Uniwersytet Warmińsko – Mazurski w Olsztynie

Wydział Nauk Technicznych

Dyscyplina
INŻYNIERIA MECHANICZNA

Bartosz PSZCZÓŁKOWSKI

Rozprawa Doktorska

Właściwości użytkowe polilaktydu kształtowane technologią przyrostową FDM

Promotor:
dr hab. inż. **Mirosław Bramowicz,** prof. UWM,
Promotor pomocniczy:
dr inż. **Wojciech Rejmer**

Olsztyn 2023

University of Warmia and Mazury in Olsztyn

Faculty of Technical Sciences

field of study

MECHANICAL ENGINEERING

Bartosz PSZCZÓŁKOWSKI

PhD THESIS

Functional properties of polylactide shaped by FDM incremental technology

Supervision:
PhD, DSc, Eng. Mirosław Bramowicz, prof. UWM,
Auxiliary promoter
PhD. Eng. Wojciech Rejmer

Olsztyn 2023

Podziękowanie

Serdecznie dziękuję wszystkim osobom, towarzyszącym mi przez lata realizacji doktoratu, ponieważ to właśnie dzięki nim stałem się tym, kim jestem dzisiaj. Szczególne podziękowania kieruję do mojej dziewczyny, Magdaleny, której zasług jest więcej niż liczy stron ta praca. Dziękuję również moim promotorom, profesorowi Mirosławowi Bramowiczowi i doktorowi inżynierowi Wojciechowi Rejmerowi, którzy nie tylko byli doskonałymi nauczycielami, ale również okazali się prawdziwymi przyjaciółmi, zawsze gotowymi służyć pomocą. Wyrazy wdzięczności składam również profesorowi Stanisławowi Konopce, profesorowi Adamowi Lipińskiemu, profesorowi Markowi Markowskiemu, profesor Magdalenie Zielińskiej, lekarzowi weterynarii Remigiuszowi Gałeckiemu oraz doktorowi inżynierowi Konradowi Nowakowi. Mógłbym wymienić jeszcze wiele kolejnych osób, które poprzez rozmowę, sugestie i wsparcie pomagały mi w dążeniu do celu: dziękuję, że byliście na mojej drodze.

Pracę dedykuję wszystkim dążącym do celu, aby mimo upadków i porażek zawsze mieli siłę, aby dalej kontynuować dążenie do prawdy.

Spis treści

Streszczenie 11

Wstęp 13

1. Wprowadzenie 15

1.1 Właściwości użytkowe 15

1.2 Charakterystyka polilaktydu 18

1.3 Mechanizm i metody syntezy PLA 22

1.4 Kształtowanie powierzchni polimerów 24

1.5 Kształtowanie i modyfikacja wydruków w technologii FDM 26

1.6 Wpływ technologii przetwarzania na strukturę i właściwości fizyko-mechaniczne PLA 28

1.7 Stan wiedzy na temat druku 3D FDM 29

2. Cel pracy i hipoteza badawcza 32

3. Metody i metodyki badawcze 33

3.1 Selekcja materiału do druku 33

3.2 Parametry wytwarzania próbek w technologii druku 3D 33

3.3 Analiza statystyczna 37

3.4 Badania reologiczne 37

3.5 Badania wodochłonności 38

3.6 Badania degradacji materiału 38

3.6.1 Degradacja w środowisku kwasu solnego 39

3.6.2 Degradacja w roztworze płynu SBF 39

3.6.3 Degradacja hydrolityczna 40

3.7 Spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera (FTIR) 40

3.8 Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC) 43

3.9 Pomiary gęstości 45

3.10 Badania właściwości mechanicznych 46

3.10.1 Statyczna próba rozciągania 46

3.10.1 Badania ultradźwiękowe 47
3.10.2 Technika wzbudzania impulsowego (IET) 48
3.10.3 Próba udarności 49
3.10.4 Badania twardości 51
3.11 Badanie struktury geometrycznej powierzchni (SGP) w mikroskali 51
3.11.1 Pomiary chropowatości 51
3.11.2 Właściwości funkcjonalne 52
3.11.3 Analiza fraktalna metodą funkcji struktury 53
3.12 Badanie metodą mikroskopii sił atomowych (AFM) 54
3.12.1 Normalizacja powierzchni 57
3.13 Badania metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) 59
3.13.1 Analiza struktury fazowej 63
3.13.2 Głębokość wnikania wiązki promieniowania rentgenowskiego 64
3.13.3 Wyznaczanie wielkości krystalitów metodą Scherrera 66
3.13.4 Wyznaczanie wielkości krystalitów metodą FW 1/5 / 4/5 M 66
4. Wyniki i dyskusja 71
4.1 Badanie reologiczne 71
4.2 Analiza wodochłonności 72
4.3 Analiza degradacji 73
4.3.1 Analiza degradacji hydrolitycznej 73
4.3.2 Degradacja w roztworze kwasu chlorowodorowego 75
4.3.3 Degradacja w roztworze płynów ustrojowych 76
4.4 Analiza widma FTIR 78
4.5 Analiza temperatur i entalpii przemian fazowych (DSC) 80
4.6 Analiza gęstości 82
4.7 Badania właściwości mechanicznych 83
4.7.1 Próba statycznego rozciągania 83
4.7.1 Technika Ultradźwiękowa (UT) 87

4.7.2 Technika wzbudzania impulsowego (IET) 88
4.7.3 Porównanie wyników badań moduł Younga 89
4.7.4 Próba udarności 90
4.7.5 Badania twardości 91
4.8 Analiza struktury geometrycznej powierzchni (SGP) w mikroskali 93
4.9 Analiza nanostruktury materiału 97
4.9.1 Analizy fraktalna nanostruktury 105
4.10 Badania dyfraktometryczne XRD 112
5. Podsumowanie i wnioski 118
Bibliografia 122

Spis oznaczeń i symboli stosowanych w pracy

PLA – polilaktyd

PDF – światowa baza danych dyfrakcyjnych

FDM – modelowanie metodą osadzania topionego materiału (Fused Deposition Modeling)

Filament – materiał wykorzystywany do produkcji w technologii druku 3D FDM

SGP – struktura geometryczna powierzchni

MFR, MVR – odpowiednio ilościowy i objętościowy współczynnik płynięcia [g·10min^{-1}] [cm^3·10min^{-1}]

T– temperatura oznaczania [°C]

P – obciążenie nominalne [kg]

m – średnia masa wytłoczonych odcinków tworzywa, [g]

t_0 – czas odniesienia [s]

t – odstęp czasu odcinania [s]

d – gęstość tworzywa [g·cm^{-3}]

W_w– wodochłonność względna

m_{mn} – masa próbki mokrej z naczynkiem wagowym [g]

m_{an} – masa próbki wysuszonej z naczynkiem wagowym [g]

m_n– masa naczynka wagowego [g]

HCl – kwas solny

pH – ilościowa skala kwasowości i zasadowości roztworów wodnych związków chemicznych

Δm – zmiana masy próbki [%]

m_{p+n} – masa próbki z naczynkiem wagowym [g]

m_p – masa próbki [g]

FTIR – spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

λ – długość fali promieniowania podczerwonego [μm]

DSC – różnicowa kalorymetria skaningowa (Differential Scanning Calorimetry)

Xc – udział procentowy fazy krystalicznej w materiale [%]

T – temperatura [°C]

T_0, T_e – odpowiednio temperatura początku piku (onset temperature), temperatura końca piku (end temperature) [°C]

ΔH_m^0 – entalpia topnienia 100% krystalicznego PLA [J/g]

ΔHm – entalpia topnienia materiału [J·g^{-1}]

Tm – temperatura topnienia materiału [°C]

Tg – temperatura zeszklenia [°C]

$K(P)_i$ – stopień przemiany fazowej [%·°C^{-1}]

$\int_0^{i+1} P(T)$ – entalpia w zakresie punktu podziałowego [J/g]

$\int_0^{n} P(T)$ – entalpia całej przemiany [J/g]

IET – technika wzbudzania impulsowego (Impulse excitation technique)

E – moduł Younga [Pa]

m – masa próbki [g]

b – szerokość próbki [mm]

L – długość próbki [mm]

t – grubość próbki [mm]

f_f – częstotliwość rezonansowa próbki

T – współczynnik korygujący

V_L – prędkość fali ultradźwiękowej [m·s^{-1}]

V_T – prędkość ścinania (poprzeczna)

ρ – gęstość [kg·m^{-3}]

ν – liczba Poissona

KCV – udarność [J·mm^{-2}]

G – ciężar wahadła młota sprowadzonym do środka zetknięcia młota z próbką [N]

R – długość ramienia młota [m]

S – pole przekroju próbki w miejscu karbu [mm^2]

l_n – długość pomiarowa

Lc – długość odcinka elementarnego

SBF – syntetyczny płyn ustrojowy (simulated body fluid)

TS – statyczna próba rozciągania materiału

E_{a1} – moduł Younga w kierunku długości drukowania warstw.

US –ultradźwiękowa technika wyznaczania modułu Younga

E_{a2} – moduł Younga w kierunku przyrostu drukowanych warstw.

Ra – średnia arytmetyczna wysokości powierzchni, [µm]

Rq – średnia kwadratowa wysokości powierzchni [µm]

Rz – najwyższa wysokość powierzchni: suma wysokości najwyższego wzniesienia profilu i głębokości najniższego wgłębienia [µm]

R_t – całkowita wysokość profilu powierzchni [µm]

R_{pk} – zredukowana wysokość pików nieposiadających właściwości nośnych [µm]

R_k – wysokość rdzenia chropowatości [µm]

R_{vk} – zredukowana głębokość dolin, charakteryzująca zdolność powierzchni do przetrzymywania płynów [µm]

$S(\Delta x)$ – funkcja struktury

D_1, D_2 – wymiar fraktalny odpowiednio pierwszy i drugi

τ_{c1},τ_{c2} – odpowiednio długość progowa pierwsza i druga, w zależności od metody w [nm], [µm]

h(x) – wysokość profilu w punkcie o odcinku x, w zależności od metody w [nm], [µm]

Δx – odległość między dwoma punktami profilu, w zależności od metody w [nm], [µm]

AFM – mikroskopia sił atomowych (atomic force microscope)

DMTm, – zredukowany moduł Younga według modelu Derjaguin-Muller-Toporov [GPa]

v1, v2 – współczynnik Poissona sondy i materiału

E1, E2 – moduł Younga sondy i materiału [GPa]

Sa – średnia arytmetyczna wysokości powierzchni [nm]

Sq – średnia kwadratowa wysokości powierzchni [nm]

Sz – najwyższa wysokość powierzchni: suma wysokości najwyższego wzniesienia profilu i głębokości najniższego wgłębienia [nm]

S_{pk} – zredukowana wysokość pików nieposiadających właściwości nośnych [nm]

S_k – wysokość rdzenia chropowatości, charakteryzująca właściwości nośne powierzchni [nm]

S_{vk} – zredukowana głębokość dolin, charakteryzująca zdolność powierzchni do przetrzymywania płynów [nm]

Smr1, Smr2 – procentowy udział materiałowy frakcji dolnych i górnych [%]

XRD – dyfrakcja rentgenowska (X-Ray Diffraction)

$t-$ głębokość wnikania promieni rentgenowskich padających na powierzchnię badanego materiału [µm]

d_{hkl} – odległość między płaszczyznami krystalicznymi [Å]

n – krotność długości fali

$\lambda_{CuK\alpha}$ – średnia ważona długości fali lampy z anodą miedzianą [Å]

$\lambda_{CuK\alpha_1}$ – długością fali promieniowania $K_{\alpha 1}$ z anodą miedzianą [Å]

$\sum I_{kr}$ – suma intensywności integralnych refleksów pochodzących od fazy udziału fazy krystalicznej

$\sum I_{am}$ – intensywności integralne pochodzące od amorficznego tła

µ – współczynnik absorbcji liniowej

E_p – energia promieniowania rentgenowskiego [keV]

h – stała Plancka

c – prędkość światła w próżni

FWHM – szerokość refleksu dyfrakcyjnego w połowie maksimum natężenia promieniowania [rad]

λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego [Å]

$_{hkl}$ – indeksy Millera

$FWHM$ – szerokość refleksu dyfrakcyjnego w połowie maksimum natężenia promieniowania [rad]

D_{hkl} – średni wymiar krystalitów w kierunku prostopadłym do płaszczyzn (hkl) [Å]

Θ_{hkl} – kąt odbłysku między promieniem padającym a płaszczyznami (hkl)

q – funkcja wektora rozpraszania atomowego

$2\,\Theta$ – kąt dyfrakcji (Bragga)

$\langle R \rangle$ – średni rozmiar krystalitów wyznaczony metodą FW (1/5) / (4/5) [Å]

σ – dyspersja [Å]

GSD_R– funkcja rozkładu prawdopodobieństwa (Grain Size Distribution)

E_p – energia promieniowania rentgenowskiego [keV]

Streszczenie

Niniejsza rozprawa doktorska dotyczy badań właściwości mechanicznych oraz strukturalnych elementów produkowanych z polilaktydu metodą druku 3D. W badaniach skupiono się na analizie wpływu temperatury wytwarzania na właściwości użytkowe wyrobów. Szczególną uwagę poświęcono badaniom struktury na poziomie nano- i mikroskalowym. Wymagało to zastosowania zaawansowanych metodyk badawczych opartych na: mikroskopii bliskich oddziaływań, profilometrii stykowej oraz dyfrakcji rentgenowskiej. Podatność na odkształcenia sprężyste wyznaczono w oparciu o: statyczną próbę rozciągania, metodę ultradźwiękową oraz technikę wzbudzania impulsowego. Użycie kilku metod badawczych było konieczne z uwagi na anizotropowe właściwości wyrobów produkowanych zastosowaną technologią druku 3D (Fused Deposition Modeling, FDM). Ponadto, ze względu na możliwość występowania materiału w formie krystalicznej lub amorficznej, wykonano badania struktury wewnętrznej metodą spektroskopową oraz kalorymetryczną. Przeprowadzono badania właściwości reologicznych oraz przygotowano algorytm procesu wytwarzania w technologii druku 3D. W badaniach SGP oraz strukturalnych polimerów podjęto próbę zastosowania odpowiednio: techniki skalowania allometrycznego oraz zmodyfikowanej metody Scherrera. Wyniki pozyskane tymi metodami oraz ich połączenie może wytyczyć nowy nurt w badaniach budowy polimerów.

Abstract

This dissertation is concerned with the study of the mechanical and structural properties of elements produced by 3D printing from polylactide. The research focused on the analysis of the influence of the production temperature on the performance characteristics of the products. Particular attention was paid to structural studies in the nano- and micro-scale. This required the use of advanced research methods based on: Near interaction microscopy, contact profilometry and X-ray diffraction. Susceptibility to elastic deformation was determined based on: static tensile tests, ultrasonic methods and impulse excitation technique. The use of several investigation methods was necessary due to the anisotropic properties of the products manufactured using 3D printing technology (Fused Deposition Modelling, FDM). In addition, due to the possibility of the material being in crystalline or amorphous form, tests of the internal structure were also carried out using spectroscopic and calorimetric methods. The rheological properties were tested and an algorithm for the manufacturing process in 3D printing technology was created. In the investigation of SGP and structural polymers, attempts were made to apply the allometric scaling technique and the modified Scherrer method, respectively. The results obtained with these methods and their combination could set a new trend in the study of the structure of polymers, because the author is not aware of any work of a similar nature.

Wstęp

Właściwości fizyko-chemiczne polimerów, w tym polilaktydu (PLA) wybranego do analizy procesu druku 3D FDM, uzależnione są od parametrów przetwarzania materiału, dlatego kluczowym zagadnieniem jest poznanie wpływu procesu technologicznego na właściwości gotowego produktu. W ramach przygotowywanej rozprawy zrealizowano badania w skali: makro, mikro i nanoskalowej. Pozyskane wyniki umożliwiają określenie wpływu parametrów technologicznych druku 3D na właściwości: fizyko-mechaniczne, chemiczne i funkcjonalne na różnych poziomach szczegółowości. Umożliwi to projektowanie właściwości wytwarzanych elementów poprzez modyfikowanie tego procesu. Do celów eksperymentalnych wybrano polilaktyd, który jest najpopularniejszym z materiałów stosowanych w druku 3D FDM [1,2]. Jest to materiał biodegradowalny, charakteryzujący się dużą biozgodnością z organizmem ludzkim. Stwarza mu to możliwości aplikacyjne w różnych dziedzinach nauki. Znajduje on szerokie zastosowanie w medycynie, szczególnie w implantologii. Natomiast sama technologia druku 3D FDM ciągle zyskuje na popularności. Odnotowano przykłady zastosowania tej technologii w procesie edukacji i rozwoju wielu dziedzin naukowych w tym inżynieryjno-technicznych [3]. Do dosyć oryginalnych zastosowań druku 3D można zaliczyć: produkcję odzieży, drukowanie modeli architektonicznych w skali 1:1, czy jednostkowe przypadki produkcji broni palnej [4]. Obecnie dużym zainteresowaniem tą technologią cieszy się stomatologia, która w coraz to większym zakresie wykorzystuje druk 3D, komputerowo wspomagane wytwarzanie i projektowanie [5,6]. Wzrost popularności tej technologii wytwórczej wymusza dogłębne poznanie wpływu parametrów technologicznych na: właściwości gotowych wyrobów, środowisko naturalne i zdrowie człowieka. Oczywiście na chwilę obecną odnotowuje się wiele publikacji naukowych dotyczących badań właściwości mechanicznych i strukturalnych wyrobów drukowanych, jednakże dotyczą on głównie konkretnych wyrobów bądź materiałów modyfikowanych domieszkami. Wiele opracowań dotyczy: wpływu wypełnienia (z ang. infill), grubości warstwy czy stosowania domieszek do materiału w celu modyfikacji właściwości mechanicznych modeli [7–11]. Opierają się one głównie na badaniach wytrzymałościowych często przy tym pomijając anizotropię właściwości wynikającą z gradientowego przyrostu objętości wyrobu [12–17]. W badaniach PLA powszechnie stosowane są metody: DSC, FTIR, rzadziej AFM oraz XRD [7–11,18–22]. W przypadku AFM i XRD ograniczają się one w znacznej mierze do opisu morfologii lub określenia stopnia krystaliczności [16,17,23]. Z przeprowadzonych studiów

literaturowych wynika, że istnieją istotne braki w badaniach struktury geometrycznej powierzchni wydruków otrzymywanych technologią FDM w szczególności w skali nanoskalowej. Dotyczą one np. właściwości funkcjonalnych nanoobszarów zwłaszcza pod kątem możliwości rozwoju materiału biologicznego na ich powierzchni, właściwości fazowych oraz stopnia samopodobieństwa. Natomiast w badaniach strukturalnych (XRD) podjęto próbę wykorzystania zmodyfikowanej przez R. Pielaszka metody Scherrera i przeniesienia jej na grunt badań właściwości polimerów. Umożliwiła ona oprócz wyznaczenia wielkości krystalitów ustalenie stopnia ich dyspersji, a więc istotnego parametru charakteryzującego jednorodność budowy wewnętrznej fazy krystalicznej. Od kilkunastu lat głównym nurtem badań druku 3D z tworzyw polimerowych są badania mechaniczne w kontekście wpływu wypełnienia modelu na wytrzymałość. Jednakże zagadnienie to jest wciąż interesującym tematem badawczym, o czym świadczą ostatnie prace E. Monaldo oraz A.H Foroughi wydane w 2023 roku, w których autorzy badają wpływ parametrów technologicznych druku w technologii FDM z polilaktydu na właściwości mechaniczne [7,24]. W dostępnej literaturze istnieją opracowania dotyczące wpływu temperatury na strukturę i właściwości PLA, ale zakres temperaturowy ogranicza się zwykle do temperatur zalecanych przez producentów filamentów. Nie dopatrzono się wyników badań w zakresach rozszerzonych oraz badań wyrobów polilaktydowych prowadzonych na różnych poziomach szczegółowości tego samego produktu. Dlatego w niniejszej pracy podjęto próbę scharakteryzowania wpływu parametrów przetwórstwa na: nano-, mikro- i makrostrukturę wydruków 3D FDM wykonanych z PLA oraz poszukiwanie związków głównie z ich właściwościami mechanicznymi.

1. Wprowadzenie

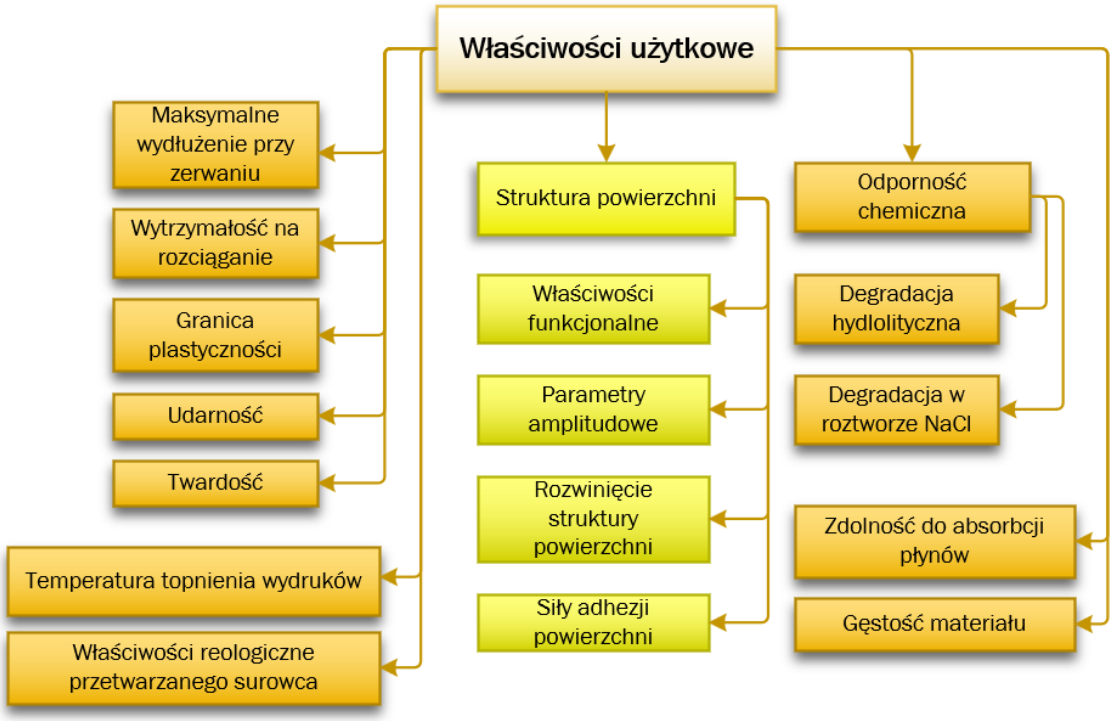
1.1 Właściwości użytkowe

Właściwości użytkowe (z ang. fuctional properties) są jedną z kluczowych cech produktu, które determinują jego przydatność i zastosowanie. W dzisiejszych czasach, z uwagi na rosnące wymagania stawiane przez rynek i konsumentów, badania nad sterowaniem i modyfikacją właściwości użytkowych stają się priorytetem. Przemysł oraz nauka dążą do opracowania wyrobów oraz zaawansowanych materiałów tak, aby wyroby finalne posiadały doskonałe właściwości użytkowe, a jednocześnie były: ekonomiczne, łatwe w produkcji i przyjazne dla środowiska. Ilość materiałów inżynierskich ciągle rośnie. W 2019 roku baza danych dyfrakcyjnych (PDF) katalogująca struktury materiałów zawierała 1004568 opublikowanych kart charakteryzujących materiały [25]. Wiadomo, że w przypadku materiałów inżynierskich ich struktura, cechy geometryczne powierzchni oraz właściwości mechaniczne uzależnione są od parametrów procesu produkcyjnego, co w konsekwencji przekłada się na właściwości gotowego wyrobu[26].

Obecnie technologia druku 3D jest jedną z najdynamiczniej rozwijających się technologii wytwarzania. Umożliwia ona szybkie i precyzyjne tworzenie prototypów oraz produktów końcowych. Zastosowanie druku 3D w produkcji wymaga jednak wykorzystania materiałów, które charakteryzują się odpowiednimi właściwościami użytkowymi i możliwością ich przetwarzania. Na przykład w druku 3D FDM materiał musi być formowalny termoplastycznie.

Podstawowa i najczęściej spotykana klasyfikacja właściwości materiałów obejmuje podział na właściwości: chemiczne, termiczne, mechaniczne, elektrochemiczne lub biochemiczne, a także na: magnetyczne, elektryczne, optyczne lub inne właściwości fizyczne lub ich kombinacje [27,28]. W innych pracach autorzy zaliczają do nich także właściwości struktury geometrycznej powierzchni, czy też zdolność do absorbowania płynów [29–31]. Bazując na przeprowadzonych studiach literaturowych utworzono dwa

schematy opisujące właściwości użytkowe (Rys. 1.1) oraz czynniki je kształtujące (Rys. 1.2).



Rys. 1.1. Schemat podziału właściwości użytkowych.

Właściwości wyrobu, czyli jego przydatność do wykorzystania w konkretnym celu, często zależy od ukształtowania jego powierzchni. Struktura geometryczna powierzchni (SGP) może wpływać na jego odporność na ścieranie, tarcie, korozję, adhezję, właściwości hydrofobowe lub hydrofilowe, a także na wygląd i estetykę. Dlatego ważne jest, aby producenci zwracali uwagę na SGP swoich produktów, a także na odpowiedni dobór parametrów drukowania w celu uzyskania pożądanych właściwości użytkowych. Dla przykładu, niektóre materiały termoplastyczne stosowane w druku 3D mogą być podatne na warstwowanie i delaminację, czyli rozklejanie się warstw tworzących model, co wpływa na wytrzymałość mechaniczną końcowego produktu. Jednym z rozwiązań może być zmiana temperatury druku lub prędkości wypływu filamentu w celu uzyskania gładkiej i jednolitej powierzchni. W związku z tym, aby uzyskać najlepsze właściwości użytkowe gotowego wydruku do danego zastosowania, należy także dokładnie scharakteryzować strukturę geometryczną powierzchni. Mowa nie tylko o mikrostrukturze, ale i nanostrukturze które determinują pozostałe właściwości użytkowe w poszczególnych skalach szczegółowości.

W kontekście druku 3D parametry gotowego produktu niezależnie od zastosowanego materiału definiują w pewnym zakresie parametry procesu. Natomiast do parametrów

głównych w przypadku druku 3D zalicza się np. temperaturę druku czy wypełnienie modelu[32].



Rys. 1.2. Czynniki wpływająca na właściwości użytkowe wydruków.

Proces produkcyjny wyrobu o określonych właściwościach zależy od parametrów wejściowych, charakterystycznych dla każdej technologii przetwarzania. Natomiast poprawność parametrów przetwórczych określana jest na podstawie pracy maszyny i na podstawie jakości wyrobów. Na ich podstawie wprowadza się korekty poprawiające proces produkcyjny. W przypadku korekty właściwości produktu stosowane są modyfikacje procesu. Coraz częściej w optymalizacji produkcji stosuje się proces uczenia maszynowego polegający na tworzeniu pętli sprzężenia zwrotnego w całym procesie wytwarzania[33].

Podsumowując, właściwości finalne produktu zależą nie tylko i wyłącznie od zastosowanego materiału, ale także zmieniają się zależnie od parametrów procesu przetwórczego. Modyfikacja parametrów przetwórczych daje szanse na optymalizację właściwości produktów przeznaczanych do ściśle określonych zastosowań. Zdefiniowanie zależności między nimi i właściwościami produktów jest niezwykle istotne z punktu widzenia inżynierii mechanicznej, ponieważ optymalizuje proces wytwarzania, eliminuje obróbkę wykańczającą i związane z nią koszty dodatkowe.

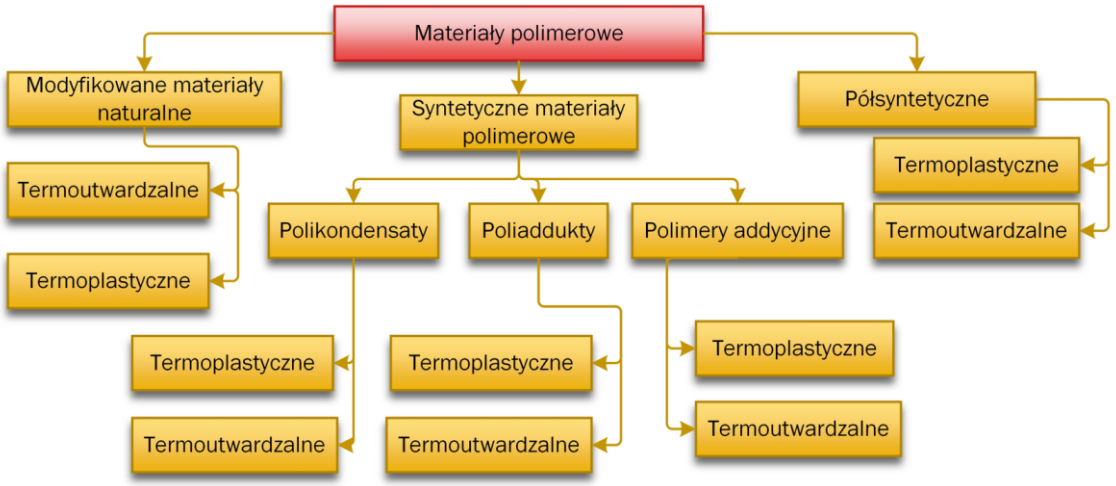
1.2 Charakterystyka polilaktydu

Polilaktyd znany także jako poli(kwas mlekowy), bądź w skrócie jako PLA jest polimerem należącym do grupy poliestrów alifatycznych. Polimery (z greckiego: poli = wiele, meros = cząstki) są związkami wielocząsteczkowymi, powstającymi w wyniku usieciowania trwałych podstawowych elementów strukturalnych zwanych monomerami [34]. Są podstawowym składnikiem tworzyw sztucznych, wiążącym inne składniki i nadającym tworzywu określone właściwości [35]. Związek ten można w uproszczeniu zobrazować jako naszyjnik z perłami, w którym każda perła reprezentuje jeden monomer. Polimery otrzymywane są w wyniku reakcji polimeryzacji stopniowej (polikondensacji i poliaddycji) lub polimeryzacji łańcuchowej (m.in. rodnikowej, jonowej, koordynacyjnej).

Polimeryzacja stopniowa polega na wielokrotnym przebiegu elementarnych reakcji pomiędzy składnikami mieszaniny reakcyjnej. Początkowo w procesie reagują ze sobą dwa monomery tworząc dimery, następnie oligomery i ostatecznie polimery o długim łańcuchu. W procesie polimeryzacji stopniowej wyróżnia się procesy: (I) poliaddycji, w wyniku którego powstaje tylko polimer oraz (II) polikondensacji, w którym oprócz polimeru powstaje produkt uboczny (np. woda) [36]. Polimeryzacja łańcuchowa przebiega w kilku etapach: (I) generowanie rodników inicjatora, (II) inicjacja, (III) propagacja, (IV) przeniesienie aktywności łańcucha, (V) terminacja [37]. Jedną z najczęściej wykorzystywanych metod polimeryzacji podczas produkcji polimerów w skali przemysłowej jest **polimeryzacja rodnikowa** (wolnorodnikowa, ang. free radical polymerization). W procesie tym centrami aktywnymi są elektrycznie obojętne rodniki, które posiadają niesparowany elektron walencyjny, zlokalizowany głównie przy atomie węgla [38,39]. Alternatywą dla polimeryzacji rodnikowej jest **polimeryzacja jonowa**, w której centrami aktywnymi są jony lub pary jonów. W zależności od tego czy centra aktywne mają ładunek dodatni, czy ujemny wyróżnia się polimeryzację kationową oraz anionową [40]. Innym przykładem polimeryzacji łańcuchowej jest **polimeryzacja koordynacyjna**, w której centrum aktywne ma charakter związku kompleksowego (koordynacyjnego). W procesie stosowane są rożne katalizatory, które stanowią kompleks metalu przejściowego, (najczęściej katalizatory typu Zieglera-Natty) [41].

Polimery można klasyfikować na wiele sposobów, w oparciu o obecne doniesienia literaturowe utworzono schemat podziału bazujący na zależności od reakcji ich otrzymywania oraz struktury, co przedstawiono na rysunku 1.3 [42–44]. Głównymi grupami w klasyfikacji polimerów ze względu na ich przetwórstwo są odmiany

termoplastyczne, do których zaliczany jest PLA. Materiały termoplastyczne miękną w procesie dostarczania energii cieplnej i twardnieją w miarę obniżania temperatury. Zaletą tych materiałów jest to, że podczas tego procesu nie podlegają one znacznym przemianom, a zdolność materiału do ponownego przetwarzania zostaje zachowana [35].



Rys. 1.3. Klasyfikacja materiałów polimerowych w zależności od reakcji ich otrzymywania oraz struktury.

Tworzywa polimerowe znajdują coraz szersze zastosowanie we wszystkich aspektach pracy człowieka oraz w jego życiu codziennym. Ze względu na swoje unikatowe właściwości często zastępują materiały tradycyjne, takie jak: surowce pochodzenia drzewnego, różnego rodzaju metale, czy też szkło i ceramikę. Stosowanie tworzyw sztucznych jest uzasadnione ekonomicznie, ponieważ są one tanie, co przekłada się na wzrost ich produkcji [45,46]. W ostatnich latach produkcja polimerów wzrastała od ok. 250 mln ton w 2007 r., do ok. 300 mln ton w 2013 r., a według doniesień PlasticsEurope Market Research Group (PEMRG) w 2018 r. wynosiła ok. 360 mln ton. Wzrost produkcji i zastosowania polimerów przekłada się na coraz większy problem rosnącej ilości odpadów pochodzących z tworzyw sztucznych [45–48]. Globalna produkcja odpadów z tworzyw sztucznych przekracza 368 mln ton, z czego w samej Europie powstaje ok. 62 mln ton [49]. Tak duża produkcja poważnie wpływa na kurczące się zasoby surowców nieodnawialnych tj. ropy naftowej, gazu ziemnego i węgla kamiennego na świecie. Obecnie, ze względu na „zieloną transformację" oraz wynikające z niej nowe przepisy prawne, w tym dyrektywę 94/62/WE [50,51], poszukuje się alternatyw dla konwencjonalnych tworzyw sztucznych, które zachowywałyby ich właściwości użytkowe ale byłyby biodegradowalne. Polimery biodegradowalne stanowią obecnie ok. 1% produkcji tworzyw sztucznych, ale ich rynek gwałtownie się rozwija. Wzrost ten napędzany jest zwiększonym popytem, a także pojawieniem się nowych

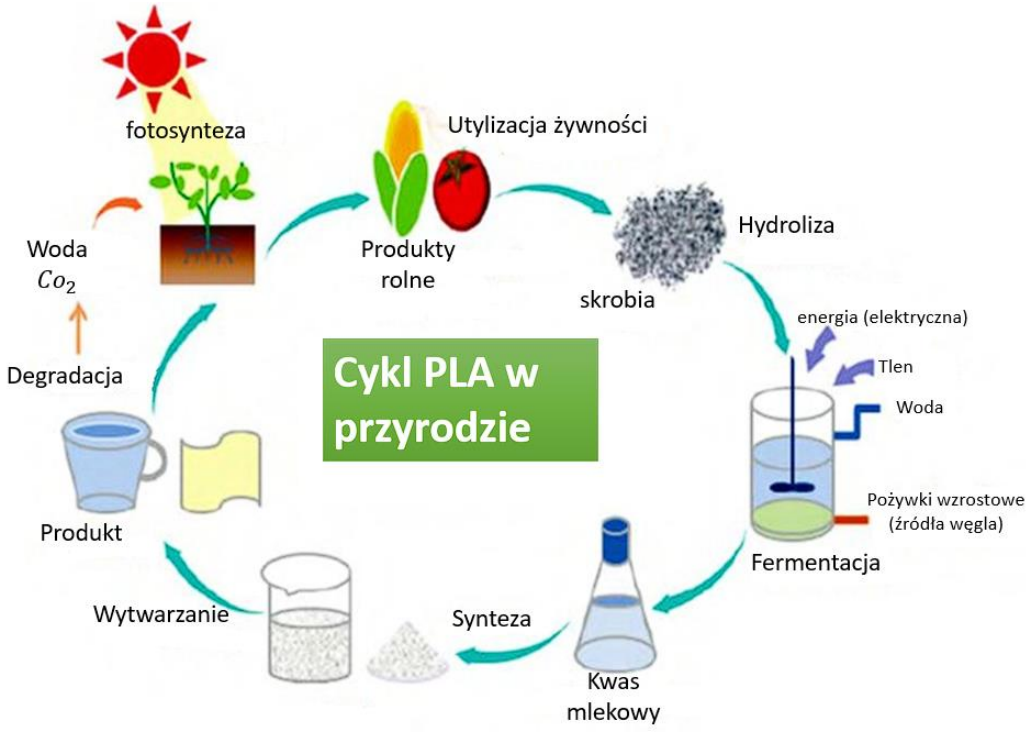
możliwości ich zastosowania. Przewiduje się, że globalna produkcja polimerów biodegradowalnych wzrośnie z około 2,42 mln ton w 2021 r. do ponad 7,59 mln ton w 2026 r. [45–48]. Najpowszechniej produkowanym oraz stosowanym polimerem biodegradowalnym jest polilaktyd.

Polilaktyd został wynaleziony prawdopodobnie w 1930 r. przez firmię DuPont (E. I. du Pont de Nemours and Company), która do dzisiaj jest jednym z największych koncernów chemicznych na świecie. Firma została założona w 1802 r. i początkowo zajmowała się produkcją czarnego prochu. Wiele źródeł donosi, że wynalazcą materiału był jeden z pracowników tej firmy, Wallace Hume Carothers (1896–1937) [52–54].

Zsyntetyzowany przez W. H. Carothersa polilaktyd był obiecującym kandydatem do konkurowania z innymi komercyjnymi polimerami, jednak kosztowny w tamtym czasie proces produkcji utrudniał szerokie wdrożenie polimeru. Tania metoda produkcji PLA o dużej masie cząsteczkowej została opisana dopiero w 1989 r. przez Patricka R. Grubera, czyniąc polimer jednym z najczęściej produkowanych na świecie [55]. Produkty z PLA stanowią ok. 40% wszystkich wytwarzanych polimerów biodegradowalnych [56]. PLA wykazuje wiele właściwości równoważnych, a nawet lepszych od tworzyw sztucznych na bazie ropy naftowej. Posiada wysoki współczynnik przenikania pary wodnej, co jest korzystne w przypadku świeżej żywności, w której odprowadzenie wilgoci na zewnątrz opakowania jest zjawiskiem pożądanym. PLA zmniejsza również zamglenie na wieczku opakowania [57]. Jest on często nazywany materiałem „podwójnie zielonym", ponieważ jest jednocześnie biodegradowalny oraz otrzymywany z surowców odnawialnych. Według wielu danych literaturowych nie ma on negatywnego wpływu na środowisko naturalne, ponieważ całkowicie ulega biodegradacji i jednocześnie nie jest bezpośrednio uzależniony od surowców kopalnych [58–61]. Można go wytworzyć z odnawialnych zasobów, takich jak: kukurydza, trzcina cukrowa czy ryż. W jego produkcji ważnym aspektem jest to, że zmniejszenia zależności społeczeństw od paliw kopalnych [62,63]. Produkcja PLA zużywa o 25–55% mniej energii kopalnej niż w przypadku polimerów na bazie ropy naftowej, przyczyniają się do tego właściwości termiczne. Na uwagę zasługuje fakt, że całkowita ilość wody potrzebnej do produkcji PLA jest konkurencyjna w stosunku do najlepszych wytwarzanych polimerów na bazie ropy naftowej. Polilaktyd zalicza się do syntetycznych polimerów biodegradowalnych, znajdujących zastosowanie w produkcji m.in tekstyliów i opakowań do żywności [58,64–66]. PLA należy do grupy materiałów kompostowalnych zgodnie z normą Amerykańskiego Towarzystwa Badań i Materiałów (ASTM - z ang. American Society for Testing and Materials) (ASTM D6400–99). Norma ta definiuje biodegradowalne

tworzywo sztuczne jako takie, które pod wpływem działania naturalnie występujących mikroorganizmów, takich jak bakterie, grzyby i glony ulega degradacji. Kompostowanie jest kontrolowanym procesem unieszkodliwiania i zagospodarowania odpadów, w którym w warunkach tlenowych substancje organiczne rozkładane są przez mikroorganizmy do dwutlenku węgla i wody, czyli związków nietoksycznych ani rakotwórczych [57].

W przypadku omawianego materiału proces biodegradacji polega na rozpadzie tworzywa w środowisku po określonym czasie od zakończenia jego użytkowania. Rozpad zachodzi pod wpływem działania mikroorganizmów w warunkach sprzyjających ich rozwojowi w obecności: tlenu, wody i nutrientów (substancji odżywczych) w odpowiedniej temperaturze (20÷60°C) i korzystnym pH [58,65]. Uproszczony cykl obiegu polilaktydu w przyrodzie przedstawia rysunek 1.4. PLA jest doskonałym surowcem do zastosowań biomedycznych, w tym do tworzenia nici na szwy, klipsów i systemów dostarczania leków (DDS). Kolejną zaletą PLA jest możliwość przetwarzania go przez odlewanie, wytłaczanie, rozdmuchiwanie i przędzenie włókien, co wynika z wysokiej zdolności do przetwarzalności termicznej w porównaniu do innych biomateriałów, takich jak: poli(glikol etylenowy) (PEG), poli(hydroksyalkaniany) (PHA), i poli(kaprolakton) (PCL) [67].



Rys. 1.4. Obieg polilaktydu w przygodzie [68].

PLA zaliczany jest do grupy materiałów biozgodnych, czyli mogących wchodzić w długą interakcję z tkankami żywymi oraz płynami ustrojowymi bez negatywnej reakcji

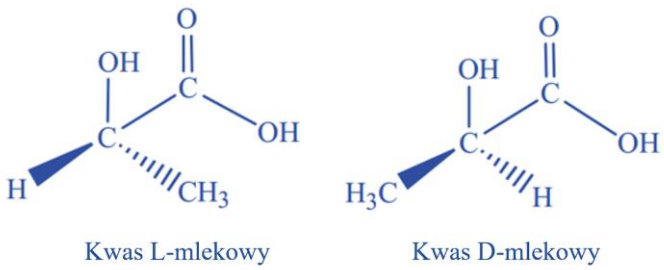
z strony organizmu (brak reakcji immunologicznej) [60,69]. Zadaniem biomateriałów jest całkowite bądź częściowe zastępowanie organów lub tkanki organizmu i przejmowanie ich zadań funkcyjnych. Materiały tego typu charakteryzują się np.:

- biozgodnością,
- brakiem reakcji alergicznych,
- biofunkcyjnością,
- biokompatybilnością,
- bioaktywnością,
- odpowiednią wytrzymałością mechaniczną i zmęczeniową, dostosowaną do zastosowania,
- brakiem reakcji toksycznych,
- wysoką adhezją,
- biodegradowalnością/bioresorbowalnością (opcjonalnie).

W inżynierii tkankowej biomateriały klasyfikuje się według klasycznego podziału materiałów inżynierskich. Można zatem wyróżnić: ceramikę, metale, biomateriały kompozytowe i polimery. Jednakże ich wykorzystanie w medycynie jest zdominowane przez biomateriały polimerowe, biodegradowalne i bioresorbowalne. Na chwile obecną kompozyty typu polimer-ceramika są pieczołowicie rozwijane w celu poprawy interakcji tkankowej oraz mechanicznej stabilności rusztowań komórkowych [70].

1.3 Mechanizm i metody syntezy PLA

Do syntezy PLA wykorzystywane są stereoizomery kwasu mlekowego (LA): kwas L-mlekowy, kwas D-mlekowy (Rys.3.3), lub mieszaniny obu składników.



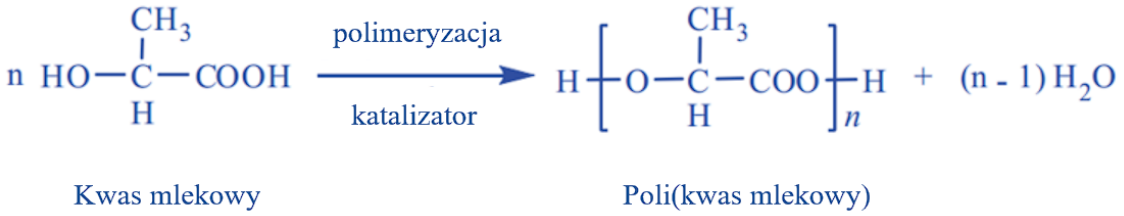
Rys. 1.5. Stereoizomery kwasu mlekowego.

Polimer LA w temperaturze pokojowej jest białym proszkiem o temperaturze topnienia około 175°C. PLA o wysokiej masie cząsteczkowej jest bezbarwnym materiałem termoplastycznym o właściwościach zbliżonych do polistyrenu. Dwa izomery LA mogą wytwarzać cztery różne materiały: poli(kwas D-mlekowy) (PDLA) o strukturze

krystalicznej i regularnej budowie łańcucha; poli(kwas L-mlekowy) (PLLA), który jest półkrystaliczny i podobnie ma regularną strukturę łańcucha; poli(kwas D,L-mlekowy) (PDLLA), który jest amorficzny; i mezo-PLA, który jest otrzymywany przez polimeryzację mezo-laktydu. PDLA, PLLA i PDLLA ulegają degradacji przez prostą hydrolizę wiązania estrowego nawet przy braku hydrolazy. PLA ma okres półtrwania degradacji w środowisku od 6 miesięcy do 2 lat w zależności od: wielkości, kształtu wyrobu oraz temperatury. Właściwości wytrzymałościowe PLA zależą od temperatury i ilości energii cieplnej dostarczonej do polimeru, jego zorientowania, czy też jego stopnia krystaliczności [62,70]. Do otrzymywania PLA stosuje się dwie główne metody syntetyczne: bezpośrednią polikondensację (w tym polikondensację w roztworze i polikondensację w masie) oraz polimeryzację z otwarciem pierścienia (RPO).

Polimeryzacja bezpośrednia

Ponieważ monomer LA posiada zarówno grupy –OH, jak i –COOH, niezbędne do polimeryzacji, reakcja może zachodzić bezpośrednio przez samą kondensację (Rys. 1.6).



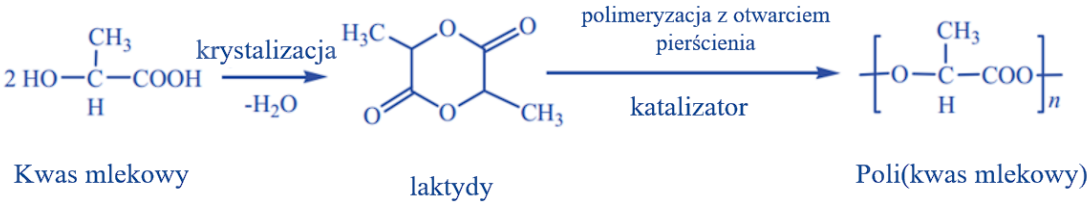
Rys. 1.6. Polimeryzacja bezpośrednia [68].

Polimeryzacja bezpośrednia obejmuje polikondensację w masie lub rozpuszczalniku w zależności od tego, czy w reakcji użyto rozpuszczalnika do rozpuszczenia PLA czy też nie.

Polimeryzacja z otwarciem pierścienia

Polimeryzacja z otwarciem pierścienia (ROP) jest metodą wytwarzania PLA o wysokiej masie cząsteczkowej (Rys. 1.7). Reakcja ta wymaga monomeru laktydu, otrzymanego przez dimeryzację monomeru LA. PLA otrzymuje się stosując katalizator z monomerem w próżni lub w atmosferze obojętnej. Kontrolując czas przebywania i temperaturę w połączeniu z rodzajem i stężeniem katalizatora, można kontrolować stosunek i kolejność jednostek kwasu D- i L-mlekowego w końcowym polimerze[71,72].

Mechanizm polimeryzacji, w zależności od rodzaju zastosowanego katalizatora, może być: jonowy, koordynacyjny lub wolno rodnikowy [68].



Rys. 1.7. Polimeryzacja z otwarciem pierścienia [68].

1.4 Kształtowanie powierzchni polimerów

Materiały formowane termoplastycznie ze względu na swoje unikatowe właściwości i tanie metody przetwórstwa stanowią jedną z najpopularniejszych grup polimerów. Znajdują one szerokie zastosowanie w gospodarstwach domowych oraz do produkcji mniej obciążonych części maszyn. Przetwórstwo tej grupy materiałów związane jest z obróbką termiczną, która uwarunkowuje uplastycznienie i możliwość formowania materiału z zachowaniem przez niego określonych właściwości. Każde przetwarzanie materiału z wykorzystaniem dostępnych rozwiązań techniczno-procesowych wpływa na strukturę powierzchni materiału zmieniając jego właściwości użytkowe. W przypadku formowania tworzyw termoplastycznych przyjmują one kształt form lub walców, którymi to są wstępnie, bądź ostatecznie formowane. Zgodnie z informacją patentową, strukturę powierzchni foli termoplastycznych można kształtować m.in. przy użyciu wałka obrobionego mechanicznie z wykorzystaniem wiązki lasera (Patent Number: 5,759,473 (Jun. 2, 1998)). Autorzy patentu twierdzą, że materiał formowany przy użyciu takiego wałka posiadałby wysoką wierność odwzorowania, zwłaszcza przy bardzo drobnych strukturach lub konfiguracjach powierzchni [73]. W pracy Hassen i in. mówią o wytwarzaniu elementów z kompozytów polimerowych, które formowane są pod ciśnieniem w sztywnych formach. Istotnym elementem w tym procesie jest sztywna forma, która nie tylko nadaje kształt wytwarzanego modelu, ale również odwzorowuje strukturę geometryczną powierzchni [74]. Formowanie SGP elementów wytworzonych z termoplastów jest stosunkowo trudnym procesem, opisanym przez Klein'a. Autor mówi o uproszczeniach modeli i stosowaniu raczej zaokrąglonych powierzchni, niż ostrych krawędzi trudnych do formowania, dodatkowo niosących ze sobą ryzyko generowania karbu. Ponadto, autor podkreśla, że tworzywa sztuczne są naturalnymi izolatorami termicznymi, co wpływa na proces wnikania ciepła do środka grubego arkusza tworzywa sztucznego [75].

Dla porównania przewodnictwo cieplne miedzi jest ponad 1300 razy większe niż poli(tereftalanu) etylenowego wykorzystywanego jako materiał na opakowania spożywcze[75,76]. W przypadku kształtowania termicznego energia promieniowania pochłaniana jest przez powierzchnię tworzywa tylko na głębokość około 0,254÷0,762 mm. Żeby zapewnić poprawność procesu kształtowania tą metodą to energia cieplna powinna dotrzeć do rdzenia arkusza. Natomiast zbyt długi czas oddziaływania temperatury może skutkować przypaleniem bądź spaleniem materiału na powierzchni, zanim rdzeń osiągnie temperaturę formowania [76]. M. Kostrzewa i in. w pracy dotyczącej termoekspandujących materiałów polimerowych wykazali, że powierzchnia mikrokapsułek polimerowych składa się z aglomeratów o rozwiniętej powierzchni właściwej, w której cząsteczki tworzące warstwę charakteryzują się nieregularnym kształtem. Jednakże, poddanie wytworzonych detali procesowi wygrzewania powoduje rozrost aglomeratów [77]. Istnieje kilka zmiennych, które należy wziąć pod uwagę niezależnie od używanego źródła ciepła. Jedną z nich jest rodzaj materiału, z którego ma być uformowany wyrób. Ponieważ różne tworzywa sztuczne wymagają różnych ilości energii, aby osiągnąć temperaturę formowania. Krystaliczne tworzywa sztuczne wymagają większego wkładu energii do wzrostu temperatury w porównaniu do materiałów amorficznych. Zależy to także od rodzaju i ilości wypełniaczy, wzmocnień, a nawet koloru arkusza [76].

Przetwarzanie materiałów polimerowych uwarunkowane jest rodzajem przetwarzanego tworzywa, które klasyfikuje się wg pochodzenia na: naturalne lub syntetyczne (sztuczne). Tworzywa sztuczne charakteryzuje stosunkowo łatwy proces przetwarzania i dobra obrabialność, a za ich globalnym wykorzystaniem przemawia niski koszt produkcji. Występują one pod wieloma postaciami, zarówno jako części większego obiektu bądź opakowań, czy też narzędzi [47]. W zależności od: pożądanego efektu końcowego, dobieranego rodzaju surowca przetwórczego oraz na podstawie znanych badań empirycznych planuje się **modele procesów przetwarzania tworzywa sztucznego.** Najczęściej spotykaną klasyfikacją procesów przetwarzania polimerów jest:

- wytłaczanie,
- wtryskiwanie,
- prasowanie: tłoczenie, przetłaczanie, formowanie płyt,
- walcowanie i kalandrowanie,
- odlewanie.

Polimery można przetwarzać przy użyciu standardowych metod, takich jak wytłaczanie folii, formowanie wtryskowe i rozdmuchowe. Ponadto, polimery biodegradowalne mogą być formowane w takich samych procesach jak polimery petrochemiczne.

1.5 Kształtowanie i modyfikacja wydruków w technologii FDM

Techniki przyrostowe (w tym technologia FDM), bazują na formowaniu ze stopionego materiału, nadając tym samym specyficzną strukturę produktom. Zapotrzebowanie przemysłu wymusiło rozwój rynku polimerów, a co za tym idzie wzrost wiedzy na ich temat. Zhang wskazuje, że właściwości mechaniczne i funkcjonalne nowoopracowanych materiałów przyrostowych lub kompozytów są lepsze w porównaniu z czystymi polimerami. Aczkolwiek, jakość powierzchni części wykonanych w technologii FDM jest od zawsze jednym z głównych problemów [78,79]. Doniesienia literaturowe mówią o kilku różnych metodach poprawy wykończenia powierzchni części wytwarzanych metodą FDM. Techniki wstępnego przetwarzania takie jak: dzielenie na warstwy adaptacyjne, optymalizacja orientacji konstrukcji części i optymalizacja parametrów produkcji FDM są jednymi ze skutecznych metod zmniejszania chropowatości powierzchni. Wyniki badań wskazują, że optymalizacja parametrów procesu FDM (kierunek budowania, grubość warstwy, kąt rastra, szerokość rastra, szczelina powietrzna, styl wypełnienia wnętrza, prędkość drukowania, temperatura modelu, itp.) jest skutecznym rozwiązaniem [80–85]. Boschetto i in. opracował metodologię umożliwiającą integrację modeli predykcyjnych jakości powierzchni możliwej do uzyskania dzięki technologii FDM i projektowi procesu. Zbudowano model wirtualny, na którym można było uzyskać wizualizację zmian jakości powierzchni pod wpływem modyfikacji parametrów procesu FDM takich jak: grubości warstwy i wypełnienie [80]. Kolejnym rozwiązaniem umożliwiającym modyfikację struktury powierzchni jest obróbka wykańczająca (post-processing). Istnieje wiele technik obróbki wykańczającej modele otrzymywane w technologii FDM, takich jak: wykańczanie bębnowe, wygładzanie parą, obróbka chemiczna, obróbka na gorąco, obróbka strumieniem ściernym, okazało się skutecznymi w zmniejszaniu chropowatości powierzchni części FDM [86–91]. W pracy Pandey i in. zbadano możliwości obniżenia chropowatości powierzchni elementów wytworzonych w technologii FDM z wykorzystaniem maszyn do cięcia na gorąco. Proponowana metoda obróbki wykańczającej pozwoliła na uzyskanie chropowatości powierzchni rzędu 0,3 μm. Jednakże metoda ta wymaga dostarczenia energii cieplnej, co obniża opłacalność tego

rozwiązania [90]. Percoco i in. zaproponowali możliwość chemicznego wykańczania powierzchni elementów drukowanych do zmniejszenia chropowatości oraz w niektórych przypadkach poprawy właściwości mechanicznych. Jednakże powyższe procesy wykańczania powierzchni mają wiele wad, w tym brak możliwości obróbki części o skomplikowanych kształtach, problemy środowiskowe (ekologiczne), duże zużycie czasu i wysokie koszty produkcji [91] .

Stosunkowo nową techniką obróbki wykańczającej umożliwiającej zmniejszanie chropowatości jest obróbka laserowa. Polega ona na stopieniu warstwy wierzchniej detalu na skutek odziaływania wiązki laserowej. W porównaniu do wygładzania mechanicznego wygładzanie laserowe spaja powierzchnię, zapewnia regularną strukturę poprzez regulację czasu odziaływania jak i sterowanie mocą wiązki lasera. Polerowanie mechaniczne często wymaga zastosowania środków polerskich, które w kontakcie z polimerem mogą wpływać na jego strukturę zewnętrzną. Należy podkreślić, że odziaływanie laserowe jest procesem bezkontaktowym, nie wymaga użycia narzędzi lub innych materiałów eksploatacyjnych. Należy nadmienić, że w przypadku procesu laserowego polerowania powierzchni nie wyklucza się wykorzystania gazów osłonowych minimalizujących utlenianie [92–95]. Polerowanie laserowe złożonych powierzchni może szybko zapewnić mikronową amplitudę powierzchni, nadaje się również do części drukowanych w 3D, które mogą być trudne do polerowania konwencjonalnymi metodami [78]. Technologia ta w niektórych obszarach zastosowań uzupełni lub zastąpi tradycyjne metody polerowania. Na przykład, Chai i in. w badaniach stosowali polerowanie laserowe części wydrukowanych z PLA metodą FDM z wykorzystaniem lasera CO_2 o mocy 3 W, prędkość skanowania 150 mm/s, opóźnienia skanowania 30 ms i przerwy między liniami 0,025 mm. Autorzy wykazali, że zastosowanie tej techniki zredukowało chropowatości powierzchni części wydrukowanych z PLA do 68% [96]. Yung i in. opracowali skuteczną metodę zmniejszania chropowatości powierzchni stopów CoCr o złożonej geometrii powierzchni o 93%, podczas gdy twardość powierzchni próbek wypolerowanych laserowo została zwiększona o 8% w porównaniu z otrzymanymi komponentami SLM [93]. Wang i in. stosując tę technologię uzyskali powierzchnię wolną od mikrodefektów i innych uszkodzeń. Ponadto parametry odziaływania wiązki laserowej na polimer mogą przekładać się na poprawę właściwości mechanicznych, takie jak: zdolność do odkształceń, twardość, wytrzymałość oraz właściwości funkcjonalne powierzchni [97].

1.6 Wpływ technologii przetwarzania na strukturę i właściwości fizyko-mechaniczne PLA

W technologii addytywnej FDM projektant ma pełną możliwość wpływania na strukturę powierzchni, ponieważ każda zmiana jednego z kodowanych parametrów druku skutkuje zmianą ułożenia ścieżek budujących detal, zmianami fizyko-mechanicznymi, czy też jakościowymi wytwarzanego elementu. W niniejszej pracy szczególnie skupiono się na wpływie temperatury druku 3D na właściwości otrzymanych detali.

Temperatura procesu jest jednym z najistotniejszych parametrów przetwarzania tworzyw termoplastycznych. Temperatura formowania, niezależnie od technologii, zależna jest od właściwości materiału. Jej zmiany wpływają na szereg właściwości i strukturę materiału. Dzięki temu istnieje możliwość modyfikowania właściwości mechanicznych oraz fizyko-chemicznych materiału, z którego zostaje wytworzony detal [98]. Uwarunkowane jest to procesem ponownej polimeryzacji i zmianą udziału fazy amorficznej i krystalicznej w objętości materiału. Temperatura procesu przetwarzania polimeru wpływa na budowę struktury wewnętrznej i zewnętrznej polimeru. Wraz z jej zmianą otrzymuje się różne udziały fazowe i rozwinięcie powierzchni. Polilaktyd charakteryzuje się zmianą udziału poszczególnych faz na skutek dostarczania energii cieplnej, co potwierdzają liczne badania [99–101].

Ułożenie ścieżek wydruku ograniczone jest wyłącznie do skali mikro. Jednym z istotniejszych parametrów wytwarzania w technologii FDM, wpływających na dokładność jest skok warstwy. Zmniejszenie i edycja tego parametru może skutkować zapychaniem dyszy nakładającej materiał, przegrzewanie filamentu, bądź całkowitym zniszczeniem drukowanego modelu. Dlatego, nie zaleca się zmieniać niektórych parametrów wpływających na wysokość ścieżki drukowania. Producenci drukarek zalecają domyślnie dla każdego oprogramowania generującego G-code dla drukarek 3D przyjmowanie skoku warstwy na poziomie połowy średnicy dyszy drukującej. Obecnie na rynku można spotkać kilka rozmiarów średnic dysz, ale jako standardowy przyjęto rozmiar 0,4 mm. Samo edytowanie tego parametru, np. na skutek zmiany wypełnienia modelu przekłada się na właściwości wytrzymałościowe materiału [98,102].

Prędkość ruchu głowicy drukującej jest kolejnym parametrem przetwarzania tworzyw termoplastycznych. W zależności od deklarowanej prędkości drukowania można wpłynąć nie tylko na czas otrzymania samego detalu, ale także na rozciąganie pojedynczych ścieżek budujących detal. Może to wpłynąć na wytrzymałość tworzonych

detali oraz ich późniejsze pękanie [98,103]. W założeniu użytkownicy stosują prędkość w zakresie 0,3 $m \cdot min^{-1}$ posuwu roboczego dyszy. Jest to często maksymalna prędkość zalecana przez producentów drukarek i wynika z parametrów znamionowych silników wchodzących w skład budowy drukarki, które to inicjują cały proces drukowania i wytłaczania zaaplikowanego polimeru.

Wypełnienie wydruku jest to procentowa ilość przestrzeni wewnątrz wydruku, która jest wypełniona tworzywem sztucznym. Zbyt małe wypełnienie może prowadzić do słabej wytrzymałości wydruku, a zbyt duże wypełnienie może zwiększyć czas druku i zużycie tworzywa sztucznego.

Temperatura stołu roboczego jest temperaturą powierzchni, na której odbywa się druk. Zbyt niska temperatura powierzchni roboczej może prowadzić do słabej adhezji, a zbyt wysoka może doprowadzić do deformacji wydruku.

Podczas rozpoczęcia procesu drukowania w technologii FDM, ważne jest dołączenie podprogramu generującego tzw. obrys przestrzeni roboczej. Obrys ten określa granice przestrzeni, którą zajmie detal w trakcie drukowania. Jednakże, ma on także kluczowe znaczenie podczas samego procesu wydruku, dlatego że pomaga usunąć z dyszy resztki filamentu z poprzedniej sesji drukowania, który zastygł wcześniej a następnie po wznowieniu druku mógłby utrudniać proces i wpłynąć na jakość wydruku. Podsumowując, parametry drukowania mają ogromne znaczenie dla jakości i trwałości wydruków w technologii FDM. Wybór odpowiednich ustawień wpływa na cechy mechaniczne i wizualne wydruków, takie jak: wytrzymałość, jakość powierzchni, szczelność warstw, a także na czas i koszty produkcji. Dlatego ważne jest, aby dobierać parametry zgodnie z wymaganiami końcowego produktu oraz dokonywać optymalizacji w zależności od używanego materiału i specyfikacji drukarki.

1.7 Stan wiedzy na temat druku 3D FDM

W związku z rozwijającym się wykorzystaniem druku 3D w technologii FDM ukazało się wiele publikacji naukowych dotyczących formowania materiałów termoplastycznych zwanych technologicznie filamentem [104]. Na chwile obecną, druk 3D wykorzystuje się przy wsparciu procesu szybkiego prototypowania, edukacji i rozwoju takich dziedzin jak: architektura, informatyka, ergonomia, nauki inżynieryjno-techniczne oraz medycyna. S. Ford w swojej pracy dotyczącej wykorzystania druku 3D opisuje ok. 300 przykładów jego wykorzystania w różnych dziedzinach [3]. Druk 3D znalazł zastosowanie w produkcji odzieży, modeli architektonicznych i uzbrojenia. Technologia ta cieszy się szczególnym zainteresowaniem w medycynie. Jest ona

wykorzystywana w stomatologii oraz chirurgii szczękowo-twarzowej, znalazła także zastosowanie w rekonstrukcji i regeneracji tkanki kostnej [5,7,105]. Aczkolwiek, jak twierdzi A. Dawood dzieli nas bardzo wiele lat od produkcji żywych narządów drukowanych w 3D [5]. Jednakże stomatologia oraz chirurgia jamy ustnej i szczękowo-twarzowej korzysta już z druku 3D i od dawna opiera swoją pracę na komputerowo wspomaganym wytwarzaniu i projektowaniu[5,6]. Natomiast K. Jain w swojej pracy z 2021 roku opisuje wykorzystanie druku 3D w rozwoju nanomedycyny, gdzie podkreśla jak ważnym jest dobór materiałów, ale także optymalizowanie parametrów przetwórstwa, które definiują właściwości końcowego produktu [6]. Druk 3D znalazł także wykorzystanie w farmakologii. Jak twierdzi A. Awad, przemysł farmakologiczny stoi przed wyzwaniem tworzenia leków za pomocą druku 3D. Autor porównuje technologie druku, ich zalety oraz opłacalność [106]. Względem doniesień wytworzono już pierwsze rodzaje leków; mówi się o dawkowaniu i personalizacji przygotowanej dawki leku do potrzeb indywidualnych pacjenta [107–110]. W trakcie przeglądu literatury spotkano także doniesienia związane z drukowaniem wyrobów spożywczych, co jest stosunkowo nowatorskim podejściem, które skupia się na wytwarzaniu potraw o złożonym kształcie [111–113] Implementacja opisywanej technologii znajduje coraz szersze zastosowanie w budowaniu stanowisk prototypowych i badawczych. Zarówno początkujący jak i doświadczeni badacze przygotowują unikalne elementy do coraz to bardziej złożonych zastosowań. Jak podaje A. Jandyal, druk 3D w przeciwieństwie do innych procesów produkcyjnych, stał się realną technologią do produkcji komponentów inżynierskich. Aspekty związane z drukowaniem 3D, takie jak mniejsze ilości odpadów materiałowych, łatwość produkcji, mniejsze zaangażowanie człowieka, minimalna obróbka końcowa i efektywność energetyczna sprawiają, że proces ten jest szeroko stosowany i wpisuje się w nurt „Przemysłu 4.0”, czyli tzw. czwartej rewolucji przemysłowej [114].

Wraz ze wzrostem popularności tej technologii zostało zrealizowanych wiele prac badawczych analizujących wpływ parametrów przetwarzania na właściwości produktów. Efektem tych badań są głównie charakterystyki właściwości mechanicznych vs. wypełnienia (z ang. infill) [115–117]. Często sprawdzanym parametrem jest także grubość warstwy oraz wpływ różnych domieszek do filamentu np. barwników na właściwości mechaniczne [7–11,19]. W badaniach właściwości polimerów najczęściej wykorzystywanymi metodami są: statyczna próba rozciągania, różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC), termograwimetria (TG), spektroskopia w podczerwieni (FTIR) i badania dyfraktometryczne (XRD) [7–11,18–22]. Natomiast do najrzadziej stosowanych metod lub metodyk należą: badania metodami mikroskopii bliskich oddziaływań (SPM),

analiza struktury krystalicznej metodą XRD oraz analiza fraktalna. W przypadku badań XRD metoda ta stosowana jest głównie do ustalania stopnia krystaliczności polimerów [16,17,23].

Na podstawie przeprowadzonych studiów literaturowych można twierdzić, że wciąż istnieją pewne zauważalne braki w badaniach właściwości polimerów, w tym PLA. Dotyczą one głównie badań stopnia rozwinięcia powierzchni oraz ich właściwości funkcjonalnych. Zagadnienia te są niezwykle istotne z punktu widzenia współczesnej farmakologii i implantologii. Struktury bardziej rozwinięte charakteryzują się większą powierzchnią właściwą, a tym samym większą powierzchnią kontaktu z otaczającym je medium, co może okazać się istotnym w projektowaniu inteligentnych leków. Mogą one również stanowić dogodne podłoże do rozwoju materiału biologicznego, a tzw. „ostre piki" mogą okazać się dogodnymi miejscami do inkubacji tkanek. Dlatego dokładne poznanie przestrzennego ukształtowania polimerów oraz możliwości kształtowania struktury geometrycznej wydaje się być bardzo istotną rzeczą i możne znacznie wzbogacić obecny stan wiedzy. Wiadomo, że swobodne kształtowanie powierzchni podczas procesów krzepnięcia jest wynikiem zmian zachodzących w strukturze wewnętrznej materiałów. Dlatego należy szukać związków między ukształtowaniem powierzchni i budową fazową materiałów, która z kolei będzie wpływała na szereg innych właściwości np. wytrzymałość, plastyczność, twardość.

2. Cel pracy i hipoteza badawcza

Na podstawie przeprowadzonych studiów literaturowych można twierdzić, że wciąż istnieją pewne luki w wiedzy dotyczącej wpływu parametrów wytwarzania na cechy i właściwości wyrobów produkowanych w technologii FDM, co podkreślono w podrozdziale 1.7. Spostrzeżenie tego faktu stało się motywacją do rozpoczęcia stosownych badań, których głównym celem było sprawdzenie możliwości skalowego sterowania właściwościami polilaktydu poprzez temperaturę druku makrowyrobów. Pozyskane wyniki umożliwią określenie wpływu temperatury przetwarzania PLA w technologii druku 3D na właściwości użytkowe w różnych skalach szczegółowości. Umożliwi to wyznaczanie charakterystyk na podstawie których już na etapie projektowania będzie można sterować właściwościami wytwarzanych elementów poprzez modyfikowanie procesu wytwarzania.

Wobec czego sformułowano następującą hipotezę badawczą: **Sterowanie temperaturą w procesie druku 3D FDM może determinować właściwości PLA w: nano-, mikro-, i makroskali.**

Wyznaczenie optymalnych parametrów drukowania procesu pozwoli na uzyskanie elementów o właściwościach użytkowych dostosowanych do potrzeb aplikacyjnych.

3. Metody i metodyki badawcze

3.1 Selekcja materiału do druku

Dobór materiału badawczego przeprowadzono w oparciu o badania FTIR. Z grupy 4 dostępnych na rynku filamentów wybrano taki, którego widmo charakteryzowało się najdokładniejszym dopasowaniem pików do krzywej bazowej dostępnej w bibliotece numer N1873323, udostępnionej przez PelkinElmer. Pozwoliło to na wyselekcjonowanie filamentu o dopasowaniu do bazy na poziomie 98,3%. Przykład widma FTIR materiału wybranego do dalszych badań pokazano na rysunku 3.1.



Rys. 3.1. Widmo FTIR badanego materiału i materiału wzorcowego.

Przed przystąpieniem do druku próbek przeprowadzano procedurę stabilizacji temperatury i oczyszczania dyszy. W tym celu drukarka wykonywała specjalny podprogram, po czym przystępowano do drukowania próbek do badań.

3.2 Parametry wytwarzania próbek w technologii druku 3D

Na podstawie przeglądu literatury oraz badań wstępnych opracowano algorytm planowania procesu wytwarzania według którego wykonywano próbki do dalszych badań (Rys 3.2). W procesie wytwarzania założono kilka parametrów stałych oraz jeden zmienny. Parametry technologiczne druku próbek zestawiono w tabeli 3.1.

Tab. 3.1 Zestawienie parametrów druku

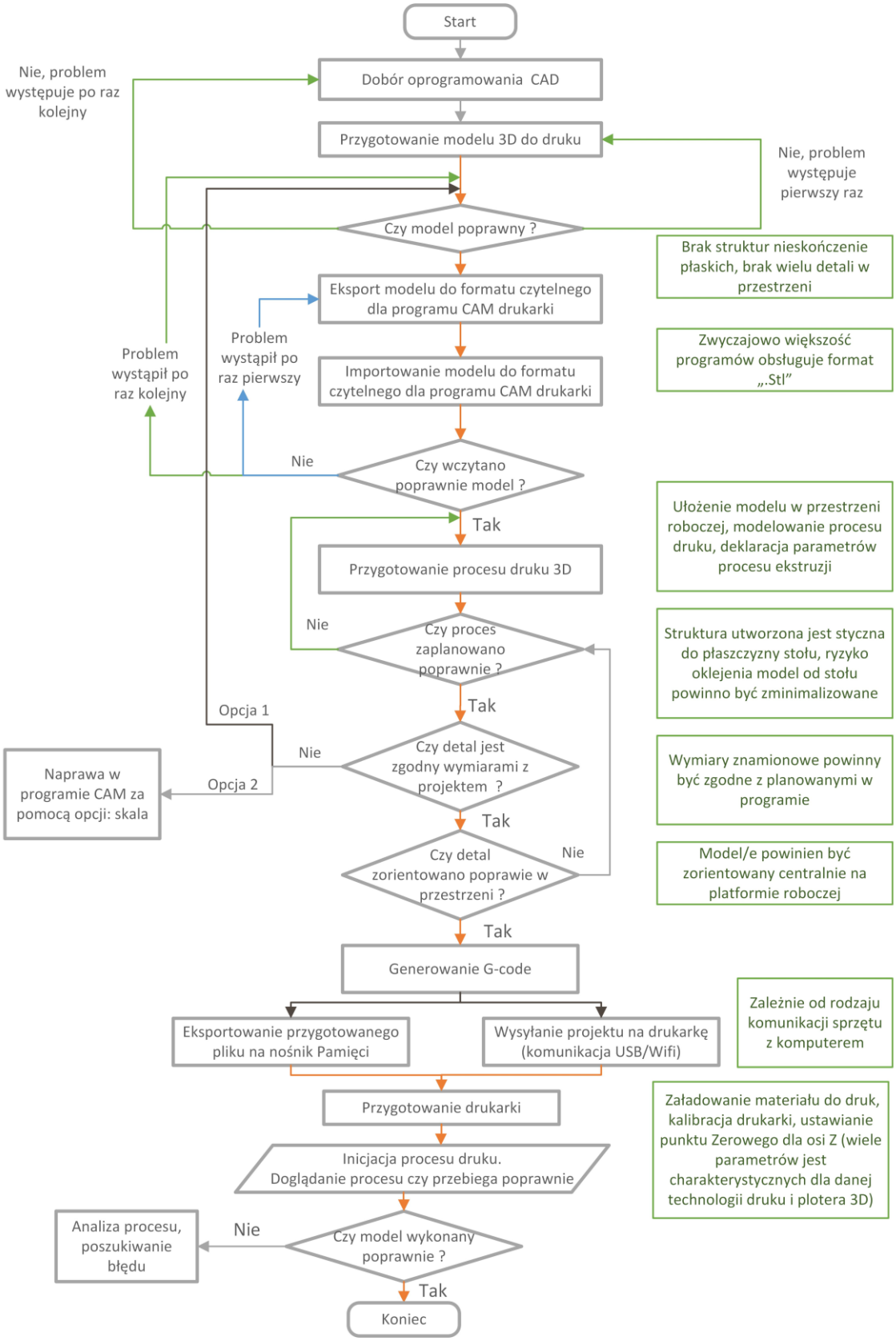
Parametr druku	*Wartość*
Prędkość ruchu głowicy drukującej	0,3 m·min^{-1}
Temperatura stołu roboczego	50°C
Temperatura ekstrudera	180°C, 190°C, 200°C, 210°C, 220°C, 230°C
Średnica dyszy ekstrudera	ϕ= 0,4 mm

Parametr druku	*Wartość*
Wypełnienie detalu	100%
Rodzaj wypełnienia	Domyślne (krzyżowe naprzemienne)
Średnica filamentu	ϕ=1,75 mm

Zakres temperatur pracy ekstrudera oraz ich stopniowanie ustalono na podstawie studiów literaturowych [118–120] oraz przeprowadzonych badań wstępnych [31].

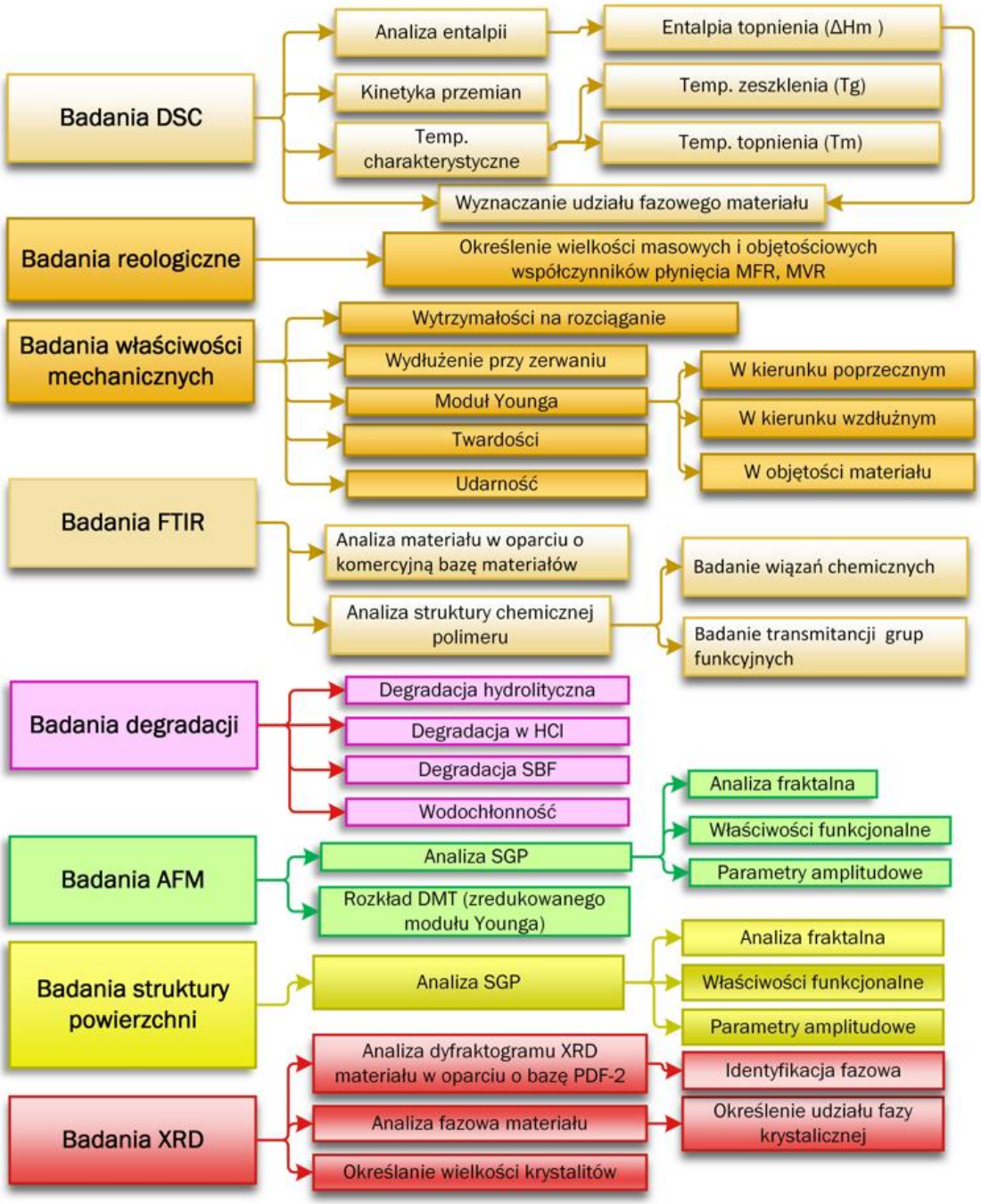
Próbki modelowano zależnie od charakterystyki i wymogów poszczególnych badań. Schemat przygotowania detali wytwarzanych na ploterze addytywnym, w tym próbek do badań, przedstawiono na rysunku 3.2, gdzie położono nacisk na główne etapy procesu od przygotowania do otrzymania gotowego wydruku 3D.

Próbki do badań zaprojektowano w programie SolidWorks. Program ten należy do grupy programów CAD, umożliwia on przygotowywanie wirtualnych modeli oraz ich analizowanie jeszcze przed zainicjowaniem samego procesu druku 3D. Do przygotowania modeli 3D można również wykorzystać oprogramowanie Autodesk Inventor bądź darmowe oprogramowanie takie jak np. FreeCAD. Przygotowany projekt 3D w programie CAD należy wyeksportować do pliku *.stl bądź innego formatu umożliwiającego odczytanie pliku źródłowego przez program CAM. Przygotowany model wczytano do programu CAM, w którym zaplanowano procesu druku 3D. Proces druku opracowano w oparciu o oprogramowanie „JGcreat 2.5”, oraz „Cura 14.07”, w którym zadeklarowano parametry stałe drukarki 3D zależne od konfiguracji sprzętowej i modelu drukarki. Należą do nich np. rozmiar przestrzeni roboczej i rozmiar dyszy. Próbki do badań wytwarzano na drukarce JGAurora A5S. W kolejnym kroku zadeklarowano parametry pracy drukarki. Na tym etapie sterowano procesem, deklarowano temperatury wytwarzania próbek. Gdy proces technologiczny druku 3D został zaplanowany zgodnie z przyjętymi założeniami, sprawdzono jego symulowany przebieg. Przygotowany model zapisywano do pliku i eksportowano do drukarki 3D. W kolejnym kroku wczytano plik do oprogramowania drukarki i inicjowano proces druku. Drukarka wytwarzająca model była wypoziomowana oraz posiadała świeżo odpakowany (nieutleniony) filament, z którego wytwarzano modele. Proces druku odbywał się w stałych warunkach otoczenia i w temperaturze pokojowej. Temperaturę pracy monitorowano dodatkowymi czujnikami zewnętrznymi tj. termoparą podłączoną do multimetru UNI-T UT202 do monitorowania temperatury otoczenia oraz pirometrem laserowym GM700 do weryfikacji temperatury głowicy drukującej.



Rys. 3.2. Algorytm procesu wykonywania detalu technikami przyrostowymi.

W niniejszej pracy przeprowadzono szereg badań mających na celu zweryfikowanie hipotezy badawczej. Przedstawiony problem badawczy stanowi zagadnienie wymagające szerokiego spojrzenia, zarówno na wpływ technologii, jak i na analizę właściwości produktu, czyli przetworzonego materiału. W celu kompleksowego zbadania tego zagadnienia zastosowano wiele metodyk badawczych oraz algorytmów obliczeniowych mających na celu określenie wpływu temperatury przetwarzania na właściwości otrzymanego detalu. Schemat zrealizowanych badań przedstawiono na rysunku 3.3.



Rys. 3.3. Schemat zrealizowanych badań.

3.3 Analiza statystyczna

W pracy przeprowadzono analizę statystyczną wyników uzyskanych z badań właściwości mechanicznych. Analizę statystyczną przeprowadzono w programie Statistica 13.1 (StatSoft Inc., Tulsa, Oklahoma, USA). Do oceny różnic między wynikami uzyskanymi w trakcie badań zastosowano jednowymiarową analizę wariancji (ANOVA) oraz post hoc Tukeya z poziomem istotności p=0,05.

3.4 Badania reologiczne

W celu zbadania cech przetwórczych PLA, a tym samym jego podatności do formowania wyrobów wyznaczono wielkości masowego i objętościowego współczynnika płynięcia przy obciążeniu 2,16 kg. Wielkości te wyrażają masę lub objętość tworzywa wytłoczonego w czasie 10 min. przy określonych parametrach: średnicy dyszy, obciążenia i temperatury. W przypadku polilaktydu zbadano filament do wytwarzania elementów, a współczynniki płynięcia wyznaczono dla temperatur ekstruzji od 180÷230°C. Wartość masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) (z ang. melt flow rate) i objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia (MVR) (z ang. melt volume rate) wykonano wg normy EN ISO 1133: 2011 [121,122] na plastometrze obciążnikowym Reotest 100 HydroLab (Polska). Wskaźniki płynięcia wyznaczono jako średnią prędkość przepływu stopionego tworzywa, przy ustalonych warunkach brzegowych parametrów procesu przetwórstwa (temperatury i ciśnienia). Wskaźnik płynięcia determinowany jest przez temperaturę, obciążenie, kształt i rozmiar dyszy oraz właściwości samego tworzywa. Natomiast wartość wskaźnika MFR zależy od szybkości ścinania.

W przypadku niniejszych badań wyznaczono wskaźniki MFR i MVR dla poszczególnych temperatur stosowanych w technologii druku 3D z PLA. Parametry te wyznaczono na podstawie wzorów (3.1).

$$MFR_{(T,P)} = \frac{t_0 * m}{t}\ , \qquad MVR_{(T,P)} = \frac{t_0 * m}{t * d} \tag{3.1}$$

gdzie:

T– temperatura oznaczania, [°C];

P – obciążenie nominalne, [kg];

m – średnia masa wytłoczonych odcinków tworzywa, [g];

t_o – czas odniesienia, [s]; (t = 600s);

t – odstęp czasu odcinania, [s];

d – gęstość tworzywa (dla przetwarzanego filamentu ~1,25 [g·cm^{-3}]).

3.5 Badania wodochłonności

Powszechnie wiadomo, że polilaktyd ulega biodegradacji w środowisku zawierającym wodę. Dlatego ważnym parametrem charakteryzującym jego zdolność do degradacji hydrolitycznej jest wodochłonność oraz jej zależność od parametrów wytwarzania. Dlatego w niniejszej pracy zbadano wpływ temperatury przetwórstwa (druku) na zdolność do absorbowania wody. Eksperyment przeprowadzono zgodnie z normą PN-72/P-04734 oraz metodyką opisaną w pracach [123,124]. Pomiar wodochłonności polegał na wyznaczeniu wodochłonności względnej W_w oraz zdolności absorpcyjnej materiału. Do badań wytworzono próbki w kształcie dysku o średnicy ϕ30 mm i wysokości 0,75 mm. Masę próbek określano z dokładnością 0,001 na wago-suszarce MA 50.R. Tak przygotowane próbki zanurzono całkowicie w wodzie destylowanej przez 12 godzin, w temperaturze 40°C. Wyznaczono przyrost masy próbek i obliczono wilgotność względną jako stosunek masy wody wchłoniętej do masy próbki aklimatyzowanej, zgodnie ze wzorem (3.2).

$$W_w = \frac{m_{mn} - m_{an}}{m_{an} - m_n} * 100\% \tag{3.2}$$

gdzie:

m_{mn} - masa próbki mokrej z naczynkiem wagowym, [g];

m_{an} - masa próbki wysuszonej z naczynkiem wagowym, [g];

m_n - masa naczynka wagowego, [g].

3.6 Badania degradacji materiału

Szerokie zastosowanie polilaktydu w różnych gałęziach przemysłu (maszynowym, elektrotechnicznym, opakowaniowym, farmaceutycznym, biomedycznym, etc.) oraz mając na uwadze to, że utylizacja wpisuje się cykl eksploatacyjny maszyn, urządzeń i wszelkich wyrobów stało się to bodźcem do przeprowadzenia testów degradacyjnych. Miały one na celu określenie cyklu życia i trwałości elementów drukowanych z PLA w zależności od temperatury procesu wytwarzania. Z uwagi na powyższe przykłady zastosowania PLA, testy degradacyjne przeprowadzono w środowiskach: syntetycznych płynów ustrojowych oraz wody. Syntetyczne płyny ustrojowe były roztworami:

1. kwasu solnego (HCl) o pH 1,49, który jest odpowiednikiem kwasu żołądkowego,
2. NaCl; $NaHCO_3$; KCl; $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$; $MgCl_2 \cdot 6H_2O$; 1.0 M HCl; $CaCl_2$, który jest odpowiednikiem osocza krwi.

3.6.1 Degradacja w środowisku kwasu solnego

W ramach przeprowadzonych testów degradacji zbadano zachowanie materiału w środowisku imitującym kwas żołądkowy. W badaniu wykorzystano roztwór kwasu solnego o pH 1,49, którego odczyn jest porównywalny z odczynem kwasu żołądkowego. Badania przeprowadzono na 24 próbkach w kształcie dysków o średnicy ϕ=40 mm i grubości 1 mm. Każdą z próbek umieszczono w jednakowej objętości roztworu ok. 80 ml. Całkowity czas testu trwał 40 dób. Po upływie 5 dób wyjmowano bezpowrotnie 3 próbki, które następnie suszono, aklimatyzowano przez 3 godziny oraz ważono. W trakcie testu, oprócz zmian wagi próbki, badano także wpływ produktów degradacji wsadu na zmiany pH roztworu.

3.6.2 Degradacja w roztworze płynu SBF

Przetworzony PLA podano testom degradacji w ośrodku odwzorowującym płyny ustrojowe. Do tego celu przygotowano także roztwór imitujący osocze krwi tzw. płyn SBF (SBF – ang: simulated body fluid) o pH 7,34±0,01 i składzie przedstawionym w tabeli 3.2 [125].

Tab. 3.2. Skład chemiczny roztworu symulującego płyny ustrojowe (SBF)

Odczynnik	Zawartość w 1000 ml
NaCl	8,035 [g]
$NaHCO_3$	0,355 [g]
KCl	0,225 [g]
$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$	0,231 [g]
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0,311 [g]
1.0 M HCl	39,000 [ml]
$CaCl_2$	0,292 [g]
Na2SO	0,072 [g]
$((HOCH_2)_3)CNH_2)$	6,118 [g]
1.0 M HCl	Odpowiednia ilość do ustalenia pH 7,4

Badania przeprowadzono na 180 próbkach, które zamodelowano i wytworzono w kształcie dysku o średnicy ϕ=40 mm i grubości 1 mm. Każdą z próbek umieszczono w

jednakowej objętości roztworu. Okres badań trwał 215 dób. W równych odstępach czasowych wyjmowano bezpowrotnie 3 próbki, które następnie osuszano, aklimatyzowano przez 3h i ważono. W trakcie badań degradacji wykonywano także pomiary pH roztworu SBF.

3.6.3 Degradacja hydrolityczna

Badania degradacji wykonano na próbkach w kształcie dysku o średnicy ϕ=30 mm i wysokości 0,7 mm. Ośrodkiem rozpuszczającym była woda destylowana o pH 6,0. Przed rozpoczęciem eksperymentu próbki suszono w 30°C przez 4 godziny po czym ważono, a następnie umieszczano w indywidualnych pojemnikach, w których zalewano je 80 ml przygotowanego rozpuszczalnika. Próbki były całkowicie zanurzone. Doświadczenie prowadzono przez 91 dób w temperaturze 30±0,5°C ze swobodnym dostępem powietrza. Pomiary wykonywano co 7 dób na losowo pobranych próbkach. Każdą próbkę po wyjęciu wstępnie osuszano i aklimatyzowano przez 8 godzin. Tak przygotowane krążki ponownie ważono oraz sprawdzano pH ośrodka rozpuszczającego. Stopień degradacji elementów oceniono na podstawie zmian masowych zgodnie ze wzorem (3.3).

$$\Delta m = \frac{m_{p+n} - m_n}{m_p} * 100\% \tag{3.3}$$

gdzie:

m_{p+n} – masa próbki + naczynko;

m_n – masa naczynka;

m_p – masa próbki.

3.7 Spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera (FTIR)

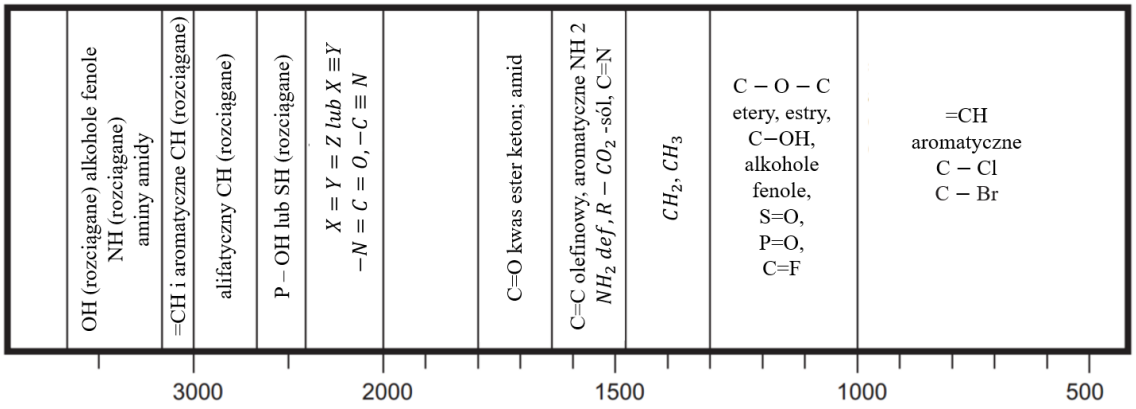
Badania wpływu temperatury druku na strukturę chemiczną PLA przeprowadzono metodą spektroskopii w podczerwieni FTIR (FTIR - ang.: Fourier Transform Infrared Spectroscopy). Metoda ta polega na analizie zmian intensywności fal podczerwonych przechodzących przez ośrodek ciągły. Fale te mieszczą się w zakresie widma należącego do promieniowania elektromagnetycznego pomiędzy zakresem promieniowania widzialnego, a promieniowaniem mikrofalowym. W spektroskopii w podczerwieni długość fali zaabsorbowanego promieniowania wyrażana jest liczbą falową, która jest odwrotnością długości fali i zwykle podawana jest w $[cm^{-1}]$. Rozróżniane są 3 elementarne zakresy podczerwieni tj. środkowy (podstawowy), odpowiadający falom

o długościach λ = 2,5÷25 μm, oraz tak zwaną daleką (FIR) i bliską (NIR) podczerwień, dla których zakresy długości fal mieszczą się odpowiednio w granicach: 25÷100 i 0,8÷2,5 μm [126,127]. Intensywność rejestrowanego pasma widma można przedstawić w układzie absorbancji (A) lub transmitancji (T) w funkcji liczby falowej. Transmitancja wyraża zależność między intensywnością promieniowania przepuszczonego przez próbkę do intensywności energii padającej. Natomiast absorbancja jest logarytmem dziesiętnym odwrotności transmitancji $A = \log_{10}(\frac{1}{T})$. Zgodnie z literaturą intensywność pasm wyrażana jest w sposób półilościowy i może być określona jako: s – silna, m – średnia oraz w – słaba [127].

Pasma wibracyjne podczerwieni charakteryzują się: częstotliwością, energią, intensywnością (charakter biegunowy lub polaryzowalność) i kształtem pasma (środowisko wiązań). Ponieważ poziomy energii wibracji są unikalne dla każdej cząsteczki, widmo w podczerwieni stanowi „odcisk palca" konkretnej cząsteczki. Częstotliwości tych drgań molekularnych zależą od mas atomów, układu geometrycznego cząsteczki i siły wiązań chemicznych w cząsteczce. Uzyskane z badań widma dostarczają informacji o strukturze molekularnej, dynamice i środowisku. Do interpretacji spektroskopii oscylacyjnej i wyjaśnienia struktury molekularnej stosowane są dwa różne podejścia:

- teoria grup do obliczeń matematycznych postaci i częstotliwości drgań molekularnych,
- empiryczne częstotliwości charakterystyczne dla chemicznych grup funkcyjnych.

Wiele empirycznych grup częstości zostało określonych przy użyciu matematyczno-teoretycznego podejścia (co również zwiększa wiarygodność), które powszechnie służy do rozwiązania wielu problemów identyfikacyjnych. Grupy funkcyjne wykazują charakterystyczne częstotliwości drgań niezależne od ich otoczenia chemicznego. Oznacza to, że określone grupy funkcyjne (np.: hydroksylowa, karbonylowa, amidowa, tiolowa) będą absorbować promieniowanie podczerwone o tej samej częstotliwości, niezależnie od składu i rozmiaru cząsteczki, w której znajdują się. Zazwyczaj analiza częstotliwości grupowych służy do wykrycia obecności różnych grup funkcyjnych w cząsteczce, co pomaga w określeniu struktury molekularnej. Widmo oscylacyjne można podzielić na typowe obszary pokazane na rysunku 3.4.



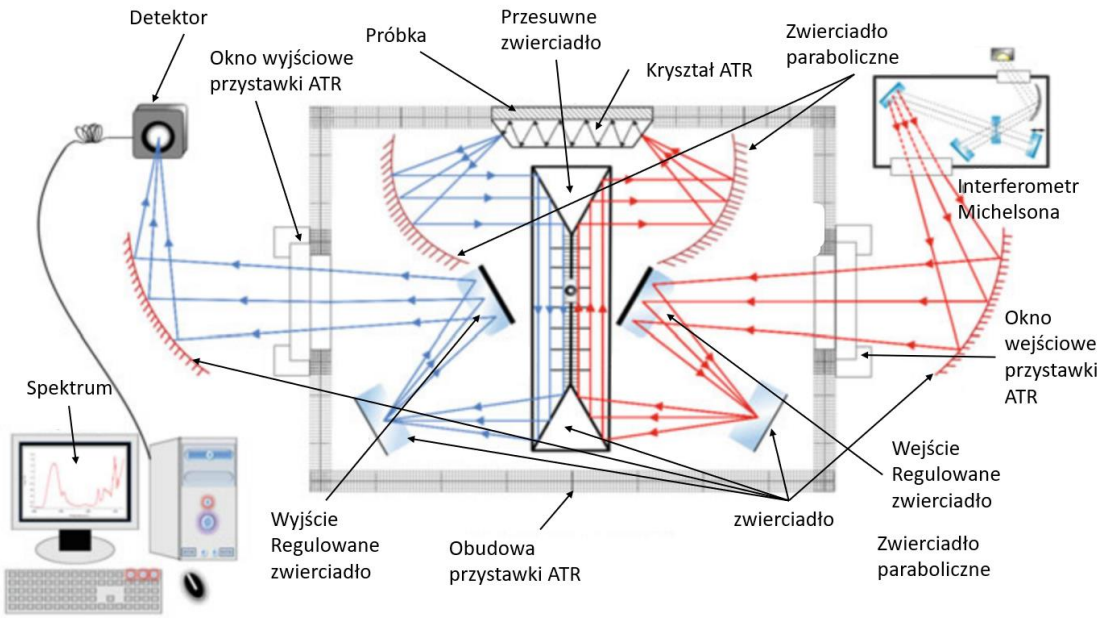
Rys. 3.4. Obszary podstawowego widma oscylacyjnego z pewnymi charakterystycznymi częstotliwościami grupowymi.

Przedstawione regiony można generalnie rozdzielić w następujący sposób:

- $X - H$ drgania rozciągające [ang. stretch (str)] najwyższej częstotliwości (3700 - 2500 cm^{-1}),
- $X \equiv Y$ drgania rozciągające i skumulowane wiązania podwójne $X = Y = Z$ drgania asymetryczne (2500 - 2000 cm^{-1}),
- $X = Y$ drgania rozciągające (2000 - 1500 cm^{-1}),
- $X \equiv y$ drgania odkształcając [ang. deformation (def)] (1500 -1000 cm^{-1}),
- $X - Y$ drgania rozciągające (1300 - 600 cm^{-1}).

Powyższy opis przedstawia drgania proste niezwiązanych oscylatorów (z wyjątkiem skumulowanych wiązań podwójnych). Rzeczywiste drgania cząsteczek są często bardziej złożone i zazwyczaj obejmują drgania sprzężone [128].

Najpowszechniej stosowany układ optyczny spektrometru FTIR z przystawką ATR (ang. attenuated total reflection) wraz ze ścieżką generowania widma IR przedstawiono na rysunku 3.5 [129,130]. Urządzenie to dzieli wiązki wykorzystując dwa pryzmaty (stacjonarny i ruchomy) oraz wydajny system detektorów. Najczęściej wykorzystywanym źródłem podczerwieni do generowania wiązki średniej podczerwieni w instrumentach opartych na technologii FTIR jest pręt z węglika krzemu. Wiązka podczerwona ze źródła rozdzielana jest przez dzielnik wiązki i kierowana zarówno do luster stacjonarnych, jak i zmotoryzowanych. Wiązka odbita od zmotoryzowanego ruchomego lustra indukuje różnicę ścieżki w stosunku do drugiej wiązki, która jest odbijana od lustra nieruchomego. Powstałe wiązki IR z efektywną różnicą ścieżek ulegają procesowi interferencji. Zrekombinowane promieniowanie IR pada na próbkę, a wynikowy sygnał wyjściowy zbierany jest przez detektor DTGS (deuterowany siarczan triglicyny) jako widmo odpowiedzi próbki, w następnej kolejności wykonywana jest transformata Fouriera zarejestrowanego sygnału [130].



Rys. 3.5. Schematyczny układ optyczny spektrometru ATR-FTIR ze zmiennym kątem poziomym. Akcesorium ATR montowane z trapezoidalnym kryształem ATR [130].

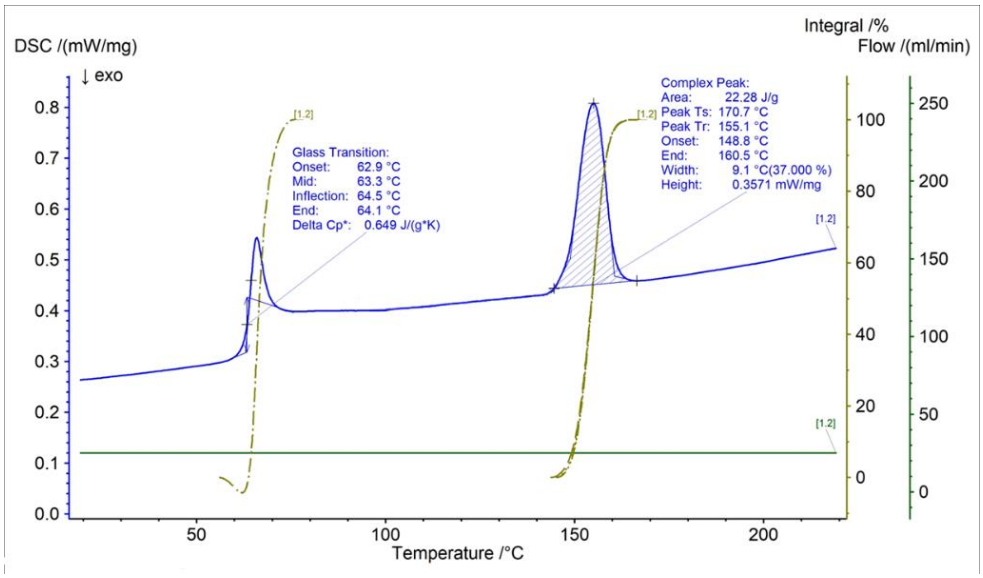
Na potrzeby niniejszej pracy wykonano badania z wykorzystaniem spektrofotometru Perkin – Elmer FTIR Spectrum 100 (USA). Badania przeprowadzono na próbkach okrągłych o średnicy ϕ=40 mm i grubości 2 mm, temperatura przetwórstwa polimeru mieściła się w zakresie 180÷230°C przy 10°C kroku temperaturowym. Tak przygotowane próbki aklimatyzowano w jednakowych warunkach przez 24 godziny w temperaturze 21°C po czym wykonywano pomiary w 5 powtórzeniach dla każdej z analizowanych temperatur. Badania wykonano z zastosowaniem przystawki ze wzmocnionym całkowitym odbiciem ATR przy stałej sile docisku próbek.

3.8 Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)

Właściwości termiczne wyrobów polilaktydowych otrzymywanych w różnych temperaturach druku zbadano metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC – ang: Differential Scanning Calorimetry). Badania przeprowadzono na kalorymetrze DSC Phoenix 204 F1 (Netzsch, Niemcy). Metoda ta polega na pomiarze różnicy mocy potrzebnej do wyrównania temperatur próbki badanej i próbki referencyjnej. Niewielkie ilości (ok. 7 mg) aklimatyzowanych próbek z każdej temperatury druku umieszczano w aluminiowych tyglach, szczelnie zamykano i ogrzewano w przedziale temperaturowym od 20÷220°C z szybkością grzania 5°C·min^{-1}. Jako odniesienie zastosowano pusty tygiel aluminiowy. Analiza opiera się na pomiarze różnicy strumienia cieplnego potrzebnej do ustalenia zerowej różnicy temperatur pomiędzy próbką badaną a próbką referencyjną. Właściwości termiczne, takie jak: temperatura zeszklenia (*Tg*),

temperatura topnienia (*Tm*) i entalpia topnienia (*ΔHm*) zostały ustalone z przebiegów krzywych DSC.

Entalpie poszczególnych przemian wyznaczono na podstawie pól zawartych pod pikami na krzywych kalorymetrycznych, przy założeniu liniowego rozkładu tła. W programie NETZSCH Proteus ustalono zakres temperatur początku (T_0) i końca (T_e) przemian: zeszklenia i topnienia. Temperatury te odpowiadają początkowi i końcowi pików kalorymetrycznych na krzywych P=f(T) (Rys. 3.6). Granice piku wyznaczono na podstawie pierwszej pochodnej z funkcji P. Entalpia przemiany w badaniu DSC związana jest z różnicą entalpi swobodnej, która występuje w wyniku zmiany entropi materiału. Ponieważ entropia fazy ciekłej jest większa, niż entropia fazy stałej to entalpia przemiany przyjmuje wartości dodatnie. Wszystkie analizy związane z analizą danych DSC wykonano w oparciu o oprogramowanie NETZSCH Proteus oraz OriginPro.



Rys. 3.6. Przykłada analizy krzywawej DSC w programie NETZSCH Proteus.

Uzyskane wyniki umożliwiły określenie stopnia krystaliczności (*Xc*) (tj. procent zawartości fazy krystalicznej w polimerze), który wyznaczono dla materiału zgodnie z równaniem (3.4) [119,131,132]:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\% \tag{3.4}$$

gdzie:

ΔHm – entalpia topnienia, [J/g];

ΔH_m^0 – entalpia topnienia 100% krystalicznego PLA, [J/g];

Entalpia (ΔH_m^0) topnienia dla 100% krystalicznego PLA wynosi 93,7 J/g [118,133,134].

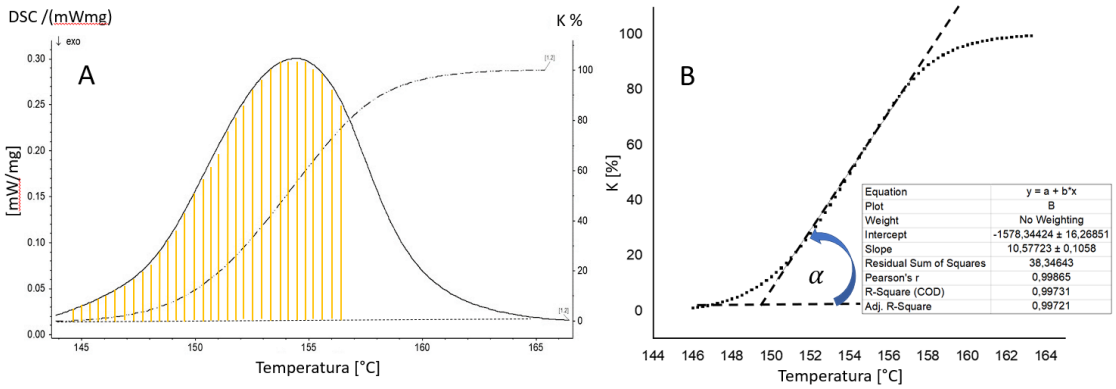
Kinetykę procesu przemian fazy stałej w ciekłą wyznaczono na podstawie krzywych *K(T)* zgodnie ze wzorem (3.5). Krzywe te przedstawiają procentowy przyrost fazy ciekłej w funkcji temperatury. Dzięki temu można określić udział fazy ciekłej w temperaturach $T_o<T\leq T_e$. W tym celu profil piku kalorymetrycznego opisywano funkcją *lspline* w programie *Mathcad* i następnie pole zawarte pod krzywą i linią tła dzielono na *n=100* przedziałów. W kolejnym kroku środkowe zakresy krzywych *K(T)* aproksymowano funkcją liniową ($y=ax+b$), której współczynnik kierunkowy odpowiada tangensowi kąta nachylenia krzywej *K(T)*. Na tej podstawie można twierdzić, że wraz ze wzrostem wartości $a=tg(\alpha)$ (Rys.3.7) przemianę będzie charakteryzował bardziej dynamiczny przyrost udziału fazy ciekłej.

$$K(T) = \frac{\int_0^{i+1} P(T)}{\int_0^{n} P(T)} * 100\% \tag{3.5}$$

gdzie:

n – liczba przedziałów całkowania;

i = 0,1..n-1 – numer kolejnego punktu na krzywej *K(T)*.



Rys. 3.7. Schemat wyznaczania kinetyki przemiany.

3.9 Pomiary gęstości

Gęstości próbek po przetworzeniu w różnych temperaturach wyznaczono na podstawie pomiarów objętości rzeczywistej. Pomiary wykonano na piknometrze gazowym HumiPyc™ Model 1 (InstruQuest Inc. Scientific Instruments R&D, USA). Jako gazu roboczego użyto helu. Pomiary przeprowadzono w temperaturze 22±0,1°C i przy stałym ciśnieniu 220 kPa. W badaniach wykorzystano próbki w kształcie sześcianu o krawędzi 10 mm. Przed pomiarami próbki aklimatyzowano w komorze pomiarowej przez 10 min, w celu stabilizacji temperatury. Natomiast masę próbek wyznaczono na

wadze analitycznej Radwag AS 60/220.R2 PLUS. Pomiar objętości każdej próbki przeprowadzano w sześciu powtórzeniach.

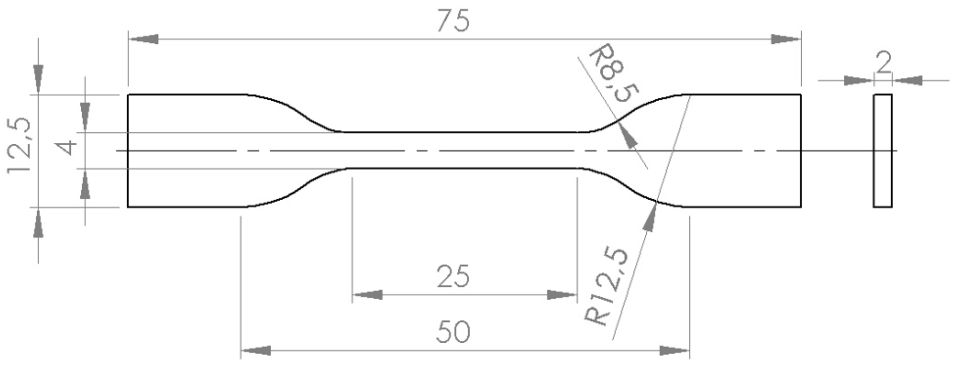
3.10 Badania właściwości mechanicznych

Właściwości mechaniczne badanych materiałów wyznaczono na podstawie:

- statycznej próby rozciągania (Rm, ε, E_{a1}),
- badań ultradźwiękowych (E_{a2}),
- badań metodą wzbudzenia impulsowego (E),
- pomiarów twardości sposobem Brinella (HB),
- pomiarów udarności (KCV).

3.10.1 Statyczna próba rozciągania

Badania przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 527 (2012) [135–137] na próbkach w kształcie wiosełek, których dokładne wymiary przedstawiono na rysunku 3.8. Wytworzone próbki aklimatyzowano przez 12 godzin. Następnie mierzono i poddawano próbie statycznego rozciągania z użyciem analizatora tekstury TA.HD.plus (Stable Microsystems) z prędkością odkształcania próbki 5mm·min^{-1}. Na podstawie zarejestrowanych krzywych σ=f (ε) wyznaczono wytrzymałość badanych materiałów (Rm), wydłużenie przy zerwaniu, moduł Younga E_{a1} – w kierunku długości drukowanych warst. Moduł Younga (E_{a1}) wyznaczono jako stosunek przyrostu naprężenia Δσ do odpowiadającego mu przyrostu wydłużenia sprężystego Δε (3.6). W zakresie obowiązywania prawa Hooke'a (tj. poniżej granicy proporcjonalności R_H).



Rys. 3.8. Rysunek próbki badawczej stosowanej w statycznej próbie rozciągania materiału [138].

Wiadomo, że w zakresie ograniczonym granicą proporcjonalności przyrostom naprężeń odpowiadają proporcjonalnie przyrosty wydłużenia względnego, co opisuje wzór (3.6)

$$\Delta\sigma = \mathrm{E} * \Delta\varepsilon \tag{3.6}$$

Współczynnik proporcjonalności jest wartością modułu Younga (3.7):

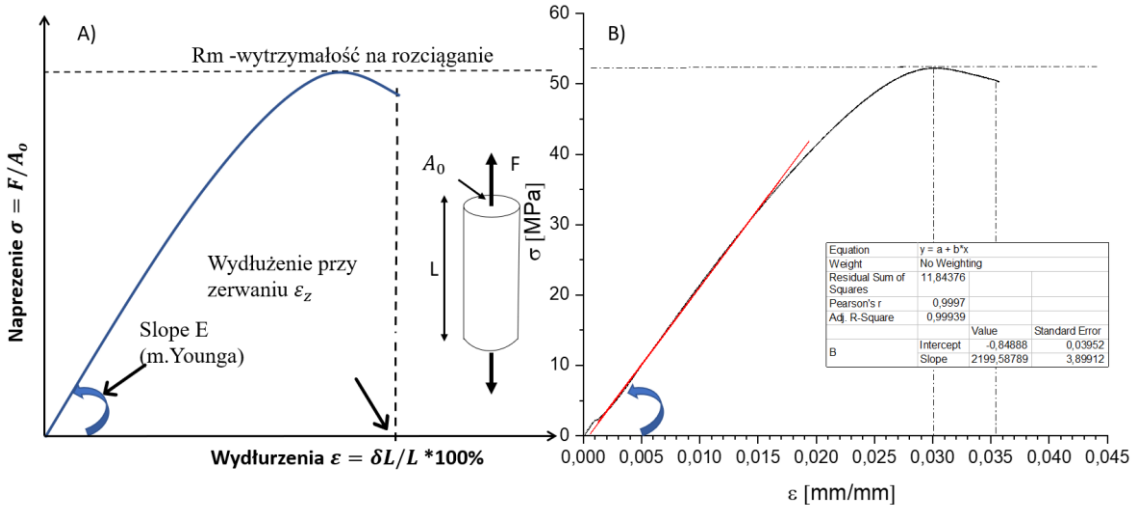
$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} = tg\alpha \tag{3.7}$$

Wartość modułu Younga odpowiada tangensowi kąta nachylenia krzywej σ=f(ε) do osi odciętej. Wytrzymałość na rozciąganie (*Rm)* odpowiada ilorazowi maksymalnej siły zmierzonej podczas próby rozciągania do pola przekroju próbki w stanie początkowym (przed rozpoczęciem próby) (3.8). Wydłużenie przy zerwaniu określono na podstawie ilorazu różnicy wydłużenia przed i po zerwaniu do początkowej długości próbki (3.9)

$$Rm = \frac{F_{max}}{A_0} \tag{3.8}$$

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} * 100\% \tag{3.9}$$

Przykład wyznaczania umownej granicy plastyczności i modułu Younga na podstawie krzywych rozciągania pokazano na (Rys 3.9).



Rys 3.9. Teoretyczna krzywa rozciągania (A) przykład odczytywania Rm, ε, E_{a1} w programie OriginPro (B).

Pomiary wykonano w 10 powtórzeniach dla próbek z każdej temperatury druku. Próbki do badań losowano bezpowrotnie z grupy badawczej 20 sztuk.

3.10.1 Badania ultradźwiękowe

Metodą ultradźwiękową wyznaczono moduł Younga i liczbę Poissona w kierunku a_2 przyrostu grubości drukowanych warstw, który jest z założenia drugim głównym kierunkiem anizotropii drukowanych elementów.

Podobnie jak w przypadku metody wibroakustycznej IET, metoda ta jest nieniszczącą metodą badawczą, która umożliwia pomiar tylko w określonym kierunku, co jest kłopotliwe w przypadku materiałów anizotropowych. Czynniki ograniczające obejmują również: zakres roboczy przetworników, powierzchnię styku i grubość próbki.

Badanie opiera się na pomiarze prędkości rozprzestrzeniania się fali dźwiękowej w danym ośrodku. Prędkość ta jest ściśle związana z jego: sprężystością, stosunkiem odkształcenia poprzecznego do odkształcenia wzdłużnego (liczbą Poissona) oraz gęstością ośrodka.

W metodzie tej moduł Younga oblicza się za pomocą równania (3.10) oraz zależności (3.11) [139–142].

$$E = \frac{V_L^2 \cdot \rho(1+\nu)(1-2\nu)}{1-\nu} \tag{3.10}$$

$$\nu = \frac{1 - 2 * (V_T/V_L)^2}{2 - 2 * (V_T/V_L)^2} \tag{3.11}$$

gdzie:

E - moduł Younga, [Pa];

V_L - prędkość fali ultradźwiękowej, [m·s^{-1}];

V_T -prędkość ścinania (poprzeczna);

ρ – gęstość, [kg·m^{-3}];

ν – liczba Poissona.

Pomiary wykonano w 5 powtórzeniach dla materiału z każdej temperatury druku.

3.10.2 Technika wzbudzania impulsowego (IET)

Badanie IET polega na analizie drgań danego materiału po wzbudzeniu impulsowym przez układ mechaniczny. Charakterystyczne dla materiału częstotliwości rezonansowe związane są z jego sztywnością, masą i geometrią. Z kolei tłumienie drgań materiału jest miarą zmniejszenia się amplitudy w wyniku pochłaniania energii przez układ. W przypadku obiektów o standardowych kształtach, takich jak pręty lub dyski sposób i dokładna metodyka badań IET są opisane w normach: ASTM E 1876, ISO 12680-1.

Pomiar stałych sprężystości z wykorzystaniem techniki wzbudzania impulsowego IET wykonano na próbkach w kształcie prostopadłościanu o wymiarach 35x80x4 mm z wykorzystaniem aparatury badawczej RFDA HT1050. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono moduł Younga w oparciu o zależność empiryczną (3.12) [143–145].

$$E = 0{,}9465 \cdot \left(\frac{m f_f^2}{b}\right) \cdot \left(\frac{L^3}{t^3}\right) \cdot T \tag{3.12}$$

gdzie:

E – moduł Younga, [Pa];

m – masa próbki, [g];

b – szerokość próbki, [mm];

L – długość próbki, [mm];

t – grubość próbki, [mm];

f_f – częstotliwość rezonansowa próbki;

T – współczynnik korygujący dla trybu zginania uwzględniający skończoną grubość i długość próbki, współczynnik Poissona itp.

$$T = 1 + 6{,}585 \cdot (1 + 0{,}0752v + 0{,}8109v^2) \cdot \left(\frac{t}{L}\right)^2 - 0{,}868 \cdot \left(\frac{t}{L}\right)^4 - \left[\frac{8{,}340 \cdot (1 + 0{,}2023v + 2{,}173v^2) \cdot \left(\frac{t}{L}\right)^4}{1 + 6{,}338 \cdot (0{,}1408v + 1{,}536v^2) \cdot \left(\frac{t}{L}\right)^2}\right]$$

Pomiary wykonano w 5 powtórzeniach dla materiału z każdej temperatury druku. Należy podkreślić, że w metodzie tej wzbudzamy drgania całej objętości badanego materiału i analizujemy częstotliwość rezonansową drgania całego badanego elementu. W konsekwencji tego otrzymujemy uśrednioną wartość modułu Younga niezależną od anizotropii strukturalnej badanego materiału.

3.10.3 Próba udarności

Zdolności materiału do przenoszenia obciążeń dynamicznych zbadano w oparciu o próbę udarności Charpy'ego. Badanie polegało na wyznaczeniu strat pracy młota powstających w wyniku złamania znormalizowanej próbki z karbem w kształcie litery V.

Wymiary próbki wynosiły odpowiednio: długość 80±0,2 mm, szerokość 10±0,2 mm, grubość 4±0,1 mm. Próbka była podparta na obu końcach z karbem ustawionym po przeciwnej stronie względem miejsca uderzenia młota. Badanie przeprowadzono zgodnie z normą BS EN ISO 179-1:2010 [146] na młocie wahadłowym o maksymalnej energii 25 J (Rys. 3.10). Młot spadając z położenia początkowego o wysokości H do najniższego

położenia osiąga w nim maksymalną prędkość. W tym położeniu młot ma największą energię kinetyczną.

Energia potencjalna młota w położeniu początkowym „1" wynosi (3.13):

$$E_1 = GH \tag{3.13}$$

Energia potencjalna młota w położeniu najdalszym po złamaniu „2" wynosi (3.14):

$$E_2 = GH_1 \tag{3.14}$$

Praca potrzebna do złamania próbki jest określana jako różnica energii potencjalnych młota przy złamaniu próbki (3.15).

$$E_u = E_1 - E_2 = G(H - H_1)$$
$$H = R + R\cos(180 - \alpha) = R(1 - \cos\alpha)$$
$$H_1 = R(1 - \cos\beta)$$
$$E_u = G(H - H_1) = GR(\cos\beta - \cos\alpha)\ [J]$$
$$KCV = \frac{E_u}{S}\left[\frac{J}{mm^2}\right] \tag{3.15}$$

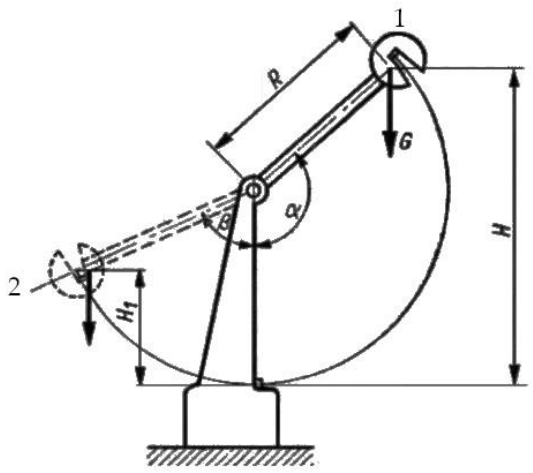
gdzie:

G – ciężar wahadła młota sprowadzonym do środka zetknięcia młota z próbką, [N];

R – długość ramienia młota, [m];

KCV – udarność, [J·mm^{-2}];

S – pole przekroju próbki w miejscu karbu, [mm^2];



Rys. 3.10. Schemat młota do próby udarności Charpy'ego.

Pomiary wykonano w 10 powtórzeniach dla materiału z każdej temperatury druku. Próbki do badań losowano bezpowrotnie z grupy badawczej 20 próbek.

3.10.4 Badania twardości

Badania twardości przeprowadzono sposobem Brinella z wykorzystaniem twardościomierza „Innovatest Nexus 703A" z wgłębnikiem o średnicy ϕ=2.5 mm pod obciążeniem głównym F=358 N oddziałującym przez 15s. Próbki do badań wytworzono w temperaturach druku z zakresu 180÷230°C, co 10°C. Na każdą temperaturę przypadało po 18 cylindrycznych próbek. Wymiary próbek do badań ustalono na podstawie normy ISO 2039-1:2003 [147], zgodnie z którą przyjęto minimalną grubość równą 10 mm, natomiast średnica była równa ϕ=30 mm. Pomiary wykonano w 30 powtórzeniach dla każdej próbki. Próbki do badań losowano bezpowrotnie z grupy badawczej, gdzie na każdej pojedynczej próbce wykonywano po 2 pomiary.

3.11 Badanie struktury geometrycznej powierzchni (SGP) w mikroskali

3.11.1 Pomiary chropowatości

W celu scharakteryzowania struktury powierzchni oraz wpływu na nią temperatury procesu druku, przeprowadzono analizę SGP w mikroskali. Wykonano ją w oparciu o normę PN-ISO 3274 (1998) [148]. Wykorzystano do tego celu profilometr Mitutoyo Surftest SJ-210 z igłą pomiarową o kącie wierzchołkowym 60° i promieniu zaokrąglenia 2 μm. Długość pomiarowa (l_n) składała się z pięciu odcinków elementarnych o długości Lc = 0,8 mm. Przykład zarejestrowanego profilu powierzchni pokazano na rysunku 3.11. W oparciu o normy badawcze: PN-EN ISO 4287: 1997 i PN-EN ISO 13565-2: 1999 [149,150] i otrzymane wyniki pomiarów wyznaczono parametry amplitudowe struktury powierzchni takie jak: *Ra, Rq, Rz*, które opisują wzory 3.16÷3.18.

Ra – Średnia arytmetyczna wysokości powierzchni wartości rzędnych Z(x) wewnątrz odcinka elementarnego (3.16).

$$Ra = \frac{1}{l}\int_0^l |Z(x)|\,dx \tag{3.16}$$

Rq – Średnia kwadratowa wysokości powierzchni (odcinków wysokości) na odcinku elementarnym. Jest równa statystycznemu odchyleniu Y. Wpływ mają pojedyncze wysokie wzniesienia lub wgłębienia (3.17).

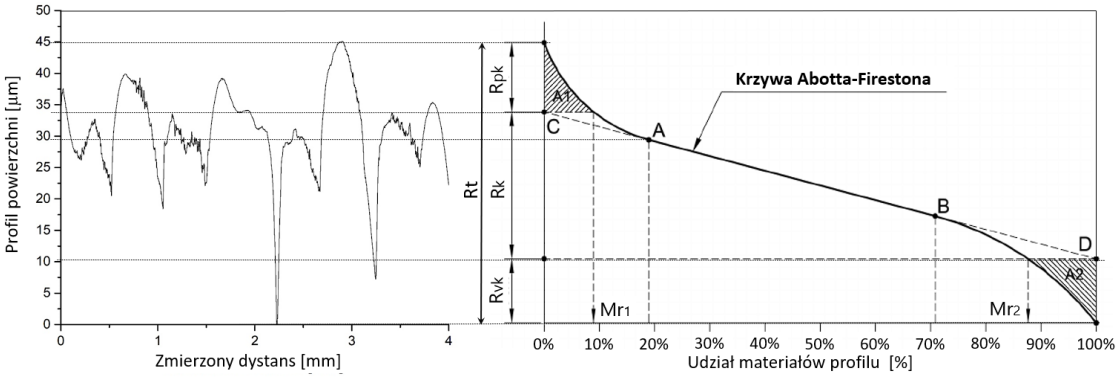
$$Rq = \sqrt{\frac{1}{l}\int_0^l |Z^2(x)|\,dx} \tag{3.17}$$

Rz – Najwyższa wysokość powierzchni: suma wysokości najwyższego wzniesienia profilu i głębokości najniższego wgłębienia (3.18).

$$Rz = \max(z) + \min(|z|) \tag{3.18}$$

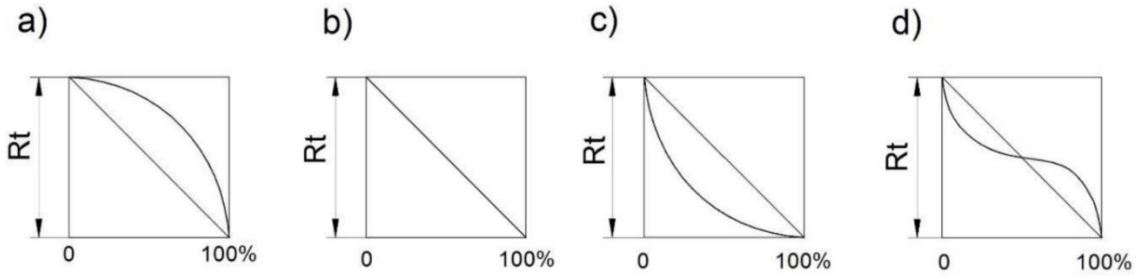
3.11.2 Właściwości funkcjonalne

Właściwości funkcjonalne powierzchni oceniono w oparciu o krzywe nośności, nazywane również krzywymi Abbotta-Firestone (A-F)[31,151,152]. Przedstawiają one procentowy udział materiałowy na różnych wysokościach profilu powierzchni (Rys. 3.11). Na wyznaczonych krzywych udziału materiałowego określono parametry charakterystyczne takie jak *Rpk, Rvk, Rk, Mr1, Mr2*.



Rys. 3.11. Profil topografi powierzchni i odpowiadająca mu krzywa Abbotta-Firestone Gdzie: R_t – całkowita wysokość profilu powierzchni, R_{pk} – zredukowana wysokość pików nieposiadających właściwości nośnych, R_k – wysokość rdzenia chropowatości, charakteryzująca właściwości nośne powierzchni, R_{vk} – zredukowana głębokość dolin, charakteryzująca zdolność powierzchni do przetrzymywania płynów, Mr1, Mr2 – procentowy udział materiałowy frakcji dolnych i górnych [31].

Krzywa Abbotta – Firestona określa udział materiałowy profilu i jest krzywą przedstawiającą frakcje wysokości, których udział wysokości przypisywany jest do poziomu odcięcia wysokości profilu. W zależności od struktury powierzchni profilu, krzywa udziału materiałowego może przybrać różną postać. Jak pokazano na rysunku 3.12 rozróżnia się następujące krzywe udziału materiałowego: progresywne, proporcjonalne, degresywne i mieszane (degresywno-progresywne, progresywno-degresywne, proporcjonalno-degresywne itp.[153].



Rys. 3.12. Rodzaje krzywych udziału materiałowego profilu: a) progresywna, b) proporcjonalna, c) degresywna, d) degresywno-progresywna (przykład mieszanej) [153].

Kształt krzywej udziału materiałowego profilu może zostać wykorzystany do określania potencjalnej odporności powierzchni na zużycie tribologiczne. Na przykład progresywna krzywa udziału sugeruje, że badana powierzchnia ma „zaokrąglone" wzniesienia mikronierówności i jest znacznie odporniejsza na zużycie niż powierzchnia o degresywnym kształcie krzywych. Krzywą udziału materiałowego opisuje się w oparciu o trzy główne poziomy wysokości: obszar wzniesień profilu, obszar rdzenia profilu, obszar wgłębień profilu [153,154].

3.11.3 Analiza fraktalna metodą funkcji struktury

Zarejestrowane profile topografii badanych powierzchni poddano analizie metodą funkcji struktury $S(\Delta x)$ opisanej wzorem (3.19), Przedstawia ona zależności wertykalne między dwoma punktami profilu powierzchni odległymi od siebie o wektor Δx [155]. Przykładowy przebieg funkcji $S(\Delta x)$ oraz odpowiadający jej profil topografii powierzchni pokazano na rysunku 3.13. Analiza przebiegu $S(\Delta x)$ pozwala na wyznaczenie wymiaru fraktalnego (D) oraz długości progowej τ_c (ang. corner frequency) w zakresie której, profil powierzchni wykazuje właściwości fraktalne[31,156,157]. W przypadku profilu wartość wymiaru fraktalnego zawiera się w granicach $1<D<2$, przy czym 1 odpowiada linii prostej, natomiast 2 ekstremalnie rozwiniętej, czyli składającej się z nieskończenie wielu części składowych.

$$S(\Delta x) = \langle |h(x) - h(x + \Delta x)|^2 \rangle \tag{3.19}$$

gdzie:

h(x) – wysokość profilu w punkcie o odcinku x,

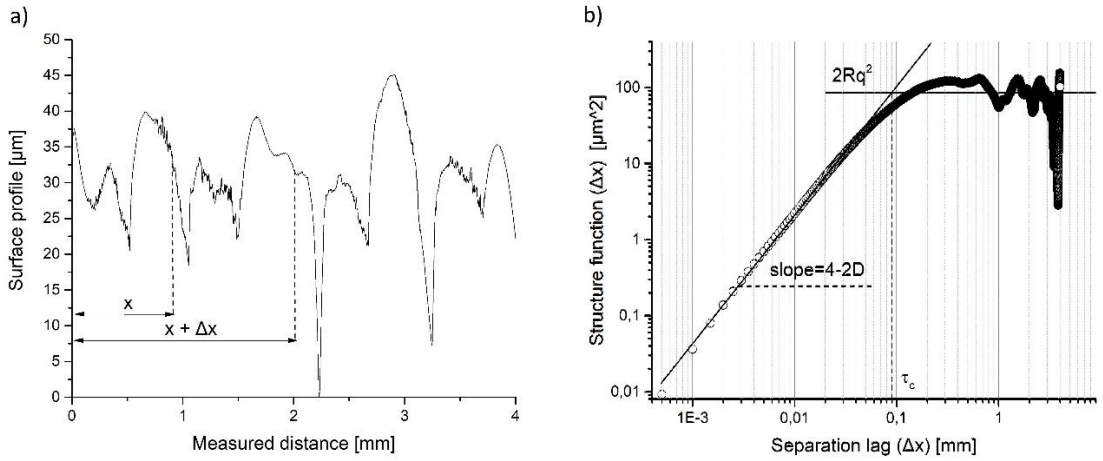
Δx – odległość między dwoma punktami profilu,

< > - oznacza wartość średnią.

Zgodnie z tym, co wykazano w pracy [155] na gruncie geometrii fraktalnej dla powierzchni ciał stałych funkcja struktury przyjmuje postać (3.20):

$$S(\Delta x) = CL^{2(D-1)}\Delta x^{(4-2D)} \tag{3.20}$$

W którym *C* jest wartością stałą, $L^{2(D-1)}$ jest topotezą profilu powierzchni, zaś *D* jest wymiarem fraktalnym.



Rys. 3.13. Profil topografii powierzchni (a) i odpowiadający mu przebieg funkcji struktury S(Δx)(b) [31].

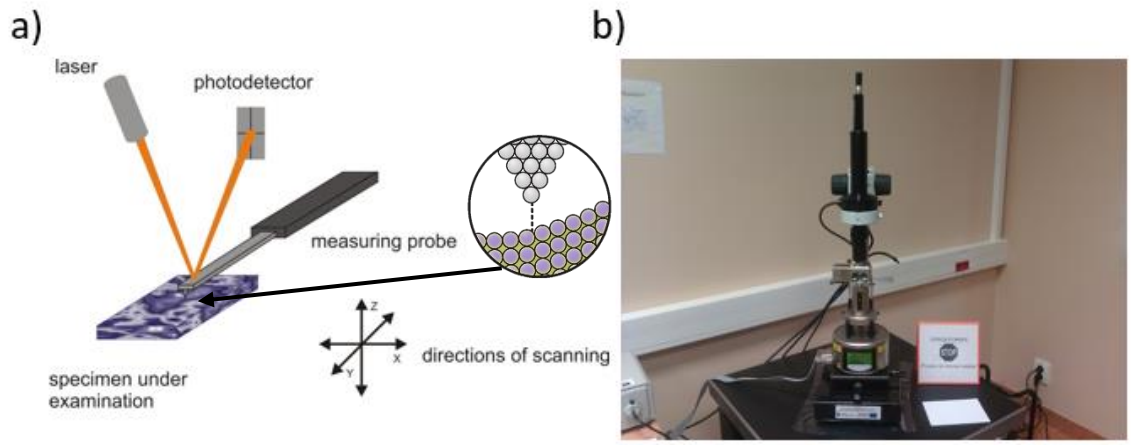
Jak można zauważyć na rysunku 3.13b funkcja S(Δx) po przekroczeniu wartości długości progowej (τ_c) dąży do ustalenia swojej wartości, która jest równa $2R_q^2$. Wyznacza ona także granicę odseparowującą sygnał krótkofalowy od długofalowego [158].

3.12 Badanie metodą mikroskopii sił atomowych (AFM)

Nanostrukturę wydruków zbadano z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych SPM (Multimode 8-AM (Bruker)) (Rys.3.14. b). Próbki analizowano i obrazowano w trybie półkontaktowym (z ang. semi-contact / tapping mode), z sondą ScanAsyst-Air SPM. Dane sondy zestawiono w tabeli 3.3, natomiast schemat pracy mikroskopu przedstawiono na rysunku 3.14.

Tab. 3.3. Parametry sondy skanującej (ang. cantilever)

Parametr Sondy	Wartość
Promień ostrza końcówki igły	2 [nm]
Długość belki	115 [µm]
Sprężystości belki sondy	0,4 [N/m]
Szerokość belki sondy	25 [µm]
Częstotliwość rezonansowa belki	70 [kHz]



Rys. 3.14. Schemat układu pomiarowego(a); zdjęcie mikroskopu (b) [157].

Podczas pomiarów zarejestrowano i następnie analizowano sygnały: topografii powierzchni (ang. height), rozkład sił adhezji, rozkład wartości zredukowanego moduł Younga który wyznaczono zgodnie z modelem Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) [159]. Według literatury głównymi modelami analizy macierzy AFM, jest model Herteza [159], model Johnsona, Kendalla and Robertsa (JKR) [160] oraz model DMT. Modele DMT i JKR uwzględniają siłę adhezji między powierzchnią próbki oraz sondą AFM. Model JKR stosuje się do miękkich próbek i dużych sił adhezji, natomiast model DMT jest używany do sztywniejszych próbek i średniej wartości adhezji. Wszystkie te modele są zależne od powierzchni styku między sondą a powierzchnią próbki [159].

Wartość zredukowanego modułu Younga (E^*), wyznaczono na podstawie wzoru (3.21) [161–165].

$$\frac{1}{E^*} = \frac{3}{4}\left(\frac{1-v_1^2}{E_1} + \frac{1-v_2^2}{E_2}\right) \tag{3.21}$$

gdzie:

v_1, v_2 – współczynnik Poissona sondy i materiału,

E_1, E_2 – moduł Younga sondy i badanego materiału,

Rozdzielczość pomiarowa skanowanej powierzchni wynosiła 256×256, z krokiem pomiarowym 1,96 nm, co przekłada się na powierzchnię skanowania 499,8×499,8 µm.

W stosowanym półkontaktowym trybie pracy, końcówka belki sondy wykonuje ruch drgający nad powierzchnią próbki. Ruch ten wymuszany jest przez kryształ piezoelektryczny, który powoduje drgania wspornika w kierunku pionowym, z częstotliwością bliską rezonansowej. Układ sprzężenia zwrotnego zapewnia stałą amplitudę drgań. Gdy końcówka przechodzi nad zagłębieniem na powierzchni, wspornik

ma większy zakres ruchu drgań, co prowadzi do zwiększenia amplitudy. Analogicznie, amplituda maleje, gdy końcówka przesuwa się nad wypukłością. Zmiany amplitudy drgań pozwalają na identyfikację i pomiar cech powierzchni. Tryb ten jest odpowiedni dla delikatnych i miękkich próbek, które mogłyby zostać łatwo uszkodzone przez siły ścinające lub adhezyjne stosowane w innych modach. Takie próbki mogą być miękkimi filmami na twardych podłożach. Ostrze sondy pomiarowej (Rys. 3.15A) wchodzi w kontakt z badaną powierzchnią w obszarze wysokości osi z rzędu kilku angstremów, co powoduje ugięcie – będące wynikiem oddziaływania sił Van der Waals'a (FVDW). Podczas pracy mikroskopu w trybie TM (tapping mode) sonda wykonuje ruch drgający w płaszczyźnie skanowania XY (Rys.3.14A) [157,166].

Pozwala to na analityczne powiązanie przesunięcia fazowego z energią rozpraszaną w interakcji końcówka-próbka (3.22) [165,167–169].

$$sin\psi = \left(\frac{\omega}{\omega_0}\,\frac{A}{A_0}\right) + \frac{QE_D}{\pi kA\,A_0} \tag{3.22}$$

gdzie:

ψ – kąt fazowy,

ω/ω_0 – częstotliwość robocza/częstotliwość rezonansowa;

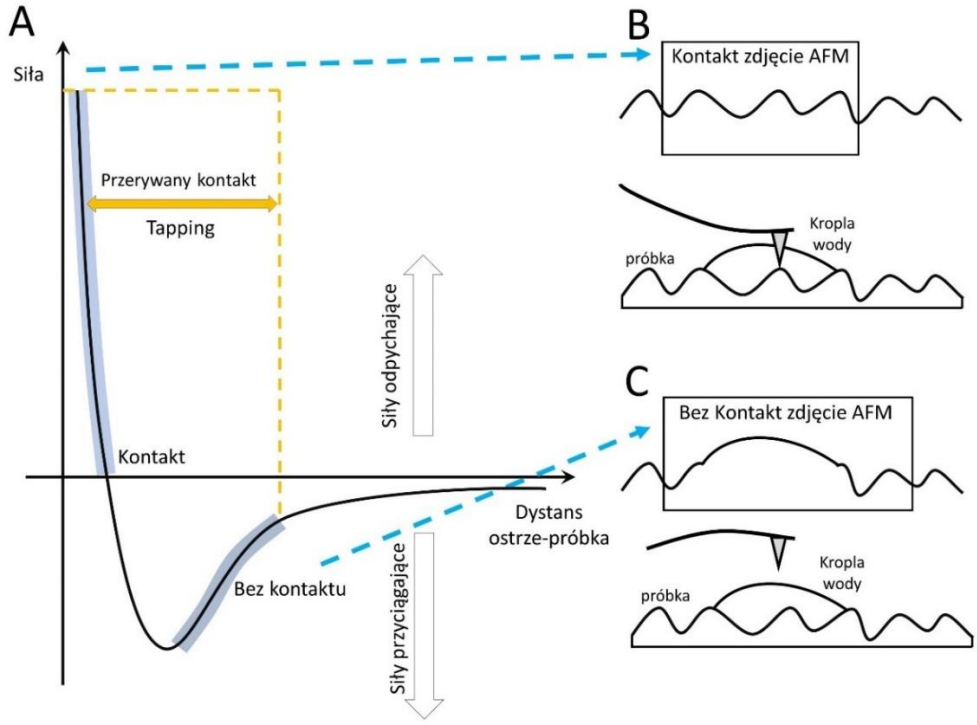
A/A_0 – amplituda wartości zadanej/wolna amplituda;

Q – współczynnik jakości;

E_D – energia rozpraszania;

k – stała sprężystości belki.

Ruchy dźwigienki sondy spowodowane mikroreliefem rejestrowane są za pomocą ugiętej wiązki lasera padającej na fotodetektor. Pozwala to na utworzenie macierzy punktów odpowiadającej mapie analizowanej powierzchni [161,166,170]. Mikroskop sił atomowych może pracować w różnych trybach, w zależności od tego w jakim zakresie odziaływania sił pracuje sonda. Zależnie od trybu pracy aparatury, skanowane są siły przyciągania lub odpychania pomiędzy ostrzem pomiarowym a powietrznią próbki (Rys. 3.15). Siły przyciągania są siłami dalekiego zasięgu, ich pomiar odbywa się w trybie bezkontaktowym (ang. non-contact mode), zaś siły odpychania mierzone są w trybie kontaktowym (ang. contact mode) [157,161,171,172] (Rys. 3.15).



Rys. 3.15. Zmiany siły, a odległość ostrze-próbka w różnych trybach pracy AFM, odległość międzyatomowa i schemat prowadzenia badań w trybie pracy (A); kontaktowym(B); bezkontaktowym(C).

3.12.1 Normalizacja powierzchni

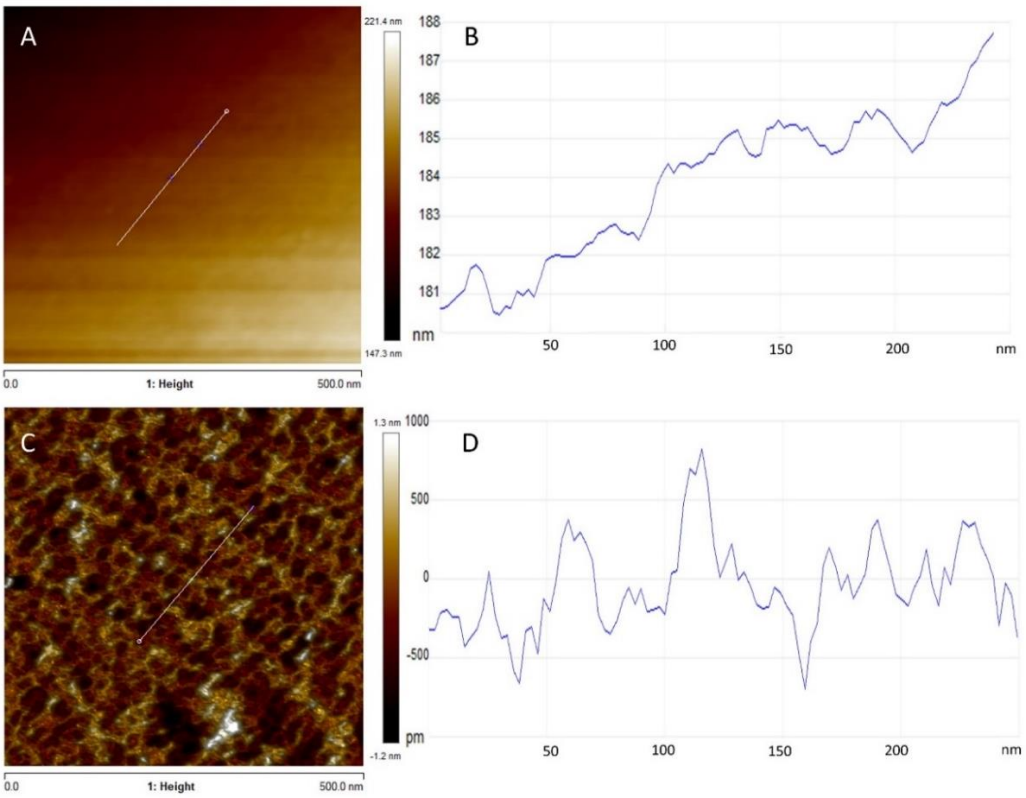
Podstawową operacją wykonywaną podczas analizy wyników badań uzyskanych metodą *Mikroskopii Sond Skanujących* (*SPM – ang: Scanning Probe Microscopy)* jest normalizacja powierzchni. W sensie graficznym jest to wypoziomowanie profilu, tzn. odjęcie od zarejestrowanych danych $\eta(x,y)$ zmierzonej powierzchni, np. płaszczyzny średniej, której model dopasowania opisywany jest metodą najmniejszych kwadratów. Elementy macierzy danych przyjmują wówczas wartości wg poniższej zależności (3.23):

$$z(x,y) = \eta(x,y) - (a + bx + cy) \tag{3.23}$$

gdzie:

a, b i c - współczynniki płaszczyzny średniej.

Po wykonaniu powyższych operacji otrzymuje się tzw. „powierzchnię resztkową”. Rysunek 3.16 przedstawia strukturę polilaktydu przed normalizacją powierzchni i po jej zastosowaniu. Funkcja normalizacji skanowanej powierzchni usuwa falistość wynikającą z niedoskonałości przyrządu pomiarowego oraz złego wypoziomowania sondy mikroskopu względem powierzchni próbki. Implementacja opisywanej procedury wprowadza korektę rzeczywistych wartości macierzy powierzchni reprezentującej badany obszar. Można również powiedzieć, zostają usunięte „błędy grube”.



Rys. 3.16. Struktura przetworzonego termicznie polilaktydu (A); mikrografia AFM i profil przekroju przed normalizacją (B); mikrografia AFM (C); profil przekroju po normalizacji (D).

Zarejestrowane profile powierzchni zostały poddane analizie numerycznej w ujęciu fraktalnym metodą funkcji struktury S (Δx). Analizy te opisano w podrozdziale 4.2.

Analizę struktury geometrycznej powierzchni (SGP) w nanoskali wykonano w oparciu o normę EN ISO 25178-2:2012 [173], gdzie z zarejestrowanych danych AFM uzyskano macierz wysokości profilu powierzchni. Na ich podstawie wyznaczono parametry charakterystyczne struktury powierzchni:

Sq – Średnia kwadratowa wysokości powierzchni, która jest równa statystycznemu odchyleniu Y. Wpływ mają pojedyncze wysokie wzniesienia lub wgłębienia wyznaczone zgodnie ze wzorem (3.24).

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{A}\iint_A z^2\,(x,y)dxdy} \tag{3.24}$$

Sa – Średnia arytmetyczna wysokości powierzchni wartości rzędnych Z(x) wyznaczoną zgodnie ze wzorem (3.25).

$$S_a = \frac{1}{A}\iint_A |z(x,y)|dxdy \tag{3.25}$$

Sz – Najwyższa wysokość powierzchni ograniczoną skalą: równą wysokości najwyższego wzniesienia profilu i głębokości najniższego wgłębienia (3.26).

$$S_z = \mathrm{Z}_{(x,y)max} - \mathrm{Z}_{(x,y)min} \tag{3.26}$$

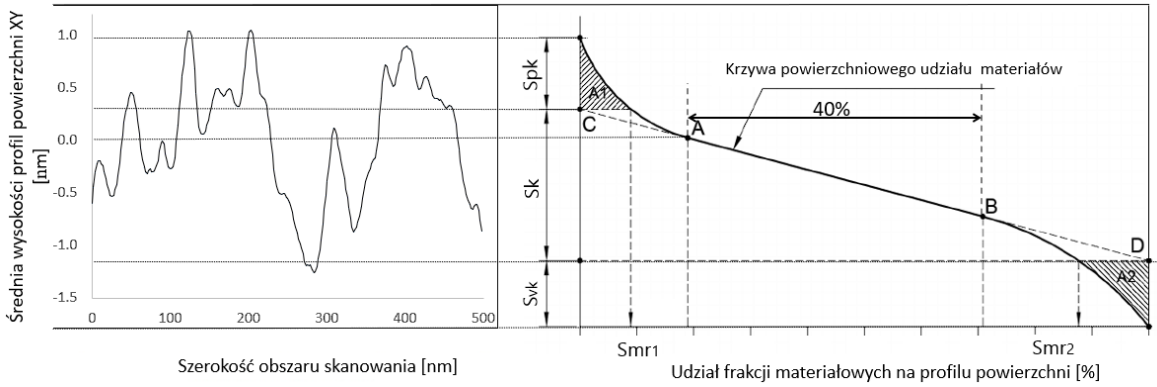
Właściwości funkcjonalne powierzchni oceniono na podstawie krzywych nośności, nazywanych również krzywymi Abbotta-Firestone (A-F) [31,152,173,174]. Przedstawiają one procentowy udział materiałowy na różnych wysokościach profilu powierzchni (Rys. 3.17). Z funkcji A-F wyznaczono parametry charakterystyczne takie jak:

S_{pk} – zredukowaną wysokość pików nieposiadających właściwości nośnych,

S_k – wysokość rdzenia chropowatości, charakteryzująca właściwości nośne powierzchni,

S_{vk} – zredukowaną głębokość dolin, charakteryzująca zdolność powierzchni do przetrzymywania płynów,

Smr1, Smr2 – procentowy udział materiałowy frakcji dolnych i górnych.



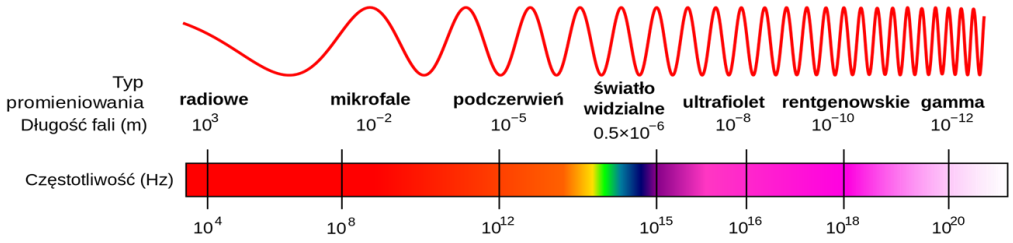
Rys. 3.17. Przykład krzywej powierzchniowego udziału materiałowego.

Do wykreślania krzywych A-F wykorzystano program Bruker NanoScope Analysis v1.80.

3.13 Badania metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD)

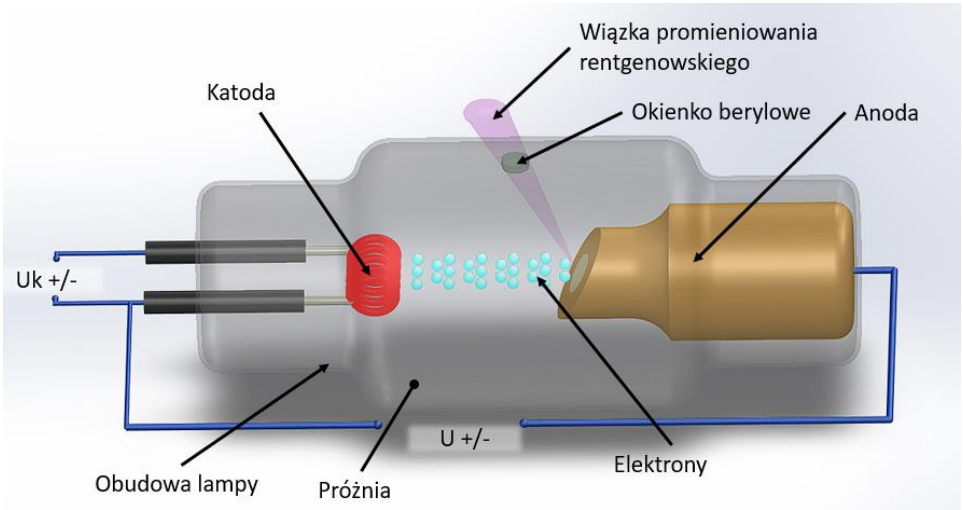
Promieniowanie rentgenowskie zostało odkryte w 1895 roku przez Wilhelma Conrada Röntgena, późniejszego laureata nagrody Nobla i obecnie znalazło zastosowanie w wielu powszechnie stosowanych urządzeniach diagnostycznych i badawczych. W niniejszej pracy szczególną uwagę poświecono zjawisku dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) bez której nie można pozyskać informacji o budowie krystalicznej i składzie fazowym materiałów. Metoda XRD opiera się na zjawisku dyfrakcji charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego na strukturach

periodycznych tworzących strukturę makroelementu. Jest to rodzaj fali elektromagnetycznej o długości mieszczącej się w zakresie od 0,01÷10 nm, co odpowiada energii fotonów równą 124 eV [175,176]. Dolna granica energii przechodzi płynnie w zakres promieniowania gamma, co przedstawia poglądowy Rys. 3.18



Rys. 3.18. Długości fal dla poszczególnych rodzajów promieniowania.

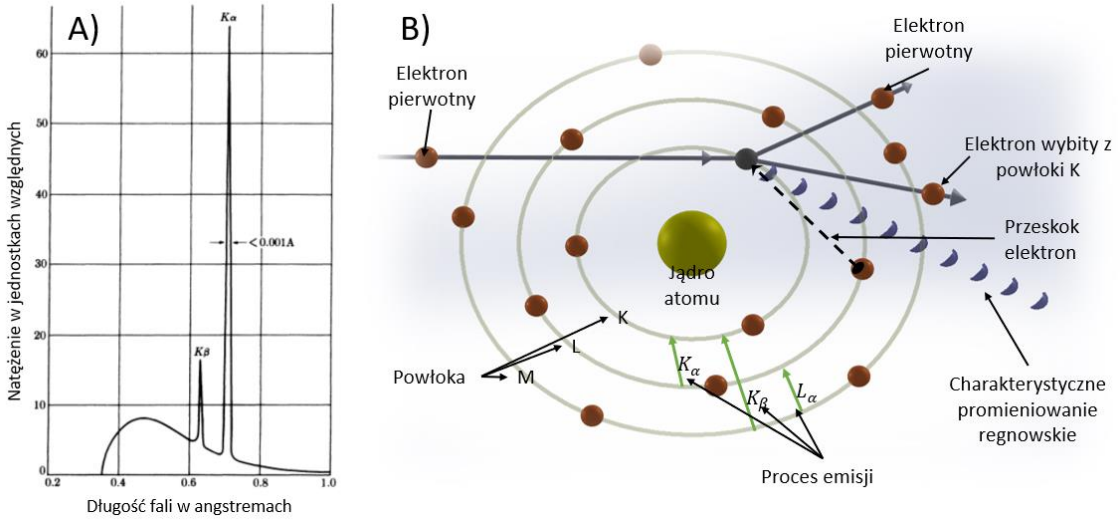
Promieniowanie rentgenowskie może być otrzymywane przez dwa rodzaje źródeł: lampy rentgenowskie i synchrotrony. Obecnie najpowszechniejszym i stosowanym w aparaturze badawczej jest system oparty na lampach rentgenowskich. Ideowy schemat lampy rentgenowskiej instalowanej w dyfraktometrach XRD przedstawiono na rysunku 3.19.



Rys. 3.19 Ideowy schemat budowy lampy rentgenowskiej; gdzie U – napięcie zasilające lampę; Uk – napięcie katodowe.

Budowę układu stanowi szklana obudowa będącą osłoną dla umiejscowionej w niej katody i anody. Katoda przyjmuje kształt spirali zbliżonej kształtem do tej spotykanej w żarówkach żarowych. Tworzy ją materiał o niskiej elektronowej pracy wyjścia. Do katody przyłożone jest napięcie od kilkunastu do kilkudziesięciu kilowoltów, co wpływa na wywołanie procesu emisji elektronów, które to na skutek działania silnego pola elektrycznego generowanego poprzez przyłożenie wysokiego napięcia kilkudziesięciu kilowoltów pomiędzy anodą a katodą są przyspieszane. Wskutek czego wyemitowane

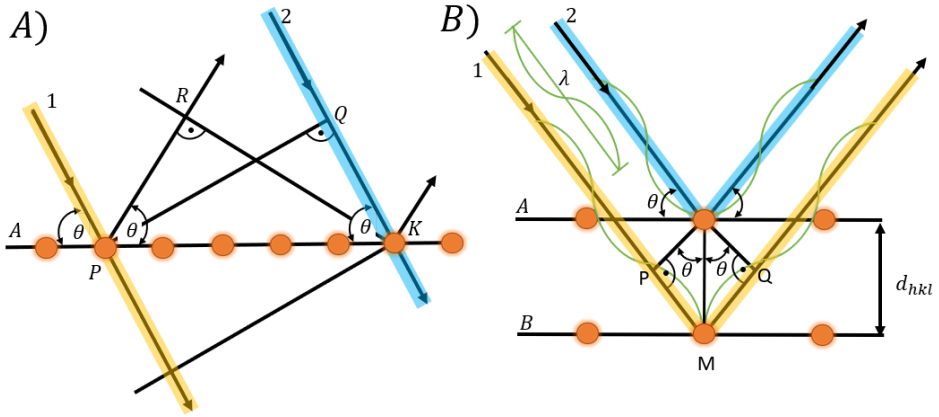
elektrony podążają w kierunku anody, na której są gwałtownie wyhamowane w kontakcie z atomami tworzonymi anodę. Podczas procesu hamowania (uderzania) elektronów część ich energii zostaje przekształcona na promieniowanie rentgenowskie. Wskutek czego wyemitowane są dwa rodzaje promieniowania rentgenowskiego. Promieniowanie pochodzące od gwałtownego hamowania elektronów tworzące tak zwane widmo ciągłe oraz promieniowanie charakterystyczne. Promieniowanie charakterystyczne emitowane jest z materiałów tworzącego anodę. Długość jego fali uzależniona jest zarówno od rodzaju materiału jak i od procesów zachodzących na powłokach elektronowych atomów anody. Elektrony pierwotne tworzące wiązkę emitowana z katody, podczas zderzenia z materiałem anody mogą „wybijać" elektrony z powłok atomów anody na których powstają luki, a atomy przechodzą wówczas w stan wzbudzony. Powstała luka zostaje szybko zapełniona przez elektron będący na dalszej względem jadra powłoce elektronowej o wyższym poziomie energetycznym. Przejście elektronu z poziomu energetycznie wyższego na niższy wiąże się z „utratą" części jego energii, którą wypromieniowuje w postaci kwantów promieniowania charakterystycznego. W zależności od powłoki, z której następuje przejście elektronu na powłokę z powstałą „luką" emitowane są fale różnych serii o właściwej dla siebie długości fali. Schematyczne odwzorowanie procesu emisji charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego pokazano na rysunku 3.20.



Rys. 3.20. Piki widma promieniowania charakterystycznego na tle widma ciągłego pochodzących od promieniowania charakterystycznego anody molibdenowej przy napięciu 35 kV (A); emisja charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego atomu (B).

Promienie rentgenowskie padające na powierzchnię badanego materiału wnikają na pewną głębokość $t = 3{,}4539\frac{sin\theta}{\mu}$, która zależy od współczynnika absorbcji liniowej

(μ) oraz kąta odbłysku θ, jaki tworzy wiązka padająca z płaszczyznami krystalograficznymi [177]. Jeżeli w odległości międzypłaszczyznowej (d_{hkl}) kryształu zostanie zawarta pewna krotność (n) długości fali (λ) promieni regnowskich to promienie te ulegają dyfrakcji na atomach tworzących płaszczyznę, a cała wiązka ugięta ulegnie wzmocnieniu. Zależność tę opisuje prawo Bragga, którego postać geometryczną przedstawiono na rysunku 3.21i opisano wzorem (3.27) [175,178].



Rys. 3.21. Kierunek odbicia monochromatycznych promieni rentgenowskich: od jednej płaszczyzny krystalicznej (A); od równoległej płaszczyzn krystalicznych (hkl) *(B)* [178].

Warunek wzmocnienia wiązki zostanie spełniony w przypadku, gdy w różnicy dróg ΔS przebytych przez poszczególne promienie zostanie zamknięta pewna krotność (n) długości fali (3.27):

$$\Delta S = PM + MQ = n\lambda$$
$$PM = d_{hkl} * \sin(\Theta)$$
$$MQ = d_{hkl} * \sin(\Theta)$$
$$n\lambda = 2d_{hkl} * \sin(\Theta) \qquad (3.27)$$

gdzie:

d_{hkl} - odległości międzypłaszczyznowa;

n- krotność długości fali.

Porównując geometrię odbicia promieni, świetlnych i rentgenowskich należy zwrócić uwagę na to, że promień świetlny odbija się od powierzchni kryształu, natomiast promień rentgenowski, dzięki swej przenikalności związanej z odpowiednią długością fali będzie odbijał się od wielkiej liczby równoległych płaszczyzn krystalograficznych należących do rozpatrywanej struktury krystalicznej. Gdyby odbicie promieni rentgenowskich zachodziło tylko od powierzchni ściany reprezentującej powierzchnię kryształu, odbicie promieni świetlnych i rentgenowskich byłoby porównywalne (Rys. 3.21).

3.13.1 Analiza struktury fazowej

Badania strukturalne przeprowadzono na próbkach wybranych losowo z tych samych, które pobrano do innych badań, w tym badań DSC. Badanie to posłużyło do oceny stopnia krystaliczności oraz identyfikacji faz występujących w materiałach krystalicznych. W oparciu o bazę danych XRD wykonano dodatkowe dopasowanie pików bazowych. Pomiary przeprowadzono na dyfraktometrze rentgenowskim firmy Bruker D8 Advance. Zastosowano następujące parametry: zakres kątowy: 2θ = 10°÷70°, krok $\Delta 2\Theta$=0,05°, czas zliczania impulsów w każdym położeniu kątowy próbki: 3s. Zastosowano lampę z anodą Cu o średnio ważonej długości fali $\lambda_{CuK\alpha}$ = 1,54187 Å. Za pomocą oprogramowania EVA obliczano procentowy udział fazy amorficznej i krystalicznej dla każdej próbki. Polegało ono na wyznaczeniu pola powierzchni zajmowanej przez amorficzne tło oraz przez piki pochodzące od fazy krystalicznej, a następnie wyliczenie w oparciu o równanie (3.28) stosunku występujących w materiale faz [179,180]:

$$Xc\ [\%] = \frac{\sum I_{kr}}{\sum I_{kr} + \sum I_{am}} * 100\% \qquad (3.28)$$

gdzie:

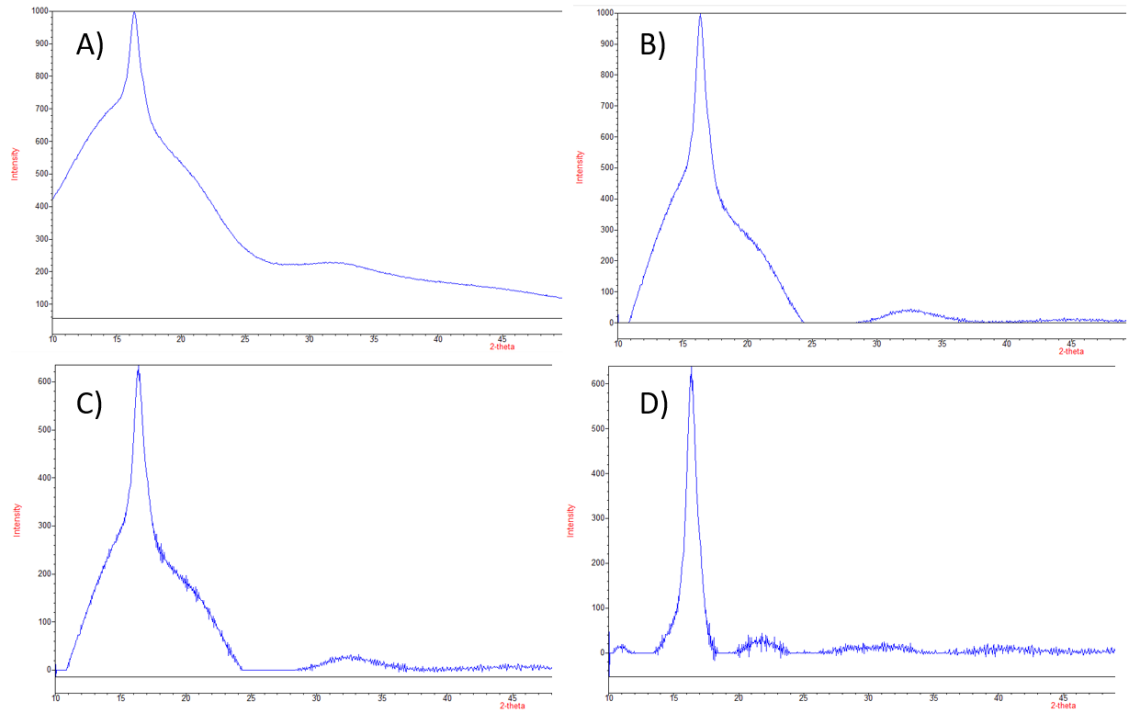
Xc - udział procentowy fazy krystalicznej w materiale [%];

$\sum I_{kr}$-suma intensywności integralnych refleksów pochodzących od fazy krystalicznej;

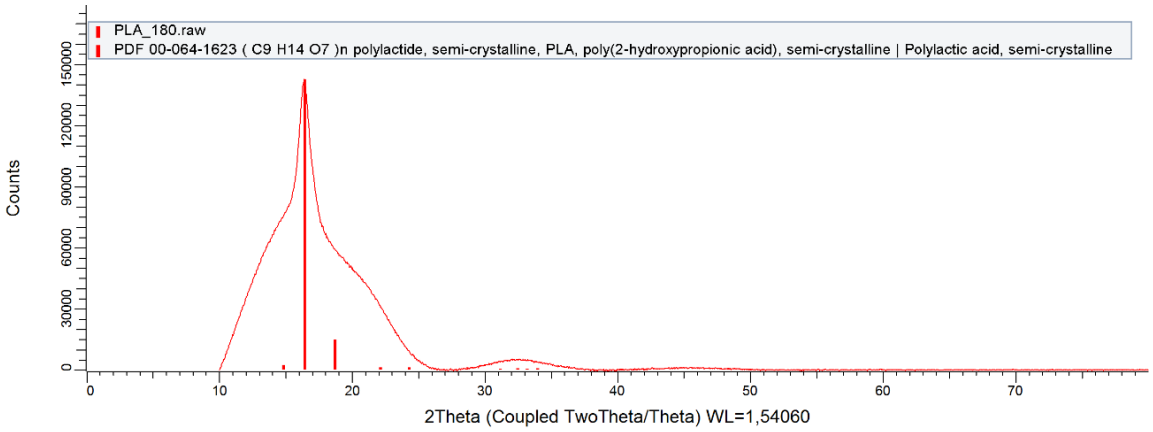
$\sum I_{am}$ - intensywności integralne pochodzące od amorficznego tła.

Zarejestrowane widmo dyfrakcyjne poddano korekcie w programie EVA (Bruker) polegającej na usunięciu udziału natężenia wiązki ugiętej pochodzącej od składowej $K\alpha_2$ o długości $\lambda_{CuKa_2} = 1{,}54426$ Å oraz usunięto tło dyfrakcyjne. Wobec czego do dalszych obliczeń posługiwano się długością fali właściwą dla promieniowania $K_{\alpha 1}$ ($\lambda_{CuK\alpha 1}$=*1,540598 Å*) Przykładowe wyniki z poszczególnych etapów postępowania przedstawiono na rysunku 3.22.

Identyfikację fazową przeprowadzono na podstawie danych zawartych w bazie PDF-2. Badany materiał zidentyfikowano jako polilaktyd o kodzie bazowym PDF 00-064-1623 (Rys. 3.23). Identyfikacji dokonano na podstawie refleksu odpowiadającego odległości międzypłaszczyznowej d_{hkl}=5,5 Å. Następnie wyznaczono wielkość krystalitów w kierunku prostopadłym do płaszczyzny o d_{hkl}=5, 5 Å zgodnie z metodyką opisaną w podrozdziale 3.14.3 i 3.14.4.



Rys. 3.22. Przykład procesu usuwania składowej Ka_2 oraz tła. dyfraktogram bez korekty matematycznej (A); dyfraktogram po usunięciu tła (B); dyfraktogram po usunięciu składowej Ka_2 (C); dyfraktogram uwzgledniający tylko pik krystaliczny materiału (D). (Oprogramowanie: QualX).



Rys. 3.23. Porównane uzyskanego dyfraktogramu z bazą PDF-2 (Oprogramowanie: Bruker EVA).

Dodatkowo na podstawie uzyskanych dyfraktogramach określono wielkości krystalitów oraz ich dyspersji. Wykonano to w oparciu o dwie metody: metodę Scherrera oraz metodę $FW\frac{1}{5}/_{\frac{4}{5}}M$.

3.13.2 Głębokość wnikania wiązki promieniowania rentgenowskiego

W badaniach dyfrakcyjnych bardzo ważną rzeczą jest świadomość tego, że promienie *X* wnikają w badany materiał na pewną skończoną głębokość, a więc

pozyskiwane informacje będą pochodziły tylko z pewnej warstwy o grubości *t*. Jest to istotne zwłaszcza w badaniach np: cienkich warstw, materiałów gradientowych lub po obróbce cieplno-chemicznej.

Głębokość wnikania (t) wiązki promieniowania rentgenowskiego w głąb polilaktydu wyznaczono wg wzoru (3.29) [175,177]. Zależność ta opiera się na założeniu mówiącym o tym, że w badaniach XRD „wiązka promieni wnika w materiał do momentu 1000-krotnego osłabienia jej intensywności"

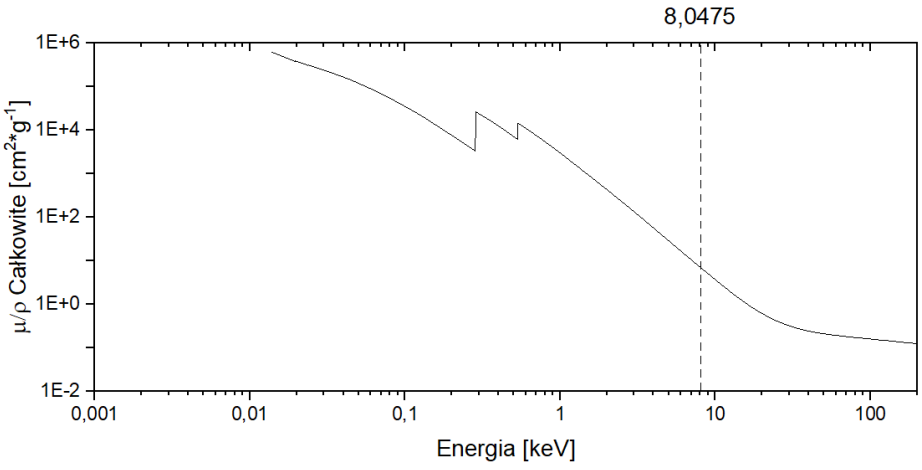
$$t = 3{,}4539\frac{sin\theta}{\mu} \tag{3.29}$$

gdzie: μ jest wartością liniowego współczynnika absorpcji.

Wartość μ zgodnie ze wzorem (3.30) jest sumą iloczynów masowych współczynników absorpcji, gęstości i udziałów masowych wszystkich pierwiastków wchodzących w skład monomeru PLA.

$$\mu = \sum_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i * \rho_i \mu_{mi} \tag{3.30}$$

Wartość $\frac{\mu}{\rho}$ dla PLA odczytano z bazy „https://physics.nist.gov". Dla promieniowania Cu_{Ka1} o energii E_p=8,0475 keV wynosi ono: $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{PLA} \approx 7{,}399187$, co dla gęstości $\rho_{PLA} = 1{,}23\frac{g}{cm^3}$ daje głębokość wnikania od 715÷1066 μm w zakresie skanowanych kątów $2\theta = 10 \div 70°$. Sposób ustalania wartości μ/ρ pokazano na rysunku 3.24.



Rys. 3.24. Krzywa absorbcji promieniowania rentgenowskiego polilaktydu.

3.13.3 Wyznaczanie wielkości krystalitów metodą Scherrera

W metodzie Scherrera wielkość krystalitów wyznaczona jest na podstawie szerokości refleksu dyfrakcyjnego (FWHM) w połowie maximum jego natężenia (Rys. 3.25). Opisuje to równanie (3.31).

$$FWHM_{hkl} = \frac{K\lambda}{D_{hkl} * \cos{(\Theta)_{hkl}}} \tag{3.31}$$

gdzie:

$_{hkl}$ – indeksy Millera,

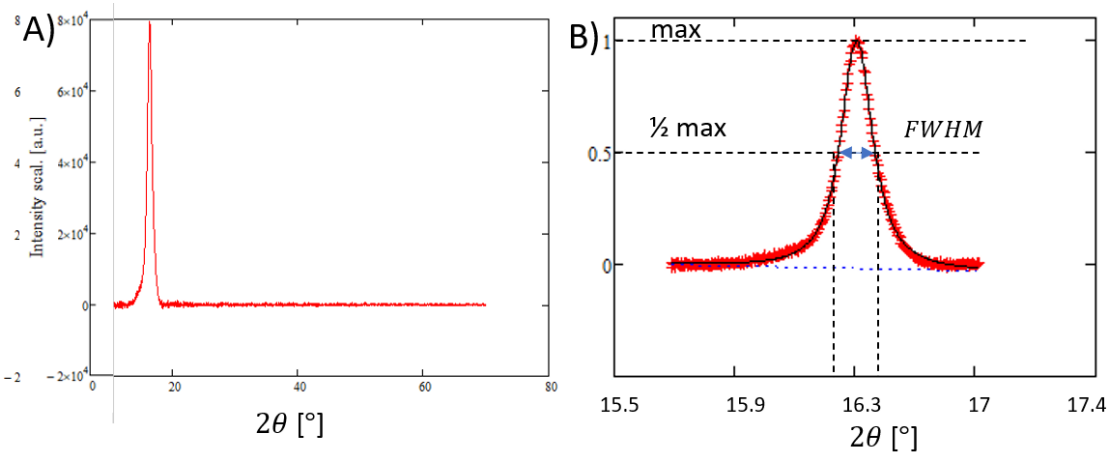
$FWHM$ – szerokość refleksu dyfrakcyjnego w połowie maksimum natężenia promieniowania, [rad];

K – stała Scherrera (=0,9) [181];

λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego, [Å];

D_{hkl} – średni wymiar krystalitów w kierunku prostopadłym do płaszczyzn ($_{hkl}$) [Å];

Θ_{hkl} – kąt odbłysku między promieniem padającym, a płaszczyznami o indeksie ($_{hkl}$).



Rys. 3.25. Przykład piku w skali intensywności A) przed normalizacją B) po normalizacji do skali jedności.

3.13.4 Wyznaczanie wielkości krystalitów metodą FW 1/5 / 4/5 M

Metoda $FW\frac{1}{5}/\frac{4}{5}M$, wyznaczania wielkości krystalitów została opracowana przez R. Pielaszka i jest ona zmodyfikowaną metodą Scherrera [182]. Stosowano ją z powodzeniem między innymi w pracach takich autorów jak Pankratov i in., Kumara i in., Ligier i in., Wojnarowicz i in. [183–186]. Metoda ta polega na analizie szerokości linii dyfrakcyjnej w 1/5 i 4/5 maksimum intensywności piku w funkcji wektora rozpraszania atomowego q opisanego wzorem (3.32):

$$q = \frac{4\pi(\theta)}{\lambda} \tag{3.32}$$

gdzie:

λ - długość fali promieniowania rentgenowskiego,

θ_{hkl} - kąt odbłysku.

Dodatkowo profil refleksu dyfrakcyjnego powinien być opisany funkcja Pearsona VII [182]. Znajomość tych szerokości pozwala na wyznaczenie: średniego rozmiaru krystalitów $\langle R \rangle$, stopnia dyspersji (σ) oraz funkcji rozkładu gęstość prawdopodobieństwa (GSD) (ang. Grain Size Distribution) wystąpienia krystalitów o wielkości R. Opisują to odpowiednio wzory (3.33)÷(3.35).

$$\langle R \rangle = \frac{2BC}{FW\frac{4}{5}M} \tag{3.33}$$

$$\sigma = \frac{2B\sqrt{C}}{FW\frac{4}{5}M} \tag{3.34}$$

$$GSD_R = \frac{\left(\frac{\sigma^2}{\langle R \rangle}\right)^{\left(\left(-\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2}-1\right)-1\right)}}{\left(\left(-\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2}-1\right)+1\right)} * R^{\left(-\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2}-1\right)} * e^{\left(\frac{-R*\langle R \rangle}{\sigma^2}\right)} \; dla\; R = 1 \ldots 800 \tag{3.35}$$

Gdzie:

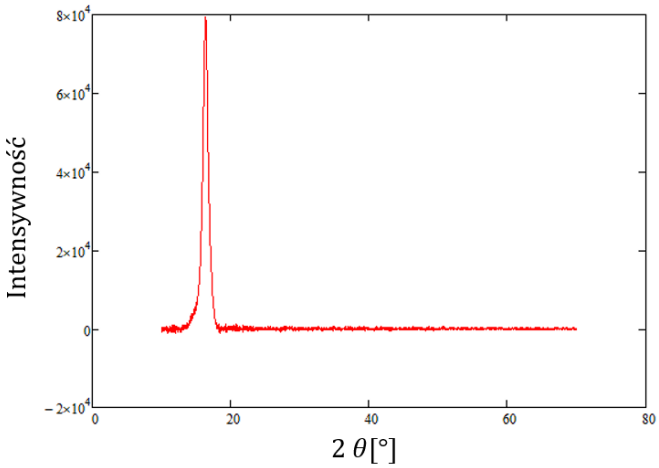
$$A = \text{arcctg}\left(277069 - 105723\frac{FW\frac{1}{5}M}{FW\frac{4}{5}M}\right) \tag{3.36}$$

$$B = 0.00155 + 0.00884 \times \text{ctg}\,(0.002237\ - 20101 \times A) \tag{3.37}$$

$$C = -0.6515 - 463695 \times A \tag{3.38}$$

Metodę tę zastosowano według algorytmu przedstawionego na rysunkach 3.26÷3.30.

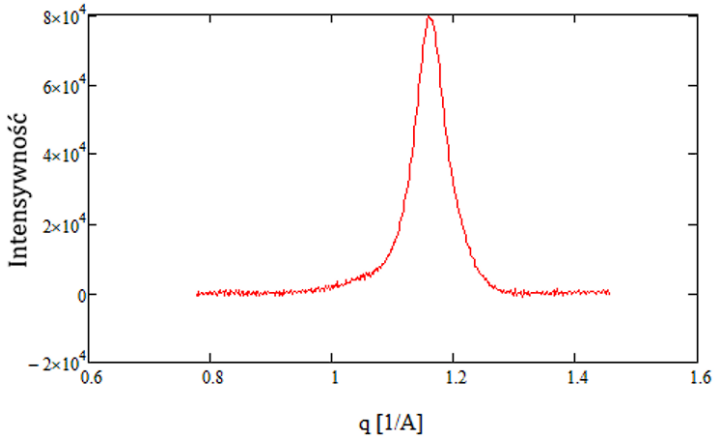
I. Pik dyfrakcyjny w skali kątów 2Θ (Rys. 3.26)



Rys. 3.26. Algorytm przetwarzania danych (część 1/5).

II. Przekształcenie do skali wektora rozpraszania atomowego wg równania (3.39) (Rys. 3.27).

$$q = \frac{4\pi * \sin\left(\frac{2\theta}{2} * \frac{\pi}{180}\right)}{\lambda} \tag{3.39}$$

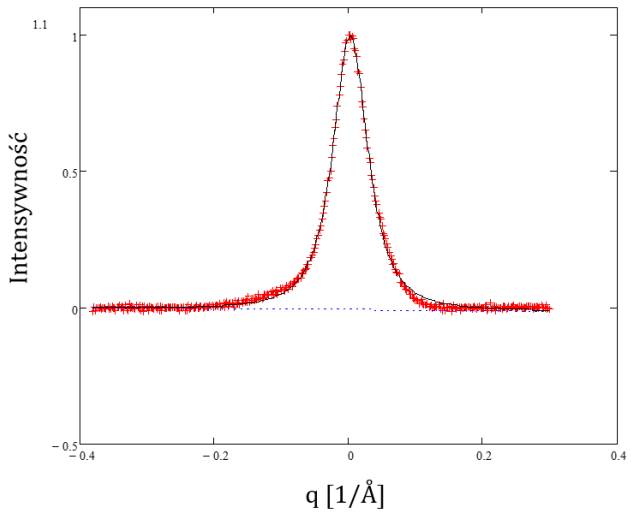


Rys. 3.27. Algorytm przetwarzania danych (część 2/5).

III. Opis profilu piku znormalizowanego do 1, funkcją Pearsona VII wg równania: (3.40)

$$F(x) = a\left[1 + \frac{(x-d)^2}{b^2}\right]^{-m} + (pq + w) \tag{3.40}$$

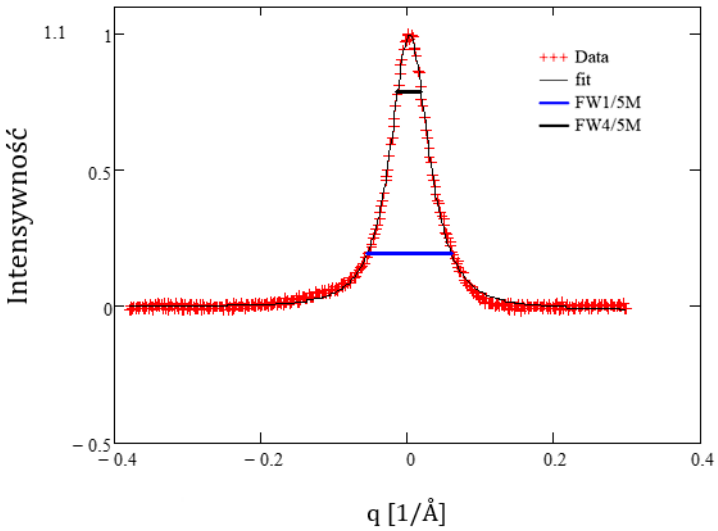
Wartości współczynników: b, m, a, d, p, w; funkcji Pearsona wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów przy założeniu liniowego rozkładu tła pod pikiem. Obliczenia przeprowadzono w programie Mathcad.



Rys. 3.28. Algorytm przetwarzania danych (część 3/5).

IV. Wyznaczenie szerokości FW1/5 i FW4/5 M niezbędnych do wygenerowania parametrów A, B, C wg. równań: (3.36)÷(3.38), oraz wyznaczenie parametrów $\langle R \rangle$, σ (3.41):

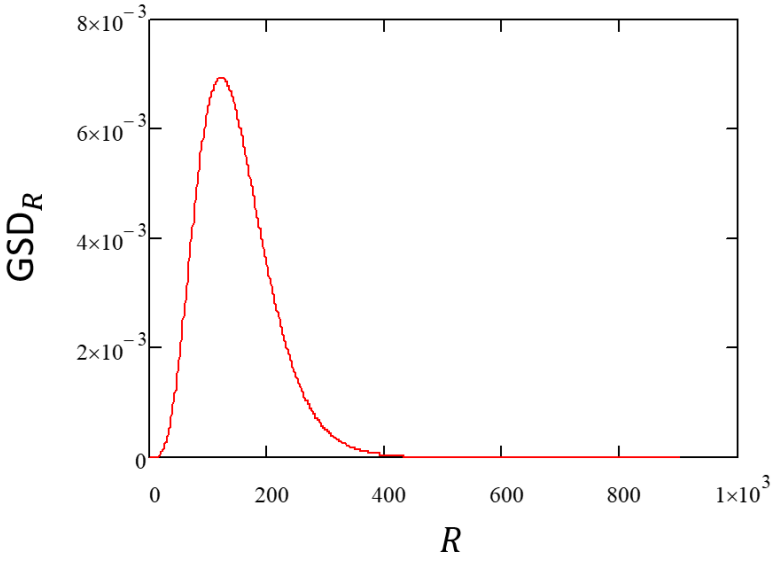
$$\langle R \rangle = \frac{2BC}{FW\frac{4}{5}M}, \sigma = \frac{2B\sqrt{C}}{FW\frac{4}{5}M} \tag{3.41}$$



Rys. 3.29. Algorytm przetwarzania danych (część 4/5).

V. V. Wygenerowanie funkcji GSD na podstawie wzoru (3.42), (Rys. 3.30).

$$GSD_R = \frac{\left(\frac{\sigma^2}{\langle R \rangle}\right)^{\left(\left(-\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2}-1\right)-1\right)}}{\left(\left(-\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2}-1\right)+1\right)} * R^{\left(-\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2}-1\right)} * e^{\left(\frac{-R*\langle R \rangle}{\sigma^2}\right)} \tag{3.42}$$



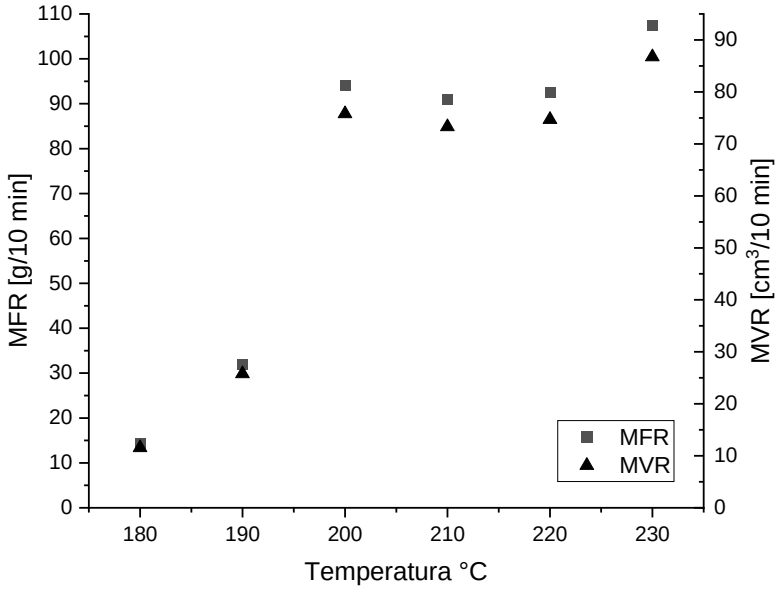
Rys. 3.30. Algorytm przetwarzania danych (część 5/5).

4. Wyniki i dyskusja

4.1 Badanie reologiczne

W pracy sprawdzono wpływ poszczególnych temperatur druku 3D na zmianę współczynników płynięcia filamentu. Zaobserwowano, że zwiększenie temperatury powyżej 200°C nie wpływa na wzrost parametrów masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) i objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia (MVR). W aspekcie ekonomicznym druk powyżej 200°C jest niezasadny, jednakże z perspektywy badań struktury wpływa na właściwości wytwarzanego detalu.

Szczegółowe zestawienie wyników przedstawiono na rysunku 4.1, na którym można zauważyć ok. 3-krotny wzrost parametrów reologicznych po przekroczeniu temperatury 190°C oraz kolejny o ok.14% wzrost parametrów przy 230°C. Wartości zmierzone charakteryzowało niewielkie odchylenie standardowe wynoszące odpowiednio dla *MFR* i *MVR*: ±0,09 $g \cdot min^{-1}$ i ±0,079 $cm^3 \cdot min^{-1}$.



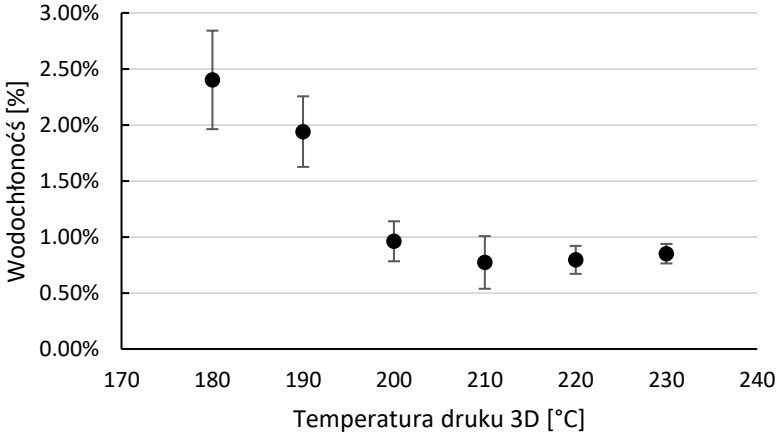
Rys. 4.1. Wpływ temperatury na zmianę parametrów płynięcia polilaktydu.

Ze względów ekonomicznych zalecanym będzie drukowanie w temperaturze ok. 200°C. Przy takiej temperaturze druku zachowany jest optymalny współczynnik wytłaczania filamentu w stosunku do ilości energii cieplnej dostarczanej do elementów grzejnych w drukarce. Odnoszą się do temperatury 230°C, gdzie odnotowuje się dodatkową poprawę parametrów o ok. 14% nie można mówić o optymalizacji procesu druku. Do osiągniecia tego poziomu należy dostarczyć znacznie większe ilości energii cieplnej niż w zakresie przejścia między 190÷200°C. W pierwszym przypadku, po zwiększeniu temperatury o 10°C uzyskuje się wzrost płynności o ok. 200% co daje ok.

20% wzrost na 1°C. Natomiast w drugim przypadku między temperaturą 200÷230°C, gdzie zwiększa się temperaturę o 30°C otrzymuje się wzrost płynności na poziomie 14% co daje ok. 0,46% na 1°C, dlatego jest to stosunkowo nieopłacalne pod kątem ekonomicznym, ale ma znaczenie w przypadku wytwarzania detali chrakteryzujących się specjalnymi właściwościami fizyko-chemicznymi.

4.2 Analiza wodochłonności

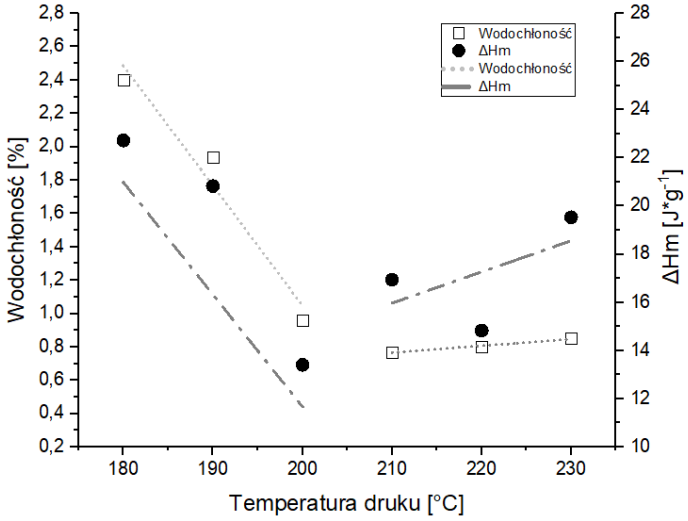
Analiza wodochłonności (*W%*) wykazała zależności między wzrostem temperatury przetwarzania polilaktydu, a spadkiem poziomu absorpcji wody przez materiał (Rys. 4.2). Najwyższą absorpcją płynu charakteryzuje się materiał po przetwarzaniu w 180°C. Po przekroczeniu tej temperatury następuje początkowo spadek parametru *W%* o ok. 20% przy 190°C i kolejny spadek zachodzący w temperaturze przetwórstwa równej 200°C. Jednakże w tym przypadku wartość parametru maleje o ok. 60% w odniesieniu do najniższej temperatury przetwórstwa. Wartość dla próbek wytworzonych w temperaturze druku 200÷230°C utrzymuje się na podobnym poziomie (Rys. 4.2). Zmniejszanie absorpcyjności wody związane jest pośrednio z zamykaniem szczelin w powierzchni ścieżek tworzących detal. Detale wytworzone w niższych temperaturach charakteryzują się większą powierzchnią, co jest związane z charakterystyką płynięcia polimeru w niższych temperaturach. Wraz z dostarczaniem większej ilości ciepła przy przetwarzaniu, polimer charakteryzuje się lepszą płynnością, co przekłada się na szczelniejsze przyleganie między warstwami, a tym samym pojedynczymi ścieżkami.



Rys. 4.2. Wpływ temperatury drukowania 3D na zmianę wodochłonności materiału.

Zestawiając wyniki wodochłonności oraz entalpii topnienia (ΔHm), można zauważyć analogię wpływu temperatury druku na te parametry (Rys. 4.3). W obu

przypadkach obserwuje się trend malejący w przedziale 190÷200°C, a po przekroczeniu temperatury 200°C w przypadku ΔHm wartość oscyluje i przyjmuje trend wzrostu natomiast dla wodochłonności stabilizuje się na stałym poziomie dla reszty temperatur przetwórstwa.



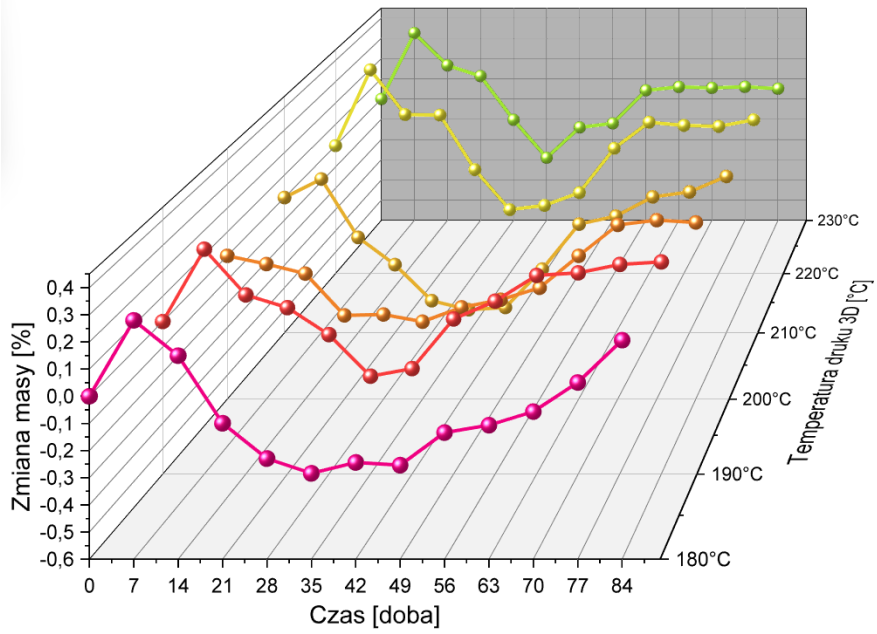
Rys. 4.3. Zestawienie porównawcze entalpi topnienia i wodochłonności. Na wykres wyznaczono linie trendu dla wyników w zakresie 180÷200°C i 210÷230°C.

4.3 Analiza degradacji

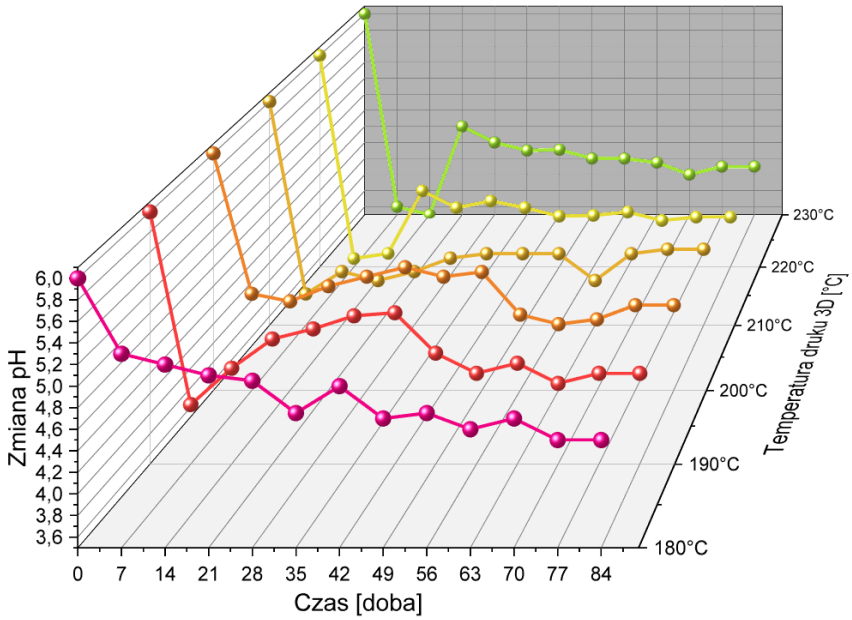
W ramach pracy zbadano wpływy temperatury druku 3D na degradację wydruków polilaktydowych. Badania tej właściwości są niezwykle istotne, ponieważ materiał ten jest szeroko stosowany w przemyśle medycznym, jak i wpisuje się w trend wykorzystania go do produkcji opakowań ekologicznych. Właściwość tę zbadano w różnych ośrodkach degradacji.

4.3.1 Analiza degradacji hydrolitycznej

Wszystkie próbki podczas degradacji hydrolitycznej wykazały trend szybkiego rozkładu warstwy wierzchniej materiału w przeciągu pierwszych tygodni eksperymentu. Po przekroczeniu punktu granicznego przypadającego na ok. 96 dobę następuje wzrost masy próbek we wszystkich przypadkach. Oznacza to, że rozpuszczalnik zaczyna dyfundować w głąb materiału. Czas rozkładu warstwy wierzchniej w początkowym etapie degradacji jest charakterystyczny dla każdej temperatury przetwarzania. Należy zwrócić uwagę, iż degradacja spowalniania po ok. 192 dobach, odmiennie niż dla materiału przetwarzanego w niższych temperaturach, gdzie w 180°C obserwuje dalsze gwałtowne zmiany w rejestrowanych parametrach (Rys. 4.4,Rys. 4.5).



Rys. 4.4. Wpływ temperatury drukowania 3D na zmianę masy podczas degradacji w wodzie demineralizowanej.

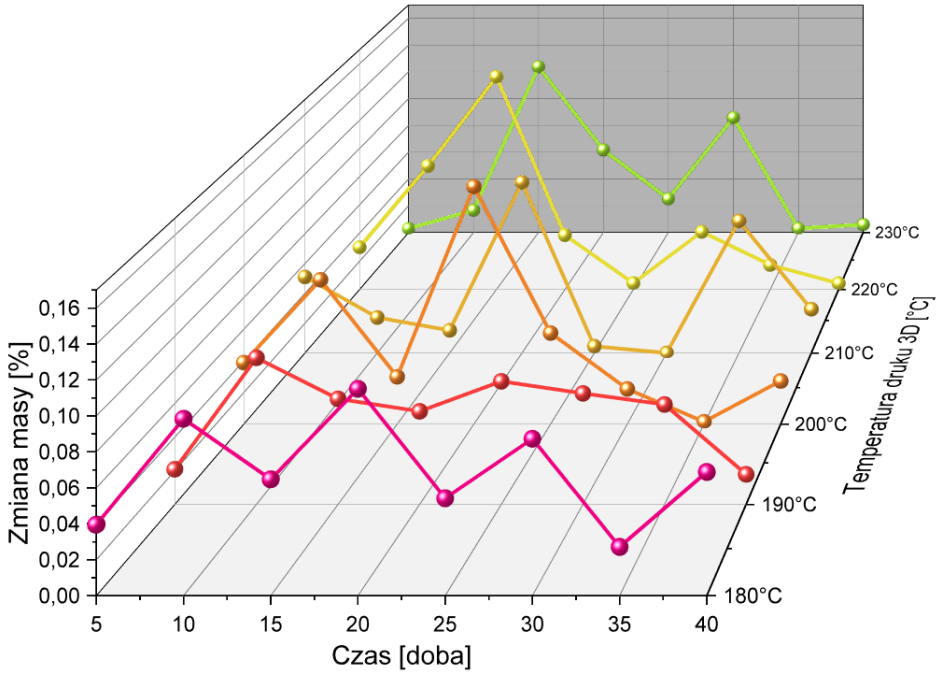


Rys. 4.5. Wpływ temperatury drukowania 3D na zmianę pH roztworu podczas degradacji w wodzie demineralizowanej.

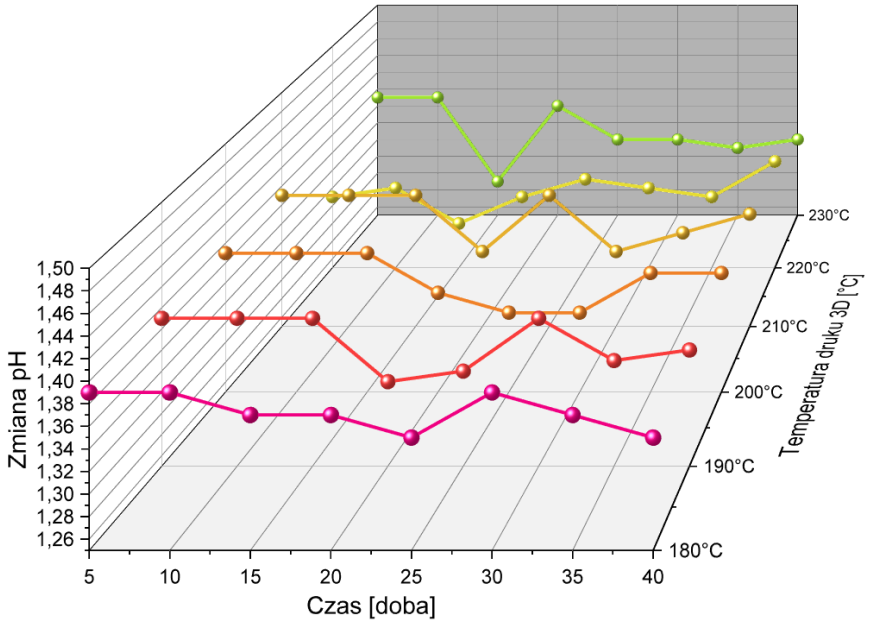
W każdym przypadku obecność próbki z polilaktydu w roztworze powoduje obniżenie pH ośrodka ok. 30%. Jest to znacząca zmiana powodująca zakwaszenie rozpuszczalnika. Zmiana pH występuje najszybciej w przeciągu pierwszych 48 dób, gdzie następuje gwałtowny spadek, a następnie nieznaczny wzrost pH do poziomu ok. 4,3±0,3 (Rys. 4.5). Zjawisko to spowodowane jest uwalnianiem cząsteczek z rozkładanej próbki do otaczającego ją rozpuszczalnika.

4.3.2 Degradacja w roztworze kwasu chlorowodorowego

W przypadku degradacji w kwasie chlorowodorowym (solnym) masa próbek ulegała zmianie w sposób okresowy. Co 5÷10 dób wartość systematycznie maleje i wzrasta, przy czym najwyższa rejestrowana zmiana wartości masy przypada na temperatury 180°C, 200°C, 210°C i występuje w 20 dobie degradacji. W przypadku pozostałych temperatur przetwarzania jest to 15 doba (Rys. 4.6). Między zmianą masy oraz pH rozpuszczalnika widać zależność występującą we wszystkich temperaturach. pH roztworu przyjmuje najniższe wartości przy najwyższych zmianach masy. Dodatkowo trend spadku masy pokrywa się w większości przypadków ze zmianą pH. Można również stwierdzić, że okresowe uwalnianie z materiału rozłożonych struktur polilaktydowych związane jest z degradacją hydrolityczną i wpływa na zmianę wartości pH (Rys. 4.7) roztworu.



Rys. 4.6. Wpływ temperatury drukowania 3D na zmianę masy podczas degradacji w roztworze kwasu solnego.

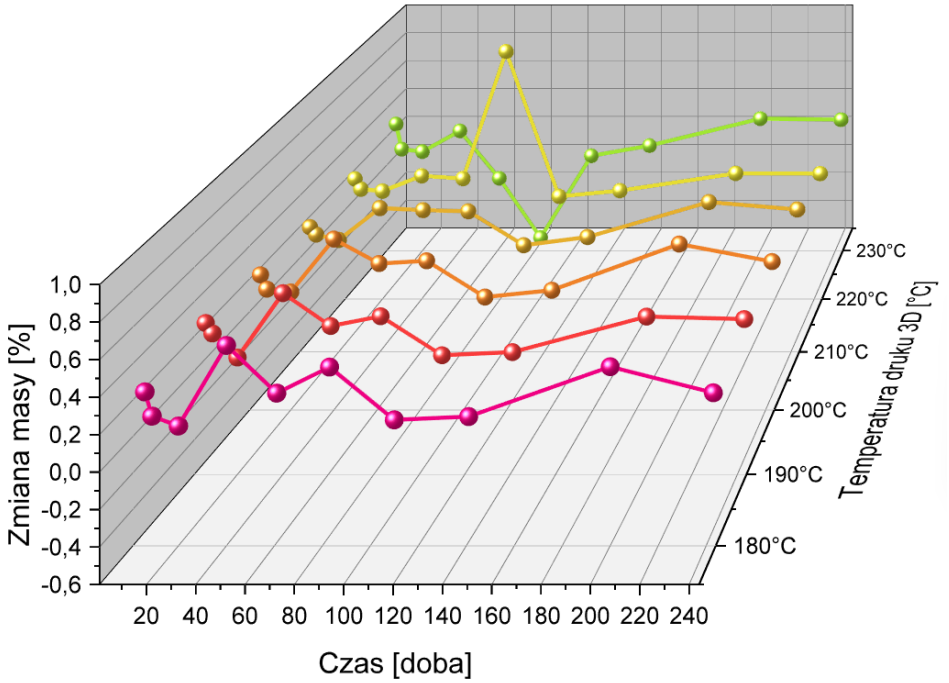


Rys. 4.7. Wpływ temperatury drukowania 3D na zmianę pH rozpuszczalnika podczas degradacji w roztworze kwasu solnego.

4.3.3 Degradacja w roztworze płynów ustrojowych

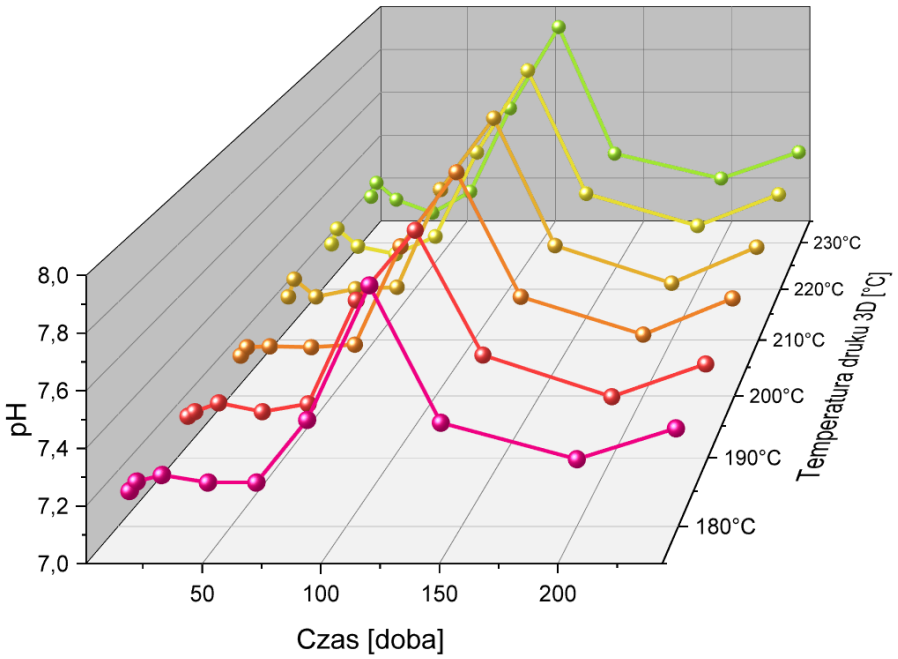
W ramach badań przeprowadzono degradację w roztworze SBF imitującym płyny ustrojowe o pH 7,34±0,01. Podczas degradacji w tym ośrodku zaobserwowano zmianę masy próbek przetwarzanych w temperaturach 180÷210°C (Rys. 4.8). Masa tych próbek ulegała zmianie w powtarzalny okresowy sposób, z wyjątkiem druku w wyższych temperaturach, gdzie po 83 dobach następuje gwałtowana zmiana ich masy.

W początkowym etapie (do 6 doby) masa wszystkich próbek zwiększa się. Po czym, w 20 dobie następuje jej gwałtowny spadek. W przypadku każdej temperatury przetwórstwa zachowanie materiału w początkowym etapie jest identyczne, co można powiązać z rozkładem wierzchniej warstwy próbek. Po 20 dobach następuje wzrost masy materiału, co jest związane z dyfundowaniem rozpuszczalnika do wnętrza próbek. W dalszym okresie degradacji materiał, zaczyna degradować zależnie od temperatury przetwarzania co przedstawiono na rysunku 4.8. Natomiast pH rozpuszczalnika zmienia się w każdym przypadku. Po 110 dobach następuje gwałtowny wzrost tego parametru. Taki trend zmian jest zachowany dla wszystkich próbek, czyli jest niezależny od temperatury druku. W ostatniej dobie badań pH roztworu stabilizuje się na poziomie ok pH 7,4, który to jest wyższy od wartości wyjściowej o ok. 2,8%. Zmiany pH przedstawiono na rysunku 4.9.



Rys. 4.8. Wpływ temperatury drukowania 3D na zmianę masy rozpuszczalnika podczas degradacji w roztworze SBF.

Zmiany te mogą być związane tak jak w poprzednich przypadkach ze stopniowym uwalnianiem zdegradowanego polimeru do rozpuszczalnika, który w początkowym etapie jest stopniowo zakwaszany.



Rys. 4.9. Wpływ temperatury przetwarzania na zmianę pH rozpuszczalnika podczas degradacji w roztworze SBF.

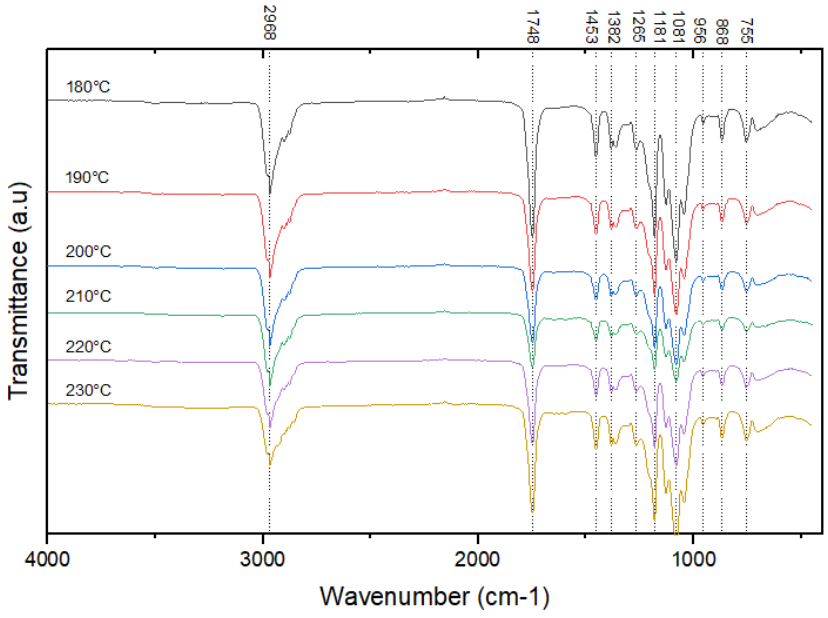
Natomiast jego późniejsze zmniejszenie i stabilizacja mogą być związane z przereagowywaniem rozłożonego materiału z roztworem SBF. Ponadto wraz z upływem czasu zaobserwowano postępowanie procesu sedymentacji trudno

rozpuszczalnego białego osadu, którego występowanie należy wiązać ze zmniejszeniem pH rozpuszczalnika.

4.4 Analiza widma FTIR

Badania FTIR materiału przetwarzanego w różnych temperaturach procesu umożliwiły wyznaczenie pików charakterystycznych oraz uchwycenie ich zmian na skutek zmiany temperatury przetwórstwa. Dopasowanie wyników wykonano w oparciu o bazę bibliotek materiałowych (N1873323) dostarczaną przez dostawcę sprzętu. Na podstawie bibliotek jednoznacznie potwierdzono, że badany surowiec jest poli(kwasem mlekowym) charakteryzującym się wysokim dopasowaniem przebiegu FTIR do przebiegu wzorcowego.

Na skutek przetwarzania materiału intensywność pików ulega zmianie. Na rysunku 4.10 przedstawiono zestawienie wyników badań materiału dla poszczególnych temperatur druku 3D. We wszystkich przypadkach położenie pików pokrywa się, lecz zmianom ulega wartość ich transmitancji np. dla liczby falowej 2968 cm^{-1} obserwuje się liniowy wzrost transmitancji, a w przypadku pozostałych wyników zachowany jest trend do wzrostu transmitancji w przedziale od 180÷210°C. Następnie wartość maleje i stabilizuje się na poziomie 230°C. Obserwowany trend zmian może wiązać się z degradacją termiczną polimeru po przekroczeniu 210°C, lecz nie można mówić o jednoznacznym osłabieniu materiału na skutek rozkładu, ale o przebudowywaniu jego struktury wewnętrznej. Zmienność transmitancji świadczy o wpływie temperatury przetwórstwa w druku 3D na zmianę właściwości materiału.



Rys. 4.10. Zmiana transmitancji i liczby falowej polilaktydu w zależności od temperatury druku 3D.

Otrzymane dane z badań FTIR poddano analizie w oparciu o oprogramowanie „PelinElmer Spectrum Quant". Wyniki zestawiono w (Tab. 4.1).

Tab. 4.1. Wyniki analizy FTIR wraz z dopasowaniem pików z oprogramowania PelinElmer Spectrum Quant

Temperatura druku [°C]		180	190	200	210	220	230
Transmitancja [%]		**Y (%T)**	**Y (%T)**	**Y (%T)**	**Y (%T)**	**Y (%T)**	**Y (%T)**
Liczba falowa X (cm^{-1})	2968	70,84	73,20	75,04	77,00	78,97	81,91
	1748	57,28	69,18	76,16	83,07	74,31	67,51
	1453	82,41	86,67	89,05	91,39	88,83	87,35
	1382	84,67	88,26	90,27	92,38	89,93	88,77
	1362	85,43	88,97	90,73	93,20	90,64	89,45
	1265	84,65	88,45	90,65	93,00	90,22	88,82
	1181	57,43	67,85	74,36	82,10	72,68	65,98
	1128	67,60	75,53	80,45	86,00	79,15	74,15
	1080	50,11	61,79	69,32	78,69	67,37	58,20
	1043	64,49	72,95	78,29	84,63	77,09	71,35
	956	92,71	94,19	95,04	96,00	94,83	96,05
	868	87,69	90,59	92,35	94,42	92,02	92,19
	755	86,96	89,89	91,70	93,87	91,38	91,56
	702	90,56	92,52	93,81	95,25	93,62	94,67

Dla wszystkich próbek główne absorpcyjne pasma charakterystyczne odpowiadają grupom funkcyjnym polilaktydu. Widmo FTIR wykazuje charakterystyczne piki przy 3000-2850 cm^{-1}, odpowiadające drganiom rozciągającym C−H (pojedyncze wiązanie $-CH_3$ (asymetryczne) i pojedyncze wiązanie $-CH_3$ (symetryczne). Pik przy 1748 cm^{-1} odpowiada drganiom rozciągającym (walencyjnym) grupy karbonylowej C=O. Pik przy 1453 cm^{-1} charakteryzuje grupę CH_3. Odkształcenia C–H odpowiadają asymetrycznym pasmom się przy 1382 cm^{-1}, 1362 cm^{-1}. Piki 1265 oraz 1181 cm^{-1} odpowiadają drganiom rozciągania grupy estrowej C−O−C, natomiast przy 1080 cm^{-1} odpowiadają tym samym dragoniom C−O−C lecz są asymetryczne [187–190]. Demchenko i in. podają dodatkowo, że pasma przy 1265, 1181, 1128, 1080 i 1043 cm^{-1} są przypisane drganiom rozciągającym odpowiednio –C–O– w grupach –CH–O– i –CO–O– w łańcuchach PLA. Natomiast pasma przy 868, 956 cm^{-1} i 755 cm^{-1} można przypisać odpowiednio fazom amorficznym i krystalicznym PLA [188,190]. Oprogramowanie sugeruje występowanie dodatkowo piku charakterystycznego przy 702 cm^{-1}. Jest to już zakres literaturowo nazywany odciskiem palca (ang. fingerprints) i nie można jednoznacznie stwierdzać, jaki rodzaj wiązań występuje w tym zakresie liczby falowej.

Uzyskane wyniki mają zbliżony zakres występowania pików liczby falowej do uzyskanego w innych pracach [188–190]. Zmiany transmitancji świadczą o zmianach

zachodzących w materiale. Analiza widm FTIR wskazuje, że polilaktyd na skutek zmiany temperatury procesu druku 3D ulega degradacji zgodnie z dwoma głównymi mechanizmami. Wzrost intensywności pików deformacyjnych wiązania C−H przy 1382 cm^{-1} i 1360 cm^{-1} sugeruje, że w materiale na skutek zmiany temperatury przetwórstwa następuje wzrost sił oddziaływania między łańcuchami polimerowymi i jego skłonność do przebudowy łańcuchów. Należy dodać, że ten trend wzrostu utrzymuje się liniowo do 210°C po czym maleje. Dodatkowo obserwuje się zmiany intensywności piku 1754 cm^{-1} związane ze wzrostem ilości grup karboksylowych, co może sugerować, że sterowanie procesem ma wpływ na spadek masy cząsteczkowej materiału na etapie produkcji. Zmiany intensywności sugerują istotny wpływ na strukturę i tworzenie nowych wiązań wewnątrz materiału, co przekłada się na właściwości mechaniczne jak i strukturalne w nanoskali.

4.5 Analiza temperatur i entalpii przemian fazowych (DSC)

Badania kalorymetryczne (DSC) wykazały wpływ temperatury przetwarzania na zamianę właściwości termicznych materiału. Wraz ze wzrostem temperatury drukowania nie obserwuje się przesunięć piku przemiany szklistej występującej w obrębie temperatury zeszklenia (*Tg*). Temperatura topnienia (*Tm*) utrzymuje się w przypadku wszystkich temperatur druku 3D na zbliżonym poziomie ok. 155 ±0,4°C za wyjątkiem temperatury druku 230°C, dla której przesuwa się ku niższym wartościom (Tab. 4.2). Znaczące różnice występują w przypadku entalpii topnienia *ΔHm*. Obserwuje się początkowo spadek energii przemiany o ok. 29% w zakresie 180÷200°C. Po czym *ΔHm* przyjmuje linowy trend rosnący, wraz z temperaturą ekstruzji. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 4.2.

Tab. 4.2. Zestawienie parametrów DSC dla poszczególnych temperatur druku 3D

Temperatura druku [°C]	Tg [°C]	Tm [°C]	ΔHm [$J \cdot g^{-1}$]
180	63,8 ±0,5	155,0 ±0,1	22,73 ±2,1
190	63,2 ±0,6	155,0 ±0,3	14,23 ±1,0
200	63,4 ±0,5	155,4 ±0,1	13,41 ±1,1
210	63,2 ±0,3	155,1 ±0,2	16,94 ±1,1
220	63,3 ±0,3	154,9 ±0,1	14,83 ±0,8
230	63,4 ±0,5	151,2 ±0,1	19,53 ±1,2

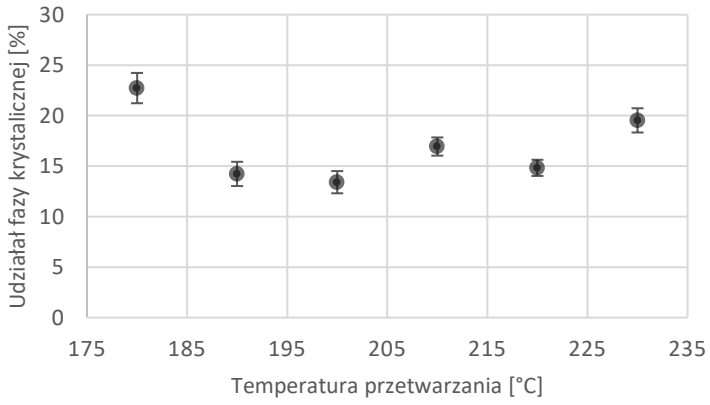
Rozpatrując kinetykę przemiany (Tab. 4.3) można zaobserwować tendencję do zmniejszania się szybkości procesu przemiany szklistej w przedziale temperatury

180÷200°C o ok. 60%. Następnie następuje ponowny, niewielki wzrost, o ok. 30% w stosunku do wartości z temperatury 180°C i spadek w temperaturze przetwarzania 230°C o ok. 20%. W przypadku procesu topnienia można stwierdzić, że przetwarzanie materiału w różnych temperaturach nie wpływa na kinetykę reakcji. Obserwuje się trend wzrostu szybkości procesu w niższych temperaturach i spadku szybkości procesu w wyższych temperaturach przetwórstwa, ale jest to zmiana na poziomie ok. 5,4% w przypadku skrajnych wartości.

Tab. 4.3. Kinetyk przemiany DSC dla poszczególnych temperatur druku 3D

Temperatura druku [°C]	180	190	200	210	220	230
Przemiana szklista Tg $\left[\frac{\%}{°C}\right]$	16,94	7,64	6,65	8,78	11,76	9,40
Proces topnienia Tm $\left[\frac{\%}{°C}\right]$	12,81	12,98	12,94	12,57	12,27	12,28

Wyniki badań wskazują, że temperatura procesu przetwórstwa polilaktydu wpływa na zmiany entalpii ΔHm. Można powiązać to ze zmianami w budowie polimeru. W wyniku sterowania temperaturą zmieniono udział fazy amorficznej i krystalicznej polimeru, tym samym zmieniono właściwości fizyko-chemiczne. Zmiany obserwowane w poszczególnych przypadkach potwierdzają również inne doniesienia literaturowe opisujące różne ukształtowanie i konfiguracje makrocząsteczek wewnątrz polimeru [50, 151]. Podobne zjawisko wpływu energii cieplnej na udział poszczególnych faz opisuje w swoich badaniach R. Malinowski który wnioskuje, że ilość dostarczonego ciepła podczas wygrzewania wpływa na udział fazy krystalicznej [192]. W oparciu o wzór 6.17, z pozyskanych danych kalorymetrycznych wyznaczono udział fazy krystalicznej. Ich wartości zestawiono na rysunku 4.11.



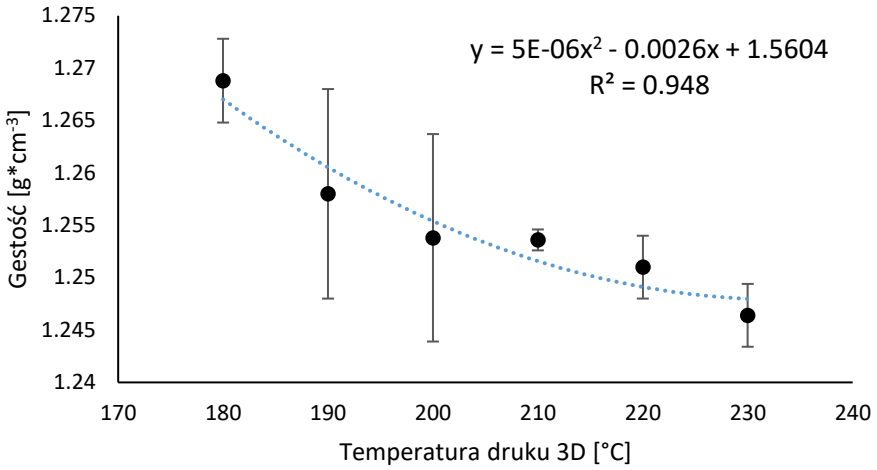
Rys. 4.11. Wpływ temperatury drukowania 3D w technologii na zmianę udziału fazy krystalicznej w materiale.

Wyniki badań DSC wskazują na wpływ temperatury druku na zmianę udziału fazy krystalicznej w materiale. Wraz ze zmianą temperatury drukowania w początkowym

etapie w materiale maleje zawartość fazy krystalicznej. Jest to związane z rekrystalizacją materiału i ponownym formowaniem łańcuchów, które, z taką ilością energii cieplnej, nie są w stanie utworzyć struktury uporządkowanej, na co wskazują wyniki badań R. Malinowskiego [192]. Jednakże, w przypadku temperatury 210°C obserwuje się wzrost fazy krystalicznej, co może być związane z formowaniem złożonych struktur uporządkowanych. Charakter zmian zależy nie tylko od ilości energii, ale także od rodzaju polilaktydu. Polilaktyd jako polimer jest materiałem mogącym tworzyć układy z zsyntetyzowania dwóch enancjomerycznych łańcuchów polilaktydowych zwanych poli(L-laktyd) (PLLA) i poli(D-laktyd) (PDLA). Komercyjnie dostępne filamenty polilaktydu zazwyczaj są mieszaniną racemiczną obu enancjomerów [193]. W przypadku badań komercyjnie dostępnego filamentu zmiana może wpływać na aktywność wewnętrzną polimeru i zdolność do tworzenia konkretnych struktur polimerowych. W przypadku przekroczenia temperatury 220°C zmniejsza się udział fazy krystalicznej, jest to związane z rekrystalizacją w pełnej objętości materiału. Łańcuchy polimeru ulegają rozłożeniu i ponownemu formowaniu, ale w przypadku wyższej temperatury rozłożeniu ulegają także części pierwotne, które w niższych temperaturach nie były w stanie całkowicie rekrystalizować. Podobne zjawisko zostało opisane przez Sauera i in. [194]. Podczas drukowania w temperaturze 230°C do materiału zostaje dostarczona wystarczająca ilość energii do ponownej rekrystalizacji i formowania nowych struktur. Proces zachodzi z udziałem znajdujących się w materiale substratów w postaci dwóch enancjomerycznych łańcuchów, jak i rozłożonych elementów krystalitów z części pierwotnej [194]. Na zmianę udziału poszczególnych faz może wpłynąć więcej zmiennych, dlatego też konieczne są dalsze badania nad wpływem szybkości dostarczania energii do materiału.

4.6 Analiza gęstości

Gęstość przetworzonego materiału maleje wraz ze wzrostem temperatury przetwórstwa. Jej wartość maleje o ok. 2%, jednakże wyniki badań dla próbek przetworzonych w temperaturach 190°C i 200°C, charakteryzują się największą wartością odchylenia standardowego (Rys. 4.12). Odchylenie standardowe gęstości miesi się w zakresie wartości pozostałych temperatur przetwórstwa. Obserwuje się wyłącznie różnice między temperaturami 180°C, a 210÷230°C, gdzie za wyjątkiem temperatur 190°C i 200°C można mówić o trendzie malejącym. Należy dodatkowo zwrócić uwagę na tendencję do mniejszej wartości odchyleń standardowych w wyższych temperaturach druku.



Rys. 4.12. Wpływ temperatury drukowania 3D na zmianę gęstości materiału.

Najwyższe wartości analizowanych parametrów przypadają na temperaturę 180°C, gdzie wraz ze zwiększaniem temperatury paramenty ulegają stopniowemu zmniejszeniu. Zatem można wnioskować, że najistotniejsze zmiany w przetwarzanym polilaktydzie zachodzą w przedziale temperaturowym między 180÷200°C. Porównując zmianę gęstości i wodochłonności można stwierdzić, że obydwa czynniki są ze sobą powiązane, ponieważ przyjmują w obydwu przypadkach trend malejący.

4.7 Badania właściwości mechanicznych

W celu zbadania odporności wydruków wytworzonych w różnych temperaturach na oddziaływanie obciążeń zewnętrznych przeprowadzono szereg badań mechanicznych. Przeprowadzono badania niszczące i nieniszczące przetworzonego materiału, z których wyznaczono:

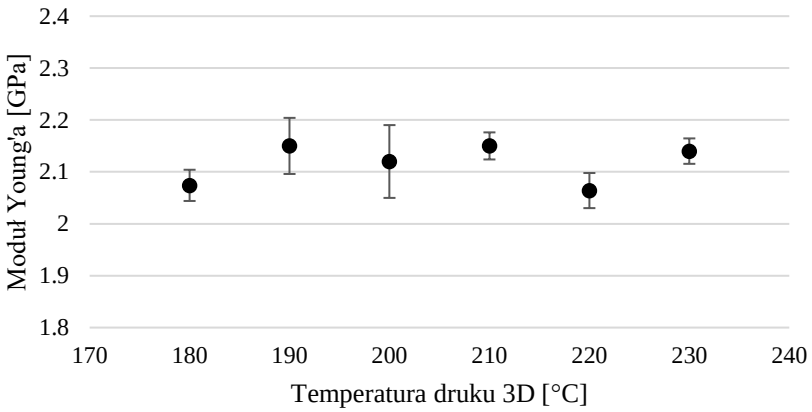
— moduł Younga (*E*),
— wytrzymałość na rozciąganie (*Rm*),
— wydłużenie przy zerwaniu,
— udarność (*KCV*),
— twardość (*HB*).

4.7.1 Próba statycznego rozciągania

Statyczną próbę rozciągania przeprowadzono zgodnie z metodyką opisaną w pkt.3.10.1. Na jej podstawie wyznaczono:

- moduł Younga (E_{a1}) w kierunku wzdłużnym warstwy,
- wydłużenie przy zerwaniu,
- wytrzymałość.

Wartości E w kierunku wzdłużnym nakładanych warstw, który jest jednym z dwóch głównych kierunków anizotropii zestawiono na rysunku 4.13.



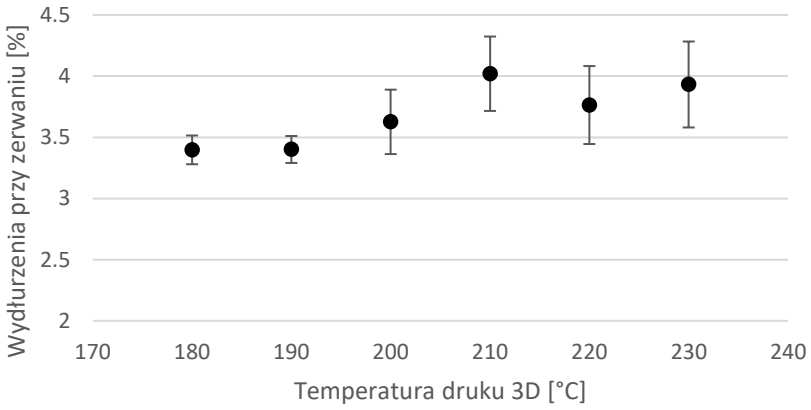
Rys. 4.13. Wartość modułu Younga uzyskane z statycznej próby rozciągania w zależności od temperatury druku 3D.

Najwyższe wartości modułów zaobserwowano dla próbek PLA wytwarzanych w temperaturze 190°C i 210°C. Zmierzone wartości dla tych próbek wynosiły odpowiednio: 2,15 ±0,05 GPa oraz 2,15 ±0,03 GPa. Najniższe wartości modułu Younga, w zakresie od 2,04 GPa do 2,16 GPa uzyskano dla próbek wykonanych w 220°C, a ich średnia wartość wynosiła 2,06 GPa. Odchylenie standardowe zmierzonych wartości wynosiło od 0,02 do 0,03 GPa dla próbek drukowanych w 180°C i 210÷230°C. Próbki otrzymane przy temperaturze dyszy 190°C i 200°C mają odchylenie standardowe odpowiednio 0,05 i 0,07 GPa. Ze względu na najwyższe odchylenie standardowe wyniki dla 190°C i 200°C nie różnią się znacząco od innych próbek. Nie ma również istotnych różnic między 180 a 220°C, a także między 210 a 230°C. Analiza statystyczna (Tab. 4.4) wykazała istotne różnice w module Younga w kierunku a_1 z statycznej próby rozciągania. Występują one między temperaturami druku 180°C i 220°C, a temperaturami z przedziału 190÷210°C i 230°C. Najwyższa istotność statystyczna występuje między temperaturami 190°C, a 220°C i wynosi ok. 0,003.

Tab. 4.4. Test HSD Tukeya; zmienna M. Young (TT) [GPa]; Przybliżone prawdopodobieństwa dla testów post hoc Błąd: MS międzygrupowe = ,00157, df = 54,000

Temperatura druku 3D [°C]	{1} 2,0744	{2} 2,1564	{3} 2,1355	{4} 2,1528	{5} 2,0705	{6} 2,1382
180		0,000453	0,013327	0,000758	0,999935	0,008702
190	0,000453		0,845429	0,999955	0,000277	0,906293
200	0,013327	0,845429		0,923714	0,007119	0,999990
210	0,000758	0,999955	0,923714		0,000437	0,961355
220	0,999935	0,000277	0,007119	0,000437		0,004564
230	0,008702	0,906293	0,999990	0,961355	0,004564	

Zdolność PLA do trwałych odkształceń plastycznych przedstawiono na rysunku 4.14, na którym zestawiono zależność między temperaturą druku, a maksymalnym odkształceniem. W przedziale temperatur 180÷190°C materiał przyjmuje zbliżone wartości różniące się zaledwie o ok. 0.1% jednakże, po jej przekroczeniu jego zdolność do odkształceń wzrasta o ok. 18% i przyjmuje wartość ok. 4,02%. Należy podkreślić, że wartość ta jest najwyższą w stosunku do pozostałych temperatur i nie pokrywa się w zakresie odchylenia standardowego z temperaturami druku 180÷190°C. Dla pozostałych temperatur druku 3D parametr ten przyjmuje wartości w zakresie granic odchylenia standardowego. Obserwując dane można dopatrzeć się okresowych zmian wartości średniej, która od temperatury 200°C oscyluje w zakresie ok. 3,6÷4%. Dodatkowo wartości te mają odchylenie standardowe na zbliżonym poziomie ok. 0,32±0,05% i są one 3-krotnie większe od wartości odchylenia standardowego parametrów zarejestrowanych w temperaturach druku 180÷190°C. Obserwując zmianę wartości odchylenia standardowego dla temperatur druku 3D w zakresie 200÷230°C można zaobserwować liniowy trend wzrostu wydłużenia.



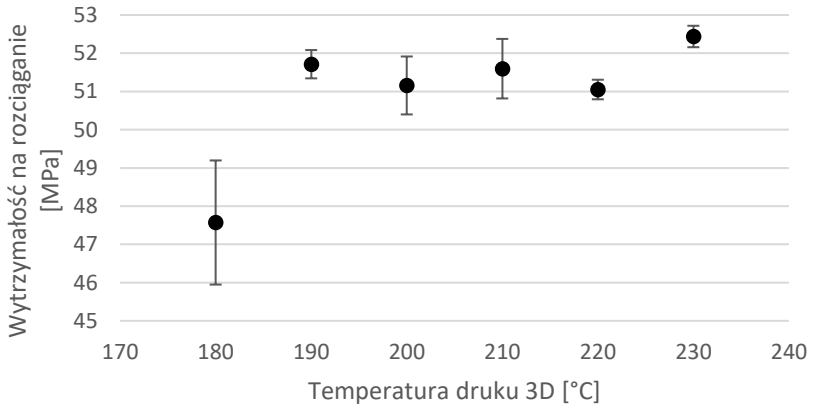
Rys. 4.14. Zestawienie wartość wydłużenia całkowitego próbki przy zerwaniu w zależności od temperatury druku 3D.

Analiza statystyczna (Tab. 4.5) wydłużenia przy zerwaniu wykazała występowanie istotnych zmian między temperaturami druku 180÷190°C, a temperaturami 210÷230°C. Temperatura 210°C, wykazuje istotną różnice z temperaturą 200°C, ale nie różni się od temperatur 220÷230°C. Najwyższy poziom istotności ok. 0,0002 występuje między temperaturami 180°C, a 210°C.

Tab. 4.5. Test HSD Tukeya; zmienna wydłużenia przy zerwaniu [%]; Przybliżone prawdopodobieństwa dla testów post hoc Błąd: MS międzygrupowe = ,06742, df = 54,000

Temperatura druku 3D [°C]	{1} 3,3994	{2} 3,4208	{3} 3,6227	{4} 4,0190	{5} 3,7678	{6} 3,9334
180		0,999972	0,399832	0,000160	0,028582	0,000488
190	0,999972		0,513091	0,000183	0,046012	0,000786
200	0,399832	0,513091		0,014854	0,810395	0,097142
210	0,000160	0,000183	0,014854		0,271827	0,976387
220	0,028582	0,046012	0,810395	0,271827		0,711245
230	0,000488	0,000786	0,097142	0,976387	0,711245	

Wytrzymałość na rozciąganie materiału wykazuje zależność od temperatury druku. Materiał przetwarzany na drukarce w zakresie 190÷230°C charakteryzuje się wytrzymałością o ok. 10% większą w porównaniu do próbek wytworzonych w 180°C. W przypadku temperatur druku 3D 190÷230°C można uznać, że przyjmuje ona wartość stałą, a zaobserwowane zmiany są rzędu 0,5÷1 MPa. Mimo zbliżonego poziomu tego parametru obserwuje się zmiany odchylenia standardowego, które to są najniższe dla temperatur druku 3D 190°C, 220°C i 230°C. Zmiana tego parametru może świadczyć o zmianie jednorodności materiału podczas jego przetwarzania. (Rys. 4.15).



Rys. 4.15. Wartość wytrzymałości na rozciąganie materiału dla poszczególnych temperatur druku 3D.

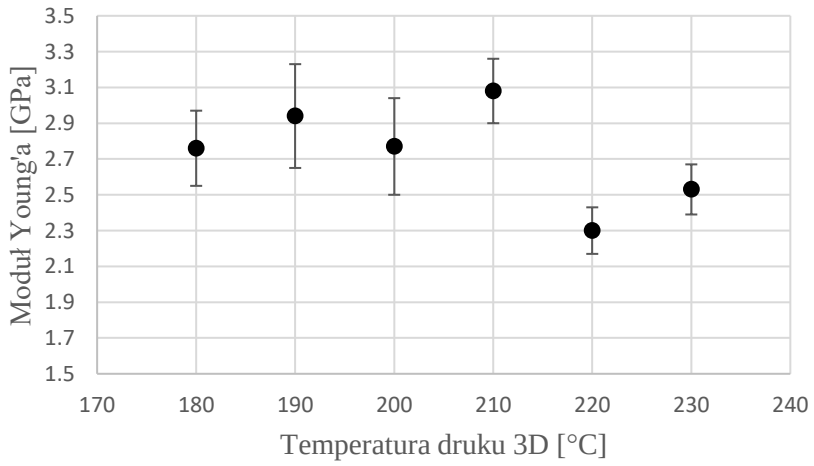
Analiza statystyczna (Tab. 4.6) wykazała występowanie istotnych zmian wytrzymałości na rozciąganie wydruków w zależności od temperatury. Pierwsza istotna różnica występuje między temperaturą 180°C, a wszystkimi pozostałymi temperaturami, druga występuje między temperaturami 200°C i 220°C, a 180°C i 230°C. Istotność statystyczna jest najwyższa między temperaturą 180°C, a pozostałymi temperaturami druku i wynosi ok. 0,0001.

Tab. 4.6. Test HSD Tukeya; zmienna wytrzymałość na rozciąganie [MPa] Przybliżone prawdopodobieństwa dla testów post hoc Błąd: MS międzygrupowe = ,75579, df = 54,000

Temperatura druku 3D [°C]	{1} 47,566	{2} 51,731	{3} 51,172	{4} 51,570	{5} 51,051	{6} 52,440
180		0,000138	0,000138	0,000138	0,000138	0,000138
190	0,000138		0,703424	0,998412	0,506653	0,459518
200	0,000138	0,703424		0,907622	0,999632	0,022429
210	0,000138	0,998412	0,907622		0,764668	0,237813
220	0,000138	0,506653	0,999632	0,764668		0,009431
230	0,000138	0,459518	0,022429	0,237813	0,009431	

4.7.1 Technika Ultradźwiękowa (UT)

Wartość modułu sprężystości (E_{a2}) w kierunku przyrostu grubości nakładanych warstw (drugiego głównego kierunku anizotropii) wyznaczono metodą ultradźwiękową (UT). Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że nie obserwuje się zmian E_{a2} w zakresie 180÷210°C. Największa zmiana wartości w zależności od temperatury mieści się w zakresie 210÷220°C, gdzie następuje spadek parametru o ok. 25%. Charakter zmian moduł Younga jest podobny do tego uzyskanego ze statycznej próby rozciągania materiału. Warto nadmienić, że materiał staje się bardziej jednorodny w wyższych temperaturach przetwarzania o czym świadczy zmniejszenie się odchylenia standardowego (Rys. 4.16).



Rys. 4.16. Wartości modułu Younga w kierunku a_2 anizotropii.

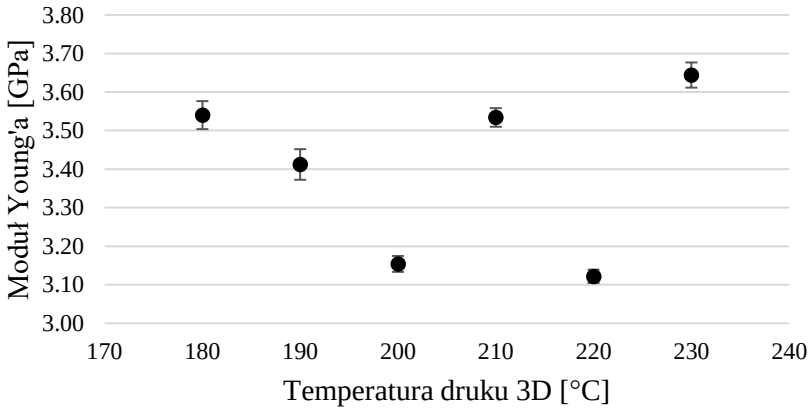
Analiza statystyczna (Tab. 4.7) wykazała istotne zmiany modułu Younga w kierunku a_2 na skutek modyfikacji temperatury druku. Pierwsza różnica występuje w przypadku temperatur z przedziału 180÷210°C a temperaturą 220°C; drugą statystycznie różniącą się parę tworzą temperatury 210°C i 230°C. Najwyższa istotność zmian parametru występuje między temperaturami 210 i 220°C i wynosi ona ok 0,0002.

Tab. 4.7. Test HSD Tukeya; zmienna M. Younga US [GPa]; Przybliżone prawdopodobieństwa dla testów post hoc Błąd: MS międzygrupowe = ,05543, df = 24,000

Temperatura druku 3D [°C]	{1} 2,7560	{2} 2,9480	{3} 2,7640	{4} 3,0800	{5} 2,2340	{6} 2,5280
180		0,787777	1,000000	0,284999	0,019975	0,648627
190	0,787777		0,815256	0,946174	0,000997	0,088237
200	1,000000	0,815256		0,309885	0,017645	0,615709
210	0,284999	0,946174	0,309885		0,000221	0,012539
220	0,019975	0,000997	0,017645	0,000221		0,384995
230	0,648627	0,088237	0,615709	0,012539	0,384995	

4.7.2 Technika wzbudzania impulsowego (IET)

Metoda wzbudzania impulsowego (IET) pozwala na precyzyjne, objętościowe ustalenie wartości modułu sprężystości wzdłużnej. Wyniki badań z tej metody zestawiono na rysunku 4.16. Analizując trend zmian można powiedzieć, że jest on identyczny ze zmianą udziału frakcji krystalicznej w funkcji temperatury druku, który opisano szerzej w rozdziale 8.3. W najniższych temperaturach druku obserwuje się spadek modułu Younga o 11% dla prób drukowanych w zakresie temperatur 180÷200°C, a następnie gwałtowny wzrost do 3,54 [GPa] w 210°C wartość ta jest identyczna jak w przypadku 180°C. Po przekroczeniu tej temperatury następuje gwałtowny spadek o 13% dla 220°C. Po czym wartość modułu gwałtownie rośnie i przyjmuje najwyższą notowaną 3,65 [GPa] dla temperatury druku 230°C. Mimo innych wartości, w odniesieniu do statycznej próby rozciągania, należy zwrócić uwagę na trend zmian parametru, który z wyjątkiem wartości 180°C i 190°C w obydwu przypadkach jest podobny.



Rys. 4.17. Wartości modułu Younga z badań IET w zależności od temperatury druku 3D.

Analiza statystyczna (Tab. 4.8) modułu Younga wyznaczonego metodą IET wykazała występowanie istotnych zmian w zależności od temperatury niemal we wszystkich przypadkach. Brak istotnych różnic występuje tylko między temperaturami 180°C, a 210°C oraz między temperaturą 200°C i 220°C. Istotność statystyczna w pozostałych przypadkach mieści się w zakresie ok. 0,0001÷0,0002, gdzie przy założonym p=0,05 uzyskana wartość jest kilkaset razy mniejsza.

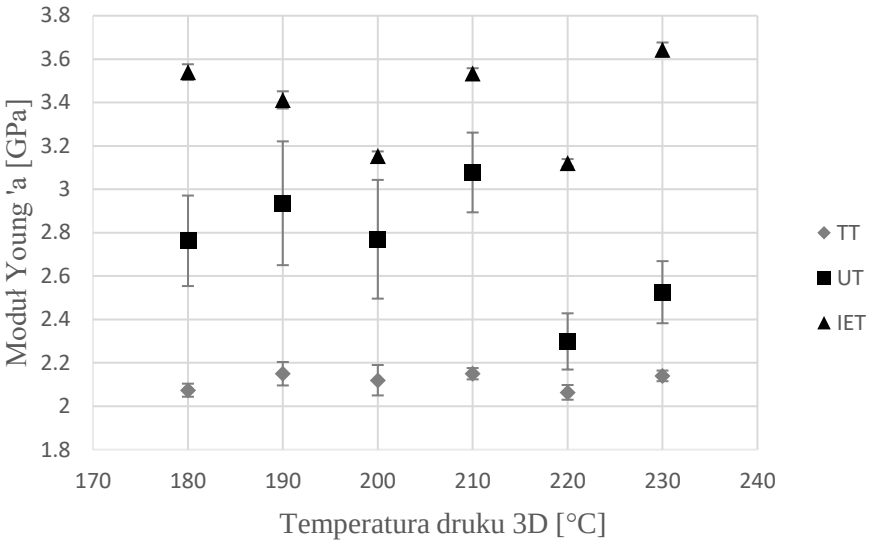
Tab. 4.8. Test HSD Tukeya; zmienna M. Younga IET [GPa]; Przybliżone prawdopodobieństwa dla testów post hoc Błąd: MS międzygrupowe = ,00105, df = 24,000

Temperatura druku 3D [°C]	{1} 3,5490	{2} 3,4090	{3} 3,1548	{4} 3,5378	{5} 3,1286	{6} 3,6672
180		0,000141	0,000138	0,993620	0,000138	0,000206
190	0,000141		0,000138	0,000154	0,000138	0,000138
200	0,000138	0,000138		0,000138	0,794842	0,000138
210	0,993620	0,000154	0,000138		0,000138	0,000153
220	0,000138	0,000138	0,794842	0,000138		0,000138
230	0,000206	0,000138	0,000138	0,000153	0,000138	

4.7.3 Porównanie wyników badań moduł Younga

Z przedstawionego na rysunku 4.18 zestawienia wyników pomiarów modułu Younga wynika, że najwyższe wartości *E* uzyskujemy metodą objętościową IET. Wynik ten jest zaskakujący ponieważ założono, że jednym z kierunków głównych będzie kierunek (a_2) przyrostu grubości, gdyż to właśnie w tym kierunku podczas drukowania nakładane są na siebie kolejne warstwy. Gdyby przyjęte założenie było prawdziwe to wówczas wartość średnia musiałaby zawierać się w przedziale $E_{a1}<E<E_{a2}$. Można zatem twierdzić, że dla wydruków 3D FDM istnieją takie kierunki anizotropii dla których wartość modułu sprężystości wzdłużnej jest większa od wartości uśrednionej metodą IET. Zagadnienie to wydaje się być bardzo istotnym przy projektowaniu elementów drukowanych, które podczas eksploatacji muszą charakteryzować się dużą sztywnością w danym kierunku.

Ponadto z badań IET wynika, że najniższe wartości uzyskuje się dla próbek wyprodukowanych w temperaturze dyszy 220°C i mieszczą się one w zakresie od 3,1 GPa do 3,15 GPa. Najwyższe wartości modułu Younga, w zakresie od 3,6 GPa do 3,7 GPa, uzyskano dla próbek wyprodukowanych w temperaturze 230°C.

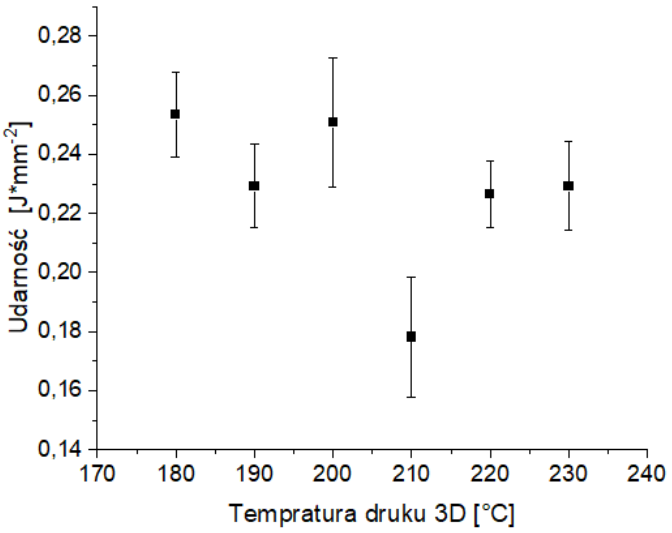


Rys. 4.18. Porównanie wartości modułu Younga dla różnych temperatur druku 3D uzyskanych za pomocą różnych technik badawczych. TT- statyczna próba rozciągania materiału, UT-Badanie ultradźwiękowe, IET-technika wzbudzania impulsowego.

Należy również zaznaczyć, że wyniki uzyskane metodą IET zbliżone są do wartości deklarowanych w bazie materiałowej GRANTA CES Edu pack 2012

4.7.4 Próba udarności

Udarność materiału ulega zmianie pod wpływem temperatury druku. W temperaturach druku w zakresie 180÷200°C oraz końcowych 220÷230°C przyjmuje wartości na zbliżonym poziomie. Spośród pozostałych temperatur przetwórstwa, najniższą wartość udarności wykazuje materiał przetwarzany w temperaturze 210°C. Nie zaobserwowano jednak żadnego wyraźnego trendu w odniesieniu do odchylenia standardowego, chociaż wartość ta przyjmuje maksimum dla temperatur 200°C i 210°C. Natomiast najniższą wartość odchylenia standardowego wykazuje materiał przetwarzany w temperaturze 220°C, która jest nawet kilkunastokrotnie niższa niż dla pozostałych temperatur (Rys. 4.19). Z badań jednoznacznie wynika, że materiały drukowane w niższych temperaturach wykazują lepszą zdolność do przenoszenia obciążeń dynamicznych.



Rys. 4.19. Udarność modeli dla poszczególnych temperatur druku 3D.

Analiza statystyczna (Tab. 4.9) wykazała występowanie istotnych zmian udarności między temperaturami druku 180°C i 200°C, a temperaturami 190°C, 220÷230°C, kolejną istotną różnicę wykazuje 210°C, która to różni się istotnie od wszystkich pozostałych temperatur druku. Wykazuje ona wyższą istotność statystyczną zmian ok. 0,0001 między pozostałymi temperaturami druku.

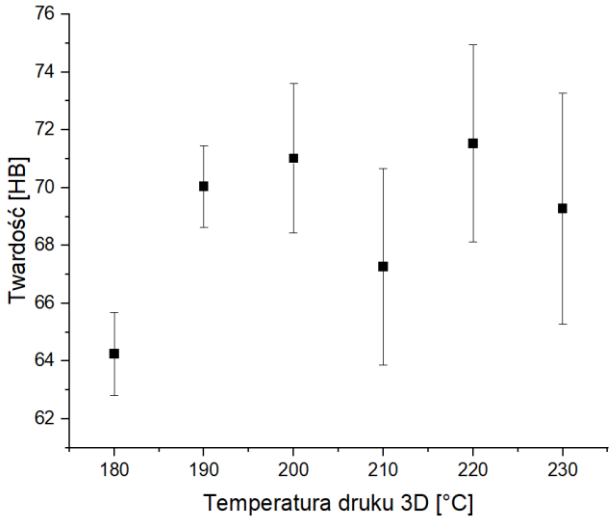
Tab. 4.9. Test HSD Tukeya; zmienna udarność [J·cm-2]; Przybliżone prawdopodobieństwa dla testów post hoc; Błąd: MS międzygrupowe = ,00026, df = 54,000

Temperatura druku 3D [°C]	{1} ,25357	{2} ,22913	{3} ,25078	{4} ,17800	{5} ,22661	{6} ,22924
180		0,015680	0,998855	0,000138	0,005695	0,016319
190	0,015680		0,044006	0,000138	0,999313	1,000000
200	0,998855	0,044006		0,000138	0,017359	0,045637
210	0,000138	0,000138	0,000138		0,000138	0,000138
220	0,005695	0,999313	0,017359	0,000138		0,999151
230	0,016319	1,000000	0,045637	0,000138	0,999151	

4.7.5 Badania twardości

Analiza twardości wydruków wskazuje na wzrost wartości w zakresie temperatur druku 180÷200°C, a następnie spadek o około 5,5%. W dalszej kolejności wartość twardości wzrasta i osiąga poziom zbliżony do wydruków o temperaturze 220°C. Badania wykazują, że największa różnica HB występuje między próbkami wytworzonych w 180°C, a próbkami otrzymanymi w 190°C, 200°C i 220°C, przy czym ich wartości nie mieszczą się w granicach odchylenia standardowego poszczególnych pomiarów. Wyniki te zostały przedstawione na rysunku 4.21. Należy zwrócić uwagę, że zestawienie

wartości odchylenia standardowego na wykresie pokazuje tendencję wzrostową, co może świadczyć o zwiększającym się zróżnicowaniu struktury i jednoczesnym zmniejszeniu homogeniczności na makro-poziomie. Warto wspomnieć, że wartość twardości przyjmuje trend zmian odwrotnie proporcjonalny do udziału fazy krystalicznej wyznaczonej w badaniach DSC.



Rys. 4.20. Twardości HB modeli dla poszczególnych temperatur druku 3D.

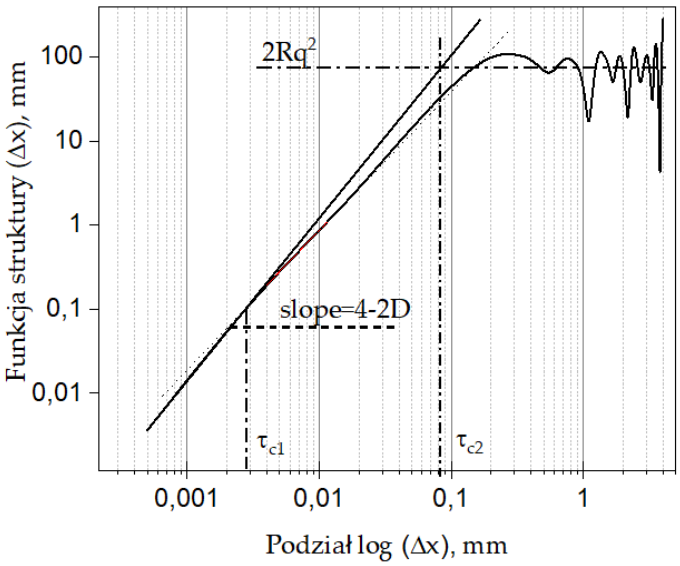
Analiza statystyczna (Tab. 4.10) wykazała występowanie istotnych zmian twardości w zależności od temperatury druku. Pierwsza istotna różnica występuje między temperaturą druku 180°C, a wszystkimi pozostałymi. Druga występuje między temperaturą 190°C, a resztą temperatur z wykluczeniem 220°C i 230°C, trzecia występuje między temperaturą 200°C, a resztą temperatur z wyjątkiem 220°C, czwarta istotna różnica występuje między temperaturą 210°C, a pozostałymi z wyjątkiem 230°C. Najwyższa istotność statystyczna występuje między temperaturą druku 180°C, a pozostałymi temperaturami i wynosi ok. 0,00002 wyjątek stanowi temperatura 210°C, gdzie istotność ta zmniejsza się ok. 12 krotnie, jednakże jej wartość w dalszym ciągu jest wielokrotnie niższa od założonego poziomu istotności p.

Tab. 4.10. Test HSD Tukeya; zmienna twardość [HB]; Przybliżone prawdopodobieństwa dla testów post hoc Błąd: MS międzygrupowe = 8,5586, df = 186,00

Temperatura druku 3D [°C]	{1} 64,243	{2} 70,043	{3} 72,181	{4} 67,390	{5} 71,530	{6} 69,273
180		0,000020	0,000020	0,000257	0,000020	0,000020
190	0,000020		0,040495	0,003907	0,322749	0,900292
200	0,000020	0,040495		0,000020	0,949236	0,001003
210	0,000257	0,003907	0,000020		0,000020	0,103471
220	0,000020	0,322749	0,949236	0,000020		0,024838
230	0,000020	0,900292	0,001003	0,103471	0,024838	

4.8 Analiza struktury geometrycznej powierzchni (SGP) w mikroskali

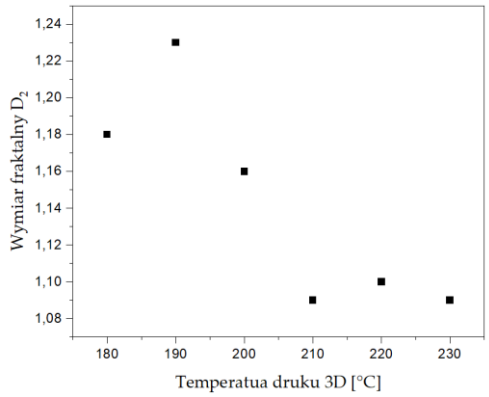
Analiza profili funkcji struktury $S(\Delta x)$ badanych powierzchni sugeruje budowę bifraktalną warstw konstytuowanych metodą FDM. W przypadku struktur bifiraktalnych, jakimi są np. aglomeraty, pierwszy wymiar fraktalny charakteryzuje element składowy aglomeratu, natomiast drugi opisuje ich ułożenie na powierzchni [195,196]. W analizowanych przypadkach generowane funkcje $S(\Delta x)$ mają charakterystyczne punkty przegięcia, odpowiadające długości progowej τ_{c1} wyznaczającej długość klastra i τ_{c2} determinującej zakres samopodobieństwa. Na rysunku 4.22 przedstawiono przykładowy przebieg S(Δx) otrzymany dla powierzchni konstytuowanej technologią FDM.



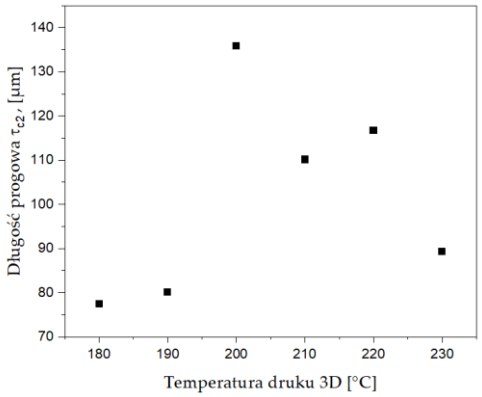
Rys. 4.21. Przykład przebiegu funkcji struktury warstwowo bifiraktalnych drukowanych w technologii FDM [31].

Wyniki analizy fraktalnej zestawiono w tabeli 4.11. Wskazują one na to, że pierwszy wymiar fraktalny D_1 nie wykazuje zbyt dużych zależności od temperatury. Jego wartość zmienia się od 1,05 do 1,02, co stanowi zmianę na poziomie 3%, ale utrzymany jest trend malejący wraz ze wzrostem temperatury przetwarzania PLA. Można zatem przypuszczać o malejącym stopniu rozwinięcia powierzchni formujących się klastrów.

Inny charakter zmian wykazuje parametr D_2, którego wartość wyraźnie maleje z wartości maksymalnej 1,23 w temperaturze 190°C do wartości stałej w temperaturach wyższych od 210°C (Rys. 4.22). Podobny charakter zmian przyjmuje długość progowa τ_{c2} (Rys. 4.23). Świadczy to o stopniowo malejącym wraz z temperaturą rozwinięciu powierzchni. Należy to wiązać z wykazanym w pracy [197] wzrostem szerokości ścieżek nakładanego PLA.



Rys. 4.22. Zmiana wymiaru fraktalnego D_2 w zależności od temperatury druku 3D.

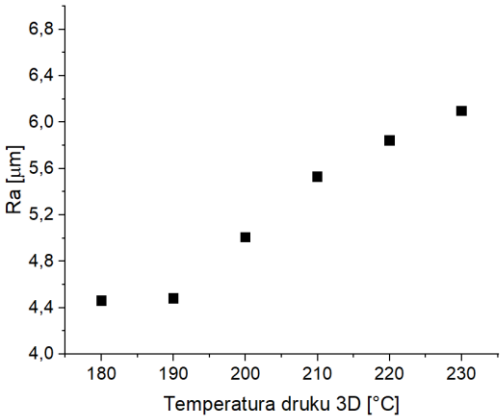


Rys. 4.23. Zmiana długości progowej τ_{c2} w zależności od temperatury druku 3D.

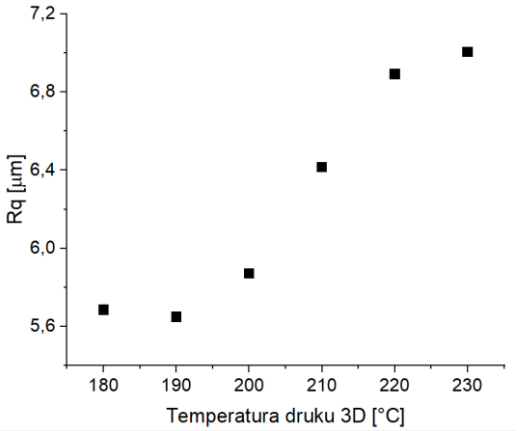
Tab. 4.11. Parametry fraktalne powierzchni kształtowanych w temperaturach: 180÷230°C

Temperatura procesu druku [°C]	D_1	D_2	τ_{c1} [µm]	τ_{c2} [µm]
180	1,05±0,018	1,18±0,058	3,795±0,061	77,426±3,94
190	1,05±0,005	1,23±0,034	4,059±0,209	80,068±12,49
200	1,05±0,008	1,16±0,026	3,746±0,045	135,82±7,58
210	1,03±0,050	1,09±0,010	4,377±0,346	110,13±5,59
220	1,03±0,006	1,10±0,023	4,197±0,123	116,79±11,39
230	1,02±0,009	1,09±0,021	4,84±0,111	89,293±26,26

Wyniki badań SGP wskazują również na zależność parametrów amplitudowych (Ra, Rq) od temperatury druku (Rys. 4.24 i Rys. 4.25).



Rys. 4.24. Zależność parametru Ra od temperatury druku 3D.



Rys. 4.25. Zależność parametru Rq od temperatury druku 3D.

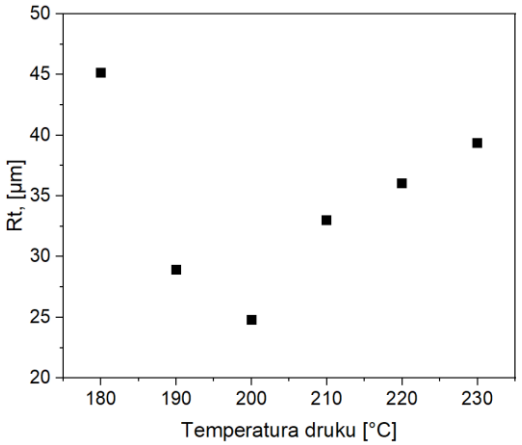
Obserwuje się wzrost średniego i średniokwadratowego odchylenia (odpowiednio *Ra* i *Rq*) profilu powierzchni od linii średniej wytworzonych próbek, zwłaszcza dla próbek wytworzonych w temperaturach wyższych od 190°C. Podobną tendencję

przyjmuje całkowita wysokość profilu *Rt* (Rys. 4.26). Ulega ona spadkowi dla prób wytworzonych w przedziale 180-200°C, po czym wzrasta liniowo o stałą wartość dla próbek wyprodukowanych w przedziale 210÷230°C. Zmianom ulegają również parametry funkcjonalne powierzchni. Głębokość dolin maleje o około 35% z wartości maksymalnej 58,08 μm, w temperaturze 190°C do 20,083 μm w temperaturze 230°C (Rys. 4.27). Świadczy to o zmniejszającej się zdolności powierzchni do przetrzymywania przez nią płynów. Podobny trend zmian wykazuje przedstawiona na rysunku 4.29 zredukowana wysokość ostrych wzniesień, które wprawdzie nie posiadają właściwości nośnych, ale mogą stanowić punkty zaczepienia dla materiału biologicznego mającego rozwijać się na powierzchni skafoldów. Szczegółowe wyniki pomiarów chropowatości i parametrów funkcjonalnych zestawiono w tabeli 4.12. Jak już wcześniej wspomniano, najmniejszą zdolność do powierzchniowego przenoszenia obciążeń wykazują elementy wykonane w temperaturze 190°C. Powierzchnia kształtowana w tej temperaturze charakteryzuje się niewielkim udziałem pików, wynoszącym ok. 4,6%. Natomiast posiada ona bardzo duży, bo wynoszący 22% udział dolin, przy czym wysokość rdzenia chropowatości jest na poziomie 12,654 μm (Rys. 4.26÷Rys. 4.29), zatem wykazuje największą zdolność do przetrzymywania płynów, co może być korzystne w procesach biodegradacji.

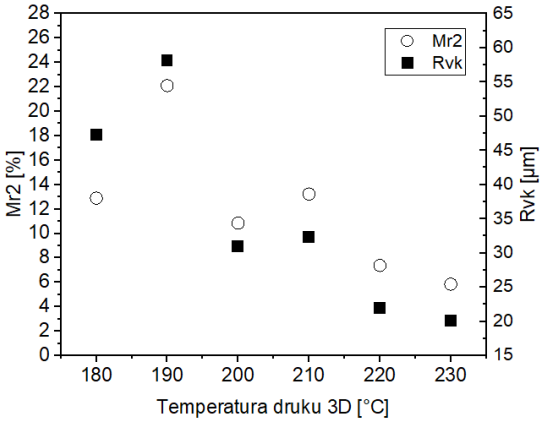
Tab. 4.12. Zestawienie parametrów powierzchni w zależności od temperatury druku 3D

Temp. [°C]	*Rq [μm]*	*Ra [μm]*	*Rt [μm]*	*Rk [μm]*	*Rvk [μm]*	*Rpk [μm]*	*Mr1 [%]*	*Mr2 [%]*
180	5,68 ±0,57	4,46 ±0,48	45,12 ±14,61	12,65 ±2,21	47,31 ±12,11	7,73 ±1,29	16,17 ±4,52	12,89 ±3,38
190	5,65 ±0,48	4,48 ±0,38	28,91 ±2,28	13,35 ±1,75	58,08 ±1,36	2,35 ±2,71	4,60 ±1,25	22,11 ±0,49
200	5,87 ±0,51	5,01 ±0,42	24,78 ±1,60	16,98 ±1,56	30,91 ±1,63	4,37 ±1,07	10,10 ±1,37	10,85 ±2,82
210	6,42 ±0,18	5,53 ±0,25	33,01 ±2,16	18,93 ±2,47	32,29 ±3,44	6,46 ±1,86	12,15 ±1,68	13,23 ±2,59
220	6,89 ±0,35	5,84 ±0,31	36,03 ±3,54	18,43 ±1,20	21,96 ±4,29	10,07 ±2,75	14,53 ±5,07	7,38 ±3,98
230	7,01 ±0,32	6,10 ±0,26	39,34 ±2,62	20,46 ±2,62	20,08 ±2,29	14,08 ±2,95	11,06 ±2,60	5,86 ±3,55

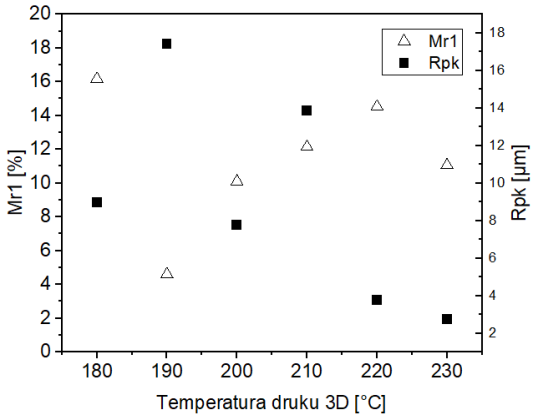
Rq – średnie kwadratowe odchylenie profilu, *Ra* – średnie arytmetyczne odchylenie profilu, *Rt* – całkowita wysokość profilu, *Rk* – wysokość rdzenia chropowatości, *Rvk* – zredukowana głębokość doliny, *Rpk* – zredukowana wysokość pików, *Smr1,2* - udziały frakcji profilu.



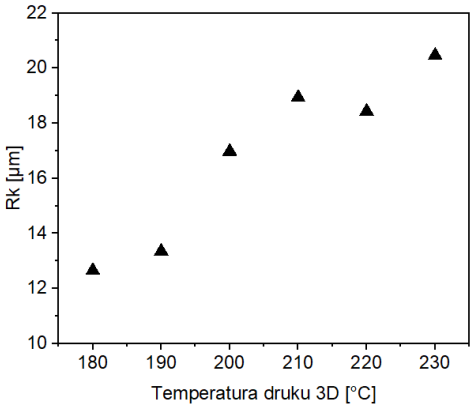
Rys. 4.26. Zależność parametru Rt od temperatury druku 3D.



Rys. 4.27. Udział procentowy (Mr2) i głębokości dolin (Rvk) w zależności od temperatury druku 3D.



Rys. 4.28. Udział procentowy (Mr1) i wysokości pików (Rpk) w zależności od temperatury druku 3D.



Rys. 4.29. Zależność parametru Rk od temperatury druku 3D.

Podobny wpływ na topografię powierzchni materiału polilaktydowego wywiera energia dostarczana do dyszy drukującej, co bezpośrednio przekłada się na temperaturę druku [198].

Przeprowadzona analiza fraktalna potwierdza wyniki badań zawartych w pracy E. Mazagajczyk [197], w której stwierdzono, że wzrost temperatury druku powoduje spłaszczenie ścieżek PLA i wzrost ich szerokości, co przekłada się na stopień rozwinięcia powierzchni. Wyższa temperatura stopionego włókna powoduje jego rozprzestrzenianie się na powierzchni oraz zwiększanie się szerokości ścieżek [31]. Analiza wpływu temperatury druku 3D na topografię powierzchni wykazała, że elementy wykonane w technologii FDM tworzą klastrową strukturę geometryczną powierzchni. Wyniki pomiarów profilometrycznych wskazują, że wzrost temperatury obróbki filamentu polilaktydowego powoduje wzrost właściwości nośnych profilu powierzchni.

Jednocześnie stopniowo zmniejsza się udział procentowy dolin i ich głębokość, co może wskazywać na zmniejszającą się podatność materiału na biodegradację. Z drugiej strony zwiększa się wysokość ostrych pików, które w rzeczywistości nie mają właściwości nośnych, ale mogą stanowić miejsca podatne do inkubacji materiału biologicznego na powierzchniach drukowanych elementów. Można zatem stwierdzić, że modulując temperaturę w procesach FDM, można uzyskać pożądane właściwości użytkowe, np. do stosowania na konstrukcjach rusztowań komórkowych.

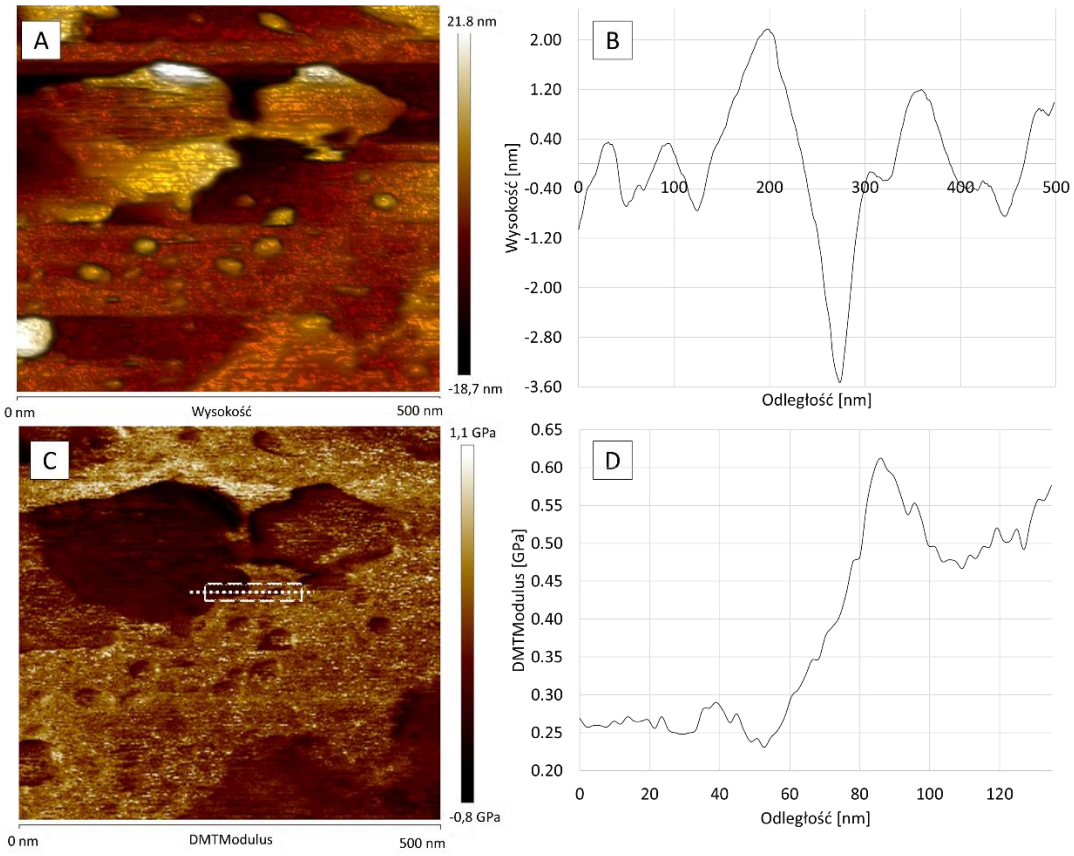
4.9 Analiza nanostruktury materiału

Analiza struktury geometrycznej powierzchni w rozdzielczości nanometrycznej wykazała, iż wraz ze zmianą temperatury przetwórstwa obserwuje się występowanie frakcyjnych zmian strukturalnych na powierzchni przetworzonego polilaktydu, co potwierdzają wyraźne granice między fazowe obserwowane z rozkładu modułu DMT (DMTm). Efekt ten można powiązać ze zmianą struktury cząsteczkowej. Polimer pod wpływem temperatury ulega wewnętrznemu przebudowaniu. Łańcuchy merów zaczynają tworzyć nowe struktury trzeciorzędowe, układają się w losowo występujące uporządkowane struktury trwożące np. płytkowe struktury lamelarne [199,200], co można zaobserwować na obrazach AFM. Na rysunku 4.30 przedstawiono wyniki skanu AFM powierzchni filamentu użytego do przetworzenia na drukarce 3D bazującej na wytwarzaniu elementów z materiałów termotopliwych. Natomiast na rysunkach Rys. 4.31÷Rys. 4.37 przedstawiono ukształtowanie struktury i rozmieszczenie krystalitów widocznych jako jasne eliptyczne bądź okrągłe wytrącenia na powierzchni próbki.

Powierzchnię polimeru charakteryzuje występowanie dwóch faz: amorficznej i krystalicznej co potwierdza rozkład DMTm na powierzchni (Rys. 4.30). Dodatkowo obserwuje się różne morfologie powierzchni, zależne od kształtu jakie przyjmuje faza krystaliczna. Aglomeraty krystaliczne (jasne pola) na mikrografiach AFM powyżej wysokości 0,32 nm odpowiadają strukturze o budowie płytkowej (lamelarnej), bądź stereo kompleksów [191,200,201] [191,200,201] Mogą one również przyjmować strukturę aglomeratów wysoko uporządkowanych, których rodzaj można określić jako strukturę semikrystaliczną [200].

Należy pamiętać, że łańcuchy polimerów obrazowane metodą mikroskopii sił atomowych mogą być tylko częścią struktury, której reszta jest pod powierzchnią w głębi materiału. W oparciu o dostępne dane literaturowe można wnioskować, że struktura jest kompozycją kilku układów tworzonych przez łańcuchy polimerowe, jako że polimery mogą lokalnie tworzyć różne struktury [201,202]. W materiale obserwuje się głównie 3

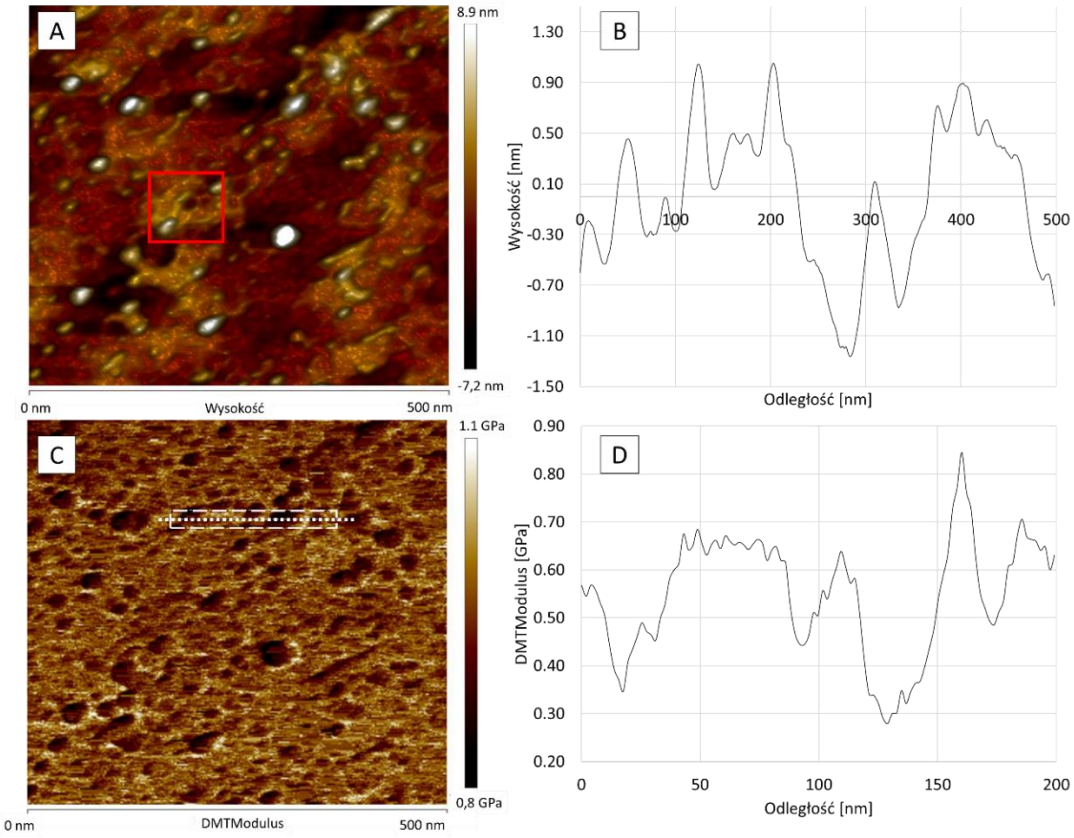
rodzaje struktur odmiennych morfologicznie tj. lamele, sterokompleksy oraz części semikrystaliczne, których udział i występowanie zmienia się pod wpływem temperatury druku.



Rys. 4.30. Struktura powierzchni filametu przed wykorzystaniem do druku (A); profil powierzchni (S_a) przed wydrukiem (B); rozkład modułu DMTm na powierchni (C); profil zminay paramteru DMTm na granicy frakcji (D).

Zgodnie z badaniami i doniesieniami literaturowymi zmiana jest związana z ilością dostarczanej energii cieplnej do materiału[19,99–101]. Zalążki krystalizacji powstają w wyniku krzepnięcia polimeru. Odpowiadają one jasnym kształtom mieszczącym się w ok. 30% górnej wartości skali wysokości, co pokazano na rysunkach 4.31÷4.38. Ich wielkość jak i budowa w dużej mierze związana jest z ilością dostarczonej energii cieplnej, jak i osiąganą temperaturą. Jasne nieciągłe pola o powierzchni powyżej 120 nm^2 odpowiadają skrystalizowanym uporządkowanym łańcuchom polimerowym tworzącym strukturę lamelarną bądź semikrystaliczną (Rys. 4.35, Rys. 4.30, Rys. 4.37), natomiast małe jasne sfery poniżej 100 nm^2 umieszczone na powierzchni mogą być zakończeniami łańcuchów, których kontynuacja tworzy strukturę pod powierzchnią bądź co bardziej prawdopodobne są to sterokompleksy bądź inne uporządkowane struktury o budowie eliptyczno-okrągłej takie jak np. micele frędzlowate (Rys. 4.31, Rys. 4.33 i Rys. 4.36). Występowanie tych struktur jest losowe ze względu na skrętność łańcuchów

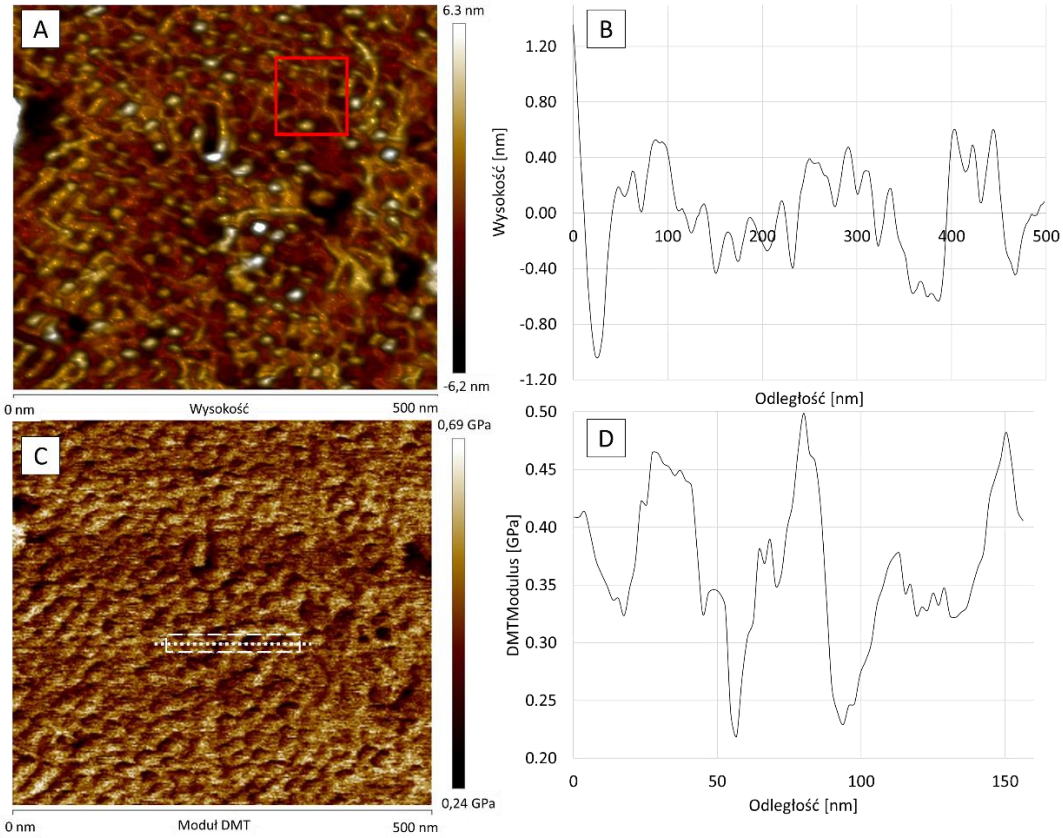
polimerowych. Jak już wspominano widoczne kawałki łańcuchów polimerowych mogą tworzyć zależnie od ich agregacji pojedyncze losowo występujące uporządkowane aglomeraty krystaliczne bądź duże lamele, czyli uporządkowane, skręcone łańcuchem polimeru (co jest efektem odziaływania sił van der Waalsa). Badania XRD (rozdział 4.10) potwierdzają występowanie struktury semikrystalicznej, która budową odpowiada strukturom analizowanych materiałów w mikroskopii AFM przykłady jej występowania w budowie zaznaczono czerwonymi ramkami na rysunkach Rys. 4.31÷4.33 i Rys. 4.37. Budowa ta przypomina pajęczynę, gdzie wysokość powyżej 0,32 nm odpowiada części krystalicznej. Widoczne jasne pola, oraz elipsy mogą być związane z faktem, że materiał krzepnie od zewnątrz do środka. Łańcuch formuje się, gdy posiada odpowiednią ilość energii, a jej ilość zależna jest od gradientu temperatury między otoczeniem a materiałem. Materiał tworzy początek od zewnątrz i dąży do wnętrza struktury materiału, gdzie jest wystarczająca ilość ciepła umożliwiająca przemieszczanie się merów oraz budowanie łańcuchów, które formują strukturę krystaliczną. Wydruki w temperaturze przetwarzania 180°C charakteryzuje głównie wstępowanie na powierzchni części semikrystalicznej zaznaczonej na rysunku 4.31 oraz sferycznych aglomeratów krystalicznych których wstępowanie potwierdzają granice między fazowe z rozkładu DMTm.



Rys. 4.31. Struktura powierzchni materiału po drukukowaniu w 180°C, (A); profil powierzchni (S_a) (B); rozkład modułu DMTm na powierzchni (C); profil zminay paramteru DMTm na granicy frakcji (D).

Dodatkowo obserwuje się duże jasne pola w zakresie wysokości ok 0,05÷0,21 nm, których to występowanie można zaobserwować także na rysunku 4.44, jako szczyty koloru żółtego. Pola te mogą być podpowierzchniowymi strukturami semikrystalicznymi bądź laminarnymi.

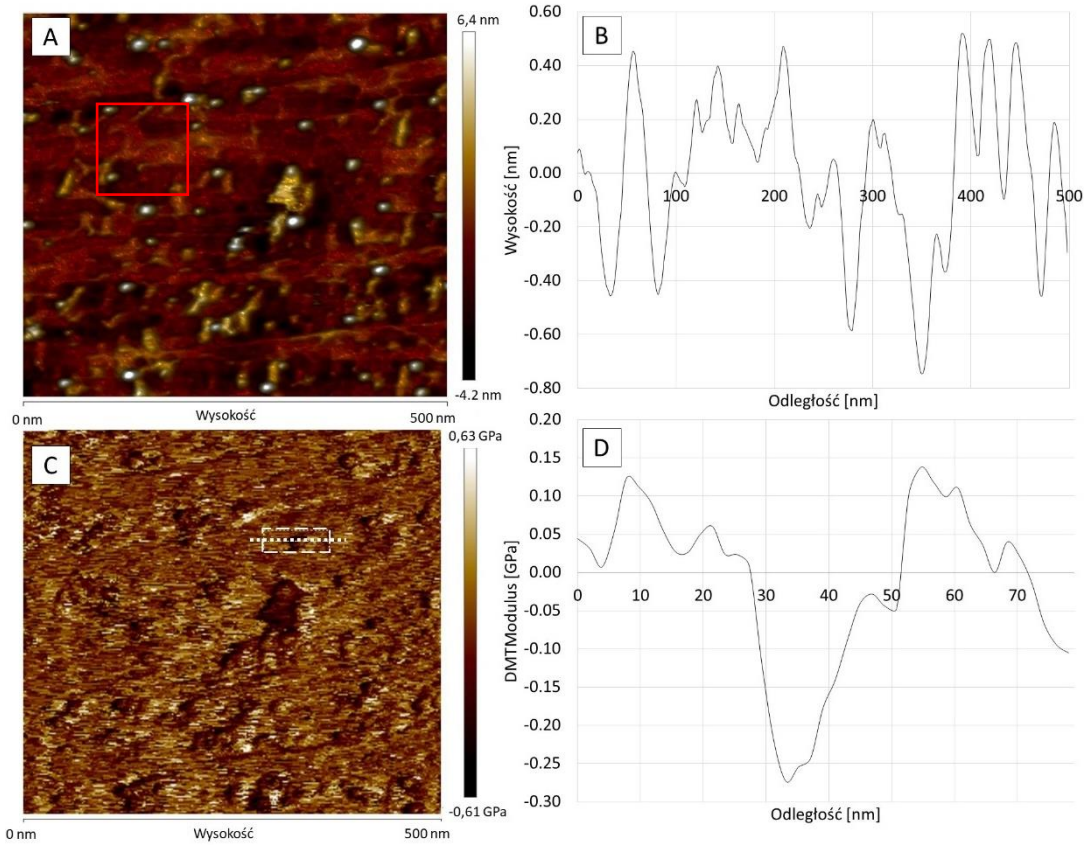
W przypadku temperatury 190°C obserwuje się wiele rozdzielonych frakcji, można wręcz przyjąć, że tworzą mieszaninę jednorodną o zbliżonej strukturze w każdym punkcie. Porównując ją do temperatury 180°C obserwuje się zmniejszenie ilości jasnych pól jak i ich wielkości (Rys. 4.32). Na uwagę zasługuje brak widocznych załamań profilu, których zmiana jest największa w przypadku temperatury 180°C. Można założyć, że pod powierzchnią znajdują się złożone struktury, które nie uległy całkowitemu rozłożeniu, a dodatkowo połączyły się na skutek przetworzenia materiału.



Rys. 4.32. Struktura powierzchni materiału po drukukowaniu w 190°C (A); profil powierzchni (S_a) (B); rozkład modułu DMT na powierzchni (C); profil zminay paramteru DMTm na granicy frakcji (D).

W przypadku temperatury 190°C struktura jest równomiernie rozłożona, co obserwuje się na mapie DMTm (Rys. 4.32 C). Można twierdzić, że w tej temperaturze jest duży udział małych jednorodnych krystalitów, co potwierdzają opisane w podrozdziale. 4.10 wyniki badań XRD. W temperaturze tej występują najmniejsze krystality (3-5 razy mniejsze niż w pozostałych temperaturach) o najmniejszej dyspersji (σ). Struktura

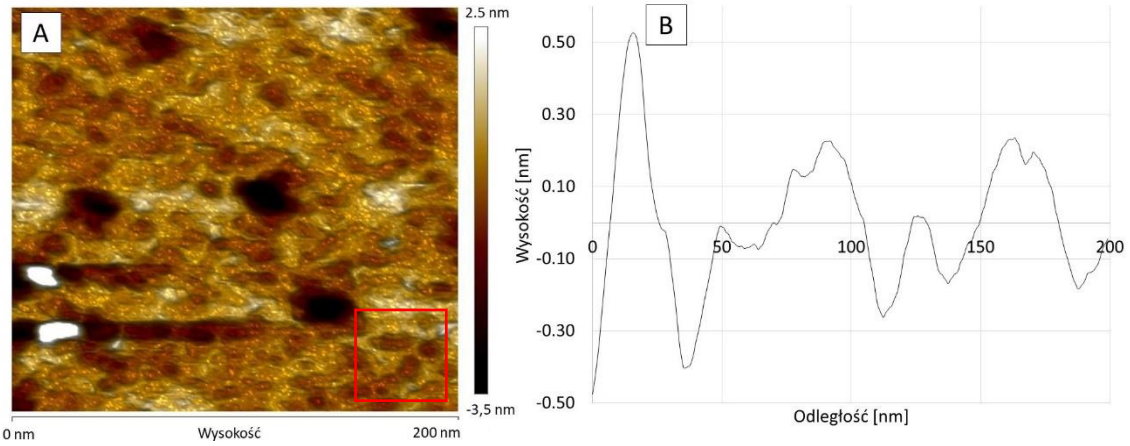
powstała w temperaturze 200°C (Rys. 4.33) wykazuje zbliżony profil budowy. Jednakże zmiejsza się ilość jasnych eliptycznych wytrąceń na powiechni. Można założyć, że udział drugiej frakcji znacząco maleje. Temperatura wpłynęła na rozłożenie się większości struktur do formy podstawowej. Natomias ilość pozostałej energii umożliwiła w niewielkim stopniu ponowną krystalizację. Na uwagę zasługuje równomierność rozłożenia jasnych sfer (zalążków krystalizacji), których odległość miedzy sobą jest zblizona. Natomias z analizy DMTmoduls wynika, że szerokość krystalitów reprezetowanych przez jasne wytrącenia zmniejszyła się do ok. 25 nm w stosunku do temperatury 180°C, gdzie ich średnia wielokość to ok. 52 nm.



Rys. 4.33. Struktura powierzchni materiału po drukukowaniu w 200°C (A); profil powierzchni (S_a) (B); rozkład modułu DMT na powierzchni (C); profil zminay paramteru DMTm na granicy frakcji (D).

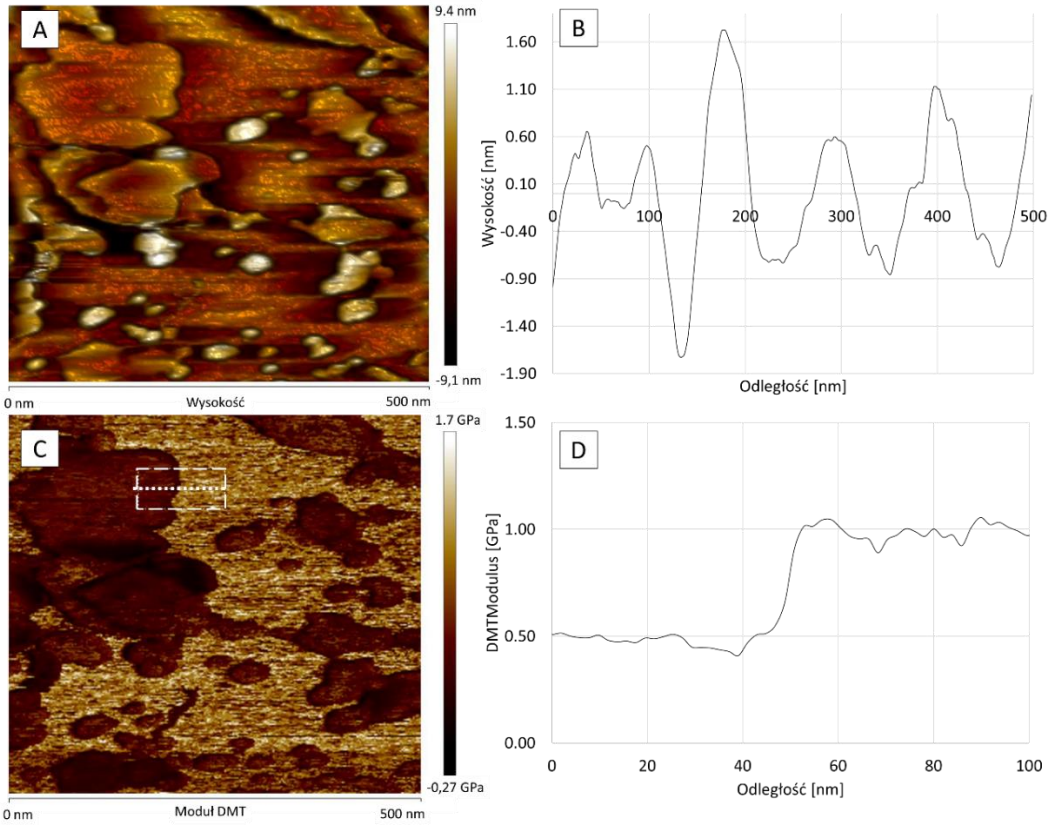
Najbardziej złożoną strukturą powierzchni w stosunku do pozostałych próbek charakteryzuje się materiał przetwarzany w temperaturze 210°C (Rys. 4.34), gdzie obserwuje się lokalnie różną morfologię na powierzchni. Mowa tu między innymi o budowie lamelarnej oraz miejscach lokalnych dolin. W przypadku tej temperatury można przypuszczać, że wytrącenia o kształcie okrągłym, eliptycznym można powiązać z uporządkowaną strukturą stereokompleksu, bądź strukturą o budowie takiej jak np.

micele frędzlowate. Dodatkowo można zaobserwować losowo występującą strukturę semikrystaliczną (Rys. 4.34).



Rys. 4.34. Struktura powierzchni materiału po drukukowaniu w 210°C (A); profil powierzchni (Sa) (B).

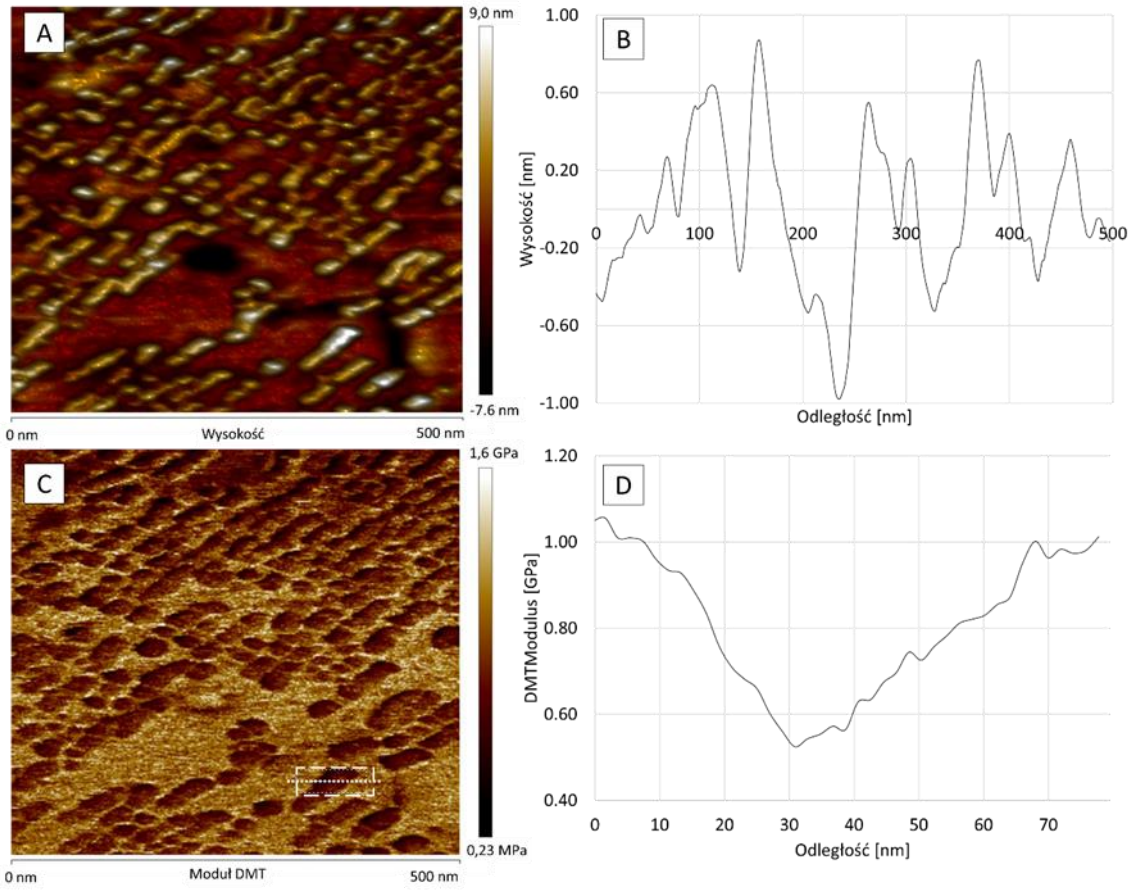
Wartość DMTm przy zastosowaniu temperatury przetwórstwa 210°C wyraźnie wskazuje na dwie fazy materiałowe, gdzie zmiana zredukowanego modułu Younga na granicy faz wynosi około 0,5 GPa (Rys. 4.35). Dodatkowo największe występujące na powierzchni pojedyncze lamele zajmują średnią powierzchnię ok. 120÷220 nm^2 (Rys. 4.35).



Rys. 4.35. Struktura powierzchni materiału po drukukowaniu w 210°C (A); profil powierzchni (Sa) (B); rozkład modułu DMTm na powierzchni (C); profil zminay paramteru DMTm na granicy frakcji (D).

Materiał przetworzony w temperaturze 210°C jest specyficzny pod kątem właściwości jak i budowy (Rys. 4.34). Jego profil w dużym stopniu jest zróżnicowany w stosunku do pozostałych temperatur przetwórstwa w technologii druku 3D. Nie obserwuje się w jego przypadku małych krystalicznych zarodków, a jedynie duże złożone lamele, których położenie jest zróżnicowane. Analizując profil materiału przetworzonego w 210°C można założyć, że większość struktury krystalicznej występuje na powierzchni drukowanego materiału. W odniesieniu do temperatury 180°C można założyć, że ilość udziału krystalicznego w warunkach przetwórstwa może być zbliżona, bądź większa w przypadku 180°C. Obserwuje się tam falistość profilu, która może ukrywać duże kawałki skrystalizowanego materiału i widoczne małe zalążki, bądź końce łańcuchów polimerowych na powierzchni. W temperaturze 210°C nie obserwuje się takiej różnorodności struktury jak w przypadku temperatur 180÷200°C.

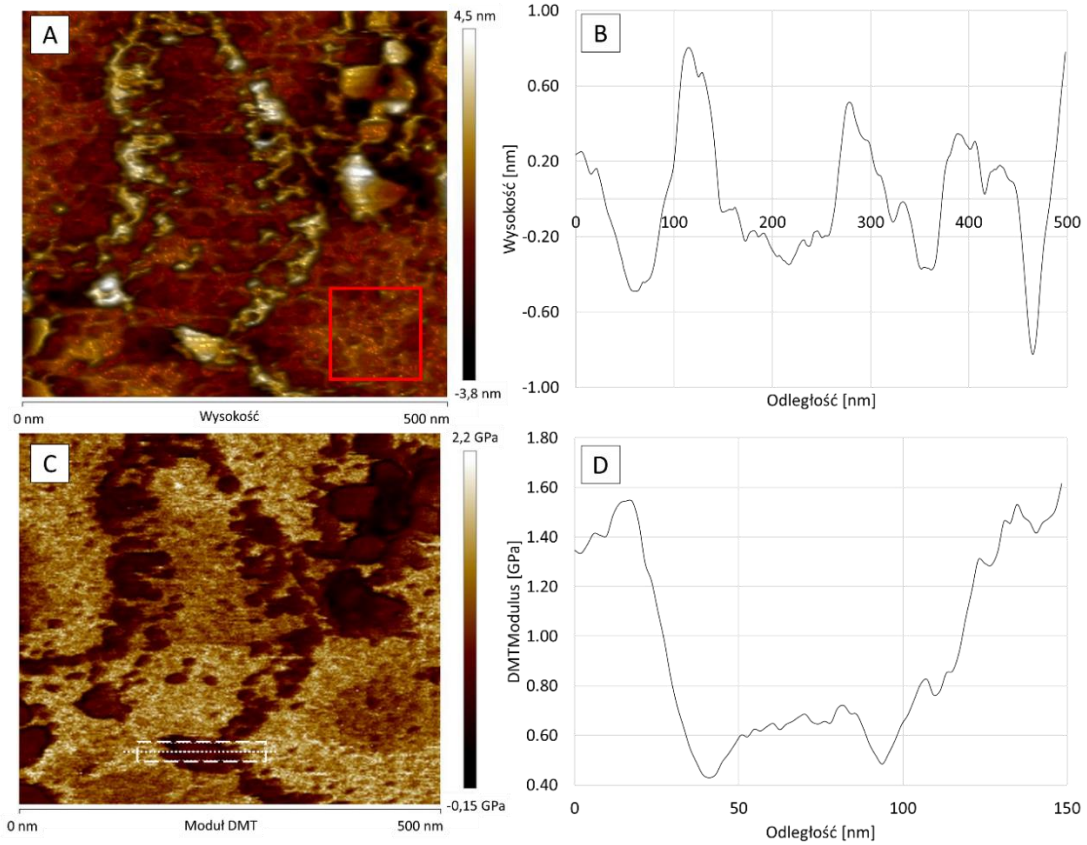
W przypadku struktury powierzchni materiału po przetworzeniu w 220°C (Rys. 4.36) (A) obserwuje się występowanie ułożonych podłużnych jasnych pól krystalizacji, których występowanie, jak w przypadku niższej temperatury, jest tyko powierzchniowe.



Rys. 4.36. Struktura powierzchni materiału po drukukowaniu w 220°C (A); profil powierzchni (Sa) (B); rozkład modułu DMTm na powierzchni (C); profil zminay paramteru DMTm na granicy frakcji (D).

Na podstawie wyników DMTm widać, że pojedyncza szerokość aglomeratu krystalicznego wynosi ok. 55 nm, natomiast jego długość jest zwykle kilkukrotnie większa i trudna do określenia ze względu na nakładanie się struktur na siebie. Profil powierzchni, jak i wartość DMTm na granicy faz wynosząca ok. 0,55 GPa (Rys. 4.36) jest zbliżony do tych otrzymanych przy temperaturze 210°C. Warto nadmienić, że rozłożenie struktur krystalicznych jest losowe i występują puste pola bez jasnych eliptycznych wytrąceń. Podobne wyniki badań przedstawiono w pracy Umetsu R., w której analizowano budowę łańcuchów polimerowych [201].

W przypadku temperatury 230°C (Rys. 4.37) struktura powierzchni jest różnorodna morfologicznie. Przypomina pośrednio połączenie wszystkich opisanych poprzednich struktur. Obserwuje się występowanie dużych nieregularnych pól, które w dużym stopniu mogą być połączeniem różnych struktur. W konsekwencji przypomina strukturę przejściową pomiędzy budową semikrystaliczną i pozostałymi strukturami. Na granicy faz wartość DMTm zmienia się na poziomie ok. 1,05 GPa, co jest najwyższą odnotowaną wartością podczas przeprowadzonych badań (Rys. 4.37). Porównując wyniki badań AFM do wyników przedstawionych w innych pracach taki jak np. Marubayashi można dostrzec podobieństwo w strukturze budowy [203].



Rys. 4.37. Struktura powierzchni materiału po drukukowaniu w 230°C (A), profil powierzchni (Sa) po wydruku w 230°C (B), rozkład modułu DMTm na powierzchni (C), profil zminay paramteru DMTm na granicy frakcji (D).

Podsumowując można powiedzieć, że morfologia nanostruktury materiału jest złożona i nie może być zaklasyfikowana do jednego konkretnego rodzaju. W oparciu o doniesienia literaturowe i obecny stan wiedzy trudno jest mówić o konkretnych strukturach obserwowanych z wykorzystaniem mikroskopii AFM. Badania Ashok N. i in. przedstawiają budowę pojedynczych struktur polilaktydu przygotowanych w warunkach laboratoryjnych. Autorzy prezentują wyniki badań AFM dotyczące polikwasu mlekowego, makrocząsteczki i ich stereokompleksów [191]. Ich budowa jest strukturalnie zbliżona do otrzymanych wyników badań, w których analizowane próbki z druku 3D są bardziej złożone ze względu na to, że mogą tworzyć struktury wewnątrz wydruku, ponieważ łańcuchy mogą tworzyć się pod powierzchnią materiału. Zestawiając otrzymane mapy powierzchni z doniesieniami innych autorów można mówić o zróżnicowanej strukturze krystalicznej, na którą wpływ ma wiele czynników. Jak potwierdzają dane literaturowe ma na to wpływ dostarczona energia, której ilość wpływa na powstawanie stereokompleksów [203]. Huan Xu i in. analizowali strukturę PLA w oparciu o mikroskopię sił atomowych. Autorzy przeprowadzali eksperyment nad długotrwałą hydrolityczną degradacją polilaktydu. W badaniach analizowali strukturę, której budowa początkowa odpowiada pośrednio niektórym strukturom otrzymanym w pracy [204]. Odnosząc się do obecnego stanu wiedzy, otrzymane struktury po przetworzeniu PLA są zróżnicowane i wpływają na nie między innymi takie czynniki jak: temperatura, domieszkowanie i konfiguracja makrocząsteczki [191,201,203,204]. Struktury otrzymane w technologii FDM pośrednio odpowiadają danym literaturowym. Jednakże, we wszystkich przypadkach otrzymane struktury w większym bądź mniejszym stopniu posiadają czesiowo budowę struktury semikrystalicznej [205], a udział pozostałych struktur rozbudowujących tę podstawową zależy od temperatury przetwarzania.

4.9.1 Analizy fraktalna nanostruktury

Wyniki analizy fraktalnej nanostruktury zestawiono w tabeli 4.13. Zebrane dane wskazują na to, że pierwszy wymiar fraktalny D_1 wykazuje zmianę zależnie od temperatury druku w zakresie wartość od 1,06 do 1,13, co stanowi zmianę na poziomie 7%. Natomiast w przypadku wymiaru D_2 wartość ta zmienia się w zakresie 1,33 do 1,86, co oznacza rozbieżność na poziomie ok. 40%. Obydwa parametry mają zbliżony trend zmian zależny od temperatury druku przy przetwarzaniu materiału w pełnym zakresie temperatury przetwórstwa na drukarce. W temperaturach druku od 180÷200°C parametry

D_1 i D_2 wzrastają, a po przekroczeniu 200°C przyjmują trend malejący. Jednakże, obserwuje się ekstremum tych parametrów przy drukowaniu w 220°C.

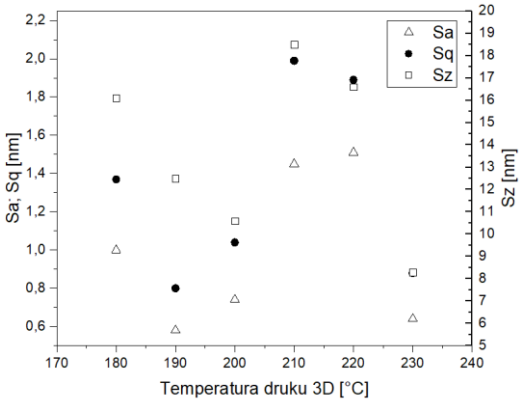
Długości progowe τ_{c2} i τ_{c1} zachowują jednakowy trend zmian. W temperaturach druku od 180÷200°C, wartości te maleją do najniższych wynoszących odpowiednio 11,05 dla τ_{c1} oraz 20,89 dla τ_{c2} (Tab. 4.13). Następnie ich wartość wzrasta w obu przypadkach dla τ_{c1} o ponad 20% przy temperaturze druku 210°C. Natomiast w przypadku τ_{c2} o 33%, przy temperaturze druku 220°C. Po przekroczeniu tych temperatur przetwórstwa wartości progowe τ_{c2} i τ_{c1} maleją.

Tab. 4.13. Stopień zmiany rozwinięcia nanostruktury powierzchni dla poszczególnych temperatur druku 3D

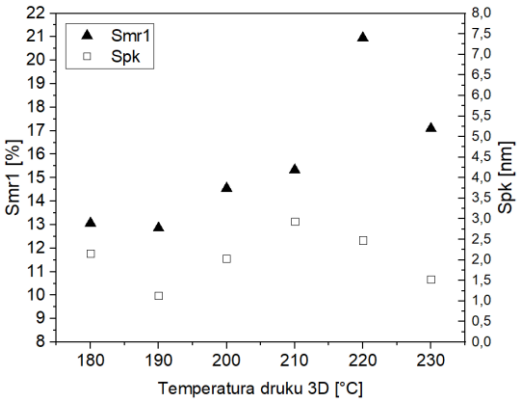
Temperatura druku 3D [°C]	D_1	D_2	τ_{c1} *[nm]*	τ_{c2} *[nm]*
180	1,12	1,63	16,21	51,90
190	1,13	1,68	11,77	23,37
200	1,13	1,86	11,05	20,89
210	1,06	1,30	13,95	25,44
220	1,09	1,60	13,34	27,89
230	1,07	1,33	11,24	26,67

Zestawiając powierzchniowe parametry amplitudowe (Rys. 4.38) i funkcjonalne struktury na rysunkach 4.39÷4.41 można dopatrzeć się trendu zmian. W początkowym etapie wartości *Sq, Sa, Sz, Sk* maleją w zakresie temperatur przetwórstwa 180÷200°C. Kolejno dla temperatury 210°C odnotowuje się ekstremum wartość parametrów *Sq, Sz,* Natomiast dla 220°C nieznaczny spadek wymienionych parametrów o ok. 5% dla *Sq* i 10% dla *Sz*. Jednakże w tej temperaturze występują najwyższe wartości parametrów *Sa, Sk*. Warto podkreślić, że parametry SGP w temperaturach 210°C i 220°C mają zbliżoną wartość, a ich różnica miesić się w zakresie 10%. W temperaturze 230°C parametry charakteryzujące strukturę powierzchni maleją w stosunku do temperatur druku 3D je poprzedzających. Wszystkie wartości pomiarów zestawiono w tabeli 4.14. Biorąc pod uwagę zdolność nanobszarów powierzchni do przetrzymywania płynów najkorzystniejszą temperaturą druku jest 210°C. Ponieważ w tej temperaturze uzyskuje się największy udział procentowy dolin (15,38%) o największej głębokości (2,5 nm), przy dosyć dobrych właściwościach nośnych (wysokość rdzenia) i maksymalnej wysokości ostrych pików. Powierzchnia wytworzona w tej temperaturze może okazać się najlepszą np. do rozwijania się na niej materiału biologicznego. Parametry funkcjonalne powierzchni wykazują okresowość zmian w zależności od temperatury druku. W przypadku *Spk* i *Svk* obserwuje się maksymalną wartość dla obydwu przypadków w temperaturze druku 210°C. Udziały materiałowe *Smr1* i *Smr2* przyjmują nieznaczny

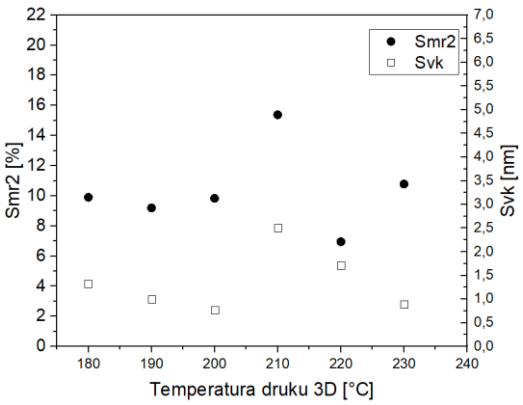
trend wzrostu. Jednakże w temperaturze 220°C następuje gwałtowna zmiana tych parametrów, co może być związane z zachodzącymi zmianami w strukturze wewnętrznej polimeru.



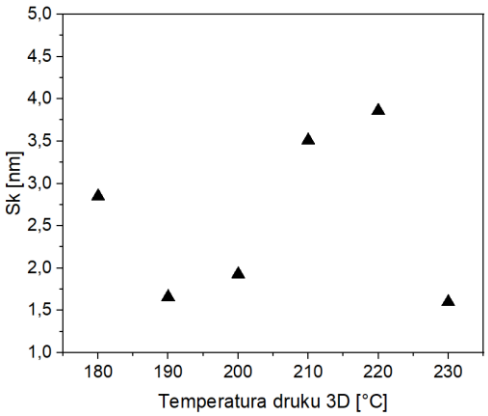
Rys. 4.38. Zależność parametru Sa, Sq i Sz od temperatury druku 3D.



Rys. 4.39. Udział procentowy (Smr1) i głębokości dolin (Spk) w zależności od temperatury druku 3D.



Rys. 4.40. Udział procentowy (Smr2) i wysokości pików (Svk) w zależności od temperatury druku 3D.



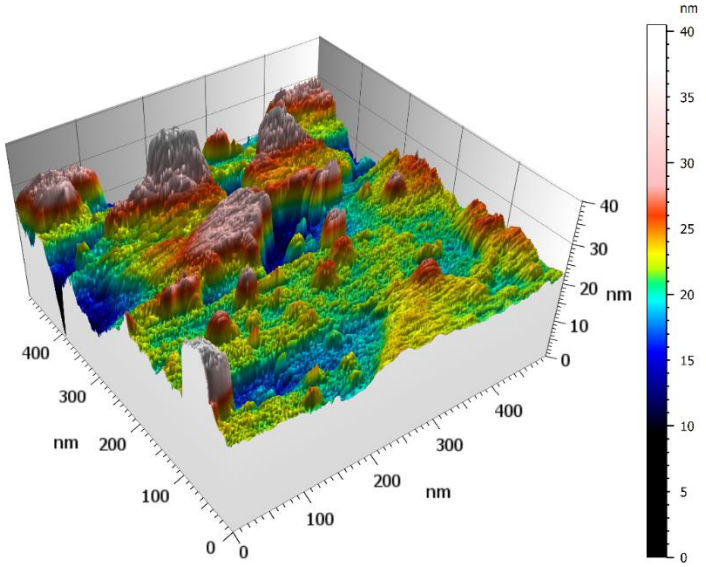
Rys. 4.41. Zależność parametru Sk od temperatury druku 3D.

Tab. 4.14. Zestawienie parametrów nanostruktury powierzchni dla poszczególnych temperatur druku 3D

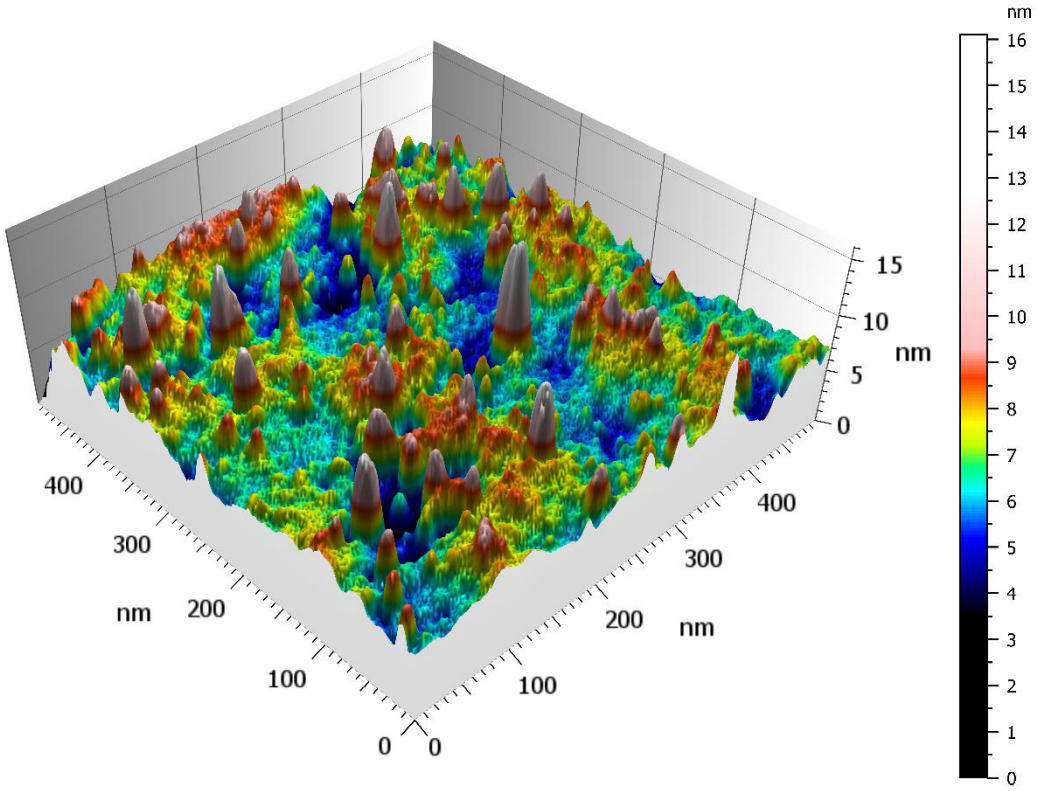
Temp. [°C]	*Sq [nm]*	*Sa [nm]*	*Sz[nm]*	*Sk [nm]*	*Svk [nm]*	*Spk [nm]*	*Smr1 [%]*	*Smr2 [%]*
180	1,37	1,00	16,10	2,85	1,32	2,16	13,07	9,90
190	0,80	0,58	12,50	1,66	1,00	1,13	12,86	9,20
200	1,04	0,74	10,60	1,93	0,77	2,03	14,55	9,83
210	1,99	1,45	18,50	3,51	2,50	2,94	15,33	15,38
220	1,89	1,51	16,60	3,86	1,71	2,48	20,95	6,95
230	0,88	0,64	8,30	1,60	0,89	1,53	17,09	10,78

Rysunki 4.42÷4.48 przedstawiają trójwymiarową topografię struktury powierzchni zmieniającą się zależnie od temperatury przetwórstwa w technologii druku 3D FDM. Przetwórstwo w temperaturach 180÷200°C oraz 220°C charakteryzuje się

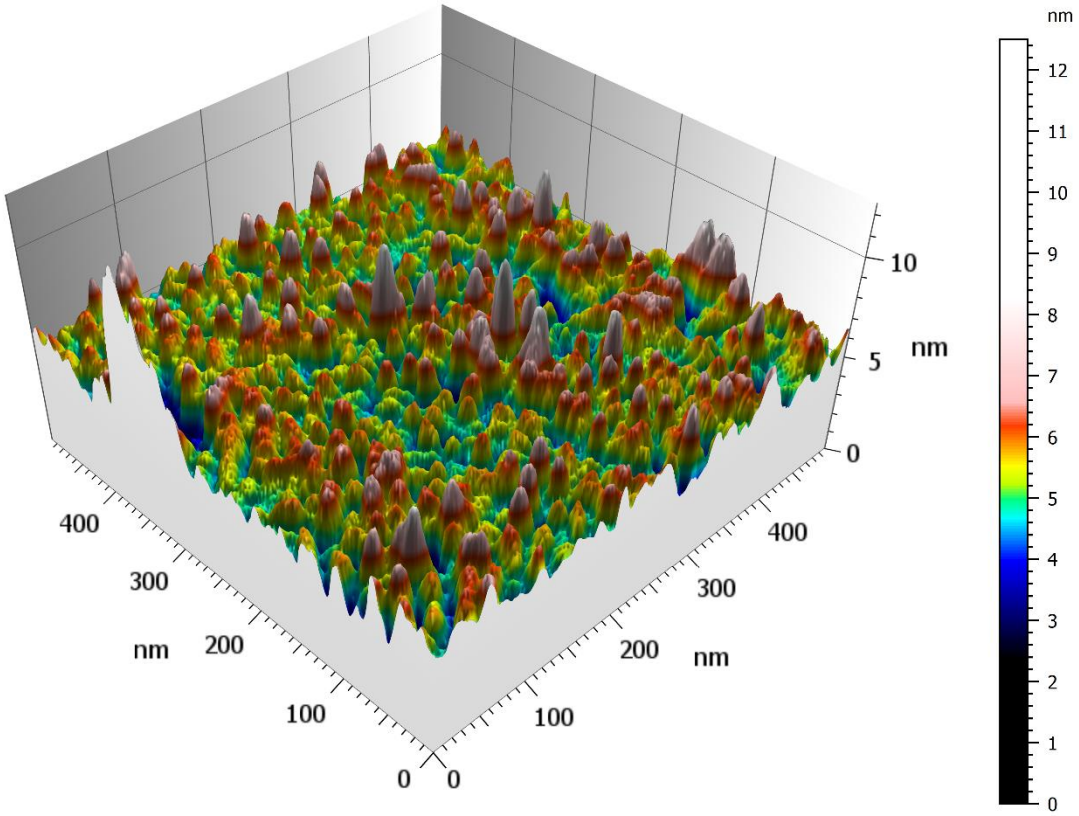
głównie występowaniem wąskich szczytów, na których szerokość jak i ilość ma wpływ temperatura drukowania (Rys. 4.43÷Rys. 4.45). Jednakże na szczególną uwagę w tym porównaniu zasługuje temperatura przetwarzania 220°C, gdzie na powierzchni wydruku widać wiele szczytów, które to przylegają do siebie tworząc liniowo ułożone agregaty szczytów (Rys. 4.47). Natomiast materiał przetworzony w 210°C charakteryzuje się specyficzną budową powierzchni w odniesieniu do pozostałych temperatur rysunku 4.37. Na powierzchni filamentu występuje duża różnorodność w budowie struktury, obserwuje się zarówno wysokie klastrowe wzniesienia których występowanie jest szczególnie charakterystyczne dla filamentu jak i temperatury przetwarzania 210°C, można podejrzewać, że materiał formowany jest do filamentu właśnie w tej temperaturze (Rys. 4.42, Rys. 4.46). Analizując topografię powierzchni wydruku w 230°C można wnioskować, że jest on kompozycją pozostałych już opisanych struktur, trudno stwierdzić skłonność do jednego ukształtowania. Na powierzchni obserwuje się wiele szczytów różnej wysokości. Jednakże można zaobserwować, że struktura charakteryzuje się najmniejszą różnorodnością wysokości, niewielką ilością ekstremów lokalnych, a w strukturze dominują złożone, bardzo rozwinięte i zbliżone wysokością aglomeraty. W oparciu o wyniki zobrazowane w postaci map fizycznych 3D można stwierdzić, że część opisywanych struktur znajduje się pod powierzchnią, a interpretowana widoczna na powierzchni część może stanowić tylko jej wierzchołek, jak ma to miejsce w przypadku góry lodowej zanurzonej w wodzie.



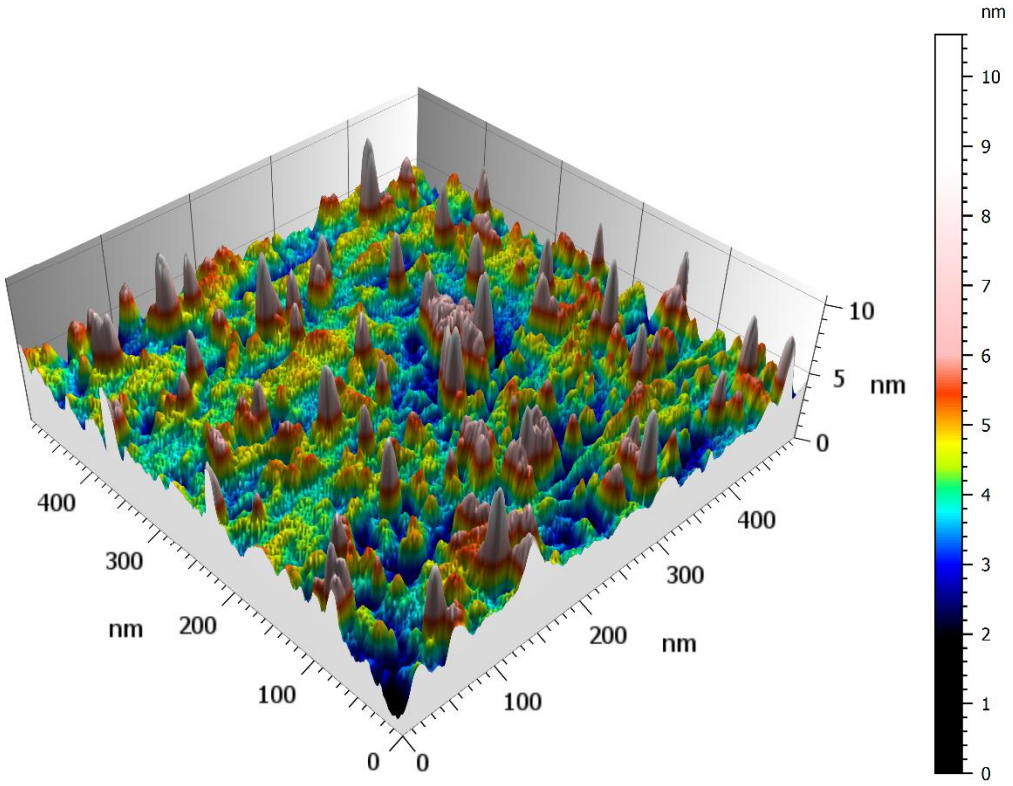
Rys. 4.42. Nanostruktura powierzchni filamentu użytego do wytworzenia próbek.



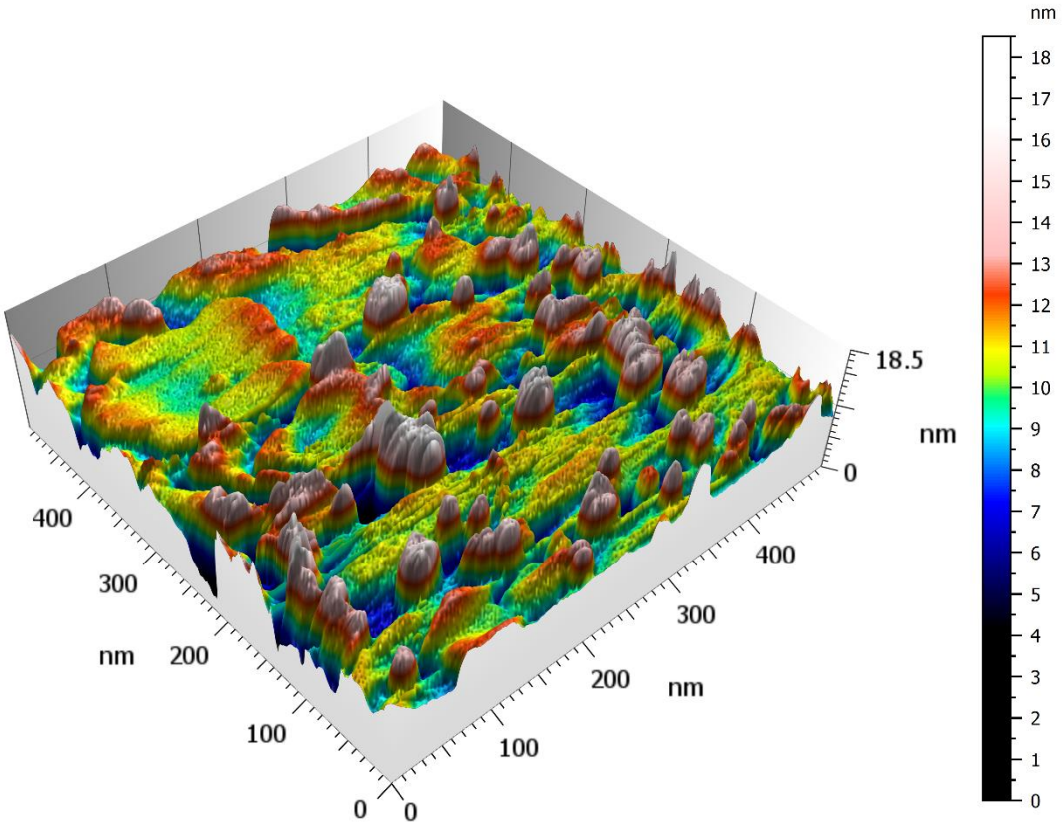
Rys. 4.43. Nanostruktura powierzchni elementu wydrukowanego w temperaturze 180°C.



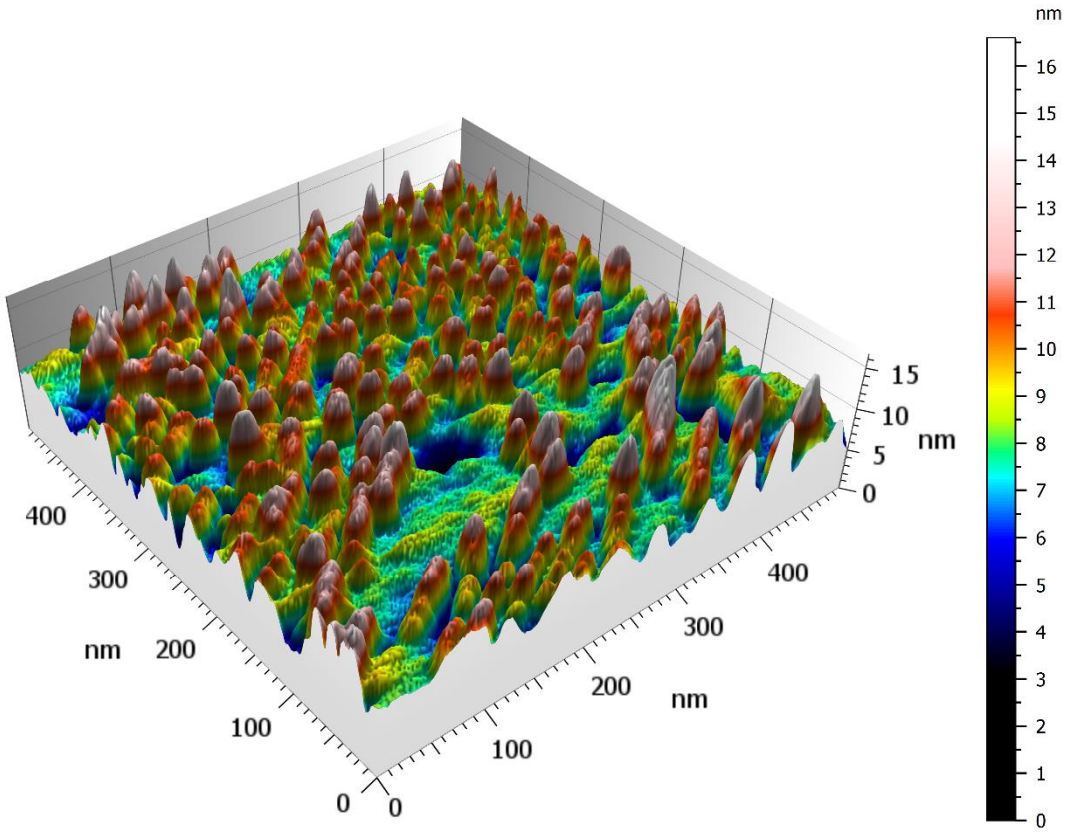
Rys. 4.44. Nanostruktura powierzchni elementu wydrukowanego w temperaturze 190°C.



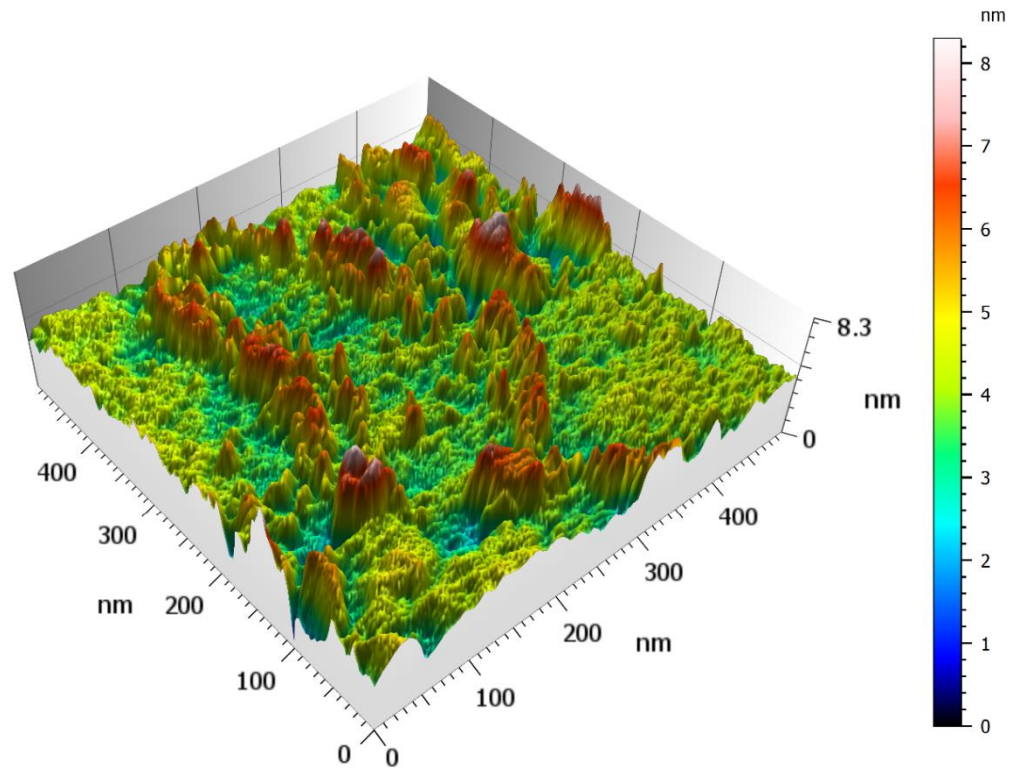
Rys. 4.45. Nanostruktura powierzchni elementu wydrukowanego w temperaturze 200°C.



Rys. 4.46. Nanostruktura powierzchni elementu wydrukowanego w temperaturze 210°C.

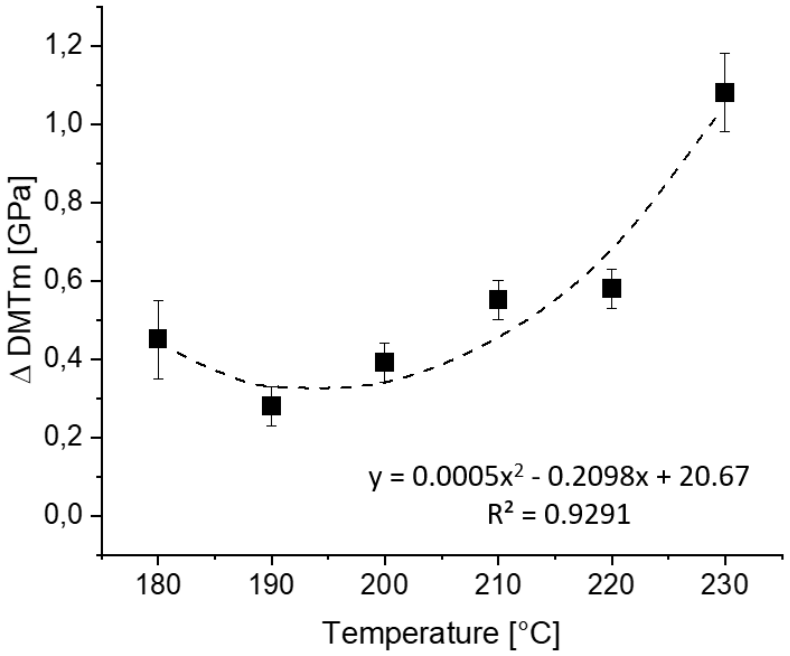


Rys. 4.47. Nanostruktura powierzchni elementu wydrukowanego w temperaturze 220°C.



Rys. 4.48. Nanostruktura powierzchni elementu wydrukowanego w temperaturze 230°C.

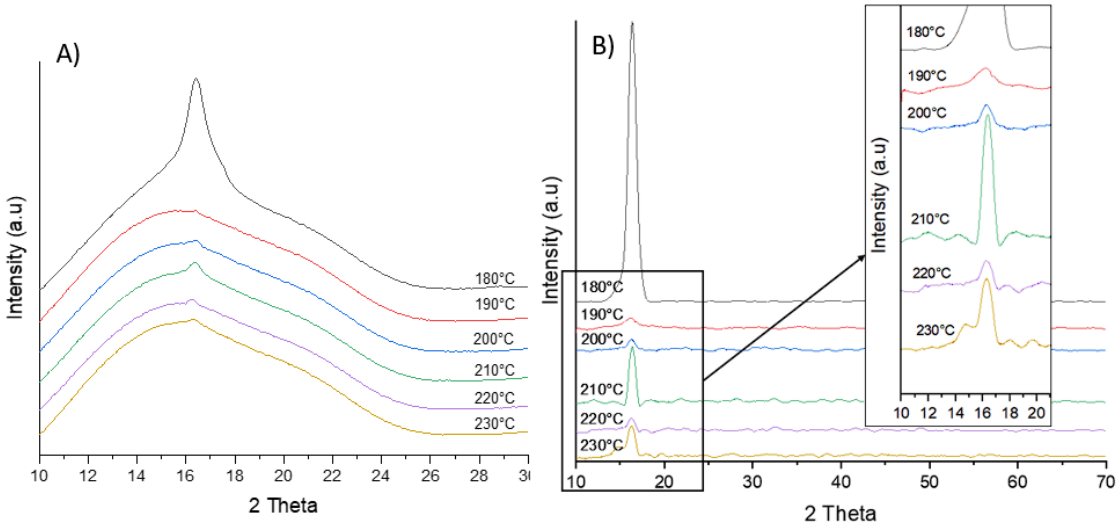
Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono różnicę między zredukowanym modułem Younga faz znajdujących się na powierzchni. Uzyskane dane wykazują wyraźny trend potęgowy zależności od temperatury, gdzie w zakresie temperatur 190÷230°C wartość ΔDMTm wzrasta co przedstawiono na rysunku 4.50.



Rys. 4.49. Zmiana różnicy DMTm faz występujących na powierzchni wraz ze zmianą temperatury druku 3D.

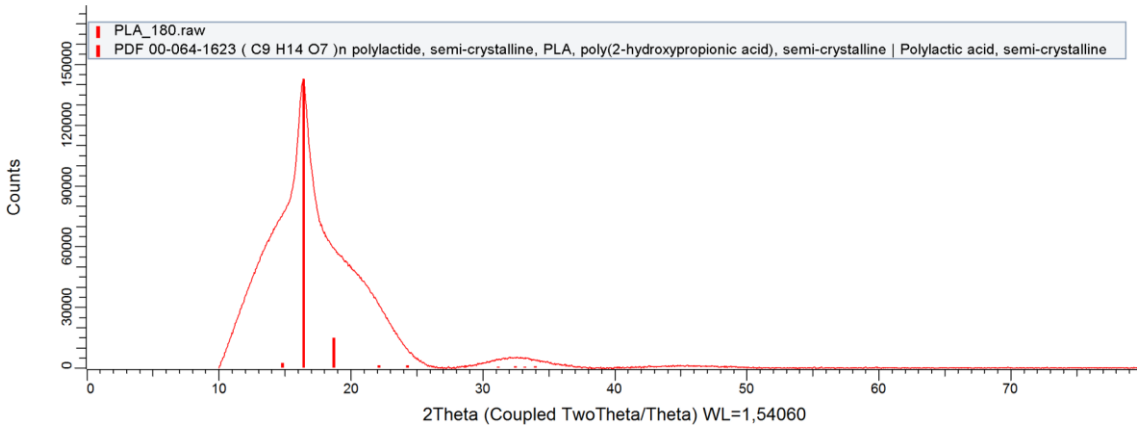
4.10 Badania dyfraktometryczne XRD

Udział fazy krystalicznej wyznaczono metodą XRD w oparciu o metodykę opisaną w pracy doktorskiej M. Chlewickiej [180] oraz wg wytycznych producenta dyfraktometru firmy Bruker. W badaniach XRD o obecności fazy krystalicznej świadczą zarejestrowane refleksy dyfrakcyjne, powstałe w wyniku ugięcia wiązki promieniowania charakterystycznego na płaszczyznach krystalograficznych. W badaniach przypadkach zaobserwowano występowanie tylko jednego piku braggowskiego, który odpowiada odległości między płaszczyznowej d_{hkl} = 5,5 Å. Zarejestrowane dyfraktogramy przedstawiono na rysunku 4.50. Uzyskane dane pochodziły z głębokość od 715÷1066 µm co wyznaczono w oparciu o metodę opisana w podrozdziale 7.11.2.



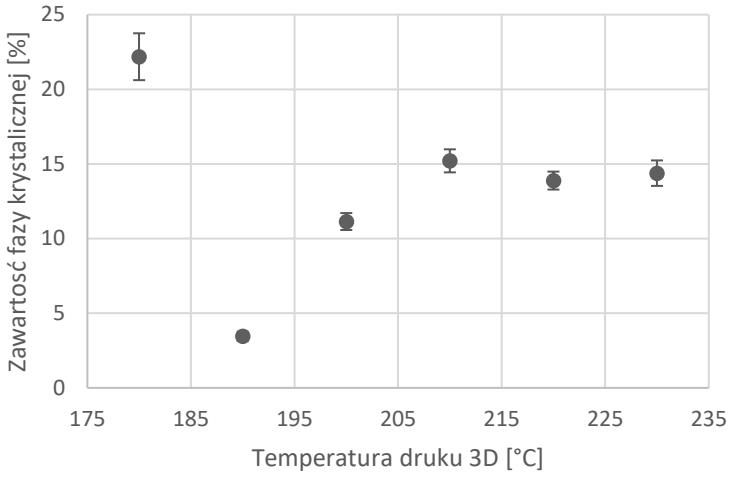
Rys. 4.50. Dyfraktogramy PLA (A); Dane po odjęciu części amorficznej (B), dla poszczególnych temperatur druku 3D.

Jak można zauważyć zmianom temperatury wytłaczania odpowiadaj zmiany intensywności integralnej refleksu oraz amorficznego tła. Strukturę badanego PLA zidentyfikowano jako semikrystaliczny polilaktyd o numerze indentyfikacyjnym PDF 00-064-1623 (Rys. 4.51).



Rys. 4.51. Dopasowanie dyfraktogramu drukowanego PLA do bazy danych PDF-2.

Wyniki badań stopnia krystaliczności (wyznaczonego zgodnie ze wzorem (3.28) przedstawiono na rysunku 4.52. Największą krystaliczność wykazał PLA przetwarzany w 180°C. Posiadał on w swojej strukturze ok. 22% fazy krystalicznej. Zwiększanie temperatury przetwarzania o zaledwie 10°C spowodowało ok. 7-krotne zmniejszenie udziału fazy krystalicznej. Dalsze zwiększanie temperatury do 210°C powodowało przyrost objętościowy krystalitów do ok. 15% udziału fazowego i dalsze jego utrzymywanie na tym poziomie (Tab. 4.15).



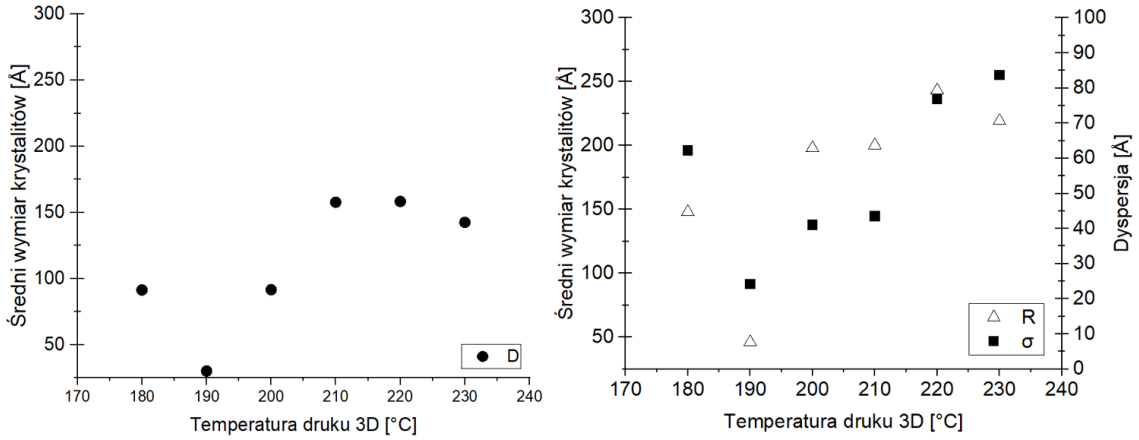
Rys. 4.52. Wpływ temperatury drukowania 3D na zmianę udziału fazy krystalicznej analiza XRD.

Przeprowadzone badania XRD umożliwiły szczegółowe poznanie struktury krystalicznej badanych próbek PLA. Niezależnie od temperatury przetwórstwa zaobserwowano tworzenie się krystalitów o odległości między płaszczyznowej $d_{hkl} \approx 5{,}5$ Å. Średnia wielkość krystalitów tworzących się w kierunku normalnym do płaszczyzn o $d_{hkl} \approx 5{,}5$ Å wyznaczono metodą Scherrera i metodą FW (1/5)⁄(4/5) M. Wyniki zestawiono w tabeli 4.15 oraz przedstawiono na rysunku 4.53.

Tab. 4.15. Zestawienie parametrów dyfrakcyjnych w zależności od temperatury druku 3D

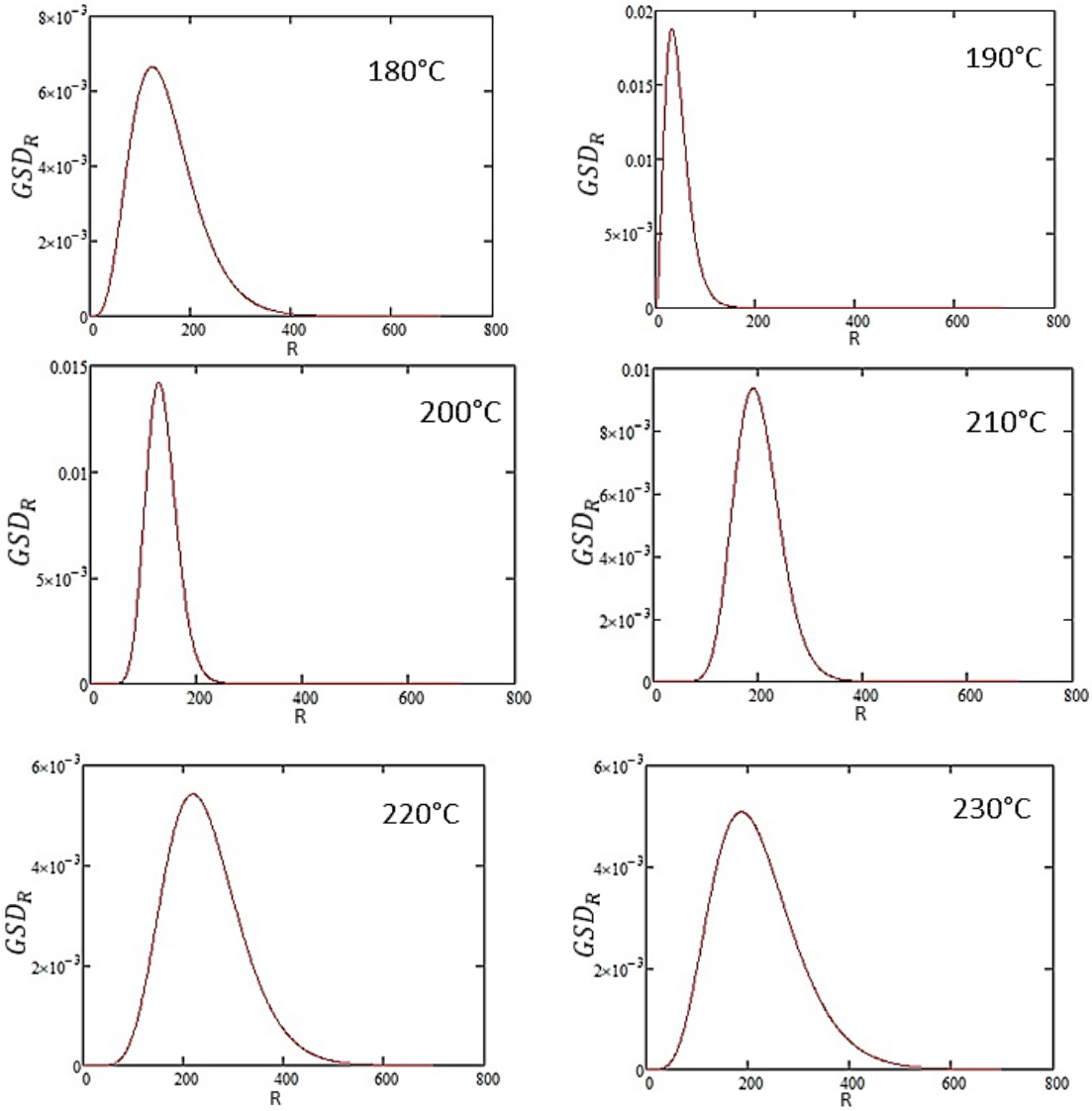
Temperatura druku 3D [°C]	*Intensywność integralna* $\left[\frac{imp*dgr}{s}\right]$	2θ	d_{hkl}	*FWHM [°]*	*Krystaliczność [%]*
180	7642,86	16,31	5,486	0,878	22,18
190	935,39	16,25	5,504	2,659	3,45
200	3061,61	16,26	5,503	0,623	11,14
210	4937,82	16,28	5,495	0,509	15,20
220	3901,74	16,28	5,494	0,507	13,88
230	4680,81	16,28	5,494	0,581	14,38

W każdym przypadku średnie rozmiary krystalitów wyznaczone metodą Scherrera mają mniejszą wartość od wyznaczonych metoda FW (1/5)⁄(4/5) M. Jest to problem znany między innymi z prac R. Pielaszeka i G. Gowd i in. [182,206]. Można zatem przyjąć, że metoda ta nie doszacowuje tego parametru, a metodę FW (1/5)⁄(4/5) M można uznać za bardziej wiarygodną. Przemawia za tym m.in. fakt stosowania w niej dwóch szerokości charakteryzujących profil linii dyfrakcyjnej oraz wyeliminowanie wartości stałej *K* wykorzystywanej w równaniu (3.31), której ustalenie jest problematyczne, a nawet można uznać je za umowne.



Rys. 4.53. Zestawienie wielkości krystalitów wyznaczonych metodą Scherrera (A); metodą FW (1/5) / (4/5) M (B).

Ustosunkowując się do wyników otrzymanych wg algorytmu R. Pielaszka można powiedzieć, że najmniejsze krystality uzyskiwane są w temperaturze drukowania 190°C. W tej temperaturze najmniejsza jest wprawdzie ich względna dyspersja, wynosząca ~24 Å, jednak stanowi ona 50% rozrzutu wokół wartość średniej. Można zatem przypuszczać, że temperatura ta jest temperaturą inkubacji fazy krystalicznej. Świadczą o tym również wyniki AFM (Rys. 4.44) na których widoczne są dyspersyjne cząstki będące zalążkami krystalizacji. Zwiększanie temperatury przetwórstwa powyżej 190°C powoduje powstawanie struktur krystalicznych, których rozmiar w rozważanym kierunku jest 5- krotnie większy. Wzrasta również dyspersja krystalitów o czym świadczy wzrost szerokości połówkowych funkcji GSD (Rys. 4.54) oraz rozrzut większych krystalitów wokół wartości średniej. Wartość parametru „m" jednoznacznie wskazuje , że PLA przetwarzane w temperaturze 180÷230°C jest materiałem polidyspersyjnym [182] Biorąc pod uwagę cały rozważany zakres temperatur przetwórstwa PLA można powiedzieć, że pod względem jednorodności struktury krystalicznej najkorzystniejszą temperaturą, jest 210°C. Uzyskuje się w niej krystality najbardziej jednorodne pod względem wielkości, o wielkości ok. 20±4 nm o monodyspersyjnym charakterze (Tab. 4.16).



Rys. 4.54. Rozkład funkcji GSD w zależności od temperatury druku 3D.

Należy również podkreślić, że wyznaczone długości progowe τ_{c2} (Tab. 4.13) w zakresie temperatur 200÷230°C odpowiadają średnim rozmiarom krystalitów z uwzględnieniem ich dyspersji wyznaczonym metodą FW 1/5 4/5 M, których wielkość zestawiono w tabeli 4.16. Niewielkie różnice pomiędzy wielkościami τ_{c2} i rozmiarami krystalitów oszacowanymi metodami funkcji struktury i FW 1/5 4/5 M mogą wynikać z faktu, iż obszar objęty wiązką promieni rentgenowskich jest 6-rzędów wielkości większe niż obszar skanowania AFM. Graficzne porównanie tych dwóch wielkości przedstawiono na w rozdziale 5.

Tab. 4.16. Zmiana parametrów XRD w zależności od temperatury druku

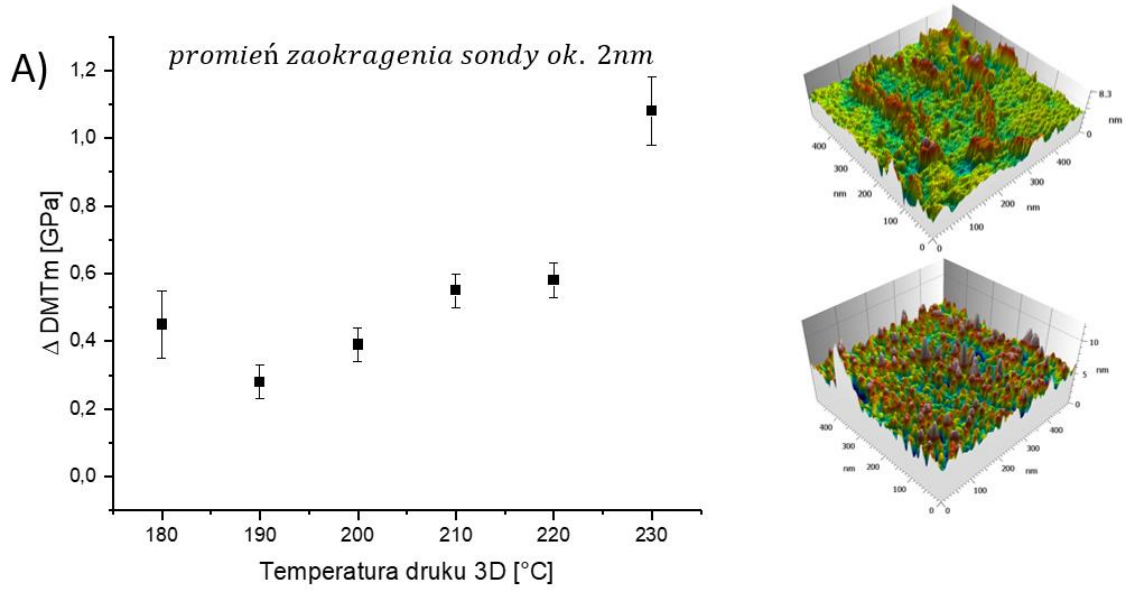
Temperatura druku [°C]	*Śr. wymiar krystalitów M. Scherrera [Å]*	*Śr. wymiar krystalitów FW (1/5) / (4/5) M [Å]*	*Dyspersja σ [Å]*	*Parametr m*
180	91,408	148,019	62,182	4,008
190	30,175	46,119	24,151	2,647
200	91,626	198,101	41,004	11,704
210	157,685	200,219	43,446	20,238
220	158,307	243,242	76,730	23,310
230	138,144	219,248	83,710	0,962

W wielu praca naukowych można zapoznać się z różnymi metodami badań struktury krystalicznej polimerów w tym PLA, jednakże podczas studiów literaturowych nie spotkano się z zastosowaniem powyższej metodyki wyznaczania wielkości krystalitów oraz ich dyspersji. Zdaniem autora metoda ta w połączeniu z mikroskopią AFM i zastosowaną analizą fraktalną może wytyczyć nowy trend badań nad strukturą i właściwościami polimerów. Na przykład interesującym zagadnieniem byłoby szukanie korelacji między naprężeniami własnymi (wyznaczanymi metodą XRD) i zmianami parametrów fraktalnych. Być może okazałoby się, że poprzez pomiary topografii powierzchni w skali nanometrowej możliwe jest oszacowanie zniekształcenia sieciowego w materiale.

5. Podsumowanie i wnioski

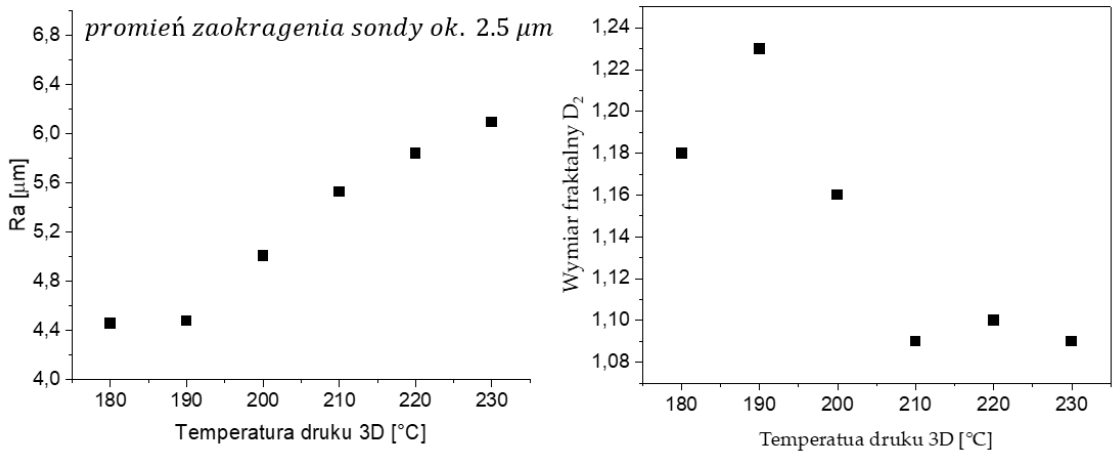
Uzyskane wyniki badań jednoznacznie wskazują na to, że temperatura procesu przetwórstwa w druku 3D FDM wpływa na właściwości mechaniczne i strukturalne wyrobów wykonanych z polilaktydu, co potwierdza założoną hipotezę. Istnieje również możliwość sterowania niektórymi właściwościami na różnych poziomach skali (nano, mikro, makro), które będą wywierały wpływ na właściwości użytkowe wydruków.
Przeprowadzone badania pozwalają na wysunięcie wniosków głównych, które pozytywnie weryfikują postawioną hipotezę badawczą.

1. W **nanoskali** istnieje zależność między temperaturą wytwarzania i różnicą fazową zredukowanego modułu Younga ΔDMTm. Wraz ze wzrostem temperatury przetwórstwa powyżej 190°C wzrasta ΔDMTm. Trend tych zmian można wiązać ze wzrostem wielkości krystalitów (Rys. 4.53). Mniejszy udział dużych krystalitów w obrębie jednego ziarna charakteryzuje się mniejszym modułem Younga niż ziarno o tej samej wielkości, tylko z większą liczbą krystalitów. Wynika to z mniejszego udziału granic niskokątowych, które przeciwstawiają się odkształceniom sprężystym ziarna. Różnica w fazowych modułach sprężystości wzrasta 4-krotnie między temperaturą 190°C i 230°C. Odpowiednie sterowanie temperaturą umożliwia uzyskanie nanoobszarów bardziej jednorodnych pod kątem właściwości sprężystych.



Rys. Przykłady wpływu temperatury druku 3D na zmiany właściwości nanoskali (rozdzielczość 1,96 nm).

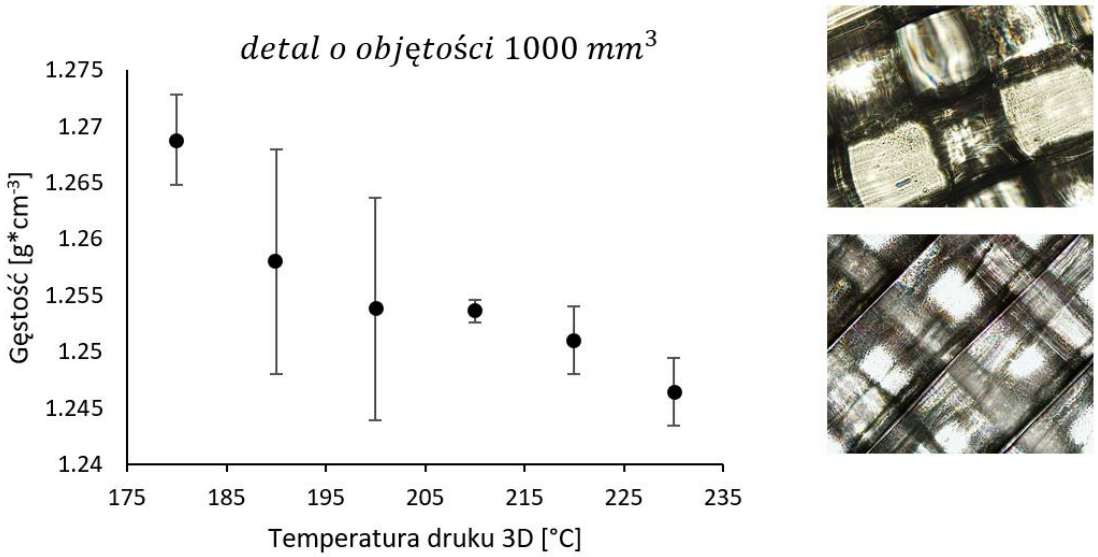
2. W **nanoskali** w zakresie temperatur druku od 180÷220°C obserwuje się sukcesywny wzrost wysokości „ostrych pików” wynoszący od 3÷7,5 nm, którym odpowiadają proporcjonalne przyrosty udziału procentowego w granicach od 13÷21% (Rys.4.39). Właściwość ta może okazać się istotnym czynnikiem przy projektowaniu implantów, gdyż ostre wzniesienia mogą być dogodnymi miejscami do inkubacji materiału biologicznego.
3. W **mikroskali** wzrost temperatury przetwórstwa (w zakresie od 190÷230°C) powoduje wyraźne sukcesywne zmniejszanie się zdolności powierzchni do przetrzymywania płynów. Maleje głębokość dolin od 60÷20 µm przy malejących udziałach procentowych (odpowiednio od 22÷2%). Można zatem przypuszczać, że w **mikroskali** będzie miało to wpływ zarówno na zwilżalność powierzchni jak i na jej zdolność do przetrzymywania lubrykantów, co w konsekwencji będzie doprowadzało do wzrostu stopnia zużycia powierzchni podczas współpracy pary ciernej.
4. Temperatura przetwórstwa powoduje wzrost właściwości nośnych powierzchni w **mikroskali**. Wzrasta wysokość rdzenia chropowatości, a stopień rozwinięcia struktury klastrowej w sposób malejący dąży do osiągnięcia plateau na poziomie 1,09. Powierzchnie o wysokim rdzeniu chropowatości charakteryzują się większą zdolnością do przenoszenia obciążeń, natomiast plateau świadczy o ustalonej już szerokości ścieżek układanego filamentu w danym zakresie temperaturowym.



Rys. Przykłady wpływu temperatury druku 3D na zmiany właściwości mikroskali (rozdzielczość 0,001 µm).

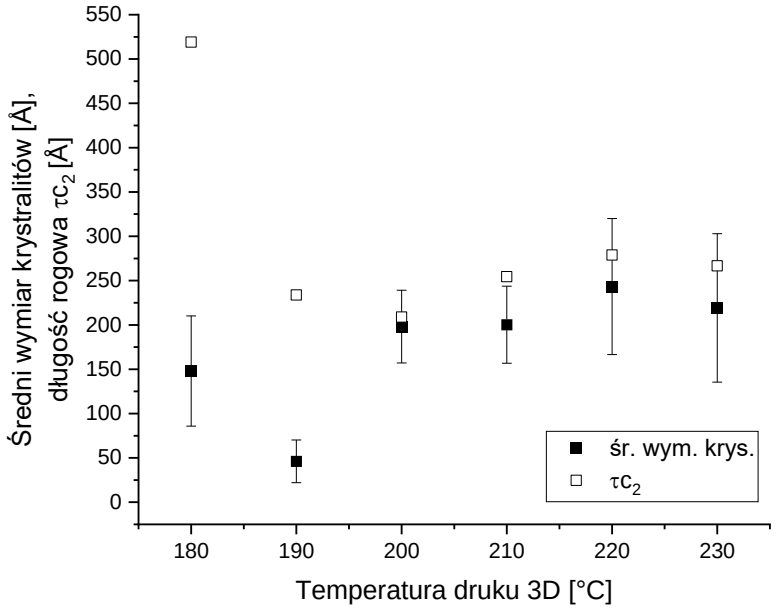
5. W skali **makroskopowej** temperatura wytwarzania wpływa na zmniejszenie gęstości wydruków, a trend zmian ma przebieg potęgowy. W całym rozważanym zakresie temperaturowym maksymalna różnica gęstości wydaje się być niewielka – wynosi 2%. Jednak przy ustalonej wartości wytrzymałości 51÷52 MPa dla

temperatur druku ≥190°C) pozwala na redukcję masy wyrobów, które będą wciąż spełniały określone warunki wytrzymałościowe. Właściwość ta jest bardzo ważna, ponieważ według kryteriów współczesnego doboru materiałów opracowanych przez M. Ashby'ego gęstość i cena jednostkowa materiału są jego właściwościami głównymi [207].



Rys. Przykłady wpływu temperatury druku 3D na zmiany właściwości makroskali (rozdzielczość 1 cm).

Badania realizowane w ramach niniejszej pracy nie były tylko i wyłącznie ukierunkowane na weryfikacje postawionej hipotezy. Pozwoliły one na poczynienie szeregu spostrzeżeń, do których za najważniejsze można przyjąć możliwość szacowania wielkości krystalitów na podstawie badań stopnia rozwinięcia powierzchni metodą funkcji struktury *S(τ)*. Otóż, jak przedstawiono na poniższym rysunku wielkości krystalitów wyznaczone metoda FW 1/5 4/5 M (XRD) mają zbliżone wartości do długości rogowej τc_2 wyznaczonej na podstawie badań AFM. Długość ta wyznacza granice między zakresem samopodobnym i samoafinicznym.



Rys. Zestawienie wyników śr. wymiaru krystalitów oraz długości rogowe τ_{c2} w zależności od temperatury druku 3D.

Biorąc pod uwagę jednorodność struktury krystalicznej można również twierdzić, że najkorzystniejszymi temperaturami druku są temperatury: 200°C i 210°C. Ponieważ uzyskujemy fazę krystaliczną o dużych domenach i niewielkiej dyspersji. Dalszy wzrost temperatury powoduje jedynie zwiększenie dyspersji krystalitów.

Bibliografia

1. Kuznetsov, V.E.; Solonin, A.N.; Urzhumtsev, O.D.; Schilling, R.; Tavitov, A.G. Strength of PLA Components Fabricated with Fused Deposition Technology Using a Desktop 3D Printer as a Function of Geometrical Parameters of the Process. *Polymers (Basel).* 2018, *10*, doi:10.3390/polym10030313.
2. Tümer, E.H.; Erbil, H.Y. Extrusion-Based 3d Printing Applications of Pla Composites: A Review. *Coatings* 2021, *11*, doi:10.3390/coatings11040390.
3. Ford, S.; Minshall, T. Invited Review Article: Where and How 3D Printing Is Used in Teaching and Education. *Addit. Manuf.* 2019, *25*, 131–150, doi:10.1016/J.ADDMA.2018.10.028.
4. Daly, A.; Mann, M.; Squires, P.; Walters, R. 3D Printing, Policing and Crime. *Polic. Soc.* 2021, *31*, 37–51, doi:10.1080/10439463.2020.1730835.
5. Dawood, A.; Marti, B.M.; Sauret-Jackson, V.; Darwood, A. 3D Printing in Dentistry. *Br. Dent. J.* 2015, *219*, 521–529, doi:10.1038/sj.bdj.2015.914.
6. Jain, K.; Shukla, R.; Yadav, A.; Ujjwal, R.R.; Flora, S.J.S. 3d Printing in Development of Nanomedicines. *Nanomaterials* 2021, *11*, 1–24, doi:10.3390/nano11020420.
7. Foroughi, A.H.; Valeri, C.; Jiang, D.; Ning, F.; Razavi, M.; Razavi, M.J. Understanding Compressive Viscoelastic Properties of Additively Manufactured PLA for Bone-Mimetic Scaffold Design. *Med. Eng. Phys.* 2023, *114*, 103972, doi:10.1016/J.MEDENGPHY.2023.103972.
8. Kamaal, M.; Anas, M.; Rastogi, H.; Bhardwaj, N.; Rahaman, A. Effect of FDM Process Parameters on Mechanical Properties of 3D-Printed Carbon Fibre-PLA Composite. *Prog. Addit. Manuf.* 2021, *6*, 63–69, doi:10.1007/s40964-020-00145-3.
9. Park, S.S.; Lee, Y.S.; Lee, S.W.; Repo, E.; Kim, T.H.; Park, Y.; Hwang, Y. Facile Surface Treatment of 3D-Printed PLA Filter for Enhanced Graphene Oxide Doping and Effective Removal of Cationic Dyes. *Polymers (Basel).* 2023, *15*, 269, doi:10.3390/polym15020269.
10. Bochnia, J.; Blasiak, M.; Kozior, T. A Comparative Study of the Mechanical Properties of Fdm 3d Prints Made of Pla and Carbon Fiber-Reinforced Pla for Thin-Walled Applications. *Materials (Basel).* 2021, *14*, doi:10.3390/ma14227062.
11. Wittbrodt, B.; Pearce, J.M. The Effects of PLA Color on Material Properties of 3-D Printed Components. *Addit. Manuf.* 2015, *8*, 110–116, doi:10.1016/j.addma.2015.09.006.
12. Tanikella, N.G.; Wittbrodt, B.; Pearce, J.M. Tensile Strength of Commercial Polymer Materials for Fused Filament Fabrication 3D Printing. *Addit. Manuf.* 2017, *15*, 40–47, doi:10.1016/J.ADDMA.2017.03.005.
13. Abeykoon, C.; Sri-Amphorn, P.; Fernando, A. Optimization of Fused Deposition Modeling Parameters for Improved PLA and ABS 3D Printed Structures. *Int. J. Light.*

Mater. Manuf. 2020, *3*, 284–297, doi:10.1016/J.IJLMM.2020.03.003.

14. Sukindar, N.; Ariffin, M.; Baharudin, B.; Jaafar, N.; Ismail, M. Analysis on the Impact Process Parameters on Tensile Strength Using 3d Printer Repetier-Host Software. *ARPN J. Eng. Appl. Sci.* 2017, *12*, 3341–3346.
15. Jayanth, N.; Senthil, P.; Prakash, C. Effect of Chemical Treatment on Tensile Strength and Surface Roughness of 3D-Printed ABS Using the FDM Process. *Virtual Phys. Prototyp.* 2018, *13*, 155–163, doi:10.1080/17452759.2018.1449565.
16. Sodeifian, G.; Ghaseminejad, S.; Yousefi, A.A. Preparation of Polypropylene/Short Glass Fiber Composite as Fused Deposition Modeling (FDM) Filament. *Results Phys.* 2019, *12*, 205–222, doi:10.1016/J.RINP.2018.11.065.
17. Custodio, C.L.; Broñola, P.J.M.; Cayabyab, S.R.; Lagura, V.U.; Celorico, J.R.; Basilia, B.A. Powder Loading Effects on the Physicochemical and Mechanical Properties of 3D Printed Poly Lactic Acid/Hydroxyapatite Biocomposites. *Int. J. Bioprinting* 2021, *7*, 112–122, doi:10.18063/ijb.v7i1.326.
18. Wootthikanokkhan, J.; Cheachun, T.; Sombatsompop, N.; Thumsorn, S.; Kaabbuathong, N.; Wongta, N.; Wong-On, J.; Na Ayutthaya, S.I.; Kositchaiyong, A. Crystallization and Thermomechanical Properties of PLA Composites: Effects of Additive Types and Heat Treatment. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, *129*, 215–223, doi:10.1002/app.38715.
19. Wang, L.; Gardner, D.J. Contribution of Printing Parameters to the Interfacial Strength of Polylactic Acid (PLA) in Material Extrusion Additive Manufacturing. *Prog. Addit. Manuf.* 2018, *3*, 165–171, doi:10.1007/s40964-018-0041-7.
20. Pandzic, A.; Hodzic, D.; Milovanovic, A. Influence of Material Colour on Mechanical Properties of Pla Material in Fdm Technology. In Proceedings of the Annals of DAAAM and Proceedings of the International DAAAM Symposium; 2019; Vol. 30, pp. 555–561.
21. Yu, S.; Hwang, Y.H.; Hwang, J.Y.; Hong, S.H. Analytical Study on the 3D-Printed Structure and Mechanical Properties of Basalt Fiber-Reinforced PLA Composites Using X-Ray Microscopy. *Compos. Sci. Technol.* 2019, *175*, 18–27, doi:10.1016/J.COMPSCITECH.2019.03.005.
22. Zhang, F.; Sun, Y.; Li, J.; Su, H.; Zhu, Z.; Yan, B.; Cheng, Z.; Chen, G. Pyrolysis of 3D Printed Polylactic Acid Waste: A Kinetic Study via TG-FTIR/GC-MS Analysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2022, *166*, 105631, doi:10.1016/J.JAAP.2022.105631.
23. Tao, Y.; Shao, J.; Li, P.; Shi, S.Q. Application of a Thermoplastic Polyurethane/Polylactic Acid Composite Filament for 3D-Printed Personalized Orthosis. *Mater. Tehnol.* 2019, *53*, 71–76, doi:10.17222/MIT.2018.180.
24. Monaldo, E.; Ricci, M.; Marfia, S. Mechanical Properties of 3D Printed Polylactic Acid Elements: Experimental and Numerical Insights. *Mech. Mater.* 2023, *177*, 104551, doi:10.1016/J.MECHMAT.2022.104551.
25. Gates-Rector, S.; Blanton, T. The Powder Diffraction File: A Quality Materials

Characterization Database. *Powder Diffr.* 2019, *34*, 352–360, doi:10.1017/S0885715619000812.

26. Sood, A.K.; Ohdar, R.K.; Mahapatra, S.S. Parametric Appraisal of Mechanical Property of Fused Deposition Modelling Processed Parts. *Mater. Des.* 2010, *31*, 287–295, doi:10.1016/J.MATDES.2009.06.016.
27. Kepert, C.J. Advanced Functional Properties in Nanoporous Coordination Framework Materials. *Chem. Commun.* 2006, 695–700, doi:10.1039/b515713g.
28. Gómez-Romero, P.; Sanchez, C. Hybrid Materials. Functional Properties. From Maya Blue to 21st Century Materials. *New J. Chem.* 2005, *29*, 57–58, doi:10.1039/B416075B.
29. Pommet, M.; Redl, A.; Guilbert, S.; Morel, M.H. Intrinsic Influence of Various Plasticizers on Functional Properties and Reactivity of Wheat Gluten Thermoplastic Materials. *J. Cereal Sci.* 2005, *42*, 81–91, doi:10.1016/J.JCS.2005.02.005.
30. Lindqvist, J.E.; Åkesson, U.; Malaga, K. Microstructure and Functional Properties of Rock Materials. *Mater. Charact.* 2007, *58*, 1183–1188, doi:10.1016/J.MATCHAR.2007.04.012.
31. Pszczółkowski, B.; Bramowicz, M.; Rejmer, W.; Chrostek, T.; Senderowski, C. The Influence of the Processing Temperature of Polylactide on Geometric Structure of the Surface Using Fdm Technique. *Arch. Metall. Mater.* 2021, *66*, 181–186, doi:10.24425/amm.2021.134774.
32. Popescu, D.; Zapciu, A.; Amza, C.; Baciu, F.; Marinescu, R. FDM Process Parameters Influence over the Mechanical Properties of Polymer Specimens: A Review. *Polym. Test.* 2018, *69*, 157–166, doi:10.1016/J.POLYMERTESTING.2018.05.020.
33. Liu, C.; Le Roux, L.; Ji, Z.; Kerfriden, P.; Lacan, F.; Bigot, S. Machine Learning-Enabled Feedback Loops for Metal Powder Bed Fusion Additive Manufacturing. *Procedia Comput. Sci.* 2020, *176*, 2586–2595, doi:10.1016/J.PROCS.2020.09.314.
34. Rasal, R.M.; Janorkar, A. V.; Hirt, D.E. Poly(Lactic Acid) Modifications. *Prog. Polym. Sci.* 2010, *35*, 338–356, doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003.
35. Korszak, W. *Technologia Tworzyw Sztucznych*; Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1981; ISBN 83-204-0288-3.
36. McKeen, L.W. Introduction to Plastics and Polymers. *Permeability Prop. Plast. Elastomers* 2017, 21–40, doi:10.1016/B978-0-323-50859-9.00002-6.
37. Shrivastava, A. Polymerization. In *Introduction to Plastics Engineering*; Elsevier, 2018; pp. 17–48 ISBN 978-0-323-39500-7.
38. Braun, D. Origins and Development of Initiation of Free Radical Polymerization Processes. *Int. J. Polym. Sci.* 2009, *April*, 1–10, doi:10.1155/2009/893234.
39. Colombani, D. Chain-Growth Control in Free Radical Polymerization. *Prog. Polym. Sci.* 1997, *22*, 1649–1720, doi:10.1016/S0079-6700(97)00022-1.
40. Margerison, D.; East, G.C. Ionic Polymerization. In *An Introduction to Polymer*

Chemistry; Elsevier, 1967; pp. 238–283.

41. Asua, J.M. *Polymer Reaction Engineering,*; Asua, J.M., Ed.; Blackwell Publishing Ltd: Minion, 2007; ISBN 978-1-4051-4442-1.
42. Macchione, M.A.; Aristizabal Bedoya, D.; Figueroa, F.N.; Strumia, M.C. Synthetic and Semi-Synthetic Polymers for Pharmaceutical Applications. *Adv. Challenges Pharm. Technol. Mater. Process Dev. Drug Deliv. Strateg.* 2021, 45–73, doi:10.1016/B978-0-12-820043-8.00005-0.
43. Cisneros, C.G.; Bloemen, V.; Mignon, A. Synthetic, Natural, and Semisynthetic Polymer Carriers for Controlled Nitric Oxide Release in Dermal Applications: A Review. *Polymers (Basel).* 2021, *13*, 1–26.
44. Dobrzański, L.A. *Podstawy Nauki o Materiałach i Metaloznawstwo: Materiały Inżynierskie z Podstawami Projektowania Materiałowego.*; Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2002; ISBN 8320427932.
45. Malinowski, R. Polimery Biodegradowalne. *Teka Kom. Bud. Ekspl. Masz. Elektrotech. Bud. – OL PAN* 2008, 103–106.
46. Malinowski, R. Biotworzywa Jako Nowe Materiały Przyjazne Środowisku Naturalnemu. *Inżynieria i Ochr. Środowiska* 2015, *18*, 215–231.
47. Borkowski, K. Przemysł Tworzyw Sztucznych-Materiałów XXI Wieku. *Mechanik* 2015, *4*, 278–282, doi:10.17814/mechanik.2015.4.158.
48. PlasticsEurope Market Research Group Tworzywa Sztuczne – Fakty 2019 Available online: https://plasticseurope.org.
49. Group, P.M.R. Plastics - the Facts 2019. In; PlasticsEurope: Wemmel – Belgium, 2019; pp. 1–42.
50. Komisja Europejska European Green Deal. 2021.
51. Dyrektywa 94/62/WE Dyrektywa 94/62/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z Dnia 20 Grudnia 1994 r. w Sprawie Opakowań i Odpadów Opakowaniowych. *Doc. 31994L0062* 1994.
52. Carothers, W.H.; Adams, R. Platinum Oxide as a Catalyst in the Reduction of Organic Compounds. II. Reduction of Aldehydes. Activation of the Catalyst by the Salts of Certain Metals. *J. Am. Chem. Soc.* 1923, *45*, 1071–1086, doi:10.1021/ja01657a031.
53. Carothers, W.H.; Adams, R. Platinum Oxide as a Catalyst in the Reduction of Organic Compounds. VII. A Study of the Effects of Numerous Substances on the Platinum Catalysis of the Reduction of Benzaldehyde. *J. Am. Chem. Soc.* 1925, *47*, 1047–1063, doi:10.1021/ja01681a020.
54. Viswanathan, A. Wallace Carothers: More than the Inventor of Nylon and Neoprene. *World Pat. Inf.* 2010, *32*, 300–305, doi:10.1016/J.WPI.2009.09.004.
55. Da Silva, D.; Kaduri, M.; Poley, M.; Adir, O.; Krinsky, N.; Shainsky-Roitman, J.; Schroeder, A. Biocompatibility, Biodegradation and Excretion of Polylactic Acid (PLA)

in Medical Implants and Theranostic Systems Europe PMC Funders Group. *Chem Eng J* 2018, *340*, 9–14, doi:10.1016/j.cej.2018.01.010.

56. Madhavan Nampoothiri, K.; Nair, N.R.; John, R.P. An Overview of the Recent Developments in Polylactide (PLA) Research. *Bioresour. Technol.* 2010, *101*, 8493–8501, doi:10.1016/J.BIORTECH.2010.05.092.
57. Platt, D.K. *Biodegradable Polymers: Market Report*; Platt, D.K., Ed.; Smithers Rapra Limited: United Kingdom, 2006; ISBN 1859575196.
58. Henton, D.E.; Gruber, P.; Lunt, J.; Randall, J. Polylactic Acid Technology. In *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*; Mohanty, A.K., Misra, M., Drzal, L.T., Eds.; Taylor & Francis Group, 2005; pp. 533–583 ISBN 0-8493-1741-X.
59. Kurian, J. V Sorona® Polymer: Present Status and Future Perspectives. In *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*; Mohanty, A.K., Misra, M., Drzal, L.T., Eds.; Taylor & Francis Group, 2005; pp. 504–532 ISBN 0-8493-1741-X.
60. Avérous, L. Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications. In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*; Belgacem, M.N., Ed.; Elsevier, 2008; pp. 433–450 ISBN 978-0-08-045316-3.
61. Penczek, S.; Pretula, J.; Lewiński, P. Polimery z Odnawialnych Surowców, Polimery Biodegradowalne. *Polimery/Polymers* 2013, *58*, 835–846, doi:10.14314/polimery.2013.835.
62. Xiao, L.; Wang, B.; Yang, G.; Gauthier, M. Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications. *Biomed. Sci. Eng. Technol.* 2012, 248–282, doi:10.5772/23927.
63. Naser, A.Z.; Deiab, I.; Darras, B.M. Poly(Lactic Acid) (PLA) and Polyhydroxyalkanoates (PHAs), Green Alternatives to Petroleum-Based Plastics: A Review. *RSC Adv.* 2021, *11*, 17151–17196, doi:10.1039/D1RA02390J.
64. Mohanty, A.K.; Misra, M.; Drzal, L.T.; Selke, S.E.; Harte, B.R.; Hinrichsen, G. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites: An Introduction. In *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*; Mohanty, A.K., Misra, M., Drzal, L.T., Eds.; Taylor & Francis Group, 2005; pp. 16–54 ISBN 0-8493-1741-X.
65. Bordes, P.; Pollet, E.; Avérous, L. Nano-Biocomposites: Biodegradable Polyester/Nanoclay Systems. *Prog. Polym. Sci.* 2009, *34*, 125–155, doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.10.002.
66. Plackett, D.; Södergård, A. Polylactide-Based Biocomposites. In *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*; Mohanty, A.K., Misra, M., Drzal, L.T., Eds.; Taylor & Francis Group, 2005; pp. 584–601 ISBN 0-8493-1741-X.
67. Rhim, J.W.; Hong, S.I.; Park, H.M.; Ng, P.K.W. Preparation and Characterization of Chitosan-Based Nanocomposite Films with Antimicrobial Activity. *J. Agric. Food Chem.* 2006, *54*, 5814–5822, doi:10.1021/JF060658H.

68. Xiao, L.; Wang, B.; Yang, G.; Gauthier, M. Poly (Lactic Acid) -Based Biomaterials : Synthesis , Modification and Applications. In *Biomedical Science, Engineering and Technology*; Dhanjoo N. Ghista, Ed.; 2012; pp. 247–282 ISBN 978-953-307-471-9.
69. Łódzka, P.; Mechaniczny, W. Biomateriały Stosowane w Inżynierii Tkankowej Do Regeneracji Tkanek. *Zesz. Nauk. Tow. Doktorantów Uniw. Jagiellońskiego. Nauk. Ścisłe* 2017, *14*, 187–196.
70. Rezwan, K.; Chen, Q.Z.; Blaker, J.J.; Boccaccini, A.R. Biodegradable and Bioactive Porous Polymer/Inorganic Composite Scaffolds for Bone Tissue Engineering. *Biomaterials* 2006, *27*, 3413–3431, doi:10.1016/j.biomaterials.2006.01.039.
71. Garlotta, D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *J. Polym. Environ.* 2001, *9*, 63–84, doi:https://doi.org/10.1023/A:1020200822435.
72. Lunt, J. Large-Scale Production, Properties and Commercial Applications of Polylactic Acid Polymers. *Polym. Degrad. Stab.* 1998, *59*, 145–152, doi:10.1016/S0141-3910(97)00148-1.
73. Jirgen, M. United States Patent Patent Number:5,759,473 1998, 4–6.
74. Hassen, A.A.; Lindahl, J.; Chen, X.; Post, B.; Love, L.; Kunc, V. Additive Manufacturing of Composite Tooling Using High Temperature Thermoplastic Materials. *Int. SAMPE Tech. Conf.* 2016, 2648–2658.
75. Klein, P.W. *Fundamentals of PlasticsThermoforming*; Morgan & Claypool, 2009; ISBN 9781598298840.
76. Sonneveld, K. What Drives (Food) Packaging Innovation? *Packag. Technol. Sci.* 2000, *13*, 29–35, doi:10.1002/(SICI)1099-1522(200001/02)13:1<29::AID-PTS489>3.0.CO;2-R.
77. Kostrzewa, M.; Molenda, J.; Prot, T. Thermoexpansive Polymeric Materials. *Polimery* 2000, *45*, 178–183.
78. Zhang, X.; Chen, L. Effects of Laser Scanning Speed on Surface Roughness and Mechanical Properties of Aluminum/Polylactic Acid (Al/PLA) Composites Parts Fabricated by Fused Deposition Modeling. *Polym. Test.* 2020, *91*, 106785, doi:10.1016/j.polymertesting.2020.106785.
79. Luis Pérez, C.J. Analysis of the Surface Roughness and Dimensional Accuracy Capability of Fused Deposition Modelling Processes. *Int. J. Prod. Res.* 2002, *40*, 2865–2881, doi:10.1080/00207540210146099.
80. Boschetto, A.; Bottini, L.; Veniali, F. Integration of FDM Surface Quality Modeling with Process Design. *Addit. Manuf.* 2016, *12*, 334–344, doi:10.1016/J.ADDMA.2016.05.008.
81. Hashemi Sanatgar, R.; Campagne, C.; Nierstrasz, V. Investigation of the Adhesion Properties of Direct 3D Printing of Polymers and Nanocomposites on Textiles: Effect of FDM Printing Process Parameters. *Appl. Surf. Sci.* 2017, *403*, 551–563, doi:10.1016/J.APSUSC.2017.01.112.

82. Ahn, D.; Kweon, J.H.; Kwon, S.; Song, J.; Lee, S. Representation of Surface Roughness in Fused Deposition Modeling. *J. Mater. Process. Technol.* 2009, *209*, 5593–5600, doi:10.1016/J.JMATPROTEC.2009.05.016.
83. Pérez, M.; Medina-Sánchez, G.; García-Collado, A.; Gupta, M.; Carou, D. Surface Quality Enhancement of Fused Deposition Modeling (FDM) Printed Samples Based on the Selection of Critical Printing Parameters. *Materials (Basel).* 2018, *11*, 1382, doi:10.3390/ma11081382.
84. Gajdoš, I.; Spišák, E.; Kaščák, Ľ.; Krasinskyi, V. Surface Finish Techniques for FDM Parts. In Proceedings of the Materials Science Forum; Trans Tech Publications Ltd, 2015; Vol. 818, pp. 45–48.
85. García, C.; Lorraine, U. DE Extrusion of Thermoplastic Elastomer Filaments for the Design of Multi-Polymer Structures by 3D Printing. 2018.
86. Chohan, J.S.; Singh, R.; Boparai, K.S. Mathematical Modelling of Surface Roughness for Vapour Processing of ABS Parts Fabricated with Fused Deposition Modelling. *J. Manuf. Process.* 2016, *24*, 161–169, doi:10.1016/J.JMAPRO.2016.09.002.
87. Ko, S.; Lee, D. Stiffness Optimization of 5-Axis Machine Tool for Improving Surface Roughness of 3D Printed Products. *J. Mech. Sci. Technol.* 2017, *31*, 3355–3369, doi:10.1007/s12206-017-0625-z.
88. Garg, A.; Bhattacharya, A.; Batish, A. Chemical Vapor Treatment of ABS Parts Built by FDM: Analysis of Surface Finish and Mechanical Strength. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2017, *89*, 2175–2191, doi:10.1007/s00170-016-9257-1.
89. Singh, D.; Singh, R.; Boparai, K.S. Development and Surface Improvement of FDM Pattern Based Investment Casting of Biomedical Implants: A State of Art Review. *J. Manuf. Process.* 2018, *31*, 80–95, doi:10.1016/J.JMAPRO.2017.10.026.
90. Pandey, P.M.; Reddy, N.V.; Dhande, S.G. Improvement of Surface Finish by Staircase Machining in Fused Deposition Modeling. *J. Mater. Process. Technol.* 2003, *132*, 323–331, doi:10.1016/S0924-0136(02)00953-6.
91. Percoco, G.; Lavecchia, F.; Galantucci, L.M. Compressive Properties of FDM Rapid Prototypes Treated with a Low Cost Chemical Finishing. *Res. J. Appl. Sci. Eng. Technol.* 2012, *4*, 3838–3842.
92. Chen, C.; Tsai, H.-L. Fundamental Study of the Bulge Structure Generated in Laser Polishing Process. *Opt. Lasers Eng.* 2018, *107*, 54–61, doi:10.1016/J.OPTLASENG.2018.03.006.
93. Yung, K.C.; Xiao, T.Y.; Choy, H.S.; Wang, W.J.; Cai, Z.X. Laser Polishing of Additive Manufactured CoCr Alloy Components with Complex Surface Geometry. *J. Mater. Process. Technol.* 2018, *262*, 53–64, doi:10.1016/J.JMATPROTEC.2018.06.019.
94. He, T.; Wei, C.; Jiang, Z.; Zhao, Y.; Shao, J. Super-Smooth Surface Demonstration and the Physical Mechanism of CO 2 Laser Polishing of Fused Silica. *Opt. Lett.* 2018, *43*,

5777, doi:10.1364/ol.43.005777.

95. Chen, L.; Zhang, X.; Gan, S. Effects of Laser Polishing on Surface Quality and Mechanical Properties of PLA Parts Built by Fused Deposition Modeling. *J. Appl. Polym. Sci.* 2020, *137*, 48288, doi:10.1002/APP.48288.
96. Chai, Y.; Li, R.W.; Perriman, D.M.; Chen, S.; Qin, Q.H.; Smith, P.N. Laser Polishing of Thermoplastics Fabricated Using Fused Deposition Modelling. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2018, *96*, 4295–4302, doi:10.1007/s00170-018-1901-5.
97. Wang, W.J.; Yung, K.C.; Choy, H.S.; Xiao, T.Y.; Cai, Z.X. Effects of Laser Polishing on Surface Microstructure and Corrosion Resistance of Additive Manufactured CoCr Alloys. *Appl. Surf. Sci.* 2018, *443*, 167–175, doi:10.1016/J.APSUSC.2018.02.246.
98. Ginoux, G.; Vroman, I.; Alix, S. Influence of Fused Filament Fabrication Parameters on Tensile Properties of Polylactide/Layered Silicate Nanocomposite Using Response Surface Methodology. *J. Appl. Polym. Sci.* 2021, *138*, 50174, doi:10.1002/APP.50174.
99. Fabijański, M.; Spasówka, E.; Szadkowska, A. Effect of Modified Chalk on the Selected Properties of PLA. *Inżynieria Mater.* 2020, *1*, 22–25, doi:10.15199/28.2020.2.3.
100. Qin, L.; Qiu, J.; Liu, M.; Ding, S.; Shao, L.; Lü, S.; Zhang, G.; Zhao, Y.; Fu, X. Mechanical and Thermal Properties of Poly(Lactic Acid) Composites with Rice Straw Fiber Modified by Poly(Butyl Acrylate). *Chem. Eng. J.* 2011, *166*, 772–778, doi:10.1016/j.cej.2010.11.039.
101. Stachowiak, T.; Postawa, P. Wybrane Właściwości Mechaniczne Oraz Termiczne Wyprasek Napełnianych Włóknami Konopnymi Poddane Procesowi Recyklingu Mechanicznego. *Przetwórstwo Tworzyw* 2017, *5*, 434–441.
102. Prechtel, A.; Reymus, M.; Edelhoff, D.; Hickel, R.; Stawarczyk, B. Comparison of Various 3D Printed and Milled PAEK Materials: Effect of Printing Direction and Artificial Aging on Martens Parameters. *Dent. Mater.* 2020, *36*, 197–209, doi:10.1016/J.DENTAL.2019.11.017.
103. Lee, C.Y.; Liu, C.Y. The Influence of Forced-Air Cooling on a 3D Printed PLA Part Manufactured by Fused Filament Fabrication. *Addit. Manuf.* 2019, *25*, 196–203, doi:10.1016/j.addma.2018.11.012.
104. Wickramasinghe, S.; Do, T.; Tran, P. FDM-Based 3D Printing of Polymer and Associated Composite: A Review on Mechanical Properties, Defects and Treatments. *Polymers (Basel).* 2020, *12*, 1–42, doi:10.3390/polym12071529.
105. Jariwala, S.H.; Lewis, G.S.; Bushman, Z.J.; Adair, J.H.; Donahue, H.J. 3D Printing of Personalized Artificial Bone Scaffolds. *3D Print. Addit. Manuf.* 2015, *2*, 56–64, doi:10.1089/3dp.2015.0001.
106. Trenfield, S.J.; Awad, A.; Goyanes, A.; Gaisford, S.; Basit, A.W. 3D Printing Pharmaceuticals: Drug Development to Frontline Care. *Trends Pharmacol. Sci.* 2018, *39*, 440–451, doi:10.1016/J.TIPS.2018.02.006.

107. Goole, J.; Amighi, K. 3D Printing in Pharmaceutics: A New Tool for Designing Customized Drug Delivery Systems. *Int. J. Pharm.* 2016, *499*, 376–394, doi:10.1016/J.IJPHARM.2015.12.071.
108. Goyanes, A.; Chang, H.; Sedough, D.; Hatton, G.B.; Wang, J.; Buanz, A.; Gaisford, S.; Basit, A.W. Fabrication of Controlled-Release Budesonide Tablets via Desktop (FDM) 3D Printing. *Int. J. Pharm.* 2015, *496*, 414–420, doi:10.1016/J.IJPHARM.2015.10.039.
109. Mathew, E.; Pitzanti, G.; Larrañeta, E.; Lamprou, D.A. Three-Dimensional Printing of Pharmaceuticals and Drug Delivery Devices. *Pharmaceutics* 2020, *12*.
110. Andreadis, I.I.; Gioumouxouzis, C.I.; Eleftheriadis, G.K.; Fatouros, D.G. The Advent of a New Era in Digital Healthcare: A Role for 3D Printing Technologies in Drug Manufacturing? *Pharmaceutics* 2022, *14*, doi:10.3390/pharmaceutics14030609.
111. Pinna, C.; Ramundo, L.; Sisca, F.G.; Angioletti, C.M.; Taisch, M.; Terzi, S. Additive Manufacturing Applications within Food Industry: An Actual Overview and Future Opportunities. In Proceedings of the XXI Summer School "Francesco Turco" - Industrial Systems Engineering; AIDI, 2016; Vol. 13-15-Sept, pp. 18–24.
112. Liu, Z.; Zhang, M.; Bhandari, B.; Wang, Y. 3D Printing: Printing Precision and Application in Food Sector. *Trends Food Sci. Technol.* 2017, *69*, 83–94, doi:10.1016/J.TIFS.2017.08.018.
113. Periard, D.; Schaal, N.; Schaal, M.; Malone, E.; Lipson, H. Printing Food. In Proceedings of the 18th Solid Freeform Fabrication Symposium, SFF 2007; August 21 2007; pp. 564–574.
114. Jandyal, A.; Chaturvedi, I.; Wazir, I.; Raina, A.; Ul Haq, M.I. 3D Printing – A Review of Processes, Materials and Applications in Industry 4.0. *Sustain. Oper. Comput.* 2022, *3*, 33–42, doi:10.1016/J.SUSOC.2021.09.004.
115. Qamar Tanveer, M.; Mishra, G.; Mishra, S.; Sharma, R. Effect of Infill Pattern and Infill Density on Mechanical Behaviour of FDM 3D Printed Parts- a Current Review. *Mater. Today Proc.* 2022, *62*, 100–108, doi:10.1016/J.MATPR.2022.02.310.
116. Fernandez-Vicente, M.; Calle, W.; Ferrandiz, S.; Conejero, A. Effect of Infill Parameters on Tensile Mechanical Behavior in Desktop 3D Printing. *3D Print. Addit. Manuf.* 2016, *3*, 183–192, doi:10.1089/3dp.2015.0036.
117. Kain, S.; Ecker, · J V; Haider, · A; Musso, · M; Petutschnigg, · A Effects of the Infill Pattern on Mechanical Properties of Fused Layer Modeling (FLM) 3D Printed Wood/Polylactic Acid (PLA) Composites. *Eur. J. Wood Wood Prod.* 2020, *78*, 65–74, doi:10.1007/s00107-019-01473-0.
118. Baptista, R.; Guedes, M.; Pereira, M.F.C.; Maurício, A.; Carrelo, H.; Cidade, T. On the Effect of Design and Fabrication Parameters on Mechanical Performance of 3D Printed PLA Scaffolds. *Bioprinting* 2020, *20*, 1–17, doi:10.1016/j.bprint.2020.e00096.
119. Coppola, B.; Cappetti, N.; Maio, L. Di; Scarfato, P.; Incarnato, L. 3D Printing of PLA/Clay

Nanocomposites: Influence of Printing Temperature on Printed Samples Properties. *Materials (Basel).* 2018, *11*, 1–17, doi:10.3390/ma11101947.

120. Khanlou, H.M.; Woodfield, P.; Summerscales, J.; Francucci, G.; King, B.; Talebian, S.; Foroughi, J.; Hall, W. Estimation of Mechanical Property Degradation of Poly(Lactic Acid) and Flax Fibre Reinforced Poly(Lactic Acid) Bio-Composites during Thermal Processing. *Meas. J. Int. Meas. Confed.* 2018, *116*, 367–372, doi:10.1016/j.measurement.2017.11.031.
121. ISO 1133-1 Plastics - Determination of the Melt Mass-Flow Rate (MFR) and Melt Volume-Flow Rate (MVR) of Thermoplastics. *Int. Stand.* 2011.
122. ISO 1133-2 Plastics - Determination of the Melt Mass-Flow Rate (MFR) and Melt Volume-Flow Rate (MVR) of Thermoplastics. *Int. Stand.* 2011.
123. Pfeifer, S. Badania Wybranych Cech Użytkowych Włókienniczych Materiałów Wodoodpornych. *Zesz. Nauk. Akad. Ekon. w Krakowie* 2000, *546*, 89–100.
124. Jiang, N.; Yu, T.; Li, Y.; Pirzada, T.J.; Marrow, T.J. Hygrothermal Aging and Structural Damage of a Jute/Poly (Lactic Acid) (PLA) Composite Observed by X-Ray Tomography. *Compos. Sci. Technol.* 2019, *173*, 15–23, doi:10.1016/J.COMPSCITECH.2019.01.018.
125. Srinivasan, A.; Rajendran, N. Surface Characteristics, Corrosion Resistance and MG63 Osteoblast-like Cells Attachment Behaviour of Nano SiO2-ZrO2 Coated 316L Stainless Steel. *RSC Adv.* 2015, *5*, 26007–26016, doi:10.1039/c5ra01881a.
126. Gauglitz, G.; Moore, D.S. *Handbook of Spectroscopy*; Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany, 2014; Vol. 7; ISBN 9772081415.
127. Silverstein, R.M.; Webster, F.X.; Kiemle, D.J. *Spektroskopowe Metody Identyfikacji Związków Organicznych*; Wydawnictwo Naukowe PWN: Warszawa, 2012; ISBN 978-83-01-15071-6.
128. Larkin, P. *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation.*; Elsevier, 2017; ISBN 978-0-12-386984-5.
129. Griffiths, P.R. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*; Wiley, 2002;
130. Singh, D.K.; Pradhan, M.; Materny, A. *Modern Techniques Of Spectroscopy*; Springer, 2021; ISBN 978-981-33-6083-9.
131. Gregorova, A. Application of Differential Scanning Calorimetry to the Characterization of Biopolymers. In *Applications of Calorimetry in a Wide Context - Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry*; Elkordy, A.A., Ed.; IntechOpen, 2013; pp. 3–20 ISBN 978-953-51-0947-1.
132. Muller, A.J.; Avila, M.; Saenz, G.; Salazar, J. Crystallization of PLA-Based Materials. In *Poly (lactic acid) science and technology: processing, properties, additives and applications*; Alfonso Jimenez, M.P., Roxana, R., Eds.; Royal Society of Chemistry, 2015; pp. 66–98 ISBN 9781782624806.
133. Davachi, S.M.; Kaffashi, B. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric

Biomaterials Preparation and Characterization of Poly L-Lactide / Triclosan Nanoparticles for Specific Antibacterial and Medical Applications. *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* 2015, *64(10)*, 497–508, doi:10.1080/00914037.2014.977897.

134. Fischer, B.E.W.; Sterzel, H.J.; Wegner, G. Investigation of the Structure of Solution Grown Crystals of Lactide Copolymers by Means of Chemical Reactions. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polym.* 1973, *251*, 980–990, doi:https://doi.org/10.1007/BF01498927.
135. ISO 527-1 Plastics - Determination of Tensile Properties - Part 1: General Principles. *Int. Organ. Stand.* 2012.
136. ISO 527-2 Plastics - Determination of Tensile Properties - Part 2: Test Conditions for Moulding and Extrusion Plastics. *Int. Organ. Stand.* 2012.
137. Pepliński, K.; Czyzewski, P.; Górecki, D.; Sykutera, D.; Bieliński, M. Wybrane Cechy Geometryczne i Wskaźniki Wytrzymałościowe Elementów Wykonanych Metod\ą Modelowania Uplastycznionym Tworzywem. *Polimery/Polymers* 2017, *62*, 198–207, doi:10.14314/polimery.2017.198.
138. Pszczółkowski, B.; Nowak, K.W.; Rejmer, W.; Bramowicz, M.; Dzadz, Ł.; Gałęcki, R. A Comparative Analysis of Selected Methods for Determining Young's Modulus in Polylactic Acid Samples Manufactured with the FDM Method. *Materials (Basel).* 2022, *15*, doi:10.3390/ma15010149.
139. Moore, P.O.; Workman, G.L.; Kishoni, D. *Nondestructive Testing Handbook*; 2007;
140. Xue, H.; Liu, D.; Ge, R.; Pan, L.; Peng, W. The Delay Loop Phenomenon in High Temperature Elasticity Modulus Test by In-Situ Ultrasonic Measurements. *Meas. J. Int. Meas. Confed.* 2020, *160*, 107833, doi:10.1016/j.measurement.2020.107833.
141. Krautkrämer, J.; Krautkrämer, H. *Ultrasonic Testing of Materials*; Berlin, Heidelberg, New York, 1990;
142. olympus-ims Elastic Modulus Measurement Available online: https://www.olympus-ims.com/en/applications/elastic-modulus-measurement/.
143. Bollen, B. The Impulse Excitation Technique, an Innovative NDT Method for Microstructure and Mechanical Properties Characterization of Refractory Materials Used in the Aluminum Industry 2016, 1–36.
144. ISO 12680-1 Determination of Dynamic Young's Modulus (MOE) by Impulse Excitation of Vibration. *Int. Stand.* 2005.
145. IMCE, N.V. *MANUAL Installation Operation Basic Maintenance Manual Version 2.5 RFDA HT1050*; N.V., I., Ed.; IMCE N.V.: Belgium, 2016;
146. ISO 179-1 BSI Standards Publication Plastics - Determination of Charpy Impact Properties. *Eur. Comm. Stand.* 2010.
147. ISO 2039-1 Plastics - Determination of Hardness. *Eur. Stand. EN ISO* 2003, *3*, 1–5.
148. ISO 3274 Geometric Product Specifications (GPS) - Surface Texture : Profile Method -

Nominal Characteristics of Contact (Stylus) Instruments. *Int. Organ. Stand.* 1998.

149. International Organization for Standardization ISO 4288:1998. Geometrical Product Specifications (GPS) - Surface Texture: Profile Method - Rules and Procedures for the Assessment of Surface Texture. *Geom. Prod. Specif.* 1998, *1998*, 4288.
150. ISO 4287 Geometrical Product Specifications (GPS) - Surface Texture: Profile Method - Terms, Definitions and Surface Texture Parameters. *Int. Stand.* 1997.
151. ISO 13565 Geometric Product Specifications (GPS) - Surface Texture: Profile Method - Surfaces Having Stratified Functional Properties - Part 2: Height Characterization Using Linear Material Ratio Curve. *Eur. Stand. EN ISO* 1999.
152. Abbott, E.J. Specifying Surface Quality. *Mech. Enginering* 1933, *55*, 569–572.
153. Zaleski, K.; Matuszak, J.; Zaleski, R. *Metrologia Warstwy Wierzchniej*; 2018; ISBN 9788379473458.
154. Wieczorowski, M.; Cellary, A.; Chajda, J. Przewodnik Po Pomiarach Nierówności Powierzchni Czyli o Chropowatości i Nie Tylko. In; Politechnika Poznańska: Poznań, 2003; pp. 29–150.
155. Berry, M. V. Diffractals. *J. Phys. A Gen. Phys.* 1979, *12*, 781–797, doi:10.1088/0305-4470/12/6/008.
156. Mandelbrot, B.B. *Fractals Form, Chance and Dimension*; W.H.Freeman & Company, 1977;
157. Bramowicz, M.; Kulesza, S.; Rychlik, K. A Comparison between Contact and Tapping AFM Mode in Surface Morphology Studies. *Tech. Sci. / Univ. Warm. Maz. Olsztyn* 2012, *nr 15(2)*, 307–318.
158. Sayles, R.S.; Thomas, T.R. The Spatial Representation of Surface Roughness by Means of the Structure Function: A Practical Alternative to Correlation. *Wear* 1977, *42*, 263–276, doi:10.1016/0043-1648(77)90057-6.
159. Hellwig, J.; Karlsson, R.M.P.; Wågberg, L.; Pettersson, T. Measuring Elasticity of Wet Cellulose Beads with an AFM Colloidal Probe Using a Linearized DMT Model. *Anal. Methods* 2017, *9*, 4019–4022, doi:10.1039/c7ay01219e.
160. Johnson, K.L.; Kendall, K.; Roberts, A.D. Surface Energy and the Contact of Elastic Solids. *Proc. R. Soc. London. A. Math. Phys. Sci.* 1971, *324*, 301–313, doi:10.1098/rspa.1971.0141.
161. Drelich, J.; Tormoen, G.W.; Beach, E.R. Determination of Solid Surface Tension from Particle – Substrate Pull-off Forces Measured with the Atomic Force Microscope. 2004, *280*, 484–497, doi:10.1016/j.jcis.2004.08.002.
162. Hooton, J.C.; German, C.S.; Allen, S.; Davies, M.C.; Roberts, C.J.; Tendler, S.J.B.; Williams, P.M. Characterization of Particle- Interactions by Atomic Force Microscopy : Effect of Contact Area. *Pharm. Res.* 2003, *20*, 508–514, doi:10.1023/A:1022684911383.
163. Pittenger, B. Nanoscale Mechanical Property Measurements in AFM Modes with Direct

Force Control. *BRUKER, Part I PeakForce Tapping Force Vol. Mech. Prop. Prop. Mapp.* 2014, *m*, 17–23.

164. Podczeck, F.; Newton, J.M.; James, M.B. The Estimation of the True Area of Contact between Microscopic Particles and a Flat Surface in Adhesion Contact. *J. Appl. Phys.* 1996, *79*, 1458–1463, doi:10.1063/1.360984.
165. Xu, K.; Sun, W.; Shao, Y.; Wei, F.; Zhang, X.; Wang, W.; Li, P. Recent Development of PeakForce Tapping Mode Atomic Force Microscopy and Its Applications on Nanoscience. *Nanotechnol. Rev.* 2018, *7*, 605–621, doi:10.1515/ntrev-2018-0086.
166. Bramowicz, M.; Kłysz, S. Application of Atomic Force Microscopy (AFM) in the Diagnosing of a Surface Layer. *Res. Work. Air Force Inst. Technol.* 2007, *22*, 167–174, doi:10.2478/v10041-008-0010-6.
167. Cleveland, J.P.; Anczykowski, B.; Schmid, A.E.; Elings, V.B. Energy Dissipation in Tapping-Mode Atomic Force Microscopy. *Appl. Phys. Lett.* 1998, *72*, 2613–2615, doi:10.1063/1.121434.
168. Tamayo, J. Energy Dissipation in Tapping-Mode Scanning Force Microscopy with Low Quality Factors. *Appl. Phys. Lett.* 1999, *75*, 3569–3571, doi:10.1063/1.125391.
169. Tamayo, J.; García, R. Relationship between Phase Shift and Energy Dissipation in Tapping-Mode Scanning Force Microscopy. *Appl. Phys. Lett.* 1998, *73*, 2926–2928, doi:10.1063/1.122632.
170. Bramowicz, M.; Kulesza, S.; Lipinski, T.; Szabracki, P.; Piatkowski, P. Fractal Analysis of AFM Data Characterizing Strongly Isotropic and Anisotropic Surface Topography. *Solid State Phenom.* 2013, *203–204*, 86–89, doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.203-204.86.
171. Ahimou, F.; Denis, F.A.; Touhami, A.; Dufrêne, Y.F. Probing Microbial Cell Surface Charges by Atomic Force Franc. *Langmuir* 2002, *18*, 9937–9941, doi:10.1021/la026273k.
172. Yang, C.; Hwang, I.; Chen, Y.F.; Seng, C.C.; Tsai, D.P. Imaging of Soft Matter with Tapping-Mode Atomic Force Microscopy and Non-Contact-Mode Atomic Force. *Nanotechnology* 2007, *18*, 1–8, doi:10.1088/0957-4484/18/8/084009.
173. ISO 25178-2 Geometrical Product Specifications (GPS) - Surface Texture : Areal Part 2 : Terms , Definitions and Surface. *BSI Stand. Publ.* 2012.
174. Ţălu, Ş.; Bramowicz, M.; Kulesza, S.; Dalouji, V.; Solaymani, S.; Valedbagi, S. Fractal Features of Carbon–Nickel Composite Thin Films. *Microsc. Res. Tech.* 2016, *79*, 1208–1213, doi:10.1002/jemt.22779.
175. Cullity, B.D. *Elements of X-Ray Diffraction*; Cohen, M., Ed.; Addison-Wesley: Massachusetts, 1956;
176. Leszczyński, B. Optymalizacja Procedur Badawczych w Biomedycznych Zastosowaniach Mikrotomografii Komputerowej. *Rozpr. doktorska* 2016, 15–24.
177. Senczyk, D. *Dyfraktometria Rentgenowska w Badaniach Stanów Naprężenia i Własności*

Sprężystych Materiałów Polikrystalicznych; Politechnika Poznańska: Poznań, 1995;

178. Bojarski, Z.; Łągiewka, E. *Rentgenowska Analiza Strukturalna*; Jurkowska, K., Ed.; Warszawa, 1986; ISBN 83-01-08292-5.
179. Bruker Percent Crystallinity EVA. *Brukre Confidental* 2010, 1–17.
180. Chlewicka, M. Badanie Zależności Pomiędzy Stopniem Krystaliczności a Odpornością Korozyjną Biodegradowalnych Stopów z Układu Mg-Zn-Ca Modyfikowanych Dodatkami Stopowymi. *Rozpr. doktorska* 2019, 61–68.
181. Lim, D.J.; Marks, N.A.; Rowles, M.R. Universal Scherrer Equation for Graphene Fragments. *Carbon N. Y.* 2020, *162*, 475–480, doi:10.1016/j.carbon.2020.02.064.
182. Pielaszek, R. FW15/45M Method for Determination of the Grain Size Distribution from Powder Diffraction Line Profile. *J. Alloys Compd.* 2004, *382*, 128–132, doi:10.1016/J.JALLCOM.2004.05.040.
183. Pankratov, D.A.; Anuchina, M.M. Nature-Inspired Synthesis of Magnetic Non-Stoichiometric Fe3O4 Nanoparticles by Oxidative in Situ Method in a Humic Medium. *Mater. Chem. Phys.* 2019, *231*, 216–224, doi:10.1016/j.matchemphys.2019.04.022.
184. Wojnarowicz, J.; Chudoba, T.; Gierlotka, S.; Sobczak, K.; Lojkowski, W. Size Control of Cobalt-Doped Zno Nanoparticles Obtained in Microwave Solvothermal Synthesis. *Crystals* 2018, *8*, 1–18, doi:10.3390/cryst8040179.
185. Ajith Kumar, B.S.; Prakash, T. Grain Size Effect on Direct Conversion Low-Dose X-Ray Sensing Nature of Nanocrystalline Silver Bismuth Sulfide. *Sensors Actuators A Phys.* 2023, *354*, 114276, doi:10.1016/j.sna.2023.114276.
186. Ligier, K.; Bramowicz, M.; Kulesza, S.; Lemecha, M.; Pszczółkowski, B. Use of the Ball-Cratering Method to Assess the Wear Resistance of a Welded Joint of XAR400 Steel. *Materials (Basel).* 2023, *16*, 4523, doi:10.3390/MA16134523.
187. Moraczewski, K.; Karasiewicz, T.; Jagodziński, B.; Trafarski, A.; Pawłowska, A.; Stepczyńska, M.; Rytlewski, P. Recyclability of New Polylactide Based Biodegradable Materials with Plant Extracts Containing Natural Polyphenols. *Sustain. Mater. Technol.* 2021, *30*, e00351, doi:10.1016/J.SUSMAT.2021.E00351.
188. Demchenko, V.; Kobylinskyi, S.; Iurzhenko, M.; Riabov, S.; Vashchuk, A.; Rybalchenko, N.; Zahorodnia, S.; Naumenko, K.; Demchenko, O.; Adamus, G.; et al. Nanocomposites Based on Polylactide and Silver Nanoparticles and Their Antimicrobial and Antiviral Applications. *React. Funct. Polym.* 2022, *170*, 105096, doi:10.1016/J.REACTFUNCTPOLYM.2021.105096.
189. Zaborowska, M.; Bernat, K.; Pszczółkowski, B.; Wojnowska-Baryła, I.; Kulikowska, D. Anaerobic Degradability of Commercially Available Bio-Based and Oxo-Degradable Packaging Materials in the Context of Their End of Life in the Waste Management Strategy. *Sustain.* 2021, *13*, 1–14, doi:10.3390/su13126818.
190. Yang, S. lin; Wu, Z.H.; Yang, W.; Yang, M.B. Thermal and Mechanical Properties of

Chemical Crosslinked Polylactide (PLA). *Polym. Test.* 2008, *27*, 957–963, doi:10.1016/j.polymertesting.2008.08.009.

191. Narladkar, A.; Balnois, E.; Grohens, Y. An AFM Study of Poly(L-Lactic Acid) and Poly(D-Lactic Acid) Macromolecules and Their Stereocomplexes at the Solid-Air Interface. *Macromol. Symp.* 2006, *241*, 34–44, doi:10.1002/masy.200650906.
192. Malinowski, R.; Łubkowski, D. Badania Wpływu Temperatury i Czasu Suszenia Na Wybrane Właściwości Polilaktydu (PLA). *Inżynieria i Apar. Chem.* 2010, *5*, 77–78.
193. Biela, T.; Brzeziński, M. Supramolekularne Polilaktydy - Metody Otrzymywania I Wybrane Wlaściwości. *Polimery* 2016, *61*, 591–599, doi:10.14314/polimery.2016.397.
194. Sauer, B.B.; Kampert, W.G.; Neal Blanchard, E.; Threefoot, S.A.; Hsiao, B.S. Temperature Modulated DSC Studies of Melting and Recrystallization in Polymers Exhibiting Multiple Endotherms. *Polymer (Guildf).* 2000, *41*, 1099–1108, doi:10.1016/S0032-3861(99)00258-X.
195. Bramowicz, M.; Braic, L.; Azem, F.A.; Kulesza, S.; Birlik, I.; Vladescu, A. Mechanical Properties and Fractal Analysis of the Surface Texture of Sputtered Hydroxyapatite Coatings. *Appl. Surf. Sci.* 2016, *C*, 338–346, doi:10.1016/J.APSUSC.2016.04.077.
196. Stout, K.; Sullivan, P.; Dong, W.; Mainsah, E.; Luo, N.; Mathia, T.; Zahouani, H. The Development of Methods for the Characterisation of Roughness in Three Dimensions. *EUR(Luxembourg)* 1993, 358.
197. Mazgajczyk, E.; Szymczyk, P.; Chlebus, E. Zastosowanie Technologii Rep-Rap Do Wytwarzania. *Aktual. Probl. Biomech.* 2014, 109–114.
198. Peng, T.; Yan, F. Dual-Objective Analysis for Desktop FDM Printers: Energy Consumption and Surface Roughness. *Procedia CIRP* 2018, *69*, 106–111, doi:10.1016/j.procir.2017.11.084.
199. Anantawaraskul, S.; Aoki, H.; Blumen, A.; Gurtovenko, A.A.; Hillborg, H.; Ito, S.; Schönherr, H.; Soares, J.B.P.; Vansco, G.J.; Wood-Adams, P.M. *Advance Polymer Science - Polymer Analysis, Polymer Theory*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: New York, 2005; Vol. 54; ISBN 10 3-540-25548-6.
200. Michler, G.H.; Baltá-Calleja, F.J. *Mechanical Properties of Polymers Based on Nanostructure and Morphology*; Donald E. Hudgin, Ed.; Taylor & Francis Group, 2016; ISBN 9781420027136.
201. Umetsu, R.; Kumaki, J. Fabrication of a Polymer Molecularly Flat Substrate by Thermal Nanoimprinting and AFM Observation of Polymer Chains Deposited on It. *Macromolecules* 2019, doi:10.1021/acs.macromol.9b01280.
202. Cao, H.; Qi, F.; Liu, R.; Wang, F.; Zhang, C.; Zhang, X.; Chai, Y.; Zhai, L. The Influence of Hydrogen Bonding on N-Methyldiethanolamine-Extended Polyurethane Solid-Solid Phase Change Materials for Energy Storage. *RSC Adv.* 2017, *7*, 11244–11252, doi:10.1039/c7ra00405b.

203. Marubayashi, H.; Nobuoka, T.; Iwamoto, S.; Takemura, A.; Iwata, T. Atomic Force Microscopy Observation of Polylactide Stereocomplex Edge-on Crystals in Thin Films: Effects of Molecular Weight on Lamellar Curvature. *ACS Macro Lett.* 2013, *2*, 355–360, doi:10.1021/mz400014s.
204. Xu, H.; Yang, X.; Xie, L.; Hakkarainen, M. Conformational Footprint in Hydrolysis-Induced Nanofibrillation and Crystallization of Poly(Lactic Acid). *Biomacromolecules* 2016, *17*, 985–995, doi:10.1021/acs.biomac.5b01636.
205. Gruin, I. *Materiały Polimerowe*; Wydawnictwo Naukowe PWN: Warszawa, 2003; ISBN ISBN 978-83-0114-005-2.
206. Siddaramana Gowd, G.; Kumar Patra, M.; Songara, S.; Shukla, A.; Mathew, M.; Raj Vadera, S.; Kumar, N. Effect of Doping Concentration and Annealing Temperature on Luminescence Properties of Y2O3:Eu3+ Nanophosphor Prepared by Colloidal Precipitation Method. *J. Lumin.* 2012, *132*, 2023–2029, doi:10.1016/J.JLUMIN.2012.03.004.
207. Ashby, M.F.; Cebon, D. Materials Selection in Mechanical Design. *Le J. Phys. IV* 1993, *03*, C7-1, doi:10.1051/JP4:1993701.