

# ESTUDIO DE LA MODIFICACIÓN CON PLASMA DE AIRE Y NITRÓGENO DE SUPERFICIES DE POLICARBONATO (PC)

M. G. Neira Velázquez<sup>1\*</sup>, M. M. Orozco Sifuentes<sup>1</sup>, Y. Martínez Reséndiz<sup>1</sup>, A. I. Ramos Cano<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA). Blvd. Enrique Reyna H. # 140. Saltillo, México. 25253. gneira@ciqa.mx*

<sup>2</sup> *Facultad de Ciencias Químicas (U. A. de C.) Blvd. V. Carranza s/n. Colonia República Oriente, Saltillo, México.*

## Resumen

En este trabajo se utilizó la tecnología del plasma para modificar superficialmente policarbonato (PC), con el objetivo de obtener un material que además de poseer excelentes propiedades en masa posea las propiedades necesarias en superficie que posteriormente pueda generar compatibilidad con sistemas biológicos.

Se elaboraron películas delgadas de PC sobre sustratos de vidrio, las cuales fueron sometidas a tratamiento con plasmas de aire y nitrógeno durante dos tiempos 30 y 300s a una potencia de 50W. Las superficies originales así como las tratadas fueron caracterizadas por ángulo de contacto (CA), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y microscopia de fuerza atómica (AFM), obteniendo cambios tanto en la morfología como en la composición química elemental de las superficies de PC.

## Introducción

Hasta hoy, un gran número de polímeros ha sido estudiado para su aplicación como biomateriales en la farmacéutica y en la cirugía. Podemos definir un biomaterial como un material no biológico utilizado en un dispositivo médico, destinado a interactuar con sistemas biológicos<sup>1</sup> tales como en implantes o prótesis. Aunque existen materiales que son aceptados sin mucho problema por el organismo, generalmente no son muy comunes, y normalmente se presentan problemas de rechazo del organismo hacia el material implantado. El ensamble de estos dispositivos necesita en la mayoría de los casos un pre-tratamiento de la superficie polimérica, que por lo general no presenta biocompatibilidad. Por medio de la tecnología de plasma podemos obtener nuevos materiales con propiedades de superficie adecuadas para llevar a cabo una buena interacción, específicamente para aplicaciones donde el polímero va a tener contacto directo con fluidos biológicos como la sangre.

El plasma es mejor conocido como el cuarto estado de la materia y es un gas parcialmente ionizado, compuesto por iones, electrones, meta-estables y radiación ultravioleta.<sup>2</sup> Las especies del plasma reaccionan con las superficies poliméricas y mejoran las propiedades superficiales de estas. Mediante plasma se agregan nuevos grupos químicos en las superficies de los materiales poliméricos, modificando su estructura superficial y creando así un nuevo material con un valor agregado. El PC es un muy buen candidato para este propósito ya que por lo general es un polímero utilizado en la elaboración de utensilios médicos, altamente transparente, con excelentes propiedades mecánicas, térmicas y ópticas<sup>3</sup> resaltando su alta claridad parecida a la del vidrio, característica crítica en análisis clínicos y diagnóstico donde la visibilidad de tejidos, sangre y otros fluidos es requerida, su alta tenacidad, resistencia al impacto, calor y su ligereza son propiedades que ofrece una inusual combinación de resistencia, rigidez y dureza. Es por eso, que el policarbonato es ampliamente utilizado en el área

clínica, ya que es un muy buen candidato para elaborar dispositivos biocompatibles. Y la tecnología del plasma es un método por medio del cual podemos obtener superficies con grupos químicos que pueden llegar a ser compatibles con sistemas biológicos.<sup>4</sup>

## **Sección Experimental**

En este trabajo se utilizó PC comercial (Hexan, GE Plastics). Se prepararon películas delgadas sobre sustratos de vidrio. Para la preparación de las películas se disolvió el PC en cloroformo a una concentración del 2%, esta solución fue depositada por la técnica de *spin coating* sobre soportes de vidrio.

### **Tratamiento de PC con plasma de aire y nitrógeno**

El tratamiento se llevó a cabo en un reactor de plasma cilíndrico de corriente continua de 50 cm de largo con un diámetro de 12 cm y volumen de 5.5 litros. El equipo cuenta con una bomba mecánica Edwards RV12 (USA), y una trampa de vidrio para nitrógeno líquido por medio de los cuales se obtiene el vacío necesario para producir el plasma. La presión del sistema se mide mediante un sensor de presión pirani marca Alcatel, 74009 y un registrador ACS 1000. El plasma es generado por una bobina hecha de alambre de cobre aislado que forma 9 espiras alrededor del cuerpo del cilindro de vidrio, uno de los extremos del alambre de cobre está conectado a un generador de radiofrecuencia (Advanced Energy RFX 600) y un amplificador de frecuencias (ATX 600). Las películas de PC se trataron con plasma de aire y nitrógeno a una presión de  $2.5 \times 10^{-2}$  mbar. Se aplicó una radiofrecuencia de 50W.

### **Caracterización de las superficies modificadas**

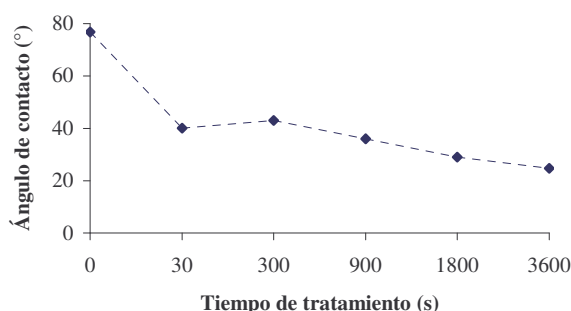
Comúnmente solo las capas más externas (25-100Å) de una superficie son modificadas por tratamiento por plasma. Para obtener información sobre las capas moleculares de la superficie se aplican técnicas extremadamente sensibles.<sup>5</sup> Para las determinaciones de ángulo de contacto se utilizó agua destilada y las mediciones se llevaron a cabo en un Goniómetro Ramé-Hart. Además de medir el ángulo de contacto con agua sobre las superficies modificadas, también se estableció la estabilidad de los polímeros modificados. Para ello, el policarbonato modificado fue expuesto a tres medios, durante un periodo de 30 días. Los tres medios en los que se almacenaron las muestras fueron: agua, refrigeración y medio ambiente del laboratorio. Cada tres días se tomaban 3 muestras y se les medía el ángulo de contacto, de esta forma se evaluó la estabilidad de los polímeros modificados por plasma.

Para evaluar la topografía, se obtuvieron micrografías de las superficies tratadas y sin tratar en un microscopio de fuerza atómica (AFM) Multidimension 3100 digital instruments aplicando modo Tapping a una velocidad de 0.2 Hz, analizando una área de  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ . El análisis químico por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se llevó a cabo en el Departamento de Fisicoquímica de Superficies del Centro de la Materia Condensada en Ensenada, BC. El equipo es un modelo Riber LDM-32.

## **Resultados y discusión**

Los polímeros en general presentan superficies altamente hidrofóbicas con ángulos de contacto en agua de alrededor de 80°. Un tratamiento con plasma genera nuevos grupos químicos en la superficie del polímero y provoca que la superficie polimérica cambie de hidrofóbica a hidrofílica. En la Figura 1 se presenta el cambio en ángulo de contacto en

función del tiempo de tratamiento, para policarbonato tratado a una potencia de 50W, se aprecia que el ángulo de contacto disminuye con el tiempo de tratamiento. El ángulo de contacto para el PC original es de  $76^\circ$ , mientras que el ángulo de contacto para el polímero tratado durante 3600s es de  $22^\circ$ . La disminución tan drástica en el ángulo de contacto indica que la superficie pasó de ser hidrofóbica a hidrofílica. Una superficie hidrofílica es atractiva para que exista una buena interacción con diversos medios biológicos. La disminución en ángulo de contacto también indica que tenemos superficies con grupos polares, que son afines al agua.



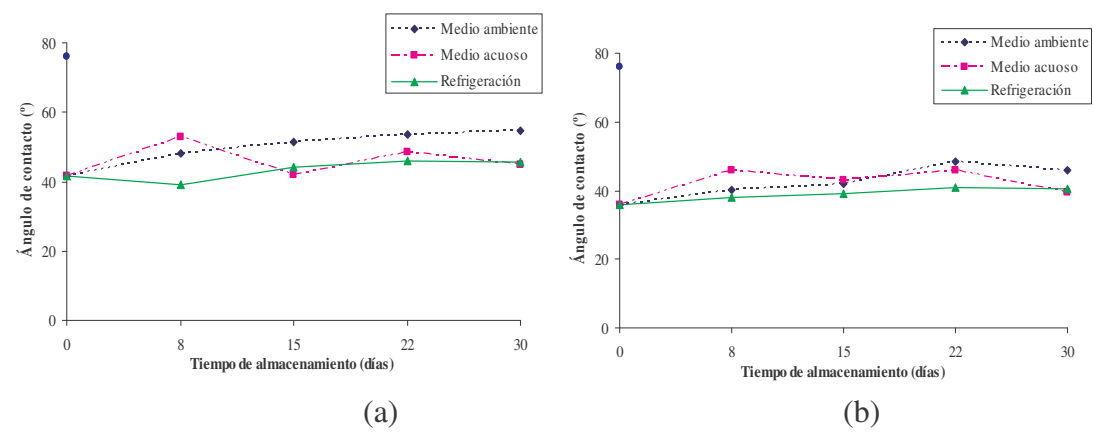
**Figura 1.** Variación del ángulo de contacto vs tiempo de tratamiento para PC modificado con plasma de aire a 50W

En la Figura 2(a) se presentan los cambios en el ángulo de contacto del PC tratado con plasma de aire 50W/5min en función del tiempo de almacenamiento para las tres diferentes condiciones de almacenamiento. El ángulo de contacto para el polímero sin modificar es de  $76^\circ$  y para el modificado 50W/5min a tiempo cero fue de 40 y después de almacenarla durante 30 días en refrigeración aumento hasta un valor de 45, mientras que en las muestras almacenadas en medio ambiente el ángulo de contacto varió de 40 a  $54^\circ$ , por lo cual podemos concluir que los polímeros almacenados en refrigeración son más estables que los almacenados en medio ambiente y en medio acuoso. Se observa que la tendencia que sigue el PC tratado 50W/5min se repite en el PC tratado a 50W/15min (Figura 2b).

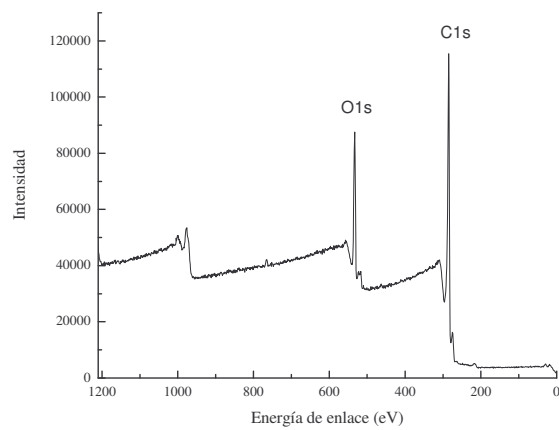
El análisis químico superficial se realizó mediante la técnica de XPS. En la Figura 3 se presenta el espectro de baja resolución para PC sin modificar, en el espectro se aprecia la presencia de los picos correspondientes a carbono (C 1s) y oxígeno (O 1s) localizados a 285 y 532 eV respectivamente. La estructura química del PC esta conformada por C, H y O, el equipo de XPS detecta casi cualquier elemento, excepto hidrógeno. Del espectro se obtuvieron los porcentajes de C y O, los cuales fueron de 86.7y 13.3%, estos valores coinciden con la estequiometría del polímero.

En la Figura 4 (a) se presenta el espectro de PC tratado con plasma de aire y se observan los picos de C1s y de O1s en 285 y 533 eV respectivamente, de los cuales se obtuvo su porcentaje, teniendo un 69.3% para C y un 23.6% para O, que en comparación con el PC sin modificar presenta una disminución en el porcentaje de C y un incremento en el de O. Además presenta un nuevo pico en 400 eV, el cual es característico del N, lo que nos indica la presencia de un nuevo elemento en la superficie del PC y el cual esta en una concentración de 7.1%. Mientras que en el espectro del PC tratado con plasma de nitrógeno durante 5min, Figura 4(b), también presenta el pico característico del N en 400 eV, además de los que corresponden al C y al O. Se obtuvieron los porcentajes de cada elemento siendo el de N de un 6.8%, el de C de un 77.5% y el de O de un 15.7%,

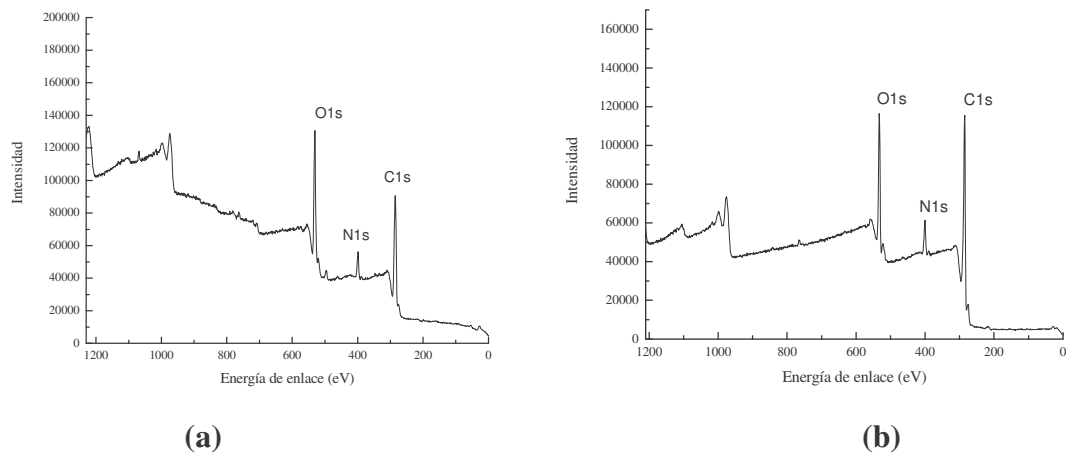
que en comparación con el espectro anterior la concentración de N y de O es menor y la de C es mayor.



**Figura 2.** Variación del ángulo de contacto de PC modificado y almacenado en diferentes medios vs tiempo de almacenamiento. PC tratado con plasma de aire a 50W durante (a) 5min, (b) 15min.

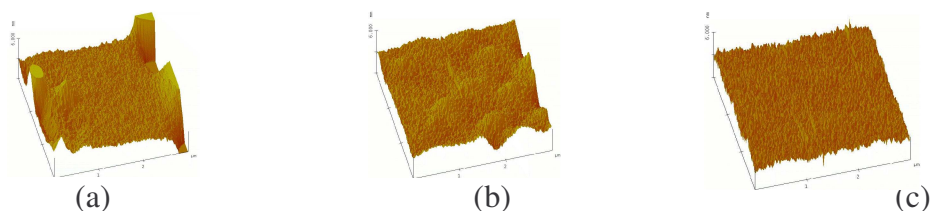


**Figura 3.** Espectro XPS de PC sin tratar



**Figura 4.** Espectros XPS de PC tratado a 50W/5min con (a) plasma de aire, y (b) plasma de nitrógeno

En las micrografías obtenidas por AFM se aprecia una topografía rugosa tanto en el PC sin tratar 5(a), como en el PC tratado con plasma de aire. En las superficies de PC tratado con plasma de aire durante 30s 5(b) y 300s 5(c) se observa una reducción en la altura de los relieves, lo cual se refleja en los factores de rugosidad obtenidos en cada superficie, siendo de 1,669 para PC sin tratar, de 0.407 para PC 50W/30s modificado en plasma de aire y de 0.283 para PC 50W/300s modificado en plasma de aire. Tomando en cuenta estos valores y por lo que podemos observar la rugosidad de las películas disminuye con forme se aumenta el tiempo de tratamiento.



**Figura 5.** Micrografías AFM de PC (a) sin tratar, (b) tratado 50W/30s con plasma de aire y (c) tratado 50W/300s con plasma de aire

## Conclusiones

- 1.- Las superficies de PC sometidas a tratamiento con plasma de aire y nitrógeno adquirieron características de hidrofiliidad, lo cual se puede ver reflejado en las mediciones de ángulo de contacto realizadas a las superficies tratadas y las cuales se mantienen estables en condiciones de refrigeración, ya que el ángulo de contacto original del PC de  $76^{\circ}$  disminuyo hasta cerca de  $40^{\circ}$  con el tratamiento de plasma y en refrigeración aumento solo hasta  $45^{\circ}$ .
- 2.- En los espectros de XPS se observa notablemente la presencia de un nuevo elemento, el N, el cual no esta presente normalmente en el PC original por lo cual tanto el plasma de aire como el de nitrógeno producen grupos químicos a base de N en las superficies de PC, siendo estos grupos de gran importancia puesto que son los compuestos nitrogenados los necesarios para llevar a cabo interacciones favorables para la compatibilidad con sistemas biológicos.
- 3.- El tratamiento con plasma no solo modifica la composición química de las superficies si no que además influye en la topografía de estas, puesto que el factor de rugosidad disminuyo notablemente en las películas tratadas a tiempos largos. Por lo que podemos deducir que a mayor tiempo de tratamiento por plasma menor será la rugosidad.

## Referencias

1. Abraham, G. A., Gonzalez, M. F., Cuadrado, T. R., *Ciecia Hoy* 1998, **9**(49).
2. -Yasuda, H. *Plasma Polymerization*, Academic Press, Orlando 1985.
3. Instituto Mexicano del Plástico Industrial, *Enciclopedia del Plástico* Tomo 2, Cap. 13, 26.
4. Haddow, D. B., Steele, D. A., Short, R. D., Dawson, R. A., Macneil, S., *J Biomed Mater Res A*. 2003, **64**(1), 80.
5. Bain, C. D., Whitesidesn, G. M., *J. Am. Chem. Soc* 1998, **110**, 5897.