



## بررسی اثر درصد پرشدگی و زاویه چاپ بر خواص حافظه شکلی PLA در فرایند لایه نشانی مذاب و مقایسه با روش قالب‌گیری فشاری

سارا آبیدریان<sup>1</sup>، امیرحسین بهروش<sup>2\*</sup>، محسن برموز<sup>3</sup>، سید کاوه هدایتی<sup>1</sup>

1- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مکانیک-ساخت و تولید، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

2- استاد، مهندسی مکانیک-ساخت و تولید، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

3- دکتری، مهندسی مکانیک-ساخت و تولید، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

\* تهران، صندوق پستی 111-14115، amirhb@modares.ac.ir

### اطلاعات مقاله

### چکیده

مقاله پژوهشی کامل

دریافت: 16 مرداد 1398

داوری اولیه: 7 آذر 1398

پذیرش: 19 آذر 1398

### کلیدواژگان:

لایه‌نشانی مذاب، حافظه شکلی

چاپ چهاربعدی

قالب‌گیری فشاری

پلی‌لاکتیک اسید

در این پژوهش اثر متغیرهای فرایند در ساخت قطعات به روش چاپ سه‌بعدی لایه‌نشانی مذاب (FDM) بر خواص حافظه شکلی PLA بررسی شده است. فرایند لایه‌نشانی مذاب به دلیل هزینه پایین و قابلیت بالای فرایند در ساخت قطعات با هندسه‌های نسبتاً پیچیده، یکی از پرکاربردترین روش‌های تولید افزودنی است. ساخت مواد حافظه شکلی به روش چاپ سه‌بعدی را چاپ چهاربعدی می‌نامند. با استفاده از آزمون خمش سه نقطه‌ای، رفتار حافظه شکلی نمونه‌های چاپ‌شده با درصدهای پرشدگی 50 و 100 درصد و زاویه‌های چاپ صفر،  $\pm 45$  و 90 درجه، ارزیابی و اندازه‌گیری شده‌اند. به‌منظور بررسی اثر فرایند چاپ سه‌بعدی بر خواص حافظه شکلی، نمونه‌های مشابه با هندسه یکسان به روش قالب‌گیری فشاری تولید و مقایسه شده‌اند. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده میزان بازیابی نیرویی نمونه‌های با درصد پرشدگی 100 و 50 درصد به ترتیب برابر با 61/6 و 68/9 درصد بوده که این مقدار برای مورد مشابه تولید شده با روش قالب‌گیری فشاری برابر با 60/8 درصد بوده است. همچنین بازیابی شکلی در قطعه ساخته شده با روش چاپ سه‌بعدی تا 86/3 درصد و در قطعه قالب‌گیری فشاری 95 درصد ثبت گردیده است. چگالی بالا و عدم وجود تخلخل قطعات تولیدی به روش قالب‌گیری فشاری، منجر به افزایش نیروی اولیه تغییر شکل موقت و متناسب با آن افزایش نیروی بازیابی می‌شود.

## Effect of infill percentage and raster angle in fused deposition modeling (FDM) process on shape memory properties of poly (lactic acid) and comparison with compression molding

Sara Abidaryan, Amir H. Behravesh\*, Mohsen Barmouz, Seyyed Kaveh Hedayati

Department of Mechanical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

\* P.O.B. 14115-111 Tehran, Iran, amirhb@modares.ac.ir

### Article Information

Original Research Paper

Received 7 August 2019

First Decision: 28 November 2019

Accepted 10 December 2019

### Keywords:

Fused Deposition Modeling

Shape Memory

4D Printing

Compression Molding, Polyactic

Acid

### Abstract

In this study, the effect of processing parameters on the shape memory properties of 3D-printed PLA products, in the fused deposition modeling (FDM) method, was investigated. The FDM is one of the most widely used additive manufacturing methods due to its low cost and high process capability in fabricating components with complex geometries. Manufacture of shape-memory materials in a 3D printing process is also called 4D printing. Utilizing the three-point bending test, the shape memory behaviors of the printed specimens, with infill percentages of 50% and 100% and printing angles of 0,  $\pm 45$ , and 90 degrees, were measured. To evaluate and compare the effects of the 3D printing process parameters on the shape memory properties, similar specimens with the same geometry were produced using the compression molding process. According to the results, the force recovery of the samples with 100% and 50% fill percentages were 61.6% and 68.9%, respectively, compared to 60.8% for the counterpart samples produced via compression molding. Also, the shape recovery of the FDM process and the compression molding were recorded as 86.3% and 95%, respectively. Assumingly, the higher density and the lack of porosity of the samples produced via the compression molding process increased the initial programming force and the recovered force, accordingly.

### 1- مقدمه

روش افزایشی به سال 1988 یعنی زمانی که اولین ماشین استریو لیتوگرافی<sup>2</sup> معرفی شد، بازمی‌گردد. در این میان بسیاری از پیشنهادها و ثبت اختراعات متعددی در این

در سال‌های اخیر روش ساخت افزایشی<sup>1</sup> که با عنوان چاپ سه‌بعدی شناخته شده است، گسترش یافته است. تولد فن‌آوری

<sup>2</sup> Stereolithography

<sup>1</sup> Additive Manufacturing

### Please cite this article using:

S. Abidaryan, A. H. Behravesh, M. Barmouz, S. K. Hedayati, Effect of infill percentage and raster angle in fused deposition modeling (FDM) process on shape memory properties of poly (lactic acid) and comparison with compression molding, Iranian Journal of Manufacturing Engineering, Vol. 7, No. 5, pp. 14- 23, 2020 (in Persian)

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

مطالعات محدودی در زمینه مقایسه رفتار پلیمرهای گرمانرم (نه لزوماً PLA) متأثر از فرایند ساخت لایه نشانی مذاب و قالب‌گیری فشاری صورت گرفته است.

Dingchun Zhu و همکاران [6] با استفاده از ترکیب پلی‌آمید 12 (PA12) و نانو پلاکت‌های گرافن (GNP) قطعاتی با فرایندهای FDM و قالب‌گیری فشاری تولید کرده و خواص حرارتی و مکانیکی این قطعات بررسی و مقایسه شدند. ترکیب استفاده شده از GNP 2، 4، 6، 8 و 10 درصد وزنی بوده است.

نمونه‌هایی برای آزمون کشش مطابق استاندارد (ISO 527 2/1 A) به صورت دمبلی شکل و برای آنالیز مکانیکی دینامیکی (DMA)، نمونه‌های مستطیلی شکل با زوایای مختلف رشته‌ها (0، 90 و  $\pm 45$  درجه) چاپ شدند. به دلیل اینکه GNPها در قطعات چاپ شده در راستای جهت‌گیری رشته‌ها قرار می‌گیرند، هدایت حرارتی و مدول الاستیک قطعات تولیدی با روش FDM بالاتر از قطعات قالب‌گیری فشاری است. Sodeifian و همکاران [7] خواص مکانیکی، مورفولوژیکی، رئولوژیکی و میزان کریستالی بودن پلی‌پروپیلن خالص (PP) و کامپوزیت‌های (حاوی الیاف شیشه) PP / GF در سه درصد وزنی مختلف (10، 20 و 30 درصد) بررسی کردند. نمونه‌های آزمایش با استفاده از روش‌های چاپ سه‌بعدی (FDM) و قالب‌گیری فشاری (CM) تهیه شدند.

نتایج آزمون کشش نشان داد که با افزودن GF، مدول و استحکام کامپوزیت افزایش یافته و انعطاف‌پذیری آن کاهش می‌یابد. آن‌ها دریافتند که روش تولید، تأثیر معناداری روی خواص مذکور ندارند. Tekinalp و همکاران [8] توانستند با موفقیت کامپوزیت ABS<sup>6</sup> تقویت شده با الیاف کربن توسط روش چاپ سه‌بعدی و قالب‌گیری فشاری تولید کنند. آن‌ها تأثیر فرایند و حضور الیاف بر شکل‌گیری میزان حفره، طول متوسط و توزیع جهت‌گیری الیاف کربن را بر روی استحکام و مدول کششی نمونه نهایی تولید شده مورد بررسی قرار دادند. ترکیب مورد استفاده در این مطالعه 10، 20، 30 و 40 درصد وزنی CF بوده است. تمام نمونه‌ها تا 30 درصد وزنی CF با موفقیت چاپ شدند، ولی به دلیل گرفتگی نازل نمونه‌های با 40 درصد وزنی CF قابلیت چاپ را نداشته‌اند. به‌طور خلاصه این مطالعه نشان می‌دهد که فرایند FDM با جهت‌گیری کنترل‌شده الیاف‌ها و قابلیت پراکندگی یکنواخت‌تر در استفاده از مواد اولیه تقویت شده با الیاف کربن، از پتانسیل بسیار خوبی برای ساخت قطعات کامپوزیتی با قابلیت تحمل بار بالا برخوردار است. Monzón و

مورد ارائه شد. از میان فرایندهای تولید افزودنی، فرایند لایه‌نشانی مذاب که به‌اختصار FDM<sup>1</sup> بیان می‌شود، به دلیل هزینه پایین و سادگی مورد توجه صنایع و همچنین عموم قرار گرفته است. ساخت مواد افزودنی به‌طور کلی برای تولید اشیاء مبتنی بر پلیمرهای گرمانرم مورد استفاده قرار می‌گیرد. در بین مواد پلیمری قابل چاپ سه‌بعدی، مواد فعال، مانند پلیمرهای حافظه شکلی<sup>2</sup> توجه بسیاری را به خود جلب کرده است زیرا در پاسخ به محرک خارجی پس از چاپ، از لحاظ هندسی قابل تغییر هستند.

پلیمرهای حافظه شکلی (SMPs) دسته‌ای از مواد پلیمری هوشمند است که در آن می‌توان تغییرات شکل را با روش‌های برنامه‌دار کردن متناسب، اجرا کرد [1]. برجسته‌ترین نوع در پلیمرهای حافظه شکلی گزارش شده، اثر حافظه شکلی یک طرفه ناشی از گرما (1w-sme<sup>3</sup>) است [2]. این مواد پتانسیل استفاده در زمینه‌های مختلف از جمله: پزشکی، خودروسازی، رباتیک، هوا فضا، نساجی و صنایع نفت و گاز قابلیت کاربرد را دارند. از مزایای پلیمرهای حافظه‌شکلی نسبت به آلیاژها و سرامیک‌های حافظه شکلی می‌توان به این موارد اشاره کرد: وزن کم، ارزان بودن، فرایند پذیری خوب، زیست تخریب‌پذیری<sup>4</sup> و زیست سازگاری<sup>5</sup> برخی از پلیمرها [3].

نخستین بار در سال 2012 در کنفرانس TED [4] مفهوم چاپ چهاربعدی توسط Tribbits معرفی و تعریف شد. از آن زمان چاپ چهاربعدی تبدیل به شاخه‌ای جدید و هیجان‌انگیز از چاپ سه‌بعدی شده است. به عبارتی دیگر ترکیبی از روش چاپ سه‌بعدی و بعد چهارم که زمان است نامیده می‌شود [5]. به بیان دیگر اگر قطعه‌ای که به یکی از روش‌های چاپ سه‌بعدی تولید می‌گردد دارای خاصیت حافظه شکلی باشد، چاپ چهاربعدی نامیده می‌شود. یکی از روش‌های سنتی و قدیمی برای ساخت قطعات دارای خاصیت حافظه شکلی، روش قالب‌گیری فشاری می‌باشد. مقایسه روش چاپ سه‌بعدی با روش‌های سنتی این امکان را فراهم می‌کند که مزایا و معایب هریک مشخص شده و برای انتخاب روش، با توجه به هدف مدنظر کمک نماید. اگر قرار است روش‌های چاپ سه‌بعدی به عنوان یک روش ساخت قطعات جایگزین روش‌های دیگر شود، باید خواص نمونه‌های ایجادشده با چاپ سه‌بعدی و روش قالب‌گیری فشاری با دیگر روش‌ها مقایسه شوند. با این حال، مرور بر ادبیات نشان می‌دهد

<sup>1</sup> Fused Decomposition Modeling

<sup>2</sup> Shape memory polymer

<sup>3</sup> one-way shape-memory effect

<sup>4</sup> Bio-degradability

<sup>5</sup> Bio-compatibility

<sup>6</sup> Acrylonitrile butadiene styrene

همکاران [9] به بررسی فرایندپذیری ماده ترموپلاستیک پلی‌یورتان با استفاده از روش تولید افزودنی مبتنی بر اکستروژن پرداختند و تأثیر این فرایند را بر روی خواص حافظه شکلی این ماده با استفاده از مقایسه با روش قالب‌گیری فشاری را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان می‌دهد که قطعات چاپ شده با موفقیت خاصیت حافظه شکلی خود را حفظ کرده و تنش بازیابی نمونه‌های چاپ شده بین 0/45 MPa تا 0/61 MPa ثبت شده است و متوسط تنش بازیابی برای قطعات قالب‌گیری فشاری 0/6 MPa است. میزان تثبیت برای کلیه نمونه‌های ساخته شده توسط روش چاپ سه‌بعدی و قالب‌گیری فشاری 100 درصد گزارش شده است. مقدار میانگین بازیابی شکلی برای نمونه‌های چاپ شده 77 درصد و برای قطعات تولیدی با روش قالب‌گیری فشاری 82 درصد می‌باشد. دلیل این تفاوت این است که قطعات قالب‌گیری فشاری دارای ساختار فشرده‌تر نسبت به قطعات اکستروژن شده و متناسب با آن جرم و چگالی بالاتر می‌باشد. در این پژوهش همچنین به بررسی تأثیر جرم بر روی میزان نیروی بازیابی پرداخته شده و یک الگوی خطی بین نیروی بازیابی و جرم معرفی گردید و مطابق نتایج به‌دست‌آمده افزایش جرم موجب افزایش نیروی بازیابی خواهد شد. Hilmi Amiruddin و همکاران [10] به بررسی رفتار تریبولوژیکی که همان خواص سطحی شامل میزان صافی سطح، اصطکاک و سایش نمونه‌های چاپ شده از جنس ABS و مقایسه با روش قالب‌گیری فشاری پرداختند. نمونه‌ها با استفاده از روش FDM و قالب‌گیری فشاری تهیه شدند. Zhao و همکاران [11] به مقایسه روش لایه‌نشانی مذاب و قالب‌گیری فشاری و اثر فرایند ساخت بر رفتار حافظه شکلی<sup>1</sup> PEMA<sup>1</sup> پرداختند. دمای نازل و ارتفاع لایه در فرایند FDM به ترتیب برابر با 260 درجه سانتی‌گراد و 0/3 میلی‌متر در نظر گرفته شد. درصد پرشدگی و زاویه رشته‌ها به عنوان متغیر در نظر گرفته شدند. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده، میزان درصد بازیابی نمونه چاپ شده در سیکل اول بازیابی کمتر از نمونه قالب‌گیری فشاری بوده و علت این امر تشکیل کریستال‌های پلی‌اتیلن در حین بازیابی بوده که مانعی برای بازیابی بوده است. نمونه‌های چاپ شده در سیکل‌های بعدی، بازیابی بیشتری نسبت به نمونه‌های قالب‌گیری فشاری داشته‌اند. میزان تثبیت نمونه‌های چاپ شده در همه سیکل‌های بازیابی بیشتر از نمونه‌های قالب‌گیری فشاری گزارش شد. پلی‌لاکتیک اسید پلیمری است که بیش از 80 سال است

شناخته شده است. در ابتدا توسط والاس کارورز<sup>2</sup> در سال 1932 با گرم کردن اسیدلاکتیک تحت خلأ تهیه شد. این ماده یک پلی استرآلیفاتیک ترموپلاستیک است که دارای زیست‌سازگاری عالی و تجزیه‌پذیری بالایی است و توسط سازمان غذا و داروی<sup>3</sup> (FDA) تأیید شده است [12، 13]. Yang و همکاران [14] به بررسی تکنولوژی پیشرفته حافظه شکلی با استفاده از پلیمر پرداختند. آن‌ها با استفاده از PLA یک قطعه 4D چاپ کرده (شکل 1) و مشاهده کردند که می‌توان تغییر شکل خود به خودی ماده را با استفاده از مورفولوژی (مانند طراحی و چینش) و فاصله و موقعیت مکانی (چگالی و تخلخل) کنترل کرد. Lim و همکاران [15] به بررسی خصوصیات ساختاری، حرارتی، تبلور و رئولوژیکی PLA، در رابطه با فرایندهای مختلف مانند اکستروژن، تزریق، ریخته‌گری و غیره پرداختند. Sobota و همکاران [16] توانایی کنترل حافظه شکلی PLA را بررسی کردند و دریافتند که می‌توان با اصلاح مورفولوژی آن را محقق کنند. بدین‌صورت که می‌توان با افزایش فاز کریستالی درصد بازیابی شکلی را افزایش داد. Zichao و همکاران [17] با استفاده از روش FDM و با پلیمر PLA، استنت‌های قلبی را ساختند و تأثیر پارامترهایی مانند قطر استنت، ضخامت دیواره و سایر پارامترهای هندسی بر خواص حافظه شکلی آن را بررسی کردند. آن‌ها توانستند تا 98 درصد بازیابی را به دست آورند. Siah Sarani و همکاران [18] پلیمر حافظه شکلی فبری شکل از ترکیبی بر پایه پلی‌لاکتیک اسید را با استفاده از روش قالب‌گیری فشاری ساختند. همچنین آن‌ها تأثیر دمای برنامه‌ریزی و بازیابی را بر رفتار حافظه شکلی بررسی کرده و نشان دادند که با افزایش دما بازیابی تا دماهای نزدیک دمای برنامه‌ریزی، نیروی بازیابی افزایش می‌یابد و سپس کاهش می‌یابد.

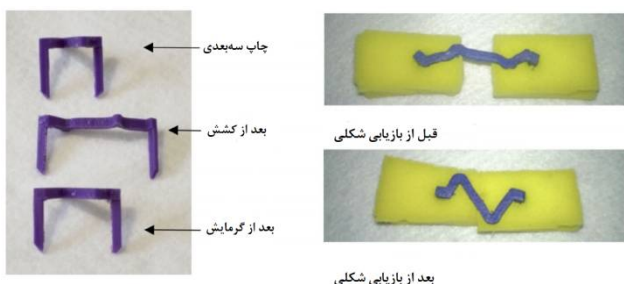


Fig. 1 Shape recovery of the 3D printed PLA [14]

شکل 1 نحوه‌ی بازیابی نمونه چاپ شده با PLA [14]

<sup>2</sup> Wallace Carothers

<sup>3</sup> Food and Drug Administration

1 Poly (ethylene-co-methacrylic acid)

کاشتنی جراحی از جمله استنت‌ها و همچنین در زمینه رهایش کنترل شده دارو بکار می‌رود.

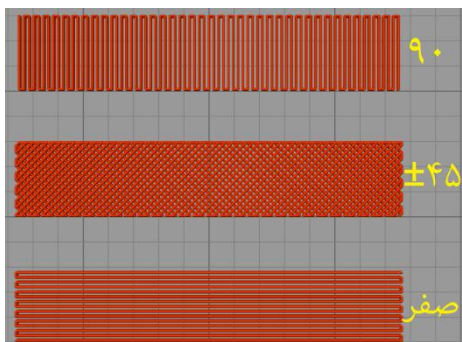


Fig. 2 Raster angles 0,  $\pm 45$ , 90

شکل 2 زاویه رشته‌های 0،  $\pm 45$  و 90

مسئله‌ای که در اینجا مطرح می‌گردد این است که چینش این رشته‌ها و لایه‌ها، همچنین میزان و درصد پرشدگی چه تأثیری بر روی خواص حافظه شکلی ماده پلی‌لاکتیک اسید دارد، از طرفی ادبیات تحقیق نشان می‌دهد هیچ مقایسه‌ای مبنی بر بررسی رفتار حافظه شکلی پلی‌لاکتیک اسید تولیدی با دو روش FDM و قالب‌گیری فشاری وجود ندارد و تأثیر الگوی چینش و درصد پرشدگی در روش FDM بر رفتار حافظه شکلی این ماده بررسی نگردیده است.

### 3- روش انجام آزمایش‌ها

در این پژوهش از رشته PLA با قطر 1/75 میلی‌متر تولیدی شرکت Majic استفاده شده است. همچنین از دستگاه پرینتر سه‌بعدی Quantum 2020 با ابعاد کاری  $20 \times 20 \times 20 \text{ cm}^3$  استفاده شده است. الگوی چینش و درصد پرشدگی به عنوان متغیرهای مورد بررسی انتخاب شدند و سایر متغیرها به صورت تجربی بهینه شده و بهترین حالت آن‌ها به عنوان متغیر ثابت در چاپ قطعات مورد استفاده قرار گرفتند. جدول 1 متغیرهای ثابت فرایند ساخت قطعات در فرایند لایه نشانی مذاب را نشان می‌دهد. برای ساخت نمونه قالب‌گیری فشاری، در ابتدا قالبی با ابعاد  $100 \times 100$  میلی‌متر متشکل از سه حفره با ضخامت 6 میلی‌متر تهیه گردید. رشته مورد استفاده برای نمونه‌های چاپ شده، خرد شده و در قالب موردنظر در دستگاه پرس گرم در دمای 200 درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند. استاندارد خاصی برای قطعات مورد آزمایش در آزمون‌های حافظه شکلی دما بالا در خمش سه نقطه‌ای وجود نداشته و ابعاد قطعات برای آزمایش خمش سه نقطه‌ای طبق مقاله‌های مشابه برابر با  $60 \times 10 \times 6 \text{ mm}$  انتخاب شدند [20].

Barmouz و همکاران [19] به مطالعه جامع رفتار حافظه شکلی در فوم نانو کامپوزیت‌های تقویت‌شده با الیاف نانو سلولز با خاصیت زیست‌سازگاری با استفاده از ماده بر پایه‌ی پلی‌لاکتیک اسید پرداختند. بررسی رفتار حافظه شکلی در نمونه‌هایی با قابلیت کاربرد در استنت‌های پزشکی یا استنت‌هایی که به‌منظور حمل و رهایش دارو استفاده می‌شوند، بوده است. شکل نمونه‌ها برای آزمون‌های تجربی حافظه شکلی لوله‌های انتخاب شد تا از یک هندسه کاربردی برخوردار باشد. روش ساخت نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پرس گرم و به روش قالب‌گیری فشاری بود.

### 2- بیان مسأله

تلاش‌های زیادی در طی سال‌های گذشته بر روی ایجاد و گسترش مواد حافظه شکلی از طریق مختلف انجام شده است که مواد و ساختارهای زیادی جهت ایجاد اثرات حافظه شکلی ساخته شده و مورد بررسی قرار گرفته‌اند. از میان روش‌های تولید افزایشی، فرایند FDM به دلیل ارزان بودن، توانایی چاپ ساختارهای پیچیده و سادگی فرایند، حوزه‌های کاربردی فراوانی پیدا کرده است. نکته قابل بیان این است که آیا فرایند ساخت قطعات بر رفتار حافظه شکلی مؤثر بوده و فرایند FDM توانایی رقابت با سایر روش‌ها را دارا می‌باشد. همانند سایر فرایندهای ساخت، متغیرهای متعددی بر خواص نمونه‌های چاپ شده در فرایند FDM مؤثر می‌باشد. از جمله این متغیرها می‌توان به: دمای نازل، ارتفاع لایه، دمای بستر چاپ، سرعت چاپ، عرض روزنرانی، الگوی چاپ و درصد پرشدگی اشاره کرد. برای مقایسه بهینه دو روش FDM و قالب‌گیری فشاری متغیرهای الگوی چاپ و درصد پرشدگی به عنوان متغیر در فرایند FDM انتخاب گردید [11]. علت این امر نیز عدم توانایی فرایند قالب‌گیری فشاری در کنترل میزان پرشدگی و یا جهت‌گیری نمونه بوده که تفاوت اصلی این دو روش را می‌تواند به خوبی نمایان سازد. جهت‌گیری قطعه در فرایند FDM در واقع تعیین‌کننده جهت‌گیری رشته‌ها بوده و تعیین‌کننده خواص جهت‌دار قطعه چاپ شده می‌باشد. جهت‌گیری قطعه مفهوم مشابهی با زاویه رشته‌ها دارد یعنی می‌توان به‌جای تغییر در جهت‌گیری قطعه، زاویه رشته‌ها را تغییر داد. مفهوم زاویه رشته‌ها در شکل 2 آمده است. در میان حجم عظیم کارهای تحقیقاتی انجام شده، به نظر تحقیق بر روی پلیمرهای تخریب‌پذیر از جمله پلی‌لاکتیک اسید با توجه به خواص منحصر به فرد آن، مفید خواهد بود. PLA یکی از پر مصرف‌ترین پلیمرهای زیست‌سازگار در زمینه پزشکی بوده و به دلیل مقاومت و پایداری بالای آن در ساخت محصولات

در این پژوهش از روش آزمایش خمش سه نقطه‌ای برای اعمال شکل موقت استفاده شده است. برای کنترل دما از حمام آب که پایه آزمون خمش و نمونه موردنظر به‌طور کامل در آن قرار دارد، استفاده شده که در شکل 4 به صورت شماتیک، نشان داده شده است. نرخ سرد کردن و گرم کردن نمونه‌ها در حین آزمایش استاندارد خاصی نداشته و این مقادیر با توجه به خنک‌کننده و هیتر مورد استفاده محاسبه شده و به ترتیب برابر است با 1/4 و 4/7 درجه سانتی‌گراد بر دقیقه.

مراحل انجام کار برای اندازه‌گیری بازیابی نیرویی به شرح زیر می‌باشد:

- بارگذاری در دمای 60 درجه سانتی‌گراد برای ایجاد جابجایی 8 میلی‌متری در نمونه.
- خنک کردن با سرعت 1/4°C/min تا دمای 25 درجه سانتی‌گراد در حالی که تغییر شکل در نمونه حفظ شده است.
- باربرداری در دمای 25 درجه سانتی‌گراد.
- بارگذاری و اعمال جابجایی صفر در تنظیمات دستگاه آزمون خمش و رساندن دما با سرعت 4/7°C/min به دمای 60 درجه سانتی‌گراد و ثبت نیرو برحسب دما.
- در شکل 5 مراحل بازیابی نیرویی قابل مشاهده است.

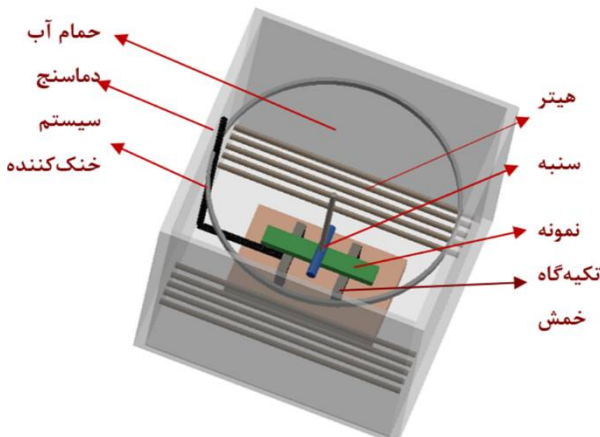


Fig. 4 Water bath schematic for three-point bending test  
 شکل 4 شماتیک حمام آب برای انجام آزمایش خمش سه نقطه‌ای

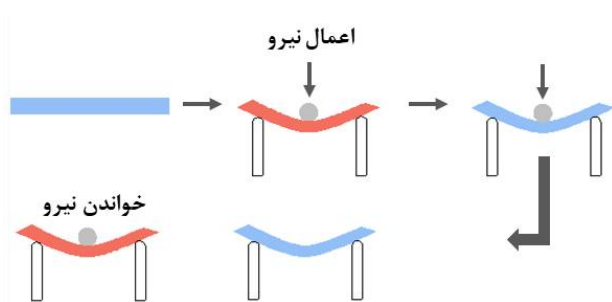


Fig. 5 Schematic of force recovery steps  
 شکل 5 شماتیک مراحل بازیابی نیرویی

جدول 1 مشخصات چاپ نمونه‌های چاپ سه‌بعدی

مقدار	مشخصات چاپ
0/2 mm	ارتفاع لایه‌ها
20mm/s	سرعت چاپ
200°C	دمای نازل
50°C	دمای صفحه چاپ

طراحی آزمایش انجام شده به صورت فاکتوریل کامل بوده و چاپ قطعات با سه زاویه  $\pm 45$  و 90 و 0 درجه با دو درصد پرشدگی 50 و 100 درصد، انجام شد که در اینجا برای نمونه‌های چاپ شده عدد سمت راست معرف درصد پرشدگی و عدد سمت چپ معرف زاویه چاپ است. همچنین از CM برای معرفی نمونه‌های قالب‌گیری فشاری استفاده شده است. تعداد کل آزمون‌های صورت گرفته به ترتیب برابر با 6 حالت آزمایش برای نمونه‌های چاپ شده و 1 حالت برای نمونه قالب‌گیری فشاری بوده است.

برای مشخص کردن دمای مرحله برنامه‌دار کردن نمونه‌ها از آزمون<sup>1</sup> DSC استفاده شده است. مراحل انجام این آزمون به این صورت است که ابتدا برای از بین بردن حافظه حرارتی نمونه یک مرحله گرمایش از دمای محیط تا دمای 250 درجه سانتی‌گراد با سرعت 20 (°C/min) انجام می‌گیرد سپس با سرعت 10 (°C/min) از دمای 250 به دمای صفر می‌رسد. در مرحله آخر که گرمایش دوم است نمونه با سرعت 10 (°C/min) از دمای صفر به دمای 250 می‌رسد. شکل 3 نتایج آزمون DSC را برای فیلامنت PLA در مرحله گرم کردن دوم نشان می‌دهد. طبق نتایج بدست آمده دمای انتقال شیشه‌ای ماده برابر با 55 درجه سانتی‌گراد می‌باشد. بنابر نتایج آزمون DSC دمای 60 درجه که بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای ماده است جهت انجام آزمون‌ها انتخاب گردیده است [21].

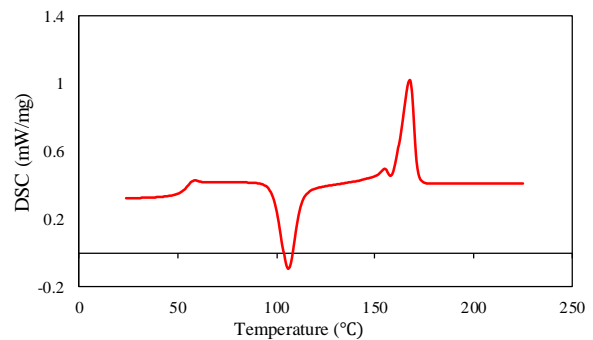


Fig. 3 PLA DSC test result  
 شکل 3 نتایج آزمون DSC ماده PLA

<sup>1</sup> Differential Scanning Calorimetry

بازیابی شکلی کلی را محاسبه کرد؛ که در این معادله،  $X_{deformed}$  حداکثر تغییر شکل نمونه است در مرحله برنامه‌دار کردن و  $X_{recovered}$  موقعیت نمونه بازیابی شده در لحظه مشخص که با رنگ ابی در تصویر مشخص شده است را نشان می‌دهد.

$$\% Recovery = \frac{X_{deformed} - X_{recovered}}{X_{deformed}} \quad (3)$$

#### 4- نتایج و بحث

شکل 8 نتایج بازیابی نیرویی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج حاصل از آزمون بازیابی نیرویی و مقادیر به دست آمده برای نمونه‌های چاپ شده زاویه چاپ و درصد پرشدگی در رفتار حافظه شکلی و بازیابی نمونه‌ها نقش بسزایی داشته و بازه‌ی گسترده‌ای از خواص بازیابی نیرویی را نمونه‌ها از خود نشان داده‌اند. طبق نتایج بدست آمده میزان بازیابی نیرویی نمونه‌های چاپ شده در بازه‌ی 53/6 تا 68/9 درصد قرار دارد. کمترین و بیشترین میزان بازیابی نیرویی نمونه‌های چاپ شده به ترتیب مربوط به نمونه‌های 0-50 و 90-50 بوده و این مقدار برای نمونه CM برابر با 60/8 می‌باشد.

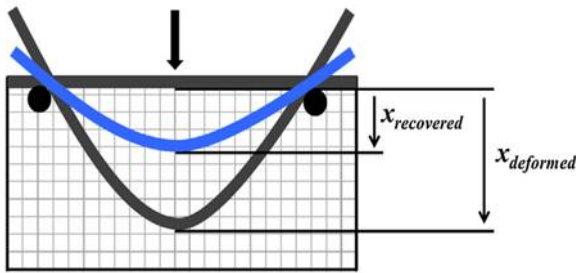


Fig. 7 Schematic of measuring the initial and final amount of displacement in three-point bending [23]

شکل 7 شماتیک نحوه اندازه‌گیری مقدار اولیه و نهایی جابجایی در خمش سه نقطه‌ای [23]

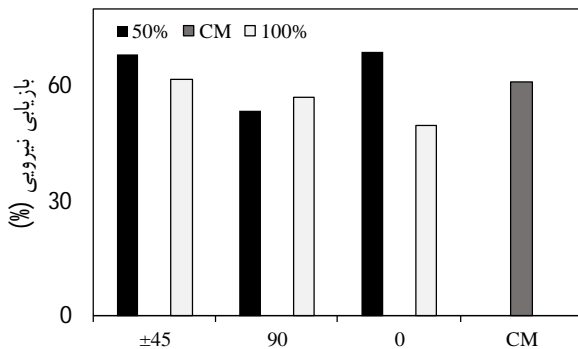


Fig. 8 Force recovery test results

شکل 8 نتایج آزمون بازیابی نیرویی

علاوه بر این به دلیل اینکه نمونه چاپ شده 0-50 دارای 50

برای انجام بازیابی شکلی مراحل زیر انجام گرفته است:  
- بارگذاری در دمای 60 درجه سانتی‌گراد برای ایجاد جابجایی 8 میلی‌متری در نمونه.

- خنک کردن با سرعت 1/4°C/min تا دمای 25 درجه سانتی‌گراد در حالتی که تغییر شکل در نمونه حفظ شده است.

- باربرداری در دمای 25 درجه سانتی‌گراد.

- بالا بردن دما با سرعت 4/7 °C/min به دمای 60 درجه

سانتی‌گراد و ثبت تغییرات شکلی در طی عملیات گرمایش.

شکل 6 نشان‌دهنده بازیابی شکلی به صورت شماتیک می‌باشد.

به‌طور تقریبی می‌توان از رابطه (1) برای محاسبه میزان کرنش اعمال شده از طریق میزان جابجایی نقطه میانی استفاده کرد [22]:

$$\varepsilon = 6dD/l^2 \quad (1)$$

در رابطه (1)،  $\varepsilon$  حداکثر کرنش،  $d$  ضخامت،  $D$  جابجایی نقطه میانی و  $l$  فاصله تکیه‌گاه با استفاده از رابطه (1) میزان کرنش برای این قطعات با جابجایی 8 میلی‌متر، برابر با 32 درصد می‌باشد.

برای محاسبه درصد بازیابی نیرویی، اگر بیشینه مقدار نیرو در مرحله اعمال شکل موقت  $F_0$  و مقدار بیشینه نیرو در مرحله بازیابی  $F_1$  نامیده شوند، طبق رابطه (2) می‌توان درصد بازیابی نیرویی را محاسبه کرد.

$$\% Recovery = \frac{F_1}{F_0} \quad (2)$$

به‌منظور ثبت و اندازه‌گیری بازیابی شکلی نمونه‌های پلیمر حافظه شکلی، یک میکروسکوپ دقت بالا (Dino light) مدل am4113t ساخت کشور تایوان با بزرگنمایی 200 برابر در طی گرمایش مقابل حمام آب و نمونه قرار داده شد تا اطلاعات را ثبت کند.

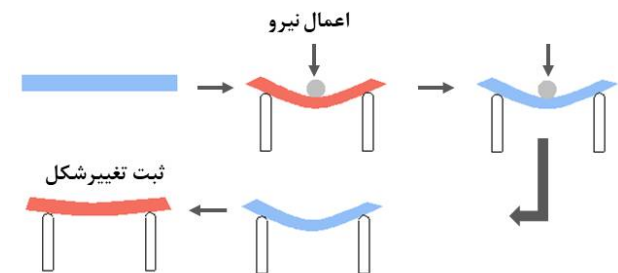


Fig. 6 Schematic of shape recovery steps

شکل 6 شماتیک مراحل بازیابی شکلی

با استفاده از معادله (3) و شکل 7 می‌توان مقدار درصد

بازیابی کلیه تنش ایجاد شده را ندارد. با ثابت در نظر گرفتن میزان درصد پرشدگی، نیروی اعمالی در مرحله‌ی برنامه‌دار کردن نمونه در زاویه چاپ  $\pm 45$  کمتر بوده و متناسب با آن تنش اعمالی کاهش یافته است این کاهش تنش منجر به کاهش میزان تغییر شکل پلاستیک شده و میزان بازیابی نیرویی در این زاویه چاپ افزایش پیدا می‌کند [24].

در بازیابی شکلی طبق آنالیز صورت گرفته در شکل 10 درصد پرشدگی اثر قابل‌توجهی نداشته و زاویه چاپ نمونه مهم‌ترین نقش را در کنترل رفتار بازیابی شکلی دارد. طبق نتایج بدست آمده زاویه چاپ صفر درجه بیش‌ترین میزان بازیابی شکلی را داشته که علت آن جهت‌گیری یکسان رشته‌های چاپ شده با جهت بازیابی نمونه بوده که این امر موجب برگشت آسان‌تر نمونه به شکل اولیه خود می‌شود. در زاویه چاپ  $\pm 45$  تنش‌های ایجاد شده در مرحله اول ایجاد تغییر شکل موقت در حین گرمادهی مجدد آزاد شده و جهت رشته‌ها و برآیند نیروهای وارده در جهت خلاف هم بوده و منجر به کاهش میزان بازیابی شکلی نمونه خواهد شد.

جدول 2 نتایج حاصل از آزمون بازیابی نیرویی

Table 2 Force recovery test results

زاویه چاپ	درصد پرشدگی	نیروی تغییر نیروی بازیابی شکل (N)	نسبت بازیابی نیرویی (%)
$\pm 45$	50	4/6	68/4
90	50	5/22	53/6
0	50	5/21	68/9
$\pm 45$	100	12/2	61/6
90	100	12/61	56/9
0	100	13/3	49/6
قالب‌گیری فشاری		15	60/8

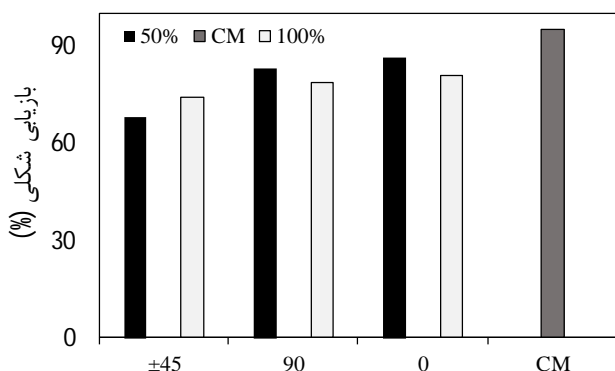


Fig. 9 Shape recovery test results

شکل 9 نتایج آزمون بازیابی شکلی

درصد فضای خالی است، چگالی معادل نصف قطعه تولیدی به روش قالب‌گیری فشاری و قطعات چاپی با 100 درصد پرشدگی بوده و با توجه به این مطلب، اگر مقدار بازیابی به چگالی ماده معیاری برای بررسی رفتار حافظه شکلی باشد، برتری قابل‌توجه عملکرد این قطعه نسبت به قالب‌گیری فشاری و قطعات با 100 درصد پرشدگی مشهود است. جدول 2 مقادیر نتایج آزمون بازیابی نیرویی و مقادیر نیروی اولیه تغییر شکل و مقادیر نیروی بازیابی شده را نشان می‌دهد. مطابق این نتایج با کاهش میزان درصد پرشدگی در کرنش ثابت اعمال شده به نمونه‌ها، میزان نیروی لازم جهت تغییر شکل کاهش پیدا می‌کند. به طور مثال نیروی تغییر شکل در نمونه 0-100 برابر با  $13/3$  N بوده که این مقدار برای نمونه 0-50 به میزان  $60/8$  درصد کاهش پیدا کرده و به  $5/21$  N رسیده است. این کاهش نیروی مورد نیاز می‌تواند به عنوان یکی از قابلیت‌های فرایند FDM جهت چاپ نمونه‌ها با درصد پرشدگی مختلف در مقایسه با فرایند CM معرفی گردد. کمترین و بیشترین میزان نیروی بازیابی در نمونه‌های چاپ شده به ترتیب برابر با  $2/8$  و  $7/52$  نیوتن است. بیشترین میزان نیروی بازیابی مربوط به نمونه قالب‌گیری فشاری با مقدار  $9/12$  نیوتن بوده و علت آن تراکم بالاتر نمونه تولید شده به این روش می‌باشد [9].

نتایج میزان بازیابی شکلی نمونه‌ها در شکل 9 قابل مشاهده است. مطابق شکل 9 میزان بازیابی شکلی نمونه‌های چاپ شده نیز در بازه‌ی  $68/7$  تا  $86/3$  درصد بوده و کمترین و بیشترین میزان بازیابی شکلی نمونه‌های چاپ شده به ترتیب مربوط به نمونه‌های 0-50 و  $50-45$  بوده و این مقدار برای نمونه CM برابر با 95 می‌باشد. مقادیر جابجایی بازیابی شده توسط هر یک از نمونه‌ها و درصد بازیابی شکلی در جدول 3 آورده شده است.

برای تحلیل مقادیر نسبت بازیابی و تأثیر متغیرها بر روی نسبت بازیابی، از نرم‌افزار مینی‌ت‌ب استفاده شده است. در شکل 10 تأثیر دو متغیر درصد پرشدگی و زاویه چاپ بر روی میانگین نسبت بازیابی نیرویی و شکلی نمونه‌های چاپ شده، نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل 10 قابل مشاهده است، متغیرها تأثیر متفاوتی بر روی میزان بازیابی نیروی و بازیابی شکلی دارند. با افزایش میزان پرشدگی نمونه مقدار بازیابی نیرویی کاهش یافته و علت آن را می‌توان به افزایش نیروی اولیه ایجاد تغییر شکل موقت دانست. علت افزایش نیرو نیز ثابت بودن میزان کرنش وارده بوده که این میزان کرنش منجر به افزایش تنش ایجاد شده و وارد شدن نمونه به ناحیه پلاستیک شده و نمونه توانایی

تثبیت در نمونه‌های چاپ شده و CM به ترتیب برابر با 100 و 99/89 درصد می‌باشد.

نمودار درصد بازیابی نیرویی برحسب دما در شکل 12 آورده شده است. اطلاعات قابل استخراج از این نمودار، دمای شروع بازیابی و همچنین دمای مربوط به بیش‌ترین مقدار درصد بازیابی خواهد بود. چون سرعت گرمایش مرحله بازیابی برای تمام نمونه‌ها یکسان است، می‌توان سرعت بازیابی را معادل این دانست که هرچه قطعه در دمای پایین‌تر به بیش‌ترین مقدار بازیابی نیرویی برسد دارای سرعت بازیابی بیش‌تری خواهد بود؛ بنابراین مقدار دمایی که قطعات به بیش‌ترین درصد بازیابی نیرو می‌رسند بیانگر سرعت بازیابی قطعات می‌باشد که نتایج حاصل در شکل 13 آورده شده است.

طبق نتایج ارائه‌شده در شکل 12 نمونه‌های چاپ شده رفتار متفاوتی از خود نشان داده که نشان از قابلیت فرایند FDM در ساخت نمونه‌هایی با رفتارهای متفاوت بوده که می‌توان با تغییر دو متغیر درصد پرشدگی و زاویه چاپ به‌تنهایی و ترکیب این دو نمونه‌هایی با خواص دلخواه ایجاد کرد.

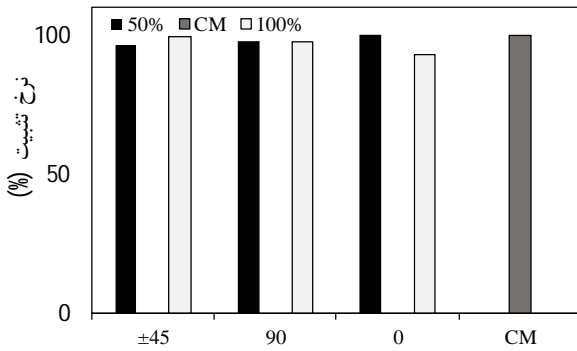


Fig. 11 Shape fixity ratio of all components

شکل 11 میزان درصد نسبت تثبیت تمامی قطعات

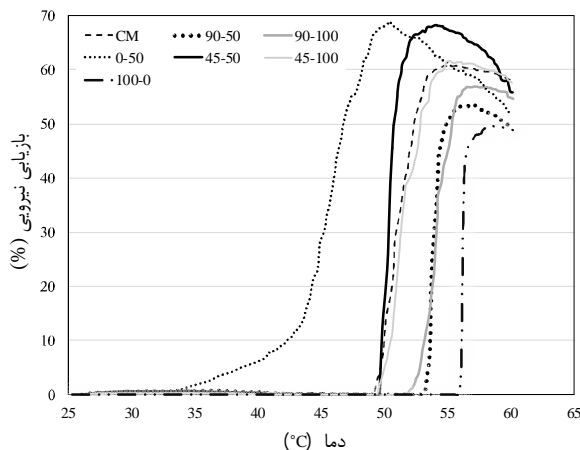


Fig. 12 Graph of force recovery percentage in terms of temperature changes

شکل 12 نمودار درصد بازیابی نیرویی برحسب تغییرات دما

جدول 3 نتایج حاصل از آزمون بازیابی شکلی برای تغییر شکل ثابت 8 میلی‌متر

Table 3 Shape recovery test results in an equal deflection of 8 mm

نسبت بازیابی شکلی (%)	جابجایی بازیابی شده (mm)	درصد پرشدگی	زاویه چاپ
68/7	5/5	50	±45
83/7	6/7	50	90
86/3	6/9	50	0
73/8	5/9	100	±45
77/5	6/2	100	90
81/2	6/5	100	0
95	7/6	قالب‌گیری فشاری	

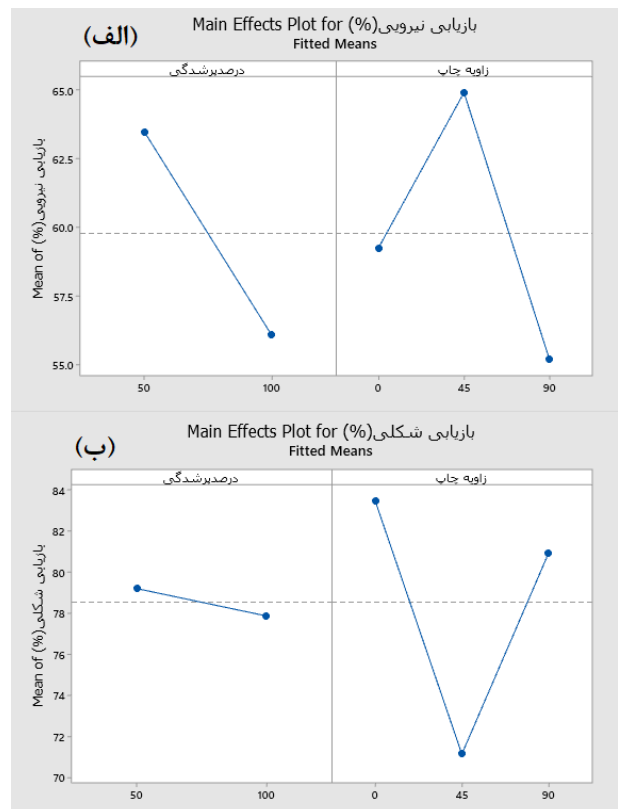


Fig. 10 The effect of variables on the results of a) Force recovery b) Shape recovery

شکل 10 میزان تأثیر متغیرها بر روی نتایج الف) بازیابی نیرویی ب) بازیابی شکلی

یکی دیگر از متغیرهای مؤثر در رفتار حافظه شکلی میزان تثبیت شکل موقت است. برای اندازه‌گیری این متغیر بعد از اعمال شکل موقت در مرحله اول و فرایند خنک‌کاری، نمونه زمانی که در دمای محیط می‌گیرد تغییر شکل اعمالی را در خود حفظ می‌کند. در این مرحله میزان تثبیت با اندازه‌گیری میزان تغییر شکل باقی‌مانده و با نسبت این اندازه به میزان تغییر شکل اعمالی، به دست می‌آید که نتایج آن در شکل 11 گزارش شده است. طبق نتایج بدست آمده نرخ تثبیت کلیه نمونه‌ها بیش از 90 درصد بوده که نشان‌دهنده تأثیر پایین فرایند و متغیرهای آن بر میزان نرخ تثبیت نمونه‌ها می‌باشد. بیشترین میزان نرخ



افزایش دمای بیشینه بازیابی می‌شود؛ علت این امر را می‌توان انتقال حرارت پایین‌تر در نمونه چگال‌تر دانست بدین‌صورت که در نمونه با درصد پرشدگی 50 درصد در هنگام چاپ ماده کمتری به‌کاررفته است و حرارت در فضاهای خالی موجود نفوذ کرده است؛ بنابراین انتقال حرارتی به صورت یکنواخت‌تر و سریع‌تر در نمونه رخ داده و متناسب با آن شروع بازیابی و دمای بیشینه بازیابی در دماهای پایین‌تر رخ می‌دهد [25].

## 5- نتیجه‌گیری

به‌طور کلی اگر عملکرد دو روش ساخت قطعات بر روی خواص حافظه شکلی بررسی شود، نتایج زیر حاصل می‌شود:

- نمونه چاپ شده 0-50 با 68/9 درصد بیش‌ترین درصد بازیابی نیرویی را در بین کل قطعات دارد درحالی‌که این مقدار برای نمونه CM 60/8 درصد بود. اگر مقدار بازیابی به چگالی ماده را معیاری جهت بررسی رفتار حافظه شکلی بدانیم، برتری قابل‌توجه عملکرد این قطعه نسبت به قالب‌گیری فشاری و قطعات با 100 درصد پرشدگی مشهود است.

- بیش‌ترین مقدار بازیابی شکلی برای نمونه CM با مقدار 95 درصد است درحالی‌که بیش‌ترین بازیابی شکلی نمونه چاپ شده برای قطعه 0-50 مقدار 86/3 بوده است. همچنین این نتایج حاکی از این است که PLA از خواص حافظه شکلی بالایی برخوردار است.

- نرخ تثبیت نمونه‌ها در هر دو فرایند ساخت بیش از 90 درصد بوده و بیش‌ترین میزان تثبیت برای نمونه 0-50 با 100 درصد تثبیت است.

- با توجه به نمودار دما-درصد بازیابی نیرویی و بررسی سرعت بازیابی با استفاده از دمای بیشینه بازیابی، حداکثر سرعت بازیابی کل قطعات متعلق به نمونه چاپی 0-50 می‌باشد.

- چگالی بالا و عدم وجود تخلخل قطعات تولیدی به روش قالب‌گیری فشاری، منجر به افزایش نیروی اولیه تغییر شکل موقت و متناسب با آن افزایش نیروی بازیابی می‌شود.

- درنهایت با توجه به نتایج بدست آمده و بازه‌ی گسترده‌ای از میزان بازیابی نیرویی، شکلی و نیروی بازیابی نمونه‌های چاپ شده توسط فرایند لایه نشانی مذاب نشان از قابلیت بالای این فرایند و توانایی رقابت آن با سایر روش‌های ساخت می‌باشد.

## 6- مراجع

- [1] Lendlein, Andreas, and Steffen Kelch. "Shape memory polymers." *Angewandte Chemie International Edition* 41.12 (2002): 2034-2057.

کمترین و بیشترین دمای بیشینه بازیابی نمونه‌های چاپ شده به ترتیب برابر با 50/3 مربوط به نمونه 0-50 و 55/6 مربوط به نمونه 0-100 می‌باشد. این مقدار برای نمونه CM برابر 48/9 درجه می‌باشد (شکل 13).

شکل 14 تحلیل متغیرهای مؤثر بر دمای بیشینه بازیابی را نشان می‌دهد.

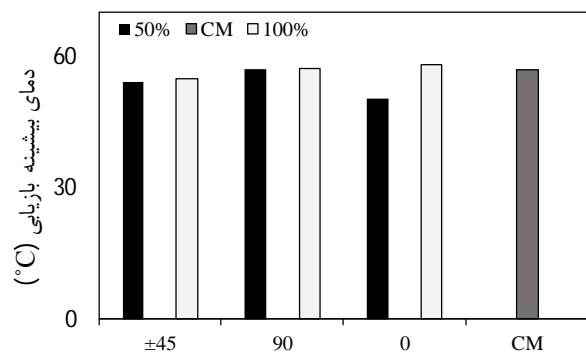


Fig. 13 Maximum recovery temperature

شکل 13 دمای بیشینه بازیابی

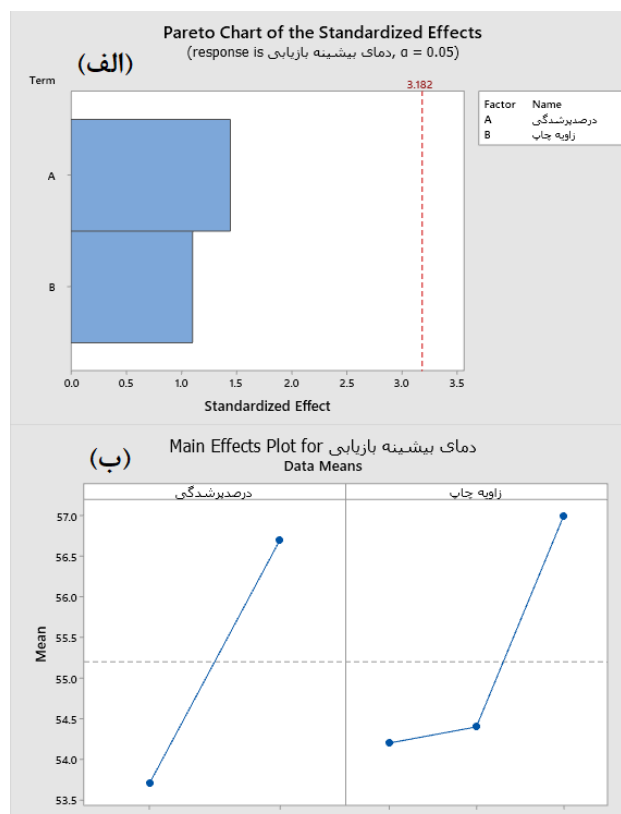


Fig. 14 The effect of variables on the maximum recovery temperature

شکل 14 میزان تأثیر متغیرها بر روی دمای بیشینه بازیابی (الف) نمودار پارتو (ب) نمودار اثر اصلی

طبق تحلیل ارائه شده افزایش درصد پرشدگی نمونه موجب

- plastic film & sheeting* 19.2 (2003): 123-135.
- [14] Yang, Wen Guang, et al. "Advanced shape memory technology to reshape product design, manufacturing and recycling." *Polymers* 6.8 (2014): 2287-2308.
- [15] Lim, L-T., Rafael Auras, and Maria Rubino. "Processing technologies for poly (lactic acid)." *Progress in polymer science* 33.8 (2008): 820-852
- [16] Sobota, Michał, et al. "Crystallinity as a tunable switch of poly (L-lactide) shape memory effects." *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 66 (2017): 144-151.
- [17] Wu, Zichao, et al. "Radial Compressive Property and the Proof-of-Concept Study for Realizing Self-expansion of 3D Printing Polylactic Acid Vascular Stents with Negative Poisson's Ratio Structure." *Materials* 11.8 (2018): 1357.
- [18] Siah Sarani, A., A. H. Behraves, and M. Barmouz. "Compressive shape memory behavior of spring-shaped polylactic acid alloy type." *Journal of Applied Polymer Science* 134.30 (2017): 45115.
- [19] Barmouz, Mohsen, and Amir Hossein Behraves. "Shape memory behaviors in cylindrical shell PLA/TPU-cellulose nanofiber bio-nanocomposites: Analytical and experimental assessment." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 101 (2017): 160-172.
- [20] Villacres, Jorge Fernando. "Additive Manufacturing of Shape Memory Polymers: Effects of Print Orientation and Infill Percentage on Mechanical and Shape Memory Recovery Properties." (2017).
- [21] Roudbarian, Nima, et al. "An experimental investigation on structural design of shape memory polymers." *Smart Materials and Structures* 28.9 (2019): 095017.
- [22] ASTM, Standard. "Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. ASTM D790." *Annual book of ASTM Standards* (1997).
- [23] Raasch, Jonathan, et al. "Characterization of polyurethane shape memory polymer processed by material extrusion additive manufacturing." *Additive Manufacturing* 8 (2015): 132-141.
- [24] Wu, Wenzheng, et al. "Influence of layer thickness, raster angle, deformation temperature and recovery temperature on the shape-memory effect of 3D-printed polylactic acid samples." *Materials* 10.8 (2017): 970.
- [25] Villacres, Jorge Fernando. "Additive Manufacturing of Shape Memory Polymers: Effects of Print Orientation and Infill Percentage on Mechanical and Shape Memory Recovery Properties." (2017).
- [2] Wischke, Christian, Axel T. Neffe, and Andreas Lendlein. "Controlled drug release from biodegradable shape-memory polymers." *Shape-Memory Polymers*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2009. 177-205.
- [3] Roudbarian, Nima, et al. "An experimental investigation on structural design of shape memory polymers." *Smart Materials and Structures* 28.9 (2019): 095017.
- [4] Wu J, Yuan C, Ding Z, Isakov M, Mao Y, Wang T, et al. Multi-shape active composites by 3D printing of digital shape memory polymers. 2016;6:24224.
- [5] Lee, Amelia Yilin, Jia An, and Chee Kai Chua. "Two-way 4D printing: A review on the reversibility of 3D-printed shape memory materials." *Engineering* 3.5 (2017): 663-674
- [6] Zhu, Dingchun, et al. "Thermal and mechanical properties of polyamide 12/graphene nanoplatelets nanocomposites and parts fabricated by fused deposition modeling." *Journal of Applied Polymer Science* 134.39 (2017): 45332.
- [7] Sodeifian, Gholamhossein, Saghar Ghaseminejad, and Ali Akbar Yousefi. "Preparation of polypropylene/short glass fiber composite as Fused Deposition Modeling (FDM) filament." *Results in Physics* 12 (2019): 205-222
- [8] Tekinalp, Halil L., et al. "Highly oriented carbon fiber-polymer composites via additive manufacturing." *Composites Science and Technology* 105 (2014): 144-150.
- [9] Monzón, M. D., et al. "4D printing: processability and measurement of recovery force in shape memory polymers." *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 89.5-8 (2017): 1827-1836.
- [10] Amiruddin, Hilmi, Mohd Fadzli Bin Abdollah, and Norjannatul Ainah Norashid. "Comparative study of the tribological behaviour of 3D-printed and moulded ABS under lubricated condition." *Materials Research Express* 6.8 (2019): 085328.
- [11] Zhao, Zhiyang, et al. "Three-dimensional printed shape memory objects based on an olefin ionomer of zinc-neutralized poly (ethylene-co-methacrylic acid)." *ACS applied materials & interfaces* 9.32 (2017): 27239-27249.
- [12] Datta, Rathin, and Michael Henry. "Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies—a review." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology* 81.7 (2006): 1119-1129.
- [13] Auras, Rafael A., et al. "Mechanical, physical, and barrier properties of poly (lactide) films." *Journal of*