



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Estudio comparativo de la adhesión
fundamental y practica en la unión adhesiva
piel-hidrogel

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO

PRESENTA

Héctor Daniel Aguilar Palacios



CDMX

2024



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: GRACIA FADRIQUE JESÚS
VOCAL: LEMUS BARAJAS MA GUADALUPE
SECRETARIO: GARCÍA FIGUEROA ARTURO ANTONIO
1° SUPLENTE: LÓPEZ CERVANTES JOSÉ LUIS
2° SUPLENTE: RODIL POSADA SANDRA ELIZABETH

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

Laboratorio de Superficies, Edificio F Laboratorio 331, Facultad de Química UNAM

ASESOR DEL TEMA:

DR. ARTURO ANTONIO GARCÍA FIGUEROA

SUPERVISOR TÉCNICO:

DR. JOSÉ LUIS LOPEZ CERVANTES

SUSTENTANTE:

HÉCTOR DANIEL AGUILAR PALACIOS

AGRADECIMIENTOS

A mi amigo el Dr. Arturo. Por ser mi mentor en medio de esta ciencia burocrática. Por todo el tiempo y energía dedicados en mi y en el trabajo. Por todas las lecciones y críticas. Gracias por compartir tu entusiasmo y tu forma de hacer ciencia conmigo.

Al Dr. Cervantes. Por estar siempre cuando te necesitábamos, por tus observaciones honestas y francas durante cada fase del trabajo. Por la paciencia a la hora de enseñar.

A la maestra Miriam. Por toda la ayuda dentro y fuera del laboratorio, por su amabilidad y atención durante los días de trabajo, sin usted esto no hubiera sido posible.

Al Dr. Eduardo Barriguete del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM. Por confiar en el trabajo y estar dispuesto a la colaboración. Por su atención e interés en todas las actualizaciones de la investigación, por todo el tiempo dedicado.

Al Dr. Emilio Bucio del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM. Por su apertura a la colaboración y por escucharme genuinamente, sin prejuicios, el día que me recibió en su laboratorio.

Al Dr. Sergio Bernal del Departamento de Farmacia de la Facultad de Química. Por compartir su trabajo con nosotros, por mostrar entusiasmo con lo que hacíamos y por su consentimiento para compartir los resultados.

Al Dr. Leyva del Departamento de Farmacia de la Facultad de Química. Por su amabilidad y fraternidad, por hacerme sentir como un investigador. Por su confianza en los estudiantes de licenciatura.

A la Familia Diaz de la carnicería «Chapultepec» de la Colonia El Sol. Por todo su profesionalismo, desde su atención con los pedidos de la piel de cerdo hasta su paciencia y amabilidad para explicarme su flujo de trabajo. Les agradezco todo el interés y curiosidad que mostraron por mi trabajo.

Al Dr. Fadrique del Laboratorio de Superficies de la Facultad de Química. Por permitirme trabajar en su laboratorio.

A los colegas y profesores del Laboratorio de Superficies. Por recibirme con afecto cada día de trabajo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México. Por la educación integral desde temprana edad. Por las bibliotecas, por las plazas, por los laboratorios y salones. Por todas las oportunidades... entre tus espacios encontré / a mis amigos de trinchera.

DEDICATORIA

A mi mamá, la prueba de que el amor y la energía pueden ser incondicionales. Este logro es tanto suyo como mío.

A mis hermanos, los que aguantan y comprenden mis peroratas semanales:

David, la única persona con la que me reconozco como igual

Valeria, la más perspicaz y valiente de todas

Al trabajo de mi papá.

A mis amigos/as de la facultad:

Sve, Zoe, Arturo, Luigui, Josue, Luis, Esteban, Alondra, Jazmin, Marianita, Emmanuel, Alejandro y Aura. Todo lo compartido lo llevaré conmigo siempre, logros, preocupaciones, risas, tristezas, garitos y babas, consejos y apoyo absolutos...

gracias por tanto.

Al escuadrón de LUF:

Liz, Fer, Lalo, Itza y Daniel. Ustedes me enseñaron que la amistad es primero, no lo olvidaré nunca.

A los primeros y a los últimos:

Edgar, Ricardo «El Abuelo», Valeria Maldonado, Bernabe, Moisés, Garnica, Omar y Jair «El Jeiden». Entre nosotros hay tanto por contar —y por callar— que todas las canciones de piratas, borrachos y mariachis se quedan cortas. Brindo por todos ustedes.

A todas las figuras que me impulsaron a llegar aquí:

Calamaro, Jorge Freire, Joel Meyerowitz, Richard Dawkins, Chéjov, Kojima, Saragamo, Clemente Orozco, Henry Miller, Almodóvar, Bob Dylan, Los Beatles, Lawrence Krauss, Matthew Weiner... Joaquín Sabina, Carl Sagan, KaseO, Togashi, Sanchez Dragó, Coltrane, Éric Rohmer, Feynmann, Carlos Fuentes, Scorsese, a mi amigo N y a todos los toreros.

¿He de llamarte laborioso porque pases las noches estudiando?
Antes quiero saber qué provecho sacas de este estudio.
La vida, qué le vamos a hacer, no es un examen.

Jorge Freire, *La tumba de Academo*

Se jactan de no mentir,
más incapacidad para la mentira
no es ya, ni de lejos, amor a la verdad.

Friedrich Nietzsche, *ASZ IV*

Ni a lestrigones ni a cíclopes
ni al salvaje Poseidón hallarás
si no los llevas dentro de tu alma

Konstantinos Kavafis, *Ítaca*

Este trabajo se presentó en «*La Semana Nacional de la Química 2020. Glues and Adhesives, Sticking with Chemistry*» como:

Adhesivos Conductores Flexibles de uso Biomédico. **Héctor Daniel Aguilar Palacios**, José Luis Lopez Cervantes, Arturo A. García-Figueroa. American Chemical Society Student Chapter UNAM. En línea. Del 9 al 13 de Noviembre del 2020,

y en el «*Congreso Internacional de la Sociedad Química de México 2022, Una Química: Muchas Voces*» como:

Caracterización superficial de un hidrogel como adhesivo de uso biomédico. **Héctor Daniel Aguilar Palacios**, Sergio Alberto Bernal Chávez, José Luis Lopez Cervantes, Gerardo Leyva Gómez, Arturo A. García-Figueroa. Mérida, Yucatán, México. 29 Agosto al 2 de Septiembre del 2022.

Resumen

Una característica fundamental de los biomateriales es su capacidad de adhesión con la piel, la cual está definida por la composición superficial del adhesivo. Para evaluar la capacidad de adhesión se determinó la energía libre de superficie de tres sólidos. Dos hidrogeles, uno basado en alcohol polivinílico, y otro basado en N-isopropilacrilamida; y un substrato comparable a la piel humana: piel de cerdo. La hipótesis de trabajo que se comprobó fue la relación existente entre la composición de los hidrogeles, su adhesión fundamental y su valor de adhesión práctica. La energía libre de superficie se determinó mediante la teoría van Oss-Chaudhury-Good, donde las contribuciones Lifshitz Van der Waals y ácido-base fueron obtenidas de los ángulos de contacto entre los sólidos y distintos líquidos, agua, formamida y hexadecano. Se calculó la adhesión fundamental de la unión adhesiva piel-hidrogel, con las contribuciones de energía libre obtenidas, y se comparó con el comportamiento práctico de distintas uniones adhesivas proveniente de un ensayo mecánico (adhesión práctica) reportadas en la literatura.

Para la piel de cerdo se encontró que en su superficie las interacciones electrón donadoras predominan, también que su comportamiento energético no cambia significativamente a 25 y 37°C. Para el adhesivo basado en alcohol polivinílico se encontró que su superficie es omnifílica a 37°C, característica que favorece aplicaciones biomédicas que involucren la regeneración y/o adhesión de endotelios y fibroblastos. Para el adhesivo basado en N-isopropilacrilamida se encontró que su superficie es hidrofílica a 25 y 37°C; se encontró que su propiedad termo-responsiva permite cambiar su comportamiento de mojado de espontáneo a no espontáneo, esta habilidad es conveniente para aplicaciones biomédicas donde células hidrofílicas necesiten ser delaminadas al contacto con la piel humana. Respecto a la relación de la adhesión práctica y fundamental se encontró que el trabajo de adhesión termodinámico (adhesión fundamental) puede estimar que uniones adhesivas presentaran mayor valor de adhesión práctica para las pruebas de pelado y cizallamiento, siempre y cuando las uniones comparadas presenten tratamientos superficiales similares en la interfase. También, se encontró que la adhesión práctica se favorece con adherentes metálicos y con poca heterogeneidad en su superficie. Por último, se concluye para los hidrogeles caracterizados su comportamiento esperado en dos pruebas de adhesión práctica.

Índice general

1. Introducción	10
2. Marco Téorico	12
2.1. Ángulo de contacto (CA)	12
2.1.1. Factores que afectan el CA	13
2.2. Energía libre de superficie (SFE)	14
2.2.1. Neumann	14
2.2.2. Owens-Wendt	15
2.2.3. van Oss-Chaudhury-Good	15
2.2.4. Hidrogeles caracterizados con energía de superficie	16
2.3. Adhesión fundamental y práctica	20
2.3.1. Adhesión Fundamental	22
2.3.2. Adhesión Practica	22
2.3.3. Trabajos que relacionan la adhesión fundamental y práctica	25
3. Objetivo e Hipótesis	29
4. Metodología experimental	30
4.1. Mediciones de tensión superficial	30
4.2. Verificación del método	31
4.3. Mediciones de ángulo de contacto	31
4.3.1. Piel de cerdo	33
4.3.2. Hidrogel PEG-150/PVA	36
4.3.3. Hidrogel NDMX	37
4.4. Cálculo de la SFE	38
4.4.1. Neumann	38
4.4.2. Owens-Wendt	39
4.4.3. van Oss Chaudhury-Good	41
4.4.4. Incertidumbre asociada al cálculo de la SFE	43
5. Resultados	44
5.1. Piel de cerdo	44
5.2. Hidrogel PEG-150/PVA	46
5.3. Hidrogel NDMX	50
5.4. Parámetros de la unión adhesiva hidrogel/piel	54
5.5. Relación entre trabajo de adhesión y pruebas de adhesión	58
6. Conclusiones	62
6.0.1. Próximos pasos	63

7. Anexo	64
7.1. Protocolo θ_{adv} y θ_{rec}	64

Capítulo 1

Introducción

Los adhesivos biomédicos son empleados en biosensores, piel electrónica, prendas inteligentes, dispositivos de accesibilidad y en la regeneración de tejidos [1–3], ver figura 1.1. La evaluación de estos materiales en términos termodinámicos y mecánicos es de suma importancia para lograr la aplicación deseada. Por ejemplo, Zhang *et al.* fabricaron un electrodo conductor flexible basado en poli-etilenodioxitiofeno para el monitoreo de signos vitales. Con pruebas de adhesión mecánica lograron identificar que sustancias promovían la adhesión. Sus resultados demuestran que el desempeño del electrodo supera a los que se utilizan actualmente en los hospitales [4]. Sanandiya *et al.* fabricaron un tejido húmedo basado en quitosano con funciones hemostáticas, inspirado en el tejido autocurable de los urocordados. La adhesión del quitosano la relacionaron con la capacidad para regenerar tejido [5]. Han *et al.* fabricaron un biosensor flexible basado en polidopamina. Con este adhesivo evaluaron la capacidad para registrar movimientos en muñecas, rodillas y antebrazos humanos [6]. Nawrocki *et al.* fabricaron un adhesivo conductor basado en una lamina de oro y parileno para registrar electrocardiogramas. Relacionaron la adhesividad con el grosor de la lamina [7]. Iacob *et al.* fabricaron un adhesivo basado en quitosano con andamios celulares de tiazolidina para regenerar tejido. Relacionaron la adhesividad con la composición y su capacidad para curar. Los resultados demuestran que una quemadura grave puede ser regenerada completamente en quince días [8].

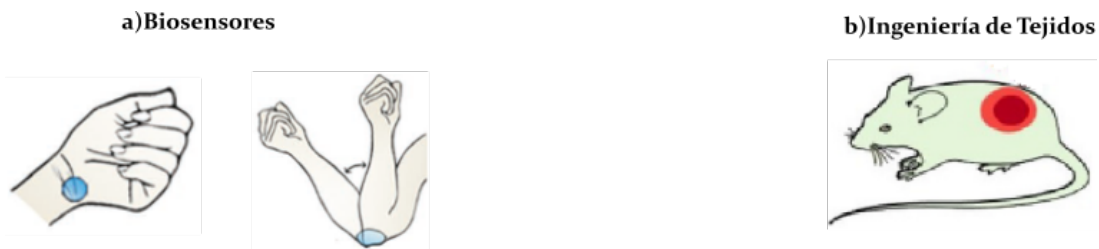


Figura 1.1: Usos de los adhesivos biomédicos, biosensores e ingeniería de tejidos. Modificado de [2,9].

En esta área de estudio la *adhesión* se define como el fenómeno o estado de unión entre dos o más cuerpos. Este fenómeno (estado) forma una interfase debido al contacto molecular entre ambos cuerpos. Si se conoce la naturaleza de las interacciones moleculares involucradas, se podrán predecir las condiciones en las que un cuerpo «A» en contacto a un cuerpo «B» -sometidos a fuerzas que los distancian- serán de la suficiente magnitud para vencer las interacciones moleculares que los unen; dicho de otra forma: aquellas condiciones que causarán la delaminación del cuerpo «A» respecto al cuerpo «B».

El material o sustancia que promueve la permanencia de contacto entre dos cuerpos es el *adhesivo*. Cuando el adhesivo esta en contacto con otro cuerpo (con un *adherente*) formando un arreglo ambos conforman una *unión adhesiva*, ver Figura 1.2.

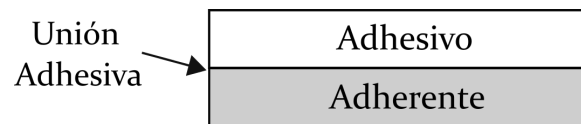


Figura 1.2: Esquema de una unión adhesiva

Capítulo 2

Marco Téorico

2.1. Ángulo de contacto (CA)

El ángulo de contacto θ es definido por la tangente del punto de intersección entre la fase vapor de una gota de líquido y la superficie de una fase sólida. Esta interacción se ejemplifica con el sistema trifásico de dos componentes, ver fig. 2.1.

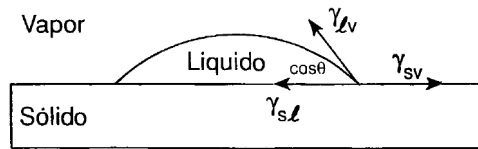


Figura 2.1: Sistema trifásico y fuerzas involucradas

Esta interacción al equilibrio esta descrita por la ecuación de Young, donde los componentes tangenciales de la fuerza interfacial vapor-sólido (sv) son iguales y opuestas a las fuerzas interfaciales líquido-sólido (sl) y vapor-líquido (lv):

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos\theta \quad (2.1)$$

donde γ_{ij} es la energía de superficie, o tensión superficial, entre las fases i y j , y θ es el ángulo de contacto formado entre el sólido y el líquido.

Si el ángulo de contacto es igual a cero, la gota de líquido se extenderá sobre la superficie del sólido, este comportamiento de extensión se conoce generalmente como «mojado». De acuerdo a la ecuación de Young esto sucede cuando la energía de superficie del sólido con el vapor es mayor o igual que la suma de la energía de superficie del sólido con el líquido y el líquido con el gas, ver ec. 2.2. Si el ángulo es mayor a cero la gota del líquido no se extenderá sobre la superficie, esto sucede cuando la energía de superficie del sólido con el vapor es menor que la suma de la energía de superficie del sólido con el líquido y el líquido con el gas, ver ec. 2.3.

$$\text{Si } \theta = 0, \text{ entonces } \gamma_{sv} \geq \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \quad (2.2)$$

$$\text{Si } \theta > 0, \text{ entonces } \gamma_{sv} < \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \quad (2.3)$$

Estas relaciones describen el balance de fuerzas involucradas en el sistema trifásico. A valores menores a 90° el líquido se equilibra sobre el sólido (ver fig. 2.1). Cuando el ángulo se

acerca a cero, la gota del líquido se extiende en la superficie del sólido, aumentando su área de contacto [10]. En términos prácticos se dice el líquido no moja la superficie si el ángulo de contacto es mayor a 90° , mientras que si moja si el ángulo es cero [11]. Dicho lo anterior, si una gota de agua moja el sólido a este se le llama «hidrofílico», sino lo moja al sólido se le llama «hidrofóbico» [12]. Por tanto, la ecuación de Young describe el balance de las fuerzas de interacción repulsivas y atractivas involucradas en el sistema trifásico de dos componentes.

Si combinamos la ecuación de Young, ec. 2.1, con la definición de Dupré para el trabajo de cohesión y adhesión entre dos fases:

$$\Delta G_{ij}^a = \gamma_{ij} - \gamma_i - \gamma_j \quad (2.4)$$

se obtiene la ecuación Young-Dupré en términos del cambio de energía libre:

$$\Delta G_{sl}^a = -\gamma_{lv} (1 + \cos \theta) \quad (2.5)$$

Si consideramos que el sólido esta en equilibrio con la fase vapor la ecuación de Dupré (ec. 2.4), puede describir el trabajo de adhesión entre las fases sólido-líquido como:

$$W^a = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (2.6)$$

En consecuencia, la ecuación de Young-Dupré describe el trabajo de adhesión con la siguiente expresión:

$$W^a = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta) \quad (2.7)$$

Por tanto, las expresiones y equivalencias de la ecuación de Young también describen el trabajo de cohesión y adhesión involucrado entre dos fases.

2.1.1. Factores que afectan el CA

Las ecuaciones 2.1 y 2.5 han sido planteadas desde principios termodinámicos. Por tanto, consideran al sólido del sistema trifásico como químicamente homogéneo y atómicamente plano. Además, se asume que el sólido no interactúa químicamente con la fase vapor. Cuando las condiciones de la superficie son conocidas deberá de existir un valor particular de ángulo de contacto al equilibrio. Existen varias metodologías experimentales para determinar las condiciones de la superficie y corregir el ángulo de contacto medido.

La histéresis presente en la superficie de un sólido modifica el ángulo de contacto medido del líquido sobre el sólido [13], ver ec. 2.8. La histéresis esta definida como la diferencia entre el ángulo de contacto de avance (θ_{adv}) y de retroceso (θ_{rec}), ver figura 2.2:

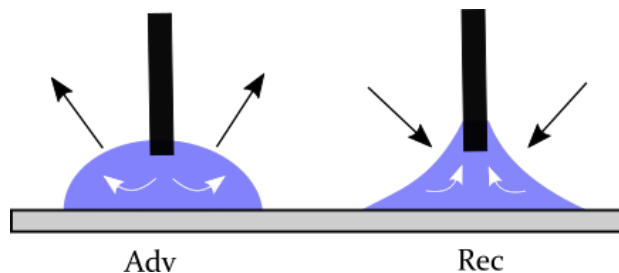


Figura 2.2: Ángulos de contacto de avance y retroceso. Modificado de [14].

$$H = \theta_{adv} - \theta_{rec} \quad (2.8)$$

El grado de histéresis de un sólido se relaciona con el grado de inhomogeneidad (heterogeneidad) de una superficie [14]. También, la histéresis puede utilizarse como parámetro de calidad, de acuerdo a Huhtamaeki *et al.* la histéresis es una propiedad intensiva de la superficie, esta cualidad permite que las mediciones de ángulo de contacto de avance y retroceso sean reproducibles. Esta propiedad se atribuye a que ambos ángulos no dependen del tamaño de la gota colocada sobre el sólido [15] y si de la línea base formada en la interfase sólido-líquido.

Por tanto, en medida de lo posible se deberán de corregir los ángulos de contacto medidos, ya que la heterogeneidad de la superficie modifica el valor del ángulo de contacto medido sobre el sólido [16, 17]. Además, la medición de la histéresis para un sólido puede respaldar la metodología de medición de ángulos de contacto para un método o instrumento dado.

2.2. Energía libre de superficie (SFE)

El cálculo de la energía libre de superficie, SFE por sus siglas en inglés, ha sido ampliamente utilizado para la caracterización de sólidos flexibles [18]. Los métodos son, la propuesta de Neumann, la propuesta de Owens y Wendt, y la propuesta de van Oss, Chaudhury y Good. En esta sección se resume cada propuesta.

2.2.1. Neumann

El método de Neumann es una ecuación de estado desarrollada para el análisis termodinámico de sólidos y líquidos [19] y parte del análisis de fuerzas del modelo trifásico, por tanto la tensión interfacial entre el sólido y el líquido descrito por el modelo trifásico será función de la tensión del sólido y la tensión superficial del líquido con la fase vapor:

$$\gamma^{sl} = f(\gamma^{sv}, \gamma^{lv}) \quad (2.9)$$

Neumann propone utilizar un factor empírico para cuantificar las desviaciones de la media geométrica de dos moléculas distintas. Este factor es empatado con la diferencia de parámetros de energía de interacción, los cuales modelan las fuerzas macroscópicas que producen la anisotropía de las fases. De esta forma Neumann establece una ecuación de estado para el sistema trifásico:

$$\gamma^{sl} = \gamma^{lv} + \gamma^{sv} - 2\sqrt{\gamma^{lv}\gamma^{sv}} e^{-\beta(\gamma^{lv}\gamma^{sv})^2} \quad (2.10)$$

donde $\beta = 0.0001247(m^2/mJ)^2$ es una constante empírica obtenida con los datos experimentales de tensión superficial para una serie de líquidos.

Combinando la última expresión con la ecuación de Young se obtiene:

$$\cos \theta = -1 + 2\sqrt{\frac{\gamma^{sv}}{\gamma^{lv}}} e^{-\beta(\gamma^{lv} - \gamma^{sv})^2} \quad (2.11)$$

Con esta ecuación se puede obtener la tensión superficial del sólido γ^{sv} , conocida como energía superficial, a partir de valores de ángulo de contacto de líquidos con tensión superficial conocida.

2.2.2. Owens-Wendt

El método de Owens y Wendt fue desarrollado para el análisis termodinámico de sólidos flexibles [18, 20]. De acuerdo con esta propuesta la energía de superficie de una fase esta determinada por la suma de dos contribuciones:

$$(OW) \gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p \quad (2.12)$$

la contribución a la energía por interacciones dispersivas, de acuerdo con la teoría de London (γ_i^d), y la contribución de la energía por las interacciones dipolo-hidrógeno (γ_i^p), de acuerdo con las teorías de Debye y Kessom. El componente dipolo-hidrógeno considera los puentes de hidrógeno, las interacciones ácido-base y las fuerzas inductivas y polares.

Con la medición de dos ángulos de contacto con un líquido polar y apolar sobre la superficie del sólido se pueden calcular los componentes disperso y polar resolviendo un sistema de dos ecuaciones:

$$\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_p^h \gamma_l^p} = 0.5 \gamma_{L1} (1 + \cos \theta_{L1}) \quad (2.13)$$

$$\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} = 0.5 \gamma_{L2} (1 + \cos \theta_{L2}) \quad (2.14)$$

2.2.3. van Oss-Chaudhury-Good

El método van Oss-Chaudhury-Good (vOCG) fue desarrollado para el análisis termodinámico tanto de sólidos como de líquidos [18, 21–23]. De acuerdo con van Oss-Chaudhury-Good la energía de superficie de una fase está determinada por la suma de dos contribuciones:

$$(vOCG) \gamma_i = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \quad (2.15)$$

La contribución a la energía por interacciones Lifshitz-van der Waals (γ^{LW}) y la contribución a la energía por las interacciones ácidas y básicas de acuerdo al modelo de Lewis (γ^{AB}). El componente LW considera las interacciones de inducción, polarización y dispersión de las moléculas. El componente AB considera las interacciones electrón-receptoras (γ_i^+) y las interacciones electrón-donadoras (γ_i^-) de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\gamma_i^{AB} = 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} \quad (2.16)$$

Con la medición de ángulo de contacto de tres líquidos distintos sobre la superficie del sólido, dos polares y uno apolar, y los componentes SFE de cada líquido conocidos [24–26] se pueden calcular los componentes SFE del sólido resolviendo un sistema de tres ecuaciones con la siguiente expresión.

$$0.5 [(1 + \cos \theta_{Li}) \gamma_{Li}] = \sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_{Li}^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_{Li}^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_{Li}^+} \quad (2.17)$$

donde $i = L_1, L_2$ o L_3

2.2.4. Hidrogeles caracterizados con energía de superficie

Se realizó una búsqueda bibliográfica de hidrogeles caracterizados con energía de superficie. Los trabajos descritos a continuación reportan componentes de energía superficial con el método OW y/o el método vOCG. Estos hidrogeles, de acuerdo a sus autores, fueron diseñados para desempeñar alguna aplicación biomédica.

Tan G. *et al.* [27] fabricaron un hidrogel basado en polietilenglicol diacrilato y metacrilato de 2-hidroxietilo. Los hidrogeles se trataron con una descarga de argón-plasma y una posterior exposición en una atmósfera de oxígeno por 10 min. La energía de superficie se evaluó antes y después del tratamiento con el método de Owens-Wendt. El efecto del tratamiento con argón-plasma se evaluó mediante el análisis en los cambios de energía de superficie, espectrometría fotoelectrónica por rayos X, XPS por sus siglas en ingles, y con una microscopía electrónica de barrido, SEM por sus siglas en ingles. El aumento de tiempo y fuerza del tratamiento argón-plasma en la película de hidrogel incrementa la energía superficial del sólido. El incremento de la energía del sólido se generó sustancialmente en el componente polar del sólido, esto a causa de los grupos funcionales de oxígeno añadidos en la superficie del hidrogel por el tratamiento con plasma. Los autores concluyen que este tipo de tratamiento hace a las superficie más hidrofílica. Los cambios en la energía de superficie también se debieron a cambios morfológicos *e. i.* aumento de la rugosidad.

Zhao L. *et al.* [28] fabricaron un hidrogel basado en polivinilpirrolidona y carboximetil quitosano para aplicaciones biomédicas. Los hidrogeles fueron caracterizados con los componentes de energía de superficie con el método Owens-Wendt y con una prueba de adsorción con albúmina. Se identificó que las moléculas de carboximetil quitosano eran mas hidrofílicas que las de polivinilpirrolidona, ya que el componente polar de la energía de superficie incrementaba cuando la proporción del quitosano era mayor. Con la prueba de adsorción de albúmina observaron una relación lineal entre el aumento de adsorción y el aumento en el contenido de carboximetil quitosano. Los autores concluyen que la caracterización posibilita inferir que los hidrogeles son útiles para aplicaciones biomédicas.

De Queiroz *et al.* [29] reportaron la síntesis y caracterización del hidrogel de alcohol polivinílico/lactato de quitosano (PVA/ChL). Este hidrogel se empleó en pruebas *in vivo* realizada en ratones para demostrar su uso como injerto biomédico. La caracterización consistió en calcular la energía de superficie, realizar una prueba mecánica, hacer una prueba de liberación de nitrofurazona del hidrogel y una prueba de adhesión de plaquetas. Los valores de energía de superficie fueron de 20 a 30 mN/m . Los hidrogeles más elásticos se obtuvieron con el incremento de ChL en la composición. El incremento de PVA disminuyó la liberación de la nitrofurazona. La prueba de adhesión de plaquetas demostró que la coagulación de sangre aumentaba a mayor composición de ChL.

Iacob A. *et al.* [8] reportaron la síntesis y caracterización de un hidrogel empleado como membrana para regenerar tejido. La composición del hidrogel fue de quitosano con derivados de arginina (CS-ArgD) y andamios celulares de 4-tiazolidinediona. La caracterización consistió en una microscopia SEM, y su evaluación hidrofílica y de biocompatibilidad en términos de energía de superficie de acuerdo al método ácido-base vOCG. La microscopía SEM demostró una micro estructura porosa. Con el análisis de energía de superficie observaron que la incorporación de los derivados de arginina aumentaban la energía de superficie; a su vez, confirmaron

que en presencia de ácido hialurónico la hidrofobicidad de la membrana aumentaba. También se encontró que la adición de andamios celulares en la membrana aumentaba el valor total de la tensión superficial del sólido (γ_s).

Vázquez *et al.* [30] reportaron la síntesis y caracterización de un hidrogel de copolímero para su posible uso como material biomédico. La composición del hidrogel de copolímero se basó en el 2-hidroxietilo metacrilato (H) y el 2-etilhexilo acrilato (E). Calcularon la energía de superficie de acuerdo al método propuesto por Owens y Wendt. Observaron que la adición del monómero de acrilato abatía la energía de superficie con 10 wt %. Vázquez *et al.* explican este fenómeno con los radios de reactividad de los monómeros utilizados, el monómero de metacrilato tiene un mayor radio de reactividad y este puede segregar componentes alquílicos en los microdominios de la estructura del hidrogel y así disminuir la energía de superficie. La disminución de energía de superficie debido a microdominios en la estructura se ha reportado en otros trabajos relacionados con la ingeniería de tejidos [31].

Wang F. *et al.* [32] reportaron la síntesis de membranas de hidrogel con propiedades anti-incrustantes para separar mezclas de aceite-agua. La síntesis requirió un copolímero fluorado como modificador de la solución y ácido tánico (TA) como baño coagulante. Se caracterizaron las propiedades hidrofílicas de las membranas con el método Owens-Wendt utilizando gotas de agua y aceite. Las mediciones de ángulo de contacto con agua se realizaron en aire sobre la membrana, las mediciones de ángulo de contacto con aceite se realizaron bajo el agua sobre la membrana. Se observó que el ángulo de contacto de agua disminuía a mayor concentración de TA, esto provocado por la naturaleza hidrofílica del TA. Para los ángulos de contacto de aceite, se observó que estos aumentaban significativamente en presencia de TA, ya que la hidrofílicidad aumenta en la superficie. Los autores indican que entre mas hidrofílica sea la superficie mayor sera el flujo superficial de agua sobre la capa de hidratación. La capa de hidratación previene el contacto total del aceite sobre la superficie y esto da como resultado que el área de contacto entre las gotas de aceite y la membrana se haga mas pequeña, esto se corroboró con los ángulos de de aceite y otros líquidos apolares, obteniendo valores entre 151.4° – 157.8° ; este fenómeno es prueba de las características superoleofóbicas de la superficie de la membrana. El flujo superficial en la membrana y su evaluación hidrofóbica son parámetros cuantitativos altamente deseables para aplicaciones de extracción a largo plazo.

Kamaci M y Kaya I. [33] reportaron la síntesis y caracterización de un hidrogel para su posible uso como biomaterial. La composición del hidrogel esta basada en poli azometinas (PAMs) y en los monómeros MEL/MET o MEL/BUT (melamina/siringaldehído) o (melamina/3,5-di-terbutil-4-hidroxibenzaldehído hemihidrato). Con el método van Oss-Chaudhury-Good (vOCG) caracterizaron el comportamiento hidrofílico e hidrofóbico de los hidrogeles. Además realizaron pruebas antibacteriales sobre la superficie del hidrogel. Las mediciones de ángulo de contacto se realizaron con agua, etilenglicol, formamida y diyodometano, los valores de energía de superficie fueron 27.37 mN/m para P-MEL-BUT y 44.13 mN/m para P-MEL-MET. El hidrogel P-MEL-MET posee menor mojado que el hidrogel P-MEL-BUT, atribuyeron este comportamiento a los metilos terminales apolares ($-CH_3$) de la estructura del P-MEL-BUT, ya que estos quedan enterrados debajo de la superficie del hidrogel debido a las interacciones polares-apolares presentes. En cuanto a los ángulos de contacto del P-MEL-MET estos incrementaron debido a la microestructura no porosa del hidrogel. En cuanto a la propiedad antibacterial ambos hidrogeles mostraron actividad contra *E. coli*, *P. aeruginosa* y *S. aureus*, por el contrario, ambos no presentaron actividad contra *E. faecalis*.

Lucas F. B. et al. [34] reportaron la síntesis y caracterización de membranas de hidrogel para su posible uso como material bioactivo en la regeneración de huesos. El hidrogel consistió en distintas composiciones de “iota-Carragenina” (ι -Carr) y de colágeno hidrolizado (HC). La superficie del hidrogel se estudió con la propuesta OW. Las mediciones de ángulo de contacto se realizaron con agua y SBF, una mezcla líquida de cloruros, sulfatos y fosfatos de sodio, calcio y potasio. Los valores de ángulos de contacto de agua estuvieron entre $8.5-16.8^\circ$, por tanto la superficie del hidrogel es hidrofílica. Se observó que la hidrofiliidad de la membrana no cambió significativamente con el incremento del monómero polar (colágeno hidrolizado) en la composición del hidrogel, presentando valores de energía de superficie total entre $69.2-71.8 \text{ mN/m}$ para las distintas composiciones de HC y ι -Carr. El valor promedio de γ_s^p fue de 55 mN/m y de 15.5 mN/m para el componente disperso para las distintas composiciones. Los autores infirieron que la superficie de todas las membranas es similar para cualquier composición de (HC/ ι -Carr), este comportamiento pudo ser consecuencia de la formación de los minerales en los intersticios del hidrogel, ya que esta formación evita que los minerales estén expuestos de formas irregulares en la superficie.

Varvarenko et al. [35] sintetizaron un hidrogel basado en poliacrilamida unido covalentemente con polipropileno y funcionalizado en la superficie con poliperóxido. La funcionalización superficial permite que la separación del adhesivo en piel humana se realice sin daños en la piel, aumenta la hemocompatibilidad y extiende el tiempo de vida de implantes. Varvarenko et al. verificaron la funcionalización a través de la medición del ángulo de contacto con diiodometano y agua sobre el hidrogel sin y con funcionalizar. La energía de superficie calculada para el hidrogel sin funcionalizar fue de 31.39 mN/m donde la $\gamma_s^d=31.2 \text{ mN/m}$ y la $\gamma_s^p=0.19 \text{ mN/m}$. La energía superficial para el hidrogel funcionalizado fue de 57.57 mN/m donde $\gamma_s^d=20.4 \text{ mN/m}$ y $\gamma_s^p=37.3 \text{ mN/m}$. Por tanto, el aumento de estructuras polares en la superficie del hidrogel mejoró las propiedades biocompatibles del hidrogel.

Bengani *et al.* [36] caracterizaron el efecto de añadir un tensoactivo en lentes de contacto basados en el hidrogel hidroxietil metacrilato con el método OW. Relacionaron el coeficiente de fricción de los lentes con el ángulo de contacto de agua y la energía de superficie. El coeficiente de fricción en los lentes de contacto es un parámetro cuantitativo que relaciona la comodidad del ojo al contacto con el lente, a menor coeficiente de fricción mayor comodidad [37]. Los tensoactivos empleados fueron series de NoigenTM 10 y 30 (tensoactivo aniónico con extremos de alquil e hidroxilo), y de Hitenol BC30TM (tensoactivo aniónico con extremos de alquil y sulfato). Observaron que la adición de N10 a 2.43% w/w disminuía el ángulo de contacto de agua de 90° a 10° . Con El N30 la disminución era mayor, ya que la cadena hidrofílica es mas larga. Los materiales con Hitenol presentaban ángulos de contacto mayores, entre $67.0^\circ-68.3^\circ$. Bengani *et al.* determinaron una correlación de Pearson entre los ángulos de contacto y el coeficiente de fricción de los lentes igual a 0.878, $p<0.001$. Por tanto concluyeron que a menor ángulo de contacto de agua para un lente dado este tendrá menor coeficiente de fricción, *ergo*, mayor biocompatibilidad.

Gafitanu *et al.* [38] fabricaron hidrogeles basados en anís para su aplicación biomédica en tratamientos vaginales. Evaluaron la biocompatibilidad de los hidrogeles con mediciones de ángulo de contacto con agua destilada y formamida, y con los componentes SFE de los métodos OW y vOCG. Establecieron la tensión interfacial sangre-hidrogel como parámetro para evaluar la biocompatibilidad de los hidrogeles (γ_{ij}). Al minimizar la interacción interfacial entre

las fases se propiciará que la aplicación sea exitosa a largo plazo. Identificaron dos composiciones de hidrogeles hidrofílicas con energía interfacial entre 1-3 mN/m , estos hidrogeles son óptimos para ser empleados en los tratamientos vaginales. Los autores concluyen que la hidrofílicidad y mayor grado de mojado en la superficie mejora la biocompatibilidad de los hidrogeles.

Mulhbacher et al. [39] fabricaron hidrogeles basados en almidón para aplicaciones vaginales y bucales. Estudiaron el efecto de derivatizar los hidrogeles con acetatos, aminoetilos y carboximetilos. Con los componentes de energía libre de superficie de la propuesta Owens-Wendt calcularon los coeficientes de mojado y el trabajo de adhesión. Los coeficientes de mojado a pH ácido eran negativos, de -1.07 a -0.09, indicando que no había mojado entre el hidrogel y el sustrato. A pH neutro los coeficientes de mojado eran positivos, de 4.21 a 5.09, indicando que había interacciones fuertes entre el hidrogel y el sustrato. El trabajo de adhesión no cambió sustancialmente en ambas condiciones de pH, de 77.4 a 87.1 mN/m . Los autores infieren que los cambios de adhesión fueron provocados por el aumento del coeficiente de mojado y no del trabajo de adhesión. Concluyen que los hidrogeles derivatizados con acetatos presentan mayor adhesión a pH ácido, por lo que son favorables para aplicaciones vaginales, mientras que los hidrogeles con carboximetilos presentaban mejor adhesión a pH neutro, por lo que son favorables para aplicaciones bucales.

Bhamra et al. [40] fabricaron hidrogeles basados en poliuretano, N,N-dimetilacrilamida, N-vinilpirrolidona y acrilomorfolina para su aplicación como lentes de contacto. Caracterizaron la superficie de los hidrogeles con los componentes SFE de la propuesta Owens-Wendt. Calcularon el componente polar con los hidrogeles saturados con agua y los componentes disperso y polar con los hidrogeles no saturados. Para los hidrogeles no saturados el componente de energía de superficie total (γ_S) no cambió sustancialmente con la adición de poliuretano, los autores atribuyen este comportamiento a que el poliuretano no difunde fácilmente hacia la superficie del hidrogel cuando no está saturado con agua. Para todas las composiciones reportadas el componente disperso de energía libre era mayor que el componente polar, 7.0 mN/m para el componente polar y 46.8 mN/m para el disperso. Por tanto, los autores infieren que las cadenas hidrofóbicas están orientadas hacia la superficie del hidrogel, mientras que las cadenas hidrofílicas orientadas hacia el bulto. Con los hidrogeles saturados los autores observaron un aumento en la energía de superficie total del hidrogel, así como un aumento en el componente polar, de 9.7 mN/m a 30.7 mN/m . Los autores atribuyen este aumento al hecho de que los grupos funcionales se mueven con mayor libertad cuando la matriz polimérica está saturada con agua. Los autores concluyen que las composiciones reportadas son favorables para aplicaciones oftálmicas.

Dalei et al. [41] fabricaron hidrogeles basados en quitosano y goma guar carboximetilada. Evaluaron el efecto de distintos tratamientos superficiales de plasma midiendo ángulos de contacto y calculando los componentes SFE de acuerdo a la propuesta Owens-Wendt. Los plasmas utilizados fueron argón, oxígeno y una mezcla de argón/oxígeno. El hidrogel sin tratamiento superficial presentó un ángulo de 60.32° con agua. El tratamiento superficial disminuía el ángulo de contacto a 40.22° > 30.90° > 18.58° con el tratamiento de argón, oxígeno y la mezcla argón/oxígeno respectivamente. Los autores declaran que este orden se debe a que el argón induce un grabado físico sobre la superficie del hidrogel, mientras que el oxígeno induce un grabado químico. Por tanto la mezcla de gases hace a la superficie del hidrogel más hidrofílica por la combinación de ambos efectos. Los componentes de energía libre de superficie elucidan este comportamiento, ya que el componente polar del sólido, de 21.77 mN/m sin tratamiento, aumenta a 51.08 < 65.50 < 80.75 mN/m con argón, oxígeno y la mezcla argón/oxígeno respecti-

vamente. Los autores concluyen que la adición de grupos polares en la superficie del hidrogel, debidas al tratamiento con plasma, aumentan la energía de superficie del sólido.

De acuerdo a la revisión, sería conveniente diseñar un hidrogel basado en quitosano para una aplicación biomédica. La mayoría de los hidrogeles reportados se basan en quitosano, esto representa una ventaja de inicio ya que este monómero ha demostrado afinidad biológica (interacción con albumina y adhesión de plaquetas) y se ha caracterizado desde distintos frentes (tratamientos superficiales, liberación controlada de fármacos, adición de andamios celulares, etc.). De forma parecida, pero en menor número de artículos, se encuentran los hidrogeles basados en acrilatos. La ventaja de estos monómeros es su amplio uso en áreas particulares de la medicina, p. ej. la oftálmica y la bucal.

También, la revisión sugiere que la forma más utilizada para mejorar la biocompatibilidad de un adhesivo es aumentar la proporción de grupos polares en la superficie del adhesivo. Esto se realiza comúnmente con un tratamiento de plasma en la superficie, ya sea con argón y/o oxígeno.

2.3. Adhesión fundamental y práctica

Los conceptos de adhesión varían en mayor o menor medida en la literatura especializada. Los conceptos aquí redactados se basan en los argumentos de Lee y Mittal [42, 43].

La adhesión se define como el fenómeno (estado) de unión entre dos o más cuerpos. Este fenómeno (estado) involucra la formación de una interfase debido al contacto molecular entre ambos cuerpos, además, si se conoce la naturaleza de la interacción molecular se podrán predecir las condiciones en las que un cuerpo 'A' en contacto a un cuerpo 'B' sometidos a fuerzas que los distancian serán de la suficiente magnitud para vencer las interacciones moleculares que los unen; es decir: aquellas condiciones que causarán la delaminación de un cuerpo 'A' respecto a un cuerpo 'B'.

El trabajo de adhesión se cuantifica por unidad de área $W_A^{\alpha\beta}$, ver figura 2.3. Este es el trabajo realizado en el sistema cuando dos fases condensadas α y β forman una interfase de unidad de área y se separan reversiblemente formando las áreas de cada una de las interfases (α y β), el trabajo de adhesión puede expresarse de la siguiente forma:

$$W_A^{\alpha\beta} = \gamma^\alpha + \gamma^\beta - \gamma^{\alpha\beta} \quad (2.18)$$

Donde $\gamma^{\alpha\beta}$ es la tensión superficial entre las fases α y β ; y donde γ^α , γ^β son las tensiones superficiales entre las fases y su vapor de equilibrio. Por costumbre, la definición de trabajo de adhesión también puede enunciarse en la literatura como «trabajo de separación».

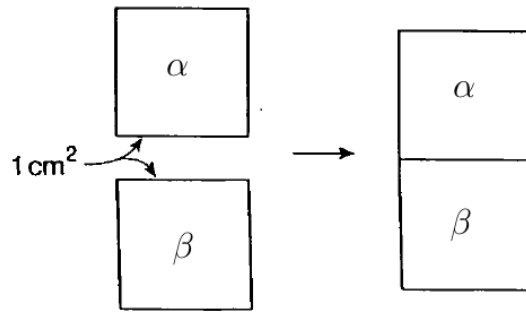


Figura 2.3: Trabajo de adhesión entre las fases α y β

A su vez, a la fase líquida y sólida del sistema se le asocia un trabajo de cohesión, ver figura 2.4. Para una fase líquida o sólida alfa, (W_C^α) es el trabajo hecho en el sistema cuando una columna alfa de unidad de área es dividida de forma reversible y normal al eje de la columna para formar dos nuevas superficies, cada superficie de unidad de área y en contacto con la fase gas de equilibrio:

$$W_C^\alpha = 2\gamma^\alpha \quad (2.19)$$

Donde γ^α es la tensión superficial entre la fase y su vapor de equilibrio o bien de una fase gaseosa diluida.

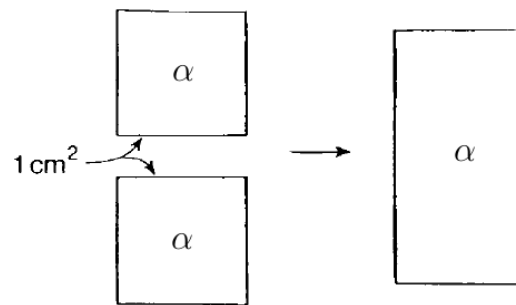


Figura 2.4: Trabajo de cohesión para la fase α

Con los parámetros termodinámicos definidos se puede añadir el concepto del material que promueve la adhesión, el adhesivo. El adhesivo es el material o sustancia que promueve la permanencia de contacto entre dos cuerpos. Cuando el adhesivo esta en contacto con otro cuerpo (adherente) formando un arreglo el adhesivo y adherente forman una unión adhesiva, ver figura 2.5. De manera indistinta, los artículos relacionados con la adhesión al adherente se le llama también: substrato o material.

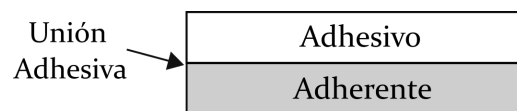


Figura 2.5: Esquema de una unión adhesiva

2.3.1. Adhesión Fundamental

La adhesión fundamental es definida como la suma total de interacciones moleculares interfaciales por unidad de área cuando dos fases están en contacto. Con esta premisa, la adhesión fundamental es la energía requerida para romper o generar las interacciones moleculares en el plano más débil de la interfase, ver figura 2.6. Esta condición estará sujeta a la composición del adhesivo y del momento en el que se realice la delaminación. De tal forma que, si se conoce el tipo de interacción entre el adhesivo y el adherente y la cantidad de energía interactuando por unidad de área, entonces se puede calcular la adhesión fundamental.

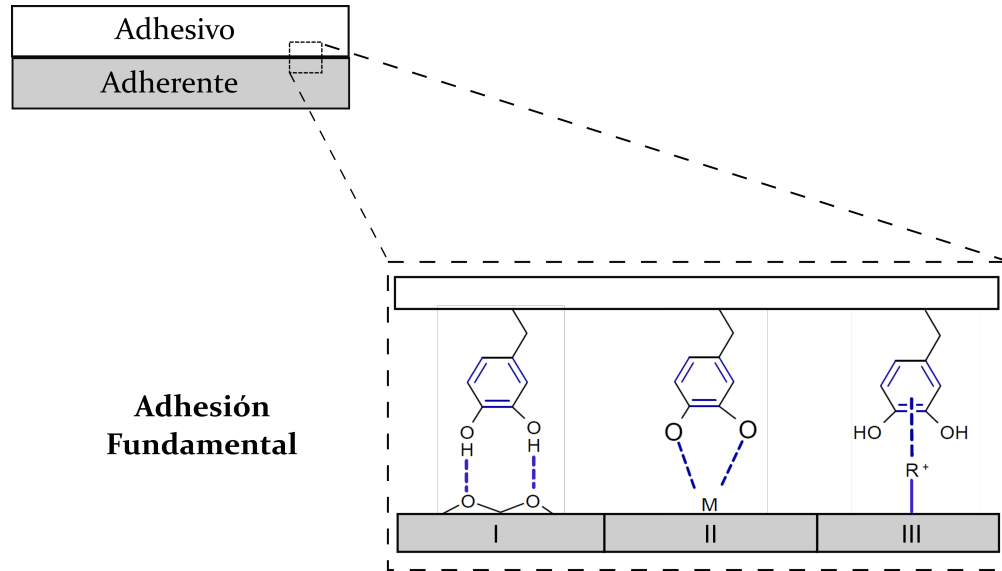


Figura 2.6: Esquema de la adhesión fundamental de la unión adhesiva. El tipo de interacciones involucradas (I, II o III) dependerá tanto del adhesivo como del adherente. Con información de [44].

2.3.2. Adhesión Práctica

La adhesión practica se puede definir como la cantidad de fuerza o trabajo necesaria para remover(desprender) la unión adhesiva, esta cantidad, proveniente de una prueba mecánica sin importar el lugar del fallo, ver figura 2.7. Todas las fuerzas involucradas en la unión adhesiva, tanto de la interfase como en la de sus componentes se reflejan en el valor de la adhesión practica de una unión. Ejemplos de estas fuerzas incluyen a la contribución energética de fenómenos interfaciales (adhesión fundamental: Adh_{Fund}), la energía requerida para deformar los componentes de la unión (propiedades plásticas), el tipo de geometría de la prueba mecánica (lugar de la unión donde se realiza el fallo) y la morfología de cada componente de la unión. Dicho esto, la adhesión practica (Adh_{Prac}) se puede pensar como la siguiente expresión:

$$Adh_{Prac} = f (Adh_{Fund}, \text{prop. mecánicas del adhesivo (adherente)}, \text{tipo de prueba mecánica}, \text{morfología (porosidad) en la interfase, etc.})$$

La adhesión practica cuantifica «la fuerza de una unión adhesiva». Este término se utiliza para referirse a la cantidad de fuerza necesaria para remover una unión adhesiva proveniente de una prueba de adhesión o un ensayo mecánico. A su vez, puede cuantificarse el caso contrario, la «abhesión». La abhesión es aquella condición en donde se promueve la mínima adhesión [45]. Esta condición es importante, ya que en ciertos casos puede surgir la necesidad de que el adhesivo quiera ser removido a consciencia de un arreglo adhesivo.

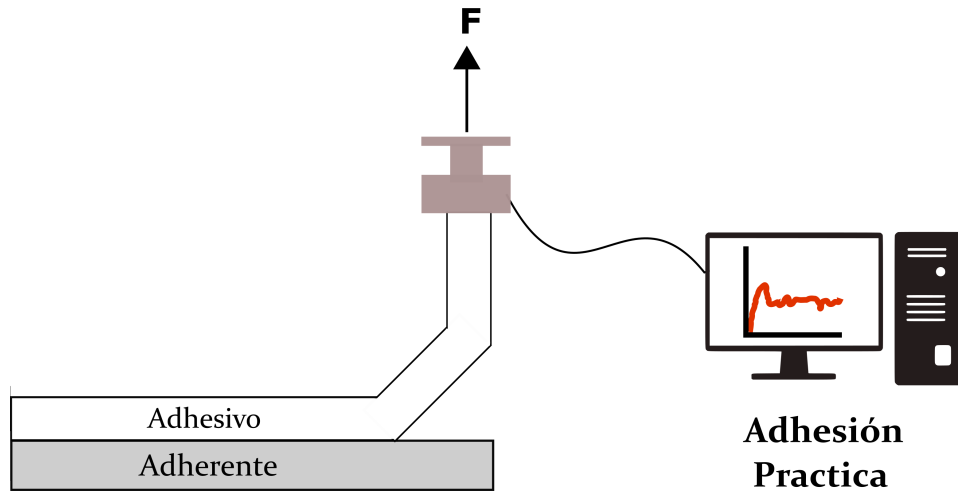
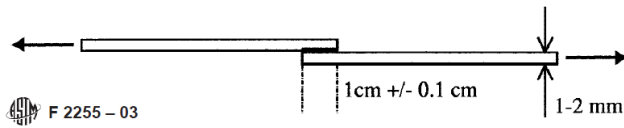


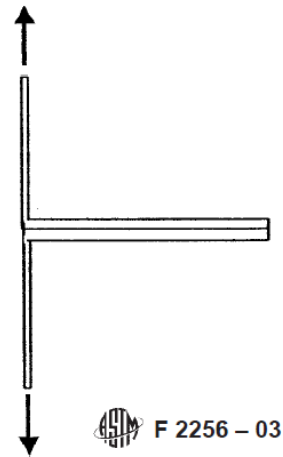
Figura 2.7: Esquema de una prueba de adhesión practica. El adhesivo se remueve con una carga «F», la fuerza necesaria para remover la unión se registra y cuantifica.

Las pruebas de adhesión están estandarizadas por la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales, ASTM por sus siglas en inglés. Las pruebas ASTM relacionadas con la evaluación de materiales biomédicos son métodos que miden las propiedades de resistencia de los adhesivos a través de tensiones generadas por una carga mecánica. El arreglo geométrico de la remoción dependerá del tipo de aplicación que este enfocado el adhesivo. Para aplicaciones biomédicas se utiliza generalmente la remoción de corte o cizalla [46–54], “Shear” por su nombre en inglés, y la remoción de pelado, “Peel” por su nombre en inglés.

El arreglo para la remoción de corte puede observarse en la figura 2.8a. Esta prueba determina la resistencia al corte de los adhesivos, “shear strength” por su nombre en ingles. En este arreglo dos barras metálicas están sobrepuestas por una longitud determinada, en esa longitud se coloca al adhesivo. La unión es probada al fallo aplicando una carga a cada barra metálica en ángulo recto. El arreglo para la remoción de pelado puede observarse en la figura 2.8b. Esta prueba determina el trabajo de desprendimiento del adhesivo a velocidad constante. En este arreglo al menos uno de los componentes de la unión adhesiva debe de ser flexible. El ángulo de la carga mecánica en esta prueba puede configurarse a 90° o 180°.



(a) ASTM F2255 Lap-Shear



(b) ASTM F2256 T-Peel Test

Figura 2.8: Vista lateral de la remoción en a) cizalla y la remoción en b) pelado. La dirección de la carga esta representada con flechas en negritas. Modificado de [55] y [56] respectivamente.

Además de estas pruebas de adhesión, existen pruebas basadas en métodos mecánicos que calculan la energía de superficie de forma directa, por ejemplo, las basadas en la teoría propuesta por Johnson, Kendall y Roberts [57], JKR por sus siglas en ingles y también conocida como la teoría de «mecánica de contacto». Esta teoría considera el radio de contacto molecular de una serie de esferas como función de una carga aplicada. La mayor contribución de esta teoría es considerar las deformaciones elásticas de las esferas, ya que estas no son rígidas al aplicárseles una fuerza externa, ya sea por una carga mecánica o por las fuerzas de atracción presentes en la interfase. La figura 2.9 esquematiza el modelado de una esfera sobre una superficie considerando, una esfera rígida (modelo clásico al equilibrio), y una esfera con los postulados de la teoría JKR (modelo elástico con los postulados de Hertz y JKR).

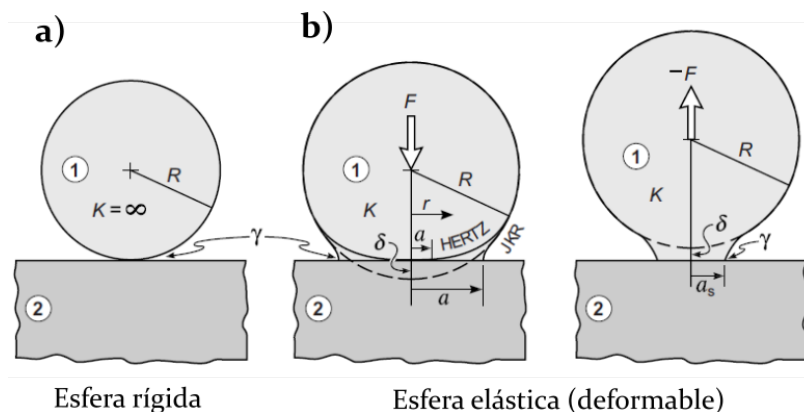


Figura 2.9: Comparación entre el modelo clásico (a) y el modelo elástico (b) con los postulados de Hertz-JKR. Las figuras del inciso b) muestran la dirección de la carga «F» cuando la molécula se adhiere a la superficie (izquierda) y cuando la molécula es removida (derecha).

2.3.3. Trabajos que relacionan la adhesión fundamental y práctica

Se realizó una búsqueda bibliográfica de trabajos que relacionaran la adhesión fundamental y la adhesión practica. Los trabajos descritos a continuación relacionan ambos tipos de adhesión con modelos teóricos y/o relaciones empíricas.

Yazdani-Ahmadabadi *et al.* [58] propusieron un modelo para predecir la adhesión practica de matrices poliméricas heterogéneas. El enfoque esta basado en el modelo de trompeta propuesto por *de-Gennes*. Los trabajos de *de-Gennes* modelan la adhesión de cadenas poliméricas considerando fracturas viscoelásticas, la inmiscibilidad entre polímeros y el comportamiento de los elastómeros reticulados [59]. Los autores consideran el nivel de heterogeneidad de una matriz polimérica con el parámetro de distribución β y la fuerza interfacial de acuerdo con el modelo de *de-Genne*. Para una serie de adhesivos basados en acrilatos observaron que la heterogeneidad de la superficie modifica los tiempos de relajación de la prueba de adhesión practica. A un tiempo de relajación dado, la adhesión disminuye si la heterogeneidad de la superficie es mayor. Los autores concluyeron que el modelo propuesto puede predecir la adhesión practica de un adhesivo en función de la heterogeneidad de su matriz.

Dutschk *et al.* [60] estudiaron la relación entre la adhesión fundamental y la fuerza de la unión adhesiva de polímeros de fibra fina. Caracterizaron la adhesión fundamental con el trabajo de adhesión termodinámico (W_a) calculado con los componentes de energía de superficie provenientes de ángulos de contacto y calculado con los componentes provenientes de la cromatografía de gases inversa. Caracterizaron la adhesión practica a partir de la presión del adhesivo (σ_{ult}), la presión del adhesivo se deduce a partir del parámetro de resistencia de una prueba mecánica de remoción en cizalla. Los autores discuten que la energía de superficie del sólido (γ_S) subestima los valores del trabajo de adhesión practica para los polímeros de fibra fina, ya que los valores totales de γ_S están en un intervalo muy cercano, entre 25–40 mN/m . Por el contrario, los componentes de energía de superficie LW y AB obtenidos con la cromatografía de gases inversa estaban en un intervalo mas grande, 0.5–48.4 mN/m , permitiendo así analizar los motivos substanciales que causaban la modificación en el trabajo de adhesión; esta diferencia radica en que los componentes de energía de superficie obtenidos de la cromatografía de gases consideran la entalpía de adsorción de las moléculas.

Para una serie de polímeros como polipropileno, poliuretano, nylon 66, policarbonato, acrilonitrilo-butadieno-estireno y polieteretercetona observaron que la presión del adhesivo (σ_{ult}) presentaba una relación lineal con el trabajo de adhesión calculado. A mayor trabajo de adhesión, mayor presión del adhesivo en la unión adhesiva. Los autores concluyen que emplear métodos confiables y sensibles que caractericen las fuerzas intermoleculares de la superficie son de suma importancia para explicar la adhesión de polímeros de fibra fina.

Tze *et al.* [61] relacionaron las fuerzas interfaciales de compositos de poliestireno/fibra de celulosa con una prueba de adhesión practica. Los efectos interfaciales se evaluaron con 1) los parámetros de solubilidad de la matriz de poliestireno y la fibra de celulosa, 2) con el trabajo de adhesión Lifshitz-van der Waals con componentes de energía libre de superficie provenientes de la literatura y con 3) el parámetro de interacción ácido-base proveniente de una cromatografía de gases de fase inversa. La adhesión practica se cuantificó con el parámetro de «estrés interfacial máximo» de una prueba tensil micro-Raman. Tze *et al.* infieren con sus resultados que un mejor trabajo de adhesión termodinámico se logrará incrementando la compatibilidad en la superficie entre la celulosa y el poliestireno, esto se lograría disminuyendo el parámetro

de solubilidad de la celulosa ($38.6 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$) a un valor cercano al parámetro de solubilidad del poliestireno ($19.3 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$). Con los valores de trabajo de adhesión LW se infirió que la contribución dispersa no modifica sustancialmente a la capacidad máxima de tensión de los compositos. Comparando los valores del parámetro de interacción AB se infirió que un aumento en las interacciones ácido-base en la matriz mejora la capacidad máxima de tensión de los compositos. Los autores proponen una expresión basada en un modelo de difusión para predecir la adhesión de compositos tipo fibra/matriz que considera a) los parámetros de la prueba de adhesión practica micro-Raman, b) los parámetros de solubilidad de los componentes del composito y c) las interacciones ácido-base. El modelo predice valores de adhesión practica con un error de $\pm 0.5 \text{ MPa}$ para cinco composiciones y un error de $+5.7 \text{ MPa}$ para una composición. El error para la ultima composición se atribuyó a que el modelo sobrestima la densidad de injertos de fibra. Tze *et al.* concluyen que la predicción de la adhesión practica de compositos fibra/polímero puede lograrse y mejorarse conociendo las propiedades del bulo de los componentes.

Fuentes *et al.* [62] analizaron la adhesión fundamental y practica de dos adherentes, vidrio y fibra de bambú, contra dos adhesivos, polipropileno y fluoruro de polivinilideno. Los parámetros de la adhesión fundamental fueron, el trabajo de adhesión termodinámico calculado con la teoría vOCG, y el coeficiente de mojado. La adhesión practica se consideró con dos parámetros, el valor critico interfacial y la tensión normal interfacial, ambos provenientes de una prueba de adhesión practica de tracción, “pull-off test” por su nombre en inglés. Para ambos adherentes, bambú y vidrio, el mayor trabajo de adhesión se obtuvo con el fluoruro de polivinilideno, los autores explican este comportamiento con los componentes de energía libre de superficie, ya que este polímero es mas polar que el polipropileno y su contribución en la superficie es mayormente ácida. La correlación de los parámetros de la prueba de tracción contra el trabajo de adhesión termodinámico fueron mejores para el vidrio que para el bambú, mostrando que a mayor trabajo de adhesión mayor el desempeño de los parámetros interfaciales. Los autores adjudican la baja correlación del bambú a su naturaleza anisotrópica, ya que sus propiedades mecánicas son deficientes ante esfuerzos mecánicos transversales. Los autores infieren que la fricción contribuye sustancialmente en el mecanismo de adhesión de las uniones con bambú. Los autores concluyen que además de los parámetros de superficie calculados, las propiedades mecánicas modifican sustancialmente la adhesión de fibras de bambú.

Miller y Berg [63] analizaron la adhesión practica y fundamental de la unión adhesiva polímero-vidrio. El vidrio fue pre-tratado con agentes entrecruzantes basados en silano. Los polímeros empleados fueron butiral, polimetilmetacrilato y polietilmetacrilato. La adhesión practica se considero como la adhesión por unidad de área proveniente de una prueba uniaxial de adhesión de una sola partícula, este método consiste en colocar una esfera polar de agente entrecruzante sobre la superficie del polímero y calcular su «estrés local» a partir del esfuerzo mecánico. La adhesión fundamental se considero como la energía libre de Gibbs de mezclado de acuerdo al método UNIFAC $(-\Delta G_{mix})_{0.5}$, este método considera equimolarmente las unidades del butiral y los grupos funcionales de los distintos agentes entrecruzantes. La relación lineal de la adhesión por unidad de area (mJ/m^2) contra la energía libre de Gibbs de mezclado (J/mol) muestra una correlación positiva para los tres polímeros: al aumentar el valor de energía libre de Gibbs de mezclado mayor será la adhesión por unidad de área. De diez silanos analizados, tres de ellos, triamina, metacriloxi y fenilamina, poseían valores sobrestimados de adhesión por unidad de área de acuerdo a la linea de tendencia. Los autores adjudican este comportamiento a las consideraciones del método UNIFAC, ya que este no considera en totalidad los enlaces

covalentes formados en la interfase y los efectos estéricos de los grupos funcionales. Los autores concluyen que la predicción de adhesión práctica de sistemas poliméricos con base a la energía libre de Gibbs de mezclado puede lograrse satisfactoriamente.

Beguinel *et al.* [64] analizaron la adhesión práctica y fundamental de la unión adhesiva fibra-latex, esta unión adhesiva forma un compuesto. Emplearon dos fibras, vidrio y carbón. La adhesión práctica se consideró como el «estrés interfacial de tracción» proveniente de una prueba de microadhesión. La adhesión fundamental se consideró como el trabajo de adhesión termodinámico, se calculó con los componentes de energía libre de superficie obtenidos a partir de mediciones con la placa de Wilhelmy. El trabajo de adhesión del compuesto con las fibras de vidrio aumenta a razón del estrés interfacial de tracción. El trabajo de adhesión para el compuesto con fibras de carbono no establece una relación directa comparándolo con el estrés interfacial de tracción. Los autores explican este comportamiento con las propiedades de apresto de ambas fibras. El apresto de la fibra de vidrio permanece sin cambios durante la prueba de microadhesión, mientras que el apresto de la fibra de carbono difunde sobre el latex, esta difusión ocurre por la pérdida de agua en forma de vapor de la matriz de latex. Los autores infieren que la interfase fibra de carbono/latex se modifica irreversiblemente y por tanto, el trabajo de adhesión calculado con los componentes iniciales de la mezcla, no es comparable. Los autores concluyen que cualquier cambio local en la interfase durante la fabricación de microcompuestos modificará el trabajo de adhesión termodinámico calculado, ergo modificando la capacidad de predicción en valor de adhesión práctica.

Sinicki y Berg analizaron la influencia de medios ácidos y básicos en la unión adhesiva butiral-cuarzo. Se utilizó la teoría general de fractura mecánicas, donde el trabajo de separación por unidad de área es igual al producto entre el trabajo de adhesión termodinámico y un factor de pérdida mecánica. Los autores utilizan esta teoría para comparar dos variables, el trabajo de separación y la velocidad de pelado, ambas provenientes de una prueba de adhesión. Con mediciones de ángulo de contacto con bromoformo y piridina, 30° y 31° respectivamente, observan que el butiral actúa débilmente tanto con líquidos ácidos o básicos. Ya que el cuarzo es un sólido de alta energía de superficie con contribución ácida predominante, los autores infieren que el bromoformo presentará un ángulo de contacto menor que la piridina. Esta tendencia implica que la capacidad de la unión adhesiva será mayor en un medio ácido que en uno básico. Las gráficas logarítmicas de trabajo de adhesión por unidad de área (mJ/m^2) contra la velocidad de pelado (cm/s) confirman la hipótesis, los medios ácidos mejoran la adhesión 12% más que los medios básicos, a comparación de la prueba hecha en aire. Ambos medios presentan una relación lineal, a menor velocidad de pelado mayor será el trabajo de separación. Los autores explican que el trabajo de separación es menor en el medio básico debido a la formación de aductos ácido-base entre el butiral y el medio. Los autores concluyen que la teoría general de fracturas mecánica puede ser utilizada para predecir tendencias en la adhesión práctica de uniones adhesivas donde las interacciones ácido-base tengan una influencia significativa.

De acuerdo a la revisión, los polímeros y compositos presentan una relación lineal entre sus parámetros de estrés provenientes de una prueba de adhesión práctica, y su trabajo de adhesión calculado. No todas las uniones adhesivas presentan este comportamiento, por tanto, para evaluar la adhesión de una unión en particular se recomienda 1. Revisar que métodos de caracterización no subestiman el trabajo de adhesión de la unión que desea medirse y 2. Definir que modelo teórico se utilizará para comparar la adhesión fundamental contra la adhesión práctica.

Para el caso de uniones adhesivas donde los componentes de energía de superficie ácidos y básicos sean altos, se recomienda comparar el trabajo de adhesión contra una prueba de pelado. Para el caso de adhesivos basados en acrilatos y/o monómeros solubles, se recomienda comparar una prueba de pelado contra la energía libre de Gibbs de mezclado de acuerdo al método UNIFAC.

Capítulo 3

Objetivo e Hipótesis

Objetivos

- Analizar la adhesión fundamental y practica de dos hidrogeles adheridos a piel de cerdo mediante 1) la energía de superficie calculada con las teorías vOCG y OW –a partir de la medición del ángulo de contacto de agua, formamida y hexadecano sobre los sólidos–, y 2) una prueba mecánica de adhesión para identificar la relación entre la adhesión practica y el trabajo termodinámico de adhesión.

Hipótesis

- Si se obtiene el trabajo de adhesión mediante el cálculo de las energías libre de superficie del adherente y adhesivo, entonces se podrá predecir el valor de la adhesión práctica mediante una relación empírica entre el trabajo de adhesión y la adhesión práctica.

Capítulo 4

Metodología experimental

4.1. Mediciones de tensión superficial

Se midió el valor de la tensión superficial de tres líquidos mediante la técnica del anillo de Du Noüy [65], agua, hexadecano y formamida. Las mediciones de tensión se realizaron a 37°C para que los los componentes de energía de superficie fueran representativos a la temperatura del cuerpo humano, ver Tabla 4.1. También se realizaron a 25°C para que los componentes fueran comparables con los reportados en la literatura, ver Tabla 4.2. Las contribuciones ácidas y básicas se obtuvieron de las referencias: [24, 66–68].

Tabla 4.1: Componentes SFE de los líquidos de trabajo a 37°C. Todos los valores son reportados en mN/m . Obtenido de Zdziennicka *et al.* [67] y Rolo *et al.* [24]

Liq.	γ_L^{exp}	γ_L	γ_L^{LW}	γ_L^{AB}	γ_L^+	γ_L^-	D
W	70.42	70.15	26.85	43.30	21.65	21.65	1.85
H	26.24	25.95	25.95	0	0	0	0
F	58.22	56.55	39.00	17.55	3.10	24.83	3.73

Tabla 4.2: Componentes SFE de los líquidos de trabajo a 25°C. Todos los valores de tensión superficial son reportados en mN/m . Con los valores de [24, 66] y las consideraciones de [68].

Liq.	γ_L^{exp}	γ_L	γ_L^{LW}	γ_L^{AB}	γ_L^+	γ_L^-	D
W	71.60	72.30	18.70	53.60	26.80	26.80	1.85
H	28.34	27.35	27.35	0	0	0	0
F	59.33	59.00	39.4	19.60	3.65	26.40	3.73

4.2. Verificación del método

Se midió el ángulo de contacto de avance (θ_{adv}) y retroceso (θ_{rec}) sobre un segmento de PTFE y sobre una placa de vidrio. Los valores obtenidos se reportan en la tabla 4.3 y tabla 4.4 respectivamente. Los resultados se compararon con distintos valores de la literatura. Las mediciones se realizaron de acuerdo al protocolo de Huhtamaeki *et al.* [15] (ver Anexo).

Tabla 4.3: CA avance y retroceso de agua en PTFE.

	θ_{adv}	θ_{rec}
Experimental	109.1 ± 1.8	84.9 ± 3.8
[69]	106.2	87.5

Tabla 4.4: CA avance y retroceso de agua en vidrio.

	θ_{adv}	θ_{rec}
Experimental	35.9 ± 1.2	17.2 ± 4.5
[70]	29.2 ± 1.7	16.5 ± 1.2
[71]	33.6 ± 1.1	26.2 ± 1.4

4.3. Mediciones de ángulo de contacto

Para cada líquido se depositó una gota sobre la superficie de los sólidos y se analizó su ángulo de contacto. Las mediciones de ángulo de contacto se realizaron con el tensiómetro óptico Theta Lite™ (Biolin Scientific Inc., USA) a temperatura controlada (Criotermostato HAAKE™ D8). Las adiciones de cada gota se realizaron manualmente con una jeringa Hamilton™ de 1000 μL . El tratamiento de los ángulos de contacto se realizó con el software Attension™ del tensiómetro, se eligió el ajuste *circular*. Antes de medir el ángulo de contacto para cada muestra está estuvo en equilibrio térmico durante 40 minutos en la celda de medición. Al finalizar una medición la jeringa se limpiaba con tres lavados sucesivos de etanol y agua. La celda se limpiaba con acetona y aire comprimido. Después de la limpieza se adicionaba una cama de líquido en la celda de medición para saturarla con el vapor del líquido y evitar pérdidas de volumen por evaporación, ver figura 4.1a. El ángulo de contacto se midió cuando la gota entraba en contacto con el sólido y se mantenía constante en el tiempo antes de que la fase sólida absorbiera el líquido [11]. La temperatura de la celda durante el experimento se registró con un termómetro Traceable™ con resolución de 0.01°C. La incertidumbre expandida del ángulo de contacto con $k = 2$ fue de 0.1°.

Para garantizar el control de temperatura y evitar las pérdidas causadas por la evaporación, 1) la tapa de la celda fue recubierta con Parafilm™ en cada medición, 2) se colocó material aislante (espuma plástica) entre la tapa de la celda y la jeringa con chaqueta, ver figura 4.2, y 3) la sonda del termómetro fue recubierta con el mismo material aislante (espuma plástica) y se insertó a través de la espuma que estaba sobre la celda. Esta configuración permitió que la punta de la sonda estuviera dentro de la celda sin tocar el sólido o la cama de líquido, ver figura 4.1b. Para controlar la temperatura del líquido contenido en la jeringa se utilizó el dispositivo

de control de temperatura para jeringas de precisión [72]. El arreglo experimental del sólido en la celda de medición se muestra en la figura 4.1.a.

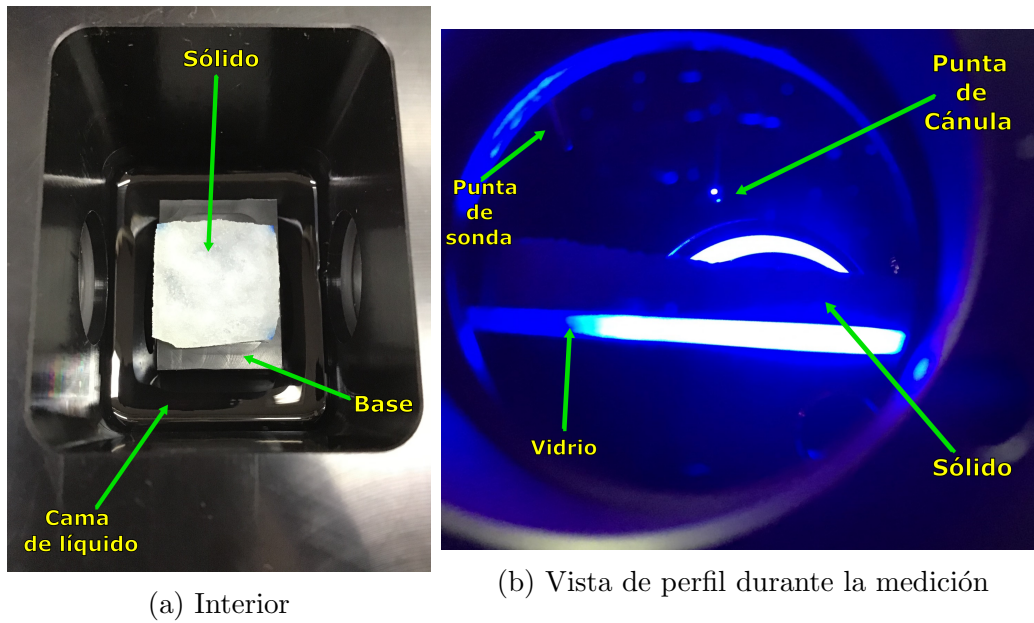


Figura 4.1: Celda Tensiómetro Óptico

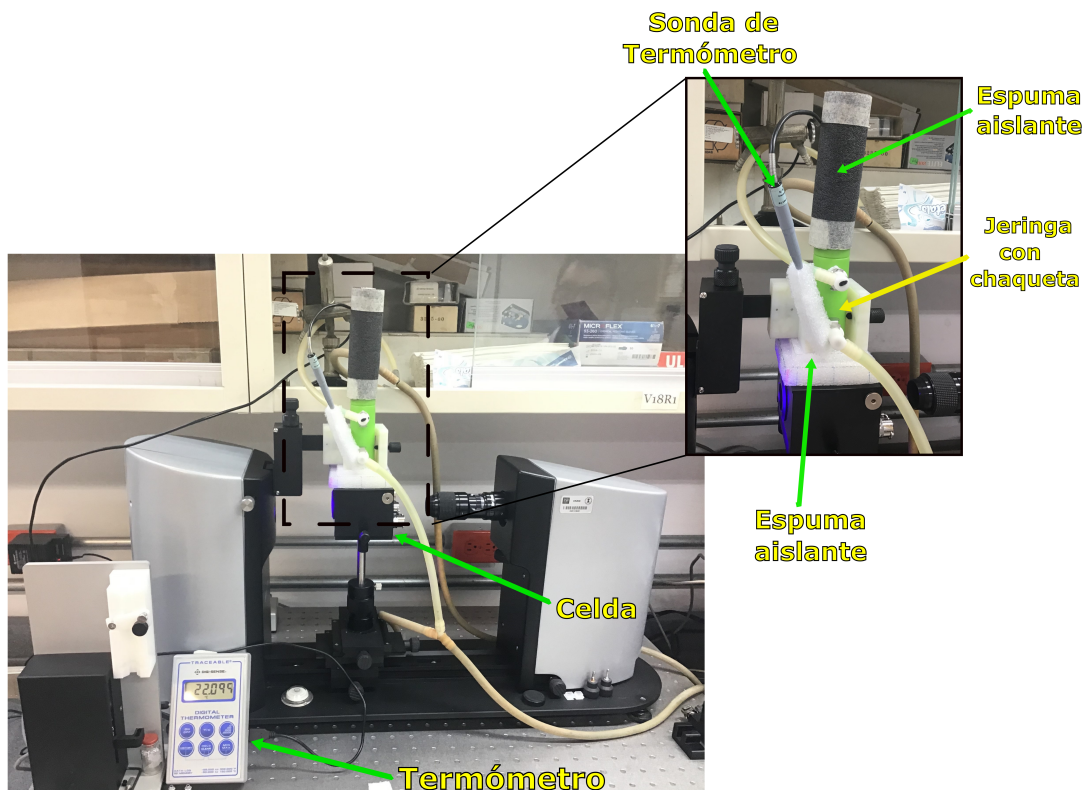


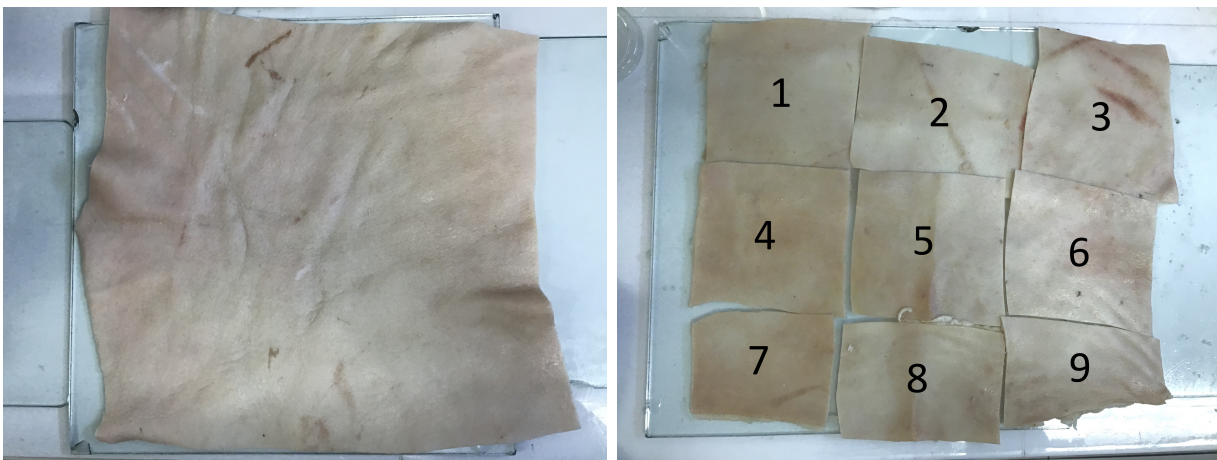
Figura 4.2: Arreglo Experimental Tensiómetro Óptico

4.3.1. Piel de cerdo

Distintos trabajos en la literatura han probado modelos transdérmicos y de curación de heridas de piel de cerdo, demostrando que este substrato es comparable a la piel humana [73]. Diferentes trabajos en la literatura han utilizado la piel de cerdo para calcular la energía libre de superficie de distintos sólidos flexibles, todos ellos candidatos para aplicaciones biomédicas [74, 75]. Por tanto, la caracterización adhesiva de la unión hidrogel/piel de cerdo será conveniente para determinar su capacidad para aplicaciones biomédicas.

Las mediciones de ángulo de contacto en piel se realizaron con agua, hexadecano y formamida a distintas condiciones. Dos condiciones de temperatura, 25° y 37°C. Y tres condiciones de saturación, saturada con buffer de fosfato salino (ph=7.4), saturada con agua y piel no saturada. El volumen de las gotas depositado sobre las muestras de piel fue de $13.1 \pm 2.7 \mu L$ a $37.0 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ y $25.3 \pm 0.4 \text{ }^\circ\text{C}$.

La muestra de piel de cerdo se adquiría semanalmente de una carnicería local (Fig. 4.3a), esta se descongelaba y se mantenía en el refrigerador hasta que se utilizaba. Cada pliego de piel se dividía en nueve partes (Fig. 4.3b) y se medía su ángulo de contacto con agua a 25°C sin saturar. Si el valor del ángulo de contacto con agua se situaba en el promedio de los pliegos de piel previamente caracterizados se procedía con la medición de hexadecano y formamida. Para cada líquido se obtuvo el promedio y desviación estándar con seis mediciones de ángulo de contacto. Para hacer la medición se cortaba cada parte de piel en unidades de (22x22)mm aproximadamente con la ayuda de un cutter. Cada unidad de piel se lavaba con agua destilada fregando la piel con la yema de los dedos utilizando guantes de nitrilo [76] y removiendo el exceso de agua con papel limpiador de baja pelusa Kimwipes™ en los perfiles de la unidad de piel. Para la condición no saturada, la piel se utilizaba después de remover el agua con el papel. Para la condición saturada, la muestra de piel sin exceso de agua se colocaba en una caja petri y se le adicionaban 2mL del buffer de fosfatos; se dejaba dos horas en absorción y se removía nuevamente el exceso de líquido con papel antes de colocarse en la celda de medición.



(a) Pliego

(b) Pliego dividido

Figura 4.3: Piel de Cerdo

El comportamiento de los ángulos de contacto con agua para distintos segmentos de piel a 25°C se presenta en la figura (4.4). Como puede observarse, el valor del ángulo de contacto disminuyen tras el tiempo en la superficie de la piel de cerdo. Este comportamiento refleja la capacidad de absorber agua de la piel y el alto nivel de heterogeneidad química y morfológica. Por tanto, la energía libre de superficie de la piel de cerdo puede calcularse en distintos rangos de tiempo del conjunto total de datos.

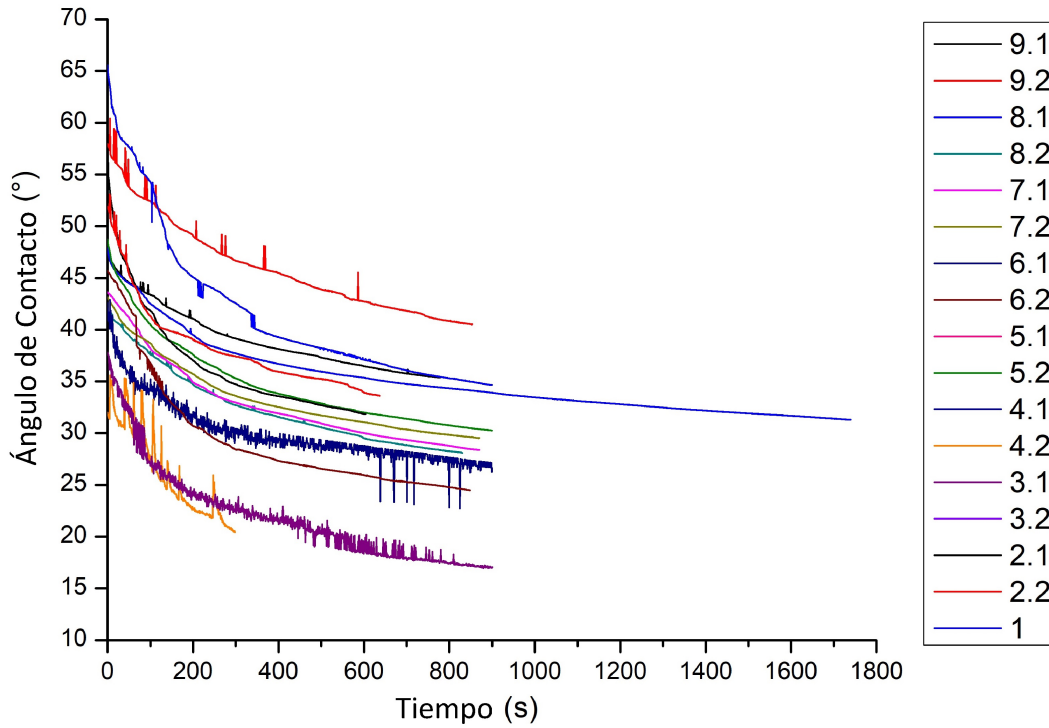


Figura 4.4: Ángulos de contacto de agua para distintos segmentos de piel de cerdo. Temperatura de medición 25°C.

Trabajos de la literatura también observan la disminución del ángulo de contacto tras el tiempo para sólidos flexibles. Estos trabajos establecen distintos métodos para reportar el valor de ángulo de contacto. Generalmente, se opta por reportar el valor de ángulo de contacto «instantáneo», este valor corresponde al ángulo medido en los primeros 30 o 100 segundos [76–79]. El valor instantáneo se emplea para disminuir los efectos ulteriores en el ángulo de contacto causados por la superficie del sólido, p. ej. alto grado de rugosidad en la superficie y/o reacciones químicas entre el líquido y el sólido cuando entran en contacto, ver Figura 4.5).

En otros casos se opta por realizar una aproximación de contacto a tiempo cero y tiempo infinito [80,81], la aproximación toma en cuenta la absorción del líquido en superficies porosas al tiempo « $t^{1/2}$ ». Por tanto, la ordenada de origen de la regresión lineal de los ángulos de contacto medidos contra la raíz cuadrada del tiempo (CA vs $t^{1/2}$) dará el ángulo de contacto a «tiempo infinito». A este valor de ángulo se le llamara, ángulo de contacto de equilibrio (CA_{eq}). Esta aproximación debe de ser considerada ya que la ecuación de Young se deduce a partir de un estado termodinámico de equilibrio, ver ecuaciones 2.1 a 2.7.

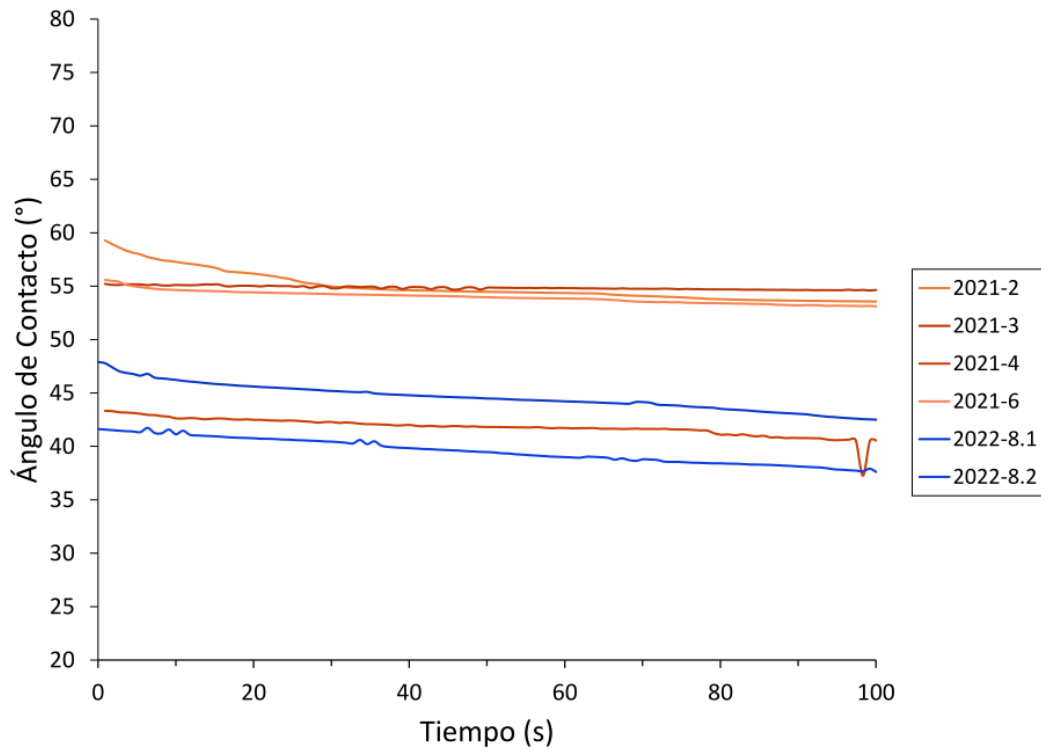


Figura 4.5: Ángulos de contacto de agua para distintos segmentos de piel de cerdo: Intervalo 0 a 100 segundos. Temperatura de medición 25°C.

Además, las ecuaciones 2.1 a 2.7 también pueden expresarse dependientes del tiempo. Expresando así, la ecuación de Young en función del tiempo:

$$\gamma_{sv}(t) = \gamma_{sl}(t) + \gamma_{lv}(t) \cos\theta(t) \quad (4.1)$$

Por tanto, se reportan para la piel de cerdo la energía de superficie total (γ_S) y su incertidumbre asociada calculadas con las siguientes selecciones de ángulo de contacto:

1. Ángulo de contacto instantáneo (primeros 100 segundos)
2. Ángulo de contacto de equilibrio (pendiente de CA vs $t^{1/2}$)
3. Ángulo de contacto en función del tiempo

4.3.2. Hidrogel PEG-150/PVA

Las mediciones de ángulo de contacto en la superficie del hidrogel se realizaron con agua, hexadecano y formamida a distintas condiciones. Una condición de temperatura, 37°C. Y dos condiciones de saturación, saturado con agua e hidrogel no saturado. El volumen de las gotas depositado sobre las muestras de piel fue de $9.80 \pm 3.6\mu L$ a 37.40 ± 0.1 °C. El hidrogel está conformado por los monómeros de alcohol polivinílico y de PEG 150 diestearato, ver figura 4.6. El hidrogel fue reportado por Bernal-Chávez *et al.* en [82]. El hidrogel PEG-150/PVA es un candidato para aplicaciones en la ingeniería de tejido por sus propiedades auto curables y de hinchamiento.

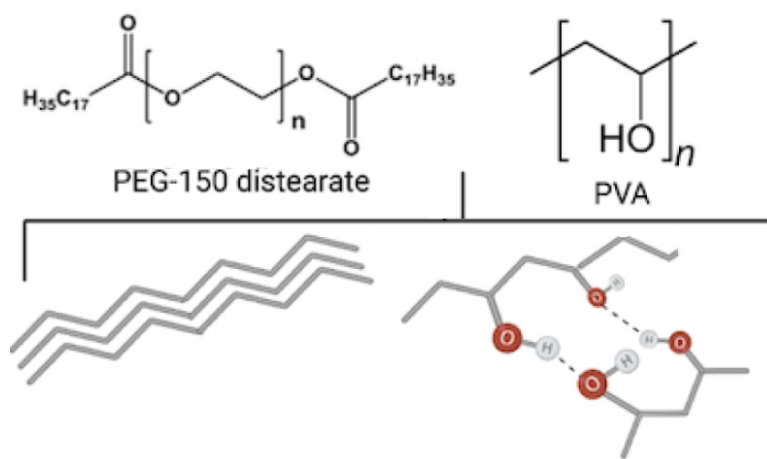


Figura 4.6: Monómeros del hidrogel autocurable PEG-150/PVA. Modificado de [82].

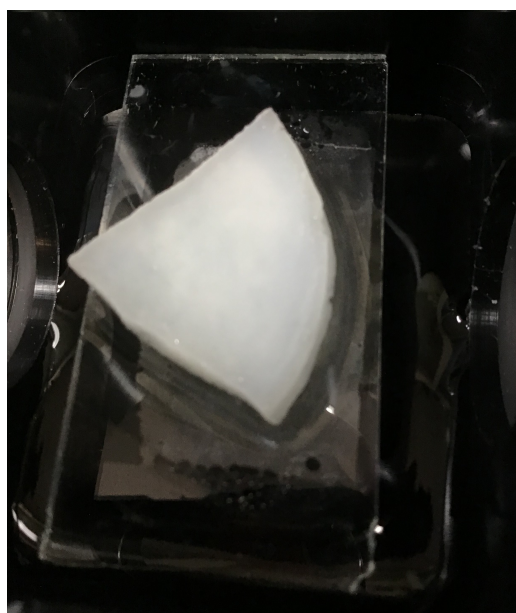


Figura 4.7: Porción de hidrogel PEG-150/PVA en la celda de medición del tensiómetro óptico.

4.3.3. Hidrogel NDMX

Las mediciones de ángulo de contacto en el hidrogel NDMX se realizaron con agua y hexadecano a distintas condiciones. Dos condiciones de temperatura, 25°C y 37°C. Y dos condiciones de saturación, saturado con agua 1.5 horas (H1 %) y saturado con agua 3.5 horas (HMax %). El volumen de las gotas depositado sobre las muestras del hidrogel NDMX fue de $10.50 \pm 2.3\mu L$ a 37.2 \pm 0.3°C y 25.6 \pm 0.2°C. El hidrogel NDMX está conformado por los monómeros N-isopropilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida y metacrilato de metilo, ver figura 4.8. El hidrogel fue reportado por López-Barriguete *et al.* en [83]. El hidrogel NDMX es un candidato para aplicaciones biomédicas por sus propiedades termo-responsivas y de hinchamiento.

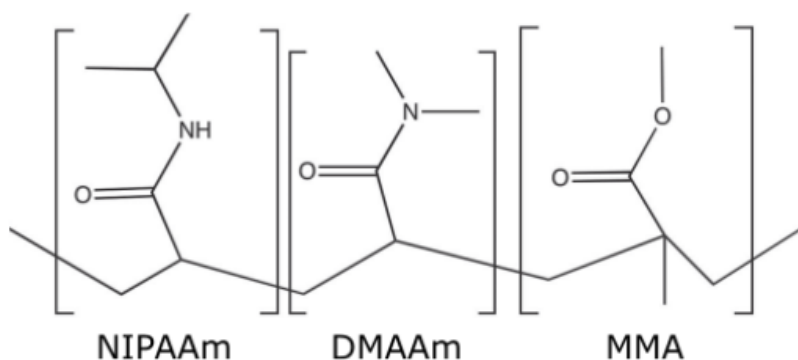


Figura 4.8: Monómero del hidrogel termo-responsivo NDMX. Modificado de [83].



Figura 4.9: Porción de la membrana NDMX en la celda de medición del tensiómetro óptico.

4.4. Cálculo de la SFE

4.4.1. Neumann

El método de Neumann fue desarrollado para el análisis termodinámico de fases sólidas y de líquidas [19]. Para calcular la energía superficial del sólido (γ^{sv}) se requiere la medición de ángulo de contacto de un líquido de tensión superficial conocida y utilizar la ecuación de estado de Neumann.

Neumann postula que la energía libre de adhesión por unidad de área del par S-L es igual al trabajo máximo requerido para separar una unidad de área de la interfase S-L:

$$W^{sl} = \gamma^{lv} + \gamma^{sv} - \gamma^{sl} \quad (4.2)$$

La energía libre de adhesión puede relacionarse con la regla combinada de partículas:

$$W^{sl} = \sqrt{W^{ll}W^{ss}} = 2\sqrt{\gamma^{lv}\gamma^{sv}} \quad (4.3)$$

Combinando las dos últimas ecuaciones se obtiene:

$$\gamma^{sl} = \gamma^{lv} + \gamma^{sv} - 2\sqrt{\gamma^{lv}\gamma^{sv}} = \left[\sqrt{\gamma^{lv}} - \sqrt{\gamma^{sv}} \right]^2 \quad (4.4)$$

Esta expresión es una ecuación de estado. De acuerdo con Neumann la naturaleza de esta ecuación presenta muchas desviaciones, por tanto procede a ajustarla basándose en el coeficiente de interacción Grifalco-Good (Φ), que multiplica a la energía libre de adhesión por unidad de área:

$$W^{sl} = \Phi \sqrt{W^{ll}W^{ss}} \quad (4.5)$$

donde Φ equivale a:

$$\Phi = \frac{W^{sl}}{\sqrt{W^{ll}W^{ss}}} \quad (4.6)$$

Neumann recuerda los parámetros de Berthelot para pares de moléculas distintas (ij) e iguales (jj):

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \quad (4.7)$$

que pueden expresarse con el coeficiente de energía de dispersión C^{ab}

$$C^{ab} = \sqrt{C^{aa}C^{bb}} \quad (4.8)$$

Con los coeficientes anteriores Neumann utiliza un factor empírico para cuantificar las desviaciones de la media geométrica de dos moléculas distintas ($1 - K_{ij}$). Este factor es empatado con la diferencia de los parámetros de energía de interacción. De acuerdo con las observaciones experimentales de Neumann en sistemas similares el factor empírico posee la siguiente forma:

$$(1 - K_{ij}) = e^{-\alpha(\epsilon_{ii} - \epsilon_{jj})^2} \quad (4.9)$$

Este factor puede expresarse de acuerdo al parámetro de Berthelot:

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} - \epsilon_{jj}} e^{-\alpha(\epsilon_{ii} - \epsilon_{jj})^2} \quad (4.10)$$

Retomando la regla combinada para la energía libre de adhesión del par S-L el factor se puede escribirse como:

$$W^{sl} = \sqrt{W^{ll}W^{ss}} e^{-\alpha(W^{ll}W^{ss})^2} \quad (4.11)$$

considerando que $W^{ll} = 2\gamma^{lv}$ y $W^{ss} = 2\gamma^{sv}$ la ecuación anterior puede expresarse como:

$$W^{sl} = 2\sqrt{\gamma^{lv}\gamma^{sv}} e^{-\beta(\gamma^{lv}\gamma^{sv})^2} \quad (4.12)$$

Donde β es una constante empírica obtenida con datos experimentales de tensión superficial γ^{lv} para una serie de líquidos. $\beta = 0.0001247(m^2/mJ)^2$.

Con la expresión para la energía libre de adhesión 4.2 y la ecuación 4.12 se obtiene la ecuación de estado propuesta por Neumann para el sistema trifásico de dos componentes:

$$\gamma^{sl} = \gamma^{lv} + \gamma^{sv} - 2\sqrt{\gamma^{lv}\gamma^{sv}} e^{-\beta(\gamma^{lv}\gamma^{sv})^2} \quad (4.13)$$

Si se combina la ultima expresión con la ecuación de Young se obtiene:

$$\cos \theta = -1 + 2\sqrt{\frac{\gamma^{sv}}{\gamma^{lv}}} e^{-\beta(\gamma^{lv}-\gamma^{sv})^2} \quad (4.14)$$

Con esta ecuación se puede obtener la energía de superficie del sólido (γ^{sv}) a partir de mediciones de ángulo de contacto con líquidos de tensión superficial conocida.

4.4.2. Owens-Wendt

El método OW fue desarrollado para el análisis termodinámico de sólidos flexibles [18,20]. Para calcular los componentes OW de un sólido se requiere la medición de dos ángulos de contacto, con un líquido polar y apolar, sobre la superficie del sólido.

Este método considera a la tensión superficial de la fase i como la suma de dos interacciones. Las interacciones dispersivas (γ_i^d), de acuerdo a la teoría de London, y las interacciones dipolo-hidrógeno (γ_i^p) de acuerdo a las teorías de Debye y Kessom. El componente dipolo-hidrógeno considera a los puentes de hidrógeno, las interacciones ácido-base y las fuerzas inductivas y polares (Ec. 4.15).

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p \quad (4.15)$$

El mojado termodinámico se define como:

$$\cos \theta \gamma_{lv} = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \pi_e \quad (4.16)$$

Donde $\cos \theta$ es el ángulo de contacto medido, γ_{ij} es la tensión superficial generada entre las fases ij y π_e es el equilibrio de presión de vapor del líquido en el sólido.

Siguiendo el tratamiento empírico de Neumann para determinar la tensión superficial critica de mojado γ_c el equilibrio de presión de vapor del líquido en el sólido π_e no se considera [13,19,84]. Con ese ajuste la ecuación anterior se puede escribir como:

$$\cos \theta \gamma_{lv} = \gamma_c = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \pi_e \quad (4.17)$$

Considerando que la tensión superficial del agua puede escribirse con los componentes OW de la siguiente forma:

$$\gamma_{lv} = \gamma_l^d + \gamma_l^p \quad (4.18)$$

h = dipolo-hidrógeno y d = fuerzas de dispersión

y asumiendo que $\pi_e = 0$

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} \quad (4.19)$$

se puede escribir una ecuación de estado que solo considere interacciones dispersivas:

$$1 + \cos \theta = 2\sqrt{\gamma_s^d} \left(\frac{\sqrt{\gamma_l^d}}{\gamma_{lv}} \right) \quad (4.20)$$

Ahora, considerando la interacción dipolo-hidrógeno:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (4.21)$$

que también puede escribirse como:

$$\gamma_{sl} = \left(\sqrt{\gamma_s^d} - \sqrt{\gamma_l^d} \right)^2 + \left(\sqrt{\gamma_s^p} - \sqrt{\gamma_l^p} \right)^2 \quad (4.22)$$

Combinando ambas ecuaciones, 4.20 y 4.21, se forma la expresión que permite determinar con mediciones de ángulo de contacto los componentes SFE de un sólido (γ_s^d y γ_s^h) de acuerdo a la propuesta OW.

$$1 + \cos \theta = 2\sqrt{\gamma_s^d} \left(\frac{\sqrt{\gamma_l^d}}{\gamma_{lv}} \right) + 2\sqrt{\gamma_s^p} \left(\frac{\sqrt{\gamma_l^p}}{\gamma_{lv}} \right) \quad (4.23)$$

Para calcular los componentes OW se puede plantear un sistema de dos ecuaciones. Cada ecuación se resuelve con las mediciones de ángulo de contacto de un líquido distinto.

$$\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^h \gamma_l^p} = 0.5\gamma_{L1}(1 + \cos\theta_{L1}) \quad (4.24)$$

$$\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} = 0.5\gamma_{L2}(1 + \cos\theta_{L2}) \quad (4.25)$$

Con los componentes OW calculados se puede obtener la SFE del sólido con la siguiente ecuación:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (4.26)$$

Una forma de resolver el sistema de ecuaciones generado es utilizar un método lineal, calculando la pendiente y la ordenada de origen de la siguiente expresión:

$$\frac{\gamma_{L2}(1 + \cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_l^d}} \quad vs \quad \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} \quad (4.27)$$

donde $m = \sqrt{\gamma_s^p}$ y $b = \sqrt{\gamma_s^d}$

4.4.3. van Oss Chaudhury-Good

El método vOCG fue desarrollado para el análisis termodinámico tanto de sólidos como de líquidos [18, 21–23]. Para calcular los componentes vOCG de un sólido se requiere la medición de tres ángulos de contacto, de dos líquidos polares y uno apolar, sobre la superficie del sólido.

La tensión superficial de la fase i (energía libre de superficie por unidad de área) se define como la mitad del cambio de energía libre debido a la cohesión del material en el vacío:

$$\gamma_i = -1/2\Delta F_{ii} \quad (4.28)$$

El cambio de energía libre se considera como la suma de las interacciones dispersivas γ_i^{LW} , de acuerdo a los postulados de la teoría Lifshitz-van der Waals, y las interacciones ácido-base γ_i^{AB} de acuerdo a la teoría ácido-base de Lewis (Ec. 4.29). La contribución ácido-base a su vez definida como $\gamma_i^{AB} = 2\sqrt{\gamma_i^+\gamma_i^-}$ donde γ_i^+ considera las interacciones electrón-receptoras y γ_i^- las interacciones electrón-donadoras. El componente LW considera las interacciones de inducción, polarización y dispersión de las moléculas.

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (4.29)$$

El componente Lifshitz-van der Waals considera la energía de interacción entre las fases 1 y 2 en el vacío de acuerdo a la ecuación de Dupré:

$$\Delta F_{12}^{LW} = \gamma_{12}^{LW} - \gamma_1^{LW} - \gamma_2^{LW} \quad (4.30)$$

y a las interacciones entre los compuestos apolares 1 y 2 de acuerdo a la regla combinada de Good-Grifalco-Fowkes:

$$\gamma_{12}^{LW} = \left(\sqrt{\gamma_1^{LW}} - \sqrt{\gamma_2^{LW}} \right)^2 = \gamma_1^{LW} + \gamma_2^{LW} - 2\sqrt{\gamma_1^{LW}\gamma_2^{LW}} \quad (4.31)$$

El componente ácido-base considera la naturaleza asimétrica de las moléculas de acuerdo a la teoría ácido-base de Lewis, donde la contribución se divide en el componente ácido γ^+ (donador), y el componente básico γ^- (receptor).

El componente polar de la energía libre de interacción entre las fases 1 y 2 se escribe como:

$$\Delta F_{12}^{AB} = -2 \left(\sqrt{\gamma_1^+\gamma_2^-} + \sqrt{\gamma_1^-\gamma_2^+} \right) \quad (4.32)$$

Por tanto, el componente polar de energía libre de cohesión de la fase i puede escribirse como:

$$\Delta F_{ii}^{AB} = -4\sqrt{\gamma_i^+\gamma_i^-} \quad (4.33)$$

Utilizando la definición de energía libre de superficie (Ec. 4.28) para las interacciones ácidas y básicas:

$$\gamma_i^{AB} = -2\sqrt{\gamma_i^+\gamma_i^-} \quad (4.34)$$

El componente polar de la energía de interacción entre las fases 1 y 2 también puede escribirse de acuerdo a la ecuación de Dupré:

$$\Delta F_{12}^{AB} = \gamma_{12}^{AB} - \gamma_1^{AB} - \gamma_2^{AB} \quad (4.35)$$

Con las tres ecuaciones anteriores se puede describir la energía libre de superficie entre dos fases de acuerdo a sus interacciones ácido-base:

$$\gamma_{12}^{AB} = 2 \left(\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_2^+ \gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+} \right) \quad (4.36)$$

$$\gamma_{12}^{AB} = 2 \left(\sqrt{\gamma_1^+} - \sqrt{\gamma_2^+} \right) \left(\sqrt{\gamma_1^-} - \sqrt{\gamma_2^-} \right) \quad (4.37)$$

Para obtener los componentes AB y LW de una fase se expresa la energía de cohesión total con la ecuación de Young-Dupré:

$$(1 + \cos \theta) \gamma_L = \Delta F_{SL}^{tot} \quad (4.38)$$

considerando que ΔF^{tot} es:

$$\Delta F^{tot} = \Delta F^{LW} + \Delta F^{AB} \quad (4.39)$$

se obtiene la ecuación que relaciona los ángulos de contacto con los cambios de energía libre de cohesión de cada interacción:

$$(1 + \cos \theta) \gamma_L = -\Delta F_{SL}^{LW} - \Delta F_{SL}^{AB} \quad (4.40)$$

Combinando 4.30, 4.31, 4.32 y 4.34 obtendremos la expresión para calcular los componentes γ_S^{LW} , γ_S^+ y γ_S^- a través de la medición del ángulo de contacto de tres líquidos distintos:

$$(1 + \cos \theta) \gamma_L = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \right) \quad (4.41)$$

Donde los componentes γ_L^{LW} , γ_L^+ y γ_L^- de los líquidos deben de ser conocidos.

Para calcular los componentes AB y LW se puede plantear un sistema de tres ecuaciones. Cada ecuación se resuelve con las mediciones de ángulo de contacto de un líquido distinto, donde dos deben ser polares y uno apolar:

$$(1 + \cos \theta_{L1}) \gamma_{L1} = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_{L1}^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_{L1}^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_{L1}^+} \right) \quad (4.42)$$

$$(1 + \cos \theta_{L2}) \gamma_{L2} = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_{L2}^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_{L2}^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_{L2}^+} \right) \quad (4.43)$$

$$(1 + \cos \theta_{L3}) \gamma_{L3} = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_{L3}^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_{L3}^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_{L3}^+} \right) \quad (4.44)$$

Despejando las ecuaciones como:

$$0.5 [(1 + \cos \theta_{Li}) \gamma_{Li}] = \sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_{Li}^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_{Li}^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_{Li}^+} \quad (4.45)$$

donde $i = L_1, L_2$ o L_3

se puede generar la siguiente ecuación:

$$d = (a * x) + (b * y) + (c * z) \quad (4.46)$$

donde $d=0.5[(1 + \cos\theta_{Li})\gamma_{Li}]$, $x=\gamma_S^{LW}$, $a=\gamma_{Li}^{LW}$, $y=\gamma_S^+$, $b=\gamma_{Li}^-$, $z=\gamma_S^-$, $c=\gamma_{Li}^+$.

El sistema de ecuaciones (d) puede resolverse con una matriz 3x3 (A) y un vector solución (x):

$$d = A \cdot x \quad (4.47)$$

Donde el valor del vector solución puede calcularse como el producto escalar entre la matriz inversa (A^{-1}) y el sistema de ecuaciones (d):

$$x = A^{-1} \cdot d \quad (4.48)$$

4.4.4. Incertidumbre asociada al cálculo de la SFE

La incertidumbre asociada al calculo de los componentes de energía libre de superficie ha sido desarrollada por Rudawska A. y Jacniacka E. Las incertidumbres reportadas en este trabajo fueron calculadas con las ecuaciones de la referencia [85] para el caso de la piel de cerdo y el hidrogel PEG-150/PVA (componentes vOCG). Y con las consideraciones de la referencia [86] para el caso del hidrogel NDMX (componentes OW). Para ambos casos el tipo de distribución de datos es «normal», por lo que se decidió elegir un nivel de confianza del 95.45 % con un factor de cobertura (k) igual a 2.

Capítulo 5

Resultados

5.1. Piel de cerdo

Los ángulos de contacto de agua, formamida y hexadecano sobre la piel de cerdo no saturada se reportan en la tabla 5.1. Los ángulos reportados corresponden al promedio de todos los datos registrados por el tensiómetro. Los componentes de energía libre de superficie calculados con el método vOCG se reportan en la tabla 5.2.

Tabla 5.1: Ángulos de contacto de agua (W), formamida (F) y hexadecano (H) para piel de cerdo no saturada, a dos temperaturas. Valores reportados en grados (°).

	25°C	37°C
W	35.9 ± 8.0	38.79 ± 10.2
H	0.0 ± 0.0	8.9 ± 1.8
F	19.5 ± 9.5	13.60 ± 3.9

Tabla 5.2: Componentes vOCG para piel de cerdo no saturada. Valores reportados en mN/m.

Piel de cerdo	γ_S	$U_{k=2}$	γ_S^{LW}	γ_S^{AB}	γ_S^+	γ_S^-
25°C	57.4	4.9	27.4	30.1	7.3	31.0
37°C	55.0	7.8	25.7	29.4	10.5	20.6

El ángulo de contacto de agua a 25 y a 37°C es bajo, para ambos casos el valor promedio es menor a 50°, esto indica una atracción de la piel hacia el líquido, ver figura 5.1. Por tanto, en la superficie de la piel existen interacciones ácido-base y de puentes de hidrógeno; además, la desviación estándar del ángulo de contacto para ambas mediciones muestra que esta interacción permanece a 25 y 37°C.



Figura 5.1: Perfil de gota de formamida sobre piel de cerdo, temperatura de medición 37°C

El ángulo de contacto de hexadecano no pudo ser medido con el tensiómetro a 25°C, ya que la gota de líquido se extendía sobre la superficie de la piel al momento del contacto, por tanto, el ángulo se asumió como cero. La extensión del líquido sobre la superficie de la piel demuestra una fuerte interacción de la superficie hacia la gota de hexadecano. Esto se debe a que el valor de tensión superficial del hexadecano es menor que la energía superficial del sólido, ver ecuación 2.2. El ángulo de contacto de hexadecano a 37°C (8.9°) también muestra una fuerte interacción con la superficie de la piel, pero a esta temperatura el ángulo si pudo formarse. Esto puede deberse a dos cosas, 1) a la disminución de energía de superficie de la piel con el aumento de temperatura o 2) a un rearrreglo de interacciones en la interfase hexadecano-piel debido al aumento de temperatura. Este rearrreglo puede ser un cambio en el acomodo de los grupos funcionales de la interfase o a un cambio morfológico en la superficie de la piel. Ya que la contribución Lifshitz-van der Waals (γ_S^{LW}) y la energía superficial de la piel (γ_S) no son distinguibles estadísticamente a las temperaturas de medición, la formación del ángulo de contacto de hexadecano a 37°C se debe a un cambio morfológico en la superficie de la piel.

El ángulo de contacto de formamida a 25 y 37°C muestran una atracción de la piel hacia el líquido, esta atracción siendo menor que la del hexadecano y mayor que la del agua; ya que los ángulos para la formamida a ambas temperaturas son menores a 30°. Siendo el valor de ángulo de contacto a 37°C menor que el ángulo a 25°C. Si observamos el componente ácido y básico de la piel (γ_S^+ y γ_S^-) vemos que a 25 y 37°C las interacciones básicas predominan sobre las ácidas. Por tanto, podemos concluir que la interacción AB predominante en la superficie, a ambas temperaturas, es del tipo básica (electrón donadora).

La energía superficial y la incertidumbre calculada a partir del ángulo de contacto instantáneo (CA_{inst}), el ángulo de contacto de equilibrio (CA_{Eq}) y todos los ángulos registrados por el tensiómetro (CA_{Tot}) se reportan en la tabla 5.3. Las definiciones de CA_{inst} y CA_{Eq} están descritas en la sección 4.3.1 de la metodología experimental. Los valores de ángulo de contacto utilizados dan como resultado un mayor valor de energía superficial en el siguiente orden: $CA_{inst} < CA_{tot} < CA_{Eq}$. Esta secuencia es esperada ya que un menor ángulo de contacto en la ecuación de Young (ver ec 2.1) para un líquido dado, mayor será la energía de superficie del sólido. En este caso el ángulo de contacto instantáneo disminuye el efecto de la rugosidad de la superficie, obteniendo así valores de energía menores de los que se obtienen considerando todos los ángulos registrados; por el contrario, ya que el ángulo de contacto de equilibrio considera los efectos de absorción en los poros de la superficie, los valores calculados de energía son mayores de los que se obtienen considerando todos los valores registrados.

Tabla 5.3: Incertidumbre asociada a la SFE de Piel de cerdo para el ángulo de contacto instantáneo (CA_{inst}) y el ángulo de contacto de equilibrio (CA_{Eq}). Los valores de incertidumbre se reportan con un factor de cobertura (k) igual a 2, considerando que los valores corresponden a una distribución normal.

		γ_s (mN/m)	$U_{k=2}$
CA_{inst}	25°C	53.7	4.8
	37°C	51.0	7.9
CA_{Tot}	25°C	57.4	4.9
	37°C	55.0	7.8
CA_{Eq}	25°C	60.0	4.9
	37°C	59.6	7.5

Las incertidumbres calculadas para cada ángulo muestran que los valores de energía de superficie a 25 o 37°C son equivalentes estadísticamente, es decir, se puede esperar un comportamiento energético similar en la superficie de la piel a 25 y 37°C. Por tanto, las interacciones ácido-base y dispersivas no cambiarán significativamente a 25 o 37°C, siendo la interacción básica la predominante en la superficie de la piel.

5.2. Hidrogel PEG-150/PVA

El hidrogel PEG-150/PVA está compuesto por cadenas unidas de PVA y de PEG-150 diesteato en una relación de 10/90 respectivamente, la concentración de polímero fue de 25%. Las cadenas de PVA contienen alcoholes, un grupo funcional electronegativo que genera interacciones ácido-base y puentes de hidrógeno. Las cadenas de PEG-150 diesteato contienen esteres de extremos alifáticos que generan interacciones dispersivas, provocadas tanto por los pares de electrones libres de átomos de oxígeno como por la densidad electrónica de los átomos de carbono saturados de los extremos alifáticos. El hidrogel PEG-150/PVA posee más propiedades cristalinas que amorfas [82], estas características se atribuyen al estado cristalino del monómero PEG-150 diesteato y a los ciclos de congelamiento/descongelamiento utilizados para la síntesis del hidrogel. El método de síntesis no modificó la estructura química de los polímeros. Además, se observó que la superficie del hidrogel es poco porosa y compacta, ambas características se atribuyeron al incremento de cristalinidad del hidrogel provocada por la formación de enlaces de hidrógeno [82]. Por tanto, el hidrogel PEG-150/PVA es un sólido de baja porosidad con propiedades cristalinas.

El hidrogel PEG-150/PVA es un buen candidato para aplicaciones en ingeniería de tejidos, además de sus propiedades mecánico-responsivas su capacidad de absorber agua es una propiedad deseable para aplicaciones biomédicas. Por tanto, se propusieron dos condiciones para medir los ángulos de contacto y calcular los componentes de energía libre de superficie. Las dos condiciones de medición fueron: 1) cuando el polímero está saturado con agua y 2) cuando el polímero no está saturado de agua. Las mediciones de ángulo de contacto para el PEG-150/PVA saturado y sin saturar se llevaron a cabo a $37 \pm 0.1^\circ\text{C}$. El volumen de las gotas fue de $9.8 \pm 3.6 \mu\text{L}$. El acondicionamiento del hidrogel a la temperatura interna de la celda fue de 30 minutos para todas las mediciones. El registro de datos comenzó cuando la gota de líquido

entró en contacto con la superficie del sólido. Los ángulos de contacto para el hidrogel PEG-150/PVA a 37°C se reportan en la tabla 5.4. Los componentes de energía libre de superficie calculados con la teoría vOCG se reportan en la tabla 5.5. Los valores de ángulo de contacto de todos los líquidos fueron menores a 30°, para los líquidos polares, agua y formamida, y para el hexadecano, un líquido apolar. Esto hace al hidrogel PG-150/PVA un sólido omnifílico.

El ángulo de contacto del hexadecano fue mayor que el de agua y formamida. Esto demuestra que existe una pequeña repulsión entre el hidrogel y el hexadecano. El valor de ángulo de contacto de hexadecano puede explicarse por la repulsión dispersiva de las cadenas alifáticas del PEG-150 diesterato y el PVA. El componente Lifshitz-van der Waals para el hidrogel (γ_S^{LW}) muestra la presencia de estos grupos, ya que representa un 63 % de la energía total del hidrogel.

Tabla 5.4: Ángulos de contacto de agua (W), formamida (F) y hexadecano (H) para el hidrogel PEG-150/PVA no saturado. Valores reportados en grados (°).

37°C	
W	9.6 ± 1.4
F	11.7 ± 0.6
H	28.1 ± 0.3

Tabla 5.5: Componentes vOCG para el hidrogel PEG-150/PVA no saturado. Valores reportados en mN/m. Incertidumbre reportada con un factor de cobertura (k) igual a 2, considerando una distribución normal.

	γ_S	$U_{k=2}$	γ_S^{LW}	γ_S^{AB}	γ_S^+	γ_S^-
PEG-150/PVA	61.4	6.2	23.0	38.4	7.9	46.5

Los ángulos de contacto para agua y formamida son menores a 20°, esto indica una fuerte atracción del hidrogel con ambos líquidos, ver figura 5.2. Por tanto, en la superficie del hidrogel se manifiestan interacciones ácido-base y de puentes de hidrógeno, estas interacciones pueden atribuirse a los óxidos de etileno y grupos carbonilo del PEG-150 diesterato, y a los grupos hidroxilo del PVA. De ambos líquidos, el ángulo de la formamida es mayor que el del agua, esto indica una repulsión entre la formamida y la superficie del hidrogel. Ya que la formamida es un líquido con interacciones electrón-donadoras predominantes (γ_l^-) podemos inferir que la repulsión es causada por los pares de electrones libres (de átomos de oxígeno) tanto de los grupos diesterato como de los grupos hidroxilo del PVA en la superficie del hidrogel. De acuerdo a la contribución básica del hidrogel (γ_s^-) observamos que la interacción donadora es la mayor contribución para el componente ácido-básico del hidrogel (γ_S^{AB}). Por tanto, en la superficie del hidrogel PEG-150/PVA predominarían las interacciones electrón-donadoras.

Por tanto, la composición de la superficie debe tener una alta proporción de las cadenas alifáticas, grupos carbonilo e hidroxilo. Basándonos en la composición del hidrogel, el monómero PEG-150 es el que se encuentra en mayor proporción en la superficie. Un material con el mismo comportamiento fue el copolímero de poliuretano y polietilenglicol (PU-PEG) reportado por Vakili *et al.*. Este hidrogel presentó un mojado total en su superficie con agua, formamida y diyodometano. Vakili *et al.* atribuyeron el comportamiento de mojado a la migración del PEG hacia la superficie del hidrogel [87].



Figura 5.2: Perfil de gota sobre la superficie del hidrogel PEG-150/PVA, temperatura de medición 37°C

El valor total de energía de superficie del PEG-150/PVA fue de 61.4 mN/m , ver tabla 5.5. Chen *et al.* reportaron un hidrogel de PVA modificado con cadenas alifáticas de tres y seis átomos de carbono. El aumento de cadenas alifáticas en la composición del hidrogel disminuía su valor de energía de superficie. A menor valor de energía la viabilidad celular disminuía. Por tanto, Chen *et al.* concluyeron que el aumento de hidrofobicidad debido a las cadenas alifáticas en el hidrogel disminuía su biocompatibilidad [88].

Las mediciones de ángulo de contacto ayudan a describir la biocompatibilidad de un material destinado a aplicaciones de ingeniería de tejidos. La biocompatibilidad depende de la adhesión de las células en el biomaterial. Si las células migran, se adhieren y proliferan sobre el sólido se formará una monocapa de células. La formación de la monocapa celular indica la biocompatibilidad entre el sólido y el tejido. Las interacciones célula-sustrato definen la formación de la monocapa y estas deben predominar sobre las interacciones célula-célula. Una vez formada la monocapa las interacciones célula-célula son las que definen la migración y proliferación celular para formar nuevo tejido [89].

Arima e Iwata reportaron la adhesión de células endoteliales y células epiteliales de carcinoma cervical en monocapas de alcanotiol modificadas con metilos, hidroxilos, ácidos carboxílicos y aminas. Las células endoteliales recubren el interior de los vasos sanguíneos, las células epiteliales recubren la piel, vasos sanguíneos, órganos y tractos urinarios. De acuerdo con Arima e Iwata los sólidos con ángulos de contacto mayores a 100° son hidrofóbicos, menores a 35° son hidrofílicos y en el intervalo 50° - 90° tienen un balance hidrofóbico e hidrofílico. Para las células endoteliales se observó que la adhesión celular aumentaba con la hidrofiliidad de la superficie, alcanzando el valor máximo de adhesión en las monocapas con el grupo terminal OH a 90 % de concentración en la superficie; para los grupos terminales COOH y NH_2 la adhesión fue menor, alcanzando un valor máximo de adhesión a 75 % y 55 % de concentración respectivamente. En las células de carcinoma cervical se observó que la adhesión celular aumentaba con la hidrofiliidad de la superficie, alcanzando un valor máximo de adhesión para las monocapas con OH y COOH a 95 % y 70 % de concentración respectivamente; para la monocapa con grupo NH_2 terminal la adhesión celular alcanzó un máximo de adhesión celular con 90 % de concentración. Con estas observaciones Arima e Iwata concluyeron que, además de la hidrofiliidad de la monocapa, los grupos funcionales en la superficie también determinan la adhesión celular [90].

Tzoneva *et al.* reportaron el caso de células endoteliales de vena umbilical humana en un sólido hidrofílico y un sólido hidrofóbico. El sólido hidrofílico era una hoja de vidrio, el sólido hidrofóbico era una hoja de vidrio recubierta con clorodimetiloctadecilsilano (ODS). Se anali-

zaron cuatro casos, cada sólido fue tratado con dos recubrimientos: fibrinógeno y fibronectina. De acuerdo con Tzoneva *et al.* el sólido con ángulo de contacto mayor a 80° es hidrofóbico, mientras que el sólido con ángulo de contacto menor a 30° es hidrofílico. La adhesión celular fue mayor para el sólido hidrofílico que para el sólido hidrofóbico. La disminución de adhesión para el sólido hidrofóbico se atribuyó a un cambio conformacional del fibrinógeno y fibronectina en la superficie del sólido, este cambio impedía a las células endoteliales adherirse en sitios de adhesión focal, impidiendo así la formación de la monocapa celular. Tzoneva *et al.* concluyen que la propiedad de mojado de la superficie controla la adhesión celular [91].

Faucheux *et al.* reportó la adhesión de fibroblastos humanos sobre monocapas de organosilano modificadas con hidroxilos, aminas, ácidos carboxílicos, metilos y PEG; con ángulos de contacto entre 20 y 80° con agua. Los fibroblastos humanos son las células encargadas del tejido conectivo. Las vitronectinas, fibronectinas y fibrinógenos son proteínas con las cuales se anclan los fibroblastos. La adsorción de vitronectinas, fibronectinas y fibrinógenos aumenta la adhesión de los fibroblastos. De acuerdo con Faucheux los sólidos con ángulos de contacto mayores a 80° son hidrofóbicos, menores a 35° son hidrofílicos y en el intervalo de 48 - 62° tienen un balance hidrofóbico e hidrofílico. Las capas hidrofílicas e hidrofóbicas (hidroxilos, PEG y metilos) presentaban un porcentaje de adhesión menor a 40% , mientras que en las capas moderadamente hidrofílicas e hidrofóbicas (aminas y ácidos carboxílicos) el porcentaje de adhesión celular era mayor a 60% . La disminución de la adhesión celular para las capas hidrofílicas e hidrofóbicas se atribuyó a la ausencia de las proteínas fibronectina, fibrinógeno y vitronectina en el proceso de formación de la monocapa celular, ya que estas se absorbían en menor proporción a la superficie del sólido. Estos resultados concuerdan con otros trabajos de la literatura, todos ellos coincidiendo que la adhesión de estas proteínas es determinante en la formación de la monocapa celular, *ergo*, en la biocompatibilidad del material [91–93].

Zangi *et al.* mostraron para un hidrogel superhidrofóbico de polipropileno (PP) que la adhesión de células cancerígenas T41 se favorecía para superficies con poros micrométricos en comparación de superficies con poros nanométricos. Zangi *et al.* concluyeron que la morfología de la superficie modificaba la biocompatibilidad del material en mayor medida que la propiedad superhidrofóbica, ya que poros de mayor tamaño favorecía la adhesión mecánica de las células a la superficie del hidrogel [94].

Ya que el PEG-150/PVA es un sólido omnifílico con cadenas de PEG-150 diesterato a la superficie, y grupos hidroxilo en menor proporción, la adhesión de células endoteliales será favorecida en la superficie del hidrogel. Además, se puede esperar que la adhesión celular de fibroblastos también se lleve a cabo y sea menor que la adhesión de endotelios. Dado que el hidrogel PEG-150/PVA es un sólido hidrofílico candidato a aplicaciones biomédicas, es necesario un análisis de la porosidad de su superficie, ya sea determinando su grado de inhomogeneidad (histéresis) o calculando su factor de rugosidad con una microscopía de fuerza atómica (AFM). De acuerdo a la literatura, también sería conveniente analizar otros efectos como 1) la presencia de proteínas de fibronectina, fibrinógeno y vitronectina para aumentar la biocompatibilidad y 2) analizar la relación entre los grupos funcionales presentes en la superficie del hidrogel y su valor de adhesión celular.

5.3. Hidrogel NDMX

El hidrogel de copolímeros NDMX es una membrana constituida por cadenas monoméricas de N-isopropilacrilamida (NIPAAm), N,N-dimetilacrilamida (DMAAm) y metacrilato de metilo (MMA). La relación volumétrica de los monómeros es de 87.5/7.5/5.0 *vol %* respectivamente. Las cadenas de NIPAAm están compuestas por una amida secundaria sustituida con un grupo isopropilo, la amida posee un hidrógeno que genera interacciones ácido-base y puentes de hidrógeno. Las cadenas de DMAAm están compuestas por una amida terciaria sustituida con dos grupos metilo, la cetona de este monómero tiene la capacidad de generar tanto puentes de hidrógeno como interacciones dispersivas con sus pares de electrones libres. Las cadenas de MMA contienen un éster con un grupo metilo como sustituyente, este grupo funcional es altamente polar y genera interacciones ácido-base. La temperatura de solución crítica (LCST) el NDMX es igual a 35.5°. La LCST es la temperatura por debajo de la cual los componentes de una mezcla comienzan a ser miscibles. El método de síntesis modificó los monómeros que componen al NDMX formando una superficie lisa de estructura regular y microporosa [83], estas características se atribuyen al tipo de ionización empleada, ya que esta permite controlar el nivel de entrecruzamiento del copolímero sin necesidad de un aditivo externo. Los puentes de hidrógeno y las interacciones de van-der Waals presentes en el hidrogel favorecen el entrecruzamiento de las cadenas monoméricas, este tipo de interacciones confieren las propiedades de un sólido a la estructura del hidrogel. Además de sus propiedades termo-responsivas el NDMX también puede absorber agua, esta es una propiedad altamente deseable para aplicaciones biomédicas. Por tanto, el NDMX es un sólido con propiedades termo-responsivas que absorbe agua, de superficie microporosa y estructura regular.

La aplicación biomédica del hidrogel se evaluó con 1) comparando el comportamiento de mojado de su superficie contra otros hidrogeles reportados en la literatura y 2) calculando el trabajo de adhesión termodinámico de la interfase membrana-piel de cerdo (γ_{ij}) Los componentes de energía libre superficial y el comportamiento de mojado se obtuvieron con la medición de ángulos de contacto (CA) de agua y hexadecano sobre la superficie del hidrogel.

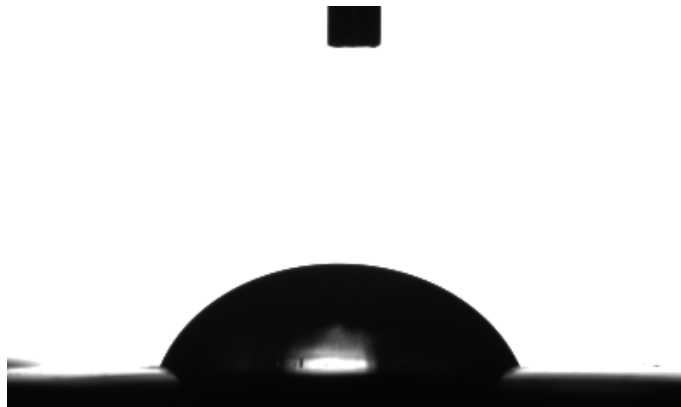


Figura 5.3: Perfil de gota de agua sobre la membrana NDMX, temperatura de medición 37°C

Por tanto, para medir los ángulos de contacto y calcular los componentes de energía libre de superficie del NDMX se establecieron dos condiciones de hinchado. La primera condición a 1.5 horas de hinchado (H1 %) y la segunda condición a 3.5 horas de hinchado (HMax %). Las mediciones de ángulo de contacto se realizaron a dos temperaturas. A $25.6 \pm 0.2^\circ\text{C}$, (antes de la LCST) para que las mediciones fueran comparables con las reportadas en la literatura. Y a $37.2 \pm 0.3^\circ\text{C}$, (después de la LCST) para que las mediciones emulen el comportamiento de la membrana en contacto con la piel humana. El volumen de las gotas depositadas sobre la membrana fue de $10.5 \pm 2.3 \mu\text{L}$. El tiempo de acondicionamiento del hidrogel a la temperatura de la celda de medición, para todos los experimentos, fue de 40 minutos. El registro de datos comenzó cuando la gota de líquido entró en contacto con la superficie del sólido. Los líquidos utilizados fueron agua (W) y hexadecano (H). Los componentes reportados son los componentes de energía libre de superficie polar (γ_S^p) y disperso (γ_S^d) de acuerdo a la propuesta Owens-Wendt.

Los ángulos de contacto para el NDMX a 25°C y 37°C con agua y hexadecano se reportan en las tablas 5.6 y 5.7 respectivamente. Los componentes de energía superficiales a 25°C y 37°C para el NDMX, se reportan en la tabla 5.8. Los ángulos de contacto de agua y de hexadecano, para todas las condiciones de medición, son menores a 60° . Por tanto, la superficie del NDMX es hidrofílica. El valor de ángulo de contacto para el agua indica la presencia de interacciones ácido-base en la superficie del hidrogel; de acuerdo con la composición de la membrana éstas son debidas a los grupos amida y cetona, ya que éstas pueden generar interacciones ácido-base y puentes de hidrógeno. A 37°C el ángulo de contacto de agua aumenta, esto indica que al aumentar la temperatura la superficie del NDMX es menos hidrofílica. La disminución hidrofílica puede observarse con el componente polar γ_S^p a 37°C , ya que este disminuye 10.8 mJ/m^2 si se compara con el componente polar a 25°C . La disminución hidrofílica concuerda con la LCST reportada para la membrana, ya que debajo de la LCST la superficie tiende a ser hidrofílica, y por arriba de la LCST tiende a ser hidrofóbica. Cui *et al.* observaron para un hidrogel basado en NIPAAm que al disminuir su temperatura, las cadenas poliméricas se estiran gradualmente hasta mostrarse hidrofílicas [95].

Para el NDMX completamente saturado el ángulo de contacto de agua es igual a cero, esto sucede a 25°C y a 37°C . El componente polar a saturación máxima (γ_S^p) para ambas temperaturas representa una contribución de 63 % para la energía total del sólido. La predominancia del componente polar y el ángulo de contacto cero indican una fuerte interacción polar en la superficie de la membrana, esta interacción se debe tanto al agua absorbida dentro de la matriz como a la formación de grupos hidroxilo en el hidrogel. El aumento de las interacciones polares en la membrana NDMX causado por la absorción de moléculas de agua γ_S^p empata con el análisis de bandas FT-IR reportado por López-Barrigueté *et al.* en [83].

Tabla 5.6: Ángulos de contacto de agua (W) y hexadecano (H) para el hidrogel NDMX a 25°C . Dos condiciones de hinchado. H1 % = 1.5 horas, HMax % = 3.5 horas. Valores reportados en grados ($^\circ$)

	H1 %	HMax %
W	41.4 ± 3.6	0.0
H	8.6 ± 0.8	4.2 ± 1.3

Tabla 5.7: Ángulos de contacto para hidrogel NDMX con agua (W) y hexadecano (H) a 37°C. Dos condiciones de hinchado. H1 % = 1.5 horas, HMax % = 3.5 horas. Valores reportados en grados (°)

	H1 %	HMax %
W	53.6 ± 3.5	0.0
H	8.4 ± 0.9	6.9 ± 0.8

El ángulo de contacto de hexadecano indica la existencia de interacciones dispersas en la superficie del hidrogel. De acuerdo con su composición, las interacciones dispersas se deben a la repulsión de pares libres de cetonas y amidas, y a la presencia de grupos isopropilo en el hidrogel. Los ángulos de contacto de hexadecano a 25°C y 37°C son equivalentes estadísticamente para la condición H1 %. Un comportamiento distinto se observa para el NDMX completamente saturado, HMax %, ya que al aumentar la temperatura, el ángulo de contacto es mayor. A pesar de esto, el promedio del componente disperso (γ_S^d) a 25°C (27.15 mN/m), y 37°C (25.8 mN/m) demuestran que las interacciones Lifshitz-van der Waals para ambas condiciones de temperatura e hinchado, no cambia sustancialmente. Por tanto, a las condiciones de medición, la temperatura y el porcentaje de absorción de agua no modifica significativamente la cantidad de interacciones dispersas en la superficie de la membrana.

La energía de superficie del NDMX (γ_S) a H1 % es igual a 58.0 mN/m a 25°C, al aumentar la temperatura a 37°C la energía total disminuyó a 46.0 mN/m, ver tabla 5.8. El cambio de energía superficial al aumentar la temperatura modifica al valor del componente polar, generando una disminución en el comportamiento hidrofílico en la superficie de la membrana. La disminución del comportamiento hidrofílico representa un aumento en las interacciones hidrofóbicas; es decir, las interacciones dispersivas causadas por los grupos isopropilo del NIPAAm contribuyen en mayor proporción en la superficie del hidrogel cuando la temperatura aumenta. Este comportamiento es similar a lo reportado por Haraguchi *et al.*, donde reportaron un gel con propiedad hidrofóbica basado en NIPAAm. Inferieron que la propiedad hidrofóbica se debía a la presencia de cadenas isopropílicas en la interfase gel-aire [96].

La energía de superficie del NDMX a saturación máxima (HMax %) es igual a 73.4 mN/m y 70.2 mN/m a 25°C y 37°C respectivamente, ver tabla 5.8. Si comparamos los valores de energía total contra la primera condición de hinchado (H1 %) observamos que la saturación de agua aumentó la energía de superficie de la membrana en un 21 % y 35 %, para 25°C y 37°C respectivamente. El cambio de energía para la membrana saturada se generó en el componente polar del sólido (γ_S^p), esto representa un aumento de hidrofiliidad en la superficie del hidrogel debido a la absorción de moléculas de agua en la membrana y a la formación de grupos hidroxilo. El aumento de hidrofiliidad al hinchado está relacionado con la LCST de la membrana. La LCST está determinada en gran medida por la cantidad de interacciones de puentes de hidrógeno generadas entre las cadenas del hidrogel y las moléculas de agua, entre más interacciones de hidrógeno existan la temperatura de transición aumentará [97]. Por tanto, el aumento de energía de superficie debido al hinchado estará condicionado a la LCST del hidrogel.

Tabla 5.8: Componentes de energía libre de superficie para el hidrogel NDMX. A 25°C y 37°C. Dos condiciones de hinchado. H1 % = 1.5 horas, HMax % = 3.5 horas. γ_S^d = contribución dispersa del sólido, γ_S^p = contribución polar del sólido, γ_S = energía total del sólido. Todos los valores de los componentes son reportados en mN/m . La incertidumbre para γ_S se reporta entre paréntesis, corresponde a un factor de cobertura igual a dos, considerando una distribución normal.

NDMX	25°C		37°C	
	H1 %	HMax %	H1 %	HMax %
γ_S^d	27.0	27.3	25.8	25.8
γ_S^p	31.0	46.1	20.2	44.4
γ_S	58.0 (1.9)	73.4 (2.0)	46.0 (4.0)	70.2 (3.9)

El comportamiento de mojado de una superficie ayuda a describir la biocompatibilidad de un material destinado a aplicaciones biomédicas. La biocompatibilidad depende de la adhesión de las células en el biomaterial. Si las células migran, se adhieren y proliferan sobre el sólido se formará una monocapa de células. La formación de la monocapa indica la biocompatibilidad del sólido y el tejido [89]. Además, la LCST favorece ciertas aplicaciones en la ingeniería de tejidos, si el valor de la LCST es cercano a la temperatura fisiológica del cuerpo humano la adhesión celular será favorecida a 37°C, además, la delaminación de una capa celular adherida a la piel puede promoverse hinchando el material con agua o bien, trasladándolo a una temperatura menor que su LCST [98].

Liu *et al.* fabricaron un gel de polietilenglicol (PEG) y NIPAAm para aplicaciones en ingeniería de tejidos. Adhirieron fibroblastos de ratón L929 en la superficie del gel y analizaron su delaminación con una microscopía de fuerza atómica y con la medición de ángulos de contacto con agua. Con la microscopía observaron que el aumento de rugosidad en la superficie favorecía la delaminación de la capa celular, ya que el agua podía permear mas fácilmente la interfase gel-monocapa celular. Realizaron mediciones de CA con agua a 22°C y 37°C obteniendo un comportamiento hidrofóbico, 100° y 108° en promedio respectivamente. Atribuyeron los valores altos de los ángulos a la contribución isopropílica de las cadenas de NIPAAm en la superficie del gel. Concluyeron que la proliferación celular no fue afectada por las cadenas de PEG en la composición, y que la delaminación de la capa celular fue favorecida por la disminución de la temperatura debajo de la LCST del gel y por el grado de rugosidad de la superficie [99].

Akiyama *et al.* depositaron NIPAAm y poli(acrilamida) (PAAm) sobre un cultivo de tejidos de poliestireno para evaluar su aplicación en la ingeniería de tejidos. Adhirieron células endoteliales bovinas sobre la superficie y evaluaron su delaminación con mediciones de ángulo de contacto con agua. A menor ángulo de contacto, 58-54°, la adhesión celular se favorecía y la delaminación se realizaba en menor tiempo. Relacionaron la capacidad de delaminación del gel con el grosor de la capa de NIPAAm, concluyeron que a menor grosor de la capa, la delaminación celular se favorecía. Además, concluyeron que la hidratación de las cadenas de NIPAAm con moléculas de agua aceleraba la delaminación celular debajo de la LCST del material [100].

El hidrogel NDMX posee un comportamiento hidrofílico tanto a 25°C como a 37°C, y presenta un aumento importante en la hidrofiliidad cuando está completamente saturado. Por tanto, el uso de la membrana NDMX se verá favorecido en la ingeniería de tejidos utilizando células que tiendan a adherirse a superficies hidrofílicas y se delaminen con excesos de agua.

5.4. Parámetros de la unión adhesiva hidrogel/piel

De acuerdo con los trabajos de K. L. Mittal sobre además del trabajo de adhesión [43,101], otros parámetros termodinámicos que describen el comportamiento interfacial pueden ser obtenidos a partir de la ecuación de Young-Dupré (ver ec. 2.7). Uno de los parámetros es el coeficiente de mojado, este describe el comportamiento de mojado de un líquido sobre el sólido, ver ecuación 5.1.

$$S = \gamma_i - (\gamma_{ij} + \gamma_j) \quad (5.1)$$

Otro parámetro es la «energía interfacial», este describe la energía existente entre dos fases. Este parámetro se asocia con la compatibilidad de dos materiales a permanecer unidos, ver ecuación 5.2.

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\gamma_s\gamma_l)^{1/2} \quad (5.2)$$

El trabajo de adhesión (W_a), el coeficiente de mojado (S) y la energía interfacial (γ_{sl}) son parámetros que se utilizan para optimizar la adhesión de uniones adhesivas. Esto sucede cuando se maximiza el valor de W_a , se minimiza el valor de γ_{sl} y se obtiene un valor positivo para S [102]. De acuerdo con la literatura este criterio en la optimización prioriza 1) que las interacciones de ambas fases favorezcan el contacto (Wa_{max}), 2) que la extensión entre las fases sea espontáneo ($S_{positivo}$) y 3) que el contacto no sea impedido energéticamente (γ_{ij} mínimo) [103].

De acuerdo a la metodología experimental los parámetros de la unión hidrogel/piel se calcularon a partir del ángulo de contacto instantáneo (CA_{inst}), el ángulo de contacto de equilibrio (CA_{eq}) y los parámetros de la unión hidrogel/piel en función del tiempo (CA_t). Los resultados de los parámetros instantaneo y de equilibrio se reportan en las tablas 5.9 y 5.10. Los resultados en función del tiempo se reportan en las graficas 5.5 y 5.6. Las definiciones de (CA_{inst}) y (CA_{eq}) están descritas en la metodología experimental (ver sección 4.3.1).

Tabla 5.9: Parámetros de adhesión para la unión adhesiva: Hidrogel (i)/Piel de Cerdo a 37°C (j) a partir de los ángulos de contacto instantáneos. Valores reportados en mN/m . H1 %= 1.5 horas, HMax %=3.5 horas y N/A= sin saturar.

CA_{inst}			Parámetros			
Hidrogel	Temperatura (°C)	Hinchado	γ_{ij}	S	Wa	
PEG-150/PVA	37.0	N/A	0.5	9.9	112	
NDMX	25.0	H1 %	0.1	4.2	112	
		HMax %	1.5	18.1	126	
NDMX	37.0	H1 %	0.1	-5.2	97	
		HMax %	1.5	17.6	120	

Tabla 5.10: Parámetros de adhesión para la unión adhesiva: Hidrogel (i)/Piel de Cerdo a 37°C (j) a partir de los ángulos de contacto de equilibrio. Valores reportados en mN/m . H1 %= 1.5 horas, HMax %=3.5 horas y N/A= sin saturar.

CA_{eq}		Parámetros			
Hidrogel	Temperatura (°C)	Hinchado	γ_{ij}	S	Wa
PEG-150/PVA	37.0	N/A	0.0	2.7	120
NDMX	25.0	H1 %	0.0	-1.8	118
		HMax %	0.7	12.9	133
NDMX	37.0	H1 %	0.8	-13.4	104
		HMax %	0.5	11.0	128

La unión adhesiva «PEG-150/PVA»/Piel de cerdo se midió a 37°C. El valor del trabajo de adhesión (Wa) de equilibrio fue de 120 mN/m mientras que el WA instantáneo fue de 112, ver tablas 5.10 y 5.9 respectivamente. El valor de energía interfacial (γ_{ij}) fue de 0 mN/m para el valor al equilibrio, mientras que el valor instantáneo fue de 0.5 mN/m . El valor del coeficiente de mojado para ambos casos fue positivo. Debido a que Wa_{eq} es máximo y la γ_{ij} al equilibrio es cero, la unión adhesiva «PEG-150/PVA»/Piel de cerdo es óptima conforme llega a las condiciones de equilibrio. La misma tendencia en los parámetros de la unión se observa para los datos en función del tiempo, donde el Wa mantiene un valor constante en el intervalo de medición, mientras que la energía interfacial y el coeficiente de mojado disminuyen hasta un mínimo asintótico, ver la figura 5.4. La disminución del coeficiente de mojado y la energía interfacial reflejan un equilibrio en la energía superficial de los componentes de la unión (hidrogel y piel) hasta alcanzar un valor de equilibrio en el tiempo de medición, en este caso la energía del adhesivo disminuye mientras que la de la piel aumenta. Por tanto, el hidrogel PEG-150/PVA al contacto con la piel tiende a minimizar la energía interfacial de la unión adhesiva.

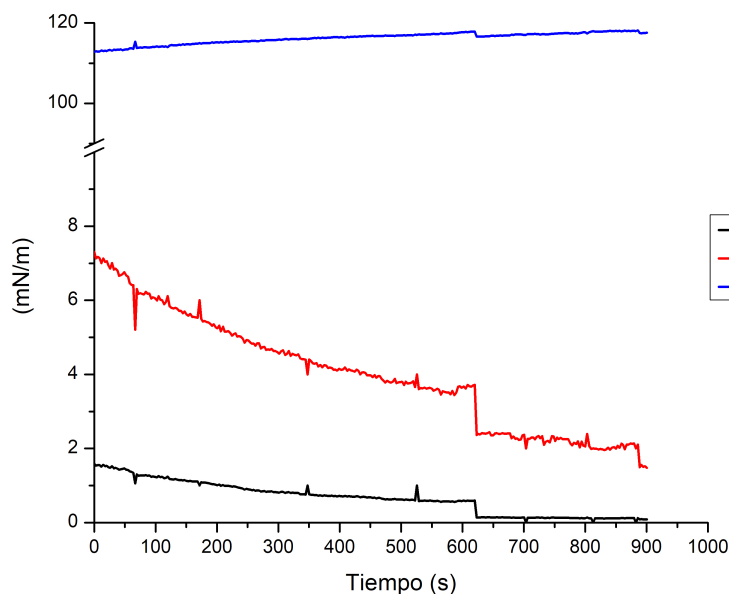


Figura 5.4: Parámetros de la unión adhesiva «PEG-150/PVA»/Piel de Cerdo a 37°C

La unión adhesiva NDMX/Piel de cerdo se midió a 25 y 37°C a dos condiciones de hinchado, 1.5 horas (H1 %) y 3.0 horas (HMax %).

Para la unión a 25°C se observa (ver tabla 5.10) que los parámetros son óptimos cuando el NDMX está completamente hinchado, en esta condición se obtuvo 133 mN/m para el W_a , 0.7 mN/m para γ_{ij} y 12.9 mN/m para S . Por tanto, a 25°C la unión NDMX/Piel de cerdo completamente hinchada es óptima conforme la unión llega a las condiciones de equilibrio. La misma tendencia se observa para condición HMax % (ver figura 5.5 b), donde los parámetros de la unión se mantienen constantes en el intervalo de medición. Por el contrario, para la condición H1 % el trabajo de adhesión y el coeficiente de mojado alcanzan un máximo asintótico mientras que la energía interfacial tiende a un mínimo asintótico menor que cero, ver figura 5.5 a). El comportamiento constante para la condición HMax % refleja un equilibrio en la energía superficial entre los componentes de la unión ya que en esta condición el hidrogel no puede absorber mas agua, en este caso la energía del adhesivo se mantiene constante mientras que la de la piel aumenta. La disminución de la energía interfacial y el aumento del coeficiente de mojado para la condición H1 % refleja el estado de absorción de agua desde la superficie del hidrogel hacia su matriz, en este caso la energía del adhesivo y de la piel aumentan.

Por tanto, el hidrogel NDMX al contacto con la piel (a 25°C) tiende a minimizar la energía interfacial de la unión adhesiva si aún puede absorber agua.

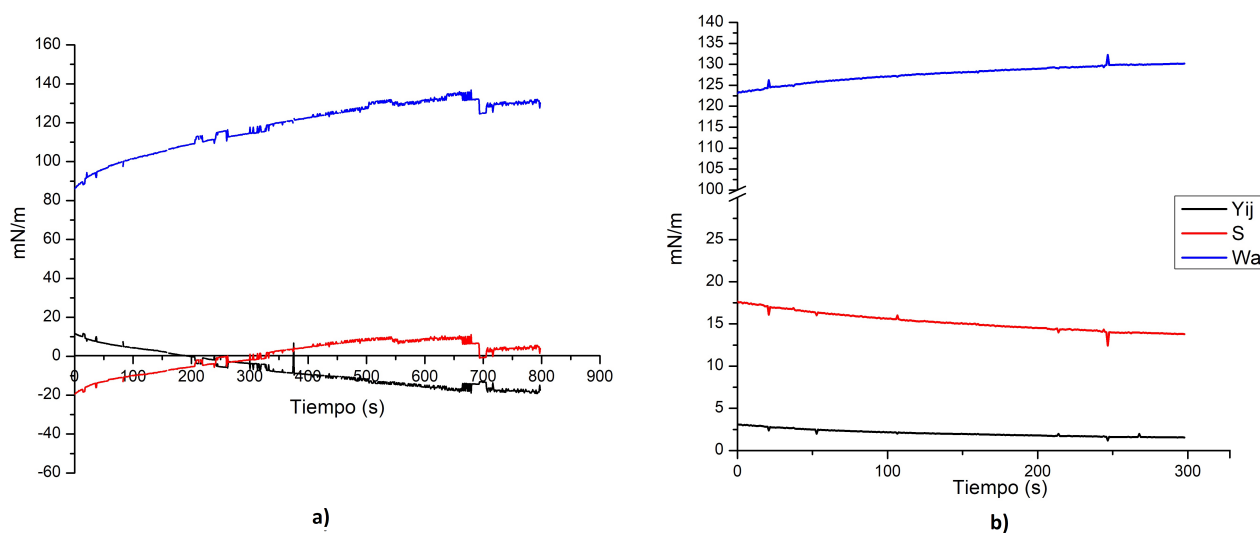


Figura 5.5: Parámetros de la unión adhesiva NDMX/Piel de Cerdo a 25°C. Dos condiciones de hinchado: a) H1 % (1.5 hrs) y b) HMax % (3.0 hrs)

Para la unión adhesiva NDMX/Piel de cerdo a 37°C se observa que los parámetros de la unión son óptimos cuando el NDMX está completamente hinchado, donde se obtuvo 128 mN/m para W_a , 0.5 mN/m para γ_{ij} y 11.0 mN/m para S (ver tabla 5.10). Por tanto, a 37°C la unión NDMX/Piel de cerdo completamente hinchada es óptima conforme la unión llega a las condiciones equilibrio. Las mismas tendencias se observa para el comportamiento en función del tiempo, donde el trabajo de adhesión y la energía interfacial se mantienen constantes durante el intervalo de medición, mientras que el coeficiente de mojado disminuye gradualmente hasta un mínimo asintótico negativo, ver la figura 5.6. El valor positivo para W_a y (γ_{ij}) y el valor negativo para el coeficiente de mojado para ambos condiciones de hinchado refleja un equilibrio entre los componentes de la unión adhesiva, en este caso la energía del adhesivo se mantiene constante mientras que la de la piel aumenta. El valor negativo en el coeficiente de mojado para ambos

condiciones es reflejo de la característica termo-responsiva del hidrogel, ya que las mediciones realizadas a 37°C corresponden a una temperatura mayor que la LCST del NDMX (35.5°C). Al superar la LCST el hidrogel empieza a ser miscible. Por tanto, a 37°C la adhesión de la piel sobre la superficie del hidrogel NDMX será menor que la adhesión a 25°C.

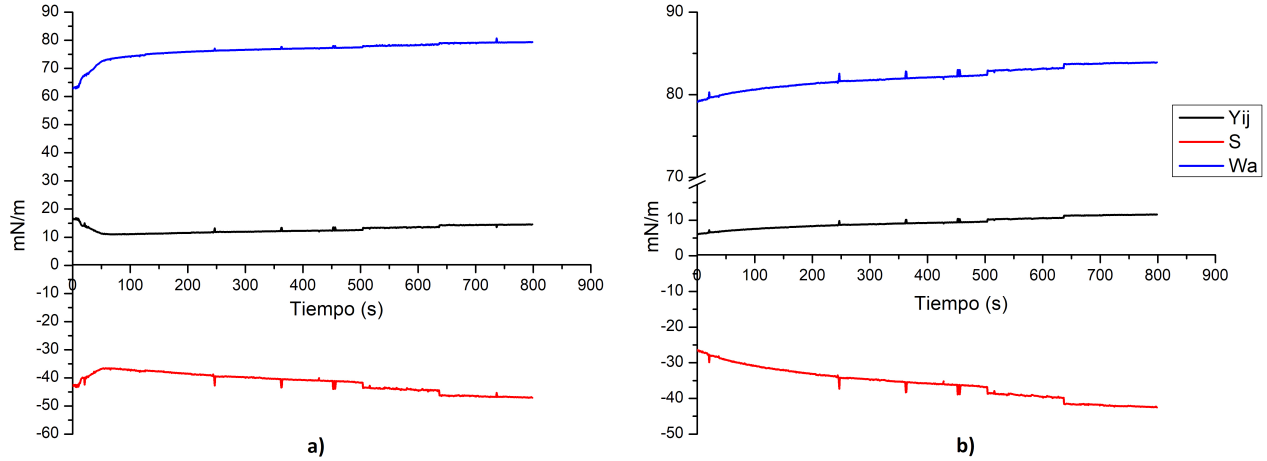


Figura 5.6: Parámetros de la unión adhesiva NDMX/Piel de Cerdo a 37°C. Dos condiciones de hinchado: a) H1 % (1.5 hrs) y b) HMax % (3.0 hrs)

La literatura ha reportado para termoplásticos flexibles y materiales con fibras compuestas (compositos) la existencia de una relación proporcional entre la optimización de los parámetros termodinámicos (W_a , γ_{ij} , S) y la fuerza necesaria para remover la unión [60, 62, 64, 102, 103]. Asumiendo que esta relación también aplica para el hidrogel «PEG-150/PVA» y la membrana «NDMX» podemos esperar que la fuerza de las unión adhesiva con piel de cerdo tenga el siguiente orden:

$$\text{NDMX } 37^\circ\text{C H1 \%} < \text{NDMX } 25^\circ\text{C H1 \%} \equiv \text{PEG-150/PVA } 37^\circ\text{C} < \text{NDMX } 37^\circ\text{C HMax} < \text{NDMX } 25^\circ\text{C HMax}$$

5.5. Relación entre trabajo de adhesión y pruebas de adhesión

Con los resultados de la revisión bibliográfica se comparó la adhesión práctica y la adhesión fundamental de distintas uniones adhesivas, ver Tabla 5.11. Todos los adhesivos de las uniones reportadas son sólidos flexibles, ya sean hidrogeles, copolímeros de bloque o termoplásticos. Se compararon ocho trabajos, en cuatro de ellos se reportó la prueba de adhesión de pelado (T-Peel Test), en tres de ellos la prueba de cizalla (Lap Shear Test) y en uno de ellos se reportaron ambas pruebas.

Tabla 5.11: Uniones adhesivas de la revisión bibliográfica. Sus valores de adhesión práctica y fundamental se reportan en las figuras 5.7 y 5.8.

Referencias	Unión	Prueba Mecánica	Notas
[104]	EPM-TAI / Aluminio	T-Peel Test	EPM: (etileno-propileno) TAI:alil carbamato
[105]	Hidrogel / PTFE	T-Peel Test	PTFE: Politetrafluoroetileno. Hidrogel basado en acrilamida y seda. El PTFE se evalúa con/sin plasma en la superficie.
[88] y [106]	PVA/Piel de Cerdo	T-Peel Test y Lap Shear Test	El trabajo evalúa el efecto de la adición de átomos de carbono en la cadena alifática del alcohol polivinílico: 3, 6 y 9 carbonos.
[107]	pAAM-MEA _x / Substratos	T-Peel Test	pAAM: poliacrilamida MEA: 2-metoxietilacrilato x: incrementos en % mol. Substratos: PTFE, Titanio, Aluminio y Vidrio.
[108]	PP-X / Aluminio	T-Peel Test	PP: polipropileno X: ácido acrílico, anhídrido maleico o metacrilato glucídico.
[75] y [107]	1. PEU/Piel de Cerdo 2. PEU/Aluminio	Lap Shear Test	PEU: poli-ester urea. El PEU se modifica con grupos catecol, fenilo y tirosina en 5 y 10 % mol.
[109]	PMMA / Colágeno	Lap Shear Test	Colágeno «Tipo I» El trabajo evalúa el PMMA con distintos tratamientos superficiales.
[54]	P1/Adherentes	Lap Shear Test	P1: adhesivo de éteres corona. Adherentes: Acero > vidrio > madera > PMMA > PTFE.

Algunos trabajos reportan el valor de la prueba mecánica y los ángulos de contacto para los sólidos de la unión adhesiva, sin embargo, no todos reportaron el trabajo de adhesión. En esos trabajos, la adhesión se calculó con los valores de ángulo de contacto que el artículo reportaba. Otros trabajos solo reportan los valores de adhesión práctica de la unión adhesiva. En ese caso, el trabajo de adhesión se calculaba con datos de ángulo de contacto de otros trabajos reportados en la literatura. Esos casos corresponden a las uniones «PVA/Piel de Cerdo», «PEU/Piel de cerdo» y «PEU/Aluminio». Los valores de la fuerza de la unión adhesiva (adhesión práctica) y los valores del trabajo de adhesión (adhesión fundamental) se graficaron por tipo de prueba mecánica. La figura 5.7 corresponde a la prueba de pelado en «t» (T-Peel Test) y la figura 5.8 para la prueba en cizalla (Lap Shear Test).

Las pruebas de pelado de distintos adhesivos flexibles muestran una amplia capacidad adhesiva de acuerdo a su composición, ver la figura 5.7. Pueden observarse dos conjuntos de datos, el primero en el extremo izquierdo del trabajo de adhesión, y el segundo conjunto al extremo derecho del trabajo de adhesión. El primer conjunto de uniones adhesivas se presentan a valores menores de trabajo de adhesión y presentan un trabajo de adhesión práctica mayor que el segundo conjunto. Las uniones del primer conjunto corresponden a polímeros termoplásticos modificados o polímeros con tratamientos de plasma en la superficie. Las uniones «EPM-TAI/Aluminio» y «PP-X/Aluminio» pertenecen a termoplásticos modificados, mientras que la unión «Hidrogel/PTFE» es una unión tratada con plasma. Exceptuando la unión «Hidrogel/PTFE» este primer conjunto de uniones muestra que el trabajo de adhesión aumenta a razón del trabajo de adhesión. Sin embargo, ya que los valores de W_a se encuentran en un intervalo muy cercano, entre 0.02–0.06 N/m , estos no son útiles para comparar el desempeño entre adhesivos. Por tanto, para las uniones adhesivas de termoplásticos y/o uniones con un tratamiento superficial, el valor del trabajo de adhesión no es significativo para comparar el comportamiento práctico entre uniones, mientras que si es significativo al evaluar el efecto de un tratamiento superficial para una unión.

El segundo conjunto de uniones adhesivas para la prueba de pelado se presentan a valores mayores de trabajo de adhesión, ver extremo derecho de la figura 5.7. Las uniones del segundo conjunto corresponden a hidrogeles adheridos a sólidos polares, apolares y metálicos sin tratamientos superficiales. Cuatro uniones para un adhesivo basado en pAAM-MEA y una unión para el adhesivo basado en PVA. Las uniones «pAAM-MEA/Titanio», «pAAM-MEA/Aluminio» y «pAAM-MEA/Vidrio» aumentan su fuerza de unión adhesiva a razón de su trabajo de adhesión. Los adherentes de estas uniones corresponden a uniones con mayor contribución polar que apolar y con poca heterogeneidad en su superficie. Las uniones «pAAM-MEA/Silicon», «pAAM-MEA/PTFE» y «PVA/Piel de Cerdo» aumentan en fuerza de unión adhesiva hasta un valor máximo (a razón de su trabajo de adhesión) para después disminuir. Los adherentes de estas uniones corresponden a superficies de contribución polar y apolar balanceada (Silicon, Piel de cerdo) y contribución apolar (PTFE) con mayor nivel de heterogeneidad en su superficie. La disminución de la fuerza de la unión después de un valor máximo se ha observado en la literatura [110], este punto máximo describe la condición óptima de la unión adhesiva y muestra que el aumento de la adhesión fundamental no necesariamente conduce a un mejor valor en la fuerza de la unión. El segundo conjunto de uniones muestra que el trabajo de adhesión es poco significativo si se quiere predecir el desempeño de un adhesivo entre un adherente polar y apolar, también muestran que a menor heterogeneidad en la superficie del adherente la fuerza de la unión es mayor. Por tanto, para poder comparar con exactitud el comportamiento entre hidrogeles basados en metacrilatos y polivinilos se requieren más conjuntos de datos con pruebas mecánicas de pelado, en particular de 1) hidrogeles basados en PVA con adherentes

metálicos y 2) de hidrogeles basados en metacrilatos con piel de cerdo y/o adherentes flexibles y rugosos.

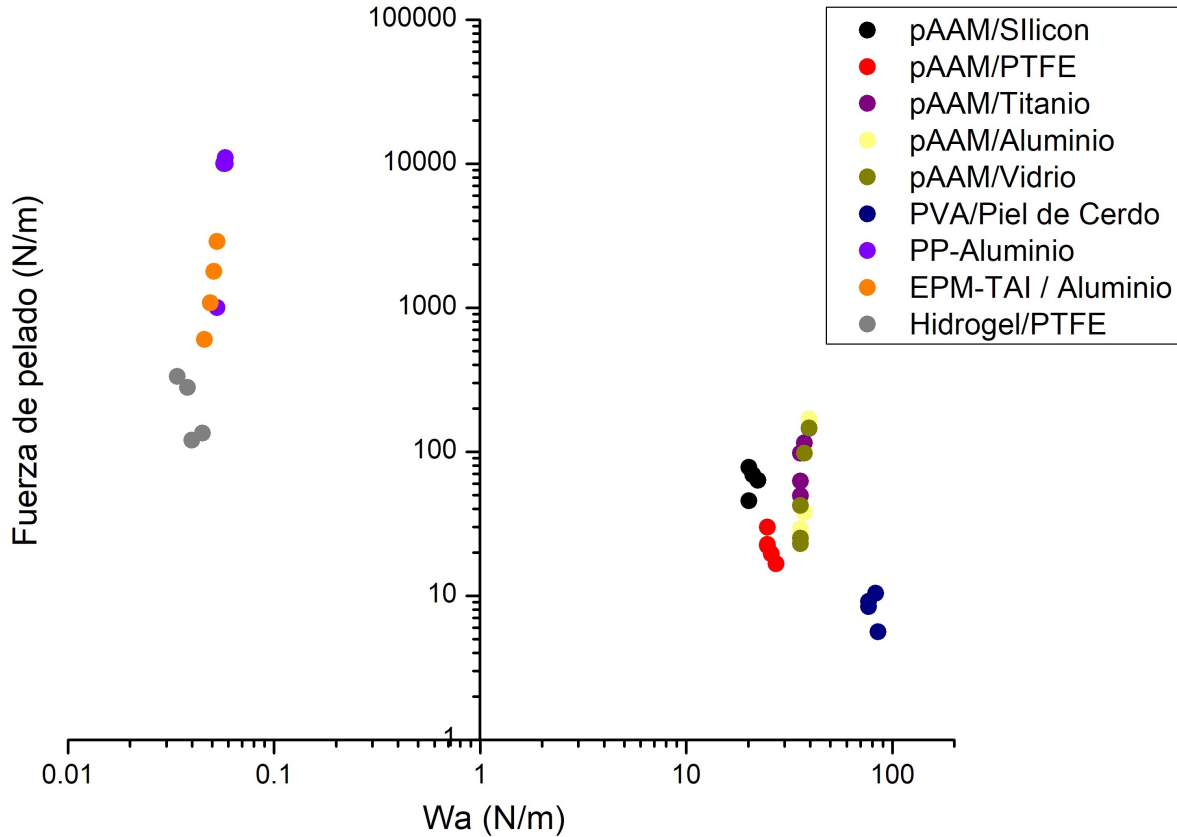


Figura 5.7: Fuerza de distintas uniones adhesivas de acuerdo a una prueba de pelado (N/m) contra su trabajo de adhesión (N/m). Las uniones adhesivas se describen en la tabla 5.11. Ejes con \log_{10} .

Las pruebas de cizalla de distintos adhesivos flexibles muestran distintas capacidades adhesivas de acuerdo a su composición, ver la figura 5.8. Se observan dos conjuntos de datos, el primero con uniones adhesivas arriba de 100 kPa de resistencia, y un segundo conjunto debajo de los 10 kPa de resistencia. Las uniones del primer conjunto corresponden a polímeros termoplásticos modificados y polímeros con tratamientos de plasma en la superficie. La unión «PEU/Aluminio» pertenece a un termoplástico modificado, mientras que la unión «P1/Adherentes» es una unión con tratamiento plasmático. Este primer conjunto de uniones muestra que el trabajo de adhesión aumenta a razón del trabajo de adhesión (para la unión «PEU/Aluminio») y aumentando hasta un valor máximo (para la unión «P1/Adherentes»).

El segundo conjunto de uniones adhesivas, con fuerzas de unión menores 10 kPa corresponden a hidrogeles con adherentes equiparables a la piel humana («PEU/Piel de Cerdo», «PVA/Piel de Cerdo» y «PMMA/Cólageno»). Se observa que las uniones presentan una resistencia similar, pero siendo mayor para la unión con el termoplástico PEU. Los valores de W_a de estas uniones se presentan a valores de W_a parecidos a los obtenidos para el primer conjunto (entre 1 a 30 N/m). Por tanto, el valor de W_a no es significativo para comparar la resistencia al cizallamiento entre distintas uniones, pero si es significativo al evaluar su adhesión frente a distintos adherentes y/o a distintas composiciones.

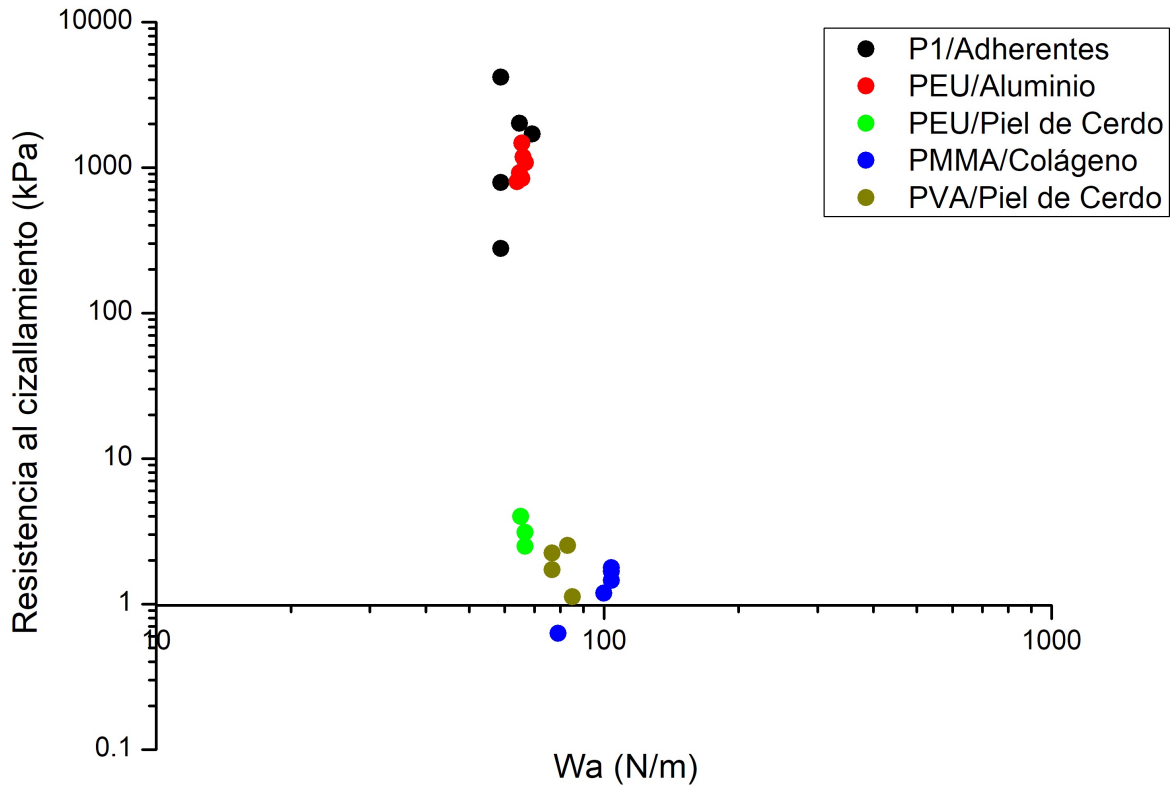


Figura 5.8: Fuerza de distintas uniones adhesivas de acuerdo a una prueba de cizalla (kPa) contra su trabajo de adhesión (N/m). Las uniones adhesivas se describen en la tabla 5.11. Ejes con \log_{10} .

En general, se puede decir que 1) las uniones tratadas con plasma poseen mayor adhesión practica que las uniones que no se tratan con plasma, esta condición se cumple tanto para los adhesivos termoplásticos como para los adhesivos basados en acrilatos y alcohol polivinílico (hidrogeles). 2) Los adherentes que presentan mayor adhesión practica corresponden a sólidos polares y poco rugosos (metales p. ej.) y 3) el trabajo de adhesión puede ser utilizado para estimar que uniones adhesivas presentaran mayor valor de adhesión practica en las pruebas de pelado y cizallamiento, siempre y cuando las uniones que se comparen tengan el mismo tratamiento en su superficie.

p. ej. Basándonos en la figura 5.7, si comparamos una unión adhesiva: pAAM/PTFE ($W_a = 26 \text{ mN/m}$) esperaríamos que su valor de adhesión practica sea mayor que una unión con trabajo de adhesión menor, por ejemplo la unión Hidrogel/PTFE ($W_a = 0.04 \text{ mN/m}$). Sin embargo el valor de adhesión practica de la unión pAAM/PTFE es de 22 mN/m contra 120 mN/m de la unión Hidrogel/PTFE. Esta disparidad sucede porque la unión Hidrogel/PTFE si tiene tratamiento superficial.

A pesar de que las uniones con adhesivos termoplásticos presentan mayor adhesión practica que las uniones con hidrogeles estos no poseen las características deseables para un sólido biomédico (p. ej. absorción de agua y monómeros biocompatibles). Por tanto, si la adhesión practica de un adhesivo biomédico necesita ser optimizada se recomienda optar por un tratamiento superficial con plasma.

Capítulo 6

Conclusiones

Piel de cerdo

- El comportamiento energético de la superficie de piel cerdo no muestra diferencias estadísticamente significativas a 25 y 37°C, ya que la energía superficial total fue de 57.4 ± 4.9 mN/m a 25°C, y la energía de superficie total a 37°C fue de 55.0 ± 7.8 mN/m. Por tanto, las pruebas de adhesión práctica pueden realizarse en cualquiera de las dos condiciones.
- Las interacciones básicas (donadoras) predominan en la superficie de la piel de cerdo tanto a 25 como a 37°C. A 25°C los componentes ácido-base fueron: $\gamma_S^- = 31.0 > \gamma_S^+ = 7.3$ mN/m. Y a 37°C los componentes ácido-base fueron: $\gamma_S^- = 20.6 > \gamma_S^+ = 10.5$ mN/m.

PEG-150/PVA

- El hidrogel PEG-150/PVA es un sólido con superficie omnifílica ya que para los líquidos polares -agua y formamida- los ángulos de contacto fueron menores a 15° y para el líquido apolar -hexadecano- menor a 30°.
- La adhesión de endotelios y fibroblastos será favorecida en la superficie del hidrogel PEG-150/PVA, y puede esperarse que la adhesión de endotelios sea mayor.

Se ha observado en la literatura que la adhesión celular de endotelios se favorece en superficies hidrofílicas con grupos funcionales carbonilo y alcohol en la interfase [90,91]. Mientras que la adhesión celular de fibroblastos ya ha sido probada en superficies con PEG y aminas, mostrando que la adhesión se favorece con grupos amina seguida de la adhesión con grupos PEG [111].

- La adhesión del hidrogel PEG-150/PVA con la piel de cerdo es espontánea, ya que el coeficiente de mojado S es positivo en todos los intervalos de medición ($S_{inst} = 9.9$ mN/m, $S_{eq} = 2.7$ mN/m y $S_t \equiv 4$ mN/m).

NDMX

- La superficie de la membrana NDMX es hidrofílica tanto a 25 como a 37°C, ya que el ángulo de contacto para el líquido polar y apolar -agua y hexadecano- presentaron un ángulo de contacto menor a 50°.

- La energía superficial del NDMX aumenta a razón de la absorción de moléculas de agua en su matriz. A 25°C la energía superficial del sólido (γ_S) aumentó de 58 a 73.4 mN/m con el hinchado y a 37°C aumentó de 46 a 70.2 mN/m.
- La propiedad termoresponsiva de la membrana NDMX permite cambiar el comportamiento de mojado de su superficie. Cambiando de una adhesión espontánea a 25°C a una adhesión no espontánea a 37°C, esto es conveniente para aplicaciones donde células hidrofílicas necesiten ser delaminadas al contacto con la piel humana. El comportamiento de espontaneidad se observa con el coeficiente de mojado S , p. ej. el coeficiente S a 25°C presentó un valor promedio positivo (12.5 mN/m) para ambas condiciones de hinchado, mientras que a 37°C presentó un valor promedio negativo (-36.5 mN/m) para ambas condiciones de hinchado.

Adhesión Práctica y Fundamental

- El trabajo de adhesión termodinámico (W_a) puede ser utilizado para estimar que uniones adhesivas presentaran mayor valor de adhesión práctica en las pruebas de pelado y cizallamiento, siempre y cuando todas las uniones que se comparen hayan recibido tratamiento superficial, o bien, que todas las uniones que se comparen no lo hayan recibido.
- Las uniones con adherentes porosos y con menor cantidad de interacciones polares en la superficie presentaran menores valores de adhesión práctica que las uniones con adherentes de superficie homogénea y predominantemente polar.
- De las uniones caracterizadas se puede esperar que la membrana NDMX hinchada en agua por 1.5 horas presente mejor valor de adhesión práctica al contacto con la piel humana; seguido por el hidrogel PEG-150/PVA sin saturar, y por último, la membrana NDMX hinchada en agua por 3 horas.

6.0.1. Próximos pasos

- Realizar una prueba morfológica a la piel de cerdo (rugosidad) para determinar su efecto en los valores de adhesión
- Realizar pruebas de adhesión mecánica a los hidrogeles y comparar su desempeño con adhesivos similares
- Estudiar y emplear las técnicas de tratamiento superficial con plasma para optimizar el desempeño de las uniones adhesivas «NDMX/Piel» y «PEG-150-PVA/Piel»
- Realizar pruebas de adhesión celular a los hidrogeles
- Estudiar la adhesión práctica y fundamental con un modelo teórico distinto (p, ej. el modelo elástico Hertz-JKR y/o energía libre de Gibbs de mezclado)

Capítulo 7

Anexo

7.1. Protocolo θ_{adv} y θ_{rec}

θ_{adv}

- Limpiar la muestra con aire comprimido.
- Formar una gota de $2 \mu L$ en la punta de la cánula de la jeringa.
- Mover la cánula hacia en medio de la pantalla.
- Elevar la plataforma hasta que entre en contacto con la gota (la cánula debe de quedar posicionada a la mitad de la gota formada).
- Dispensar $1 \mu L$ de líquido a $0.05 \mu L/s$ hasta llegar a un volumen de $3 \mu L$.
- Esperar 30 segundos
- Empezar el registro de datos.
- Dispensar inmediatamente $8 \mu L$ a $0.05 \mu L/s$ hasta llegar a un volumen de $11 \mu L/s$.
- Detener el registro de datos y guardar.

θ_{rec}

- Determinar el volumen inicial ideal (V_a) para la muestra con la gráfica en el trabajo de Huhtamaeki en [15].
- Dejar sobre el sólido el $V_a + 3 \mu L$ sin que la cánula toque el sólido.
- Ajustar la plataforma hasta que el sólido este cerca de la cánula (sin tocar el sólido), permitiendo que la cánula entre en la gota.
- Sustraer volumen de la gota a $2 \mu L/s$ hasta llegar a un volumen de aproximadamente $13 \mu L$ en la gota.
- Esperar 30 segundos.
- Empezar el registro de datos.
- Sustraer inmediatamente líquido de la gota a $0.05 \mu L/s$ hasta remover la gota de la superficie.
- Detener el registro de datos y guardar.

Bibliografía

- [1] Minsik Kong Insang You and Unyong Jeong. Block copolymer elastomers for stretchable electronics. *Accounts of Chemical Research*, 2019.
- [2] Hyo-Ryoung Lim, Hee Seok Kim, Raza Qazi, Young-Tae Kwon, Jae-Woong Jeong, and Woon-Hong Yeo. Advanced soft materials, sensor integrations, and applications of wearable flexible hybrid electronics in healthcare, energy, and environment. *Advanced Materials*, 32(15):1901924, jul 2019.
- [3] Wanglong Zhang, Yiwei Zhang, Yuchen Zhang, Yu Dai, Fan Xia, and Xiaojin Zhang. Adhesive and tough hydrogels: from structural design to applications. *Journal of Materials Chemistry B*, 9(30):5954–5966, 2021.
- [4] Hao He Catherine Jiayi Cai Xu He Huxin Gao Shizhong Yue Changsheng Li Raymond Chee-Seong Seet Hongliang Ren Lei Zhang, Kirthika Senthil Kumar and Jianyong Ouyang. Fully organic compliant dry electrodes selfadhesive to skin for long-term motion-robust epidermal biopotential monitoring. *Nature Communications*, 2020.
- [5] Naresh D. Sanandiya, Suyoung Lee, Sangchul Rho, Hoik Lee, Ick Soo Kim, and Dong Soo Hwang. Tunichrome-inspired pyrogallol functionalized chitosan for tissue adhesion and hemostasis. *Carbohydrate Polymers*, 208:77–85, mar 2019.
- [6] Lu Han, Liwei Yan, Menghao Wang, Kefeng Wang, Liming Fang, Jie Zhou, Ju Fang, Fuzeng Ren, and Xiong Lu. Transparent, adhesive, and conductive hydrogel for soft bioelectronics based on light-transmitting polydopamine-doped polypyrrole nanofibrils. *Chemistry of Materials*, 30(16):5561–5572, jul 2018.
- [7] Robert A. Nawrocki, Hanbit Jin, Sunghoon Lee, Tomoyuki Yokota, Masaki Sekino, and Takao Someya. Self-adhesive and ultra-conformable, sub-300 nm dry thin-film electrodes for surface monitoring of biopotentials. *Advanced Functional Materials*, 28(36):1803279, jul 2018.
- [8] Nicolae Ghetu Dragos Pieptu Cornelia Vasile Frédéric Buron Sylvain Routier Simona Elena Giusca Irina-Draga Caruntu y Lenuja Profire. Andreea-Teodora Iacob, Maria Dragan. Preparation, characterization and wound healing effects of new membranes based on chitosan, hyaluronic acid and arginine derivatives. *Polymers*, 2018.
- [9] Li Zhou, Hua Zheng, Shenqiang Wang, Fengtao Zhou, Bo Lei, and Qiuyu Zhang. Biodegradable conductive multifunctional branched poly(glycerol-amino acid)-based scaffolds for tumor/infection-impaired skin multimodal therapy. *Biomaterials*, 262:120300, dec 2020.

- [10] Robert T. Dehoff. *Thermodynamics in Materials Science, Second Edition*. Crc Press, 2006.
- [11] Alice P. Gast Arthur W. Adamson. *Physical Chemistry Of Surfaces, 6th Edition*. Wiley-Interscience, 1997.
- [12] Richard M. Pashley and Marilyn E. Karaman. *Applied Colloid and Surface Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [13] R. Good. Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review. *J. Adhesion Sci. Technol.*, 1992.
- [14] Anna Rudawska. Mechanical treatment. In *Surface Treatment in Bonding Technology*, pages 87–128. Elsevier, 2019.
- [15] Tommi Huhtamäki, Xuelin Tian, Juuso T. Korhonen, and Robin H. A. Ras. Surface-wetting characterization using contact-angle measurements. *Nature Protocols*, 13(7):1521–1538, jul 2018.
- [16] A. B. D. Cassie. Contact angles. *Discussions of the Faraday Society*, 3:11, 1948.
- [17] Robert N. Wenzel. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial Engineering Chemistry*, 28(8):988–994, 1936.
- [18] Marian Zenkiewicz. Comparative study on the surface free energy of a solid calculated by different methods. *Polymer Testing*, 2006.
- [19] Neumann A. W. An equation of state approach to determine surface tensions of low-energy solids from contact angles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1974.
- [20] D. K. Owens and R. C. Wendt. Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 13(8):1741–1747, aug 1969.
- [21] C.J Van Oss, R.J Good, and M.K Chaudhury. The role of van der waals forces and hydrogen bonds in “hydrophobic interactions” between biopolymers and low energy surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 111(2):378–390, jun 1986.
- [22] Good R. y Chaudhury M. van Oss C. The role of van der waals forces and hydrogen bonds in “hydrophobic interactions” between biopolymers and low energy surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1986.
- [23] Carel J. Van Oss, Manoj K. Chaudhury, and Robert J. Good. Interfacial lifshitz-van der waals and polar interactions in macroscopic systems. *Chemical Reviews*, 88(6):927–941, sep 1988.
- [24] Lara I. Rolo, Ana I. Caco, Antonio J. Queimada, Isabel M. Marrucho, and Joao A. P. Coutinho. Surface tension of heptane, decane, hexadecane, eicosane, and some of their binary mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 47(6):1442–1445, nov 2002.
- [25] F.David Petke and B.Roger Ray. Temperature dependence of contact angles of liquids on polymeric solids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 31(2):216–227, oct 1969.
- [26] N. B. Vargaftik, B. N. Volkov, and L. D. Voljak. International tables of the surface tension of water. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 12(3):817–820, jul 1983.

- [27] Chengyun Ning Lin Zhang Xiongjie Ruan Jingwen Liao Guoxin Tan, Rong Chen. Effects of argon plasma treatment on surface characteristic of photopolymerization pecta-hema hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012.
- [28] Hiroshi Mitomo Fumio Yoshii Long Zhao, Ling Xu. Synthesis of pH-sensitive pvp/cm-chitosan hydrogels with improved surface property by irradiation. *Carbohydrate Polymers*, 2006.
- [29] Gustavo Abel Abraham Mariía del Mar Fernández Antonio López Bravo Julio San Román Alvaro Antonio Alencar de Queiroz, Humberto Gomes Ferraz. Development of new hydroactive dressings based on chitosan membranes: Characterization and in vivo behavior. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2003.
- [30] Carlos Peniche M. Eugenia Cohen. Blanca Vázquez, Julio San Roman. Polymeric hydrophilic hydrogels with flexible hydrophobic chains. control of the hydration and interactions with water molecules. *Macromolecules*, 1997.
- [31] Katsuhiko Nakamae, Takashi Miyata, and Tsunetaka Matsumoto. Surface studies on the ultrathin membrane prepared by spreading the polymer solution on a water surface. *Journal of Membrane Science*, 69(1-2):121–129, apr 1992.
- [32] Yanlei Su Wei Wang Yanan Liu Jing Xue Jialin Cao Jianliang Shen Runnan Zhang Zhongyi Jianga Fei Wang, Mingrui He. In situ construction of chemically heterogeneous hydrogel surfaces toward near-zero-flux-decline membranes for oil-water separation. *Journal of Membrane Science*, 2020.
- [33] Ismet Kayab. Musa Kamacia. Melamine-based poly(azomethine) hydrogels: Mechanical, biodegradability, drug loading and antibacterial properties. *European Polymer Journal*., 2018.
- [34] Lucas F. B. Nogueira, Bianca C. Maniglia, Delia R. T. Blácido, and Ana P. Ramos. Organic-inorganic collagen/iota-carrageenan/hydroxyapatite hybrid membranes are bioactive materials for bone regeneration. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(39):48004, may 2019.
- [35] S. Varvarenko, A. Voronov, V. Samaryk, I. Tarnavchyk, N. Nosova, A. Kohut, and S. Voronov. Covalent grafting of polyacrylamide-based hydrogels to a polypropylene surface activated with functional polyperoxide. *Reactive and Functional Polymers*, 70(9):647–655, sep 2010.
- [36] Lokendrakumar C. Bengani, Gary W. Scheiffele, and Anuj Chauhan. Incorporation of polymerizable surfactants in hydroxyethyl methacrylate lenses for improving wettability and lubricity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 445:60–68, may 2015.
- [37] Heiko Evans y Katharine Pult. How important are surface properties for successful contact lens wear? *Optician*, 5:14–18, 01 2012.
- [38] Carmen A. Gafitanu, Daniela Filip, Corina Cernatescu, Constanta Ibanescu, Maricel Danu, Elena Paslaru, Daniela Rusu, Cristina G. Tuchiluş, and Doina Macocinschi. Formulation and evaluation of anise-based bioadhesive vaginal gels. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 83:485–495, oct 2016.

- [39] Jérôme Mulhbacher, Pompilia Ispas-Szabo, Mathieu Ouellet, Serge Alex, and Mircea Alexandru Mateescu. Mucoadhesive properties of cross-linked high amylose starch derivatives. *International Journal of Biological Macromolecules*, 40(1):9–14, dec 2006.
- [40] Tarnveer S. Bhamra, Brian J. Tighe, and Jiffan Li. High modulus hydrogels for ophthalmic and related biomedical applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 107(5):1645–1653, oct 2018.
- [41] Ganeswar Dalei, Subhraseema Das, and Smruti Prava Das. Non-thermal plasma assisted surface nano-textured carboxymethyl guar gum/chitosan hydrogels for biomedical applications. *RSC Advances*, 9(3):1705–1716, 2019.
- [42] Lien-Huang Lee, editor. *Adhesion Science and Technology*. Plenum Press, New York, 1975.
- [43] K.L. Mittal, editor. *Adhesion Measurement Of Films And Coatings*. VSP, 1995.
- [44] Donglin Gan, Ziqiang Huang, Xiao Wang, Lili Jiang, Chaoming Wang, Mingyu Zhu, Fuzeng Ren, Liming Fang, Kefeng Wang, Chaoming Xie, and Xiong Lu. Graphene oxide-templated conductive and redox-active nanosheets incorporated hydrogels for adhesive bioelectronics. *Advanced Functional Materials*, 30(5):1907678, nov 2019.
- [45] Alphonsus V. Pocius. *Adhesion and Adhesives Technology: An Introduction*. Hanser, 2012.
- [46] Aurelie Serrero, Stephane Trombotto, Yves Bayon, Philippe Gravagna, Suzelei Montanari, and Laurent David. Polysaccharide-based adhesive for biomedical applications: Correlation between rheological behavior and adhesion. *Biomacromolecules*, 12(5):1556–1566, mar 2011.
- [47] Sharon W. T. Chew, Ankur H. Shah, Mengjia Zheng, Hao Chang, Christian Wiraja, Terry W. J. Steele, and Chenjie Xu. A self-adhesive microneedle patch with drug loading capability through swelling effect. *Bioengineering & Translational Medicine*, 5(2), feb 2020.
- [48] Eugene Lih, Jung Seok Lee, Kyung Min Park, and Ki Dong Park. Rapidly curable chitosan-PEG hydrogels as tissue adhesives for hemostasis and wound healing. *Acta Biomaterialia*, 8(9):3261–3269, sep 2012.
- [49] Naresh D. Sanandhiya, Suyoung Lee, Sangchul Rho, Hoik Lee, Ick Soo Kim, and Dong Soo Hwang. Tunichrome-inspired pyrogallol functionalized chitosan for tissue adhesion and hemostasis. *Carbohydrate Polymers*, 208:77–85, mar 2019.
- [50] Dedai Lu, Hongsen Wang, Ting’e Li, Yunfei Li, Fajuan Dou, Shaobo Sun, Hongyun Guo, Shiqi Liao, Zhiwang Yang, Qiangbing Wei, and Ziqiang Lei. Mussel-inspired thermoresponsive polypeptide-pluronic copolymers for versatile surgical adhesives and hemostasis. *ACS Applied Materials Interfaces*, 9(20):16756–16766, may 2017.
- [51] Martin K. McDermott, Tianhong Chen, Christina M. Williams, Kolleen M. Markley, and Gregory F. Payne. Mechanical properties of biomimetic tissue adhesive based on the microbial transglutaminase-catalyzed crosslinking of gelatin. *Biomacromolecules*, 5(4):1270–1279, apr 2004.

- [52] Jude I. Ngadaonye, Luke M. Geever, Kelsey E. McEvoy, John Killion, Damien B. Brady, and Clement L. Higginbotham. Evaluation of novel antibiotic-eluting thermoresponsive chitosan-PDEAAm based wound dressings. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 63(17):873–883, jun 2014.
- [53] Tahkur Singh Babra, Akash Trivedi, Colin N. Warriner, Nicholas Bazin, Dario Castiglione, Clive Sivour, Wayne Hayes, and Barnaby W. Greenland. Fluoride degradable and thermally debondable polyurethane based adhesive. *Polymer Chemistry*, 8(46):7207–7216, 2017.
- [54] Xing Li, Yan Deng, Jinlei Lai, Gai Zhao, and Shengyi Dong. Tough, long-term, water-resistant, and underwater adhesion of low-molecular-weight supramolecular adhesives. *Journal of the American Chemical Society*, 142(11):5371–5379, feb 2020.
- [55] ASTM. Standard test method for strength properties of tissue adhesives in lap-shear by tension loading. f2255-03., 2003.
- [56] ASTM. Standard test method for strength properties of tissue adhesives in t-peel by tension loading. f2256-03., 2003.
- [57] Jacob N. Israelachvili. Intermolecular and surface forces. In *Intermolecular and Surface Forces*, page iii. Elsevier, 2011.
- [58] Hossein Yazdani-Ahmadabadi, Saeed Rastegar, and Zahra Ranjbar. A modified de-gennes's trumpet model for the prediction of practical adhesion of dynamically- and structurally heterogeneous polymeric networks on solid surfaces. *RSC Advances*, 5(61):49400–49407, 2015.
- [59] P. G. de Gennes. Soft adhesives. *Langmuir*, 12(19):4497–4500, jan 1996.
- [60] V. Dutschk, E. Pisanova, S. Zhandarov, and B. Lauke. Fundamental and practical adhesion in polymer-fiber systems. *Mechanics of Composite Materials*, 34(4):309–320, jul 1998.
- [61] Carl P. Tripp y Shane C. O. Neill William T. Y. Tze, Douglas J. Gardner. Cellulose fiber/polymer adhesion: effects of fiber/matrix interfacial chemistry on the micromechanics of the interphase. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 20(15):1649–1668, jan 2006.
- [62] L.Q.N. Tran C. Dupont-Gillain I. Verpoest y A.W. Van Vuure C.A. Fuentes, G. Brughmans. Mechanical behaviour and practical adhesion at a bamboo composite interface: Physical adhesion and mechanical interlocking. *Composites Science and Technology*, 109:40–47, mar 2015.
- [63] A. C. Miller and J. C. Berg. The prediction of adhesion between polymer matrices and silane-treated glass surfaces in filled composites. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 16(5):495–507, jan 2002.
- [64] Lortie Frédéric Gérard Pierre & Maupetit Jérôme. Beguinél Johanna, Gérard Jean-François. New continuous fiber reinforced thermoplastic composites: An analysis of interfacial adhesion from the micro scale to the macro scale. In *20th International Conference on Composite Materials Copenhagen, 19-24th July 2015*, 2015.

- [65] Alejandra Pardo-Cervantes, Josefina Viades-Trejo, and Jesús Gracia-Fadrique. Activity coefficients at infinite dilution and critical micelle concentrations of poly(oxy-1,2-ethanedyl), α -tridecyl- ω -hydroxy ethers (c13ei=6,10,18) in aqueous media by the volmer surface equation of state and group contributions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(6):2812–2817, may 2011.
- [66] Yiqiu Tan and Meng Guo. Using surface free energy method to study the cohesion and adhesion of asphalt mastic. *Construction and Building Materials*, 47:254–260, oct 2013.
- [67] Anna Zdziennicka, Joanna Krawczyk, Katarzyna Szymczyk, and Bronisław Jańczuk. Components and parameters of liquids and some polymers surface tension at different temperature. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 529:864–875, sep 2017.
- [68] Q. Zhao, Y. Liu, and E.W. Abel. Effect of temperature on the surface free energy of amorphous carbon films. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(1):174–183, dec 2004.
- [69] H. Kamusewitz and W. Possart. The static contact angle hysteresis obtained by different experiments for the system PTFE/water. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 5(4):211–215, oct 1985.
- [70] Emil Chibowski, Alfonso Ontiveros-Ortega, and Rafael Perea-Carpio. On the interpretation of contact angle hysteresis. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 16(10):1367–1404, jan 2002.
- [71] Henryk Radelczuk, Lucyna Holysz, and Emil Chibowski. Comparison of the lifshitz-van der waals acid-base and contact angle hysteresis approaches for determination of solid surface free energy. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 16(12):1547–1568, jan 2002.
- [72] Andrés Adolfo Velasco Medina. Dispositivo para el control de temperatura de jeringas de precisión. IMPI: MX/u/2021/00592.
- [73] Artur Summerfield, Francois Meurens, and Meret E. Ricklin. The immunology of the porcine skin and its value as a model for human skin. *Molecular Immunology*, 66(1):14–21, jul 2015.
- [74] Yonggan Yan, Jun Huang, Xiaoyong Qiu, Xin Cui, Shulei Xu, Xunwei Wu, Peng Yao, and Chuanzhen Huang. An ultra-stretchable glycerol-ionic hybrid hydrogel with reversible gelid adhesion. *Journal of Colloid and Interface Science*, 582:187–200, jan 2021.
- [75] Jinjun Zhou, Adrian P. Defante, Fei Lin, Ying Xu, Jiayi Yu, Yaohua Gao, Erin Childers, Ali Dhinojwala, and Matthew L. Becker. Adhesion properties of catechol-based biodegradable amino acid-based poly(ester urea) copolymers inspired from mussel proteins. *Biomacromolecules*, 16(1):266–274, nov 2014.
- [76] Atul Nayak, Diganta B. Das, Tzu C. Chao, and Victor M. Starov. Spreading of a lidocaine formulation on microneedle-treated skin. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 104(12):4109–4116, dec 2015.

- [77] Seung-Hyun Jun, Seol-Hoon Lee, Seoyeon Kim, Sun-Gyoo Park, Cheon-Koo Lee, and Nae-Kyu Kang. Physical properties of TEMPO-oxidized bacterial cellulose nanofibers on the skin surface. *Cellulose*, 24(12):5267–5274, sep 2017.
- [78] Ahmed Elkhyat, Carol Courderot-Masuyer, Sophie Mac-Mary, Stephanie Courau, Tijani Gharbi, and Philippe Humbert. Assessment of spray application of saint GERVAISR water effects on skin wettability by contact angle measurement comparison with bidistilled water. *Skin Research and Technology*, 10(4):283–286, nov 2004.
- [79] L. Bromberg, X. Liu, I. Wang, S. Smith, K. Schwicker, Z. Eller, and G.K. German. Control of human skin wettability using the pH of anionic surfactant solution treatments. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 157:366–372, sep 2017.
- [80] V.B. Fainerman, A.V. Makievski, and R. Miller. The analysis of dynamic surface tension of sodium alkyl sulphate solutions, based on asymptotic equations of adsorption kinetic theory. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 87(1):61–75, jul 1994.
- [81] Young Chan Ko, Jin Hee Lee, Hyoung Jin Kim, and Yong Kiel Sung. The fundamental absorbency mechanisms of hygiene paper. *Journal of Korea Technical Association of the Pulp and Paper Industry*, 48(5):85, oct 2016.
- [82] Sergio Alberto Bernal-Chávez, Sergio Alcalá-Alcalá, Maykel González-Torres, María Luisa Del Prado-Audelo, and Gerardo Leyva-Gómez. PG-150 distearate-PVA self-healing hydrogel: Potential application in tissue engineering. *Materials Letters*, 308:131176, feb 2022.
- [83] Jesús Eduardo López-Barriguete. Takashi Isoshima y Emilio Bucio. Development and characterization of thermal responsive hydrogel films for biomedical sensor application. *Materials Research Express*, 2018.
- [84] D. Li and A.W. Neumann. Equation of state for interfacial tensions of solid-liquid systems. *Advances in Colloid and Interface Science*, 39:299–345, apr 1992.
- [85] Anna Rudawska and Elżbieta Jacniacka. Evaluating uncertainty of surface free energy measurement by the van oss-chaudhury-good method. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 82:139–145, apr 2018.
- [86] Anna Rudawska and Elżbieta Jacniacka. Analysis for determining surface free energy uncertainty by the owen-wendt method. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 29(4):451–457, jun 2009.
- [87] Helma Vakili, Mohsen Mohseni, Hesam Makki, Hossein Yahyaei, Hossein Ghanbari, Alba González, and Lourdes Irusta. Synthesis of segmented polyurethanes containing different oligo segments: Experimental and computational approach. *Progress in Organic Coatings*, 150:105965, jan 2021.
- [88] Xi Chen and Tetsushi Taguchi. Enhanced skin adhesive property of hydrophobically modified poly(vinyl alcohol) films. *ACS Omega*, 5(3):1519–1527, jan 2020.
- [89] Kara L. Menzies and Lyndon Jones. The impact of contact angle on the biocompatibility of biomaterials. *Optometry and Vision Science*, 87(6):387–399, jun 2010.

- [90] Yusuke Arima and Hiroo Iwata. Effect of wettability and surface functional groups on protein adsorption and cell adhesion using well-defined mixed self-assembled monolayers. *Biomaterials*, 28(20):3074–3082, jul 2007.
- [91] R. Tzoneva, N. Faucheux, and T. Groth. Wettability of substrata controls cell–substrate and cell–cell adhesions. *Biochimica et Biophysica Acta BBA - General Subjects*, 1770(11):1538–1547, nov 2007.
- [92] James M. Anderson. Inflammatory response to implants. *ASAIO Journal*, 34(2):101–107, apr 1988.
- [93] Robert Langer and Joseph P. Vacanti. Tissue engineering. *Science*, 260(5110):920–926, may 1993.
- [94] Sepideh Zangi, Iman Hejazi, Javad Seyfi, Ehsan Hejazi, Hossein Ali Khonakdar, and Seyyed Mohammad Davachi. Tuning cell adhesion on polymeric and nanocomposite surfaces: Role of topography versus superhydrophobicity. *Materials Science and Engineering: C*, 63:609–615, jun 2016.
- [95] Congcong Cui, Guojie Liu, He Gao, Min Wang, and Jun Gao. Spiropyran-based photo- and thermal-responsive smart polymer with controllable wettability. *Polymer*, 253:124995, jun 2022.
- [96] Kazutoshi Haraguchi, Huan-Jun Li, and Liyuan Song. Unusually high hydrophobicity and its changes observed on the newly-created surfaces of PNIPA/clay nanocomposite hydrogels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 326(1):41–50, oct 2008.
- [97] Momen S. A. Abdelaty. The influence of pH/salt concentrations on tuning lower critical solution temperature of poly(NIPAAm-co-DMAA-co-DTBAVA) multi-environmentally terpolymer. *Journal of Polymers and the Environment*, jun 2022.
- [98] Xiaoguang Fan, Shiya Gu, Liyan Wu, and Lei Yang. Preparation and characterization of thermoresponsive poly(isopropylacrylamide) copolymers with enhanced hydrophilicity. *e-Polymers*, 20(1):561–570, jan 2020.
- [99] Dan Liu, Tao Wang, Xinxing Liu, and Zhen Tong. Accelerated cell sheet detachment by copolymerizing hydrophilic PEG side chains into PNIPAm nanocomposite hydrogels. *Biomedical Materials*, 7(5):055008, sep 2012.
- [100] Yoshikatsu Akiyama, Akihiko Kikuchi, Masayuki Yamato, and Teruo Okano. Accelerated cell-sheet recovery from a surface successively grafted with polyacrylamide and poly(n-isopropylacrylamide). *Acta Biomaterialia*, 10(8):3398–3408, aug 2014.
- [101] K. L. Mittal. Interfacial chemistry and adhesion: recent developments and prospects. *Pure and Applied Chemistry*, 52(5):1295–1305, jan 1980.
- [102] V. Kovačević, M. Leskovic, S. Lučić Blagojević, and D. Vrsaljko. Complex adhesion effects of inorganic nanofillers vs microfillers in polymer composites. *Macromolecular Symposia*, 221(1):11–22, jan 2005.
- [103] M. Connor and J.-E. Bidaux y J.-A. E. Manson. A criterion for optimum adhesion applied to fibre reinforced composites. *Journal of Materials Science*, 32(19):5059–5067, 1997.

- [104] Yongtao Ding, Zhirong Xin, Ying Gao, Jinghua Yin, and Giovanna Costa. Functionalization of an ethylene-propylene copolymer with allyl(3-isocyanate-4-tolyl) carbamate. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41(4):387–402, jan 2003.
- [105] Rashi Walia, Behnam Akhavan, Elena Kosobrodova, Alexey Kondyurin, Farshad Oveissi, Sina Naficy, Giselle C. Yeo, Morgan Hawker, David L. Kaplan, Fariba Dehghani, and Marcela M. Bilek. Hydrogel-solid hybrid materials for biomedical applications enabled by surface-embedded radicals. *Advanced Functional Materials*, 30(38):2004599, jul 2020.
- [106] Tatyana S. Sazanova, Kseniia V. Otvagina, Sergey S. Kryuchkov, Dmitriy M. Zarubin, Diana G. Fukina, Andrey V. Vorotyntsev, and Ilya V. Vorotyntsev. Revealing the surface effect on gas transport and mechanical properties in nonporous polymeric membranes in terms of surface free energy. *Langmuir*, 36(43):12911–12921, oct 2020.
- [107] Lijie Duan Jianyu Xu, Guanghui Gao and Guoxing Sun. Protein and hydrophobic association-regulated hydrogels with adhesive adjustability in different materials. *Adv. Mater. Interfaces*, 2020.
- [108] Chang-Sheng Liang, Zhong-Fei Lv, Yang Bo, Jia-Yang Cui, and Shi-Ai Xu. Effect of modified polypropylene on the interfacial bonding of polymer–aluminum laminated films. *Materials Design*, 81:141–148, sep 2015.
- [109] Andri K. Riau, Debasish Mondal, Gary H. F. Yam, Melina Setiawan, Bo Liedberg, Subbu S. Venkatraman, and Jodhbir S. Mehta. Surface modification of PMMA to improve adhesion to corneal substitutes in a synthetic core–skirt keratoprosthesis. *ACS Applied Materials Interfaces*, 7(39):21690–21702, sep 2015.
- [110] W. Gutowski. Physico-chemical criteria for maximum adhesion. part i: Theoretical concepts and experimental evidence. *The Journal of Adhesion*, 19(1):29–49, jan 1985.
- [111] N Faucheux, R Schweiss, K Lützow, C Werner, and T Groth. Self-assembled monolayers with different terminating groups as model substrates for cell adhesion studies. *Biomaterials*, 25(14):2721–2730, jun 2004.