

MODIFICACION SUPERFICIAL POR PLASMA DE POLIETILENO PARA EL AUTOENSAMBLADO DE POLIELECTROLITOS

D. M. Guerra-Martínez¹, J. Morales¹, M.G. Olayo², G. J. Cruz², R. Olayo¹
jmor@xanum.uam.mx

¹Departamento de Física, UAM-I, Av. Michoacán y Purísima, Col. Vicentina, CP 09340, México, D.F.

²Departamento de Síntesis y Caracterización, ININ, Apdo. Postal 18-1027, CP 11801, México, D.F.

1- Introducción

En 1993 Decher y colaboradores diseñaron la técnica de depósito capa por capa de polielectrolitos como un método versátil para preparar películas delgadas multicapas [1]. El proceso de autoensamblado consiste básicamente en sumergir un sustrato con una densidad de carga superficial (positiva o negativa) dentro de una solución de un polielectrolito con carga opuesta. Partiendo de la primera capa, el autoensamblado multicapas se puede realizar a través de las interacciones electrostáticas entre diferentes polielectrolitos con cargas opuestas los cuales van formando capas alternadas [2].

Las ventajas que ofrece esta técnica de autoensamblado son:

- 1 – El proceso es sencillo y la película delgada se obtiene directamente sobre un sustrato.
- 2 – Se pueden usar como componentes del ensamble una amplia variedad de polielectrolitos solubles en agua, incluyendo una variedad de polielectrolitos lineales, proteínas y virus.
- 3 – Se puede usar cualquier sustrato que pueda modificarse para tener una carga superficial y puede tener cualquier forma y topografía.
- 4 – Las capas individuales pueden tener espesores de orden molecular y se pueden controlar por variables experimentales. El espesor total del ensamble se puede controlar simplemente por el número de ciclos de depósito [3].

La utilidad del método se demuestra por las aplicaciones que se han reportado, incluyendo películas delgadas semiconductoras, películas ópticas, emisoras de luz, electrocrómicas y membranas asimétricas para separación de gases [4,5].

En este trabajo se estudia la modificación superficial de polietileno (PE) por medio de plasmas de resplandor para que soporten el crecimiento de películas multicapas. La modificación super-

ficial del PE se analizó por medio de espectroscopía infrarroja (AT-IR), microscopía electrónica (SEM) y difracción de rayos-X.

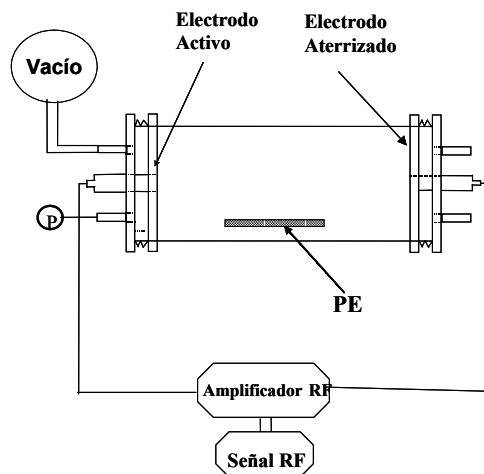


Fig. 1. Esquema del Reactor de Plasma.

2. Experimentación

2.1 Preparación del sustrato de PE

Se utilizaron películas delgadas de PE comercial como sustratos cortadas en segmentos de 3x5 cm. Los sustratos se situaron en la parte central del reactor de plasma donde la descarga es más homogénea, ver Fig. 1. La presión durante las descargas fue de 3×10^{-1} Torr y la frecuencia de 13.56 MHz. Todos los tratamientos de plasma duraron 30 min en aire residual.

Se prepararon cinco muestras para su estudio. PE comercial como control (PE-C). PE con tratamiento de plasma de aire por 30 min (PE-Plasma). PE con tratamiento de plasma de aire y sumergida por 20 minutos en solución acuosa de poliestirenosulfonado (PE-PSS). PE con una película delgada de polipirrol (PE-PPy) sintetizada por 20 min. PE con polipirrol y sumergida por 20 minutos en solución acuosa de poliestirenosulfonado (PE-PPy-PSS).

2.2 Depósito del poliestireno sulfonado (PSS)

Después del tratamiento por plasma los substratos se sumergieron en una solución acuosa de 1 mgr/ml de PSS. Una vez completado el tiempo de inmersión, las muestras se secaron a temperatura ambiente por 2 días, para evaporar el agua atrapada en el polielectrolito.

3. Resultados y Discusiones

3.1 Análisis de AT-IR

En la Fig. 2 se presentan los espectros ATR-FTIR de las diferentes muestras. El PE-C presenta los picos característicos del polietileno comercial. El espectro de PE-Plasma contiene la influencia del tratamiento por plasma. Centrada en 3400 cm^{-1} aparece una banda amplia que corresponde a la interacción C-O, proveniente de la oxidación de la película. También en la región de $900\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ aparecen picos provenientes de la oxidación superficial del PE expuesto al plasma. Destacan las absorciones de 1040 cm^{-1} y de 1103 cm^{-1} , ambas corresponden a vibraciones OH. La vibración de las cetonas se encuentra en 1260 cm^{-1} .

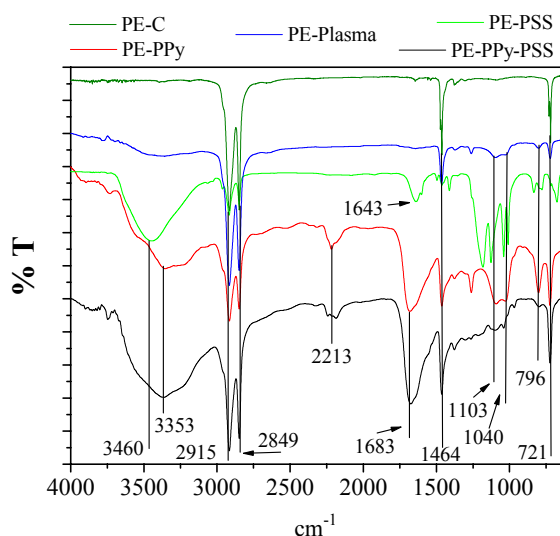


Fig. 2. Espectros ATR-FTIR del PE modificado.

El espectro de PE-PSS muestra las absorciones que corresponden al poliestireno sulfonado. En la banda amplia y compleja centrada en 3453 cm^{-1} hay vibraciones del grupo sulfónico y otras

que corresponden a moléculas de agua, que posiblemente se encuentren atrapadas en el PSS. En 2915 y 2848 cm^{-1} se presenta la vibración característica de los grupos C-H. En 836 cm^{-1} se encuentra la vibración del enlace =C-H. En 1643 cm^{-1} aparece la interacción de los dobles enlaces C=C. Entre 1000 y 1450 cm^{-1} aparecen las vibraciones características del PSS: 676 cm^{-1} del $\text{CH}_2\text{-S-CH}_2$, 836 cm^{-1} y 1006 cm^{-1} del enlace =C-H. En 1130 cm^{-1} y 1180 cm^{-1} aparece el enlace S=O.

En el espectro de PE-PPy se observan las bandas amplias y complejas características del PPy sintetizado por plasma. En este espectro destacan las bandas que corresponden a las aminas primarias en 3353 cm^{-1} , aminas secundarias y terciarias en 1683 cm^{-1} y la vibración de los grupos nitrilo en 2213 cm^{-1} . El espectro de PE-PPy-PSS contiene una combinación de los espectros de PE, PPy y PSS esto indica que las capas analizadas son muy delgadas y que el haz del ATR llega hasta el PE.

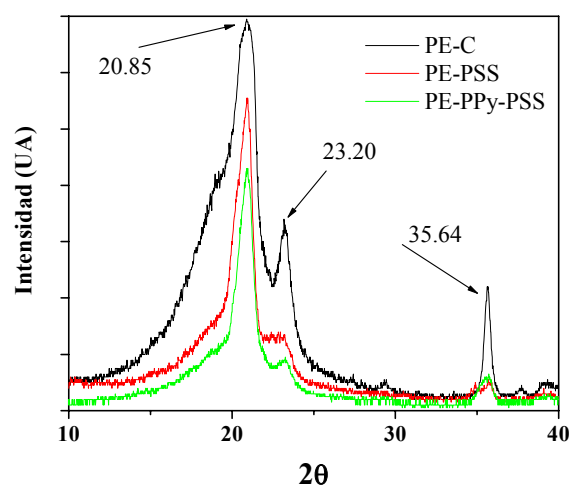


Fig. 3. Espectro de rayos-X del PE modificado.

3.2 Análisis de rayos-X

La Fig. 3 corresponde al espectro de difracción de rayos-X de los polímeros analizados. El espectro de PE-C sin tratamiento presenta tres picos de difracción en 20.85° , 23.20° y 35.64° . Los espectros correspondientes al PE-PSS y PE-PPy-PSS presentan los mismos picos que el PE. Sin embargo, se ve una disminución de la intensidad de todos los picos. El pico centrado en

23.20° casi desaparece de estos espectros, posiblemente porque el PSS modifica la estructura cristalina del PE.

3.3 Morfología superficial

En la Fig. 4 se muestra una micrografía del PE-C, tiene una apariencia rugosa y uniforme. La Fig. 5 es del PE-Plasma, muestra morfología similar a la del PE, pero con la aparición de zonas con protuberancias, posiblemente porque la energía de la descarga de plasma altera físicamente el PE.

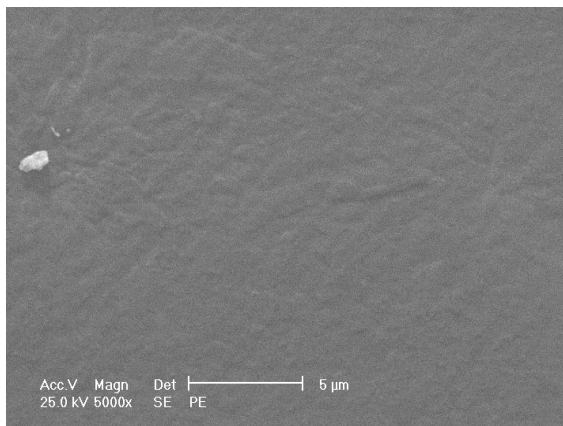


Fig. 4. Polietileno de control.

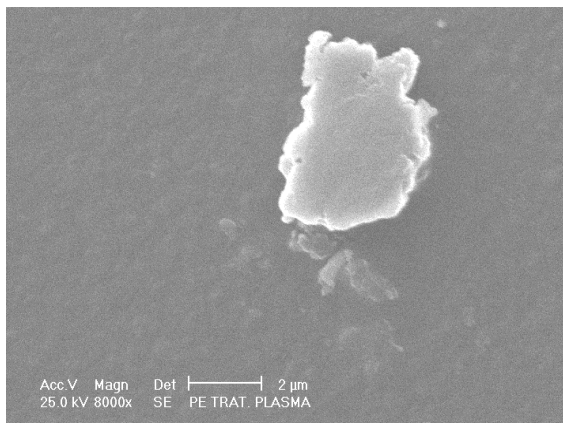


Fig. 5. Morfología de PE-Plasma

En la Fig. 6 se presenta el PE-PPy. En esta micrografía muestra una superficie rugosa característica del PPy sintetizado por plasma. Aparentemente el polímero se forma a partir de pequeñas burbujas que van creciendo hasta colapsarse unas con otras y formar la superficie rugosa.

En la Fig. 7 se observa la superficie del PE-PSS con una capa muy delgada fracturada de PSS

que se fracturó con el recubrimiento de oro en el polímero necesario para verlo en el microscopio. El PSS tiene una carga electrostática negativa sobre la superficie, que al recubrirla con oro se colapsa aumentando la tensión superficial de la capa y fracturándola. Se puede ver una superficie lisa con pequeñas burbujas distribuidas en forma heterogénea que posiblemente fueron originadas por la evaporación del agua atrapada en el polielectrolito.

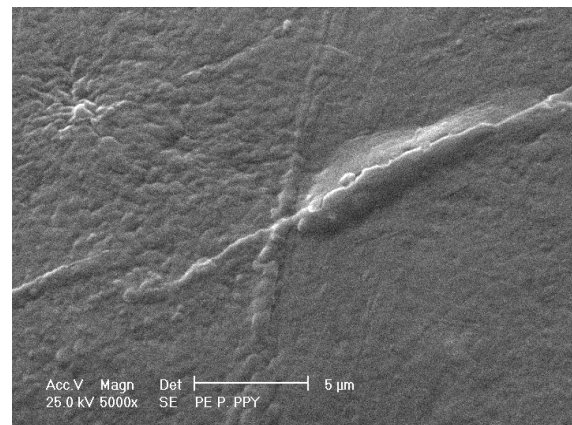


Fig. 6. Morfología de PE-PPy.

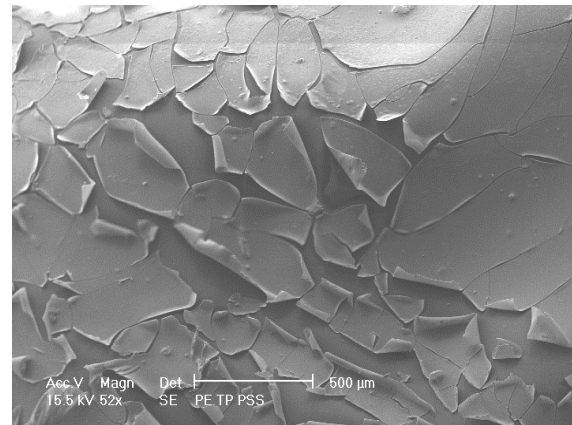


Fig. 7. Morfología de PE-PSS

En la Fig. 8 se muestra una micrografía del PE-PPy-PSS. Se observa que la capa de PSS también está fracturada, pero los trozos son más grandes que los de PE-PSS. En el fondo, se puede distinguir pequeñas formaciones redondas distribuidas de forma aleatoria, posiblemente sean las partes más altas de la morfología rugosa del PPy. La morfología del PPy predomina en la superficie, lo que indica que el PSS depositado después toma la orografía del PPy.

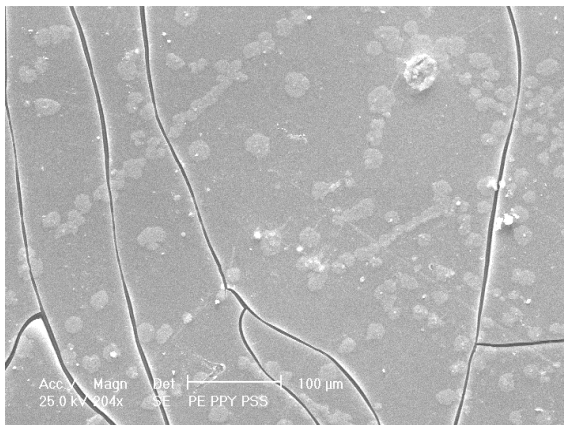


Fig. 8. Morfología de PE-PPy-PSS.

4. Conclusiones

El tratamiento por plasma de aire es un método efectivo para crear una distribución de cargas electrostáticas sobre la superficie del PE que soporten el autoensamblado de polielectrolitos. La capa de PSS depositada es transparente y de espesor aproximado de 2 μm .

Agradecimientos

Se agradece la participación de Leticia Carapia del Laboratorio de Microscopia electrónica del ININ por la ayuda brindada en los análisis SEM y a CONACyT por el apoyo para la realización de este trabajo con el proyecto 33077.

5. Bibliografía

- 1 - Yuri Lvov, Gero Decher, Helmuth Mohwald., *Langmuir*, 9, 481-486, 1993.
- 2 - Wei Chen and Thomas J. McCarthy., *Macromolecules*, 30, 78-86, 1997.
- 3 - Y. Lvov, G. Decher, G. Sukhorukov., *Macromolecules*, 26, 5396-5399, 1993.
- 4 - Meng Che Hsieh, Richard J. Ferris, Thomas J. McCarthy., *Macromolecules*, 30, 8453-8458, 1997.
- 5 - Yuri Lvov, Heinrich Haas, Gero Decher, Helmuth Mohwald., *J. Phys. Chem.* 97, 12835-12841, 1993.