

## **ÍNDEX ANNEXOS**

<b>Índex annexos.....</b>	<b>1</b>
<b>Annex 1: Gràfiques de resultats.....</b>	<b>3</b>
<b>Annex 2: PFC1 .....</b>	<b>41</b>



# **ANNEX 1.**

## **GRÀFIQUES RESULTATS**



# ÍNDEX

<b>Índex .....</b>	<b>5</b>
<b>Capítol 1: Resultats del comportament electroquímic del Pedot .....</b>	<b>7</b>
1.1. Placa d'acer .....	7
1.2. Cicles 2, 3, 4, 8 i 12 .....	8
1.3. Cicles 2 i 12 .....	12
<b>Capítol 2: Resultats de compatibilitat biològica Pedot/PBS/Lisozima ..</b>	<b>17</b>
2.1. Interacció del Pedot submergit en PBS .....	17
2.2. Interacció del Pedot amb la Lisozima absorbida .....	26
2.3. Copolimerització del Pedot amb la Lisozima .....	33



# **CAPÍTOL 1:**

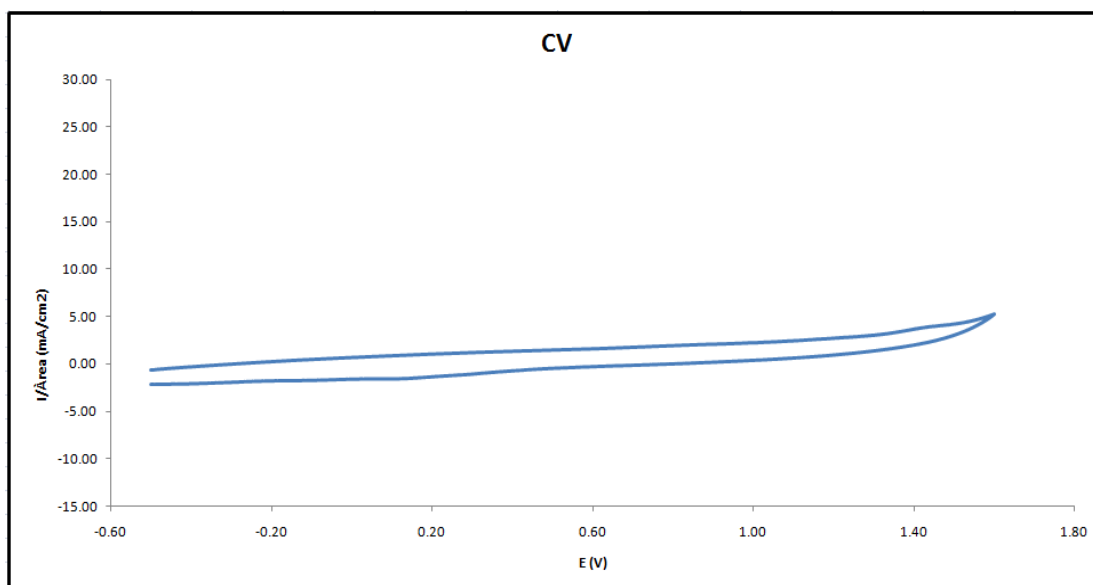
## **RESULTATS DEL**

## **COMPORTAMENT**

## **ELECTROQUÍMIC DEL**

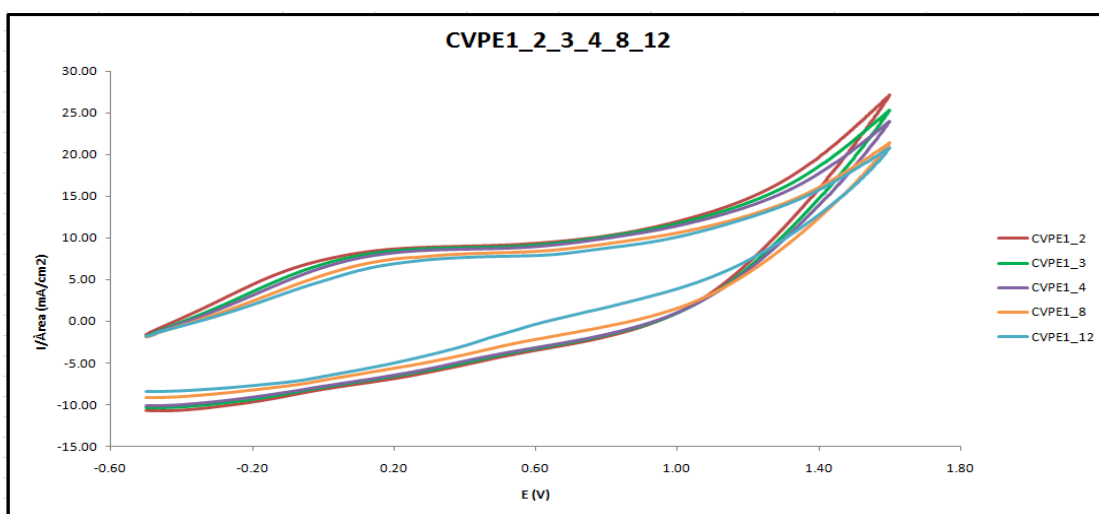
## **PEDOT**

### 1.1. Placa d'acer

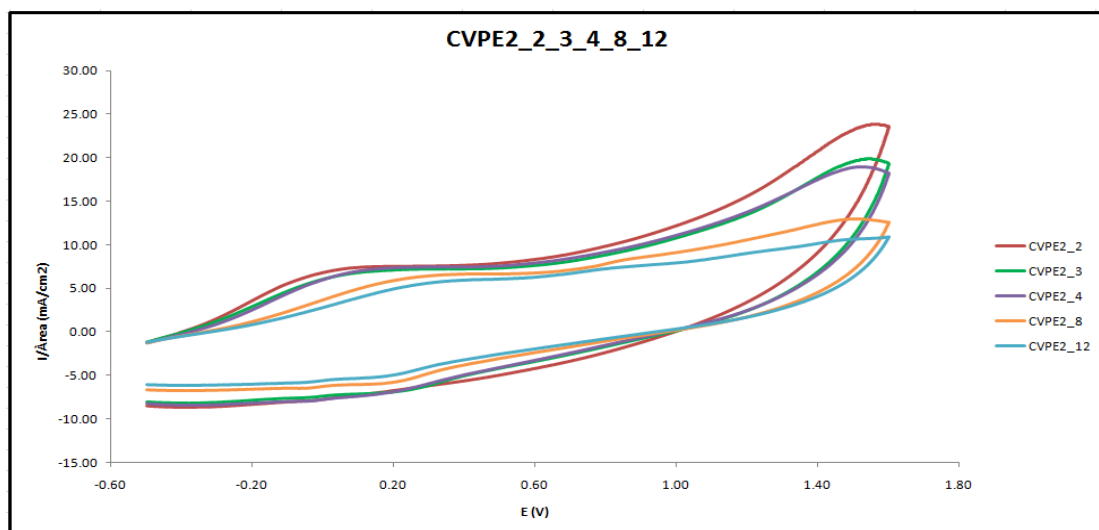


**Figura 1.** Placa d'acer inoxidable.

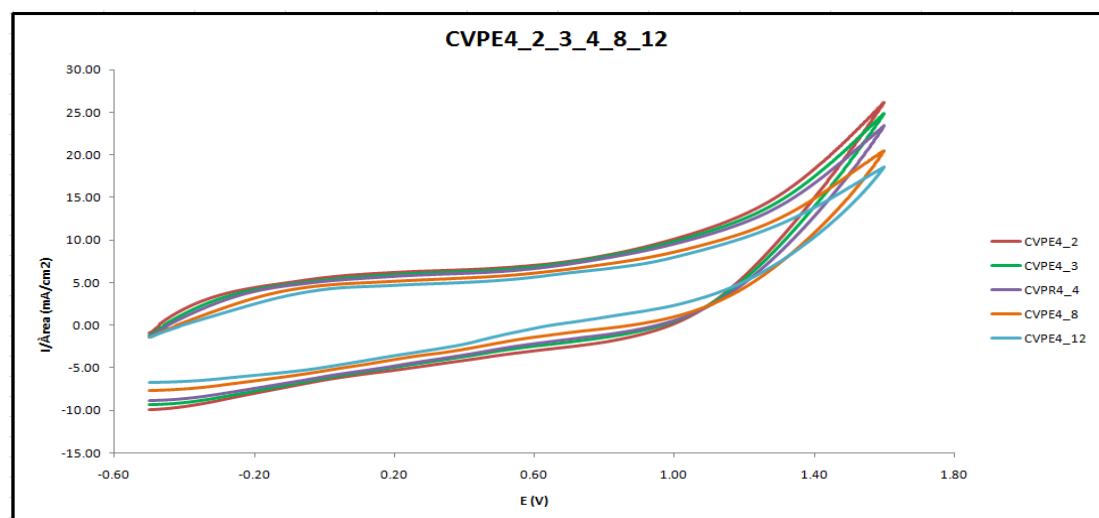
## 1.2. Cicles 2, 3, 4, 8 i 12



**Figura 2.** Dia 1.

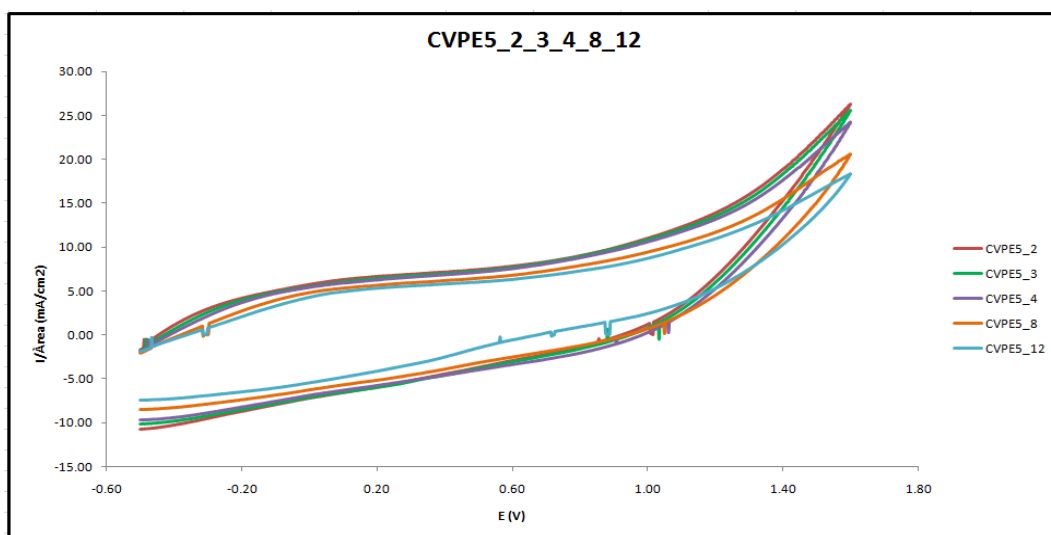


**Figura 3.** Dia 2.

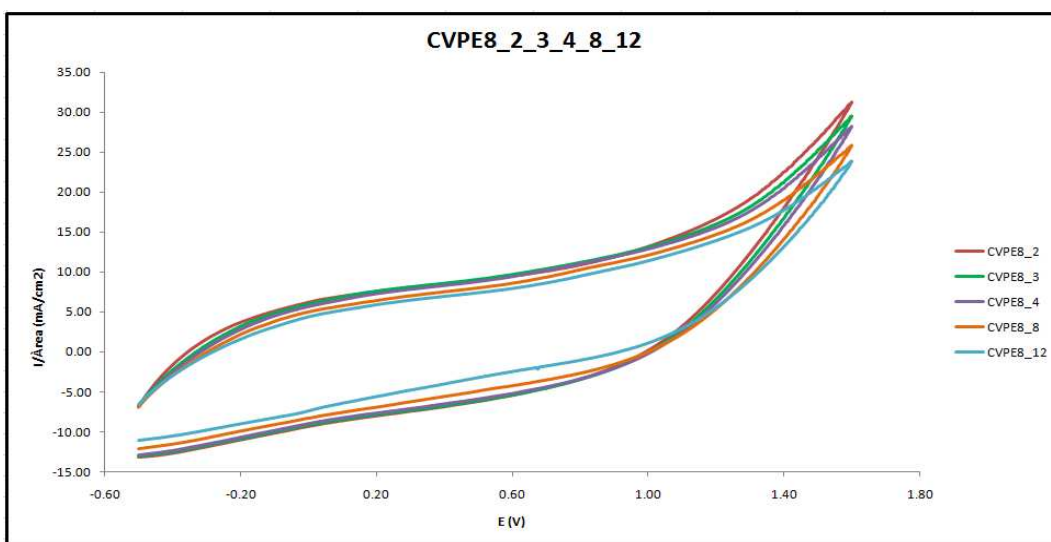


**Figura 4.** Dia 4.

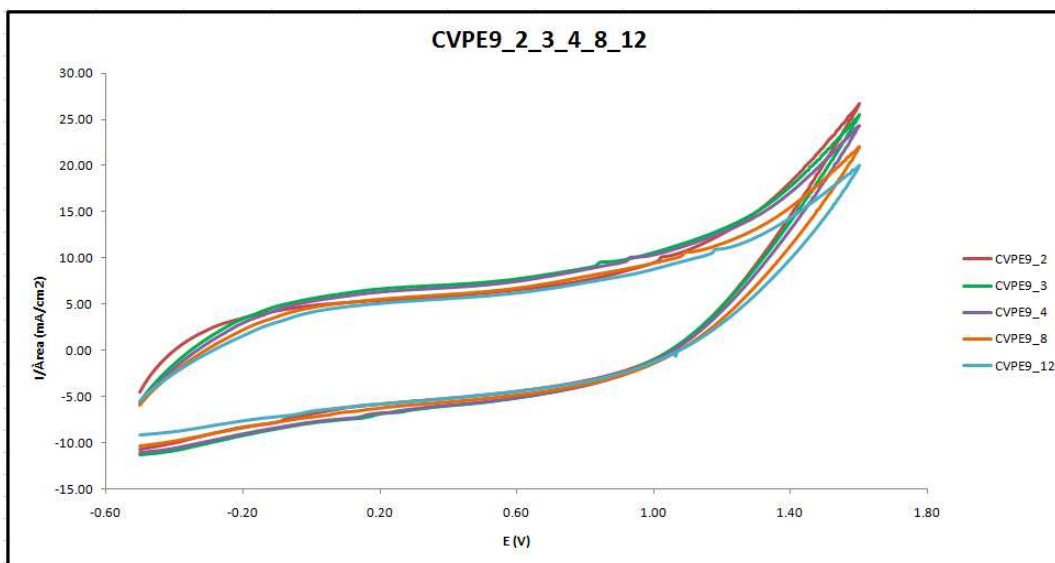




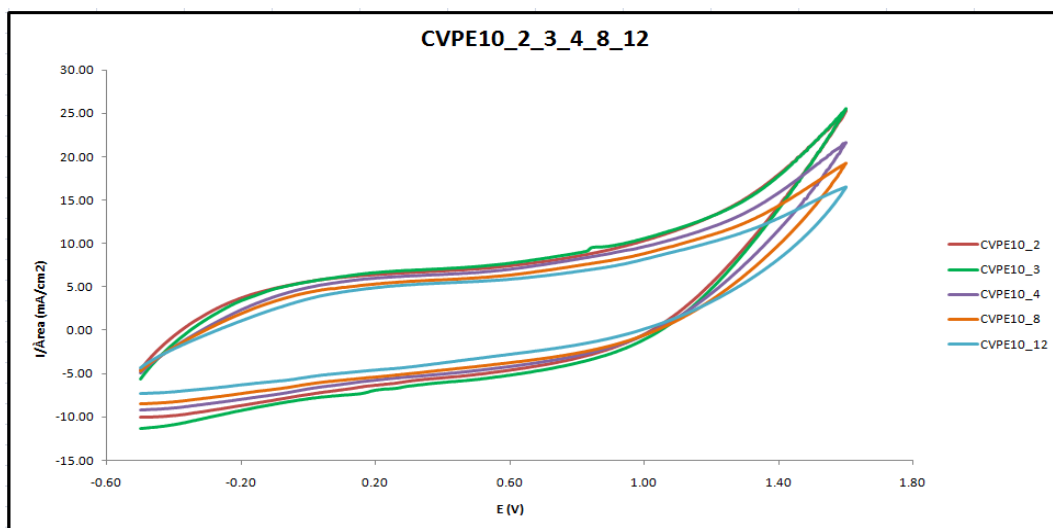
**Figura 5.** Dia 5.



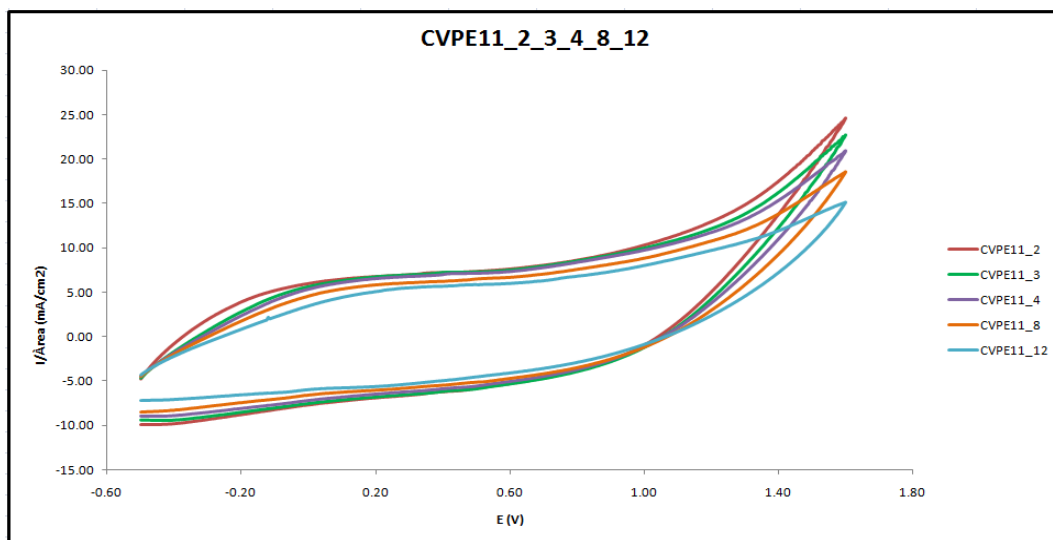
**Figura 6.** Dia 8.



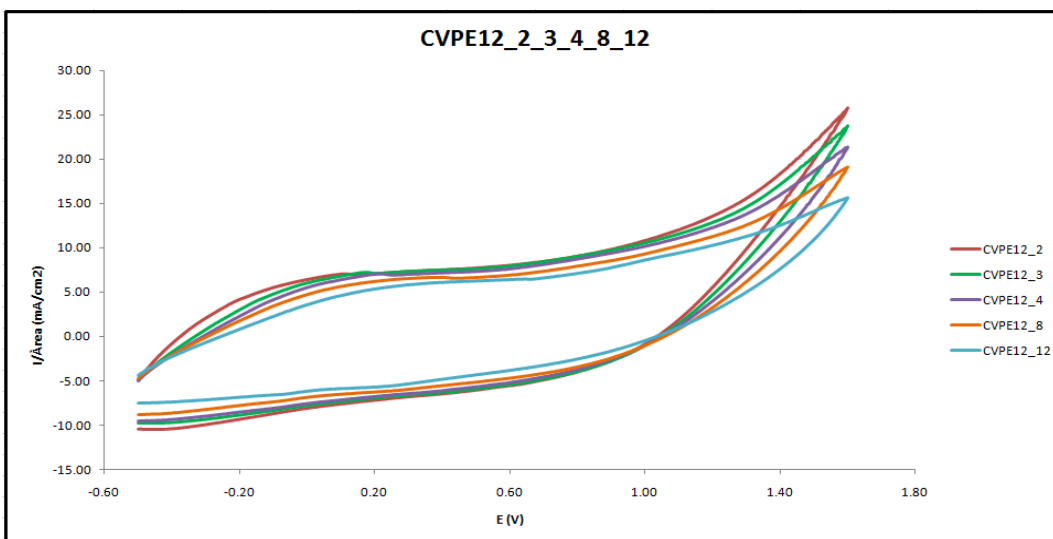
**Figura 7.** Dia 9.



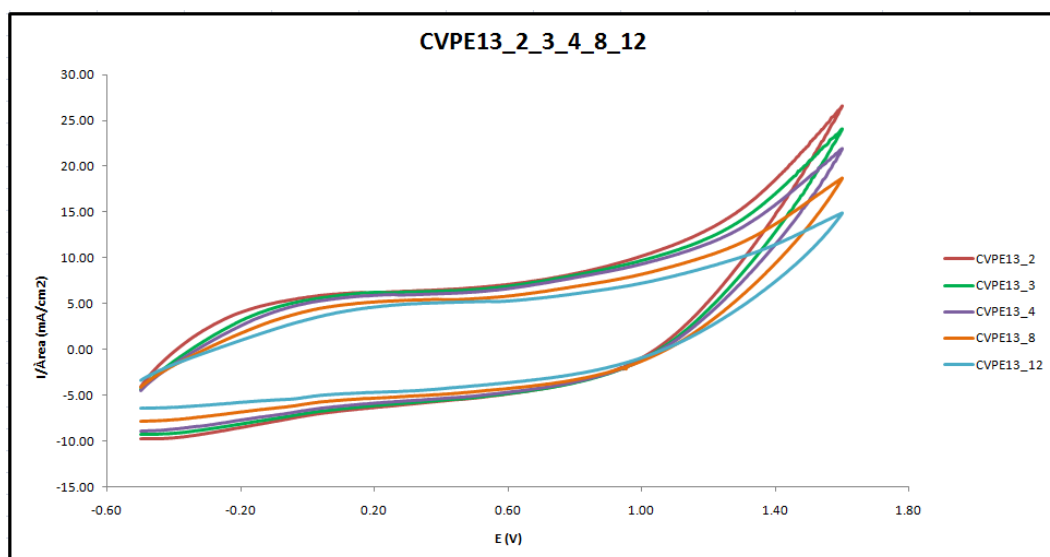
**Figura 8.** Dia 10.



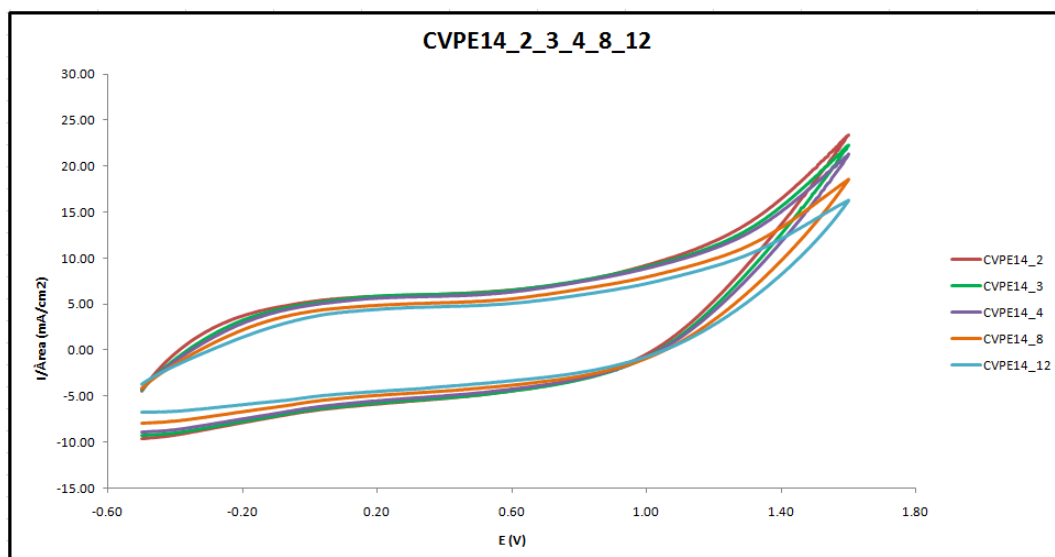
**Figura 9.** Dia 11.



**Figura 10.** Dia 12.

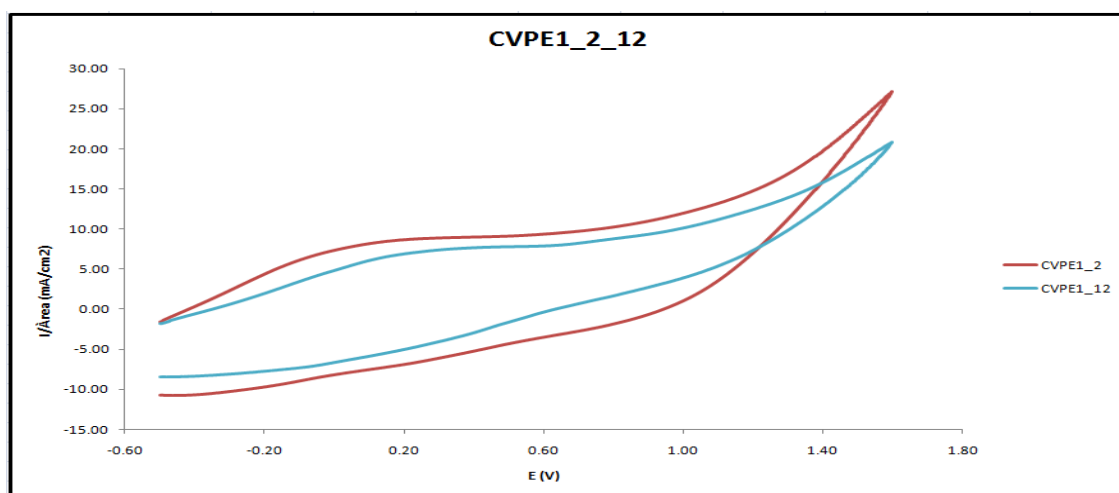


**Figura 11.** Dia 13.

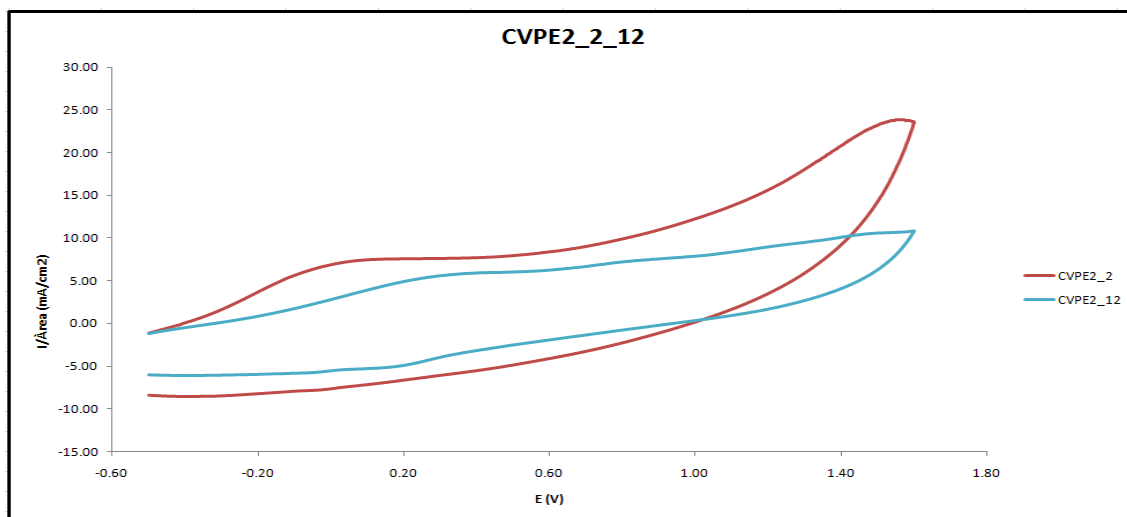


**Figura 12.** Dia 14.

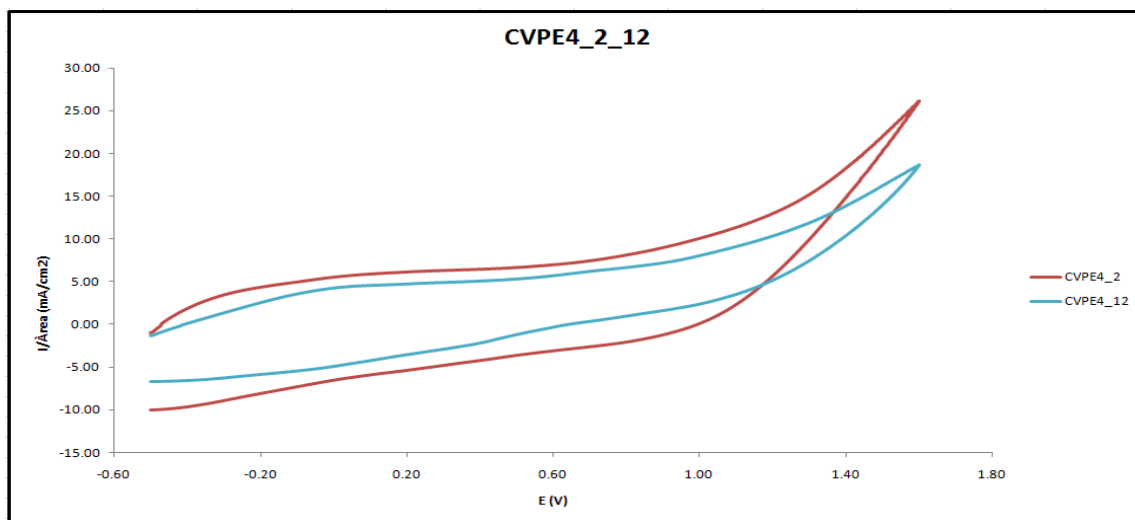
### 1.3. Cicles 2 i 12



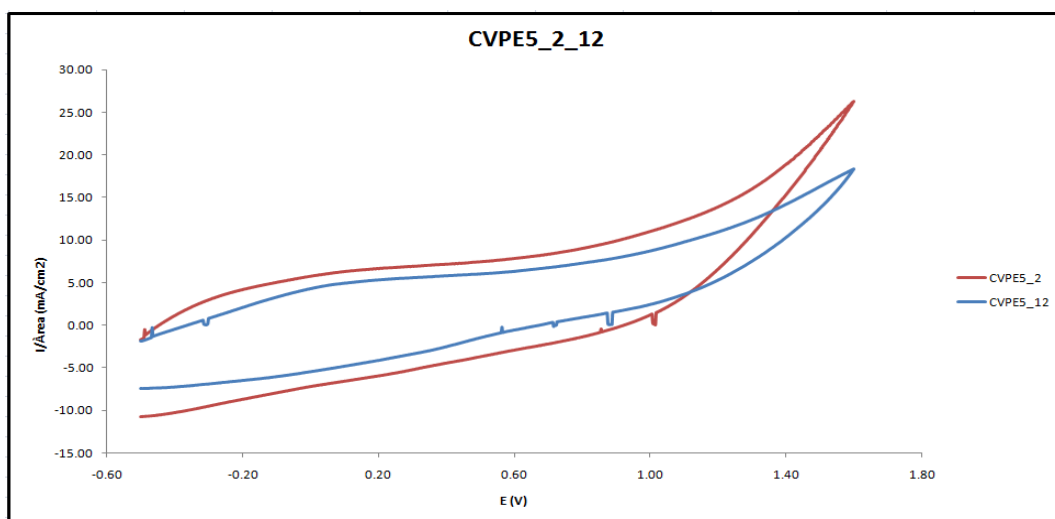
**Figura 13.** Dia 1.



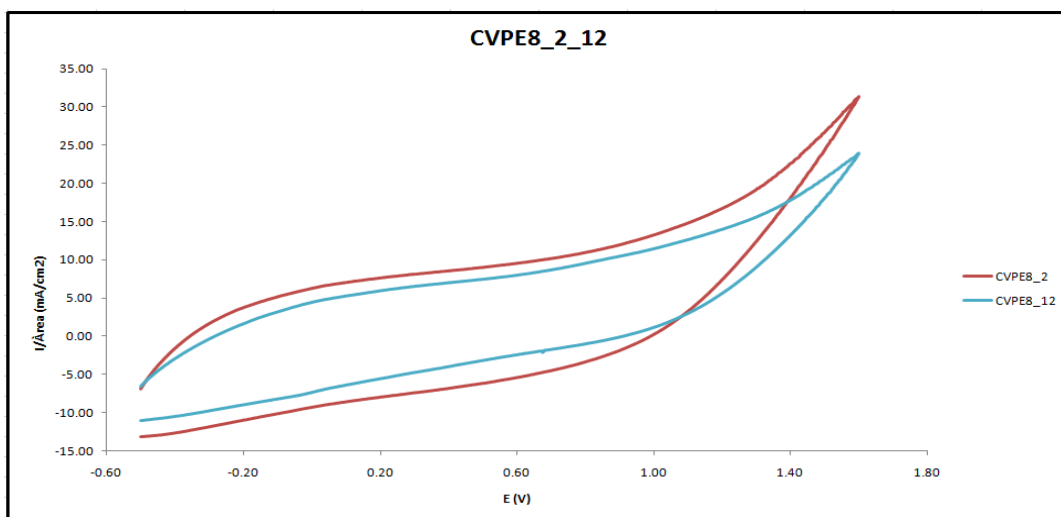
**Figura 14.** Dia 2.



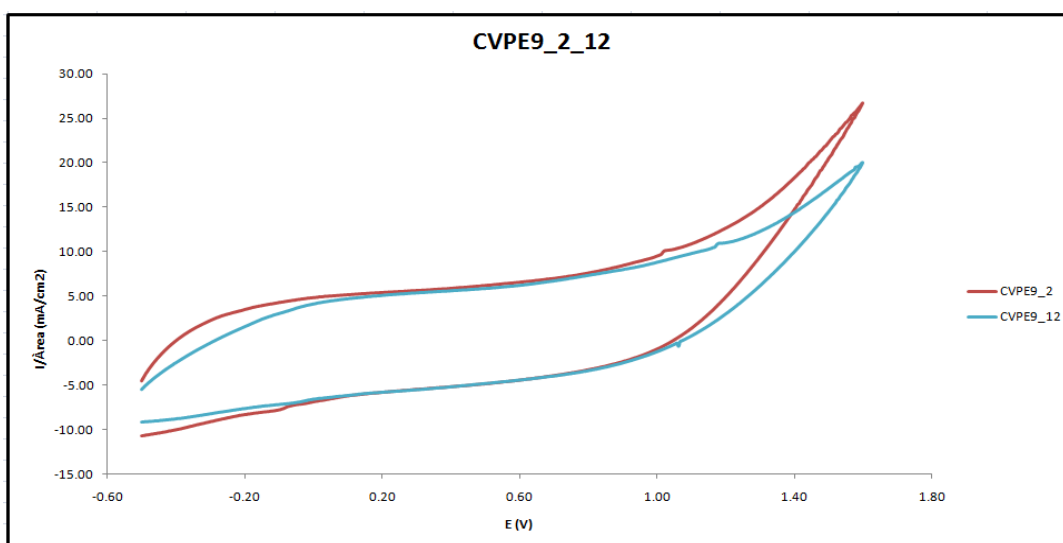
**Figura 15.** Dia 4.



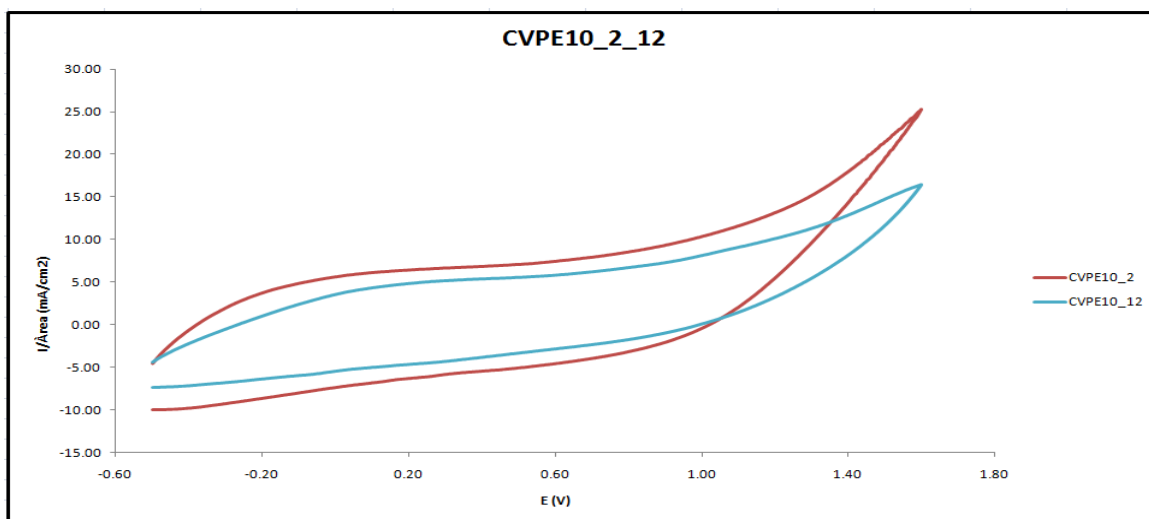
**Figura 16.** Dia 5.



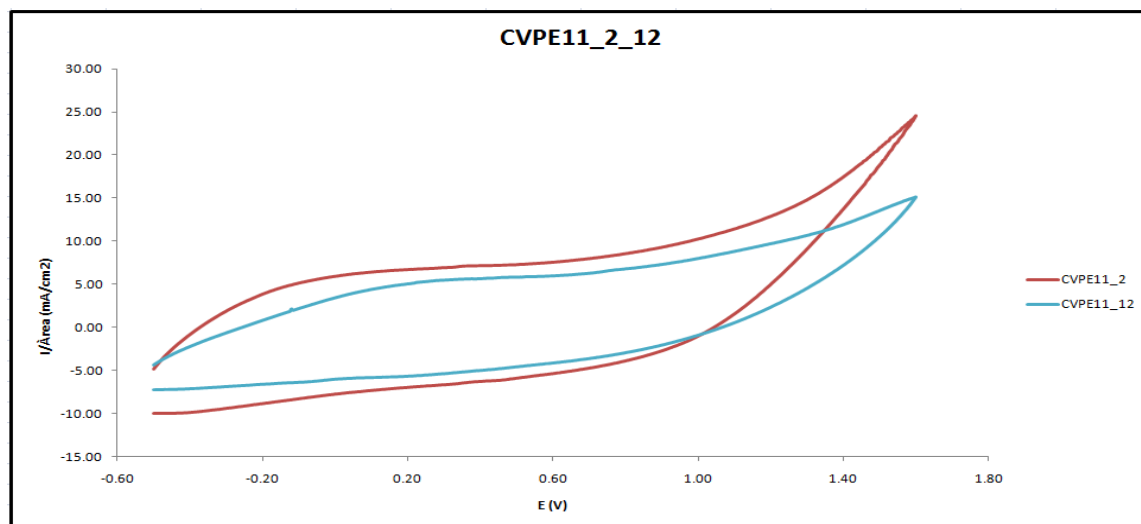
**Figura 17.** Dia 8.



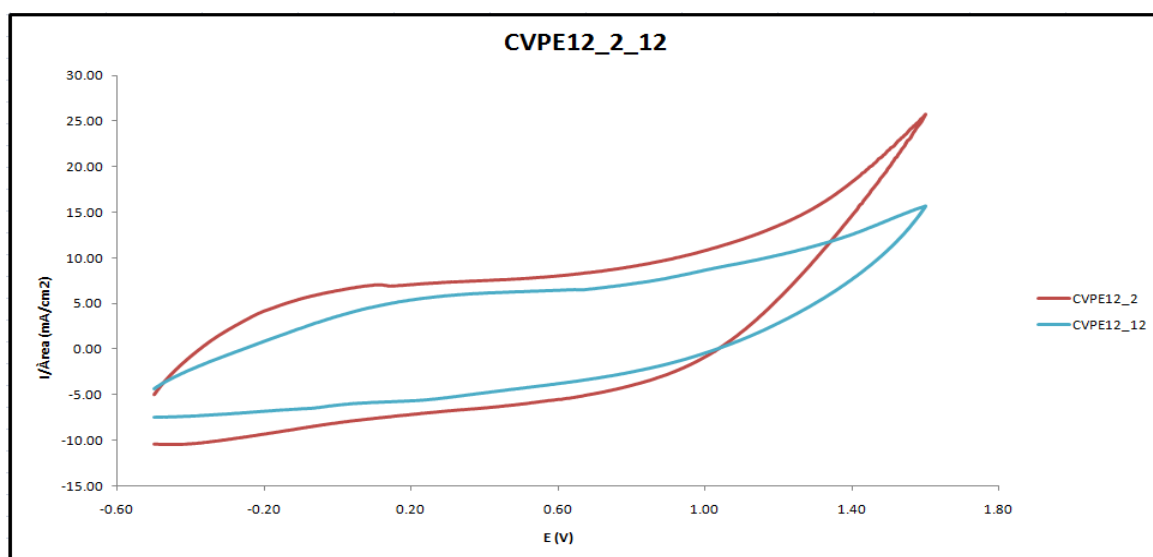
**Figura 18.** Dia 9.



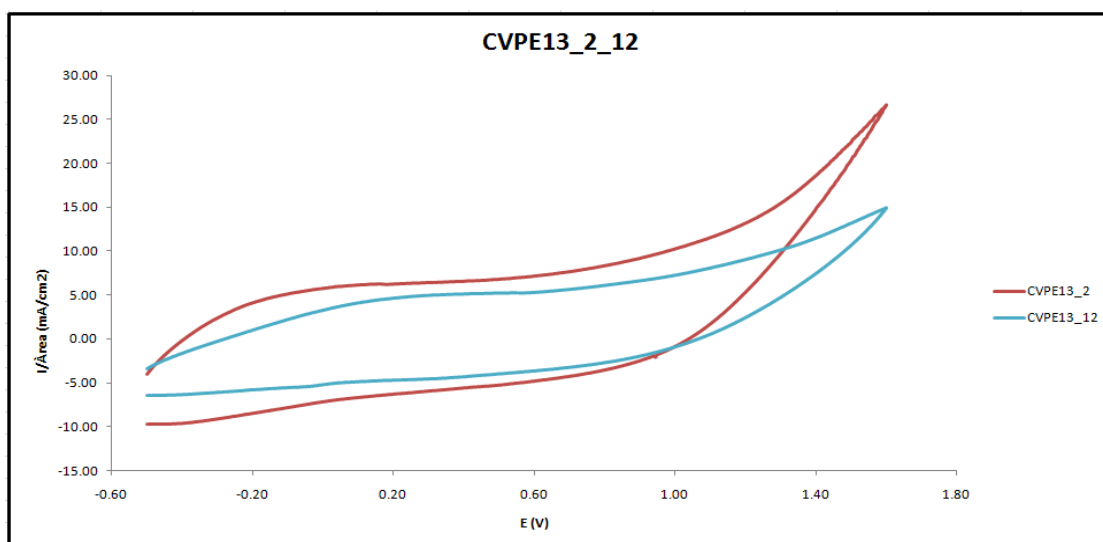
**Figura 19.** Dia 10.



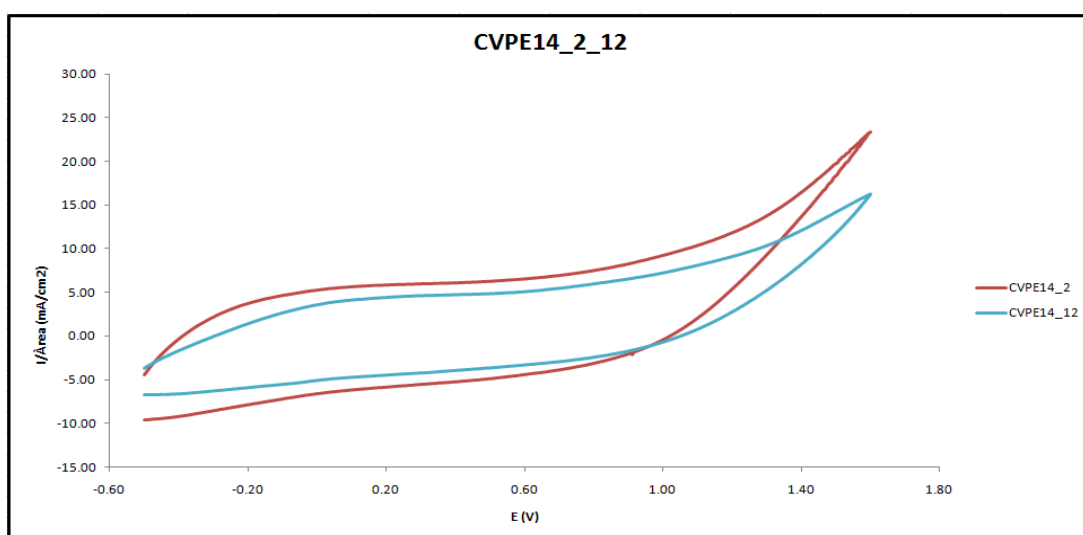
**Figura 20.** Dia 11.



**Figura 21.** Dia 12.



**Figura 22.** Dia 13.



**Figura 23.** Dia 14.

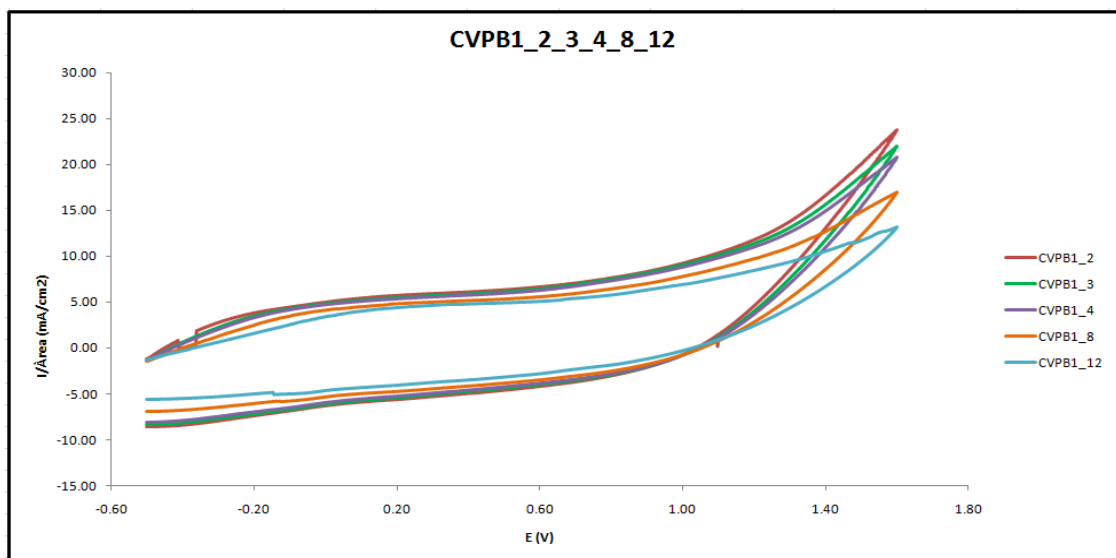




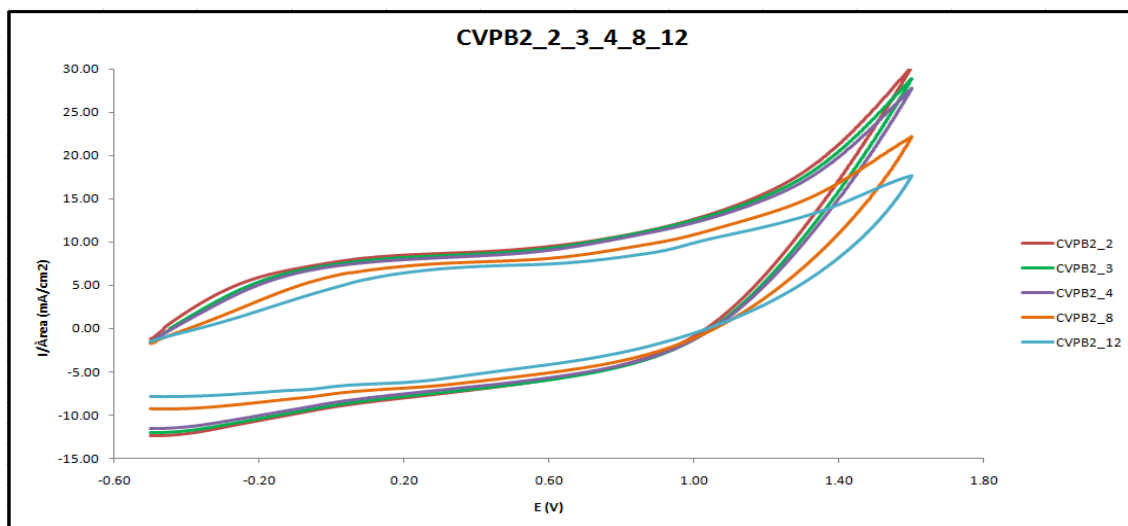
# CAPÍTOL 2: RESULTATS DE LA COMPATIBILITAT BIOLÒGICA PEDOT/PBS/LISOZIMA

## 2.1 Interacció del Pedot submergit en PBS

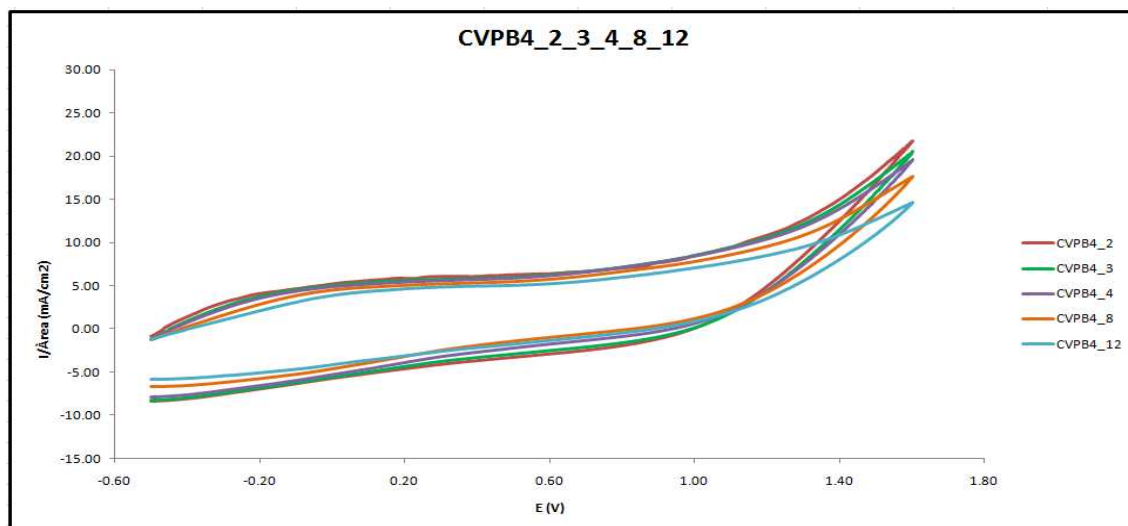
- Cicles 2, 3, 4, 8 i 12:



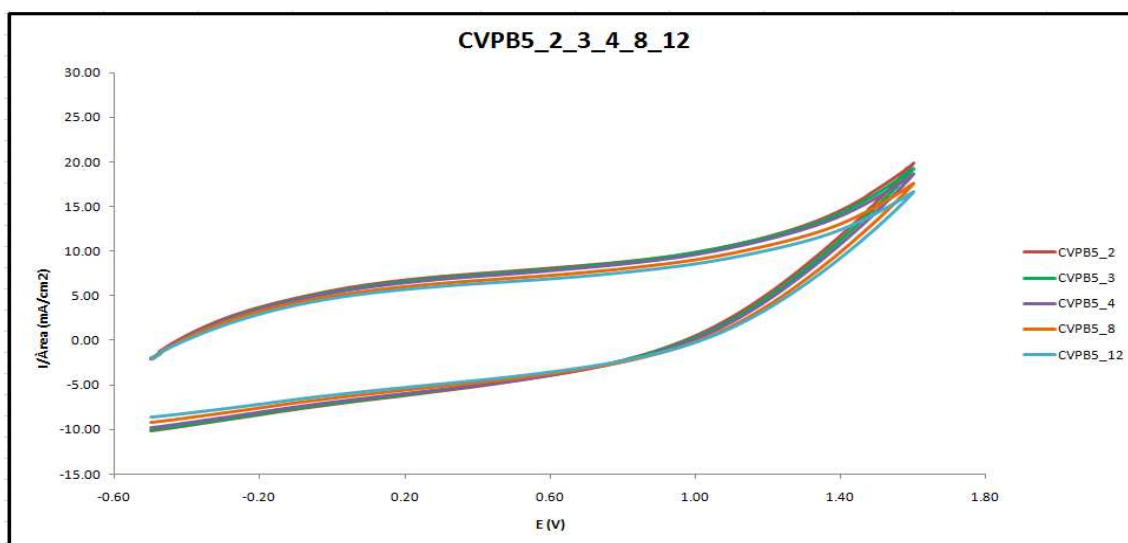
**Figura 24.** Dia 1.



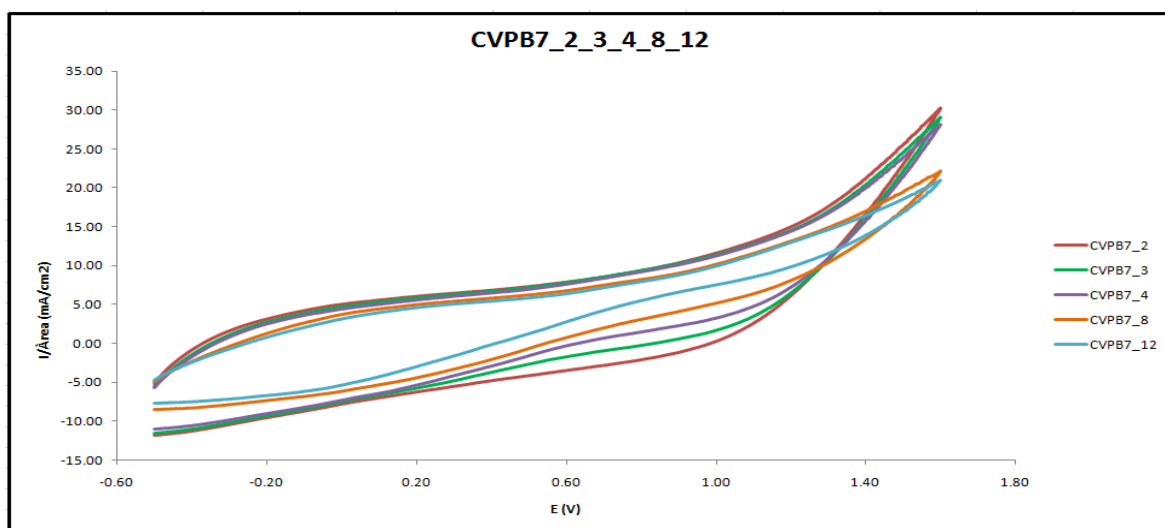
**Figura 25.** Dia 2.



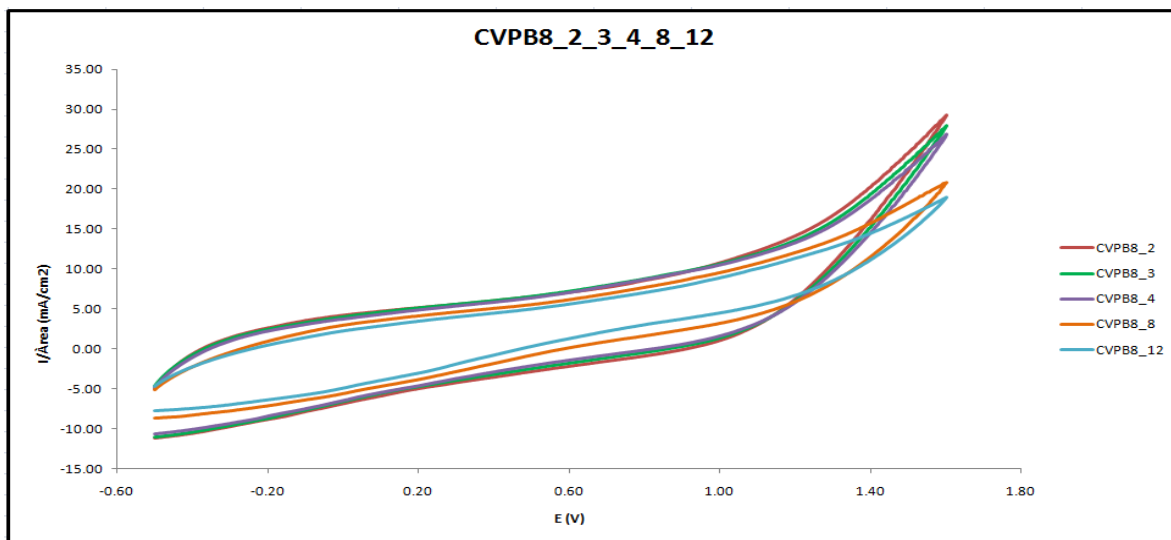
**Figura 26.** Dia 4.



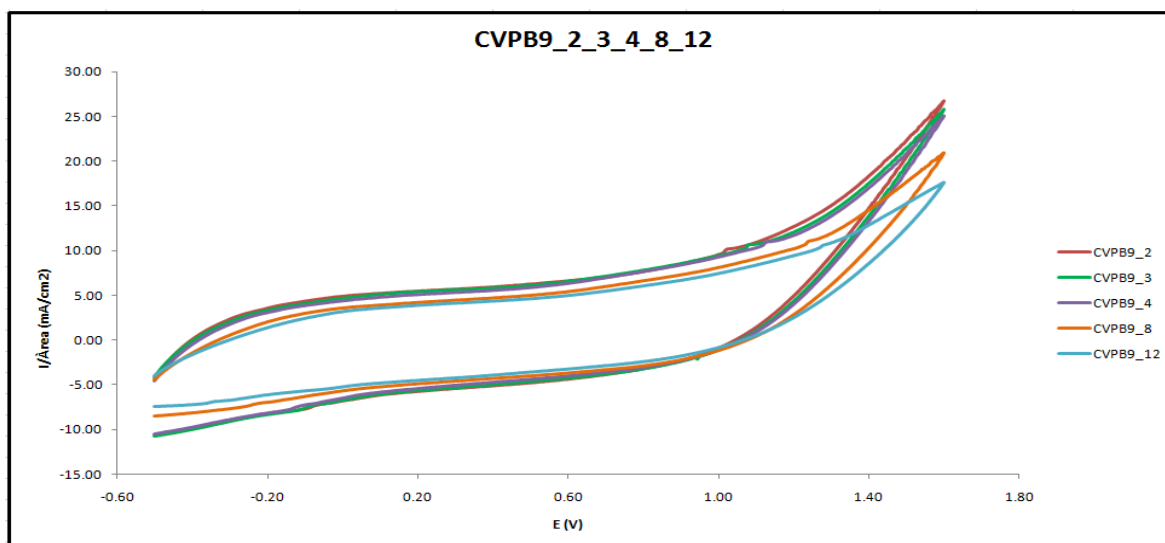
**Figura 27.** Dia 5.



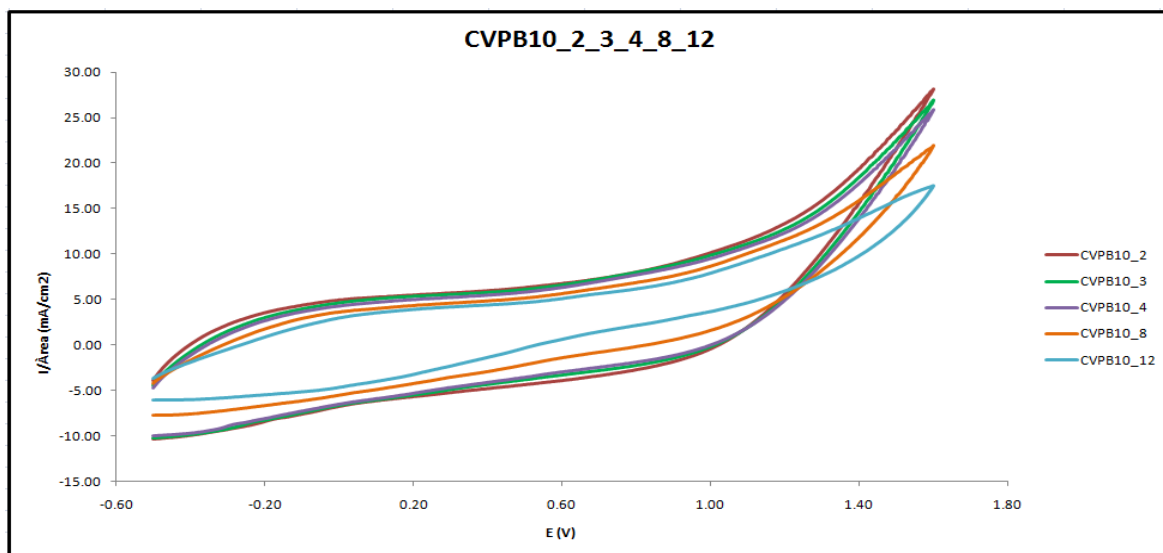
**Figura 28.** Dia 7.



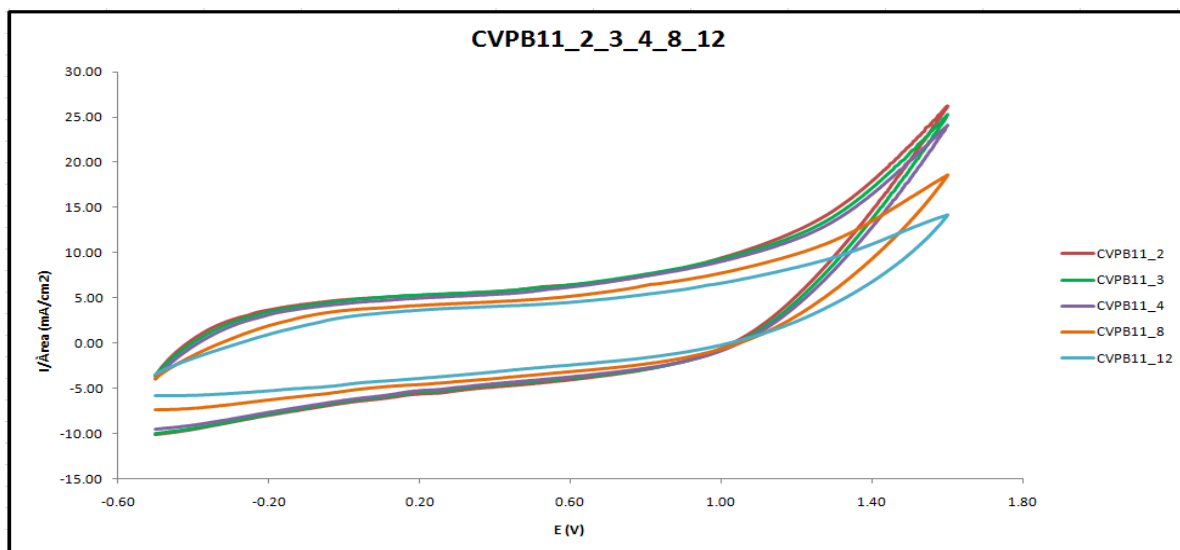
**Figura 29.** Dia 8.



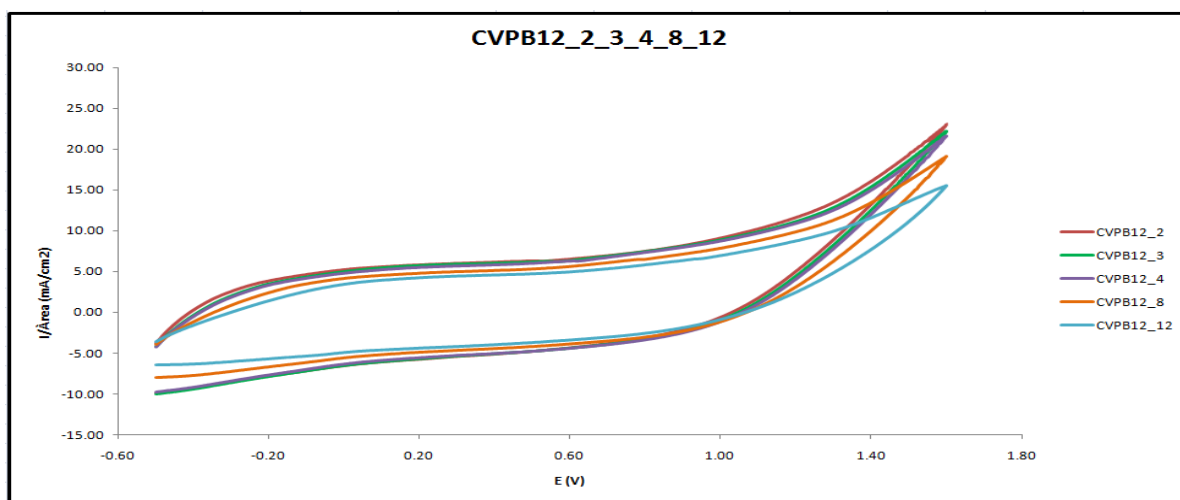
**Figura 30.** Dia 9.



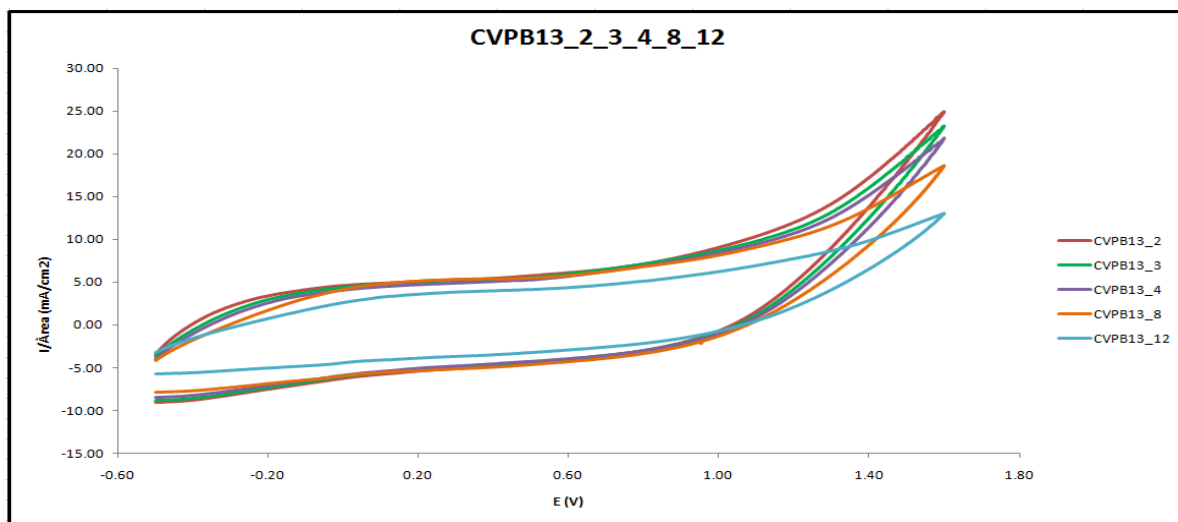
**Figura 31.** Dia 10.



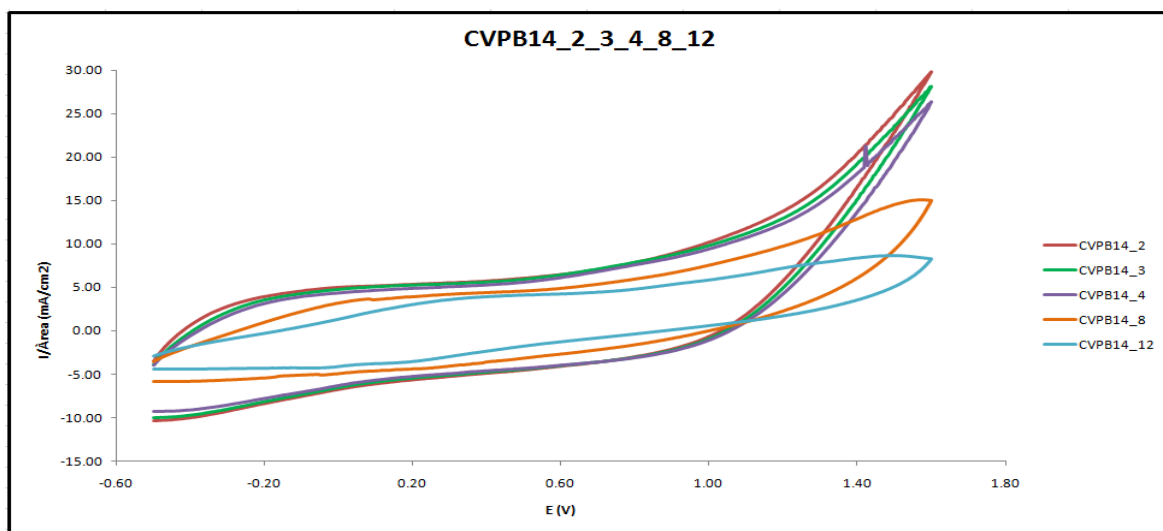
**Figura 32.** Dia 11.



**Figura 33.** Dia 12.

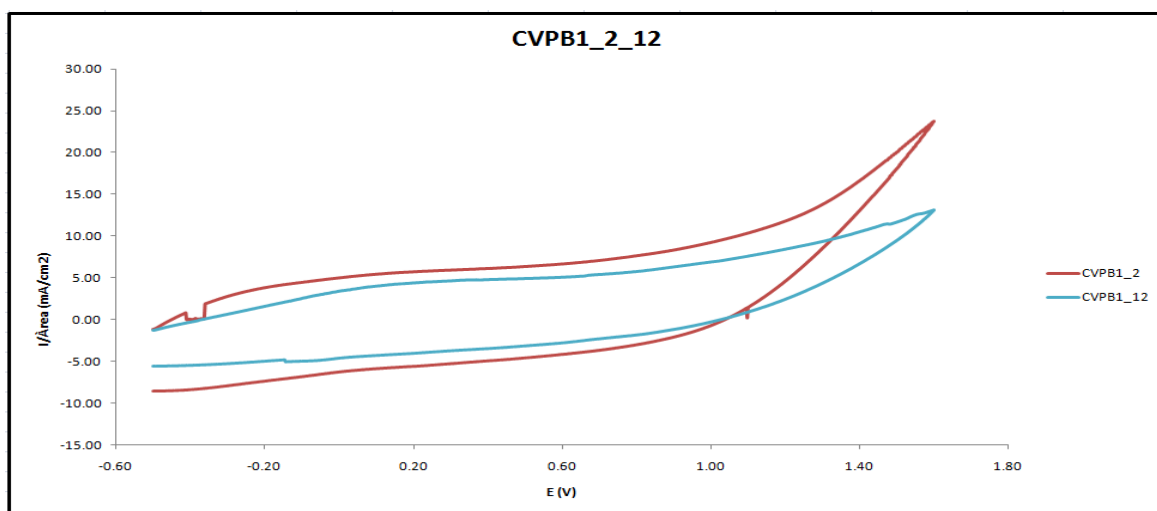


**Figura 34.** Dia 13.

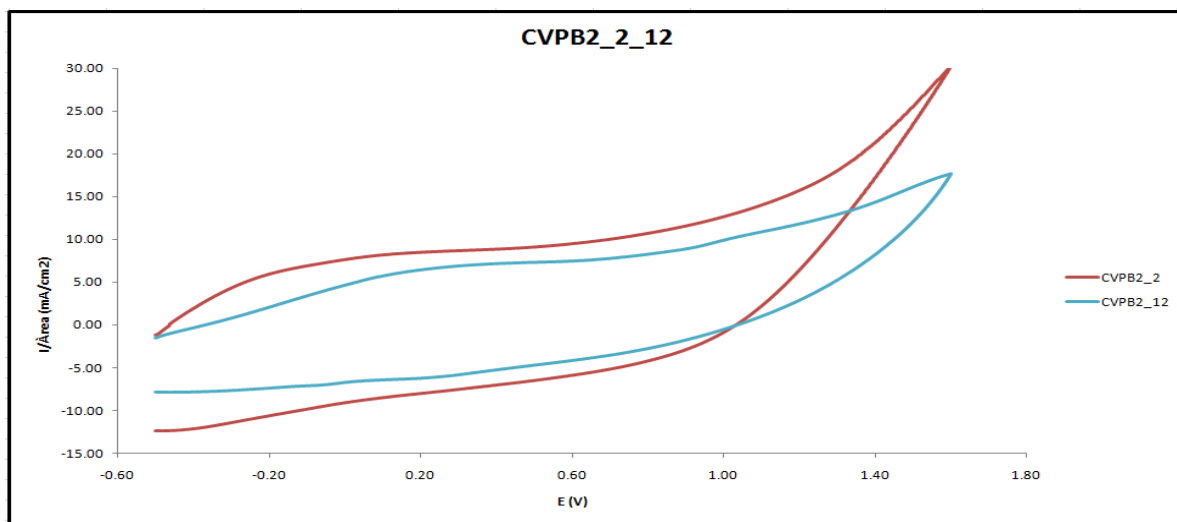


**Figura 35.** Dia 14.

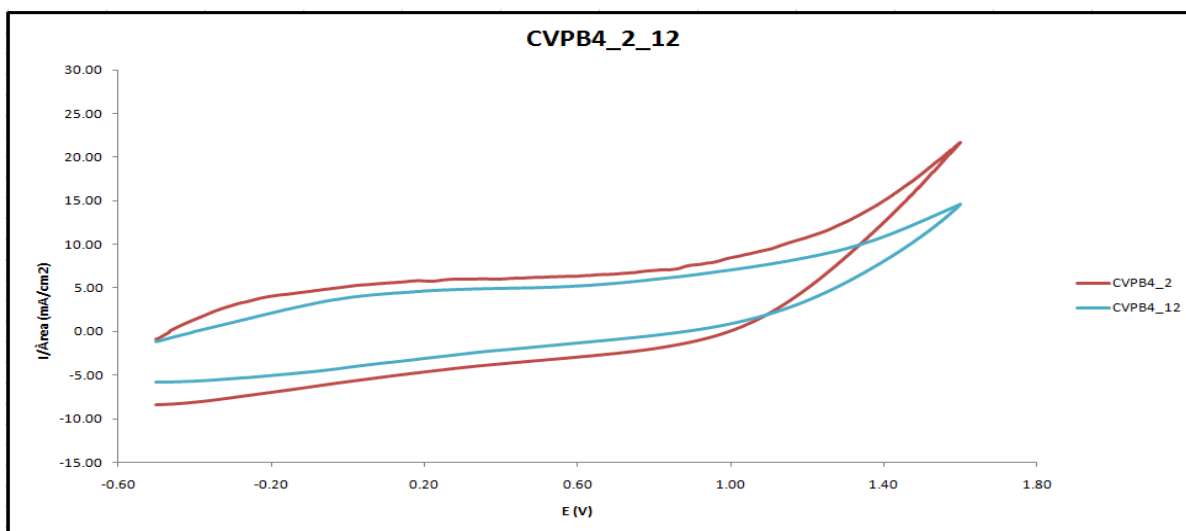
- Cicles 2 i 12



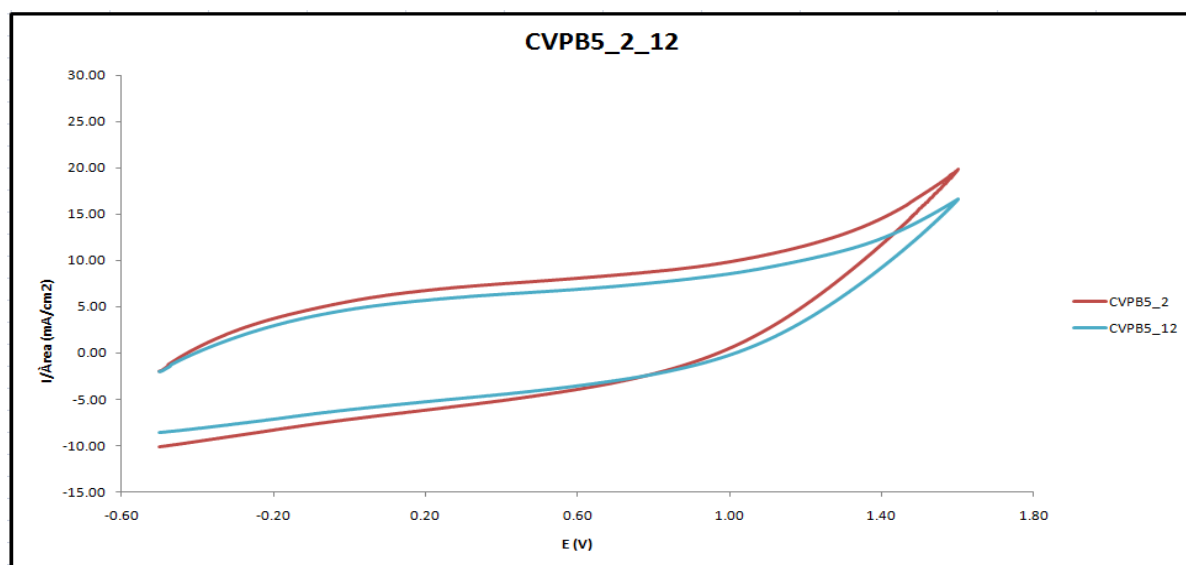
**Figura 36.** Dia 1.



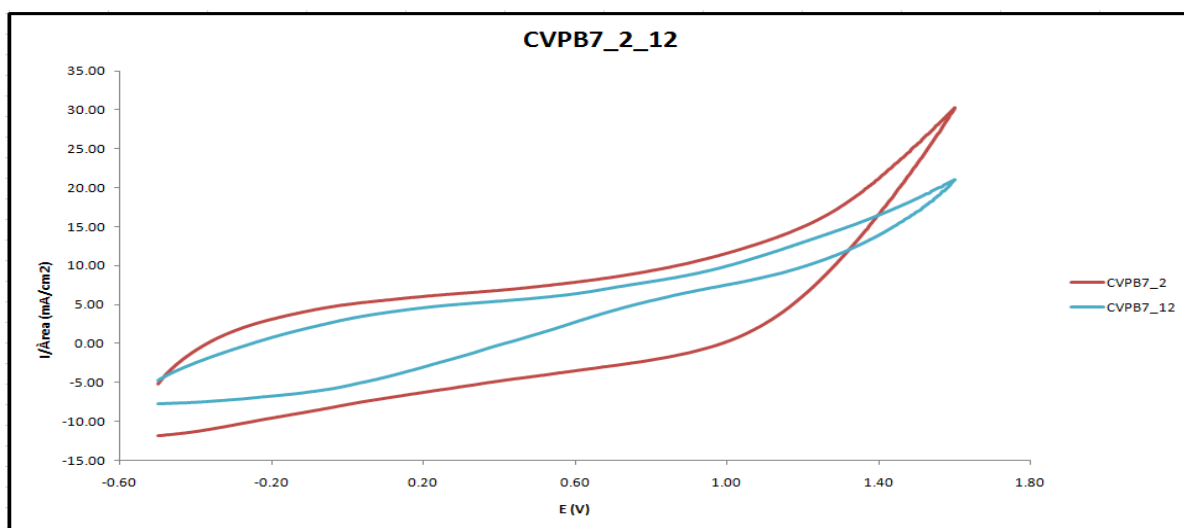
**Figura 37.** Dia 2.



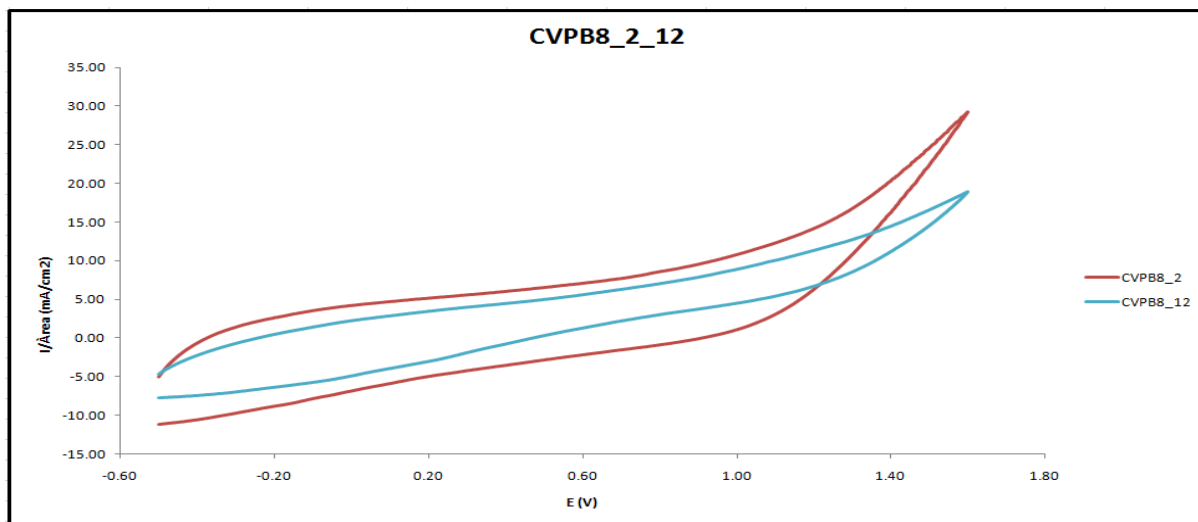
**Figura 38.** Dia 4.



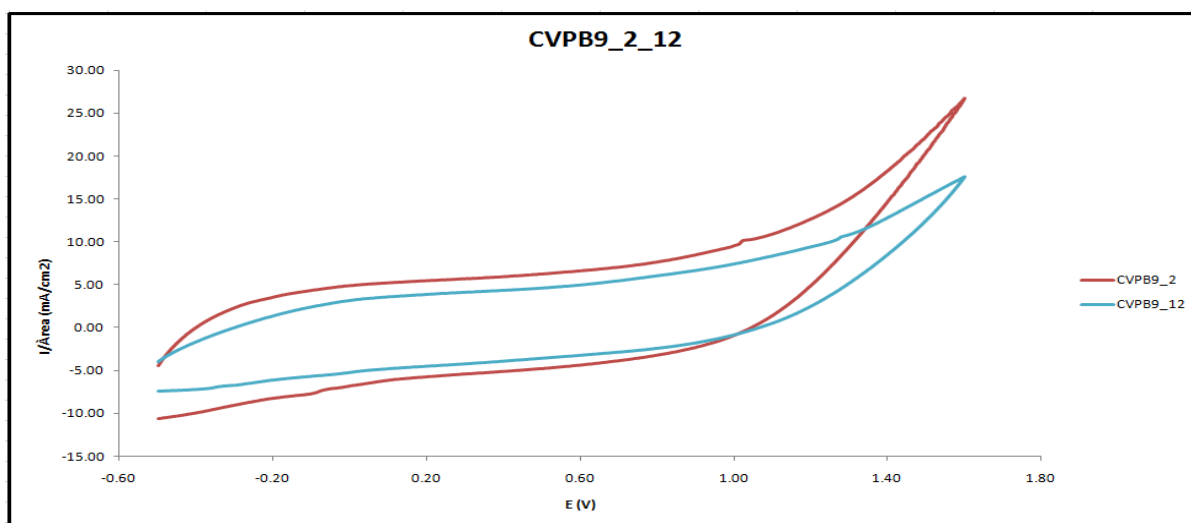
**Figura 39.** Dia 5.



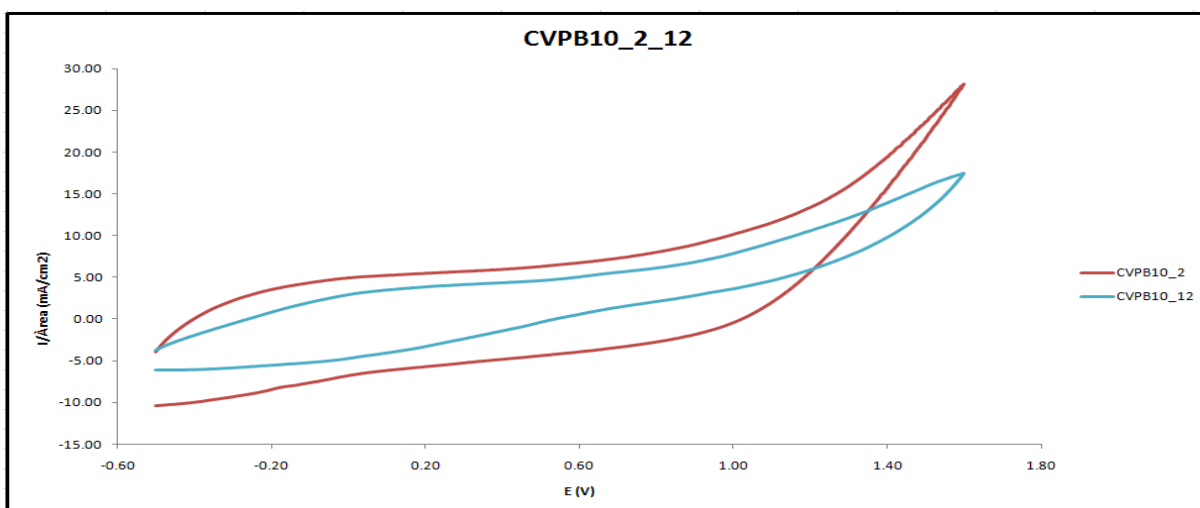
**Figura 40.** Dia 7.



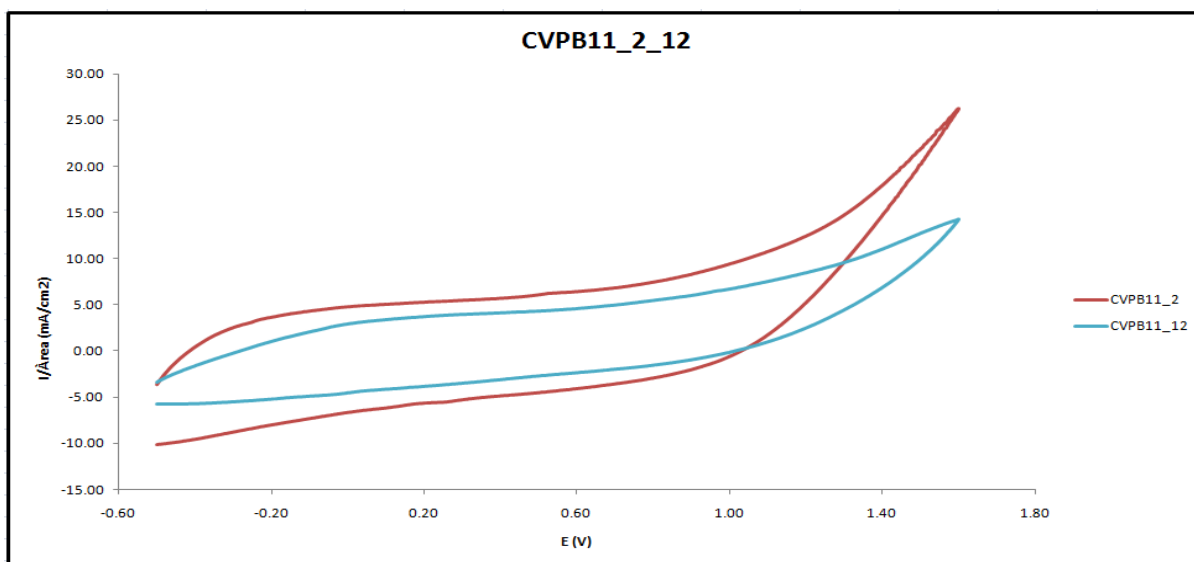
**Figura 41.** Dia 8.



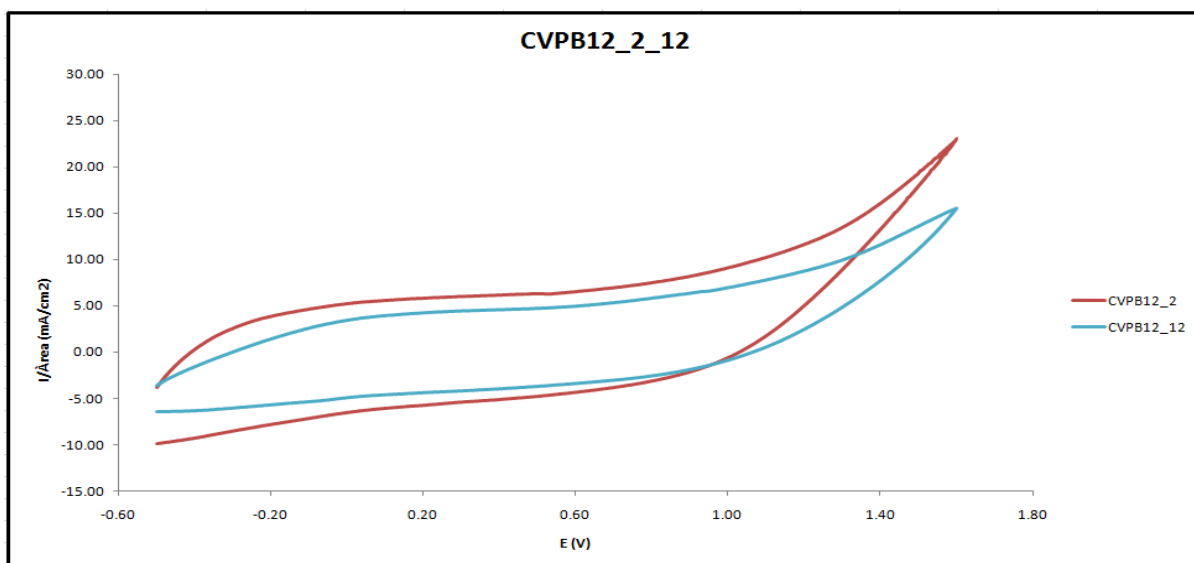
**Figura 42.** Dia 9.



**Figura 43.** Dia 10.

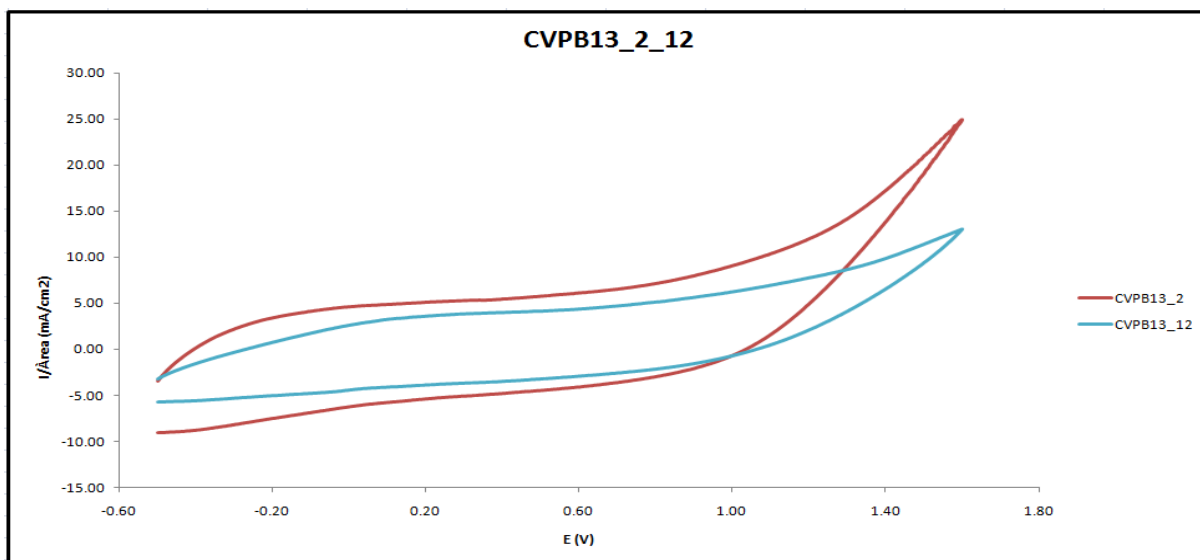


**Figura 44.** Dia 11.

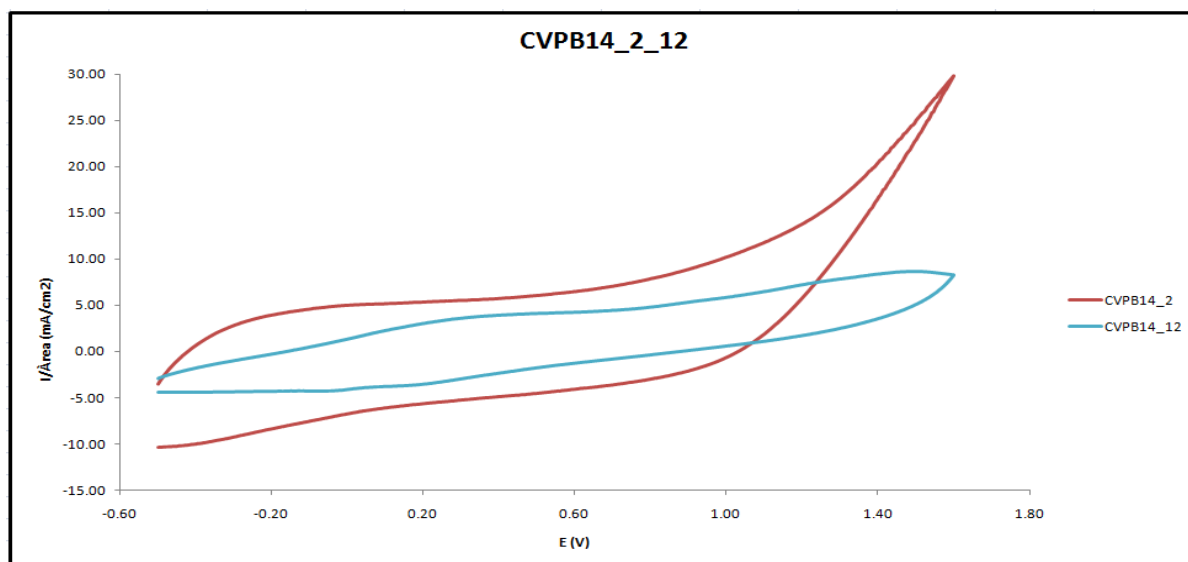


**Figura 45.** Dia 12.





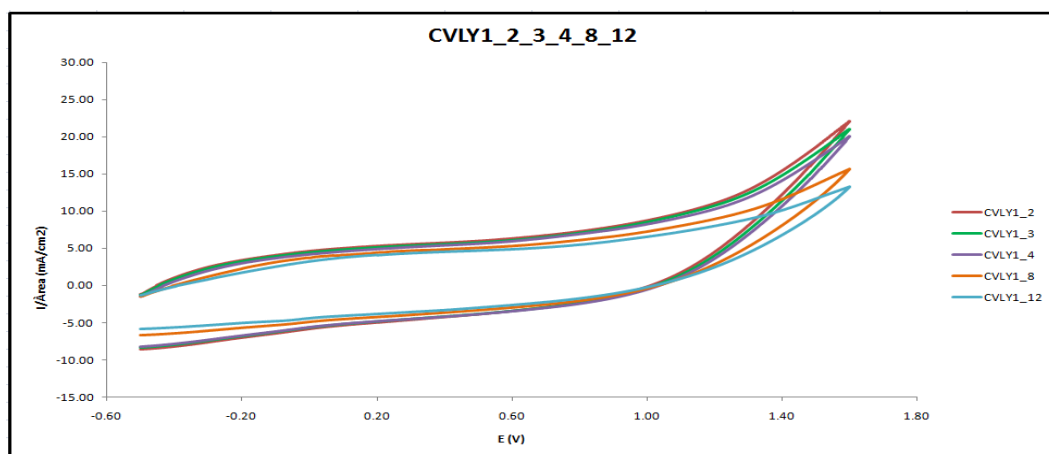
**Figura 46.** Dia 13.



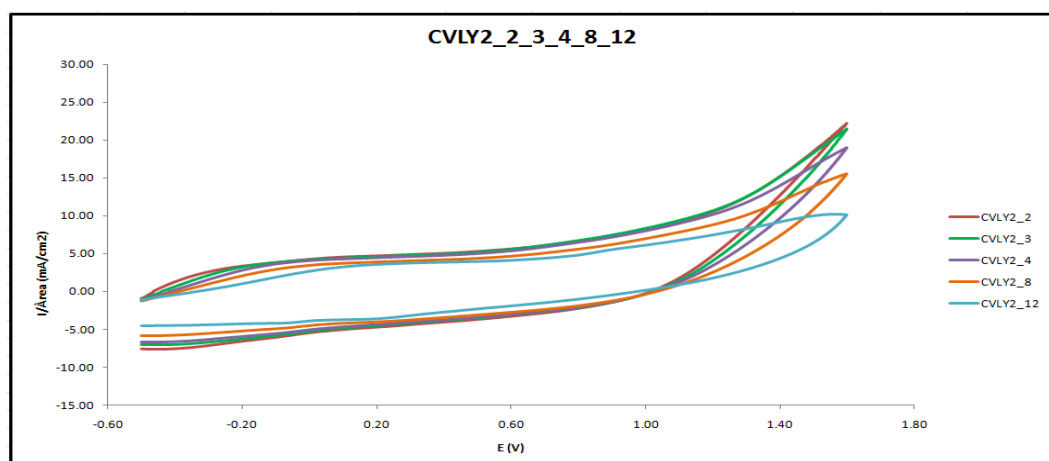
**Figura 47.** Dia 14.

## 2.2. Interacció del Pedot amb la Lisozima absorbida

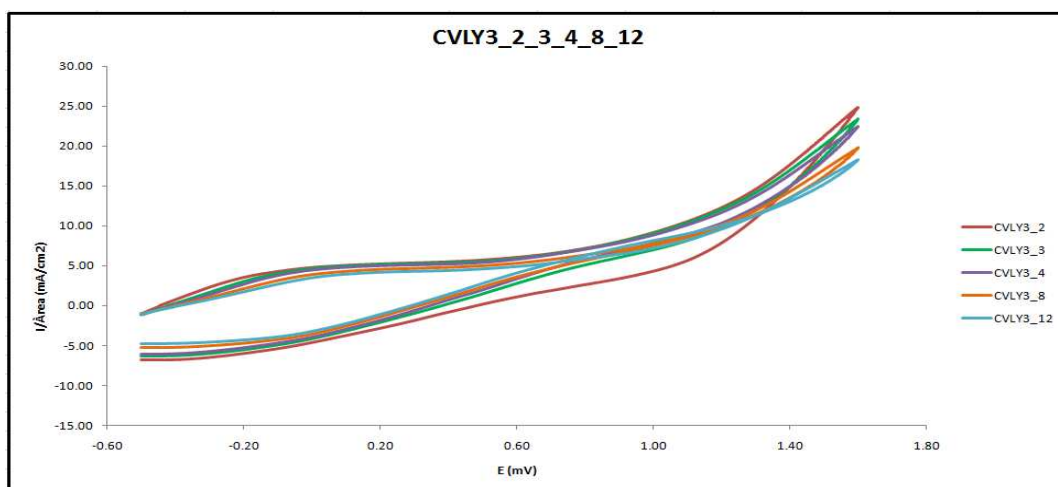
- Cicles 2, 3, 4, 8 i 12:



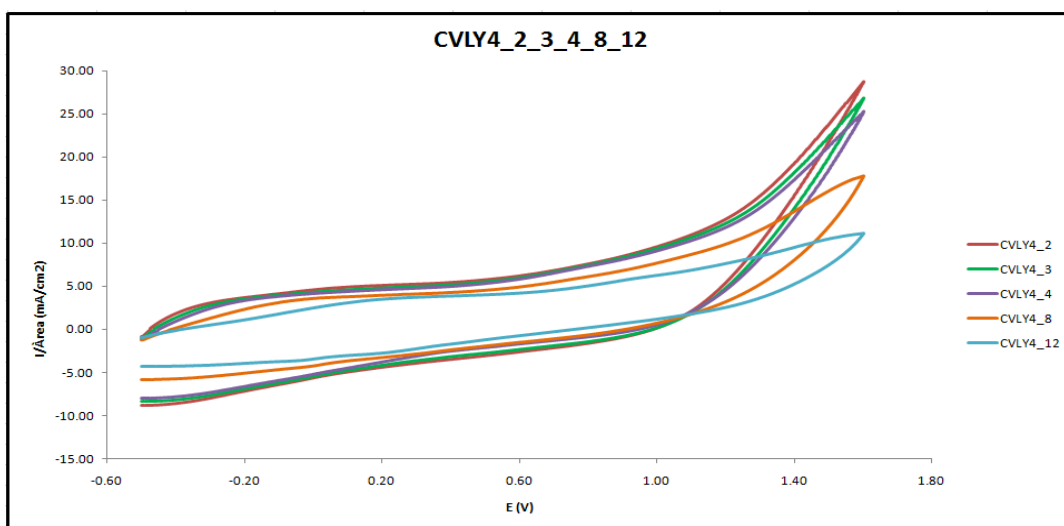
**Figura 48.** Dia 1.



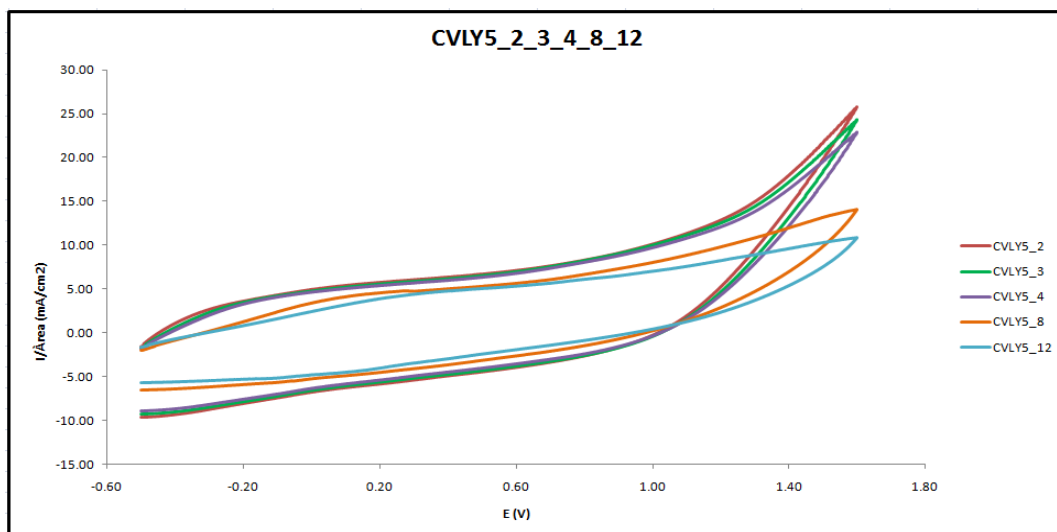
**Figura 49.** Dia 2.



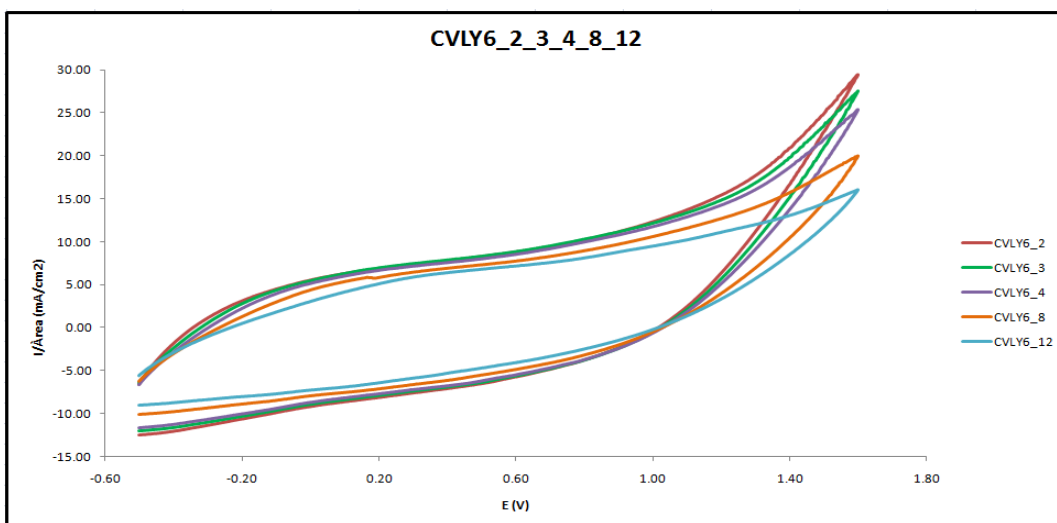
**Figura 50.** Dia 3.



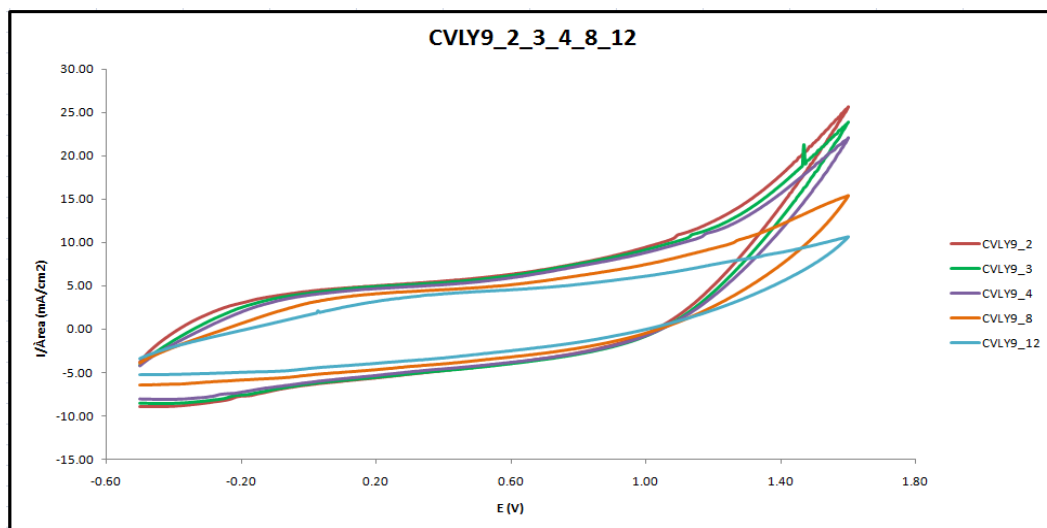
**Figura 51.** Dia 4.



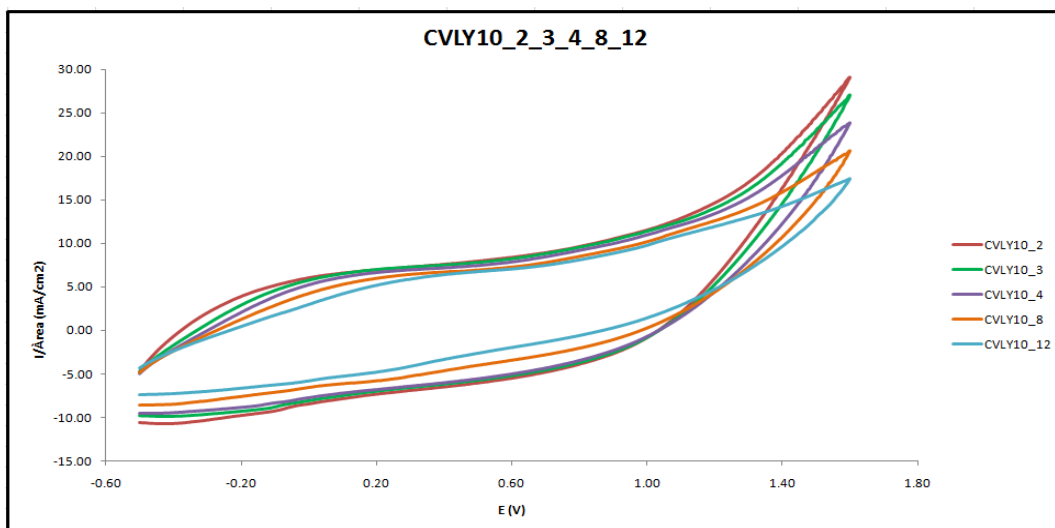
**Figura 52.** Dia 5.



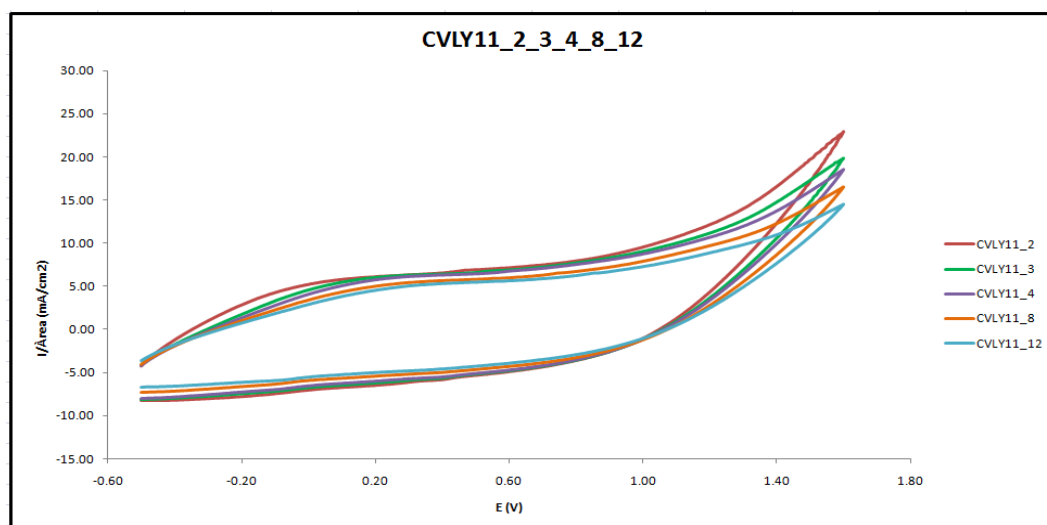
**Figura 53.** Dia 6.



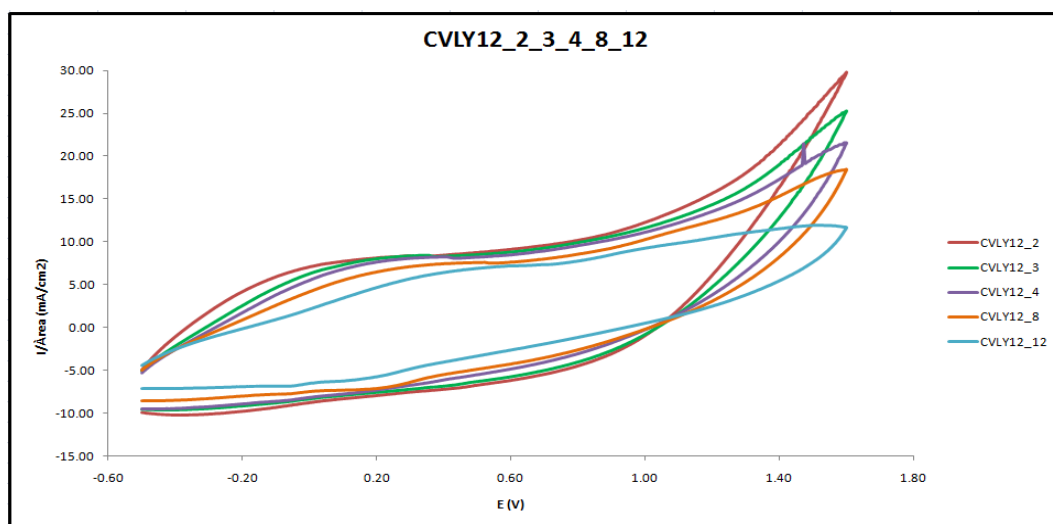
**Figura 54.** Dia 9.



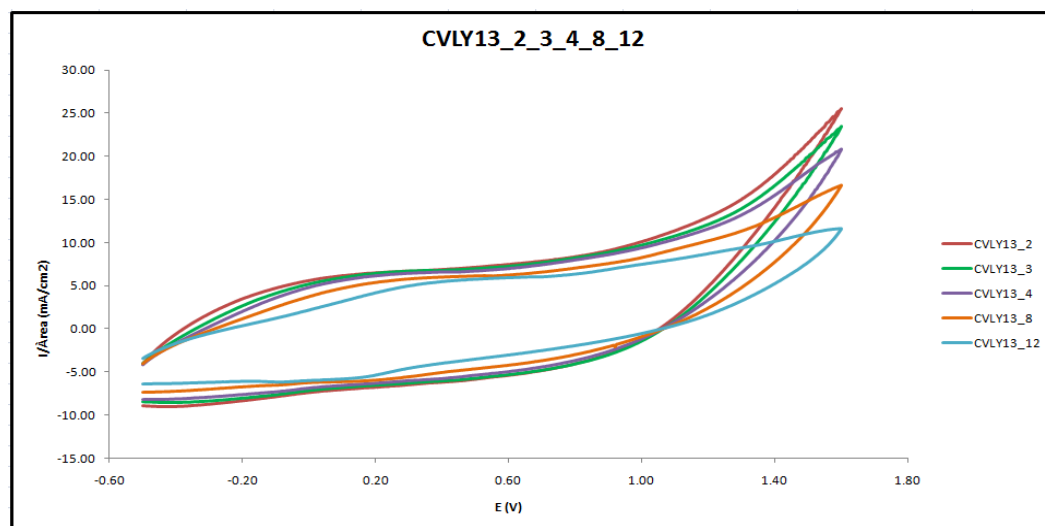
**Figura 55.** Dia 10.



**Figura 56.** Dia 11.

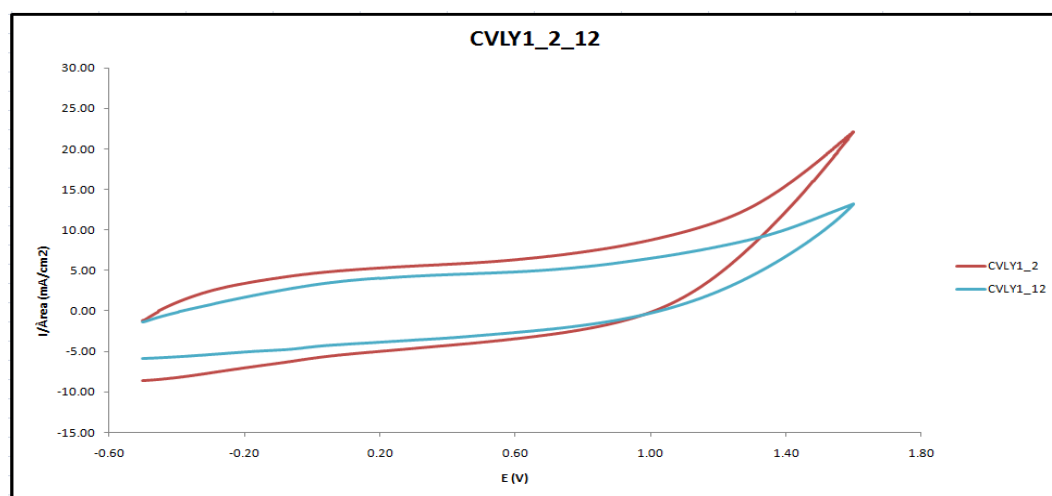


**Figura 57.** Dia 12.

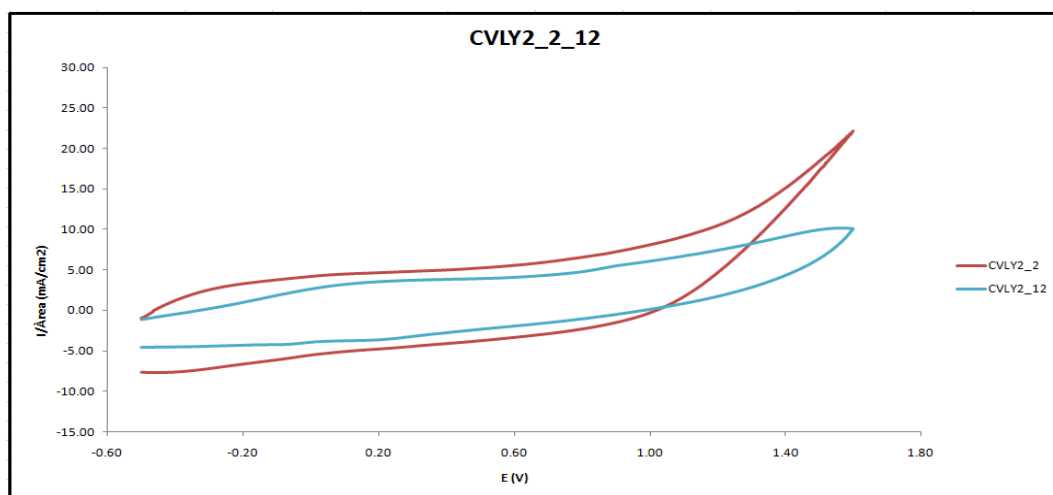


**Figura 58.** Dia 13.

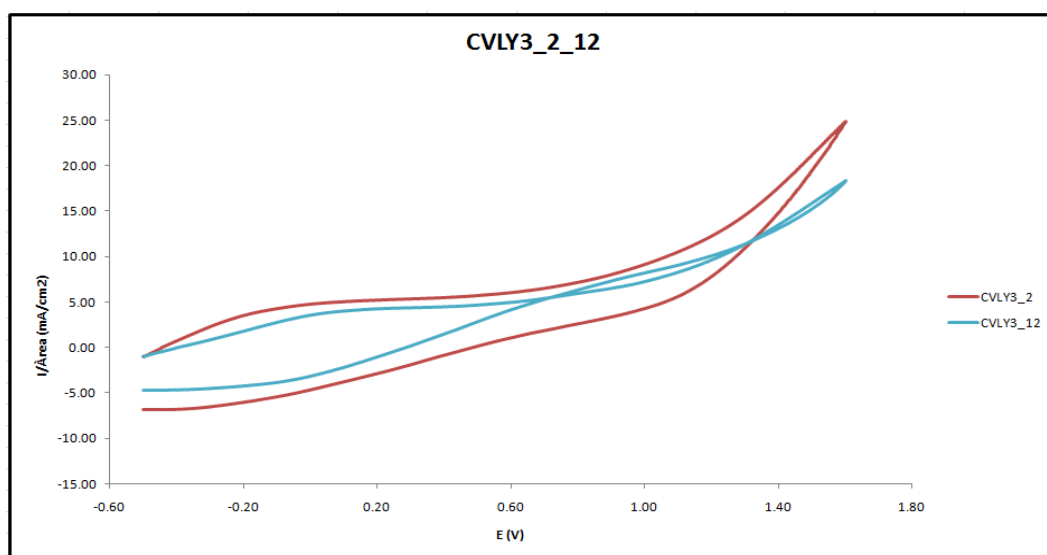
- Cicles 2 i 12:



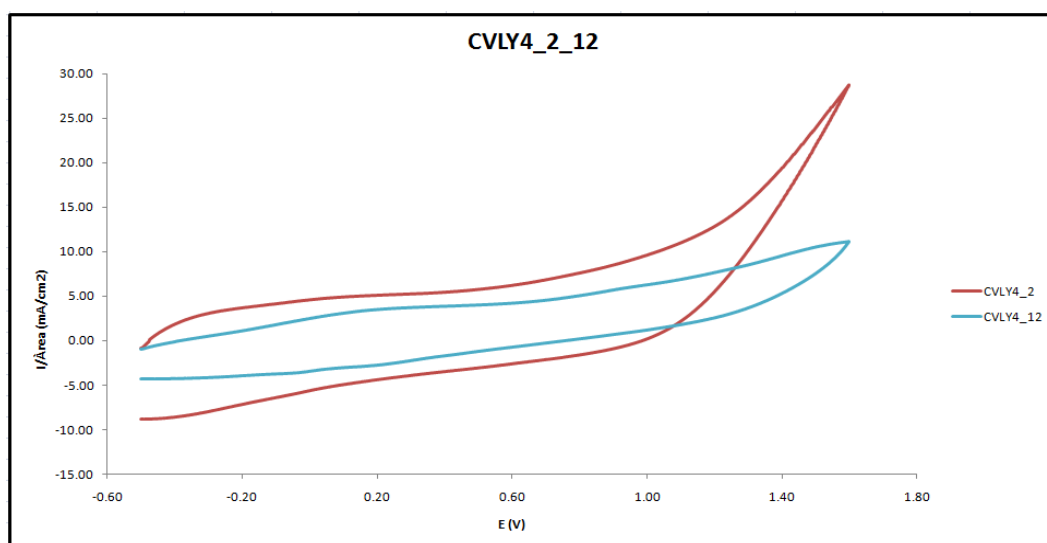
**Figura 59.** Dia 1.



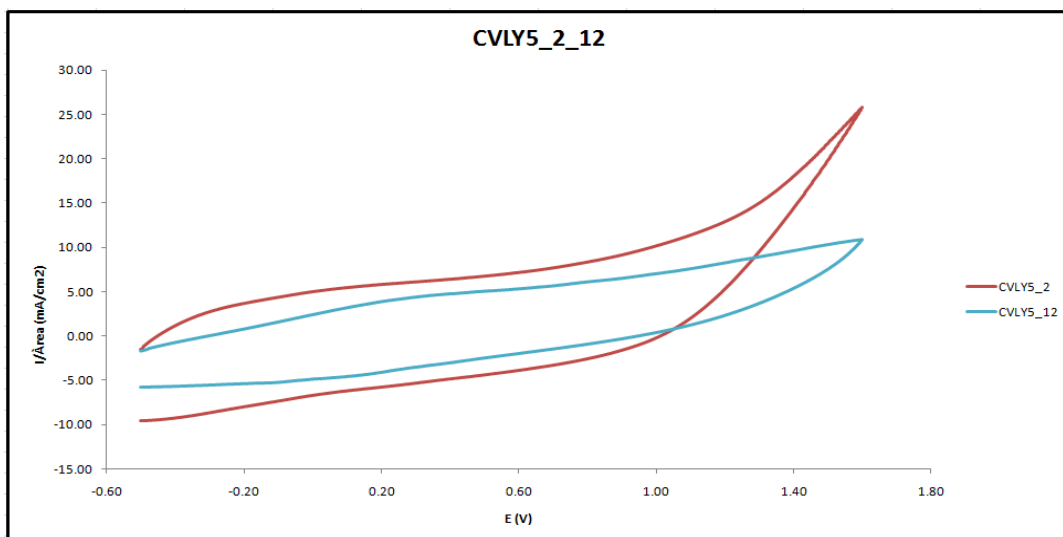
**Figura 60. Dia 2.**



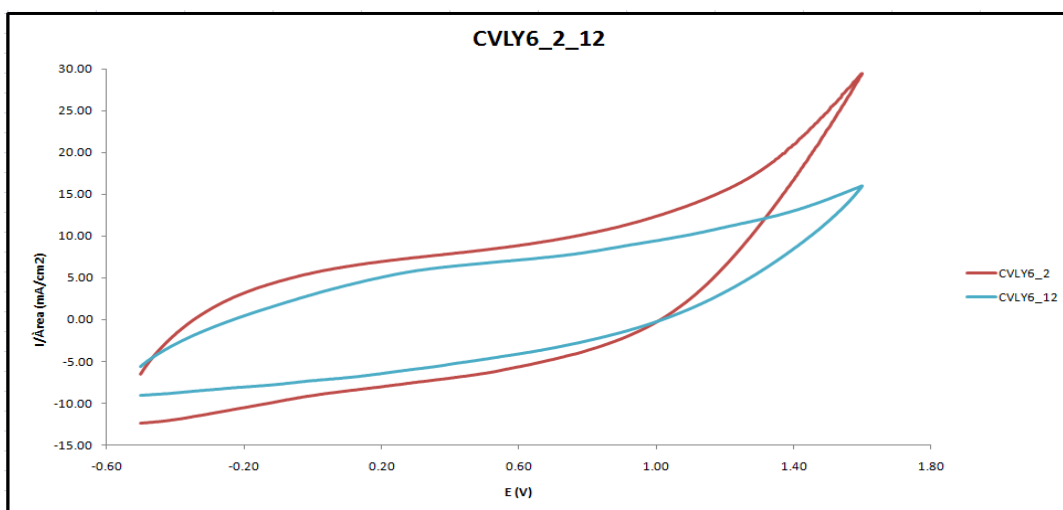
**Figura 61. Dia 3.**



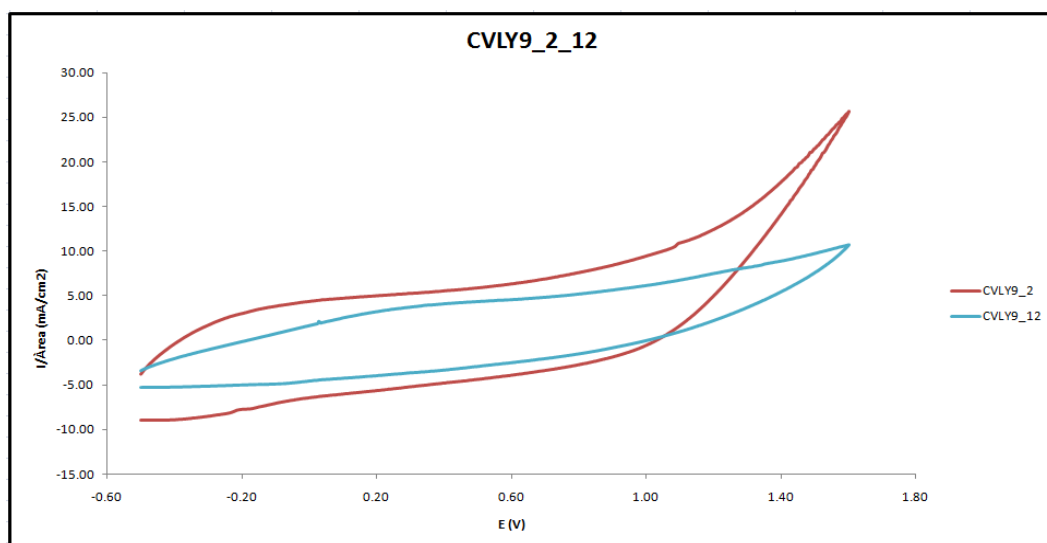
**Figura 62. Dia 4.**



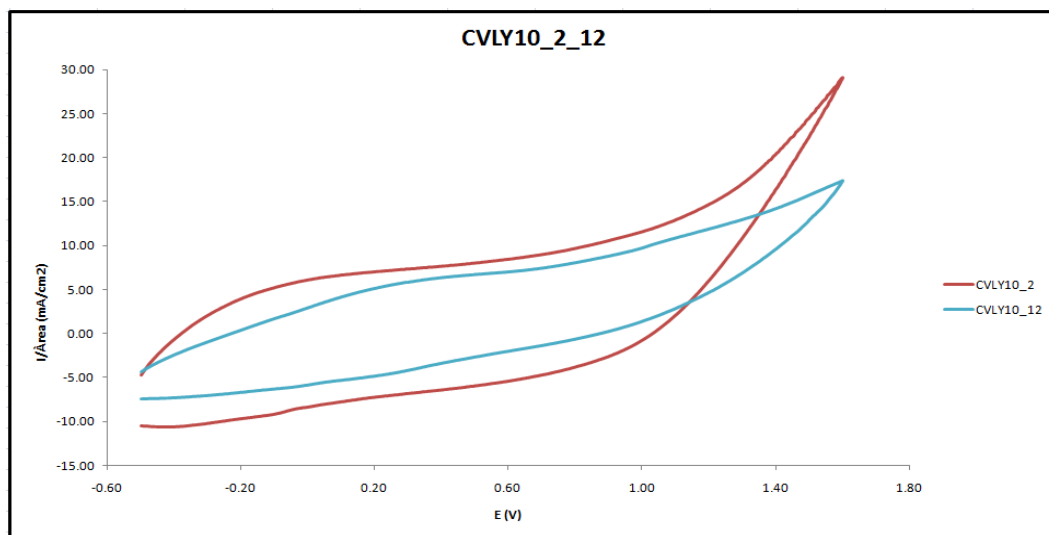
**Figura 63.** Dia 5.



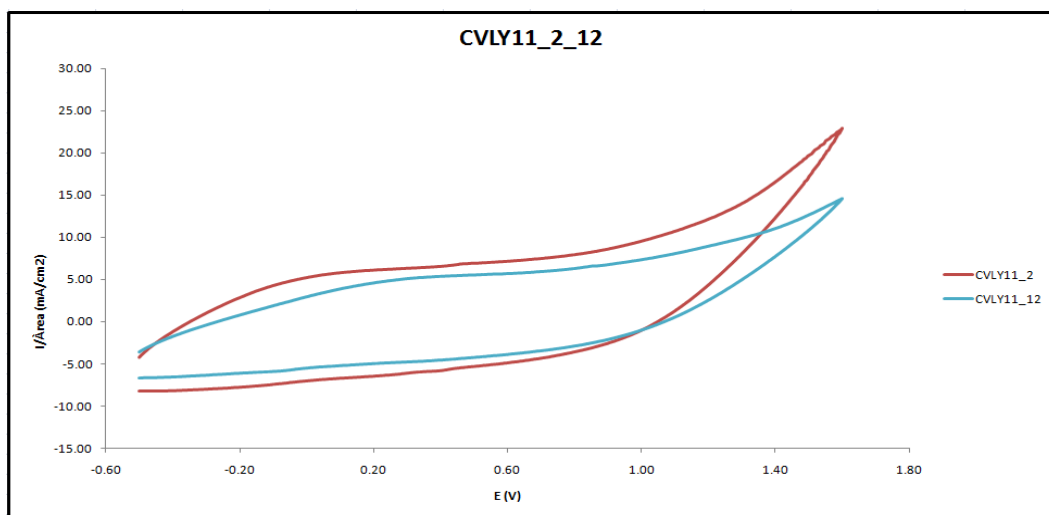
**Figura 64.** Dia 6.



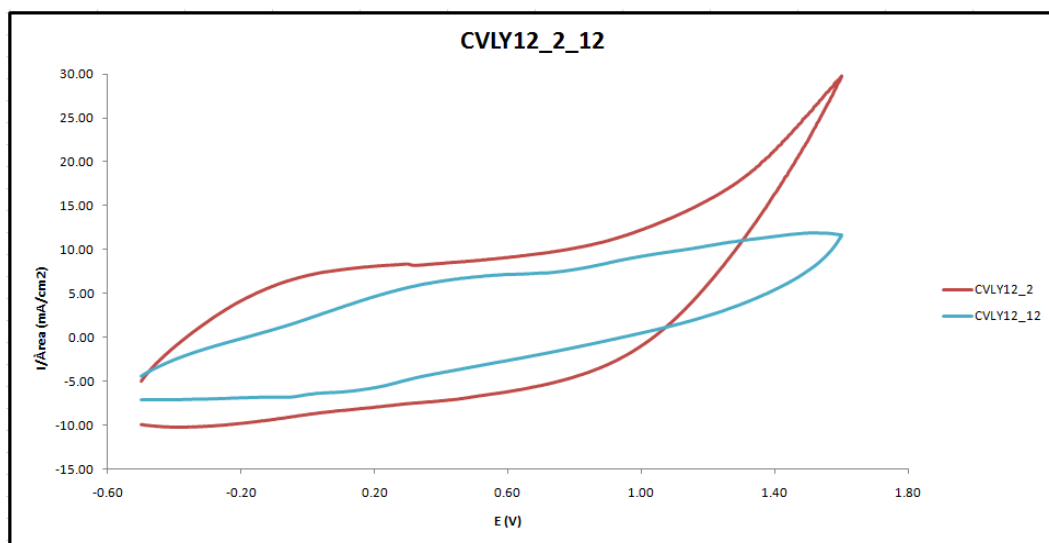
**Figura 65.** Dia 9.



**Figura 66.** Dia 10.

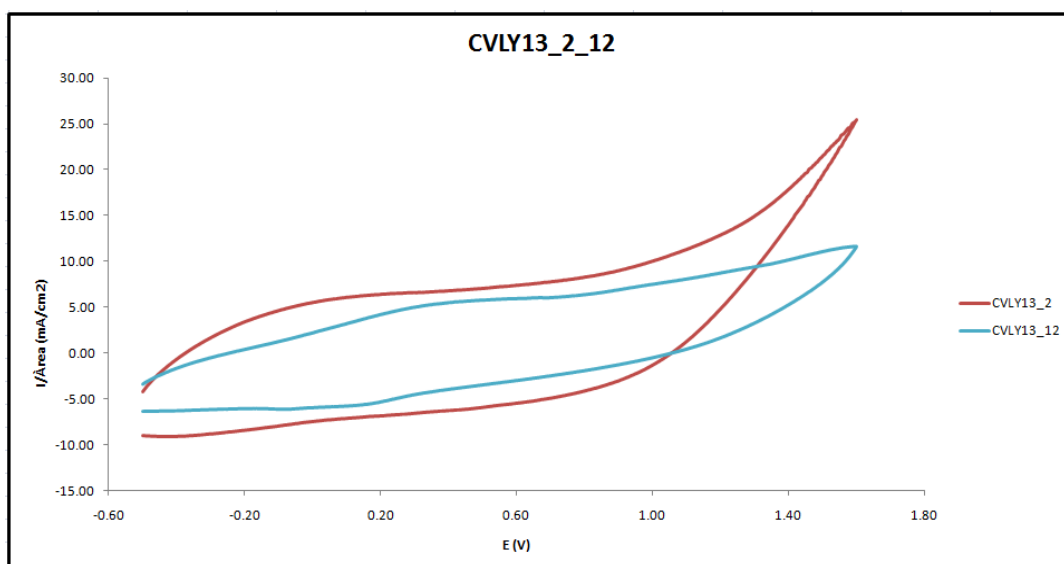


**Figura 67.** Dia 11



**Figura 68.** Dia 12.

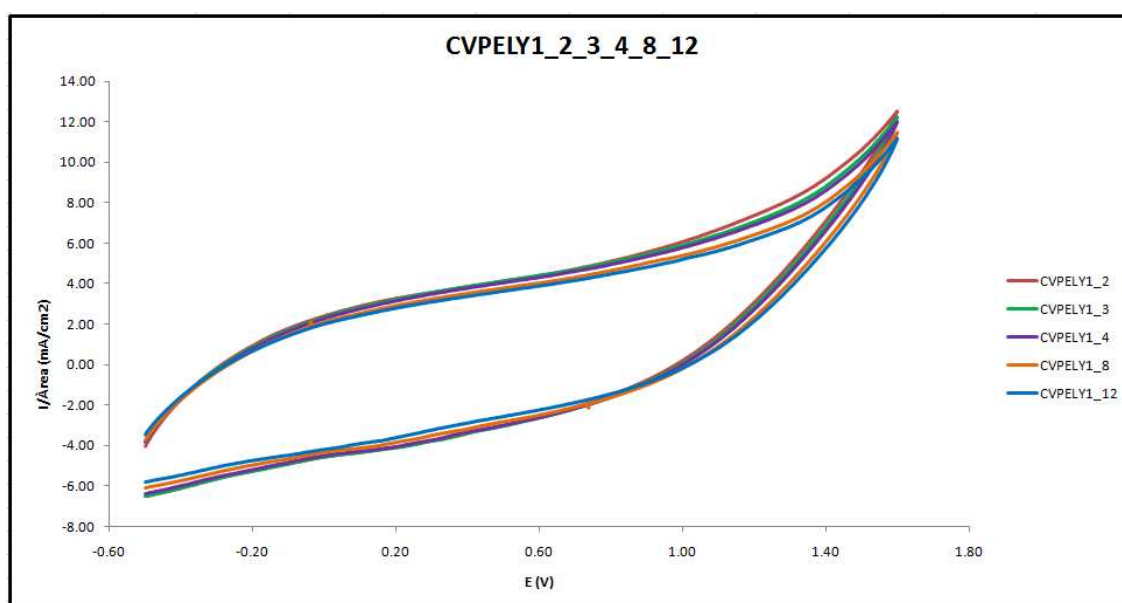




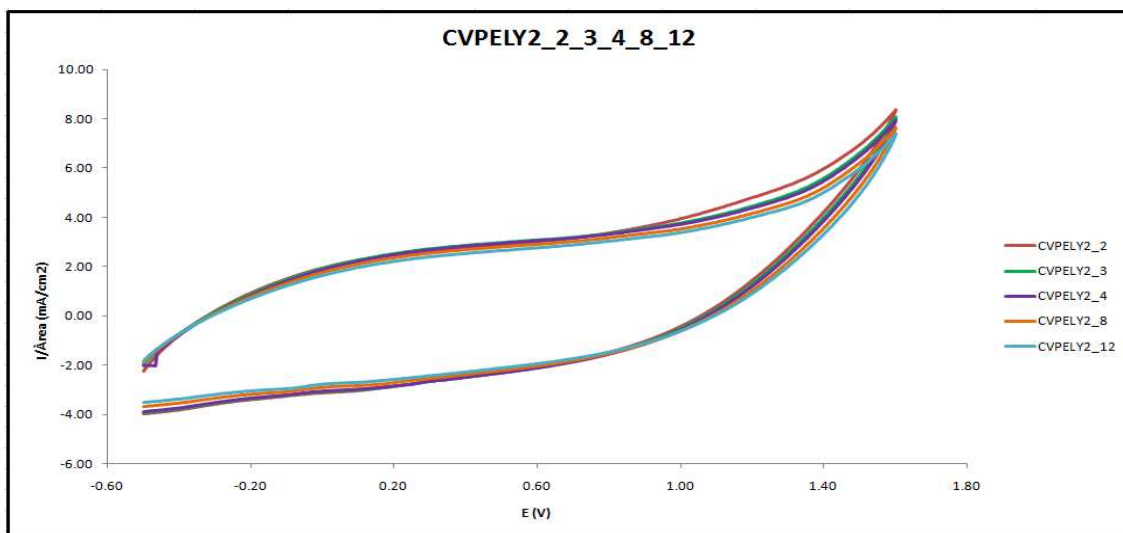
**Figura 69.** Dia 13.

## 2.3. Copolimerització del Pedot amb la Lisozima

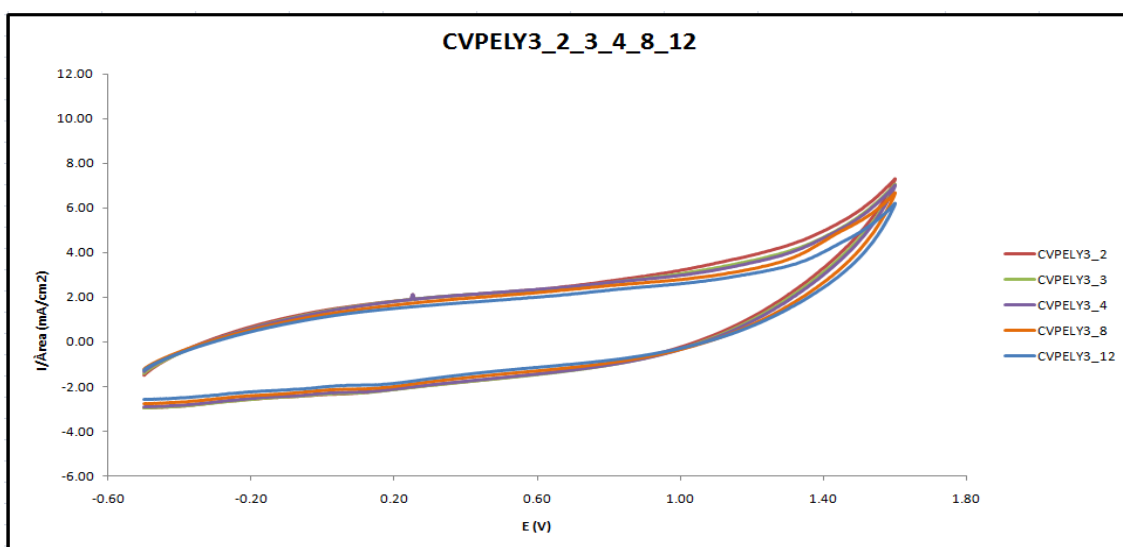
- Cicles 2, 3, 4, 8 i 12:



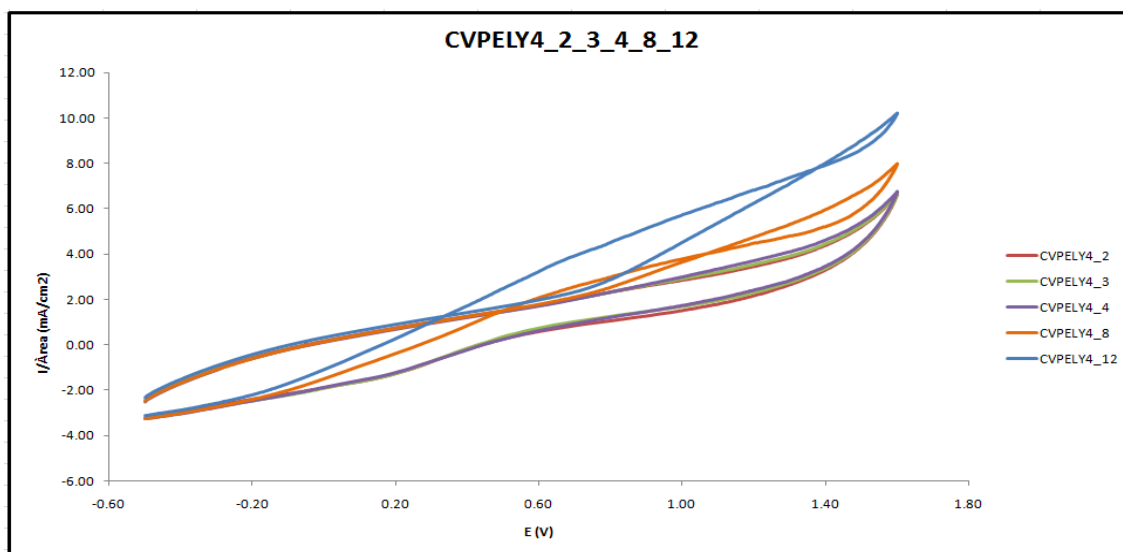
**Figura 70.** Dia 1.



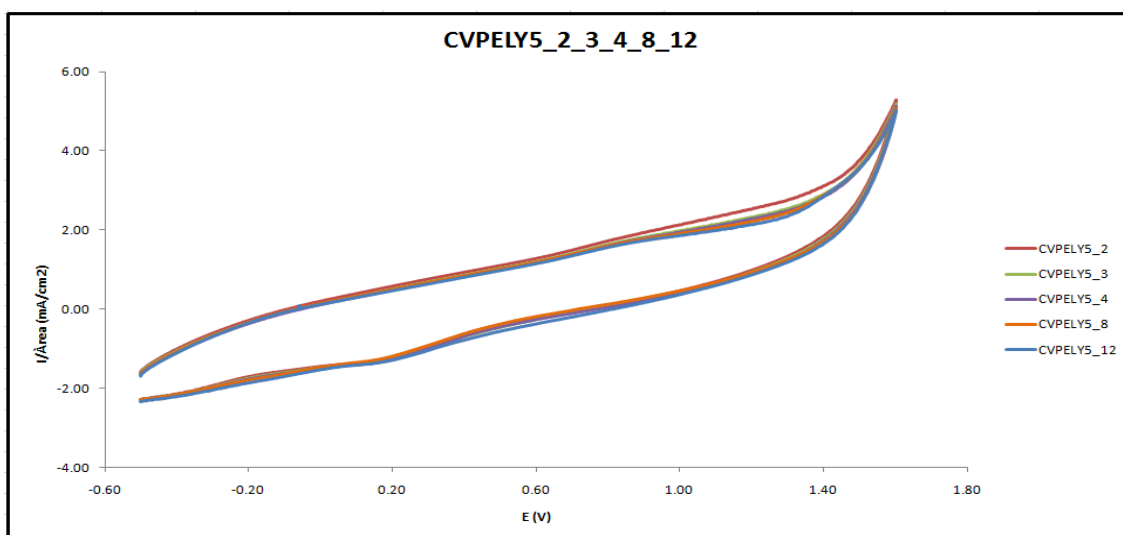
**Figura 71.** Dia 2.



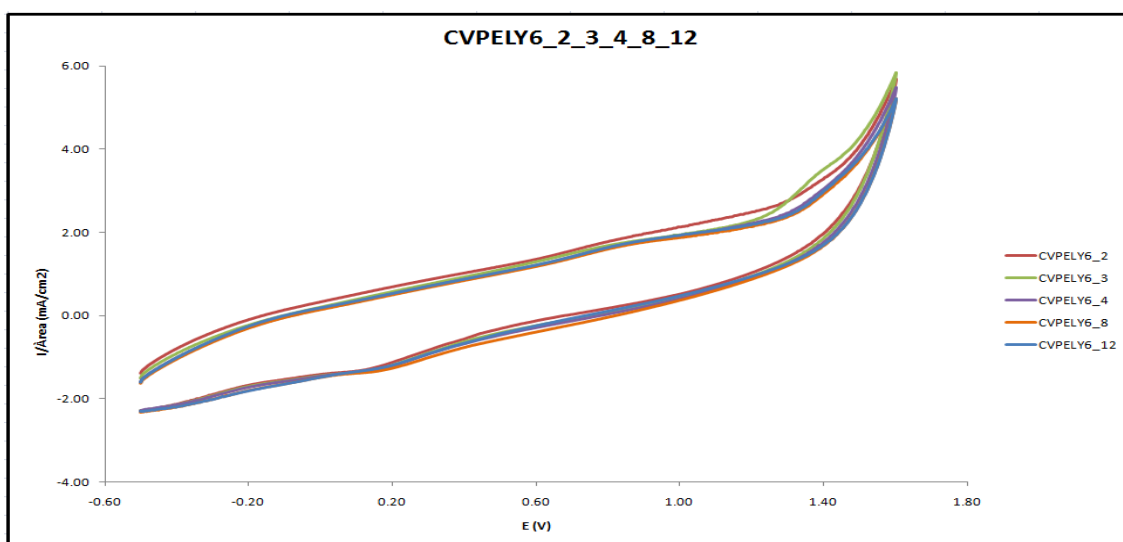
**Figura 72.** Dia 3.



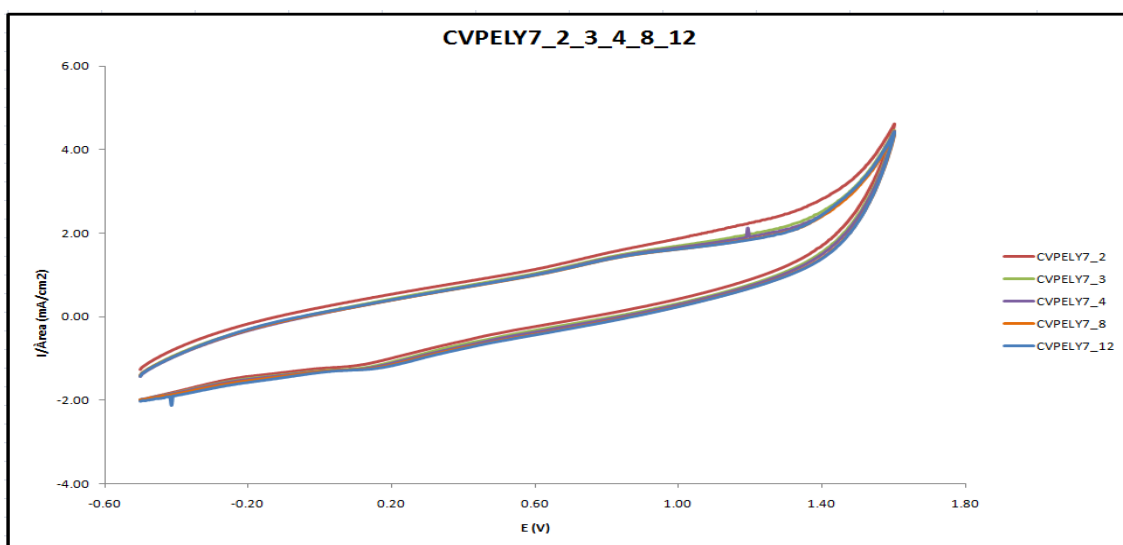
**Figura 73.** Dia 4.



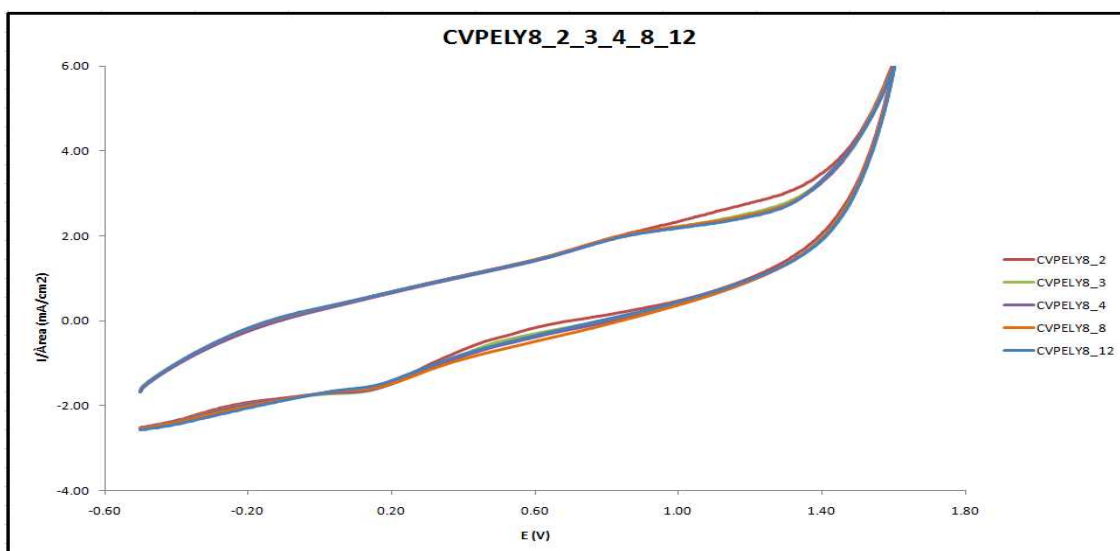
**Figura 74.** Dia 5.



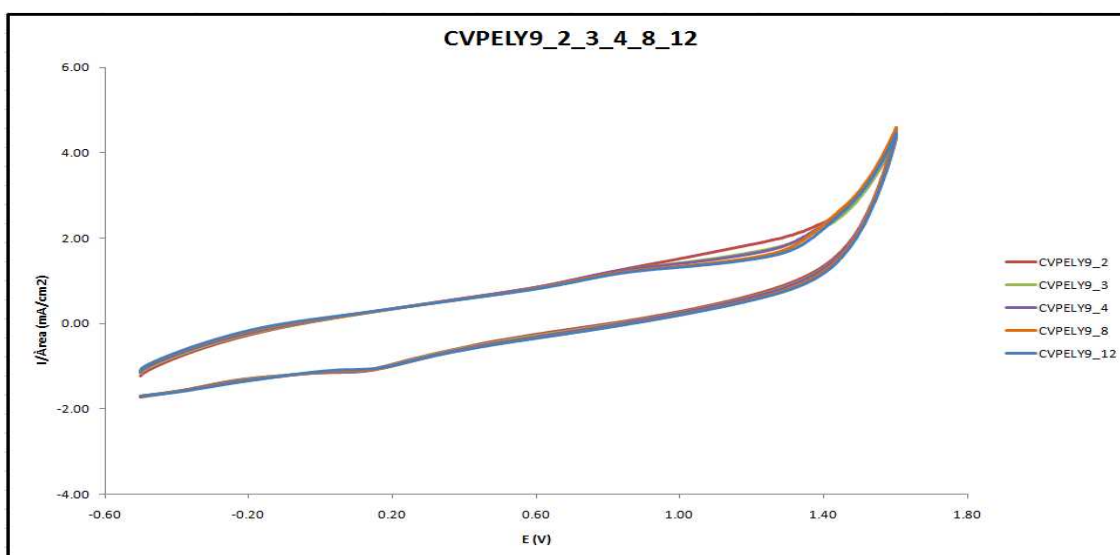
**Figura 75.** Dia 6.



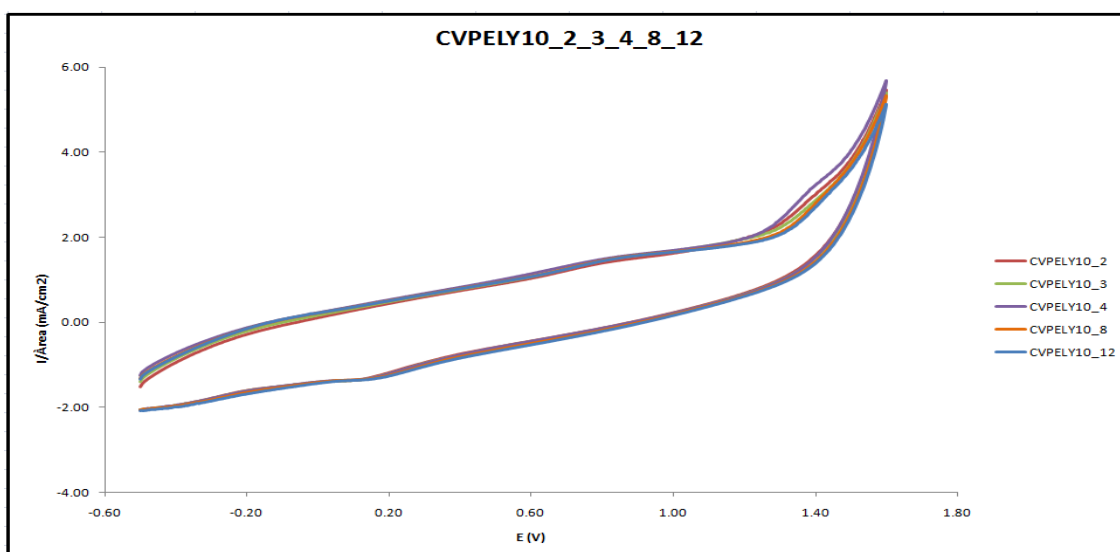
**Figura 76.** Dia 7.



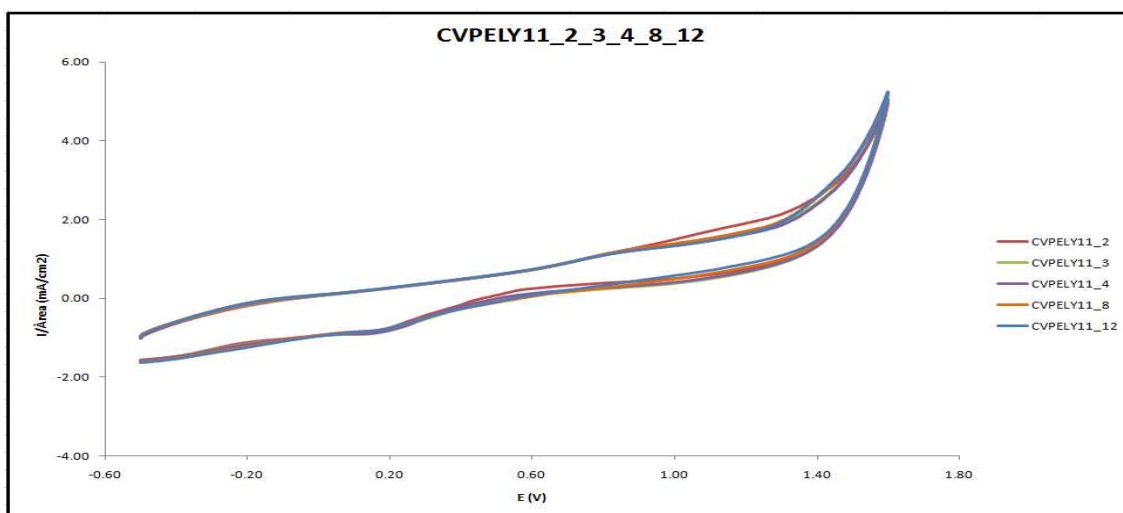
**Figura 77.** Dia 8.



**Figura 78.** Dia 9.

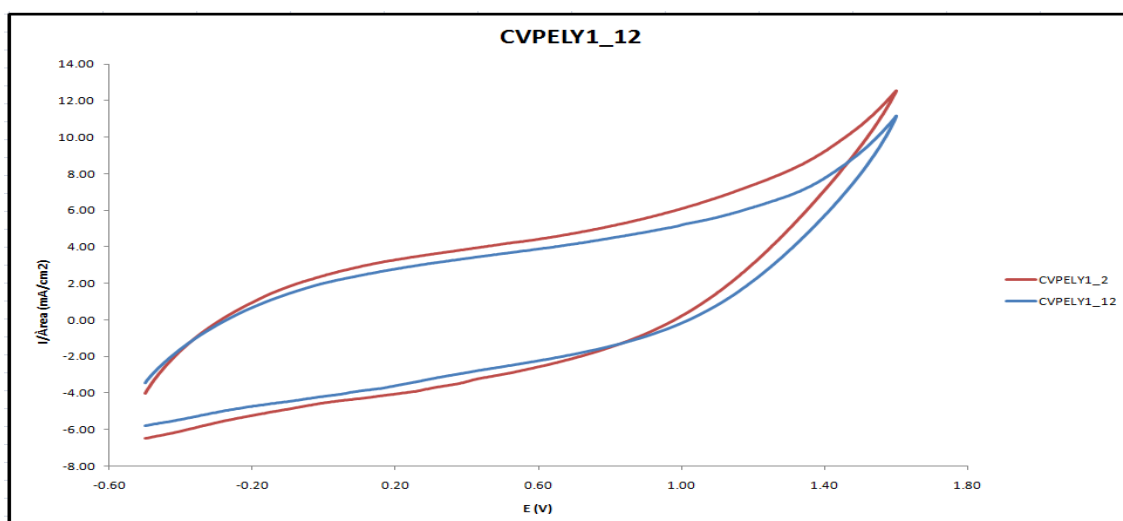


**Figura 79.** Dia 10.

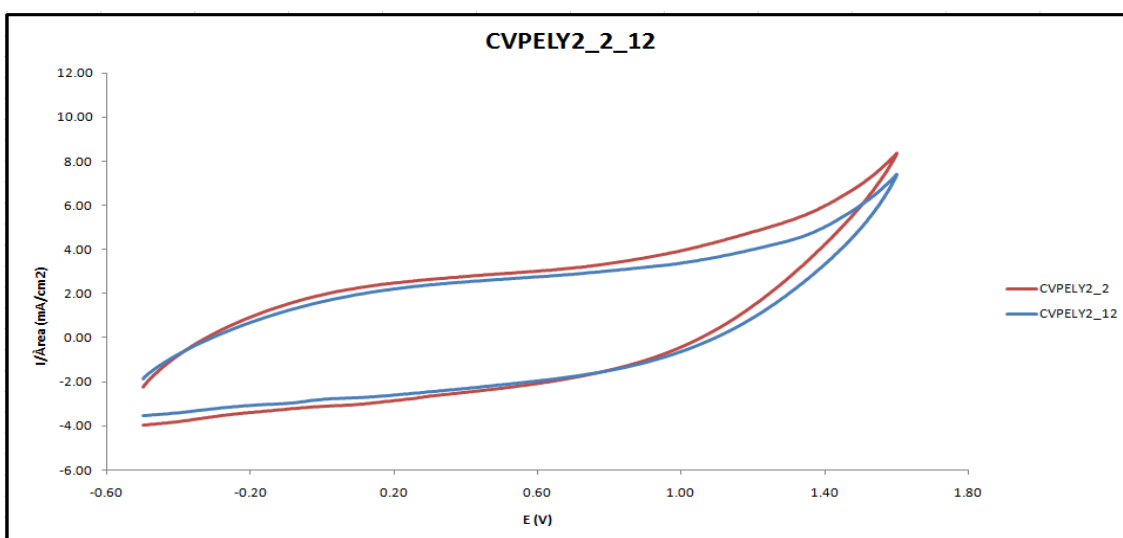


**Figura 80.** Dia 11.

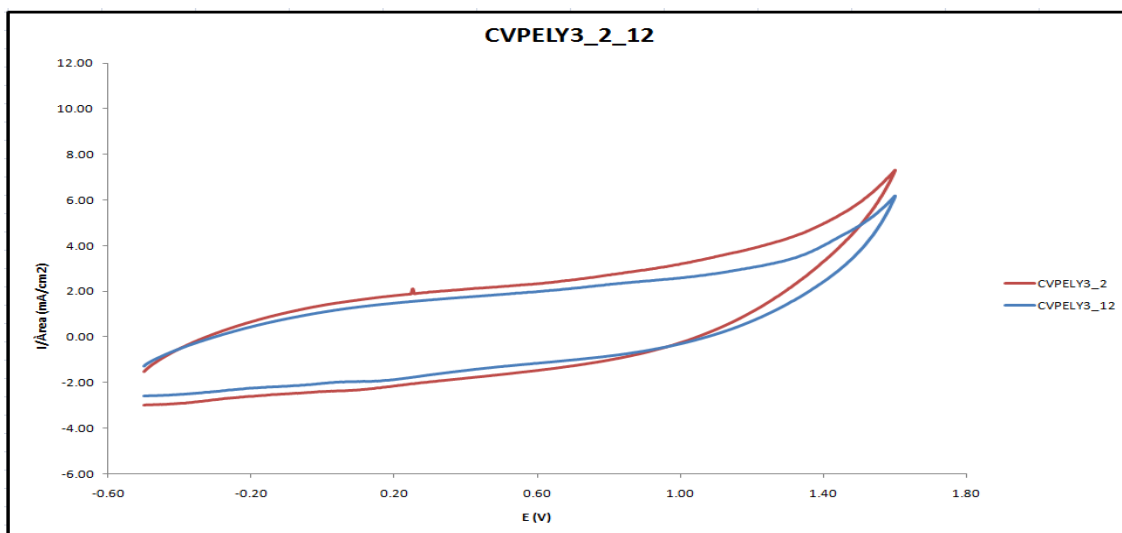
- Cicles 2 i 12:



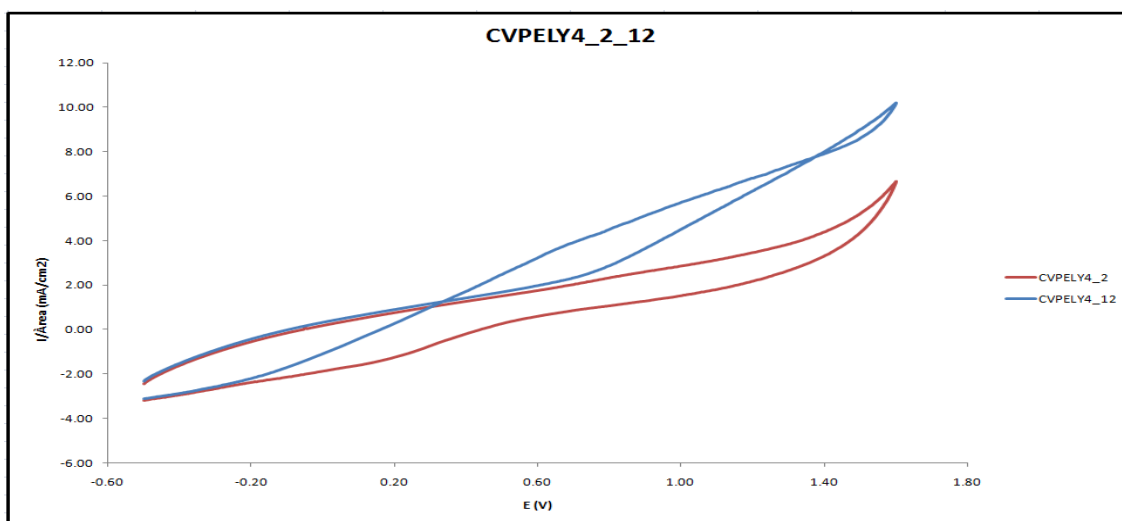
**Figura 81.** Dia 1.



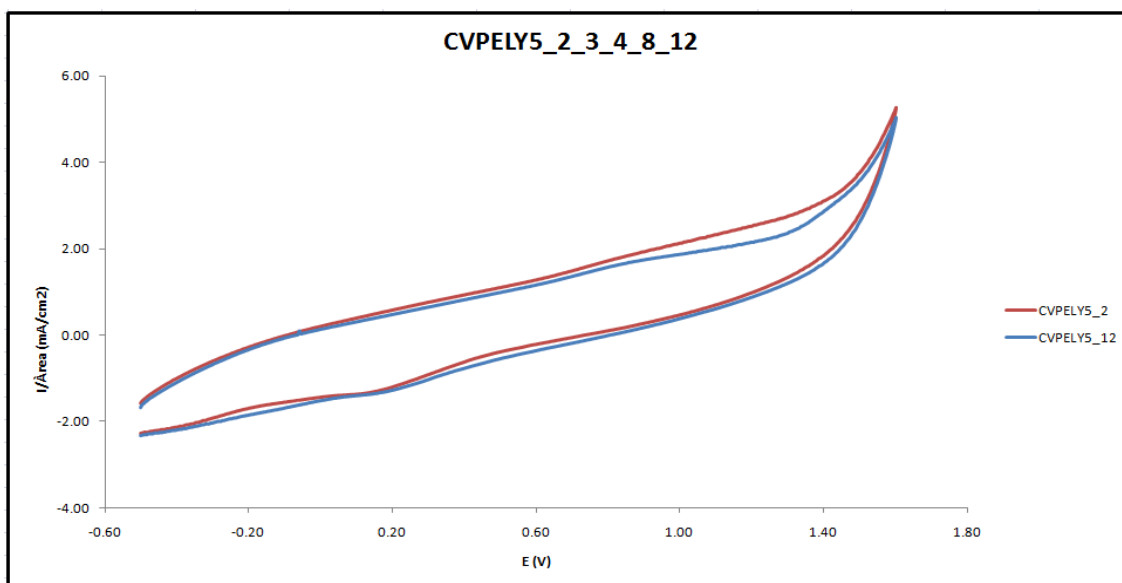
**Figura 82.** Dia 2



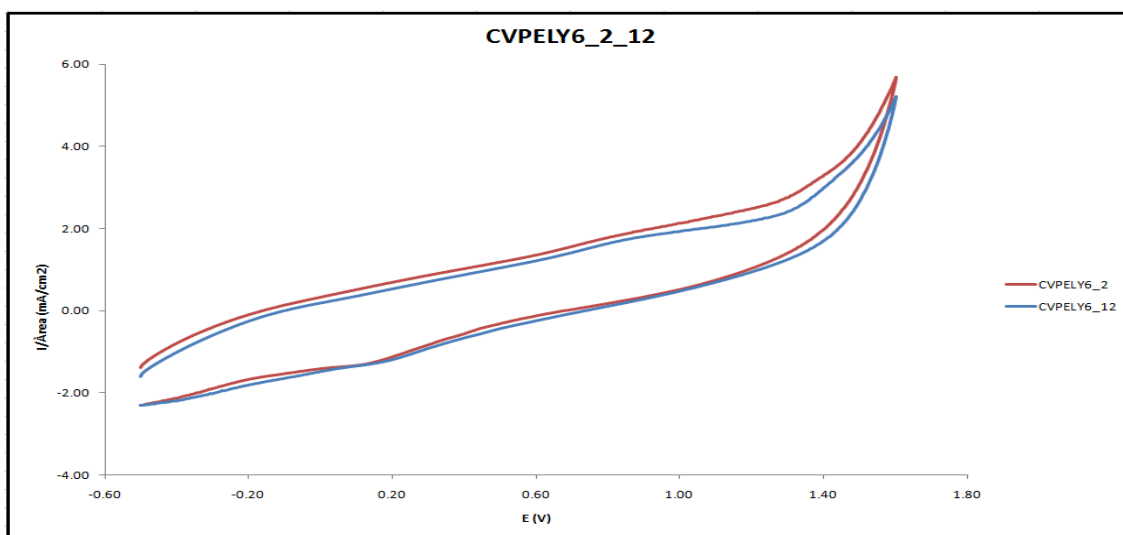
**Figura 83.** Dia 3.



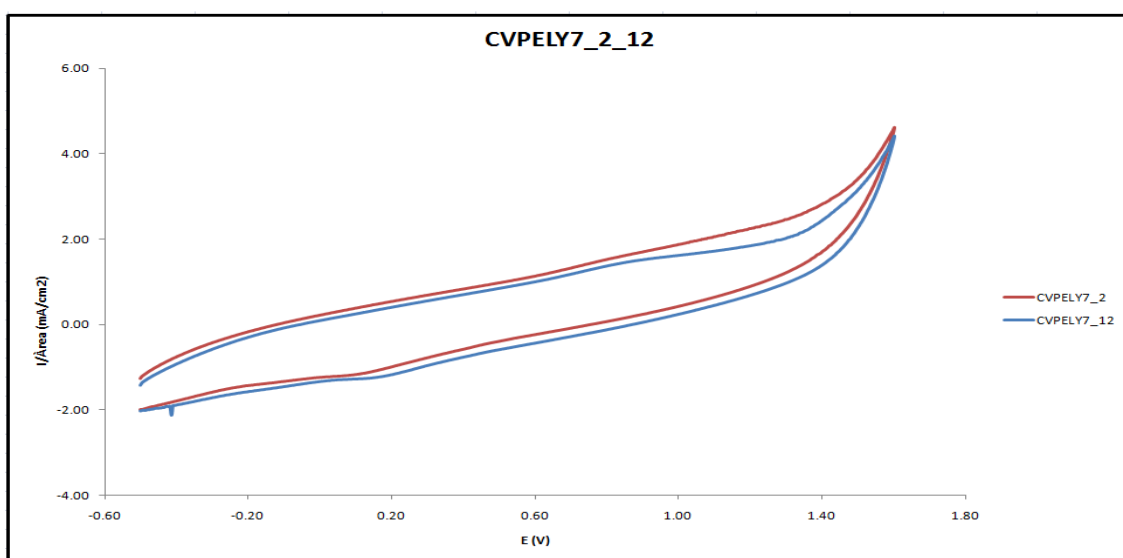
**Figura 84.** Dia 4.



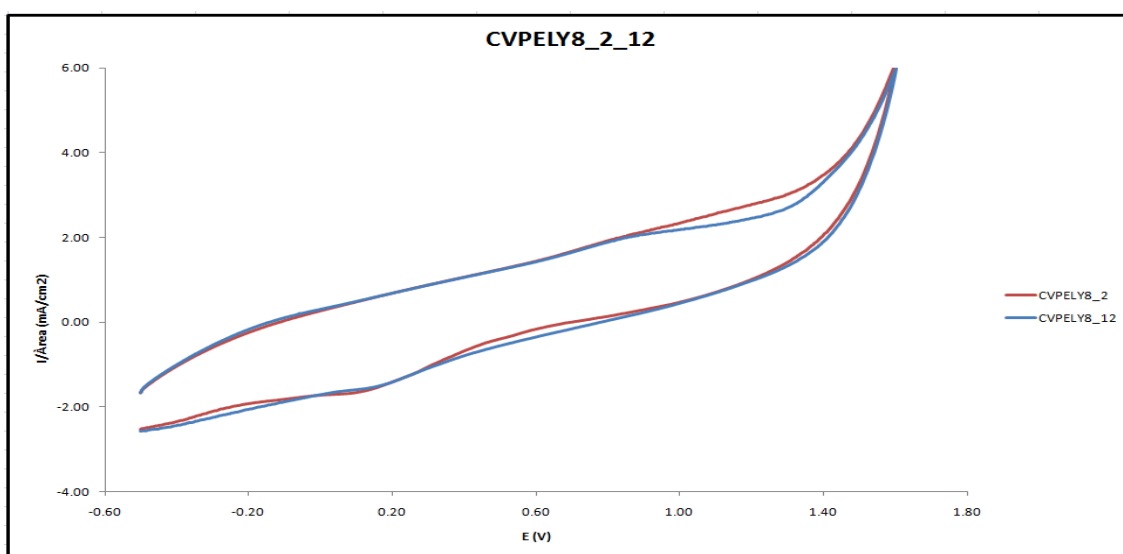
**Figura 85.** Dia 5.



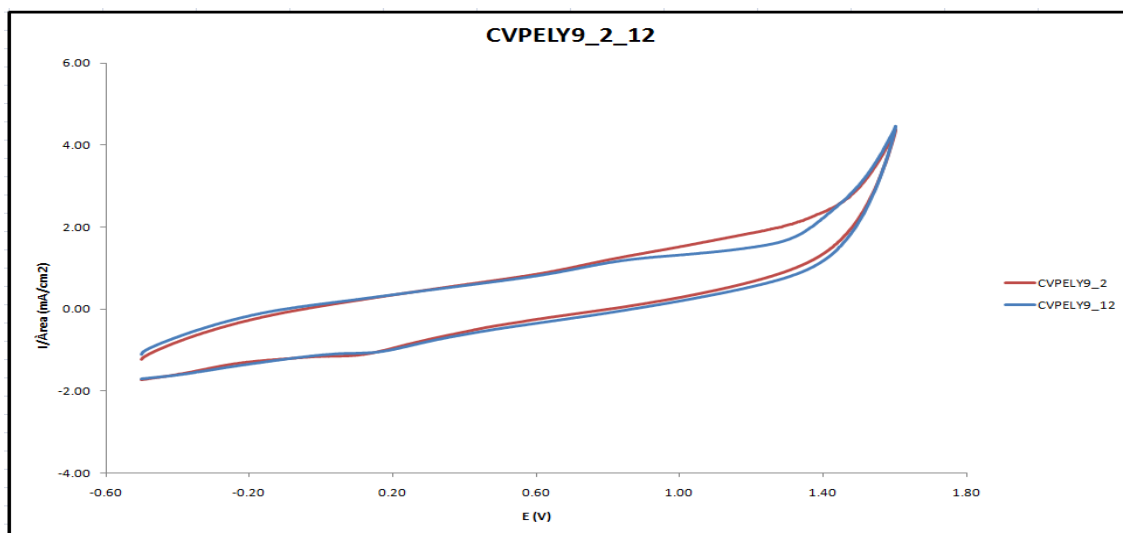
**Figura 86.** Dia 6.



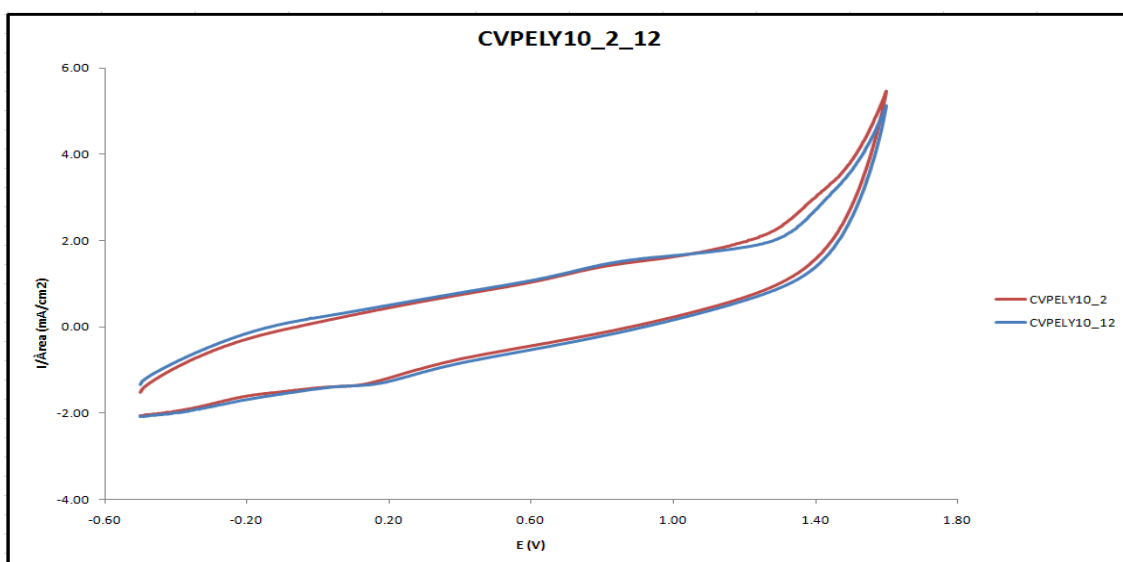
**Figura 87.** Dia 7.



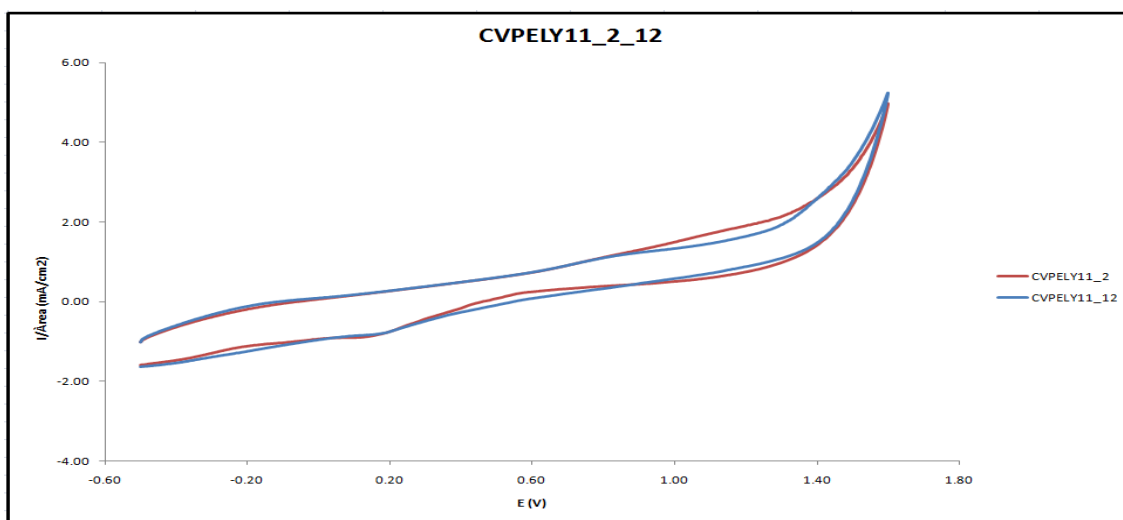
**Figura 88.** Dia 8.



**Figura 89.** Dia 8.



**Figura 90.** Dia 10.



**Figura 91.** Dia 11.



# **ANNEX 2.**

## **PFC1**



# ÍNDEX

<b>Índex .....</b>	<b>43</b>
<b>Resum .....</b>	<b>45</b>
<b>Resumen .....</b>	<b>45</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>46</b>
<b>Capítol 1: Introducció .....</b>	<b>47</b>
<b>Capítol 2: Polímers conductors .....</b>	<b>49</b>
2.1. Estructura .....	49
2.2. Estereoquímica .....	51
2.3. Conductivitat .....	52
2.4. Dopatge .....	53
2.5. Electrochromisme .....	54
2.6. Capacitat d'emmagatzematge de càrrega .....	55
2.7. Síntesis .....	55
2.7.1. Mètodes de síntesi.....	55
2.7.2. Característiques i propietats del EDOT/PEDOT .....	56
2.7.3. Oxidació electroquímica .....	57
2.7.4. Tècniques electroquímiques .....	58
<b>Capítol 3: Copolímers .....</b>	<b>61</b>
<b>Capítol 4: Aplicacions biomèdiques: múscles o nervis artificials .....</b>	<b>63</b>
<b>Capítol 5: Cultius cel·lulars .....</b>	<b>65</b>
<b>Capítol 6: Interacció del PEDOT amb cèl·lules neuronals .....</b>	<b>67</b>
<b>Capítol 7: Bibliografia .....</b>	<b>71</b>
7.1. Bibliografia de consulta .....	71



## RESUM

Els polímers es caracteritzen en general per ser bons aïllants, però des de fa uns trenta anys s'ha aconseguit sintetitzar polímers que són bons conductors de l'electricitat, i s'han denominat metalls sintètics. Els polímers conductors reuneixen les propietats elèctriques dels metalls i els avantatges dels plàstics. La conductivitat es deu principalment a l'addició d'altres productes químics (dopat), però també a la presència de dobles enllaços conjugats que permeten el pas d'un flux d'electrons. Avui dia, es coneixen més de cent polímers i derivats capaços de conduir corrent elèctric, inclús, alguns sense ser dopats.

L'objectiu d'aquest projecte, és sintetitzar electroquímicament el polímer conductor anomenat PEDOT, i estudiar la comptabilitat biològica i electroquímica amb monocapes cel·lulars.

## RESUMEN

Los polímeros se caracterizan en general por ser buenos aislantes, pero des de hace unos treinta años se ha logrado sintetizar polímeros que son buenos conductores de electricidad y se les conoce como metales sintéticos. Los polímeros conductores reúnen las propiedades eléctricas de los metales y las ventajas de los plásticos. La conductividad se debe principalmente a la adición de otros productos químicos (dopado), pero también a la presencia de dobles enlaces conjugados que permiten el paso de un flujo de electrones. Hoy en día, se conocen más de cien polímeros y derivados capaces de conducir corriente eléctrica, incluso sin ser dopados.

El objetivo de este proyecto, es sintetizar electroquímicamente el polímero conductor PEDOT, y estudiar la compatibilidad biológica y electroquímica con mono capas celulares.

## **ABSTRACT**

Polymers are characterized in general to be good insulating, but since thirty years ago it has been possible to synthesize polymers that are good electricity drivers and they are known as synthetic metals. Conductive polymers gather the electric properties of the metals and the advantages of the plastics. The conductivity is mainly consequence to the addition of other chemical products (dopado) but also to the presence of double conjugated connections that they allow the step of a flow of electrons. Actually, we are known more than a hundred polymers derived and able to drive electric current, even without being to be modified.

The objective of this project, is to synthesize the conductive polymer PEDOT, and to study the biological compatibility and electrochemistry with cellular layers.

# CAPÍTOL 1:

## INTRODUCCIÓ

Un polímer és bàsicament, una macromolècula (normalment orgànica) formada per la unió de molècules iguals més petites anomenades monòmers. Però, si s'uneixen diferents tipus de monòmers, la macromolècula resultant rep el nom de copolímer.

A l'antiga Grècia, es classificava tot material com animal, vegetal o mineral. Els alquimistes van donar molta importància als minerals, mentre que els artesans medievals es decantaven per els materials vegetals i animals. Tots aquests materials, són en gran majoria, polímers.

Els polímers s'ha utilitzat des del principi de la civilització humana. Les eines prehistòriques i els refugis es feien de fusta i palla. Aquests dos materials de construcció contenen cel·lulosa, bio polímer de la glucosa. La roba es feia de la pell dels animals, que conté proteïnes, bio polímers dels aminoàcids, i, després d'aprendre a utilitzar el foc, feien utensilis amb ceràmica i vidre, utilitzant polímers naturals.

Els polímers es caracteritzen en general per ser bons aïllants, però des de fa uns trenta anys s'ha aconseguit sintetitzar polímers que són bons conductors de l'electricitat, i s'han denominat metalls sintètics. Els polímers conductors reuneixen les propietats elèctriques dels metalls i els avantatges dels plàstics. La conductivitat es deu principalment a l'addició d'altres productes químics (dopat), però també a la presència de dobles enllaços conjugats que permeten el pas d'un flux d'electrons.

A finals dels anys 70, els científics Alan Heeger, Alan McDiarmid i Hideki Shirakawa van modificar l'estructura d'uns polímers casualment. El material resultant conduïa l'electricitat. Des d'aleshores ençà, després de dècades de treball, avui dia, es coneixen més de cent polímers i derivats capaços de conduir corrent elèctric, inclús, alguns sense ser dopats.

L'objectiu d'aquest treball, es sintetitzar electroquímicament el polímer conductor anomenat Pedot, i estudiar la compatibilitat biològica i electroquímica amb monocapes cel·lulars.





# CAPÍTOL 2:

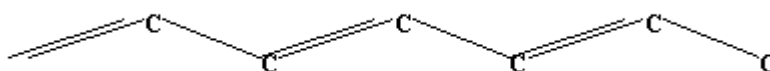
## POLÍMERS CONDUCTORS

Els polímers conductors, són aquells polímers sintètics que son capaços de conduir corrent elèctrica.

La seva conductivitat es deu a propietats pròpies del material o a modificacions. Un polímer és una llarga cadena carbonada amb dobles enllaços conjugats, és a dir, simples i dobles enllaços alternats . Quan s'extreu un electró d'un dels dobles enllaços es genera un radical catió, que no és gaire estable, però que si s'arrenca un segon electró es forma un altre catió molt més estable. Aquest catió pot desplaçar-se per la cadena passant d'un doble enllaç a un altre conduint d'aquesta manera l'electricitat.

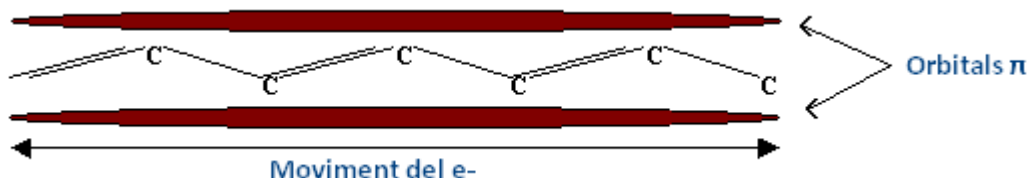
### 2.1. Estructura

Una manera senzilla de representar les cadenes carbonades que formen els polímers podria ser la de la figura 1.



**Figura 1.** Esquema general d'una cadena.

Aquesta estructura posseeix els anomenats orbitals  $\pi$  estesos sobre tota l'estructura. L'electró situat en aquest nivell està molt deslocalitzat i té una gran llibertat de moviment, de manera que pot conduir electricitat.



**Figura 2.** Orbitals  $\pi$  de la cadena.

Tot i això, no tots els polímers amb aquesta estructura condueixen electricitat. Això es degut a que l'electró, necessita molta energia per poder ocupar l'orbital  $\pi$ , ja que existeix una gran separació energètica entre aquest i els orbitals ocupats. Es pot reduir aquesta separació energètica mitjançant el dopatge, que més endavant s'explicarà.

L'estructura d'alguns dels polímers més comuns són les que es mostren a la taula 1, on també es pot veure el monòmer que els formen.

**Taula 1.** Estructura d'alguns dels polímers més comuns.

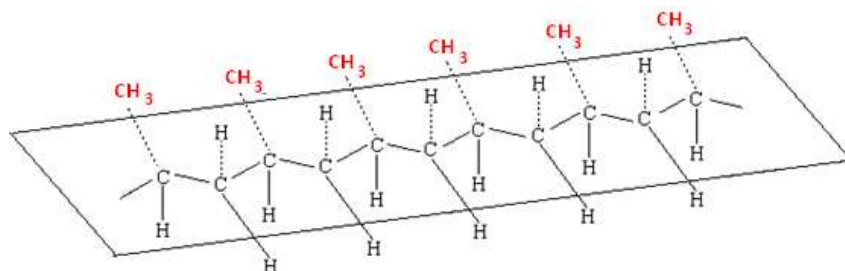
Nom	Polímer	Monòmer
Poliacetilè		$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
Politiofè		
Polipirrol		
Polianilina		
Poli(3,4-etilendioxtifè) ó PEDOT		

En el cas de molècules petites, es possible assignar-li un pes molecular, però no és tan fàcil quan la molècula és un polímer ja que les reaccions de polimerització generalment no tendeixen a produir cadenes de la mateixa llargada. Això passa perquè no necessàriament totes les cadenes comencen a formar-se a la vegada, i per això, la velocitat de creixement posterior tampoc es la mateixa per a cada una d'elles. A més a més, cal considerar que no totes les cadenes s'acaben de formar a la vegada. En una mateixa mostra, poden existir cadenes que tenen la

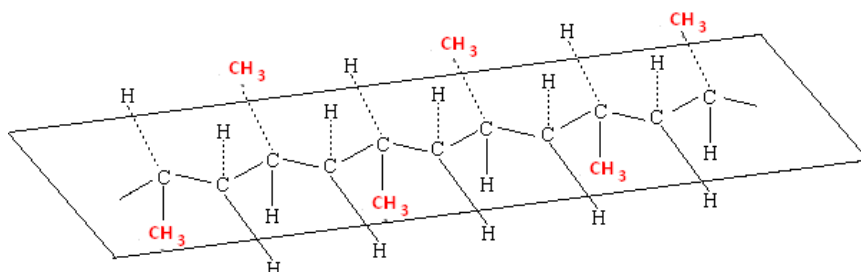
mateixa massa molar i no necessàriament tindran les mateixes dimensions o formes moleculars.

## 2.2. Estereoquímica

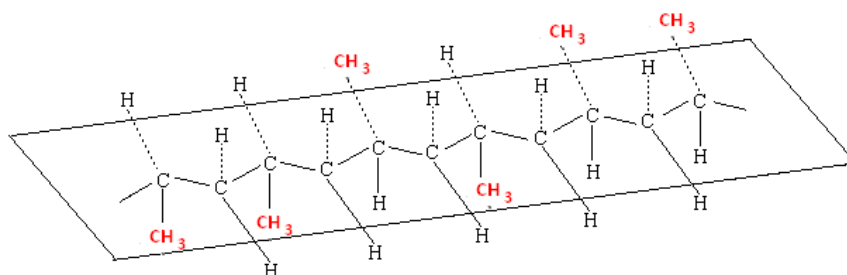
L'estereoquímica dels grups laterals dels polímers té un efecte molt important en les propietats del polímer. El polímer té molts centres quirals, i això fa que augmenti la possibilitat de que es formin milions d'estereoisòmers. Segons la seva estereoquímica, els polímers es poden classificar en: polímers isotàctics (els grups laterals es troben al mateix cantó de la cadena polimèrica), polímers sindiotàctics (els grups laterals es troben alternats a un cantó i l'altre de la cadena polimèrica) i polímers atàctics (els grups laterals es troben distribuïts al atzar dels cantons de la cadena polimèrica).



**Figura 3.** Polímer isotàctic.



**Figura 4.** Polímer sindiotàctic.



**Figura 5.** Polímer atàctic.

Al 1953, Ziegler i Natta van posar en ús amb els seus descobriments catalitzadors que permetien el control estequiomètric de les polimeritzacions. Aquests catalitzadors, anomenats catalitzadors de Ziegler-Natta són indicadors actius preparats amb un halogenur d'un metall de transició i un agent reductor.

El creixement de la cadena té lloc per inserció del monòmer a l'enllaç entre el metall i la resta de la cadena.

Amb els catalitzadors Ziegler-Natta s'obtenen polímers de cadena recta, amb gran regularitat estequiomètrica, d'un alt punt de fusió y que formen fibres molt fortes.

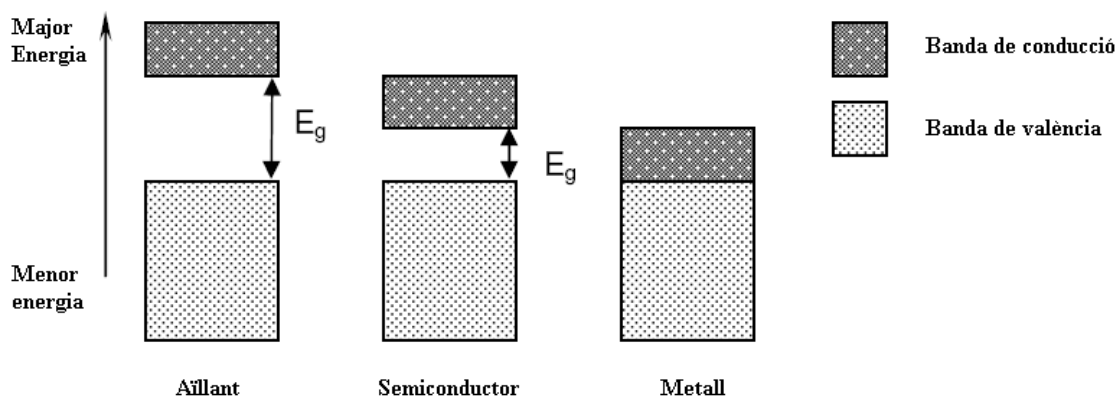
## 2.3. Conductivitat

Perquè un polímer sigui conductor, és necessària l'existència d'electrons que puguin moure's lliurement, sense estar enllaçats als àtoms.

En una escala que medís la conductivitat dels diferents materials, on la conductivitat d'un fos 10.000 vegades més gran que la del anterior, podríem ordenar de menys conductivitat a més: el quars, el diamant, vidre, silici, germani i 100 milions vegades la conductivitat d'aquest, trobaríem els metalls (coure, ferro, plata). Dins d'aquesta escala, els aïllants presenten igual o més petita conductivitat que el vidre. La conductivitat dels semiconductors es situa en el rang de les del silici i les del germani i la dels conductors es correspon als metalls.

I els Polimers? Molts polímers plàstics, compten amb els sistemes de dobles enllaços conjugats, és a dir, una sèrie alternada d'enllaços senzills (sigma, fixos) i (dobles  $\pi$ , mòbils). Això fa que es formi una espècie de núvol electrònic a un costat i a l'altre del pla on està situat el sistema alternant d'enllaços. Podrien ser semiconductors, però aquesta disponibilitat electrònica no és suficient perquè la macromolècula adquireixi la propietat de conductora elèctrica.

Aquest fet es pot explicar per la teoria de les bandes. En un material conductor, el flux elèctric prové del moviment dels electrons que poden moure's dintre i a través dels estats discrets de l'energia, coneguts com a bandes. Cada banda té una capacitat limitada per ser ocupada per electrons i també poden estar buides. Els electrons només es poden moure entre bandes que estan parcialment plenes, no hi pot haver corrent elèctric si les bandes estan plenes o buides del tot, com en el cas dels aïllants i semiconductors. Els metalls, tenen les bandes parcialment plenes. Existeixen les bandes de valència, que és la que té major grau d'ocupació, i les bandes superiors anomenades de conducció.



**Figura 6.** Separació energètica dels diferents materials segons la seva conducció.

Per això, els polímers convencionals, com ara el polietilè i el polipropilè, són utilitzats com aïllants elèctrics degut a que la seva estructura electrònica no afavoreix a la conductivitat elèctrica.

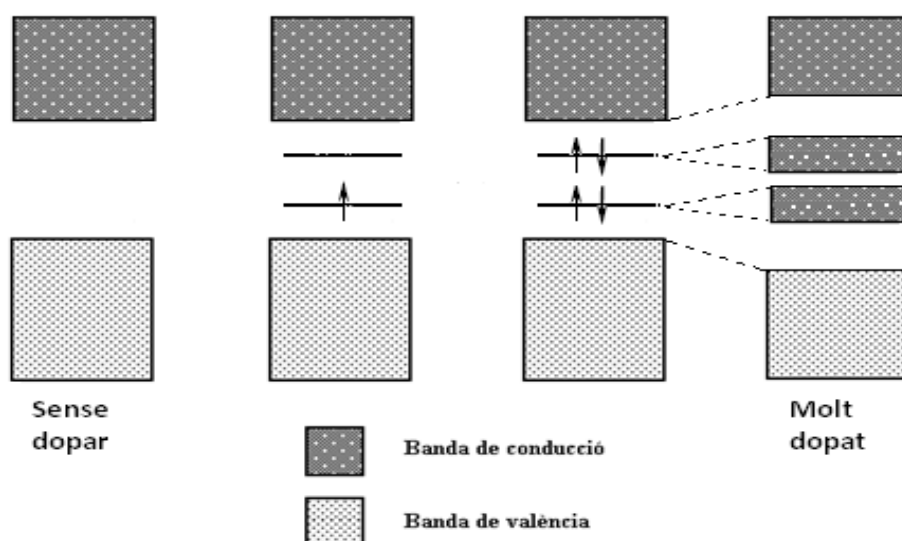
Per reduir aquesta  $E_g$ , i fer que la macromolècula adquireixi la propietat de conductora elèctrica, cal dopar el polímer, el que significa modificar-lo traient-li electrons (oxidació) o inserint-li electrons (reducció).

## 2.4. Dopatge

Com ja s'ha dit anteriorment, no tots els polímers condueixen electricitat. L'electró necessita molta energia per poder ocupar l'orbital  $n$ , ja que la separació energètica entre aquest i els orbitals ocupats és molt gran. L'electró no és suficientment lliure com per a ser accelerat per l'acció d'un camp elèctric. Es pot reduir aquesta separació energètica mitjançant el dopatge.

Per tant, els polímers conductors deuen la seva conductivitat principalment a la presència dels dobles enllaços conjugats, però també a seu dopat.

La deslocalització dels electrons en un polímer conductor es pot intensificar afegint uns nous compostos que són els anomenats dopants (agents de transferència de càrrega que actuen com a acceptors o donadors d'electrons). Com a conseqüència del dopatge, la diferència d'energia entre l'últim orbital ocupat de la banda de valència i el primer orbital buit de la banda de conducció disminueix notablement i el material es converteix en conductor.



**Figura 7.** Esquema de l'evolució de les bandes durant el procés de dopatge.

La transferència d'electrons entre el dopant i el polímer conductor fa que aquest polímer deixi l'estat neutre per formar espècies carregades.

La formació d'espècies aniòniques o catióniques dependrà de si el polímer es redueix (guanya electrons) o s'oxida (perd electrons).

El dopant és el responsable del transport de la corrent a les cadenes polimèriques, actuant com a pont o connexió entre aquestes cadenes i permet que es faci l'oxidació i la reducció.

Els agents dopants actuen coma donadors o acceptors de càrrega, repartint-la per la cadena.

Per tant, en un plàstic, amb sistemes de dobles enllaços conjugats, adequadament dopat, en aplicar un camp elèctric els electrons dels enllaços  $\pi$  es poden moure al llarg de la seva cadena polimèrica fent-lo conductor.

En definitiva, el dopatge consisteix en contaminació atòmica amb àtoms diferents dels de l'estructura original, alterant així el perfil energètic de les bandes. Una vegada dopat el polímer i convertit en polímer conductor es produeix un canvi en les posicions dels àtoms degut a la introducció de càrrega.

Per exemple, en el poliacetilè dopat, la conductivitat augmenta més de mil vegades al llarg de la cadena en la direcció perpendicular a elles. El fet que les cadenes estiguin paral·lelament alineades també és un factor que fa que augmenti la conductivitat. Aquesta alineació es realitza abans de dopar el polímer estirant les primes pel·lícules per tal d'estirar les fibres.

## 2.5. Electrochromisme

El dopatge dels polímers conductors pot ocasionar un canvi en l'estat electrònic del polímer de no conductor a conductor. Aquest canvi d'estat no només influeix en les propietats electròniques, sinó que també influeix en les propietats òptiques.

Per exemple, la polianilina, en el seu estat reduït, no es conductora i és de color transparent; en estat neutre es conductora i de color verd; i en estat oxidat, no és conductora i es de color blau fosc.

Aquest canvi de color associat a l'estat d'oxidació rep el nom d'electrochromisme.

**Taula 2.** Canvis de color associats al dopatge de polímers conductors.

Polímer	Color en forma no dopada	Color en forma dopada
Politiofè	Vermell	Blau
Polipirrol	Groc - Verdós	Blau fosc
Polianilina	Groc	Verd o blau
Poliisotianaftè	Blau	Groc brillant

Al aplicar un potencial elèctric es pot causar el dopatge o el desdopatge del polímer i produir així canvis de color controlats. Per a que aquests canvis siguin visibles, un dels elèctrodes ha de ser transparent.

L'electrochromisme doncs, és un efecte de canvi de color per un canvi en l'estat oxidat o reduït del polímer conductor. Aquest canvi de color és de forma reversible depenent del potencial extern aplicat al sistema. L'oxidació de polímer a més a més, incrementa la seva reflexivitat.

Aquestes propietats són aplicades a varis dispositius com els retrovisors anti-reflexants dels cotxes o les finestres i miralls intel·ligents.

## 2.6. Capacitat d'emmagatzematge de càrrega

És la càrrega emmagatzemada per unitat de massa en un polímer oxidat.

Els polímers conductors poden tindre un ió dopant per cada tres o quatre unitats monomèriques, això els permet emmagatzemar una gran quantitat de càrrega per unitat de massa o volum.

Al aplicar un voltatge invers, aquests ions es desprenen de la cadena polimèrica i poden ser entregats en forma de càrrega. Com que el procés és reversible, es poden construir, per exemple, bateries recarregables a partir d'aquets polímers conductors.

## 2.7. Síntesis

Avui dia es sintetitzen i dopen polímers tant per medis químics com per medis electroquímics. Emprant tècniques electroquímiques la síntesi i el dopat es produeixen simultàniament. S'introdueixen dos elèctrodes metàl·lics en una dissolució que contingui el dopant i el monòmer que més tard constituirà el polímer. Per al dopat "p" s'extreuen electrons dels monòmers adjacents a l'elèctrode positiu, així la polimerització es produeix sobre l'elèctrode. Al ser deficient d'electrons el polímer atraurà cap a ell els ions negatius. En el cas de la conductivitat tipus "n" el procés és al contrari.

Es pot dopar també, un polímer després d'haver-lo sintetitzat per medis electroquímics. Es fa unint unes cintes de polímer a un elèctrode submergit en una dissolució que contingui el ió dopant.

### 2.7.1. Mètodes de síntesi

Els mètodes de síntesi més habituals de polímers conductors són :

1. Per síntesi directa catalitzada : Al 1977, Shirakawa va desenvolupar aquest mètode. La paret interna d'un recipient de vidre es recobreix amb el catalitzador Ziegler-Natta y al fer passar una corrent d'acetilè s'obté una pel·lícula brillant i platejada de poliacetilè, degut a un excés de catalitzador.
2. Per oxidació química del monòmer : En una dissolució monomèrica s'afegeix un oxidant amb un potencial que correspongui al potencial d'oxidació del monòmer, com per exemple sals de  $Fe^{3+}$  a dissolucions de pirrol. Es forma un precipitat negre de polipirrol.
3. Per oxidació electroquímica : És semblant a l'oxidació química però mitjançant un procés és heterogeni. Es produeix sobre l'ànode d'una cel·la electroquímica que conté un dissolvent i una sal. Aquesta permet el pas del corrent i afavoreix l'oxidació del polímer.
4. Per oxidació en plasma : La generació d'un plasma inicia la polimerització a la superfície a la que es projecta.
5. A partir de polímers precursors : S'utilitza un polímer precursor, normalment soluble, que és aplicat a la superfície desitjada. Per escalfament es descomposa donant una molècula gasosa i un polímer conductor insoluble.

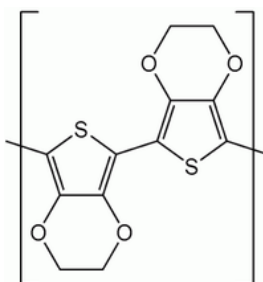
Existeixen altres mètodes menys utilitzats, com ara la polimerització fotoiniciada, polimeritzacions per condensació, síntesis per emulsió invers, la piròlisi parcial de polímers no conductors, etc.

### 2.7.2. Característiques i propietats del EDOT/PEDOT

En la conductivitat de polímers, aquells basats en politiofens han rebut una atenció significativa deguda a una ampla gama d'usos electrònics, electroquímics i òptics.

Un politiofen és un polímer format per la vinculació a través del seu tiofen, heterocíclic compost amb la fórmula  $C_4H_4S$  que consisteix en un pla d'anell amb cinc membres que és aromàtic, en les posicions 2,5. Els polímers derivats de tiofens més útils són els que es substitueix en el 3 i en el 3 i 4. Els politiofens es converteixen en conductors de l'electricitat a l'oxidació parcial, es a dir, es converteixen en metall orgànics.

En el nostre treball estudiarem el polímer (3,4-ethylenedioxytiofen) o PEDOT, polímer conductor sobre la base del monòmer (3,4-ethylenedioxytiofen) o EDOT.



**Figura 8.** Seqüència repetida en el PEDOT , EDOT.

El polímer(3,4-ethylenedioxytiofen), PEDOT és considerat el derivat politiofen més encertat degut a les seves propietats interessants, que permeten el seu ús pràctic com capa antiestàtica per a pel·lícules fotogràfiques, material d'elèctrode en làmpades inorgàniques electroluminiscent i fins i tot com additiu anticorrosiu per a capa orgàniques. El polímer PEDOT no només té una conductivitat alta sinó també una estabilitat ambiental insòlita i electroquímica en el estat oxidat, està considerat com el polímer de conducció més estable actualment disponible, és considerat com el polímer de conducció més estable actualment disponible.

Els politiofens derivats han estat utilitzats per a dissenyar actuadors moleculars, considerats com dispositius artificials capaços d'imitar múscles naturals. El PEDOT és un material que es pot utilitzar com a polímer de conducció com andami electroactiu per el teixit, el desenvolupament de múscles bio sensorials artificials i altres usos que requereixin biocompatibilitat.

La conducció de polímers, i més expressament del PEDOT, també ha estat utilitzat per desenvolupar sensors capaços de descobrir biomolècules, com per exemple la glucosa.

La preparació de copolímers de les mesclades de diferents monòmers per la polimerització química o electroquímica és un mètode de modificar l'estructura i les propietats de conducció dels polímers. Aquest procediment permet obtenir materials amb propietats controlades sense patir les desavantatges



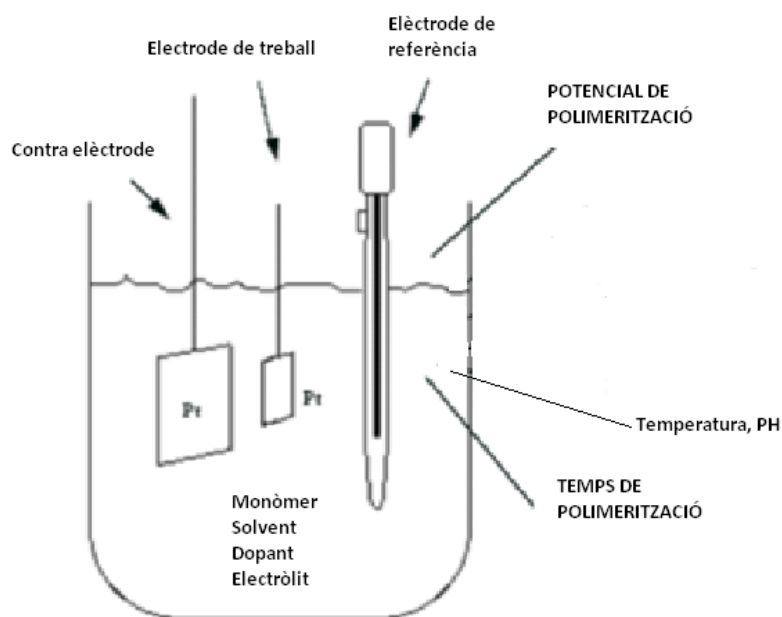
experimentals associades a la preparació de nous homopolímers, aquest és el camí més complex sintèticament per desenvolupar monòmers sofisticats. La copolimerització és una alternativa fàcil per a desenvolupar materials nous amb propietats bones i interessants.

L'ús dels polímers conductors uneixen l'àmbit biològic amb el electrònic. La interacció dels polímers conductors amb biomolècules, com aminoàcids, proteïnes, enzims, ADN, etc, i la unió de polímers conductors amb cèl·lules vives, com per exemple les cèl·lules, son interessants per a usos biomèdics perquè les propietats intrínseques d'aquests materials poden influir en processos moleculars i cel·lulars. La integració d'un polímer de conducció produït per biosíntesi ha estat molt útil per el desenvolupament d'implantacions en l'enginyeria del teixit o la regeneració del nervi, com a actuadors mecànics (múscles artificials), com a sensors, etc.

### 2.7.3. Oxidació electroquímica

És un procés heterogeni que es produeix sobre l'ànode d'una cel·la electroquímica que conté un gran volum de dissolució formada pel monòmer (EDOT), el solvent (Acetonitril, CH<sub>3</sub>CN ) i del Dopant (Perclorat de Liti, LiClO<sub>4</sub>) i electròlit.

La figura que hi ha a continuació, mostra l'esquema del montatge.



**Figura 9.** Cel·la electroquímica.

La polimerització electroquímica del (3,4-etilendioxtifè), EDOT del 99,3% de puresa, és conduïda en una cel·la de tres elèctrodes, l'elèctrode de referència, l'elèctrode de treball i el contra elèctrode. Introduïm a la cel·la una dissolució amb 40ml d'una solució 10 mM de EDOT en CH<sub>3</sub>CN contingut en 0,1 M de LiClO<sub>4</sub> per un volum de 10 ml de solució d'electròlit.

L'elèctrode de treball i el contra elèctrode, que és de major grandària, són normalment de platí. La diferència de potencial entre els elèctrodes provoca una corrent elèctrica. El pas d'aquesta corrent elèctrica afavoreix l'oxidació del

polímer. Prèviament al seu funcionament, per evitar interferències i alteracions en els anàlisis electroquímics, és netegen amb acetona. A l'elèctrode de treball, que fa d'ànode, és col·lectada la pel·lícula de polímer.

Per a realitzar polimeritzacions a potencial de treball constant necessitem un elèctrode de referència. Aquest tercer, serveix per a fixar el potencial de l'elèctrode de treball pel que fa al potencial d'equilibri de la referència; el corrent segueix passant entre l'elèctrode i el contra elèctrode. És de Ag/AuCl contenint una solució saturada aquosa de KCl ( $E^0 = 0,222V$  a  $25\text{ }^{\circ}C$ ), connectat a la cel·la electroquímica.

Per a estudiar l'oxidació-reducció del polímer s'empra una cel·la anàloga. La dissolució només conté un dissolvent, que pot ser diferent de l'empleat en la síntesi i una sal, que també pot ser diferent, però no conte el monòmer.

#### 2.7.4. Tècniques electroquímiques

Els experiment son realitzats utilitzant un equip electroquímic anomenat Potenciostats-Galvanostats unit a un ordinador per recollir les dades del estudi.

La polimerització anòdica del EDOT és estudiada per tres tècniques electroquímiques, la Voltamperometria cíclica (CV), la Cronoamperometria (CA) i la Cronopotenciometria (CP).

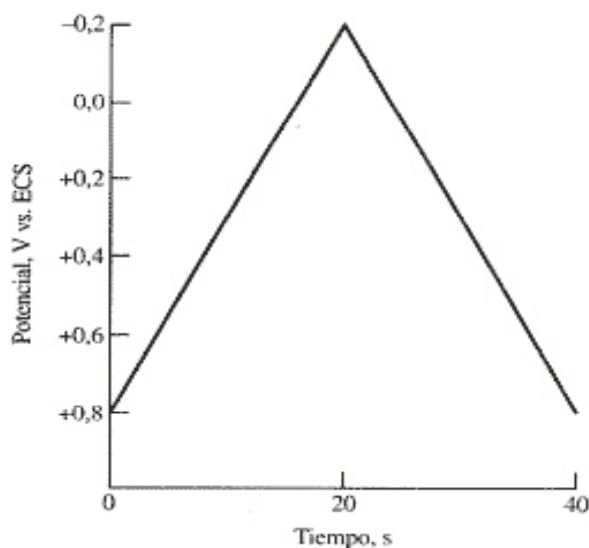
Les tecnologies electroquímiques contribueixen d'una manera essencial a la fabricació, optimització i caracterització de nanomaterials, amb una aplicació directa en diversos sectors industrials. Això és així degut a la capacitat de l'electroquímica per a produir ordenaments nanoestructurats a espais de temps relativament curts i amb baix cost, davant d'altres tècniques de nanofabricació.

Les tècniques electroquímiques que es fan servir a la polimerització anòdica de polímers conductors són:

- **Voltamperometria cíclica (CV):** Tècnica electroquímica que reuneix una serie de tècniques analítiques en les que es realitzen mesures de la intensitat de corrent obtingudes al aplicar un potencial sobre un elèctrode de treball.

Pot fer-se servir per estudiar la influència de la naturalesa de l'ió dopant, la capacitat del material per emmagatzemar càrrega i la resposta a un potencial aplicat. És una eina que es fa servir a l'anàlisi qualitatiu. La seva avantatge és la seva capacitat per caracteritzar un sistema electroquímic.

La variació de corrent en un elèctrode estacionari petit col·locada en una dissolució sense agitació està provocada per una senyal de potencial de forma triangular.



**Figura 10.** Senyal d'excitació en CV utilitzada per obtenir el voltamperograma.

El potencial varia primer linealment des de +0,8 V a -0,15 V en front a un elèctrode. Quan arribem a aquest valor el sentit del escombrat s'inverteix i el potencial torna al valor original de +0,8 V. Generalment, els temps del cicle oscil·len des de 1 ms o menys fins 100 s o més. En la Figura 8 el cicle és de 40 s.

Aquest cicle d'excitació es repeteix varies vegades. Als potencials que té lloc la inversió, en aquest cas de -0,15 V a +0,8 V, s'anomenen potencials d'inversió. Els intervals de potencial es recullen tenint en compte els valors als que es produeix l'oxidació o reducció controlades per difusió d'un o més analits.

- **Cronoamperometria (CA):** Tècnica electroquímica que implica reforçar el potencial de l'elèctrode de treball d'un valor en el que no es produeix un potencial en la que la superfície de concentració de l'espècie electroactiva és efectivament zero. Els medis de transport sota aquestes condicions són únicament per difusió, la corba del temps reflexa el canvi de gradient de concentració en les proximitats de la superfície. Es tracte d'una ampliació gradual de la capa de difusió relacionada amb l'esgotament del reactiu, i per tant, pendent de la disminució de la concentració de perfil amb l'avançament del temps.

Les aplicacions analítiques de la cronoamperometria es basa en polsos de potencial del elèctrode de treball estacionari, submergit en una dissolució, repetidament a una sèrie d'interval·ls de temps fixos.

- **Cronopotenciometria (CP):** Tècnica electroquímica basada en la determinació de la variació, en funció del temps, del potencial d'un elèctrode actiu durant d'electròlisis, a corrent constant, de la solució problema. Aquest potencial depèn de la naturalesa de la substància que reacciona i, a mesura que en el transcurs de d'electròlisis varia la raó de les concentracions de les formes oxidada i reduïda d'aquesta substància en

la capa de solució immediata al elèctrode va variant suaument. Com la substància electroactiva només poden arribar a aquesta capa per difusió, arriba un moment que la concentració tendeix a zero. En aquest moment, el potencial del elèctrode varia bruscament fins arribar a un nou valor, que correspon a alguna nova reacció. El temps de transició recorregut fins que passa aquesta variació brusca depèn directament de la concentració inicial de l'espècie electroactiva. El potencial del elèctrode passat un temps igual a  $1/4$  del temps de transició és característic de cada substància. Per tant, la cronopotenciometria serveix al mateix temps per el anàlisis qualitatiu i quantitatiu.

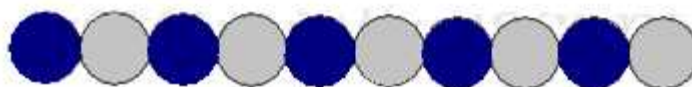
## CAPÍTOL 3: COPOLÍMERS

Ja sabem que un polímer es forma a partir de l'unió del mateix tipus de molècula o d'un mateix monòmer, quant es dona aquest cas, diem que el polímer és un homopolímer.

Si en una mateixa cadena polimerica, la unió entre molècules, és de diferents monòmers, normalment de dos tipus diferents, aleshores, diem que el polímer és un copolímer.

Aquests dos tipus de monòmers que formen el copolímer, es poden orientar de diferents formes:

- a) Copolímer alternant: les unitats de repetició es disposen en ordre alternat i consecutiu.



**Figura 11.** Esquema d'un copolímer alternant.

- b) Copolímer a l'atzar: no existeix una seqüència definida en l'ordre dels dos monòmers al llarg de la cadena polimérica.



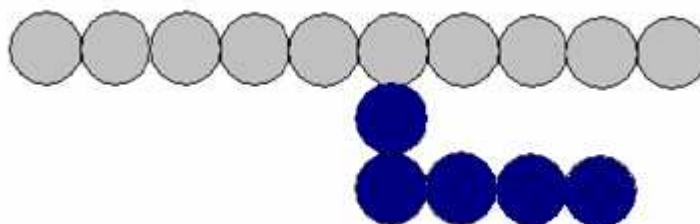
**Figura 12.** Esquema d'un copolímer a l'atzar.

- c) Copolímer en bloc: la cadena polimérica s'organitza en seqüències completes d'una única unitat de repetició seguides per seqüències d'una altra unitat de repetició, és a dir, tots els monòmers d'un mateix tipus es troben agrupats entre ells. Podem imaginar que el copolímer en bloc són dos homopolímers units pels seus extrems.



**Figura 13.** Esquema d'un copolímer en bloc.

- d) Copolímer d'empelt: Una cadena principal esta formada per un sol tipus de monómer, la qual té empelta lateralment blocs de cadenes formades per l'altre tipus de monómer.



**Figura 14.** Esquema d'un copolímer d'empelt.

Les propietats excel·lents del PEDOT han estat combinades amb aquells altres polímers de conducció típica per a potenciar els seus usos i produir copolímers nous amb unes propietats intermèdies entre els dos polímers utilitzats. Fins ara, s'han format copolímers combinant el monòmer (3,4-ethylenedioxytiofen), EDOT, amb el pirrol, bidiofen, 3-metiltiofen, etc. Han estat preparats satisfactòriament per oxidació electroquímica directa de les mescles dels corresponents monòmers.

# **CAPÍTOL 4:**

## **APLICACIONS**

### **BIOMÈDIQUES: MUSCLES**

### **O NERVIS ARTIFICIALS**

La tecnologia de finals del segle XX ens permet construir braços i cames mecàniques capaces d'imitar els moviments naturals, càmeres de vídeo que actuen com a ulls artificials, òrgans auditius més sensibles que l'oïda humana, o sensors que s'aproximen al sentit del gust. Cap d'aquests òrgans pot ser controlat des del cervell, i coordinats amb altres òrgans per manca del conductor electrònic-nerviós.

Les senyals del sistema nerviós van codificades en polsos iònics  $K^+$ ,  $Na^+$  o  $Ca^{2+}$ , o químics, neurotransmissors iònics. Per a arribar a entendre la sutilesa de les ordres enviades pel cervell per a moure un braç, i per poder arribar a simplificar-les i utilitzar-les en moure un braç artificial, necessitem un transductor iò-electrò. Els òxids metàl·lics són utilitzats com a transductors en rets neuronals, però són bioincompatibles. Els polímers conductors són biocompatibles però intercanvien anions.

L'intercanvi d'anions es pot transformar en un intercanvi de cations mitjançant una enginyeria molecular senzilla de síntesi. Al electrogenerar un polímer conductor en presència d'un electròlit es genera un material compost, el polieletròlit que va compensant les càrregues positives del polímer durant la generació.

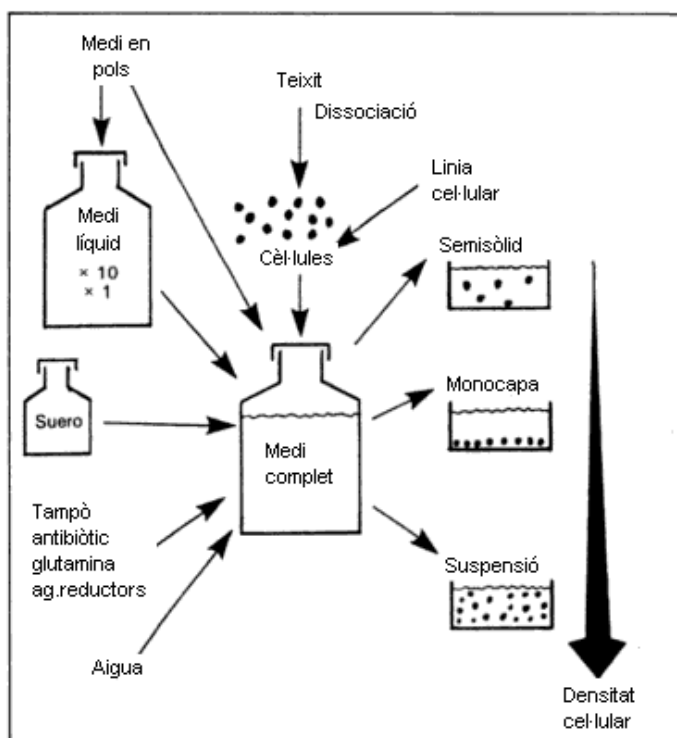
Al reduir el polímer, els anions no se'n van ja que formen part de la cadena polimèrica. Per mantenir el principi de electroneutralitat penetrem cations des de l'exterior per associar al polianió.

El polímer conductor es transforma així en un transductor, una entrada d'electrons en el material va associat a una entrada de cations i viceversa. L'elèctrode polimèric respon amb un potencial o un altre depenent de la concentració del medi, i disposem d'una interfase adequada, biocompatible i sensible, capaç de rebre senyals elèctriques i transformar-les en senyals iòniques enteses pel sistema nerviós o de respondre davant d'una concentració iònica provocada per un impuls nerviós.



## CAPÍTOL 5: CULTIUS CEL·LULARS

Les cèl·lules neuroblastomes (SH-SY5Y) extretes d'animals, com per exemple els ratolins, es mantenen vives en el medi de cultiu essencial d'àguila modificat de Dulbecco (DMEM amb glucosa, amb L-glutamina; Gibco/Invitrogen, Carlsbad, CA) complementant amb la solució d'antibiòtic Penn-Strep-mixte (es dilueix 1:100 en el medi cel·lular; Gibco/Invitrogen) i sèrum fetal boví del 10% (FBS; Gibco/Invitrogen).



**Figura 15.** Esquema general de la preparació d'un medi de cultiu.

El primer cultiu de ratolins (MCC) va ser preparat de ratolins embrionaris entre 18 i 20 dies. Els cervells es van extreure i submergir en medis de cultiu HBSS gelat (sense clorur de calci, clorur de magnesi, sulfat de magnesi o fenol vermell; Intrivogen), el neocòrtex va ser dissecat, la meninge va ser extreta, el teixit va ser rentat en HBSS gelat manualment dissociat amb 1 ml pipeta de MCC i van ser mantinguts en medis de cultiu Neurobasal complementats amb L-glutamina de 0,5 mM i el suplement B27, sèrum alimentari del 2% (Invitrogen) a 37°C en un 5% de CO<sub>2</sub>. Un terci del medi de cultiu va ser substituït cada 4 dies, per permetre a les cèl·lules madurar durant al menys 7 dies abans del seu ús en experiments.

Nota:

Preparació de 1L de medi de cultiu DMEM, 100 ml SBF (5%), 10 ml L-glutamina (1%), 5 ml de Penicilina-Estreptomicina (PE, 0.5%) i 10 ml de aminoàcids no essencials (1%).

# **CAPÍTOL 6:**

# **INTERACCIÓ DEL PEDOT**

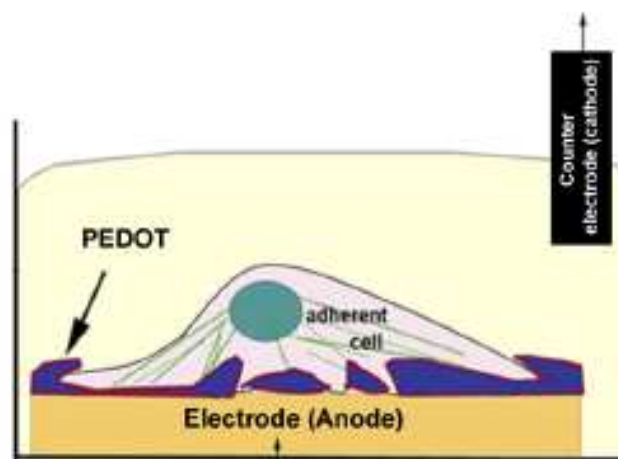
# **AMB CÈL·LULES**

# **NEURONALS**

Utilitzem un dispositiu microelèctrode prostètic dels nervis per a superar el dèficit neurològic seguint l'esperança de canviar el pronòstic dels individus malalts o amb danys sensorials o de motor. Proporcionar acoplaments de dispositius electrònics i ordinadors amb teixits humans o animals per crear interfases entre el cos i la màquina terapèutica.

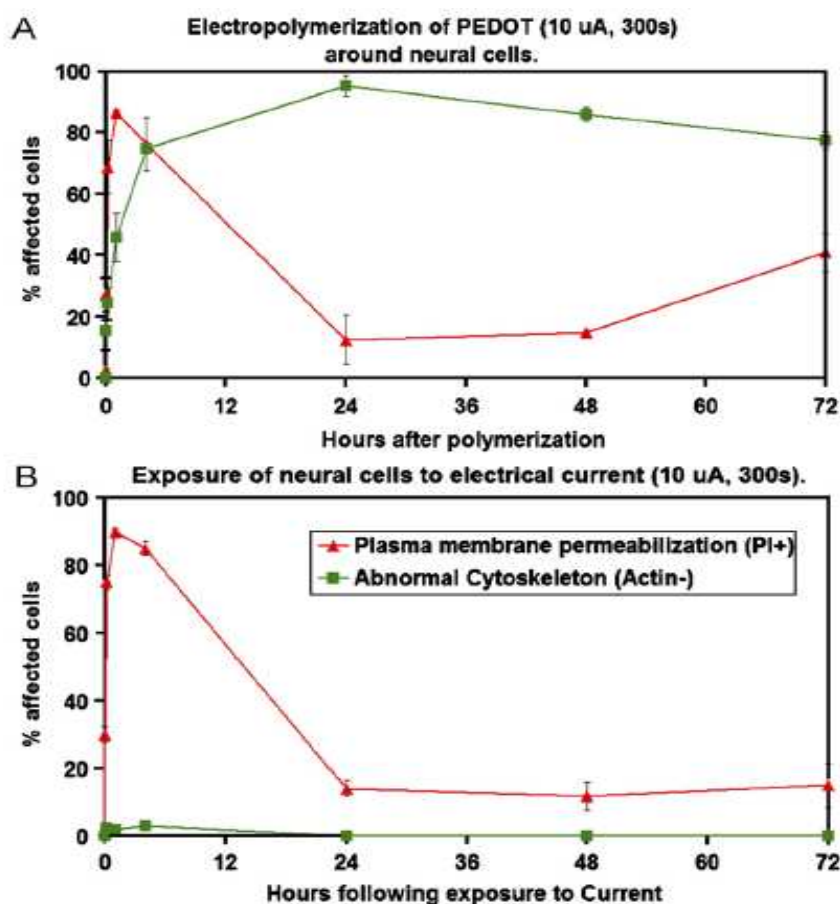
Per a realitzar aquests dispositius s'ha de guanyar la barrera limitada per la biocompatibilitat dels dispositius i elèctrodes amb les neurones o altres tipus de cèl·lules.

S'ha estat estudiant les interaccions entre les cèl·lules nervioses i el polímer de conducció PEDOT per el desenvolupament de biomaterials elèctricament conductors en contacte directa amb teixits elèctricament actius com el sistema nerviós, el cor i el múscle esquelètic. Per a estudiar aquesta interacció entre el PEDOT i les neurones utilitzarem dos tipus diferents de cultius cel·lulars de nervis, MCC i SH-SY5Y. Com no es coneix la viabilitat de les cèl·lules amb el polímer, estudiarem la dosi de citotoxicitat amb diferents dilucions successives de EDOT i dopant. Es troba que tant les cèl·lules SY5Y com les MCC poden ser exposades a concentracions de treball de 0,01M en monòmer EDOT ja que durant 72h es mantenen vives el 80% de les cèl·lules.



**Figura 16.** PEDOT polimeritzat al voltant de la cèl·lula.

Realitzem la polimerització del PEDOT al voltant de les cèl·lules vives. Quan el PEDOT es polimeritza al voltant de cèl·lules vives, les cèl·lules dels nervis es cultiven sobre els elèctrodes durant 24-48h abans del procés de polimerització electroquímica.



**Figura 17.** A) Electropolimerització del PEDOT-neurones. B) Exposició de les neurones a la corrent.

El PEDOT polimeritzat es diposita sobre el elèctrode rodejant les neurones cultivades utilitzant una corrent galvanostàtica de 0,5-1  $\mu\text{A}/\text{mm}^2$ . El PEDOT polimeritzat, cobreix alguns processos de les cèl·lules, per això en algunes zones on les cèl·lules queden ven adherides al substrat s'impedeix la polimerització. Avaluem la morfologia i la topologia del PEDOT polimeritzat al voltant de les cèl·lules dels nervis.

Les cèl·lules vives encaixades a la matriu del polímer conductor son viables durant 120h després de la polimerització. Quan es produeix la mort de les cèl·lules, principalment son de les cèl·lules apoptòtiques. La membrana plasmàtica de les cèl·lules es torna permeable després de l'exposició a la corrent elèctrica durant el procés de polimerització electroquímica.

El procés d'electropolimerització al voltant de cèl·lules vives, PEDOT polimeritzat al voltant de cèl·lules cultivades sobre elèctrodes, pot ser un mètode nou per capturar i immobilitzar cèl·lules en una matriu fixa conductora.

En estudis anteriors les neurones encaixades parcialment en el PEDOT mantenen la viabilitat durant una setmana, la matriu de PEDOT no va ser una barrera per al transport de nutrients cel·lulars.

El elèctrode amb el PEDOT i les neurones pot ser un candidat ideal per al desenvolupament d'una generació nova de bio sensors.



# CAPÍTOL 7:

## BIBLIOGRAFIA

### 7.1. Bibliografia de consulta

Introducción Química de los Polímeros (Raimond B. Seynour, Charles E. Carear, Jr).

Química Orgánica. (Allinger, Cava, De Jongh, Johnson, Lebel y Stevens).

Química Orgánica. (L.G.Wade,Jr).

Conducting Polymers, Fundamentals and Applications. A practical approach. P. Chandrasekhar. Kluwe Academia Publishers, Boston 1999.

[http://books.google.es/books?id=FOobaAs4Wp4C&dq=quimica+de+polimeros&printsec=frontcover&source=bl&ots=2o\\_PrJxEB2&sig=Ik9OU36mu2ANRSRiLkZzTvSdd2s&hl=es&ei=0D3sSYiZOJDLjAfQivieCg&sa=X&oi=book\\_result&ct=result&resnum=10#PPA1,M1](http://books.google.es/books?id=FOobaAs4Wp4C&dq=quimica+de+polimeros&printsec=frontcover&source=bl&ots=2o_PrJxEB2&sig=Ik9OU36mu2ANRSRiLkZzTvSdd2s&hl=es&ei=0D3sSYiZOJDLjAfQivieCg&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=10#PPA1,M1)

[http://www.cervantesvirtual.com/servlet/SirveObras/mcp/12257293308944839432091/028887\\_0005.pdf](http://www.cervantesvirtual.com/servlet/SirveObras/mcp/12257293308944839432091/028887_0005.pdf)

<http://es.wikipedia.org/wiki/Pol%C3%ADmero>

<http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/DIC03/Toribio1.pdf>

Bases de dades de la UPC.