

## **Matrices poliméricas biocompatibles compuestas con partículas metálicas sintetizadas por plasma**

Palacios J.C.<sup>1</sup>, Chávez J.A.<sup>1</sup>, Olayo M.G.<sup>2</sup>, Cruz G.J.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. Circuito exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán., D.F., C.P. 04510, México.

<sup>2</sup> Departamento de Física, ININ, Apdo. Postal 18-1027, Col. Escandón, D.F., C.P. 11801, México.

### **1. Resumen**

Se sintetizaron por plasma, excitados a corriente directa, compuestos en forma de película delgada de politiofeno-plata (PTh-Ag), politiofeno-yodo-plata (PTh-I-Ag) y polialilamina-plata (PAI-Ag). Se obtuvieron películas con espesores desde 0.3 hasta 3  $\mu\text{m}$  de matrices poliméricas con agregados de una aleación (90-10%) de plata-cobre en un amplio intervalo de fracción volumen,  $x$ , de metal a polímero. Se puede tener un buen control de la conductividad eléctrica y del tamaño de los agregados metálicos como una función de  $x$ . Se observó una distribución uniforme de agregados metálicos con diámetros entre 1  $\mu\text{m}$ , hasta partículas nanométricas. A valores bajos de  $x$  los compuestos más hidrofílicos, son los de PTh-Ag. Su dopado con yodo modifica la morfología, la energía de activación e incrementa en forma considerable el ángulo de contacto de los compuestos. Las propiedades fisicoquímicas de estos compuestos los convierten en materiales con aplicaciones biomédicas prometedoras.

### **2. Introducción**

Algunos metales, como el cobre, la plata y el mercurio, poseen efectos germicidas. La plata, a diferencia de los otros, es uno de los metales que presenta muy baja toxicidad a las células de los mamíferos y es uno de los más poderosos desinfectantes naturales [1], pues exhibe una actividad biocida de amplio espectro [2], y su baja volatilidad la convierte en un biocida de acción prolongada [3]. Los materiales que por un lado permita incorporar señales eléctricas a tejidos o nervios y que sean biocompatibles tienen mucho potencial en aplicaciones biomédicas. En este trabajo, se presenta la síntesis por plasma y la caracterización de compuestos en película delgada de matrices de politiofeno, politiofeno-yodo y polialilamina con agregados de plata y cobre.

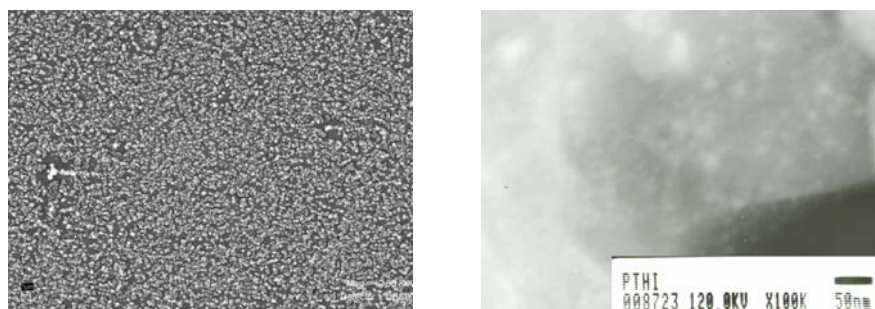
### **3. Condiciones experimentales**

Los compuestos se sintetizaron por plasma con polimerización y erosión catódica simultánea. La cámara de vacío consiste en un reactor de vidrio cilíndrico de 9 cm de diámetro y 950  $\text{cm}^3$  de volumen y dos tapas de acero inoxidable que soportan a las barras porta electrodos. El plasma se

generó a cd, dentro de un intervalo de presión desde  $3 \times 10^{-2}$  a  $5 \times 10^{-2}$  mbar. Se usaron dos electrodos planos, uno de acero inoxidable, de 6 cm de diámetro y otro de aleación plata-cobre (90%-10%), llamado electrodo de Ag, de 3.5 cm de diámetro. La separación entre electrodos fue de 3 mm. Las síntesis se realizaron a 800 V, con potencias desde 15 W hasta 120 W. El tiempo de síntesis fue variable, desde 120 hasta 360 min. El monómero se alimentó en fase gaseosa. La relación metal-polímero dentro de los compuestos se modificó regulando la tasa de alimentación de monómero al reactor. Los compuestos se formaron sobre sustratos de vidrio, colocados a dos centímetros de los electrodos, en el espacio comprendido entre la tapa negativa del reactor y el ánodo.

#### 4. Resultados y discusión

La estructura de los agregados metálicos se estudió por difracción de rayos X. Las muestras se midieron con una configuración de haz razante desde  $2^\circ$  hasta  $120^\circ$  en escala  $2\theta$ . Los patrones de difracción muestran el crecimiento de plata cúbica con orientación preferencial de los planos (111). La cantidad y distribución de los agregados metálicos dentro del polímero se estudiaron por microscopia electrónica de barrido y de transmisión.



*Figura 1. Micrografías de compuesto de PTh-I-Ag tomadas con SEM y TEM. Se puede ver una distribución uniforme de partículas metálicas submicrométricas y nanométricas.*

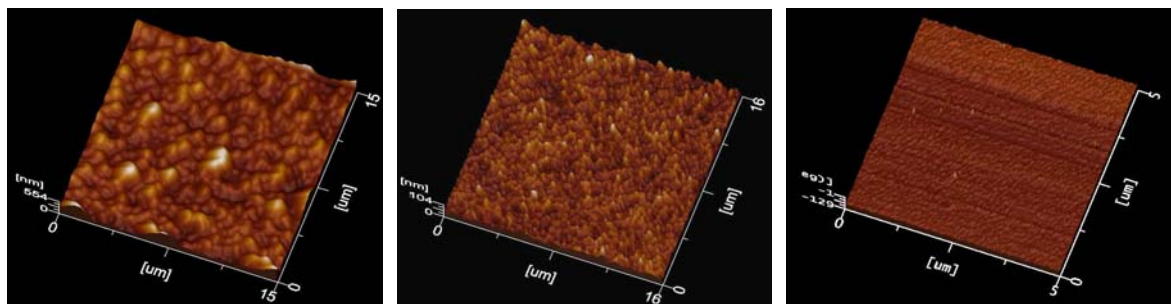


Figura 2. Topografía típica de compuestos de PTh-I-Ag, PTh-Ag y Pal-Ag, respectivamente. El dopado con yodo modifica considerablemente la topografía de los compuestos.

Las partículas de metal se distribuyen de manera más o menos uniforme. Sin embargo se encontró que su tamaño va desde aproximadamente un micrómetro hasta algunos nanómetros en función de la fracción volumen de metal a polímero,  $x$ , en los compuestos, ver Figura 1. A mayor contenido de metal, mayor es el tamaño de las partículas metálicas.

La morfología de los compuestos se estudió por microscopia de fuerza atómica. Se pueden observar superficies rugosas típicas de polímeros sintetizados por plasma. La rugosidad superficial disminuye también con el aumento de  $x$ , ver Figura 2.

La conductividad eléctrica a cd se evaluó como función de la temperatura en el intervalo de 25°C a 120 °C. La conductividad de compuestos con alto contenido metálico permanece prácticamente constante en ese intervalo. La resistencia eléctrica de la matriz polimérica resulta ser tan alta que para mejorar con fines prácticos la conductividad de los compuestos es necesario superar el valor del umbral de percolación previsto para partículas uniformes, para el caso de sistemas bidimensionales, aplicable a los compuestos en película delgada. A valores bajos de  $x$  la conductividad de los compuestos sigue un comportamiento tipo Arrhenius, ver Figura 3, en donde la energía de activación puede modificarse en función de  $x$  y de la conductividad eléctrica de la matriz polimérica.

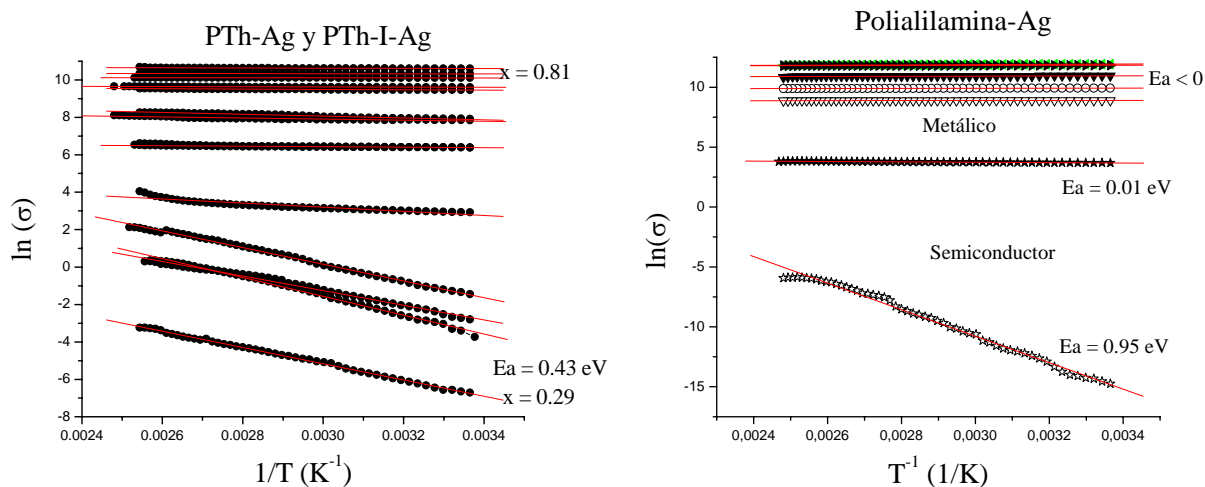


Figura 3. Comportamiento tipo Arrhenius de compuestos de PTh-Ag, PTh-I-Ag y Pal-Ag

Para evaluar la mojabilidad de los compuestos se realizaron mediciones de ángulo de contacto estático usando agua bidestilada. La temperatura se mantuvo constante a 38 °C. Las medidas se

tomaron con gotas de 8, 12 y 16  $\mu\text{l}$ . El valor de los ángulos de contacto se tomó de un promedio de 6 mediciones para cada muestra. La hidrofobicidad de las películas tiende a aumentar conforme crece  $x$ . A pesar de eso, los compuestos más hidrofílicos resultaron ser aquellos en base a PTh, con ángulos de contacto entre 35 y 37°, ver Figura 4.

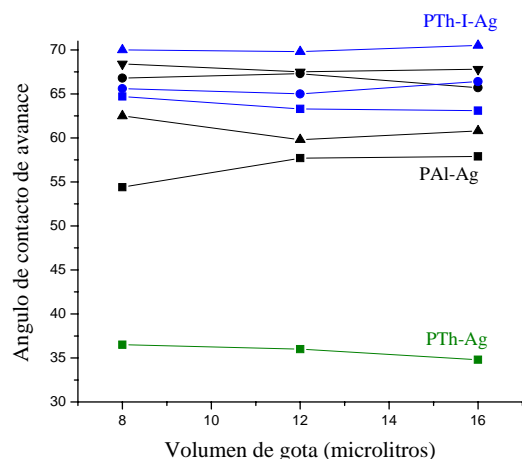


Figura 4. Ángulo de contacto de avance entre agua bidestilada y compuestos de PAI-Ag, PTh-I-Ag y PTh-Ag

## 5. Conclusiones

Se sintetizaron compuestos polímero-metal de PTh-Ag, PTh-I-Ag y PAI-Ag con agregados metálicos cuyo tamaño puede modificarse desde 1  $\mu\text{m}$  hasta 50 nm. La rugosidad de los polímeros aumenta ligeramente conforme disminuye la cantidad de metal, pero crece de forma considerable en el caso de compuestos de PTh-I-Ag, lo que puede atribuirse a la influencia del yodo. La conductividad eléctrica de los compuestos sigue un comportamiento tipo Arrhenius por debajo del umbral de percolación, con energía de activación que puede reducirse desde 0.29 eV, para PTh-Ag y desde 0.95 eV para PAI-Ag hasta alcanzar valores metálicos. El comportamiento hidrofílico coloca a este tipo de compuestos con un alto potencial de aplicaciones en el área electrobiomédica y como dispositivos de conversión de energía.

## 6. Referencias

1. S. Dumitriu. "Polymeric biomaterials", Marcel Dekker, 2ª Ed., New York, 2002
2. V. Sambhy, M. MacBride, B. Peterson, A. Sen. "Silver bromide nanoparticles/polymer composites: dual action tunable antimicrobial materials". Journal of the American Chemical Society, 128(30), 2006, 9798-9808

3. R. Kumar, H. Münsterdt, “Silver ion release from antimicrobial polyamide/silver composites”, *Biomaterials*, 26, 2005, 2081-2088