



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

---

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE POLÍMEROS POROSOS SINTETIZADOS POR  
PLASMA**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRA EN CIENCIA DE MATERIALES

**PRESENTA:**

MARIBEL GONZÁLEZ TORRES

**DIRIGIDA POR:**

DR. VÍCTOR SÁNCHEZ MENDIETA

DR. GUILLERMO J. CRUZ CRUZ

DRA. MA. GUADALUPE OLAYO GONZÁLEZ



Toluca de Lerdo, Estado de México, Noviembre de 2012



Toluca, México  
25 de octubre de 2012

**P. de Maestría en Ciencia de Materiales Maribel González Torres**  
**Facultad de Química, UAEM**  
**Presente**

La que suscribe Directora de la Facultad de Química, dependiente de la Universidad Autónoma del Estado de México, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación de Grado estará formado por:

Dr. Víctor Sánchez Mendieta  
**PRESIDENTE**

**FIRMA**

M. en C.M. Gustavo López Tellez  
**SECRETARIO**

Dra. Sofia Guillermina Burillo Amezcua  
**PRIMER VOCAL**

Dr. Pedro Guillermo Reyes Romero  
**SEGUNDO VOCAL**

Dr. Oscar Fernando Olea Mejía  
**TERCER VOCAL**

Dra. Dora Alicia Solis Casados  
**SUPLENTE**

Dr. Guillermo J. Cruz Cruz  
**SUPLENTE**

**ATENTAMENTE**  
**PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO**

*"2012, Año internacional de la Energía Sostenible para Todos"*

**M. en A.P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARIA GONZALEZ M.**  
**DIRECTORA**



**FACULTAD DE QUIMICA**  
**DIRECCION**

c.c.p. Archivo



## ***AGRADECIMIENTOS***

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares por la oportunidad de realizar este trabajo en sus instalaciones y por el apoyo otorgado mediante los proyectos CB-202 “Diseño de biomateriales poliméricos nanoparticulados derivados de pirrol” y CB-203 “Biopolímeros microporosos sintetizados por plasma” que se llevan a cabo en el Laboratorio de Procesamiento por Plasma de Materiales en el Departamento de Física.

A la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México por los conocimientos y herramientas necesarias adquiridos durante esta etapa de formación.

A CONACYT por el apoyo financiero para realizar la parte experimental del trabajo y a la beca otorgada a través de los proyectos 130190 y 154757.

A COMECYT por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo.

Al Dr. *Guillermo Cruz* y Dra. *Guadalupe Olayo* la confianza, paciencia, apoyo durante la dirección de este trabajo, principalmente por la oportunidad de ser parte de su grupo de trabajo.

Al Dr. *Víctor Sánchez Mendieta* por su apoyo, conocimientos, experiencias, orientación y comentarios durante la realización de este trabajo.

A los revisores y miembros del jurado

Al Dr. *Juan Morales* de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa por su apoyo y disposición durante la realización de los análisis de microscopía electrónica de transmisión.

Al C. *Jorge Pérez*, técnico del laboratorio de microscopía electrónica de Barrido, por su paciencia, disposición y colaboración en los análisis SEM.

A *Patricia Necochea* por sus consejos y apoyo brindado.

A los catedráticos de la Universidad Autónoma del Estado de México por su apoyo y disposición a lo largo de mi formación.

A mis padres por todo su amor, cuidado y tiempo. Muchas gracias por apoyarme siempre.

A mis hermanos, Alejandro, Rocío y José Alberto por todo lo que hemos aprendido juntos y su cariño incondicional.

A mis amigos, Dr. Guillermo, Dra. Lupita, Lidia, Elena, Geovanni, Paco, Raquel por todo su apoyo, consejos, experiencias y amistad.

A mis compañeros y amigos, por las aventuras y emociones durante esta etapa.

“Let no one rule your mind or body. Take special care that your thoughts remain unfettered. One may be a free man and yet be bound tighter than a slave. Give men your ear, but not your heart. Show respect for those in power, but don’t follow them blindly. Judge with logic and reason, but comment not. Consider none your superior, whatever their rank or station in life. Treat all fairly or they will seek revenge. Hold fast to your beliefs and others will listen.”

Christopher Paolini

## RESUMEN

Se presenta un estudio sobre la síntesis y procesamiento por plasma para la obtención de copolímeros porosos basados en pirrol, alilamina y etilenglicol. El objetivo es determinar las condiciones de síntesis a las que se producen mayor cantidad de poros en el copolímero. Estos materiales se copolimerizaron por medio de descargas luminiscentes en un reactor tubular de vidrio a  $10^{-1}$  mbar y 40-100 W utilizando yodo como dopante.

Los resultados indican que los copolímeros se forman como películas en capas compactas con aglomeraciones en la superficie para el caso de la combinación de PEG/I (Polietilenglicol/Yodo) y PEG/PAI/I (Polietilenglicol/Polialilamina/Yodo) a 100 W. En el caso de la combinación de etilenglicol pirrol y yodo, el copolímero se obtiene en forma de polvo y película con algunos poros de 0.03 a 2.28  $\mu\text{m}$  de diámetro.

Posteriormente, los copolímeros fueron sometidos a un tratamiento basado en absorción líquida y cambios súbitos de temperatura para congelar rápidamente el líquido atrapado en el material utilizando tres diferentes solventes: agua, etanol y acetona. Con este procedimiento se crearon poros de forma irregular aleatoriamente distribuidos en el copolímero con diámetros promedio entre 0.13 y 23.75  $\mu\text{m}$ . Al ser liofilizados con etanol y acetona se solubiliza parte del material, pero con agua este fenómeno no se presenta. Los poros agregados tienen la clasificación de macroporos incrementando el área superficial en el material, 5.97  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ .

La estructura química de los copolímeros tiene los grupos funcionales  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}-\text{O}$  y  $\text{O}-\text{I}$ . Los enlaces múltiples no pertenecientes a los monómeros iniciales fueron generados por la deshidrogenación de los monómeros y los compuestos intermedios durante la síntesis, la formación de estos enlaces es característica en los polímeros por plasma. Los principales estados energéticos de los átomos de C, O, N e I que componen a los copolímeros de este trabajo pueden ser asignados a los estados químicos  $\text{C}=\text{CH}-\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{CC}-\text{C}$ ,  $\text{C}-\text{NC}-\text{C}$ ,  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  y  $\text{O}-\text{I}$ , lo que sugiere que el copolímero está compuesto con diferentes proporciones de ambos monómeros.

La conductividad eléctrica volumétrica para los copolímeros porosos a las diferentes condiciones de síntesis se ubica entre  $10^{-9}$  y  $10^{-6}$  S/m quedando estos valores dentro de los semiconductores orgánicos, muy probablemente influenciados por la configuración porosa.



## ABSTRACT

This work presents a study on the synthesis by plasma and processing of copolymers based on pyrrole, allylamine and ethylene glycol to produce the highest porous density in the copolymers. Three different combinations were used: PEG/I (Polyethylene Glycol/Iodine), PEG/PAI/I (Polyethylene Glycol/ Polyallylamine/Iodine) and PEG/PPy/I (Polyethylene Glycol/Polypyrrole/Iodine), Iodine was used as dopant. The power and pressure were studied in the 40-100 W interval at  $10^{-1}$  mbar.

The results indicate that the copolymers were formed as consecutive layered films with agglomerations of particles on the surface, depending on the combinations of monomers and dopant. The highest pore density was obtained in PEG/PPy/I with pore diameter from 0.03 to 2.28  $\mu\text{m}$ .

To increase the porosity, the copolymers were lyophilized which consisted of a treatment based on liquid absorption and rapid changes in temperature to freeze the liquid trapped in the material, three different solvents were used: water, ethanol and acetone. This procedure formed irregularly shaped pores randomly distributed in the copolymer with average diameter between 0.13 and 23.75  $\mu\text{m}$ . When ethanol or acetone were used, part of the material was solubilized. This porosity was formed with macropores and increased the surface area of the material up to 5.97  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ .

The chemical structure of the copolymers have functional groups as  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}-\text{O}$  and  $\text{O}-\text{I}$ . The multiple bonds do not belong to the initial monomers suggesting that they were generated by dehydrogenation of the monomers and intermediate compounds during synthesis, the formation of these kind of bonds is a characteristic of plasma polymers. The main energy states of C, O, N and I that conform the copolymers of this work may be assigned to the chemical states  $\text{C}=\text{CH}-\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{CC}-\text{C}$ ,  $\text{C}-\text{NC}-\text{C}$ ,  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  and  $\text{O}-\text{I}$ , suggesting that the copolymers were made with different segments of the monomers and with other chemical states of their combinations.

The volumetric electrical conductivity of the porous copolymers at different synthesis conditions was located between  $10^{-9}$  and  $10^{-6}$  S/m, which are in the interval of organic semiconductors, most likely influenced by the porous configuration.

## ÍNDICE

RESUMEN.....	v
ÍNDICE .....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xi
ABREVIATURAS .....	xiv
OBJETIVO.....	xv
OBJETIVOS PARTICULARES.....	xv
METAS .....	xv
HIPÓTESIS.....	xv
ANTECEDENTES.....	1
1.1 Estado del arte .....	1
1.1.1 Porosidad.....	1
1.1.2 Poros.....	1
1.1.3 Síntesis y formación de medios porosos. ....	3
1.1.3.1 Empaquetamiento de partículas .....	3
1.1.3.2 Proceso Sol-Gel.....	4
1.1.3.3 Procesos de activación .....	5
1.1.4 Aplicaciones .....	5
1.1.5 Plasma .....	6
1.1.5.1 Polimerización por plasma .....	7
1.1.5.2 Mecanismos de acoplamiento .....	8
1.1.5.3 Compuestos a utilizar en polímeros porosos.....	10
1.1.5.4 Mecanismo de reacción.....	11
1.2 Técnicas de caracterización.....	14
1.2.1 Microscopia Electrónica de Barrido.....	14



1.2.2 Espectroscopia de Energía Dispersiva .....	15
1.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión .....	16
1.2.4 Espectroscopia Infrarroja .....	17
1.2.5 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X .....	18
1.2.6 Fisisorción de Nitrógeno .....	19
1.2.7 Conductividad Eléctrica .....	21
<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>24</b>
2.1 Síntesis por plasma de polímeros porosos.....	24
2.2 Caracterización del copolímero.....	25
2.2.1 Microscopía Óptica .....	26
2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido.....	26
2.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	26
2.2.4 Tamaño de poro.....	26
2.2.5 Espectroscopia de Energía Dispersiva .....	27
2.2.6 Espectroscopia Infrarroja .....	27
2.2.7 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X .....	27
2.2.8 Conductividad Eléctrica .....	28
2.2.9 Fisisorción de Nitrógeno .....	28
2.2.10 Liofilización .....	28
<b>RESULTADOS</b> .....	<b>29</b>
3.1 Síntesis de Copolímeros PEG/PAI/PPy/I .....	29
3.1.1 Análisis Morfológico.....	30
3.1.2 Análisis Elemental.....	32
3.1.3 Análisis Estructural .....	33

3.1.4 Conductividad Eléctrica .....	34
3.2 Efecto de la potencia en la síntesis de copolímeros PEG/PPy/I.....	36
3.2.1 Análisis morfológico .....	36
3.2.2 Microscopía Óptica .....	38
3.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido.....	40
3.3 Liofilización .....	43
3.3.1 PEG/PPy/I 40 W.....	43
3.3.2 PEG/PPy/I 60 W.....	45
3.3.3 PEG/PPy/I 80 W.....	47
3.3.4 PEG/PPy/I 100 W.....	48
3.4 Polvos .....	52
3.4.1 Morfología superficial.....	52
3.4.2 Morfología interna.....	53
3.5 Estructura química.....	54
3.5.1 Análisis elemental .....	54
3.5.2 Grupos Funcionales.....	55
3.5.3 Contenido elemental en la superficie .....	57
3.5.3.1 Estados químicos del Carbono .....	59
3.5.3.2 Estados químicos del Nitrógeno.....	62
3.5.3.3 Estados Químicos del Oxígeno .....	63
3.5.3.4 Estados Químicos del Yodo .....	64
3.6 Análisis Textural .....	65
3.6.1 Fisisorción de Nitrógeno .....	65
3.7 Conductividad eléctrica.....	67

CONCLUSIONES ..... 70

REFERENCIAS ..... 72

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Comparación de clasificación de poros IUPAC con clasificación Setzer.....	2
Figura 1.2. Modelo de poros.....	2
Figura 1.3. Tipos de poro. ....	3
Figura 1.4. Arreglos para generar plasma a) resistivo, b) inductivo y c) capacitivo.....	9
Figura 1.5. Estructura química del Etilenglicol.....	10
Figura 1.6. Estructura química del pirrol.....	10
Figura 1.7. Esquema del microscopio electrónico de barrido. ....	15
Figura 1.8. Diagrama del espectrómetro de energía dispersiva.....	16
Figura 1.9. Diagrama de un microscopio electrónico de transmisión. ....	17
Figura 1.10. Espectro electromagnético. ....	18
Figura 1.11. Diagrama de un espectrómetro fotoelectrónico de Rayos X.....	19
Figura 1.12. Diferencia entre adsorbente, adsorbato y adsorbtivo. ....	19
Figura 1.13. Isotermas de Adsorción.....	21
Figura 2.1. Esquema representativo del reactor y dispositivos periféricos. ....	25
Figura 3.1. Películas de copolímero a) PEG/I, b) PEG/PAI/I, c) PEG/PPy/I.....	29
Figura 3.2. Morfología de PEG/I.....	30
Figura 3.3. Morfología de PEG/PAI/I. ....	31
Figura 3.4. Morfología de películas de PEG/PPy/I. ....	32
Figura 3.5. Espectros IR de PEG/I, PEG/PPy/I Y PEG/PAI/I.....	33
Figura 3.6. Conductividad eléctrica de PEG/I, PEG/PAI/I, PEG/PPy/I. ....	34
Figura 3.7. Conductividad eléctrica tipo Arrhenius de a) PEG/I, PEG/PAI/I, PEG/PPy/I.....	35
Figura 3.8. Copolímero obtenido a) PEG/PPy/I 40 W, b) PEG/PPY/I 60 W.....	36

Figura 3.9. Copolímero obtenido a) PEG/PPy/I 80 W, b) PEG/PPY/I 100 W.....	37
Figura 3.10. Polvo obtenido a) PEG/PPy/I 40 W, b) PEG/PPY/I 100 W. ....	37
Figura 3.11. Copolímero PEG/PPy/I 100 W con magnificación de 500X.....	38
Figura 3.12. Copolímero PEG/PPy/I 80 W con magnificación de 500X.....	39
Figura 3.13. Morfología superficial de PEG/PPy/I 40 W.....	40
Figura 3.14. Morfología de superficie del copolímero a 60 W. ....	41
Figura 3.15. Morfología de superficie PEG/PPy/I 80 W.....	42
Figura 3.16. Morfología de superficie PEG/PPy/I a 100 W.....	43
Figura 3.17. Morfología de superficie PEG/PPy/I 40 W. a) Agua, b) Etanol, c) Acetona.....	44
Figura 3.18. Comparación de tamaño de poro en PEG/PPy/I sintetizado a 40 W antes y después de liofilización con agua, etanol y acetona.....	45
Figura 3.19. Morfología de superficie del copolímero PEG/PPy/I a 60 W.....	46
Figura 3.20. Distribución normal de diámetro de poro en PEG/PPy/I a 60 W antes y después de liofilizar. ....	46
Figura 3.21. Morfología de superficie PEG/PPy/I 80 W. a) Agua, b) Etanol, c) Acetona.....	47
Figura 3.22. Comparación de tamaño de poros en PEG/PPy/I a 80 W antes y después de liofilización con agua, etanol y acetona. ....	48
Figura 3.23. Morfología de superficie PEG/PPy/I 100 W. a) Agua, b) Etanol, c) Acetona.....	49
Figura 3.24. Comparación de tamaño de poros en PEG/PPy/I a 100 W antes y después de liofilización con agua, etanol y acetona. ....	50
Figura 3.25. Comparación de tamaño de poros obtenidos con liofilización de agua a 100, 80 y 40 W. ....	50
Figura 3.26. Comparación de tamaño de poros obtenidos con liofilización de etanol a 100, 80 en PEG/PPy/I sintetizado a 40 W.....	51

Figura 3.27. Comparación de tamaño de poros obtenidos con liofilización de Acetona a 100, 80 y 40 W. ....	52
Figura 3.28. Morfología de polvo de PEG/PPy/I a) 40 W, b) 100 W. ....	53
Figura 3.29. Morfología interna de partículas PEG/PPy/I a) 40 W, b) 100 W, c) Partículas núcleo-coraza. ....	54
Figura 3.30. Espectros IR del copolímero PEG/PPy/I a 40, 60, 80 y 100 W. ....	56
Figura 3.31. Espectro XPS survey de PEG/PPy/I a 80 W con contenido elemental y relaciones atómicas. ....	57
Figura 3.32. Estructura atómica de pirrol C/N=4 y Etilenglicol C/O=1. ....	58
Figura 3.33. Distribución energética en el orbital C1s. ....	60
Figura 3.34. Distribución energética en el orbital N1s. ....	63
Figura 3.35. Distribución energética en el orbital O1s. ....	64
Figura 3.36. Distribución energética en el orbital I3d. ....	65
Figura 3.37. Copolímero PEG/PPy/I a) Isotermas de Adsorción, b) Área Superficial BET. ....	66
Figura 3.38. Conductividad eléctrica de PEG/PPy/I, 40-100 W. ....	67
Figura 3.39. Conductividad tipo Arrhenius a) PEG/PPy/I 40-100 W. ....	68

## **ABREVIATURAS**

PEG	Polietilenglicol
PAI	Polialilamina
PPy	Polipirrol
I	Yodo
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
IR	Espectroscopia Infrarroja
XPS	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X



## **OBJETIVO**

Estudiar la síntesis de polímeros porosos por plasma.

## **OBJETIVOS PARTICULARES**

1. Estudiar las condiciones específicas (potencia y tiempo en el equipo) de polimerización por plasma de monómeros como: etilenglicol, pirrol y alilamina con yodo, para la obtención de polímeros porosos.
2. Estudiar la estructura y morfología del copolímero por medio de técnicas de estado sólido: Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).
3. Estudiar los factores de síntesis que influyen en la porosidad de los polímeros.

## **METAS**

- Sintetizar polímeros por plasma evaluando las condiciones de potencia y tiempo de síntesis del equipo necesarios para que se obtengan poros en el material obtenido.
- Encontrar las combinaciones de los materiales propuestos en los que se obtiene mayor cantidad de poros en el material.
- Estudiar las características del material poroso obtenido.

## **HIPÓTESIS**

Al combinar monómeros y dopantes con diferentes reactividades y características fisicoquímicas, por ejemplo, yodo, etilenglicol, alilamina y pirrol en polimerizaciones por plasmas luminiscentes, se pueden obtener polímeros porosos.

## CAPITULO I

### ANTECEDENTES

#### 1.1 Estado del arte

##### 1.1.1 Porosidad

La porosidad se puede definir como la relación del volumen de poros entre el volumen total del material [1]. Un material poroso es un sistema heterogéneo sólido-gas de estructura compleja que puede estar formado por combinaciones de polímeros, metales y cerámicos. Todas las propiedades de este tipo de materiales no sólo dependen de las características principales de la materia que los conforma sino también de su morfología [2]. Los materiales porosos han sido utilizados en diversas áreas y propósitos como: filtros, sorbentes en sistemas de separación, soportes de catálisis, intercambiadores de calor, electrodos, sensores y biopolímeros, entre otros [3].

##### 1.1.2 Poros

Cualquier material que contenga cavidades, canales o intersticios puede ser considerado poroso. De acuerdo la IUPAC y a su disponibilidad a un fluido externo. Los poros pueden ser clasificados como: [4]

Microporos	< 2 nm	Ultramicroporos	< 0.7 nm
Mesoporos	2-50 nm	Supermicroporos	2-0.7 nm
Macroporos	> 50 nm		

Existe otra clasificación en el estudio de los poros realizada por Setzer utilizada principalmente al estudiar materiales geológicos y de la construcción; esta clasificación está dada en función del estado en que se encuentra el agua en el interior de los poros [5].

Tamaño	Diámetro	Radio	Situación del agua en los poros
Macrocapilares	4 mm	2 mm	Agua libre
Mesocapilares	100 $\mu\text{m}$	50 $\mu\text{m}$	
Microcapilares	4 $\mu\text{m}$	2 $\mu\text{m}$	Agua condensada
Mesoporos	100 nm	50 nm	
Microporos	4 nm	2 nm	

Tabla 1.1. Clasificación de Setzer.

La Figura 1.1 muestra la comparación entre las dos diferentes clasificaciones de poros, los criterios de la IUPAC para la clasificación de los poros se basa en el comportamiento físico-químico de las moléculas de gas en los poros.

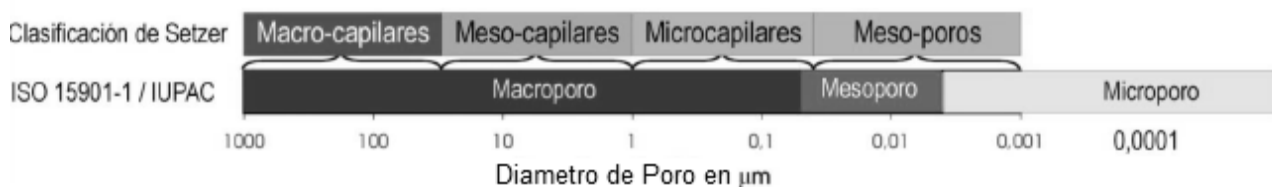


Figura 1.1. Comparación de clasificación de poros IUPAC con clasificación Setzer.

Dentro de un mismo material los poros pueden tener diferentes tamaños y formas. Los modelos más comunes de poros se representan en la Figura 1.2. Sin embargo, los poros pueden tener diferentes formas como: cuello de botella, cerrados, o que atraviesen por completo el material y pueden estar aislados o interconectados con posibilidad de formar grandes redes. La forma, conexión de poros y la superficie accesible influyen en la capacidad de adsorción y funcionalización del material. En la Figura 1.3 se muestran algunas formas y distribuciones de poros [6].

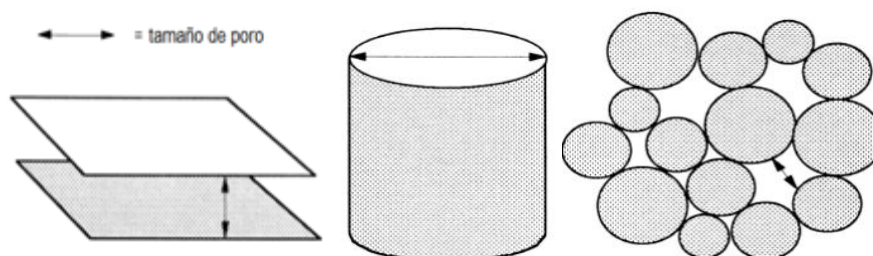


Figura 1.2. Modelo de poros.

Cada tipo de poro tiene su propia aplicación, los poros abiertos son requeridos en casi todos los procesos industriales, catálisis; sin embargo, los poros cerrados tienen usos principalmente como aislantes térmicos y de sonidos.

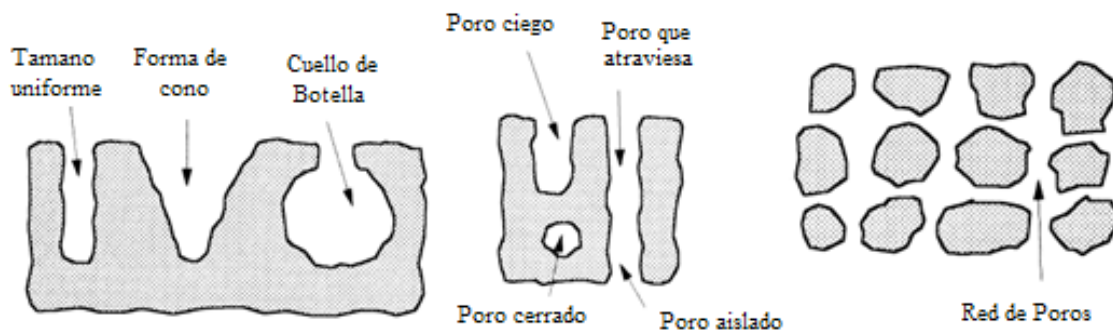


Figura 1.3. Tipos de poro.

### 1.1.3 Síntesis y formación de medios porosos.

Existen varias técnicas para sintetizar materiales porosos, todas dependen del tipo de material. En general, la porosidad de un material se obtiene al someter la muestra a un flujo de gas de elevada temperatura.

Es habitual clasificar a los materiales porosos de acuerdo a su fabricación, sobresalen 3 categorías: los tamices moleculares formados por óxidos, los carbones activados y los óxidos formados a partir de procesos sol-gel. Dentro de los tamices están las zeolitas [7]. A continuación se muestran algunas técnicas para la formación de poros.

#### 1.1.3.1 Empaquetamiento de partículas

Este proceso de formación de poros consiste en empaquetar partículas de diferentes formas y tamaños, dejando intersticios que constituyen el medio poroso. Por ejemplo: carbón globular, arcillas especiales llamadas sepiolitas (partículas en forma de aguja que son compactadas para ser usadas en la industria de los absorbentes y en la del petróleo) y bentonitas (partículas en forma de placas que se usan en el campo de los absorbentes domésticos).

### **1.1.3.2 Proceso Sol-Gel**

En este proceso es necesaria la transición de un sistema coloidal líquido “sol” a una fase sólida “gel”. Este consiste en una fase inorgánica o híbrida que contiene un líquido, generalmente el solvente usado. Tiene una fase intermedia que puede ser moldeada o estructurada. Con este proceso es posible fabricar cerámicas o vidrios con diferentes formas: microesferas, membranas microporosas, películas ultra-finas, fibras orgánicas e inorgánicas, cerámicas monolíticas, aerogeles porosos, etc. [8].

Este proceso tiene varias ventajas como:

- Mayor homogeneidad de los productos de partida.
- Temperaturas de síntesis más bajas con lo que se puede ahorrar energía, reducir pérdidas por evaporación y evitar reacciones indeseadas.

Con los procesos sol-gel se puede lograr la mineralización de huesos en el seno de una matriz sólida, puesto que los precursores se pueden introducir en disolución y el producto sólido obtenido es consecuencia de la hidrólisis y condensación de los precursores sin agregar otros reactivos. Este método presenta también algunas desventajas:

- Alto costo de los materiales de partida.
- Contracción durante el proceso.
- Finos poros residuales.
- Restos orgánicos.

En los procesos sol-gel, un sistema evoluciona pasando por los dos estados característicos, sol y gel, como consecuencia de dos reacciones básicas que son la hidrólisis y condensación de precursores [9]. Los procesos sol-gel pueden ocurrir:

- En medio acuoso, en el que generalmente se utilizan sales inorgánicas como precursores.
- En medio alcohólico, cuando los precursores son alcóxidos metálicos.

Empleando este método se han sintetizado diferentes tipos de materiales porosos, entre estos tenemos la síntesis de polímeros macroporosos utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico como solvente logrando controlar el tamaño y distribución de los poros al variar la densidad del solvente [10].

### **1.1.3.3 Procesos de activación**

Se emplean en la fabricación de carbón activado con microporos. La activación es el proceso mediante el cual se desarrollan extensas redes de poros a partir de precursores orgánicos no porosos. Numerosos tipos de materiales son utilizados como precursores, siendo los más comunes: la madera, el carbón mineral, los carozos de frutos como aceitunas, duraznos, etc.

### **1.1.4 Aplicaciones**

Las aplicaciones de los materiales porosos son enormes. Se han empleado como adsorbentes, como tamices moleculares o catalizadores en diferentes procesos industriales. Una aplicación reciente es en dispositivos optoelectrónicos [11]. Los materiales macroporosos (diámetro > 50 nm) son particularmente útiles debido a sus propiedades de transporte. Este tipo de materiales tienen potenciales aplicaciones como membranas en procesos de adsorción, separación, difusión o filtración [12].

Además, la flexibilidad para modificar la composición de la estructura porosa permite el desarrollo de materiales con nuevas propiedades eléctricas, térmicas, ópticas o magnéticas [13]. Por ejemplo, se están desarrollando materiales macroporosos periódicos con alta área superficial para aplicación en baterías [14]. Por otra parte, matrices de silica macroporosa con poros de TiO<sub>2</sub> recubiertos en oro, y alúmina porosa se han configurado con iones especiales con el objetivo de ser usadas como sensores biológicos [15].

Estructuras ordenadas en dimensiones nanométricas pueden tener aplicaciones como elementos ópticos, biosensores, dispositivos para el almacenamiento de información o microelectrónicos. Además, los canales que se forman pueden servir como vías de difusión o de separación en diferentes procesos [16].

Otro campo para la aplicación de materiales porosos se encuentra en medicina. Una posible solución para diferentes enfermedades y males relacionados con la fallas de los órganos es el uso de la ingeniería de tejidos por medio de la cual es posible hacer crecer tejidos y órganos en un ambiente controlado para reemplazar parcial o totalmente algunos órganos enfermos [17].

Por ello es de suma importancia diseñar biopolímeros porosos que provean factores de crecimiento de las células del órgano al cual van a servir. Estas estructuras deberán tener alta porosidad, interconexión extensiva y grandes áreas superficiales, de tal forma que las células tengan espacio adecuado para crecer; adicionalmente, la estructura polimérica no deberá exhibir toxicidad. Se han desarrollado varios métodos para obtener polímeros con las características mencionadas anteriormente entre los que destacan los polimerizados por plasma.

### **1.1.5 Plasma**

Un plasma es esencialmente un gas parcialmente ionizado en el cual coexisten iones, electrones y partículas neutras de manera simultánea. El plasma puede producirse por altas temperaturas o por campos electromagnéticos con generadores de corriente directa (DC), radio frecuencia (RF) o microondas (MW). El efecto que tiene el campo electromagnético es el de remover electrones de las moléculas en la fase gaseosa. Los electrones y las especies ionizadas son acelerados por efecto del mismo campo eléctrico, lo que produce colisiones con otras partículas del gas y con ello se forma una gran variedad de especies activas, como electrones adicionales, radicales libres e iones. Cualquier sustancia colocada en un plasma estará sujeta a este bombardeo haciéndola susceptible de reacciones químicas [18].

Se puede hacer una división entre plasmas de acuerdo a su equilibrio térmico: plasmas en equilibrio y plasmas fuera del equilibrio. Los primeros se forman a altas temperaturas, entre 4000 K y 20000 K, y las constantes colisiones en un medio denso de partículas hacen que la temperatura de las especies sea aproximadamente la misma, sin importar la masa que tengan. Este tipo de plasma puede ser generado por arcos eléctricos atmosféricos, centellas y flamas [19]. Los plasmas de no equilibrio térmico usualmente se forman por la aplicación de campos eléctricos en un gas con poca densidad de partículas y se caracterizan por que las partículas de menor masa, electrones, tienen mayor energía cinética y por lo tanto mayor temperatura que los iones, átomos y moléculas que se mueven más lento. Estos plasmas se forman en la ionosfera de la Tierra y en descargas eléctricas a baja presión en dispositivos de laboratorio [20].

Los plasmas que se utilizan en las diferentes aplicaciones son

A) Descargas Eléctricas de Corriente Directa (DC)



Para obtener este tipo de descargas es necesario tener una cámara al vacío donde la densidad del gas interior se reduzca varios órdenes de magnitud. La cámara deberá contener un ánodo y un cátodo conectados a un dispositivo para aplicar una diferencia de potencial. Si esta es suficiente para ionizar parcialmente el gas, las descargas eléctricas transforman el gas en plasma. La forma en la que se comporta la descarga se determina en base a la corriente y la diferencia de potencial que exista entre el ánodo y el cátodo.

Las descargas eléctricas más comunes se enlistan a continuación:

1 - Las descargas de arco se obtienen por medio de altas corrientes (1-100000 A) y bajo voltaje (10 V) entre el ánodo y el cátodo.

2 - Las descargas de luminiscencia ocurren a bajas corrientes (menores a 1 A) y alto voltaje entre el ánodo y el cátodo (cientos de volts), este tipo de descarga es menos luminosa que la descarga de arco.

3 - Las descargas corona tienen corrientes muy bajas y muy altos voltajes.

#### B) Descargas de Radio Frecuencia (RF)

En las descargas de radiofrecuencia el suministro de energía interactúa por el desplazamiento de corriente. La radio frecuencia crea desplazamiento de corrientes dentro del plasma entregando así energía de alimentación al plasma. Se pueden producir descargas a presión atmosférica al usar alto voltaje RF en frecuencias de KHz.

#### C) Descargas Eléctricas de Microondas

Las microondas son ondas electromagnéticas con frecuencias (GHz) mucho más altas que las de RF. Debido a las intensas oscilaciones, los plasmas así generados pueden transferir mayor energía al gas que con descargas DC y RF, obteniendo mayor temperatura y densidad de iones en el plasma. [21].

### **1.1.5.1 Polimerización por plasma**

Los polímeros pueden ser sintetizados por plasma a bajas presiones. Los plasmas generados bajo esta condición están compuestos de partículas a bajas temperaturas termodinámicas (323-

373 K) y energía de electrones relativamente alta 1-10 eV ( $1 \text{ eV} \approx 11,600 \text{ K}$ ). La temperatura puede ser expresada en términos de energía y viceversa.

### **1.1.5.2 Mecanismos de acoplamiento**

Existen diversos mecanismos de acoplamiento para la formación de descargas luminiscentes y como consecuencia para la síntesis de polímeros. Estos mecanismos de acoplamiento son: resistivo, capacitivo e inductivo. En los acoplamientos resistivos, Figura 1.4 a) se ponen en contacto directo los electrodos con el gas ionizado, el cual actúa como resistencia eléctrica. Este tipo de acoplamiento es uno de los más utilizados en la síntesis de polímeros y en la modificación de superficies por plasma.

En el acoplamiento capacitivo, Figura 1.4 b), los electrodos se colocan fuera del contacto del gas por medio de una pared no conductora entre los electrodos y el gas. Este tipo de acoplamiento se utiliza generalmente cuando se requiere mantener a los electrodos libres de recubrimientos que pudieran afectar el campo eléctrico del reactor.

Para generar un acoplamiento inductivo no se necesitan electrodos. La descarga de resplandor es generada en el reactor por campos magnéticos inducidos por el paso de una corriente eléctrica en una bobina que lo envuelve, Figura 1.4 c). Este tipo de acoplamiento también es ampliamente utilizado en la generación de plasmas [22] donde se requiere distribución uniforme del campo eléctrico.



a)

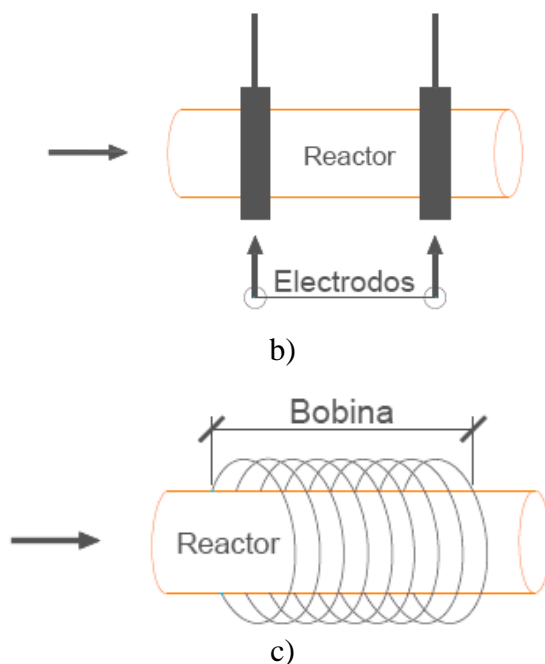


Figura 1.4. Arreglos para generar plasma a) resistivo, b) inductivo y c) capacitivo.

Dependiendo de las condiciones de síntesis que se establezcan, se pueden usar combinaciones de estos acoplamientos. Por ejemplo, se puede usar una bobina externa y electrodos a potencial diferente para inducir en alguna dirección la trayectoria de las partículas cargadas.

Las aplicaciones tecnológicas de los plasmas formados en estas fuentes son numerosas e incluyen la formación de películas delgadas, procesamiento de semiconductores, tratamiento de materiales (modificación física de superficies y esterilización química), lámparas, fuentes de luz, tratamiento de residuos y análisis de materiales [23].

Como principal ventaja de esta técnica se tiene la posibilidad de modificar la superficie de casi cualquier material, además de mejorar la biocompatibilidad de materiales sin sufrir cambios en sus propiedades de masa y volumen.

Los tratamientos por plasma han sido usados para promover la funcionalización en polímeros debido a que se pueden agregar muchos elementos y grupos a la superficie como: aminas, carbonilos, hidroxilos y carboxilos que mejoran la interacción entre moléculas poliméricas y sistemas biológicos. Comúnmente, la hidrofiliidad de los materiales se incrementa debido a los grupos funcionales que se forman durante el constante impacto de partículas en el plasma [24].

### 1.1.5.3 Compuestos a utilizar en polímeros porosos

El etilenglicol es un compuesto químico en fase líquida, espeso e incoloro. Contiene dos grupos hidroxilo (OH) en su estructura por lo que pertenece al grupo de los dioles, la Figura 1.5 muestra su estructura química. Su punto de ebullición es de 197.6°C, su temperatura de fusión es de -13°C. Tiene un peso molecular de 62.07 g/mol, es soluble en agua, alcoholes alifáticos y acetona. Se usa como anticogelante, difusor de calor, disolvente, entre otros [25].

El polietilenglicol es un polímero soluble al agua que tiene el potencial de fusionar membranas celulares, revirtiendo así la permeabilización de la membrana producida por daño o enfermedad. Tiene aplicación médica en donde la permeabilidad provoca muerte celular o atrofia del tejido [26].

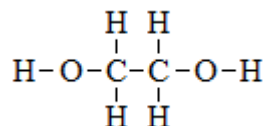


Figura 1.5. Estructura química del Etilenglicol.

El Pirrol es uno de los monómeros más estudiados en polímeros potencialmente conductores con aplicaciones en dispositivos eléctricos, electrocrómicos y en el área de los biomateriales. La combinación de polipirrol (PPy) con enzimas puede usarse en biosensores, como soporte en el crecimiento de células nerviosas y como sustrato para interfaces electrónicas entre neuronas y microelectrodos. La Figura 1.6 muestra la fórmula molecular del pirrol, tiene un peso molecular de 67.1 g/mol tiene temperatura de ebullición de 129°C, con un punto de fusión de -23°C. Su densidad y presión de vapor a 20°C es 0.976 g/cm<sup>3</sup> y 0.01 bar, respectivamente [27].

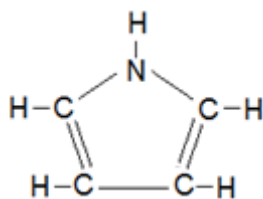


Figura 1.6. Estructura química del pirrol.

La alilamina es un líquido color acre, irritante, con fórmula molecular C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N (CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>) y peso molecular de 57.1 g/mol. A 1 atm, su punto de ebullición es de 55-58°C. Su den-

sidad a 20°C es de 0.76 g/mol. La alilamina es soluble en agua. Por tener un doble enlace, C=C, la alilamina es susceptible de polimerizarse por los métodos tradicionales en esa posición [28].

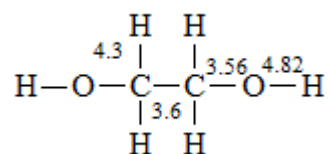
La Polialilamina (PAI) tiene muchos usos como agente terapéutico. Por ejemplo, es efectiva para tratar pacientes con elevados niveles de fosfato sérico e hiperfosfatemia. También se han encontrado usos de las polialilaminas como secuestrantes de ácido biliar y para disminuir los niveles de ácido úrico [29].

Con estos tres compuestos, etilenglicol, alilamina y pirrol es posible formar copolímeros por plasma libres de agentes externos a la reacción. Pueden mezclarse dos o más monómeros para formar iones y radicales que reaccionan entre ellos, construyendo así moléculas más complejas. Otros componentes pueden sumarse a la mezcla, como por ejemplo yodo, que puede incorporarse a la estructura del material con el objetivo de incrementar las propiedades conductoras.

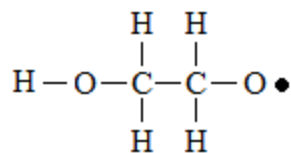
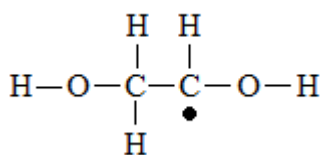
#### **1.1.5.4 Mecanismo de reacción**

Los posibles mecanismos de reacción de los monómeros: etilenglicol, alilamina y pirrol al someterse a plasma se describen a continuación.

Las energías de enlace (eV) promedio en el etilenglicol son las siguientes:

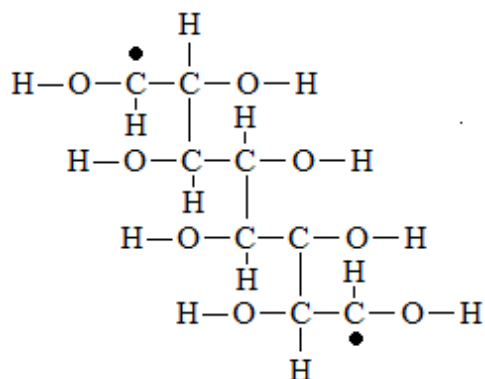


Los enlaces con mayor posibilidad de rompimiento son las uniones de los H, ya que están en la periferia de la molécula, y de ellos los más reactivos son los enlaces de menor energía, C-H. Tomando en cuenta lo anterior, y debido a la simetría de la molécula, se tienen dos diferentes posibilidades de que los enlaces se rompan y formen radicales libres.

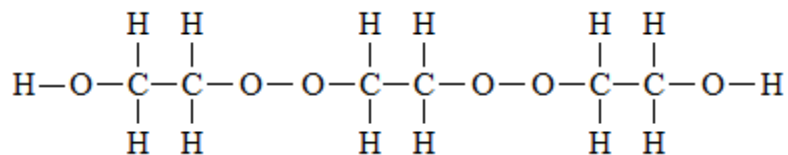


Esto puede generar muchas posibles recombinaciones cuando se tienen deshidrogenaciones sucesivas, ya que no necesariamente se repetiría la misma posición en la siguiente etapa. De los casos anteriores se pueden obtener las siguientes combinaciones:

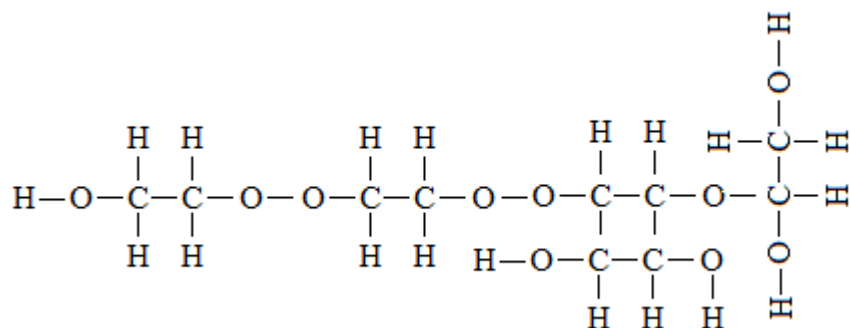
Opción 1:



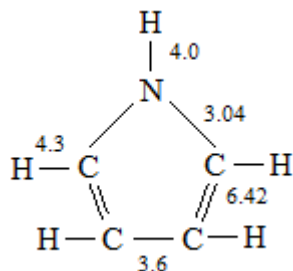
Opción 2:



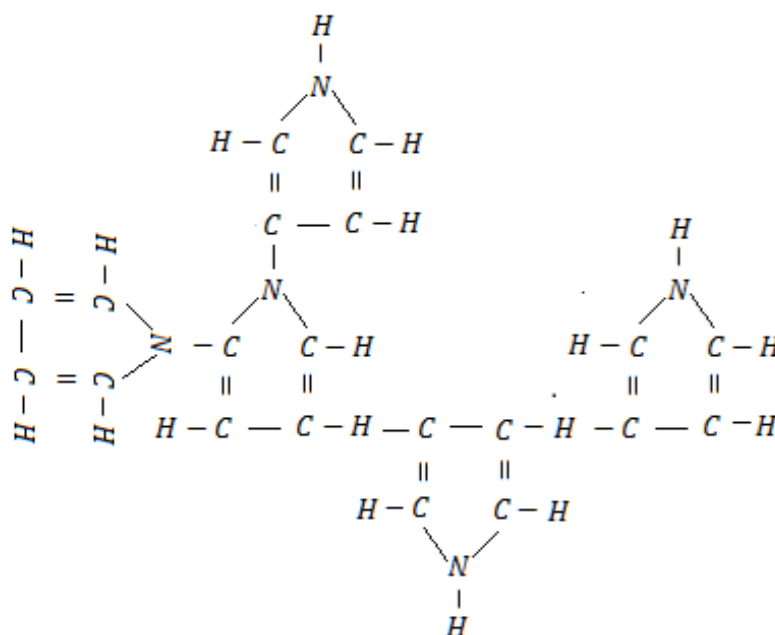
Opción 3: Combinación de todas las anteriores



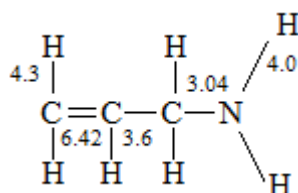
Otro de los monómeros es el pirrol, cuya estructura y energías de enlace están representadas de la siguiente manera.



De manera similar al etilenglicol, lo primero que se pierden son los hidrógenos unidos a la molécula, por lo que el polipirrol por plasma podría tener la siguiente estructura donde se combinan todas las posiciones donde pueden crecer las cadenas:



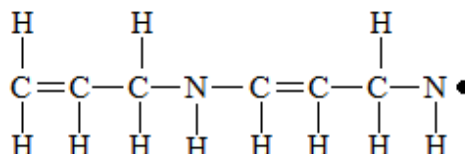
El tercer monómero es la alilamina, cuya estructura es:



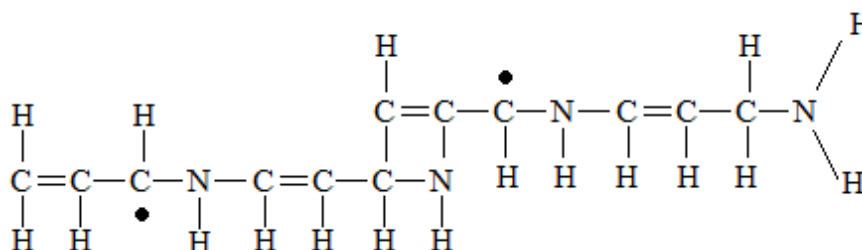


Sus posibles combinaciones son:

Opción 1:



Opción 2:



Los enlaces que se rompen dependen de la energía que se aplique durante el proceso de síntesis. En la polimerización por plasma, los enlaces de Hidrógeno son los que se rompen primero y los dobles enlaces casi siempre se conservan, a diferencia de la polimerización química.

Las posibles combinaciones de los monómeros anteriores generan estructuras que le dan las propiedades características al copolímero. Para conocer los grupos predominantes es necesario estudiar su estructura con las diferentes técnicas de caracterización.

## 1.2 Técnicas de caracterización

### 1.2.1 Microscopia Electrónica de Barrido

Esta técnica permite la caracterización y observación de la morfología superficial y la topografía de los materiales. El principio de operación del microscopio electrónico de barrido consiste en un haz móvil de electrones que se encarga de “barrer” o recorrer la muestra en el área seleccionada. El microscopio electrónico de barrido dispone de un emisor de electrones y de

lentes magnéticas cuyo objetivo es enfocar un haz de electrones sobre la muestra para que los electrones sean transmitidos, dispersados o absorbidos. La intensidad de los electrones dispersados a lo largo de la superficie de análisis es detectada para generar una imagen de alta resolución de la superficie. Los equipos cuentan también con un sistema de vacío en el intervalo de  $10^{-4}$ - $10^{-6}$  mbar el cual tiene la función de reducir el número de partículas que pudieran interferir en la trayectoria de los electrones incidentes y dispersados y evitar que sean desviados por las moléculas de aire. La Figura 1.7 muestra un esquema del microscopio electrónico de barrido.

Entre las ventajas de la Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) se encuentra la posibilidad de observar objetos de  $\sim 100 \text{ \AA}$  con profundidad de campo de apariencia tridimensional en las imágenes. Actualmente se desarrollan microscopios con resolución de  $35\text{-}100 \text{ \AA}$  ( $3.5\text{-}10 \text{ nm}$ ).

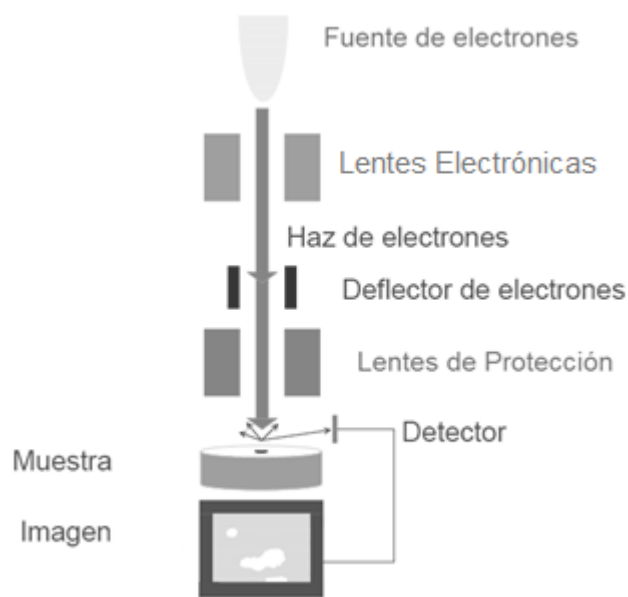


Figura 1.7. Esquema del microscopio electrónico de barrido.

### **1.2.2 Espectroscopia de Energía Dispersiva**

Al incidir un haz de electrones de alta energía sobre la muestra se puede propiciar una emisión de rayos X de energía que depende de los átomos de la muestra. La evaluación del espectro de energía recogido por un detector de rayos X permite la determinación cualitativa y cuantitativa de la composición química de la muestra [30]. La espectrometría de energía dispersiva (EDS)

tiene como principio básico el hecho de que átomos de elementos químicos diferentes emiten rayos X de energía característica diferente. La Figura 1.8 muestra el esquema del espectrómetro de energía dispersiva. Se muestra la información por medio del eje x que representa la energía de rayos X (usualmente en canales con un ancho de 10 o 20 eV), el eje y representa el número de cuentas por canal.

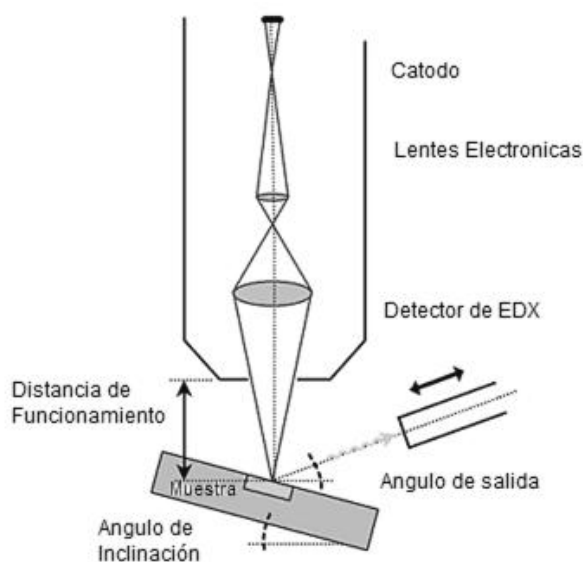


Figura 1.8. Diagrama del espectrómetro de energía dispersiva.

La resolución de esta técnica está determinada por la penetración y propagación del haz de electrones, la resolución nominal de esta técnica es de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$  en condiciones normales. Por eso, se llama también microanálisis de rayos X. Todos los elementos de número atómico mayor a 4 (Berilio) y hasta el 95 (Americio) que estén contenidos en una muestra pueden ser detectados y analizados simultáneamente por esta técnica.

### **1.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión**

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) utiliza un haz fijo de electrones que atraviesa la muestra. En la formación de la imagen se aprovechan los electrones primarios, es por ello que sólo es posible obtener imágenes de muestras lo suficientemente delgadas como para transmitir entre el 50% y 90% de los electrones que inciden en ella. La muestra debe de ser

menor a los 100 nm de espesor. Este microscopio tiene como principales ventajas un alto poder de penetración y mayor resolución que el SEM, 2-5 Å [31].

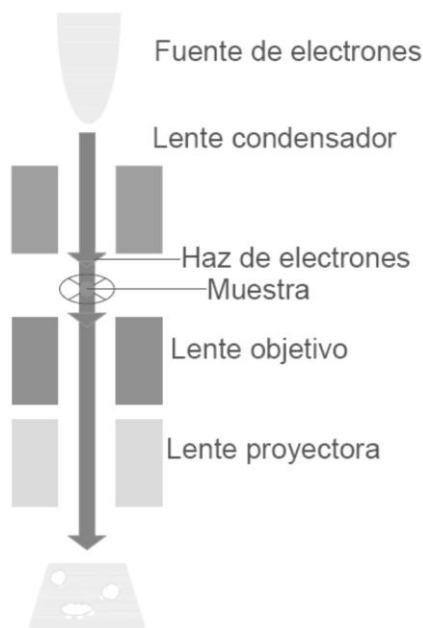


Figura 1.9. Diagrama de un microscopio electrónico de transmisión.

#### **1.2.4 Espectroscopia Infrarroja**

Una de las herramientas primordiales para el análisis estructural de los materiales es la espectroscopia infrarroja, ya que por medio de ella se pueden estudiar los movimientos vibracionales de los grupos funcionales de las muestras. Estos espectros vibracionales contienen información sobre muchos aspectos de la estructura molecular. La Figura 1.10 muestra las regiones del espectro electromagnético. La región infrarroja incluye radiaciones con números de onda comprendidos entre 12,800 y 10  $\text{cm}^{-1}$ . Para aplicaciones analíticas se emplean radiaciones pertenecientes al infrarrojo medio con números de onda entre 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  ( $\lambda=2.5\text{-}25 \mu\text{m}$ ) [32].

El principio de funcionamiento de la espectroscopia infrarroja está basado en la excitación, vibración y rotación de los enlaces atómicos al ser irradiados con un haz infrarrojo. Cada especie, absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas, con lo cual podría

ser identificada. La energía asociada con la radiación electromagnética en la región infrarroja media provoca la excitación de los enlaces químicos de los compuestos orgánicos [33].

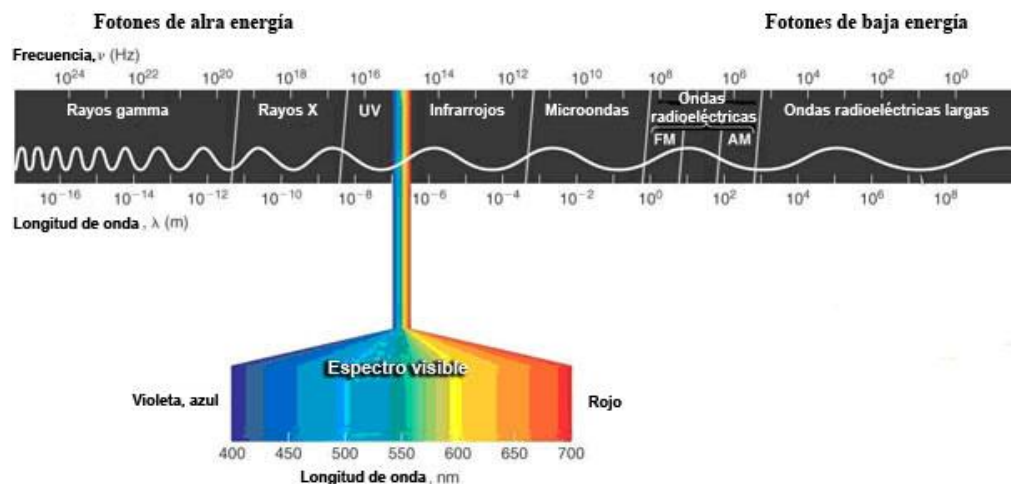


Figura 1.10. Espectro electromagnético.

### 1.2.5 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

El análisis de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He. El principio de funcionamiento del XPS se basa en la excitación de los orbitales electrónicos por medio de un haz de rayos X con el fin de emitir electrones que proporcionen información de las energías del nivel atómico del cual provienen [34]. El espectro que se obtiene mediante esta técnica puede mostrar la energía cinética (KE) o la energía de enlace (BE) con la que el electrón se encontraba unido al núcleo atómico.

Los principales componentes de un equipo XPS son: el sistema de vacío, fuente de rayos X, detector analizador de energía de los electrones y un sistema analizador de datos [35]. Los rayos X son generados por medio de electrodos de Al o Mg. Para monocromar esta radiación se usa un cristal de cuarzo con el objetivo de aprovechar al máximo la energía de emisión. La cámara de vacío es una parte importante ya que los fotoelectrones deberán viajar desde la muestra al detector sin ser desviadas, por lo tanto la fuente de rayos X necesita condiciones de ultra alto vacío para trabajar. La composición de la muestra debe permanecer invariable en el experimento, las presiones en la cámara de vacío están entre  $10^{-9}$  y  $10^{-10}$  mbar.

El detector es el encargado de recolectar la información para generar el espectro electromagnético al registrador en donde se obtiene el espectro de intensidad (cuentas/s) en función de la energía de enlace atómico (BE). La Figura 1.11 muestra el esquema resumido del equipo.

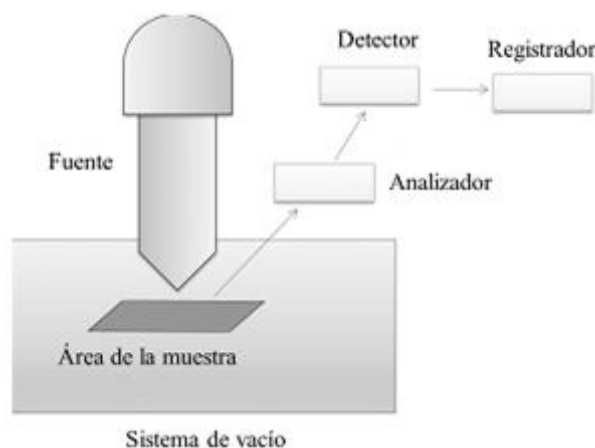


Figura 1.11. Diagrama de un espectrómetro fotoelectrónico de Rayos X.

### 1.2.6 Fisorción de Nitrógeno

Adsorción significa el enriquecimiento de algún componente sobre la superficie de un sólido. Un adsorbente es el sólido en donde se realiza la adsorción y el adsorbato se refiere a la sustancia que se adsorbe.

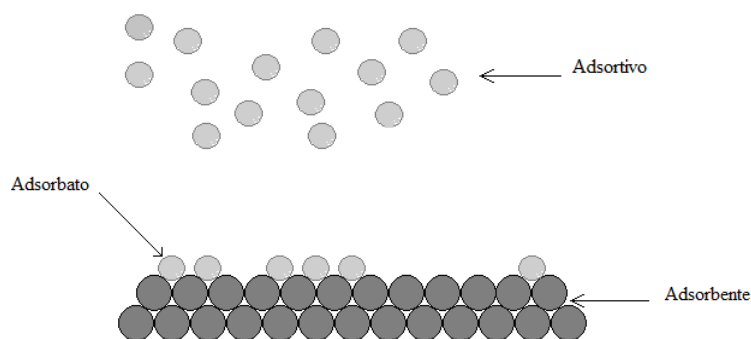


Figura 1.12. Diferencia entre adsorbente, adsorbato y adsortivo.

La adsorción que ocurre en la superficie del adsorbente se debe a la energía libre superficial, las partículas superficiales se caracterizan por tener niveles insaturados de electrones, creando de esta manera potenciales de fuerzas en la superficie. Existen dos tipos diferentes de fuerzas: adsorción física (fisorción) y adsorción química (quimisorción). La fisorción se origina a

partir de fuerzas de dispersión, por lo tanto las interacciones son de tipo Van Der Waals, mientras que la adsorción química como su nombre lo indica es un proceso en donde las interacciones son similares a las de los enlaces químicos [36].

El estudio de adsorción brinda información sobre las propiedades texturales (superficie específica, volumen y distribución de tamaño de poro), además de ser indispensable en aplicaciones de materiales adsorbentes como la separación de mezclas de gases y líquidos.

En la adsorción física la cantidad (mol/g) de gas adsorbido  $n$  depende de la naturaleza del sólido, del gas, de la temperatura  $T$  y presión  $p$  de vapor, y es proporcional a la masa  $m$  de la muestra. Se tiene entonces:

$$n=f(P, T, \text{gas}, \text{sólido}) \quad [1.1]$$

Si se mantiene la temperatura constante:

$$n = f(P)_{T, \text{gas}, \text{sólido}} \quad [1.2]$$

Si se mantiene la temperatura por debajo de la temperatura crítica de condensación se puede reescribir la ecuación como:

$$n = f(P/P_o)_{T, \text{gas}, \text{sólido}} \quad [1.3]$$

En donde:

$P_o$ = presión de saturación del gas. Estas expresiones son las que definen las isotermas de adsorción [37].

Existen varios tipos de Isotermas de adsorción ver Figura 1.13. La isoterma tipo I tiene un salto en la zona inicial característica para los adsorbentes microporosos, se caracteriza por un incremento rápido del volumen adsorbido debido al llenado de microporos y su plataforma horizontal en la zona central indica la ausencia de adsorción en multicapas en la superficie del sólido. La isoterma tipo II, característica de sólidos macroporosos, tiene pendiente característica de la adsorción en monocapa-multicapa sin presencia de microporos ni mesoporos. El tipo III indica interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. Una molécula puede actuar también como sitio libre para que otra molécula se adsorba. Esto conduce a un recubrimiento desigual, con partes limpias, partes cubiertas con monocapa y partes cubiertas con multicapa. El tipo IV se presenta en sólidos mesoporosos, principalmente y tiene un lazo de histéresis

debido a la condensación capilar. El tipo V se caracteriza por interacciones adsorbato-adsorbente débiles y es característica de sólidos mesoporosos. La isoterma tipo VI ocurre en sólidos con superficie no porosa y uniforme [38].

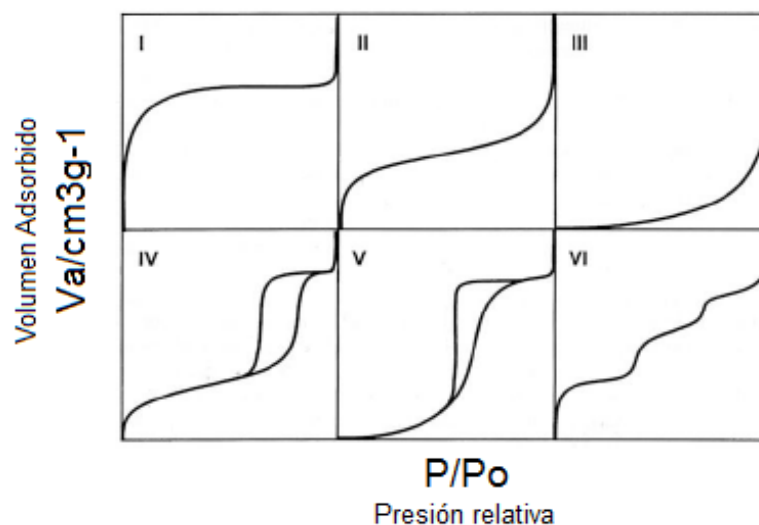


Figura 1.13. Isothermas de Adsorción.

### 1.2.7 Conductividad Eléctrica

La conductividad eléctrica de un material está definida como la transferencia de una carga eléctrica de una posición a otra. Dependiendo de su estructura molecular y su facilidad para conducir la corriente existen tres principales materiales: conductores ( $>10^2$  S/cm), semiconductores ( $10^2$ - $10^{-14}$  S/cm) y aislantes ( $<10^{-14}$  S/cm) [39].

La conductividad eléctrica en materiales biocompatibles es de gran importancia ya que se debe acoplar a los impulsos eléctricos que se generan en el cuerpo. La conductividad eléctrica de los materiales, está dada por la siguiente expresión:

$$\sigma = \eta q \mu \quad [1.4]$$

Donde:

$\sigma$  = Conductividad, (S/cm), Siemen = Mho = 1/ Ohm

$q$  = Carga del portador (C).

$\mu$  = Movilidad de cargas,  $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ .



$\eta$  = Densidad de portadores de carga ( $\text{cm}^{-3}$ ).

En términos generales la conductividad eléctrica es el inverso de la resistividad:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad [1.4]$$

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad [1.5]$$

$$\sigma = \frac{l}{RA} \quad [1.6]$$

Donde:

R = Resistencia en Ohms

A = Área de la muestra,  $\text{cm}^2$

l = Espesor de la muestra, cm

Se conoce como energía de activación ( $E_a$ ) a la energía necesaria para pasar un electrón de la banda de valencia a la de conducción. Cada tipo de material tiene un valor diferente de energía de activación, de acuerdo a su estructura, como se muestra en la tabla 1.2 [40].

<b>Materiales</b>	<b>Conductividad (S/m)</b>	<b><math>E_a</math> (eV)</b>
Conductores	$10^{10}$ a $10^5$	$\sim 0$
Semiconductores Inorgánicos	$10^5$ a $10^{-5}$	0.75 a 3.0
Semiconductores Orgánicos	$10^5$ a $10^{-7}$	0.01 a 2.5
Aislantes	$10^{-7}$ a $10^{-16}$	5.0 a 10.0

Tabla 1.1. Valores de conductividad y energía de activación ( $E_a$ ) de diferentes materiales.

Cuando se aplican logaritmos a la ecuación 1.7 y se grafica el recíproco de la temperatura absoluta contra el logaritmo natural de la conductividad eléctrica, se obtiene una gráfica tipo Arrhenius de la cual se puede obtener la  $E_a$ .

$$\sigma = A e^{-E_a/kT} \quad [1.7]$$

Donde

$\sigma$  = Conductividad eléctrica

A = Constante de proporcionalidad

$E_a$  = Energía de activación

$k$  = Constante de Boltzman,  $8.617 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$

$T$  = Temperatura, K

Al ser relacionado con la ecuación de la recta ( $y=mx+b$ ).

$$\ln \sigma = \ln (Ae^{-Ea/kT}) \quad [1.8]$$

$$\ln \sigma = \ln A + \ln (e^{-Ea/kT}) \quad [1.9]$$

$$\ln \sigma = \ln A - Ea/kT \quad [1.10]$$

$$\ln \sigma = -(Ea/k)(1/T) + \ln A \quad [1.11]$$

Al graficar el recíproco de la temperatura absoluta contra el logaritmo natural de la conductividad eléctrica, se obtiene una gráfica tipo Arrhenius de la cual se puede obtener el valor de la  $Ea$ .

## **CAPITULO II**

### **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

#### **2.1 Síntesis por plasma de polímeros porosos**

La polimerización se realizó dentro de un reactor tubular de vidrio con 9 cm de diámetro y 29 cm de longitud con volumen aproximado de 1500 cm<sup>3</sup>. El tubo de vidrio se cierra mediante dos bridas de acero inoxidable, cada una de estas bridas cuenta con tres puertos de entrada al reactor. En la entrada central se acopla por medio de una varilla metálica un electrodo de acero inoxidable con diámetro de 6 cm.

Por un lado del reactor se conecta una bomba de vacío y un medidor de presión Pirani 945 MKS Instruments HPS<sup>TM</sup>. El sistema de vacío está conformado de una bomba de vacío Alcatel Pascal 2015 C1 y un condensador Alcatel LNT 25 S que es enfriado mediante Nitrógeno líquido. Las entradas del reactor que no se usan, se sellan para evitar la entrada de aire.

En el otro lado del reactor se conectan los recipientes que contienen a los monómeros para realizar la síntesis, etilenglicol, pirrol y yodo como dopante, por puertos separados para que todos los componentes se mezclen en el interior del reactor.

Para realizar la síntesis se reduce la presión hasta 10<sup>-2</sup> mbar. Una vez alcanzada esa presión se aplican descargas luminiscentes con acoplamiento resistivo, con una fuente de radio frecuencia RFX-600 Advanced Energy a 13.56 MHz. La señal de la fuente es conectada a cada uno de los electrodos del reactor como se muestra en la Figura 2.1.

Una vez que la presión y las descargas están estables se abren las válvulas de los monómeros y del dopante para introducirlos al reactor en fase vapor debido a la diferencia de presión entre el contenedor de los monómeros y el reactor. En el interior del reactor, la energía de las partículas aceleradas por los campos eléctricos hace que reaccionen los monómeros y dopantes ya sea ionizándolos, excitándolos o como radicales libres formando un nuevo material con estructura derivada de la de los monómeros.

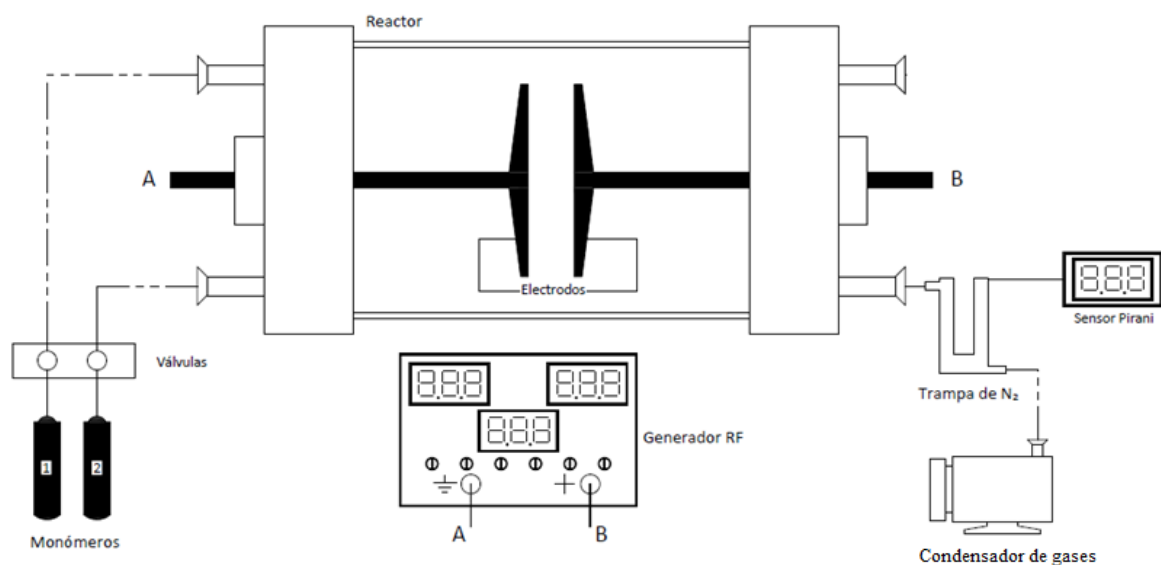


Figura 2.1. Esquema representativo del reactor y dispositivos periféricos.

El primer monómero a introducir es Etilenglicol (Tecsiquim, 99.5%), posteriormente se introduce Pirrol (Aldrich, 98%) o Alilamina (Aldrich, 95%). Por último se introduce el Yodo (Aldrich, 99.8%) que funciona como dopante.

Se usaron potencias de síntesis de 40 a 100 W con incrementos de 20 W durante 180 min. Que es el tiempo de síntesis promedio para formar película y polvo en las paredes del reactor, en las bridas y electrodos. Una vez terminada la polimerización se interrumpe el flujo de monómero y se apaga la descarga de resplandor.

Para retirar el material de las paredes del reactor se hincha la película con agua destilada en ciclos de humectación-secado y una vez desprendida la película se retira con una espátula.

## 2.2 Caracterización del copolímero

El material fue caracterizado por medio de: Microscopia Óptica, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), conductividad eléctrica y Fisisorción de Nitrógeno.

### **2.2.1 Microscopía Óptica**

Los análisis de microscopía óptica (MO) fueron realizados con un microscopio digital AM413MT5 Dino Lite Pro. Se iluminó el material con láseres de longitudes de onda diferentes: rojo (650 nm), verde (532 nm) y azul (405 nm). Las micrografías obtenidas tienen ampliificaciones de 500X.

### **2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido**

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se usó con el fin de estudiar la morfología del copolímero así como la forma y diámetro de poro del material. Se realizó en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5900LV. El material fue recubierto con Au en un evaporador Denton Vacuum Desk II a 50 mTorr, durante 120 s y 50 mA para incrementar la transferencia de cargas eléctricas en la superficie y así obtener las características morfológicas con mayor claridad y magnificación. Se utilizaron electrones secundarios y electrones retrodispersos para la obtención de las micrografías. Las micrografías que se presentan en este trabajo se tomaron con ampliificaciones entre 500x y 10000x.

### **2.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión**

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) fue usada para estudiar la morfología y tamaño de las diferentes partículas obtenidas durante las síntesis del copolímero. Las micrografías fueron tomadas en campo claro para observar las características de las partículas utilizando 200 kV. El microscopio electrónico de transmisión empleado fue un JEOL JEM 2100 F.

### **2.2.4 Tamaño de poro**

De las micrografías obtenidas se tomaron medidas del diámetro de poro, apoyados con el programa de distribución libre Olympus Measure IT. Estos datos fueron procesados para obtener la distribución normal de tamaño de poro. Se usaron 250 mediciones para cada muestra.

La Ecuación 2.1 muestra la función de distribución normal usada para estudiar el tamaño de poro.

$$f(\phi) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\phi-\mu}{\sigma}\right)^2} \quad (2.1)$$

En donde:

$f(\phi)$ : función de distribución normal

$\phi$ : diámetro de poro

$\mu$ : media armónica

$\sigma$ : desviación estándar

### **2.2.5 Espectroscopia de Energía Dispersiva**

Se realizó con una sonda modelo ISIS con voltaje de aceleración 20 kV acoplada en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5900LV, la cual permite, además de la identificación cualitativa, el análisis semi-cuantitativo puntual de los elementos químicos de la muestra con número atómico mayor a 6.

### **2.2.6 Espectroscopia Infrarroja**

El análisis estructural del copolímero fue realizado mediante espectroscopia infrarroja. Fue usada con el objetivo de identificar las frecuencias de las bandas de absorción características del copolímero. Se utilizó el método de transmisión con bromuro de potasio (KBr), realizado en un espectrofotómetro Nicolet Magna 550 usando 32 barridos en el intervalo de absorción de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### **2.2.7 Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos X**

El análisis estructural del copolímero se realizó con un espectroscopio XPS Thermo K-Alpha equipado con una fuente monocromada de rayos X de Al. El diámetro del área de análisis fue de 400  $\mu\text{m}$ . Se usó una fuente de iones Ar para neutralizar cargas estáticas en las muestras.

### **2.2.8 Conductividad Eléctrica**

El arreglo experimental para evaluar la conductividad eléctrica consiste en un arreglo de placas paralelas aislantes como soporte de dos electrodos de Cobre al centro de las placas. Entre los electrodos se coloca la muestra, además se conecta un termopar que se encarga de medir las variaciones de temperatura. El copolímero fue calentado de temperatura ambiente a 100 °C. Los electrodos se conectan a un multímetro marca OTTO MX620 para medir la resistencia eléctrica de la muestra. Con los datos obtenidos se calcula la conductividad eléctrica del material.

### **2.2.9 Fisisorción de Nitrógeno**

Las propiedades texturales del copolímero fueron evaluadas por medio de la fisisorción de nitrógeno con el método de Brunauer, Emmet, Teller (BET). Con un equipo BEL SORP Max.

### **2.2.10 Liofilización**

Los poros pueden ser inducidos en algunos materiales en diferentes pasos al someterse a tratamientos de absorción líquida y congelamiento con cambios drásticos de temperatura. El líquido comúnmente usado en un primer paso es agua, sin embargo otro tipo de solventes para este tipo de tratamiento pueden ser utilizados. Los líquidos tienen la función de penetrar el material para después ser congelados creando espacios que hospedan al líquido congelado dentro del material. Cuando el sólido se derrite y evapora, los espacios vacíos permanecen en el material. Este proceso es conocido genéricamente como liofilización.

Para promover la porosidad en los copolímeros, las películas fueron sumergidas en agua destilada por 3 minutos y posteriormente en Nitrógeno líquido durante aproximadamente 15 min. Después las películas fueron secadas a temperatura ambiente. Este proceso fue repetido con las síntesis de 40-100 W usando agua, etanol y acetona.

### CAPITULO III

### RESULTADOS

#### 3.1 Síntesis de Copolímeros PEG/PAI/PPy/I

Se sintetizaron dos combinaciones diferentes de tres monómeros biocompatibles con el fin de obtener copolímeros porosos, en estas combinaciones se tiene como monómero en común al Etilenglicol. El estudio tiene como objetivo establecer la combinación de monómeros más conveniente en función de las condiciones de síntesis.

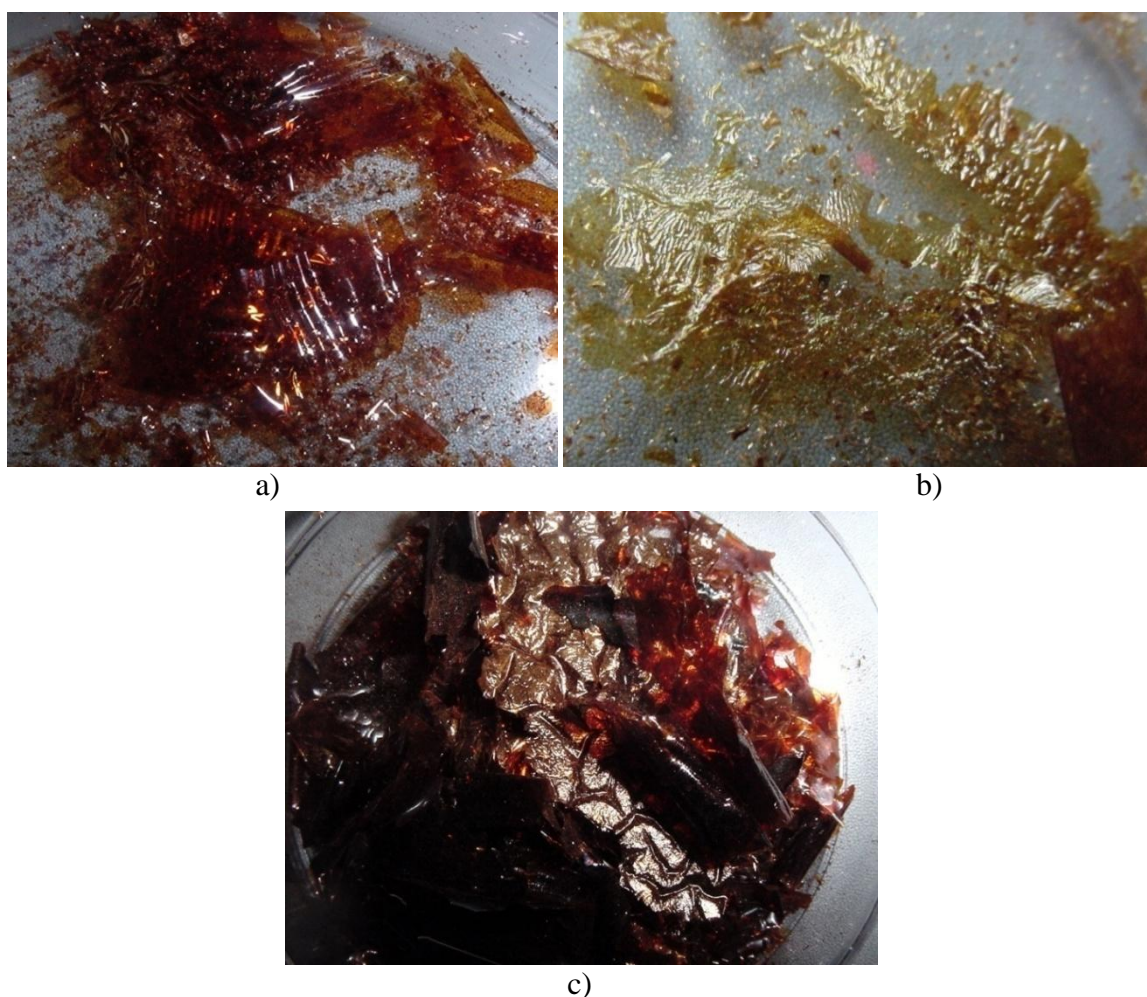


Figura 3.1. Películas de copolímero a) PEG/I, b) PEG/PAI/I, c) PEG/PPy/I.

Las primeras síntesis realizadas fueron: PEG/I, PEG/PAI/I y PEG/PPy/I a 100 W de potencia durante 180 min. El material se obtuvo como película delgada en diferentes tonalidades de-



pendiendo del monómero utilizado. En la Figura 3.1 se muestran películas de las tres síntesis, a) PEG/I es un homopolímero en película delgada de color ámbar oscuro, b) PEG/PAI/I es un copolímero de un color ámbar mucho más claro que PEG/I, c) PEG/PPy/I, este copolímero forma películas mucho más oscuras.

### 3.1.1 Análisis Morfológico

Los polímeros por plasma no contienen unidades repetitivas regulares, las cadenas son ramificadas, aleatorias, además de estar posiblemente entrecruzadas [41]. Al combinar más monómeros durante la polimerización se incrementa el número de arreglos que pueden generar entre ellos, por lo tanto, como resultado se tienen copolímeros aleatorios con ramificaciones y con diferentes grados de entrecruzamiento.

En la Figura 3.2 a) se observa la morfología de PEG-I con superficie rugosa y zonas irregulares. La micrografía 3.2 b) muestra otra zona del polímero con superficie lisa formada por capas compactas de aproximadamente 1.20  $\mu\text{m}$  de espesor. Este polímero crece sin poros, aún cuando se dope con yodo, el cual parece unirse a las cadenas del polímero sin provocar grandes irregularidades.

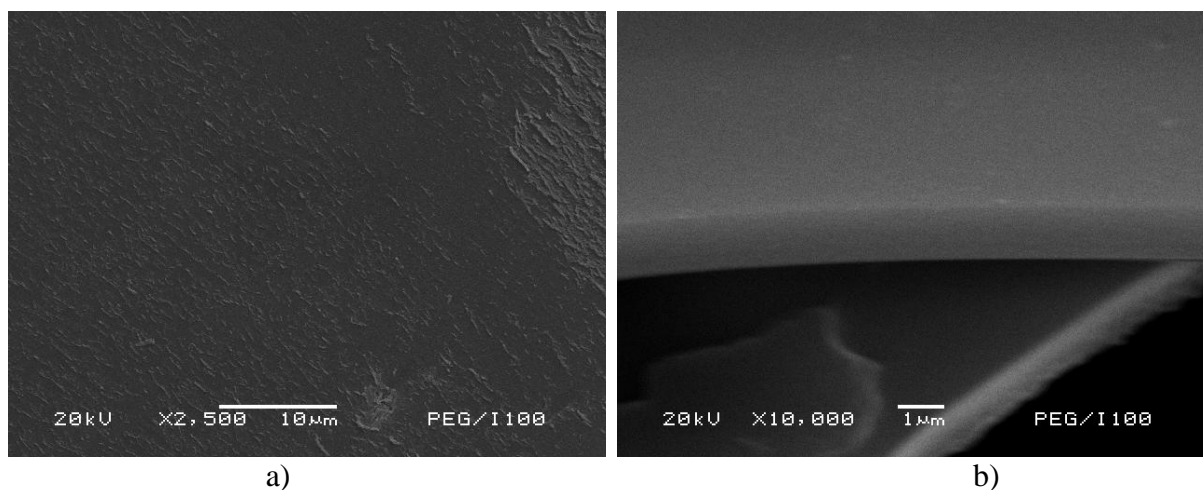


Figura 3.2. Morfología de PEG/I.

Sin embargo, cuando se agrega un monómero adicional, alilamina, a la síntesis de PEG/I, el copolímero resultante, PEG/PAI/I, muestra superficie irregular y varias cavidades, ver Figura

3.3. El efecto del segundo monómero modifica el equilibrio entre el etilenglicol y el yodo en la polimerización.

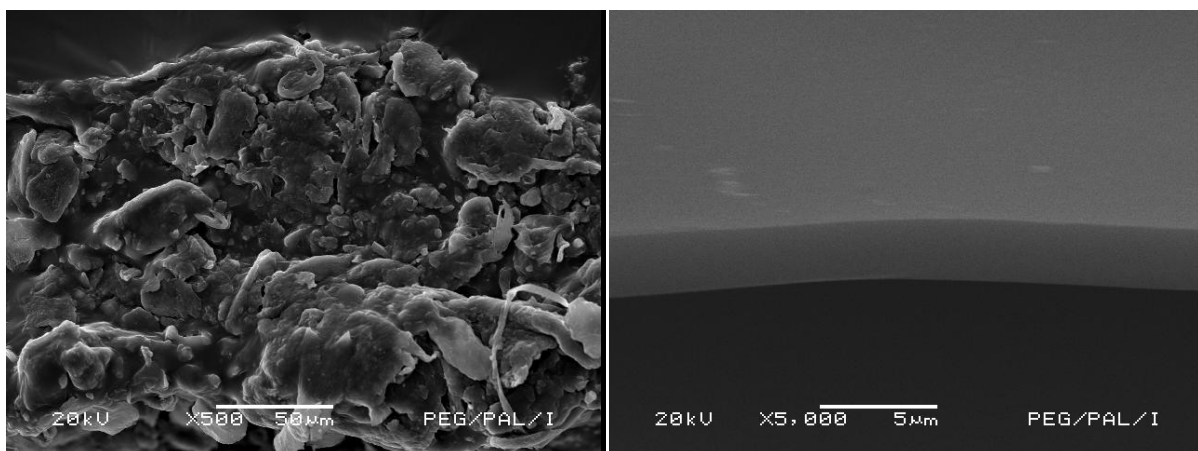
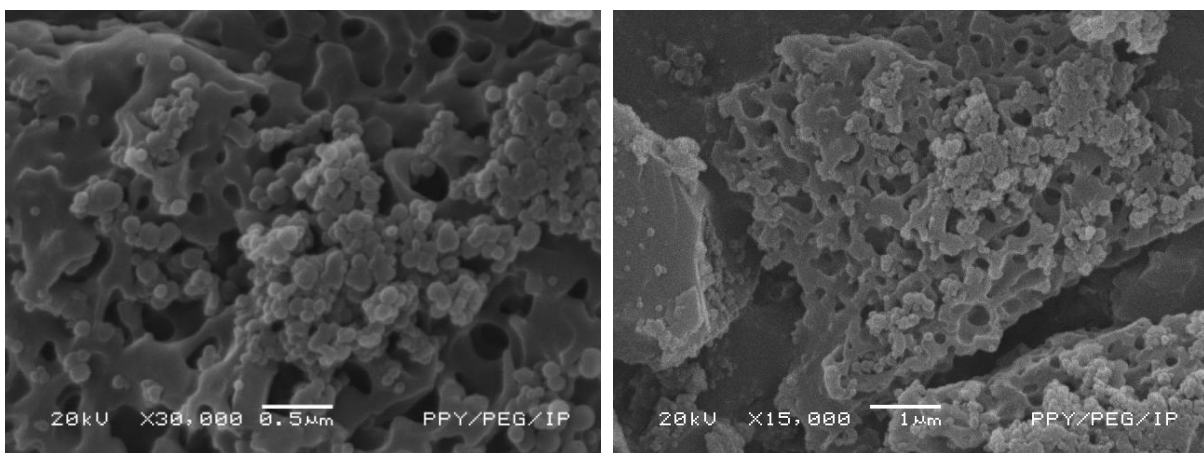


Figura 3.3. Morfología de PEG/PAl/I.

Para observar el efecto que tiene en la formación del material la adición de otro monómero en la síntesis de PEG/I, se agregó pirrol para formar el copolímero PEG/PPy/I. Este material forma películas y partículas porosas con diferentes tipos y tamaño de poros. La superficie de las películas es continua, rugosa con gránulos atrapados ver Figura 3.4. Por otro lado, las partículas son irregulares de longitudes de varios micrómetros y poros desde 170 nm de diámetro, ver Figura 3.4.

Al igual que en el caso anterior, el crecimiento de PEG/I se ve afectado con la adición de un segundo monómero, el cual promovió la formación de partículas porosas.



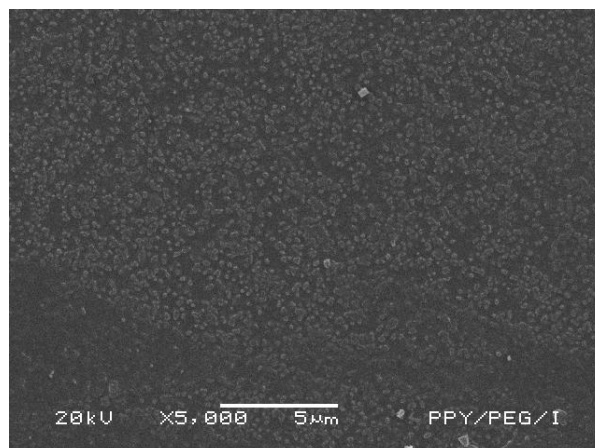


Figura 3.4. Morfología de películas de PEG/PPy/I.

### 3.1.2 Análisis Elemental

#### Espectroscopia de Energía Dispersiva

El análisis elemental promedio de las combinaciones de monómeros sintetizados a 100 W y 180 min se presenta en la Tabla 3.1. Para obtener el promedio se tomaron varios puntos de la muestra para cada copolímero. Se detectó la presencia de C, N, O e I.

Polímero	C	N	O	I
<b>PEG/I</b>	79	----	20	1
<b>PEG/PAI/I</b>	80	----	20	0
<b>PEG/PPy/I</b>	71	9	19	1

Tabla 3.1 % Atómico promedio de los elementos del copolímero.

Las relaciones atómicas C/N, C/O calculadas con los datos obtenidos del análisis elemental son presentadas en la Tabla 3.2. En base a la estequiometría de los polímeros individuales se tendría C/O=1 en el caso del PEG, para el caso de PAI, C/N=3 y con PPy se tiene C/N=4

En el caso de PEG, la relación muestra que se tienen valores mucho más altos que los estequiométricos lo que indica que las moléculas de Etilenglicol se fragmentaron y parte de los segmentos oxigenados escaparon del reactor, quedando principalmente los que contenían los átomos de carbono. Tomando en cuenta los resultados de la relación de C/N en el caso de

PEG/PPy/I se puede observar que en este copolímero la estructura del pirrol tiende a prevalecer.

Relación Atómica	C/N		C/O	
	Estequio.	EDS	Estequio.	EDS
PEG/I	$\infty$	---	1	3.9
PEG/PAI/I	5	---	2.5	3.95
PEG/PPy/I	6	7.8	3	3.68

Tabla 3.2. Relación atómica C/N, C/O, C/I en los copolímeros.

### 3.1.3 Análisis Estructural

#### Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

Los polímeros PEG/I, PAI/PEG/I y PPy/PEG/I fueron analizados por espectroscopia infrarroja. Los espectros se muestran en la Figura 3.5.

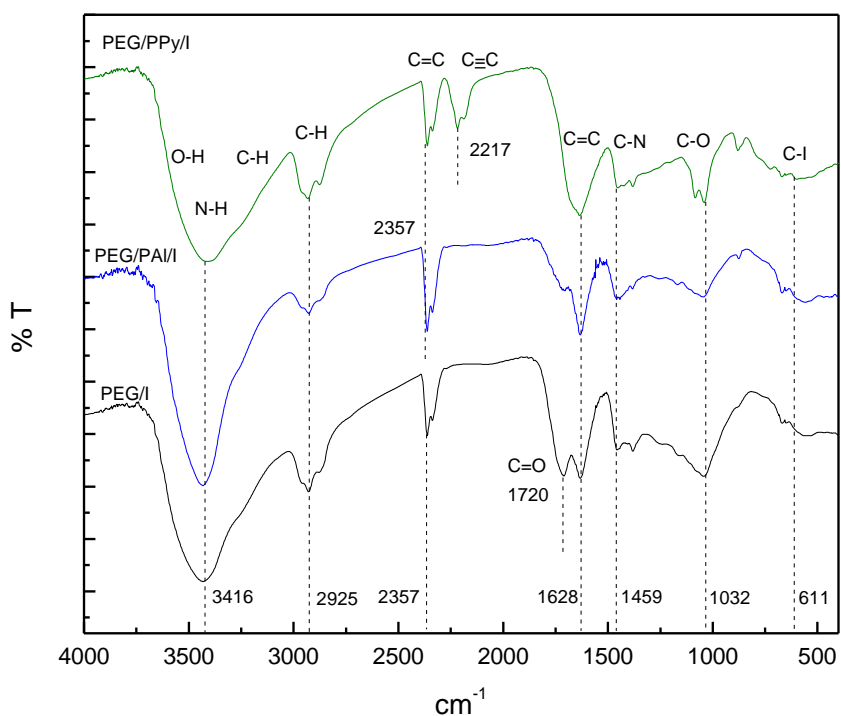


Figura 3.5. Espectros IR de PEG/I, PEG/PPy/I Y PEG/PAI/I.

El análisis IR muestra una banda ancha entre  $3750$  y  $3010\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la superposición de los enlaces C-H, N-H y O-H de los monómeros usados en la síntesis. En el intervalo de  $2400$  a  $2280\text{ cm}^{-1}$  se identifica una banda de enlaces múltiples  $\text{C}\equiv\text{C}$  y  $\text{C}\equiv\text{N}$ . En el siguiente segmento que va de  $1850$  a  $1505\text{ cm}^{-1}$  se presentan las absorciones características de  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ . Entre  $1150$  y  $910\text{ cm}^{-1}$  se tienen vibraciones de enlaces C-O, C-C. Por último entre  $910$  y  $825\text{ cm}^{-1}$  se encuentran  $=\text{C}-\text{H}$  aromáticos. Estos datos indican que los polímeros tienen los grupos OH y NH importantes en la biocompatibilidad y que la polimerización se desarrolló creando enlaces múltiples, posiblemente a costa de la deshidrogenación parcial de los monómeros.

### 3.1.4 Conductividad Eléctrica

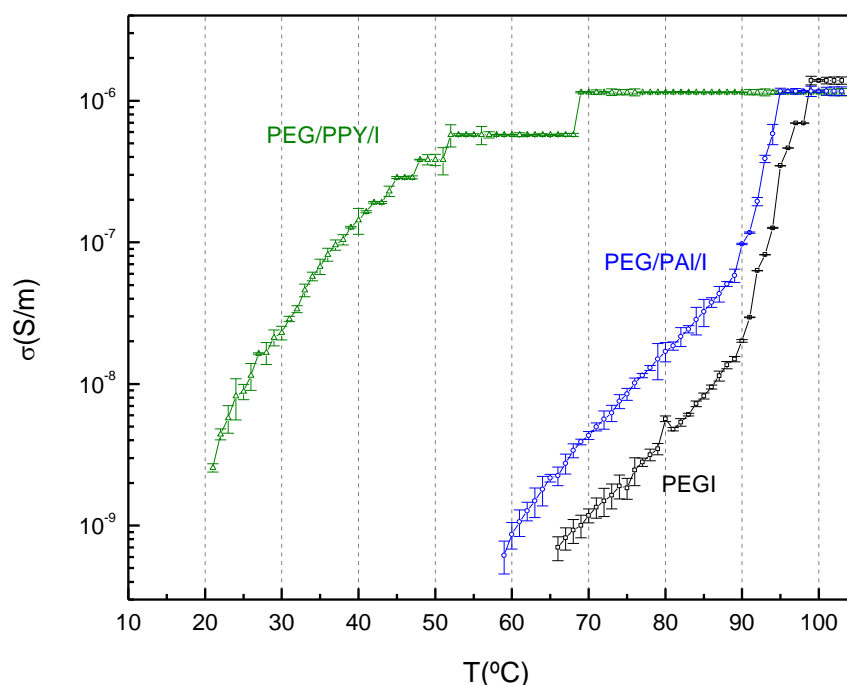


Figura 3.6. Conductividad eléctrica de PEG/I, PEG/PAI/I, PEG/PPy/I.

En la Figura 3.6 se presenta la conductividad eléctrica del homopolímero dopado con yodo PEG/I y los copolímeros PEG/PAI/I, PEG/PPy/I sintetizados a  $100\text{ W}$  como función de temperatura en el intervalo de  $20$  a  $100^{\circ}\text{C}$ . Se compara la tendencia de las diferentes combinaciones, los valores se encuentran entre  $10^{-9}$  y  $10^{-6}\text{ S/m}$ . Es posible observar que el copolímero que

contiene polipirrol en su estructura incrementa su conductividad a 20°C teniendo un cambio en su pendiente a 50°C en donde se estabiliza y llega a su máxima conductividad a los 68°C para mantenerse constante hasta los 100°C.

En comparación, PEG/PAI/I y PEG/I tienen comportamientos similares, su conductividad incrementa desde 60°C a 90°C con pendiente constante para después mantenerse constante. Para los tres casos, cuando la temperatura es cercana a 100°C la conductividad es similar y alcanzan los máximos valores. El incremento de la conductividad con la temperatura es característico de semiconductores y aislantes.

La energía de activación se obtuvo a partir del ajuste lineal de las curvas de la gráfica de conductividad eléctrica tipo Arrhenius ver Figura 3.7.

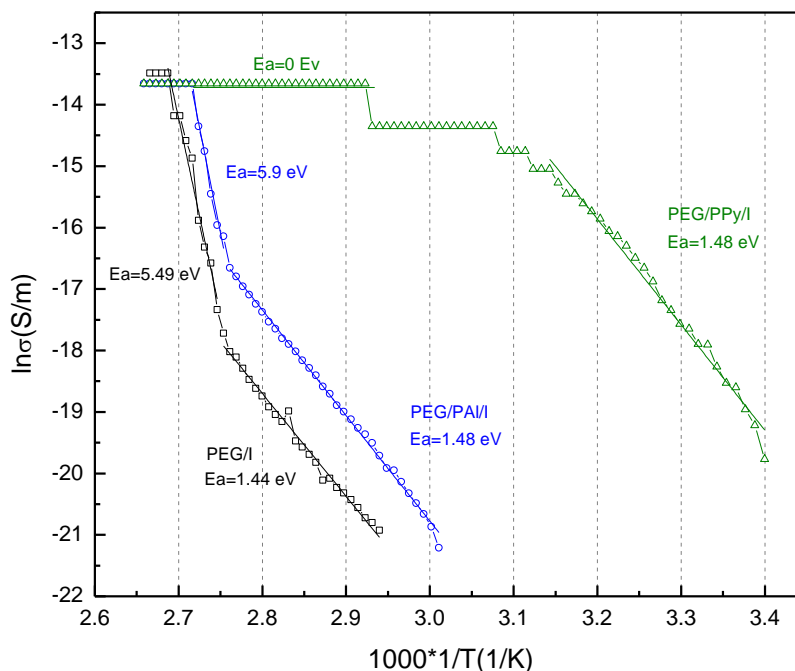


Figura 3.7. Conductividad eléctrica tipo Arrhenius de PEG/I, PEG/PAI/I, PEG/PPy/I.

En el caso de PEG/I se obtiene a dos intervalos de temperaturas, el primer intervalo de 65-91°C con energía de activación de 1.44 eV y para el intervalo de 92-98°C su energía de activación cambia a 5.48 eV. En el caso de PEG/PAI/I, en el intervalo de temperatura de 58-88°C la energía de activación es de 1.49 eV, en el segundo intervalo de 89-95°C la energía de activación es de 5.9 eV. Con el copolímero PEG/PPy/I, el intervalo de temperaturas en el que se

obtuvo la energía de activación fue 20-44 °C, cuyo valor es de 1.48 eV para temperaturas superiores a 44 °C su  $E_a \approx 0$  eV.

Se observa que para los tres copolímeros en intervalos de temperatura bajos la energía de activación se encuentra dentro de los semiconductores orgánicos. Para temperaturas altas esta energía cambia al intervalo de los materiales aislantes.

Con estos datos, el copolímero que mostró la mayor cantidad de poros fue la combinación PEG/PPy/I y es la que se estudia en el resto del trabajo.

### **3.2 Efecto de la potencia en la síntesis de copolímeros PEG/PPy/I**

#### **3.2.1 Análisis morfológico**

Se sintetizaron a cuatro diferentes potencias los copolímeros de PEG/PPy/I durante 180 min con el fin de obtener las condiciones en las cuales el copolímero contiene mayor cantidad de poros en su estructura. Se estudiaron las características específicas de 40 a 100 W en incrementos de 20 W.

La Figura 3.8 muestra que el PEG/PPy/I obtenido a 40 W, está formado por fragmentos de película de color cobrizo; a 60 W se puede distinguir que el material está formado por pequeños fragmentos de película de coloración oscura.

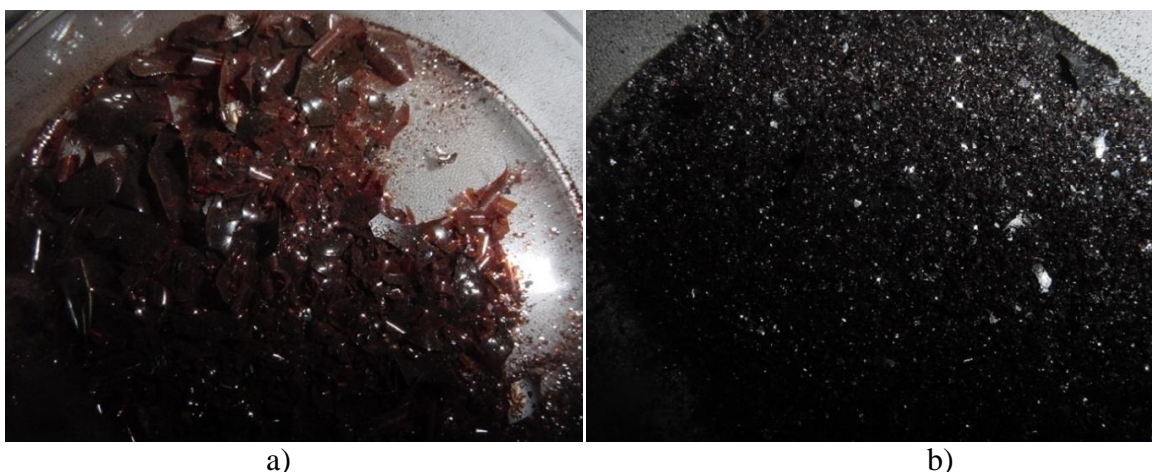


Figura 3.8. Copolímero obtenido a) PEG/PPy/I 40 W, b) PEG/PPY/I 60 W.



La Figura 3.9 muestra el PEG/PPy/I obtenido a 80 y 100 W. En 3.9 a) 80 W se observa que la película es delgada y lisa en general de color cobrizo oscuro, con regiones claras. A diferencia de las dos potencias anteriores, el material obtenido está menos fragmentado. Para el caso de la figura 3.9 b) a 100 W la película es cobriza y café con zonas beige con fragmentos de diferentes dimensiones.

Las zonas de color beige son partículas aglomeradas formadas bajo las mismas condiciones de síntesis que las películas. Sin embargo, sólo en caso de las síntesis de 40 y 100 W se pudieron separar estos dos tipos de copolímero. La Figura 3.10 muestra el copolímero en forma de polvo.



Figura 3.9. Copolímero obtenido a) PEG/PPy/I 80 W, b) PEG/PPY/I 100 W.



Figura 3.10. Polvo obtenido a) PEG/PPy/I 40 W, b) PEG/PPY/I 100 W.



### 3.2.2 Microscopía Óptica

La morfología fue estudiada por medio de microscopía óptica iluminando el material con luz blanca no monocromada y monocromada (laser) con tres longitudes de onda diferentes, azul (405 nm), verde (532 nm) y rojo (650 nm). El material puede absorber o reflejar el haz incidente, variando su intensidad dependiendo de sus características fotosensibles.

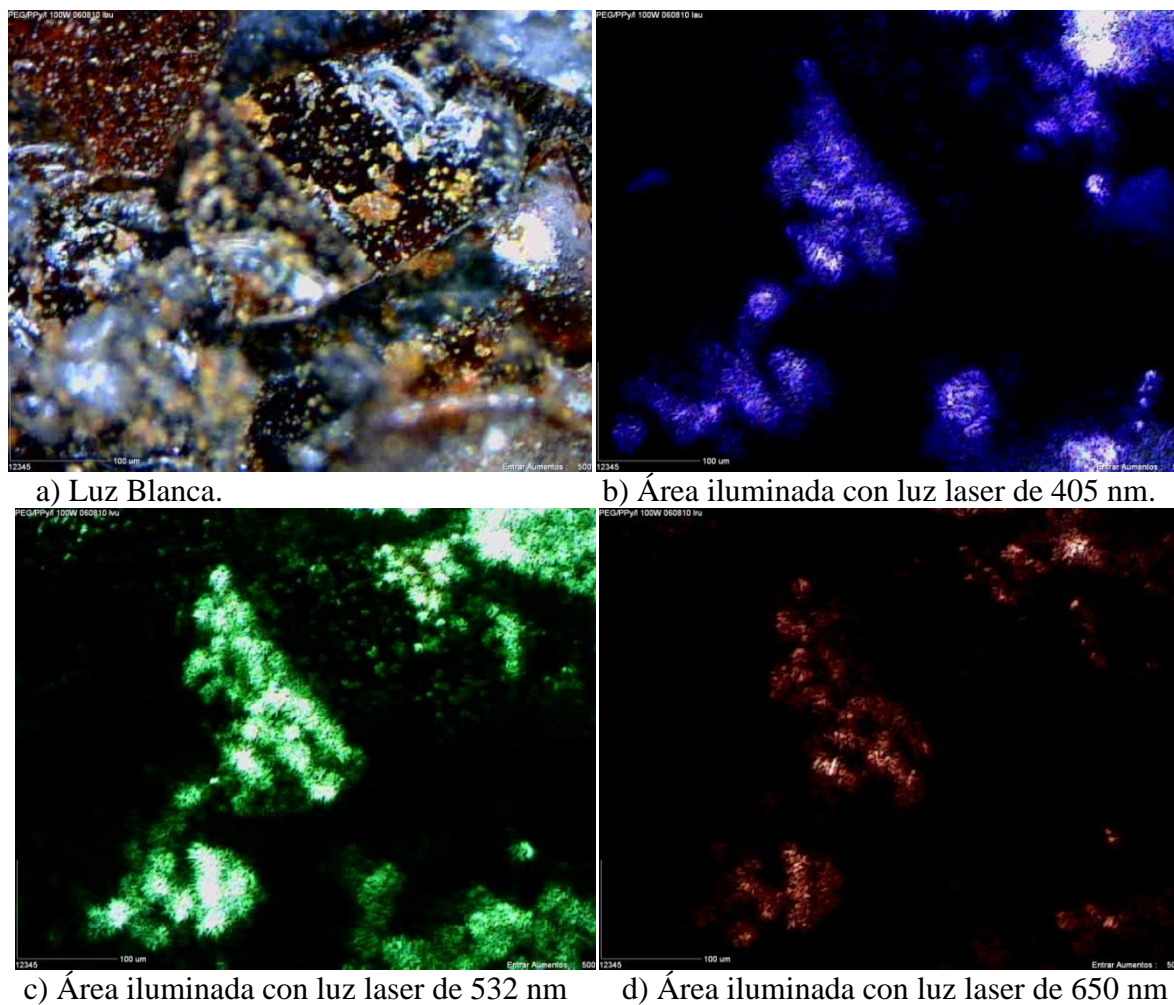


Figura 3.11. Copolímero PEG/PPy/I 100 W con magnificación de 500X.

La Figura 3.11 muestra el copolímero PEG/PPy/I sintetizado a 100 W. En la Figura 3.11 a) se observa que el copolímero tiene zonas de diferente coloración al iluminarse con luz blanca. En el caso de los láseres de color verde y azul, se observan zonas que se "apagan o prenden" dependiendo de las longitudes de onda, ver Figuras 3.11 b) y c). Con luz roja se absorbe la

mayor parte del haz, por lo que las zonas que reflejan son menores a las reflejadas con los otros láseres (Figura 3.11 d)). Esto puede indicar superficies heterogéneas, probablemente debido a los poros.

La Figura 3.12 muestra el copolímero PEG/PPy/I 80 W con diferente iluminación. En la Figura 3.12 a) se muestra al copolímero con luz blanca; la superficie es irregular y está fragmentada, tiene coloración beige. Al irradiarlo con los láseres de color azul, verde y rojo en la superficie, la reflexión que se presenta es muy homogénea en todos los casos indicando por lo mismo superficies muy homogéneas, ver Figuras 3.12 b), 3.12 c) y 3.12 d).

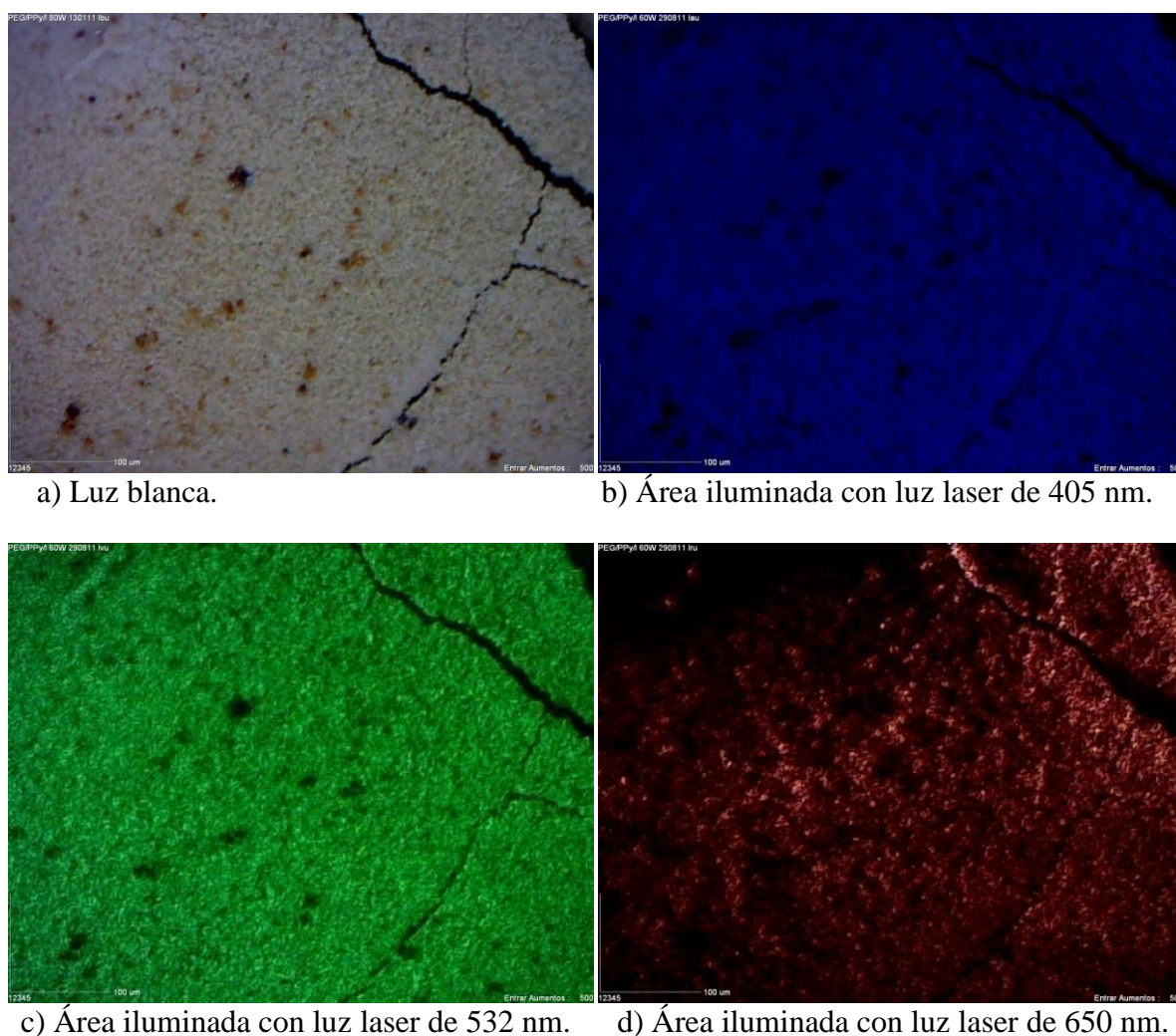


Figura 3.12. Copolímero PEG/PPy/I 80 W con magnificación de 500X.

### 3.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido

La Figura 3.13 presenta la morfología del copolímero obtenido a 40 W, en la toma general a 500x se ven fragmentos de película de diferentes tamaños. En 5,000 y 10,000x se aprecia que estos fragmentos tienen superficie lisa con algunas irregularidades. Los poros son de forma esférica, ovalados, aislados con distribución aleatoria.

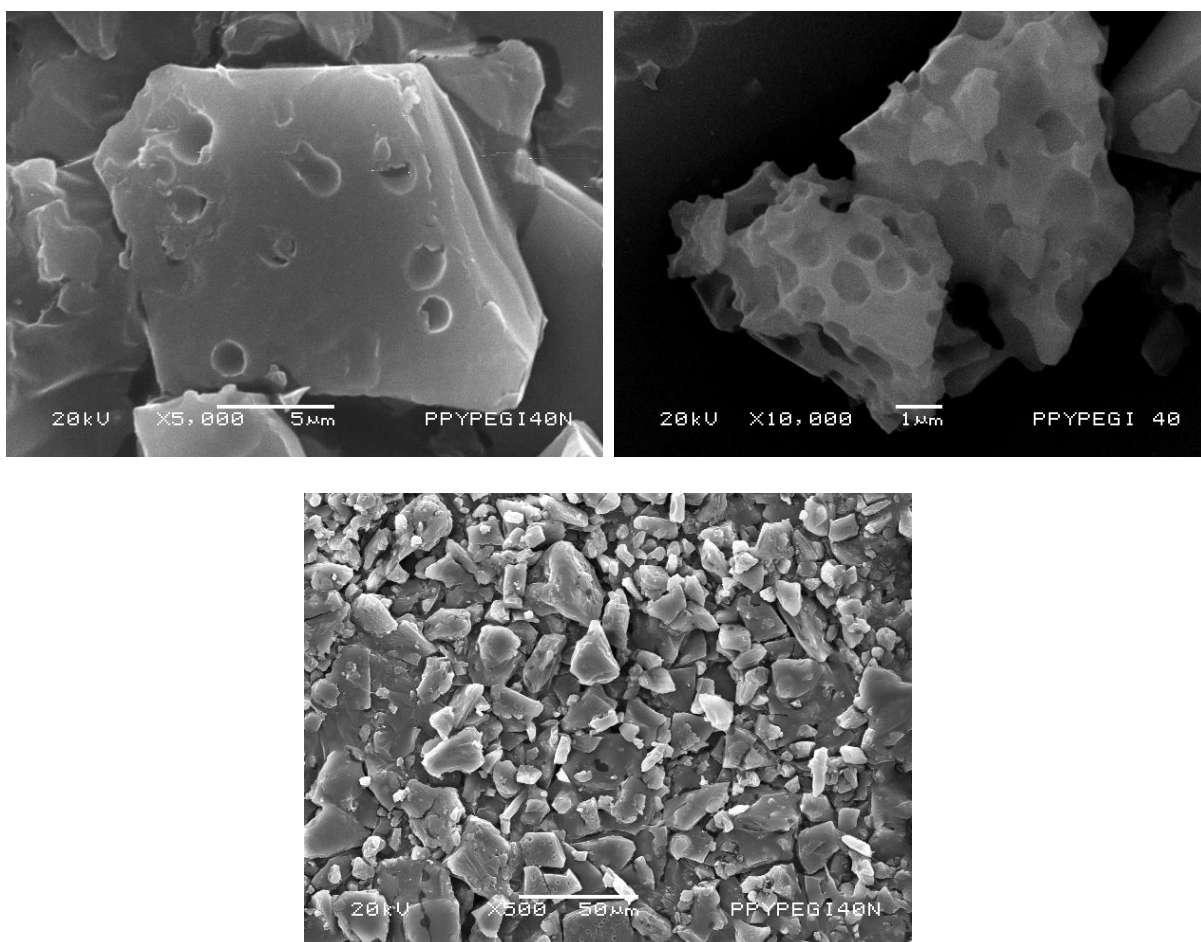


Figura 3.13. Morfología superficial de PEG/PPy/I 40 W.

Para el caso de la síntesis a 60 W, el copolímero muestra que en ciertas zonas, la película está formada por canales o protuberancias en la superficie del material, ver Figura 3.14 a). Se observa superficie irregular y rugosa formada de pequeños fragmentos de copolímero dando lugar a poros irregulares distribuidos aleatoriamente. En la Figura 3.14 c) se aprecia que el copolímero está conformado de capas compactas superpuestas con irregularidades.

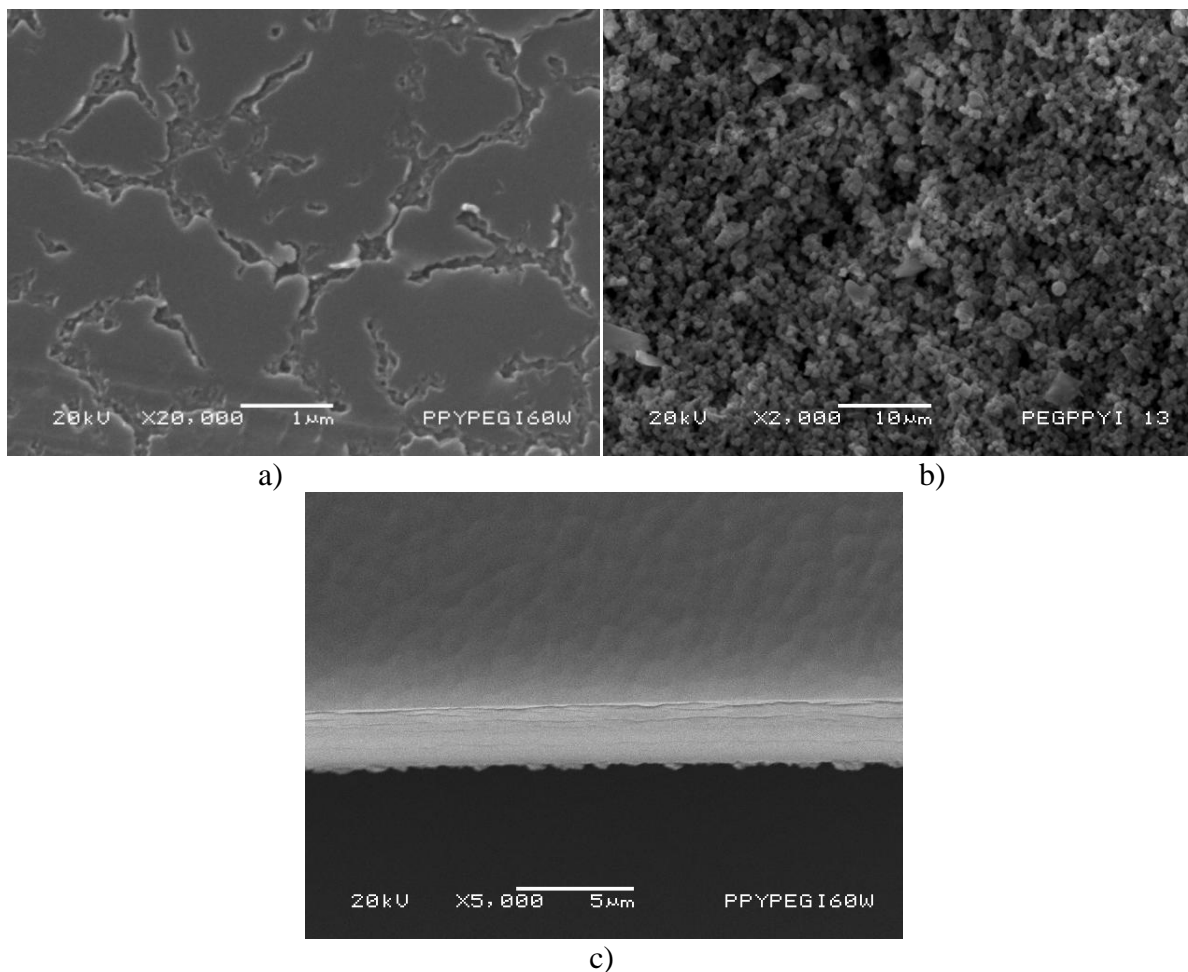


Figura 3.14. Morfología de superficie del copolímero a 60 W.

La Figura 3.15 muestra la morfología del copolímero sintetizado a 80 W. Se puede observar que toda la superficie tiene rugosidades con poros distribuidos irregularmente con diferente tamaño y forma, ver Figura 3.14 a). También se observa que en algunos casos se forman pequeños canales Figura 3.15 b). En la Figura 3.14 c) se puede ver que el copolímero está formado por capas compactas una sobre otra, con superficie irregular.



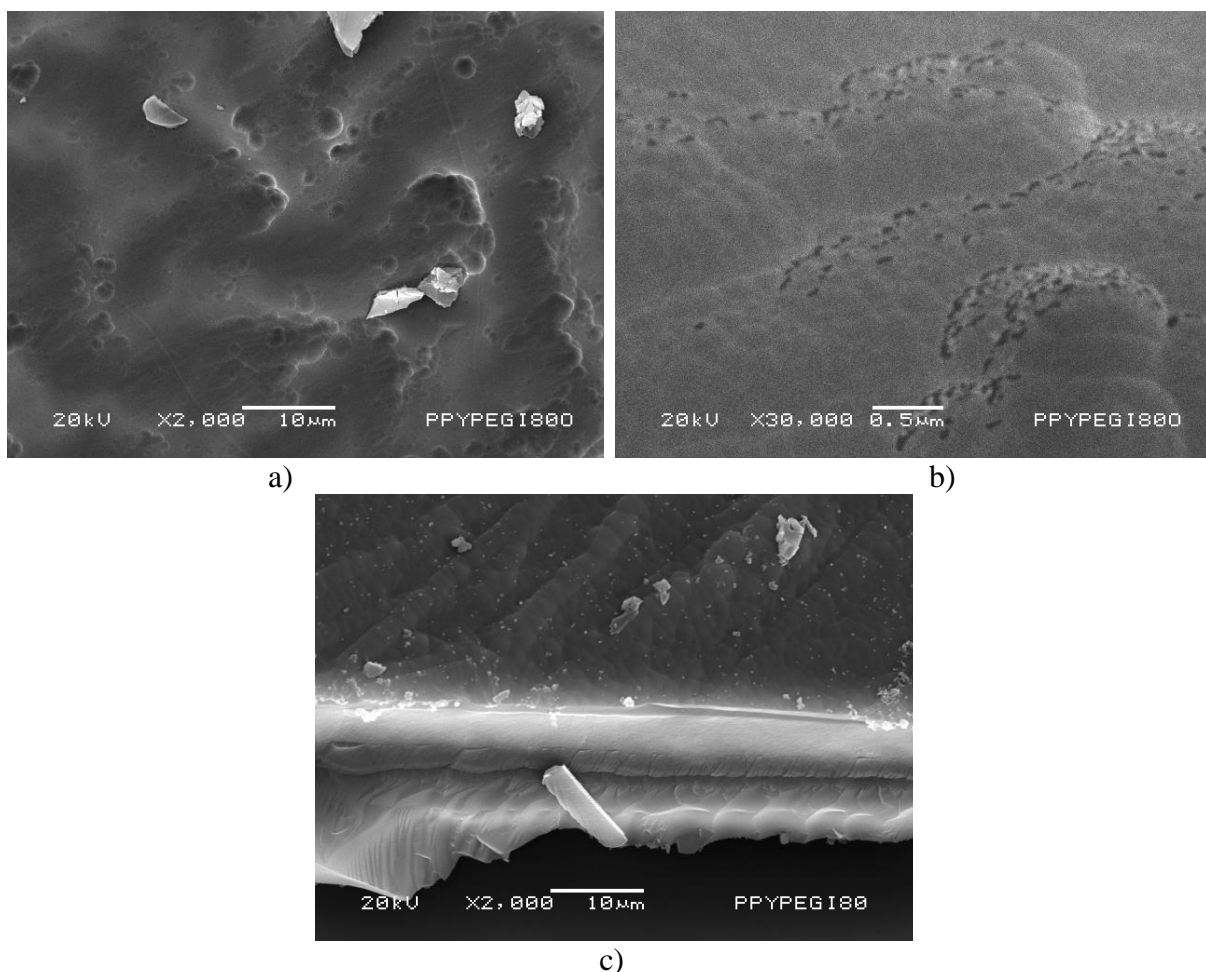


Figura 3.15. Morfología de superficie PEG/PPy/I 80 W.

La Figura 3.16 muestra la superficie del copolímero sintetizado a 100 W, como ya se había mencionado anteriormente este copolímero muestra la mayor porosidad con poros de forma irregular que pueden deberse al incremento de potencia en la síntesis provocando que el material se forme tan rápidamente que en algunas zonas quede vapor atrapado y aislado del resto de las partículas que promueven las reacciones químicas, por lo tanto, el copolímero se forma de manera diferente. Los poros están distribuidos aleatoriamente con diferentes tamaños. Se puede observar en la Figura 3.16 c), que al igual que en las potencias de 40, 60 y 80 W, el copolímero está conformado por capas compactas e irregulares.

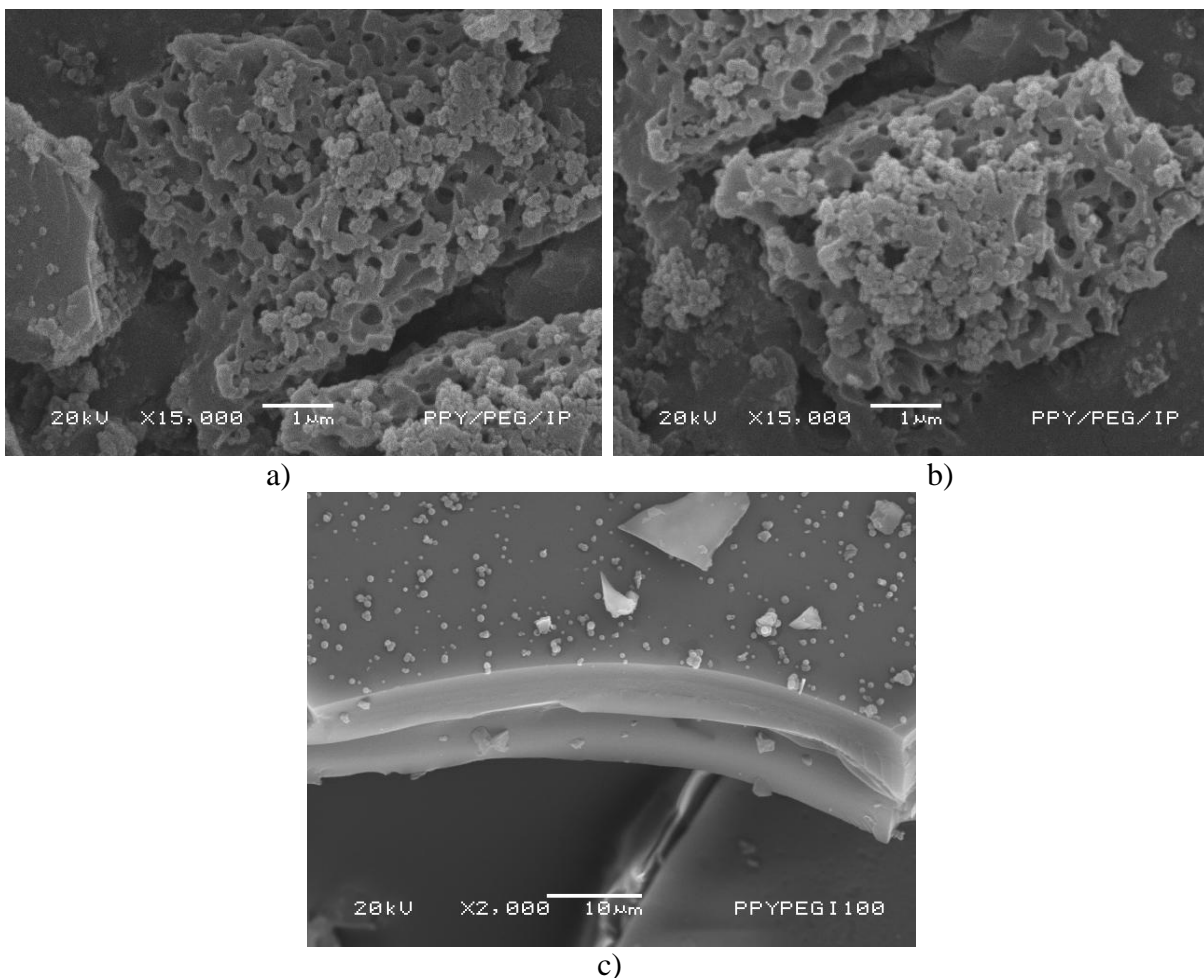


Figura 3.16. Morfología de superficie PEG/PPy/I a 100 W.

### 3.3 Liofilización

#### 3.3.1 PEG/PPy/I 40 W

Las siguientes micrografías muestran los resultados del tratamiento del copolímero mediante liofilización. La Figura 3.17 muestra la morfología de PEG/PPy/I sintetizado a 40 W después del tratamiento de absorción de agua, etanol y acetona, Figuras 3.17 a), 3.17 b) y 3.17 c), respectivamente. El tratamiento con agua produce poros distribuidos en la superficie del material de forma homogénea y con tamaños similares; en comparación con los poros obtenidos al utilizar etanol que presentan diferentes formas y la distribución no es homogénea; el etanol tiene como efecto cambiar la morfología del copolímero creando poros de diferentes dimensiones

con forma de túnel, cuello de botella e irregulares. Con acetona, el copolímero se observa parcialmente solubilizado, lo que sugiere que este solvente separó una parte del material formando poros irregulares de formas y tamaños diferentes.

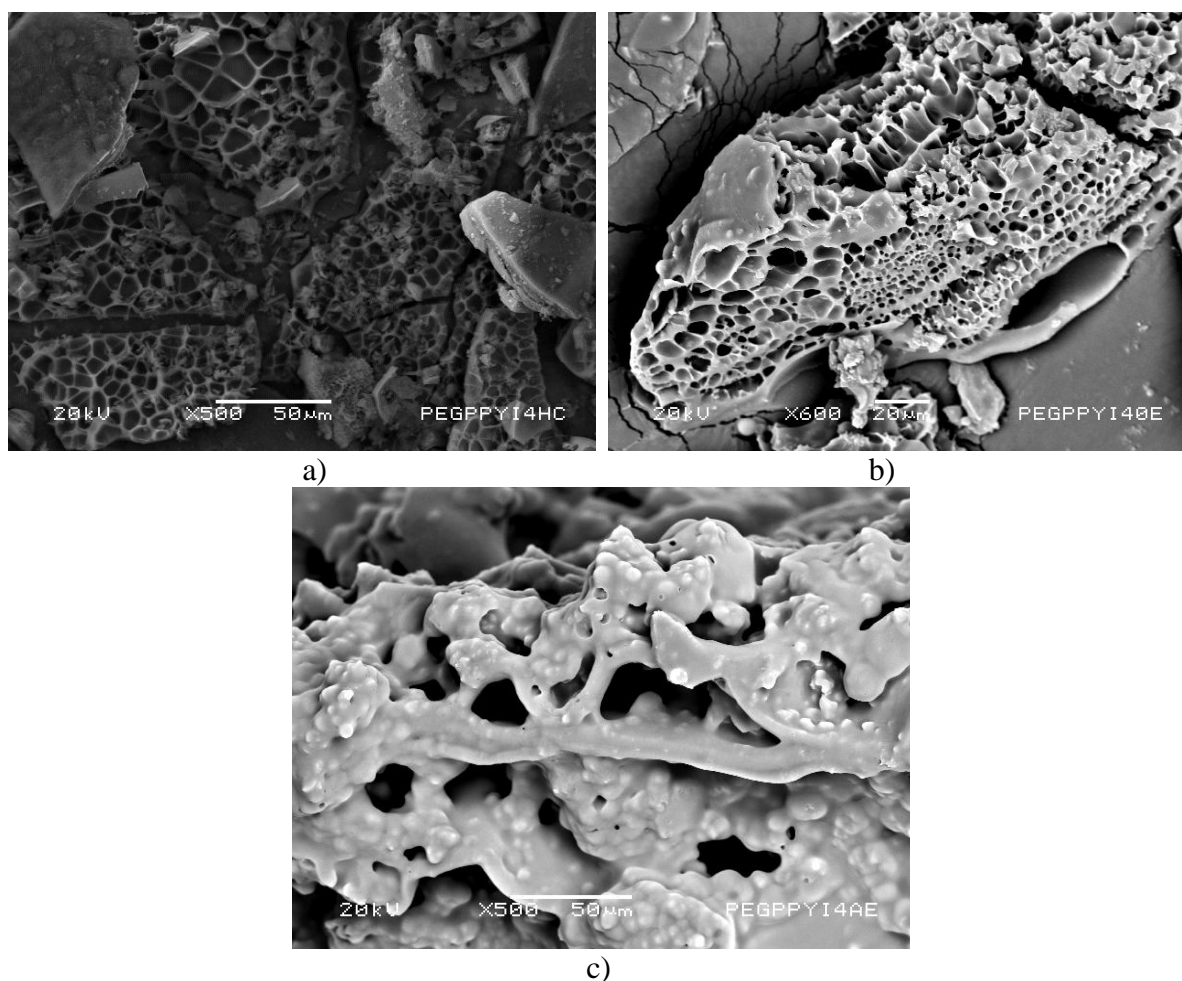


Figura 3.17. Morfología de superficie PEG/PPy/I 40 W. a) Agua, b) Etanol, c) Acetona.

La Figura 3.18 presenta una comparación entre los diámetros de poros en copolímeros a 40 W y la liofilización con agua, etanol y acetona. El diámetro de poro antes de la liofilización se encuentra entre 0.14 y 2.17  $\mu\text{m}$  con media en 0.92  $\mu\text{m}$ . Al usar agua como solvente, el tamaño de poro se encuentra entre 0.32 y 5.95  $\mu\text{m}$ , con media armónica de 1.34  $\mu\text{m}$ . Con etanol, el tamaño de poro está entre 0.62 y 18.41  $\mu\text{m}$  con media armónica de 3.03  $\mu\text{m}$ . Se puede observar en la grafica que los diámetros de poro producidos con etanol son mayores que los obtenidos con agua. Al utilizar acetona, el diámetro de poro se encuentra en el intervalo de 0.8 a

23.61  $\mu\text{m}$  con media armónica en 3.7  $\mu\text{m}$ . Al realizar el tratamiento con acetona se obtienen poros de diámetros más grandes que al liofilizarlos con agua y etanol.

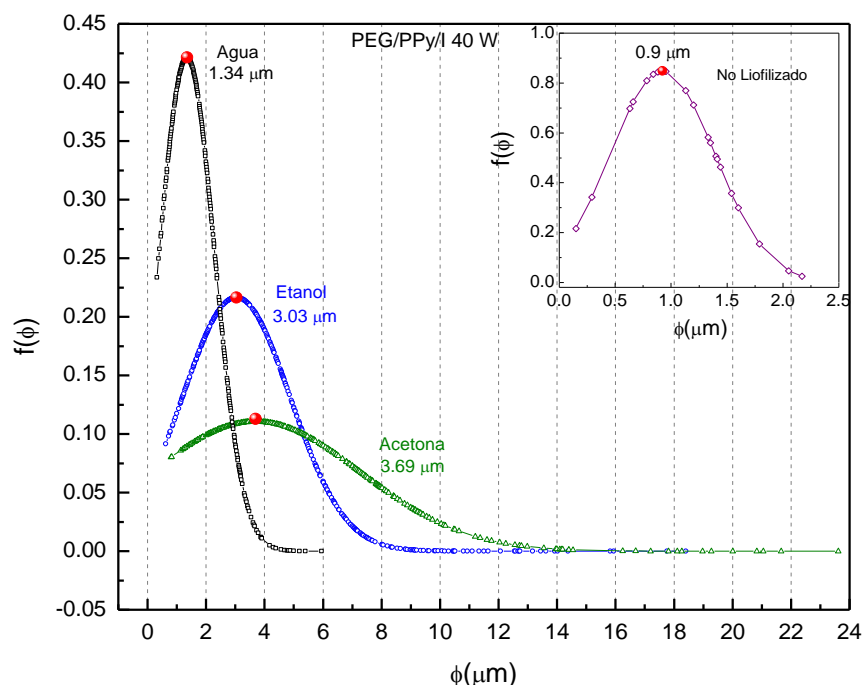


Figura 3.18. Comparación de tamaño de poro en PEG/PPy/I sintetizado a 40 W antes y después de liofilización con agua, etanol y acetona.

### 3.3.2 PEG/PPy/I 60 W

El copolímero sintetizado a 60 W liofilizado con agua es mostrado en la Figura 3.19, se observa que tiene poros distribuidos aleatoriamente en toda la superficie del material. Sin embargo, estos poros tienen como característica principal forma circular. El diámetro de poro previo a la liofilización está en el intervalo de 0.05 a 0.44  $\mu\text{m}$  con media armónica de 0.15  $\mu\text{m}$ . Una vez realizada la liofilización con agua el tamaño de los poros se encuentra en el intervalo 0.1-3  $\mu\text{m}$  con media armónica en 0.60  $\mu\text{m}$ , ver Figura 3.20. En comparación con los poros obtenidos a 40 W, estos poros son de menor tamaño y tienen forma ovalada.



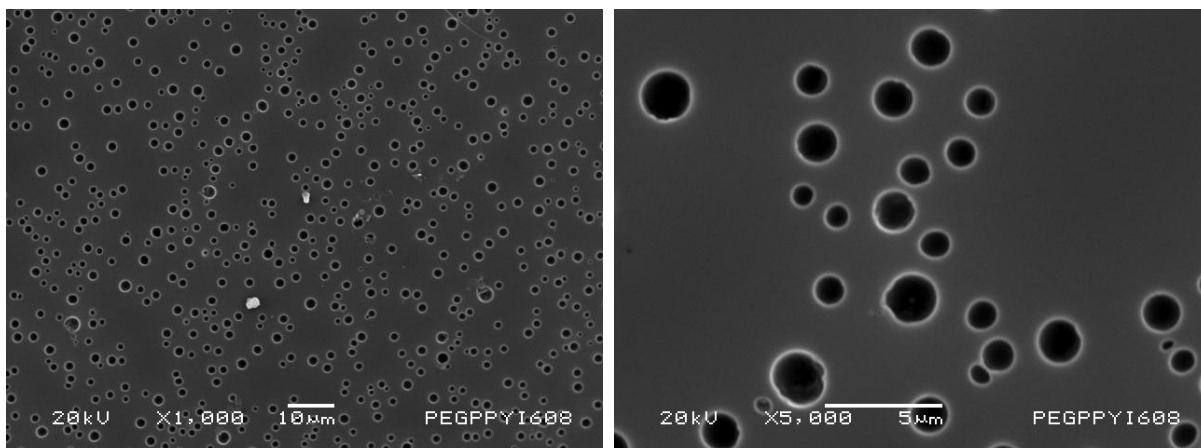


Figura 3.19. Morfología de superficie del copolímero PEG/PPy/I a 60 W.

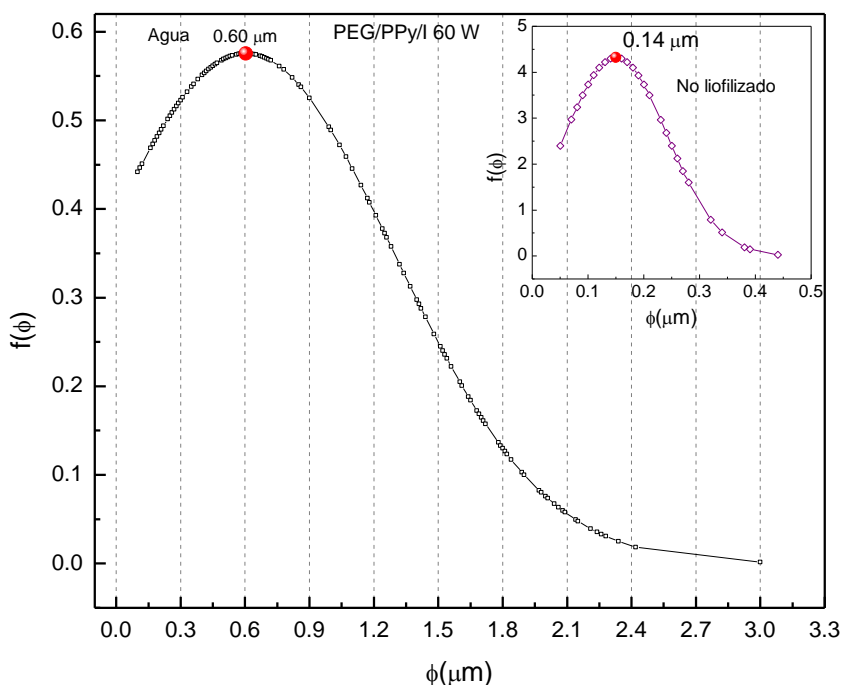


Figura 3.20. Distribución normal de diámetro de poro en PEG/PPy/I a 60 W antes y después de liofilizar.

Los resultados para el caso de etanol y acetona como solventes no se presentan, debido a que no se encontraron poros en el copolímero liofilizado con los solventes mencionados. Esto puede ser debido a que al formarse el copolímero, las capas que lo conforman están más compactas entre sí a comparación de las síntesis de 40, 80 y 100 W reduciendo el contacto con los solventes por lo que también se reduce hasta casi desaparecer la formación de poros.

### 3.3.3 PEG/PPy/I 80 W

Los resultados de liofilizar el copolímero sintetizado a 80 W utilizando agua como solvente se muestra en la Figura 3.21 a). Se observa que los poros están distribuidos aleatoriamente en todo el material, tienen forma irregular y tamaños diferentes. Al utilizar etanol, los poros obtenidos son de forma ovalada y de cuello de botella, su distribución es irregular, el etanol modifica la morfología del copolímero, Figura 3.21 b). Al usar acetona en el proceso, parte del copolímero se disuelve y da paso a la aglomeración del material restante lo que crea zonas huecas formando así poros irregulares, con distribución aleatoria Figura 3.21 c).

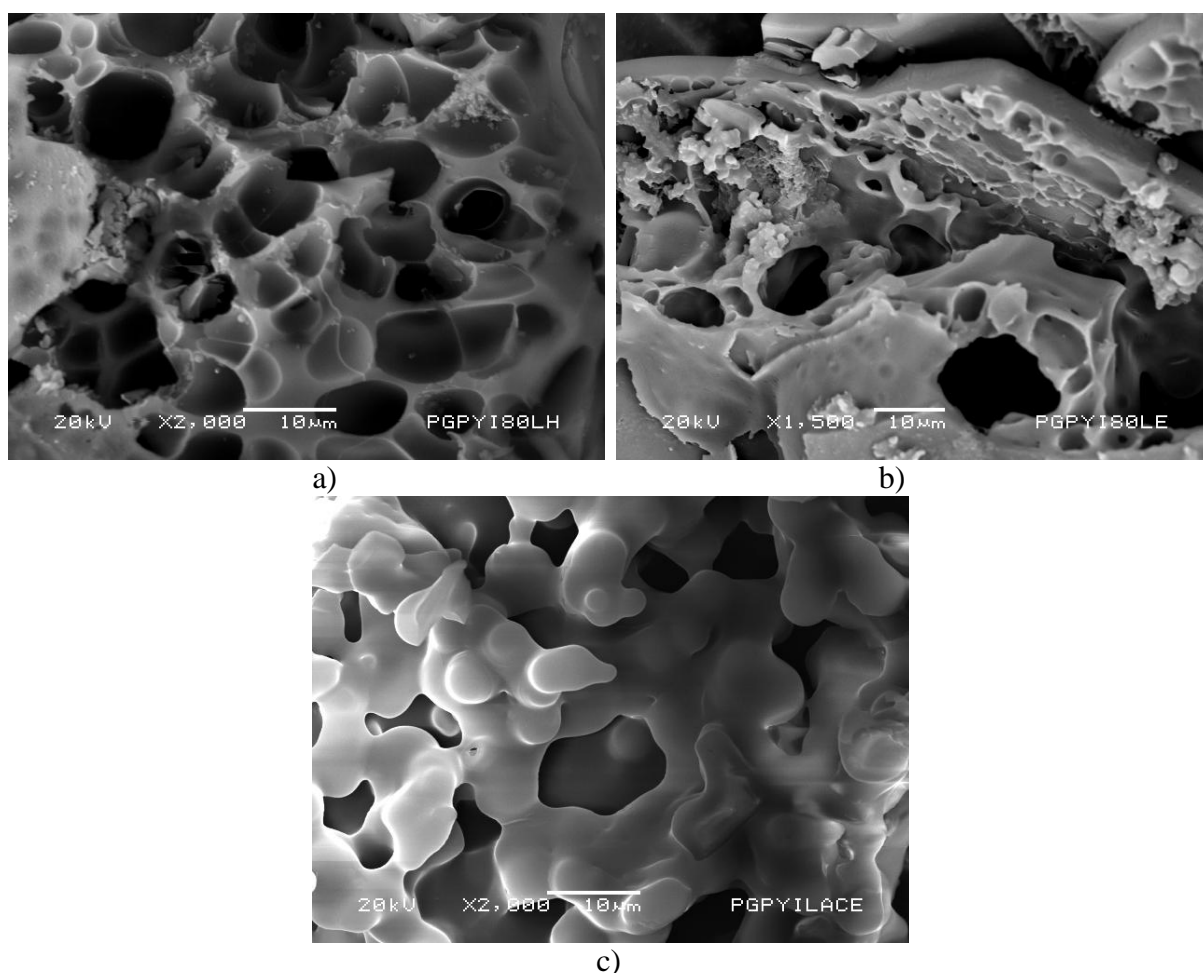


Figura 3.21. Morfología de superficie PEG/PPy/I 80 W. a) Agua, b) Etanol, c) Acetona.

La comparación entre los diámetros de poro antes de la liofilización y liofilizados con diferentes solventes se presenta en la Figura 3.22. El tamaño de poro en el copolímero antes del tratamiento está en el intervalo 0.03-2.28 μm, con media armónica de 0.070 μm. Los diámetros

de poro obtenidos con agua se encuentran en el intervalo 0.2-10.5  $\mu\text{m}$ , con media armónica de 1.49  $\mu\text{m}$ . Para el caso de etanol, el diámetro de poro se encuentra entre 0.11 y 9.81  $\mu\text{m}$  con media armónica en 0.71  $\mu\text{m}$ . En la gráfica de distribución es notable que los diámetros de poro son menores con etanol que en el caso de los obtenidos con agua y acetona. Al usar acetona, los poros obtenidos se encuentran en el intervalo de 0.17-15  $\mu\text{m}$ , con media armónica de 2.5  $\mu\text{m}$ . De los tres procesos, el que reporta poros más grandes tanto en la síntesis de 40 W como en la de 80 W es el realizado con acetona, posiblemente por la solubilización parcial que induce el solvente.

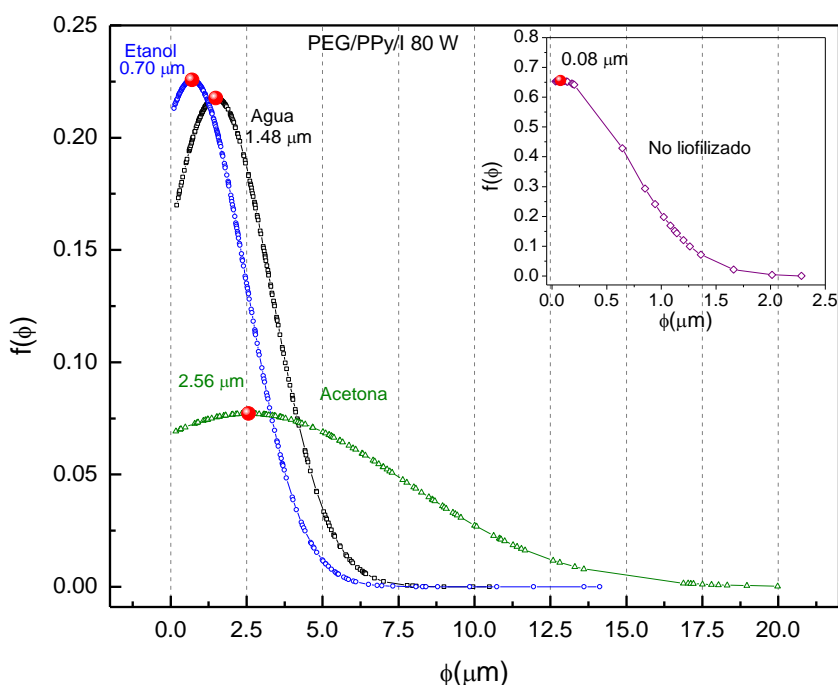


Figura 3.22. Comparación de tamaño de poros en PEG/PPy/I a 80 W antes y después de liofilización con agua, etanol y acetona.

### 3.3.4 PEG/PPy/I 100 W

En la Figura 3.23 se observa la morfología de los poros obtenidos en el copolímero 100 W con agua, etanol y acetona. La Figura 3.23 a) con agua muestra que los poros están en todo el material formando cavidades distribuidas de manera aleatoria en la superficie del material. En el caso de etanol, Figura 3.23 b), los poros forman redes en la superficie del material, tienen diferentes formas y están distribuidos aleatoriamente. La Figura 3.23 c) presenta los poros obtenidos al utilizar acetona, se puede observar que se forman cavidades en el material, tienen forma

irregular y son de diferentes tamaños. El copolímero se observa parcialmente solubilizado en algunas zonas.

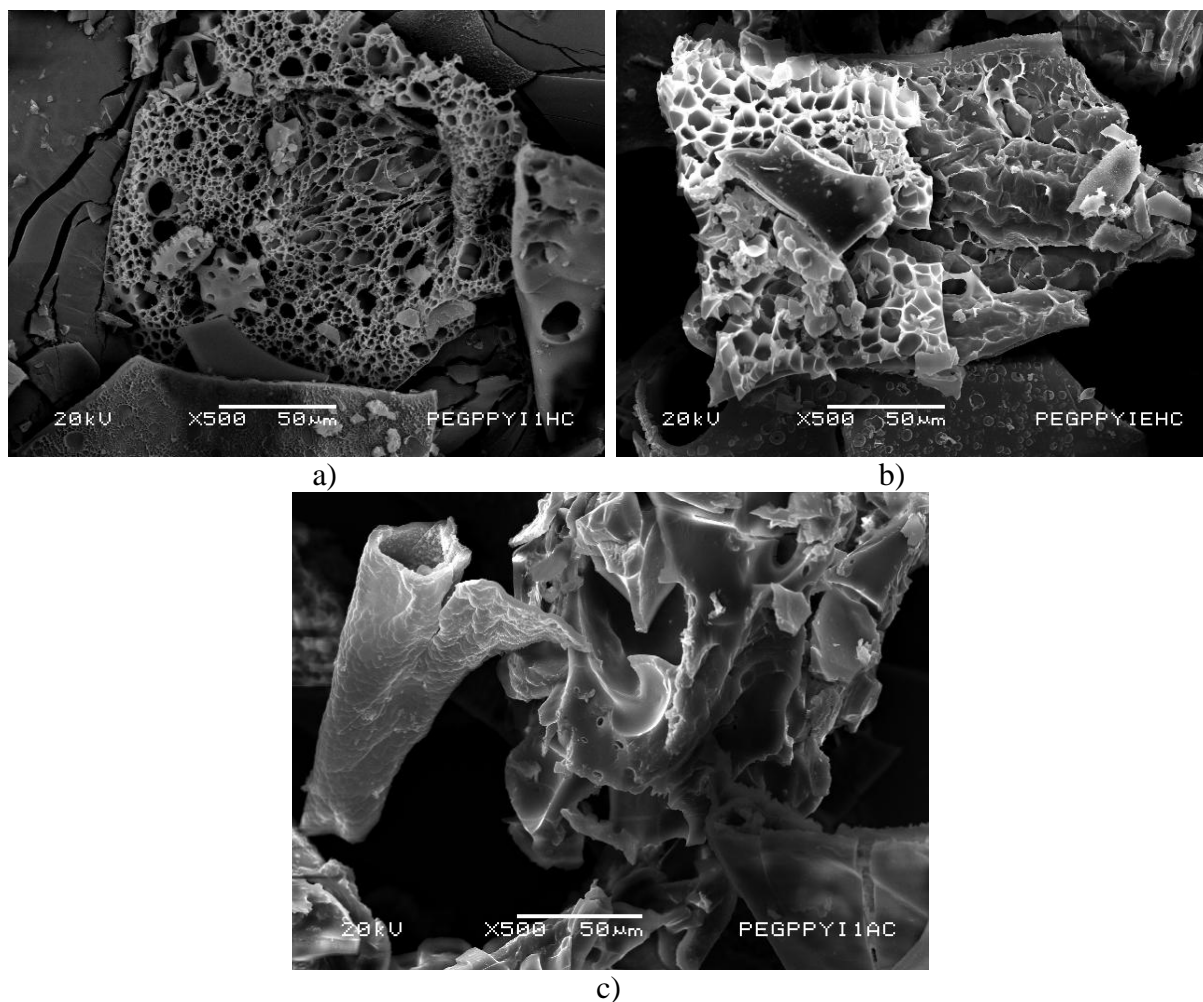


Figura 3.23. Morfología de superficie PEG/PPy/I 100 W. a) Agua, b) Etanol, c) Acetona.

La Figura 3.24 muestra la comparación de tamaños entre el copolímero antes de ser liofilizado y los tres solventes utilizados. El tamaño de poro previo a liofilizar se encuentra entre 0.05 y 0.41  $\mu\text{m}$ , con media armónica en 0.13  $\mu\text{m}$ . Los poros obtenidos por medio de agua oscilan en el intervalo 0.15-7.86  $\mu\text{m}$ , con media armónica de 0.93  $\mu\text{m}$ . Son los poros obtenidos con agua los de diámetro menor para 100 W. En el caso de etanol, los diámetros se encuentran entre 0.51 y 8.4  $\mu\text{m}$ , con media armónica de 2.5  $\mu\text{m}$ . En el caso de acetona, el tamaño de los poros obtenidos fue de 0.29-17.72  $\mu\text{m}$  con media armónica de 1.25  $\mu\text{m}$ .

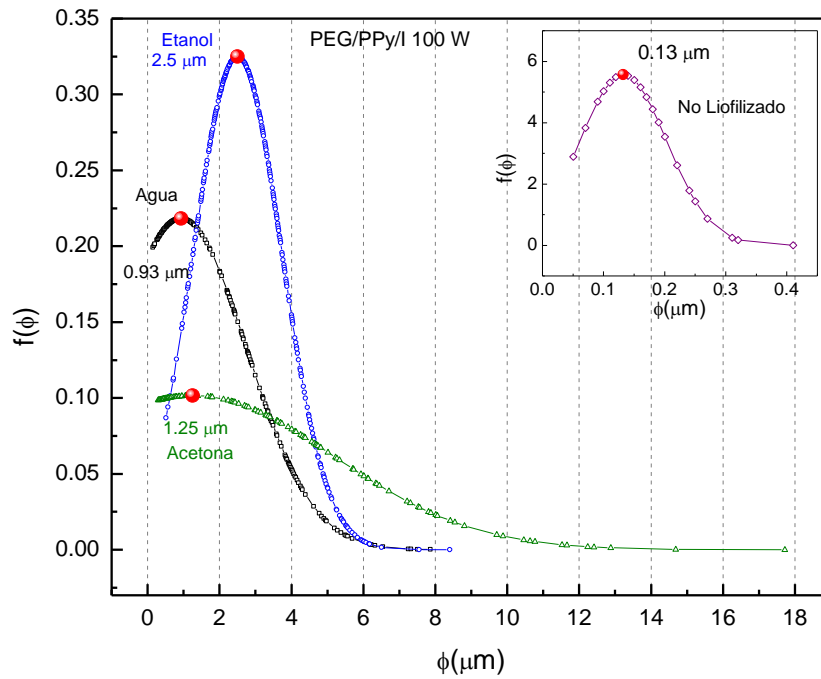


Figura 3.24. Comparación de tamaño de poros en PEG/PPy/I a 100 W antes y después de liofilización con agua, etanol y acetona.

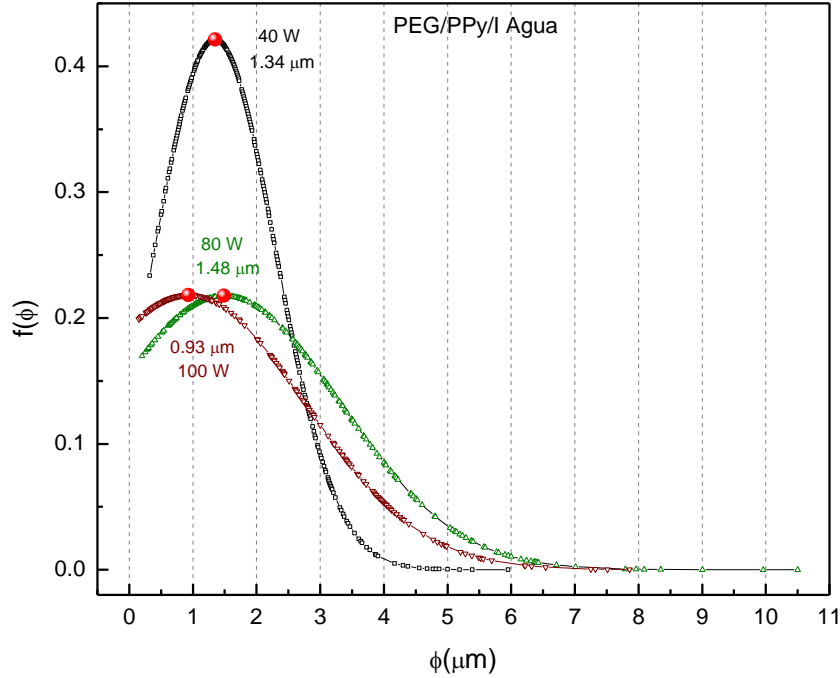


Figura 3.25. Comparación de tamaño de poros obtenidos con liofilización de agua a 100, 80 y 40 W.

Al comparar los poros obtenidos mediante liofilización con agua en las tres diferentes potencias, Figura 3.25, se puede apreciar que los tamaños en todos los casos tienen valores similares variando de 0.1 a 9.4  $\mu\text{m}$ . En los tres casos, los poros tienen distribución aleatoria y de forma principalmente ovalada. Esto indica que la potencia a la que se sintetizó el material, no influye grandemente en la formación de poros, ya que éstos tienen forma y tamaños similares.

En la Figura 3.26 se muestra la comparación de tamaño de poros utilizando etanol a diferentes potencias, los tamaños de poro van de 0.11-18.41  $\mu\text{m}$ . Se observa que los poros de menor tamaño son los obtenidos con la síntesis de 80 W como lo muestra su distribución, poros más grandes son los obtenidos en la síntesis de 40 W, siendo el tamaño menor de 0.62  $\mu\text{m}$ . En los poros de la síntesis de 100 W no existe mucha dispersidad de tamaño dando por ende una curva angosta.

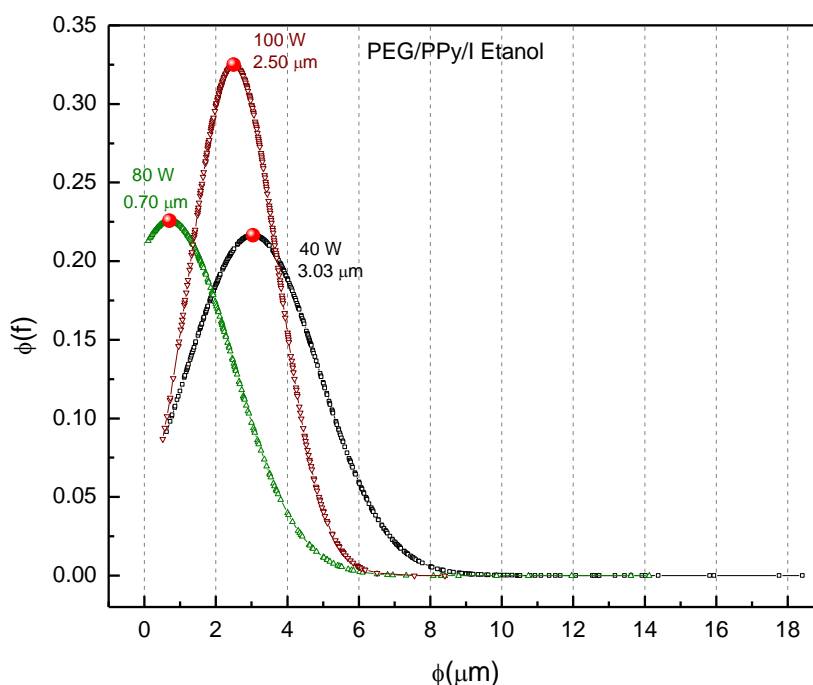


Figura 3.26. Comparación de tamaño de poros obtenidos con liofilización de etanol a 100, 80 en PEG/PPy/I sintetizado a 40 W.

En la comparación de diámetros de poro entre las diferentes potencias utilizando acetona Figura 3.27, los valores de diámetro de los poros van de 0.17-24  $\mu\text{m}$ . Los poros con menor tamaño fueron obtenidos para la síntesis de 100 W y los de mayor tamaño obtenido a los 40 W iniciando en 1.61  $\mu\text{m}$ . Se puede observar en la gráfica que para el caso de acetona se tiene gran

dispersidad de tamaños en especial a 40 W, en donde el copolímero obtuvo mayor variedad en los diámetros de poro. La dispersidad de 80 y 100 W son muy similares, esto puede indicar que el copolímero formado a altas potencias podría estar entrecruzado por lo que este solvente no produce poros de mayor tamaño.

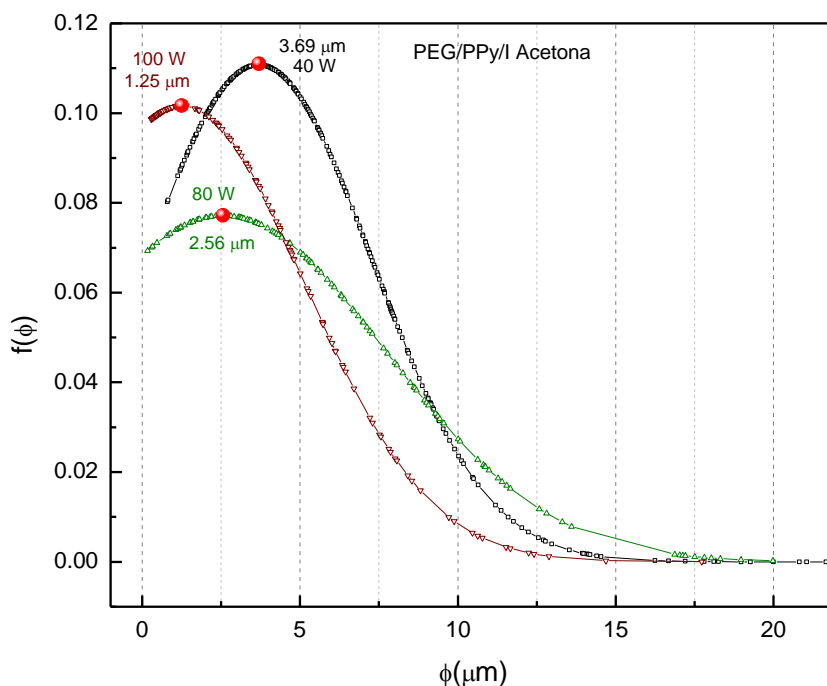


Figura 3.27. Comparación de tamaño de poros obtenidos con liofilización de acetona a 100, 80 y 40 W.

### 3.4 Polvos

#### 3.4.1 Morfología superficial

En la Figura 3.28 se muestran las micrografías de los polvos obtenidos durante las síntesis de 40 y 100 W. Cabe mencionar que este material fue obtenido bajo las mismas condiciones que la película, sin embargo, dado que sus características morfológicas son diferentes, se analizaron por separado para estudiar poros en estas partículas.

Las partículas obtenidas durante la síntesis de 40 W, Figura 3.28 a), tienen forma esférica de superficie lisa y se encuentran aglomeradas. Tienen tamaños de diámetro de  $0.15\text{-}1.88 \mu\text{m}$ . Las partículas de 100 W se muestran en la figura 3.28 b), son de forma esférica, de superficie

lisa y aglomeradas; sus diámetros van desde 60 nm a 350 nm. Las partículas obtenidas a 100 W tienen diámetros menores a las obtenidas a 40 W. Se observa además que no poseen poros en su superficie. Esto indica que a mayor potencia, el tamaño de las partículas disminuye con este método de síntesis, sin embargo no se encuentran poros en las partículas a estas dos potencias. Los poros que se forman están entre los intersticios de los aglomerados el que también es otro tipo de porosidad.

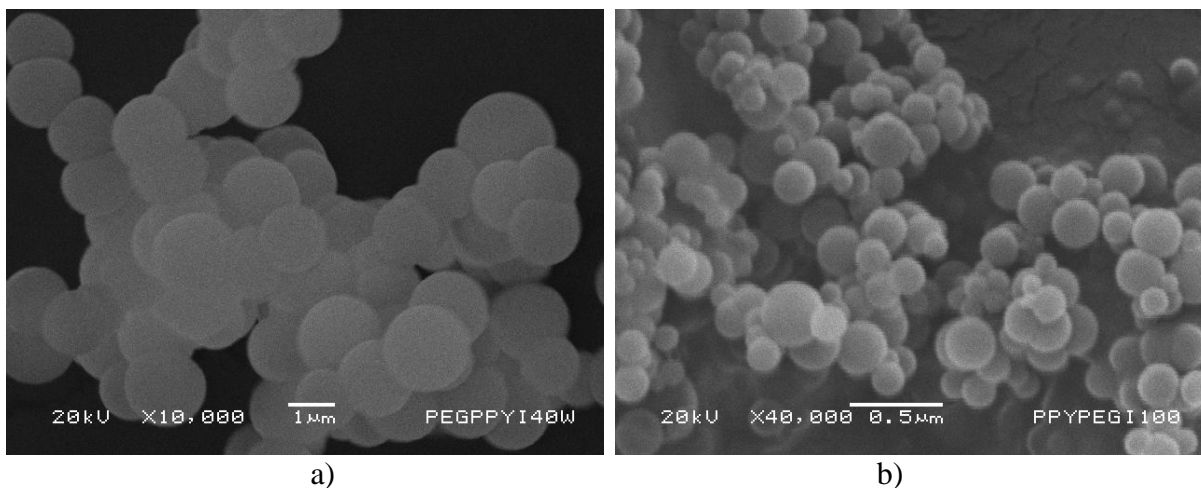


Figura 3.28. Morfología de polvo de PEG/PPy/I a) 40 W, b) 100 W.

### **3.4.2 Morfología interna**

Las Figura 3.29 a) muestra una micrografía TEM de las partículas a 40 W. Se observa que son homogéneas, esféricas y su diámetro es de 105 nm aproximadamente. En la Figura 3.29 b) se muestran los polvos de 100 W. Hay dos tipos de partículas, algunas son homogéneas y lisas, el otro tipo es núcleo coraza en Figura 3.29 c), los tamaños de diámetro de estas partículas van de 70 a 190 nm.



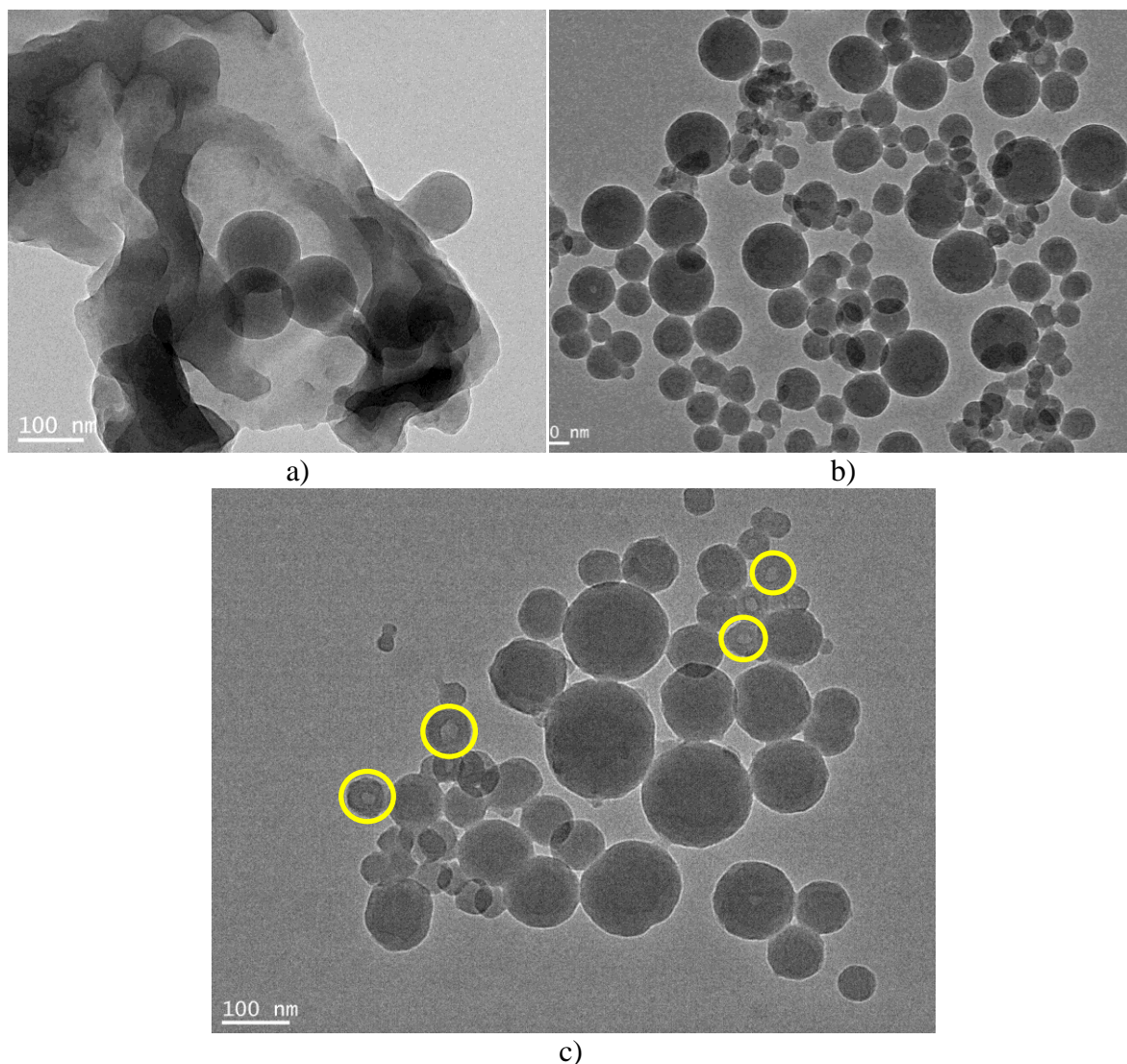


Figura 3.29. Morfología interna de partículas PEG/PPy/I a) 40 W, b) 100 W, c) Partículas núcleo-coraza.

### 3.5 Estructura química

#### 3.5.1 Análisis elemental

El análisis elemental obtenido por EDS promedio de los polímeros sintetizados a 4 diferentes potencias se presenta en la Tabla 3.3. Se detectó la presencia de C, N, O e I. Se tomaron varios puntos para cada potencia. La Tabla 3.3 muestra los resultados.

Elemento	100 W	80 W	60 W	40 W
C	78	82	83	79
N	16	7	14	13
O	6	11	3	8

Tabla 3.3. % Atómico promedio de los elementos del copolímero.

Las relaciones atómicas C/N y C/O calculadas con los datos del análisis elemental se presentan en la Tabla 3.4. Por estequiometría de los polímeros individuales se tendría C/N=4 para PPy y C/O=1 para PEG. Un copolímero con combinación 1/1 de ambos polímeros cambiaría las relaciones a C/N=6 y C/O=3. Tomando en cuenta estos valores como referencia, la relación C/N obtenida para 40, 60 W y 100 W tiende a 6, lo que sugiere que la relación pirrol/etilenglicol tiende a ser 1/1, mientras que 80 W la relación C/N se encuentra a casi el doble de la estequiométrica, lo que indica que se tiene polietilenglicol con poco PPy.

Relación Atómica	Potencia de Síntesis (W)			
	100	80	60	40
C/N	5	11.7	5.9	6
C/O	13.3	7.5	27.7	9.8

Tabla 3.4. Relación atómica C/N, C/O, C/I en los copolímeros PEG/PPy/I.

La relación C/O en los copolímeros tiene valores mucho más altos a los estequiométricos, lo que indica que algunas moléculas de etilenglicol se fragmentaron y parte de los segmentos oxigenados escaparon del reactor, quedando principalmente los que contenían los átomos de carbono. Estos resultados muestran que el etilenglicol es más inestable que el pirrol en la síntesis del copolímero.

### 3.5.2 Grupos Funcionales

La Figura 3.30 muestra los espectros IR del copolímero PEG/PPy/I a diferentes potencias. Los espectros tienen absorciones similares con la banda más ancha y dominante centrada en 3425  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a los enlaces N-H, O-H y C-H aromáticos, propios de los monómeros utilizados en la síntesis. El pico en 2943  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al grupo funcional C-H alifático de los segmentos de etilenglicol y de la fragmentación de algunos anillos de pirrol. Esta última

fracción parece influir más en la estructura del copolímero conforme se incrementa la potencia, ya que incrementa su intensidad.

En  $2370\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la señal de los enlaces dobles consecutivos, que pueden ser combinaciones de C=C, C=O y C=N. Esta absorción es débil, excepto en la correspondiente a la potencia más alta. Los enlaces dobles y triples se originan por la deshidrogenación causada por la alta energía cinética de las partículas en el plasma. Los enlaces triples se pueden encontrar en  $2228\text{ cm}^{-1}$  con 2 posibilidades, C≡C y C≡N, y al igual que en el caso anterior, aparecen en las potencias más altas.

Los enlaces dobles no consecutivos C=C, C=O y C=N aparecen en la absorción ancha centrada en  $1645\text{ cm}^{-1}$  y se encuentran en todas las potencias de síntesis. Este tipo de enlaces es relativamente fácil de formar, ya que solo requiere de la deshidrogenación de 2 átomos vecinos. En cambio, los enlaces dobles consecutivos requieren de la deshidrogenación de 4 átomos vecinos, lo cual es probabilísticamente más difícil.

La oxigenación del copolímero se puede observar en la absorción en  $1423$  y  $1051\text{ cm}^{-1}$  con la absorción del grupo COH. La absorción ancha y centrada  $571\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la halogenación compleja del copolímero con enlaces C-I [42, 43, 44, 45].

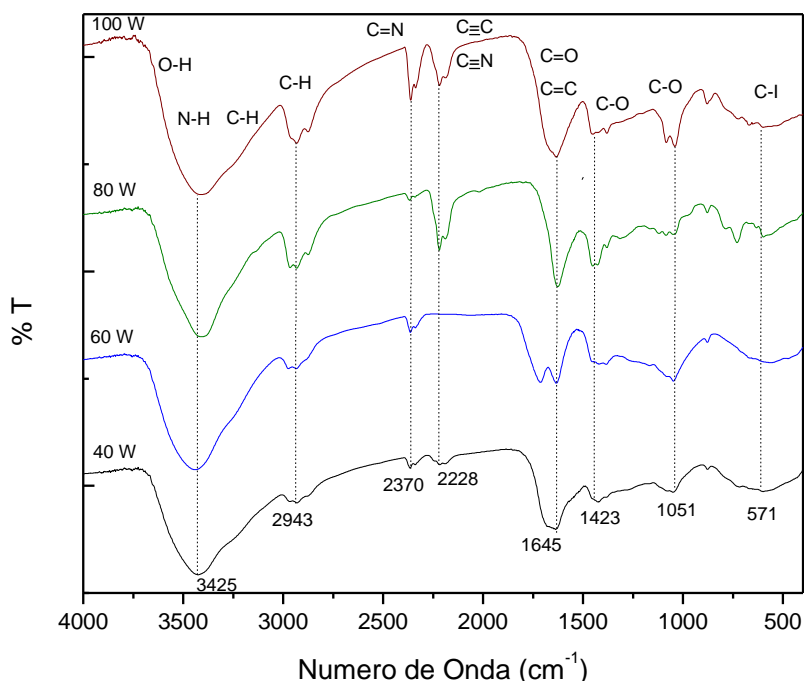


Figura 3.30. Espectros IR del copolímero PEG/PPy/I a 40, 60, 80 y 100 W.

Todos los datos anteriores indican que el copolímero tiene los grupos OH y NH importantes en la biocompatibilidad. También indican que se crearon enlaces múltiples durante la síntesis, como consecuencia de la deshidrogenación de los monómeros y de algunos compuestos intermedios por la energía del plasma.

### 3.5.3 Contenido elemental en la superficie

La estructura interior y la superficial de cualquier material tienen características diferentes, esto es debido que en la superficie hay un complejo balance de fuerzas debidas al final de la fase sólida y el comienzo de otra, usualmente los gases atmosféricos. Como consecuencia, el contacto con el medio ambiente produce características que dependen de los fluidos que la rodean. La superficie es especialmente importante en biomateriales, puesto que es la cara expuesta a las células.

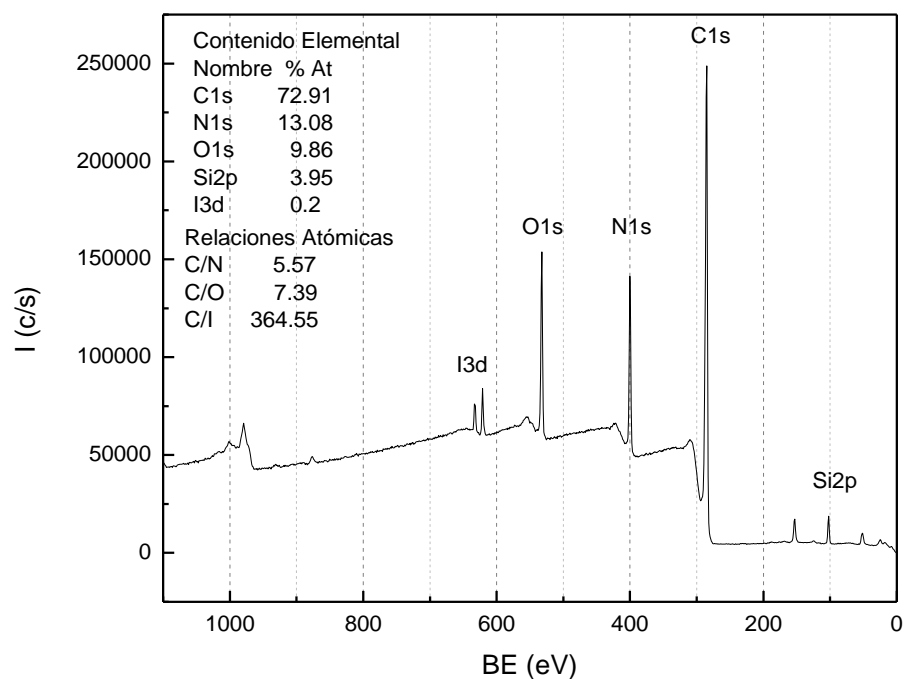


Figura 3.31. Espectro XPS survey de PEG/PPy/I a 80 W con contenido elemental y relaciones atómicas.

El espectro general (survey) XPS para PEG/PPy/I sintetizado a 80 W se presenta en la Figura 3.31. Se pueden observar átomos de C, N, O, I y Si, siendo C el elemento predominante en el

copolímero. Como el Si no es parte del copolímero, puede ser considerado como contaminación superficial. El porcentaje y las relaciones atómicas están incluidos en la Figura 3.31.

Las relaciones atómicas superficiales C/N, C/O y C/I calculadas en base a los datos obtenidos se pueden observar en la Figura 3.31. Generalizando la relación atómica de los monómeros a los respectivos homopolímeros, PPy tendría  $C/N=4$  con  $C/O=\infty$ , puesto que no tiene oxígeno en su estructura. Por razones similares, PEG tendría  $C/N=\infty$  con  $C/O=1$ , ver Figura 3.32. Sin embargo, en un copolímero aleatorio con una combinación de 1/1 de ambos polímeros las relaciones serían  $C/N=6$  y  $C/O=3$ . Por ello, si C/N tiene valores entre 4 y 6, PPy tiende a predominar, si C/O varía entre 1 y 3 indica que PEG se encuentra en mayor porcentaje.

La relación experimental  $C/N=5.57$  sugiere que PPy tiene un pequeño exceso con respecto al PEG contenido en los copolímeros. Aunque la relación  $C/O=7.39$  está por encima del intervalo de un exceso de PEG, esto sugiere que hay una concentración de C en la superficie. Además el Oxígeno está siempre presente en la superficie de los compuestos formados por plasma.



Figura 3.32. Estructura atómica de pirrol  $C/N=4$  y Etilenglicol  $C/O=1$ .

La distribución de energía en los orbitales C1s, N1s, O1s y I3d de los datos de XPS pueden ser usados para estudiar los estados químicos principales de los copolímeros de PEG/PPy/I. Las Figuras 3.33-3.36 muestran la distribución energética de cada orbital, en las cuales el eje X muestra la energía de enlace atómico (BE) y el eje Y la intensidad de las señales. Cada curva orbital fue deconvolucionada con varias curvas gaussianas para encontrar el intervalo de BE y el punto máximo de cada estado energético. Las Figuras 3.33-3.36 muestran también la posición máxima de cada curva y su % de área asociado, el cual representa el porcentaje de ese estado.

El ajuste de las curvas fue hecho considerando el parámetro Ancho de pico a la altura media (Full Width at Half Maximum FWHM) basado en el trabajo de Crist "Work for advanced fitting of monochromatic XPS spectra" [46]. Cada estado energético puede estar asociado a un

estado químico específico involucrando todos los orbitales de enlace compartidos en los átomos. Por ejemplo, C comparte 4 sub-orbitales ( $2s^2$  y  $2p^2$ ), N comparte 3 ( $2p^3$ ), O comparte 2 en ( $2p^4$ ) e I comparte únicamente 1 (en  $5p^5$ ) los cuales son sus respectivas capacidades de enlace con otros átomos. Aunque los orbitales de valencia están en la capa electrónica exterior y los orbitales analizados en este trabajo están más al interior de la estructura atómica (1s en C, N y O y 3d en I), cualquier modificación en los orbitales de valencia afecta el equilibrio energético general del átomo, modificando los orbitales estudiados en el análisis XPS que aquí se presenta.

En muchos átomos, los cambios energéticos en los orbitales de valencia son menores a 1 eV cuando los átomos se unen a otro átomo. Sin embargo, esta pequeña modificación se refleja en diferente magnitud en los orbitales interiores los cuales son más energéticos por cientos de eV. Los átomos vecinos ejercen también influencia en la distribución energética de los átomos circundantes, aunque no estén directamente unidos. Por ello, al analizar la energía de distribución de los orbitales, el medio ambiente químico total a considerar en cada caso es diferente.

La representación de los estados químicos atómicos en este trabajo fueron hechos incluyendo todas las posibles combinaciones de los enlaces. Las asignaciones de los estados se realizaron en base a la sumatoria de las energías de enlace reportadas en la literatura [47, 48] que conforman el posible estado, se tomaron 4, 3, 2 y 1 enlaces para C, N, O e I respectivamente. Aquellos estados con mayor energía se colocaron del lado derecho de la distribución y los de menor energía en el lado izquierdo. Por ejemplo, el estado químico más común de átomos de C en polietileno es  $C-CH_2-C$ , en el cual el átomo central C está unido con dos C y dos átomos de H.

### **3.5.3.1 Estados químicos del Carbono**

En los copolímeros de PEG/PPy/I el orbital C1s fue ajustado con 7 curvas con  $FWHM \leq 1.1$  eV, donde cada curva es representada por su máximo en la discusión, ver Figura 3.33. La asociación de curvas energéticas con estados químicos fue hecha considerando la energía de formación del estado específico en discusión. La asociación empieza con el estado más posiblemente hidrogenado, o el estado menos oxidado en los copolímeros, localizado en la parte de

menor energía de la curva de BE. Después de este punto y conforme los átomos de hidrógeno son gradualmente substituidos por otros elementos, más estados aparecen hacia zonas de BE más altas llegando a combinaciones con dobles y triples enlaces, siendo las combinaciones de triples enlaces y yodo las de más alta BE y oxidación por consecuencia.

La primera curva de la deconvolución (2.71%) con la BE más pequeña y el máximo centrado a 283.57 eV fue asignado a C-CH<sub>2</sub>-C, C-CH<sub>2</sub>-O y C-CH<sub>2</sub>-Si. Los 2 primeros pertenecen a la estructura del etilenglicol, y en el caso del Si puede ser contaminación durante el proceso. La segunda curva con máximo en 284.24 eV (12.76%) fue asignada a C=CH-C, y posiblemente C=CH-O, que es parte de la estructura del pirrol que preserva su estructura en los copolímeros. Esto es importante en un ambiente con colisiones de partículas de alta energía. A BE más altas, aparecen los estados propios del copolímero PEG/PPy/I.

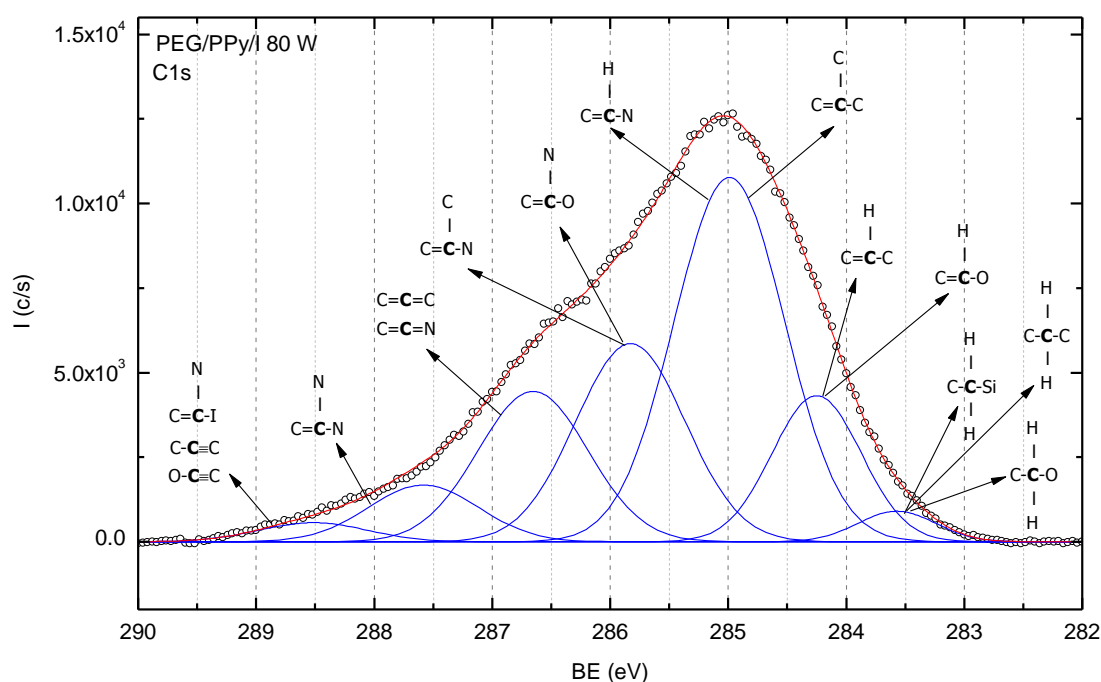


Figura 3.33. Distribución energética en el orbital C1s.

La tercera y cuarta curva están relacionadas con la copolimerización de ambos monómeros. La tercera curva tiene el área máxima (39.32%) de todas las curvas BE máximo a 284.99 eV y puede ser asignada a C=CH-N y/o C=CC-C. La curva tiene dos posibilidades C=CH-N y C=CC-C debido a la similitud entre la energía de formación de ambos estados la cual difiere

solamente en 0.14 eV. El primer estado es parte de la estructura el pirrol y el segundo se origina de la unión de dos anillos de pirrol, lo que es un esquema típico de la polimerización del pirrol.

Un razonamiento similar fue aplicado con la cuarta curva (21.24%) con BE máximo en 285.83 eV correspondiente a C=CN-O y/o C=CN-C por su energía de formación similar. Este último estado aparece debido a la unión de anillos de pirrol con etilenglicol, que es un esquema de su copolimerización.

A altas energías, nuevos estados aparecen, diferentes de aquellos en los monómeros y polímeros. Estos nuevos estados son parte característica de los copolímeros por plasma de PEG/PPy/I. A 286.65 eV la quinta curva (16.22%) tiene su máximo con combinaciones de enlaces dobles múltiples con dos posibilidades, C=C=N y C=C=C. Es más o menos claro que la aromaticidad del pirrol tiene grupos -C=C- los cuales pueden ser representados como C=C=C y C=C=N solo para indicar que están en un estado energético similar a enlaces múltiples.

La sexta curva con máximo en 287.58 eV fue asignada a C=CN-N (6.11%). Este estado aparece en la unión entre dos anillos de pirrol a través de sus átomos de nitrógeno y es otra combinación en la polimerización de pirrol. La última curva (2.03%) tiene su máximo en 288.52 eV, tiene la energía BE más alta y puede ser asignado a los siguientes tres estados C-C≡C, O-C≡C y C=CN-I. Los triples enlaces son sin duda alguna expresiones de oxidación máxima en PEG/PPy/I, compitiendo solamente con el estado halogenado C=CN-I, el cual es un esquema de yodo unido con pirroles. Esta curva representa la fragmentación de monómeros y polímeros en formación en la copolimerización.

	<b>Máximo eV</b>	<b>Área %</b>	<b>Estados Químicos</b>
1	283.57	2.31	C-CH <sub>2</sub> -O C-CH <sub>2</sub> -C C-CH <sub>2</sub> -Si
2	284.25	12.76	C=CH-C C=CH-O
3	284.99	39.32	C=CH-N C=CC-C
4	285.83	21.24	C=CC-N C=CN-O



5	286.65	16.22	C=C=N C=C=C
6	287.58	6.11	C=CN-N
7	288.52	2.03	C=CN-I C-C≡C O-C≡C

Tabla 3.5. Estados químicos del orbital C1s y % de área de cada curva.

### 3.5.3.2 Estados químicos del Nitrógeno

La Figura 3.34 muestra la distribución energética del orbital N1s deconvolucionado con 4 curvas usando  $FWHM \leq 1.4$  eV. La transformación de energía a estados químicos en este orbital fue hecha de manera similar al criterio de deshidrogenación en C1s. La primera curva con máximo en 398.07 eV y de menor oxidación puede ser asignada a C-NH<sub>2</sub>. Este estado tiene su origen en fragmentos deshidrogenados de pirrol y tiene una pequeña participación en los copolímeros (4.4%).

El máximo de la segunda curva está localizado en 399.03 eV y fue asignado al estado C=N-H, la cual es consecuencia de la copolimerización por medio del N de los anillos de pirrol (23.37%). La participación de los átomos de N del pirrol en la copolimerización está localizada en la tercera curva, con máximo en 399.82 eV, asignado a C-NH-C. Este estado (60.03%) proviene principalmente de la configuración de N en los anillos de pirrol. La última curva con máximo localizado en 400.8 eV fue asignada a C-NH-O, C-NC-C (12.2%) e indica la unión de etilenglicol con fragmentos de pirrol.

La primera y última curva pueden ser asociadas con nuevos estados originados con fragmentos de monómeros debido a las energías de colisión en el plasma. En términos de fragmentación en el proceso, además de la deshidrogenación, es aproximadamente del 16.6%, desde la perspectiva del N.

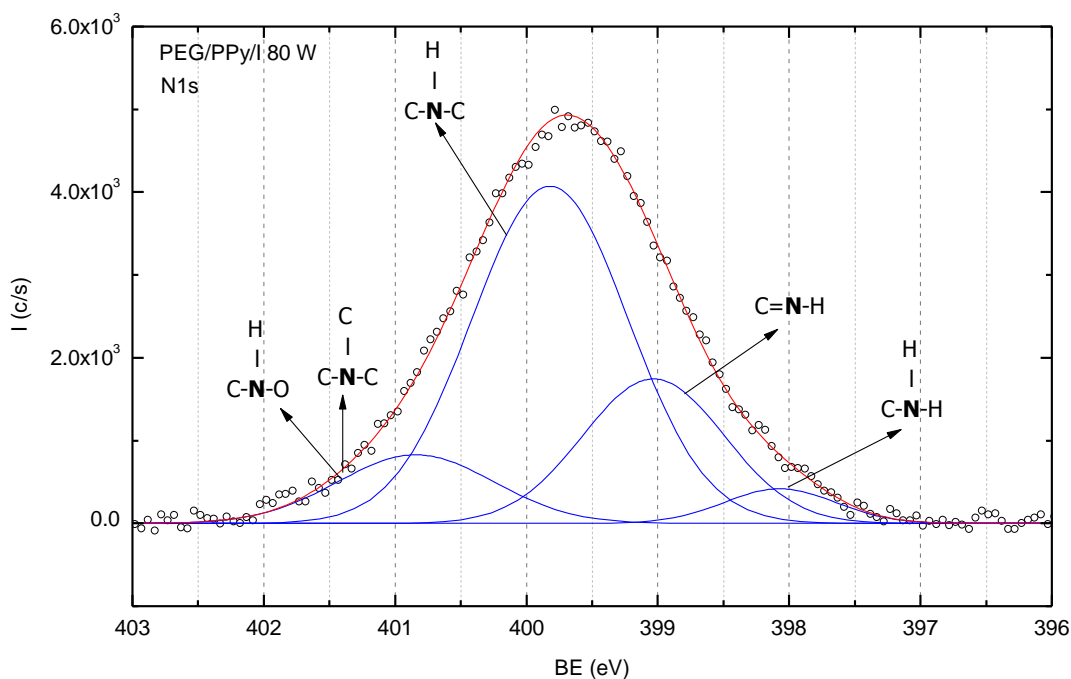


Figura 3.34. Distribución energética en el orbital N1s.

	Máximo eV	% Área	Estados Químicos
1	398.07	4.40	C-N-H <sub>2</sub>
2	399.03	23.37	C=N-H
3	399.82	60.03	C-NH-C
4	400.84	12.20	C-NH-O C-NC-C

Tabla 3.6. Estados químicos del orbital N1s y % de área de cada curva.

### 3.5.3.3 Estados Químicos del Oxígeno

La Figura 3.35 muestra el barrido de alta resolución para el orbital O1s ajustado con 4 curvas gaussianas usando  $FWHM \leq 1.5$  eV. El máximo de la primera curva está localizado en 531.25 eV y fue asignado al estado C-O-H (22.03%), el cual es parte de la estructura del etilenglicol. La curva más grande (57.36%) con el máximo ubicado en 532.17 eV fue asignado a los grupos C-O-C. Este estado puede tener su origen en por lo menos tres fuentes diferentes, la unión de dos moléculas de etilenglicol, la unión de etilenglicol con pirrol, y la oxidación de pirroles y de sus fragmentos. Las dos primeras fuentes son indicios de la copolimerización.

La tercera curva, con máximo en 533.18 eV, fue asignada a C=O (16.46%). La última curva

con el máximo en 534.43 eV puede ser asignada a los estados N-O-Si, C-O-N y C-O-I (4.15%). Este es una posible forma de participación del yodo con el copolímero. La unión del O con Si puede deberse a las impurezas que se encuentran en la superficie del copolímero.

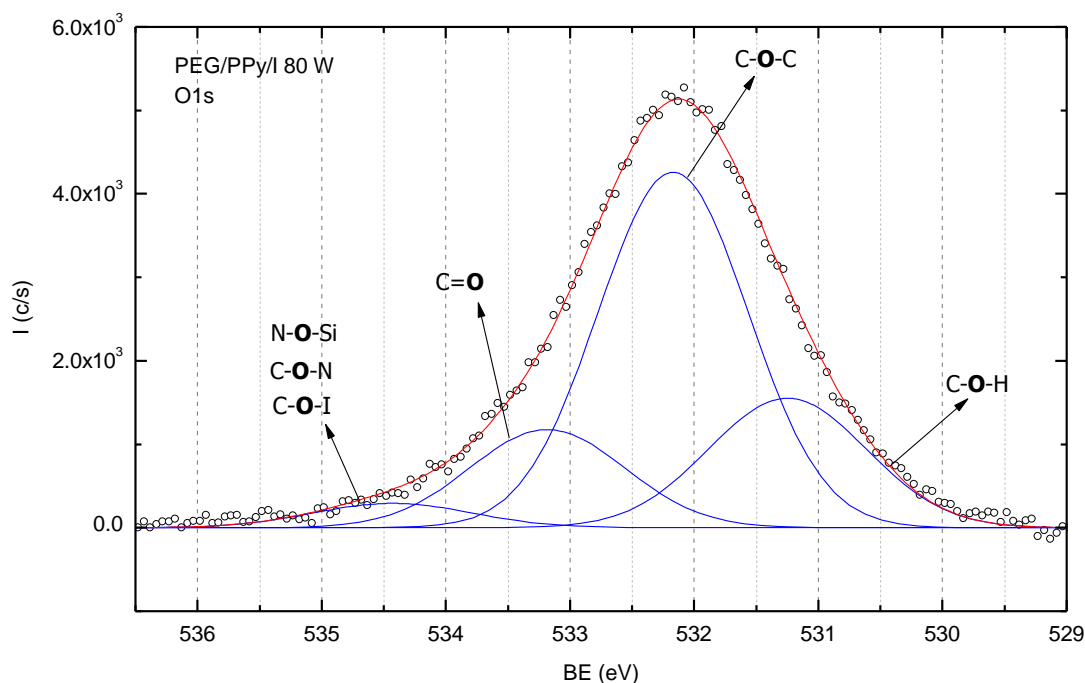


Figura 3.35. Distribución energética en el orbital O1s.

	Máximo eV	% Área	Estados Químicos
1	531.25	22.03	C-O-H
2	532.17	57.36	C-O-C
3	533.18	16.46	C=O
4	534.43	4.15	N-O-Si C-O-N C-O-I

Tabla 3.6. Estados químicos del orbital O1s y % de área de cada curva.

### 3.5.3.4 Estados Químicos del Yodo

En el caso de Yodo, la Figura 3.36 muestra la distribución energética del orbital I3d, aunque el yodo fue usado como dopante, algunas reacciones con otros elementos pueden ocurrir. La distribución de BE de alta energía (616-624 eV) fue realizada con dos curvas gaussianas usando  $FWHM \leq 1.4$  eV. El primer máximo está localizado en 618.42 eV y fue asignado al estado C-I (17.84%) donde el yodo se une a cualquier carbono del copolímero. La curva principal tiene

máximo en 629.91 eV y fue asignada al estado O-I (82.16%), esto indica que la mayoría de los átomos de yodo tienden a formar enlaces con oxígeno.

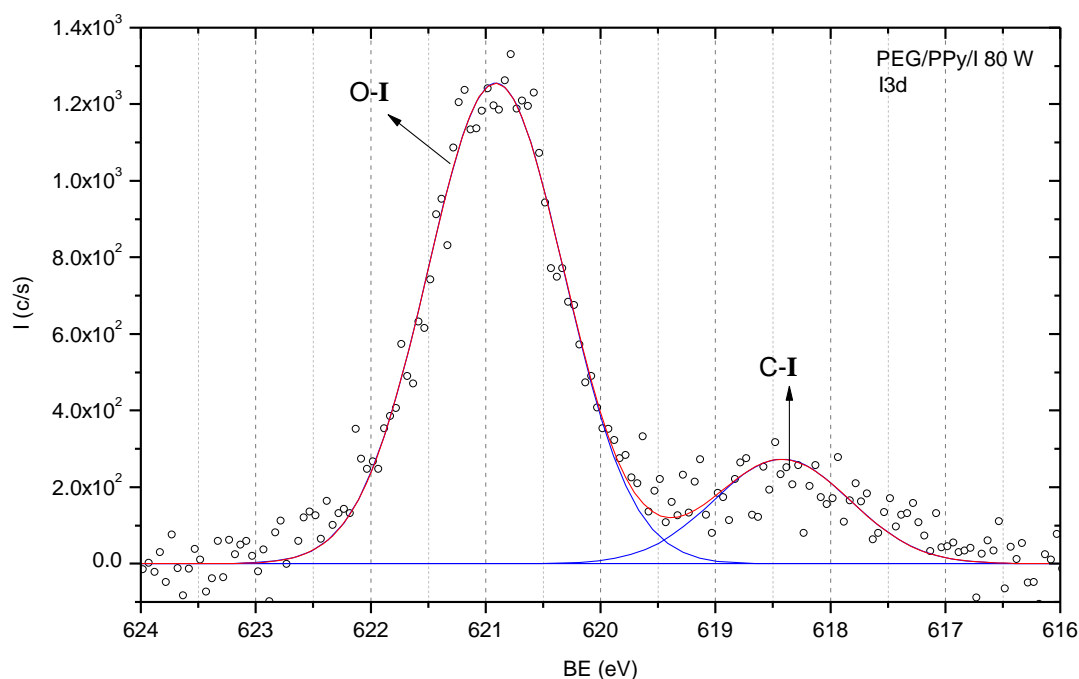


Figura 3.36. Distribución energética en el orbital I3d.

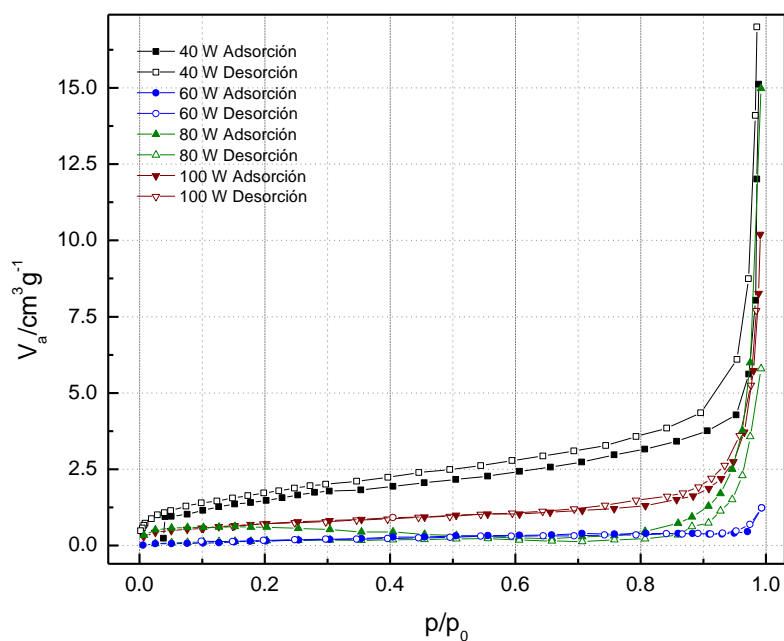
	Máximo eV	% Área	Estados Químicos
2	618.42	17.84	C-I
1	620.91	82.16	O-I

Tabla 3.6. Estados químicos del orbital I3d y % de área de cada curva.

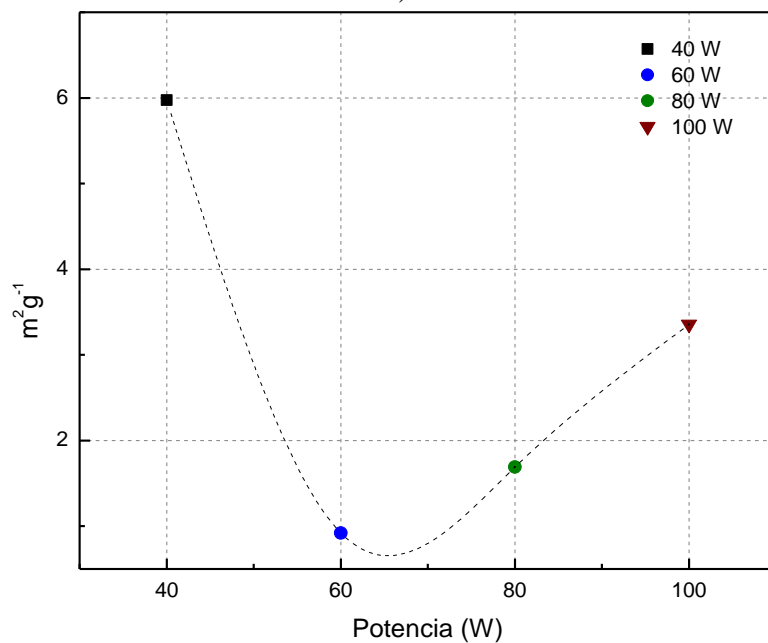
### 3.6 Análisis Textural

#### 3.6.1 Fisorción de Nitrógeno

La porosidad del copolímero fue estudiada por medio de fisorción de nitrógeno a las diferentes potencias usadas. Los resultados se muestran en la Figura 3.37 a) volumen adsorbido contra presión relativa para los copolímeros de 40, 80 y 100 W, se grafica adsorción – desorción.



a)



b)

Figura 3.37. Copolímero PEG/PPy/I a) Isothermas de Adsorción, b) Área Superficial BET.

De acuerdo a la forma de las isothermas iniciando en el origen y convexas en presiones altas, ellas corresponden al tipo III, característica a sólidos macroporosos. Se puede observar que para las diferentes potencias se repite la misma forma. En la Figura 3.37 b) se muestra la com-

paración del área calculada por el método BET. Se observa que el área máxima obtenida está dada para la síntesis de 40 W con un total de  $5.97 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y la de 60 W tiene el área menor,  $0.92 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Se aprecia además que después de 60 W, al incrementar la potencia en la síntesis aumenta el área superficial del copolímero, con 80 W se tiene área de  $1.69 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y para 100 W área de  $3.35 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

Este tipo de comportamiento puede deberse a la compactación que existe entre las capas que conforman el copolímero, a 60 W existe mayor compactación dando como resultado un copolímero en donde no hay espacios para la adsorción.

### 3.7 Conductividad eléctrica

La Figura 3.38 presenta la conductividad eléctrica del copolímero PEG/PPy/I sintetizado por plasma a 40, 60, 80 y 100 W como función de la temperatura, de 18 a 100 °C. La primera observación es que el copolímero incrementa su conductividad al incrementarse la temperatura comportándose como un semiconductor orgánico. Los valores de conductividad se encuentran entre  $10^{-9}$  y  $10^{-6}$  S/m.

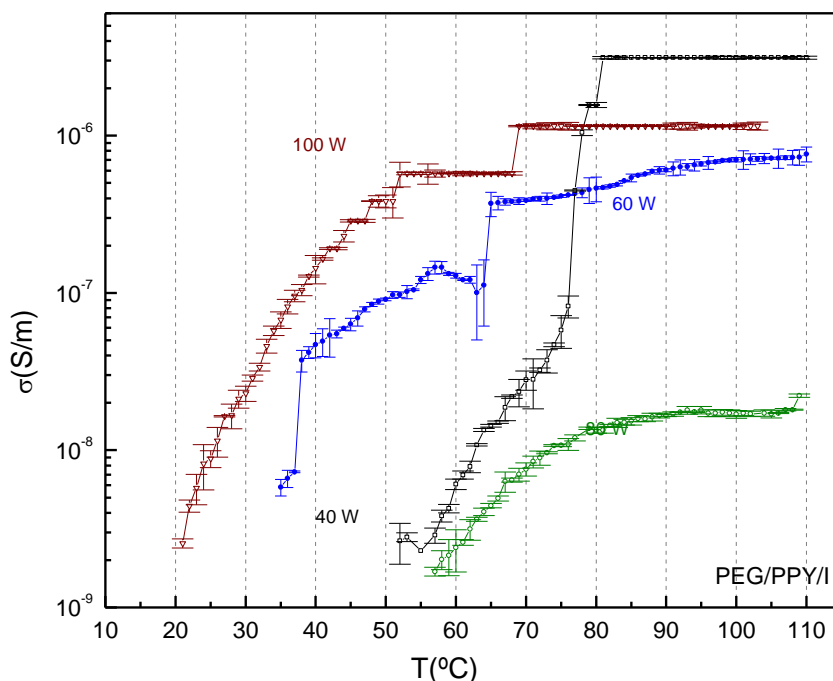


Figura 3.38. Conductividad eléctrica de PEG/PPy/I, 40-100 W.

Es de notar que el comportamiento de la conductividad no depende directamente de la potencia de síntesis, sin embargo, el PEG/PPy/I a 40W tiene un incremento de aproximadamente 4 órdenes de magnitud y el de 60 W, aunque presenta un decremento de conductividad considerable entre 58 y 64°C, en general aumenta dos órdenes de magnitud respecto a su conductividad inicial. Así mismo, la síntesis de 80 W es la que menor conductividad con aumento de un orden de magnitud de  $10^{-9}$  a  $10^{-8}$  S/m. La gráfica muestra que el comportamiento de la conductividad a 100 W no presenta muchos cambios y cuando se incrementa, estos son en forma escalonada y con cambio total de 3 órdenes de magnitud de  $10^{-9}$  a  $10^{-6}$  S/m.

La conductividad se graficó en el esquema de Arrhenius, ver Figura 3.39 a), para obtener la energía de activación electrónica a partir del valor de la pendiente de los segmentos lineales de las curvas. Se aprecia en la gráfica que se tienen dos cambios importantes en las pendientes de conductividad del copolímero.

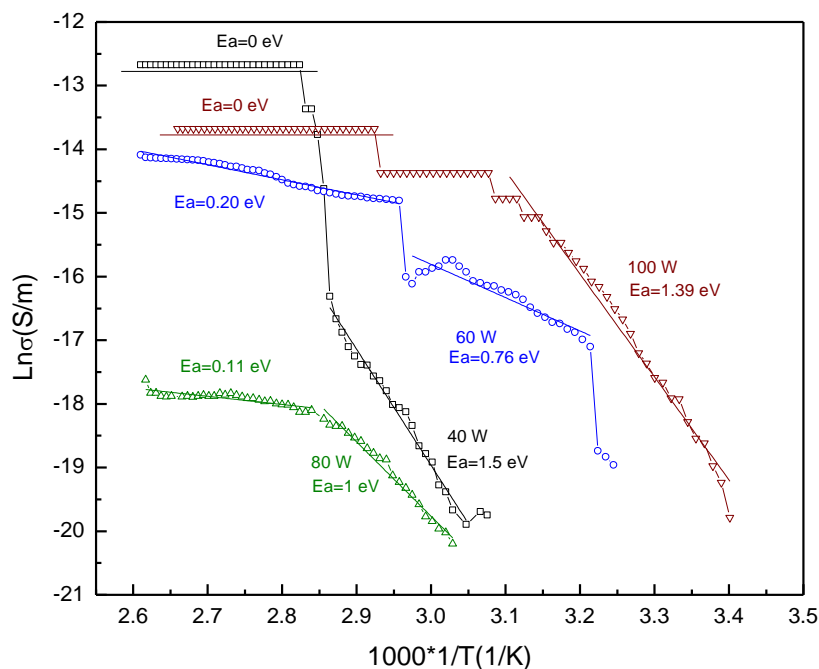


Figura 3.39. Conductividad tipo Arrhenius a) PEG/PPy/I 40-100 W.

Para 40 W se tienen dos energías de activación de 51 a 75 °C,  $E_a=1.5$  eV, y de 76 a 105 °C  $E_a\approx 0$  eV. Para 60 W, en el intervalo de temperaturas de 34 a 65 °C,  $E_a=0.76$  eV, mientras que para 65 a 100 °C,  $E_a=0.20$  eV. En el caso de 80 W el intervalo de temperatura de 57 a 79 °C,

$E_a = 1$  eV, en el intervalo de 79 a 109 °C  $E_a = 0.11$  eV. En el caso de 100 W, para el intervalo de 20 a 50 °C se obtiene  $E_a = 1.39$  eV, y de 51 a 100 °C  $E_a \approx 0$  eV.

Según los datos anteriores se observa que conforme las curvas tienden a la horizontalidad la energía de activación tiende a cero. En los aislantes, la conductividad se incrementa con la T pero  $E_a$  no tiende a 0, este caso solo se presenta en los semiconductores. En general, el valor de  $E_a$  se encuentra entre 0.20 y 1.45 eV característica de los semiconductores orgánicos.

Al aplicar una diferencia de potencial en el material se pueden conducir cargas eléctricas a través de él, el polipirrol es un polímero semiconductor; sin embargo, al unirlo con el etilenglicol, su morfología y estructura química cambian dependiendo de la cantidad de monómero que se copolimerize. Para la potencia de 80 W es posible que se tenga mayor cantidad de etilenglicol que de pirrol, por ello es el material que presenta la menor conductividad eléctrica.



## CONCLUSIONES

Al copolimerizar por plasma diferentes monómeros y dopantes se pueden obtener materiales poliméricos nuevos con características y propiedades combinadas de los homopolímeros individuales. Este es el caso de la síntesis por plasma de copolímeros de etilenglicol, pirrol y alilamina dopados con yodo en diferentes combinaciones.

La combinación de monómeros que presentó poros en su morfología fue la de Etilenglicol, Pirrol y Yodo a potencias de 40-100 W. Los copolímeros resultantes fueron obtenidos como películas compactas, ligeramente porosas, y también en forma de partículas. Conforme se incrementa la potencia la cantidad de poros en el polímero aumenta.

Con el fin de incrementar la porosidad en los copolímeros fueron sometidos a liofilización utilizando agua, etanol y acetona como solventes. Los poros obtenidos al liofilizar el copolímero con agua fueron los de menor tamaño, al utilizar etanol y acetona como solvente, estos poros son expandidos de forma diferente sin embargo son los mismos en estructura.

Los poros obtenidos en el copolímero son macroporos, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, siendo los de mayor área superficial los obtenidos en la película de 40 W. Los poros obtenidos durante la síntesis son de forma irregular y están distribuidos aleatoriamente. Los tamaños de poro disminuyen en función de la potencia aplicada a las descargas luminiscentes obteniendo de esta manera que a potencias mayores, menor es el diámetro de poros y de modo inverso a menor potencia aplicada, mayor es el tamaño de los poros.

Las partículas obtenidas presentan morfología homogénea, no porosas con tamaños de 70-190 nm. En potencias de 100 W se presentan además partículas con estructura núcleo-coraza.

Los resultados indican que la estructura de estos copolímeros porosos tiene la presencia de grupos OH y NH. Enlaces múltiples como son  $C\equiv C$ ,  $C\equiv N$ ,  $C=N$ ,  $C=O$  y  $C=C$  fueron encontrados en diferentes combinaciones. Estos enlaces son usualmente formados debido a la deshidrogenación causada por la colisión de partículas aceleradas en el plasma donde ocurre la síntesis.

Los principales estados químicos en la superficie de PEG/PPy/I fueron C=CH-N, C=CC-C, C-NC-C, C-O-C y O-I, que indica que todos los átomos en los anillos de pirrol participan en la polimerización. Sin embargo, también hay otros estados como C≡C-O, C=N-O y N-O-I los cuales adicionalmente indican que el material está altamente oxidado. El dopante se incorpora a la estructura principalmente con enlaces O-I y en menor participación con C-I.

El copolímero tiene comportamiento de semiconductor, ya que al someterlo al aumento de temperatura su conductividad eléctrica aumenta tres órdenes de magnitud, de  $10^{-9}$  a  $10^{-6}$  S/m.

## REFERENCIAS

- [1] Ishizaki K., Komarneni S., Nanko M. Porous Materials: Process technology and applications. Materials Technology Series. Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [2] Zeleniakiene D., Kleveckas T., Liukaitis J., Marazas G. The influence of porosity on Stress and Strainstate of Porous Polymer Materials. Materials Science. Vol. 9, No. 4, 358-362, 2003.
- [3] Zhu S., Ding S., Xi H., Wang R. Low-temperature fabrication of porous SiC ceramics by preceramic polymer reaction bonding. Materials Letters. 59, 595-597, 2005.
- [4] Kaneko K. Heterogeneous Surface Structures of Adsorbents. Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces. Elsevier, Amsterdam. 104, 679-714, 1994.
- [5] Gregg S. J., Sing K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity, Second Edition, Academic Press, London, 1991.
- [6] Leofanti G., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B. Surface area and pore texture of catalysts. Catalysis Today. Vol. 41, 207-219, 1998.
- [7] Medina V. J. Materiales inorgánicos con poros ordenados. Conciencia Tecnológica. Núm. 024, 2004.
- [8] Serna S. J., Camargo V. G., Moreno J.C. Obtención de pseudoboehmita mediante el método sol-gel empleando dos catalizadores diferentes. Avances Investigación en ingeniería. 13, 35-44, 2010.
- [9] Schmidt H.K., Geiter E., Mennig M., Krug H, Becker C., Winkler R.-P. The Sol-Gel Process for Nano-Technologies: New Nanocomposites with Interesting Optical and Mechanical Properties. Journal of Sol-Gel Science and Technology. Vol. 13, No. 1-3, 397-404, 1998.
- [10] Cooper A. I., Wood C. D., Holmes B. A. Synthesis of Well-Defined macroporous Polymer Monoliths by Sol-Gel Polymerization in Supercritical CO<sub>2</sub> Industrial & Engineering Chemistry Research. Vol. 39, 4741-4744, 2000.
- [11] Herino, R. Porous silicon for microelectronics and optoelectronics. Material Science and Technology. Vol. 13, No. 11, 965-970, 1997.
- [12] Ulbricht M. Advanced Functional polymer membranes. Polymer 47 (), 2217-2262, 2006.
- [13] Zareba Grodz I., Mista W., Sikora A., Gotszlk T., Strek W., Hermanowicz K., Maruszewski K. Textural properties of silica-based organic-inorganic polymer hybrid xerogels. Materials Science-Poland, Vol. 23, No. 1, 2005.
- [14] Roshandel R., Farhanieh B. Numerical Simulation of Nonuniform Gas Diffusion Layer Porosity effect on polymer electrolyte membrane Fuel cell performance. International Journal of Engineering. Transactions B: Application. Vol 20, No. 2, 179, 2007.
- [15] Yang J, Sharon M. Weiss. Design parameters and sensitivity analysis of polymer-cladded porous silicon waveguides for small molecule detection. Biosensor and Bioelectronics. 25, 1535-1538, 2010.

- [16] Mosquera M. J., Bejarano M., Rosa-Fox N., Esquivias L. Producing Crack-Free Colloid-Polymer Hybrid Gels by Tailoring Porosity. *Langmuir*. 19, 951-957, 2003.
- [17] Calvin L. Y. L., Tong Y. W. Polymer Scaffold Structure for Tissue Engineering. *Material Science. Methods*. 1-5, 2003.
- [18] Poncin-Epaillard F., Legeay G. Surface engineering of biomaterials with plasma techniques. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*. Vol. 14, 1005-1028, 2003.
- [19] Konuma M., *Film Deposition by Plasma Techniques*. Ed. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2, 1992.
- [20] Boenig H.V. *Plasma Science and Technology*. Cornell University Press., Estados Unidos de América. 37-45, 1982,
- [21] Eliezer S., Eliezer Y., *The Fourth State of Matter An Introduction to Plasma Science*. 2a. Ed. Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia. Great Britain, 82, 2001.
- [22] Inagaki N., *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*. Technomic Publishing. 36,101,125-126, 1996.
- [23] Bárdos L., Baránková H., Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications. *Thin Solid Films*. 518, 6705–6713, 2010.
- [24] Poncin-Epaillard F., Legeay G. Surface engineering of biomaterials with plasma techniques. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*. Vol. 14, 1005-1028, 2003.
- [25] Wang P., Tan K.L., Zhang F., Kang E.T., Neoh K.G. Synthesis and characterization of poly(ethylene glycol)-grafted polyaniline. *Chemistry of Materials*. 13, 581-587, 2001.
- [26] Mirau P.A., Jelinski L.W., Bovey F.A., Long T.E., McGrath J.E., Richard S. *Encyclopedia of physical science and technology. Polymers*. Academic Press. N.Y. USA. 208, 751-755, 859-863, 2002.
- [27] Weidlich C., Mangold K.-M., Jüttner K., Conducting polymers as ion-exchangers for water purification. *Electrochimica Acta*. 47, 741–745, 2001.
- [28] Oye G., Roucoules V., Cameron A. M, Oates L. J., Cameron N. R., Steel P. G., Bayal J. P. S., Davis B. G., Coe D., Cox R. Plasma chemical amine functionalization of porous polystyrene beads: the importance of pore architecture. *Langmuir*. 18, 23, 8996-8999, 2002.
- [29] Choukourou A., Biederman H., Slavinska D., Hanley L., Grinevich A., Boldryeva H., Mackova A. Mechanistic studies of plasma polymerization of allylamine. *The Journal of Physical Chemistry B*. 109. 48. 23086-23095, 2005
- [30] Cosslett, V.E. & Nixon, W.C., *X-ray microscopy*. Cambridge University Press. Nixon, 1960
- [31] Williams D. B., Carter B. C. *Transmission Electron Microscopy* Plenum Publishing Corporation. New York. 1996.
- [32] Silverstein R., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7a. Ed. Wiley. Estados Unidos de América, 175, 2005.

- [33] Gauglitz G., Vo-Dinh T., Handbook of Spectroscopy. Ed. Wiley VCH. Alemania. 41, 100, 2003.
- [34] Watts J.F., Wolstenholme J. An introduction to Surface Analysis by XPS an AES. Ed. John Wiley & Sons Ltd. Great Britain, 22, 2003.
- [35] Wagner C.D., Rigss W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Mullenberg G.E., Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Ed. Perkin Elmer Corporation. Physical Electronics Division. Estados Unidos de América. 9, 13. 1979.
- [36] Berty J. M. Reactor for vapor-Phase Catalytic studies. Chemical Engineering Progress. 70, 5, 78-84, 1974.
- [37] Baksh M.S., Kikkinides E.S., Yang R.T. Characterization by physisorption of a new class of mesoporous adsorbents: Pillared clays. AIChE Journal. 31, 2181-2189,1992.
- [38] Brunauer S., Emmet P.H., Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. Journal of the American Chemical Society. Vol. 407 309-319, 1938.
- [39] Shalimova, K.V., Física de los Semiconductores. Ed. Mir, Moscú. 4, 1975.
- [40] López, S. Síntesis y caracterización de politiofeno por plasma. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.1-17, 2-14 2002.
- [41] Biederman B. Plasma Polymerization Processes. Ed. Elsevier, Nueva York. 9, 27, 127, 1992.
- [42] Silverstein RM., Webster F.X., Kiemle D.J., Spectrometric Identification of Organic Compounds. 7th ed, John Wiley & Sons, United States of America. p 101, 119-126, 2005.
- [43] Pavia D.L., Lampman G.M., Kriz G.S. Introduction to Spectroscopy, 3rd ed, Brooks/Cole Thomson Learning, United States of America. p 25, 42-55, 2001.
- [44] Cruz G.J., Olayo M.G., Lopez O.G., Gomez L.M., Morales J., Olayo R. Nanospherical particles of polypyrrole synthesized and doped by plasma. Polymer, 51, 4314, 2010.
- [45] Morales J., Olayo M.G., Cruz G.J., Olayo R. Synthesis by plasma and characterization of bilayer aniline-pyrrole thin films doped with iodine. Journal of Polymer Science Part B: Polymer physics, 40, 1850, 2002.
- [46] Crist B.V. Advanced Peak-Fitting of Monochromatic XPS Spectra. Journal of Surface Analysis. 4, 428-434, 1998.
- [47] Cotton F.A., Wilkinson G., Química inorgánica avanzada, 2 Ed., Limusa, Mexico, p 114, 1980.
- [48] Dean J.A., Lange´s Handbook of chemistry, 15 Ed. Speight McGraw-Hill, p 4.41, 1999.

ANEXO 1

Se presenta a continuación la carta de aceptación y el artículo aceptado por la revista Superficies y Vacío.



SUPERFICIES Y VACÍO

Una publicación de la

Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales A.C.

Editor

Miguel Meléndez  
Cinvestav-IPN

Barra de editores

Joe Green  
U. de Illinois

Wifredo Calleja  
INACE

Enrique Campos  
ININ

Luis Viña  
DFM-CIV.  
U. Autónoma de Madrid

Mario Farías  
IF-UNAM, Ensenada

María Carmen Asensio  
ICM-CSIC  
U. Autónoma de Madrid

Álvaro Pulzara Mora  
U. Nacional de Colombia, Manizales

Joseph Wolcik  
MSEL-NIST

Martín Flores  
U. de Guadalajara

Jesús Carrillo  
CIDS-BUAP

Ciudad de México a 9 de julio de 2012.

A Quien Corresponda

Por este conducto, le informamos que su trabajo: "*Plasma copolymerization of pyrrole and ethylenglycol to obtain porous polymers*", de los autores: M.Gonzalez-Torres, G.J. Cruz, M.G. Olayo, L.M. Gómez, O.G. López, C. de Jesús, F. González, V. Sánchez-Mendieta, con referencia SV-C89, ha sido aceptado para su publicación en Superficies y Vacío y aparecerá en el Volumen 25(3) del mes de septiembre de 2012.

Sin más por el momento, me despido y aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente,

Dr. Miguel Meléndez Lira  
Editor

<http://www.fis.cinvestav.mx/~smcsyv/>

Departamento de Física CINVESTAV-IPN, Avenida IPN No. 2508, Apartado Postal 14-740, 07300 México, D.F.  
Teléfono: 5747-3828 (ó 27) Fax: 5747-7097 ó 5747-3834

# Plasma copolymerization of pyrrole and ethylenglycol to obtain porous polymers

González-Torres M.<sup>1</sup>, Cruz G. J.\*<sup>1</sup>, Olayo M. G., Gómez L. M.<sup>1</sup>, López O. G.  
*Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares  
 Carr. México-Toluca, km 36.5, Ocoyoacac, Edo. Mex., CP 52750, México*

Sánchez-Mendieta V.

<sup>1</sup>*Posgrado en Ciencia de Materiales, Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química  
 Paseo Tollocan esq. Paseo Colón, Toluca, Estado de México. C.P. 52000*

De Jesús C.

*Instituto Tecnológico de Toluca  
 Av. Tecnológico s/n, Col. La Virgen, Metepec, Edo. Mex., CP 52140, México  
 (Recibido: 17 de diciembre de 2011; Aceptado: 12 de abril de 2012)*

A study about processing and synthesis by plasma of porous biomaterials based in pyrrole and ethylene glycol is presented. The objective is to obtain porous copolymers with NH and OH groups to be applied as biomaterials. The monomers were copolymerized by resistive glow discharges in a tubular glass reactor at  $10^{-1}$  mbar and 40-60 W using iodine as dopant and water as oxidant agents. The polymers were obtained as powder and thin films with some pores. The films were swollen with water and subjected to a treatment based on liquid absorption and rapid temperature changes to freeze the liquid trapped in the copolymer. With this procedure new pores were created, some isolated and others interconnected with average diameter between 0.13  $\mu\text{m}$  and 10.75  $\mu\text{m}$ . The morphology was studied by SEM. The results indicate that this material could increase the interaction with cells with the enlarged surface provided by the pores.

*Keywords:* Pores; Plasma; Polymers; Lyophilization; Ethylenglycol; Pyrrole

## 1. Introduction

Porous materials have voids, cavities or channels, closed or interconnected with or without communication with the external surface. Pores can form complex materials because they open the possibility to introduce other chemical agents inside with application in many fields. In medicine they can be used in orthopedic implants or in the release of drugs previously collocated inside the pores [1, 2].

Depending on the size and configuration of pores, implants with these materials have the possibility to influence the growing of cells through the interconnected trajectory of pores or through the interaction of surfaces with open voids in contact with fluids and cells [3,4]. Most human cells are between 1-10  $\mu\text{m}$  in size; therefore biomaterials designed to interact with these cells should be compatible with such dimension, although the size and morphology of pores has influence depending on the specific activity of cells [5-8].

Considering these characteristics, this work has the objective to develop porous copolymers of polypyrrole (PPy) and polyethylenglycol (PEG) by plasma. The non-porous version of these copolymers has shown compatibility with the central nervous system, among other causes, due to the participation of NH and OH groups and because they do not use in their synthesis other chemical reagents except monomers and dopants. The pores inside the PPy-PEG/I matrix of this work should be close to the

size of these human cells.

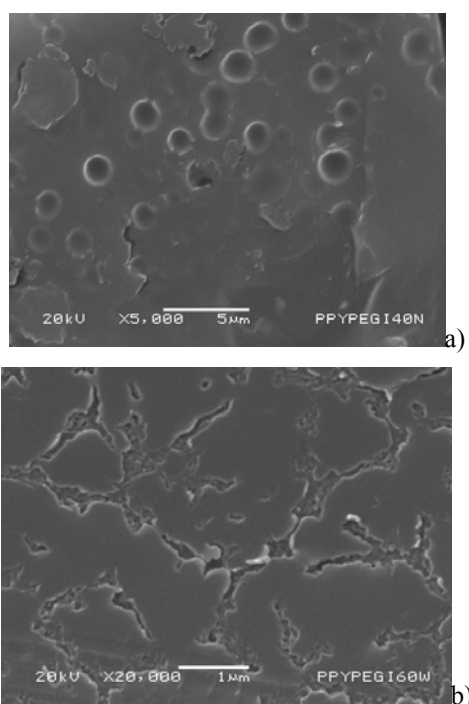
## 2. Experimental section

The copolymers were synthesized with resistive electrical glow discharges in a tubular glass reactor 9 cm diameter and 26 cm length. The reactor has a stainless steel flange in each side with 3 access ports. One electrode can be inserted in each flange with 7 cm diameter. The electrodes were connected to an Advanced Energy RFX 600 power supply. The synthesis conditions were:  $10^{-1}$  mbar, 13.56 MHz, 40-60 W during 180 min.

The monomers, ethyleneglycol (Tecsiquim, 99.5%) and pyrrole (Aldrich 98%), the dopant, Iodine (Aldrich 99.8%) and the oxidant, distilled  $\text{H}_2\text{O}$ , were placed in separated containers and connected to the reactor ports. The ethylenglycol was maintained at 50°C. All reagents mixed inside the reactor during the synthesis.

Iodine atoms were inserted in the structure with the purpose to create sites with different availability of electrons than the groups of the monomers. This could help in the transport of electric charges, because one possible application of these copolymers is in the central nervous system which transfer information through ionic pulses, so the material should not obstruct these signals.

The function of water was to provide ions formed with the electric field that once accelerated collide with the molecules of pyrrole and ethylenglycol.



**Figure 1.** Morphology of PPy-PEG-I synthesized at: a) 40 W, see the isolated closed pores. b) 60 W, see the channeled porosity.

With this action, the monomers excite, form radicals and combine chemically to form random copolymers of both monomers. After the synthesis, the polymers formed on the reactor walls were swelled with distilled water and removed with a thin spatula. The thickness of the films was measured with a Mitutoyo micrometer. The structure was studied with a Magna 550 Nicolet infrared spectrophotometer. The morphology was studied with a Jeol JSM-5900LV scanning electron microscope and the micrographs were processed with the Olympus Measure IT program.

### 3. Results and discussion

#### 3.1 Thickness of films

The polymers grew as stacked films with an average total thickness of 23.6  $\mu\text{m}$  for the PPy-PEG-I synthesized at 40 W and 69  $\mu\text{m}$  for the one at 60 W. Plasma polymers usually grow as consecutive layers due to small instabilities in the synthesis conditions. Some films were separated in individual layers to study their porosity and morphology. The average thickness of the individual copolymer films was 5.2  $\mu\text{m}$  and 15.6  $\mu\text{m}$  for the samples synthesized at 40 W and 60 W, respectively. The ratio between the average individual and the total thickness of the films was 4.54 for 40 W and 4.4 for 60 W. These results indicate that the increase of power directly affects the total thickness of the copolymer; however the individual layers tend to maintain a ratio of approximately 4.5.

#### 3.2 Morphology

PPy-PEG-I copolymer films have different characteristics on the surface, from smooth segments to increasing porosity and roughness with the energy applied to the synthesis, see Figure 1. These characteristics could be due to the difference in reactivity of each monomer which produces uneven morphology. Thus, when the power increases, the reaction rate rises, increasing the uneven growth of polymers.

Porosity may appear as channels or voids on the surface. Figure 1(a) shows a surface of PPy-PEG-I synthesized at 40 W with isolated pores with small depth and circular form. The diameters go from 120 nm to 1790 nm with harmonic mean at 992 nm. The copolymer synthesized at 60 W is basically formed by interconnected channels with different width and depth; see Figure 1(b).

Pores can also be induced in some material by applying different steps of sequential treatments of liquid absorption and freezing with rapid changes of temperature. The most common liquid used in the first step is water, although other solvents for specific treatments can be used. The liquids have the function of penetrating the material to later freeze them creating spaces to host the solid inside. When the solid melts and evaporates, the voids remain in the material. This process is known generically as lyophilization.

To promote the porosity in the copolymers of this work, the films were immersed in distilled water for 3 min and later submerged in liquid Nitrogen during approximately 15 min. After that, the films were left in the atmosphere to dry and reach ambient temperature. This process was repeated with different polymeric samples using ethanol or acetone instead of water.

The result was the formation of a great amount of pores of several sizes with partial separation and rupture of layers. Figure 2 shows the morphology of PPy-PEG-I copolymers synthesized at 40 W after the treatment with absorption of water, ethanol and acetone, Figures 2(a), 2(b) and 2(c), respectively. Note the great amount of pores created with the lyophilization. With acetone, the polymers look partially melted, which suggests that this solvent separated a fraction of the material.

#### 3.3 Pore diameter

The evolution of pores was studied following their diameters with a normal distribution function expressed in Equation 1, which in the case of Figure 3 is the width channel. At least 50 measures per graph were used.

$$f(\phi) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\phi-\mu}{\sigma}\right)^2} \quad (1)$$

Where:  $f(\phi)$ : normal distribution function,  $\phi$ : porous diameter,  $\mu$ : harmonic mean,  $\sigma$ : standard deviation. Figure 3 presents a pore diameter comparison of PPy-PEG-I synthesized at 40 and 60 W in order to evaluate the influence of power in the synthesis. It can be observed that



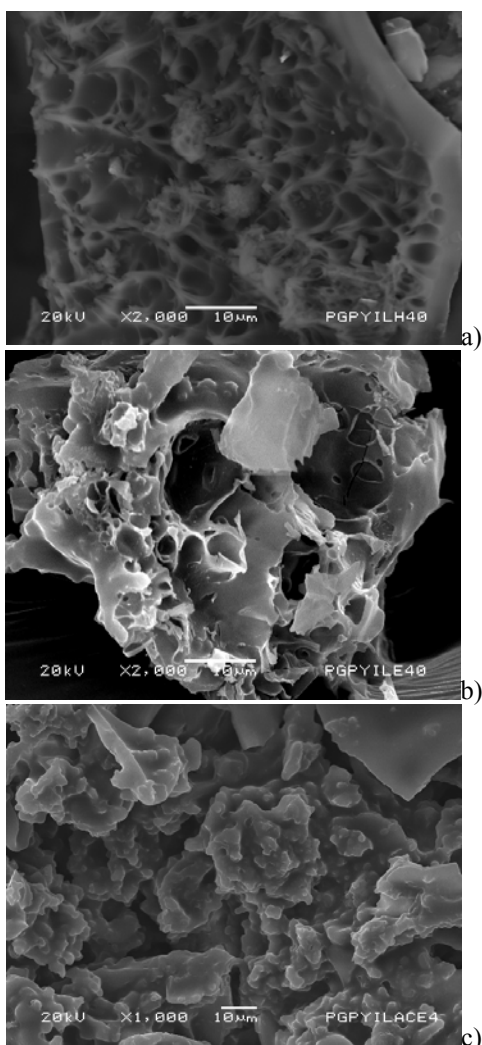


Figure 2. PPy-PEG-I synthesized at 40 W after lyophilization with: a) Water, b) Ethanol, c) Acetone.

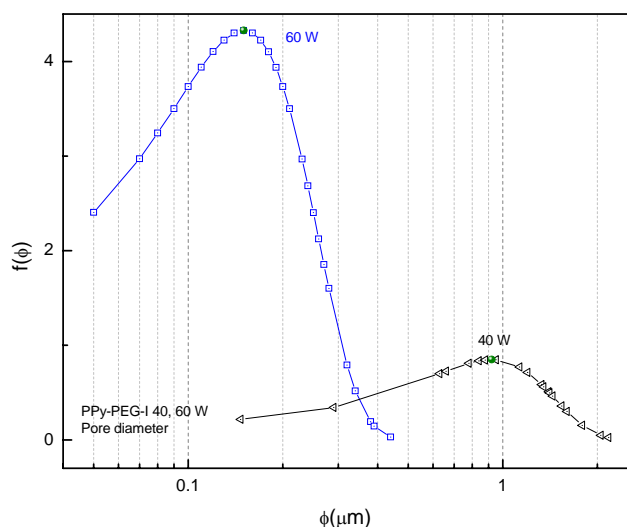


Figure 3. Pore size comparisons as function of power synthesis. a) Channel width (60 W) vs closed pores (40 W).

when the power increases, the pore diameter and data dispersion decreases. It should be considered that the data involve different kind of pores; at 60 W porosity is represented by channel width and at 40 W by diameter of closed pores.

Figure 4 presents a comparison between copolymers synthesized at the same power (40 W) lyophilized with water, ethanol and acetone. With water; the pores in the film have different sizes and shapes located mainly on the surface of the copolymer. The pore size was between 0.13 μm and 10.75 μm, with harmonic mean at 0.65 μm. With ethanol, the pores look interconnected with different sizes distributed randomly in the copolymer. The sizes are greater than those obtained with water, between 0.04 μm and 10.19 μm. Note that ethanol dissolves parts of the copolymer reorganizing the morphology. With acetone, the pores are all over the copolymer without a definite form. Pores sizes range from 0.65 μm to 9.42 μm, with harmonic mean of 2.4 μm.

### 3.4 Chemical Structure of PPy-PEG-I

Figure 5 shows the IR spectra of PPy-PEG-I synthesized at 40 and 60 W. The spectra has similar absorption bands in both cases. The most intense and wide band is centered at 3425 cm<sup>-1</sup> corresponding to N-H, O-H and aromatic C-H bonds. O-H and N-H groups are found in many biocompatible materials. The peak at 2943 cm<sup>-1</sup> corresponds to C-H aliphatic groups of ethylenglycol and to the fragments of some pyrrole rings. This absorption is comparatively small compared with the rest of the absorption

The signal of consecutive double bonds is found at 2370 cm<sup>-1</sup>, which may be combinations of C=C, C=O and C=N. Multiple bonds are originated from the intense dehydrogenation caused by the high kinetic energy of particles in the plasma. The spectra also show triple bonds that can be found at 2228 cm<sup>-1</sup> with two possibilities, C≡C and C≡N.

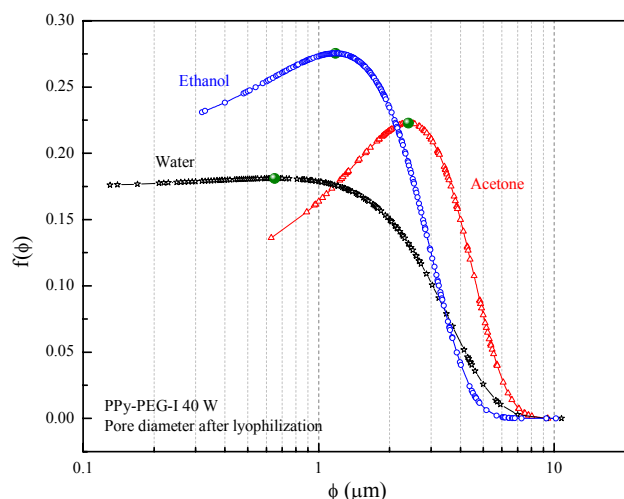
Non-consecutive double bonds C=C, C=O and C=N appear on the wide absorption centered in 1645 cm<sup>-1</sup> for the case of C=O and 2637 for C=C. These bonds are formed by the dehydrogenation of 2 neighboring atoms.

Oxygenation in the copolymers can be observed at 1423 and 1051 cm<sup>-1</sup> with the absorption of C-O-H groups. The broad absorption centered at 571 cm<sup>-1</sup> corresponds to the complex halogenation of the copolymer with C-I bonds. [9-13].

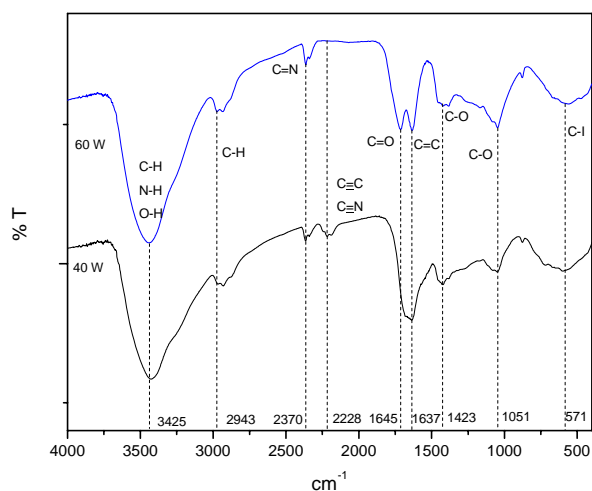
All the data above discussed indicate that the copolymers were constructed with the groups of both monomers, pyrrole and ethylenglycol. However, they were dehydrogenated forming new groups with multiple bonds.

### 4. Conclusions

Plasma copolymers based in ethylenglycol, pyrrole and iodine were obtained as thin, compact and slightly pored films with the purpose to use the copolymer as



**Figure 4.** Pore size comparisons in PPy-PEG-I synthesized at 40 W after lyophilization with water, ethanol and acetone. Note the different size distribution and mean values.



**Figure 5.** IR spectra of plasma PPy-PEG-I synthesized at 40 W and 60 W.

biocompatible material. The structure of the copolymers has the main groups of both monomers and other new groups with multiple bonds as a consequence of the dehydrogenation promoted by the energy of the plasma.

The diameter of pores was inversely influenced by the power applied during the synthesis. At 60 W, pores have interconnected channeled morphology, but at 40 W, pores were closed, isolated and circular with diameter from 50 to 435 nm. To promote the creation of new pores, after the synthesis the copolymers were lyophilized with water, ethanol and acetone finding that a great amount of new interconnected pores appeared with the treatment with diameter between 0.13  $\mu\text{m}$  and 10.75  $\mu\text{m}$ . The results indicate that apart from its own biocompatibility, this material could increase the interaction with cells with the enlarged surface provided by the pores.

### Acknowledgement

The authors thank C. Jorge Perez for the support in the scanning electron microscopy and to Conacyt for the partial support with 80735 and 130190 projects.

### References

- [1]. D. Xin, Y. Sun, T. Bien, T. Oingfeng, Y. Xiaojun, S. Chengyong, Wei W., *Chemical Communications*, **46**, 970, (2010)
- [2]. A. Göpferich, R. Langer. *Macromolecules*, **26**, 4105(1993).
- [3]. H. Cheung, K. Lau, T. Lu, D. Hui, *Composites: Part B*, **38**, 291(2007).
- [4]. E. Colín, M.G. Olayo, G.J. Cruz, L. Carapia, J. Morales, R. Olayo. *Progress in Organic Coatings*, **64**, 322 (2009).
- [5]. A. Reza, *E-Journal of Chemistry*, **3**, 186(2006).
- [6]. B.R. Borgens, R. Shi, *The FASEB Journal*, **14**, 27(2000).
- [7]. F. Poncin-Epaillard, G. Legeay. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, **14**, 1005 (2003).
- [8]. A. Choukourov, H. Biederman, D. Slavinska, L. Hanley, A. Grinevich, H. Boldyryeva, A. Mackova. *The Journal of Physical Chemistry B*, **48**, 23086 (2005).
- [9]. R. Silverstein *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7<sup>a</sup>. Ed. Wiley. (2005).
- [10]. Ning Yong-Cheng. *Structural Identification of Organic Compounds with Spectroscopic Techniques*. Wiley-VCH. (2005).
- [11]. B. Schrader *Infrared and Raman Spectroscopy. Methods and Applications*. VCH. (1995).
- [12]. G.J. Cruz, M.G. Olayo, O.G. Lopez, L.M. Gomez, J. Morales, R. Olayo *Polymer*, **51**, 4314 (2010).
- [13]. J. Morales, M.G. Olayo, G.J. Cruz, R. Olayo. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer physics*, **40**, 1850 (2002).