



RADA NAUKOWA
DYSCYPLINY INŻYNIERIA MECHANICZNA

ROZPRAWA DOKTORSKA

**w formie zbioru opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów
naukowych w dyscyplinie inżynieria mechaniczna**

mgr inż. Marcin Piotr Głowacki

**Ocena wpływu oddziaływania czynników środowiskowych na
strukturę i właściwości mechaniczne elementów z tworzyw
polimerowych wytwarzanych technikami przyrostowymi**

*Evaluation of the influence of environmental factors on the structure and
mechanical properties of polymeric parts produced by incremental techniques*

DZIEDZINA: Nauki inżynieryjno-techniczne

DYSCYPLINA: Inżynieria Mechaniczna

PROMOTOR

DR HAB. INŻ. ADAM MAZURKIEWICZ

POLITECHNIKA BYDGOSKA IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH

PROMOTOR POMOCNICZY

DR INŻ. KATARZYNA SKÓRCZEWSKA

POLITECHNIKA BYDGOSKA IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH

Bydgoszcz, 2024

Podziękowania

Niniejszą pracę pragnę zadedykować moim wspaniałym Rodzicom, **Marii i Zygmuntowi Głowackim**, których nieocenione wsparcie umożliwiło mi zdobycie wykształcenia i realizację moich marzeń. Ich niezachwiana wiara we mnie zawsze przewyższała moją własną. Szczególnie pragnę uczcić pamięć mojej **Mamy**, której strata na końcowych etapach pracy doktorskiej była dla mnie ogromnym ciosem. Pomimo tego bolesnego doświadczenia, zdołałem ukończyć tę pracę, mając w sercu **Jej** nieustającą miłość i inspirację.

Serdeczne podziękowania kieruję do moich promotorów
Pana Promotora **dr hab. inż. Adama Mazurkiewicza**
Pani Promotor Pomocniczej **dr. inż. Katarzyny Skórczewskiej**
za cenne uwagi, poświęcony czas oraz ogromną cierpliwość do moich pomysłów,
które zmieniały się szybciej niż pogoda.
Dziękuję również Współautorom publikacji
oraz pracownikom Zakładu Technologii Polimerów i Powłok Ochronnych
i pracownikom Katedry Podstaw Konstrukcji Maszyn i Inżynierii Biomedycznej za
współpracę i stworzenie przyjaznych warunków do realizacji badań.

SPIS TREŚCI

1. Wykaz skrótów i oznaczeń	6
2. Wstęp	7
2.1. Druk 3D	7
2.2. Opis procesu.....	7
2.3. Technologie druku 3D	9
2.3.1. Formowanie stopionego materiału (FDM)	9
2.3.2. Stereolitografia (SLA)	10
2.3.3. Selektywne spiekanie laserem (SLS)	11
2.4. Wady i zalety druku 3D przy wykorzystaniu metody FDM.....	11
2.5. Zastosowania wydruków 3D.....	12
2.6. Wpływ czynników środowiskowych na elementy formowane metoda druku 3D.....	12
3. Hipoteza, cele badawcze	17
4. Artykuły naukowe stanowiące cykl publikacji rozprawy	18
5. Uzasadnienie spójności tematycznej cyklu publikacji rozprawy.....	19
6. Metodyka badań.....	23
6.1. Materiały oraz parametry procesu drukowania.....	23
6.2. Metodyka testów środowiskowych.....	25
6.2.1. Testy szokowe	25
6.2.2. Ekspozycja na olej mineralny.....	25
6.3. Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu.....	25
6.4. Badanie niskocyklowej wytrzymałości zmęczeniowej przy rozciąganiu	25
6.5. Badanie udarności.....	26
6.6. Badanie Skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM)	26
6.7. Badania Mikrotomografem komputerowym (MicroCT).....	26
6.8. Analiza termograwimetryczna (TG).....	26
6.9. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR).....	27
6.10. Analiza statystyczna.....	27
7. Wyniki badań składających się na rozprawę doktorską	27
7.1. Badania wstępne	27
7.2. Badania wytrzymałościowe	27
7.2.1. Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu	27
7.3.2. Badanie niskocyklowej wytrzymałości zmęczeniowej przy rozciąganiu.....	33

7.3.3. Wynik badań próby udarowości.....	40
7.4. Ocena struktury poprzez wykorzystanie Skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM).....	42
7.5. Ocena zmian w porowatości poprzez wykorzystanie Mikrotomografu Komputerowego (MicroCT).....	48
7.6. Ocena wpływu czynników środowiskowych na charakterystykę mechaniczną w próbach zmęczeniowych oraz właściwości i strukturę materiałów	48
7.6.1. Badania Termograwimetryczne (TG).....	49
7.6.2. Badania metodą spektroskopii w podczerwieni (FTIR)	56
8. Podsumowanie	60
9. Literatura.....	63
10. Streszczenie	68
11. Abstrakt.....	69
12. Dorobek naukowy autora rozprawy.....	70
12.1. Publikacje naukowe	70
12.2. Rozdziały w monografiach naukowych.....	70
12.3. Patenty, zgłoszenia patentowe	71
13. Załączniki.....	72
13.1. Oświadczenie Autora rozprawy doktorskiej.....	72
13.2. Oświadczenia Współautorów artykułów naukowych.....	77
13.3. Kopie artykułów naukowych stanowiących monotematyczny cykl publikacji.....	90

1. Wykaz skrótów i oznaczeń

ABS - Terpolimer akrylonitrylo-butadieno-styrenowy (Acrylonitrile Butadiene Styrene)

AM - Produkcja addytywna (Additive Manufacturing)

ASA - Akrylonitryl-styren-akrylan (Acrylonitrile Styrene Acrylate)

CT - Mikrotomografia komputerowa (Computed Microtomography)

DMA - Dynamiczna analiza mechaniczna (Dynamic Mechanical Analysis)

FDM - Modelowanie metodą osadzania topionego (Fused Deposition Modeling)

HIPS - Polistyren wysokoudarowy (High-Impact Polystyrene)

PA - Poliamid (Polyamide)

PCL - Polikaprolakton (Polycaprolactone)

PDMS - Poli(dimetylosiloksan) (Polydimethylsiloxane)

PETG - Glikol poli(tereftalanu etylenu) (Polyethylene Terephthalate Glycol)

PLA - Kwas polimlekowy (Poly Lactic Acid)

PMMA - Polimetakrylan metylu (Poly(methyl methacrylate))

SEM - Skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. *Scanning Electron Microscopy*)

TG - Analiza termogravimetryczna (ang. Thermogravimetric Analysis)

TPE - Termoplastyczny elastomer poliestrowy (Thermoplastic Elastomer)

TPU - Termoplastyczny poliuretan (Thermoplastic Polyurethane)

UV - Ultrafiolet (Ultraviolet)

RP - Szybkie prototypowanie (Rapid Prototyping)

CAD - Projektowanie wspomagane komputerowo (Computer Aided Design)

FDM - Formowanie stopionego materiału (Fused deposition modeling)

STL - Standardowy język teselacji (Standard Tessellation Language)

1. Wstęp

1.1. Druk 3D

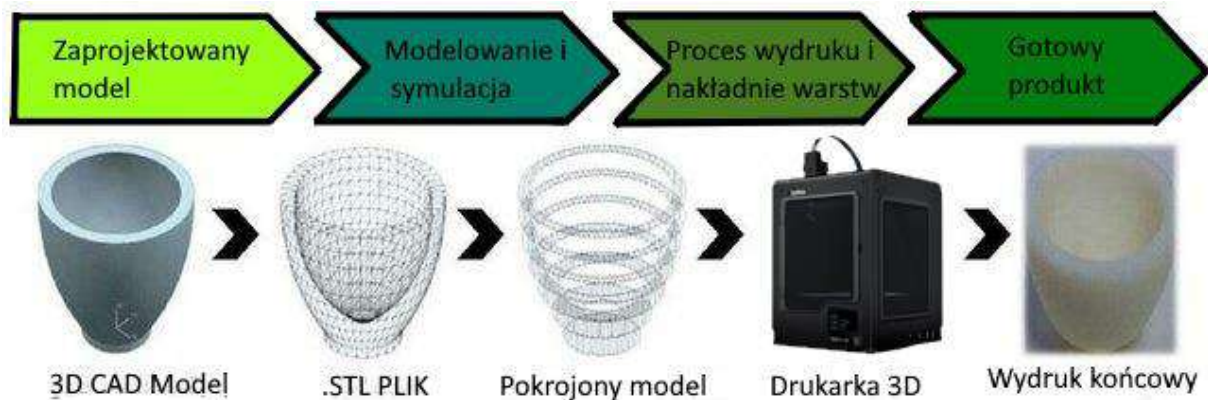
Metoda szybkiego prototypowania (RP, ang. Rapid Prototyping) znana jest od lat osiemdziesiątych dwudziestego wieku, wtedy właśnie zaproponowano nowy sposób wytwarzania przemysłowego, który tradycyjnie był wytwarzaniem subtraktywnym, zwanym także wytwarzaniem addytywnym. Zgodnie z nią obiekty 3D są wytwarzane poprzez nanoszenie warstwowo materiału. Taki sposób wytwarzania został następnie nazwany drukowaniem 3D w odniesieniu do podobnej technologii stosowanej w drukarkach atramentowych [1]. Głównym powodem wynalezienia tej metody była potrzeba opracowania metody umożliwiającej szybko i tanie wytworzenie rzeczywistego odwzorowania modelu 3D, często projektowanego wirtualnie np. w oprogramowaniu CAD (Computer Aided Design). Wraz z upływem lat, druk 3D zyskał na popularności i przestał być wykorzystywany jedynie w przemyśle, ale coraz częściej stosowany jest w warunkach domowych użytkowników detalicznych [2]. Rozpowszechnienie druku 3D jest możliwe, dzięki niskim kosztom oraz powszechnemu wykorzystaniu elementów wydrukowanych w technologii 3D do budowy drukarek i komponentów elektronicznych. Aby maszynę uznać za drukarkę trzy wymiarową musi posiadać 3 cechy: możliwość poruszania w 3 osiach, produkcję addytywną i konstrukcję opartą na warstwach. Drukarka 3D budując model nanosząc powierzchniowo jedną cienką warstwę na drugą na stole roboczym. Zamiast odczytywać części jako całość, drukarka 3D interpretuje je jako dwuwymiarowe oddzielne warstwy [3].

Z biegiem lat techniki RP przestały służyć wyłącznie do wytwarzania prototypów. Popularyzację druku 3D zaczęto wykorzystywać do wytwarzania gotowych produktów, głównie w produkcji małoseryjnej, co dla innych technologii jest nieuzasadnione ze względów, ekonomicznych lub jest niemożliwe ze względu na skomplikowanie detalu. Jednakże produkcja z wykorzystaniem RP dla produkcji wieloseryjnej i masowej jest bardzo kosztowna, ze względu na wysoki koszt materiału oraz długi czas druku [4]. Jednak obecne trendy wskazują na wzrost zapotrzebowania na coraz to szybciej drukujące drukarki, umożliwiające jednocześnie wydruki przy użyciu kilku materiałów. Wprowadzenie coraz bardziej innowacyjnych materiałów o ulepszonych właściwościach, takich jak przewodność elektryczna i biokompatybilność, jest kluczowe w produkcji implantów biomedycznych, materiałów kompozytowych o niskiej wadze oraz nanomateriałów. Rozwój materiałów grupy inteligentnych, czyli materiałów które mogą reagować na zmiany w otoczeniu, takie jak temperatura, wilgotność czy światło, jest niezwykle istotny. Materiały te charakteryzują się unikalnymi właściwościami, takimi jak pamięć kształtu, samoregeneracja czy samooczyszczenie, co pozwala na ich szerokie zastosowanie w czujnikach, urządzeniach, biomedycznych bądź siłownikach. Mogą one znaleźć swoje zastosowanie w biomedycynie oraz w małych urządzeniach elektromechanicznych, wykorzystując takie stopy jak nikiel czy tytan [5,6]. W ostatniej dekadzie obserwuje się stały wzrost inwestycji w zaawansowane przetwarzanie materiałów, co jest związane ze wzrostem nacisku na rozwój procesów produkcyjnych. Tempo wzrostu inwestycji wynosi około 10-15% rocznie [7].

1.2. Opis procesu

Proces związany z tworzeniem modelu do wydruku 3D jest skomplikowany i wymaga precyzyjnego podejścia. Na etapie projektowania niezbędne jest wyeksportowanie modelu CAD do formatu .stl (Standard Tessellation Language). Ten format służy do odwzorowania modelu z wykorzystaniem metody elementów skończonych. Wynikiem konwersji są powierzchnie podzielone na wybrane elementy skończone w kształcie trójkątów.

Do konwersji pliku do formatu stl, niezbędne jest podanie parametrów siatki, które obejmują odchylenie katowe czy dokładność. Są to decydujące parametry, które mogą wpłynąć na jakość wydruku, która też zależy od rozdzielczości pracy danej maszyny drukującej. Następnie plik jest przesyłany do odpowiedniego programu, zazwyczaj udostępnionego przez producenta danego modelu drukarki. W danym programie możliwe jest sprawdzenie siatki, czy nie utworzyły się szczeliny lub obszary nieciągłości, ponieważ tego typu wady mogą skutkować pogorszeniem jakości lub niepowodzeniem wydruku [8]. Istotnym aspektem w przygotowaniu modelu do druku jest usytuowanie modelu na platformie roboczej. Dzięki poprawnemu ułożeniu modelu możemy uzyskać lepszą jakość wydruku, skrócić czas druku, ograniczyć zużycie materiału poprzez ustawienie modelu tak, żeby wydruk nie wymagał podpór. Można również uzyskać lepsze właściwości mechaniczne, gdy model jest drukowany w kierunku działania obciążenia. Cały proces od przygotowania modelu do finalnego wydruku został przedstawiony na rysunku 1.



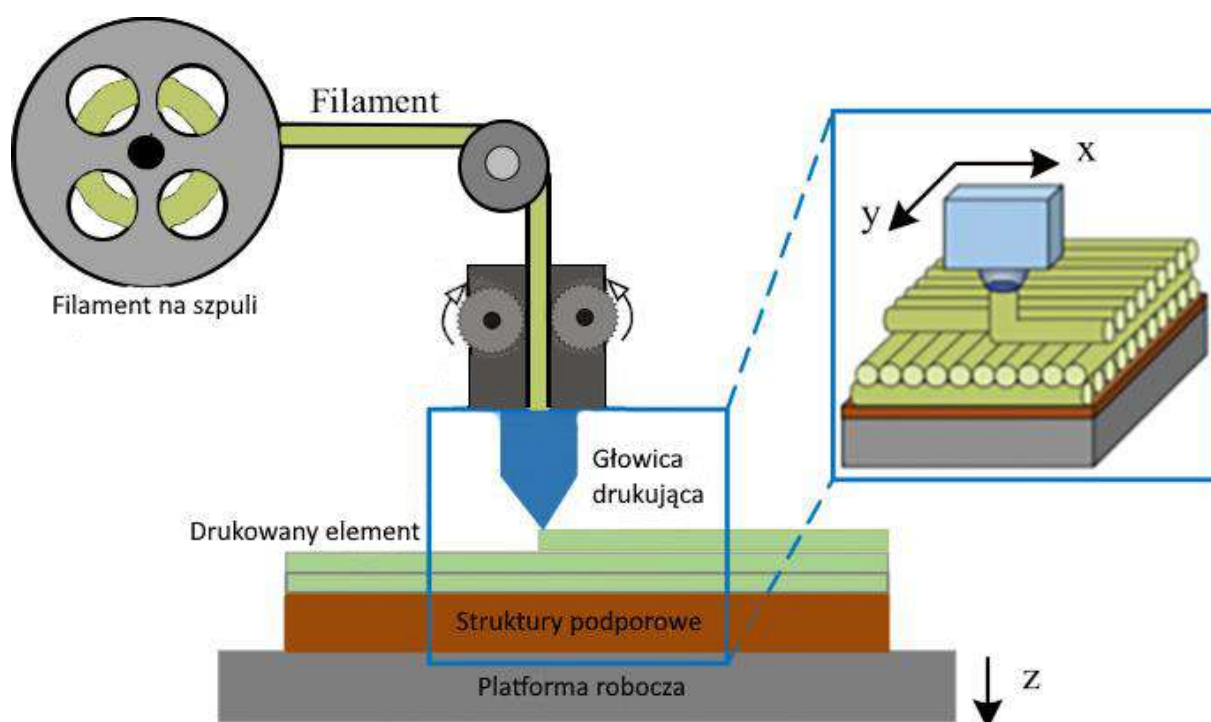
Rys. 1. Proces od wygenerowania modelu do finalnego wydruku.

2.3 Technologie druku 3D

2.3.1 Formowanie stopionego materiału (FDM)

Jest to jedna z najstarszych i najbardziej rozpowszechnionych technologii przyrostowych na świecie. W przeciwieństwie do tradycyjnych (ubytkowych) wykorzystywanych metod wytwarzania polega ona na warstwowym utworzeniu obiektu 3D. Nazwa Fused Deposition Modeling (FDM) została zastrzeżona przez firmę Stratasys, co przyczyniło się do konieczności zmiany określenia danej technologii przez innych producentów w celu uniknięcia sporów dotyczących praw autorskich. Dlatego też nazwano tą metodę przyrostowego, wytwarzania jako FFF (Fused Filament Fabrication) [9]. Sama technologia, w przeciwieństwie do innych, nie wymaga skomplikowanych zabiegów związanych z przechowywaniem materiału roboczego, jak w przypadku proszków, żywicy czy fotonopolimerów. Nie wymaga specjalistycznego sprzętu wykorzystywanego do obrabiania stworzonej części po wydruku. Wszystkie te czynniki doprowadziły do tego, że zalicza się ona do najbardziej popularnych technik druku 3D, która stosowana jest również przez hobbystów.

Budowanie modelu rozpoczyna się od najniższej warstwy przylegającej do platformy, przy czym każda nowo uformowana warstwa jest podłożem dla najniższej warstwy. W czasie ekstruzji dysza drukarki jest w sposób ciągły pozycjonowana w przestrzeni roboczej drukarki. Proces przyrostu warstwowego wydruku jest realizowany poprzez synchronizację ekstruzji materiału z precyzyjnym ruchem głowicy drukującej, co umożliwia nakładanie kolejnych warstw. Dzięki takiemu podejściu praktycznie cały filament wprowadzony do procesu składa się na wytworzony wydruk, ograniczającym tym samym odpad do minimum [10,11]. Schemat wydruku metodą FFF został przedstawiony na rysunku 2.



Rys. 2. Rysunek poglądowy technologii FFF.

Materiał, który jest używany w druku FDM, określa się mianem filamentu, a jest on formowany w procesie wytłaczania tworzyw termoplastycznych. Na rynku obecnie jest duża ilość producentów, którzy dystrybuują różne materiały polimerowe zróżnicowane pod względem właściwości nawinięte na szpuli w przypadku urządzeń do wytwarzania elementów małogabarytowych. Filament może mieć różny kształt przekroju oraz średnicę. Przekrój ten stanowi zazwyczaj koło, a filament nawinięty przyjmuje postać żyłki o średnicach 3 mm, 2,85 mm, a także 1,75 mm, który jest tym najczęściej wykorzystywanym w druku 3D. Do produkcji elementów wielkogabarytowych stosuje się filament o średnicy 5 mm, dostępny w formie prętów [12].

Możliwa jest zmiana szeregu parametrów nastawnych wykorzystywanych w druku 3D i zależnych od wykorzystywanego materiału i producenta [13,14]. Do najistotniejszych należą m.in.:

- Temperatury robocze (komory, stołu oraz głowicy),
- Orientacja modelu w przestrzeni roboczej drukarki,
- Rozmiar modelu (możliwość skalowania wymiarów),
- Rodzaj i obecność suportu (podpór),
- Gęstość oraz sposób wypełnienia,
- Prędkość wydruku.

2.3.2. Stereolitografia (SLA)

Pierwsze prace związane z technologią stereolitograficzną pojawiły się w latach siedemdziesiątych XX wieku [15]. Technika ta pozwala na wytwarzanie elementów duroplastycznych, poprzez wykorzystanie reakcji fotopolimeryzacji ciekłej żywicy, wywołanej światłem. Dzięki tej technologii obiekty 3D są tworzone warstwa po warstwie za pomocą światłoczułych materiałów, które są utwardzane promieniowaniem ultrafioletowym (UV). Przy użyciu tej technologii możliwe jest tworzenie elementów o bardzo złożonej strukturze wewnętrznej. Do tej pory stereolitografia osiągnęła znaczny postęp i opracowano wiele wariantów podejść do systemów stereolitograficznych [16]. Zasadniczo można tą technikę podzielić na cztery generacje, poczynając od pierwszej, która budowała obiekty 3D poprzez skanowanie wiązki laserowej nad płynnymi materiałami, druga umożliwiała utwardzanie każdej warstwy jednocześnie przy użyciu technologii masek fotograficznych. Trzecia opracowana w 2015 roku opierała się na wykorzystaniu półprzezroczystej membrany, pozwalając tym samym utwardzać w sposób ciągły płynną żywicę za pomocą światła UV, umożliwiając wydruk z większą prędkością. Ostatnia dotyczy opracowania systemów stereolitograficznych, pozwalających na wydruk kolorowy oraz utwardzanie żywicy termicznie [13].

Maszyna, którą wykorzystuje się do wytwarzania elementów metodą SLA, składa się ze stołu roboczego, który jest umieszczony na tłoku, zasobnika z żywicą, źródła światła UV oraz optycznego elementu, który jest odpowiedzialny za nakierowanie światła. Druk rozpoczyna się od naświetlenia pierwszej warstwy, która jest przytwierdzona do stołu roboczego drukarki. Platforma wraz z podnoszeniem na wysokość kolejnej warstwy umożliwia naświetlanie kolejnej porcji żywicy, a dany proces jest powtarzany, aż do momentu osiągnięcia pełnego obiektu trójwymiarowego. W danej technologii zarówno jak w innych, dokładność zależy od ustalenia parametrów, które należą do zmiennych, a są to: średnica wiązki lasera, parametry procesowe w tym rodzaj wykorzystywanej żywicy oraz dokładność utworzonego pliku STL. Koniecznym jest również ustalenie parametrów nastawnych, które są związane z prędkością ruchu lasera oraz jego mocą [17].

Do technologii pokrewnych SLA, zaliczyć można DLP (Digital Light Processing), gdzie żywicę zamiast wiązką lasera utwardza się przy pomocy światła emitowanego przez projektor, który jest zamontowany pod pojemnikiem z żywicą i w związku z tym cała warstwa jest utwardzana jednocześnie. Drugą zbliżoną metodą jest PolyJet (MultiJet Printing), a proces jest zbliżony do tradycyjnego drukowania atramentowego, ponieważ głowica przesuwa się w osi X nad stołem roboczym natryskując żywicę światło utwardzalną, która jest równocześnie utwardzana jest światłem UV [18].

2.3.3 Selektywne spiekanie laserem (SLS)

Metoda SLS jest to bardzo popularną techniką przyrostową, wykorzystującą materiał wsadowy w formie proszków polimerowych. Cechuje się ona bardzo wysoką dokładnością. Polega na spiekaniu cienkich warstw sproszkowanego materiału rozłożonego na platformie stołu drukującego przy użyciu lasera służącego do spiekania warstw proszku o grubości od 20 do 100 mikronów. Warstwa jest rozprowadzana za pomocą walca. W ten sposób przygotowana warstwa zostaje nadtapiana wiązką lasera zgodnie z wcześniej przygotowanym modelem CAD. W momencie spiekania kolejnych warstw materiału, zostaje nadtopiona warstwa także poprzednia, co efektywnie wpływa na ich łączenie, dzięki temu wydrukowane elementy cechują się bardzo dobrą adhezją międzywarstwową [18].

Jedną z kluczowych zalet technologii SLS jest brak struktur podporowych, które bywają potrzebne w poprzednio omawianych technikach, a obecność podpór wiąże się zazwyczaj z niższą wydajnością produkcyjną i wyższymi kosztami. W tej technice to proszek nienaświetlony wiązką lasera działa jako podpora. Kolejną ogromną zaletą jest porowatość struktury, przez co wykonany element cechuje się o wiele niższą gęstością, przy niewielkim obniżeniu właściwości mechanicznych, co wyróżnia metodę względem elementów wytworzonych przez odlewanie i obróbkę skrawaniem. Wadą danej technologii jest szybkie chłodzenie drukowanych części, co powoduje deformację, kurczenie się i wypaczanie, lecz pozwala dzięki temu na szybsze zdjęcie wykonanego elementu z platformy roboczej [19].

2.4. Wady i zalety druku 3D przy wykorzystaniu metody FDM

Wybrana jako temat pracy technologia wytwórcza posiada zarówno wady jak i zalety, najważniejsze z nich zostały przedstawione poniżej:

Tabela 1. Wady i zalety druku 3D

Zalety	Opis
Niski koszt urządzenia.	Drukarki 3D działające w technologii FDM są dostępne cenowo.
Szeroki wybór materiałów o różnorodnej charakterystyce właściwości.	Technologia FDM umożliwia druk z wykorzystaniem szerokiej gamy materiałów..
Łatwość użycia.	Oprogramowanie posiada domyślne parametry wydruku dla materiałów.
Możliwość tworzenia dużej gamy.	Przy użyciu podpór (suportów) możliwe jest wydrukowanie nawet bardzo złożonych konstrukcji.
Niski koszt wydruku.	W przypadku druku małoseryjnego, koszt wydruku jest stosunkowo niewielki.
Wysoka jakość prototypów.	Możliwość wytworzenia funkcjonalnych i wysokojakościowych prototypów.
Szybkość tworzenia prototypów.	Dostępne są obecnie urządzenia umożliwiające wydruk z prędkością 20000 mm/s ² .
Tworzenie modeli poglądowych.	Możliwy jest wydruk zaprojektowanego modelu w celu poglądowym.
Możliwość wydruku modelu wielokolorowego.	Obecnie drukarki 3D posiadają już moduły umożliwiające wymianę koloru filamentu w obrębie jednego materiału.

Wady	
Brak możliwości wieloseryjnych wydruków.	obecnie technologia nie nadaje się do wydruku wieloseryjnego.
Widoczna chropowatość powierzchni modelu.	W zależności od drukarki, modele mogą posiadać małe nierówności na powierzchni, które mogą być związane z niską rozdzielczością drukarki.
Ryzyko tworzenia słabych modeli.	Przy złym dobraniu parametrów, takich jak niski stopień wypełnienia, model może być słaby i podatny na zniszczenie..
Problem z zespoleniem warstw ze sobą.	Przez to że nakładana jest warstwa jedna na drugą, możliwe jest słabe zespolenie ze sobą warstw przy nieodpowiednio dobranych parametrach procesy drukowania.
Konieczność poprawnej regulacji stołu roboczego..	Koniecznym jest wyregulowanie stołu, by warstwy mogły poprawnie być nakładane.
Ograniczenia kolorystyczne	Większość drukarek umożliwia wydruk tylko w jednym kolorze.
Potrzeba dobrej regulacji temperatury.	Głowica drukująca musi mieć dobrane odpowiednie parametry względem zastosowanego materiału.
Konieczność zamkniętej obudowy..	W celu ograniczenia utraty ciepła podczas druku. W przypadku niektórych materiałów niezbędne jest korzystanie z drukarki zabudowanej.
Potrzeba ciągłego dostarczania filamentu.	Konieczność dostarczania do ekstrudera i głowicy drukującej materiału w sposób bezproblemowy, ciągły i nieprzerwany.

2.5. Zastosowania wydruków 3D

Druk 3D jest powszechnie stosowany nie tylko do tworzenia prototypów, ale również do wytwarzania części zamiennych czy pierwotnych. Technologia ta znalazła szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach [20,21], takich jak:

- edukacja - druk modeli edukacyjnych w naukach ścisłych czy inżynierii,
- medycyna - wykonywanie elementów medycznych np. protezy, implanty,
- architektura - tworzenie makiet projektowanych budynków oraz struktur,
- przemysł - niewielkie serie produktów, prototypy, narzędzia czy części maszyn,
- lotnictwo i motoryzacja - wydruk lekkich i wytrzymałych części zamiennych,
- moda - tworzenia unikalnych i spersonalizowanych elementów odzieży i biżuterii,
- użytek codzienny - wykorzystanie hobbystyczne np. obudowy na elektronikę, ozdoby czy drobne naprawy.

Ze względu na wszechstronne wykorzystanie wydruków z druku 3D metodą FDM, ważnym aspektem jest ocena wpływu parametrów przetwórstwa. Czyli czynników które, mają kluczowe znaczenie na jakość i dokładność wydruku. Ograniczającym tym samym wpływ takich czynników jak temperatura, wilgotność czy ciśnienie, które mogły wpłynąć na jakość i dokładność wydruku 3D. Dobór odpowiednich parametrów pozwoli na optymalizację procesu druku i uzyskanie lepszych modeli o dłuższej trwałości. Wydrukowane modele mogą być narażone na różne warunki środowiskowe w swoim cyklu życia, a przewidzenie wpływu tych czynników może pomóc w lepszym doborze w kontekście trwałości i wytrzymałości [22].

2.6. Wpływ czynników środowiskowych na elementy formowane metoda druku 3D

Jednym z obecnie intensywnie badanych obszarów badań dotyczących druku 3D jest wpływ różnych warunków środowiskowych na ich właściwości, zwłaszcza na ich charakterystykę mechaniczną. Wydrukowane elementy narażone na szkodliwe czynniki środowiskowe, które mogą skutkować przyspieszoną degradacją, co wiąże się z ograniczoną trwałością, Dlatego niezbędna jest analiza wpływu szkodliwych warunków na niezmiennosc właściwości w trakcie użytkowania.

Wilgotność środowiska użytkowania detalu czy obecność wody to jeden z najczęściej i najszerzej badanych czynników wpływających na właściwości kształtek elementy polimerowych formowanych metodami przyrostowymi. Badania nad wpływem długotrwałego zanurzenia w wodzie przez okres 248 dni wykazały, że absorpcja wody przez badane kształtki formowane metoda 3D wykonane z PCL może prowadzić do zmniejszenia ich wytrzymałości mechanicznej i elastyczności [23]. Hydroliza występująca w przypadku niektórych materiałów np. w przypadku powszechnie stosowanego PLA może prowadzić do degradacji chemicznej, a tym samym pogorszenia właściwości mechanicznych. Zatem w zakresie druku 3D podwyższona wilgotność może znacząco wpływać na jakość i trwałość wydrukowanych komponentów [24,25].

W pracy [27] opisano wpływ roztworów soli i cukru w wodzie destylowanej na właściwości kształtek wydrukowanych z materiałów, takich jak ABS i PLA. Badania wykazały, że każdy z roztworów może wpływać na strukturę wydruków 3D, a dodatkowo roztwór soli może prowadzić do korozji i degradacji materiału. z kolei roztwór cukru może działać jako plastyfikator zmieniając istotnie charakterystykę mechaniczną detalu. Skutkiem ekspozycji na dane roztwory było zmniejszenie wytrzymałości mechanicznej oraz zmniejszenie kruchości materiału poprawiając tym samym ich elastyczność [26,27]. Wpływ wody słonej oraz soli morskiej opisano również w innych pracach. Wyniki badań wykazały, że roztwór soli może przyczynić się do przyśpieszenia procesów chemicznych, które prowadzą do degradacji materiału. W przypadku badanych przez autorów kształtek, które zostały wydrukowane metodą FDM, kontakt z roztworem soli znacząco obniżył ich wytrzymałość mechaniczną oraz chemiczną [28–30].

Badano także wpływ śliny w postaci płynu modelowego na właściwości wydruków otrzymanych metoda 3D z materiałów takich jak ABS, HIPS, PLA, TPU i PMMA. Badania miały na celu określenie odporności materiałów na działanie płynów ustrojowych, odwzorowując śladowo środowisko ludzkiego ciała. Badania wykazały, że kontakt z płynami ustrojowymi może doprowadzić do degradacji mechanicznej oraz chemicznej materiałów, a najwięksi zmiany zaobserwowano dla materiału PMMA [31,32].

Został również zbadany wpływ benzyny na właściwości kształtek z druku 3D, który skutkował pęcznieniem materiału oraz osłabieniem wytrzymałości mechanicznej próbek zanurzonych. Dodatkowo prowadziło to do rozpuszczenia zewnętrznej struktury wydrukowanego elementu polimerowego prowadząc do degradacji chemicznej materiału [33].

Narażenie na zmiany temperatury lub użytkowanie w podwyższonej temperaturze komponentów wydrukowanych 3D może istotnie wpływać na zachowanie pożądanych właściwości materiałów w różnym zakresie tj. może prowadzić do zwiększenia wytrzymałości poprzez wygrzewanie [34–36] lub też do degradacji materiału a tym samym pogorszenia charakterystyki mechanicznej komponentu. Niestety długotrwały wpływ podwyższonej temperatury może powodować zmiany w strukturze materiału zmniejszając jego maksymalną wytrzymałość, zwiększając moduł sprężystości oraz tym samym udarność. Dodatkowo, wysoka temperatura może inicjować i przyśpieszać reakcje chemiczne, prowadząc do degradacji materiału [37–39]. Z kolei obniżone wartości temperatury mogą powodować wzrost kruchości, w zależności od gęstości wypełnienia oraz wzoru wypełnienia, co opisali w swoich badaniach autorzy badający wpływ temperatury na poziomie 77 K na kształtki wykonane z materiału ABS [40–42].

W literaturze przedstawiono także wpływ ekspozycji kształtek formowanych metodą 3D na rozpuszczalniki, takie jak aceton, który wykorzystuje się w przypadku materiału ABS do wygładzenia powierzchni poprzez jej częściowe powierzchniowe rozpuszczanie.

Długotrwała ekspozycja na aceton wpłynęła na zmniejszoną wytrzymałość mechaniczną elementu, a także prowadziła do osłabienia struktury i potencjalnych jego deformacji wymiarowych [43].

Wpływ procesu sterylizacji koniecznego przy zastosowaniach medycznych, na elementy drukowane metoda 3D opisano w pracach [44–46].

Ekspozycja na działanie promieniowania UV wpłynęła na obniżenie właściwości mechanicznych kształtek z PLA i PETG, które charakteryzowała zwiększona kruchość i zwiększona podatność na pęknięcia. Pod wpływem warunków sterylizacji, zwłaszcza promieniowania UV doszło również do degradacji materiału wraz z ekspozycją na działanie UV [47]. Alkohol etylowy jako środek wykorzystywany do sterylizacji, również wpłynął negatywnie na wytrzymałość mechaniczną kształtek z materiału PETG [48]. W tabeli 2 został przedstawiony wpływ różnych typów środowisk na określone właściwości elementów formowanych metodą 3D **[P1]**.

Tabela 2. Wpływ różnych typów środowisk na określone właściwości elementów formowanych metodą 3D.

	Wysoka temperatura	Środowisko morskie	Sterylizacja	Płyny fizjologiczne	Środowisko kriogeniczne	Wpływ środowiska wodnego, roztworu soli i roztworu cukru	Starzenie się w benzynie
Próba zginania	ABS ↑ [36] ASA ↑ [36] PLA ↑ [35]		ABS ↔ [45]	ABS ↓ [31] PMMA ↓ [31] HIPS ↑ [31] TPU ↑ [31]			
Próba rozciągania		PLA ↑ [29] PLA ↓ [30]	PLA ↓ [47] PETG ↓ [47,48] ABS (klasa medyczna) ↔ [48] ABS ↔ [45]	PLA ↓ [32]	ABS ↓ [42]		TPE ↓ [37] TPU ↓ [37]
Udarność		PLA ↔ [30]		ABS ↓ [31] PMMA ↑ [31] HIPS ↑ [31] TPU ↓ [31]			
Sztywność			PLA ↓ [47] PETG ↓ [47]				
Dynamiczna analiza mechaniczna	PLA ↑ [35]						
Kompresja			PLA ↓ [47] PETG ↓ [47]				
Pokrycie biofilmem		PCL ↑ [23] PDMS ↓ [23]					
Zmiany degradacyjne			PLA ↔ [46] PETG ↔ [46]			PETG ↑ [27] PLA ↓ [27]	

↑ Wzrost ↓ Spadek ↔ Brak wpływu

Zbiorne przedstawienie wyników umożliwia identyfikację podobieństw w ocenie struktury oraz właściwości materiałów polimerowych opisywanych w pracach. Rozpowszechnienie druku 3D i coraz szersze możliwości stosowania elementów otrzymywanych tą technologią prowadzą do ich użytkowania w zmiennych warunkach i środowiskach o różnej agresywności co wiąże się ze zmianami cech wytrzymałościowych pod wpływem środowiska, co prowadzi do znacznego zróżnicowania czasu użytkowania przy niezmiennych właściwościach. Ocena wpływu różnorodnych czynników środowiskowych na stałość właściwości mechanicznych, pozwoli na poszerzenie wiedzy w obszarach, które jeszcze nie zostały zbadane. Istotnym elementem w przeprowadzaniu badań mających na celu określenie zmian w wytrzymałości mechanicznej oraz chemicznej czy strukturalnej jest usystematyzowanie wiedzy pod względem ocenianych właściwości użytkowych. Analiza literatury posłużyła do sformułowania celów badawczych oraz hipotezy.

3. Hipoteza, cele badawcze

Hipoteza badawcza:

Warunki środowiskowe, takie jak podwyższona i ujemna temperatura, wilgotność, olej mineralny wpływają na zmiany właściwości mechanicznych elementów z tworzyw polimerowych wytwarzanych metodą druku 3D.

Cele naukowe pracy:

W celu sprawdzenia przyjętej hipotezy badawczej określono następujące cele:

1. Ocena zmian właściwości mechanicznych pod wpływem oddziaływań środowiskowych obejmujących cykle szokowe, gdzie poddano ocenie podatność materiału na zmiany temperatury oraz wilgotności.
2. Ocena zmian właściwości mechanicznych po ekspozycji na olej mineralny w temperaturze pokojowej oraz podwyższonej.
3. Charakterystyka zmian w strukturze materiału zachodzącym pod wpływem tych środowisk.

4. Artykuły naukowe stanowiące cykl publikacji rozprawy

Cykl prac stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej, pt.: „Ocena wpływu oddziaływania czynników środowiskowych na strukturę i właściwości mechaniczne elementów z tworzyw polimerowych wytwarzanych technikami przyrostowymi” obejmuje 5 artykułów powiązanych tematycznie artykułów naukowych indeksowanych w bazie danych Journal Citation Report, o łącznej wartości punktowej 580 punktów według punktacji MNiSW na dzień 21.09.2024 r i sumarycznym współczynniku wpływu IF = 19. Wszystkie czasopisma indeksowane są w dyscyplinie inżynieria mechaniczna. Wykaz publikacji będących przedmiotem niniejszej rozprawy z uwzględnieniem punktacji MNiSW oraz wartości wskaźnika Impact Factor (IF) zestawiono w Tabeli 3.

Tabela 3. Wykaz publikacji naukowych będących podstawą rozprawy doktorskiej.

Nr publikacji	Publikacja naukowa	Punktacja MNiSW	IF*
[P1]	Marcin Głowacki , Mazurkiewicz Adam, Słomion Małgorzata, Skórczewska Katarzyna, <i>Resistance of 3D-Printed Components, Test Specimens and Products to Work under Environmental Conditions-Review</i> , (Materials), 2022, 15, 6162. DOI: https://doi.org/10.3390/ma15176162	140	3,400
[P2]	Marcin Głowacki , Katarzyna Skórczewska, Krzysztof Lewandowski, Piotr Szewczykowski, Adam Mazurkiewicz, <i>Effect of Shock-Variable Environmental Temperature and Humidity Conditions on 3D-Printed Polymers for Tensile Properties</i> , (Polymers), 2023, 16, 1. DOI: https://doi.org/10.3390/polym16010001	100	4,700
[P3]	Marcin Głowacki , Adam Mazurkiewicz, Katarzyna Skórczewska, Krzysztof Lewandowski, Emil Smyk, Ricardo Branco, <i>Effect of Thermal Shock Conditions on the Low-Cycle Fatigue Performance of 3D-Printed Materials: Acrylonitrile Butadiene Styrene, Acrylonitrile-Styrene-Acrylate, High-Impact Polystyrene, and Poly(lactic acid)</i> , (Polymers), 2024, 16, 1823. DOI: https://doi.org/10.3390/polym16131823	100	4,700
[P4]	Marcin Głowacki , Katarzyna Skórczewska, Krzysztof Lewandowski, Adam Mazurkiewicz, Piotr Szewczykowski, <i>Evaluation of the Effect of Mineral Oil Exposure on Changes in the Structure and Mechanical Properties of Polymer Parts Produced by Additive Manufacturing Techniques</i> , (Materials), 2022, 15, 6162. DOI: https://doi.org/10.3390/ma17153680	140	3,100
[P5]	Marcin Głowacki , Adam Mazurkiewicz, Katarzyna Skórczewska, José Miguel Martínez Valle, Emil Smyk, <i>Change in the Low-Cycle Performance on the 3D-Printed Materials ABS, ASA, HIPS, and PLA Exposed to Mineral Oil</i> , (Polymers), 2024, 16, 1120. DOI: 10.3390/polym16081120	100	4,700

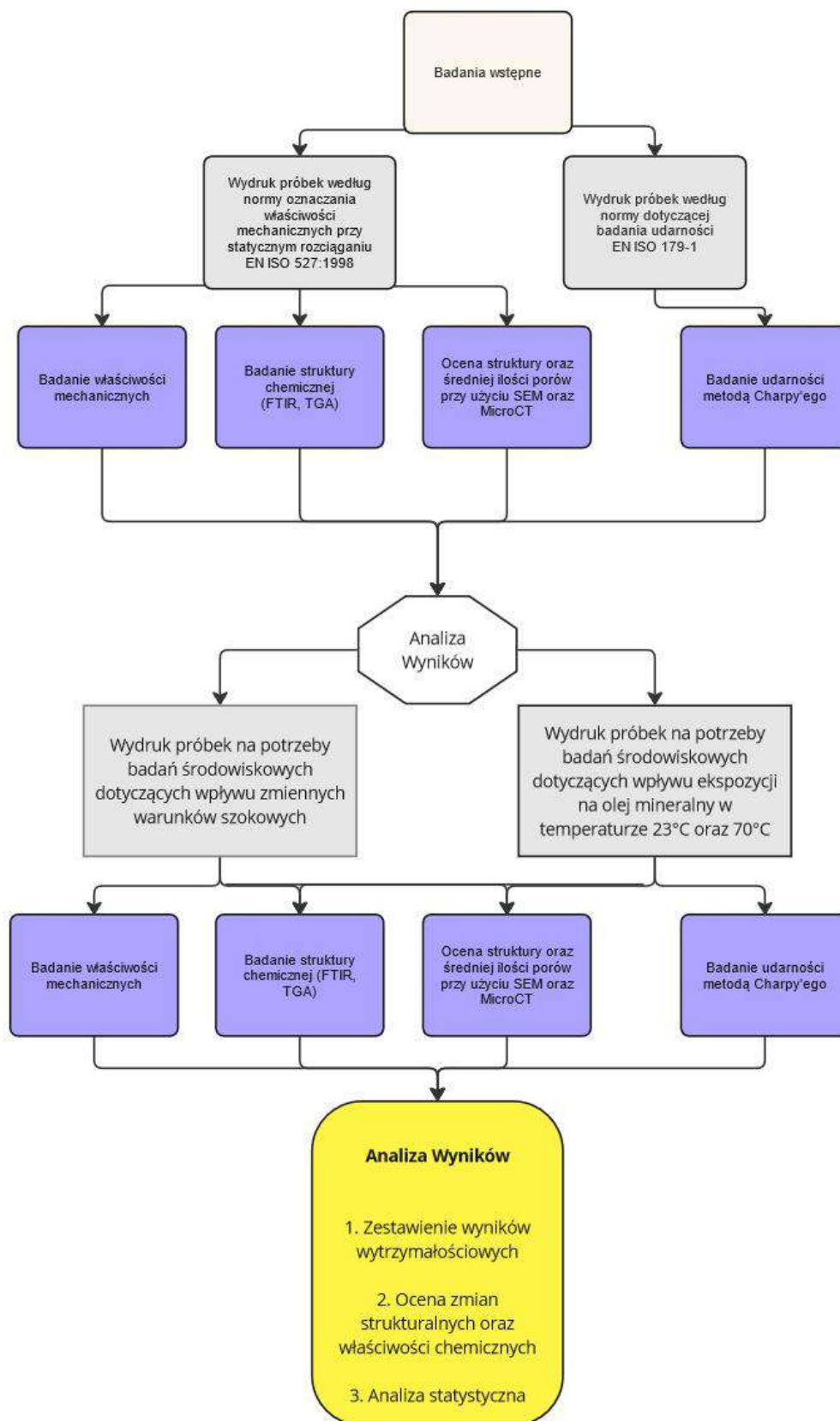
* Wartość współczynnika IF w roku opublikowania pracy.

5. Uzasadnienie spójności tematycznej cyklu publikacji rozprawy

Na rozprawę doktorską pt. *Ocena wpływu oddziaływania czynników środowiskowych na strukturę i właściwości mechaniczne elementów z tworzyw polimerowych wytwarzanych technikami przyrostowymi* składa się cykl pięciu artykułów opublikowanych w recenzowanych czasopismach naukowych z bazy Journal Citation Reports, przypisanych do dyscypliny inżynieria mechaniczna. Zaprezentowany cykl publikacji został poświęcony badaniom nad wpływem oddziaływania czynników środowiskowych na druki 3D z różnych materiałów. Badania obejmowały ekspozycję materiału na zmienne warunki środowiskowe tj. szokową zmianę temperatury lub jednoczesną obecność wody oraz wpływu oleju mineralnego w temperaturze 23 °C i podwyższonej 70 °C.

Materiały poddane powyższej ocenie to ABS, ASA, PLA oraz HIPS. Z których wydrukowano próbki do badań, wykorzystując drukarkę 3D Zortrax M200 Plus.

Program badań przyjęty do realizacji pracy doktorskiej został przedstawiony na rysunku 3.



Rys. 3. Schemat programu badawczego realizacji celów badawczych składających się na rozprawę doktorską.

Badania zrealizowane z w ramach programu badawczego zostały opisane w 5 artykułach:

W publikacji [P1] przedstawiono aktualny przegląd informacji dotyczących wpływu różnych czynników środowiskowych na właściwości mechaniczne i inne wytwarzanych w technologii druku 3D elementów z materiałów termoplastycznych.

W pracach tych rozważano zmiany w strukturze i właściwościach mechanicznych materiału pod wpływem czynników takich jak: wilgotność, roztwór chlorku sodu, temperatura, promienie UV, benzyna czy środowisko ludzkiego ciała. Artykuł [P1] zestawia wpływ warunków środowiskowych na popularne materiały stosowane w technologii druku 3D. Publikacja zawiera wybrane doniesienia z ostatnich kilkunastu lat, bibliografia obejmuje 113 pozycji.

Celem badań przedstawionych w publikacji [P2] było określenie zmian zachodzących pod wpływem zmiennych warunków, jak temperatura i woda, w opracowanym w tym celu teście szokowym odzwierciedlającym szokowe warunki atmosferyczne imitujące gwałtowne zamrażania i rozmrażania wraz z gwałtowną zmianą temperatury. Zaproponowano procedurę badawczą testu środowiskowego. Próbki wydrukowane z 100% wypełnieniem z badanych materiałów, takich jak: ABS, ASA, HIPS i PLA zostały umieszczone w wodzie destylowanej na 72 godziny, następnie po wyjęciu z wody, umieszczono je niezwłocznie w zamrażarce o temperaturze $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ na 24 godziny, a następnie próbki zostały przeniesione bezpośrednio do suszarki $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ na 24 godziny. Opisany cykl procedury został nazwany szokiem, który wykonywano trzykrotnie, a z każdego etapu, tj. po 1, 2 i 3 cyklu szokowym pobierano próbki do badań. Przeprowadzone badania pozwoliły stwierdzić, że w przypadku materiałów takich jak ABS, ASA oraz HIPS nie zaobserwowano zmian we właściwościach mechanicznych, lecz w przypadku materiału PLA zaobserwowano obniżenie wartości modułu sprężystości - E_t . Największe zmiany udarności zaobserwowano po pierwszym cyklu szokowym, niezależnie od użytego materiału. Pod wpływem zaproponowanych czynników środowiskowych doszło do zmian strukturalnych w elementach wytworzonych metodą 3D, powodujących w ten sposób uszkodzenie płaszczyzn łączenia filamentu a tym samym osłabienie struktury całego wydruku.

W pracy [P3] badania nad wpływem cykli szokowych zostały rozszerzone o ocenę zmian porowatości oraz wytrzymałości na cykliczne obciążenia, podczas próby rozciągania kształtek drukowanych po każdym z cykli szokowych. Na podstawie wyników stwierdzono iż materiał ABS nie zmienił swojej trwałości zmęczeniowej na skutek cykli szokowych. W przypadku materiału ASA i HIPS doszło do zmniejszenia trwałości zmęczeniowej, a w przypadku PLA wyniki wskazują, że zmiany trwałości zmęczeniowej mają charakter losowy. W przypadku tego materiału nie wykazano z braku możliwości jednoznacznie trendu zmian trwałości. Analiza zmian porowatości wykazała brak korelacji między średnią wielkością porów a trwałością badanych materiałów.

W celu scharakteryzowania wpływu maszynowego oleju mineralnego, który jest często niezbędny w pracy urządzeń, jako środek smarny i chłodzący na właściwości elementów formowanych metodą 3D, przeprowadzono symulację testu narażenia środowiskowego na ten czynnik [P4]. Badanie obejmowało umieszczenie w oleju mineralnym kształtek uzyskanych metodą druku 3D w temperaturze pokojowej, tj. $23\text{ }^{\circ}\text{C}$, oraz w temperaturze podwyższonej, tj. $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Próbki do testów zostały poddane ekspozycji na olej mineralny przez 15, 30 i 60 dni. Na podstawie analizy wyników wykazała dla badań właściwości mechanicznych przy rozciąganiu wykazała, tak jak w przypadku poprzedniego środowiska obejmującego cykle szokowe, brak znacznych zmian w charakterystyce mechanicznej kształtek z materiału ABS. W przypadku ASA nastąpił obniżenie wartości modułu sprężystości E_t po 15 i 60 dniach. Natomiast w przypadku materiału PLA zaobserwowano podniesienie wartości E_t po 30 i 60

dniach, a dla materiału HIPS odnotowano obniżenie wartości wszystkich parametrów mechanicznych już po 15 dniach. Struktura wszystkich materiałów również uległa zmianie, co było zauważalne poprzez zmniejszenie przestrzeni między warstwami ścieżki drukowania czy też wygładzeniem poszczególnych warstw.

Praca [P5] stanowiła rozszerzenie analizy wpływu oleju mineralnego na ocenę trwałości mechanicznej kształtek formowanych metoda 3D poprzez przeprowadzenie mechanicznych badań cyklicznych w próbie rozciągania wraz z oceną zmian porowatości. Na podstawie wyników prac stwierdzono zmniejszenie tarcia między włóknami materiału spowodowało, że próbki stały się bardziej elastyczne. Wzrost modułu sprężystości był szczególnie zauważalny dla materiału ABS przy wartości maksymalnego naprężenia σ_m . W przypadku materiału ASA wzrost trwałości zauważalny był w niższych zakresach naprężeń σ_m stanowiących około 75 % wartości σ_m . Dla materiału PLA i HIPS wyniki wskazują na brak wyraźnego związku między zmianami wytrzymałości cyklicznej a długością czasu ekspozycji na olej i temperaturę. Wyniki porowatości wskazują na zmniejszenie tej cechy w przypadku kształtek wykonanych z dla materiałów ASA i ABS.

W pracach [P1-P5] opisano wyniki badań założonych w programie badawczym przedstawionym na rys. 3. Wszystkie punkty założonego programu badań zostały zrealizowane, tabela 4 zawiera zestawienie w których pracach znajdują się wyniki wszystkich badań.

Tabela 4. Wykaz badań przeprowadzonych w poszczególnych publikacjach.

Artykuł	[P1]	[P2]	[P3]	[P4]	[P5]
Badanie					
Przegląd literatury	+	+	+	+	+
Statyczne rozciąganie	-	+	-	+	-
Badania cykliczne (rozciąganie)	-	-	+	-	+
Udarność	-	+	-	+	-
MicroCT	-	-	+	-	+
SEM	-	+	-	+	-
TG	-	+	-	+	-
FTIR	-	+	-	+	-

O spójności dorobku naukowego przedstawionego w załączonych publikacjach świadczy:

1. Wykorzystanie tych samych materiałów do wykonania próbek o jednakowej geometrii zewnętrznej i wewnętrznej.
2. Narażenie badanych materiałów na te same czynniki środowiskowe.
3. Analiza zmian struktury i wytrzymałości z wykorzystaniem tej samej metodologii.

Dodatkowo wykazano spójność metodologii badań w prezentowanych w publikacjach [P2-P5].

Autor rozprawy miał największy udział w przygotowaniu każdego z artykułów, polegał on na zaplanowaniu programu badań, przeprowadzeniu większości prac eksperymentalnych, opracowaniu, analizie i wizualizacji wyników oraz ich interpretacji. Przygotowywał również pracę pod kątem technicznym przy współpracy z promotorem oraz promotorem pomocniczym. Oświadczenia współautorów zostały umieszczone w załącznikach (załącznik 13.2).

6. Metodyka badań

6.1. Materiały oraz parametry procesu drukowania

Materiały wykorzystane w badaniach przedstawionych w omawianych publikacjach należały do grupy materiałów powszechnie stosowanych i korzystnych cenowo dla osób wykorzystujących metodę addytywną, jaką jest druk 3D. Do wybranych materiałów należały Smart ABS, HIPS-X, ASA 275 oraz PLA premium, których szczegółowe dane zestawiono w tabeli 5. Wszystkie materiały były w kolorze białym, by ograniczyć wpływ barwnika na strukturę oraz wytrzymałość próbek. Użyto materiałów dostępnych w komercyjnej dystrybucji firmy Spectrum, parametry druku wykorzystane dla poszczególnych materiałów zostały przedstawione w tabeli 5.

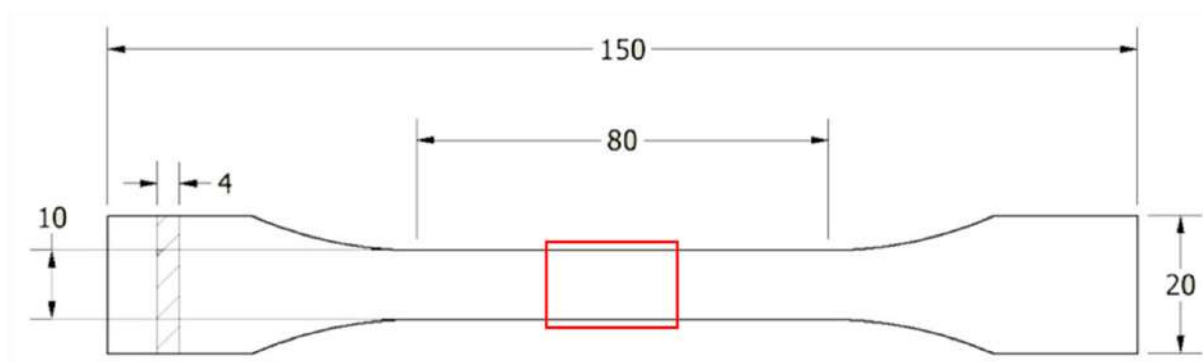
Tabela 5. Parametry procesu FDM użyte do przygotowania próbek.

Material	Smart ABS	HIPS-X	ASA 275	PLA Premium
Nazwa parametru				
Symbol produktu	5903175658173	5903175658012	5903175653086	5903175657114
Temperatura wytłaczania	275 °C	250 °C	240 °C	210 °C
Temperatura platformy	80 °C	80 °C	60 °C	30 °C
Gęstość filamentu	1,05 g/cm ³	1,05 g/cm ³	1,08 g/cm ³	1,24 g/cm ³
Wzór wypełnienia	Prostoliniowy			
Kąt wypełnienia	45°			
Gęstość wypełnienia	100 %			
Gęstość wypełnienia na podstawie kształtki	100 %			
Gęstość wypełnienia warstwy przylegającej do stołu roboczego/ u podstawy				
Gęstość wypełnienia na ścianie	100 %			

Wysokość warstwy	0,3 mm
Warstwy stałe	Góra 7, Dół 4
Prędkość druku	30 mm/s
Średnica dyszu	0,4 mm
Tolerancja średnicy	+/- 0,03
Wysokość warstwy	0,19 mm
Gęstość wypełnienia	100 %

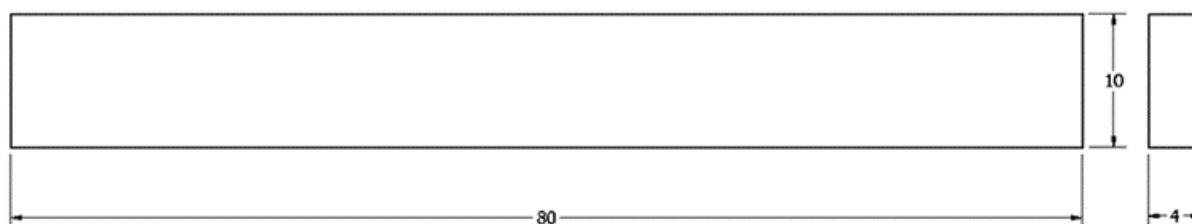
Do drukowania wykorzystano drukarkę Zortrax M200 Plus Polskiej dystrybucji firmy Zortrax S.A mającą swoją siedzibę w Olsztynie.

Kształt próbki do badań wytrzymałościowych obejmujących statyczną próbę rozciągania oraz dla badania niskocyklowej wytrzymałości zmęczeniowej przy rozciąganiu zostały wydrukowane próbki zgodnie z normą EN ISO 527-1:2012. Kolorem czerwonym została zaznaczona środkowa część, która była wykorzystywana do oceny struktury przy wykorzystaniu skaningowego mikroskopu elektronowego oraz porowatości przy użyciu mikrotomografu komputerowego. Kształt oraz wymiary próbki został przedstawiony na rysunku 4.



Rys. 4. Kształt oraz wymiary próbki wykonanej z normą EN ISO 527-1:2012.

Próbki do badań udarności metodą Charpy'ego zostały wydrukowane jako próbki bez karbu z kształtem zgodnym z wytycznymi normy EN ISO 179-1:2010. Kształt oraz wymiary próbki przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Kształt oraz wymiary próbki wykonanej z normą EN ISO 179-1:2010.

6.2. Metodyka testów środowiskowych

6.2.1. Testy szokowe

Testy szokowe przeprowadzono w oparciu o zmianę temperatury i obecności wody (w literaturze czasami nazywane starzeniem termicznym). Próbki badanych materiałów na 72 h umieszczono w wodzie destylowanej. Następnie po wyjęciu z wody umieszczono je zamrażarce o temperaturze $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ na 24 h. Następnie, bezpośrednio po wyjęciu z zamrażarki próbki przenoszono do suszarki o temperaturze $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ na 72 h. Opisany cykl nazwano szokiem, który powtórzono trzykrotnie a po każdym etapie tj. po 1, 2 i 3 cyklu część próbek pobierano do badań..

6.2.2. Ekspozycja na olej mineralny

Badanie wpływu środowiska w postaci oleju mineralnego prowadzono poprzez całkowite zanurzenie kształtek, które były przechowywane w temperaturze pokojowej tj. $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ oraz podwyższonej tj. $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kształtki przedstawione na umieszczono na tacach metalowych z warstwą ceramiczną tak by próbki nie stykały się ze sobą i były całkowicie zanurzone w oleju. próbki do badań pobierano po 15, 30 i 60 dniach ekspozycji na olej. W celu porównawczym przeprowadzono także badania na próbkach nie narażonych na działanie oleju mineralnego.

6.3. Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu

Statyczna próba rozciągania, jako podstawowa metoda badań wytrzymałościowych materiałów konstrukcyjnych została wykorzystana do wyznaczenia właściwości mechanicznych omawianych w publikacjach stanowiących część cyklu publikacyjnego rozprawy [P2-P5]. Były nimi styczny moduł sprężystości (E_t), maksymalne naprężenie (σ_m), odkształcenie przy maksymalnym naprężeniu (ε_m) oraz odkształcenie przy zerwaniu (ε_b). Do badań wykorzystano maszynę wytrzymałościową Zwick Roell Z010 (Zwick GmbH & Co., KG, Ulm, Niemcy). Parametry testu były następujące:

- wartość naprężenia wstępnego: 0,1 MPa,
- prędkość rozciągania w obszarze określania modułu: 1 mm/min,
- prędkość badania: 10 mm/min.

Wszystkie badania zmęczeniowe prowadzone zgodnie z planem badawczym były wykonywane dla 5 próbek na każdym poziomie i po każdym z cykli szokowych oraz określonych czasach, które zostały ustalone dla próby ekspozycji na olej mineralny, zarówno dla próbek przechowywanych w wyższej temperaturze, jak i pokojowej.

6.4. Badanie niskocyklowej wytrzymałości zmęczeniowej przy rozciąganiu

Do oceny wytrzymałości zmęczeniowej w warunkach niskocyklowego rozciągania, została wykorzystana maszyna wytrzymałościowa Instron E3000. Testy zostały przeprowadzone w trybie sterowania naprężeniem w warunkach obciążeń cyklicznych o charakterze sinusoidalnym. Amplituda naprężenia (w przypadku próby odzerowo-tętniącej amplituda ma wartość naprężenia maksymalnego) została wyrażona jako procent wytrzymałości na rozciąganie z wcześniej przeprowadzonych badań statycznych. Dla każdego materiału badano pięć poziomów obciążenia. Na każdym z poziomów obciążenia testowano po 5 próbek. Testy zostały przeprowadzone z częstotliwością 2 Hz, a liczba cykli które zostały zarejestrowane do zniszczenia, określały trwałość próbki. Dla poszczególnych wykresów

zestawione zostały równania krzywych zmęczenia. Gdzie N_f oznacza liczbę cykli do zniszczenia, σ_a amplitudę naprężenia, a R^2 współczynnik determinacji.

6.5. Badanie udarności

Próba udarności przeprowadzona została w celu określenia wytrzymałości i kruchości materiałów poddawanych uderzeniom. Do badania został wykorzystany młot firmy Zwick Roell HIT 5P, uderzający z maksymalną energią wynoszącą 4J. Pomiar udarności przeprowadzono dla próbek prostokątnych bez nacięć, zgodnie z normą EN ISO 179-1:2010. Zastosowano uderzenie krawędziowe.

6.6. Badanie Skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM)

Metodę skaningowej mikroskopii elektronowej zastosowano w celu oceny wpływu różnych czynników środowiskowych na strukturę próbek drukowanych metoda druku 3D, stosując skaningowy mikroskop elektronowy JSM-6480LV (JEOL., Tokyo, Japan). Mikroskop został wykorzystany do badania struktury powierzchni i pęknięć. Próbki przed badaniem zostały pokryte warstwą platyny. Powierzchnie próbek po badaniach środowiskowych zostały zbadane przy napięciu przyspieszającym 1kV i powiększeniu nieprzekraczającym 300×. Przełomy próbek do badań były przygotowane poprzez niezwłoczne przełamanie próbek, które były wcześniej zanurzone w ciekłym azocie.

6.7. Badania Mikrotomografem komputerowym (MicroCT)

Aby ocenić zmiany w strukturze wewnętrznej próbek po ekspozycji na czynniki środowiskowe obejmujące cykle szokowe oraz zanurzenie w oleju mineralnym, wykonano mikrotomografię rentgenowską próbek (microCT). Badanie przeprowadzono na urządzeniu vivaCT 80 firmy Scanco (Scanco. A.G., Szwajcaria). Parametry skanowania były następujące: 55 kVp, 145 mA, filtr Alu 0,5 mm, czas integracji 200 ms, rozdzielczość 24 μm . Czas skanowania jednej próbki wynosił około 66 min. Podczas testu oceniano zmiany porowatości próbek z każdej badanej grupy spośród dwóch zaproponowanych testów środowiskowych w porównaniu z grupą kontrolną. Porównanie przeprowadzono na długości 10 mm w środku części roboczej każdej próbki przed testami mechanicznymi.

6.8. Analiza termogravimetryczna (TG)

W celu oceny stabilności termicznej materiałów, które zostały narażone na warunki środowiskowe w zaprojektowanych eksperymentach, przeprowadzono badania termogravimetryczne przy użyciu aparatu TG 209 F3 firmy Netzsch Group (Selb, Niemcy). Pomiar został przeprowadzony w zakresie temperatury 30 °C - 900 °C w atmosferze azotu przy narażeniu temperatury 10 °C/min. Próbkę o wadze około 10 mg została pobrana z kształtek z druku 3D. Analizowano zmiany masy próbki w funkcji temperatury. Temperaturę stabilności termicznej określono jako temperaturę, w której zaobserwowano 5% ubytek masy materiału. Wyznaczono również wartości temperatury w których następuje 1%, 10% i 50% rozkład materiału oraz temperaturę w której rozkład zachodził najbardziej intensywnie. Badania te posłużyły do oceny możliwych zjawisk podczas narażenia na czynniki środowiskowe wpływających na zmiany zachodzące w strukturze chemicznej kształtek z druku 3D.

6.9. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)

Metodę spektroskopii w podczerwieni (FTIR) wykorzystana została do analizy wpływu czynników środowiskowych na budowę chemiczną materiału polimerowego kształtek formowanych metoda 3D, a tym samym wpływu na pozostałe właściwości badanych elementów. Badaniom poddano kształtki nie poddane narażeniu na czynniki środowiskowe, jako próby odniesienia, oraz kształtki po działaniu różnych warunków środowiskowych. Pomiary przeprowadzono na aparacie Alpha firmy Bruker przy użyciu techniki całkowitego wewnętrznego odbicia ATR zakresie długości fali 4400-200 cm^{-1} i zdolności rozdzielczej 4 cm^{-1} wykonując 32 skany.

6.10. Analiza statystyczna

Do analizy statystycznej uzyskanych wyników wykorzystano oprogramowanie OriginPro 2024 z zaimplementowanymi modułami analizy statystycznej. W celu porównania istotności różnicy dla średnich wartości otrzymanych wyników wykorzystano metodę statystyczną ANOVA z testem post-hoc Tukey'a. Rozkład normalny potwierdzono testem Shapiro–Wilka, a jednorodność wariancji testem Levene'a. Wszystkie analizy przeprowadzono przy założeniu poziomu istotności poniżej 0,05.

7. Wyniki badań składających się na rozprawę doktorską

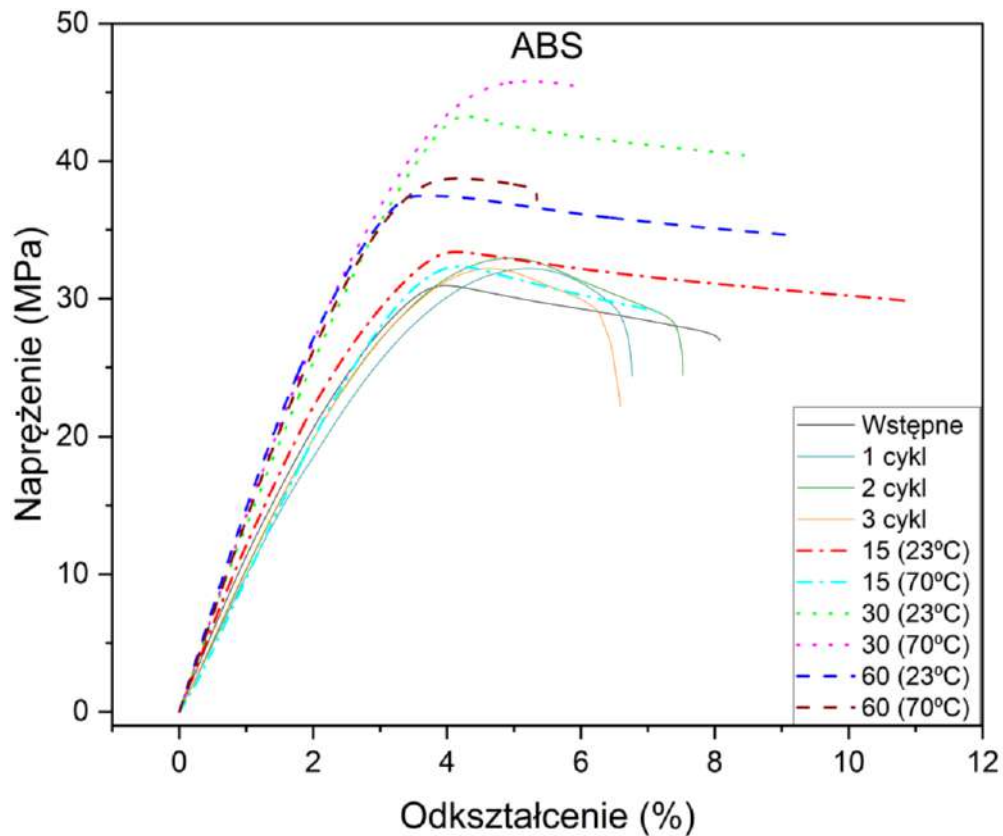
7.1. Badania wstępne

W pierwszym etapie określono optymalne parametry wydruku dla wszystkich tworzyw, wykonano próbki, po wykonaniu próbek przeprowadzono badania wstępne. Z badań wstępnych wyznaczono podstawowe właściwości mechaniczne materiałów. Badania wstępne obejmowały wykonanie statycznej próby rozciągania oraz próby udarności.

7.2. Badania wytrzymałościowe

7.2.1. Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu

Do analizy wpływu czynników środowiskowych na zmiany właściwości mechanicznej materiałów, zestawiono krzywe naprężenie-odkształcenie dla badanych materiałów. Wyniki przedstawione na wykresach reprezentują średnie wartości uzyskane z pięciu próbek wraz z analizą statystyczną umieszczoną w tabelach 7-10.



Rys. 6. Krzywa napężenie-odkształcenie dla materiału ABS.

Tabela 6. Wyjaśnienie skrótów umieszczonych w legendzie na wykresach.

Wstępne	Próbki niepoddane oddziaływaniom czynników środowiskowych
1 cykl	Próbki poddane oddziaływaniom przez 1 cykl szokowy
2 cykl	Próbki poddane oddziaływaniom przez 2 cykle szokowe
3 cykl	Próbki poddane oddziaływaniom przez 3 cykle szokowe
15 (23 °C)	Próbki zanurzone w oleju mineralnym przez okres 15 dni w 23 °C
15 (70 °C)	Próbki zanurzone w oleju mineralnym przez okres 15 dni w 70 °C
30 (23 °C)	Próbki zanurzone w oleju mineralnym przez okres 30 dni w 23 °C
30 (70 °C)	Próbki zanurzone w oleju mineralnym przez okres 30 dni w 70 °C
60 (23 °C)	Próbki zanurzone w oleju mineralnym przez okres 60 dni w 23 °C
60 (70 °C)	Próbki zanurzone w oleju mineralnym przez okres 60 dni w 70 °C

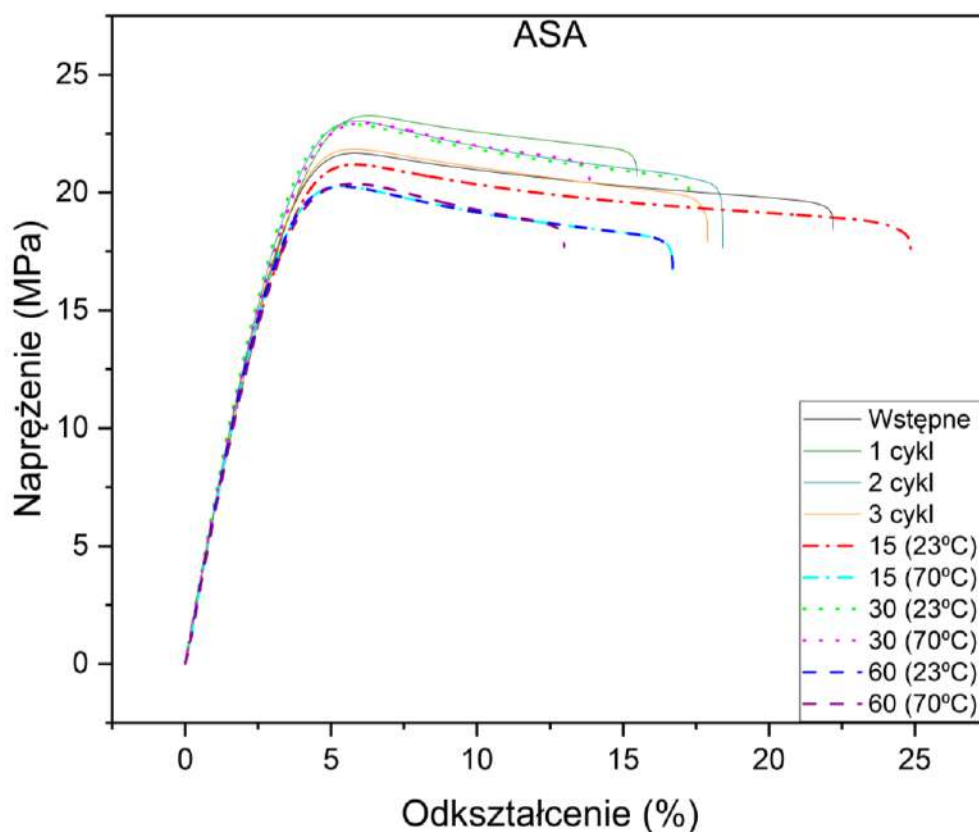
Tabela 7. Podsumowanie wyników statycznych testów właściwości mechanicznych przy rozciąganiu dla materiału ABS.

	Wstępne	1 cykl	2 cykl	3 cykl	23 °C	70 °C	23 °C	70 °C	23 °C	70 °C
					15	15	30	30	60	60
Moduł sprężystości (E_t)	1146,6 ^a (3,6)	1170 ^a (1,5)	1150 ^a (4,1)	1180 ^a (1,6)	1201 ^a (5)	1245,3 ^a (2,2)	1261 ^a (4,8)	1257 ^a (3,1)	1220 ^a (2,9)	1261 ^a (4,4)
Maksymalne naprężenie (σ_m)	32,3 ^a (4,6)	33,1 ^a (2,4)	32,1 ^a (5,2)	33 ^a (2,2)	33,7 ^a (7,8)	34,7 ^a (3,6)	36,3 ^a (6,3)	34,4 ^a (6,3)	31,4 ^a (3)	32,3 ^a (5,5)
Odształcenie przy zerwaniu (ε_b)	6,4 ^a (24,5)	6,3 ^a (20,6)	6,7 ^a (23,9)	5,6 ^a (14,3)	8,3 ^a (17,1)	7,1 ^a (11,6)	9,2 ^a (7,6)	7,4 ^a (7,2)	8,5 ^a (18,4)	8 ^a (3,3)
Odształcenie przy maksymalnym naprężeniu (E_m)	3,9 ^a (1,5)	3,8 ^{a,b} (2,6)	3,8 ^{a,b} (2,6)	3,7 ^{a,b,c} (2,6)	4 ^a (2,5)	3,9 ^a (1,5)	3,9 ^a (3,9)	3,8 ^{a,b} (1,5)	3,5 ^{b,c} (5,9)	3,4 ^c (2,9)

* ()Procent względne odchylenie standardowe (% RSD).

* Indeks wskazuje jednorodne grupy w obrębie jednego materiału. Litery (a,b,c) oznaczają grupy jednorodne.

Na rysunku 6 zostały przedstawiony rozkład krzywych naprężenie-odkształcenie dla materiału ABS. Objaśnienie oznaczeń w legendzie rysunku 6 i pozostałych przedstawiono w tabeli 6. Materiał ABS na skutek oddziaływania czynników środowiskowych takich jak cykle szokowe oraz wpływu oleju mineralnego nie wykazał zmian pod względem zmniejszenia lub wzrostu modułu sprężystości E_t (Tabela 7). Podobnie nie stwierdzono istotnych zmian wartości maksymalnego naprężenia σ_m oraz odkształcenie przy zerwaniu ε_b . W przypadku odkształcenia przy maksymalnym naprężeniu ε_m , zauważalne jest zmniejszenie wartości w przypadku próbek wystawionych na działanie oleju mineralnego przez maksymalny badany zakres czasu (60 dni), co jest związane ze zmianami strukturalnymi. Materiał ABS okazał się odporny na zasymulowane czynniki środowiskowe zastosowane w badaniach.



Rys. 7. Krzywa napężenie-odkształcenie dla materiału ASA.

Tabela 8. Podsumowanie wyników statycznych testów właściwości mechanicznych przy rozciąganiu dla materiału ABS.

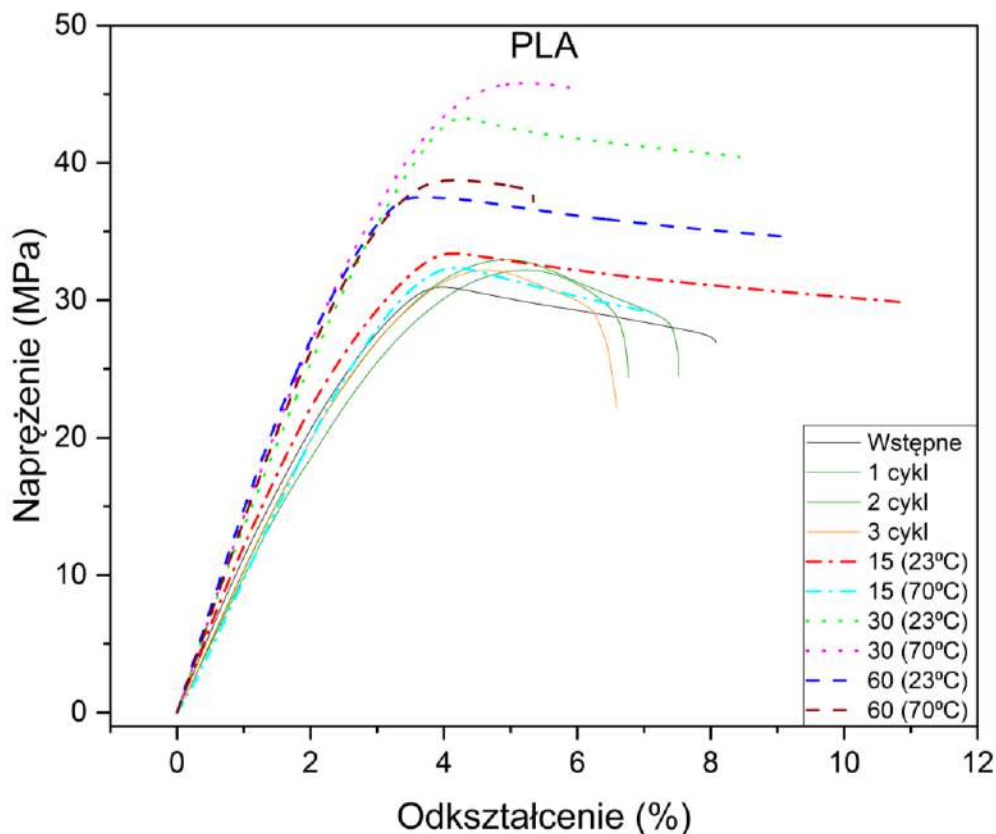
	Wstępne	1 cykl	2 cykl	3 cykl	23 °C	70 °C	23 °C	70 °C	23 °C	70 °C
					15	15	30	30	60	60
Moduł sprężystości (E_t)	672 ^{a,b} (1,8)	643 ^{b,c,d} (4,9)	649 ^{a,b,c} (1,3)	645 ^{a,b,c} (1,2)	659 ^{a,b,c} (1,3)	629 ^{c,d} (2,7)	689 ^a (0,8)	655,3 ^{a,b,c} (1,2)	606 ^{d,e} (0,8)	579 ^e (2)
Maksymalne napężenie (σ_m)	21,9 ^{a,b} (2,6)	22,8 ^a (8,5)	22,5 ^a (2,1)	21,9 ^{a,b} (1,4)	21,2 ^{a,b} (0,5)	21,4 ^{a,b} (3,4)	22,9 ^a (0,7)	22,9 ^a (1,1)	19,9 ^b (2,3)	20,3 ^b (3,2)
Odształcenie przy zerwaniu (ϵ_b)	18 ^a (20,1)	20,2 ^a (23,8)	18,9 ^a (19)	17,1 ^a (7,6)	21,4 ^a (20,4)	16,8 ^a (8,8)	18,4 ^a (14,3)	16,4 ^a (13,3)	19,6 ^a (16,2)	13,5 ^a (5,2)
Odształcenie przy maksymalnym napężeniu (E_m)	5,8 ^b (0)	6,2 ^a (3,2)	5,8 ^b (1,7)	5,7 ^b (1,8)	5,7 ^b (3)	6,1 ^a (1,6)	5,7 ^b (1)	6,1 ^a (0,9)	5,4 ^c (0)	5,8 ^b (0)

* ()Procent względne odchylenie standardowe (% RSD).

* Indeks wskazuje jednorodne grupy w obrębie jednego materiału. Litery (a,b,c,d,e) oznaczają grupy jednorodne.

W przypadku próbek wykonanych z materiału ASA zaobserwowano tendencję do zmniejszania się modułu sprężystości E_t po 15 i 60 dniach ekspozycji na olej mineralny, a wyniki po cyklach szokowych były na poziomie próby wstępnej (Tabela 8) Znaczącym zmianom maksymalnego napężenia σ_m i odkształcenia przy zerwaniu ϵ_b nie towarzyszą zmiany modułu sprężystości. Największe zmiany zaobserwowano w przypadku próbek umieszczonych

w olej mineralnym przez okres 60 dni w temperaturze 23 °C, gdzie - wartość odkształcenia przy maksymalnym naprężeniu ε_m zmniejsza się. Wzrostu maksymalnego naprężenia obserwuje się po 1 cyklu w próbie szokowej oraz po 15 i 30 dniach przechowywania w temperaturze 70 °C, gdzie próbki zostały poddane ekspozycji na działanie oleju mineralnego. Na rysunku 7 przedstawiono rozkład krzywych naprężenie-odkształcenie dla materiału ASA.



Rys. 8. Krzywa naprężenie-odkształcenie dla materiału PLA.

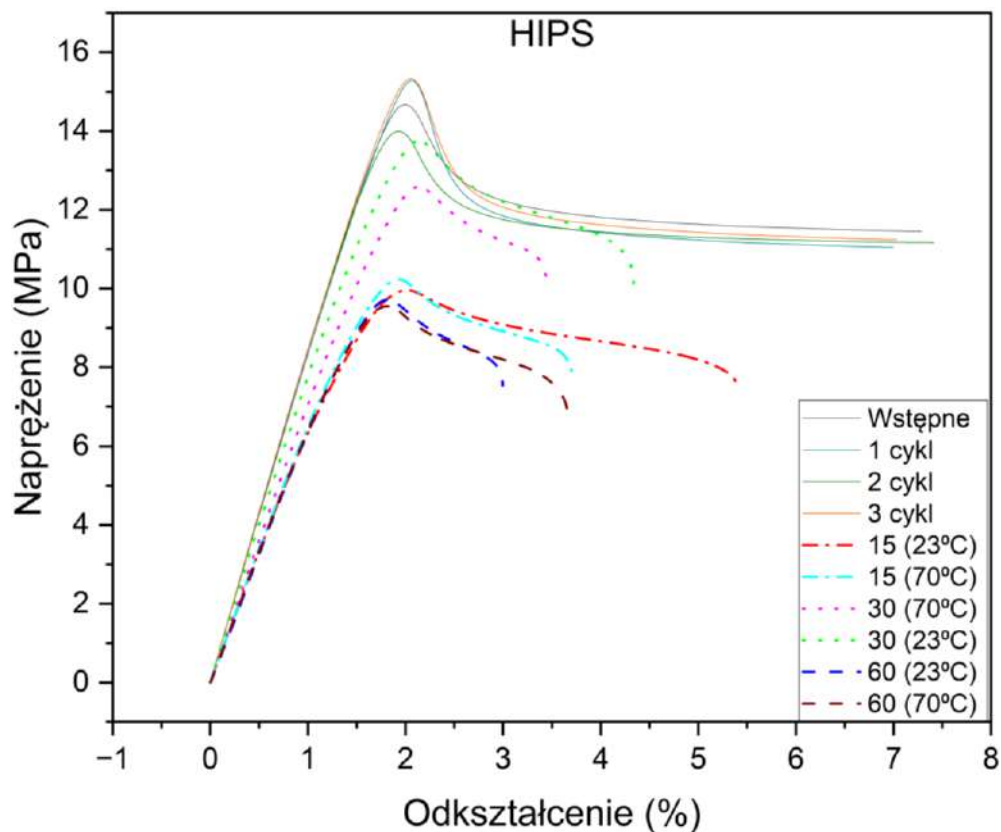
Tabela 9. Podsumowanie wyników statycznych testów właściwości mechanicznych przy rozciąganiu dla materiału ABS.

	Wstępne	1 cykl	2 cykl	3 cykl	23 °C	70 °C	23 °C	70 °C	23 °C	70 °C
					15	15	30	30	60	60
Moduł sprężystości (E_t)	1160 ^{b,c,d} (0)	934 ^d (8,6)	1010 ^d (12,1)	914 ^d (18,4)	1321,3 ^{a,b,c} (6,7)	1118 ^{c,d} (7,1)	1374 ^{a,b,c} (4,2)	1391 ^{a,b} (4,1)	1486 ^a (2,8)	1383,3 ^{a,b} (2,2)
Maksymalne naprężenie (σ_m)	31,2 ^e (1,8)	32,1 ^{d,e} (7,2)	32,1 ^{d,e} (6,5)	32,3 ^{d,e} (0,8)	34,9 ^{c,d,e} (9,4)	41,5 ^{a,b} (6,9)	41,9 ^{a,b,c} (5,6)	46,7 ^a (5,3)	37,1 ^{b,c,d,e} (1,1)	38,5 ^{b,c,d} (2,9)
Odkształcenie przy zerwaniu (ε_b)	8,9 ^{a,b,c} (8,6)	8,1 ^{b,c,d} (16)	6,9 ^{b,c,d,e} (13)	6,6 ^e (13,6)	11,8 ^a (16,7)	6,4 ^{c,d,e} (13,7)	9,8 ^{a,b} (17,6)	5,7 ^{c,d,e} (10,3)	10,1 ^{a,b} (13,5)	5,3 ^{d,e} (2,9)
Odkształcenie przy maksymalnym naprężeniu (E_m)	4 ^{b,c} (2,8)	4,6 ^{a,b} (6,5)	4,7 ^{a,b} (4,3)	4,7 ^{a,b} (4,3)	4,2 ^{b,c} (4,1)	5,3 ^a (9)	4,2 ^{b,c} (4,1)	5,0 ^a (5,1)	3,6 ^c (2,8)	4,2 ^{b,c} (1,4)

* ()Procent względne odchylenie standardowe (% RSD).

* Indeks wskazuje jednorodne grupy w obrębie jednego materiału. Litera (a,b,c,d,e) oznaczają grupy jednorodne.

Cykle szokowe w przypadku materiału PLA negatywnie wpłynęły na wartość modułu sprężystości E_t , z kolei w przypadku ekspozycji kształtek na olej mineralny możemy zauważyć że ma tendencję do zwiększania sztywności zarówno w temperaturze pokojowej, jak i podwyższonej (Tabela 9). Największy wzrost zaobserwowano dla próbek poddanych na ekspozycję na olej mineralny przez 60 dni w temperaturze 23 °C. Wzrost maksymalnego naprężenia σ_m zaobserwowano po 15 i 60 dniach w temperaturze 23 °C. Dla pozostałych badanych próbek wytrzymałość pozostaje wyższa niż dla próbek z badań wstępnych po zanurzeniu w oleju mineralnym. Cykle szokowe nie miały wpływu na maksymalne naprężenie. Odształcenie przy zerwaniu po cyklach szokowych po za 3 cyklem było na poziomie próby wstępnej, lecz w przypadku ekspozycji na olej mineralny i podwyższoną temperaturę najbardziej jest widoczny spadek wartości odształcenia przy zerwaniu w próbkach przechowywanych najdłużej ϵ_b . Odształcenie przy maksymalnym naprężeniu E_m wykazuje tylko nieznaczny spadek po 15 i 30 dniach w 23 °C w stosunku do próbek referencyjnych i pozostałych. Na rysunku 8 przedstawiono rozkład krzywych naprężenie-odkształcenie dla materiału PLA.



Rys. 9. Krzywa naprężenie-odkształcenie dla materiału HIPS.

Tabela 10. Podsumowanie wyników statycznych testów właściwości mechanicznych przy rozciąganiu dla materiału ABS.

	Wstępne	1 cykl	2 cykl	3 cykl	23 °C	70 °C	23 °C	70 °C	23 °C	70 °C
					15	15	30	30	60	60
Moduł sprężystości (E_t)	840,6 ^{a,b} (0,9)	846 ^{a,b} (2,1)	852 ^a (2,4)	843 ^{a,b} (2,4)	663,7 ^d (0,5)	697 ^{c,d} (4,3)	848,7 ^{a,b} (7)	757,3 ^{b,c} (7,1)	644 ^d (6)	662 ^d (3)
Maksymalne naprężenie (σ_m)	14,6 ^{a,b} (5,7)	15,1 ^a (2,9)	14,6 ^{a,b} (3,5)	15,1 ^a (1,7)	9,9 ^d (2)	10,3 ^{c,d} (8,6)	14,9 ^{a,b,c} (12,1)	12,9 ^{a,b,c,d} (7,1)	9,9 ^d (6,7)	12 ^{b,c,d} (12,9)
Odkształcenie przy zerwaniu (ϵ_b)	28,2 ^{a,b} (9,6)	33,8 ^{a,b} (19,2)	24,2 ^b (29,8)	35,2 ^a (14,2)	4,7 ^c (13,1)	3,5 ^c (9)	4,6 ^c (6,7)	4,1 ^c (9,8)	4,3 ^c (8,8)	4 ^c (11,2)
Odkształcenie przy maksymalnym naprężeniu (E_m)	2 ^{a,b,c} (2,8)	2 ^{a,b} (0)	2 ^{a,b} (0)	2,1 ^{a,b} (0)	1,97 ^{a,b} (2,9)	1,9 ^{a,b} (3)	2,2 ^a (2,7)	2,1 ^{a,b} (2,7)	1,9 ^b (3,1)	2 ^{a,b} (7,8)

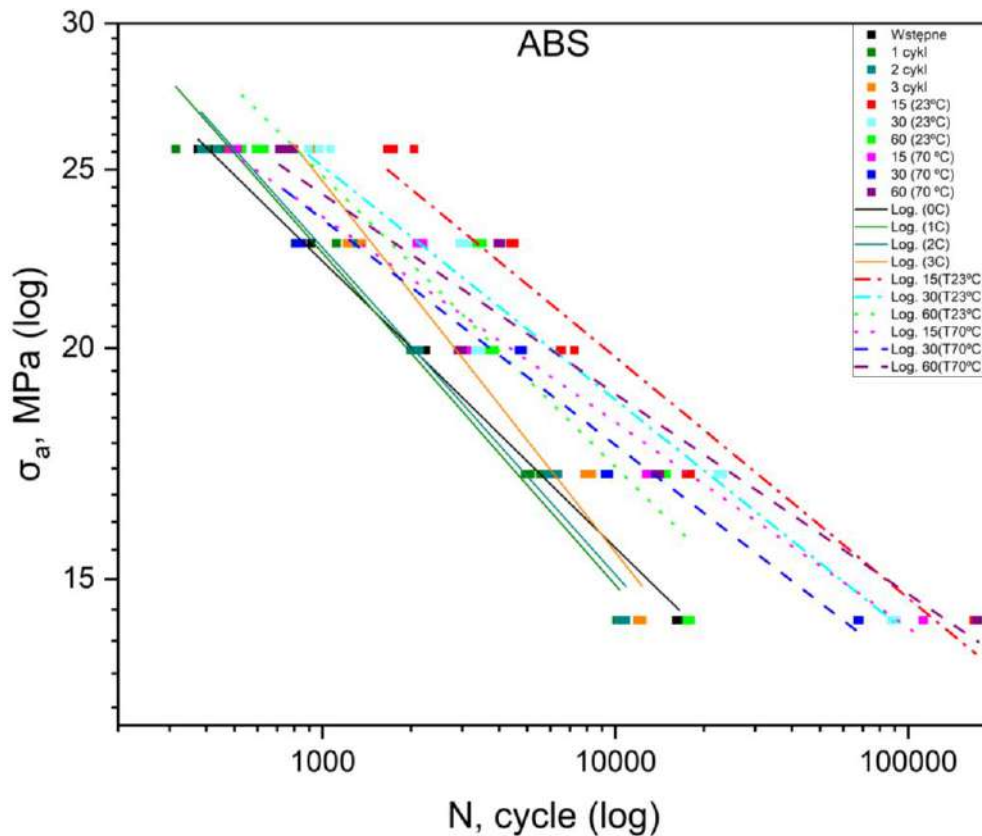
* () Procent względne odchylenie standardowe (% RSD).

* Indeks wskazuje jednorodne grupy w obrębie jednego materiału. Litery (a,b,c,d) oznaczają grupy jednorodne.

Moduł sprężystości E_t pod wpływem cykli szokowych nie zmienił się względem próbek referencyjnych, lecz w przypadku wpływu ekspozycji na olej mineralny zmniejszyły swoje prawie wszystkie parametry określone w statycznej próbie rozciągania (Tabela 10). Najbardziej zauważalny jest spadek odkształcenia przy zerwaniu ϵ_b , ponieważ wszystkie próbki poddane ekspozycji na olej mineralny wykazywały niższe wartości tego parametru. Na rysunku 9 przedstawiono rozkład krzywych naprężenie-odkształcenie dla materiału HIPS.

7.3.2. Badanie niskocyklowej wytrzymałości zmęczeniowej przy rozciąganiu

Badania obejmujące ocenę wytrzymałości zmęczeniowej w warunkach niskocyklowych obciążeń cyklicznych o charakterze sinusoidalnym. Amplituda naprężenia (σ_a) została wyrażona jako procent wytrzymałości na rozciąganie względem próby wstępnej przeprowadzanej podczas badania statycznej wytrzymałości na rozciąganie. Dla każdego z cykli i przedziałów czasowych na każdym poziomie obciążenia testowano 5 próbek.

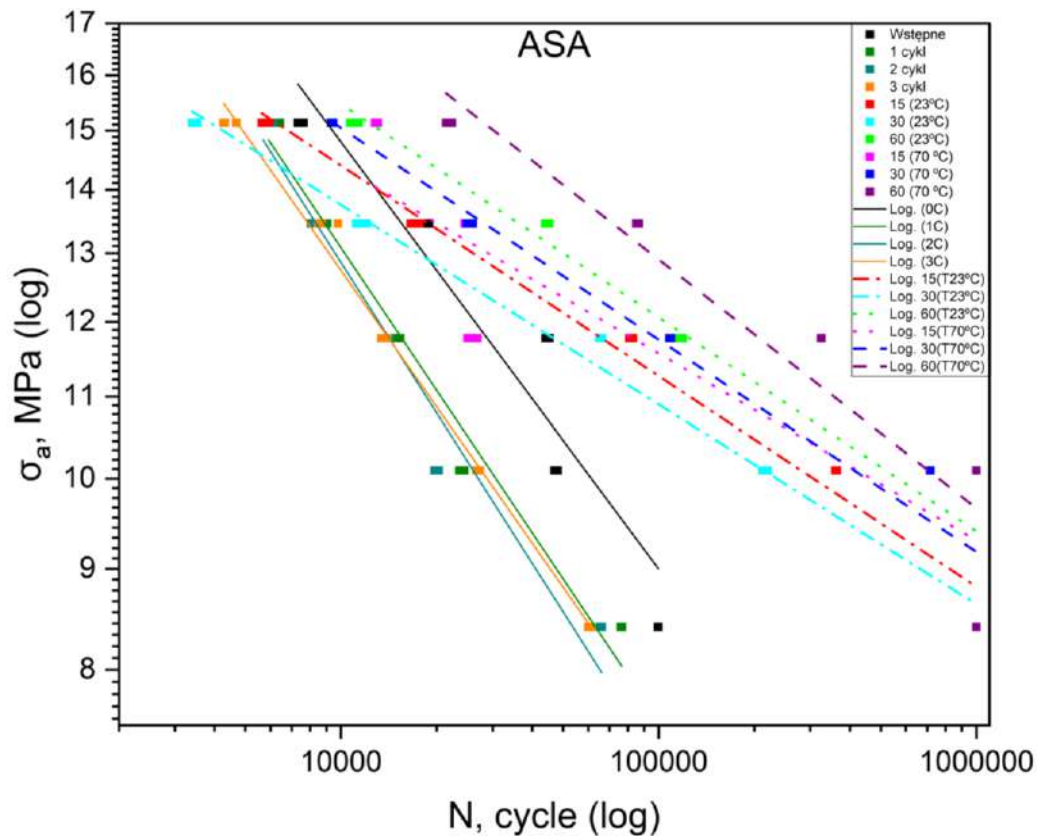


Rys. 10. Krzywe zmęczeniowe dla ABS.

Tabela 11. Równania krzywych zmęczeniowych dla materiału ABS.

Wstępne		$\log(N_f) = -3,01 \cdot \log(\sigma_a) + 43,308$ $R^2 = 0,9912$
1 cykl		$\log(N_f) = -3,57 \cdot \log(\sigma_a) + 47,681$ $R^2 = 0,9876$
2 cykl		$\log(N_f) = -3,513 \cdot \log(\sigma_a) + 47,408$ $R^2 = 0,9878$
3 cykl		$\log(N_f) = -3,969 \cdot \log(\sigma_a) + 52,171$ $R^2 = 0,9881$
15	23 °C	$\log(N_f) = -2,702 \cdot \log(\sigma_a) + 45,923$ $R^2 = 0,94677$
15	70 °C	$\log(N_f) = -2,353 \cdot \log(\sigma_a) + 41,807$ $R^2 = 0,96998$
30	23 °C	$\log(N_f) = -2,716 \cdot \log(\sigma_a) + 45,94$ $R^2 = 0,961797$
30	70 °C	$\log(N_f) = -2,524 \cdot \log(\sigma_a) + 42,771$ $R^2 = 0,95919$
60	23 °C	$\log(N_f) = -3,584 \cdot \log(\sigma_a) + 51,504$ $R^2 = 0,87125$
60	70 °C	$\log(N_f) = -2,241 \cdot \log(\sigma_a) + 41,648$ $R^2 = 0,90976$

Krzywe zmęczeniowe dla materiału ABS zostały przedstawione na rysunku 10. Wpływ cykli szokowych na trwałość zmęczeniową nie miał wpływu na trwałość zmęczeniową materiału po pierwszym i drugim cyklu, dopiero przy trzecim cyklu widoczny jest wzrost trwałości w zakresie wartości 70-90% amplitudy naprężenia [P3]. W przypadku próby ekspozycji na olej mineralny, zauważalna tendencja wzrostowa jest dla pierwszego cyklu w temperaturze pokojowej, a w trzecim trwałość jest na poziomie próby wstępnej. Inaczej jest w przypadku podwyższonej temperatury, gdzie obserwujemy zwiększoną trwałość próbek po każdym z cykli. Wyniki wskazują, iż materiał ABS wykazuje odporność na zasugerowane środowiska. W tabeli 11 przedstawiono równania krzywych zmęczeniowych wyznaczonych z badań dla materiału ABS.

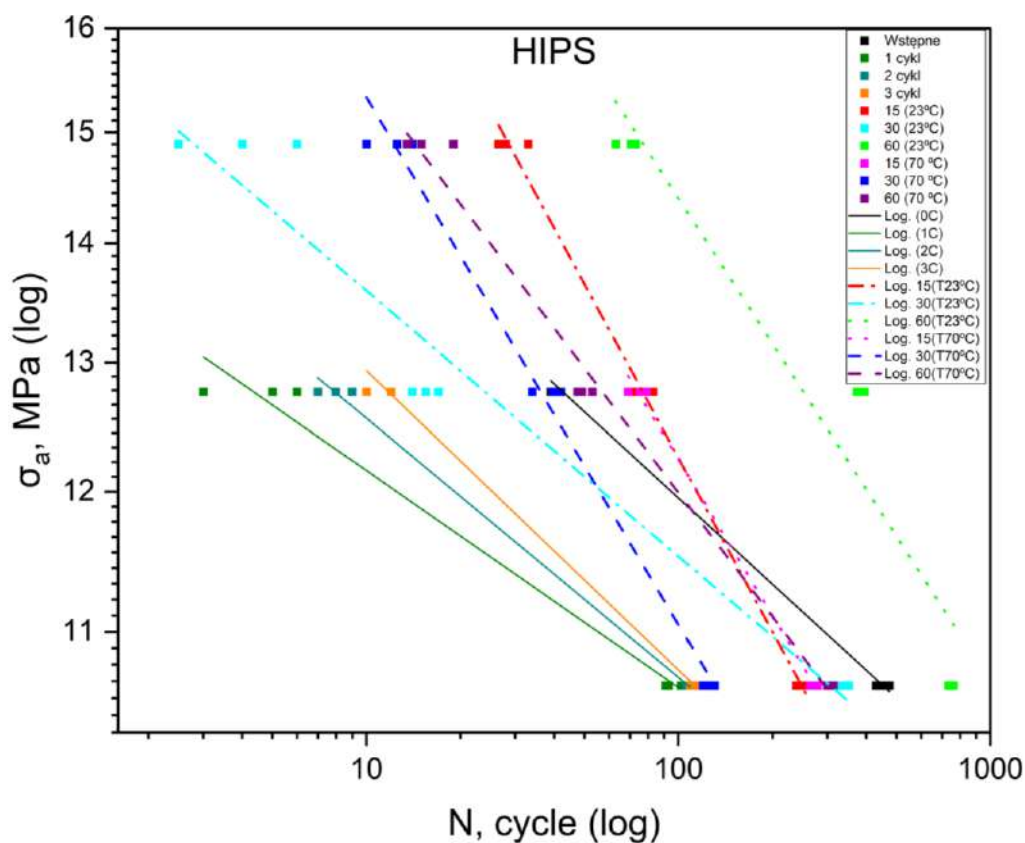


Rys. 11. Krzywe zmęczeniowe dla ASA.

Tabela 12. Równania krzywych zmęzeniowych dla materiału ASA.

Wstępne		$\log(N_f) = -2,61 \cdot \log(\sigma_a) + 38,779$ $R^2 = 0,946$
1 cykl		$\log(N_f) = -2,637 \cdot \log(\sigma_a) + 37,489$ $R^2 = 0,9446$
2 cykl		$\log(N_f) = -2,771 \cdot \log(\sigma_a) + 38,533$ $R^2 = 0,9342$
3 cykl		$\log(N_f) = -2,624 \cdot \log(\sigma_a) + 37,087$ $R^2 = 0,9893$
15	23 °C	$\log(N_f) = -1,253 \cdot \log(\sigma_a) + 25,89$ $R^2 = 0,98374$
15	70 °C	$\log(N_f) = -1,124 \cdot \log(\sigma_a) + 24,675$ $R^2 = 0,840009$
30	23 °C	$\log(N_f) = -1,176 \cdot \log(\sigma_a) + 24,64$ $R^2 = 0,99044$
30	70 °C	$\log(N_f) = -1,286 \cdot \log(\sigma_a) + 26,747$ $R^2 = 0,94921$
60	23 °C	$\log(N_f) = -1,312 \cdot \log(\sigma_a) + 27,34$ $R^2 = 0,978204$
60	70 °C	$\log(N_f) = -1,553 \cdot \log(\sigma_a) + 30,935$ $R^2 = 0,884404$

Krzywe zmęzeniowe dla materiału ASA zostały przedstawione na rysunku 11. Krzywe zmęzeniowe dla materiału ASA po każdym z trzech cykli są przesunięte w kierunku obszaru o niższej trwałości w odniesieniu do próbki wstępnej, co wskazuje na wyraźny wpływ cykli szokowych na zmniejszenie trwałości zmęzeniowej ASA [P3]. W przypadku oceny wpływu oleju mineralnego obserwujemy zwiększoną trwałość zarówno w temperaturze pokojowej, jak i podwyższonej. Już od pierwszego cyklu obserwujemy tendencję wzrostową wraz z coraz to dłuższym czasem ekspozycji próbek na olej mineralny. Podwyższona temperatura przyczyniła się do wielokrotnie wyższych wyników trwałości na poszczególnych poziomach w porównaniu do tych uzyskanych w temperaturze pokojowej [P5]. W tabeli 12 przedstawiono równania krzywych zmęzeniowych wyznaczonych z badań dla materiału ASA.

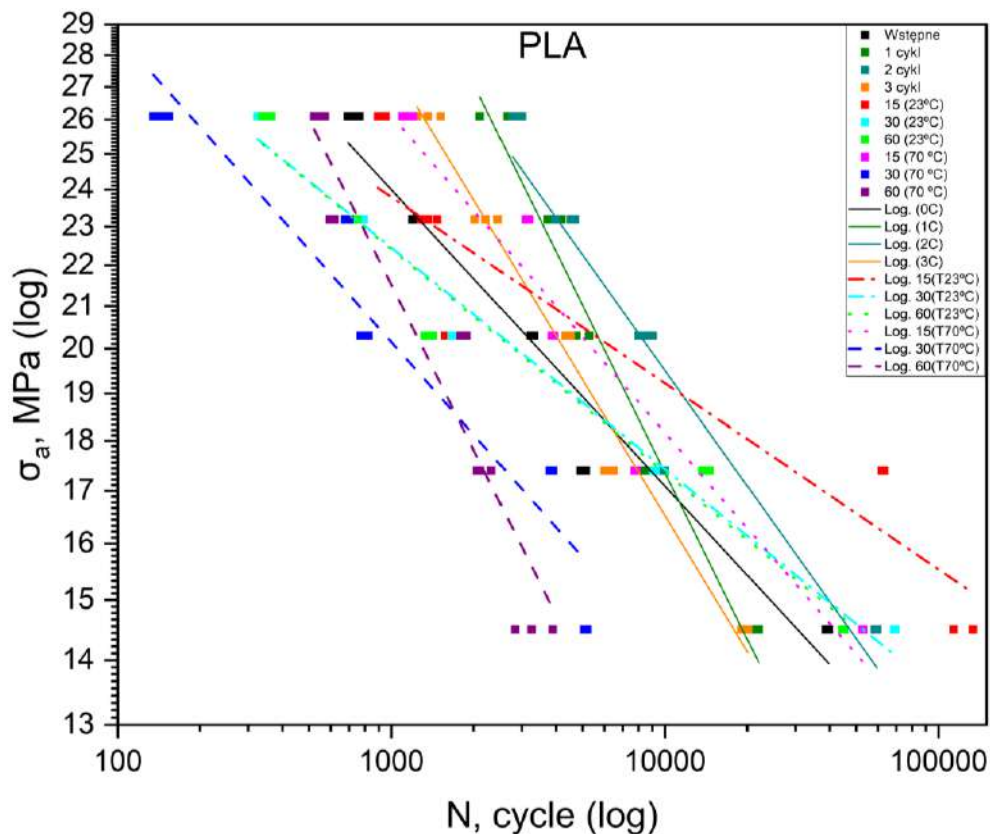


Rys. 12. Krzywe zmęczeniowe dla HIPS.

Tabela 13. Równania krzywych zmęczeniowych dla materiału HIPS.

Wstępne		$\log(N_f) = -1,062 \cdot \log(\sigma_a) + 16,99$
1 cykl		$\log(N_f) = -1,277 \cdot \log(\sigma_a) + 18,265$ $R^2 = 0,9919$
2 cykl		$\log(N_f) = -1,137 \cdot \log(\sigma_a) + 15,956$ $R^2 = 0,9969$
3 cykl		$\log(N_f) = -1,631 \cdot \log(\sigma_a) + 17,776$ $R^2 = 0,9923$
15	23 °C	$\log(N_f) = -1,277 \cdot \log(\sigma_a) + 18,265$ $R^2 = 0,911276$
15	70 °C	$\log(N_f) = -1,088 \cdot \log(\sigma_a) + 17,051$ $R^2 = 0,847229$
30	23 °C	$\log(N_f) = -1,289 \cdot \log(\sigma_a) + 17,454$ $R^2 = 0,922005$
30	70 °C	$\log(N_f) = -1,505 \cdot \log(\sigma_a) + 18,195$ $R^2 = 0,942668$
60	23 °C	$\log(N_f) = -1,004 \cdot \log(\sigma_a) + 18,265$ $R^2 = 0,886433$
60	70 °C	$\log(N_f) = -1,308 \cdot \log(\sigma_a) + 18,133$ $R^2 = 0,954032$

Krzywe zmęczenia dla materiału HIPS zostały przedstawione na rysunku 12. Trwałość zmęczeniowa próbek wykonanych z materiału HIPS na skutek działania cykli szokowych spadła już po pierwszym cyklu, a później utrzymywała się na podobnym poziomie [P3]. W przypadku próby ekspozycji na olej mineralny największy wzrost trwałości odnotowano tylko po 60 dniach przechowywania w temperaturze pokojowej, a dla reszty badanych przedziałów trwałość była niższa niż w próbie wstępnej [P5]. Badania cykliczne przy wysokich poziomach naprężeń nie są możliwe dla tego materiału. Dlatego, że wystąpił spadek wytrzymałości statycznej. W tabeli 13 przedstawiono równania krzywych zmęczeniowych wyznaczonych z badań dla materiału HIPS.



Rys. 13. Krzywe zmęczenia dla PLA.

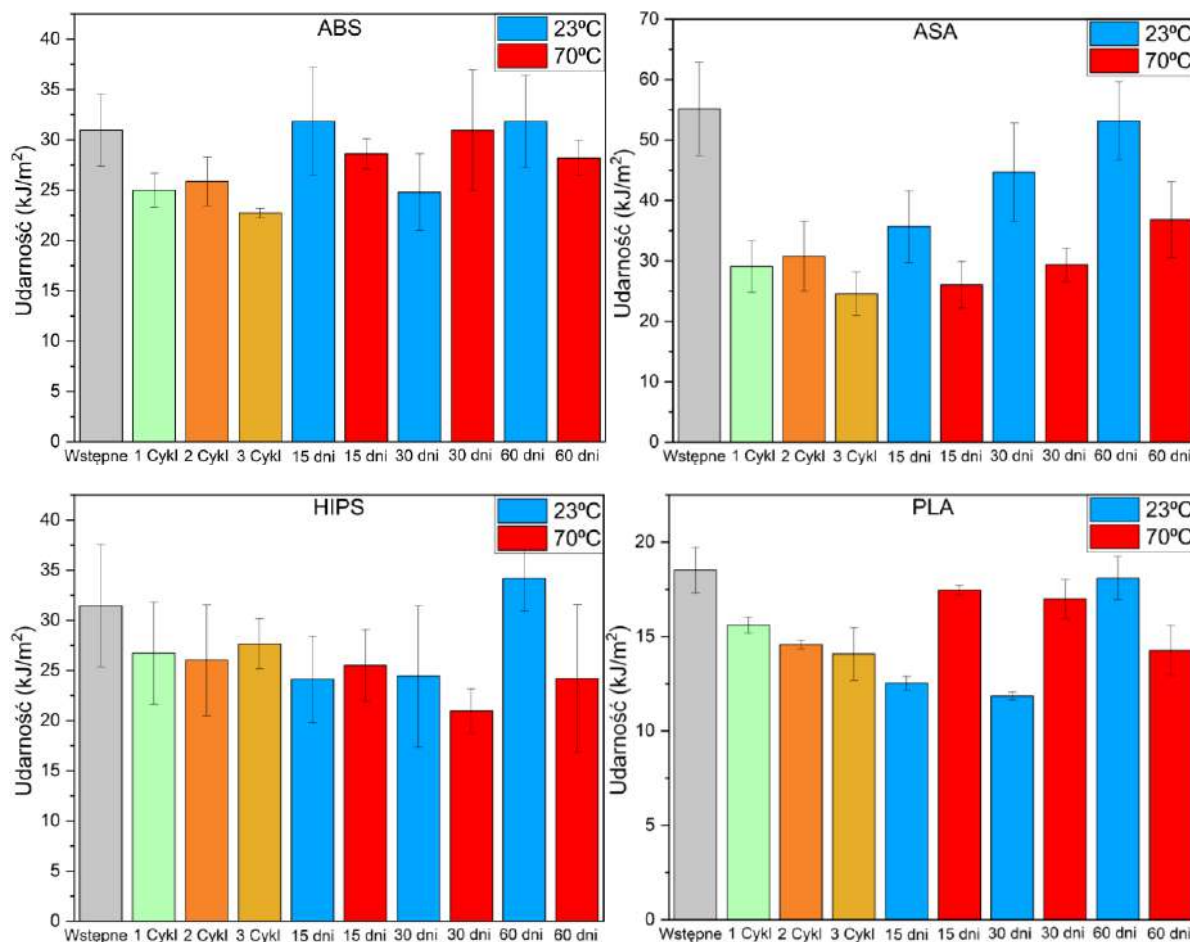
Tabela 14. Równania krzywych zmęczeniowych dla materiału PLA.

Wstępne		$\log(N_f) = -2,861 \cdot \log(\sigma_a) + 43,724$ $R^2 = 0,9232$
1 cykl		$\log(N_f) = -5,359 \cdot \log(\sigma_a) + 67,029$ $R^2 = 0,9231$
2 cykl		$\log(N_f) = -3,686 \cdot \log(\sigma_a) + 53,891$ $R^2 = 0,8672$
3 cykl		$\log(N_f) = -4,398 \cdot \log(\sigma_a) + 57,188$ $R^2 = 0,9625$
15	23 °C	$\log(N_f) = -1,801 \cdot \log(\sigma_a) + 36,243$ $R^2 = 0,875715$
15	70 °C	$\log(N_f) = -3,059 \cdot \log(\sigma_a) + 46,73$ $R^2 = 0,935916$
30	23 °C	$\log(N_f) = -2,183 \cdot \log(\sigma_a) + 37,752$ $R^2 = 0,981233$
30	70 °C	$\log(N_f) = -3,061 \cdot \log(\sigma_a) + 41,721$ $R^2 = 0,911019$
60	23 °C	$\log(N_f) = -2,17 \cdot \log(\sigma_a) + 37,636$ $R^2 = 0,966206$
60	70 °C	$\log(N_f) = -5,455 \cdot \log(\sigma_a) + 5,496$ $R^2 = 0,89724$

Krzywe zmęczeniowe dla materiału PLA zostały przedstawione na rysunku 13. Trwałość zmęczeniowa po pierwszym i trzecim cyklu szokowym wzrosła przy poziomach naprężeń powyżej 17 MPa, a poniżej zmalała. Tylko w przypadku drugiego cyklu trwałość zmęczeniowa była wyższa względem próby wstępnej w całym zakresie badanych naprężeń [P3]. Wpływ oleju mineralnego w temperaturze pokojowej wzrasta względem próby wstępnej tylko po pierwszych 15 dni, a trwałość maleje wraz z wydłużonym czasem ekspozycji. Podobne zachowanie możemy zaobserwować w przypadku podwyższonej temperatury i badaniu po 15 dniach. Dla pozostałych badanych czasów ekspozycji trwałość drastycznie spada poniżej poziomu próbek z badań wstępnych [P5]. W tabeli 14 przedstawiono równania krzywych zmęczeniowych wyznaczonych z badań dla materiału PLA.

7.3.3. Wynik badań próby udarności

Na rys. 15 przedstawiono zbiorczo wyniki dla próbek poddanych oddziaływaniu na czynniki środowiskowe obejmujące cykle szokowe oraz ekspozycje na olej mineralny.



Rys 14. Zestawienie badań udarności dla materiałów poddanych na oddziaływanie czynników środowiskowych.

Eksperymenty z symulowanymi czynnikami środowiskowymi wykazały ich istotny wpływ na zmianę udarności. W przypadku kształtek wykonanych z ABS obserwowano obniżenie wartości udarności w wyniku oddziaływania cykli szokowych rys. 2 [P2]. Jednakże, działanie oleju mineralnego nie wywołała znaczących zmian wartości udarności kształtek z ABS w porównaniu do próby odniesienia [P4].

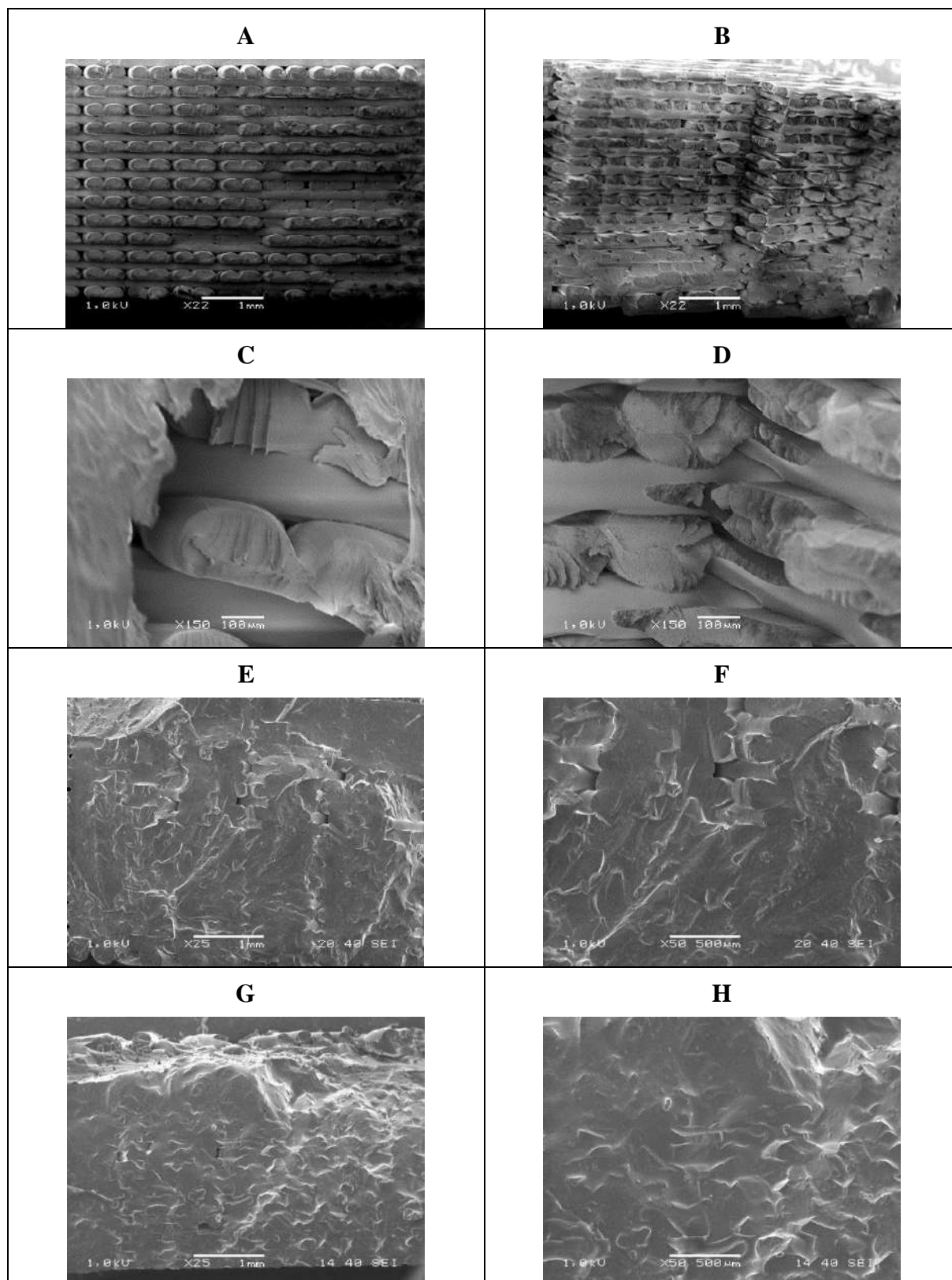
Dla kształtek wykonanych z ASA, już pierwszy cykl szokowy spowodował obniżenie udarności o około 43%. Kształtki na skutek ekspozycji na olej mineralny po upływie 15 dni zmniejszyły wartość udarności, lecz wraz z kolejnymi badanymi odstępami czasu wartość udarności wzrastała, osiągając w przypadku temperatury 23 °C po 30 i 60 dniach wynik na poziomie badań wstępnych.

W przypadku kształtek wykonanych z HIPS, wartość udarności obniżyła się około 14.5% już po jednym cyklu jak i szokowym, a kolejne cykle nie spowodowały dalszych zmian [P2]. W próbie ekspozycji na olej mineralny, udarność próbek obniżyła się już po pierwszym cyklu, niezależnie od temperatury, ale wzrost do poziomu próby wstępnej był widoczny dla próbek przechowywanych przez 60 dni w temperaturze pokojowej [P4].

kształtki wykonane z PLA, na skutek cykli szokowych, wykazywały zmniejszoną udarność o 13.7%. W porównaniu do próbek nie poddanych działaniu szokowemu. Próbki poddane zanurzeniu w oleju charakteryzowały się udarności w temperaturze pokojowej jeszcze wyższy niż w przypadku próby szokowej, lecz po 60 dniach doszło do wzrostu wytrzymałości do poziomu próby wstępnej. W przypadku podwyższonej temperatury, udarność po 15 i 30 dniach była na poziomie próby wstępnej, a po 60 dniach widoczny jest wyraźny spadek.

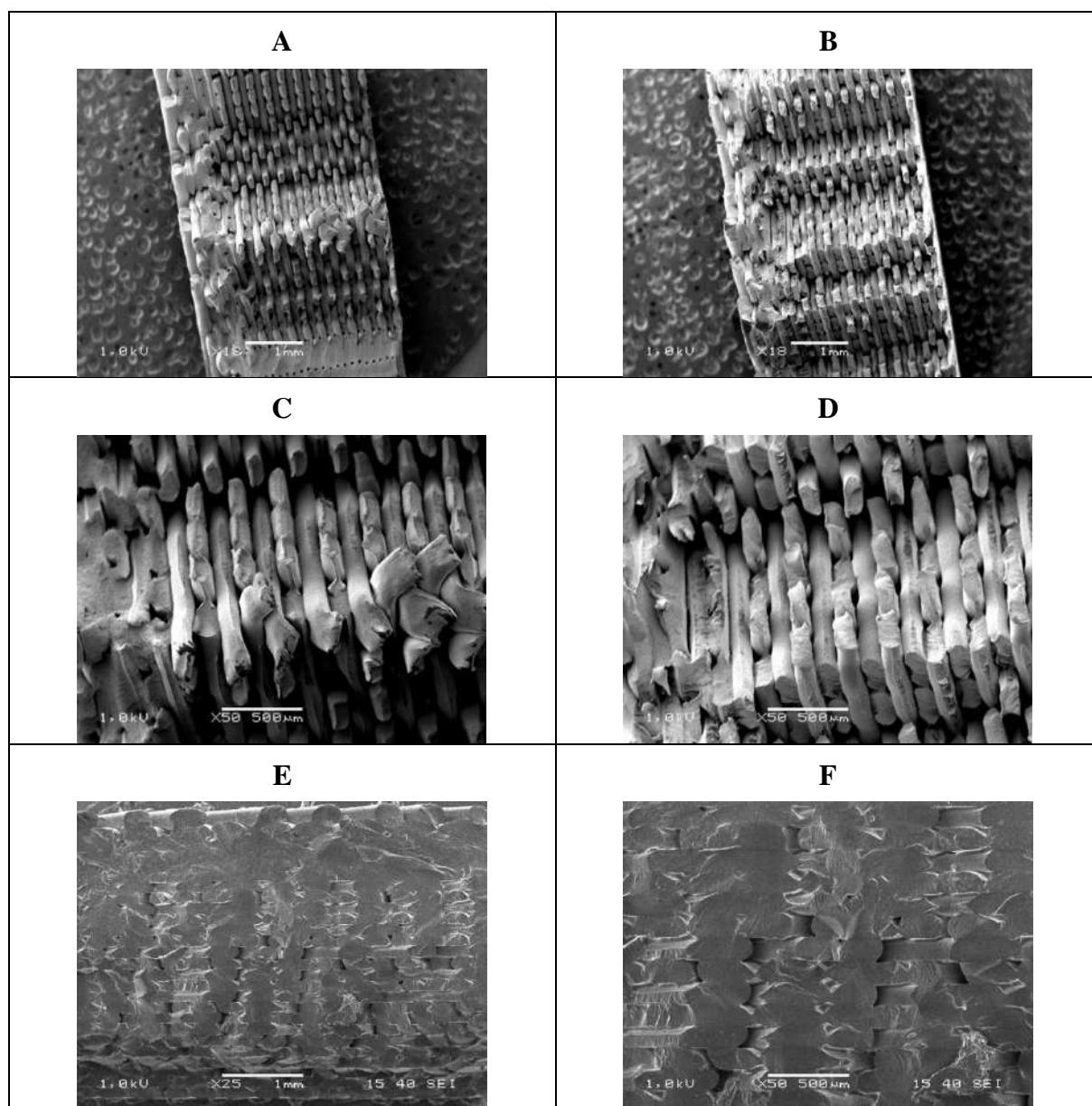
7.4. Ocena struktury poprzez wykorzystanie skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM)

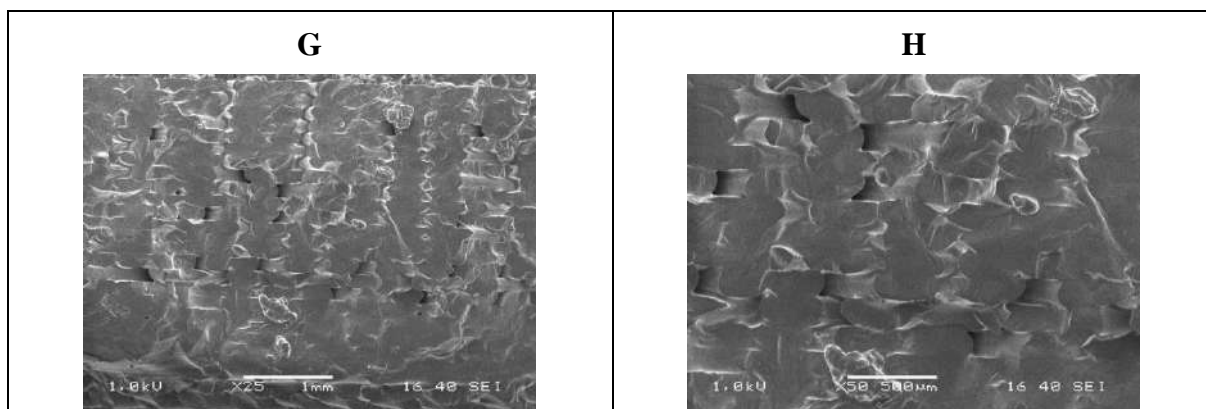
Na rys. 15-18 przedstawiono obrazy powierzchni pęknięć kriogenicznych dla próbek po 3 cyklu szokowym oraz po ekspozycji na olej mineralny przez 60 dni w temperaturze 23 °C oraz 70 °C.



Rys. 15. Obrazy SEM powierzchni kriogenicznego przelomu próbek referencyjnych ABS (A i B) oraz po 3 cyklach szokowych (C i D) i ekspozycji na olej mineralny przez 60 dni w temperaturze 23 °C (E i F) oraz 70 °C (G i H).

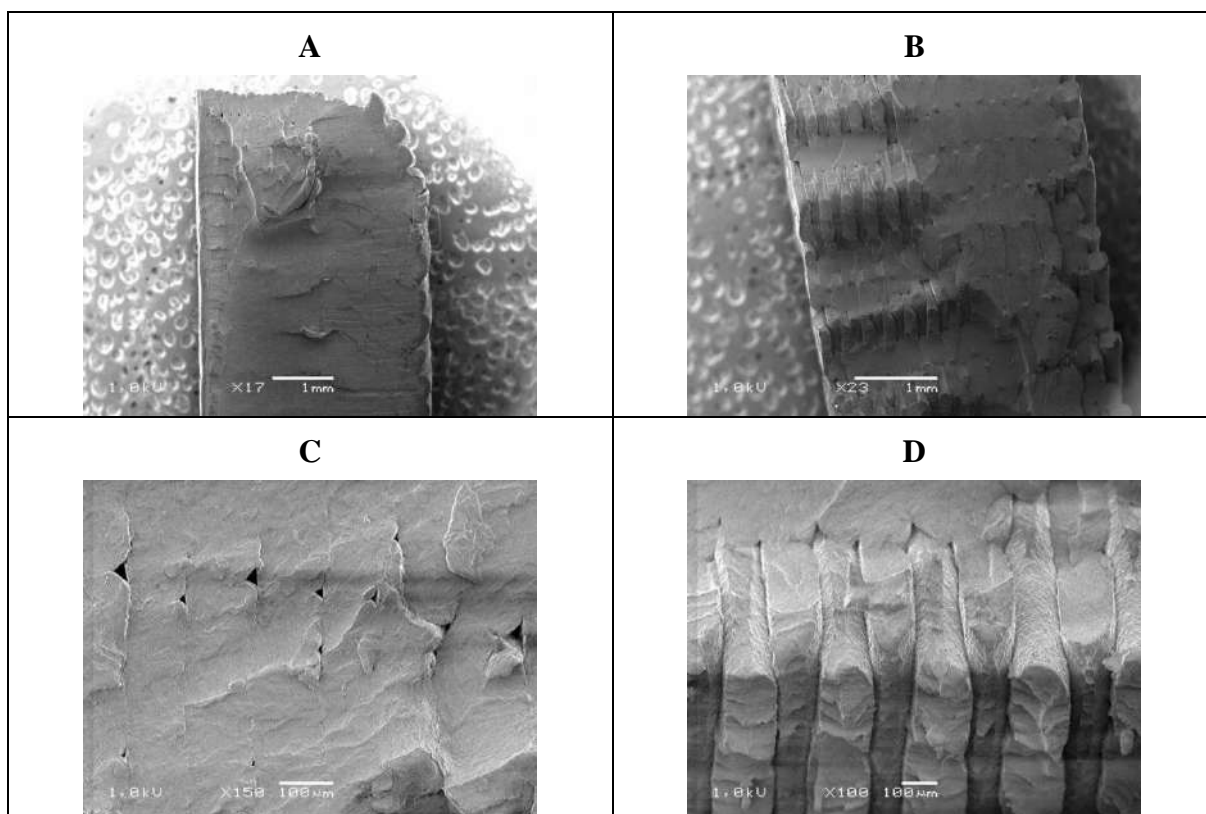
Struktura kształtek z materiału ABS na skutek działania cykli szokowych nie wykazała istotnych zmian, ponieważ zachowane zostały i widoczne były w obu przypadkach pojedyncze włókna filamentu materiału formowane podczas drukowania (rys. 15C i rys. 15D) [P2]. W przypadku ekspozycji na olej mineralny w temperaturze 23 °C (rys. 15E i rys. 15F) zaobserwowano stapianie poszczególnych ścieżek oraz rozwarstwienia materiału. W przypadku próbek poddanych działaniu oleju w podwyższonej temperaturze 70 °C (rys. 15G i rys. 15H) zauważalna jest zmiana struktury warstw wraz z połączeniem poszczególnych ścieżek ze zmianami w ich ułożeniu. Można stwierdzić, że cykle szokowe nie miały wpływu na strukturę próbek z ABS, co znalazło odzwierciedlenie w braku istotnych różnic we właściwościach mechanicznych przy statycznym rozciąganiu. W przypadku próby ekspozycji na olej mineralny doszło, do zmniejszenia szczelin między warstwami, co przełożyło się na wzrost wytrzymałości na rozciąganie i udarowości poszczególnych kształtek w cyklach.

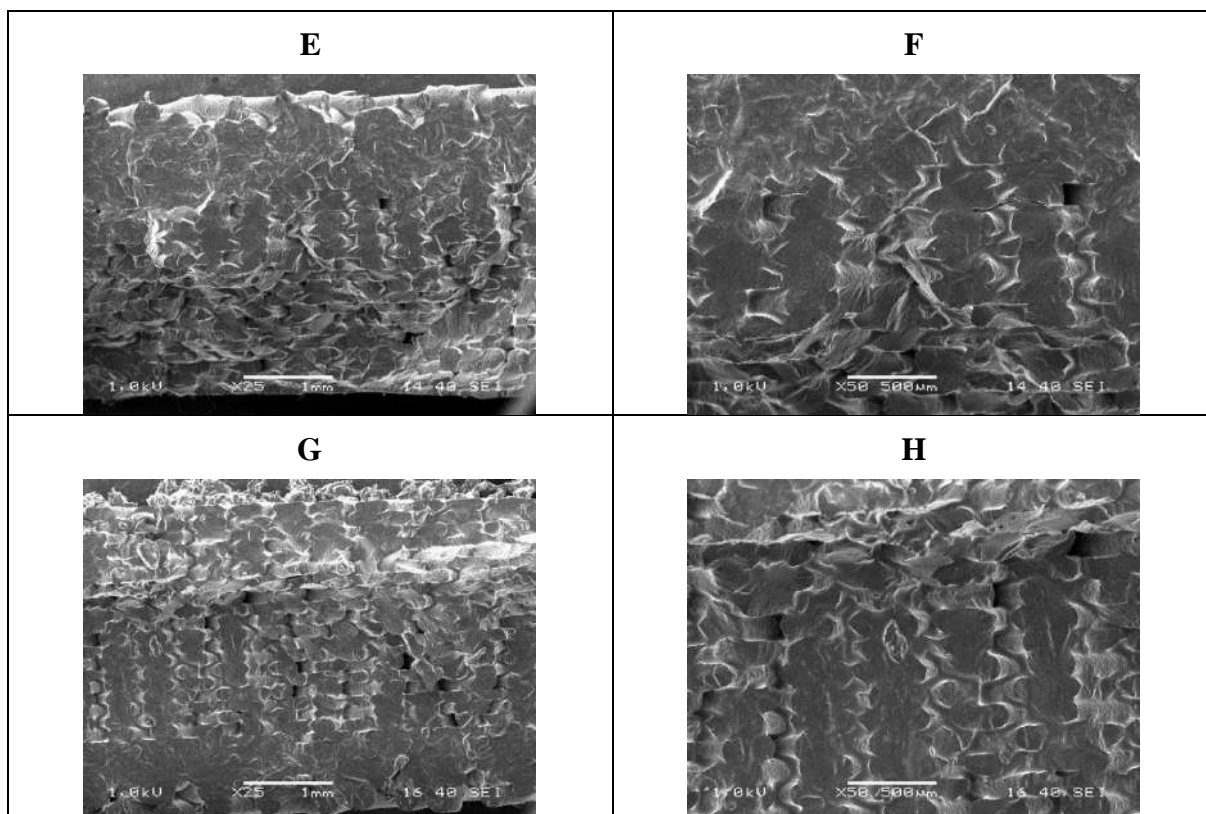




Rys. 16. Obrazy SEM powierzchni kriogenicznego przełomu próbek referencyjnych ASA (A i B) oraz po 3 cyklach szokowych (C i D) i ekspozycji na olej mineralny przez 60 dni w temperaturze 23 °C (E i F) oraz 70 °C (G i H).

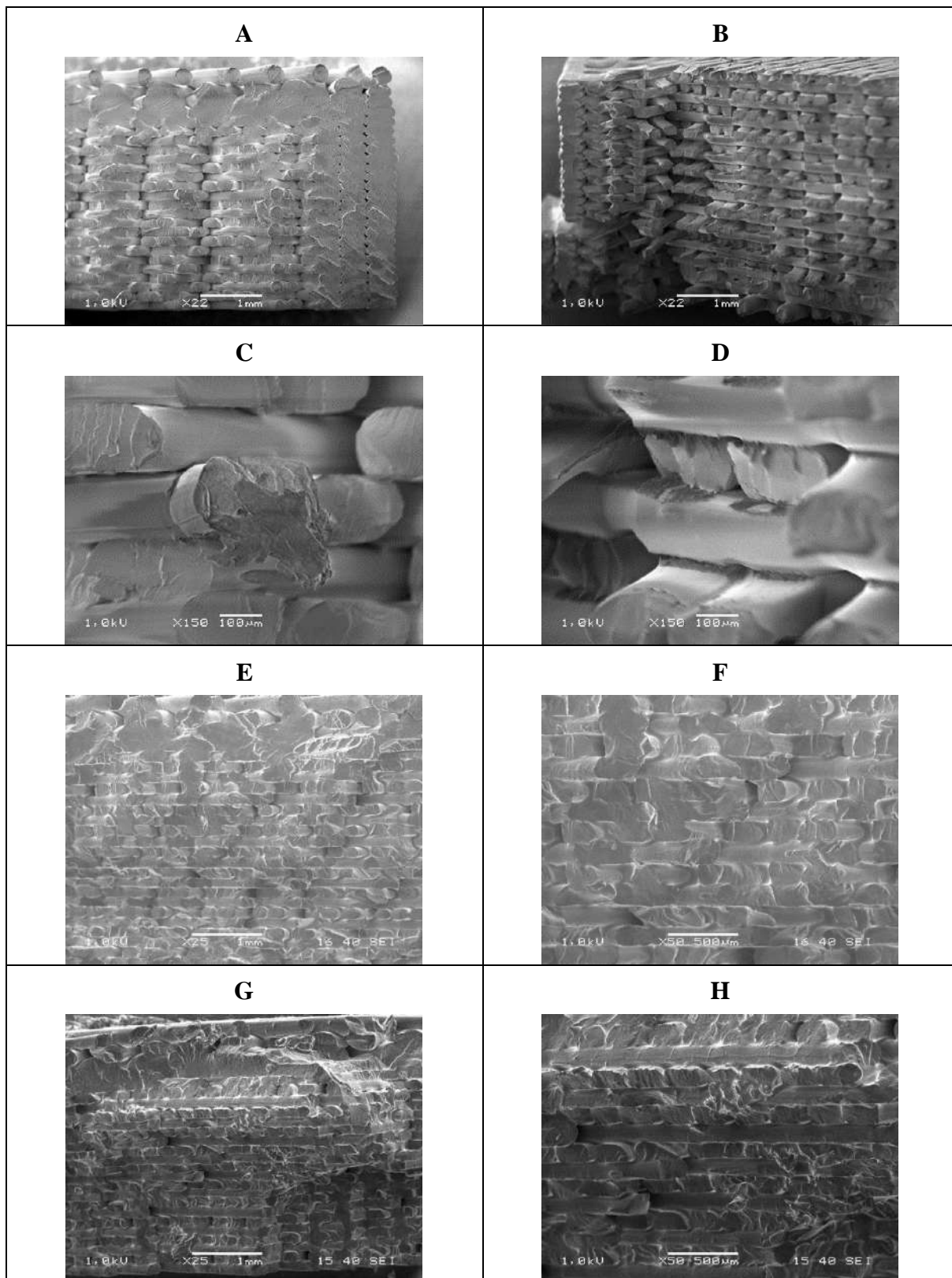
Na skutek działania cykli szokowych na kształtki z materiału ASA (rys. 16C i rys. 16D) zaobserwowano zmiany w strukturze charakteryzujące się wygładzeniem poszczególnych warstw oraz wystąpieniem mikropęknięć. Na skutek działania oleju mineralnego w 23 °C widoczne jest wygładzanie poszczególnych warstw zewnętrznych, co może być związane z brakiem migracji do środka oleju (rys. 16E i rys. 16F). W podwyższonej temperaturze 70 °C na obrazach SEM widoczne jest bardziej nierównomierne wiązanie włókien wewnątrz wydruku, a czynnik związany z podwyższoną temperaturą spowodował jeszcze bardziej widoczne wygładzenie sąsiednich warstw wraz wystąpieniem mikropęknięć widocznych na przekroju (rys. 16G i rys. 16H). Mikropęknięcia, w przypadku próbek poddanych cyklom szokowym, miały wpływ na ogólną wytrzymałość materiału, a w próbie ekspozycji na olej mineralny, to zmiany strukturalne przełożyły się na jeszcze niższą wytrzymałość.





Rys. 17. Obrazy SEM powierzchni kriogenicznego przełomu próbek referencyjnych HIPS (A i B) oraz po 3 cyklach szokowych (C i D) i ekspozycji na olej mineralny przez 60 dni w temperaturze 23 °C (E i F) oraz 70 °C (G i H).

Struktura powierzchni próbek wykonanych z materiału HIPS po 3 cyklu szokowym (rys. 17C i rys. 17D) została wygładzona i wyrównana i niemalże całkowicie pozbawiona przestrzeni między kolejnymi warstwami. Po 60 dniach oddziaływania oleju mineralnego w temperaturze 23 °C (rys. 17E i rys. 17F) widoczne jest wygładzenie i łączenie się poszczególnych warstw, a dodatkowy czynnik temperatury (rys. 17G i rys. 17H) wpłynął na stąpienie poszczególnych warstw. Cykle szokowe poprzez wygładzenie struktury i uściślenia jej wpłynęły na to, że wytrzymałość kształtek była na poziomie próbek referencyjnych, lecz ekspozycja na olej wpłynęła na zmniejszenie ich wytrzymałości mechanicznej.

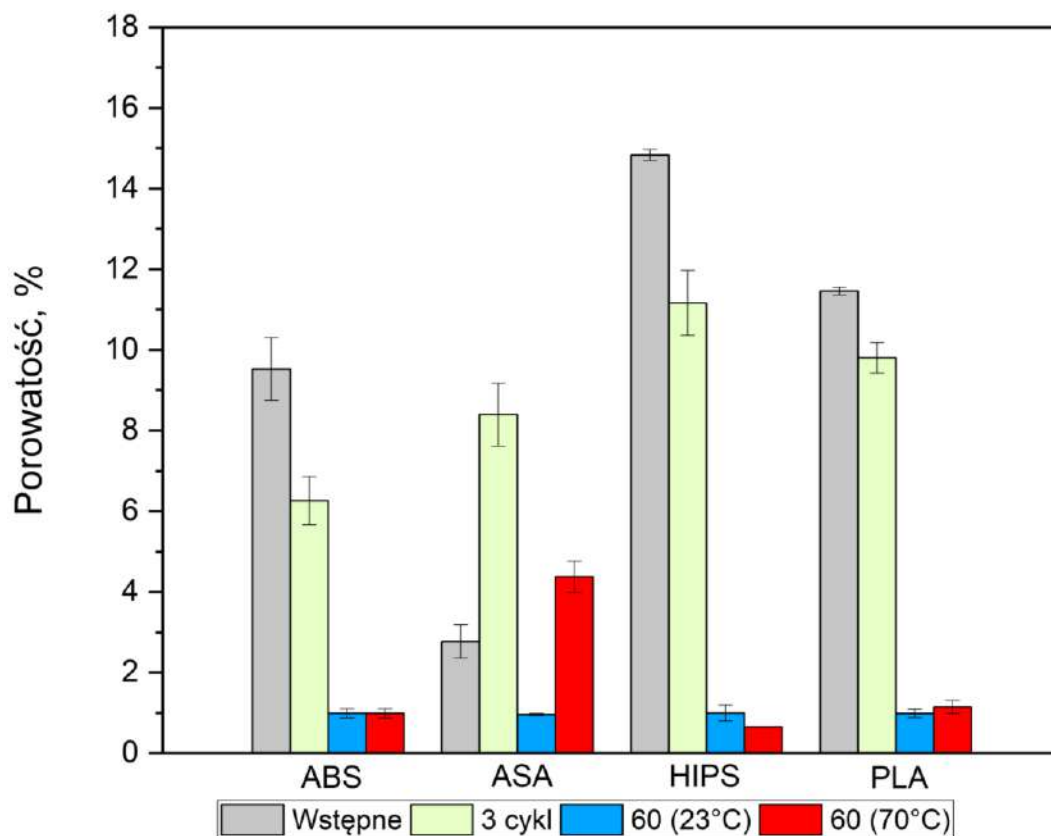


Rys. 18. Obrazy SEM powierzchni kriogenicznego przelomu próbek referencyjnych PLA (A i B) oraz po 3 cyklach szokowych (C i D) i ekspozycji na olej mineralny przez 60 dni w temperaturze 23 °C (E i F) oraz 70 °C (G i H).

W przypadku kształtek z PLA, struktura wydruku uległa rozwarstwieniu w obrębie warstw filamentów, tym samym nastąpiło zwiększenie obecności szczelin między nałożonymi warstwami, co było spowodowane narażeniem na zmiany na skutek cykli szokowych w obecności wody (rys. 18C i rys. 18D). W próbie ekspozycji na olej mineralny pozostawiając przez 60 dni w temperaturze 23 °C doszło do niemalże całkowitego zaniku szczelin między poszczególnymi wiązkami włókien, a także widoczne jest stopienie sąsiednich wiązek (rys. 18E i rys. 18F). W podwyższonej temperaturze doszło dodatkowo do wygładzenia środkowych warstw w próbce, czego skutkiem może być wyższa temperatura przechowywania (rys. 18G i rys. 18H).

7.5. Ocena zmian porowatości poprzez wykorzystanie Mikrotomografu Komputerowego (MicroCT)

Zmiany porowatości próbek wszystkich grup poddanych oddziaływaniu zasymulowanych czynników środowiskowych zostały ocenione przy użyciu techniki micro-CT. Porowatość była badana we fragmencie próbek o wymiarach 4x10x10 mm.



Rys. 19. Średnia porowatość dla badanych materiałów.

Badania wykazały, że średnia wartość porowatości próbek z materiałów ABS, HIPS oraz PLA poddawanych ekspozycji na czynniki środowiskowe była niższa w porównaniu do badań wstępnych. W przypadku materiału ASA zarówno cykle szokowe, jak i olej mineralny w wyższej temperaturze spowodował wzrost porowatości. Cykle szokowe spowodowały mniejszy wpływ na zmniejszenie średniej liczby porów, a wyjątek stanowi materiał ASA w którym wyniki okazały się niejednoznaczne, dlatego niezbędne jest zbadanie dużej ilości próbek w celu określenia tendencji występującej w tej grupie materiałów.

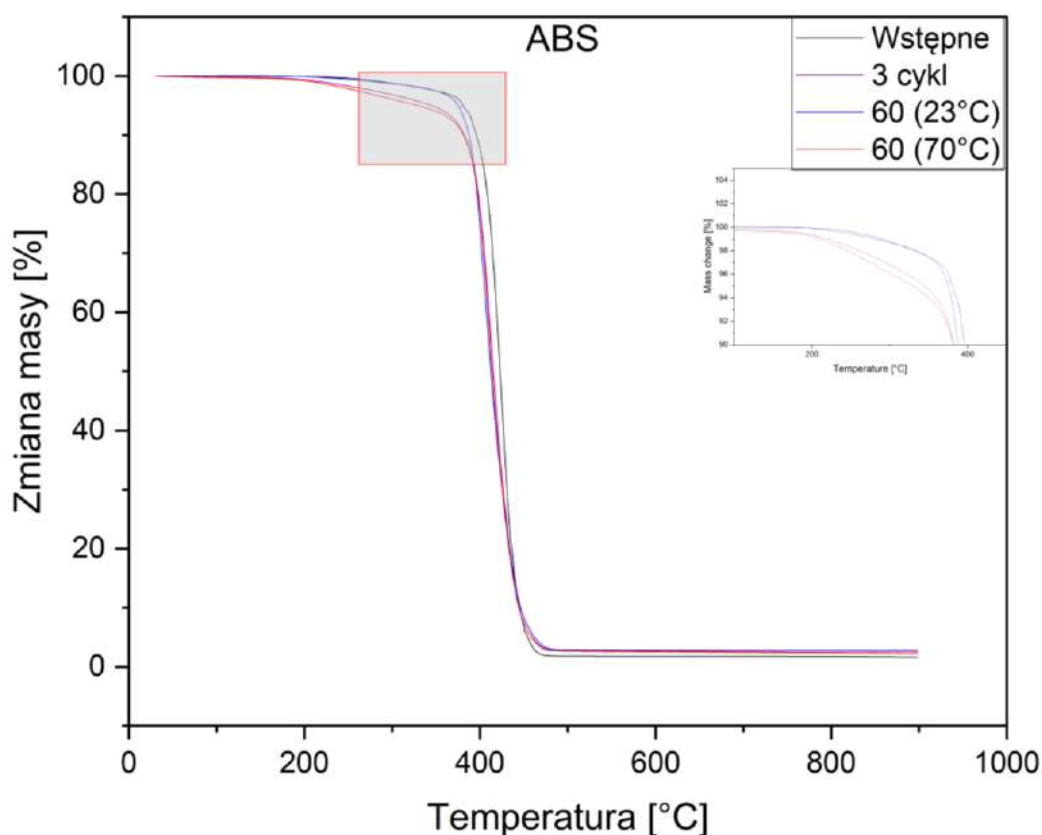
7.6. Ocena wpływu czynników środowiskowych na charakterystykę mechaniczną w próbach zmęczeniowych oraz właściwości i strukturę materiałów

W celu stwierdzenia możliwości zajścia zmian w strukturze chemicznej materiału kształtek pod wpływem czynników środowiskowych w opracowanych testach, przeprowadzono badania metodą analizy termogravimetrycznej TG oraz metodą spektroskopii w podczerwieni FTIR. Badania te miały na celu stwierdzenie zmian w strukturze chemicznej materiału kształtki wywołanej czynnikami środowiskowymi.

W przypadku analizy termograwimetrycznej, ocena wpływu czynników środowiskowych na materiał polegała na ocenie jego stabilności termicznej tj. wyznaczeniu temperatury rozkładu masy próbki zgodnie z ubytkiem 1%, 5% i 50 % jej masy początkowej (T_1 , T_5 i T_{50}) i analizie wartości ekstrapolowanego początku rozkładu (T_{onset}). W porównaniu do materiału obniesienia tj nie poddanemu działaniu czynnikowi środowiskowemu, zmiany te mogą wskazywać na degradacyjny wpływ danego czynnika na materiał kształtki czego skutkiem może być zmiana właściwości użytkowych drukowanego elementu.

7.6.1. Badania Termograwimetryczne (TG)

Na rys. 20-23 zestawiono termogramy TG materiału kształtki, z podziałem na rodzaj polimeru, nie poddanej działaniu czynników środowiskowych oraz po ostatnim etapie narażenia na działanie czynników środowiskowych w opracowanych testach szokowym (po 3 szoku) i zanurzenia w oleju (60 dni). Natomiast w tabelach 15-18 zestawiono charakterystyczne wartości uzyskane z analizy termogramów TGA.



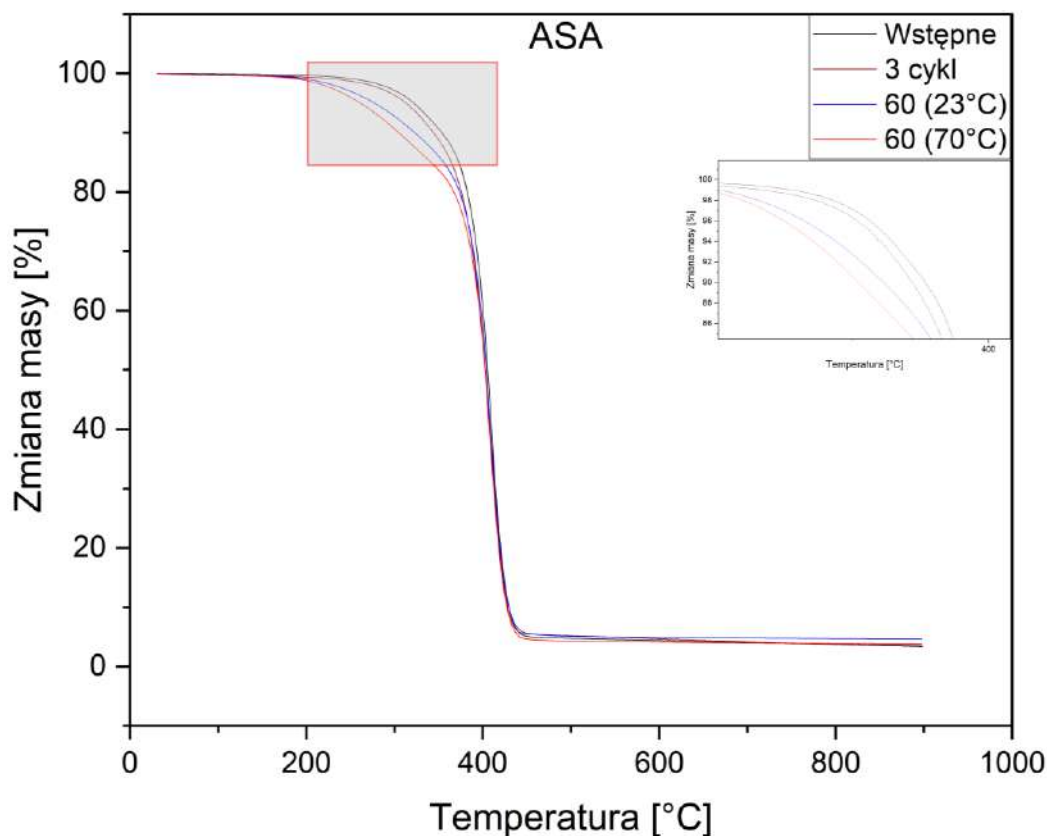
Rys. 20. Zestawienie wybranych przebiegów termogramów TGA kształtek z ABS po działaniu czynników środowiskowych.

Tabela 15. Wyniki analizy TGA materiału ABS.

Material			T ₁	T ₅	T ₅₀	T _{onset}	T _{DTG}
Temperatura (°C)	Czas (dni)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
Wstępne	-	0	305,8 (0,1)	374,6 (0,1)	415,2 (0,3)	387,0 (0)	412,3 (0,1)
1 cykl	-	7	305,6 (0,1)	377,4 (0,2)	414,8 (0,1)	388,8 (0,1)	410,4 (0,2)
2 cykl	-	14	302,0 (0,2)	378,6 (0,1)	414,8 (0,1)	389,8 (0,2)	408,9 (0,1)
3 cykl	-	21	302,4 (0,1)	378,7 (0,2)	414,9 (0,2)	389,6 (0)	408,9 (0,2)
		15	187,0 (0,3)	267,9 (0,1)	414,7 (0,2)	391,1 (0,2)	411,4 (0,1)
	23	30	196,1 (0,2)	282,9 (0,3)	415,2 (0,1)	390,8 (0,1)	412,8 (0,2)
		60	205,3 (0,4)	298,0 (0,4)	415,8 (0,1)	390,6 (0,2)	414,3 (0)
		15	212,9 (0,1)	328,4 (0,5)	416,3 (0,1)	390,0 (0,1)	414,8 (0,1)
	70	30	211,0 (0,4)	328,7 (0,3)	415,0 (0,6)	390,1 (0,2)	412,2 (0,3)
		60	209,1 (0,3)	329,0 (0,2)	413,8 (0,4)	390,3 (0,1)	409,7 (0,1)

Na podstawie analizy termogramów TGA próbek z ABS stwierdzono nieznaczne obniżenie wartości T₁ wraz ze wzrostem ilości cykli szokowych jakim poddano kształtki, natomiast pozostałe wartości T₅, T₅₀ były zbliżone i porównywalne z próbką referencyjną. Odnotowano także obniżenie wartości T_{DTG}, co znaczy, że temperatura maksymalnego rozkładu została przesunięta w kierunku niższych wartości. Co może wskazywać zapoczątkowanie procesów degradacyjnych i zmniejszoną odporność termiczną materiału wraz ze zwiększeniem ilości cykli szokowych jakim poddano kształtki [P2]. Jednak zmiany te są subtelne i nieznaczne.

Wyraźnie mniejsze wartości temperatury T₁ i T₅ odnotowano w przypadku kształtek narażonych na działanie oleju maszynowego, co spowodowane jest jego trwałym osadzaniem się na wiązkach filamentu kształtki pomimo stosowanych metod jego usuwania [P4]. Stosowany olej mineralny charakteryzował się niższą stabilnością termiczną, co również opisano w pracy [P4]. Nie mniej jednak można stwierdzić że w wyższej temperaturze degradacja jest bardziej widoczna o czym świadczy obniżenie wartości T_{DTG} w przypadku próbki 60 (70 °C) [P4].

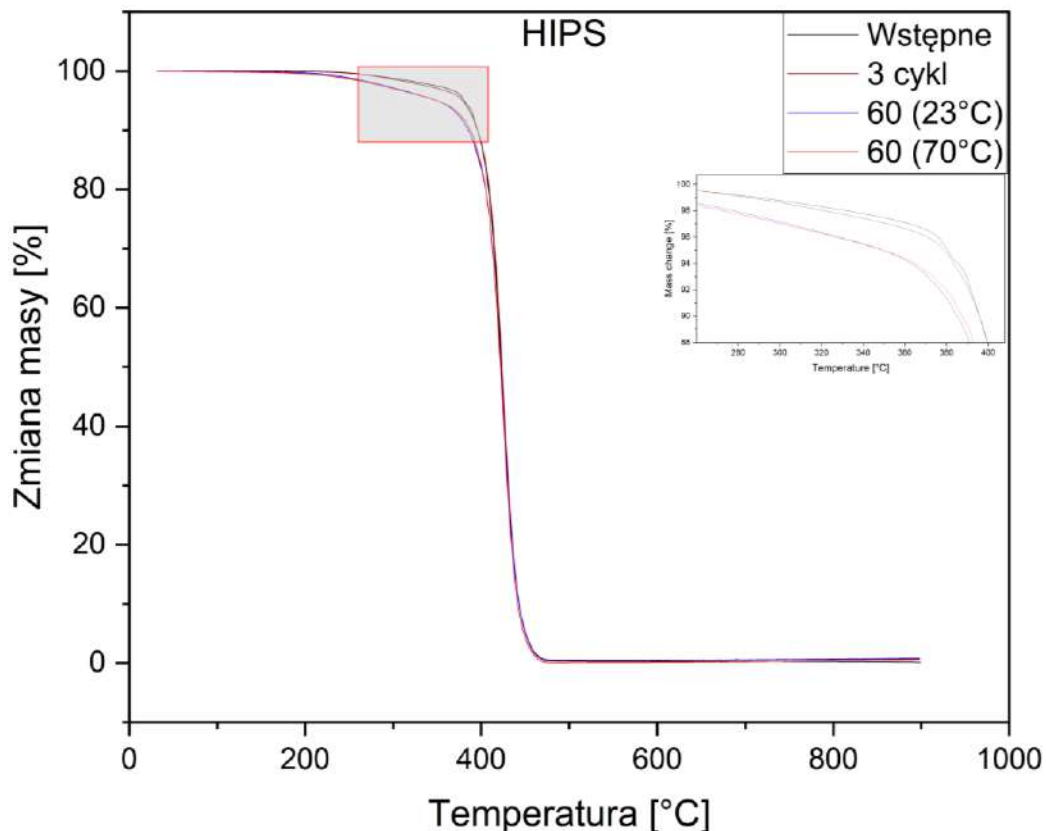


Rys. 21. Zestawienie wybranych przebiegów termogramów TGA kształtek z ASA po działaniu czynników środowiskowych.

Tabela 16. Wyniki analizy TGA kształtek ASA.

Material			T_1	T_5	T_{50}	T_{onset}	T_{DTG}
	Temperatura (°C)	Czas (dni)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
Wstępne	-	0	270,6 (0,2)	322,5 (0,3)	407,1 (0,1)	391,2 (0,4)	406,6 (0,1)
1 cykl	-	7	256,1 (0,1)	318,9 (0,2)	406,0 (0,1)	385,0 (0,1)	409,5 (0,2)
2 cykl	-	14	255,3 (0,2)	318,4 (0,1)	405,5 (0,2)	384,8 (0,1)	410,0 (0,1)
3 cykl	-	21	237,4 (0,1)	311,3 (0,1)	405,4 (0,1)	384,9 (0,1)	411,2 (0,1)
		15	221,6 (0,1)	296,9 (0,5)	406,9 (0,2)	382,4 (0,4)	405,0 (0)
	23	30	221,6 (0,3)	291,9 (0,3)	405,9 (0,2)	386,2 (0,1)	405,0 (0)
		60	221,6 (0,4)	287,0 (0,4)	405,0 (0,2)	390,1 (0,3)	405,0 (0)
		15	204,7 (0,2)	277,7 (0,3)	403,3 (0,1)	380,2 (0,5)	404,8 (0,2)
	70	30	213,1 (0,1)	282,3 (0,6)	404,1 (0,2)	385,1 (0,3)	404,9 (0,1)
		60	221,6 (0,4)	287,0 (0,4)	405,0 (0,1)	390,1 (0,1)	405,0 (0)

Podobną tendencję zmian wartości T_1 odnotowano w przypadku kształtek wykonanych z ASA poddanych działaniu cykli szokowych. Zmiany zachodzące pod wpływem szoków termicznych są w głównej mierze zauważalne na początkowym etapie termogramów TGA, tj T_1 i T_5 [P2]. W przypadku próbek poddanych działaniu oleju mineralnego w podwyższonej temperaturze uzyskano nieco niższe wartości, co sugeruje zauważalny wpływ temperatury niż czasu działania oleju [P4].



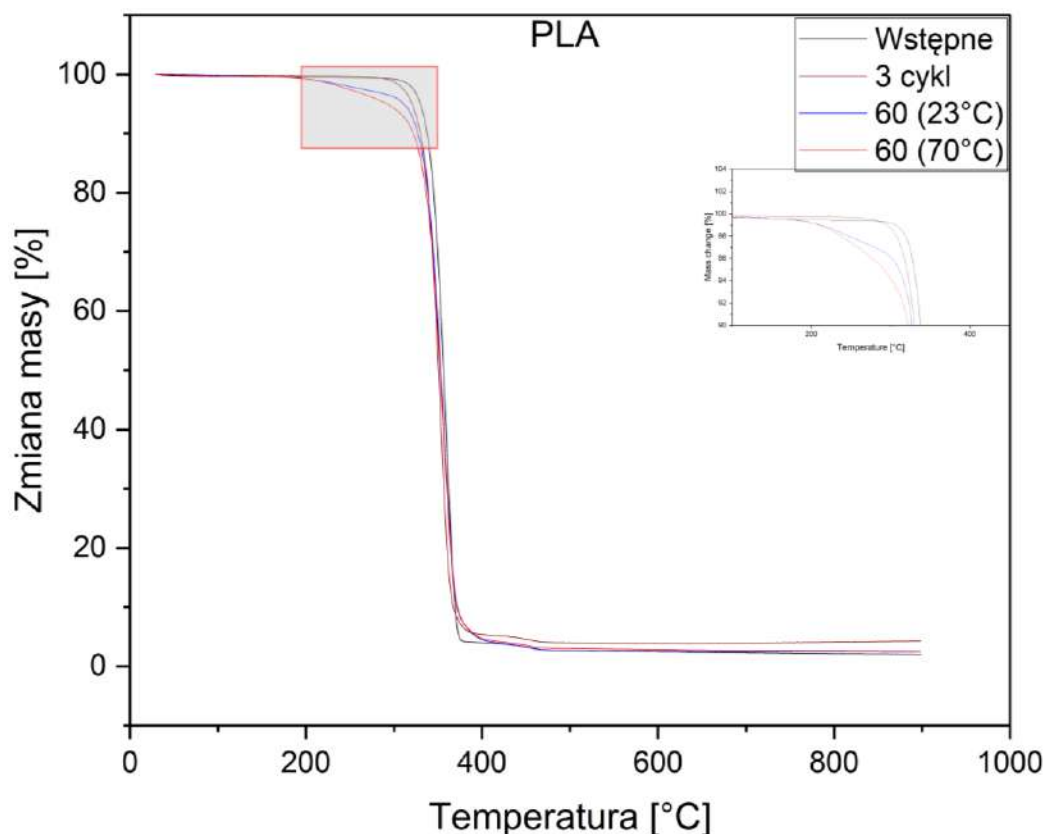
Rys. 22. Zestawienie wybranych przebiegów termogramów TGA kształtek z HIPS po działaniu czynników środowiskowych.

Tabela 17. Wyniki analizy TGA kształtek z HIPS.

Material			T ₁	T ₅	T ₅₀	T _{onset}	T _{DTG}
Temperatura (°C)	czas (dni)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
Wstępne	-	0	288,9 (0,1)	380,4 (0,2)	422,9 (0,1)	408,6 (0,3)	425,7 (0,1)
1 cykl	-	7	291,7 (0,1)	381,5 (0,1)	422,8 (0,1)	405,1 (0,2)	424,8 (0,1)
2 cykl	-	14	291,1 (0,2)	381,5 (0,2)	424,0 (0,1)	406,6 (0,1)	426,5 (0,1)
3 cykl	-	21	290,8 (0,1)	381,3 (0,1)	423,8 (0,1)	405,6 (0,1)	424,7 (0,1)
		15	244,1 (0,3)	349,4 (0,1)	422,3 (0,2)	401,8 (0,3)	424,7 (0,1)
	23	30	239,8 (0,4)	349,4 (0,5)	422,1 (0,6)	402,4 (0,2)	425,3 (0,4)
		60	235,5 (0,2)	349,4 (0,1)	421,9 (0,3)	403,0 (0,4)	426,0 (0,2)
		15	241,5 (0,2)	333,3 (0,1)	421,8 (0,5)	400,0 (0,3)	425,2 (0,2)
	70	30	224,5 (0,1)	313,5 (0,3)	421,8 (0,2)	403,2 (0,4)	425,4 (0,2)
		60	207,5 (0,4)	293,8 (0,2)	421,9 (0,4)	406,5 (0,3)	425,6 (0,1)

Podobnie jak w przypadku próbek z materiału ABS, cykle szokowe nie mają znaczącego wpływu na zmiany degradacyjne materiału HIPS [P2]. Poprzez dalszą analizę termogramów TGA, nie zaobserwowano znaczących różnic pomiędzy materiałem oryginalnym i poddanym cyklowi szokowemu, które wskazywałyby na zmiany degradacyjne w materiale. Można wywnioskować, że zastosowane czynniki środowiskowe w teście szokowym nie wpływają na zmniejszenie stabilności termicznej tych materiałów, co sugeruje brak zmian w strukturze chemicznej materiałów.

Z kolei działanie oleju mineralnego wpłynęło na niższą stabilność termiczną materiału, a wzrost temperatury przechowywania w tym oleju mineralnym spowodował bardziej wyraźne obniżenie stabilności termicznej [P4].



Rys. 23. Zestawienie wybranych przebiegów termogramów TGA kształtek z PLA po działaniu czynników środowiskowych.

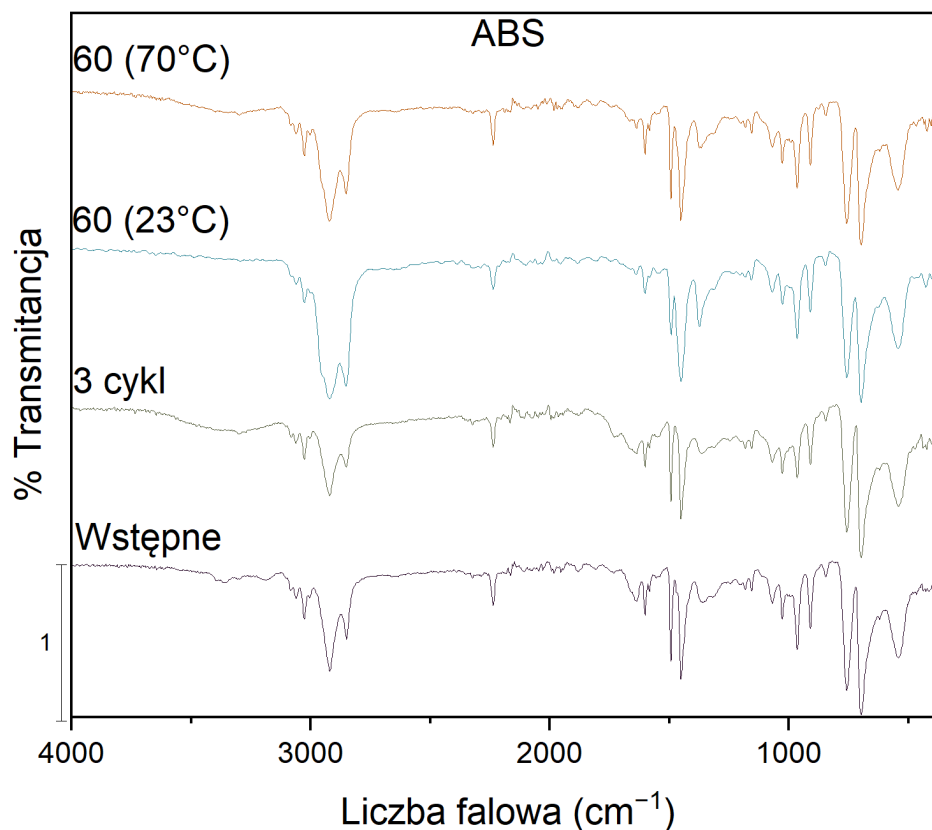
W przypadku materiału PLA zmiany w przebiegu termogramów TGA pod wpływem działania cykli szokowych zauważalne są w początkowej fazie badania rozkładu tj w temperaturze, w której następuje ubytek 1%, 5% i 10% masy próbki, co świadczy o zmianach degradacyjnych [P2] materiału pod wpływem czynników środowiskowych. Działanie oleju mineralnego również spowodowało zmniejszenie stabilności termicznej, a bardziej nasilony efekt zauważalny jest przy jednoczesnym jego działaniu w wysokiej temperaturze. W obu opracowanych testach zaobserwowano znaczny wpływ czynników środowiskowych na obniżenie stabilności termicznej kształtek z PLA co związane jest z degradacją struktury chemicznej tego materiału [P4].

Tabela 18. Wyniki analizy TGA materiału PLA.

Material		T₁	T₅	T₅₀	T_{onset}	T_{DTG}	
Temperatura (°C)	Czas (dni)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	
Wstępne	-	0	306,2 (0,3)	329,8 (0,5)	356,2 (0,1)	341,3 (0,3)	360,2 (0,5)
1 cykl	-	7	301,4 (0,1)	326,3 (0,3)	356,3 (0,2)	340,3 (0,1)	359,5 (0,2)
2 cykl	-	14	297,1 (0,2)	325,7 (0,1)	356,4 (0,1)	340,4 (0,1)	360,2 (0,1)
3 cykl	-	21	294,8 (0,2)	320,2 (0,1)	350,6 (0,1)	335,3 (0,2)	353,8 (0,2)
		15	214,3 (0,5)	319,2 (0,2)	355,0 (0,2)	338,3 (0,1)	360,4 (0,2)
	23	30	212,7 (0,1)	315,0 (0,6)	354,0 (0,3)	338,7 (0,2)	358,8 (0,1)
		60	211,2 (0,4)	310,8 (0,1)	353,0 (0,3)	339,1 (0,1)	357,3 (0,4)
		15	214,5 (0,2)	313,8 (0,1)	355,4 (0,3)	338,5 (0,1)	359,5 (0,2)
	70	30	207,4 (0,4)	301,5 (0,2)	354,2 (0,1)	344,1 (0,2)	357,4 (0,3)
		60	200,3 (0,3)	289,3 (0,1)	353,0 (0,5)	349,8 (0,3)	355,4 (0,4)

7.6.2. Badania metodą spektroskopii w podczerwieni (FTIR)

Na rys. 24-27 przedstawiono widma FTIR kształtek z druku 3D poddanych działaniu czynników środowiskowych oraz próby pierwotnej/wstępnej, z podziałem na stosowane do druku materiały polimerowe.

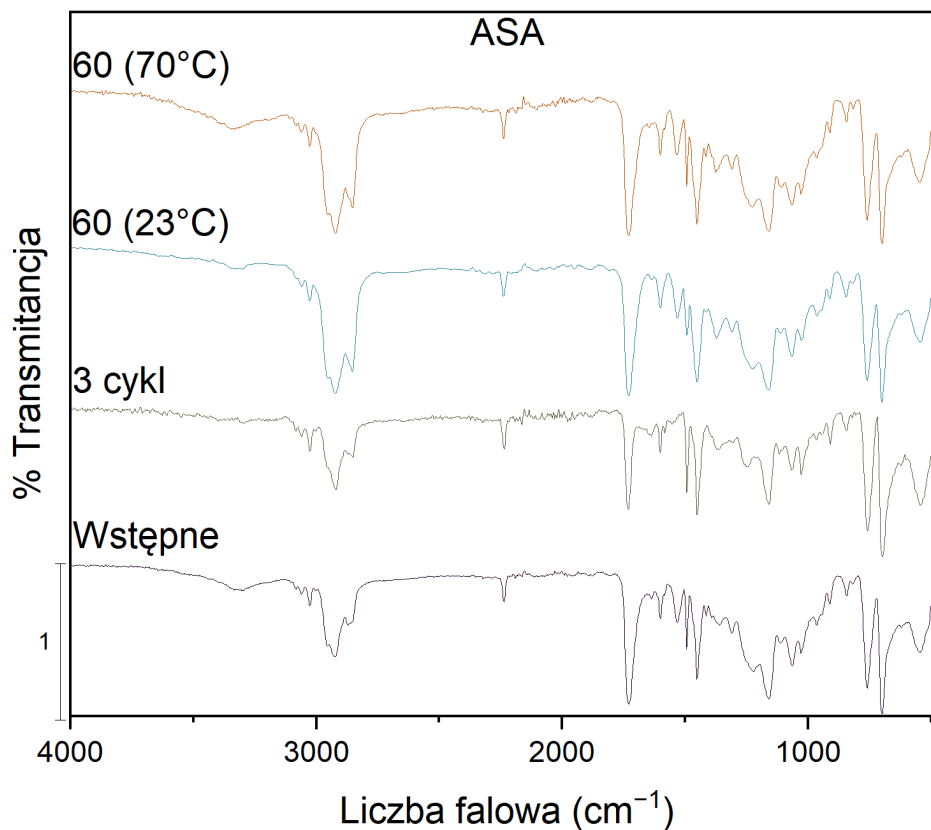


Rys. 24. Widma absorpcyjne FTIR dla ABS.

Niezależnie od działania czynnika środowiskowego przebiegi widm są podobne do przebiegu widma materiału odniesienia. Wystąpiły jednak różnice w intensywności niektórych pasm, sugerujące zmiany w strukturze chemicznej spowodowane czynnikami środowiskowymi a także związane z obecnością na powierzchni włókien filamentu warstwy oleju, której nie udało się usunąć bez ingerencji w strukturę próbki [P2,P4]. W przypadku testu szokowego, największe zmiany zaobserwowano na widmach próbki po 3 cyklu szokowym. Widmo to charakteryzowało się obecnością szerokiego piku przy długości fali około 3300 cm⁻¹ związanego z obecnością grup OH. Natomiast pasma przy długości fali 2850-2930 cm⁻¹ (przypisane C-H w alifatycznych segmentach) oraz przy 3057 cm⁻¹-3047 cm⁻¹ (związane z C-H w aromatycznych segmentach) wykazały mniejszą intensywność. Zaobserwowano także niewielki wzrost intensywności pasma przy ok 1720 cm⁻¹ (odpowiadający grupie karbonylowej) co może sugerować degradację struktury chemicznej ABS [49]

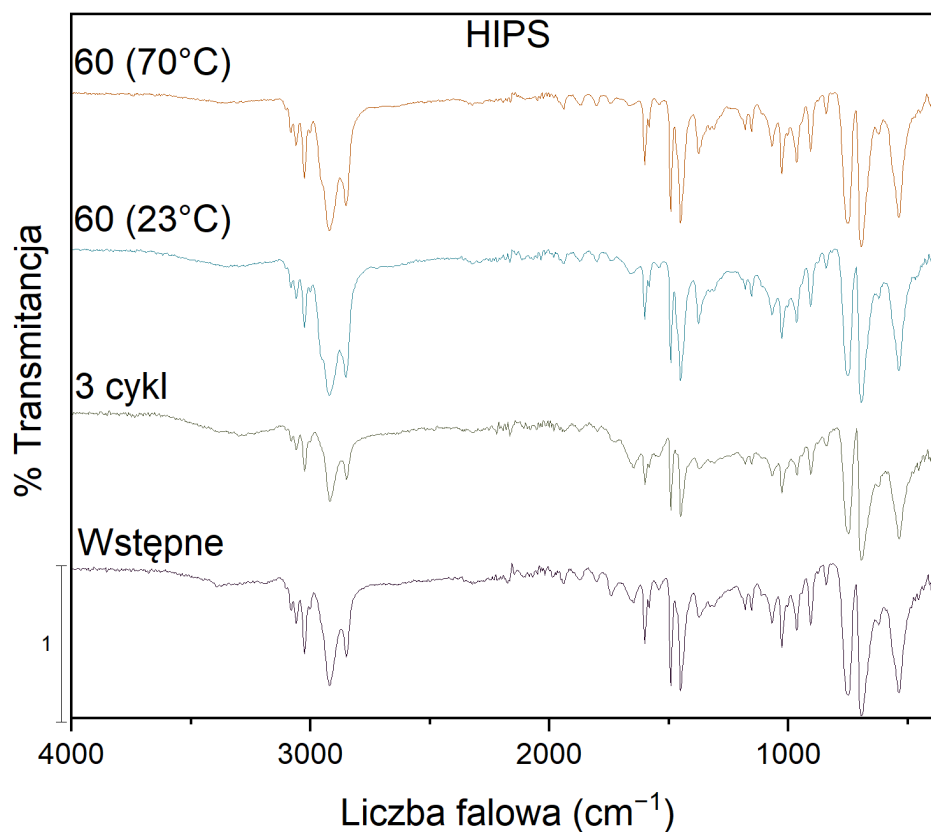
W przypadku oceny wpływu oleju mineralnego na strukturę chemiczną kształtek wykonanych z ABS, stwierdzono że temperatura podwyższona w zwiększony sposób wpływa na zmiany strukturalne materiału. W przebiegu widma zaobserwowano nieznaczne zmiany w zakresie od 3000 do 3700 cm⁻¹, oraz w zakresie 1600-1800 cm⁻¹, które mogą sugerować pewne zmiany struktury chemicznej materiału.

Porównując wpływ obu testów szokowych na przebieg widm ABS można stwierdzić że zastosowanie podwyższonej temperatury wpływa na zapoczątkowanie zmian w strukturze chemicznej, które mogą wskazywać na zapoczątkowanie procesów degradacji materiału.



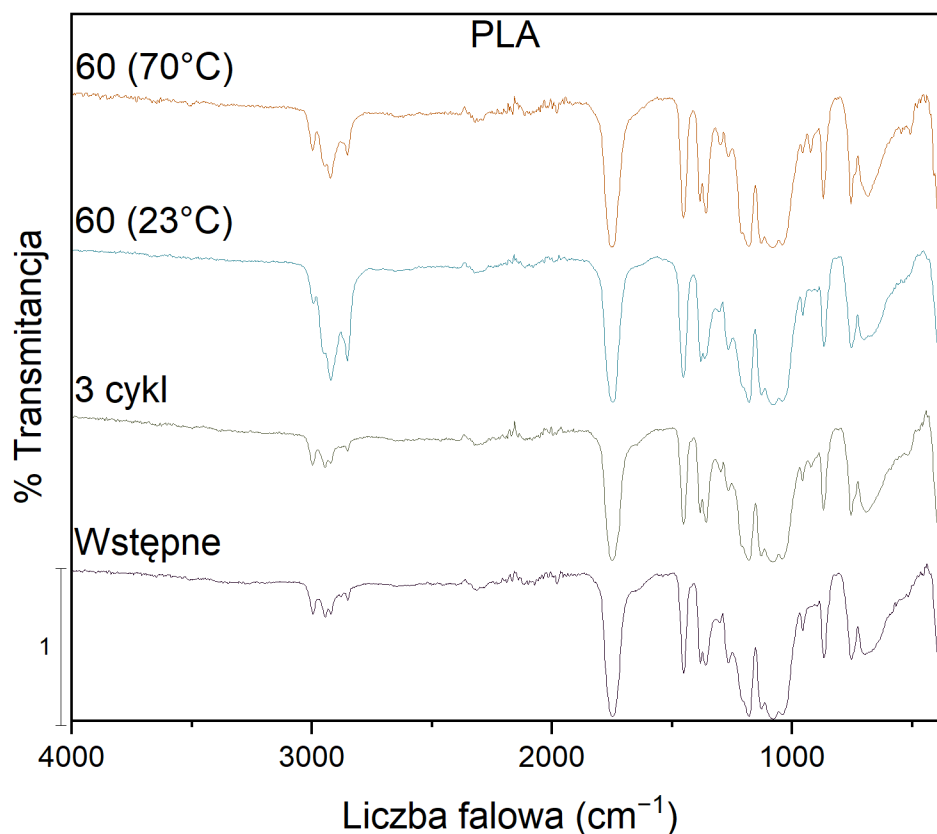
Rys. 25. Widma absorpcyjne FTIR dla ASA.

Na widmie FTIR kształtek wykonanych z ASA, na skutek czynników szokowych, doszło do nieznacznych zmian w intensywności pasm. Zaobserwowano zmiany wysokości piku przy 1728 cm⁻¹ i (1590 cm⁻¹), co może być związane z inicjacją degradacji termicznej materiału [50] Olej mineralny spowodował zmiany w zakresie długości fali 3000-2700 cm⁻¹ związane z obecnością grup OH, zauważalne są również nieznaczne zmiany w zakresie 1400 cm⁻¹ do 1800 cm⁻¹, co może być związane zapoczątkowaniem degradacji [51][P4].



Rys. 26. Widma absorpcyjne FTIR dla HIPS.

Podobnie jak w przypadku ASA, wpływ szoków na materiał HIPS został zaobserwowany w obszarze hydroksylowym pik 3600-3100 cm^{-1} , obszarze karbonylowym 1800 - 1620 cm^{-1} oraz obszarze wiązania podwójnego 1000-880 cm^{-1} [P2]. Zmiany na skutek działania oleju mineralnego są szczególnie widoczne w podwyższonej temperaturze w obszarze karbonylowym 1800-1620 cm^{-1} oraz 1730-1648 cm^{-1} , co jest związane z tworzeniem się nasyconych ketonów, aldehydów i innych produktów wskazujących na zachodzenie procesów degradujących [P4].



Rys. 27. Widma absorpcyjne FTIR dla PLA.

Widmo PLA na skutek cykliów szokowych nieznacznie różniło się w swoim przebiegu od widma materiału oryginalnego, zauważalny był pik przy długości fali 1263 cm^{-1} i wzrost do 1293 cm^{-1} , co sugeruje degradację grup ketonowych i pojawienie się grup winylowych [52,53][P2]. Obecność pozostałości oleju mineralnego zauważalna jest przy długości fal 1580 , 1480 oraz 1280 cm^{-1} , wpływając na niewielki wzrost intensywności analizowanych pików. Próbki przetrzymywane w oleju w temperaturze pokojowej wykazały wyraźny wzrost piku $3100\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ związanego z obecnością grupy C-H. Niezależnie od temperatury, zmiany w przebiegu widm FTIR zaobserwowano również przy długości fali ok 920 cm^{-1} oraz $685\text{-}760 \text{ cm}^{-1}$, co może w tym przypadku być związane z krystalicznością prowadzącą do zmian struktury przestrzennej polimeru.

8. Podsumowanie

W ramach rozprawy doktorskiej przedstawiono cykl publikacji, który został poświęcony wpływowi wybranych czynników środowiskowych na wytrzymałość kształtek wytworzonych metodą druku 3D.

Do najważniejszych osiągnięć naukowych rozprawy doktorskiej należy zaliczyć:

1. Określenie optymalnych parametrów wydruków.
2. Zaprojektowanie własnej metodyki badań.
3. Ocena zmian właściwości mechanicznych wydruków z wybranych tworzyw sztucznych pod wpływem czynników występujących w środowisku ich pracy, takich jak: wilgoć, podwyższona oraz obniżona temperatura czy olej mineralny.
4. Określenie zmian w strukturze wydruków zachodzących pod wpływem tych czynników.
5. Wyznaczenie krzywych zmęczeniowych materiałów poddanych działaniu czynników środowiskowych.
6. Określenie zmian chemicznych materiałów zachodzących pod wpływem czynników środowiskowych.
7. Wykorzystanie do badań szeregu różnych metod, w tym: testy mechaniczne, metody obrazowe pokazujące zmiany w strukturze próbek, metody oceny zmian w składzie chemicznym oraz stabilności termicznej materiału.

Charakter zmian właściwości zaobserwowanych w badaniach, zestawiono zbiorczo w tabeli 19. W tabeli tej pokazano, czy dane środowisko i czas jego działania miały wpływ na zmianę wybranych właściwości mechanicznych i jaki był kierunek tych zmian.

Tabela 19. Zestawienie opracowanych badań zmęczeniowych po ekspozycji na zasymulowane badania środowiskowe.

Rodzaj badania		Material	Próba szokowa (1-3 cykle)			Ekspozycja na olej mineralny (15-60 dni)						
			1	2	3	23 °C			70 °C			
						15	30	60	15	30	60	
Statyczna próba rozciągania	Moduł sprężystości (E_t)	ABS	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔
		ASA	↔	↔	↔	↔	↔	↓	↓	↔	↓	
		HIPS	↔	↔	↔	↓	↔	↓	↔	↔	↓	
		PLA	↔	↔	↔	↔	↔	↑	↔	↔	↔	
	Maksymalne naprężenie (σ_m)	ABS	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔
		ASA	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔
		HIPS	↔	↔	↔	↓	↔	↓	↓	↔	↔	
		PLA	↔	↔	↔	↔	↑	↔	↑	↑	↑	
	Odształcenie przy zerwaniu (ϵ_b)	ABS	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔
		ASA	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔
		HIPS	↔	↔	↔	↓	↓	↓	↓	↓	↓	
		PLA	↔	↔	↓	↔	↔	↔	↔	↔	↓	
	Odształcenie przy maksymalnym naprężeniu (E_m)	ABS	↔	↔	↔	↔	↔	↓	↔	↔	↓	
		ASA	↑	↔	↔	↔	↔	↓	↑	↑	↔	
		HIPS	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	
		PLA	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↑	↑	↔	
Niskocyklowe rozciąganie	90%	ABS	↔	↔	↑	↑	↑	↔	↔	↑	↑	
		ASA	↓	↓	↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑	
		PLA	↑	↑	↑	↑	↓	↓	↑	↓	↓	
	80%	ABS	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↔	↑	
		ASA	↓	↓	↓	↔	↑	↑	↑	↑	↑	
		PLA	↑	↑	↑	↔	↓	↓	↑	↓	↓	
	70%	ABS	↔	↔	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	
		ASA	↓	↓	↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑	
		PLA	↑	↑	↑	↓	↓	↓	↑	↓	↓	
	60%	ABS	↔	↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	
		ASA	↓	↓	↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑	
		HIPS	↓	↓	↓	↑	↓	↑	↑	↔	↔	
		PLA	↑	↑	↑	↓	↑	↑	↑	↓	↓	
	50%	ABS	↓	↓	↓	↑	↑	↔	↑	↑	↑	
		ASA	↓	↓	↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑	
		HIPS	↓	↓	↓	↓	↓	↑	↓	↓	↓	
PLA		↓	↑	↓	↑	↑	↑	↑	↓	↓		
Próba udarności	ABS	↓	↓	↓	↔	↔	↔	↔	↔	↔		
	ASA	↓	↓	↓	↔	↓	↔	↓	↓	↓		
	HIPS	↓	↓	↓	↓	↓	↔	↓	↓	↓		
	PLA	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↔	↔	↔		

↑ Wzrost

↓ Spadek

↔ Brak wpływu

Badania z wykorzystaniem statycznej próby rozciągania nie wykazały wpływu czynników szokowych na wytrzymałość próbek. Z kolei ekspozycja na olej mineralny wpłynęła widocznie na właściwości kształtek z HIPS.

W przypadku PLA i ekspozycji na olej mineralny w temperaturze 70 °C, zaobserwowano wzrost maksymalnego naprężenia w trzech badanych przedziałach czasowych narażania na olej mineralny.

Najbardziej stabilnym materiałem okazał się ABS oraz ASA należące do materiałów z grupy styrenowych, niezależnie od zadanych warunków środowiskowych.

Analiza wyników badań wytrzymałości zmęczeniowej w warunkach niskocyklowych obciążeń cyklicznych o charakterze sinusoidalnym wykazała, w przypadku kształtek poddanych czynnikom środowiskowym w postaci cykli szokowych, pozytywny wpływ na wzrost trwałości wyłącznie w przypadku kształtek z materiału PLA w pięciu badanych zakresach naprężenia 90-50 %. Dla kształtek z materiału ABS trwałość była na poziomie próby wstępnej, bądź zwiększyła się w poszczególnych cyklach szokowych w przedziale zakresie naprężenia 90-60 %. Natomiast kształtki z ASA i HIPS charakteryzowały się obniżeniem trwałości we wszystkich badanych zakresach zmian naprężenia. Z kolei ekspozycja na olej mineralny wpłynęła na zwiększenie elastyczności próbek, co szczególnie zauważalne jest dla kształtek z materiału ABS w całym zakresie badanych naprężeń σ_m . Kształtki wykonane z materiału ASA, po ekspozycji na olej mineralny, osiągnęły limit trwałości wynoszący 1 milion cykli w zakresie naprężeń 60-50 %. Wyniki uzyskane w przypadku kształtek z materiałów PLA i HIPS nie wskazują wyraźnego związku między zmianami wytrzymałości cyklicznej, a długością czasu ekspozycji na olej mineralny oraz podwyższoną temperaturę (70 °C). Analiza wyników badań udarności wskazuje na obniżenie jej wartości dla kształtek z materiału ASA i HIPS. Natomiast w przypadku kształtek z ABS cykle szokowe spowodowały obniżenie udarności, a ekspozycja na olej nie wpłynęła na wyniki względem próbek referencyjnych. Dla PLA tylko próbki po ekspozycji na dodatkowy czynnik, jakim była temperatura 70 °C nie zmieniły swoich wartości względem próbek referencyjnych. Szereg badań mających na celu ocenę strukturalną i charakterystykę chemiczną potwierdziło korelacje między wynikami wytrzymałościowymi, a zmianami w strukturze i właściwościach chemicznych próbek wykonanych z materiałów ABS, ASA, HIPS i PLA.

Podsumowując, badania przeprowadzone w ramach rozprawy doktorskiej dostarczyły szereg istotnych informacji zarówno z naukowego jak i praktycznego punktu widzenia na temat wpływu oddziaływania czynników środowiskowych na elementy wykonane metodą FDM. Przedstawione w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej badania będą kontynuowane, a dalsze prace badawcze będą dotyczyć oceny podatności na oddziaływania innych czynników środowiskowych na materiały powszechnie wykorzystywane w druku 3D, w tym materiały wzmocnione np. włóknem węglowym, czy szklanym. Dodatkowe badania będą obejmować badania elementów gotowych wytworzonych w technologii 3D oraz również praktyczne zastosowania wydruków, jako części elementów pracujących w agresywnych środowiskach.

9. Literatura

- [1] Su, A.; Al'Aref, S.J. History of 3D Printing. *3D Printing Applications in Cardiovascular Medicine* **2018**, 1–10, doi:10.1016/B978-0-12-803917-5.00001-8.
- [2] Savini, A.; Savini, G.G. A Short History of 3D Printing, a Technological Revolution Just Started. In Proceedings of the 2015 ICOHTEC/IEEE International History of High-Technologies and their Socio-Cultural Contexts Conference (HISTELCON); 2015; pp. 1–8.
- [3] Walaa Amer Mughir A Review in 3D Printing Technique: Types, Applications and Process Parameters. *Journal of university of babylon* **2022**, 30.
- [4] Vayre, B.; Vignat, F.; Villeneuve, F. Designing for Additive Manufacturing. *Procedia CIRP* **2012**, 3, 632–637, doi:10.1016/J.PROCIR.2012.07.108.
- [5] Praveena, B.A.; Lokesh, N.; Buradi, A.; Santhosh, N.; Praveena, B.L.; Vignesh, R. A Comprehensive Review of Emerging Additive Manufacturing (3D Printing Technology): Methods, Materials, Applications, Challenges, Trends and Future Potential. *Mater Today Proc* **2022**, 52, 1309–1313, doi:10.1016/J.MATPR.2021.11.059.
- [6] Siddiqui, S.; Surananai, S.; Sainath, K.; Zubair Khan, M.; Raja Pandiyan Kuppusamy, R.; Kempaiah Suneetha, Y. Emerging Trends in Development and Application of 3D Printed Nanocomposite Polymers for Sustainable Environmental Solutions. *Eur Polym J* **2023**, 196, 112298, doi:10.1016/J.EURPOLYMJ.2023.112298.
- [7] Sharma, A.K.; Ramacharyulu, D.A.; Lakhanpal, S.; Shakier, H.G.; Reddy, U.; Kumari, V. Exploring the Future of Advanced Materials Processing: Innovations and Challenges Ahead: A Review. *E3S Web of Conferences* **2024**, 505, 01021, doi:10.1051/e3sconf/202450501021.
- [8] Jandyal, A.; Chaturvedi, I.; Wazir, I.; Raina, A.; Ul Haq, M.I. 3D Printing – A Review of Processes, Materials and Applications in Industry 4.0. *Sustainable Operations and Computers* **2022**, 3, 33–42, doi:10.1016/J.SUSOC.2021.09.004.
- [9] Nagaraju, D.S.; Krupakaran, R.L.; Sripath, C.; Nitin, G.; Joy Joseph Emmanuel, G. Mechanical Properties of 3D Printed Specimen Using FDM (Fused Deposition Modelling) and SLA (Stereolithography) Technologies. *Mater Today Proc* **2023**, doi:10.1016/j.matpr.2023.09.223.
- [10] Fu, Y.; Downey, A.; Yuan, L.; Pratt, A.; Balogun, Y. In Situ Monitoring for Fused Filament Fabrication Process: A Review. *Addit Manuf* **2021**, 38, 101749, doi:10.1016/j.addma.2020.101749.
- [11] Liou, F.F. *Rapid Prototyping and Engineering Applications*; CRC Press: Second edition. | Boca Raton : Taylor & Francis, CRC Press, 2019; ISBN 9780429029721.
- [12] ElShebiny, T.; Matthaios, S.; Menezes, L.M.; Tsolakis, I.A.; Palomo, J.M. Effect of Printing Technology, Layer Height, and Orientation on Assessment of 3D-Printed Models. *J World Fed Orthod* **2024**, doi:10.1016/j.ejwf.2024.03.006.
- [13] Tumbleston, J.R.; Shirvanyants, D.; Ermoshkin, N.; Januszewicz, R.; Johnson, A.R.; Kelly, D.; Chen, K.; Pinschmidt, R.; Rolland, J.P.; Ermoshkin, A.; et al.

Continuous Liquid Interface Production of 3D Objects. *Science (1979)* **2015**, *347*, 1349–1352, doi:10.1126/science.aaa2397.

[14] Blok, L.G.; Longana, M.L.; Yu, H.; Woods, B.K.S. An Investigation into 3D Printing of Fibre Reinforced Thermoplastic Composites. *Addit Manuf* **2018**, *22*, 176–186, doi:10.1016/J.ADDMA.2018.04.039.

[15] Wallin, T.J.; Pikul, J.; Shepherd, R.F. 3D Printing of Soft Robotic Systems. *Nat Rev Mater* **2018**, *3*, 84–100, doi:10.1038/s41578-018-0002-2.

[16] Huang, J.; Qin, Q.; Wang, J. A Review of Stereolithography: Processes and Systems. *Processes* **2020**, *8*, doi:10.3390/pr8091138.

[17] Mhmood, T.R.; Al-Karkhi, N.K. A Review of the Stereo Lithography 3D Printing Process and the Effect of Parameters on Quality. *Al-Khwarizmi Engineering Journal* **2023**, *19*, 82–94, doi:10.22153/kej.2023.04.003.

[18] Chaudhary, R.; Fabbri, P.; Leoni, E.; Mazzanti, F.; Akbari, R.; Antonini, C. Additive Manufacturing by Digital Light Processing: A Review. *Progress in Additive Manufacturing* **2023**, *8*, 331–351, doi:10.1007/s40964-022-00336-0.

[19] Han, W.; Kong, L.; Xu, M. Advances in Selective Laser Sintering of Polymers. *International Journal of Extreme Manufacturing* **2022**, *4*, 042002, doi:10.1088/2631-7990/ac9096.

[20] Garg, M.; Rani, R.; Meena, V.K.; Singh, S. Significance of 3D Printing for a Sustainable Environment. *Materials Today Sustainability* **2023**, *23*, 100419, doi:10.1016/J.MTSUST.2023.100419.

[21] Nadagouda, M.N.; Ginn, M.; Rastogi, V. A Review of 3D Printing Techniques for Environmental Applications. *Curr Opin Chem Eng* **2020**, *28*, 173–178, doi:10.1016/j.coche.2020.08.002.

[22] Jayakrishna, M.; Vijay, M.; Khan, B. An Overview of Extensive Analysis of 3D Printing Applications in the Manufacturing Sector. *Journal of Engineering* **2023**, *2023*, 1–23, doi:10.1155/2023/7465737.

[23] Ryley, M.; Carve, M.; Piola, R.; Scardino, A.J.; Shimeta, J. Comparison of Biofouling on 3D-Printing Materials in the Marine Environment. *Int Biodeterior Biodegradation* **2021**, *164*, 105293, doi:10.1016/J.IBIOD.2021.105293.

[24] Pretsch, T.; Jakob, I.; Müller, W. Hydrolytic Degradation and Functional Stability of a Segmented Shape Memory Poly(Ester Urethane). *Polym Degrad Stab* **2009**, *94*, 61–73, doi:10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2008.10.012.

[25] Adhikari, D.; Mukai, M.; Kubota, K.; Kai, T.; Kaneko, N.; Araki, K.S.; Kubo, M. Degradation of Bioplastics in Soil and Their Degradation Effects on Environmental Microorganisms. *J Agric Chem Environ* **2016**, *05*, 23–34, doi:10.4236/jacen.2016.51003.

[26] Afshar, A.; Wood, R. Development of Weather-Resistant 3D Printed Structures by Multi-Material Additive Manufacturing. *Journal of Composites Science* **2020**, *4*, doi:10.3390/jcs4030094.

- [27] Moreno Nieto, D.; Alonso-García, M.; Pardo-Vicente, M.-A.; Rodríguez-Parada, L. Product Design by Additive Manufacturing for Water Environments: Study of Degradation and Absorption Behavior of PLA and PETG. *Polymers (Basel)* **2021**, *13*, doi:10.3390/polym13071036.
- [28] Fotopoulou, K.; Karapanagioti, H. Degradation of Various Plastics in the Environment. In *Handbook of Environmental Chemistry*; 2017 ISBN 978-3-319-95566-7.
- [29] Upadhyay, R.K.; Mishra, A.K.; Kumar, A. Mechanical Degradation of 3D Printed PLA in Simulated Marine Environment. *Surfaces and Interfaces* **2020**, *21*, 100778, doi:10.1016/J.SURFIN.2020.100778.
- [30] Ambrus, S.; Soporan, R.A.; Kazamer, N.; Pascal, D.T.; Muntean, R.; Dume, A.I.; Marginean, G.M.; Serban, V.A. Characterization and Mechanical Properties of Fused Deposited PLA Material. *Mater Today Proc* **2021**, *45*, 4356–4363, doi:10.1016/J.MATPR.2021.02.760.
- [31] Pinho, A.C.; Piedade, A.P. Sandwich Multi-Material 3D-Printed Polymers: Influence of Aging on the Impact and Flexure Resistances. *Polymers (Basel)* **2021**, *13*, doi:10.3390/polym13224030.
- [32] Moetazedian, A.; Gleadall, A.; Han, X.; Silberschmidt, V. V. Effect of Environment on Mechanical Properties of 3D Printed Polylactide for Biomedical Applications. *J Mech Behav Biomed Mater* **2020**, *102*, 103510, doi:10.1016/j.jmbbm.2019.103510.
- [33] Yildirim, F.; Hiçyılmaz, A.; Yildirim, K. The Effects of the Weathering Methods on the Properties of the ABS, ASA and PMMA Polymers. *Polym Test* **2022**, *107*, 107484, doi:10.1016/j.polymertesting.2022.107484.
- [34] Głowacki, M.; Mazurkiewicz, A.; Słomion, M. Evaluation of the Effectiveness of Methods for Improving the Mechanical Properties of Plastic Products Manufactured in the FDM Technology — A Mini Review.; 2022; pp. 125–128.
- [35] Niranjana, Y.C.; Krishnapillai, S.; Velmurugan, R.; Ha, S.K. Effect of Annealing Time and Temperature on Dynamic Mechanical Properties of FDM Printed PLA. In; 2022; pp. 143–160.
- [36] Khosravani, M.R.; Zolfagharian, A.; Jennings, M.; Reinicke, T. Structural Performance of 3D-Printed Composites under Various Loads and Environmental Conditions. *Polym Test* **2020**, *91*, 106770, doi:10.1016/J.POLYMERTESTING.2020.106770.
- [37] Paz, E.; Calzado, M.; Romero, L.; Espinosa, M.M.; Domínguez, M. Characterization of the Resistance to Abrasive Chemical Agents of Test Specimens of Thermoplastic Elastomeric Polyurethane Composite Materials Produced by Additive Manufacturing. *J Appl Polym Sci* **2021**, *138*, doi:10.1002/app.50791.
- [38] Boubakri, A.; Haddar, N.; Elleuch, K.; Bienvenu, Y. Impact of Aging Conditions on Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethane. *Mater Des* **2010**, *31*, 4194–4201, doi:10.1016/J.MATDES.2010.04.023.

- [39] Boubakri, A.; Elleuch, K.; Guerhazi, N.; Ayedi, H.F. Investigations on Hygrothermal Aging of Thermoplastic Polyurethane Material. *Materials & Design - MATER DESIGN* **2009**, *30*, 3958–3965, doi:10.1016/j.matdes.2009.05.038.
- [40] Weiss, K.-P.; Bagrets, N.; Lange, C.; Goldacker, W.; Wohlgemuth, J. Thermal and Mechanical Properties of Selected 3D Printed Thermoplastics in the Cryogenic Temperature Regime. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* **2015**, *102*, 012022, doi:10.1088/1757-899X/102/1/012022.
- [41] Bartolomé, E.; Bozzo, B.; Sevilla, P.; Martínez-Pasarell, O.; Puig, T.; Granados, X. ABS 3D Printed Solutions for Cryogenic Applications. *Cryogenics (Guildf)* **2017**, *82*, 30–37, doi:10.1016/J.CRYOGENICS.2017.01.005.
- [42] Saenz, F.; Otarola, C.; Valladares, K.; Rojas, J. Influence of 3D Printing Settings on Mechanical Properties of ABS at Room Temperature and 77 K. *Addit Manuf* **2021**, *39*, 101841, doi:10.1016/J.ADDMA.2021.101841.
- [43] Šafka, J.; Ackermann, M.; Martis, D. Chemical Resistance of Materials Used in Additive Manufacturing. *MM Science Journal* **2016**, *2016*, 1573–1578, doi:10.17973/MMSJ.2016_12_2016185.
- [44] Boursier, J.-F.; Fournet, A.; Bassanino, J.; Manassero, M.; Bedu, A.-S.; Leperlier, D. Reproducibility, Accuracy and Effect of Autoclave Sterilization on a Thermoplastic Three-Dimensional Model Printed by a Desktop Fused Deposition Modelling Three-Dimensional Printer. *Veterinary and Comparative Orthopaedics and Traumatology* **2018**, *31*, 422–430, doi:10.1055/s-0038-1668113.
- [45] Popescu, D.; Baci, F.; Vlăsceanu, D.; Cotruș, C.M.; Marinescu, R. Effects of Multiple Sterilizations and Natural Aging on the Mechanical Behavior of 3D-Printed ABS. *Mechanics of Materials* **2020**, *148*, 103423, doi:10.1016/J.MECHMAT.2020.103423.
- [46] Boursier, J.-F.; Fournet, A.; Bassanino, J.; Manassero, M.; Bedu, A.-S.; Leperlier, D. Reproducibility, Accuracy and Effect of Autoclave Sterilization on a Thermoplastic Three-Dimensional Model Printed by a Desktop Fused Deposition Modelling Three-Dimensional Printer. *Veterinary and Comparative Orthopaedics and Traumatology* **2018**, *31*, 422–430, doi:10.1055/s-0038-1668113.
- [47] Amza, C.G.; Zapciu, A.; Baci, F.; Vasile, M.I.; Nicoara, A.I. Accelerated Aging Effect on Mechanical Properties of Common 3D-Printing Polymers. *Polymers (Basel)* **2021**, *13*, 4132, doi:10.3390/polym13234132.
- [48] Grzelak, K.; Łaszcz, J.; Polkowski, J.; Mastalski, P.; Kluczyński, J.; Łuszczek, J.; Torzewski, J.; Szachogłuchowicz, I.; Szymaniuk, R. Additive Manufacturing of Plastics Used for Protection against COVID19—The Influence of Chemical Disinfection by Alcohol on the Properties of ABS and PETG Polymers. *Materials* **2021**, *14*, 4823, doi:10.3390/ma14174823.
- [49] Wang, Y.; Chen, M.; Lan, M.; Li, Z.; Lu, S.; Wu, G. GM-Improved Antiaging Effect of Acrylonitrile Butadiene Styrene in Different Thermal Environments. *Polymers (Basel)* **2019**, *12*, 46, doi:10.3390/polym12010046.

- [50] Öztürk, S. The Weathering Study of PC/ASA Alloy For Automotive Exterior Applications. *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry* **2017**, doi:10.18596/jotcsa.288358.
- [51] Signoret, C.; Edo, M.; Caro-Bretelle, A.-S.; Lopez-Cuesta, J.-M.; Ienny, P.; Perrin, D. MIR Spectral Characterization of Plastic to Enable Discrimination in an Industrial Recycling Context: III. Anticipating Impacts of Ageing on Identification. *Waste Management* **2020**, *109*, 51–64, doi:10.1016/j.wasman.2020.04.043.
- [52] Barczewski, M.; Hejna, A.; Aniśko, J.; Andrzejewski, J.; Piasecki, A.; Mysiukiewicz, O.; Bąk, M.; Gapiński, B.; Ortega, Z. Rotational Molding of Polylactide (PLA) Composites Filled with Copper Slag as a Waste Filler from Metallurgical Industry. *Polym Test* **2022**, *106*, 107449, doi:10.1016/J.POLYMERTESTING.2021.107449.
- [53] Giełdowska, M.; Puchalski, M.; Sztajnowski, S.; Krucińska, I. Evolution of the Molecular and Supramolecular Structures of PLA during the Thermally Supported Hydrolytic Degradation of Wet Spinning Fibers. *Macromolecules* **2022**, *55*, 10100–10112, doi:10.1021/acs.macromol.2c01778.

10. Streszczenie

Ocena wpływu oddziaływania czynników środowiskowych na strukturę i właściwości mechaniczne elementów z tworzyw polimerowych wytwarzanych technikami przyrostowymi

mgr inż. Marcin Głowacki

Słowa kluczowe: Druk 3D, tworzywa polimerowe, czynniki środowiskowe, właściwości mechaniczne, analiza strukturalna

Celem niniejszej pracy doktorskiej jest ocena wpływu oddziaływania czynników środowiskowych na strukturę i właściwości mechaniczne elementów z tworzyw polimerowych wytwarzanych technikami przyrostowymi, takimi jak druk 3D. W szczególności badane są materiały takie jak ABS, ASA, PLA i HIPS, które są powszechnie stosowane w różnych aplikacjach inżynierskich i przemysłowych. Praca koncentruje się na analizie wpływu czynników takich jak temperatura, wilgotność oraz kontakt z substancjami chemicznymi, w tym z olejem mineralnym, na właściwości mechaniczne i strukturę tych materiałów. Badania wykazały, że czynniki środowiskowe mogą znacząco wpływać na właściwości mechaniczne i strukturę polimerów. Na przykład, ekspozycja na wysoką wilgotność i podwyższoną temperaturę prowadzi do degradacji materiałów, co skutkuje obniżeniem ich wytrzymałości mechanicznej. Z kolei kontakt z olejem mineralnym może prowadzić do zwiększenia wytrzymałości na rozciąganie, jak w przypadku PLA, gdzie zaobserwowano wzrost wytrzymałości o około 28%. Długotrwała ekspozycja na podwyższoną temperaturę również ma istotny wpływ na właściwości mechaniczne polimerów, prowadząc do ich degradacji. Analizy mikrotomograficzne wykazały, że ekspozycja na olej mineralny może zmniejszać porowatość próbek, co wpływa na ich właściwości mechaniczne, szczególnie w przypadku materiałów takich jak ABS i ASA. Wyniki badań dostarczają cennych informacji na temat wpływu różnych czynników środowiskowych na kształtki z tworzyw polimerowych wytwarzane technikami przyrostowymi. Pozwalają one na lepsze zrozumienie mechanizmów degradacji i zmian strukturalnych, co może być wykorzystane do optymalizacji procesów produkcyjnych oraz projektowania elementów bardziej odpornych na warunki środowiskowe. Praca ta stanowi istotny wkład w rozwój technologii przyrostowych i ich zastosowań w różnych dziedzinach przemysłu.

11. Abstrakt

Evaluation of the influence of environmental factors on the structure and mechanical properties of polymer components manufactured using additive techniques

Marcin Głowacki

Keywords: 3D printing, polymer plastics, environmental factors, mechanical properties, structural analysis

The aim of this doctoral thesis is to assess the impact of environmental factors on the structure and mechanical properties of polymer elements manufactured using additive techniques such as 3D printing. In particular, materials such as ABS, ASA, PLA and HIPS, which are commonly used in various engineering and industrial applications, are studied. The work focuses on analyzing the impact of factors such as temperature, humidity and contact with chemicals, including mineral oil, on the mechanical properties and structure of these materials. Studies have shown that environmental factors can significantly affect the mechanical properties and structure of polymers. For example, exposure to high humidity and elevated temperature leads to degradation of materials, which results in a decrease in their mechanical strength. In turn, contact with mineral oil can lead to an increase in tensile strength, as in the case of PLA, where an increase in strength of about 28% was observed. Long-term exposure to elevated temperature also has a significant effect on the mechanical properties of polymers, leading to their degradation. Microtomographic analyses have shown that exposure to mineral oil can reduce the porosity of samples, which affects their mechanical properties, especially in the case of materials such as ABS and ASA. The results of the study provide valuable information on the impact of various environmental factors on polymer shapes manufactured using additive techniques. They allow for a better understanding of the mechanisms of degradation and structural changes, which can be used to optimize production processes and design components more resistant to environmental conditions. This work is a significant contribution to the development of additive technologies and their applications in various industrial fields.

12. Dorobek naukowy autora rozprawy

12.1. Publikacje naukowe

- **Marcin Głowacki**, Katarzyna Skórczewska, Krzysztof Lewandowski, Adam Mazurkiewicz, Piotr Szewczykowski, *Evaluation of the Effect of Mineral Oil Exposure on Changes in the Structure and Mechanical Properties of Polymer Parts Produced by Additive Manufacturing Techniques*, (Materials), DOI: pkt. MNiSW: 140, Impact Factor: 3.400
- **Marcin Głowacki**, Adam Mazurkiewicz, Katarzyna Skórczewska, Krzysztof Lewandowski, Emil Smyk, Ricardo Branco, *Effect of Thermal Shock Conditions on the Low-Cycle Fatigue Performance of 3D-Printed Materials: Acrylonitrile Butadiene Styrene, Acrylonitrile-Styrene-Acrylate, High-Impact Polystyrene, and Poly(lactic acid)*, (Polymers), 2024, 16(13), 1823, DOI: <https://doi.org/10.3390/polym16131823>, pkt. MNiSW: 100, Impact Factor: 3.100.
- **Marcin Głowacki**, Katarzyna Skórczewska, Krzysztof Lewandowski, Adam Mazurkiewicz, Piotr Szewczykowski, *Evaluation of the Effect of Mineral Oil Exposure on Changes in the Structure and Mechanical Properties of Polymer Parts Produced by Additive Manufacturing Techniques*, (Materials), DOI: <https://doi.org/10.3390/ma17153680>, pkt. MNiSW: 140, Impact Factor: 4.700
- **Marcin Głowacki**, Katarzyna Skórczewska, Krzysztof Lewandowski, Piotr Szewczykowski, Adam Mazurkiewicz, *Effect of Shock-Variable Environmental Temperature and Humidity Conditions on 3D-Printed Polymers for Tensile Properties*, (Polymers), 2023, 16(1), 1, 1-17, DOI: <https://doi.org/10.3390/polym16010001> pkt. MNiSW 100, Impact Factor 3.100.
- **Marcin Głowacki**, Mazurkiewicz Adam, Słomion Małgorzata, Skórczewska Katarzyna, *Resistance of 3D-Printed Components, Test Specimens and Products to Work under Environmental Conditions-Review*, (Materials), 2022, 15, 6162, 1-19, DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15176162> pkt. MNiSW 140, Impact Factor 3.100.

12.2. Rozdziały w monografiach naukowych

- Głowacki M., Mazurkiewicz A., Kałczyński T., Augustyn P., Polishchuk O., *Application of microCT tomography in evaluating the internal geometry of 3D printed polymer parts*. Rozdział w książce: 10th international conference, ACTUAL PROBLEMS OF MODERN SCIENCE 2024. 11-15 June 2024. ISBN: 978-83-938655-7-4
- Pałczyński Krzysztof, Andrysiak Tomasz, **Głowacki Marcin**, Kierul Michał, Kierul Tomasz., *Analysis of long-range forecast strategies for IoT on urban water consumption prediction task*. Rozdział w książce: 15th International Conference on Computational Intelligence in Security for Information Systems (CISIS 2022) 13th International Conference on European Transnational Education (ICEUTE 2022) / eds. Pablo García Bringas et al. Switzerland : Springer, 2023, str. 19.28, e-ISBN: 978-3-031-18409-3.
- **Głowacki Marcin**, Mazurkiewicz Adam, Polishchuk O., Kałczyński Tomasz., *Metallization of 3D printed polymer parts as the method of improving its properties - A mini-review.*, Rozdział w książce: Engineering Mechanics 2023. Institute of Theoretical and Applied Mechanics of the Czech Academy of Sciences, 2023, str. 75-78, p-ISBN: 978-80-87012-84-0.

- **Głowacki Marcin**, Mazurkiewicz Adam., *Methods to increase the strength of 3D printed PLA samples, a mini review*. Rozdział w książce: BIOMECHANICS 2023, book of abstracts. INTERNATIONAL CONFERENCE OF THE POLISH SOCIETY OF BIOMECHANICS. Wrocław University of Science and Technology, 2023, str. 54-55, p-ISBN: 978-83-967265-0-6.
- **Głowacki Marcin**, Mazurkiewicz Adam, Słomion Małgorzata., *Evaluation of the effectiveness of methods for improving the mechanical properties of plastic products manufactured in the FDM technology - A mini review.*, Rozdział w książce: Engineering Mechanics 2022. Institute of Theoretical and Applied Mechanics of the Czech Academy of Sciences, 2022, str. 121-124, e-ISBN: 978-80-86246-51-2.
- **Głowacki Marcin**, Mazurkiewicz Adam, Nowicki Krzysztof, Słomion Małgorzata., *Diagnosing the condition of the temporomandibular joint on the basis of medical image extraction*. Rozdział w książce: ADVANCED TECHNOLOGIES IN EDUCATION, INDUSTRY AND THE ENVIRONMENT. Politechnika Świętokrzyska, 2020, str. 280-292, e-ISBN: 978-617-7600-96-0.
- **Głowacki Marcin**, Mazurkiewicz Adam, Polishchuk O., Matuszewski Maciej., *Friction coefficient value in joints in dependence of Hialuronic acid concentration in lubricant*, Rozdział w książce: Engineering Mechanics 2022. Institute of Theoretical and Applied Mechanics of the Czech Academy of Sciences, 2022, str. 121-124, e-ISBN: 978-80-86246-51-2.

12.3. Patenty, zgłoszenia patentowe

- Andryszczyk Marek, **Głowacki Marcin**, Jung Stanisław., Patent nr PL 421511. *Urządzenie do rehabilitacji stawu promieniowo-nadgarstkowego*.
- Mazurkiewicz Adam, Nowicki Krzysztof, **Głowacki Marcin.**, Numer zgłoszenia patentu P.444485. *Urządzenie do pomiaru współczynnika tarcia zwłaszcza pomiędzy chrząstką stawową a biomateriałem*.

13. Załączniki

13.1. Oświadczenie Autora rozprawy doktorskiej

Z.16.2021.2022

Załącznik nr 3 do
Instrukcji drukowania, gromadzenia, rejestrowania
i udostępniania rozpraw doktorskich przez rady naukowe
dyscyplin (dysecyplin artystycznych) prowadzących
postępowanie w sprawie nadania stopnia naukowego doktora

Oświadczenie Autora

Mgr inż. Marcin Głowacki

.....
(tytuł zawodowy, imiona i nazwisko współautora)

Szkoła Doktorska Politechnika Bydgoska

.....
(miejsce pracy/afiliacja)

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, iż mój wkład autorski w niżej ~~wymienionym~~/wymienionych ~~artykule~~/artykułach ~~naukowym~~/naukowych był następujący*:

- Głowacki Marcin**, Mazurkiewicz Adam, Słomion Małgorzata, Skórczewska Katarzyna, Resistance of 3D-Printed Components, Test Specimens and Products to Work under Environmental Conditions-Review, (Materials), 2022, 15, 6162, 1-19, DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15176162> pkt. MNiSW 140, Impact Factor 3,400.
Wykonane zadania w ramach artykułu:
 - Współpracowanie i rozwój koncepcji badawczej we współpracy z promotorem głównym i promotorem pomocniczym.
 - Planowanie metodologii prac badawczych.
 - Przeprowadzenie i analiza doniesień literaturowych, weryfikacja koncepcji badawczych.
 - Zarządzanie danymi badawczymi: gromadzenie i przetwarzanie danych badawczych, wstępne opracowanie danych oraz i przechowywanie w celu analizy oraz późniejsze porównanie z innymi wynikami.
 - Walidacja badań i współudział w analizie wyników.
 - Współudział i nadzorowanie prac nad redagowaniem artykułu naukowego.
 - Wstępne opracowanie oraz korekta prezentacji danych badawczych.
 - Współudział w edycja końcowej manuskryptu.
- Marcin Głowacki**, Katarzyna Skórczewska, Krzysztof Lewandowski, Piotr Szewczykowski, Adam Mazurkiewicz, Effect of Shock-Variable Environmental Temperature and Humidity Conditions on 3D-Printed Polymers for Tensile Properties,

* W przypadku prac dwu- lub wieloautorskich wymagane są oświadczenia kandydata do stopnia doktora oraz współautorów, wskazujące na ich merytoryczny wkład w powstanie każdej pracy (np. twórca hipotezy badawczej, pomysłodawca badań, wykonanie specyficznych badań – np. przeprowadzenie konkretnych doświadczeń, opracowanie i zebranie ankiet itp., wykonanie analizy wyników, przygotowanie manuskryptu artykułu i inne). Określenie wkładu danego autora, w tym kandydata do stopnia doktora, powinno być na tyle precyzyjne, aby umożliwić dokładną ocenę jego udziału i roli w powstaniu każdej pracy.

(Polymers), 2023, 16(1), 1, 1-17, DOI: <https://doi.org/10.3390/polym16010001> pkt.
MNIŚW 100, Impact Factor 4.700.

Wykonane zadania w ramach artykułu:

- a) Współpracowanie i rozwój koncepcji badawczej we współpracy z promotorem głównym i promotorem pomocniczym
- b) Planowanie metodologii prac badawczych
- c) Przeprowadzenie prac obejmujących statyczne rozciąganie, badania udarowości, i wymiarów próbek oraz przygotowanie próbek do dalszych badań obejmujących strukturę chemiczną materiału wraz z oceną strukturalną.
- d) Weryfikacja oraz zapewnienie powtarzalności eksperymentów i wyników badawczych
- e) Stosowanie technik statystycznych, matematycznych, obliczeniowych i innych technik formalnych w celu poprawnej analizy danych eksperymentalnych
- f) Kierowanie procesem badawczym w szczególności przeprowadzeniem eksperymentów i doświadczeń, wykonaniem badań
- g) Zarządzanie danymi badawczymi: gromadzenie i przetwarzanie danych badawczych, tworzenie metadanych, wstępne opracowanie danych oraz i przechowywanie w celu analizy oraz późniejszego porównania z innymi wynikami.
- h) Współudział w analizie wyników prac badawczych
- i) Współredakcja manuskryptu
- j) Współredakcja odpowiedzi na recenzję
- k) Wstępne opracowanie oraz korekta prezentacji danych badawczych
- l) Edycja końcowa manuskryptu

3. **Marcin Głowacki**, Adam Mazurkiewicz, Katarzyna Skórczewska, José Miguel Martínez Valle, Emil Smyk, Change in the Low-Cycle Performance on the 3D-Printed Materials ABS, ASA, HIPS, and PLA Exposed to Mineral Oil, (Polymers), 2024, 16, 8 (1120), 1-14, DOI: 10.3390/polym16081120 pkt. MNIŚW: 100, Impact Factor: 4.700.

Wykonane zadania w ramach artykułu:

- a) Współpracowanie i rozwój koncepcji badawczej we współpracy z promotorem głównym i promotorem pomocniczym
- b) Planowanie metodologii prac badawczych
- c) Przeprowadzenie prac badawczych obejmujących cykliczne badania zmęczeniowe w zakresie rozciągania.

- d) Weryfikacja oraz zapewnienie powtarzalności eksperymentów i wyników badawczych
 - e) Stosowanie technik statystycznych, matematycznych, obliczeniowych i innych technik formalnych w celu analizy danych eksperymentalnych
 - f) Kierowanie procesem badawczym w szczególności przeprowadzeniem eksperymentów i doświadczeń, wykonaniem badań
 - g) Zarządzanie danymi badawczymi: gromadzenie i przetwarzanie danych badawczych, tworzenie metadanych, wstępne opracowanie danych oraz przechowywanie w celu analizy oraz późniejszego porównania z innymi wynikami.
 - h) Współdziałanie w analizie wyników prac badawczych
 - i) Współredakcja manuskryptu
 - j) Współredakcja odpowiedzi na recenzję
 - k) Wstępne opracowanie oraz korekta prezentacji danych badawczych
 - l) Edycja końcowa manuskryptu
4. **Marcin Głowacki**, Adam Mazurkiewicz, Katarzyna Skórczewska, Krzysztof Lewandowski, Emil Smyk, Ricardo Branco, Effect of Thermal Shock Conditions on the Low-Cycle Fatigue Performance of 3D-Printed Materials: Acrylonitrile Butadiene Styrene, Acrylonitrile-Styrene-Acrylate, High-Impact Polystyrene, and Poly(lactic acid), (Polymers), 2024, 16(13), 1823, DOI: <https://doi.org/10.3390/polym16131823>, pkt. MNiSW: 100, Impact Factor: 4.700.
- Wykonane zadania w ramach artykułu:
- a) Opracowanie i rozwój koncepcji badawczej we współpracy z promotorem głównym
 - b) Planowanie metodologii prac badawczych
 - c) Przeprowadzenie prac badawczych obejmujących cykliczne badania zmęczeniowe w zakresie rozciągania.
 - d) Weryfikacja oraz zapewnienie powtarzalności eksperymentów i wyników badawczych
 - e) Stosowanie technik statystycznych, matematycznych, obliczeniowych i innych technik formalnych w celu analizy danych eksperymentalnych
 - f) Kierowanie procesem badawczym w szczególności przeprowadzeniem eksperymentów i doświadczeń, wykonaniem badań

- g) Zarządzanie danymi badawczymi: gromadzenie i przetwarzanie danych badawczych, tworzenie metadanych, wstępne opracowanie danych oraz i przechowywanie w celu analizy oraz późniejszego porównania z innymi wynikami.
 - h) Współudział w analizie wyników prac badawczych
 - i) Współredakcja manuskryptu
 - j) Współredakcja odpowiedzi na recenzję
 - k) Wstępne opracowanie oraz korekta prezentacji danych badawczych
 - l) Edycja końcowa manuskryptu
5. **Marcin Głowacki**, Katarzyna Skórczewska, Krzysztof Lewandowski, Adam Mazurkiewicz, Piotr Szewczykowski, Evaluation of the Effect of Mineral Oil Exposure on Changes in the Structure and Mechanical Properties of Polymer Parts Produced by Additive Manufacturing Techniques, (Materials), DOI: <https://doi.org/10.3390/ma17153680>, pkt. MNiSW: 140, Impact Factor: 3.100.
- a) Współpracowanie i rozwój koncepcji badawczej we współpracy z promotorem głównym i promotorem pomocniczym
 - b) Współplanowanie metodologii prac badawczych
 - c) Przeprowadzenie prac badawczych obejmujących statyczne rozciąganie, badania udarowości, przygotowanie próbek do dalszych badań obejmujących strukturę chemiczną materiału wraz z oceną strukturalną.
 - d) Weryfikacja oraz zapewnienie powtarzalności eksperymentów i wyników badawczych
 - e) Stosowanie technik statystycznych, matematycznych, obliczeniowych i innych technik formalnych w celu analizy danych eksperymentalnych
 - f) Kierowanie procesem badawczym w szczególności przeprowadzeniem eksperymentów i doświadczeń, wykonaniem badań
 - g) Zarządzanie danymi badawczymi: gromadzenie i przetwarzanie danych badawczych, tworzenie metadanych, wstępne opracowanie danych oraz i przechowywanie w celu analizy oraz późniejszego porównania z innymi wynikami.
 - h) Współudział w analizie wyników prac badawczych
 - i) Współredakcja manuskryptu
 - j) Współredakcja odpowiedzi na recenzję
 - k) Wstępne opracowanie oraz korekta prezentacji danych badawczych

Z.16.2021.2022

Załącznik nr 3 do
Instrukcji drukowania, gromadzenia, rejestrowania
i udostępniania rozpraw doktorskich przez rady naukowe
dyscyplin (dyscyplin artystycznych) prowadzących
postępowanie w sprawie nadania stopnia naukowego doktora

l) Edycja końcowa manuskryptu

.....*Białystok*.....*26.07.2024*.....
miejsowość, data

.....*Głowacki M*.....
podpis Współautora

13.2. Oświadczenia współautorów artykułów naukowych

Z.16.2021.2022

Załącznik nr 3 do
Instrukcji drukowania, gromadzenia, rejestrowania
i udostępniania rozpraw doktorskich przez rady naukowe
dyscyplin (dyscyplin artystycznych) prowadzących
postępowanie w sprawie nadania stopnia naukowego doktora

Oświadczenie Współautora

Dr hab. Inż. Adam Mazurkiewicz, prof. PBŚ

.....
(tytuł zawodowy, imiona i nazwisko współautora)

Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich

.....
(miejsce pracy/afiliacja)

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, iż mój wkład autorski w niżej wymienionym/wymienionych artykule/artykułach naukowych/naukowych był następujący*:

1. Głowacki Marcin, **Mazurkiewicz Adam**, Słomion Małgorzata, Skórczewska Katarzyna, Resistance of 3D-Printed Components, Test Specimens and Products to Work under Environmental Conditions-Review, (Materials), 2022, 15, 6162, 1-19, DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15176162> pkt. MNiSW 140, Impact Factor 3,400.
Wykonane zadania w ramach artykułu:
 - a) Współudział w opracowaniu koncepcji i planowaniu badań.
 - b) Współudział w walidacji wyników badań.
 - c) Współudział w pracach redakcyjnych nad przygotowaniem artykułu.
2. Marcin Głowacki, Katarzyna Skórczewska, Krzysztof Lewandowski, Piotr Szewczykowski, **Adam Mazurkiewicz**, Effect of Shock-Variable Environmental Temperature and Humidity Conditions on 3D-Printed Polymers for Tensile Properties, (Polymers), 2023, 16(1), 1, 1-17, DOI: <https://doi.org/10.3390/polym16010001> pkt. MNiSW 100, Impact Factor 4.700.
Wykonane zadania w ramach artykułu:
 - a) Współudział w realizacji prac badawczych.
 - b) Konsultacja wyników badań zmęczeniowych na etapie redagowania artykułu naukowego.
3. Marcin Głowacki, **Adam Mazurkiewicz**, Katarzyna Skórczewska, José Miguel Martínez Valle, Emil Smyk, Change in the Low-Cycle Performance on the 3D-Printed Materials ABS, ASA, HIPS, and PLA Exposed to Mineral Oil, (Polymers), 2024, 16, 8 (1120), 1-14,

* W przypadku prac dwu- lub wieloautorskich wymagane są oświadczenia kandydata do stopnia doktora oraz współautorów, wskazujące na ich merytoryczny wkład w powstanie każdej pracy (np. twórca hipotezy badawczej, pomysłodawca badań, wykonanie specyficznych badań – np. przeprowadzenie konkretnych doświadczeń, opracowanie i zebranie ankiet itp., wykonanie analizy wyników, przygotowanie manuskryptu artykułu i inne). Określenie wkładu danego autora, w tym kandydata do stopnia doktora, powinno być na tyle precyzyjne, aby umożliwić dokładną ocenę jego udziału i roli w powstaniu każdej pracy.



DOI: 10.3390/polym16081120 pkt. MNiSW: 100, Impact Factor: 4.700.

Wykonane zadania w ramach artykułu:

- a) Współdział w opracowaniu koncepcji prac badawczych.
- b) Współdział w opracowaniu metodologii prac badawczych.
- c) Wsparcie merytoryczne w trakcie realizacji prac badawczych.
- d) Współdział w analizie wyników prac badawczych.
- e) Wykonanie przeprowadzonych analiz porowatości oraz obliczeń matematycznych.
- f) Współdział w przygotowaniu publikacji oraz odpowiedzi na recenzje.

4. Marcin Głowacki, **Adam Mazurkiewicz**, Katarzyna Skórczewska, Krzysztof Lewandowski, Emil Smyk, Ricardo Branco, Effect of Thermal Shock Conditions on the Low-Cycle Fatigue Performance of 3D-Printed Materials: Acrylonitrile Butadiene Styrene, Acrylonitrile-Styrene-Acrylate, High-Impact Polystyrene, and Poly(lactic acid), (Polymers), 2024, 16(13), 1823, DOI: <https://doi.org/10.3390/polym16131823>, pkt. MNiSW: 100, Impact Factor: 4.700.

Wykonane zadania w ramach artykułu:

- a) Współdział w opracowaniu koncepcji i planowaniu badań.
- b) Opieka i wsparcie merytoryczne w trakcie realizacji prac badawczych oraz analizie wyników.
- c) Konsultacja przeprowadzonych analiz porowatości oraz obliczeń matematycznych.
- d) Wykonanie przeprowadzonych analiz porowatości oraz obliczeń matematycznych.
- e) Współdział w przygotowaniu publikacji oraz odpowiedzi na recenzje.

5. Marcin Głowacki, Katarzyna Skórczewska, Krzysztof Lewandowski, **Adam Mazurkiewicz**, Piotr Szewczykowski, Evaluation of the Effect of Mineral Oil Exposure on Changes in the Structure and Mechanical Properties of Polymer Parts Produced by Additive Manufacturing Techniques, (Materials), DOI:

<https://doi.org/10.3390/ma17153680>, pkt. MNiSW: 140, Impact Factor: 3.100.

- a) Konsultacja wyników badań zmęczeniowych na etapie redagowania artykułu naukowego.
- b) Współdział w przygotowaniu publikacji oraz odpowiedzi na recenzje.



Jednocześnie wyrażam zgodę na przedłożenie wyżej wymienionych prac przez mgr inż. **Marcin Głowacki** jako część rozprawy doktorskiej opartej na zbiorze opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych.

Bydgoszcz, 6.08.2024 r.

.....
miejscowość, data

.....
podpis Współautora

Oświadczenie Współautora

Dr inż. Katarzyna Skórczewska

(tytuł zawodowy, imiona i nazwisko współautora)

Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich

(miejsce pracy/afiliacja)

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, iż mój wkład autorski w niżej wymienionym/wymienionych artykule/artykułach naukowym/naukowych był następujący*:

1. Głowacki Marcin, Mazurkiewicz Adam, Słomion Małgorzata, **Skórczewska Katarzyna**, Resistance of 3D-Printed Components, Test Specimens and Products to Work under Environmental Conditions-Review, (Materials), 2022, 15, 6162, 1-19, DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15176162> pkt. MNiSW 140, Impact Factor 3,400.
Wykonane zadania w ramach artykułu:
 - a) Współudział w opracowaniu koncepcji i planowaniu badań
 - b) Opieka i wsparcie merytoryczne w trakcie realizacji analizy literatury i prac badawczych
 - c) Współudział w przygotowaniu publikacji oraz odpowiedzi na recenzje
2. Marcin Głowacki, **Katarzyna Skórczewska**, Krzysztof Lewandowski, Piotr Szewczykowski, Adam Mazurkiewicz, Effect of Shock-Variable Environmental Temperature and Humidity Conditions on 3D-Printed Polymers for Tensile Properties, (Polymers), 2023, 16(1), 1, 1-17, DOI: <https://doi.org/10.3390/polym16010001> pkt. MNiSW 100, Impact Factor 4.700.
Wykonane zadania w ramach artykułu:
 - a) Współudział w opracowaniu koncepcji i planowaniu badań
 - b) Opieka i wsparcie merytoryczne w trakcie realizacji prac badawczych
 - c) Wykonanie badań analizy termicznej oraz ich analiza
 - d) Wykonanie badań oraz przeprowadzenie analizy struktury metodą spektroskopii furierowskiej w podczerwieni
 - e) Współudział w analizie wyników, zwłaszcza stabilności termicznej i FTIR

* W przypadku prac dwu- lub wieloautorskich wymagane są oświadczenia kandydata do stopnia doktora oraz współautorów, wskazujące na ich merytoryczny wkład w powstanie każdej pracy (np. twórca hipotezy badawczej, pomysłodawca badań, wykonanie specyficznych badań – np. przeprowadzenie konkretnych doświadczeń, opracowanie i zebranie ankiet itp., wykonanie analizy wyników, przygotowanie manuskryptu artykułu i inne). Określenie wkładu danego autora, w tym kandydata do stopnia doktora, powinno być na tyle precyzyjne, aby umożliwić dokładną ocenę jego udziału i roli w powstaniu każdej pracy.

- f) Współudział w przygotowaniu publikacji naukowej oraz odpowiedzi na recenzje
3. Marcin Głowacki, Adam Mazurkiewicz, **Katarzyna Skórczewska**, José Miguel Martínez Valle, Emil Smyk, Change in the Low-Cycle Performance on the 3D-Printed Materials ABS, ASA, HIPS, and PLA Exposed to Mineral Oil, (Polymers), 2024, 16, 8 (1120), 1-14, DOI: 10.3390/polym16081120 pkt. MNiSW: 100, Impact Factor: 4.700.
Wykonane zadania w ramach artykułu:
- a) Współudział w przygotowaniu publikacji oraz odpowiedzi na recenzje
4. Marcin Głowacki, Adam Mazurkiewicz, **Katarzyna Skórczewska**, Krzysztof Lewandowski, Emil Smyk, Ricardo Branco, Effect of Thermal Shock Conditions on the Low-Cycle Fatigue Performance of 3D-Printed Materials: Acrylonitrile Butadiene Styrene, Acrylonitrile-Styrene-Acrylate, High-Impact Polystyrene, and Poly(lactic acid), (Polymers), 2024, 16(13), 1823, DOI: <https://doi.org/10.3390/polym16131823>, pkt. MNiSW: 100, Impact Factor: 4.700.
Wykonane zadania w ramach artykułu:
- a) Współudział w przygotowaniu publikacji oraz odpowiedzi na recenzje
5. Marcin Głowacki, **Katarzyna Skórczewska**, Krzysztof Lewandowski, Adam Mazurkiewicz, Piotr Szewczykowski, Evaluation of the Effect of Mineral Oil Exposure on Changes in the Structure and Mechanical Properties of Polymer Parts Produced by Additive Manufacturing Techniques, (Materials), DOI: <https://doi.org/10.3390/ma17153680>, pkt. MNiSW: 140, Impact Factor: 3.100.
- a) Współudział w opracowaniu koncepcji i planowaniu badań
- b) Opieka i wsparcie merytoryczne w trakcie realizacji prac badawczych
- c) Współudział w analizie i interpretacji wyników prac badawczych
- d) Współudział w przygotowaniu publikacji oraz odpowiedzi na recenzje
- e) Wykonanie badań oraz przeprowadzenie analizy termicznej metodą termogravimetryczną
- f) Wykonanie badań oraz przeprowadzenie analizy zmian struktury metodą spektroskopii furierowskiej w podczerwieni

Jednocześnie wyrażam zgodę na przedłożenie wyżej wymienionych prac przez mgr inż. **Marcin Głowacki** jako część rozprawy doktorskiej opartej na zbiorze opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych.

Z.16.2021.2022

Bydgoszcz 05.08.2024
.....
miejsowość, data

Załącznik nr 3 do
Instrukcji drukowania, gromadzenia, rejestrowania
i udostępniania rozpraw doktorskich przez rady naukowe
dyscyplin (dyscyplin artystycznych) prowadzących
postępowanie w sprawie nadania stopnia naukowego doktora

Storzenka
.....
podpis Współautora

Oświadczenie Współautora

Dr inż. Krzysztof Lewandowski
(tytuł zawodowy, imiona i nazwisko współautora)

Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich
(miejsce pracy/afiliacja)

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, iż mój wkład autorski w niżej wymienionym/wymienionych artykule/artykulach naukowym/naukowych był następujący*:

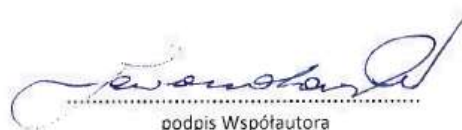
1. Marcin Głowacki, Katarzyna Skórczewska, **Krzysztof Lewandowski**, Piotr Szewczykowski, Adam Mazurkiewicz, Effect of Shock-Variable Environmental Temperature and Humidity Conditions on 3D-Printed Polymers for Tensile Properties, (Polymers), 2023, 16(1), 1, 1-17, DOI: <https://doi.org/10.3390/polym16010001> pkt. MNiSW 100, Impact Factor 4.700.
Wykonane zadania w ramach artykułu:
 - a) Wsparcie w planowaniu metodologii prac badawczych.
 - b) Konsultacja analizy wyników właściwości mechanicznych przy rozciąganiu.
 - c) Współudział w redakcji artykułu.
 - d) Pomoc w analizie wyników po przeprowadzeniu analizy termicznej metodą termograwimetryczną.
 - e) Pomoc w analizie wyników po przeprowadzeniu analizy struktury metodą spektroskopii furierowskiej w podczerwieni.
2. Marcin Głowacki, Adam Mazurkiewicz, Katarzyna Skórczewska, **Krzysztof Lewandowski**, Emil Smyk, Ricardo Branco, Effect of Thermal Shock Conditions on the Low-Cycle Fatigue Performance of 3D-Printed Materials: Acrylonitrile Butadiene Styrene, Acrylonitrile-Styrene-Acrylate, High-Impact Polystyrene, and Poly(lactic acid), (Polymers), 2024, 16(13), 1823, DOI: <https://doi.org/10.3390/polym16131823>, pkt. MNiSW: 100, Impact Factor: 4.700.
Wykonane zadania w ramach artykułu:
 - a) Wsparcie w planowaniu metodologii prac badawczych

* W przypadku prac dwu- lub wieloautorskich wymagane są oświadczenia kandydata do stopnia doktora oraz współautorów, wskazujące na ich merytoryczny wkład w powstanie każdej pracy (np. twórca hipotezy badawczej, pomysłodawca badań, wykonanie specyficznych badań – np. przeprowadzenie konkretnych doświadczeń, opracowanie i zebranie ankiet itp., wykonanie analizy wyników, przygotowanie manuskryptu artykułu i inne). Określenie wkładu danego autora, w tym kandydata do stopnia doktora, powinno być na tyle precyzyjne, aby umożliwić dokładną ocenę jego udziału i roli w powstaniu każdej pracy.

3. Marcin Głowacki, Katarzyna Skórczewska, **Krzysztof Lewandowski**, Adam Mazurkiewicz, Piotr Szewczykowski, Evaluation of the Effect of Mineral Oil Exposure on Changes in the Structure and Mechanical Properties of Polymer Parts Produced by Additive Manufacturing Techniques, (Materials), DOI: <https://doi.org/10.3390/ma17153680>, pkt. MNiSW: 140, Impact Factor: 3.100.
- a) Konsultacja wyników analizy statystycznej.
 - b) Konsultacja analizy wyników właściwości mechanicznych przy rozciąganiu.
 - c) Współudział w redakcji artykułu.
 - d) Pomoc w analizie wyników po przeprowadzeniu analizy termicznej metodą termogravimetryczną
 - e) Pomoc w analizie wyników po przeprowadzeniu analizy struktury metodą spektroskopii furierowskiej w podczerwieni

Jednocześnie wyrażam zgodę na przedłożenie wyżej wymienionych prac **przez mgr inż. Marcin Głowacki** jako część rozprawy doktorskiej opartej na zbiorze opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych.

.....
miejsowość, data


.....
podpis Współautora

Oświadczenie Współautora

Dr inż. Piotr Szewczykowski

.....
(tytuł zawodowy, imiona i nazwisko współautora)

Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich

.....
(miejsce pracy/afiliacja)

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, iż mój wkład autorski w niżej wymienionym/wymienionych artykule/artykułach naukowym/naukowych był następujący*:

1. Marcin Głowacki, Katarzyna Skórczewska, Krzysztof Lewandowski, **Piotr Szewczykowski**, Adam Mazurkiewicz, Effect of Shock-Variable Environmental Temperature and Humidity Conditions on 3D-Printed Polymers for Tensile Properties, (Polymers), 2023, 16(1), 1, 1-17, DOI: <https://doi.org/10.3390/polym16010001> pkt. MNiSW 100, Impact Factor 4.700.
Wykonane zadania w ramach artykułu:
 - a) Przeprowadzenie badań przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego.
 - b) Udział w redagowaniu artykułu naukowego.
2. Marcin Głowacki, Katarzyna Skórczewska, Krzysztof Lewandowski, Adam Mazurkiewicz, **Piotr Szewczykowski**, Evaluation of the Effect of Mineral Oil Exposure on Changes in the Structure and Mechanical Properties of Polymer Parts Produced by Additive Manufacturing Techniques, (Materials), DOI: <https://doi.org/10.3390/ma17153680>, pkt. MNiSW: 140, Impact Factor: 3.100.
 - a) Przeprowadzenie badań przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego.

Jednocześnie wyrażam zgodę na przedłożenie wyżej wymienionych prac przez mgr inż. Marcin Głowacki jako część rozprawy doktorskiej opartej na zbiorze opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych.

Bydgoszcz, 29.07.2024
.....
miejsce, data

Piotr Szewczykowski
.....
podpis Współautora

* W przypadku prac dwu- lub wieloautorских wymagane są oświadczenia kandydata do stopnia doktora oraz współautorów, wskazujące na ich merytoryczny wkład w powstanie każdej pracy (np. twórca hipotezy badawczej, pomysłodawca badań, wykonanie specyficznych badań – np. przeprowadzenie konkretnych doświadczeń, opracowanie i zebranie ankiet itp., wykonanie analizy wyników, przygotowanie manuskryptu artykułu i inne). Określenie wkładu danego autora, w tym kandydata do stopnia doktora, powinno być na tyle precyzyjne, aby umożliwić dokładną ocenę jego udziału i roli w powstaniu każdej pracy.

Oświadczenie Współautora

Dr inż. Emil Smyk

.....
(tytuł zawodowy, imiona i nazwisko współautora)

Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich

.....
(miejsce pracy/afiliacja)

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, iż mój wkład autorski w niżej wymienionym/wymienionych artykule/artykułach naukowym/naukowych był następujący*:

1. Marcin Głowacki, Adam Mazurkiewicz, Katarzyna Skórczewska, José Miguel Martínez Valle, **Emil Smyk**, Change in the Low-Cycle Performance on the 3D-Printed Materials ABS, ASA, HIPS, and PLA Exposed to Mineral Oil, (Polymers), 2024, 16, 8 (1120), 1-14, DOI: 10.3390/polym16081120 pkt. MNiSW: 100, Impact Factor: 4.700.

Wykonane zadania w ramach artykułu:

- a) Współredagowanie artykułu oraz odpowiedzi na recenzję.
- b) Zapewnienie środków na realizację i upowszechnianie wyników prac badawczych.

2. Marcin Głowacki, Adam Mazurkiewicz, Katarzyna Skórczewska, Krzysztof Lewandowski, **Emil Smyk**, Ricardo Branco, Effect of Thermal Shock Conditions on the Low-Cycle Fatigue Performance of 3D-Printed Materials: Acrylonitrile Butadiene Styrene, Acrylonitrile-Styrene-Acrylate, High-Impact Polystyrene, and Poly(lactic acid), (Polymers), 2024, 16(13), 1823, DOI: <https://doi.org/10.3390/polym16131823>, pkt. MNiSW: 100, Impact Factor: 4.700.

Wykonane zadania w ramach artykułu:

- a) Współredagowanie artykułu.
- b) Zapewnienie środków na realizację i upowszechnianie wyników prac badawczych.

Jednocześnie wyrażam zgodę na przedłożenie wyżej wymienionych prac przez **mgr inż. Marcina Głowackiego** jako część rozprawy doktorskiej opartej na zbiorze opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych.

26.07.2024

.....
miejsce, data

.....
podpis Współautora

* W przypadku prac dwu- lub wieloautorskich wymagane są oświadczenia kandydata do stopnia doktora oraz współautorów, wskazujące na ich merytoryczny wkład w powstanie każdej pracy (np. twórca hipotezy badawczej, pomysłodawca badań, wykonanie specyficznych badań – np. przeprowadzenie konkretnych doświadczeń, opracowanie i zebranie ankiet itp., wykonanie analizy wyników, przygotowanie manuskryptu artykułu i tne). Określenie wkładu danego autora, w tym kandydata do stopnia doktora, powinno być na tyle precyzyjne, aby umożliwić dokładną ocenę jego udziału i roli w powstaniu każdej pracy.

Oświadczenie Współautora

mgr inż. Małgorzata Słomion

.....
(tytuł zawodowy, imiona i nazwisko współautora)

Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich

.....
(miejsce pracy/afiliacja)

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, iż mój wkład autorski w niżej wymienionym/wymienionych artykule/artykulech naukowym/naukowych był następujący*:

1. Głowacki Marcin, Mazurkiewicz Adam, **Słomion Małgorzata**, Skórczewska Katarzyna, Resistance of 3D-Printed Components, Test Specimens and Products to Work under Environmental Conditions-Review, (Materials), 2022, 15, 6162, 1-19, DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15176162> pkt. MNiSW 140, Impact Factor 3,400.
Wykonane zadania w ramach artykułu:

- a) Udział w redagowaniu artykułu naukowego.

Jednocześnie wyrażam zgodę na przedłożenie wyżej wymienionej pracy **mgr inż. Marcin Głowacki** jako część rozprawy doktorskiej opartej na zbiorze opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych.

29.04.2021, Bydgoszcz
.....
miejsceowość, data


.....
podpis Współautora

* W przypadku prac dwu- lub wieloautorskich wymagane są oświadczenia kandydata do stopnia doktora oraz współautorów, wskazujące na ich merytoryczny wkład w powstanie każdej pracy (np. twórca hipotezy badawczej, pomysłodawca badań, wykonanie specyficznych badań – np. przeprowadzenie konkretnych doświadczeń, opracowanie i zebranie ankiet itp., wykonanie analizy wyników, przygotowanie manuskryptu artykułu i inne). Określenie wkładu danego autora, w tym kandydata do stopnia doktora, powinno być na tyle precyzyjne, aby umożliwić dokładną ocenę jego udziału i roli w powstaniu każdej pracy.

Co-author's Declaration

Associate Professor, Ricardo Branco, Ph.D.
(Professional title, name(s) and surname of the Co-author)

University of Coimbra, CEMMPRE, Department of Mechanical Engineering, Coimbra, Portugal
(Workplace/affiliation)

DECLARATION

I declare that my author's contribution to the journal article/articles mentioned below was as follows*:

1. Marcin Głowacki, Adam Mazurkiewicz, Katarzyna Skórczewska, Krzysztof Lewandowski, Emil Smyk, **Ricardo Branco**, Effect of Thermal Shock Conditions on the Low-Cycle Fatigue Performance of 3D-Printed Materials: Acrylonitrile Butadiene Styrene, Acrylonitrile-Styrene-Acrylate, High-Impact Polystyrene, and Poly(lactic acid), (Polymers), 2024, 16(13), 1823, DOI: <https://doi.org/10.3390/polym16131823>, pkt. MNiSW: 100, Impact Factor: 5.000.
 - a) Participation in the editing of a scientific article.
 - b) Contribution to the analysis of the results obtained.

At the same time, I hereby agree to the submission of the above-mentioned paper by Marcin Głowacki, M.Sc. (provide the professional title, name and surname of the candidate for the doctoral degree) as part of the doctoral dissertation based on a collection of published and thematically related scientific papers.

R. Branco

22nd July 2024

* In the case of two- or multi-author papers, declarations of a candidate for the doctoral degree and co-authors are required, indicating their substantive contribution to the creation of each paper (e.g. the creator of the research hypothesis, the originator of the research, performance of specific research – e.g. carrying out particular experiments, developing and collecting questionnaires, etc., analysis of the results, preparation of the article manuscript and others). Identification of the contribution of a given author, including a candidate for the doctoral degree, should be precise enough to allow for an accurate assessment of his/her participation and role in the creation of each paper.

Co-author's Declaration

Ph. D. José Miguel Martínez Valle

(Professional title, name(s) and surname of the Co-author)

Department of Mechanics in the University of Cordoba
(Workplace/affiliation)

DECLARATION

I declare that my author's contribution to the journal article/articles mentioned below was as follows*:

1. Marcin Głowacki, Adam Mazurkiewicz, Katarzyna Skórczewska, **José Miguel Martínez Valle**, Emil Smyk, Change in the Low-Cycle Performance on the 3D-Printed Materials ABS, ASA, HIPS, and PLA Exposed to Mineral Oil, (Polymers), 2024, 16, 8 (1120), 1-14, DOI: 10.3390/polym16081120 pkt. MNiSW: 100, Impact Factor: 5.000.
Tasks completed as part of the article:

- a) Consultation on the choice of methodology
- b) Contribution to the analysis of the results obtained

At the same time, I hereby agree to the submission of the above-mentioned paper by Marcin Głowacki, M.Sc. (provide the professional title, name and surname of the candidate for the doctoral degree) as part of the doctoral dissertation based on a collection of published and thematically related scientific papers.

Jaén , Spain, July 18, 2024

.....
Place, date

MARTINEZ VALLE Fecha:
JOSE MIGUEL - 2024.07.18
30959910R 20:45:03 +02'00'

.....
Co-author's signature

* In the case of two- or multi-author papers, declarations of a candidate for the doctoral degree and co-authors are required, indicating their substantive contribution to the creation of each paper (e.g. the creator of the research hypothesis, the originator of the research, performance of specific research – e.g. carrying out particular experiments, developing and collecting questionnaires, etc., analysis of the results, preparation of the article manuscript and others). Identification of the contribution of a given author, including a candidate for the doctoral degree, should be precise enough to allow for an accurate assessment of his/her participation and role in the creation of each paper.

13.3. Kopie artykułów naukowych stanowiących monotematyczny cykl publikacji

Lp.	Autorzy/Tytuł/ Czasopismo
[P1]	Marcin Głowacki , Mazurkiewicz Adam, Słomion Małgorzata, Skórczewska Katarzyna, <i>Resistance of 3D-Printed Components, Test Specimens and Products to Work under Environmental Conditions-Review</i> , (Materials), 2022, 15, 6162. DOI: https://doi.org/10.3390/ma15176162
[P2]	Marcin Głowacki , Katarzyna Skórczewska, Krzysztof Lewandowski, Piotr Szewczykowski, Adam Mazurkiewicz, <i>Effect of Shock-Variable Environmental Temperature and Humidity Conditions on 3D-Printed Polymers for Tensile Properties</i> , (Polymers), 2023, 16, 1, DOI: https://doi.org/10.3390/polym16010001
[P3]	Marcin Głowacki , Adam Mazurkiewicz, Katarzyna Skórczewska, Krzysztof Lewandowski, Emil Smyk, Ricardo Branco, <i>Effect of Thermal Shock Conditions on the Low-Cycle Fatigue Performance of 3D-Printed Materials: Acrylonitrile Butadiene Styrene, Acrylonitrile-Styrene-Acrylate, High-Impact Polystyrene, and Poly(lactic acid)</i> , (Polymers), 2024, 16, 1823. DOI: https://doi.org/10.3390/polym16131823
[P4]	Marcin Głowacki , Katarzyna Skórczewska, Krzysztof Lewandowski, Adam Mazurkiewicz, Piotr Szewczykowski, <i>Evaluation of the Effect of Mineral Oil Exposure on Changes in the Structure and Mechanical Properties of Polymer Parts Produced by Additive Manufacturing Techniques</i> , (Materials), 2022, 15, 6162. DOI: https://doi.org/10.3390/ma17153680
[P5]	Marcin Głowacki , Adam Mazurkiewicz, Katarzyna Skórczewska, José Miguel Martínez Valle, Emil Smyk, <i>Change in the Low-Cycle Performance on the 3D-Printed Materials ABS, ASA, HIPS, and PLA Exposed to Mineral Oil</i> , (Polymers), 2024, 16, 1120. DOI: 10.3390/polym16081120

Publikacja [P1]

Resistance of 3D-Printed Components, Test Specimens and Products to Work under
Environmental Conditions-Review

Article

Resistance of 3D-Printed Components, Test Specimens and Products to Work under Environmental Conditions—Review

Marcin Głowacki ^{1,*} , Adam Mazurkiewicz ¹ , Małgorzata Słomion ² and Katarzyna Skórczewska ³ 

¹ Department of Mechanical Engineering, Bydgoszcz University of Sciences and Technology, Kaliskiego 7 Street, 85-789 Bydgoszcz, Poland

² Department of Management, Bydgoszcz University of Sciences and Technology, Kaliskiego 7 Street, 85-789 Bydgoszcz, Poland

³ Faculty of Technology and Chemical Engineering, University of Sciences and Technology, Seminaryjna 3, Street, 85-326 Bydgoszcz, Poland

* Correspondence: marcin.glowacki@pbs.edu.pl

Abstract: The development of additive manufacturing methods known as “3D printing” started in the 1980s. In these methods, spatial models are created from a semi-finished product such as a powder, filament or liquid. The model is most often created in layers, which are created from the semi-finished product, which is most often subjected to thermal treatment or using light or ultraviolet rays. The technology of additive manufacturing has both advantages and disadvantages when compared to the traditionally used methods of processing thermoplastic materials, such as, for example, injection or extrusion. The most important advantages are low cost, flexibility and speed of manufacturing of elements with different spatial shapes. From the point of view of the user of the product, the most important disadvantages are the lower mechanical properties and lower resistance to environmental factors that occur during the use of the manufactured products. The purpose of this review is to present current information and a compilation of features in the field of research on the effects of the interactions of different types of environments on the mechanical properties of 3D-manufactured thermoplastic products. Changes in the structure and mechanical properties of the material under the influence of factors such as humidity, salt, temperature, UV rays, gasoline and the environment of the human body are presented. The presented article enables the effects of environmental conditions on common materials used in 3D printing technology to be collated in one place.

Keywords: 3D print; environment conditions; properties; environmental resistance



Citation: Głowacki, M.; Mazurkiewicz, A.; Słomion, M.; Skórczewska, K. Resistance of 3D-Printed Components, Test Specimens and Products to Work under Environmental Conditions—Review. *Materials* **2022**, *15*, 6162. <https://doi.org/10.3390/ma15176162>

Academic Editors: Jakub Zdarta and Agata Zdarta

Received: 31 July 2022

Accepted: 2 September 2022

Published: 5 September 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The phenomena occurring in nature are the most common inspiration for new solutions. Three-dimensional (3D) printing may seem to be an advanced technology, but many living organisms have engaging in a similar process for a long time. For example, molluscs producing their shells (calcareous exoskeleton) can be considered a natural 3D printer. As they grow, the molluscs add calcium carbonate to their external shell. In this way, more internal space is protected by the skeleton and the growth lines, similar to the layers of printed material, are visible on the outside of the shell [1].

The use of photopolymers to create 3D objects in the 20th century led to the development of fast prototyping capabilities using the Fused Deposition Modeling (FDM) technique [2,3]. Stereolithography, patented in 1986 by Charles Hull, was the first ever method for the automatic manufacturing of three-dimensional models using UV radiation and photosensitive resin [4]. At the same time, in Texas, the concept of creating objects by using a laser beam to selectively sinter powder, a technology currently known as Selective Laser Sintering (SLS), was developed [5]. Fused Deposition Modeling, or FDM, is the most commonly used method. Its applications and modifications are discussed in this review study. The method was patented in 1989 by S. Scot and Lisa Crump [6]. It involves the

deposition of a polymer filament via a heated nozzle and allows rapid prototyping. The modern FDM techniques will be discussed in further detail later in the study.

Three-dimensional printing is an additive manufacturing technique, in which the product begins as a single layer applied on the base and is formed by adding subsequent layers. A large number of conventional production technologies involve subtractive manufacturing, meaning that the final product starts as a block of material, e.g., wood or metal, from which excess material is removed to form a desired shape. A large amount of waste material—for example, sawdust or metal chips—is produced in the process. Additive manufacturing techniques, such as laying a wall by adding layers of bricks and mortar according to a formal plan, have been used for many years. All the above methods, from the design to the production of the end product, have developed into modern 3D printing techniques. A key stage is the planning of the layer arrangement process, and 3D printers contain components providing automatic control [7].

Polymers are some of the most commonly used materials in additive techniques. The polymer technology is known as the “innovation of the millennium”. They are widely used because they are simple to produce and modify at a relatively low cost compared to other materials, and their wide-ranging properties can easily be adapted to many applications. The polymers are used in many domestic and industrial applications [8]. Due to a single technology, we now have the capability to create, at our own leisure, prototypes or common household items. Three-dimensional (3D) printing, or additive manufacturing (AM), is a technology widely used, not only by the industry or individuals, but also to aid scientific research. This technology allows one to create high-precision, low-cost prototypes, and, with minor hardware requirements and no special qualifications or licenses needed for the operators, it can be used by anyone. The items manufactured with this printing process are robust and lightweight, with a greatly reduced amount of waste product. AM is defined as the process of creating a 3D solid from a digital file. In this process, the building material is applied layer by layer with selective sintering [9]. Depending on the printing technology and materials used, the selective sintering process may differ. The history of 3D printing, its first uses and the available 3D printing techniques are detailed in [10–20].

The following techniques are available.

Fused Deposition Modeling, or FDM, uses thermoplastics for printing. A polymer, in the form of a filament, is fed into a 3D printer extruder and heated to a semi-liquid material. The first layer is applied in the XY axis. Next, the extruder moves up and the bed moves down by the thickness of the first layer and the second layer is applied. Hot semi-liquid polymer cools down rapidly and solidifies, forming a designed shape. The solidification rate depends on the position, glass transition temperature, flow temperature and filament thickness [10]. A detailed review of this technology can be found in many publications [19,21–30].

Stereolithography, or SLA, is a printing technique using light-cured resin (cured by a laser beam). A container is filled with light-cured resin, and, during printing, the bed is immersed in the resin to the very bottom. The laser beam traces the shape of the object in the XY plane on the bed, curing the first layer of the resin. After tracing, the bed moves up, and the process is repeated. The disadvantage of this AM technique is the small printing area, and its advantage is that the printed item is not affected by external factors [10]. A detailed description of the method and its applications can be found in [31–35].

Digital Light Processing, or DLP, is a technique similar to SLA, involving the curing of light-sensitive materials using light emitted by a projector. The difference is that DLP creates models by curing the whole layer at one time, and in SLA, the laser beam moves from point to point, tracing the geometry. This technology is used in many areas [36–38].

Jetting Molding, or MjP, is a molding technique using a process similar to a standard jet or laser printing on a piece of paper. The head moves over the table in the X axis and applies a light-cured resin, which in turn is cured using UV light. After printing the layer, the table moves down in the Z axis. Example applications of the technology can be found in [39–41].

Selective Laser Sintering, or SLS, uses a powdered thermosetting polymer. The applied powder layer is selectively sintered at a high temperature using a laser beam. Similar to CJP or Binder Jetting, the printed models are removed from a block of non-sintered powder [40,42–44].

The above descriptions of selected additive manufacturing techniques present the scale and wide range of applications of 3D printing techniques. The aim was to show the different additive manufacturing methods and the available directions of research to verify the resistance of printed models to environmental conditions.

Fused Deposition Modeling (FDM) is the most commonly mentioned technique in the literature, and the main scope of this study is based on products manufactured using this technique. The Fused Deposition Modeling (FDM) technique was developed in 1988, and the patent protection expired in 2009. It allowed different companies to design, develop and commercialize the technology in a wide range of specifications and components, including domestic, office and industrial applications. The interest in this technique peaked in recent years, particularly in medical applications, but also in the scientific field, which is clearly reflected in the many research studies on this topic [10]. The print parameters are usually recommended by the filament manufacturers, allowing less qualified operators to produce good-quality prints. This makes the technology an excellent solution in many fields. Its many advantages, including its versatility and the ability to adapt it to new materials, allow it to create multi-colored and complex end products at low costs and high speeds, and make the technique very popular. In recent years, it has found its place in medical applications, electronics and various production processes. Thanks to their many interesting properties, including low weight, high rigidity and low density, the layered structures are widely used in many fields of industry [40].

The initial process conditions selected at the planning stage will affect the quality and structure of the product. No information can be found in the literature on how the environment affects the prints using different materials. There are many studies that research the effects of different parameters on the quality and mechanical properties of prints, but no systemic information can be found in the literature on how the prints are affected by environmental factors. The FDM prints can be exposed to many environmental factors that may affect their strength parameters in time.

Depending on the filament and modifiers (fillers, dyes, pigments, etc.) used, many different prints can be produced with different properties depending on the consumer requirements. Filament materials including acrylonitrile butadiene styrene (ABS), acrylonitrile styrene acrylate (ASA), polylactic acid (PLA), polyethylene terephthalate glycol (PETG) or polyamide (PA) are commonly used in different AM processes. The filament used and its modifiers can significantly affect the resistance of the prints to environmental factors.

The properties of 3D prints are determined based on the analysis of basic mechanical properties, including bending, compression, tension or impact. A surface structure is also assessed using scanning electron microscopy (SEM) or computed microtomography (CT) to detect any defects and analyze the structure of materials produced in the AM processes. The testing of additive techniques is also based on the analysis of mechanical properties. Although the polymers are widely used in 3D printing, a small number of researchers deal with the effects of environmental conditions with regard to a specific set of conditions.

The present article includes a current review of the research on the resistance of polymer 3D prints to different environmental factors. The order of the discussed environments with materials is shown in Figure 1. It will allow a systematic review for a better understanding of the effects of environmental conditions on the structure and durability of the prints. It will also allow us to determine further directions of research conducted on this topic. The knowledge will allow us to extend the applicability of the products obtained using AM techniques depending on the material used and its exposure to environmental factors.

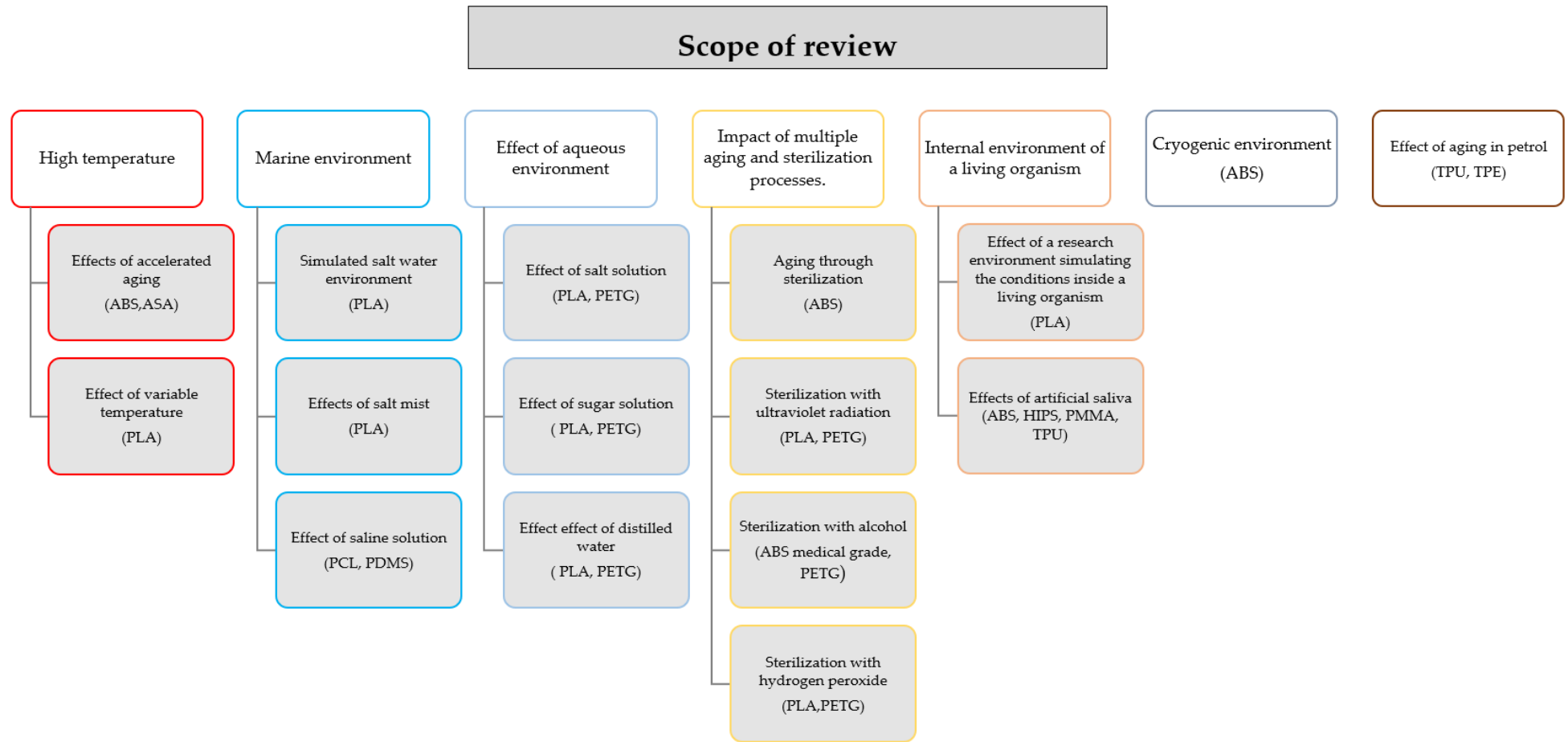


Figure 1. The range of subjects discussed in the review, along with the materials.

2. Effect of Thermal Aging Conditions on the Properties of 3D-Printed Samples

One of the most commonly considered effects of the environment on the print quality is the effect of temperature on the properties of components subject to thermal aging. M. Reza Khosravani et al. [44] analyze the effects of accelerated aging on 3D prints. The products, made of ABS and ASA with a hexagonal and triangular fiber arrangement, were printed with 30% infill density and no outer layer, to allow the analysis of the core structure and its structural evaluation. To prevent defects, including gaps, overlaps or voids, at the production stage, a surface layer made of an epidermal material—a carbon fiber composite—was added. The thermal aging procedure involved placing the test specimens in a climatic chamber at temperatures below the glass transition temperature of the tested material (between 22 °C and 60 °C). The test lasted 240 h. A change in test specimen mass before and after thermal aging was determined. Tensile, bend and compression tests were also carried out [45].

The test specimens, under thermal aging, showed improved rigidity and durability, and the change in mass and dimensions after the aging process was approximately 1%. Despite the 1 wt.% change in mass, the bending stress in the aged test specimens increased by approximately 15%, which may have been due to annealing as a result of aging, which in turn led to an intermolecular rearrangement [45]. The structure of the aged ASA and ABS components changed, increasing the maximum bending stress, modulus of elasticity and bending resistance. The temperature caused an increase in maximum durability for both fiber arrangements and materials by changing the molecular structure. The ASA component with a honeycomb structure showed the highest breaking strength. The hexagonal core arrangement was the best for both materials, since it resulted in higher strength of both components. The authors of the study highlighted the effect of the working temperature and the core structure as the key parameters in designing components made of ABS and ASA. During the design of the components using 3D techniques, the printing conditions and the printing process must be adapted to the thermal working conditions of the component [45].

The topic of the effect of temperature on the mechanical properties of PLA was discussed by Y. C. Niranjana et al. [45]. The authors considered the effects of annealing parameters on the dynamic mechanical properties of PLC components printed using the FDM technique. Six test specimens, 50 mm × 11 mm × 3 mm, were printed and annealed in a convection oven. The test specimens were divided into two groups. The first group of the test specimens was characterized by a variable holding time in the oven at 90 °C. The effect of the holding time (15, 30 and 60 min) on the PLA test specimens at a constant temperature regarding the dynamic mechanical properties was analyzed. The second group of the test specimens was heated for 30 min at different temperatures, namely 80 °C, 90 °C, 100 °C and 110 °C. The PLA heating temperature was limited to 110 °C, since, over 120 °C, the material had deteriorated visibly, affecting its mechanical properties and geometric features. After cooling to room temperature, the test specimens were stored at room temperature for two days to simulate the actual working conditions, followed by dynamic mechanical analysis (DMA).

The results show that both the annealing duration and temperature significantly affect the dynamic mechanical properties of PLA printed using the FDM technique. The heat increased the conservative modulus, the resistance to bending of the PLA components and the glass transition temperature of the tested material. The loss modulus of the annealed test specimens tended to decrease, both at room and increased temperature, due to the increased rigidity of the annealed PLA components compared to the base material. The results showed that the annealing process can also contribute to bonding strength between the layers, and the reduced void content and increased crystallinity can have a positive effect on the stiffness of the viscoelastic polymer.

Annealing processes can be used as a low-cost process to improve the mechanical properties of the material. The interesting effects of thermal aging on the components produced using additive techniques can be found in [46–61].

3. Susceptibility of 3D Prints to Simulated Marine Environment Conditions

Studies discussing the effects of marine environments [62], salt mist [63] and saline solution [64] are the main sources of information on the effects of environmental factors on the mechanical properties of polymer 3D prints. A study discussing the effects of biofouling on 3D-printed components made of PCL immersed in salt water is also available [65].

R. Krishna Upadhyay et al. [62] described a test consisting of immersing the test specimens for 30 days in a simulated salt water environment. The material used for printing was polylactic acid (PLA). The test specimens of different shapes were made using additive manufacturing techniques. These included both standard test specimens for strength testing, propeller blades and plates for the evaluation of the effects of salt water on the material surface structure.

The changes occurring as a result of print storage in a simulated marine environment to ASTM D1141-98 were evaluated. Friction, wear and sliding wear mechanisms, mechanical properties (tensile strength and Vickers hardness) and the surface roughness of the test specimens were analyzed. To determine the changes occurring in the test specimen structure after 30 days in salt water, the test specimens were analyzed using a scanning electron microscope (SEM).

The results of the experiment showed a change in the mechanical properties of the PLA test specimens. The surface roughness measured on both surfaces of the test specimen was much higher than before, which may have an effect on their intended use. After submersion in salt mist for 30 days, the physical properties of the test specimens had changed. The liquid particles that migrate inside the rough structure may degrade the polymer more effectively as a result of a hydrolytic reaction. Low surface roughness significantly affects the tribological properties and ensures problem-free operation and higher resistance to hydrolytic degradation.

The tensile test was conducted at a high load (25 mm/min) to simulate the use of the material in an environment with theoretical conditions present in its actual application. The analysis of the mechanical properties of the primary test specimens and test specimens subjected to the salt mist concluded that the marine environment reduced the PLA test specimens' elongation at rupture, while increasing the yield point and the modulus of elasticity. The analysis of the mechanical properties shows that 3D-printed components can be used for target marine applications, including slide-bearing operations at moderate speed and load.

It is worth noting that the analysis of the external structure of the turbines in [66] after exposure to salt mist showed a deterioration in their surface; however, the observed changes were minor. The XRD spectra of the test specimens before and after salt mist exposure were identical, and the minor changes in 2theta angle within 20–27 2theta indicate the amorphous nature of the PLA used to produce the test specimens. In summary, the 3D-printed PLA components showed satisfactory mechanical strength and the marine environment had a low effect on material deterioration in the analyzed period. This means that the 3D components can be used in slide applications at moderate loads in the analyzed environment.

S. Ambrus et al. presented, in [63], the test results of the analysis of a material aged in salt mist. The components were produced from PLA using the FDM technique. The component production parameters and the crystallinity parameters of the produced components were determined using an XRD technique.

The study was carried out in accordance with the guidelines for component testing in an artificial atmosphere [63]. A Liebisch SI-400 device was used for observation of the mechanical behavior of the test specimens after being held in specific conditions in the experiment involving aging in salt mist. The test specimens were subjected to moisture-thermal testing at 45 °C, with subsequent rinsing with distilled water and 3.5% NaCl solution at a 0.8 m³s⁻¹ flow rate. The test lasted 240 h.

The breaking strength of the test specimens before the aging process ranged from 44.27 MPa to 39.75 MPa, with an average value of 42.14 MPa. Following 240 h testing in

sprayed salt mist conditions, the breaking strength of the test specimens showed higher variability, i.e., between 31 MPa and 40 MPa, with the tensile stress ranging from 31 to 34 MPa. The impact test did not yield any significant differences.

The study concluded that no change in test specimen mass was observed, although the strength decreased due to polymer degradation as a result of component aging in the salt chamber.

A non-typical study on the effect of biofouling, i.e., formation of a biofilm as a result of biological contamination in sea water, leading to the biodegradation of plastics, was discussed in the article by Matthew Ryley et. al. [66]. The mechanical degradation of PCL and PDMS glass plates immersed in water was analyzed. The plates were immersed in ultrapure water for 120 h; the water was replaced after the first 24 h to remove potential eluates. The test specimens were rinsed with 70% ethanol solution and immersed in ultrapure water. The printed plates were placed for 12 weeks under a raft (a suspended weight) to prevent them from rising to the surface, at a depth of 6 meters. In this period, the sea water quality parameters, including temperature, conductivity, salinity, pH and dissolved oxygen, were monitored.

After this, an analysis was carried out to determine the differences between the control sample and the aged material. To determine the relationship between the percentage of microfouling coverage and the material properties, statistical analysis (ANOVA or Tukey post hoc tests) was carried out. In the first 4 weeks, in salt water, lower coverage by cyanobacteria was observed on PCL test specimens compared to other materials, and after 12 weeks, all materials were severely fouled by the microorganisms.

PCL was considered the best material due to the lowest overall coverage by microalgae, which, after 12 weeks, was between 86.8% and 98.4%. Among the compared materials, PCL was the least hydrophobic and showed the lowest biofilm coverage of all materials, making it the best choice for marine applications. It is also biodegradable in the marine environment. Moreover, 3D-printed polymers meet the conditions for marine applications; however, they must also be analyzed for degradation by fragmentation, hydrolysis or biodegradation as a result of salt water or microorganisms [66]. The topic was also discussed in [65,67–71].

4. Effect of Aqueous Environment, Salt Solution and Sugar Solution

D. Moreno Nieto et al. [72] presented the results of changes in PLA and PETG properties as a result of interaction with different aqueous environments. The main reason for addressing this issue was to verify the strength of materials used as packaging in the food industry. The test specimens printed for the purpose of the experiment were square-shaped, 30 mm × 30 mm × 3 mm. Sets of 15 test specimens were placed in distilled water and saturated salt and sugar solutions. The test specimens were immersed in metal containers and secured against movement using tin wire. The containers were stored at a constant temperature of 20 °C and 50% humidity. The solution was stirred once a day and replaced once a week.

The experiment involving the degradation tests lasted 10 weeks, whereas the absorption tests were continued until the test specimen mass had stabilized. The measurements were carried out every week at the same time, and if degradation was observed, the absorption was monitored every day for the first week of observation. The method of assessing the degradation involved a weekly sampling of 5 out of 15 test specimens immersed at the beginning of the test, and removing the layer of salt or sugar crystals adhered to their surfaces. The test specimens were dried on absorbent paper and stored in plastic bags. The tests included weighing, measuring and observation under an optical microscope. After this, the samples were immersed in the respective solutions again. The analysis of the experiment's results showed that the test specimens immersed in saturated salt or sugar solutions did not show any changes in color or shape compared to the test specimens immersed in distilled water only.

The absorption tests for the PLA and PETG test specimens were conducted for 10 weeks. Visible absorption was observed in the initial phase of the experiment, i.e.,

in the first two or three days. An increase in test specimen mass and equilibrium lasting until the end of the experiment was observed. The swelling of the PLA samples had ceased after 8 weeks in the distilled water, 9 weeks in the sugar solution and 3 weeks in the salt solution. For the PETG sample, the equilibrium of swelling in the distilled water was observed after 8 weeks, in the sugar solution after 9 weeks and in the salt solution after 7 weeks.

The degradation effect of these environments was also evaluated. The degradation changes were determined using optical microscopy. The changes occurring in the test specimens and crystalline structures were observed in all three solutions. The observed degradation changes depended on the duration of the experiment. The changes were characterized by dark inclusions and discoloration of the PETG test specimens. Changes in the color of the PLA test specimens were also observed.

To summarize, PETG was the most dimensionally stable among the three solutions, and in a 9-week period, the change in mass was observed to be 0.3%, making it the best option for marine applications. After 8 weeks, the PLA specimens changed in mass by approximately 2.5%.

5. Effect of Multiple Aging and Sterilization Processes

The number of studies on polymers discussing the effects of different types of sterilization procedures has recently increased due to the lack of first aid equipment as a result of limited deliveries, further affected by the COVID-19 pandemic. In [73], Diana Popescu et al. presented an analysis of the effects of multiple sterilization procedures on polymer components and their properties. Catalin Gheorghe Amza [64] analyzed the effect of ultraviolet radiation on test specimen aging. Krzysztof Grzelak et al. [74] discussed the effect of chemical disinfection using alcohol, and in [75], Olivier Oth et al. described the low-temperature sterilization methods using hydrogen peroxide.

The first mentioned article [73] discussed the effects of the process used in a hospital environment to neutralize potential pathogens on medical instruments. The analysis covered ABS. The aim of the experiment was to evaluate the effect of each analyzed factor, i.e., aging only and aging with sterilization, on mechanical properties and structures. This process involved cyclic tests carried out during the first week of exposure to analyzed factors. The tests were carried out for 9 weeks. Mechanical tests, including bending and tensile strength, were also carried out. The test specimens had a 100% infill density and a vertical orientation, which significantly reduced the strength during strength testing due to the opposite distribution of the fibers in relation to the forces acting on them.

The test specimens were sterilized every two weeks, and the process involved exposure to hydrogen peroxide vapors and low-temperature gas plasma. Sterrad equipment was used to expose the test specimens to 45 min sterilization cycles at 134 °C and 0.223 MPa. For the first group of the test specimens, SEM image analysis showed plastic cracking of fibers and delamination between the layers of printed materials that were subjected to identical aging and sterilization conditions. Cracking, with small amounts of material being separated as a result of exfoliation, was observed for the first group aged in the storage process. Cracking along the layer printing direction in both groups was observed at the end of the experiment. Following a tensile test, an analysis of the external structure was carried out for selected series using a micro-CT instrument. The results showed that the ratio of voids to the total volume of the analyzed test specimens was between 6.14% and 7.82% due to the effects of aging and the exfoliation of printed layers.

To summarize, the test specimens were compared at selected intervals, evaluating both their mechanical strength, external and internal structure and change in mass. The results showed no significant changes in mechanical properties regarding rigidity, mass loss and tensile and bending strength, irrespective of the aging technique used.

Catalin Gheorghe Amza et al. [64] discussed topics related to the effects of accelerated aging by exposing 3D-printed test specimens to ultraviolet radiation. The test involved an experimental simulation of the effects of atmospheric conditions and sun on components

made of polymers, including PLA and PETG, by irradiation with a UV-A light in a radiation chamber according to ISO 4892-3:2016 [76].

In total, 64 test specimens, in the shape of a dog bone and a 15 mm × 15 mm cube, were printed for the purpose of the test. The test specimens were divided into a reference group and a test group and exposed to 310 nm wavelength radiation. A thermostatic climatic chamber, the Discovery DY110C, was used to experimentally determine the effect of UV radiation. Total UV exposure time was 24 h and included three irradiation and condensation cycles. Each irradiation cycle included an 8 h holding period at 50 °C and 50% humidity with $0.43 \text{ mW}^{-2} \times \text{nm}^{-1}$ lamps on. The alternating cycle without irradiation included a 4 h rest time with UV lamps off. The total exposure of the material to UV radiation in the chamber corresponded to several months of exposure to the sun in external conditions [64].

The visual inspection showed certain changes in color; however, the dimensional analysis did not show any effect of accelerated aging on changes in the analyzed properties of the components. The analysis of the strength tests (tensile, compression and rigidity) showed a 5.3% decrease in the strength of the PLA test specimens exposed to UV-B radiation. The test specimens were more fragile, losing 6.3% of their compression strength, whereas the rigidity of the irradiated test specimens did not change significantly. For PETG test specimens, a significant 36% strength decrease compared to the control test specimen was observed. Compression strength decreased by 38.6%, whereas the rigidity did not change. The cracking analysis using the SEM technique showed changes in roughness at the surfaces of fibers, which may indicate a degradation process [64].

In PLA test specimens exposed to UV-B radiation, the mechanical strength decreased slightly, whereas significant changes were observed for the PETG test specimens subjected to identical exposure conditions. The analysis of the test results, particularly the mechanical properties of 3D prints, showed a detrimental effect of UV radiation on the components intended for use in direct sunlight [64].

Krzysztof Grzelak et al. analyzed the effects of another sterilization method—alcohol disinfection—on the print properties [74]. The tests included three materials, i.e., PETG filament with color pigment and without additives and ABS for medical purposes, which is a dedicated material for medical applications. The reason for choosing this disinfectant was that it is readily available in most healthcare facilities.

Five test specimens of each material (in the shape of a dog bone) were printed for the purpose of this test. The test specimens were divided into four groups with different exposure times, as well as a control group. Each group was characterized by a different disinfection time, i.e., 0.5 h, 12 h, 24 h and 48 h, respectively. To determine the effect of the disinfectant concentration, selected test specimens were placed in a disinfection container filled with 4% aqueous alcohol solution and selected test specimens were placed in an undiluted disinfectant. After a set disinfection time, the components were dried in a laboratory drier for one hour at 45 °C.

The results showed a minor effect of disinfection on the material structure and its tensile elongation and change in mechanical properties irrespective of the exposure time to disinfectant in the analyzed 48 h period. The slight impact may have been caused by the penetration of liquid molecules into the structure of the samples. The analysis showed that the disinfectant had a minor effect on the PETG prints. Moreover, the type of dye used did not show any effect on the mechanical properties of the material.

Similar effects were observed during polymer tests with different disinfection techniques, e.g., photodynamic [77] or microwave [78]. Among the two types of analyzed materials, the dedicated material—medical-grade ABS—seemed to be a better candidate for component production using AM techniques.

Non-modified PETG (without additives) is at risk of a decrease in tensile strength by 20%, and the addition of a dye slightly increases the chemical resistance of the material [74].

One of the mentioned methods to destroy microorganisms is low-temperature sterilization with hydrogen peroxide. The effect of this technique was analyzed for surgical

guides produced using the AM technique. The components described in [75] were designed at the maxillofacial department and made of PETG or PLA. The materials were sterilized in a single 50 min cycle at a temperature of below 55 °C.

Both before and after sterilization, the guides were scanned using a CT scanner and the deviation of starting points of the geometry measurement was compared to the reference guide. A statistical analysis, an ANOVA test with random factors, allowed the authors to determine the morphometric differences between different guides. For PLA, the high temperature used in the conventional sterilization techniques (121 °C) resulted in the material melting after a short cycle (5 min), which was verified by the authors with simultaneous discussion of the results obtained by Boursier et al. [79].

The results of the sterilization with hydrogen peroxide unequivocally showed no effects on the material structure. The components made from these materials can be used for clinical applications. The morphological differences were less than 0.2 mm. The analyzed method can be used as an alternative method to avoid the deformation of 3D prints made of PLA and PETG during sterilization. The results of tests describing the importance and the effects of sterilization are included in [80–85].

6. Internal Environment of a Living Organism

Amirapasha Moetazedian et al. [86] attempted to analyze the effect of a research environment simulating the conditions inside a living organism on the tensile strength of polylactic acid (PLA) components produced using AM techniques. To determine the consequences of placing a plastic implant inside a living organism, the factors present inside the organism must be simulated. The study aimed to determine the effects of three different conditions on the mechanical properties of PLA prints. The effect of an aqueous environment (immersion and increased humidity) and the effect of temperature (room and body temperature (37 °C)) were determined.

To check the component's saturation with water, the absorption was tested within 48 h. At room temperature, after 30 min, the absorption reached 0.561% and did not change until the end of the test. An increase in water temperature increased the absorption to 0.741%. After determining the change in mass, the tensile strength was tested. For the test specimens stored at room temperature, the tensile strength decrease was 0.188%; however, for the second type of test specimens exposed to a physiological environment, a significant weakening of the polymer by 23.4% relative to the reference test specimen was observed. Water absorption by the test specimens before the tensile test significantly affected the elongation at break, whereas changes in the yield point were minor. PLA components fully immersed in water showed a significant change in key properties relative to the control test specimens.

A synergistic effect of high temperature and water absorption resulted in a transition from brittle cracking to intermediate brittle cracking. A significant decrease in the mechanical parameters of 3D-printed test specimens was observed. Immersion in water at 37 °C resulted in a 50% reduction in the mechanical strength of the polymer and a 20% reduction in the tensile modulus of elasticity. The test specimens were deformed at 40% of the reference test specimen.

The test results do not reflect all synergistic environmental conditions present in living organisms due to the lack of use of biomedical materials, i.e., fluids corresponding to those present in the human body.

The second article discussing issues related to the effect of a physiological environment on 3D-printed polymer components was written by Any C. Pinho et al. [87] and describes the effects of artificial saliva on multi-material prints. The experiment covered the properties of test specimens made of a single material or two materials, where TPU was the core and the outer layer used materials including ABS, HIPS and PMMA. The core material was selected based on its ability to disperse impact energy. For each type of configuration and mechanical test, 12 test specimens with 100% infill were printed.

Half of the printed test specimens of each material were aged in artificial saliva before the mechanical tests. The artificial saliva was made by adding 0.426 g (Na_2HPO_4) disodium hydrogen phosphate, 1.68 g (NaHCO_3) sodium bicarbonate, 0.147 g (CaCl_2) calcium chloride and 2.5 mL (HCl) hydrochloric acid to 800 mL distilled water. Single test specimens were placed in tubes with the prepared solution and left in a shaker for 14 days at a constant temperature of 37 °C at 100 rpm. The procedure aimed to simulate the effect of exposure to saliva on the test specimens for one year.

The test results did not show any significant changes in the dimensions of the components immersed in saliva, which confirmed that the analyzed thermoplastic polymers showed low affinity to aqueous solutions. The same was validated by the results of studies published in [88,89]. The results of the mechanical property tests showed similar trends both for dry test specimens and aged test specimens, except for the ABS and PMMA test specimens, where the maximum bending stress was lower in the case of the aged test specimens. The opposite trend was observed for the HIPS and TPU test specimens.

The information showed that the aging process in a simulated saliva environment did not significantly affect the mechanical behavior of the test specimens, except for the PMMA, which is the only polymer without any aromatic rings in its chemical structure, which may explain its different behavior. The ABS test specimens lost 28.7% elasticity and 34.4% of absorbed energy as a result of the aging processes in the saliva solution.

For the sandwich test specimens, the behavior of all layered structures changed slightly as a result of aging in artificial saliva. Using TPU as a core affected the reduction in the mechanical properties of multi-material test specimens. The highest decrease in strength was observed in the test specimens containing PMMA, probably as a result of lower adhesion between the polymer and TPU, resulting from the difference in chemical composition.

To summarize, the saliva affected some of the multi-material prints. The combination of TPU with other materials affected the bending strength of the test specimens. Among all the material combinations, the best one was ABS-TPU-ABS due to the highest elasticity of the test specimens [87]. The effect of high moisture and variable temperature was discussed in [90–95].

7. Cryogenic Environment

Increased temperature is one of the factors affecting polymers during production or use. In [96], F. Saenz et al. tested the mechanical properties of ABS components produced in additive manufacturing processes, both at room temperature and at -196.15 °C [97]. The manufactured parts were HTS magnetic coils used at low temperatures, expected to transfer moderate mechanical loads at the supports [96]. The effects of cryogenic temperatures on polymers are widely discussed in the literature, and the results may validate the applicability of ABS in the analyzed applications.

For the purpose of an experiment, a cryogenic tank was designed and constructed for use with liquid nitrogen. The test specimens for mechanical tests (32 test specimens) were stored in the cryogenic tank. The test specimens, 115 mm \times 19 mm \times 6 mm, in the shape of a dog bone, were made with 80–90% infill. The cooling procedure involved placing the test specimen inside the cryogenic container. The cooling time was 3 min due to the insulation added to the test specimens.

Testing of the mechanical properties, both the yield point, Young's modulus and dry strength of the test specimens stored at -196.15 °C, did not show any significant differences for all tensile tests. The maximum strength was reduced by 4–7%, which is a typical effect of material brittleness at low temperatures. For comparison, the strain range for the test specimens stored at room temperature was between 15% and 28%.

The strength tests for test specimens stored at 77 K showed elastic behavior until breaking, a higher Young's modulus and a lower strain rate compared to the test specimens stored at room temperature. A statistical analysis was used to determine the significance of the results. The results showed that the brittleness of ABS test specimens produced

using additive techniques increased with a decrease in temperature to 77 K. Based on the analysis of the results, the authors found that the infill density and the pattern affected the change in yield point, Young's modulus and dry strength. The effect of negative/cryogenic temperatures was discussed in [98,99].

8. Effect of Aging in Petrol

Eva Paz et al. [100] discussed issues related to the effect of an abrasive medium—in this case, petrol—on test specimens produced using additive techniques and made of two different materials, TPU and TPE. The study allowed them to determine the effects of a chemical abrasive medium on changes in mechanical properties in time.

The components for the purpose of the study were printed with 5%, 20%, 50% and 80% infill and a rectangular infill pattern. Five test specimens for each infill density, test type and material aging time were printed. The exposure to chemical factors was measured in accordance with ISO 175:2010 regarding the testing of plastics in liquid chemicals [101]. The samples were stored in containers filled with 98 octane petrol, until the samples were fully immersed. The material was stored in a chamber with temperature control and an air exhaust to avoid the possible accumulation of petrol vapors. The test periods were 24 h and 7 days, corresponding to a short-term and long-term test according to the standard. The test specimens were also exposed to petrol for 30 days.

The results for both materials, before and after aging, were compared. TPU components showed higher strength compared to TPE, irrespective of the external factors. For test specimens with over 20% infill density, no significant effects on material hardness were observed at different periods of immersion in petrol. As a result of aging, the TPE test specimen mass increased due to petrol absorption, compared to the TPU test specimens, showing that the TPE test specimens had lower resistance to petrol compared to the TPU test specimens. The test showed that the infill density had a significant effect due to the decrease in petrol absorption rate, resulting in a minimal effect on mechanical properties. The samples with 80% infill density showed surface-only interaction with the solvent.

The results suggest a two-stage interaction between the polymers and the analyzed environment. The first resulted in the breakage of some of the chains forming the polymer, resulting in a loss of mass and the deterioration of its properties. The second resulted in the recovery of the original properties due to the evaporation of the absorbed solvent from the intermolecular lattice of the polymer. For TPE, this process takes less time to complete.

9. Conclusions

The availability and easy application of additive technologies make them popular in many applications. The ease of manufacturing a specific product adapted to individual client needs means that the materials are widely used in many applications. Due to their applications, the components may be exposed to different environmental factors, the effects of which are not fully classified or well known. Another factor affecting the changes in properties is the printing technique used and the choice of materials.

In the discussed experiments involving exposure to different environmental factors, the properties of the components printed using materials most commonly used in additive technologies, including ABS, ASA, PLA, PETG, HIPS, TPU, TPE, PMMA or PCL, were analyzed. The components that can be used as spare parts in many devices were exposed to selected controlled environments, including disinfectants, low and high temperatures, humidity, different liquids and aqueous environments.

The analysis of the results of accelerated aging based on dynamic mechanical characteristics showed that both the annealing time and the temperature caused an increase in the conservative modulus for PLA, resulting in improved mechanical properties of the material [45]. It is worth emphasizing that the infill density is of key significance due to the absorption rate of the medium. The tested specimens with 80% infill density showed surface changes only [10].

PLA test specimens exposed to a simulated marine environment by immersion in salt water and PLC test specimens exposed to salt mist showed only a minor deterioration in the external structure [62,63]. The results do not exclude use of components made of polymers manufactured using additive techniques in the analyzed environment.

The effects of an aqueous environment and a salt and sugar solution on the properties of PLA and PETG prints were evaluated, including absorption and external structure analysis. A change in color in the test specimens immersed in distilled water was the most clear, and the lowest absorption rate and mass stability were observed for PETG test specimens [72].

Sterilization, both using hydrogen peroxide vapors [73] to disinfect ABS, alcohol to disinfect PETG [74] and ultraviolet radiation [75], did not show a significant effect on ABS, PLA and PETG test specimens. The first sterilization method did not affect the component properties, the second showed a minor effect on the material structure, and the third method showed a minimal effect on the mechanical properties of PETG samples only.

A simulation of the internal environment of a living organism was described in [86]. In the mentioned study [86], the environment was simulated without any biomedical fluids, which prevented the simulation of all synergetic conditions present in a living organism. An increase in mechanical properties and 40% deformation compared to the reference sample were observed for PLA test specimens. Another study [87] analyzed the effects of artificial saliva on the properties of multi-material prints made of TPU, ABS, HIPS and PMMA. The chemical structure of PMMA significantly affected the mechanical properties due to the lack of aromatic groups in the macromolecule and thus lower chemical resistance.

Short-term storage of test specimens at $-196.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ was used to simulate a cryogenic environment and did not show a significant effect on the mechanical properties of ABS test specimens. A reduced maximum strain was observed, which is a phenomenon typical of materials at low temperatures [96]. The following Table 1 presents a summary of the environments along with the research methods considered.

The results, presented in a collective manner, make it possible to discern similarities in terms of the evaluation of the structure or mechanical properties of polymeric materials. The most frequently selected materials for testing were, in the following order, ABS, PLA and PETG. A research gap for further studies may be to investigate the effects of exposure environments on an even wider range of materials and possible strategies to assess changes in mechanical properties—in particular, cyclic fatigue tests.

In the presented review of the literature, components produced using AM techniques were exposed to different environmental factors. The review showed that there is only a small amount of information showing a synergistic effect of different variable environmental factors on the changes in properties of 3D prints; thus, the authors plan to undertake further research on this topic. Experiments should be systematized in terms of the utility properties evaluated, as there are a large number of unknowns and it is impossible to compare relationships. Observation of the behavior of materials exposed to different factors has allowed researchers to draw conclusions on the range of changes in surface structure and variations in strength ranges depending on the 3D printing technique used.

Table 1. Influence of the discussed environments on specific material properties.

	High Temperature	Marine Environment	Aging through Sterilization	Sterilization with Ultraviolet Radiation	Sterilization with Alcohol	Sterilization with Hydrogen Peroxide	Internal Environment of a Living Organism	Cryogenic Environment	Effect of Aqueous Environment, Salt Solution and Sugar Solution	Aging in Gasoline
Static bending	ABS ↑ [44] ASA ↑ [44] PLA ↑ [45]		ABS ↔ [73]				ABS ↓ [87] PMMA ↓ [87] HIPS ↑ [87] TPU ↑ [87]			
Tensile strength		PLA ↑ [62] PLA ↓ [63]	ABS ↔ [73]	PLA ↓ [64] PETG ↓ [64]	PETG ↓ [74] ABS (medical grade) ↔ [74]		PLA ↓ [86]	ABS ↓ [96]		TPE ↓ [100] TPU ↓ [100]
Impact strength		PLA ↔ [63]					ABS ↓ [87] PMMA ↑ [87] HIPS ↑ [87] TPU ↓ [87]			
Rigidity				PLA ↓ [64] PETG ↓ [64]						
Dynamic mechanical analysis	PLA ↑ [45]									
Compression				PLA ↓ [64] PETG ↓ [64]						
Biofilm coverage		PCL ↑ [66] PDMS ↓ [66]								
Degradation changes						PLA ↔ [79] PETG ↔ [79]			PETG ↑ [72] PLA ↓ [72]	

↑ Increase in strength values. ↓ Decrease in strength values. ↔ No impact.

10. Predictions for Further Research

There are also other factors that affect the resistance of 3D-printed elements, which are not described in the paper. Our review may be supplemented with a description of the following issues: the mechanism of damage to the structure of elements produced in 3D technology under the influence of the environment; the effects on the resistance of the parameters of the 3D printer settings; the impact of the modification of the material by adding additional ingredients, e.g., fibers or powders; the influence of the shape of the internal structure of elements resembling natural composites such as bone or wood; and the ways in which post-processing, e.g., annealing or acetone vapor, increases the resistance of components in the work environment [102–113].

All these issues have an impact on the resistance of 3D-printed elements in the work environment. However, it is impossible to discuss them in detail within one work, due to the large scope of each topic. Therefore, we recommend that these topics are considered in future papers.

Author Contributions: Conceptualization, M.G., A.M. and K.S.; methodology, M.G., K.S. and M.S.; validation, M.G., A.M., M.S. and K.S.; investigation, M.G.; data curation, M.G. and K.S.; writing—original draft preparation, M.G.; writing—review and editing, M.G., A.M. and K.S.; visualization, M.G.; supervision, M.G. and K.S. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available on request from the corresponding author.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Nomenclature

ABS	Acrylonitrile Butadiene Styrene
AM	Additive Manufacturing
ASA	Acrylonitrile Styrene Acrylate
CT	Computed Microtomography
DMA	Dynamic Mechanical Analysis
FDM	Fused Deposition Modeling
HIPS	High-Impact Polystyrene
PA	Polyamide
PCL	Polycaprolactone
PDMS	Polydimethylsiloxane
PETG	Polyethylene Terephthalate Glycol
PLA	Poly Lactic Acid
PMMA	Poly(methyl methacrylate)
SEM	Scanning Electron Microscopy
Tg	Glass Transition Temperature (°C)
TPE	Thermoplastic Elastomer
TPU	Thermoplastic Polyurethane
UV	Ultraviolet

References

1. Horvath, J. A Brief History of 3D Printing. In *Mastering 3D Printing*; Apress: Berkeley, CA, USA, 2014.
2. Beaman, J.J.; Barlow, J.W.; Bourell, D.L.; Crawford, R.H.; Marcus, H.L.; McAlea, K.P. *Solid Freeform Fabrication: A New Direction in Manufacturing: With Research and Applications in Thermal Laser Processing*; Springer Science & Business Media: Berlin/Heidelberg, Germany, 2013.
3. Hull, C.W. Apparatus for Production of Three-Dimensional Objects by Stereolithography. Patent No. US4575330, 11 March 1986.

4. Deckard, C.R. Apparatus for Producing Parts by Selective Sintering. Patent No. US5597589, 28 January 1997.
5. Wohlers, T.; Gornet, T. *History of Additive Manufacturing*; Wohlers Associates, Inc.: Fort Collins, CO, USA, 2014.
6. Scoot Crump Modeling Apparatus for Three-Dimensional Objects. Patent No. US5340433, 23 August 1994.
7. Bourell, D.L.; Beaman, J.; Wohlers, T. *History and Evolution of Additive Manufacturing*; ASM International: Almere, The Netherlands, 2020; Volume 24.
8. Jafferson, J.M.; Debduita, C.H. A Review on Polymeric Materials in Additive Manufacturing. *Mater. Today Proc.* **2021**, *46*. [[CrossRef](#)]
9. Petersmann, S.; Spoerk, M.; Van De Steene, W.; Uecal, M.; Wiener, J.; Pinter, G.; Arbeiter, F. Mechanical properties of polymeric implant materials produced by extrusion-based additive manufacturing. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2020**, *104*, 103611. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
10. Shahrubudin, N.; Lee, T.C.; Ramlan, R. An Overview on 3D Printing Technology: Technological, Materials, and Applications. *Sci. Procedia Manuf.* **2019**, *35*, 1286–1296. [[CrossRef](#)]
11. Jain, A.; Bansal, K.K.; Tiwari, A.; Rosling, A.; Rosenholm, J.M. Role of Polymers in 3D Printing Technology for Drug Delivery—An Overview. *Curr. Pharm. Des.* **2018**, *24*, 4979–4990. [[CrossRef](#)]
12. Pekkanen, A.M.; Mondschein, R.J.; Williams, C.B.; Long, T.E. 3D Printing Polymers with Supramolecular Functionality for Biological Applications. *Biomacromolecules* **2017**, *18*, 2669–2687. [[CrossRef](#)]
13. Daniel, B.; Tillman, A.M. Environmental assessment of additive manufacturing in the automotive industry. *J. Clean. Prod.* **2019**, *226*, 977–987.
14. Daniel, A.; Fentahun, A.K.; Kamal, K. Numerically investigating the AZO/Cu₂O heterojunction solar cell using ZnO/CdS buffer layer. *Optik* **2021**, *228*, 166228.
15. Hofstatter, T.; Pedersen, D.B.; Tosello, G.; Hansen, H.N. State-of-the-art of fiber-reinforced polymers in additive manufacturing technologies. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2017**, *36*, 1061–1073. [[CrossRef](#)]
16. Lyu, M.Y.; Choi, T.G. Research trends in polymer materials for use in lightweight vehicles. *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* **2015**, *16*, 213–220. [[CrossRef](#)]
17. Papageorgiou, D.G.; Kinloch, I.A.; Young, R.J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Prog. Mater. Sci.* **2017**, *90*, 75–127. [[CrossRef](#)]
18. MacDiarmid, A.G. Synthetic Metals: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *Angew. Chem.* **2001**, *40*, 2581–2590. [[CrossRef](#)]
19. Ngo, T.D.; Kashani, A.; Imbalzano, G.; Nguyen, K.T.; Hui, D. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Compos. Part B Eng.* **2018**, *143*, 172–196. [[CrossRef](#)]
20. Tofail, S.A.; Koumoulos, E.P.; Bandyopadhyay, A.; Bose, S.; O'Donoghue, L.; Charitidis, C. Additive manufacturing: Scientific and technological challenges, market uptake and opportunities. *Mater. Today* **2018**, *21*, 22–37. [[CrossRef](#)]
21. Kristiawan, R.B.; Imaduddin, F.; Ariawan, D.; Zainal, A. A review on the fused deposition modeling (FDM) 3D printing: Filament processing, materials, and printing parameters. *Open Eng.* **2021**, *11*, 639–649. [[CrossRef](#)]
22. Spoerk, M.; Savandaiah, C.; Arbeiter, F.; Sapkota, J.; Holzer, C. Optimization of mechanical properties of glass-spheres-filled polypropylene composites for extrusion-based additive manufacturing. *Polym. Compos.* **2019**, *40*, 638–651. [[CrossRef](#)]
23. Carneiro, O.S.; Silva, A.F.; Gomes, R. Fused deposition modeling with polypropylene. *Mater. Des.* **2015**, *83*, 768–776. [[CrossRef](#)]
24. Dizon, J.R.C.; Espera, A.H.; Chen, Q.; Advincula, R.C. Mechanical characterization of 3D-printed polymers. *Addit. Manuf.* **2018**, *20*, 44–67. [[CrossRef](#)]
25. Mitchell, A.; Lafont, U.; Hotyńska, M.; Semprimoschnig, C. Additive manufacturing—A review of 4D printing and future applications. *Addit. Manuf.* **2018**, *24*, 606–626. [[CrossRef](#)]
26. Aumnate, C.; Pongwisuthiruchte, A.; Pattananuwat, P.; Potiyaraj, P. Fabrication of ABS/graphene oxide composite filament for fused filament fabrication (FFF) 3D printing. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2018**, *2018*, 2830437. [[CrossRef](#)]
27. Geng, P.; Zhao, J.; Wu, W.; Ye, W.; Wang, Y.; Wang, S.; Zhang, S. Effects of extrusion speed and printing speed on the 3D printing stability of extruded PEEK filament. *J. Manuf. Process.* **2019**, *37*, 266–273. [[CrossRef](#)]
28. Godec, D.; Cano, S.; Holzer, C.; Gonzalez-Gutierrez, J. Optimization of the 3D printing parameters for tensile properties of specimens produced by fused filament fabrication of 17-4PH stainless steel. *Materials* **2020**, *202*, 774. [[CrossRef](#)]
29. Milosevi, C.M.; Stoof, D.; Pickering, K.L. Characterizing the mechanical properties of fused deposition modelling natural fiber recycled polypropylene composites. *J. Compos. Sci.* **2017**, *1*, 7. [[CrossRef](#)]
30. Nguyen, N.A.; Bowland, C.C.; Naskar, A.K. A general method to improve 3D-printability and inter-layer adhesion in lignin-based composites. *Appl. Mater. Today* **2018**, *12*, 138–152. [[CrossRef](#)]
31. Huang, J.; Qin, Q.; Jie, W. A Review of Stereolithography: Processes and Systems. *Processes* **2020**, *8*, 1138. [[CrossRef](#)]
32. Wang, X.; Jiang, M.; Zhou, Z.; Gou, J.; Hui, D. 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. *Compos. Part B Eng.* **2017**, *110*, 442–458. [[CrossRef](#)]
33. De Beer, M.P.; van der Laan, H.L.; Cole, M.A.; Whelan, R.J.; Burns, M.A.; Scott, T.F. Rapid, continuous additive manufacturing by volumetric polymerization inhibition patterning. *Sci. Adv.* **2019**, *5*, eaau8723. [[CrossRef](#)]
34. Van der Laan, H.L.; Burns, M.A.; Scott, T.F. Volumetric Photopolymerization Confinement through Dual-Wavelength Photoinitiation and Photoinhibition. *ACS Macro Lett.* **2019**, *8*, 899–904. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

35. Loterie, D.; Delrot, P.; Moser, C. High-resolution tomographic volumetric additive manufacturing. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 852. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
36. Zhang, J.; Hu, Q.; Wang, S.; Tao, J.; Gou, M. Digital Light Processing Based Three-dimensional Printing for Medical Applications. *Int. J. Bioprinting* **2019**, *6*, 242. [[CrossRef](#)]
37. Moin, D.A.; Hassan, B.; Wismeijer, D.H. A Novel Approach for Custom Three-Dimensional Printing of a Zirconia Root Analogue Implant by Digital Light Processing. *Clin. Oral Implant. Res.* **2017**, *28*, 668–670. [[CrossRef](#)]
38. Lim, K.S.; Levato, R.; Costa, P.F.; Castilho, M.D.; Alcalá-Orozco, C.R.; van Dorenmalen, K.M.A.; Melchels, F.P.W.; Gawlitta, D.; Hooper, G.J.; Malda, J.; et al. Bio-Resin for High Resolution Lithography-Based Biofabrication of Complex Cell-Laden Constructs. *Biofabrication* **2018**, *10*, 034101. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
39. Ziaee, M.; Crane, N.B. *Binder Jetting: A Review of Process, Materials, and Methods*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2019.
40. Shirazi, S.F.S.; Gharekhani, S.; Mehrali, M.; Yarmand, H.; Metselaar, H.S.C.; Kadri, N.A.; Osman, N.A.A. A review on powder-based additive manufacturing for tissue engineering: Selective laser sintering and inkjet 3D printing. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2015**, *16*, 033502. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
41. Afshar, A.; Mihut, D. Enhancing durability of 3D printed polymer structures by metalization. *J. Mater. Sci. Technol.* **2020**, *53*, 185–191.
42. Le Neel, T.A.; Mognol, P.; Hascoet, J.-Y. A review on additive manufacturing of sand molds by binder jetting and selective laser sintering. *Rapid Prototyp. J.* **2018**, *24*, 1325–1336.
43. Mühler, C.G.T.; Ascheri, M.E.; Nicolaidis, D.; Heinrich, J.G.; Günster, J. Slurry-Based Powder Beds for the Selective Laser Sintering of Silicate Ceramics. *J. Ceram. Sci. Technol.* **2015**, *6*, 113–118.
44. Reza Khosravani, M.; Zolfagharian, A.; Jennings, M.; Reinicke, T. Structural performance of 3D-printed composites under various loads and environmental conditions. *Sci. Polym. Test.* **2020**, *91*, 106770. [[CrossRef](#)]
45. Anket, J.; Ikshita, C.; Ishika, W.; Ankush, R.; Irfan, U. 3D printing—Review of processes, materials and applications in industry 4.0. *Sci. Sustain. Oper. Comput.* **2022**, *3*, 33–42.
46. Niranjana, Y.C.; Krishnapila, S.; Velmurgan, R.; Sung, K.H. Effect of Annealing Time and Temperature on Dynamic Mechanical Properties of FDM Printed PLA. In *Composite Materials for Extreme Loading*; Springer: Singapore, 2021; pp. 143–160.
47. Bhuvanesh, M.; Kumar, T.; Sathiyaraj, P. Methods and materials for additive manufacturing: A critical review on advancements and challenges. *Sci. Thin Walled Struct.* **2021**, *159*, 107228. [[CrossRef](#)]
48. Hart, K.R.; Dunn, R.M.; Sietins, J.M.; Mock, C.M.H.; Mackay, M.E.; Wetzel, E.D. Increased fracture toughness of additively manufactured amorphous thermoplastics via thermal annealing. *Polymers* **2018**, *144*, 192–204. [[CrossRef](#)]
49. Joseph, P.; Joseph, K.; Thomas, S.; Pillai, C.; Prasad, V.; Groeninckx, G.; Sarkissova, M. The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Compos. Part A* **2003**, *34*, 253–266.
50. Vidhate, S.; Ogunsona, E.; Chung, J.; D’Souza, N.A. Rheological, mechanical and thermal properties of PVDF/carbon nanofiber (CNF) composite. In Proceedings of the Regional Technical Conference—Society of Plastics Engineers, Milwaukee, WI, USA, 4–8 May 2008; pp. 74–77.
51. Soltysiak, S.; Selent, M.; Roth, S.; Abendroth, M.; Hoffmann, M.; Biermann, H.; Kuna, M. High-temperature small punch test for mechanical characterization of a nickel-base super alloy. *Mater. Sci. Eng. A* **2014**, *613*, 259–263. [[CrossRef](#)]
52. Koemmling, A.; Jaunich, M.; Wolff, D. Revealing effects of chain scission during ageing of EPDM rubber using relaxation and recovery experiment. *Polym. Test.* **2016**, *56*, 261–268. [[CrossRef](#)]
53. Pourmand, P.; Hedenqvist, M.S.; Furó, I.; Gedde, U.W. Deterioration of highly filled EPDM rubber by thermal ageing in air: Kinetics and non-destructive monitoring. *Polym. Test.* **2017**, *64*, 267–276. [[CrossRef](#)]
54. Ye, X.; Chen, Z.; Ai, S.; Hou, B.; Zhang, J.; Zhou, Q.; Wang, F.; Liu, H.; Cui, S. Microstructure characterization and thermal performance of reticulated SiC skeleton reinforced silica aerogel composites. *Compos. Part B* **2019**, *177*, 107409. [[CrossRef](#)]
55. Khosravani, M.R.; Weinberg, K. Characterization of sandwich 3T-joints under different aging conditions. *Compos. Struct.* **2018**, *197*, 80–88. [[CrossRef](#)]
56. Davoudinejad, A.; Khosravani, M.R.; Pedersen, D.B.; Tosello, G. Influence of thermal aging on the fracture and lifetime of additively manufactured properties and polymer/fuel interactions of polyamide12 exposed to (bio)diesel at high temperature. *NPJ Mater. Degrad.* **2019**, *115*, 104694.
57. Wach, R.A.; Wolszczak, P.; Adamus-Włodarczyk, A. Enhancement of mechanical properties of FDM-PLA parts via thermal annealing. *Macromol. Mater. Eng.* **2018**, *303*, 1800169. [[CrossRef](#)]
58. Akhouni, B.; Nabipour, M.; Hajami, F.; Shakoobi, D. An experimental study of nozzle temperature and heat treatment (annealing) effects on mechanical properties of high-temperature polylactic acid in fused deposition modeling. *Polym. Eng. Sci.* **2020**, *60*, 979–987. [[CrossRef](#)]
59. Park, S.D.; Todo, M.; Arakawa, K. Effect of annealing on fracture mechanism of biodegradable poly (lactic acid). *Key Eng. Mater.* **2004**, *261–263*, 105–110. [[CrossRef](#)]
60. Pérez-Fonseca, A.A.; Robledo-Ortiz, J.R.; González-Núñez, R.; Rodrigue, D. Effect of thermal annealing on the mechanical and thermal properties of polylactic acid–cellulosic fiber biocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 1–10. [[CrossRef](#)]
61. Rangisetty, S.; Peel, L.D. *The Effect of Infill Patterns and Annealing on Mechanical Properties of Additively Manufactured Thermoplastic Composites*; ASME International: New York, NY, USA, 2017; Volume 1, pp. 1–12.

62. Krishna Upadhyay, R.; Kumar Mishra, A.; Kumar, A. Mechanical Degradation of 3D Printed PLA in Simulated Marina Environment. *Surf. Interfaces* **2020**, *21*, 100778. [CrossRef]
63. Ambrus, S.; Soporan, R.A.; Kazamer, N.; Pascal, D.T.; Muntean, R.; Dume, A.I.; Mărginean, G.M.; Serban, V.A. Characterization and mechanical properties of fused deposited PLA material. *Mater. Today Proceeding* **2021**, *45*, 4356–4363. [CrossRef]
64. Catalin, G.A.; Zapciu, A.; Baciu, F.; Vasile, M.I.; Nicoara, A.I. Accelerated Aging Effect on Mechanical Properties of Common 3D-Printing Polymers. *Polymers* **2021**, *13*, 4132.
65. Fotopoulou, K.N.; Karapanagioti, H.K. Degradation of Various Plastics in the 603 Environment. Hazardous Chemicals Associated with Plastics in the Marine Environment. In *604 The Handbook of Environmental Chemistry*; Springer: Cham, Switzerland, 2017; Volume 78, pp. 71–92.
66. Ryley, M.; Carve, M.; Piola, R.; Scardino, A.J.; Shimeta, J. Comparison of biofouling on 3D-printing materials in the marine environment. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2021**, *164*, 105293. [CrossRef]
67. Gebhardt, A.; Hötter, J.-S. *Additive Manufacturing: 3D Printing for Prototyping and Manufacturing*; Hanser Publications: Cincinnati, OH, USA, 2016.
68. Arrieta, C.; Dong, Y.; Lan, A.; Vu-Khanh, T. Outdoor weathering of polyamide and 576 polyester ropes used in fall arrest equipment. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *130*, 3058–3065. [CrossRef]
69. Andrady, A. Microplastics in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* **2011**, *62*, 1596–1605. [CrossRef]
70. Adhikari, D.; Mukai, M.; Kubota, K.; Kai, T.; Kaneko, N.; Araki, K.S.; Kubo, M. Degradation of bioplastics in soil and their degradation effects on environmental 566 microorganisms. *J. Agric. Chem. Environ.* **2016**, *5*, 23–34.
71. Bannister, J.; Sievers, M.; Bush, F.; Bloecher, N. Biofouling in marine aquaculture: A review of recent research and developments. *Biofouling* **2019**, *35*, 631–648. [CrossRef]
72. Nieto, D.M.; Alonso-García, M.; Pardo-Vicente, M.A. Product Design by Additive Manufacturing for Water Environments: Study of Degradation and Absorption Behavior of PLA and PETG. *Polymers* **2021**, *13*, 1036. [CrossRef]
73. Popescu, D.; Baciu, F.; Vlăsceanu, D.; Mihai Cotruț, C.; Marinescu, R. Effects of multiple sterilizations and natural aging on the mechanical behavior of 3D-printed ABS. *Mech. Mater.* **2020**, *148*, 103423. [CrossRef]
74. Grzelak, K.; Łaszcz, J.; Polkowski, J.; Mastalski, P.; Kluczyński, J.; Łuszczek, J.; Torzewski, J.; Szachogłuchowicz, I.; Szymaniuk, R. Additive Manufacturing of Plastics Used for Protection against COVID-19—The Influence of Chemical Disinfection by Alcohol on the Properties of ABS and PETG Polymers. *Materials* **2021**, *14*, 4823. [CrossRef] [PubMed]
75. Oth, O.; Dauchot, C.; Orellana, M.; Glineur, R. How to Sterilize 3D Printed Objects for Surgical Use? An Evaluation of the Volumetric Deformation of 3D-Printed Genioplasty Guide in PLA and PETG after Sterilization by Low-Temperature Hydrogen Peroxide Gas Plasma. *Open Dent. J.* **2019**, *13*, 410–417. [CrossRef]
76. ISO 4892-3; Plastics—Methods of Exposure to Laboratory Light Sources—Part 3: Fluorescent UV Lamps. 2016. Available online: <https://www.iso.org/standard/67793.html> (accessed on 30 October 2021).
77. Eldwakhly, E.; Saadaldin, S.; Aldegeishem, A.; Mostafa, M.S.; Soliman, M. Antimicrobial capacity and surface alterations using photodynamic therapy and light activated disinfection on polymer-infiltrated ceramic material contaminated with periodontal bacteria. *Pharmaceuticals* **2020**, *13*, 350. [CrossRef] [PubMed]
78. Basso, M.F.M.; Giampaolo, E.T.; Vergani, C.E.; Machado, A.L.; Pavarina, A.C.; Ribeiro, R.C. Influence of Microwave Disinfection on the Dimensional Stability of Denture Reline Polymers. *J. Prosthodont.* **2010**, *19*, 364–368. [CrossRef] [PubMed]
79. Boursier, J.-F.; Fournet, A.; Bassanino, J.; Manassero, M.; Bedu, A.-S.; Leperlier, D. Reproducibility, accuracy and effect of autoclave sterilization on a thermoplastic three-dimensional model printed by a desktop fused deposition modelling three-dimensional printer. *Vet. Comp. Orthop. Traumatol.* **2018**, *31*, 422–430. [PubMed]
80. Jacobs, P.; Kowatsch, R. Sterrad Sterilization System: A new technology for instrument sterilization. *Endosc. Surg. Allied Technol.* **1993**, *1*, 57–58.
81. Kyi, M.S.; Holton, J.; Ridgway, G.L. Assessment of the efficacy of a low temperature hydrogen peroxide gas plasma sterilization system. *J. Hosp. Infect.* **1995**, *31*, 275–284. [CrossRef]
82. Bagsik, A.; Schöppner, V.; Klemp, E. *Long-Term Aging Effects on Fused Deposition Modeling Parts manufactured with ULTEM*9085*; International Solid Freeform Fabrication Symposium: Downtown Austin, TX, USA, 2012; pp. 629–640.
83. George, M.; Aroom, K.R.; Hawes, H.G.; Gill, B.S.; Love, J. 3D printed surgical instruments: The design and fabrication process. *World J. Surg.* **2017**, *41*, 314–319. [CrossRef]
84. Goodridge, R.D.; Hague, R.J.M.; Tuck, C.J. Effect of long-term aging on the tensile properties of a polyamide 12 laser sintering material. *Polym. Test.* **2010**, *29*, 483–493. [CrossRef]
85. Madej, J.; Śliwka, M.; Trzcionka, W. Influence of UV Radiation on the Mechanical Properties of Specimens Printed with the Use of the FDM Technique at Different Density Levels. *Fibres Text. East. Eur.* **2017**, *27*, 78–83. [CrossRef]
86. Moetazedian, A.; Gleadall, A.; Han, X.; Silberschmidt, V.V. Effect of environment on mechanical properties of 3D printed polylactide for biomedical applications. *Sci. Mater.* **2020**, *102*, 103510. [CrossRef] [PubMed]
87. Pinho, A.C.; Piedade, A.P. Sandwich Multi-Material 3D-Printed Polymers: Influence of Aging on the Impact and Flexure Resistances. *Polymers* **2021**, *13*, 4030. [CrossRef] [PubMed]
88. Brenken, B.; Barocio, E.; Favaloro, A.J.; Pipes, R.B. Simulation of semi-crystalline composites in the extrusion deposition additive manufacturing process. In Proceedings of the American Society for Composites, West Lafayette, IN, USA, 23–25 October 2017; pp. 90–102.

89. Daniel, I.M.; Abot, J.L. Fabrication, testing and analysis of composite sandwich beams. *Compos. Sci. Technol.* **2000**, *60*, 2455–2463. [[CrossRef](#)]
90. Andric, T.; Taylor, B.L.; Whittington, A.R. Fabrication and characterization of three-dimensional electrospun scaffolds for bone tissue engineering. *Regen. Eng. Transl. Med.* **2015**, *1*, 32–41. [[CrossRef](#)]
91. Bosio, V.E.; Brown, J.; Rodriguez, M.J.; Kaplan, D.L. Biodegradable porous silk microtubes for tissue vascularization. *J. Mater. Chem. B* **2017**, *5*, 1227–1235. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
92. Sonseca, Á.; Menes, O.; Giménez, E. A comparative study of the mechanical, shape-memory, and degradation properties of poly(lactic acid) nanofiber and cellulose nanocrystal reinforced poly(mannitol sebacate) nanocomposites. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 21869–21882. [[CrossRef](#)]
93. Kim, E.; Shin, Y.J.; Ahn, S.H. The effects of moisture and temperature on the mechanical properties of additive manufacturing components: Fused deposition modeling. *Rapid Prototyp. J.* **2016**, *22*, 887–894. [[CrossRef](#)]
94. Vyavahare, O.; Ng, D.; Hsu, S.L. Analysis of structural rearrangements of poly(lactic acid) in the presence of water. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 4185–4193. [[CrossRef](#)]
95. Wang, P.J.; Nezami, F.R.; Gorji, M.B.; Berti, F.; Petrini, L.; Wierzbicki, T.; Migliavacca, F.; Edelman, E.R. Effect of working environment and procedural strategies on mechanical performance of bioresorbable vascular scaffolds. *Acta Biomater.* **2018**, *82*, 34–43. [[CrossRef](#)]
96. Saenz, F.; Otarola, C.; Valladares, K. Influence of 3D printing settings on mechanical properties of ABS at room temperature and 77 K. *Sci. Addit. Manuf.* **2021**, *39*, 101841. [[CrossRef](#)]
97. Drevlak, M.; Brochard, F.; Helander, P.; Kisslinger, J.; Mikhailov, M.; Nührenberg, C.; Turkin, Y.; Nührenberg, J. A quasi-toroidally symmetric stellarator. *Contrib. Plasma Phys.* **2013**, *53*, 459–468. [[CrossRef](#)]
98. Weiss, K.-P.; Bagrets, N.; Lange, C.; Goldacker, W.; Wohlgemuth, J. Thermal and mechanical properties of selected 3D printed thermoplastics in the cryogenic temperature regime. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2015**, *102*, 12–22. [[CrossRef](#)]
99. Bartolom, E.E.; Bozzo, B.; Sevilla, P.; Martínez-Pasarell, O.; Puig, T.; Granados, X. ABS 3D printed solutions for cryogenic applications. *Cryogenics* **2017**, *82*, 30–37. [[CrossRef](#)]
100. Paz, E.; Jiménez, M.; Romero, L.; del Mar Espinosa, M.; Domínguez, M. Characterization of the resistance to abrasive chemical agents of test specimens of thermoplastic elastomeric polyurethane composite materials produced by additive manufacturing. *Appl. Polym. Sci.* **2020**, *138*, 50791. [[CrossRef](#)]
101. ISO 175; Plastics—Methods of Test for the Determination of the Effects of Immersion in Liquid Chemicals. ISO: Geneva, Switzerland, 2010.
102. Zaghoul, M.M.Y.; Zaghoul, M.M.Y.; Zaghoul, M.M.Y. Influence of Stress Level and Fibre Volume Fraction on Fatigue Performance of Glass Fibre-Reinforced Polyester Composites. *Polymers* **2022**, *14*, 2662. [[CrossRef](#)]
103. Zaghoul, M.M.Y.; Mohamed, Y.S.; El-Gamal, H. Fatigue and tensile behaviors of fiber-reinforced thermosetting composites embedded with nanoparticles. *J. Compos. Mater.* **2019**, *53*, 709–718. [[CrossRef](#)]
104. Głowacki, M.; Mazurkiewicz, A.; Slomion, M. Evaluation of the effectiveness of methods of methods for improving the mechanical properties of plastic products manufactured in the FDM technology—A mini review. In Proceedings of the 27/28th International Conference Engineering Mechanics, Milovy, Czech Republic, 9–12 May 2022.
105. Kocak, H. Surface Modification of a Model Part Produced with 3D Printing from PLA Material by Means of Composite Coating. *J. Mater. Eng. Perform.* **2020**, *30*, 3903–3910. [[CrossRef](#)]
106. Zaghoul, M.M.Y.; Zaghoul, M.Y.M.; Zaghoul, M.M.Y. Experimental and modeling of mechanical-electrical behavior of polypropylene composites filled with graphite and MWCNT fillers. *Polym. Test.* **2017**, *63*, 467–474. [[CrossRef](#)]
107. Zaghoul, M.Y.M. Mechanical properties of linear low-density polyethylene fire-retarded with melamine polyphosphate. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *46*, 46770. [[CrossRef](#)]
108. Haihong, J.; Kamdem, P. Development of poly(vinyl chloride)/wood composites. A literature review. *J. Vinyl Addit. Technol.* **2004**, *10*, 59–69.
109. Topolinski, T.; Cichanski, A.; Mazurkiewicz, A.; Nowicki, K. Fatigue Energy Dissipation in Trabecular Bone Samples with Step-wise-Increasing Amplitude Loading. *Mater. Test.* **2011**, *53*, 344–350. [[CrossRef](#)]
110. Zaghoul, M.M.Y.; Zaghoul, M.Y.M.; Zaghoul, M.M.Y. Developments in polyester composite materials—An in-depth review on natural fibres and nano fillers. *Compos. Struct.* **2021**, *278*, 114698. [[CrossRef](#)]
111. Dányádi, L.; Móczó, J.; Pukánszky, B. Effect of various surface modifications of wood flour on the properties of PP/wood composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2010**, *41*, 199–206. [[CrossRef](#)]
112. Topoliński, T.; Mazurkiewicz, A. Relationship between the mineral content of human trabecular bone and selected parameters obtained from its fatigue test with stepwise increasing amplitude. *Acta Bioeng. Biomech.* **2017**, *19*, 19–26.
113. Zaghoul, M.M.Y.; Zaghoul, M.Y.M.; Zaghoul, M.M.Y. Influence of flame retardant magnesium hydroxide on the mechanical properties of high density polyethylene composites. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2017**, *36*, 1802–1816. [[CrossRef](#)]

Publikacja [P2]

Effect of Shock-Variable Environmental Temperature and Humidity Conditions on 3D-Printed Polymers for Tensile Properties

Article

Effect of Shock-Variable Environmental Temperature and Humidity Conditions on 3D-Printed Polymers for Tensile Properties

Marcin Głowacki ^{1,*}, Katarzyna Skórczewska ^{2,*}, Krzysztof Lewandowski ², Piotr Szewczykowski ¹ and Adam Mazurkiewicz ¹

¹ Faculty of Mechanical Engineering, Bydgoszcz University of Science and Technology, Kaliskiego 7 Street, 85-796 Bydgoszcz, Poland; piotr.szewczykowski@pbs.edu.pl (P.S.); adam.mazurkiewicz@pbs.edu.pl (A.M.)

² Faculty of Chemical Technology and Engineering, Bydgoszcz University of Science and Technology, Seminaryjna 3 Street, 85-326 Bydgoszcz, Poland; krzysztof.lewandowski@pbs.edu.pl

* Correspondence: marcin.glowacki@pbs.edu.pl (M.G.); katarzyna.skorczevska@pbs.edu.pl (K.S.)

Abstract: The article presents the research results on the influence of variable shock conditions, such as temperature and water, thus reflecting shock atmospheric conditions during freezing and thawing, on the properties of samples produced using 3D printing technology from commonly used materials such as ABS, HIPS, PLA, and ASA. Understanding how different environmental conditions affect the quality, reliability, and durability of 3D prints can help to optimize the printing process and provide valuable information about their application possibilities. Tests related to the strength of the materials, such as static tensile testing, Charpy impact testing, and evaluation of structures, were carried out using a scanning electron microscope (SEM). Changes in chemical properties were measured by performing tests such as FTIR and TGA. Variations in chemical properties were measured by performing tests such as FTIR and TGA. One shock cycle lasting 7 days was sufficient to alter the properties of 3D prints, with the extent of changes depending on the material, as summarized in the test results.

Keywords: environment conditions; 3D-printed polymer; tensile properties; shock test



Citation: Głowacki, M.; Skórczewska, K.; Lewandowski, K.; Szewczykowski, P.; Mazurkiewicz, A. Effect of Shock-Variable Environmental Temperature and Humidity Conditions on 3D-Printed Polymers for Tensile Properties. *Polymers* **2024**, *16*, 1. <https://doi.org/10.3390/polym16010001>

Academic Editors: Kai Jin and Luca Quagliato

Received: 30 November 2023

Revised: 13 December 2023

Accepted: 14 December 2023

Published: 19 December 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Materials used in 3D printing technology are often subjected to external influences, illustrating the strong need to analyze the multiple levels of possible changes that can occur as a result of degradation [1,2]. Studying the effects of changing environmental conditions on the properties of 3D prints covered in this article is important for several reasons. First, studying these effects provides a better understanding of how various factors affect the quality and durability of prints, thus allowing the printing process to be optimized and tailored to specific requirements. Different environmental conditions have a significant impact on the mechanical properties of 3D-printed shapes and the durability of the materials used in this technology. High humidity or water can lead to water absorption, a plasticizing effect, hydrolysis, and degradation of some materials. Cyclic temperature shocks in the negative to the positive range, especially combined with the presence of water that freezes or increases the force of migration into the material, can affect the structure, and, thus, the mechanical properties, of 3D prints [3].

The selection of materials for 3D printing and the purpose of the prints may depend on maintaining the properties of elements under environmental factors. This approach leads to the optimization of the printing process. Considering environmental factors and choosing suitable materials can improve the quality and durability of 3D prints. For example, research on the impact of alternating high humidity, temperature, and freezing on the properties of prints made of ABS, HIPS, PLA, and ASA can provide information regarding the impacts of these factors on the properties of these materials [4]. Examples include testing the impact of alternating defrosting and freezing on resin-coated polymer

laminates or wood–plastic composites. In both cases, the properties deteriorated [5–7]. Currently, researchers have only studied single degrading conditions, such as elevated temperature [8–10], aging by sterilization [11–15], aging in gasoline [16], susceptibility to sea salt [17–22], freezing [23–25], and exposure to salt and sugar solutions [5,26,27]. Only high temperatures affect the strength of ABS, ASA, and PLA materials in degrading environments. A more extensive description can be found in the cited review articles [28,29].

This article discusses the effects of changing conditions, such as temperature shock and the resulting freezing and thawing of samples after exposure to distilled water, on the properties of 3D prints made from ABS, HIPS, PLA, and ASA materials. Understanding how different materials behave under changing conditions and optimizing the 3D printing process is important, so studying these aspects is essential. Moisture and heat resistance are key characteristics of many materials used in various applications. For the materials used in this experiment, moisture resistance, freezing, and varying temperatures were important as these factors can affect the quality and durability of the prints [30,31]. Moisture can also affect the surface properties of prints, such as the appearance of the outer layer; the increase in roughness; and, thus, the quality of the finish [32]. A higher temperature value can significantly affect material properties. It can cause changes in the material's structure, which can lead to a loss of strength and flexibility [33,34]. In some cases, high temperatures can also lead to the deformation of prints, affecting surface quality. Freezing can cause damage due to water entering the voids of the porous material, which can result in expansion because of freezing [35].

The main objective of this study was to identify various changes in the structure and strength of materials to determine how shock cycles affect the performance of 3D-printed parts. This work provides basic data for analyzing the response of printed parts to the loading regime and environmental conditions. The remainder of this paper is organized as follows: the subsequent section presents comprehensive information about the materials used, the manufacturing process employed, and a detailed description of the experiment. Subsequently, each of the test methods used is discussed. In Section 3, the obtained results and the observed behavior during strength testing of the materials, evaluation of the structures, and changes related to chemical properties are explained. The fourth chapter includes a summary and conclusive remarks that wrap up the article.

2. Materials and Methods

2.1. Materials and Printing Procedures

The materials used in the study are available from Spectrum's commercial distribution (PL). HIPS-X has a density of 1.05 g/cm³ and the symbol 5903175658012, and is gypsum-white. Smart ABS has a density of 1.05 g/cm³ and the symbol 5903175658173, and is polar white. ASA 275 has a density of 1.08 g/cm³ and the symbol 5903175653086, and is polar white. PLA Premium has a density of 1.24 g/cm³ and the symbol 5903175657114, and is polar white [36]. A detailed summary of print and platform temperatures is provided in Table 1.

Table 1. Print temperatures.

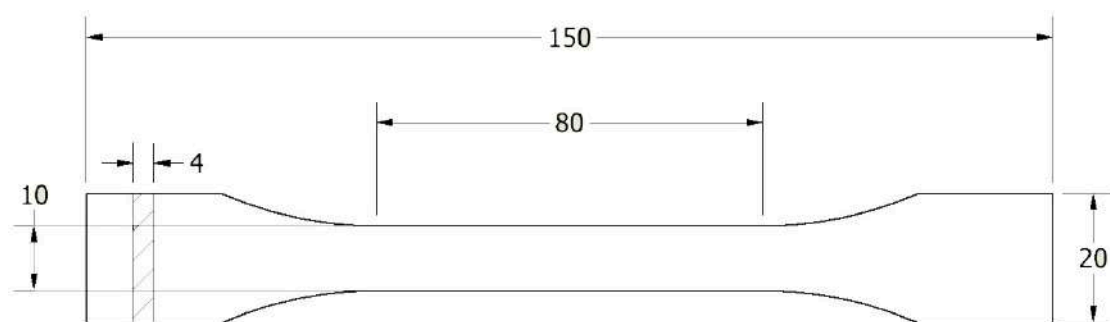
Material	Extrusion Temperature	Platform Temperature
Smart ABS	275 °C	80 °C
HIPS-X	250 °C	80 °C
ASA 275	240 °C	60 °C
PLA Premium	210 °C	30 °C

A Zortrax M200 Plus printer (Zortrax S.A., Olsztyn, Poland) was used for printing. Table 2 shows the parameters of the printing process.

Table 2. FDM process parameters used for sample preparation.

Parameter Name	Parameter Value
Infill pattern	Rectilinear
Fill angle	45°
Infill density	100%
Layer height	0.3 mm
Solid layers	Top 7, Bottom 4
Print speed	30 mm/s
nozzle diameter	0.4 mm
diameter tolerance	+/-0.03
Layer height	0.19 mm
Filling density	100%

The dimensions of the specimens designed for tensile properties are shown in Figure 1.

**Figure 1.** Dimensional projection on a specimen designed according to EN ISO 527:1998 [37].

2.2. Shock-Variable Environmental Condition Process

Exposure to shock-variable environmental conditions was carried out based on the change in temperature and the presence of water. Samples of the test materials were placed in distilled water for 72 h. Then, after removal from the water, they were placed in a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ freezer for 24 h. Then, the samples were transferred to a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ dryer for 72 h immediately after removal from the freezer. The described procedure cycle was called shock, which was performed three times, and from each stage, i.e., after the 1st, 2nd, and 3rd shock cycles, samples were taken for testing. Selected samples, after measurement of the tensile properties, were subjected to analysis of both their internal and external structures using scanning apparatuses. At the same time, tests were carried out on materials that had not been subjected to shock conditions, which made up the reference samples.

2.3. Material Examination

2.3.1. Mechanical Testing

Tensile tests were carried out after each shock cycle and for untreated samples. For static tensile testing, a Zwick Roell Z010 tensile testing machine (Zwick GmbH & Co., KG, Ulm, Germany) was used. The test parameters were as follows: pretension force: 0.1 MPa; tensile speed in the modulus determination area: 1 mm/min; and test speed: 10 mm/min. At least 5 samples in a series were tested each time [37]. Table 3 designates the tensile modulus (E_t), tensile strength (σ_M), elongation at maximum load (ϵ_M), and strain at break (ϵ_B).

Charpy impact tests were also performed. Specimens for testing were prepared by cutting a narrow section of the sample, measuring $80\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ [38]. The impact toughness measurement was performed for rectangular samples without notches using the Charpy method by EN ISO 179-1 [38]. Each time, a minimum of 5 samples were tested in a series.

Table 3. Summary of results of static tensile mechanical properties tests.

	HIPS				ABS				PLA				ASA			
	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3
E_t (MPa)	851 ^a ±15.0	846 ^a ±17.8	852 ^a ±20.7	843 ^a ±19.9	1140 ^a ±34.6	1170 ^a ±5.65	1150 ^a ±47.2	1180 ^a ±12.9	1160 ^a ±2.66	934 ^a ±80.4	1010 ^a ±122	914 ^a ±168	673 ^a ±12.6	643 ^a ±31.5	649 ^a ±8.61	645 ^a ±8.02
σ_M (MPa)	14.8 ^a ±0.69	15.1 ^a ±0.44	14.6 ^a ±0.51	15.1 ^a ±0.26	31.9 ^a ±1.22	33.1 ^a ±0.78	32.1 ^a ±1.67	33 ^a ±0.72	31.2 ^a ±0.57	32.2 ^{a,b} ±0.23	32.4 ^b ±0.36	32.3 ^b ±0.27	21.9 ^a ±0.6	22.8 ^a ±1.93	22.5 ^a ±0.48	21.9 ^a ±0.3
ε_M (%)	2 ^a ±0	2 ^a ±0	2 ^a ±0	2.1 ^a ±0	3.8 ^a ±0.1	3.8 ^a ±0.1	3.8 ^a ±0.1	3.7 ^a ±0.1	4.1 ^a ±0.1	5.1 ^b ±0.1	4.7 ^b ±0.2	4.7 ^b ±0.2	5.8 ^a ±0	6.2 ^b ±0.2	5.8 ^a ±0.1	5.7 ^a ±0.1
ε_B (%)	29.7 ^a ±6.3	33.8 ^a ±6.5	24.2 ^a ±10.2	35.2 ^a ±5.0	6.3 ^a ±1.2	6.3 ^a ±1.3	6.7 ^a ±1.6	5.6 ^a ±0.8	8.9 ^c ±0.6	8.1 ^{b,c} ±0.8	6.9 ^{a,b} ±0.8	6.6 ^a ±0.6	18 ^a ±3.6	20.2 ^a ±4.8	18.9 ^a ±3.6	17.1 ^a ±1.3

Index indicates homogeneous groups within a single material. Letters (a,b,c) stand for homogeneous groups.

2.3.2. Assessment of Print Structure by Scanning Microscopy

To evaluate the effects of environmental factors on the samples, a JSM-6480LV (JEOL, Tokyo, Japan) scanning electron microscope (SEM) was employed to investigate the surface structure and fractures. Before testing, the samples were sputter-coated with a platinum layer before SEM analysis. Fractured surfaces after static tensile testing were examined at a 1 kV acceleration voltage and at a magnification not exceeding 300×.

2.3.3. Evaluation of Thermal Stability of Prints

To evaluate the thermal stability of materials exposed to environmental conditions in the designed experiment, thermo-gravimetric (TGA) tests were carried out using a TG 209 F3 apparatus from Netzsch Group (Selb, Germany). The measurement was carried out in the temperature range of 30–900 °C in a nitrogen atmosphere at a temperature build-up rate of 10 °C/min. A sample (approx. 10 mg) was taken from the 3D printing samples. The temperature of thermal stability was determined as the temperature at which a 5% weight loss of the material was observed (T_5). The temperatures at which 1%, 10%, and 50% weight losses occurred in the sample were also determined (T_1 , T_{10} , T_{50}). The temperature at which the decomposition with the highest intensity occurred was determined (T_{DTG}) from the DTG curves. Based on the obtained thermograms, characteristic values were determined, which are summarized in Table 4. Measurements were performed with two repetitions for each material after the 1st, 2nd, and 3rd shock cycles.

Table 4. The TGA analysis results.

Material	Cycle	T_1	T_5	T_{10}	T_{50}	T_{ONSET}	T_{DTG}
		(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
PLA	0	306.2	329.8	337.5	356.2	341.6	360.2
	1	301.4	326.3	335.3	356.3	340.3	359.5
	2	297.1	325.7	335.3	356.4	340.4	360.2
	3	294.8	320.2	329.9	350.6	335.3	353.8
HIPS	0	289.9	380.4	395.8	422.9	404.6	425.5
	1	291.7	381.5	395.8	422.8	405.1	424.8
	2	291.1	381.5	397.5	424.0	406.6	426.5
	3	290.8	381.3	396.6	423.8	405.6	424.7
ASA	0	255.7	321.7	353.1	405.6	386.5	410.6
	1	256.1	318.9	350.6	406.0	385.0	409.5
	2	255.3	318.4	348.0	405.5	384.8	410.0
	3	237.4	311.3	343.6	405.4	384.9	411.2
ABS	0	305.8	377.9	390.4	415.5	390.0	412.3
	1	305.6	377.4	389.3	414.8	388.8	410.4
	2	302.0	378.6	390.0	414.8	389.8	408.9
	3	302.4	378.7	389.8	414.9	389.6	408.9

The changes occurring in the material subjected to shock factors were also investigated by Fourier-transform infrared spectroscopy using the Alpha apparatus of the Bruker company and the ATR (reflective) technique. The measurement was conducted in the range of 4400–200 cm^{-1} , and 32 scans at a resolution of 4 cm^{-1} were applied.

2.3.4. Statistical Analysis

Based on the statistical analysis, statistical differences between the mean values of the obtained results describing the mechanical properties were assessed. Origin 8.6 Pro software with implemented statistical analysis modules was used for the statistical analysis of the obtained results. ANOVA, with the post hoc Tukey test, was used to compare the significantly different mean values. The normal distribution was confirmed using the Shapiro–Wilk test, and homogeneity of variance was confirmed using Levene’s test. All analyses were performed assuming a significance level below 0.05.

3. Results

This chapter will present the results obtained by testing the properties of 3D-printed samples exposed to environmental factors at each of the three stages of shock testing.

3.1. Results of Tensile Test

Figure 2 shows the stress–strain curve obtained during the tensile properties tests.

For specimens made from HIPS, ABS, and ASA, the stress–strain curves were similar, regardless of the number of shock cycles. In contrast, a clear difference can be seen with PLA. The presented curves show only sample specimens from the individual test series. To carry out a broader comparison with a basis for statistical analysis, a number of properties were determined from the stress–strain curves, which are summarized in Table 3. For HIPS and ABS, no significant effect of successive shock cycles on any of the analyzed mechanical properties was found. Based on the analysis performed, significant differences in mechanical properties (tension properties) were found for PLA and ASA. For ASA, there was a slight change in the deformation at the tensile strength, although this was only found for the 1st cycle. For the second and third cycles, the results were the same compared to the reference samples. Here, the change in properties was not to be expected, but rather a measurement inaccuracy. A clear tendency of the change in mechanical properties with shock cycling was found for PLA. A slight increase in tensile strength was observed, with a simultaneous decrease in strain at break. Although no changes were observed for the modulus of elasticity, this may indicate a change in the crystalline structure of the material. The increased temperature applied to PLA may, after increasing the amount of crystalline phase, thus affect the increase in the value of mechanical properties [39].

From the results presented above, it can be concluded that with the HIPS material, the shocks did not cause significant changes to the maximum mechanical strength, but there was a slight decrease in the mean values of the elastic modulus between the initial test and the third cycle. The most significant change occurred in the mean value of strain at break, as it increased by 5.5% relative to the zero test. The ABS material increased its elastic modulus for the samples after the 3rd cycle of being subjected to shocks, reflecting atmospheric conditions. There was also an increase in the stress at break, reducing the strain by 0.7%. In contrast, the PLA material, which belongs to the category of biodegradable materials under the influence of temperature and humidity differences, underwent negative changes in elastic modulus (240 MPa). There were also negative changes in breaking stress and strain at the break by as much as 2.3%. In the case of the ASA material, we observed a minimal decrease in elastic modulus; the stress at break was identical to the initial test. In contrast, the rest of the observed changes were to the disadvantage of the shock-treated samples.

ABS showed a slight increase in stiffness. Heating below the glass transition temperature can cause stress relaxation of the ABS material and result in a restructuring of the macromolecules, increasing the toughness of the joint. This results in a slight increase in stiffness, visible as an increase in the elastic modulus value. The reorganization of the ABS

macromolecular segments also increases the mechanical strength of the macromolecules, resulting in a slight increase in σ_M [40]. In addition, the reorganization of the ABS structure into a more ordered one increases the resistance of the material to environmental factors such as water, thus reducing its impact.

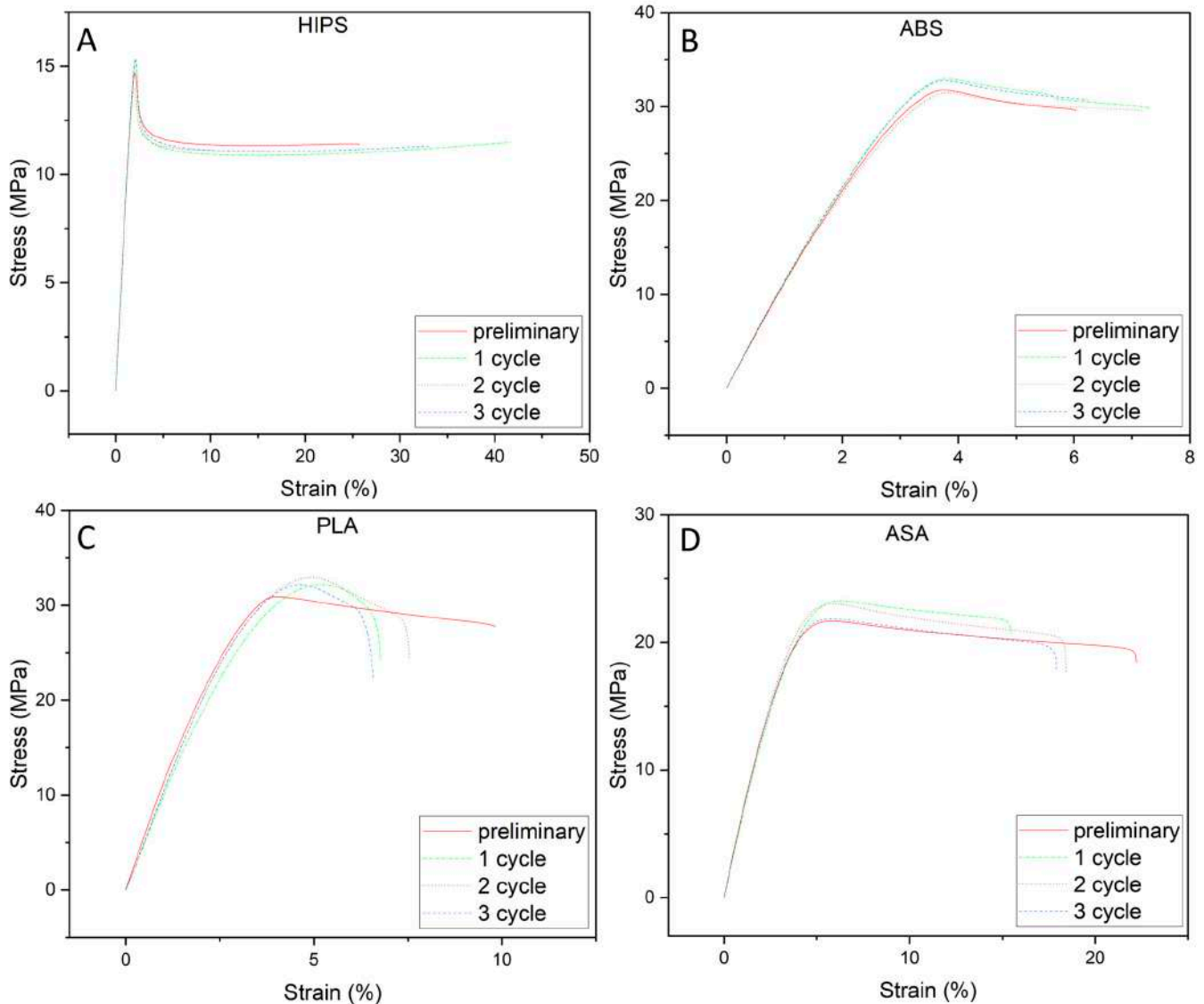


Figure 2. Example stress–strain curves of samples not subjected to environmental factors and samples after each stage of the shock cycle ((A)—HIPS, (B)—ABS, (C)—PLA, (D)—ASA).

3.2. Charpy Impact Test

The summarized impact test results for the reference sample and the samples after each cycle are shown in Figure 3.

The results are shown graphically, with the standard deviation included. The HIPS (A) specimens had an impact strength of 31.6 kJ/m². In just one cycle, the shocked specimens exhibited a 14.5% reduction in impact strength compared to the original sample. Further shock cycles did not result in further changes in the impact strength value, which oscillated around 27 kJ/m². In the case of ABS (B), the impact strength of the blank was 29.7 kJ/m². Here, too, a reduction in this value was observed due to the shock treatment of the samples. Thus, the 1st and 2nd shock cycles caused decreases in impact strength of approx. 15.8%, and the impact strength of the samples after the 3rd cycle was 23.5% lower than that of the original samples.

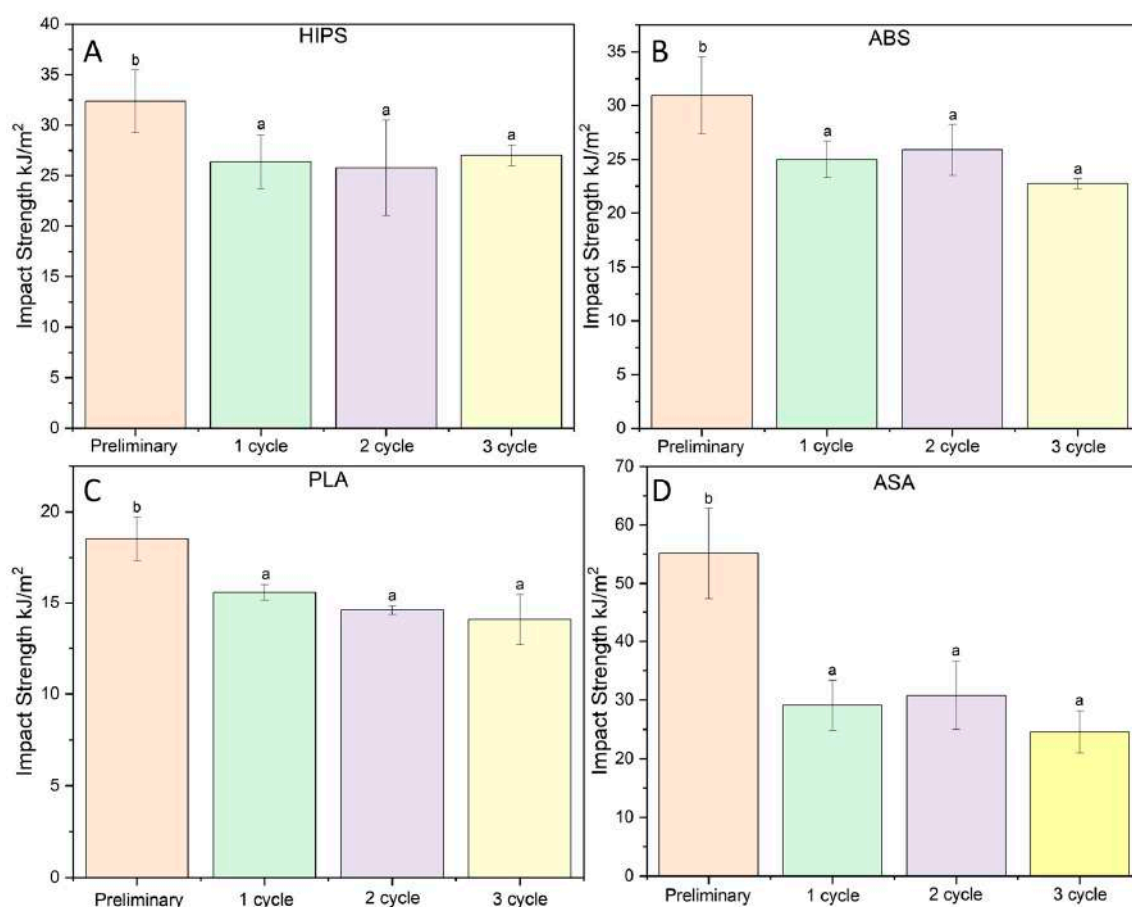


Figure 3. Summary of the Charpy impact strength test results of the samples. Letters (a,b) stand for homogeneous groups.

The impact strength of the PLA samples subjected to environmental shock also decreased by 13.7% for cycle 1. Samples after cycles 2 and 3 were characterized by a similar change in impact strength of approximately 20% compared to the virgin material.

The greatest changes in impact strength were recorded for the ASA samples. A reduction in impact strength of approx. 43% occurred after the first cycle of environmental shock. The second cycle resulted in a slight increase in impact strength, and in the case of the samples, after the third cycle of environmental shock, their impact strength decreased by about 52%.

For all materials, a significant variation in impact strength occurred only after the first cycle. Each subsequent cycle changed nothing; thus, the reduction in the impact strength of the samples after only 1 cycle may have been due to structural changes caused by shock changes in the temperature of the water-exposed samples. This may cause water to migrate through the relatively porous structure of the samples obtained by 3D printing. This, in the subsequent freezing stage, can cause the existing pores to increase in volume, resulting in a weakening of the melting points of the individual filament fibers and a final reduction in impact strength [41,42].

In addition, during the impact test, there was a sharp increase in the stresses distributed unevenly in the sample, which may have resulted in a greater impact on the breaking of bonds between the individual layers of the print and a reduction in the ability to transfer stresses to further filament fibers. The bonds between the individual print layers after one impact cycle were weakened not only inside the fill, but also on the print wall, where these instances of weakening can act as micro-cavities, increasing crack propagation and, thus, reducing impact strength.

3.3. Evaluation of the Surface Structure of Samples Using the Scanning Electron Microscope

After the mechanical property tests, the samples were used for structural studies. For this, their fracture surface was analyzed. The SEM images (Figures 4–7) show images of the fractured surfaces of the untreated samples and of the surfaces of the samples after the 3rd shock cycle.

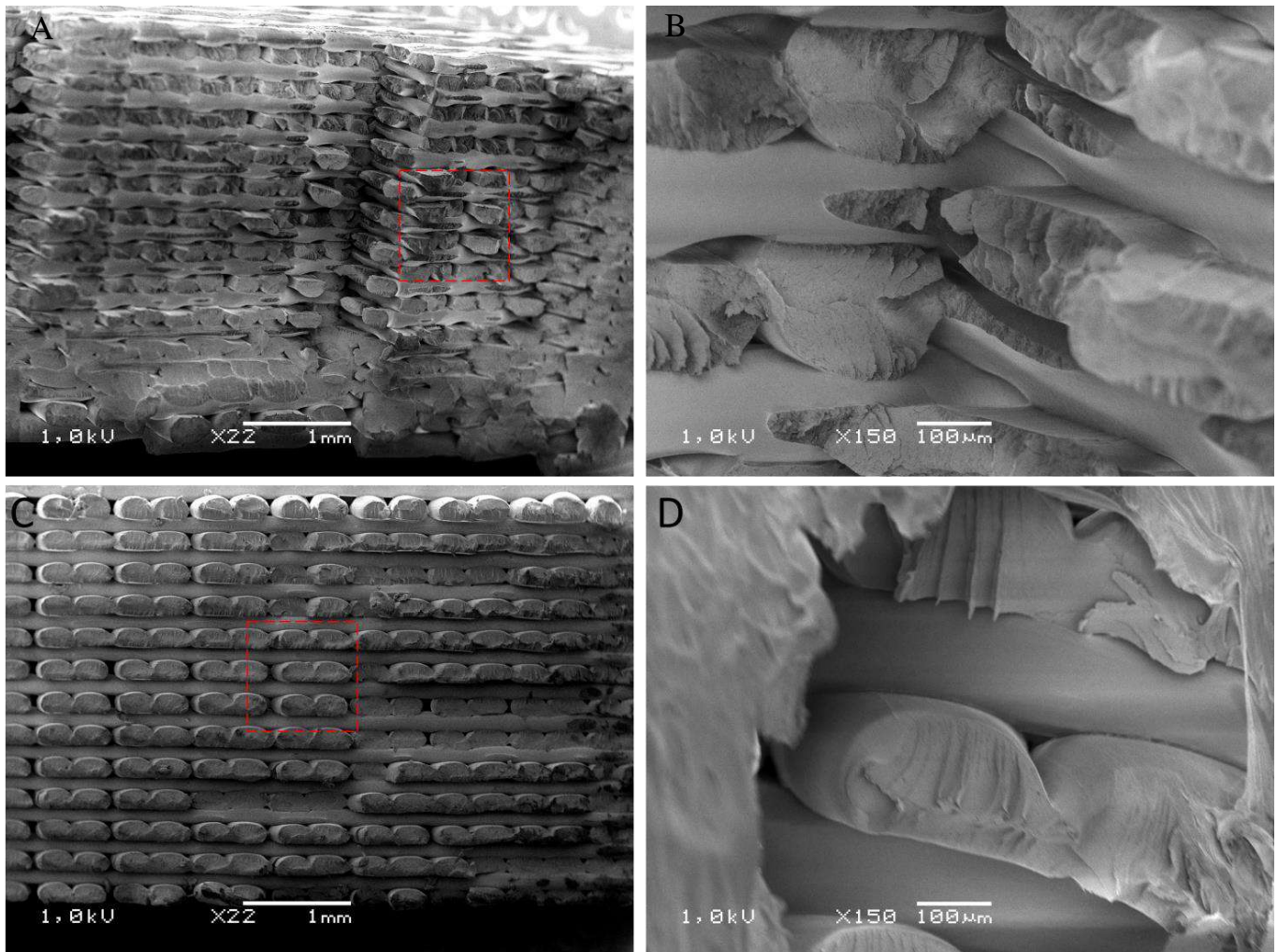


Figure 4. SEM images of the fracture surface of the ABS pre-samples (A,B) and post-surface images after exposure to 3 cycles of shocks (C,D).

The structure of the ABS material shaper (Figure 4) did not exhibit any changes caused by the shock effects of varying environmental conditions; in both cases, individual filaments were visible. On this basis, it can be concluded that the applied shock cycles did not affect the structure of ABS specimens, which was reflected in the lack of significant differences in mechanical properties in static stretching. In addition, no differences were observed at the filament bonding points, which indirectly confirms the lack of significant differences in the impact results.

The structure of the print in the case of PLA changed under the influence of the applied shocks (Figure 5). Namely, increased delamination of individual filament fibers was visible in the case of the sample after the 3rd cycle compared to the original material. The layers of filament fibers were clearly separated and less cohesive than in the case of the original sample. In addition, it was observed that the cracking of the individual filaments of the print after the shocks occurred outside the bonding areas (i.e., outside the melting areas of the filament), and in the case of the reference samples, the place of

cracking was closer to the bonding surface, i.e., in the areas of immobilization. In addition, in Figure 5C,D, differences like the bonding of individual filament fibers can be observed, which may indicate a weakening of the bonding structure at this location and an increase in the possibility of pulling out the fiber. It can be concluded that the applied shock cycles, which interfered with the structure of the specimen produced via 3D printing, could affect its structure-dependent properties.

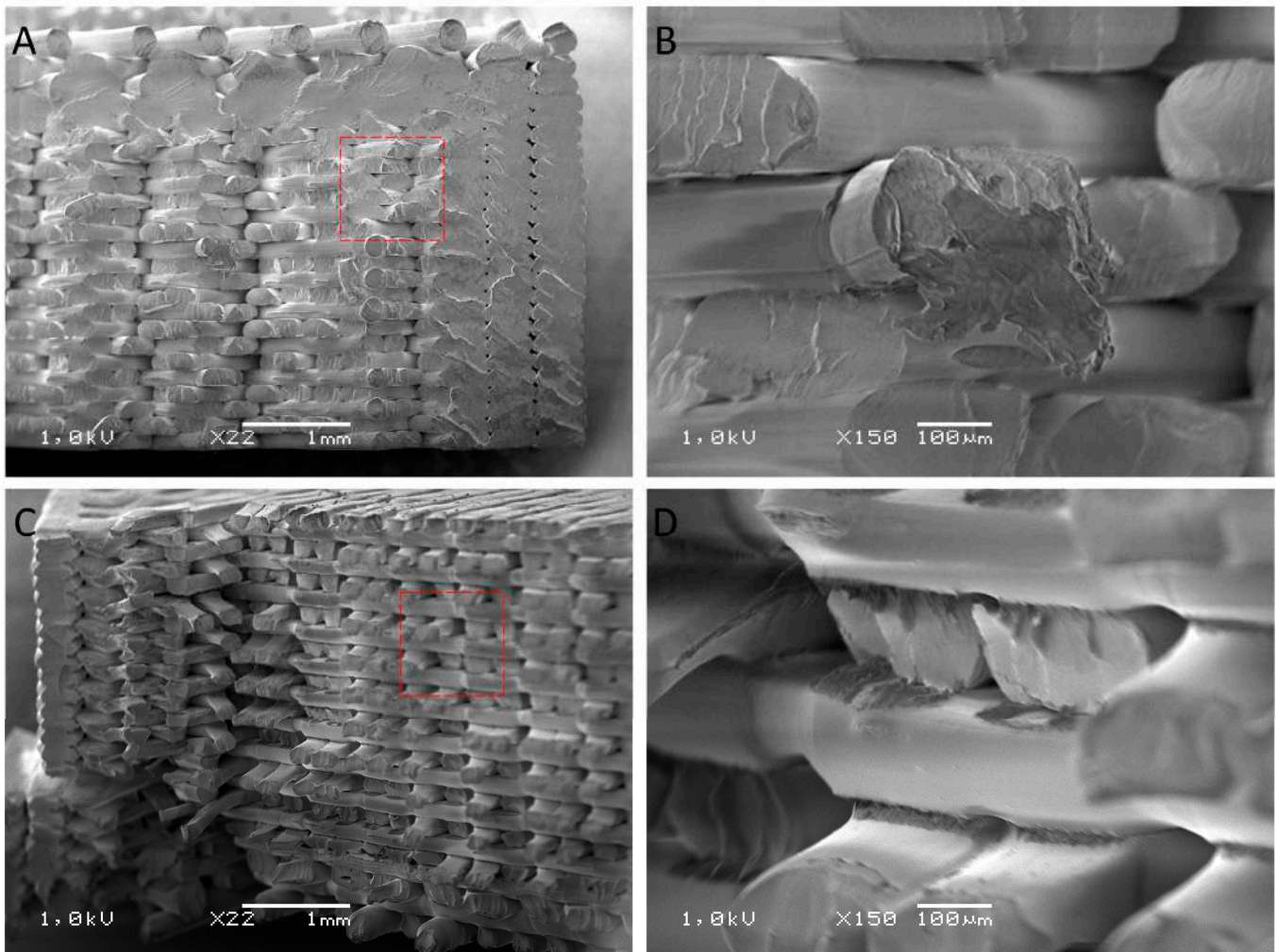


Figure 5. SEM images of the fractured surface of PLA reference samples (A,B) and post-surface images after exposure to 3 cycles of shocks (C,D).

Based on the analysis of SEM images of the structure of the PLA samples, it can be concluded that there was delamination of the filament layers caused by exposure to shock changes in environmental conditions in the presence of water. An increase in the presence of gaps between superimposed layers and a decrease in interlayer bonds could translate into a decrease in the mechanical properties of materials exposed to environmental factors through shock tests.

The structure of ASA (Figure 6) showed minimal changes as a result of the shocks, which is noticeable in the SEM images. Microstructural analysis showed insignificant modifications to the structure of the material. The smoothing of individual layers and microcracks was noticeable, which affected the overall strength of the material.

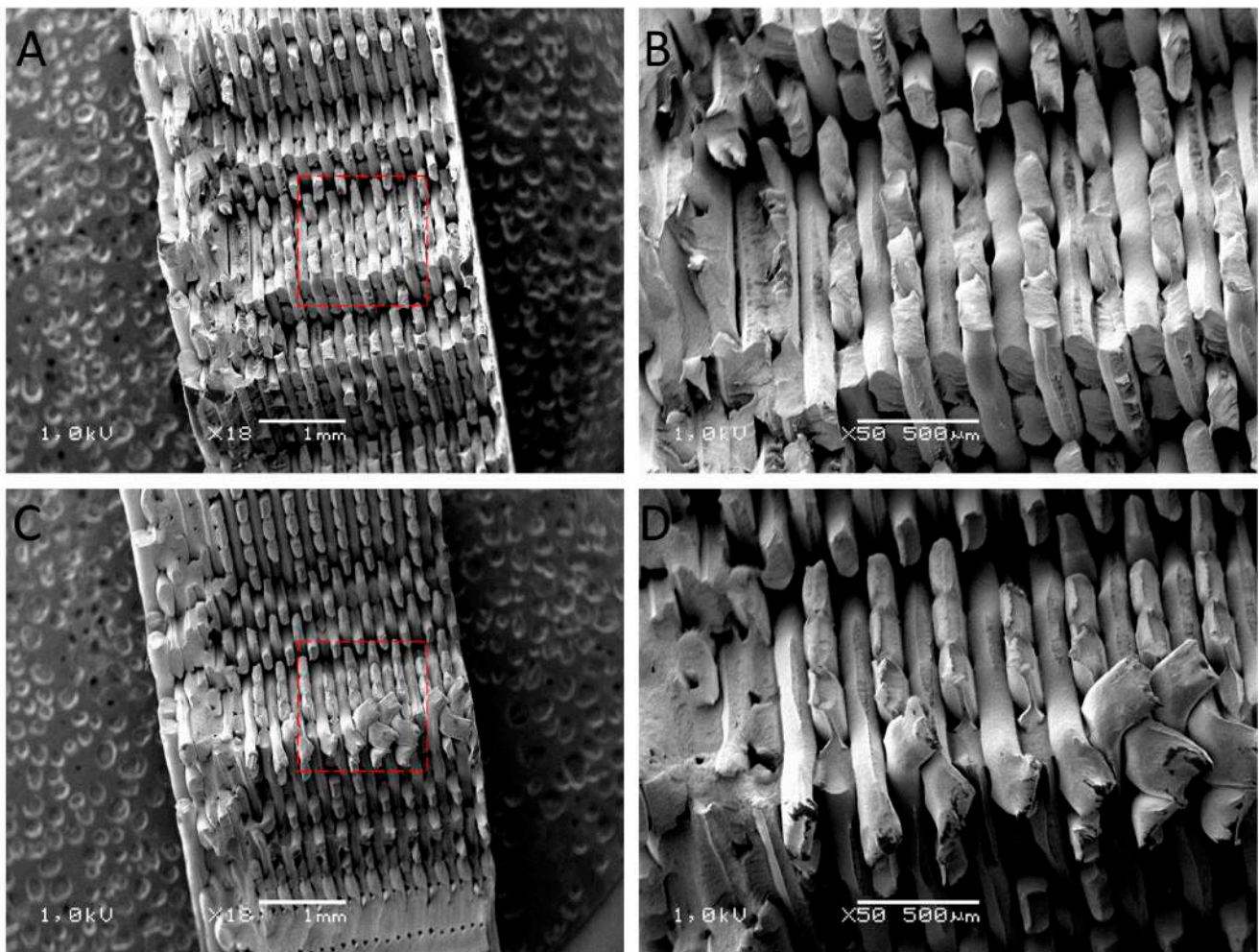


Figure 6. SEM images of the fractured surfaces of the reference samples with ASA (A,B) and images of the fractured surfaces of the samples after exposure to 3 shock cycles (C,D).

The structure of HIPS changed under the influence of the applied shocks. On the fractured surface of the original sample, the individual layers of the filament could be distinguished, which coherently adhered to each other and were flattened after deposition, giving them a characteristic longitudinal shape. The joint surface was consistent and homogeneous. There were also few free spaces and gaps. The SEM image is characteristic of a brittle fracture with no visible stretching or plastic changes in individual filament fibers. In contrast, the fracture surface of the sample after the 3rd shock cycle was almost smooth, and the structure was almost devoid of spaces between successive layers. It was very difficult to distinguish the individual layers of the filament (Figure 7D).

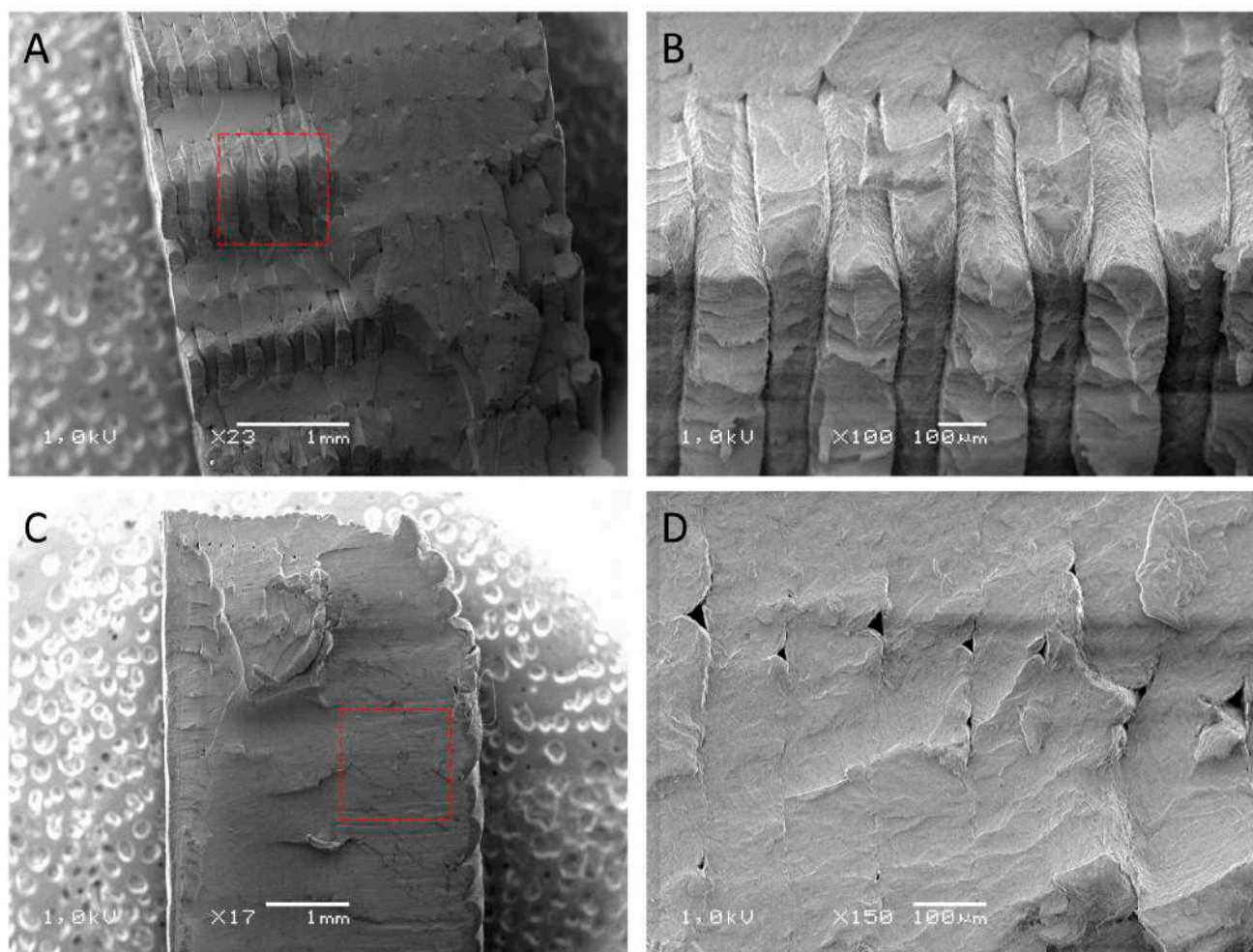


Figure 7. SEM images of the fractured surfaces of the HIPS reference specimens (A,B) and images of the fractured surfaces of the specimens after exposure to 3 shock cycles (C,D).

3.4. Analysis of FTIR Results

The spectrum of the samples made of PLA is characteristic of this material. The bands present at the wavelength correspond to CO at 1750 cm^{-1} , CH_3 at 1454 cm^{-1} , CH_3 at 1382 cm^{-1} , (CH) at 1360 cm^{-1} , CH at $1290\text{--}1306\text{ cm}^{-1}$, and COC at 1210 cm^{-1} , respectively [43,44].

The FTIR spectrum of the shock-treated sample after the 3rd cycle differed slightly in its course from that of the original material (Figure 8). On the FTIR spectra of the samples after the 3rd cycle, it was observed that there was a decrease in the peak at a wavelength of 1263 cm^{-1} and an increase to 1293 cm^{-1} , which suggests the degradation of ketone groups and the appearance of vinyl groups [45,46]. The observed vinyl groups likely came from the formation of ketone groups in the CO-CH=CH_2 structure [47]. The post-appearance of a peak on the FTIR spectrum of the PLA material after the 3rd cycle, at a wavelength of about 920 cm^{-1} , may be associated with ordered regions of α crystals, while the peaks at 957 cm^{-1} correspond to amorphous regions of PLA. A decrease in the intensity of this peak is associated with hydrolytic degradation of amorphous (more susceptible) regions. At the same time, this caused an increase in the degree of crystallinity with the progress of degradation, which is visible as a peak at 921 cm^{-1} [48]. Despite the slight change in the ordering of macromolecules found by FTIR, there was no increase in the material's stiffness according to mechanical property tests, which may suggest that the reduction in E_t was due not to chemical changes, but to structural changes in individual 3D printing layers formed after the shock cycles.

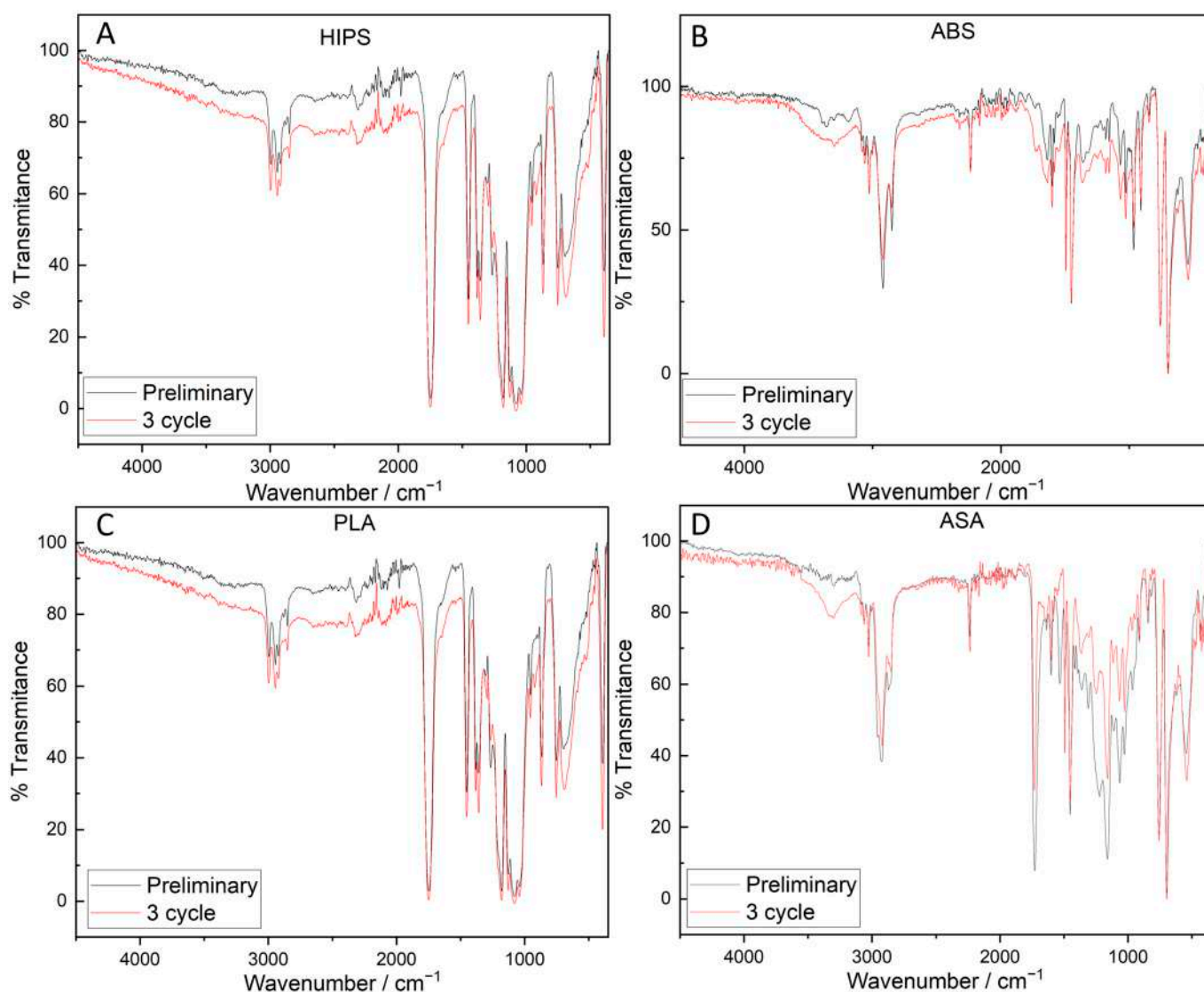


Figure 8. FTIR absorption spectra for HIPS (A), ABS (B), PLA (C), and ASA (D).

On the FTIR spectrum of ASA, there were characteristic peaks at about 2240 cm^{-1} associated with the $\text{C}\equiv\text{N}$ group; at about 1728 cm^{-1} associated with the presence of $\text{C}=\text{O}$; and at 1603 cm^{-1} , 1494 cm^{-1} , and 1452 cm^{-1} associated with the presence of the benzene ring skeleton. Peaks at 760 cm^{-1} and 699 cm^{-1} represent C-H bending [49].

The spectrum of the sample after the 3rd shock cycle was further characterized by a broad band at 3300 cm^{-1} , indicating the presence of OH groups. In addition, a reduction in peak height at 1728 cm^{-1} and in aromatic groups attached to carbonyl groups (1590 cm^{-1}) was observed, which may be related to the initiation of thermal degradation of the material [50].

The FTIR spectra of untreated and post-third-shock-cycle ABS samples are typical of ABS. Both spectra show bands at 2230 cm^{-1} ascribed to the $\text{C}\equiv\text{N}$ in acrylonitrile; at $1601\text{--}1595$ and 1452 cm^{-1} , ascribed to the aromatic styrene; and at 963 and 910 cm^{-1} , related to the butadiene component [51,52]. Similarly, however, there were differences in the intensities of certain bands, suggesting changes in the chemical structure due to environmental factors.

On the spectrum after the 3rd cycle, slight changes in the intensity of individual bands were observed, namely, a more intense, broad peak at about 3300 cm^{-1} related to the presence of OH groups. In addition, peaks at $2850\text{--}2930\text{ cm}^{-1}$, ascribed to C-H in the aliphatic segments of ABS, and at $3057\text{ cm}^{-1}\text{--}3047\text{ cm}^{-1}$, related to the C-H in the aromatic

benzene rings, showed lower intensity. In addition, a slight increase in the band's intensity at about 1720 cm^{-1} was associated with an increase in the amount of carbonyl, which may have resulted from the degradation of the polybutadiene rubber phase of ABS material [53]. The observed slight changes in the chemical structure may indicate degradation initiated by environmental conditions, or may be related to an increase in the sample's roughness surface and a slight shift in the analyzed spectra obtained via the ATR technique.

A similar nature to that of the changes to ABS was observed by analyzing the FTIR spectra of samples made from virgin HIPS which were exposed to shock changes in environmental conditions. Again, slight changes were observed in the hydroxyl region (between 3600 and 3100 cm^{-1}), the carbonyl region (between 1800 cm^{-1} and 1620 cm^{-1}), and the double bond region (between 1000 and 880 cm^{-1}) [54]; these were related to the effects of environmental factors on the sample material.

3.5. Analysis of TGA Results

Figure 9 illustrates the thermogram progression for each material type in the original sample, both untreated and after three shock cycles. The TGA thermograms of the tested materials, irrespective of the environmental action, are typical for these polymers, i.e., decomposition occurred in a single step, and only in the case of PLA was an additional step related to the presence of a mineral color modifier compound observed [35].

However, with PLA and ASA, a reduction in thermal stability was observed with the shock cycle to which the specimens were subjected. This was evidenced by a decrease in the temperature values at which 1%, 5%, and 10% of the sample weight was lost (T_1 , T_5 , T_{10}). These changes show the degrading effect of the shock conditions on the tested samples. In the case of PLA, the change in T_1 was $10.6\text{ }^\circ\text{C}$, and that in T_5 was $5.3\text{ }^\circ\text{C}$.

ASA degradation proceeded in a single step. These results are in agreement with the literature [55]. The material was thermally stable up to a temperature of about $T_5\ 321.7\text{ }^\circ\text{C}$, at which point there was a 5% weight loss of the sample, and the T_{DTG} degradation maximum occurred at $409.5\text{ }^\circ\text{C}$. The ASA materials after the 1st and 2nd shock cycles were characterized by a slightly reduced T_5 value of about $2.5\text{ }^\circ\text{C}$, and in the case of the 3rd cycle, there was a reduction in this value by $10\text{ }^\circ\text{C}$. Also, pronounced changes in the value of T_{10} could be observed in samples after the 3rd shock cycle. On the other hand, the values of T_{50} , T_{onset} , and T_{DTG} were comparable regardless of the shock cycle, indicating that the effects associated with the environmental factors were evident at the initial stage of TGA testing.

By analyzing the TGA thermograms (Figure 9) and the values in Table 4 of the HIPS and ABS materials, one can conclude that there was a significant reduction in thermal stability under the applied shock conditions. The T_1 and T_5 temperature changes in HIPS and ABS after the 3rd shock cycle compared to the original material were $0.9\text{ }^\circ\text{C}$ and $0.2\text{ }^\circ\text{C}$ and $3.4\text{ }^\circ\text{C}$ and $0.8\text{ }^\circ\text{C}$, respectively. Through further analysis of the TGA thermograms, we did not observe significant differences between the original and shock-cycled material, which would indicate degradation changes in the material. It can be concluded that the applied environmental factors do not affect the reduction in the thermal stability of these materials, which suggests an absence of changes in the chemical structure of the materials.

The applied shock cycles, in the case of PLA, caused the greatest changes among the tested materials, which is in line with the properties of this polymer. Namely, the material showed reduced resistance to water, which can cause hydrolytic degradation [56]. An additional factor was elevated temperature, which can also intensify oxidative degradation processes that reduce the thermal stability of the material. According to the literature [55], the hydrolysis of ester bonds of PLA macromolecules in the presence of moisture, especially amorphous regions, can lead to the separation of oligomers, with the effect of faster degradation of the material and lower thermal stability. Nevertheless, the observed reduction in thermal stability does not affect the serviceability of these materials, the temperature range of which is considerably lower; it only signals some initiation of degradation processes associated with reduced resistance to the applied shock conditions.

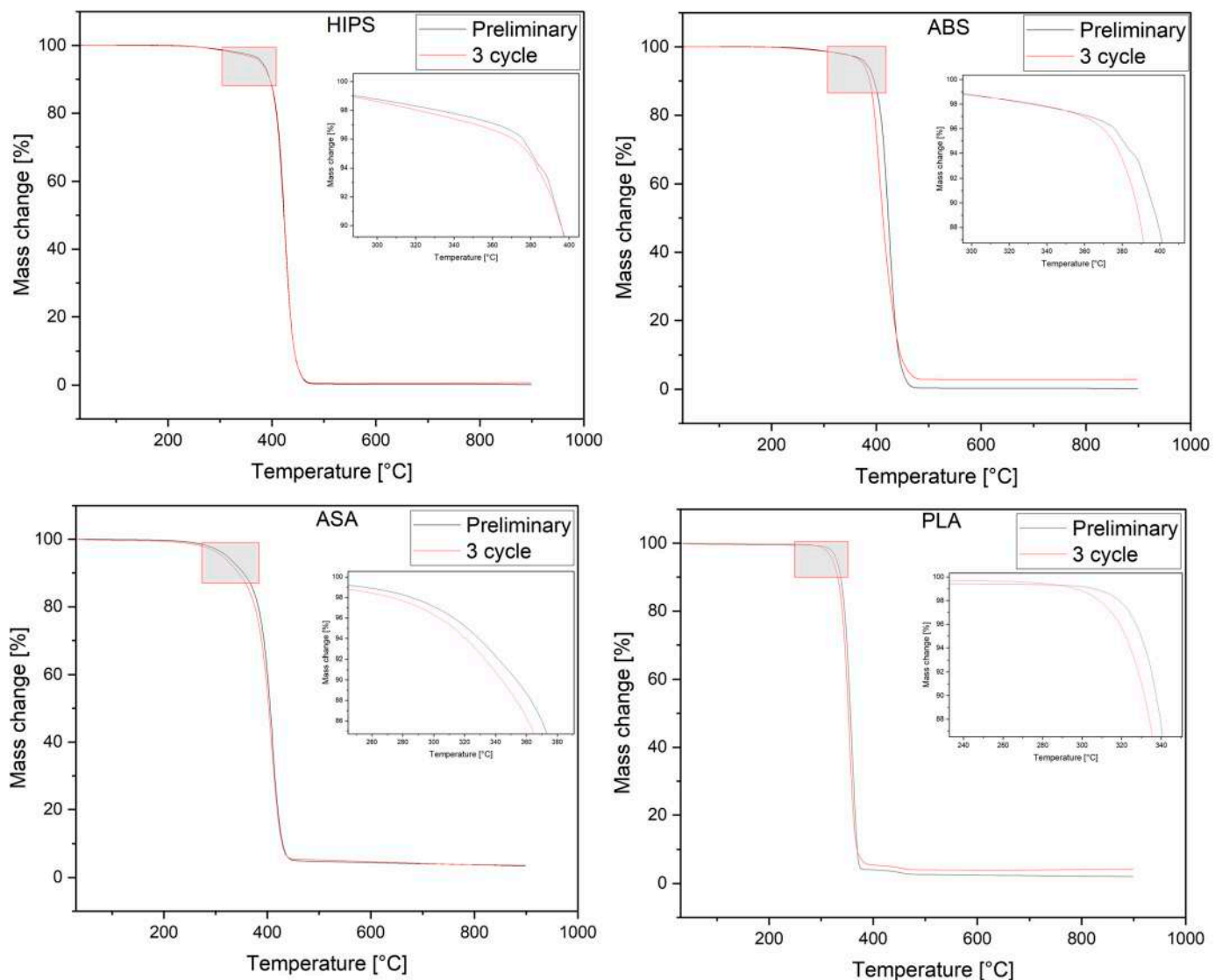


Figure 9. TGA plots of samples, both untreated and after 3 shock cycle.

4. Summary and Conclusions

Environmental conditions were simulated on the water-treated specimens as shocks due to changes in temperature from negative to positive. Conventional materials commonly used in 3D printing, such as PLA, ABS, HIPS, and ASA, were selected for the study. It is important to note that plastics such as ASA, HIPS, and ABS have relatively good resistance to weathering and elevated temperatures and moisture. An interesting aspect, however, was the behavior of the 3D prints, which differed fundamentally in structure from the solid materials.

Just one shock cycle of 7 days (1 day soaking in distilled water, 3 days at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, and 3 days at $70\text{ }^{\circ}\text{C}$) resulted in changes in the properties of the 3D prints, varying according to the material used.

Based on the results of the static tensile mechanical properties tests conducted on the HIPS, ABS, and ASA prints, no significant changes in these properties were observed depending on the shock cycles used. However, in the case of PLA samples, a decrease in Et values was observed. Interestingly, a significant change in the impact strength of the prints occurred after just one impact cycle regardless of the type of filament used. These changes were due to the change in the structure of the conditioned samples and the arrangement of the individual layers of the filament after the impact cycle [57].

The structure of the 3D prints changed depending on the filament material after applying cyclic shocks to environmental conditions. The most significant changes occurred with 3D shapes made of PLA and HIPS, with PLA experiencing increased delamination of its filament layers, while HIPS showed a reduction in interlayer pores and even melting of the filament fibers. The structure of the 3D shapes made from ABS and ASA did not change significantly after exposure.

Analysis of the FTIR results showed changes in the chemical structure of the sample material. Insignificant changes were observed for HIPS and ABS, while for PLA, changes in the chemical structure related to hydrolytic degradation and an increase in the degree of crystallinity, which could also result from initial hydrolytic degradation of the material, were observed. The TGA results also confirmed the initiation of degradation in the case of PLA as the number of cycles increased, as well as slight changes in thermal stability in the cases of HIPS and ABS materials, irrespective of the shock cycles. In contrast, for ASA, significant changes in thermal stability were only observed after the 3rd shock cycle.

The applied shock-variable environmental conditions can synergistically influence structural changes in the 3D specimen and chemical structure of the material, depending on its type. In addition, the presence of water can cause it to migrate inwards through the interlaminar gaps in the filament, leading to its subsequent shock freezing and a change in its volume, thus causing damage to the interfaces of the filament and weakening the structure of the print.

Author Contributions: Conceptualization, M.G., K.L. and K.S.; methodology, M.G., K.L. and K.S.; software, M.G.; validation, M.G. and K.L.; formal analysis, M.G., K.L., P.S. and K.S.; investigation, M.G., K.S., K.L., A.M. and P.S.; resources, M.G.; data curation, M.G.; writing—original draft preparation, M.G., K.S., K.L. and P.S.; writing—review and editing; visualization, M.G. and K.L.; supervision, M.G. and K.S.; project administration, M.G.; funding acquisition, M.G. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: The study was financially supported by the Scientific Activities of the Young competition, conducted by the University of Science and Technology in Bydgoszcz. This research was financially supported by the Ministry of Education and Science in Poland.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data supporting this study's findings are available from the corresponding authors (Marcin Głowacki and Katarzyna Skórczewska) upon request.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Jandyal, A.; Chaturvedi, I.; Wazir, I.; Raina, A.; Haq, M.I.U. 3D printing—A review of processes, materials and applications in industry 4.0. *Sustain. Oper. Comput.* **2022**, *3*, 33–42. [[CrossRef](#)]
2. Shahrubudin, N.; Lee, T.C.; Ramlan, R. An Overview on 3D Printing Technology: Technological, Materials, and Applications. *Procedia Manuf.* **2019**, *35*, 1286–1296. [[CrossRef](#)]
3. Quanjin, M.; Rejab, M.R.M.; Idris, M.S.; Kumar, N.M.; Abdullah, M.H.; Reddy, G.R. Recent 3D and 4D intelligent printing technologies: A comparative review and future perspective. *Procedia Comput. Sci.* **2020**, *167*, 1210–1219. [[CrossRef](#)]
4. Tofail, S.A.M.; Koumoulos, E.P.; Bandyopadhyay, A.; Bose, S.; O'Donoghue, L.; Charitidis, C. Additive manufacturing: Scientific and technological challenges, market uptake and opportunities. *Mater. Today* **2018**, *21*, 22–37. [[CrossRef](#)]
5. Afshar, A.; Wood, R. Development of Weather-Resistant 3D Printed Structures by Multi-Material Additive Manufacturing. *J. Compos. Sci.* **2020**, *4*, 94. [[CrossRef](#)]
6. Di Ludovico, M.; Piscitelli, F.; Prota, A.; Lavorgna, M.; Mensitieri, G.; Manfredi, G. Improved mechanical properties of CFRP laminates at elevated temperatures and freeze–thaw cycling. *Constr. Build. Mater.* **2012**, *31*, 273–283. [[CrossRef](#)]
7. Adhikary, K.B.; Pang, S.; Staiger, M.P. Effects of the Accelerated Freeze-Thaw Cycling on Physical and Mechanical Properties of Wood Flour-Recycled Thermoplastic Composites. *Polym. Compos.* **2009**, *31*, 185–194. [[CrossRef](#)]
8. Pérez, J.; Vilas, J.; Laza, J.M.; Arnaiz, S.; Mijangos, F.; Bilbao, E.; León, L.M. Effect of Reprocessing and Accelerated Weathering on ABS Properties. *J. Polym. Environ.* **2010**, *18*, 71–78. [[CrossRef](#)]
9. Reza Khosravani, M.; Zolfagharian, A.; Jennings, M.; Reinicke, T. Structural performance of 3D-printed composites under various loads and environmental conditions. *Sci. Polym. Test.* **2020**, *91*, 106770. [[CrossRef](#)]

10. Dong, J.; Mei, C.; Han, J.; Lee, S.; Wu, Q. 3D printed poly(lactic acid) composites with grafted cellulose nanofibers: Effect of nanofiber and post-fabrication annealing treatment on composite flexural properties. *Addit. Manuf.* **2019**, *28*, 621–628. [CrossRef]
11. Jayanth, N.; Jaswanthraj, K.; Sandeep, S.; Mallaya, N.H.; Siddharth, S.R. Effect of heat treatment on mechanical properties of 3D printed PLA. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2021**, *123*, 104764. [CrossRef]
12. Grzelak, K.; Łaszcz, J.; Polkowski, J.; Mastalski, P.; Kluczynski, J.; Łuszczek, J.; Torzewski, J.; Szachogłuchowicz, I.; Szymaniuk, R. Additive Manufacturing of Plastics Used for Protection against COVID-19—The Influence of Chemical Disinfection by Alcohol on the Properties of ABS and PETG Polymers. *Materials* **2021**, *14*, 4823. [CrossRef]
13. Aldeen, N.A.; Owaid, B. Effect of ultraviolet and temperature on mechanical properties of three dimension printed materials. In *AIP Conference Proceedings*; AIP Publishing: Melville, NY, USA, 2020; Volume 2213, p. 020184.
14. Andersen, E.; Mikkelsen, R.; Kristiansen, S.; Hinge, M. Real-time ageing of polyesters with varying diols. *Mater. Chem. Phys.* **2021**, *261*, 124240. [CrossRef]
15. Solarski, S.; Ferreira, M.; Devaux, E. Ageing of polylactide and polylactide nanocomposite filaments. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93*, 707–713. [CrossRef]
16. Yildirim, F.F.; Hicyilmaz, A.S.; Yildirim, K. The effects of the weathering methods on the properties of the ABS, ASA and PMMA polymers. *Polym. Test.* **2022**, *107*, 107484. [CrossRef]
17. Paz, E.; Jiménez, M.; Romero, L.; del Mar Espinosa, M.; Domínguez, M. Characterization of the resistance to abrasive chemical agents of test specimens of thermoplastic elastomeric polyurethane composite materials produced by additive manufacturing. *Appl. Polym. Sci.* **2020**, *138*, 50791. [CrossRef]
18. Krishna Upadhyay, R.; Kumar Mishra, A.; Kumar, A. Mechanical Degradation of 3D Printed PLA in Simulated Marina Environment. *Surf. Interfaces* **2020**, *21*, 100778. [CrossRef]
19. Ambrus, S.; Soporan, R.A.; Kazamer, N.; Pascal, D.T.; Muntean, R.; Dume, A.I.; Mărginean, G.M.; Serban, V.A. Characterization and mechanical properties of fused deposited PLA material. *Mater. Today Proceeding* **2021**, *45*, 4356–4363. [CrossRef]
20. Catalin, G.A.; Zapciu, A.; Baci, F.; Vasile, M.I.; Nicoara, A.I. Accelerated Aging Effect on Mechanical Properties of Common 3D-Printing Polymers. *Polymers* **2021**, *13*, 4132.
21. Fotopoulou, K.N.; Karapanagioti, H.K. Degradation of Various Plastics in the 603 Environment. Hazardous Chemicals Associated with Plastics in the Marine Environment. In *604 The Handbook of Environmental Chemistry*; Springer: Cham, Switzerland, 2017; Volume 78, pp. 71–92.
22. Ryley, M.; Carve, M.; Piola, R.; Scardino, A.J.; Shimeta, J. Comparison of biofouling on 3D-printing materials in the marine environment. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2021**, *164*, 105293. [CrossRef]
23. Saenz, F.; Otarola, C.; Valladares, K. Influence of 3D printing settings on mechanical properties of ABS at room temperature and 77 K. *Sci. Addit. Manuf.* **2021**, *39*, 101841. [CrossRef]
24. Drevlak, M.; Brochard, F.; Helander, P.; Kisslinger, J.; Mikhailov, M.; Nührenberg, C.; Turkin, Y.; Nührenberg, J. A quasi-toroidally symmetric stellarator. *Contrib. Plasma Phys.* **2013**, *53*, 459–468. [CrossRef]
25. Niu, F.; Jiang, H.; Su, W.; Jiang, W.; He, J. Performance degradation of polymer material under freeze-thaw cycles: A case study of extruded polystyrene board. *Polym. Test.* **2021**, *96*, 107067. [CrossRef]
26. Nieto, D.M.; Alonso-García, M.; Pardo-Vicente, M.A. Product Design by Additive Manufacturing for Water Environments: Study of Degradation and Absorption Behavior of PLA and PETG. *Polymers* **2021**, *13*, 1036. [CrossRef] [PubMed]
27. Kakanuru, P.; Pochiraju, K. Moisture Ingress and Degradation of Additively Manufactured PLA, ABS and PLA/SiC Composite Parts. *Addit. Manuf.* **2020**, *36*, 101529. [CrossRef]
28. Głowacki, M.; Mazurkiewicz, A.; Słomion, M.; Skórczewska, K. Resistance of 3D-Printed Components, Test Specimens and Products to Work under Environmental Conditions—Review. *Materials* **2022**, *15*, 6162. [CrossRef]
29. Sedlak, J.; Joska, Z.; Hrbáčková, L.; Juricková, E.; Hrušková, D.; Horák, O. Determination of mechanical properties of plastic components made by 3D printing. *Manuf. Technol.* **2022**, *22*, 733–746. [CrossRef]
30. Sedlak, J.; Joska, Z.; Jansky, J.; Zouhar, J.; Kolomy, S.; Slany, M.; Svasta, A.; Jirousek, J. Analysis of the Mechanical Properties of 3D-Printed Plastic Samples Subjected to Selected Degradation Effects. *Materials* **2023**, *16*, 3268. [CrossRef]
31. Raney, K.; Lani, E.; Kalla, D.K. Experimental characterization of the tensile strength of ABS parts manufactured by fused deposition modeling process. *Materialstoday* **2017**, *4*, 7956–7961. [CrossRef]
32. Mirón, V.; Ferrándiz, S.; Juárez, D.; Mengual, A. Manufacturing and characterization of 3D printer filament using tailoring materials. *Procedia Manuf.* **2017**, *13*, 888–894. [CrossRef]
33. Yonezawa, A.; Yamada, A. Deterioration of the Mechanical Properties of FFF 3D-Printed PLA Structures. *Inventions* **2021**, *6*, 1. [CrossRef]
34. Simplify3D.com. Filament Properties Table. 2021. Available online: <https://www.simplify3d.com/support/materials-guide/properties-table/> (accessed on 16 November 2023).
35. Divakara Shetty, S.; Shetty, N. Investigation of mechanical properties and applications of polylactic acids—A review. *Mater. Res. Express* **2019**, *6*, 112002. [CrossRef]
36. Spectrumfilaments. Manufacturer of 3D Printing Filament. 16 November 2023. Available online: <https://spectrumfilaments.com/en/> (accessed on 20 November 2023).
37. PN-EN ISO 527:1998; Plastics—Determination of Mechanical Properties in Static Tension—General Principles. Polish Standards Institution: Warszawa, Poland, 1998.

38. *PN-EN ISO 179-1*; Plastics—Determination of Charpy Impact Strength—Part 1: Non-Instrumental Impact Test. Polish Standards Institution: Warszawa, Poland, 2010.
39. Müller, A.J.; Ávila, M.; Saenz, G.; Salazar, J. Crystallization of PLA-Based Materials. In *Poly(lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications*; Alfonso, J., Mercedes, P., Roxana, R., Eds.; Royal Society of Chemistry: London, UK, 2014; pp. 66–98.
40. Kuciel, S.; Romańska, P. Hybrid composites of polylactide with basalt and carbon fibers and their thermal treatment. *Materials* **2019**, *12*, 95. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
41. Kister, G.; Cassanas, G.; Vert, M. Effects of morphology, conformation and configuration on the IR and Raman spectra of various poly(lactic acid)s. *Polymer* **1998**, *39*, 267–273. [[CrossRef](#)]
42. Díaz-Rodríguez, J.G.; Pertuz-Comas, A.D.; Bohórquez-Becerra, O.R. Impact Strength for 3D-Printed PA6 Polymer Composites under Temperature Changes. *J. Manuf. Mater. Process.* **2023**, *7*, 178. [[CrossRef](#)]
43. Palacios-Ibáñez, B.; Relinque, J.J.; Moreno-Sánchez, D.; de León, A.S.; Delgado, F.J.; Escobar-Galindo, R.; Molina, S.I. Synthesis and Characterisation of ASA-PEEK Composites for Fused Filament Fabrication. *Polymers* **2022**, *14*, 496. [[CrossRef](#)]
44. Rasselet, D.; Ruellan, A.; Guinault, A.; Miquelard-Garnier, G.; Sollogoub, C.; Fayolle, B. Oxidative degradation of polylactide (PLA) and its effects on physical and mechanical properties. *Eur. Polym. J.* **2014**, *50*, 109–116. [[CrossRef](#)]
45. Barczewski, M.; Hejna, A.; Aniśko, J.; Andrzejewski, J.; Piasecki, A.; Mysiukiewicz, O.; Bąk, M.; Gapiński, B.; Ortega, Z. Rotational molding of polylactide (PLA) composites filled with copper slag as a waste filler from metallurgical industry. *Polym. Test.* **2022**, *106*, 107449. [[CrossRef](#)]
46. Giełdowska, M.; Puchalski, M.; Sztajnowski, S.; Krucińska, I. Evolution of the Molecular and Supramolecular Structures of PLA during the Thermally Supported Hydrolytic Degradation of Wet Spinning Fibers. *Macromolecules* **2022**, *55*, 10100–10112. [[CrossRef](#)]
47. Martín del Campo, A.S.; Robledo-Ortíz, J.R.; Arellano, M.; Rabelero, M.; Pérez-Fonseca, A.A. Accelerated Weathering of Poly(lactic acid)/Agave Fiber Biocomposites and the Effect of Fiber–Matrix Adhesion. *J. Polym. Environ.* **2021**, *29*, 937–947. [[CrossRef](#)]
48. Meaurio, E.; López-Rodríguez, N.; Sarasua, J.R. Infrared Spectrum of Poly(l-lactide): Application to Crystallinity Studies. *Macromolecules* **2006**, *39*, 9291–9301. [[CrossRef](#)]
49. Zhang, Y.; Zhang, X.; Cao, Y.; Feng, J.; Yang, W. Acrylonitrile-Styrene-Acrylate Particles with Different Microstructure for Improving the Toughness of Poly(styrene-co-acrylonitrile) Resin. *Adv. Polym. Technol.* **2021**, *2021*, 3004824. [[CrossRef](#)]
50. Öztürk, S. The Weathering Study of PC/ASA Alloy For Automotive Exterior Applications. *J. Turk. Chem. Soc. Sect. A Chem.* **2017**, *5*, 61–72. [[CrossRef](#)]
51. Pop, M.A.; Croitoru, C.; Bedő, T.; Geamăn, V.; Radomir, I.; Cos, M.; Zaharia, S.M.; Chicos, L.A.; Milos, I. Structural changes during 3D printing of bioderived and synthetic thermoplastic materials. *Appl. Polym. Sci.* **2018**, *136*, 47382. [[CrossRef](#)]
52. Kamelian, F.S.; Mousavi, S.M.; Ahmadpour, A.; Ghaffarian, V. Preparation of acrylonitrile-butadiene-styrene membrane: Investigation of solvent/nonsolvent type and additive concentration. *Korean J. Chem. Eng.* **2014**, *31*, 1399–1404. [[CrossRef](#)]
53. Wang, Y.; Chen, M.; Lan, M.; Li, Z.; Lu, S.; Wu, G. GM-Improved Antiaging Effect of Acrylonitrile Butadiene Styrene in Different Thermal Environments. *Polymers* **2020**, *12*, 46. [[CrossRef](#)]
54. Zhang, Z.; Zhu, W.; Zhang, J.; Tian, T. Highly toughened poly (acrylonitrile-styrene-acrylic)/chlorinated polyethylene blends: Mechanical, rheological and thermal properties. *Polym. Test.* **2015**, *44*, 23–29. [[CrossRef](#)]
55. Chamas, A.; Moon, H.; Zheng, J.; Qiu, Y.; Tabassum, T.; Jang, J.H.; Abu-Omar, M.; Scott, S.L.; Suh, S. Degradation Rates of Plastics in the Environment. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 3494–3511. [[CrossRef](#)]
56. Lee, S.; Lee, J.; Park, Y.-K. Simultaneous Upcycling of Biodegradable Plastic and Sea Shell Wastes through Thermocatalytic Monomer Recovery. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2022**, *10*, 13972–13979. [[CrossRef](#)]
57. Hetrick, D.R.; Sanei, S.H.R.; Ashour, O.; Bakis, C.E. Charpy impact energy absorption of 3D printed continuous Kevlar reinforced composites. *J. Compos. Mater.* **2021**, *55*, 1705–1713. [[CrossRef](#)]






Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

Publikacja [P3]

Effect of Thermal Shock Conditions on the Low-Cycle Fatigue Performance of 3D-Printed Materials: Acrylonitrile Butadiene Styrene, Acrylonitrile-Styrene-Acrylate, High-Impact Polystyrene, and Poly(lactic acid)

Article

Effect of Thermal Shock Conditions on the Low-Cycle Fatigue Performance of 3D-Printed Materials: Acrylonitrile Butadiene Styrene, Acrylonitrile-Styrene-Acrylate, High-Impact Polystyrene, and Poly(lactic acid)

Marcin Głowacki ^{1,*}, Adam Mazurkiewicz ¹, Katarzyna Skórczewska ², Krzysztof Lewandowski ², Emil Smyk ¹ and Ricardo Branco ³

¹ Faculty of Mechanical Engineering, Bydgoszcz University of Science and Technology, Kaliskiego 7 Street, 85-796 Bydgoszcz, Poland; adam.mazurkiewicz@pbs.edu.pl (A.M.); emil.smyk@pbs.edu.pl (E.S.)

² Faculty of Chemical Technology and Engineering, Bydgoszcz University of Science and Technology, Seminaryjna 3 Street, 85-326 Bydgoszcz, Poland; katarzyna.skorczevska@pbs.edu.pl (K.S.); krzysztof.lewandowski@pbs.edu.pl (K.L.)

³ ARISE, CEMMPRE, Department of Mechanical Engineering, University of Coimbra, 3030-788 Coimbra, Portugal; ricardo.branco@dem.uc.pt

* Correspondence: marcin.glowacki@pbs.edu.pl



Citation: Głowacki, M.; Mazurkiewicz, A.; Skórczewska, K.; Lewandowski, K.; Smyk, E.; Branco, R. Effect of Thermal Shock Conditions on the Low-Cycle Fatigue Performance of 3D-Printed Materials: Acrylonitrile Butadiene Styrene, Acrylonitrile-Styrene-Acrylate, High-Impact Polystyrene, and Poly(lactic acid). *Polymers* **2024**, *16*, 1823. <https://doi.org/10.3390/polym16131823>

Academic Editors: Francesco Mollica and Valentina Mazzanti

Received: 14 June 2024

Revised: 24 June 2024

Accepted: 26 June 2024

Published: 27 June 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: 3D printing technology is becoming a widely adopted alternative to traditional polymer manufacturing methods. The most important advantage of 3D printing over traditional manufacturing methods, such as injection molding or extrusion, is the short time from the creation of a new design to the finished product. Nevertheless, 3D-printed parts generally have lower strength and lower durability compared to the same parts manufactured using traditional methods. Resistance to the environmental conditions in which a 3D-printed part operates is important to its durability. One of the most important factors that reduces durability and degrades the mechanical properties of 3D-printed parts is temperature, especially rapid temperature changes. In the case of inhomogeneous internal geometry and heterogeneous material properties, rapid temperature changes can have a significant impact on the degradation of 3D-printed parts. This degradation is more severe in high-humidity environments. Under these complex service conditions, information on the strength and fatigue behavior of 3D-printed polymers is limited. In this study, we evaluated the effects of high humidity and temperature changes on the durability and strength properties of 3D-printed parts. Samples made of commonly available materials such as ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene), ASA (Acrylonitrile-Styrene-Acrylate), HIPS (High-Impact Polystyrene), and PLA (Poly(lactic acid)) were subjected to temperature cycling, from an ambient temperature to $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, and then were heated to $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. After thermal treatment, the samples were subjected to cyclic loading to determine changes in their fatigue life relative to non-thermally treated reference samples. The results of cyclic testing showed a decrease in durability for samples made of ASA and HIPS. The ABS material proved to be resistant to the environmental effects of shocks, while the PLA material exhibited an increase in durability. Changes in the internal structure and porosity of the specimens under temperature changes were also evaluated using microcomputed tomography (microCT). Temperature changes also affected the porosity of the samples, which varied depending on the material used.

Keywords: polymers; 3D print; fatigue life; cyclic test; thermal shock; microCT

1. Introduction

Fused filament deposition modeling is one of the most widely used rapid prototyping technologies. Using tools compatible with computer-aided design, this technology enables two embeddings of geometrically complex functional and practical parts. One of the most widespread 3D printing processes is based on the Fused Deposition Modeling (FDM)

method. [1,2]. It enables the 3D printing of three-dimensional objects by depositing a solid and continuous working material that is laid down from the base in a layer-by-layer strategy, starting from the bottom and building up to the top. In contrast, this technology is based on hardening liquid resin using a laser beam reflected by a mirror [3]. Wide-ranging studies related to the analysis of the influence of various process parameters on the mechanical properties of parts produced by 3D printing have already been conducted. These previous studies have mainly focused on the influence of manufacturing variables on the strength of materials, namely the influence of filling [4], printing temperature and speed [5], the orientation of the raster along with the air gap [6], printing speed, the size of the nozzle, and the thickness of the layer on the walls of the printout [7]. The results clearly show the correlation between the manufacturing parameters and the quality and durability of the materials. Other studies have addressed the influence of the working environment on material properties, allowing for a better identification of potential applications and uses for prints with different degrees of complexity. The information obtained from these experiments also provided valuable knowledge on the influence of various factors on the quality, durability, and mechanical properties of these products. This enables engineers and home users to select more efficient and durable materials, which translates into a higher quality and durability of manufactured parts.

Review papers that address issues related to assessing the impact of environmental factors on materials used in 3D printing are a valuable source of knowledge [8–10]. Based on this information, four 3D-printed materials were chosen for the experiments: ABS, ASA, HIPS, and PLA. They were selected for this study because they are commonly used, due to their easy availability, low price, and unique properties, which make them adequate for distinct applications. Three materials are from the styrene group: ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene), ASA (Acrylonitrile-Styrene-Acrylate), and HIPS (High-Impact Polystyrene). These are materials synthesized from petroleum products. The former is a plastic with high impact strength, elasticity, and good resistance to high temperatures and UV radiation. Its applications include, for example, automotive parts and tools. The second, ASA, is distinguished by its resistance to environmental conditions, which allows for the preparation of dedicated components for outdoor structures. HIPS is used in the printing of large models and is used as a support in a combination of the previously mentioned materials. It is used in the production of various interior applications, such as food packaging and refrigerator liners. The fourth material, PLA (Poly(lactic acid)), belongs to the biodegradable group. As a polymer of biological origin, it is produced from corn starch, which allows it to be used in contact with food. It is very often used to create decorative models [10–13].

These materials are often subjected to the effects of increased humidity and decreases and increases in temperature, concerning ambient temperature, i.e., so-called thermal shocks. Such conditions can occur in the surroundings of a component during its operation and significantly affect its mechanical properties. This article expands on a previous publication that covered the evaluation of changes in strength and chemical properties caused by different shock cycle histories [14]. Other authors have also addressed the impact of distinct potentially degrading factors on material responses, with each examined individually, such as the impact of seawater [15,16], high temperatures [17,18], and sub-zero temperatures [19,20]. The results of these studies showed an increase in strength only when exposed to high temperatures. In contrast, few publications have evaluated the combined effect of potentially adverse factors on the material strength and fatigue life of 3D-printed materials. In this study, we performed low-cycle fatigue tests in polymeric materials for 3D printing that were subjected to environmental degradation. So far, there are very few publications in the literature that evaluate the durability of 3D printing materials through cyclic testing. The authors of [21] studied the effect of the degree of PLA filling on low-cycle fatigue and concluded that the best durability can be achieved by maximizing the filling of the samples. Müller et al. [22] compared the low-cycle fatigue properties of pure 3D-printed PLA and 3D-printed PLA reinforced with pine, bamboo, and cork. The tests showed no

significant effect on tensile strength and associated durability. The impact of environmental factors on material durability was also discussed by our team in a recent article focused on changes in the low-cycle fatigue resistance of 3D-printed polymers due to mineral oil and elevated temperatures [23].

The purpose of this study is to determine how environmental conditions, in the form of the exposure of samples to moisture followed by thermal shock cycles, affect the durability of 3D-printed materials. Such an assessment will allow for a more precise selection of materials for specific applications. This, in turn, can lead to the increased efficiency, durability, and safety of products and structures printed by additive manufacturing. This study determined the cyclic strength by measuring the number of loading cycles until failure and evaluated the changes in porosity to correlate the effects of environmental conditions, such as thawing and freezing, with the mechanical properties of 3D-printed parts.

2. Materials and Methods

2.1. Manufacturing Details

The materials used in the experiments are commercially available from Spectrum (Spectrum Filaments Group, Peçice Małe, Poland). The full names of the materials used are smart ABS, HIPS-X, ASA 275, and PLA Premium [24]. A sample with detailed dimensions is shown in Figure 1. The fabrication of the samples was executed utilizing a Zortrax m200 plus printer (Zortrax S.A., Olsztyn, Poland). The parameters for the printing process were established based on the default recommendations provided by the manufacturer in ZSuit software (v 2.32.0.0). We have described the details of the parameters used in this paper [14]. This software, supplied with a printer, offers a multitude of adjustable parameters for the printing process tailored to each material, including nozzle temperature, printing speed, layer thickness, and layer height, among others. In the context of our experiment, the only deviation from the default parameters was the adjustment of the fill to 100% and the selection of a linear pattern. This modification resulted from the sample fabrication methodology developed in previous research [14]. This approach ensures the reproducibility and consistency of the sample production process, thereby enhancing the reliability of our experimental results.

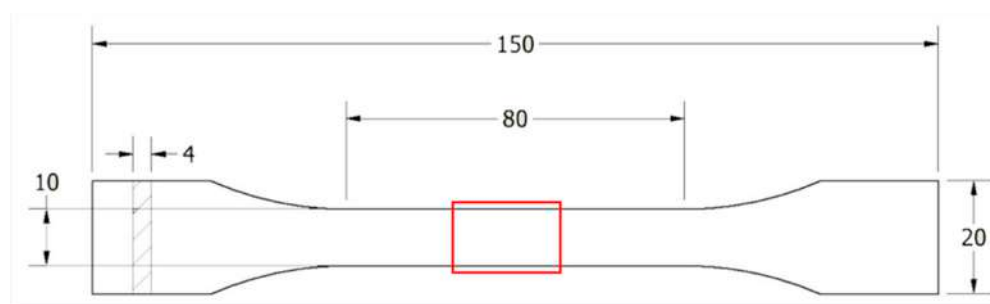


Figure 1. Shape and dimensions of the sample used for testing. Prepared according to EN ISO 527-1:2012 standards [25].

2.2. Thermal Shock Cycles

The samples made of ABS, ASA, HIPS, and PLA were placed in water for 72 h. Then, after being removed from the water, the samples were placed in a freezer, where the temperature was $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, for 24 h. After removal from the freezer, the samples in separate batches were transferred to a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ dryer for 72 h. The described cycle was called ‘shock’. Samples from the mentioned materials were divided into three groups: one exposed to 1 shock cycle, another exposed to 2 shock cycles, and another exposed to 3 shock cycles. A reference group (G0) consisting of samples not subjected to thermal conditioning was also considered.

2.3. Static Tests

Static tensile tests were carried out for specimens from the reference group G0 (no subjected thermal cycles) using an Instron E3000 testing machine (Instron, Canton, MA, USA) for each material we tested. The tests were performed following the recommendations outlined in the standard for plastics, EN ISO 527-1:2012 [25]. The strain rate was 1 mm/min. The specimen geometry used in these tests is shown in Figure 1. This is based on the values of maximum stress, σ_{uts} , obtained from the experiments. Exemplary graphs on the base, which was set to σ_{uts} , are shown in our paper [14].

The load levels in the cyclic tests were determined for the specimens in the other groups. The tensile strength values and load levels for the different polymers are shown in Table 1. The stress levels in cyclic tests were set at values of 90, 80, 70, 60, and 50% of the tensile strength σ_{uts} for the reference group G0. For each material, 5 samples were tested.

Table 1. Tensile strength σ_{uts} values for samples from the reference group G0.

Material	ABS	ASA	PLA	HIPS
σ_{uts} (MPa)	28.5 (0.86)	16.82 (0.31)	29 (0.07)	21.27 (0.37)

(...)—standard deviation.

2.4. Cyclic Tests

An Instron E3000 testing machine was used to evaluate the fatigue strength under low-cycle fatigue conditions. The tests were carried out using load control mode at pulsating loading conditions ($R = 0$) using sinusoidal cyclic waves. The stress amplitude (σ_a) was expressed as a percentage of the tensile strength, as described in Section 2.3. For each material, five load levels were studied [14]. On each level of load, 5 samples were tested. The tests were conducted at a frequency of 2 Hz, and the number of loading cycles completed until specimen failure was recorded.

2.5. Porosity Measurement

To evaluate the modifications in the internal structure of the samples after exposure to temperature changes, this study was carried out using X-ray microtomography (micro-CT). This study was performed with a viva CT 80, whose manufacturer is Scanco (Scanco. A.G., Brüttisellen, Switzerland). The scanning parameters used included 55 kVp, 145 mA, 0.5 mm Alu filter, 200 ms integration time, and 24 μm resolution. The scanning time for a single sample was 66 min. During the test, the changes in porosity for the samples after each shock cycle were evaluated and correlated with the results from the control group. Each specimen was examined on the middle part at a length of 10 mm. These analyses were carried out before the low-cycle fatigue tests. The region considered in the scanning analysis of each sample is marked in a red rectangle in Figure 1.

2.6. Statistics

Origin 8.6 Pro software was used to analyze the results, which includes built-in modules for statistical analysis. The first step of the analysis was to confirm the normality of the data distribution using the Shapiro–Wilk test and to check the homogeneity of variance using Levene’s test. Then, the ANOVA test (analysis of variance) was conducted, which allowed us to determine the significance of differences between the mean values of the results obtained in individual groups. To compare groups that showed significant differences in results, the Tukey post hoc test was used. All analyses were conducted assuming a significance level of $p < 0.05$. This method is consistent with the approach used in our previous publication. All procedures were carried out using the principles of a scientific approach to statistical analysis [23].

3. Results

The fatigue life values obtained in the tests for ASA are summarized in Table 2. The effect of shock cycles on fatigue life for ABS is shown in Figure 2. The fatigue curves of the base material and the materials after one, two, and three shock cycles are also shown in the figure. The position of the curves relative to each other indicates that there is no significant effect on the fatigue life of the material of the first and second shock cycles. Some differences are evident for the material after three shock cycles. An increase in durability is apparent, especially in the range of values of 70–90% of the static tensile strength value. For values of 50%, the durability of the material after three cycles is less than that of the base samples. Based on the position of the curves about each other, it can be concluded that the shock cycles do not affect the deterioration of the fatigue life of the ABS material. After three cycles, an increase in this durability is even visible, especially in the range above 70% of the static tensile strength value.

Table 2. Fatigue life values obtained from cyclic test for ABS material.

ABS	Reference		One Cycle	Two Cycles	Three Cycles
	σ_a MPa	N_f , Cycle	N_f , Cycle	N_f , Cycle	N_f , Cycle
90%	25.6	390 ^b (14.3)	394 ^b (75.8)	404 ^b (27.6)	873 ^a (73)
80%	22.8	856 ^b (43.3)	1265 ^a (131.9)	1270 ^a (57.4)	1264 ^a (80.9)
70%	19.9	2127 ^b (97.9)	2031 ^b (46.3)	2082 ^b (76.3)	3027 ^a (47.2)
60%	17.1	6145 ^b (149.4)	5193 ^c (320.4)	5554 ^b (252.1)	8016 ^a (253)
50%	14.2	16,309 ^a (159.9)	10,193 ^c (132.3)	10,557 ^c (321.6)	12,139 ^b (221.8)

Index indicates homogeneous groups within a single material. Letters (a, b, and c) stand for homogeneous groups.

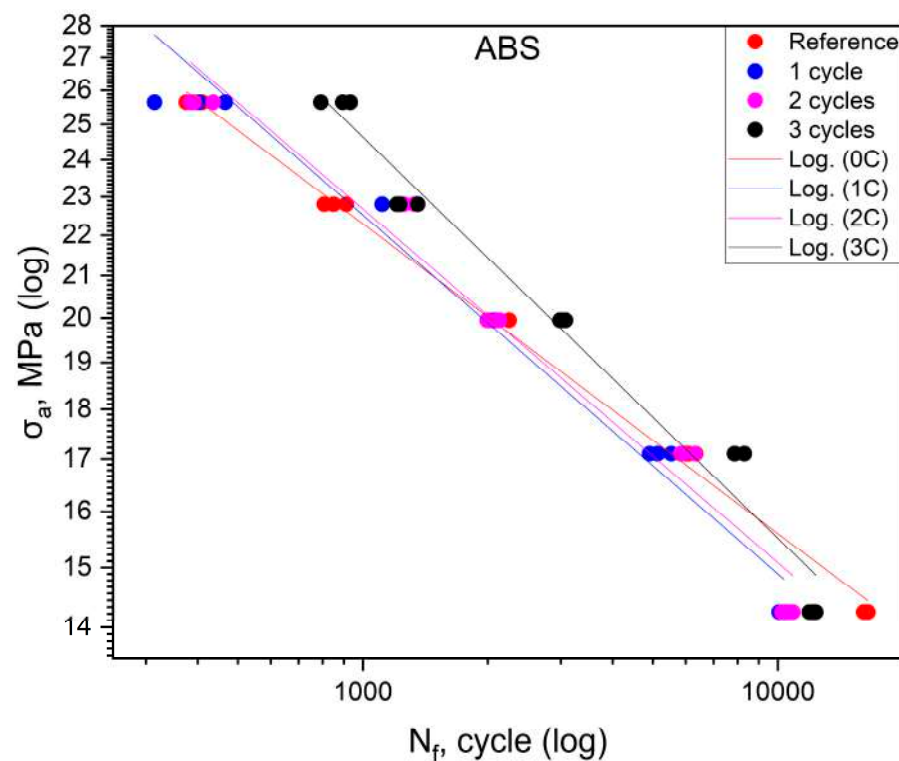


Figure 2. Fatigue curves for ABS.

The fatigue life results obtained in the experiments for ASA are listed in Table 3. Figure 3 shows the effect of shock cycles on fatigue life for ASA. The fatigue curves of the materials after one, two and three cycles are shifted toward the area of lower durability concerning the base material. The position of the curves obtained for the specimens after one, two, and three cycles indicates a clear effect of the shock cycles on the reduction of the fatigue life of ASA. On the other hand, the mutual position of curves that overlap indicates that the number of shock cycles does not significantly affect the reduction in durability. The reduction in durability for the material after one cycle is similar to that of the material after two and three cycles. Since all the S-N curves in the figure are almost parallel, it can be concluded that the fatigue life reduction is similar over the entire range of stress values at which the tests were conducted.

Table 3. Fatigue life values obtained from cyclic test for ASA material.

ASA	Reference		One Cycle	Two Cycles	Three Cycles
	σ_a , MPa	N_f , Cycle	N_f , Cycle	N_f , Cycle	N_f , CYCLE
90%	15.1	7628 ^a (254.4)	6182 ^b (255.7)	5969 ^b (244.6)	4417 ^c (227.1)
80%	13.5	18,190 ^a (565.6)	8802 ^b (240.3)	8523 ^b (430.4)	8964 ^b (320)
70%	11.8	44,750 ^a (544)	14,939 ^b (451.4)	13,863 ^{b,c} (326.7)	13,658 ^c (290)
60%	10	47,531 ^a (427.4)	23,977 ^c (411)	20,023 ^d (307.2)	26,976 ^b (340.1)
50%	8.4	99,530 ^a (149)	76,306 ^b (523.3)	65,493 ^c (545.1)	60,542 ^d (564.4)

Index indicates homogeneous groups within a single material. Letters (a, b, c, and d) stand for homogeneous groups.

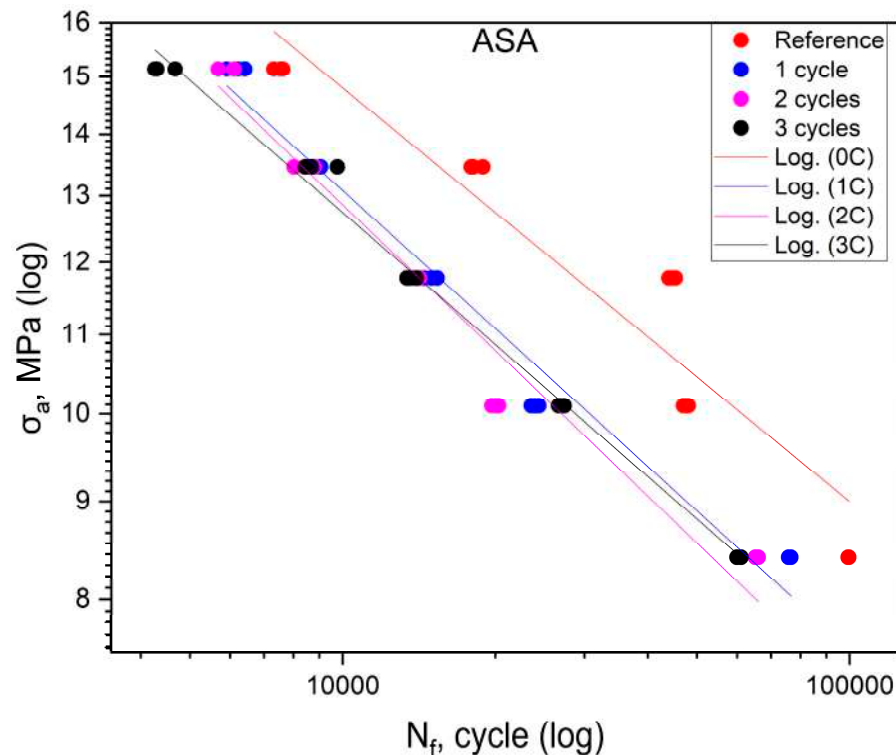


Figure 3. Fatigue curves for ASA.

The fatigue life results obtained for PLA are compiled in Table 4. Figure 4 shows the effect of shock cycles on the fatigue life of PLA. The fatigue curves of the material after one, two, and three shock cycles have different positions. The figure shows that for specimens after one and three cycles at stress values above 17 ÷ 18 MPa, the fatigue life relative to the reference group increased, and, below, this value decreased. The situation is different

for samples after two thermal cycles. In this case, the fatigue life increased over the entire range of stresses tested, but a comparison of the slope angle of the curve for this group and that of the control group shows that the increase in fatigue life in this group is greater for higher stress percentages σ_{uts} .

Table 4. Fatigue life values obtained from cyclic test for PLA material.

PLA	Reference		One Cycle	Two Cycles	Three Cycles
	σ_a , MPa	N_f , Cycle	N_f , Cycle	N_f , Cycle	N_f , Cycle
90%	26.1	729 ^c (29.1)	2577 ^a (438.6)	2894 ^a (111)	1372 ^b (137.1)
80%	23.2	1263 ^c (52.3)	3956 ^a (230)	4392 ^a (368.6)	2220 ^b (211.3)
70%	20.3	3280 ^c (41.6)	4800 ^b (461.3)	8518 ^a (495.5)	4449 ^b (99.8)
60%	10	5038 ^d (87.4)	8344 ^b (148.1)	9626 ^a (343.2)	6234 ^c (230.6)
50%	14.5	39,267 ^b (420.6)	21,343 ^c (558.5)	59,129 ^a (546.3)	19,472 ^d (556.8)

Index indicates homogeneous groups within a single material. Letters (a, b, c, and d) stand for homogeneous groups.

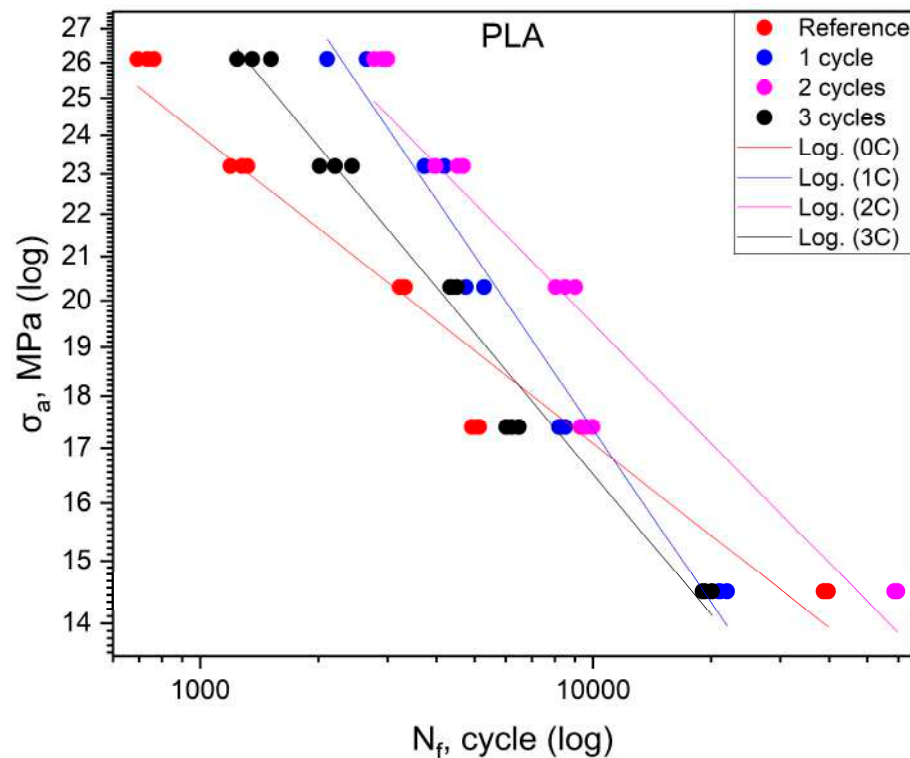


Figure 4. Fatigue curves for PLA.

Table 3 displays the fatigue life results for HIPS. Figure 5 shows the effect of shocks on the fatigue life of the HIPS polymer. For this material, the tests describe fatigue life only in the range below 60% of the maximum stress value obtained from the static tensile test. The reason for this is that there was a marked decrease in fatigue life values after the first shock cycle. Compared to the value of the maximum stress obtained in the reference group, there is a decrease of more than 30% in fatigue life. This is indicated by the data shown in Table 5. The specimens in the cyclic test failed during the first loading cycle before reaching the target stress at which the test was to be conducted. The stress value at which the specimens failed after shock cycling was in the range of 62–67% of the maximum stress σ_{uts} obtained from the static tensile test of the reference group specimens. Therefore, fatigue plots were created based on only two measurement points, appropriate for stresses equal to 50 and 60% of the σ_{uts} value obtained from the static tensile test of the control group.

Table 5. Fatigue life values obtained from cyclic test for HIPS material.

HIPS	Reference		One Cycle	Two Cycles	Three Cycles
	σ_a , MPa	N_f , Cycle	N_f , Cycle	N_f , Cycle	N_f , Cycle
90%	19.1	-	-	-	-
80%	17	-	-	-	-
70%	14.9	-	-	-	-
60%	12.8	43 ^a (3.7)	5 ^c (1)	8 ^{b,c} (2)	12 ^b (2)
50%	10.6	451 ^a (18)	95 ^b (9)	107 ^b (7)	112 ^b (11)

Index indicates homogeneous groups within a single material. Letters (a, b, and c) stand for homogeneous groups.

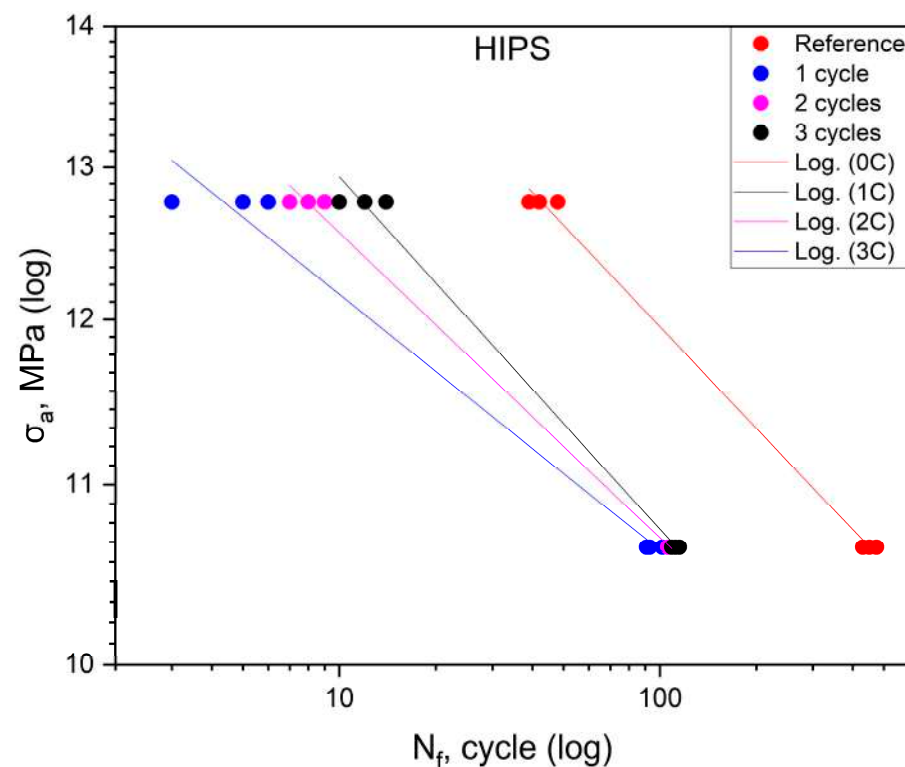


Figure 5. Fatigue curves for HIPS.

The analysis of Figures 2–5, as discussed above, shows different effects of the thermal shock cycles on the S-N curves obtained for the distinct cases and tested materials. These differences may be due to the porosity degree, which is a characteristic of each material, as well as their ability to absorb water during the thermal shock cycles, which is also different. This relationship between porosity, thermal shocks, and fatigue loading leads to complex damage mechanisms. This triangular relationship will be addressed in detail in a follow-up study focused on both chemical alterations and damage micromechanisms.

Table 6 shows the equations of fatigue curves for the graphs shown in Figures 2–5. In Figures 2–5, taking in $\log(\sigma_a) - \log(N_f)$ coordinates (σ_a —stress amplitude, N_f —the number of loading cycles until failure), the points corresponding to the results obtained from each sample are plotted. These points are described by the regression line and the value of the coefficient of determination. To check whether the regression line well describes the obtained results, a Student’s *t*-test was carried out with an assumed significance level of $p = 0.05$. The results of the *t*-test in all cases showed the correctness of the adopted regression curves. In addition, the normality of the distribution of the residuals was checked using the Shapiro–Wilk test. The results of the test indicated that there were no grounds for questioning the normality of the distribution of the results.

Table 6. Equations of the fatigue curves are shown in Figures 2–5.

Group	ABS	ASA	PLA	HIPS
G0	$\log(N_f) = -3.01 \log(\sigma_a) + 43.308$ $R^2 = 0.9912$	$\log(N_f) = -2.61 \log(\sigma_a) + 38.779$ $R^2 = 0.946$	$\log(N_f) = -2.861 \log(\sigma_a) + 43.724$ $R^2 = 0.9232$	$\log(N_f) = -1.062 \log(\sigma_a) + 16.99$ $R^2 = 0.9968$
1C	$\log(N_f) = -3.57 \log(\sigma_a) + 47.681$ $R^2 = 0.9876$	$\log(N_f) = -2.637 \log(\sigma_a) + 37.489$ $R^2 = 0.9446$	$\log(N_f) = -5.359 \log(\sigma_a) + 67.029$ $R^2 = 0.9231$	$\log(N_f) = -1.277 \log(\sigma_a) + 18.265$ $R^2 = 0.9919$
2C	$\log(N_f) = -3.513 \log(\sigma_a) + 47.408$ $R^2 = 0.9878$	$\log(N_f) = -2.771 \log(\sigma_a) + 38.533$ $R^2 = 0.93$	$\log(N_f) = -3.686 \log(\sigma_a) + 53.891$ $R^2 = 0.8672$	$\log(N_f) = -1.137 \log(\sigma_a) + 15.956$ $R^2 = 0.9969$
3C	$\log(N_f) = -3.969 \log(\sigma_a) + 52.171$ $R^2 = 0.9881$	$\log(N_f) = -2.624 \log(\sigma_a) + 37.087$ $R^2 = 0.989$	$\log(N_f) = -4.398 \log(\sigma_a) + 57.188$ $R^2 = 0.9625$	$\log(N_f) = -1.631 \log(\sigma_a) + 17.776$ $R^2 = 0.9923$

To check whether the results obtained in each group differ from each other, they were described by regression lines. Then, for each material, an equality test for the directional coefficients and free expressions of the regression equations describing them was carried out. The results of the tests confirmed that the regression curves describing the results obtained for each group are statistically different.

3.1. Structure Evaluation Using Microcomputed Tomography (microCT)

3.1.1. Sample Preparation and Testing Process

During the test, changes in the porosity of samples from each group after the first, second, and third thermal cycles were evaluated in comparison with the G0 control group. The comparison was carried out at a length of 10 mm in the middle of the working part of each sample. In each group, for each material, five samples were tested.

3.1.2. Results and Statistical Analysis of Porosity Changes

The porosity values of the samples are shown in Table 7. It can be seen that, for different materials, the changes have a different course. For ABS, HIPS, and PLA, the porosity of the material decreases after thermal cycling. For ASA, the porosity increases as the number of thermal cycles to which the material has been subjected increases. These trends are shown in Figure 6. In this figure, the height of the bar indicates the average value of porosity with the values of the standard deviation. Figure 7 shows changes in the mass of samples after successive cycles. It is clear that the change in porosity does not correspond with the changed mass of the samples. Further, the parameters are impossible to measure and so demand additional examination.

Table 7. Average porosity values [in %] for materials after cyclic loading.

Group	ABS	ASA	HIPS	PLA
G0	9.52	2.71	14.83	11.45
1C	7.37	5.01	12.64	10.05
2C	5.55	5.94	13.43	11.45
3C	6.25	8.44	11.19	9.83

To confirm the direction of changes in porosity, an analysis was carried out to evaluate the differences in the mean values of porosity in the reference group and after the thermal cycles. The porosity results in all groups were characterized by a normal distribution (checked by the Shapiro–Wilk test, with a significance level of $p = 0.05$), and variance values were also comparable. One-way ANOVA analysis was used, which showed that the mean values of porosity in each group of materials differed statistically. A Tukey post-hoc test was used to identify which groups differed in their mean porosity values. The results of the Tukey test are shown in Table 8. Both the Anova test and the Tukey post-hoc test were conducted at a significance level of $p = 0.05$.

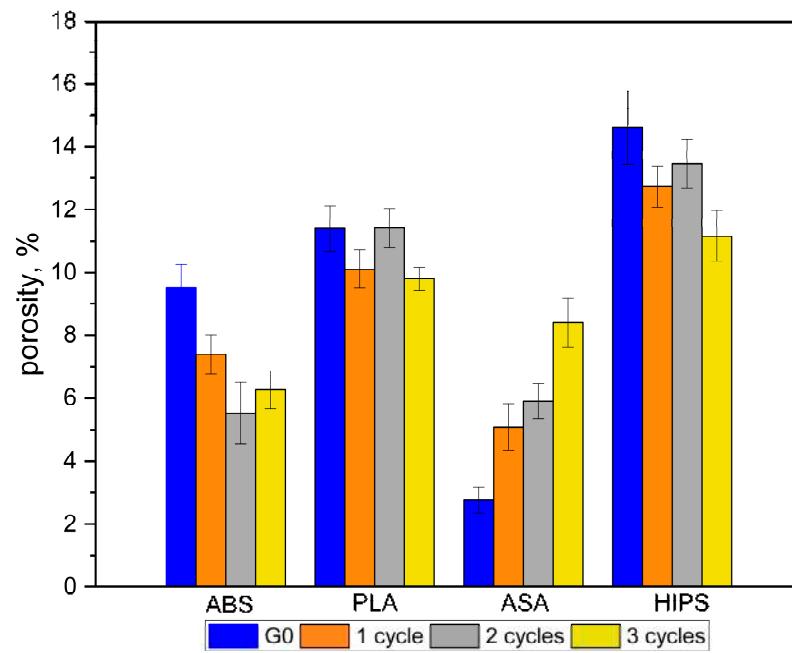


Figure 6. Changes in porosity values for materials after successive thermal shock cycles.



Figure 7. Changes in mass of sample after successive cycles.

Table 8. Tukey test results.

ABS					ASA				
group	G0	1C	2C	3C	group	G0	1C	2C	3C
G0	-	S	S	S	G0	-	NS	S	S
1C	-	-	S	NS	1C	-	-	NS	S
2C	-	-	-	NS	2C	-	-	-	S
HIPS					PLA				
group	G0	1C	2C	3C	group	G0	1C	2C	3C
G0	-	S	NS	S	G0	-	S	NS	S
1C	-	-	NS	S	1C	-	-	S	NS
2C	-	-	-	S	2C	-	-	-	S

S—significant; NS—nonsignificant.

The results of the statistical analyses indicate significant statistical differences for ABS and HIPS (bolded type in Table 8). For ABS and PLA, the trends seen in Figure 6 could not be statistically confirmed at the accepted significance level of $p = 0.05$. Quantitatively evaluating the porosity changes in individual materials, significant differences can be observed, especially for ABS and ASA.

Taking the porosity values in the G0 group for ABS and ASA as a reference, the maximum changes in porosity values are -41.3% for ABS (G0 vs. 2C) and $+311.43\%$ for ASA (G0 vs. 3C). For HIPS and PLA, the changes in porosity are less than $\pm 30\%$ compared to the baseline value for the G0 group. It should be pointed out that the noted trends of increase or decrease in porosity were not fully confirmed by the results of statistical tests. Figure 8 shows the distribution of pores in a piece of a sample (dimensions: $4 \times 10 \times 10$ mm) made of HIPS with a porosity of 14.83% (Figure 8a) and of a sample made of ASA with a porosity value of 2.71% (Figure 8b). Detailed analyses of the amount and nature of porosity changes require the examination of a larger number of samples, which is beyond the scope of this work. Due to the complexity of the problem, this will be addressed in a subsequent article.

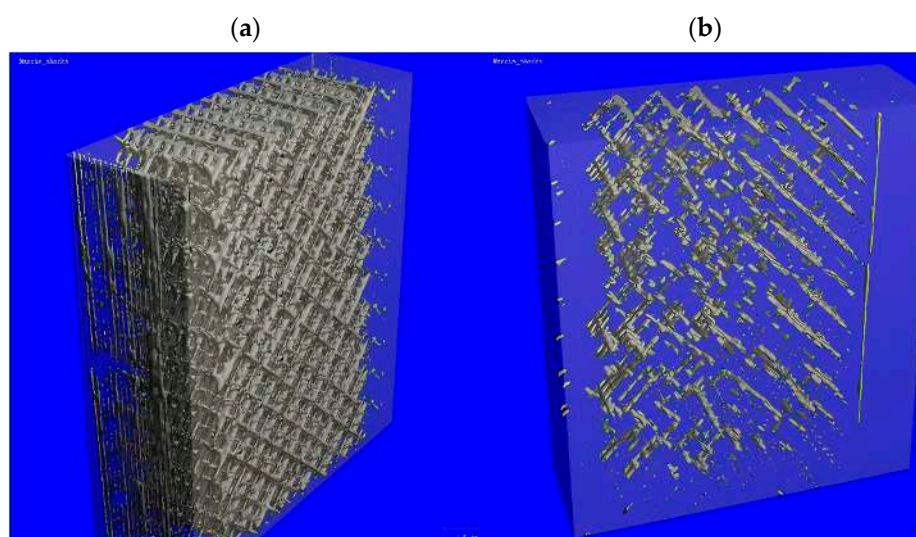


Figure 8. Changes in porosity values for exemplary samples: (a) HIPS; (b) ASA.

4. Discussion

For specimens subjected to shock exposure from made of ABS material, the position of the fatigue curves (Figure 2) shows that there is no significant effect on fatigue life for the first two cycles, while for the third cycle, an increase in life is apparent in the stress range above 16 MPa. For values below 50% of the ultimate tensile strength, the durability of the material specimens is lower compared to the reference. In the case of ASA (Figure 3), the results of cyclic tensile fatigue tests showed a clear reduction in fatigue life for the material subjected to the first shock cycle. Subsequent cycles did not cause any further decrease in fatigue life. Samples made of PLA material (Figure 4) for the first and third cycles showed an increase in durability compared to the reference group at a stress level of 20.3 MPa. In addition, specimens subjected to two shock cycles showed an increase in durability over the entire load range tested, with the increase being greater the higher the stress value σ_a . HIPS (Figure 5) proved to be the most sensitive to the effect of thermal cycling. After one shock cycle, there was a decrease in the fatigue strength of the samples by more than 30%. For this reason, performing the test at 90, 80, and 70% was not possible. Testing under cyclic loading was only possible at σ_a values lower than 60% of σ_{uts} values.

In the next stages of research, we intend to carry out analyses regarding the nature of changes in energy absorption, to assess the nature and size of changes in dissipation energy during cyclic tests [26–29], to evaluate chemical and microstructural changes associated with shock cycle characteristics, and to build fatigue life models sensitive to both loading

histories and environmental effects. Recently, Vidinha et al. [30,31] developed an energy-based approach to derive the S-N curves for fiber-reinforced composite materials subjected to both fatigue loading and long-term immersion in seawater. This promising approach only requires a reference S-N curve obtained in the absence of environmental degradation and a numerical model that simulates the degradation caused by the environmental media. This model has been successfully tested for immersion times for up to 910 days.

The microCT results have no clear interpretation. They showed for both the ABS and HIPS materials that porosity decreased after the application of thermal shocks. For ASA, the porosity increased. However, these trends were not confirmed by the results of statistical analyses. The changes in porosity may have been due to changes in the external dimensions of the samples. During visual inspection, it was found that the samples did not undergo any visible shape deformation after thermal shocks. However, a detailed quantitative analysis of dimensional changes was not performed. For these reasons, changes in porosity require a separate analysis, for which a larger number of specimens need to be examined. Many additional tests need to be performed using techniques used in the study of other porous materials such as foams, ceramics, or trabecular bone [32–37].

5. Conclusions

The present paper studied the effect of thermal shocks on the low-cycle fatigue behavior of four polymeric materials (ABS, ASA, HIPS, and PLA). Porosity levels associated with the different materials and the number of thermal shock cycles applied to the materials were evaluated via microtomography. The results indicate for the ABS material, the effect of thermal cycling does not affect its fatigue life. For ASA and HIPS materials, a reduction in fatigue life is noticeable. For this reason, based on the results obtained, it is not possible to confirm its usefulness for operation in conditions involving temperature changes and high humidity. In the case of the PLA material, it can be assumed that the changes in fatigue life under the influence of increased humidity and temperature variations are random. Based on the tests carried out in this investigation, it was not possible to unambiguously indicate the trend of changes in durability. Therefore, we believe that for this material, it is not necessary to carry out additional tests to assess whether the nature of the changes occurring would result in an improvement or decrease in durability. Thus, based on the results of our tests, we can conclude that ABS is the most suitable material for parts that will work in an environment with increased humidity and temperature changes. Regarding the wide range of trends observed for the different materials, it is believed that these changes are the result of a triangular relationship between porosity, water absorption, and fatigue loading. An assessment of the chemical alterations and the damage accumulation micromechanisms can help to better understand the specificities of each material. This assessment will be addressed in a follow-up study.

Author Contributions: Conceptualization, M.G. and A.M.; methodology, M.G., A.M., and K.L.; software, M.G.; validation, M.G. and A.M.; formal analysis, M.G. and A.M.; investigation, M.G., A.M. and K.L.; resources, M.G.; data curation, M.G.; writing—original draft preparation, M.G., A.M., K.L., K.S., and E.S.; writing—review and editing, A.M., K.S., and R.B.; visualization, M.G.; supervision, A.M., E.S., and R.B.; project administration, M.G.; funding acquisition, M.G. and E.S. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Shock data are contained within the article. The Micro CT data supporting this study's findings are available from the corresponding authors on request. The Micro CT data are not publicly available because we have not prepared a data package and they will be used in the next article. They will then be published as a larger data package.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

1. Pataky, K.; Brugger, J. Rapid Prototyping Techniques for the Fabrication of Biosensors. *Rapid Prototyp. Biomater. Princ. Appl.* **2014**, *75–96*. [CrossRef]
2. Onuh, S.O.; Yusuf, Y.Y. Rapid Prototyping Technology: Applications and Benefits for Rapid Product Development. *J. Intell. Manuf.* **1999**, *10*, 301–311. [CrossRef]
3. Lakkala, P.; Munnangi, S.R.; Bandari, S.; Repka, M. Additive Manufacturing Technologies with Emphasis on Stereolithography 3D Printing in Pharmaceutical and Medical Applications: A Review. *Int. J. Pharm. X* **2023**, *5*, 100159. [CrossRef] [PubMed]
4. Ansari, A.A.; Kamil, M. Effect of Print Speed and Extrusion Temperature on Properties of 3D Printed PLA Using Fused Deposition Modeling Process. *Mater. Today Proc.* **2021**, *45*, 5462–5468. [CrossRef]
5. Zárbybnická, L.; Machotová, J.; Pagáč, M.; Rychlý, J.; Vykydalová, A. The Effect of Filling Density on Flammability and Mechanical Properties of 3D-Printed Carbon Fiber-Reinforced Nylon. *Polym. Test.* **2023**, *120*, 107944. [CrossRef]
6. Ahn, S.; Montero, M.; Odell, D.; Roundy, S.; Wright, P.K. Anisotropic Material Properties of Fused Deposition Modeling ABS. *Rapid Prototyp. J.* **2002**, *8*, 248–257. [CrossRef]
7. He, F.; Khan, M. Effects of Printing Parameters on the Fatigue Behaviour of 3D-Printed ABS under Dynamic Thermo-Mechanical Loads. *Polymers* **2021**, *13*, 2362. [CrossRef]
8. Safai, L.; Cuellar, J.S.; Smit, G.; Zadpoor, A.A. A Review of the Fatigue Behavior of 3D Printed Polymers. *Addit. Manuf.* **2019**, *28*, 87–97. [CrossRef]
9. Głowacki, M.; Mazurkiewicz, A.; Słomion, M.; Skórczewska, K. Resistance of 3D-Printed Components, Test Specimens and Products to Work under Environmental Conditions—Review. *Materials* **2022**, *15*, 6162. [CrossRef]
10. Kristiawan, R.B.; Imaduddin, F.; Ariawan, D.; Ubaidillah; Arifin, Z. A Review on the Fused Deposition Modeling (FDM) 3D Printing: Filament Processing, Materials, and Printing Parameters. *Open Eng.* **2021**, *11*, 639–649. [CrossRef]
11. Sionkowski, T.; Halecki, W.; Chmielowski, K. Advancing Urban Wastewater Management: Optimizing Sewer Performance through Innovative Material Selection for the Armlet with a Wet Circuit Measurement System. *Appl. Sci.* **2023**, *13*, 10892. [CrossRef]
12. Tyler, B.; Gullotti, D.; Mangraviti, A.; Utsuki, T.; Brem, H. Polylactic Acid (PLA) Controlled Delivery Carriers for Biomedical Applications. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2016**, *107*, 163–175. [CrossRef] [PubMed]
13. Gu, J.; Wensing, M.; Uhde, E.; Salthammer, T. Characterization of Particulate and Gaseous Pollutants Emitted during Operation of a Desktop 3D Printer. *Environ. Int.* **2019**, *123*, 476–485. [CrossRef] [PubMed]
14. Głowacki, M.; Skórczewska, K.; Lewandowski, K.; Szewczykowski, P.; Mazurkiewicz, A. Effect of Shock-Variable Environmental Temperature and Humidity Conditions on 3D-Printed Polymers for Tensile Properties. *Polymers* **2024**, *16*, 1. [CrossRef] [PubMed]
15. Fotopoulou, K.N.; Karapanagioti, H.K. Degradation of Various Plastics in the Environment. In *Hazardous Chemicals Associated with Plastics in the Marine Environment*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2017.
16. Upadhyay, R.K.; Mishra, A.K.; Kumar, A. Mechanical Degradation of 3D Printed PLA in Simulated Marine Environment. *Surf. Interfaces* **2020**, *21*, 100778. [CrossRef]
17. Khosravani, M.R.; Zolfagharian, A.; Jennings, M.; Reinicke, T. Structural Performance of 3D-Printed Composites under Various Loads and Environmental Conditions. *Polym. Test.* **2020**, *91*, 106770. [CrossRef]
18. Pérez, J.M.; Vilas, J.L.; Laza, J.M.; Arnáiz, S.; Mijangos, F.; Bilbao, E.; Rodríguez, M.; León, L.M. Effect of Reprocessing and Accelerated Ageing on Thermal and Mechanical Polycarbonate Properties. *J. Mater. Process Technol.* **2010**, *210*, 727–733. [CrossRef]
19. Saenz, F.; Otarola, C.; Valladares, K.; Rojas, J. Influence of 3D Printing Settings on Mechanical Properties of ABS at Room Temperature and 77 K. *Addit. Manuf.* **2021**, *39*, 101841. [CrossRef]
20. Niu, F.; Jiang, H.; Su, W.; Jiang, W.; He, J. Performance Degradation of Polymer Material under Freeze-Thaw Cycles: A Case Study of Extruded Polystyrene Board. *Polym. Test.* **2021**, *96*, 107067. [CrossRef]
21. Gawel, A.; Kuciel, S.; Liber-Kneć, A.; Mierzwiński, D. Examination of Low-Cyclic Fatigue Tests and Poisson's Ratio Depending on the Different Infill Density of Polylactide (PLA) Produced by the Fused Deposition Modeling Method. *Polymers* **2023**, *15*, 1651. [CrossRef]
22. Müller, M.; Šleger, V.; Kolář, V.; Hromasová, M.; Piš, D.; Mishra, R.K. Low-Cycle Fatigue Behavior of 3D-Printed PLA Reinforced with Natural Filler. *Polymers* **2022**, *14*, 1301. [CrossRef] [PubMed]
23. Głowacki, M.; Mazurkiewicz, A.; Skórczewska, K.; Martínez Valle, J.M.; Smyk, E. Change in the Low-Cycle Performance on the 3D-Printed Materials ABS, ASA, HIPS, and PLA Exposed to Mineral Oil. *Polymers* **2024**, *16*, 1120. [CrossRef] [PubMed]
24. Spectrumfilaments. Manufacturer of 3D Printing Filament. Available online: <https://spectrumfilaments.com/> (accessed on 1 June 2024).
25. *EN ISO 527-1:2012*; Plastics—Determination of Mechanical Properties in Static Tension—General Principles. Polish Standards Institution: Warszawa, Poland, 2012.
26. Tsouknidas, A.; Pantazopoulos, M.; Katsoulis, I. Impact absorption capacity of 3D-printed components fabricated by fused deposition modelling. *Mater. Des.* **2016**, *102*, 41–44. [CrossRef]
27. Kwon, Y.; Seo, S.; Lee, J.; Berezvai, S. 3D-printed polymer foams maintain stiffness and energy dissipation under repeated loading. *Compos. Commun.* **2023**, *37*, 101453. [CrossRef]
28. Topoliński, T.; Cichański, A.; Mazurkiewicz, A.; Nowicki, K. Fatigue Energy Dissipation in Trabecular Bone Samples with Step-wise-Increasing Amplitude Loading. *Mater. Test.* **2011**, *53*, 344–350. [CrossRef]

29. Yazdani Sarvestani, H.; Akbarzadeh, A.H.; Niknam, H.; Hermenean, K. 3D printed architected polymeric sandwich panels: Energy absorption and structural performance. *Compos. Struct.* **2018**, *200*, 886–909. [[CrossRef](#)]
30. Vidinha, H.; Branco, R.; Amaro, A.M.; Neto, M.A.; Reis, P.N.B.; Costa, J.D.M. Monotonic and fatigue behaviour of notched glass fibre-reinforced polymer laminates immersed in seawater. *Theor. Appl. Fract. Mech.* **2023**, *126*, 103977. [[CrossRef](#)]
31. Vidinha, H.; Durães, L.; Neto, M.A.; Amaro, A.M.; Branco, R. Understanding seawater-induced fatigue changes in glass/epoxy laminates: A SEM, EDS, and FTIR study. *Polym. Degrad. Stab.* **2024**, *224*, 110752. [[CrossRef](#)]
32. Cichanski, A.; Mazurkiewicz, A.; Nowicki, K.; Topolinski, T. Investigation of statistical relationships between quantities describing bone architecture, its fractal dimensions and mechanical properties. *Acta Bio-Eng. Biomech.* **2010**, *12*, 69–77.
33. Topoliński, T.; Cichański, A.; Mazurkiewicz, A.; Nowicki, K. The Relationship between Trabecular Bone Structure Modeling Methods and the Elastic Modulus as Calculated by FEM. *Sci. World J.* **2012**, *2012*, 827196. [[CrossRef](#)]
34. De Carolis, S.; Putignano, C.; Soria, L.; Carbone, G. Effect of porosity and pore size distribution on elastic modulus of foams. *Int. J. Mech. Sci.* **2024**, *261*, 108661. [[CrossRef](#)]
35. Seuba, J.; Maire, E.; Adrien, J.; Meille, S.; Deville, S. Mechanical properties of unidirectional, porous polymer/ceramic composites for biomedical applications. *Open Ceram.* **2021**, *8*, 100195. [[CrossRef](#)]
36. Mazurkiewicz, A.; Topoliński, T. Relationships between structure, density and strength of human trabecular bone. *Acta Bioeng. Biomech.* **2009**, *11*, 55–61. [[PubMed](#)]
37. Wang, X.; Zhao, L.; Ying Hsi Fuh, J.; Pueh Lee, H. Effect of Porosity on Mechanical Properties of 3D Printed Polymers: Experiments and Micromechanical Modeling Based on X-ray Computed Tomography Analysis. *Polymers* **2019**, *11*, 1154. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

Publikacja [P4]

Evaluation of the Effect of Mineral Oil Exposure on Changes in the Structure and Mechanical Properties of Polymer Parts Produced by Additive Manufacturing Techniques

Article

Evaluation of the Effect of Mineral Oil Exposure on Changes in the Structure and Mechanical Properties of Polymer Parts Produced by Additive Manufacturing Techniques

Marcin Głowacki ^{1,*}, Katarzyna Skórczewska ^{2,*}, Krzysztof Lewandowski ², Adam Mazurkiewicz ¹ and Piotr Szewczykowski ¹

¹ Faculty of Mechanical Engineering, Bydgoszcz University of Science and Technology, Kaliskiego 7 Street, 85-796 Bydgoszcz, Poland; adam.mazurkiewicz@pbs.edu.pl (A.M.); piotr.szewczykowski@pbs.edu.pl (P.S.)

² Faculty of Chemical Technology and Engineering, Bydgoszcz University of Science and Technology, Seminaryjna 3 Street, 85-326 Bydgoszcz, Poland; krzysztof.lewandowski@pbs.edu.pl

* Correspondence: marcin.glowacki@pbs.edu.pl (M.G.); katarzyna.skorczevska@pbs.edu.pl (K.S.)

Abstract: The paper describes the type of changes in the structure and mechanical properties of 3D printed shapes under the influence of mineral oil. The effects of a room (23 °C) and elevated temperature (70 °C) on 3D prints manufactured by the FDM method and stored in oil for 15, 30, and 60 days on the change of properties and structure were investigated. The samples were produced from ABS (poly(acrylonitrile-co-butadiene-co-styrene)), ASA (poly(acrylonitrile-co-styrene-co-acrylate)), PLA (poly(lactic acid)), and HIPS (high-impact polystyrene). Tests related to the strength of the materials, such as the static tensile test and Charpy impact test, were carried out. The structure was evaluated using a scanning electron microscope, and changes in chemical structure were determined by conducting FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) and TGA (thermogravimetric analysis) tests. The analysis of the results provided important information about the impact of mineral oil on specific materials. This is critical for designing and manufacturing components that can withstand mineral oil exposure in real-world environments. The materials underwent varying changes. Strength increased for PLA by about 28%, remained unchanged for ABS and HIPS during exposure for 30 days, and decreased for ASA with extended exposure up to 14%.

Keywords: 3D printing; FDM method; mineral oil; high temperature; environmental resistance; PLA; ABS; HIPS; ASA



Citation: Głowacki, M.; Skórczewska, K.; Lewandowski, K.; Mazurkiewicz, A.; Szewczykowski, P. Evaluation of the Effect of Mineral Oil Exposure on Changes in the Structure and Mechanical Properties of Polymer Parts Produced by Additive Manufacturing Techniques. *Materials* **2024**, *17*, 3680. <https://doi.org/10.3390/ma17153680>

Academic Editor: Andrea Sorrentino

Received: 25 June 2024

Revised: 21 July 2024

Accepted: 23 July 2024

Published: 25 July 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Three-dimensional printing is a relatively new technology for the manufacturing industry. Its use has several advantages related to material variety and the possibility of rapid prototyping and manufacturing [1,2]. Fused Deposition Modeling (FDM) printing technology is the most commonly used method for manufacturing objects [3]. Applications of FDM technology can be found in aerospace-related industries and the medical industry [4]. The effect of the widespread use of additive printing technology is that the products manufactured by this method appear in almost every field of technology. Researchers are not only studying the available materials on the market but also creating modifications to the base materials—for example, modifications of PLA with amorphous polyhydroxyalkanoates (APHAs) derived from food waste [5]. Therefore, it is necessary to have a thorough understanding of the phenomena occurring in the degradation of printed components used not in the laboratory, but in real conditions. A better understanding of the phenomena occurring during the life of a product will help improve the design process and the selection of appropriate materials for specific applications. There is little information on the effects of varying environmental factors on 3D prints, which significantly differ in behavior from

parts manufactured using conventional processing methods. Therefore, gaining information on the effect of MO as a widely existing factor in the industrial environment on the properties of 3D prints is an important contribution to this area of knowledge.

The materials used in the experiment, such as ABS (poly(acrylonitrile-co-butadiene-co-styrene) and HIPS (high-impact polystyrene), have an amorphous structure, making them strong and durable. They may, as a result of prolonged exposure to MO, tend to interact with and absorb oil [6]. ASA (poly(acrylonitrile-co-styrene-co-acrylate), a material with a modified structure similar to ABS, is a weather and UV-resistant material. Despite its high strength, it can lose its durability and resistance. On the other hand, PLA (poly(lactic acid)), as a biodegradable material obtained from lactic acid with a chain structure, can soften or swell in contact with MO, leading to reduced mechanical strength and changes in geometric dimensions [7,8]. Components made from these materials are used in many fields, ranging from prototyping to the production of final details such as gears and various types of covers and housings. They should perform their intended functions and maintain quality in a variety of environments, but a thorough understanding is necessary of how various external factors present in their working environment affect their strength.

According to descriptions in the literature, liquids such as salt and sugar solution [9,10], salty seawater [11,12], saliva [13], and gasoline [14], or temperature along with moisture, termed hydrothermal aging [15–17], affects the properties of shapes obtained by a 3D printing method. The effects of prolonged immersion in water for as long as 248 days [18] and exposure to a solvent such as acetone [19] were also studied. A publication [6] also evaluated the effect of MO on PLA and PETG materials and their carbon fiber composites. The authors examined the effect of oil on materials with a sample fill of 30%, referring to data specified by the manufacturer for materials printed at 100%. The samples were exposed to MO for 7 days and 30 days at a constant temperature, and evaluated only for changes in tensile strength. The tests showed only an increase in Young's modulus, and the conclusion was a decrease in the durability of the materials tested.

The automotive industry and other industries extensively use mineral oil as a lubricating and cooling medium in various machines and equipment. Often, additive technology prints come into contact with MO in various industrial applications, such as sorter components, prompting an understanding of how this interaction can affect the durability and strength of these components [19]. MO is one of the factors that can alter the properties of FDM prints, as it contains a complex mixture of chemicals that can interact with polymer plastics to varying degrees depending on temperature. Oil absorption, depending on the material and filling used, can affect the microstructure of the polymer material. It can migrate into the interior of the filament bundle and weaken the bonds between the polymer chains, leading to plasticization of the polymer and thus resulting in a significant change in the mechanical properties of these materials [20].

This article shows an experiment focused on analyzing the effects of MO on four different materials often used in 3D printing technology, i.e., ABS, ASA, PLA, and HIPS. The samples were placed under controlled conditions to observe the interaction with MO. Special attention was paid to changes in mechanical, structural, and chemical parameters. Juxtaposing the results before and after exposure to oil at two different temperatures made it possible to determine the effect of the simulated environment on the properties of 3D printed samples, adding to the knowledge in this area. This research extends the existing understanding of the changes that occur in the structure due to long-term exposure to MO, lasting up to 60 days. As an additional degradation factor, a storage temperature of 70 °C in MO was used. The research also adds to the understanding of changes in mechanical properties compared to reference samples not subjected to MO.

2. Materials and Methods

2.1. Materials and Printing Procedures

The filaments used for 3D printing were Smart ABS, HIPS-X, ASA 275, and PLA Premium, which are offered in Spectrum's commercial distribution (Spectrum Company, Peçice,

Poland). All materials were polar white and had identical fiber diameters (1.75 mm) [21]. Details of the printing parameters depending on the type of material are shown in Table 1. Platinum classic mineral 15 W–40 mineral oil from Orlen S.A Płock (Poland) was used as the medium to simulate the environment in which the polymer fittings were placed. It is intended for use in automotive engines, both gasoline and diesel. According to the safety data sheet [22], this product contains in its composition, in addition to a mixture of liquid hydrocarbons of petrochemical origin, benzenesulfonic acid, methyl-mono-C20-24-branched alkyl derivatives, calcium salts (722503-68-6), calcium salts of alkyl (C18-C28) toluene sulfonic acid.

Table 1. 3D printing parameters.

Parameter Name	Smart ABS	HIPS-X	ASA 275	PLA Premium
Product Symbol	5903175658173	5903175658012	5903175653086	5903175657114
Extrusion Temperature	275 °C	250 °C	240 °C	210 °C
Platform Temperature	80 °C	80 °C	60 °C	30 °C
Density	1.05 g/cm ³	1.05 g/cm ³	1.08 g/cm ³	1.24 g/cm ³
Infill pattern	Rectilinear			
Fill angle	45°			
Infill density	100%			
Fill density at the bottom	100%			
Fill density on the wall	100%			
Layer height	0.3 mm			
Solid layers	Top 7, Bottom 4			
Print speed	30 mm/s			
Nozzle diameter	0.4 mm			
Diameter tolerance	±0.03			
Layer height	0.19 mm			
Filling density	100%			

A Zortrax M200 Plus printer (Zortrax S.A., Olsztyn, Poland) was used to print the samples. The dimensions and shape of the samples were made by standards for testing the mechanical properties of polymeric materials. The first standard PN-EN ISO 527-1 concerned the determination of mechanical properties in static tension of plastics [23], shapes of 150 × 20 × 4.

The second type of test sample was designed according to EN ISO 179-1 with dimensions of 80 × 10 × 4 without notch, which deals with Charpy impact determination [24].

2.2. Description of the Experiment Conducted

The study of the effect of the MO environment was conducted by completely immersing the shapes obtained from the 3D method at room temperature, i.e., 23 °C, and elevated temperature, i.e., 70 °C. The shapes shown were placed on metal trays with a ceramic layer so that the samples were not in contact with each other and were completely immersed in oil. Samples for testing were taken after 15, 30, and 60 days of exposure to oil. For comparative purposes, tests were also carried out on samples not exposed to MO. The samples were marked according to the scheme: ASA_15-T23 denotes a sample made of ASA exposed to oil at 15 days and 23 °C. To evaluate the structural changes, SEM observations were carried out, tensile mechanical properties were evaluated, and thermal stability changes were examined by TGA and material changes by FTIR.

2.3. Static Tensile Test

Tensile mechanical property tests were carried out on Type 1A fittings. Static tensile testing was carried out on a Zwick Roell Z010 testing machine (Zwick GmbH & Co., KG, Ulm, Germany). The tensile modulus (E_t), tensile strength (σ_m), elongation at maximum stress (ϵ_m), and strain at break (ϵ_b) were determined. The test parameters were as follows: pretension: 0.1 MPa; strain ratio in the elastic modulus determination area: 1 mm/min; strain ratio: 10 mm/min. At least 3 specimens were tested each time in each measuring system. Charpy impact tests were also carried out for standardized unnotched specimens according to [24] using a 4J hammer (Zwick GmbH & Co., KG, Ulm, Germany). At least 5 specimens in a series were tested each time.

2.4. Morphological Analysis

Evaluation of structural changes was carried out for cryogenic breakthrough samples using a Jeol JSM-6480LV scanning electron microscope (SEM) (JEOL, Tokyo, Japan). Samples were sputter-coated with a platinum layer using a vacuum sputtering machine before testing. A cross-sectional scan of the reference samples was performed, as well as after the samples had been exposed to MO for 15 and 60 days, also at elevated temperatures. The anodic potential for the SEM was 1 kV, and images were taken at an approximation not exceeding 300 \times .

2.5. Evaluation of Thermal Stability of Prints

To assess thermal stability, thermogravimetric (TGA) tests were carried out using a TG 209F3 apparatus from Netzsch Group (Selb, Germany). The measurement was carried out in the temperature range from 30 to 900 °C in a nitrogen atmosphere at a temperature rise rate of 10 °C/min. A sample (about 10 mg) was taken from the 3D printing samples. The thermal stability temperature was defined as the temperature at which a 5% loss in material weight was observed (T_5). The temperatures at which 1%, 10%, and 50% mass loss in the sample occurred were also determined (T_1 , T_{10} , T_{50}). The temperature at which the most intense decomposition occurred was determined (T_{DTG}) based on DTG curves. A description of the characteristic values is summarized in Table 2. Measurements were carried out with two repetitions for each material.

Table 2. The TGA analysis results.

Material			T_1	T_5	T_{50}	T_{onset}	T_{DTG}
Temperature (°C)	Time (days)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
Mineral oil	-	-	141.6 (0.1)	241.5 (0.1)	323.6 (0.3)	275.0 (0.2)	331.0 (0.1)
	-	0	306.2 (0.3)	329.8 (0.5)	356.2 (0.1)	341.3 (0.3)	360.2 (0.5)
PLA	23	15	214.3 (0.5)	319.2 (0.2)	355.0 (0.2)	338.3 (0.1)	360.4 (0.2)
		30	212.7 (0.1)	315.0 (0.6)	354.0 (0.3)	338.7 (0.2)	358.8 (0.1)
		60	211.2 (0.4)	310.8 (0.1)	353.0 (0.3)	339.1 (0.1)	357.3 (0.4)
	70	15	214.5 (0.2)	313.8 (0.1)	355.4 (0.3)	338.5 (0.1)	359.5 (0.2)
		30	207.4 (0.4)	301.5 (0.2)	354.2 (0.1)	344.1 (0.2)	357.4 (0.3)
		60	200.3 (0.3)	289.3 (0.1)	353.0 (0.5)	349.8 (0.3)	355.4 (0.4)
HIPS	23	-	288.9 (0.1)	380.4 (0.2)	422.9 (0.1)	408.6 (0.3)	425.7 (0.1)
		15	244.1 (0.3)	349.4 (0.1)	422.3 (0.2)	401.8 (0.3)	424.7 (0.1)
		30	239.8 (0.4)	349.4 (0.5)	422.1 (0.6)	402.4 (0.2)	425.3 (0.4)
		60	235.5 (0.2)	349.4 (0.1)	421.9 (0.3)	403.0 (0.4)	426.0 (0.2)

Table 2. Cont.

Material			T ₁	T ₅	T ₅₀	T _{onset}	T _{DTG}		
HIPS	70	15	241.5 (0.2)	333.3 (0.1)	421.8 (0.5)	400.0 (0.3)	425.2 (0.2)		
		30	224.5 (0.1)	313.5 (0.3)	421.8 (0.2)	403.2 (0.4)	425.4 (0.2)		
		60	207.5 (0.4)	293.8 (0.2)	421.9 (0.4)	406.5 (0.3)	425.6 (0.1)		
ASA	-	0	270.6 (0.2)	322.5 (0.3)	407.1 (0.1)	391.2 (0.4)	406.6 (0.1)		
		15	221.6 (0.1)	296.9 (0.5)	406.9 (0.2)	382.4 (0.4)	405.0 (0)		
		30	221.6 (0.3)	291.9 (0.3)	405.9 (0.2)	386.2 (0.1)	405.0 (0)		
	23	60	221.6 (0.4)	287.0 (0.4)	405.0 (0.2)	390.1 (0.3)	405.0 (0)		
		15	204.7 (0.2)	277.7 (0.3)	403.3 (0.1)	380.2 (0.5)	404.8 (0.2)		
		30	213.1 (0.1)	282.3 (0.6)	404.1 (0.2)	385.1 (0.3)	404.9 (0.1)		
	70	60	221.6 (0.4)	287.0 (0.4)	405.0 (0.1)	390.1 (0.1)	405.0 (0)		
		ABS	-	0	219.8 (0.1)	344.6 (0.1)	415.2 (0.3)	387.0 (0)	412.3 (0.1)
				15	187.0 (0.3)	267.9 (0.1)	414.7 (0.2)	391.1 (0.2)	411.4 (0.1)
30	196.1 (0.2)			282.9 (0.3)	415.2 (0.1)	390.8 (0.1)	412.8 (0.2)		
23	60		205.3 (0.4)	298.0 (0.4)	415.8 (0.1)	390.6 (0.2)	414.3 (0)		
	15		212.9 (0.1)	328.4 (0.5)	416.3 (0.1)	390.0 (0.1)	414.8 (0.1)		
	30		211.0 (0.4)	328.7 (0.3)	415.0 (0.6)	390.1 (0.2)	412.2 (0.3)		
70	60		209.1 (0.3)	329.0 (0.2)	413.8 (0.4)	390.3 (0.1)	409.7 (0.1)		

2.6. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

Changes in the material were also studied by FTIR spectroscopy using Bruker's Alpha instrument and ATR (reflection) technique from Bruker (Poznań, Poland). The measurement was carried out in the range from 4400 to 200 cm⁻¹, and 32 scans with a resolution of 4 cm⁻¹ were used.

2.7. Statistics

OriginPro 2024 Pro software with statistical analysis modules implemented was used to statistically analyze the results obtained. ANOVA with a post hoc Tukey test was used to compare the significantly different for each average value. The normal distribution was confirmed using the Shapiro–Wilk test, and Levene's test confirmed the homogeneity of variance. All analyses were conducted assuming a significance level of $p = 0.05$.

3. Results

3.1. Tensile Test

The results obtained for all materials subjected to environmental conditions, i.e., oil over time and temperature, are presented and discussed in tabular form. The results will be presented separately for each material.

The ABS material showed no change in terms of decreases or increases in elastic tangential modulus— E_t (Figure 1A). The increase in tensile strength is most noticeable for the second time interval at room temperature only for a single sample— σ_m (Figure 1B). The strain at break— ϵ_b (Figure 1C) for individual samples not exposed to the additional factor of temperature showed a slight increase. The situation is different in the case of elongation at maximum stress— E_m (Figure 1D), as there is a noticeable decrease in the value with the samples exposed to MO for the longest time, which may be related to structural changes.

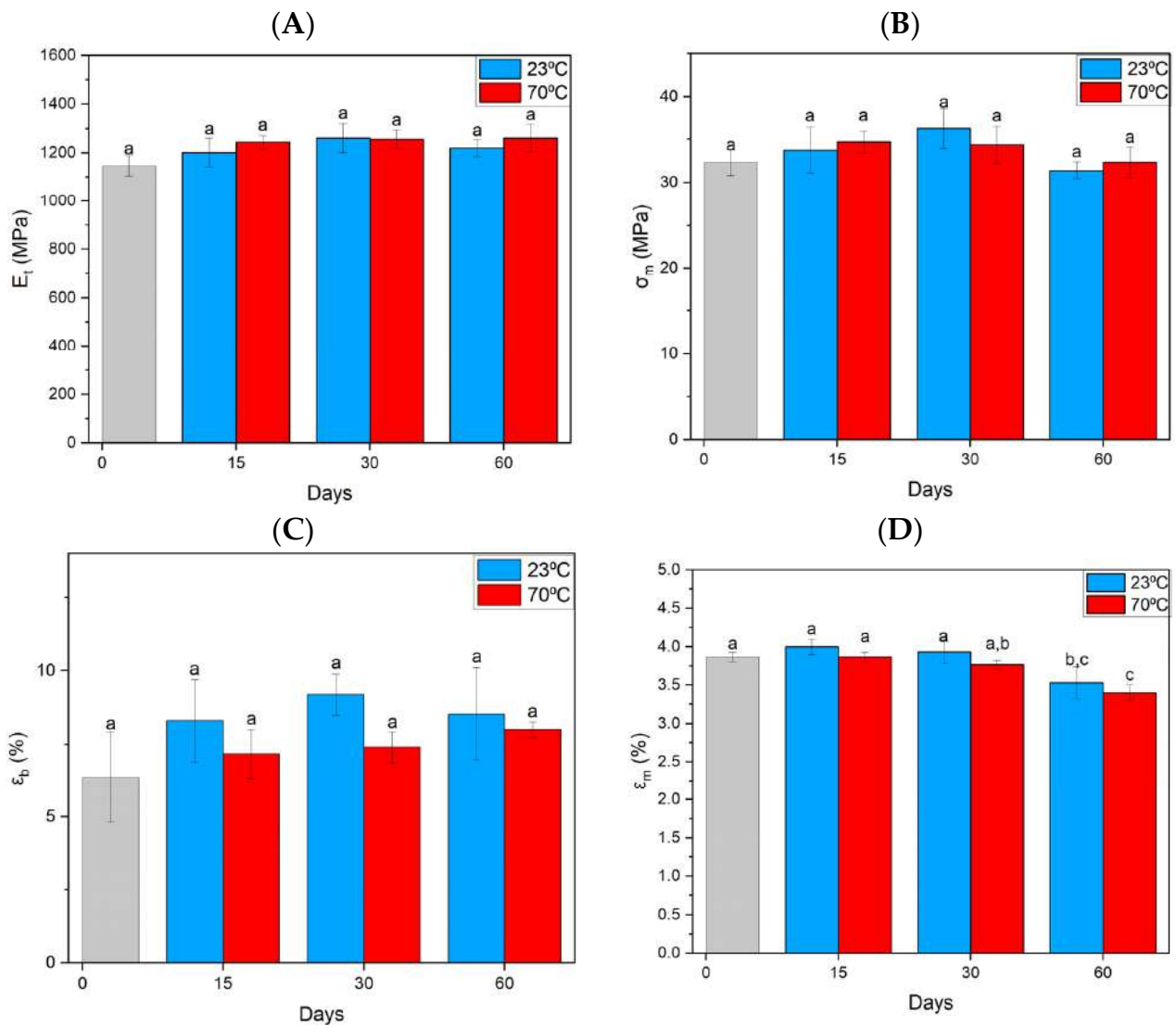


Figure 1. Summary of strength parameters for ABS material obtained from static tensile testing. (A) Elastic tangent modulus, (B) tensile strength, (C) strain at break, (D) elongation at maximum stress. Index indicates homogeneous groups within a single material. Letters (a,b,c) stand for homogeneous groups.

A tendency was found for the elastic modulus of the ASA material— E_t (Figure 2A) to decrease with the time of MO treatment. A significant change in tensile strength and strain at break does not accompany changes in elastic modulus. The observed changes in this parameter are small and within the standard deviation of the measurement. The strain at rupture— ϵ_b (Figure 2C) for specimens stored in MO is slightly higher, but only for the single specimens examined. We can observe the greatest changes for samples placed for 60 days in MO and a temperature of 23 °C, where the value of the parameter elongation at maximum stress decreases— ϵ_m (Figure 2D). For specimens exposed to elevated temperatures, a slight increase is seen after 15 and 30 days.

The specimens made of HIPS material, as a result of MO, have decreased in almost all parameters determined by static tensile testing. Most noticeable is the decrease in the strain at break— ϵ_b (Figure 3C). Significant changes in the discussed parameters were found already after 15 days of aging. Further aging did not affect further deterioration of mechanical properties. It is worth noting the more than 50-fold reduction in strain at strength.

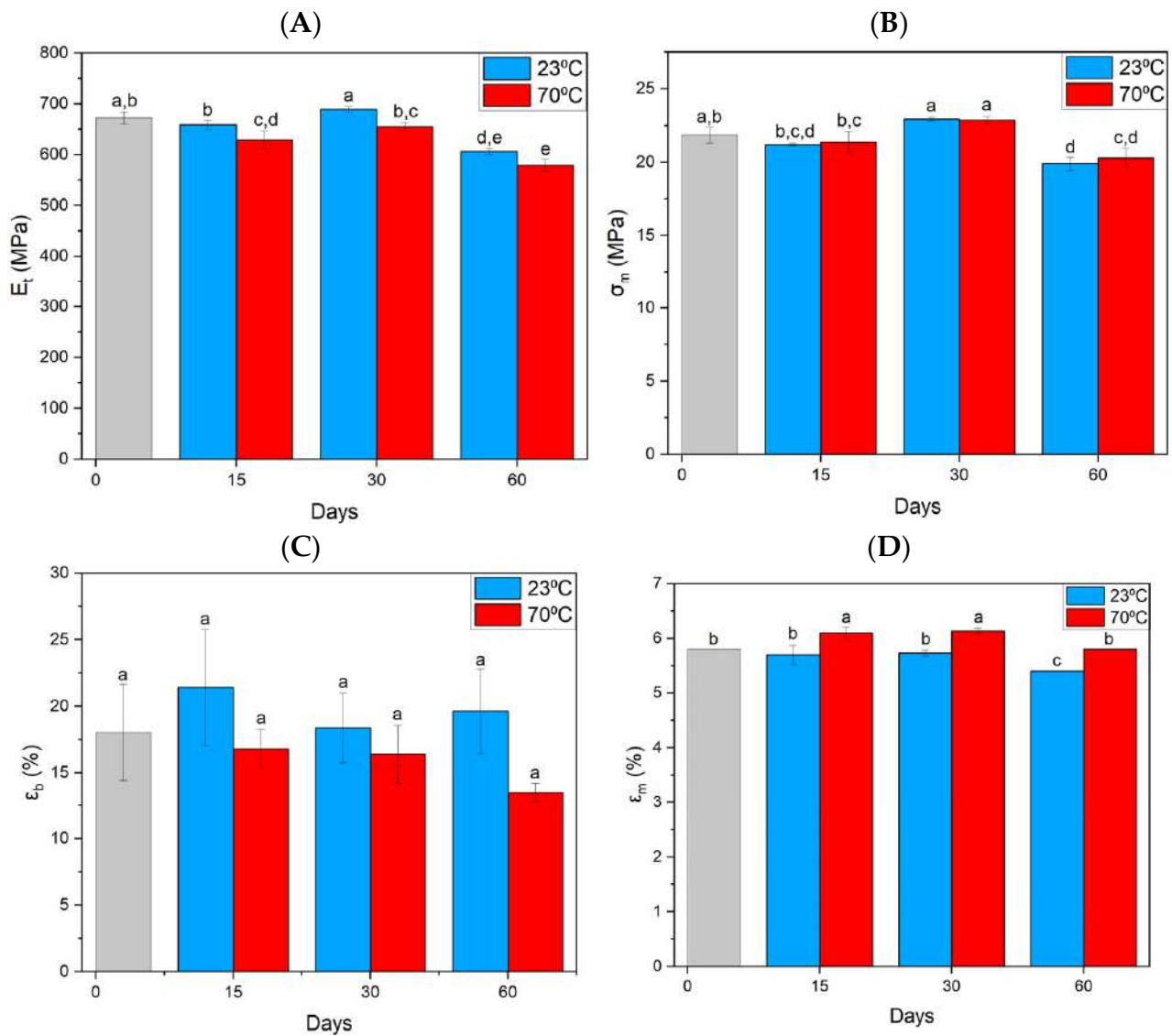


Figure 2. Summary of strength parameters for ASA material obtained from static tensile testing. (A) Elastic tangent modulus, (B) tensile strength, (C) strain at break, (D) elongation at maximum stress. Index indicates homogeneous groups within a single material. Letters (a,b,c,d,e) stand for homogeneous groups.

PLA tends to increase in stiffness ($-E_t$ Figure 4A) with aging time at both room and elevated temperatures. An increase in strength was also observed, with a decrease in this parameter after 60 days compared to 30 days, but the strength is still higher than the reference samples. Higher tensile strength is noticed more for samples stored at elevated temperatures— σ_m (Figure 4B). The observed relationships may be related to structural changes. The strain at break (Figure 4C— ϵ_b) for the samples at the temperature stored at 23 °C is at the level of the reference ones. At an elevated temperature of 70 °C, a gradual significant decrease in the value of this parameter is noticeable. It is different in the case of elongation at maximum stress— ϵ_m (Figure 4D), which, in turn, the samples after 15 and 30 days show a slight increase relative to the reference and other samples.

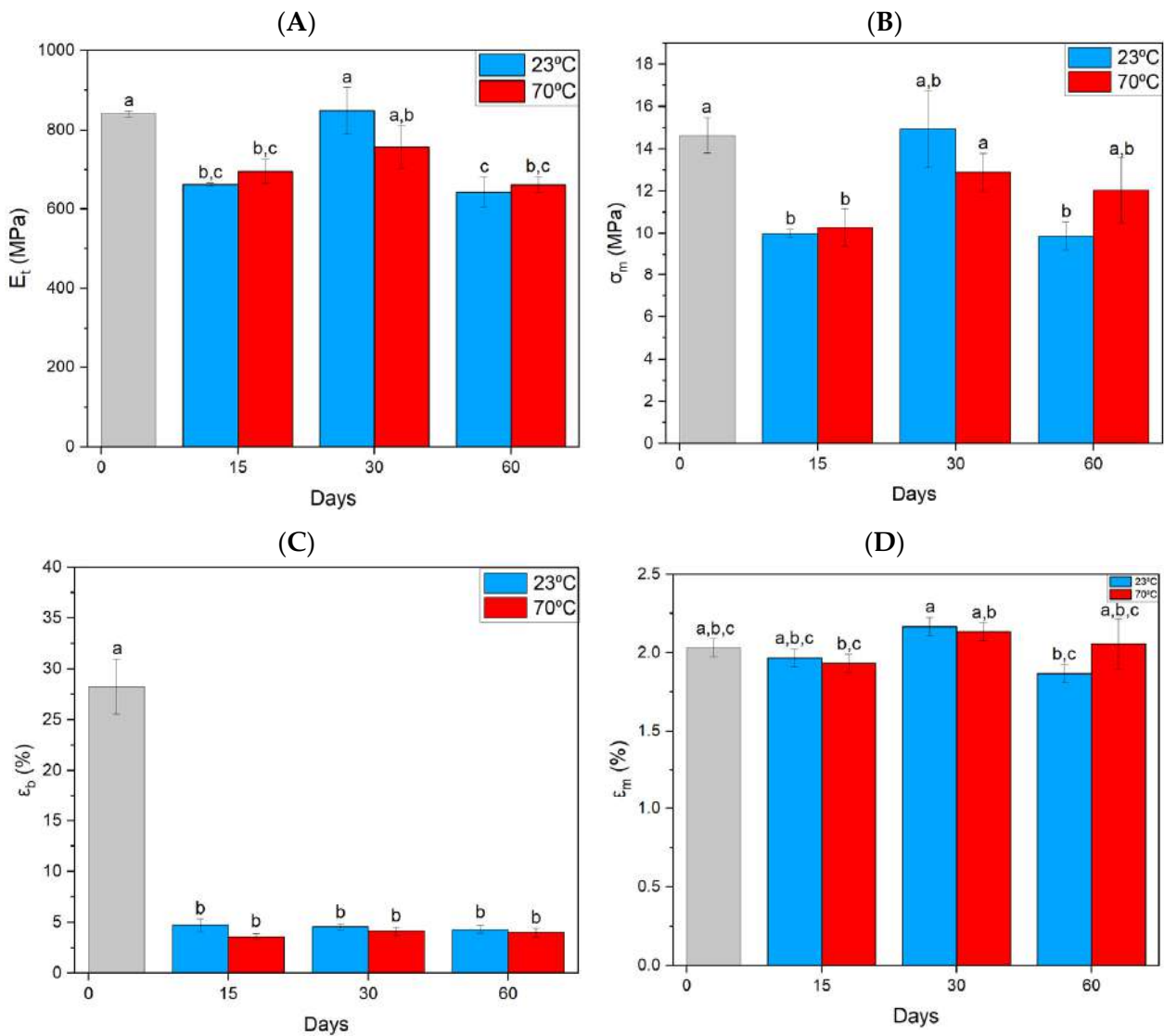


Figure 3. Summary of strength parameters for HIPS material obtained from static tensile testing. (A) Elastic tangent modulus, (B) tensile strength, (C) strain at break, (D) elongation at maximum stress. Index indicates homogeneous groups within a single material. Letters (a,b,c) stand for homogeneous groups.

3.2. Charpy Impact Test

In the case of ABS material (Figure 5A), there were no significant changes in the impact strength values relative to the reference test. The situation is different for the ASA material (Figure 5B), where there is a noticeable decrease after 30 and 60 days of holding in MO. The largest decrease occurs for samples exposed to higher temperatures for 15 days, while for samples immersed in oil at room temperature, the results are at reference levels. In the case of the HIPS (Figure 5C) material, the decrease in the impact strength value already occurs after 15 days, and for samples exposed to higher temperatures, it persists regardless of the prolonged exposure to oil. Also, we can observe a noticeable effect of temperature and oil in the case of PLA material (Figure 5D), where after 15 days at 23 °C there is a decrease in impact strength and further aging does not affect further reduction of this parameter. On the other hand, at higher temperatures, a gradual decrease in impact strength was found successively after 30 and 60 days.

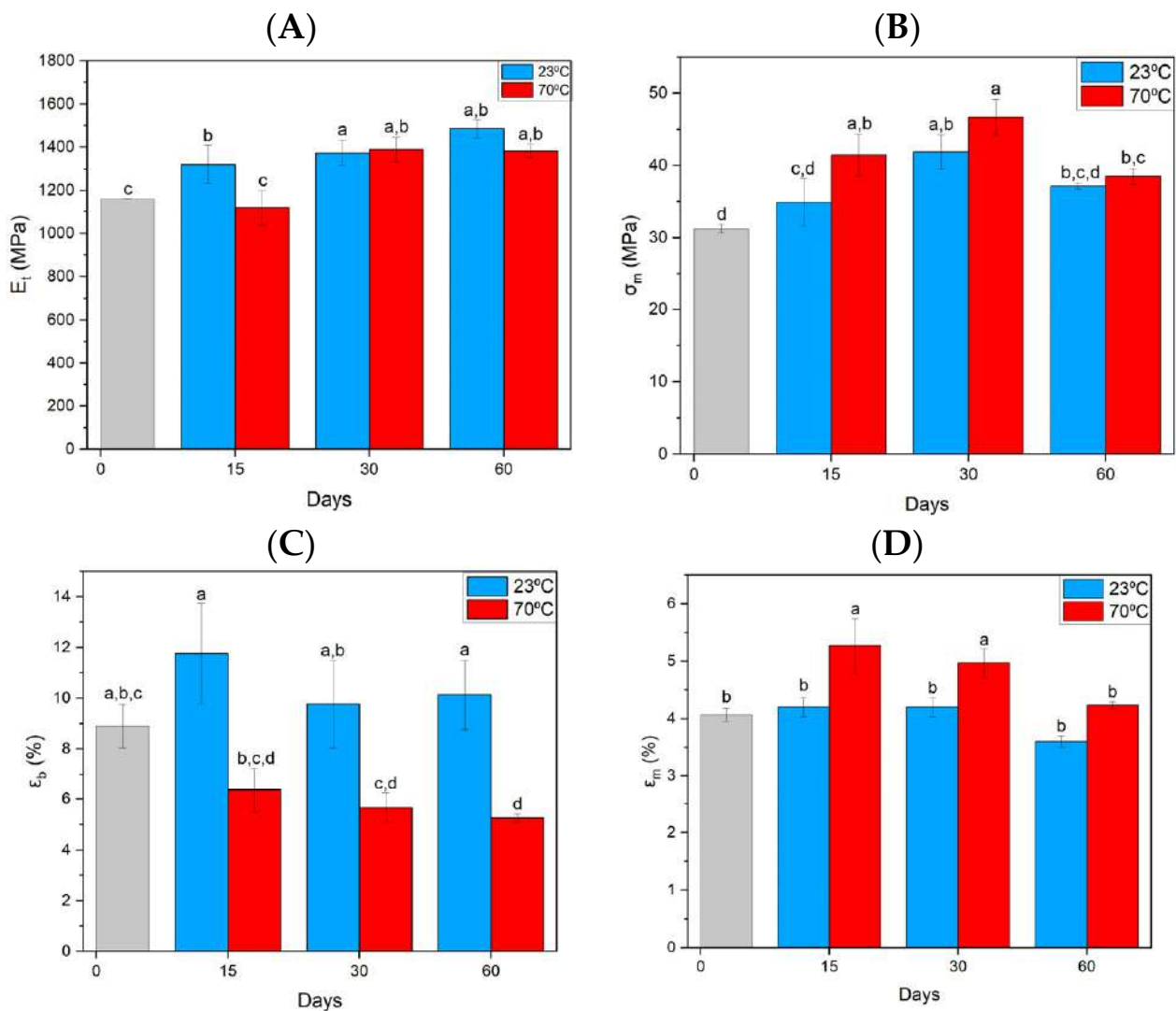


Figure 4. Summary of strength parameters for PLA material obtained from static tensile test. (A) Elastic tangent modulus, (B) tensile strength, (C) strain at break, (D) elongation at maximum stress. Index indicates homogeneous groups within a single material. Letters (a,b,c,d) stand for homogeneous groups.

3.3. Scanning Electron Microscope

The specimens were used for structural testing before mechanical tests, in which their cryogenic fracture surfaces were analyzed. The SEM images (Figures 6 and 7) show images of the fracture surfaces of the aged samples and images of the surfaces of the samples after the 15 and 60 days in temperatures of 23 °C and 70 °C; the rest of the images are included in the supplements (Figures S1–S6). The red circles in the images represent the range being discussed.

The structure of the ABS material fittings (Figure 6) changed under MO exposure. The SEM image shows the fusion of individual filament paths already after 15 days of immersion in MO at post-cooling temperatures (B) and (E), which may indicate fusion of the material. On the other hand, delamination of the material is observed after 60 days (C) and (F), which may be due to prolonged exposure to MO. The structure shows changes including the blending of individual layers, which translates into mechanical properties, where an increase in stiffness due to MO exposure is noticeable.

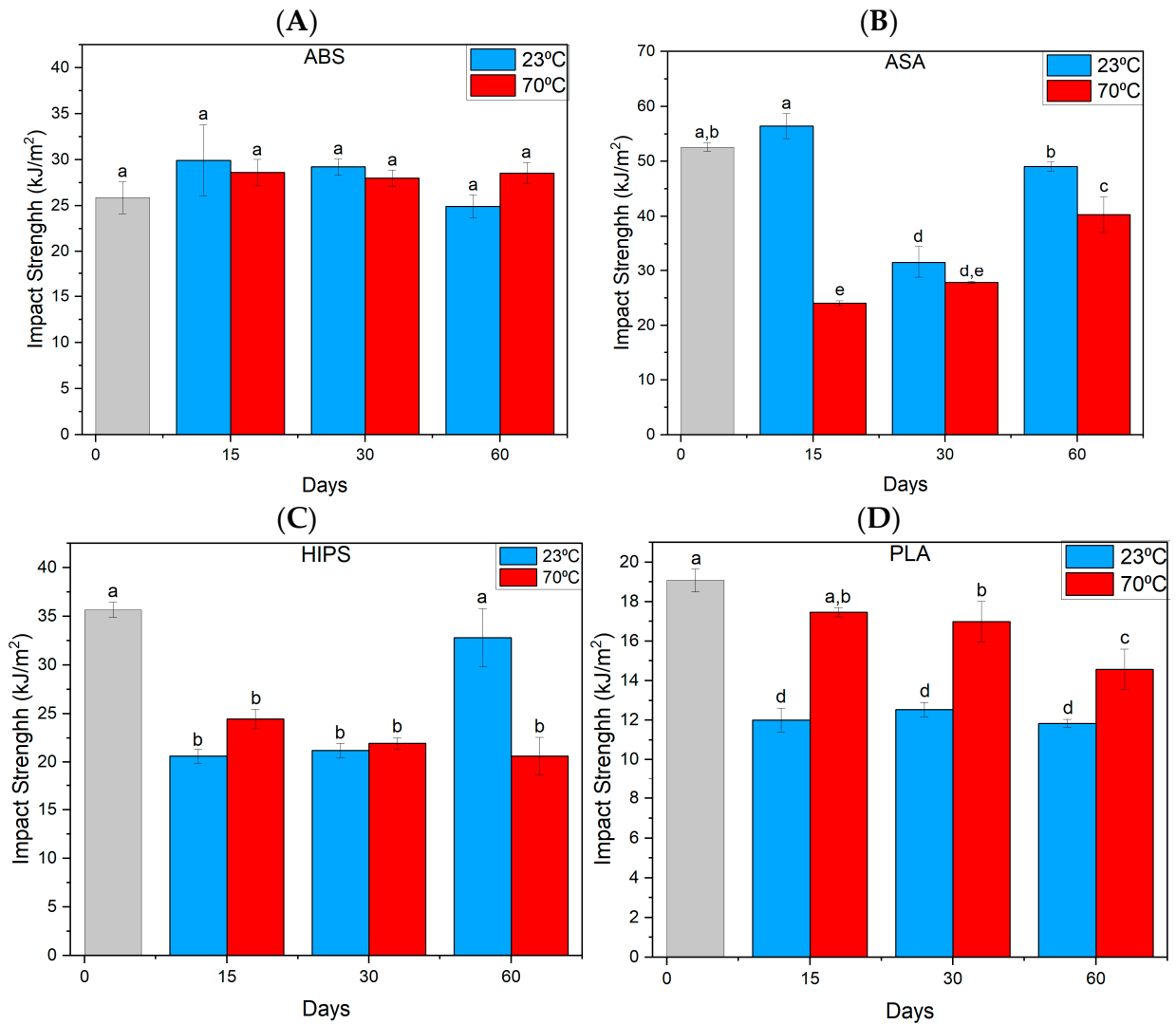


Figure 5. Summary of the Charpy impact strength test results of the samples. (A)—(ABS), (B)—(ASA), (C)—(HIPS), (D)—(PLA). Index indicates homogeneous groups within a single material. Letters (a,b,c,d,e) stand for homogeneous groups.

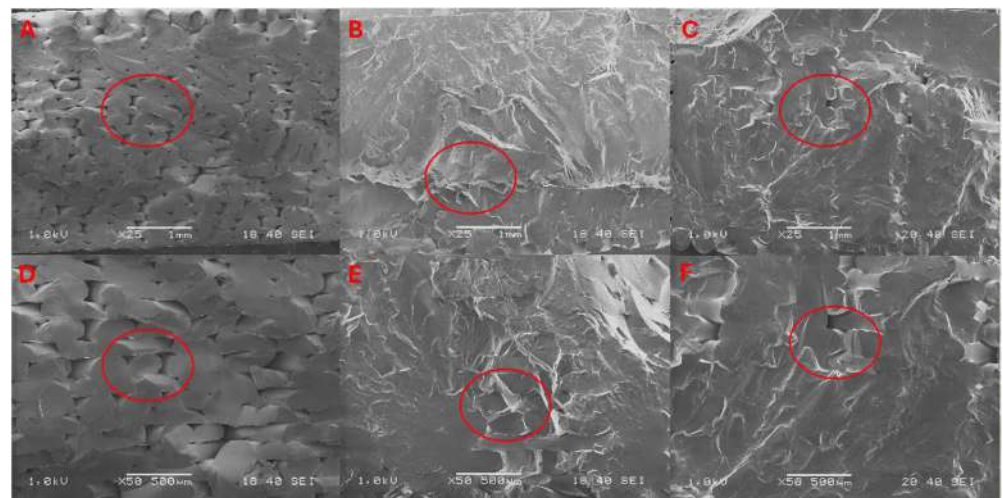


Figure 6. SEM images of the fracture surface of ABS reference samples (A,D) and images of the surface after exposure for 15 days (B,E) and 60 days (C,F) at a temperature of 23 °C.

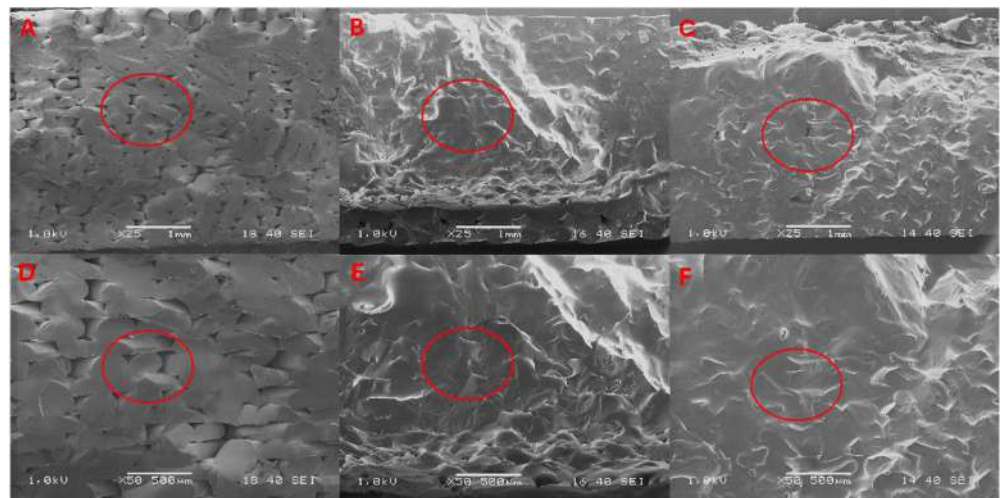


Figure 7. SEM images of the fracture surface of ABS reference samples (A,D) and images of the surface after exposure for 15 days (B,E) and 60 days (C,F) at a temperature of 70 °C.

When MO is exposed to higher temperatures, changes in the structure of the ABS material due to degradation can be seen, which resulted in the merging of individual paths with changes in their alignment (B) and (E) after just 15 days. After 60 days of exposure to MO and higher temperatures, we can see an almost complete fusion of the individual gaps between layers (C) and (F), which is the reason for the increase in tensile strength and impact strength.

When analyzing the structure of the PLA material shaper (Figure S1), the SEM image shows a reduction in the gaps between individual bundles already after 15 days of MO treatment (B) and (E); the height of the layer stacking is almost as on the reference sample. On the shapes treated with oil at 60 days, the complete disappearance of gaps between individual filament bundles is noticeable, and the melting of adjacent bundles is also visible (F). This effect may be the reason for the highest strength of these materials among the samples tested in earlier time intervals.

As in the case of MO exposure at room temperature to PLA shapes, an even greater reduction in the space between individual layers is noticeable after just 15 days (E). On the other hand, after prolonged exposure to MO at a higher temperature (Figure S2), a smoothing of the middle layer in the sample is noticeable, which negatively translated into tensile strength, but positively the temperature factor affected impact strength.

In the case of fittings made of ASA material (Figure S3), we can already see from the structure of the reference fittings that the alignment of individual layers is not preserved correctly, and the reference fittings of PLA material (Figure S2) can serve as an example. After 15 days of exposure to MO, the bonding of individual bundles of filament layers (E) is noticeable. After reaching the maximum holding time in the oil, even more bonding of individual layers is visible (F), in addition, gaps between the bundles are preserved in the middle layers, which may be related to the lack of migration to the center of the oil. The strength decreased, but there was a noticeable increase in strain at break for the samples stored the longest.

The structure of ASA samples that were stored oil at a higher temperature (Figure S4) shows more uneven bonding of the center fibers (E). The higher temperature may have caused even more visible overlapping and smoothing of adjacent layers and microcracks (F), which translated into even lower strength.

Shapes made of HIPS material (Figure S5) already show significant changes in structure related to the arrangement of the filament fibers after 15 days. There is a noticeable merging of individual layers and their smoothing (E), which is even more noticeable for samples exposed for 60 days (F). Gap behavior is visible throughout the sample, which may indicate oil migration into the inner layers of the shaper. This may have had a positive effect

on increasing the strength of the samples after 15 days, where the changes not in fiber alignment were not so great.

HIPS material samples treated with MO at a higher temperature (Figure S6) show the vertical fusion of individual layers, thus leaving room for oil migration (E). Samples kept in oil for 60 days are characterized by a significantly more visible unification of the filament fiber structure and its melting (F).

3.4. Analysis of TGA Results

Figure 8 shows TGA thermograms of ABS samples from the test materials treated in MO for 15 and 60 days at 23 °C and 70 °C and the virgin material. The TGA waveforms of polymer samples treated with MO regardless of time and temperature are similar to each other. Decomposition occurs similarly to that of the virgin material, but differences are evident in the initial stage of decomposition of the polymer materials.

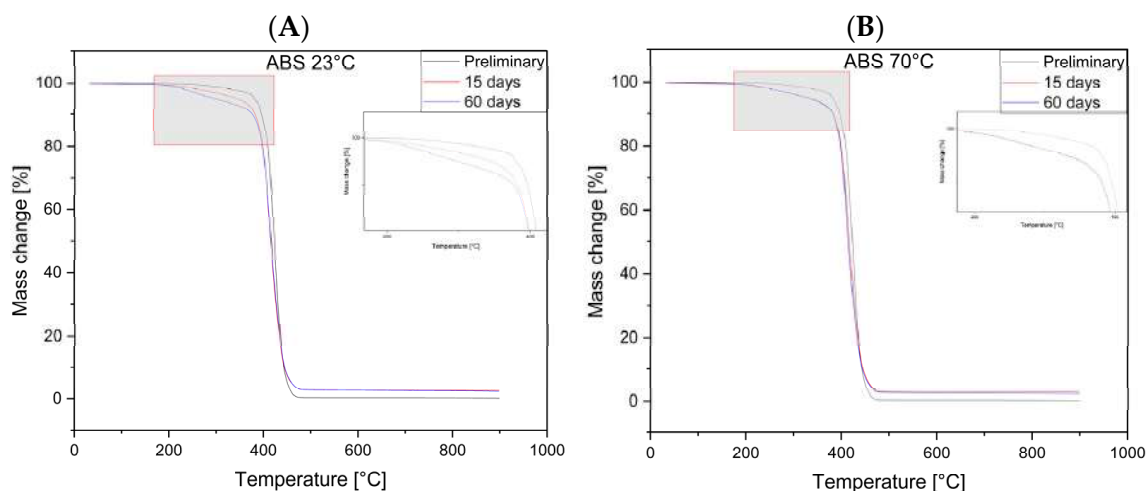


Figure 8. TGA plots of samples of ABS without treatment and after 15 and 60 days. (A)—Temperature 23 °C, (B)—Temperature 70 °C.

3.4.1. Mineral Oil

Decomposition of machine MO occurs in the range of about 230–450 °C (Figure S7), which is consistent with [25,26], and the mass loss in this range was 94%. In the range of 200–350 °C, there is both evaporation of low molecular weight hydrocarbons and oil degradation, and above 350 °C degradation of long-chain hydrocarbons [27]. An analysis of the data in Table 2 shows that this oil has lower thermal stability than the polymeric materials tested; the onset of its degradation defined as T_5 is about 241 °C.

Analysis of the data in Table 2 shows that this oil has lower thermal stability than the polymer materials tested; the onset of its decomposition defined as T_5 is about 241 °C.

3.4.2. PLA

In the case of PLA, the highest thermal stability was observed in the shapes not treated with MO. Immersion in MO reduced the thermal stability of PLA material (Figure S8), especially when the oil was operated at elevated temperatures. The sample kept in oil for 60 days at 70 °C had the lowest thermal stability temperature. From the course of TGA curves, it can be concluded that the simultaneous action of oil and elevated temperature for an extended period causes significant changes in the thermal stability of PLA shapes and thus can affect the change of other properties, especially mechanical properties. The T_5 value of PLA samples held at 23 °C decreased from about 330 °C for unmodified PLA to 310 °C for PLA held for 60 days in MO. Significantly greater differences were noted for samples exposed to oil at 70 °C; here, a reduction in the T_5 value of the sample after 60 days to 283 °C was noted. T_{50} values were similar and ranged from 356 to 353 °C.

3.4.3. HIPS

Similar behavior was also observed for samples made of HIPS. As the MO time increased, the material showed lower thermal stability (Figure S9) and the increased storage temperature caused a more pronounced decrease in the thermal stability of the material. The T_5 value decreased from 380 °C to 349 °C when the materials were stored at 23 °C and to 293 °C when the samples were stored in MO at 70 °C

3.4.4. ASA

The ASA material also showed a similar trend of reduced thermal stability (Figure S10). Larger differences in the reduction of T_5 were observed when the ASA material was exposed to oil for 30 days at elevated temperatures. On the other hand, after 60 days, the value of T_5 , regardless of temperature, coincided and was 287 °C, which may indicate that after this immersion in MO, temperature has a lower effect on degradation than oil time.

3.4.5. ABS

The observed changes in the values of the weight loss temperature of the sample in the initial stages of decomposition (T_1 and T_5) may be related to the presence of a MO layer on the structures of the filament (Figure S11). From the TGA testing of the MO sample, we determined its onset of decomposition temperature T_5 , which occurs at lower values than for the polymer materials used. Taking into account that a layer of MO remains on the surface of the samples and due to the porous nature of the structure of the samples obtained by the 3D method, this oil could penetrate the center of the sample, and the observed effects of lower values of weight loss temperature could be related to the presence of MO with lower thermal stability. However, an additional effect of increased temperature is observed (Figure S12). The lower values of T_1 and T_5 along with the increase in the time the oil acts on the sample material at elevated temperatures confirm the degrading effects of the conditions on PLA, ASA, and HIPS material in particular. The degradation effects would need to be confirmed by FTIR analysis.

In addition, MO migrating into the sample structure could penetrate between the polymer macromolecules, causing a change in their intramolecular interactions and plasticization of the material. However, these suppositions were not confirmed by mechanical tests, in which no significant changes in the elongation of the sample or reduction in the elastic modulus were observed. Therefore, it can be concluded that a layer of oil is formed on the surface in the filament fibers of the porous structure of the sample, which is consistent with a report [27] where PLA was used as a superhydrophobic polylactic aerogel capable of recovering oil spills.

Decomposition of machine-made MO occurs in the range of about 230–450 °C, which is consistent with [25,26], with a mass loss of 94%. In the range of 200–350 °C, both evaporation of low molecular weight hydrocarbons and oil degradation occur, and above 350 °C, the degradation of long-chain hydrocarbons occurs [27].

An analysis of the data in the table shows that the oil has lower thermal stability than the polymer materials tested; the onset of its degradation defined as T_5 is about 241 °C.

3.4.6. PLA

In the case of PLA, the highest thermal stability was observed in the shapes not treated with MO. Immersion in MO reduced the thermal stability of PLA material, especially when the oil was operated at elevated temperatures. The sample kept in oil for 60 days at 70 °C had the lowest thermal stability temperature (Figure S13). Based on the TGA curves, it can be concluded that the simultaneous action of oil and elevated temperature for an extended period causes significant changes in the thermal stability of the PLA shapes and thus can change other properties, especially mechanical properties.

3.4.7. HIPS

Similar behavior was also observed for samples made of HIPS (Figure S14). With increasing oil exposure time, the material exhibited lower thermal stability, and increased storage temperature resulted in a more pronounced decrease in the thermal stability of the material.

3.4.8. ASA

The ASA material also showed a similar trend (Figure S15) of decreased thermal stability. The observed changes in the values of the sample's weight loss temperature at the onset of decomposition (T_1 and T_5) may be related to the presence of a MO layer on the filament structures and its partial migration into the filament material. From the TGA testing of the engine oil sample, its onset of decomposition temperature was determined, as the value of T_1 and T_5 . These values are lower than in the case of the materials used, which occurs in the interval 96.6 and 236.6, i.e., lower than the polymer materials used. Given that a layer of MO remains on the surface of the samples, and due to the porous structure of the samples obtained by the 3D method, this oil could penetrate the center of the sample, and the observed effects of lower values of mass loss temperature could be related to the presence of MO. The lower values of T_1 and T_5 along with the increase of the immersion time and at elevated temperatures may also confirm the increased penetration of the oil into the interior of the sample. The degradation effects would need to be confirmed by FTIR analysis.

In addition, MO migrating into the structure of the sample could penetrate between the polymer macromolecules, causing a change in their intramolecular interactions and plasticizing the material. However, these suppositions were not confirmed by mechanical tests, in which no significant changes in the elongation of the sample or reduction in the elastic modulus were observed. Therefore, it can be concluded that a layer of oil is formed on the surface in the filament fibers of the porous structure of the sample, which is consistent with a report [26] where PLA was used as a superhydrophobic poly(lactic aerogel) capable of recovering oil spills.

3.5. Analysis of FTIR Results

3.5.1. Mineral Oil

The spectrum of the mineral oil used is shown in Figure S16. In the course of the spectrum, characteristic bands were observed at 2952 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} , and 2850 cm^{-1} corresponding to $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ groups, as well as a band of 1720 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 1500 cm^{-1} and 1376 cm^{-1} corresponding to $-\text{CH}_2$ and 1050 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$), 722 cm^{-1} ($-\text{CH}_2$). As a base, the MO contains a mixture of hydrocarbons of different chain lengths, which is confirmed by FTIR results indicating the presence of $-\text{CH}_2$ and $-\text{CH}_3$ groups. The presence of these bands observed for MO coincides with the bands seen for the polymers used. In addition, a residual MO layer was also observed on the filament fibers, which makes it difficult to analyze the FTIR results of the polymer materials.

MO also contains many functional additives such as corrosion inhibitors, oxidation inhibitors, detergents, viscosity modifiers, and many multifunctional additives [28,29].

Figure 9 shows selected FTIR spectra of the original sample after 60 days of oil exposure at $23\text{ }^\circ\text{C}$ and $70\text{ }^\circ\text{C}$. Regardless of the oil exposure time and temperature, the course of FTIR spectra is typical for the polymers studied.

In the case of PLA, slight changes were observed in the increase in the intensity of wavelengths 1580, 1480, and 1280, which may indicate the presence of residual MO. A decrease in the peak of 1263 cm^{-1} and an increase to 1293 cm^{-1} were observed, which suggests the degradation of ketone groups and the appearance of vinyl groups [30,31].

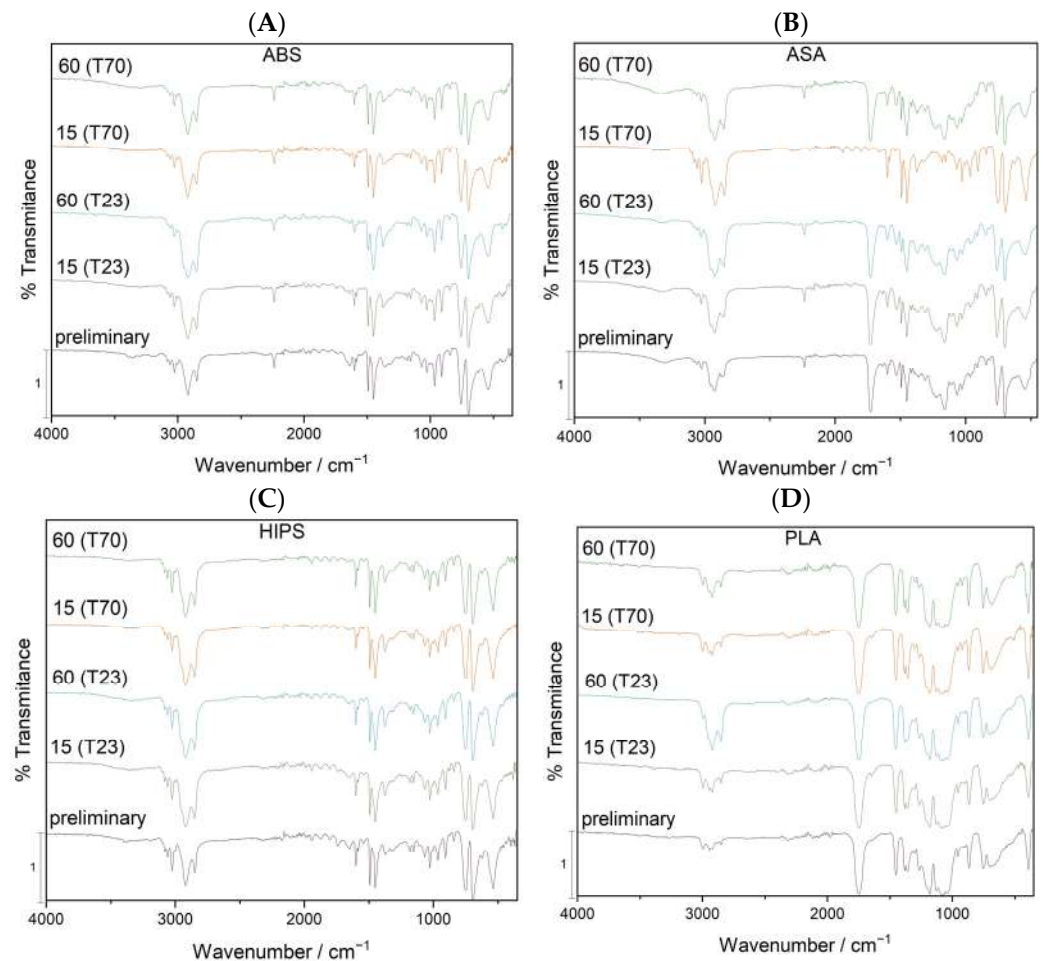


Figure 9. FTIR absorption spectra for ABS (A), ASA (B), HIPS (C), and PLA (D).

Only on the PLA 60 T70 spectrum, an increase in peak intensity was observed at a wavelength of about 922 cm^{-1} , indicating the presence of α crystals [32], which may indicate the degradation processes taking place changing the matrix structure. Also, the observed intensity changes in the range of $685\text{--}760\text{ cm}^{-1}$ can be associated with crystallinity changes that lead to other conformations of the polymer [33]. The observed changes in the course of the spectra may be due to the initiation of degradation of PLA macromolecules, especially in the extended period of oil at elevated temperature [33]. However, the observed changes are small.

3.5.2. HIPS

In the course of the FTIR spectrum for the sample after 60 days, especially at elevated temperature, slight changes were observed in the carbonyl region ($>\text{C}=\text{O}$) ($1800\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$), especially at 1730 and 1648 cm^{-1} , associated with the formation of saturated ketones, unsaturated ketones, aldehydes, and others as products of the initial degradation processes [34]. These changes were more pronounced for the sample held at elevated temperatures.

3.5.3. ASA

FTIR spectra of ASA samples subjected to long-term MO treatment show some changes in the course that may indicate structural changes in the material. The appearance of a broad peak in the $3000\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ range associated with the presence of OH groups was observed. The observed changes in the 1400 cm^{-1} to 1200 cm^{-1} range could be related to ester formation occurring during degradation [35]. The 60T70 sample as well as the

60T23 sample show structural changes associated with oil exposure, which could affect the performance properties studied.

3.5.4. ABS

The ABS spectra obtained are similar regardless of the MO time and temperature. The spectrum obtained for the 60 T70 sample shows some changes in the waveform compared to the unmodified or 60 T23. These changes caused by additional heat exposure may indicate slight structural changes in the material. Minor changes were observed from 3000 to 3700 cm^{-1} associated with -OH stretching. Nonsignificant differentials also occur in the 1200–800 cm^{-1} area associated with C-O bonds and in the 1600–1800 cm^{-1} area associated with C=O, indicating nonsignificant oxidegradation changes, especially in the case of the 60 T70 sample [35].

4. Conclusions

PLA, ABS, HIPS, and ASA are widely used in various fields of technology. Mineral oil, due to its widespread use for lubricating moving machine parts, is very common in the working environment of machines including parts made in 3D printing. After evaluating the effect of mineral oil on the properties of the materials studied, it can be stated that its presence had different effects on the materials studied.

In our opinion, ABS is the most suitable of the studied materials for working in a mineral oil environment. It is the least sensitive to the presence of oil; its mechanical properties under MO are the most stable and do not change much even at elevated temperatures. Changes in the structure of ABS were also far less significant compared to the other plastics examined. However, further research is needed to confirm the stability of the material's shape and dimensions under such operating conditions. With very complex shapes and large part dimensions, deformations can occur that prevent correct work. This needs to be verified, so further work by the authors will be carried out in this direction.

In the case of other plastics, the stability of mechanical parameters is not as good. The general trend for the other materials is a decrease in impact strength (related to the impact strength value measured in the reference group for each material). For parts made of these materials, this will result in lower impact resistance, with a consequent higher susceptibility to damage and fracture during the working of parts.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/ma17153680/s1>, Figure S1: SEM images of the fracture surface of PLA reference samples (A) and (D) and images of the surface after exposure for 15 days (B) and (E) and 60 days (C) and (F) At temperature 23 °C. Figure S2: SEM images of the fracture surface of PLA reference samples (A) and (D) and images of the surface after exposure for 15 days (B) and (E) and 60 days (C) and (F) At a temperature of 70 °C. Figure S3: SEM images of the fracture surface of ASA reference samples (A) and (D) and images of the surface after exposure for 15 days (B) and (E) and 60 days (C) and (F) In temperatures 23 °C. Figure S4: SEM images of the fracture surface of ASA reference samples (A) and (D) and images of the surface after exposure for 15 days (B) and (E) and 60 days (C) and (F) At a temperature of 70 °C. Figure S5: SEM images of the fracture surface of HIPS reference samples (A) and (D) and images of the surface after exposure for 15 days (B) and (E) and 60 days (C) and (F) In temperatures 23 °C. Figure S6: SEM images of the fracture surface of HIPS reference samples (A) and (D) and images of the surface after exposure for 15 days (B) and (E) and 60 days (C) and (F) In temperature 70 °C. Figure S7: TGA plots of mineral oil. Figure S8: TGA plots of PLA samples without treatment and after 15 and 60 days at 23 °C. Figure S9: TGA plots of HIPS samples without treatment and after 15 and 60 days at 23 °C. Figure S10: TGA plots of ASA samples without treatment and after 15 and 60 days at 23 °C. Figure S11: TGA plots of ABS samples without treatment and after 15 and 60 days at 23 °C. Figure S12: TGA plots of ABS samples without treatment and after 15 and 60 days at 70 °C. Figure S13: TGA plots of PLA samples without treatment and after 15 and 60 days at 70 °C. Figure S14: TGA plots of HIPS samples without treatment and after 15 and 60 days at 70 °C. Figure S15: TGA plots of ASA samples without treatment and after 15 and 60 days at 70 °C. Figure S16: FTIR absorption spectra for mineral oil.

Author Contributions: Conceptualization, M.G., K.L. and K.S.; methodology, M.G., K.L. and K.S.; software, M.G.; validation, M.G. and K.L.; formal analysis, M.G., K.L., A.M. and K.S.; investigation, M.G., K.S., K.L., A.M. and P.S.; resources, M.G.; data curation, M.G.; writing—original draft preparation, M.G., K.S., K.L. and A.M.; writing—review and editing; visualization, M.G. and K.L.; supervision, M.G. and K.S.; project administration, M.G.; funding acquisition, M.G. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: The study was financially supported by the Scientific Activities of the Young competition, conducted by the University of Science and Technology in Bydgoszcz. This research was financially supported by the Ministry of Education and Science in Poland.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The raw data supporting the conclusions of this article will be made available by the authors on request.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

1. Kumar Panda, S.; Charan Rath, K.; Mishra, S.; Khang, A. Revolutionizing Product Development: The Growing Importance of 3D Printing Technology. *Mater. Today Proc.* **2023**. [[CrossRef](#)]
2. Shahrubudin, N.; Lee, T.C.; Ramlan, R. An Overview on 3D Printing Technology: Technological, Materials, and Applications. *Procedia Manuf.* **2019**, *35*, 1286–1296. [[CrossRef](#)]
3. Lu, B.; Li, D.; Tian, X. Development Trends in Additive Manufacturing and 3D Printing. *Engineering* **2015**, *1*, 085–089. [[CrossRef](#)]
4. Aimar, A.; Palermo, A.; Innocenti, B. The Role of 3D Printing in Medical Applications: A State of the Art. *J. Healthc. Eng.* **2019**, *2019*, 5340616. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
5. Ali, S.; Nouzil, I.; Mehra, V.; Deiab, I.; Pervaiz, S. Integrated optimization scheme for 3D printing of PLA-APHA biodegradable blends. *Prog. Addit. Manuf.* **2024**, 1–12. [[CrossRef](#)]
6. Hozdić, E.; Hozdić, E. Comparative Analysis of the Influence of Mineral Engine Oil on the Mechanical Parameters of FDM 3D-Printed PLA, PLA+CF, PETG, and PETG+CF Materials. *Materials* **2023**, *16*, 6342. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
7. Qianjin, M.; Rejab, M.R.M.; Idris, M.S.; Kumar, N.M.; Abdullah, M.H.; Reddy, G.R. Recent 3D and 4D Intelligent Printing Technologies: A Comparative Review and Future Perspective. *Procedia Comput. Sci.* **2020**, *167*, 1210–1219. [[CrossRef](#)]
8. Tofail, S.A.M.; Koumoulos, E.P.; Bandyopadhyay, A.; Bose, S.; O'Donoghue, L.; Charitidis, C. Additive Manufacturing: Scientific and Technological Challenges, Market Uptake and Opportunities. *Mater. Today* **2018**, *21*, 22–37. [[CrossRef](#)]
9. Moreno Nieto, D.; Alonso-García, M.; Pardo-Vicente, M.-A.; Rodríguez-Parada, L. Product Design by Additive Manufacturing for Water Environments: Study of Degradation and Absorption Behavior of PLA and PETG. *Polymers* **2021**, *13*, 1036. [[CrossRef](#)]
10. Afshar, A.; Wood, R. Development of Weather-Resistant 3D Printed Structures by Multi-Material Additive Manufacturing. *J. Compos. Sci.* **2020**, *4*, 94. [[CrossRef](#)]
11. Upadhyay, R.K.; Mishra, A.K.; Kumar, A. Mechanical Degradation of 3D Printed PLA in Simulated Marine Environment. *Surf. Interfaces* **2020**, *21*, 100778. [[CrossRef](#)]
12. Fotopoulou, K.; Karapanagioti, H. Degradation of Various Plastics in the Environment. In *Handbook of Environmental Chemistry*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2017; ISBN 978-3-319-95566-7.
13. Pinho, A.C.; Piedade, A.P. Sandwich Multi-Material 3D-Printed Polymers: Influence of Aging on the Impact and Flexure Resistances. *Polymers* **2021**, *13*, 4030. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. Yildirim, F.; Hiçyılmaz, A.; Yildirim, K. The Effects of the Weathering Methods on the Properties of the ABS, ASA and PMMA Polymers. *Polym. Test* **2022**, *107*, 107484. [[CrossRef](#)]
15. Paz, E.; Calzado, M.; Romero, L.; Espinosa, M.M.; Domínguez, M. Characterization of the Resistance to Abrasive Chemical Agents of Test Specimens of Thermoplastic Elastomeric Polyurethane Composite Materials Produced by Additive Manufacturing. *J. Appl. Polym. Sci.* **2021**, *138*, 50791. [[CrossRef](#)]
16. Boubakri, A.; Haddar, N.; Elleuch, K.; Bienvenu, Y. Impact of Aging Conditions on Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethane. *Mater. Des.* **2010**, *31*, 4194–4201. [[CrossRef](#)]
17. Boubakri, A.; Elleuch, K.; Guermazi, N.; Ayedi, H.F. Investigations on Hygrothermal Aging of Thermoplastic Polyurethane Material. *Mater. Des.* **2009**, *30*, 3958–3965. [[CrossRef](#)]
18. Pretsch, T.; Jakob, I.; Müller, W. Hydrolytic Degradation and Functional Stability of a Segmented Shape Memory Poly(Ester Urethane). *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94*, 61–73. [[CrossRef](#)]
19. Šafka, J.; Ackermann, M.; Martis, D. Chemical Resistance of Materials Used in Additive Manufacturing. *MM Sci. J.* **2016**, *2016*, 1573–1578. [[CrossRef](#)]
20. Aydemir, C.; Yenidoğan, S.; Karademir, A.; Kandirmaz, E.A. The Examination of Vegetable- and Mineral Oil-Based Inks' Effects on Print Quality: Green Printing Effects with Different Oils. *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.* **2018**, *16*, 137–143. [[CrossRef](#)]

21. Spectrumfilaments. *Manufacturer of 3D Printing Filament*; Spectrumfilaments: Pecice Male, Poland, 2024.
22. Available online: <https://Www.Orlenoil.Pl/Oodownload/1116.Pdf> (accessed on 25 June 2024).
23. *PN-EN ISO 527:1998*; Plastics—Determination of Mechanical Properties in Static Tension—General Principles. Polish Standards Institution: Warszawa, Poland, 1998.
24. *PN-EN ISO 179-1*; Plastics—Determination of Charpy Impact Strength—Part 1: Non-Instrumental Impact Test. Polish Standards Institution: Warszawa, Poland, 2010.
25. ROSTEK Ewa and BABIAK, M. Thermogravimetric Analysis in the Synthetic Engine Oil 5W-30. *Combust. Engines* **2017**, *170*, 188–192. [[CrossRef](#)]
26. Robiah Yunus, H.S.R.N.W.M.Z. Wear and Friction Behavior of Semi-Synthetic Engine Oil Blended with Palm Oil/TMP Ester and Nano Glass Powder Additive. *Tribologi* **2020**, *26*, 16–36.
27. Lehrle, R.S.; Duncan, R.; Liu, Y.; Parsons, I.W.; Rollinson, M.; Lamb, G.; Barr, D. Mass Spectrometric Methods for Assessing the Thermal Stability of Liquid Polymers and Oils: Study of Some Liquid Polyisobutylenes Used in the Production of Crankcase Oil Additives. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2002**, *64*, 207–227. [[CrossRef](#)]
28. Mohan Rao, U.; Fofana, I.; Kartheek, R.; Yapi, K.M.L.; Jaya, T. Mineral Oil and Ester Based Oil/Paper Insulation Decaying Assessment by FTIR Measurements. In Proceedings of the 21st International Symposium on High Voltage Engineering, Budapest, Hungary, 26–30 August 2020; Németh, B., Ed.; Springer: Cham, Switzerland, 2020; pp. 615–624.
29. Sikora, G.; Miszczak, A. The Influence of Oil Ageing on the Change of Viscosity and Lubricity of Engine Oil. In *Proceedings of the Mechatronic Systems and Materials V*; Trans Tech Publications Ltd.: Zurich, Switzerland, 2013; Volume 199, pp. 182–187.
30. Giełdowska, M.; Puchalski, M.; Sztajnowski, S.; Krucińska, I. Evolution of the Molecular and Supramolecular Structures of PLA during the Thermally Supported Hydrolytic Degradation of Wet Spinning Fibers. *Macromolecules* **2022**, *55*, 10100–10112. [[CrossRef](#)]
31. Barczewski, M.; Hejna, A.; Aniśko, J.; Andrzejewski, J.; Piasecki, A.; Mysiukiewicz, O.; Bąk, M.; Gapiński, B.; Ortega, Z. Rotational Molding of Polylactide (PLA) Composites Filled with Copper Slag as a Waste Filler from Metallurgical Industry. *Polym. Test* **2022**, *106*, 107449. [[CrossRef](#)]
32. Meaurio, E.; López-Rodríguez, N.; Sarasua, J.R. Infrared Spectrum of Poly(L-Lactide): Application to Crystallinity Studies. *Macromolecules* **2006**, *39*, 9291–9301. [[CrossRef](#)]
33. Rasselet, D.; Ruellan, A.; Guinault, A.; Miquelard-Garnier, G.; Sollogoub, C.; Fayolle, B. Oxidative Degradation of Polylactide (PLA) and Its Effects on Physical and Mechanical Properties. *Eur. Polym. J.* **2014**, *50*, 109–116. [[CrossRef](#)]
34. Arráez, F.J.; Arnal, M.L.; Müller, A.J. Thermal Degradation of High-Impact Polystyrene with pro-Oxidant Additives. *Polym. Bull.* **2019**, *76*, 1489–1515. [[CrossRef](#)]
35. Signoret, C.; Edo, M.; Caro-Bretelle, A.S.; Lopez-Cuesta, J.M.; Ienny, P.; Perrin, D. MIR Spectral Characterization of Plastic to Enable Discrimination in an Industrial Recycling Context: III. Anticipating Impacts of Ageing on Identification. *Waste Manag.* **2020**, *109*, 51–64. [[CrossRef](#)]






Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

Publikacja [P5]

Change in the Low-Cycle Performance on the 3D-Printed Materials ABS, ASA, HIPS, and PLA
Exposed to Mineral Oil

Article

Change in the Low-Cycle Performance on the 3D-Printed Materials ABS, ASA, HIPS, and PLA Exposed to Mineral Oil

Marcin Głowacki ^{1,*}, Adam Mazurkiewicz ¹, Katarzyna Skórczewska ², José Miguel Martínez Valle ³
and Emil Smyk ¹

¹ Faculty of Mechanical Engineering, Bydgoszcz University of Science and Technology, Kaliskiego 7 Street, 85-796 Bydgoszcz, Poland; adam.mazurkiewicz@pbs.edu.pl (A.M.); emil.smyk@pbs.edu.pl (E.S.)

² Faculty of Chemical Technology and Engineering, Bydgoszcz University of Science and Technology, Seminaryjna 3 Street, 85-326 Bydgoszcz, Poland; katarzyna.skorczevska@pbs.edu.pl

³ Department of Mechanics, Building Leonardo Da Vinci, Campus of Rabanales, University of Córdoba, Cta. Madrid-Cádiz, Km. 396, 14071 Córdoba, Spain; jmvalle@uco.es

* Correspondence: marcin.glowacki@pbs.edu.pl

Abstract: Three-dimensionally printed parts are increasingly used in industry for quick repairs. They are often operated in the presence of grease, oil, and others. This article describes the effect of engine mineral oil on the fatigue life of 3D-printed FDM plastic samples. For this reason, this article aimed to investigate the influence of oil on the fatigue life of materials made using this technology. Samples made of ABA, ASA, PLA, and HIPS materials were printed with 100% fill. Divided into groups, they were stored for 15, 30, and 60 days in an oil bath at a room temperature of 23 °C and an increased temperature of 70 °C. To compare the effect of storage in oil, static tests were performed to determine the tensile strength of the specimens and to determine the load levels for the cyclic tests. Cyclic tests were performed to determine the effect of oil and temperature on the fatigue life. Internal structure studies of the specimens were performed using computed microtomography to determine the changes in the porosity of the specimens under the influence of oil. In the case of ABS, the oil-bathed samples showed a clear increase in the fatigue life, especially at 23 °C. For the ASA specimens, an increase was also evident, especially for the lower stress value. For HIPS and PLA, no clear effect of the oil bath on the fatigue life value of the samples was determined. Porosity studies using computed microtomography showed a clear decrease in the porosity of the samples as a result of the oil bath for all of them.

Keywords: cyclic test; mineral oil; polymers; 3D print; micro-CT; oil bath



Citation: Głowacki, M.; Mazurkiewicz, A.; Skórczewska, K.; Martínez Valle, J.M.; Smyk, E. Change in the Low-Cycle Performance on the 3D-Printed Materials ABS, ASA, HIPS, and PLA Exposed to Mineral Oil. *Polymers* **2024**, *16*, 1120. <https://doi.org/10.3390/polym16081120>

Academic Editor: Saleh Gharai

Received: 25 March 2024

Revised: 9 April 2024

Accepted: 15 April 2024

Published: 17 April 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Currently, additive manufacturing technologies are identified as promising areas in the production of machine elements, parts, and components due to the reduction in production costs, waste, or availability constraints [1]. The most common 3D printing technology is Fused Deposition Modeling (FDM). In this technology, thermoplastic materials are used in the manufacturing process. The thermoplastic materials utilized in 3D printing include ABS (acrylonitrile–butadiene–styrene), which is deemed a universal material and is employed in various industries such as toy manufacturing; ASA (acrylonitrile–styrene–acrylate), due to its UV resistance, is used in the automotive industry and the production of bumper covers or side mirror housings; HIPS (high-impact polystyrene), due to its high impact strength, is used in the production of helmets and protective elements; PLA (poly(lactic acid)), as a biodegradable material, is suitable for the production of disposable vessels; PETG (polyethylene terephthalate glycol) is a material from which plastic bottles are made; PC (polycarbonate), due to its high mechanical resistance, is frequently encountered in the automotive industry; TPU (thermoplastic polyurethane), as a flexible material, can be a material for the production of toys and elements that cannot be brittle. Many materials are

not suitable for 3D printing, including liquid materials, pastes, silicones, and photopolymer resins; usually, a different technology is used for these materials [2–5]. Knowledge of the environmental and site-dependent impacts of 3D-printed products contributes to an increase in the possible service life. New materials and their modifications are being developed that increasingly meet user expectations in terms of specified properties [6–9]. As a result, the range of applications of plastics is also expanding, and they are increasingly used, for example, for parts such as gears or the bodies and covers of mechanisms. As a result, plastic parts operating in this capacity are exposed to environmental factors such as engine oil, mineral oil, and lubricating agents [10]. There are also other applications, primarily in the automotive industry, where 3D printing is used to produce lightweight spare parts and prototypes [11]; in the electronics industry, where cases and packaging are designed as people’s interest turns toward wearable electronics [12]; in the furniture industry, where spare parts and various accessories are produced; as well as in the food industry, where packaging and storage containers are produced [13]. Engine oil is one of the most common substances found in the operating environment of machinery and equipment. There are three types of oil available on the market: synthetic oil, semi-synthetic oil, and mineral oil. The difference between these types of oil is related to the level of viscosity [14]. Oil is used for lubrication, that is, to reduce the frictional resistance of machine components moving against each other, and to cool them, which increases their lifespan. Depending on the needs, it can contain various additives, which can have a negative impact on the durability of the components through the possible migration, swelling, or change in their desired characteristics, such as mechanical and thermal properties [15].

This paper describes the effect of mineral oil on the durability of the following four commonly used plastics for 3D printing: ABS, ASA, HIPS, which belongs to the group of styrene materials, and PLA, which belongs to the group of biopolymers and is biodegradable, which is an important feature nowadays [16,17]. These materials were also selected because they are among the most frequently used in FMA technology production [18]. They are widely available and often used by small- and medium-sized enterprises.

Most typical structural components are usually subject to time-varying loads during operation. The phenomenon of material deterioration due to such loads is called fatigue. These loads are generally lower than the static strength of the material. A large number of cycles of such loading causes non-reversible damage before reaching its maximum strength [19].

The most commonly described studies of the mechanical properties for 3D-printed parts focus on evaluating the relationship of the printing parameters to the mechanical properties of the printed samples [13]. The influence of the nozzle diameter, sample placement on the table, layer thickness, fill type, or raster width is evaluated [20]. There are also articles in which cyclic tests were used to evaluate the strength. Articles [21,22] focused on PLA material and its modified counterpart, where it was shown that, under the same loading conditions, the fatigue life of the 3D-printed samples was similar. Additionally, the presence of porosity in the material was demonstrated by conducting SEM (scanning electron microscope) analyses [23,24]. Another paper performed a low-cycle fatigue strength analysis for TPU (thermoplastic polyurethane). The material, in the form of pellets, along with paraffin, was extruded into filament form to be able to print test shapes using a 3D printer. The results showed a reduction in the fatigue life [25]. The applications of the described materials varied from use in sports equipment, shoe insoles for runners, or designing scaffolds that can replace human bone. Among the studies mentioned, most were concerned with evaluating the low-cycle fatigue strength of specimens that were tested without the influence of environmental factors on the structure. So far, there is little or no information reported in the literature presenting the effect of environmental factors on the mechanical properties determined in low-cycle tests. This raises the question of how the number of cycles can be affected by factors in the industrial environment, e.g., by exposing the material to mineral/engine oil [26]. The results of the research may result in a better representation of the various real mechanical behaviors of the materials during cyclic loading [27]. Such studies can also give information

about the behavior of the invariability of the performance properties of the parts made by 3D printing from polymers in specific operating environments [28].

In the present study, 3D-fabricated samples of commonly used 3D printing materials such as ABS, ASA, HIPS, and PLA were placed in machine oil for up to 60 days at 23 °C and 70 °C. Mineral oil was selected because of its widespread use as a lubricant and cooling agent in many industrial applications. The purpose of this study is to determine how environmental conditions in the form of the exposure of fittings to mineral oil affect the mechanical properties in low-cycle fatigue cyclic tests of polymeric materials for 3D printing. Such an evaluation will allow for a more precise selection of materials for specific applications. This, in turn, could lead to more efficient, durable, and safety-free products and structures incorporating 3D-printed parts.

This study determined the differences in cyclic strength by measuring the number of load cycles performed to specimen failure and evaluated the changes in the specimen porosity to determine the effects of mineral oil and temperature on the mechanical properties of 3D-printed parts operating in contact with oil.

2. Materials and Methods

2.1. Materials and Printing Procedures

All of the printing materials that were used during the study were from the Polish manufacturer Spectrum (PL) according to the name available on the manufacturer's website, including the Smart ABS, ASA 275, HIPS-X, and PLA Premium [29]. A mineral oil labeled "Platinum Classic" produced by Orlen (PL) was used in the experiment. This oil is characterized by the specification 15W-40. A Zortrax m200 plus printer (Zortrax S.A., Olsztyn, Poland) was used for printing. The default printing parameters recommended by the printer's manufacturer in the ZSuit software (<https://zortrax.com/software/>) supplied with the printer were used to produce the samples. The software offers various possibilities for the printing process for each material, such as nozzle temperature, printing speed, layer thickness, layer height, and many others. In our case, the only modification made to the default parameters was to set the fill to 100% and select a linear pattern, in accordance with the sample fabrication methodology included in our earlier paper [28]. A fill of 100% should enable it not to penetrate the inner layers of the structure and, despite the higher material consumption, increase the strength of the fabricated parts. The linear infill pattern allows the material to be applied in parallel lines, which should lead to a higher tensile strength along the infill axis [20,21].

The specimens were designed according to EN ISO 527-1:2012 [30], which describes how to determine mechanical properties in static tension and the shape and dimensions of the specimens used for such tests. The shape and dimensions of the specimen used in this study are shown in Figure 1.

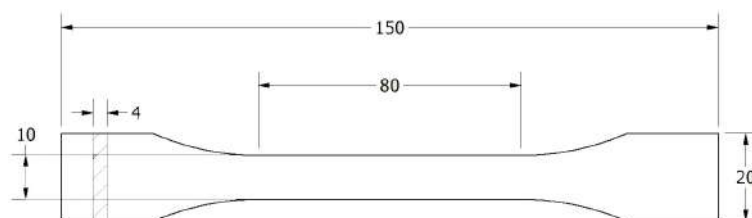


Figure 1. Shape and dimensions of the sample used for testing according to EN ISO 527-1:2012 [30].

2.2. Preparation of Samples

Samples of materials (ABS, ASA, HIPS, and PLA) were divided into the following 4 groups:

- G0—a group of reference samples not treated with oil;
- G15—a group of samples sub-treated with oil for 15 days;
- G30—a group of samples treated with oil for 30 days;

- G60—a group of samples treated with oil for 60 days.

As mentioned, the printing parameters of the sample manufacturing were the same as in [28]. Samples from the G15, G30, and G60 groups were divided into two subgroups that were exposed to oil at 23 °C and 70 °C. Samples intended for testing at 70 °C, after being placed in machine oil, were placed in an industrial dryer to maintain the temperature, while the rest of the samples immersed in oil were placed in an area not exposed to light at a room temperature of 23 °C. After the storage period, the samples were removed from the oil, the excess of which was removed with a cloth in preparation for the mechanical testing. The reference group for G15, G30, and G60 was G0, which was not exposed to oil and elevated temperature.

2.3. Static Test

Static tensile testing was carried out for the specimens from the G0 control group on an Instron E3000 testing machine (Instron, Canton, MA, USA) in accordance with the standard for plastics, EN ISO 527-1:2012 [30]. Based on the values of maximum stress, σ_m , obtained from the test, the load levels in the cyclic tests were determined for the specimens in the other groups. The tensile strength values and load levels for the other plastics are shown in Table 1.

Table 1. Tensile strength values for the samples from the reference groups.

	ABS	ASA	PLA	HIPS
σ_m (MPa)	28.5 (0.86)	16.82 (0.31)	29 (0.07)	21.27 (0.37)

(...)—standard deviation. Stress levels in the cyclic tests were set at 90, 80, 70, 60, and 50% in the tensile strength, σ_m , of the material in question.

2.4. Cyclic Test

Cycle tests were conducted for the specimens from all groups. An Instron E3000 testing machine was used to evaluate the low-cycle fatigue strength of the specimens. The specimens were subjected to forces from the zero pulses, and the value of the amplitude stress, σ_a , was related in percentage to the tensile strength, as described in Section 2.3. At each load level, 3 specimens were tested in series [31]. Tests were conducted at a frequency of 2 Hz, and the number of load cycles to specimen failure was recorded.

2.5. Porosity Measurement

To evaluate changes in the internal structure of the samples after exposure to an environmental agent in the form of an oil bath, X-ray microtomography of the samples (micro-CT) was performed. The study was carried out on a vivaCT 80 device from Scanco (Scanco. A.G., Brüttisellen, Switzerland). The scanning parameters were as follows: 55 kVp, 145 mA, a filter Alu of 0.5 mm, an integration time of 200 ms, and a resolution of 24 μ m. The scanning time per sample was 66 min. During the test, changes in the porosity of the samples from each group were evaluated in comparison with the control group. The comparison was carried out at a length of 10 mm in the middle of the operating part of each sample before the mechanical testing. The number of samples tested by the group is shown in Table 2.

Table 2. Distribution and number of samples used in the micro-CT studies.

	Temperature, 23 °C				Temperature, 70 °C		
	G0	G15	G30	G60	G15	G30	G60
ABS	3	3	3	3	3	3	3
ASA	3	3	3	3	3	3	3
HIPS	3	3	3	3	3	3	3
PLA	3	3	3	3	3	3	3

2.6. Statistics

Origin 8.6 Pro software with implemented statistical analysis modules was used for the statistical analysis of the obtained results. ANOVA with the post hoc Tukey test was used to compare the significant differences for each mean value. The normal distribution was confirmed using the Shapiro–Wilk test and the homogeneity of variance was confirmed using Levene’s test. All analyses were performed assuming a significance level below 0.05. A similar method was used in our previous publication [31].

3. Results

3.1. Cyclic Test Results

The graphs created from the fatigue test results are summarized in Figures 2–5. Figure 2 shows the results for the ABS material at 23 °C and 70 °C. The analysis of the results indicates an observable upward trend for the first cycle conducted at room temperature (Table 3). These values undergo a reduction of almost 50% in the second cycle, and after the third cycle, the results are almost identical to the reference data. In the context of experiments conducted at elevated temperatures, we observe the increased durability of the samples after each cycle. Among all the results, the highest number of cycles were withstood by the samples subjected to the third cycle.

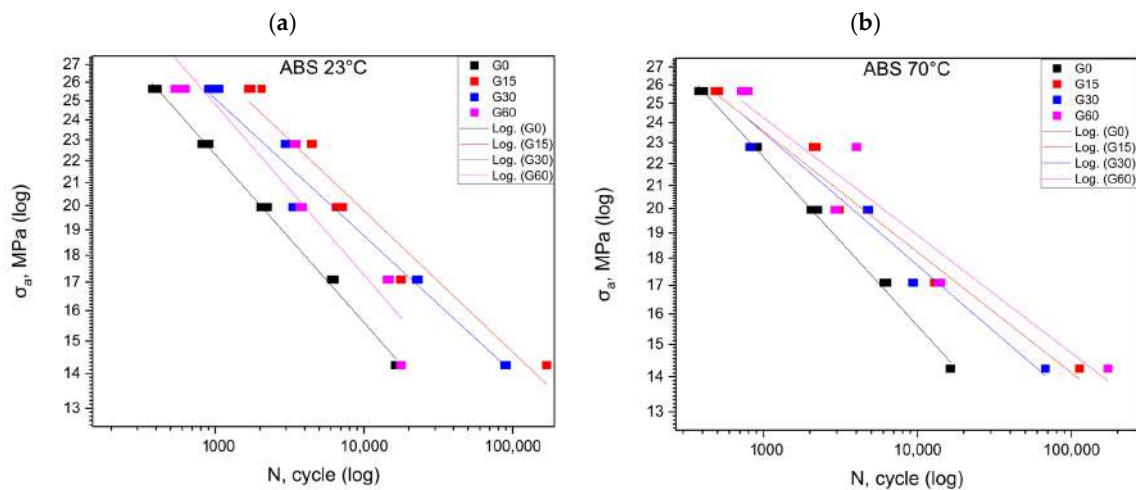


Figure 2. Fatigue curves for ABS at 23 °C (a) and at 70 °C (b).

Table 3. Mechanical strength properties under cyclically varying loads for the ABS material.

ABS 23 °C	Preliminary		G15	G30	G60
	Sa, MPa	N, Cycle	N, Cycle	N, Cycle	N, Cycle
90%	25.65	390 ^a (14.3)	1819 ^a (167.6)	976 ^a (68.1)	585 ^a (41.5)
80%	22.8	856 ^a (43.3)	4454 ^a (57.9)	3040 ^a (80.7)	3433 ^a (64.6)
70%	19.95	2127 ^a (97.9)	6751 ^a (344.8)	3383 ^a (61.6)	3789 ^a (63.6)
60%	17.1	6145 ^a (149.4)	17,675 ^a (257.1)	22,633 ^a (485.9)	14,614 ^a (309.5)
50%	14.25	16,309 ^a (159.9)	168,857 ^a (992.5)	89,329 ^a (1577.4)	17,738 ^a (233.1)
ABS 70 °C	Preliminary		G15	G30	G60
	Sa, MPa	N, Cycle	N, Cycle	N, Cycle	N, Cycle
90%	25.65	390 ^a (14.3)	494 ^a (14)	767 ^a (20.4)	756 ^a (35.2)
80%	22.8	856 ^a (43.3)	2135 ^a (47.2)	830 ^a (13.1)	4013 ^a (41.7)
70%	19.95	2127 ^a (98)	3010 ^a (77)	4754 ^a (54)	2945 ^a (43.7)
60%	17.1	6145 ^a (149.4)	12,871 ^a (112)	9346 ^a (122.5)	13,959 ^a (217.7)
50%	14.25	16,309 ^a (160)	112,641 ^a (451.7)	67,562 ^a (282.7)	172,590 ^a (770)

^a Index indicates homogeneous groups within a single material.

Figure 3 shows the results for the ASA material at 23 °C and 70 °C. We observe increased durability for the fatigue cycles, both at room temperature and the elevated temperature, from the first cycle onwards (Table 4). This value exhibited an upward trend with the longer exposure time of the samples to the mineral oil. Samples that were subjected to the action of elevated temperature demonstrated greater durability for the fatigue cycles. These values at individual levels were multiple times higher compared to those obtained at room temperature.

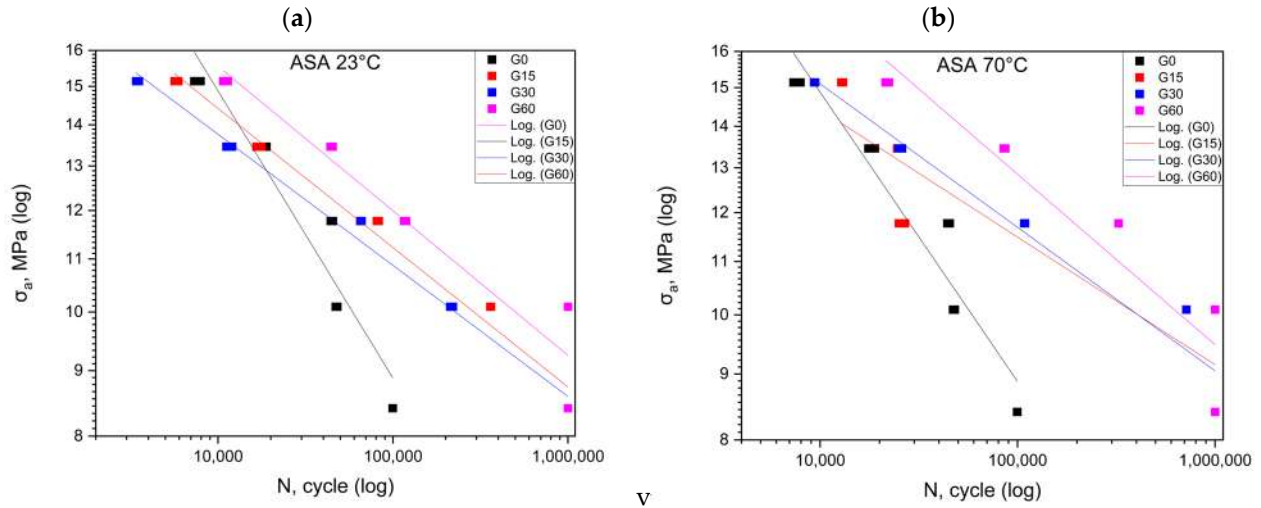


Figure 3. Fatigue curves for ASA at 23 °C (a) and at 70 °C (b).

Table 4. Mechanical strength properties under cyclically varying loads for the ASA material.

ASA 23 °C	Preliminary		G15	G30	G60
	Sa, MPa	N, Cycle	N, Cycle	N, Cycle	N, Cycle
90%	15.14	7628 ^a (254.4)	5782 ^a (122.1)	3452 ^a (57)	10,959 ^a (283.1)
80%	13.46	18,190 ^a (565.6)	17,079 ^a (467.1)	11,581 ^a (371.8)	44,485 ^a (547.2)
70%	11.77	44,750 ^a (544)	81,679 ^a (921.6)	65,616 ^a (511.1)	117,326 ^a (1476.3)
60%	10.09	47,531 ^a (427.4)	361,951 ^a (1514.5)	216,949 ^a (3608)	1,000,000 ^a (0)
50%	8.41	99,530 ^a (149)	1,000,000 ^a (0)	1,000,000 ^a (0)	1,000,000 ^a (0)
ASA 70 °C	Preliminary		G15	G30	G60
	Sa, MPa	N, Cycle	N, Cycle	N, Cycle	N, Cycle
90%	15.14	7628 ^a (254.4)	12,944 ^a (111.4)	9387 ^a (60.5)	21,904 ^a (373.1)
80%	13.46	18,190 ^a (565.6)	24,858 ^a (283)	25,442 ^a (445)	85,830 ^a (660.4)
70%	11.77	44,750 ^a (544)	25,850 ^a (777)	108,713 ^a (505.1)	324,386 ^a (446.2)
60%	10.09	47,531 ^a (427.4)	1,000,000 ^a (0)	715,529 ^a (503.5)	1,000,000 ^a (0)
50%	8.41	99,530 ^a (149.1)	1,000,000 ^a (0)	1,000,000 ^a (0)	1,000,000 ^a (0)

^a Index indicates homogeneous groups within a single material.

Figure 4 shows the results for the PLA material at 23 °C and 70 °C. The greatest durability for the fatigue cycles is observed for the first cycle conducted at room temperature (Table 5). This durability decreases with the longer exposure time of the samples to the mineral oil. In the case of the experiments conducted at a temperature of 70 degrees Celsius, we observe a slight increase in the durability for the first cycle. However, this durability drastically falls below the level of the reference test as the exposure time to the mineral oil is extended.

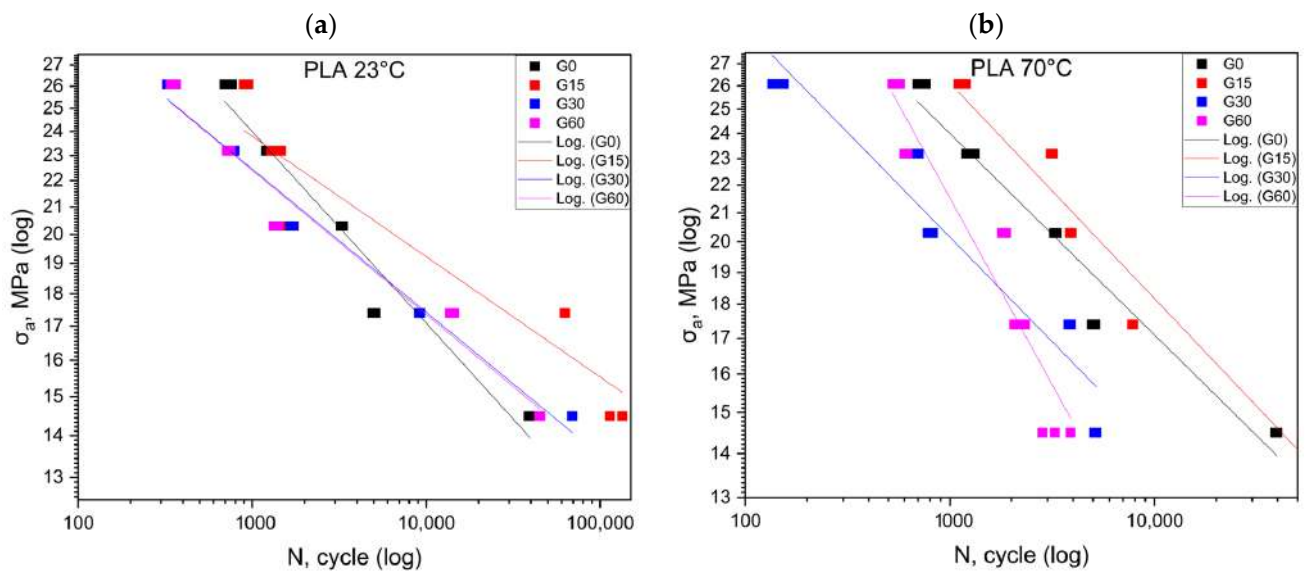


Figure 4. Fatigue curves for PLA at 23 °C (a) and at 70 °C (b).

Table 5. Mechanical strength properties under cyclically varying loads for the PLA material.

PLA 23 °C	Preliminary		G15	G30	G60
	Sa, MPa	N, Cycle	N, Cycle	N, Cycle	N, Cycle
90%	26.1	729 ^a (29.1)	922 ^a (23.5)	345 ^a (16.4)	350 ^a (10.4)
80%	23.2	1263 ^a (52.3)	1371 ^a (77.7)	754 ^a (29.1)	731 ^a (15.1)
70%	20.3	3280 ^a (41.6)	1670 ^a (69.5)	1693 ^a (31.1)	1372 ^a (38.8)
60%	10.095	5038 ^a (87.4)	62,637 ^a (415.1)	9149 ^a (73)	14,169 ^a (362)
50%	14.5	39,267 ^a (420.6)	12,6834 ^a (146.3)	69,085 ^a (53.2)	44,676 ^a (431)
PLA 70 °C	Preliminary		G15	G30	G60
	Sa, MPa	N, Cycle	N, Cycle	N, Cycle	N, Cycle
90%	26.1	729 ^a (29.1)	1153 ^a (41.6)	144 ^a (7.6)	544 ^a (20.1)
80%	23.2	1263 ^a (52.3)	3129 ^a (35.7)	692 ^a (10.1)	606 ^a (9.4)
70%	20.3	3280 ^a (41.6)	3898 ^a (32.5)	798 ^a (20.6)	1827 ^a (39)
60%	17.4	5038 ^a (87.4)	7803 ^a (38.2)	3851 ^a (46.8)	2162 ^a (114)
50%	14.5	39,267 ^a (420.6)	52,878 ^a (146.3)	5130 ^a (53.2)	3322 ^a (431)

^a Index indicates homogeneous groups within a single material.

Figure 5 shows the results for the HIPS material at 23 °C and 70 °C. Conducting cyclic fatigue tests at high stress levels is not feasible for the material designated as HIPS (Table 6). The greatest increase in durability was recorded in the third cycle conducted at room temperature. In the case of the experiments conducted at elevated temperatures, as well as for the remaining results, the durability was below the values obtained in the reference test.

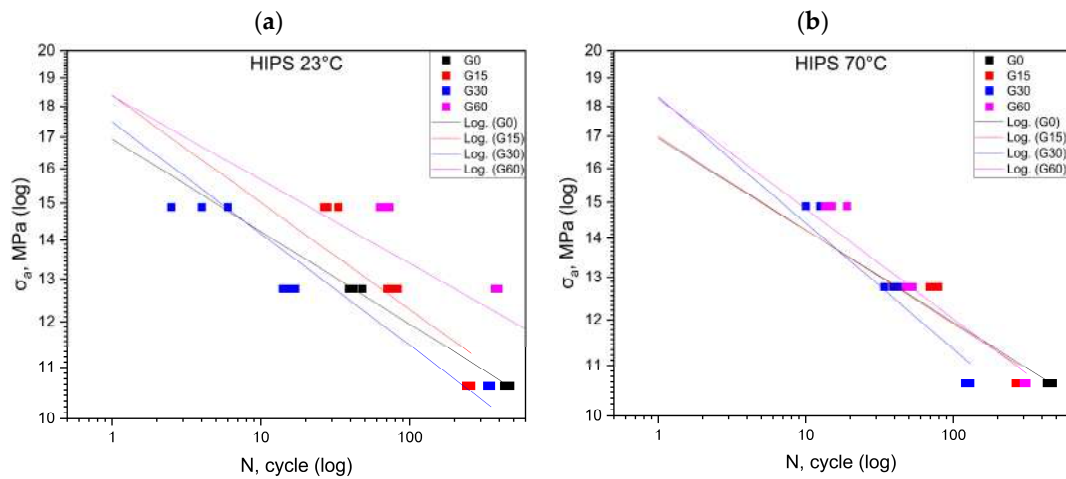


Figure 5. Fatigue curves for HIPS at 23 °C (a) and at 70 °C (b).

Table 6. Mechanical strength properties under cyclically varying loads for the HIPS material.

HIPS 23 °C	Preliminary		G15	G30	G60
	S _a , MPa	N, Cycle	N, Cycle	N, Cycle	N, Cycle
90%	19.14	-	-	-	-
80%	17.02	-	-	-	-
70%	14.89	-	29 ^a (2.8)	4 ^a (1.4)	68 ^a (4.2)
60%	12.76	43 ^a (3.7)	75 ^a (5.3)	15 ^a (1.2)	384 ^a (9.1)
50%	10.64	451 ^a (18)	248 ^a (8.2)	340 ^a (8.6)	748 ^a (11.5)
HIPS 70 °C	Preliminary		G15	G30	G60
	S _a , MPa	N, cycle	N, cycle	N, cycle	N, cycle
90%	19.15	-	-	-	-
80%	17.02	-	-	-	-
70%	14.89	-	-	12 ^a (1.6)	15 ^a (2.3)
60%	12.76	43 ^a (3.7)	74 ^a (4.1)	38 ^a (3.3)	49 ^a (2.3)
50%	10.64	451 ^a (18)	272 ^a (6)	125 ^a (4.3)	307 ^a (5.6)

^a Index indicates homogeneous groups within a single material. (-) The inability to study at a given level.

Table 7 summarizes the equations of the fatigue curves that are shown in Figures 1–4. The coefficient of determination R² was higher than 0.87, which means a high level of correlation. The equations of the fatigue curves were not present in Figures 2–5 so as not to reduce the readability of the charts.

Table 7. Equations of the fatigue curves shown in Figures 2–5.

	Temp.	ABS	ASA	HIPS	PLA
G0	23 °C	log (N) = −3.01+ 43.308	log (N) = −2.61 + 38.779	log (N) = −1.062 + 16.99	log (N) = −2.861 + 43.724
	70 °C	log (N) = −2.702 + 45.923	log (N) = −1.253 + 25.89	log (N) = −1.277 + 18.265	log (N) = −1.801 + 36.243
G15	23 °C	log (N) = −2.716 + 45.94	log (N) = −1.176 + 24.64	log (N) = −1.289 + 17.454	log (N) = −2.183 + 37.752
	70 °C	log (N) = −2.353 + 41.807	log (N) = −1.124 + 24.675	log (N) = −1.088 + 17.051	log (N) = −3.059 + 46.733
G30	23 °C	log (N) = −2.241 + 41.648	log (N) = −1.312 + 27.34	log (N) = −1.004 + 18.265	log (N) = −2.17 + 37.636
	70 °C	log (N) = −2.524 + 42.771	log (N) = −1.286 + 26.747	log (N) = −1.505 + 18.195	log (N) = −3.061 + 41.721
G60	23 °C	log (N) = −2.241 + 41.648	log (N) = −1.553 + 30.935	log (N) = −1.308 + 18.133	log (N) = −5.455 + 59.496
	70 °C	log (N) = −3.584 + 51.504	log (N) = −1.312 + 27.34	log (N) = −1.004 + 18.265	log (N) = −2.17 + 37.636

3.2. Statistical Analysis of Cyclic Test Results

Figures 2–5 made in the $\log(\sigma_a)$ — $\log(N)$ coordinates (strain number of cycles to damage sample) plotted points corresponding to the results obtained from each sample. These points were described by a regression line. To check whether the regression line well described the obtained results, Student's t test was performed at the assumed significance level of $p = 0.05$. The test results in all cases showed the correctness of the adopted regression curves. In addition, the normality of the distribution of the residuals was checked with the Shapiro–Wilk test. The results of the test indicated that there were no grounds for questioning the normality of the distribution.

To calculate statistical differences between the studied groups for each material, a test of the equality of the directional coefficients and free expressions of the regression equations writing the experimental results was performed. The results of the test confirmed that the regression curves describing the results obtained for each group were statistically different

3.3. Changes in the Porosity of Samples

The porosity change values of the samples are shown in Figure 6. Figure 6a shows the changes in the average porosity values of the samples stored in oil for 15, 30, and 60 days at 23 °C. Figure 6b shows the porosity changes for the samples stored at 70 °C. The exact numerical values are shown in Tables 8 and 9.

The porosity changes had a different course depending on the type of plastic at a temperature of 23 °C. For ABS, the initial decrease in the porosity for the G15 group was followed by an increase for the G30 and G60 groups. For ASA, an increase in the porosity was observed in groups G15, G30, and G60 concerning the reference group. The increases were greater the longer the samples were stored in oil. For HIPS and PLA, there was a decrease in the porosity the longer the time that the samples were stored in oil.

The high porosity of the samples from the G0 groups, especially those made from PLA and HIPS, was more than 10%. As mentioned earlier, the prints were made with 100% fill. Such a high porosity may indicate that the manufacturer's recommended printing parameters for these plastics are not optimal.

Changes in the porosity of the samples of all groups were evaluated using the micro-CT technique. For a temperature of 70 °C, the changes occurring in all tested plastics followed a similar pattern. As a result of storing the samples in an oil bath, there was a marked reduction in the internal porosity (Figure 5). This can be observed already after 15 days of storage of the samples. The porosity decreased from the initial value to values close to zero. As the length of the storage time in oil increased, the further decrease in porosity was already insignificant. On this basis, it can be concluded that increased temperature leads to an acceleration of the rate of the porosity change.

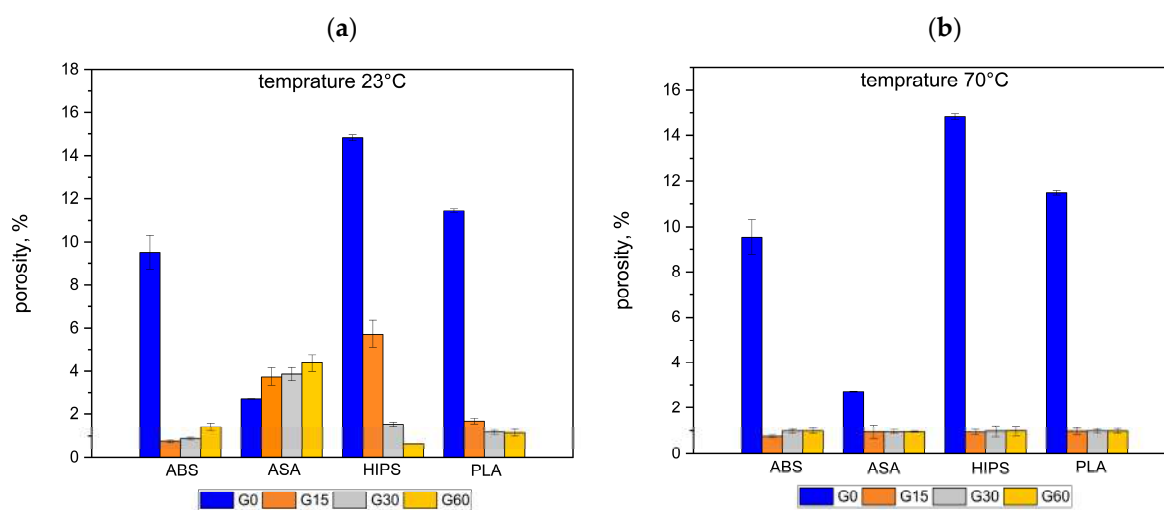


Figure 6. Porosity for different storage times in oil at temperatures of 23 °C (a) and 70 °C (b).

Table 8. Porosity of the samples stored at a temperature of 23 °C.

Group	ABS	ASA	HIPS	PLA
G0	9.521 (0.78)	2.712 (0.021)	14.831 (1.394)	11.457 (0.982)
G15	0.761 (0.058)	3.741 (0.413)	5.729 (0.623)	1.681 (0.127)
G30	0.883 (0.047)	3.873 (0.293)	1.538 (0.096)	1.175 (0.09)
G60	1.421 (0.167)	4.376 (0.388)	0.651 (0.005)	1.147 (0.163)

(...)—standard deviation.

Table 9. Porosity of the samples stored at a temperature of 70 °C.

	ABS	ASA	HIPS	PLA
G0	9.521 (0.871)	2.713 (0.223)	14.835 (0.128)	11.453 (0.098)
G15	0.994 (0.121)	0.962 (0.282)	0.942 (0.112)	0.983 (0.141)
G30	0.992 (0.089)	0.961 (0.083)	0.984 (0.234)	0.988 (0.092)
G60	0.988 (0.113)	0.956 (0.024)	0.993 (0.198)	0.985 (0.105)

(...)—standard deviation.

3.4. Statistical Analysis of the Results of Porosity Changes

The existence of statistical differences in the mean porosity values was determined using a one-way ANOVA analysis of variance. The purpose of the analysis was to verify the null hypothesis that the mean values in the study groups are equal in several populations ($k \geq 2$). In the next step, for the groups between which differences were detected, the Tukey post hoc test was used to assess the significance of the differences. The results of the ANOVA test and the statistical significance of the differences in group mean values are shown in Tables 10 and 11.

Table 10. The significance of the statistical differences between the studied groups for the temperature of 23 °C.

		ABS				ASA				
group		G0	G15	G30	G60	group	G0	G15	G30	G60
G0	-	S	S	S	S	G0	-	S	S	S
G15	-	-	NS	S	S	G15	-	-	LD	S
G30	-	-	-	S	S	G30	-	-	-	S
		HIPS				PLA				
group		G0	G15	G30	G60	group	G0	G15	G30	G60
G0	-	S	S	S	S	G0	-	S	S	S
G15	-	-	S	S	S	G15	-	-	S	S
G30	-	-	-	S	S	G30	-	-	-	LD

S—statistically significant differences from Tukey’s post hoc test. NS—differences not statistically significant from Fisher’s LSD test. LD—no statistical differences from the ANOVA test.

Table 11. The significance of the statistical differences between the study groups for a temperature of 70 °C.

		ABS				ASA				
group		G0	G15	G30	G60	group	G0	G15	G30	G60
G0	-	S	S	S	S	G0	-	S	S	S
G15	-	-	LD	NS	NS	G15	-	-	NS	LD
G30	-	-	-	LD	LD	G30	-	-	-	LD

Table 11. Cont.

HIPS					PLA				
group	G0	G15	G30	G60	group	G0	G15	G30	G60
G0	-	S	S	S	G0	-	S	S	S
G15	-	-	S	S	G15	-	-	LD	LD
G30	-	-	-	LD	G30	-	-	-	LD

S—statistically significant differences from Tukey’s post hoc test. NS—differences not statistically significant from Fisher’s LSD test. LD—no statistical differences from the ANOVA test.

4. Discussion

For the ABS specimens, the position of the fatigue curves (Figure 2) also indicates an increase in the fatigue life from the range of the lower σ_m values at both tested temperatures (Table 3). For the higher stress values, above 13–14 MPa, different results were obtained for both temperatures. At 23 °C, the fatigue life decreased in comparison with that of the reference samples, while, at 70 °C degrees, it was close to it. Below this value, the fatigue life increased for all groups stored in oil for both temperatures. For this material, the highest increase in durability was obtained for the samples stored in oil for 60 days.

The results of the cyclic tensile fatigue tests showed, for the ASA material, an increase in the fatigue strength as a result of the mineral oil (Table 4). At room temperature, the number of cycles the material withstood after a storage period in oil of 15 days was the highest. At elevated temperatures, the best results were achieved for the samples that were exposed to mineral oil for 60 days. At this temperature, there was an apparent tendency for the fatigue life to increase as the σ_m stress decreased. The position of the fatigue curves (Figure 3) indicates that the increase in the durability is more significant than the lower value of σ_m than the value close to the strength σ_m of the reference samples. This suggests that increased temperature may increase the penetration of the oil into the structure of the material, and thus the plasticity. This, in turn, increases its cyclic stress strength. With elevated temperature, the effect of the increased strength was even more pronounced. For the third cycle of the test at 50% and 60% of the σ_m , the values reached the limit of the test, which was one million cycles, and the samples did not fail.

For the PLA (Figure 3) specimens at 23 degrees Celsius, no effect of the oil bath and its duration on the change in the fatigue strength was detected, except for the G15 group (Table 5). This suggests that the effect of the oil initially increases, while, in the long term, it decreases the fatigue life. In addition, at 70 °C, changes were observed in the geometry of the specimens, and there was a slight deformation of the shape. This was probably due to the fact that 70 °C is a temperature close to the softening temperature of the material. This suggests that PLA should not be used in working environments where oil is present, especially at elevated temperatures.

For HIPS, the realization of the test at the 80% and 90% σ_m value levels of the reference group was not possible (Figure 5). The samples deteriorated already in the first loading cycle. The probable reason for such a phenomenon was a significant reduction in the σ_m value of the samples stored in oil compared to the σ_m value of the samples in the reference group (Table 6). In all probability, the σ_m value of 90 and 80% of the reference group’s σ_m exceeded that of the samples stored in oil. Tests were only possible at lower load values, suggesting that the HIPS material may not be suitable for applications that require high load values.

The porosity was presented in Figure 6, and Tables 8 and 9. The temperature of the oil had a generally negative impact on the porosity. At the temperature of 70 °C, the porosity in almost all groups of the materials decreased or was unchanged in comparison to the oil bath at a temperature 23 °C. In the case of ABS G15 and G30, and HIPS G60, the porosity increased with the oil temperature. The oil bath caused the decreased porosity for all materials, except the ASA, where the porosity at G0 was lower than for the other groups. During the investigations, it was not possible to determine the specific impact

of the porosity on the fatigue strength. The samples require further chemical analysis to determine the degradation changes. This will be the focus of future research.

5. Conclusions

Mineral oil can act as a kind of “lubrication”, reducing the friction between material particles and filament stitches, and increasing the plasticity of the sample and its cyclic stress toughness. This increase is particularly noticeable and stable for ABS throughout the σ_m stress range at which the tests were conducted. For ASA, it is also visible, but only in the range of Sa stress values below 12–14 MPa, which stands at about 75% of the σ_m value measured for the reference samples made of this material.

The results obtained for PLA and HIPS indicate that there is no clear relationship between the changes in the cyclic strength and the length of the oil exposure time and temperature. For this reason, based on the results obtained, it is not possible to assess their suitability for such conditions.

Elevated temperature caused a decrease in the porosity of the samples in most cases. Thus, the homogeneity of the material increased, and the number of geometric notches inside the samples decreased, which also had a beneficial effect on the increase in their cyclic strength.

Based on the results obtained, it can be assumed that the material most suitable for the manufacture of parts operating in the presence of oil and elevated temperatures is ABS. ASA is also suitable, but only in the load range below 75% of the initial σ_m value, as there is a tendency that, the lower the stress, the greater the increase in the cyclic life for ASA. It should be assumed that such high results for ABS were influenced by the reduction in the porosity (much higher than in the case of ASA) and the simultaneous lack of the chemical degradation of the material. The influence of chemical degradation was indicated by the decrease in the fatigue strength for the materials from the G30 and G60 groups compared to the results obtained for the G15 group. However, taking into account the presented research as a whole, it is difficult to determine the cause of this condition. For this purpose, it is necessary to examine and analyze the microstructure of the individual samples. The presented results show that porosity analysis alone is not sufficient in this case. Such research (microstructure analysis) is planned by the authors of this paper for the future.

The above results may have significant implications for industry, particularly in the context of material selection and operation in environments with cyclic stresses and elevated operating temperatures. It should be noted here that other material properties that are relevant to the characteristics of manufactured products, such as hardness, were not studied. In the opinion of the authors, the results obtained can be a starting point for further studies of other mechanical characteristics that are important from the point of view of the requirements for structural elements and machine parts.

Author Contributions: Conceptualization, M.G. and A.M.; methodology, M.G., A.M. and J.M.M.V.; software, M.G.; validation, M.G. and A.M.; formal analysis, M.G. and A.M.; investigation, M.G., A.M. and J.M.M.V.; resources, M.G.; data curation, M.G.; writing—original draft preparation, M.G., A.M., K.S. and E.S.; writing—review and editing, A.M., K.S. and E.S.; visualization, M.G.; supervision, A.M., E.S. and K.S.; project administration, M.G.; funding acquisition, M.G. and E.S. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data supporting this study’s findings are available from the corresponding authors on request. The data are not publicly available due to we have not prepared a data package and it will be used in the next article. They will then be published as a larger data package.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

1. Shahrubudin, N.; Lee, T.C.; Ramlan, R. An Overview on 3D Printing Technology: Technological, Materials, and Applications. *Procedia Manuf.* **2019**, *35*, 1286–1296. [[CrossRef](#)]
2. Vedrtnam, A.; Ghabezi, P.; Gunwant, D.; Jiang, Y.; Sam-Daliri, O.; Harrison, N.; Goggins, J.; Finnegan, W. Mechanical Performance of 3D-Printed Continuous Fibre Onyx Composites for Drone Applications: An Experimental and Numerical Analysis. *Compos. Part C Open Access* **2023**, *12*, 100418. [[CrossRef](#)]
3. Vaucher, J.; Demongeot, A.; Michaud, V.; Leterrier, Y. Recycling of Bottle Grade PET: Influence of HDPE Contamination on the Microstructure and Mechanical Performance of 3D Printed Parts. *Polymers* **2022**, *14*, 5507. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
4. Ranjan, R.; Kumar, D.; Kundu, M.; Chandra Moi, S. A Critical Review on Classification of Materials Used in 3D Printing Process. *Mater. Today Proc.* **2022**, *61*, 43–49. [[CrossRef](#)]
5. Budzik, G.; Przeszłowski, Ł.; Dziubek, T.; Gontarz, M.; Dębski, M.; Smyk, E. Manufacturing Elements with Small Cross-Sections of 17-4 PH Steel (1.4542) with the Application of the DMLS Additive Manufacturing Method. *Materials* **2021**, *14*, 3256. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
6. Chacón, J.M.; Caminero, M.A.; García-Plaza, E.; Núñez, P.J. Additive Manufacturing of PLA Structures Using Fused Deposition Modelling: Effect of Process Parameters on Mechanical Properties and Their Optimal Selection. *Mater. Des.* **2017**, *124*, 143–157. [[CrossRef](#)]
7. Letcher, T.; Waytashek, M. Material Property Testing of 3D-Printed Specimen in PLA on an Entry-Level 3D Printer. In *Volume 2A: Advanced Manufacturing, Proceedings of the ASME 2014 International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Montreal, QC, Canada, 14–20 November 2014*; American Society of Mechanical Engineers: New York, NY, USA, 2014.
8. Kermavnar, T.; Shannon, A.; O'Sullivan, L.W. The Application of Additive Manufacturing / 3D Printing in Ergonomic Aspects of Product Design: A Systematic Review. *Appl. Ergon.* **2021**, *97*, 103528. [[CrossRef](#)]
9. Jandyal, A.; Chaturvedi, I.; Wazir, I.; Raina, A.; Ul Haq, M.I. 3D Printing—A Review of Processes, Materials and Applications in Industry 4.0. *Sustain. Oper. Comput.* **2022**, *3*, 33–42. [[CrossRef](#)]
10. Głowacki, M.; Mazurkiewicz, A.; Słomion, M.; Skórczewska, K. Resistance of 3D-Printed Components, Test Specimens and Products to Work under Environmental Conditions—Review. *Materials* **2022**, *15*, 6162. [[CrossRef](#)]
11. Kumar, R.; Kumar, S. Trending Applications of 3D Printing: A Study. *Asian J. Eng. Appl. Technol.* **2020**, *9*, 1–12. [[CrossRef](#)]
12. Espera, A.H.; Dizon, J.R.C.; Chen, Q.; Advincula, R.C. 3D-Printing and Advanced Manufacturing for Electronics. *Prog. Addit. Manuf.* **2019**, *4*, 245–267. [[CrossRef](#)]
13. Ahmad, M.N.; Yahya, A. Effects of 3D Printing Parameters on Mechanical Properties of ABS Samples. *Designs* **2023**, *7*, 136. [[CrossRef](#)]
14. Rawashdeh, M.O.; Fayyad, S.M.; Awwad, A.S. Testing Engine Oil Specifications and Properties and Its Effects on the Engines Maintenance and Performance. *Wseas Trans. Fluid Mech.* **2020**, *15*, 140–148. [[CrossRef](#)]
15. Hozdić, E.; Hozdić, E. Comparative Analysis of the Influence of Mineral Engine Oil on the Mechanical Parameters of FDM 3D-Printed PLA, PLA+CF, PETG, and PETG+CF Materials. *Materials* **2023**, *16*, 6342. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
16. Arrêteau, M.; Fabien, A.; El Haddaji, B.; Chateigner, D.; Sonebi, M.; Sebaibi, N. Review of Advances in 3D Printing Technology of Cementitious Materials: Key Printing Parameters and Properties Characterization. *Buildings* **2023**, *13*, 1828. [[CrossRef](#)]
17. Sedlak, J.; Joska, Z.; Jansky, J.; Zouhar, J.; Kolomy, S.; Slany, M.; Svasta, A.; Jirousek, J. Analysis of the Mechanical Properties of 3D-Printed Plastic Samples Subjected to Selected Degradation Effects. *Materials* **2023**, *16*, 3268. [[CrossRef](#)]
18. Müller, M.; Šleger, V.; Kolář, V.; Hromasová, M.; Piš, D.; Mishra, R.K. Low-Cycle Fatigue Behavior of 3D-Printed PLA Reinforced with Natural Filler. *Polymers* **2022**, *14*, 1301. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
19. Ngo, T.D.; Kashani, A.; Imbalzano, G.; Nguyen, K.T.; Hui, D. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Compos. Part B Eng.* **2018**, *143*, 172–196. [[CrossRef](#)]
20. Prabhakar, M.M.; Saravanan, A.K.; Lenin, A.H.; Leno, I.J.; Mayandi, K.; Ramalingam, P.S. A Short Review on 3D Printing Methods, Process Parameters and Materials. *Mater. Today Proc.* **2021**, *45*, 6108–6114. [[CrossRef](#)]
21. Portoacă, A.I.; Ripeanu, R.G.; Diniță, A.; Tănase, M. Optimization of 3D Printing Parameters for Enhanced Surface Quality and Wear Resistance. *Polymers* **2023**, *15*, 3419. [[CrossRef](#)]
22. Senatov, F.S.; Niaza, K.V.; Stepashkin, A.A.; Kaloshkin, S.D. Low-Cycle Fatigue Behavior of 3d-Printed PLA-Based Porous Scaffolds. *Compos. B Eng.* **2016**, *97*, 193–200. [[CrossRef](#)]
23. Ahmadi, R.; D'Andrea, D.; Santonocito, D. Fatigue Assessment of 3D-Printed Porous PLA-Based Scaffold Structures by Thermographic Methods. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2023**, *1275*, 12002. [[CrossRef](#)]
24. Svatík, J.; Lepcio, P.; Ondreaš, F.; Zárbybnická, K.; Zbončák, M.; Menčík, P.; Jančář, J. PLA Toughening via Bamboo-Inspired 3D Printed Structural Design. *Polym. Test.* **2021**, *104*, 107405. [[CrossRef](#)]
25. Rigotti, D.; Dorigato, A.; Pegoretti, A. Low-cycle Fatigue Behavior of Flexible 3D Printed Thermoplastic Polyurethane Blends for Thermal Energy Storage/Release Applications. *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *138*, 49704. [[CrossRef](#)]
26. Karim, K.I.; Mohamad, N.; Razak, J.B.A.; Maulod, H.E.A.; Ahsan, Q. Degradation of Swollen NR/EPDM Filled with Graphene Nanoplatelets in Different Types of Service Oils for Engine Mounting. *Int. J. Mater. Prod. Technol.* **2022**, *64*, 338–352. [[CrossRef](#)]
27. Topoliński, T.; Cichański, A.; Mazurkiewicz, A.; Nowicki, K. Fatigue Energy Dissipation in Trabecular Bone Samples with Step-wise-Increasing Amplitude Loading. *Mater. Test.* **2011**, *53*, 344–350. [[CrossRef](#)]

28. Aydemir, C.; Yenidoğan, S.; Karademir, A.; Kandirmaz, E.A. The Examination of Vegetable- and Mineral Oil-Based Inks' Effects on Print Quality: Green Printing Effects with Different Oils. *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.* **2018**, *16*, 137–143. [[CrossRef](#)]
29. Manufacturer of 3D Printing Filament Spectrumfilaments. 17 March 2024. Available online: <https://spectrumfilaments.com/en/> (accessed on 17 March 2024).
30. *EN ISO 527-1:2012*; Plastics—Determination of Mechanical Properties in Static Tension—General Principles. Polish Standards Institution: Warszawa, Poland, 2012.
31. Głowacki, M.; Skórczewska, K.; Lewandowski, K.; Szewczykowski, P.; Mazurkiewicz, A. Effect of Shock-Variable Environmental Temperature and Humidity Conditions on 3D-Printed Polymers for Tensile Properties. *Polymers* **2024**, *16*, 1. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.