

Свойства пластика PETG после 3D-печати по технологии FFF

Часть 1

П. А. Петров, Д. Р. Агзамова, Н. С. Шмакова, В. А. Пустовалов, Б. Ю. Сапрыкин, И. А. Чмутин, Е. Д. Жихарева

Рассмотрено влияние режима 3D-печати на комплекс механических, оптических и тепловых свойств термопластичного прозрачного полимерного материала PETG (полиэтилентерефталат-гликоль), обработанного по аддитивной технологии FFF (Fused Filament Fabrication). Показано наличие зависимости между коэффициентом пропускания света, толщиной образца и его ориентацией во время 3D-печати.

Ключевые слова:

термопластичный прозрачный пластик, PETG, аддитивная технология FFF, 3D-печать, механические свойства, тепловые свойства, оптические свойства, коэффициент пропускания света

УДК 621.74.045 | ВАК 05.16.09

DOI: 10.22184/2499-9407.2022.26.1.52.59

Введение

Рынок материалов для аддитивного производства, в частности методом экструзионной технологии (FDM / FFF) (fused deposition modeling – моделирование методом послойного наплавления) [1, 2] (рис. 1), активно

расширяется по мере развития технологии FFF и соответствующего оборудования, позволяя отвечать новым запросам потребителей, ориентированным на изготовление изделий с необходимыми эксплуатационными характеристиками.

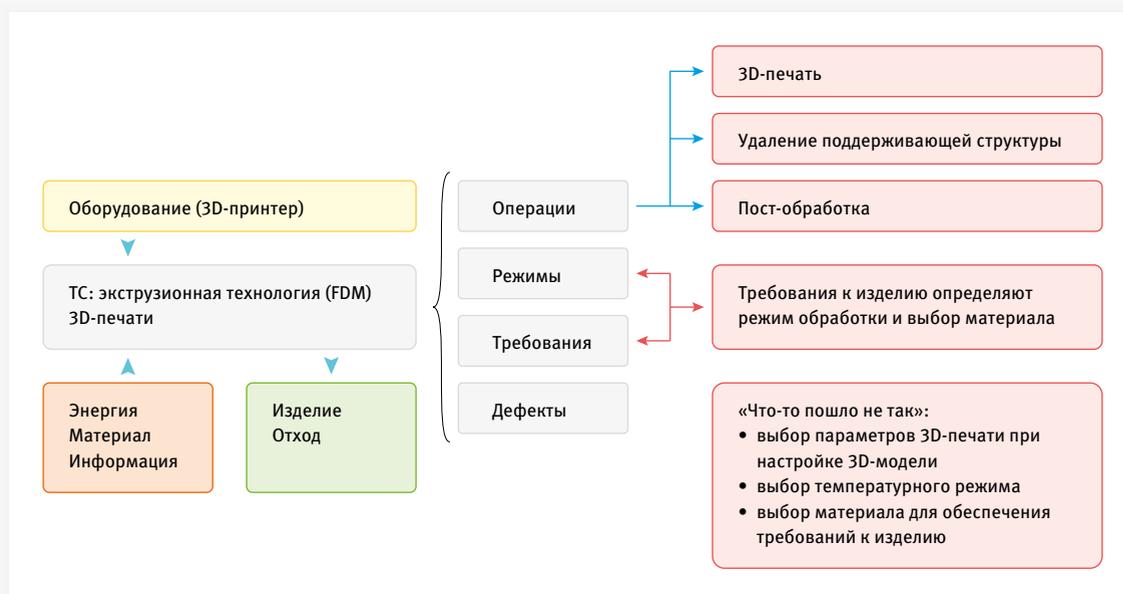


Рис. 1. Модель технологии экструзионной 3D-печати [3]

Одним из относительно новых перспективных материалов для экструзионной технологии 3D-печати является полиэтилентерефталат-гликоль (ПЭТГ, международное обозначение – PETG), представляющий собой модификацию полиэтилентерефталата (ПЭТФ, ПЭТ) на стадии синтеза добавлением гликоля. PETG характеризуется уникальным комплексом тепловых, механических, оптических, электрических и других эксплуатационных свойств.

Попытки перейти от 3D-печати прототипов к 3D-печати функциональных изделий, работающих в различных областях промышленности, выявили следующую проблему: если изделия, изготовленные из листов PETG термоформованием или прессованием обладают всеми указанными выше свойствами, то характеристики деталей, изготовленных по технологии FDM/FFF, могут в ряде случаев существенно измениться в худшую сторону, причем неконтролируемо.

Связано это с тем, что структура, а следовательно, и свойства изделий, изготовленных по рассматриваемой аддитивной технологии, отличаются от изготовленных традиционными методами по следующим причинам:

- «пористость», обусловленная выбранным способом укладки нити во время 3D-печати по технологии FDM/FFF и комбинацией параметров процесса, характеризующих состояние материала в процессе обработки;
- рельеф внешней поверхности (шероховатость, измеряемая в мкм) полученного изделия, который в зависимости от выбранных параметров 3D-печати и особенностей материала может отличаться на порядок величины;
- надмолекулярная структура полимера, формируемая в процессе его обработки на 3D-принтере.

Влияние каждого из этих факторов на свойство изделия, напечатанного из PETG, в настоящее время малоисследовано. Основное внимание в некоторых известных исследованиях [4, 5, 6, 7, 8] уделено изучению влияния ориентации образца во время 3D-печати, степени заполнения, стилиа заполнения сечения образца, последующей после 3D-печати термической обработки, а также параметров 3D-печати на механические свойства получаемого изделия. Степень заполнения сечения образца влияет на его сплошность, а следовательно, на остаточную пористость – формируются поры вследствие не 100%-ного заполнения сечения изделия материалом.

При 100%-ном заполнении величина остаточной пористости минимальна либо отсутствует [9] в зависимости от выбора настроек 3D-печати при преобразовании геометрической трехмерной модели изделия в формат G-code, теплофизических и термомеханических свойств материала нити. Форма пор и процесс их формирования при экструзионной технологии аддитивного производства, при условии 100%-ного заполнения, представлен на рис. 2 и 3.

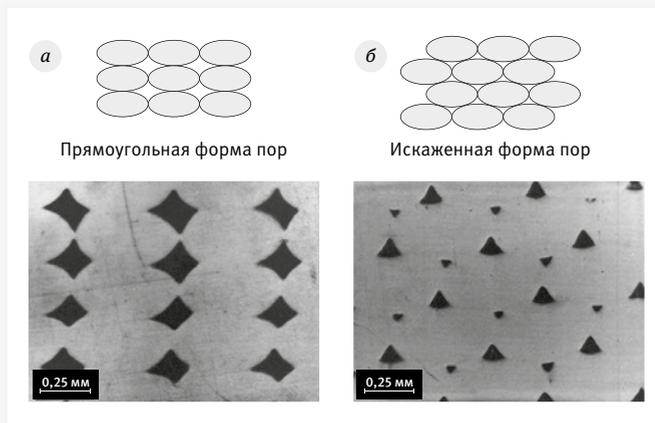


Рис. 2. Характерная форма пор при 100%-ном заполнении сечения в процессе экструзионной технологии 3D-печати [9]

При 100%-ном заполнении важными параметрами являются площадь контакта между двумя соседними нитями и минимальное число пор, так как они влияют на прочность изделия, полученного методом 3D-печати. Перекрывание между соседними нитями приводит к минимизации количества пустот (рис. 2б).

На молекулярном уровне для получения прочной детали необходимо обеспечить хорошую химическую или физическую связь между полимерными цепочками внутри соседних нитей (рис. 3). Образование шейки между соседними нитями (см. рис. 3б) обусловлено поверхностным натяжением и распределением тепловой энергии в контактирующих нитях после их выкладки в текущий слой. Формирование шейки связано со значением вязкости материала нити. В процессе формирования шейки происходит диффузия

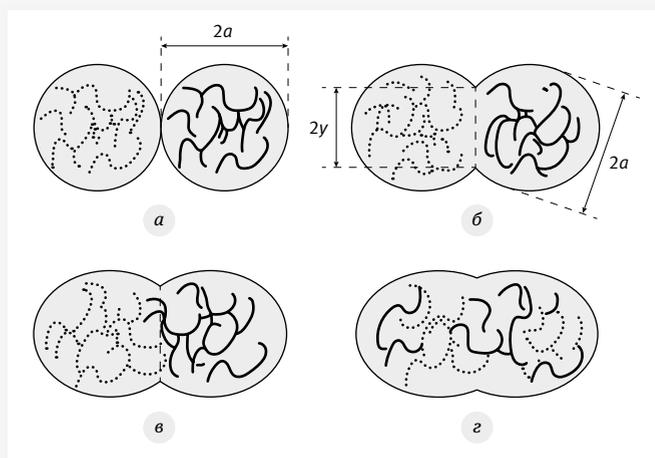


Рис. 3. Формирование поры при экструзионной технологии 3D-печати [9]: а – расположение двух соседних нитей; б – формирование шейки; в – диффузия и увеличение шейки; г – слияние двух нитей

полимерных цепочек (см. рис. 3в), при этом температура материала в формирующемся слое уменьшается, а вязкость – повышается [9]. Следствием этого является замедление процесса формирования шейки, зависящего от значения вязкости (текущей температуры), теплопроводности и теплоемкости материала, а также скорости охлаждения. Скорость охлаждения зависит от внутренних и внешних тепловых условий экструзионной 3D-печати.

Увеличение температуры приводит к более благоприятным условиям течения расплавленного полимерного материала, экструдированного сквозь сопло печатающей головки 3D-принтера, способствуя сплавлению двух соседних нитей и управлению механическими и оптическими свойствами изготавливаемого изделия. Аналогичным образом сказывается влияние теплопроводности. Предел повышения температуры определяется началом деградации полимерного материала [9].

В связи с вышеизложенным, цель данной работы – проведение комплекса исследований лабораторных образцов из прозрачного пластика PETG, направленных на определение режимов его обработки по технологии FFF и достижение высоких значений механических и оптических свойств материала.

В данной статье приведено решение нескольких задач:

1. исследование механических свойств прозрачного пластика PETG с учетом ориентации образца при 3D-печати;

2. исследование тепловых свойств прозрачного пластика PETG;
3. исследование оптических свойств (коэффициент пропускания света, T) прозрачного пластика PETG с учетом ориентации образца при 3D-печати и толщины изделий.

Методика проведения исследований и характеристика материала образцов

Проведенный комплекс исследований лабораторных образцов прозрачного пластика PETG включает выполнение испытаний по трем методикам:

1. испытание на растяжение (ГОСТ 11262-2017 и ГОСТ 33693-2015 (ISO 20753:2008));
2. испытания по определению тепловых свойств материала методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК);
3. испытания по определению оптических свойств (коэффициент пропускания света) методом спектрофотометрии.

Определение механических свойств (предел прочности; относительное удлинение) выполнено методом растяжения образцов, изготовленных по экструзионной технологии 3D-печати на 3D-принтере Anycubic 4 Max Pro. Форма и размеры образцов (тип A12, ГОСТ 11262-2017 и ГОСТ 33693-2015) представлены на рис. 4 и в табл. 1.

Испытания на растяжение проводились на универсальной испытательной установке Tinius Olsen 50ST двухколонного типа с максимальной нагрузкой 50 кН (5000 кгс). До начала испытаний замерялось при помощи штангенциркуля поперечное сечение каждого образца исследуемого материала; после установки и закрепления каждого образца в захваты испытательной установки – расстояние между захватами; в процессе проведения испытаний регистрировали текущее значение силы растяжения и величину перемещения активного захвата испытательной

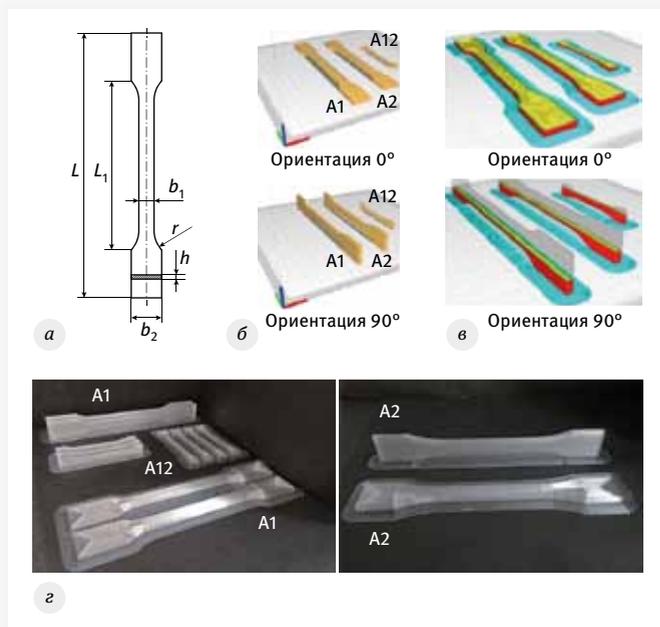


Рис. 4. Образцы тип A12 для испытания на растяжение: а – форма образца A12; б – расположение образца на рабочей платформе 3D-принтера; в – заполнение сечения образца – 100% стилем concentric; г – образцы A12 после 3D-печати

Таблица 1. Размеры образца для испытания на растяжение

| Параметр | Значение |
|-------------------------------------------------------------------------|----------|
| Образец для испытания на одноосное растяжение | Тип A12 |
| Общая длина, L , мм | 75,0 |
| Расстояние между широкими частями с параллельными сторонами, L_1 , мм | 58,0 |
| Ширина головки, b_2 , мм | 10,0 |
| Ширина узкой (рабочей) части, b_1 , мм | 5,0 |
| Толщина, h , мм | 2,4 |
| Радиус закругления, r , мм | 30,0 |

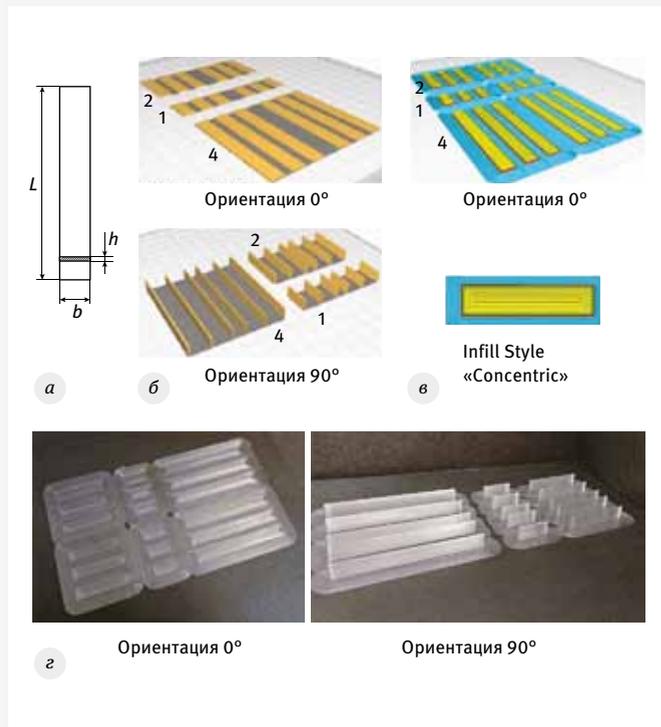


Рис. 5. Образцы для определения оптических свойств: а – форма образца; б – расположение образца на рабочей платформе 3D-принтера; в – заполнение сечения образца – 100% стилем concentric; г – образцы после 3D-печати

установки. В результате автоматической обработки данных об испытании определялись значения предела прочности и относительное удлинение.

Определение оптических свойств (коэффициент пропускания света при длине волны 650 нм) выполнено методом спектрофотометрии для образцов, изготовленных по экструзионной технологии 3D-печати на 3D-принтере Anycubic 4 Max Pro. Форма и размеры образцов (оригинальные образцы) представлены на рис. 5 и в табл. 2.

Измерение оптических свойств образцов PETG проводилось с использованием спектрофотометра СФ-2000. Перед началом испытания у каждого образца измерялись геометрические параметры. Набор из шести образцов PETG одного типа, имеющих разную толщину, одновременно устанавливался в отдельные спектрофотометрические кюветы (рис. 6), после чего проводилось измерение оптических свойств этих образцов в ходе единого эксперимента. Изменялся коэффициент пропускания света (Т) в диапазоне длин волн 300–1100 нм. Для последующего анализа использовалось значение Т на длине волны 650 нм.

Определение тепловых свойств выполнено методом ДСК для образцов исходного материала. Испытания по определению тепловых свойств проводились на оборудовании компании Mettler Toledo. Режим проведения испытаний:

Таблица 2. Размеры образца для испытания оптических свойств

| Параметр | Значение | |
|-------------------------------------------------------------------|------------------------------|---------|
| | Тип MF2 | Тип MF4 |
| Образец для испытания оптических свойств (пропускная способность) | Тип MF2 | Тип MF4 |
| Масштабный коэффициент | 2 | 4 |
| Длина образца, L, мм | 34,0 | 68,0 |
| Ширина образца, b, мм | 8,0 | |
| Толщина образца, h, мм | 0,4; 0,6; 0,7; 0,8; 1,0; 1,2 | |

нагрев в диапазоне 0–350 °С со скоростью 20 К/мин в среде N₂. В результате проведения испытания получают термограммы, позволяющие оценить значения характеристических температур (температура стеклования, температура кристаллизации, температура деструкции, температура плавления) и значение степени кристалличности. В данной статье определялась температура стеклования и температура начала кристаллизации.

Образцы исследуемого полимерного материала тип PETG, представленные на рис. 4–6, изготовлены из типовых нитей для 3D-печати, отличающихся друг от друга композиционным составом. Всего исследовано десять композиций прозрачного полимерного материала с условным обозначением ПЕТГ-1...ПЕТГ-10. В табл. 3 представлено описание параметров, характеризующих режим печати образцов для испытания на растяжение и для испытания оптических свойств.

Результаты исследования тепловых свойств

Тепловые свойства композиций полимерного пластика, относящегося к типу PETG, определены по результатам



Рис. 6. Образцы для определения оптических свойств после установки в ячейки

Таблица 3. Параметры 3D-печати образцов

| Параметр | Образец для испытания на одноосное растяжение | Образец для испытания оптических свойств (пропускная способность) |
|--------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Тип образца | A12 | MF2, MF4 |
| Температура сопла, °C | 215 | 215 |
| Температура рабочего стола, °C | 70 | 70 |
| Диаметр сопла, мм | 0,4 | 0,4 |
| Ширина линии, мм | 0,4 | 0,4 |
| Толщина слоя, мм | 0,1 | 0,1 |
| Толщина стенки (оболочки), мм | 0,8 | 0,8 |
| Обдув | 100% | 100% |
| Ретракт | Да | Да |
| Плотность заполнения, % | 100 | 100 |
| Стиль заполнения | Concentric | Concentric |
| Поддержки | Только для угла ориентации 90° | Нет |

ДСК-анализа. На рис. 7 представлена типовая термограмма одной из десяти исследованных композиций – пластика ПЕТГ-8. На термограмме выделяются три кривые, каждая из которых соответствует одному процессу: первый нагрев (черная линия), охлаждение (синяя линия), второй нагрев (красная линия). Образцы пластика для данного исследования вырезали из нити для 3D-печати, которая рассматривалась как исходный материал для последующей 3D-печати образцов для испытаний механических и оптических свойств.

Таким образом, первый нагрев при проведении ДСК-анализа соответствует нагреву нити в печатающей головке экструзионного 3D-принтера. По результатам для первого нагрева, представленным на термограмме, определяется значение характеристической температуры – температуры стеклования (среднее значение), а также температуры начала тепловых процессов (предположительно кристаллизация; требуются дополнительные исследования, например ИК-спектроскопия).

Пластик ПЕТГ-8 характеризуется повышенной температурой, при которой начинается тепловой процесс (предположительно, кристаллизация) – 215,0 °C; средняя температура стеклования составляет 72,47 °C. При первом нагреве

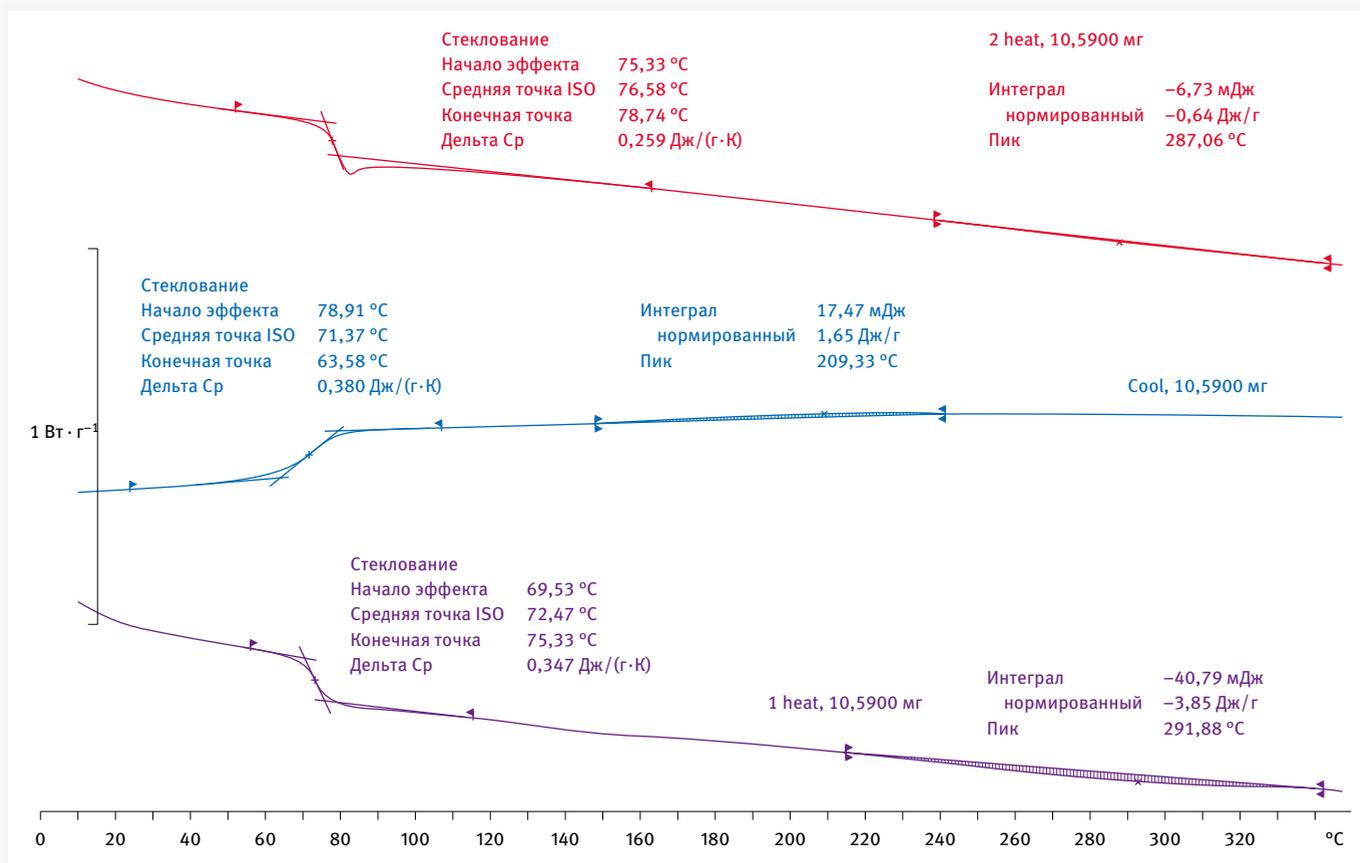


Рис. 7. Термограмма полимерного пластика композиции ПЕТГ-8

Таблица 4. Температурные, оптические и механические характеристики различных композиций пластика

| Параметр | | ПЕТГ-6 | ПЕТГ-2 | ПЕТГ-3 | ПЕТГ-8 | ПЕТГ-9 | ПЕТГ-7 | ПЕТГ-5 | ПЕТГ-10 | ПЕТГ-4 | ПЕТГ-1 |
|---------------------------------------------------------------------------|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|
| Температура стеклования (средняя), °С | | 67,06 | 71,26 | 71,51 | 72,47 | 72,75 | 73,98 | 74,12 | 74,57 | 75,3 | 76,68 |
| Температура начала теплового процесса (предполагаемой кристаллизации), °С | | 193 | 127 | 195 | 215 | 260 | 240 | 213 | 192 | 219 | 220 |
| Коэффициент пропускания света при толщине слоя 0,6 мм | Ориентация 0° | 27,26 | 20,75 | 21,29 | 13,54 | 19,23 | 20,13 | 21,00 | 17,81 | 14,44 | 25,82 |
| | Ориентация 90° | 8,66 | 9,90 | 11,13 | 7,26 | 10,27 | 7,51 | 7,59 | 8,81 | 12,48 | 9,66 |
| Коэффициент пропускания света при толщине слоя 1,2 мм | Ориентация 0° | 10,59 | 11,29 | 13,75 | 9,36 | 12,57 | 7,58 | 10,30 | 15,88 | 9,45 | 8,02 |
| | Ориентация 90° | 2,46 | 5,68 | 7,10 | 2,34 | 4,33 | 4,28 | 2,38 | 4,64 | 4,01 | 1,01 |
| Предел прочности, МПа | Ориентация 0° | 62,03 | 52,85 | 51,67 | 64,77 | 61,77 | 56,50 | 59,80 | 52,50 | 53,60 | 58,47 |
| | Ориентация 90° | 52,27 | 58,55 | 49,00 | 65,70 | 56,33 | 55,00 | 54,73 | 57,37 | 57,67 | 0,00 |
| Относительное удлинение, % | Ориентация 0° | 5,28 | 0,00 | 7,47 | 5,34 | 5,29 | 6,15 | 6,10 | 6,68 | 4,57 | 4,82 |
| | Ориентация 90° | 5,10 | 5,10 | 8,54 | 5,65 | 5,21 | 5,39 | 5,56 | 5,07 | 5,44 | 0,00 |

не прослеживается пик энтальпии релаксации, который обычно перебивает стеклование.

В табл. 4 представлены значения средней температуры стеклования и температуры начала экзотермического теплового процесса. На рис. 8 представлена зависимость температуры начала теплового процесса от средней температуры стеклования, которая для каждой из исследуемых композиций имеет свое значение. В целом, повышение температуры стеклования приводит к смещению температуры начала теплового процесса в область повышенных температур. Однако для композиций ПЕТГ-2, ПЕТГ-5 и ПЕТГ-9 эта закономерность нарушается: температура начала экзотермического теплового процесса составляет, соответственно, 127, 240 и 260 °С. Далее, проводилась оценка уровня механических и оптических свойств данных материалов.

Результаты сравнения температур начала теплового процесса, представленные на рис. 8, имеют очень большой разброс для анализируемых композиций пластика. Максимальная температура стеклования – 76,68 °С – наблюдается для композиции ПЕТГ-1 (рис. 9а).

При этом температура начала теплового процесса для ПЕТГ-1 – 200 °С (рис. 9б), а пик теплового процесса более широкий (рис. 10) в сравнении с композицией ПЕТГ-8 – наблюдается ярко выраженный пик энтальпии релаксации. Удельная теплоемкость (c_p) композиции ПЕТГ-1 отличается от c_p ПЕТГ-8 на 7,5% (см. рис. 7 и 10). Второе отличие между термограммами – величина пика энтальпии релаксации. Для ПЕТГ-8 пик практически отсутствует. Это может говорить о том, что в исходной композиции ПЕТГ-8 до первого нагрева содержание аморфного материала крайне низкое. И, наоборот,

композиция ПЕТГ-1 в исходном состоянии имеет более аморфное строение.

В табл. 5 представлены данные об удельной теплоемкости исследуемых композиций, соответствующие первому нагреву. В данной статье вопрос о втором нагреве не рассматривается.

В сравнении с ПЕТГ-8, композиция ПЕТГ-9 также не имеет пика энтальпии релаксации; удельная теплоемкость порядка 0,347 Дж / (г · К), но характеризуется более высокой

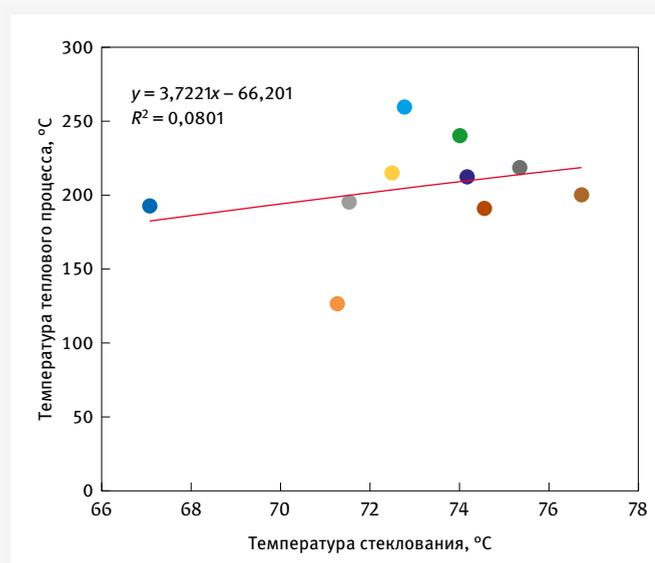


Рис. 8. Влияние температуры стеклования на начало теплового процесса при первом нагреве

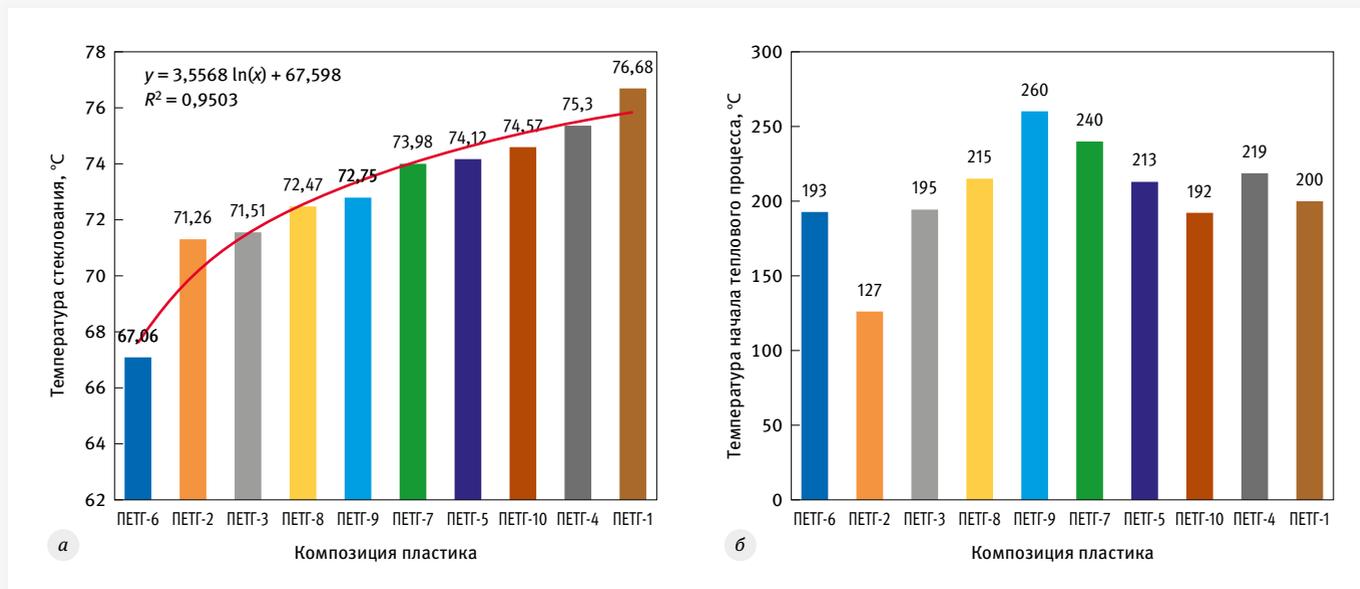


Рис. 9. Влияние температуры стеклования (а) на температуру начала теплового процесса (б) при первом нагреве

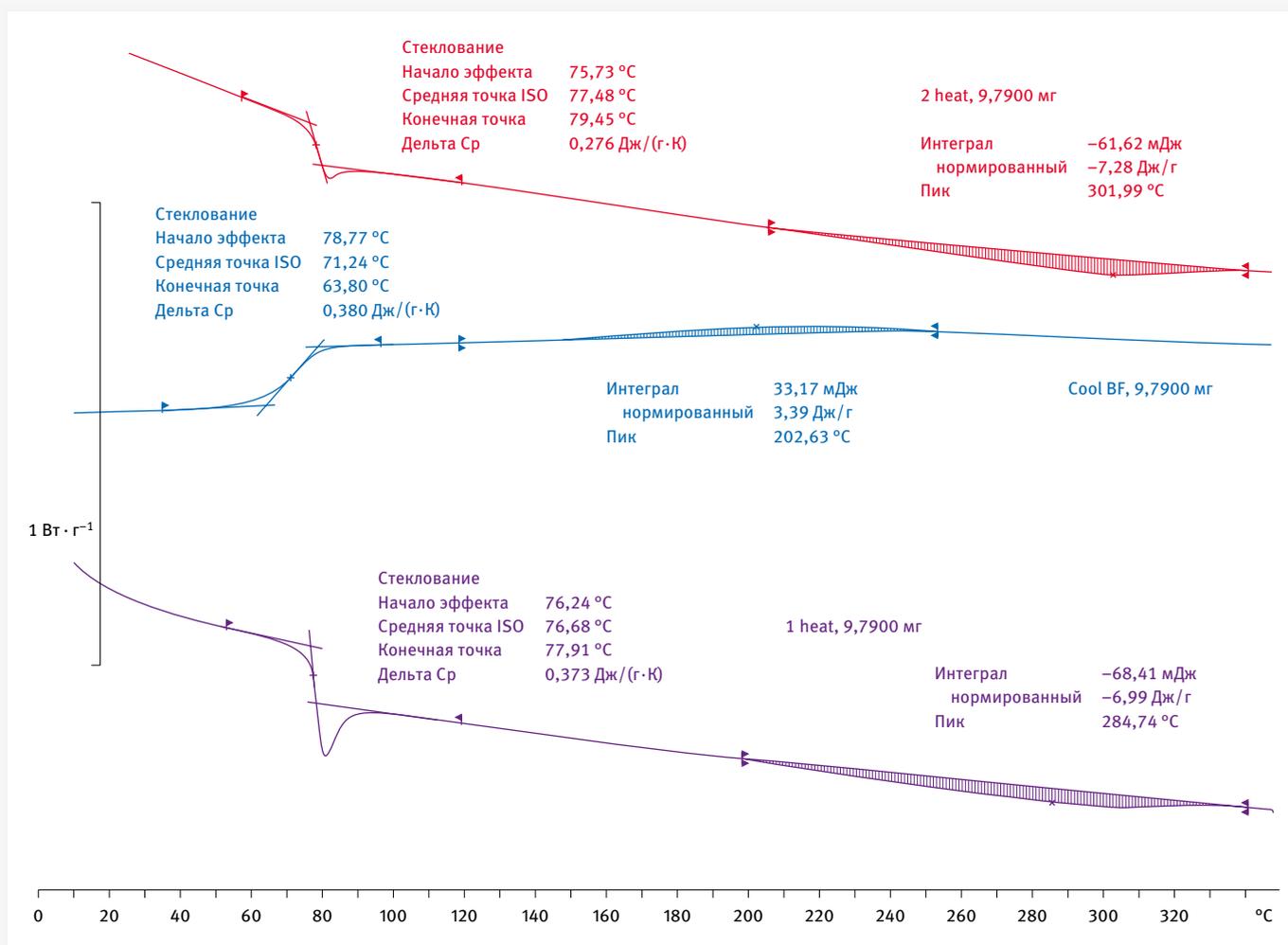


Рис. 10. Термограмма полимерного пластика композиции ПЕТ-1

Таблица 5. Значения удельной теплоемкости по результатам ДСК-анализа

| Номер композиции | Температура стеклования (средняя), °С | Температура начала теплового процесса (предполагаемой кристаллизации), °С | Удельная теплоемкость (по первому нагреву), Дж/(г·К) |
|------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| ПЕТГ-6 | 67,06 | 193 | 0,353 |
| ПЕТГ-2 | 71,26 | 127 | 0,319 |
| ПЕТГ-3 | 71,51 | 195 | 0,320 |
| ПЕТГ-8 | 72,47 | 215 | 0,347 |
| ПЕТГ-9 | 72,75 | 260 | 0,367 |
| ПЕТГ-7 | 73,98 | 240 | 0,343 |
| ПЕТГ-5 | 74,12 | 213 | 0,359 |
| ПЕТГ-10 | 74,57 | 192 | 0,315 |
| ПЕТГ-4 | 75,30 | 219 | 0,351 |
| ПЕТГ-1 | 76,68 | 200 | 0,373 |

температурой начала теплового процесса – 260 °С. Ширина пика теплового процесса у композиции ПЕТГ-9 примерно в два раза меньше.

Литература

- Dhinakaran V., Manoj Kumarn K.P., Bupathi Ram P.M., Ravichandran M., Vinayagamorthy M.** A review on recent advancements in fused deposition modeling, *MaterialsToday: Proceedings*, 2020, Volume 27, Part 2, 752–756.
- Gao X., Qi, S. Kuang X., Su Yu Li J., Wang D.** Fused filament fabrication of polymer materials: A review of interlayer bond. *Additive Manufacturing*, Available online 10 October 2020, 101658 In Press. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101658>.
- Петров П.А., Бронин М.С., Сапрыкин Б.Ю., Долгов М.С.** 3D печать низкотемпературным пластиком // *Аддитивные технологии*. 2022. № 1. С. 16–19.
- Maloch J., Hnátková E., Žaludek M., Krátký P.** Effect of processing parameters on mechanical properties of 3D printed samples. In *Materials Science Forum*. 2018. Vol. 919. PP. 230–235. Trans Tech Publications
- Oliveira de Miranda M.F., Ribeiro F.J.O. Saad, Núbia dos Santos Guarato A.Z.** Experimental analysis on the mechanical properties of PETG parts made with fused deposition modeling manufacturing. 25th ABCM International Congress of Mechanical Engineering (COBEM 2019) October 20–25, 2019. <https://doi.org/10.26678/ABCM.COBEM2019.COB2019-1931>.
- Szykiedans K., Credo W., Osiński D.** Selected mechanical properties of PETG 3-D prints, *Procedia Engineering*, 2017, 177, 455–461.
- Sathish K., Soundararajan R., Shanthosh G., Saravanakumar P., Ratteesh M.** Augmenting effect of infill density and annealing on mechanical properties of PETG and CFPETG composites fabricated by FDM // November 2020 *Materials Today: Proceedings* (в печати)
- Kaushal Sharma.** Effect of FFF Process Parameters on Density and Mechanical Properties of PETG and Carbon Fiber Reinforced PETG Composites. Master Thesis, 2021. 134 p.
- Blok L. G., Longana M. L., Yu H., Woods B. K.S.** An investigation into 3D printing of fibre reinforced thermoplastic composites // *Additive Manufacturing*. 2018. Vol. 22. PP. 176–186.
- Lepoivre A., Boyard N., Levy A., Sobotka V.** Heat Transfer and Adhesion Study for the FFF Additive Manufacturing Process // *Procedia Manufacturing*. 2020. Vol. 47. PP. 948–955, ISSN 2351-9789, <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2020.04.291>.

Авторы

- Петров Павел Александрович** – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой Московского политехнического университета
- Агзамова Диана Расимовна** – магистрант Московского политехнического университета
- Шмакова Наталья Сергеевна** – руководитель Технологического центра коллективного пользования АО «Технопарк Слава»
- Пустовалов Владимир Андреевич** – магистрант Московского политехнического университета
- Сапрыкин Борис Юрьевич** – старший преподаватель Московского политехнического университета
- Чмутин Игорь Анатольевич** – доцент Центра проектной деятельности Московского политехнического университета
- Жихарева Елена Дмитриевна** – старший преподаватель Центра проектной деятельности Московского политехнического университета