



VYTAUTO
DIDŽIOJO
UNIVERSITETAS
MCMXXII

FARUSIL NAJEEB MULLAVEETTIL

**POLIVINILIDENFLUORIDO
GARDELINIŲ
KONSTRUKCIJŲ
BEI KEITIKLIŲ
ADITYVIOJI GAMYBA
IR EKSPERIMENTINIAI
TYRIMAI**

DAKTARO DISERTACIJOS
SANTRAUKA

TECHNOLOGIJOS
MOKSLAI, MECHANIKOS
INŽINERIJA (T 009)

Kaunas
2021

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
VYTAUTO DIDŽIOJO UNIVERSITETAS

FARUSIL NAJEEB MULLAVEETIL

**POLIVINILIDENFLUORIDO GARDELINIŲ KONSTRUKCIJŲ
BEI KEITIKLIŲ ADITYVIOJI GAMYBA IR
EKSPERIMENTINIAI TYRIMAI**

Daktaro disertacijos santrauka
Technologijos mokslai, mechanikos inžinerija (T 009)

Kaunas, 2021

Disertacija rengta 2016–2021 metais Kauno technologijos universiteto Mechatronikos institute. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinis vadovas:

Dr. Rolanas DAUKŠEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, technologiniai mokslai, mechanikos inžinerija, T 009).

Redagavo: Kornelija Šalnaitė

Mechanikos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

Doc. dr. Regita BENDIKIENĖ (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, mechanikos inžinerija, T 009) – **pirmininkas**;

Vyr. m. d. dr. Gintautas DUNDULIS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, mechanikos inžinerija, T 009);

Prof. dr. Hirpa Gelgele LEMU (Stavangerio universitetas, Norvegija, technologijos mokslai, mechanikos inžinerija, T 009);

Vyresn. m. d. dr. Vidas MAKAREVIČIUS (Lietuvos energetikos institutas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008).

Disertacija bus ginama viešame mechanikos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2022 m. sausio 25 d. 9.00 val. Kauno technologijos universiteto Disertacijų gynimo salėje.

Adresas: K. Donelaičio g. 73-403, 44249 Kaunas, Lietuva.

Tel. (370) 37 300 042; faks. (370) 37 324 144; el. paštas doktorantura@ktu.lt.

Disertacijos santrauka išsiųsta 2021 m. gruodžio 23 d.

Su disertacija galima susipažinti internetinėje svetainėje <http://ktu.edu>, Kauno technologijos universiteto bibliotekoje (K. Donelaičio g. 20, 44239 Kaunas) ir Vytauto Didžiojo universiteto Žemės ūkio akademijos bibliotekoje (Studentų g. 11, 53361 Akademija, Kauno raj.).

ĮVADAS

Temos aktualumas

Adityvioji gamyba (AG) yra viena iš pamatinių transformuojančių Pramonė 4.0 technologijų. Ekstruzinė AG (3D spausdinimas) – sritis, kuri ypač sulaukia vis didesnio pramonės ir mokslininkų susidomėjimo. Nuolat tobulinami įvairūs AG metodai, didinant našumą ir spausdinamų gaminių kokybę. Į rinką nuolat patenka nauji 3D spausdinimui skirti polimerai, turintys įvairias medžiagų savybes. Įsitvirtinant AG, palaipsniui keičiasi mechaninių detalių projektavimo, gamybos ir eksploataavimo procesai [1]. 3D spausdinimas palengvina prototipavimą, t. y. leidžia ekonomiškai realizuoti sparčiąją maketų ir prototipų gamybą. Pagrindinė paskata diegti AG įvairiems pramonės poreikiams – galimybė efektyviai, mažomis partijomis gaminti sudėtingas detales su nedideliais atliekų kiekiais [4], [3], [4]. AG technologijos vis dažniau įsivainamos įvairiuose sektoriuose, o sparčiausiai diegiamos aviacijos, automobilių, biomedicinos ir sveikatos priežiūros srityse [5]. Dėl universalumo itin plačiai naudojamas AG matodas yra lydžios masės formavimas (LMF) (angl. *Fused Filament Fabrication* [6]). Naudojant LMF, galima spausdinti įvairius termoplastinius polimerus ir kompozitus [7].

Tačiau LMF technologijos naudojimą praktikoje dažnai lydi įvairios technologinės problemos, ypač naudojant ekonominius atviros kameros (t. y. nepramoninės klasės) spausdintuvus. Dėl to neretai sunku pasiekti stabilią tinkamo lygio spausdinimo kokybę (t. y. panašią į tą, kuri išgaunama naudojant tradicines technologijas, pavyzdžiui, slėginį liejimą). Todėl norint sėkmingai gaminti funkcionalias ir patvarias detales, būtina gerai išmanyti ir suprasti spausdinamų medžiagų mechanines savybes. Yra daug mokslinių straipsnių apie spausdintus labiau tradicinius inžinerinius termoplastikus, pavyzdžiui, akrilnitrilo butadieno stireną (ABS), polilaktinės rūgšties plastikus (PLA), polikarbonatą (PC), poliamidą (PA) ir kt. [8]. Jų mechaninės savybės yra plačiai išnagrinėtos, tačiau jie ne visada tinka techniškai sudėtingesniems eksploataavimo atvejams, pvz., kai kuriose biomedicinos srityse arba esant chemiškai agresyvioms sąlygoms, kurios dažnos chemijos, aviacijos, automobilių, puslaidininkių ir kitose pramonės šakose. Tokiais atvejais reikalingi specializuoti išskirtinių savybių termoplastiniai polimerai ir kompozitai. Svarbi tokių specializuotų medžiagų klasė yra fluoropolimerai, tokie, kaip gerai žinomas Teflonas (PTFE)) bei polivinilidenfluoridas (PVDF), įskaitant jo kopolimerus ir kompozitus. PVDF pagrindu pagamintos medžiagos AG srityje tapo komerciškai prieinamos tik prieš keletą metų, todėl labai trūksta tyrimų, susijusių su jų 3D spausdinamumu bei PVDF spausdintų konstrukcijų ir keitiklių mechaninėmis bei pjezoelektrinėmis savybėmis. PVDF konstrukcijų 3D spausdinimo tyrimai yra svarbūs, nes šis fluoropolimeras pasižymi išskirtinėmis fizikocheminėmis savybėmis, tokiomis, kaip atsparumas agresyvioms cheminėms medžiagoms ir UV spinduliams, mažas

pralaidumas daugeliui dujų ir skysčių, atsparumas užsiliepsnojimui, mechaninių savybių stabilumas platesniame temperatūrų diapazone, atsparumas valksnumui, galimybė sterilizuoti, potencialus suderinamumas su gyvaisiais audiniais (biosuderinamumas). Be to, PVDF yra feroelektrikas ir jį galima apdoroti taip, kad jis įgytų pjezoelektrinių savybių. Tai sudaro galimybes spausdinti biosuderinamas ir bioimitacines pjezoelektrines gardelines konstrukcijas (pvz., reikalingas naujos kartos elektrostimuliuojantiems biokarkasams ar išmaniesiems implantams) arba lanksčias sensorines ir elektrogeneracines konstrukcijas. Todėl disertacijos tikslas ir uždaviniai formuluojami atsižvelgiant į tai, kad yra akivaizdus tyrimų rezultatų apie efektyvius LMF proceso parametrus, būtinus sėkmingam PVDF spausdinimui, stygius. Labai trūksta bandymų duomenų, susijusių su atspausdintų PVDF konstrukcijų (pilnai ir dalinai užpildytų, gardelinių) mechaninėmis savybėmis prie įvairių apkrovos režimų. Be to, pasaulyje atlikta nedaug tyrimų, skirtų atspausdintų PVDF bandinių (tiek elektriškai poliarizuotų, tiek ir nepoliarizuotų) pjezomechaninėms savybėms nustatyti.

Tyrimo tikslas ir uždaviniai

Šio tyrimo tikslas – nustatyti 3D spausdinamų lengvasvorių PVDF konstrukcijų su gardeliniais užpildais mechanines savybes bei eksperimentiškai patvirtinti spausdinamų plonasluoksnių ir erdviųjų bioimitacinių pjezopolimerinių keitiklių technologinę koncepciją. Tikslui pasiekti suformuluoti tokie uždaviniai:

1. Išanalizuoti ir nustatyti aktualius tyrimo klausimus dėl PVDF spausdinamumo, mechaninių savybių ir galimybių pritaikyti LMF technologiją pjezopolimerinių keitiklių gamybai.
2. Nustatyti tinkamas LMF proceso sąlygas ir parametrus visiems spausdinimams, pagamintiems su PVDF homopolimeru, PVDF-HFP kopolimeru ir PVDF-HFP/grafeno kompozitu.
3. Suprojektuoti spausdinius ir sukalibruoti sluoksniavimo parametrus, kad būtų galima sėkmingai spausdinti lengvasvorius bandinius, užpildytus naudojant standartines strypelines ir bioimitacines lakštines gardeles suformuotas trigubai periodinių minimaliųjų paviršių (TPMP) pagrindu.
4. Nustatyti PVDF homopolimero, kopolimero ir kompozito bandinių, atspausdintų naudojant įvairius užpildymo tankius, tipus ir sluoksniavimo kryptis, stiprumo ir tamprumo savybių kitimo dėsningumus tempimo, gniuždymo ir lenkimo apkrovos režimuose.
5. Eksperimentiškai patikrinti pjezopolimerinių keitiklių, sukurtų kaip įprastos 2D konstrukcijos (plonos plėvelės) arba bioimitacinės gardelinės TPMP 3D konstrukcijos (karkasai), spartaus prototipavimo galimybę naudojant ir nenaudojant poliarizavimo bei atlikti jų generuojamų pjezoelektrinių signalų matavimus.

Tyrimo metodai

Teoriniai ir eksperimentiniai tyrimo metodai buvo taikomi atliekant spausdinių projektavimo, 3D spausdinamumo tyrimus bei įvertinant įvairias savybes naudojant eksperimentinės mechanikos metodus. Naudojama programinė įranga: „SolidWorks“, skirta įvairių PVDF bandinių projektavimui ir bandinių tyrimui; „Ultimaker Cura“ ir „Simplify3D“ – spausdinių sluoksniavimo procedūroms atlikti; „Tinius Olsen“ programinė įranga „Horizon“ – jėgos ir deformacijos duomenų rinkimui ir tolesniam apdorojimui, atliekant mechaninius tempimo, gniuždymo ir lenkimo bandymus. Pastarasis tyrimas atliktas naudojant universalią bandymų mašiną „Tinius Olsen“ H25KT su vaizdo ekstensiometru VEM 300. Spausdintų 2D ir 3D PVDF bandinių pjezomechaniniai bandymai atlikti naudojant PICO USB osciloskopą ir Mechatronikos institute pagamintą transimpedanso stiprintuvą, ciklinių bandymų mašina „Instron“ E10000. Spausdintų PVDF bandinių elektriniams poliarizavimui buvo naudojamas aukštos įtampos maitinimo šaltinis „Spellman“ SL100P600. Atspausdintų bandinių matmenų nuokrypiai įvertinti naudojant koordinatinę matavimų mašiną „Mitutoyo CRYSTA-Apex“ S 9106. Tyrimai atlikti KTU Mechatronikos instituto ir Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakulteto laboratorijose.

Mokslinis naujumas

1. Veiksmingo 3D spausdinamumo atviros kameros sąlygomis tyrimų rezultatai – tinkamiausi LMF proceso parametrai, leidžiantys realizuoti ekonomišką ir pakankamai stabilų PVDF-HFP kopolimero ir PVDF-HFP/grafeno kompozito detalių spartų prototipavimą, pasiekiant priimtina detalių geometrinį tikslumą.
2. Eksperimentiškai nustatytos stiprumo ir tamprumo savybių priklausomybės nuo skirtingų strypelinių ir lakštinių bioimitacinių PVDF homopolimero, kopolimero ir kompozito detalių užpildo parametru, gautos prie trijų skirtingų apkrovos režimų ir aktualios aukštųjų technologijų pramonėje naudojamiems komponentams, kuriems keliami specifiniai reikalavimai, tokie, kaip biosuderinamumas, antistatinės savybės ir kt.
3. Eksperimentiškai patvirtina 3D spausdinimu grįsta technologinė koncepcija, skirta bioimitacinių gardelinių pjezopolimerinių 3D konstrukcijų (pjezoelektrinių TPMP karkasų) sparčiam prototipavimui, naudojant biosuderinamą PVDF-HFP kopolimero vielą ir nenaudojant elektrinio poliarizavimo.

Ginamieji teiginiai

1. Mažesnio ekstruzijos greičio ir platesnių apvadinių spausdinio sluoksnių naudojimas atviros kameros 3D spausdintuvuose padidina tikimybę pagaminti tikslios formos PVDF, PVDF-HFP kopolimero ir jo kompozito detales.
2. Nustatyta tempimo ir gniuždymo stiprio asimetrija 3D spausdintuose PVDF bandiniuose yra didesnė lyginant su įprastomis technologijomis pagamintais (nespausdintais) vienalyčio termoplastiko bandiniais, tačiau ši asimetrija mažėja lengvasvorėse PVDF detalėse su mažesniu gardelinio užpildo tankiu.
3. Bioimitacinių TPMP karkasų 3D spausdinimo būdas, naudojant PVDF-HFP be papildomo poliarizavimo, įgalina sparčiai gaminti geometriškai sudėtingus pjezopolimerinius 3D keitiklius, pasižyminčius silpnu, bet praktiškai panaudojamu tiesioginiu pjezo-efektu.

Praktinė vertė

1. Įsivinta ISO standartais grįsta mechaninių bandymų metodika, pritaikoma tiriant įvairaus užpildymo lengvasvorių 3D spausdintų konstrukcijų mechanines savybes prie skirtingų apkrovos režimų.
2. Pateiktos rekomendacijos sėkmingam PVDF spausdinimui yra naudingos adityviai gamybai, naudojant kitus termoplastikus, kurių komplikuoatą spausdinimą lemia sąlyginai aukštas kristališkumo laipsnis bei hidrofobinės savybės, būdingos ir PVDF.
3. Nustatytos PVDF bandinių, atspausdintų naudojant įvairius užpildymo tankius ir tipus, stiprumo ir tamprumo savybės pasitarnaus kaip gairės projektuojant adityviai gamybai skirtas lengvasvores gardelines konstrukcijas, kurias veikia įvairaus pobūdžio apkrovos ir kurios eksploatuojamos sudėtingesnėmis sąlygomis, kurios reikalauja naudoti tokius fluoropolimerus, kaip PVDF.
4. Pateiktas pjezopolimerinių 3D keitiklių spausdinimo be elektrinio poliarizavimo metodas gali būti pritaikytas itin lanksčių bešvinių slėgio ar deformacijos jutiklių ar mikrogeneratorių prototipavimui bei pritaikytas elektrostimuliacinių biokarkasų adityviai gamybai audinių inžinerijos srityje arba kitoms biomedicinos reikmėms *in vitro* sąlygomis, kur būtina naudoti tokias neцитotoksines medžiagas, kaip šiame darbe naudotas PVDF-HFP kopolimeras.

Darbo rezultatų apibavimas

Tyrimo rezultatai paskelbti dvejuose straipsniuose, išleistuose „Web of Science“ duomenų bazėje indeksuojamuose užsienio žurnaluose su cituojamumu

rodikliu bei dvejuose straipsniuose recenzuojamoje konferencijų pranešimų medžiagoje. Rezultatai pristatyti trijose tarptautinėse konferencijose: 2020 m. „International Conference on 3D Printing Technologies and Materials (ICPTM)“ (Amsterdamas, Nyderlandai), „Mechanika 2018“ (Kaunas, Lietuva) ir „Mechanika 2017“ (Kaunas, Lietuva).

Tyrimą iš dalies finansavo Lietuvos mokslo taryba pagal projektą „Trimačio spausdinimo būdu gaminami lankstieji elektroaktyvūs keitikliai minkštosios mechatronikos sistemoms (FLEXYPECH-3DP)“ (sutarties Nr. S-MIP-17-89).

Disertacijos struktūra

Darbą sudaro įvadas, 3 skyriai, bendros išvados, literatūros sąrašas su 228 literatūros šaltiniais, autoriaus mokslinių publikacijų sąrašas. Iš viso darbe yra 100 puslapių, 66 paveikslėliai ir 2 lentelės.

I. LITERATŪROS APŽVALGA

Galimybė ekonomiškai gaminti sudėtingos formos detales mažomis partijomis su trumpu pristatymo laiku ir mažiau atliekų yra pagrindinis akstinas pritaikyti adityviąją gamybą įvairiose srityse [4], įskaitant tas, kuriose paplitę individualizuoti ar daugiafunkciai gaminiai [2, 3, 9]. AG technologijos vis dažniau integruojamos į įvairius sektorius, o spartesnė pažanga pastebima aviacijos, automobilių, biomedicinos ir sveikatos priežiūros sektoriuose [5, 10]. Itin plačiai paplitusi LMF technologija dėl jos įperkamumo ir universalumo [8]. Naudojant šią technologiją, galima spausdinti įvairias termoplastines medžiagas, įskaitant kompozitus [11] ir detales, sudarytas iš skirtingų medžiagų [7]. Deja, 3D spausdintų detalių ryškus mechaninių savybių anizotropiškumas yra esminė problema [12], todėl labai svarbu visapusiškai įvertinti spausdintų detalių stiprumo ir tamprumo savybes esant įvairiems apkrovos režimams.

LMF – tai ekstruzinis adityviosios gamybos metodas, kuomet termoplastinė medžiaga per spausdintuvo antgalį selektyviai nusodinama sluoksniais ant įkaitinto pagrindo [13]. LMF šiuo metu naudojama ne tik kuriant maketus ar prototipus, bet ir gaminant funkcinius komponentus, pavyzdžiui, aviacijos ir kosmoso pramonėje [14]. 3D spausdinimas leidžia sumažinti mechaninio surinkimo operacijų mastą, nes LMF būdu galima pagaminti labai sudėtingos formos ir vidinės sandaros funkcinius komponentus.

Dažniausiai LMF technologijoje yra naudojami tokie populiarūs inžineriniai termoplastikai, kaip ABS, PLA ar nailonas [15]. Tokių termoplastikų spausdinimo ypatumai ir mechaninės savybės yra plačiai išnagrinėtos [17]. Tačiau

plačiai paplitę ir sąlyginai lengvai spausdinami polimerai nebūtinai atitinka griežtesnius ar specifinius technologiškai reiklesnius pramonės šakų, tokių, kaip biomedicinos įrenginiai, cheminis apdorojimas, aviacijos ar automobilių pramonės ir kt., reikalavimus. Pavyzdžiui, biomedicinos sektoriuje plačiausiai tiriami polimerai yra PLA, PCL, PGA, PE, PEEK, PEI ir kt. Tik prieš keletą metų AG srityje pradėti plačiau naudoti labiau specializuoti polimerai, tokie, kaip fluoropolimerai, kurie pasižymi įvairiomis pritaikymo galimybėmis bioinžinerijos kontekste [18]. Įvairūs fluoropolimerai skverbiasi į medicinos priemonių sektorių dėl savo išskirtinių savybių, tokių, kaip biosuderinamumas, cheminis, terminis ir oksidacinis stabilumas, galimybė sterilizuoti ir kt. [20]. Fluoropolimeras PVDF yra pakankamai stiprus termoplastikas (~30–70 MPa [18]), kuris pasižymi dideliu cheminiu atsparumu įvairioms rūgštims, šarmams ir kt., sąlyginai aukštu terminiu stabilumu, puikiu atsparumu valkšnumui ir aplinkos poveikiui (UV spinduliotei) ir kt. PVDF gali būti tinkamas termoplastikas, kai reikalingas mechaninis lankstumas, neprarandant stiprumo. Sumaniųjų medžiagų srityje PVDF ir jo ko-/terpolimerai yra plačiai tiriami dėl jų praktiškai pritaikomų pjezo-/piro-/dielektrinių savybių. PVDF pagrindu pagaminti pjezopolimerai pasižymi didžiausiu pjezoaktyvumu tarp analogų, tokių, kaip PLLA, poliimidas ir kt. Lyginant su kitais fluoropolimerais, PVDF lydymosi temperatūra yra žemesnė (~155–192 °C [21]), todėl PVDF geriau pritaikomas LMF procesui, kuris paprastai vyksta ~200–260 °C temperatūroje [22]. Tik prieš keletą metų rinkoje pasirodė PVDF pagrindu pagamintos 3D spausdinimo vielos, tokios, kaip PVDF homopolimero vielos „Fluorinar-HTM“, „FluorXTM“, „Solef[®] MSC NT1“, „Fluorodur“, PVDF-HFP kopolimero viela „Fluorinar-CTM“ ar PVDF-HFP/grafeno kompozito viela „Fluorinar-ESDTM“. Pažymėtina, kad šiuo metu pasaulyje labai trūksta mokslo tiriamųjų darbų, skirtų PVDF spausdinių mechaninėms savybėms nustatyti [28].

AG technologijų integracija į biomedicininį karkasų ir implantų gamybos sektorių paskatino tyrimus spausdinamose erdvinėse porėtose (gardelinėse) konstrukcijose, kurių formavimui naudojami lakštinės bioimitacinės struktūros, sudarytos jungiant trigubai periodinius minimaliuosius paviršius (TPMP). Šios struktūros pasižymi lokaliai minimizuotu paviršiaus plotu (vidutinis kreivis artimas nuliui). Kitaip sakant, gardelinės TPMP grįstos konstrukcijos kuriamos naudojant elementus – gardeles su minimaliu įmanomu paviršiaus plotu. Skirtingos topologijos TPMP aprašomos tam tikra matematine lygtimi [30], pavyzdžiui [32]:

$$\begin{aligned}
 \text{„Gyroid“: } & \cos(x) \sin(y) + \cos(y) \sin(z) + \cos(z) \sin(x) + a \\
 \text{„Schwarz Diamond“: } & \sin(x)\sin(y)\sin(z) + \sin(x)\cos(y)\cos(z) + \\
 & \cos(E)\sin(y)\cos(z) + \cos(x)\cos(y)\sin(z) + a \\
 \text{„Schwarz Primitive“: } & \cos x + \cos y + \cos z + a
 \end{aligned}$$

Čia x , y ir z yra Dekarto koordinatės [31], o a yra poslinkio reikšmė, naudojama gardelei sukonfigūruoti [32]. Jei poslinkio reikšmė teigiama, paviršius kaupiasi teigiamoje srityje ir atvirkščiai [33].

PVDF yra labai menkai ištirtas termoplastikas LMF pritaikymo kontekste, įskaitant spausdinamumo ypatumus ir sunkumus bei spausdinių kokybę ir mechanines savybes. Šiame disertaciniame darbe yra nagrinėjami šie LMF proceso sunkumai ir pateikiami jų galimi sprendimo būdai. 3D spausdintų detalių tempimo savybės yra plačiausiai nagrinėjama mechaninė savybė. Šiame darbe atlikti nuodugnūs PVDF spausdinių su įvairiu užpildymo tankiu, tipu ir sluoksniavimo konfigūracija, tyrimai. Taip pat pažymima, kad literatūroje dažniau nagrinėjamos TPMP konstrukcijos, atspausdintos kitais AG metodais (pvz., naudojančiais lazerinį sukepinimą), o tyrimų su TPMP grįžtais spausdiniais realizuotais LMF metodu yra daug mažiau. Šiame darbe buvo sėkmingai įsisavintas TPMP tipo erdviųjų konstrukcijų (karkasų ir spausdinių su apvaskalu) 3D spausdinimas bei atlikti tokių spausdinių mechaninių ir pjezomechaninių savybių tyrimai, t. y. atliekami tyrimai skirstomi į mechaninius (tempimo, lenkimo ir gniuždymo) ir pjezoelektrinius (ciklinis plonų PVDF plėvelių ir TPMP karkasų deformavimas ir generuojamo pjezo-atsako matavimas, t. y. tyrimai pjezoelektrinio jutiklio režime, išnaudojant tiesioginį pjezo-efektą).

II. PVDF SPAUSDINIMO PROCESO TYRIMAI

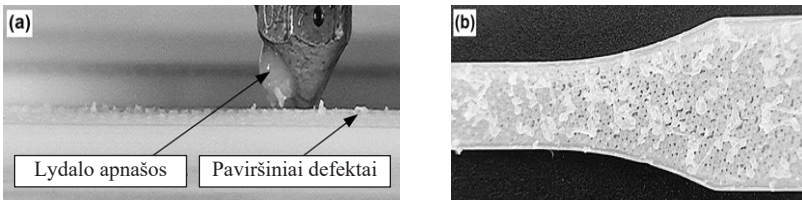
PVDF 3D spausdinimą apsunkina šiam fluoropolimerui būdingos medžiagų savybės – sąlyginai aukštas šiluminio plėtimosi koeficientas ir maža paviršiaus energija, dėl to spausdinys linkęs deformuotis termomechaninio LMF proceso eigoje (vyksta spausdinio susitraukimas ir susikraipymas, todėl nukenčia formos tikslumas). Šiame darbe nagrinėjami įvairūs PVDF spausdinimo ypatumai, tam naudojant paprastą ekonominės klasės pusiau atvirą 3D spausdintuvą („Ultimaker 2+“). Yra nemažai LMF proceso parametrų, kurie daro didelę įtaką PVDF spausdinių kokybei ir gamybos efektyvumui: ekstruzijos temperatūra, sluoksnio storis, sluoksniavimo kryptis, spausdinimo greitis, rastro orientacija, antgalio (angos) skersmuo, apvaskalo reikšmės ir kt. Šiame tyrime buvo naudojamos trijų tipų rinkoje prieinamos PVDF pagrindu pagamintos 2,85 mm skersmens vielos („Nile Polymers, Inc.“): i) homopolimerinė viela „Fluorinar-HTM“ (PVDF-H), ii) lankstesnė PVDF-HFP kopolimerinė viela „Fluorinar-CTM“ (PVDF-C), iii) PVDF-HFP su grafeno užpildu „Fluorinar-ESDTM“ (PVDF-C-ESD), turinti antistatinių savybių. Siekiant išvengti drėgmės sukeltų vielos savybių svyravimų, prieš spausdinimą vielos buvo džiovinamos 1 valandą 40 °C temperatūroje. Naudojant „Ultimaker 2+“ (3.1 pav.) su 0,4 mm antgaliu, buvo atspausdinti bandiniai. Pagrindiniai spausdinimo režimai, kurie buvo naudoti spausdinant „Ultimaker 2+“, pateikti 1 lentelėje.

1 lentelė. Pagrindiniai PVDF vielų 3D spausdinimo režimai

Medžiaga ir parametrai	Apibūdinimas / vertė
Ekstruzijos (lydymo) temperatūra	230 °C
Spausdintuvo platformos temperatūra	90 °C
Sukibimą su platforma gerinantis adhezyvas	Spec. LMF skirti klijai „Dimafix“
Sukibimą gerinantys papildomi sluoksniai	Apvadinis sluoksnis (angl. <i>brim</i>)
Spausdinimo greitis	20 mm/s
Spausdinamo sluoksnio storis	0,10 mm

2.1. Ekstruzijos temperatūra ir spausdinimo greitis

Ekstruzijos temperatūra turi įtakos spausdinimui naudojamoms medžiagoms, todėl tai atsiliepia spausdinimo kokybei ir mechaninėms savybėms. Reikia nustatyti ir LMF proceso eigoje palaikyti tinkamiausią vielos ekstruzijos temperatūrą, nes termoplastinės medžiagos takumas gali padidėti arba sumažėti, o tai gali turėti įtakos spausdinimo savybėms. Siekiant nustatyti palankiausią vielos ekstruzijos temperatūrą, buvo atliekami PVDF spausdinamumo bandymai, naudojant skirtingas ekstruzijos temperatūras reikšmes (keičiant nuo 200 °C iki 240 °C). Visose spausdinimo operacijose buvo palaikoma vienoda spausdintuvo platformos temperatūra (90 °C).



1 pav. (a) Spausdinimo defektai dėl pernelyg aukštos ekstruzijos temperatūros. (b) Spausdinimo defektai dėl pernelyg žemos ekstruzijos temperatūros

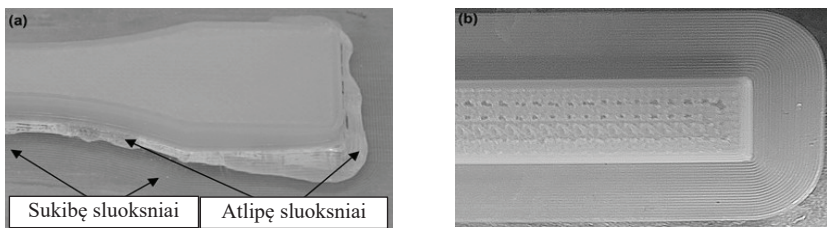
Pastebėta, kad spausdinant aukštesnėje nei 240 °C temperatūroje dėl pernelyg didelės lydalo takumo (debito), termoplastiko apnašos kaupiasi aplink antgalį, susidaro išsilydžiusios medžiagos atplaišos, kaip parodyta 1(a) pav. Spausdinimo proceso stabilumas prastėja, nes ekstruzijos metu lydalo atplaišos dažnai atsiskiria nuo antgalio ir užteršia spausdinamus sluoksnius, todėl blogėja paviršiaus kokybė ir formos tikslumas, spausdinami sluoksniai tampa nelygūs ir pan. Kartais spausdinimo metu atplaišos gali likti prilipusios prie antgalio ilgą laiką, iš dalies jį užblokuodamos ir sutrikdydamos nenutrūkstamą ekstruzijos procesą bei pablogindamos spausdinimo kokybę. Ekstruzijos temperatūra buvo

palaiapsniui mažinama, siekiant išvengti perteklinio lydalo debito ir stabilizuoti LMF procesą, kad jis vyktų be trikdžių. Taip pat buvo pastebėta, kad PVDF spausdinimas žemesnėje temperatūroje sumažina spausdinio susikraipymą. Spausdinant pernelyg žemoje temperatūroje (<220 °C), ekstruzija praranda stabilumą, lydalo srautas tampa netolygus, todėl spausdinamuose sluoksniuose atsiranda įvairūs netolygumai, gaunamas nepastovus sluoksnio spausdinio storis ir kt. (3.4 (b) pav.).

Spausdinimo greitis ir ekstruzijos temperatūra yra tarpusavyje susiję LMF proceso parametrai. Detalės atspausdinimo trukmė tiesiogiai priklauso nuo spausdinimo greičio. Jis lemia ir spausdinio susikraipymo mastą [34], kurį sąlygoja susidarantys liekamieji įtempiai lydalui (sluoksniui) auštant. Tačiau spausdinimo greičio įtaka susikraipymui ir atsislauksniavimui (nuo platformos) spausdinant plonesnius sluoksnius yra nereikšminga [35]. PVDF, priešingai nei plačiai 3D spausdinimui naudojamų termoplastikų (ABS, PLA), negalima spausdinti dideliais greičiais (>50–60 m/s), nes ryškiai išauga susikraipymo ir atsislauksniavimo grėsmė, ypač aukštesniu kristališkumo laipsniu pasižyminčio PVDF-H atveju. Todėl, siekiant užtikrinti stabilų sluoksnių sukibimą su platforma ir realizuoti kokybiškus spausdinius, LMF procesui buvo naudojamas nedidelis spausdinimo greitis (20 mm/s), palaikant 230 °C ekstruzijos temperatūrą.

2.2. Spausdinio sukibimas su platforma

PVDF yra hidrofobiškas, tad, viena vertus, geriau atstumia vandenį [21], bet, kita vertus, prasčiau sukimba su spausdintuvo platforma, ypač PVDF-H atveju. Tačiau PVDF-HFP, suderinus LMF proceso parametrus, spausdinasi be didesnių trikdžių. Populiariausi sukibimo gerinimo būdai yra grublėto platformos paviršiaus naudojimas, padengimas Kaptono juostomis ir spec. klijų (adhezyvų) naudojimas [36, 37]. Atlikti tyrimai parodė, kad įvairiausios juostos nepasiteisino. Vietoje jų, siekiant užtikrinti pakankamą sukibimą, ant platformos buvo uždėtas sluoksnis „Dimafix“ klijų. Sprendžiant atsislauksniavimo problemas, buvo naudojamas papildomas stabilizuojantis apvadinis sluoksnis sąlyčio plotui su platforma padidinti (6–8 mm pločio), kaip parodyta 2 (b) pav.



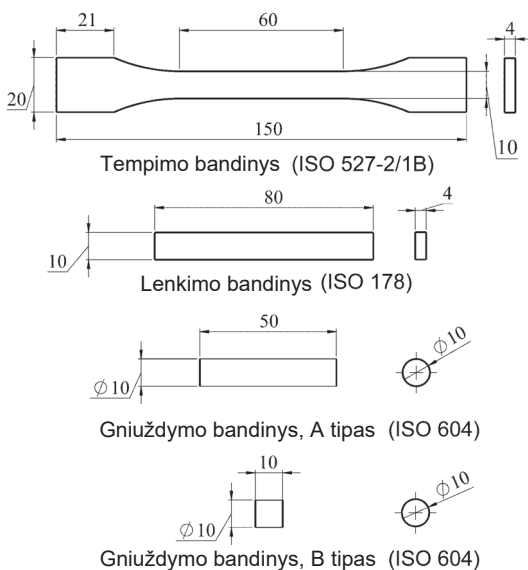
2 pav. Spausdiniai su papildomu apvadininiu sluoksniu sukibimui su platforma sustiprinti

Spausdintuvo platformos temperatūra yra reikšmingas LMF proceso parametras spausdinant labiau „kaprizingus“ termoplastikus [38]. Šiuose tyrimuose naudota stiklinė platforma. Įprasta platformos eksploataavimo procedūra – kruopštus nuvalymas po kiekvieno spausdinimo vandeniu arba izopropanoliu.

III. PVDF GARDELINIŲ KONSTRUKCIJŲ EKSPERIMENTINIAI MECHANINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAI

3.1. Tempimo, lenkimo ir gniuždymo bandymų metodika

Šiuo metu nėra standartizuotų mechaninių bandymų metodų, kurie būtų specialiai skirti LMF būdu spausdinamoms polimerinėms detalėms testuoti. Taigi, AG bendruomenėje tyrimai atliekami naudojant esamus ASTM/ISO standartus, skirtus įprastinėmis technologijomis gaminamų plastiko bandinių mechaninėms savybėms nustatyti [12][39].



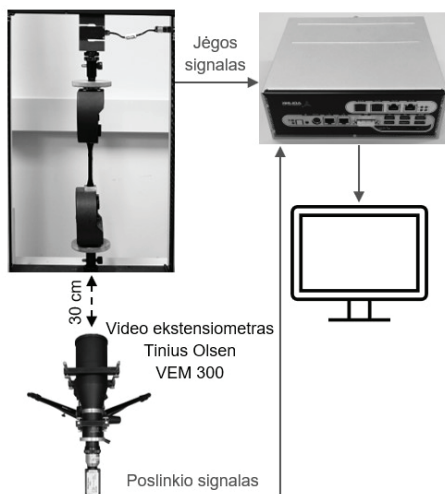
3 pav. Tyrimams naudoti bandiniai

Šiame darbe buvo naudoti standartai ISO 527, ISO 178, ISO 604, skirti atitinkamiems tempimo, lenkimo ir gniuždymo bandymams vykdyti. Bandinių modeliai buvo sukurti naudojant „SolidWorks“ (3 pav.) ir eksportuoti kaip STL failai į sluoksninio programą „Cura“ 3.6.0. Kiekvienam bandymo atvejui buvo

spausdinami penki bandiniai, siekiant nustatyti stiprumo ribos ir tamprumo modulių vidutines vertes ir standartinę nuokrypį bei įvertinti jų kitimo priklausomybę nuo gardelinių užpildų tankio ir gardelės formos.

Eksperimentai atlikti kambario temperatūroje, naudojant universalią bandymų mašiną „Tinius Olsen“ H25KT (4 pav.). Deformacijos nustatytos naudojant vaizdo ekstensiometrą „Tinius Olsen“ VEM 300. Duomenų apdorojimui naudota „Tinius Olsen“ programinė įranga „Horizon“ 10.2.1.0.

Tempimo bandiniai įtvirtinti naudojant pleištinio tipo spaustus. Bandiniai buvo tiksliai orientuoti mašinoje, naudojant pasigamintą specialių kreipiklį. Ekstensiometriniai matavimai atlikti naudojant dvi ir keturias žymes (taikinius) atitinkamai gniuždymo ir tempimo tyrimams. Atstumas tarp žymių – 20 mm. Užduodama jėga ir deformacijos buvo matuoti iki bandinio suirimui.



4 pav. Mechaninių bandymų stendo schema

Laikantis ISO 527-2 nustatytų sąlygų, 1B tipo bandiniai buvo veikiami vienašė 1 mm/min tempimo apkrova. Stiprumo riba tempiant nustatyta apskaičiuojant santykį tarp didžiausios išmatuotos jėgos ir bandinio pradinio skerspjuvio ploto. Jungo modulis nustatytas pagal šią formulę:

$$E_t = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (1)$$

Čia ε_1 , ε_2 yra atitinkamai 0,0005 ir 0,0025 deformacijos reikšmės, σ_1 , σ_2 yra įtempimų reikšmės, atitinkančios ε_1 , ε_2 .

Gniuždymo tyrimui pagal ISO 604 standartą buvo atspausdinti cilindriniai bandiniai. Naudoti pastovaus skersmens ir dviejų skirtingų ilgių bandiniai: gniuždymo moduliui – 50 mm ilgio (A tipas), o stiprumo ribai – 10 mm ilgio (B tipas). Apkrovos greitis – 1 mm/min.

Lenkimo tyrimui pagal ISO 178 standartą buvo atspausdinti stačiakampio strypo formos bandiniai. Taikant standarte numatytą A metodą, naudotas pastovus 2 mm/min apkrovos greitis. Deformacija apskaičiuota taip:

$$\varepsilon = \frac{600sh}{L^2} \% \quad (2)$$

Čia s yra įlinkis, h yra bandinio aukštis, L yra tarpatramio ilgis.

Lenkimo modulis įvertintas analogiškai, kaip ir tempimo ir gniuždymo atvejais. Stiprumo riba lenkiant apskaičiuota taip:

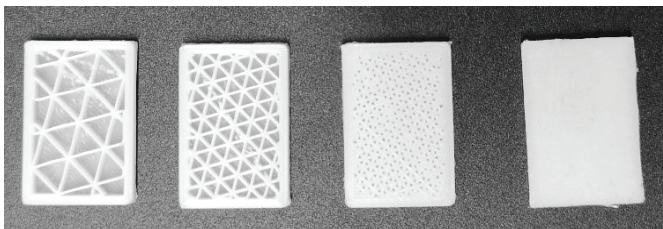
$$\sigma_f = \frac{3F_f L}{2bh^2} \quad (3)$$

Čia F_f yra lenkimo jėga, b yra bandinio plotis.

Lenkimo metu bandinys buvo atremtas į dvi atramas (\varnothing 10 mm), apkrautas užapvalintu įrankiu (\varnothing 10 mm) per vidurį tarp atramų. 64 mm tarpatramio ilgis nustatytas pagal ISO 178, reguliuojant atstumą tarp bandinių atramų.

3.2. Spausdinių užpildo tankio įtaka mechaninėms savybėms

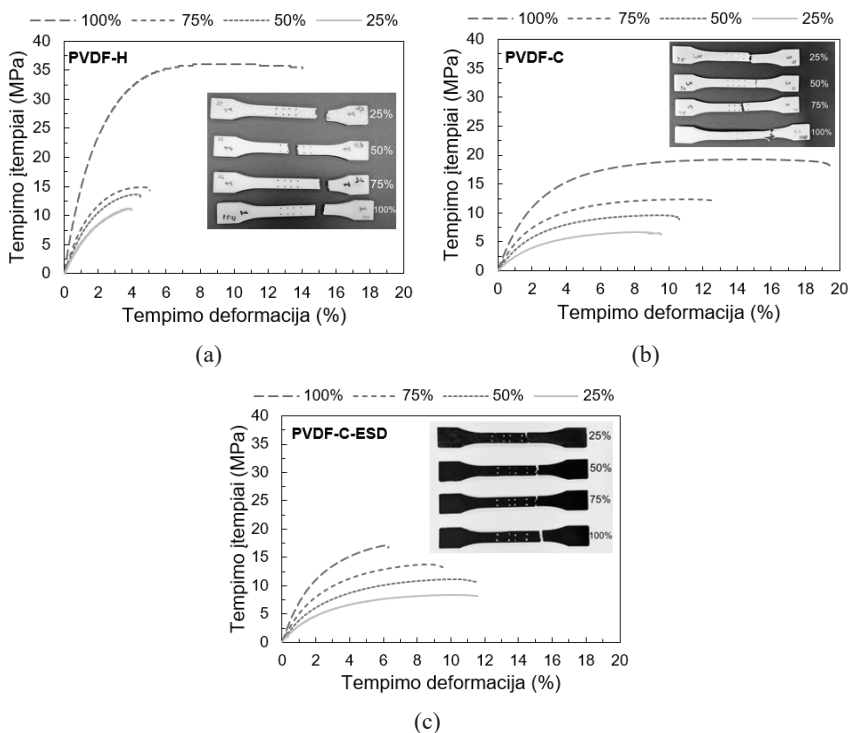
Išlengvinti bandiniai su kintamo tankio užpildu atspausdinti naudojant trikampes gardeles. Jos – vienos populiariausių, nes, palyginus su stačiakampe gardele, trikampė sukuria tvirtesnes dalis ir yra greičiau spausdinama, lyginant su šešiakampe gardele [40]. Šiame tyrime naudoti 25 %, 50 %, 75 % ir 100 % užpildymo tankiai (5 pav.). Bandinio apvalkalo storis – 0,8 mm. Jis yra pakankamai mažas, todėl jo įtaka mechaninėms savybėms yra nereikšminga. Bandinių masė kontroliuota laboratorinėmis svarstyklėmis, matmenys – mikrometru.



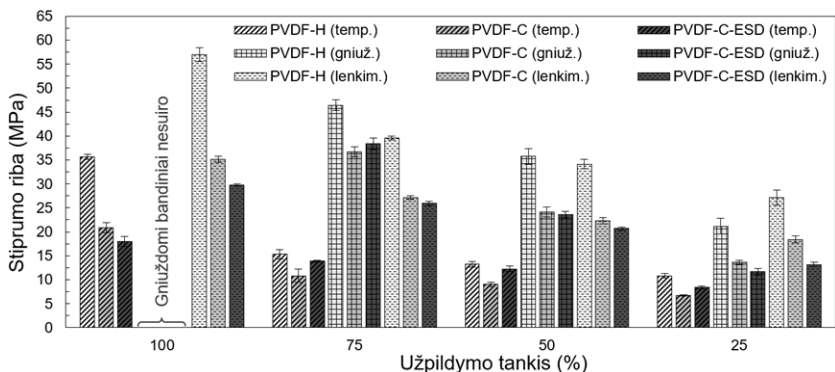
5 pav. Spausdinių su trikampių gardeliniu užpildu pavyzdžiai (20×30 mm²)

3.2.1. PVDF bandinių mechaninės savybės tempimo apkrovos atveju

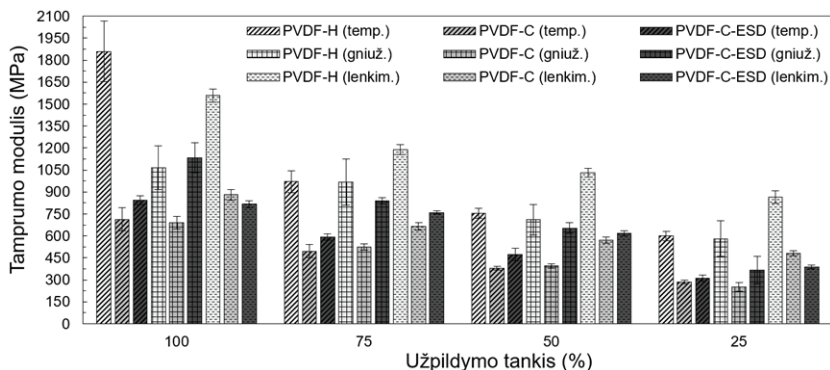
6a pav. parodyta, kad tempimo diagramose nėra aiškiai išreikštos takumo ribos, o tai taip pat anksčiau pastebėta įprastinėmis technologijomis pagamintų PVDF bandinių tempimo bandymuose [41–43]. Išmatuota 35,7 MPa stiprumo riba (7 pav.) yra mažesnė už pateiktą minėtuose darbuose (40–50 MPa). Bandinių stiprumo ribos tyrimų rezultatai apibendrinti 7 ir 8 pav. Matome, kad stiprumas mažėja, kuomet mažėja užpilo tankis. Ypač reikšmingas sumažėjimas, kai tankis pasikeičia nuo 100 % iki 75 %. PVDF-C bandinių stiprumo riba sumažėja nuo 35,7 MPa iki 15,3 MPa, o PVDF-H – nuo 20,8 MPa iki 10,8 MPa, o tankiui mažėjant nuo 75 % iki 25 %, galima pastebėti laipsnišką stiprumo mažėjimą. Panašios tendencijos pastebimos, kai Jungo modulis ženkliai sumažėja tankiui keičiantis nuo 100 % iki 75 %.



6 pav. ISO 527-2/1B bandinių, užpildytų trikampėmis gardelėmis, tempimo diagramos: (a) PVDF, (b) PVDF-HFP, (c) PVDF-HFP/grafeno kompozitas



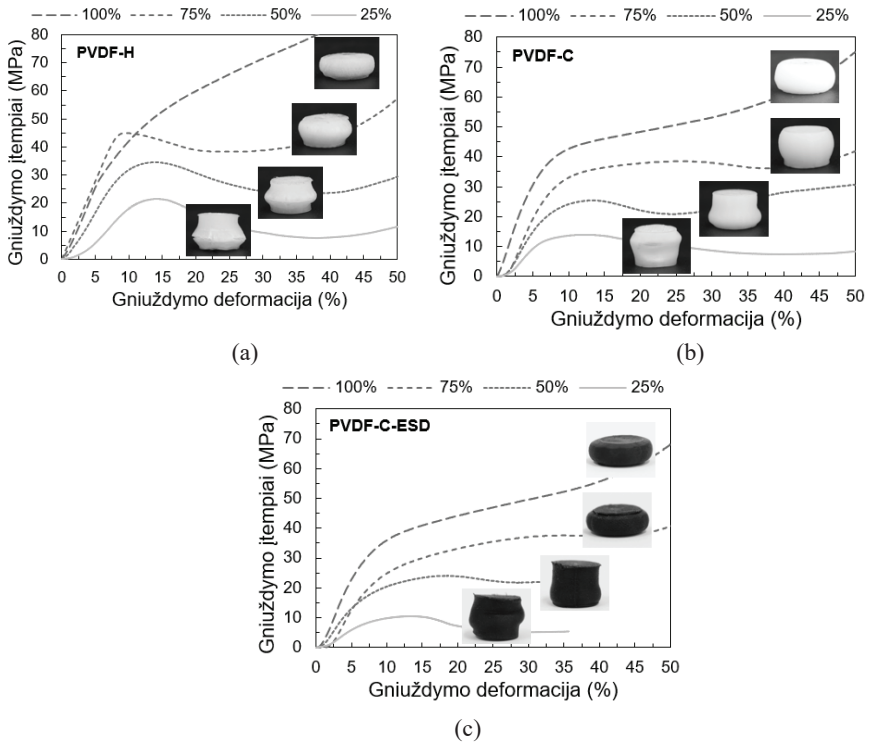
7 pav. Bandinių stiprumo ribos tempiant, lenkiant ir gniuždant kitimo tendencijos mažėjant trikampio užpildo tankiui



8 pav. Bandinių tamprumo modulių tempiant, lenkiant ir gniuždant kitimo tendencijos mažėjant trikampio užpildo tankiui

3.2.2. PVDF bandinių mechaninės savybės gniuždymo apkrovos atveju

9 pav. pateiktos spausdintų PVDF bandinių tipinės gniuždymo diagramos. Apibendrinantys bandymų rezultatai, pateikti 8 pav., skirtingai nei tempimo bandymų atveju, rodo panašias PVDF-C ir PVDF-C-ESD dalinai užpildytų bandinių stiprumo ribos reikšmes gniuždymo atveju. Panašiai kaip ir tempimo atveju, nustatyta, kad dalinai užpildyti PVDF-H bandiniai vidutiniškai pranoksta PVDF-C ir PVDF-C-ESD bandinius atitinkamai ~43 % ir ~51 % pagal stiprumo ribą gniuždant (atitinkamas stiprumo padidėjimas tempiant yra ~50 % ir ~16 %).



9 pav. ISO 604 B tipo bandinių, užpildytų trikampėmis gardelėmis, gniuždymo diagramos: (a) PVDF, (b) PVDF-HFP, (c) PVDF-HFP/grafeno kompozitas

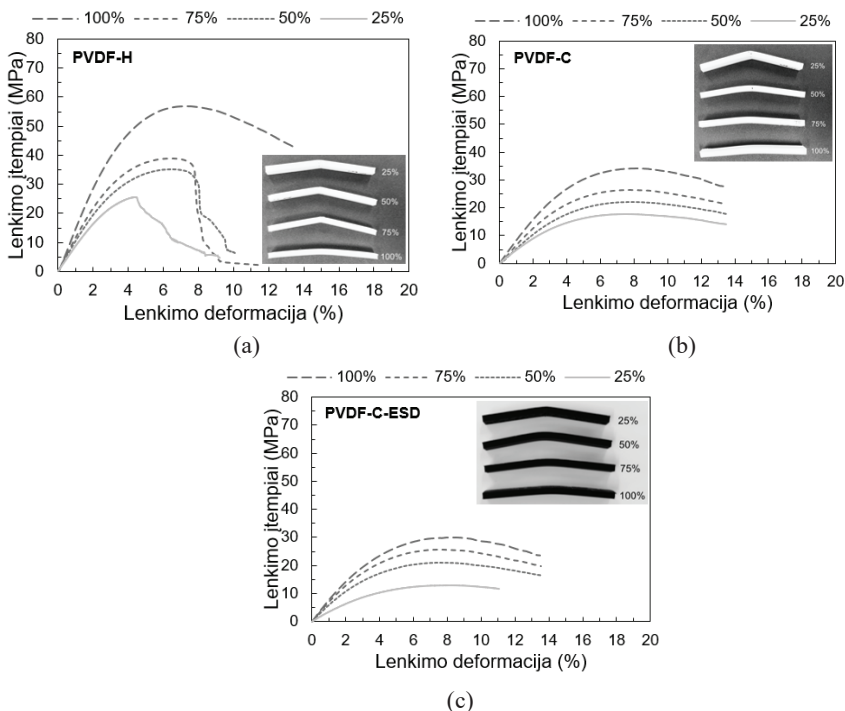
Lyginant dalinai užpildytų bandinių deformacinę atsaką į tempimo ir gniuždymo apkrovas (6 pav., 9 pav.), galima pastebėti, kad gniuždomi bandiniai į vienašę apkrovą reaguoja daug plastiškiau. 9 pav. galime stebėti aiškiau išreikštas takumo ribas. Apskritai, lyginant atitinkamų tempimo ir gniuždymo diagramų tamprumo ir plastiškumo sritis, simetrijos nepastebėta. Tokios medžiagos savybės nėra neįprastos, nes termoplastikai dažniausiai pasižymi tempimo ir gniuždymo asimetrija [44]. Tai reiškia, kad stiprumo riba gniuždant viršija ribą tempiant (7 pav.). Konstrukcinio patvarumo kontekste tai reiškia, kad mechaninės savybės, gautos atliekant tempimo bandymus, negali tiksliai atspindėti gniuždymo savybių.

Taip pat pastebėta, kad gniuždymo modulis nuolat mažėja esant mažesniai užpildymo tankiui, kaip ir Jungo modulio atveju (8 pav.). 100% užpildytų PVDF-H bandinių modulis yra ~43% mažesnis nei tempimo atveju, tačiau dalinai užpildytuose bandiniuose šis tampruminis anizotropiškumas praktiškai išnyksta.

Taip pat pastebima mažiau skirtumų tarp PVDF-H ir PVDF-C-ESD gniuždymo modulių reikšmių. Pažymėtina, kad labiau tąsūs PVDF-C bandiniai pasižymi panašiais tempimo ir gniuždymo moduliais. Kita vertus, nustatyta, kad PVDF-C-ESD bandiniai pasižymi aiškiau išreikštu tampruminiu anizotropiškumu, nes tempimo moduliai yra ~28 % mažesni nei gniuždymo su 50–100 % užpildu.

3.2.3. PVDF bandinių mechaninės savybės lenkimo apkrovos atveju

Siekiant gauti papildomų įžvalgų apie 3D spausdintų PVDF bandinių stiprumą esant kombinuotam gniuždymo ir tempimo įtempių poveikiui, atlikti lenkimo bandymai. Stiprumo ribą lenkiant daugiausia lemia stiprumas tempiant, nes jis yra daug mažesnis nei gniuždymo atveju [45]. Skirtingai nei tempimo ir gniuždymo atveju, dalinio užpildo įvedimas į lenkimo bandinius reikšmingiau pakeičia deformacinį atsaką į apkrovą (10a pav.).

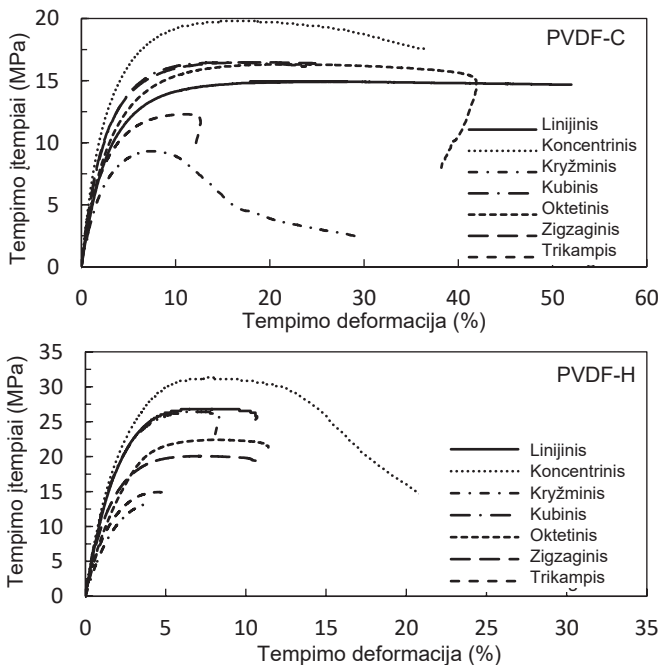


10 pav. ISO 178 bandinių, užpildytų trikampėmis gardelėmis, lenkimo diagramos: (a) PVDF, (b) PVDF-HFP, (c) PVDF-HFP/grafeno kompozitas

Kaip ir tempimo ir gniuždymo atveju, lenkiami PVDF-H bandiniai ženkliai pranoksta PVDF-C ir PVDF-C-ESD pagal stiprumo ribą (atitinkamai ~52 % ir ~79 %) esant bet kokiam užpildymo tankiui. Apibendrinant, visų atliktų bandymų rezultatai rodo, kad PVDF-H bandinių stiprumas viršija PVDF-C stiprumą panašiu mastu (~43–55 %). Nustatyta, kad PVDF-C-ESD stiprumo riba lenkiant yra mažesnė už PVDF-C ne tik prie 100 %, bet ir dalinio užpildo atvejais, priešingai nei tempimo bandymuose. Išorinio apvalkalo įtaka deformaciniam atsakui gali būti tikėtinas lemiamas veiksnys, kodėl pastebimas šis skirtumas. Tiksliau, šie išoriniai apvalkalo sluoksniai daro didesnę poveikį stiprumui lenkimo atveju nei tempiant, nes lenkiant šiuos sluoksnius veikia didžiausi įtempiai.

3.3. Spausdinių užpildo gardelės formos įtaka mechaninės savybėms

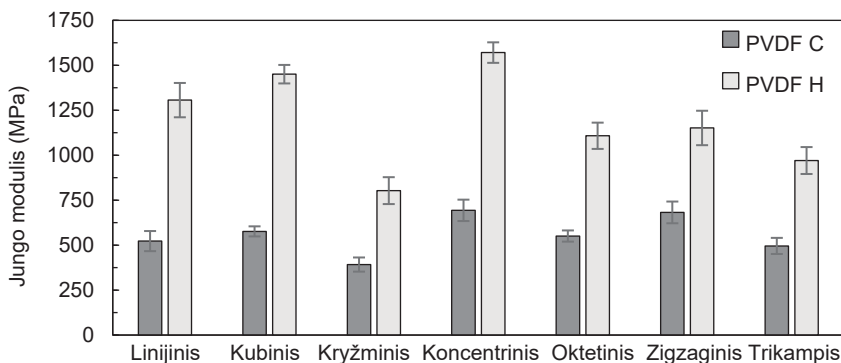
Buvo iširta, kaip išlengvintų PVDF bandinių stiprumo ir tamprumo savybės tempiant ir lenkiant priklauso nuo standartinių (strypelinių) užpildo gardelių formos (esant 75 % užpildymo tankiui). Naudoti populiarūs gardelių tipai: linijinė, koncentrinė, kryžminė, kubinė, oktetinė, zigzaginė ir trikampė.



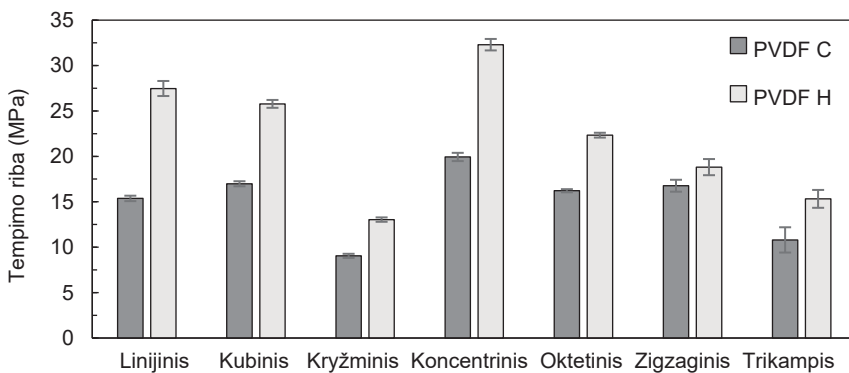
11 pav. PVDF-C ir PVDF-H išlengvintų bandinių tempimo diagramos

3.3.1. PVDF bandinių mechaninės savybės tempimo režime

Įvairių PVDF-C ir PVDF-H bandinių tempimo diagramos parodytos 11 pav. Jungo modulio ir stiprumo vidutinės reikšmės pateiktos 12 ir 13 pav. PVDF-C bandiniai parodė didesnę pailgėjimą, palyginus su PVDF-H. Bandinių su koncentrine gardele diagramose stebima plati tampriųjų deformacijų sritis.



12 pav. PVDF-H ir PVDF-C išlengvintų bandinių Jungo moduliai



13 pav. PVDF-H ir PVDF-C išlengvintų bandinių stiprumo ribos tempiant

Atliekant tempimo bandymus, pastebėta, kad PVDF-C bandiniai su linijiniu užpildu pailgėjo labai daug ir visais atvejais registruota maksimali jėga, po kurios prasideda plastinių deformacijų sritis. Šis didesnis pailgėjimas gali būti dėl bendro poveikio, kurio priežastis – PVDF-C medžiagos tūsumas, sluoksnių išsidėstymas modelyje ir spausdinimo krypties bei apkrovos krypties sąryšis. PVDF-C linijinio

modelio stiprumo riba yra 15,3 MPa, o Jungo modulis – 522,5 MPa, o PVDF-H atveju, atitinkamai 27,4 MPa ir 1306,4 MPa.

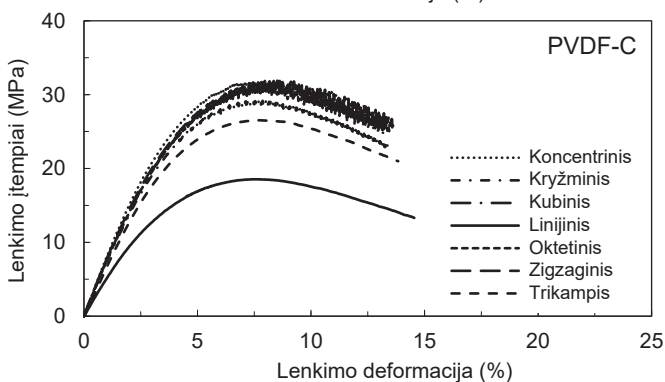
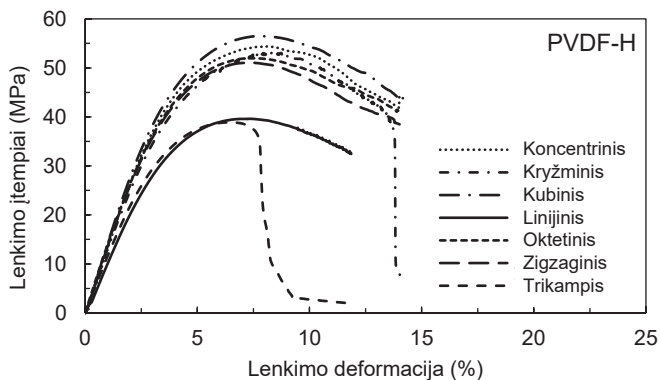
Bandiniuose su koncentrinu užpildu registruota didžiausia stiprumo riba ir Jungo modulis. PVDF-H atveju, tai – vienintelė gardelė, kurioje prieš laipsnišką lūžį matoma padidėjusi deformacijos minkštėjimo fazė, dėl kurios susidaro kvazitrapus lūžis. Tokie lūžių tipai pastebimi polikristalinėje keramikoje ir cementinėse medžiagose, nes prieš skilimą jie yra gana žymiai deformavęsi. Tai tiesiogiai parodo apskrito modelio įtaką trapiai PVDF-H medžiagai. PVDF-C koncentrinio modelio vidutinis stipris buvo 19,9 MPa, o vidutinis modulis – 693,5 MPa, kai PVDF-H maksimalus stipris buvo 32,2 MPa, o modulis – 1570,8 MPa.

PVDF-C kubinio ir zigzaginiu užpildo bandinių tempimo diagramos labai panašios – rodo panašų suirimo pobūdį, Jungo modulį ir stiprumo ribą. Tačiau PVDF-H atveju, kubinio bandinio stiprumo riba yra didesnė nei zigzaginės gardelės atveju. PVDF-C kubinio ir zigzaginiu bandinių vidutinė stiprumo riba atitinkamai yra 16,9 MPa ir 16,7 MPa, o vidutinis Jungo modulis – 576,5 MPa ir 725 MPa. PVDF-H atveju šios reikšmės atitinkamai yra 25,7 MPa ir 18,8 MPa bei 1450,7 MPa ir 1151,6 MPa. Pasiėkus stiprumo ribą, PVDF-C bandinio su okteto gardelė diagramoje stebima plastinių deformacijų sritis prieš suirimą. Šiuo atveju stiprumo riba yra 16,2 MPa, o Jungo modulis – 550,7 MPa. PVDF-H atveju, atitinkamai 22,3 MPa ir 1108,1 MPa. Mažiausiu stiprumu ir standumu pasižymi bandiniai su kryžminiu užpildymu.

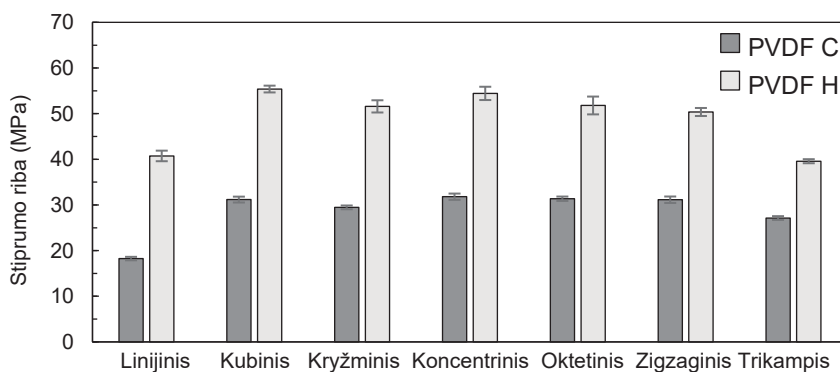
3.3.2. PVDF bandinių mechaninės savybės lenkimo režime

Lenkimo diagramos parodytos 14 pav. PVDF-C kryžminio, kubinio, okteto ir zigzago modelio kreivėse buvo tiesinis režimas su laiptų efektu, atsiradęs dėl vėlesnio statramsčio (modelio jungiamosios linijos) nepakankamumo ir įtrūkimų plitimo išoriniame sluoksnyje.

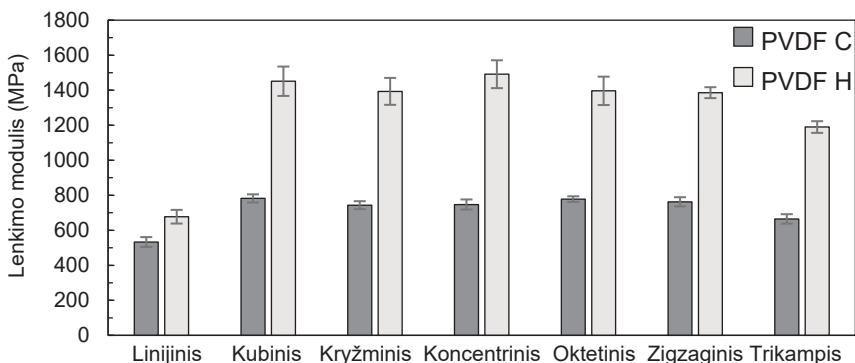
15 ir 16 pav. parodytas skirtingų modelių vidutinis lenkimo stipris ir modulis. Atliekant trijų taškų lenkimo tyrimus, susijusius su taikoma apkrovos kryptimi, bandinio įtempis yra sudėtingesnis nei atliekant tempimo tyrimą, nes lenkimo metu bandiniai yra veikiami ir tempimo, ir gniuždymo įtempių. Taip pat nustatyta, kad abiejų medžiagų kiekvieno modelio lenkimo stipris yra didesnis nei tempimo stipris. PVDF-C medžiagos koncentrinis, okteto, kubinis ir zigzago stipris buvo didžiausias ties maždaug 31 MPa. PVDF-C kryžminis ir trikampio stipris buvo atitinkamai 29,4 MPa ir 27,1 MPa. PVDF-C linijos pasižymėjo mažiausiu stipriu – 18,2 MPa.



14 pav. PVDF-C ir PVDF-H išlengvintų bandinių lenkimo diagramos



15 pav. PVDF-H ir PVDF-C išlengvintų bandinių stiprumo ribos lenkiant



16 pav. PVDF-H ir PVDF-C išlengvintų bandinių lenkimo moduliai

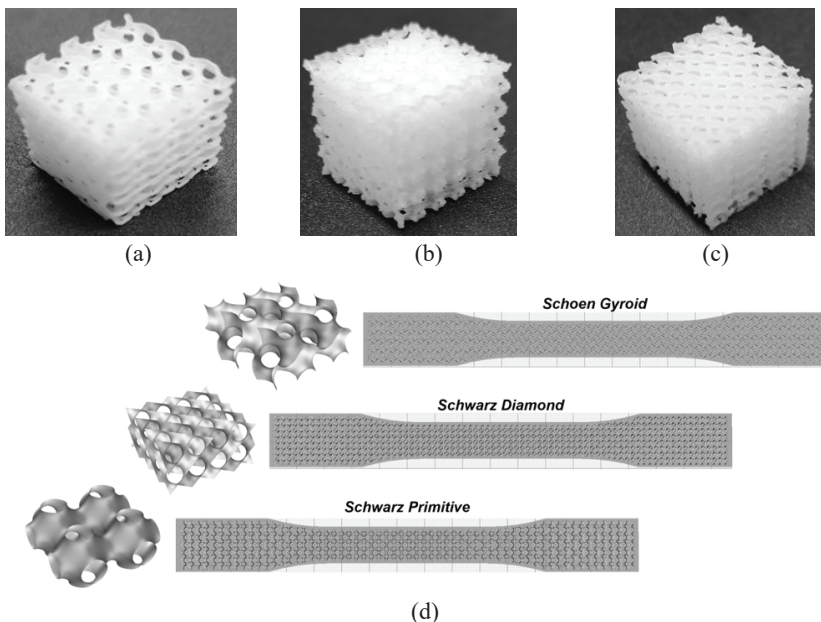
PVDF-H kubinis ir koncentrinis lenkimo stipris buvo didžiausi – atitinkamai 55,3 MPa ir 54,4 MPa. PVDF-H okteto, kryžminis ir zigzago lenkimo stipriai buvo panašūs – atitinkamai 51,7 MPa, 51,5 MPa ir 50,3 MPa, o linijų ir trikampių modelio stipriai buvo mažiausi – 40,7 MPa ir 39,5 MPa.

Lenkimo modulis apskaičiuojamas kaip įtempimų ir deformacijų santykis ir yra pavaizduotas 14 pav. Dėl PVDF-H, atsparumas lenkimui yra didesnis nei labiau tūšaus PVDF-C. Linijų modelio modulio reikšmė buvo mažiausia – atitinkamai 532,9 MPa ir 677,6 MPa PVDF-C ir PVDF-H. Abiejų medžiagų likusio modelio modulio reikšmės buvo beveik tokios pačios. Lenkimo apkrova atliekama statmenai spausdinimo kryptiai. Dėl modelio formavimosi šis konkretus veiksnys yra labai svarbus ir lemia lenkimo elgseną. Dizaine galima matyti modelio formavimąsi. Sluoksniui progresuojant, modeliai kraunami lygiagrečiai krovimo kryptiai. Kryžminis modelis turi labai lanksčias savybes dėl jo sluoksnių išsidėstymo, kuris yra tikslus pagal lenkimo rezultatus, palyginus su tempimo tyrimo rezultatais. Todėl daroma išvada, kad skersinis modelis yra stipresnis vertikalia kryptimi. Pastebėta, kad linijos modelis yra silpnesnis vertikaliai apkrovoms, nes jo stipris buvo didesnis esant horizontaliai apkrovai. Nustatyta, kad kubinis ir koncentrinis modeliai turi aukščiausią standumo reikšmę – PVDF-C atitinkamai 782,1 MPa ir 747,2 MPa, o PVDF-H – atitinkamai 1451,2 MPa ir 1491,4 MPa, todėl šie modeliai yra stipresni esant abejoms apkrovoms. Okteto ir zigzago modelių reikšmės buvo panašios – PVDF-C atitinkamai 778,2 MPa ir 762,6 MPa, o PVDF-H – atitinkamai 1396,3 MPa ir 1385,9 MPa.

3.4. Bioimitacinėmis gardelėmis užpildytų spausdinių mechaninės savybės

Spausdintų konstrukcijų išlengvinimas taikant bioimitacines TPMP lakštines gardeles vis dažniau taikomas AG srityje ir tampa svarbiu tyrimų objektu

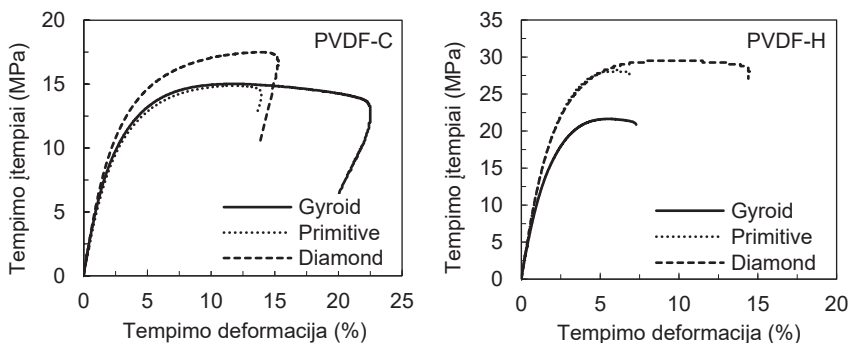
pasaulyje. TPMP ar jiems artimos tolydžios labirintinės porėtos struktūros dažnai sutinkamos biologinėse sistemose (tam tikrų vabalų egzoskeletai, ląstelių membranos ir kt.). Aktualiausia panaudojimo sritis yra spausdinti kaulų implantai ar biokarkasai, kadangi TPMP struktūros pasižymi labai geru pralaidumu fluidams ir dideliu paviršiaus bei tūrio santykiu, o tai palanku audinių regeneracijai. Taip pat TPMP teigiamai veikia šilumos ir masės pernašą, todėl padeda efektyvinti vėsinimo, katalitinės konversijos, filtracijos ir kt. procesus. Be to, dėl tolydaus paviršiaus, TPMP struktūrose pasireiškia mažesnė žalinga įtempių koncentracijų įtaka, o tai gali teigiamai veikti atspausdintos konstrukcijos stiprumines charakteristikas, padidinti mechaninį patvarumą. Vykdam šiuos tyrimus, buvo atspausdinta ir ištestuota daugiau nei ~120 vnt. skirtingų bandinių, naudojant plačiau AG bendruomenės tyrinėjamas TPMP gardeles: „Gyroid“, „Schwarz Primitive“ ir „Schwarz Diamond“ (17 pav.). Standartiniai ISO 527-2/1B ir ISO 178 bandiniai su TPMP užpildu buvo atspausdinti naudojant 75 % tankį. Tokių bandinių spausdinimo laikas gėtinai ilgas (ISO 527-2/1B bandiniui ~3 val.).



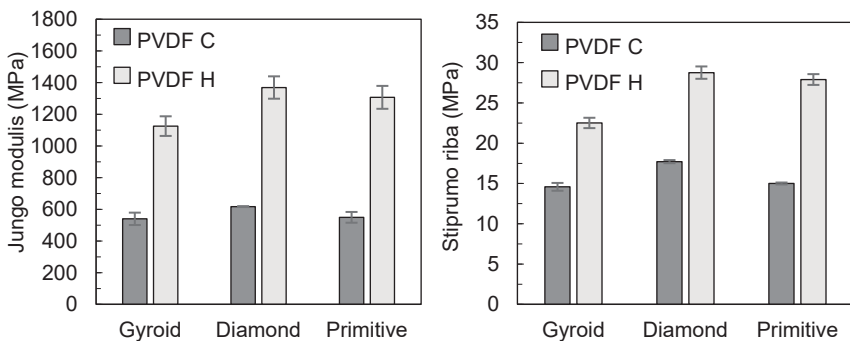
17 pav. Spausdinti karkasai suprojektuoti bioimitacinių TPMP gardelių pagrindu: (a) „Gyroid“, (b) „Schwarz Primitive“, (c) „Schwarz Diamond“

Dauguma išpublikuotų darbų, skirtų spausdintoms TPMP konstrukcijoms, buvo atlikti gniuždymo režime, testuojant spausdinant metalines konstrukcijas.

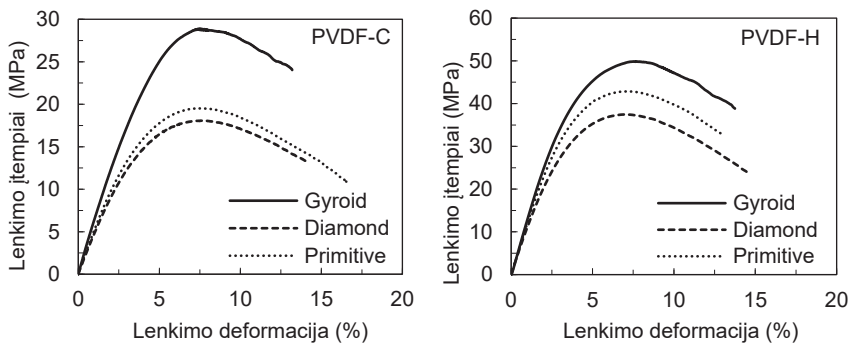
Todėl šiame darbe bandiniai su TPMP užpildu buvo ištestuoti kvazistatinio tempimo ir lenkimo režimuose. PVDF-C ir PVDF-H bandinių su TPMP užpildu tipinės tempimo ir lenkimo diagramos parodytos 18 pav., 20 pav. ir 21 pav., o vidutinės stiprumo ribos ir Jungo modulio reikšmės – 19 pav. Matome, kad TPMP „Diamond“ ir „Primitive“ tipo užpildai pasižymi didžiausiu stiprumu lenkiant (~28-29 MPa, PVDF-H atveju). Pažymėtina tai, kad populiarioji „Gyroid“ gardelė nėra palanki kaip užpildas tempimo apkrovos atveju, bet lenkimo režime jos stiprumo riba yra aiškiai didesnė už likusių gardelių (51 MPa). Tokie mechaninių savybių pokyčiai skirtingose apkrovos sąlygose rodo, kad TPMP gardelių lakštuose pasireiškia komplikotas įtempimų-deformacijų būvis. Tai nurodo ir kitų mokslininkų gauti rezultatai.



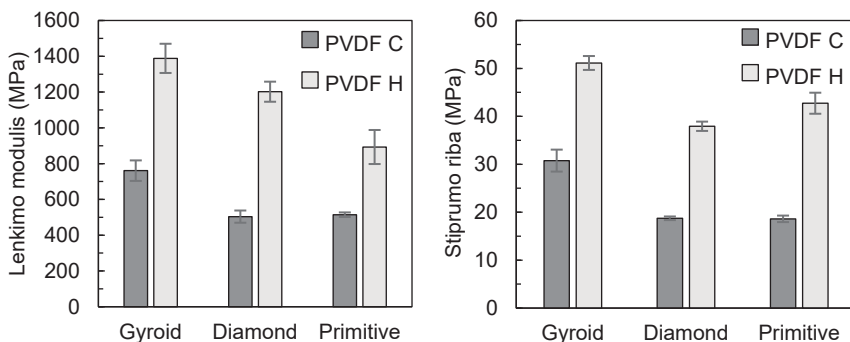
18 pav. ISO 527-2/1B bandinių su 75 % TPMP užpildu tempimo diagramos



19 pav. PVDF-H ir PVDF-C bandinių su 75 % TPMP užpildu stiprumo ir tamprumo savybės tempiant



20 pav. ISO 178 bandinių su 75 % TPMP užpildu lenkimo diagramos



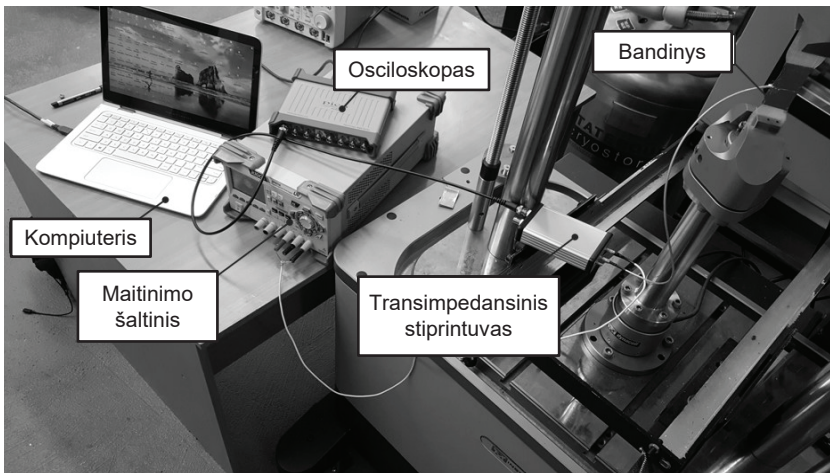
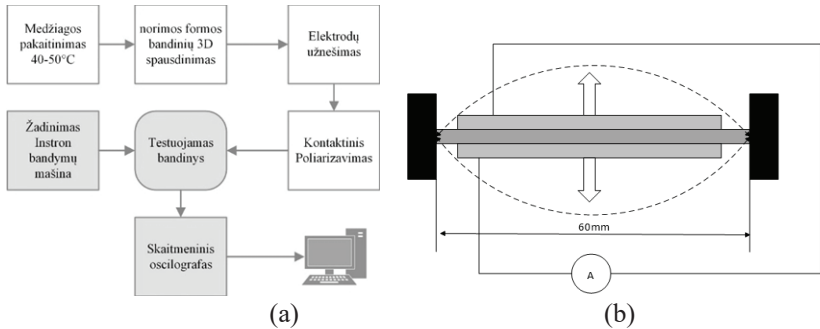
21 pav. PVDF-H ir PVDF-C bandinių su 75 % TPMP užpildu stiprumo ir tamprumo savybės lenkiant

IV. SPAUSDINTŲ PVDF KEITIKLIŲ EKSPERIMENTINIAI PJEZOMECHANINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAI

4.1. Plonasluoksnių PVDF jutiklių generuojami pjezoelektriniai signalai

22a pav. pavaizduota pjezopolimerų adityvios gamybos ir elektromechaninių bandymų proceso principinė schema. Atspausdinti plonasluoksniai PVDF bandiniai (<1 mm) buvo polarizuojami kontaktiniu būdu, naudojant aukštos įtampos šaltinį „Spellman“ SL100P600, kurio elektrodai pritvirtinami prie bandinio plėvelinių elektrodų (naudojama 0,07 mm storio lipni vario folija). Tam, kad atspausdintas PVDF įgautų pjezoelektrinių savybių, jis turi būti tinkamai polarizuojamas, t. y. turi susiformuoti pakankamai stiprus polarizuojantis elektrinis laukas, viršijantis feroelektrinio polimero koercinio

lauko stiprį. Taip padaryti PVDF atveju buvo ypatingai komplikauta, nes šio polimero koercinio lauko stipris itin didelis (~50-120 kV/mm). Bandiniai buvo polarizuojami pajungiant 2 kV, 3 kV ir 4 kV įtampą (polarizavimo trukmė – 60 sekundžių). Atlikus bandinių kontaktinį polarizavimą, pavyko realizuoti pjezopolimerus, kuriuose pasireiškia silpnas tiesioginis pjezoeftaktas.



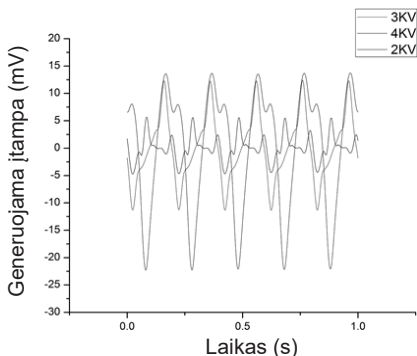
(c)

22 pav. (a) Pjezopolimerų AG ir elektromechaninių bandymų proceso principinė schema. (b) Pjezopolimerinio keitiklio (jutiklio) generuojamų pjezo-signalų matavimo principinė schema. (c) Cikliška deformuojamų pjezopolimerinių bandinių generuojamų pjezo-signalų matavimų stendas

Atlikus elektromechaninius bandymus, buvo įsitikinta, kad realizuoti pjezopolimerinių keitiklių pavyzdžiai gali veikti išnaudodami tiesioginį pjezoeftaktą ir atlikti mechaninio jutiklio funkciją. Keitiklių (22b pav.)

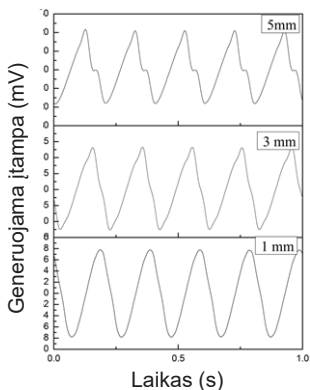
generuojami signalai buvo registruojami, atliekant lenkimą ciklinių bandymų mašinoje „Instron“ E10000. Deformuojami keitikliai generuoja sąlyginai mažus elektrinius signalus, todėl negali būti tiesiogiai jungiami prie osciloskopo, nes paprastai jų įėjimo varža panaši kaip ir osciloskopo ($\sim 1-10\text{ M}\Omega$). Patikimam pjezo-signalų matavimui buvo suprojektuotas ir pagamintas dvejų kanalų transimpedansinis stiprintuvas (22c pav., 28 pav.) kompleksinėms varžoms suderinti bei srovės signalui paversti į įtampos signalą registravimui skaitmeniniame osciloskope. Buvo nustatytas pagaminto stiprintuvo jautrumas – išėjime gaunama 50 mV įtampa, kai generuojamas 50 nA srovės impulsas.

Eksperto metu PVDF bandiniuose buvo sukeltos deformacijos statmenos poliarizacijos kryptims. Buvo testuoti skirtingomis sąlygomis poliarizuoti bandiniai prie pastovios poveikio amplitudės ir dažnio (23 pav.). Taip pat testuota prie skirtingų ciklinės apkrovos dažnių bei amplitudžių (24-27 pav.). Nustatyta, kad pagaminti pjezopolimerai gali generuoti nuo kelių iki keliasdešimties mV amplitudės įtampos signalus. Pavyzdžiui, pjezo-signalai siekia $\sim 30\text{ mV}$ veikiant 15 Hz harmoniniam žadinimui. Deformuojant keitiklį ultra-žemu kelių Hz signalu, buvo registruojami kelių mV eilės signalai. Tai rodo, kad tokie spausdinti pjezopolimeriniai keitikliai galimai gali būti pritaikyti kaip biomechaninės paskirties jutikliai.

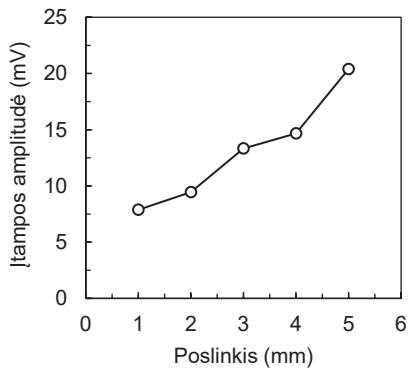


23 pav. Atspausdinto PVDF pagrindu virpančio pjezopolimerinio jutiklio, poliarizuoto skirtingo dydžio elektriniu lauku, generuojamos įtampos signalai

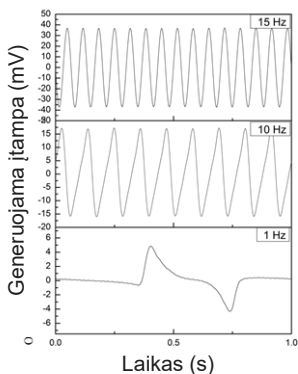
Po daugelio bandymų įvairiomis poliarizavimo sąlygomis (įtampos didinimas, trukmės), galima teigti, kad galimybės reikšmingiau sustiprinti pjezoelektrines savybes yra praktiškai išsemtos, nes keliant poliarizavimo įtampą (siekiant viršyti labai aukštą PVDF koercinio lauko stiprį), įvyksta dielektrinis pramušimas. Jį sąlygoja LMF specifika, t. y. 3D spausdinimams yra būdingi struktūriniai mikro-defektai – mikro ertmės / tarpeliai dėl nepilno susilydymo, netolygus skerspjūvio plotas ir pan.



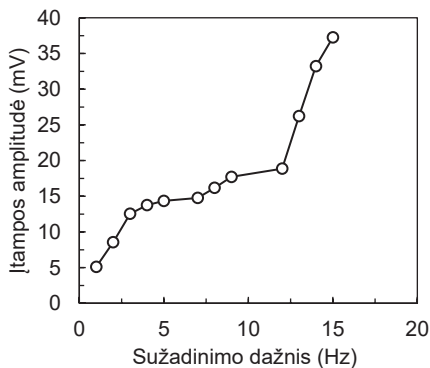
24 pav. PVDF jutiklio įtampos signalai prie skirtingų poslinkio amplitudžių (polarizavimas – 3 kV)



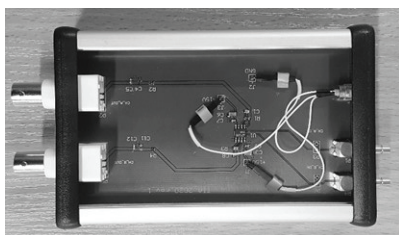
25 pav. PVDF jutiklio generuojamos įtampos amplitudės priklausomybė nuo poslinkio (įlinkio) amplitudės



26 pav. PVDF jutiklio generuojamos įtampos signalai prie skirtingo sužadinimo dažnio



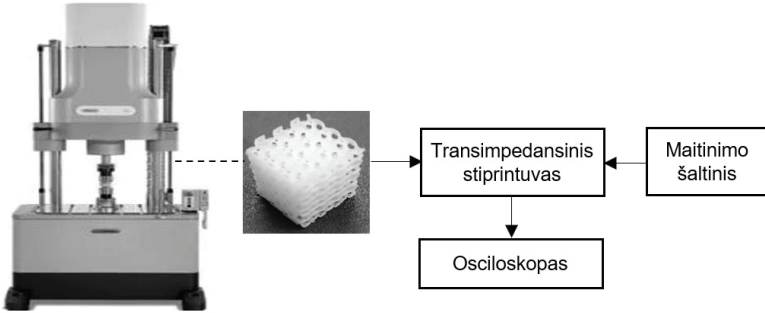
27 pav. PVDF jutiklio generuojamos įtampos amplitudės priklausomybė nuo mechaninio sužadinimo dažnio



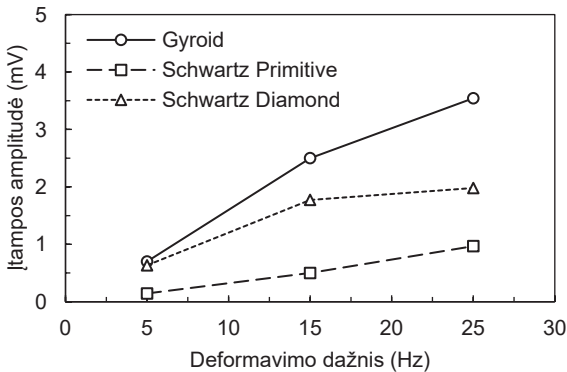
28 pav. Mechatronikos institute sukurtas transimpedansinis stiprintuvas

4.2. Bioimitacinių TPMP karkasų generuojami pjezoelektriniai signalai

Buvo atlikti bioimitacinių ir biosuderinamų 3D gardelinių PVDF-HFP konstrukcijų (TPMP karkasų) adityvios gamybos tyrimai ir jų elektromechaniniai bandymai, naudojant ciklinį gniuždymą „Instron“ E10000 dinaminėje bandymų mašinoje (29 pav.).



29 pav. Bioimitacinių TPMP karkasų (PVDF-C) generuojamų pjezo-signalų matavimų stendo schema



31 pav. Skirtingos topologijos TPMP karkasų generuojamos įtampos amplitudės priklausomybė nuo ciklinio gniuždymo dažnio

TPMP karkasai, kuriuos sudaro smulkios sudėtingos erdvinės sandaros gardelės, buvo sėkmingai atspausdinti su standartiniu LMF spausdintuvu „Ultimaker 2+“, naudojant pagal ISO-10993-5:2009 *in-vitro* citosuderinamą PVDF-HFP vielą „Fluorinar-C“. Buvo nustatyta, kad atspausdinti TPMP karkasai (nenaudojant papildomo poliarizavimo) generuoja silpnus kelių mV pjezo-signalus, kai yra gniuždomi 5–25 Hz dažniu kintančia cikline jėga (31 pav.).

Galima teigti, kad šie rezultatai pakankamai patikimi, nes generuojami signalai matuoti tinkamai paruošus karkasus (t. y. naudojant ekranavimą) bei naudojant pasigaminatą ir sukalibruotą transimpedansinį stiprintuvą. Skirtingos TPMP topologijos karkasai generuoja skirtingo dydžio pjezo-signalus (31 pav.). „Gyroid“ tipo karkasai generuoja didesnius signalus nei „Diamond“ ir „Primitive“. Tai įdomūs ir nauji rezultatai, nes tai rodo, kad biosuderinamas PVDF-HFP galėtų potencialiai būti pritaikomas elektrostimuliacinių biokarkasų 3D spausdinimui bioaudinių inžinerijos reikmėms [49].

V. IŠVADOS

1. Išsami mokslo šaltinių disertacijos tema analizė rodo, kad yra labai problematiška kokybiškai atspausdinti atviros kameros spausdintuvuose tiksliai detales, naudojant termoplastikus, pasižyminčius dideliu šiluminio plėtimosi koeficientu, aukštu kristališkumo laipsniu ir stipriai išreikštu hidrofobiškumu. PVDF vielos rinkoje pasirodė prieš kelis metus, todėl labai stokojama tyrimų duomenų apie palankiausias LMF sąlygas, sumažinančias spausdinių susikraipymą ir polinkį atlipti nuo platformos spausdinant atvirose spausdintuvuose. Literatūros apžvalga rodo, kad nėra publikuota mokslo darbų, kuriuose nagrinėjamos išlengvintų gardelinių PVDF konstrukcijų stiprumo ir tamprumo savybės tiek tempimo ir gniuždymo, tiek ir lenkimo režimuose. Be to, negausu mokslinių straipsnių, skirtų pjezoelektrinių keitiklių 3D spausdinimui, naudojant PVDF ir PVDF-HFP. Šie publikuoti darbai rodo, kad yra sudėtinga adaptuoti LMF procesą, kad būtų galima pagaminti PVDF ir PVDF-HFP pagrindu pjezopolimerinius keitikius su geromis pjezoelektrinėmis savybėmis.
2. Atlikti gausūs spausdinimo bandymai prie įvairių LMF proceso sąlygų atskleidė pakankamai didelį PVDF detalių susikraipymo mastą ir sunkumus užtikrinant stabilų spausdinio sukibimą su platforma, kai yra gaminama atviros kameros spausdintuvuose. Nuokrypiai nuo užduotų matmenų didžiausi (iki ~6 %) spausdinant storesnes kamuotas homopolimero detales. PVDF-HFP kopolimero ir kompozito detalių tikslumas geresnis – nuokrypiai nesiekia ~3,5 %. Bandymais nustatyta, kad spausdinių susikraipymo ir atlipimo nuo platformos problemos mastą galima sušvelninti: i) spausdinant lėčiau (iki ~20 mm/s); ii) naudojant sąlyginai mažesnę ekstruzijos temperatūrą (~230 °C), turint omenyje, kad tipinis PVDF lydymo intervalas yra (~200-260 °C). Taip pat nustatyta, kad dėl atlipimo neužbaigtų spausdinių apimtis galima veiksmingai minimizuoti naudojant: i) papildomus ~6-8 mm pločio apvadinius

- sluoksnius spausdinio sąlyčio plotui su platforma padidinti; ii) ant platformos uždedamą specializuotų LMF pritaikytų klijų sluoksnį.
3. Integruoto kompiuterinio projektavimo ir gamybos programinės priemonės („SolidWorks“ ir „Ultimaker Cura“) buvo pasitelktos tinkamai paruošti gardelines PVDF konstrukcijas LMF procesui taip, kad jis vyktų sklandžiai ir stabiliai, siekiant vėliau gauti patikimus spausdinių mechaninių bandymų rezultatus, kurie patikimai parodytų išlengvinimo (užpildo) įtaką mechaninėms savybėms. Iš viso buvo suprojektuota ir „Cura“ aplinkoje paruošta, o vėliau su „Ultimaker 2+“ atspausdinta ne mažiau kaip 500 įvairiausių bandinių, panaudojant 7 standartinius stripelinius užpildus, 3 bioimitacinius lakštinius užpildus minimaliųjų paviršių (TPMP) pagrindu, įskaitant ir kintamo tankio (25-75 %) užpildus. AG bendruomenės vis plačiau naudojami trys TPMP užpildai („Gyroid“, „Schwarz Diamond“, „Schwarz Primitive“) buvo sėkmingai įdiegti į „Cura“ programą ir panaudoti spausdinant bioimitacines gardelines PVDF konstrukcijas, kurios aktualios biomedicinos srityje (pvz., gaminant implantus, biokarkasus ir kt.).
 4. Atlikus mechaninius bandymus pagal ISO 527-2, ISO 178 ir ISO 604 reikalavimus, nustatytos stiprumo ir tamprumo savybių priklausomybės nuo skirtingų PVDF homopolimero, kopolimero ir kompozito gardelinių konstrukcijų užpildų parametrų (tankio ir tipo), gautos atitinkamai esant kvazistatiniam tempimui, lenkimui ir gniuždymui. 100 % užpildytų PVDF, PVDF-HFP ir PVDF-HFP/grafeno kompozito bandinių tempimo bandinių diagramos rodo atitinkamai vidutinį medžiagos tūsumą, sąlyginai didelį tūsumą ir labai mažą tūsumą. Ženklus skirtumas tarp kopolimero ir jo kompozito mechaninių savybių indikuoja, kad jų panaudojimas toje pačioje spausdinamoje detalėje (su antistatiniu PVDF-HFP kompozito sluoksniu) turėtų būti vertinamas kruopščiai, siekiant išvengti priešlaikinio antistatinio sluoksnio suirimo. Nustatyta, kad trikampio užpildo panaudojimas homopolimero atveju stiprumą tempiant ir tūsumą sumažina daugiau nei kopolimero atveju. Tempimo-gniuždymo asimetrija PVDF spausdiniuose (stiprumo diferencialas ~3,4 prie 75 % užpildo) daug ryškesnė, lyginant su įprastai pagamintais (pvz., liejant) termoplastikais (iki ~1,8). Šis stipriai išreikštas mechaninis anizotropiškumas patvirtina, kad spausdinius būtina bandyti ne vien tik tempiant (kaip tai neretai daroma AG srityje). Bandymų rezultatai rodo, kad šis anizotropiškumas silpnėja mažinant užpildo tankį (<2 prie 25 % užpildo). Didesnis tamprumo anizotropiškumas fiksuojamas PVDF/grafeno kompozito atveju, lyginant su kitais PVDF bandiniais. Užpildo gardelės tipas daro didesnę įtaką tempimo savybėms neilenkimo savybėms. Didžiausias stiprumas tempiant pasiekiamas naudojant koncentrinį užpildą (atitinkamai ~33 MPa ir ~20 MPa PVDF ir PVDF-HFP bandinių atveju).

PVDF bandinių su koncentrinu užpildu stiprumas tempiant yra ~30-140 % didesnis, palyginus su kitų tipų užpildais. PVDF bandinių su bioimitaciniais „Diamond“ ir „Primitive“ 75 % užpildais stiprumas tempiant yra didžiausias (~28-29 MPa). Didžiausias stiprumas lenkiant fiksuojamas naudojant „Gyroid“ užpildą (51 MPa), o bandinius užpildžius „Diamond“ ir „Primitive“ gardelėmis, pasiekiamas panašaus lygio stiprumas lenkiant (~19 MPa).

5. Plonasluoksnių pjezopolimerinių keitiklių maketai buvo pagaminti kontaktiniu būdu poliarizuojant atspausdintas PVDF plėveles (3-4 kV įtampa). Buvo sudarytas dinaminių pjezomechaninių tyrimų stendas, kartu panaudojant Mechatronikos institute sukurtą transimpedansinį stiprintuvą, leidžianti tiksliau išmatuoti deformuojamų pjezopolimerinių keitiklių (jutiklių) generuojamus nedidelius įtampos signalus. Atspausdintų PVDF jutiklių pjezo-signalai siekia ~30 mV veikiant 15 Hz harmoniniam žadinimui. Pjezo-signalų amplitudė tiesiogiai priklauso nuo žadinimo amplitudės ir dažnio. Deformuojant jutiklį ultra-žemu kelių Hz signalu, fiksuojami kelių mV eilės signalai. Tai rodo, kad tokie spausdinti pjezopolimeriniai keitikliai gali būti pritaikyti kaip biomechaninės paskirties jutikliai. Galimybės sustiprinti pjezoelektrines savybes yra praktiškai išsemtos, nes keliant poliarizavimo įtampą (siekiant viršyti labai aukštą PVDF koercinio lauko stiprį), įvyksta dielektrinis pramušimas. Taip pati nustatyta, kad nepoliarizuoti 5-25 Hz dažniu cikliška gniuždomi karkasai, atspausdinti naudojant citosuderinamą PVDF-HFP kopolimerą, generuoja kelių mV dydžio pjezo-signalus. Tai sudaro prielaidas ateityje su šiuo PVDF-HFP kopolimeru spausdinti valdomos gardelinės sandaros elektrostimuliacinius biokarkasus bioaudinių inžinerijos reikmėms.

VI. LITERATŪROS ŠARŠAS

1. CHAPIRO, Michael. Current achievements and future outlook for composites in 3D printing. *Reinforced Plastics*. 2016.
2. GONZÁLEZ-HENRÍQUEZ, Carmen M., SARABIA-VALLEJOS, Mauricio A. and RODRIGUEZ-HERNANDEZ, Juan. *Polymers for additive manufacturing and 4D-printing: Materials, methodologies, and biomedical applications*. 2019.
3. OLIVEIRA, J., CORREIA, V., CASTRO, H., MARTINS, P. and LANCEROS-MENDEZ, S. *Polymer-based smart materials by printing technologies: Improving application and integration*. 2018.
4. NIAKI, Mojtaba Khorram, TORABI, S. Ali and NONINO, Fabio. Why manufacturers adopt additive manufacturing technologies: The role of

- sustainability. *Journal of Cleaner Production*. 2019.
5. TOFAIL, Syed A.M., KOUMOULOS, Elias P., BANDYOPADHYAY, Amit, BOSE, Susmita, O'DONOGHUE, Lisa and CHARITIDIS, Costas. *Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities*. 2018.
 6. GORDELIER, Tessa Jane, THIES, Philipp Rudolf, TURNER, Louis and JOHANNING, Lars. Optimising the FDM additive manufacturing process to achieve maximum tensile strength: a state-of-the-art review. *Rapid Prototyping Journal*. 2019. Vol. 25, no. 6, p. 953–971.
 7. BANDYOPADHYAY, Amit and HEER, Bryan. *Additive manufacturing of multi-material structures*. 2018.
 8. GORDELIER, Tessa Jane, THIES, Philipp Rudolf, TURNER, Louis and JOHANNING, Lars. *Optimising the FDM additive manufacturing process to achieve maximum tensile strength: a state-of-the-art review*. 2019.
 9. SHAFRANEK, Ryan T., MILLIK, S. Cem, SMITH, Patrick T., LEE, Chang Uk, BOYDSTON, Andrew J. and NELSON, Alshakim. *Stimuli-responsive materials in additive manufacturing*. 2019.
 10. NGO, Tuan D., KASHANI, Alireza, IMBALZANO, Gabriele, NGUYEN, Kate T.Q. and HUI, David. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B: Engineering*. 2018. Vol. 143, no. December 2017, p. 172–196.
 11. WU, H., FAHY, W. P., KIM, S., KIM, H., ZHAO, N., PILATO, L., KAFI, A., BATEMAN, S. and KOO, J. H. *Recent developments in polymers/polymer nanocomposites for additive manufacturing*. 1 June 2020. Elsevier Ltd.
 12. DIZON, John Ryan C., ESPERA, Alejandro H., CHEN, Qiyi and ADVINCULA, Rigoberto C. Mechanical characterization of 3D-printed polymers. *Additive Manufacturing* [online]. 2018. Vol. 20, p. 44–67.
 13. ISO/ASTM. ISO/ASTM 52900: Additive manufacturing - General principles - Terminology. *International Standard*. 2015. ISBN 0580919374; 9780580919374
 14. ZAMAN, Uzair Khaleeq uz, BOESCH, Emilien, SIADAT, Ali, RIVETTE, Mickael and BAQAI, Aamer Ahmed. Impact of fused deposition modeling (FDM) process parameters on strength of built parts using Taguchi's design of experiments. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2019.
 15. LIGON, Samuel Clark, LISKA, Robert, STAMPFL, Jürgen, GURR, Matthias and MÜLHAUPT, Rolf. *Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing*. 2017.
 16. HARRIS, Muhammad, POTGIETER, Johan, ARCHER, Richard and

- ARIF, Khalid Mahmood. Effect of material and process specific factors on the strength of printed parts in fused filament fabrication: A review of recent developments. *Materials*. 2019. Vol. 12, no. 10.
17. POPESCU, Diana, ZAPCIU, Aurelian, AMZA, Catalin, BACIU, Florin and MARINESCU, Rodica. FDM process parameters influence over the mechanical properties of polymer specimens: A review. *Polymer Testing*. 2018.
 18. CARDOSO, Vanessa F., CORREIA, Daniela M., RIBEIRO, Clarisse, FERNANDES, Margarida M. and LANCEROS-MÉNDEZ, Senentxu. *Fluorinated polymers as smart materials for advanced biomedical applications*. 2018.
 19. AMÉDURI, Bruno. The Promising Future of Fluoropolymers. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2020. Vol. 221, no. 8, p. 1–14.
 20. *Fluorinated Polymers*. Cambridge : Royal Society of Chemistry, 2016. ISBN 978-1-78262-916-0.
 21. AMEDURI, Bruno. From vinylidene fluoride (VDF) to the applications of VDF-Containing polymers and copolymers: Recent developments and future trends. *Chemical Reviews*. 2009. Vol. 109, no. 12, p. 6632–6686.
 22. TENG, Hongxiang. Overview of the Development of the Fluoropolymer Industry. *Applied Sciences*. 2012. Vol. 2, no. 2, p. 496–512.
 23. MOMENZADEH, Niknam, MIYANAJI, Hadi and BERFIELD, Thomas A. Influences of zirconium tungstate additives on characteristics of polyvinylidene fluoride (PVDF) components fabricated via material extrusion additive manufacturing process. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2019.
 24. PORTER, Daniel A., HOANG, Trung V.T. and BERFIELD, Thomas A. Effects of in-situ poling and process parameters on fused filament fabrication printed PVDF sheet mechanical and electrical properties. *Additive Manufacturing* [online]. 2017. Vol. 13, p. 81–92.
 25. PETERSMANN, Sandra, SPOERK, Martin, VAN DE STEENE, Willem, ÜÇAL, Muammer, WIENER, Johannes, PINTER, Gerald and ARBEITER, Florian. Mechanical properties of polymeric implant materials produced by extrusion-based additive manufacturing. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. April 2020. Vol. 104.
 26. MOMENZADEH, Niknam, MIYANAJI, Hadi, PORTER, Daniel Allen and BERFIELD, Thomas Austin. Polyvinylidene fluoride (PVDF) as a feedstock for material extrusion additive manufacturing. *Rapid Prototyping Journal*. 2020. Vol. 26, no. 1, p. 156–163. ISBN 0820180203
 27. SYCHOV, M. M., LEBEDEV, L. A., DYACHENKO, S. V. and NEFEDOVA, L. A. Mechanical properties of energy-absorbing

- structures with triply periodic minimal surface topology. *Acta Astronautica*. 2018.
28. YOO, Dong J. Porous scaffold design using the distance field and triply periodic minimal surface models. *Biomaterials*. 2011.
 29. ABUEIDDA, Diab W., BAKIR, Mete, ABU AL-RUB, Rashid K., BERGSTRÖM, Jörgen S., SOBH, Nahil A. and JASIUK, Iwona. Mechanical properties of 3D printed polymeric cellular materials with triply periodic minimal surface architectures. *Materials and Design*. 2017.
 30. YUAN, Li, DING, Songlin and WEN, Cuie. *Additive manufacturing technology for porous metal implant applications and triple minimal surface structures: A review*. 2019.
 31. FEE, Conan. *3D-printed porous bed structures*. 2017.
 32. YÁNEZ, A., CUADRADO, A., MARTEL, O., AFONSO, H. and MONOPOLI, D. Gyroid porous titanium structures: A versatile solution to be used as scaffolds in bone defect reconstruction. *Materials and Design*. 2018.
 33. LI, Dawei, LIAO, Wenhe, DAI, Ning, DONG, Guoying, TANG, Yunlong and XIE, Yi Min. Optimal design and modeling of gyroid-based functionally graded cellular structures for additive manufacturing. *CAD Computer Aided Design*. 2018.
 34. KAČERGIS, Lukas, MITKUS, Rytis and SINAPIUS, Michael. Influence of fused deposition modeling process parameters on the transformation of 4D printed morphing structures. *Smart Materials and Structures*. 2019. Vol. 28, no. 10.
 35. VAN MANEN, Teunis, JANBAZ, Shahram and ZADPOOR, Amir A. Programming the shape-shifting of flat soft matter. *Materials Today* [online]. 2018. Vol. 21, no. 2, p. 144–163.
 36. SUNG, Jaebum and SO, Hongyun. 3D printing-assisted fabrication of microgrid patterns for flexible antiadhesive polymer surfaces. *Surfaces and Interfaces*. 1 April 2021. Vol. 23, p. 100935.
 37. ILYÉS, Kinga, KOVÁCS, Norbert Krisztián, BALOGH, Attila, BORBÁS, Enikő, FARKAS, Balázs, CASIAN, Tibor, MAROSI, György, TOMUȚĂ, Ioan and NAGY, Zsombor Kristóf. The applicability of pharmaceutical polymeric blends for the fused deposition modelling (FDM) 3D technique: Material considerations–printability–process modulation, with consecutive effects on in vitro release, stability and degradation. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. 1 March 2019. Vol. 129, p. 110–123.
 38. SANTOS MACÍAS, Juan Guillermo, DOUILLARD, Thierry, ZHAO, Lv, MAIRE, Eric, PYKA, Grzegorz and SIMAR, Aude. Influence on microstructure, strength and ductility of build platform temperature

- during laser powder bed fusion of AlSi10Mg. *Acta Materialia*. 1 December 2020. Vol. 201, p. 231–243.
39. RYAN, John, DIZON, C, ESPERA, Alejandro H, CHEN, Qiyi and ADVINCULA, Rigoberto C. Mechanical characterization of 3D-printed polymers. . 2018. Vol. 20, p. 44–67.
 40. HARPREET SHARDA, Ashish Kumar. A View on Why Infill Ratio and Infill Type is the Backbone of the Strength of 3D Printing Models in Affordable Printing. *IJSRD - International Journal for Scientific Research & Development*. 2019.
 41. ARIZA GOMEZ, Aynor J., CONTRERAS, Maria Marjorie, VAZ, Murilo Augusto, COSTA, Celio A. and COSTA, Marysylvia F. Temperature-time large strain mechanical model for Poly(vinylidene fluoride). *Polymer Testing*. 2020. Vol. 82, no. December 2019, p. 106312.
 42. CHALLIER, Mélanie, BESSON, Jacques, LAIARINANDRASANA, Lucien and PIQUES, Roland. Damage and fracture of polyvinylidene fluoride (PVDF) at 20 °C: Experiments and modelling. *Engineering Fracture Mechanics*. 2006. Vol. 73, no. 1, p. 79–90.
 43. LAIARINANDRASANA, L., BESSON, J., LAFARGE, M. and HOCHSTETTER, G. Temperature dependent mechanical behaviour of PVDF: Experiments and numerical modelling. *International Journal of Plasticity*. 2009.
 44. DONATO, Gustavo Henrique Bolognesi and BIANCHI, Marcos. Pressure dependent yield criteria applied for improving design practices and integrity assessments against yielding of engineering polymers. *Journal of Materials Research and Technology* [online]. 2012. Vol. 1, no. 1, p. 2–7.
 45. GOH, G. D., YAP, Y. L., TAN, H. K.J., SING, S. L., GOH, G. L. and YEONG, W. Y. Process–Structure–Properties in Polymer Additive Manufacturing via Material Extrusion: A Review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2020. Vol. 45, no. 2, p. 113–133.

AUTORIAUS PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS

Rezultatai paskelbti Web of Science duomenų bazėje indeksuotuose leidiniuose su cituojamumo rodikliu

1. Mullaveetil, Farusil Najeeb; Daukševičius, Rolanas; Rimašauskas, Marius; Grigaliūnas, Valdas. Fused filament fabrication and mechanical performance of PVDF-based specialty thermoplastics // International journal of advanced manufacturing technology. London: Springer. ISSN 0268-3768. eISSN 1433-3015. 2021, vol. 117, iss. 11-12, p. 3267-3280. DOI: 10.1007/s00170-021-07887-6. [Science Citation Index Expanded (Web of Science); Scopus] [IF: 3,226; AIF: 4,609; IF/AIF: 0,699; Q2 (2020, InCites JCR SCIE)] [FOR: T 009] [Input: 0,350].
2. Mullaveetil, Farusil Najeeb; Daukševičius, Rolanas; Wakjira, Yosef. Strength and elastic properties of 3D printed PVDF-based parts for lightweight biomedical applications // Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. Amsterdam: Elsevier. ISSN 1751-6161. eISSN 1878-0180. 2021, vol. 120, art. no. 104603, p. 1-10. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2021.104603. [Science Citation Index Expanded (Web of Science); Scopus; MEDLINE] [IF: 3,902; AIF: 5,315; IF/AIF: 0,734; Q2 (2020, InCites JCR SCIE)] [FOR: T 009] [Input: 0,450].

Rezultatai paskelbti recenzuojamoje konferencijų pranešimų medžiagoje

1. Mullaveetil, Farusil Najeeb; Daukševičius, Rolanas; Rimašauskas, Marius; Grigaliūnas, Valdas; Griškevičius, Paulius. Development of electroactive PVDF films by using 3D printing and contact poling // Mechanika 2018: proceedings of the 23rd international scientific conference, 18 May 2018, Kaunas University of Technology, Lithuania / Kaunas University of Technology, Lithuanian Academy of Science, IFTOMM National Committee of Lithuania, Baltic Association of Mechanical Engineering. Kaunas : Kaunas University of Technology. ISSN 1822-2951. 2018, p. 113-117. [FOR: T 009] [Input: 0,200].
2. Mullaveetil, Farusil Najeeb; Daukševičius, Rolanas. Finite element modeling of cantilever-type transducer based on ionic electroactive polymer // Mechanika 2017: proceedings of the 22nd international scientific conference, 19 May 2017, Kaunas University of Technology, Lithuania / Kaunas University of Technology, Lithuanian Academy of Science, IFTOMM National Committee of Lithuania, Baltic Association of Mechanical Engineering. Kaunas: Kaunas University of Technology. ISSN 1822-2951. 2017, p. 276-280. [FOR: T 009] [Input: 0,500].

Rezultatai paskelbti konferencijų tezėse

1. Mullaveettil, Farusil Najeeb; Dauksevičius, Rolanas. FDM printing of bioinspired triply periodic minimal surfaces based PVDF material for scaffold development in biomedical application // ICPTM 2020: international conference on 3D printing technologies and materials, Amsterdam, the Netherlands, November 5-6, 2020. Canakkale: WASET. 2020, p. 1. [FOR: T 009].

INFORMACIJA APIE AUTORIŲ

Farusil Najeeb Mullaveettil gimė 1991 m. birželio 6 d. Keraloje, Indija.

2009 – baigė Farook koledžo Al Farook mokyklą Keraloje, Indija.

2009 – 2013 Visvesvaraya Technologijos Universitete baigė mechanikos inžinerijos studijų programą ir įgijo inžinerijos mokslo bakalauro laipsnį.

2014 – 2016 Kauno Technologijos Universiteto Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultete baigė mechanikos inžinerijos studijų programą ir įgijo mechanikos inžinerijos mokslo magistro laipsnį.

2016 – 2021 Kauno Technologijos Universitete studijavo mechanikos inžinerijos krypties doktorantūroje.

SUMMARY

Research relevance, aim and objectives

Additive manufacturing (AM) is one of the transformational technologies within Industry 4.0, enabling cost-effective rapid fabrication of highly customizable products in smaller batches with better use of resources and lower waste. Advancements in AM gradually transform the processes of design, manufacturing, and maintenance of mechanical parts [1-4]. Specifically, extrusion-based AM (3D printing) has drawn more interest from industrial and research communities because it is more affordable and versatile in comparison to other AM methods. New printable materials, including specialty and high-performance polymers, are continuously entering the 3D printing market to cater for more specialized product uses. Therefore, it is important to optimize printability and evaluate the mechanical performance of printed parts under relevant load conditions in order to ensure their durability, particularly in the case of higher value-added functional components used in aerospace, automotive, biomedical, and healthcare fields [5]. Fused filament fabrication (FFF) is among

the most widespread 3D printing technologies [6] which is used for the rapid fabrication of prototypes and functional parts using various thermoplastic polymers and composites [7]. However, FFF often comes with printability issues, particularly when using common open-chamber 3D printers (i.e. not industrial-grade printers with heated chambers). This makes it difficult to achieve print quality with acceptable consistency (similar to injection moulding or other well-established technology), especially in the case of semi-crystalline polymers that are prone to geometric distortions.

3D printability and mechanical properties of a well-known commodity or engineering thermoplastics (e.g. ABS, PLA, PETG, PA) are extensively covered in the scientific literature [8]. However, they are not always suitable for more functionally demanding exploitation cases, e.g. in specific biomedical applications or in harsher chemical or thermal conditions that are common in (bio)chemical, aerospace, automotive or electronics industries. Such applications often require the use of lightweight parts, including load-bearing structures made of speciality or high-performance thermoplastics (e.g. PEI, PEEK, PSU, PPS, fluoropolymers). Apart from Teflon™, polyvinylidene difluoride (PVDF) is a very well-known fluoropolymer with a special set of properties, e.g. it is highly resistant to many chemicals and UV, flame retardant with low permeability to most fluids and gases, sterilizable, potentially biocompatible and delivers adequate strength in a broader temperature range (up to ~150°C). In addition, PVDF may be processed to have piezoelectric properties, which means that it is a promising material to enable 3D printing of flexible multi-functional structures with integrated mechanical sensing or energy harvesting as well as biocompatible piezoelectric structures relevant for advanced biomedical devices, such as electro-stimulating bioscaffolds, smart prostheses, orthoses or implants. In real service conditions, such 3D printed smart devices may experience not only uniaxial tension or compression but also may be acted by bending loads, hence it is important to determine strength characteristics under different deformation modes.

PVDF-based FFF filaments were commercially introduced only several years ago, hence it is relevant to dedicate research efforts to PVDF printing, mechanical characterization and FFF application for rapid fabrication of piezoelectric devices. In particular, there are few research reports regarding problematic printability of semi-crystalline and hydrophobic PVDF in open-chamber FFF machines regarding mechanical properties of lightweight PVDF parts with standard and novel cellular internal fillings (lattice infills) subjected to diverse loading regimes, and regarding FFF adaptations for printing conventional thin-layered and bioinspired cellular 3D piezoelectric transducers with and without electrical poling.

The aim of this research is to determine the mechanical properties of 3D printed lightweight PVDF structures with cellular infills and experimentally verify a technological concept of printable thin-layered and bioinspired 3D piezopolymeric transducers. In order to achieve the aim, the following objectives are addressed:

1. To analyse and identify relevant research questions regarding PVDF printability, mechanical properties and the possibility to adapt FFF technology for fabrication of piezopolymeric transducers.
2. To determine suitable FFF process conditions and parameters for obtaining complete prints with PVDF homopolymer, PVDF-HFP copolymer, and PVDF-HFP/graphene composite filaments.
3. To create CAD models and calibrate slicing parameters for successful 3D printing of test specimens, designed with standard infill patterns (strut-based lattices) and bioinspired patterns with sheet-based lattice topologies of triply periodic minimal surfaces (TPMS).
4. To perform a comprehensive characterization of tensile, compressive and flexural properties of printed PVDF homopolymer, copolymer and graphene-based composite lightweight structures with cellular infills and establish dependences of strength-elastic characteristics on infill density, pattern type and layer orientation.
5. To verify experimentally the feasibility of FFF-based poling-assisted and poling-free rapid prototyping of biocompatible piezopolymeric transducers, designed as conventional 2D structures (thin films) or bioinspired cellular TPMS 3D structures (scaffolds) and to perform piezoelectric measurements.

Research methods

Theoretical and experimental analysis methods have been applied in the study. CAD work, 3D printability and investigation of various characterizations were assessed using techniques of experimental mechanics. Employed software tools included SolidWorks for the design of various PVDF samples and test specimens, Ultimaker Cura and Simplify3D – for performing print slicing procedures and Tinius Olsen software Horizon – for the force and deformation data acquisition and postprocessing during mechanical testing in tension, compression, and three-point bending regimes. The latter was performed using Tinius Olsen H25KT double-column universal testing machine with video extensometer VEM 300. In addition, cyclic testing machine Instron E10000 was used for periodic mechanical loading of printed 2D and 3D PVDF samples during piezoelectric measurements by using PICO USB oscilloscope and a transimpedance amplifier circuit, which was custom designed at the Institute of Mechatronics. A high-voltage power supply Spellman SL100P600 was used for

the electrical poling of printed PVDF samples. Dimensional deviations of the printed samples were evaluated using coordinate measuring machine Mitutoyo CRYSTA-Apex S 9106.

The research work was conducted in various labs of KTU Institute of Mechatronics and Faculty of Mechanical Engineering and Design.

Scientific novelty

1. Effective FFF process parameters suitable for affordable open-chamber 3D printers which enable sufficiently consistent rapid prototyping of biocompatible PVDF-HFP copolymer and static-dissipative PVDF-HFP/graphene composite parts with acceptable levels of geometric distortions.
2. Experimentally established relationships that reveal the influence of strut-based and bioinspired sheet-based lightweight infills on strength and elastic performance under three main mechanical loading regimes for three recently introduced PVDF-based filaments with specialized functional characteristics (biocompatibility, static buildup prevention, etc.) that are relevant for high-tech industrial applications.
3. FFF-based technological concept for poling-free rapid prototyping of bioinspired cellular piezopolymeric 3D structures (piezoelectric TPMS scaffolds) using biocompatible PVDF-HFP copolymer filament.

Defended statements

1. The use of lower extrusion speed and wider brims in open-chamber 3D printers increase the chances of fabricating less distorted complete prints with PVDF homopolymer, PVDF-HFP copolymer, and PVDF-HFP/graphene composite parts.
2. The determined tension-compression strength asymmetry in the 3D printed PVDF-based specimens is larger compared to the conventional (non-printed) solid thermoplastics but the asymmetry decreases with lower infill density.
3. The proposed poling-free FFF printing of biocompatible and bioinspired TPMS scaffold structures with PVDF-HFP is a feasible concept for rapid prototyping of geometrically complex piezo polymeric 3D transducers that exhibit comparatively weak but practically usable direct piezo-effect.

Practical value

1. The implemented ISO standards-based mechanical testing methodology is suitable for evaluating the mechanical properties of various lightweight 3D printed cellular structures subjected to different mechanical loading regimes.
2. The reported recommendations for effective PVDF printing are useful for more successful additive manufacturing of other difficult-to-print thermoplastics, especially semi-crystalline and hydrophobic as PVDF.
3. The measured comprehensive strength and elastic characteristics of PVDF-based materials printed with various infill densities and patterns serve as design guidelines for the FFF community dealing with 3D printing of lightweight cellular parts designed for different loading regimes and harsh operating conditions requiring the use of such fluoropolymers as PVDF.
4. The proposed concept of poling-free 3D printing of piezopolymeric 3D transducers can be potentially applied for rapid prototyping of high-flexibility lead-free pressure or deformation sensors or mechanical energy harvesters, or for printing electro-stimulatory bioscaffolds in bone tissue engineering applications or for other biomedical devices that require in-vitro noncytotoxic materials such as PVDF-HFP used in this research work.

Research approbation

Research results were reported in: 2 articles of international journals with Impact Factor indexed in the Web of Science database, 2 articles in peer-reviewed conference proceedings and 1 abstract of an international conference. The results were presented at 3 international conferences: International Conference on 3D Printing Technologies and Materials (ICPTM) 2020 (Amsterdam, the Netherlands), Mechanika 2018 (Kaunas, Lithuania) and Mechanika 2017 (Kaunas, Lithuania). The research was partly funded by the Research Council of Lithuania via the project “3D-printable flexible electroactive transducers for soft mechatronics systems (FLEXYMECH-3DP)” (contract No. S-MIP-17-89).

Structure of the dissertation

The doctoral thesis contains the introduction, 3 chapters, general conclusions, a list of literature sources featuring 228 references and a list of the author’s scientific publications. The doctoral thesis is composed of 100 pages, 66 figures, and 2 tables.

Conclusions

1. A detailed analysis of the study area identified, that it is very difficult to print in open-chamber 3D printers geometrically accurate parts with semi-crystalline hydrophobic thermoplastics having high CTE. PVDF filaments were commercially introduced very recently and there is a lack of published data on the most suitable manufacturing conditions to counteract PVDF tendency to warp and detach from the build platform in an open-air FFF environment. It was found that there are no published works on the strength and elastic properties of lightweight PVDF cellular structures subjected to different deformation regimes, such as tension, compression, and bending. Limited published results indicate that it is difficult to adapt the FFF process to print PVDF and PVDF-HFP transducers having strong piezoelectric properties.
2. Numerous PVDF printing tests were performed with different FFF process conditions which revealed strong print warpage and weak adhesion when printing PVDF in an open-chamber environment. More significant warpage is observed in thicker angular homopolymer prints where deviations from nominal dimensions reach ~6%. The dimensional accuracy of the copolymeric prints is better with deviations below ~3.5%. It was determined that warpage and adhesion issues are minimized by: i) using lower printing speeds (not higher than ~20 mm/s); ii) using lower extrusion temperatures (~230°C) within the melt processing temperature range that is typical for PVDF (~200°C–260°C). In addition, it was found that incomplete prints due to detachment may be prevented more effectively by: i) using brim layers of at least ~6–8 mm for increasing print/platform contact area; ii) applying on the platform a specialized FFF-adapted adhesive layer.
3. CAD/CAM process workflow, based on the use of SolidWorks and Ultimaker Cura print slicing software, was effectively applied to design and pre-process cellular PVDF specimens for consistent 3D printing in order to obtain reliable experimental results regarding the influence of lightweight on mechanical properties. In total, no less than 500 specimens were pre-processed in Cura and successfully printed in Ultimaker 2+ by using 7 standard strut-type infills and 3 bioinspired sheet-type infills based on minimal surfaces (TPMS), including variable density (25%–75%) configurations. The most popular TPMS infill patterns (Gyroid, Schwarz Diamond, and Primitive) were integrated into the Cura slicer and pre-processed in order to print lightweight PVDF homopolymer and cytocompatible copolymer parts with bioinspired infills, which are important for biomedical structural applications (e.g. orthopedic implants, bioscaffolds, etc.).

4. Mechanical tests based on ISO 527-2, ISO 604, and ISO 178 standards were performed to determine dependences of strength and elastic properties of cellular PVDF specimens on variable infill density and pattern under quasi-static tension, compression, and bending, respectively. Tensile experiments demonstrate moderately ductile, ductile and near-brittle material response in the completely filled PVDF, PVDF-HFP, and PVDF-HFP/graphene composite specimens, respectively. There is a large difference in ductility between the completely filled PVDF-HFP and the composite, which means that the design of multi-material ESD-safe part (PVDF-HFP with static-dissipative composite layers) should be approached with care to prevent failure. It is found that the triangular infill reduces tensile strength and ductility in the homopolymer specimens more significantly than in the copolymeric ones. It is noted that tension-compression asymmetry in the 3D printed specimens is larger (strength differential up to ~ 3.4 at 75% infill) as compared to common (e.g. moulded) thermoplastics (up to ~ 1.8). The presence of the asymmetry (i.e. anisotropic behaviour) justifies the importance of testing printed parts not only in tension as it is commonly done in the FFF community. Fortunately, the asymmetry in cellular PVDF parts is found to decrease with lower infill density (below 2 at 25% infill). Lower infill density also leads to a decrease in tension-compression elastic anisotropy, which is found to be larger in the PVDF/graphene composite. The influence of different standard infill patterns on mechanical properties is more significant in tension than in bending. Specimens printed with concentric infill have the highest tensile strength of ~ 33 MPa and ~ 20 MPa for PVDF and PVDF-HFP, respectively. For PVDF, the tensile strength of a part with the concentric infill may be $\sim 30\%$ – 140% larger than for other infill patterns. PVDF specimens printed with the bioinspired Schwarz Diamond and Primitive infills at 75% density have the highest tensile strength of ~ 28 – 29 MPa, respectively, while parts with Gyroid infill – the highest flexural strength of 51 MPa. For PVDF-HFP, the tensile strength values are comparable (~ 15 – 18 MPa), while flexural strength is the highest for the Gyroid infill (~ 31 MPa) and comparable for the Schwarz Diamond and Primitive (~ 19 MPa).
5. 3D printed PVDF structures were subjected to contact poling at 3–4 kV to produce piezoelectric PVDF films. An experimental dynamic test setup with an in-house built transimpedance amplifier was created for more reliable measurements of small piezo-signals (voltage outputs) of printed PVDF transducers. Printed and poled thin-layer PVDF sensors generate up to ~ 30 mV piezo-signals under harmonic excitation at 15 Hz

and the output increases with excitation frequency and amplitude. At ultra-low excitations of several Hz, the printed sensors generate several mV piezo-signals, which could be possibly adapted for biomechanical sensing applications. Due to dielectric breakdowns in printed PVDF layers, it was not possible to further enhance piezoelectric properties by applying higher poling voltage that is required to exceed the very strong coercive field of PVDF. It is noted that unpoled TPMS scaffolds printed with cytocompatible PVDF-HFP can generate small mV-level piezo-signals under 5–25 Hz cyclic compression. It confirms that this PVDF copolymer could be possibly adapted for rapid fabrication of electrostimulating bioscaffolds with predefined cellular design for tissue engineering applications.

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Farusil Najeeb Mullaveettil was born on 6th of June 1991 in Kerala, India.

2009: Graduated from Al Farook residential school, Farook College in Kerala, India.

2009 – 2013: Studied Mechanical engineering program at Visvesvaraya technological university. Acquired degree of Bachelor of Engineering.

2014 – 2016: Studied Mechanical engineering program at Faculty of Mechanical Engineering and Design, Kaunas University of Technology. Acquired degree of Master of Science in Mechanical engineering.

2016 – 2021: Doctoral studies at Kaunas University of Technology in the field of Mechanical engineering.

UDK 658.512.2+678.5+681.586.773](043.3)

SL344. 2021-12-03, 3 leidyb. apsk. 1. Tiražas 25 egz. Užsakymas 290.

Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas

