

<https://doi.org/10.15255/KUI.2021.087>

KUI-44/2022

Izvorni znanstveni rad

Prispjelo 21. prosinca 2021.

Prihvaćeno 19. ožujka 2022.

Sinteza ATRP makroinicijatora na bazi poli(3,4-etilendioksitiofena)

P. Žagar, M. Božičević, L. Fiket, R. Blažić, D. Sačer i Z. Katančić*

Ovo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International LicenseSveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Trg Marka Marulića 19, 10 000 Zagreb

Sažetak

Polí(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT) je elektrovodljivi polimer koji se primjenjuje u baterijama, superkondenzatorima, solarnim ćelijama i različitim biosenzorima u nosivoj elektronici. Kontroliranom radikalskom polimerizacijom prijenosom atoma (ATRP) moguće je cijepljenjem bočnih grana modificirati svojstva PEDOT-a za specifičnu primjenu.

U ovom radu sintetizirani su ATRP makroinicijatori na osnovi PEDOT-a, funkcionalizirani reaktivnim bromom, koji omogućuje cijepljenje različitih polimera kao bočnih grana. Karakterizacija dobivenih uzoraka provedena je pomoću NMR-a, FTIR-a, GPC-a, TGA-a i mjerenjem elektrokemijskih svojstava.

Pokazalo se da uzorak s manjim udjelom broma ima bolja kemijska svojstva i kao takav je prikladniji za daljnju sintezu i modifikaciju PEDOT-a.

Cljučne riječi

Elektrovodljivi polimeri, makroinicijator, poli(3,4-etilendioksitiofen), radikalska polimerizacija prijenosom atoma

1. Uvod

Vodljivi polimeri su organski spojevi koji zbog konjugiranih dvostrukih veza imaju svojstvo električne provodljivosti. Spajaju pozitivna svojstva metala i konvencionalnih polimera; sposobnost provođenja naboja, odlična optička i električna svojstva s jednostavnošću sinteze i prerade. Već imaju široku primjenu u izradi elektroničkih komponenti, baterija,^{1,2} superkondenzatora,^{3,4} solarnih ćelija,^{5,6} organskih LE-dioda i fotovoltaika,⁷⁻⁹ a sve češća im je primjena i u medicinske svrhe za izradu različitih biosenzora za praćenje zdravlja.¹⁰⁻¹² Dodatna prednost im je što imaju izvrsnu kontrolu električnog podražaja, mogu biti biokompatibilni i biorazgradljivi, a njihova kemijska, električna i fizikalna svojstva mogu se specifično prilagoditi za upotrebu.¹³ Ta svojstva mogu se mijenjati i kontrolirati i nakon sinteze različitim stimulacijama, poput temperature,¹⁴ pH,¹⁵ svjetla¹⁶ ili električne struje.¹⁷ Jedna od mogućnosti upotrebe vodljivih polimera je u području fleksibilne nosive elektronike koja može integrirati senzore za kontinuirano praćenje različitih bioloških funkcija.^{18,19} Za to je, uz svojstvo vodljivosti, nužna i fleksibilnost i istezljivost što vodljivi polimeri sami po sebi nemaju, već spadaju u krte materijale.²⁰ Za postizanje istezljivosti mogu se u glavni, vodljivi lanac polimera, uvesti kemijske vrste da se potakne dinamičko nekovalentno umrežavanje konjugiranih polimera. U literaturi su dosad proučavana dva različita pristupa. Prvi pristup uključuje ugradnju fleksibilnih polimernih segmenata unutar glavnog lanca vodljivog polimera. Nedostatak takvog pristupa je u prekidanju konjugiranih veza koje može negativno utjecati na električna svojstva vodljivih polimera.²¹ Drugi pristup umrežavanja uključuje cijepljeni polimer u kojem je glavni polimerni lanac u potpunosti konjugiran, a bočni lanci sadrže vodikove veze koje omogućuju nekova-

lentno umrežavanje vodljivih polimera i daju fleksibilnost glavnom lancu.²² Bočni lanci tako mogu pretrpjeti gubitak energije prilikom pucanja veza kod naprežanja, dok glavni lanac u svakom trenutku zadržava sposobnost prijenosa naboja. Nakon prestanka naprežanja veze se mogu obnoviti da bi se vratila početna mehanička svojstva. Kao alat za dobivanje željenih svojstava cijepljenih polimera primjenjuje se radikalska polimerizacija prijenosom atoma (ATRP) koja omogućava izgradnju polimera s optimalnom gustoćom umreženja i duljinom bočnih lanaca. ATRP spada u skupinu tzv. kontroliranih radikalskih polimerizacija u kojoj samo mali dio aktivnih polimernih lanaca postoji u obliku makroradikala, koji prolaze kroz proces propagacije, dok je većina njih u reverzibilnom uspavanom stanju, što omogućuje da svi polimerni lanci rastu jednakom brzinom.²³ Za ATRP potrebno je postojanje lako reaktivnih skupina na makroinicijatoru, koje će brzo stupati u reakciju s molekulama monomera.

U radu su sintetizirani makroinicijatori na bazi poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT) vodljivog polimera. PEDOT ima nisku energiju zabranjene zone, nizak redukcijski i oksidacijski potencijal, relativno visoku vodljivosti te iznimnu kemijsku i toplinsku stabilnost u usporedbi s drugim vodljivim polimerima. Sintetizirana su i karakterizirana dva, reaktivnim bromom funkcionalizirana, makroinicijatora na bazi PEDOT-a, s različitim udjelom funkcionaliziranih skupina da bi se ispitala mogućnost daljnje primjene za sintezu istezljivih vodljivih polimera.

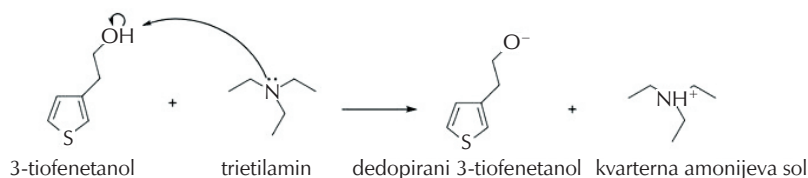
2. Eksperimentalni dio

2.1. Materijali

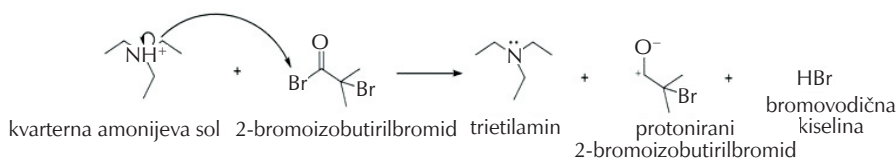
Diklormetan (CH₂Cl₂, 99,93 %), kloroform (CHCl₃, 99,94 %), tetrahidrofuran (C₄H₈O, 99,94 %) i željezov(III) klorid (FeCl₃, 97 %) nabavljeni su od Lach-Nera, 2-bro-

* Autor za dopisivanje: doc. dr. sc. Zvonimir Katančić
e-pošta: katancic@fkit.hr

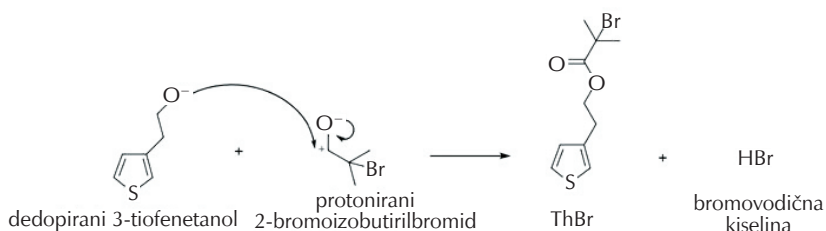
1. Deprotoniranje alkohola – nastajanje kvarterne amonijeve soli



2. Izlazak broma – izvlačenje broma nastalom kvarternom amonijevom soli (1. i 2. korak događaju se istodobno)



3. Nastanak produkta ThBr-a i nusprodukta HBr-a



Slika 1 – Mehanizam sinteze monomera ThBr

Fig. 1 – Reaction mechanism of ThBr monomer synthesis

moizobutiril bromid ($C_4H_6Br_2O$, 98,0 %) , 3-tiofenetanol (C_6H_8OS , 98,0 %) i nitrometan (CH_3NO_2 , 99+ %) su nabavljeni od Tokyo Chemical Industry, trietilamin ($C_6H_{15}N$) i 3,4-etilendioksitiofen (EDOT, $C_6H_6O_2S$, 99,0 %) od Acros Organics, Aceton (C_3H_6O , 98,0 %) i etanol (C_2H_5OH , 96 %) od Gram-mola, a metanol (CH_3OH , 99,9 %) od Sigma-Aldricha.

2.2. Sinteza makroinicijatora

Sinteza PEDOT polimernog ATRP makroinicijatora provodila se u dva stupnja. Najprije je provedena sinteza bromom funkcionaliziranog monomera 2-(tiofen-3-il)etil 2-bromo-2-metilpropanoata, skraćeno nazvanog ThBr. Mehanizam dobivanja ThBr prikazan je na slici 1. U reaktor, uronjen u ledenu kupelj, dodano je 100 ml diklormetana koji se propuhivao dušikom u trajanju 20 min nakon čega su dodani 3-tiofenetanol (10 g, 79,6 mmol) i trietilamin (8,9 g, 87,6 mmol) te je reakcijska smjesa miješana 10 min. Zatim je u reakcijsku smjesu kap po kap dodan 2-bromoizobutiril bromid (20,1 g, 87,6 mmol) te je reakcijska smjesa miješana 12 h u struji N_2 . Nakon miješanja smjesa je nekoliko puta isprana vodom a zatim je u rotacijskom uparivaču uklonjeno otapalo. Konačni produkt ThBr dodatno je pročišćen kolonskom kromatografijom na silika-gelu uz diklormetan kao eluens. Prisutnost ThBr u pojedinim frakcijama provjerena je tankoslojnom kromatografijom. Željene frakcije su prikupljene u tikvicu s

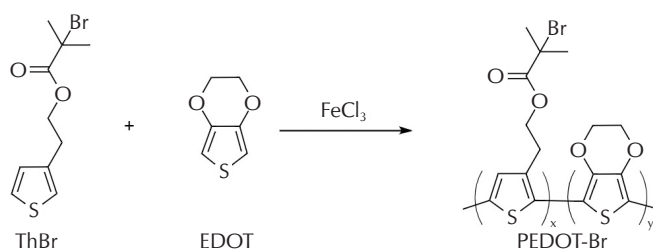
okruglim dnom te je u rotacijskom uparivaču uklonjeno otapalo. Dobiveni produkt propuhan je argonom i spremljen u čvrsto zatvorenu vialu pri 4 °C.

2-(tiofen-3-il)etil 2-bromo-2-metilpropanoat: svijetložuta tekućina, $m(\text{ThBr}) = 20079,7 \text{ mg}$, $\eta = 91,01 \%$, čistoća (NMR) = 99+ % 1H NMR (600 MHz, Kloroform- d) δ 7,28 (dd, $J = 4,9, 2,9 \text{ Hz}$, 1H), 7,07 (dd, $J = 2,1, 1,1 \text{ Hz}$, 1H), 7,00 (dd, $J = 5,0, 1,3 \text{ Hz}$, 1H), 4,38 (t, $J = 6,8 \text{ Hz}$, 2H), 3,03 (t, $J = 6,8 \text{ Hz}$, 2H), 1,91 (s, 6H).

U drugom stupnju provodila se kemijska oksidacijska kopolimerizacija monomera ThBr i EDOT-a da bi se dobio ATRP makroinicijator poli(3,4-etilendioksitiofen-co-2(tiofen-3-il)etil 2-bromo-metilpropanoat) (poli(EDOT-co-ThBr) skraćeno nazvan PEDOT-Br. U reaktor uronjen u ledenu kupelj dodano je 10 ml nitrometana i 40 ml kloroforma, također u struji N_2 . Zatim je dodan $FeCl_3$ (3,6 g, 21,6 mmol) uz kontinuirano miješanje. Provedene su dvije reakcije da bi se dobili kopolimeri molarnog omjera EDOT : ThBr = 1 : 1 i EDOT : ThBr = 2 : 1. U tu svrhu pripremljene su sljedeće otopine monomera:

1. EDOT : ThBr 1 : 1 = 0,5 g (3,6 mmol) EDOT-a u 20 ml kloroforma te 1,0 g (3,6 mmol) ThBr u 20 ml kloroforma.
2. EDOT : ThBr 2 : 1 = 1,0 g (7,2 mmol) EDOT-a u 20 ml kloroforma te 1,0 g (3,6 mmol) ThBr u 20 ml kloroforma.

Otopine su dodane kap po kap u reaktor. Nakon 48 h reakcijska smjesa je filtrirana, a dobiveni talog je ispran nekoliko puta metanolom i acetonom, a zatim je otapan u kloroformu dok više nije bilo znakova otapanja. Dobiveni filtrat uparen je u rotacijskom uparivaču i dobivena je topljiva frakcija ATRP makroinicijatora. Nastali talog ispran je metanolom, centrifugiran i sušen 18 h pri 40 °C. Reakcija u drugom stupnju sinteze prikazana je na slici 2. Tako dobiveni uzorci nazvani su PEDOT-Br 1-1 i PEDOT-Br 2-1. Za usporedbu, pri identičnim uvjetima kao i za makroinicijator kemijskom oksidacijskom polimerizacijom sintetiziran je i čisti PEDOT polimer.



Slika 2 – Reakcija sinteze ATRP makroinicijatora PEDOT-Br
Fig. 2 – Reaction of PEDOT-Br ATRP macroinitiator synthesis

2.3. Karakterizacija

2.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

Sintetizirani uzorci karakterizirani su FTIR spektroskopijom na spektrofotometru Perkin Elmer Spectrum One primjenom prigušene totalne refleksije (ATR) pomoću ZnSe kristala. Uzorci su snimljeni u svojem osnovnom, praškastom obliku bez prethodne pripreme, u mjernom području od 4000 do 650 cm⁻¹ uz rezoluciju 4 cm⁻¹.

2.3.2. Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

Identifikacija i određivanje strukture sintetiziranih uzoraka ThBr-a i PEDOT-Br provedena je na NMR spektrometru Bruker Avance III HD (400 MHz). Uzorci su otopljeni u deuteriranom kloroformu (CDCl₃) te su snimljeni ¹H spektri, pri čemu su kemijski pomaci (δ) dani u dijelovima na milijun (ppm) i referencirani na tetrametilsilan ((CH₃)₄Si) na sobnoj temperaturi. Dobiveni ¹H NMR spektri analizirani su u programu Bruker TopSpin 3.6.2.

2.3.3. Kromatografija na poroznom gelu (GPC)

Uzorak je pripremljen otapanjem uzorka PEDOT-Br u tetrahidrofuranu (THF) (omjer 1 : 75) i sljedeći dan je injektiran u uređaj. Volumen injektiranja uzorka iznosio je približno 300 μl. Mjerenja su provedena na kromatografskom uređaju PL-GPC 20 Polymer Laboratories, opremljenom refraktometrijskim osjetilom, a razdjelnu jedinicu čine dvije serijski povezane PLgelMixed-B kolone ispunjene poli(stiren/divinilbenzen) terpolimernim gelom veličine čestica 3-100 μm i THF-om kao otapalom.

2.3.4. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijskom analizom određena je toplinska postojanost ispitivanih uzoraka na instrumentu TA Instruments Q500. Mjerenja su provedena u atmosferi N₂ uz protok od 100 ml min⁻¹. Masa uzorka bila je ≈3 mg, brzina zagrijavanja 10 °C min⁻¹ u mjernom području od 25 do 700 °C.

2.3.5. Ciklička voltometrija (CV)

Mjerenja su provedena u elektrokemijskoj ćeliji u elektrolitu Na₂SO₄ (c = 0,5 mol dm⁻³) uz troelektrodni sustav koji se sastojao od radne elektrode od staklastog ugljika (GC elektroda) (A = 0,07 cm²) modificirane sintetiziranim uzorcima, protuelektrode od Pt lima (A = 0,25 cm²) i referentne elektrode Hg|Hg₂Cl₂| 4,2 mol dm⁻³ KCl. Elektrokemijska ćelija spojena je na aparaturu koja sadržava potencijostat EG&G Princeton Applied Research 263 A i računalo s programom za voltometrijska mjerenja. Raspon potencijala bio je od -0,8 do 0,8 V uz različite brzine promjene potencijala u rasponu od 50 do 500 mV s⁻¹. Tijekom pripreme elektroda za elektrokemijsko ispitivanje metodom cikličke voltometrije upotrijebljene su suspenzije koncentracije uzorka 10 mg ml⁻¹ u N-metil pirilidonu. Volumen od 2 ml pripremljene suspenzije uzorka nanošen je nakapavanjem na GC elektrodu da bi se pripravila modificirana GC/PEDOT elektroda. Nakon što je elektroda pripremljena podvrgnuta je sušenju pri temperaturi od 60 °C u vakuumu tijekom 2 h.

2.3.6. Elektrovodljivost

Elektrovodljivost (κ) određena je mjerenjem električnog otpora (R) na instrumentu Keysight 34461 61/2 Digit Multimeter. Uzorci su pripremljeni u obliku pastila da bi se na glatkoj površini pomoću metode sondi s četirima točkama izmjerio otpor. Debljina pastila (d) izmjerena je uređajem za određivanje debljine listova u mm. Na temelju izmjerenog otpora i debljine pastile izračunata je električna otpornost prema jedn. (1).

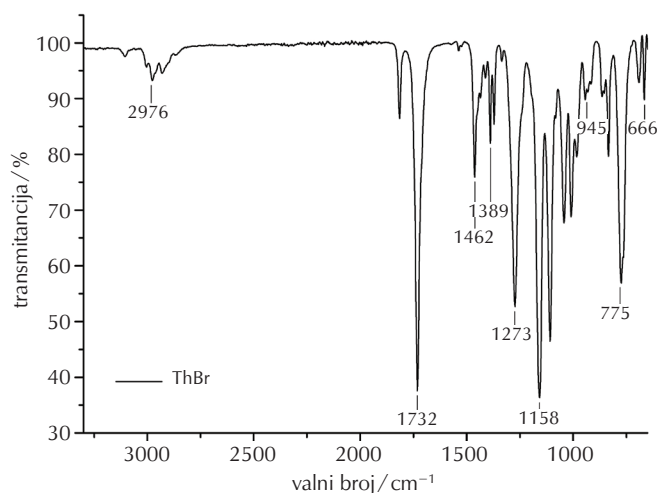
$$\rho = \frac{2\pi dR}{\ln 2} \quad (1)$$

Elektrovodljivost je izračunata kao recipročna vrijednost električne otpornosti.

3. Rezultati i rasprava

3.1. Analiza FTIR rezultata

Na FTIR spektrogramu prikazanom na slici 3 vidljivi su svi karakteristični signali koji ukazuju da je željeni produkt ThBr uspješno sintetiziran. Tako se signal pri 2976 cm⁻¹ pripisuje istezanju veze C–H, signal pri 1732 cm⁻¹ vibracijama skupine C=O, više signala u rasponu od 1462 do 1273 cm⁻¹ vibracijama veza tlofenskog prstena C–C i C=C, signal pri 1158 cm⁻¹ vibracijama istezanja C–O veze, signal na 945 cm⁻¹ i 666 cm⁻¹ odgovara vezi C–S,



Slika 3 – FTIR spektrogram monomera 2-(tiofen-3-il)etil 2-bromo-2-metilpropanoata (ThBr)

Fig. 3 – FTIR spectra of monomer 2-(thiophene-3-yl) ethyl 2-bromo-2-methylpropanoate (ThBr)

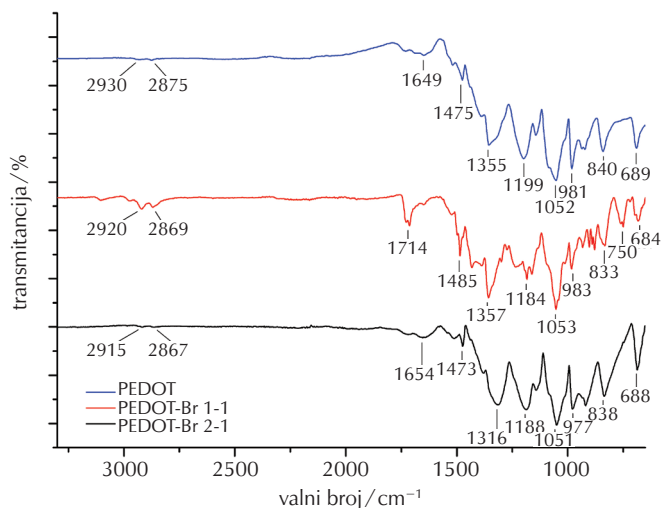
dok vibracije na 775 cm^{-1} ukazuju na prisutnost veze C–Br.²⁴

Na slici 4 prikazani su FTIR spektrogrami uzoraka makroinicijatora PEDOT-Br 1-1 i PEDOT-Br 2-1, kao i čistog PEDOT-a za usporedbu. Kod makroinicijatora su vidljivi svi signali karakterističnih funkcionalnih skupina za PEDOT. U rasponu od 2920 do 2870 cm^{-1} su signali koji odgovaraju savijanju C–H veze, na oko 1650 cm^{-1} i u području od 1500 do 1300 cm^{-1} vibracije asimetričnog istezanja veza tiofenskog prstena C=C i C–C. Dvije vibracije u području od 1200 do 1050 cm^{-1} predstavljaju istezanje karakteristično za skupinu C–O–C, a na oko 980 cm^{-1} istezanje C–S u tiofenskom prstenu.^{25,26} Kod uzorka PEDOT-Br 1-1 na 1714 cm^{-1} vidljiv je signal koji odgovara vibracijama skupine C=O koji ukazuje na to da je u dobivenom kopolimeru prisutan ThBr. Ista vibracija nije vidljiva kod uzorka PEDOT-Br 2-1 jer taj uzorak sadrži više EDOT ponavljajućih jedinica te je moguće da zbog manje ThBr ta vibracija nije vidljiva. Isto tako se kod uzorka PEDOT-Br 1-1 jasno vidi vibracija na 750 cm^{-1} što odgovara vezi C–Br koja ima lagani pomak sa 775 cm^{-1} u odnosu na čisti ThBr. Ta ista vibracija je vidljiva kao tek slabo izraženo rame kod uzorka PEDOT-Br 2-1.

3.2. Analiza NMR spektroskopije

Na ^1H NMR spektru ThBr-a prikazanom na slici 5 prisutni su svi signali koji potvrđuju strukturu željenog produkta: Singlet integrala 6 pri pomaku od $1,9\text{ ppm}$ pripisuje se protonima dviju CH_3 skupina na pozicijama 12 i 13, triplet integrala 2 na pomaku 3 ppm pripisuje se CH_2 skupini na poziciji 6, a triplet integrala 2, pri $4,4\text{ ppm}$, pripisuje se CH_2 skupini na poziciji 7.

Da se stvarno radi o dvije susjedne skupine, dodatno potvrđuje i određena konstanta sprege koja za obje skupine iznosi $6,8\text{ Hz}$. 2 multipleta u rasponima od $6,99$ do $7,02$ te od $7,05$ do $7,08\text{ ppm}$ pripisuju se protonima tiofen-



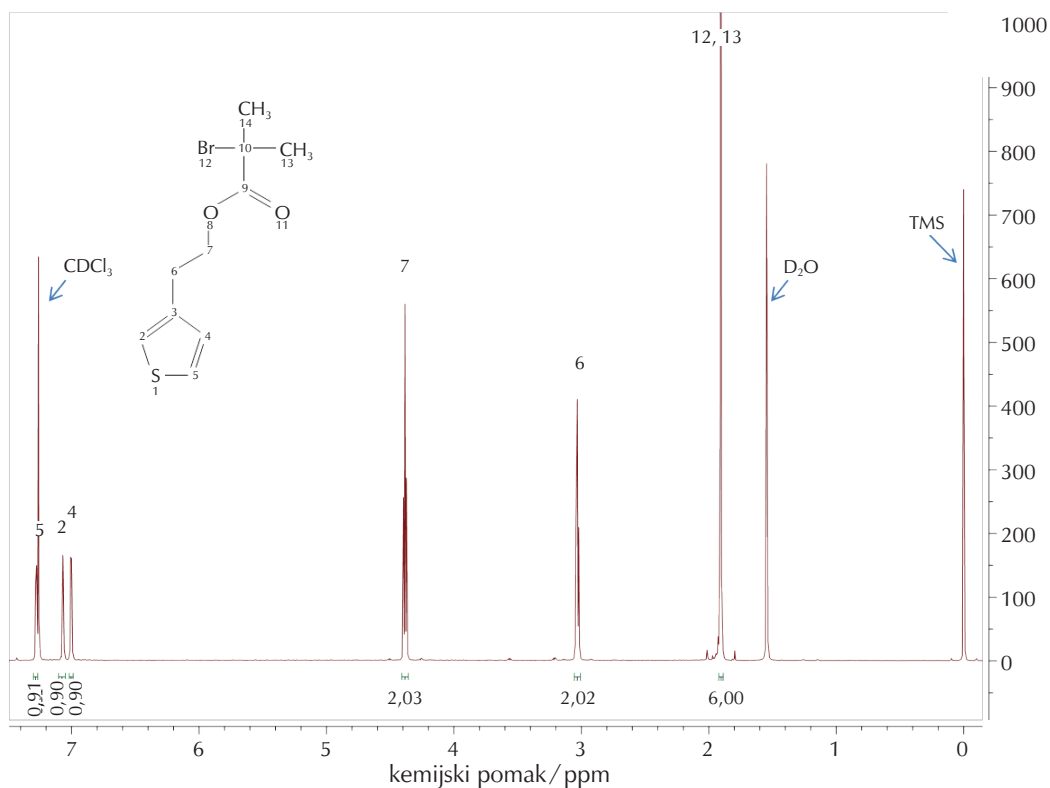
Slika 4 – FTIR spektrogrami čistog PEDOT-a i PEDOT-Br makroinicijatora

Fig. 4 – FTIR spectra of pure PEDOT and PEDOT-Br macroinitiator

skog prstena u pozicijama 3 i 1 te njihovi integrali iznose 1. Multiplet integrala 1 u rasponu od $7,27$ do $7,29\text{ ppm}$ pripisuje se jedinom preostalom protonu tiofenskog prstena na poziciji 5. Prema literaturnim podacima može se zaključiti da je željeni produkt uspješno sintetiziran.^{27,28} Osim signala koji odgovaraju željenom spoju, prisutni su i signali karakteristični za upotrijebljeno otapalo (kloroform), unutarnji standard (TMS) te vodu prisutnu u kloroformu.²⁹

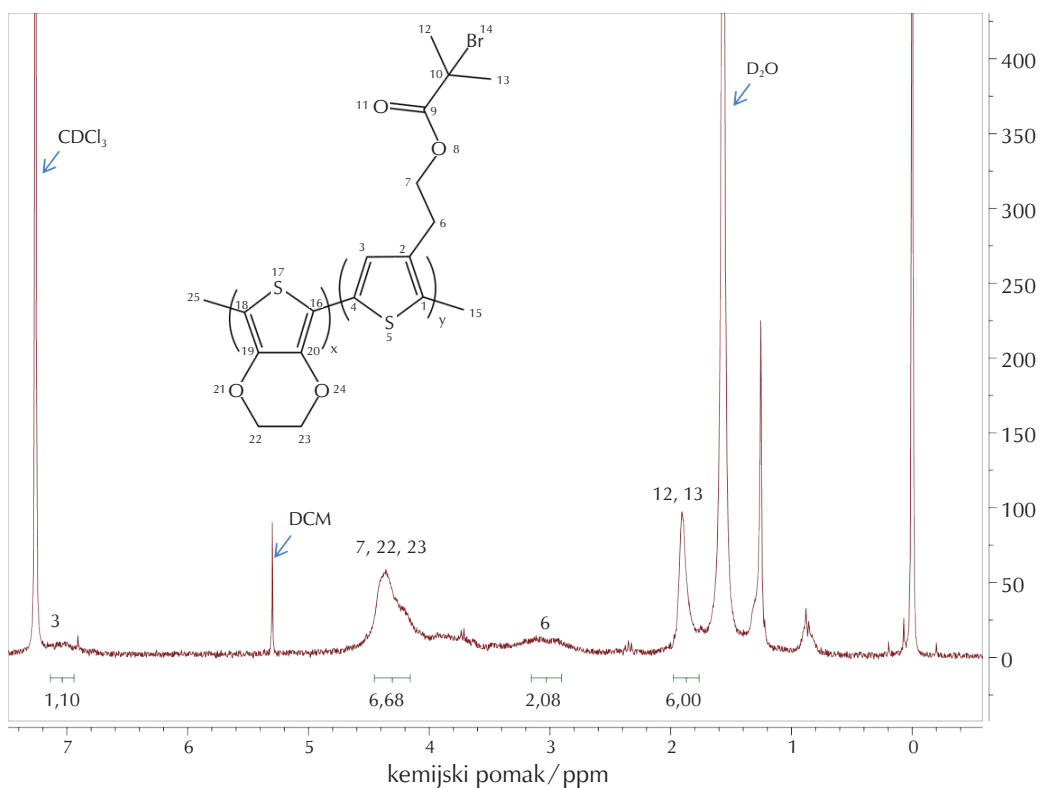
Na slici 6 prikazan je ^1H NMR spektar uzorka PEDOT-Br 1-1. Vidljivi su svi željeni signali karakteristični za taj uzorak kao i za uzorak PEDOT-Br 2-1. Da bi interpretacija bila što sigurnija, snimljen je ^1H NMR spektar smjese monomera EDOT i ThBr prije dodavanja oksidacijskog sredstva, tj. prije početka reakcije i prikazan je na slici 7. Tako se signal na oko $1,9\text{ ppm}$ može pripisati skupinama CH_3 molekule ThBr-a. Signali vidljivi u rasponu $4 - 4,5\text{ ppm}$ pripisuju se skupinama CH_2 na pozicijama 22 i 23 te na poziciji 7 molekule polimera koje su analogne skupinama označenim brojevima 21, 22 i 7 pojedinih molekula monomera vidljivih na slici 7. Signali označeni brojem 6 pripisuju se skupini CH_2 molekule ThBr, a signal označen brojem 3 pripisuje se jedinjoj preostaloj skupini CH tiofenskog prstena koja nam, uz nedostatak signala ostalih skupina CH tiofenskog prstena oba monomera, ukazuje na uspješnu polimerizaciju. Na spektru su označeni i signali koji odgovaraju upotrijebljenom otapalu kloroformu te vodi prisutnoj u kloroformu kao i signal dikormetana koji je u smjesu monomera i isprani polimer dodan da bi služio kao unutarnji standard za umjeravanje spektara.²⁸

Na slici 8 prikazan je ^1H NMR spektar uzorka PEDOT-Br 2-1 i vidljivi su svi željeni signali karakteristični za taj uzorak prisutni i na slici 6. Iz omjera površina signala u rasponu $4 - 4,5\text{ ppm}$ koji se pripisuju skupinama CH_2 u molekuli EDOT-a i molekuli ThBr-a te signala na $2,05\text{ ppm}$ koji se pripisuje molekuli ThBr-a može se zaključiti da je količina EDOT-a zaista duplo veća u produktu u kojem je omjer EDOT : ThBr = 2 : 1. Pomak signala s $1,9\text{ ppm}$ na



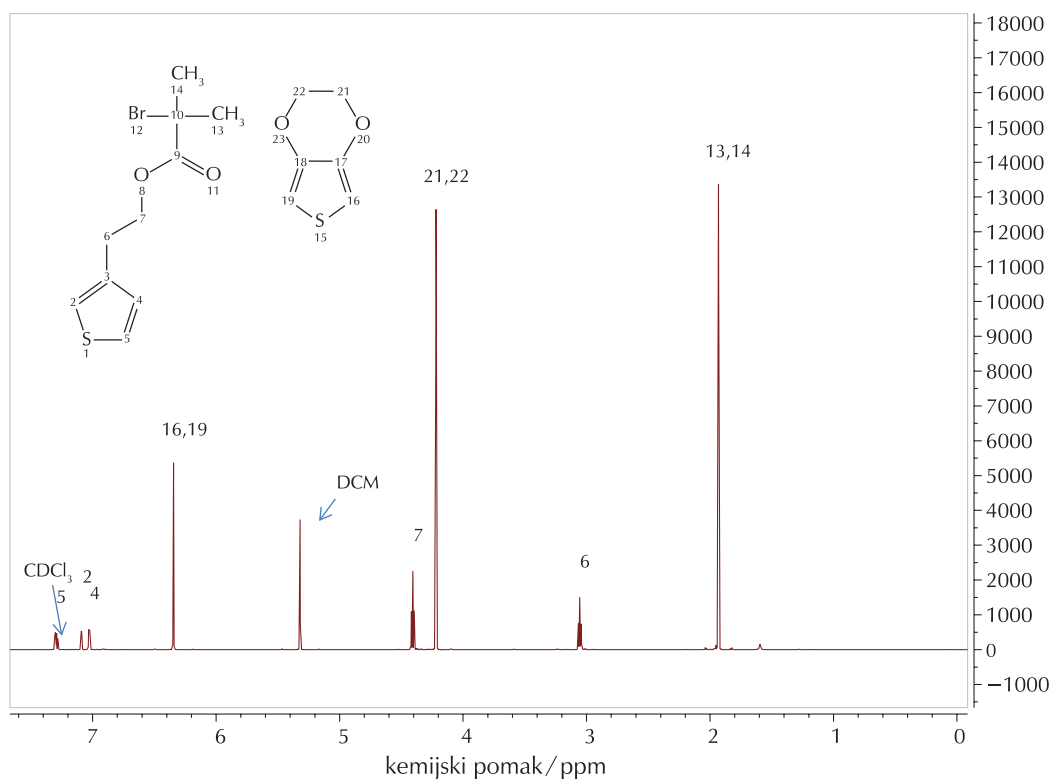
Slika 5 – ¹H NMR spektar monomera 2-(tiefen-3-il)etil 2-bromo-2-metilpropanoata (ThBr)

Fig. 5 – ¹H NMR spectrum of monomer 2-(thiophene-3-yl)ethyl 2-bromo-2-methylpropanoate (ThBr)

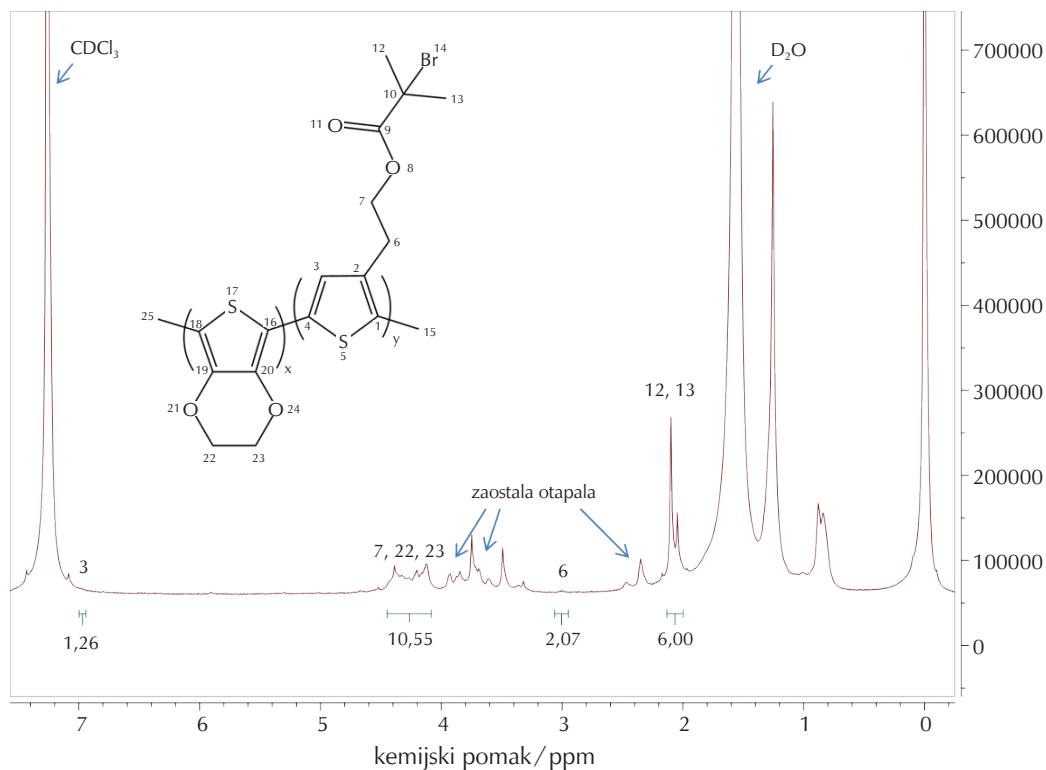


Slika 6 – ¹H NMR spektar uzorka PEDOT-Br 1-1

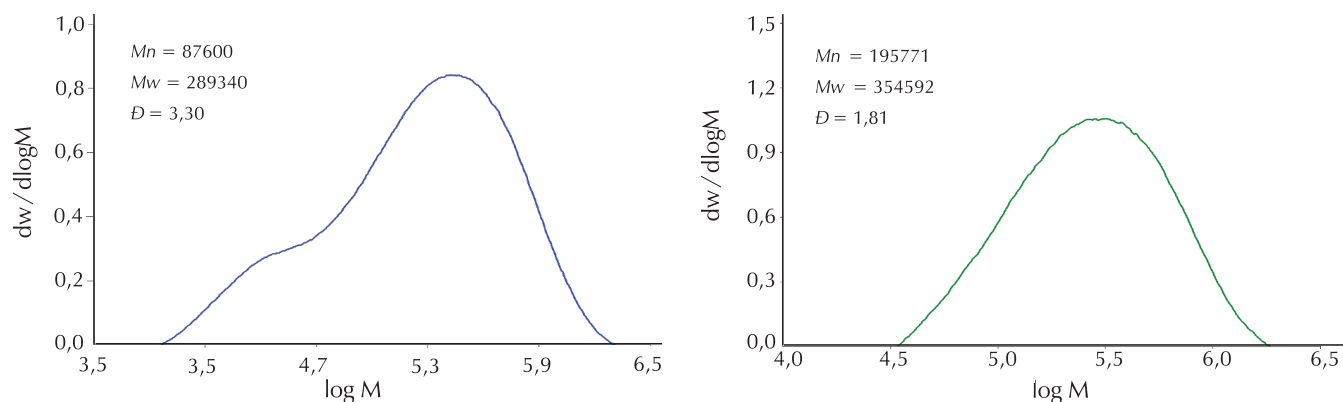
Fig. 6 – ¹H NMR spectrum of PEDOT-Br 1-1 sample



Slika 7 – ^1H NMR spektar smjese monomera EDOT i ThBr
 Fig. 7 – ^1H spectrum of monomers EDOT and ThBr mixture



Slika 8 – ^1H NMR spektar uzorka PEDOT-Br 2-1
 Fig. 8 – ^1H NMR spectrum of PEDOT-Br 2-1 sample



Slika 9 – Distribucijska krivulja uz brojčani (M_n) i maseni (M_w) prosjek molekulske mase te disperznost (\bar{D}) za uzorke: a) PEDOT-Br 1-1 i b) PEDOT-Br 2-1

Fig. 9 – Distribution curve, number (M_n) and weight (M_w) average molar mass, and dispersity (\bar{D}) for samples: a) PEDOT-Br 1-1, and b) PEDOT-Br 2-1

2.05 ppm može se pripisati manjem udjelu molekule ThBr u polimeru, što rezultira manjim steričkim smetnjama i samim time dolazi do pomaka signala prema nešto nižem polju. Kod ovog uzorka vidljiv je zaostatak otapala upotrijebljenih za ispiranje koja su za uzorak prikazan na slici 6 uspješno uklonjena dodatnim sušenjem.

3.3. Analiza molekulskih masa

Kromatografijom na poroznom gelu dobiveni su brojčani (M_n) i maseni (M_w) prosjek molekulske mase te disperznost (\bar{D}) ispitivanih uzoraka. Rezultati su prikazani na slici 9. Vidljivo je da se kod uzorka PEDOT-Br 1-1 dobivaju niže vrijednosti molekulskih masa uz širu raspodjelu, koja je potvrđena gotovo dvostrukom vrijednosti \bar{D} kod uzorka PEDOT-Br 2-1.

Također, vidljivo je da uzorci imaju različit oblik distribucijskih krivulja. Tako je kod uzorka 2-1 krivulja približno simetrična, dok uzorak 1-1 ima blago bimodalnu distribuciju molekulskih masa, pri čemu se javlja veći udio frakcije polimera nižih molekulskih masa. Uzorak PEDOT-Br 2-1 u svojem sastavu sadrži više EDOT ponavljajućih jedinica, pa je moguće da one više doprinose nastanku polimera većih molekulskih masa. U početku reakcije oba monomera i oksidans topljivi su u otapalu i sustav je homogen. Napredovanjem reakcije zbog slabe topljivosti nastalih oligomera i polimera dolazi do heterogene polimerizacije kojoj je posljedica djelomično bimodalna raspodjela kod uzorka PEDOT-Br 1-1. Kako se isto ne dešava kod uzorka 2-1, moguće je da veći udio monomera ThBr u toj smjesi 1-1 ima veću tendenciju nastajanju kratkolančanih polimera odnosno da dolazi do heterogene polimerizacije u kojoj istodobno nastaje makroinicijatorski kopolimer ThBr-EDOT kao i do nastanka čistog polimera poliThBr.

3.4. Analiza toplinske stabilnosti

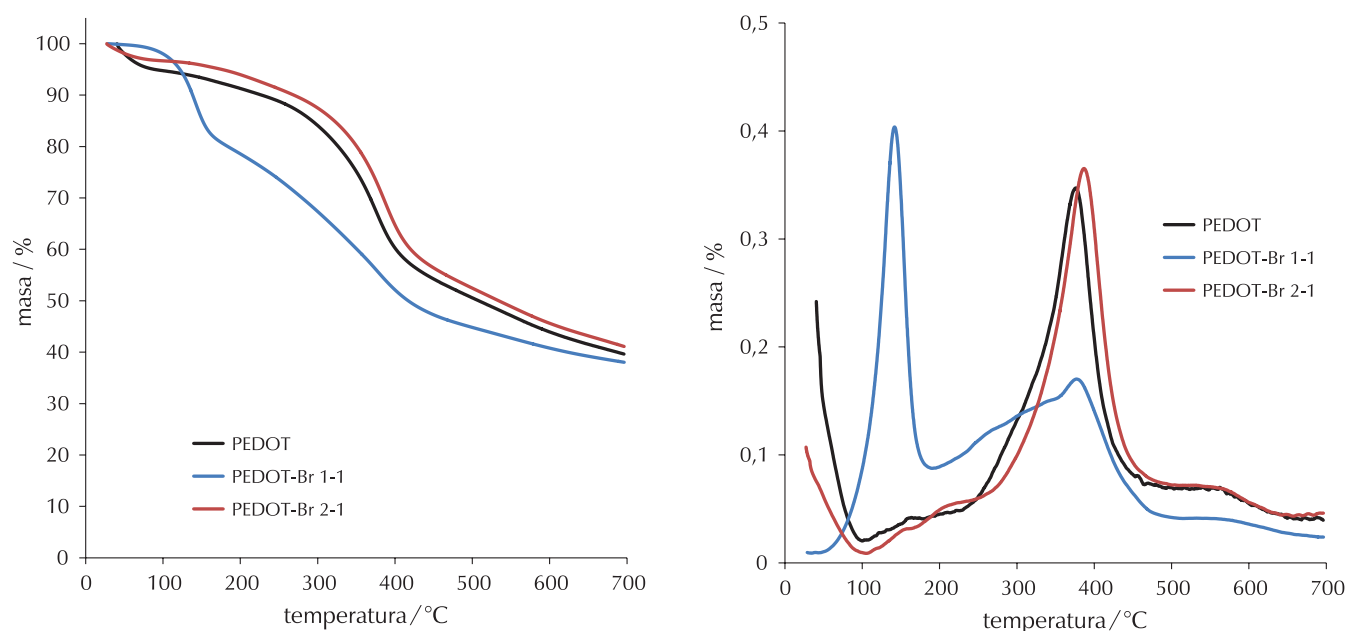
Rezultati su prikazani u obliku termogravimetrijskih (TG) (slika 10a) i deriviranih termogravimetrijskih (DTG) (slika 10b) krivulja, gdje krivulje TG prikazuju gubitak mase

uzorka, a krivulje DTG-a brzinu gubitka mase s porastom temperature. Razgradnja polimera PEDOT-Br 1-1 odvijala se u više stupnjeva razgradnje, pri čemu su dva stupnja najizraženija. Prvi izraženiji stupanj počinje već pri oko 100 °C i dešava se u uskom rasponu temperatura s maksimumom razgradnje pri oko 140 °C, a izgubi se 20-ak % mase. Drugi stupanj u kojem se izgubi oko 30 % mase odvija se između 200 i 500 °C, s maksimumom pri oko 380 °C. Kod uzorka PEDOT-Br 2-1 primjetno je drugačije ponašanje pa je osim malog gubitka mase ispod 100 °C, koji je posljedica zaostalog otapala, vidljiv jedan glavni gubitak mase s maksimumom pri 385 °C uz nekoliko manje izraženih stupnjeva razgradnje.

Za usporedbu, prikazana je i razgradnja čistog PEDOT-a i vidljivo je da su krivulje TG-a i DTG-a gotovo identične kao kod uzorka PEDOT-Br 2-1. Vidljivo je da se kod uzorka PEDOT-Br 1-1 maksimum drugog stupnja razgradnje podudara s maksimumom razgradnje čistog PEDOT-a i uzorka PEDOT-Br 2-1 iz čega se može zaključiti da taj stupanj odgovara razgradnji ponavljajućih jedinica kopolimera EDOT, dok u prvom stupnju vjerojatno dolazi do razgradnje manje stabilnih kraćih polimera s većim udjelom monomera ThBr, ili razgradnje polimera poliThBr. Znatno veća toplinska stabilnost uzorka PEDOT-Br 2-1 pokazatelj je da dietoksi most koji je vezan na tiofenski prsten doprinosi povećanoj stabilnosti makroinicijatora koji sadrži veći udio jedinica EDOT u polimeru. Takav rezultat u skladu je s rezultatima GPC-a, gdje je bilo vidljivo da uzorak PEDOT-Br 1-1 ima znatno veći udio molekula niskih molekulskih masa. Karbonizirani ostatak mase pri 700 °C iznosi oko 40 % i odraz je visoke temperaturne stabilnosti nastalih policikličkih ostataka nakon pirolize.

3.5. Analiza elektrokemijskih svojstava

Na temelju izmjerene debljine uzorka (d) i izmjenog otpora (R) izračunate su električna otpornost (ρ) i provodnost (κ), a dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 1. Vidljivo je da se električna otpornost kao i provodnost PEDOT-Br pri različitim omjerima znatno ne razlikuju i iznose 0,12 S m⁻¹, tj. 0,13 S m⁻¹.



Slika 10 – a) TG krivulje i b) DTG krivulje uzoraka PEDOT, PEDOT-Br 1-1 i PEDOT-Br 2-1

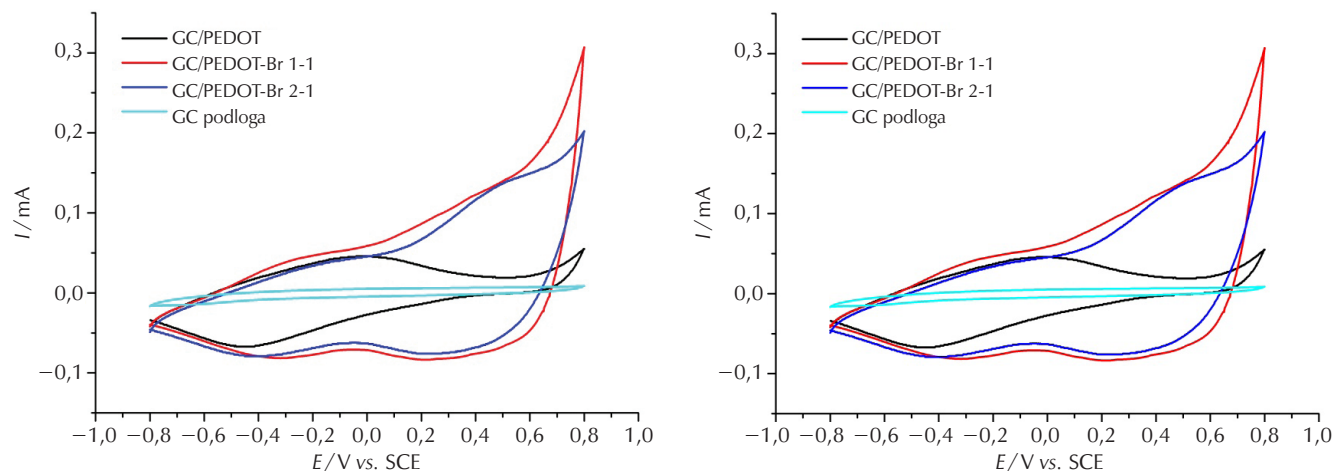
Fig. 10 – a) TG and b) DTG curves of samples PEDOT, PEDOT-Br 1-1 and PEDOT-Br 2-1

Tablica 1 – Srednje vrijednosti otpora (R), električne otpornosti (ρ) i provodnosti (κ) uzoraka PEDOT-Br 1-1, PEDOT-Br 2-1 i dopiranog uzorka PEDOT-Br 2-1(d)Table 1 – Average values of electrical resistance (R), resistivity (ρ) and conductivity (κ) of samples PEDOT-Br 1-1, PEDOT-Br 2-1 and doped PEDOT-Br 2-1(d)

| Uzorak Sample | d/mm | R/Ω | $\rho/\Omega\text{m}$ | $\kappa/\text{S m}^{-1}$ |
|------------------|---------------|------------|-----------------------|--------------------------|
| PEDOT-Br 1-1 | 0,242 | 3620 | 7,940 | 0,13 |
| PEDOT-Br 2-1 | 0,303 | 3004 | 8,248 | 0,12 |
| PEDOT-Br 2-1(d) | 0,303 | 20 | 0,071 | 14,08 |

Vrijednost provodnosti je u skladu s ranijim ispitivanjima provodnosti polimera PEDOT u nedopiranom stanju.²⁹ Da bi se ispitala moguća naknadna obrada uzoraka dopiranjem, a uzorak PEDOT-Br 2-1 pokazao je užu i simetričniju raspodjelu molekularnih masa te veću toplinsku stabilnost, ispitana je njegova elektrovodljivost u dopiranom stanju. Uzorak je naknadno tretiran uranjanjem na jednu minutu u 1,0 M otopinu FeCl_3 u akrilonitrilu te je nakon sušenja ponovljeno mjerenje elektrovodljivosti. Vidljivo je da je nakon dopiranja vodljivost porasla preko 100 puta na $14,08 \text{ S m}^{-1}$, što ukazuje na to da je moguća laka naknadna obrada uzorka za postizanje visoke vodljivosti.

Na slici 11 prikazani su ciklički voltamogrami različitih elektroda uzoraka PEDOT-Br. U polaznom dijelu voltamo-



Slika 11 – Ciklički voltamogrami za uzorke PEDOT-Br

Fig. 11 – Cyclic voltammograms for PEDOT-Br samples

grama kod svih uzoraka zabilježen je kontinuiran porast struje i slabo izraženi strujni vrhovi u području potencijala od $-0,4$ do $-0,1$ V te u području potencijala od $0,3$ do $0,6$ V.

U povratnom dijelu voltamograma zabilježene su konstantne struje i strujni vrhovi u području potencijala od $0,2$ do $0,5$ V te u području potencijala od $-0,2$ do $-0,5$ V. Navedeni strujni vrhovi odgovaraju reakcijama oksidacije i redukcije odnosno stvaranja polarona i bipolarona u strukturi kopolimera. Pripremljena je i elektroda čistog PEDOT-a sintetiziranog pri istim uvjetima, ali bez dodatka ThBr. Ta elektroda u polaznom dijelu voltamograma pokazuje strujni vrh u području potencijala od $-0,2$ do $0,2$ V koji odgovara oksidaciji, dok je u povratnom dijelu voltamograma zabilježen strujni vrh od $-0,2$ do $-0,6$ V koji odgovara redukciji polimerne strukture PEDOT-a. S povećanjem udjela ThBr u kopolimeru PEDOT-Br narušava se reverzibilnost odziva elektroda.

4. Zaključak

Rezultati analiza FTIR-a i NMR-a pokazali su da su uspješno sintetizirani bromom funkcionalizirani tiofenski monomer ThBr, kao i dva kopolimerna PEDOT makroinicijatora različitog sastava. Pomoću NMR-a određen je sastav makroinicijatora te je vidljivo da sastav približno odgovara početnim molarnim omjerima funkcionaliziranog monomera ThBr i nefunkcionaliziranog EDOT-a. Rezultati analize TG-a ukazuju na višestupanjsku razgradnju, pri čemu su kod uzorka PEDOT-Br 1-1 prisutna dva glavna stupnja, dok se PEDOT-Br 2-1 razgrađuje u jednom glavnom stupnju. Uzorak PEDOT-Br 2-1 ima veće molekulske mase uz užu raspodjelu nego uzorak PEDOT-Br 1-1 za koji je dobivena blago bimodalna raspodjela, što ukazuje na heterogenu polimerizaciju i prisutnost većeg udjela frakcija kraćih lanaca s većim udjelom ThBr mera. Takvi rezultati u skladu su s analizom TG-a, gdje je prisutan izražen gubitak mase na nižim temperaturama koji se može pripisati razgradnji kraćih molekula polimera. Za oba uzorka električna svojstva su slična, uz relativno nisku električnu vodljivost, koju je moguće naknadnim dopiranjem povećati za više od 100 puta. Iako je iz GPC i TGA rezultata vidljivo da dolazi do znatno drugačijeg molekularnog sastava sintetiziranih kopolimera, on se ne održava na električna svojstva budući da su oba mera bazirana na tiofenu. Ipak uzorak PEDOT-Br 2-1, koji sadrži manje funkcionaliziranih skupina, zbog većih je molekulskih masa i veće toplinske stabilnosti prikladniji za daljnje modificiranje cijepljenjem bočnih grana.

ZAHVALA

Ovaj rad financirala je Hrvatska zaklada za znanost projektom "Molekularno krojenje istezljivih i začeljivih vodljivih polimera za nosivu elektroniku (SHaPes)", UIP-2019-04-8304.

Popis kratica List of abbreviations

| | |
|-------------------|---|
| PEDOT | – poli(3,4-etilendioksitiofen) – poly(3,4-ethylenedioxythiophene) |
| ATRP | – radikalna polimerizacija prijenosom atoma – atom transfer radical polymerisation |
| NMR | – nuklearna magnetska rezonancija – nuclear magnetic resonance |
| FTIR | – infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom – Fourier transform infrared spectroscopy |
| GPC | – kromatografija na poroznom gelu – gel permeation chromatography |
| TGA | – termogravimetrijska analiza – thermogravimetric analysis |
| ThBr | – 2-(tiofen-3-il)etil 2-bromo-2-metilpropanoat – 2-(thiophene-3-yl)ethyl 2-bromo-2-methylpropanoate |
| CV | – ciklička voltimetrija – cyclic voltammetry |
| TMS | – tetrametil silan – tetramethyl silane |
| CDCl ₃ | – deuterirani kloroform – deuterated chloroform |
| M _n | – brojčani prosjek molekulske mase – number average molecular mass |
| M _w | – maseni prosjek molekulske mase – mass average molecular mass |
| Đ | – disperznost – dispersity |

Literatura References

1. G. He, Y. Liu, D. E. Gray, J. Othon, Conductive polymer composites cathodes for rechargeable aqueous Zn-ion batteries: A mini-review, *Compos. Commun.* **27** (2021), 100882, doi: <https://doi.org/10.1016/j.coco.2021.100882>.
2. B. Jin, P. Bai, Q. Ru, W. Liu, H. Wang, L. Xu, Ultrasonic synthesis of Mn-Ni-Fe tri-metallic oxide anchored on polymer-grafted conductive carbon for rechargeable zinc-air battery, *Ultrason. Sonochem.* **81** (2021) 105846, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105846>.
3. R. Zhang, H. Pang, Application of graphene-metal/conductive polymer based composites in supercapacitors, *J. Energy Storage* **33** (2021) 102037, doi: <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.102037>.
4. Z. Yang, J. Ma, B. Bai, A. Qiu, D. Losic, D. Shi, M. Chen, Free-standing PEDOT/polyaniline conductive polymer hydrogel for flexible solid-state supercapacitors, *Electrochim. Acta* **322** (2019) 134769, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134769>.
5. A. B. Chebotareva, G. G. Untila, T. N. Kost, A. S. Stepanov, S. N. Salazkin, V. V. Shaposhnikova, Transparent conductive polymers for laminated multi-wire metallization of bifacial concentrator crystalline silicon solar cells with TCO layers, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **165** (2017) 1–8, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.02.025>.
6. B. Muhsin, R. Roesch, G. Gobsch, H. Hoppe, Flexible ITO-

- free polymer solar cells based on highly conductive PEDOT:PSS and a printed silver grid, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **130** (2014) 551–554, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.08.009>.
7. R. Green, M. R. Abidian, Conducting Polymers for neural prosthetic and neural interface applications, *Adv. Mater.* **27** (2015) 7620–7637, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201501810>.
 8. D. T. Simon, E. O. Gabrielsson, K. Tybrandt, M. Berggren, Organic bioelectronics: bridging the signaling gap between biology and technology, *Chem. Rev.* **116** (2016) 13009–13041, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00146>.
 9. X. Strakosas, B. Wei, D. C. Martin, R. M. Owens, O. Nilsson, D. T. Simon, M. Berggren, C. Fischbach, G. G. Malliaras, D. Gourdon, Biofunctionalization of polydioxothiophene derivatives for biomedical applications, *J. Mater. Chem. B* **4** (2016) 4952–4968, doi: <https://doi.org/10.1039/C6TB00852F>.
 10. A. Rehman, X. Zeng, Interfacial composition, structure, and properties of ionic liquids and conductive polymers for the construction of chemical sensors and biosensors: a perspective, *Curr. Opin. Electrochem.* **23** (2020) 47–56, doi: <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.03.010>.
 11. T. Yanga, C. Xu, C. Liu, Y. Ye, Z. Sun, B. Wang, Z. Luo, Conductive polymer hydrogels crosslinked by electrostatic interaction with PEDOT:PSS dopant for bioelectronics application, *Chem. Eng. J.* **429** (2022) 132430, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132430>.
 12. M. Holzinger, P. Henrique, M. Buzzetti, S. Cosnier, Polymers and nano-objects, a rational combination for developing health monitoring biosensors, *Sens. Actuators B Chem.* **348** (2021) 130700, doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130700>.
 13. R. Balint, N. J. Cassidy, S. H. Cartmell, Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering, *Acta Biomater.* **10** (2014) 2341–2353, doi: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.02.015>.
 14. E. W. C. Chan, P. Baek, V. R. De la Rosa, D. Barker, R. Hoogenboom, J. Travas-Sejdic, Thermoresponsive laterally-branched polythiophene phenylene derivative as water-soluble temperature sensor, *Polym. Chem.* **8** (2017) 4352–4358, doi: <https://doi.org/10.1039/C7PY00919D>.
 15. D.-M. Kim, S. J. Cho, C.-H. Cho, K. B. Kim, M.-Y. Kim, Y.-B. Shim, Disposable all-solid-state pH and glucose sensors based on conductive polymer covered hierarchical AuZn oxide, *Biosens. Bioelectron.* **79** (2016) 165–172, doi: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.12.002>.
 16. U. B. Mahatme, R. D. Utane, A. H. Rangari, G. D. Tidke, Preparation of UV, LASER and white light sensitive conducting polymer poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) “PEDOT” nanoparticles, *Mater. Today-Proc.* **49** (2022), 2154–2160, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.083>.
 17. J. Li, A. B. Huckleby, M. Zhang, Polymer-based thermoelectric materials: A review of power factor improving strategies, *J. Materiomics.* **8** (2022), 204–220, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2021.03.013>.
 18. N. Nawaz, N. Kartini, A. Bakar, H. Nabi, M. E. Mahmud, N. S. Jamaludin, Molecularly imprinted polymers-based DNA biosensors, *Anal. Biochem.* **630** (2021), 114328, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ab.2021.114328>.
 19. V. V. Tran, N. H. T. Tran, H. S. Hwang, M. Chang, Development strategies of conducting polymer-based electrochemical biosensors for virus biomarkers: Potential for rapid COVID-19 detection, *Biosens. Bioelectron.* **182** (2021) 113192, doi: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2021.113192>.
 20. X.-S. Wang, H.-P. Tang, X.-D. Li, X. Hua, Investigations on the mechanical properties of conducting polymer coating-substrate structures and their influencing factors, *Int. J. Mol. Sci.* **10**(12) (2009), 5257–5284, doi: <https://doi.org/10.3390/ijms10125257>.
 21. Y. Zhao, X. Zhao, Y. Zang, C. Di, Y. Diao, J. Mei, Conjugation-Break Spacers in Semiconducting Polymers: Impact on Polymer Processability and Charge Transport Properties, *Macromolecules* **48** (7) (2015) 2048–2053, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00194>.
 22. P. Baek, N. Aydemir, Y. An, E. W. C. Chan, A. Sokolova, A. Nelson, J. P. Mata, D. McGillivray, D. Barker, J. Travas-Sejdic, Molecularly engineered intrinsically healable and stretchable conducting polymers, *Chem. Mater.* **29** (20) (2017) 8850–8858, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03291>.
 23. T. G. Ribelli, F. Lorandi, M. Fantin, K. Matyjaszewski, Atom transfer radical polymerization: Billion times more active catalysts and new initiation systems, *Macromol. Rapid Commun.* **40** (2019) 1800616, doi: <https://doi.org/10.1002/marc.201800616>.
 24. J. Coates, Interpretation of infrared spectra, a practical approach, u: R. A. Meyers, (Ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000, str. 10815–10837.
 25. M. R. Nabid, S. J. T. Rezaei, S. Z. Hosseini, A novel template-free route to synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) with fiber and sphere-like morphologies, *Mater. Lett.* **84** (2012) 128–131, doi: <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1598-z>.
 26. A. A. Madhavan, S. Kalluri, A. Paravannoor, S. Nagarajan, K. R. V. Subramanian, S. Nair, A. Balakrishnan, Effect of surface nanomorphology and interfacial galvanic coupling of PEDOT-titanium counter electrodes on the stability of dye-sensitized solar cell, *J. Nanosci. Nanotech* **12** (2012) 6340–6345, doi: <https://doi.org/10.1166/jnn.2012.6451>.
 27. K. H. Kim, W. H. Jo, Synthesis of Polythiophene-graft-PMMA and its role as compatibilizer for Poly(styrene-co-acrylonitrile)/MWCNT nanocomposites, *Macromolecules* **40** (2007) 3708–3713, doi: <https://doi.org/10.1021/ma070127+>.
 28. A. Mandal, A. K. Nandi, Noncovalent functionalization of multiwalled carbon nanotube by a polythiophene-based compatibilizer: reinforcement and conductivity improvement in poly(vinylidene fluoride) films, *J. Physic. Chem. C* **116** (2012) 9360–9371, doi: <https://doi.org/10.1021/jp302027y>.
 29. G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, NMR chemical shifts of trace impurities: common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to organometallic chemists, *Organometallics*, **29**(9) (2010) 2176–2179, doi: <https://doi.org/10.1021/om100106e>.
 30. M. N. Gueye, A. Carella, N. Massonnet, Et, Yvenou, S. Brenet, J. Faure-Vincent, S. Pouget, F. Rieutord, H. Okuno, A. Benayad, R. Demadrille, J.-P. Simonato, Structure and dopant engineering in pedot thin films: practical tools for a dramatic conductivity enhancement, *Chem. Mater.* **28**(10) (2016) 3462–3468, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01035>.

SUMMARY

Synthesis of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-based ATRP Macroinitiator

*Patricia Žagar, Marin Božičević, Lucija Fiket, Roko Blažic, Denis Sačer, and Zvonimir Katančić**

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) is a conductive polymer used in batteries, supercapacitors, solar cells, and various biosensors in wearable electronics. Through controlled atom transfer radical polymerisation (ATRP), it is possible to modify the properties of PEDOT for specific applications by grafting the side branches.

In this work, PEDOT-based ATRP macroinitiators, functionalised with reactive bromine allowing the grafting of different polymers as side branches, were synthesised. Characterisation of the obtained samples was carried out by NMR, FTIR, GPC, TGA and measurement of electrochemical properties.

Results showed that the sample with lower bromine content had better chemical properties; hence it was more suitable for further synthesis and modification of PEDOT.

Keywords

Conductive polymers, macroinitiator, poly(3,4-ethylenedioxythiophene), atom transfer radical polymerisation

University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Trg Marka Marulića 19, 10 000 Zagreb, Croatia

*Original scientific paper
Received December 21, 2021
Accepted March 19, 2022*