

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА СЛОЕВ НА ОПТИЧЕСКУЮ ПРОПУСКНУЮ СПОСОБНОСТЬ ПЛАСТИКА PET-G

¹Петров П.А.*, ¹Агзамова Д.Р., ²Шмакова Н.С.,
¹Пустовалов В.А., ¹Сапрыкин Б.Ю., ^{1,2}Чмутин И.А., ¹Жихарева Е.Д.

¹Московский политехнический университет
²Технологический центр коллективного пользования ТП «СЛАВА»

*petrov_p@mail.ru

В статье рассматривается и анализируется влияние количества слоев полимерного материала PET-G (полиэтилентерефталат-гликоль, ПЭТГ), сформированных в процессе 3D-печати и определяющих толщину образца, на оптическое свойство, определяемое величиной коэффициента пропускания света при длине волны 650 нм. Материал, поведение которого исследуется в данной работе, обрабатывался с использованием аддитивной технологии FFF (экструзия материала, Fused Filament Fabrication). Полученные результаты иллюстрируют наличие зависимости между коэффициентом пропускания света и толщиной образца. Приводится сравнение пропускной способности пластика PET-G, полученного по традиционной технологии (экструзия в экструзионной головке с плоским целевым поперечным сечением), и пластика, полученного 3D-печатью.

Ключевые слова: термопластичный прозрачный пластик, PET-G, ПЭТГ, аддитивная технология FFF, 3D-печать, оптические свойства, коэффициент пропускания света.

RESEARCH INTO THE EFFECT OF THE NUMBER OF LAYERS ON THE OPTICAL TRANSPARENCY OF PETG PLASTIC

¹Petrov P.A., ¹Agzamova D.R., ²Shmakova N.S., ¹Pustovalov V.A.,
¹Saprykin B.Yu., ^{1,2}Chmutin I.A., ¹Zhikhareva E.D.

¹Moscow Polytechnic University
²Technology center for collective use, Technopark «Slava»

The analysis of the effect of the number of layers of a PET-G (polyethylene terephthalate-glycol, PETG) polymer material formed during 3D-printing as well as determining the thickness of the sample on the optical property was performed. The optical property is determined by the value of the light transmittance at a wavelength of 650 nm. The material whose behavior is studied was processed using the additive FFF technology (Fused Filament Fabrication). The results obtained illustrate the existence of a relationship between the light transmittance and the thickness of the sample. A comparison is made between the optical transparency of PET-G processed by traditional technology (extrusion in a die with a flat slotted cross-section) as well as additive technology.

Keywords: thermoplastic transparent plastic, PETG, Fused Filament Fabrication (FFF) additive technology, 3D-printing, optical properties, light transmittance.

Свойства и качество изделия определяется набором параметров, относящихся к оборудованию, материалу, технологическим режимам формирования изделия в процессе 3D-печати и пост-обработки. В данной работе рассматривается малоизученный вопрос, связанный с исследованием влияния режимов 3D-печати методом FDM/FFF и химической постобработки на оптические свойства изделий из перспективного полимера ПЭТГ. Полиэтилентерефталат-гликоль (ПЭТГ, по международному обозначению PET-G), представляющий собой модификацию полиэтилентерефталата (ПЭТФ, PET) на стадии синтеза с добавлением гликоля, является одним из новых перспективных материалов как для изготовления изделий традиционными методами, так и для 3D-печати. Этот материал не обладает таким недостатком оптических свойств ПЭТФ, который становится непрозрачным при медленном

охлаждении из-за частичной кристаллизации. Для тонких изделий (ПЭТФ-бутылки для напитков) это предотвращается путем быстрого охлаждения.

На *рис. 1* представлены некоторые факторы (состав композиции пластика, микроструктура композиции до 3D-печати, режим 3D-печати), приводящие при определенных условиях обработки пластика ПЭТГ к формированию непрозрачного изделия либо изделия с пониженным уровнем коэффициента пропускания света (T).

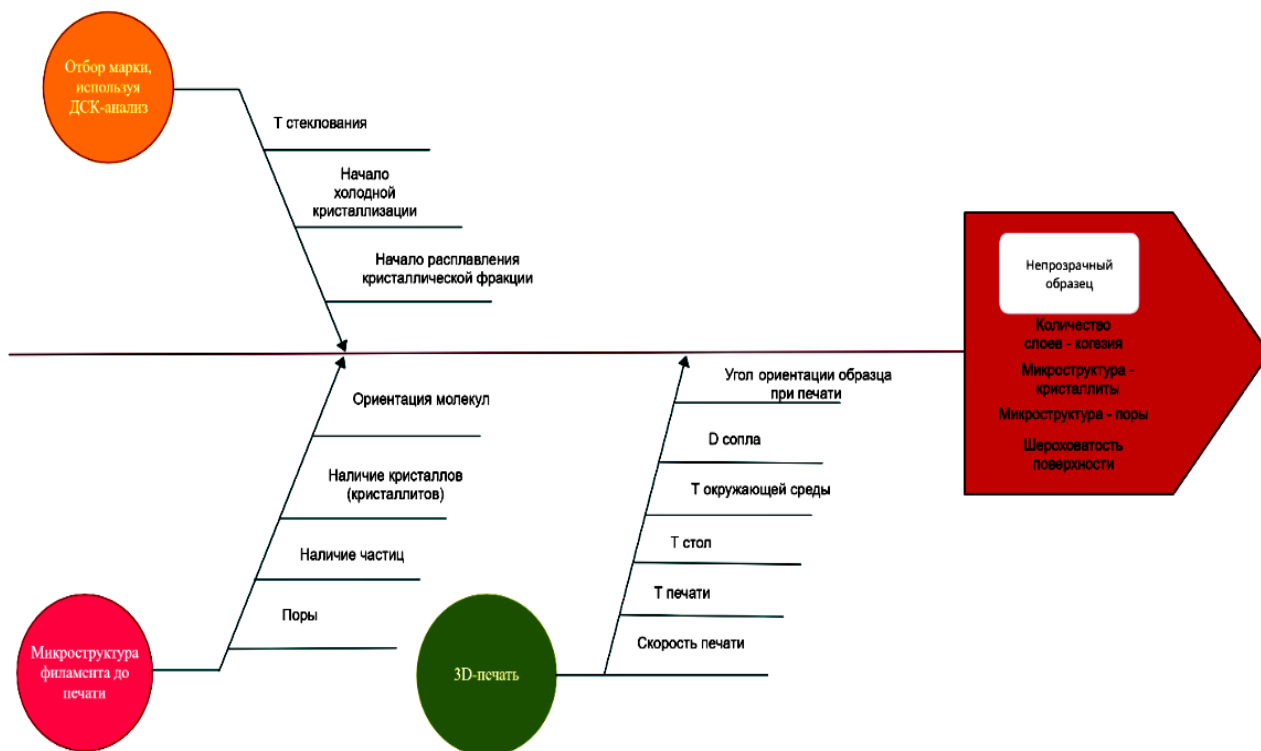


Рис. 1. Диаграмма факторов, влияющих на непрозрачность образца пластика

Анализ причин непрозрачности изделий, представленный на *рис. 1*, показывает многообразие дополнительных факторов, влияющих на потерю прозрачности. Если предполагать, что исходный материал для 3D-печати до ее выполнения имеет коэффициент пропускания T на уровне 80–90 %, а после первой обработки (3D-печать) и второй обработки (пост-обработка изделия) его значение меняется в пределах от 5 до 80 %, то модель непрозрачности может быть сформулирована так:

$$T_{\Sigma} = T_{3d\text{-печать}} + \Delta T_{\text{пост-обработка}}, \quad (1)$$

где T_{Σ} – коэффициент пропускания света для исследуемого образца при длине волны 650 нм, %; $T_{3d\text{-печать}}$ – коэффициент пропускания света изделия после 3D-печати, %; $\Delta T_{\text{пост-обработка}}$ – приращение коэффициента пропускания света изделия после пост-обработки, %.

Значение $T_{3d\text{-печать}}$ зависит от ряда параметров, часть из которых представлена на *рис. 1*. В данной статье изучается влияние толщины изделия, сформированного методом 3D-печати, на значение $T_{3d\text{-печать}}$ и $\Delta T_{\text{постобработка}}$.

Проведенное исследование на лабораторных образцах исходного прозрачного пластика PET-G включает выполнение испытания по определению оптических свойств (коэффициент пропускания света) методом спектрофотометрии. При реализации этого метода длина волны составляла 650 нм. Измерение коэффициента пропускания света образцов PET-G проводилось с использованием спектрофотометра «СФ-2000». Образцы для испытания изготавливались по экструзионной технологии 3D-печати на 3D-принтере «Anycubic 4 Max Pro». Форма и размеры образцов (оригинальные образцы) представлены на *рис. 2* и в *табл. 1*.

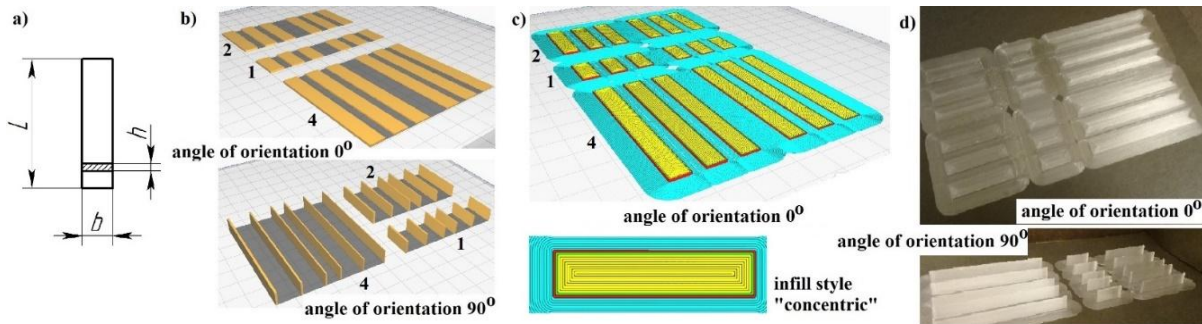


Рис. 2. Образцы для определения оптических свойств:

- а) форма образца; б) расположение образца на рабочей платформе 3D-принтера; в) заполнение; д) образцы после 3D-печати [1]

Перед началом испытания у каждого образца измерялись геометрические параметры, представленные в *табл. 1*. Набор из шести образцов PETG одного типа, имеющих разную толщину, одновременно устанавливался в отдельные спектрофотометрические кюветы (см. *рис. 3*), после чего проводилось измерение оптических свойств этих образцов в ходе единого эксперимента. Измерялся коэффициент пропускания света ($T_{3\text{д-печать}}$) в диапазоне длин волн 300–1100 нм. Для последующего анализа использовалось значение $T_{3\text{д-печать}}$ на длине волны 650 нм сечения образца – 100 % стилем concentric.

Таблица 1

Размеры образца для испытания оптических свойств [1]

Параметр	Значение	
	Тип MF2	Тип MF4
Образец для испытания оптических свойств (коэффициент пропускания T)		
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	

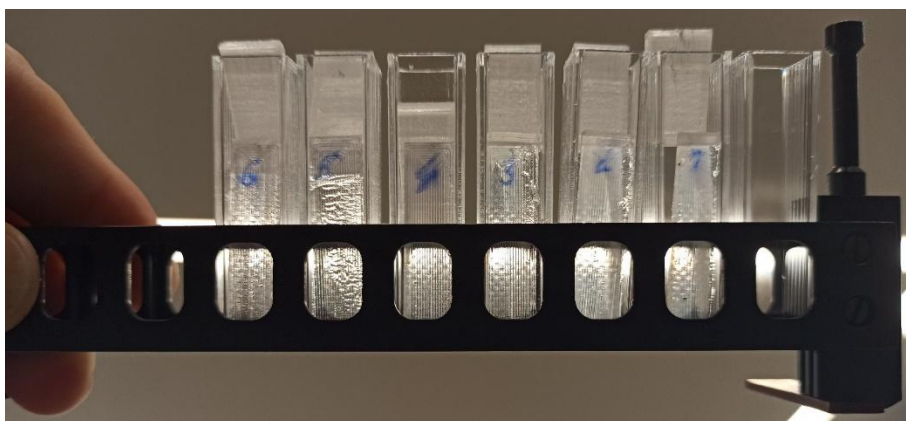


Рис. 3. Образцы для определения оптических свойств после установки в ячейки [1]

Образцы исследуемого полимерного материала (тип PET-G), представленные на *рис. 2* и *3*, изготовлены из типовых нитей для 3D-печати, отличающихся друг от друга композиционным составом. Всего исследовано десять композиций исходно прозрачного полимерного материала. Условное обозначение композиций: ПЭТГ-1 – ПЭТГ-10; друг от друга композиции отличаются по средней температуре стеклования. В *табл. 2* представлено описание параметров, характеризующих режим печати образцов.

Таблица 2

Параметры 3D-печати образцов и тепловые свойства материала

Параметр	Значение	Условное обозначение композиции	T _{стеклования} , °C
Образец для испытания оптических свойств (коэффициент пропускания T)	Тип MF2, MF4		
Температура сопла, °C	215	ПЭТГ-1	76,68
Температура рабочего стола, °C	70	ПЭТГ-2	71,26
Температура окружающей среды в рабочей камере, °C	46	ПЭТГ-3	71,51
Диаметр сопла, мм	0,4	ПЭТГ-4	75,30
Ширина линии, t _{ст} , мм	0,4	ПЭТГ-5	74,12
Толщина слоя, t _{сл} , мм	0,1	ПЭТГ-6	67,06
Толщина стенки (оболочки), мм	0,8	ПЭТГ-7	73,98
Обдув, %	100	ПЭТГ-8	72,47
Ретракт	да	ПЭТГ-9	72,75
Плотность заполнения, %	100	ПЭТГ-10	74,57
Стиль заполнения	concentric		
Поддержки	нет		

Оптические свойства оцениваются для композиций, представленных в табл. 3. Методом спектрофотометрии оценивался коэффициент пропускной способности образца при длине волны света 650 нм.

Таблица 3

Тепловые свойства исследованных композиций пластика PET-G

Условное обозначение композиции	T _{стеклования} , °C	Температура начала теплового процесса, предшествующего пику плавления, °C
ПЭТГ-1	76,68	200,00
ПЭТГ-2	71,26	127,00
ПЭТГ-3	71,51	195,00
ПЭТГ-4	75,30	219,00
ПЭТГ-5	74,12	213,00
ПЭТГ-6	67,06	193,00
ПЭТГ-7	73,98	240,00
ПЭТГ-8	72,47	215,00
ПЭТГ-9	72,75	260,00
ПЭТГ-10	74,57	192,00

В зависимости от ориентации образца при 3D-печати (см. рис. 2), толщина каждого образца формировалась по-разному. При ориентации 0° (см. рис. 2) толщина одного слоя (t_{сл}, см. рис. 4а) составляет 0,1 мм (см. табл. 2). Тогда находим соответствие между толщиной образца (t_л) и количеством слоев в образце: при толщине 0,4 мм количество слоев 4; при толщине 0,6 мм 6 слоев; при толщине 0,7 мм 7 слоев и т. д. до толщины 1,2 мм.

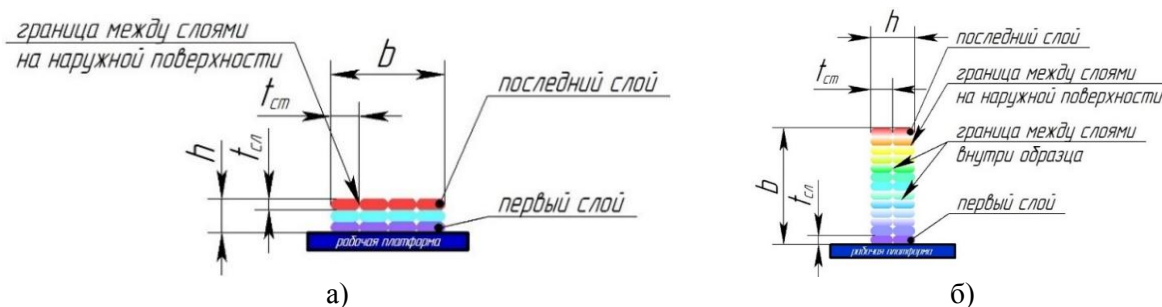


Рис. 4. Схема расположения образца размером h_д×t_д при 3D-печати на рабочей платформе: а) ориентация образца 0°; б) ориентация образца 90°

При ориентации 90° толщина образца (h) формируется за счет других параметров настройки 3D-принтера – толщины стенки (оболочки) и ширины линии ($t_{ст}$). Тогда соответствие между толщиной образца (h) и количеством условных слоев (проходов сопла – см. *рис. 4б*) в образце следующее: при толщине образца 0,4 мм количество слоев 1 и $t_{ст} = 1$; при толщине 0,6 мм 1,5 слоя и $t_{ст} = 1,5$; при толщине 0,7 мм 1,75 слоя и т. д. до толщины 1,2 мм. При толщине образца 1,2 мм количество слоев в образце равно 3 и $t_{ст} = 3$.

На *рис. 5* и *6* представлены графики, иллюстрирующие изменение значения коэффициента пропускания света на длине волны 650 нм в зависимости от толщины образца (h) при ориентации образца каждой исследуемой композиции (см. табл. 3) – 0 и 90° , соответственно.

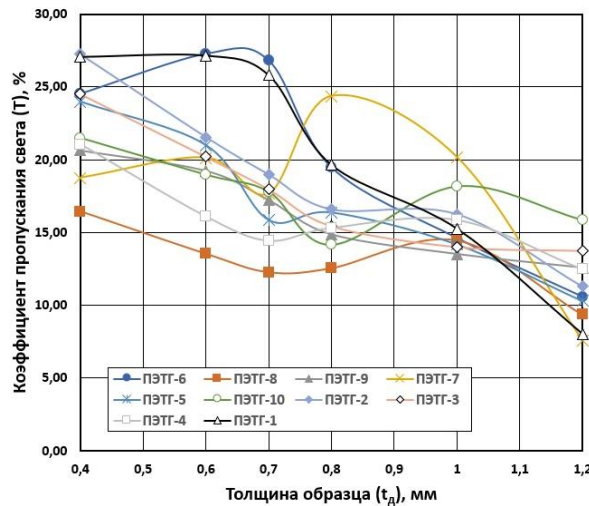


Рис. 5. Влияние толщины образца на коэффициент пропускания света на длине волны 650 нм (ориентация образца при 3D-печати 0°)

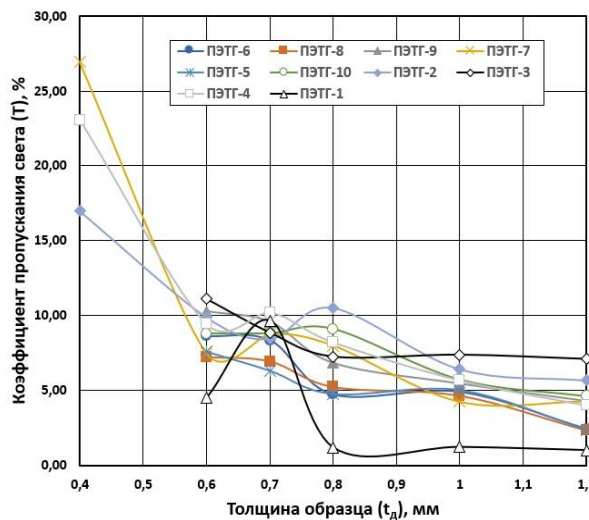


Рис. 6. Влияние толщины образца на коэффициент пропускания света на длине волны 650 нм (ориентация образца при 3D-печати 90°)

На *рис. 5* и *6*, а также на *рис. 7–10* точками отображены экспериментальные значения, измеренные методом спектрофотометрии; линии, соединяющие их, проведены только для наглядности распределения экспериментальных значений, относящихся к определенной композиции исследуемого материала, в диапазоне толщин 0,4–1,2 мм.

На *рис. 7–10* представлены графики, иллюстрирующие изменение значения коэффициента пропускания света в зависимости от толщины образца (h) и количества слоев для некоторых из исследуемых композиций пластика PET-G. Выбор композиций для этих графиков основан на анализе результатов, представленных на *рис. 5* и *6*: выбраны композиции, обеспечивающие наилучшие значения коэффициента пропускания света (Т) и его минимальные значения в диапазоне толщин (h) от 0,4 до 0,8 мм. Выбор диапазона толщин связан с предполагаемой толщиной функциональных изделий, которые могут быть изготовлены из оптически прозрачного пластика типа PET-G по технологии FFF на персональном 3D-принтере.

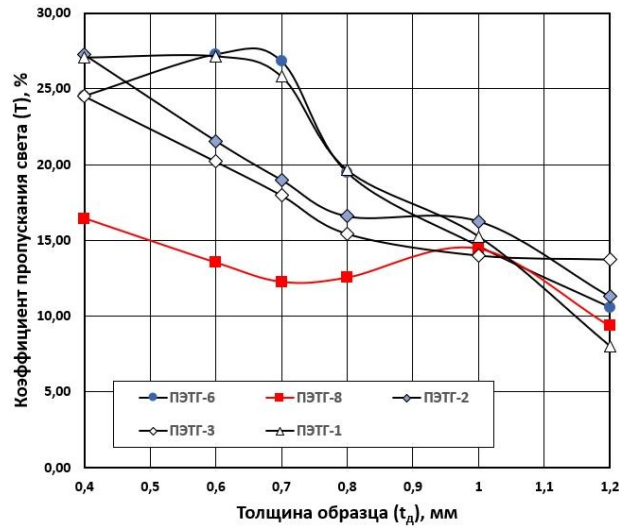


Рис. 7. График зависимости коэффициента пропускания света от толщины образца для композиций, обеспечивающих наилучшие и минимальные значения величины Т на длине волны 650 нм (ориентация образца при 3D-печати 0°)

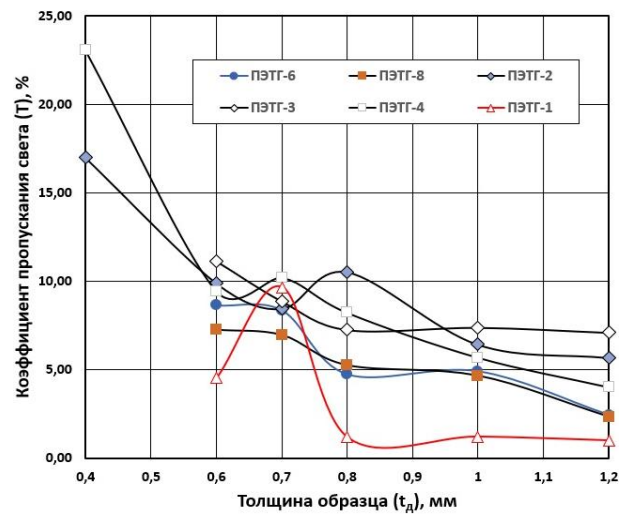


Рис. 8. График зависимости коэффициента пропускания света от толщины образца для композиций, обеспечивающих наилучшие и минимальные значения величины Т на длине волны 650 нм (ориентация образца при 3D-печати 90°)

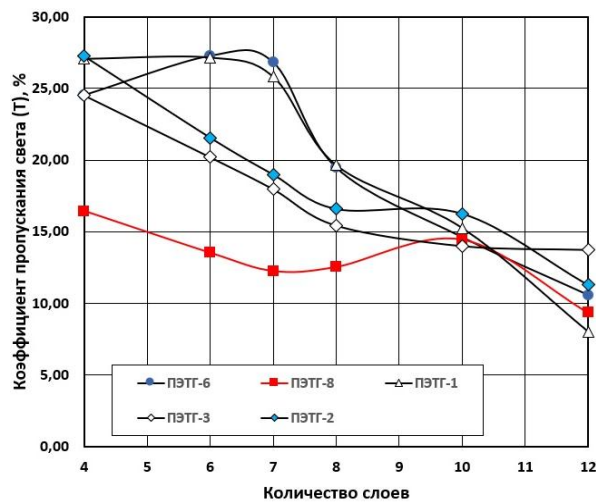


Рис. 9. Влияние количества слоев на коэффициент пропускания света на длине волны 650 нм (ориентация 0°)

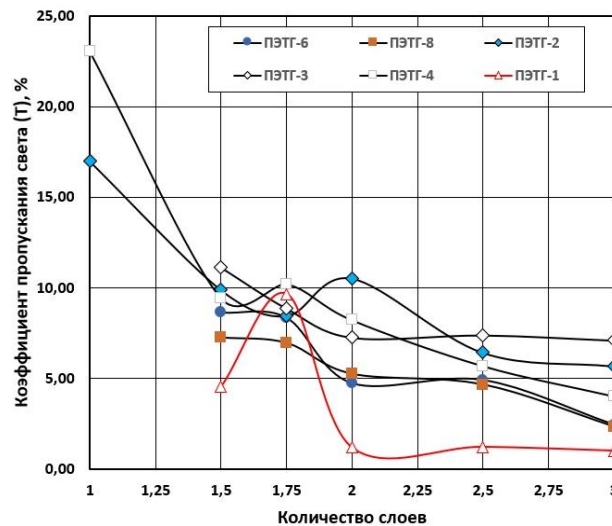


Рис. 10. Влияние количества слоев на коэффициент пропускания света на длине волны 650 нм (ориентация 90°)

Как видно из графиков, представленных на рис. 5 и 6, исследуемые композиции полимерного материала PET-G позволяют обеспечить коэффициент пропускания света (T) после 3D-печати по технологии FFF, в зависимости от ориентации образца на рабочей платформе (см. рис. 4), от 7,58 до 27,26 % (при ориентации 0°) и от 1,01 до 26,90 % (при ориентации 90°). Попробуем объяснить столь широкий разброс значений коэффициента T , основываясь на факторах, выделенных на рис. 1, в том числе количестве слоев, шероховатости поверхности, а также распределении (градиенте) температуры в образце в процессе 3D-печати.

При 3D-печати по технологии FFF исследуемый материал подается в 3D-печатающую головку в виде нити диаметром 1,75 мм; коэффициент вытяжки материала на выходе из сопла головки постоянный и в данном исследовании составляет 4,375. При этом температура нагрева материала на выходе из сопла составляла 215 °С (см. табл. 2). После выхода из сопла нагретый материал попадал в зазор между носком сопла и поверхностью рабочей платформы. Величина зазора равна толщине слоя ($t_{ст}$) – 0,1 (см. табл. 3). Температура среды (воздух) 46 °С (по результатам замера термопарой тип К); температура поверхности рабочей платформы 70 °С.

При прохождении через носок сопла, материал, нагретый до температуры 215 °С вытягивается, за счет чего достигается ориентация макромолекул в направлении экструдирования, совпадающим с направлением подачи исходной нити. Предполагается, что в зависимости от композиции исследуемого материала (см. табл. 2), в частности, характеризуемой температурой стеклования и, соответственно, молекулярной массой [2], в каждом из исследованных составов формируется своя ориентированная структура на выходе из сопла 3D-печатающей головки. В [2] отмечается, что температура стеклования зависит от строения полимера, оказывающего влияние на кинетическую гибкость цепи и на энергию межмолекулярного взаимодействия. С ростом молекулярной массы температура стеклования повышается.

Сформированная после экструзии структура различным образом рассеивает поток света, проходящий через образец (см. рис. 2 и 3) при исследовании его оптических свойств. Поток света формируется внутри спектрофотометра и направлен перпендикулярно поверхности образца каждой из 10-ти исследуемых композиций. Дополнительным источником рассеивания света в образце являются границы между слоями как на наружной поверхности образца, так и внутри образца (см. рис. 4).

Коэффициент пропускания света в образцах, изготовленных методом 3D-печати при их ориентации 90° на рабочей платформе, примерно в 2,47 раза меньше (см. рис. 5–8), чем у образцов, полученных тем же самым методом, но при ориентации 0°. Столь существенная разница в значениях коэффициента T обусловлена как минимум двумя факторами.

Первый фактор связан с различной шероховатостью поверхности образцов, изготовленных при ориентации 0 и 90°. В данном случае, под термином «шероховатость поверхности» понимается рельеф наружной поверхности образца, сформированный путем выкладки первого и последнего слоев (см. рис. 4; размер $t_{ст}$ или размер $t_{сл}$ в зависимости от ориентации образца). В спектрофотометре поток света падает на шероховатую поверхность образца площадью $b \times L$. У образцов, изготовленных при ориентации 0°, величина размера $t_{ст}$, отвечающего за формирование шероховатости наружной поверхности, составляет 0,4 мм; у образцов, изготовленных при ориентации 90°, размер $t_{сл}$, отвечающий за формирование шероховатости наружной поверхности, равен 0,1 мм, т. е. в четыре раза меньше. Границы между слоями на наружной поверхности, определяющие её рельеф, являются наружными центрами рассеивания света.

Второй фактор связан с внутренними границами, которые формируются при когезии соседних слоев (см. рис. 4б). В случае образцов, изготовленных при ориентации 90° , число внутренних границ существенно больше в сравнении с образцами, ориентированными под углом 0° к рабочей платформе (см. рис. 4а). Дополнительный фактор, усиливающий внутреннее рассеивание света, связан с формированием упорядоченной структуры, как в результате вытяжки материала при его выдавливании через сопло, так и при последующем охлаждении на рабочей платформе за счет температурного градиента вдоль размера b (см. рис. 4б). Предполагается наличие значимого температурного градиента в образцах, изготовленных при ориентации 90° . Из результатов работы [5] известно, что температурный градиент может составлять до 160°C и минимальная температура может быть выше температуры стеклования. В свою очередь, это существенным образом может повлиять на степень кристалличности исследуемого материала [3].

Изменение количества слоев в образцах разной композиции приводит к одинаковому эффекту для обоих случаев ориентации на рабочей платформе (см. рис. 9 и 10). Увеличение количества слоев в 3 раза приводит к снижению значения коэффициента T примерно в 2 раза для образцов, изготовленных под углом 0° и в 5,8 раз – под углом 90° .

Если за базовое значение (базу) принять коэффициент пропускания света при минимальном количестве слоев, из которых формируется толщина образца, то полученные результаты показывают, что в пределах каждой ориентации образца, 0 или 90° , коэффициент пропускания света снижается примерно на одну и ту же долю относительно базы.

Проведенное исследование и полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

Оптические свойства пластика PET-G имеют сложный характер изменения, зависящий от ориентации образца при 3D-печати, количества слоев, из которых формируются размеры b и h , состава композиции исследуемого пластика (см. рис. 5–10). Прослеживается некоторая закономерность для количества слоев, а также состава композиции по косвенному параметру – $T_{\text{ст}}$.

Из работы В.Н. Серовой [4] известно, что коэффициент пропускания у ПЭТФ составляет порядка 88–92%. Результаты работы показали, что при выбранном режиме 3D-печати (см. табл. 2) коэффициент пропускания света для различных композиций PET-G составляет в зависимости от ориентации образца (см. рис. 4), от 7,58 до 27,26% (при ориентации 0°) и от 1,01 до 26,90% (при ориентации 90°).

Формула (1) предполагает управление значением коэффициента пропускания T_{Σ} за счет режима параметров 3D-печати и/или режима пост-обработки. Повышение значения коэффициента пропускания $T_{\text{3d-печать}}$ возможно за счет дополнительных мер: 1) увеличения температуры нагрева сопла до $230\text{--}245^\circ\text{C}$ в зависимости от композиции исследуемого материала, поскольку для некоторых композиций температура сопла выбрана максимально возможной, например, для композиции ПЭТГ-2 (см. табл. 3); 2) быстрого охлаждения материала образца сразу после его нанесения либо на поверхность рабочей платформы, либо на поверхность соседнего слоя, сформированного на предыдущем шаге 3D-печати по технологии FFF.

С другой стороны, дополнительное увеличение коэффициента пропускания возможно за счет выполнения постобработки полученного образца. Постобработка может быть направлена на снижение влияния наружных и внутренних центров рассеивания света на значение коэффициента T_{Σ} .

Структура, образующаяся после экструзии, может быть подвергнута дальнейшим изменениям за счет термической обработки или воздействия растворителей. Существует гипотеза, что при этом происходит ориентационная вторичная кристаллизация. Размеры кристаллитов при этом растут, их упорядоченность увеличивается. Результатом постобработки также является уменьшение шероховатости, а, следовательно, повышение гладкости наружной поверхности и увеличение $\Delta T_{\text{пост-обработка}}$. Детальное изучение влияния постобработки на пропускание света выходит за рамки данной работы.

Библиография

1. Петров П.А., Агзамова Д.Р., Шмакова Н.С., Пустовалов В.А., Сапрыкин Б.Ю., Чмутин И.А., Жихарева Е.Д. Свойства пластика PETG после 3D-печати по технологии FFF Часть 1 // СТАНКОИНСТРУМЕНТ. 2022. № 1 (026). С. 52–59.
2. Технология переработки полимеров. Физические и химические процессы: учеб. пособие для вузов / под ред. М.Л. Кербера. М.: Юрайт, 2019. 316 с.
3. Производство упаковки из ПЭТ / Д. Брукс, Дж. Джайлз (ред.); пер. с англ. под ред. О.Ю. Сабая. СПб.: Профессия, 2010. 368 с.
4. Серова В.Н. Полимерные оптические материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2011. 384 с.
5. Lepoivre A., Boyard N., Levy A., Sobotka V. Heat Transfer and Adhesion Study for the FFF Additive Manufacturing Process // Procedia Manufacturing. 2020. V. 47. P. 948–955.