Leskovic, FKIT

prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, FKIT

Zagreb, rujan 2024.

Zahvala

Zahvaljujem izv. prof. dr. sc. Zvonimiru Katančiću na prihvaćenom mentorstvu i praćenju cjelokupnog procesa.

Posebno zahvaljujem asistentici Luciji Fiket, mag. ing. cheming. na prenesenom znanju, strpljenju te pomoći i savjetima tijekom izrade eksperimentalnog dijela i pisanja ovog rada.

Zatim, zahvaljujem Marinu Božičeviću, mag. ing. cheming. na pruženoj pomoći u laboratoriju.

Zahvaljujem i svojim kolegama s faksa uz čiju pomoć su godine studiranja bile jednostavnije i ljepše.

Veliko hvala i mojoj obitelji, dečku Ivanu i mojim prijateljicama na pruženoj podršci i razumijevanju tijekom cijelog studiranja.



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

IZRADA INTRINZIČKI VODLJIVIH I ISTEZLJIVIH FILMOVA PEDOT/SEBS

SAŽETAK

Elektrovodljivi polimeri su organski materijali čije su glavne karakteristike dobra električna, mehanička, termoelektrična i optička svojstva. Navedena svojstva im omogućuju vrlo široku primjenu u bioelektronici, nosivoj elektronici, optoelektričnim uređajima, energetskim uređajima i mekoj robotici. Vodljivi polimeri, poput poli(3,4-etilendioksitiofena) (PEDOT), imaju potencijal za primjenu u nosivoj elektronici, no potrebno im je dodatno poboljšati svojstva dodatkom plastifikatora, različitih dopanata ili termoplastičnih elastomera.

Cilj ovog rada je izraditi intrinzički vodljive i rastezljive filmove na bazi PEDOT kopolimera, pomoću monomera EDOT i ThBr u omjeru 1:1, uz dodatak termoplastičnog elastomera SEBS-a koji povećava istezljivost polimernog filma. Uspješnost sintetiziranih PEDOT-Br:S-SEBS filmova potvrđena je infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR). Zatim je provedena karakterizacija sintetiziranih filmova čime je potvrđena njihova električna provodnost i istezljivost, kao i stabilnost u otopini natrijeva klorida koja simulira ljudski znoj. Električna provodnost je potvrđena upotrebom metode sonde s četiri točke (4PP), dok je istezljivost potvrđena primjenom ručne kidalice.

Rezultati karakterizacije potvrdili su uspješnu sintezu, kao i izradu filmova PEDOT-Br:S-SEBS koji su pokazali zadovoljavajuća mehanička svojstva i stabilnost u otopini natrijeva klorida. Sintetizirani filmovi ispunjavaju zahtjeve za primjenu u nosivoj elektronici te su pogodni za daljnja istraživanja.

Ključne riječi: elektrovodljivi polimeri, poli(3,4-etilendioksitiofen), termoplastični elastomeri, PEDOT-Br:S-SEBS filmovi

FABRICATION OF INTRINSICALLY CONDUCTIVE AND STRETCHABLE PEDOT/SEBS FILMS

ABSTRACT

Conductive polymers are organic materials that are characterized by excellent electrical, mechanical, thermoelectrical and optical properties. These properties enable a wide range of applications in bioelectronics, wearable electronics, optoelectronic devices, energy devices, and soft robotics. Conductive polymers, such as poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), have the potential to be used in wearable electronics, but their properties need to be further improved by the addition of plasticizers, various dopants, or thermoplastic elastomers.

The aim of this work is to develop intrinsically conductive and stretchable films based on PEDOT copolymers. For this purpose, the monomers EDOT and ThBr are used in a ratio of 1:1, and the thermoplastic elastomer SEBS is added, which increases the stretchability of the polymer film. The success of the synthesized PEDOT-Br:S-SEBS films was confirmed by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). Subsequent characterization of the films confirmed their electrical conductivity and stretchability, as well as their stability in a sodium chloride solution simulating human sweat. Electrical conductivity was confirmed using the four-point probe method (4PP), while stretchability was assessed using a manual extensometer.

The characterization results confirmed the successful synthesis and fabrication of PEDOT-Br:S-SEBS films, which showed satisfactory mechanical properties and stability in the sodium chloride solution. The synthesized films meet the requirements for use in wearable electronics and are suitable for further research.

Keywords: conductive polymers, poly(3,4-ethylenedioxythiophene), thermoplastic elastomers, PEDOT-Br:S-SEBS films

SADRŽAJ

POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE	2
1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Elektrovodljivi polimeri	2
2.1.1. Primjena i svojstva elektrovodljivih polimera	4
2.1.2. Poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT).....	5
2.1.3. Dobivanje PEDOT-a.....	6
2.2. Termoplastični elastomeri	7
2.2.1. Poli(stiren-etilen-butilen-stiren) (SEBS)	8
2.3. Metode karakterizacije	9
2.3.1. Nuklearna magnetska rezonancija	9
2.3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom.....	10
2.3.3. Pretražni elektronski mikroskop	11
2.3.4. Termogravimetrijska analiza	12
2.3.5. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	13
2.3.6. Metoda sonde s četiri točke.....	14
2.3.7. Ciklička voltometrija.....	15
3. EKSPERIMENTALNI DIO	17
3.1. Materijali i kemikalije	17
3.2. Reakcije sinteze.....	18
3.2.1. Sintaza sulfoniranog SEBS kopolimera (S-SEBS).....	18
3.2.2. Sintaza monomera 2-(tiofen-3-il) etil 2-brom-2-metil propanoata (ThBr).....	18
3.2.3. Sintaza PEDOT-Br:S-SEBS kopolimera	19
3.2.4. Izrada polimernih filmova.....	20
3.3. Metode karakterizacije	21
3.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom.....	21
3.3.2. Metoda sonde s četiri točke.....	22
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	23
4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	23
4.2. Karakterizacija polimernih PEDOT-Br:S-SEBS filmova.....	25
4.2.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom.....	25
4.2.2. Metoda sonde s četiri točke.....	26
4.2.3. Ispitivanje stabilnosti razvijenih filmova.....	28

4.2.4. Ispitivanje istežljivosti PEDOT-Br:S-SEBS filmova	30
5. ZAKLJUČCI	33
6. LITERATURA	34

1. UVOD

Do sada upotrebljavana kruta elektronika se nastoji zamijeniti fleksibilnom elektronikom koja pokazuje znatan napredak u medicini i robotici. Posebno značajna vrsta polimera za fleksibilnu elektroniku su elektrovodljivi polimeri koji nude dobra mehanička svojstva i jednostavnu obradu [1]. H. Shirakawa, A. MacDiarmid i A. J. Heeger su 1977. godine došli do najznačajnijeg otkrića vezanog za vodljive polimere. Ustanovili su da se dobiveni film poliacetilena može oksidirati i dopirati kada ga se izloži parama klora, broma ili joda te mu se na taj način poveća električna provodnost. Za to otkriće su 2000. godine dobili Nobelovu nagradu u području kemije za „otkriće i razvoj električki vodljivih polimera“ [2].

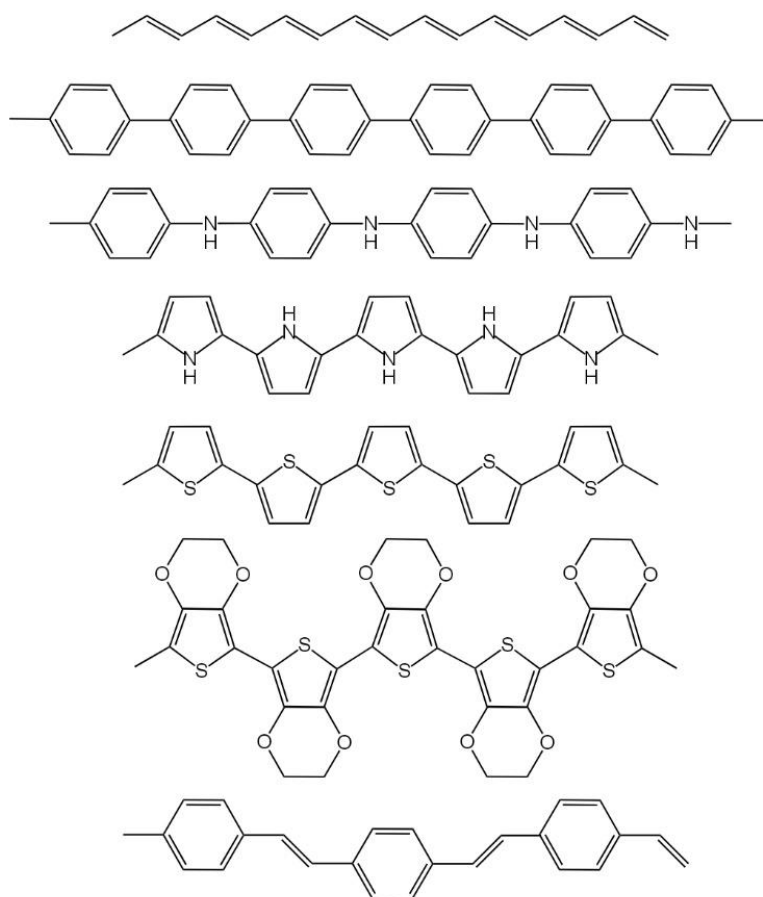
Jedan od najznačajnijih vodljivih polimera je poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT), koji je zbog dobre električne provodnosti, svjetlosne propusnosti i stabilnosti u vodi pogodan za primjenu za fleksibilnu elektroniku. Neki od načina na koje se mogu poboljšati mehanička svojstva PEDOT-a, kao što su žilavost i fleksibilnost, su miješanje PEDOT-a s plastifikatorom ili polimerom, formiranje gelova ili vlakana, dodatkom različitih dopanata te dodatkom termoplastičnog elastomera poput poli(stiren-etilen-butilen-stirena) (SEBS) [3].

Cilj ovog rada je sintetizirati intrinzički vodljivi film na bazi PEDOT kopolimera i termoplastičnog elastomera SEBS-a. Sintetizirani i izrađeni filmovi vodljivog polimera bit će podvrgnuti različitim metodama karakterizacije kako bi se potvrdila uspješnost sinteze te ispitala mogućnost njihove primjene za fleksibilnu elektroniku.

2. TEORIJSKI DIO

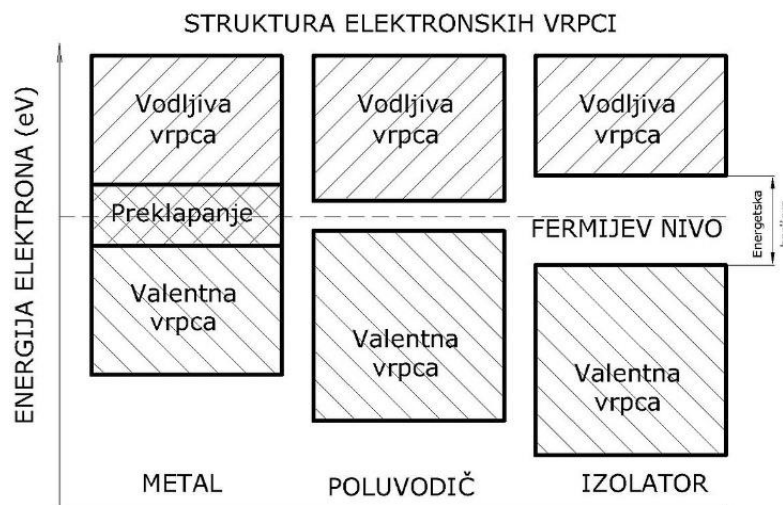
2.1. Elektrovodljivi polimeri

Vodljivi polimeri (engl. *Conductive polymers*, CP) su vrsta organskih polimera koji se ističu zbog svojih električnih, mehaničkih, termoelektričnih, optičkih i svjetlosnih svojstava [4]. Njihova optička i električna svojstva su slična svojstvima nekih metala i anorganskih poluvodiča, dok istovremeno zadržavaju svojstva polimera, kao što su fleksibilnost i jednostavnost sinteze i obrade. Postoje četiri vrste vodljivih polimera, a to su: kompoziti vodljivih polimera (CPC), intrinzični vodljivi polimeri (ICP), redoks polimeri i ionski provodni polimeri. Najvažniji vodljivi polimeri su: poliacetilen, poli(para-fenilen), polianilin, polipirol, politiofen, poli(para-fenilen-vinilen) i poli(3,4-etilendioksitiofen) [2,5].



Slika 1. Kemijske strukture vodljivih polimera

Električna vodljivost polimera proizlazi iz njihove elektronske strukture. Tvari sadrže elektronski oblak koji se sastoji od vodljive i valentne vrpce, međusobno odvojene zabranjenom zonom. Elektroni u vodljivoj vrpci sadrže veću energiju od elektrona u valentnoj vrpci, a razlika tih dviju energija se naziva zabranjena zona. Ovisno o veličini zabranjene zone materijale dijelimo na: izolatore, poluvodiče i vodiče. Elektroni iz valentne vrpce moraju prijeći u vodljivu vrpcu kako bi mogli provoditi električnu struju. Valentna vrpca je najviša popunjena molekulska orbitala (engl. *Highest occupied molecular orbital*, HOMO), a vodljiva vrpca je najniža nepopunjena molekulska orbitala (engl. *Lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO). Da li će do tog prijelaza doći ovisi o širini zabranjene zone, odnosno o energiji potrebnoj za prelazak elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. Što je energija zabranjene zone veća, to će vodljivost materijala biti manja. Kod vodiča ne postoji zabranjena zona jer se vodljiva i valentna vrpca preklapaju, što omogućuje slobodno kretanje elektrona iz jedne vrpce u drugu. Poluvodiči i izolatori posjeduju zabranjenu zonu i ona je veća kod izolatora pa je prijelaz elektrona iz jedne vrpce u drugu otežan ili nemoguć [6].



Slika 2. Usporedba elektronskih vrpca kod vodiča, poluvodiča i izolatora [7]

Polimerni lanac sadrži konjugiranu dvostruku vezu što rezultira električnom vodljivošću polimernog materijala. Svaki polimerni lanac sastoji se od alternirajućih jednostrukih σ -veza i dvostrukih π -veza. Takvi polimeri pokazuju svojstva velikog elektronskog afiniteta i male energije ionizacije. Za postizanje električne provodnosti nije dovoljna samo prisutnost pokretljivosti delokaliziranih π -elektrona, već i postojanje defekta u strukturi koji se postižu

dopiranjem [2, 8]. Dopiranje je proces ubrizgavanja naboja sa svrhom punjenja polimera pozitivnim (p-dopiranje) ili negativnim (n-dopiranje) nabojem radi poboljšanja svojstava polimernog materijala [9]. Dodatkom reagensa za prijenos naboja (dopanata) polimer se prevodi iz izolacijskog u vodljivi polimer, pri čemu vodljivost raste porastom razine dopiranja. Dopinati se dijele na n-tip (donatori elektrona) i p-tip (akceptori elektrona), a postupak se odvija elektrokemijski ili izlaganjem filmova parama ili otopinama dopanata. Naboji koji su dodani u strukturu polimera, kod degeneriranih sustava, pohranjuju se u solitonskim ili polaronim stanjima, a kod ne-degeneriranih sustava, dovedeni naboji pohranjuju se kao polaroni ili bipolaroni [8, 9].

2.1.1. Primjena i svojstva elektrovodljivih polimera

Vodljivi polimeri pokazuju električnu provodnost u rasponu odprilike od 10^{-1} S cm^{-1} do 10^3 S cm^{-1} što je dovoljno za primjenu u nosivoj elektronici, bioelektronici i mekoj robotici [10]. Također, pokazuju malu težinu, otpornost na koroziju i dobra mehanička svojstva, te visoko reverzibilno redoks ponašanje kao i kombinaciju svojstava plastike i metala, zbog čega su tema mnogih znanstvenih istraživanja. Pripadaju skupini poluvodiča i pokazuju dobra električna i optička svojstva, što pogoduje primjeni u elektrokemijskim izvorima energije, fotonaponskim ćelijama, svjetlećim diodama, senzorima, uređajima za otpuštanje lijekova itd. [2, 11]. Zbog mogućnosti kontrole morfologije na nanorazini i stvaranja kompozitnih materijala na osnovi CP-a, potencijalno se mogu primjenjivati u optoelektričnim uređajima, sustavima za pretvorbu i skladištenje energije, biomedicini i kao adsorbati za uklanjanje onečišćivala.

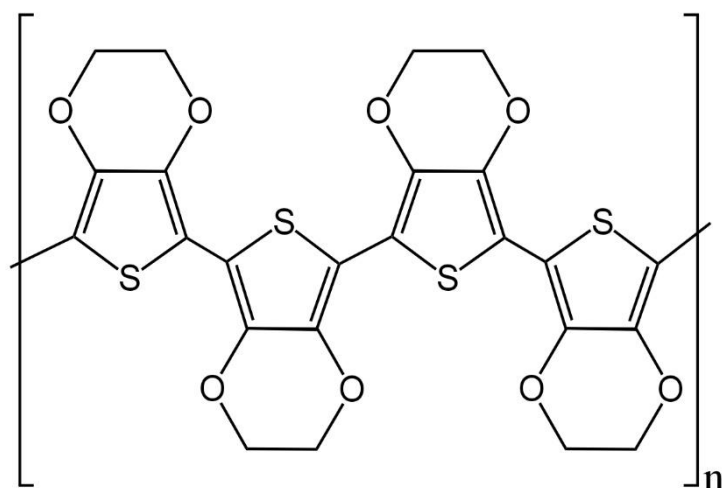
Primjena vodljivih polimera u svrhu rastezljive elektronike je jedna od primjena s najvećim interesom znanstvenika. Rastezljiva elektronika je nova grana tehnologije koja ima široku primjenu zbog svojih svojstava. Moguće ju je savijati, komprimirati, uvijati i prilagoditi složenim neplanarnim površinama, te zajedno s biokompatibilnosti s ljudskom kožom, omogućuje primjenu u biomedicini. Za postizanje kvalitetne rastezljive elektronike važna je kombinacija krutih, aktivnih komponenti i rastezljivih međuspojeva koji se prilagođavaju vanjskim naprezanjima. Razvoj rastezljive elektronike olakšao bi svakodnevni život iz aspekata zdravstvene zaštite i energetike. Cilj znanstvenika je smanjiti trošak proizvodnje i povećati rastezljivost uređaja pomoću novih dizajna i konfiguracija uređaja. Uređaji koji se koriste na ljudskome tijelu moraju prijanjati na kožu i trebaju biti savitljivi i rastezljivi kako

prilikom naprežanja ne bi došlo do pucanja, te im svojstva moraju ostati nepromijenjena [12]. Često se za rastezljivu elektroniku koriste vodljivi polimeri poput PEDOT-a koji ima veliku mehaničku rastezljivost i dobru biokompatibilnost, ali im je potrebno poboljšati električnu vodljivost [10].

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

Jedan od najpoznatijih i najzanimljivijih vodljivih polimera je PEDOT koji pripada skupini politiofena [3]. Za razvoj PEDOT-a zaslužni su znanstvenici u tvrtci Bayer u Nemačkoj, koji su ga razvili 1980-tih godina. PEDOT je u dopiranom stanju, odnosno tankim oksidiranim filmovima, nebesko plavo proziran i pokazuje veliku stabilnost, dok je u reduciranom stanju tamno plave boje [13,14]. Električna provodnost mu se može poboljšati tretiranjem otapalom, dodavanjem surfaktanta i smanjenjem koncentracije poli(stiren sulfonata) (PSS). PEDOT u izvornom i dopiranom stanju ima slabu topivost te mu se zbog toga dodaje PSS koji je topiv u vodi. PSS djeluje kao protuion za stabilizaciju dopiranog PEDOT-a i omogućuje mu stvaranje vodene disperzije. Zbog njegove rastezljivosti do 10 % ima veliku primjenu u zdravstvu i energetici, a visok stupanj deformabilnosti mu omogućuje dobar kontakt s biološkim tkivom. Primjenjuje se u raznim električnim i optičkim uređajima, poput tankoslojnih tranzistora, svjetlećih dioda, senzora, fotonaponskih ćelija i nosive elektronike [3,15,16].

PEDOT je polimerni materijal koji, zbog svoje visoke električne provodnosti, mehaničke fleksibilnosti, toplinske i elektrokemijske stabilnosti te otpornosti na vlagu, obećava u primjeni u bioelektronici. Karakterizira ga laka dostupnost i niska cijena, kao i jednostavnost izrade i obrade u obliku tankih filmova i 3D struktura. Obraduje se pri niskim temperaturama jednostavnim tehnikama taloženja. Svojstva PEDOT-a ovise o kemijskoj strukturi polimera, uvjetima pri kojima se provodi polimerizacija filma i prisutnost aditiva kao što su sekundarni dopanti i površinski aktivne tvari. Svojstva filmova na bazi PEDOT-a se mogu regulirati i prilagoditi upotrebom različitih protuiona, sekundarnih dodataka ili aditiva, miješanjem polimera, varijacijom parametara obrade i naknadnom obradom. Mehanička stabilnost i prionjivost omogućavaju njegovu primjenu u izradi implatabilnih uređaja [17].



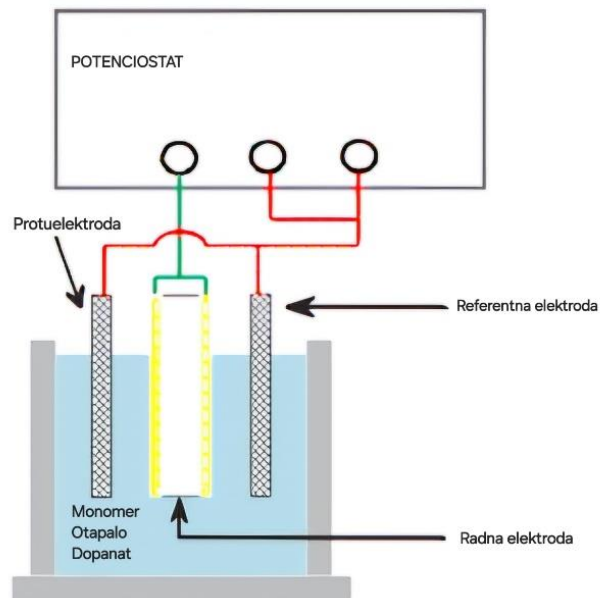
Slika 3. Kemijska struktura PEDOT-a

2.1.3. Dobivanje PEDOT-a

PEDOT se može pripremiti jednom od sljedećih metoda: elektrokemijskom polimerizacijom, kemijskom oksidativnom polimerizacijom ili polimerizacijom u parnoj fazi. Elektrokemijska polimerizacija PEDOT-a se provodi elektrokemijskom oksidacijom 3,4-etilendioksitiofen monomera, EDOT-a u prisutnosti protuiona, a koristi se za izradu tankih filmova. Odabir protuiona ovisi o željenim svojstvima konačnog polimera. Reakcija se provodi u organskim otapalima jer je EDOT slabo topljiv u vodi pri sobnoj temperaturi. Kemijska oksidativna polimerizacija koristi kemijsku oksidaciju za induciranje procesa polimerizacije. Odabrani oksidans utječe na kinetiku polimerizacije koja utječe na taloženje PEDOT-a i krajnja svojstva filmova. Za kontrolu brzine reakcije koriste se aditivi poput imidazola, piridina ili triblok kopolimera. Za polimerizaciju PEDOT-a koristi se monomer EDOT, a najčešće korištena oksidacijska sredstva su željezov(III) klorid (FeCl_3) i amonijev persulfat (APS). Ovom polimerizacijom nastaju filmovi dobrih mehaničkih svojstava te visoke vodljivosti i prozirnosti [13,16, 17].

Reakcija elektrokemijske polimerizacije započinje oksidacijom monomera u elektrokemijskoj ćeliji, čime nastaju slobodni radikali monomera i započinje polimerizacija. Oksidacija monomera je potaknuta dovođenjem potencijala na radnu elektrodu uronjenu u elektrokemijsku ćeliju koja sadrži monomer, sredstvo za dopiranje (gdje je potrebno) i otopinu elektrolita. Nakon procesa oksidacije monomera slijedi taloženje polimera i rast vodljivog polimernog filma na površini radne elektrode koja može biti načinjena od ugljika, vodljivog

staklenog materijala ili metala. Dobiveni filmovi pokazuju dobra elektronička, električna, optička i magnetska svojstva. S obzirom da se kod elektrokemijske polimerizacije ne koriste toksični oksidansi, ona se smatra ekološki prihvatljivom [18]. Elektrokemijska polimerizacija nije pogodna za dobivanje filmova velike površine jer se polimer taloži samo na vodljivu podlogu [19].



Slika 4. Shema elektrokemijske polimerizacije [20]

2.2. Termoplastični elastomeri

Termoplastični elastomeri (TPE) su uglavnom dvofazni sustavi, iznimke su Alcryn i materijali koji se temelje na ionomerima, oni sadrže samo jednu fazu. Njihova svojstva su kombinacija staklastih ili polukristalnih termoplasta i mekih elastomera, što omogućuje obradu gumastog materijala kao termoplasta. TPE se sastoje od jedne tvrde i čvrste faze na sobnoj temperaturi, dok je druga faza elastomer. Faze su najčešće povezane polimerizacijom cijepjenja (graft) ili blok polimerizacijom. Elastomerna faza materijalu daje fleksibilnost, elastičnost i žilavost, dok tvrda faza, koju čine staklasti razdvojeni termoplasti, materijalu daje čvrstoću i snagu, te mogućnost obrade. Svaka faza pokazuje svoju karakterističnu temperaturu taljenja kristala (T_m) i temperaturu staklastog prijelaza (T_g), a radna temperatura se nalazi između T_g elastomerne faze i T_g ili T_m tvrde faze. Za razliku od vulkanizacije gume, odnosno procesa termičkog stvrdnjavanja, koji je spor, nepovratan i potrebna je viša temperatura, proces

prijelaza termoplastičnih elastomeza iz obradive taline u čvrsti, gumeni materijal je brz, reverzibilan proces kod kojeg je prisutno hlađenje. Zbog toga se za njihovu obradu mogu koristiti konvencionalne metode poput injekcijskog prešanja i ekstruzije, a otpad se može reciklirati. Također, neki termoplastični elastomeri su topljivi u uobičajenim otapalima pa se mogu obrađivati i kao otopine. Glavne prednosti ove skupine su jednostavna prerada s minimalnim količinama otpada, mogućnost bojanja materijala i recikliranje, a mane su im smanjena stabilnost i gubitak gumastog ponašanja povećanjem temperature.

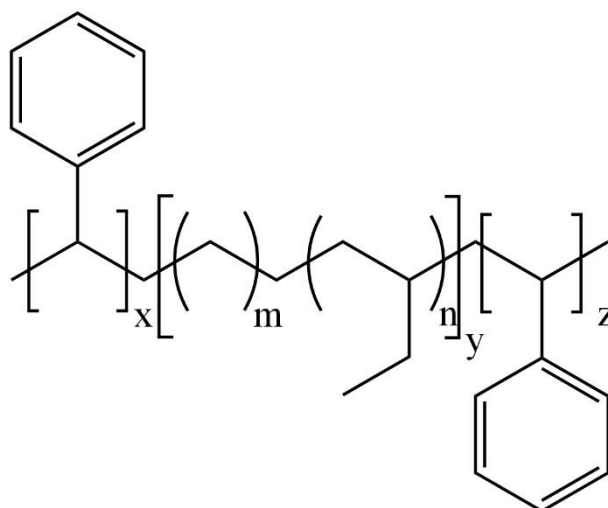
Najznačajniji termoplastični elastomeri su triblok kopolimeri (ABA tip): poli(stiren-butadien-stiren) (SBS), poli(stiren-izopropen-stiren) (SIS), poli(stiren-etilen-butilen-stiren) (SEBS) i poli(stiren-etilen-propilen-stiren) (SEPS) [21,22,23]

2.2.1. Poli(stiren-etilen-butilen-stiren) (SEBS)

Poli(stiren-etilen-butilen-stiren) (SEBS) jedan je od najznačajnijih predstavnika iz grupe termoplastičnih elastomera. SEBS je triblok kopolimer koji se sastoji od dva polistirenska kraja (PS) i etilen-butilena (EB) u sredini. Dobiva se hidrogeniranjem središnjeg bloka poli(stiren-butadien-stirena) (SBS), koji daje otpornost na toplinu zbog nepostojanja dvostrukih veza. Karakterizira ga dobra kombinacija elastičnih i termoplastičnih svojstava.

Središnji blok EB SEBS-u pruža fleksibilnost i otpornost, što materijalu omogućuje rastezanje i povratak u prvobitno stanje. SEBS materijalima poboljšava otpornost na velik broj kemikalija, ulja i UV zračenje produžujući time trajnost materijala. [24]

SEBS se obično koristi u kombinaciji s drugim polimerima kako bi im se poboljšala svojstva, npr. kao dodatak krtim polimerima za povećanje žilavosti. Fleksibilnost i trajnost SEBS-a omogućuju njegovu primjenu u automobilskoj industriji za proizvodnju brtvi i drugih automobilskih dijelova. Još neke od primjena SEBS-a su za proizvodnju ljepila, premaza, obuće i izolacijskih žica [25].



Slika 5. Kemijska struktura SEBS-a

2.3. Metode karakterizacije

2.3.1. Nuklearna magnetska rezonancija

Nuklearna magnetska rezonancija (engl. *Nuclear Magnetic Resonance*, NMR) je spektroskopska metoda koja se može koristiti za istraživanje strukture, kemijske kinetike i dinamike velikog broja molekula. Najvažnija primjena ove metode je za detekciju molekularnog gibanja u polimerima. NMR se temelji na apsorpciji energije jezgre u području radio-valova (10^2 - 10^5 m). Kod svih spektroskopskih metoda potrebno je imati dva ili više različita stanja sustava koja se razlikuju u energiji. U sustavima s dvije energetske razine, ona s nižom energijom se naziva osnovnim stanjem, dok se ona s višom energijom naziva pobuđenim stanjem. Energije tih stanja proizlaze iz interakcije nuklearnom magnetskog dipolnog momenta s intenzivnim vanjskim magnetskim poljem.

Značajna razlika između NMR spektroskopije i drugih spektroskopskih metoda je postojanje vanjskog magnetskog polja za stvaranje osnovnog i pobuđenog stanja NMR-a. Druga razlika je u životnom vijeku pobuđenog stanja koji je kod NMR-a reda veličine 10^9 duži od vijeka trajanja pobuđenih elektronskih stanja [26].

Uslijed gibanja i rotacije jezgre, ona se ponaša kao magnet i usmjerava se u svim smjerovima. Apsorpcijom energije jezgre dobivamo drugačiju raspodjelu dipola. Razlika u energiji je proporcionalna jakosti magnetskog polja. Kada se oscilirajuća električna komponenta ulaznog zračenja izjednači s frekvencijom električnog polja generiranog vrtnjom jezgre, tada dolazi do apsorpcije i jezgra je u rezonanciji s dolaznim elektromagnetskim valom.

NMR se može pratiti nuklearnom apsorpcijom i nuklearnom indukcijom. Metoda nuklearne apsorpcije se naziva metoda kontinuiranog vala i prati razliku apsorbiranih energija. Druga metoda je metoda nuklearne indukcije, odnosno praćenje relaksacijskog efekta na osnovi zračene energije. Ova metoda koristi radiofrekventni puls za pobuđivanje jezgre, apsorpira frekvenciju, te dolazi do rezonancije i na kraju se jezgra relaksira, odnosno vraća se u niži energetski nivo. Koristeći Fourierovu transformaciju kao matematičku podlogu, prati se fenomen relaksacije jezgre. Za metodu nuklearne apsorpcije su potrebne veće količine uzorka od oko 30 mg, dok je za metodu nuklearne indukcije potrebno nekoliko mg uzorka te se ona primjenjuje u današnjim instrumentima.

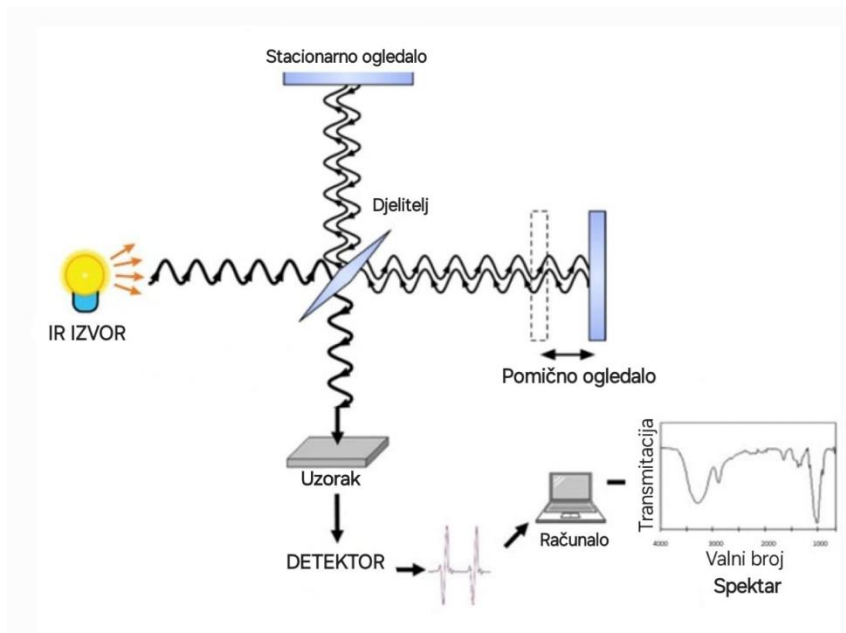
NMR tehnika najčešće se koristi za snimanje ^1H i ^{13}C spektara. Za snimanje tih spektara potrebno je otapalo koje ne sadrži vodik ili ono u kojem je vodik u obliku koji se ne registrira, kao i standard za koji se najčešće koristi tetrametilsilan (TMS) jer je jeftin, inertan, netoksičan i daje samo jedan signal. Snimanjem NMR spektra ne troši se uzorak već se otapa te se nakon snimanja može upariti i dobiti nazad početni uzorak [27].

2.3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier transformation infrared spectroscopy*, FTIR) instrumentalna je metoda koja se koristi za detekciju i identifikaciju funkcionalnih skupina u molekuli. Mjeri se infracrveni spektar emisije i apsorpcije materijala. Prednost ove metode je u tome da skoro svi spojevi daju karakterističnu emisiju ili apsorpciju u IR spektru, iz čega je moguće analizirati uzorak kvalitativno i kvantitativno [28].

FTIR čine dva zrcala, pokretno i fiksno, detektor, izvor infracrvenog zračenja (engl. *Infrared radiation*, IR) i razdjelnik snopa. Zračenje se emitira iz izvora kroz uzorak, dio zračenja se apsorpira na uzorku, a dio prolazi kroz uzorak. Do apsorpcije dolazi samo kada su frekvencija svjetla i vibracije veze u molekuli jednake, odnosno svijanje i rastezanje. Kao rezultat IR spektra dobiva se dijagram ovisnosti apsorpcije, % o valnoj duljini, cm^{-1} [27].

IR je nedestruktivna, beskontaktna instrumentalna tehnika. Neke od prednosti FTIR tehnike su: povećana propusnost, dinamičko poravnanje, dobra selektivnost, visoka osjetljivost detekcije, fleksibilne spektralne manipulacije, mogućnost brzog skeniranja i sposobnost izvođenja kemijske analize složenih plinovitih smjesa [28].



Slika 6. Shema FTIR spektrometra [29]

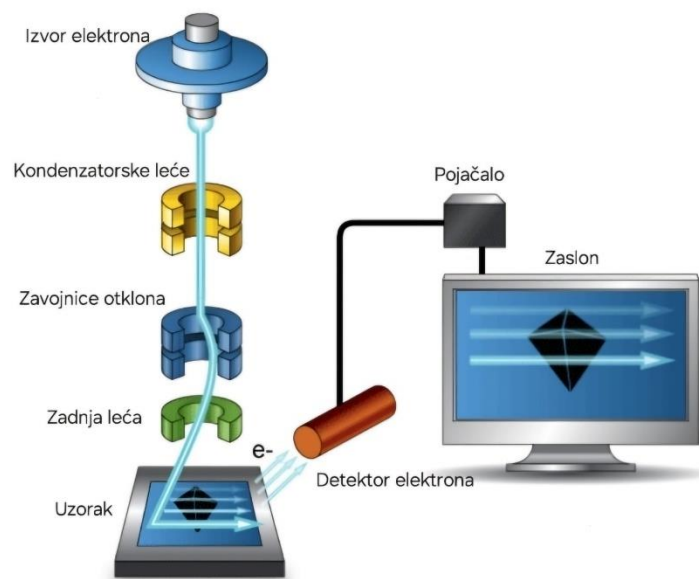
2.3.3. Pretražni elektronski mikroskop

Pretražni elektronski mikroskop (engl. *Scanning electron microscope*, SEM) je optička metoda za ispitivanje površine organskih i anorganskih materijala na mikrometarskoj i nanometarskoj razini. SEM se sastoji od izvora elektrona i anode za ubrzanje, elektromagnetske leće za fokusiranje elektrona, vakuumske komore za uzorak i detektora za prikupljanje emitiranog signala iz uzorka. Omogućava snimanje sekundarnih i reflektiranih elektrona, a kvaliteta slike ovisi o emisiji elektrona. Na klasičnom SEM uređaju moguće je uvećanje do 300 000x, a na modernijim uređajima je moguće uvećanje do 1 000 000x.

Analiza se može provoditi na organskim i čvrstim anorganskim materijalima, uključujući polimere i metale. Za analizu je potreban uzorak promjera 200 nm i visine 80 nm i ona se provodi primjenom elektrona velike energije (100-30000 eV), koji su emitirani iz termalnog izvora. Nastali snop elektrona je preširok za dobivanje oštre slike, stoga se koristi leća za kompresiju kako bi ga usmjerio prema uzorku. Prolaskom elektrona kroz uzorak, elektroni prodiru do dubine od 1 μm i stvaraju signale za razvoj slike. Slika se formira točku po točku kretanjem skenirajućih zavojnica koje pomiču snop elektrona po površini uzorka. Povećanje slike ovisi o skeniranju manjeg područja i radnoj udaljenosti između posljednje leće i uzorka. Detektor prikuplja emitirane elektrone sa skeniranog uzorka koji daju informacije o topografiji, morfologiji i sastavu materijala. Signali se prikazuju na ekranu, a operator kontrolira svjetlinu i intenzitet dok se ne postigne jasna slika. Za detalje unutar uzorka je

potrebno povećanje veće od 10 000x. Elektronski napon utječe na detalje slike; niski napon (<5 kV) daje informacije o površini, a visoki napon (15-30 kV) pokazuje unutarnje detalje uzorka.

SEM se može koristiti za karakterizaciju kristalografskih, magnetskih i električnih značajki uzorka te za određivanje da li je došlo do bilo kakvih morfoloških promjena nakon modifikacije uzorka. Također, nudi informacije o površini i teksturi, obliku, veličini i rasporedu čestica na površini uzorka [30,31].



Slika 7. Shematski prikaz SEM mikroskopa [31]

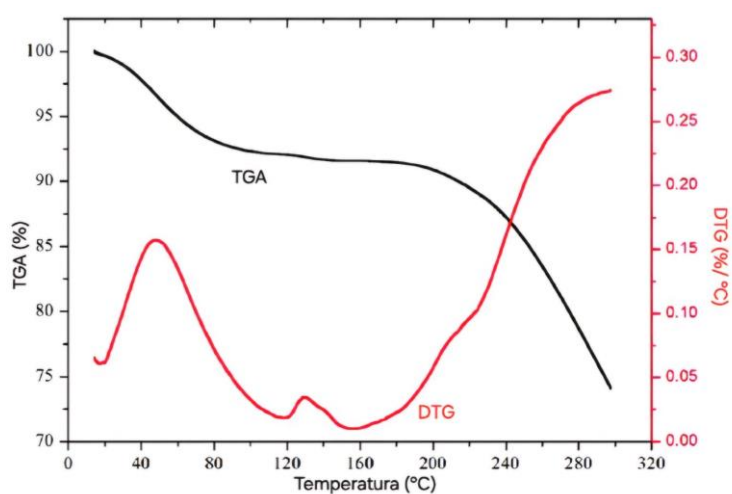
2.3.4. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (engl. *Termogravimetric analysis*, TGA) je tehnika toplinske analize kojom se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi i vremenu, za vrijeme zagrijavanja uzorka u uvjetima kontrolirane atmosfere. Provedba TGA metode može biti neizotermna (uzorak se zagrijava određenom brzinom) i izotermna (promjena mase uzorka ovisno o vremenu, uz konstantnu temperaturu). Do smanjenja mase može doći zbog dekompozicije, dehidracije ili desorpcije, a do povećanja mase dolazi uslijed apsorpcije ili oksidacije. Ovom metodom se mogu odrediti sastav materijala, kompozicija višekomponentnih sustava, udio aditiva, termička stabilnost uzorka, životni vijek materijala, količina vlage u materijalu i stupanj umreženja.

Osnovni dio TGA je termovaga koja mjeri masu ispitivanog uzorka. Mjerenje se sastoji od kalibracije, osmišljavanja i provođenja TGA metode. Temperatura na koju se izlaže uzorak

ovisi o vrsti uzorka, za tekućine se koriste niže temperature, a polimere i uzorke s aditivima izlažemo višim temperaturama.

Kao rezultat mjerenja se dobivaju dvije krivulje. Prva krivulja je TG krivulja koja prikazuje ovisnost mase uzorka o temperaturi, njome se određuje temperatura pri kojoj je započeta i završena razgradnja uzorka, odnosno temperaturni interval u kojem se odvija razgradnja. Potom se određuje promjena mase uzorka i postotak ostatka pri završnoj temperaturi. Druga krivulja je DTG krivulja koja prikazuje ovisnost brzine promjene mase o temperaturi pomoću koje se određuje temperatura maksimalne brzine razgradnje [32,33].

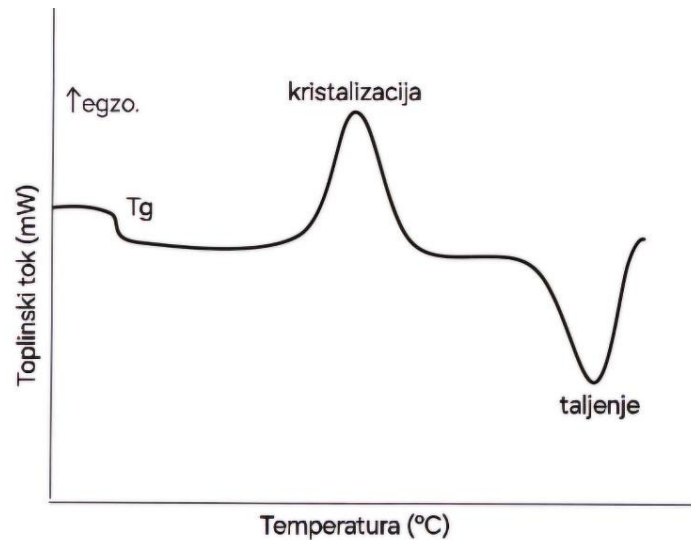


Slika 8. Opći prikaz TG i DTG krivulje

2.3.5. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. *Differential scanning microscopy*, DSC) je tehnika toplinske analize za mjerenje toplinskog toka povezanog sa strukturom i strukturnim promjenama materijala. Temelji se na mjerenju razlike količine topline potrebne za promjenu temperature referentnog uzorka i ispitivanog uzorka u ovisnosti o temperaturi ili vremenu sa konstantnim zagrijavanjem, odnosno hlađenjem. Toplinski tok je funkcija vremena i temperature. Ovom metodom moguće je odrediti staklište (T_g), talište (T_m), kristalište (T_c), kao i entalpija taljenja (ΔH_m) i entalpiju kristalizacije (ΔH_c) te kinetiku kristalizacije i razgradnje [34]. Prisutne su dvije tehnike ove metode; DSC s kompenzacijom snage i DSC s protokom topline. Vrlo je korisna metoda za male količine uzorka jer je za provedbu analize dovoljno

samo nekoliko miligrama uzorka. Uređaj je relativno jeftin pa se može pronaći u skoro svakom laboratoriju. Rezultat mjerenja je DSC krivulja koja daje informacije o termičkim svojstvima materijala, uključujući fazne prijelaze, toplinska svojstva i kemijske reakcije [33].

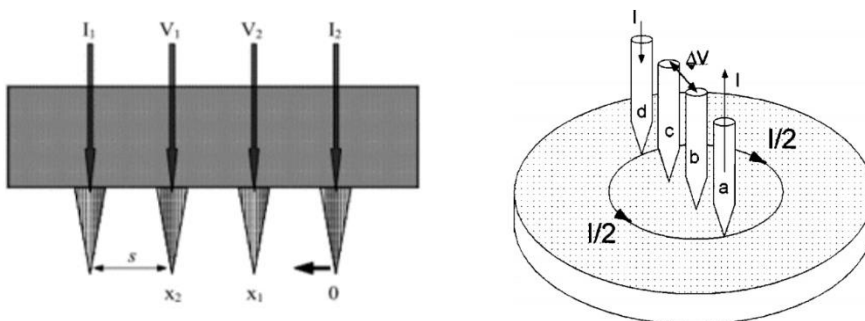


Slika 9. DSC krivulja s mogućim faznim prijelazima [35]

2.3.6. Metoda sonde s četiri točke

Metoda sonde s četiri točke (engl. *Four point probe*, 4PP) je tehnika pomoću koje se mjeri vrijednost otpora poluvodičkih i vodičkih materijala u tankom filmu (sloju). Metoda se sastoji od četiri igličaste elektrode (sonde) u linearnom rasporedu, pri čemu se struja unosi u materijal preko dviju vanjskih elektroda. Dvije sonde mjere električnu struju, a druge dvije sonde mjere napon. Ovom metodom je moguće odrediti tip dopiranja materijala (pozitivan ili negativan) i elektronsku mobilnost materijala.

Sonde su prislonjene na površinu uzorka u ravnoj liniji s jednakim razmakom između sonde. Pomoću dviju sonde se propušta konstantna električna struja. Ako uzorak posjeduje otpornost, prilikom prolaska struje dolazi do pada napona. Rezultantna distribucija električnog potencijala i promjena napona mjeri se pomoću unutarnjih dviju elektroda. Metodom sonde s četiri točke može se točno odrediti kvaliteta provodljivosti materijala. [36,37]



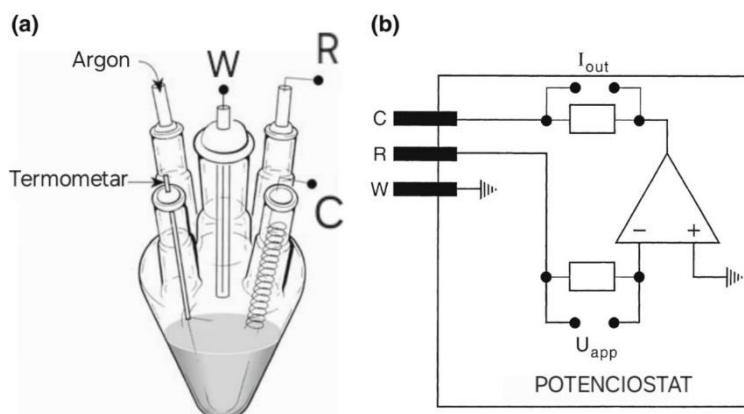
Slika 10. Shema metode sonde s četiri točke [36, 37]

2.3.7. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija (engl. *Cyclic voltammetry*, CV) je tehnika elektrokemijske analize kojom se analiziraju elektrokemijske reakcije na elektrodnim površinama. Rezultat ove metode je ciklički voltamogram, odnosno graf koji prikazuje ovisnost struje o potencijalu tijekom cikličkog mjerenja. Iz njega se mogu dobiti informacije o redoks ponašanju elektroaktivnih materijala, kinetici heterogenih reakcija prijenosa elektrona, spregnutih kemijskih i elektrokemijskih reakcija i procesa adsorpcije. Koristi se za ispitivanje katalitičkih svojstava materijala i elektroda, omogućuje optimizaciju performansi katalizatora i razumijevanje mehanizama reakcije [38].

Pružuje uvid u odnos strukture, potencijala i karakterističnih aktivnosti čime omogućuje praćenje elektrokemijskog ponašanja velikog broja tvari. Prednosti ove tehnike su jednostavnost, osjetljivost, brzina i mali trošak. Može se koristiti za širok raspon organskih i anorganskih spojeva. Nudi mehaničko istraživanje međudjelovanja između katalitičke reakcije, prijenosa mase i naboja.

Sastoji se od elektrokemijske ćelije u kojoj su tri elektrode, radna elektroda, referentna elektroda i protu elektroda, koje su uronjene u otopinu i spojene na potenciostat [39]



Slika 11. Shematski prikaz cikličke voltametrije [38]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

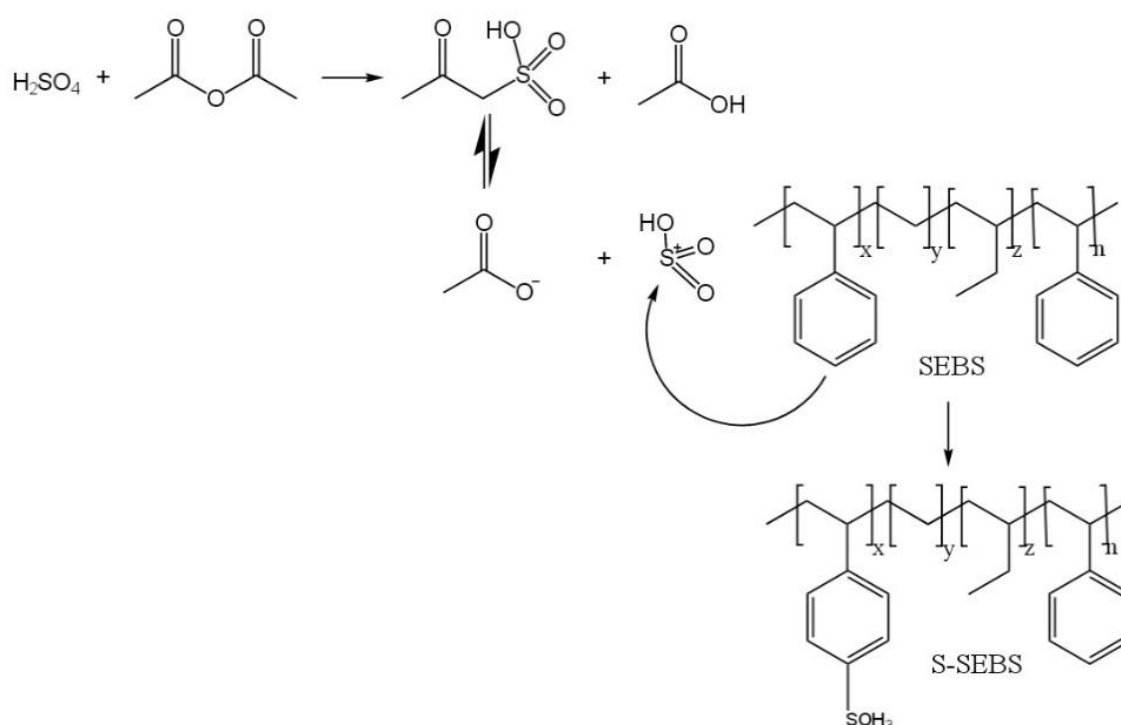
3.1. Materijali i kemikalije

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

3.2. Reakcije sinteze

3.2.1. Sinteza sulfoniranog SEBS kopolimera (S-SEBS)

Proces sulfoniranja SEBS-a proveden je prema literaturi [40]. Na temperaturi od 40 °C u okrugloj tikvici s 100 mL kloroforma otopljeno je 10 g SEBS-a. Potom je kap po kap dodano 0,8 mL koncentrirane sumporne kiseline (0,015 mol) i 2,5 mL koncentriranog octenog anhidrida (0,027 mol). Reakcijska smjesa je miješana pri 600 o/min tijekom 5 h, a reakcija je prekinuta dodatkom 3-4 mL trietilamina. Nakon ispiranja S-SEBS-a etanolom u Soxhlet ekstraktoru 24 h i sušenja u vakuumskom sušioniku, dobiven je kruti produkt žute boje.

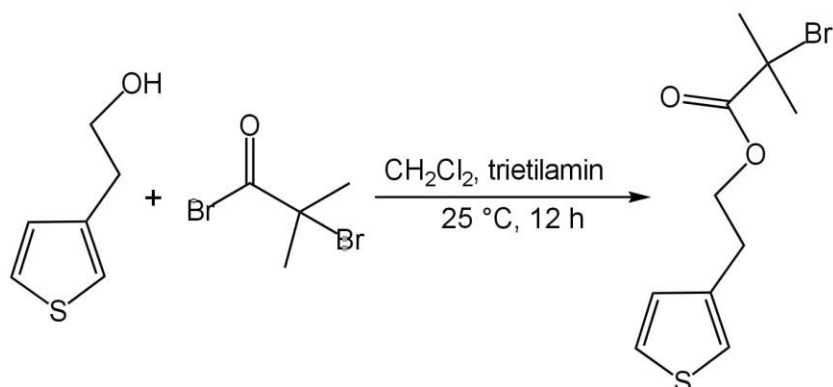


Slika 12. Shema sinteze S-SEBS kopolimera

3.2.2. Sinteza monomera 2-(tiofen-3-il) etil 2-brom-2-metil propanoata (ThBr)

Monomer 2-(tiofen-3-il) etil 2-brom-2-metil propanoat (ThBr) je sintetiziran prema literaturi [41] uz nekoliko modifikacija. Okrugla tikvica od 250 mL uronjena je u ledenu kupelj i u nju je dodano 100 mL otapala diklormetana koji je prethodno propuhan argonom 15 min. Potom je dodano 8,7 mL (76,6 mmol, 1,0 ekvivalent) 3-tiofenetanol i 12,2 mL (87,6 mmol, 1,1 ekvivalent) trietilamina. Reakcijska smjesa je miješana 10 min kako bi se deprotonirao 3-tiofenetanol. Nakon toga u reakcijsku smjesu je dodano 10,8 mL (87,6 mmol, 1,0 ekvivalent)

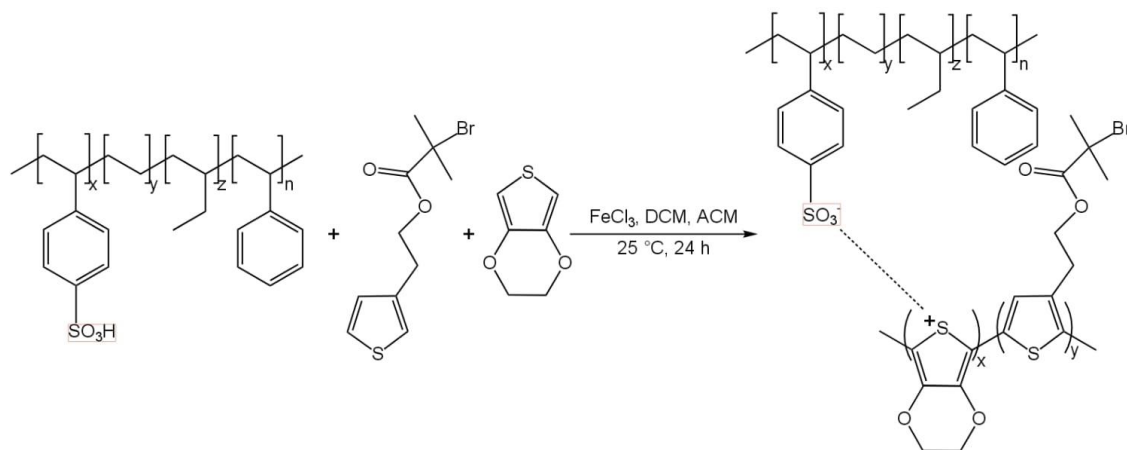
2-bromoizobutirilbromida dokapavanjem kap po kap. Reakcija se provodila 12 h u struji argona kako bi se osigurala inertna atmosfera. Nakon 12 h reakcija je zaustavljena i reakcijska smjesa je isprana sa 100 mL destilirane vode tri puta i jednom sa 100 mL zasićene otopine NaCl-a. Organski sloj je odvojen i osušen na MgSO₄ nakon čega je otapalo otpareno rotacijskim uparivačem. Dobiveni produkt je pročišćen pomoću kolonske kromatografije na silika-gelu, a frakcije koje sadrže ThBr skupljene su u tikvicu te je otapalo otpareno na rotacijskom uparivaču. Na kraju je dobivena žućkasta tekućina ThBr monomera.



Slika 13. Shema sinteze ThBr monomera

3.2.3. Sinteza PEDOT-Br:S-SEBS kopolimera

Priprema kompozita PEDOT-Br:S-SEBS (množinski omjer EDOT:ThBr = 1:1, maseni omjer (EDOT-ThBr):S-SEBS = 1:2) započeta je otapanjem 590 mg sulfoniranog SEBS-a u 20 mL diklormetana u Erlenmeyerovoj tikvici na magnetskoj mješalici pri sobnoj temperaturi. Zatim je u tikvicu dodano 195 mg ThBr (0,704 mmol) i 100 mg EDOT-a (0,704 mmol). U čaši s 10 mL acetonitrila i 40 mL nitrometana otopljeno je 1,141 g željezovog(III) klorida (7,035 mmol). Zatim je otopina željezovog(III) klorida dokapavana kap po kap u tikvicu s reakcijskom smjesom uz miješanje na magnetskoj mješalici pri 650 o/min. Reakcija se provodila 24 h nakon čega je zaustavljena te je reakcijska smjesa filtrirana i produkt ispran metanolom (5 x 20 mL) i sušen u vakuum sušioniku na 40 °C. Dobiveni produkt je tamno plava praškasta krutina, s ukupnom masom od 683,5 mg i iskorištenjem reakcije od 77,2 %.



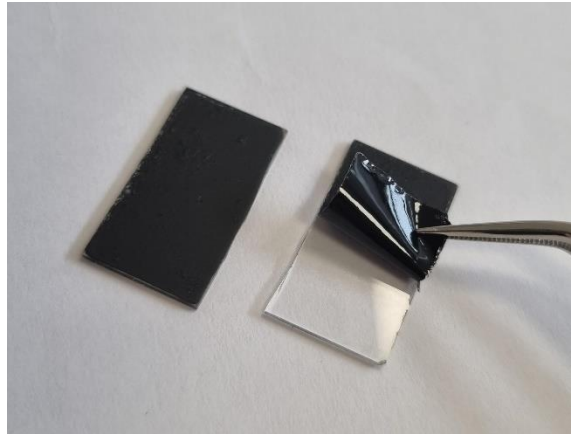
Slika 14. Shema sinteze PEDOT-Br:S-SEBS kopolimera

3.2.4. Izrada polimernih filmova

Polimerni filmovi pripremljeni su od prethodno sintetiziranog kopolimera PEDOT-Br:S-SEBS. 100 mg uzorka PEDOT-Br:S-SEBS usitnjeno je na male komadiće i zatim je dodano 2 g kloroforma i 2 g THF otapala kako bi se dobila disperzija masenog udjela 2,5 %. Disperzija je zatim stavljena na magnetsku miješalicu te miješana 24 h pri 700 o/min na sobnoj temperaturi. Nakon miješanja je otprilike 0,6 mL disperzije pomoću šprice nanoseno na stakalce dimenzija 2,5 cm x 1,3 cm koje je pretkodno očišćeno acetonom . Stakalca s razvijenim filmovima su poklopljena petrijevom zdjelicom i ostavljena u digestoru 24 h kako bi otapalo ishlapilo i na stakalcu ostao osušen polimerni film.



Slika 15. Izrada polimernih filmova



Slika 16. Polimerni filmovi PEDOT-Br:S-SEBS

3.3. Metode karakterizacije

3.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Provedena je karakterizacija sintetiziranih produkata infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR). Korišten je spektrofotometar Perkin Elmer Spectrum One. Mjerenje je provedeno pomoću tehnike prigušene totalne refleksije (engl. *Attenuated Total Reflectance*, ATR) u rasponu valnih brojeva od 4000 cm^{-1} do 650 cm^{-1} . Ispitivani uzorci su stavljeni na ZnSe kristal nakon čega je provedeno mjerenje.



Slika 17. Perkin Elmer Spectrum One spektrometar

3.3.2. Metoda sonde s četiri točke

Korištenjem Ossila Four Point Probe instrumenta za mjerenje otpora u četiri točke izmjeren je električni otpor (R) i električna provodnost (σ) polimernih filmova PEDOT-Br:SEBS u neutralnom, dopiranom i dedopiranom stanju. Na polimerne filmove prislonile su se četiri sonde kroz koje se pušta električna struja, unesene su dimenzije filma, a zatim očitane srednje vrijednosti električnog otpora i električne provodnosti.



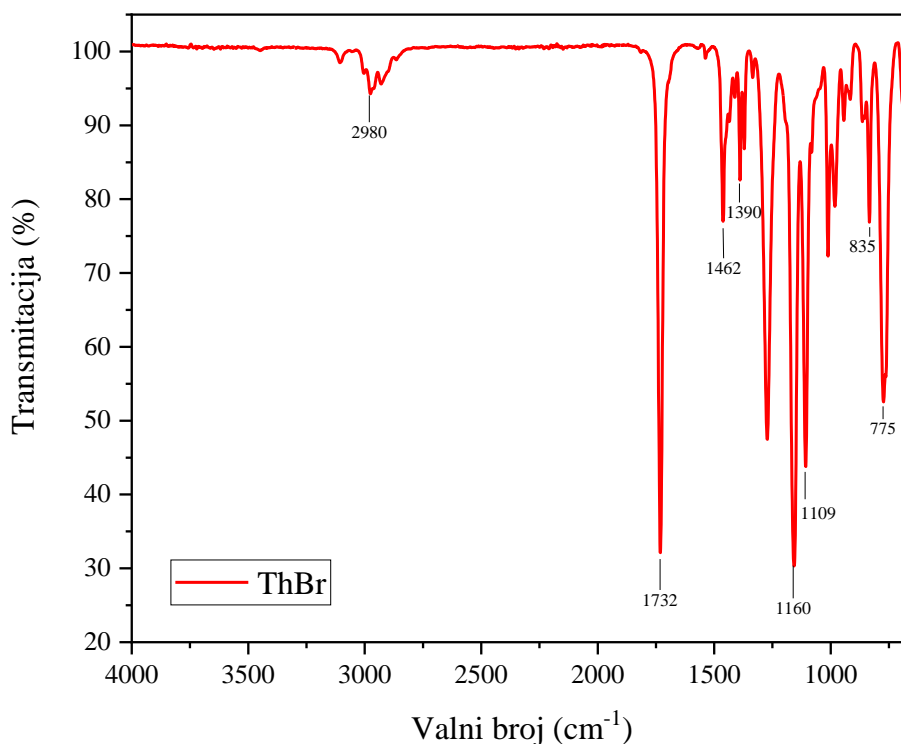
Slika 18. Ossila Four Point Probe instrument za mjerenje otpora u četiri točke

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

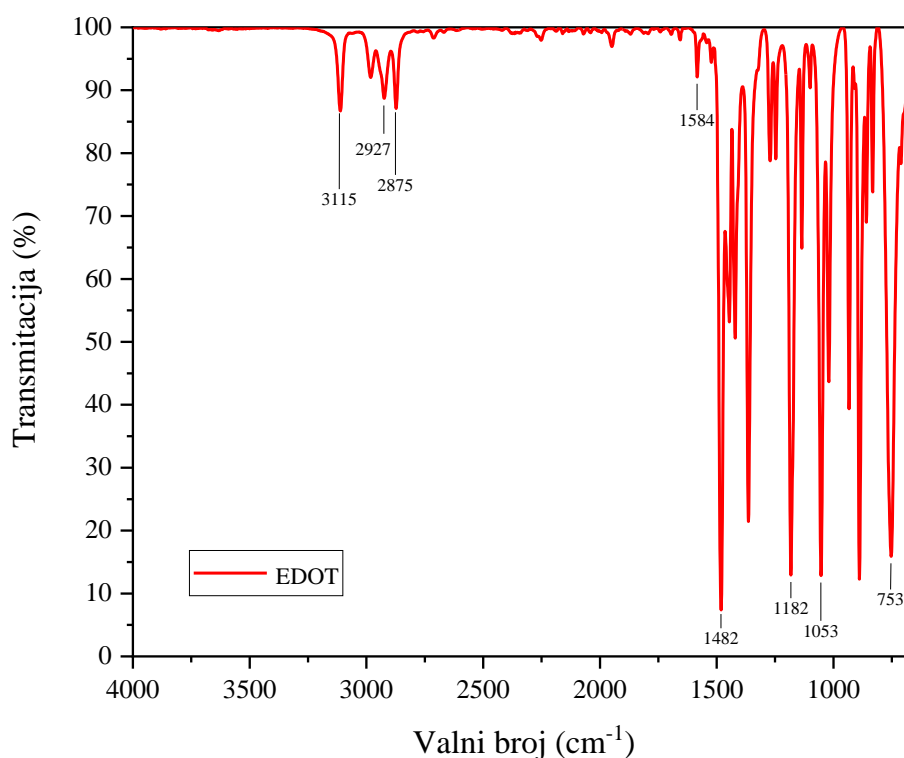
Provedena je analiza FTIR spektara iz čega je, detekcijom karakterističnih funkcionalnih skupina, potvrđena uspješnost sinteze pojedinog uzorka.

Na slici 19. prikazan je FTIR spektar uzorka ThBr monomera te je analizom dobivenih signala potvrđena njegova sinteza. Signal pri valnom broju 2980 cm^{-1} ukazuje na istežanje C-H veze. Oštri signal pri 1732 cm^{-1} daje informaciju o postojanju karbonilne skupine, C=O. Signali pri 1462 cm^{-1} i 1390 cm^{-1} prikazuju savijanje jednostruke i dvostruke veze ugljikovim atomima unutar tiofenskog prstena (C-C i C=C), a signali pri 1160 cm^{-1} i 1109 cm^{-1} karakteriziraju savijanje C-O veze. Pri 834 cm^{-1} uočava se signal koji karakterizira C-S vezu, a signal na 775 cm^{-1} prikazuje C-Br vezu [42, 27].



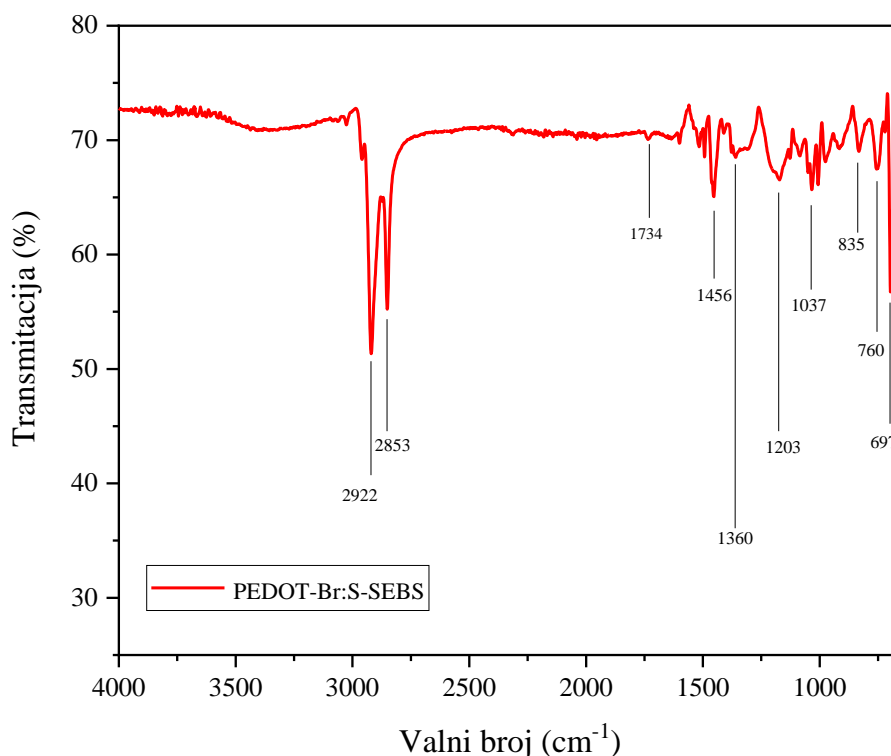
Slika 19. FTIR spektar monomera ThBr-a

Slika 20. prikazuje FTIR spektar monomera EDOT-a. Dobiveni signal pri valnom broju 3115 cm^{-1} potvrđuje postojanost C-H veza unutar aromatskog prstena, dok signali pri 2927 cm^{-1} i 2875 cm^{-1} potvrđuju postojanje alifatskih C-H veza. Prisutnost signala na 1584 cm^{-1} ukazuje na istežanje konjugiranih C=C veza aromatskog prstena. Signali koji se nalaze na 1053 cm^{-1} i 1182 cm^{-1} odgovaraju savijanju C-O veza etera. C-S vezu u molekuli EDOT-a potvrđuje signal na 753 cm^{-1} [42].



Slika 20. FTIR spektar monomera EDOT-a

Na slici 21. prikazan je FTIR spektar polimernog filma PEDOT-Br:S-SEBS. Signal pri 2922 cm^{-1} ukazuje na C-H istežanje u tiofenskom prstenu, a signal pri 2853 cm^{-1} ukazuje na tipična istežanja alifatskih C-H veza. Pri valnoj duljini 1734 cm^{-1} uočava se slab signal koji potvrđuje prisutnost C=O skupine. Signal pri 1456 cm^{-1} potvrđuje prisutnost CH₂ savijanja kao i C=C savijanja. Pri 1360 cm^{-1} uočava se signal koji ukazuje na simetrično CH₃ savijanje. Prisutnost S=O savijanja je potvrđena signalom pri 1203 cm^{-1} , a pri 1037 cm^{-1} potvrđuje se postojanost C-O savijanja. Signali na 835 cm^{-1} i 697 cm^{-1} potvrđuju C-S savijanja unutar molekule, dok signal pri 760 cm^{-1} potvrđuje savijanje C-Br veze [42].

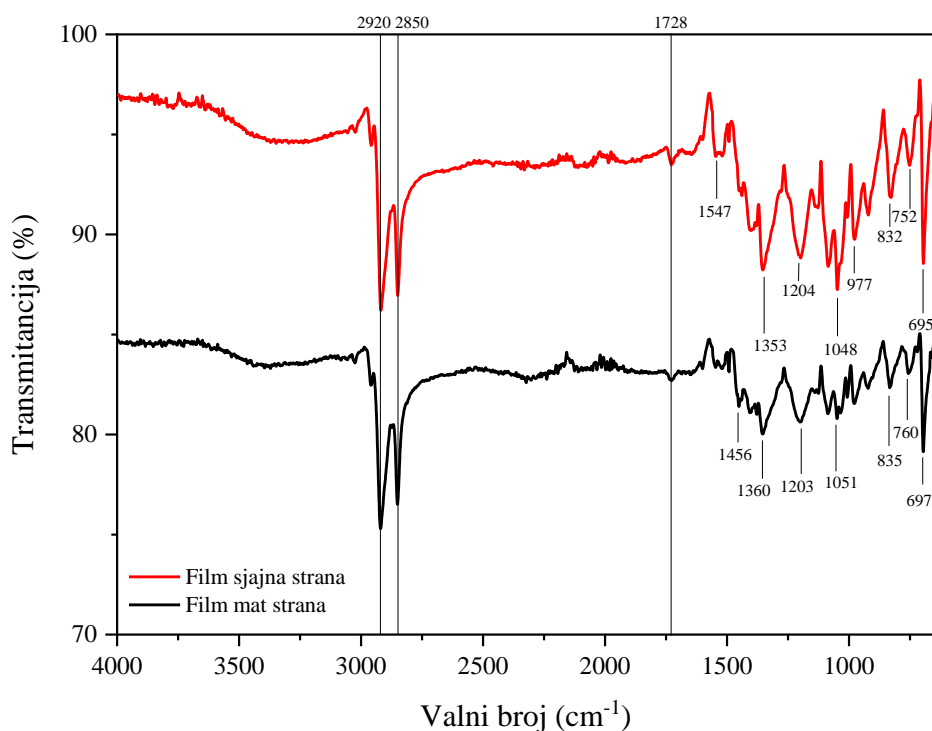


Slika 21. FTIR spektar polimera PEDOT-Br:S-SEBS-a

4.2. Karakterizacija polimernih PEDOT-Br:S-SEBS filmova

4.2.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Slika 22. prikazuje usporedbu FTIR spektara mat i sjajne strane polimernog filma PEDOT-Br:S-SEBS. Pri valnoj duljini 2920 cm^{-1} i 2850 cm^{-1} prisutni su signali istezanja alifatskih C-H veza na obje strane filma, kao i signal pri 1728 cm^{-1} koji potvrđuje istezanje C=O veze. Prvi sljedeći signali nalaze se između 1547 cm^{-1} i 1353 cm^{-1} i karakteristični su za savijanje C-C i C=C veza tiofenskog prstena. Sljedeći signali koji se pojavljuju su između 1204 cm^{-1} i 1048 cm^{-1} i oni potvrđuju prisutnost savijanja C-O-C veza. Na savijanje C-S veze sa sjajne strane ukazuju signali pri 977 cm^{-1} , 832 cm^{-1} , i 695 cm^{-1} , a s mat strane signal pri 835 cm^{-1} . Pri signalima 760 cm^{-1} , 752 cm^{-1} i 697 cm^{-1} potvrđeno je postojanje C-H istezanja unutar aromatskog prstena [42].



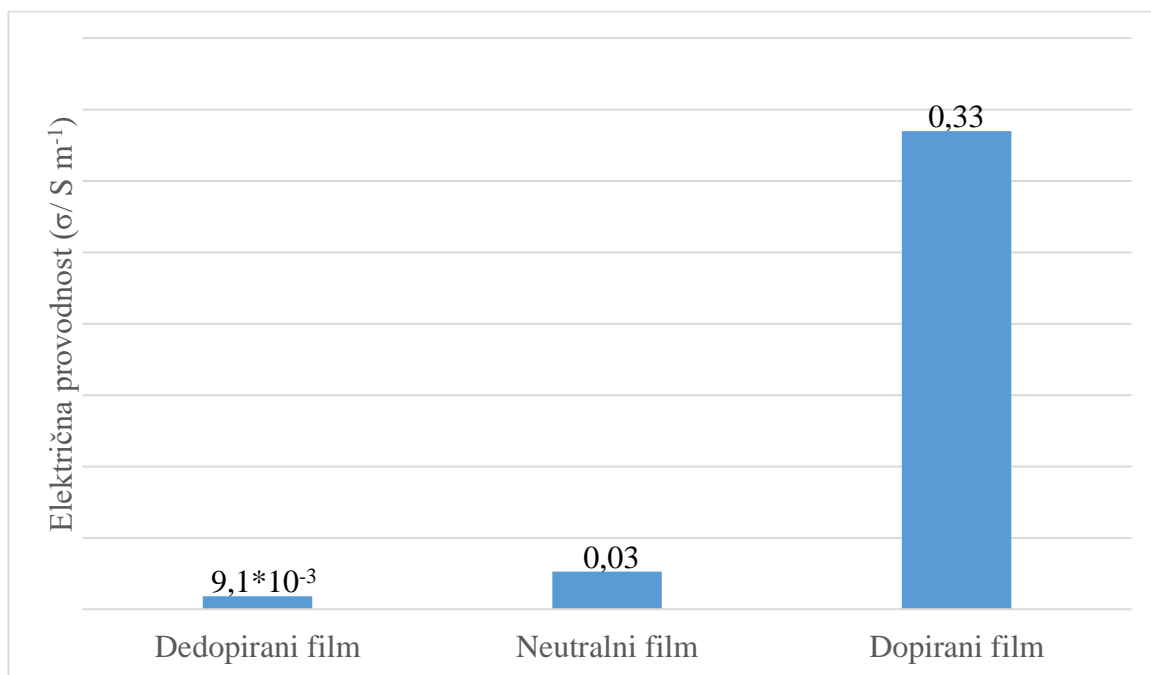
Slika 22. FTIR spektar sjajne i mat strane polimernog filma PEDOT-Br:S-SEBS-a

4.2.2. Metoda sonde s četiri točke

Za mjerenje električne provodnosti vodljivih filmova korištena je metoda sonde s četiri točke. Unesene su dimenzije filmova nakon čega je sustav automatski izračunao otpore i prikazao vrijednosti električne provodnosti, što je prikazano na slici 24. Prije mjerenja električne provodnosti, polimerni filmovi su podvrgnuti postupcima dopiranja i dedopiranja kako bi se ispitalo utjecaj ovih procesa na njihovu električnu provodnost. Dopiranje je provedeno u otopini 1 M FeCl_3 u acetonitrilu (ACN), dok je dedopiranje izvedeno u otopini amonijevog hidroksida i metanola u omjeru 1:1.



Slika 23. Prikaz mjerenja otpora filma



Slika 24. Graf električne provodnosti neutralnog, dopiranog i dedopiranog filma

Neutralni film, koji nije bio podvrgnut ni dopiranju ni dedopiranju, ima električnu provodnost od $0,03\ S\ m^{-1}$. Kada je film podvrgnut postupku dopiranja, zabilježena je znatno veća električna provodnost. Konkretno, dopirani PEDOT-Br:S-SEBS film pokazao je

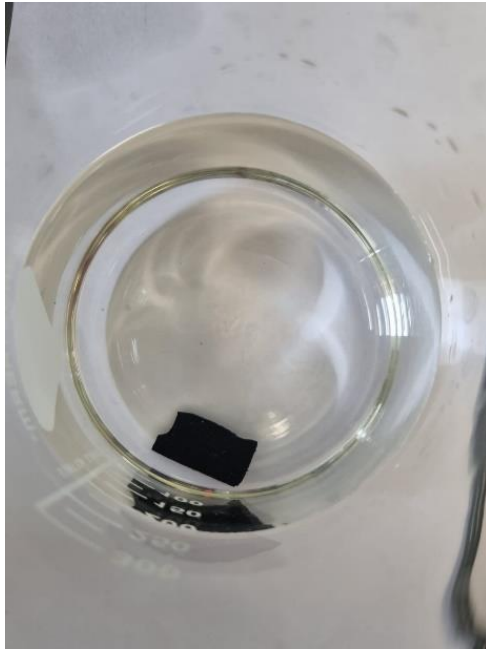
električnu provodnost od $0,33 \text{ S m}^{-1}$, što je značajno povećanje u odnosu na neutralni film. Ovakav porast može se pripisati povećanju koncentracije slobodnih nosilaca naboja, čime se poboljšava sposobnost materijala da provodi električnu struju. Suprotno tome, dedopirani film je pokazao najnižu električnu provodnost, koja iznosi $9,1 \times 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$. Ovaj pad provodnosti posljedica je smanjenja broja dostupnih nosilaca naboja nakon procesa dedopiranja, što značajno smanjuje vodljivost materijala.

Ovi rezultati pokazuju da se dopiranjem značajno povećava električna provodnost, dok dedopiranje ima suprotan efekt, smanjujući provodnost u odnosu na neutralni film.

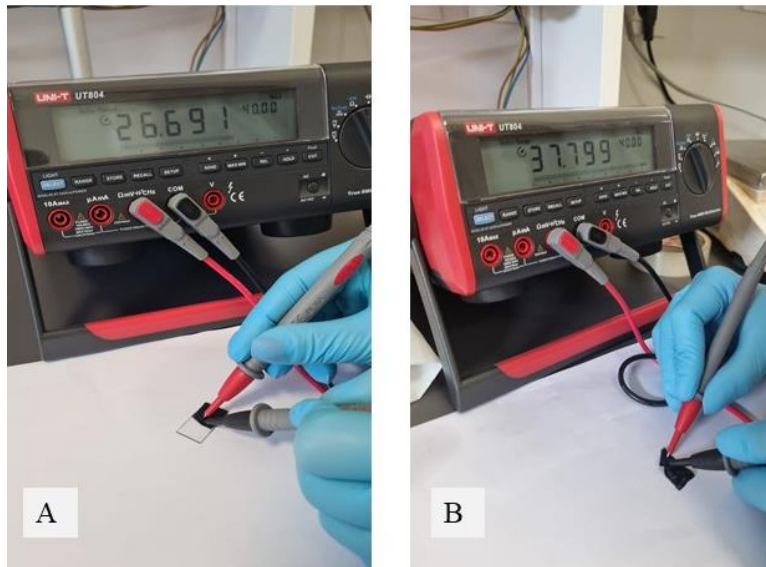
4.2.3. Ispitivanje stabilnosti razvijenih filmova

Stabilnost razvijenih polimernih filmova na bazi PEDOT-Br:S-SEBS ispitana je s ciljem procjene njihove otpornosti na vanjske faktore, kao što je izlaganje uvjetima koji simuliraju stvarne uvjete upotrebe u nosivoj elektronici. Kako bi se simulirali uvjeti slični ljudskom znoju, filmovi su testirani u otopini natrijevog klorida (NaCl) koncentracije 50 mmol L^{-1} . Takva koncentracija odabrana je jer predstavlja tipičnu koncentraciju soli prisutnih u znoju, čime se osigurava relevantnost ispitivanja u kontekstu buduće primjene filmova u nosivim uređajima. Film je uronjen u otopinu i ostavljen jedan sat na sobnoj temperaturi kako bi se omogućila dovoljna interakcija između filma i otopine. Nakon toga, stavljen je u ultrazvučnu kupelj na 15 min. Ovaj postupak osmišljen je kako bi se ispitao učinak intenzivnijeg mehaničkog djelovanja i kako bi se testirala otpornost filma na uvjete koji bi mogli uključivati vibracije ili mehanički stres tijekom stvarne upotrebe.

Nakon provedenog ispitivanja, rezultati su pokazali da je film ostao fizički postojan, bez znakova raspadanja ili promjene oblika, što ukazuje na stabilnost materijala u simuliranim uvjetima. Ovi rezultati su ohrabrujući jer potvrđuju da film zadržava svoja strukturna svojstva čak i kada je izložen uvjetima koji oponašaju dugotrajnu upotrebu u nosivoj elektronici. Kako bi se procijenio utjecaj ispitivanja na električna svojstva filma, otpor je mjeran multimetrom prije i nakon izlaganja filmu otopini. Mjerenja su pokazala da su otpori ostali približno jednaki, što ukazuje na to da se električna provodnost filma nije značajno promijenila nakon ispitivanja stabilnosti. Ovi rezultati potvrđuju da PEDOT-Br:S-SEBS filmovi posjeduju dobru otpornost na promjene u električnim svojstvima kada su izloženi uvjetima koji simuliraju znojenje, što ih čini prikladnim za primjenu u nosivim uređajima.



Slika 25. Čaša s otopinom NaCl u koju je uronjen film



Slika 26. Mjerenje otpora filma multimetrom A) prije uranjanja filma u otopinu, B) nakon uranjanja filma u otopinu

4.2.4. Ispitivanje istezljivosti PEDOT-Br:S-SEBS filmova

Ispitivanje istezljivosti pripremljenih PEDOT-Br:S-SEBS filmova provedeno je pomoću ručne kidalice, pri čemu se mjerila duljina filmova prije i nakon istezanja. Filmovi su pažljivo odvojeni od stakalca koristeći metanol kako bi se izbjegla oštećenja prilikom skidanja. Filmovi su zatim pričvršćeni na ručnu kidalicu te se izmjerila početna duljina prije početka ispitivanja. Filmovi su se istezali do njihovog pucanja, kako bi se dobilo maksimalno istezanje.

Ispitivanje je provedeno na tri različita PEDOT-Br:S-SEBS filma te su dobivene sljedeće vrijednosti:

Tablica 1. Vrijednosti duljine prije i poslije istezanja i maksimalno istezanje

	$l_{poč}$ (cm)	l_{max} (cm)	σ_{max} (%)
Film 1	1,3	3,6	177
Film 2	1,7	8,3	388
Film 3	1,3	3,3	154

PEDOT-Br:S-SEBS film 1:

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

$$\sigma_{max} = \frac{(3,6-1,3)cm}{1,3 cm} * 100 \% = \sim 177 \%$$

PEDOT-Br:S-SEBS film 2:

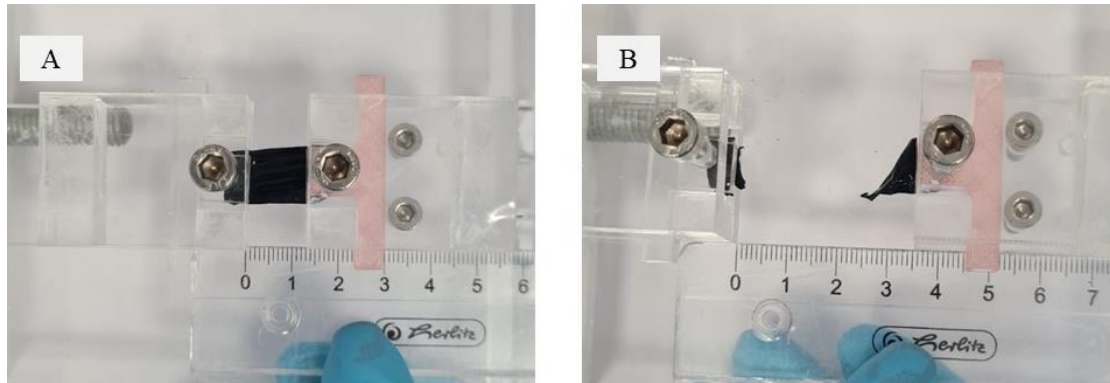
$$\sigma_{max} = \frac{l_{max} - l_{poč}}{l_{poč}} * 100 \%$$

$$\sigma_{max} = \frac{(8,3-1,7)cm}{1,7 cm} * 100 \% = \sim 388 \%$$

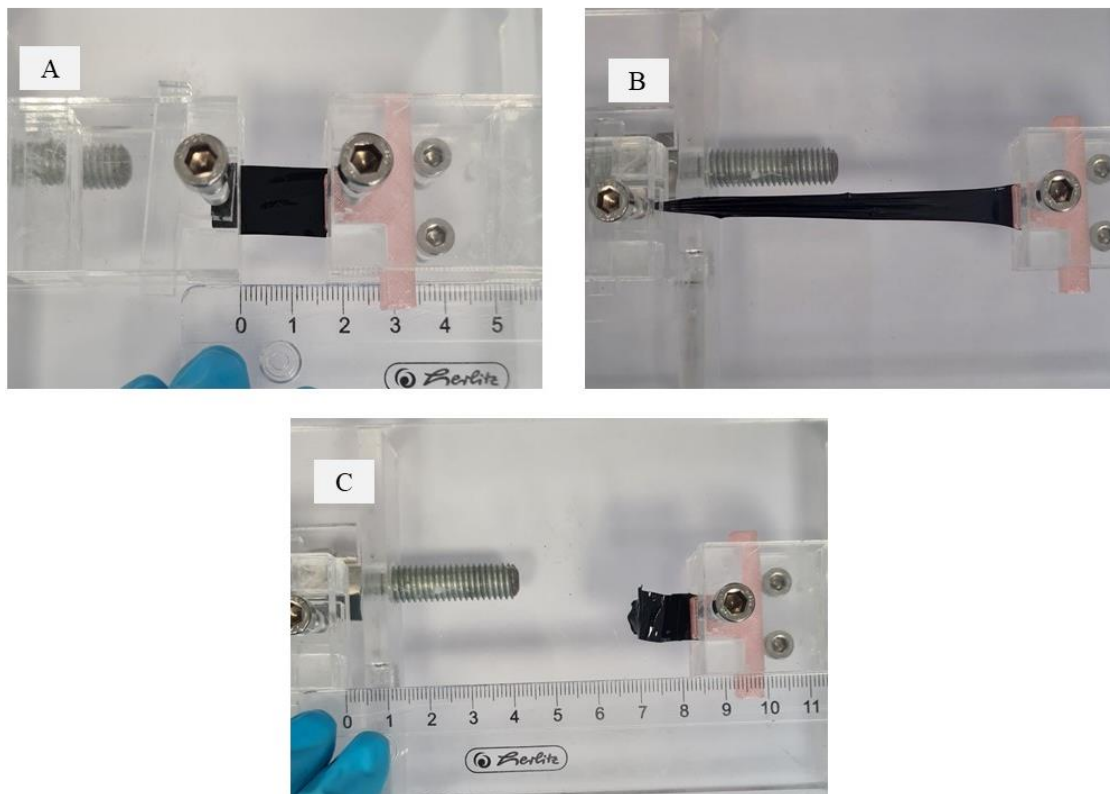
PEDOT-Br:S-SEBS film 3:

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

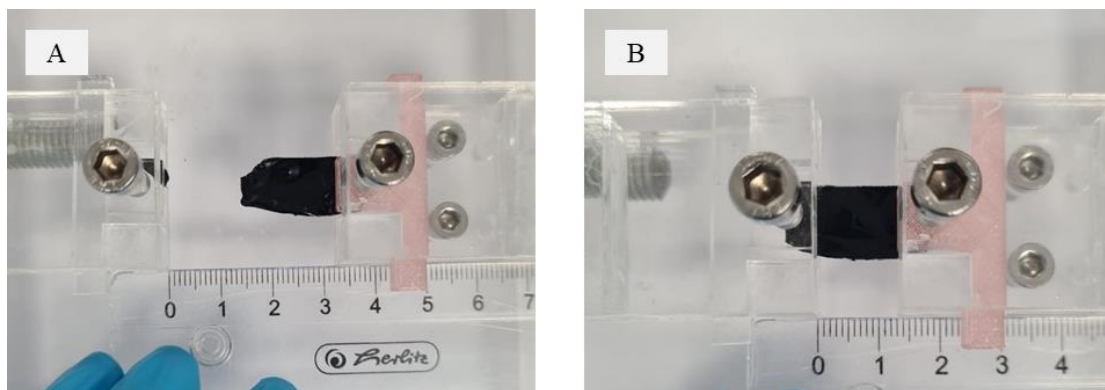
$$\sigma_{\max} = \frac{(3,3-1,3)\text{cm}}{1,3 \text{ cm}} * 100 \% = \sim 154 \%$$



Slika 27. PEDOT-Br:S-SEBS film 1 A) prije istezanja B) nakon istezanja



Slika 28. PEDOT-Br:S-SEBS film 2 A) prije istezanja B) za vrijeme istezanja C) nakon istezanja



Slika 29. PEDOT-Br:S-SEBS film 3 A) prije istezanja B) nakon istezanja

U ispitivanju maksimalne istezljivosti filmova, utvrđene su značajne razlike među uzorcima. Film 1 je pokazao maksimalnu istezljivost od približno 177 %. S druge strane, film 3 je pokazao najmanju maksimalnu istezljivost, koja iznosi oko 154 %. Najveću maksimalnu istezljivost zabilježio je film 2, s vrijednošću od približno 388 %. Međutim, tijekom ispitivanja nije bilo moguće precizno odrediti maksimalno istezanje filma 2 do točke pucanja, budući da se film izvukao iz čeljusti kidalice prije pucanja. Smatra se da je uzrok ovog izvlačenja nedovoljna sila adhezije između filma i držača kidalice, što je moglo utjecati na točnost mjerenja za ovaj uzorak. Značajne razlike u izmjenjenim vrijednostima maksimalne istezljivosti filmova mogu se pripisati neujednačenoj homogenosti uzoraka. Tijekom pripreme filmova, disperzije nisu bile dovoljno stabilizirane, a uzorci nisu bili dovoljno fino usitnjeni, što je vjerojatno dovelo do neravnomjerne raspodjele komponenti unutar materijala. Zbog toga su mehanička svojstva filmova bila različita, što je rezultiralo znatnim varijacijama u njihovoj maksimalnoj istezljivosti.

Ovi rezultati naglašavaju važnost optimizacije postupka pripreme disperzija kako bi se osigurala bolja homogenost i dosljednost u mehaničkim svojstvima polimernih filmova. Daljnje usavršavanje tog postupka može dovesti do poboljšanja istezljivosti i ukupne kvalitete materijala, što je od ključne važnosti za njihovu uspješnu primjenu u budućnosti.

5. ZAKLJUČCI

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

- FTIR analizom je potvrđena uspješna sinteza ThBr monomera kao i sinteza polimera PEDOT-Br:S-SEBS. Analizom polimernog filma PEDOT-Br:S-SEBS utvrđena je podjednaka prisutnost S-SEBS-a i monomera ThBr s obje strane filma.
- Metodom sonde s četiri točke ispitana je električna provodnost sintetiziranih filmova, čime je potvrđeno da dopiranje značajno povećava električnu provodnost filmova, dok dedopiranje filma smanjuje njegovu električnu provodnost. Najveću električnu provodnost ima dopirani film u iznosu $0,33 \text{ S m}^{-1}$, što je bilo i očekivano. Također, najmanju električnu provodnost ima dedopirani film u iznosu od $9,1 \cdot 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$. Vrijednost električne provodnosti za neutralni film (netretirani) je $0,03 \text{ S m}^{-1}$.
- Ispitivanjem stabilnosti sintetiziranih filmova u otopini natrijeva klorida (NaCl), koja simulira ljudski znoj, potvrđeno je da su filmovi na bazi PEDOT-a otporni na vanjske faktore. Nakon izlaganja otopini NaCl-a i ultrazvučnoj kupelji, filmovi su zadržali svoja fizička svojstva te nije došlo do raspada i deformacije filmova čime je potvrđena stabilnost njihove strukture. Također, mjeren je električni otpor prije i nakon izlaganja filma otopini NaCl-a te je uočeno da se otpor zanemarivo povećao, što znači da filmovi zadržavaju svoja električna svojstva. Ovi rezultati potvrđuju da su filmovi PEDOT-Br:S-SEBS pogodni za primjenu i daljnje istraživanje u nosivoj elektronici.
- Pomoću ručne kidalice je potvrđena istezljivost sintetiziranih polimernih filmova PEDOT-Br:S-SEBS. Najmanju istezljivost pokazao je film 3 u iznosu od približno 177 %, dok je najveće istezanje pokazao film 2 koje iznosi približno 388 %. Film 1 je pokazao maksimalno istezanje od približno 154 %. Zaključeno je da su velika odstupanja između filmova, što je rezultat neujednačene homogenosti filmova. Za primjenu filmova na bazi PEDOT-Br:S-SEBS u nosivoj elektronici, potrebno je poraditi na optimizaciji postupka pripreme kako bi se osigurala bolja homogenost i ujednačena mehanička svojstva polimernih filmova.

6. LITERATURA

1. Y. Lee, H. Zhou, T.W. Lee, *One-dimensional conjugated polymer nanomaterials for flexible and stretchable electronics*, J. Mater. Chem. C **6** (2018) 3538–3550
2. M. Kraljić Roković, *Vodljivi polimeri*, Kem. ind. **68**(11-12) (2019) 617–618
3. L.V. Kayser, D.J. Lipomi, *Stretchable Conductive Polymers and Composites Based on PEDOT and PEDOT:PPS*, Adv. Mater. **31** (2019) 1806133
4. 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) 100616
5. S. Nambiar, J.T.W. Yeow, *Conductive polymer-based sensors for biomedical applications*, Biosens. Bioelectron. **26** (2011) 1825–1832
6. P. Kar, *Doping in conjugated polymers*, John Wiley and Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, (2013) (4-7)
7. https://hr.wikipedia.org/wiki/Metalna_veza (pristup 18. kolovoza 2024.)
8. J.E. Frommer, *Conducting polymer solutions*, Acc. Chem. Res. **19** (1986) 2–9
9. Z. Ma, W. Shi, K. Yan, L. Pan, G. Yu, *Doping engineering of conductive polymer hydrogels and their application in advanced sensor technologies*, Chem. Sci. **10** (2019) 6232–6244
10. H. He, L. Zhang, X. Guan, H. Cheng, X. Liu, S. Yu, et al., *Biocompatible Conductive Polymers with High Conductivity and High Stretchability*, ACS Appl. Mater. Interfaces **11** (2019) 26185–26193
11. N.A. Mohd Radzuan, A.B. Sulong, J. Sahari, *A review of electrical conductivity models for conductive polymer composite*, Int. J. Hydrogen Energy **42** (2017) 9262–9273
12. W. Wu, *Stretchable electronics: functional materials, fabrication strategies and applications*, Sci. Technol. Adv. Mater. **20** (2019) 187–224
13. L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, Reynolds, *Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future*, Adv. Mater. **12** (2000) 481-494
14. N. Paradee, A. Sirivat, *Synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanoparticles via chemical oxidation polymerization: Synthesis of PEDOT nanoparticles*, Polym. Int. **63** (2014) 106–113

15. Z. Zhao, G.F. Richardson, Q. Meng, S. Zhu, H.C. Kuan, J. Ma, *PEDOT-based composites as electrode materials for supercapacitors*, *Nanotechnology* **27** (2016) 042001
16. C. Zhou, Z. Liu, Y. Yan, X. Du, Y.W. Mai, S. Ringer, *Electro-synthesis of novel nanostructured PEDOT films and their application as catalyst support*, *Nanoscale Res. Lett.* **6** (2011) 364
17. M.J. Donahue, A. Sanchez-Sanchez, S. Inal, J. Qu, R.M. Owens, D. Mecerreyes, *Tailoring PEDOT properties for applications in bioelectronics*, *Mater. Sci. Eng. R. Rep.* **140** (2020) 100546
18. G. Fomo, T. Waryo, U. Feleni, P. Baker, E. Iwuoha, *Electrochemical Polymerization*, u: Md I.H. Mondal, *Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels*, Cham, Springer International Publishing, (2019) 3-4
19. E. Tomšík, I. Ivanko, J. Svoboda, I. Šeděnková, A. Zhigunov, J. Hromádková, *Method of Preparation of Soluble PEDOT: Self-Polymerization of EDOT without Oxidant at Room Temperature*, *Macromol. Chem. Phys.* **221** (2020) 2000219
20. A.A.A. Moghadam, A. Kouzani, R. Zamani, K. Magniez, A. Kaynak, *Nonlinear large deformation dynamic analysis of electroactive polymer actuators*, *Smart Struct. Syst.* **15** (2015) 1601–1623
21. G. Holden, *Thermoplastic Elastomers*, u: M. Kutz, *Applied Plastics Engineering Handbook*, Elsevier, Oxford (2011) 77–91
22. P. Maji, K. Naskar, *Styrenic block copolymer-based thermoplastic elastomers in smart applications: Advances in synthesis, microstructure, and structure–property relationships—A review*, *J. Appl. Polym. Sci.* **139** (2022) e52942
23. R.J. Spontak, N.P. Patel, *Thermoplastic elastomers: fundamentals and applications*, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **5** (2000) 333–340
24. M.A. Paglicawan, J.R. Celorico, *Properties of styrene-ethylene-butylene styrene block copolymer/exfoliated graphite nanoplatelets nanocomposites*, *Polym. Polym. Compos.* **29** (2021) S154–165
25. A.K. Gupta, S.N. Purwar, *Melt rheological properties of polypropylene/SEBS (styrene–ethylene butylene–styrene block copolymer) blends*, *J. Appl. Polym. Sci.* **29** (1984) 1079–1093
26. G. S. Rule, T. K. Hitchens, *NMR Spectroscopy*, u: G. S. Rule, T. K. Hitchens, *Fundamentals of Protein NMR Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin/ Heidelberg (2006) 1–27

27. I. Škorić, *Molekulska spektroskopija*, Nastavni tekst, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
28. Z. Bacsik, J. Mink, G. Keresztury, *FTIR Spectroscopy of the Atmosphere. I. Principles and Methods*, *Appl. Spectrosc. Rev.* **39** (2004) 295–363
29. B. Faramarzi, M. Moggio, N. Diano, M. Portaccio, M. Lepore, *A Brief Review of FT-IR Spectroscopy Studies of Sphingolipids in Human Cells*, *Biophysica* **3** (2023) 158–180
30. K. Akhtar, S. A. Khan, S. B. Khan, A. M. Asiri, *Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization*, S.K. Sharma, *Handbook of Materials Characterization*, Springer International Publishing, Cham (2018) 113-146
31. A. Mohammed, A. Abdullah, *Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review*, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2018 (2018) 1-18
32. E. Govorčin-Bajsić, *Termogravimetrijska analiza*, Nastavni tekst, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (2024)
33. J.D. Menczel, R.B. Prime, *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, Wiley, New Jersey, (2009) 7-9, 241-242
34. E. Govorčin-Bajsić, *Toplinska analiza*, Nastavni tekst, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (2024)
35. G. Delaizir, L. Calvez, *A Novel Approach to Develop Chalcogenide Glasses and Glass-Ceramics by Pulsed Current Electrical Sintering (PCES)*, u: A. Lakshmanan, *Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques*, InTech, Rijeka (2012) 287
36. R.S. Waremra, P. Betaubun, *Analysis of Electrical Properties Using the Four Point Probe Method*, *E3S Web Conf.* **73** (2018) 13019
37. A.P. Schuetze, W. Lewis, C. Brown, W.J. Geerts, *A laboratory on the four-point probe technique*, *Am. J. Phys.* **72** (2004) 149–153
38. F. Marken, A. Neudeck, A.M. Bond, *Cyclic Voltammetry*, u: F. Scholz, *Electroanalytical Methods*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin (2010) 57–106
39. N.W. Maxakato, S.S. Gwebu, G.H. Mhlongo, *Voltammetry*, InTech, Rijeka (2019)
40. P. Baek, N. Aydemir, Y. An, E.W.C. Chan, A. Sokolova, A. Nelson, *Molecularly Engineered Intrinsically Healable and Stretchable Conducting Polymers*, *Chem. Mater.*, **29** (20) (2017) 8850–8858

41. 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 (Basel)*. **15** (2023) 253.
42. J. Coates, *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*, u: R. A. Meyers, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester (2000) 10815-10837