

Piotr SZCZYGIEŁ¹

Opiekun naukowy: Izabella RAJZER²

DRUK 4D – CZYM RÓŻNI SIĘ OD DRUKU 3D

Streszczenie: Artykuł zawiera podstawowe informacje na temat technologii druku 4D, będącej jednym z rodzajów wytwarzania przyrostowego. Przedstawiono m.in. potencjalne zastosowania, wykorzystywane materiały oraz różnice w stosunku do druku 3D.

Słowa kluczowe: druk 4D, druk 3D, wytwarzanie przyrostowe

4D PRINTING – HOW IT DIFFERS FROM 3D PRINTING

Summary: This article provides basic information about the 4D printing technology, which is one of the additive manufacturing types. Among others, potential applications, materials used and differences between 4D and 3D printing have been described.

Keywords: 4D printing, 3D printing, additive manufacturing

1. Wprowadzenie

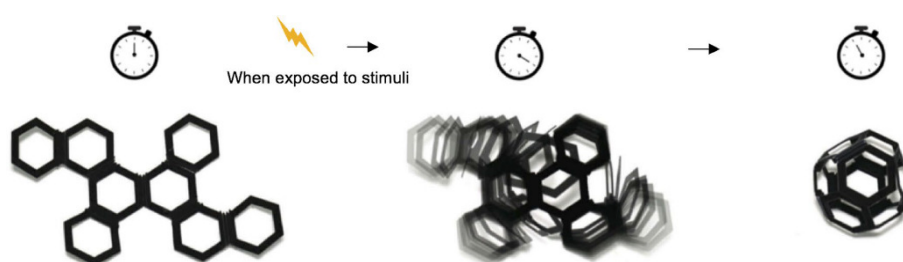
Wytwarzanie przyrostowe/addytywne ma na celu produkcję różnych elementów poprzez nakładanie na siebie kolejnych warstw materiału. Proces takiej obróbki jest sterowany komputerowo. Celem druku 3D jest uzyskanie obiektu o odpowiednich właściwościach takich jak kształt, twardość, elastyczność itp., do celów różnorodnych aplikacji. Wraz z rozwojem technologii oraz opracowywaniem nowych materiałów zauważono, że w sposób addytywny można tworzyć nie tylko obiekty statyczne. W 2012 roku na konferencji TED , Skylar Tibbits przedstawił wydrukowany obiekt, który zanurzony w wodzie zmienił swój kształt. To wydarzenie zapoczątkowało koncepcję druku 4D, której czwartym wymiarem jest czas [1].

¹ mgr inż., Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, Wydział Budowy Maszyn i Informatyki, pszczygiel94@gmail.com

² dr hab. inż., prof. ATH, Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, Wydział Budowy Maszyn i Informatyki, Katedra Podstaw Budowy Maszyn, irajzer@ath.bielsko.pl

2. Druk 4D

Technologia druku 4D polega na wykorzystywaniu obróbki przyrostowej w celu tworzenia elementów, których kształt albo funkcja może się zmieniać pod wpływem różnych czynników, ale innych, niż urządzenia elektromechaniczne [2]. Komponenty takie pomimo swojej zmienności zachowują się w sposób przewidywalny [3]. Materiały reagujące na bodźce, znane również jako materiały inteligentne czy programowalne, są bardzo dynamiczne pod względem kształtu czy pełnionej funkcji [2]. To one są kluczowymi elementami druku 4D, determinującymi sposób jego zachowywania się oraz rodzaje bodźców, na który będzie podatny (rys. 1).

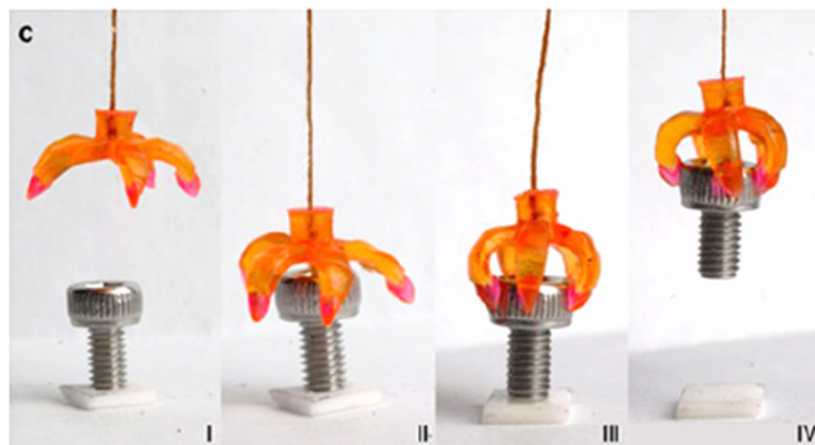


Rysunek 1. Przykład druku 4D ukazujący element, który po zanurzeniu w wodzie samoistnie zmienił swój kształt [2]

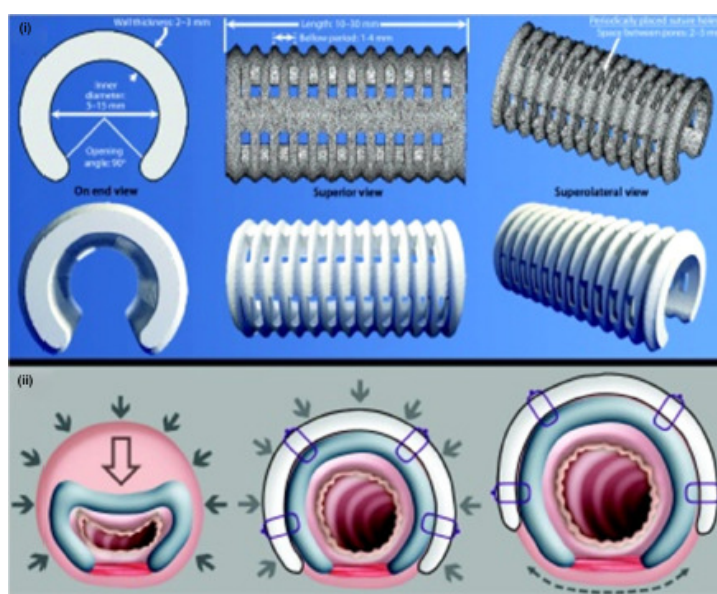
W zależności od zastosowanego materiału transformacja obiektu może zostać wywołana poprzez wodę, wilgoć, temperaturę, ciśnienie, światło, pole magnetyczne, grawitację i wiele innych. Zmiany te mogą być odwracalne lub trwałe. Aktualnie najczęściej wykorzystywanymi czynnikami są woda, temperatura oraz ich kombinacje [5].

Materiały inteligentne można podzielić na zmieniające kształt (SCE – ang. shape-change effect) oraz z pamięcią kształtu (SME – ang. shape memory effect). Materiały zmieniające kształt charakteryzują się spontaniczną reakcją na bodziec (np. impuls elektryczny powodujący skurczenie się włókien) oraz powrotem do pierwotnego stanu, gdy przestanie on oddziaływać na element. Materiały z pamięcią kształtu można natomiast przygotować w taki sposób, aby pod wpływem bodźca przybrały ściśle określony, zaprogramowany wcześniej kształt (rys. 2).

Przykładem zastosowania druku 3D zmieniającego się w czasie jest wytwarzanie implantów tchawicy, których używa się u noworodków cierpiących na tracheobronchomalację (zapadanie się ścian dróg oddechowych) [25]. Do ich produkcji wykorzystuje się polikaprolakton (PCL), z którego tworzy się pewnego rodzaju rusztowanie, utrzymujące prawidłowy kształt ścian dróg oddechowych (rys. 3). Implant ten rozszerza się wraz z rozwojem dziecka oraz całkowicie zanika po upływie 3 lat, gdy drogi oddechowe są już odpowiednio ukształtowane i zdolne do samodzielnego, prawidłowego funkcjonowania [20].



Rysunek 2. Wielomateriałowy chwytak wykonany za pomocą druku 4D, sterowany przez zmianę temperatury [6]



Rysunek 3. Komputerowa wizualizacja implantu tchawicy, wykonanego w technologii druku 3D [20]

Innym przykładem potencjalnego zastosowania technologii druku 4D jest tworzenie obiektów mikroskopijnej wielkości, które po wprowadzeniu do określonego miejsca ludzkiego ciała samoistnie połączyłyby się tworząc określoną strukturę (np. w celu uzupełnienia ubytku kości) [7].

Inne zastosowania mogą dotyczyć eksploracji przestrzeni kosmicznej umożliwiając interakcję obiektów znajdujących się w określonym środowisku, bez użycia zewnętrznego źródła zasilania czy ingerencji człowieka. Prowadzi się także badania

nad materiałami, które mogłyby zostać użyte w robotyce miękkiej, czyli takiej dziedzinie robotyki, w której korzysta się z materiałów naśladujących tkanki organizmów żywych (np. chwytak imitujący ludzką dłoń). Umożliwiłoby to zmniejszenie ilości stosowanych skomplikowanych urządzeń elektromechanicznych, poprzez zastąpienie ich inteligentnymi materiałami [2]. Ponadto druk 4D jest stosowany m.in. do produkcji biżuterii [8,9], tkanin [10], superkondensatorów [11], mechanicznych metamateriałów [12], czujników [13] robotów biohybrydowych [14] oraz różnorodnych celów medycznych [15-19].

Rozmiar elementu nie jest już ograniczony przez obszar roboczy drukarki, ponieważ istnieje możliwość samoistnego łączenia się elementów, utworzonych z inteligentnych materiałów. Wydruk może też zostać przygotowany w taki sposób, aby początkowo stanowił płaski, łatwy w przechowywaniu i transporcie obiekt, który dopiero później przybierze bardziej złożoną, przestrzenną strukturę [2].

3. Zasada działania

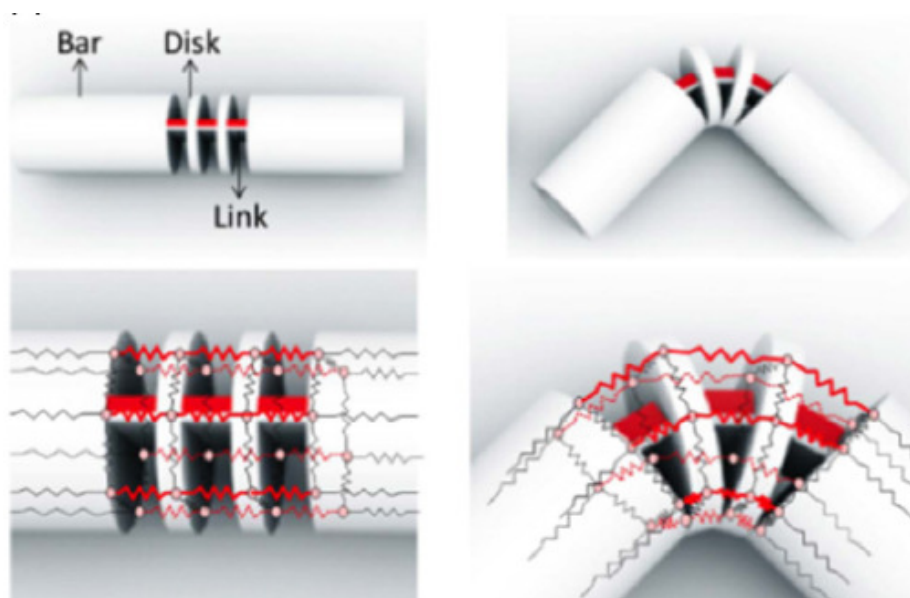
Przykładem struktury 4D reagującej na wilgoć jest wydrukowany element, składający się z dwóch różnych materiałów. Z jednej strony znajduje się tworzywo absorbujące ciecze, przez co w wyniku kontaktu z wodą jego objętość może zwiększyć się nawet o połowę. Z drugiej strony natomiast występuje tworzywo niechłonne, które zachowuje swoje pierwotne wymiary, pomimo kontaktu z wodą. Taka struktura sprawia, że po zanurzeniu w wodzie zacznie występować różnica w długości materiału znajdującego się po jednej i po drugiej stronie, przez co element zacznie się wykrzywiać. Ostateczny kształt krzywizny zależy będzie od chłonności materiału lub od mechanicznych przeszkód, blokujących dalsze odkształcenia. Odpowiedni projekt struktury umożliwi więc otrzymywanie zdefiniowanego wcześniej kształtu [20].

Z wykorzystaniem takiej dwuwarstwowej struktury można tworzyć pewnego rodzaju zawiasy, które będą powodowały zmianę kierunku łączonych fragmentów. Przykładem takiej aplikacji jest nić, która po zanurzeniu w wodzie przybrała kształt przypominający litery „MIT” (rys. 4).



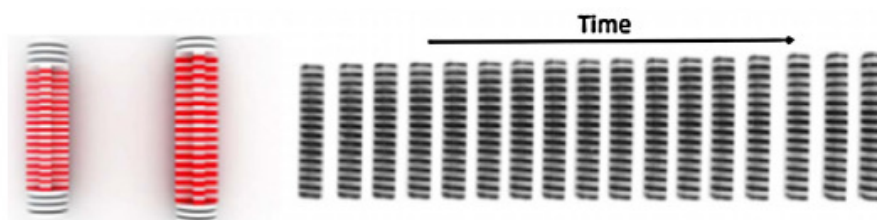
Rysunek 4. Przykład wydruku 4D zawierającego dwumateriałowe zawiasy, powodujące zmianę kształtu elementu po zanurzeniu w wodzie [20]

Jest to przykład transformacji obiektu jednowymiarowego w dwuwymiarowy. Zawiasy takie nie muszą być punktowe. Stosując dwuwarstwowe kosmyki można deformować obiekty wzdłuż określonych płaszczyzn, dzięki czemu możliwe jest przekształcenie obiektu dwuwymiarowego w trójwymiarowy, jak przedstawiono wcześniej (rys. 1). Uzyskanie oczekiwanego kąta zakrzywienia jest możliwe m.in. poprzez zastosowanie krążków wewnątrz zawiasu, które po osiągnięciu określonego wykrzywienia, zapobiegają dalszym odkształceniom. Zakres ruchu jest regulowany poprzez zmianę grubości oraz odległości pomiędzy krążkami (rys. 5) [20].



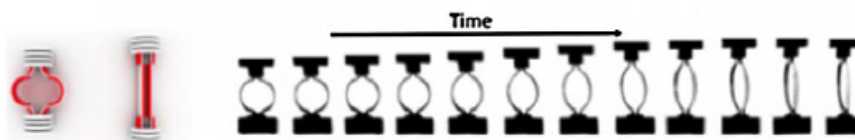
Rysunek 5. Przykład wydruku 4D o ograniczonym kącie zakrzywienia. Odpowiednio zaprojektowane krążki zapobiegają dalszemu odkształcaniu się obiektu [20]

Oprócz efektu zakrzywania możliwe jest też uzyskanie innych efektów, jak wydłużanie bądź skracanie, albo skręcanie się włókien. Zmianę długości można kontrolować poprzez stosowanie odpowiednich proporcji pomiędzy materiałem aktywnym a sztywnym (rys. 6).



Rysunek 6. Przykład efektu wydłużania się druku 4D, w wyniku kontaktu elementu z wodą [20]

Możliwe jest także wykorzystanie zjawiska zakrzywiania materiału do powodowania liniowych zmian długości (rys. 7). Wewnętrzne i zewnętrzne fragmenty włókien składają się z innych tworzyw, przez co pod wpływem wody, taki obiekt może się wydłużać bądź skracać. Poprzez utworzenie struktury zawierającej łączenia różnego typu i o różnej charakterystyce, możliwe jest uzyskanie różnorodnych, złożonych kształtów [20].



Rysunek 7. Przykład efektu wydłużania się druku 4D, poprzez wyprostowanie się włókien, których wewnętrzne i zewnętrzne części składają się z różnych materiałów [20]

4. Materiały i techniki wytwarzania

W niniejszym rozdziale skupiono się na materiałach z pamięcią kształtu, których najczęściej stosowanym typem są polimery (SMPs – ang. shape memory polymers). Popularność tej grupy materiałów wynika z ich zdolności do reagowania na bodźce. Najczęściej projektuje się procesy w oparciu o tworzywa reagujące na zmiany temperatury, w wyniku których zmieniają się ich parametry mechaniczne, termiczne czy optyczne. Polimery z pamięcią kształtu w swojej strukturze zawierają mechaniczne lub chemiczne połączenia, które odpowiadają za zdolność materiału do powrotu do pierwotnego kształtu. Poprzez zwiększenie temperatury materiał staje się plastyczny, co umożliwi jego formowanie. Jeżeli utrzymując zmieniony kształt temperatura zmaleje, materiał stanie się sztywny przyjmując swoją nową, tymczasową postać. Jeżeli następnie temperatura elementu wzrośnie i znów stanie się plastyczny, oraz nie będzie na niego oddziaływała zewnętrzna siła, to zgromadzona energia we wspomnianych wcześniej wewnętrznych połączeniach sprawi, że element powróci do swojego pierwotnego, trwałego kształtu. Możliwe są także inne mechanizmy powodujące powrót materiału do zaprogramowanego kształtu [21, 22].

Prowadzone są także badania nad materiałami, które można podgrzewać w sposób pośredni m.in. poprzez ekspozycję na światło podczerwone i w ten sposób kontrolować ich transformację [23,24].

Rozróżnia się dwa typy polimerów z pamięcią kształtu: termoutwardzalne oraz termoplastyczne [20]. Termoutwardzalne polimery z pamięcią kształtu można uzyskać stosując różne techniki druku. Na przykład akrylan epoksydowanego oleju sojowego (AESO) posłużył do wykonania biomedycznego rusztowania, poprzez wykorzystanie techniki stereolitografii (SLA/STL) [26]. Technika ta polega na utwardzaniu pierwotnie płynnej struktury, na skutek przemieszczania po jej powierzchni wiązki lasera. Z kolei z polikaprolaktonu wykonano stent tchawicy poprzez wykorzystanie techniki druku DLP (ang. digital light processing), czyli utwardzania kolejnych warstw materiału pod wpływem światła ultrafioletowego [27]. Różnica pomiędzy tymi dwiema technikami jest taka, że w SLA obiekt jest niejako

rysowany przez wiązkę lasera, a w DLP naświetlane są całe płaszczyzny. W obu technikach natomiast wymagane jest stopniowe przemieszczanie obiektu, aby utwardzanie kolejnych warstw utworzyło przestrzenną strukturę.

Uzyskiwanie obiektów z termoutwardzalnych polimerów z pamięcią kształtu jest także możliwe z wykorzystaniem ekstruzji/wyciskania. Roztwór zawierający polilaktyd (PLA), benzofenon oraz dichlorometan posłużył do utworzenia elementu, poprzez podawanie roztworu za pośrednictwem dyszy sterowanej komputerowo [28]. W trakcie drukowania dichlorometan szybko odparowuje, dzięki czemu struktura obiektu utwardza się. Zjawisko pamięci kształtu zostało następnie wzmocnione za sprawą benzofenonu, poprzez naświetlanie elementu promieniami UV. Możliwości zmiany kształtu zostały znacznie zwiększone poprzez dodanie do roztworu tlenku żelaza. Wówczas możliwe było wpływanie na kształt gotowego obiektu także poprzez zmianę pola magnetycznego.

Powyżej wspomniane polimery po utwardzeniu stają się nierozpuszczalne oraz nie uplastyczniają się pod wpływem wysokiej temperatury, przez co można je formować tylko jednokrotnie, a ich dalsza obróbka lub łączenie jest utrudnione [20].

Istnieje wiele innych polimerów termoutwardzalnych, ale większość z nich nie nadaje się do zastosowania w technologii druku 3D [20]. Jednym z rozwiązań umożliwiających zastosowanie takich materiałów jest ich odlewanie. Forma może zostać wydrukowana z materiału takiego jak polilaktyd (PLA) lub alkohol poliwinylowy (PVA). Następnie po przelaniu do niej roztworu oraz jego utwardzeniu wystarczy usunąć pozostałości formy, aby otrzymać gotowy element. Z wykorzystaniem tej techniki wytworzono m.in. biomimetyczne (czyli reagujące oraz zachowujące się w sposób zbliżony do biologicznej materii) gradientowe rusztowanie do odbudowy tkanek [29].

Innym rodzajem materiałów są polimery termoplastyczne z pamięcią kształtu. W przeciwieństwie do omówionych poprzednio, uplastyczniają się one pod wpływem wysokiej temperatury i można je wielokrotnie formować, bez konieczności stosowania dodatków w postaci innych związków chemicznych. Są dzięki temu wykorzystywane do tworzenia wydruku techniką osadzania topionego materiału (FDM – ang. fused deposition modelling). Polega ona na ciągłym podawaniu filamentu (czyli tworzywa, z którego zostanie wykonany wydruk) do głowicy drukującej, gdzie jest ono rozgrzewane do postaci żelu, a następnie nakładane za pomocą dyszy. Tworzywo zastyga krótko po jego nałożeniu, dzięki czemu możliwe jest nanoszenie kolejnych warstw oraz ostatecznie otrzymanie trwałego, przestrzennego obiektu. Filamentem może być tworzywo w formie nici o określonej średnicy oraz nawiniętej na szpulę, lub sztyftu. Do tworzenia obiektów z pamięcią kształtu stosując technikę druku FDM zastosowano m.in. elastomer poliuretanowy [30]. Możliwe jest także stosowanie mieszanek materiałów. Przykładem jest polilaktyd (PLA) oraz hydroxyapatyt (HA), z których wytworzono kompozytowe biologiczne rusztowanie [31]. Hydroxyapatyt (HA) jest jednym z najczęściej stosowanych składników bioaktywnych korzystnie wpływających na osseointegrację, czyli zdolność do łączenia się biologicznej kości z wszczepionym implantem. Z użyciem techniki FDM wykonano również obiekty z tworzyw bazujących na polikaprolaktonie (PCL) [32]. Biologiczne rusztowania wydrukowano także z kopolimerów PELA oraz HA-PELA [33].

W porównaniu z polimerami termoutwardzalnymi, polimery termoplastyczne można wykonywać techniką FDM, która jest bardziej ekonomiczna i bardziej wydajna.

Jednakże stosując tę technikę kolejne warstwy łączą się ze sobą tylko powierzchniowo (poprzez adhezję), co wpływa na właściwości mechaniczne rusztowań oraz ogranicza wytrzymałość wydrukowanych obiektów [20]. Jedną z propozycji na poprawę jakości połączeń międzywarstwowych elementu wykonywanego techniką FDM jest ekspozycja drukowanego obiektu na promieniowanie jonizujące [34].

5. Podsumowanie

Koncepcja druku 4D stwarza nowe możliwości w wielu dziedzinach nauki. Jej rozwój nie byłby jednak możliwy bez gruntownego opanowania techniki druku 3D. Nie jest to ewolucja tej technologii a raczej jej odmiana mająca zastosowanie do innych celów. Pomimo, że od powstania tej koncepcji upłynęło już kilka lat, nadal nie została wnikliwie zgłębiona i dla wielu osób jest nieznaną. Oznacza to, że przyszłość technologii druku 4D nie została jeszcze napisana i każdy ma szansę ją tworzyć.

LITERATURA

1. WU J. J., HUANG L. M., ZHAO Q., XIE T.: 4D Printing: History and Recent Progress. *Chinese J. Polym. Sci.* 2018, 36(5), 563–575
2. PEI E., LOH G. H.: Technological considerations for 4D printing: an overview. *Progress in Additive Manufacturing* (2018) 3:95-107
3. MOMENI F., HASSANI S.M.M., LIU X., NI J.: A review of 4D printing. *Mater Des* (2017) 122:42-79
4. IRFAN UL HAQ M., KHUROO S., RAINA A., KHAJURIA S., JAVAID M., FARHAN UL HAQ M., HALEEM A.: 3D printing for development of medical equipment amidst coronavirus (COVID-19) pandemic – review and advancements. *Res. Biomed. Eng.* (2020). DOI: doi.org/10.1007/s42600-020-00098-0
5. DING H., ZHANG X., LIU Y., RAMAKRISHNA S.: Review of mechanisms and deformation behaviors in 4D printing. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 105(2019), 4633–4649. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00170-019-03871-3>
6. SHIN D. G., KIM T. H., KIM D. E.: Review of 4D printing materials and their properties. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, Green Tech.* 4(2017), 349–357. DOI: doi.org/10.1007/s40684-017-0040-z
7. ZHOU Y., HUANG W. M., KANG S. F., WU X. L., LU H. B., FU J., CUI H.: From 3D to 4D printing: approaches and typical applications. *Journal of Mechanical Science and Technology* 29(2015), 4281–4288.
8. YAP Y., YEONG W.: Additive Manufacture of Fashion and Jewellery Products: A Mini Review: This Paper Provides an Insight into the Future of 3D Printing Industries for Fashion and Jewellery Products. *Virtual and Physical Prototyping* 9(2014)3, 195-201.
9. ZAREK M., LAYANI M., ELIAZAR S., MANSOUR N., COOPERSTEIN I., et al.: 4D Printing Shape Memory Polymers for Dynamic Jewellery and Fashionwear. *Virtual and Physical Prototyping* 11(2016)4, 263-270.

10. PEI E., SHEN J., WATLING J.: Direct 3D Printing of Polymers onto Textiles: Experimental Studies and Applications, *Rapid Prototyping Journal* 21(2015)5, 556-571.
11. KADIMISSETTY K., MOSA I. M., MALLA S., SATTERWHITE-WARDEN J. E., KUHNS T. M., et al.: 3D-Printed Supercapacitor-Powered Electrochemiluminescent Protein Immunoarray, *Biosensors and Bioelectronics* 77(2016), 188-193.
12. JIANG Y., WANG Q.: Highly-Stretchable 3D-Architected Mechanical Metamaterials, *Scientific Reports* 6(2016)34147.
13. VATANI M., LU Y., ENGERBERG E. D., CHOI J.-W.: Combined 3D Printing Technologies and Material for Fabrication of Tactile Sensors, *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* 16(2015)7, 1375-1383.
14. STANTON M., TRICHET-PAREDES C., SANCHEZ S.: Applications of Three-Dimensional (3D) Printing for Microswimmers and Bio Hybrid Robotics, *Lab on a Chip* 15(2015)7, 1634-1637.
15. MOTA C., PUPPI D., CHIELLINI F., CHIELLINI E.: Additive Manufacturing Techniques for the Production of Tissue Engineering Constructs, *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine* 9(2015)3, 174-190.
16. BOSE S., VAHABZADEH S., BANDYOPADHYAY A.: Bone Tissue Engineering Using 3D Printing, *Materials Today* 16(2013)12, 496-504.
17. DUNN J. C., CHAN W.-Y., CRISTINI V., KIM J., LOWENGRUB J., et al.: Analysis of Cell Growth in Three-Dimensional Scaffolds, *Tissue Engineering* 12(2006)4, 705-716.
18. AN J., TEOH J. E. M., Suntornnond R., Chua C. K.: Design and 3D Printing of Scaffolds and Tissues, *Engineering* 1(2015)2, 261-268.
19. CHIA H. N., WU B. M.: Recent Advances in 3D Printing of Biomaterials, *Journal of Biological Engineering* 9(2015)1, p. 4.
20. MIAO S., CASTRO N., NOWICKI M., XIA L., CUI H., ZHOU X., ZHU W., LEE S.-J., SARKAR K., VOZZI G., TABATA Y., FISHER J., ZHANG L.: 4D printing of polymeric materials for tissue and organ regeneration. *Materials Today* (2017). 20. 10.1016/j.mattod.2017.06.005.
21. LENDLEIN A., KELCH S.: Shape-Memory Polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* 41(2002)12, 2034.
22. LENDLEIN A., SHASTRI V. P.: Stimuli-Sensitive Polymers. *Adv. Mater.* 22(2010)31, 3344.
23. FANG H., BAI S.-L., WONG C. P.: Microstructure engineering of graphene towards highly thermal conductive composites. *Compos. Sci. Technol.* 138(2017), 106.
24. ZAREK M., LAYANI M., COOPERSTEIN I., SACHYANI E., COHN D., MAGDASSI S.: 3D Printing of Shape Memory Polymers for Flexible Electronic Devices. *Adv. Mater.* 28(2015), 4449.
25. MORRISON R. J., HOLLISTER S. J., NIEDNER M. F., MAHANI M. G., PARK A. H., MEHTA D. K., OHYE R. G., GREEN G. E.: Mitigation of tracheobronchomalacia with 3D-printed personalized medical devices in pediatric patients. *Sci. Transl. Med.* 7(2015)285, 285ra64.
26. MIAO S., ZHU W., CASTRO N. J., NOWICKI M., ZHOU X., CUI H., FISCHER J. P., ZHANG L. G.: 4D printing smart biomedical scaffolds with novel soybean oil epoxidized acrylate. *Sci. Rep.* 6(2016), 27226.

27. ZAREK M., MANSOUR N., SHAPIRA S., COHN D.: 4D Printing of Shape Memory-Based Personalized Endoluminal Medical Devices. *Macromol. Rapid Commun.* 38(2016)2, 1600628.
28. WEI H., ZHANG Q., YAO Y., LIU L., LIU Y., LENG J.: Direct-Write Fabrication of 4D Active Shape-Changing Structures Based on a Shape Memory Polymer and Its Nanocomposite. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9(2016)1, 876.
29. MIAO S., ZHU W., CASTRO N. J., LENG J., ZHANG L. G.: Four-Dimensional Printing Hierarchy Scaffolds with Highly Biocompatible Smart Polymers for Tissue Engineering Applications. *Tissue Eng. C: Methods* 22(2016)10, 952.
30. YANG Y., CHEN Y., WEI Y., LI Y.: 3D printing of shape memory polymer for functional part fabrication. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 84(2016)9–12, 2079.
31. SENATOV F. S., NIAZA K. V., ZADOROZHNYI M. Y., MAKSIMKIN A. V., KALOSHKIN S. D., ESTRIN Y. Z.: Mechanical properties and shape memory effect of 3D-printed PLA-based porous scaffolds. *J. Mech. Behav. Biomed.* 57(2016), 57, 139.
32. HARYŃSKA A., KUCIŃSKA-LIPKA J., SULOWSKA A., GUBANSKA I., KOSTRZEWA M., JANIĆ H.: Medical-Grade PCL Based Polyurethane System for FDM 3D Printing-Characterization and Fabrication. *Materials.* 12(2019), 887.
33. KUTIKOV A. B., REYER K. A., SONG J.: Shape Memory Performance of Thermoplastic Amphiphilic Triblock Copolymer poly(D,L-lactic acid-co-ethylene glycol-co-D,L-lactic acid) (PELA)/Hydroxyapatite Composites. *Macromol. Chem. Phys.* 215(2014)24, 2482.
34. SHAFFER S., YANG K., VARGAS J., DI PRIMA M. A., VOLT W.: On reducing anisotropy in 3D printed polymers via ionizing radiation. *Polymer* 55(2014)23, 5969.