



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y
MATERIALES

**DISEÑO DE MATERIALES INTELIGENTES BASADOS EN PLA CON
NANOPARTÍCULAS DE MOS_2**

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA,
MENCIÓN QUÍMICA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL QUÍMICA

LORETO ANTONIA FLORES VILLANUEVA

PROFESOR GUÍA:
HUMBERTO CRISTIAN PALZA CORDERO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
JUAN RAÚL QUIJADA ABARCA
FRANCK QUERO
CLAUDIO FALCON BEAS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por
FONDECYT, proyecto N°1200093

SANTIAGO DE CHILE
2022

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR
AL TÍTULO DE: Ingeniera Civil Química
y Magíster en Ciencias de la Ingeniería
POR: **LORETO ANTONIA FLORES VILLANUEVA**
FECHA: 2022
PROF. GUÍA: HUMBERTO PALZA CORDERO

DISEÑO DE MATERIALES INTELIGENTES BASADOS EN PLA CON NANOPARTÍCULAS DE MoS_2

El PLA es un polímero con memoria de forma irreversible, al calentarlo sobre su temperatura de transición puede ser deformado, mantener esta forma al enfriarse y retornar a su forma original al ser expuesto al calor. Si bien este material presenta interesantes propiedades como biodegradabilidad y biocompatibilidad, es posible mejorar y agregar nuevas funcionalidades mediante la inclusión de nanopartículas como el disulfuro de molibdeno, MoS_2 , material destacado por su fácil síntesis e interesantes propiedades como una buena absorción en el espectro infrarrojo.

Motivado por la creación de estructuras con memoria de forma reversible se fija como objetivo de este trabajo el desarrollo de materiales inteligentes con actuación reversible basados en una bicapa PLA- MoS_2 y papel, fabricada mediante dos mecanismos de procesamiento, *solvent casting* e impresión 3D.

Los resultados obtenidos muestran diferencias en el grado de exfoliación del MoS_2 , el cual al ser mezclado con el PLA genera efectos en las propiedades térmicas y mecánicas del polímero. Respecto a los mecanismos de procesamiento existe un cambio en la cristalización y propiedades mecánicas de los compósitos, obteniendo mayores valores de cristalización, 35 % mediante *solvent casting* versus 5 % por impresión 3D, pero menores valores de módulo de Young, 100 MPa, comparado con las muestras impresas, 2000 MPa, asociado a las fases cristalinas α y α' presentes en el polímero.

Al adherir el PLA al papel, para la formación de las bicapas, se obtiene una actuación reversible, caracterizada por la adquisición de una forma curva. La curvatura obtenida se ve incrementada con el uso de partículas de MoS_2 y con un proceso de fabricación del compósito por *solvent casting*, alcanzando una curvatura de 1.4 mm^{-1} , al irradiar las muestras por 60 segundos.

El mecanismo de memoria de forma reversible propuesto se basa en la presencia de segmentos cristalinos y amorfos, la adición de nanopartículas, que generan efectos térmicos en los compósitos, cambios en la entropía y la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica y módulo de Young de los materiales de la bicapa.

Mediante un proceso de programación se construyeron estructuras móviles, las cuales en base a la actuación de la bicapa cambian de forma reversiblemente ante la aplicación de radiación infrarroja, creando con esto un cubo que cambia desde una forma plana a una 3D y un soft-robot capaz de desplazarse.

*Al profesor Carrillo,
por impulsarme a pensar distinto.*

Agradecimientos

Al culminar este proceso hay mucha gente a la que quiero agradecer. En primer lugar, quiero agradecer a mi familia, a mi mamá y papá por haberme brindado la oportunidad de estudiar, por su cariño y su apoyo todos estos años, por siempre potenciar mis intereses y nunca cuestionar que no pudiese hacer algo. A mis hermanos, tengo la suerte de contar con ellos siempre y son una parte importante de quien soy hoy en día. En especial, gracias Dani por ayudarme leyendo y corrigiendo esta memoria.

Al resto de mi familia, tías, tíos, abuelos y primos que siempre me han estado apoyando y me han acompañado en todo mi proceso educativo. Especialmente a mi tía Elisa que me cuidó y consintió durante mi época escolar.

A mis amigos, por su amistad todos estos años, guardo los mejores recuerdos gracias a ellos y agradezco su compañía durante las clases, proyectos y momentos que vivimos durante la carrera y en el último tiempo, durante el desarrollo de esta memoria, subiendo cerros. Espero mantengamos esta amistad mucho tiempo.

Al profesor Humberto, por desde el comienzo apoyarme en el desarrollo de esta memoria, introducirme en un tema motivante y por sus comentarios y correcciones que hicieron de mi trabajo uno mucho mejor.

A toda la gente del laboratorio de polímeros por el acompañamiento, ayuda y colaboración que me brindaron en el desarrollo de esta memoria.

Finalmente agradezco al proyecto FONDECYT, por el financiamiento de este proyecto.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Antecedentes generales	1
2. Estado del arte	2
2.1. Ácido poliláctico	2
2.2. Disulfuro de molibdeno	4
2.3. Polímeros con memoria de forma (SMP)	14
2.3.1. Programación y mecanismo de funcionamiento	15
2.3.2. SMP y nanorelentos	16
2.3.3. Bicapas	17
2.4. Impresión 4D	19
2.5. Bicapas impresas de PLA sobre papel	20
2.6. <i>Soft-robots</i>	22
3. Objetivos	24
3.1. Objetivo general	24
3.2. Objetivos específicos	24
4. Metodología experimental	25
4.1. Materiales	25
4.2. Metodología	25
4.2.1. Exfoliación MoS_2	25
4.2.2. Preparación de los films y bicapas	25
4.2.3. Preparación de filamentos e impresión 3D	26
4.2.4. Caracterización	27
4.2.4.1. Caracterización espectroscópica	27
4.2.4.2. Caracterización mediante microscopía óptica	27
4.2.4.3. Difracción de rayos X	27
4.2.4.4. Calorimetría diferencial de barrido, DSC	27
4.2.4.5. Propiedades mecánicas	28
4.2.5. Metodología experimental	28
4.2.6. Actuación compósitos	28
5. Resultados y discusiones	30
5.1. Caracterización de las partículas de disulfuro de molibdeno	30
5.2. <i>Solvent casting</i>	33
5.2.1. Caracterización	33
5.2.1.1. Microscopía	33

5.2.1.2.	Espectro UV-vis	33
5.2.1.3.	XRD	34
5.2.1.4.	DSC	35
5.2.2.	Propiedades mecánicas	36
5.2.3.	Deformación de los compósitos bajo estímulo IR	37
5.2.3.1.	Compósitos	37
5.2.3.2.	Bicapa	39
5.2.3.3.	Proceso de memoria de forma	43
5.3.	Impresión 3D	46
5.3.1.	Caracterización	46
5.3.1.1.	Microscopia	46
5.3.1.2.	XRD	47
5.3.1.3.	DSC	47
5.3.2.	Propiedades mecánicas	49
5.3.3.	Análisis parámetros de impresión	50
5.3.4.	Actuación bicapa	51
5.3.5.	Proceso de memoria de forma	53
5.4.	<i>Soft robots</i>	55
5.5.	Propuesta de mecanismo de funcionamiento	57
6.	Conclusiones	60
	Bibliografía	62
	Anexos	68
	A. Termogramas DSC muestras <i>solvent casting</i>	69
	B. Termogramas DSC muestras impresas	72
	C. Parámetros de impresión	75

Índice de Tablas

2.1.	Módulo de elasticidad y elongación a la rotura de algunos polímeros [14][15][16].	3
2.2.	Comparación entre diferentes mecanismos de obtención nanocapas de MoS_2 [29].	6
5.1.	Resumen análisis DSC de compósitos fabricados por SC, primera curva de calentamiento.	36
5.2.	Propiedades mecánicas compósitos de PLA fabricados por solvent casting. . .	36
5.3.	Tasa de fijación de la forma bicapas fabricadas por solvent casting, ante ciclos de radiación infrarroja de 10 segundos.	44
5.4.	Tasa de recuperación de la forma bicapas fabricadas por solvent casting, ante ciclos de radiación infrarroja de 10 segundos.	44
5.5.	Resumen análisis DSC de compósitos impresos, primera curva de calentamiento.	48
5.6.	Propiedades mecánicas compósitos de PLA fabricados por impresión 3D. . . .	49
5.7.	Curvatura de la bicapa de PLA- MoS_2 obtenida con diferentes parámetros de impresión, ante la aplicación de radiación infrarroja mediante una lampara ubicada a 12 cm por 60 segundos.	51
5.8.	Tasa fijación de la forma muestras impresas.	54
5.9.	Tasa recuperación de la forma muestras impresas.	54

Índice de Ilustraciones

2.1.	Vista superior de la estructura atómica de las tres fases de MoS_2 : 2H, 1T y 3R[28].	5
2.2.	Estructura atómica de MoS_2 en fase 2H en múltiples capas [28].	5
2.3.	Espectro de Raman de films con pocas y múltiples capas de MoS_2 . [32].	8
2.4.	Espectro de fotoluminiciencia de monocapa, bicapa y tricapa de MoS_2 . El <i>peak</i> de PL debido al <i>band-gap</i> indirecto es denotado como I mientras que el por <i>band-gap</i> directo es denotado por los <i>peaks</i> A y B[33].	9
2.5.	Espectroscopía UV-Visible de las muestras con pocas, intermedias y de múltiples capas en solución de MoS_2 [36].	10
2.6.	Espectroscopía UV-Visible de las muestras de nanocompuestos de PDMS con pocas, intermedias y de múltiples capas de MoS_2 [36].	10
2.7.	Ciclo de un polímero con memoria de forma[47].	15
2.8.	Representación molecular de un ciclo de un polímero con memoria de forma[48].	16
2.9.	Representación actuación bicapa[54].	18
2.10.	a) Soft-robot en forma de pinza bio-inspirado en hojas de repollo. I: proceso de impresión de las hojas, II: hoja impresa de PLA sobre papel, III y IV: actuación del soft-robot[65]. b) Proceso de recuperación de forma de un actuador semicircular formado por una bicapa de MWCTs/PLA y papel, bajo radiación infrarroja y su posterior recuperación de forma[66].	21
2.11.	Impresiones 4D que responden a estímulos térmicos.a)Cambio de forma estructura 3D para la liberación de materiales[68], b) Pinzas construidas con multimateriales[69], c) Cambio de forma estructura en forma de origami[70] . .	23
2.12.	Impresiones 4D en forma de bicapa. a) Pinza robótica inducida térmicamente inspirada en hojas de repollo[65], b) Cambio de forma estructura basada en bicapa de poliuretano e hidrogel[71].	23
4.1.	Esquema estructura bicapa de PLA con MoS_2	26
4.2.	Esquema preparación bicapa de PLA con MoS_2 impresa sobre papel.	27
4.3.	Esquema montaje experimental.	28
4.4.	Esquema mediciones curvatura.	29
5.1.	Comparación patrones de difracción de rayos X muestras MoS_2 en forma de <i>bulk</i> y exfoliado.	30
5.2.	Espectro de Raman, muestras en forma de <i>bulk</i> y exfoliadas.	31
5.3.	Espectro de absorción, muestras en forma de <i>bulk</i> y exfoliadas en solución. . .	32
5.4.	Análisis microscópico de compósitos. a)PLA+ MoS_2 2% E b)PLA+ MoS_2 2% SE. Barra de escala= 50 μ m.	33
5.5.	Espectro de absorción, compositos PLA con MoS_2 en forma de <i>bulk</i> y exfoliado, con una concentración de 1%.	34

5.6.	Comparación patrones de difracción compósitos de PLA fabricados por <i>solvent casting</i>	35
5.7.	a)Primera curva de calentamiento calorimetría diferencial muestras fabricadas por solvent casting entre 20 y 250 °C. b)Primera curva de calentamiento calorimetría diferencial muestras fabricadas por solvent casting entre 80 y 140 °C.	36
5.8.	Representación bicapa fabricada por solvent casting. El número 1 representa la primera configuración y el número 2 representa la segunda.	37
5.9.	Actuación compósitos PLA+ MoS_2 2% a los 0, 10, 20, 40, 60, 90 y 120 segundos. a)Primera configuración en que se irradia la superficie del compósito expuesta al aire durante el proceso de secado el por 60 segundos, b)segunda configuración en que se irradia la superficie del compósito en contacto con la placa petri durante el proceso de secado por 60 segundos.	38
5.10.	Variación curvatura en el tiempo compósitos fabricados por solvent casting. El cuadrante superior representa la segunda configuración, en que se irradia la superficie expuesta al aire durante el proceso de secado y el cuadrante inferior, cuando se irradia la superficie en contacto con la placa petri durante el proceso de secado. La zona rosada representa el periodo de aplicación de la radiación infrarroja, la zona gris representa el periodo en que se apaga la radiación.	39
5.11.	Actuación bicapa PLA+ MoS_2 2%, a los 0, 10, 20, 40, 60, 90 y 120 segundos. a)Primera configuración en que se irradia la superficie del compósito expuesta al aire durante el proceso de secado el por 60 segundos, b)segunda configuración en que se irradia la superficie del compósito en contacto con la placa petri durante el proceso de secado por 60 segundos.	40
5.12.	Variación de la curvatura bicapas de papel con PLA puro y MoS_2 al 2% exfoliado en función del tiempo de exposición a radiación infrarroja.	40
5.13.	Variación de la curvatura bicapas de papel con PLA puro y MoS_2 al 2% exfoliado en función de la distancia de la lámpara, ante la exposición a radiación infrarroja por 60 s.	41
5.14.	Variación de temperatura en el tiempo compósitos fabricados por <i>solvent casting</i>	42
5.15.	Curvaturas en el tiempo de bicapas de PLA- MoS_2 fabricadas por <i>solvent casting</i> sobre papel, ante ciclos de irradiación IR mediante una lámpara a 12 cm por 60 segundos cada ciclo. Las zonas rosadas representan el tiempo de irradiación y las grises el tiempo en que esta apagada la fuente de radiación.	42
5.16.	Ciclo de actuación bicapa PLA+ MoS_2 y Papel expuesta a ciclos de radiación infrarroja mediante una lampara a 12 cm por 10 segundos. a) 0 s, b) 10 s y c) 60 s. El color rojo representa las muestras siendo irradiadas.	44
5.17.	Análisis microscópico de compósitos impresos en 45°. a) PLA+ MoS_2 2%E b)PLA+ MoS_2 2% SE. Barra de escala 200 μ m, c) y d) mismas composiciones con barra de escala 50 μ m.	46
5.18.	Patrones de difracción compósitos impresos.	47
5.19.	Primera curva de calentamiento calorimetría diferencial muestras impresas.	48
5.20.	Representación gráfica muestras impresas.	52
5.21.	Curvaturas en el tiempo de bicapas de PLA+ MoS_2 impresas sobre papel, ante ciclos de irradiación IR mediante una lámpara a 12 cm por 60 segundos cada ciclo. Las zonas rosadas representan el tiempo de irradiación y las grises el tiempo en que esta apagada la fuente de radiación.	52

5.22.	Ciclo de actuación bicapa PLA+ MoS_2 y Papel impresa, expuesta a ciclos de radiación infrarroja mediante una lampara a 12 cm por 10 segundos. a) 0 s, b) 10 s y c) 60 s. El color rojo representa las muestras siendo irradiadas.	53
5.23.	Actuación estructura 3D en forma de flor ante la exposición a radiación infrarroja, mediante una lampara a 12 cm, primer ciclo de x segundos de irradiación, ultima imagen corresponde a la forma adquirida a los x segundos de apagada la radiación.	55
5.24.	Actuación estructura en forma de cubo durante el primer ciclo de exposición a la radiación por 25 segundos con una distancia de la lampara de 12 cm, ultima imagen presenta la recuperación de la forma a los 70 segundos de apagada la radiación.	56
5.25.	Patrón de locomoción guepardos[83].	56
5.26.	Desplazamiento soft-robot bio-inspirado ante doce ciclos de radiación infrarroja por 25 segundos cada uno, con una distancia de la lampara de 12 cm. I) Modelo en el primer ciclo de radiación, II) modelo luego del tercer ciclo de radiación, III) modelo en sexto ciclo de radiación, IV) modelo luego del noveno ciclo de radiación, V) modelo en el doceavo ciclo de radiación.	57
5.27.	Diagrama representación ciclos cambio de forma bicapa papel-PLA+ MoS_2	59
A.1.	Termograma DSC compósito PLA.	69
A.2.	Termograma DSC compósito PLA+ MoS_2 SE 1%.	70
A.3.	Termograma DSC compósito PLA+ MoS_2 SE 2%.	70
A.4.	Termograma DSC compósito PLA+ MoS_2 E 1%.	71
A.5.	Termograma DSC compósito PLA+ MoS_2 E 2%.	71
B.1.	Termograma DSC compósito PLA.	72
B.2.	Termograma DSC compósito PLA+ MoS_2 SE 1%.	73
B.3.	Termograma DSC compósito PLA+ MoS_2 SE 2%.	73
B.4.	Termograma DSC compósito PLA+ MoS_2 E 1%.	74
B.5.	Termograma DSC compósito PLA+ MoS_2 E 2%.	74
C.1.	Patrones de impresión 3D[84].	75
C.2.	Ejemplo de porcentajes de relleno[85].	76
C.3.	Curvaturas obtenidas de los diferentes patrones de impresión 3D.	76

Capítulo 1

Introducción

1.1. Antecedentes generales

Los robots tradicionales están confeccionados a partir estructuras mecánicas rígidas ensambladas por numerosas uniones flexibles que permiten su movimiento. En la búsqueda por dispositivos que puedan facilitar su actuación el interés se ha puesto en el área de los *soft-robots*[1]. Estos pueden estar conformados por *soft-materials*, que destacan por su propiedad de ser deformados ante la aplicación de fuerzas o estímulos externos[2]. Para la creación de estos dispositivos se puede tomar como inspiración organismos naturales, permitiendo así la creación de dispositivos bioinspirados, basados en materiales inteligentes capaces de tener una actuación programable frente a un estímulo externo, para, por ejemplo, actuar como músculos, movilizar cargas, y, en general, adaptarse a cambios en el ambiente[3]. Si bien estos dispositivos hoy se utilizan en diversas áreas, el principal desafío que presentan es el poder responder a estímulos externos deformándose de manera reversible.

Dentro de los materiales antes mencionados, se ha estudiado la integración de estructuras tridimensionales con materiales inteligentes mediante impresión 3D[4]. Se destaca en particular la transformación de estructuras planas en sistemas 3D bajo la aplicación de estímulos externos, lo que involucra el uso de polímeros con memoria de forma. Estos corresponden a una clase de polímeros, los cuales pueden presentar una configuración dual, cambiando de forma cuando se exponen a un estímulo apropiado, mediante un proceso llamado programación[5]. Otros sistemas que se destacan, son los que utilizan una bicapa con materiales de diferentes expansiones térmicas, generando una flexión reversible frente a cambios en la temperatura[6][7][8].

El ácido poliláctico (PLA) es un polímero con memoria de forma ampliamente utilizado, por ejemplo para impresión 3D, pero que presenta limitaciones debido a que su cambio de forma es irreversible. Para agregar funcionalidades y mejorar propiedades del material se han estudiado diferentes métodos de procesamiento y la inclusión de distintos rellenos, como son las nanopartículas de MoS_2 .

En este trabajo se introduce un actuador en forma de bicapa, formado por una capa de compuesto de PLA- MoS_2 , fabricado por *solvent casting* e impresión 3D, sobre una capa papel. Combinando las propiedades de cambio de forma del polímero y la respuesta fotomecánica de las nanopartículas de MoS_2 , de forma crear actuadores reversibles.

Capítulo 2

Estado del arte

2.1. Ácido poliláctico

El ácido poliláctico (PLA) es un poliéster alifático derivado del ácido láctico[10]. Es considerado un biopolímero debido a que puede ser obtenido de fuentes naturales como el maíz, azúcar de caña, entre otros[11]. El PLA fue sintetizado por primera vez por Carothers en 1932, obteniendo un producto con bajo peso molecular. Posteriormente, fue la empresa DuPont quien logró un producto de alto peso molecular, patentándolo en 1954[10].

El mecanismo de síntesis de este polímero consiste en la dimerización del ácido láctico, por medio de métodos como la apretura de anillos, policondensación o la reacción de condensación de deshidratación azeotrópica. Entre los mecanismos de síntesis, la mayoría de los productores industriales prefieren la polimerización por apretura de anillos, debido a la mayor facilidad en el manejo del proceso y aumento en la calidad de producción obtenida[11].

Debido a la naturaleza quiral del ácido láctico, puede presentar diferentes configuraciones: L-lactida, D-lactida y DL-lactida, siendo los polímeros obtenidos abreviados como PLLA, PDLA y PDLLA, respectivamente[12]. Adicionalmente los cristales de PLA pueden crecer en tres posiciones estructurales llamadas, α , β , γ , estas presentan diferentes conformaciones y simetrías celulares, las cuales se desarrollan por diferentes tratamientos térmicos y/o mecánicos[13].

Respecto a las propiedades del PLA, presenta propiedades mecánicas interesantes al comparlas con otros polímeros como el polipropileno (PP), poliestireno (PS) y policaprolactona (PCL). Esto en relación al alto módulo de Young que presenta (Ver Tabla 2.1). Sin embargo, este polímero presenta baja elongación a la fractura lo que limita su uso en aplicaciones que requieren una deformación plástica a altos niveles de estrés[10].

Tabla 2.1: Módulo de elasticidad y elongación a la rotura de algunos polímeros [14][15][16].

Polímero	Módulo de elasticidad [GPa]	Elongación a la rotura [%]
PLA	3.2 - 4.0	3-6
PP	1.1 - 1.8	500-700
PS	2.7 - 3.4	1-3
PCL	0.4	600-900

En relación a sus propiedades térmicas, este polímero presenta una temperatura de transición vítrea (T_g) y temperatura de fusión (T_m) de aproximadamente 55 °C y 180 °C respectivamente [10].

El PLA comercializado se encuentra frecuentemente en formato de *pellets*, los cuales pueden ser procesados por diferentes métodos para adquirir una forma determinada. Dentro de los métodos más utilizados se encuentran el mezclado por fundido y *solvent casting*. El primero de ellos consiste en fundir y mezclar los *pellets* a alta temperatura seguido por un rápido enfriado, para luego dar forma al polímero mediante moldeado por compresión. Por otro lado, el método de *solvent casting* requiere la disolución del polímero en un disolvente adecuado, seguido por un moldeado en un sustrato, obteniendo así una película del polímero cuando se evapora completamente el solvente[17]. Se destaca que dependiendo del monómero y mecanismo utilizado la estructura interna del polímero puede verse alterada como resultado de la diferencia en la orientación molecular y las interacciones moleculares que ocurren en el proceso, esto a su vez influye en las propiedades ópticas, reológicas, térmicas y mecánicas del material[17].

Debido a las características antes mencionadas y sumado a que el material presenta propiedades de biocompatibilidad y biodegradabilidad[10], el PLA ha sido de interés en diversas áreas como la biomedicina donde se utiliza en *stents*, suturas, platos y tornillos para fijación de huesos, ingeniería de tejidos, dispositivos de traslado de drogas, entre otros. También es usado para la creación de fibras y *films* destinados principalmente al empaque de productos[18].

El PLA es considerado como un material inteligente con memoria de forma debido a que se puede programar su deformación en función de la temperatura. Específicamente, este polímero es clasificado como un material de una dirección, lo que significa que su memoria de forma es irreversible.

Con el objetivo de mejorar las propiedades y agregar nuevas funcionalidades al PLA se ha trabajado en la inclusión de diferentes fibras, rellenos, micro y nanopartículas. Por ejemplo se han creado revestimientos con materiales que añaden hidrofobicidad para aplicaciones de empaque, también se utilizan capas comestibles para embalaje primarios, laminación con dos o mas biopolímeros (co-extrusión) o la modificación física y/o química[18].

El uso de nanopartículas como aditivos para mejorar el desempeño del polímero se ha estudiado por diversos autores. Por ejemplo, la inclusión nanoarcillas, las cuales presentan una alta hidrofobicidad, permiten una permeabilidad más fácil del agua, lo que se traduce en

una mejor degradabilidad[20]; el uso de grafeno ha mostrado una velocidad de cristalización más alta que el PLA puro[21], también se ha demostrado un descenso de la permeabilidad hacia el oxígeno y nitrógeno en films de PLA cargados con láminas de óxido de grafeno (GO) [22] y respecto a propiedades mecánicas se ha visto que la inclusión de grafeno ha incrementado la fuerza a la tracción y flexión[46]. En el último tiempo se destaca el uso de nanopartículas de disulfuro de molibdeno, MoS_2 , como un nuevo agente de reforzamiento y de generación de polímeros multifuncionales.

2.2. Disulfuro de molibdeno

La búsqueda por el desarrollo de estructuras con propiedades y características específicas ha sido un desafío por años. Ante esto la inclusión de nanopartículas ha permitido mejorar el desempeño de diversos materiales pudiendo desarrollar así características especiales.

Hoy se ha puesto el interés en materiales bidimensionales, familia que engloba a componentes como el grafeno[24]. Si bien este material ha adquirido gran atención debido a sus propiedades como alta área específica, alta conductividad eléctrica y térmica y prominente módulo de Young[21], que permiten su uso en una diversidad de áreas como el almacenamiento de energía, electrodos, celdas solares, entre otros, la presencia de un *band-gap* cero restringe su uso en ciertas aplicaciones. Las excelentes propiedades de este material potencio la búsqueda de otros materiales bidimensionales, como por ejemplo, los Dicalcogenuros de metales de transición (*Transition Metal Dichalcogenides*, TMD)[25].

Los TMD son una clase de materiales semiconductores, los cuales se presentan generalmente con una nomenclatura de MX_2 , donde M corresponde a un átomo de metal de transición (Mo, W, Ta, etc) y X es un miembro de la familia de los dicalcogenuros (S, Se, Te, etc). Propiedades como un *band-gap* directo, el fuerte acoplamiento espín-orbita, el espesor en escala atómica y excelentes propiedades mecánicas y electrónicas, han puesto a estos materiales en el centro de atención para su uso y estudio en diversas áreas[25].

Dentro de los TMD, el disulfuro de molibdeno (MoS_2) es de los materiales más estudiados, debido a que se obtiene de fuentes naturales, puede ser exfoliado para la obtención de monocapas, además de que presenta interesantes propiedades como una buena absorción en el espectro infrarrojo y la dependencia entre un *band-gap* directo y el número de capas del material[26]. Esto hace que sea un buen candidato para aplicaciones electrónicas como sensores, capacitores, etc[24].

Estructura

El disulfuro de molibdeno, en su forma de monocapa, consiste en átomos de metal intercalados entre dos capas hexagonales de sulfuro. Entre los átomos de sulfuro existen fuertes enlaces covalentes y entre las diferentes capas existen interacciones de Van der Waals débiles[27].

Dependiendo de la coordinación y secuencia de ordenamiento de los poliedros, en su forma de múltiples capas el material puede formar diferentes fases cristalinas. Experimentalmente se han observado tres fases, referidas como 2H, 1T y 3R (Ver Figura 2.1). En este caso, el

número denota el número de capas en la celda unitaria cristalográfica y la letra denota el tipo de estructura, H-Hexagonal, T-tetragonal o R-romboédrico. Dentro de estas el polimorfismo 2H se obtiene del mineral molibdenita y se considera como una fase termodinámicamente estable, mientras que las otras dos fases son consideradas metaestables y se pueden obtener a partir de la fase 2H bajo condiciones especiales[27].

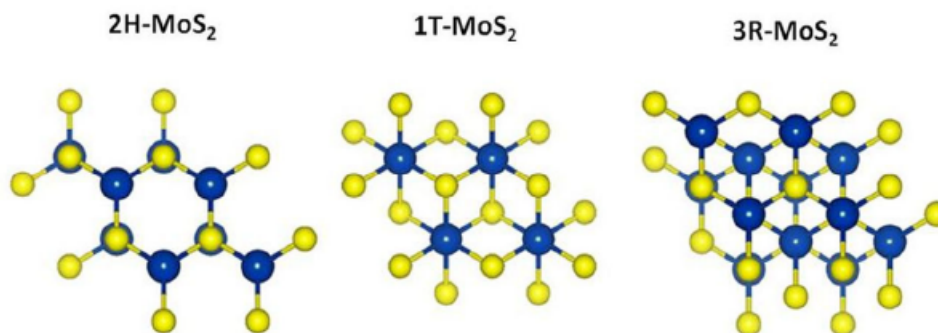


Figura 2.1: Vista superior de la estructura atómica de las tres fases de MoS_2 : 2H, 1T y 3R[28].

La fase 2H consiste en capas de MoS_2 ordenadas verticalmente una sobre otra en una estructura poliédrica trigonal prismática. Cada capa consiste en un átomo de molibdeno central enlazado con átomos de sulfuro, siendo el grosor de cada capa 3.15 \AA [28]. Un diagrama de esta estructura se presenta en la Figura 2.2.

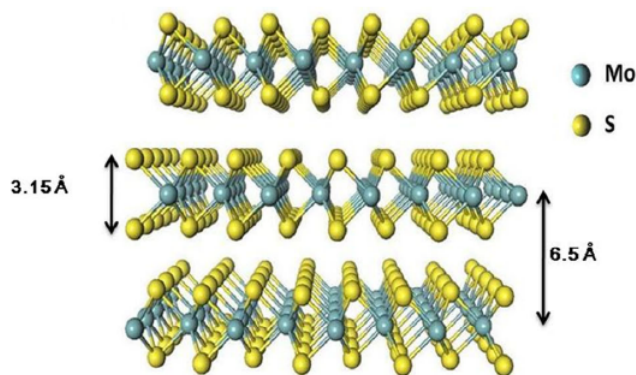


Figura 2.2: Estructura atómica de MoS_2 en fase 2H en múltiples capas [28].

Mecanismos de exfoliación

La investigación de los materiales bidimensionales ha demostrado que estos muestran su máximo potencial cuando se encuentran en forma de monocapa[25], lo que significa que para poder utilizarlos en aplicaciones específicas estos deben ser sometidos a un proceso de exfoliación.

En el caso del disulfuro de molibdeno, la obtención de monocapas se puede lograr mediante diferentes procesos como: exfoliación mecánica, química o deposición de vapor química. A partir de estas se obtienen partículas de MoS_2 con diferentes formas, tamaños y estructuras espaciales. Un resumen con las principales características de cada mecanismo se presenta en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2: Comparación entre diferentes mecanismos de obtención nanocapas de MoS_2 [29].

Método	Dimensión lateral	Grosor	Ventajas	Desventajas
Exfoliación mecánica	Hasta varios μm	1-6 capas	Leve procesamiento	Bajo rendimiento
<i>Shear exfoliation</i>	$\sim 40-220$ nm	$\sim 2-12$ capas	Alto rendimiento, fácil procesamiento	Alta distribución en tamaño y grosor
Intercalación con iones de Li	Desde 300 nm hasta varios μm	1-8 capas	Monocapas de alta energía	Tóxico Reactivos costosos
Hidrotermal	-	-	Fácil procesamiento	Morfología incierta
Deposición química de vapor	Hasta varios μm	1-10 capas	Escalable, alta calidad, número de capas controlable	Necesidad de ambiente de alto vacío Alta temperatura
Exfoliación por solvente	Pocos cientos de nm	Multicapas	Altas cantidades, fácil procesamiento	Dificultad de controlar el tamaño y grosor

La exfoliación mecánica es uno de los mecanismos más utilizados para la producción de nanocapas de MoS_2 . Técnicas como la de *scotch tape*, utilizada para la exfoliación de grafeno desde el grafito, se han utilizado con el disulfuro y si bien se producen capas de alta calidad, el rendimiento de este mecanismo es insuficiente para el trabajo de laboratorio y para la fabricación de dispositivos con el material en gran escala[29].

La exfoliación química es un método que permite obtener “hojuelas” muy delgadas de MoS_2 . Este mecanismo se basa en intercalar iones de litio entre las capas de MoS_2 , seguido por una reacción con agua para producir gas hidrógeno, lo que aumenta el espacio entre las capas. Posteriormente se realiza un proceso de ultrasonificación para la obtención de capas totalmente exfoliadas. Si bien este método permite obtener nanocapas del material, es importante tener en cuenta que requiere condiciones inertes para su realización debido a la naturaleza inflamable del litio y que los tiempos de síntesis son prolongados, sumado a que la intercalación con litio pueden alterar la estructura cristalina del MoS_2 , limitando los usos del material[25].

La técnica de deposición química de vapor (*Chemical vapor deposition*, CVD) es un proceso que utiliza reacciones químicas de vapor sobre un sustrato, permitiendo obtener una producción en una forma controlada a gran escala de nanocapas delgadas del disulfuro de molibdeno. En este caso los precursores más utilizados son películas de tiomolibdato de amonio ($(NH_4)_2MoS_4$), polvo compuesto de Mo, polvo de MoS_2 o películas de molibdeno. Se destaca que este es un método de difícil procesamiento[25].

En el caso de la exfoliación líquida, esta solo requiere de un solvente y una fuerza mecánica. Debido a que este proceso es más simple, barato y presenta mayor rendimiento, es un método preferido frente a otras técnicas.

La sonicación es la fuerza mecánica más usada y los solventes son del tipo orgánicos con un alto punto de ebullición o agua en presencia de un agente dispersante. Dentro de los solventes orgánicos el N-metil pirrolidona (NMP) es el disolvente más eficaz para la exfoliación de materiales en capas, incluido el MoS_2 [25]. Estudios han demostrado que la sonicación de MoS_2 con NMP produce nanocapas delgadas con un aumento en el tamaño lateral sin defectos observables[30]. La elección del solvente tiene gran importancia en el proceso de sonicación debido a que las capas de MoS_2 resultantes se ven muy afectadas por parámetros del solvente como son su solubilidad, tensión superficial, punto de ebullición, etc[25]. También la forma del MoS_2 resultante depende de la naturaleza del solvente, estudios han concluido que al usar NMP se forman “hojuelas” angulares de MoS_2 , mientras que al usar solventes como hexano o ciclohexano las formas obtenidas presentan bordes enrollados[31].

Otro punto relevante en esta técnica es la remoción del solvente, aspecto fundamental en la calidad del material. Si bien el NMP es muy utilizado, su remoción es difícil y por lo tanto el MoS_2 producido por este método no puede ser utilizado en procesos de catálisis o sensores de gas[25].

Propiedades

El disulfuro de molibdeno se ha caracterizado en su forma de mono y múltiples capas mediante el espectro de Raman. En este se presentan típicamente dos *peaks* E_{2g}^1 y A_{1g} , los cuales reflejan la estructura cristalina del MoS_2 , siendo indicadores de los modos de vibración, de los átomos de sulfuro, en el plano y fuera del plano respectivamente. Estos *peaks* están localizados, en el caso de monocapas de MoS_2 , en frecuencias de Raman de aproximadamente 384 cm^{-1} y 405 cm^{-1} .

Al cambiar la conformación de múltiples capas a monocapas, ver Figura 2.3, se pueden observar tres cambios importantes en el espectro de Raman. En primer lugar E_{2g}^1 , presenta un desplazamiento hacia el azul regular, mientras que el A_{1g} presenta un cambio opuesto hacia el rojo. En segundo lugar, se observa un cambio en la frecuencia entre los dos puntos, mostrando una disminución en función del número de capas, la diferencia entre las frecuencias es de aproximadamente 25 cm^{-1} y 19 cm^{-1} para el caso del compuesto en forma de múltiples y monocapas de MoS_2 respectivamente. Por último, se ve que ambos *peaks* aumentan su valor con el incremento en el número de las capas del MoS_2 [32].

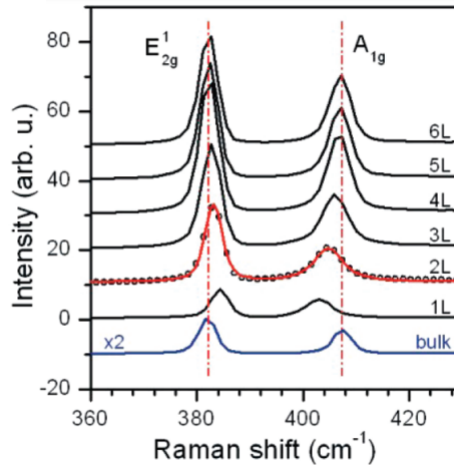


Figura 2.3: Espectro de Raman de films con pocas y múltiples capas de MoS_2 . [32].

Respecto a las propiedades eléctricas del material se ha determinado que éstas también son dependientes del número de láminas. En forma de múltiples capas el MoS_2 es un tipo de semiconductor de tipo n con un *band-gap* indirecto de 1.2 eV. Sin embargo, mediante una exfoliación controlada es posible disminuir el número de capas permitiendo la transición de un *band-gap* indirecto (múltiples capas) a uno directo (monocapa) con un valor de 1.9 eV. Este cambio se debe al efecto de confinamiento cuántico, las fuerzas presentes entre las capas y la interacción de Coulomb de largo alcance en el material [27].

En relación a la fotoluminiciencia (PL), la emisión luz como consecuencia de la absorción previa de una radiación, estudios han demostrado que esta surge en el material con la disminución en el número de capas, obteniendo así una mayor intensidad cuando el disulfuro de molibdeno se encuentra en forma de monocapa. La dependencia entre la PL y el número de capas del compuesto se puede ver reflejada en la Figura 2.4. En esta se presenta la espectroscopia del material, donde se ve que este en su forma de monocapa exhibe dos *peaks* característicos llamados A (1.85 eV) y B (2.05 eV), asociados a los excitones formados por la interacción electrostática, los electrones libres formados en la banda de conducción y agujeros libres en la banda de valencia que surgen bajo foto-excitación [33].

En la forma de múltiples capas se observa una disminución en la intensidad de los *peaks* A y B, además de la presencia de un *peak* más bajo (I), asociado a un *band-gap* indirecto. Este *peak* desaparece en el caso de la monocapa, debido a la transición entre un *band-gap* indirecto a uno directo al cambiar el número de capas del material [33].

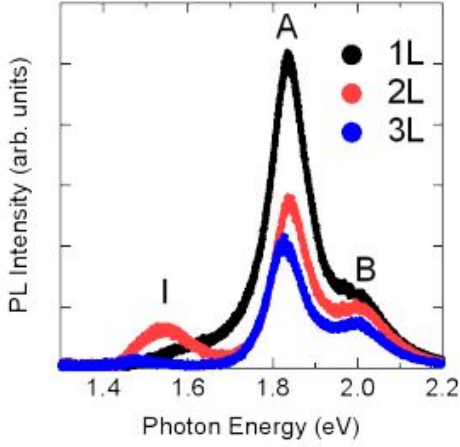


Figura 2.4: Espectro de fotoluminiciencia de monocapa, bicapa y tricapa de MoS_2 . El *peak* de PL debido al *band-gap* indirecto es denotado como I mientras que el por *band-gap* directo es denotado por los *peaks* A y B[33].

Dentro de las propiedades ópticas, dos parámetros importantes son el coeficiente de absorción y el índice de refracción, estos determinan la respuesta del material cuando una cierta longitud de onda pasa a través de ellos. El coeficiente de absorción determina la fracción del espectro que es absorbida, así un alto coeficiente significa una alta atenuación de la onda aplicada. El índice de refracción es una medida de la curvatura de un rayo de luz al pasar de un medio a otro. El MoS_2 presenta un coeficiente de absorción relativamente grande para longitudes de onda de entre 400 a 500 nm con un fuerte descenso en los 500 nm, adicionalmente se destaca que en forma de múltiples o monocapas el compuesto presenta un índice de reflectividad de más de 2[34].

Respecto al espectro de absorción del compuesto, se ha investigado su dependencia con el número de capas. En la Figura 2.5 se presenta la absorbancia versus la longitud de onda de tres soluciones de MoS_2 , una con pocas capas (1-6), otra con una cantidad intermedia (10-30) y una última con múltiples capas (100-500), todas preparadas mediante exfoliación en fase líquida.

Se puede notar que las muestras con pocas y intermedia cantidad de capas exhiben los dos *peaks* A y B asociados a los excitones presentados anteriormente en el espectro de fotoluminiciencia, siendo estos más evidentes cuando se trabaja con pocas capas. La solución en forma de *bulk* no presenta los *peaks*, lo que sugiere que no hay transición directa de electrones.

Adicionalmente, se observa que para los tres casos existe un rango de absorción que va desde el espectro ultra-violeta (UV), 100-400 nm, hasta el infrarrojo (IR), sobre 780 nm. Para longitudes de onda de entre 600 y 800 nm la absorción esta asociada a la transición entre las bandas de los excitones, mientras que la absorción entre 400 y 450 nm es causada por la transición entre las regiones de alta densidad de estado[35].

Respecto a la absorbancia se nota que la solución con pocas capas tiene un valor más alto que las otras dos muestras, presentando valores hasta 25 veces más altos que la muestra con múltiples capas. La menor absorción de la muestra con intermedia cantidad de capas y la insignificante absorción de la muestra con múltiples capas esta asociada a la transmitancia

de la luz a través de la muestra y la dispersión geométrica de la luz debido al tamaño de las partículas[36].

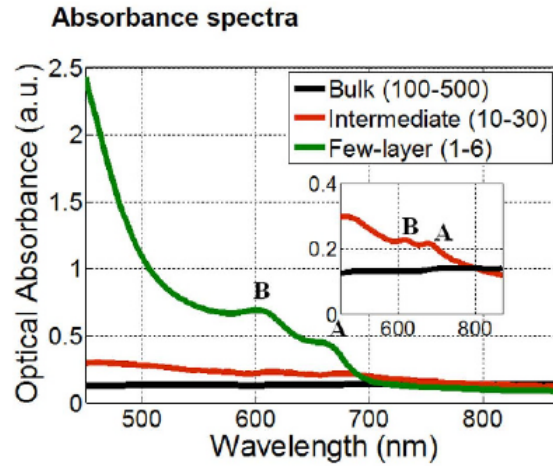


Figura 2.5: Espectroscopía UV-Visible de las muestras con pocas, intermedias y de múltiples capas en solución de MoS_2 [36].

De modo complementario se ha estudiado el espectro de absorción del material con diferentes sustratos, en especial con polidimetilsiloxano (PDMS). Esto debido a su transparencia y su baja interacción con el MoS_2 [37]. Para lo anterior, se trabajó en un proceso capa por capa, con donde el compuesto final correspondía a dos capas del polímero intercaladas por una de MoS_2 . Como se presenta en la Figura 2.6, los nanocompuestos con pocas capas presentan la absorción óptica más alta comparado con las otras dos muestras. También se ve la presencia de los *peaks* de resonancia característicos, lo que sugiere la existencia de un *band-gap* directo en el compuesto. La absorbancia de las muestras con intermedias y múltiples capas presenta menores valores, similar al caso de la solución de MoS_2 puro. Se destaca que a valores de longitud de onda altos todas las muestras presentan valores similares de absorción lo que sugiere que los compósitos presentan valores de dispersión similares[36].

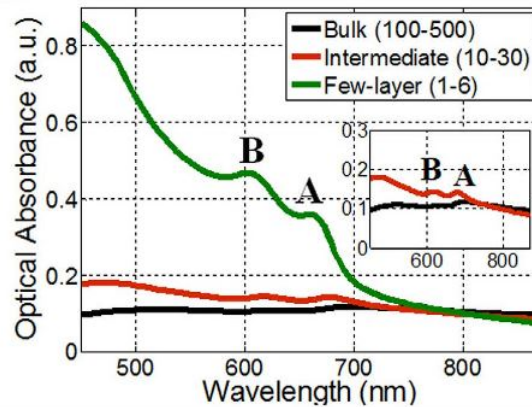


Figura 2.6: Espectroscopía UV-Visible de las muestras de nanocompuestos de PDMS con pocas, intermedias y de múltiples capas de MoS_2 [36].

Otros estudios se han enfocado en la relación entre las fases cristalinas del MoS_2 y las propiedades ópticas y eléctricas que este presenta. Así se ha concluido que cuando el material presenta una fase 2H- MoS_2 exhibe una excelente sensibilidad a la luz visible. Sin embargo, debido a que la resistencia a la migración de los electrones es relativamente grande producto de su baja conductividad, su aplicación como foto-catalizador se ve limitada. Cuando parte de las fases 2H- MoS_2 se convierten en 1T- MoS_2 la resistencia a la migración de los electrones se reduce debido a la buena conductividad eléctrica de esta última fase, obteniendo así un mejor rendimiento foto-catalítico[38]. Se destaca que la estructura cristalina puede ser regulada mediante el método de exfoliación que se aplique al disulfuro de molibdeno.

Respecto a sus propiedades mecánicas, en su forma de monocapa el MoS_2 posee un módulo de Young y resistencia mecánica más alta que materiales como el acero, presentando valores promedio de 270 GPa y $180 Nm^{-1}$, respectivamente[24]. También se ha observado que posee una alta estabilidad mecánica en su forma de monocapa soportando deformaciones elásticas de hasta un 25 % antes de romperse[24].

Otra propiedad destacable de este compuesto es que presenta cualidades lubricantes, las cuales están asociadas a la baja resistencia de cizallamiento entre sus planos y la capacidad de estos planos de orientarse en paralelo a la dirección de deslizamiento, facilitando así el movimiento entre materiales con mínima resistencia por fricción[39].

Adicionalmente, el material posee propiedades magnéticas interesantes. Si bien la familia de materiales TMD son conocidos por no poseer propiedades magnéticas, se ha estudiado que el MoS_2 en forma de múltiples capas presenta propiedades ferromagnéticas semi-metálicas cuando es dopado con escandio(Sc)[34].

Por último, se destaca la sensibilidad que tiene el disulfuro de molibdeno frente a cambios de pH, cuya respuesta, basada en los cambios de carga o masa en la superficie del MoS_2 , que generan cambios en la transferencia de electrones y por lo tanto en la transconductancia, puede ser hasta 700 veces más alta que el grafeno ante un cambio de una unidad de pH, presentando una relación señal/ruido de casi un orden de magnitud mayor[24], lo cual es interesante para su utilización como sensor.

Aplicaciones

Respecto a las aplicaciones y usos del MoS_2 , este se encuentra presente en múltiples áreas como la mecánica, electrónica y bioquímica:

- La morfología porosa del MoS_2 provoca que tenga una alta área de contacto con materiales activos y electrodos permitiendo un buen rendimiento electroquímico, ya que presenta una rápida transferencia de iones/electrones[24].
- Es utilizado en la industria de lubricantes y petroquímica, pues en su forma de múltiples capas posee baja fricción y excelente adherencia a múltiples materiales, sumado a que no reacciona con muchos metales o ácidos[39].
- Debido a cambios en los niveles de energía y disponibilidad de los electrones en formas

nanométricas, el MoS_2 actúa como un buen agente de catálisis para hidrodesulfuración y reacciones de desprendimiento de hidrógeno[40].

- Las propiedades mecánicas del material como alta rigidez y tensión a la ruptura, junto con sus propiedades optoelectrónicas, hacen que el disulfuro sea prometedor como un material para requerimientos electrónicos que necesitan piezas flexibles y para uso en transductores[24].
- Se utiliza como bio-sensor debido a la alta sensibilidad a cambios de pH que presenta, lo que permite su utilización como sensor de gases como el dióxido de nitrógeno (NO_2), amonio (NH_4) e hidrógeno molecular (H_2)[24].
- En el área de la medicina se ha estudiado su uso en terapias fototermales, esto debido a la alta absorbancia en el espectro infrarrojo cercano que posee el MoS_2 , pudiendo ser rápidamente calentado al irradiarlo con un láser, alcanzando una alta eficiencia de conversión fototermal[41].

Nanocompósitos de polímeros/ MoS_2

Otra de las características relevantes del material es que las capas exfoliadas de MoS_2 obtenidas por medio de mecanismos físicos o químicos pueden ser dispersas en polímeros para reforzar las propiedades de estos[29].

La presencia del disulfuro en su fase cristalina 1T- MoS_2 ha demostrado que puede contribuir a mejorar la conductividad eléctrica de los nanocompósitos. Esto se ha comprobado al añadirlo a materiales como el óxido de polietileno (PEO), poli (3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) y quitosano. Con respecto a ese último, se ha visto que la incorporación de MoS_2 en un 45 % en peso mejora la conductividad eléctrica hasta $9.10 \cdot 10^{-1}$ S/cm comparado con el PEDOT puro que presenta un valor de $2.43 \cdot 10^{-2}$ S/cm. Esto se atribuye a que las macromoléculas de PEDOT con los enlaces π conjugados se intercalan con las capas de MoS_2 [29].

Partículas de MoS_2 han sido utilizadas para mejorar la estabilidad térmica de varios polímeros, por ejemplo compósitos de MoS_2 con PMMA han mostrado un aumento de $85^\circ C$ en la estabilidad térmica con cargas de un 10 % en peso[42]. Por otro lado, la adición de pequeñas cantidades como 0.9 % en peso en PEO mostraron un incremento de $43^\circ C$. Esto se adjudica a que se generan interacciones interfaciales entre la matriz y el MoS_2 , lo que mejora la transferencia de calor y retrasa la degradación de los compuestos[29]. Aun así, se destacan las conclusiones de estudios que demuestran que la inclusión de MoS_2 puede aumentar la descomposición inicial de algunos materiales como compósitos de epoxy[43].

Por otro lado, la alta área que presentan las capas de MoS_2 exfoliadas puede absorber cadenas de polímero en su superficie, incrementando así el volumen efectivo, lo que tiene como consecuencia una inmovilización de las cadenas y la capacidad de transferir las cargas desde el polímero a las nanocapas de MoS_2 , actuando como reforzamiento. Se ha estudiado que el mejoramiento de las propiedades mecánicas esta correlacionado con la carga, dispersión y alineamiento del nano-relleno, junto a la interacción interfacial entre las nanocapas y la matriz del polímero[29].

Debido a su bajo coeficiente de fricción y su estabilidad térmica ante altas temperaturas el disulfuro de molibdeno ha sido utilizado como lubricante para fabricar compósitos con mejores propiedades tribológicas[29]. La lubricación de MoS_2 está asociada al fácil deslizamiento entre las capas de S-Mo-S. Cuando los planos de las partículas de MoS_2 están paralelas a la superficie de la matriz se ve un mejoramiento de las propiedades tribológicas[39].

También se destaca su uso en la creación de polímeros con efecto de quemado retardado. Esto se asocia a que el material presenta una reducción de la tasa de liberación del calor, lo que esta asociado principalmente a dos factores: uno es el efecto barrera de MoS_2 que puede retardar la tasa de liberación de calor y la tasa de pérdida de masa durante la combustión; el otro es el efecto catalítico del MoS_2 que mejora el rendimiento del carbón y suprime la producción de humo[29].

Por último, con respecto a su uso junto con el ácido poliláctico se han realizado estudios en los que se ha observado que el añadir MoS_2 exfoliado en pocas capas, mediante una polimerización de anillo abierto, en bajas cargas, 0.2-2%, mejora las propiedades térmicas y mecánicas del polímero. Así, se vio un aumento en la temperatura de transición vítrea, conductividad térmica y módulo elástico de Young, al comparar el compósito con el PLA puro. La mejora en las propiedades se asocia a la fuerte interacción entre el polímero y las nanocapas de MoS_2 , lo que restringe el movimiento de las cadenas [44].

2.3. Polímeros con memoria de forma (SMP)

Los polímeros con memoria de forma (*Shape memory polymers*, SMP), son materiales que tienen la capacidad de recuperar su configuración permanente desde una forma temporal ante la aplicación de un estímulo externo como el calor, luz, presión, campo eléctrico o magnético, cambios de pH o solventes. Características como su baja densidad, rigidez y biodegradabilidad, en algunos casos, sumado al cambio de forma que pueden experimentar, hace que hoy sean estudiados y utilizados en diversas áreas[45].

De acuerdo al número de formas de transición, los SMP pueden ser clasificados como dobles, triples o múltiples. La mayoría de estos materiales son capaces de recuperar su forma permanente desde un estado temporal bajo la aplicación de un estímulo externo y aquellos que no pueden revertir su forma temporal son los llamados SMP de sentido único. Otros polímeros que pueden cambiar entre dos disposiciones bajo estímulos diferentes son conocidos como SMP con dos sentidos[45].

Los SMP inducidos térmicamente son los más utilizados. Estos pueden ser gatillados por la aplicación directa de calor, con gas o agua caliente, e indirectamente por medio de luz, electricidad, campos magnéticos o ultrasonido. Su actuación se logra mediante la conversión de energía en calor, lo cual puede mejorarse con la inclusión de diferentes rellenos funcionales[45].

En general, los polímeros con memoria de forma que responden ante la aplicación de calor, pueden ser clasificados dentro de tres mecanismos fundamentales: Estado-dual(DSM, *dual-state*), composito-dual(DCM, *dual-composite*) y transición parcial(PTM, *partial-transition*)[46].

En el primer mecanismo los materiales tienden a presentar una baja temperatura de transición vítrea, por lo cual están en un estado viscoso a temperatura ambiente. Luego, si son enfriados y distorsionados bajo su T_g , pueden mantener la forma impuesta y al calentarlos a temperatura ambiente pueden retornar a su forma original[46].

El mecanismo DCM, se basa en una matriz que es el componente elástico e inclusiones que son el componente de transición. Al calentar sobre la temperatura de transición, las inclusiones se ablandan. Posteriormente, al aplicar una fuerza la matriz, se deforma elásticamente y las inclusiones se movilizan para acomodarse a la distorsión. Luego, al enfriarse las inclusiones, se solidifican con la forma adquirida y al retirar la carga, previenen que la matriz vuelva a su forma original. Más adelante, con un posterior calentamiento, las inclusiones se vuelven blandas de nuevo y por lo tanto la matriz es capaz de volver a su forma original[46].

Por último, el mecanismo PTM, se resume en que un polímero es parcialmente calentado de forma que una parte, las inclusiones, se ablandan. Luego al aplicar una deformación, la matriz, que es la parte no transiente pero elástica, es capaz de deformarse, mientras que las inclusiones se mueven para acomodarse al cambio de forma. Al enfriarse y retirar la carga, el polímero no es capaz de retornar a su forma original debido a la restricción de las inclusiones deformadas, las cuales actúan como segmentos duros. Al aumentar la temperatura nuevamente, las inclusiones se suavizan y la matriz recupera su forma original[46].

2.3.1. Programación y mecanismo de funcionamiento

Un ciclo típico de la programación de los polímeros con memoria de forma se presenta en la Figura 2.7. Este inicia cuando el material, que se encuentra a temperatura ambiente, es sometido a una temperatura desencadenante, generalmente sobre la temperatura de transición vítrea (T_g). Esto provoca un aumento en la flexibilidad de las cadenas del polímero, lo que permite que el material pueda deformarse a una configuración deseada mediante la aplicación de una fuerza (Punto 1 \rightarrow 2). Luego, cuando el material se enfría bajo la temperatura de transición y se remueve la fuerza (Punto 3), la deformación impuesta a el material se va a mantener adquiriendo así su forma temporal. El grado en que esta disposición queda inamovible es caracterizada por la tasa de fijación de forma R_f de acuerdo con la relación[47]:

$$R_f = \frac{\mathcal{E}_u}{\mathcal{E}_m} \quad (2.1)$$

Donde \mathcal{E}_u es la deformación impuesta y \mathcal{E}_m es la deformación que queda una vez removido el estrés.

La posterior la recuperación de la forma se desencadena por un nuevo aumento de la temperatura, por sobre la temperatura de fijación (Punto 3 \rightarrow 1), lo que provoca que el material recupere su disposición permanente. El grado en que la recuperación de la forma es alcanzada esta caracterizada por la tasa de recuperación de forma R_r , dada por la ecuación[47]:

$$R_r = \frac{\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_p}{\mathcal{E}_m} \quad (2.2)$$

Donde \mathcal{E}_p es la deformación adquirida en la recuperación de la forma.

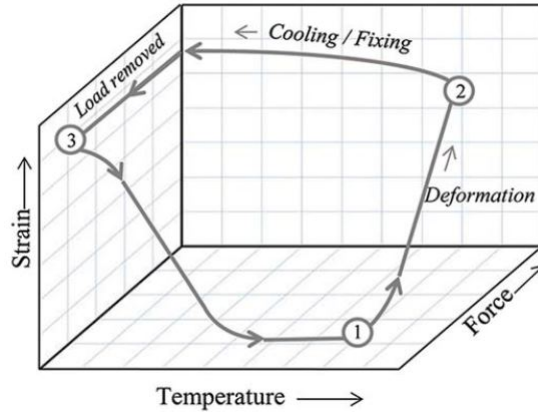


Figura 2.7: Ciclo de un polímero con memoria de forma[47].

A nivel molecular la recuperación de forma de un SMP se basa en el movimiento de las cadenas del polímero y las variaciones de entropía asociadas al cambio de temperatura. Una representación de esto se presenta en la Figura 2.8. Este tipo de polímeros presentan una estructura reticular en donde se encuentran segmentos móviles que corresponden a las cadenas del polímero, los cuales pueden ser activados o apagados ante el cambio de temperatura. Adicionalmente, poseen un mecanismo que evita que se produzcan deslizamientos entre las

cadenas que generarían deformaciones macroscópicas. Estos son los llamados *Net points*, representados por los puntos negros en la figura, los cuales pueden ser de naturaleza química, enlaces covalentes, o físicos, interacciones intermoleculares[48].

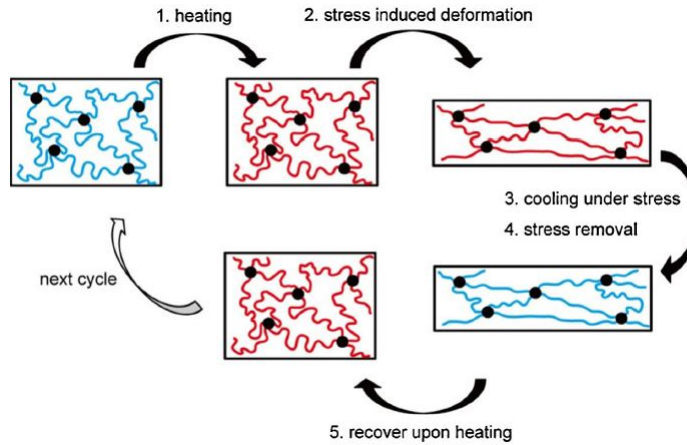


Figura 2.8: Representación molecular de un ciclo de un polímero con memoria de forma[48].

Respecto a la entropía, en su forma permanente las cadenas de estos polímeros están en su nivel más bajo de energía (alta entropía). Mientras la red sea estable cualquier deformación macroscópica impuesta va a cambiar la conformación del polímero y por lo tanto aumentar el estado de energía. Al calentar el material y aplicar una carga, se produce un cambio en la orientación del polímero. Este cambio macromolecular es acompañado por una disminución en la entropía, dejando al material en un estado de alta energía. Luego, con el enfriamiento se disminuye la movilidad de las cadenas, lo que sirve como trampa cinética para mantener al sistema en el mayor nivel de energía, baja entropía, y permite la fijación de la forma temporal. Posteriormente, al aumentar la temperatura se reactivan los segmentos móviles, la energía entrópica es liberada, lo que provoca que las cadenas vuelvan a su nivel más bajo de energía (alta entropía), generando un cambio macroscópico que hace que el material retorne a su forma original. Aquí los *net points* son el mecanismo que asegura el almacenamiento y liberación de la energía y dependiendo de la estabilidad de estos el material tiene la capacidad recuperar su forma o termina por romperse[48].

2.3.2. SMP y nanorellenos

Dentro de los inconvenientes que presentan los SMP, que dificultan sus aplicaciones, se encuentran la baja recuperación de la forma y velocidad de actuación, además de que presentan relativamente bajas propiedades mecánicas y térmicas[49]. Para mejorar esto, uno de los mecanismos más usados es la inclusión de rellenos en la estructura de los polímeros.

Similar a los casos de adición de rellenos a polímeros presentados anteriormente, se han realizado múltiples investigaciones que demuestran que además de mejorar las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales, la inclusión de nanopartículas pueden mejorar la tasa de recuperación y fijación de la forma, disminuir el tiempo de inducción del cambio de forma,

variar la magnitud de los estímulos que generan los cambios, además de permitir la fabricación de materiales con memoria de forma sensibles a la electricidad, campos magnéticos, luz o humedad[50].

Investigaciones con rellenos como el grafeno han concluido que estos provocan una reducción en la movilidad de las cadenas del polímero, lo que genera un aumento en la tasa de fijación de la forma[51].

Otra investigación en la que se infundió poliuretano con nanopartículas de hidroxiapatitas, demostró que una baja concentración de estas genera un aumento en la fuerza de recuperación y una reducción del tiempo de recuperación. Lo anterior se atribuye a que la reducción de la movilidad de las cadenas provoca un aumento en el módulo de almacenamiento del material[52].

También con la adición de nanopartículas se ha visto una disminución en el tiempo de la recuperación de forma asociado a un aumento en la conductividad térmica que generan las partículas[50].

Resultados mostraron que los compositos con nanopartículas presentan mayor módulo elástico y son capaces de generar mayores fuerzas de recuperación comparados con resinas con memoria de forma puras[53].

2.3.3. Bicapas

Uno de los grandes problemas que presentan algunos SMP es su irreversibilidad. Ante esto, se han estudiado diferentes conformaciones que permitan obtener reversibilidad, siendo uno de los métodos utilizados la construcción de compósitos estructurales, como láminas o dispositivos núcleo-carcasa. El mecanismo de estas estructuras laminadas se basa en el uso de compósitos con memoria de forma adheridos a una matriz con diferentes propiedades mecánicas y térmicas, de modo de poder almacenar constantemente un estrés y tener una fuerza conductora para la recuperación de la forma.

Una típica estructura en forma de bicapa está compuesta por dos capas de materiales, una llamada capa activa y una pasiva que actúa como limitante. Así, al exponer la bicapa a un estímulo como la temperatura, la capa activa lleva a la pasiva a doblarse, ver Figura 2.9, luego disminuyendo o manteniendo estable la temperatura, el composito mantiene su forma. Si la temperatura se aumenta se libera la tensión acumulada en las capas, haciendo que la capa activa se vuelva blanda, luego el compósito se expande para balancear las fuerzas, bajo la limitación de la capa pasiva. Se recalca que este proceso es reversible y repetible y que bajo un proceso de programación es posible configurar la deformación del material[54].

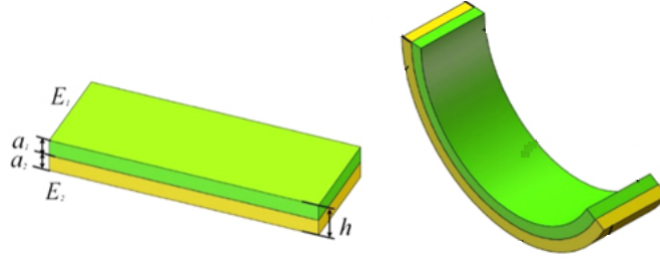


Figura 2.9: Representación actuación bicapa[54].

La forma de caracterizar estas estructuras es típicamente mediante la curvatura, correspondiente al inverso del radio de curvatura(r). La Ecuación 2.3, derivada del modelo de Timoshenko, ha sido ampliamente utilizada para predecir la deformación de estas configuraciones.

$$k = \frac{6\Delta\epsilon^T(1+m)^2}{h_{total}[3(1+m)^2 + (1+mn)(m^2 + \frac{1}{mn})]} \quad (2.3)$$

En este caso, k es la curvatura de la bicapa, m es la tasa del modulo de elasticidad entre las capas, n representa la razón de espesor entre las capas y $\Delta\epsilon^T$ es la deformación promedio del actuador[54].

Estudios han demostrado que existen dependencias más complicadas entre los parámetros de esta ecuación, así se ha añadido en consideración la diferencia en la deformación por el efecto de la temperatura impuesta y los coeficientes de expansión térmica (CTE) de los materiales de la bicapa. Este último es una propiedad que indica cuanto se expande el material bajo el calor. En la Ecuación 2.4 se presenta la dependencia entre la deformación y los parámetros mencionados[54].

$$\Delta\epsilon^T = (\alpha_2 - \alpha_1)(T - T_0) \quad (2.4)$$

En esta ecuación $(T - T_0)$ representa el incremento de la temperatura producto del estímulo térmico y $(\alpha_2 - \alpha_1)$ simboliza la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica en la estructura[54]. Con esta expresión se puede notar que un incremento en la diferencia de los coeficientes de expansión de los materiales de la bicapa y mayor temperatura impuesta como estímulo, genera una mayor actuación.

En el caso del PLA, este presenta un coeficiente de expansión térmica de aproximadamente $70 \cdot 10^{-6} 1/K$ [55], el MoS_2 $7.5 \cdot 10^{-6} 1/K$ [56] y el papel $10^{-6} 1/K$ [57]. Respecto a la inclusión de las nanopartículas en el CTE, se ha estudiado que la inclusión de MoS_2 resulta en una disminución del CTE de los compósitos[58], similares resultados se han visto con la adición de otros nanorellenos como el grafeno[59].

En relación a las aplicaciones de este tipo de estructuras, se han desarrollado diferentes configuraciones utilizando diversos materiales, por ejemplo, se ha reportado compositos laminares de PLA con poliuretano o bicapas con papel, creando así estructuras que se deforman de manera reversible ante la aplicación de calor[60][4]. También se han usado hidrogeles, los cuales mediante la absorción y desorción de agua pueden cambiar de forma[61].

2.4. Impresión 4D

La impresión 4D se basa en la adición de la dimensión de tiempo a la típica impresión 3D, permitiendo así que las formas, propiedades o funcionalidades de las estructuras impresas en tres dimensiones puedan cambiar en función del tiempo. Este tipo de impresión combina la tecnología de fabricación con materiales imprimibles inteligentes, como los polímeros con memoria de forma, de manera de producir productos o dispositivos, los cuales pueden cambiar su apariencia o propiedades bajo un estímulo externo[60].

La deformación de las estructuras creadas mediante la impresión 4D tiende a ser irreversible, lo que significa que debe realizarse un proceso de programación de forma manual antes de cada deformación del modelo. Esto lo convierte en un proceso impreciso, inconveniente y difícil de controlar[60]. Ante esto, en el último tiempo se ha trabajado en el desarrollo de estructuras que puedan realizar el cambio de manera automática bajo un estímulo externo como son las conformaciones en forma de bicapa que se mencionaron anteriormente.

Hoy mediante impresión 3D se pueden fabricar directamente estructuras en forma de bicapa o gradientes, las cuales al ser expuestas a un estímulo como la temperatura pueden cambiar su forma en el tiempo. Por ejemplo se han fabricado bicapas impresas de TPU (poliuretano termoplástico) y PLA. En este caso el PLA que tiene un módulo de almacenamiento que cambia con la temperatura, acumula la tensión y es utilizado como capa activa, mientras que el TPU, que tiene un módulo de Young estable, es usado como capa pasiva[60]. También se han fabricado bicapas de poliestireno (PE) impreso sobre papel, en donde durante proceso de impresión el filamento fundido es estirado, generando una tensión que es almacenada dentro del polímero y que puede ser térmicamente liberada, mientras que el papel ejerce una fuerza contraria, resultando esto en diferentes patrones de deformación según las geometrías impresas[62]. Por último se destacan estudios donde se han utilizado combinaciones de polímeros con memoria de forma e hidrogeles utilizando una impresora de multimateriales, generando estructuras 4D reversibles, en base a la absorción de humedad por parte del hidrogel y la dependencia entre el módulo de almacenamiento y temperatura del polímero con memoria de forma[63].

Si bien el proceso de deformación de estas estructuras impresas sigue los mismos principios presentados anteriormente, la tensión interna creada durante el proceso de impresión y la configuración de parámetros propios de las impresoras como son la temperatura, velocidad y ángulo de la boquilla, entre otros, pueden inducir cambios en los patrones de deformación de los materiales[64].

2.5. Bicapas impresas de PLA sobre papel

El PLA ha sido ampliamente utilizado en la impresión 3D, debido a que tiene buenas propiedades mecánicas, resistencia química y estabilidad térmica, lo que hace que pueda ser extruido en forma de filamentos mediante la técnica de FDM, fabricación por filamento fundido, en impresoras 3D[46].

Con la idea de generar una actuación reversible del polímero se ha trabajado en la construcción de bicapas, imprimiendo el polímero sobre papel, logrando una buena adherencia entre las capas debido a la porosidad del papel. Al exponer estos especímenes a un estímulo de calor, ya sea de forma directa o indirecta, la diferencia entre las fuerzas presentes en ambas capas hace que el material tienda a curvarse o deformarse a una forma predeterminada, si se somete a un proceso de programación[8].

En base a la bicapa de PLA-papel se han desarrollado investigaciones para determinar el funcionamiento y poder modelar la deformación de los compósitos. Zhang y su equipo determinaron que al calentar la estructura en una placa caliente, la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de los materiales hace que se doblen hacia la dirección del papel. Esto se modelo en base a la ecuación de Timochenko antes expuesta, obteniendo la Ecuación 2.5. Donde $x \in [0, l]$, siendo l el largo del compósito, \dot{T} la velocidad de calentamiento, p y m denotan el polímero impreso y la membrana de papel respectivamente, α_i , h_i , b_i son el CTE, grosor y ancho de los materiales ($i=p,m$) respectivamente; $k = \alpha_m/\alpha_p$, $h_{pm} = h_p/h_m$, $b_{pm} = b_p/h_m$, $E_{pm} = E_{pg}/E_m$, E_{pg} y E_m son los módulos elásticos del polímero impreso y del papel bajo la T_g .

$$\theta_1(x, t) = -6\alpha_p \dot{T} t (1 - k) \frac{x E_{pm} h_{pm} b_{pm} (h_{pm} + 1)}{h_m (E_{pm} h_{pm} + 1) (E_{pm} b_{pm} h_{pm}^3 + 1)} \quad (2.5)$$

Posteriormente plantean que el aumento en la temperatura provoca la liberación de tensión de la capa de PLA, generando un coeficiente de expansión térmico equivalente negativo, lo que hace que el compósito se curve en la dirección contraria, generando que la bicapa impresa presente una conformación plana.

Una vez que la estructura alcanza el equilibrio con el plato calefactor, remover este último provoca que el compósito impreso se doble en la dirección del PLA, generando una estructura curva. La forma final se describe por la Ecuación 2.6, siendo esta solo dependiente de la liberación de la tensión interna y no de la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de los materiales.

$$\theta_2(x, t') = -6\alpha_{eff} \dot{T} t' (1 - k') \frac{x E'_{pm} h_{pm} b_{pm} (h_{pm} + 1)}{h_m (E'_{pm} h_{pm} + 1) (E'_{pm} b_{pm} h_{pm}^3 + 1)} \quad (2.6)$$

$$\alpha_{eff} = -\frac{\epsilon_r}{\dot{T} t'} (1 - e^{-\frac{t'}{T_f}}) \quad (2.7)$$

En esta ecuación $k' = \alpha_m / \alpha_{eff}$, $E' = E_{pe} / E_m$, E_{pe} es el módulo elástico sobre la T_g , ϵ_r es la tensión interna almacenada y T_f es el tiempo de relajación. Así la forma final correspondería a la suma de ambas ecuaciones[4].

En base a las bicapas de PLA impreso sobre papel se han creado diferentes actuadores, por ejemplo la construcción de estructuras bio-inspiradas. En la Figura 2.10 a) se presenta un *soft-robots* que busca imitar la estructura biológica de las hojas de los repollos, generando estructuras biónicas en forma de hojas usando papel como sustrato y PLA para simular las nervaduras de las hojas, generando estructuras que cambian de forma ante la aplicación de un estímulo y son capaces de agarrar objetos[65].

En relación a la adición de nanorellenos, con la idea de construir actuadores 3D fotosensibles, se ha trabajado en la construcción de bicapas impresas de PLA con nanotubos de carbono sobre una capa de papel, ver Figura 2.10 b). En este caso debido al efecto fototérmico de los compósitos de MWCTs/PLA, la temperatura del actuador aumenta rápidamente bajo radiación infrarroja, lo que genera cambios en la conformación del polímero pudiendo ser deformado. Luego, al apagar la radiación, la estructura mantiene la forma dada hasta ser expuesto a un nuevo ciclo de radiación donde recupera su forma original[66].

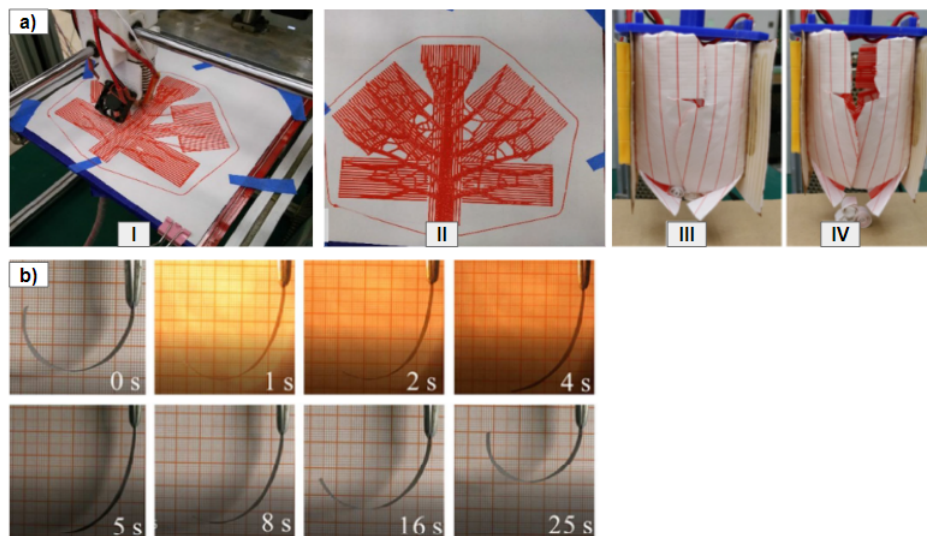


Figura 2.10: a) Soft-robot en forma de pinza bio-inspirado en hojas de repollo. I: proceso de impresión de las hojas, II: hoja impresa de PLA sobre papel, III y IV: actuación del soft-robot[65]. b) Proceso de recuperación de forma de un actuador semicircular formado por una bicapa de MWCTs/PLA y papel, bajo radiación infrarroja y su posterior recuperación de forma[66].

2.6. *Soft-robots*

Los robots tradicionales están compuestos por partes sólidas unidas por uniones flexibles que permiten su movimiento, generalmente fabricados en una escala macro. Los *soft robots*, en cambio, presentan una estructura flexible, con un alto grado de libertad de movimientos, estos pueden ser fabricados a partir de los llamados materiales inteligentes, dentro de los que se encuentran polímeros, siliconas, caucho u otros materiales flexibles, con los cuales es posible crear estructuras deformables que interactúan con el ambiente de forma de generar patrones de movimiento deseados[67], eliminando la necesidad de una fuente de poder adicional y un *hardware*[46].

En el caso de los *soft robots*, la incorporación de la impresión 3D facilita el diseño, reduce los tiempos de fabricación y permite la creación de estructuras que son más complejas de realizar de forma manual. Luego, con la incorporación de estímulos remotos, es posible generar estructuras que cambian en el tiempo, impresión 4D.

La posibilidad de generar diferentes geometrías y patrones ha abierto la puerta para diversas aplicaciones en distintos campos de la ciencia y tecnología. En la Figura 2.11 se presentan diferentes robots fabricados con este método. La primera secuencia muestra la formación 3D de una estructura de PLA en forma de pinza que permite la liberación de objetos ante la aplicación de calor; la segunda, una pinza construida en base a la impresión de multimateriales y la tercera la formación de un avión de papel generado por el auto-doblado de la estructura ante la aplicación de radiación.

También, en base a la deformación por efecto de las bicapas se han creado diferentes actuadores. Por ejemplo, como se mencionó anteriormente bio-inspirado en la naturaleza se han desarrollado estructuras que buscan imitar la forma de las hojas de repollo, esto mediante una bicapa de papel y PLA impreso, formando una estructura que puede recoger objetos, Figura 2.12, a). Inspirado en el origami, Baker y su equipo propusieron una estructura en base a poliuretano y un hidrogel impreso de forma de controlar las partes que se doblan en base a la posición de los materiales y la absorción y deshidratación de la estructura, Figura 2.12, b).

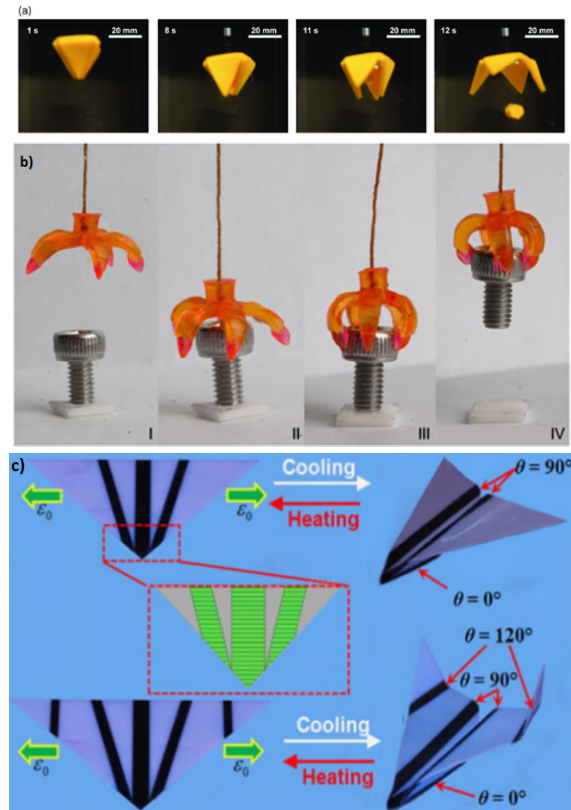


Figura 2.11: Impresiones 4D que responden a estímulos térmicos. a) Cambio de forma estructura 3D para la liberación de materiales[68], b) Pinzas construidas con multimateriales[69], c) Cambio de forma estructura en forma de origami[70]

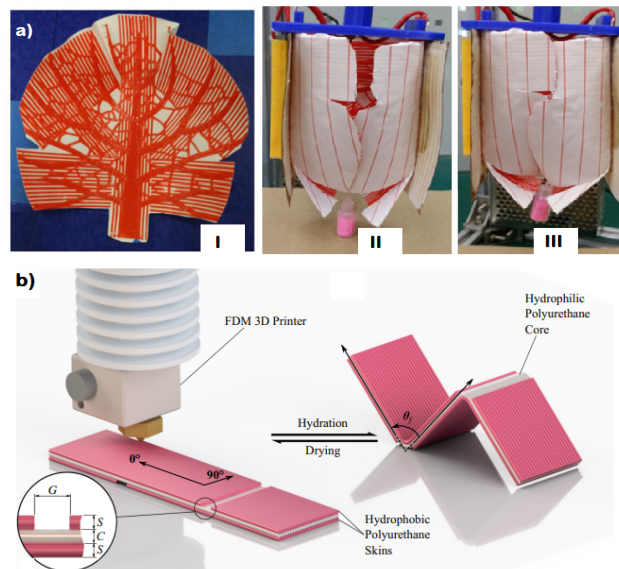


Figura 2.12: Impresiones 4D en forma de bicapa. a) Pinza robótica inducida térmicamente inspirada en hojas de repollo[65], b) Cambio de forma estructura basada en bicapa de poliuretano e hidrogel[71].

Capítulo 3

Objetivos

3.1. Objetivo general

- Diseñar y fabricar un *soft-robot* basado en una bicapa PLA- MoS_2 impreso sobre papel con actuación remota mediante la aplicación de radiación infrarroja.

3.2. Objetivos específicos

- Evaluación propiedades del compuesto PLA- MoS_2 fabricado mediante *solvent casting* y mezclado en fundido.
- Analizar el efecto del proceso de exfoliación del MoS_2 en la respuesta fotomecánica de los compósitos.
- Analizar el efecto del patrón de impresión del compuesto PLA- MoS_2 en papel sobre su respuesta a radiación.
- Generación de un patrón para locomoción basado en los cambios de forma de la bicapa.
- Determinación del mecanismo de funcionamiento de la bicapa PLA- MoS_2 y papel.

Capítulo 4

Metodología experimental

4.1. Materiales

El PLA utilizado es el biopolímero 4032D en el formato de pellets de la empresa Nature-Works LCC.

Se utilizó polvo de disulfuro de molibdeno, con una pureza del 98 % y tamaño de partículas menor a 2 μm , de la marca Sigma-aldrich.

Como solvente se usó Cloroformo y N,N-dimetilformamida (DMF) adquiridos en Merck Millipore.

Para las bicapas realizadas por *solvent casting*, el papel utilizado es de la marca Chamex, con un gramaje de 75 g/m^2 y 0.05 mm de grosor, el cual se adhirió con barra adhesiva de la marca Kores a los compositos.

4.2. Metodología

4.2.1. Exfoliación MoS_2

Para la obtención del disulfuro de molibdeno con exfoliado se trabajó en tandas de solución de 1 L. Para esto, se preparó una disolución acuosa de 1 % de ácido acético. Bajo agitación se añadió 665 mg de quitosano y 2 mg de MoS_2 . Posteriormente esta solución se sonicó en ultrasonido por 2 horas y se realizó una primera centrifugación por 10 minutos a 1500 rpm. Al sobrenadante obtenido se le realizó una espectrometría UV para comprobar la exfoliación (picos principales en torno a 625 y 680 nm). Posteriormente, este líquido se centrifugó durante 15 minutos a 8000 rpm, el sobrenadante obtenido se desechó y el precipitado se dejó secar completamente en una estufa a 40 °C.

4.2.2. Preparación de los films y bicapas

Los films de PLA usados en este estudio se prepararon mediante la técnica de *solvent-casting*. El proceso se inició con un preacondicionamiento de la resina de PLA en una estufa a 40 °C por 48 horas, de forma de reducir el contenido de humedad previo que pudiese haber tenido. Para la preparación del film de PLA puro se utilizaron 4g de resina, la cual se disol-

vió en 50 mL de solvente, cloroformo. Posteriormente la solución fue agitada por 2 horas a temperatura ambiente, se vertió sobre cápsulas de vidrio y las películas obtenidas se dejaron secar para la evaporación del solvente, a temperatura ambiente por 24 horas, obteniendo así compósitos de 0.2 mm de grosor.

En el caso de los nanocompositos de PLA con disulfuro de molibdeno, se partió por la preparación de una solución de 45 mL de solvente, cloroformo, y 5 mL de DMF, a la cual se le añadieron las cargas correspondientes de MoS_2 . Esta solución se sonicó en baño durante 1 hora. Luego, se añadió la resina de PLA, previamente acondicionada como en el caso anterior y se dejó agitar la solución por 3 h. Por ultimo, se vertió la mezcla sobre cápsulas de vidrio y se dejó secar a temperatura ambiente por 24 horas, obteniendo compósitos de 0.2 mm de grosor.

Para el caso de las bicapas, los films obtenidos fueron adheridos a papel de oficina con pegamento (Ver Figura 4.1).



Figura 4.1: Esquema estructura bicapa de PLA con MoS_2 .

4.2.3. Preparación de filamentos e impresión 3D

Los *pellets* de PLA, previamente acondicionados mediante secado a 40 °C por 48 horas, junto con el polvo de MoS_2 en forma de *bulk* y exfoliado fueron procesados mediante mezclado en fundido en una plastificadora Brabender, a 210°C por 10 minutos con una velocidad del rotor de 110 rpm.

Posteriormente, los compósitos obtenidos fueron reducidos de tamaño para ser mezclados con los *pellets* de PLA, también previamente acondicionados, en un equipo de extrusión Composer 350 de la marca 3Devo, de forma de obtener filamentos con diferentes concentraciones de MoS_2 en su forma de *bulk* y en pocas capas.

Las figuras fueron diseñadas con el software PrusaSlicer, con el cual se obtuvo el código en formato *gcode*, el cual contiene además del diseño de impresión, parámetros como la dirección de impresión, ángulo de la boquilla, velocidad de impresión, porcentaje de relleno y altura de la capa de impresión. La impresión 3D se realizó con la impresora Original Prusa i3 MK3S. En esta se utilizó la configuración predeterminada para el trabajo con PLA, con una temperatura de la boquilla y cama de 215 y 60 °C respectivamente. En la Figura 4.2 se presenta un diagrama del proceso general y la bicapa formada al imprimir sobre papel.

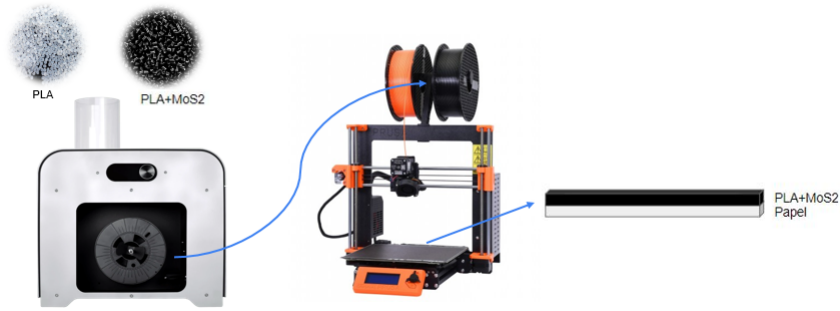


Figura 4.2: Esquema preparación bicapa de PLA con MoS_2 impresa sobre papel.

4.2.4. Caracterización

4.2.4.1. Caracterización espectroscópica

La espectroscopía Raman se llevó a cabo en el Espectroscopio Raman Confocal WiTec Alpha 300 RA.

El espectro de absorción de los compósitos fue examinado con el espectrofotómetro Rayleigh UV-1601 (cubeta de cuarzo, camino óptico de 10 mm). La longitud de onda de luz incidente utilizada fue de entre 200 a 850 nm.

4.2.4.2. Caracterización mediante microscopía óptica

El análisis de microscopía se realizó en un microscopio Leica DMLS, equipado con una cámara digital Leica MC170 HD para la adquisición de microfotografías.

4.2.4.3. Difracción de rayos X

Las mediciones fueron tomadas en un equipo Siemens D5000, en un rango de 2θ de $6-90^\circ$, corriente de 35 mA y voltaje de 40kV. Los *peaks* de intensidad fueron registrados cada 0.02° a una tasa de barrido de $1.01\ 2\theta/\text{min}$.

4.2.4.4. Calorimetría diferencial de barrido, DSC

Los estudios térmicos de los films e impresiones fueron analizados en un equipo Mettler Toledo, DSC1 Star system, utilizando una tasa de calentamiento de $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ y un flujo constante de nitrógeno de $60\ \text{ml}/\text{min}$. Durante el primer calentamiento los especímenes fueron calentados desde $20\ ^\circ\text{C}$ hasta $270\ ^\circ\text{C}$, se mantuvieron en esta temperatura por 3 minutos y luego se enfriaron desde $270\ ^\circ\text{C}$ hasta $20\ ^\circ\text{C}$, esta última temperatura se mantuvo por 3 minutos, a lo que siguió un segundo calentamiento desde $20\ ^\circ\text{C}$ hasta $270\ ^\circ\text{C}$ con la misma tasa de calentamiento.

Para la obtención de la cristalinidad de las muestras (χ) se utilizó la ecuación 4.1.

$$\chi = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^\circ \left(1 - \frac{\text{wt}\% \text{ filler}}{100}\right)} \quad (4.1)$$

Donde ΔH_m es la entalpía específica de fusión, ΔH_{cc} es la entalpía específica de cristalización en frío y ΔH_m° es el entalpía de una muestra de PLA 100% cristalina, 93 J/g [22].

4.2.4.5. Propiedades mecánicas

La elongación al quiebre (%E) y módulo de Young de los compósitos fueron medidos en el equipo Instron Universal Testing System, de acuerdo al método estándar ASTM D638.

Las muestras de aproximadamente 16 mm de ancho y 0.2 mm de espesor, fueron procesadas a una tasa de estiramiento de 50 mm/min.

4.2.5. Metodología experimental

4.2.6. Actuación compósitos

La configuración de los experimentos consiste en una ampolleta infrarroja, General Electric BR125 de 250 W, montada en una lampara de escritorio para irradiar la luz infrarroja sobre las muestras, Ver Figura 4.3.

Para el registro de los experimentos se utilizó una cámara 12 MP, f/1.8, OIS de Samsung Galaxy S20. El procesamiento de las mediciones para caracterizar la actuación se realizó con el programa Kinovea.

Las mediciones de temperatura se realizaron con una cámara térmica, modelo HT-TA de la marca HTI.



Figura 4.3: Esquema montaje experimental.

El primer experimento para analizar el efecto del tiempo de exposición, se expusieron muestras de las mismas dimensiones anteriores por rondas de tiempo de entre 10 y 60 segundos.

La determinación del efecto de la distancia entre la ampolleta infrarroja y los compósitos, consistió en exponer los compósitos, de dimensiones 4 x 55 mm, a distancias desde entre 8 a 20 cm de la lampara por tandas de 60 segundos.

Posteriormente, para determinar la actuación los compósitos fabricados por *solvent casting* e impresos se utilizaron muestras, con iguales dimensiones a las anteriores, a las cuales se observó su comportamiento con una exposición a la radiación por 60 segundos y 60 segundos de descanso, por cinco ciclos.

Para comparar el comportamiento de las muestras se analizó el cambio en la curvatura, inverso del radio de curvatura ($1/r$) durante los ciclos. Para el cálculo del radio de curvatura se utilizó la Ecuación 4.2. La Figura 4.4 representa los parámetros de esta ecuación.

$$r = \frac{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + b^2}{2b} \quad (4.2)$$

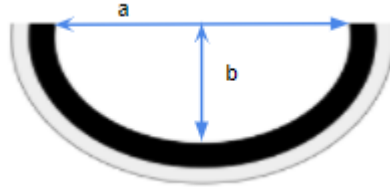


Figura 4.4: Esquema mediciones curvatura.

Para determinar el efecto del proceso de programación, los compósitos fueron irradiados y bajo esta luz se deformaron manualmente para adquirir un ángulo de 90° . Luego, estos se dejaron enfriar por un minuto y posteriormente se registró su actuación frente a cinco ciclos de exposición a la radiación, cada uno de 10 segundos de exposición y 50 segundos de descanso.

En base a los resultados obtenidos se calculó la tasa de fijación (R_f) y recuperación de la forma (R_r) con las siguientes ecuaciones:

$$R_f = \frac{(180 - \theta)}{90} \cdot 100 \quad (4.3)$$

$$R_r = \frac{\theta \cdot 100}{180} \quad (4.4)$$

Donde θ es el ángulo que adquiere la estructura.

Capítulo 5

Resultados y discusiones

5.1. Caracterización de las partículas de disulfuro de molibdeno

Para confirmar la exfoliación del polvo de MoS_2 se realizaron análisis mediante de DRX, Raman y espectro UV-vis.

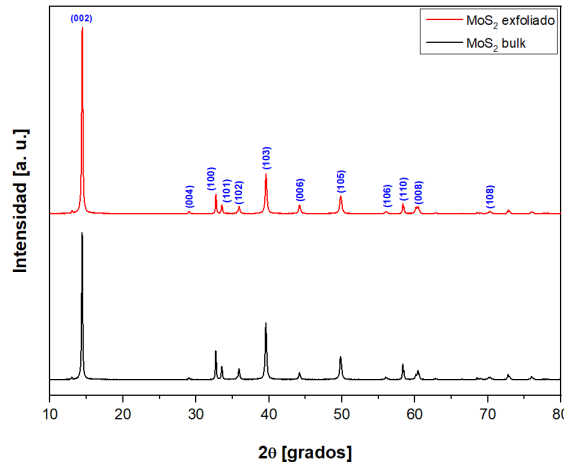


Figura 5.1: Comparación patrones de difracción de rayos X muestras MoS_2 en forma de *bulk* y exfoliado.

En la Figura 5.1 se presentan los resultados de la difracción de rayos X de las muestras. Como se ve en la imagen, el material en forma de *bulk*, presenta *peaks* característicos en los planos (002), (004), (101), (103), (006), (105), (110) y (008), lo que se atribuye a una estructura romboide del MoS_2 [72]. Luego, en su forma exfoliada se puede ver que sigue presentando estos *peaks*, con un aumento en la intensidad de estos.

Reportes previos señalan que en su forma de pocas capas las intensidades de los planos del MoS_2 disminuyen, asociado a una mayor distancia entre las capas del material[72]. Mediante la ecuación de Scherrer, Ecuación 5.1, se determino el número de capas de ambas muestras. En esta ecuación K representa un factor adimensional de la forma, λ es la longitud de onda, β es el ancho de la reflexión y D el tamaño de las partículas. Considerando que una capa de MoS_2 tiene un tamaño de aproximadamente 6.5 \AA [73], se determinó que el material en

forma *bulk* presenta aproximadamente 66 capas, mientras que el polvo tratado tendría 58, lo que representa un leve descenso del número de capas y explicaría por que no se ve un descenso en los *peaks* característicos.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (5.1)$$

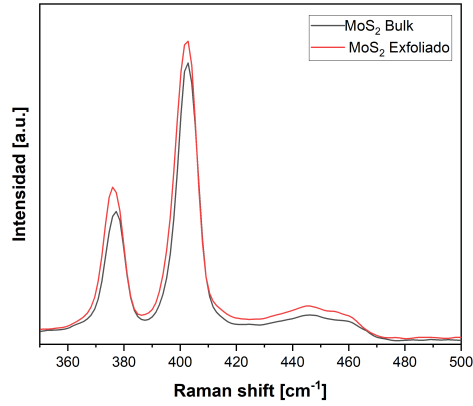


Figura 5.2: Espectro de Raman, muestras en forma de bulk y exfoliadas.

La caracterización mediante Raman, ver Figura 5.2, muestra que el polvo en forma de *bulk* presenta los *peaks* característicos reportados para el material[32], uno en el plano (E_{2g}^1) localizado cerca de 377 cm^{-1} y uno fuera del plano (A_{1g}), localizado en aproximadamente 402 cm^{-1} . En el caso del polvo exfoliado se ve que estos *peaks* presentan un leve aumento en la intensidad, además de un desplazamiento hacia la izquierda. Comparando la diferencia entre las frecuencias de ambos planos, se ve que en la forma de *bulk* el material presenta un valor de 25.59 y en su forma exfoliada el material presenta un valor de 26.86 cm^{-1} .

Una reducción en el número de capas esta asociado a un aumento en la intensidad del modo vibracional en el plano E_{2g}^1 , comparado con el modo fuera el plano, A_{1g} , además de una disminución en la diferencia de frecuencia de ambos *peaks*. Esto debido a que el modo A_{1g} es influenciado por las interacciones entre capas, además de que es una función del dopaje o absorbentes presentes en la superficie del MoS_2 , por lo que la disminución en las fuerzas de Van der Walls entre las capas debería significar una disminución en el número de capas presentes en la muestra y por lo tanto una disminución de este modo vibracional [74]. En este caso, debido a que el proceso de exfoliación aparentemente no consigue que el material cambie en gran magnitud el número de capas, no se aprecian los cambios esperados en la frecuencia e intensidad.

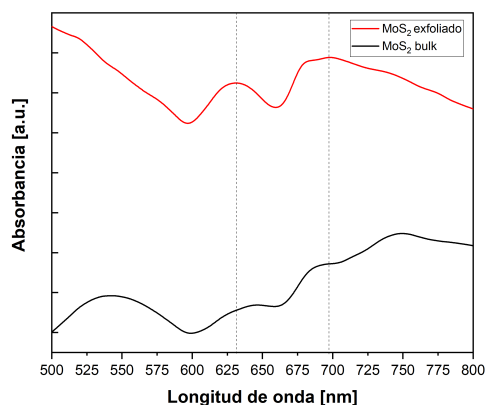


Figura 5.3: Espectro de absorción, muestras en forma de bulk y exfoliadas en solución.

La Figura 5.3 presenta el espectro de absorción de ambas muestras dispersas en agua. En su forma de *bulk* el MoS_2 presenta un espectro donde se ve un aumento en la absorbancia de la mano con la longitud de onda sin presentar *peaks* muy pronunciados. Esto se debe al *band gap* indirecto que presenta el material en su forma de múltiples capas. Por otro lado, en su formato exfoliado las muestras presentan *peaks* en 630 y 696 nm, siendo el segundo *peak* el que presenta una mayor intensidad, esto se condice con estudios previos, en los cuales una disminución en el número de capas se ve reflejado en la presencia de estos *peaks*, que representan la transición de excitón directo. La diferencia entre las intensidades de los *peaks* demuestra que la exfoliación no genera monocapas del material[72].

Cabe destacar que para este estudio las muestras son dispersas en agua destilada y sonificadas, por lo que pueden presentar una mejor dispersión y mayor distanciamiento entre las capas que en las caracterizaciones anteriores.

A partir de los datos obtenidos por la caracterización de rayos X y el espectro de Raman no se evidencia una diferencia significativa entre las partículas en forma de bulk y exfoliadas. Por otro lado, el espectro de absorción con las muestras dispersas en agua, muestra que las partículas están exfoliadas. La baja eficiencia en la exfoliación se puede atribuir a diversos factores, entre los que se destaca el proceso de secado del polvo, luego de la centrifugación, que puede provocar que las partículas se aglomeren.

5.2. *Solvent casting*

Mediante el proceso de *solvent casting* se fabricaron cinco compósitos con diferentes concentraciones de MoS_2 en su forma de *bulk* (SE) y exfoliado (E).

- PLA
- PLA + MoS_2 1 % SE
- PLA + MoS_2 2 % SE
- PLA + MoS_2 1 % E
- PLA + MoS_2 2 % E

5.2.1. Caracterización

5.2.1.1. Microscopía

Para la caracterización de los compósitos se realizó microscopía electrónica de estos. En la Figura 5.4 se muestran las imágenes obtenidas. En ellas se puede apreciar una diferencia en el tamaño y distribución de las partículas de disulfuro en los compósitos que tienen las partículas exfoliadas y sin exfoliar.

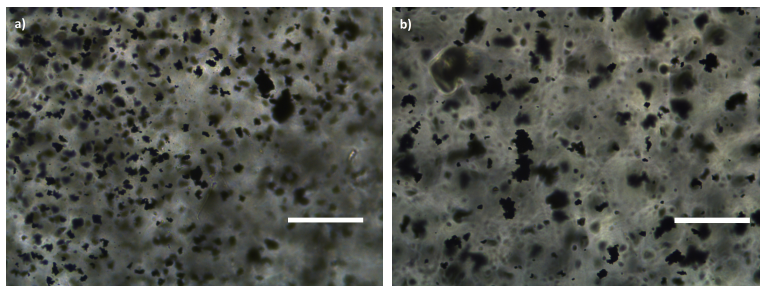


Figura 5.4: Análisis microscópico de compósitos. a)PLA+ MoS_2 2% E
b)PLA+ MoS_2 2% SE. Barra de escala= 50 μ m.

5.2.1.2. Espectro UV-vis

El estudio del espectro de absorción UV-vis de los compósitos se realizó para concentraciones de 1 % de MoS_2 , ya que a mayores concentraciones no se permite el paso de la luz, dificultando la obtención del espectro. Respecto al espectro obtenido se puede ver que si bien ambos compósitos poseen los *peaks* A y B característicos del molibdeno ubicados en 630 y 697, respectivamente, el compósito con el polvo exfoliado presenta estos más pronunciados, además del descenso de absorbancia esperado sobre los 700 nm para partículas que están exfoliadas.

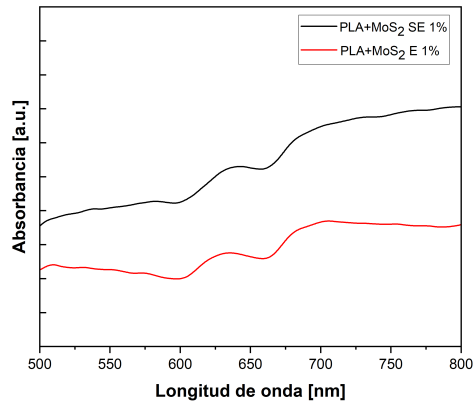


Figura 5.5: Espectro de absorción, composites PLA con MoS_2 en forma de bulk y exfoliado, con una concentración de 1 %.

5.2.1.3. XRD

En la Figura 5.6 se presentan los patrones de difracción de rayos X de los composites fabricados mediante *solvent casting* con cargas de MoS_2 al 2% en forma de *bulk* y exfoliada, además del polímero puro. En esta se puede ver que los composites presentan *peaks* agudos que corresponden a diferentes regiones cristalinas del polímero, presentando en mayor intensidad en $2\theta = 14.5, 17$ y 19° y *peaks* de menor intensidad en $40, 50$ y 60° . Posiciones de los *peaks* en 2θ : $17, 19$ y 22° están asociados a una cristalización en forma α del PLA[75], pero la existencia de un pequeño *peak* en $2\theta 24.5^\circ$ denota la presencia de fases α' en el polímero[76]. La adición de MoS_2 , queda representada en la presencia de los *peaks* $2\theta = 15, 40, 50$ y 60 , los cuales son característicos del material .

Entre las muestras se puede notar una desigualdad entre las intensidades de los *peaks*, lo que sugiere una diferencia en la cristalización de los composites.

Estos resultados permiten concluir que el proceso de exfoliación genera un cambio en la estructura del MoS_2 y que al ser mezclado con PLA mediante el proceso de *solvent casting* permite que se mantenga la conformación con pocas capas, evitando el reagrupamiento.

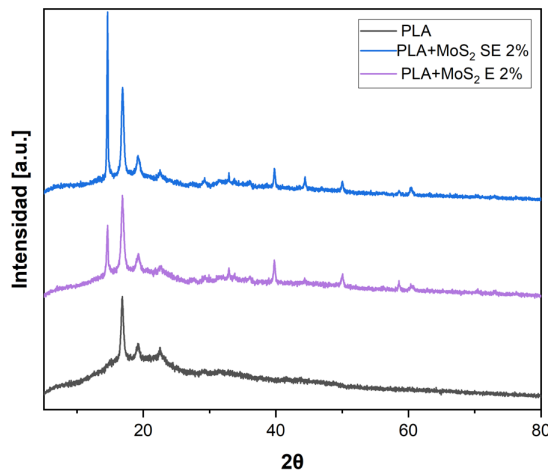


Figura 5.6: Comparación patrones de difracción compósitos de PLA fabricados por *solvent casting*.

5.2.1.4. DSC

Para el estudio del comportamiento térmico de los compósitos, se realizó una calorimetría de barrido diferencial, la primera curva de calentamiento de los diferentes compósitos de PLA son presentadas en la Figura 5.7 a) y un resumen estos se exhiben en la Tabla 5.1. En el Anexo 1 se presentan todas las curvas del estudio.

Comparando los resultados de las muestras, se puede ver que las temperaturas de transición vítrea y de fusión se mantienen estables para todas muestras, mientras que la de cristalización en frío tiende a aumentar con la adición de MoS_2 , como se ve en la Figura 5.7 b), siendo este incremento más grande en aquellas muestras con el polvo exfoliado y con mayor concentración, 102 °C en comparación a los 82 °C del polímero puro.

Se destaca que la temperatura de cristalización en frío menor a 100°C, se asocia a la cristalización en fase α' [77], lo que se corresponde con el análisis de DRX.

Adicionalmente se nota un aumento en la cristalización, χ , al añadir las nanopartículas en concentraciones de 1 %, presentando estas muestras un 35 % en comparación al 32 % de cristalinidad que presenta el polímero puro. Aumentando la concentración de las partículas en su forma de *bulk* o exfoliadas se nota un descenso en la cristalización de las muestras obteniendo valores de 19 %. La diferencia entre las compósitos se pueden asociar a que el MoS_2 en una concentración de 1 % actúa como agente nucleante favoreciendo la cristalización. Al incrementar la concentración de las nanopartículas, aumentan los entrecruzamientos, lo que reduce la cantidad de material cristalizabile[78].

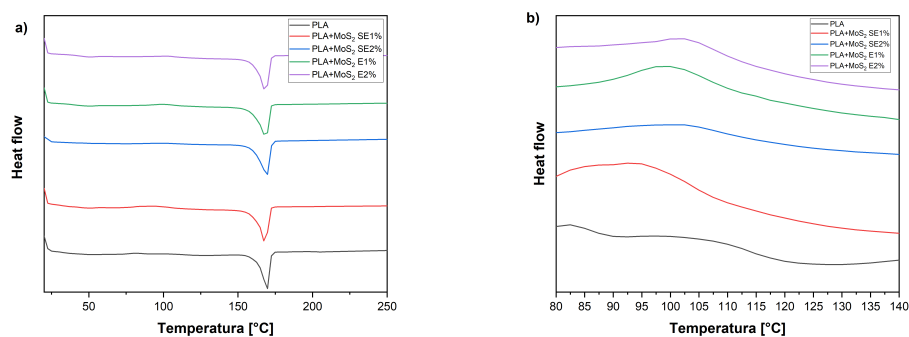


Figura 5.7: a)Primera curva de calentamiento calorimetría diferencial muestras fabricadas por solvent casting entre 20 y 250 °C. b)Primera curva de calentamiento calorimetría diferencial muestras fabricadas por solvent casting entre 80 y 140 °C.

Tabla 5.1: Resumen análisis DSC de compósitos fabricados por SC, primera curva de calentamiento.

Muestra	T_g [°C]	T_{cc} [°C]	H_c [J/g]	T_m [°C]	H_m [J/g]	χ [%]
PLA SC	-	82,0	0,8	169,1	30,8	32,3
PLA+ MoS_2 SE 1% SC	50,0	93,5	2,3	168,3	35,6	35,9
PLA+ MoS_2 SE 2% SC	50	-	-	169,2	36,8	19,8
PLA+ MoS_2 E 1% SC	50,3	99,3	1,7	168,8	34,8	35,6
PLA+ MoS_2 E 2% SC	50,3	102,1	1,2	168,2	34,8	18,1

5.2.2. Propiedades mecánicas

Para evaluar el efecto de la adición de las partículas de MoS_2 en las propiedades mecánicas de los films, se estudiaron las propiedades de tracción de los compósitos. El resumen de las principales propiedades se presenta en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2: Propiedades mecánicas compósitos de PLA fabricados por solvent casting.

Muestra	Módulo de Young [MPa]	Carga Rotura [MPa]	Elongación al quiebre [%]
PLA	415±81 ^a	23±7 ^a	164±16 ^a
PLA+ MoS_2 SE 1%	730±94 ^a	24± 7 ^a	151±70 ^a
PLA+ MoS_2 SE 2%	1008±222 ^b	16±4 ^b	68±26 ^a
PLA+ MoS_2 E 1%	830±157 ^a	20±2 ^a	114±34 ^a
PLA+ MoS_2 E 2%	1316±61 ^b	29±4 ^c	115±12 ^a

¹Diferentes letras dentro de una misma columna difieren significativamente ($P < 0.005$), ² los resultados son expresados como un promedio ± SD (n=3)

Analizando los resultados se puede ver que las muestras presentan bajo módulo de Young en relación a los valores reportados para el PLA, 3.2 GPa [14]. Esto se asocia al procesamiento realizado por *solvent casting*, que hace que las muestras cristalicen a baja temperatura, generando que el polímero cristalice en una fase α' , la cual presenta un empaquetamiento menos compacto y ordenado que la fase cristalina α del PLA. Esto tiene como consecuencia que el PLA en fase α' presente menor modulo elástico y mayor elongación a la rotura comparado con otras fases cristalinas del polímero[79].

La incorporación de MoS_2 aumenta el módulo de Young, obteniendo diferencias significativas con el PLA puro cuando de utilizan cargas de 2%, sobretodo con el polvo exfoliado. Se puede observar que las muestras con menor porcentaje de cristalización presentan mayor módulo elástico, esta relación ha sido reportada con anterioridad [75] y se puede relacionar a que la incorporación de las partículas de MoS_2 genera entrecruzamientos con las cadenas del polímero restringiendo la movilidad de las cadenas, añadiendo con esto rigidez al compuesto[78].

En relación a la carga a la rotura y elongación al quiebre no se observan grandes diferencias entre los compósitos.

5.2.3. Deformación de los compósitos bajo estímulo IR

5.2.3.1. Compósitos

El estudio de las propiedades de los compositos demostró cambios en la estructura y propiedades del PLA al añadir MoS_2 , para analizar los cambios que esto puede generar en las propiedades de memoria de forma del material, se partió estudiando la actuación de las monocapas cuando son expuesta a la radiación infrarroja.

El proceso de secado de los compósitos puede generar gradientes de concentración debido a que el material va cristalizando a diferentes tasas y la gravedad lleva a las partículas de molibdeno a concentrarse más en un lado del compósito. Es por esto que se estudió el efecto de irradiar los compósitos por sus diferentes caras. Así la primera configuración es aquella en que se irradia el lado que quedo expuesto al aire en el proceso de secado de los compósitos, y la segunda en sentido opuesto, siendo el lado expuesto el costado que estaba en contacto con la placa petri. Ver Figura 5.8 como referencia.

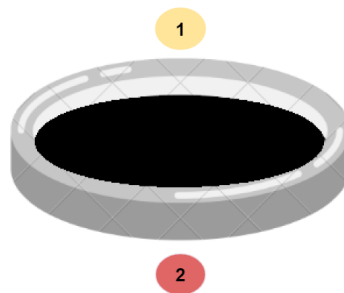


Figura 5.8: Representación bicapa fabricada por solvent casting. El número 1 representa la primera configuración y el número 2 representa la segunda.

En la Figura 5.9 se presenta la actuación de los compósitos con cargas de 2% de MoS_2 . Como se puede ver en estas imágenes, en la primera configuración, en que se irradia el compósito por el lado expuesto al aire durante el proceso de secado, el material se curva de forma cóncava, mientras que con la segunda configuración, en que se irradia el lado contrario, se curva en la dirección contraria. Esta diferencia en el movimiento obtenido se puede asociar a la fuerza de gravedad que experimentan las partículas en el proceso de secado de los compósitos, que provoca que estas tiendan a concentrarse en las zonas más cercanas a la placa mientras se evapora el solvente. La mayor concentración hace que el material se caliente más en una zona y además presente un gradiente de coeficiente de expansión térmica, que hace que el compósito se curve en la dirección donde es mayor, lo que se condice con la teoría de Timoshenko.

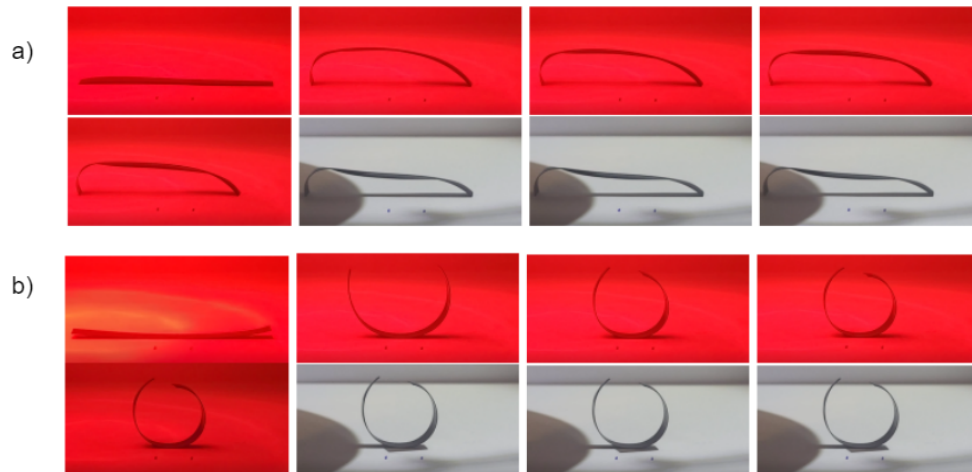


Figura 5.9: Actuación compósitos PLA+ MoS_2 2% a los 0, 10, 20, 40, 60, 90 y 120 segundos. a)Primera configuración en que se irradia la superficie del compósito expuesta al aire durante el proceso de secado el por 60 segundos, b)segunda configuración en que se irradia la superficie del compósito en contacto con la placa petri durante el proceso de secado por 60 segundos.

La Figura 5.10 se presenta la actuación en el tiempo de ambas configuraciones para todos los compósitos, la zona rosa representa el tiempo en que esta encendida la fuente de radiación, y la gris cuando está se apaga. En la parte inferior se encuentran las curvas de la primera configuración. En este caso, la actuación de los compósitos esta caracterizada por un aumento en la curvatura en forma cóncava bajo la aplicación de radiación y por una leve disminución de esta al apagar la lámpara. Respecto a la adición de MoS_2 , la mayor diferencia se aprecia con el compósito con una concentración de 1 % sin exfoliar, el cual a diferencia de las demás muestras tiende a mantenerse plano.

En la parte superior se presenta la actuación de la segunda configuración. En este caso se ve que la actuación esta caracterizada por un aumento de la curvatura en forma convexa ante la exposición de la radiación, la cual tiende a mantenerse estable al momento de apagar la lámpara. Respecto a la adición de MoS_2 , se ve que el mayor cambio en la curvatura obtenida es con el polvo al 2% exfoliado y que con otras cargas no hay gran cambio en el parámetro respecto al PLA puro.

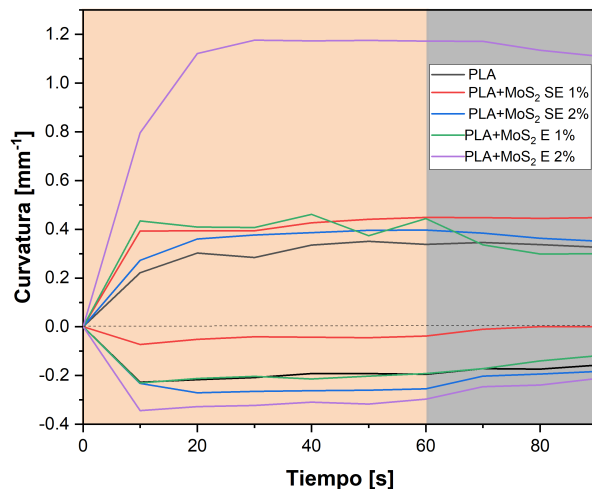


Figura 5.10: Variación curvatura en el tiempo compósitos fabricados por solvent casting. El cuadrante superior representa la segunda configuración, en que se irradia la superficie expuesta al aire durante el proceso de secado y el cuadrante inferior, cuando se irradia la superficie en contacto con la placa petri durante el proceso de secado. La zona rosada representa el periodo de aplicación de la radiación infrarroja, la zona gris representa el periodo en que se apaga la radiación.

5.2.3.2. Bicapa

Para generar la reversibilidad de los compósitos, se fabricaron bicapas conformadas por una lámina de PLA y otra de papel, las cuales fueron adheridas con pegamento.

En primer lugar se analizó la actuación en función de la orientación en que la capa de PLA es adherida al papel. Todas las muestras presentaron una curvatura convexa luego de aplicado un ciclo de radiación y solo la bicapa papel-PLA- MoS_2 E 2%, presentada en la Figura 5.11, donde la primera fila a) representa la primera configuración y b) la segunda, presentó diferencias con la orientación, obteniendo mayor actuación cuando el lado expuesto a la radiación es aquel que quedó en contacto con la placa petri.

La curvatura convexa obtenida se condice con la teoría de Timoshenko. Como el polímero presenta un mayor coeficiente de expansión térmica que el papel, el compósito tiende a curvarse hacia el lado del polímero.

Para unificar la caracterización, la capa de PLA se adhiere al papel de forma que la cara expuesta a la radiación sea aquella que estuvo en contacto con la placa petri durante el proceso de secado, ya que fue la que presentó mayor curvatura.

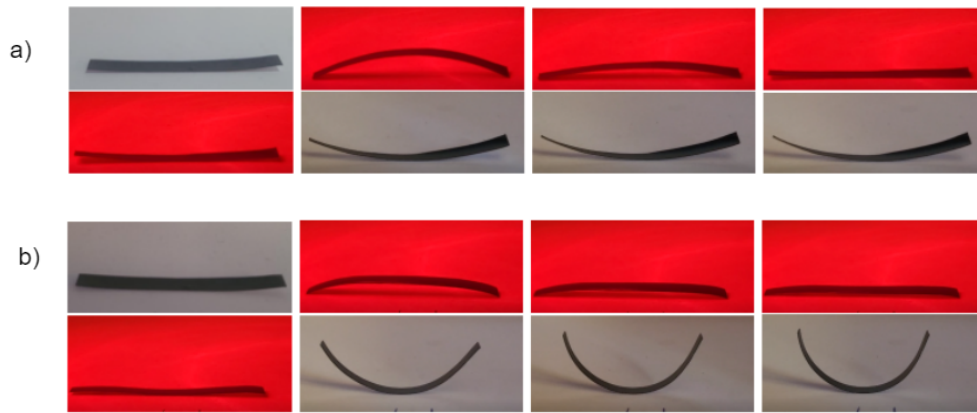


Figura 5.11: Actuación bicapa PLA+ MoS_2 2 %, a los 0, 10, 20, 40, 60, 90 y 120 segundos. a)Primera configuración en que se irradia la superficie del compuesto expuesta al aire durante el proceso de secado el por 60 segundos, b)segunda configuración en que se irradia la superficie del compuesto en contacto con la placa petri durante el proceso de secado por 60 segundos.

En un inicio se estudio el efecto del tiempo de exposición y distancia de la fuente de radiación sobre la curvatura obtenida en las bicapas.

Con respecto al tiempo de actuación, muestras de la bicapa de PLA puro y con 2% de MoS_2 exfoliado, carga elegida por presentar mayor actuación en forma de monocapa, fueron expuestas por diferentes tiempos a la radiación infrarroja, a una distancia de 10 cm de la lámpara y posteriormente se registro el radio de curvatura obtenido en estas. Como se puede ver en la Figura 5.12, el PLA puro no presenta cambios hasta un tiempo de 30 segundos, donde la curvatura comienza a aumentar, mientras que en el caso del compuesto con molibdeno inicia la actuación a los 10 segundos y no muestra un crecimiento exponencial de la curvatura, si no más bien un comportamiento oscilante, alcanzando mayores valores en 40 y 60 segundos. Se destaca que sobre este tiempo el polímero se empieza a fundir. En relación a la actuación luego de apagada la fuente de radiación, se observó que posterior a un minuto las muestras no presentan cambios en su configuración. En base a esto se consideró que el tiempo óptimo para los ciclos de irradiación es 60 segundos.

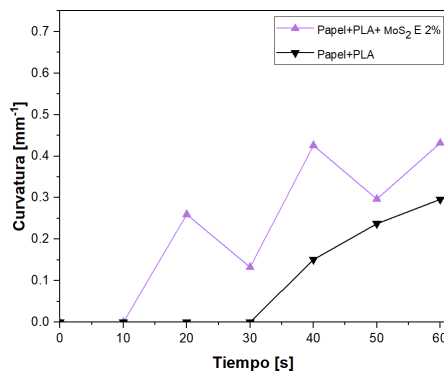


Figura 5.12: Variación de la curvatura bicapas de papel con PLA puro y MoS_2 al 2% exfoliado en función del tiempo de exposición a radiación infrarroja.

Para el caso de la influencia en la distancia de la ampolleta, la Figura 5.13 presenta el estudio de este parámetro en el caso de las bicapas con el polímero puro y con una carga de 2% de polvo de MoS_2 exfoliado, para un tiempo de exposición de 60 segundos. Se puede ver en el gráfico que para el caso del PLA puro la curvatura presenta pequeños cambios, los cuales pueden asociarse a errores de medición. Para el caso de la bicapa con MoS_2 , se nota que la adición de las nano-partículas genera actuación de las muestras al ser expuestas a la radiación. Esta actuación alcanza un máximo de curvatura a una distancia de 8 cm, luego un estancamiento entre 12 y 16 cm y un descenso pronunciado sobre esa distancia. Si bien con una distancia de 8 cm se obtiene la mayor curvatura, el polímero comienza a fundir en poco tiempo, por lo que se elige como distancia óptima 12 cm.

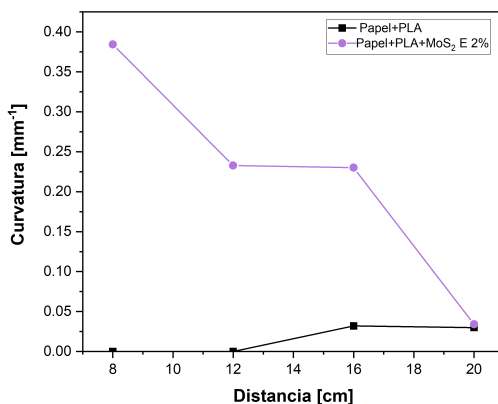


Figura 5.13: Variación de la curvatura bicapas de papel con PLA puro y MoS_2 al 2% exfoliado en función de la distancia de la lámpara, ante la exposición a radiación infrarroja por 60 s.

Adicionalmente, mediante una cámara fototérmica, se realizó un estudio de la respuesta térmica de las bicapas a una distancia de 12 cm de la lámpara. Los resultados se presentan en la Figura 5.14. Se observa que todas las cargas de MoS_2 aumentan la temperatura de los compósitos respecto al polímero puro. En el caso de la bicapa con el polvo exfoliado al 2% se ve que presenta el mayor incremento de la temperatura en los primeros segundos, alcanzando luego también mayores valores en el tiempo que las demás muestras.

El incremento de la temperatura por la adición del MoS_2 se debe su amplia absorción óptica en el espectro infrarrojo y gran eficiencia de conversión fototérmica que presenta[80]. Respecto a la diferencia entre las temperaturas alcanzadas por compósitos con el material en forma de *bulk* y exfoliado, estas se deben a la dependencia entre el número de capas y la absorbancia y el cambio en el *band gap* del material, que provoca una mayor conversión de energía en el caso del material exfoliado[35][81].

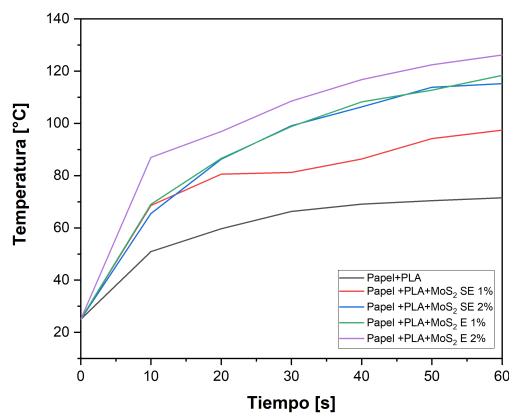


Figura 5.14: Variación de temperatura en el tiempo compósitos fabricados por *solvent casting*.

En base a los resultados anteriores se estudió la deformación de las muestras en forma de bicapa de PLA puro y con concentraciones de 2% de MoS_2 , ya que fue la carga que presentó mayor actuación en la forma de monocapa, en tres ciclos de 60 segundos de irradiación y 60 de descanso, a una distancia de 12 cm de la ampolla. La Figura 5.15 presenta la actuación de los compósitos, las zonas rosadas representan tiempos de irradiación y los grises los de descanso.

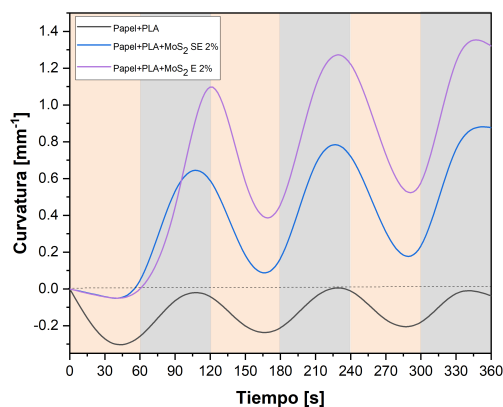


Figura 5.15: Curvaturas en el tiempo de bicapas de PLA- MoS_2 fabricadas por *solvent casting* sobre papel, ante ciclos de irradiación IR mediante una lámpara a 12 cm por 60 segundos cada ciclo. Las zonas rosadas representan el tiempo de irradiación y las grises el tiempo en que esta apagada la fuente de radiación.

Se observa que todas las muestras presentan un comportamiento dependiente de la exposición a la radiación. Durante el primer ciclo se observa que las tres muestras presentan una curvatura cóncava ante la exposición a la radiación, la cual se puede relacionar a un reordenamiento de las cadenas, producto de la cristalización en frío que experimentan, como se ve en el análisis de calorimetría, lo que genera que los compósitos tiendan a contraerse. Se observa que el polímero puro presenta una mayor curvatura cóncava debido a que presenta

una mayor cristalización que las muestras con las nanopartículas, además de que presenta una cristalización en frío a menores temperaturas, 82 °C, en comparación a la muestra con molibdeno que cristaliza a una temperatura de 102 °C.

Posteriormente, al apagar la lámpara, se nota que las muestras con molibdeno se curvan de forma convexa, mientras que las de PLA puro, siguen experimentando una curvatura cóncava pero esta disminuye al momento de apagar la lámpara. Este comportamiento en las muestras es el esperado, ya que todas las muestras se curvan en dirección del material que presenta un mayor coeficiente de expansión térmica, que en caso de la bicapa polímero-papel, es el polímero.

En ciclos posteriores la bicapa de con PLA puro presenta un comportamiento constante, mientras que las muestras con molibdeno presentan un incremento en la curvatura obtenida, siendo el compuesto con el polvo exfoliado el que presenta la mayor curvatura.

El efecto de la adición de las nanopartículas de MoS_2 en la actuación de las muestras, se puede asociar a la diferencia entre la cristalización que genera. Los compósitos con MoS_2 mostraron menores valores de cristalización que el polímero puro, 19 % versus 36 % respectivamente, lo que hace que los compósitos presenten más zonas amorfas, las que tienden a expandirse ante la exposición a la radiación que genera un incremento en la temperatura de los compósitos[75]. Esta diferencia en la expansión térmica entre los materiales de la bicapa se traduce según la Ecuación 2.4 en que la curvatura sea mayor en las bicapas con las nanopartículas de MoS_2 .

Respecto a la diferencia de actuación entre las muestras con partículas de MoS_2 exfoliadas y sin exfoliar, esta se relaciona al cambio en la dispersión de las partículas, como se discutió anteriormente las muestras no exfoliadas presentan una menor dispersión dentro del polímero, lo que reduce el movimiento de las cadenas.

5.2.3.3. Proceso de memoria de forma

Como se presentó anteriormente las bicapas pueden ser sometidas a un proceso de programación, deformándolas mientras son sometidas a un estímulo para que adquieran una forma determinada, pudiendo volver a la configuración original con un nuevo aumento en la temperatura. Para estudiar la memoria de forma de las bicapas de PLA-papel sometidas a un proceso de programación, las muestras fueron deformadas manualmente bajo la aplicación radiación infrarroja de forma que adquirieran un ángulo de 90° y posteriormente se registro el cambio en el ángulo ante tres ciclos de radiación. La Figura 5.16 presenta un ejemplo de un ciclo para el caso de la bicapa papel-PLA con MoS_2 al 2%.



Figura 5.16: Ciclo de actuación bicapa PLA+ MoS_2 y Papel expuesta a ciclos de radiación infrarroja mediante una lampara a 12 cm por 10 segundos. a) 0 s, b) 10 s y c) 60 s. El color rojo representa las muestras siendo irradiadas.

Para la caracterización de la actuación se analizaron dos parámetros, la tasa de fijación y la de recuperación de la forma, definidos anteriormente. En la Tablas 5.3, 5.4 se presentan los resultados de este estudio.

Tabla 5.3: Tasa de fijación de la forma bicapas fabricadas por solvent casting, ante ciclos de radiación infrarroja de 10 segundos.

N° ciclo	Papel+ PLA R_f [%]	Papel+PLA+ MoS_2 SE 1 % R_f [%]	Papel+PLA+ MoS_2 SE 2 % R_f [%]	Papel+PLA+ MoS_2 E1 % R_f [%]	Papel+ PLA+ MoS_2 E 2 % R_f [%]
1	86	43	74	55	60
2	86	56	77	53	53
3	84	54	78	55	54

Tabla 5.4: Tasa de recuperación de la forma bicapas fabricadas por solvent casting, ante ciclos de radiación infrarroja de 10 segundos.

N° ciclo	Papel+ PLA R_r [%]	Papel+PLA+ MoS_2 SE 1 % R_r [%]	Papel+PLA+ MoS_2 SE 2 % R_r [%]	Papel+PLA+ MoS_2 E1 % R_r [%]	Papel+ PLA+ MoS_2 E 2 % R_r [%]
1	58	76	66	83	83
2	62	76	69	85	89
3	62	73	71	84	86

Analizando los resultados se puede ver que la adición de las partículas de molibdeno reduce la tasa de fijación de la forma de las bicapas, presentando un decrecimiento mayor las muestras con menor concentración de nanopartículas. Estudios han asociado la tasa de fijación con la movilidad de las cadenas del material. Cuando las muestras son deformadas a una alta temperatura todas las cadenas del polímero experimentan un nivel de deformación. Luego, al apagar la radiación, la orientación de las cadenas es preservada por los segmentos cristalizados.

Al añadir un nano-relleno, este interactúa con la estructura del polímero y aumenta la cristalización del compuesto, lo que limita la movilidad de las cadenas, haciendo que estas tiendan a cristalizar de forma más ordenada y por lo tanto se esperaría que mejoraran la tasa de fijación. Sin embargo, una mala dispersión o alta concentración de las partículas puede hacer que se generen aglomeraciones que restringen la movilidad de todas las cadenas y eso

explicaría por que las muestras con MoS_2 presentan menor tasa de fijación de forma que las bicapas con el polímero puro.

Respecto a la tasa de recuperación de la forma, se puede ver un incremento de este parámetro en todos los compósitos en relación a la bicapa con el PLA puro, siendo este incremento mayor en aquellas muestras que contienen MoS_2 exfoliado. La diferencia entre las muestras se puede asociar a las propiedades de absorción del MoS_2 en el espectro infrarrojo que hace que el material capture más radiación, calentándose más que la muestra con el polímero puro, como se vió en las curvas de temperatura versus tiempo presentadas anteriormente. A esto se suma que en su forma exfoliada aumenta el módulo elástico de los compósitos, lo que hace que se almacene una mayor cantidad de energía en estas muestras, la cual se libera al exponer las muestras a la radiación, logrando así una mayor tasa de recuperación.

5.3. Impresión 3D

5.3.1. Caracterización

El segundo mecanismo estudiado para la fabricación de los compósitos consistió en el uso de impresión 3D. Ya que cargas de 2% del nano-relleno mostraron mayor efecto en las muestras fabricadas por *solvent casting* se decidió utilizar la misma concentración en este estudio. Para caracterizar los compósitos en relación a la inclusión de las partículas de MoS_2 se trabajó con los parámetros predeterminados de la impresora para el trabajo con PLA, es decir, una velocidad de 40 mm/s, temperatura de la boquilla y la cama de 215 y 60 °C respectivamente.

5.3.1.1. Microscopia

Para estudiar la dispersión y tamaño aparente de las partículas de molibdeno se realizó una microscopia óptica a los compósitos impresos con un ángulo de 45°.

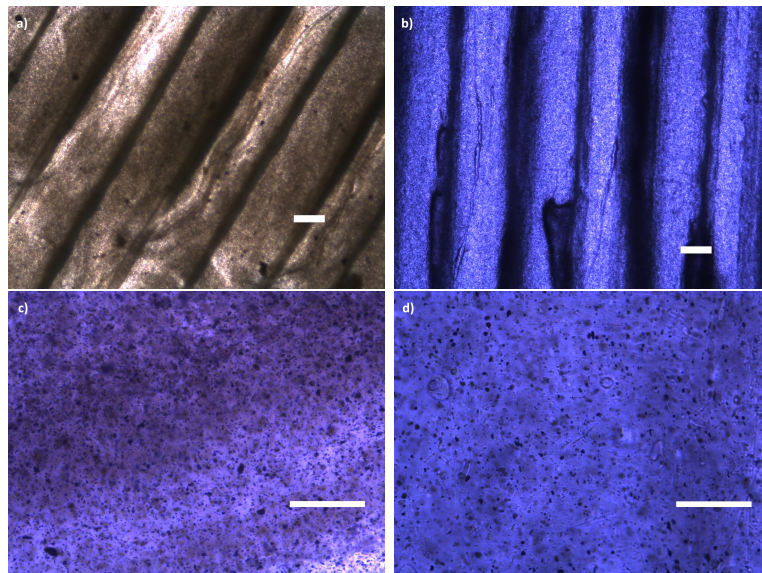


Figura 5.17: Análisis microscópico de compósitos impresos en 45°. a) PLA+ MoS_2 2%E b)PLA+ MoS_2 2% SE. Barra de escala 200 µm, c) y d) mismas composiciones con barra de escala 50 µm.

En la Figura 5.17 se presentan las imágenes obtenidas. En estas es posible distinguir los filamentos en forma de línea que produce la impresora y también la presencia de imperfecciones como es más notorio en el caso de la Figura b). Con respecto a inclusión de las partículas de MoS_2 se ve que las muestras no presentan grandes diferencias aparentes.

5.3.1.2. XRD

En la Figura 5.18 se presenta el patrón de difracción de rayos X para compósitos de PLA con una carga de MoS_2 al 2% exfoliado y en forma de *bulk*.

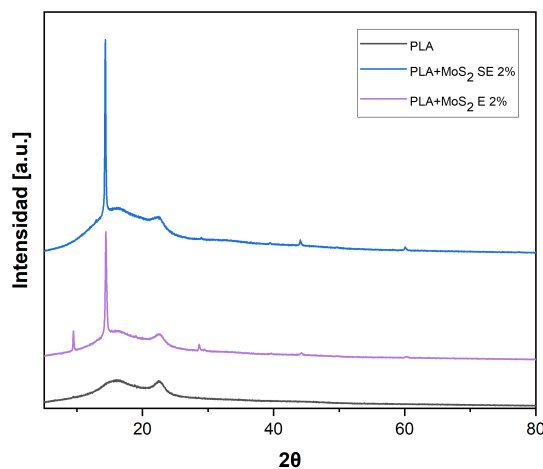


Figura 5.18: Patrones de difracción compósitos impresos.

Se observa que el patrón del PLA puro presenta dos *peaks* característicos ubicados en 2θ : 16 y 22°, si se compara la forma de estos con los obtenidos en el caso del *solvent casting*, se puede ver que estos presentan una forma más ancha, este patrón sería característico de una cristalización del PLA en forma amorfa [31], lo que se asocia al rápido enfriamiento de las muestras en el proceso de fabricación e impresión. En el caso de los polímeros con MoS_2 se ve que aparecen nuevos *peaks* ubicados en 2θ : 9 y 29, 44 y 60°, los cuales se asocian a la presencia del compuesto.

Comparando las tres muestras, se puede notar que el *peak* característico 2θ del MoS_2 : 16, aumenta su intensidad con la presencia de las partículas, siendo esta mayor en el caso del polvo sin exfoliar, lo que es un indicativo de que el proceso de exfoliación genera una diferencia en la cristalización de los compósitos.

5.3.1.3. DSC

Para el estudio de la cristalización de las muestras se realizó un estudio de la calorimetría diferencial. En la Figura 5.19 y Tabla 5.5 se presentan los resultados de la primera curva de calentamiento de las muestras. En el Anexo 2 se presentan todas las curvas del estudio.

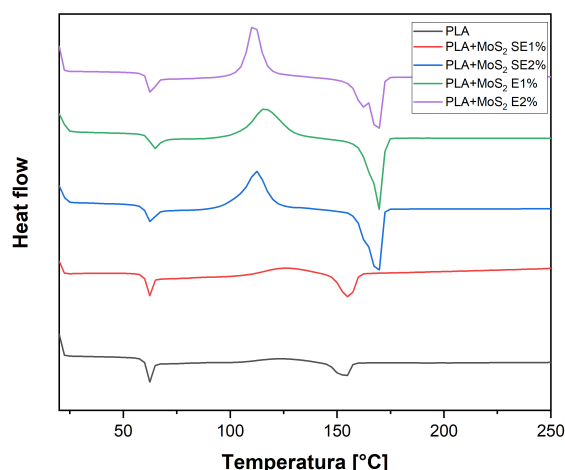


Figura 5.19: Primera curva de calentamiento calorimetría diferencial muestras impresas.

Tabla 5.5: Resumen análisis DSC de compósitos impresos, primera curva de calentamiento.

Muestra	T_g [°C]	T_{cc} [°C]	H_c [J/g]	T_m [°C]	H_m [J/g]	χ [%]
PLA I	62,4	123,0	5,3	153,0	10,0	5,0
PLA+ MoS_2 SE 1% I	62,1	125,8	12,9	154,7	15,5	2,8
PLA+ MoS_2 SE 2% I	62,9	112,4	40	168,7	46,4	3,4
PLA+ MoS_2 E 1% I	64,4	116,2	41,2	170,3	43,8	2,8
PLA+ MoS_2 E 2% I	63,2	111,2	36,3	168,5	41,6	2,8

Comparando estos resultados con las muestras fabricadas por *solvent casting* se ve un aumento en la temperatura de transición vítrea, T_g , asociado a una disminución en el volumen libre de las muestras, además de un incremento en la temperatura y entalpía de cristalización en frío, ligado al rápido enfriamiento al que son sometidas las muestras impresas, lo que hace que tiendan a cristalizar de manera amorfa, como se ve en la caracterización por DRX, y experimentar una mayor reorganización al calentarse, presentando una cristalización considerablemente menor, 5%, en comparación a los compósitos fabricados por *solvent casting* que presentan una cristalización de alrededor de un 30%.

Analizando los resultados entre las muestras impresas se nota que la temperatura de transición vítrea, T_g , presenta un leve aumento, de 2 °C, comparando las muestras con el polímero puro y aquellas con MoS_2 exfoliado. Por otro lado, la temperatura de cristalización en frío, T_{cc} , tiende a disminuir y la de fusión, T_m , a aumentar con la adición del molibdeno.

Respecto a los cambios de entalpía, se observa un aumento tanto en la cristalización en frío como en la fusión, este incremento ante la adición de nanopartículas puede ser asociado a una nucleación heterogénea que inducen las partículas, lo que genera que el polímero cristalice en diferentes fases. La presencia de polimorfismos es notoria en las muestras con

mayor concentración de molibdeno, donde la entalpía de fusión presenta dos *peaks* asociados a la fusión de diferentes fases cristalinas.

En relación a la cristalización, se nota un descenso entre las muestras con el polímero puro y aquellas con MoS_2 , similar al caso de las muestras fabricadas por *solvent casting*, alcanzando el mayor porcentaje de cristalización las muestras con el polvo sin exfoliar al 2%. La diferencia en el porcentaje de cristalización entre las muestras se puede deber a la existencia de diferentes fases cristalinas en el material y a los entrecruzamientos entre las nanopartículas.

5.3.2. Propiedades mecánicas

Para evaluar el efecto de la adición de las partículas de MoS_2 en las propiedades mecánicas de los *films*, se estudiaron las propiedades de tracción de los compósitos impresos en forma de probetas con dos diferentes ángulos, 45 y 90 %. El resumen de los resultados se presenta en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6: Propiedades mecánicas compósitos de PLA fabricados por impresión 3D.

Muestra	Módulo de Young [MPa]	Carga Rotura [MPa]	Elongación al quiebre [%]
PLA 45°	2727±67 ^a	46±7 ^a	2±0,4 ^a
PLA 90°	2654±109 ^a	52±6 ^a	3±0,03 ^a
PLA + MoS_2 SE 1 % 45°	2571±32 ^a	55±3 ^a	3±0,4 ^a
PLA + MoS_2 SE 1 % 90°	2580±280 ^a	43±1 ^a	2±0,1 ^a
PLA + MoS_2 SE 2 % 45°	2328±171 ^a	52±7 ^a	3±0,5 ^a
PLA + MoS_2 SE 2 % 90°	2613±229 ^a	43±6 ^a	2±0,1 ^a
PLA+ MoS_2 E 1 % 45°	2764±140 ^a	50±8 ^a	2±0,5 ^a
PLA+ MoS_2 E 1 % 90°	3282±165 ^b	44±4 ^a	2±0,17 ^a
PLA+ MoS_2 E 2 % 45°	2723±141 ^c	47±2 ^a	3±0,3 ^a
PLA+ MoS_2 E 2 % 90°	2814±142 ^d	42±3 ^a	2±0,2 ^a

¹Diferentes letras dentro de una misma columna difieren significativamente ($P < 0.005$), ² los resultados son expresados como un promedio \pm SD (n=3).

La incorporación de MoS_2 resulta en un leve incremento del modulo elástico, siendo este más pronunciado en las muestras con las partículas exfoliadas e impresas con un ángulo de la boquilla de 90°. Esta diferencia en el módulo se puede explicar por que las nanopartículas aumentan la rigidez del polímero al restringir la movilidad de las cadenas, lo cual se ve intensificado con una mejor dispersión de las partículas en el polímero y explica por que en el caso de los compósitos con cargas de MoS_2 exfoliado presentan mayores valores.

En relación al ángulo de impresión, la diferencia entre los valores obtenidos se puede asociar a una diferencia en la presión que genera la boquilla al imprimir y la distribución de las cargas en el material.

Respecto a los valores obtenidos por *solvent casting*, el módulo elástico de las muestras impresas es mayor, pero presentan menor elongación al quiebre. Esta diferencia se asocia a los cambios en el porcentaje y fases en que cristalizan los compósitos según el mecanismo de elaboración.

5.3.3. Análisis parámetros de impresión

La actuación de las estructuras 4D depende no solo de las propiedades intrínsecas de los materiales, sino también de los parámetros de procesamiento de la impresión. En este estudio se analizó el efecto de la velocidad de impresión, tipo de papel, porcentaje de relleno, patrón y ángulo de impresión, además de las dimensiones de las muestras (Ver Anexo 3 ejemplos de algunos parámetros la impresión). Se destaca que los cambios se fueron realizando de manera incremental, de forma de ir variando un nuevo parámetro sobre el que se obtuvo mayor curvatura anteriormente. En la Tabla 5.7 se presenta el radio de curvatura obtenido en cada configuración.

Con estos resultados se puede ver que aquellas variables que significan un mayor cambio en la curvatura son el tipo de papel, patrón de impresión, correspondiente a la estructura interna en que se imprime, porcentaje de relleno, porcentaje que determina la cantidad de plástico que rellena el modelo que se imprime y el ancho de la muestra. Recordando que mayor curvatura significa mayor flexión, se puede ver que con una configuración en que se imprime PLA sobre papel de oficina, con una velocidad de 60 mm/s, un bajo porcentaje de relleno, patrón de relleno rectilíneo y bajo grosor, se obtiene una mayor actuación.

La diferencia entre los resultados obtenidos se liga a que distintos tipos de papel presentan diferente resistencia al cambio de forma al exponer las muestras a la radiación. Por otro lado, referente al patrón y porcentaje de relleno, una trama más grande genera cambios en difusión del calor dentro de la estructura y una densidad de relleno más grande contribuye a una mayor resistencia de las muestras impresas.

Tabla 5.7: Curvatura de la bicapa de PLA- MoS_2 obtenida con diferentes parámetros de impresión, ante la aplicación de radiación infrarroja mediante una lampara ubicada a 12 cm por 60 segundos.

Variable	Dimensiones	Curvatura [mm^{-1}]
Velocidad de impresión		
60 mm/s	60*4*0.1	0.16
90 mm/s	60*4*0.1	0.13
Tipo de papel		
Papel impresora	60*4*0.1	0.38
Papel filtro	60*4*0.1	0.22
Papel mantequilla	60*4*0.1	0
Patrón de impresión		
PLA concéntrico	60*4*0.1	0.25
PLA curva	60*4*0.1	0.23
PLA octaedro	60*4*0.1	0.30
PLA rectilíneo	60*4*0.1	0.39
PLA acordes	60*4*0.1	0.15
Porcentaje de relleno		
Rectilíneo 5 %	60*4*0.1	0.39
Rectilíneo 15 %	60*4*0.1	0.23
Ángulo de relleno		
30°	60*4*0.1	0.11
45°	60*4*0.1	0.13
60°	60*4*0.1	0.28
90°	60*4*0.1	0.13
Grosor		
Rectilíneo 0.1 mm	60*4*0.1	0.38
Rectilíneo 0.5 mm	60*4*0.5	0.37
Ancho		
Rectilíneo 4 mm	60*4*0.1	0.38
Rectilíneo 8 mm	60*8*0.1	0.20
Largo		
Rectilíneo	70*4*0.1	0.32

5.3.4. Actuación bicapa

En base al estudio de los parámetros anteriores se determinó la utilización una velocidad 60 mm/s, patrón de relleno rectilíneo, un porcentaje de relleno de 5% y la utilización de papel de impresora. La temperatura de la boquilla de la impresora se mantuvo en los valores predeterminados de la impresora (210 °C) para el trabajo con PLA. En la Figura 5.20 se presenta una representación gráfica de las muestras impresas.

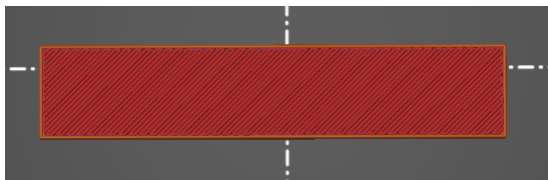


Figura 5.20: Representación gráfica muestras impresas.

Con esto se estudio el comportamiento de muestras de PLA puro y con una concentración de 2% de polvo de MoS_2 exfoliado, ya que en los estudios anteriores demostró ser el con mayor actuación. Se imprimieron muestras de dimensiones de 50 x 4 x 0.1 mm sobre papel e igual al caso de las muestras fabricadas por *solvent casting*, fueron expuestas a ciclos de radiación infrarroja mediante una lámpara IR ubicada a 12 cm de las muestras por periodos de 60 segundos. La Figura 5.21 corresponde al gráfico de la actuación en el tiempo ante ciclos de radiación.

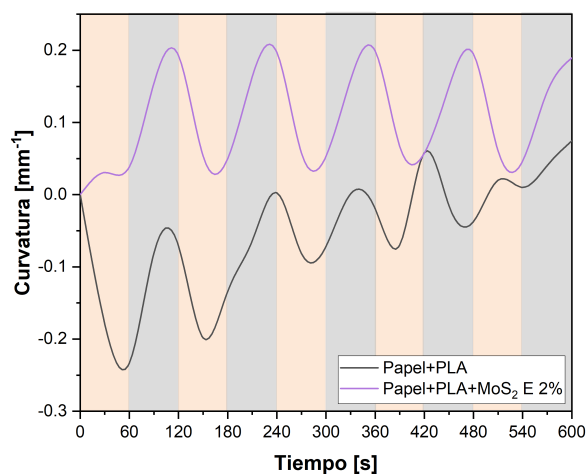


Figura 5.21: Curvaturas en el tiempo de bicapas de PLA+ MoS_2 impresas sobre papel, ante ciclos de irradiación IR mediante una lámpara a 12 cm por 60 segundos cada ciclo. Las zonas rosadas representan el tiempo de irradiación y las grises el tiempo en que esta apagada la fuente de radiación.

En esta figura se puede ver que durante el primer ciclo ambas muestras ante la exposición a la radiación tienden a curvarse de forma cóncava, siendo la muestra con el polímero puro la que alcanza una mayor curvatura, similar a la actuación vista en las bicapas fabricadas por *solvent casting*. Al igual que en el caso anterior esto se asocia a la diferencia entre la cristalización de las muestras que en el caso de las muestras impresas con MoS_2 presentan un valor de 2%, mientras que las capas de polímero puro presentan 5%.

Posteriormente al apagar la fuente de radiación se observa que el compuesto con nanopartículas tiende a curvarse de forma convexa en dirección del polímero, al igual que la muestra con el polímero puro que disminuye su curvatura cóncava, esto al igual que las muestras fabricadas por *solvent casting* se debe a la diferencia de los coeficientes de expansión térmica

de los materiales de la bicapa.

En ciclos posteriores la muestra con nanopartículas tiende a presentar un comportamiento constante, en el cual se expande ante la aplicación de la radiación y adquiere una forma curva cuando la bicapa se enfría. En el caso de la bicapa con el polímero puro se ve que la curvatura convexa disminuye ante la aplicación de más ciclos, lo que se puede asociar a la liberación de la tensión en cada deformación reversible.

Comparando esta actuación con las de las muestras fabricadas por *solvent casting*, se puede ver que las bicapas impresas alcanzan menores valores de la curvatura, 0.2 mm^{-1} frente a los 1.4 mm^{-1} que alcanzan las muestras fabricadas por solvent casting, a una misma concentración de 2% de MoS_2 exfoliado. Esto se condice con la teoría de Timoshenko, en la Ecuación 2.3 menores tasas de modulo elástico entre las muestras generan una mayor curvatura[60], en este caso considerando que el papel tiene un modulo elástico de 3G Pa, la menor tasa se obtiene con las muestras fabricadas por solvent casting que presentan un valor aproximado de 1000 MPa, en comparación con las muestras impresas que presentan 2000 MPa aproximadamente.

Respecto a la recuperación de la forma ante la aplicación de radiación, se nota que las muestras impresas presentan una mayor recuperación de la forma original, lo que se puede asociar al mayor valor en el módulo elástico que presentan estas muestras, 2300 MPa, comparado con las fabricadas por *solvent casting*, 1300 MPa, a una misma concentración de 2% de MoS_2 exfoliado, lo que permitiría que las muestras impresas almacenen y liberen mayor cantidad de energía en los ciclos.

5.3.5. Proceso de memoria de forma

Para determinar la memoria de forma de las muestras ante un proceso de programación, muestras impresas con el mismo procesamiento anterior fueron expuestas bajo la radiación infrarroja y manualmente se deformaron para que adquirieran un ángulo de 90° , posteriormente fueron expuestas a seis ciclos de radiación. Un ejemplo de la actuación de las bicapas con MoS_2 se presenta en la Figura 5.22

Las Tablas 5.8 y 5.9 presentan los resultados en la tasa de fijación de la forma y recuperación, ante ciclos de exposición a la radiación para las bicapas con el polímero puro y con la adición de nanopartículas.

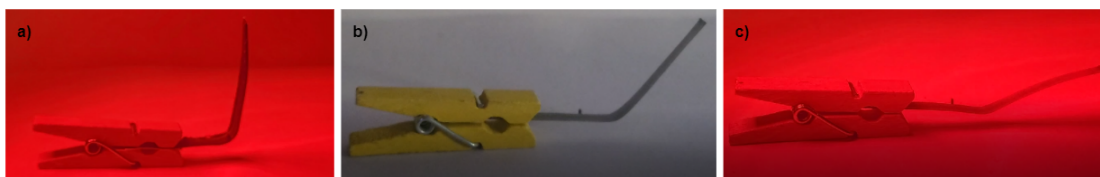


Figura 5.22: Ciclo de actuación bicapa PLA+ MoS_2 y Papel impresa, expuesta a ciclos de radiación infrarroja mediante una lampara a 12 cm por 10 segundos. a) 0 s, b) 10 s y c) 60 s. El color rojo representa las muestras siendo irradiadas.

Tabla 5.8: Tasa fijación de la forma muestras impresas.

N° ciclo	Papel+ PLA R_f [%]	Papel+ PLA+ MoS_2 E 2 % R_f [%]
1	70	53
2	72	65
3	72	72
4	73	72
5	74	74
6	73	75

Tabla 5.9: Tasa recuperación de la forma muestras impresas.

N° ciclo	Papel+PLA R_r [%]	Papel+ PLA+ MoS_2 E 2 % R_r [%]
1	50	84
2	44	83
3	43	80
4	47	76
5	42	73
6	42	73

Respecto a la tasa de fijación de la forma se puede notar que las muestras de PLA puro presentan valores más altos que las de las muestras con nanopartículas, en los primeros dos ciclos. Similar al caso de las muestras fabricadas por *solvent casting* esto se puede asociar a la restricción en la movilidad de las cadenas que genera el molibdeno. El aumento del valor con el número de ciclos se liga a una relajación de las cadenas al ser expuestas múltiples veces a la radiación.

En el caso de la tasa de recuperación de forma, se puede ver que las muestras con MoS_2 presentan valores significativamente más grandes que la bicapa con el polímero puro. Esto se puede asociar en primer lugar a la absorción del espectro infrarrojo por parte del MoS_2 que genera que los compósitos se calienten más que el polímero puro, lo que genera una relajación de las cadenas. A esto se suma la diferencia entre la cristalización y módulo de Young de las muestras, que hace que las muestras con MoS_2 almacenen mayor energía. Se destaca que con el aumento en el número de ciclos este parámetro disminuye, lo cual se asocia a los múltiples cambios en la orientación que experimentan las cadenas que termina por reducir la cantidad de energía almacenada en cada ciclo.

Comparando estos valores con los obtenidos mediante la fabricación de los compósitos por *solvent casting* se puede notar que mediante la impresión 3D se obtienen mayores tasas de fijación. Esta diferencia se puede ligar a la presencia de polimorfismos y menos fases cristalinas de las muestras impresas en comparación con las elaboradas por *solvent casting*, se sabe que la tasa de fijación es controlada por la cantidad de cadenas orientadas libres[22].

En relación a la tasa de recuperación de la forma se esperaría que las muestras impresas presenten mayores valores debido a que poseen un modulo elástico mayor, pero en este caso con ambos procesos de procesamiento se obtienen valores similares de alrededor de un 80 %.

5.4. *Soft robots*

Dentro de las aplicaciones que se pueden lograr en base a la impresión 4D y el uso de materiales inteligentes, esta la fabricación de *soft robots*, los cuales están en creciente estudio y pueden ser utilizados en múltiples áreas como sensores o actuadores.

En esta investigación se partió por el estudio de estructuras simples, en base a la deformación intrínseca que se genera en la bicapa producto de la diferencia en las propiedades de los materiales. La Figura 5.23 presenta la deformación que experimenta una estructura en forma de bicapa de PLA- MoS_2 y papel frente a la radiación, pudiendo alternar entre una forma plana y una estructura 3D en forma de flor.

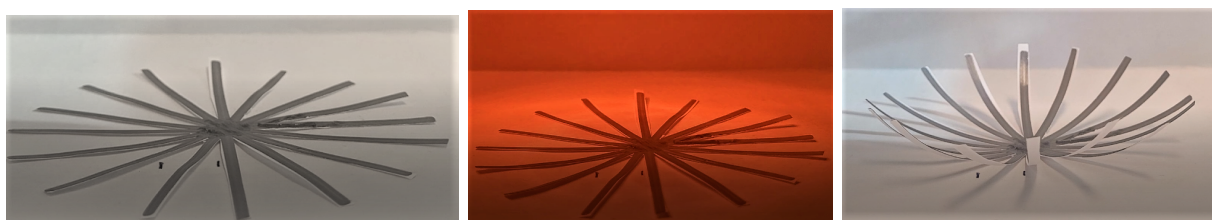


Figura 5.23: Actuación estructura 3D en forma de flor ante la exposición a radiación infrarroja, mediante una lampara a 12 cm, primer ciclo de x segundos de irradiación, ultima imagen corresponde a la forma adquirida a los x segundos de apagada la radiación.

Luego, mediante un proceso de programación es posible la construcción de estructuras más complejas, que tengan múltiples dobleces y que en base a cambios en los parámetros de fabricación, presenten diferente actuación. Para esto se trabajó en la construcción de un cubo que pueda cambiar desde una estructura plana a una 3D, de forma reversible. Como se ve en la Figura 5.24, ante la exposición a la radiación infrarroja por 25 segundos el cubo se abre y luego al apagar la fuente de radiación recupera su forma original. La estructura presenta un buen mayor rango de movimiento, pero no alcanza 100 % la reversibilidad, lo que es esperado por los estudio previos realizados. Aun así se destaca que el cambio de forma puede darse por múltiples ciclos.

Uno de los usos de esta especie de armazón podría ser la generación de envases inteligentes, en los que solo mediante la aplicación remota de calor puedan cambiar de forma reversible durante varios ciclos.

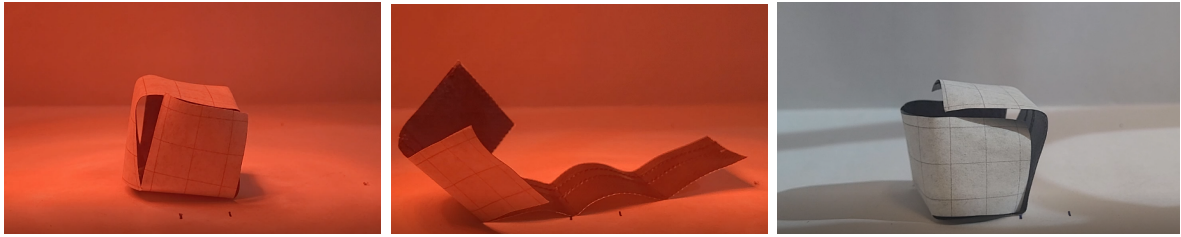


Figura 5.24: Actuación estructura en forma de cubo durante el primer ciclo de exposición a la radiación por 25 segundos con una distancia de la lampara de 12 cm, ultima imagen presenta la recuperación de la forma a los 70 segundos de apagada la radiación.

Por último, bio-inspirado en el movimiento de los guepardos se fabricó un soft-robot mediante impresión 3D que puede movilizarse sin la presencia de partes rígidas, en base a la deformación generada en la bicapa ante la aplicación de radiación.

Los guepardos durante su galope presentan dos tipos de marcha, una llamada recogida en la cual las extremidades anteriores y posteriores se acercan bajo la zona media del cuerpo, y otra extendida en la cual las extremidades se extienden hacia afuera (Ver Figura 5.25). Este movimiento mejora la longitud de la zancada, mejorando así la velocidad de marcha de los animales[82].

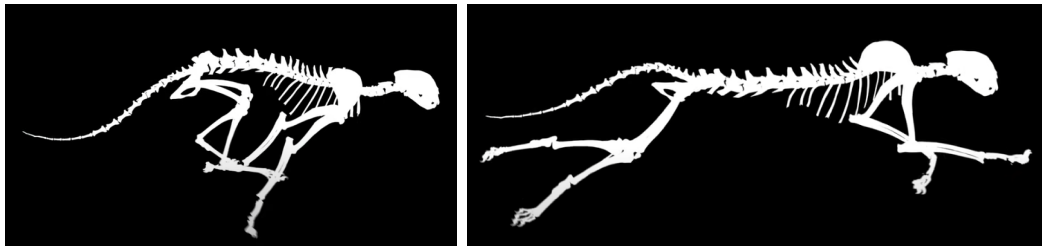


Figura 5.25: Patrón de locomoción guepardos[83].

En base a este movimiento, se diseño e imprimió una estructura con un centro y cuatro extremidades, imitando las piernas de los guepardos. Estas extremidades se programaron bajo la aplicación de radiación infrarroja para que adquirieran una forma en tres dimensiones. Luego mediante diferentes ciclos, en que se irradia la muestra por 25 segundos y se mantiene apagada por 25, la estructura tiende a extender y juntar sus extremidades, ver Figura 5.26, generando un desplazamiento de la estructura en el tiempo.

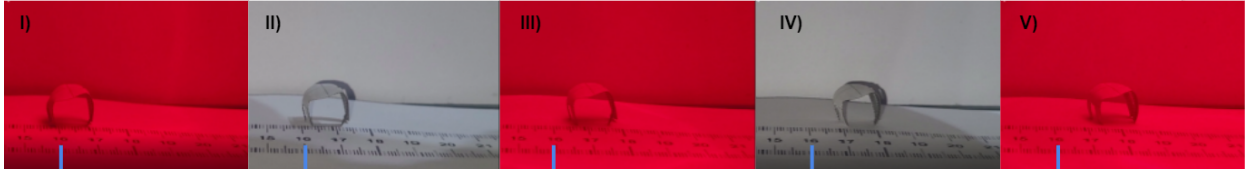


Figura 5.26: Desplazamiento soft-robot bio-inspirado ante doce ciclos de radiación infrarroja por 25 segundos cada uno, con una distancia de la lámpara de 12 cm. I) Modelo en el primer ciclo de radiación, II) modelo luego del tercer ciclo de radiación, III) modelo en sexto ciclo de radiación, IV) modelo luego del noveno ciclo de radiación, V) modelo en el doceavo ciclo de radiación.

5.5. Propuesta de mecanismo de funcionamiento

En base a los resultados anteriormente presentados se plantea el siguiente mecanismo de actuación de las bicapas en los ciclos de exposición a la radiación.

El mecanismo propuesto se basa a nivel molecular en la presencia de segmentos blandos y duros, fases cristalinas y amorfas presentes en el polímero, la adición de partículas de MoS_2 que actúan como entrecruzamientos físicos en la estructura y mejoran la capacidad de absorción infrarroja del compuesto, aumentando la temperatura del sistema, sumado a los cambios en la entropía que ocurren.

En el caso de las estructuras en forma de bicapa, en las que no se ejerce una programación sobre su forma, al inicio del primer ciclo presentan forma original plana, en un estado de baja energía. Al ser expuesta a la radiación las partículas de MoS_2 presentes en el compuesto absorben esta radiación y lo transforman en calor, el cual es traspasado a toda la estructura.

El incremento en la temperatura superando la temperatura de transición, T_g , genera que el módulo elástico del compuesto disminuya rápidamente, haciendo que esta capa se vuelva blanda y se reorganicen las cadenas cambiando la cristalización inicial, lo que se condice con la cristalización en frío presente en temperaturas cercanas a 90-100°C en las curvas de calorimetría. Esta cristalización haría que la capa del compuesto se vuelva más densa, lo que hace que el compuesto en un inicio tienda a contraerse y haga que junto con el papel se curven, durante los primeros segundos de calentamiento, de forma cóncava.

El posterior incremento en la temperatura dentro de la estructura, generaría un aumento en la entropía del sistema y ya que el papel no presenta cambios en su módulo elástico, restringe el movimiento de la bicapa y hace que el modelo tienda a mantenerse plano mientras es irradiado.

Una vez apagada la fuente de radiación las cadenas vuelven rígidas y el material cristaliza, producto del enfriamiento. Esto aumenta la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de las capas haciendo que el material se curve en dirección del polímero, como se esperaría según la teoría de Timoshenko. Adicionalmente la restricción en el movimiento de las cadenas producto del enfriamiento genera una trampa cinética que hace que se almacene la energía.

Al aplicar nuevamente la radiación, el nuevo aumento de la temperatura, provoca la liberación de la energía almacenada y un incremento en la movilidad de las cadenas de la mano con una disminución del módulo elástico, luego la restricción que ejerce el papel genera que toda la estructura vuelva a su forma original plana. Este proceso se puede aplicar en forma de ciclos repetibles y reversibles.

Memoria de forma

En el caso en que se programa la deformación de las bicapas, el primer ciclo, representado por las líneas grises de la Figura 5.27, comienza con la estructura en su forma original, luego con la aplicación de la radiación se provoca un aumento de la temperatura, que genera un incremento en la movilidad de las cadenas, la estructura se vuelve flexible y mediante la aplicación de una fuerza se puede deformar hasta lograr una forma deseada (puntos 1 al 2). Luego, mediante el enfriamiento se restringe el movimiento de las cadenas, se suprime la fuerza impuesta, fijando así la forma (punto 2 al 3). Posteriormente, con un nuevo incremento de la temperatura, aumenta la movilidad de las cadenas, se libera la energía, retornando con esto la bicapa a su forma original.

Con nuevos ciclos, ya no es necesario el proceso de programación y la estructura sigue el ciclo representado por la curva azul. La bicapa en el punto 1, presenta la forma original, luego a medida que se enfría va aumentando la deformación de la bicapa, producto de la cristalización y reorganización de las cadenas, las cuales tienden a seguir la forma impuesta por los *net-points*, que corresponden a los entrecruzamientos con las nanopartículas de MoS_2 , las cuales forman una especie de red estable dentro del compuesto. Al mismo tiempo va aumentando la energía acumulada en la estructura la cual se almacena en el compuesto.

Posteriormente, con un nuevo aumento en la temperatura, se incrementa la movilidad de las cadenas, se libera la tensión acumulada y el material tiende a expandirse siguiendo la forma del papel, el cual ejerce una fuerza para que la estructura vuelva a una configuración plana, recuperando así la forma original, punto 1. Luego, con nuevos ciclos de aplicación de radiación y enfriamiento, la bicapa va cambiando su forma reversiblemente.

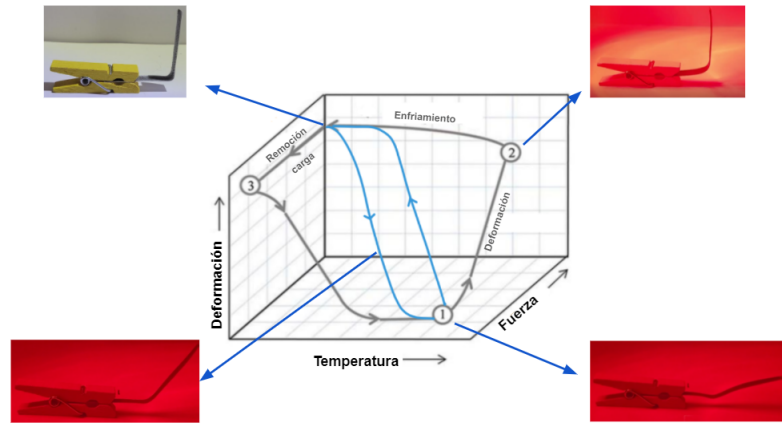


Figura 5.27: Diagrama representación ciclos cambio de forma bicapa papel- $PLA+MoS_2$.

Capítulo 6

Conclusiones

Se investigó el efecto de la adición de partículas de MoS_2 en la morfología, cristalización y propiedades termomecánicas del PLA y su posterior relación con el funcionamiento del proceso de memoria de forma del material y su respuesta frente a un estímulo fototérmico.

La caracterización por microscopía, XRD y UV-vis muestra diferencias en la morfología y dispersión de las partículas en forma de MoS_2 en forma de *bulk* y exfoliadas dentro y fuera del polímero.

El estudio del procesamiento del polímero por *solvent casting* e impresión 3D, reveló diferencias en la cristalización del polímero. Los compósitos por solvent casting tienden a cristalizar en fase α' , alcanzando porcentajes de cristalización del orden de 35 %, mientras que los fabricados mediante impresión 3D tienden a presentar fases más amorfas y polimorfismos, presentando porcentajes de cristalización del orden de 5 %.

La adición de nanopartículas de MoS_2 genera cambios en la cristalización de los compósitos, mediante el análisis de DSC se observa una disminución en el porcentaje de cristalización, la muestra con polímero puro presenta un 32 % en comparación al 19 % del compósito con una carga de 2 % de MoS_2 , en el caso de las muestras fabricadas por *solvent casting*, mientras que las elaboradas por impresión 3D presentan un cambio menor 5 % y 2 % entre las mismas muestras. Los cambios en la cristalización se ven reflejados en las propiedades térmicas y mecánicas de los compósitos.

La adición de MoS_2 en el polímero genera cambios en las propiedades térmicas del PLA, sobretodo en su forma exfoliada y con concentraciones del 2 %. Esto se ve reflejado en un aumento en la temperatura de cristalización en frío, T_{cc} , que presenta un incremento de 20 °C al comparar el polímero puro y el compósito con 2 % de MoS_2 , ambos elaborados con la técnica de *solvent casting*. Las muestras fabricadas por impresión 3D presentan una disminución de 10°C en la T_{cc} , al comparar el polímero puro y el compósito con 2 % de MoS_2 .

En relación a las propiedades mecánicas se encuentran diferencias en los compósitos según los mecanismos de fabricación. Referente al módulo elástico las muestras fabricadas por *solvent casting* presentan valores del orden de 1000 MPa, en comparación con las impresas que alcanzan valores del orden de 2000 MPa.

Se investigo la configuración óptima para irradiar las bicapas, obteniendo una mayor curvatura, con un montaje de la lampara infrarroja a 12 cm de las muestras, por un periodo de 60 segundos.

La actuación de las bicapas ante la aplicación de ciclos radiación se ve caracterizada por la adquisición de una forma curva en dirección al polímero, lo esperado según la teoría de Timoshenko. Al añadir partículas de MoS_2 se observa un cambio en la actuación de los compósitos, adquiriendo estos una mayor curvatura, en comparación al polímero puro, asociado a la diferencia en el porcentaje de cristalización de las muestras.

Una mayor concentración de nanopartículas en su forma exfoliada genera un incremento en la curvatura de las muestras, asociado al cambio en la cristalización que genera, las muestras con MoS_2 en forma de bulk presentan un valor de curvatura de 0.8 mm^{-1} versus un 1.4 mm^{-1} para la bicapa con MoS_2 exfoliado con una concentración al 2%, ambas fabricadas por *solvent casting*.

En relación a la diferencia entre los mecanismos de elaboración, los compositos fabricados por *solvent casting* adquieren mayor curvatura, 1.4 mm^{-1} , en comparación a las bicapas impresas que alcanzan valores de curvatura de 0.2 mm^{-1} , esto asociado a la diferencia entre el modulo elástico de ambos procesos.

En el proceso de memoria de forma se analizaron dos parámetros, el primero, la tasa de fijación de la forma se asocia a la presencia de segmentos cristalinos y amorfos y la dispersión de las nanopartículas que restringen el movimiento de las cadenas del polímero y mantienen la estructura del compósito. El segundo parámetro, la tasa de recuperación de la forma, se asocia a los cambios de entropía dentro del material y el módulo de Young de los compositos, que representa el almacenaje de energía en la estructura. Se observó una diferencia entre los compósitos fabricados por *solvent casting* e impresión 3D, obteniendo mayores valores de fijación de la forma en el caso de las bicapas impresas, 70% versus un 50% de las muestras fabricadas por *solvent casting*. Respecto a la tasa de recuperación de alcanzan valores similares con ambos mecanismos, entorno a un 80%.

El proceso de impresión 3D amplía las posibilidades de generación de estructuras complejas y mediante cambios en los parámetros de impresión, permite la generación de diferentes tipos y tasas de deformación. Una de las aplicaciones de estas estructuras reversibles y actuadas en base a un estímulo remoto es la construcción de *soft robots*, los cuales son prometedores para el desarrollo de envases inteligentes y la generación de estructuras que bio-inspiradas pueden movilizarse con la aplicación de un estímulo remoto.

El mecanismo de funcionamiento reversible propuesto, ante la aplicación de radiación infrarroja, se basa en las propiedades de los materiales de la bicapa, los cuales presentan diferente coeficiente de expansión térmica, la adición de fases rígidas e interacciones moleculares que generan las nanopartículas de MoS_2 , que generan cambios en la cristalización del polímero, lo que su vez supone variaciones en las propiedades térmicas y mecánicas de las muestras.

Bibliografía

- [1] Kohlmeyer, R.R. and Chen, J. 2013. Wavelength-Selective, IR Light-Driven Hinges Based on Liquid Crystalline Elastomer Composites. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52: 9234-9237.
- [2] Nature. Soft materials. [en línea] <<https://www.nature.com/subjects/soft-materials#:~:text=Soft%20materials%20are%20materials%20that,as%20most%20soft%20biological%20materials.>> [Consultado:30 Diciembre 2020].
- [3] Li Yu, Pengxiang S, Lukas Bauman and Boxin Zhao. 2020. Synergetic Combination of Interfacial Engineering and Shape-Changing Modulation for Biomimetic Soft Robotic Devices. *Langmuir*, 36, 13, 3279–3291.
- [4] Zhang, Q., Zhang, K. Hu, G. 2016. Smart three-dimensional lightweight structure triggered from a thin composite sheet via 3D printing technique. *Sci Rep* 6, 22431.
- [5] Marc Behl, Andreas Lendlein. 2007. Shape-memory polymers, *Materials Today*, Volume 10, Issue 4, Pages 20-28.
- [6] Xiaodong Wang, Niandong Jiao, Steve Tung, and Lianqing Liu. 2019. Photoresponsive Graphene Composite Bilayer Actuator for Soft Robots, *ACS Applied Materials Interfaces* 11 (33), 30290-30299.
- [7] Zhang, Q., Zhang, K. Hu, G. 2016. Smart three-dimensional lightweight structure triggered from a thin composite sheet via 3D printing technique. *Sci Rep* 6, 22431.
- [8] Guanyun Wang, Tingyu Cheng, Youngwook Do, Humphrey Yang, Ye Tao, Jianzhe Gu, Byoungkwon An, and Lining Yao. 2018. Printed Paper Actuator: A Low-cost Reversible Actuation and Sensing Method for Shape Changing Interfaces. In *Proceedings of the 2018 CHI Conference on Human Factors in Computing Systems (CHI '18)*. Association for Computing Machinery, New York, NY, USA, Paper 569, 1–12.
- [9] Rahnesin, V., Khosravi, F., Ziolkowska, D. et al. 2016. Chromatic Mechanical Response in 2-D Layered Transition Metal Dichalcogenide (TMDs) based Nanocomposites. *Sci Rep* 6, 34831.
- [10] Hamad, Kotiba. 2015. Properties and Medical Applications of Polylactic Acid: A Review. *EXPRESS Polymer Letters*. 9.
- [11] Lee Tin Sin, Abdul Razak Rahmat, Wan Aizan Wan Abdul Rahman. 2013. 1 - Overview of Poly(lactic Acid), In *Plastics Design Library, Polylactic Acid*, William Andrew Publishing.
- [12] Saara Inkinen, Minna Hakkarainen, Ann-Christine Albertsson, and Anders Södergård. 2011. From Lactic Acid to Poly(lactic acid) (PLA): Characterization and Analysis of PLA and Its Precursors. *Biomacromolecules* 12 (3), 523-532.

- [13] Shady Farah, Daniel G. Anderson, Robert Langer. 2016. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications. A comprehensive review, *Advanced Drug Delivery Reviews*, Volume 107, 2016, Pages 367-392.
- [14] Dorgan, John Lehermeier, Hans Mang, Michael. 2000. Thermal and Rheological Properties of Commercial-Grade Poly(Lactic Acid)s. *Journal of Polymers and the Environment* 8.
- [15] R.E. Cameron, A. Kamvari-Moghaddam. 2012. 5 - Synthetic bioresorbable polymers, In *Woodhead Publishing Series in Biomaterials, Durability and Reliability of Medical Polymers*, Woodhead Publishing, Pages 96-118.
- [16] Long Jiang, Jinwen Zhang. 2013. 6 - Biodegradable Polymers and Polymer Blends, In *Plastics Design Library, Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics*, William Andrew Publishing, Pages 109-128.
- [17] Pooja Takkalkar, Mark J. Tobin, Jitraporn Vongsvivut, Tapasi Mukherjee, Sabzoi Nizamuddin, Gregory Griffin, Nhol Kao. 2019. Structural, thermal, rheological and optical properties of poly(lactic acid) films prepared through solvent casting and melt processing techniques, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Volume 104, Pages 293-300.
- [18] Shady Farah, Daniel G. Anderson, Robert Langer. 2016. Physical and Mechanical Properties of PLA, and their Functions in Widespread Applications - a Comprehensive Review, *Advanced Drug Delivery Reviews*.
- [19] Steven K. Leist, Dajing Gao, Richard Chiou Jack Zhou. 2017. Investigating the shape memory properties of 4D printed polylactic acid (PLA) and the concept of 4D printing onto nylon fabrics for the creation of smart textiles, *Virtual and Physical Prototyping*.
- [20] A. Paul, C. Delcourt, M. Alexandre, P. Dege, F. Monteverde, P. Dubois, *Polym. Degrad. Stab.* 87 (2005) 535-542.
- [21] D. Wu, Y. Cheng, S. Feng, Z. Yao, M. Zhang. 2013. Crystallization Behavior of Polylactide/Graphene Composites, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 52 6731-6739.
- [22] A.M. Pinto, J. Cabral, D.A.P. Tanaka, A.M. Mendes, F.D. Magalhães. 2013. Effect of incorporation of graphene oxide and graphene nanoplatelets on mechanical and gas permeability properties of poly(lactic acid) films, *Polymer International*, 62, 33-40.
- [23] Camargo, J.C., Machado, Á.R., Almeida, E.C. et al. 2019. Mechanical properties of PLA-graphene filament for FDM 3D printing. *Int J Adv Manuf Technol* 103, 2423–2443.
- [24] U. Krishnan, M. Kaur, K. Singh, M. Kumar, A. Kumar. 2019. A synoptic review of MoS₂: Synthesis to applications, Superlattices and Microstructures
- [25] A.S. Sethulekshmi, Jitha S. Jayan, Saritha Appukkuttan, Kuruvilla Joseph. 2021. MoS₂: Advanced nanofiller for reinforcing polymer matrix, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Volume 132, 114716.
- [26] C. Ataca, H. Şahin, and S. Ciraci. 2012. Stable, Single-Layer MX₂ Transition-Metal Oxides and Dichalcogenides in a Honeycomb-Like Structure. *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (16), 8983-8999.
- [27] Fan X, Khosravi F, Rahneshin V, Shanmugam M, Loeian M, Jasinski J, Cohn RW,

- Terentjev E, Panchapakesan B. 2015. MoS₂ actuators: reversible mechanical responses of MoS₂-polymer nanocomposites to photons. *Nanotechnology*.
- [28] Smita Gajanan Naik, Mohammad Hussain K. Rabinal. 2020. Molybdenum Disulphide Heterointerfaces as Potential Materials for Solar Cells, Energy Storage, and Hydrogen Evolution. *Energy Technology*.
- [29] Xin, Wang Xing, Wei-Yi Feng, Xia-Ming Song, Lei Hu, Yuan. 2017. MoS₂ /Polymer Nanocomposites: Preparation, Properties and Applications. *Polymer Reviews*. 57.
- [30] Arlene O'Neill, Umar Khan, and Jonathan N Coleman. Preparation of High Concentration Dispersions of Exfoliated MoS₂ with Increased Flake Size, *Chemistry of Materials* 2012 24 (12), 2414-2421.
- [31] Emily P. Nguyen, Benjamin J. Carey, Torben Daeneke, Jian Zhen Ou, Kay Latham, Serge Zhuiykov, and Kouros Kalantar-zadeh. 2015. Investigation of Two-Solvent Grinding-Assisted Liquid Phase Exfoliation of Layered MoS₂, *Chemistry of Materials* 27 (1), 53-59.
- [32] Xiao Li, Hongwei Zhu. 2015. Two-dimensional MoS₂: Properties, preparation, and applications, *Journal of Materiomics*, Volume 1, Issue 1, Pages 33-44.
- [33] Shinichiro Mouri, Yuhei Miyauchi, and Kazunari Matsuda. 2013. Tunable Photoluminescence of Monolayer MoS₂ via Chemical Doping. *Nano Letters* 13 (12), 5944-5948
- [34] Samy, O.; Zeng, S.; Birowosuto, M.D.; El Moutaouakil, A. 2021. A Review on MoS₂ Properties, Synthesis, Sensing Applications and Challenges. *Crystals* 11, 355.
- [35] Manman Zhang, Kun Wang, Shaohua Zeng, Ying Xu, Wangyan Nie, Pengpeng Chen, Yifeng Zhou. 2021. Visible light-induced antibacterial effect of MoS₂: Effect of the synthesis methods, *Chemical Engineering Journal*, Volume 411, 128517.
- [36] Rahmehshin, V., Khosravi, F., Ziolkowska, D. et al. 2016. Chromatic Mechanical Response in 2-D Layered Transition Metal Dichalcogenide (TMDs) based Nanocomposites. *Sci Rep* 6, 34831 .
- [37] Castellanos-Gomez, Andres Quereda, Jorge Meulen, Herko Agraït, Nicolás Rubio-Bollinger, Gabino. 2015. Spatially resolved optical absorption spectroscopy of single- and few-layer MoS₂ by hyperspectral imaging. *Nanotechnology*. 27.
- [38] Liu H, Wu R, Tian L, Kong Y, Sun Y. 2018. Synergetic photocatalytic effect between 1 T and 2H-MoS₂ and plasmon resonance induced by Ag quantum dots. *Nanotechnology*. Jul 13;29(28):285402.
- [39] Vazirisereshk, M.R.; Martini, A.; Strubbe, D.A.; Baykara, M.Z. 2019. Solid Lubrication with MoS₂: A Review. *Lubricants*, 7, 57.
- [40] Zizhen Li, Xiangchao Meng, Zisheng Zhang, Recent Development on MoS₂-based Photocatalysis: a Review, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*.
- [41] Liu T, Liu Z. 2D MoS₂ Nanostructures for Biomedical Applications. *Adv Healthc Mater*. 2018 Apr.
- [42] Matusinovic, Z.; Shukla, R.; Manias, E.; Hogshead, C. G.; Wilkie, C. A. 2012. Polystyrene/molybdenum disulfide and poly(methyl methacrylate)/molybdenum disulfide nanocomposites with enhanced thermal stability, *Polym. Degrad. Stabil.* 97, 2481–2486.

- [43] Zhou, K. Q.; Liu, J. J.; Shi, Y. Q.; Jiang, S. H.; Wang, D.; Hu, Y.; Gui, Z. 2015. "MoS₂ nano layers grown on carbon nanotubes: An advanced reinforcement for epoxy composites", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 6070–6081.
- [44] P. Chen, X. Liang, Y. Xu, Y. Zhou, W. Nie. 2018. Enhanced thermal and mechanical properties of PLA/MoS₂ nanocomposites synthesized via the in-situ ring-opening polymerization, *Applied Surface Science*. .
- [45] Wang, Kaojin Jia, Yong-Guang Zhao, Chuan Zhu, X. 2019. Multiple and two-way reversible shape memory polymers: Design strategies and applications. *Progress in Materials Science*. 105.
- [46] Mehrshad Mehrpouya, Henri Vahabi, Shahram Janbaz, Arash Darafsheh, Thomas R. Mazur, Seeram Ramakrishna. 2021. 4D printing of shape memory polylactic acid (PLA), *Polymer*, Volume 230, 124080.
- [47] Lewis, Christopher Dell, Elizabeth. 2016. A review of shape memory polymers bearing reversible binding groups. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 54.
- [48] Zhao, Qian Qi, H. Xie, Tao. 2015. Recent Progress in Shape Memory Polymer: New Behavior, Enabling Materials, and Mechanistic Understanding. *Progress in Polymer Science*.
- [49] Mohammad Amini, Kouros Hasheminejad, Abbas Montazeri. 2020. Experimentally guided MD simulation to enhance the shape memory behavior of polymer-based nanocomposites: Towards elaborating the underlying mechanism, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Volume 138, 106055.
- [50] Qinghao Meng, Jinlian Hu. 2009. A review of shape memory polymer composites and blends, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Volume 40, Issue 11, Pages 1661-1672.
- [51] Chen, L., Li, W., Liu, Y., Leng, J. 2016. Nanocomposites of epoxy-based shape memory polymer and thermally reduced graphite oxide: Mechanical, thermal and shape memory characterizations. *Composites Part B: Engineering*, 91, 75-82.
- [52] Yu, J., Xia, H., Teramoto, A., Ni, Q. Q. 2018. The effect of hydroxyapatite nanoparticles on mechanical behavior and biological performance of porous shape memory polyurethane scaffolds. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 106(1), 244-254.
- [53] Yiping Liu, Ken Gall, Martin L Dunn, Patrick McCluskey. 2004. Thermomechanics of shape memory polymer nanocomposites, *Mechanics of Materials*, Volume 36, Issue 10, Pages 929-940.
- [54] Zeng, Siyuan; Gao, Yicong; Feng, Yixiong; Zheng, Hao; Qiu, Hao; Tan, Jianrong. 2019. Programming the deformation of a temperature-driven bilayer structure in 4D printing. *Smart Materials and Structures*, 28(10), 105031.
- [55] L.-T. Lim, R. Auras, M. Rubino. 2008. Processing technologies for poly(lactic acid), *Progress in Polymer Science*, Volume 33, Issue 8, Pages 820-852.
- [56] Lenan, Zhang Lu, Zhengmao Song, Youngsup Zhao, Lin Bhatia, Bikram Bagnall, Kevin Wang, Evelyn. 2019. Thermal Expansion Coefficient of Monolayer Molybdenum Disulfide Using Micro-Raman Spectroscopy. *Nano Letters*. 19.

- [57] Amjadi, M., Sitti, M. 2018. Self-Sensing Paper Actuators Based on Graphite–Carbon Nanotube Hybrid Films. *Adv. Sci.*, 5, 1800239.
- [58] S R, Madeshwaran Ren, Jayaganthan Ramachandran, Velmurugan Gupta, N.K. Manzhurov, Alexander. 2018. Mechanical and thermal properties of MoS₂ reinforced epoxy nanocomposites. *Journal of Physics: Conference Series*. 991.
- [59] Du, J. and Cheng, H.-M. 2012. The Fabrication, Properties, and Uses of Graphene/-Polymer Composites. *Macromol. Chem. Phys.*, 213: 1060-1077.
- [60] Yanan Wang, Xiang Li. 2021. 4D-printed bi-material composite laminate for manufacturing reversible shape-change structures, *Composites Part B: Engineering*, Volume 219.
- [61] Xiaoxia, Le Wei, lu Zhang, Jiawei Chen, Tao. 2019. Recent Progress in Biomimetic Anisotropic Hydrogel Actuators. *Advanced Science*. 6.
- [62] Wei Wang, Chenzhe Li, Maenghyo Cho, and Sung-Hoon Ahn. 2018. Soft Tendril-Inspired Grippers: Shape Morphing of Programmable Polymer–Paper Bilayer Composites. *ACS Applied Materials Interfaces* 10.
- [63] Mao, Y., Ding, Z., Yuan, C. et al. 2016. 3D Printed Reversible Shape Changing Components with Stimuli Responsive Materials. *Sci Rep* 6, 24761.
- [64] Wu W, Ye W, Wu Z, Geng P, Wang Y, Zhao J. 2017. Influence of Layer Thickness, Raster Angle, Deformation Temperature and Recovery Temperature on the Shape-Memory Effect of 3D-Printed Polylactic Acid Samples. *Materials (Basel)*. Aug 19;10(8):970.
- [65] Hu, Fuwen Lyu, Limei He, Yunhua. 2019. A 3D Printed Paper-Based Thermally Driven Soft Robotic Gripper Inspired by Cabbage. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*.
- [66] Hua, Dechuan Zhang, Xiaoqin Ji, Zhongying Changyou, Yan Yu, Bo Li, Yuan-dong Wang, Xiaolong Zhou, Feng. 2018. 3D Printing of Shape Changing Composites for Constructing Flexible Paper-Based Photothermal Bilayer Actuator. *Journal of Materials Chemistry C*. 6.
- [67] El-Atab, N., Mishra, R.B., Al-Modaf, F., Joharji, L., Alsharif, A.A., Alamoudi, H., Diaz, M., Qaiser, N. and Hussain, M.M. 2020. Soft Actuators for Soft Robotic Applications: A Review. *Adv. Intell. Syst.*, 2: 2000128.
- [68] Mehrpouya, M., Azizi, A., Janbaz, S. and Gisario, A. 2020. Investigation on the Functionality of Thermoresponsive Origami Structures. *Adv. Eng. Mater.*, 22: 2000296.
- [69] Ge, Q., Sakhaei, A. H., Lee, H., Dunn, C. K., Fang, N. X., et al. 2016. “Multimaterial 4D Printing with Tailorable Shape Memor Polymers,” *Scientific Reports*, Vol. 6, Paper No. 31110.
- [70] Q. Ge, C.K. Dunn, H.J. Qi, M.L. Dunn. 2014. Active origami by 4D printing *Smart Mater. Struct.*, 23, p. 094007.
- [71] Baker, Anna Bates, Simon Llewellyn-Jones, Thomas Valori, Laurie Dicker, Michael Trask, Richard. 2018. 4D printing with robust thermoplastic polyurethane hydrogel-elastomer trilayers. *Materials Design*. 163.
- [72] Samikannu, Sathiyar Ahmad, Harith Chong, Wu Lee, Say Sivaraj, Sivabalan. 2015. Evolution of the Polarizing Effect of MoS₂. *IEEE Photonics Journal*. 7. 1-1.

- [73] Radisavljevic, B., Radenovic, A., Brivio, J. et al. Single-layer MoS₂ transistors. *Nature Nanotech* 6, 147–150. 2011. Radisavljevic, B., Radenovic, A., Brivio, J. et al. Single-layer MoS₂ transistors. *Nature Nanotech* 6, 147–150.
- [74] Raza, A., Kumar, U., Haider, A., Naz, S., Haider, J., Ul-Hamid, A., Kanoun, M. B. 2021. Liquid-phase exfoliated MoS₂ nanosheets doped with p-type transition metals: a comparative analysis of photocatalytic and antimicrobial potential combined with density functional theory. *Dalton Transactions*, 50(19), 6598–6619.
- [75] Byun, Youngjae Whiteside, Scott Thomas, R.L. Dharman, Mahalaxmi Hughes, Jeremy Kim, Young. 2012. The effect of solvent mixture on the properties of solvent cast polylactic acid (PLA) film. *Journal of Applied Polymer Science*. 124.
- [76] Cocca Mariacristina, Laura, Maria, Di Lorenzo, Maria Laura Malinconico, Mario Frezza, Vincenzo. 2011. Influence of crystal polymorphism on mechanical and barrier properties of poly(L-lactic acid). *European Polymer Journal - EUR POLYM J*. 47.
- [77] Tábi, Tamás Hajba, S. Kovacs, Jozsef. 2016. Effect of crystalline forms (α' and α) of Poly(lactic acid) on its mechanical, thermo-mechanical, heat deflection temperature and creep properties. *European Polymer Journal*. 82.
- [78] Antti Paajanen, Jukka Vaari, Tuukka Verho. 2019. Crystallization of cross-linked polyethylene by molecular dynamics simulation, *Polymer*, Volume 171, Pages 80-86.
- [79] Sajjad Saeidlou, Michel A. Huneault, Hongbo Li, Chul B. Park. 2012. Poly(lactic acid) crystallization, *Progress in Polymer Science*, Volume 37, Issue 12, Pages 1657-1677.
- [80] Jianling Wang, Lihua Sui, Jia Huang, Lu Miao, Yubing Nie, Kuansong Wang, Zhichun Yang, Qiong Huang, Xue Gong, Yayun Nan, Kelong Ai. 2021. MoS₂-based nanocomposites for cancer diagnosis and therapy, *Bioactive Materials*, Volume 6, Issue 11, 2021, Pages 4209-4242, ISSN 2452-199X.
- [81] Jiang, H., Fang, H., Wang, D. and Sun, J. 2020, Spray-Coated Commercial PTFE Membrane from MoS₂/LaF₃/PDMS Ink as Solar Absorber for Efficient Solar Steam Generation. *Sol. RRL*, 4: 2000126.
- [82] Kamimura, T., Aoi, S., Higurashi, Y. et al. 2021. Dynamical determinants enabling two different types of flight in cheetah gallop to enhance speed through spine movement. *Sci Rep* 11, 9631.
- [83] National Geographic. The Science of a Cheetah's Speed. [en línea] <[shorturl.at/ovyP4](#)> [Consultado: 24 Enero 2022]
- [84] Prusa printers. Everything you need to know about infills. [en línea] https://blog.prusaprinters.org/everything-you-need-to-know-about-infills_43579/ [Consultado:22 Febrero 2022].
- [85] Enabling the future. Tech Talk Thursday: Intro to 3D Printing. [en línea] <https://enablingthefuture.org/2014/11/13/tech-talk-thursday-intro-to-3d-printing/> [Consultado:22 Febrero 2022].

Anexos

Anexo A

Termogramas DSC muestras *solvent casting*

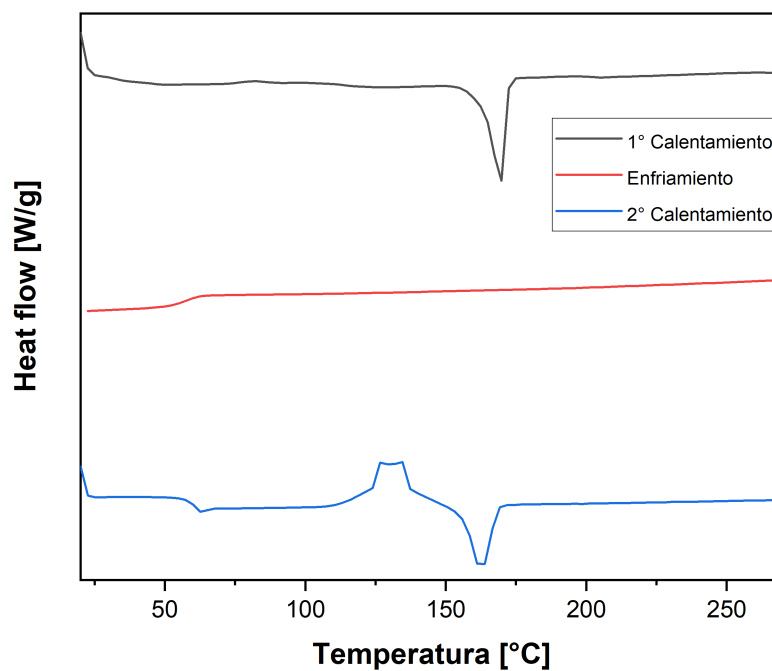


Figura A.1: Termograma DSC compuesto PLA.

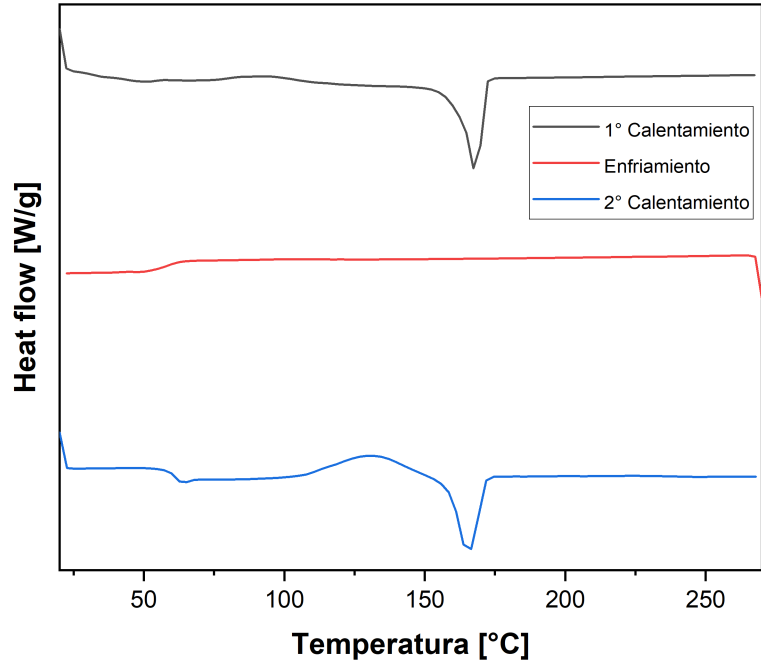


Figura A.2: Termograma DSC compósito PLA+ MoS_2 SE 1%.

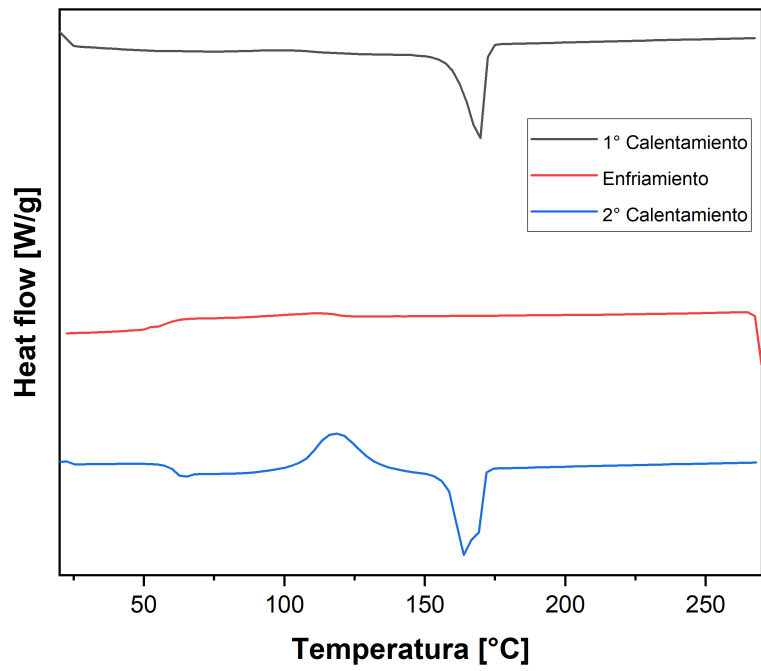


Figura A.3: Termograma DSC compósito PLA+ MoS_2 SE 2%.

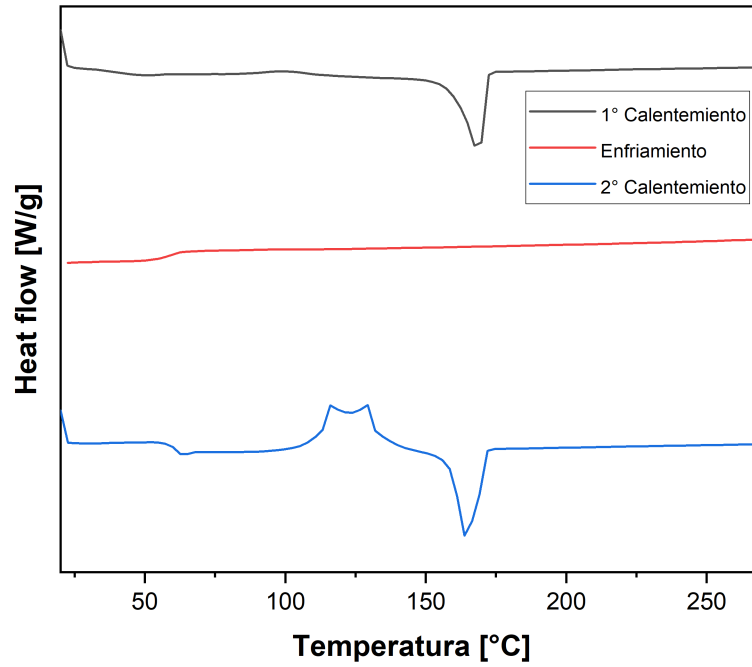


Figura A.4: Termograma DSC compuesto PLA+ MoS_2 E 1%.

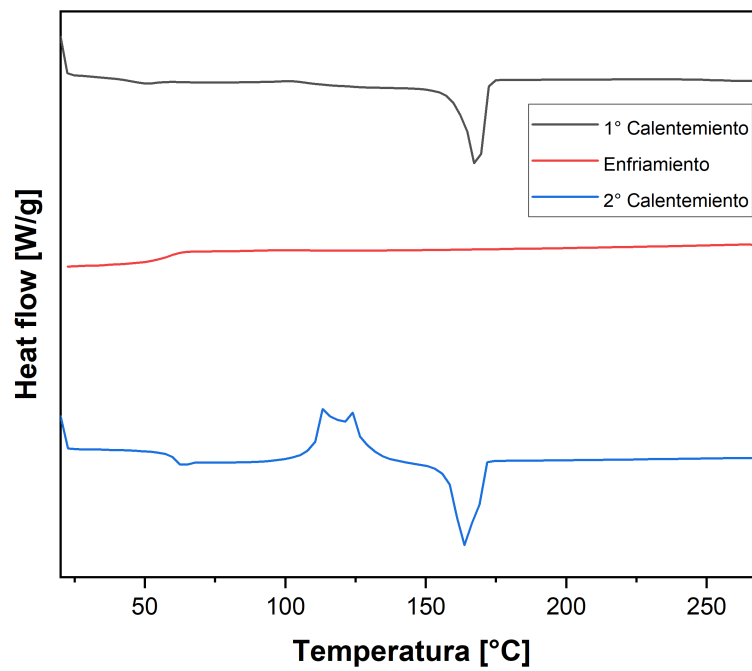


Figura A.5: Termograma DSC compuesto PLA+ MoS_2 E 2%.

Anexo B

Termogramas DSC muestras impresas

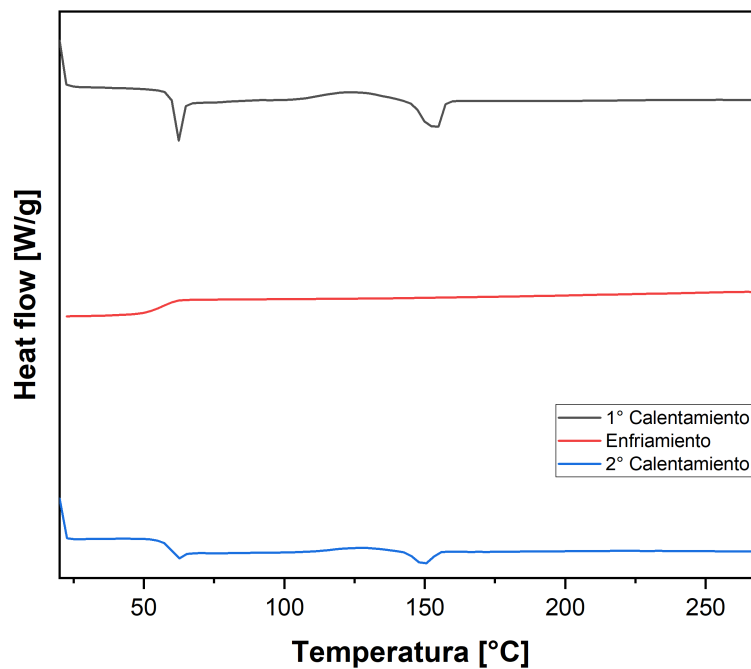


Figura B.1: Termograma DSC compuesto PLA.

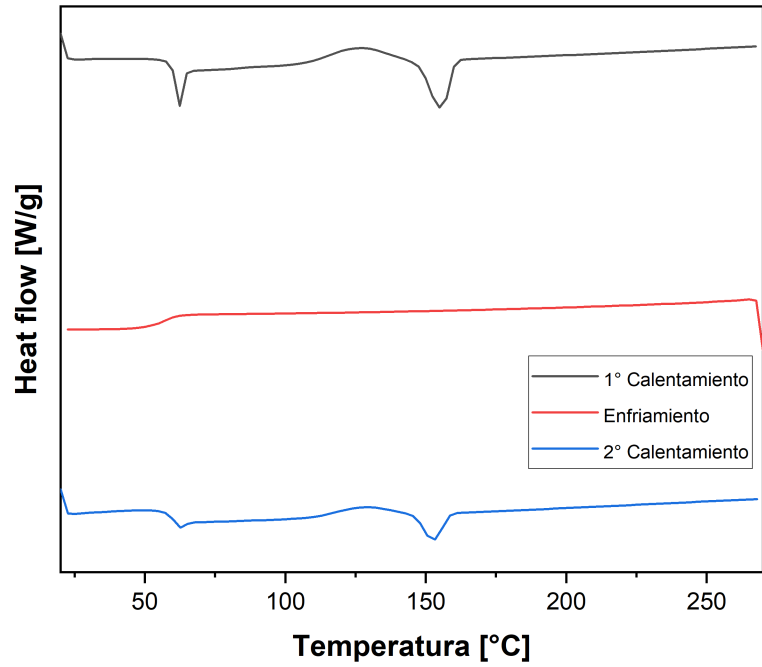


Figura B.2: Termograma DSC compuesto PLA+ MoS_2 SE 1 %.

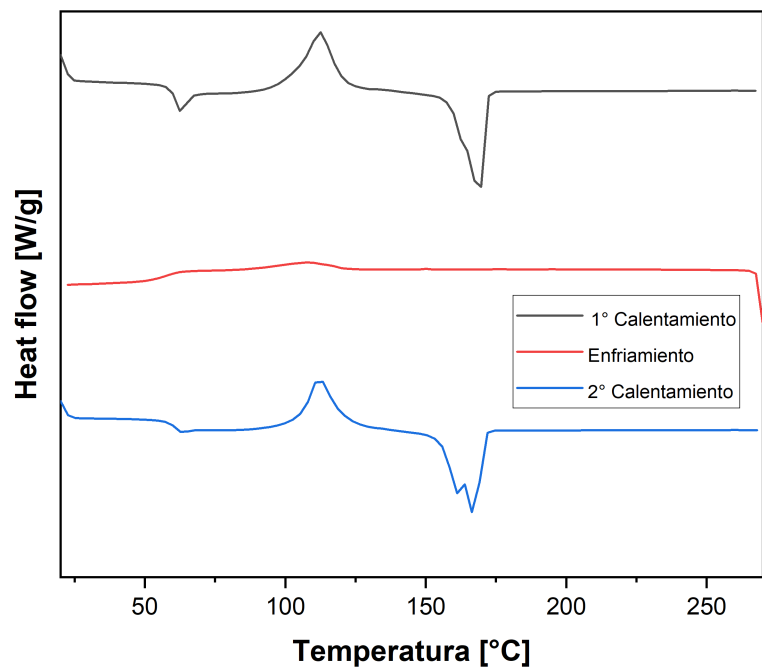


Figura B.3: Termograma DSC compuesto PLA+ MoS_2 SE 2 %.

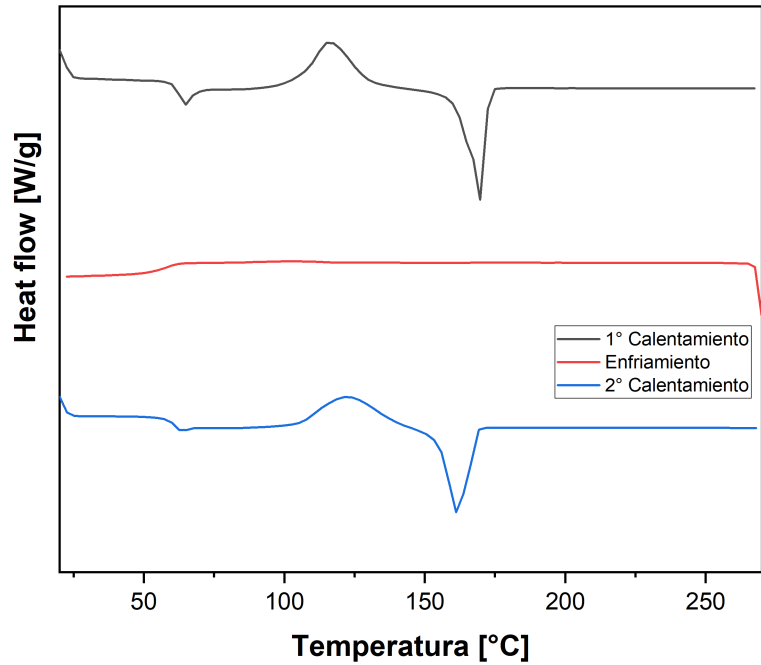


Figura B.4: Termograma DSC compuesto PLA+ MoS_2 E 1 %.

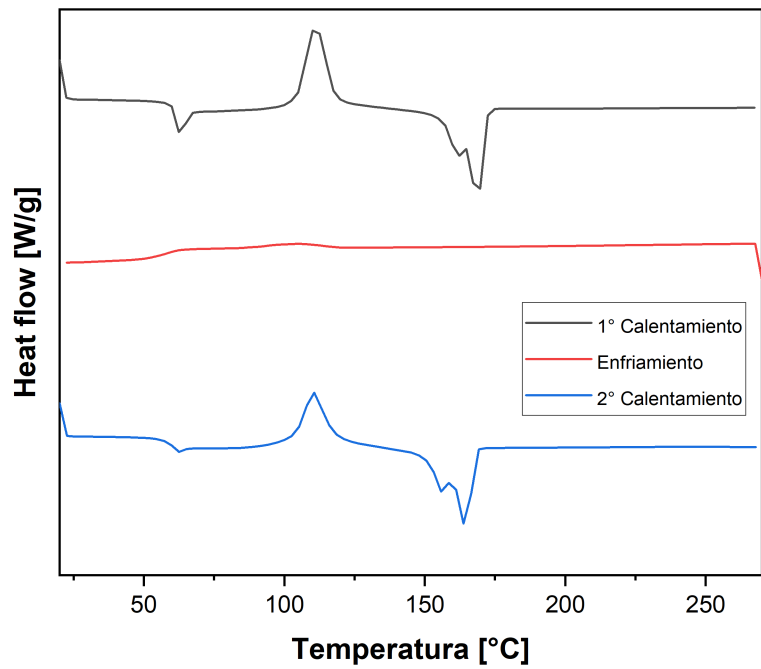


Figura B.5: Termograma DSC compuesto PLA+ MoS_2 E 2 %.

Anexo C

Parámetros de impresión

Las impresoras 3D permiten variar el interior de los objetos impresos, de forma de poder ahorrar en material y disminuir el tiempo de impresión. El interior de los objetos impresos se llama relleno y puede ser impreso en una variedad de patrones como los presentados en la Figura C.1 y dependiendo del porcentaje de relleno seleccionado, que puede ir de 0 a 100 %, siendo 0 % hueco y 100 % completamente sólido, se cambia la densidad de los objetos impresos. En la Figura C.2 se presenta un ejemplo de figuras impresas con diferentes porcentajes de relleno.

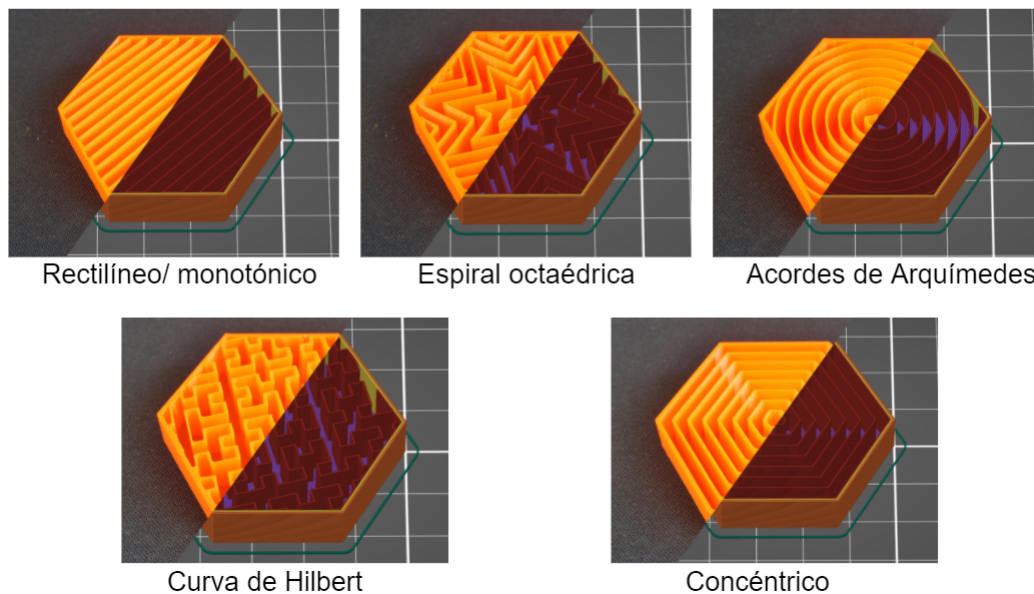


Figura C.1: Patrones de impresión 3D[84].

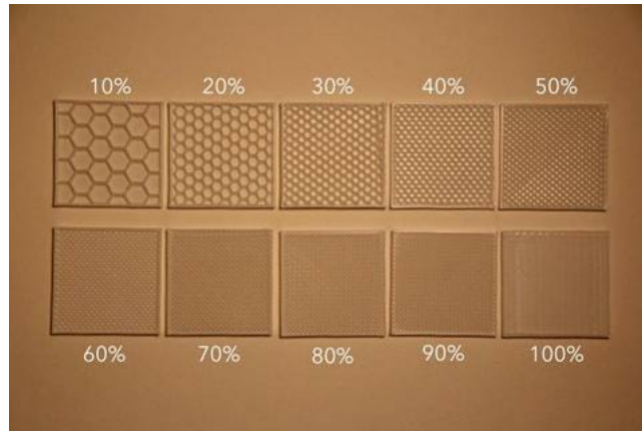


Figura C.2: Ejemplo de porcentajes de relleno[85].

A continuación en la Figura C.3 se presentan las curvaturas obtenidas en muestras de bicapas de PLA y papel, impresas con diferentes patrones de impresión, luego de ser expuestas a un ciclo de radiación infrarroja por 60 segundos.

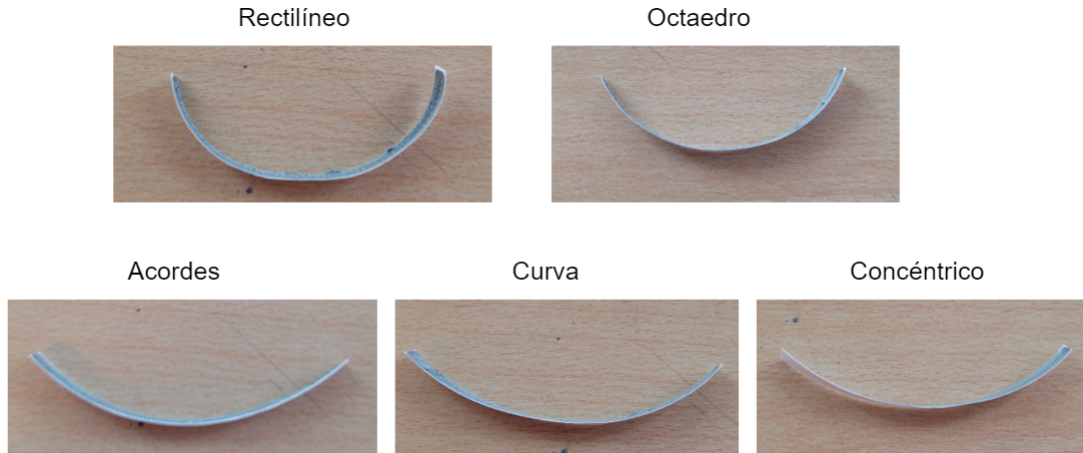


Figura C.3: Curvaturas obtenidas de los diferentes patrones de impresión 3D.