



Geles poliméricos. 1. Algunos conceptos básicos y reología de geles

Coro Echeverría  y Carmen Mijangos 

INVESTIGACIÓN QUÍMICA



C. Echeverría

C. Mijangos

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICTP-CSIC), Juan de la Cierva 3, Madrid 28006

C-e: cecheverria@ictp.csic.es

ORCID: 0000-0002-0734-766X

C-e: cmijangos@ictp.csic.es

ORCID: 0000-0003-3347-3181

Recibido: 21/09/2023

Aceptado: 05/02/2024

DOI: 10.62534/rseq.aq.1934

Resumen: Los geles poliméricos están constituidos por polímero y disolvente y poseen tanto las propiedades cohesivas de los sólidos como las propiedades de transporte de los líquidos. Esta dualidad permite modular la actividad de los geles de forma controlada y elucidar aspectos estructurales de los mismos. Los geles abarcan un gran espectro de diferentes polímeros (sintéticos y de origen natural), disolventes (el agua es el más común: hidrogeles), tamaños (macro-, micro- y nanogeles) y propiedades específicas, muy atractivas de cara a sus aplicaciones. El estudio de las propiedades viscoelásticas y la aplicación de distintos modelos permite conocer su organización estructural. Los geles han demostrado su utilidad como sistemas eficaces de almacenaje/incorporación de disolventes y otros componentes, liberación de fármacos y en hipertermia magnética, entre otros. Este trabajo resume muy brevemente algunos conceptos y se centra en las propiedades reológicas donde se han recogido los modelos y teorías más relevantes aplicadas tanto a geles como a microgeles poliméricos.

Palabras clave: Geles, microgeles, nanogeles, geles híbridos, respuesta a estímulos, propiedades viscoelásticas.

Abstract: Polymer gels, made up of polymer and solvent, have both the cohesive properties of solids and the transport properties of liquids. This duality allows modulating the activity of the gels in a controlled way and elucidating their structural aspects. Gels cover a wide spectrum of different polymers (synthetic and natural), solvents (water is the most common: hydrogels), sizes (macro-, micro- and nanogels) and specific properties, very attractive for their applications. The study of the viscoelastic properties and the application of different models, allows knowing its structural organization. Gels have demonstrated their importance as efficient storage/incorporation systems for solvents and other components, drug release and magnetic hyperthermia, among others. This work briefly summarizes some concepts and focuses on the rheological properties, where the most relevant models and theories applied to both gels and polymeric microgels have been collected.

Keywords: Gels, microgels, nanogels, hybrid gels, response to stimuli, viscoelastic properties.

1. Introducción

Los geles poliméricos son sistemas reticulados formados por polímero y disolvente que poseen tanto las propiedades cohesivas de los sólidos como las propiedades de transporte (difusión) de los líquidos. Los geles son elásticamente blandos y muy activos osmóticamente. Este carácter dual confiere a los geles sus atractivas propiedades reológicas y de absorción, que son la base de muchas de sus importantes aplicaciones.^{1,2} La reticulación covalente entre las cadenas de polímeros conduce a la formación de geles químicos, esto es, geles irreversibles. Cuando los enlaces entre cadenas resultan de interacciones débiles, enlaces de hidrógeno, complejación de iones o fuerzas de van der Waals, éstos pueden romperse. Su número y fuerza dependen de parámetros termodinámicos y mecánicos. Los geles correspondientes son reversibles y se denominan geles físicos. Además, los geles poliméricos se pueden hinchar o contraer bajo la acción o cambios de parámetros (estímulos) externos: fuerza iónica, pH, temperatura, tipo de solvente, campos eléctricos, magnéticos, etc.³ Estos se pueden denominar también como geles inteligentes o *smart*.

Al igual que en el caso de los vidrios, existen grandes dificultades para comprender las condiciones de preparación, los mecanismos de gelación, la estructura y las propiedades de los geles. Incluso si para un sistema polímero-disolvente dado que no es posible predecir su capacidad de formación del gel, ni determinar cuál es el proceso clave en el fenómeno de gelación o cómo la estructura de un gel afecta a sus propiedades, aun así, los sistemas formadores de geles han encontrado numerosas aplicaciones específicas en muchos sectores de la medicina, agricultura, alimentación, etc.^{4,5,6}

De la necesidad de obtener de los geles una respuesta a los estímulos más rápida, surgió la necesidad de reducir el tamaño de los mismos dando lugar a la aparición de los microgeles. Se podría decir que la exigencia de llegar o atravesar barreras (células, etc.) dió lugar a la aparición de los nanogeles y la necesidad de modular las propiedades de los mismos diversificaron los geles hacia los geles híbridos y a las redes semiinterpenetradas (redes formadas por dos o más redes poliméricas).⁷

El estudio y desarrollo de nuevos geles multirespuesta, nano y microestructurados, con nuevas propiedades/fun-

cionalidades, *smart gels*, está dando lugar al desarrollo de nuevos dispositivos y estructuras que han sido recogidos en numerosas ocasiones en la bibliografía: varias enciclopedias, monografías y en múltiples revisiones etc. Por poner algún ejemplo, utilizando hidrogeles basados en polímeros sensibles a la temperatura como el sistema poli(*N*-isopropilacrilamida) (PNIPAAm), se pueden obtener dispositivos útiles para aplicaciones en el suministro de fármacos y genes.⁸ Otras aplicaciones están relacionadas con el gran volumen libre interno y la hidrofilia de los micro e hidrogeles que los convierten en sistemas apropiados para la encapsulación de diversas especies como ADN, ARN, moléculas pequeñas, proteínas o iones metálicos.^{9,10} El volumen libre permite que los geles se utilicen como nanorreactores, convirtiéndose en recipientes de reacción donde ocurre la síntesis de nanopartículas magnéticas o metálicas. En este contexto, la incorporación de nanopartículas metálicas o magnéticas amplía el campo de aplicación de los geles (híbridos) hacia aplicaciones como sensores y tratamientos de hipertermia y, en general, de geles que responden a estímulos.¹¹

Pero además, hoy en día las potenciales aplicaciones de los geles y microgeles son muy diversas; liberación controlada de fármacos desde geles de microagujas (*microneedles*); materiales para regeneración tisular; microgeles como biolubricantes; geles que son andamios capaces de imitar la matriz extracelular de los tejidos y actuar en regeneración tisular, etc.^{12,13,14}

Este trabajo pretende dar una breve visión general sobre los geles poliméricos: definición, clasificación e historia. En un segundo apartado desarrolla con más amplitud algunos conceptos básicos de la reología, en particular sobre los microgeles, y por último una mención sobre la importancia de la reología en el procesado de geles por impresión 3D.

2. Definición y Clasificación. Evolución histórica

Los geles poliméricos abarcan un gran espectro de materiales, tamaños, propiedades y aplicaciones e incluso de modelos teóricos para la interpretación de su estructura y propiedades. Es, por tanto, un grupo muy heterogéneo de materiales con algunas características comunes

2.1. Definición de gel y clasificación

Definición: El término “gel” se utiliza para describir una amplia variedad de sistemas coloidales diferentes que comparten la característica de exhibir, bajo ciertas condiciones, un comportamiento similar al de los sólidos. Esto significa que los geles tienen una estructura continua a nivel macroscópico y esta estructura muestra cierta durabilidad. Además, un gel tiene la propiedad exclusiva de absorber y retener cantidades de solvente que exceden la proporción del componente principal. En algunos casos, un gel puede contener hasta un 99% de disolvente, como es el caso de los denominados polímeros superabsorbentes, que son hidrogeles ligeramente

reticulados que contienen grupos hidrofílicos fuertes capaces de retener gran cantidad de agua.¹⁵

La definición topológica más aceptada de un gel es la de una estructura tridimensional compuesta por elementos fundamentales interconectados de alguna manera y que se encuentran hinchados por un disolvente.^{16,17} Aunque esta definición es generalmente aceptada, los requisitos específicos que debe cumplir un gel no siempre están claramente establecidos. La literatura recopila diversos criterios, desde los más simples, como la capacidad de extraer un gel del recipiente sin perder su forma o integridad, hasta criterios más rigurosos. Por ejemplo, desde una perspectiva reológica, un gel se caracteriza por tener un módulo elástico superior al módulo viscoso y presentar un valor de módulo elástico finito en el límite de frecuencia cero.¹⁸ Otro requisito de los geles es que su formación debe ocurrir a través de una transición de primer orden, lo que implica la creación de un orden mínimo a partir de la disolución inicialmente desordenada.

Clasificación: Existen diversas formas de categorizar los geles poliméricos:

- Por la composición química del polímero formador: geles de PVC, geles de polialcohol vinílico (PVA), geles de gelatina, geles agarosa, etc.
- Por la naturaleza del disolvente: hidrogeles (cuando el disolvente es agua), organogeles (cuando el disolvente es orgánico). En este caso, hay mayor diversidad/amplitud de criterios.
- Por la naturaleza química del entrecruzamiento: geles químicos y geles físicos. En el caso de los geles químicos, las conexiones tienen lugar mediante enlaces covalentes, por lo que son irreversibles por calentamiento sucediendo su degradación. En cambio, los geles físicos la unión entre cadenas tiene lugar mediante, enlaces cooperativos, interacciones Van der Waals, siendo estos geles reversibles por calentamiento. (Ver Figura 1)

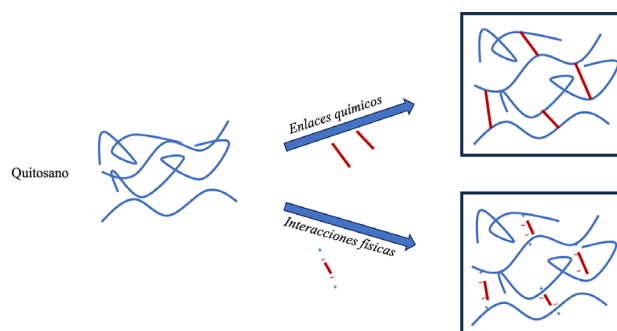


Figura 1. Representación esquemática de enlaces físicos y químicos en la formación de geles físico y químicos.

- Por el tamaño: macro, micro y nanogeles.
- Por la composición de otros componentes del material de partida: Geles compuestos o geles híbridos, cuando llevan incorporados partículas o cargas. Ej geles magnéticos, etc.

- Geles con respuesta (*responsive gels*). Son geles que responden a un estímulo. Los microgeles sensibles a un estímulo, ya sea a la temperatura, pH, campo eléctrico o magnético, etc., pueden hincharse o deshincharse en respuesta a un sutil cambio del estímulo. Los microgeles no sensibles a estímulos se hinchan simplemente por la absorción de agua

2.2. Evolución/historia

Los geles de polímeros de origen natural datan de hace muchísimos años, siendo difícil de precisar. El origen de las gelatinas (colágenos), ciertos adhesivos o los geles empleados en cosmética son conocidos desde la antigüedad. Desde el punto de vista científico y tecnológico, la evolución de los geles tanto de poliméricos sintéticos como de origen natural, ha sido espectacular. Desde el año 2015, existe una publicación específica sobre geles, *Gels* (MDPI), y una gran variedad de revisiones, monografías y enciclopedias. Anteriormente existió otra publicación denominada *Polymer gels and Networks* (Elsevier)

En lo que respecta a microgeles y nanogeles, el conocimiento científico y tecnológico es muy posterior. Los microgeles existen prácticamente desde el comienzo de la síntesis industrial de polímeros y de la química macromolecular, década 1920-1930. Los microgeles aparecen por primera vez como productos no deseados en el proceso de síntesis de elastómeros dando lugar a la formación de grietas y afectando negativamente a las propiedades. Aunque existe cierta controversia sobre el origen de los mismos, fueron Staudinger y Husemann¹⁹ los primeros, en 1935, en sintetizar de manera sistemática partículas poliméricas entrecruzadas hinchadas (partículas de gel), mediante la preparación de microgeles de divinilbenceno en un disolvente adecuado. Baker fue el primero, en 1945, en utilizar la palabra microgel en el artículo titulado "*Microgel, A new*

Macromolecule"²⁰, considerado como la primera revisión bibliografía del tema, hasta ese momento. En ella se recoge que en las emulsiones de elastómeros se forman estructuras intramolecularmente entrecruzadas que constituyen una nueva forma de molécula polimérica. En el mismo trabajo también se sugirió, por primera vez, que la copolimerización en emulsión es una técnica que permite restringir la gelificación a "dimensiones pequeñas".

Desde entonces, pero de manera más destacada desde la década de los 90 (ver figura 2), los trabajos de investigación sobre microgeles poliméricos se han incrementado significativamente. En el año 2021, el número de publicaciones relativo a microgeles es de 369 mientras que en el 2022 es de 520, incrementándose en un 40% en solo un año, lo que evidencia el gran interés que suscita este tema.

3. Propiedades reológicas/viscoelásticas y modelos

Los geles presentan dos características específicas, las propiedades de hinchamiento y las propiedades viscoelásticas, junto con otra serie de propiedades que les hacen idóneos para multitud de aplicaciones. La reología no solo revela información sobre el comportamiento de flujo de los líquidos sino también sobre el comportamiento a la deformación de los sólidos, por ello, es una herramienta que permite conocer la organización estructural de los geles poliméricos. Es un hecho que las estructuras anisótropas de los geles, a ciertas escalas de longitud, a menudo, son autosimilares y se pueden describir en términos de geometría fractal empleando modelos basados en leyes de escala. Además, la reología oscilatoria permite variar la amplitud y la frecuencia de la deformación aplicada y, por tanto, estudiar una amplia gama de escalas de tiempo y comportamientos. En el caso de los geles de polímeros, los experimentos oscilatorios se pueden llevar a cabo dentro del régimen viscoelástico lineal lo que permite investigar la respuesta del gel sin alterar la estructura del mismo.

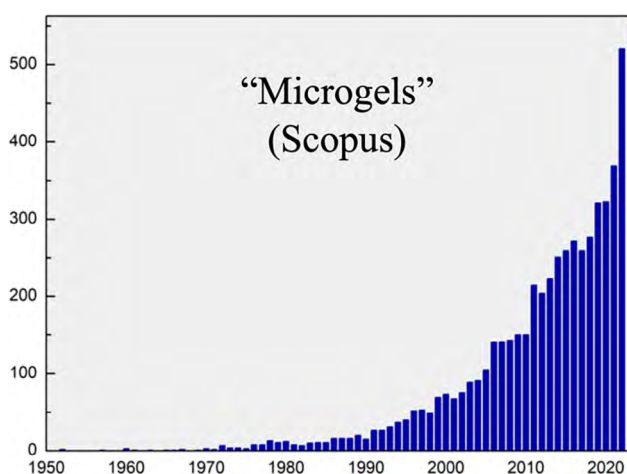


Figura 2. Evolución del número de publicaciones sobre "Microgeles" desde 1950 hasta 2022.

(Fuente: Scopus)

3.1 Macrogeles

El comportamiento viscoelástico de los (macro)geles, tanto químicos como físicos, ha sido objeto de numerosos estudios y descrito en muchas monografías. Este breve trabajo solo pretende recordar algunas de las ecuaciones y modelos más generales o admitidos. En este sentido existen diversas teorías que relacionan el módulo elástico con la concentración, pero principalmente son tres las teorías que se han empleado para explicar la elasticidad de los geles. Para el caso de macrogeles químicos existe la teoría de la elasticidad del caucho. Esta teoría predice una relación entre el módulo elástico y la concentración definida por la siguiente ecuación:

$$G = NkT = \frac{\rho RT}{M_c}$$

donde N es el número de cadenas de la red por unidad de volumen, K es la constante de Boltzmann, T es la temperatura

absoluta, R la constante de los gases, ρ es la densidad de la red y M_c es el peso molecular entre las asociaciones que constituyen la red. Esta teoría no puede aplicarse a geles físicos puesto que los entrecruzamientos son puntuales y las cadenas poliméricas pueden encontrarse más o menos ordenadas.

En el caso de macrogeles termorreversibles (geles físicos), la dependencia del módulo con la concentración se analiza principalmente a partir de dos teorías diferentes como son el modelo en cascada de Clark y Ross-Murphy o el modelo de red rígida de Jones y Marques, que son modificaciones de las teorías desarrolladas para los geles químicos. En el modelo de Clark y Ross-Murphy las modificaciones conducen a las siguientes expresiones:

$$G = \frac{\alpha RT(f-1) \alpha(1-\nu)^2(1-\beta)}{2k(1-\alpha)^2} \left(\frac{C}{C_0} \right) (1000) \quad (\text{Eq. 1})$$

$$K = \frac{\alpha}{Nf(1-\alpha)^2} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$C_0 = \frac{M(f-1)}{Kf(1-\alpha)^2} \quad (\text{Eq. 3})$$

Donde α es un factor de no idealidad que mide la desviación de la elasticidad ideal del caucho y K es una constante del equilibrio determinada suponiendo una reacción de segundo orden para la formación de nudos de la red y de primer orden para la reacción contraria, N es el número de moles de polímero por litro, C_0 es la concentración crítica, M peso molecular del monómero.

El modelo de Jones y Marques desarrolla una aproximación, considerando una dimensión fractal de los objetos que conectan las uniones de red, relacionando el módulo del gel con la concentración mediante leyes de potencia, y considerando dos tipos de elasticidad: entálpica y entrópica. La elasticidad entálpica (G_e) está ligada a la deformación de objetos rígidos (bastoncillos), cuya conformación está fijada y no puede cambiarse. Este tipo de elasticidad se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$G \approx \frac{er^4}{\alpha^4} \left(\frac{\varphi\alpha^2}{nr^2} \right)^{(3\nu+1)/(3\nu-1)} \quad (\text{Eq. 4})$$

donde e es el módulo del elemento, α es la longitud del elemento considerado ν es el inverso de la dimensión fractal, φ es la concentración de la red y r es el radio de sección del bastoncillo.

En el caso de la elasticidad entrópica, está se define de la siguiente manera:

$$G_e \approx \varphi \frac{3\nu}{3\nu-1} \quad (\text{Eq. 5})$$

donde ν es el inverso de la dimensión fractal.

Teniendo en cuenta que estos son casos ideales, es posible que en un mismo sistema existan ambos tipos de elasticidad lo que implica que el módulo global se exprese de esta forma:

$$G^{-1} = G_e^{-1} + G_r^{-1} \quad (\text{Eq. 6})$$

En el caso de geles de PVC la aplicación de ambas teorías permitió determinar que el origen de la elasticidad es entálpica si bien ésta cambia de entálpica a entrópica con la temperatura, haciéndose estructuras menos rígidas, a medida que se eliminan los cloros de la cadena del PVC.²¹

3.2 Microgeles

Las dispersiones de microgeles combinan las propiedades de los geles con las características de los sistemas coloidales, lo que da lugar a diversas aplicaciones. Estos microgeles pueden modificar fácilmente sus propiedades químicas o físicas a través de cambios en el pH, la temperatura o la fuerza iónica. En la mayoría de las aplicaciones, los microgeles están sujetos a condiciones de cizallamiento, deformación o compresión y, por lo tanto, es crucial determinar e interpretar las propiedades reológicas de las dispersiones de microgeles.

El estudio de la reología de microgeles comenzó en el campo de la reología de coloides y látex con el objetivo de mejorar los recubrimientos poliméricos. Los investigadores descubrieron que al incorporar microgeles en las formulaciones, la estructura y el grado de entrecruzamiento de las partículas de gel afectaban directamente la viscosidad. Al comprender esta relación entre estructura y viscosidad, fue posible diseñar sistemas personalizados con las propiedades reológicas adecuadas para diferentes aplicaciones. A diferencia de los polímeros lineales, los microgeles presentan un aumento de viscosidad mediante un mecanismo diferente. A bajas concentraciones, tanto los polímeros lineales como los microgeles muestran un aumento de viscosidad proporcional al producto de la viscosidad intrínseca y la concentración. Sin embargo, a altas concentraciones, los polímeros lineales se enmarañan, lo que resulta en un rápido aumento de la viscosidad, mientras que los microgeles se empaquetan y quedan confinados por sus vecinos -arresto coloidal-, lo que lleva a un aumento de viscosidad más rápido que en los polímeros lineales. Además, a partir de cierta concentración y a bajos esfuerzos, las dispersiones de microgeles presentan un comportamiento similar al de un sólido.

En este sentido la reología se presenta como una herramienta para explorar la existencia de interacciones entre los microgeles, interacciones que pueden dar lugar a formaciones de estructuras más complejas e, incluso, a determinar la temperatura de solución crítica mínima (LCST).

Comprender el comportamiento reológico de las dispersiones de microgeles es crucial para optimizar el desarrollo de sistemas. La capacidad de correlacionar la reología con los parámetros estructurales del microgel facilita el diseño de microgeles adaptados a aplicaciones específicas como se mencionara más adelante.^{22,23}

Determinación de la estructura de agregados y dimensión fractal. Modelos teóricos

Al igual que con los geles macroscópicos, en el caso de los microgeles también se pueden describir en términos de geometría fractal. Con objeto de realizar el análisis fractal de los microgeles y poder aplicar la teoría de escala cuyo

resultado determinará, desde un punto de vista reológico, la relación estructura (composición)-propiedades, es necesario conocer el módulo elástico *plateau*, G'_0 , y la deformación crítica, γ_{0c} , del sistema a diferentes concentraciones de dispersión.

En el estudio de las propiedades viscoelásticas de los microgeles, existen dos modelos teóricos, Wu y Morbidelli y Shih y col., cuya aplicación a partir de la determinación de los módulos elásticos en función de la concentración permite conocer (aproximarse a) la estructura íntima del microgel.

Según el modelo de Shih et al., la pendiente obtenida de la representación de la deformación crítica con la concentración de microgeles indica el régimen de unión de los microgeles. Si la pendiente es positiva, es decir, si el límite de linealidad se incrementa con la concentración de microgeles, esto es indicativo de un *régimen de unión débil* y se representa mediante las siguientes ecuaciones

$$G'_0 \sim \varphi^{(d-2)/(d-D_f)} \quad (\text{Eq. 7})$$

$$\gamma_{0c} \sim \varphi^{1/(d-D_f)} \quad (\text{Eq. 8})$$

Por el contrario, si la pendiente obtenida es negativa, indica que el sistema está bajo un *régimen de uniones fuertes* y las ecuaciones correspondientes a este régimen son:

$$G'_0 \sim \varphi^{(d+x)/(d-D_f)} \quad (\text{Eq. 9})$$

$$\gamma_{0c} \sim \varphi^{-(1+x)/(d-D_f)} \quad (\text{Eq. 10})$$

donde d es la dimensión euclidiana o espacial del sistema, D es la dimensión fractal y x un número menor que la dimensión fractal de los agregados, D , pero mayor que la unidad. Para ampliar información ver ref [24]

El modelo desarrollado por Shih et al. describe dos situaciones extremas, pero la transición entre ambos regímenes puede dar lugar a comportamientos intermedios en los que tanto las interacciones entre los agregados (inter) como dentro de los propios agregados (intra) contribuyen a la elasticidad general del gel coloidal. Es por eso que Wu y Morbidelli [25], basándose en el desarrollo realizado por Shih et al., propusieron un modelo en el cual también se considera una transición gradual de un modelo a otro, dando lugar a un modelo más representativo. Las ecuaciones correspondientes a este modelo, que se muestran a continuación, varían ligeramente respecto del modelo de Shih et al.:

$$G'_0 \sim \varphi^{\beta/(d-D_f)} \quad (\text{Eq. 11})$$

$$\gamma_{0c} \sim \varphi^{(d-\beta-1)/(d-D_f)} \quad (\text{Eq. 12})$$

$$\beta = (d-2) + (2+x)(1-\alpha) \quad (\text{Eq. 13})$$

En particular, se incluye la contante β donde se encuentra el parámetro β cuyo valor está comprendido en el rango de [0,1]. Este parámetro permite identificar el tipo régimen de uniones (Ver figura) que se dan entre los microgeles además de su transición entre los dos regímenes.

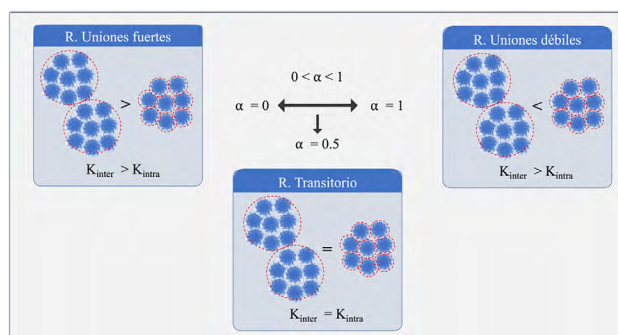


Figura 3. Representación esquemática de los modelos Shih et al., y Wu y Morbidelli.

Con el fin de facilitar la comprensión, se describe el procedimiento seguido en el estudio de microgeles basado en Poli(*N*-isopropilacrilamida) (PNIPAAm). Para ello, se partió de tres diferentes concentraciones (fracción de volumen) de microgeles, $1,6 \cdot 10^{-2}$, $4,0 \cdot 10^{-2}$ y $7,7 \cdot 10^{-2}$, y se estudió las propiedades viscoelásticas a 2 temperaturas distintas. El hecho de estudiar a dos temperaturas distintas, a 20 °C y 40 °C, se debe a que estos microgeles son termosensibles y colapsan, reducen su tamaño con el aumento de la temperatura. Esta termosensibilidad proviene del propio polímero PNIPAAm; este polímero tiene una LCST a 32 °C, es decir, tiene una temperatura crítica por debajo de la cual es miscible en agua a cualquier proporción, debido a los enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares, pero por encima de esta temperatura crítica se separa en fases. En el caso de los microgeles de PNIPAAm, al estar reticulados, la respuesta con la temperatura produce un hinchamiento de los mismos a temperaturas por debajo de la LCST, mientras que por encima de la temperatura crítica estos microgeles se deshinchan, expulsando el agua de su interior.

En este estudio que se muestra a título de ejemplo se ha empleado la reología y las teorías de escala de Shih et al., y Wu y Morbidelli para mediante el análisis fractal de las mismas determinar el tipo de interacciones que suceden dependiendo del estado hinchado (a 20 °C) o colapsado (a 40 °C) de los microgeles.

Primeramente, se determinó el rango de viscoelasticidad lineal, a partir del módulo elástico, G' , y viscoso, G'' , en función de la deformación, para distintas concentraciones (Figura 4A) a 20 °C y, en segundo lugar, se repitió el estudio a la temperatura de 40 °C (Figura 4A y 4B).

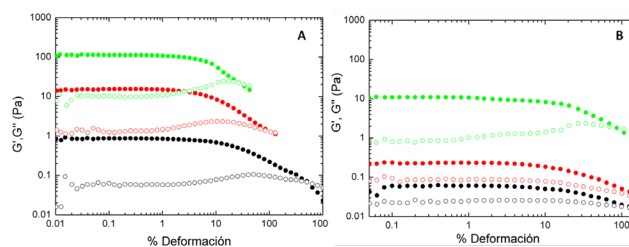


Figura 4. Módulo elástico G' (símbolos llenos) y módulo viscoso G'' (símbolos vacíos) en función del % de deformación para las muestras con una fracción en volumen de $1,6 \cdot 10^{-2}$ (negro), $4,10^{-2}$ (rojo) y $7,7 \cdot 10^{-2}$ (verde) de microgeles de la muestra p(NIPAM-AA/10MBA) a (A) 20 °C y (B) 40 °C.

Como se observa en la figura 4A, para todo el rango de deformaciones estudiado, el módulo elástico es superior al viscoso, es decir, predomina la respuesta elástica. Además, el incremento de la concentración ϕ , lo que es lo mismo, de la fracción de volumen, provoca un aumento de los módulos G' y G'' .

A partir de dichas gráficas, se construyen dos representaciones en escala doble logarítmica. 1) evolución de los valores del módulo elástico (*plateau*), G'_0 , con la fracción en volumen y 2) la deformación crítica, γ_0 , con la fracción en volumen. Figuras 5A y 5B.

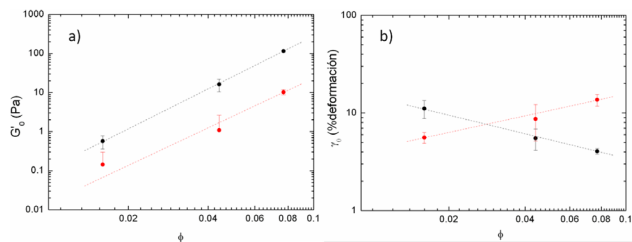


Figura 5. Representación doble logarítmica del (a) módulo elástico *plateau* y (b) la deformación crítica frente a la fracción de volumen de microgeles.

A primera vista se observa que tanto el módulo elástico *plateau* como la deformación crítica siguen la ley exponencial con la fracción de volumen, y se ajustan a las siguientes expresiones: $G'_0 \sim \phi^a$; $\gamma_0 \sim \phi^b$.

Aplicando las ecuaciones tanto del modelo Shih *et al.*, como Wu y Morbidelli se obtienen los resultados recogidos en la tabla.

Tabla 1: Resumen de los resultados obtenidos de la aplicación de las teorías de escala de Shih *et al.* y Wu y Morbidelli.

| PNIPAM | Shih <i>et al.</i> | | | | Wu y Morbidelli | | | |
|------------------------|--------------------|------|-----|---------|-----------------|---------|----------|-----------------------|
| | A | B | D | Régimen | D | β | α | Régimen |
| a 20° C (Hinchado) | 3.4 | -0.6 | 2.0 | Fuerte | 2.3 | 2.4 | 0.5 | Transición |
| a 40° C (Colapsado) | 3.2 | 0.5 | 2.7 | Débil | 2.5 | 1.7 | 0.8 | Transición (Débil) |

Según el modelo de Shih *et al.*, las pendiente obtenida de la representación de la deformación crítica con la concentración de microgeles recogida en la tabla 1 (pendiente B) indica por un lado que los microgeles en el estado hinchado, 20 °C, cuyo límite de linealidad disminuye con la concentración, se encuentran bajo un régimen de uniones fuertes, la elasticidad de la muestra es debida a las interacciones entre los agregados de microgeles (inter-aglomerado) y no a las interacciones entre las propias partículas de microgeles (intra-aglomerado). Por el contrario, la muestra en el estado colapsado, 40 °C, se encuentra bajo un régimen de uniones débiles. Sin embargo, aplicando la teoría de Wu y Morbidelli, se ha observado que los microgeles en el estado hinchado se encuentran en un régimen transitorio donde tanto las inte-

racciones entre partículas de microgeles y entre agregados contribuyen a la elasticidad final del sistema, pero además se puede concluir que existe una evolución hacia un régimen de uniones débiles a medida que el sistema pasa de estar en el estado hinchado a estar en el estado colapsado, puesto que las interacciones entre las propias partículas de microgel son las que gobiernan principalmente la elasticidad del sistema. Si en el estado hinchado predominan las interacciones polímero-solvente y en el colapsado las interacciones polímero-polímero, ¿cómo se observan estas interacciones en los resultados reológicos y en los módulos G' y G'' ?

Este es uno de los ejemplos en los que el uso de teorías de escala permite predecir e interpretar el tipo de interacciones que suceden en una dispersión de microgeles. Pero también se han realizado estudios utilizando microgeles híbridos –con nanopartículas magnéticas, metálicas encapsuladas en su interior– en los que se ha podido alterar las interacciones que suceden entre los microgeles variando la cantidad de nanopartículas encapsulada en su interior. El hecho de controlar de alguna manera estas interacciones afecta directamente al comportamiento reológico, de flujo de las dispersiones. En este sentido tener la capacidad de controlar y programar el comportamiento del flujo en una dispersión de microgeles puede ser sumamente beneficioso para asegurar el éxito de su aplicación final, especialmente en sistemas de administración controlada de medicamentos. La capacidad de adaptar cómo los microgeles sensibles a estímulos se comportan ante la deformación y en reposo ayudaría a evitar problemas indeseables o inesperados de aglomeración que podrían limitar su capacidad de respuesta o tener consecuencias graves, como la formación de coágulos sanguíneos, en el caso del uso real in vivo de estas dispersiones inteligentes.

Con lo expuesto anteriormente, queda patente la importancia que tiene conocer las propiedades viscoelásticas de los geles tanto a nivel macro- como micro-, nanoscópico.

De hecho, conocer este comportamiento es crucial para el procesado y desarrollo de nuevos materiales utilizando técnicas tan avanzadas como es la impresión 3D.

4. La importancia de la reología en las técnicas de impresión 3D de (hidro)geles

Una de las aplicaciones más actuales de los geles (hidrogeles) se encuentra en el ámbito de la biomedicina, en concreto en el desarrollo de andamios 3D que permiten imitar la estructura de la matriz extracelular. Desde la aparición de técnicas de impresión 3D, que permiten crear estos andamios tridimensionales definidos por su forma, el desarrollo de tintas biocompatibles constituye un campo de investigación intensivo. Y es en este ámbito donde los hidrogeles están jugando un papel muy importante como material de elección para fabricar estos andamios a partir de impresión 3D. Sin embargo, existe un número limitado de hidrogeles adecuados que puedan formularse como tintas poliméricas, puesto que el ajuste de sus propiedades, y en concreto, las propiedades

reológicas siguen siendo un desafío. Por ejemplo, las tintas poliméricas necesitan tener ciertas propiedades mecánicas como una viscosidad mínima y la capacidad de reticulación para mantener la estructura después de la impresión. A continuación, vamos a destacar los parámetros reológicos críticos que se estudian en los hidrogeles para que puedan actuar como biotintas en impresión 3D.

- La viscosidad: Aumenta con la concentración del polímero, así como con su peso molecular. Generalmente una viscosidad elevada favorece la impresión 3D porque previene la formación de gotas, y defectos, evitando así el colapso de la estructura final. Pero una viscosidad demasiado alta puede bloquear la boquilla. Por lo tanto, es crucial que la biotinta (o el hidrogel) tengan un comportamiento *shear-thinning*, es decir, que disminuye la viscosidad con la velocidad de deformación aplicada. Esto facilita su impresión.^{26,27}
- Esfuerzo de cedencia (*Yield stress*): Se define como el esfuerzo crítico por encima del cual la tinta fluiría y se comportaría como un líquido. Este parámetro es crítico porque un aumento en el esfuerzo de cedencia requiere mayores presiones de extrusión, lo cual puede afectar negativamente la viabilidad celular.^[28]
- La relación “d” entre el módulo elástico (G') y el módulo viscoso (G''), ($d = G'/G''$) afecta directamente a la calidad de la impresión. Cuando d es excesivamente alta la biotinta presenta un comportamiento similar al de un fluido y, por lo tanto, la estructura se colapsa después de ser impresa. Si es excesivamente baja, la estructura impresa tendría una mala extrudabilidad y un filamento no uniforme.²⁷
- Recuperación del comportamiento sólido o tipo gel. Para que el hidrogel utilizado pueda imprimirse en forma de andamio 3D y actuar imitando la matriz extracelular es necesario que después de la impresión 3D –después de extruir– la biotinta debe tener una recuperación rápida y casi completa del comportamiento sólido después de la impresión para garantizar que adquiera la forma deseada.
- Además, la reología también juega un papel importante en la adhesión de las capas impresas. Durante el proceso de impresión, las capas individuales de polímero se depositan una sobre otra. La viscoelasticidad del polímero determina su capacidad para adherirse correctamente a la capa inferior y mantener su forma sin deformarse o deslizarse. Un polímero con propiedades reológicas adecuadas garantizará una buena adhesión entre las capas y una estructura impresa dimensionalmente precisa.

5. Conclusiones

Los geles poliméricos son sistemas versátiles que combinan propiedades de sólidos y líquidos, lo que los hace útiles en una amplia gama de aplicaciones en campos como la medicina, la agricultura y la alimentación. Este artículo aborda

conceptos relevantes de los geles poliméricos desde su definición y clasificación hasta su evolución histórica y proporciona una visión detallada de las propiedades reológicas.

En concreto, destaca la importancia de comprender las propiedades reológicas de los geles, tanto a nivel macro como micro, ya que estas propiedades son fundamentales para diseñar materiales con propiedades específicas. Se discuten modelos teóricos que permiten interpretar el comportamiento de los geles, especialmente los microgeles, y cómo pueden variar en respuesta a estímulos como la temperatura, el pH y la fuerza iónica. Se resalta el creciente interés en los microgeles y su capacidad para cambiar sus propiedades en función de las condiciones externas. Esto los convierte en candidatos prometedores para aplicaciones en la administración controlada de fármacos y otros campos. Además, se menciona la importancia de la reología en el procesado de geles mediante técnicas avanzadas como la impresión 3D.

En resumen, este artículo subraya la importancia de los geles poliméricos en diversas aplicaciones y resalta la necesidad de comprender y controlar sus propiedades reológicas para aprovechar al máximo su potencial en la ciencia y la tecnología moderna.

Agradecimientos

Las autoras agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación la concesión de los proyectos PID2021-123553OA-I00 y PID2020-113045GB-C22 y al CSIC el proyecto de incorporación 2022601149.

Bibliografía

- [1] D. López García, Gelificación del policloruro de vinilo. Influencia de la microestructura del polímero, Universidad Complutense de Madrid (UCM), 1996.
- [2] R. Hernández Velasco, Estructura y propiedades viscoelásticas de nuevos hidrogeles basados en polialcohol vinílico, Universidad Complutense de Madrid (UCM), 2004.
- [3] V. Zamora Mora, Development of hybrid chitosan hydrogels :combined application in magnetic hyperthermia and drug delivery, Universidad Complutense de Madrid (UCM).
- [4] C. Mijangos, D. Lopez, M. E. Munoz, and A. Santamaria, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5693-5697, doi: 10.1021/ma00073a025.
- [5] E. Fernández, D. López, E. López-Cabarcos, C. Mijangos, *Polymer*, **2005**, *46*, 2211–2217.
- [6] R. Hernández, J. Sacristán, A. Nogales, T. A. Ezquerro, C. Mijangos, *Langmuir*, **2009**, *25*, 13212-13218, doi: 10.1021/la902441s.
- [7] C. Echeverría Zabala, Desarrollo de microgeles termosensibles híbridos. De la estructura a las potenciales aplicaciones (EHU), 2011.
- [8] J. Rubio-Retama, N. E. Zafeiropoulos, C. Serafinelli, R. Rojas-Reyna, B. Voit, E. Lopez Cabarcos, and M. Stamm, *Langmuir* **2007**, *23*, 10280-10285, doi: 10.1021/la7009594.

- [9] C. Echeverría, C. Mijangos, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 54–58, doi:10.1002/marc.200900394.1.
- [10] C. Echeverría, C. Mijangos, *Langmuir*, **2011**, *27*, 8027–8035, doi: 10.1021/la200579j.
- [11] V. Zamora-Mora, M. Fernández-Gutiérrez, J.S. Román, G. Goya, R. Hernández, C. Mijangos, *Carbohydr. Polym.* **2014**, *102*, 691–698, doi: 10.1016/j.carbpol.2013.10.101.
- [12] Y. Han, J. Yang, W. Zhao, H. Wang, Y. Sun, Y. Chen, J. Luo, L. Deng, X. Xu, W. Cui, H. Zhang, *Bioact. Mater.*, **2021**, *6*, 3596–3607, doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.03.022.
- [13] S. Chen, H. Matsumoto, Y. Moro-oka, M. Tanaka, Y. Miyahara, T. Suganami, A. Matsumoto, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1807369, doi: 10.1002/adfm.201807369.
- [14] P. Xia, K. Zhang, S. Yan, G. Li, J. Yin, *Chem. Eng. J.* **2021**, *414*, 128714, doi: 10.1016/j.cej.2021.128714.
- [15] W. Zhang, P. Wang, Y. Deng, X. He, X. Yang, R. Chen, Z. Lei, *Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 106760, doi: 10.1016/J.JECE.2021.106760.
- [16] C. Echeverría, S. N. S. Fernandes, M. M. H. Godinho, J. P. J. Borges, P. P. I. P. Soares, *Gels* **2018**, *4*, 54, doi:10.3390/gels4020054.
- [17] N. M. Sangeetha, U. Maitra, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 821–836, doi:10.1039/b417081b.
- [18] S. K. Ahn, R. M. Kasi, S. C. Kim, N. Sharma, Y. Zhou, **2008**, *4*, 1151–1157, doi:10.1039/B714376A.
- [19] H. Staudinger, E. Husemann, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B*, **68**: 1618–1634. doi: 10.1002/cber.19350680841.
- [20] W. O. Baker. *Industrial & Eng. Chem.* 1949 *41* (3), 511–520, doi: 10.1021/ie50471a016.
- [21] D. López, C. Mijangos, M. E. Muñoz, A. Santamaría, *Macromolecules*, **1996**, *29* (22), 7108–7115, doi: 10.1021/ma960097.
- [22] C. Echeverría, C. Mijangos, *Nanomaterials*, **2019**, *9*, 1499, doi: doi.org/10.3390/nano9101499.
- [23] C. Echeverría, C. Mijangos, *Polymers*, **2022**, *14*, 1279. <https://doi.org/10.3390/polym14071279>.
- [24] W. H. Shih, W. Y. Shih, S. I. Kim, J. Liu, J., I. A. Aksay. *Phys. Rev. A*, **1990**, *42*, 4772–4779, doi:10.1103/PhysRevA.42.4772.
- [25] H. Wu, M. Morbidelli, *Langmuir*, **2001**, *17*, 1030–1036, doi: 10.1021/la001121f.
- [26] H. Li, S. Liu, L. Li., *Int. J. Bioprinting*, **2016**, *2*, 54–66, doi: 10.18063/IJB.2016.02.007.
- [27] T. Gao, G. J. Gillispie, J. S. Copus, A.P.R. Kumar, Y. J. Seol, A. Atala, J. J. Yoo, S. J. Lee, *Biofabrication*, **2018**, *10*, 034106, doi: 10.1088/1758-5090/AACDC7.
- [28] M. E. Cooke, D. H. Rosenzweig. *Bioeng.*, **2021**, Feb 4;5(1): 011502. doi: 10.1063/5.0031475.



¿Quieres formar parte de una de las sociedades científicas más importantes de España?

Si tienes menos de 26 años hazte miembro por 15€



Real Sociedad Española de Química
www.rseq.org

