



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza

MODULACIÓN MECÁNICA EN HIDROGELES DE POLIETILENGLICOL

SERGIO PASCUAL ARANZANA

DIRECTORES

Dr. FRANCISCO JAVIER MEDEL REZUSTA. Dpto.de Ingeniería Mecánica.
Universidad de Zaragoza ICMA (CSIC-Universidad de Zaragoza)

Dr. CARLOS SÁNCHEZ SOMOLINOS. Dpto.de Física de la Materia condensada.
Universidad de Zaragoza ICMA (CSIC-Universidad de Zaragoza)

MÁSTER EN INGENIERÍA BIOMÉDICA

CONVOCATORIA: SEPTIEMBRE 2016

AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero agradecimiento a mis directores por toda su ayuda, su paciencia, sus consejos y por hacer posible la realización de este proyecto.

A la memoria de mi tío José Antonio que falleció durante la redacción de este trabajo, cuyas historias y enseñanzas me acompañarán siempre.

Índice

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVO	1
2.1. Introducción	1
2.2. Objetivo	5
3. MATERIALES Y TÉCNICAS EMPLEADAS	6
3.1. Materiales del hidrogel	6
3.1.1. Polietilenglicol diacrilato 700Da (PEGDA)	6
3.2.2. Fotoiniciador Irgacure 2959	6
3.2. Técnicas empleadas	7
3.2.1. Polimerización y fotopolimerización	7
3.2.2. Escritura láser	9
3.2.3. Ensayos de tracción uniaxial	9
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	12
4.1. Procedimiento de fabricación	12
4.1.1. Diseño de la estructura	12
4.1.2. Fabricación del hidrogel	12
4.1.3. Optimización de la fotopolimerización del hidrogel	14
4.1.4. Preparación para el ensayo de tracción uniaxial	18
4.2. Resultados obtenidos	19
4.2.1. Estructura auxética	20
4.2.2. Estructura rectangular	22
4.2.3. Comparativa entre estructuras	23
4.3. Coeficiente de Poisson	25
5. MODELOS TEÓRICOS Y SIMULACIÓN POR ORDENADOR	26
5.1. Modelo de Masters y Evans	27
5.1.1. Modo de flexión	28
5.1.2. Modo de estiramiento	30
5.1.3. Modo de articulación	31
5.1.4. Comportamiento total	33
5.1.5. Comparativa resultados experimentales y teóricos	33
5.2. Simulación ensayo de tracción uniaxial	35
5.2.1. Estructura de panel de abeja reentrante	36

6. RESUMEN Y CONCLUSIONES

38

8. BIBLIOGRAFÍA

40

1. Resumen

El objetivo del presente Proyecto Fin de Máster es modular las propiedades mecánicas en hidrogeles de polietilenglicol.

El método seguido para la fabricación del material es la fotopolimerización de una disolución acuosa con la concentración deseada de un derivado acrilado de polietilenglicol, siguiendo un patrón deseado. Para ello es necesario preparar la disolución de polietilenglicol diacrilato 700Da y agua Milli-Q a la cual se añade un iniciador de la fotopolimerización, una vez homogeneizada la mezcla durante un tiempo se introduce en un depósito de vidrio de 1mm de profundidad y se fotopolimeriza con un láser UV, resultando finalmente la estructura deseada.

En este proyecto se han estudiado los efectos de parámetros de procesado tales como la concentración total de polietilenglicol en la disolución de partida y la velocidad de escritura del láser-UV en las propiedades mecánicas del hidrogel obtenido. Y se han comparado los resultados obtenidos experimentalmente con los resultados de modelos teóricos y de simulación.

2. Introducción y objetivo

2.1. Introducción

La ingeniería de tejidos es un campo altamente interdisciplinar que combina los principios y métodos de las ciencias biológicas y de la ingeniería para desarrollar, mantener o mejorar la biofunción de tejidos biológicos mediante construcciones artificiales. Consiste en la siembra de células in vitro y su proliferación en un soporte llamado andamiaje o “scaffold” para dirigir la regeneración tisular.

La ingeniería de tejidos es un proceso complejo que comienza con la migración y reclutamiento de células precursoras del tejido en concreto y la formación de la matriz de remodelación. El andamiaje suele ser una matriz porosa tridimensional que tiene

como función principal facilitar la adhesión, proliferación, migración celular, diferenciación desde las células pluripotenciales hasta su maduración en las células deseadas. [1]

Se consideran una serie de propiedades deseables para fabricar andamiajes entre las cuales se destacan la **biocompatibilidad**, la cual es uno de los requisitos principales ya que describe la capacidad del andamiaje para desarrollar una actividad celular normal incluyendo los sistemas de señalización molecular sin afectar al tejido huésped. Debe ser capaz de permitir adherirse a las células cultivadas, proliferar y formar matriz extracelular en sus superficies y poros. Es decir inducir a la formación del tejido deseado a partir del cultivo realizado sobre el andamiaje, además deben ser capaces de formar vasos sanguíneos alrededor del implante a las pocas semanas de la implantación para oxigenar el tejido, transportar nutrientes y desperdicios. [2]

La otra propiedad a destacar para fabricar andamiajes y sobre la que se sustenta este trabajo es la **biomecánica**. Las células madre mesenquimales, las cuales son capaces de convertirse en otros tipos de célula, dependen de las propiedades mecánicas del sustrato al que se fijan para diferenciarse en unos tipos u otros de célula (además de debido a factores químicos). Parecen ser especialmente sensibles a la rigidez del sustrato y las fuerzas de tensión las cuales provocan su proliferación y diferenciación.

Es importante remarcar que las propiedades mecánicas de los tejidos vivos presentan una gran divergencia, desde la rigidez del cartílago hasta la muy baja presente en el tejido cerebral como se puede apreciar en la figura 1. [3]

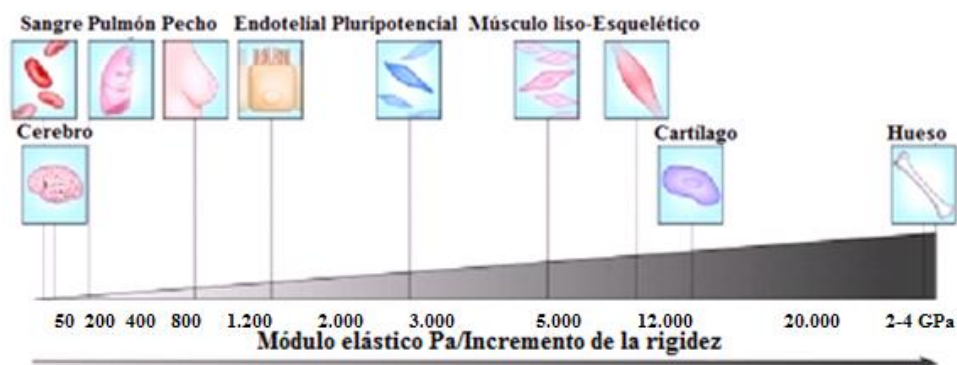


Figura 1: Adaptado de: *Remodeling and homeostasis of the extracellular matrix, implications for fibrotic diseases and cancer*. Cox TR, Erler et al(2011).

Como se ha comentado con anterioridad, la proliferación y diferenciación de las células pluripotenciales depende en gran medida de las propiedades mecánicas del sustrato al que se adhiera por ello es importante utilizar materiales fácilmente modulables mecánica y químicamente. Por ello emplearemos para realizar estos andamiajes, hidrogeles poliméricos que ya han sido utilizados para esta función extensamente. Los hidrogeles están compuestos de redes poliméricas tridimensionales e hidrofílicas por lo que pueden absorber grandes cantidades de agua. En consecuencia, son materiales blandos, flexibles y húmedos que presentan una amplia gama de aplicaciones biomédicas potenciales como la de cultivar células sobre su superficie. El alto contenido en agua de los hidrogeles los hace similares a la mayoría de los tejidos vivos siendo sus propiedades mecánicas similares a las de los tejidos blandos y su naturaleza viscoelástica minimiza el daño al tejido circundante cuando se implanta un andamiaje en el paciente. La red porosa y acuosa de los hidrogeles poliméricos permite la difusión con el tejido huésped de pequeñas moléculas como la glucosa, diversas proteínas y oxígeno, facilitando la supervivencia en el tiempo de las células cultivadas sobre el "scaffold". [4],[5]

Se han utilizado hidrogeles de polietilenglicol diacrilato (PEGDA) polimerizados mediante la luz proveniente de un láser ultravioleta gracias a su solubilidad en agua, no toxicidad en los pesos moleculares utilizados (>400Da) y biocompatibilidad, también se podrían haber utilizado otros polímeros como el PCL, PLA o el quitosano [6]

Para estudiar la respuesta celular con respecto al material, es preciso modular sus propiedades mecánicas, por ello nos hemos centrado en el módulo de Young y en el coeficiente de Poisson. El módulo elástico cuantifica el comportamiento elástico en la dirección de la tracción mientras que el coeficiente de Poisson describe el grado de contracción o expansión en el eje transversal del andamio bajo tracción longitudinal y se define como el coeficiente entre la contracción transversal de un material y su deformación longitudinal. Como se recoge en "Tuning the Poisson's ratio of biomaterials for investigating cellular" Wande Zhang, Pranav Soman, et al (2013), los biomateriales con valores negativos o 0 de Poisson pueden ser más adecuados emulando el comportamiento de ciertos tejidos. Los materiales que tiene la característica de

presentar un coeficiente de Poisson negativo se denominan **auxéticos** y son objeto de estudio en este trabajo.[7]

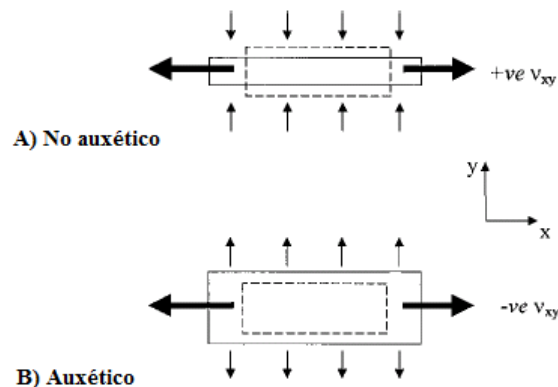


Figura 2: Esquema comportamiento auxético y no auxético. *Auxetic Materials: Functional Materials and Structures from Lateral Thinking! By Kenneth E. Evans and Andrew Alderson.*

Como se observa en la figura 2, básicamente un material auxético es el que se expande transversalmente al ser sometido a tensión longitudinal a diferencia del comportamiento de los materiales convencionales. Otra de las características presente en estos materiales es el presentar una curvatura sinclástica. En este caso sus centros de curvatura se encuentran en el mismo lado de la superficie como en una esfera. En el caso de la curvatura a diferencia de la anticlástica, que es la habitual en materiales con coeficiente de Poisson positivo, los centros de curvatura se encuentran en los lados opuestos de la superficie.

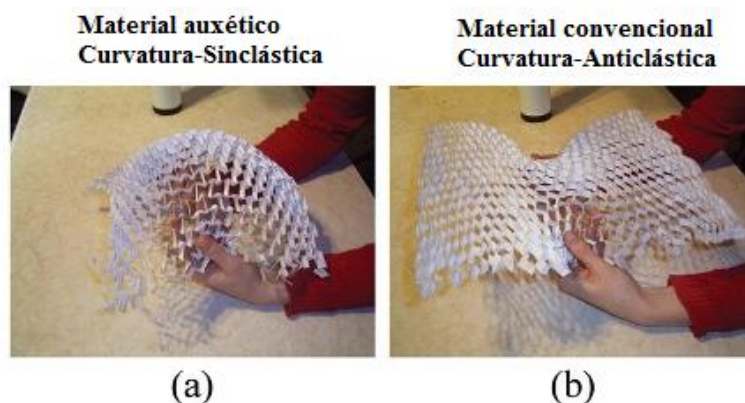


Figura 3: Curvatura sinclástica(a) y anticlástica(b). *Smart Solutions from Auxetic Materials. Andy Alderson, University of Boston.*

Para el diseño de las estructuras creadas a partir del PEGDA por fotopolimeración, se ha optado por utilizar estructuras reentrantes de panal de abeja (ver figura 4) como las aparecidas en varios trabajos de investigación previos como los del grupo del Dr. Wande Zhang [7] o el grupo del Dr. Kenneth E. Evans [8].

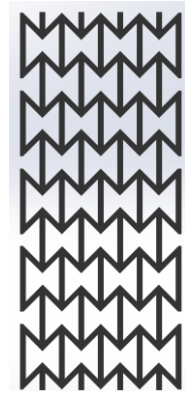


Figura 4: Estructura auxética de panel de abeja reentrante.

2.2. Objetivo

El objetivo principal de este trabajo fin de máster es la fabricación y caracterización mecánica de estructuras auxéticas en forma de panal de abeja reentrante a partir de diferentes hidrogeles de polietilenglicol diacrilato 700Da. Estos hidrogeles se fabricaron por el método de la fotopolimerización con escritura láser, para lo cual usaremos diferentes concentraciones de agua Milli-Q y un fotoiniciador denominado Irgacure 2959. También se han realizado estructuras de comportamiento convencional y geometría rectangular para comparar sus características mecánicas con las del material auxético.

Se van a desarrollar estructuras a partir de diferentes concentraciones de polietilenglicol diacrilato (PEGDA) entre un 40% y 100% en peso. Para poder comparar las distintas estructuras entre sí se ha realizado una curva de calibrado que se explicará más adelante ya que cada concentración de PEGDA necesita una distinta velocidad de escritura para tener un ancho similar de varilla.

Para la caracterización mecánica se han realizado ensayos de tracción uniaxial utilizando una máquina neumática INSTRON y a partir de ellos se ha obtenido el coeficiente de Poisson y los módulos efectivos de las estructuras que se compararán con los propuestos en los modelos teóricos de Masters&Evans. También se ha realizado una simulación por medio de SolidWorks para las diferentes estructuras creadas.

3. Materiales y técnicas empleadas

3.1. Materiales del hidrogel

3.1.1. Polietilenglicol diacrilato 700Da (PEGDA)

Como material principal de este estudio emplearemos Polietilenglicol diacrilato 700Da, el cual se compone de un monómero hidrofílico con un peso molecular promedio de 700Da y dos grupos acrilato en las terminaciones opuestas tal como se aprecia en la figura 5.

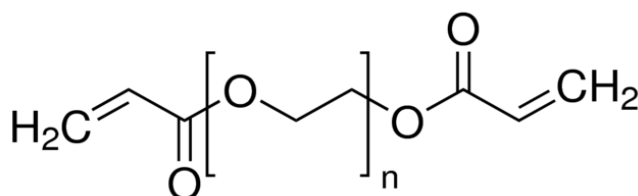


Figura 5: Estructura química del PEGDA

Entre otras características este producto presenta una densidad de 1,12g/ml a 25°C una temperatura de fusión de 12-17°C lo cual es importante ya que hay que conservarlo refrigerado, pero hay que fundirlo a temperatura ambiente para trabajar de manera óptima. Además el producto presenta dos inhibidores, los cuales son el Mequinol con 100ppm y el Butilhidroxitolueno con 300ppm cuya función es inhibir la formación de radicales libres y no empezar la reacción de polimerización hasta que deseemos. [9]

3.2.2. Fotoiniciador Irgacure 2959

Como fotoiniciador se utiliza Irgacure 2959, es un fotoiniciador para curar monómeros insaturados o prepolímeros y especialmente indicado para medios acuosos basados en el acrilato como es nuestro caso. Se utiliza en sistemas basados en la luz ultravioleta ya que su mayor pico de

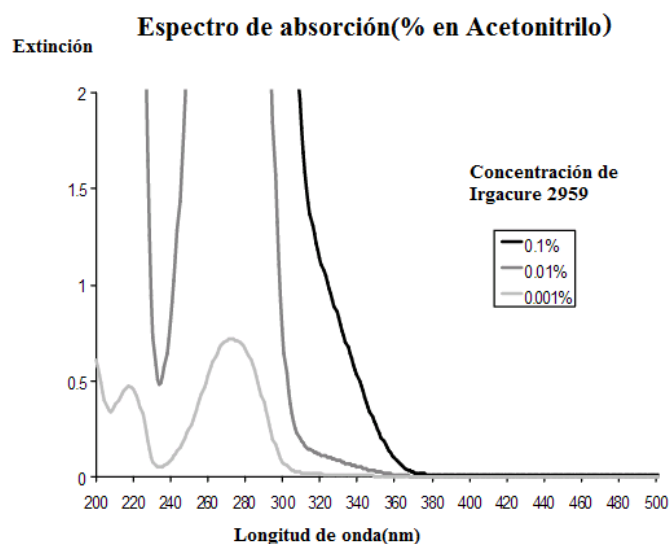


Figura 6: Espectro de absorción Irgacure 2959

absorción está en esa franja de longitudes de onda, en nuestro caso el láser UV empleado es de 355nm con lo cual forma parte del rango del espectro de absorción del fotoiniciador.

Su estructura química es la siguiente 1-[4-(2-hidroxietoxi)-fenil]-2-hidroxil-2-metil-1-propano-1-ona y se presenta en forma de polvo blanco.[10]

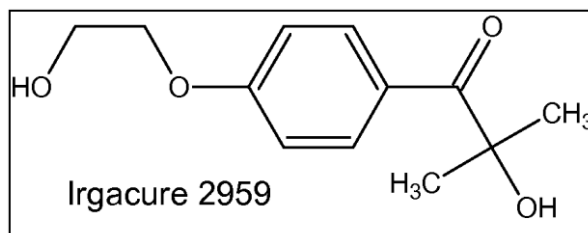


Figura 7: Estructura química Irgacure 2959

3.2. Técnicas empleadas

3.2.1. Polimerización y fotopolimerización

La polimerización, es una reacción química en la cual los monómeros (bajo peso molecular) forman enlaces químicos entre sí para dar lugar a largas cadenas poliméricas de gran peso molecular llamadas polímeros. Hay muchas maneras distintas de fabricar polímeros, pero la manera que nos interesa y que se utiliza en este trabajo es la polimerización por radicales libres o radicalaria que es un tipo concreto de polimerización en cadena. Los radicales libres se forman de diversas maneras, siendo la más común el uso de moléculas iniciadoras (en nuestro caso fotoiniciador Irgacure 2959). [11]

La fotopolimerización por radicales libres implica cuatro procesos: iniciación, propagación, transferencia de radicales y terminación.

La iniciación comprende el proceso de la absorción de energía UV por el fotoiniciador, la formación de radicales y la reacción de un radical con un acrilato para crear un monómero reactivo.

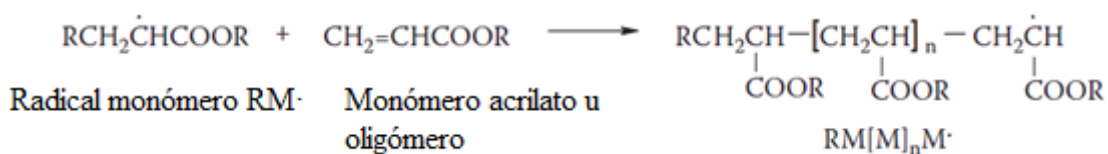
Iniciación $I \text{ (iniciador)} + UV \rightarrow R\cdot \text{ (radical)}$

Adición a un monómero $R\cdot + CH_2=CHCOOR \rightarrow RCH_2\dot{C}HCOOR$
 (monómero acrilato) (radical monómero)

De este modo el radical producido por el fotoiniciador se convierte en parte del monómero reactivo y parte de la cadena polimérica en crecimiento. Este primer paso de activación del fotoiniciador terminará cuando la luz UV se apague.

La propagación parte del radical monómero empieza una reacción en cadena con monómeros u oligómeros formando polímeros lineales. Se produce reticulación si se emplean monómeros multifuncionales capaces de unirse a varias cadenas lineales, esto se denomina red polimérica.

Propagación



La transferencia de radicales implica que estos pueden transferirse entre cadenas, el radical de una cadena puede abstraer un átomo de hidrógeno de otro polímero transfiriéndose a la otra cadena. Finalmente la terminación se da cuando los radicales se recombinan y la especie es neutra, parando el crecimiento de la cadena polimérica. [12]

En este caso, el iniciador es un fotoiniciador (Irgacure 2959) que reacciona a la luz (en este caso ultravioleta de 355nm) convirtiendo la energía lumínica en química iniciando el proceso comentado anteriormente. Este método comparado con otros tipos de polimerización es muy sencillo de realizar, rápido, permite el control espacio-temporal de la reacción lo cual permite la formación de estructuras. [13]

3.2.2. Escritura láser

El sistema de escritura láser consiste en un láser de 355nm en el ultravioleta y una plataforma móvil en el plano x-y de la empresa Aerotech. Sobre la plataforma móvil se coloca la muestra que consiste en la disolución de los materiales del hidrogel dentro de un depósito de vidrio de 1mm de profundidad para fijar el espesor de la muestra, con marcos de vidrio y tapada con otro vidrio para minimizar la entrada de oxígeno atmosférico que inhibiría la polimerización.

Para realizar la estructura que deseamos polimerizando la disolución, primero debemos dibujarla en un programa de dibujo con formato CAD y posteriormente exportarla al programa que utiliza la plataforma móvil para transformarla en órdenes G0. Para evitar la polimerización innecesaria cuando el láser va de un punto a otro de polimerizado se incrementa sensiblemente la velocidad de desplazamiento para que no haya polimerización apreciable.

3.2.3. Ensayos de tracción uniaxial

Para realizar la caracterización mecánica de los materiales de hidrogel fabricados, utilizaremos ensayos de tracción uniaxial. Estos ensayos los utilizaremos para obtener los resultados del módulo de Young y coeficiente de Poisson para cada serie de muestras ensayadas. Se ha utilizado una máquina de ensayos Instron 5848 Microtester como la que aparece en la figura siguiente con mordazas neumáticas a 7 bares de presión.

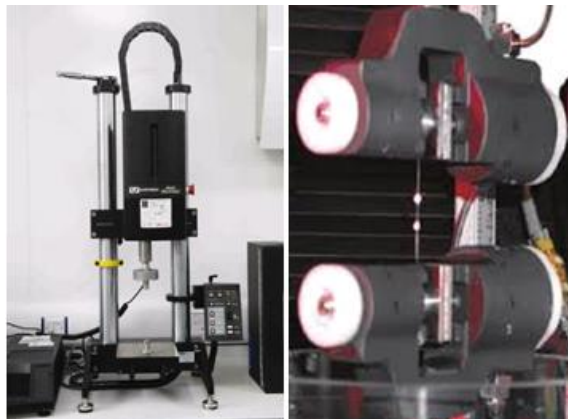


Figura 8: Máquina de ensayos a tracción uniaxial y detalle de las mordazas neumáticas.

La velocidad del ensayo es de 3mm/min con una célula de carga de 50N y nos da unos resultados en forma de curva de carga frente a estiramiento, la cual hay que convertir en tensión frente a deformación. De la parte inicial de la curva de tensión-deformación obtendremos la pendiente, que será el módulo de Young efectivo para esa muestra ensayada.

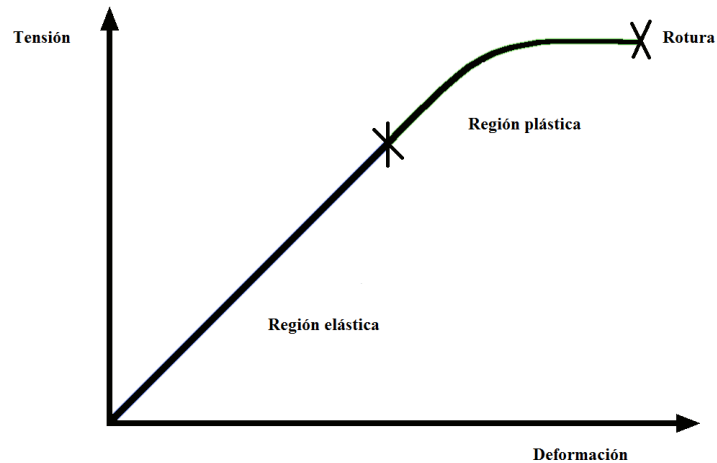


Figura 9: Esquema curva tensión-deformación

Para obtener el coeficiente de Poisson es necesario medir la distancia entre mordazas y como aumenta la separación entre ellas, y medir la anchura de la muestra.

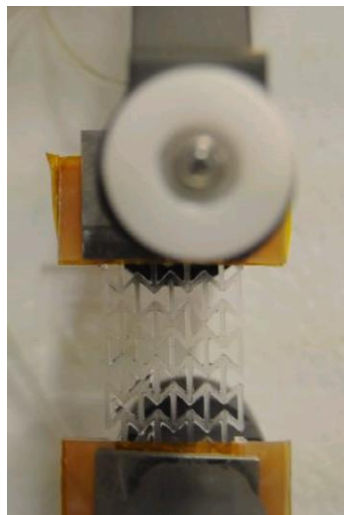


Figura 10: Muestra de estructura auxética, dispuesta para el ensayo.

El coeficiente de Poisson es una constante elástica denotada por ν , y se define como el cociente entre la deformación transversal y longitudinal. Es decir $\nu_{xy} = -\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_y}$.

El procedimiento experimental para su cálculo ha consistido en grabar los ensayos de tracción para las diversas concentraciones y por medio del software ImageJ se ha medido la distancia entre los vértices de las celdas de la fila central y entre las mordazas. Para poder realizar una escala con este programa es necesario conocer la anchura de las mordazas para tenerlo de referencia que es de 32mm, como se ve en la siguiente figura donde se está marcando la referencia de escala.

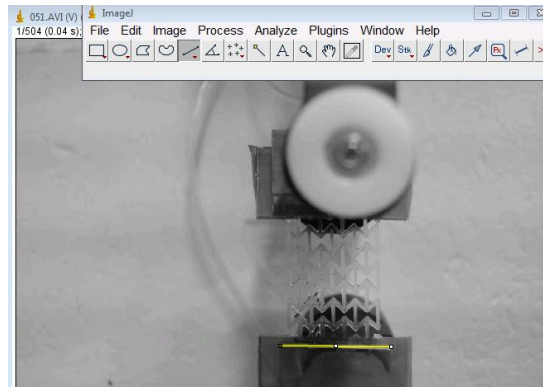


Figura 11: Creación de la escala de medición con software ImageJ

En la siguiente imagen se ven las medidas que se van tomando, primero se toman las medidas de anchura y longitud inicial, y finalmente las medidas de anchura y longitud antes de la ruptura de la muestra.



Figura 12: Resultados de la medición con software ImageJ

Realizando la medición se observa claramente como se ensancha la estructura al ser sometida a tracción uniaxial en su eje longitudinal

4. Desarrollo experimental

4.1. Procedimiento de fabricación

4.1.1. Diseño de la estructura

El primer paso para llevar a cabo la fabricación de las muestras de hidrogel, es diseñar las estructuras a realizar. Para este proyecto se ha realizado estructuras auxéticas con forma de panal de abeja reentrante y estructuras control de comportamiento no auxético que denominaremos rectangulares. Para realizar el dibujo de las estructuras utilizaremos un programa de dibujo con base CAD como se ve en la figura 13.

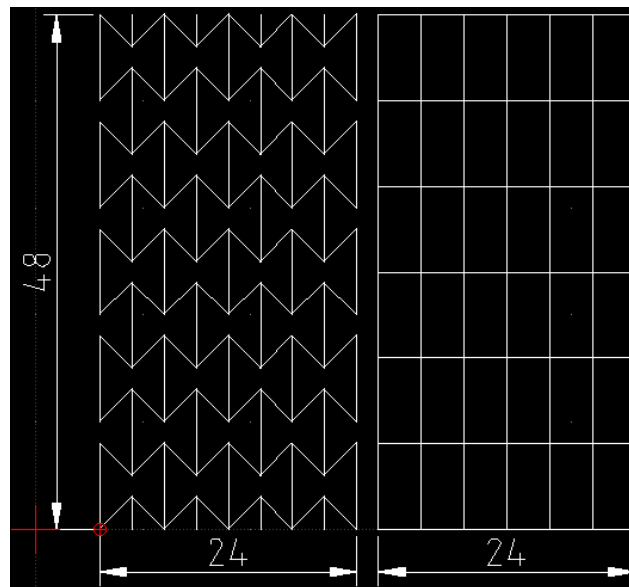


Figura 13: Diseño de la estructura auxética y rectangular en formato CAD con dimensiones.

A continuación hay que exportar este dibujo al programa que utiliza la plataforma de escritura láser para transformarla en órdenes G0.

4.1.2. Fabricación del hidrogel

Para realizar la disolución necesaria para obtener el hidrogel de PEGDA es necesario añadir un fotoiniciador como se ha comentado con anterioridad, en este caso Irgacure 2959 que será añadido en una cantidad constante del 0,2% en peso sobre el

total en gramos de la disolución. Las disoluciones se fabricaron sobre un total de 20,04g en un frasco de topacio, utilizando la siguiente fórmula: $[\% \text{Agua} + \% \text{PEGDA}]_{20g} + 0,04g$ de fotoiniciador. Una vez pesados los componentes de la disolución, se introducía un agitador magnético y se procedía a homogeneizar la mezcla.

Una vez realizada la disolución es necesario depositarla en un recipiente que la contenga mientras se realiza la fotopolimerización con el láser ultravioleta, para lo cual se fabricaron unos depósitos de vidrio que se colocaron sobre la plataforma móvil. Estos depósitos consisten en un vidrio de 1mm de espesor sobre el cual se pega (con un pegamento especial, que solo adhiere superficies mediante luz ultravioleta) un marco de vidrio de manera que se cree un depósito para la disolución de 1mm de espesor. En las siguientes figuras se observan unos esquemas de los depósitos creados para la fabricación del hidrogel, siendo la primera figura (14) una vista desde arriba y la siguiente (15) una sección representando el color negro la disolución en el depósito.

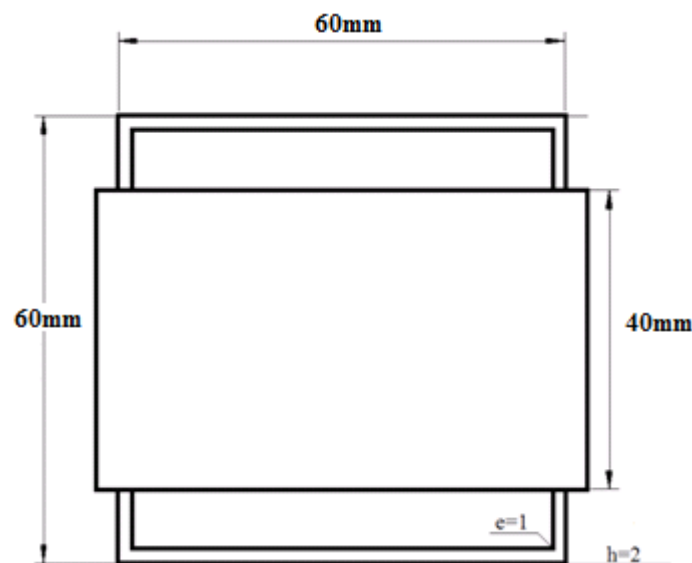


Figura 14: Vista superior piscina para disolución.

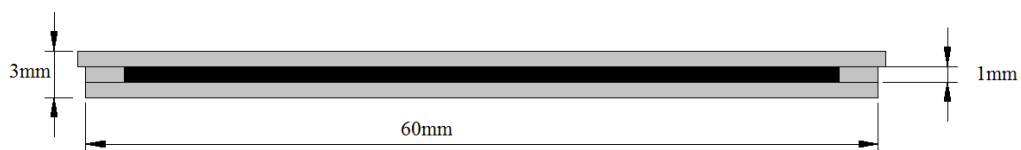


Figura 15: Sección depósito de vidrio, con la disolución representada en negro.

Se introduce la disolución mediante una pipeta Pasteur, la disolución entra en el depósito por capilaridad y se tiene que tener especialmente cuidado con la formación de burbujas y microburbujas de aire que estropearían la muestra. Una vez que la disolución difunde por capilaridad llenando el depósito se coloca en la plataforma móvil y se inicia el programa G0 para que el láser UV polimerice. Una vez terminado el programa del láser, se retira la muestra de la plataforma móvil y se separa con suavidad el vidrio superior de la piscina con ayuda de agua Mili-Q y unas pinzas planas.

Una vez que se logra separar la muestra del vidrio, se lava y se conserva en una placa de Petri con agua Mili-Q para evitar su secado lo cual arruinaría la muestra y se vuelve a realizar el proceso de llenado del depósito (una vez limpio con agua Mili-Q y secado con aire comprimido) hasta utilizar toda la disolución. Las muestras obtenidas de una misma disolución se han denominado serie, y se han guardado en una placa de Petri etiquetada debidamente. En esta placa se conservan con agua Milli-Q, se sella con Parafina y cinta aislante para mantener la muestra húmeda hasta el ensayo de tracción uniaxial.

4.1.3. Optimización de la fotopolimerización del hidrogel

Una vez diseñada la estructura e introducido el programa para la plataforma láser, hay que preparar la disolución a polimerizar. En este trabajo se han estudiado diversas concentraciones de PEGDA por lo cual surgió el problema de optimizar la velocidad de polimerización ya que según sea la concentración de PEGDA presente en la disolución, ésta polimeriza en diferente medida con la misma dosis de luz. Una velocidad excesiva podría dar lugar a que la energía que llega a la muestra no es suficiente para polimerizar así como una velocidad lenta produciría un exceso de polimerización en puntos de unión de la estructura creando imperfecciones debidas al sobrecurado del material, estos defectos son muy complicados de evitar debido al propio material y la técnica empleada. Se podría trabajar para mejorar estas limitaciones de la técnica en el futuro utilizando un láser de tipo Top-Hat en lugar del utilizado de tipo Gaussiano, ya que podríamos obtener un mejor resultado ya que presenta casi la

misma densidad de energía en toda su superficie con lo cual se evitaría el sobrecurado en las uniones como se observa en la figura 16.

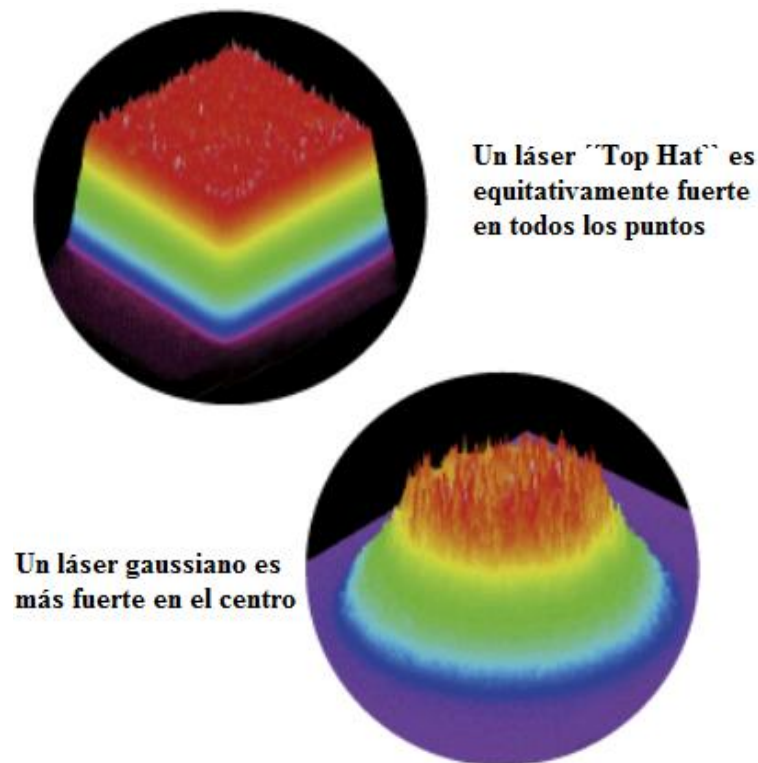


Figura 16: Diferencias entre láser "Top Hat" y Gaussiano. Adaptado de: Mitsubishi cable industries.

Debido a estos problemas se realizó un estudio previo tomando como partida y objetivo deseado un ancho para las varillas centrales de la muestra de 1mm para cada concentración para poder compararlas entre sí. Se comenzó realizando una estructura de segmentos paralelos para la concentración a 50% a distintas velocidades, con la ayuda de un microscopio óptico Olympus con programa de captura de imagen Nis-Elements BR se pudo realizar un promedio de la anchura de las varillas centrales de la muestra como se ve en la figura 17.

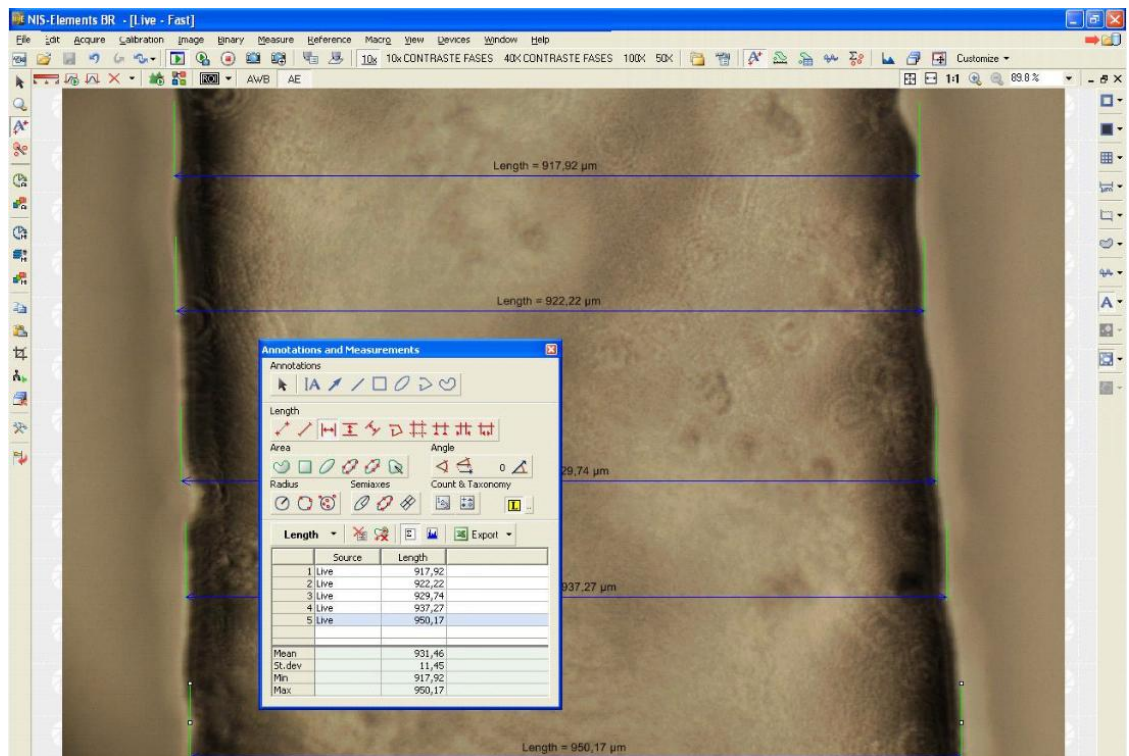


Figura 17: Medida del ancho de varilla con software NIS-elements BR

Se consideró que era un buen punto de partida y se empezaron a fabricar estructuras auxéticas con la geometría de panal de abeja reentrante que hemos descrito anteriormente para esa concentración con la velocidad de 1,3mm/s. El resto de velocidades para las distintas concentraciones estudiadas se obtuvieron de manera similar y conforme se obtenían anchos de varilla cercanos a 1mm de espesor se iba completando una recta de calibración de modo que las velocidades de procesamiento para concentraciones intermedias eran más rápidas de obtener. Las concentraciones por debajo del 40% se han omitido del estudio ya que daban hidrogeles de muy poca consistencia siendo difíciles de desmoldar del depósito de polimerización.

En la siguiente tabla tenemos un resumen de las velocidades requeridas para polimerizar adecuadamente la disolución a la concentración de PEGDA elegida.

Concentración PEGDA(%)	Velocidad(mm/s)
40	0,9
45	1,1
50	1,3
55	1,43
60	1,58
70	1,87
75	2,01
80	2,14
85	2,25
90	2,38
100	2,6

Tabla 1: Concentración PEGDA(%) y velocidad de procesado

En el siguiente gráfico podemos observar la curva de calibración obtenida a partir del total de concentraciones estudiado.

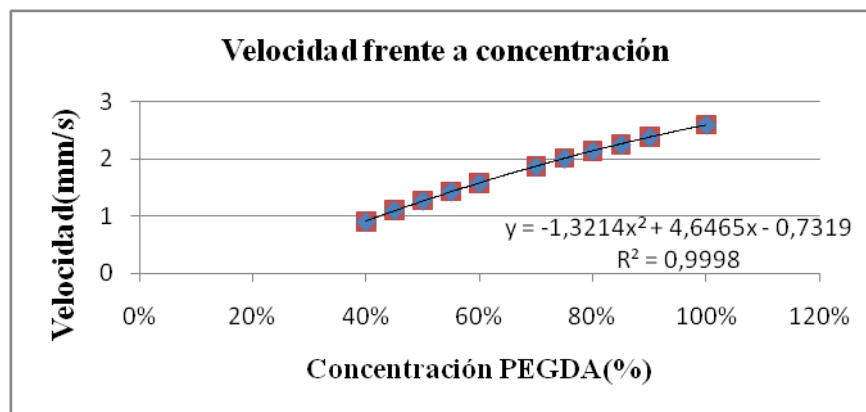


Figura 18: Curva de calibrado velocidad vs concentración PEGDA

Y finalmente en la tabla 2 podemos observar los anchos promedios de varilla obtenidos mediante la medición con un microscopio óptico y el software **Nis-Elements BR**.

Concentración PEGDA(%)	Ancho promedio varilla (μm)
50	931
55	962
60	963
70	969
80	1037
90	1038
Promedio	983 \pm 44

Tabla 2: Ancho promedio de varilla

Se puede observar que hay una desviación de un 4,4%, y centrándonos en las concentraciones más empleadas en el estudio debido a su mejor manejo y propiedades mecánicas (50,55 y 60%) esa desviación es mínima siendo menor al 2%.

4.1.4. Preparación para el ensayo de tracción uniaxial

Las muestras se preparan individualmente para el ensayo debiéndose mantener húmedas en todo momento, cada extremo de ellas se pega con cianocrilato a una estructura de Nylon rígido (en forma de U) envueltas en cinta de Kapton de manera que se puedan abrazar con la mordaza neumática sin dañarlas. Y finalmente una vez preparadas como se observa en la figura 19, se ensayan las muestras con la máquina de ensayos a tracción uniaxial comentada anteriormente que podemos observar de nuevo en la figura con una muestra ya ensayada.



Figura 19: A la izquierda muestras preparadas y a la derecha muestra ya ensayada.

4.2. Resultados obtenidos

Se van a presentar los resultados obtenidos para las estructuras auxéticas y rectangulares de control, se van a presentar unas curvas tensión-deformación características y una tabla resumen de los datos obtenidos.

Hay que destacar la problemática acontecida con ciertas concentraciones ensayadas. Las concentraciones por debajo del 50% en PEGDA son extremadamente difíciles de desmoldar, ya que presentan muy poca consistencia lo cual ha dado lugar a muy pocas muestras ensayadas. Únicamente se lograron muestras ensayadas para la concentración del 45%. De un modo similar las concentraciones superiores al 60% dan lugar a estructuras muy frágiles que si bien presentan buenas propiedades mecánicas, hacen que trabajar con ellas sea complicado y por ende el número de muestras ensayadas es limitado.

La problemática con respecto a la cantidad de muestras que hay que fabricar para obtener resultados en ensayos mecánicos ha sido una constante durante todo este trabajo. Las muestras se perdían al desmoldarlas, al conservarlas en agua Milli-Q, al pegarlas con cianocrilato a la base de Nylon para ensayarlas y al ser manipuladas para ajustarlas a las mordazas neumáticas para el ensayo.

El mayor número de muestras ensayadas ha sido de 12 partir de 20g de disolución preparada. Si se hace una estimación optimista de que de cada 20g de producto deberían salir 12 muestras, por igualar la mejor serie, obtenemos un ratio de pérdidas muy elevado siendo en los mejores casos cercano a un tercio del total óptimo.

En la siguiente tabla (3), se muestra la totalidad de muestras fabricadas de estructura auxética y su tasa de supervivencia.

Concentración PEGDA(%)	Serie Fabricadas (N≈12)	Nº Muestras ensayadas totales	Supervivencia (%)
<40	3	0	N/A
45	1	2	16,7
50	1	7	58,3
55	2	13	54,2
60	2	15	62,5
70	1	0	N/A
75	3	7	19,4
80	1	0	0
85	1	1	8,333
90	1	0	N/A

Tabla 3: Series fabricadas para estructuras auxéticas y supervivencia (%).

Para las estructuras rectangulares se puede observar en la tabla 4, las muestras fabricadas para las concentraciones con mayor tasa de supervivencia.

Concentración PEGDA(%)	Serie Fabricadas (N≈12)	Nº Muestras ensayadas totales	Supervivencia (%)
50	2	16	66,7
55	2	15	62,5
60	2	16	66,7

Tabla 4: Series fabricadas para estructuras rectangulares y supervivencia(%).

Por esta razón y por sus características mecánicas el estudio se enfocó concretamente en las estructuras de hidrogel con concentraciones de 50, 55 y 60% de PEGDA en peso.

4.2.1. Estructura auxética

A continuación se presenta una gráfica tipo para las muestras ensayadas auxéticas en sus diferentes concentraciones. Las caídas de carga observadas en la curva tensión-deformación corresponden a la rotura de alguno de los nodos de la estructura, dándose recuperaciones si no se ha roto totalmente. En general, se ha observado un aumento de la rigidez de las estructuras al aumentar la concentración de PEGDA del hidrogel. Y finalmente, se presenta una tabla resumen con los resultados obtenidos.

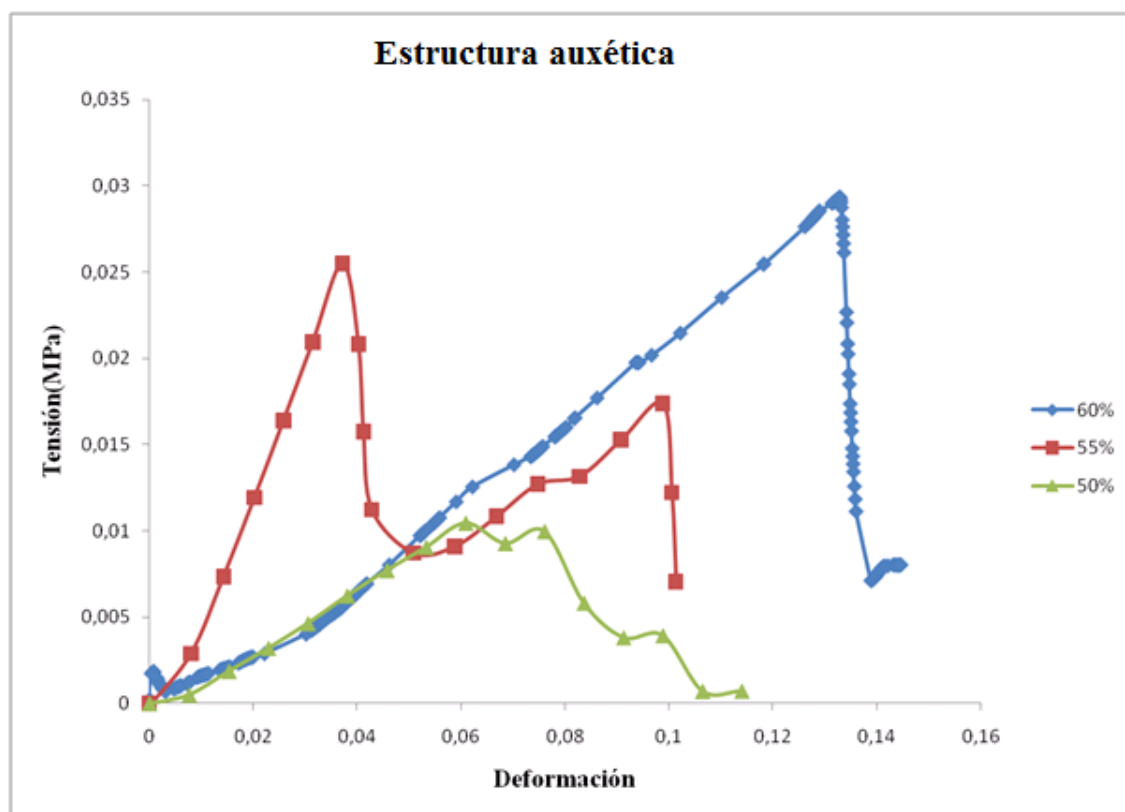


Figura 20: Gráfica de tensión-deformación estructura de panel de abeja reentrante

Tabla resumen de resultados para la estructura auxética

Serie	Deformación unitaria ϵ	Carga a rotura(N)	Módulo efectivo (kPa)
50%	5,9±1,1	0,52±0,27	310±171
55%	6,2±2,5	0,87±0,58	531±195
60%	6,2±3,7	0,54±0,34	359±123
75%	5,8±3,4	1,05±0,71	711±608
85%	12,0	4,8	1093

Tabla 5: Propiedades mecánicas de las estructuras auxéticas

Como se ha comentado antes, las concentraciones que daban mejor resultado en cuanto a comportamiento mecánico y supervivencia de las muestras son las del 50, 55 y 60% en peso de PEGDA. Las muestras del 75% muestran mayor módulo elástico pero una gran desviación, esto, sumado a la dificultad de trabajar con ellas debido a su

fragilidad como se ha demostrado anteriormente, ha provocado su descarte en la aplicación de los modelos teóricos para obtener el módulo de Young intrínseco del material a partir del módulo efectivo experimental de la estructura. Por otro lado, para las concentraciones del 60% se esperaba un mayor módulo efectivo pero los resultados experimentales no han sido los esperados, se realizó otra serie de muestras una vez vista esta irregularidad pero los resultados fueron similares a los obtenidos anteriormente. Se procedió a eliminar el resultado más alto y más bajo, pero no se obtuvo una variación apreciable del módulo efectivo.

4.2.2. Estructura rectangular

A continuación se presenta una gráfica tipo para la estructura rectangular o de control. Y finalmente, se presenta una tabla resumen con los resultados obtenidos para las diferentes concentraciones.

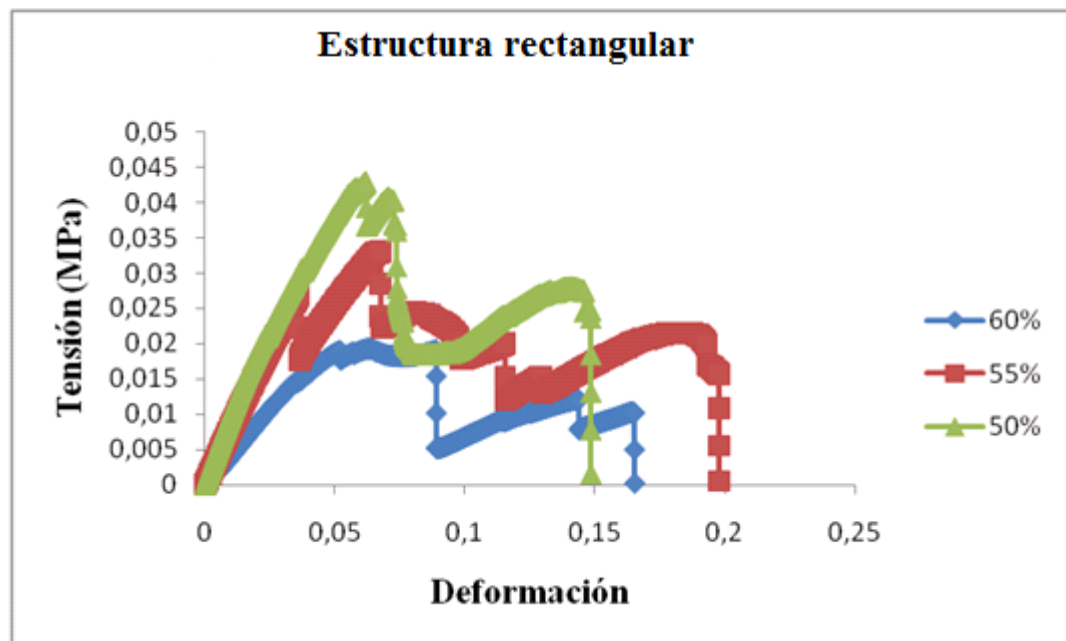


Figura 21: Gráfica de tensión-deformación estructura rectangular

Tabla resumen de resultados para la estructura rectangular

Serie	Deformación unitaria ϵ	Carga a rotura (N)	Módulo efectivo (kPa)
50%	4,2±1,8	0,60±0,31	689±271
55%	4,5±2,8	0,81±0,20	716±268
60%	3,8±1,4	0,89±0,50	929±443

Tabla 6: Resumen de resultados estructura rectangular

4.2.3. Comparativa entre estructuras

Tabla comparativa entre ambos tipos de estructura

Estructura	PEGDA (%)	Deformación unitaria ϵ	Carga a rotura(N)	Módulo efectivo (kPa)
Auxética	50	5,9±1,1	0,52±0,27	310±171
Rectangular	50	4,2±1,8	0,60±0,31	689±271
Auxética	55	6,2±2,5	0,87±0,58	531±195
Rectangular	55	4,5±2,8	0,81±0,20	716±268
Auxética	60	6,2±3,7	0,54±0,34	359±123
Rectangular	60	3,8±1,4	0,89±0,50	929±443

Tabla 7: Tabla comparativa entre ambos tipos de estructura

En esta tabla resumen para los dos tipos de estructuras a las mismas concentraciones, se pueden observar ciertas pautas en común entre las estructuras auxéticas que las diferencian de las rectangulares. La estructura fabricada con un 55% de PEGDA presenta la mayor resistencia a rotura de los auxéticos que, por lo general, son mucho menos resistentes que las estructuras rectangulares, salvo en el caso del 55%.

Respecto a la deformación unitaria, claramente las estructuras auxéticas tienen mayor capacidad de deformación, volviendo a resultar la concentración de 55% la que mayor capacidad tiene de deformarse siendo algo mayor a la del 60%.

Respecto al módulo efectivo es mucho mayor en la estructura rectangular debido, seguramente, a que su configuración estructural no permite a las celdas la posibilidad ni de expandirse ni tampoco de contraerse significativamente bajo tracción uniaxial aunque si lo hace mínimamente debido a su coeficiente de Poisson ligeramente positivo como se verá más adelante. De todas las concentraciones, la que presenta mayor módulo efectivo es la del 55% en el caso de las estructuras auxéticas y la del 60% en el caso rectangular. Siendo la que menor módulo efectivo presenta en el caso auxético la del 50% en PEGDA, la segunda la de 60% y la que más la del 55% de PEGDA en peso. Mientras que en el caso del material rectangular la del 60% presenta mayor módulo efectivo.

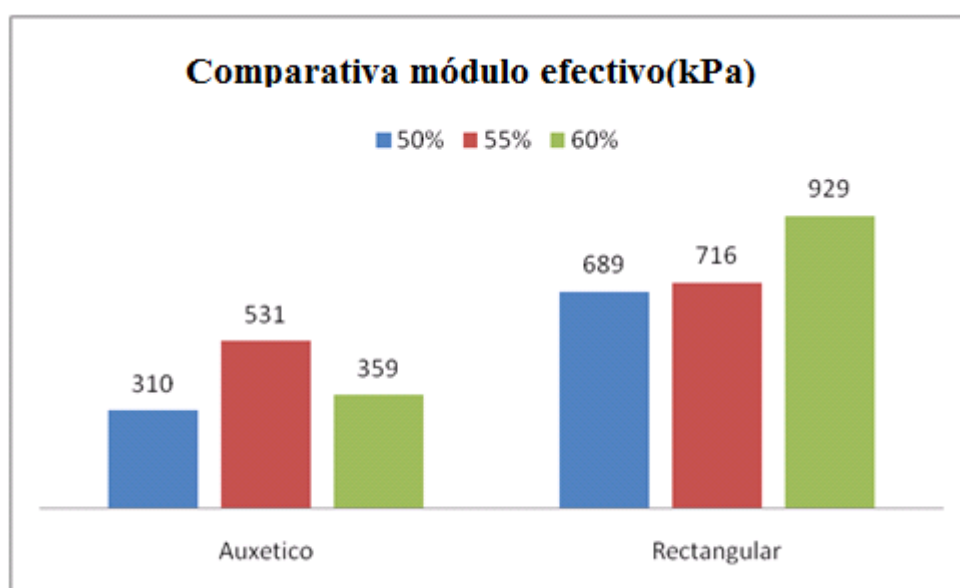


Figura 22: Gráfico de barras comparativo para el módulo efectivo (kPa)

Observando los resultados experimentales, parece claramente que la concentración que mejores propiedades mecánicas presenta es la del 55% en peso de PEGDA especialmente en la estructura auxética.

4.3. Coeficiente de Poisson

Los resultados obtenidos del cálculo del coeficiente de Poisson (ν) para las estructuras auxéticas son los siguientes.

Concentración PEGDA(%)	Coeficiente de Poisson(ν) promedio
50	$-0,50 \pm 0,02$
55	$-0,43 \pm 0,04$
60	$-0,40 \pm 0,02$

Tabla 8: Tabla resultados coeficiente Poisson estructura auxética

Como se observa en la tabla, todos los valores son negativos y parece que siguen un patrón en cuanto a la concentración de PEGDA. Se confirma el carácter auxético presupuesto de este tipo de geometría en panel de abeja reentrante.

Para el caso de la estructura rectangular, esperamos resultados ligeramente positivos. Para confirmar el carácter no auxético de este tipo de estructuras se realiza el mismo estudio que en el caso auxético para las tres concentraciones.

Concentración PEGDA(%)	Coeficiente de Poisson(ν) promedio
50	$0,11 \pm 0,01$
55	$0,10 \pm 0,05$
60	$0,13 \pm 0,02$

Tabla 9: Tabla resultados coeficiente Poisson estructura rectangular

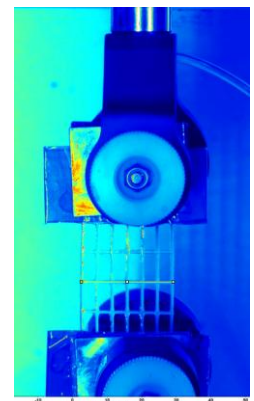


Figura 23: Medición coeficiente de Poisson para la estructura rectangular

Como se observa, el resultado obtenido para la estructura rectangular es el esperado, ya que presenta coeficiente de Poisson (ν) positivo y, por tanto, la estructura presenta un comportamiento no auxético a diferencia de la estructura de panel de abeja reentrante. A continuación, se presenta un gráfico de barras con la comparativa de los coeficientes de Poisson para los distintos tipos de estructura. Se puede observar que no hay apenas variación con la concentración para el caso de la estructura rectangular, pero sí hay diferencia para el caso auxético. Esto se puede deber a la mayor rigidez de la

estructura rectangular que reduce las posibilidades de deformación de las celdillas individuales.

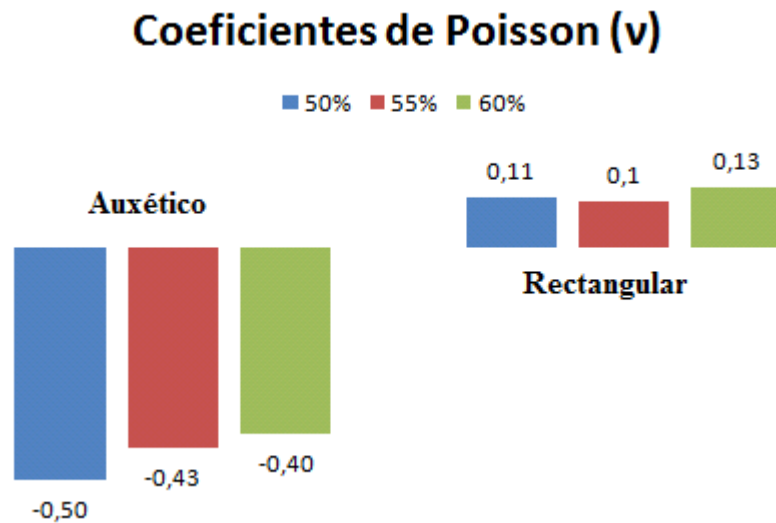


Figura 24: Gráfico de barras comparativo para el coeficiente de Poisson

5. Modelos teóricos y simulación por ordenador

Como se ha comentado con anterioridad, se han fabricado dos tipos de estructuras con varias concentraciones. En concreto, la estructura tipo panel de abeja reentrante y de carácter auxético, y la denominada rectangular que tiene aspecto de rejilla formada por paralelogramos. Para ambos tipos de estructura se han considerado para el estudio, las concentraciones de 50,55 y 60% en peso de Polietilenglicol diacrilato. En la siguiente figura se presentan las celdas unitarias de ambos tipos de estructura estudiadas.

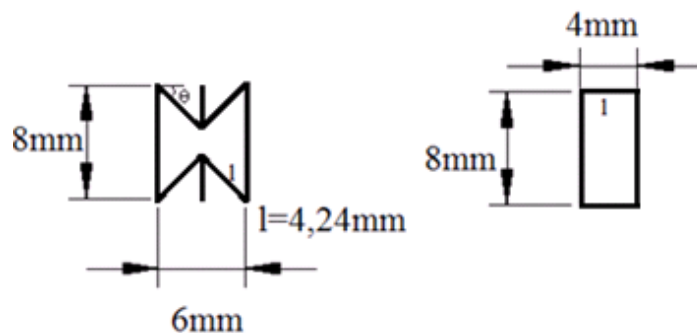


Figura 25: Geometría celda unidad para las dos estructuras fabricadas

A continuación se presenta una tabla resumen con las dimensiones más importantes para cada estructura. Se ha considerado que el ancho de cada varilla nominado por “t” es de 1mm para cada estructura entre las concentraciones de 50 y 60%, a pesar de presentar un promedio de $952,30 \pm 18,06 \mu\text{m}$, debido a que se han considerado las diferencias despreciables a favor de una mayor facilidad de cálculo. El parámetro “b” es la profundidad de la muestra y debido al uso de un depósito de esa altura está restringida a 1mm.

Tipo	h(mm)	l(mm)	b(mm)	t(mm)	θ
Auxética	8	4,24	1	1	-45°
Rectangular	8	4	1	1	0

Tabla 10: Resumen geometría celdas unidad

5.1. Modelo de Masters y Evans

Con los resultados obtenidos para el módulo efectivo de las estructuras fabricadas con material a diferentes concentraciones, se utilizará el modelo teórico propuesto por Evans y Masters para estructuras con forma de panal de abeja reentrante. Para lograr este propósito, tendremos que calcular los tres modos en los cuales puede sufrir esfuerzos la estructura y trabajar con una ecuación combinada de los tres modos. La estructura puede presentar una flexión, una extensión y un movimiento articular relacionado con el ángulo que forman los vértices. [14]

Las dimensiones de la celda unidad son las expresadas con anterioridad y depende de las variables siguientes según el eje x o y. [15]

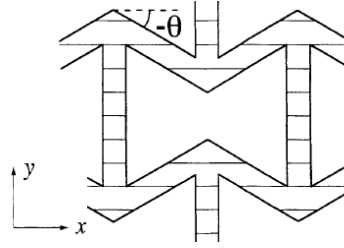


Figura 26: Celda unidad de la estructura auxética

$$x = 2l \cos\theta;$$

$$y = 2l(h/l + \sin\theta);$$

Nos vamos a centrar en el eje **Y**, ya que es en la dirección en la que sufre la mayoría de las fuerzas la celda unidad en el ensayo de tracción uniaxial. El desplazamiento se representará con δ , la tensión como σ y la deformación como ε ambas para el eje **Y**. Siendo la fuerza aplicada sobre el material de media celda unidad, $F = \sigma b l \cos\theta$.

El módulo de Young se expresará del siguiente modo en función del modo de esfuerzo que sufra la estructura.

$$\text{Modo de flexión} \rightarrow E_F = \frac{\sigma}{\varepsilon}; \quad \text{Modo de estiramiento} \rightarrow E_E = \frac{\sigma}{\varepsilon};$$

$$\text{Modo de articulación} \rightarrow E_H = \frac{\sigma}{\varepsilon};$$

5.1.1. Modo de flexión

En primer lugar tenemos el **modo de flexión**, que supone que la tensión aplicada al material produce su flexión igual que haría una barra fija a una pared si la cargáramos. En la siguiente imagen vemos a la celda unidad sometida a compresión por este modo en el eje **Y**.

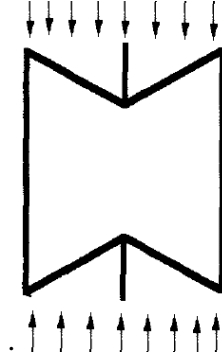


Figura 27: Celda unidad sometida a compresión

Sabiendo que el desplazamiento δ se puede obtener por medio de la siguiente ecuación, sabiendo que M es el momento aplicado de fuerza $=Fl$ e I es el segundo momento de inercia del área de la pared de la celda $=bt^3/12$. E_s es el módulo de Young propio del material.

$$\delta = \frac{Ml^2}{12E_s I} = \frac{Fl^3 \cos \theta}{E_s bt^3} = \frac{\sigma bl^4 \cos^2 \theta}{E_s bt^3};$$

Este desplazamiento se multiplica para las dos paredes de la celda que intervienen en el eje Y, permitiendo obtener la deformación para finalmente poder obtener el módulo efectivo.

$$\varepsilon = \frac{\Delta y}{y} = \frac{2\delta \cos \theta}{2l(h/l + \sin \theta)} = \frac{\sigma \cos^3 \theta l^3}{t^3 E_s (h/l + \sin \theta)};$$

Entonces, el módulo de Young efectivo asociado a este modo se obtiene del siguiente modo.

$$E_F = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{t^3 E_s (h/l + \sin \theta)}{\cos^3 \theta l^3};$$

5.1.2. Modo de estiramiento

El siguiente modo presentado en la propuesta de Evans es el de **estiramiento**, denominado en la fuente original como ‘‘stretching’’. En la siguiente figura se observa la celda unidad sometida a tensión por estiramiento en el eje Y.

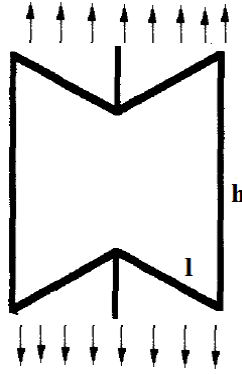


Figura 28: Celda unidad sometida a estiramiento por tracción

Como se observa en la figura, la celda es sometida a estiramiento en dos tipos de pared, la h y la l . Por tanto, tendremos que tenerlas en cuenta y hacer la distinción entre el desplazamiento en la pared h y l , así como la deformación. Para el caso de la pared l , la $F = \sigma b l \cos\theta$, pero depende del ángulo con lo cual se utilizará la componente paralela entonces, $F = \sigma b l \cos\theta \sin\theta$

$$\delta_l = \frac{Fl}{btE_s} = \frac{(\sigma b l \cos\theta \sin\theta) l}{tE_s b} = \frac{\sigma l^2 \cos\theta \sin\theta}{tE_s};$$

Para las paredes h , $F = \sigma b l \cos\theta$ ya que son paralelas a la tracción en el eje Y. Con lo cual la deformación en h , es la siguiente.

$$\delta_h = \frac{Fh}{btE_s} = \frac{(\sigma b l \cos\theta) h}{tE_s b} = \frac{\sigma l h \cos\theta}{tE_s}$$

Obtenemos la deformación para la pared l y h .

$$\epsilon_l = \frac{\Delta y}{y} = \frac{\delta_l \sin\theta}{l(h/l + \sin\theta)} = \frac{(\sigma l^2 \cos\theta \sin\theta) \sin\theta}{tE_s l(h/l + \sin\theta)} = \frac{\sigma l \cos\theta \sin^2\theta}{tE_s (h/l + \sin\theta)};$$

$$\varepsilon_h = \frac{\Delta y}{y} = \frac{\delta_{hl}}{l(h/l + \sin\theta)} = \frac{\sigma l h \cos\theta}{t E_s l (h/l + \sin\theta)} = \frac{\sigma h \cos\theta}{t E_s (h/l + \sin\theta)};$$

Con lo cual podemos obtener la elongación total sumando las elongaciones de las distintas paredes en Y.

$$\varepsilon = \varepsilon_l + 2\varepsilon_h = \frac{\sigma l \cos\theta \sin^2\theta}{t E_s (h/l + \sin\theta)} + 2 \frac{\sigma h \cos\theta}{t E_s (h/l + \sin\theta)} = \frac{\sigma \cos\theta (2h + l \sin^2\theta)}{t E_s (h/l + \sin\theta)};$$

Con lo cual finalmente podemos obtener el módulo de Young para el estiramiento en el eje Y.

$$E_E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{t E_s (h/l + \sin\theta)}{\cos\theta (2h + l \sin^2\theta)};$$

5.1.3. Modo de articulación

El último modo utilizado es el de **articulación** denominado “hinging” por Evans y Masters. En la siguiente figura observamos el efecto en tensión.

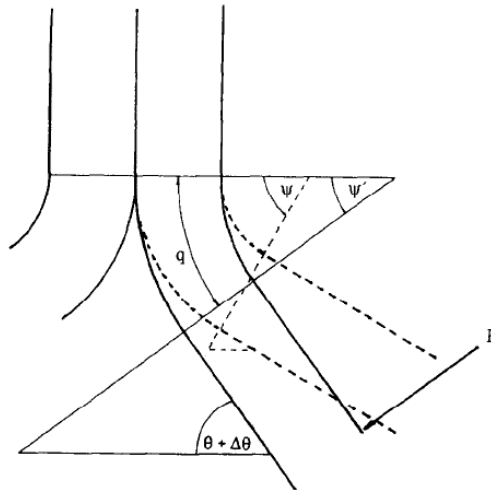


Figura 29: Diagrama del modo “hinging”. Tomado de Evans&Masters

En este modo, se asume que la pared de la celda es rígida en su longitud y que la deformación sucede en la unión con la pared de otra celda con una variación de ángulo

$\Delta\theta$. De manera que para una pared de longitud l , el desplazamiento $\delta = l \sin \Delta\theta \approx l \Delta\theta$. Este modo es prácticamente igual que el modo de flexión, pero en este caso no se flexiona toda la pared l sino solamente una parte denominada q que es la longitud del nodo de la estructura afectada por este modo de deformación. Se asume que la curva se comporta como una teoría simple de flexión, entonces el cambio en el ángulo ψ a ψ' se da por un momento M .

$$\psi - \psi' = \Delta\psi = \Delta\theta = \frac{Mq}{E_s I};$$

Si $q < l$ entonces el momento se asume que es aproximadamente igual a la longitud de la pared de la celda multiplicado por la fuerza aplicada, de este modo $M \approx (F/2)l$, por lo tanto obtenemos la siguiente ecuación.

$$\Delta\theta = \frac{Flq}{2E_s I};$$

Por lo tanto siendo $F = \sigma b l \cos \theta$

$$\delta = l \Delta\theta = \frac{Fl^2 q}{2E_s I} = 6 \frac{Fl^2 q}{E_s b t^3} = 6 \frac{(\sigma b l \cos \theta) l^2 q}{E_s b t^3} = \frac{6 \sigma \cos \theta l^3 q}{E_s t^3};$$

Para obtener la elongación en el eje Y :

$$\varepsilon = \frac{\Delta y}{y} = \frac{2 \delta \cos \theta}{2l(h/l + \sin \theta)} = \frac{2 \left(\frac{6 \sigma \cos \theta l^3 q}{E_s t^3} \right) \cos \theta}{2l(h/l + \sin \theta)} = \frac{6 \sigma \cos^3 \theta q l^2}{E_s t^3 (h/l + \sin \theta)};$$

Y finalmente el módulo de Young efectivo para el modo de articulación E_H .

$$E_H = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{t^3 E_s (h/l + \sin \theta)}{6 \cos^3 \theta q l^2}; \quad E_F = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{t^3 E_s (h/l + \sin \theta)}{\sigma \cos^3 \theta l^3};$$

Conociendo E_F calculado anteriormente, vemos que presenta una clara relación.

$$\frac{E_F}{E_H} = \frac{\frac{t^3 E_s (h/l + \sin\theta)}{\cos^3 \theta l^3}}{\frac{t^3 E_s (h/l + \sin\theta)}{6 \cos^3 \theta q l^2}}; \frac{E_F}{E_H} = \frac{6q}{l}; E_H = \frac{l E_F}{6q};$$

5.1.4. Comportamiento total

Nunca existen estos modos por separado ya que los tres modos coexisten en la realidad para la estructura de panal de abeja, por lo que podemos relacionar la variación en la deformación de cada modo por medio del módulo de Young y la tensión.

$$\varepsilon = \left(\frac{1}{E_F} + \frac{1}{E_E} + \frac{1}{E_H} \right) \sigma;$$

Con lo cual se puede calcular el módulo efectivo de Young con la siguiente ecuación para el eje Y.

$$E_T^{-1} = \frac{\varepsilon}{\sigma} = \frac{\cos^3 \theta l^3}{t^3 E_s (h/l + \sin\theta)} + \frac{\cos\theta (2h + l \sin^2 \theta)}{t E_s (h/l + \sin\theta)} + \frac{6 \cos^3 \theta q l^2}{t^3 E_s (h/l + \sin\theta)};$$

$$\frac{E_T}{E_s} = \frac{\frac{h}{l} + \sin\theta}{\cos\theta} \frac{t}{l} \left(\cos^2 \theta \frac{l^2}{t^2} + \left(\frac{2h}{l} + \sin^2 \theta \right) + 6 \cos^2 \theta \left(\frac{q l}{t^2} \right) \right)^{-1};$$

5.1.5. Comparativa resultados experimentales y teóricos

Finalmente, se procede a comparar los resultados obtenidos experimentalmente para la estructura auxética con los obtenidos teóricamente para el módulo de Young para las concentraciones de 50, 55 y 60%. Para ello se ha realizado una tabla comparativa para los resultados experimentales y los teóricos teniendo en cuenta la variación en el parámetro **q** representado entre el 0 y 10% de la pared **l**. Conociendo E_T , que ha sido obtenido experimentalmente con anterioridad, podemos calcular, el módulo de Young intrínseco del material, E_s , a partir de la ecuación presentada anteriormente.

PEGDA (%)	Módulo efectivo experimental (kPa)
50	310±171
55	531±195
60	359±123

Tabla 11: Recordatorio módulo efectivo experimental

A partir de los datos presentes en la tabla anterior (11) y utilizando el modelo teórico anteriormente descrito, podemos obtener los valores del cociente entre el módulo efectivo de Young y el módulo intrínseco del material para diferentes escenarios del modo de articulación (distintos valores de q) para la estructura de panal de abeja reentrante. Los resultados obtenidos aparecen la siguiente tabla (12).

Estructura	Auxética
E_T/E_s Teórico ($q/l=0\%$)(%)	2,316
E_T/E_s Teórico ($q/l=1\%$)(%)	2,245
E_T/E_s Teórico ($q/l=10\%$)(%)	1,758

Tabla 12: Cociente módulo experimental efectivo y módulo intrínseco del material

Se observa viendo los resultados que el modo de articulación afecta a la estructura auxética debido a la posibilidad de giro que presenta su estructura y que conforme aumenta el valor de q la diferencia es mayor, siendo ésta prácticamente inapreciable para valores bajos de q .

Y, finalmente, podemos utilizar el modelo teórico de Master y Evans para obtener una estimación de E_s , módulo intrínseco del material, sustituyendo en la expresión anterior de E_T/E_s los valores experimentales obtenidos del módulo efectivo para las estructuras fabricadas con diferentes concentraciones de PEGDA como se recoge en la tabla 13 para la estructura auxética.

Concentración PEGDA(%)	50	55	60
E_T Experimental (kPa)	310	531	359
E_s Teórico (q/l=0%)(kPa)	13385	22927	15500
E_s Teórico (q/l=1%)(kPa)	13808	23652	15991
E_s Teórico (q/l=10%)(kPa)	17633	30204	20420

Tabla 13: Módulo del material a diversas concentraciones para la estructura auxética

5.2. Simulación ensayo de tracción uniaxial

Además del trabajo experimental y la aplicación del modelo teórico, también se ha realizado un estudio de simulación por medio del método de elementos finitos utilizando el software comercial **SolidWorks**. Las estructuras de estudio se dibujaron con un programa de dibujo en 2D para posteriormente importarlas en el programa anteriormente mencionado, donde ya podríamos dibujarlas en 3D mediante la opción de extrusión.

Una vez dibujadas las estructuras en tres dimensiones como podemos ver en la figura anterior, se introducen las características del material (módulo de Young, coeficiente de Poisson, etc.) obtenidas de bibliografía para el material al 50%. [16]

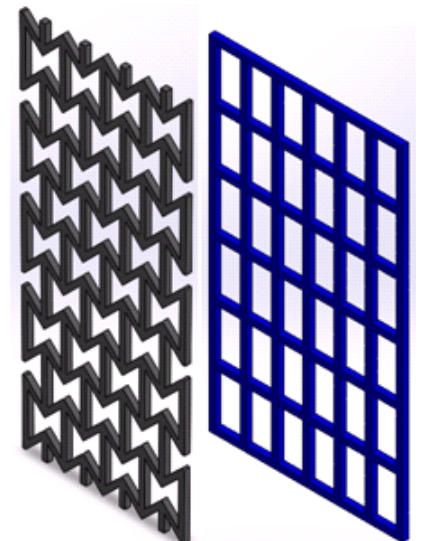


Figura 30: Estructura auxética (izquierda) y estructura rectangular (derecha)

Y a continuación se creaban las condiciones para el ensayo para lo cual hay que simular un ensayo de tracción uniaxial real como el empleado en el estudio experimental. Para ello, hemos empleado una carga de 1N y se fijó una parte de la estructura con un encastre mientras que en el otro extremo se aplicaba una fuerza de tracción en el eje Y con el fin de deformar la muestra como en un ensayo real.

Una vez realizado todo este proceso, se mallaron las estructuras para aplicar el método de los elementos finitos y finalmente se procedió a realizar los cálculos de la

simulación obteniéndose los siguientes resultados para los dos tipos de estructura. Se han elegido como representativas la deformación unitaria y la primera tensión principal.

5.2.1. Estructura de panel de abeja reentrante

A continuación se presentan las figuras más representativas de la simulación para la estructura con comportamiento auxético.

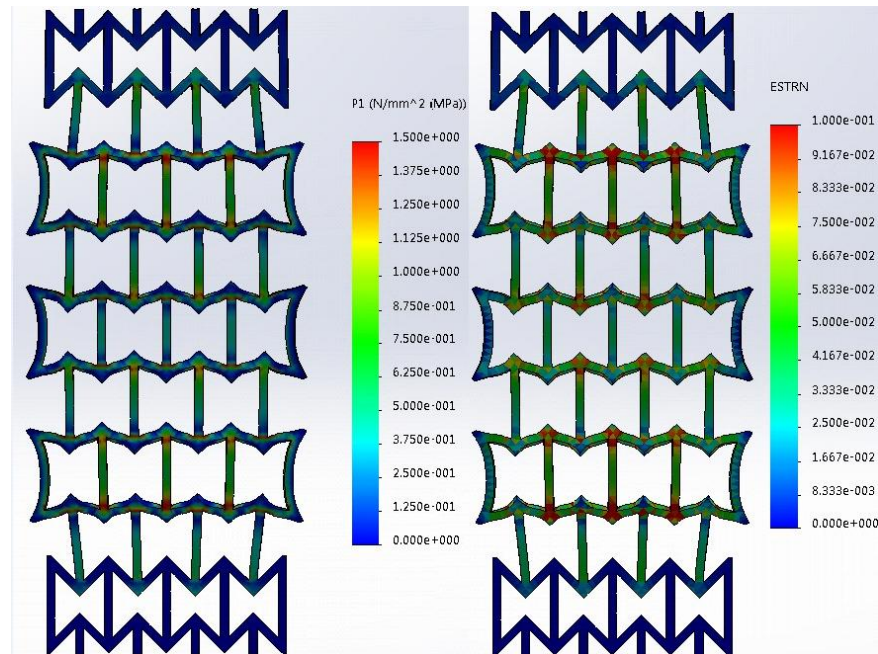


Figura 31: Primera tensión principal (izquierda) y deformación unitaria (derecha)

En la estructura de panel de abeja reentrante las simulaciones corroboran el comportamiento auxético, ya que la estructura se ensancha al ser traccionada longitudinalmente como se puede observar claramente en las imágenes., Como ya se ha mencionado, esto también ocurría durante los ensayos experimentales y se ha confirmado mediante el cálculo del coeficiente de Poisson. Se pueden observar claramente la aparición de los modos de flexión y articulación en las uniones entre las celdas unitarias, viéndose el giro que realizan las varillas de unión en el nodo, así como el modo de estiramiento que también aparece en la estructura rectangular.

También se puede observar en la figura anterior (31) que la deformación unitaria es inexistente en la sección de la estructura que está encastrada simulando la mordaza pero es importante en la fila de celdas unidas directamente al encastre ya que sufren

desplazamiento. Del mismo modo, la deformación es mayor en la unión de la fila de celdas que sufre directamente la tracción longitudinal con la inmediatamente posterior. Las partes periféricas de la estructura tampoco se ven especialmente afectadas en comparación con las celdas centrales. La primera tensión principal presenta una distribución similar a la deformación, siendo más importante en los cuellos de unión con las celdas centrales anticipando los puntos de ruptura de las celdas, así como inexistente en el encastre y en las varillas periféricas ya que están sometidas a menos tensión.

5.2.2. Estructura rectangular

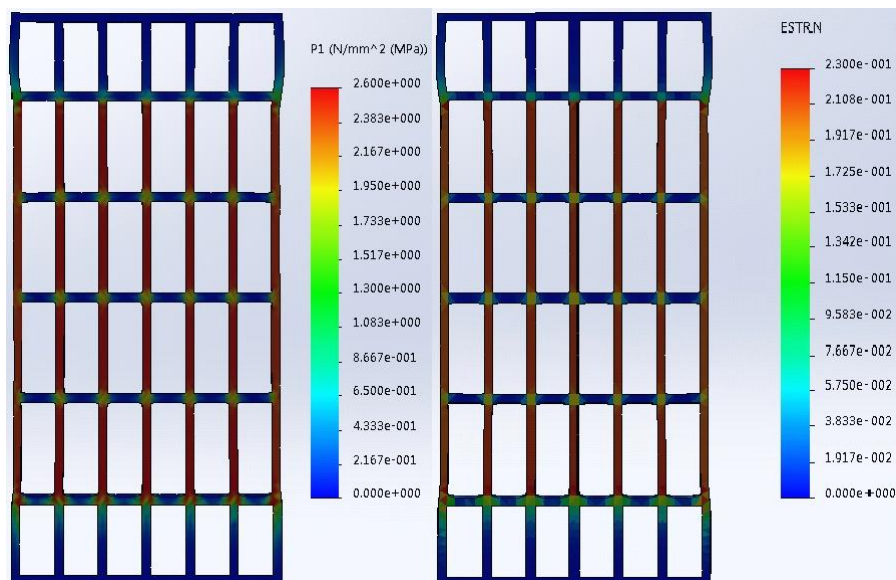


Figura 32: Primera tensión principal (izquierda) y deformación unitaria (derecha)

En la estructura rectangular las simulaciones muestran su carácter no auxético o convencional, ya que la estructura se estrecha al ser traccionada longitudinalmente, como ya se confirmó mediante el cálculo del coeficiente de Poisson en la parte experimental. Observando la figura (32), se evidencia que no hay modos de flexión, ni tampoco de articulación en las uniones entre las celdas unitarias, ya que no presentan giros en los nodos, descansando la resistencia de la estructura prácticamente en exclusiva en las varillas centrales.

De este modo, se puede considerar que la estructura rectangular solo presenta modo de estiramiento. Las varillas perpendiculares al esfuerzo de tracción se ven

prácticamente inalteradas tanto en la deformación unitaria como en la primera tensión principal pero se observa un ligero estrechamiento debido al coeficiente de Poisson positivo, por ello, la estructura se contrae en la dirección perpendicular a la tracción. Se podría decir, pensando en el coeficiente de Poisson, que las varillas horizontales trabajan a compresión, pero la simulación nos dice que la deformación y la tensión se dan exclusivamente en los nodos.

En contraste, se observa la tensión y la deformación que sufren las varillas centrales que sí se ven ligeramente reforzadas en los puntos de unión con las varillas perpendiculares como cabría esperar. También se aprecia la baja deformación y tensión que sufren tanto las celdas del encastre como las que sufren el esfuerzo de tracción, lo que también indica que toda la tensión recae sobre las varillas paralelas a la tracción centrales.

6. Resumen y conclusiones

Se han fabricado hidrogeles de polietilenglicol diacrilato por medio de la fotopolimerización con láser UV de una disolución acuosa con una concentración determinada siguiendo un patrón deseado. Para realizar el proyecto se han estudiado los efectos de parámetros de procesado tales como la concentración de PEGDA en la disolución de partida y la velocidad de escritura del láser-UV y sus efectos en las propiedades mecánicas del hidrogel obtenido, comparándose los resultados obtenidos experimentalmente para la estructura de panal de abeja reentrante con los resultados del modelo teórico de Evans.

Viendo los resultados obtenidos, hay diferencias importantes entre la estructura auxética y la rectangular o de control, como era de esperar ya que la estructura auxética presenta varios grados de movimiento al ser sometida a tracción (flexión, articulación y estiramiento) mientras que la estructura rectangular solo tiene importancia el modo de estiramiento como se ha observado mediante la simulación por ordenador, esto explica la mayor resistencia mecánica de este tipo de estructura aún siendo los resultados para ambas del mismo orden de magnitud.

Se han obtenido buenos resultados en la conformación del material auxético, demostrando que el material de panel de abeja reentrante presenta coeficiente negativo de Poisson experimentalmente, lo que también se ha comprobado por medio de la simulación.

Se han obtenido módulos efectivos experimentales para la estructura auxética y por medio del modelo teórico de Masters y Evans se han calculado los módulos de Young para el material a diferentes concentraciones y con variación del parámetro q .

También se llega a la conclusión que de las concentraciones estudiadas, la más idónea por sus propiedades mecánicas es la del 55% en PEGDA. Presentando su estructura auxética un módulo efectivo de Young de 531 ± 195 kPa, un coeficiente de Poisson de $-0,43 \pm 0,04$, una carga a rotura media de $0,87 \pm 0,58$ (N) y una deformación unitaria de hasta $6,2 \pm 2,5\%$ de su tamaño original. Por otro lado presenta una buena tasa de supervivencia a la hora de fabricar muestras, lo cual para estudios donde se preparen gran número de estructuras es un dato a tener en cuenta.

8. Bibliografía

- [1] Antonio J. Salgado, Olga P. Coutinho, Rui L. Reis (2004). Bone Tissue Engineering: State of the Art and Future Trends. *Macromolecular Bioscience*, 4:743-765.
- [2] Susmita Bose et al. (2012). Recent advances in bone tissue engineering scaffolds. *Trends Biotechnol.* 30(10):546-554.
- [3] Yang-Kao Wang, and Christopher S. Chen (2013). Cell adhesion and mechanical stimulation in the regulation of mesenchymal stem cell differentiation. *Journal of cellular and molecular medicine*. Jul; 17(7):823-32.
- [4] Ibrahim M. El-Sherbiny, Magdi H. Yacoub (2013). Hydrogel scaffolds for tissue engineering: Progress and challenges. *Global cardiology*, 3:316-342
- [5] Myunghwan Choi, Jin Woo Choi, Seonghoon Kim, Sedat Nizamoglu, Sei Kwang Hahn and Seok Hyun Yun (2013). Light-guiding hydrogels for cell-based sensing and optogenetic synthesis in vivo. *Natural Photonics* 7:987-994.
- [6] Nemir S, Hayenga H.N., West J.L. (2010). PEGDA Hydrogels with patterned elasticity: Novel tools for the study of cell response to substrate rigidity. *Biotechnology and bioengineering* Feb 15;105(3):636-44.
- [7] Wande Zhang, Pranav Soman, et al (2013). Tuning the Poisson's ratio of biomaterials for investigating cellular response. *Advanced functional materials* July 5;23(25):3226-3232.
- [8] Kenneth E. Evans, Andrew Alderson (2000). Auxetic materials: Functional Materials and Structures from Lateral Thinking). *May* 12(9):617-628.
- [9,10] <https://www.sigmaaldrich.com/>
- [11] Glossary of basic term Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996).
- [12] W. Arthur Green (2010). Industrial photoinitiators. A technical guide. *Taylor and Francis Group. LLC*
- [13] Liu, Valerie. Bhatia, N Sangeeta (2012). Three-Dimensional photopatterning of hydrogels containing living cells. *Biomedical Microdevices*. 4(4).257-266
- [14] I.G. Masters & K.E. Evans (1996). Models for the elastic deformation of honeycombs. *Composite structures*, 35(4):403-422.
- [15] K.E. Evans, A. Alderson and F.R. Christian (1995). Auxetic Two-dimensional Polymer Networks: An Example of Tailoring Geometry for Specific Mechanical Properties. *Journal of the chemical society, Faraday transactions*; 91(16):2671-2680.
- [16] Belaza Vallejo, Andrés María. Hidrogeles poliméricos estructuras con respuesta mecánica no convencional. *TFM Física y Tecnologías Físicas*, Junio 24(2015).