

# Compuestos polímero-metal con aplicaciones biomédicas

*J. Cuauhtémoc Palacios González<sup>1</sup>*

*Guillermo J. Cruz Cruz<sup>2</sup>*

*Ma. Guadalupe Olayo González<sup>2</sup>*

---

## RESUMEN

Este artículo describe la síntesis por plasma y la caracterización de compuestos polímero-metal con posibles aplicaciones como biomateriales. Se tomó particular atención en el tamaño de los agregados metálicos, en la rugosidad y en su hidrofiliidad. Se obtuvieron compuestos con conductividades eléctricas que van desde el intervalo correspondiente al de los semiconductores, hasta compuestos con conductividad metálica.

**Palabras clave:** plasma, procesamiento, materiales compuestos, semiconductores.

## INTRODUCCIÓN

Se entiende por biomaterial aquella sustancia que es usada en prótesis o en dispositivos médicos diseñados para estar en contacto con un ser vivo para una determinada aplicación y por un periodo específico de tiempo. Los biomateriales surgen en respuesta a la creciente necesidad tanto de dispositivos médicos como del remplazo de tejidos [1]. Dentro de los biomateriales se encuentran todo el grupo de materiales usados comúnmente en ingeniería: cerámicos, metales, polímeros y compuestos, cuya elección depende de la aplicación. Por ejemplo, es común el uso de polímeros para el remplazo de piel, tendones, ligamentos y sistemas basculares, mientras que se suelen usar los otros grupos para aplicaciones en donde requieren de cierta rigidez para soportar esfuerzos. Cabe aclarar que muchos de los materiales actualmente usados como biomateriales no fueron original-

---

<sup>1</sup> Universidad Autónoma del Estado de México. Facultad de Ingeniería. Ingeniería en Sistemas Energéticos Sustentables.

<sup>2</sup> Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Departamento de Física. cuauhtemocpalacios@hotmail.com

mente diseñados para tal función. Algunos fueron introducidos al cuerpo humano sin la certeza de su aceptación y se han ido mejorado por prueba y error. Por el contrario, otros con buenas expectativas de éxito han sido rechazados por algunos organismos. Lo ideal es diseñar un material con propiedades que satisfagan condiciones para un uso predefinido pero que a la vez se puedan integrar a los sistemas vivos. Los organismos generalmente hacen uso de proteínas, polisacáridos y combinaciones de ellos en fases poliméricas, por lo que muchos de los polímeros con estos componentes se han estudiado como biomateriales [2].

Por otro lado, podemos definir a un compuesto como aquel material formado de dos o mas componentes, los cuales pueden distinguirse y en principio pueden separarse, buscando obtener las propiedades favorables de cada uno de sus componentes. Cuando se menciona que uno de los componentes puede distinguirse del otro o de los otros, se ha usado como límite a la resolución alcanzada por el microscopio electrónico [3].

La técnica de síntesis de materiales por plasma, y en particular la polimerización es de particular interés cuando se buscan aplicaciones biomédicas. Esto se debe a que permite de manera simultánea polimerizar y depositar películas poliméricas sobre una gran variedad de sustratos, lo que resuelve parcialmente la dificultad que presenta la síntesis por técnicas convencionales como la de algunos polímeros semiconductores. Además es posible sintetizar una diversidad de copolímeros y materiales compuestos en forma de película delgada [3].

En este artículo se describe la síntesis de compuestos polímero-metal realizada por plasma. Se discuten sus propiedades con potencial uso como biomateriales y en electrónica. Los polímeros usados como matriz presentan relativamente baja conductividad eléctrica, pero debido a los valores de su energía de activación pueden clasificarse como semiconductores. La matriz polimérica pertenece ya sea al grupo de los polímeros heterocíclicos aromáticos insaturados como el politiofeno, o a otros, como la polialilamina en la que se espera que sus grupos OH le permitan acoplarse a grupos químicos de los seres vivos. Se realizaron también síntesis con iodo buscando modificar las propiedades eléctricas de los compuestos de politiofeno. El metal usado como inclusiones en la matriz polimérica es una aleación de plata (90%) con cobre (10 %). El cobre tiene buena conductividad eléctrica, es después de la plata el segundo mejor conductor de electricidad. Al igual que la plata el cobre presenta buenas cualidades biocidas, pero a diferencia de la plata, resulta tóxico a altas concentraciones. Por su parte la plata metálica al interactuar con tejidos vivos es capaz de liberar iones con efectos biocidas de amplio espectro por periodos prolongados [4]. Durante las síntesis se buscaron obtener compuestos con acción biocida de amplio espectro, para posibles aplicaciones como biomateriales aplicados al tratamiento de heridas o lesiones de la piel. Además se estudia la conductividad eléctrica. Se desea obtener materiales que en función de la concentración metálica sean capaces de conducir pulsos eléctricos, y que además sean lo suficientemente hidrofílicos, de tal manera que puedan ser aceptados por el organismo durante periodos moderados de tiempo. Los compuestos estudiados son politiofeno-plata-cobre (PTh-Ag), politiofeno dopado con iodo-plata-cobre (PTh-I) y polialilamina-plata-cobre (PAL-Ag).

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

Inicialmente los polímeros se sintetizaron en capas delgadas mientras que el metal se depositó sobre la superficie de las películas previamente formadas. Se buscaron condiciones apoyadas de presión

en la cámara y voltaje en los electrodos para finalmente realizar las síntesis de los compuestos de manera simultánea, mediante erosión catódica de electrodos metálicos y polimerización por plasma. El reactor para la síntesis se compone de un tubo de entre 15 y 25 cm de longitud y 9 cm de diámetro. Dentro del reactor se usaron dos electrodos, uno de acero inoxidable y otro de aleación plata-cobre (90-10%). El de acero inoxidable de 6.5 cm de diámetro y el de plata-cobre de 3.5 cm, separados una distancia de entre 3 y 5 mm. Para la síntesis de compuestos el plasma se generó a una presión de  $3 \times 10^{-1}$  hasta  $5 \times 10^{-1}$  mbar y corriente directa a una diferencia de potencial de entre 650 y 900 V. Los monómeros se introducen al reactor en fase vapor, de la misma manera que el iodo en el caso de la síntesis de PTh-Ag-I. Las películas de polímero se sintetizaron en tiempos desde 90 min hasta 300 min. La plata se depositó por plasma de resplandor con acoplamiento resistivo con corriente directa. Los compuestos se depositan sobre sustratos de vidrio. Para el análisis por TEM se usaron muestras depositadas sobre cristales de NaCl. En la Figura 1 se presenta un esquema del arreglo experimental usado. Detalles específicos correspondientes a la síntesis de cada material pueden encontrarse en las referencias [5]-[8].

Figura 1

DIAGRAMA DEL REACTOR EMPLEADO PARA POLIMERIZACIÓN

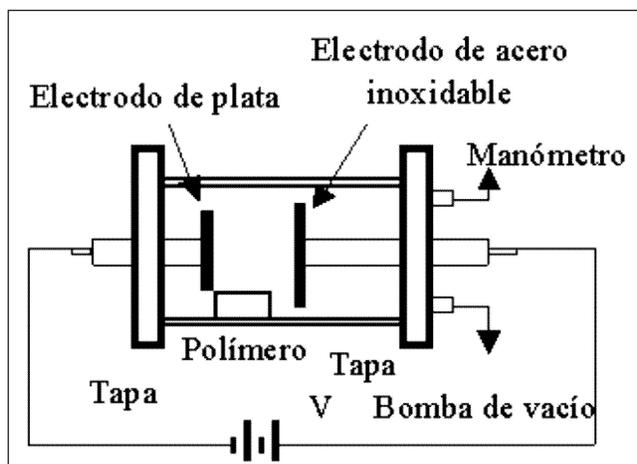


Diagrama del reactor empleado para polimerización y síntesis de compuestos por erosión catódica de plata

## CARACTERIZACIÓN

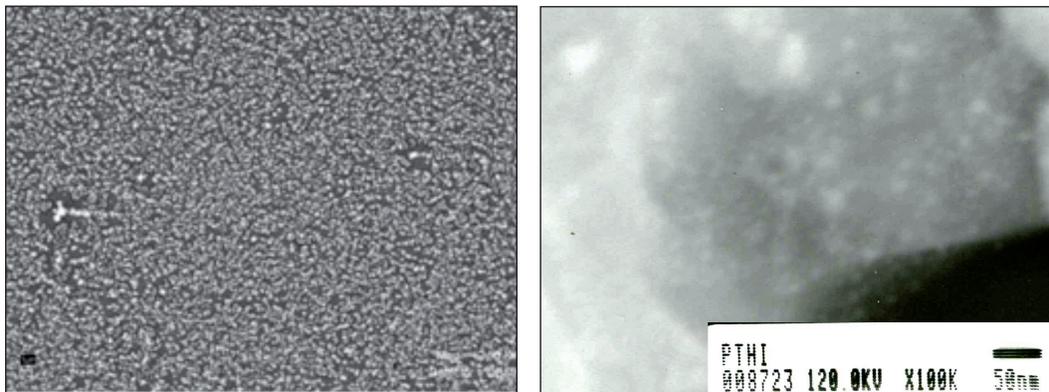
Los compuestos se caracterizaron por técnicas de microscopía electrónica y de barrido (SEM) y transmisión (TEM), microscopía de fuerza atómica (AFM), medición de ángulo de contacto y medición de conductividad eléctrica a cd.

El espesor de las películas depende de la tasa de alimentación de monómero y del tiempo de síntesis. Para el caso de polímeros con baja concentración metálica se requiere de una tasa de alimentación de monómero mayor que cuando se buscan concentraciones metálicas altas. Para mantener la descarga de resplandor en un reactor con electrodos internos es necesario evitar que el polímero se deposite sobre los electrodos, por lo que la tasa de alimentación de monómero no puede ser tan alta como cuando el reactor se alimenta a radiofrecuencia. En los electrodos hay

una competencia entre la rapidez de crecimiento de polímero y la rapidez con que se erosiona el cátodo, lo que hace compleja la predicción de la velocidad de crecimiento de los compuestos. Los espesores se midieron de las micrografías de SEM. Se obtuvieron películas con espesores desde 0.3 hasta 3  $\mu\text{m}$ . Usando técnicas de microscopía electrónica de barrido y de transmisión, ver Figura 2, se puede determinar la cantidad y distribución de los agregados metálicos dentro del polímero. Del análisis del tamaño de los agregados y de la frecuencia en con que se presentan se encontró que es posible formar compuestos con inclusiones metálicas con tamaño desde 1  $\mu\text{m}$  hasta inferiores a 50 nm. La distribución del tamaño de las partículas metálicas es multimodal y en la misma síntesis se pudieron encontrar agregados dentro de todo el intervalo de tamaño. Sin embargo en las zonas mas alejadas de los electrodos el tamaño es siempre menor que en las zonas cercanas, en donde la fracción de metal crece considerablemente. Para su uso como biocida esta distribución multimodal puede ser favorable debido a que en la literatura se ha encontrado que en compuestos polímero-plata la efectividad de las partículas de plata puede ser tan buena o mejor en el caso de agregados en tamaños micrométricos que en el caso de agregados nanométricos.

Figura 2

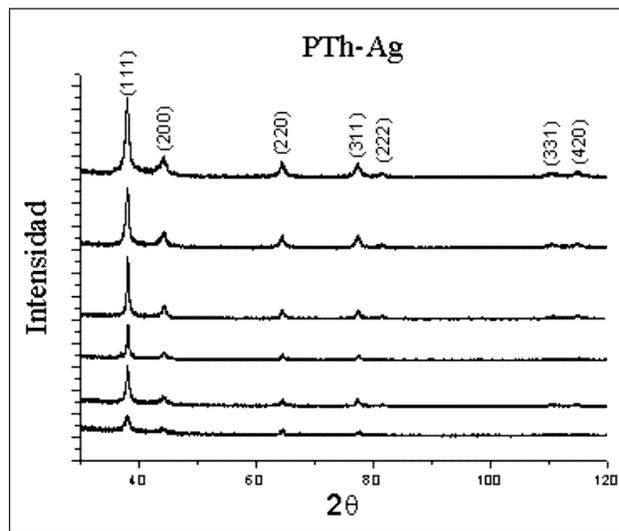
MICROGRAFÍAS DE COMPUESTO DE PTh-I-Ag TOMADAS CON SEM Y TEM



Micrografías de compuesto de PTh-I-Ag tomadas con SEM y TEM. Se puede ver una distribución no uniforme de partículas metálicas submicrométricas y nanométricas.

Los rayos X permiten estudiar la estructura de los agregados metálicos, que son desprendidos directamente del cátodo por impacto iónico y depositados sobre o dentro de la matriz polimérica. Las muestras se midieron con una configuración de haz razante desde  $2^\circ$  hasta  $120^\circ$  en escala  $2\theta$ . Debido a que el contenido de cobre es mucho menor que el de plata, no es posible detectarlo de manera confiable en los análisis. En los patrones de difracción de rayos X de PTh-Ag y PTh-I-Ag se observan picos intensos en  $38.1^\circ$  y  $44.2^\circ$  en escala  $2\theta$ , correspondientes a los planos (111) y (200) de la plata con una alta relación de intensidades, lo que indica orientación preferencial de los planos (111). En todos los casos los patrones de difracción muestran el crecimiento de plata cúbica con orientación preferencial de los planos (111), ver Figura 3. Los picos de los difractogramas son los correspondientes a la plata cúbica del cátodo con parámetro de red  $a = 4.09 \text{ \AA}$ . En los difractogramas solo puede observarse plata metálica, lo que es indicativo de que los agregados metálicos no forman enlace químico con la matriz de polímero. Esta hipótesis pudo comprobarse mediante análisis XPS para compuestos de polianilina con plata sintetizados en el mismo laboratorio y bajo condiciones similares a la de los compuestos aquí descritos [9].

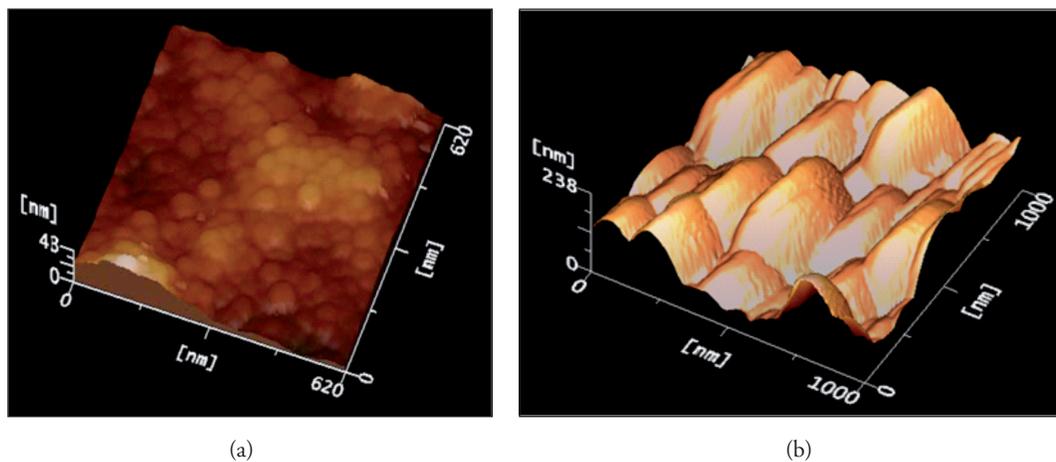
Figura 3  
DIFRACTOGRAMAS TÍPICOS DE POLÍMERO-PLATA



Mediante microscopía de fuerza atómica es posible cuantificar la morfología de los compuestos. Como es bien sabido una de las propiedades superficiales determinantes para la bioaceptación o rechazo de un material es su rugosidad. Se pueden observar superficies rugosas típicas de polímeros sintetizados por plasma, aunque la rugosidad depende en gran medida de la densidad de potencia en la descarga, del tiempo de síntesis y de la cercanía de las películas de los electrodos. La rugosidad superficial disminuye también con el aumento de la fracción volumétrica de metal en la matriz polimérica,  $x$ , ver Figura 4. pero crece de forma considerable, alrededor de un 200% en el caso de compuestos con yodo. Esto puede atribuirse al tamaño de la molécula de yodo en comparación con la de los monómeros que participan en la síntesis.

25

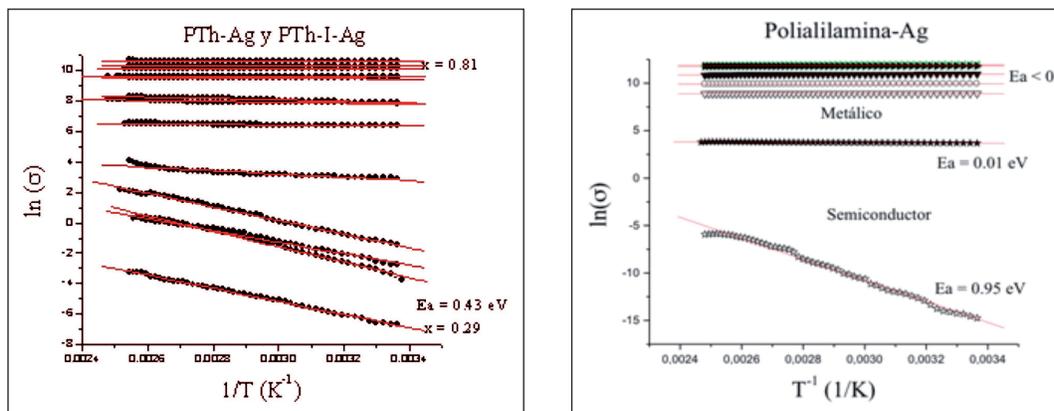
Figura 4  
TOPOGRAFÍAS



a) Topografía típica de compuestos sin yodo. b) Topografía de los compuestos PTh-I-Ag. Puede observarse un incremento considerable en la rugosidad bajo la presencia de yodo.

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 la conductividad eléctrica de los compuestos es necesario superar el valor del umbral de percolación previsto para partículas uniformes aplicable a los compuestos en película delgada. Con el iodo se buscó mejorar la conductividad eléctrica de la matriz de PTh. Aunque esto es posible, la conductividad eléctrica de la matriz no se ve tan afectada como cuando se sobrepasa el umbral de percolación. A valores bajos de  $x$  la conductividad de los compuestos sigue un comportamiento tipo Arrhenius, ver Figura 5, en donde la energía de activación puede modificarse en función de  $x$  y de la conductividad eléctrica de la matriz polimérica.

Figura 5  
COMPORTAMIENTO TIPO ARRHENIUS DE COMPUESTOS DE PTh-AG, PTh-I-AG Y PAL-AG

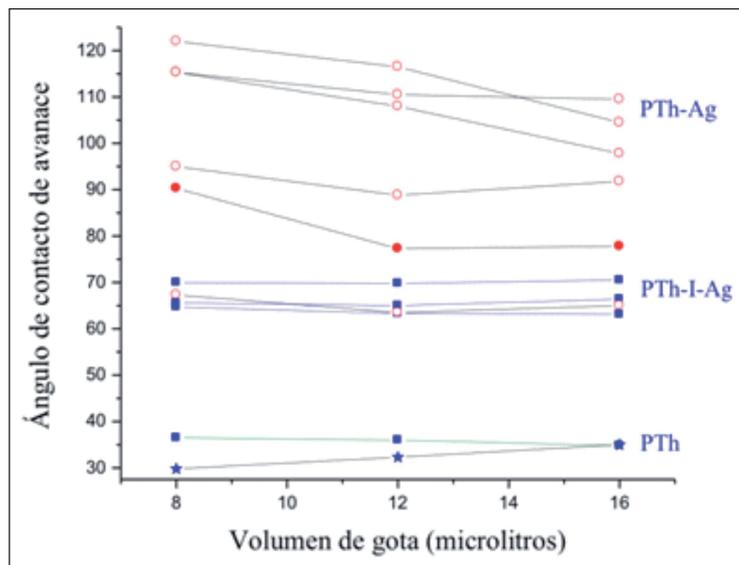


Para evaluar la mojabilidad de los compuestos se realizaron mediciones de ángulo de contacto estático usando agua bidestilada. La temperatura se mantuvo constante a 38 C. Las medidas se tomaron con gotas de 8, 12 y 16  $\mu$ l. El valor de los ángulos de contacto se tomó de un promedio de 6 mediciones 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 6.

## CONCLUSIONES

Se sintetizaron compuestos con agregados metálicos cuyo tamaño puede modificarse desde 1  $\mu$ m hasta inferiores a 50 nm. La rugosidad de los polímeros aumenta ligeramente conforme disminuye la cantidad de metal, pero crece de forma considerable, como en el caso de compuestos de PTh-I-Ag, lo que puede atribuirse a la influencia del iodo. 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 PAL-Ag hasta alcanzar valores metálicos. El comportamiento eléctrico y el comportamiento hidrofílico, junto con la presencia de agregados de Ag-Cu con distribución multimodal colocan a este tipo de compuestos con un alto potencial de aplicaciones en el área biomédica y electrónica.

Figura 6  
 ÁNGULO DE CONTACTO DE AVANCE  
 ENTRE AGUA BIDESTILADA Y COMPUESTOS DE PAL-AG, PTh-I-AG y PTh-AG



## REFERENCIAS

- [1] Encyclopedia of Physical Science and Technology. Biotechnology, Third Edition, Academic Press, (2002), 173-175.
- [2] Ravin Narain, "Engineered carbohydrate-based materials for biomedical applications", Wiley, New Jersey, (2011).
- [3] D'Agostino R., "Plasma deposition, treatment, and etching of polymers", Academic Press, San Diego, 269-317, (1990).
- [4] R. Kumar, H. Münstedt, "Silver ion release for antimicrobial polyamide/silver composites", Biomaterials, 26, 2081-2088, (2005).
- [5] J. C. Palacios, M. G. Olayo, J. Morales, G. J. Cruz, R. Olayo. VII Simposio Latinoamericano de Polímeros, SLAP 2000, Formación por plasmas de compuestos polímero-metal. Memorias de congreso, La Habana, (2002).
- [6] J. C. Palacios, S. López, M. G. Olayo, J. Morales, G. J. Cruz, R. Olayo, "Conductivity and crystallinity in plasma-polymerized thiophene films". 7th Pacific Polymer Conference, Oaxaca (2001).
- [7] J. C. Palacios, J. A. Chávez, M. G. Olayo, G. J. Cruz "Compuestos hidrofóbicos e hidrofílicos de politiofeno, plata y yodo sintetizados por plasma" XVII Congreso Técnico Científico ININ-SUTIN, Centro Nuclear Nabor Carrillo, (2007), 1-4.
- [8] J. C. Palacios, J. A. Chávez, M. G. Olayo, G. J. Cruz, "Matrices poliméricas biocompatibles compuestas con partículas metálicas" XX Congreso Nacional SPM, (2007), 26-29.
- [9] J. C. Palacios, "Estudio sobre las propiedades eléctricas de películas delgadas de polianilina y politiofeno sintetizadas por plasma", Tesis doctoral, (2005).