



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Lucija Fiket

**MODIFICIRANJE
POLI(3,4-ETILENDIOKSITIOFENA) ZA PRIPRAVU
VODLJIVOG POLIMERA ZA FLEKSIBILNU
ELEKTRONIKU**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2025.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Lucija Fiket

**MODIFICATION OF
POLY(3,4-ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE) TO
PRODUCE A CONDUCTIVE POLYMER FOR
FLEXIBLE ELECTRONICS**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2025.



Sveučilište u Zagrebu
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

LUCIJA FIKET

**MODIFICIRANJE
POLI(3,4-ETILENDIOKSITIOFENA) ZA PRIPRAVU
VODLJIVOG POLIMERA ZA FLEKSIBILNU
ELEKTRONIKU**

DOKTORSKI RAD

Mentor:
izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić

Zagreb, 2025.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Lucija Fiket

**MODIFICATION OF
POLY(3,4-ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE) TO
PRODUCE A CONDUCTIVE POLYMER FOR
FLEXIBLE ELECTRONICS**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
assoc. prof. Zvonimir Katančić, PhD

Zagreb, 2025.

SAŽETAK

Fleksibilna elektronika postala je održiva alternativa tradicionalnoj čvrstoj elektronici, s naglaskom na razvoj nosivih i prilagodljivih elektroničkih uređaja. Međutim, njezin napredak ograničen je nedostatkom materijala koji istovremeno posjeduju visoku električnu vodljivost, mehaničku fleksibilnost i dugotrajnu stabilnost. Ovaj rad usmjeren je na razvoj novih istezljivih i vodljivih polimernih materijala temeljenih na modificiranom poli(3,4-etilendioksitofenu) (PEDOT) kako bi se poboljšala njihova mehanička svojstva, fleksibilnost i mogućnost samozacjeljivanja. Primijenjena su dva pristupa: modifikacija PEDOT-a bočnim poli(akril-uretan) (PAU) lancima te izrada kompozita PEDOT-a s termoplastičnim elastomerom stiren/etilen-blok-butadien/stiren (SEBS).

Prvi pristup uključivao je sintezu graft kopolimera PEDOT-g-PAU metodom radikalne polimerizacije uz prijenos atoma (engl. *atom transfer radical polymerization*, ATRP). Cilj ove modifikacije bio je poboljšanje mehaničkih svojstava PEDOT-a putem ugradnje molekularnih vrsta koje međusobno ostvaruju vodikove veze. Takav pristup omogućuje nekovalentno umrežavanje putem vodikovih veza bočnih lanaca PAU, što povećava istezljivost i fleksibilnost materijala, dok istovremeno glavni lanac PEDOT-a zadržava konjugaciju i vodljivost. Uspješna sinteza graft kopolimera potvrđena je infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier-transform infrared spectroscopy*, FTIR) i nuklearnom magnetskom rezonancijom (engl. *nuclear magnetic resonance*, NMR), dok je diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC) uočeno značajno sniženje temperature staklastog prijelaza, čime je dokazana poboljšana fleksibilnost materijala.

Kako je jedna od tehnologija izrade fleksibilne elektronike inkjet ispis i priprema funkcionalnih slojeva na fleksibilnim podlogama, pripremljeni kopolimeri dalje su pripremljeni u obliku vodljive tinte te su inkjet tehnikom ispisani u tri i pet slojeva na poliuretansku (PU) podlogu. Električna provodnost vodljivog sloja bila je između 1 S m^{-1} i $2,9 \text{ S m}^{-1}$ u neistegnutoj stanju te između $1,6 \text{ S m}^{-1}$ i $4,1 \text{ S m}^{-1}$ pri istezanju. Porast vodljivosti kod istegnutih uzoraka može se pripisati boljem poravnanju lanaca i lakšem protoku elektrona tijekom istezanja. Kako bi se simulirala realna primjena u nosivoj elektronici i dodir s kožom, ispitana je adhezija i stabilnosti ispisanog sloja u modelnoj otopini ljudskog znoja. Svi sintetizirani uzorci pokazali su visoku stabilnost i dobru adheziju ispisanog sloja s podlogom, bez znakova delaminacije. Svi uzorci također su pokazali visoku fleksibilnost, jer ih je bilo moguće savijati i istezati iznad 300 % bez pucanja.

Uspješna primjena *inkjet* tehnike potvrđuje mogućnost obrade ovih materijala u obliku funkcionalnih slojeva na fleksibilnim podlogama, što ih čini pogodnima za primjenu u fleksibilnoj elektronici.

Drugi pristup obuhvaćao je sintezu kompozita modificiranog PEDOT-a s termoplastičnim elastomerom SEBS i izradu tankih filmova izlivanjem na staklu. Uspješno graftiranje PAU bočnih lanaca na PEDOT strukturu u otopljenom SEBS-u potvrđeno je FTIR analizom, dinamičkim raspršenjem svjetlosti (engl. *dynamic light scattering*, DLS) i mjerenjem kontaktnog kuta. Ovi kompoziti pokazali su poboljšana mehanička svojstva, povećanu fleksibilnost i sposobnost samozacjeljivanja što je potvrđeno snimanjem spojeva pretražnom elektronskom mikroskopijom (engl. *scanning electron microscopy*, SEM). Prekidno istezanje povećano je s 204 % na 346 %, dok je prekidna čvrstoća porasla sa 7,0 MPa na 11,9 MPa. Ispitivanjem električne vodljivosti utvrđeno je da PAU-modifikacija smanjuje vodljivost s 310 S m^{-1} na 93 S m^{-1} , no nakon dopiranja vodljivost je porasla na 288 S m^{-1} . Iako dolazi do pada vodljivost nakon graftiranja PAU, dobivene vrijednosti vodljivosti su dva do tri reda veličine veće u odnosu na filmove pripremljene inkjet ispisom. Materijal je također pokazao stabilnost u simuliranim uvjetima primjene, dok je zacijeljeni spoj pokazao postojanu strukturu i integritet pod naprežanjem.

Primjena razvijenog materijala testirana je na izradi jednostavnog elektromiografskog (engl. *electromyography*, EMG) senzora za praćenje električne aktivnosti mišića. Graftirani uzorci pokazali su poboljšanu amplitudu, bolju definiciju vrhova, veću stabilnost signala tijekom vremena te konzistentniji frekvencijski odziv u usporedbi s nemodificiranim PEDOT-om. Ovi rezultati ukazuju na to da bi PEDOT-g-PAU:S-SEBS materijali mogli imati značajan doprinos u razvoju fleksibilnih senzora i bioelektroničkih sustava.

Zaključno, rezultati istraživanja potvrđuju da materijali na osnovi PEDOT-a modificiranog ugradnjom dinamičkih nekovalentnih vodikovih veza predstavljaju značajan iskorak u razvoju fleksibilnih elektroničkih materijala. Integracija PAU lanaca poboljšala je mehanička svojstva i samozacjeljivanje uz zadržavanje dovoljne električne vodljivosti za praktične primjene. Postignuta kombinacija istezljivosti, vodljivosti i mogućnosti obrade inkjet ispisom otvara potencijal za primjenu u fleksibilnoj elektronici, nosivim uređajima i mekoj robotici. Ovi materijali nude novu perspektivu za daljnja istraživanja i razvoj u području funkcionalnih polimera za napredne elektroničke primjene.

- ❖ Ključne riječi: elektrovodljivi polimeri, PEDOT, termoplastični elastomeri, fleksibilna elektronika, inkjet ispis

SUMMARY

Flexible electronics has become a sustainable alternative to traditional rigid electronics, focusing on the development of portable and adaptable electronic devices. However, their progress is limited by the lack of materials that simultaneously exhibit high electrical conductivity, mechanical flexibility and long-term stability. This study focuses on the development of novel stretchable and conductive polymer materials based on modified poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) to improve their mechanical properties, flexibility and self-healing ability. Two approaches were used: the modification of PEDOT with poly(acryl-urethane) side chains (PAU) and the fabrication of PEDOT composites with the thermoplastic elastomer styrene/ethylene block butadiene/styrene (SEBS).

The first approach involved the synthesis of PEDOT-g-PAU graft copolymers using atom transfer radical polymerization (ATRP). The aim of this modification was to improve the mechanical properties of PEDOT by incorporating molecular species capable of forming hydrogen bonds. This strategy enables non-covalent crosslinking via hydrogen bonds between the PAU side chains, increasing the stretchability and flexibility of the material while maintaining the conjugation and conductivity of the PEDOT backbone. The successful synthesis of the graft copolymers was confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance (NMR), while differential scanning calorimetry (DSC) revealed a significant decrease in the glass transition temperature, indicating improved flexibility of the material.

As one of the key technologies in flexible electronics is inkjet printing for the deposition of functional layers on flexible substrates, the synthesized copolymers were further processed into conductive inks and printed in three and five layers on a polyurethane (PU) substrate using inkjet techniques. The electrical conductivity of the conductive layer was between 1 S m^{-1} and 2.9 S m^{-1} in the unstretched state and between 1.6 S m^{-1} and 4.1 S m^{-1} in the stretched state. The increase in conductivity during stretching can be attributed to better chain alignment and easier electron transport during deformation. To simulate real applications in wearable electronics and skin contact, the adhesion and stability of the printed layer were tested in a model solution of human sweat. All synthesized samples showed high stability and strong adhesion to the substrate with no signs of delamination. In addition, all samples showed excellent flexibility, allowing bending and stretching by more than 300% without cracking.

The successful application of inkjet printing confirms the feasibility of processing these materials into functional layers on flexible substrates, making them suitable for use in flexible electronics.

The second approach involved the synthesis of composites based on modified PEDOT with SEBS and the fabrication of thin films by solution casting on glass. The successful grafting of PAU side chains onto the PEDOT structure dissolved in SEBS was confirmed by FTIR analysis, dynamic light scattering (DLS) and contact angle measurements. These composites exhibited improved mechanical properties, increased flexibility and self-healing ability, as confirmed by scanning electron microscopy (SEM) of the healed interfaces. Elongation at break increased from 204% to 346%, while tensile strength improved from 7.0 MPa to 11.9 MPa. Measurements of electrical conductivity showed that the PAU modification reduced conductivity from 310 S m⁻¹ to 93 S m⁻¹, while doping increased it to 288 S m⁻¹. Despite the decrease in conductivity after PAU grafting, the conductivity values achieved were two to three orders of magnitude higher than inkjet-printed films. The material also proved to be stable under simulated application conditions and the healed interfaces maintained their structural integrity under stress.

The developed material was tested in the fabrication of a simple electromyography (EMG) sensor for monitoring electrical muscle activity. The grafted samples showed improved amplitude, better peak definition, greater signal stability over time and a more consistent frequency response compared to unmodified PEDOT. These results suggest that PEDOT-g-PAU:S-SEBS materials could make a significant contribution to the development of flexible sensors and bioelectronic systems.

In summary, the research results confirm that PEDOT-based materials modified by incorporating dynamic non-covalent hydrogen bonding represent a significant advance in the development of flexible electronic materials. The integration of PAU chains improved the mechanical properties and self-healing capabilities while maintaining sufficient electrical conductivity for practical applications. The achieved combination of stretchability, conductivity and inkjet printability opens up new possibilities for applications in flexible electronics, wearable devices and soft robotics. These materials offer a new perspective for further research and development in the field of functional polymers for advanced electronic applications.

❖ Keywords: conducting polymers, PEDOT, thermoplastic elastomers, flexible electronics, inkjet printing