



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

**APLICACIÓN DE DISULFURO DE MOLIBDENO PARA CONSTRUCCIÓN  
DE ESTRUCTURAS AUXÉTICAS INTELIGENTES MEDIANTE IMPRESIÓN  
3D**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

CRISTÓBAL NOLASCO SALDÍAS ACUÑA

PROFESOR GUÍA:  
HUMBERTO PALZA CORDERO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
RAÚL QUIJADA ABARCA  
FRANCK QUERO

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por:  
FONDECYT Proyecto 1200093

SANTIAGO DE CHILE  
2023

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR  
AL TÍTULO DE: INGENIERO CIVIL QUÍMICO  
POR: CRISTÓBAL NOLASCO SALDÍAS ACUÑA  
FECHA: 2023  
PROF. GUÍA: HUMBERTO PALZA

## APLICACIÓN DE DISULFURO DE MOLIBDENO PARA CONSTRUCCIÓN DE ESTRUCTURAS AUXÉTICAS INTELIGENTES MEDIANTE IMPRESIÓN 3D

El desarrollo de materiales inteligentes se vale del estudio de las propiedades de ciertos materiales capaces de responder a estímulos mediante algún cambio en sus propiedades. Un ejemplo de este tipo de material son los polímeros con memoria de forma (SMP), cuya capacidad de deformarse les otorga aplicabilidad en el diseño de materiales con respuesta inteligente. Uno de estos polímeros es el ácido poliláctico (PLA), un poliéster reciclable, biodegradable y de bajo costo, características que lo han convertido en un material de amplio uso en la impresión 3D. El objetivo del trabajo es diseñar estructuras auxéticas (materiales con coeficiente de Poisson negativo) inteligentes mediante la impresión 3D de PLA combinado con disulfuro de molibdeno ( $MoS_2$ ), compuesto que presenta gran absorción de luz del espectro cercano al infrarrojo (NIR) en particular cuando se encuentra en forma exfoliada, en conjunto con papel para formar bicapas con deformación reversible.

Se elaboraron compósitos de PLA con 1 % de  $MoS_2$  (en su forma original y como exfoliado) mediante dos métodos de fabricación: moldeo por solvente (SC) e impresión 3D (I3D). La adición de  $MoS_2$  produjo un aumento en la rigidez del material (reflejado en el módulo elástico) respecto al polímero puro. Se observó además una diferencia pronunciada en dicho módulo al comparar entre compósitos SC y compósitos I3D, mostrando los primeros valores considerablemente por debajo de los obtenidos para los compósitos impresos (rango 2000 a 3500 MPa), diferencia atribuible a un efecto plastificante fruto del proceso de SC.

Al combinar los diferentes compósitos con papel, se obtuvieron bicapas con respuesta reversible frente a dos estímulos: placa calefactora a 100 °C y luz NIR. Se observó que la adición de  $MoS_2$  al 1 % posee un efecto favorable en la respuesta de las bicapas a la luz NIR aumentando la curvatura que alcanzan, en particular cuando las partículas de  $MoS_2$  se encuentran exfoliadas. No se observó un efecto significativo del  $MoS_2$  en la curvatura de las bicapas en placa calefactora, lo que muestra una respuesta selectiva de las mismas al tipo de estímulo.

Se fabricaron estructuras auxéticas con PLA puro y PLA con  $MoS_2$  exfoliado y se compararon sus respuestas al ser expuestas a placa calefactora y luz NIR, obteniéndose que la estructura con PLA y  $MoS_2$  exfoliado presenta una expansión en un porcentaje similar a la estructura con PLA puro cuando son estimuladas en placa calefactora, pero una expansión sustancialmente mayor (diferencia mayor al 50 % en los coeficientes de Poisson) cuando ambas son estimuladas con luz NIR, consiguiendo con ello una estructura auxética con comportamiento inteligente.

*Dedicado a todas las personas  
que hicieron este trabajo posible.*

# Agradecimientos

Agradecimientos al profesor Humberto Palza, por su apoyo constante y su retroalimentación durante el trabajo, además de su excelente disposición.

Agradecimientos a Juan Benavides y a las personas del laboratorio de polímeros por su enorme ayuda y apoyo durante el desarrollo de este trabajo.

Agradecimientos a Gina por su gran ayuda y gestión.

Agradecimientos a FONDECYT por el financiamiento de este trabajo.



# Tabla de Contenido

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Estado del arte</b>	<b>2</b>
2.1. Polímeros con memoria de forma . . . . .	2
2.2. Impresión 3D . . . . .	3
2.3. Ácido poliláctico (PLA) . . . . .	4
2.3.1. Disulfuro de molibdeno . . . . .	8
2.4. Bicapas de Timoshenko . . . . .	9
2.5. Materiales auxéticos . . . . .	14
<b>3. Objetivos</b>	<b>16</b>
3.1. Objetivo general . . . . .	16
3.2. Objetivos específicos . . . . .	16
<b>4. Metodología</b>	<b>17</b>
4.1. Materiales . . . . .	17
4.2. Procedimiento experimental . . . . .	17
4.2.1. Exfoliación de partículas . . . . .	17
4.2.2. Elaboración de compósitos . . . . .	18
4.2.2.1. Compósitos elaborados mediante moldeo por solvente . . . . .	18
4.2.2.2. Compósitos elaborados mediante impresión 3D . . . . .	18
4.2.3. Caracterización de partículas . . . . .	18
4.2.4. Caracterización de compósitos . . . . .	18
4.2.4.1. Difracción de rayos X . . . . .	18
4.2.4.2. Propiedades mecánicas . . . . .	18
4.2.4.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) . . . . .	19
4.2.5. Estímulos y caracterización de actuación . . . . .	19
4.2.6. Fabricación de bicapas . . . . .	21
4.2.7. Estudio de efecto bicapa . . . . .	21
4.2.8. Actuación de bicapas . . . . .	21
4.2.8.1. Estudio de actuación de bicapas de compósito SC en papel . . . . .	21
4.2.8.2. Estudio de actuación de bicapas obtenidas mediante impresión 3D . . . . .	22
4.2.8.2.1. Estudio de características de bicapa . . . . .	22
4.2.8.2.2. Efecto de disulfuro de molibdeno . . . . .	22
4.2.9. Estructuras auxéticas . . . . .	22
<b>5. Resultados y discusiones</b>	<b>23</b>

5.1.	Caracterización . . . . .	23
5.1.1.	Caracterización de partículas . . . . .	23
5.1.2.	Caracterización de compósitos . . . . .	24
5.1.2.1.	Difracción de rayos X . . . . .	24
5.1.2.2.	Propiedades mecánicas . . . . .	26
5.1.2.3.	Calorimetría diferencial de barrido . . . . .	26
5.2.	Estudio de efecto bicapa . . . . .	29
5.2.1.	Lámina de PLA puro (SC) . . . . .	29
5.2.2.	Lámina de PLA puro (I3D) . . . . .	31
5.2.3.	Lámina de PLA puro removida de papel (I3D) . . . . .	32
5.2.4.	Bicapa (I3D) . . . . .	33
5.3.	Actuación de bicapas . . . . .	36
5.3.1.	Estudio de actuación de bicapas de compuesto SC en papel . . . . .	36
5.3.2.	Estudio de actuación de bicapas obtenidas mediante impresión 3D . . . . .	38
5.3.2.1.	Estudio de características de bicapa . . . . .	38
5.3.2.1.1	Efecto de la geometría y estructura de bicapa . . . . .	38
5.3.2.1.2	Efecto del espesor del PLA sobre el papel . . . . .	40
5.3.2.1.3	Efecto del número de líneas . . . . .	43
5.3.2.2.	Efecto de disulfuro de molibdeno . . . . .	49
5.3.3.	Estructuras auxéticas . . . . .	51
<b>6.</b>	<b>Problemas experimentales y proyecciones</b>	<b>54</b>
<b>7.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>57</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>59</b>
	<b>Anexos</b>	<b>65</b>
A.	Dimensiones de estructuras auxéticas . . . . .	66
B.	Cálculo del radio de curvatura en base a ángulo . . . . .	67

# Índice de Tablas

5.1.	Resumen de propiedades mecánicas de compósitos elaborados por SC . . . . .	26
5.2.	Resumen de propiedades mecánicas de compósitos elaborados por impresión 3D. . . . .	26
5.3.	Resumen de resultados segunda curva de calentamiento, compósitos SC. . . . .	27
5.4.	Resumen de resultados segunda curva de calentamiento, compósitos impresos. . . . .	28
A.1.	Dimensiones de las estructuras durante actuación en placa calefactora, en el momento inicial (I) y tras 60 segundos de calentamiento (C) . . . . .	66
A.2.	Dimensiones de las estructuras durante irradiación con luz NIR, instante inicial (0 segundos) y final (60 segundos). . . . .	66

# Índice de Ilustraciones

2.1.	Ilustración de los diferentes tipos de memoria de forma de los SMP [9]. . . . .	3
2.2.	Ilustración de la impresión 3D por FDM, donde un extrusor móvil elabora un objeto mediante la deposición de material fundido. Elaboración propia. . . . .	4
2.3.	Ejemplo de memoria de forma de un anillo de PLA a nivel macroscópico. Elaboración propia. . . . .	5
2.4.	Ilustración de la deposición en fundido de tiras de PLA durante impresión 3D, formando una capa activa. Fuente: [19]. . . . .	6
2.5.	Efecto de la orientación de las tiras de PLA en el plegamiento y deformación de las láminas. Fuente: [19]. . . . .	6
2.6.	Ejemplos de estructuras 3D origami formadas a partir de capas semi-pasivas planas. Fuente: [19] . . . . .	7
2.7.	Ejemplo de dobleces en serie tras calentamiento, permitiendo formar una estructura en forma de flor. Fuente: [19] . . . . .	7
2.8.	Bicapa formada por dos materiales de diferente expansión térmica y su flexión al calentarse. Elaboración propia. . . . .	9
2.9.	Transformación de una hoja plana de filamentos PLA sobre papel, por efecto de temperatura. Fuente: [46] . . . . .	12
2.10.	Formación de una estructura ortogonal a partir de dobleces de una hoja plana de bicapa PLA/papel, activados por temperatura. Fuente: [46] . . . . .	12
2.11.	Bicapa de compuesto/papel y su deformación al aplicarse voltaje. Fuente: [47] .	13
2.12.	Ilustración del comportamiento de un material auxético en comparación a un material no auxético. Elaboración propia. . . . .	14
2.13.	Ejemplos de geometrías auxéticas [52]. . . . .	15
4.1.	Ilustración de un ciclo de actuación en luz, consistente en una irradiación durante un tiempo $t_i$ seguido de un reposo durante un tiempo $t_r$ . . . . .	19
4.2.	Ilustración de un ciclo de actuación en placa, consistente en un calentamiento en placa a 100 °C durante un tiempo $t_C$ , posterior a lo cual se retira el material y se deja enfriar durante un tiempo $t_E$ . . . . .	20
4.3.	Ilustración del radio de curvatura de una bicapa. . . . .	20
4.4.	Ilustración de la fijación de puntos en una bicapa cuyo radio de curvatura se desea determinar, ya sea que la bicapa adquiera forma semi-circunferencial (izquierda) o circunferencial (derecha). . . . .	21
5.1.	Espectro de absorción de las partículas de $MoS_2$ , en forma maciza ( $MoS_2$ -B) y exfoliada ( $MoS_2$ -E), dispersas en etanol. . . . .	23
5.2.	Patrones de difracción de rayos X de las partículas de $MoS_2$ , en forma maciza ( $MoS_2$ -B) y exfoliada ( $MoS_2$ -E). . . . .	24
5.3.	Patrones de difracción de rayos X de los compósitos elaborados por SC. . . . .	25
5.4.	Patrones de difracción de rayos X de los compósitos elaborados por impresión 3D. . . . .	25

5.5.	Curvas DSC para los compósitos elaborados por SC: a) Primer calentamiento. b) Ciclo de enfriamiento. c) Segundo ciclo de calentamiento . . . . .	27
5.6.	Curvas DSC de los compósitos elaborados por I3D: a) Primer ciclo de calentamiento. b) Ciclo de enfriamiento. c) Segundo ciclo de calentamiento . . . . .	28
5.7.	Deformación de la lámina individual de PLA elaborada por SC posterior a las etapas de calentamiento en placa y reposo. . . . .	30
5.8.	Deformación de la lámina de PLA elaborada por SC en diferentes instantes de irradiación bajo luz NIR y reposo. . . . .	30
5.9.	Lámina de PLA de I3D posterior a las etapas de calentamiento en placa y enfriamiento. . . . .	31
5.10.	Lámina de PLA de I3D en distintos instantes de irradiación bajo luz NIR y reposo.	32
5.11.	Deformación de la lámina de PLA impresa sobre papel y posteriormente removida, en cada etapa de la actuación en placa. . . . .	32
5.12.	Deformación de la lámina de PLA impresa sobre papel y posteriormente removida, en diferentes instantes de irradiación bajo luz NIR y reposo. . . . .	33
5.13.	Deformación de la bicapa de PLA sobre papel en cada etapa de la actuación en placa. . . . .	34
5.14.	Deformación de la bicapa impresa sometida a etapas de irradiación con luz NIR y reposo. . . . .	35
5.15.	Deformación de la bicapa durante la primera irradiación (0 a 60 segundos) y el primer reposo (60 a 120 segundos). . . . .	35
5.16.	Curvatura alcanzada por las bicapas en cada etapa de actuación en placa y reposo.	36
5.17.	Forma de las bicapas de compósitos SC en papel, para el primer ciclo de actuación en placa. . . . .	37
5.18.	Curvatura de las bicapas SC durante ciclos de irradiación con luz NIR y reposo.	37
5.19.	Curvatura de las bicapas SC durante ciclos de irradiación con luz NIR y reposo.	38
5.20.	Ilustración de la orientación de las líneas de PLA sobre el papel en cada bicapa. a) Orientación horizontal. b) Orientación vertical. c) Orientación diagonal (45 °respecto a los lados de la bicapa) . . . . .	39
5.21.	Bicapas de diferente dirección de líneas, en los instantes previo, durante y posterior al calentamiento en placa a 100°C . . . . .	39
5.22.	Bicapas de diferente dirección de líneas y su deformación al ser irradiadas con luz NIR durante 30 segundos y posteriormente ser dejadas en reposo. . . . .	40
5.23.	Curvatura de las bicapas luego de su impresión (I) y al final de las etapas de calentamiento en placa (C) y enfriamiento (E). . . . .	41
5.24.	Forma de las bicapas al inicio del estudio (I) y al final de las etapas de calentamiento en placa (C) y enfriamiento (E). . . . .	41
5.25.	Curvatura de las bicapas de diferente espesor de PLA durante la irradiación bajo luz NIR y posterior reposo. . . . .	42
5.26.	Bicapas de diferente espesor de PLA ( $\varepsilon_G$ ), para instantes previo, durante, y posterior a irradiación con luz NIR. . . . .	42
5.27.	Temperatura de las tres bicapas de diferente espesor de PLA, durante el ciclo de actuación en luz. . . . .	43
5.28.	Curvatura de las bicapas en su estado inicial (etapa I), en calentamiento en placa (C) y en enfriamiento (E). . . . .	44
5.29.	Curvatura de tres bicapas de diferente número de líneas (N1, N7 y N14) de PLA puro sobre papel. . . . .	44

5.30.	Bicapas N1, N7 y N14 para los estados inicial (I), primer calentamiento (C1) y primer enfriamiento (E1), del estudio de actuación en placa. . . . .	45
5.31.	Curvatura de las bicapas de 1, 7 y 14 líneas de PLA, bajo ciclos de luz NIR y reposo. . . . .	46
5.32.	Temperatura de las bicapas N1, N7 y N14 según el tiempo, durante los ciclos de actuación bajo luz NIR. . . . .	46
5.33.	Bicapas N1, N7 y N14, para los instantes de tiempo 0 segundos, 60 segundos y 120 segundos, durante la actuación en luz. . . . .	47
5.34.	Actuación de bicapa N7, en distintos instantes de tiempo de irradiación y reposo (primer ciclo). . . . .	47
5.35.	Gráficos de curvatura según temperatura. a) Bicapa N1. b) Bicapa N7. c) Bicapa N14. . . . .	48
5.36.	Curvatura de las tres bicapas de diferente compuesto (PLA puro, PLA+ $MoS_2$ -B y PLA+ $MoS_2$ -E) sobre papel, para cada etapa de la actuación en placa. . . .	49
5.37.	Curvatura de las bicapas I3D de diferente compuesto (PLA puro, PLA+ $MoS_2$ -B 1% y PLA+ $MoS_2$ -E 1%) según el tiempo, durante ciclos de irradiación con luz NIR y reposo. . . . .	50
5.38.	Temperatura alcanzada por las bicapas I3D de diferente compuesto a lo largo del tiempo, durante los ciclos de irradiación y reposo. . . . .	50
5.39.	Actuación de bicapa de PLA+ $MoS_2$ -E, en distintos instantes de tiempo de irradiación y reposo (primer ciclo). . . . .	51
5.40.	Estructura auxética elaborada. . . . .	51
5.41.	Dimensiones de las estructuras auxéticas. . . . .	52
5.42.	Deformación de las estructuras auxéticas al ser expuestas a calentamiento en placa y enfriamiento. . . . .	52
5.43.	Irradiación de las estructuras auxéticas con luz NIR. . . . .	53
6.1.	Bicapas de compuesto impreso sobre papel, con defectos en la calidad de impresión de las líneas de compuesto. . . . .	55
B.1.	Definición del ángulo $\phi$ y correspondientes relaciones geométricas en la bicapa. . . . .	67

# Capítulo 1

## Introducción

### Antecedentes generales

Los materiales inteligentes pueden describirse como aquellos materiales que exhiben una respuesta específica frente a un estímulo externo mediante un cambio en sus propiedades, permitiendo cumplir alguna función específica [1]. Esta respuesta es programada previamente en el material de manera de obtener el cambio específico deseado. Estos materiales despiertan interés debido a su capacidad de exhibir una respuesta adaptativa por cuenta propia, pudiendo emplearse como actuadores, sensores, entre otras aplicaciones [1]. Entre los materiales inteligentes se incluyen los piezoeléctricos y los materiales con memoria de forma [2].

Una herramienta de gran utilidad para la fabricación de materiales inteligentes es la impresión 3D. Desde su invención en la década de 1980, la impresión 3D se ha diversificado y en la actualidad puede efectuarse mediante una variedad de técnicas que incluyen estereolitografía (STL), modelado por deposición en fundido (FDM), fusión selectiva por láser (SLM), entre otros [3]. La aplicación de la impresión 3D a la fabricación de materiales inteligentes ha dado origen a la denominada 'impresión 4D', que se basa en la impresión de objetos cuyas propiedades son capaces de cambiar en el tiempo de manera inteligente. Un ejemplo de esto es el uso de polímeros con memoria de forma (SMP), que además de poseer propiedades intrínsecas de interés pueden combinarse con otros polímeros, o bien otro tipo de compuestos para mejorar su respuesta o propiedades [3]. El ácido poliláctico (PLA) es un ejemplo, siendo un polímero con propiedades que lo hacen viable como SMP [3].

Un tipo de material que despierta interés son los materiales auxéticos, los cuales muestran una expansión en sus diferentes dimensiones en respuesta a un estiramiento. Estos materiales, definidos por su coeficiente de Poisson negativo, tienen potenciales aplicaciones como dispositivos médicos, mecanismos de absorción de energía, actuadores, entre otros [4][5].

Con el propósito de elaborar un material auxético inteligente a partir de PLA, capaz de responder a un estímulo de luz, se aplicó disulfuro de molibdeno ( $MoS_2$ ), compuesto que presenta propiedades ópticas y semiconductoras de interés [6]. Dada su propiedad de absorber luz en el espectro cercano al infrarrojo (NIR) [7], el material compuesto elaborado es capaz de responder a la radiación de dicho espectro debido a un efecto fototérmico: aumento de temperatura a partir de absorción de la luz.

# Capítulo 2

## Estado del arte

### 2.1. Polímeros con memoria de forma

Los polímeros con memoria de forma (SMP, por sus siglas en inglés) son un grupo de polímeros definidos por su capacidad de experimentar deformaciones temporales y reversibles. Esta reversibilidad ocurre al exponer el polímero a un estímulo específico, el cual puede ser químico, térmico, lumínico, eléctrico, entre otros [8]. Debido a este comportamiento, los SMP poseen aplicaciones en diversos ámbitos que incluyen la industria aeroespacial, la industria textil, la fabricación de sensores y actuadores, entre otras [8].

Algunas limitaciones que presentan estos polímeros incluyen baja conductividad térmica y eléctrica, debilidades mecánicas y limitaciones en sus propiedades eléctricas con respecto a los cerámicos y aleaciones con memoria de forma. Es posible destacar tres tipos de SMP que responden a estímulos básicos: SMPs sensibles al calor, SMPs sensibles a químicos, y SMPs sensibles a la luz.

El comportamiento de memoria de forma de estos polímeros tiene relación con su estructura molecular. Al observar esta estructura, se identifican dos elementos generales: puntos de red, y dominios de conmutación. Los primeros consisten en estructuras físicas tales como enlaces covalentes, copolímeros, o fases cristalinas, que sirven como conexión entre cadenas poliméricas, siendo estas últimas los dominios de conmutación [8]. Los puntos de conexión definen la forma permanente del polímero, y el movimiento de las cadenas poliméricas que conforman los dominios de conmutación permite la adopción de formas temporales y reversibles, y en consecuencia la memoria de forma, de manera que las cadenas pueden cambiar su orientación inicial, permanecer en una orientación temporal, y regresar a su forma original.

En el caso de polímeros amorfos o semi-cristalinos, para que se produzca la flexibilidad en las cadenas que permita la adopción de una nueva forma temporal y también la recuperación de la forma permanente, se debe elevar la temperatura del polímero por sobre su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Esta temperatura es una característica de polímeros con secciones amorfas y determina la transición entre una estructura molecular vidriosa (en la cual el polímero es rígido) y una estructura molecular gomosa (en la cual el polímero pierde su rigidez y permanece en formas temporales). El mecanismo de memoria de forma es tal que por debajo de esta temperatura, el polímero existe en su forma permanente en un estado rígido; al calentar el polímero por sobre  $T_g$ , los dominios de conmutación adquieren movilidad



y es posible deformar el polímero sin que oponga resistencia. Un posterior enfriamiento fijará la nueva forma otorgada al polímero, pues las cadenas permanecen inmóviles, y un nuevo calentamiento por sobre  $T_g$  tendrá por consecuencia la relajación de las cadenas, las cuales regresan a la forma permanente.

Los SMPs pueden exhibir tres tipos de efecto de memoria de forma: de una vía (OWSME), de dos vías (TWSME) y de múltiples vías (Multi-SME). En el primer caso, la transición desde la forma temporal hasta la forma original es irreversible en ausencia de manipulación externa, y se requiere programar nuevamente la forma temporal para recuperarla. En el segundo caso, el polímero puede alternar entre su forma original y la forma temporal con tan solo la acción del estímulo. En el tercer caso, el polímero posee dos o más formas temporales, siendo capaz de transitar por ellas hasta su forma original mediante estimulaciones sucesivas [9]; esto se ilustra en la Figura 2.1 [9].

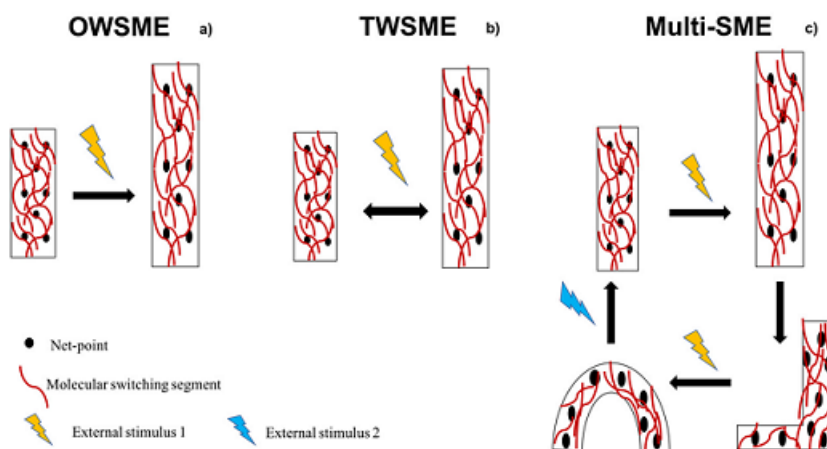


Figura 2.1: Ilustración de los diferentes tipos de memoria de forma de los SMP [9].

## 2.2. Impresión 3D

La impresión 3D es un método de fabricación aditiva de objetos tridimensionales que tiene su origen en la década de 1980. Se basa en el principio de fabricar un objeto material mediante la adición controlada de material, en contraste con la fabricación de un objeto deseado a partir de la remoción de material de un bloque (lo que se denomina 'fabricación sustractiva'). Este principio es análogo a la impresión de una imagen sobre papel mediante tinta [10]. La impresión 3D ha sido usada extensamente con componentes que incluyen cerámicos, metales y polímeros [11].

La estereolitografía (*Stereolithography*, STL) fue una de las primeras técnicas de impresión 3D que se desarrollaron. Creada por Charles Hull, el proceso se basa en el endurecimiento de polímero líquido bajo luz ultravioleta [10]. Otra técnica, la manufactura de objetos laminados (*Laminated Object Manufacturing*, LOM), fue desarrollada a finales de la década de 1980, y consiste en la elaboración de un objeto a partir de láminas que son colocadas, cortadas y adheridas una sobre otra [10]. También en esta época, C.S. Crump desarrolló el modelado por deposición en fundido (*Fused Deposition Modeling*, FDM), método patentado en 1992 y

que se convirtió en el más utilizado en impresoras de escritorio [10], presentando ventajas en el costo de producción de formas complejas respecto a métodos tradicionales [12]. Este método ha sido adoptado ampliamente por la industria y la academia [13].

El FDM se basa en la fusión del material crudo y su extrusión y deposición en forma de capas, que obedecen a un diseño definido por un programa. El proceso de deposición se ilustra como ejemplo en la Figura 2.2. La impresión depende de que exista una adecuada unión entre las capas, lo que impone restricciones en el material que es posible utilizar para la elaboración de objetos mediante esta técnica. La elaboración del filamento se realiza en un proceso previo de extrusión del material a utilizar [14].

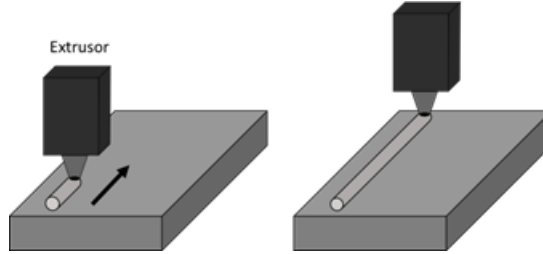


Figura 2.2: Ilustración de la impresión 3D por FDM, donde un extrusor móvil elabora un objeto mediante la deposición de material fundido. Elaboración propia.

Entre los polímeros utilizados para FDM destacan el ácido poliláctico (PLA) y el acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), siendo ambos los más conocidos [14].

### 2.3. Ácido poliláctico (PLA)

El ácido poliláctico (PLA) es un polímero biodegradable y reciclable de tipo poliéster. Es derivado del ácido láctico, el cual se obtiene de fermentación a partir de fuentes renovables de carbohidratos. Este monómero cuenta con un carbono quiral, por lo que existe como estereoisómeros (D-ácido láctico, L-ácido láctico) [3].

El PLA es utilizado ampliamente en impresión 3D por su bajo costo, capacidad de memoria de forma y baja temperatura de transición vítrea [3]. También posee aplicaciones en la industria de envasado y embalaje, siendo el biopoliéster más usado en el envasado de alimentos [15].

Entre los mecanismos que permiten la obtención de PLA a partir de ácido láctico se incluyen la polimerización por condensación y la polimerización por apertura de anillo; esta última involucra la ciclación del ácido láctico para formar lactida, molécula que existe en forma de L-lactida, D-lactida y meso-lactida [3]. La polimerización por condensación, aunque sencilla, presenta entre otras desventajas un desempeño desfavorable en la obtención de PLA con alto peso molecular; por su parte, la polimerización por apertura de anillo es el método más usado para obtener PLA [3], presentando una mayor eficiencia [16].

Debido a la estereoisomería de su monómero, el PLA puede encontrarse en la forma pura

de alguno de sus estereoisómeros (poli(D-ácido láctico) o poli(L-ácido láctico)), o bien como combinación de ambos estereoisómeros, (poli(D,L-ácido láctico)). Existen variaciones en las propiedades del PLA según los isómeros que presenta, así como también variaciones según su peso molecular. En particular, las variaciones en la temperatura de fusión ( $T_m$ ) y la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) tienen un impacto en la aplicación del PLA en impresión 3D y en la capacidad de memoria de forma del material impreso. Para algunas variedades de PLA comúnmente usadas en impresión 3D, se tiene un  $T_m$  en el rango de 165 a 180 °C y  $T_g$  entre 55 y 60 °C [3]. En cuanto a propiedades mecánicas se han descrito semejanzas con el poliestireno (PS) [17], destacando su alto módulo elástico.

El PLA ha despertado interés para la fabricación de materiales inteligentes debido a su capacidad de memoria de forma. Esta propiedad se basa en el cambio del comportamiento de las moléculas del polímero por sobre y por debajo de  $T_g$ . Por debajo de  $T_g$ , el PLA se encuentra en un estado rígido en una forma definida, la cual puede ser alterada al calentar por sobre  $T_g$  y aplicando deformación. Esta forma puede mantenerse al enfriar por debajo de  $T_g$ . Un nuevo calentamiento por sobre  $T_g$  ocasiona que el PLA recupere su forma original (forma previa a la deformación), como se ilustra en la Figura 2.3; esto permite al PLA deformarse de manera programada cuando se escoge la forma temporal que se le impone. La temperatura  $T_g$  tiene efecto además en las propiedades mecánicas del PLA, pudiendo éstas deteriorarse por sobre dicha temperatura [18].



Figura 2.3: Ejemplo de memoria de forma de un anillo de PLA a nivel macroscópico. Elaboración propia.

Es posible aprovechar la memoria de forma durante el proceso de impresión FDM. La extrusión y deposición del PLA durante la impresión por FDM produce la acumulación de tensión en el material, tensión que se mantiene al enfriarse el PLA, y que puede liberarse cuando se recalienta [3]. Este comportamiento ha sido aprovechado para la elaboración de estructuras tridimensionales mediante impresión 3D. Van Manen y colaboradores [19] utilizaron impresión 3D del tipo FDM para depositar filamentos de PLA de forma programada sobre láminas que actuaban como capa pasiva, de manera que al calentar el material se produce una contracción del PLA debido a la relajación del mismo. La orientación y localización de los filamentos de PLA en la capa pasiva determina la orientación de la deformación y la estructura tridimensional obtenida.

En la Figura 2.4 [19], extracto del estudio, se ilustra la impresión de los filamentos o tiras individuales de PLA, que en conjunto forman una superficie. Una vez depositado en forma fundida (encontrándose a una temperatura superior a  $T_g$ ), el PLA se enfría hasta una temperatura inferior a  $T_g$ , preservando la forma adquirida tras la deposición en fundido. Un posterior calentamiento en agua a temperatura mayor a  $T_g$  ocasiona una contracción del PLA en la dirección en que fue extruido y una expansión en la dirección perpendicular, como se aprecia en la imagen iii), siendo este cambio irreversible. Es posible modificar el grado de

contracción del PLA al cambiar variables de impresión como la temperatura de extrusión y el grosor de la capa de PLA depositado [19].

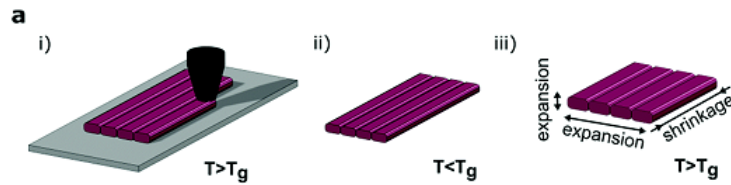


Figura 2.4: Ilustración de la deposición en fundido de tiras de PLA durante impresión 3D, formando una capa activa. Fuente: [19].

En la Figura 2.5 [19] se observa el efecto de la orientación de los filamentos de PLA en la deformación de una lámina. Al orientarse los filamentos de PLA en la dirección paralela al largo de la capa elongada (f), se obtienen una curvatura de ésta formando un anillo abierto, mientras que al orientar las tiras de PLA en dirección del ancho de la capa (g), se obtiene una deformación helicoidal.

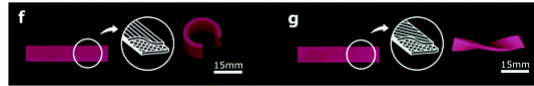


Figura 2.5: Efecto de la orientación de las tiras de PLA en el plegamiento y deformación de las láminas. Fuente: [19].

Este mecanismo fue aplicado a estructuras planas de tipo origami, capaces de doblarse y generar formas 3D predeterminadas. Se imprimieron filamentos de PLA en ubicaciones flexibles de estas estructuras planas, de manera que generaran los dobleces. La forma obtenida podía definirse por la ubicación de las tiras de PLA y el espesor de estas (lo que afectaba la curvatura). Múltiples orientaciones eran posibles en una misma estructura, permitiendo deformaciones simultáneas en distintas zonas de la estructura. También fue posible lograr deformaciones mediante esfuerzos de compresión en los paneles del origami.

La Figura 2.6 muestra algunas de las formas logradas a partir de estructuras origami 2D. La orientación de las tiras de PLA se observa en los esquemas en blanco. El rango de formas obtenidas tras el aumento de temperatura abarca desde una hélice, formas piramidales, hasta un anillo abierto y una tira helicoidal con hendiduras.

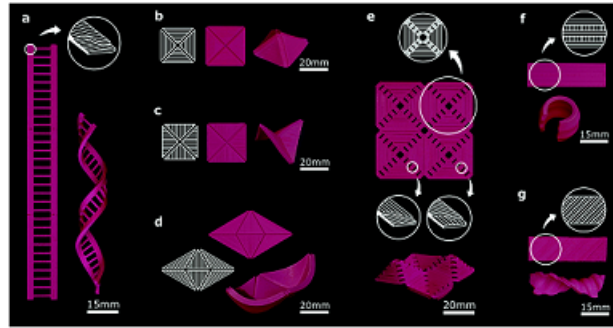


Figura 2.6: Ejemplos de estructuras 3D origami formadas a partir de capas semi-pasivas planas. Fuente: [19]

Una demostración adicional de la capacidad de programación del cambio de forma fue el generar deformaciones secuenciales (dependientes del tiempo). Este efecto se obtuvo al modificar la transferencia de calor hacia las tiras de PLA mediante la generación de porosidad en las tiras o modificando su espesor; esto permitía una mejor transferencia de calor en aquellas tiras que requiriesen calentarse más rápido, causando que se deformasen antes. Con ello se logró generar el efecto de dobleces secuenciales que se aprecia en la Figura 2.7.

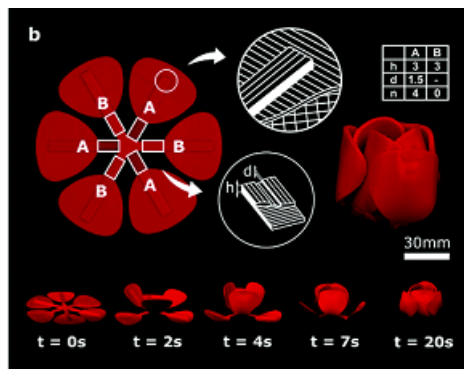


Figura 2.7: Ejemplo de dobleces en serie tras calentamiento, permitiendo formar una estructura en forma de flor. Fuente: [19]

Los resultados de este trabajo demuestran que la impresión 3D de PLA permite utilizar su capacidad de memoria de forma para generar deformaciones controladas en 2D y 3D, manipulando esta deformación según la ubicación y orientación de las tiras de PLA y modificando parámetros de impresión como el espesor de la capa depositada. En el estudio se mencionaron como posibles limitaciones la resolución de impresión, temperatura y condiciones de transferencia de calor, pH, y otros factores, que pueden afectar el resultado del cambio de forma [19]. La memoria de forma del PLA tiene como inconveniente su irreversibilidad, pues una vez el polímero recupera su forma se requiere volver a programarlo; en consecuencia, se han aplicado otros mecanismos para elaborar materiales reversibles con PLA tales como las bicapas, las cuales son estructuras que se basan en la diferencia de dilatación y contracción de capas unidas para lograr comportamiento reversible.

Se ha explorado la combinación de PLA con otros polímeros con el fin de mejorar, entre otras, sus propiedades de memoria de forma. Entre los objetivos ha estado el controlar o modificar el  $T_g$  del polímero; un ejemplo es la obtención de mejor capacidad de recuperación

de forma al reducir  $T_g$ . También se ha planteado que mejorar la conductividad térmica del PLA permite reducir el tiempo de recuperación de forma [3]. Esto ha dado lugar al uso de compósitos de PLA (combinaciones con otros componentes) para facilitar su respuesta a estímulos. Un ejemplo es la aplicación de PLA en conjunto con partículas de madera para generar actuadores impresos que responden a la humedad [20].

Ejemplos de mejora en las propiedades térmicas y mecánicas se han observado al combinar PLA con partículas de disulfuro de molibdeno ( $MoS_2$ ) [21]. También se ha mostrado que la adición de grafito al PLA es capaz de modificar significativamente sus propiedades mecánicas [22].

### 2.3.1. Disulfuro de molibdeno

El disulfuro de molibdeno ( $MoS_2$ ) es un compuesto inorgánico covalente de molibdeno y azufre. Se clasifica dentro de los dicalcogenuros [23].

Su estructura tridimensional sólida puede encontrarse en forma trigonal, hexagonal o romboédrica, lo que afecta sus propiedades de conducción eléctrica, siendo algunas formas conductoras y otras semiconductoras [23]. Puede existir en forma maciza o *bulk* (agrupación de capas), y en forma de capas individuales o monocapas, las cuales están formadas por los enlaces covalentes entre molibdeno y azufre; estas monocapas pueden interactuar entre sí mediante enlaces de Van der Waals [23]. Existen diferencias entre  $MoS_2$  en forma maciza y en forma de monocapa en cuanto a los valores de su energía de unión (un orden de magnitud mayor en la monocapa), banda prohibida (directa en el caso de  $MoS_2$  macizo, indirecta en la monocapa) y fotoluminiscencia (cuatro órdenes de magnitud mayor para la monocapa que para el  $MoS_2$  macizo) [23].

Las propiedades de las monocapas de  $MoS_2$  han despertado interés por tener ciertas aplicaciones en dispositivos ópticos y electrónicos. En particular, se ha tomado ventaja de la posibilidad de controlar su banda prohibida dependiendo de su tamaño y estructura, pudiendo ajustarse por ejemplo la fotoresponsividad, o el tiempo de respuesta [23]. Sus propiedades fotolumínicas también le dan utilidad para aplicaciones antimicrobianas [24], y ha despertado interés en cuanto a diversas aplicaciones biomédicas [25], además de sus propiedades lubricantes [26].

Entre sus propiedades mecánicas, las monocapas de  $MoS_2$  cuentan con gran elasticidad, reportándose un módulo de Young de alrededor de 0.33 TPa (superior al de  $MoS_2$  macizo) y gran flexibilidad, tal que es posible modificar su conductividad con esfuerzos mecánicos [23]. Según reportes, presenta un coeficiente de expansión térmica de  $7,3 \cdot 10^{-6}$  1/K en forma de monocapas, expansión térmica superior a la que muestra en forma maciza [27].

El  $MoS_2$  cuenta con la capacidad de absorber radiación electromagnética en el espectro visible [23]. Además tiene la característica de absorber radiación electromagnética en el espectro cercano al infrarrojo (NIR) [7]. Se ha mostrado que monocapas y nano-fragmentos de  $MoS_2$  presentan absorción de luz de espectro cercano al infrarrojo y medio infrarrojo (MIR) [28][29]. La exfoliación del  $MoS_2$  permite incrementar su absorbancia NIR respecto a su forma maciza [30]; se ha reportado que el  $MoS_2$  exfoliado químicamente presenta mayor

absorción en el espectro NIR en comparación con el óxido de grafeno [31]. En consecuencia, es posible utilizarlo para generar aumentos de temperatura mediante irradiación con luz de este espectro. Esta propiedad ha sido aplicada en conjunto con polímeros para la fabricación de actuadores con respuesta a la luz [32].

La obtención de nanocapas de  $MoS_2$  puede realizarse mediante métodos *top-down* (que consisten en obtener nanocapas a partir de la trituración o desmenuzamiento de la forma maciza) o *bottom-up* (que sintetizan las nanocapas a partir de los componentes atómicos o moleculares del  $MoS_2$ ). Entre los métodos 'top-down' se incluyen [23]:

- Exfoliación mecánica
- Exfoliación en fase líquida
- Pulverización catódica

Según se ha reportado, la exfoliación en fase líquida, aunque simple y de bajo costo, presenta bajo rendimiento [23]. En el caso de la exfoliación mediante solventes destaca el uso del N-metil pirrolidona (NMP) por la efectividad del mismo, aunque presenta el inconveniente de su difícil remoción [33]. Otros métodos emplean agua como solvente, entre ellos está la exfoliación mediante quitosano para bloquear la interacción entre partículas de  $MoS_2$  posterior al trituramiento de las mismas mediante sonicación.

## 2.4. Bicapas de Timoshenko

Se entenderá por bicapa una estructura o material anisotrópico compuesto de dos materiales superpuestos que difieren en su respuesta de dilatación y contracción frente a un estímulo. En la Figura 2.8 se muestra una bicapa compuesta de un material 1 de coeficiente de expansión térmica  $\alpha_1$ , espesor  $\varepsilon_1$  y módulo elástico  $E_1$ , unido a un material 2 de coeficiente de expansión térmica  $\alpha_2$ , espesor  $\varepsilon_2$  y módulo elástico  $E_2$ .

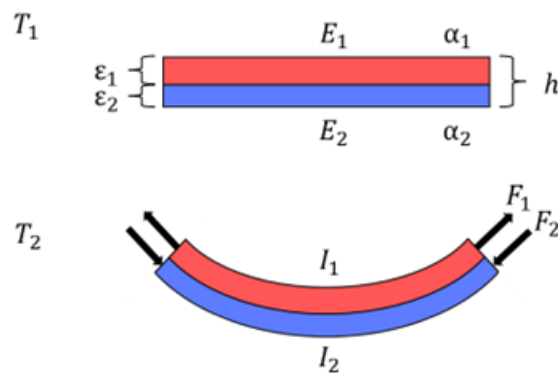


Figura 2.8: Bicapa formada por dos materiales de diferente expansión térmica y su flexión al calentarse. Elaboración propia.

La deformación de estas bicapas bajo un calentamiento uniforme puede ser descrita según el modelo de Timoshenko [34]. Sea un calentamiento uniforme desde  $T_1$  hasta  $T_2$ . En ausencia

de fuerzas externas, se tiene una fuerza de tensión axial  $F_1$  y una fuerza de compresión axial  $F_2$  que se equilibran, de manera que  $F_1 = F_2 = F$ . Los momentos flectores  $M_1$  y  $M_2$  cumplen que:

$$M_1 + M_2 = \frac{F \cdot h}{2} \quad (2.1)$$

Además se tiene que:

$$M_1 = \frac{E_1 \cdot I_1}{R} \quad (2.2)$$

$$M_2 = \frac{E_2 \cdot I_2}{R} \quad (2.3)$$

Donde  $I_1$  e  $I_2$  son los respectivos momentos de inercia de las capas, y 'R' el radio de curvatura de la bicapa (que indica el grado de flexión de la misma).

De las expresiones (2.1), (2.2) y (2.3) se tiene:

$$\frac{F \cdot h}{2} = \frac{E_1 \cdot I_1 + E_2 \cdot I_2}{R} \quad (2.4)$$

Se tiene además otra ecuación para describir la deformación longitudinal en la superficie de apoyo. Para ambos materiales la elongación en dicho caso debe ser la misma, de manera que:

$$\alpha_1 \cdot (T_2 - T_1) + \frac{F_1}{E_1 \cdot \varepsilon_1} + \frac{\varepsilon_1}{2 \cdot R} = \alpha_2 \cdot (T_2 - T_1) - \frac{F_2}{E_2 \cdot \varepsilon_2} - \frac{\varepsilon_2}{2 \cdot R} \quad (2.5)$$

Definiendo  $m = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$ ,  $n = \frac{E_1}{E_2}$  y considerando que  $I_1 = \frac{\varepsilon_1^3}{12}$ ,  $I_2 = \frac{\varepsilon_2^3}{12}$ , se llega a una expresión general al combinar (2.4) y (2.5):

$$\frac{1}{R} = \frac{6 \cdot (\alpha_2 - \alpha_1) \cdot (T_2 - T_1) \cdot (1 + m)^2}{h \cdot (3 \cdot (1 + m)^2 + (1 + m \cdot n) \cdot (m^2 + \frac{1}{m \cdot n}))} \quad (2.6)$$

Este modelo describe el mecanismo por el cual una bicapa, de materiales que difieren en sus coeficientes  $\alpha$ , tiene un comportamiento de actuador por flexión. Para dos materiales determinados en la bicapa, es posible modificar el radio de curvatura según el espesor de cada capa y la diferencia de temperatura. La capa de mayor  $\alpha$ , que responde en mayor grado al calentamiento (por expansión) se denomina capa activa, mientras que la capa de menor  $\alpha$  se denomina pasiva.

Este fenómeno es útil como base para fabricar materiales inteligentes con respuesta reversible de cambio de forma según temperatura e incluso para bicapas que funcionan en base a mecanismos no térmicos como la absorción de agua, y ha sido aplicado en numerosos estudios. Se han fabricado actuadores bicapa en base a una variedad de materiales; ejemplos incluyen la fabricación de bicapas microscópicas basadas en grafeno y óxido de grafeno (GO) [35], bicapas que emplean nanocelulosa e hidrogeles [36][37], bicapas de polipirrol y polietilenglicol tereftalato [38] y actuadores bicapas en base a PLA [39].



Un ejemplo de estimulación es el uso de luz como forma de generar un aumento de temperatura, o efecto fototérmico. Este efecto ha sido aplicado, por ejemplo, en bicapas de conjunto de grafeno apilado (SAG) y polietileno (PE) con respuesta a la luz infrarroja [40]. Se han fabricado también bicapas en base a GO y una capa de nanotubos de carbono (CNTs) en conjunto con polidimetilsiloxano (PDMS) [41]. Otros ejemplos de respuesta fototérmica son el uso de actuadores bicapa a base de poli(N-isopropilacrilamida) combinada con nanopartículas de magnetita como capa activa y poli(acrilamida) (PAAm) como capa pasiva [42], y bicapas con respuesta fototérmica en base a GO y celulosa, cuya deformación puede controlarse mediante la distribución heterogénea del GO en la capa de celulosa [43].

El mismo principio de deformación de las bicapas puede aplicarse para estructuras más complejas. Se ha demostrado que es posible fabricar estructuras capaces de cambiar de forma de manera programada mediante mallas termo-responsivas, basadas en la dilatación ante un cambio de temperatura. Boley y colaboradores [44] lograron generar estructuras tridimensionales complejas a partir de mallas planas, las cuales fueron fabricadas con filamentos de diferente coeficiente de expansión térmica  $\alpha$ . Las mallas consistían en celdas cuyas aristas se componían a su vez de una agrupación de filamentos paralelos unidos entre sí, los cuales podían diferir entre sí en cuanto a su  $\alpha$ . Las aristas se construyeron depositando filamentos de un  $\alpha$  particular de forma predefinida, según la forma que se deseara, pudiendo incluso replicarse la forma de un rostro [44]. Ante un aumento de temperatura, cada filamento en una arista responde expandiéndose según lo determina su  $\alpha$ ; esto permitía que una arista se curvara en diferentes direcciones, debido a las diferentes fuerzas de tensión provocadas por expansiones desiguales de los filamentos.

El material de impresión ('tinta') consistió en PDMS como base. A partir de él se crearon mezclas que mostraran menor coeficiente de expansión, mediante adición de fibras de vidrio cortas [44]. Cada tinta podía solidificarse en un filamento con diferente  $\alpha$  y módulo de Young ( $E$ ). La deformación de las aristas de las mallas, para un cambio de temperatura dado, fue descrita analíticamente como función de los grosores de los filamentos en la arista, sus módulos ' $E$ ' y sus  $\alpha$ . Esto permitía predecir la deformación, y con ello programar la forma tridimensional que adoptaría la malla en su conjunto al aumentar la temperatura.

Los resultados de este estudio son ejemplo de que el efecto de la expansión térmica sirve como mecanismo para generar estructuras 2D y 3D complejas a partir de mallas planas fabricadas por impresión 3D. Cabe señalar que el comportamiento de flexión de las aristas en las mallas del estudio mencionado se basa en el mismo principio que el mecanismo de bicapa de Timoshenko.

Entre los materiales que se han empleado para bicapas destaca el papel, que ha sido usado en diversos estudios como componente de la capa pasiva en actuadores bicapa debido, entre otras cosas, a su bajo coeficiente de expansión térmica. Amjadi y colaboradores [45] demostraron la actuación de una bicapa en base a polipropileno (PP) y papel, junto con tinta conductora, activada por efecto Joule al aplicar corriente eléctrica.

El trabajo de Zhang y colaboradores [46] es un ejemplo de la aplicación de PLA impreso sobre papel para obtener formas tridimensionales. Utilizando papel como capa sobre la cual se imprimieron filamentos de PLA, fabricaron estructuras 3D a partir de hojas planas tras

exposición al calor.

Un ejemplo de las estructuras formadas es la forma tipo flor que se muestra en la Figura 2.9. Se imprimieron filamentos en forma radial sobre una capa de papel, que luego fue cortada en forma de pétalos. Al calentar la hoja en placa calefactora a 105 °C, la diferencia de coeficiente de expansión térmica entre el papel y el PLA causó que la estructura inicialmente se levantara, con el centro de la flor hacia arriba. Tras enfriar la hoja, se produjo la contracción de los pétalos hacia el centro, como se aprecia en la figura (imagen b). Un posterior calentamiento provocó que los pétalos se extendieran hasta su estado plano original, lo que evidencia un proceso de deformación reversible. La remoción del papel les permitió obtener la forma tridimensional que se observa en la imagen c.

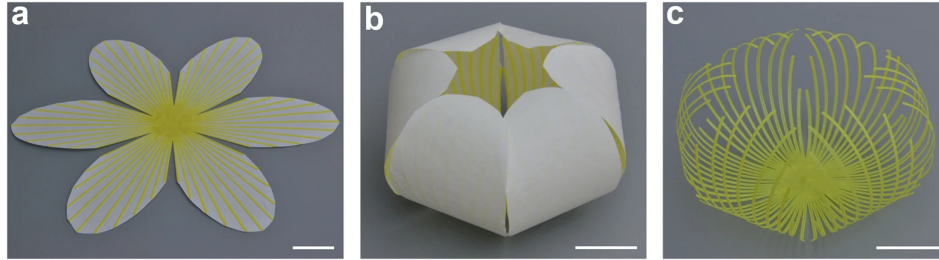


Figura 2.9: Transformación de una hoja plana de filamentos PLA sobre papel, por efecto de temperatura. Fuente: [46]

En la Figura 2.10 se presenta una hoja con el mismo comportamiento inteligente, capaz de enrollarse hasta formar una estructura octogonal y recuperar su forma plana con el mismo ciclo de calentamiento/enfriado.

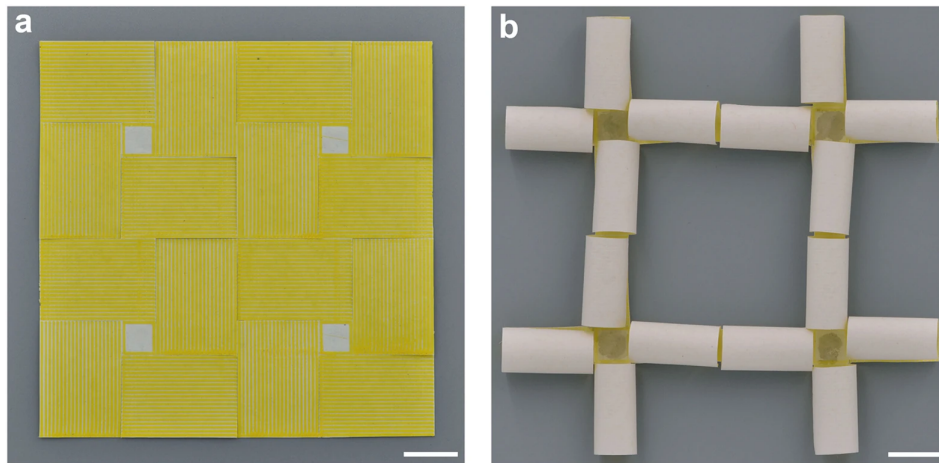


Figura 2.10: Formación de una estructura ortogonal a partir de dobleces de una hoja plana de bicapa PLA/papel, activados por temperatura. Fuente: [46]

Los resultados de este estudio son muestra de la capacidad de las bicapas de PLA/papel de exhibir comportamiento inteligente y reversible, y formar estructuras geométricas complejas.

La fabricación de bicapas a partir de PLA y papel se ha efectuado también mediante el uso de compósitos de PLA con aditivos conductores. Este es el caso de los resultados

mostrados por Duan y colaboradores [47]. El estudio se basó en el uso de un compuesto de PLA y grafeno; el grafeno otorgaba conductividad eléctrica al compuesto, permitiendo su calentamiento por efecto Joule [47]. Usando papel como capa pasiva, se examinó el efecto de los parámetros de impresión (espesor y ángulo de impresión) en la resistividad de la capa activa y en la deformación de la bicapa.

Como en el estudio anterior, la deformación de la bicapa se produce por el mayor coeficiente de expansión térmica del PLA respecto al papel. Al aumentar su temperatura, se produce un doblamiento de la bicapa por la expansión del compuesto, hasta llegar a la temperatura  $T_g$ , donde un enfriamiento posterior ocasiona el doblamiento de la bicapa en la dirección opuesta por contracción térmica del PLA. Un posterior calentamiento genera deformación en el sentido contrario, pudiendo con ello repetirse el ciclo anterior [47]; la expansión y contracción térmica del PLA permite dar comportamiento reversible a la deformación de la bicapa.

La resistividad del compuesto aumentaba según el ángulo de impresión y disminuía según el espesor de la capa en forma casi inversamente proporcional [47]. La aplicación de voltaje tenía por resultado el doblamiento de la bicapa como se observa en la Figura 2.11. Esta bicapa sirvió de base para elaborar un robot con desplazamiento por arrastre, donde ambos extremos longitudinales de la bicapa servían de pies, generando un movimiento tipo oruga por diferencias en los coeficientes de fricción y el doblamiento de la bicapa [47].

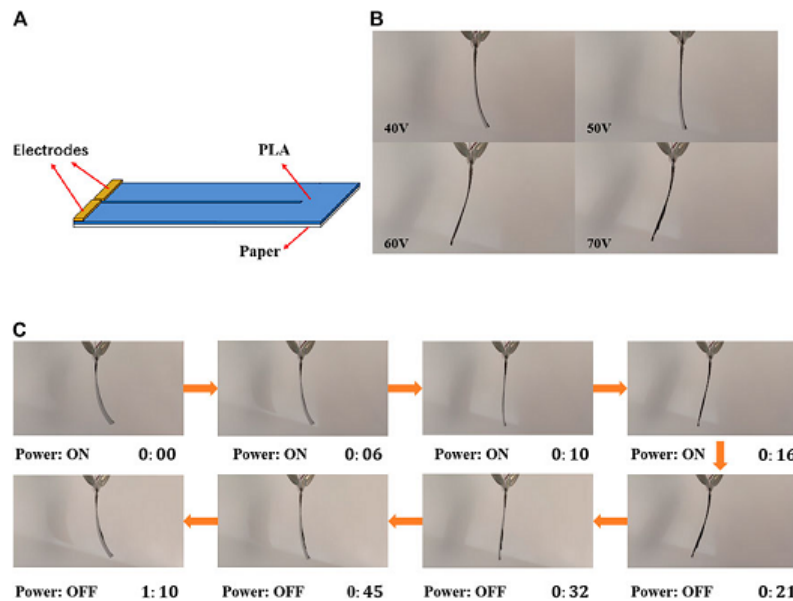


Figura 2.11: Bicapa de compuesto/papel y su deformación al aplicarse voltaje. Fuente: [47]

El trabajo realizado por Wang y colaboradores [48] es también un ejemplo de la aplicación de un compuesto de PLA con grafeno sobre papel para fabricar bicapas que actúan en base a corriente. La bicapa elaborada en este estudio contaba con la propiedad de cambiar su resistencia estructural debido a cambios en el área de contacto entre los hilos impresos, lo que le otorgaba a la bicapa una capacidad de auto-detección de su deformación.

Otros ejemplos de aplicación del PLA en conjunto con papel para la fabricación de actuadores incluyen el uso de nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNTs) como aditivo. Hua y colaboradores demostraron la respuesta a la luz de actuadores bicapa basados en papel y compuesto de PLA con MWCNTs, describiendo una mejora en la procesabilidad de este compuesto con respecto al PLA puro [49].

## 2.5. Materiales auxéticos

Se denomina material auxético a aquel que presenta un coeficiente de Poisson negativo [50]. El coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) es una relación entre la deformación lateral y la deformación longitudinal en un material que experimenta una tensión en la dirección longitudinal [50]. Cuantifica la contracción (o expansión) del material en la dirección perpendicular a la cual se aplica la fuerza de estiramiento. El coeficiente de Poisson es positivo para el caso de materiales típicos [50][51].

Un material auxético se expande en todas sus direcciones en respuesta a una fuerza tensil aplicada en una dirección. En el caso de un material plano que presenta coeficiente de Poisson negativo, éste es capaz de expandirse en ambas direcciones del plano 2D al ser estirado en una dirección, en lugar de contraerse en la dirección contraria al estiramiento. Esto se ilustra en la Figura 2.12.

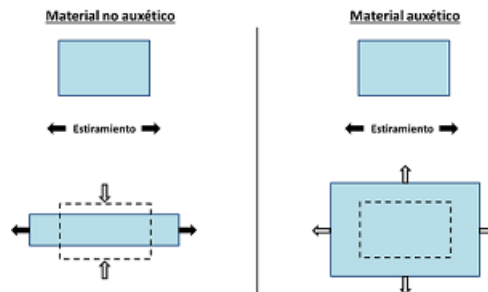


Figura 2.12: Ilustración del comportamiento de un material auxético en comparación a un material no auxético. Elaboración propia.

Un material puede tener comportamiento auxético al componerse de celdas de determinada geometría, como los ejemplos de la Figura 2.13 [52]. Los parámetros geométricos de dicha celda afectan  $\nu$  y pueden incluso cambiar su signo [50]. El coeficiente  $\nu$  es además independiente de la escala y puede preservarse ya sea para celdas de escala microscópica (llegando a escala molecular) o macroscópica [50].

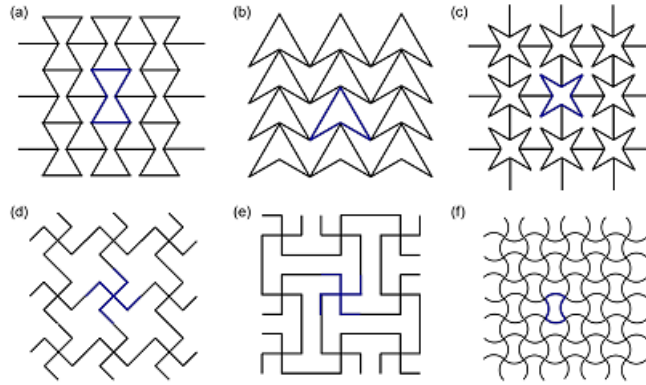


Figura 2.13: Ejemplos de geometrías auxéticas [52].

Existe un número de materiales que se han identificado como auxéticos, por ejemplo espumas de polímeros como poliuretano y polietileno, y algunos minerales. Otros han sido predichos teóricamente [50].

Comparados con materiales de coeficiente de Poisson positivo, los materiales auxéticos han mostrado propiedades tales como gran capacidad de absorción de energía frente a esfuerzos de hendidura, resistencia a esfuerzos de cizalla, entre otras [4][5][51].

Es posible encontrar ejemplos de estructuras con comportamiento auxético en la naturaleza, tales como el tejido cardíaco o la piel de salamandra y de gato [51] [53]. El uso de materiales auxéticos es por ende particularmente útil para implantes bio-miméticos aplicados a tejidos que poseen naturalmente este comportamiento, de manera que estos implantes imiten al tejido natural. Un ejemplo es la aplicación de materiales auxéticos para parches cardíacos en el tratamiento de infarto agudo de miocardio. Kapnisi y colaboradores estudiaron una malla auxética conductora compuesta de compuesto polimérico, examinando la posibilidad de controlar su rigidez efectiva y anisotropía; la malla poseía módulo de Young superior a la del tejido cardíaco y mostró compatibilidad con éste [51]. Las estructuras auxéticas tienen también aplicación como filtros inteligentes, dado que ofrecen la posibilidad de disponer de poros que aumentan su tamaño al estirarse el material [50].

Diversos estudios han explorado el uso de estructuras auxéticas en el campo de materiales. Se ha aplicado la impresión 3D para elaborar metamateriales auxéticos de PLA, pudiendo programarse y reprogramarse la deformación de estas estructuras valiéndose de la propiedad de memoria de forma del PLA [5]. La impresión 3D de estructuras auxéticas también ha sido aplicada para modificar la permeabilidad y propiedades mecánicas de tejidos textiles [54].

# Capítulo 3

## Objetivos

### 3.1. Objetivo general

Fabricar estructuras auxéticas inteligentes a partir de bicapas obtenidas mediante impresión 3D de un compuesto de PLA y  $MoS_2$  sobre papel.

### 3.2. Objetivos específicos

- Obtener partículas de  $MoS_2$  exfoliado ( $MoS_2$ -E) mediante exfoliación en fase líquida.
- Estudiar las diferencias en las propiedades térmicas y mecánicas entre compósitos de PLA fabricados mediante moldeo por solvente (SC) y mediante impresión 3D (I3D).
- Verificar el carácter reversible de la actuación de una bicapa de polímero en papel.
- Analizar el efecto que la estructura del polímero impreso sobre papel tiene en la actuación.
- Analizar el efecto del  $MoS_2$  (tanto en su forma original como exfoliada) en la actuación de bicapas de polímero en papel frente a dos estímulos distintos: placa calefactora a 100 °C y luz NIR.

# Capítulo 4

## Metodología

### 4.1. Materiales

Para el trabajo se emplearon los siguientes materiales:

- Resina de PLA 4032D, de la empresa NatureWorks LCC.
- $MoS_2$  en tamaño de partículas inferior a  $2\ \mu m$ , de Sigma-Aldrich. La forma directa de este  $MoS_2$  constituye las partículas de  $MoS_2$  en forma maciza o  $MoS_2$ -B.
- Cloroformo.
- Adhesivo en barra Pritt en base a almidón.
- Papel de impresión.

Como estímulos para estudiar la actuación, se utilizó una lámpara de luz NIR de 250 W, que en cada experimento fue ubicada a 12 cm del material a irradiar pues dicha distancia permitía que la luz abarcara adecuadamente el mismo, además de una placa calefactora.

### 4.2. Procedimiento experimental

#### 4.2.1. Exfoliación de partículas

La exfoliación de  $MoS_2$  se llevó a cabo en lotes sucesivos e idénticos. En cada lote se disolvieron 667 mg de quitosano en 1000 mL de una solución de ácido acético en agua (concentración 1% v/v), homogeneizando mediante agitación magnética a 600 rpm durante 30 minutos. Posteriormente se añadieron 2 g de  $MoS_2$  y se agitó la solución durante 60 minutos.

La solución resultante fue sometida a sonicación (ultrasonido) durante 2 horas efectivas, tras lo cual fue sometida a dos centrifugaciones sucesivas, la primera a 2500 rpm durante 15 minutos y la segunda a 8000 rpm durante 20 minutos. Posteriormente se descartó el líquido del frasco, y las partículas en la pared del mismo fueron suspendidas en etanol, obteniéndose una solución que fue sometida a ultrasonido durante 30 minutos efectivos y posteriormente colocada en reposo durante 24 horas. La solución fue trasladada a una placa de vidrio y calentada a  $100\ ^\circ C$  para evaporar el etanol, obteniéndose finalmente partículas sólidas de exfoliado. La eficiencia por lote fue de aproximadamente un 2,5%.

## 4.2.2. Elaboración de compósitos

### 4.2.2.1. Compósitos elaborados mediante moldeo por solvente

Se utilizó cloroformo para elaborar compósitos mediante moldeo por solvente (SC).

La obtención de películas de PLA puro se efectuó mediante la disolución de 3 gramos de resina en 80 mL de cloroformo, agitándose durante 1 hora y luego vertiendo la solución en un molde de vidrio, secándose a 24°C durante 24 horas.

Para la obtención de películas de compósito de PLA con 1% m/m de partículas (fuesen  $MoS_2$ -B o  $MoS_2$ -E) se disolvieron 2,97 g de resina en 60 mL de cloroformo durante 1 hora, tiempo en el cual paralelamente se sonicó en baño una dispersión de 30 mg de partículas en 20 mL de cloroformo. Posteriormente la solución con partículas fue añadida a la disolución de resina en cloroformo, agitándose la solución resultante durante 1 hora. Esta solución fue vertida en placa de vidrio y secada durante 24 horas a temperatura ambiente.

### 4.2.2.2. Compósitos elaborados mediante impresión 3D

Los compósitos elaborados mediante impresión 3D (I3D) consistieron en material generado por FDM con una impresora Prusa i3 MK3, a partir de filamentos de cada compósito. Se utilizó el software Ultimaker Cura para generar los diseños.

Para la elaboración de los filamentos, los compósitos de PLA con partículas fueron elaborados mediante mezclado en fundido (MB) en un equipo Brabender (mezclado a 210°C y 110 rpm durante 10 minutos), para posteriormente ser extruidos en filamentos de 1,75 mm de diámetro en un equipo de extrusión 3devo. El filamento de PLA puro se elaboró directamente a partir de resina pura en extrusor.

## 4.2.3. Caracterización de partículas

Las partículas de  $MoS_2$ -B y  $MoS_2$ -E fueron suspendidas en etanol y caracterizadas mediante espectrofotometría UV-Vis en un equipo Rayleigh UV-1601, utilizando un barrido de 450 a 800 nm a una tasa de 1 nm/s. También se realizó una caracterización por difracción de rayos X (XRD).

## 4.2.4. Caracterización de compósitos

### 4.2.4.1. Difracción de rayos X

Se realizó una caracterización XRD a una muestra de cada polímero (PLA puro o PLA+ $MoS_2$ ) elaborado tanto por SC como por I3D.

### 4.2.4.2. Propiedades mecánicas

Se estudió el comportamiento elástico de los compósitos mediante un equipo Instron Universal Testing Machine siguiendo el método ASTM D882.

Se sometieron probetas de cada compósito a estiramiento a 25 mm/min, siendo cada probeta de aproximadamente 0,2 mm de espesor y 7 mm de ancho.



#### 4.2.4.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los compósitos (tanto los elaborados por SC como los elaborados por I3D) fueron sometidos a análisis DSC, a una tasa de calentamiento de 10 °C/min y un flujo constante de nitrógeno de 60 ml/min, bajo el siguiente procedimiento:

- Primer calentamiento desde 20 °C hasta 270 °C.
- Mantención de la muestra a 270 °C durante 3 minutos.
- Enfriamiento desde 270 hasta 20°C.
- Mantención de la muestra a 20 °C durante 3 minutos.
- Primer calentamiento desde 20 °C hasta 270 °C.

Se calculó el porcentaje de cristalinidad según la siguiente expresión:

$$\chi = \left( \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^\circ} \right) \cdot 100$$

Donde  $\Delta H_m$  es la entalpía específica de fusión,  $\Delta H_{cc}$  es la entalpía específica de cristalización en frío, y  $\Delta H_m^\circ$  es la entalpía de fusión de PLA completamente cristalino (93 [J/g] [55]). Además de estos valores, el análisis entregó la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la temperatura de cristalización en frío ( $T_{cc}$ ) y la temperatura de fusión ( $T_m$ ).

#### 4.2.5. Estímulos y caracterización de actuación

La irradiación con luz NIR se llevó a cabo en uno o varios ciclos continuos, donde cada ciclo consistió en irradiar el material mediante la lámpara durante un tiempo de irradiación  $t_i$  seguido de un tiempo de reposo  $t_r$  durante el cual se mantuvo apagada la lámpara. Esto se ilustra en la Figura 4.1.

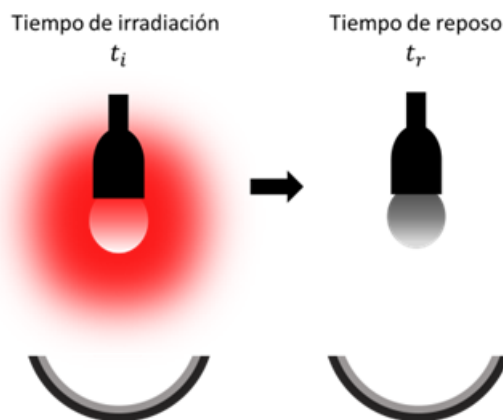


Figura 4.1: Ilustración de un ciclo de actuación en luz, consistente en una irradiación durante un tiempo  $t_i$  seguido de un reposo durante un tiempo  $t_r$ .

Las actuaciones en placa se llevaron a cabo igualmente en uno o varios ciclos, donde en cada ciclo se colocó la bicapa en la placa durante un tiempo  $t_C$ , tras lo cual se retiró y se

dejó enfriar a temperatura ambiente (25°C aproximadamente) durante un tiempo  $t_E$ , como se ilustra en la Figura 4.2.

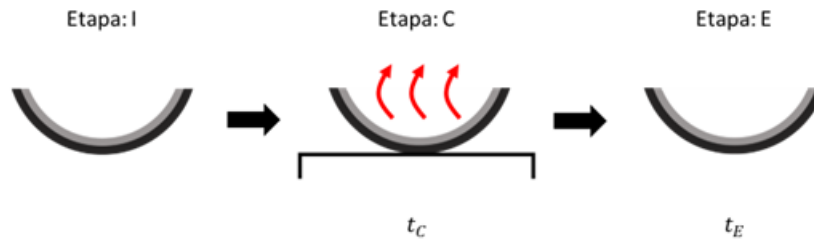


Figura 4.2: Ilustración de un ciclo de actuación en placa, consistente en un calentamiento en placa a 100 °C durante un tiempo  $t_C$ , posterior a lo cual se retira el material y se deja enfriar durante un tiempo  $t_E$ .

Las etapas en las cuales se coloca la bicapa en placa se nombran con la letra C, mientras que las etapas de enfriamiento se denominan E. Se utilizan números cuando se tiene más de una etapa de calentamiento o enfriamiento; así, las etapas C1, E1, C2 y E2 corresponden a dos ciclos continuos de calentamiento en placa y enfriamiento.

La actuación de las bicapas se registró mediante una cámara digital Nikon D5300. Las imágenes fueron posteriormente analizadas mediante el programa ImageJ para caracterizar su actuación mediante la curvatura. La temperatura se midió con una cámara térmica Hti HT-A9.

La curvatura ( $\kappa$ ) se determina como el inverso del radio de curvatura (R), según la expresión:

$$\kappa = \frac{1}{R}$$

El radio de curvatura fue determinado en base a la forma de circunferencia o semi-circunferencia que asume la bicapa, como se ilustra en la Figura 4.3.

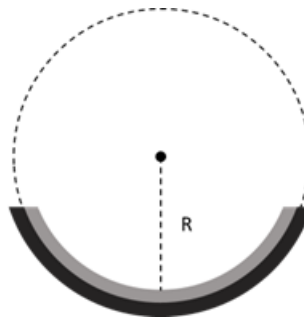


Figura 4.3: Ilustración del radio de curvatura de una bicapa.

Se fijaron seis puntos a lo largo de la bicapa mediante el programa ImageJ, los cuales se utilizaron para realizar un ajuste en base a la ecuación de la circunferencia, y obtener el radio de curvatura. Esto se ilustra en la Figura 4.4.

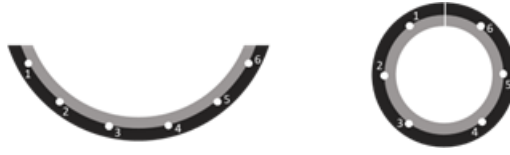


Figura 4.4: Ilustración de la fijación de puntos en una bicapa cuyo radio de curvatura se desea determinar, ya sea que la bicapa adquiera forma semi-circunferencial (izquierda) o circunferencial (derecha).

#### 4.2.6. Fabricación de bicapas

Las bicapas elaboradas a partir de SC fueron obtenidas al cortar una película de compuesto SC (0,2 mm de espesor) en dimensiones de 60x12 mm y adherirla mediante pegamento en barra a un fragmento de papel de las mismas dimensiones de largo y ancho.

Las bicapas elaboradas a partir de I3D fueron obtenidas imprimiendo el material sobre el papel utilizando una temperatura de boquilla de 215 °C y temperatura de la cama de impresión de 60 °C. Posteriormente se cortó el papel con el compuesto en dimensiones de 60x12 mm.

#### 4.2.7. Estudio de efecto bicapa

Con el fin de verificar el comportamiento de deformación reversible de un material bicapa, se observó la respuesta de los siguientes materiales a estimulación bajo luz NIR y a calentamiento en placa:

- Lámina de PLA puro de 60x12 mm elaborada por SC.
- Lámina de PLA puro de 60x12 mm elaborada por I3D.
- Lámina de PLA puro de 60x12 mm impresa sobre papel y posteriormente removida del mismo.
- Bicapa de 60x12 mm PLA puro impreso sobre papel.

Se elaboraron dos ejemplares de cada uno de estos materiales, sometiéndose un ejemplar a dos ciclos de irradiación bajo luz NIR y reposo durante 60 segundos, y el otro ejemplar a dos ciclos de calentamiento en placa calefactora a 100°C y enfriamiento a temperatura ambiente durante 60 segundos.

#### 4.2.8. Actuación de bicapas

##### 4.2.8.1. Estudio de actuación de bicapas de compuesto SC en papel

Se estudió la actuación de las bicapas de SC en placa calefactora, para lo cual fueron sometidas a cuatro ciclos de actuación en placa, cada ciclo consistente en un calentamiento en placa a 100°C durante  $t_C = 60$  segundos, y un enfriamiento durante  $t_E = 60$  segundos, registrándose la curvatura al final del calentamiento o enfriamiento.

Para estudiar la actuación bajo luz NIR, se sometieron las bicapas a cuatro ciclos de actuación, consistiendo cada ciclo en una etapa de irradiación durante 60 segundos y una etapa de reposo de 60 segundos.

## 4.2.8.2. Estudio de actuación de bicapas obtenidas mediante impresión 3D

### 4.2.8.2.1. Estudio de características de bicapa

Se estudió el efecto de algunas características del polímero impreso en la actuación de la bicapa, definiendo valores convenientes de manera de simplificar la posterior comparación entre los compósitos.

Las siguientes características fueron estudiadas:

- Geometría y estructura de la bicapa
- Espesor de compósito
- Número de líneas de polímero

Para el estudio se expusieron bicapas de cada tipo a ciclos de irradiación bajo luz NIR y reposo, y a ciclos de calentamiento en placa a 100 °C y enfriamiento.

### 4.2.8.2.2. Efecto de disulfuro de molibdeno

Para estudiar el efecto de la adición de  $MoS_2$  (tanto en su forma maciza como exfoliado) en la actuación, se compararon las curvaturas de las bicapas de polímero puro con las de bicapas de PLA+ $MoS_2$ -B 1% y bicapas de PLA+ $MoS_2$ -E 1% (en ciclos de actuación en placa calefactora y luz NIR). La estructura de las bicapas consistía en 7 líneas de polímero sobre el papel.

## 4.2.9. Estructuras auxéticas

Eligiendo el compósito con mayor respuesta ante la luz NIR, se imprimieron y cortaron bicapas en líneas y se utilizaron para construir estructuras auxéticas de PLA+ $MoS_2$ ; también se construyeron estructuras idénticas empleando PLA puro. Se escogieron geometrías presentadas en literatura, en particular el ejemplo (f) de la Figura 2.13.

# Capítulo 5

## Resultados y discusiones

### 5.1. Caracterización

#### 5.1.1. Caracterización de partículas

En la Figura 5.1 se muestra el espectro de absorción UV-Vis de las partículas de  $MoS_2$ -B y  $MoS_2$ -E.

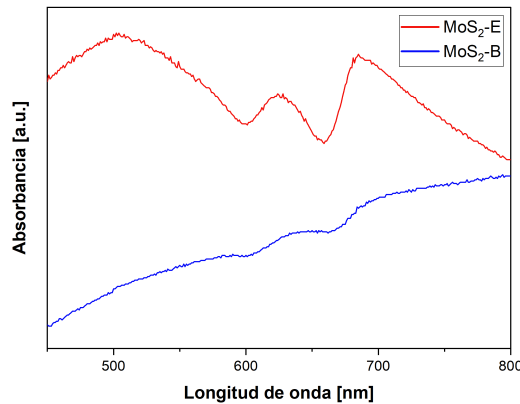


Figura 5.1: Espectro de absorción de las partículas de  $MoS_2$ , en forma maciza ( $MoS_2$ -B) y exfoliada ( $MoS_2$ -E), dispersas en etanol.

Se aprecia que el  $MoS_2$ -B presenta absorbancia creciente, sin un *peak* pronunciado. En cambio el  $MoS_2$ -E presenta un máximo de absorbancia alrededor de los 502 [nm], seguido de un *peak* inferior alrededor de 624 [nm] y un tercer *peak*, superior al anterior, alrededor de 685 [nm]. Estos *peaks* de absorbancia se encuentran por debajo de las longitudes de onda infrarrojas y son evidencia de una reducción del número de capas en las partículas de  $MoS_2$ -E con respecto al  $MoS_2$ -B, aunque también son indicio de que el material no consiste en monocapas puras, considerando que estudios de absorbancia de  $MoS_2$  exfoliado han reportado *peaks* de absorbancia B y A decrecientes [56][57].

A nivel químico, la separación entre las diferentes partículas de  $MoS_2$ -E durante el proceso de exfoliado (que permite su permanencia en un bajo número de capas) está asociada al efecto del quitosano, el cual bloquea las interacciones de van der Waals entre las láminas y evita el

reagrupamiento de las partículas [58].

En la Figura 5.2 se muestran los patrones XRD de las partículas de  $MoS_2$ -B y  $MoS_2$ -E.

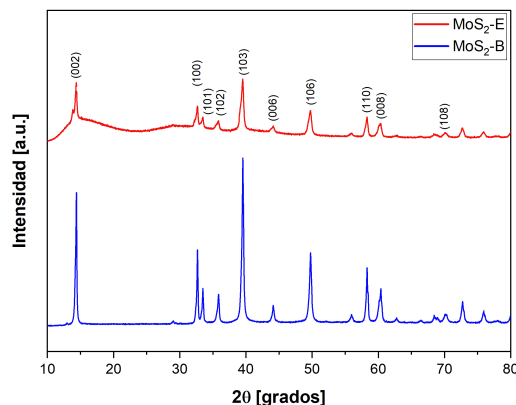


Figura 5.2: Patrones de difracción de rayos X de las partículas de  $MoS_2$ , en forma maciza ( $MoS_2$ -B) y exfoliada ( $MoS_2$ -E).

Se observa que las partículas presentan un *peak* pronunciado en el plano (002), correspondiente a un  $MoS_2$  de estructura hexagonal [59], además de *peaks* en los planos (100), (101), (102), (103), (006), (106), (110), (008) y (108). Se observa además una reducción de los *peaks*, en particular el correspondiente al plano (002), para el caso de las partículas  $MoS_2$ -E en comparación con el  $MoS_2$ -B, lo que es consistente con una reducción en el número de capas fruto de la exfoliación [60][61].

Para determinar el tamaño de partícula se emplea la ecuación de Scherrer [62]:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)}$$

Donde D es el tamaño de las partículas,  $k$  es un factor adimensional de forma (0,9),  $\beta$  es el ancho del *peak*. El valor de  $\beta$  se determina en la mitad de la máxima intensidad del *peak* (FWHM) mediante un ajuste, obteniéndose los valores 0,00467 (partículas  $MoS_2$ -B) y 0,00732 (partículas  $MoS_2$ -E) en radianes.

Según literatura, la distancia entre monocapas de  $MoS_2$  es de 6,5 Å [63]. Con estos cálculos se determina que las partículas de  $MoS_2$ -B poseen un tamaño de 29,92 nm correspondiente a 46 capas aproximadamente, mientras que las partículas de  $MoS_2$ -E poseen un tamaño de 19,09 nm correspondiente a 29 capas aproximadamente.

## 5.1.2. Caracterización de compósitos

### 5.1.2.1. Difracción de rayos X

En la Figura 5.3 se muestran los patrones XRD de los compósitos elaborados por SC.

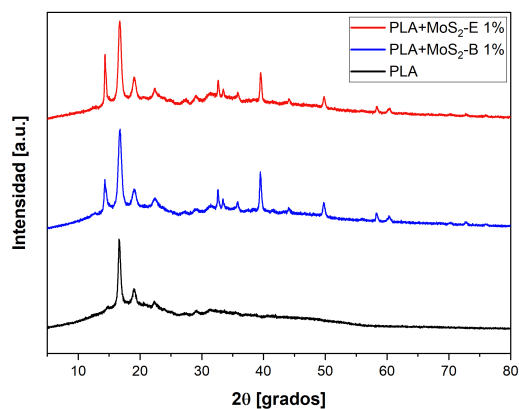


Figura 5.3: Patrones de difracción de rayos X de los compósitos elaborados por SC.

Por su parte, en la Figura 5.4 se muestran los patrones XRD de los compósitos I3D.

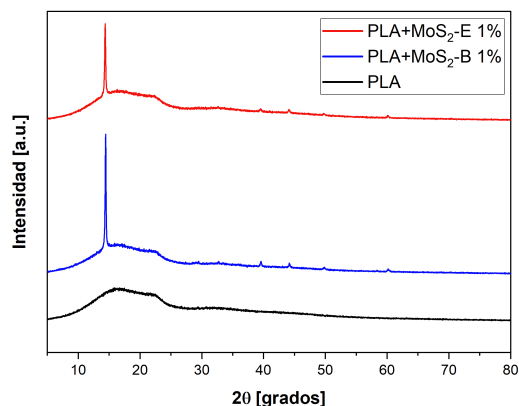


Figura 5.4: Patrones de difracción de rayos X de los compósitos elaborados por impresión 3D.

Los resultados muestran que la lámina de PLA puro elaborada por SC presenta un *peak* en  $16^\circ$ , que indica una cristalinidad en este polímero [64], además de *peaks* en  $19^\circ$  y  $22^\circ$ , que se asocian a los planos (203) y (015) del PLA [65]. Estos *peaks* también se observan en los compósitos de PLA con  $MoS_2$ . Las muestras de compósito con  $MoS_2$  presentan además *peaks* pronunciados en los planos (002), (100), (103) y (106), atribuibles a las propias partículas de  $MoS_2$ . En comparación con el compósito con  $MoS_2$ -B, el compósito con partículas de exfoliado presenta una mayor intensidad en el *peak* correspondiente al plano (002) y ninguna reducción significativa en la intensidad de los demás *peaks*. Este hecho puede atribuirse a una posible aglomeración de las partículas durante el secado del compósito en su elaboración.

La muestra de PLA puro elaborada por I3D no presenta *peaks* apreciables, lo que es indicio de que presenta una estructura amorfa [66][65]. Esta estructura amorfa del PLA impreso puede atribuirse al rápido enfriamiento del mismo posterior a la impresión [67], lo que dificulta la formación de zonas cristalinas. Las muestras de compósito de PLA con

$MoS_2$  presentan un *peak* en el plano (002) que puede atribuirse al  $MoS_2$ , con una intensidad ligeramente menor en el compuesto con partículas de  $MoS_2$ -E, consistente con el menor número de capas de las partículas exfoliadas.

### 5.1.2.2. Propiedades mecánicas

En la Tabla 5.1 se presentan los resultados del estudio de elasticidad para los compósitos elaborados mediante SC.

Tabla 5.1: Resumen de propiedades mecánicas de compósitos elaborados por SC

Compósito (SC)	Módulo de Young [MPa]	Carga de rotura [MPa]	Elongación al quiebre (%)
PLA	$560 \pm 30$	$17 \pm 0,1$	$5,7 \pm 0,05$
PLA+ $MoS_2$ -B 1%	$749 \pm 103$	$25 \pm 1$	$3,9 \pm 0,6$
PLA+ $MoS_2$ -E 1%	$1171 \pm 49$	$20 \pm 0,4$	$4,5 \pm 0,2$

En la Tabla 5.2, por su parte, se presentan las propiedades elásticas de los compósitos obtenidos por impresión 3D.

Tabla 5.2: Resumen de propiedades mecánicas de compósitos elaborados por impresión 3D.

Compósito (I3D)	Módulo de Young [MPa]	Carga de rotura [MPa]	Elongación al quiebre [%]
PLA	$2186 \pm 293$	$19 \pm 1$	$1,3 \pm 0,1$
PLA+ $MoS_2$ -B 1%	$3028 \pm 204$	$37 \pm 11$	$1,7 \pm 0,3$
PLA+ $MoS_2$ -E 1%	$3345 \pm 402$	$31 \pm 9$	$1,4 \pm 0,2$

La presencia de  $MoS_2$  aumenta la rigidez del material, reflejado en el aumento del módulo de Young. Este aumento es mayor para el caso del compuesto de PLA con  $MoS_2$ -E, indicio de mayor restricción en el movimiento de las cadenas.

A diferencia de los compósitos elaborados por SC, los compósitos impresos presentan módulo de Young cercano a lo reportado para el PLA, entre 2000 y 3500 MPa [3]. Esta diferencia es indicio de una diferencia en la estructura de los compósitos SC respecto al polímero impreso. Las posibles diferencias incluyen una diferencia de cristalización, o incluso la presencia de solvente residual, lo que no es posible de descartar o confirmar con los resultados disponibles.

Si bien hay una diferencia significativa en el módulo elástico, no se observa lo mismo al comparar carga de rotura entre PLA SC y PLA impreso, este último además presentando un módulo que se ubica en la parte menor del rango mencionado. Esto puede ser explicado por la propia estructura del compuesto impreso, que se compone de líneas de polímero adheridas durante la impresión, por lo que no se trata de una estructura completamente maciza en su superficie.

### 5.1.2.3. Calorimetría diferencial de barrido

En la Figura 5.5 se muestran las curvas DSC para los compósitos elaborados por SC.



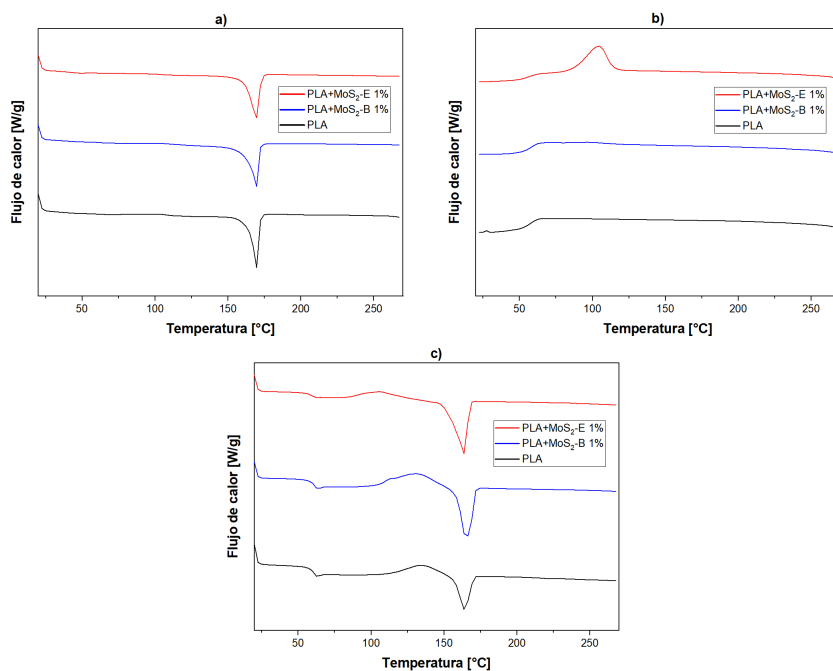


Figura 5.5: Curvas DSC para los compósitos elaborados por SC: a) Primer calentamiento. b) Ciclo de enfriamiento. c) Segundo ciclo de calentamiento

En la Tabla 5.3 se muestra el resumen de las propiedades del análisis DSC.

Tabla 5.3: Resumen de resultados segunda curva de calentamiento, compósitos SC.

Compósito (SC)	$T_g$ [°C]	$T_{cc}$ [°C]	$\Delta H_{cc}$ [J/g]	$T_m$ [°C]	$\Delta H_m$ [J/g]	$\chi$ [%]
PLA	59,96	134,62	14,26	163,99	20,17	6,4
PLA+MoS <sub>2</sub> -B 1%	59,97	130,65	23,65	165,31	33,54	10,6
PLA+MoS <sub>2</sub> -E 1%	59,96	105,79	9,8	163,73	38,32	30,7

En la Figura 5.6 se muestran las curvas DSC para los compósitos de impresión en 3D. El resumen de resultados para el segundo calentamiento se presenta en la Tabla 5.4.

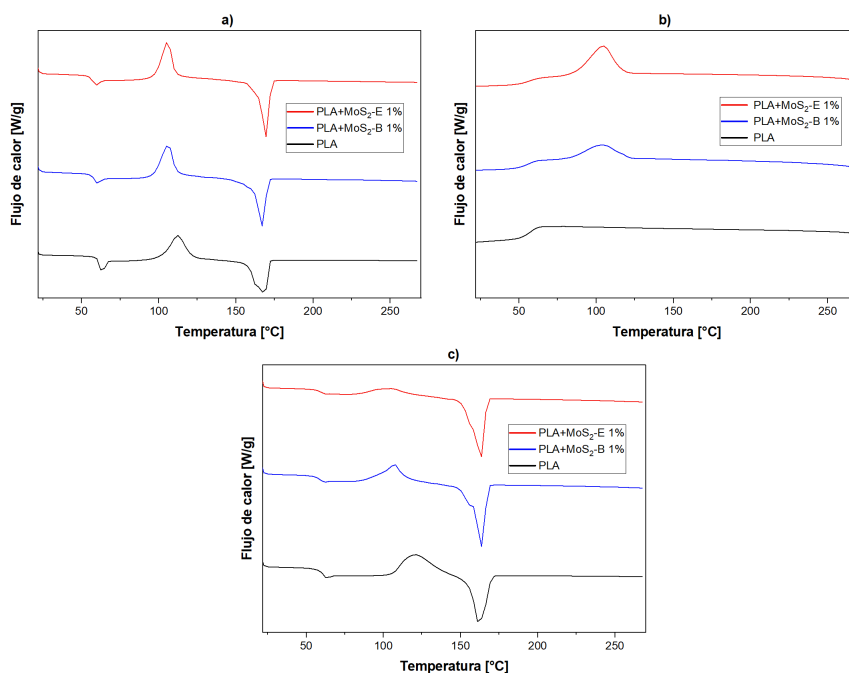


Figura 5.6: Curvas DSC de los compósitos elaborados por I3D: a) Primer ciclo de calentamiento. b) Ciclo de enfriamiento. c) Segundo ciclo de calentamiento

Tabla 5.4: Resumen de resultados segunda curva de calentamiento, compósitos impresos.

Compósito (I3D)	$T_g$ [°C]	$T_{cc}$ [°C]	$\Delta H_{cc}$ [J/g]	$T_m$ [°C]	$\Delta H_m$ [J/g]	$\chi$ [%]
PLA	59,97	120,67	31,02	162,13	38,49	8,0
PLA+MoS <sub>2</sub> -B 1%	57,29	107,15	19,92	163,85	43,01	24,8
PLA+MoS <sub>2</sub> -E 1%	59,95	105,45	10,28	163,19	42,65	34,8

Para el caso de los compósitos elaborados mediante SC, la primera curva de calentamiento no presenta una transición vítrea claramente definida, lo que puede ser indicio de un alto grado de cristalinidad o de una anomalía en la estructura del polímero; si bien los resultados de XRD indican que los compósitos SC presentan zonas cristalinas, un alto grado de cristalinidad se contradice con el bajo módulo elástico observado para estos compósitos, dado que una mayor cristalinidad se asocia a mayor módulo elástico [18]. La presencia de cloroformo residual podría causar este fenómeno al actuar como plastificante, aumentando la movilidad de las cadenas, y con ello reduciendo el valor de  $T_g$  [68]; esta ausencia de transición vítrea ha sido observada para el caso de PLA impreso por solvente [69]. En la segunda curva de calentamiento por el contrario se observa una transición vítrea, lo que en caso de existir solvente residual se explicaría por la evaporación del mismo durante el primer calentamiento.

Para el caso de los polímeros impresos, se observa en la primera curva de calentamiento un *peak* endotérmico al final de la transición vítrea. La presencia de esta 'fusión aparente' en

una curva de calentamiento está asociada a un proceso de relajación estructural del polímero [70]. En el caso de los compósitos impresos, la aparición de fenómeno se explica por la tensión generada y acumulada en el polímero durante la impresión.

La presencia de  $MoS_2$  no tuvo un efecto pronunciado en el valor de  $T_g$  respecto al polímero puro (en los compósitos SC disminuye en 0,01 °C para el PLA con  $MoS_2$ -B y en los impresos, se reduce en 2,68 °C también para el PLA con  $MoS_2$ -B), a pesar de que la presencia de estas partículas conlleva una reducción de los espacios libres en el compósito que pueden ocupar las cadenas para cambiar su posición, por lo que se esperaría un aumento [68].

La adición de partículas provocó en los compósitos I3D, un muy ligero aumento de la temperatura de fusión  $T_m$  respecto al polímero puro (más pronunciado en el caso de los compósitos con partículas  $MoS_2$ -B), más no se trata de un cambio significativo, mientras que en los compósitos SC ocurre un aumento en  $T_m$  sólo para el caso del compósito con  $MoS_2$ -B. Se observa una diferencia más significativa en la entalpía de fusión (que aumenta con la adición de  $MoS_2$ ), sugiriendo un cambio en la interacción entre las cadenas poliméricas debido a la interferencia de las partículas, respecto al polímero puro.

Tanto para compósitos SC como para compósitos I3D se observa una reducción en la temperatura de cristalización en frío con la adición de  $MoS_2$ , en particular para el caso de las partículas exfoliadas (observable en la diferencia en los *peaks* exotérmicos de cristalización en frío del segundo calentamiento).

También para el caso de ambos tipos de compósito (SC e I3D) se observa un mayor porcentaje de cristalización con la adición de  $MoS_2$ , en particular en forma exfoliada, lo que indica que la carga de partículas actúa como facilitador de la cristalización ofreciendo zonas de nucleación.

## 5.2. Estudio de efecto bicapa

### 5.2.1. Lámina de PLA puro (SC)

En la Figura 5.7 se muestra el comportamiento de la lámina de PLA de SC en cada etapa del estudio mediante placa calefactora.

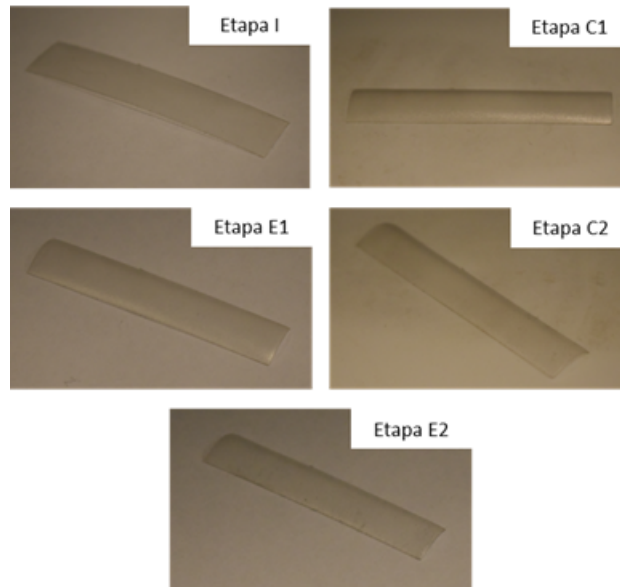


Figura 5.7: Deformación de la lámina individual de PLA elaborada por SC posterior a las etapas de calentamiento en placa y reposo.

En la Figura 5.8, por su parte, se muestran imágenes de la lámina de SC expuesta a ciclos de irradiación bajo luz NIR y reposo, para diferentes instantes de tiempo.

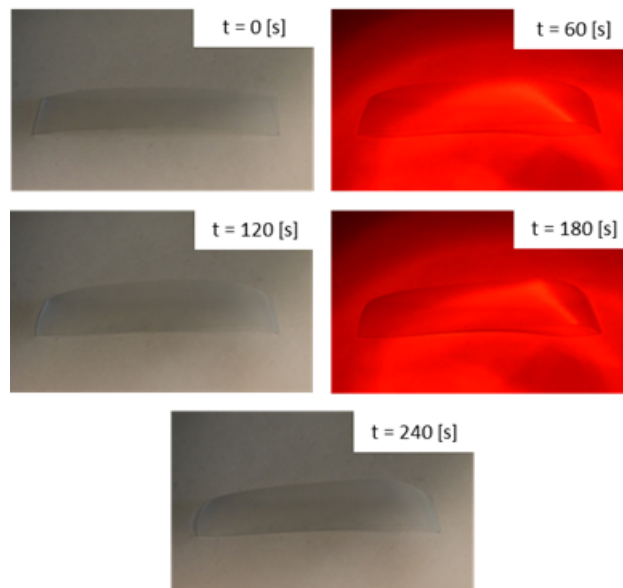


Figura 5.8: Deformación de la lámina de PLA elaborada por SC en diferentes instantes de irradiación bajo luz NIR y reposo.

En el caso de la lámina expuesta a placa calefactora, sólo se observó una ligera deformación hacia arriba en la dirección transversal, de carácter irreversible (se mantiene permanentemente dicha forma). En el caso de la lámina irradiada con luz NIR, ésta mostró igualmente una deformación irreversible, de carácter irregular y más pronunciada en uno de sus extremos. Esta deformación se explica por posibles diferencias en la estructura de la lámina en diferentes secciones de la misma.

El carácter irreversible de estas deformaciones, al mantenerse pese a la repetición del estímulo respectivo, indica que un material con esta estructura de capa individual no permite la obtención de un comportamiento inteligente como el buscado.

### 5.2.2. Lámina de PLA puro (I3D)

En la Figura 5.9 se muestra el comportamiento de la lámina de PLA de I3D, en cada etapa del estudio mediante placa calefactora.

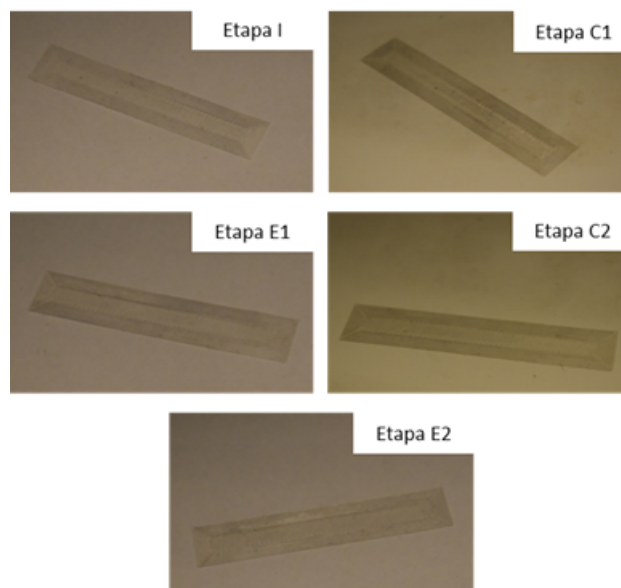


Figura 5.9: Lámina de PLA de I3D posterior a las etapas de calentamiento en placa y enfriamiento.

En la Figura 5.10, por su parte, se muestran imágenes de la lámina de I3D expuesta a ciclos de irradiación bajo luz NIR y reposo, en su estado inicial y al final de cada ciclo.

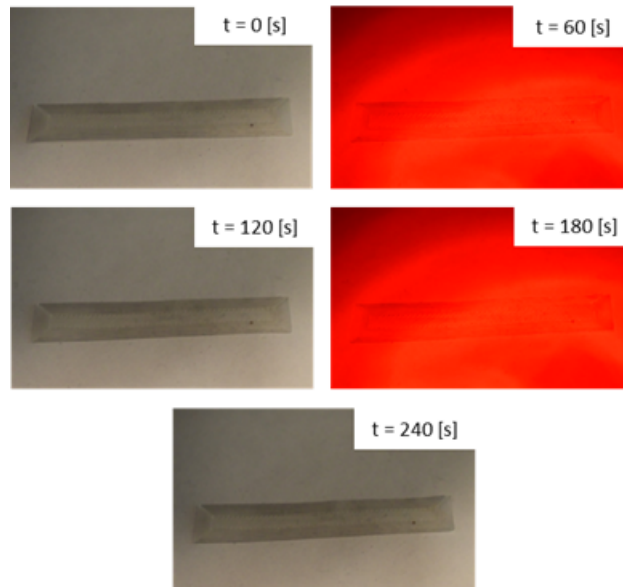


Figura 5.10: Lámina de PLA de I3D en distintos instantes de irradiación bajo luz NIR y reposo.

Se observa que, a diferencia de la lámina de SC, las láminas impresas prácticamente no muestran cambio en su forma al ser expuestas a los ciclos de estimulación respectivos.

### 5.2.3. Lámina de PLA puro removida de papel (I3D)

En la Figura 5.11 se muestra el comportamiento, en placa calefactora y en enfriamiento, de la lámina de PLA que fue impresa sobre papel y posteriormente removida del mismo.

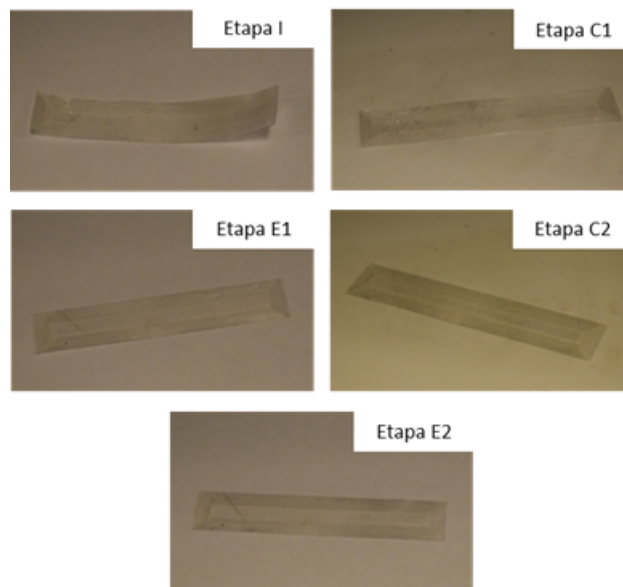


Figura 5.11: Deformación de la lámina de PLA impresa sobre papel y posteriormente removida, en cada etapa de la actuación en placa.

Se aprecia que, a diferencia de la lámina de PLA impresa individualmente, la lámina que fue impresa sobre papel y retirado del mismo posee inicialmente una curvatura, la cual

se explica por la contracción que experimentó el polímero tras acumular tensión durante la extrusión y posteriormente enfriarse, curvatura que es retenida al ser retirada del papel. Al ser calentada (etapa C1), la lámina se extiende y adopta una forma horizontal, que se mantiene al retirarse de la placa y enfriarse (E1), y también al repetir el calentamiento (C2) y enfriamiento (E2). Esto es una muestra de la propiedad de memoria de forma del PLA, que como resultado del proceso de impresión es capaz de adoptar una forma temporal (estado I) y posteriormente recuperar su forma relajada al calentarse a 100 °C, por sobre la temperatura  $T_g$  del PLA.

En la Figura 5.12 se muestra el comportamiento de la segunda lámina de PLA impresa sobre papel y removida, la cual fue expuesta a ciclos de irradiación bajo luz NIR y de reposo.

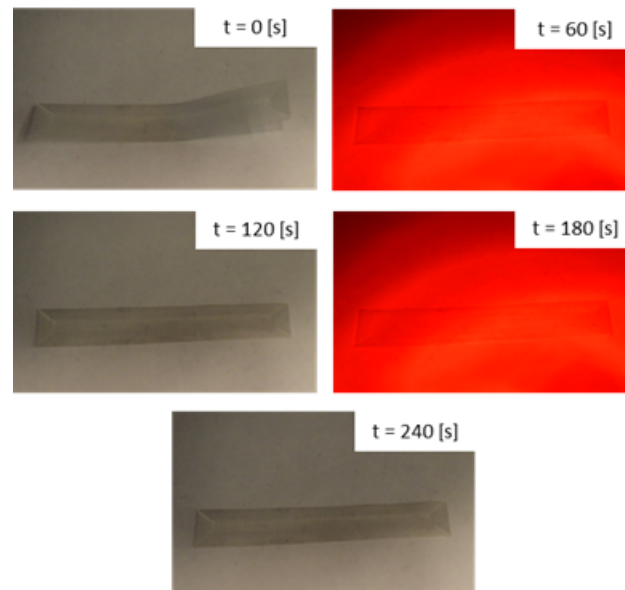


Figura 5.12: Deformación de la lámina de PLA impresa sobre papel y posteriormente removida, en diferentes instantes de irradiación bajo luz NIR y reposo.

Se observa que el comportamiento de esta lámina es similar al caso de la anterior, presentando inicialmente una curvatura, la cual se pierde durante la primera irradiación, coincidiendo con una temperatura de la lámina por sobre los 60 °C según medición de la cámara térmica. La lámina adquiere una forma plana que se mantiene inalterada posterior a la segunda irradiación y el posterior reposo.

#### 5.2.4. Bicapa (I3D)

En la Figura 5.13 se muestra la deformación de la bicapa en cada una de las etapas de calentamiento y enfriamiento del estudio mediante placa calefactora.

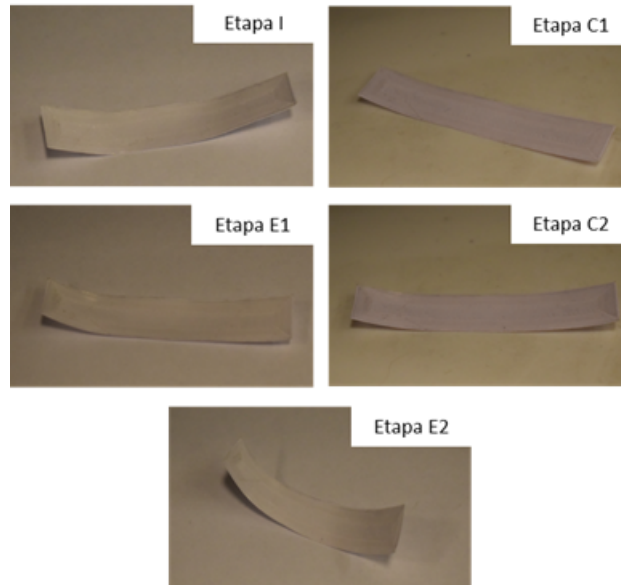


Figura 5.13: Deformación de la bicapa de PLA sobre papel en cada etapa de la actuación en placa.

En el estado inicial (I), previo al primer calentamiento, la bicapa presenta una curvatura debido a la contracción térmica del PLA al enfriarse después de la impresión. Al calentarse en la placa (C1), la dilatación térmica del PLA provoca que la bicapa se extienda ligeramente, adoptando una forma casi horizontal. Este comportamiento se revierte al retirar la bicapa, la cual adopta una forma ligeramente más curvada al enfriarse (E1). La deformación más pronunciada se observa posterior al segundo calentamiento en placa, al adoptar la bicapa una curvatura en frío mayor que en la etapa E1 anterior. El comportamiento de la bicapa de adoptar una forma curvada en frío y una forma extendida al calentarse es consistente con el modelo de Timoshenko en cuanto a la dilatación térmica de la capa activa.

En la Figura 5.14 se presenta, por su parte, la deformación de la bicapa expuesta a ciclos de irradiación bajo luz NIR y reposo.



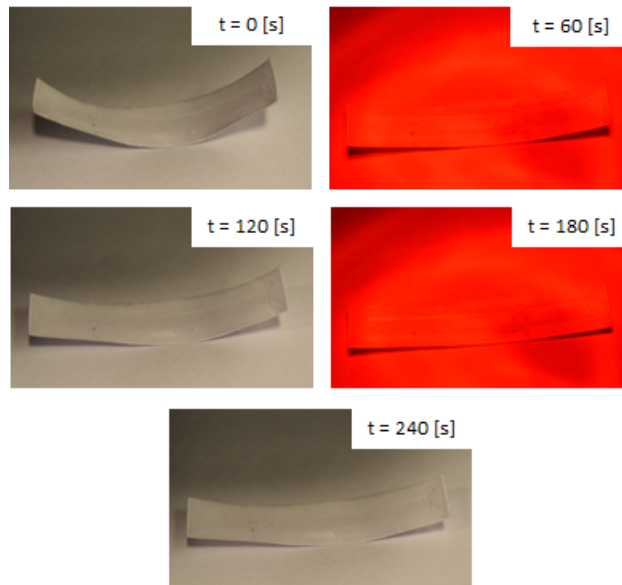


Figura 5.14: Deformación de la bicapa impresa sometida a etapas de irradiación con luz NIR y reposo.

En las imágenes se aprecia que la deformación de la bicapa sigue un comportamiento similar al caso de actuación mediante placa. La bicapa posee curvatura con extremos hacia arriba cuando se encuentra en enfriamiento, y se extiende cuando es calentada durante la irradiación.

La reversibilidad de la deformación se aprecia con más detalle en la Figura 5.15, que muestra la deformación de la bicapa durante distintos instantes de la primera etapa de irradiación y el primer reposo.

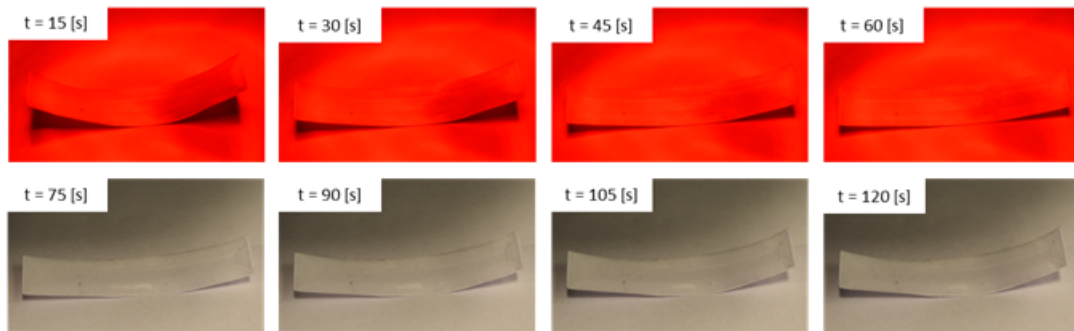


Figura 5.15: Deformación de la bicapa durante la primera irradiación (0 a 60 segundos) y el primer reposo (60 a 120 segundos).

Como se aprecia en la imagen, la bicapa disminuye su curvatura y tiende a adoptar una forma extendida cuando es irradiada, mientras que en la etapa de reposo, durante la cual se enfría, la bicapa se curva con sus extremos hacia arriba.

Se observa además que la deformación de la bicapa no ocurre exclusivamente en dirección longitudinal, sino también en dirección transversal (en particular para el caso de la bicapa expuesta a placa calefactora). Es posible relacionar este comportamiento con la estructura

de la capa de PLA impresa sobre el papel, pues dicha capa se compone de líneas individuales de polímero en diferentes direcciones (longitudinal, transversal y diagonal). Esto indica que imprimir líneas de diferente orientación o dirección puede afectar la deformación.

## 5.3. Actuación de bicapas

### 5.3.1. Estudio de actuación de bicapas de compuesto SC en papel

En la Figura 5.16 se muestran las curvaturas alcanzadas por las bicapas para cada ciclo de actuación en placa.

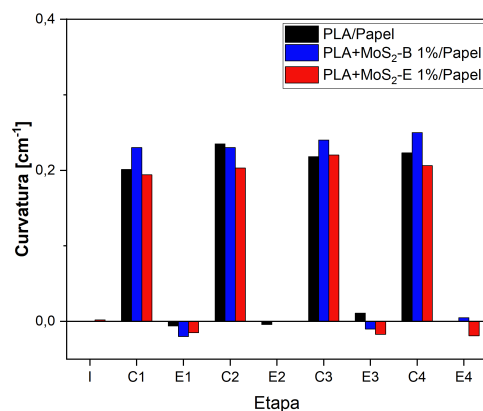


Figura 5.16: Curvatura alcanzada por las bicapas en cada etapa de actuación en placa y reposo.

Se observa que las bicapas muestran deformación reversible, curvándose con el centro hacia arriba cuando se encuentran en placa, y extendiéndose al retirarse y enfriarse a temperatura ambiente (Figura 5.17). Este es el comportamiento esperado para la estructura según el modelo de Timoshenko, y es consecuencia de la dilatación térmica del PLA, superior a la del papel. La presencia de  $MoS_2$  (tanto en forma maciza como exfoliada) no altera de manera significativa la curvatura alcanzada por la bicapa en cada etapa. La reversibilidad de la actuación se refleja en la mantención de este comportamiento para cuatro ciclos.

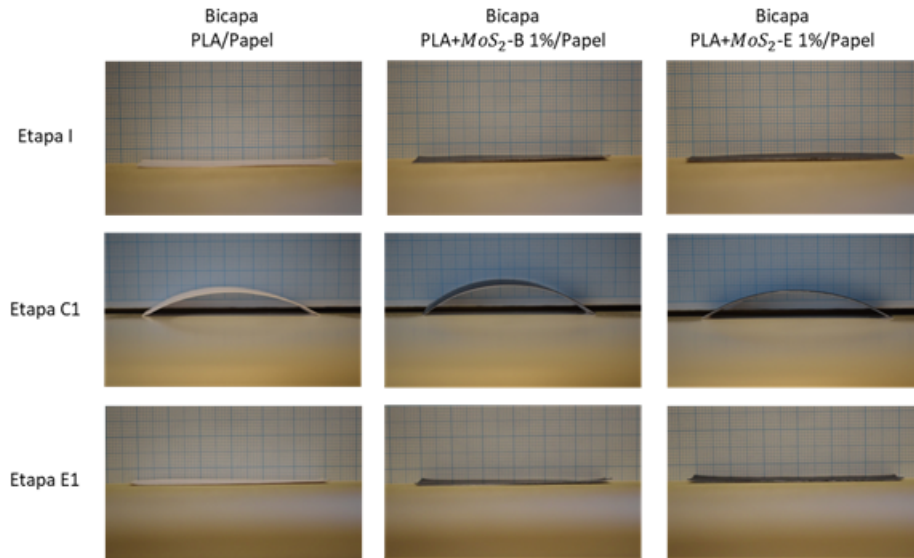


Figura 5.17: Forma de la bicapas de compósitos SC en papel, para el primer ciclo de actuación en placa.

En la Figura 5.18 se observa la curvatura de las bicapas para ciclos de irradiación con luz NIR y reposo. La evolución de la temperatura de las bicapas durante los ciclos se muestra en la Figura 5.19.

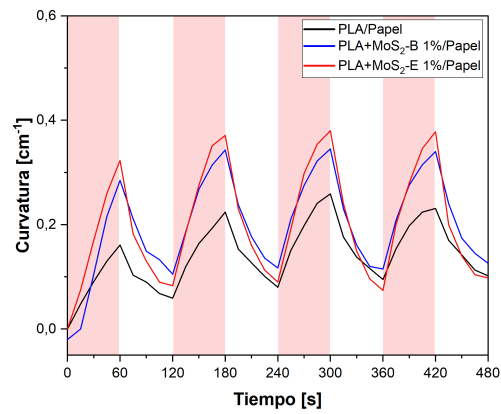


Figura 5.18: Curvatura de las bicapas SC durante ciclos de irradiación con luz NIR y reposo.

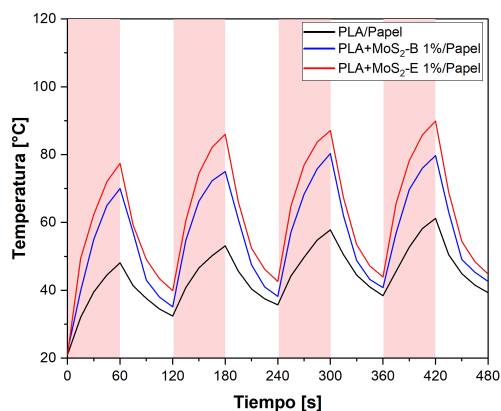


Figura 5.19: Curvatura de las bicapas SC durante ciclos de irradiación con luz NIR y reposo.

Se observa que las bicapas con compuesto de PLA y  $MoS_2$  muestran mayor curvatura durante la irradiación, y mayor variación de la misma entre ciclos de reposo e irradiación, con una ventaja para el caso de la bicapa con compuesto PLA+ $MoS_2$ -E, que en general muestra una curvatura bajo luz NIR cercana al doble de la curvatura de la bicapa con PLA puro. Las bicapas con  $MoS_2$  alcanzan mayor temperatura durante las etapas de irradiación, lo que explica que alcancen mayor curvatura respecto a la bicapa con PLA puro, debido al efecto fototérmico del  $MoS_2$ . La bicapa con partículas de  $MoS_2$ -E alcanza temperaturas más altas bajo luz NIR que la bicapa con partículas de  $MoS_2$ -B, lo que es consistente con los reportes que indican mayor absorción de luz NIR cuando el  $MoS_2$  es exfoliado [30]. El incremento de temperatura con la adición de  $MoS_2$ -E es del orden de  $30^\circ\text{C}$  aproximadamente, respecto a la bicapa con PLA puro.

### 5.3.2. Estudio de actuación de bicapas obtenidas mediante impresión 3D

#### 5.3.2.1. Estudio de características de bicapa

##### 5.3.2.1.1. Efecto de la geometría y estructura de bicapa

Se imprimieron líneas paralelas de PLA puro sobre papel en tres orientaciones diferentes, como se ilustra en la Figura 5.20, donde las flechas indican sólo orientación y no número de líneas.

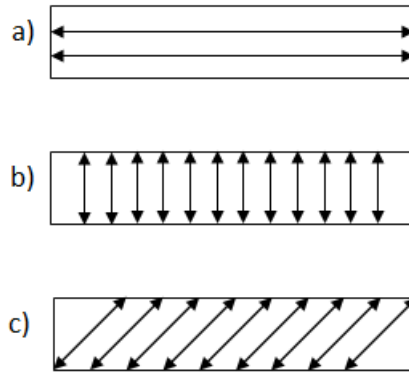


Figura 5.20: Ilustración de la orientación de las líneas de PLA sobre el papel en cada bicapa. a) Orientación horizontal. b) Orientación vertical. c) Orientación diagonal (45 °respecto a los lados de la bicapa)

En cada bicapa las líneas se imprimieron con una distancia de 0,8 mm entre sí, distribuidas a lo largo del papel. La bicapa de orientación horizontal presenta 9 líneas, la bicapa de orientación vertical presenta 43 líneas, y la bicapa de orientación diagonal presenta 34 líneas.

Las bicapas fueron colocadas en placa calefactora a 100 °C durante 60 segundos y posteriormente retiradas, enfriándose durante otros 60 segundos. En la Figura 5.21 se muestra la forma de las bicapas en la etapa inicial (I) previa al calentamiento, a los 60 segundos de calentamiento (C), y a los 60 segundos posteriores al calentamiento (E).

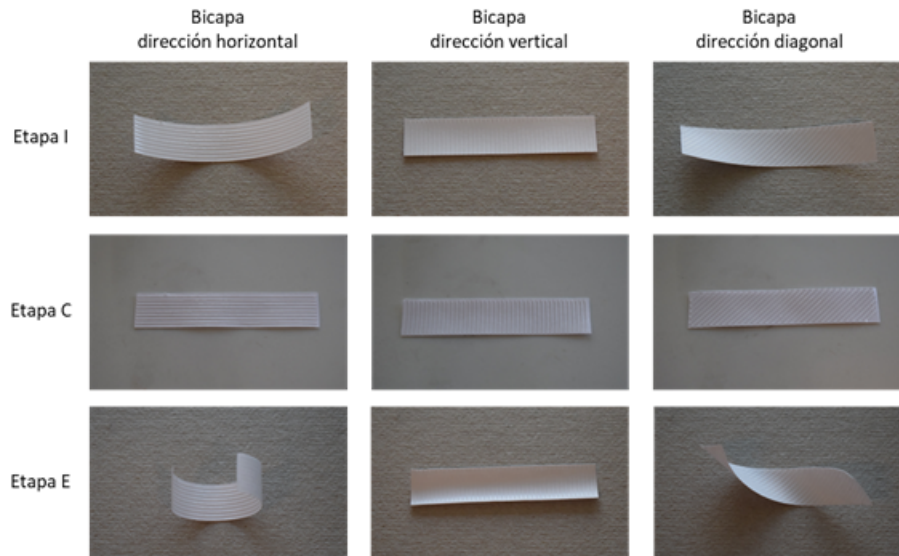


Figura 5.21: Bicapas de diferente dirección de líneas, en los instantes previo, durante y posterior al calentamiento en placa a 100°C

Al ser colocadas en placa, las bicapas se extienden hasta adoptar una forma horizontal, consistente con la mayor dilatación térmica del PLA respecto al papel; al ser retiradas, se produce una contracción del PLA generando una curvatura de la bicapa. Esta última sigue la orientación de las líneas de PLA, lo que se aprecia para los tres casos.

Se aprecia que la curvatura de las bicapas enfriadas (posterior al calentamiento en pla-

ca) es más pronunciada que la que presentaban antes del calentamiento, lo que es indicio de la liberación (producto del calentamiento) de la tensión presente en el polímero como consecuencia de su extrusión durante la impresión. La curvatura es cualitativamente menos apreciable para el caso de la orientación transversal.

En paralelo, un grupo idéntico de bicapas fue estimulado con luz NIR durante un tiempo de 30 segundos que fue suficiente para apreciar su deformación, tras lo cual se apagó la luz y se dejaron enfriar en reposo. En la Figura 5.22 se muestra la forma adoptada por las bicapas previo a la irradiación, a los 30 segundos de irradiación, y 30 segundos posterior a la irradiación (instante  $t = 60$  segundos).

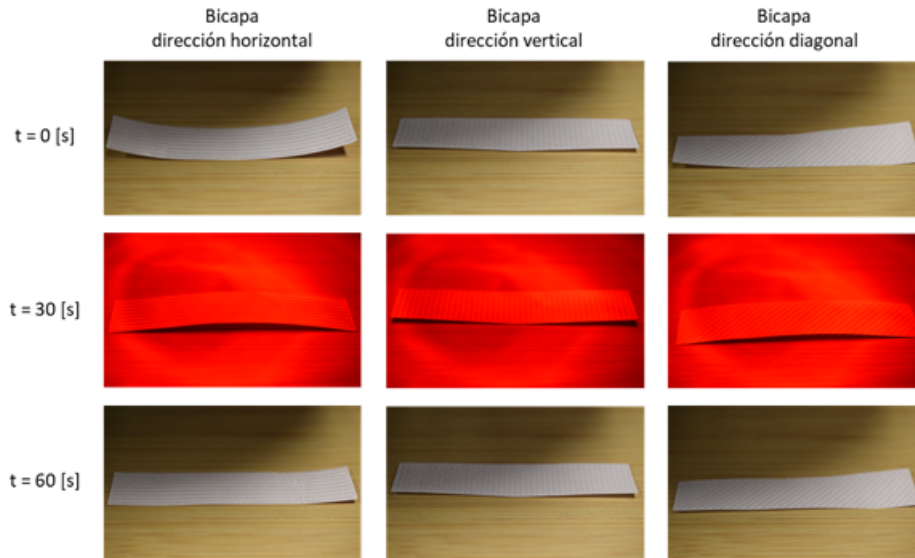


Figura 5.22: Bicapas de diferente dirección de líneas y su deformación al ser irradiadas con luz NIR durante 30 segundos y posteriormente ser dejadas en reposo.

Al absorber calor durante la irradiación, las bicapas muestran una muy leve deformación, siendo cualitativamente más apreciable en el caso de la bicapa de orientación horizontal y menos apreciable para el caso de la bicapa de orientación vertical.

Se observa que la dirección de las líneas de PLA sobre el papel determina la deformación que exhibe la bicapa al ser estimulada, teniéndose una deformación pronunciada cuando las líneas se encuentran en dirección longitudinal. Se decidió que analizar bicapas con orientación longitudinal simplifica la caracterización y cuantificación de su actuación, con respecto a las otras dos orientaciones.

### 5.3.2.1.2. Efecto del espesor del PLA sobre el papel

Se imprimieron dos conjuntos de bicapa, cada uno compuesto de tres tipos de bicapa de orientación horizontal y de diferente espesor de las líneas de PLA ( $\varepsilon_G$ ): 0,2, 0,6 y 1 mm. Se sometió uno de los conjuntos a una etapa de irradiación de 210 segundos, seguido de un enfriamiento a temperatura ambiente durante 210 segundos. El segundo conjunto se sometió a un calentamiento en placa calefactora a 100 °C durante 210 segundos, seguido de un enfria-

miento a temperatura ambiente durante 210 segundos. Se utilizaron estos mayores tiempos de estimulación y reposo para asegurar que las bicapas alcanzaran temperaturas suficientemente altas por sobre  $T_g$  (y posteriormente se enfriaran por debajo de esa temperatura) pese a sus espesores.

En la Figura 5.23 se muestra la curvatura final para el caso de las bicapas expuestas a calentamiento en placa calefactora (etapa 'C') y posterior enfriamiento (etapa 'E'). Las bicapas se aprecian en la Figura 5.24.

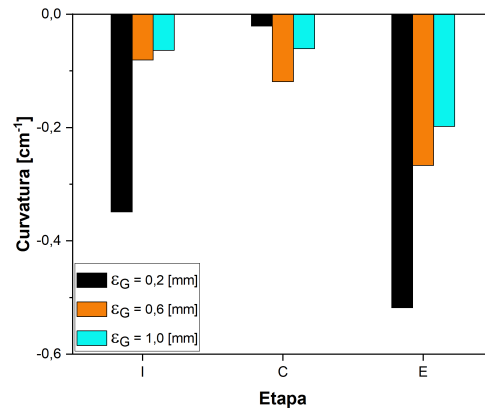


Figura 5.23: Curvatura de las bicapas luego de su impresión (I) y al final de las etapas de calentamiento en placa (C) y enfriamiento (E).

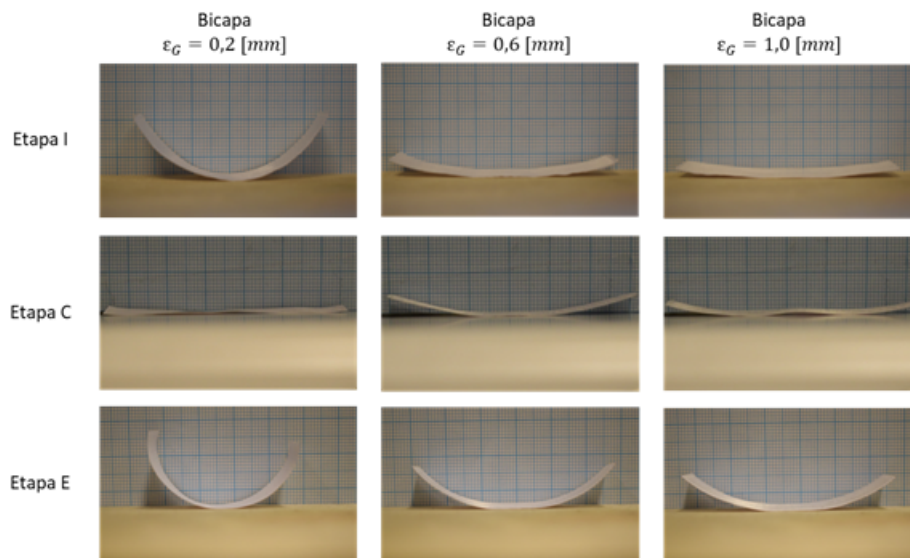


Figura 5.24: Forma de las bicapas al inicio del estudio (I) y al final de las etapas de calentamiento en placa (C) y enfriamiento (E).

Por su parte, en la Figura 5.25 se muestra la curvatura de las bicapas según el tiempo para los ciclos de actuación bajo luz NIR. Las bicapas se muestran en la Figura 5.26, para



los instantes inicial (0 segundos), justo al final de la irradiación (210 segundos) y al final del enfriamiento (420 segundos).

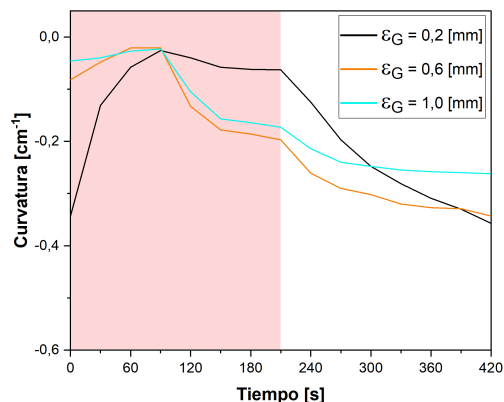


Figura 5.25: Curvatura de las bicapas de diferente espesor de PLA durante la irradiación bajo luz NIR y posterior reposo.

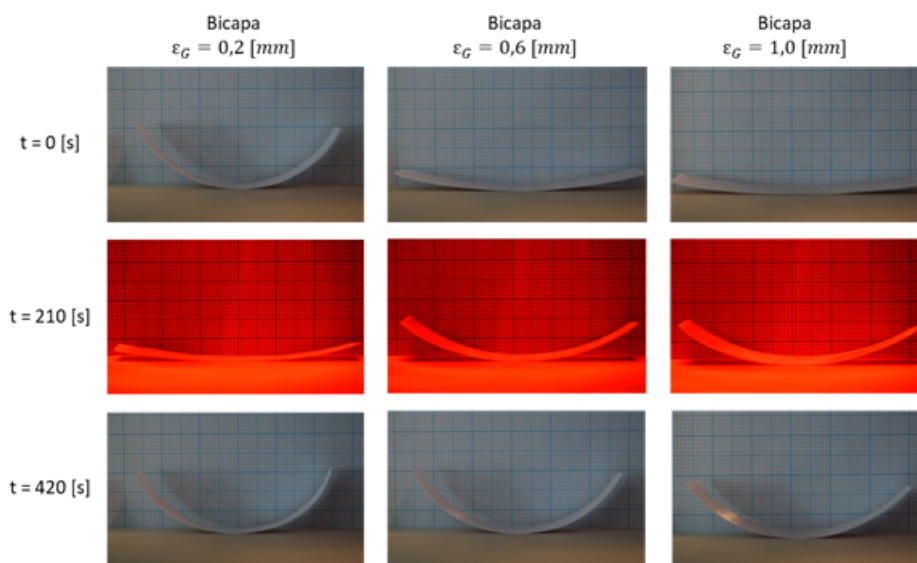


Figura 5.26: Bicapas de diferente espesor de PLA ( $\epsilon_G$ ), para instantes previo, durante, y posterior a irradiación con luz NIR.

La Figura 5.27 muestra la evolución de la temperatura de las bicapas durante la irradiación y el reposo. Se observa que a mayor espesor de PLA, existe un ligero incremento en la temperatura alcanzada por las bicapas, indicando que al aumentar este espesor, las bicapas absorben una mayor cantidad de luz NIR o bien experimentan menor pérdida de calor al ambiente (el mayor espesor supone una resistencia a la transferencia por conducción).



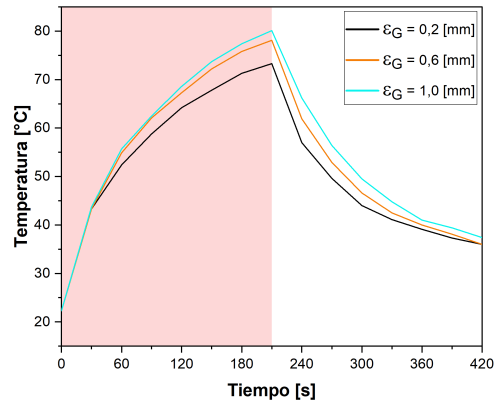


Figura 5.27: Temperatura de las tres bicapas de diferente espesor de PLA, durante el ciclo de actuación en luz.

Las bicapas expuestas a luz NIR experimentan inicialmente una reducción en su curvatura absoluta (se acercan a 0) durante la irradiación, seguido de un incremento posterior a los 90 segundos. Al contrastar con la información sobre la temperatura en el tiempo, se observa que este incremento coincide con una temperatura de las bicapas superior a los 58,8 °C, lo que se condice con la transición vítrea del PLA e indica la relajación del mismo fruto de la liberación de tensión acumulada tras la impresión.

A mayor espesor de PLA, las bicapas presentan menor variación en su curvatura entre dos instantes de tiempo; esto se aprecia al comparar la variación entre los 210 y los 420 segundos. Este fenómeno ocurre pese a que según las mediciones las bicapas de mayor espesor de PLA alcanzan mayor temperatura.

En el caso del conjunto de bicapas expuesto a placa calefactora y posterior enfriamiento, se observa igualmente que la mayor variación de curvatura se obtiene con la bicapa de  $\epsilon_G$  igual a 0,2 mm. Esto aún cuando los tiempos de calentamiento y reposo permitieron que las bicapas alcanzaran temperaturas idénticas en cada etapa.

La menor deformación de las bicapas al aumentar el espesor de PLA es consistente con las predicciones del modelo de Timoshenko considerando que se tiene un mayor valor del cociente entre espesor de PLA y espesor de papel.

En base a esto, se decidió trabajar con líneas de PLA de 0,2 mm de espesor pues favorece una mayor deformación de la bicapa para un mismo estímulo.

### 5.3.2.1.3. Efecto del número de líneas

Se estudió el comportamiento de actuación en placa de bicapas de diferente número de líneas (0,2 mm de espesor y 0,6 mm de ancho) de PLA puro impresas sobre papel, entre 1 y 14. Las líneas se imprimieron con distribución lo más uniforme posible, de manera que existiera aproximadamente la misma distancia entre líneas, y entre las líneas más externas y el borde de la bicapa. La nomenclatura NX denota el tipo de bicapa, donde X es el número de líneas de PLA.

La Figura 5.28 muestra la curvatura alcanzada por las diferentes bicapas tras una etapa (C) de calentamiento en placa a 100 °C durante 60 segundos y una etapa (E) de enfriamiento durante 60 segundos (tras lo cual alcanzan temperatura ambiente). Se observa como patrón general que a mayor número de líneas de PLA se tiene un aumento en la curvatura absoluta que alcanzan las bicapas en placa y un aumento en la variación de la curvatura entre la etapa de calentamiento y la etapa de enfriamiento.

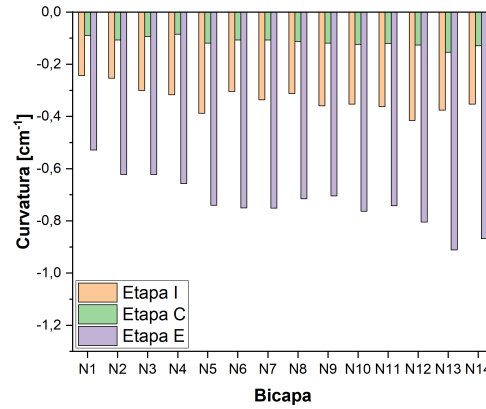


Figura 5.28: Curvatura de las bicapas en su estado inicial (etapa I), en calentamiento en placa (C) y en enfriamiento (E).

En la Figura 5.29 se muestra la curvatura que alcanzan las bicapas N1, N7 y N14 durante los cuatro ciclos de actuación en placa (etapas alternadas de calentamiento y enfriamiento de 60 segundos cada una). En la Figura 5.30 se muestran imágenes de estas bicapas en el primer ciclo de actuación en placa.

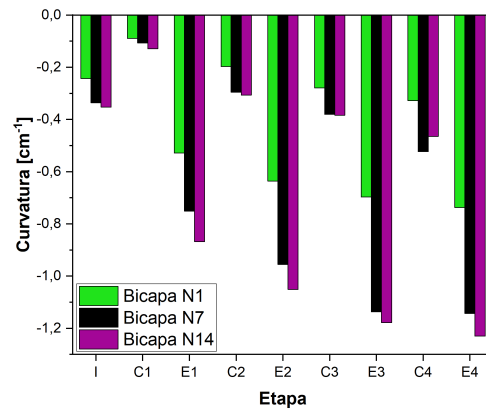


Figura 5.29: Curvatura de tres bicapas de diferente número de líneas (N1, N7 y N14) de PLA puro sobre papel.

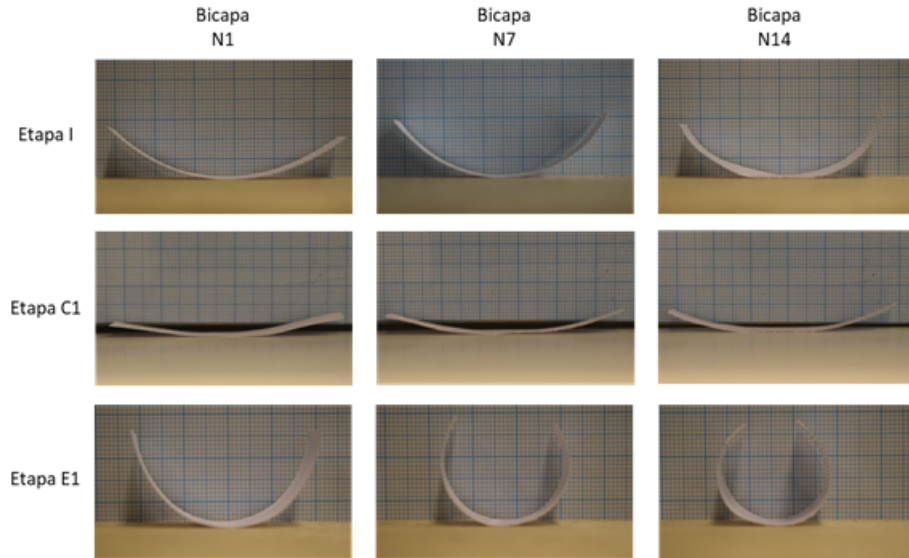


Figura 5.30: Bicapas N1, N7 y N14 para los estados inicial (I), primer calentamiento (C1) y primer enfriamiento (E1), del estudio de actuación en placa.

Se observa como tendencia que a mayor número de líneas, mayor es el valor absoluto de la curvatura alcanzada por la bicapa en las etapas de calentamiento en placa y enfriamiento, siendo la bicapa N14 la que alcanza las curvaturas más negativas con excepción del cuarto calentamiento, en que la bicapa N7 tiene mayor curvatura absoluta. Además, la variación de curvatura entre un ciclo de calentamiento y uno de enfriamiento es menos pronunciada para el caso de la bicapa N1; como ejemplos cuantitativos, entre la etapa C1 y la etapa E1 la bicapa N1 varía en  $0,439 \text{ cm}^{-1}$  su curvatura, mientras que para las bicapa N7 y N14 la variación de curvatura es de  $0,644$  y  $0,739 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente.

En la Figura 5.31 se muestra la curvatura según el tiempo de bicapas tipo N1, N7 Y N14 para cuatro ciclos de actuación bajo luz NIR. En la Figura 5.32 se muestra la evolución de la temperatura, mientras que en la Figura 5.33 se muestran imágenes de las bicapas, y en la Figura 5.34 se muestra la bicapa N7 durante la primera irradiación y el primer reposo.

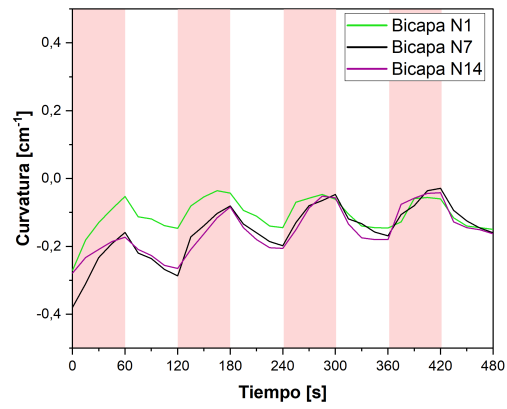


Figura 5.31: Curvatura de las bicapas de 1, 7 y 14 líneas de PLA, bajo ciclos de luz NIR y reposo.

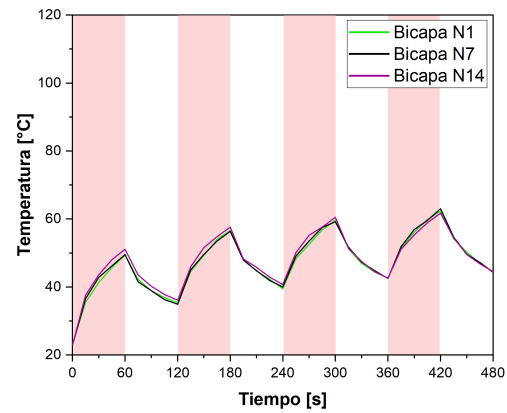


Figura 5.32: Temperatura de las bicapas N1, N7 y N14 según el tiempo, durante los ciclos de actuación bajo luz NIR.

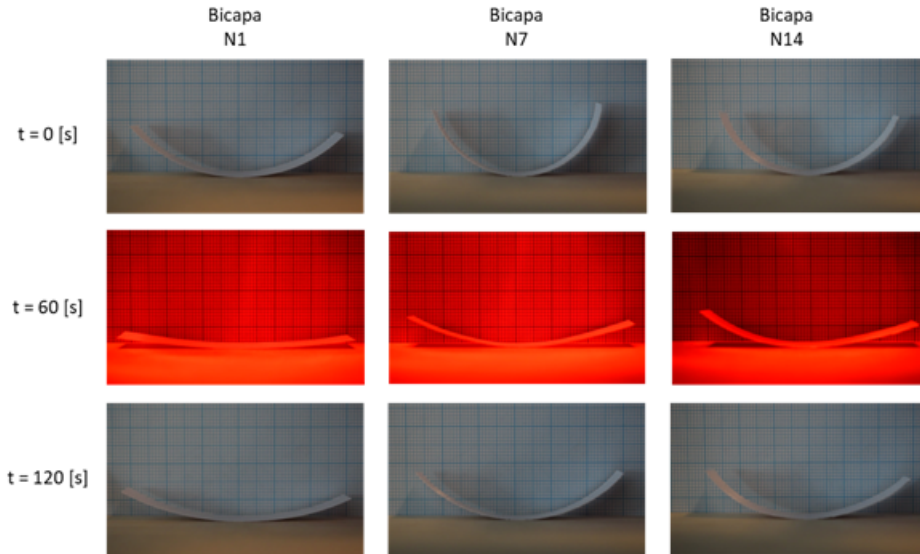


Figura 5.33: Bicapas N1, N7 y N14, para los instantes de tiempo 0 segundos, 60 segundos y 120 segundos, durante la actuación en luz.

Los resultados muestran que la bicapa N1 presenta las menores variaciones de curvatura entre etapas de irradiación y reposo. Por ejemplo, entre los instantes 120 y 180 segundos las variaciones de curvatura de las bicapas N1, N7 y N14 fueron de  $0,104$ ,  $0,206$  y  $0,181 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente; entre los instantes 180 y 240 segundos dichas variaciones fueron de  $0,102$ ,  $0,117$  y  $0,122 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente, y entre los instantes 240 y 300 segundos las variaciones fueron de  $0,084$ ,  $0,151$  y de  $0,149 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Comparativamente, las bicapas N7 y N14 no difieren significativamente entre sí en cuanto a variación de curvatura.

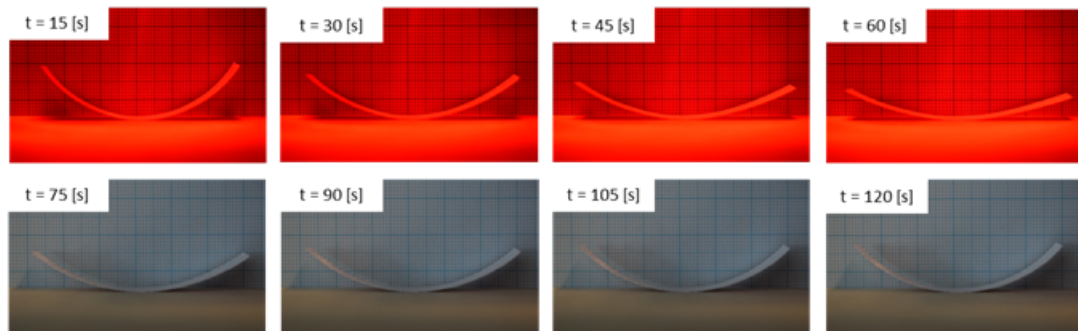


Figura 5.34: Actuación de bicapa N7, en distintos instantes de tiempo de irradiación y reposo (primer ciclo).

Existe una diferencia entre la curvatura alcanzada por las bicapas dependiendo de si se someten a actuación con luz NIR o actuación en placa, obteniéndose en general curvaturas más negativas (mayor valor absoluto) en el segundo caso. La bicapa N7 sometida a actuación bajo luz NIR, por ejemplo, alcanza una curvatura de  $-0,159 \text{ cm}^{-1}$  al final de la primera irradiación (instante  $t = 60$  segundos), de  $-0,287 \text{ cm}^{-1}$  al final del primer reposo ( $t = 120$  segundos) y de  $-0,081 \text{ cm}^{-1}$  al final de la segunda irradiación ( $t = 180$  segundos), mientras que la bicapa N7 sometida a actuación en placa alcanza una curvatura de  $-0,107 \text{ cm}^{-1}$  en la etapa

C1, de  $-0,751 \text{ cm}^{-1}$  en la primera etapa de enfriamiento (E1) y de  $-0,296 \text{ cm}^{-1}$  en la etapa C2; con excepción de la primera etapa respectiva de irradiación o calentamiento, las curvaturas alcanzadas por la bicapa en ciclos de calentamiento en placa y posterior enfriamiento son más pronunciadas. Esto puede explicarse por la diferencia en las condiciones térmicas de ambos casos. Las bicapas en placa se calientan de manera no uniforme (los extremos se mantienen a cierta distancia de la placa y en consecuencia a menor temperatura) aunque con una alta temperatura en el centro (lo que permite una mayor movilidad de las cadenas del polímero) y se enfrían rápidamente a temperatura ambiente al ser removidas de la placa, mientras que las bicapas irradiadas con luz NIR se calientan de manera uniforme y no alcanzan a enfriarse hasta temperatura ambiente durante los ciclos de reposo. Esto genera diferencias en el acomodamiento de las cadenas y el grado de contracción del polímero al enfriarse.

Al realizar una comparación de curvatura según temperatura mediante un ajuste (Figura 5.35) se observa una relación aproximadamente lineal entre la curvatura y la temperatura para el caso de las bicapas N7 y N14, lo que es consistente con el modelo de Timoshenko. En el caso de la bicapa N1 se observa una lejanía considerable con la relación lineal ( $R^2 < 0,8$ ), lo que puede atribuirse al hecho de que la propia estructura de la bicapa se aleja de la estructura ideal del modelo dado que una línea delgada de polímero constituye una capa activa de reducidas dimensiones.

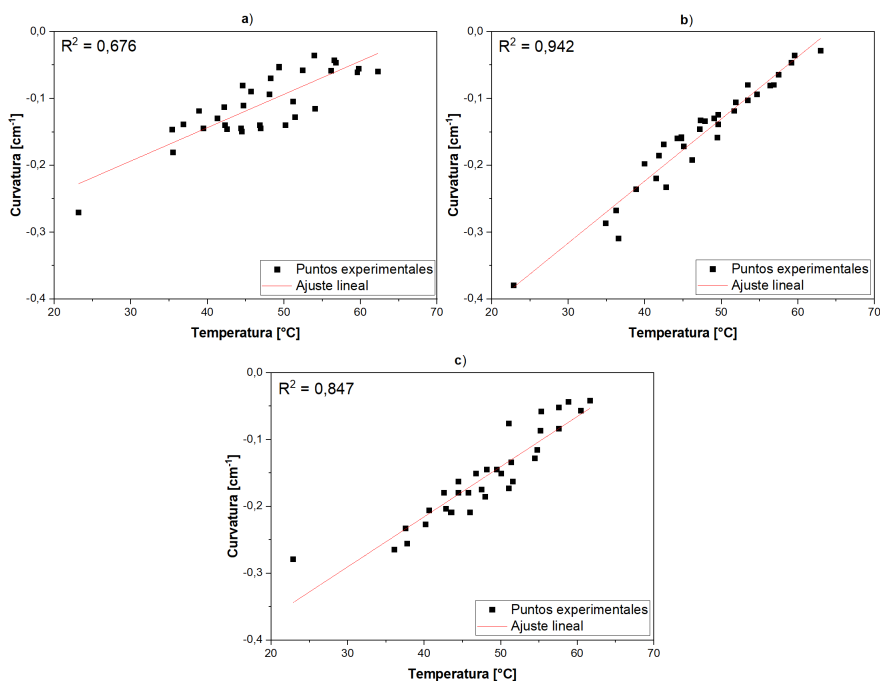


Figura 5.35: Gráficos de curvatura según temperatura. a) Bicapa N1. b) Bicapa N7. c) Bicapa N14.

Dado que las bicapa N7 y N14 no difieren significativamente entre sí en cuanto a actuación, se escoge trabajar con bicapas de siete líneas de polímero sobre papel para observar el efecto de la adición de  $MoS_2$ , pues permite economizar el uso de material.

### 5.3.2.2. Efecto de disulfuro de molibdeno

Se sometieron bicapas con compuesto de PLA+ $MoS_2$  (en forma maciza y exfoliada) y papel a cuatro ciclos de calentamiento en placa a 100 °C y posterior enfriamiento. En la Figura 5.36 se muestra la curvatura de las bicapas para cada etapa de la actuación en placa.

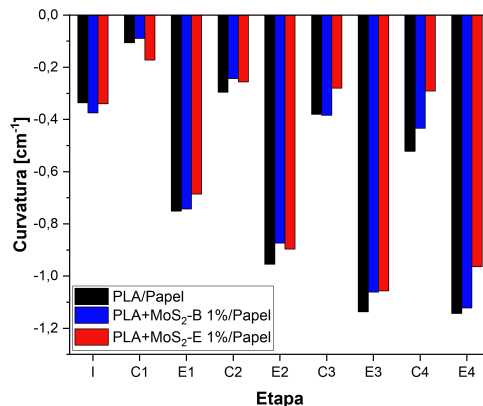


Figura 5.36: Curvatura de las tres bicapas de diferente compuesto (PLA puro, PLA+ $MoS_2$ -B y PLA+ $MoS_2$ -E) sobre papel, para cada etapa de la actuación en placa.

No se observan diferencias significativas en la actuación de las bicapas para la mayoría de las etapas. Esto es indicio de que el efecto de la carga de 1% de  $MoS_2$  (tanto en su forma maciza como exfoliada) en la cristalización, en las propiedades mecánicas y en la dilatación o contracción térmica del compuesto no impacta sustancialmente la actuación de la bicapa para este estímulo, considerando que para una misma etapa las bicapas se encuentran aproximadamente a la misma temperatura.

En paralelo, bicapas de PLA con partículas de  $MoS_2$ -B y PLA con partículas de  $MoS_2$ -E sobre papel fueron sometidas a etapas de irradiación bajo luz NIR durante 60 segundos y reposo durante 60 segundos. En la Figura 5.37 se muestra la evolución de la curvatura de las bicapas en el tiempo.

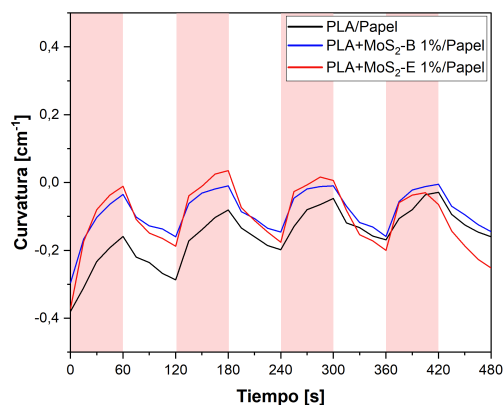


Figura 5.37: Curvatura de las bicapas I3D de diferente compuesto (PLA puro, PLA+ $MoS_2$ -B 1% y PLA+ $MoS_2$ -E 1%) según el tiempo, durante ciclos de irradiación con luz NIR y reposo.

En la Figura 5.38, por su parte, se muestra la evolución de la temperatura de las bicapas en el tiempo.

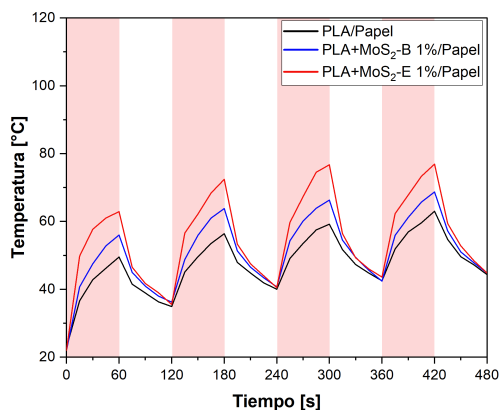


Figura 5.38: Temperatura alcanzada por las bicapas I3D de diferente compuesto a lo largo del tiempo, durante los ciclos de irradiación y reposo.

Se aprecia que la presencia de partículas de  $MoS_2$  en el compuesto aumenta la actuación de la bicapa al producirse un mayor estiramiento (curvatura más cercana a cero) bajo luz NIR, y una mayor variación de la curvatura entre etapas de irradiación y de reposo. Este efecto es algo mayor para el caso de la bicapa de compuesto PLA+ $MoS_2$ -E respecto a la bicapa de compuesto con partículas de  $MoS_2$ -B. Al comparar, por ejemplo, la variación de curvatura entre los 0 y 60 segundos se tiene una diferencia de  $0,221\text{ cm}^{-1}$  para la bicapa con PLA puro, de  $0,261\text{ cm}^{-1}$  para la bicapa PLA+ $MoS_2$ -B en papel, y de  $0,361\text{ cm}^{-1}$  para la bicapa de PLA+ $MoS_2$ -E en papel, lo que refleja una mayor velocidad de actuación.

Imágenes de la bicapa de PLA+ $MoS_2$ -E 1% sobre papel se muestran en la Figura 5.39.



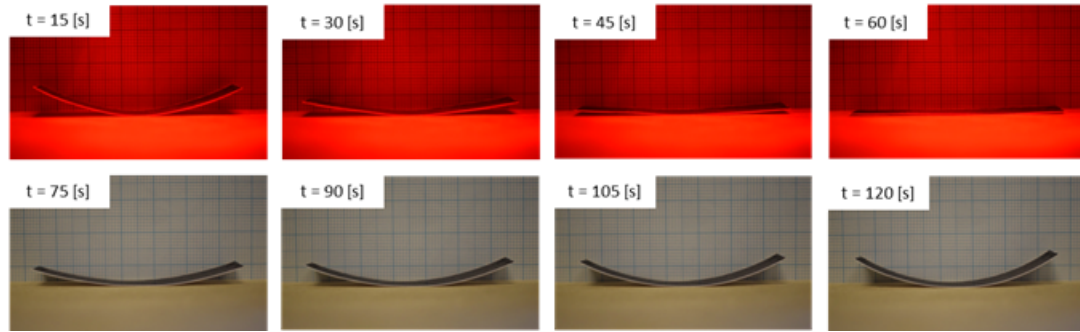


Figura 5.39: Actuación de bicapa de PLA+ $MoS_2$ -E, en distintos instantes de tiempo de irradiación y reposo (primer ciclo).

Se observa que las bicapas de PLA con  $MoS_2$  presentan un mayor y más rápido incremento de temperatura al ser irradiadas con luz NIR respecto a la bicapa con PLA puro, en particular para el caso del compuesto con  $MoS_2$ -E. Este aumento superior de temperatura refleja la capacidad de absorción de luz del  $MoS_2$ , y en particular de las partículas de  $MoS_2$ -E debido a su menor número de capas (teniéndose incrementos de temperatura de más de  $10^\circ\text{C}$  respecto a la bicapa con PLA puro).

### 5.3.3. Estructuras auxéticas

Se elaboraron dos tipos de estructuras auxéticas como la que se observa en la Figura 5.40, en base a bicapas de papel y líneas de compuesto (el primer tipo de estructura con PLA puro, el otro con PLA+ $MoS_2$ -E 1%) impresas sobre él. La impresión de diferentes líneas en una bicapa permite una diversidad de curvaturas (como se observó en el trabajo), y con ello, la construcción de celdas con la forma deseada mediante combinación de diferentes bicapas. Se comparó la deformación de ambas estructuras en placa a  $100^\circ\text{C}$  y bajo luz NIR.



Figura 5.40: Estructura auxética elaborada.

Se midió la deformación de la estructuras en base a sus medidas de largo (L) y ancho (H) ilustradas en la Figura 5.41. Las distancias medidas se pueden encontrar en el Anexo A.



Figura 5.41: Dimensiones de las estructuras auxéticas.

A partir de dichas mediciones se determinó el coeficiente de Poisson, que en este caso se determina como:

$$\nu = -\frac{\Delta H/H_{Inicial}}{\Delta L/L_{Inicial}} = -\frac{(H_{Final} - H_{Inicial})/H_{Inicial}}{(L_{Final} - L_{Inicial})/L_{Inicial}}$$

Donde  $L_{Inicial}$  y  $H_{Inicial}$  son las dimensiones previo al estímulo, y  $L_{Final}$  y  $H_{Final}$  son las dimensiones al final del ciclo de estimulación (en luz o en placa).

Al colocar un par de las estructuras en placa a 100 °C, se produjo una expansión de las mismas en ambas direcciones del plano, verificándose su carácter auxético, como se observa en la Figura 5.42.

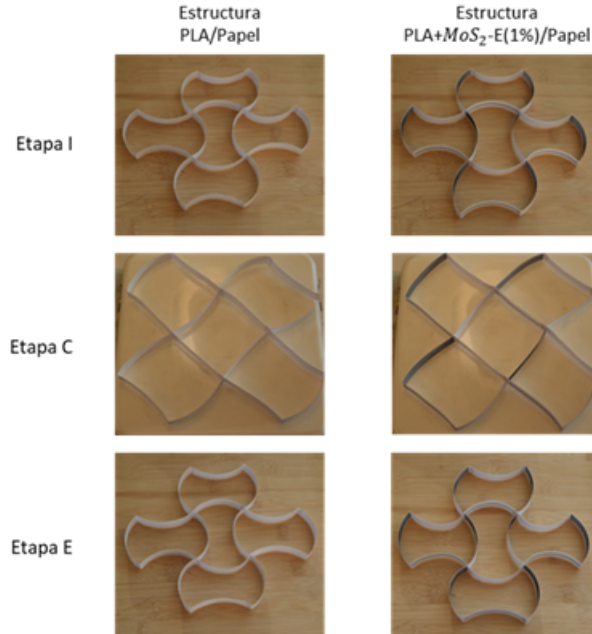


Figura 5.42: Deformación de las estructuras auxéticas al ser expuestas a calentamiento en placa y enfriamiento.

Se observa que las estructuras no difieren significativamente entre sí en cuanto a sus dimensiones en cada etapa. Al comparar la deformación entre el instante inicial y al final de la etapa en placa se obtiene un coeficiente de Poisson de -3,48 para la estructura con PLA puro, y de -3,27 para la estructura con PLA+ $MoS_2$ -E 1 %, lo que supone una diferencia de un 6,4 % aproximadamente. Esta diferencia reducida para la deformación en placa es consistente con los resultados de los estudios de las bicapas con y sin  $MoS_2$  (1 %), que no encontraron una diferencia significativa en cuanto a actuación en placa.

El otro par de estructuras fue irradiado con luz NIR a 12 cm de distancia durante 60 segundos, exhibiendo la deformación que se aprecia en la Figura 5.43.

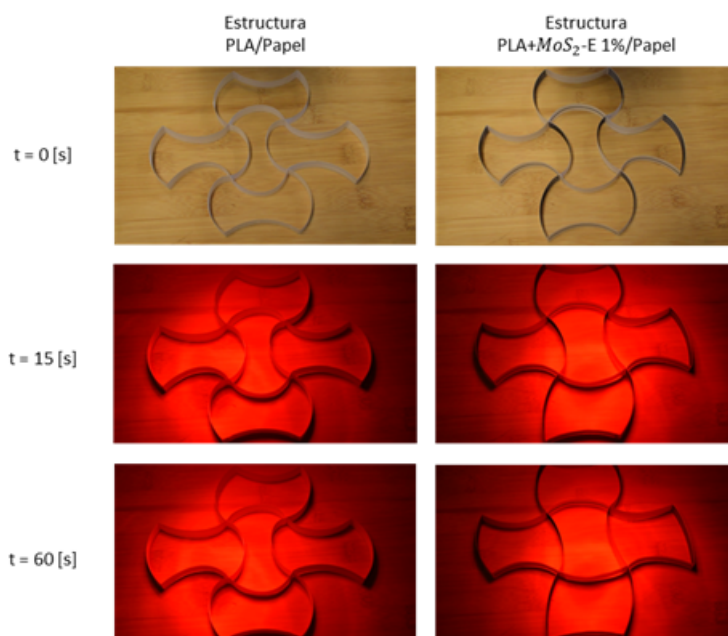


Figura 5.43: Irradiación de las estructuras auxéticas con luz NIR.

Se observa que las estructuras difieren en su grado de expansión de manera más significativa que para el caso de la actuación en placa. Para la estructura con PLA puro se obtuvo un coeficiente de Poisson (entre el instante inicial y el final de la irradiación) de -1,44, mientras que la estructura con PLA+MoS<sub>2</sub>-E presentó un coeficiente -0,93, lo que supone una diferencia de un 54,8 % aproximadamente debido a la diferencia en el grado de expansión de las estructuras. Con ello se tiene una respuesta selectiva de las estructuras a ambos tipos de estímulo (placa y luz NIR), deformándose de manera similar cuando la actuación es en placa, y de manera sustancialmente diferente cuando el estímulo es luz NIR.

Cabe señalar que estas pruebas se realizaron con las estructuras colocadas sobre superficies, lo que puede limitar en algún grado su expansión debido al roce.

# Capítulo 6

## Problemas experimentales y proyecciones

Durante el trabajo se identificaron factores críticos que impactan la calidad de los materiales estudiados y su desempeño.

El correcto mezclado del polímero puro con las partículas es crítico para obtener el material adecuado. Una dispersión defectuosa puede dar lugar a aglomerados de partículas que perjudican las propiedades mecánicas y de actuación del material, pudiendo además dificultar la elaboración de filamentos de impresión o causar una excesiva fragilidad de los mismos volviéndolos inutilizables.

La elaboración de los filamentos, por su parte, es igualmente una etapa de gran importancia pues la calidad de estos afectará la calidad de impresión. La homogeneidad del material es crítica, y además, el diámetro del filamento debe ser uniforme y ajustarse a las dimensiones requeridas por la impresora; diámetros inferiores pueden impedir la extrusión adecuada de material con la consecuencia de imprimir material incompleto o con secciones faltantes. La impresión de una baja cantidad de polímero sobre el papel, por ejemplo una capa activa en forma de líneas individuales (tal como la que fue utilizada durante el trabajo) posee la ventaja de permitir la optimización y reducción del uso de material, pero a la vez presenta la desventaja potencial de incrementar el efecto negativo de los defectos de impresión, pues el efecto de una mala calidad de impresión en líneas individuales será más pronunciado cuando existe un bajo número de líneas que cuando se tiene una mayor cantidad de polímero en la capa.

Durante la realización del trabajo se identificaron defectos observables al ojo en la impresión de numerosas bicapas, que obligaron a descartarlas. Estos defectos consistieron en una mala calidad del polímero impreso en la capa superior, por ejemplo líneas de polímero incompletas, deformes, de espesor irregular o bien superior o inferior al requerido. Se muestran ejemplos en la Figura 6.1.

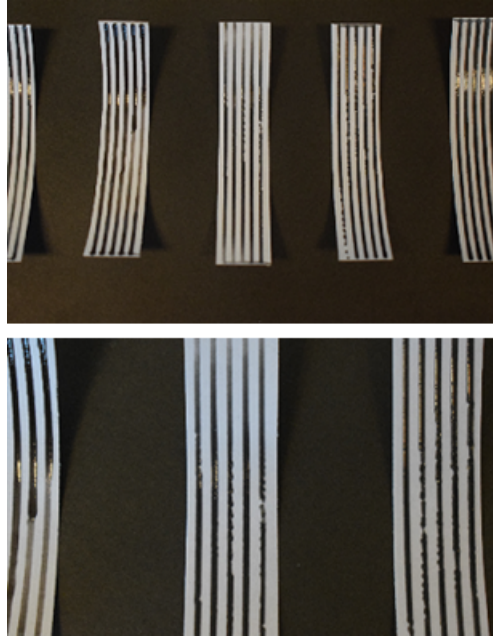


Figura 6.1: Bicapas de compósito impreso sobre papel, con defectos en la calidad de impresión de las líneas de compósito.

La baja eficiencia del proceso de exfoliado de  $MoS_2$  fue un limitante significativo en el desarrollo del trabajo, restringiendo la cantidad de material compósito que fue capaz de producirse, lo que perjudica el trabajo en caso de querer estudiarse el efecto de la carga, o bien estropeando la producción de los filamentos en caso de obtenerse un compósito defectuoso y tener que repetir la elaboración. En consecuencia, se plantea la necesidad de mejorar la eficiencia de este proceso.

En el estudio, los resultados respecto a la distribución del PLA en la bicapa mostraron el efecto de la misma en la actuación de dicha bicapa. Dado que no se abordaron variables adicionales como la distancia entre líneas de PLA para un número fijo de estas, es posible ampliar el estudio de manera de incluir la consideración de dichas variables.

El estudio realizado demostró el efecto fototérmico de la adición de partículas de  $MoS_2$  a PLA, resultando en una mayor respuesta a un estímulo lumínico del tipo NIR. Es posible extender este estudio a otros compuestos con capacidad de absorción de luz con efecto fototérmico. Un ejemplo es el azul de Prusia, para el cual se han reportado propiedades de absorción en el rango NIR [71][72][73], y su biocompatibilidad abre la posibilidad de aplicar este tipo de materiales actuadores en el campo biomédico. El mismo principio puede aplicarse a aditivos con capacidad de absorción en otros rangos del espectro electromagnético para obtener materiales con mayor amplitud o diversidad de respuesta. Posibles aditivos son, por ejemplo, el óxido de zinc, el óxido de cerio y el dióxido de titanio, los cuales son compuestos para los cuales se ha encontrado una absorción notoria de luz ultravioleta [74].

Como observación adicional, para el cálculo de radio de curvatura en una bicapa existen métodos alternativos al empleado; un ejemplo es el método en base a razones geométricas que se muestra en el Anexo B. Cabe señalar que cálculos del radio de curvatura en base a razones

geométricas no necesariamente toman en cuenta las posibles asimetrías de la deformación de la bicapa.

# Capítulo 7

## Conclusiones

En el trabajo se verificó que el uso de bicapas de PLA con papel permite obtener un material que exhibe deformación reversible ante el calor, ya sea mediante calentamiento en placa o irradiación con luz NIR, comportamiento que puede ser descrito adecuadamente mediante la teoría de bicapas de Timoshenko.

Los resultados del estudio de bicapas de PLA en líneas sobre papel mostraron que es posible controlar el tipo de deformación que experimenta la bicapa según la orientación de dichas líneas, lo que permite elaborar materiales capaces de adoptar diferentes formas tridimensionales según se desee. Además se observó, a partir de los resultados del estudio del espesor de PLA, que un valor de 0,2 mm para el mismo es suficiente para lograr una deformación pronunciada.

Por su parte, los resultados del estudio de número de líneas de PLA en la bicapa mostraron que es posible controlar la magnitud de la actuación según el número de dichas líneas, lo que permite adaptar el uso de material según la magnitud de la respuesta (deformación) que se desea que el material exhiba, así como también permite economizar el uso de polímero.

Se elaboraron compósitos de polímero (PLA puro y PLA con  $MoS_2$ ) mediante dos técnicas (SC e impresión 3D), observándose para los compósitos elaborados por SC un bajo módulo de Young (orden de 500 [MPa] para el PLA puro), inferior al reportado para el PLA, mientras que los compósitos impresos se encontraron en el rango esperado (entre 2000 a 3500 [MPa]). En cuanto a estructura, el compósito elaborado por SC presenta mayor cristalinidad que el elaborado por impresión 3D, lo que indica un posible efecto plastificante del proceso de elaboración por SC que altera las propiedades mecánicas del material.

Al estudiar el efecto de la adición de  $MoS_2$  al PLA en una carga de 1% en masa, se encontraron diferencias en las propiedades mecánicas, en particular un mayor módulo de Young para los compósitos con  $MoS_2$ , siendo esta diferencia más pronunciada cuando el  $MoS_2$  se encuentra exfoliado (aumento del módulo en el alrededor de un 100% para los compósitos SC y del orden del 50% para los compósitos impresos).

La comparación entre bicapas de diferente compósito muestra que la adición de partículas de  $MoS_2$  al 1% favorece la actuación debido a un efecto fototérmico frente a la luz NIR, resultando en un incremento en la temperatura alcanzada con respecto a las bicapas con

polímero puro. Estas diferencias son más pronunciadas para los materiales con partículas de  $MoS_2$ -E, teniéndose incrementos de temperatura (respecto a las bicapas con PLA puro) en el orden de  $30^\circ C$  para el caso de bicapas de SC y en el orden de  $10^\circ C$  para el caso de bicapas impresas. Esto se condice con un aumento en la variación de curvatura de las bicapas bajo luz NIR al añadir  $MoS_2$ , en particular en forma exfoliada, observándose incrementos del orden del 100 % en la curvatura alcanzada para el caso de bicapas elaboradas por SC, e incrementos en la variación de curvatura para el caso de bicapas impresas. En contraste, la comparación de actuación en placa calefactora no mostró un efecto significativo del  $MoS_2$  en la curvatura. Con ello puede concluirse que la presencia de  $MoS_2$  en una carga de 1 % tiene un efecto selectivo en la actuación dependiendo del mecanismo de estimulación.

Se aplicó la combinación de PLA+ $MoS_2$ -E con papel, que mostró el mejor desempeño en las pruebas de actuación, para fabricar una estructura auxética, además de fabricarse una estructura idéntica con PLA puro en papel. La estructura mostró una respuesta de expansión en ambas direcciones ante el calentamiento, y una diferencia en su grado de expansión respecto a la estructura con PLA puro: mientras que en placa calefactora las estructuras se expandían en porcentajes similares (diferencia del 6,4 % en los coeficientes de Poisson), bajo luz NIR la estructura con PLA+ $MoS_2$ -E mostró una expansión significativamente superior (diferencia del 54,8 % aproximadamente en el coeficiente de Poisson) respecto a la estructura con PLA puro. Por ende se considera que la estructura fabricada muestra una respuesta inteligente, selectiva al tipo de estímulo.

En adición a mencionar los factores de cuidado que deben considerarse en la elaboración y estudio de estos materiales para evitar errores y desempeño defectuoso, se plantea como motivación el continuar con el estudio de materiales inteligentes fotosensibles elaborados en base a SMPs, explorando nuevos aditivos que otorguen nuevas o variadas propiedades.



# Bibliografia

- [1] Qader, I., Kök, M., Dagdelen, F., y Aydogdu, Y., “A review of smart materials researches and applications,” *El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi*, vol. 6, pp. 755–788, 2019, [doi:10.31202/ecjse.562177](https://doi.org/10.31202/ecjse.562177).
- [2] Yin, Y. y Rogers, J. A., “Introduction: Smart materials,” *Chemical Reviews*, vol. 122, no. 5, pp. 4885–4886, 2022, [doi:10.1021/acs.chemrev.2c00074](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00074). PMID: 35259868.
- [3] Mehrpouya, M., Vahabi, H., Janbaz, S., Darafsheh, A., Mazur, T. R., y Ramakrishna, S., “4d printing of shape memory polylactic acid (pla),” *Polymer*, vol. 230, p. 124080, 2021, [doi:https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124080](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124080).
- [4] Jiang, Y. y Li, Y., “3d printed auxetic mechanical metamaterial with chiral cells and re-entrant cores,” *Scientific Reports*, vol. 8, 2018, [doi:10.1038/s41598-018-20795-2](https://doi.org/10.1038/s41598-018-20795-2).
- [5] Lei, M., Hong, W., Zhao, Z., Hamel, C., Chen, M., Lu, H., y Qi, H., “3d printing of auxetic metamaterials with digitally reprogrammable shape,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 11, 2019, [doi:10.1021/acsami.9b06081](https://doi.org/10.1021/acsami.9b06081).
- [6] Ullah, M. S., Yousuf, A. H. B., Es-Sakhi, A. D., y Chowdhury, M. H., “Analysis of optical and electronic properties of MoS2 for optoelectronics and FET applications,” *AIP Conference Proceedings*, vol. 1957, p. 020001, 2018, [doi:10.1063/1.5034320](https://doi.org/10.1063/1.5034320).
- [7] Lu, S., Zheng, J., Du, J., Wen, S., Tang, D., y Loh, K., “Molybdenum disulfide (mos2) as a broadband saturable absorber for ultra-fast photonics,” *Optics express*, vol. 22, pp. 7249–60, 2014, [doi:10.1364/OE.22.007249](https://doi.org/10.1364/OE.22.007249).
- [8] Dayyoub, T., Maksimkin, A. V., Filippova, O. V., Tcherdyntsev, V. V., y Telyshev, D. V., “Shape memory polymers as smart materials: A review,” *Polymers*, vol. 14, no. 17, 2022, [doi:10.3390/polym14173511](https://doi.org/10.3390/polym14173511).
- [9] Pisani, S., Genta, I., Modena, T., Dorati, R., Benazzo, M., y Conti, B., “Shape-memory polymers hallmarks and their biomedical applications in the form of nanofibers,” *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 23, no. 3, 2022, [doi:10.3390/ijms23031290](https://doi.org/10.3390/ijms23031290).
- [10] Savini, A. y Savini, G., “A short history of 3d printing, a technological revolution just started,” en *2015 ICOHTEC/IEEE International History of High-Technologies and their Socio-Cultural Contexts Conference (HISTELCON)*, pp. 1–8, 2015, [doi:10.1109/HISTELCON.2015.7307314](https://doi.org/10.1109/HISTELCON.2015.7307314).
- [11] Khosravani, M., Schüürmann, J., Berto, F., y Reinicke, T., “On the post-processing of 3d-printed abs parts,” *Polymers*, vol. 13, p. 1559, 2021, [doi:10.3390/polym13101559](https://doi.org/10.3390/polym13101559).
- [12] Patel, R., Desai, C., Kushwah, S., y Mangrola, M., “A review article on fdm process parameters in 3d printing for composite materials,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 60, pp. 2162–2166, 2022, [doi:https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.385](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.385). International

- [13] Masood, S., “10.04 - advances in fused deposition modeling,” en *Comprehensive Materials Processing* (Hashmi, S., Batalha, G. F., Van Tyne, C. J., y Yilbas, B., eds.), pp. 69–91, Oxford: Elsevier, 2014, doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.01002-5>.
- [14] Kristiawan, R., Imaduddin, F., Ariawan, D., Sabino, U., y Arifin, Z., “A review on the fused deposition modeling (fdm) 3d printing: Filament processing, materials, and printing parameters,” *Open Engineering*, vol. 11, pp. 639–649, 2021, doi:[10.1515/eng-2021-0063](https://doi.org/10.1515/eng-2021-0063).
- [15] Lagarón, J.-M., “17 - polylactic acid (pla) nanocomposites for food packaging applications,” en *Multifunctional and Nanoreinforced Polymers for Food Packaging* (Lagarón, J.-M., ed.), pp. 485–497, Woodhead Publishing, 2011, doi:<https://doi.org/10.1533/9780857092786.4.485>.
- [16] Horváth, T., Marossy, K., y Szabó, T., “Ring-opening polymerization and plasticization of poly(l-lactic)acid by adding of glycerol-diolate,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 147, 2021, doi:[10.1007/s10973-020-10540-1](https://doi.org/10.1007/s10973-020-10540-1).
- [17] Dorgan, J., Lehermeier, H., y Mang, M., “Thermal and rheological properties of commercial-grade poly(lactic acid)s,” *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 8, pp. 1–9, 2000, doi:[10.1023/A:1010185910301](https://doi.org/10.1023/A:1010185910301).
- [18] Farah, S., Anderson, D. G., y Langer, R., “Physical and mechanical properties of pla, and their functions in widespread applications — a comprehensive review,” *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 107, pp. 367–392, 2016, doi:<https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>. PLA biodegradable polymers.
- [19] van Manen, T., Janbaz, S., y Zadpoor, A. A., “Programming 2d/3d shape-shifting with hobbyist 3d printers,” *Mater. Horiz.*, vol. 4, pp. 1064–1069, 2017, doi:[10.1039/C7MH00269F](https://doi.org/10.1039/C7MH00269F).
- [20] Krapež Tomec, D., Straže, A., Haider, A., y Kariz, M., “Hygromorphic response dynamics of 3d-printed wood-pla composite bilayer actuators,” *Polymers*, vol. 13, 2021, doi:[10.3390/polym13193209](https://doi.org/10.3390/polym13193209).
- [21] Chen, P., Liang, X., Xu, Y., Zhou, Y., y Nie, W., “Enhanced thermal and mechanical properties of pla/mos 2 nanocomposites synthesized via the in-situ ring-opening polymerization,” *Applied Surface Science*, vol. 440, 2018, doi:[10.1016/j.apsusc.2018.01.260](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.260).
- [22] Przekop, R., Kujawa, M., Pawlak, W., Dobrosielska, M., Sztorch, B., y Wieleba, W., “Graphite modified polylactide (pla) for 3d printed (fdm/fff) sliding elements,” *Polymers*, vol. 12, p. 1250, 2020, doi:[10.3390/polym12061250](https://doi.org/10.3390/polym12061250).
- [23] Samy, O., Zeng, S., Birowosuto, M. D., y El Moutaouakil, A., “A review on mos2 properties, synthesis, sensing applications and challenges,” *Crystals*, vol. 11, p. 355, 2021, doi:[10.3390/cryst11040355](https://doi.org/10.3390/cryst11040355).
- [24] Panchu, S. J., Anand, K., Vijayakumar, K., Swart, H., Moodley, M. K., Chuturgoon, A. A., y Moodley, K., “Chapter 4 - mos2-based nanostructures for biomedical applications and carbon nanomaterials in tb treatment,” en *A Mechanistic Approach to Medicines for Tuberculosis Nanotherapy* (Rajan, M., ed.), pp. 91–118, Academic Press, 2021, doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819985-5.00003-6>.
- [25] Liu, T. y Liu, Z., “2d mos 2 nanostructures for biomedical applications,” *Advanced*

- Healthcare Materials, vol. 7, p. 1701158, 2017, [doi:10.1002/adhm.201701158](https://doi.org/10.1002/adhm.201701158).
- [26] Chen, Z., Liu, X., Liu, Y., Gunsell, S., y Luo, J., “Ultrathin mos2 nanosheets with superior extreme pressure property as boundary lubricants,” *Scientific reports*, vol. 5, p. 12869, 2015, [doi:10.1038/srep12869](https://doi.org/10.1038/srep12869).
- [27] Lenan, Z., Lu, Z., Song, Y., Zhao, L., Bhatia, B., Bagnall, K., y Wang, E., “Thermal expansion coefficient of monolayer molybdenum disulfide using micro-raman spectroscopy,” *Nano Letters*, vol. 19, 2019, [doi:10.1021/acs.nanolett.9b01829](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b01829).
- [28] Hu, W., Xiao, T., Li, D., Fan, Y., Xing, L., Wang, X., Li, Y., Shi, X., y Shen, M., “Intelligent molybdenum disulfide complexes as a platform for cooperative imaging-guided tri-mode chemo-photothermal-immunotherapy,” *Advanced Science*, vol. 8, p. 2100165, 2021, [doi:10.1002/advs.202100165](https://doi.org/10.1002/advs.202100165).
- [29] Pan, H., Chu, H., Pan, Z., Zhao, S., Yang, M., Chai, J., Wang, S., Chi, D., y Li, D., “Large-scale monolayer molybdenum disulfide (mos2) for mid-infrared photonics,” *Nanophotonics*, vol. 9, no. 16, pp. 4703–4710, 2020, [doi:doi:10.1515/nanoph-2020-0331](https://doi.org/10.1515/nanoph-2020-0331).
- [30] Deng, R., Yi, H., Fang, Y., Fu, L., Zeng, Y., Wang, Y., Li, Y., Liu, Y., Ji, S., y Su, Y., “Facile exfoliation of mos2 nanosheets by protein as a photothermal-triggered drug delivery system for synergistic tumor therapy,” *RSC Adv.*, vol. 6, 2016, [doi:10.1039/C6RA13993K](https://doi.org/10.1039/C6RA13993K).
- [31] Chou, S., Kaehr, B., Kim, J., Foley, B., De, M., Hopkins, P., Huang, J., Brinker, C., y Dravid, V., “Chemically exfoliated mos 2 as near-infrared photothermal agents,” *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, vol. 52, 2013, [doi:10.1002/anie.201209229](https://doi.org/10.1002/anie.201209229).
- [32] Fan, X., Khosravi, F., Rahneshein, V., Shanmugam, M., Loeian, M., Jasinski, J., Cohn, R. W., Terentjev, E., y Panchapakesan, B., “Mos2 actuators: reversible mechanical responses of mos2-polymer nanocomposites to photons,” *Nanotechnology*, vol. 26, p. 261001, 2015, [doi:10.1088/0957-4484/26/26/261001](https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/26/261001).
- [33] Sethulekshmi, A., Jayan, J. S., Appukuttan, S., y Joseph, K., “Mos2: Advanced nanofiller for reinforcing polymer matrix,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 132, p. 114716, 2021, [doi:https://doi.org/10.1016/j.physe.2021.114716](https://doi.org/10.1016/j.physe.2021.114716).
- [34] Timoshenko, S., “Analysis of bi-metal thermostats,” *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 11, pp. 233–255, 1925, [doi:10.1364/JOSA.11.000233](https://doi.org/10.1364/JOSA.11.000233).
- [35] Bi, H., Yin, K., Xie, X., Zhou, Y., Wan, S., Banhart, F., y Sun, L., “Microscopic bimetallic actuator based on a bilayer of graphene and graphene oxide,” *Nanoscale*, vol. 5, 2013, [doi:10.1039/c3nr01988h](https://doi.org/10.1039/c3nr01988h).
- [36] Wang, Y., Huang, W., Wang, Y., Mu, X., Ling, S., Yu, H., Chen, W., Guo, C., Watson, M. C., Yu, Y., Black, L. D., Li, M., Omenetto, F. G., Li, C., y Kaplan, D. L., “Stimuli-responsive composite biopolymer actuators with selective spatial deformation behavior,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 117, no. 25, pp. 14602–14608, 2020, [doi:10.1073/pnas.2002996117](https://doi.org/10.1073/pnas.2002996117).
- [37] Liu, W., Geng, L., Wu, J., Huang, A., y Peng, X., “Highly strong and sensitive bilayer hydrogel actuators enhanced by cross-oriented nanocellulose networks,” *Composites Science and Technology*, vol. 225, p. 109494, 2022, [doi:https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2022.109494](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2022.109494).
- [38] Wang, X., Li, L., Liu, E., Wang, J., Han, X., Cao, Y., y Lu, C., “High-performance

- multiresponsive bilayer actuators based on micro-/nanostructured polypyrrole for robust smart devices,” *ACS Applied Nano Materials*, vol. 4, no. 5, pp. 5349–5359, 2021, doi: [10.1021/acsanm.1c00689](https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00689).
- [39] Zeng, S., Gao, Y., Yixiong, F., Zheng, H., Qiu, H., y Tan, J., “Programming the deformation of a temperature-driven bilayer structure in 4d printing,” *Smart Materials and Structures*, vol. 28, p. 105031, 2019, doi:[10.1088/1361-665X/ab39c9](https://doi.org/10.1088/1361-665X/ab39c9).
- [40] Wang, S., Gao, Y., Wei, A., Peng, X., Yun, L., Wei, l., Chen, C., Zhang, C., Yang, G., Yao, H., y Chen, T., “Asymmetric elastoplasticity of stacked graphene assembly actualizes programmable untethered soft robotics,” *Nature Communications*, vol. 11, p. 4359, 2020, doi:[10.1038/s41467-020-18214-0](https://doi.org/10.1038/s41467-020-18214-0).
- [41] Wang, W., Xiang, C., Zhu, Q., Zhong, W., Li, M., Yan, K., y Wang, D., “Multistimulus responsive actuator with go and carbon nanotube/pdms bilayer structure for flexible and smart devices,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, no. 32, pp. 27215–27223, 2018, doi:[10.1021/acsami.8b08554](https://doi.org/10.1021/acsami.8b08554). PMID: 30036482.
- [42] Lee, E., Kim, D., Kim, H., y Yoon, J., “Photothermally driven fast responding photo-actuators fabricated with comb-type hydrogels and magnetite nanoparticles,” *Scientific Reports*, vol. 5, 2015, doi:[10.1038/srep15124](https://doi.org/10.1038/srep15124).
- [43] Gao, D., Lin, M.-F., Xiong, J., Li, S., Lou, S. N., Liu, Y., Ciou, J. H., Zhou, X., y Lee, P. S., “Photothermal actuated origamis based on graphene oxide-cellulose programmable bilayer,” *Nanoscale Horizons*, vol. 5, 2020, doi:[10.1039/C9NH00719A](https://doi.org/10.1039/C9NH00719A).
- [44] Boley, J., van Rees, W., Lissandrello, C., Horenstein, M., Truby, R., Kotikian, A., Lewis, J., y Mahadevan, L., “Shape-shifting structured lattices via multimaterial 4d printing,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 116, p. 201908806, 2019, doi: [10.1073/pnas.1908806116](https://doi.org/10.1073/pnas.1908806116).
- [45] Amjadi, M. y Sitti, M., “Self-sensing paper actuators based on graphite-carbon nanotube hybrid films,” *Advanced Science*, vol. 5, 2018, doi:[10.1002/advs.201800239](https://doi.org/10.1002/advs.201800239).
- [46] Zhang, Q., Zhang, K., y Hu, G., “Smart three-dimensional lightweight structure triggered from a thin composite sheet via 3d printing technique,” *Scientific Reports*, vol. 6, p. 22431, 2016, doi:[10.1038/srep22431](https://doi.org/10.1038/srep22431).
- [47] Duan, G., Liu, H., Liu, Z., y Tan, J., “A 4d-printed structure with reversible deformation for the soft crawling robot,” *Frontiers in Materials*, vol. 9, p. 850722, 2022, doi:[10.3389/fmats.2022.850722](https://doi.org/10.3389/fmats.2022.850722).
- [48] Wang, Y. y Li, X., “4d printing reversible actuator with strain self-sensing function via structural design,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 211, p. 108644, 2021, doi:<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108644>.
- [49] Hua, D., Zhang, X., Ji, Z., Changyou, Y., Yu, B., Li, Y., Wang, X., y Zhou, F., “3d printing of shape changing composites for constructing flexible paper-based photothermal bilayer actuator,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 6, 2018, doi: [10.1039/C7TC05710E](https://doi.org/10.1039/C7TC05710E).
- [50] Mir, M., Ali, M. N., Ansari, U., y Sami, J., “Review of mechanics and applications of auxetic structures,” *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2014, 2014, doi:[10.1155/2014/753496](https://doi.org/10.1155/2014/753496).
- [51] Kapnisi, M., Mansfield, C., Marijon, C., Guex, A., Perbellini, F., Bardi, I., Humphrey, E.,

- Puetzer, J., Mawad, D., Koutsogeorgis, D., Stuckey, D., Terracciano, C., Harding, S., y Stevens, M., “Auxetic cardiac patches with tunable mechanical and conductive properties toward treating myocardial infarction,” *Advanced Functional Materials*, vol. 28, 2018, doi:10.1002/adfm.201800618.
- [52] Kim, Y., Son, K., y Lee, J., “Auxetic structures for tissue engineering scaffolds and biomedical devices,” *Materials*, vol. 14, p. 6821, 2021, doi:10.3390/ma14226821.
- [53] Santulli, C. y Langella, C., “Study and development of concepts of auxetic structures in bio-inspired design,” *International Journal of Sustainable Design*, vol. 3, p. 20, 2016, doi:10.1504/IJSDES.2016.078947.
- [54] Grimmelsmann, N., Meissner, H., y Ehrmann, A., “3d printed auxetic forms on knitted fabrics for adjustable permeability and mechanical properties,” *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 137, p. 012011, 2016, doi:10.1088/1757-899X/137/1/012011.
- [55] Zhang, C., Lan, Q., Zhai, T., Nie, S., Luo, J., y Yan, W., “Melt crystallization behavior and crystalline morphology of polylactide/poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends compatibilized by lactide-caprolactone copolymer,” *Polymers*, vol. 10, no. 11, 2018, doi:10.3390/polym10111181.
- [56] Rahmehin, V., Khosravi, F., Buchberger, D., Jasinski, J., y Panchapakesan, B., “Chromatic mechanical response in 2-d layered transition metal dichalcogenide (tmds) based nanocomposites,” *Scientific Reports*, vol. 6, p. 34831, 2016, doi:10.1038/srep34831.
- [57] Sharma, D., Deb, R., G. Nair, M., Halder, S., Sharma, A., y Mohapatra, S. R., “Liquid phase exfoliation of mos2 nano-sheets and observation of resistive switching memory in mos2 nano-sheets-pvdf-hfp composite films,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 18, pp. 5447–5453, 2019, doi:10.1016/j.matpr.2019.07.574.
- [58] Roy, S., Mondal, A., Yadav, V., Sarkar, A., Banerjee, R., Sanpui, P., y Jaiswal, A., “Mechanistic insight into the antibacterial activity of chitosan exfoliated mos2 nanosheets: Membrane damage, metabolic inactivation and oxidative stress,” *ACS Applied Bio Materials*, vol. 2, 2019, doi:10.1021/acsabm.9b00124.
- [59] Khan, M., Kumar, S., Mishra, A., Sulania, I., Nath Tripathi, M., y Tripathi, A., “Study of structural and electronic properties of few-layer mos2 film,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 57, pp. 100–105, 2022, doi:https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.01.361. *International Symposium on Materials of the Millennium: Emerging Trends and Future Prospects*.
- [60] Mondal, A., Paul, A., Srivastava, D., y Panda, A., “Defect- and phase-induced acceleration of electrocatalytic hydrogen production by ultrathin and small mos2-decorated rgo sheets,” *ACS Applied Nano Materials*, vol. 1, 2018, doi:10.1021/acsanm.8b00914.
- [61] Sahoo, D., Kumar, B., Sinha, J., Ghosh, S., Roy, S., y Kaviraj, B., “Cost effective liquid phase exfoliation of mos2 nanosheets and photocatalytic activity for wastewater treatment enforced by visible light,” *Scientific Reports*, vol. 10, p. 12, 2020, doi:10.1038/s41598-020-67683-2.
- [62] Ali, A., Chiang, Y. W., y Santos, R. M., “X-ray diffraction techniques for mineral characterization: A review for engineers of the fundamentals, applications, and research directions,” *Minerals*, vol. 12, no. 2, 2022, doi:10.3390/min12020205.



- [63] Radisavljevic, B., Radenovic, A., Brivio, J., Giacometti, V., y Kis, A., “Single-layer mos2 transistors,” *Nature nanotechnology*, vol. 6, pp. 147–50, 2011, [doi:10.1038/nnano.2010.279](https://doi.org/10.1038/nnano.2010.279).
- [64] Sonseca, A., Peponi, L., Sahuquillo, O., Kenny, J. M., y Giménez, E., “Electrospinning of biodegradable polylactide/hydroxyapatite nanofibers: Study on the morphology, crystallinity structure and thermal stability,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 97, no. 10, pp. 2052–2059, 2012, [doi:https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.009](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.009). 3rd International Conference on Biodegradable and Biobased Polymers (BIOPOL-2011) - Strasbourg 2011.
- [65] Shuhua, W., Qiaoli, X., Fen, L., Jinming, D., Jia, H., y Bingshe, X., “Preparation and properties of cellulose-based carbon microsphere/poly(lactic acid) composites,” *Journal of Composite Materials*, vol. 48, 2014, [doi:10.1177/0021998313485263](https://doi.org/10.1177/0021998313485263).
- [66] Silverajah, V. S. G., Ibrahim, N., Yunus, W., Hassan, H., y Chieng, B. W., “A comparative study on the mechanical, thermal and morphological characterization of poly(lactic acid)/epoxidized palm oil blend,” *International journal of molecular sciences*, vol. 13, pp. 5878–98, 2012, [doi:10.3390/ijms13055878](https://doi.org/10.3390/ijms13055878).
- [67] Ádám, B. y Weltsch, Z., “Thermal and mechanical assessment of pla-sebs and pla-sebs-ent biopolymer blends for 3d printing,” *Applied Sciences*, vol. 11, no. 13, 2021, [doi:10.3390/app11136218](https://doi.org/10.3390/app11136218).
- [68] Bonifacio, A., Bonetti, L., Piantanida, E., y De Nardo, L., “Plasticizer design strategies enabling advanced applications of cellulose acetate,” *European Polymer Journal*, vol. 197, p. 112360, 2023, [doi:https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.112360](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.112360).
- [69] Chen, J.-M., Tseng, Y. Y., Lee, D.-M., Lin, Y.-T., Lin, S.-H., Lee, T.-Y., Liu, S.-J., y Ito, H., “A robust experimental model to explore the three-dimensional printing of polylactide parts: Solution versus melt extrusion,” *Applied Sciences*, vol. 10, p. 509, 2020, [doi:10.3390/app10020509](https://doi.org/10.3390/app10020509).
- [70] Ebeid, E.-Z. M. y Zakaria, M. B., “Chapter 2 - temperature-modulated dsc (tmdsc),” en *Thermal Analysis* (Ebeid, E.-Z. M. y Zakaria, M. B., eds.), pp. 41–128, Elsevier, 2021, [doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90191-8.00005-1](https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90191-8.00005-1).
- [71] Dacarro, G., Taglietti, A., y Pallavicini, P., “Prussian blue nanoparticles as a versatile photothermal tool,” *Molecules*, vol. 23, no. 6, 2018, [doi:10.3390/molecules23061414](https://doi.org/10.3390/molecules23061414).
- [72] Gao, X., Wang, Q., Cheng, C., Lin, S., Lin, T., Liu, C., y Han, X., “The application of prussian blue nanoparticles in tumor diagnosis and treatment,” *Sensors*, vol. 20, no. 23, 2020, [doi:10.3390/s20236905](https://doi.org/10.3390/s20236905).
- [73] Xu, Y., Zhang, Y., Cai, X., Gao, W., Tang, X., Chen, Y., Chen, J., Chen, L., Tian, Q., Yang, S., Zheng, Y., y Hu, B., “Large-scale synthesis of monodisperse prussian blue nanoparticles for cancer theranostics via an “in situ modification” strategy,” *International Journal of Nanomedicine*, vol. 14, pp. 271–288, 2019, [doi:10.2147/IJN.S183858](https://doi.org/10.2147/IJN.S183858). PMID: 30643406.
- [74] Dao, N. N., Luu, M. D., Nguyen, Q. K., y Kim, B. S., “Uv absorption by cerium oxide nanoparticles/epoxy composite thin films,” *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 2, p. 045013, 2011, [doi:10.1088/2043-6262/2/4/045013](https://doi.org/10.1088/2043-6262/2/4/045013).

# Anexos

## Anexo A. Dimensiones de estructuras auxéticas

Tabla A.1: Dimensiones de las estructuras durante actuación en placa calefactora, en el momento inicial (I) y tras 60 segundos de calentamiento (C)

Etapa	Estructura PLA/Papel	Estructura PLA+MoS <sub>2</sub> -E 1%/Papel
I	L = 19,3 cm; H = 15,4 cm	L = 19 cm; H = 15,5 cm
C	L = 20,2 cm; H = 17,9 cm	L = 19,8 cm; H = 18 cm

Tabla A.2: Dimensiones de las estructuras durante irradiación con luz NIR, instante inicial (0 segundos) y final (60 segundos).

Instante [s]	Estructura PLA/Papel	Estructura PLA+MoS <sub>2</sub> -E 1%/Papel
0	L = 18,4 cm; H = 15,3 cm	L = 18 cm; H = 15,2 cm
60	L = 18,9 cm; H = 15,9 cm	L = 20,1 cm; H = 17,1 cm



## Anexo B. Cálculo del radio de curvatura en base a ángulo

Sea el ángulo  $\phi$  definido entre el centro de la bicapa y sus dos extremos, ilustrado en la Figura B.1. Al trazar el radio de curvatura ( $R$ ) de la bicapa en el centro de la misma (de manera que divide el ángulo  $\phi$  en dos) y además entre el centro de la circunferencia y los dos extremos de la bicapa, se forman dos triángulos isósceles a ambos lados.

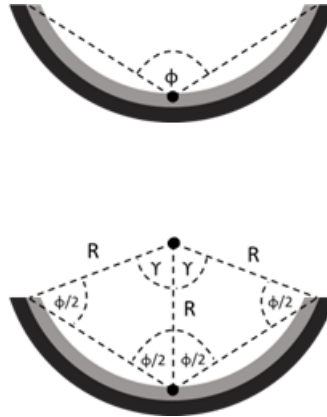


Figura B.1: Definición del ángulo  $\phi$  y correspondientes relaciones geométricas en la bicapa.

En consecuencia, el ángulo definido como  $\gamma$  en la figura corresponde (en radianes) al valor  $\pi - \phi$ ; además se cumple que el ángulo  $2\gamma$  abarca todo el arco definido por la bicapa, que es un arco de la circunferencia total. Por ende, se cumple la relación:

$$L = 2 \cdot \gamma \cdot R$$

Donde  $L$  es el largo de la bicapa. Finalmente:

$$R = \frac{L}{2 \cdot (\pi - \phi)}$$