



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

Síntesis y Caracterización de membranas poliméricas basadas
en Poli(dimetilsiloxano)/Poli(alcohol vinílico) entrecruzadas con
Genipin y Glutaraldehído

TESIS

QUE PARA OPTAR EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

JORGE ALEJANDRO BENÍTEZ MARTÍNEZ

TUTOR PRINCIPAL

DR. FRANCISCO MANUEL SÁNCHEZ ARÉVALO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DR. MATHIEU HAUTEFEUILLE
FACULTAD DE CIENCIAS, UNAM

DR. DIEGO SOLÍS IBARRA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., Junio 2019



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.

*The horse is prepared
against the day of battle,
but the victory belongs to
the LORD*

Proverbs 21:31

Esta tesis la quiero dedicar a los mejores padres que Dios pudo haberme dado, Jorge Benitez y Adriana Martinez; a los mejores hermanos y compañeros de aventuras, Sofia Benitez y Mauricio Benitez, y a mi amada prometida Samanta Alvarez, quienes han sido las personas más importantes en mi vida, mi ejemplo a seguir, mi motivación, mi gran apoyo y fortaleza en los momentos más difíciles.

Gracias por que sin su apoyo incondicional este sueño no hubiera sido posible.

Los amo

Agradecimientos

En estas líneas me gustaría agradecer a las instituciones y personas que me brindaron su apoyo y ayuda para la realización de este trabajo.

Primero agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme una educación de excelencia y calidad, además de su gran acervo bibliográfico que me permitió consultar.

Al instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) por la oportunidad brindada para la continuación de mi formación profesional, en especial a mi tutor el Dr. Francisco Manuel Sánchez Arévalo del laboratorio de mecánica y micro-mecánica de sólidos quien me brindó su apoyo y guía para la realización de este proyecto.

A los técnicos académicos del IIM que contribuyeron en la caracterización físico-química de los materiales desarrollados en este trabajo, en especial a: a la M. en C. Adriana Tejada Cruz, al Ing. Carlos Flores Morales, al Quím. Miguel Ángel Canseco y a la Q.F.B. Karla Eriseth Reyes Morales.

A CONACyT y PAEP por las becas otorgadas para la realización de mis estudios de maestría.

Al proyecto PAPIIT IN104118, así como al proyecto CONACyT 293691, por el financiamiento otorgado para la realización de este proyecto.

Al Laboratorio Nacional de Soluciones Biomimética para Diagnóstico y Terapia, en especial al Dr. Mathieu Hautefeuille, miembro de mi comité tutor, y al Dr. Genaro Vázquez Victorio por abrirme las puertas de su laboratorio, y por su asesoría en el desarrollo del proyecto .

Al Dr. Diego Solis Ibarra miembro de mi comité tutor por su tiempo y apoyo durante el desarrollo del proyecto.

A mis compañeros de laboratorio y clases, Jonathan , Marisol, Laylet, Nadia por brindarme su ayuda y apoyo cuando lo requería.

A mis Sinodales: Dr. Ricardo Vera Graziano, Dra. Michelín Álvarez Camacho, Dr. Victor Hugo Meza Laguna y al Dr. Fernando Velázquez Villegas, por el tiempo dedicado a la revisión y corrección de este trabajo.

Índice general

Resumen	XII
Introducción	XIII
Objetivos	XV
Hipótesis	XVI
1. Antecedentes	1
1.1. La piel humana	1
1.1.1. Estructura, funciones y propiedades mecánicas	1
1.1.2. Lesiones en la piel	3
1.2. Materiales utilizados en lesiones de la piel	6
1.2.1. Elastómeros	9
1.3. Nanotubos de Carbono	12
2. Metodología y técnicas experimentales	15
2.1. Síntesis de las mezclas poliméricas.	15
2.2. PVA y sus mezclas	16
2.2.1. Preparación del PVA	16
2.2.2. PDMS y sus mezclas	16
2.3. Caracterización físico-química	18
2.3.1. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier	18
2.3.2. Difracción de rayos X	19
2.3.3. Microscopia de fuerza atómica	20
2.3.4. Pruebas de Hinchamiento	21
2.3.5. Análisis térmico.	22
2.3.6. Ángulo de contacto	24
2.4. Caracterización Mecánica	25
2.4.1. Tracción Uniaxial.	25
2.4.2. Parámetros estructurales relevantes.	29

3. Resultados	31
3.1. Membranas de las mezclas poliméricas	31
3.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier FTIR	32
3.3. Cristalinidad de las membranas	34
3.4. Interacción entre la superficie de las mezclas poliméricas con el agua	37
3.4.1. Rugosidad y mojabilidad de las superficies	37
3.4.2. Hinchamiento	40
3.5. Estabilidad térmica de las mezclas	43
3.6. Temperaturas críticas de transición	45
3.7. Comportamiento mecánico en tracción uniaxial	46
3.8. Parámetros estructurales relevantes.	53
4. Conclusiones	55
Apéndices	57

Índice de figuras

1.1.	Diagrama ilustrativo de la estructura de la piel.	2
1.2.	Estructura química del Poli(dimetilsiloxano).	9
1.3.	Estructura química del Poli(alcohol vinílico).	10
1.4.	Estructura química del Quitosano.	11
1.5.	Estructura química del Genipin.	11
1.6.	Dibujo ilustrativo de Nanotubos de carbono a) MWCNT's b)SWCNT's, imagen tomada de Andrade Guel et al. [1].	12
2.1.	Diagrama difracción de rayos X donde se ilustra como los rayos X inciden en los átomos y estos redireccionan a los rayos X hacia un detector cuando se cumple la ley de Bragg.	19
2.2.	Diagrama ilustrativo del funcionamiento de AFM.	20
2.3.	Gráfica típica de una prueba de DSC	24
2.4.	Diagrama de ángulo de contacto	25
2.5.	Forma y dimensiones de la probeta usada para la prueba de tracción uniaxial.	25
2.6.	Diagrama de la prueba de Tracción Uniaxial.	26
2.7.	Probador de tensión uniaxial desarrollado en el laboratorio de mecánica y micro-mecánica de sólidos.	28
3.1.	Imagen de los siete materiales con composición química diferente en forma de membranas circulares.	32
3.2.	Espectros de FTIR para cada una de las mezclas poliméricas desarrolladas.	33
3.3.	Patrones de difracción de rayos X para las mezclas poliméricas desarrolladas.	36
3.4.	Imágenes de la rugosidad de los distintos materiales.	38
3.5.	Gráfica de ángulo de contacto para los diferentes materiales.	39
3.6.	Prueba de hinchamiento donde se evalúa la capacidad de absorción de agua en función al tiempo.	42
3.7.	Estabilidad térmica de los diferentes materiales obtenida por TGA	43
3.8.	Temperaturas críticas de transición vítrea, de cristalización y de fusión T_g , T_c y T_m	45

3.9. Curvas representativas de esfuerzo <i>vs.</i> razón de elongación para las mezclas poliméricas desarrolladas. Líneas continuas muestran los ajustes realizados mientras que las líneas punteadas corresponden a datos experimentales.	47
3.10. Gráfica de los módulos de Young obtenidos para los diferentes materiales al equilibrio de hidratación.	48
3.11. Diagramas de criterios para obtener a) el esfuerzo de cedencia y b) el módulo secante de acuerdo a la norma ASTM D638	50
3.12. Diagrama para típico para localizar el esfuerzo de cedencia intrínseco y extrínseco en polímeros.	50
3.13. Curvas de esfuerzo razón de elongación para los distintos materiales, con sus respectivas segundas derivadas para la ubicación del punto de inflexión, las líneas punteadas representan las segundas derivadas.	51
1. Plano del cortador utilizado para obtener las probetas para la prueba de tracción uniaxial.	58

Índice de tablas

1.1. Valores reportados para el módulo de elasticidad de la piel humana determinados mediante mediciones <i>in vivo</i>	3
1.2. Clasificación de los equivalentes cutáneos	7
1.3. Marcas comerciales de sustitutos cutáneos temporales.	8
2.1. Descripción y nomenclatura de las mezclas poliméricas desarrolladas. En las últimas 4 mezclas de la tabla se utilizó una proporción 7:3; siete partes de PDMS y las otras tres partes incluyen las mezclas de PVA y CS. . .	15
3.1. Tabla de valores de cristalinidad para los distintos materiales.	34
3.2. Tabla de rugosidad para los diferentes materiales.	37
3.3. Tabla de los valores de ángulo de contacto para cada uno de las mezclas.	37
3.4. Tabla de porcentaje de hinchamiento de agua para diferentes materiales después de 20 días.	41
3.5. Tabla de pérdida en porcentaje de peso para diferentes intervalos de temperaturas de los diferentes materiales.	44
3.6. Temperaturas críticas de cada material.	46
3.7. Tabla de valores de módulo corte μ , módulo de Young E , esfuerzo al límite de proporcionalidad σ_{lp} , esfuerzo de cedencia intrínseco σ_{yI} para los distintos materiales a hasta al equilibrio de hidratación	52
3.8. Valores de densidad de entrecruzamiento, tamaño de poro y peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento para los distintos materiales; φ_c se refiere a la densidad de entrecruzamiento, M_c representa peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento y D_N es el tamaño de poro o tamaño de malla.	53

Resumen

Actualmente en México, de acuerdo a la Organización Mundial de la Salud (OMS), existen alrededor de 2 millones de personas que sufren lesiones en la piel; ya sea por quemaduras o por úlceras en pie diabético. En ciertas ocasiones la piel se ve sumamente afectada y su mecanismo de reparación natural no resulta ser suficiente para sanar la herida; por lo tanto, se requiere de tratamientos médicos especializados. Para tratar dichas lesiones se utilizan cubiertas cutáneas; sin embargo, una de las principales limitaciones que se tiene para su aplicación es su costo elevado. El costo de una cubierta cutánea oscila entre 3,000 a 13,000 dolares y únicamente serviría para recubrir 100 cm^2 de superficie lesionada. Dichos costos son difícilmente asequibles para el sistema de salud público en nuestro país. Es por eso que el presente trabajo se enfocó en el desarrollo de matrices poliméricas económicamente accesibles (basadas en Poli(dimetilsiloxano), quitosano y Poli(alcohol vinílico) entrecruzadas con glutaraldehído/genipin) cuyo comportamiento mecánico fuese similar al de la piel humana. Los resultados obtenidos demostraron que a través de la combinación del PDMS con CS, PVA y sus respectivos agentes entrecruzantes (GA y GEN) fue posible modificar satisfactoriamente propiedades físico-químicas hasta alcanzar las deseables en ingeniería de tejidos y aplicaciones médicas; dentro de dichas propiedades destacan el módulo elástico, hidrofiliidad, rugosidad superficial, capacidad de absorción de agua y estabilidad térmica.

Introducción

Es sabido que la piel es un órgano que nos protege del medio ambiente, por tal motivo este puede sufrir daños por diferentes mecanismos; térmico (quemaduras), mecánico (úlceras o cortaduras), o químico, las cuales pueden afectar al tejido gravemente. Tanto las lesiones por quemaduras como las úlceras en el pie diabético se encuentran dentro de las principales causas de morbilidad en México de acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS).

La mejor estrategia para lidiar con este problema claramente es la prevención; sin embargo, los tratamientos especializados para el tratamiento de las lesiones en piel, actualmente son necesarios, debido a su gran prevalencia. Dentro de los principales tratamientos se encuentra el uso de autoinjertos, isoinjertos, aloinjertos y xenoinjertos; a pesar de que son ampliamente utilizados, el riesgo por rechazo, infección o alguna reacción inmunológica está siempre latente [2].

Actualmente en el mundo se han desarrollado materiales denominados como cubiertas cutáneas; las cuales garantizan un ambiente adecuado para recuperación de heridas; sin embargo, estos materiales tienen un costo muy elevado y por lo tanto poco accesible para el sistema de salud público mexicano. Es por eso que en el laboratorio de mecánica y micromecánica de sólidos en el Instituto de Investigaciones en Materiales se decidió emprender la presente investigación; por lo que se decidió sintetizar y caracterizar una mezcla de polímeros cuyo comportamiento físico-químico y mecánico fuese similar al de la piel humana.

En el capítulo uno se presenta la problemática y la revisión de los antecedentes del proyecto. En el capítulo dos se describirá el proceso de síntesis además de una breve descripción de las técnicas usadas para la caracterización físico-química y mecánica de las membranas obtenidas. Por último en el capítulo tres se presentan los resultados de la caracterización físico-química y mecánica, con sus respectivas discusiones y conclusiones.

Objetivos

Objetivo General

Obtener membranas poliméricas base PDMS/PVA entrecruzadas con glutaraldehído y PDMS/CS/PVA entrecruzadas con genipin cuyo comportamiento mecánico sea similar al de la piel humana.

Objetivos Particulares

- Sintetizar membranas poliméricas de PDMS/PVA y PDMS/CS/PVA y evaluar los efectos de los distintos entrecruzantes sobre las propiedades físico-químicas de las membranas.
- Realizar la Caracterización físicoquímica de las mezclas poliméricas obtenidas utilizando las técnicas como la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos-X (XRD), termogravimetría(TGA), Calorimetría diferencial de barrido (DSC), Hinchamiento, Ángulo de Contacto, Tracción uniaxial y Microscopia de fuerza atómica.
- Evaluar el efecto de los nanotubos sobre las propiedades físico-químicas de las redes tales como: Densidad de entrecruzamiento, tamaño de poro, hidrofobicidad y módulo de elasticidad.

Hipótesis

Al agregar glutaraldehído y genipin a las mezclas PDMS/PVA y PDMS/CS/PVA se obtendrán redes poliméricas semi-interpenetradas modificando su estructura química y por consiguiente también su respuesta mecánica. De lo anterior, se espera determinar composiciones químicas en las membranas que permitan obtener un comportamiento mecánico similar al de la piel humana.

Capítulo 1

Antecedentes

Actualmente, en México, se registra que la mayor cantidad de las lesiones en la piel son causadas por quemaduras o por heridas crónicas en pie diabético. Estas dos situaciones se han convertido en un problema importante de salud [3–5]; uno de los tratamientos más comunes para estas lesiones es el uso de cubiertas cutáneas temporales. Una cubierta cutánea, en términos generales, es un material que ayudará a sanar el tejido lesionado; su principal función es proteger la lesión de infecciones causadas por agentes externos presentes en el medio ambiente así como ayudar/propiciar la regeneración de tejido nuevo [6–9].

Una de las principales características que debe cumplir este material es que debe mantener un nivel de humedad óptimo pero que permita el exudado de la herida, tener un grado de transparencia que permita ver la evolución de la herida, presentar un comportamiento mecánico similar al de la piel, además de ser biocompatible [10]. Es por lo anterior que desde hace ya algunas décadas ha surgido la necesidad de sintetizar y caracterizar este tipo de materiales que simulen las propiedades físico-químicas de la piel. Esto tiene como principal objetivo el desarrollo de materiales que puedan actuar como sustitutos o regeneradores de tejido biológico como el de la piel humana; Una de las principales limitaciones para cubrir heridas extensas de la piel es su disponibilidad ya que en México no hay una cultura arraigada de la donación de órganos y mucho menos de piel, para tratamientos que de autoinjertos o aloinjertos; Es por eso que se necesitan cubiertas dérmicas.

1.1. La piel humana

1.1.1. Estructura, funciones y propiedades mecánicas

La piel es el órgano mas grande de nuestro cuerpo; en condiciones normales está constituido por tres diferentes capas. Cada una de ellas tienen un espesor y composición diferentes (Figura 1.1) que le brinda a la piel características peculiares; convirtiéndola así un material complejo. Por lo que sus propiedades físicas podrían variar en función

2 Antecedentes

de factores químicos, ambientales, biomecánicos e incluso fisiológicos [11, 12].

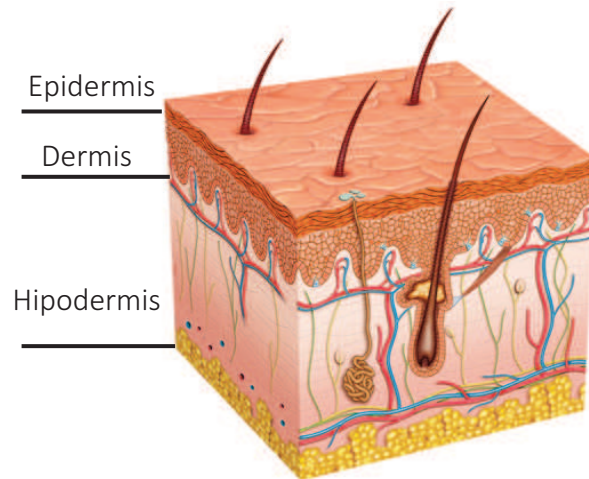


Figura 1.1. Diagrama ilustrativo de la estructura de la piel.¹

La piel además de ser la principal capa protectora de nuestro cuerpo contra el medio ambiente y bacterias, también regula nuestra temperatura. También absorbe la radiación ultravioleta del sol que se aprovecha para la síntesis de vitamina D₃ [13]; además de ser responsable de la secreción de agua y otras sustancias de las que el cuerpo necesita deshacerse.

Como resultado de la complejidad de la piel, asignar valores exactos para cada una de sus propiedades físicas se vuelve complicado. Un ejemplo de lo anterior se puede verificar con el valor del módulo elástico de la piel humana. En la actualidad, se ha reportado en la literatura la existencia de diferentes técnicas de medición para evaluar el módulo elástico de la piel en diferentes zonas del cuerpo humano. En la Tabla 1.1 se muestran los valores reportados para el módulo elástico de la piel humana de acuerdo a la técnica y su respectiva zona de medición.

¹<https://www.freepng.ru/png-6xu5em/>, Noviembre 2018.

Tabla 1.1. Valores reportados para el módulo de elasticidad de la piel humana determinados mediante mediciones *in vivo*.

Autor	Zona	Valor del módulo elástico (MPa)	Técnica
Agache et al. [14]	Región dorsal del antebrazo	0.42-0.85	Torsión
Delalleau et al. [15]	Antebrazo	0.35-0.5	Tensión
Pailler-Mattei et al. [16]	Antebrazo	0.0045-0.008	Indentación
Boyer et al. [17]	Región ventral del antebrazo	0.0062-0.014	Succión
Diridollou et al. [18]	Antebrazo	0.041-0.22	Succión
Elsner et al. [19]	Región ventral del antebrazo	0.25	Succión
Zheng et al. [20]	Planta del pie	0.043-0.118	Indentación
Luboz et al. [21]	Arco de la planta del pie	0.2	Succión

Hoy en día, conocer el comportamiento mecánico de la piel es de suma importancia para la reparación de lesiones o heridas crónicas causadas por enfermedades como la diabetes o incluso accidentes por quemaduras. Existen reportes clínicos donde se ha revelado que si la herida no cierra de primera intención; existirá un riesgo elevado de contractura permanente ² disminuyendo o incluso imposibilitando la movilidad de los miembros afectados del sujeto de por vida [22, 23].

1.1.2. Lesiones en la piel

Es claro que las dos principales causas de lesiones en la piel son la diabetes y las quemaduras. De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS) las quemaduras constituyen un problema de salud pública a nivel mundial, la cual provoca alrededor de 265,000 muertes al año, de las cuales la mayoría se producen en países de bajo y mediano ingreso. En el 2001, casi 11 millones de personas alrededor del mundo sufrieron quemaduras, las cuales necesitaron atención médica debido a su gravedad.

En nuestro país, de acuerdo con el estudio realizado por Moctezuma-Paz et al. [3], el Sistema Nacional de Vigilancia Epidemiológica de la Secretaria de Salud reportó que entre 2009 y 2011, el número de personas que sufrieron quemaduras fue 262,305. Además de que para el año 2013 se reportaron 126,786 nuevos casos y para el primer semestre del 2014 se reportaron otros 65,182 casos mas.

Por otra parte, de acuerdo con la OMS el pie diabético es una infección, ulceración y

²Contractura: Limitación del rango de movimiento natural de ciertas zonas del cuerpo.

destrucción de los tejidos profundos de la extremidad inferior cuya causa es la diabetes mellitus.

México se encuentra en el quinto lugar mundial en prevalencia de la diabetes mellitus con 12 millones de adultos esto de acuerdo a la Federación Internacional de la Diabetes (International Diabetes Federation, IDF).

Conforme al Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI), en México la diabetes mellitus se encuentra en el primer lugar de causas de mortalidad. Los costos en salud y productividad de esta enfermedad ascienden a más de los 85 mil millones de pesos anuales afectando directamente la economía de las familias mexicanas.³ Más del 85 % de las úlceras de pie diabético terminan en amputación de la extremidad por un mal cuidado de ésta [24].

1.1.2.1. Lesiones por quemaduras

Las quemaduras son lesiones en la piel producidas por diversos factores tales como: térmicos, químicos o eléctricos que provocan alteraciones que van desde las simples y fáciles de tratar hasta aquellas en la que se destruye por completo el tejido o incluso músculo y hueso.

Estas lesiones traen como consecuencia infecciones, alteraciones en la retención de líquidos y en la regulación de la temperatura corporal.

Las quemaduras se pueden clasificar dependiendo de la profundidad del daño causado en la piel como de Primer grado, Segundo grado y Tercer grado.

Primer grado

También llamadas quemaduras superficiales y son aquellas en las que se afecta solamente la epidermis. Éstas comúnmente puede deberse a una exposición prolongada al sol. En esta lesión, la epidermis es capaz de regenerarse por si sola sin la necesidad un tratamiento médico especializado.

Segundo grado

Estas quemaduras pueden extenderse hasta la capa más profunda de la dermis. Están asociadas a la exposición de líquidos calientes o por exposición a flamas; se caracterizan por ampollas y enrojecimiento de la zona afectada.

A pesar de que la epidermis y la dermis se ven afectadas, la piel es capaz de regenerarse debido a que toma células de los anexos cutáneos; sin embargo, se pueden aplicar algunos medicamentos para prevenir infecciones y promover la reepitelización.

³González, J. (2016). Declaratoria de emergencia EE-4-2016. Febrero 7, 2019, de Secretaría de Salud, Comité Nacional para la Seguridad en Salud, Subsecretaría de Prevención y Promoción de la Salud, CENAPRECE. Sitio web: http://www.cenaprece.salud.gob.mx/programas/interior/emergencias/descargas/pdf/EE_4.pdf

Tercer grado

Las quemaduras de tercer grado son aquellas que causan un mayor daño debido a que pueden afectar al músculo y hueso. Este tipo de quemaduras suelen deberse a exposición prolongadas de líquidos sumamente calientes, por exposición a llamas, a electricidad o por agentes químicos. Este tipo de quemaduras requieren de tratamientos médicos especializados ya que en ciertos casos pueden provocar la muerte.

Uno de los tratamientos más comunes para las lesiones por quemadura de segundo y tercer grado son los injertos de piel, los cuales según Blume [25] se pueden clasificar como:

- Autoinjertos. Se refiere al injerto proveniente del mismo sujeto, de una zona sana.
- Isoinjertos. Hace referencia a los injertos provenientes de un individuo genéticamente idéntico.
- Aloinjertos. Este tipo de injertos son de individuos de la misma especie, por ejemplo de un donador o de un cadáver.
- Xenoinjertos. Se llama xenoinjerto cuando el injerto proviene de una especie diferente, comúnmente se utiliza piel de cerdo.

El uso de los autoinjertos es el procedimiento, para tratar la herida, con mayor uso en los hospitales; sin embargo, este procedimiento se dificulta cuando el área total de la quemadura es mayor al 25 % [26]. Ésto se debe a que la superficie que se tiene que cubrir es considerablemente extensa por lo que no es conveniente hacerle una herida mas al sujeto. Otra opción que se tiene son los aloinjertos pero debido a la baja cantidad de donantes, suelen ser de un donador cadavérico. Aunque esta solución puede ser viable, el riesgo de rechazo o infecciones es latente [27]. Como última opción se encuentran los xenoinjertos, no obstante el uso de éstos, al ser de una especie diferente, aumenta el riesgo de contraer enfermedad e incrementa la probabilidad de rechazo [2, 27].

1.1.2.2. Úlceras del pie diabético

Las úlceras del pie diabético son lesiones en la piel que se caracterizan por ser profundas. Se pueden clasificar mediante una escala en el sistema Wagner; el cual tiene 5 diferentes grados [28] los cuales se describen a continuación.

Grado 1 Úlcera superficial que involucra daño en todo el espesor de la piel pero no tejidos adyacentes.

Grado 2 Son úlceras con mayor profundidad, penetran hasta los ligamentos pero aun no involucra el hueso o formación de absceso.

Grado 3 Son úlceras que son aun más profundas con celulitis o formación de abscesos, en algunos casos se complica en osteomielitis ⁴.

Grado 4 Son úlceras con gangrena⁵ localizada.

Grado 5 En esta etapa, la gangrena compromete a todo el pie y se requiere de una amputación.

Actualmente uno de los tratamientos con mayor aplicación para el pie diabético es el revestimiento de estas heridas con materiales biocompatibles; principalmente polímeros que garantizan un óptimo ambiente para la herida [29], además de brindar una capa protectora contra agentes externos que pudieran infectarla.

1.2. Materiales utilizados en lesiones de la piel

Como se comentó anteriormente, debido a la gran cantidad de discapacidad que generan las quemaduras y al importante incremento de casos de diabetes en la población mexicana, surge la necesidad de desarrollar materiales y tratamientos para atender dichos problemas.

Es por eso que la química, la biología, la ingeniería y la ciencia de los materiales colaboran estrechamente en un campo multidisciplinario conocido como ingeniería de tejidos. En ella se desarrollan nuevos materiales y métodos para el tratamiento de las heridas de la piel [30]. Es aquí donde la ciencia e ingeniería de los materiales contribuye al estudio y desarrollo de este tipo de materiales capaces de proporcionar características y cualidades convenientes para la recuperación de lesiones cutáneas causadas por quemaduras o heridas crónicas arriba descritas.

De acuerdo con Juárez-Moreno et al. [31] un material adecuado para tratar las heridas de la piel, conocido como equivalente cutáneo, debe ser preferentemente suave, presentar un grado de adherencia moderado con el fin de permitir la fijación en la piel pero sin causar efectos adversos. También debe ser permeable a los líquidos así como permitir el exudado de las heridas, además de protegerlas de los factores ambientales y bacterias.

En la actualidad el uso de equivalentes cutáneos para el tratamiento de lesiones en la piel ha aumentado; por lo cual han surgido un gran número de estos materiales; como se reporta en la literatura [32, 33]. Es por eso que actualmente ya existe una clasificación dependiendo de la estructura anatómica que se pretende tratar como se observa en la Tabla 1.2 [34].

Las estrategias del tratamiento dependen de una combinación de parámetros muy especial entre los que destacan los siguientes: promoción de la reepitelización, prevención temprana del trauma, humedad y exudado de la herida, comodidad [35] e incluso

⁴ Infección súbita o de larga data del hueso o médula ósea, normalmente causada por una bacteria piógena o micobacteria y hongos

⁵ Muerte de tejidos en el cuerpo por falta de irrigación sanguínea

Tabla 1.2. Clasificación de los equivalentes cutáneos

Estructura anatómica	Duración del tratamiento	Origen del material
Epidérmicos	Permanente	Biológico (autólogo)
Dérmicos	Semipermanente	Alogénico, xenogénico
Dermo-epidérmicos	Temporal	Sintético (biodegradable o no biodegradable)

de los efectos de mecano-transducción entre las células y el material durante el proceso de curación. Como se puede apreciar en la literatura, hay una vasta cantidad de materiales los cuales tienen como función el recubrir las heridas crónicas o quemaduras. El tipo de equivalente cutáneo a usar, depende de las características de la herida, por tal motivo no hay un solo material que sea capaz de satisfacer todos los parámetros mencionados con anterioridad por sí solo.

Con el fin de mejorar el proceso de recuperación de la herida cutánea han surgido estudios recientes donde combinan polímeros sintéticos con polímeros naturales [36] o bien con materiales biológicos. En la Tabla 1.3 se puede observar un pequeño resumen de los equivalentes cutáneos actualmente más usados.

A pesar que hay un gran número de trabajos dedicados al estudio de alternativas y tratamientos para tratar heridas en la piel; nadie ha utilizado la mezcla polimérica de PDMS/CS/PVA/GEN. Como se puede apreciar en la Tabla 1.3, ninguno de estos materiales es fabricado en México, por lo que si se quieren utilizar estos materiales para el tratamiento de las heridas por quemaduras o pie diabético en el país se tendrían que importar lo cual aumenta el costo de estos materiales y por ende el de los tratamientos. Lo anterior complica el panorama de salud para las personas con heridas en la piel y por lo tanto se convierte en un problema importante para el sistema nacional de salud de nuestro país. En la Tabla 1.3 se aprecia que la mayoría de materiales utilizados se basan en polímeros con comportamiento mecánico tipo elastómero.

8 Antecedentes

Tabla 1.3. Marcas comerciales de sustitutos cutáneos temporales.

Materiales	País de origen	Descripción	Tipo de material
Integra®	Estados Unidos	Este producto fue desarrollado por Burke et al. [37], este material consiste en dos capas donde la segunda capa es una silicona de $100\mu m$ de espesor, la cual simula la dermis.	Biológico y sintético
Dermagraft®	Estados Unidos	Este material es un material compuesto de ácido poliláctico y ácido poliglicólico el cual funciona como un andamio para la regeneración de piel.	Sintético
Hyalomatrix®	Italia	Este material se considera como un sustituto dérmico sintético creado a partir de ácido hialurónico y una membrana de silicon .	Sintético
Renoskin®	Francia	Este material está compuesto de dos capas, la primera compuesta por colágeno bovino tipo I y la segunda compuesta de una silicona la cual simula las propiedades de la epidermis.	Biológico y sintético
Terudermis®	Japón	Este material esta compuesto de igual manera de dos capas, una de colágeno bovino tipo I y la segunda de una capa de silicona de $100\mu m$ de espesor.	Biológico y sintético
Pelnac®	Japón	Este material es similar al anterior solo que utilizan colágeno porcino y se puede encontrar con la capa de silicona o sin ellas.	Biológico y sintético
Biobrane®	Inglaterra	Esta compuesto de dos capas, la primera capa esta compuesta de una red de nailon entretejido sobre los cuales se encuentran péptidos de colágeno pocino y la segunda capa de silicona que actúa como barrera epidérmica.	Biológico y sintético
Nevelia®	Francia	Matriz porosa compuesta de dos capas, la primera con una capa de colágeno bovino tipo I y una capa superficial de silicon .	Biológico y sintético
TranCyte®	Estados Unidos	Este material esta compuesto de dos capas, la primera de fibroblastos de recién nacido sobre una malla de nailon y la segunda de una capa delgada de silicon la cual, funciona como barrera para la herida	Biológico y sintético
Hyalograft 3D®	Italia	Este material esta compuesto de fibras de ácido hialuronico sembrado con fibroblastos autologos, cubierta con una capa de silicon	Biológico y sintético

1.2.1. Elastómeros

Los elastómeros son polímeros que exhiben propiedades viscoelásticas tipo caucho; pueden ser termo estables o termo fijos, teniendo así un punto de transición vítrea muy lejano a la temperatura ambiente. De acuerdo con Jachowicz et al. [38] este tipo de materiales tienen propiedades mecánicas similares a las de la piel humana. Recientemente, se han utilizado polímeros sintéticos y naturales para dicho fin; dentro de los sintéticos destaca el PDMS Morales-Hurtado et al. [39] y el PVA; dentro de los naturales se encuentra al quitosano que en combinación con el PVA forman hidrogeles para usos médicos [36].

Los hidrogeles híbridos son redes entrecruzadas química o físicamente donde de uno o más de los polímeros es de origen naturales como es el caso del quitosano [36, 40, 41] y la gelatina [42] o sintéticos como el polietilglicol, polifosfaceno, poli(óxido de etileno) y poli(alcohol vinílico) [43]; debido a los grupos hidrófilos presentes en estos materiales (grupos OH, CONH₂, COOH, SO₃H), este tipo de materiales presenta una alta afinidad por la molécula del agua dicho en otras palabras, son capaces de absorber grandes cantidades de esta sin llegar a disolverse.

1.2.1.1. Poli(dimetilsiloxano)

El Poli(dimetilsiloxano) o PDMS por sus siglas en inglés, es un polímero sintético lineal basado en cadenas de silicio-oxígeno y grupos orgánicos (CH₃) enlazados directamente con el silicio (Figura 1.2).

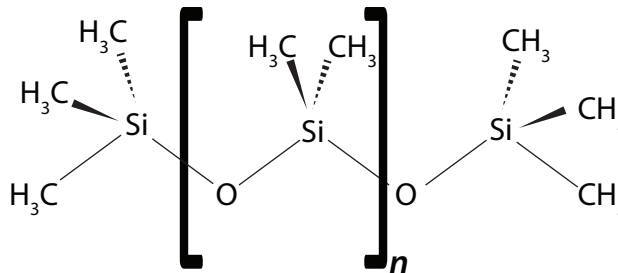


Figura 1.2. Estructura química del Poli(dimetilsiloxano).

El PDMS ha sido estudiado por diversos autores en diferentes áreas como por ejemplo para el desarrollo de compósitos para microfluidica [44], sensores de deformación [45–47] en el área de la ingeniería o bien para andamios celulares en medicina y biología [48, 49], esto debido a sus propiedades tanto químicas, reológicas, mecánicas térmicas y biológicas.

1.2.1.2. Poli(alcohol vinílico)

El Poli(alcohol vinílico) o PVA por sus siglas en inglés es un polímero sintético cuya unidad repetitiva es un grupo hidroxilo (OH) Figura 1.3, esto lo hace un polímero fácil de combinar con otras cadenas de PVA o bien de otros polímeros. Este material ha sido altamente usado en aplicaciones biomédicas, debido a su baja citotoxicidad, alta capacidad de absorción de agua, y su buena elasticidad; algunas de sus aplicaciones en este campo son: la regeneración de cartílago articular [50], regeneración de hueso [51], e incluso como cubierta de heridas [52]. A pesar de que ha sido sumamente utilizado por sus características biológicas, este material no promueve la adhesión celular; por tal razón, es comúnmente usado con otros polímeros de origen natural como el quitosano [41].

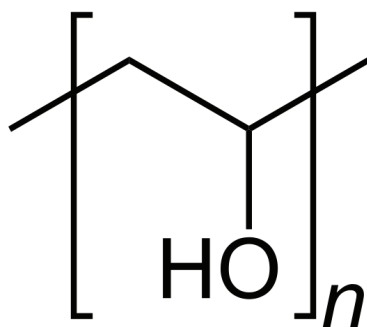


Figura 1.3. Estructura química del Poli(alcohol vinílico).

1.2.1.3. Quitosano

El quitosano es un polisacárido lineal compuesto de glucosamina y N-acetil glucosamina unidos por enlaces glucosídicos β (1-4) [53] (Figura 1.4), este polímero natural es obtenido por la desacetilación de la quitina bajo condiciones alcalinas. La quitina es uno de los polisacáridos más abundantes, esta se encuentra en el exoesqueleto de invertebrados como por ejemplo los artrópodos, moluscos y anélidos, además de poderse encontrar en algas y en hongos [41].

Debido a su grupos reactivos (grupos amino), el quitosano es el único polímero natural catiónico, esto tiene muchas aplicaciones comerciales tales como: acelera el proceso de curación de las heridas, es antimicrobiano, anti-bacteriano, anti-microbiano, anti-coagulante y hemostático [54, 55], es por esto que el quitosano ha sido empleado en aplicaciones biomédicas como la fabricación de suturas [56], piel artificial [57], cartílago elástico [36], regeneración de nervios y vasos sanguíneos[58], e incluso para liberación de fármacos para enfermedades cardiovasculares, diabetes y cáncer [59, 60].

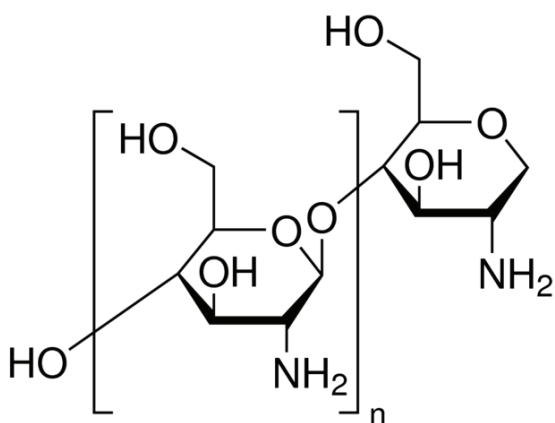


Figura 1.4. Estructura química del Quitosano.

1.2.1.4. Genipin

El Genipin (GEN) es un compuesto químico encontrado en el extracto de la gardenia, este compuesto es un entrecruzante natural para proteínas, colágeno, gelatina y quitosano, debido a su baja citotoxicidad es usado en el uso de hidrogeles híbridos [36], terapia contra el cáncer [61], en regeneración de cartilago articular [62], entre otros.

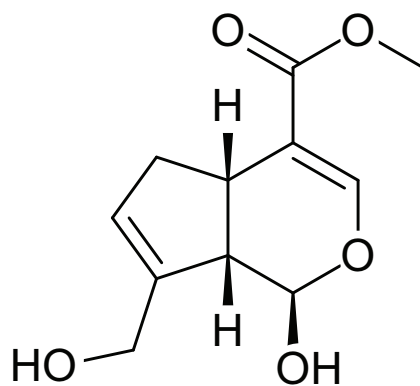


Figura 1.5. Estructura química del Genipin.

1.3. Nanotubos de Carbono

Los nanotubos de carbono (NTC's) son alótopos del carbono, descubiertos por S.Iijlma [63], ya que en un principio se pensó que eran fullerenos. Existen diferentes tipos de NTC's dependiendo de las capas de grafito que los forman, existen los nanotubos de carbono de pared sencilla (SWNCT's por sus siglas en inglés) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT's por sus siglas en inglés), las cuales pueden considerarse como capas de laminas de grafito enrolladas concéntricamente donde cada átomo de carbono está unido con otro tres mediante hibridación sp^2 .

Los nanotubos presentan buenas propiedades físicas como la densidad, resistencia y conductividad térmica, es por esto que algunas de las aplicaciones de estos materiales han sido como bio-sensores, transportadores de fármacos, agentes antibacterianos y terapia fototérmica [1].

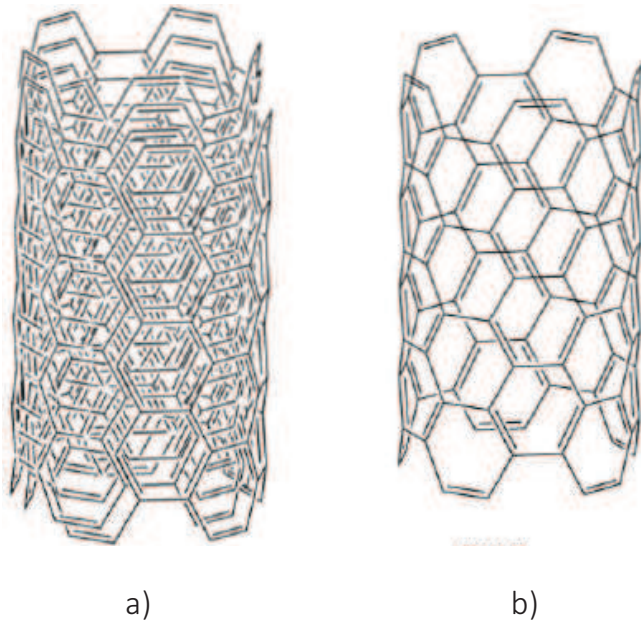


Figura 1.6. Dibujo ilustrativo de Nanotubos de carbono a) MWCNT's b)SWCNT's, imagen tomada de Andrade Guel et al. [1].

A pesar del avance tecnológico y de las diversas marcas comerciales que han desarrollado equivalentes cutáneos comerciales; no hay registro de que se haya desarrollado y aplicado la mezcla de poli(dimetilsiloxano), quitosano y poli(alcohol vinílico) en el tratamiento de heridas cutáneas. es por eso que el objetivo principal de este trabajo es obtener membranas poliméricas base PDMS/PVA entrecruzado con glutaraldehído y PDMS/CS/PVA entrecruzadas con genipin cuyo comportamiento mecánico sea capaz de simular el de la piel humana. A continuación se presentaran los detalles experimentales en el siguiente capítulo.

Capítulo 2

Metodología y técnicas experimentales

En este capítulo se presentan los detalles experimentales sobre la síntesis y caracterización de las mezclas poliméricas desarrolladas en la presente tesis. Dichas mezclas, están compuestas principalmente de Poli(dimetilsiloxano) (PDMS), Poli(alcohol vinílico) (PVA) y Quitosano (CS); además, se ha utilizado glutaraldehído (GA) y Genipin (GEN) como agentes entrecruzantes para modificar la estructura química y por lo tanto sus propiedades. También se presenta, de una manera breve, los detalles relacionados con las técnicas de caracterización utilizadas para evaluar las propiedades fisicoquímicas de las mezclas poliméricas que a continuación se presentan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Descripción y nomenclatura de las mezclas poliméricas desarrolladas. En las últimas 4 mezclas de la tabla se utilizó una proporción 7:3; siete partes de PDMS y las otras tres partes incluyen las mezclas de PVA y CS.

Etiqueta de la mezcla	Descripción
PVA	PVA puro
PVA/GA	PVA entrecruzado con 0.5% GA
PDMS	PDMS con su Agente curante (10:1)
PDMS/PVA	PDMS mezclado con PVA
PDMS/PVA/GA	PDMS mezclado con PVA/GA
PDMS/CS/PVA/GEN	PDMS mezclado con CS/PVA/GEN
PDMS/CS/PVA/GEN/MWCNT	PDMS mezclado con CS/PVA/GEN/MWCNT

2.1. Síntesis de las mezclas poliméricas.

Para la síntesis, se utilizó Poli(dimetilsiloxano) (PDMS) de Dow Corning (Sylgard kit 184; EUA), Poli(alcohol vinílico) (PVA) con un peso molecular peso medio (M_w) de 89,000 - 98,000 y 99 % de hidrólisis (Sigma-Aldrich, San Luis, EUA). Glutaraldehído (GA) al 50 wt % en H_2O (Sigma-Aldrich, San Luis, EUA). Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) con una pureza del 95-98 % (Sigma-Aldrich, San Luis, EUA), ácido acético grado HPLC

(Sigma-Aldrich, San Luis, EUA), Quitosano de peso molecular mediano (CS) con 75-85 % grado de desacetilación (Sigma-Aldrich, San Luis, EUA), genipin grado analítico (GEN)(Sigma-Aldrich, San Luis, EUA) y agua desionizada.

2.2. PVA y sus mezclas

2.2.1. Preparación del PVA

Para preparar la disolución de PVA (10 % p/v) se utilizó un vaso de precipitados de 10 ml; donde se disolvió 0.25 g de PVA (previamente pesados en la balanza analítica) en 2.5 mL de agua desionizada. La disolución se mantuvo a 90°C bajo agitación magnética durante 2 horas hasta obtener una disolución homogénea e incolora.

2.2.1.1. PVA entrecruzado químicamente con GA

Una vez que la mezcla de PVA anteriormente descrita alcanzó, la temperatura ambiente, se le agregó 10 % en peso de H_2SO_4 con respecto a la cantidad de PVA en polvo con la finalidad de lograr un mejor entrecruzamiento entre las cadenas de PVA mediante el GA. La mezcla de PVA/ H_2SO_4 se dejó agitando por otros dos minutos y posteriormente se agregó el 0.5 % p/p de GA con respecto a la cantidad de PVA en polvo utilizada y se agitó por un minuto más.

Una porción aproximada de 13 g de cada una de las mezclas (PVA y PVA/GA) se vaciaron en cajas de Petri y se dejaron secar por 72 horas a temperatura ambiente. Las membranas resultantes se despegaron de la caja de Petri y se metieron al horno de vacío a 60°C y -20 inHg por 48 hrs. Lo anterior permitió remover el agua y otros solventes; obteniendo así membranas homogéneas de acuerdo de lo reportado Garnica-Palafox and Sánchez-Arévalo [36]. Las membranas obtenidas se reservaron hasta su caracterización.

2.2.2. PDMS y sus mezclas

2.2.2.1. PDMS 10:1

Para la preparación del PDMS se mezclaron los dos componentes del kit Sylgard 184 en una relación 10:1, PDMS y agente curante. Se mezclaron mecánicamente durante dos minutos. Se vaciaron en cajas de Petri, la mezcla se esparció con una espátula y se dejaron reposar por 30 minutos a temperatura ambiente; se logró eliminar toda aquella burbuja de aire atrapada en la mezcla y se metieron a un horno de vacío a por 24 horas a 45°C; Finalmente, cada una de las membranas se desmoldaron y reservaron hasta su caracterización fisicoquímica.

2.2.2.2. PDMS/PVA/GA

La mezcla de PDMS/PVA/GA se realizó a temperatura ambiente con una relación 7:3 p/p PDMS y PVA/GA respectivamente. Para ello, se mezclaron 5.6 g de PDMS (relación 10:1 con el agente curante) con 2.4 g de PVA/GA. La mezcla se agitó durante dos minutos hasta obtener una mezcla homogénea de color blanquizco. Una vez obtenida esta mezcla, se vaciaron aproximadamente 4 g sobre las tapas de una caja Petri y con una espátula se esparció el material para obtener una membrana de espesor uniforme. Después del vaciado se aplicó el mismo procedimiento descrito para el PDMS 10:1.

2.2.2.3. PDMS/CS/PVA/GEN

Para la elaboración de esta mezcla es necesario preparar las disoluciones del PVA y del CS por separado. Posteriormente se mezclan el CS y el PVA en proporción 3:1 y se entrecruza la cadenas de quitosano mediante el Genipin. Finalmente la mezcla CS/PVA/GEN debe mezclarse con el PDMS. A continuación se presentan los detalles.

La primera disolución corresponde al PVA, donde se requiere PVA al (10% p/v) disuelto en agua desionizada. La disolución se mantuvo a 90°C bajo agitación magnética por 2 horas hasta obtener una disolución homogénea e incolora. La segunda disolución corresponde al CS; en ella se requiere disolver el CS al 2.5% p/v en ácido acético glacial al 1% v/v bajo una agitación magnética constante a temperatura ambiente por 24 horas.

Las dos soluciones poliméricas se mezclaron hasta obtener la relación volumétrica 3:1 CS/PVA, la mezcla se agitó por 2 horas a temperatura ambiente hasta que el PVA y el CS formaran una mezcla transparente. El agente entrecruzante Genipin fue disuelto en agua desionizada, a temperatura ambiente y agitación magnética, con una concentración del (0.416% p/v). Subsecuentemente, el agente entrecruzante se agregó lentamente a la mezcla CS/PVA y se dejó bajo agitación magnética por 1 hora a temperatura ambiente. Al evaporarse los solventes, la concentración final de Genipin en la mezcla polimérica es de 0.05% (p/v) y de aproximadamente 1% respecto a los solutos.

Finalmente, la mezcla de PDMS/CS/PVA/GEN se realizó a temperatura ambiente con una relación 7:3 p/p (PDMS/CS/PVA/GEN), para ello, se mezclaron 5.6 g de PDMS (relación 10:1 con el agente curante) con 2.4 g de CS/PVA 3:1 (v/v) entrecruzado con GEN al 1%; posteriormente, se dejó agitando durante dos minutos hasta obtener una mezcla homogénea de color azul-blanquecino. Se aplicó el mismo procedimiento de vaciado y curado que el descrito en el PDMS 10:1.

2.2.2.4. Mezcla PDMS/CS/PVA/GEN/MWCNT

La elaboración de esta mezcla se basa en la anterior. La diferencia entre ambas mezclas es la adición de los nanotubos de carbono multipared (MWCNT, por sus siglas en inglés). Los MWCNT se agregaron en una concentración del 0.01% (p/p) respecto de la cantidad en peso de la mezcla CS/PVA. Con el propósito de lograr una dispersión adecuada de los MWCNT, se aplicaron tres ciclos de agitación ultrasónica a la mezcla

CS/PVA/MWCNT. Los ciclos duraron dos minutos y se aplicaron en intervalos de 90 minutos, esto con el fin de que los nanotubos no se asentaran; posteriormente, se aplicó agitación magnética por las siguientes 24 horas. Posteriormente, se preparó y agregó el agente entrecruzante tal y como se describió en la sección anterior. Finalmente, se agregó el PDMS (con su agente curante) a la mezcla CS/PVA/GEN/MWCNT con una relación 7:3 y se agitó mecánicamente durante otros dos minutos a temperatura ambiente hasta obtener una mezcla homogénea de color azul-blancuecino. Se aplicó el mismo procedimiento de vaciado y curado que el descrito en el PDMS 10:1.

2.3. Caracterización físico-química

2.3.1. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

La espectroscopia infrarroja es un método usado para estudiar la estructura molecular de los polímeros. Esta técnica se basa en medir y analizar las interacciones entre las moléculas y la irradiación infrarroja. Cuando la irradiación infrarroja, con una cierta longitud de onda, incide sobre la muestra ésta es absorbida para estimular las transiciones de energía de vibración o de rotación y por esta razón la intensidad disminuye a las correspondientes longitudes de onda.

Diferentes estructuras moleculares presentan sus propias diferencias de energía, correspondientes a diferentes longitudes de onda infrarroja [64].

Las moléculas presentan dos principales modos de vibración: tensión y flexión. Las vibraciones de tensión se deben a cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje de enlace entre dos átomos; por su parte las vibraciones de flexión se deben a cambios en el ángulo de enlace.

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés), permite conocer más detalles sobre la estructura de una molécula en comparación con la espectroscopia tradicional; esta técnica permite medir simultáneamente la energía absorbida en cada longitud de onda de una muestra con todas las frecuencias del infrarrojo [64].

En este trabajo, las mezclas sintetizadas se caracterizaron mediante FTIR para identificar los grupos químicos presentes en el polímero, determinar la interacción entre los componentes de las mezclas y confirmar la acción de entrecruzamiento del GA y GEN. Para lo anterior se utilizó el equipo Spectrum GX de Perkin-Elmer equipado con un sistema de muestreo por reflectancia total atenuada (ATR) con punta de diamante, en un intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} a una resolución de 4 cm^{-1} , llevándose a cabo 32 barridos, las mediciones se realizaron utilizando muestras de 500 μm de espesor aproximadamente. Los espectros obtenidos se graficaron y compararon con el fin de asociar, identificar y diferenciar cada uno de los grupos funcionales presentes en las mezclas desarrolladas.

2.3.2. Difracción de rayos X

Cuando se trata de polímeros, la difracción de rayos X (DRX) nos permite determinar la existencia de regiones cristalinas en ellos; de tal forma que se obtiene una medida cuantitativa del porcentaje amorfo y cristalino presente en ellos [64].

Determinar la cristalinidad para las mezclas poliméricas desarrolladas es importante ya que el % de cristalinidad está relacionado con la respuesta mecánica de las mismas. Ésta última a su vez también está relacionada con la respuesta biológica de las mezclas.

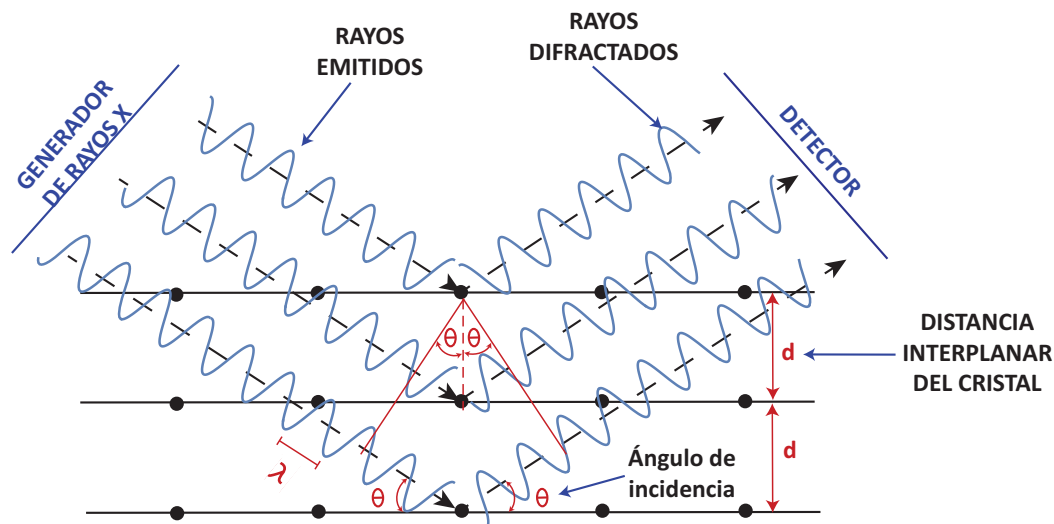


Figura 2.1. Diagrama difracción de rayos X donde se ilustra como los rayos X inciden en los átomos y estos redireccionan a los rayos X hacia un detector cuando se cumple la ley de Bragg.

Este método consiste en enviar rayos X con una cierta longitud de onda hacia un material; los rayos X emitidos golpean al material y sólo aquellos rayos que cumplen la ley de Bragg son difractados y detectados como se ilustra en la Figura 2.1.

$$2d\text{Sen}\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

La ecuación 2.1 es conocida como la ley de Bragg, la cual define la condición esencial para la difracción de rayos X. Donde n es un número entero, llamado orden de difracción y que dependerá del medio en el que se propagan los rayos difractados; en nuestro caso los rayos X se propagan en el aire; por lo tanto $n = 1$. λ es la longitud de onda de los rayos X emitidos ($\lambda = 0.15418(nm)$), cuando se utiliza un cátodo de Cu [64], a su vez d es la distancia interplanar y θ se refiere al ángulo de incidencia del haz de rayos X. Para nuestro estudio de DRX se utilizó un difractómetro marca Rigaku. Las pruebas se

realizaron a 25 kV en un intervalo de $2\theta=5^\circ-70^\circ$, un paso de 0.02° y una velocidad de $0.4^\circ \text{ seg}^{-1}$. El porcentaje de cristalinidad se determinó a partir de los difractogramas de las mezclas a través de la ecuación 2.2, donde A_c y A_a corresponden a las áreas bajo la curva de las zonas cristalinas y amorfas, respectivamente; mismas que se determinaron utilizando el software Evaluation 11.0 del paquete Diffrac Plus 2005 de Bruker.

$$C_r(\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100\% \quad (2.2)$$

2.3.3. Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica por sus siglas en inglés AFM es una técnica que nos permite registrar la topografía del material en 3 dimensiones a una escala nanométrica. Esta técnica cuenta con un detector, comúnmente de silicio, el cual está acoplado a una viga microscópica en cantilever sensible al efecto de las fuerzas atómicas. También cuenta con un sistema piezoeléctrico el cual se desplaza en un plano X, Y considerando Z perpendicular a la superficie de la muestra. Existen diferentes modos de operación dentro de los que destacan los siguientes modos, contacto, no contacto e intermitente.

En las mediciones realizadas, se utilizó el modo intermitente, en el cual la punta es posicionada a una distancia entre 1 a 100 angstroms y se le hace oscilar a una frecuencia específica y conocida; a esta distancia la punta detecta fuerzas de atracción y repulsión, respecto a la superficie medida, las cuales modifican la amplitud y periodo de la frecuencia inicial. Ésta variación es detectada mediante un láser proyectado sobre el extremo libre del cantilever que es reflejado sobre un fotodetector el cual transmite la señal a una computadora donde se reconstruye la imagen de topográfica de la zona de interés (Figura 2.2).

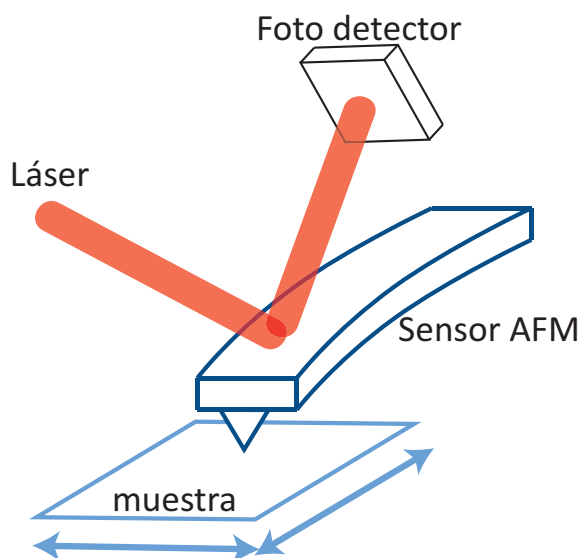


Figura 2.2. Diagrama ilustrativo del funcionamiento de AFM.

Las mediciones de esta prueba se realizaron en el Laboratorio de microscopia de fuerza atómica en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales, se utilizó el Microscopio de fuerza atómica modelo JSPM-4210(Scanning Probe Microscope) de la marca JEOL. El área de medición fue de $5 \times 5(\mu m^2)$, posteriormente se utilizó el software WinSPM de JEOL, para el procesamiento de las imágenes y la obtención de la rugosidad (R_a) [65]; la cual se puede describir como la media aritmética entre todas 5 crestas y 5 valles. También se determinó la rugosidad media cuadrática RMS la cual se define como la desviación estándar presente en una distribución de crestas y valles, el valor de este parámetro es más sensible que la (R_a), ya que tiene una desviación menor en la línea promedio; la línea promedio de la RMS divide el perfil de valles y crestas de tal manera que la suma de sus áreas es igual a cero [66].

2.3.4. Pruebas de Hinchamiento

La absorción de líquido puede depender de diferentes factores tales como: la disolución en la que se encuentran inmersos, la estructura de la red polimérica, el porcentaje de porosidad y la densidad de entrecruzamiento del material. De esta manera, el porcentaje de hinchamiento determinará que tan higroscópico es el material. Este parámetro puede ser determinado usando una prueba de cambio de masa o de volumen.

Para estos experimentos se optó por ambos métodos, debido a que con el cambio de volumen se pudieron determinar otros parámetros como la densidad de entrecruzamiento y tamaño de poro, las cuales están estrechamente relacionadas con las propiedades mecánicas del material; la pruebas se realizaron a temperatura ambiente y como fluido se utilizó agua desionizada.

La membranas se cortaron en círculos de 12 mm de diámetro, cada disco se pesó en la balanza analítica (Explorer,OHAUS,EUA) antes de ser inmersas en 10(mL) de agua. Posteriormente todas las muestras fueron inmersas en agua a intervalos de tiempo específicos como lo mencionan Garnica-Palafox and Sánchez-Arévalo [36], las muestras se retiraron del agua, quitando cuidadosamente el líquido en la superficie del material mediante papel filtro. Subsecuentemente, las muestras se pesaron de nuevo en la balanza y se regresaron al contenedor con agua.

Esto se realizó por los siguientes tiempos de inmersión de: 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 120, 180, 240, 320, 1440, 2880, en minutos; Debido a que algunos materiales aun no alcanzaban el equilibrio se dejaron hasta por 40 días, tomando datos de la masa en los días 3, 4, 5, 7, 10, 20, 30 y 40.

El porcentaje de hinchamiento se determinó mediante el cambio de masa en seco e hidratado, utilizando la ecuación 2.3 [67]. Donde Q es el porcentaje del líquido atrapado en la red, W_f es la masa del polímero después de cierto tiempo de inmersión en el agua y W_0 es la masa inicial del polímero en seco.

$$Q(\%) = \frac{w_f - w_0}{w_0} \times 100\% \quad (2.3)$$

Para el caso del volumen, se midió con un micrómetro digital el espesor y con un vernier el diámetro de cada muestra antes de ser inmersos en 10(mL) de agua, con esto se calculó el volumen en seco v_s ; posteriormente, se midió el espesor y el diámetro de cada muestra a los 20 días sumergidos en agua, con estas medidas se pudo calcular el volumen hidratado v_h .

Para determinar la fracción volumétrica v se utilizó la ecuación 2.4 de acuerdo con Flory et al. [68]

$$v = \frac{v_s}{v_h} \quad (2.4)$$

Las pruebas de hinchamiento permitirán evaluar la capacidad de absorber agua de las mezclas poliméricas; esto es importante ya que en un futuro, se planea utilizar a estos materiales en ambientes biológicos. Además de conocer la relación existente entre las propiedades mecánicas con los parámetros de red mencionados con anterioridad.

De acuerdo con Treloar [69], el módulo de corte de un material polimérico se puede determinar de la siguiente manera:

$$G = \frac{\rho RT}{M_c} \quad (2.5)$$

Donde M_c se define como el peso molecular entre puntos de entrecruzamiento, R es la constante universal de los gases (8.3145 J/molK), T es la temperatura en Kelvin a la cual fue determinado el módulo de corte y ρ es la densidad del polímero (Kg/m^3); de esta forma conociendo el módulo de corte mediante las pruebas de tracción uniaxial se puede determinar el peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento, parámetro que nos permite determinar el tamaño de poro (D_N) y densidad de entrecruzamiento (φ_c); parámetros que se describirán con más detalle en secciones subsecuentes .

2.3.5. Análisis térmico.

2.3.5.1. Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico, TGA por sus siglas en inglés, es una técnica donde se miden los cambios de masa de un polímero en función de la temperatura. Los

rangos de temperatura de los equipos comerciales van desde la temperatura ambiente hasta los 1000 °C [70], sin embargo para nuestro análisis sólo se llevó hasta los 700 °C.

Con esta técnica nos fue posible determinar la estabilidad térmica de cada uno de los materiales. También sirvió para realizar la comparación entre las mezclas con mayor número de componentes respecto a los polímeros base PDMS y PVA. Lo anterior con el fin de observar la influencia de cada uno de los elementos que componen las mezclas sobre su estabilidad térmica; la prueba se realizó en un intervalo de temperatura que fue 25 a 700 °C con una velocidad de calentamiento de 10 ($^{\circ}\text{C mm}^{-1}$) en una atmósfera de nitrógeno utilizando un equipo Q5000 de TA Instruments; el análisis de los termogramas se realizó en el software TA Universal Analysis.

2.3.5.2. Calorimetría Diferencial de Barrido

La Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC por sus siglas en inglés, es una de las técnicas termoanalíticas en la que se registran cambios en la tasa del flujo de calor en función de la temperatura entre una muestra y un muestra de referencia [70]. Esta técnica permite obtener temperaturas características de los materiales, tales como la temperatura de transición vítrea, la de cristalización y la temperatura de fusión. En la Figura 3.8 se puede observar una curva típica de la prueba DSC.

Temperatura de fusión.

La temperatura de fusión (T_m) es la temperatura a la cual un sólido cristalino cambia a un fluido isotrópico; para un sólido semi-cristalino, el punto de fusión es determinado como el último punto de mayor temperatura de la fusión endotérmica [70] en la Figura 3.8 se observa como un valle.

Temperatura de cristalización.

La temperatura de cristalización (T_c), ubicada en la Figura 3.8 como un pico exotérmico y es la temperatura a la cual un líquido isotrópico se convierte en un sólido cristalino durante el enfriamiento. Como resultado de un súper-enfriamiento, el punto de congelamiento es casi siempre menor que el punto de fusión [70].

Temperatura de transición vítrea.

La temperatura de transición vítrea (T_g) es la temperatura a la que el movimiento de traslación de largo alcance del segmento de la cadena de un polímero está activo.

En este rango de temperatura el material pasa de un estado estado rígido a un estado elástico [70], en la Figura 2.3 la T_g se puede observar como un escalón.

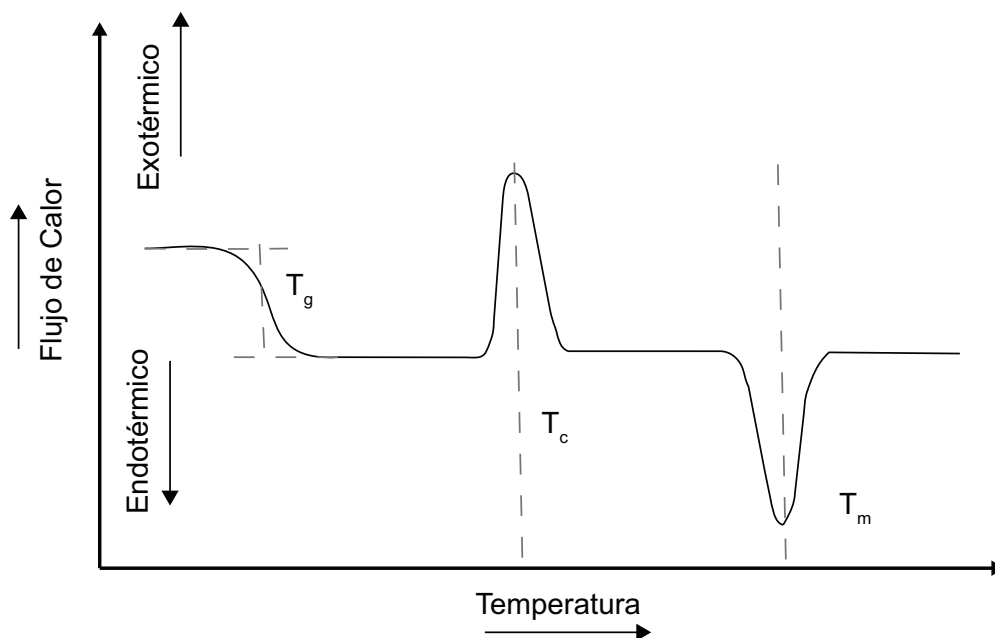


Figura 2.3. Gráfica típica de una prueba de DSC

Mediante la calorimetría diferencial de barrido se logró determinar y comparar los cambios en las temperaturas de transición vítrea, de cristalización y de fusión de las diferentes mezclas; así como de los materiales base (PVA y el PDMS).

La prueba se realizó en un intervalo de temperatura de $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ con velocidades de calentamiento/enfriamiento de $10\text{ }(^{\circ}\text{C}\text{ mm}^{-1})$ en una atmósfera de nitrógeno utilizando el equipo DSC-Q200. De acuerdo a Yang [64] la temperatura de transición vítrea del PDMS se debe localizar alrededor de los $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$; por lo que se decidió tomar una temperatura menor a esta para poder apreciar de forma clara la temperatura transición vítrea en todas las mezclas.

2.3.6. Ángulo de contacto

La prueba de ángulo de contacto, permite determinar la mojabilidad de los materiales; estableciendo que tan hidrófilo o hidrófobo es la superficie de un material. Ésto se logra a través de medir el ángulo que forma una gota de agua con la superficie de contacto del material.

El valor de dicho ángulo de contacto depende principalmente de la relación que existe entre las fuerzas adhesivas entre el líquido-sólido y las fuerzas cohesivas del líquido. Cuando las fuerzas adhesivas con la superficie del sólido son muy grandes en relación a las fuerzas cohesivas la gota se extiende en la superficie del material; disminuyendo así, su ángulo de contacto.

Para esta prueba se colocó una gota de agua desionizada aproximadamente de $5\text{ }(\mu\text{L})$

sobre la superficie de cada material; posteriormente, se tomó una secuencia de fotos que fue almacenada en una computadora. Con el software Image J se midió el ángulo θ que forma la gota y la superficie del material como se muestra en la Figura 2.4. Por lo que si dicho ángulo es menor a 90° , la superficie del material se considera hidrofílica; mientras que si el ángulo es mayor a 90° , se considerará como hidrofóbica.

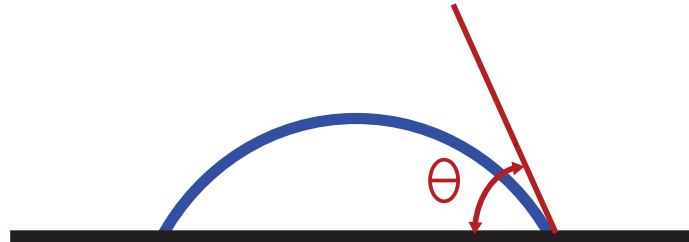


Figura 2.4. Diagrama de ángulo de contacto

2.4. Caracterización Mecánica

2.4.1. Tracción Uniaxial.

La prueba de tracción uniaxial es una de las pruebas mecánicas típicas para determinar los parámetros mecánicos de mayor relevancia de los materiales; dentro de estos parámetros se encuentran el módulo elástico o módulo de Young, la deformación, el módulo de corte, el esfuerzo último a la ruptura, entre otros. El conocimiento de estos parámetros es de suma importancia para el diseño y funcionamiento de los materiales desarrollados.

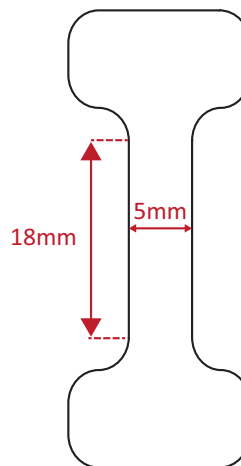


Figura 2.5. Forma y dimensiones de la probeta usada para la prueba de tracción uniaxial.

La prueba de tracción uniaxial consiste en deformar de manera controlada a un material con geometría específica¹. Se aplica carga en su dirección longitudinal mientras se registran datos de fuerza y desplazamiento. Al espécimen con la geometría específica se le conoce como probeta plana para ensayos de tracción uniaxial (Figura 2.5). Las dimensiones de la probeta son importantes ya que servirán para determinar el área de la sección transversal A_t (ancho x espesor) de la misma; así como para definir su longitud inicial l_0 .

Dicha probeta se coloca entre dos mordazas; una fija y una móvil y es jalada por el extremo móvil hasta una distancia determinada produciendo un incremento en distancia llamado Δl (Figura 2.6); todo lo anterior mientras se registra la fuerza de reacción del material bajo dicha condición. Los datos de fuerza y desplazamiento (Δl) son adquiridos por una computadora. Con estos datos se puede obtener un gráfico de esfuerzo vs razón de elongación (σ vs λ), con el cual se calculan las propiedades mecánicas mencionadas con anterioridad.

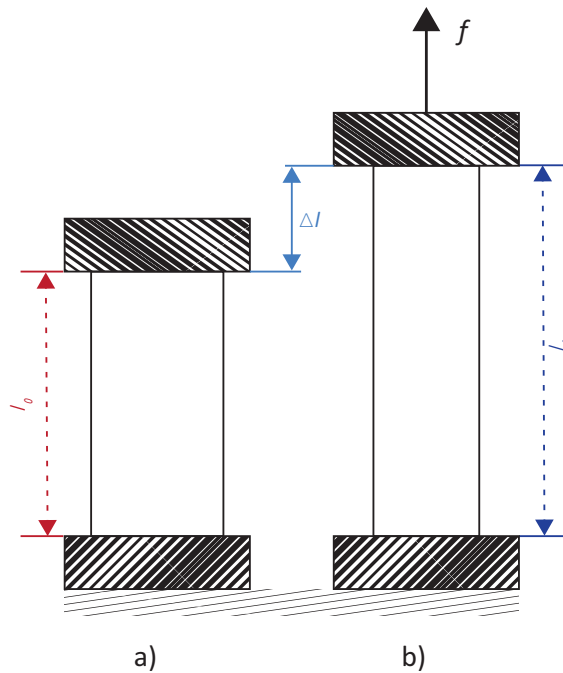


Figura 2.6. Diagrama de la prueba de Tracción Uniaxial.

¹Geometría definida de acuerdo a la norma ASTM-D1708

El esfuerzo (σ) se calculó como $\sigma = \frac{f}{A_t}$ donde A_t es el área transversal la cual es calculada como $t \cdot a$ donde t es el espesor y a es el ancho de la probeta que como se ilustra en la Figura 2.5 en nuestro caso es 5mm y el espesor fue medido en cada uno de los materiales. La razón de elongación (λ) se calculó como $\lambda = \frac{\Delta l}{l_0} + 1$ donde l_0 es la longitud inicial de la probeta que como se ilustra en la Figura 2.5 nuestra l_0 es de 15 mm.

Para esta prueba se utilizó un probador de tracción uniaxial desarrollado en el laboratorio de mecánica y micro-mecánica de sólidos Figura 2.7. El probador consiste de un marco de carga, un actuador mecánico, sensores de fuerza y desplazamiento y mordazas. También se utilizaron tarjetas de National Instruments para el control y la adquisición de los datos del probador a través de un instrumento virtual programado en LabView.

Debido a que los materiales tienen un comportamiento tipo elastómero; es decir, sufren grandes deformaciones ante esfuerzos pequeños por lo tanto su comportamiento es no lineal en la curva de esfuerzo *vs* deformación (σ *vs* ϵ), por tal motivo no se puede aplicar la ley de Hooke para determinar su módulo elástico. Debido a que no es posible determinar el módulo de Young con la ecuación de Hooke, los datos obtenidos durante la prueba de tracción uniaxial se ajustaron al modelo Ogden de tercer orden; como se aprecia en la ecuación 2.6 [71].

Los datos fueron procesados en el software Wolfram Mathematica 11.2, mediante un ajuste de mínimos cuadrados no-lineales con el fin de obtener los valores de los parámetros μ_i y la α_i descritas en la ecuación 2.6, posterior a esto en el mismo software se obtuvo el módulo de corte (G) ecuación 2.7 y el módulo de Young (E) ecuación 2.8, para cada una de las mezclas estudiadas.

$$\sigma = \sum_{i=1}^3 \mu_i \times \left[\lambda^{\alpha_i} - \lambda^{\left(-\frac{\alpha_i}{2}\right)} \right] \quad (2.6)$$

$$G = \frac{1}{2} \times \sum_{i=1}^3 (\mu_i \times \alpha_i) \quad (2.7)$$

$$E = 3G \quad (2.8)$$

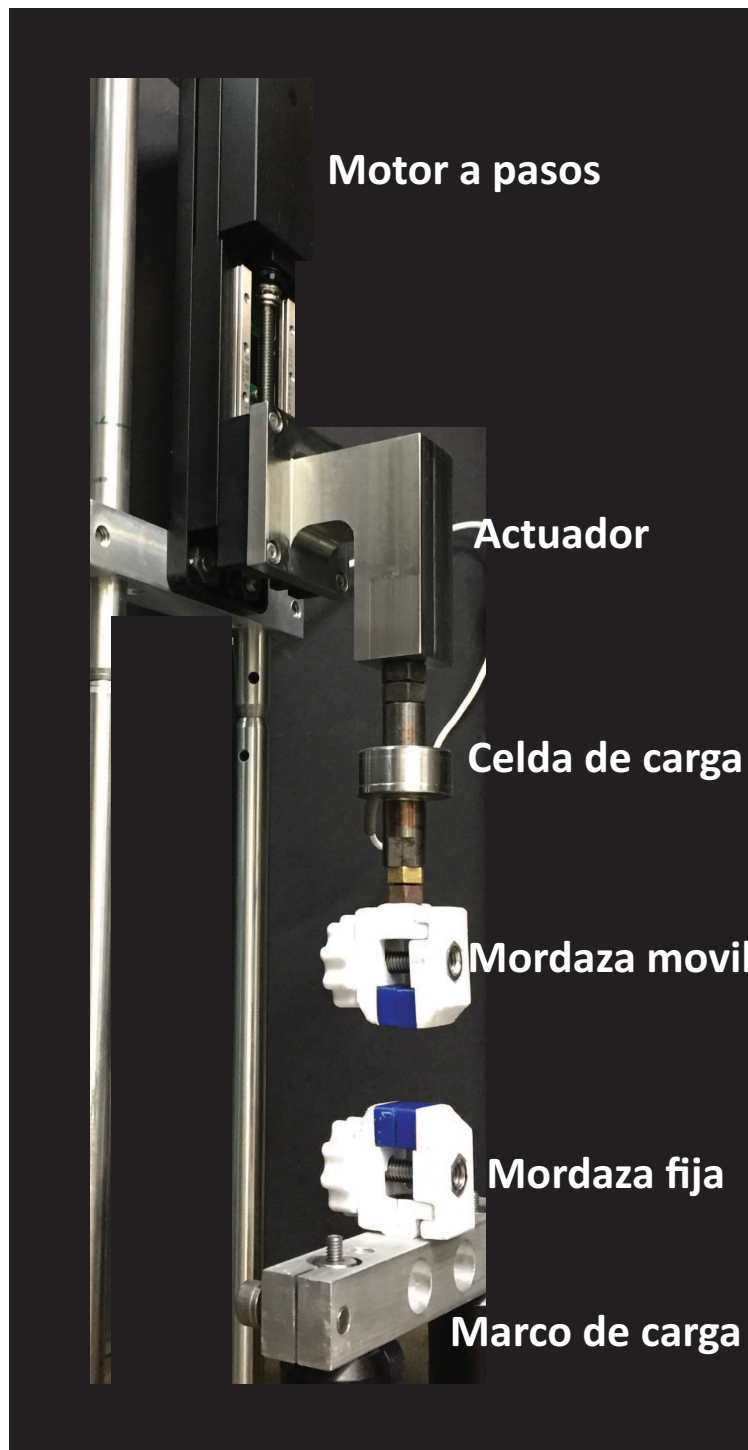


Figura 2.7. Probador de tensión uniaxial desarrollado en el laboratorio de mecánica y micro-mecánica de sólidos.

2.4.2. Parámetros estructurales relevantes.

De acuerdo con lo desarrollado anteriormente en la subsección 2.3.4 es posible analizar la estructura polimérica de un elastómero con el uso de teorías de Treloar [69] y la teoría de Flory [68], las cuales describen el comportamiento mecánico de dichos materiales; de esta forma el módulo de corte (G) puede utilizarse para conocer el tamaño de poro (D_N), la densidad de entrecruzamiento (φ_c) y el peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas (M_c) [69].

De esta manera podemos obtener el peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento M_c a través de la siguiente ecuación:

$$M_c = \frac{\rho RT}{G} \quad (2.9)$$

Donde R es la constante universal de los gases (8.3145 J/molK), T es la temperatura en Kelvin a la cual fue determinado el módulo de corte y ρ es la densidad del polímero (Kg/m^3).

Debido a que el módulo de corte se determino bajo condiciones de hidratación el módulo de corte en seco de acuerdo con Treloar [69] se puede obtener de la siguiente manera:

$$G = \frac{G_h}{v^{\frac{1}{3}}} \quad (2.10)$$

Donde G_h es el módulo de Young obtenido mediante la prueba de tracción uniaxial en condiciones de hidratación y v es la fracción volumétrica determinada a través de la ecuación 2.4.

De esta manera si conocemos el peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento (M_c) podemos determinar el tamaño de poro mediante la siguiente ecuación:

$$D_N = \sqrt[3]{\frac{6M_c}{\pi\rho A}} \quad (2.11)$$

Donde A es el número de Avogadro ($6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Finalmente un factor estructural que también puede ser determinado, es la densidad de entrecruzamiento (φ_c), es decir el número de cadenas presentes por unidad de volumen; de acuerdo con Treloar [69] φ_c , se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$\varphi_c = \frac{G}{RT} \quad (2.12)$$

De esta forma con las ecuaciones antes mencionadas se pueden determinar los parámetros estructurales, y así poder relacionar estas propiedades con su comportamiento mecánico.

Capítulo 3

Resultados

En este capítulo se presentan los resultados de la síntesis de las membranas y los respectivos resultados de su caracterización físico-química y mecánica.

3.1. Membranas de las mezclas poliméricas

En la Figura 3.1 se muestran las membranas de los 7 diferentes tipos de mezclas poliméricas sintetizadas en este trabajo. Las membranas tienen una forma circular con 80 (*mm*) de diámetro. El primer renglón corresponde a las membranas de PVA, PVA/GA y PDMS, cuyos espesores promedio fueron de 0.15 ± 0.02 (*mm*), 0.16 ± 0.01 (*mm*) y 0.57 ± 0.16 (*mm*) respectivamente. En dicha figura, se puede observar que las membranas de PVA y PDMS tienen una apariencia transparente mientras que el PVA/GA presenta un color ámbar pálido que indica a primera instancia la presencia y acción del GA sobre el PVA.

En el siguiente renglón se muestran la membranas que corresponden a las mezclas de PDMS/PVA, PDMS/PVA/GA y PDMS/CS/PVA/GEN. Dichas membranas presentaron espesores promedio de 0.48 ± 0.13 (*mm*), 0.42 ± 0.06 (*mm*) y 0.48 ± 0.06 (*mm*), respectivamente. La mezcla de PDMS/PVA, a diferencia del PDMS puro, tiene una apariencia blanquecina mientras que la mezclas de PDMS/PVA/GA se observa una apariencia blanquecina con un ligero tono amarillento; en el caso del PDMS/CS/PVA/GEN se puede observar un color azul-blanquecino que indica la acción del genipin sobre el quitosano como agente entrecruzante. Por último se observa la membrana que corresponde a la mezcla PDMS/CS/PVA/GEN/MWCNT; ésta presentó un espesor de 0.47 ± 0.08 (*mm*). En dicha membrana, no se observó un cambio en color en comparación con la mezcla PDMS/CS/PVA/GEN; sin embargo, se observan pequeños cúmulos de MWCNT que no lograron dispersarse adecuadamente y se les observa, al microscopio óptico, como pequeños puntos negros embebidos dentro de la membrana.

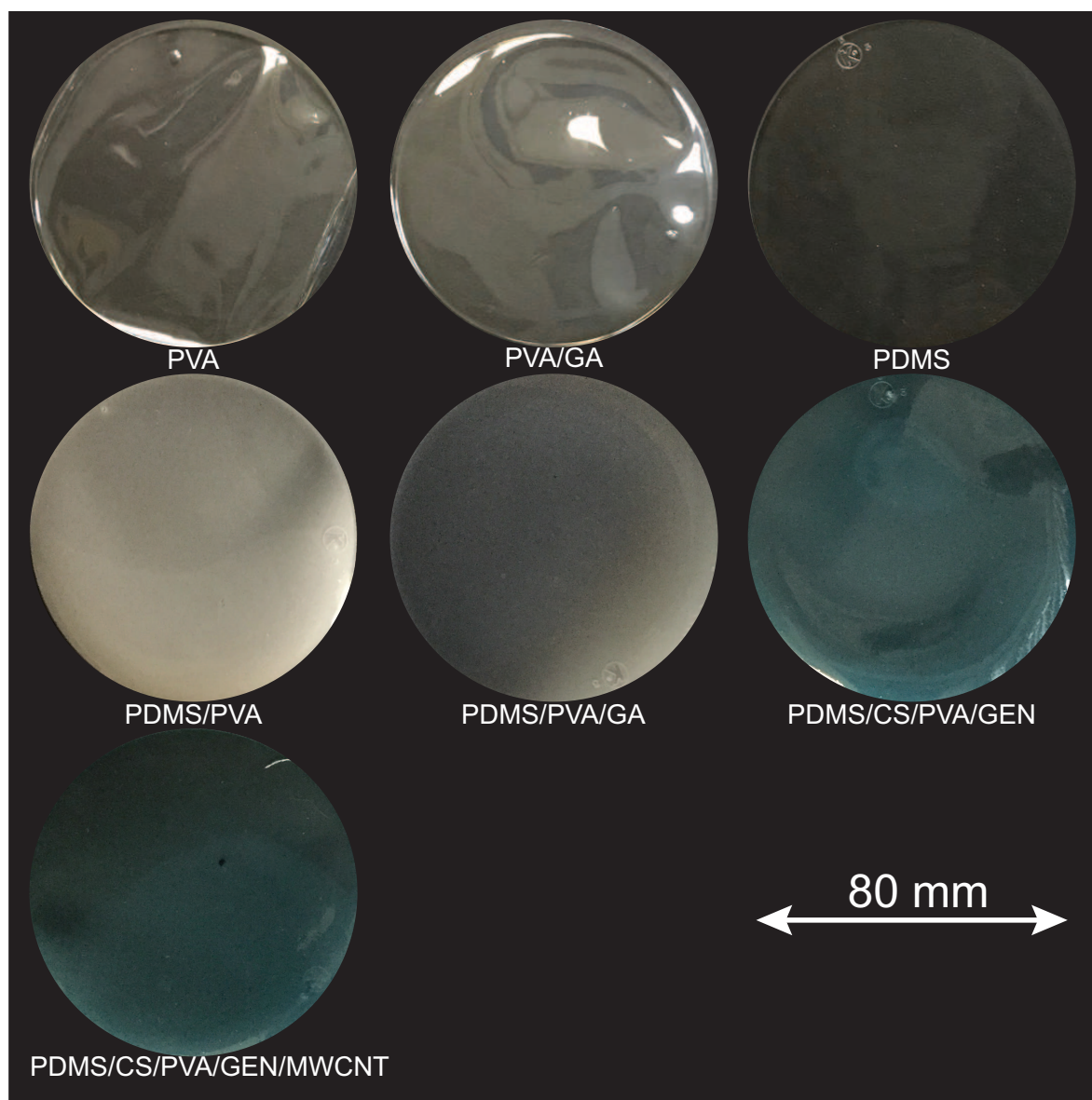


Figura 3.1. Imagen de los siete materiales con composición química diferente en forma de membranas circulares.

3.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier FTIR

En la Figura 3.2, se muestran los principales grupos funcionales presentes en cada una de las diferentes mezclas, en la esquina superior izquierda se pueden observar los espectros de FTIR del PVA, PVA/GA y PDMS; materiales que son considerados como la base para las mezclas desarrolladas en la presente tesis.

El espectro de FTIR, en color verde, corresponde al PDMS Sylgard 184 entrecruzado

10:1. Este resultado confirma la ausencia de grupos hidroxilo localizados entre 3700 y 3000 cm^{-1} . Entre los 2960 y 2900 cm^{-1} se aprecian señales asociadas a las vibraciones correspondientes a los enlaces C-H de los grupos metilo. También se observan picos intensos asociados a los enlaces Si-CH₃ a los 2962, 1257 y 785 cm^{-1} [72]; finalmente, entre los 1100 y 1000 cm^{-1} se observan picos asociados a las vibraciones de estiramiento de los enlaces tipo Si-O, Si-O-Si y Si-O-C [31].

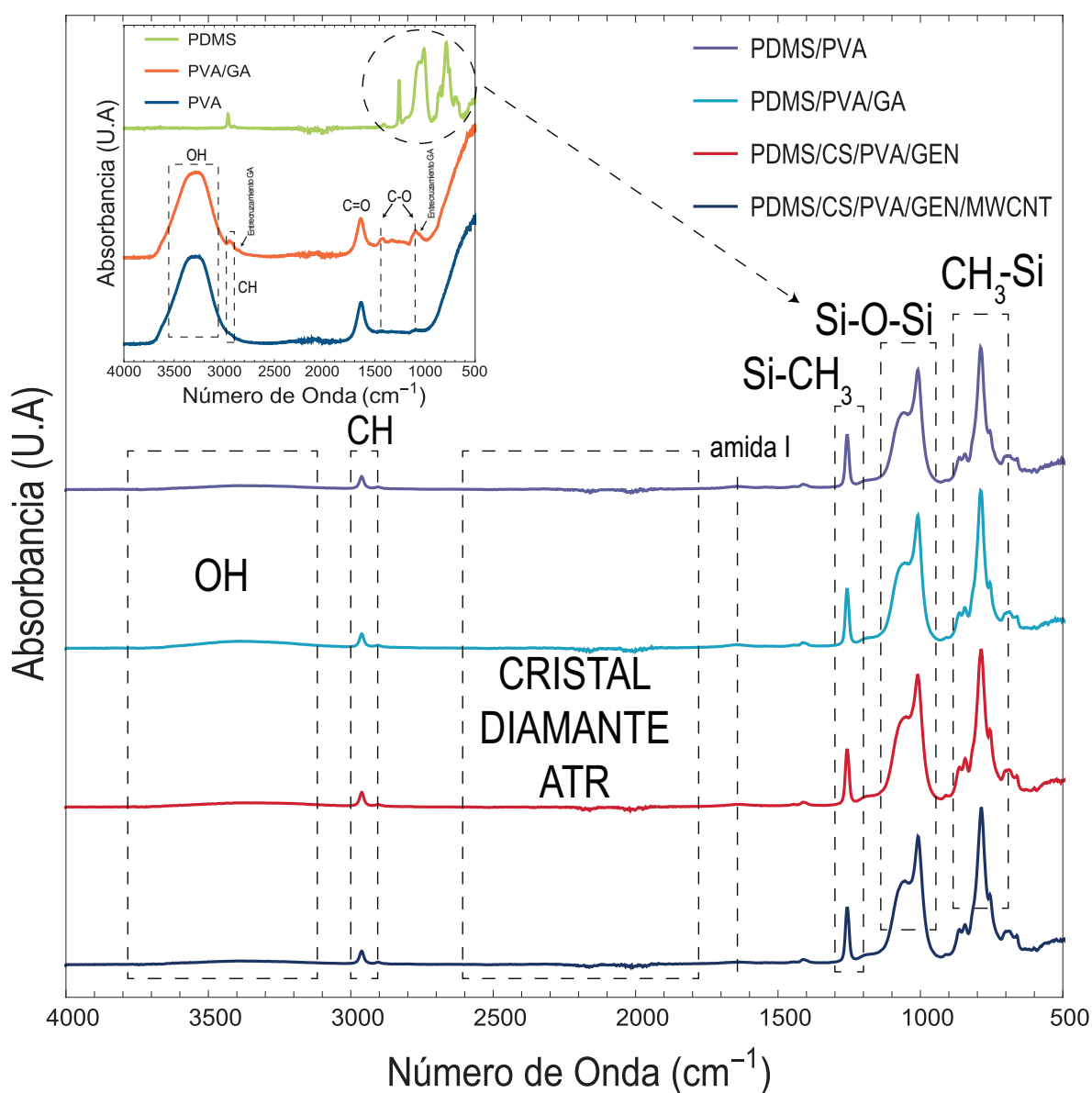


Figura 3.2. Espectros de FTIR para cada una de las mezclas poliméricas desarrolladas.

Los espectros de FTIR para el PVA y PVA/GA (en color azul y naranja, respectivamente) muestran la presencia de los grupos OH entre 3700 a 3000 cm^{-1} . Esta

banda es característica para estos materiales, de igual manera que la banda que corresponde a la vibración de estiramiento de los grupos alquilo (CH) que se observó entre los 3000 a 2850 cm^{-1} [73, 74]. Las vibraciones de estiramiento correspondiente a los grupos acetales C=O y C-O se observaron a 1650, 1400 y 1090 cm^{-1} [36, 73].

Para la mezcla de PVA/GA se pueden observar dos picos que aseguran la existencia del GA en la mezcla, el primero se encuentra entre las bandas 2850 y 2750 cm^{-1} debido a la vibración de estiramiento del enlace C-H relacionado a los grupos aldehídos; además de una dupla de picos que corresponden a la cadena del grupo alquilo [74–76]; el segundo pico se localiza entre 1240 y 997 cm^{-1} el cual corresponde a los grupos éter y acetales (C-O-C) y (C-O-C-O) [77].

Por otra parte las mezclas, PDMS/PVA, PDMS/PVA/GA, PDMS/CS/PVA/GEN y PDMS/CS/PVA/GEN/MWCNT, que contienen el 70 % de PDMS en su composición, el espectro FTIR del PDMS predomina sobre las otras señales; sin embargo, se puede observar un ligero incremento en la banda entre 3700 y 3000 cm^{-1} de los grupos hidroxilo, la cual no se detecta en el espectro del PDMS puro, esta banda puede deberse a la presencia del PVA y CS en las mezclas; otra ligera variación que se puede observar en las mezclas a diferencia del PDMS puro es la presencia de una pequeña banda en 1650 cm^{-1} esta puede deberse a la presencia de grupos C=O presentes en el PVA y asociadas a la amida tipo I del CS y el efecto del genipin como entrecruzante.

3.3. Cristalinidad de las membranas

En la Figura 3.3, se muestran los patrones de difracción de rayos X que corresponden a las distintas mezclas.

El patrón de difracción en color verde corresponde al PDMS; en éste se puede observar un pico característico del PDMS que se localiza a los 11.5°. Dicho pico corresponde a una fase tetragonal [78]. Los patrones de difracción para PVA y PVA/GA se observan en colores azul y naranja respectivamente; en ellos se aprecian dos picos; el primero se localizó a 20.06° y el segundo a 41.02°; estos picos corresponden a los planos (10 $\bar{1}$) y (101) respectivamente e indica la presencia de una monoclinica del PVA [36, 79].

Tabla 3.1. Tabla de valores de cristalinidad para los distintos materiales.

Material	Cristalinidad %
PVA	26
PVA/GA	30
PDMS	< 5
PDMS/PVA	< 5
PDMS/PVA/GA	< 5
PDMS/CS/PVA/GEN	8
PDMS/CS/PVA/GEN/MWCNT	19

En el caso de las mezclas que contienen PDMS, se observó que el patrón de difracción del PDMS apantalló la señal del resto de los componentes ya que se encuentra en mayor proporción que el PVA, PVA/GA, CS/PVA/GEN y CS/PVA/GEN/MWCNT y por lo tanto no fue posible identificar cambios significativos en dichos patrones de difracción.

En cuanto a la cristalinidad, si fue posible encontrar algunos cambios como se observa en la Tabla 3.1. Para las mezclas de PVA y PVA/GA se determinaron cristalinidades del 26 y el 30% respectivamente mientras que para el PDMS puro, PDMS/PVA y PDMS/PVA/GA se encontraron valores de cristalinidad menores al 5%. Cabe mencionar que los cambios en cristalinidad mas notables se encontraron en las mezclas de PDMS/CS/PVA/GEN y las PDMS/CS/PVA/GEN/MWCNT donde se registraron valores del 8 y 19%, respectivamente. En el caso de la última muestra que contiene los MWCNT, se aprecia que éstos favorecen el incremento de la cristalinidad ya que podrían actuar como sitios específicos de ordenamiento donde las cadenas comienzan a plegarse ordenadamente.

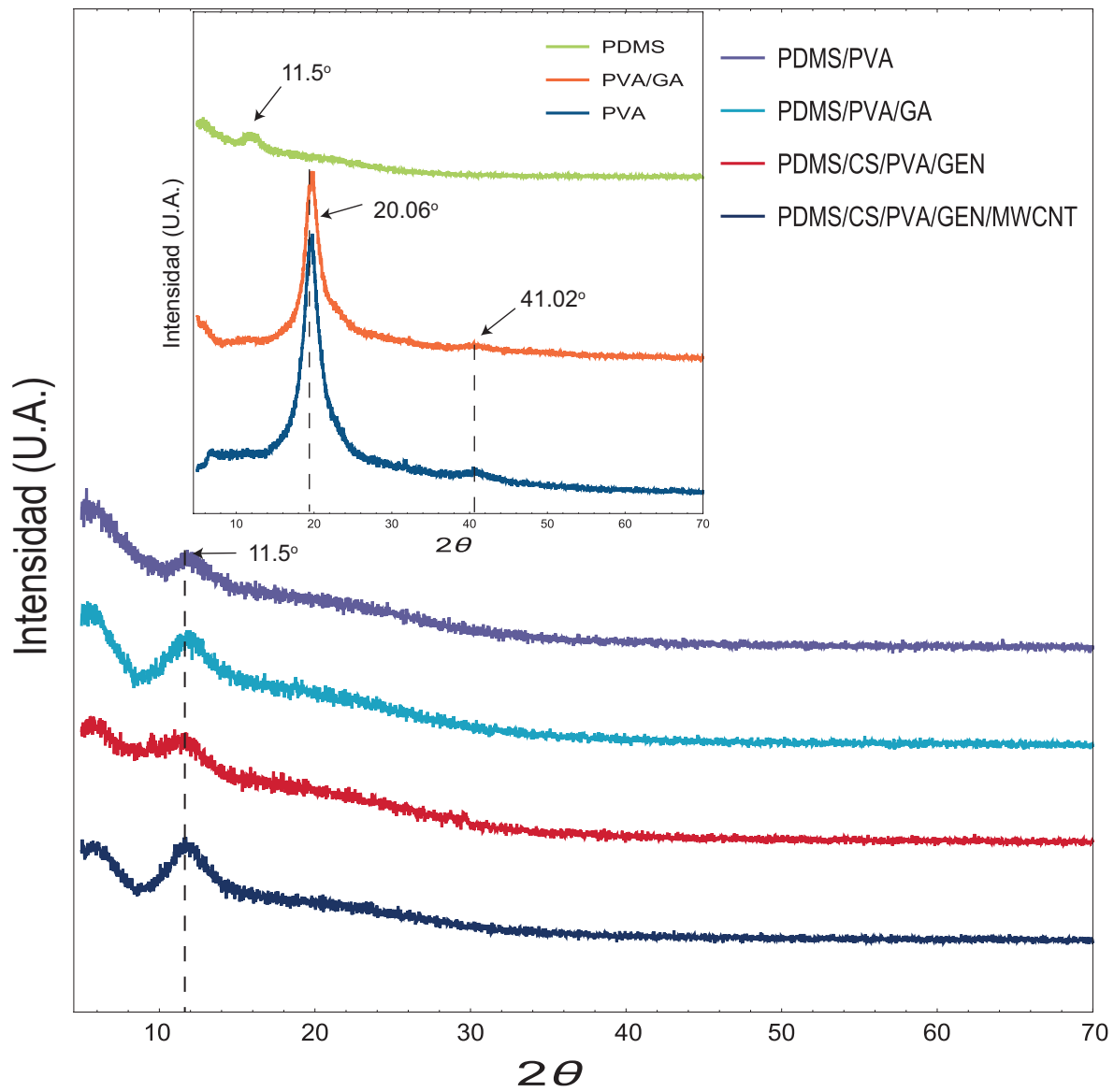


Figura 3.3. Patrones de difracción de rayos X para las mezclas poliméricas desarrolladas.

3.4. Interacción entre la superficie de las mezclas poliméricas con el agua

3.4.1. Rugosidad y mojabilidad de las superficies

A través de la microscopia de fuerza atómica se logró obtener la rugosidad de cada una de las diferentes mezclas poliméricas como se describió en el capítulo 2. En la Figura 3.4 se muestran las imágenes topográficas de la superficie representativa de cada membrana; en la Tabla 3.2 se muestra la rugosidad promedio que se determinó a través de varias zonas de la muestra. Debido a que es complicado separar el efecto de la rugosidad superficial y el efecto de los grupos funcionales superficiales, sobre la interacción agua-superficie; dichos resultados se presentarán y discutirán a la par. En la Figura 3.5 y en Tabla 3.3 se muestran el valor del ángulo de contacto para cada uno de los diferentes materiales.

Tabla 3.2. Tabla de rugosidad para los diferentes materiales.

Material	Rugosidad (<i>nm</i>)
PVA	4.4 ± 1
PVA/GA	1.4 ± 0.1
PDMS	3.8 ± 0.5
PDMS/PVA	1.7 ± 0.9
PDMS/PVA/GA	2.2 ± 0.7
PDMS/CS/PVA/GEN	2.1 ± 1
PDMS/CS/PVA/GEN/MWCNT	3.8 ± 2

Tabla 3.3. Tabla de los valores de ángulo de contacto para cada uno de las mezclas.

Material	Ángulo de contacto [°]
PVA	28.3 ± 7.3
PVA/GA	39.5 ± 12.2
PDMS	98 ± 3.3
PDMS/PVA	64.7 ± 10.1
PDMS/PVA/GA	77.4 ± 6.6
PDMS/CS/PVA/GEN	73.7 ± 5.1
PDMS/CS/PVA/GEN/MWCNT	80.3 ± 3.5

En la Tabla 3.2 se puede notar que la mezcla de PVA entrecruzado con GA tiene una menor rugosidad en comparación con el PVA puro; la rugosidad del PDMS puro fue de 3.76 nm la cual disminuyó casi a la mitad al agregarle el PVA, a pesar de que el PDMS y el PVA tienen casi la misma rugosidad, en las pruebas de ángulo de contacto el PDMS presenta un comportamiento hidrofóbico (Figura 3.5) con un ángulo de contacto

de 98° esto debido a la ausencia de grupos hidroxilo (OH) en la superficie [31]. El valor del ángulo de contacto del PDMS concuerda con el reportados en la literatura[31, 80].

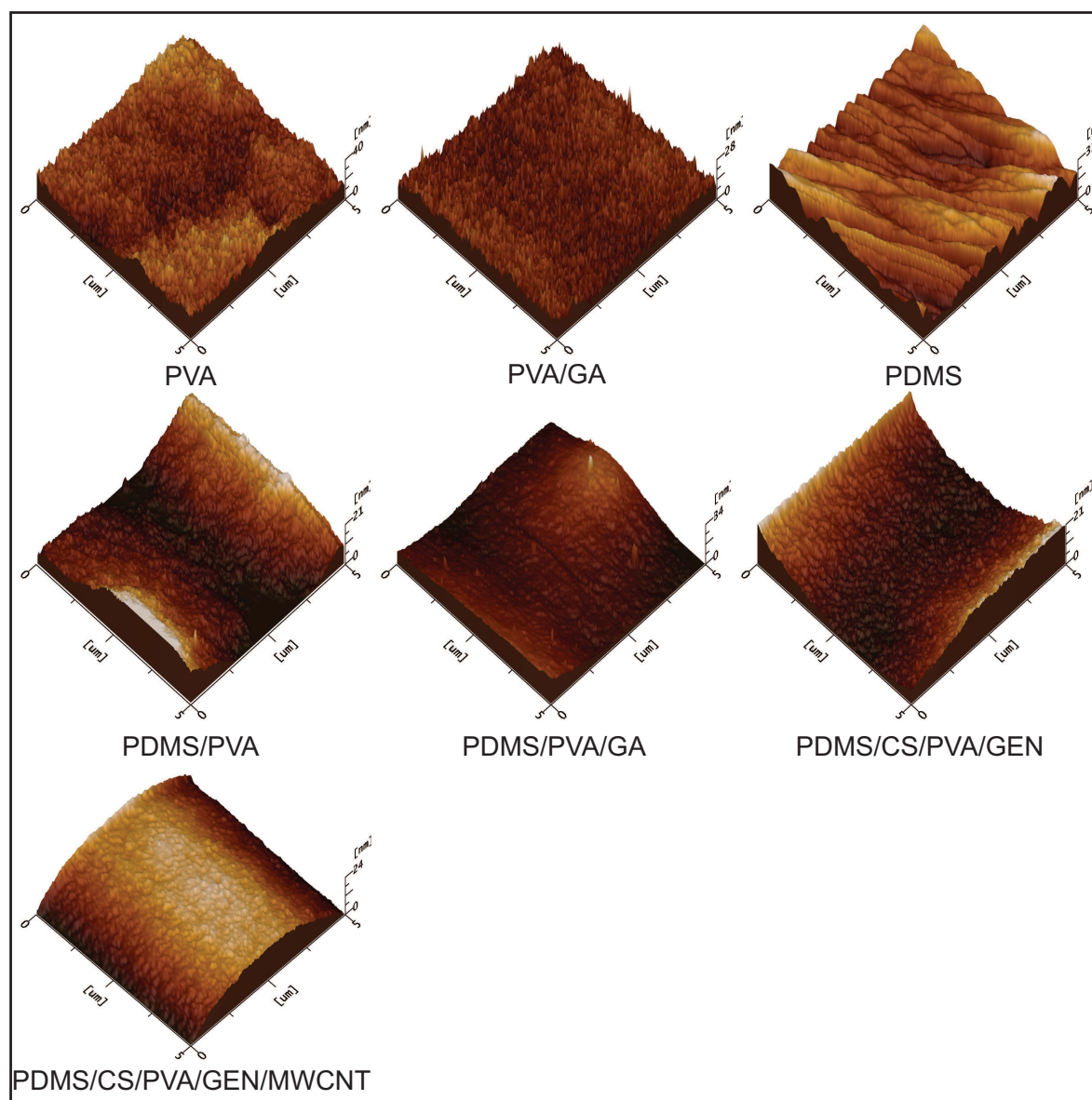


Figura 3.4. Imágenes de la rugosidad de los distintos materiales.

Respecto al PVA puro se obtuvo un ángulo de contacto de 28° lo cual indica que este material presenta un comportamiento hidrófilo, éste resultado es consistente con el obtenido por Peng et al. [81] que reporta ángulos de contacto para el PVA entre 24° y 37° , si observamos el espectro FTIR de este material (Figura 3.2) se observa que efectivamente tiene un alto contenido de grupos OH, lo cual significa que los grupos funcionales son un factor importante en la respuesta del ángulo de contacto. Partiendo del caso de Cassie [82] que dice que para ángulos de contacto menores a 90° ,

Interacción entre la superficie de las mezclas poliméricas con el agua 39

a mayor rugosidad se tendrá un ángulo de contacto menor; en otras palabras a mayor rugosidad mayor hidrofiliidad [82]. Lo anterior se observa en los ángulos y rugosidades para el PVA y el PVA/GA.

El PVA/GA al tener una rugosidad menor (ver Tabla 3.2) presentó un ángulo de contacto mayor en 40 % respecto al del PVA; esto puede deberse tanto al efecto de la rugosidad así como también al efecto del del glutaraldehído (como entrecruzante) sobre el PVA; ya que tiende a consumir los grupos hidroxilo en la reacción de entrecruzamiento [81].

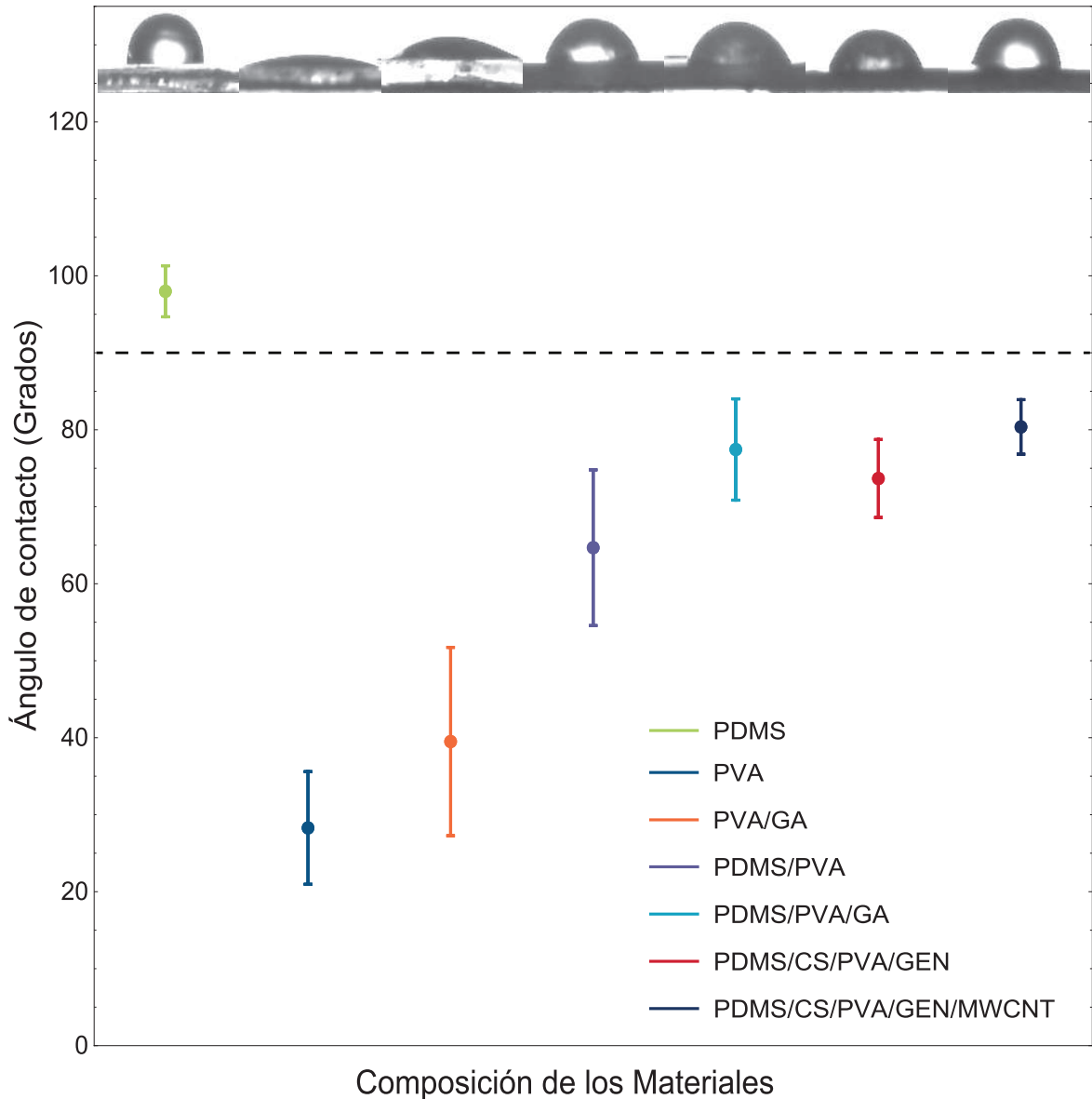


Figura 3.5. Gráfica de ángulo de contacto para los diferentes materiales.

En la mezcla PDMS/PVA se observa una reducción del 24% en el ángulo de con-

tacto respecto al PDMS (ver Figura 3.5), esto puede deberse a dos factores, el primero debido a la presencia de grupos hidroxilo por la presencia del PVA y segundo por la rugosidad de esta muestra que fue menor, en la mezcla de PDMS/PVA/GA se observa un incremento en el ángulo de contacto esto posiblemente se asocia a la acción que tiene el GA sobre el PVA de entrecruzante, el cual consume los grupos OH, esto debido a que en rugosidades no hay una variación notable entre el PDMS/PVA y el PDMS/PVA/GA.

Por último las mezclas PDMS/CS/PVA/GEN y PDMS/CS/PVA/GEN/MWCNT cuyos ángulos de contacto obtenidos fueron de 74 y 80 grados respectivamente. A pesar de que la mezcla del CS/PVA/GEN tiene una importante presencia del grupo hidroxilo [36], el ángulo de contacto no redujo debido al efecto del genipin, como agente entrecruzante, además al agregarle una pequeña cantidad de MWCNT al CS/PVA/GEN la mezcla aumenta tanto su rugosidad como su ángulo de contacto debido a que los nanotubos de carbón presentan un comportamiento hidrofóbico [83] lo cual se puede ver en la Figura 3.5.

3.4.2. Hinchamiento

En la Figura 3.6 se puede observar el porcentaje de hinchamiento o absorción de agua de cada material en función del tiempo. En el caso del PVA y PVA/GA registraron valores de hinchamiento del 240 y 260 %, respectivamente; mostrando así una gran capacidad de albergar agua dentro de su red polimérica; en contraste el PDMS y sus mezclas registraron porcentajes de hinchamiento limitados (1-1.5 %) para el mismo periodo de tiempo (1 hora). De hecho se ha reportado que el hinchamiento para el PDMS puro es menor al 1 % [84]. Esta condición es poco deseable para la aplicación que se persigue. Por lo que actualmente se han encontrado reportes sobre como mejorar la afinidad del PDMS con el agua a través de la irradiación con ozono [85]. Cabe mencionar que la secuencia de hinchamiento se continuó por 30 días. A los 10 días ya se aprecia el equilibrio para la mayoría de las muestras; se registraron porcentajes de hinchamiento de 220, 560, 8, 23, 3 y 4 % para PVA, PVA/GA, PDMS/PVA, PDMS/PVA/GA, PDMS/CS/PVA/GEN y PDMS/CS/PVA/GEN/MWCNT, respectivamente. El PVA/GA fue la única mezcla que no presentó un equilibrio contundente ya que siguió hinchando aún más como se aprecia a los 30 días en la Tabla 3.4.

**Interacción entre la superficie de las mezclas
poliméricas con el agua 41**

Tabla 3.4. Tabla de porcentaje de hinchamiento de agua para diferentes materiales después de 20 días.

Material	% de hinchamiento
PVA	220
PVA/GA	560
PDMS	> 1
PDMS/PVA	10
PDMS/PVA/GA	28
PDMS/CS/PVA/GEN	3
PDMS/CS/PVA/GEN/MWCNT	4

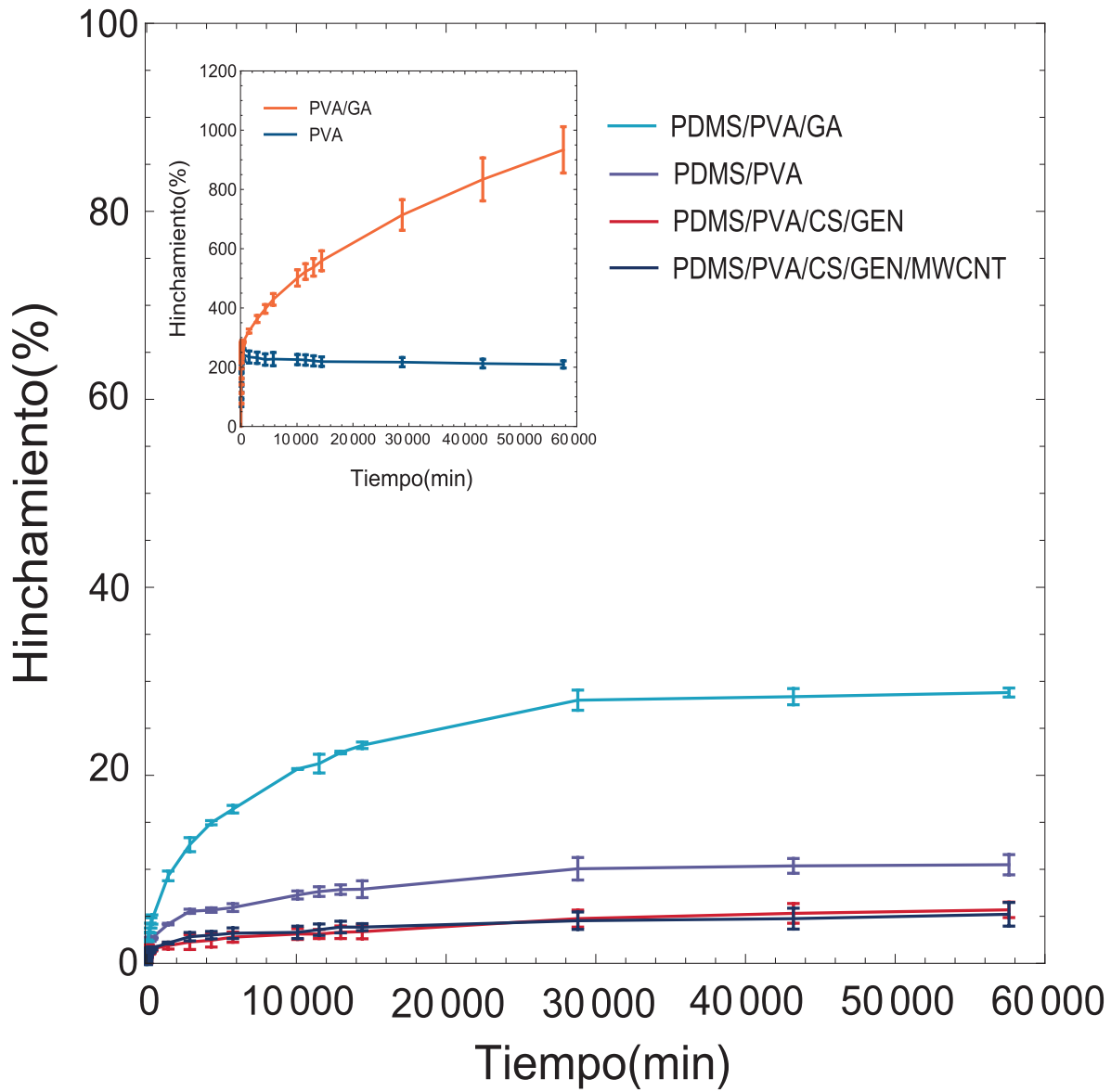


Figura 3.6. Prueba de hinchamiento donde se evalúa la capacidad de absorción de agua en función al tiempo.

3.5. Estabilidad térmica de las mezclas

En esta sección se muestran los resultados obtenidos respecto a la estabilidad térmica de las mezclas poliméricas mediante TGA.

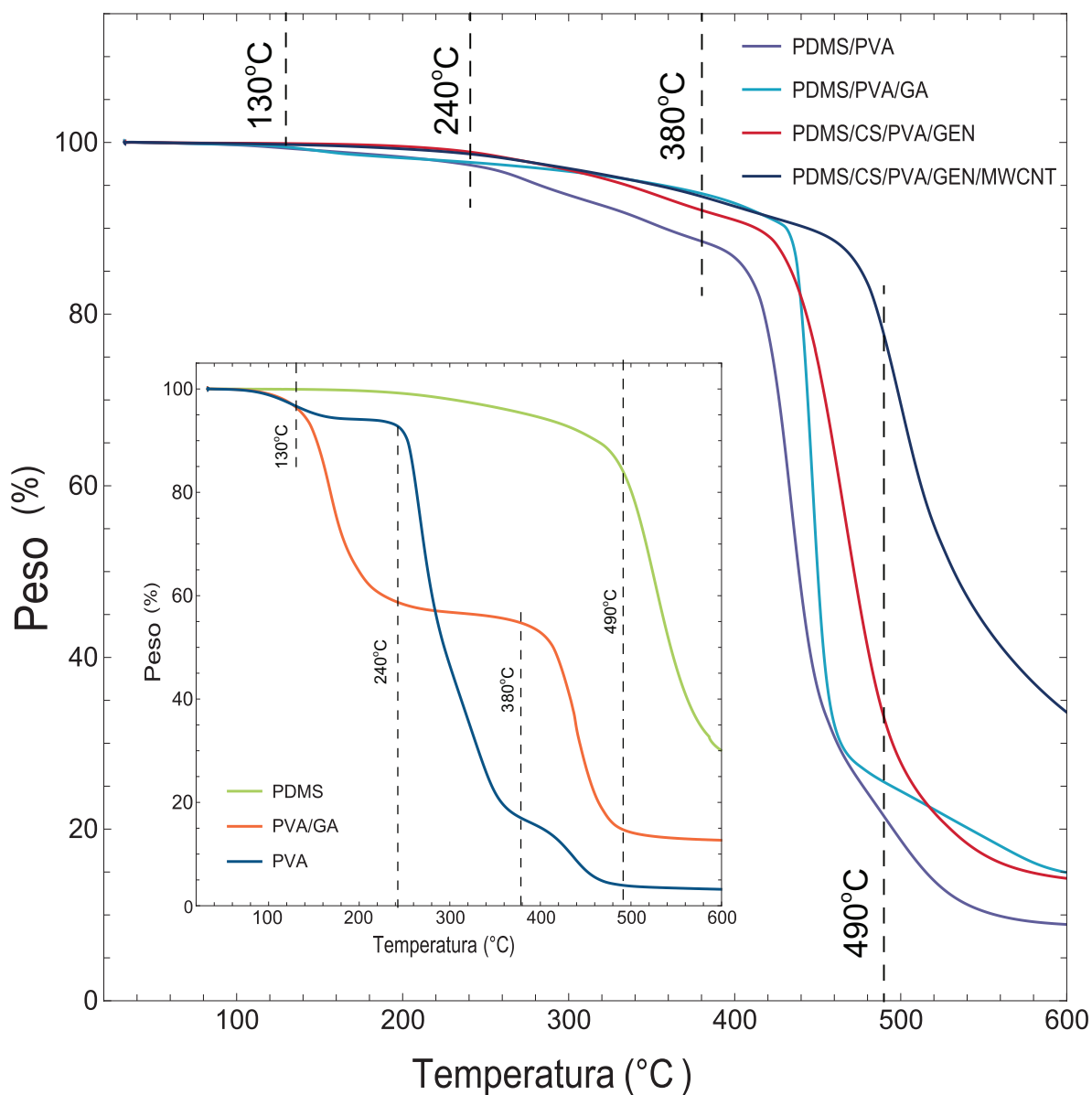


Figura 3.7. Estabilidad térmica de los diferentes materiales obtenida por TGA

En la Figura 3.7 se puede observar que el termograma del PVA/GA tiene tres pérdidas, la primera etapa a 125°C se debe a la evaporación del agua; esta condición es más notable en aquellos materiales con una alta hidrofiliicidad; como es el caso del PVA y PVA/GA. El segundo escalón que se aprecia entre los 130 y los 240°C y corresponde a la evaporación de algunos productos volátiles en la mezcla [86] esta pérdida es del 40

%; por último el tercer escalón, en el intervalo de 380 a 490°C, del 85 % en pérdida de peso se puede deber a las cadenas del polímero que entrecruzó, por otro lado la gráfica del PVA muestra tres escalones el primero al igual que la mezcla de PVA/GA a 125°C por la evaporación del agua y el segundo escalón en el intervalo de 240 a 380°C el cual cae bruscamente con una pérdida de peso del 72 % lo que quiere decir que la mayor parte de la red polimérica se descompone a esa temperatura y por último un pequeño escalón del 10 % de pérdida, la cual se puede deber a algunas cadenas que se entrecruzaron. Esta diferencia de comportamiento se debe a la acción del GA sobre el PVA la cual hace que se necesite una mayor energía para deshacer el entrecruzamiento de las cadenas del PVA [87].

Nótese que las mezclas que contienen PDMS fueron más estables térmicamente en el intervalo de 20 a 240°C ya que presentaron solamente una pérdida menor o igual al 3 %, en el intervalo de 240 a 380 °C se puede observar una ligera pérdida en peso de las mezclas sin embargo estas son menores al 13 % la cual se debe a la descomposición del PVA presente en las muestras, posterior a los 380°C y hasta los 490°C en las mezclas de PDMS/PVA y PDMS/PVA/GA presentan una degradación del 79 y 75 % en peso esto debido a la degradación de la cadena del PVA y PVA/GA [87] y a la degradación del PDMS en ciclo oligómeros por los enlaces Si-O, la depolimerización del polisiloxano y la formación de ciclosiloxanos [78, 88], para estas mezclas entre el rango de temperatura de 490 a 600 °C, se registró una degradación total del PVA y PVA/GA lo que implica que exista una pérdida alrededor de un 70 % esté presente a esa temperatura al igual que el PDMS puro (ver Tabla 3.5).

Para las mezclas de PDMS/CS/PVA/GEN y PDMS/CS/PVA/GEN/MWCNT se registró una pérdida en peso del 67 y 23 % respectivamente en el intervalo de 380 a 490 °C debido a la degradación del PVA y PDMS mencionados anteriormente, en el rango de temperatura de 490 a 600 °C se observa que la mezcla de PDMS/CS/PVA/GEN/MWCNT presenta una pérdida de 66 % esto debido a la contribución de los nanotubos presentes en la mezcla, los cuales mejoran la estabilidad térmica en este material.

Tabla 3.5. Tabla de pérdida en porcentaje de peso para diferentes intervalos de temperaturas de los diferentes materiales.

Material	20-130 °C	130-240 °C	240-380 °C	380-490°C	490-600°C
PVA	5 %	3 %	72 %	10 %	6 %
PVA/GA	5 %	34 %	3 %	37 %	10 %
PDMS	0 %	0.1 %	3 %	11 %	53 %
PDMS/PVA	0 %	1 %	7 %	44 %	16 %
PDMS/PVA/GA	0 %	1 %	4 %	37 %	30 %
PDMS/CS/PVA/GEN	0 %	0 %	5 %	23 %	46 %
PDMS/CS/PVA/GEN/MWCNT	0 %	0 %	5 %	20 %	48 %

3.6. Temperaturas críticas de transición

A través de la calorimetría diferencial de barrido se determinaron las temperaturas críticas de transición de las mezclas poliméricas, estos resultados se aprecian en cinco zonas de interés marcadas con numerales romanos (ver Figura 3.8), en la zona I, del lado izquierdo de la gráfica, se puede ver que el PDMS y sus mezclas presentan temperaturas de transición vítrea (T_g) alrededor de los $-120\text{ }^\circ\text{C}$; valor que concuerdan perfectamente con los reportados en la literatura para el PDMS [89, 90].

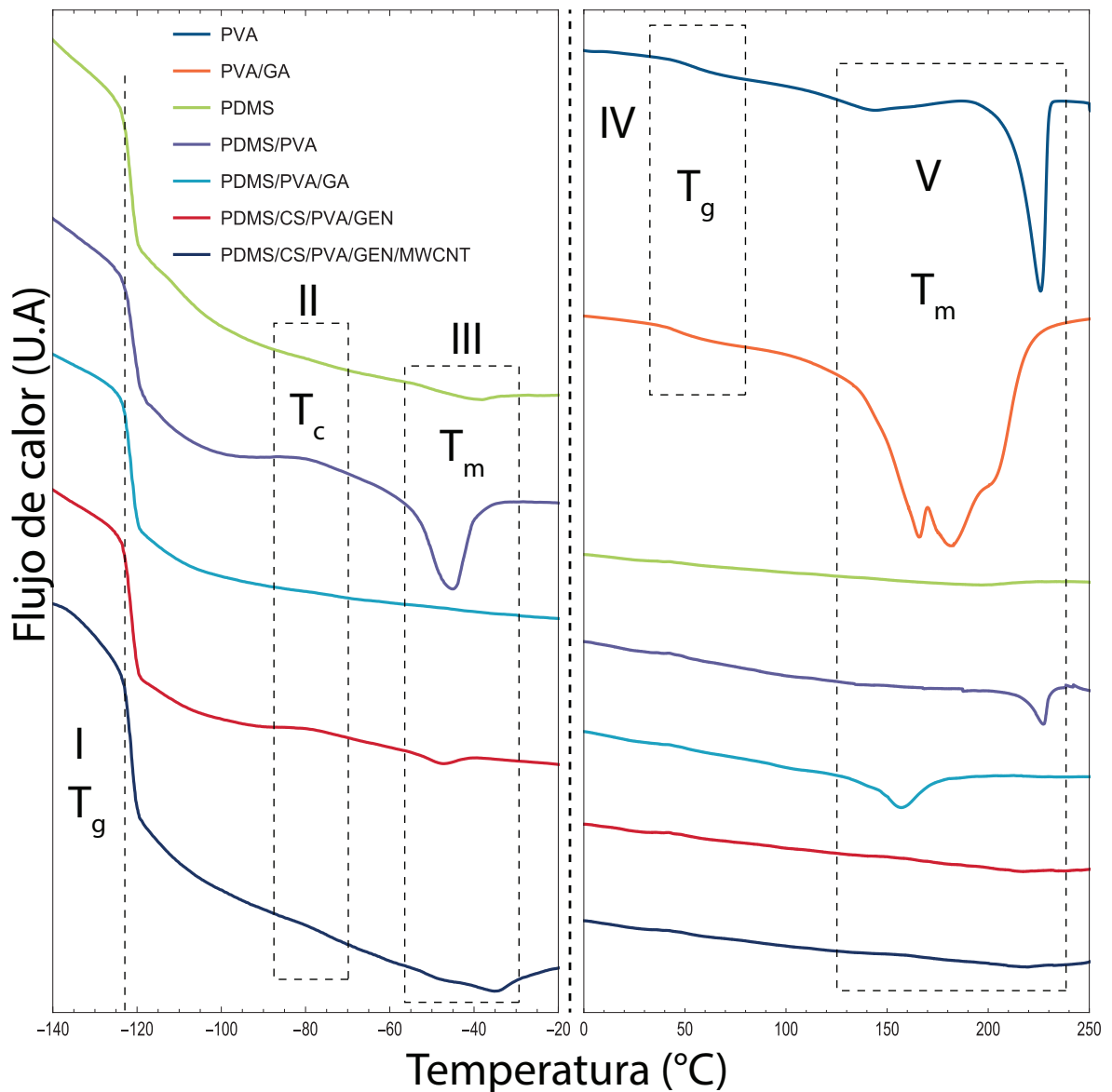


Figura 3.8. Temperaturas críticas de transición vítrea, de cristalización y de fusión T_g , T_c y T_m .

En la región II se aprecia una zona, alrededor de los $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, donde se presenta una temperatura de cristalización debida a las zonas cristalinas del PDMS [90]. En la región III se observa una zona comprendida de entre los -52 y $-57\text{ }^{\circ}\text{C}$ asociado a la temperatura de fusión del PDMS, como se pudo observar estas primeras tres regiones se debieron a la contribución del PDMS en las mezclas es por eso que el PVA y PVA/GA no aparecen en estas regiones; en la región IV se observa la temperatura de transición vítrea de las mezclas PVA y PVA/GA a los $44\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $56\text{ }^{\circ}\text{C}$ respectivamente.

Finalmente en la región V se muestran la temperaturas de fusión asociadas a la contribución del PVA en las mezclas de PVA/GA, PDMS/PVA, PDMS/PVA/GA en el rango de 150 a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ver Tabla 3.6).

Para las mezclas de PDMS/CS/PVA/GEN y PDMS/CS/PVA/GEN/MWCNT difícilmente se puede apreciar la temperatura de fusión (T_m) en la sección V, esto debido a la mínima cantidad de PVA contenida en estas mezclas.

Tabla 3.6. Temperaturas críticas de cada material.

Material	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	H_{T_c} (J/g)	T_m^{III} ($^{\circ}\text{C}$)	$H_{T_m^{III}}$ (J/g)	T_m^V ($^{\circ}\text{C}$)	$H_{T_m^V}$ (J/g)
PVA	55.8	-	-	-	-	225.9	70
PVA/GA	43.6	-	-	-	-	182.8	342
PDMS	-121.2	-82.9	0.01	-52.5	0.2	-	-
PDMS/PVA	-121.	-89.9	0.09	-54.8	2.5	227.4	1.8
PDMS/PVA/GA	-120.1	-80.8	0.006	-	-	156.7	3.6
PDMS/CS/PVA/GEN	-121	-87.81	0.009	-56.6	0.2	-	-
PDMS/CS/PVA/GEN/MWCNT	-121.4	-83.65	0.01	-54.4	0.6	-	-

3.7. Comportamiento mecánico en tracción uniaxial

Todas las membranas ensayadas se hidrataron previamente con agua desionizada hasta el equilibrio, esto debido el comportamiento mecánico podría verse afectado bajo diferentes tiempos de hinchamiento ya que como se sabe el PVA y CS son materiales capaces de absorber grandes cantidades de agua, y por tal motivo su comportamiento mecánico podría verse modificado en diferentes condiciones de hidratación.

De acuerdo a las curvas experimentales esfuerzo *vs.* razón de elongación; todos los materiales estudiados presentaron un comportamiento mecánico no lineal tipo elastómero. Por esta razón, para el cálculo del módulo elástico se utilizó un ajuste de mínimos cuadrados no lineales con respecto al modelo de Ogden [71] descrito en el capítulo 2.

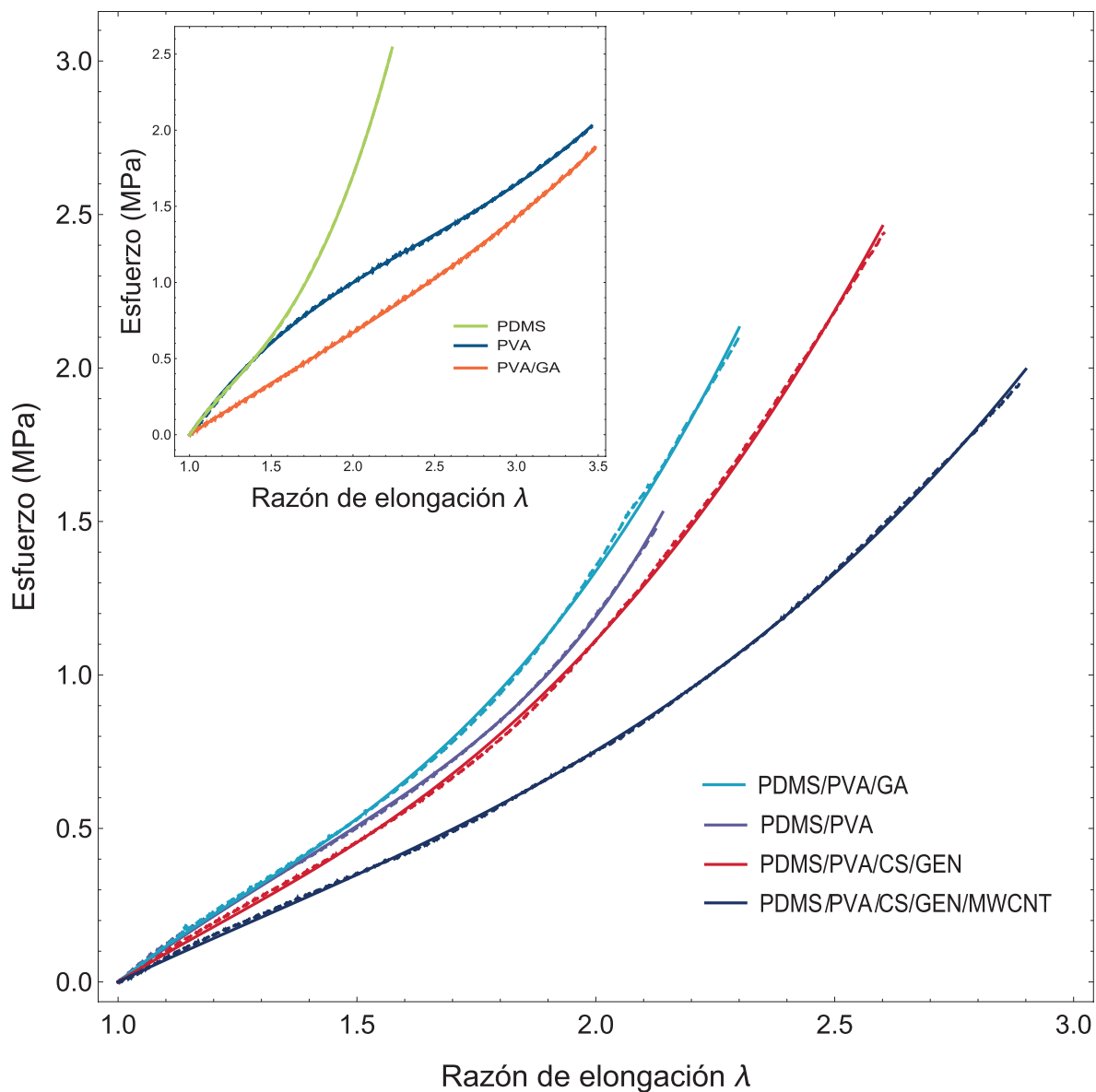


Figura 3.9. Curvas representativas de esfuerzo *vs.* razón de elongación para las mezclas poliméricas desarrolladas. Líneas continuas muestran los ajustes realizados mientras que las líneas punteadas corresponden a datos experimentales.

En la Figura 3.9 se puede observar el comportamiento que tiene cada uno de los materiales hidratados en estado de equilibrio inmersos en agua desionizada. En la parte superior izquierda se observa el comportamiento de los tres materiales base y en la parte inferior se observa el comportamiento de las mezclas.

La respuesta mecánica no lineal es atribuida al cambio que sufren las cadenas poliméricas al pasar de una configuración inicial (cadenas enredadas de manera aleatoria) hasta una final (cadenas alineadas en dirección de aplicación de la carga) sin llegar a la ruptura. Para las curvas de esfuerzo *vs* razón de elongación (Figura 3.10 se usó un modelo de Ogden de tercer orden descrito anteriormente, con el cual se obtuvo el módulo de Young representado en laTabla 3.7) para cada uno de los materiales.

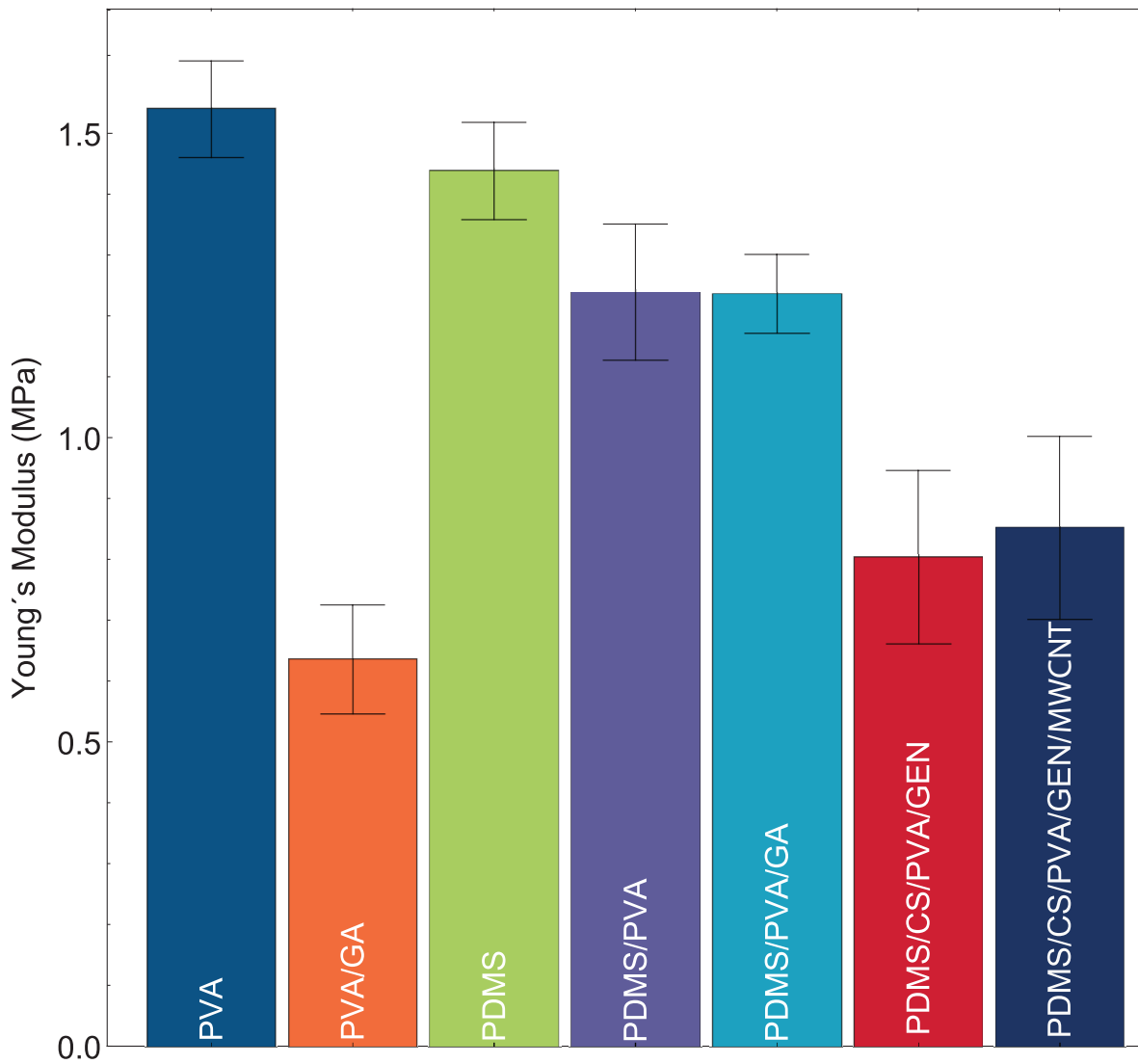


Figura 3.10. Gráfica de los módulos de Young obtenidos para los diferentes materiales al equilibrio de hidratación.

En la Figura 3.10 se puede observar que el PVA y el PDMS presentan altos valores de módulo de Young de 1.54 ± 0.08 y 1.44 ± 0.08 MPa los cuales corresponden con la literatura [86, 91]; Al agregarle el glutaraldehído al PVA, el módulo de Young disminuyó hasta 0.64 ± 0.09 MPa. Este resultado fue contrario al esperado; sin embargo, esto se puede explicar debido a su alta capacidad de absorción de agua, la cual a los 12 días de hidratación presentó un hinchamiento del 550 %, esto significa que la mayoría del volumen en la probeta de tracción uniaxial, para dicha muestra, estuvo ocupado por agua resultando en un menor módulo elástico.

Para el caso del PDMS/PVA y PDMS/PVA/GA se puede observar que tienen un módulo elástico similar; sin embargo, al compararlos con el PDMS puro, estos materiales tuvieron una disminución en dicha propiedad cercano al 14 %. Para el caso de las mezclas de PDMS/CS/PVA/GEN y PDMS/CS/PVA/GEN/MWCNT se pudo observar que al agregar los nanotubos de carbono se registró un ligero incremento en el módulo elástico aprox. 6 %. Sin embargo, se ve que en comparación con el PDMS puro, éstos materiales registraron una disminución en sus módulos del 44 y 40 %, respectivamente (ver Tabla 3.7). Lo anterior se debe a que el CS presenta un módulo elástico bajo [36].

Debido a que en la mayoría de los polímeros la relación esfuerzo *vs* razón de elongación es no lineal, encontrar un valor para el esfuerzo de cedencia en estos materiales resulta complicado. Es por eso que existen diferentes criterios para obtenerlo; los cuales se enlistan a continuación:

- a) Criterio al 0.1 % de deformación
- b) Criterio del módulo secante
- c) Criterio de Considerare o cedencia extrínseco
- d) Criterio de cedencia intrínseco

Tanto el criterio del inciso a) como el inciso b) se describen en la norma ASTM D638 (Figura 3.11), el criterio al 0.1 % de deformación consiste en trazar una recta paralela a la parte lineal de la curva esfuerzo *vs* deformación (σ *vs* ε) al 0.1 % de deformación y el punto donde intersecan la curva con la recta, ese valor será el esfuerzo de cedencia σ_y , el criterio del módulo secante aplica cuando el material no presenta una parte lineal suficientemente evidente en la curva, el cuál consiste en trazar una línea tangente al primer punto de inflexión debido a la región inicial de pretensado "*toe region*", definido como la región causada por la alineación o acomodo de la probeta; a esta línea tangente se le hace cortar en el eje de deformación, con este punto en cero esfuerzo, se traza una línea la cual corta la curva en cualquier punto conocido como el módulo secante.

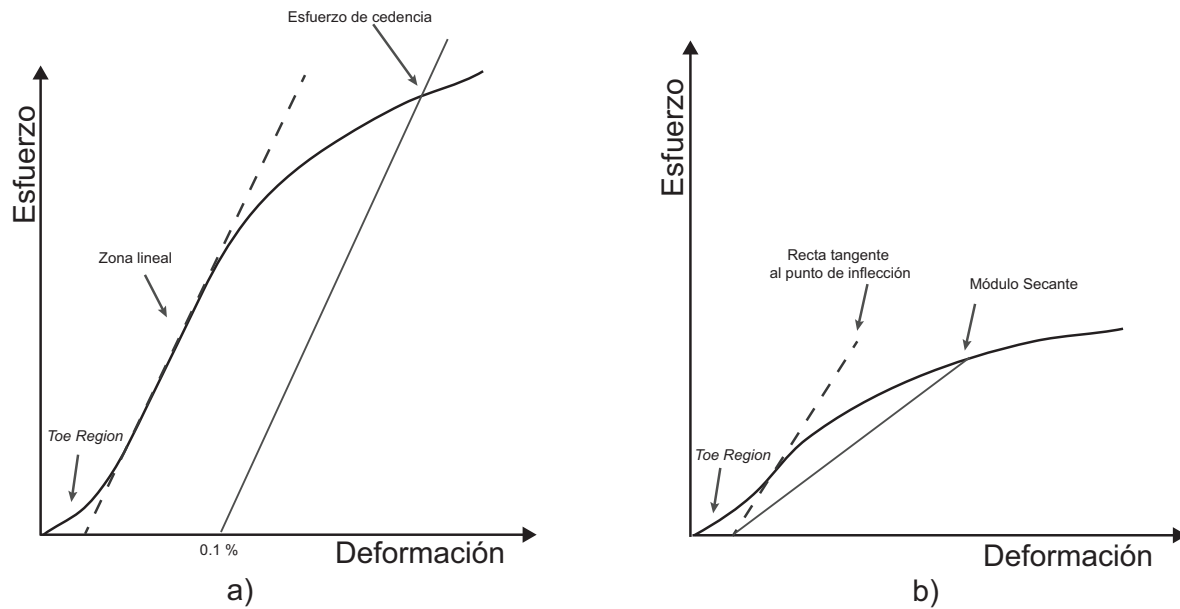


Figura 3.11. Diagramas de criterios para obtener a) el esfuerzo de cedencia y b) el módulo secante de acuerdo a la norma ASTM D638

El primer criterio es aplicable siempre y cuando el material presente una zona lineal bien definida, lo cual para los materiales utilizados en el proyecto, esto no sucede ya que la zona lineal es muy pequeña comparada con la no lineal; el segundo criterio si bien se puede aplicar para estos materiales, el valor del módulo secante se define en un punto cualquiera de deformación.

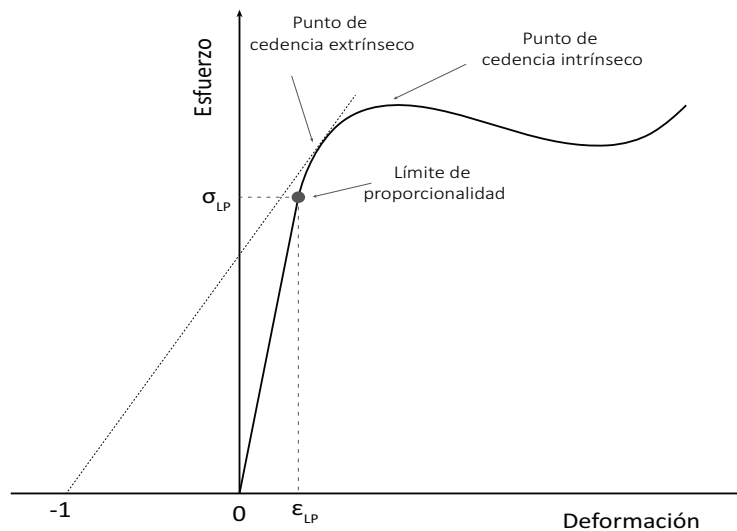


Figura 3.12. Diagrama para típico para localizar el esfuerzo de cedencia intrínseco y extrínseco en polímeros.

Los criterios c) y d) (Figura 3.12) son los más utilizados para polímeros [92]; el criterio de Considere [93] consiste en trazar una línea tangente a la curva y que corte en -1 en el eje de la deformación o 0 en el eje de razón de elongación, y en el punto donde esta línea corte en la curva, ese valor será el esfuerzo de cedencia extrínseco; el criterio de cedencia intrínseco [93] se define como el punto máximo de la curva esfuerzo-deformación o esfuerzo-razón de elongación, justo antes del punto de inflexión, punto donde cambia la pendiente de la curva.

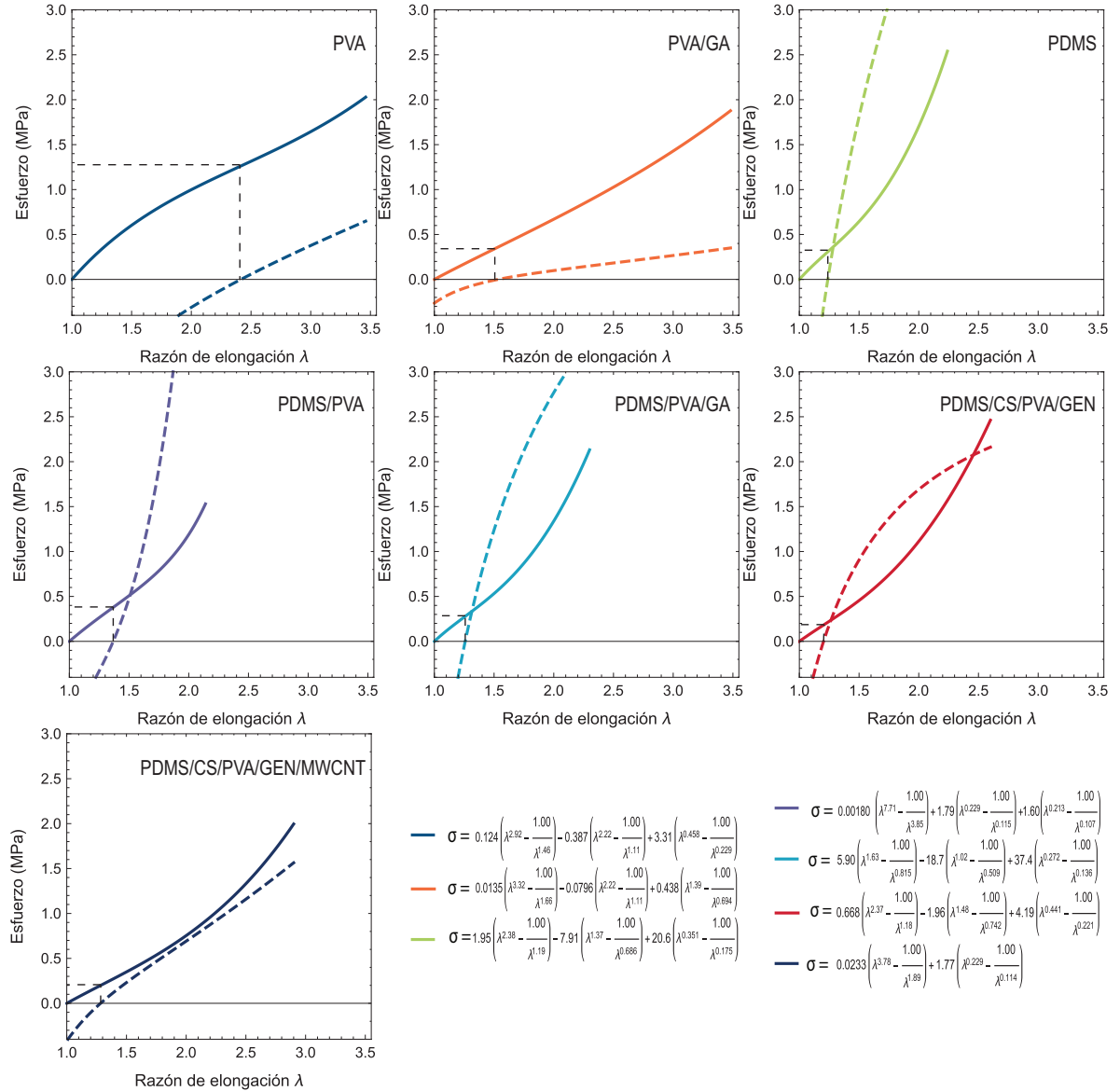


Figura 3.13. Curvas de esfuerzo razón de elongación para los distintos materiales, con sus respectivas segundas derivadas para la ubicación del punto de inflexión, las líneas punteadas representan las segundas derivadas.

Para el caso de nuestro estudio se utilizó el criterio del punto de cedencia intrínseco ya que el criterio de Considere no resultó aplicable ya que no se encontró una recta que fuera tangente a la curva y a su vez cortara en 0.

En la Figura 3.13 se puede observar en línea continua la curva esfuerzo-razón de elongación y en línea punteada su segunda derivada con respecto a la razón de elongación; esto con el fin de encontrar el punto de inflexión de cada material y así poder definir a que razón de elongación se encuentra el valor del esfuerzo de cedencia intrínseco, estos valores se encuentran reportados en la Tabla 3.7.

Además del punto de cedencia intrínseco, se calculó el esfuerzo al límite de proporcional que como se puede ver en la Figura 3.12 es el esfuerzo donde deja de tener un comportamiento lineal y comienza a ser no lineal, para esto se gráfico una línea recta, con pendiente igual al módulo de Young obtenido mediante la ajuste del modelo de Ogden de tercer orden, con origen en 1 en el eje de la razón de elongación, una vez graficadas la línea y la función esfuerzo-razón de elongación se calculó el punto donde la línea recta ya no coincide con la función y en ese punto se marco el esfuerzo al límite de proporcionalidad.

Tabla 3.7. Tabla de valores de módulo corte μ , módulo de Young E , esfuerzo al límite de proporcionalidad σ_{lp} , esfuerzo de cedencia intrínseco σ_{yI} para los distintos materiales a hasta al equilibrio de hidratación

Material	μ (MPa)	E (MPa)	σ_{lp} (MPa)	σ_{yI} (MPa)
PVA	0.5 ± 0.02	1.49 ± 0.06	0.11 ± 0.01	1.25 ± 0.02
PVA/GA	0.22 ± 0.02	0.67 ± 0.07	0.18 ± 0.07	0.34 ± 0.02
PDMS	0.48 ± 0.03	1.44 ± 0.08	0.12 ± 0.02	0.35 ± 0.07
PDMS/PVA	0.41 ± 0.04	1.24 ± 0.11	0.14 ± 0.02	0.39 ± 0.02
PDMS/PVA/GA	0.41 ± 0.02	1.24 ± 0.07	0.13 ± 0.01	0.26 ± 0.04
PDMS/CS/PVA/GEN	0.25 ± 0.02	0.74 ± 0.05	0.15 ± 0.01	0.16 ± 0.04
PDMS/CS/PVA/GEN/MWCNT	0.29 ± 0.05	0.86 ± 0.13	0.15 ± 0.04	0.25 ± 0.05

De acuerdo con Kinloch [92] aplicar el concepto de esfuerzo de cedencia a este tipo de polímeros es complicado, debido a que experimentalmente la distinción entre la deformación elástica y la deformación plástica, no existe un punto claro de corte de estas dos zonas. Si bien se pudieron obtener estos valores mediante ciertos criterios, hay que tener muy en claro que este solo es una aproximación al verdadero punto de cedencia.

El esfuerzo asociado a un límite de proporcionalidad de acuerdo con Brinson and Brinson [93] en los polímeros dúctiles, se puede considerar como el esfuerzo de cedencia, sin embargo debido a que nuestro material presenta un comportamiento tipo elastómero; el valor del límite de proporcionalidad es una mera aproximación al esfuerzo de cedencia real del elastómero.

3.8. Parámetros estructurales relevantes.

En esta sección se presentan los parámetros estructurales relevantes que se obtuvieron para las mezclas poliméricas. Entre éstos destacan el peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento, densidad de entrecruzamiento y tamaño de poro, reportados en la Tabla 3.8; mismos que se determinaron con las ecuaciones 2.9-2.12.

Tabla 3.8. Valores de densidad de entrecruzamiento, tamaño de poro y peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento para los distintos materiales; φ_c se refiere a la densidad de entrecruzamiento, M_c representa peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento y D_N es el tamaño de poro o tamaño de malla.

Material	M_c (Kg/mol)	φ_c (mol/m ³)	D_N (nm)
PVA/GA	8.16	160.21	2.71
PDMS	5.42	195.85	2.52
PDMS/PVA	5.78	170.5	2.65
PDMS/PVA/GA	5.49	182.3	2.59
PDMS/CS/PVA/GEN	9.08	110.48	3.06
PDMS/CS/PVA/GEN/MWCNT	8.01	118.33	2.99

De acuerdo con la teoría elástica de los elastómeros, si se conoce el módulo de corte (G) y la fracción volumétrica de los polímeros, es posible estimar las dimensiones de los parámetros utilizados para describir la estructura física de la red polimérica que se forma. Dentro de dichos parámetros se encuentra el peso molecular entre puntos de entrecruzamiento, la densidad de entrecruzamiento y el tamaño de poro. En la Tabla 3.8 se muestra el efecto que los agentes entrecruzantes, GA o GEN, y los MWCNTs tienen sobre la estructura de la red polimérica de las mezclas desarrolladas. En este momento es importante mencionar que, estos valores fueron determinados utilizando el módulo de corte obtenido mediante las pruebas de tracción uniaxial.

En la Tabla 3.8 se aprecia que el tamaño de poro D_N para estas mezclas poliméricas se encuentra entre 2.5 y 3 nm. Estos valores claramente depende de la composición de la mezcla polimérica. Por ejemplo si se realiza la comparación entre el PDMS/PVA y el PDMS/PVA/GA, se observa que el tamaño de poro es menor en el entrecruzado con glutaraldehído y por lo tanto presenta una mayor densidad de entrecruzamiento y cadenas poliméricas más cortas como lo indica su M_c . Para las mezclas poliméricas de PDMS/CS/PVA/GEN y PDMS/CS/PVA/GEN/MWCNT se observó que el tamaño de poro no experimentó un cambio drástico debido a los MWCNT.

Capítulo 4

Conclusiones

Se demostró que es posible obtener mezclas poliméricas de polímeros sintéticos y naturales basados en PDMS/CS/PVA en forma de membrana y se logró modificar sus propiedades físico-químicas a través de agentes entrecruzantes como el glutaraldehído y el genipin. Lo anterior permitió obtener redes poliméricas semi-interpenetradas mecánicamente estables y con módulos elásticos en el rango de la piel humana del antebrazo (0.5 -0.85 *MPa*). Particularmente, este resultado posiciona al PDMS/CS/PVA/GEN y al PDMS/CS/PVA/GEN/MWCNT como posibles candidatos en aplicaciones biológicas y principalmente en la ingeniería de tejidos y recubrimiento de heridas.

A través de los resultados de FTIR se evidenció la ausencia de grupos hidroxilo en el PDMS puro; sin embargo, al mezclarlo con el PVA y el CS, los grupos hidroxilo prevalecen. La presencia de los grupos hidroxilo es de gran importancia en aplicaciones biológicas; particularmente existen reportes donde los grupos OH interactúan con una delgada capa de fibronectina mejorado en conjunto la adhesión de células sobre el material.

Los ángulos de contacto obtenidos para las mezclas poliméricas PDMS/CS/PVA entrecruzadas y cargadas con MWCNT estuvieron dentro del rango deseable 55-75 ° para el cultivo celular de fibroblastos de acuerdo a lo reportado por Gupta et al. [94].

Es importante mencionar que el efecto de la rugosidad y los grupos funcionales en la superficie de las membranas son difíciles de estudiar por separado. De acuerdo a los resultados obtenidos, se presume que los grupos funcionales en la superficie de las membranas si tuvieron un efecto dominante en la interacción superficial y volumétrica con el agua.

La cristalinidad de la mezcla polimérica PDMS/CS/PVA/GEN/MWCNT aumentó debido a la presencia de los nanotubos de carbono ya que éstos podrían actuar como sitios de nucleación donde las cadenas del polímero comienzan a plegarse ordenadamente.

La estabilidad térmica de las mezclas poliméricas es adecuada para una aplicación biológica ya que a una temperatura de 37 °C son perfectamente estables.

En cuanto a los parámetros estructurales y su relación con el módulo elástico, se observó que a menor tamaño de poro se tendrá mayor módulo elástico. Es decir que un polímero con mayor densidad de entrecruzamiento presentará un módulo elástico mayor.

Como trabajo futuro se tienen contemplado hacer un análisis más detallado sobre las propiedades mecánicas del material, haciendo pruebas dinámicas para conocer a detalle las respuestas elástica, plástica y viscoelástica de las membranas. También se contemplará hacer pruebas de viabilidad celular y cito-toxicidad con el fin de conocer cuales materiales son viables para el sembrado de células, con esta información se podrían variar las composiciones de los materiales hasta llegar a un material que tenga una mayor oportunidad en aplicaciones biológicas específicas como el reparación de heridas cutáneas y como andamios celulares en la ingeniería de tejidos.

Apéndices

Apéndice A: Planos del cortador para probetas de TU

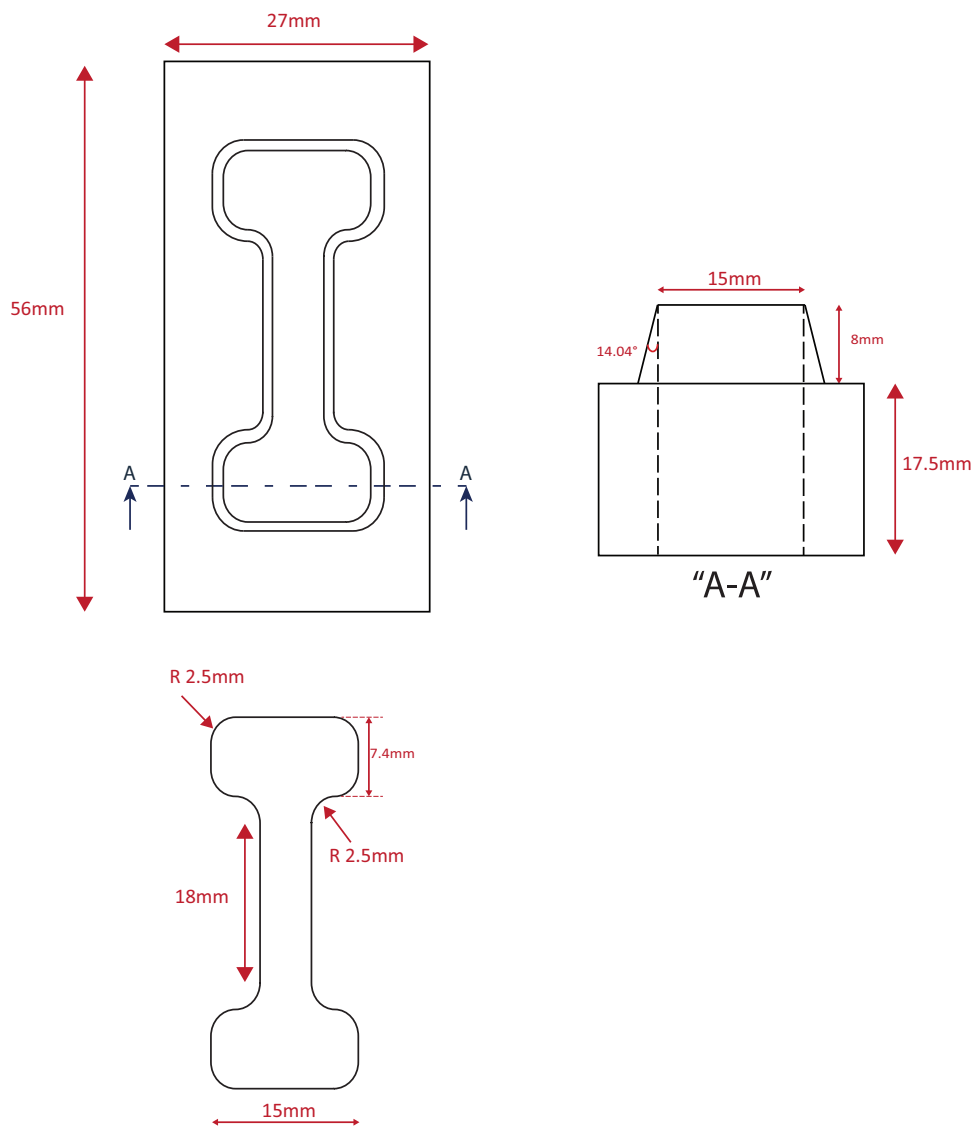


Figura 1. Plano del cortador utilizado para obtener las probetas para la prueba de tracción uniaxial.

Bibliografía

- [1] Marlene Lariza Andrade Guel, Lluvia Itzel López López, and Aidé Sáenz Galindo. Nanotubos de carbono: funcionalización y aplicaciones biológicas. *Revista mexicana de ciencias farmacéuticas*, 43(3):9–18, 2012.
- [2] George Han and Roger Ceilley. Chronic wound healing: A review of current management and treatments. *Advances in Therapy*, 34(3):599–610, Mar 2017. ISSN 1865-8652. doi: 10.1007/s12325-017-0478-y. URL <https://doi.org/10.1007/s12325-017-0478-y>.
- [3] Luis Eduardo Moctezuma-Paz, Irma Páez-Franco, Susana Jiménez-González, Kattia Dida Miguel-Jaimes, Guillermo Foncerrada-Ortega, Ana Yadira Sánchez-Flores, Norma Alicia González-Contreras, Nallely Xellic Albores-de la Riva, and Virginia Nuñez-Luna. Epidemiología de las quemaduras en México. *Revista de Especialidades Médico-Quirúrgicas*, 20(1):78–82, 2015.
- [4] Rosalba Rojas-Martínez y Ana Basto-Abreu y Carlos Aguilar-Salinas y Emiliano Zárate-Rojas y Salvador Villalpando y Tonatiuh Barrientos-Gutiérrez. Prevalencia de diabetes por diagnóstico médico previo en México. *Salud Pública de México*, 60(3, may-jun):224–232, 2018. ISSN 1606-7916. doi: 10.21149/8566. URL <http://www.saludpublica.mx/index.php/spm/article/view/8566>.
- [5] Martha Ballesteros Vásquez y Saraí García Gámez y Elizabeth Artalejo Ochoa y Bianca Vargas Tequida y José Ponce Martínez y Alma Robles Sardin y María Grijalva Haro. Riesgo cardiovascular y de diabetes en preescolares. *Acta Pediátrica de México*, 40(1):1–10, 2019. ISSN 2395-8235. doi: 10.18233/APM40No1pp1-101755. URL <http://ojs.actapediatrica.org.mx/index.php/APM/article/view/1755>.
- [6] Ana Luiza Resende Pires and Ângela Maria Moraes. Improvement of the mechanical properties of chitosan-alginate wound dressings containing silver through the addition of a biocompatible silicone rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(12), 2015. doi: 10.1002/app.41686. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.41686>.
- [7] Purna Sai K and Mary Babu. Collagen based dressings — a review. *Burns*, 26(1):54 – 62, 2000. ISSN 0305-4179. doi: <https://doi.org/10.1054/burn.2000.3333>.

1016/S0305-4179(99)00103-5. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0305417999001035>.

- [8] Mehrdad Kokabi, Mohammad Sirousazar, and Zuhair Muhammad Hassan. Pva–clay nanocomposite hydrogels for wound dressing. *European Polymer Journal*, 43(3):773 – 781, 2007. ISSN 0014-3057. doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.11.030>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305706004265>.
- [9] Elbadawy A. Kamoun, Xin Chen, Mohamed S. Mohy Eldin, and El-Refaie S. Kenawy. Crosslinked poly(vinyl alcohol) hydrogels for wound dressing applications: A review of remarkably blended polymers. *Arabian Journal of Chemistry*, 8(1):1 – 14, 2015. ISSN 1878-5352. doi: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.07.005>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535214001403>.
- [10] Selvaraj Dhivya, Viswanadha Vijaya Padma, and Elango Santhini. Wound dressings—a review. *BioMedicine*, 5(4), 2015.
- [11] Pierre Agache and Philippe Humbert. *Measuring the skin*. Springer Science & Business Media, 2004.
- [12] Jorgen Serup, Gary L Grove, and Gregor BE Jemec. *Handbook of non-invasive methods and the skin*. CRC press, 2006.
- [13] Ann R Webb, L Kline, and Michael F Holick. Influence of season and latitude on the cutaneous synthesis of vitamin d3: exposure to winter sunlight in boston and edmonton will not promote vitamin d3 synthesis in human skin. *The journal of clinical endocrinology & metabolism*, 67(2):373–378, 1988.
- [14] PG Agache, C Monneur, JL Leveque, and J De Rigal. Mechanical properties and young’s modulus of human skin in vivo. *Archives of dermatological research*, 269(3):221–232, 1980.
- [15] A Delalleau, G Josse, JM Lagarde, H Zahouani, and JM Bergheau. Characterization of the mechanical properties of skin by inverse analysis combined with an extensometry test. *Wear*, 264(5):405–410, 2008.
- [16] C Pailler-Mattei, S Bec, and H Zahouani. In vivo measurements of the elastic mechanical properties of human skin by indentation tests. *Medical engineering & physics*, 30(5):599–606, 2008.
- [17] Gaetan Boyer, C Pailler Mattei, Jérôme Molimard, Marc Pericoi, Sabine Laquieze, and Hassan Zahouani. Non contact method for in vivo assessment of skin mechanical properties for assessing effect of ageing. *Medical engineering & physics*, 34(2):172–178, 2012.

-
- [18] S Diridollou, F Patat, F Gens, L Vaillant, D Black, JM Lagarde, Y Gall, and M Berson. In vivo model of the mechanical properties of the human skin under suction. *Skin Research and technology*, 6(4):214–221, 2000.
- [19] P Elsner, AO Barel, E Berardesca, B Gabard, and J Serup. Mechanical function of the skin: state of the art. *Skin Bioengineering: Techniques and Applications in Dermatology and Cosmetology*, 26:69–83, 1998.
- [20] Y.P Zheng, Y.K.C Choi, K Wong, S Chan, and A.F.T Mak. Biomechanical assessment of plantar foot tissue in diabetic patients using an ultrasound indentation system. *Ultrasound in Medicine Biology*, 26(3):451 – 456, 2000. ISSN 0301-5629. doi: [https://doi.org/10.1016/S0301-5629\(99\)00163-5](https://doi.org/10.1016/S0301-5629(99)00163-5). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301562999001635>.
- [21] Vincent Luboz, Antoine Perrier, Ian Stavness, John E Lloyd, Marek Bucki, Francis Cannard, Bruno Diot, Nicolas Vuillerme, and Yohan Payan. Foot ulcer prevention using biomechanical modelling. *Computer Methods in Biomechanics and Biomedical Engineering: Imaging & Visualization*, 2(4):189–196, 2014.
- [22] Reginald L Richard, Mark E Lester, Sidney F Miller, J Kevin Bailey, Travis L Hedman, William S Dewey, Michelle Greer, Evan M Renz, Steven E Wolf, and Lorne H Blackbourne. Identification of cutaneous functional units related to burn scar contracture development. *Journal of burn care & research*, 30(4):625–631, 2009.
- [23] Betsy Abdeen, Melissa Nass-Flores, Preston Weaver, Shannon Foley, and Wesley Burgei. Properties and types of significant thermal skin burn injuries. Technical report, Naval Surface Warfare Center, Dalgren Division Dahlgren United States, 2018.
- [24] Andrew J.M. Boulton. The diabetic foot. *Medicine*, 47(2):100 – 105, 2019. ISSN 1357-3039. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mpmed.2018.11.001>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135730391830272X>.
- [25] Peter A. Blume. Chapter 19 - skin grafts. In G. Dock Dockery and Mary E. Crawford, editors, *Lower Extremity Soft Tissue Cutaneous Plastic Surgery (Second Edition)*, pages 207 – 224. W.B. Saunders, Oxford, second edition edition, 2012. ISBN 978-0-7020-3136-6. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-7020-3136-6.00019-9>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780702031366000199>.
- [26] Winy Widjaja, Juen Tan, and Peter K. M. Maitz. Efficacy of dermal substitute on deep dermal to full thickness burn injury: a systematic review. *ANZ Journal of Surgery*, 87(6):446–452, 2017. doi: 10.1111/ans.13920. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/ans.13920>.

- [27] Anthony D Metcalfe and Mark W.J Ferguson. Tissue engineering of replacement skin: the crossroads of biomaterials, wound healing, embryonic development, stem cells and regeneration. *Journal of The Royal Society Interface*, 4(14):413–437, 2007. doi: 10.1098/rsif.2006.0179. URL <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rsif.2006.0179>.
- [28] Dereck L Hunt. Diabetes: foot ulcers and amputations. *BMJ clinical evidence*, 2011, 2011.
- [29] Zahid Hussain, Hnin E Thu, Ahmad Nazrun Shuid, Haliza Katas, and Fahad Hussain. Recent advances in polymer-based wound dressings for the treatment of diabetic foot ulcer: an overview of state-of-the-art. *Current drug targets*, 19(5): 527–550, 2018.
- [30] Komal Vig, Atul Chaudhari, Shweta Tripathi, Saurabh Dixit, Rajnish Sahu, Shreekrishna Pillai, Vida A. Dennis, and Shree R. Singh. Advances in skin regeneration using tissue engineering. *International Journal of Molecular Sciences*, 18(4), 2017. ISSN 1422-0067. doi: 10.3390/ijms18040789. URL <http://www.mdpi.com/1422-0067/18/4/789>.
- [31] J.A. Juárez-Moreno, A. Ávila Ortega, A.I. Oliva, F. Avilés, and J.V. Cauich-Rodríguez. Effect of wettability and surface roughness on the adhesion properties of collagen on pdms films treated by capacitively coupled oxygen plasma. *Applied Surface Science*, 349:763 – 773, 2015. ISSN 0169-4332. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.063>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433215011824>.
- [32] Zahid Hussain, Hnin Thu, Ahmad Shuid, Haliza Katas, and Fahad Hussain. Recent advances in polymer-based wound dressings for the treatment of diabetic foot ulcer: An overview of state-of-the-art. *Current Drug Targets*, 19, 05 2017. doi: 10.2174/1389450118666170704132523.
- [33] Christina Dai, Shawn Shih, and Amor Khachemoune. Skin substitutes for acute and chronic wound healing: an updated review. *Journal of Dermatological Treatment*, 0(ja):1–33, 2018. doi: 10.1080/09546634.2018.1530443. URL <https://doi.org/10.1080/09546634.2018.1530443>. PMID: 30265595.
- [34] Claudia Arenas Gómez y Gabriel Merizalde Soto y Luz Restrepo Múnera. Sustitutos cutáneos desarrollados por ingeniería de tejidos. *Iatreia*, 25(1):42–53, 2012. ISSN 2011-7965. URL <http://aprendeenlinea.udea.edu.co/revistas/index.php/iatreia/article/view/11098>.
- [35] Elizabeth Gianino, Craig Miller, and Jordon Gilmore. Smart wound dressings for diabetic chronic wounds. *Bioengineering*, 5(3), 2018. ISSN 2306-5354. doi: 10.3390/bioengineering5030051. URL <http://www.mdpi.com/2306-5354/5/3/51>.

- [36] I.M. Garnica-Palafox and F.M. Sánchez-Arévalo. Influence of natural and synthetic crosslinking reagents on the structural and mechanical properties of chitosan-based hybrid hydrogels. *Carbohydrate Polymers*, 151:1073 – 1081, 2016. ISSN 0144-8617. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.036>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861716307111>.
- [37] John F Burke, Ioannis V Yannas, William C Quinby Jr, Conrado C Bondoc, and Walter K Jung. Successful use of a physiologically acceptable artificial skin in the treatment of extensive burn injury. *Annals of surgery*, 194(4):413, 1981.
- [38] J. Jachowicz, R. McMullen, and D. Prettypaul. Indentometric analysis of in vivo skin and comparison with artificial skin models. *Skin Research and Technology*, 13(3):299–309, 2007. doi: 10.1111/j.1600-0846.2007.00229.x. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1600-0846.2007.00229.x>.
- [39] Marina Morales-Hurtado, Xiangqiong Zeng, P Gonzalez-Rodriguez, Johan E Ten Elshof, and Emile van der Heide. A new water absorbable mechanical epidermal skin equivalent: The combination of hydrophobic pdms and hydrophilic pva hydrogel. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 46:305–317, 2015.
- [40] Nasim Annabi, Ali Tamayol, Jorge Alfredo Uquillas, Mohsen Akbari, Luiz E. Bertassoni, Chaenyung Cha, Gulden Camci-Unal, Mehmet R. Dokmeci, Nicholas A. Peppas, and Ali Khademhosseini. 25th anniversary article: Rational design and applications of hydrogels in regenerative medicine. *Advanced Materials*, 26(1):85–124, 2014. doi: 10.1002/adma.201303233. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201303233>.
- [41] Hamid Hamed, Sara Moradi, Samuel M. Hudson, and Alan E. Tonelli. Chitosan based hydrogels and their applications for drug delivery in wound dressings: A review. *Carbohydrate Polymers*, 199:445 – 460, 2018. ISSN 0144-8617. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.114>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861718307690>.
- [42] Nadia Vázquez, Francisco Sánchez-Arévalo, Alfredo Maciel-Cerda, Itzel Garnica-Palafox, Rodrigo Ontiveros-Tlachi, Casandra Chaires-Rosas, Gabriela Piñón-Zarate, Miguel Herrera-Enríquez, Mathieu Hautefeuille, Ricardo Vera-Graziano, and Andrés Castell-Rodríguez. Influence of the PLGA/gelatin ratio on the physical, chemical and biological properties of electrospun scaffolds for wound dressings. *Biomedical Materials*, 14(4):045006, may 2019. doi: 10.1088/1748-605x/ab1741. URL <https://doi.org/10.1088/1748-605x/ab1741>.
- [43] Anuj Kumar and Sung Soo Han. Pva-based hydrogels for tissue engineering: A review. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 66(4):159–182, 2017. doi: 10.1080/00914037.2016.1190930. URL <https://doi.org/10.1080/00914037.2016.1190930>.

- [44] Yusheng Jiang, Hui Wang, Shunbo Li, and Weijia Wen. Applications of micro/nanoparticles in microfluidic sensors: A review. *Sensors*, 14(4):6952–6964, 2014. ISSN 1424-8220. doi: 10.3390/s140406952. URL <http://www.mdpi.com/1424-8220/14/4/6952>.
- [45] Stefano Stassi, Valentina Cauda, Giancarlo Canavese, and Candido Fabrizio Pirri. Flexible tactile sensing based on piezoresistive composites: A review. *Sensors*, 14(3):5296–5332, 2014. ISSN 1424-8220. doi: 10.3390/s140305296. URL <http://www.mdpi.com/1424-8220/14/3/5296>.
- [46] Jeong-Ho Kong, Nam-Su Jang, Soo-Hyung Kim, and Jong-Man Kim. Simple and rapid micropatterning of conductive carbon composites and its application to elastic strain sensors. *Carbon*, 77:199 – 207, 2014. ISSN 0008-6223. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.022>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000862231400462X>.
- [47] MG Perez-Zúñiga, FM Sánchez-Arévalo, and J Hernández-Cordero. Enhanced photomechanical response of a ni-ti shape memory alloy coated with polymer-based photothermal composites. *Smart Materials and Structures*, 26(10):105012, 2017.
- [48] Forough Ataollahi, Sumit Pramanik, Ali Moradi, Adel Dalilottojari, Belinda Pinguan-Murphy, Wan Abu Bakar Wan Abas, and Noor Azuan Abu Osman. Endothelial cell responses in terms of adhesion, proliferation, and morphology to stiffness of polydimethylsiloxane elastomer substrates. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 103(7):2203–2213, 2015. doi: 10.1002/jbm.a.35186. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jbm.a.35186>.
- [49] Skarphedinn Halldorsson, Edinson Lucumi, Rafael Gómez-Sjöberg, and Ronan M.T. Fleming. Advantages and challenges of microfluidic cell culture in polydimethylsiloxane devices. *Biosensors and Bioelectronics*, 63:218 – 231, 2015. ISSN 0956-5663. doi: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.07.029>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956566314005302>.
- [50] Lei Cao, Xiaofeng Wu, Qiugen Wang, and Jiandong Wang. Biocompatible nanocomposite of tio2 incorporated bi-polymer for articular cartilage tissue regeneration: A facile material. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 178:440 – 446, 2018. ISSN 1011-1344. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.10.026>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1011134417311429>.
- [51] Mamatha M Pillai, V Elakkiya, H Lakshmipriya, J Gopinathan, R Selvakumar, and Amitava Bhattacharyya. A novel method for developing three dimensional (3d) silk-pva microenvironments for bone tissue engineering—an in vitro study. *Biomedical Physics & Engineering Express*, 4(2):027006, 2018.

- [52] Afnan Sh. Ahmed, Uttam Kumar Mandal, Muhammad Taher, Deny Susanti, and Juliana Md. Jaffri. Pva-peg physically cross-linked hydrogel film as a wound dressing: experimental design and optimization. *Pharmaceutical Development and Technology*, 23(8):751–760, 2018. doi: 10.1080/10837450.2017.1295067. URL <https://doi.org/10.1080/10837450.2017.1295067>. PMID: 28378604.
- [53] Narayan Bhattarai, Jonathan Gunn, and Miqin Zhang. Chitosan-based hydrogels for controlled, localized drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 62(1):83 – 99, 2010. ISSN 0169-409X. doi: <https://doi.org/10.1016/j.addr.2009.07.019>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169409X09002828>. Chitosan-Based Formulations of Drugs, Imaging Agents and Biotherapeutics.
- [54] Maria Onaira Gonçalves Ferreira, Layara Lorrana Ribeiro Leite, Idglan Sá de Lima, Humberto Medeiros Barreto, Lívio César Cunha Nunes, Alessandra Braga Ribeiro, Josy Antevli Osajima, and Edson Cavalcanti da Silva Filho. Chitosan hydrogel in combination with nerolidol for healing wounds. *Carbohydrate Polymers*, 152:409 – 418, 2016. ISSN 0144-8617. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.037>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861716308268>.
- [55] Tapan Kumar Giri, Amrita Thakur, Amit Alexander, Ajazuddin, Hemant Badwaik, and Dulal Krishna Tripathi. Modified chitosan hydrogels as drug delivery and tissue engineering systems: present status and applications. *Acta Pharmaceutica Sinica B*, 2(5):439 – 449, 2012. ISSN 2211-3835. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsb.2012.07.004>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211383512001153>.
- [56] Kangde Yao, Junjie Li, Fanglian Yao, and Yuji Yin. *Chitosan-based hydrogels: functions and applications*. CRC Press, 2012.
- [57] Amir Salati, Hamid Keshvari, Akbar Karkhaneh, and Shahrouz Taranejoo. Design and fabrication of artificial skin: Chitosan and gelatin immobilization on silicone by poly acrylic acid graft using a plasma surface modification method. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 50(10):1972–1982, 2011. doi: 10.1080/00222348.2010.549438. URL <https://doi.org/10.1080/00222348.2010.549438>.
- [58] Alina Sionkowska. 11 natural polymers as. *Polymeric biomaterials: structure and function*, 1:309, 2013.
- [59] Fwu-Long Mi, Yu-Chiun Tan, Huang-Chien Liang, Rong-Nan Huang, and Hsing-Wen Sung. In vitro evaluation of a chitosan membrane cross-linked with genipin. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 12(8):835–850, 2001. doi: 10.1163/156856201753113051. URL <https://doi.org/10.1163/156856201753113051>. PMID: 11718480.

- [60] F Ahmadi, Z Oveisi, S Mohammadi Samani, and Z Amoozgar. Chitosan based hydrogels: characteristics and pharmaceutical applications. *Research in pharmaceutical sciences*, 10(1):1, 2015.
- [61] Muthu K Shanmugam, Hongyuan Shen, Feng Ru Tang, Frank Arfuso, Mohanraj Rajesh, Lingzhi Wang, Alan Prem Kumar, Jinsong Bian, Boon Cher Goh, Anupam Bishayee, et al. Potential role of genipin in cancer therapy. *Pharmacological research*, 133:195–200, 2018.
- [62] Le-Ping Yan, Ying-Jun Wang, Li Ren, Gang Wu, Sofia G Caridade, Jia-Bing Fan, Ling-Yun Wang, Pei-Hong Ji, Joaquim M Oliveira, Joao T Oliveira, et al. Genipin-cross-linked collagen/chitosan biomimetic scaffolds for articular cartilage tissue engineering applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 95(2):465–475, 2010.
- [63] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, 354(6348):56, 1991.
- [64] Rui Yang. *Analytical Methods for Polymer Characterization*. CRC Press, 2018.
- [65] International Organization for Standardization. Technical Committee ISO/TC 57. *ISO 4287. Geometrical Product Specifications (GPS). Surface Texture: Profile Method. Terms, Definitions and Surface Texture Parameters*. International Organization for Standardization, 1997.
- [66] E.S. Gadelmawla, M.M. Koura, T.M.A. Maksoud, I.M. Elewa, and H.H. Soliman. Roughness parameters. *Journal of Materials Processing Technology*, 123(1):133 – 145, 2002. ISSN 0924-0136. doi: [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(02\)00060-2](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(02)00060-2). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013602000602>.
- [67] Hossein Omidian and Kinam Park. Introduction to hydrogels. In *Biomedical applications of hydrogels handbook*, pages 1–16. Springer, 2010.
- [68] PJ Flory et al. Principles of polymer chemistry ithaca. *NY: Cornell University*, 1953.
- [69] Leslie Ronald George Treloar. *The physics of rubber elasticity*. Oxford University Press, USA, 1975.
- [70] Joseph D Menczel and R Bruce Prime. *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2014.
- [71] Raymond William Ogden. Large deformation isotropic elasticity—on the correlation of theory and experiment for incompressible rubberlike solids. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 326(1567):565–584, 1972.

- [72] Yang Xie, Li Wang, Yan Zhang, Houbin Li, and Ronghua Huang. An in situ silicone–silicone interpenetrating polymer network (ipn) with higher mechanical property, higher hydrophilicity, and lower protein adsorption. *Journal of Materials Science*, 53(12):9325–9339, Jun 2018. ISSN 1573-4803. doi: 10.1007/s10853-018-2146-2. URL <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2146-2>.
- [73] Ezequiel S. Costa-Junior, Edel F. Barbosa-Stancioli, Alexandra A.P. Mansur, Wander L. Vasconcelos, and Herman S. Mansur. Preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol) chemically crosslinked blends for biomedical applications. *Carbohydrate Polymers*, 76(3):472 – 481, 2009. ISSN 0144-8617. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.11.015>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861708005213>.
- [74] Herman S. Mansur, Rodrigo L. Orice, and Alexandra A.P. Mansur. Characterization of poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene glycol) hydrogels and pva-derived hybrids by small-angle x-ray scattering and ftir spectroscopy. *Polymer*, 45(21):7193 – 7202, 2004. ISSN 0032-3861. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.08.036>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386104008109>.
- [75] Herman S. Mansur, Carolina M. Sadahira, Adriana N. Souza, and Alexandra A.P. Mansur. Ftir spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. *Materials Science and Engineering: C*, 28(4):539 – 548, 2008. ISSN 0928-4931. doi: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2007.10.088>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493107002408>. Proceedings of the Symposium on Nanostructured Biological Materials, V Meeting of the Brazilian Materials Research Society (SBPMat).
- [76] Ruchira Rudra, Vikash Kumar, and Patit Paban Kundu. Acid catalysed crosslinking of poly vinyl alcohol (pva) by glutaraldehyde: effect of crosslink density on the characteristics of pva membranes used in single chambered microbial fuel cells. *RSC Adv.*, 5:83436–83447, 2015. doi: 10.1039/C5RA16068E. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA16068E>.
- [77] Ruili Guo, Changlai Hu, Ben Li, and Zhongyi Jiang. Pervaporation separation of ethylene glycol/water mixtures through surface crosslinked pva membranes: Coupling effect and separation performance analysis. *Journal of Membrane Science*, 289(1):191 – 198, 2007. ISSN 0376-7388. doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.11.055>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738806008052>.
- [78] Reinher Pimentel-Domínguez, Amado M. Velázquez-Benítez, J. Rodrigo Vélez-Cordero, Mathieu Hautefeuille, Francisco Sánchez-Arévalo, and Juan Hernández-Cordero. Photothermal effects and applications of polydimethylsiloxane mem-

- branes with carbon nanoparticles. *Polymers*, 8(4), 2016. ISSN 2073-4360. doi: 10.3390/polym8040084. URL <http://www.mdpi.com/2073-4360/8/4/84>.
- [79] Chengpeng Li, Mary She, Xiaodong She, Jane Dai, and Lingxue Kong. Functionalization of polyvinyl alcohol hydrogels with graphene oxide for potential dye removal. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(3), 2014. doi: 10.1002/app.39872. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.39872>.
- [80] Kun Ma, Javier Rivera, George J. Hirasaki, and Sibani Lisa Biswal. Wettability control and patterning of pdms using uv?ozone and water immersion. *Journal of Colloid and Interface Science*, 363(1):371 – 378, 2011. ISSN 0021-9797. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.036>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979711008836>.
- [81] Fubing Peng, Zhongyi Jiang, and Eric M.V. Hoek. Tuning the molecular structure, separation performance and interfacial properties of poly(vinyl alcohol)-polysulfone interfacial composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 368(1):26 – 33, 2011. ISSN 0376-7388. doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.10.056>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738810008392>.
- [82] Barbara Cortese, Stefania D’Amone, Michele Manca, Ilenia Viola, Roberto Cingolani, and Giuseppe Gigli. Superhydrophobicity due to the hierarchical scale roughness of pdms surfaces. *Langmuir*, 24(6):2712–2718, 2008. doi: 10.1021/la702764x. URL <https://doi.org/10.1021/la702764x>. PMID: 18217778.
- [83] Feifei Chen, Yi Jia, Qinggong Wang, Xiaobing Cao, Yahui Li, Yi Lin, Xian Cui, and Jinqun Wei. Strong and super-hydrophobic hybrid carbon nanotube films with superior loading capacity. *Carbon*, 137:88 – 92, 2018. ISSN 0008-6223. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.05.008>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622318304676>.
- [84] Jessamine Ng Lee, Cheolmin Park, and George M. Whitesides. Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices. *Analytical Chemistry*, 75(23):6544–6554, 2003. doi: 10.1021/ac0346712. URL <https://doi.org/10.1021/ac0346712>. PMID: 14640726.
- [85] Kun Ma, Javier Rivera, George J. Hirasaki, and Sibani Lisa Biswal. Wettability control and patterning of pdms using uv–ozone and water immersion. *Journal of Colloid and Interface Science*, 363(1):371 – 378, 2011. ISSN 0021-9797. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.036>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979711008836>.
- [86] Elidiane Carvalho Coelho, Daniela Pereira dos Santos, Kátia Jorge Ciuffi, Jefferson Luis Ferrari, Beatriz Alves Ferreira, and Marco Antonio Schiavon. Poly(vinyl alcohol) and poly(dimethylsiloxane)-based interpenetrating polymer networks via radical polymerisation. *Journal of Polymer Research*, 21(9):561, Aug 2014. ISSN

- 1572-8935. doi: 10.1007/s10965-014-0561-x. URL <https://doi.org/10.1007/s10965-014-0561-x>.
- [87] Katia C. S. Figueiredo, Tito L. M. Alves, and Cristiano P. Borges. Poly(vinyl alcohol) films crosslinked by glutaraldehyde under mild conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 111(6):3074–3080, 2009. doi: 10.1002/app.29263. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.29263>.
- [88] Rosalva S. Marques, Tatiana C. O. Mac Leod, Inez Valria Pagotto Yoshida, Valdir Mano, Marilda D. Assis, and Marco A. Schiavon. Synthesis and characterization of semi-interpenetrating networks based on poly(dimethylsiloxane) and poly(vinyl alcohol). *Journal of Applied Polymer Science*, 115(1):158–166, 2010. doi: 10.1002/app.31006. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.31006>.
- [89] T Dollase, H. W Spiess, M Gottlieb, and R Yerushalmi-Rozen. Crystallization of PDMS: The effect of physical and chemical crosslinks. *Europhysics Letters (EPL)*, 60(3):390–396, nov 2002. doi: 10.1209/epl/i2002-00276-4. URL <https://doi.org/10.1209%2Fep1%2Fi2002-00276-4>.
- [90] T. Dollase, M. Wilhelm, H.W. Spiess, Y. Yagen, R. Yerushalmi-Rozen, and M. Gottlieb. Effect of interfaces on the crystallization behavior of pdms. *Interface Science*, 11(2):199–209, Apr 2003. ISSN 1573-2746. doi: 10.1023/A:1022174712707. URL <https://doi.org/10.1023/A:1022174712707>.
- [91] F. M. Sánchez-Arévalo, I. M. Garnica-Palafox, P. Jagdale, J. Hernández-Cordero, S. E. Rodil, A. O. Okonkwo, F. C. Robles Hernandez, and A. Tagliaferro. Photo-mechanical response of composites based on pdms and carbon soot nanoparticles under ir laser irradiation. *Opt. Mater. Express*, 5(8):1792–1805, Aug 2015. doi: 10.1364/OME.5.001792. URL <http://www.osapublishing.org/ome/abstract.cfm?URI=ome-5-8-1792>.
- [92] Anthony James Kinloch. *Fracture behaviour of polymers*. Springer Science & Business Media, 1995.
- [93] Hal F Brinson and L Catherine Brinson. Polymer engineering science and viscoelasticity. *An Introduction*, 2008.
- [94] Siddhi Gupta, Thomas J. Webster, and Arvind Sinha. Evolution of pva gels prepared without crosslinking agents as a cell adhesive surface. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 22(7):1763–1772, Jul 2011. ISSN 1573-4838. doi: 10.1007/s10856-011-4343-2. URL <https://doi.org/10.1007/s10856-011-4343-2>.